

XAFS で観測した新奇ペロブスカイト型銅酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ の電子構造

Electronic structures of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ measured by XAFS

横山優一^{1,2}, 平田靖透^{1,2}, 山崎裕一^{3,4}, 山本航平^{1,2}, 田久保耕¹, 伊奈稔哲⁵,
水牧仁一朗⁵, 伊藤雅春³, 高橋英史³, 酒井英明³, 石渡晋太郎^{3,6}, 和達大樹^{1,2}

¹東大物性研, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5,

²東大理, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

³東大工, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

⁴理研 CEMS, 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

⁵高輝度光科学研究センター, 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

⁶JST-PRESTO, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Yuichi Yokoyama^{1,2}, Yasuyuki Hirata^{1,2}, Yuichi Yamasaki^{3,4}, Kohei Yamamoto^{1,2}, Kou Takubo¹,
Toshiaki Ina⁵, Masaichiro Mizumaki⁵, Masaharu Ito³, Hidefumi Takahashi³, Hideaki Sakai³,
Shintaro Ishiwata^{3,6}, Hiroki Wadati^{1,2}

¹The Institute for Solid State Physics, 5-1-5, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

²School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

³School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

⁴RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), Wako 351-0198, Japan

⁵JASRI/SPring-8, 1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

⁶JST-PRESTO, 4-1-8, Honcho, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012, Japan

1 はじめに

超伝導は、マイスナー効果や完全導電性から様々な応用が期待されている。多くの物質では極低温付近までの冷却が必要なため実用化は困難であったが、100 K 近い相転移温度をもつ高温超伝導体が発見され、更なる高温で超伝導へ転移する物質や新しい超伝導発現機構をもった物質が盛んに研究されている。中でも銅酸化物は高い転移温度をもつ高温超伝導体の母物質としてよく知られており、 Cu^{2+} の層状ペロブスカイト構造をもった物質が数多く報告されている。我々はペロブスカイト構造からなる銅系新物質 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ に注目して研究を進めている。この物質は 2 段階高圧合成法によって近年初めて作られ、 Cu^{3+} に近い価数で実現するような新たな超伝導母物質の候補である。過剰ホールドープによる 2 つ目の超伝導ドームをもつような新たな超伝導発現機構[1]を示す可能性もあるため、まずは電子状態について解明することが重要である。結晶構造解析によると、 $x=0$ の LaCuO_3 はペロブスカイト構造をしているが、 $x=1$ の PrCuO_3 ではペロブスカイト構造が歪んで擬一次元鎖を形成している。さらに、Pr の割合である x を 0 から変化させて行った場合、結晶構造は連続的には変化せず $x=0.6$ 付近でペロブスカイト型から歪んだ擬一次元鎖構造に急激に変化することが特徴的である[2]。そこで、我々は Pr の割合と結晶構造の関係を電子状態の観点から明らかにするために XAFS を行った。

2 実験

測定試料として $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ の $x=0, 0.5, 0.7, 1$ の粉末を準備した。価数評価のための参照物質には Cu^{2+} の CuO と $\text{Pr}^{3,7+}$ の Pr_6O_{11} を選んだ。XAFS の実験は、PF の BL4C で透過法を用いて行った。Cu K 端 (9 keV 付近) と Pr L₃ 端 (6 keV 付近) のそれぞれについて室温で測定を行い、Cu および Pr の価数と局所構造を調べた。

3 結果および考察

図 1(a)に Cu K 端の XANES を示す。吸収端付近のピークの立ち上がり注目すると $x=0$ と $x=1$ の間には明らかなエネルギーのシフトが観測された。このシフトは Cu の価数を反映しているため、 PrCuO_3 は Cu^{3+} の LaCuO_3 よりも価数が低いことを意味している。一方、 $x=0$ と $x=0.5$ の間および $x=0.7$ と $x=1$ の間ではエネルギーのシフトがほとんど見られず、同程度の価数であると考えられる。このことは、 $x=0.5$ と 0.7 の間で Cu の価数に大きな飛びがあることを示唆している。そこで、 Cu^{2+} の参照試料である CuO のデータを基に価数を見積もると図 1(b)のようになり、 $x=0.6$ 付近で Cu の価数は約 0.4 価も急激に変化することを明らかにした。一方、図 2 は Cu K 端の EXAFS の結果である。 $x=0$ にはペロブスカイト構造特有の Cu-La の原子間距離に対応するピークが 3.4 Å 付近に観測され、 $x=1$ では歪みによって伸びた Cu-O のピークが 2.5 Å 付近に観測された。局所構造についても、 $x=0$ と 0.5 はほとんど同じで、 $x=0.5$ と

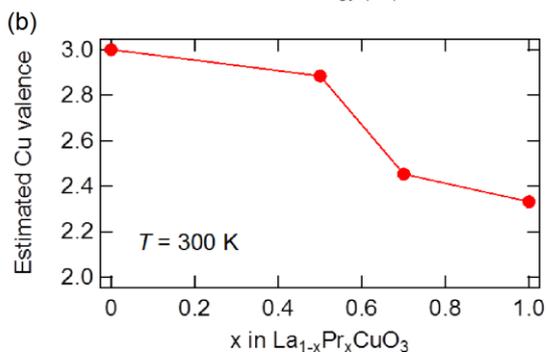
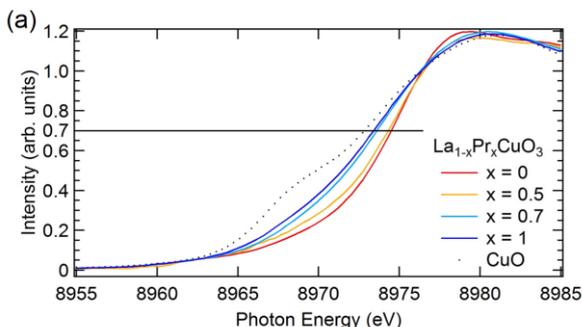


図 1 : (a) Cu K 端の XANES スペクトルと (b) Cu 価数の見積もり結果

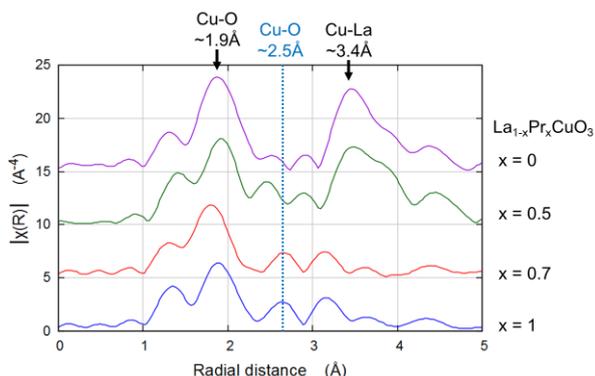


図 2 : Cu K 端の EXAFS スペクトル

0.7 の間で急激に変化し、 $x=0.7$ と 1 ではほとんど変わらないという結果が得られた。この結果は価数変化の傾向と良く対応しており、Cu の価数が 2 価に近づくことで結晶構造が歪んで擬一次元鎖が形成されたと考えることができる。

さらに、Pr L_3 端の XANES の結果を図 3 に示す。 $x=1, 0.5, 0.7$ の全てにおいて複数のピークが観測された。Pr $^{3+}$ の場合は 1 つのピークしか現れないため[3]、Pr $^{3+}$ と Pr $^{4+}$ の間の中途半端な価数になっていると考えられる。そこで、Pr $^{3.7+}$ の参照物質である Pr $_6$ O $_{11}$ を基準に価数を見積もると、Pr の割合 x にほとんど左右されずに約 3.3 価になることが分かった。このことは、結晶構造の変化には Pr ではなく Cu の価数が関係していることを示している。

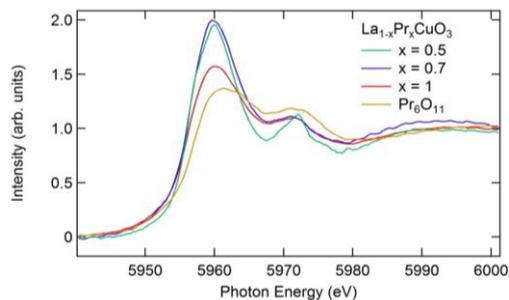


図 3 : Pr L_3 端の XANES スペクトル

4 まとめ

我々は、 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ の $x=0, 0.5, 0.7, 1$ について Cu K 端と Pr L 端の測定を行い、Pr の割合と電子状態および結晶構造の関係を電子状態の直接的な観測によって調べた。その結果、 $x=0.5$ と 0.7 の間で Pr の価数は変化しないが、Cu の価数は大きく変わることを明らかにした。この結果から、結晶構造の歪みによる擬一次元鎖の形成は Jahn-Teller 活性な Cu^{2+} イオンに起因すると考えられる。

参考文献

- [1] T. H. Geballe and M. Marezio, *Physica C* **469**, 680 (2009).
- [2] 伊藤雅春他、日本物理学会 第 71 回年次大会 (2016 年).
- [3] U. Staub *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 1548 (2000).

成果

1. 横山優一他、日本物理学会 第 72 回年次大会 (2017).

y.yokoyama@issp.u-tokyo.ac.jp