

論文題目：層状ニッケル酸化物におけるスピン・電荷秩序

氏名：石坂香子

第一章 序章

強相関電子系では電荷励起の強い抑制により、スピンや軌道といった低エネルギーの自由度が重要な役割を果たすことが知られている。それらの自由度は時に複雑に絡み合い、多様な秩序状態を形成する。近年の盛んな研究により、このような秩序状態は系のパラメータ(スピン・軌道自由度、次元性、フィリング、相互作用、結晶構造のトポロジー、etc)に強く依存することが徐々に明らかとなりつつある。また、秩序状態のパターンやその形成・融解過程が系の電荷ダイナミクスと直接的に結合している例も Mn 系(巨大磁気抵抗)や Cu 系(絶縁体-超伝導転移)など多数挙げられる。本研究では、特に2次元的な結晶構造を有する層状ニッケル酸化物 $R_{2-x}Sr_xNiO_4$ を対象として秩序現象や電荷ダイナミクスを調べ、他の系との共通点や固有性を比較することにより、強相関系における秩序形成機構について新たな知見を得ることを目的とした。

$R_{2-x}Sr_xNiO_4$ (RSNO)は図1(a) のような結晶構造を有し、 $x=0$ では反強磁性モット絶縁体である。Sr 置換によりドーピングされたホールは、 $x \leq 0.5$ の範囲で1次元的に整列し $\varepsilon \sim x$ (ε : 超構造周期の逆数)となる対角型スピン電荷ストライプ秩序(図1(b))を形成することが知られている。ストライプ秩序は $x=1/3$ で最も安定化し、転移温度 $\sim 230K$ という最高値を示すことが報告されている。一方 $x \geq 0.5$ の領域は単結晶試料作成が困難のため研究が進んでいないが、粉末試料や薄膜試料の測定により、 $x \sim 0.9$ までドーピングすると絶縁体から金属へと相転移することが報告されている。本論文では具体的に、以下の2点を目的とした研究を行った結果を報告する。

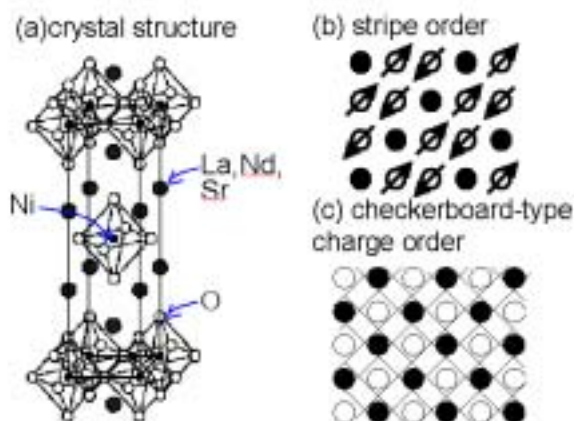


図1 (a) $R_{2-x}Sr_xNiO_4$ の結晶構造 (b) ストライプ型スピン電荷秩序 (c) checkerboard 型電荷秩序

- いまだ知見の少ない高ホール濃度領域($x > 0.5$) のスピン電荷秩序および電荷ダイナミクスを調べ、 $x \sim 0.9$ での絶縁体-金属転移との関連性を調べる
- ストライプ秩序の典型例ともいわれる $x=1/3$ 近傍に着目し、細かくフィリングを変えた時の秩序状態の性質やパターンの変化を調べ、ストライプ固有の性質や $x=1/3$ の特異性について知見を得る

第二章 実験・解析方法

- 試料作成、評価

Floating Zone 法により $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x \leq 0.5$), $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0.33 \leq x \leq 0.70$) の単結晶を作成した。

- 輸送特性

ab 面を切り出し4端子法を用いて、面内の抵抗率を測定した。

- 光学測定

0.01~0.3 eV の範囲で反射率の温度変化(10~590K)を測定した。また室温で 32eV までの反射率を測定して外挿し、Kramars-Kronig 変換により光学伝導度を算出した。

- 中性子回折実験

原子力研究所内三軸型中性子分光系 GPTAS (物性研所有) を用いて行った。共同実験者は吉沢英樹教授(物性研)、梶本亮一博士(現 KEK 物構研)。

- 放射光 X 線回折実験

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory Ring にて、六軸型 X 線分光系を用いて行った。共同実験者は有馬孝尚助教授(筑波大)。

第三章 $R_{2-x}Sr_xNiO_4$ の広組成領域におけるスピン電荷秩序と電荷ダイナミクス

[スピン電荷秩序]

まず、図2に $R=La, x=0.5$ の中性子回折実験の結果を示す。(a) は電荷秩序による超格子反射のプロファイルである。これを見ると温度の低下に伴い(5 0 0) という整合値のピークが 450K 以下で現れる。しかし、更に低温ではこのピーク強度は減少し、替わってその両側に非整合なピーク($G_{Bragg} \pm (2\varepsilon \ 0 \ 0), \varepsilon \sim 0.45$) が現れている。これらのピークはそれぞれ checkerboard (CB) 型およびストライプ型の電荷秩序による超格子反射であるとアサインされる。更に低温では $\varepsilon \sim 0.45$ のストライプ磁気秩序が観測される。それぞれの温度変化(b),(c)を見ると、CB 型電荷秩序は 500K 付近から散漫的に立ち上がるが、180K 付近でストライプ型電荷秩序が形成され始めると同時に強度が大きく減少している。この入れ替わるような温度変化から、この 2 種の秩序形成が異なる機構によるものであり、低温では共存・競合することが示唆される。

他の組成試料($0.33 \leq x \leq 0.7$)についても同様の測定を行った結果、 $x < 0.5$ では $\varepsilon \sim x$ のストライプ秩序が現れ、 $x \geq 0.5$ では CB 型電荷秩序と $\varepsilon \sim 0.45$ のストライプ秩序が共存することが分かった。その温度依存性、 x 依存性(図3)から、CB 電荷秩序は長距離クーロン、電子格子相互作用などによる大きな driving force をもって $x=1/2$ を中心に高温領域を支配し、一方のストライプ秩序は主に低温でのスピン相関の発達により形成され $x=1/3$ の特異性の起源となると考えられる。また秩序形態の $x=0.5$ に関する明らかな非対称性は、CB 秩序状態に対するホール量の過剰・不足の違いに起因していると考えられる。

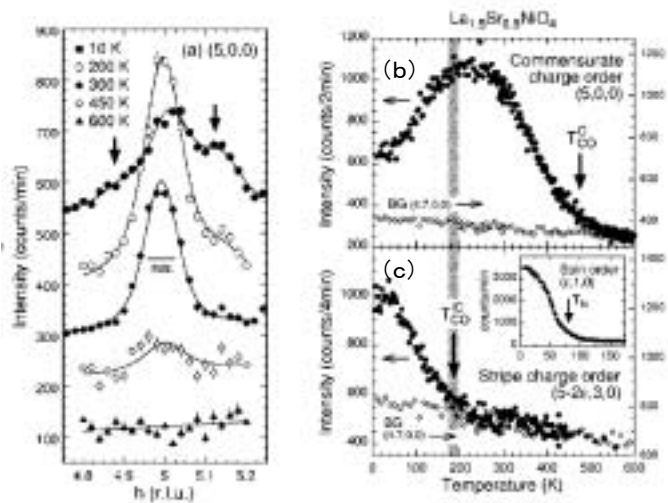


図2 $R=La, x=0.5$ (a) 電荷秩序による超格子反射のプロファイル (b) CB 型電荷秩序、(c) ストライプ型電荷秩序(inset: 磁気秩序)の温度変化

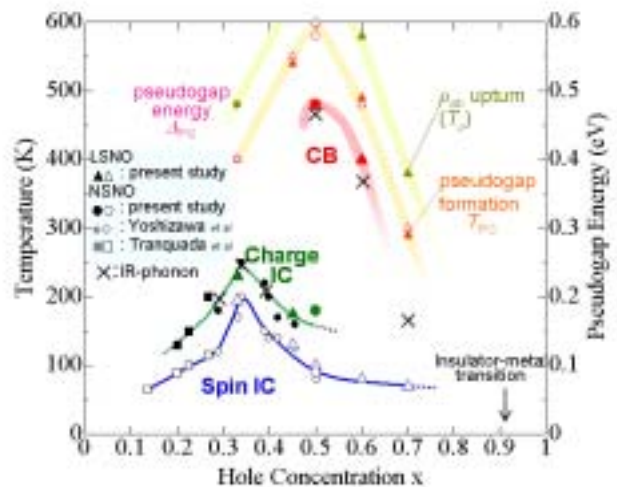


図3 RSNO の相図

[電荷ダイナミクス]

$x=0.5$ $R=La, Nd$ の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を図4に示す。いずれも高温では“bad-metal”的な平坦なスペクトルを示すが、温度の低下に伴い低エネルギー一部の振動子強度が等吸収点(矢印)を通して高エネルギー側に移り、ギャップ的な構造(擬ギャップとよぶ)が発達する様子が分かる。また、赤外領域においては、結晶構造の対称性低下を示唆するフォノンスペクトルの異常が $\sim 400K$ 以下で観測された。

これらの光学特性とCB電荷秩序との関連をより定量的に議論するため、図5に(5 0 0)反射強度(a)、擬ギャップ領域における振動子強度の減少分(b)、フォノン周波数(c)の温度依存性を示した。 $La\ x=0.5$ について各々を比較すると、擬ギャップがCB電荷秩序(相関)により高温から発達を始め、

150K以下ではその秩序振幅とともに再び減少することがわかる。同様の擬ギャップ的構造はすべての試料で見られるが、特にCB電荷秩序の観測される $x \geq 0.5$ について $x=0.5$ と同様に温度依存性を図示した。擬ギャップと電荷秩序振幅はその温度、 x 依存性ともよくスケールしており、格子異常の現れる温度 T_{ph} も、誤差範囲でCB電荷整列温度に一致している。以上、電荷ダイナミクスが絶縁性を示す温度 T_{PG}, T_{ρ} (抵抗がアップターンする温度)および Δ_{PG}, T_{ph} を相図に加えると、図3のようになる。これを見ると、高温領域の電荷ダイナミクスが $x=1/2$ を中心としてCB型電荷相関に強い影響を受けていることが分かる。また、 $T_{\rho}, T_{PG}, \Delta_{PG}$ は $x \sim 0.9$ の絶縁体-金属転移点に向かって単調に減少しており、この系における金属化がCB型電荷秩序相関の消失と同時に起こることが示唆される。

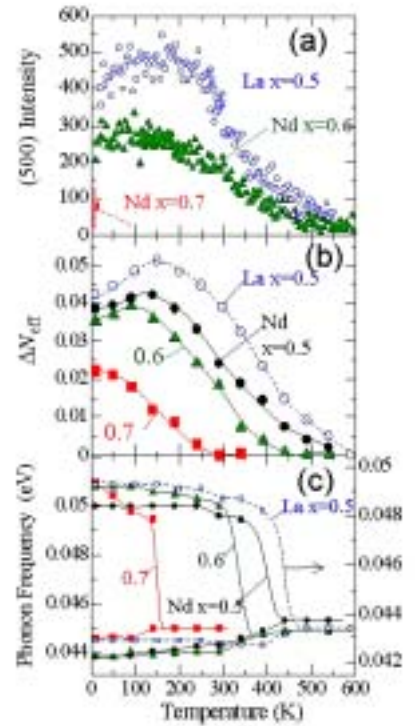
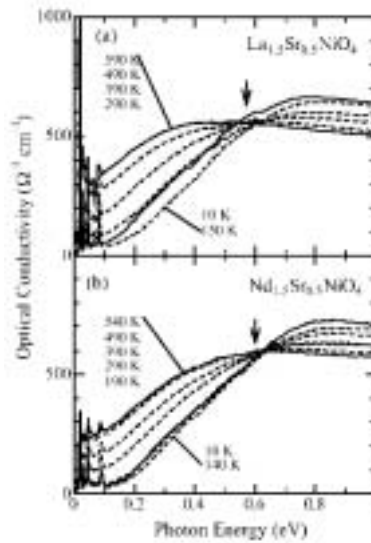


図5 (a)(5 0 0)反射、(b)擬ギャップ、

図4 $R=La, Nd\ x=0.5$ の光学伝導度 (c)フォノン周波数の温度依存性

第四章 $La_{2-x}Sr_xNiO_4\ x=1/3$ 近傍における電荷ストライプの性質

LSNO $x=1/3$ 近傍の試料 $x=0.27 \sim 0.45$ の試料を用いて放射光 X 線回折実験を行った。まず図6に $x=0.31, 0.333, 0.35$ で測定した超格子反射のプロファイルを示す。 $x=0.333, 0.35$ のピーク位置はそれぞれ $\epsilon=0.333, 0.342$ でほとんど動かないが、 $x=0.31$ では $\epsilon=0.308$ (10K)から昇温に伴い $\epsilon \rightarrow 1/3$ となる整合-非整合(C-IC)クロスオーバーが観測された。他の試料も合わせて ϵ を温度に対してプロットすると図7のようになる。 $\epsilon \sim x$ (低温)から $\epsilon \rightarrow 1/3$ (高温)へのクロスオーバーは実に広い組成範囲で存在しているが、その曲がり具合は $x=1/3$ に関して非対称になっており、 $x > 1/3$ の領域では $x < 1/3$ に比べると明らかに ϵ の温度依存性が小さい。このような C-IC クロスオーバーの微視的機構を考えると、ストライプあたりのホール濃度 $p_{st} = x/\epsilon$ の温度変化に帰着する。最低温では $p_{st} \sim 1$ すなわちほぼ half-filled のストライプ状態であるが、高温で $\epsilon \rightarrow 1/3$ となる際には $p_{st} < 1$ ($x < 1/3$)もしくは $p_{st} > 1$ ($x > 1/3$ の場合)へと変化する。簡単のため Ni^{2+} と Ni^{3+} のサイトのみ考えると、図8のように、 $x < 1/3$ では電荷ストライプ(Ni^{3+})中に電子が、 $x > 1/3$ では AFドメイン(Ni^{2+})にホールがドーピングされることにより ϵ が $1/3$ に近づくことになる。ここで、実際に観測された C-IC クロスオーバーの非対称性は、電子は入りやすい一方でホールが入りにくいことを示している。実際このモデルを用い、電荷配置による自由エネルギーを最小化する ϵ の温度変化を計算すると、図7の曲線のように C-IC クロスオーバーをよく再現する

ことができた。この結果から、この系における電荷ストライプが電子に関しては容易にドーブ可能である、つまり compressible な性質を持つことが示唆される。

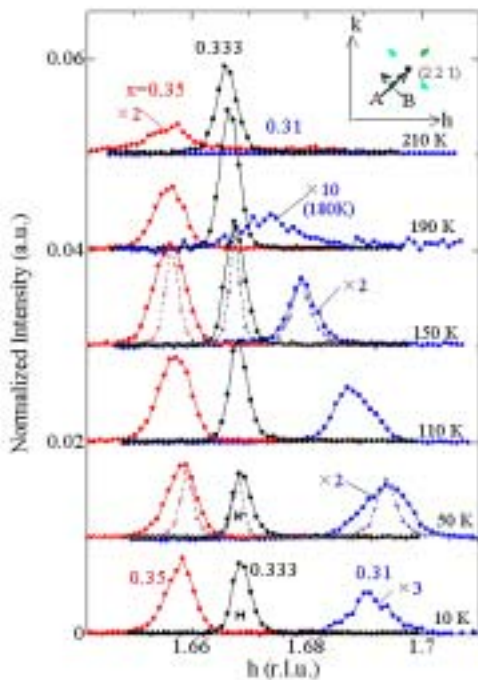


図6 電荷ストライプ秩序による超格子反射の温度変化。●、○は各々A、B スキャン(inset 参照)のプロファイルに対応。inset は測定を行った(h k l)面。

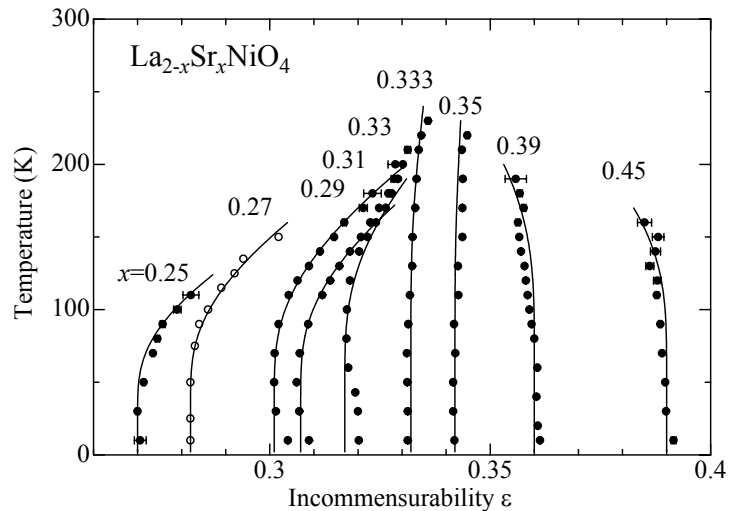


図7 LSNO における電荷ストライプの ϵ の温度変化。○のデータは中性子回折の結果。曲線はフィッティング結果

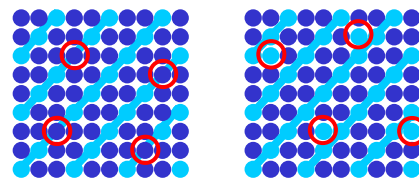


図8 $x \neq 1/3$ で $\epsilon = 1/3$ のときのストライプ状態。左) $x < 1/3$ では電子が、右) $x > 1/3$ ではホールが過剰になっている

第五章 結論

$R_{2-x}Sr_xNiO_4$ では $x \geq 0.5$ において CB 型電荷秩序とストライプ秩序という 2 種の異なる秩序状態が競合・共存する。また高温での電荷ダイナミクスは $x=0.5$ を中心に広い範囲で CB 型電荷相関の影響を受けており、 $x \sim 0.9$ における絶縁体-金属転移はその消失とともに起こると考えられる。

$La_{2-x}Sr_xNiO_4$ $x=1/3$ 近傍の電荷ストライプについては、 $x < 1/3$ の領域で顕著な C-IC クロスオーバーが観測された。このクロスオーバーは高温でのエントロピー増大による基底状態 half-filled stripe への自発的電子ドーピングを考慮したモデルで再現され、電荷ストライプ自身がドーブ可能であるという特性が明らかになった。