

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

硬 X 線領域の共鳴 X 線非弾性散乱は電子の動的構造の研究

広い運動量とエネルギー空間を測定でき、電荷の励起を測る手段を用いて、電荷との結合を介して、他の電子の自由度、スピンと軌道の動的構造を知る為に共鳴 X 線非弾性散乱の実験を行っている。この研究の為に X 線分光器を SPring-8 の原研ビームライン BL11XU に建設し、d 電子の軌道秩序を示すペロブスカイト型 LaMnO₃ の共鳴 X 線非弾性散乱を測定した。

エネルギー分解能 0.5-eV の条件で、幾つかの入射エネルギーで非弾性散乱を測定し、入射エネルギーを Mn の K 吸収端近傍に合わせた時にのみ、2.5 eV と 8 eV、11 eV に 3 つのピークが現れることを発見した。(図 1)共鳴ピークのエネルギーの運動量依存性は、(h,h,0) と(h,0,0) の 2 つの方向のみの測定ではあるが、弱い事を見出した。それぞれのピークの起源は光学伝導度の測定結果との関連で、8 eV と 11 eV のピークは局所的な電荷移動型の励起と考えられる。(8 eV のピークは酸素 2p 軌道から Mn 3d の非占有軌道への遷移、また 11 eV のピークは酸素 2p 軌道から Mn 4s 或は 4p 軌道への遷移であろう。これに対し、2.5 eV のピークは下部 Hubbard バンド (LHB) から上部 Hubbard バンド(UHB)への遷移と考えられる。さらに、偏光依存性の測定から、2.5 eV の散乱強度は方位角(散乱ベクトルまわりの試料回転)の関数として 180 度周期の振動が観測されたので、軌道励起を取り入れた理論計算と定性的な一致を示している。

LSMO327 のホール濃度に対する結晶構造・磁気構造の相図を確立

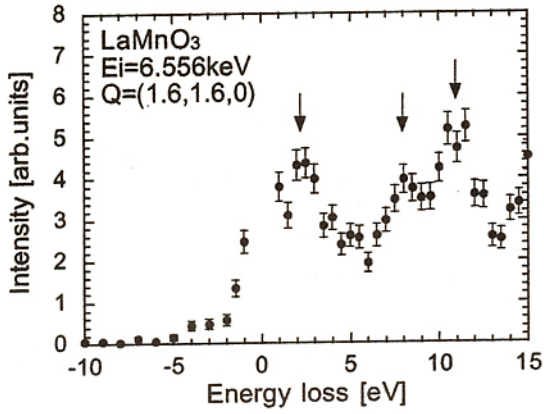
ペロブスカイト型 Mn 酸化物ではスピン・電荷・格子の自由度が複雑に絡みあい、その結果として巨大磁気抵抗効果 (CMR) に代表される興味深い物性を示すことが知られ、現在も多くの研究がなされている。複層 Mn ペロブスカイト (LSMO327) が、はるかに大きな CMR 効果を示すことが報告された。LSMO327 は正方格子 (I4/mmm, a=3.871, c=20.126Å (x=0.40,)) で、MnO₂ の 2 重層が c 軸方向に積み重なった構造をしている。LSMO327 のホール濃度に対する結晶構造・磁気構造の相図を確立することは、複数の自由度、とくに電子の第 3 の自由度「軌道」が、この系そして関連する Mn 酸化物系の物性をどのように決定づけているかを知るうえでの大きな鍵となる。我々は現在育成が可能である x=0.30-0.50 の広いホール濃度範囲にわたって、LSMO327 の単結晶および粉末結晶を育成し、粉末中性子回折計 HERMES と 3 軸型分光器 TOPAN および GPTAS を用いた一連の実験を行った。一例を示すと、図 2 の左図は、様々な磁気構造を仮定したときの磁気 Bragg ピーク強度のモデル計算を示したもので、FM-I と AFM-II は x=0.40-0.48 の範囲で観測された FM と AFM 成分で、これらを 90 度でベクトル合成したものが実際のキャント AFM 構造になっている。右図は低温 (10-K) での磁気 Bragg ピークパターンで、x=0.32-0.50 の低温磁気構造は、キャント角は変化するものの基本的には単一の磁性相であることがわかった。また、x=0.30 では x=0.32 とは異なり、磁化容易軸が c 軸方向に平行であることも判明した。

単一層のペロブスカイト構造の銅酸化物超伝導体の研究

- (I) 超伝導相での平行スピン密度変調構造がいわゆる低温正方晶構造では安定化し、特にドーピング量が1/8近傍で、電荷も静的に長距離秩序化することを、中性子およびX線散乱で確認した。(図3)
- (II) 格子不整合磁気ピークの強磁場下での測定を行い、磁場印可に伴い強度が20%程度増加することを発見した。
- (III) ホールを1%程度希薄にドーブしたモット反強磁性体中に格子不整合磁気変調が相分離して生じることを発見した。
- (IV) 電子ドーブ系の単結晶作製に成功し、中性子散乱と中間子実験を用いてドーブ量に対する磁気-超伝導相図を完成し、3次元的反強磁性相と超伝導相の拮抗関係を明らかにした。
- (V) 電子ドーブ系超伝導相のNCCOの光散乱の実験から電荷励起に、またPLCCOのCu-NMRの実験でスピン励起に、擬ギャップ的振舞を観測した。

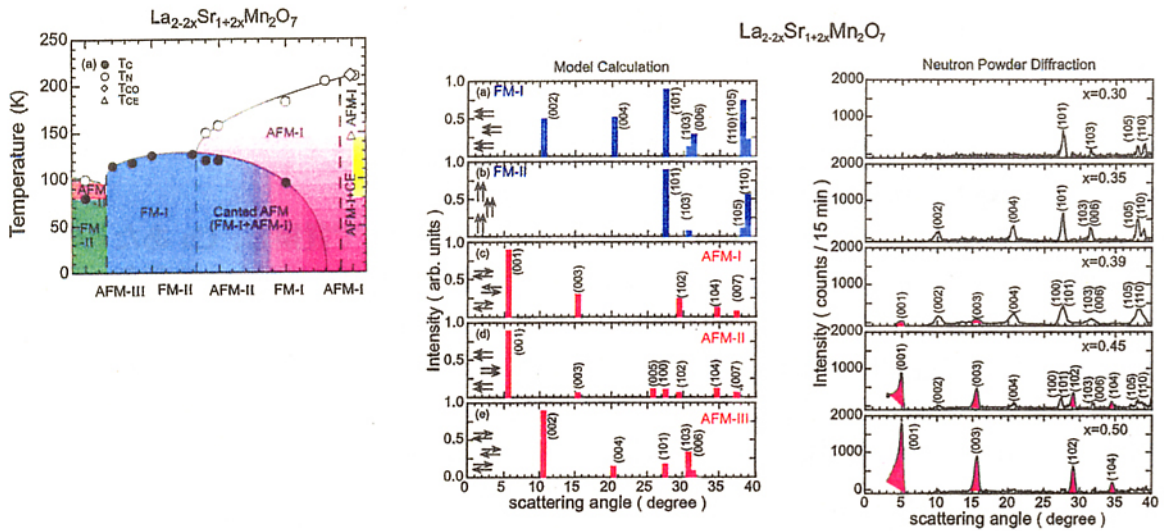
電荷・スピン・軌道が主役を演ずる物質群の探索と単結晶育成

- (I) Bi系、Y系銅酸化物高温超伝導体における1/8異常の発見
Bi系、Y系銅酸化物高温超伝導体の、Cuサイトの一部をZnで置換し、Cuあたりのホール濃度 p 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)を発見し、ストライプ秩序が形成されている可能性を指摘した。
- (II) La系銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の $x=1/8$ 付近の大型単結晶の育成に成功
単結晶の育成が困難であったLa系銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の $x=1/8$ 付近(正確には $x=0.11$)の大型単結晶の育成に世界で初めて成功した。
- (III) スピン梯子格子 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 系の電荷・スピン状態の研究
スピン梯子格子系である $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 系において、系統的な物性測定から、スピンギャップが形成されている低温ではホールがペアを組んでいる可能性が高いことを指摘した。
- (IV) 低次元量子スピン系の $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ の大型単結晶の育成
低次元量子スピン系のマグノンに熱伝導に大きく寄与する要素があると考え、低次元量子スピン系と思われる物質を探索し、大型単結晶を育成した。
- (V) 層状ペロブスカイト型化合物 $\text{RbSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の超伝導化に成功
高温超伝導体と同じく層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する $\text{AB}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; B = \text{Ca}, \text{Sr}$)に、電気化学的手法によるLiインターカレーションを試み、この系で最も高い $T_c=6\text{K}$ を有する $\text{Li}_x\text{RbSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を発見した。
- (VI) Cu_3O_4 面を有する層状銅酸化物 $\text{A}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$ の超伝導化の試み
 CuO_2 面にCuを付加した Cu_3O_4 面を有する層状銅酸化物 $\text{A}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}; X = \text{Cl}, \text{Br}$)に着目し、各サイトの一部を種々のイオンで元素置換することによってキャリアドーピングを試みた。
- (VII) 2次元的なBi-O面を有する層状物質 BiOCl と BiPbO_2Cl の超伝導化の試み
3次元的でありながら比較的高い T_c をもつBi酸化物に注目し、より高い T_c をもつと期待して、2次元的なBi-O面を有する層状物質 BiOCl と BiPbO_2Cl を合成した。

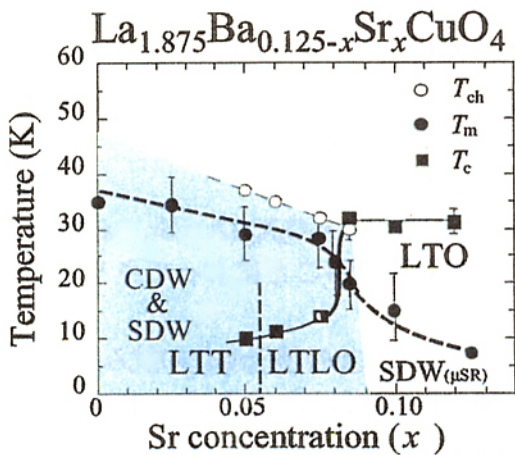


第1図 LaMnO₃ の共鳴非弾性散乱スペクトルの例、

2.5, 8, 11 eV のピークを矢印で示す。



第2図 様々な磁気構造 (挿入図) に対する磁気ピークのモデル計算 (左図) と実際の実験結果 (ホール濃度 x) (右図)



第3図 La_{1.875}Ba_{0.125-x}Sr_xCuO₄ の磁気-超伝導相図。キャリア濃度を 0.125=1/8 に固定し Ba と Sr の濃度を変えた時、 T_c より低温で CDW が発達する。同時に超伝導転移温度が下がり、CDW と超伝導の間に強い競合関係が成立。CDW は低温正方晶(LTT)とそれに類似する LTLO と呼ばれる結晶構造下においてのみ観測される。SDW も LTT/LTLO 構造下でより強い安定性を示す。