

## Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の共鳴光電子分光 Resonant photoelectron spectroscopy of Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> and Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

菱川愛佑子<sup>1\*</sup>, 高須賀幸恵<sup>1</sup>, 石田達拓<sup>1</sup>, 大槻太毅<sup>1</sup>, 吉田鉄平<sup>1</sup>, 北村未歩<sup>2</sup>, 堀場弘司<sup>2</sup>, 組頭広志<sup>2,3</sup>,  
Chanchal Sow<sup>4</sup>, 米澤進吾<sup>4</sup>, 前野悦輝<sup>4</sup>, 中村文彦<sup>5</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院人間・環境学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町

<sup>2</sup>物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂

<sup>3</sup>東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平

<sup>4</sup>京都大学大学院理学研究科, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

<sup>5</sup>久留米工業大学教育創造工学科, 〒830-0052 久留米市上津町

Ayuko Hishikawa<sup>1\*</sup>, Yuki Takasuka<sup>1</sup>, Tatsuhiko Ishida<sup>1</sup>, Daiki Ootsuki<sup>1</sup>, Teppei Yoshida<sup>1</sup>, Miho Kitamura<sup>2</sup>, Koji Horiba<sup>2</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2,3</sup>, Chanchal Sow<sup>4</sup>, Shingo Yonezawa<sup>4</sup>, Yoshiteru Maeno<sup>4</sup>,  
Fumihiko Nakamura<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Sakyo-ku, 606-8501, Japan

<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, Photon Factory, Tsukuba-shi, 305-0801, Japan

<sup>3</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai-shi, 980-8577, Japan

<sup>4</sup>Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, 606-8502, Japan

<sup>5</sup>Department of Education and Creation Engineering, Kurume Institute of Technology, Kurume-shi, Japan

### 1 はじめに

Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> はともにペロブスカイト構造をもつルテニウム酸化物だが、その電気的および磁氣的性質は異なっている。Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は  $T_s = 357$  K で構造相転移を伴う金属絶縁体転移を起こし、 $T_N = 110$  K で反強磁性転移を示す[1]。一方 Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は  $T_s = 48$  K で構造相転移を示すが、低温相で金属的性質を保持しており  $T_N = 56$  K で反強磁性転移を示す[2]。Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の構造相転移に関して多くの研究がなされているが、両者の物性が異なる理由は明らかになっていない。そこで本研究では Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の Ru  $4p - 4d$  共鳴光電子分光を行い  $E_F$  近傍の電子状態を比較した。

### 2 実験

試料はフローティングゾーン法で作成された単結晶の Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を用いた。測定は PF BL-28A を利用し、入射光エネルギーは  $h\nu = 34 \sim 150$  eV を用いた。清浄表面は試料を真空中でへき開することにより得た。測定は Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> では  $T = 150$  K, Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では  $T = 20$  K の条件で行った。

### 3 結果および考察

図 1(a) と図 2(a) は Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の Ru  $4p - 4d$  共鳴光電子スペクトルである。Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> では  $\sim -3.8$  eV と  $\sim -6.2$  eV, Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では  $\sim -3.2$  eV と  $\sim -5.7$  eV の強度が共鳴増大していることがわかる。図 1(b) と図 2(b) に、これらの構造および  $E_F$  近傍の強度と入射光エネルギー  $h\nu$  との関係を示す。Ru  $4p - 4d$  共鳴によるスペクトル強度の増加が Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> とともに  $h\nu = 46$  eV 付近で見られる。また、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の  $E_F$  近傍の強度はともに  $h\nu = 46$  eV 付近で最小になった。これは NiO の共鳴光電子分光の測定結果[3]と類似しており、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が電荷移動型絶縁体であることを示唆している。つまり Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では  $E_F$  近傍では  $d^4L$  終状態となっているのに対し、 $\sim -6$  eV は  $d^3$  終状態であると考えられる。

### 4 まとめ

Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の電子状態について、Ru  $4p - 4d$  共鳴光電子分光による研究を行った。共鳴の振る舞いから Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> はともに電荷移動型絶縁体であることが示唆される。

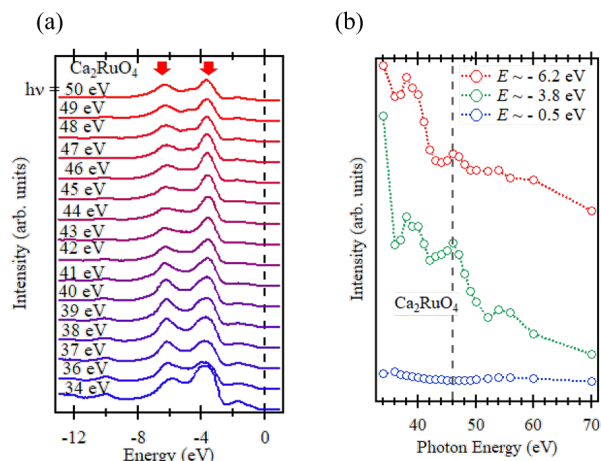


図 1 : (a)  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の Ru  $4p - 4d$  共鳴光電子スペクトル。(b)  $E \sim -0.5, -3.8, -6.2$  eV のスペクトル強度の入射光エネルギー依存性。それぞれ  $\pm 0.5$  eV の範囲で積分した強度をプロットした。

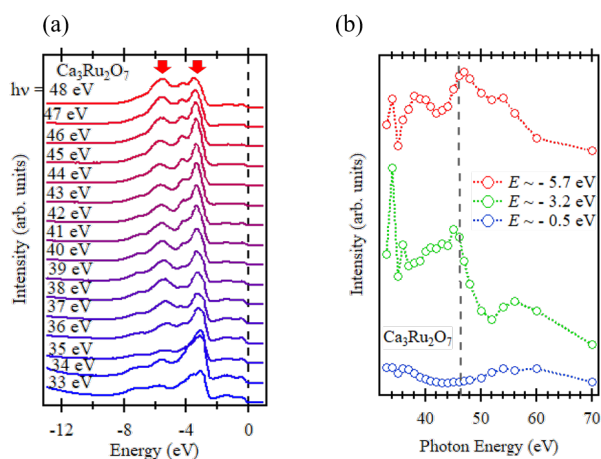


図 2 : (a)  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の Ru  $4p - 4d$  共鳴光電子スペクトル。(b)  $E \sim -0.5, -3.2, -5.7$  eV のスペクトル強度の入射光エネルギー依存性。それぞれ  $\pm 0.5$  eV の範囲で積分した強度をプロットした。

### 参考文献

- [1] C. S. Alexander, G. Cao, V. Dobrosavljevic, S. McCall, J. E. Crow, E. Lochner and R. P. Guertin, Phys. Rev. B, **60**, R8422 (1999).
- [2] Y. Yoshida, I. Nagai, S.-I. Ikeda, N. Shirakawa, M. Kosaka and N. Mori, Phys. Rev. B, **69**, 220411(2004).
- [3] S. J. Oh, J. W. Allen, I. Lindau and J. C. Mikkelsen, Phys. Rev. B, **26**, 4845 (1982).