

## 放射光 X 線共鳴非弾性散乱による銅酸化物の電荷励起に関する研究

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門放射光科学研究ユニット・石井賢司

### 1. はじめに

一般に、強相関銅酸化物の物性を理解するためには、電子の持つ電荷とスピンの自由度のダイナミクスを知ることが必要である。このうち、電荷に関しては、電荷と直接結合する光が重要なプローブとなる。本研究で用いる共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) は、SPring-8 などの最先端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り、励起の運動量依存性が測定できる、共鳴励起する元素を選ぶことで特定の元素 (この場合は銅) の関わる励起を選択的に測定できる、などの特徴がある。

今回の研究対象である  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は二本足梯子と辺共有一次元鎖が積層した複合結晶である。Ca 組成の大きい組成 ( $x \geq 10$ ) では高圧下で超伝導を示し、この超伝導は梯子格子で起きていると考えられている。一方、最近の共鳴軟 X 線回折の実験から、特定の組成において梯子格子上のホールが周期的に並んだ電荷秩序の状態にあることが示された。Sr を Ca で置換すると、辺共有一次元鎖から梯子格子への電荷移動によって梯子格子のホール濃度が増大していくが、電荷秩序は母物質の  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  で 5 倍周期 (転移温度約 200 K)、高圧下で超伝導となる  $x \approx 11$  で 3 倍周期としていずれも常圧で観測されている [1]。本共同研究では、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の RIXS スペクトルの温度変化を測定することで、電荷秩序の発達に伴う電子状態の変化を運動量依存性まで含めて明らかにすることが目的である。

### 2. 研究経過

以前に行った室温での  $(\text{La,Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  での研究結果 [2] から、この物質の RIXS スペクトルの低エネルギー領域は梯子格子の寄与がほとんどであることがわかっている。2-4 eV に梯子格子のモットギャップを越える励起 (Zhang-Rice バンドから銅の上部ハバードバンドへの励起)、それより低エネルギーの 1 eV 付近には梯子格子にドーブされたホールの Zhang-Rice バンド内でダイナミクスに対応する励起が現れる。

今回は電荷秩序との関係に注目するというで、共鳴軟 X 線回折の実験によって 5 倍周期の電荷秩序が存在していることがわかっている  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $x=0$ ) と電荷秩序はないと考えられる  $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $x=6$ ) を試料として選んだ。実験は SPring-8 の BL11XU で行い、入射 X 線のエネルギーは銅の吸収端近傍の 8993 eV をとした。

### 3. 研究成果

図 1 に  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の RIXS スペクトルの温度依存性を示す。運動量  $\mathbf{q}$  は二本足梯子格子一本だけ考えたときのブリルアンゾーンに還元して書いており、 $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_{\text{rung}}, \mathbf{q}_{\text{leg}})$  と表す。図 1 はブリルアンゾーン中心での測定結果である。低温 (8 K) で電荷秩序が発達するにつれて、1 eV 付近のバンド内励起の強度が減少しており、梯子格子内で伝導に寄与する電荷数が減少していることを示唆している。同様の変化は光学伝導度でも観測されている [3]。

次に、バンド内励起の運動量依存性に着目し、1.0-1.4 eV にあるスペクトル強度を積分して運動量に対してプロットしたものが図 2 である。すべての運動量で温度の低下に伴い強度が減少しており、図 1 に示した  $\mathbf{q} = (0,0)$  の変化が  $x = 0, 6$  の両組成において、すべての運動量に及んでいることがわかる。さらに注目すべきは、電荷秩序の波数  $\mathbf{q}_c = (0, 2\pi/5)$  で強度が増大している点であり、両方の組成に共通した電荷相関があることがわかる。また、その温度依存性は  $x = 0$  と 6 では異なっている。共鳴軟 X 線回折で電荷秩序の超格子反射が観測されている  $x = 0$  では、転移温度よりも高温側の 400 K で強度が増大しているが、転移温度以下の 8 K ではほとんど見られない。一方、 $x = 6$  では低温のほうがより顕著に強度増大が観測されている。

この  $\mathbf{q}_c$  でのバンド内励起強度の増大は、静的電荷秩序が生じる直前の揺らいだ状態を観測していると考えられることで解釈できる。つまり、 $x = 0$  では、転移温度以上 (400 K) では揺らいだ状態にあるので非弾性散乱で観測されるのが、転移温度以下 (8 K) では静的秩序となり弾性散乱 (回折) のシグナルとして現れる。それに対し、 $x = 6$  は静的秩序が生じないためすべての温度で揺らいだ状態にあり、低温でそれがより顕著になると考えることで理解できる。

最近、ストライプ型電荷秩序のある  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ 、 $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$  の RIXS 実験においても電荷ストライプの波数に対応する運動量でバンド内励起の強度増大が観測された [4]。これらの結果は、電荷秩序温度よりも低温で観測されているので、秩序状態からの電荷集団励起の可能性が考えられている。電荷秩序の波数

で異常が見られるという点では  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  と共通であり、解釈はまだ推測の段階であるが、何らかの電荷秩序に関係したダイナミクスが RIXS で観測できている可能性が高い。電荷の揺らぎや電荷秩序からの集団励起、しかもその運動量依存性まで含めた観測ができるのは非弾性X線散乱が唯一の実験方法といって良い。今後、より高エネルギー・運動量分解能での測定、理論の進展により励起の起源が明らかになることで、中性子非弾性散乱により観測されるスピンの側とは相補的に、電荷の側から見た強相関電子の時空相関が明らかになっていくことが期待される。

#### 4. まとめ

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の RIXS により、二本足梯子格子での電荷秩序の発達に伴う電子状態の変化、電荷ダイナミクスの研究を行った。二つの組成  $x = 0, 6$  とも温度の低下によりバンド内励起強度が減少し、梯子格子内で伝導に寄与する電荷数が減少していることを示唆している。また、バンド内励起強度の運動量依存性においては、 $x = 0$  における静的電荷秩序の波数  $\mathbf{q}_c$  で強度の増大が観測され、静的電荷秩序が生じる直前の揺らいだ状態が RIXS により観測されたと解釈した。

#### 参考文献

[1] A. Ruydy et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 016403 (2006). [2] K. Ishii et al., Phys. Rev. B **76**, 045124 (2007). [3] H. Eisaki et al., Physica C **341-348**, 363 (2000). [4] S. Wakimoto et al., arXiv:0806.3302v1 (to be published in Phys. Rev. Lett.)

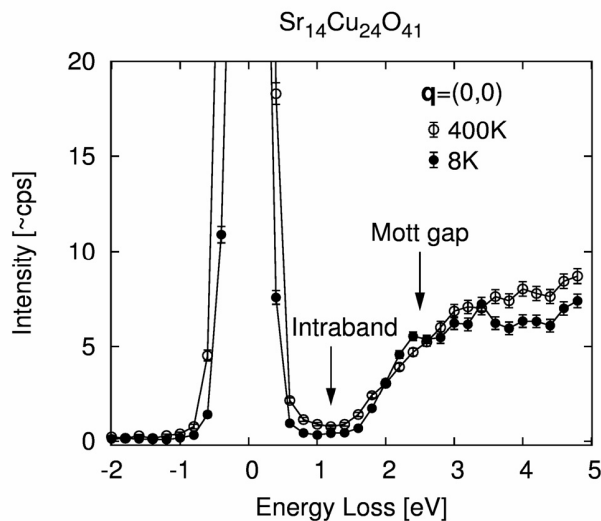


図 1 :  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の RIXS スペクトル。

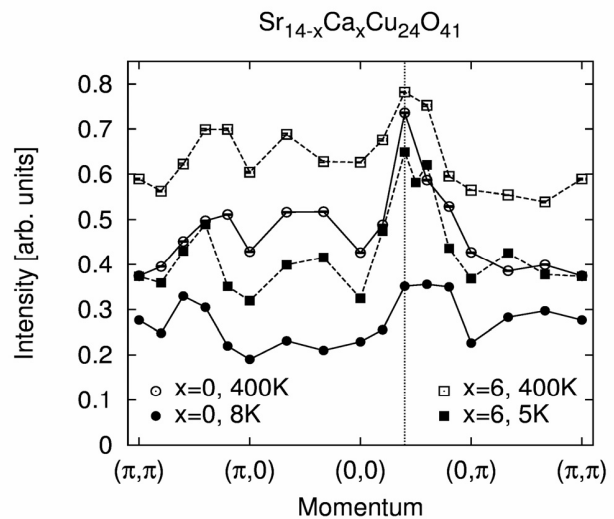


図 2 : バンド内励起強度の運動量依存性。図中の破線は  $x = 0$  で観測された電荷秩序の波数  $\mathbf{q}_c = (0, 2\pi/5)$  に対応する。