

2009S2-003 「精密構造解析を中心とした強相関電子物質の物性発現機構の解明」

実験組織 研究代表者 熊井 玲児(産業技術総合研究所 光技術研究部門)

産総研(堀内、山田)、理研(奥山、渋谷)、北大(山田、武田)、東大(石田、打田)

有効期間 2009年4月～2012年3月

研究目的 強相関電子系物質を用い、種々の新規物性の開拓を行う上で必要な、種々の条件下(低温、高温、高圧、低温高圧)での結晶構造を明らかにする。また、これらの物質における物性発現機構を理解するとともに、新規物質開発へのフィードバックを行う。

実験ステーション BL-8A, BL-3A

2009年の研究進捗状況 BL-8AにおいてIP回折計を用いて種々の物質の構造解析を行った。電子密度分布解析を含む精密構造解析、あるいは高圧下回折実験を用い、それぞれの物質の物性発現に関する構造的知見を得た。また、BL-3Aにおいて4軸回折計を用い、濃度傾斜マンガン酸化物薄膜の電子状態の観測などを行った。以下にいくつかの例を記す。

1) 水素結合型有機強誘電体 Phz-H₂xa 系における低温・高圧下構造相転移

超分子強誘電体 Phz-H₂xa は、置換ハロゲン(X)の種類(F, Cl, Br)に応じて、複数の強誘電相を含む複雑な *P-T* 相図を示す。常圧で強誘電を発現する X = Cl, Br の2つの結晶では、それぞれ基底状態で2倍(X = Cl)周期、3倍(X = Br)周期の構造をもち、これらは一部の分子間水素結合部位においてプロトン移動が起こっていることを示唆している。さらに、高圧下では、X = Br の3倍周期は X = Cl の場合と同じ2倍周期へと変化し、圧力によってイオン性の分子と中性の分子の比率が変化していると考えられる。また、圧力下のみ強誘電相を示す X = F のでは、低圧領域で見られた3倍の長周期構造が、高圧領域で2倍周期へと変化した。これらの結果より、この系の統一的な温度-圧力相図が作成できた。

2) 酸素欠損系鉄砒素超伝導体 LnFeAsO_{1-y} の圧力下構造解析

鉄を含むオキシニクタイト超伝導体 LnFeAsO_{1-y} (Ln = La, Nd, Tb) において、ランタノイドの違いによる *T_c* の圧力依存性の違いに関して知見を得るために高圧下構造解析を行った。ランタノイドのイオン半径の違いによって Ln-O 層と Fe-As 層の間の収縮率に違いがあるものの、Fe-As 層内における局所構造には大きな変化は見られず、As-Fe-As 結合のわずかな構造の変化がバンド構造に大きな摂動を与えていると予想される。

3) 濃度傾斜 Mn 酸化物薄膜を用いた二重臨界点近傍における電子状態

ペロブスカイトマンガン酸化物において、巨大磁気抵抗効果の実現のためには、電荷軌道秩序絶縁体相と強磁性金属相とが競合した二重臨界点が重要である。この二重臨界点を人工的に作製するため、電荷軌道秩序絶縁体 Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ と強磁性金属 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ を用いた濃度傾斜薄膜を作製し、その電子状態を系統的に調べた。Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ 近傍において観測された電荷軌道秩序を反映する(1/4 1/4 0)超格子反射は La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ の組成増加とともに消失した。しかし、放射光で観測した電荷軌道秩序絶縁体の領域は、赤外スペクトルによって決定した絶縁領域とは一致しなかった。この結果は、二重臨界点近傍で新しいタイプの電荷軌道秩序が存在することを示唆している。