

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20340097

研究課題名(和文) 電荷分布不均一性を持つ層状ペロブスカイト遷移金属酸化物の異常励起

研究課題名(英文) Anomaly Excitations in Hole Doped Layered Perovskite Transition Metal Oxide

研究代表者

中島 健次 (NAKAJIMA KENJI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究主幹

研究者番号：10272535

研究成果の概要(和文)：高温超伝導など様々な現象を示すペロブスカイト遷移金属酸化物について、これらが物質内に持つ不均一な電荷秩序に着目し、効率的な試料育成環境を整備し J-PARC における最新の中性子分光器を組み合わせ、磁性と格子の揺らぎを中性子非弾性散乱で系統的に調べてこの系で見られる現象のミクロな起源を探ることを試みた。Ni、Co を含む物質等について、この系の本質に迫れると思われる特異な磁気励起を見いだした。

研究成果の概要(英文)：Layered transition-metal oxides show interesting phenomena such as high-temperature superconducting. These materials have often have inhomogeneous charge distribution inside. By combing preparing effective sample preparation environment and the high-intensity neutron spectrometers newly being installed at J-PARC, we tried to reveal microscopic mechanisms of these phenomena by exploring the anomalies in magnetic a lattice dynamics. At this moment, we have found interesting behavior in magnons in Ni, Co and other related systems, which should be investigated continuously.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：中性子散乱、磁性、層状ペロブスカイト、遷移金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、酸素の電子軌道が介する多様な電子相関により、格子や磁性、電荷の自由度が絡まり合って引き起こされる低次元磁性やフラストレーション系の問題から磁気抵抗効果やマルチフェロイック、量子臨界現象まで、多彩で特異な現象を発現させ、ここ数十年間に渡って固体物理学、とりわけ強相関電子系における最も重要な課題を提供し

続けてきた。なかでも最もインパクトがあり、未だに集中的な研究が続いている現象は、銅酸化物に見られる高温超伝導であろう。CuO₆ の 8 面体を作る 2 次元のネットワークを舞台の中心として引き起こされるこのドラスティックな現象は、固体物理の様々な側面の問題を内包し、発見から 20 年以上を経た当時でも精力的な研究が続いていた。遷移金属酸化物での様々な現象の舞台の本質は、金属-酸素の

2次元ネットワーク、強く混成する酸素の $2p$ 軌道を介して形成される磁性を担う遷移金属 (M) の $3d$ 電子が作る MO_2 の 2次元面である。頂点酸素の振る舞いや $3d$ 金属を囲む酸素の四角面のバックリングによる面のモジュレーション、その他の影響を受けて多彩に変わる電子相関、そして、さらにはそれら以外の因子によって、複雑で豊かな現象が引き起こされる。酸素 8 面体が 2次元のネットワークをなす遷移金属酸化物は、しばしばその母物質が Mott 絶縁体であり、そこにひとたびホールをドープすると複雑で新奇な現象が誘起される。Cu 系については、それはすなわち超伝導現象であるがその巨視的なよく知られた現象の他にも様々な異常が現れ、それらが超伝導発現の機構解明の手がかりとして研究されている。なかでもフォノン励起にはボンドストレッチングモードを中心に顕著な分散の変化、磁気励起についてはいわゆる「砂時計型」の分散の変調や、ドープに伴う実効的なスピン間相互作用の低下といった異常がある。格子やスピンの集団励起に見られる異常は、系内に働く相互作用の異常を顕著に反映し、その運動量、エネルギー空間での依存性の情報を詳細に調べれば異常の原因にたどり着ける可能性があるため、特に注目される。一方で、そのような励起異常は超伝導体となる Cu 系に限った現象ではない。最初に発見された銅酸化物高温超伝導体である $(La, Ba)_2CuO_4$ と同じ構造を持つ La 層状ペロブスカイトの系列、いわゆる La214 系では、遷移金属を Cu から Ni に置き換えた La_2NiO_4 についてはホールドープに伴い長波長領域で Cu 系で見られるような実効的なスピン間相互作用が弱められた、あるいは、Cu 系での「砂時計型」磁気励起とよく似た交差した分散を持つスピン波が観測され、また、Cu 系で見られるフォノン異常もホールドープに伴いやはり観測される。このような異常は、Ni 系に限らず、Co 系、Mn 系においても、同様のスピン波分散の変調といった異常が観測される。そして、これら励起に異常を持つ系は、もちろん超伝導を示す Cu 系も含めて、すべからず遷移金属と酸素の作る MO_2 面内に電荷分布の不均一性が存在する。これらの系で見られる励起異常は、電荷秩序分布に不均一性のある層状遷移金属酸化物一般に見られる現象であると理解すべきなのである。しかしながら、非常に興味深い現象の片鱗が多数見いだされているにも関わらず、遷移金属酸化物のそのような励起異常についての研究はまだ断片的で、良く理解されているとは言えない。特に、Cu 系以外の物質については決定的に不十分であると言える。超伝導を示す Cu 系と絶縁体であり続ける他の系で見られる現象は、本質的に内容が異なるはずであり、このような興味深い遷移金属-酸素の 8 面体が 2次元のネットワークをつくる電荷分布不

均一性を持つ酸化物における励起異常を系統的に調べ、統一的な理解を得ることができれば、そのことの重要性に加え、そこからさらに未だ研究の続く高温超伝導発現機構の解明の糸口が掴める可能性があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、中性子散乱実験を主な研究手段として、 La_2MO_{4+x} を中心とした物質について、ホールドープにより電荷分布に不均一性を持つ MO_2 面内で起こるスピンと格子の揺らぎの異常を異なるホールドープ状態、異なる遷移金属に渡って広く調べ、系統的に比較検討し、そこに存在する普遍的な特徴とその原因を明らかにすることである。そのことによって、超伝導を含め複雑な現象を示す遷移金属酸化物全体についての統一的な理解を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、様々な電荷秩序状態の試料を集中的、系統的に研究することを目的として、以下の 2 つの部分に分かれる。1 つは、(1) 多くの単結晶試料を効率的に用意するための試料育成・調整環境の整備することであり、1 つは、(2) 中性子非弾性散乱実験を実現するため J-PARC の中性子分光器に本研究の目的にかなった実験環境を整備することである。

(1) 試料育成・調整環境の整備

本研究で用いる系の単結晶試料育成は、それほど困難なものではない。しかし、集中的な実験を可能にするために、異なるホールドープ状態、異なる遷移金属の系について効率的に試料が用意できる必要がある。そのために、FZ 炉を用いた単結晶試料の育成の他に、特に、ガス雰囲気調整のためのアニール炉と関連する機器の整備を行った。雰囲気調整用アニール炉は、試料育成後の過剰酸素制御、そして、酸素ドープによってホールを導入する際に使用する。ホールドープを行う手法として、La サイトの置換する方法と過剰酸素を導入する方法があるが、過剰酸素導入は、まったく同じ試料について繰り返して異なるホールドープ量に再調整して実験を行えるため、試料の育成の手間や試料依存のデータへの影響の問題を少なくできるというメリットがある。

(2) 中性子分光器の実験環境整備

本研究が開始される 2008 年度より、J-PARC の物質・生命科学実験施設が共用を開始し、中性子実験装置が稼働を始める予定であった。中性子実験装置本体の整備は本来 J-PARC の施設が行うべきものであるが、本研究の代表者、及び、研究分担者は J-PARC のインハウススタッフであることから、本研究の目的

を果たすことを考慮してこれらの分光器の整備を行った。特に、J-PARCが実験装置本体と最小限の関連機器のみの整備を行うのみであるので、その範囲を超えて整備に当たる。特に、実験装置のハード、ソフトウェアの他、単結晶試料実験用のマイクロゴニオメーターやクライオスタット部品等 J-PARC の中性実験装置の実験環境の整備を行った。

上記(1)、(2)を合わせた上で、本研究の目的遂行のために、遷移金属酸化物の非弾性散乱実験を行った。

4. 研究成果

本研究において主要な実験を行うこととなっている J-PARC の中性子実験装置については、J-PARC の中性子源が 2008 年 5 月末に初ビームを発生させることに成功した。その後、同年中に J-PARC の 2 つのチョッパー型分光器のうちの一つ四季分光器が、そして、翌年 2009 年末にはアマテラスが共同利用を開始した。これら四季分光器、及び、アマテラス (図 1) でのゴニオメーターの整備や高温中性子実験環境の整備等といった本研究のための中性子実験環境の整備、そして、試料育成・調整環境の整備等は計画通りに進めることができた。しかしながら、J-PARC での中性子実験の実施に関しては、J-PARC の立ち上げ初期と本研究の立ち上がりが重なり、本研究の前半部分で十分な性能で稼働する非弾性散乱装置がなかったことや施設の立ち上がりの遅れやビーム停止のトラブルなどにより、当初計画通りの中性子散乱実験を行うことが難しかった。そのため、本研究で実施できた非弾性散乱実験は、極めて限ら

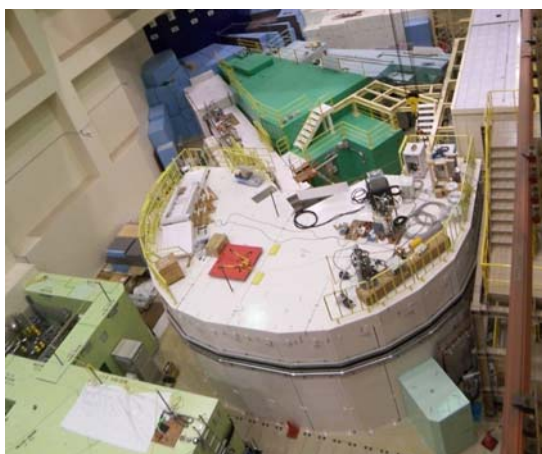


図 1 J-PARC の物質・生命科学実験施設に設置されたチョッパー型分光器アマテラス
れたものとなった。それでも、そのような限られた実験ではあったが、実施された中性子非弾性散乱測定では以下のような成果が上げることができた。

(1) Ni 系 2-1-4

研究開始当初からある程度の研究を行い、着目すべき箇所の目安等があった Ni 系 2-1-4 については、J-PARC の分光器が安定的に動くようになった 2009 年から 2010 年にかけて中性子散乱実験を行うことができた。測定は、電荷がストライプ秩序を持つ Ni 原子当たりのホール量が $1/3$ 近傍、そして、 0.5 を越える領域について、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 、La 系よりもホールドープの容易な $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ を用いてスピンドイナミクスを測定した。これまで $x=1/3$ で報告されていた、再規格化された(実効的に小さくなった)スピン間相互作用、低エネルギー側に圧縮された励起バンド、そして、電荷秩序で変調を受けたことに伴う長周期化したゾーンでの分散などが、高濃度ドープ領域でも観測された。分散の大部分はスピン波で記述可能であるが、その他、高エネルギー側に同定が難しい励起がいくつか見られ、電荷が局在しているスピンサイト内の励起の可能性も含めて検討と解析を続けている。

(2) Co 系 2-1-4

この系は、ホールドープによって生じる Co^{3+} のスピン状態が低スピン状態、考スピン状態、中間スピン状態の 3 つを取りえ、それらについて統一的な見解がまだ得られていないこと、軌道磁気モーメントがこの系の磁性に大きく関わることなど、他の 2-1-4 遷移金属酸化物とは異なる問題を持つ。そのことが、電荷秩序を持ったときのこの系のスピンドイナミクスを複雑にさせるが、他の系にないこれらのパラメーターによって 2-1-4 系のスピンドイナミクスに関わる微視的機構を他の系と異なる観点から明らかにできる可能性のある興味深い系である。我々は、この系について、Co 原子当たりのホール量がほぼ 0.5 を酸素ドープによって実現した $\text{La}_2\text{CoO}_{4.24}$ の単結晶試料を用意し、2010 年より四季分光器での磁気励起測定を開始した。その結果の一部を図 2 に示す。先に述べた J-PARC での中性子実験計画の全体的な遅れや震災などの影響により、測定はまだ中途ではあるが、現状で既に以下のような興味深い結果が得られている。

低温において $\text{La}_2\text{CoO}_{4.24}$ のスピン波は、ホールをドープしてない系のスピン波分散のバンド(ゾーン境界で約 60 meV) を大きく圧縮させた、つまり、実効的な相互作用が大きく縮められた分散が 13 meV 以下の低エネルギー側に見られる。また、 23 meV 程度に軌道磁気モーメントと結合したモードと思われる励起が見られる。以上の特徴は、これまで Sr ドープの Co で報告されていたものと一致するが、異なる点もある。

・低エネルギー側の分散を持つ励起について、弱いながらも(n, m, l), ($n+0.5, m+0.5, l$) ($n, m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$)から立ち上がるモードも観測されている。これは、Sr ドープ系では見られておらず、 Co^{3+} が非磁性状態の低スピン状態であると報告されている Sr ドープ系と対照的に、この系の Co^{3+} が有意な磁気モーメントを持ち、系のスピンドYNAMICSに寄与している可能性を示す。

・高いエネルギー側の励起は、Sr ドープ系では分散を持つものに対して、酸素ドープではほとんど分散を持たない。ドープの仕方によってスピンドYNAMICSに対する軌道磁気モーメントとの結合の仕方が異なる可能性がある。

以上の知見は、予備的な結果の段階であり、詳細な解析と追加の実験が必要となる。しかしながら、ドープの違いによるホールの注入メカニズムの変化、結晶構造の局所的な場外の違いが2-1-4系のスピンドYNAMICSに大きく影響を与えている可能性があり、この系のスピンドYNAMICSの理解の手がかりにつながる可能性があるのではないかと注目している。

(3) その他

この他本研究の研究期間内に、2-1-4系とは異なるがこの系と同様の低次元なジオメトリーを持つ遷移金属の酸化物磁性体の関連する低次元系遷移金属酸化物について、本研究で整備した実験環境の試験や、また、強相関係として示されるフラストレーションや非磁性状態の2-1-4系との参照として知見を得るために、実験を行い、それら成果についても学研究会、及び、論文での発表を行っている。

本研究の最終的な目標である遷移金属酸化物における特異な現象の統一的理解はまだなされていない。しかし、今後も、本研究で整備された環境を用い、引き続きこの系の中性子非弾性散乱実験を行っていき、この究極目標に到達するべく研究を続ける予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

①K. Nakajima 他 25 名
AMATERAS : A Cold-Neutron Disk Chopper Spectrometer (査読有)
J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SB028-1-6

DOI: 10.1143/JPSJS.80SB.SB028

②S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima 他 8 名
ToF Inelastic neutron scattering studies on quantum spin systems (CuCl) LaB_2O_7 ($B = \text{Nb, Ta}$) (査読有)

JPCS 320 (2011) 012037

DOI: 10.1088/1742-6596/320/1/012037

③ P. G. Freeman, D. Prabhakaran, K. Nakajima 他 6 名

Low-energy quasi-one-dimensional spin dynamics in charge-ordered $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (査読有)

Phys. Rev. B. **83** (2011) 094414-1-6

DOI:10.1103/PhysRevB.83.094414

④R. Kajimoto 他 22 名

The Fermi Chopper Spectrometer 4SEASONS at J-PARC (査読有)

J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SB025-1-6

DOI: 10.1143/JPSJS.80SB.SB025

⑤S. Wakimoto 他10名

Magnetic field effect on Fe-induced short-range magnetic correlation and electrical conductivity in $\text{Bi}_{1-75}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1-90}\text{Cu}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_{6+y}$ (査読有)

Phys. Rev. B **82** (2010) 064507-1-7

DOI:10.1103/PhysRevB.82.064507

⑥R. Kajimoto, K. Nakajima 他 7 名

Temperature and Ag Doping Effect on Magnetic Excitations in the Quasi Two-Dimensional Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO_2 Studied by Inelastic Neutron Scattering (査読有)

J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 123705-1-4

DOI: 10.1143/JPSJ.79.123705

⑦梶本亮一, 中村充孝

4次元空間中性子探査装置『四季』

日本中性子科学会誌「波紋」 **20** (2010) 8-12

<http://www.jsns.net/jp/>

⑧中島健次, 河村聖子

冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMAT ERAS

日本中性子科学会誌「波紋」 **20** (2010) 49-53

<http://www.jsns.net/jp/>

⑨梶本亮一 他 7 名

動き出した J-PARC 中性子非弾性散乱装置『四季』-中性子非弾性散乱実験の新規手法の実証-

固体物理 **45** (2010) 79-89

<http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1045.htm>

⑩S. Wakimoto 他 12 名

Charge excitations in the stripe-ordered $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ and $\text{La}_{2-x}(\text{Ba, Sr})_x\text{CuO}_4$ superconducting compounds (査読有)

Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 157001-1-4
DOI:10.1103/PhysRevLett.102.157001

⑩M. Nakamura, R. Kajimoto 他5名
First Demonstration of Novel Method for
Inelastic Neutron Scattering Measurement
Utilizing Multiple Incident Energies (査
読有)

J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 093002-1-4
DOI: 10.1143/JPSJ.78.093002

[学会発表] (計 32件)

発表者(代表)名、発表標題、学会等名、発
表年月日、発表場所

①梶本亮一、「Present Status of the Fermi
Chopper Spectrometer 4SEASONS at J-PARC」
(招待講演)、The International Workshop on
Neutron Applications on Strongly
Correlated Electron Systems 2011、2011年
2月24日、いばらき量子ビーム研究センター
(茨城県)

②中島健次、「四季分光器による $\text{La}_2\text{CoO}_{4.24}$ の
磁気励起の測定」(招待講演)、第2回 MLF シ
ンポジウム、2011年1月17日、高エネルギー
加速器研究機構(茨城県)

③中島健次、「 $\text{La}_2\text{CoO}_{4.24}$ の磁気励起」(招待講
演)、J-PARC/MLF BL01+BL14 研究会、2010年
10月29日、いばらき量子ビーム研究センタ
ー(茨城県)

④中島健次、「New Opportunities of Neutron
Sciences Provided by MLF, J-PARC」(招待
講演)、Annual Meeting of the Korean
Physical Society、2010年10月20日、
Pyeongchang (韓国)

⑤中島健次、「過剰酸素ドーピング $\text{La}_2\text{CoO}_{4.24}$ のス
ピン波励起」、日本物理学会年会2010年秋季
大会、2010年9月26日、大阪府立大学(大
阪府)

⑥中島健次、「冷中性子ディスクチョッパ
ー型分光器 アマテラス」(招待講演)、
J-PARC/MLF 利用者懇談会液体・非晶質材料分
科会ユーザーズグループミーティング、2010
年2月11日、いばらき量子ビーム研究セン
ター(茨城県)

⑦梶本亮一、「動き出した J-PARC チョッパ
ー分光器『四季』」(招待講演)、日本中性子科
学会第9回年会、2009年12月10日、いばら
き量子ビーム研究センター(茨城県)

⑧中島健次、「AMATERAS Cold-Neutron Disk-
Chopper Spectrometer in MLF, J-PARC」(招
待講演)、Trends in Cold Neutron Time-of-
Flight Spectroscopy、2009年11月26日、Ins
titut Laue-Langevin (フランス)

⑨中島健次、「J-PARCの新しい中性子分光器
が開くサイエンス」(招待講演)、第16回「
先端技術と原子力」シンポジウム、2009年8
月20日、東桜会館(名古屋市)

⑩梶本亮一、「RIXS Study on high-Tc cupra

tes and related compounds」、Workshop on
Resonant Inelastic X-ray Scattering、20
09年6月30日、Institut Laue-Langevin (フ
ランス)

⑪脇本秀一、「ストライプ秩序を持つ
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 及び $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の共鳴 X 線非弾
性散乱」、日本物理学会第64回年会、2009年
3月27日、立教大学(東京都)

⑫中島健次、「New Quasielastic Neutron
Scattering Opportunities in J-PARC」(招
待講演)、9th International Conference on
Quasielastic Neutron Scattering、2009年
2月10日、Paul Scherrer Institut (スイス)

⑬中島健次、「New Opportunity and Possible
View from Neutron Spectroscopy at J-PARC」
(招待講演)、Workshop for a Nano Dynamics
Beamline、2008年5月22日、Spring-8 (兵
庫県)

⑭中島健次、「J-PARC、物質・生命科学実験
施設が拓く新しい中性子散乱」(招待講演)、
日本磁気学会第160回研究会第29回化合物
新磁性材料専門研究会、2008年5月16日、
中央大学駿河台記念館(東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 健次 (NAKAJIMA KENJI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・
J-PARC センター・研究主幹
研究者番号: 10272535

(2) 研究分担者

梶本 亮一 (KANJIMOTO RYOICHI)

(一財)総合科学研究機構・東海事業センタ
ー・副主任研究員

研究者番号: 30391254

社本 真一 (SHAMOTO SHINICHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量
子ビーム応用研究部門・研究主席

研究者番号: 390235698

樹神 克明 (KODAMA KATSUAKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量
子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号: 10313115

長壁 豊隆 (OSKABE TOYOTAKA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量
子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号: 80354900

脇本 秀一 (WAKIMOTO SHUICHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量
子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号: 40399415

(3) 連携研究者

なし