

低次元銅酸化物の酸素内殻の共鳴 XES の理論

岡田耕三 (岡山大・院・自然科学研究科)

1. はじめに

近年の目覚ましい放射光技術の進歩により、内殻共鳴 XES は希土類化合物や遷移金属化合物などの強相関電子系の電子状態を調べる標準的な手段になりつつある。内殻共鳴 XES の大きな特徴は、その選択励起性である。どの共鳴励起を用いることにより、特定の励起だけを選択的に起こさせることができる。それゆえ、固体内の励起構造を分析するための強力な手段となりえる。一方、励起の全体像を掴むためには、いろいろな内殻励起による XES を総合する必要がある。これまで、化合物の場合、金属イオン内殻を利用した共鳴 XES は、シングル・サイト模型(孤立イオン模型、 MX_n 型クラスター模型、あるいは不純物アンダーソン模型)により解析が行われ、 dd 励起、 ff 励起、電荷移動励起等が詳細に調べられてきている。それに比べると、陰イオン内殻による共鳴 XES については、バンド計算から得られる部分状態密度と比較される程度で、詳細な多体論的解析は行われてこなかった。本研究の目的は、陰イオン内殻の共鳴 XES の代表例としていくつかの銅酸化物の $O\ 1s$ 共鳴 XES を取り上げ、“多サイト”型クラスター模型により解析し、その多体論的性格を明らかにし、電子状態を探る上での有用性を示すことである。

2. $Ca_{2+x}Y_{2-x}Cu_5O_{10}$ の $O1s$ XAS, 共鳴 XES

$Ca_{2+x}Y_{2-x}Cu_5O_{10}$ 等の辺共有型準 1 次元銅酸化物の特徴は、局在 $3d$ スピン間の超交換相互作用が非常に弱いことである。これは、 $Cu-O-Cu$ 結合角が 90° に近いので隣接する CuO_4 プラケット間で電荷移動が起きにくいことに起因する。このことは、内殻スペクトルを議論する上で、隣接プラケット間の電荷移動に起因する効果が弱いことを保障してくれる。すなわち、

クラスター模型による記述が有効な系ということができる。

図 1(A) は中村ら [1] による $Ca_{2+x}Y_{2-x}Cu_5O_{10}$ の $O1s$ XAS であり、(B) は Cu_5O_{12} クラスターによる計算結果である。銅イオンの形式価数が 2 価である undoped 系では、 $O\ 1s$ XAS は鋭い 1 ピーク構造(d^{10} ピーク)であるが、正孔ドーピングにより約 $1.5eV$ 低エネルギー側に新しく鋭いピーク(d^9 ピーク)が現れる。ピーク幅が狭いことは電子状態の局在性を反映している。

図 2 は、undoped 系の d^{10} ピークに入射光エネルギーを調節した場合の XES の計算例である(横軸 $\Delta\omega$ は放出光エネルギーと入射光エネルギーの差)。スペクトル関数 $I_{\mu\nu}$ の添え字 ν, μ はそれぞれ入射光、放出光の偏光方向を表す。 x 軸が 1 次元鎖方向であり、 CuO_4 プラケットは xy 面内にあるとしている。図 2(A)に見られる強い偏光特性は共鳴 XES の特徴ということができる。2 次光学遷移の選択則により、すなわち、対称性の理由により、 $\Delta\omega = -8 \sim -5eV$ に

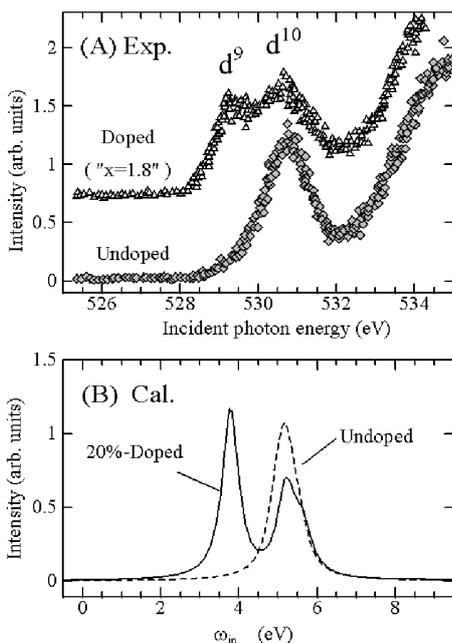


図 1 (A) は中村ら [1] による $CaYCuO$ 系の $O1s$ XAS の実験結果、(B) は計算結果。

見られる主構造は $O2p$ 部分状態密度と等価でないことが示される。一方、 I_{yx}, I_{zx} には $\Delta\omega = -2eV$ の位置に dd 励起が現れるのに対して、 I_{xx} には Zhang-Rice 一重項励起 (ZRS) が現れる。一般には辺共有型銅酸化物においてはプラケット間電荷移動が起きにくい、酸素 $1s$ 吸収が起きた状態からの発光過程において高い確率で ZRS 励起が起きることが理論的に予言される[2]。図 2(B) は z 軸方向から光が入射した場合の polarized および depolarized 配置における XES である。polarized 配置のスペクトル ($=I_{zx} + I_{xx}$) の $-2eV$ におけるピークは主に ZRS 励起による。共鳴 XES による ZRS 励起は、角共有型銅酸化物の $Cu 1s$ 端励起でも確認されているが、辺共有型の場合は $Cu 1s$ 端では観測が難しいものと予想される。

図 3 は doped 系における共鳴 XES である。(A) に示した実験データ[1]からも分かるように、入射光を d^9 ピークに合わせると、 d^{10} に合わせた場合に比べて (c), (d) の構造が顕著に増大する。(B), (C) に示した理論計算においてもその傾向が再現されており、(c) は電荷移動励起端、(d) は dd 励起であるということが示される。特に、この場合の dd 励起は基底状態において存在している ZRS を壊すことによって起きている多体励起である点が特徴的である。

3. おわりに

このように、 $O 1s$ 共鳴 XES の非弾性散乱ピークから固体内のいろいろな励起に関する情報を取り出すことが可能であり、 Cu 内殻共鳴 XES の結果とは相補的な役割をしていることが分かってきた。なお、 $O1s$ 共鳴 XES による ZRS 励起については、最近、角共有型構造の $Sr_2CuO_2Cl_2$ において確認にされた[3]。今後、 Cu 以外の化合物へ理論を拡張して、陰イオン内殻を利用した共鳴 XES の有効性を確立する必要がある。

- [1] J. Nakamura *et al.*, read at the 13th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Trieste, Italy, 2001) We142.
- [2] K. Okada and A. Kotani: Phys. Rev. B63 (2001) 045103
- [3] Y. Harada *et al.* : Phys. Rev. B66 (2002) 165104

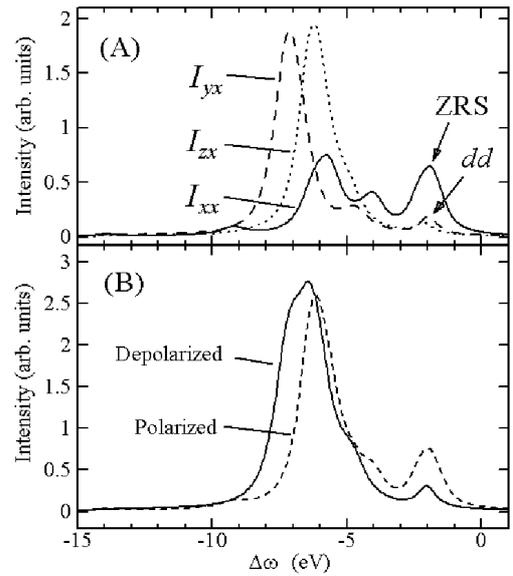


図 2 (A) undoped 系の共鳴 XES (B) Polarized, depolarized 配置における共鳴 XES

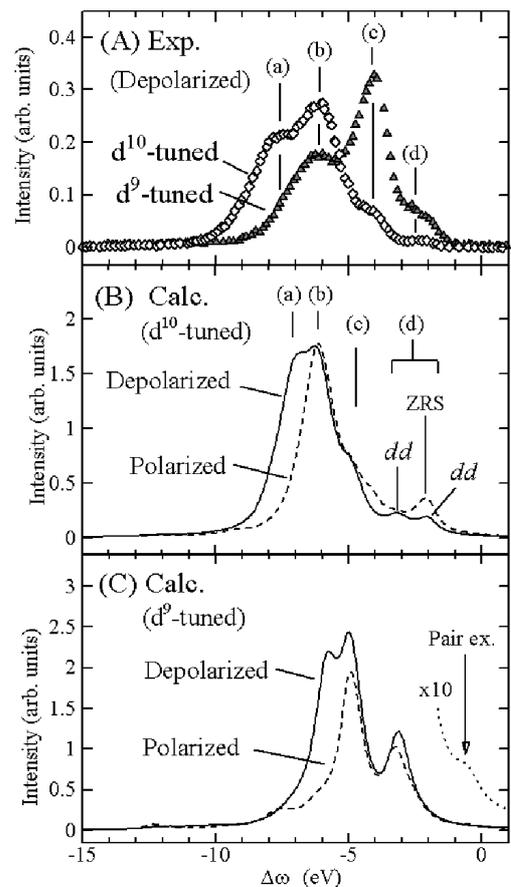


図 3 (A) 中村ら [1] による実験データ。(B), (C) は計算結果。