

## 新しい量子自由度・軌道の動的構造の解明

遠藤 康夫 東北大学・金属材料研究所 教授

### 研究実施概要

強相関電子物質群の相転移を制御する自由度として新しく注目されている「軌道」を探索する目的で、その動的構造の直接観察法を開発して来た。高輝度の放射光 X 線に依って、軌道秩序の解析を Photon Factory で続け乍ら、共鳴 X 線非弾性散乱分光に依って電子遷移の観測を開始し「軌道」の揺らぎの研究を行った。同時に、高温超伝導を初めとする新奇な輸送現象の機構解明を系統的な実験を進めて来た結果、閉じ込められた電荷とスピンとの分離を示唆する動的構造が発見された。此の動的構造こそが発現機構に重要な役割を担っているものと想われる。

### 研究実施内容

2 つの研究テーマを 5 つの研究グループで分担し、互いに連携し乍ら研究を進めて来た。「軌道」研究は主に放射光研究グループ（原研放射光、物構研放射光）、量子構造研究グループ（東北大・理）、量子励起研究グループ（東北大・金研）が担当し、「高温超伝導」研究は量子構造研究グループ（京大化研）、物質探索研究グループ（東北大・工）、量子励起研究グループ（東北大・金研）が分担した。

### 研究成果

以下、現在迄の研究成果を纏める為にベスト 7 を取り上げてこれを研究実施結果報告にかえる。

#### (1) 銅酸化物超伝導体のスピンストライプ構造の発見

(Spin Stripe Order in Hole doped Cu Oxide Superconductors)

単層銅酸化物でスピンストライプ構造の形成が中性子散乱実験で明らかにされた。擬 2 次元反強磁性絶縁体であるこれらの物質にホールを注入すると、注入

されたホールはどんなに薄くとも、電荷ストライプ形成を示唆するようにスピ  
ンストライプの形成が中性子散乱で確認された。スピンストライプは  $\text{CuO}_2$  格  
子の diagonal 軸に並行に並ぶ構造を持つ。ホール濃度が増えて、金属転移を起  
こすとストライプの方向も  $45^\circ$  回転し、 $\text{CuO}_2$  格子の主軸に並行に並ぶ。スト  
ライプの間隔と注入する電荷（ホール）の量が対応することや、詳細な構造と  
格子の歪みとが絡む事など電荷ストライプがスピンストライプの原因であると  
確信している。このような電荷の偏斥（相分離）が超伝導発現の前駆現象であ  
るかどうかが研究の中心課題である。

## (2) 超伝導とストライプオーダーの共存

### (Coexistence of Superconductivity and Spin Stripe Order)

$\text{La}_{1.82}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  で低温の超伝導状態でも長距離の磁気的な秩序状態となってい  
るスピンストライプの存在が発見されてから、俄にこの問題の関心が高まった。  
我々の実験に依ると  $x=0.12$  のストライプの安定性は極めて特異的なもので、  
このホール濃度を超えると秩序状態は敢然と消失する。然し乍ら、中性子非弾  
性散乱実験でかなり高エネルギー迄ストライプ状の動的構造を持つ磁気反射の  
存在が確認されており、しかも低エネルギーではギャップも見つかっている。

## (3) 超伝導に与える置換効果とストライプの安定性との関連

### (Specific Relation between Substitution Effect on Superconductivity and Stability of Spin Stripe Order)

Bi 系、Y 系銅酸化物高温超伝導体において、Cu サイトの一部を Zn で置換する  
と Cu あたりのホール濃度が  $1/8$  の試料で、超伝導が抑制され、低温で磁気相  
関が増大する現象（所謂  $1/8$  異常）からストライプ秩序が形成されている可能  
性が高いことが指摘された。したがって、 $x=1/8$  でのストライプ秩序の形成は  
銅酸化物高温超伝導体に共通の性質である。La214 系で Sr と Ba を同時にドー  
プし、両者の比率を変化させると、全ドーピング量を保ったまま、構造相転移を制  
御できる。ドーピング量  $1/8$  の単結晶を用いた研究により、超伝導、磁気秩序そ  
して結晶構造の関係が明確になった。すなわち低温正方晶構造では、超伝導転  
移温度が約 10K 程度と低く、斜方晶構造になると、30K 程度に不連続に変化す  
る。一方、磁気秩序の発達する温度は、斜方晶構造では低くなる。これらの関  
係は、いわゆるストライプモデルでよく記述でき、低温正方晶構造で安定化さ  
れた静的なストライプが超伝導を抑制することを示している。この安定化され  
た状態では、電荷配列によると思われる、超格子反射が観測された。また La  
系銅酸化物高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x=0.21$  において、少量の Zn 置換で超

伝導が大きく抑制され、低温で磁気相関が著しく増大することも発見され、低温で、 $x=1/8$ と同様のストライプ秩序が形成されていることが判明した。

(4) 軌道秩序や電子遷移を目的とした共鳴 X 線散乱法の確立

(New experimental method using resonant X ray for the orbital structure and electronic transition)

最近、遷移金属酸化物を始めとする鉄族イオンの軌道秩序が共鳴 X 線回折に依って明らかにされた。この実験事実を説明する理論研究がなされ、内核励起電子が 4p 軌道に励起される際に共鳴が起こるが、3d 軌道とのクーロン相互作用を受けて分裂した 4p 軌道が強い共鳴散乱を起こし、軌道秩序の新しい研究方法であることを確信出来た。その後、この手法を希土類化合物の 4 重極秩序などの検出にも応用され一般的手法として確立されつつある。一方、軌道の揺らぎが結晶を伝搬する新しい準粒子の状態になり得る事、またそれに依る輸送異常などの現象などの理論的予測に刺激され、我々は共鳴 X 線非弾性散乱実験 (RIXS) 方法を提唱し、Spring8 の強力な放射光源を利用して、高分解能の共鳴 X 線散乱装置を建設して、この装置を使って電子遷移実験を開始した。

(5) 新しい CMR Mn 酸化物の軌道秩序の発見

(Orbital, charge, and spin order in CMR Manganese Perovskaites)

共鳴 X 線散乱を利用した軌道秩序の直接観察  $x=0.12$  で現れる特異な相転移 (結晶構造の変位を伴う金属から非金属への転移) は Mn イオンの d 軌道が秩序化が引き起こす転移で、通常の巨大磁気抵抗効果とは逆にある温度範囲では磁場を加えると 1 桁以上電気抵抗が上がる特異な輸送現象異常が起こる。磁気抵抗、磁化過程、電子線回折、中性子散乱、放射光 X 線解析などの総合的な実験と、構造解析によって  $x=0.12$  が特異点になっている相であり、この軌道秩序が電荷の秩序も導く予測さえ理論的に予測されている。この研究は軌道の規則—不規則転移が CMR の発見の要因となり、詳細な結晶構造の安定性に深く関与する事を実験的に証明したものであり、CMR 発見機構解明に重要な位置を占める事になると考えている。

(6) 複層 CMR Mn 酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の状態図の完成

(Magnetic and electronic phase diagram of double layered CMR Manganites)

極めて高い CMR 効果を示す  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の構造物性研究を進めて、広い濃度範囲での結晶育成に成功し、詳細な相図の作成およびダイナミクスの研究を行い、この系では電荷・スピン・軌道自由度のエネルギーレベルが近接し、い

くつかの状態が競合的共存状態を作り出していることを明らかにした。複数の自由度と秩序状態の間の微妙なバランスが、この系の特異的な物性に結びついている。

(7) 面心立方格子の反強磁性安定性とフラストレーション効果

(Fragile Spin Frustrations in fcc Antiferromagnetic Lattice)

パイライト構造を持つ  $\text{NiS}_2$  はかなり良く調べられた物質ではあるが、未だ確実に理解されていない。最近我々のグループで良質の単結晶の育成に成功し、総合的な物性測定が可能となった。この物質は以前の理解とは全く異なり、典型的な強相関電子系の一つであることが判明した。この概念に立つと磁性と伝導の性質の完全な理解が得られ、中性子散乱を駆使した磁気秩序構造やスピンの動的構造解析から、拮抗した磁気相互作用や幾何学的な磁気格子などで次々と実例が発見されているフラストレーションの概念を持ち込むことに依って、逆格子空間でゾーン境界に連続的に伝搬する新しい磁気モードの解釈が出来るようになった。この新奇な磁気揺らぎは磁気オーダーを起こす遥かに高温から存在し、これが異常な輸送現象、残留エントロピーや磁気履歴などの原因である。

研究グループ

<u>量子構造研究グループ (1) (東北大・理)</u>	グループリーダー 廣田和馬
<u>量子構造研究グループ (2) (京大・化研)</u>	グループリーダー 山田和芳
<u>量子励起研究グループ (東北大・金研)</u>	グループリーダー 遠藤康夫
<u>物質探索研究グループ (東北大・工)</u>	グループリーダー 小池洋二
<u>放射光研究グループ (原研・関西研)</u>	グループリーダー 水木純一郎

-----