

辺共有型と角共有型の一次元系銅酸化物の Cu-1s RIXS

阪大基礎工 今田 真

一次元系銅酸化物には辺共有型と角共有型があり、四角形の Cu-O₄ クラスタが前者では辺を共有しているのに対して後者では角を共有している。隣の銅原子間の Cu-O-Cu 結合が角共有型では 180°で辺共有では約 90°なので、隣接する Cu 3d 軌道間の飛び移り積分は前者の方がずっと大きい。従ってこれらの系を比較することで、強相関電子系の理解のために重要な基本的知見が得られると期待される。

Cu 1s 共鳴非弾性散乱(RIXS)は、Cu の電子が直接関わる電子励起(のうち電子数が変化しないもの)のエネルギーおよび波数依存性を明らかにすることができる手法である。我々は辺共有型の銅酸化物 CuGeO₃ に初めて Cu 1s-RIXS を適用し、角共有型 Sr₂CuO₃ と比較することで、電子状態の違いを Cu 1s-RIXS がどのように抽出できるかを探った。[1, 2]

実験はSPring-8 BL19LXUにおいて室温で行った。入射光はSi (111)2結晶分光器と2組のSi (220)チャンネルカット結晶で分解能300 meVに単色化し、散乱光は1mのローランド円配置のSi (553)アナライザ結晶で分光した。弾性ピークの幅で見積もった全分解能は、400 meVに設定した。CuGeO₃は薄片試料を用いて透過法で、Sr₂CuO₃は鏡面研磨した試料を用いて反射法で行った。

図1に、1次元鎖方向の散乱波数 $\Delta k = 3\pi$ でのエネルギー損失スペクトルの励起エネルギー依存性を、Sr₂CuO₃(上)とCuGeO₃(下)で比較する。Sr₂CuO₃では3.2 eV付近と5.2 eV付近に顕著な構造がある。一方CuGeO₃では1.6 eV, 3.8 eV および 6.4 eV 付近に顕著な構造がある。なお $h\nu = 8.98$ eV における 5 eV 付近の構造は K β_5 発光なので、RIXS の議論からは外れる。Sr₂CuO₃ の 5.2 eV の構造と CuGeO₃ の 6.4 eV の構造(以下で構造 A と呼ぶこととする)は、励起エネルギーを高くするにつれて顕著に成長する点で共通している。次に Sr₂CuO₃ の 3.2 eV の構造には CuGeO₃ の 3.8 eV の構造が対応すると考えて矛盾しない(構造 B)。Sr₂CuO₃ の 2.0 eV 付近の肩構造は、構造 B の一部であるか、CuGeO₃ の 1.6 eV の構造(構造 C)に対応するかの両方の可能性を考慮すべきである。角共有型の方が相対的に構造 B が強いことが特徴的である。

これらの系はノミナルには Cu 3d 軌道の酸素を向いた軌道にホールが 1 個ある $|d^9\rangle$ 状態(以下で $|d^9_{>0}\rangle$ と呼ぶ)にあり、Cu 3d と O 2p 軌道の混成と電子相関の効果でこのホールがどのように振舞うかが電子状態を支配している。dp 模型の random phase approximation(RPA)を用いた Hartree-Fock(HF)理論[3]によると、上部および下部ハバードバンド(upper and lower Hubbard band, UHB and LHB)のほかに、Cu 3d と O 2p できるシングレット(Zhang-Rice singlet, ZRS)状態が作るバンドと、これらの結合状態(bonding state, BS)(電子描像)バンドができる。Cu 1s-RIXS ではこれらの状態から UHB への励起が見られるはずで、構造 A が BS→UHB 励起に、構造 B が ZRS→UHB 励起に対応する。一方このモデルに含まれない励起状態として、結晶場エネルギーが基底状態より高い $|d^9\rangle$ 状態(以下で $|d^9_{>*}\rangle$ と呼ぶ)への遷移が考えられ

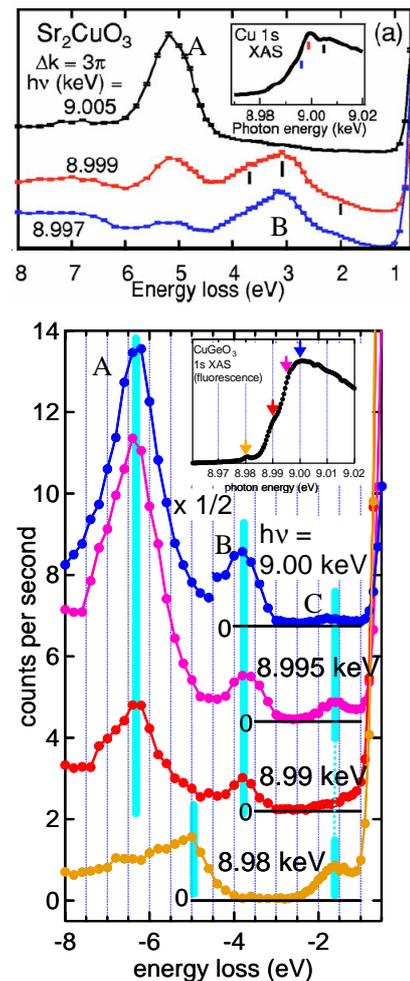


図 1

る。遷移金属の結晶場エネルギーが 1-2 eV のオーダーであることから、構造 C がこの d-d 遷移に対応する。

これらの構造の相対的な強度が、系の構造(辺・角共有型)や励起エネルギーに依存することは、それぞれの励起の性質を通して理解することができる。ZRS→UHB 励起の BS→UHB 励起に対する相対強度が CuGeO₃ より Sr₂CuO₃ で強いことは、次のように説明できる。ZRS→UHB 励起が起きるためには、隣接 Cu 3d 軌道間の電子の飛び移りによる $|d^8\rangle - |d^{10}\rangle$ の組の形成が不可欠であるので、角共有の Sr₂CuO₃ で顕著になる。これに対して、BS→UHB 励起は CuO₄ クラスタ内の O 2p → Cu 3d の電子移動が主要な成分なので、どちらの系でも同様に起きる。

次に、中間状態の励起エネルギー依存性を考えよう。吸収端直前の構造(CuGeO₃ では 8.980 keV) では中間状態が $|1s^1 3d^{10}\rangle$ なので、3d→1s 発光後の終状態 $|3d^9\rangle$ としては始状態と同じ $|d^9_{>0}\rangle$ だけでなく $|d^9_{>^*}\rangle$ もあり、エネルギー損失スペクトルには構造 C のみが見られる。吸収のメインピークのうち低エネルギー側(CuGeO₃ では 8.990 keV) では、中間状態は $|1s^1 3d^{10} 4p^1 \underline{L}\rangle$ (well-screened 状態) 的である。終状態として $|3d^{10} \underline{L}\rangle$ とともに Cu 3d → O2p ホッピングを一回おこした状態まで考えると、同一クラスター内のホッピングでは $|d^9_{>0}\rangle$ ができ、隣の Cu からのホッピングで ZRS→UHB 励起状態ができる。この中間状態の特徴は $|d^9_{>^*}\rangle$ 終状態ができないことである。最後に、メインピークの高エネルギー側では、 $|1s^1 3d^9 4p^1\rangle$ (poorly-screened) 状態の重みが増す。この中間状態による終状態は、始状態と同じ $|3d^9_{>0}\rangle$ とともに、中間状態での交換相互作用などによって $|d^9_{>^*}\rangle$ 、さらにホッピングを一回考えると $|3d^{10} \underline{L}\rangle$ 状態が考えられる。従ってメインピークの高エネルギー側では ZRS→UHB 励起は小さくなる。これらは実験的に得られた励起エネルギー依存性をかなりよく説明している。

エネルギー損失スペクトルの散乱波数依存性を図 2 に示す。Sr₂CuO₃ において特に ZRS→UHB 励起(構造 B)の分散が 1 eV 程度と顕著であるのに対して CuGeO₃ ではどの構造も分散が小さい。Sr₂CuO₃ の ZRS→UHB 励起の分散は、dp 模型の HF 理論で波数依存性の傾向や分散の大きさがよく再現できる。図 1 で指摘した 2.0 eV の肩構造も ZRS→UHB 励起の一部であることが理論的にも裏付けられた。但し $\Delta k = 3\pi$ の 3.7 eV 付近の構造は再現されない。HF 理論は、BS バンド自身が ZRS バンドと同程度の大きな分散を示すにもかかわらず、BS→UHB の分散が小さいことを予測している。これも実験結果と矛盾しない。CuGeO₃ では隣接する Cu 3d 軌道間の飛び移り積分が小さいために分散が小さいことは、HF 理論でも裏付けられる。

この研究は東谷篤志、笠井修一、重本明彦、藤原秀紀、村川鉄州、M. Sing、山崎篤志、関山明、C.Kim、野村拓司、五十嵐潤一、矢橋牧名、石川哲也、菅滋正の各氏との共同研究である。また、岩住俊明氏には K_{β5} 発光についてのコメントをいただいたので感謝したい。この研究は、SPring-8 の利用研究課題 2003B0136, 2004A0377, 2005B0708 において、ビームライン BL19LXU で行ったものである。

1. S. Suga, S. Imada, A. Higashiya, et al., Phys. Rev. B **72**, 081101(R) (2005).
2. S. Imada, et al., in preparation.
3. T. Nomura and J. Igarashi, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1677 (2004).

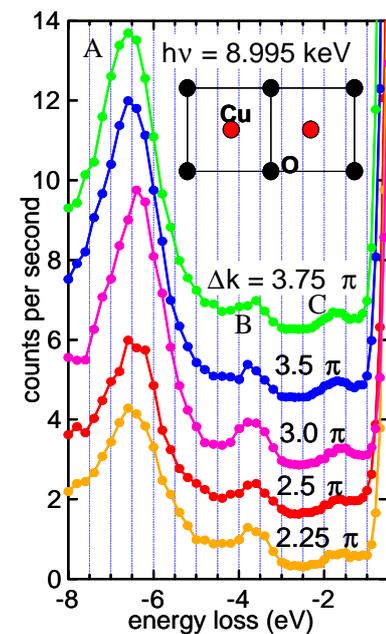
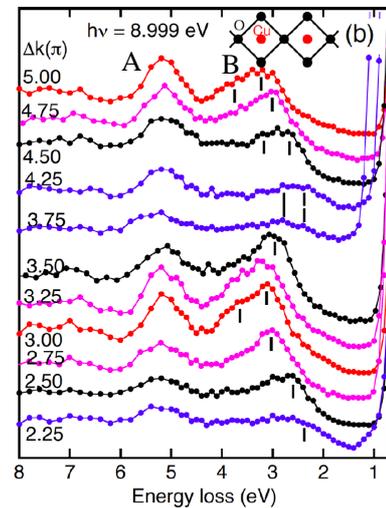


図 2