

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。 Nd_2CuO_4 (T') 構造を持つ銅酸化物 $R_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (R : Pr, Nd, Eu...) は電子ドーピング型超伝導体の母物質で、 K_2NiF_4 (T) 構造のホールドーピング系の母物質 La_2CuO_4 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 $R_2\text{CuO}_4$ 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 CuO_2 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 CuO_2 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、量子ビームによる精密測定で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).

マルチプローブで見た鉄系梯子系 BaFe_2Se_3 の磁気揺動

Magnetic fluctuations in the iron-based ladder material BaFe_2Se_3 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}、横尾哲也²、伊藤晋一²、大串研也⁵
1 東北大金研、2 KEK-中性子、3 NCNR, NIST、
4 Indiana Univ.、5 東北大院理

2008年の発見以来、鉄系超伝導体が銅酸化物に次ぐ高い超伝導転移温度を持つ物質群として注目を集めている。鉄系超伝導は鉄の正方格子が作る二次元面を舞台としており、その発現機構の解明はより高い転移温度を持つ物質を開拓する上で重要である。単一の電子軌道で記述される銅に対し超伝導に寄与する鉄は多軌道自由度を持つため軌道自由度を考慮する必要がある。複雑に絡み合う軌道・格子と磁性を舞台にした超伝導の発現機構など、解決すべき問題が数多く残されている。

一方、銅酸化物超伝導体では二次元面上での超伝導をより簡単な格子上で理解するため、銅の作る一次元鎖が二本並行に並んだ”梯子型”化合物が研究され、超伝導発現機構解明に一定の貢献をしてきた。鉄系超伝導の理解のためには、このように異なる空間次元を持つ物質からのアプローチも重要である。我々は二次元面での鉄系超伝導とは異なる次元性を持つ鉄系物質について研究している。鉄系梯子型物質 AFe_2X_3 ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs, Ba}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$)では四面体配位の鉄が梯子型構造を持ち、鉄系物質の一次元版類似化合物であると理解される。これらは他の鉄系超伝導と異なり絶縁体であり、測定最低温まで超伝導を示さないが、最近、圧力印加によって超伝導誘起に成功した [1]。鉄系梯子型物質は磁気秩序を形成するものの、その構造の低次元性を反映して i) 短距離磁気相関の存在、ii) メスバウア効果が示す磁気転移と iii) 磁気エントロピー放出が幅広い温度域に渡ることから磁性も低次元性の特徴を示すことが分かった [2]。これらは、系の磁気秩序形成が広い温度範囲に渡る可能性を示しており、時間スケールの異なる測定で磁気揺動を明らかにできる可能性がある。磁気揺動を調べ、二次元系との差異を明らかにするため、マルチプローブを用いて実験を行った。本発表ではチョッパー分光器 (J-PARC, MLF, BL12 HRC)とスピンエコー法(NIST NGA NSE)による中性子散乱、およびミュオン実験 (D1 MUSE)によって得られた BaFe_2Se_3 の磁気揺動の結果について報告する。

[1] H. Takahashi *et al.*, Nat. Mat. **14**, 1008 (2015).

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

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。また、NaAlH₄-0.02TiCl₃ の PF-BL7C における Ti K-edge 近傍の X線異常散乱 (AXS) 測定では、ふたつのエネルギー点について回折強度を比較することにより Ti が NaAlH₄ の Al サイトに置換固溶していることが示唆された。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、井波暢人¹、武市泰男¹、
佐賀山遼子¹、水口将輝³、野口大介³、竹田修³、横尾哲也¹、伊藤晋一¹

1 KEK-物構研、2 物材機構、3 東北大

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 X線イメージングによる熔融金属の表面張力測定。

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。