

## 量子ビームで見る強相関電子系の局所電荷揺らぎとスピン相関

東北大学金属材料研究所 山田和芳

強相関電子系では、ミクロな領域での原子配置とそれに伴う電子状態がマクロな系の物性を大きく変える。例えば銅酸化物超伝導体にキャリアとしてホールをドーピングすると、ホールは銅の周りの酸素軌道に入り、いわゆる Zhang-Rice シングレット (ZRS) 状態を形成し、CuO<sub>2</sub> 面内を運動する (図1)。この ZRS は、強い交換相互作用を通して3次元の反強磁性構造を形成していた Cu スピンの相

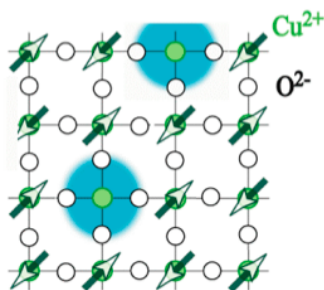


図1 : CuO<sub>2</sub> 面内の Zhang-Rice シングレット

関を大きく変えると同時に、自身の運動状態 (伝導) もスピン相関に影響される。

本シンポジウムでは、前半の話題として、このような状況を示す一つの典型例としての不純物効果を取り上げる。ZRS で現れる特徴的なスピン相関が、微量の不純物によって大きく変化すること、その変化が、ドーピングされた不純物の周りのホールの状態によって大きく影響されることを示す。

図2には La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>4</sub>、つまり Cu 位置を微量の Ni で置換した試料の Ni の K 吸収端近傍の吸収スペクトルを示す。Spring-8 で蛍光 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) を様々な x と y の組合わせの試料について調べた[1]。その結果、興味深いことに、全ての試料は2種類のスペクトルのうちどちらかを示すことがわかった。つまり置換された Ni の電子状態は、2種類あるといえる。図で青色のスペクトルは、ホール濃度に比べて、不純物濃度が十分大きい場合、ピンク色のスペクトルは逆にホール濃度が不純物と同程度もしくは大きい場合である。例えば青色

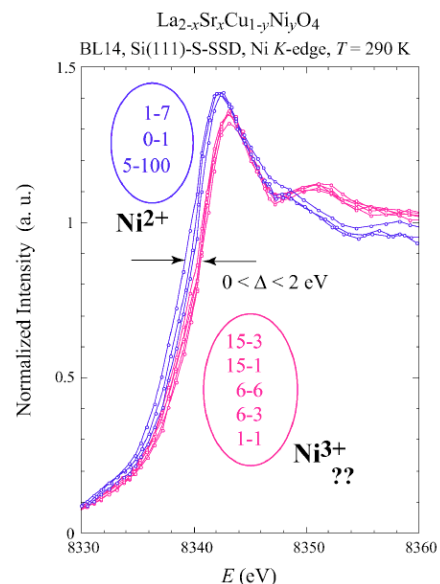


図2: La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>4</sub> の Ni の K-edge 吸収端近傍の蛍光 X 線スペクトル。図中の数字は x と y の値 (%) を表す。例えば、1-7 は x=0.01, y=0.07。

の 0-1 はホールがドーピングされていない  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_4$ 、5-100 は、 $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiO}_4$  で、両者とも Ni は、Cu と同じ 2 価をとっているはずである。それではピンク色はどんな状態だろうか？それを明らかにするのに、中性子散乱で磁気相関を調べることが役にたった。

スピン相関は Ni 置換でどのように変わり、異なる 2 つの電子状態をどのように反映するだろうか？図 3 は超伝導体  $\text{La}_{1.94}\text{Sr}_{0.06}\text{CuO}_4$  の Cu サイトを Ni で置換えた場合の磁気相関を 3 つの場合について表す。スピン相関は Ni 濃度に対して敏感に変化することがわかる。Ni を置換しない超伝導体では、スピン相関は格子不整合な磁気相関を示す (図 3 (a))。しかし、ホール量の半分の Ni 置換を行うと、格子不整合な磁気相関ははっきりしなくなる (図 3 (b))。この場合、磁気的にはスピングラス的振る舞いをする。さらに、ホール量と同じ量の Ni を置換すると、ホールをドーピングしない  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  と同様な 3 次元反強磁性を示す。

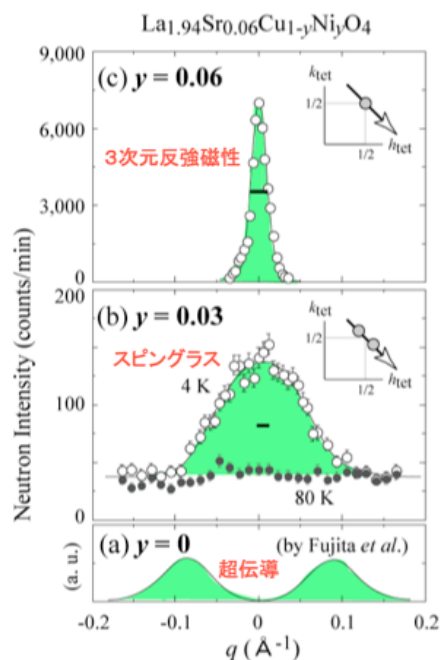


図 3 :  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$  の Ni の K-edge 吸収端近傍の蛍光 X 線スペクトル。図中の数字は x と y の値 (%) を表す。例えば、1-7 は  $x=0.01$ ,  $y=0.07$ 。

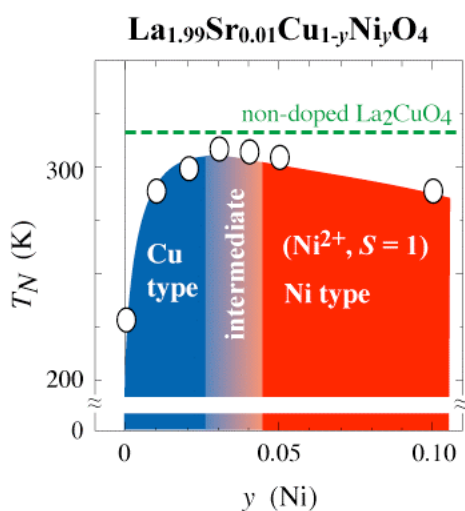


図 4 : Sr 濃度 1% の反強磁性相に対して Ni 置換した場合の、ネール温度の Ni 濃度依存性

図 2 の XANES の結果を参考にすると、置換した Ni の電子状態は、ピンク色のスペクトルに対応し、明らかに価数は 2 からはずれている。スピン相関の変化は、現象論的には、置換した Ni がドーピングされているホールをその周りに強く束縛し、バルクのスピン相関を制御できなくさせたと考えられる。Sr 濃度が  $x=0.06$  では、これ以上高濃度の Ni 置換に対しての実験は行っていないが、 $x=0.01$  の反強磁性相では、Sr 濃度を上回る Ni 濃度について実験を行った [3]。図 4 にその結果を示す。Sr 濃度と同程度の Ni 置換で、ネール温度は

ほぼ、ホールをドーブしない値まで回復する。そして、濃度が増加してNiの価数が2価になると(図2の1-7の青色のスペクトル)、バルクなスピン構造がいわゆるCu型から、Ni型に変化する。これはNi<sup>2+</sup>のスピン(S=1)の磁気異方性により、バルクなCuスピンの90度回転させられたと解釈できる。

結局、図2のピンク色のスペクトルのNiの状態は、Niの3価の状況に近いと考えられる。XANESあるいはXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)の解析からは、Niの周りの面内の酸素軌道にホールが束縛され、Niの実効的なスピンのS=1/2の状況を作っていることが示唆される。このことは、Niによって誘起される3次元反強磁性構造が、Ni型でなくCu型として最初実現することと整合している。

この例で示したかったことは、X線による局所電子状態と中性子散乱によるバルクなスピン相関の両方の相補的研究が、強相関電子系の不純物効果を理解する上で重要だということである。そしてその結果、不純物置換でZRS(動き回るホール)が止められ、スピン相関が大きく変化することを実験的に示した。

シンポジウムの後半の話題として、局所的にシングレット状態を作って動き回るZRSを直接的に観測する試みについて紹介する。いま強相関電子系で未解決の多くの問題が、電荷揺らぎとスピンあるいは格子振動との結合であることを考えると、この試みは大変重要である。しかし現実には、フォノンと同程度のエネルギー領域で、電荷揺らぎの波数・エネルギースペクトルを実験的に求めた例はない。

単独の分光法では難しい。

図5に理論計算の結果を示す[4]。青線が2次元面のゾーン境界の波数を持つ電荷の揺らぎのスペクトルで、ピンクの線が同じ波数のCu-Oボンド伸縮モードのフォ

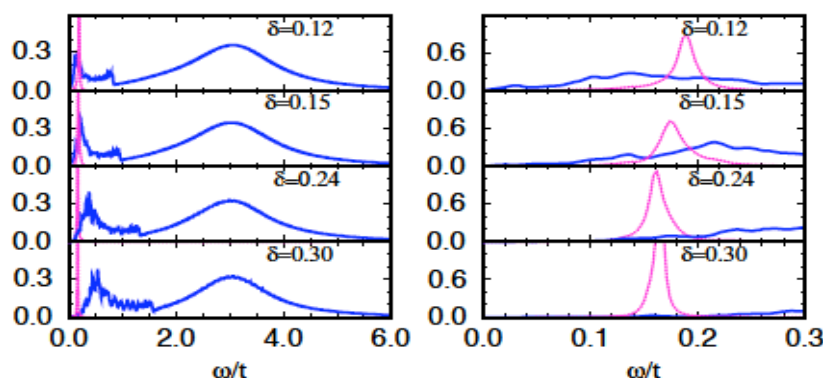
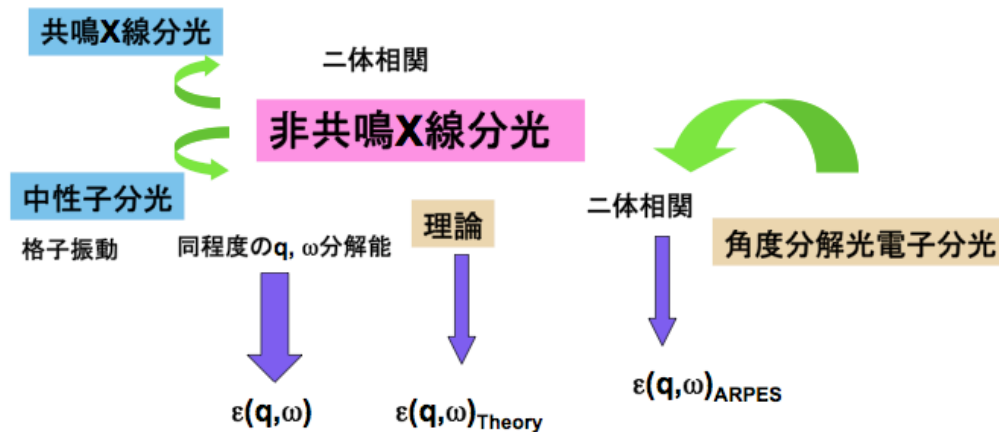


図5：理論計算で得られた電荷揺らぎのエネルギースペクトル(青色)とハーブリージングモード(波数 $(\pi, 0)$ )のフォノンスペクトル(ピンク色)。左図は右図の低エネルギー部分の拡大図(おおよそ100meVが最大幅)。上から下にドーブ量が増加している。ドーブ量の増加とともに、電荷とフォノンのスペクトルの重なりが小さくなっている。

ノンである。この計算により、実験で観測された、特定のドーブ領域でのフォノンのソフトニングが、電荷揺らぎとの結合によって起こることが理解できる。

我々実験家としては、図の青色の電荷揺らぎを実験的に求めたい。ではどうすればいいか。いくつかの方法があるかもしれないが、ここでは、下図のような波数分解可能な分光法の相補利用を提案したい。X線の非弾性散乱のスペクトルには、もともと電荷揺らぎの情報が含まれているが、100meV程度の低エネルギーでその情報を取り出すには、フォノンの部分を差し引くことが必要で、このフォノンの部分の差し引きに中性子散乱の結果を使う。中性子散乱では、原子核の揺らぎのみを観測し、電荷の揺らぎは直接的には含まれない。厳密にはこんな単純な差し引きでいいのかわからないが、まずやってみる。また二体相関ではなく一体の電荷励起のスペクトルを与える角度分解光電子分光のスペクトルから、ある近似のもとに二体相関を導きだし、X線、中性子線の結果と比較する。もちろん理論計算との比較も重要である。このような総合的な研究によって、信頼できる低エネルギーの電荷揺らぎが得られれば大変面白い。

量子ビーム分光の相補利用による強相関電子系の低エネルギー電荷応答の研究



[1] H. Hiraka et al., unpublished data.

[2] H. Hiraka et al., to be submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

[3] H. Hiraka et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2197.

[4] D.N. Aristov et al., cond-mat/0603161 and references therein.