

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18740174

研究課題名（和文）遷移金属酸化物の共鳴非弾性X線散乱における有効モデルの構築

研究課題名（英文）Derivation of the Effective Model for the Resonant Inelastic X-ray Scattering in Transition Metal Oxides

研究代表者

筒井 健二 (TSUTSUI KENJI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：80291011

研究成果の概要：

銅酸化物高温超伝導物質やその関連物質における共鳴非弾性X線散乱スペクトルの特徴を理論的に予見し、実験的研究への指針を与えた。特に、銅L吸収端共鳴非弾性X線散乱の運動量依存性を理論的に予見し、そして梯子格子系銅酸化物における共鳴非弾性X線散乱スペクトルの特徴を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 900,000 | 0 | 900,000 |
| 2007年度 | 700,000 | 0 | 700,000 |
| 2008年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,100,000 | 150,000 | 2,250,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：共鳴非弾性X線散乱，銅酸化物高温超伝導物質，数値的厳密対角化法

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導物質等の遷移金属酸化物に対するK吸収端共鳴非弾性散乱の実験が国内外で集中的に行われはじめている。遷移金属のKやL吸収端付近のX線の波長は格子定数程度であるため、散乱スペクトルにおけるX線の波数変化依存性が測定可能である。これは、これまでの高エネルギー分光でなされてきたような軌道のエネルギー準位を決定するということだけに止まらず、系の集団励起や電子の遍歴性等の情報もX線散乱から引き出せることを予測させる。そのため、強相関電子系にこの実験手段を適用する場合の理論が必要となってきた。これま

で、二次元銅酸化物高温超伝導体に対する銅K吸収端共鳴非弾性X線散乱の理論的研究を行ってきた。その結果、絶縁相の共鳴非弾性X線散乱スペクトルが異方的な波数依存性を持つことを理論的に予見し、実験的にも確かめられた。そして、キャリアー・ドーピングによる反強磁性相関の消滅の仕方の違いに関して、電子ドープ系とホールドープ系での共鳴非弾性X線散乱スペクトルに違いが観測されることを予見した。これらの結果は、共鳴非弾性X線散乱スペクトルから電子状態に対する新しい情報が得られることを意味しており、この実験の指針としてさらなる理論的發展が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで行ってきた理論をさらに発展させて、遷移金属酸化物に対する共鳴非弾性X線散乱分光に対する理論的な指針を与え、遷移金属酸化物の電子状態の新たな知見を得ることである。特に以下の三つの課題に関して共鳴非弾性X線散乱スペクトルおよび電子状態を理論的に明らかにする。

(1)銅酸化物高温超伝導物質における銅 L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱の理論

(2)梯子格子系銅酸化物における散乱スペクトルの理論

(3)銅酸化物高温超伝導体の不純物置換に対する有効模型についての再考

3. 研究の方法

銅 K 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱のプロセスは図 1 のようなものである。入射 X 線の吸収により、銅の 1s 軌道の内殻電子が 4p 軌道に励起され、再び 4p 電子が 1s 軌道に戻ることにより散乱 X 線が放出される。この過程の中間状態で主に 1s のコアホールとフェルミ準位付近 3d 電子との間のクーロン相互作用により、3d 電子が励起される。電子及びホールをドーパした場合は、図 1 右のギャップの上下の上部ハバードバンド及びザン・ライス重項バンド内にフェルミ準位が位置し、励起はそのバンド内及びバンド間で生じる。入射 X 線と散乱 X 線のエネルギーと波数の変化量を測定することにより、3d 電子系の励起を

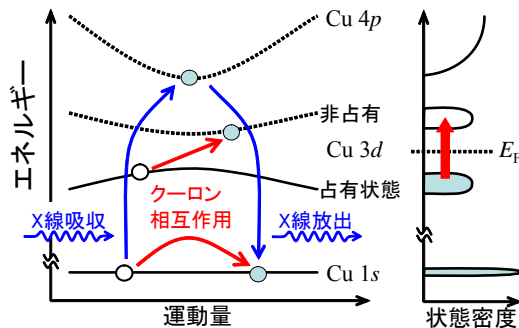


図1. 銅K吸収端共鳴非弾性X線散乱の模式図。調べることができる。

以上のプロセスを理論的に再現するために本研究では、厳密対角化法と呼ばれる数値的手法を採用する。厳密対角化法は、考える系の有限クラスターを考え、その多体ハミルトニアンを数値的に厳密に扱う方法である。更にこの数値的手法を用いることにより、励起状態に対しても精密に計算することができるため散乱過程の中間状態の取り扱いができる。そのため強相関電子系の共鳴非弾性X線散乱スペクトルの計算が可能になっている。

4. 研究成果

(1) 銅酸化物高温超伝導物質における銅 L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱：

二次元銅酸化物絶縁体における銅 L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱の波数依存性を明らかにした。銅 L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱では、図 2 に示すように、X 線の吸収・放出が銅 2p 軌道と、調べたい銅 3d 軌道との間の遷移により行われる。そのため L 吸収端共鳴非弾性散乱は K 吸収端共鳴非弾性散乱と比較して銅 3d 電子の直接的な測定手段といえる。

銅 L 吸収端共鳴非弾性散乱スペクトルの主なものは、始状態で $3d(x^2-y^2)$ に存在していたホールが、それ以外の 3d 軌道に移動する励起プロセスの、いわゆる dd 励起に起因したものである。その一方で、K 吸収端共鳴非弾性散乱で見られていたような、ザン・ライス重項バンドから上部ハバードバンドへの励起 (モットギャップ励起) も強度的には小さいが特徴的な波数依存性を持って存在すると考えられる。そこで dd 励起及びモットギャップ励起に起因したスペクトルがそれぞれどのような波数依存性で見られるかに注目した。簡単のため X 線の偏光を面内のものに限定し、2 バンドのハバード模型に銅 2p 軌道を加えた模型を用いてクラスター計算を行った。その結果、dd 励起よりもモットギャップ励起の方が波数に対する変化が大きいため、波数変化に対するスペクトル変化を調べることによりモットギャップ励起に起因したスペクトルが L 吸収端非弾性散乱でも見いだせることが分かった。銅 L 吸収端の X 線の波長は 932 eV 程度であるため、X 線の波数変化が Brillouin ゾーン全体を網羅することはできないが、その範囲内でも特徴的な波数依存性をもったスペクトルが実験的に得られると考えられる。

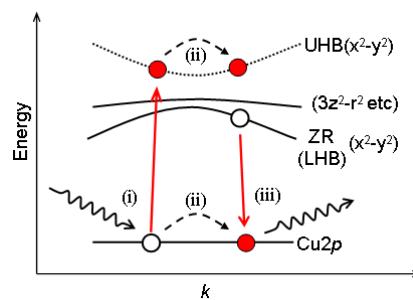


図2. 銅L吸収端共鳴非弾性X線散乱の模式図

(2) 梯子格子系銅酸化物における散乱スペクトル：

銅酸化物高温超伝導物質と一次元系銅酸化物の銅 K 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱に関して、ザン・ライス・バンドから上部ハバードバンドへの励起に対応するスペクトルに特徴的な波数依存性を持つことを理論的に明らかにしてきた。特に二次元系では反強磁

性のスピン相関と共鳴非弾性X線散乱の波数依存性が関係し、一次元系ではスピン・電荷分離の特徴として捉えられることが分かってきた。本研究では他の特徴的な電子状態を持つ梯子格子系に注目していく。梯子格子系では、ドーピングしていない場合、それぞれの横木でスピンが局所一重項状態を作っていて、そこにホールをドーピングするとその局所一重項状態を壊さないようにホールの対ができることができる。このような電子状態が銅 K 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱スペクトルでどのように現れるかを明らかにした。

実際の梯子格子系銅酸化物としては $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ や SrCu_2O_3 等がある。特に $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ では、辺共有型の CuO_2 鎖と Cu_2O_3 の梯子格子系が層状に配置している。置換量 x の増加とともに鎖から梯子へホールが移動して梯子へホールがドーピングされると考えられている。そして $x=10$ 程度以上の物質で、高圧下で超伝導になることが知られている。また、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ における梯子方向（鎖方向）の光学伝導度において、梯子及び鎖両方からの寄与としてスペクトルが現れ、その x 依存性が明らかにされている。光学伝導度は電子系の波数 $q=0$ の励起に対し、共鳴非弾性散乱では励起の波数 q の依存性も見る事が可能であり、より詳細な梯子格子系の電荷励起の様子を調べることが出来る。

梯子格子の共鳴非弾性X線散乱スペクトルの計算を、内殻ホールの軌道を含めた 2×8 サイトのハバード模型に対する数値的厳密対角化法を用いて行った。梯子格子における横木方向の波数 (ΔK_x) 0 と π 、及び脚方向の波数 (ΔK_y) のスペクトルの計算結果を図3に示す。図3における黒のスペクトルの絶縁体の場合において、一次元の場合とは対照的に、 $\Delta K_x = \pi$ 付近の励起スペクトルがエネルギー的に広がり、さらに $(\Delta K_x, \Delta K_y) = (\pi, 0)$ よりも (π, π) のスペクトルが高いエネルギー位置に存在することが分かった。この特徴は二次元系の場合と類似したものである。

ホールを少量ドーピングした場合のスペクトル

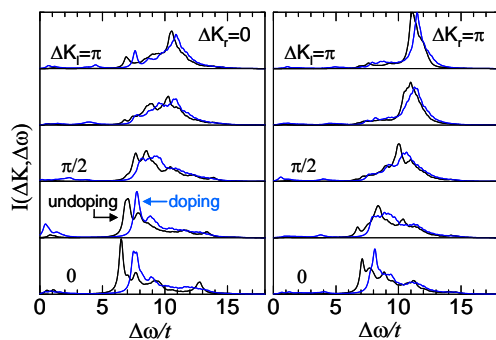


図3. 梯子格子系の共鳴非弾性X線散乱スペクトル。左(右)図は横木方向の波数 0 (π) のスペクトル。

ルを図3の青で示す。このホールドーピングした場合の共鳴非弾性X線散乱スペクトルは黒の絶縁体の場合とほとんど変化せず、その波数依存性が残り、二次元系のホールドーピングの場合と対照的であることが分かった。二次元系の場合、ホールによって反強磁性に並んだスピン配置が急激に壊されるのに対し、梯子格子系では、それぞれの横木で組んだスピン一重項状態が、ドーピングに対しそのまま残るためと考えられ、梯子格子系の共鳴非弾性X線散乱スペクトルに、スピン一重項状態、すなわちホール対の束縛状態に関する情報が現れることが明らかになった。

(3) 銅酸化物高温超伝導体の不純物置換効果:

銅酸化物高温超伝導体の特異な電子状態を調べる手段の一つに不純物置換効果がある。超伝導を担う CuO_2 面の Cu を Zn 元素等の非磁性元素や Ni 元素等の磁性元素で置換することで、キャリアの運動にどのような影響を与えていくかを見る物である。この置換効果においても高温超伝導物質は特異な振る舞いを示すことが知られており、数多くの実験及び理論的な研究がなされてきた。理論的な研究の多くは CuO_2 面の酸素の $2p$ 軌道を直接取り扱わず単一バンドの描像で捉えた t - J 又はハバード模型を基礎にして議論されてきた。一方で Ni 置換効果を考えるためには、 Ni の d^8 の電子配置では複数の d 軌道が関与するため、有効模型の考察から始める必要がある。本研究では、酸素軌道も取り入れた d - p 模型に基づいて磁性・非磁性不純物置換の電子状態に対する効果を数値的厳密対角化法により調べた。その結果、 Zn 置換効果としては、これまでの単一バンドの描像が適切であることが確認された。また Ni 置換効果では置換された Ni サイトの最隣接酸素サイトの軌道にキャリアが束縛されることが理論的に明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① Kenji Tsutsui, Atsushi Toyama, Takami Tohyama, Sadamichi Maekawa, "Exact diagonalization study on nonmagnetic impurity effects in high- T_c superconductors", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 3365-3368 (2008)
- ② K. Ishii, M. Hoesch, T. Inami, K. Kuzushita, K. Ohwada, M. Tsubota, Y. Murakami, J. Mizuki, Y. Endoh, K.

- Tsutsui, T. Tohyama, S. Maekawa, K. Yamada, T. Masui, S. Tajima, H. Kawashima, J. Akimitsu, "Momentum-resolved charge excitations in high- T_c cuprates studied by resonant inelastic X-ray scattering", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 3118-3124 (2008) 査読有
- ③ Kenji Tsutsui, Takami Tohyama, Sadamichi Maekawa, "Charge Excitations and Resonant Inelastic X-ray Scattering in Ladder Cuprates", *Physica C* **460-462**, 969-970 (2007) 査読有
- ④ K. Ishii, K. Tsutsui, T. Tohyama, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Kudo, Y. Koike, and K. Kumagai, "Momentum-dependent charge excitations of a two-leg ladder: Resonant inelastic x-ray scattering of $(La,Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ ", *Physical Review B* **76**, 045124-1-7 (2007) 査読有
- ⑤ Kenji Tsutsui, Takami Tohyama, Sadamichi Maekawa, "Theoretical study of resonant inelastic X-ray scattering in ladder cuprates", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 972-974 (2007) 査読有
- ⑥ Hitoshi Seo, Kenji Tsutsui, Masao Ogata, and Jaime Merino, "Charge Fluctuations in Geometrically Frustrated Charge Ordering System", *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 114707(1-8) (2006) 査読有
- ⑦ Kenji Tsutsui, Hayato Yamamoto, Takami Tohyama, and Sadamichi Maekawa, "Theory of Cu L-edge resonant inelastic X-ray scattering in insulating cuprates", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 274 (2006) 査読有
- ⑧ 前川禎通, 「ドーブされた二次元ニッケル酸化物の共鳴非弾性 X 線散乱と励起状態 II」 日本物理学会秋季大会, 2008/9/22, 岩手大学
- ⑨ 筒井健二, 小椎八重航, 遠山貴巳, 前川禎通, 「ドーブされた二次元ニッケル酸化物の共鳴非弾性 X 線散乱と励起状態」 日本物理学会年次大会, 2008/3/26, 近畿大学
- ⑩ K. Tsutsui, A. Toyama, T. Tohyama, S. Maekawa, "Exact Diagonalization Study on Impurity Effects in High- T_c Superconductors", *Yamada Conference LXI & Spectroscopies in Novel Superconductors 2007*, 2007/8/21, 仙台国際センター
- ⑪ 筒井健二, 外山篤, 遠山貴巳, 前川禎通, 「Ni 不純物を含む銅酸化物の励起スペクトル」 日本物理学会春季大会, 2007/3/19, 鹿児島大学
- ⑫ 筒井健二, 遠山貴巳, 前川禎通, 「梯子格子ハバード模型の共鳴非弾性 X 線散乱スペクトル」 日本物理学会秋季大会 2006/9/24, 千葉大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

筒井 健二 (TSUTSUI KENJI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号 : 80291011

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

[学会発表] (計 6 件)

- ① 筒井健二, 小椎八重航, 遠山貴巳, 前川禎通, 「ニッケル酸化物の電荷励起と共鳴非弾性 X 線散乱」 日本物理学会年次大会, 2009/3/28, 立教大学
- ② 筒井健二, 小椎八重航, 遠山貴巳, 前川