

# 放射光 X線共鳴非弾性散乱法による銅酸化物の電荷励起に関する研究

原子力機構放射光 石井賢司 池内和彦 J. Ignace 水木純一郎 筒井健二、  
東北大金研 平賀晴弘、山田和芳、前川禎通、京大基研 遠山貴己、  
台湾放射光 石井啓文 蔡永強、国際高等研 遠藤康夫

## 1. はじめに

硬 X線を用いた共鳴非弾性 X線散乱(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)は、SPring-8 などの高輝度放射光を用いることで可能となった新しい分光法である。入射 X線により物質中の内殻電子を共鳴励起し、その励起状態が緩和する過程で放出される X線を分光するものであり、その中間状態で内殻正孔との相互作用によって価電子が励起される。この実験手法の特徴として、硬 X線領域の波長が結晶の格子定数と同程度であることから励起の運動量依存性が観測できること、入射する X線のエネルギーを変えることで共鳴励起する元素(吸収端)を選べるので元素選択した励起が観測できることなど、が挙げられる。電子の持つ電荷自由度のダイナミクスを観測するには電荷と直接結合する光が重要な観測プローブと期待できるが、我々はこれらの特徴を活かして銅酸化物やマンガン酸化物など強相関電子系物質の電子励起状態についての研究を行ってきた。

RIXS では、散乱前後のエネルギー変化(数 eV)に比べて入射 X線のエネルギー(例えば Cu の K 吸収端は 8.98 keV)が非常に大きい、つまり、エネルギー変化の大きな散乱プロセスを経ており、実験で得られたスペクトルの解釈には理論計算が大きな役割を果たしている。これまでも、理論側を東北大金研、実験側を原子力機構が行う共同研究として行ってきた。

## 2. 研究経過

本年度は、辺共有一次元鎖を持つ  $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ 、及び、銅酸化物超伝導体の母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の Cu を Ni で置換した  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$  についての研究を行った。前者では電荷秩序の起源となる長距離クーロン反発エネルギーを越えるものと考えられる励起が観測された。本報告書は、後者の結果について述べる。

銅酸化物高温超伝導体は、Cu サイトをスピンの大きさの異なる Ni や Zn で置換すると急速に超伝導が失われることが知られている。BCS 超伝導体における同位体効果と同様、置換効果の理解は重要である。これまでの Ni 置換効果の研究の多くは  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) を  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ) に置換したと考え、Ni を磁性不純物として着目したものであったが、Ni 置換は電子状態にも何らかの影響があると予想される。今回、RIXS の元素選択性を利用することにより Ni 周りの電子状態を抽出することを目的として研究を行った。

## 3. 研究成果

本研究では  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$  の  $y = 0.05$  と  $0.95$  の測定を行い、すでに報告されている  $y = 0$  と  $1$  のスペクトル(Y. J. Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. 89, 177003 (2002)、及び、E. Collart *et al.*, Phys. Rev. Lett. 96, 157004 (2006))と比較したものが図 1 である。運動量は  $\text{Cu}(\text{Ni})\text{O}_2$  面での  $\Gamma$  点に対応している。K 吸収端の RIXS では、Cu または Ni の  $1s4p$  遷移に対応するエネルギーの X線を利用することで、電荷移動ギャップを越える励起が観測できる。例えば、Cu の K 吸収端で  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $y = 0$ ) の測定を行うと、中間状態で生成された Cu の  $1s$  正孔を遮蔽するために周りの酸素  $2p$  軌道から Cu の  $3d$  軌道(上部ハバードバンド)へ電子が遷移する。その結果、 $\text{CuO}_2$  面の電荷移動ギャップを越える励起を観測することになる。同様に、Cu の K 吸収端で  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_4$  ( $y = 0.95$ ) の測定を行うと、Cu の  $1s$  正孔を遮蔽するために周りの酸素  $2p$  軌道からの電荷移動が生じ、 $\text{CuO}_2$  面の電荷移動ギャップを越える励起に対応したものが観測される。一方、Ni の K 吸収端で測定した  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ( $y = 1$ ) と  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$  ( $y = 0.05$ ) では、酸素  $2p$  軌道から Ni の  $3d$  軌道の電荷移動が生じ、 $\text{NiO}_2$  面の電荷移動ギャップを越える励起が観測される。図 1 では、 $\text{NiO}_2$  の方が  $\text{CuO}_2$  よりも電荷移動ギャップが大きいことを反映して、 $y = 0, 0.95$  に比べて  $y = 0.05, 1$  のピークの重心が高エネルギー側にあることがわかる。さらに、ピークの幅、特にピークの低エネルギー側の裾の引き方は、励起の際に生じた電子とホールの動きやすさ(バンド幅)を反映しており、ここでは  $\text{CuO}_2$  面に酸素  $2p$  ホール(Zhang-Rice singlet)ができる  $y = 0$  と  $0.05$  の幅が広い結果となっている。

3つの金属サイトを持つ  $\text{Cu}(\text{Ni})_3\text{O}_{10}$  クラスタに対して 2つの  $e_g$  軌道と酸素  $2p_x, 2p_y$  軌道を考慮して、数値厳密対角化により計算されたスペクトルを図 2 に示す。2-4 eV あたりに現れている励起が図 1 のピークに対応しており、定性的にはあるが、「 $y = 0.05, 1$  のピークの重心が高エネルギー側にあること」、「 $y = 0$  と  $0.05$  の幅が広いこと」という特徴が再現できていることがわかる。

## 4. まとめ

今回の  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$  の測定では、少ないほうの元素、つまり、 $\text{La}_2\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_4$  では Cu の吸収端、 $\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$  では Ni の吸収端で測定を行っている。一般に RIXS の散乱強度は非常に弱ものではあるが、この結果はたった 5%の置換元素であってもその元素の関わる選択的に励起を観測し、その周りの電子状態について議論が可能であることを示したものである。今後、より詳細な実験を行うことで、置換を行ったときに置換サイトと元のサイトのどちらにキャリアが入りやすいかといった議論が可能になるであろう。さらに、高温超伝導体にとどまらず、例えば希薄磁性半導体における磁性サイト周りの電子状態などの研究においても、

RIXS のもつ元素選択性の利点は有効に利用できると考えられる。

5. 発表（投稿）論文  
投稿準備中。

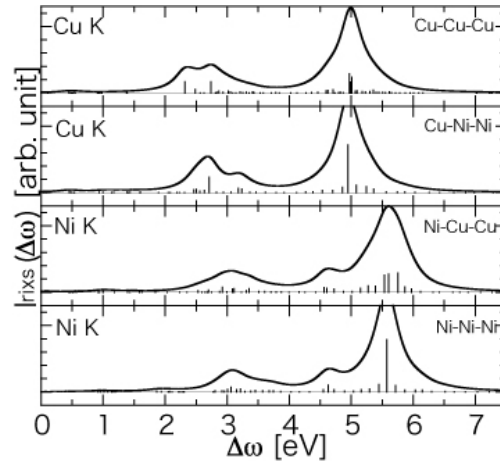
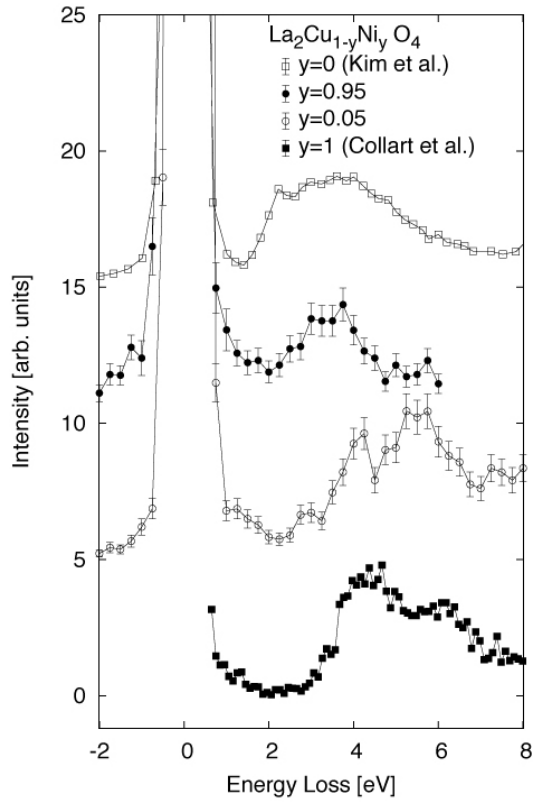


図 1 (左) :  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$  の共鳴非弾性 X 線散乱スペクトル。上 2 つ ( $y = 1, 0.95$ ) のスペクトルは Cu の K 吸収端、下 2 つ ( $y = 0.05, 1$ ) のスペクトルは Ni の K 吸収端で測定したものである。  
図 2 (上) : 理論計算によって得られた  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$  のスペクトル。図 1 と同じ順番で上から  $y = 0, 0.95, 0.05, 1$  に対応する。

## かご状物質のフォノンダイナミクス

産総研 李哲虎、木方邦宏、 東北大・金研 平賀晴弘、山田和芳

### 1. はじめに

近年、大きなかご状格子の中に充填された原子の振動（ラットリング）が様々な異常物性を引き起こすのではと考えられ注目を集めている。これまで多くの研究がなされて来たが、このラットリングの性質については分からない事が多く、統一された物理的描像は未だに無い。そこで、本研究では中性子散乱実験を行い、ラットリングとはどういう振動モードなのかを明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究経過

本研究ではかご状物質である type-I クラスレート  $A_8Ga_{16}Ge_{30}$  ( $A=Ba, Sr$ ) のフォノンを中性子非弾性散乱によって調べた。それらのフォノン分散を明らかにし、ボルンフォンカルマン法に基づく解析から、原子間結合力を見積った。また、フォノンスペクトラムの温度変化を調べ、ゲストモードの非調和性を調べた。

### 3. 研究成果

$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  及び  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  においてそれぞれ  $4.5\text{meV}$  及び  $4.0\text{meV}$  にてほぼ平らな分散をもつゲストモードを観測した。これはかごに充填された  $Ba$  及び  $Sr$  原子が大きく振動するモードに対応する。ボルンフォンカルマン法による解析からゲスト原子とかご間の原子間力は極めて弱く  $0.01\text{mdyn}/\text{\AA}$  程度であることが明らかとなった。 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  のゲストモードは音響フォノンと明瞭に anti-crossing を示し、ゲストモードが音響フォノンと強くカップルする。一方  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  では  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  に比べて anti-crossing は明確ではなく、crossing として解析することも可能である。このことから、かご及びゲスト原子間の隙間が大きくなるほど、ゲスト原子の振動はよりアインシュタイン的になることが明らかとなった。

$Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  のゲストモードの温度変化を調べたところ、温度が下がるにつれてフォノンエネルギーが低下する事が明らかとなった。このようなソフトニングはゲストモードが非調和的であることを示唆している。

### 4. まとめ

以上のように、中性子散乱によりゲストモードのゲスト原子依存性を明らかにした。その結果、隙間が大きくなるほどアインシュタイン的な振動モードとなることが明らかとなった。また、ゲストモードが非調和的な振動であることも明らかとなった。

### 5. 発表（投稿）論文

“Neutron scattering study of phonon dynamics on type-I Clathrate  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ ”, C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake, *J. Phys.: Conf. Ser.* 92, 12169 (2007).

“Phonon Dynamics of Type-I Clathrate  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  Studied by Inelastic Neutron Scattering”, C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 260 (2008) Suppl. A.