

「極限環境状態における現象」

平成9年度採択研究代表者

遠藤 康夫

(東北大学金属材料研究所 教授)

「新しい量子自由度・軌道の動的構造の解明」

1. 研究実施の概要

金属に於ける超伝導や巨大磁気抵抗効果などの電子物性は磁性を担う電子スピンの伝導を司る電荷との協力現象として理解されて来たが、最近発見された遷移金属酸化物に於けるこれらの現象は今迄の常識を破るほど、顕著であるので、その発現を巡ってはこれ迄の固体物理の概念を超えたものでは無いかと注目されている。我々はこの現象には物性の表舞台に直接登場することが稀であった「軌道」が大きな役割を担っているのではないかと考えて、軌道の配列や軌道の運動を直接実験的に捕らえる方法の確立を目指した。この軌道観測実験には広いエネルギー範囲をカバーし、然も高感度で原子レベルの微視的空間構造が測れる中性子や放射光といった最近極めて進歩の激しいマイクロプローブを駆使する点が大きな特徴である。

2. 研究実施内容

平成9年度出発時点で、4つの研究分担について目標を定めて研究を開始した。

- (1) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ (LSCO)を中心にした高温超伝導発現機構解明に向けての磁気相関の研究
- (2) コロサル磁気抵抗効果を示す Mn ペロブスカイト酸化物の磁気相関の研究
- (3) SPRing 8 に於ける放射光 x 線散乱装置の建設と PF での放射光 x 線散乱研究
- (4) 軌道整列、共鳴 x 線散乱、高温超伝導発現機構の理論的研究

各々について平成10年度に得られた成果の概要を記す。

2-1 静的磁気相関と超伝導

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ (LSCO) の単結晶を使った中性子磁気散乱の研究に依って、超伝導発現にスピン(磁性)がどの位密接に関わっているか探究している。先ず $x = 0.02$ で反強磁性磁気秩序が消失した後、更に Sr を注入して行くと超伝導が出現する $x = 0.05$ 迄の組成領域で基底状態は一様なスピングラス相であることを確認した。このスピングラス領域で低温の中性子散乱実験によって、新しく短距離秩序ではあるが、所謂ストライプオーダーが見つかった。ストライプオーダーとは反強磁性に

揃ったスピンの結晶全体に縞状構造を造ることを指し、この縞模様の間隔が Sr の化学当量に略比例し、しかも CuO_2 2次元格子の斜方向に1次元的なパターンを造ることを意味する。 $x=0.05$ を越えると、超伝導が発現するが、この時に現れる縞模様のスピンのストライプオーダーとは別の構造であることが新しい事実である。我々の発見は超伝導相でのストライプは超伝導と協力的に相互作用している。つまり、超伝導とストライプ相とが共存している。この縞模様の存在は超伝導転移温度が最高に達する化学領域では急に消失してしまうので、超伝導発現に大きな役目を担っているらしい。 $x = 1/8$ を中心にした超伝導領域で最も安定で長距離のストライプ相が存在していることも新しい発見でもある。

2-2 コロサル磁気抵抗物質での軌道整列と電荷秩序

典型的なコロサル磁気抵抗物質である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) の $x = 0.11$ 付近で現れる格子歪(結晶構造変態)、磁気秩序、電気伝導が際立った変化を伴う複雑な相転移にメスを入れた。145 K 付近での電気抵抗の大きな飛びは電荷秩序が引き起こすらしいことが定説になっているが、我々の研究でこの相転移の引き金はむしろ軌道の整列が主役であることを主張した。この相転移の極めて顕著な事実は電気抵抗が大きな低温では格子は殆ど歪まず、むしろ電気抵抗が下がる中間温度領域で格子が余計歪む。この低温及び中間領域では共に強磁性であるが、磁場をかけると低温の電気抵抗の大きな強磁性相がより安定化する。ここでの特徴は磁場をかけると電気抵抗が下がるコロサル磁気抵抗効果とは正反対の現象が起こることである。中間領域の格子が歪んだ2重交換相互作用で安定化された相よりも、軌道整列によって電荷がオーダーした結果、擬立方格子で3次元的な超交換相互作用が強くなってより安定な磁気相へと転位することを見つけたのである。これは一種のパラドックスで大きな反響を呼んでいる。この延長戦上にあり、より顕著に電気抵抗と磁気秩序が変化する $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_3$ (double layer LSMO)の研究を進め、 $0.3 < x < 0.5$ の領域でも軌道整列の状態とスピンの秩序が絡みそれによって電気抵抗が大きな変化を伴う実験事実を掴んだ。

2-3 放射光 x 線散乱装置の設計と共鳴 x 線異常散乱研究

SPRing 8 (BL11) の Undulator beam line に設置する新しい放射光 x 線散乱装置の設計を行い、入札を行った。この装置はエネルギー解析と偏極度解析を伴った国内では初めての装置となる。ビームラインの建設が平成11年度中に完成する事からビームの性能を示す種々のパラメーターを模擬的に計算して装置の性能を決めた。この間つくばの高エネルギー研究機構の PF と BNL の NSLS の放射光 x 線を用いて、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) の $x = 0, 0.11$ 付近の単結晶の軌道整列の放射光 x 線実験を行った。 $x = 0$ では協力的 Jahn Teller 相互作用によって Mn^{3+} 電子の軌道整列が起こることが以前から良く知られているが、果たして 710 K で大き

な結晶歪みを伴って軌道整列をすることが共鳴散乱によって初めて検出された。 $x = 0.12$ では前述のようにむしろ結晶歪みが起こらない低温領域で軌道の整列が見つかった。

2-4 軌道整列、共鳴異常 x 線散乱理論の導出

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)では軌道とスピンとが結合してしかも磁気的な相互作用が電荷移動に大きく左右されることが分子場理論の枠組みの中で指摘されてきた。これに伴って所謂コロサル磁気抵抗効果の大きな成因になると考えられている。特に電荷の量が或特殊な量に有ると(例えば $x=1/8$)、電荷秩序が起り易くなることに依って全体として秩序相に見えるがミクロには相分離した状態が出現する可能性も指摘されてきたが、これには軌道状態の寄与が大きいことが重要な概念である。この予想は実際 $x = 0.11$ の実験で観られた相変態を理論的に解釈する理論的な裏付けに相当する理論の仕事となった。これとは別に、軌道整列をすると Mn イオンの d 電子の空間分布が非常に異方的に広がることを反映してこれに伴って X 線散乱を与える帯電率(susceptibility)が異方的なテンソル量となる。これが x 線吸収の起こるエネルギー付近で共鳴散乱を与える原因で有ることが摂動理論で導かれた。実際、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) に近い状態を想定した MnO_6 のクラスターのエネルギーバンドを基に内核の 1s から 4p の開いた軌道に x 線に依って励起された電子状態の遷移を取り込んだ共鳴 X 線散乱の二次摂動計算を行って、散乱断面積の計算を行い初めて理論的に共鳴異常散乱現象の理論的解明が行われた。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- Growth of large single crystals using the improved lamp-image floating-zone furnace: application to $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
C-H. Lee, N. Kaneko, S. Hosoya, K. Kurahashi, S. Wakimoto, K. Yamada and Y. Endoh, Supercond. Sci. Technol. 11(1998)891-897.
- Neutron-Diffraction Studies on the Magnetic Ordering Process in the Layered Mn Perovskite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.40, 0.45$ and 0.48)
K. Hirota, Y. Moritomo, H. Fujioka, M. Kubota, H. Yoshizawa and Y. Endoh
J. Phys. Soc. Jpn. B67(1998)3380-3383.
- Neutron-scattering study of static antiferromagnetic correlations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$
H. Kimura, K. Hirota, H. Matsushita, K. Yamada, Y. Endoh, S-H. Lee, C.F. Majkrzak, R. Erwin, G. Shirane, M. Greven, Y.S. Lee, M.A. Kastner and R.J. Birgeneau, Phys. Rev. B 59(1999)6517-6522.
- Instantaneous spin correlations in La_2CuO_4

- R.J. Birgeneau, M. Greven, M.A. Kastner, Y.S. Lee, B.O. Wells, Y. Endoh, K.Yamada and G. Shirane, Phys. Rev. B 59(1999)13788-13794.
- Transition between two ferromagnetic states driven by orbital ordering in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$
Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Nojiri, K. Kaneko and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. 82(1999)4328~4331.
- Two ferromagnetic phases in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x\sim 1/8$)
H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota and Y. Endoh, Phys. Rev. B 60(1999) 4142~4148.
- Field Dependence of Magnetic Phase Transition in Metallic Ferromagnet CoS_2 -Specific Heat Measurements-
H. Hiraka and Y. Endoh, J. Phys. Soc.Jpn. 68(1999)36-38.
- Reply to Comment by Battle, Rosseinsky and Radaelli
K. Hirota, Y. Moritomo, H. Fujioka, M. Kubota, H. Yoshizawa and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. 68(1999)1463-1463.
- X-ray Polarization Analysis of Orbital Ordered State in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$
T. Fukuda, K. Hirota, H. Kimura, Y. Murakami, A. Nishizawa and Y. Endoh Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 38(1999)425
- Field induced transition from metal to insulator in the colossal magnetoresistance maganites
Y. Endoh, H. Nojiri, K. Kaneko, K. Hirota, T. Fukuda, H. Kimura, Y. Murakami ,S. Ishihara, S. Maekawa, S. Okamoto and M. Motokawa, Mat. Sci.Eng. 56(1999) 151~158.

他 28 件