

T'構造銅酸化物における局所構造変化が誘起する量子相転移

Quantum phase transition induced by local structural change in T'-structured cuprate oxide

藤田全基¹、鈴木 謙介¹、石井 賢司²、山瀬 博之³

1 東北大学金属材料研究所

2 量子科学技術研究開発機構

3 物質・材料研究機構

銅酸化物超伝導体は「ドーピングされたMott絶縁体」として理解が進んできた。Nd₂CuO₄(*T'*)構造を持つ銅酸化物R₂CuO_{4+δ} (R: Pr、Nd、Eu…)は電子ドーピング型超伝導体の母物質で、K₂NiF₄(*T*)構造のホールドーピング系の母物質La₂CuO₄と同様、Mott絶縁体であると考えられてきた。ところが最近、僅かな局所結晶構造の変化が基底状態の違いを誘起する可能性に注目が集まり、出発点となる母物質の物性についても構造の特異性を考慮した包括的議論が湧き起こっている。特に注目すべき事に、最適アニールした薄膜や低温合成した粉末の*T'*構造R₂CuO₄では、キャリアドーピングとなる元素置換なしでも超伝導が発現する“非ドーピング超伝導”現象が報告されている [1、2]。これまでのバルク試料では、完全に取り除けない構造の局所乱れ(頂点酸素の存在やCuO₂面の元素欠損)でバンド構造が変調した結果、絶縁体化しているとの提案もされるに至っている[4]。このことは、超伝導機構の理解に直結する母物質の基底状態の再考を促し、構造パラメータを考慮した一段高い視点から電子相関の電子ホール対称性を論じることの必要性を示している。同時に、二次元CuO₂面が取り得る多彩な基底状態とそのスイッチング現象という新機能の可能性を提示しており、強相関電子系の研究において新しい展開を呈している。

本研究では、局所構造変化が誘因となる量子相転移現象という観点から、局所構造とバルク物性の関係を明らかにすることを目的としている。この目的を解決するために、複数の量子ビームを駆使し、局所構造の微小変化の定量化、および、バルク物性測定を行っている。発表では、進行状況を報告すると共に、これまでに行った測定結果を元にした構造変化と物性変化の関係を議論する。

[1] M. Naito *et al.*, Supercond. Sci. Technol. 15, 1663 (2002).

[2] T. Takamatsu *et al.*, Appl. Phys. Express 5, 073101 (2012).

マルチプローブで視た鉄系梯子型物質の動的磁性 Dynamical magnetism in iron-based ladder materials through multi-probe techniques

南部雄亮¹、鈴木謙介¹、羽合孝文²、長尾道弘^{3,4}、伊藤晋一²、岡部博孝⁵、
幸田章宏⁵、門野良典⁵、今泉聖司⁶、橋詰和樹⁶、青山拓也⁶、大串研也⁶

1 東北大金研、2 KEK-中性子、3 NCNR, NIST、
4 Indiana Univ.、5 KEK-ミュオン、6 東北大院理

鉄系超伝導研究において、複雑に絡み合う磁性と超伝導、構造の相関が主題となっている。超伝導発現機構に関連するフェルミ面や電子相関は系の空間次元性に強く依存することから、異なる次元性物質から超伝導機構へのアプローチは鉄系超伝導の理解に有用である。鉄系梯子型物質群 AFe_2X_3 ($A = Rb, Cs, Ba$; $X = S, Se$) [1,2] は鉄系超伝導の一次元類似化合物として認識され、圧力印加によって一次元系で初めて超伝導状態を示すことが報告された。鉄系梯子型物質は二次元鉄系超伝導の母物質とは異なり、絶縁体である。低温で磁気秩序状態を形成するものの、その転移温度における異常は比熱などのバルク物性測定からは観測することが難しいなど、母物質の磁性についても興味深い点が多い。

梯子型物質群で最も大きな磁気モーメントを持つ $BaFe_2Se_3$ の場合、 $T_N = 255$ K 以下においてブロック型磁気構造が形成される [1]。しかし、Mössbauer 効果測定では T_N で異常が観測されず、235 K 以下で磁気秩序に伴う六重項吸収が報告された。この差異は、実験プローブの時間スケールの違い(中性子: $\sim 10^{-13}$ s、Mössbauer: 10^{-7} s)から生じていると考えられるため、 T_N 以下における磁性の動的性質の解明を行った。幅広い温度領域に跨る動的磁性を解明するため中性子とミュオンを組み合わせた測定を行い、8 桁以上に渡る動的磁性を明らかにした。

中性子散乱ではチョッパー分光器を用いてエネルギー分解能を変えることでスピンの揺らぎ時間を定量的に観測し、スピンエコー法によって Fourier 時間より遅い揺らぎを持つスピンの体積分率を見積もった。また、ミュオン実験では緩和率の温度変化を追跡することで MHz 程度のスピン揺らぎを持つ温度領域を突き止めた。これらの結果により対応する時間スケールに応じて動的磁性の温度範囲が異なること、梯子間の交換相互作用に対応する温度で磁気相関の次元性が変化することなどを解明した。本発表では鉄系梯子型物質 $BaFe_2Se_3$ 、 $BaFe_2S_3$ についての測定結果を報告する。

[1] Y. Nambu *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 064413 (2012).

[2] H. Takahashi *et al.*, Nature Mat. **14**, 1008 (2015).

NaAlH₄-Ti 系化合物における原子・イオン輸送機構の解明

Atom and ion transport mechanism in NaAlH₄-Ti compounds

大友季哉^{1,2,3}、藤崎布美佳⁴、本田孝志^{1,2}、大下英敏¹、池田一貴¹、中尾裕則^{2,5}、阿部仁^{2,5}、有馬寛⁶、杉山和正⁶、佐藤豊人⁶、折茂慎一⁶、榊浩司⁷、Hyunjeong Kim⁷、中村優美子⁷

1 KEK 物構研中性子、2 総研大高工、3 茨城大理工、4 京大原子炉、5 KEK 放射光、6 東北大金研、7 産総研

軽元素系錯体水素化物の一種である NaAlH₄は、数 mol%の Ti 系触媒を添加すると固相における水素吸蔵放出反応が促進される[1]。この反応には物質内の構造の乱れやイオンの拡散が関係していると考えられ、水素吸蔵放出特性や生成相に基づくモデルが提唱されているが、反応機構は未解明である[2]。本研究では、TiCl₃を添加した NaAlH₄(NaAlD₄)における Ti の存在位置(侵入または置換固溶サイト)と局所構造(配位元素および化学状態)を中性子や放射光を利用した実験から調べて、水素放出・再吸蔵反応に対する Ti 系化合物の触媒反応メカニズムや原子・イオン輸送機構の情報を得ることを目的とした。

これまでに PF-BL9A にて実施した NaAlH₄-0.02TiCl₃の Ti K-edge XAFS から、Ti は TiCl₃や既存の Ti-Al 系合金とは異なる局所構造を形成し、水素放出前と水素再吸蔵後ではその局所構造が変化することがわかった[3]。また、NaAlD₄-0.02TiCl₃の MLF-BL21 における中性子回折測定などから、水素放出前に NaAlH₄の Al サイトに置換固溶していた Ti が水素再吸蔵後は別の相として生成することが示された。本研究では、NaAlH₄-0.02TiCl₃について PF-BL3A および 4C において Ti K-edge 近傍の AXS 測定を実施して、NaAlH₄における Ti の置換位置や量と水素吸蔵放出特性や副相との相関を調べて、TiCl₃触媒の機能発現機構を考察した。

本研究の一部は、KEK マルチプローブ共同利用実験課題(2015MP003)、中性子共同利用 S 型実験課題(2014S06)、放射光共同利用 T 型実験課題(2014T003)、科研費基盤研究 A(24241034)、若手研究 A(23686101)の助成のもとで進められた。

[1] B. Bogdanovic and M. Schwickardi, *J. Alloys Comp.*, 253 (1997) 1, [2] T. J. Frankcombe, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 2164, [3] 藤崎布美佳: 博士論文(総合研究大学院大学、2016)

希少元素を代替する高性能磁性材料開発のための マルチプローブ量子ビーム解析

Multi-probe analysis for high performance magnetic materials without the use of critical materials

小野寛太¹、斉藤耕太郎¹、上野哲朗²、武市泰男¹、
1 KEK-物構研、2 量研機構

地球温暖化を緩和し将来の低炭素社会を実現するためには化石燃料消費の低減が必須である。輸送部門においては、ハイブリッド自動車や電気自動車へ切り替えることにより、大幅なエネルギー効率の改善が見込まれる。ハイブリッド自動車や電気自動車では、駆動用モータはバッテリーや動力制御装置などとともに最も重要な要素であり、エネルギー効率の高いハイブリッド自動車の実現には高性能の永久磁石材料が必須となっている。希少元素を代替する高性能磁性材料の開発を進めるためには、既存の磁性材料の抱える問題点の洗い出し、高い磁気異方性や保磁力の発現メカニズムの解明、新規磁性材料の高スループットでの評価・解析が重要となっている。そこで、最先端の電子顕微鏡を用いた微細組織評価と合わせて、放射光および中性子の利用が欠かせない。本研究では放射光および中性子を総合的に利用することにより、高性能磁性材料に必要な磁気異方性の起源の探索や保磁力メカニズムの解明、さらには製造プロセスにおける問題点の解明までを行い、希少元素を代替する高性能磁性材料開発に資することを目的としている。

本発表ではこれまで行ったマルチプローブ量子ビーム解析の中から、以下のテーマについて報告する。① X線顕微鏡による元素識別磁気構造観察、② 中性子回折を用いた磁性材料の磁気構造解析、③ X線回折による磁性材料の構造解析、④ 中性子非弾性散乱による磁性材料のスピン波測定、⑤ 高温中性子回折による磁石の熱処理プロセス解明。

マルチプローブ量子ビーム解析により、既存の磁性材料の問題点である保磁力と異方性磁場の値の乖離という問題解決にせまり、高性能化に貢献することが期待される。基礎研究の観点からは保磁力や高い磁気異方性のメカニズム解明など、未解明の重要問題に解明の道筋をつけることが出来ると期待される。本研究から得られた知見や量子ビーム解析手法の構築により、希少元素を代替する高性能磁性材料の開発が高効率化され、わが国の産業競争力強化につながることを期待される。