

博士論文

共鳴非弾性X線散乱による  
二本足梯子格子系銅酸化物の電荷ダイナミクスと  
高圧下電子状態の研究

東北大学大学院理学研究科  
物理学専攻  
吉田雅洋  
平成23年度



# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>5</b>
1.1 はじめに	5
1.2 共鳴非弾性 X 線散乱	6
1.2.1 原理	6
1.2.2 放射光	9
1.2.3 RIXS の関連研究	9
1.3 強相関電子系における銅酸化物	11
1.3.1 強相関電子系	11
1.3.2 銅酸化物高温超伝導体	14
1.4 二本足梯子格子系銅酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	15
1.4.1 梯子格子	15
1.4.2 結晶構造	16
1.4.3 ホール濃度と電気伝導	19
1.4.4 電荷秩序	21
1.4.5 物理的圧力による状態変化	22
1.4.6 電子状態	24
1.4.7 二本足梯子格子系の RIXS	27
1.5 研究目的	29
1.6 本論文の構成	29
<b>第 2 章 常圧における実験</b>	<b>30</b>
2.1 試料	30
2.2 実験条件	30
2.2.1 BL11XU (SPring-8)	30
2.2.2 30ID (APS)	32
2.3 実験結果	33
2.3.1 母物質 ( $x = 0$ ) における RIXS スペクトル	33
2.3.2 バンド内励起のドーピング依存性	41
2.3.3 $x \geq 9$ に対して行った高分解能 RIXS 実験	41
2.4 考察	46
2.4.1 $x = 0$ での電子状態	46
2.4.2 $x \leq 6$ における電子状態	47

	4
2.4.3 $x \geq 9$ におけるバンド内励起の分散関係 . . . . .	50
2.4.4 電荷秩序に関する考察 . . . . .	53
<b>第3章 高圧における実験</b>	<b>55</b>
3.1 ダイヤモンドアンビルセル . . . . .	55
3.2 試料 . . . . .	56
3.3 実験 . . . . .	56
3.3.1 BL11XU . . . . .	56
3.3.2 BL12XU . . . . .	59
3.4 実験結果と考察 . . . . .	59
3.4.1 Be レンズの効果検証 . . . . .	59
3.4.2 ポストサンプルスリットの効果検証 . . . . .	61
3.4.3 RIXS スペクトルの圧力依存性 . . . . .	62
3.5 今後の展開 . . . . .	68
<b>第4章 結論</b>	<b>69</b>
<b>参考文献</b>	<b>71</b>
<b>謝辞</b>	<b>76</b>

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

銅酸化物を始めとする遷移金属酸化物は強相関電子系と呼ばれる物質群に属し、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果、強誘電のような興味深い物性を示すため、これまで精力的な研究が実験・理論両面で行われてきた。強相関電子系では、電子同士の強いクーロン相互作用によって一電子近似に基づくバンド理論が適応できず、電子状態の記述に多体効果を取り入れる必要がある。この特徴的な電子状態として、一つの軌道に一つの電子が占有している (half-filling) 場合、数 eV 程度のギャップ (モットギャップ) を有するモット絶縁体と呼ばれる状態がある。これにキャリアをドーピングする事で電子が動けるようになり、伝導性が生じて金属となる。しかしドーピング量が少量だと、局在と伝導の狭間の状態となる場合がある。この状態を異常金属相と呼び、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果などの物性は、まさにこの特異な相で生じている。

様々な物性を本質的に理解する上で、その起源となる電子状態を、基底状態に加え素励起観測による動的状態 (ダイナミクス) を調べる必要がある。X 線非弾性散乱は動的状態を調べる強力な手法で、特に電子励起の観測には共鳴非弾性 X 線散乱法 (Resonant Inelastic X-ray Scattering: RIXS) が大変強力である。RIXS は高輝度放射光の利用開始とともに急激な発展を遂げている発光分光法の一つであり、共鳴 X 線発光分光 (Resonant X-ray emission spectroscopy: RXES) と呼ぶ事もある。RIXS とは、内殻電子を共鳴的に励起させて、その励起状態から電子が緩和する過程で発生する X 線を分光する実験手法で、直接電子状態を観測できる。本研究で用いるのは、銅酸化物の *K* 吸収端を利用した RIXS である。銅を始めとする 3d 遷移金属酸化物の *K* 吸収端は硬 X 線領域であり、硬 X 線を利用する事で極限環境下での測定への応用も期待される。実験を行った SPring-8 の日本原子力研究開発機構の専用ビームラインである BL11XU (ハッチ 2) は、RIXS が行える数少ないビームラインの一つであり、銅酸化物を始めとする 3d 遷移金属酸化物の電子状態に関する研究が精力的に行っている。

本研究対象物質は、銅酸化物である。銅酸化物における興味深い物性は、液体窒素温度以上で超伝導転移が起きる高温超伝導である。高温超伝導は、1986 年にペドノルツとミュラー両氏によって La-Ba-Cu-O (LBCO) で発見された。これ以降、多くの高温超伝導物質が発見され、研究が進められた。銅酸化物高温超伝導体は、一般的に  $\text{CuO}_2$  面を持つ事が条件であると考えられてきた。実際に多くの銅酸化物高温超伝導体は、 $\text{CuO}_2$  面とブロック層から成るペロブスカイト型の構造をしている。また高温超伝導と競合する電荷秩序相が存在する事も、これらの特徴である。しかし、本研究の対象である二本足梯子

格子系銅酸化物  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は、 $\text{CuO}_2$  面を持たない銅酸化物超伝導体である。この超伝導の特徴は、Ca 置換によるキャリア制御に加えて高圧を必要とする点である。一方、常圧下では電荷秩序が発現する事から、電荷秩序と超伝導が競合している点においては、従来の銅酸化物高温超伝導体と類似する。このように  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の研究は、銅酸化物高温超伝導との類似性・相違性を理解する事で、銅酸化物における高温超伝導の起源の解明につながると期待されている。

## 1.2 共鳴非弾性 X 線散乱

本研究で行った、共鳴非弾性 X 線散乱実験について述べる。

強相関電子系では、強い電子相関のため、電荷・軌道・スピンといった電子自由度の持つ性質が露になり、多様な物性が発現する。これら物性は二つに大別する事が出来る。一つは電子自由度の秩序状態に対する外場応答として発現するもの、もう一つは秩序が融解した領域で発現するものである。前者の一例は、巨大磁気抵抗効果である。後者の一例は、反強磁性秩序相や電荷秩序相近傍で発現する高温超伝導が挙げられる。従って物性を理解するために、電子自由度の秩序状態及びその近傍に存在する揺らぎ(ダイナミクス)に関して知る必要がある。

電子自由度の内、磁性の担い手であるスピンに関しては、中性子を用いた弾性散乱及び非弾性散乱により、スピンの秩序状態やダイナミクスの研究が古くから行われてきた。一方電気的性質を担う電荷に関しては、X 線弾性散乱(回折実験)で電荷秩序の探索は数多く行われている。しかし X 線の非弾性散乱を通じた電荷ダイナミクスの研究は、一電子のみの寄与である電子励起は散乱強度は非常に弱いため、あまり研究が行われてこなかった。そこで、本研究では高輝度放射光の利用開始と共に発展した共鳴非弾性 X 線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering : RIXS) に注目した。

本節では、始めに RIXS の原理を述べる。次に RIXS に必要不可欠な放射光に関して簡単に触れる。これまで様々な物質に対して RIXS 実験が行われているので、いくつかそれを記す。最後にこれまでに行われている  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  に対する RIXS 実験の結果を述べる。本節では、文献 [1-6] を参照した。

### 1.2.1 原理

RIXS の散乱過程を 3d 遷移金属酸化物を例に説明する。RIXS では吸収端近傍のエネルギーを持つ X 線を使用する。3d 遷移金属では、*K* 吸収端 ( $1s \rightarrow 4p$ ), *L* 吸収端 ( $2p \rightarrow 3d$ ), *M* 吸収端 ( $3p \rightarrow 3d$ ) が利用できる。各吸収端のエネルギーは、銅の場合、*K* 吸収端が約 9000 eV で硬 X 線であり、*L* 及び *M* 吸収端はそれぞれ、約 900, 80 eV で軟 X 線となる。*M* 吸収端は非常にエネルギーが低く、現状では RIXS 実験はほとんど行われていない。3d 遷移金属の *K* 吸収端及び *L* 吸収端を用いた RIXS の散乱過程の概略を図 1.1 に示す。大きな違いは、価電子バンドに寄与する 3d 軌道に共鳴電子が遷移するかで、*K* 吸収端の様な場合

を indirect RIXS、L 吸収端のような場合を direct RIXS と分類する事もある。direct RIXS では、共鳴的に励起した電子とは異なる電子が緩和され、終状態に電子正孔対が存在する事になる。励起子は物質内を伝搬し得るが、伝播するエネルギー及び運動量は保存則を満たさなければならない。従って、入射及び散乱 X 線のエネルギーと運動量から、その励起の情報を知る事が出来る。一方 indirect RIXS では、内殻電子は価電子レベルよりも上の軌道に遷移し、その電子が緩和する過程である。中間状態で存在する内殻正孔は 3d 電子に対して強い相互作用を発揮するので、これを遮蔽しようとする。つまり、内殻正孔が 3d 電子を散乱させるため、電子正孔対が生じる。direct, indirect 共に占有・非占有の両方の状態を見ることになる。いずれにせよ、特定元素の吸収端を用いる為、その元素に関する情報を引き出す事が出来る。

本研究では、銅の K 吸収端を用いた RIXS 実験を行うので、硬 X 線を利用した RIXS に注目し、その長短について述べる。最も大きな長所は、電子励起の運動量依存性を観測できる点である。光学測定や軟 X 線を用いた RIXS と比べると大きな利点である。運動量依存性を測定できる手法で幅広く認められているものに角度分解型光電子分光 (Angle Resolved Photoelectron Emission Spectroscopy: ARPES) がある。両者の違いとしては、ARPES が占有状態の情報を、あるいは逆光電効果を利用する事で非占有状態の情報を与えるのに対し、RIXS では占有・非占有の両方の状態を与える点である。試料の清浄な表面処理や超高真空が必要な ARPES に対して、硬 X 線 RIXS では高い透過性により試料周り覆った実験が可能である。この利点は、高圧・高磁場といった極限環境下での測定へと繋がる事が期待できる。また ARPES で問題になるバルク感性について、photon-in-photon-out の RIXS では問題にならない。一方硬 X 線 RIXS におけるエネルギー分解能は現時点の最高で 100 meV 程度であり、ARPES に比べるとまだそこまで高くないのが現状である。

揺動散逸定理に基づくと、電荷に関する動的感受率の虚部はスペクトル関数を与える。このスペクトル関数は電荷の動的相関関数  $N(Q, \omega)$  とも呼び、非弾性散乱で観測される励起スペクトルに対応する。

$$N(Q, \omega) \sim \text{Im}[\chi''(Q, \omega)] \tag{1.1}$$

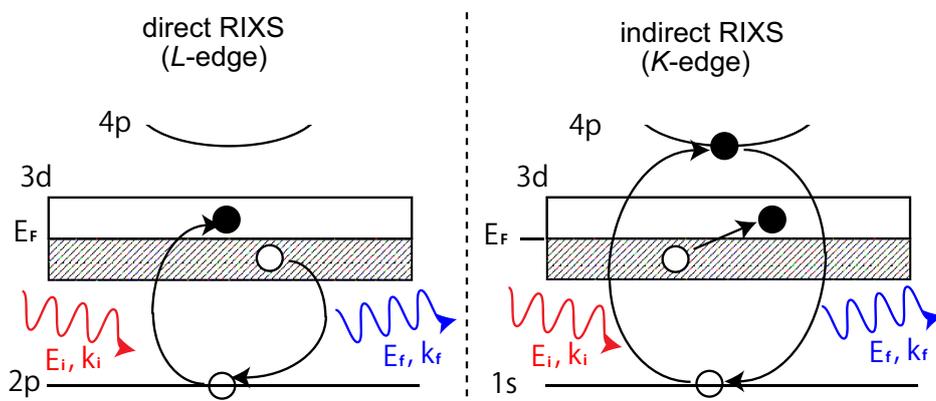


図 1.1: 3d 遷移金属の K 端及び L 端を用いたときの RIXS の散乱過程。

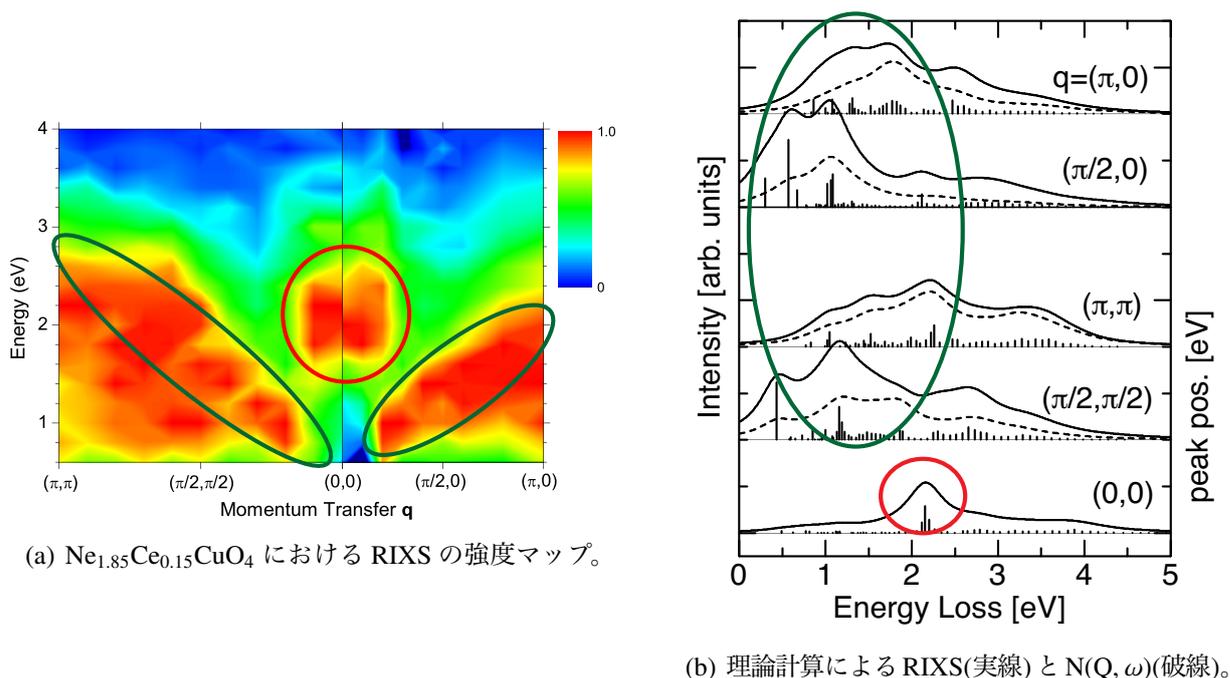


図 1.2: 図中の赤丸, 緑丸はそれぞれ対応する励起を表している。[8]

非共鳴非弾性 X 線散乱の場合、上式がそのまま適応されるため、スペクトルを単純に解釈できる。しかし RIXS の場合、二次の光学過程であるため、得られるスペクトルの解釈は複雑である。Kim らによると、RIXS の強度と動的相関関数には次式の関係が成り立つ事を示唆している [7]。

$$I_{\text{RIXS}} \sim P(\omega, \omega_i)N(\omega)\delta(\omega - \omega_i + \omega_s) \quad (1.2)$$

$\omega_i, \omega_s$  はそれぞれ入射及び散乱 X 線のエネルギーを、 $\omega = \omega_i - \omega_s$  がそのエネルギー差を表している。 $P(\omega, \omega_i)$  は、RIXS の散乱過程の中間状態における入射及び散乱 X 線の共鳴効果を反映する因子になっている。この因子が RIXS を特徴づけていることになる。彼らはいくつかの銅酸化物に対する RIXS スペクトルの入射エネルギー依存性を測定し、 $N(\omega)$  を導いている。EELS から観測される  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  と比較すると、両者がよく重なっている事から、RIXS スペクトルが定性的に動的相関関数  $N(\omega)$  と一致すると主張している。彼らは  $Q=0$  での振る舞いのみを考察しているが、 $Q-\omega$  空間上における RIXS スペクトルと  $N(Q, \omega)$  の対応も Ishii らによって観測されている [8]。図 1.2(a) が観測された RIXS スペクトルを基にして作られた強度マップであり、 $\Gamma$  点の約 2 eV の励起や  $\Gamma$  点からゾーン境界に向かって広がる分散関係が、ハバード模型による理論計算でも現れている事がわかる(図 1.2(b))。以上の事から、RIXS スペクトルが  $N(Q, \omega)$  に定性的に対応すると考える事が出来る。

## 1.2.2 放射光

RIXS 実験には放射光の存在が欠かせないため、簡単に触れておく。

高エネルギーを持つ電子が磁場中を通過した時にローレンツ力を受けて軌道が曲がり、その時軌道の接線方向に電磁波が放射される。この現象をシンクロトロン放射といい、放射される電磁波を放射光と呼ぶ。放射光施設では、偏向磁石を用いて電子を円型の軌道に閉じ込める事で安定した放射光供給を行っている。さらに、SPring-8などの第3世代と呼ばれる放射光施設では、偏向磁石による電子の加速だけでなく、挿入光源(アンジュレーター)を導入してより輝度の高い放射光を発生させる事ができるようになっている。放射光には以下の特性がある。

1. X線のエネルギーが可変である。
2. 入射X線の強度が強い。
3. X線の指向性が高い。
4. 任意の偏光を取り出せる。

1の特性は、様々な元素の吸収端にエネルギーを合わせる事が出来る事を意味しており、RIXSには必要不可欠である。2の特性は、RIXSが非常に弱い散乱であるため、極めて重要である。3は、高いエネルギー分解能を実現する為に不可欠である。4の特徴によって、偏光解析を行う事も可能にしている。

## 1.2.3 RIXSの関連研究

RIXSは比較的新しい実験手法である。RIXSによる電子励起の運動量依存性の観測は、NiOに対して行われたもので、Ni K吸収端近傍のエネルギーを持つX線を入射する事で、非弾性成分の信号強度が共鳴的な増大を示した[9]。その後様々な物質に対するRIXS実験が行われ、モットギャップを超えるバンド間励起の分散の観測から[10-17]、低エネルギー領域にあるバンド内励起が観測された[8, 18]。最近では、スピン励起[19-21]や軌道[22-24]に関する励起も観測されている。3d遷移金属酸化物以外にもRIXSは適応されている[25]。

電荷秩序に関連したRIXS実験はWakimotoらにより報告されている[18]。対象は $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ で、 $x=1/8$ の組成で図1.3(a)のように4倍周期のストライプ型電荷秩序が生じる物質である。RIXS実験の結果、図1.3(b)に見られる通り、モットギャップよりも低エネルギー側のバンド内励起の強度増大が電荷秩序周期と同じ波数で観測されている。この事から、電荷秩序と直接関連する電荷のダイナミクスがRIXSスペクトルのバンド内励起領域の強度増大として現れる事が示唆された。

極限環境下での測定として、圧力下でのRIXS実験が行われている。これまでNiO, CoOに関する高圧下でのRIXS実験が報告されている[26, 27]。それぞれの結果を図1.4に示

した。硬 X 線を利用した RIXS の最大の特徴は、電子励起の運動量依存性を測定できる点であるが、これらの実験は粉末試料で行われているため、運動量依存性の測定は行われていない。

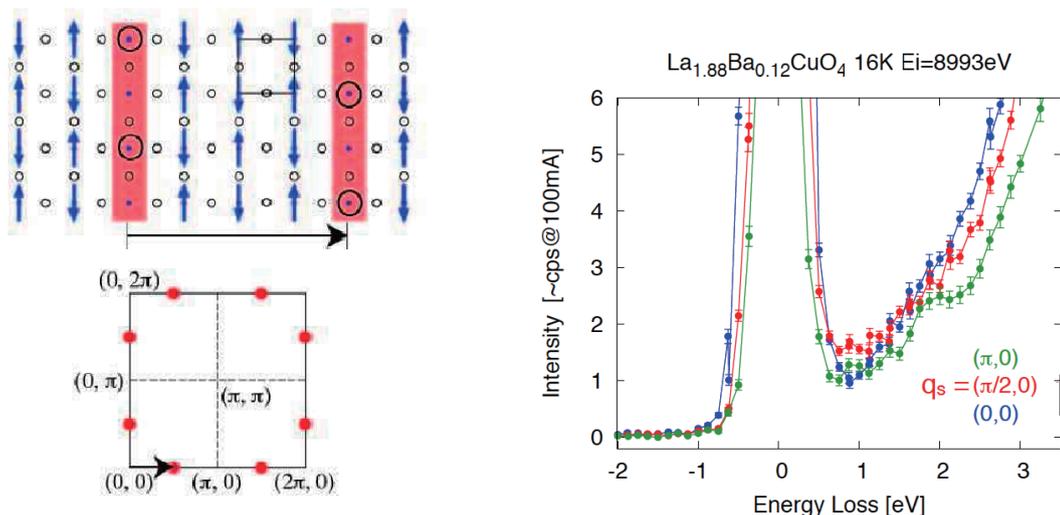


図 1.3: 文献 [18] より

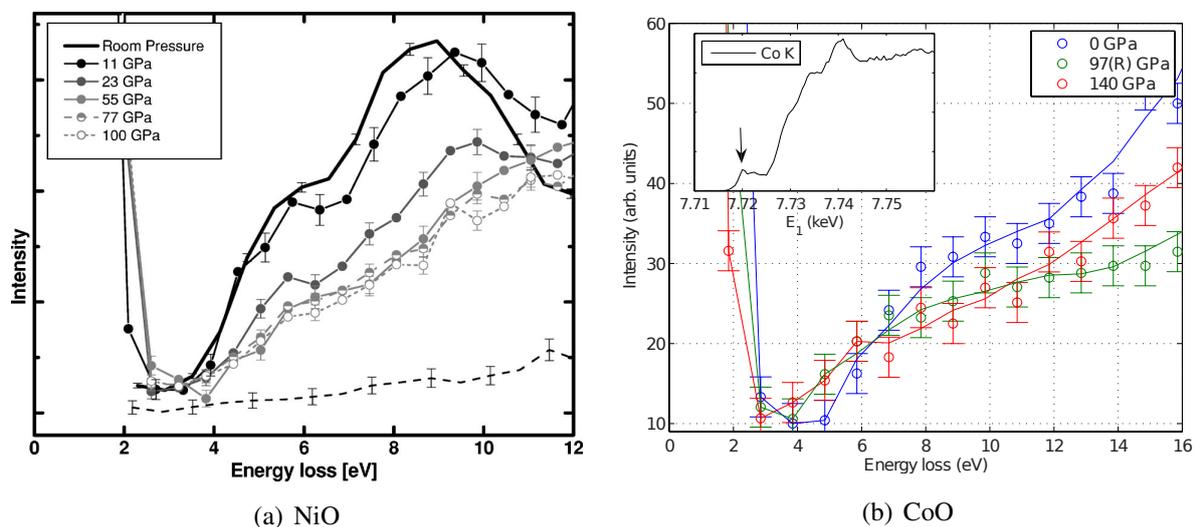


図 1.4: 高圧下での RIXS 実験。

## 1.3 強相関電子系における銅酸化物

強相関電子系は、物性物理学において興味深い系の一つであり、本研究の背景として大変重要である。本説では、強相関電子系に属する銅酸化物を中心に、その電子構造や物性に関して述べる。

### 1.3.1 強相関電子系

電気伝導や磁性といった物質の性質は、主に電子によって決まる。通常金属では、電子に対する原子核の遮蔽効果によって、電子相関を無視する事がよい近似として成り立ち、自由粒子のように振る舞う。ところが、電子の運動が特定の軌道に制限される等によって局在性が強まると、遮蔽が不完全になり、電子相関が無視できなくなる。このような強相関効果を各原子に電子が一つ存在しているような状態を基に考える(図 1.5)。パウリの排他原理によれば、一つの原子に上向き・下向きスピンの一つずつ入る事が出来るため、図 1.5 の場合、隣接原子への飛び移りは可能である。一方同一原子中に2個の電子が入った場合、電子間にクーロン反発力が働く。従って、飛び移りエネルギーを  $t$ 、クーロン反発力を  $U$  とすると、両者の大小関係により、系全体が金属になるか絶縁体になるかが決まる。このような状況の絶縁体をモット絶縁体と呼ぶ。また何らかの方法により、 $U$  を超える程  $t$  を大きくすると非局在化し、金属絶縁体転移が生じる。これをモット転移と呼ぶ。このような現象は強相関電子系の特徴である。

3d 遷移金属酸化物は、d 軌道の強いクーロン反発力の為、強相関電子系となる。この3d 遷移金属酸化物においても、上述した描像と良く似た現象が多くの場合で成り立つ。3d 遷移金属酸化物の代表的な構造のペロブスカイト型構造を考える。ペロブスカイト型構造の要は、中心に遷移金属イオンが位置する酸素イオン八面体である(図 1.6(a))。この時、中心の遷移金属は立方対称の結晶場を感じる。この時、5重縮退しているd軌道は周辺酸素による結晶場の影響で、3重に縮退した  $t_{2g}$  と2重に縮退した  $e_g$  に分裂する。ヤーンテラー効果により結晶が歪み、八面体が上下方向へ伸びると、感じる結晶場は正方対称となり、その結果  $t_{2g}$ ,  $e_g$  がさらに分裂する。分裂の様子を図 1.6(b) に示した。このように分裂した軌道に電子を詰めていく時、奇数個の電子だと、ある軌道に一つだけ電子が入っている状態が実現する。この状態は、上述した原子描像と良く似た状況である。

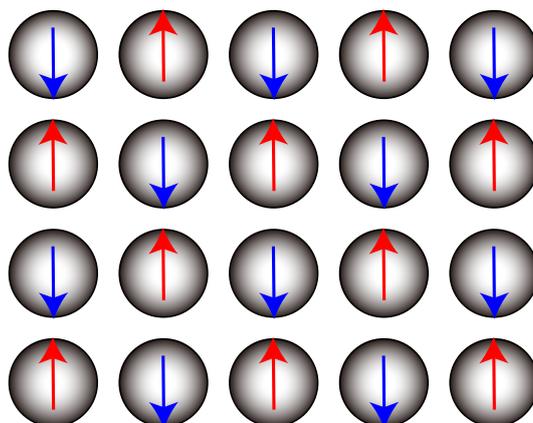


図 1.5: 原子模型で考えた際のモット絶縁体。丸が原子、矢印でスピンを表している。

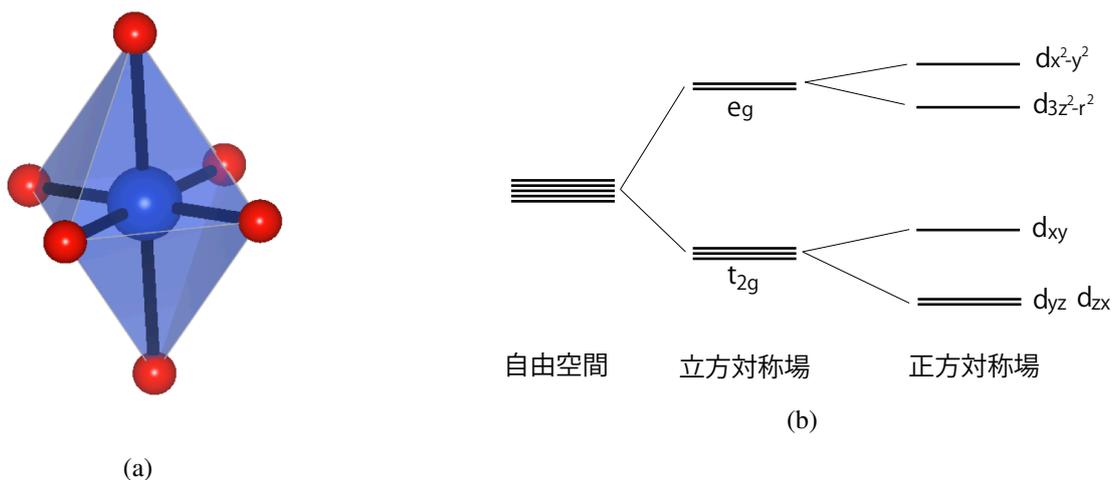


図 1.6: (a)MO<sub>6</sub> 正八面体。中心の青丸が遷移金属、その周りの赤丸が酸素を表す。(b) 結晶場による 3d 準位の分裂。

例えば Cu<sup>2+</sup> の銅酸化物の場合、d 軌道中に電子が 9 個ある。従って、図 1.6(b) から、 $d_{x^2-y^2}$  軌道に電子が一つだけ入ることになり (half-filling)、正にモット絶縁体となっている。系全体のエネルギー状態を考えると、 $d_{x^2-y^2}$  に一つ電子が入っている状態 (Lower Hubbard Band:LHB) まで埋まっており、 $d_{x^2-y^2}$  に二つ電子が入る状態 (Upper Hubbard Band:UHB) は空になっている。LHB のエネルギーを 0 とすると、UHB のエネルギーはクーロン反発力  $U$  分だけ大きいことになる。一方混成している酸素 2p 軌道のエネルギーを  $\Delta$  とすると、 $\Delta$  の符号によって、モット絶縁体が二通りに分けられる。エネルギー状態の概略を図 1.7 を示す。 $\Delta > 0$  ならば、図 1.7(a) の様な電荷移動型に、 $\Delta < 0$  ならば、図 1.7(b) の様な

モットハバード型となり、それぞれの最低エネルギーギャップを電荷移動ギャップ、モットハバードギャップという。モットハバードギャップはクーロン反発力と同じである。

強相関電子系では、非常に興味深い物性が数多く発現する。3d 遷移金属酸化物では、銅酸化物の高温超伝導やマンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果などが挙げられる。これら興味深い物性の多くは、モット転移近傍における局在性と遍歴性が競合する領域(異常金属相とも呼ばれる)で生じる事が知られている。モット絶縁体における絶縁性を壊し、金属にする方法は大きく二つある。一つは、先に述べたように、 $t$ を $U$ より大きくする方法である。飛び移りエネルギー $t$ は、原子間隔を狭める事で増加させる事が出来る。物理的圧力は、原子間隔を狭める方法の一つであり、モット転移を引き起こす重要な外場である。このようなモット転移を、バンド幅制御型モット転移と呼ぶ。

もう一つがフィリング制御型モット転移と呼ばれるものである。モット絶縁体では、図1.5の様な状態が実現している。電子のフィリングを少し減らすと、結晶中の一部に穴が空いた状態になる。この穴(ホール)が出来る事で、電子が移動できるようになり金属状態になる。さらにフィリングを減らすと、電子相関が弱まるため、通常の金属のようになっていく。3d 遷移金属酸化物多くでは、 $d$ 軌道のクーロン反発力が強いため、フィリング制御型モット転移の方が容易である。

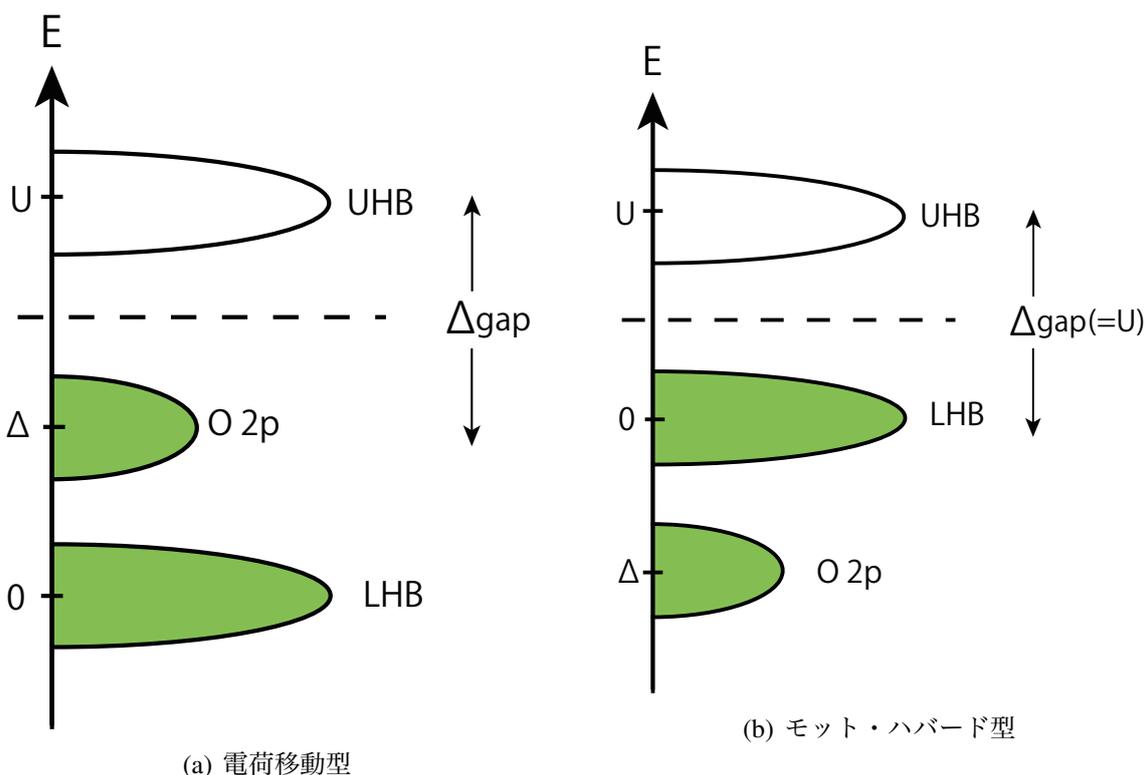


図 1.7: Mott 絶縁体の模式的な状態図。

### 1.3.2 銅酸化物高温超伝導体

銅酸化物は、強相関電子系である 3d 遷移金属酸化物の一つであり、他の超伝導体よりも格段と高温で超伝導転移する、高温超伝導と呼ばれる興味深い物性が発現する。高温超伝導の発現舞台は、 $\text{CuO}_2$  で表される二次元面であり、結晶全体では、その  $\text{CuO}_2$  面と電氣的に不活性なブロック層が交互に積層した構造をしている。母物質は電荷移動型のモット絶縁体で、その電荷移動ギャップの大きさは、光学伝導度等の実験から約 2 eV である事が評価されている [28]。また母物質における  $\text{CuO}_2$  面は、 $\text{Cu}^{2+}$  が局在した  $S=1/2$  のスピンとして振る舞い、ネール点 ( $T_N$ ) 以下反強磁性秩序が実現している。

フィリングの変化は、ブロック層の元素を一部置換するか、酸素量を変える事で可能である。例えば、代表的な銅酸化物高温超伝導体として、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  がある。母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は、 $\text{CuO}_2$  面とブロック層  $\text{La}_2\text{O}_2$  で構成されている。 $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  に置換すると、 $[\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_2]^{+2-x}$  となるが、系全体では電氣的中性を保つので  $\text{CuO}_2$  面は  $[\text{CuO}_2]^{-2+x}$  の様に表される。これは、 $\text{CuO}_2$  面にホールが  $x$  個ドーピングされている事を示している。また  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  も高温超伝導体であるが、これは逆に電子ドーピング系である。どちらの場合も、フィリングを変化させる事によってモット転移を引き起こす事になる。

電子ドーピングの場合 UHB の底から詰まっていく一方で、ホールドーピングでは LHB ではなく酸素 2p 軌道に入る。この時、隣り合う Cu と O の間に反強磁性相互作用が働く。その結果、O にドーピングされたホールは隣の Cu 3d 軌道にいるホールと一重項状態を作ることになる。さらに Cu の周りには等価な O が 4 つあるため、ホールはそれらに等しく分布して一重項状態を作り、よりエネルギーが低くなる。このような状態を Zhang-Rice 一重項状態と呼び [29]、模式的に図 1.8 のようになっていると考えられている。また、この状態はバンドギャップの直下に位置しているため、 $\text{CuO}_2$  面におけるエネルギーギャップは、Zhang-Rice 一重項状態から UHB への励起エネルギーに対応することになり、狭義の”電荷移動ギャップ”として捉えられる。これ以降、”モットギャップ”という単語を用いた場合、この狭義の”電荷移動ギャップ”を指す事とする。

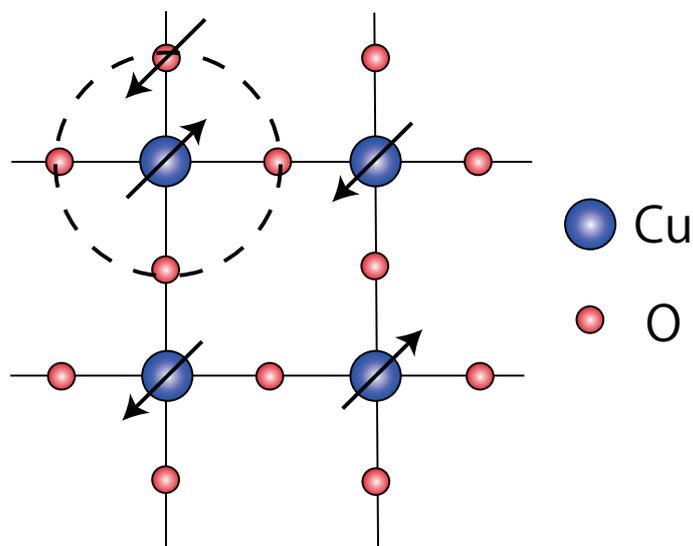


図 1.8: Zhang-Rice 一重項状態の模式図。青丸が銅、赤丸が酸素、矢印がスピンを表している。ホールが酸素にドーピングされた時に、破線で示した形で一重項が形成される。

## 1.4 二本足梯子格子系銅酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

本研究の対象物質である二本足梯子格子系銅酸化物  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  に関して、この系が注目された背景から、特徴的な結晶構造及び基礎物性について述べる。

### 1.4.1 梯子格子

梯子格子とは、一次元鎖が有限の本数で梯子を形成されたものを指す。一次元鎖が無限に繋がったものが  $\text{CuO}_2$  面のような二次元正方格子であり、このことから梯子格子は一次元と二次元を結ぶ擬一次元的構造と言える。

$S = 1/2$  の時の一次元鎖や二次元面の基底状態については大変良く知られている。単純な一次元鎖では量子揺らぎの影響で長距離反強磁性秩序を持たず、磁気励起にギャップ(スピンギャップ)を持たない。一方で、二次元面では長距離反強磁性秩序が実現している。両極限に反対の基底状態を持つ梯子格子の基底状態がどうなっているのか、という問題は大変興味深く、一次元鎖のつながる本数が偶数か奇数かによって基底状態が異なっている、という事が Dagotto ら、Rice らによって予想された [30–32]。その予想とは、「一次元鎖がつながって梯子格子を形成し、rung 方向の交換相互作用が leg 方向に比べて大変大きい時、rung 間の相関は大変弱くなるため各 rung 毎で基底状態を考えることができる。三本足梯子においては、基底状態としてダブルレットとなると期待され、この状態は、単純な一次元鎖同様に考えることができる。一方で、二本足梯子では基底状態としてシ

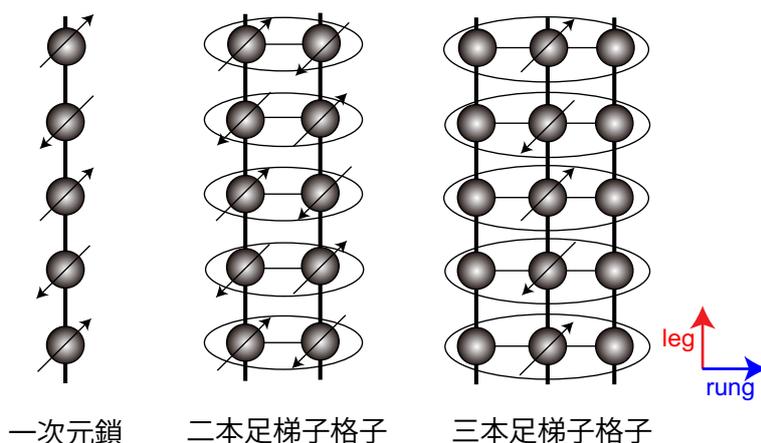


図 1.9: 一次元鎖、二本足及び三本足梯子格子のモデル図。さらにつなげていくと、二次元正方格子になる。矢印はスピンを、丸で囲っている部分はポリマー化している事を表している。

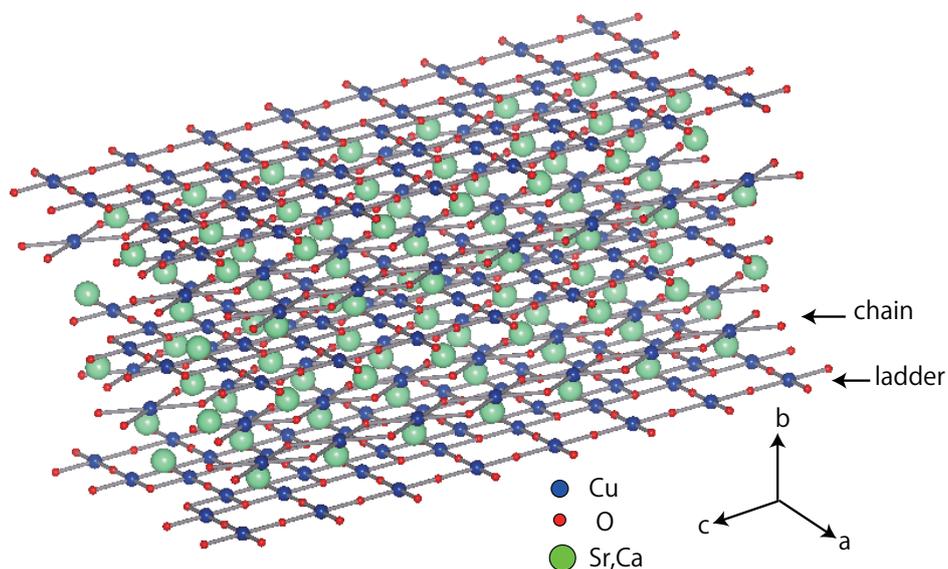
ングレットになると期待され、磁気励起に有限のスピンギャップが生じる。さらに、このスピンギャップはキャリアドープに対しても有限の大きさで残り、基底状態として超伝導が実現する」、というものである。一次元鎖、二本足梯子、三本足梯子における基底状態のモデルを図 1.9 に示す。また leg, rung 方向とは、それぞれ梯子の伸びる方向、梯子の横木方向を指している。この予想が発表された後、二本足梯子格子と三本足梯子格子の基底状態が異なる事が確認され [33]、さらに本研究の対象物質である二本足梯子格子系銅酸化物  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  が高圧下で超伝導となることが発表された [34]。

## 1.4.2 結晶構造

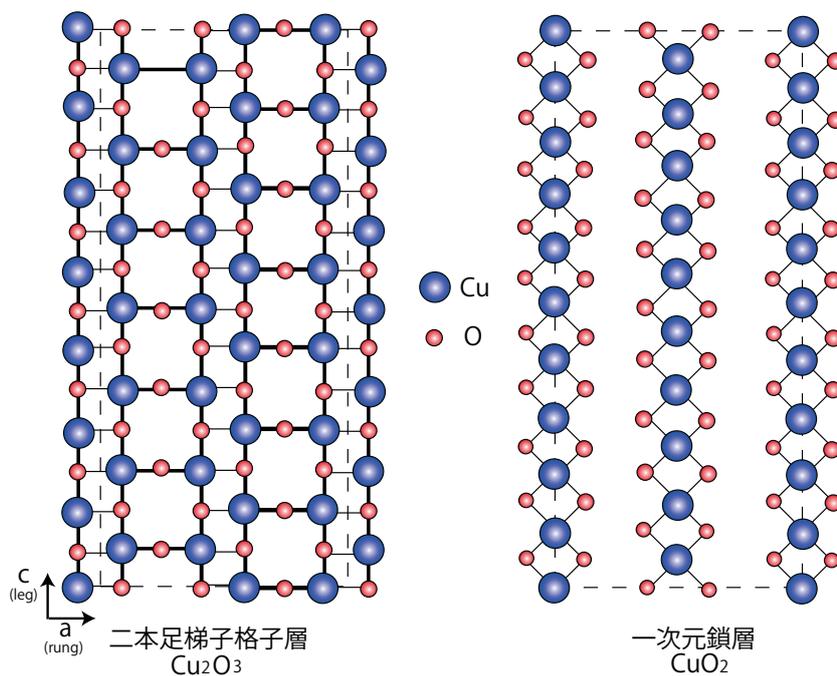
図 1.10 は  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の結晶構造である。c 軸方向に伸びている一次元鎖層と二本足梯子格子層とアルカリ土類層の三層が存在し、それらが b 軸方向に積層している。各軸の定義は文献で様々であるが、本論文では rung 方向を a 軸, leg 方向を c 軸とする。この物質は各層の c 軸長が異なっているため、複合結晶と呼ばれている。母物質 (x=0) での一次元鎖層と二本足梯子格子層の各 c 軸長は  $c_{\text{chain}} \approx 2.7\text{\AA}$ ,  $c_{\text{ladder}} \approx 3.9\text{\AA}$  で不整合であり、厳密に結晶全体の c 軸長を定義する事はできないが、通常  $c \approx 10c_{\text{chain}} \approx 7c_{\text{ladder}}$  として表現する。なぜなら、 $c_{\text{ladder}} \approx \sqrt{2}c_{\text{chain}}$  であるためである。また、a 軸長, b 軸長はそれぞれ  $a = 11.4\text{\AA}$ ,  $b = 13.4\text{\AA}$  である。この結晶は Orthorhombic となっている。結晶全体の空間群表記は超空間群によって表記されるが、各層の空間群は F222 である [35–37]。

この結晶構造における逆格子空間を考える。図 1.11 は電子線回折パターンによる逆格子点である [38]。複合結晶であるため、逆格子ベクトルは四つの整数 (h,k,l,m) を用いて、 $\mathbf{q} = ha^* + kb^* + lc_{\text{chain}}^* + mc_{\text{ladder}}^*$  と表されている。b\*c\* 面の電子回折パターンで現れているように、c 軸長の不整合性を反映し、(0020) と (0002) の逆格子点が異なっている。従って

逆格子空間を考える際には十分注意しなければならない。



(a)  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の結晶構造



(b) 各層構造

図 1.10:  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の結晶構造。二本足梯子格子層 (ladder) と一次元鎖層 (chain) が  $b$  軸方向に積層している構造を持つ。

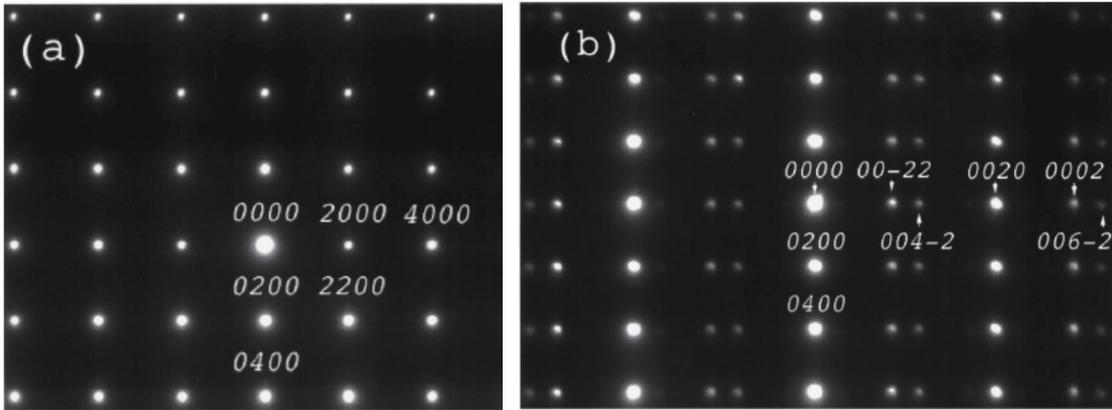


図 1.11:  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の電子線回折パターン。(a) は  $a^*b^*$  面、(b) は  $b^*c^*$  面を表している。[38]

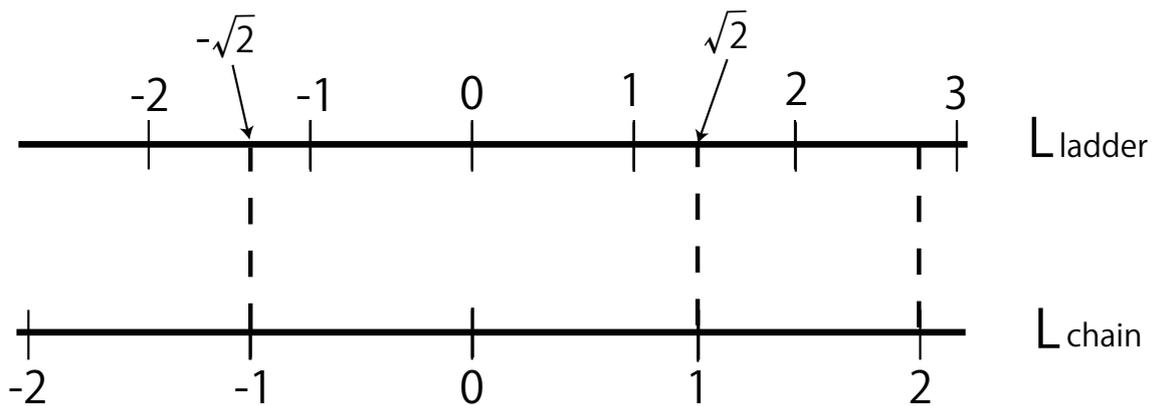


図 1.12:  $c$  軸長の不整合性から来る  $L$  の対応関係。

本研究における散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  及び運動量変化  $\mathbf{q}$  の表記法を以下のように統一して用い、ここに記しておく。散乱ベクトル  $\mathbf{Q} = (H, K, L)$  は、実空間における単位胞を  $(a, b, c_{\text{ladder}})$  とした時のミラー指数で表記している。運動量変化は梯子一本に対しての Brillouin ゾーンに還元した  $\mathbf{q} = (q_{\text{rung}}, q_{\text{leg}})$  を用いており、その単位は  $(\frac{2}{a}, \frac{1}{c_{\text{ladder}}})$  となる。なぜならば、 $a$  軸の長さは梯子一本の rung の長さの 3 倍のため、 $a^*$  方向に  $1.5 (H = 1.5)$  いったところでゾーン端となり、 $c^*$  方向は  $0.5 (L = 0.5)$  いったところがゾーン端となるからである。さらに、梯子格子で考えた Brillouin ゾーンと一次元鎖で考えた Brillouin ゾーンを比較すると、図 1.12 のように対応関係が  $L$  に対して成り立つ。この事は図 1.11 でも見られている。

### 1.4.3 ホール濃度と電気伝導

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における電気伝導は、ladder層が担っていると考えられる。これは各層のCu-O-Cuの結合角を考慮すると理解できる。各層の構造は図1.10(b)に示してある。chain層では、Cu-O-Cuの結合角はほぼ $90^\circ$ となっている。この時、隣接するCu間への電子の移動の際に直交した異なるO 2p軌道を介さなければならず、電子の飛び移りが制限される。一方ladder層に注目すると、Cu-O-Cuの結合が二通り存在している。一つは隣接するladderを繋ぐ結合であり、これはchain層同様 $90^\circ$ の結合角となっているため、rung方向(a軸)への飛び移りは起こりにくい。もう一つは、leg方向(c軸)にあるCu-O-Cuであり、その結合角は $180^\circ$ である。この場合、同じO 2p軌道を介する為、電子は飛び移りやすい。従って、系全体としてleg方向の伝導が支配的になる。図1.13は、 $8 \leq x \leq 12$ における電気抵抗の温度依存性である。 $\rho_a$ が $\rho_c$ に比べて一桁程度大きく、leg方向の伝導がしやすい事を反映している [39]。

母物質 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ におけるCuの平均価数は、Srを+2価、Oを-2価とすると、+2.25価となる。Cu原子1個あたり0.25個、すなわちユニットセル内に6個のホールが入っていることになる。SrをCaに置換しても、これらの価数は+2価で等しいために系全体のCuの価数は変化しない。そのため、各層にどの程度分布しているかは非常に重要になる。Katoらによって、bond-valence-sum計算から、 $x=0$ 及び6の各層におけるホール数が見積もられた(表1.1)。Ca置換する事で、chain層では+2.38から+2.26へ減少してい

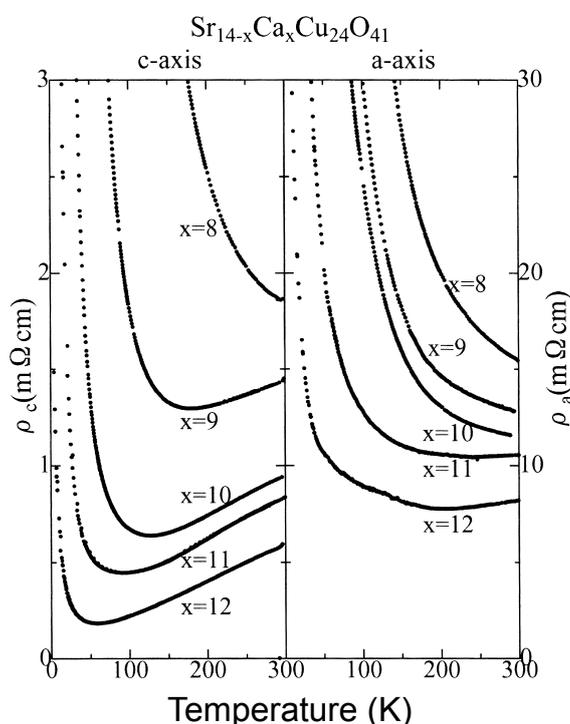


図 1.13: 電気抵抗の温度依存性。 ( $8 \leq x \leq 12$ ) [39]

るが、ladder層では+2.04から+2.07に増加している。従って、Ca置換に対してホールがchainからladderへ移動している事が示唆された[40]。その後、Mizunoらによるイオンクラスターモデルを用いた理論計算から、 $x=0$ ではほとんどのホールが一次元鎖にいる事、Ca置換に伴うchain上の静電ポテンシャルの増加によって、chainからladderへホールが移動する事が示唆された[46]。実験的側面では、光学伝導度[41]・X線吸収スペクトル[42,43]・NMR/NQR[44,47,48]・中性子散乱[45]などによって、各層のホール数の見積もりが行われている。各実験により見積られた梯子格子上のホール数を図1.14に示す。全ての手法において、Ca置換に伴ってchainからladderへのホール移動が生じる事は定性的に同じである。しかし定量的には一致しておらず、各層のホール分布は全ての組成で決定していないのが現状である[49]。

表 1.1: bond-valence-sum より求めた、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における各層の Cu 価数。[40]

	$\text{CuO}_2$ chain	$\text{Cu}_2\text{O}_3$ ladder
$x=0$	+2.38	+2.04
$x=6$	+2.26	+2.07

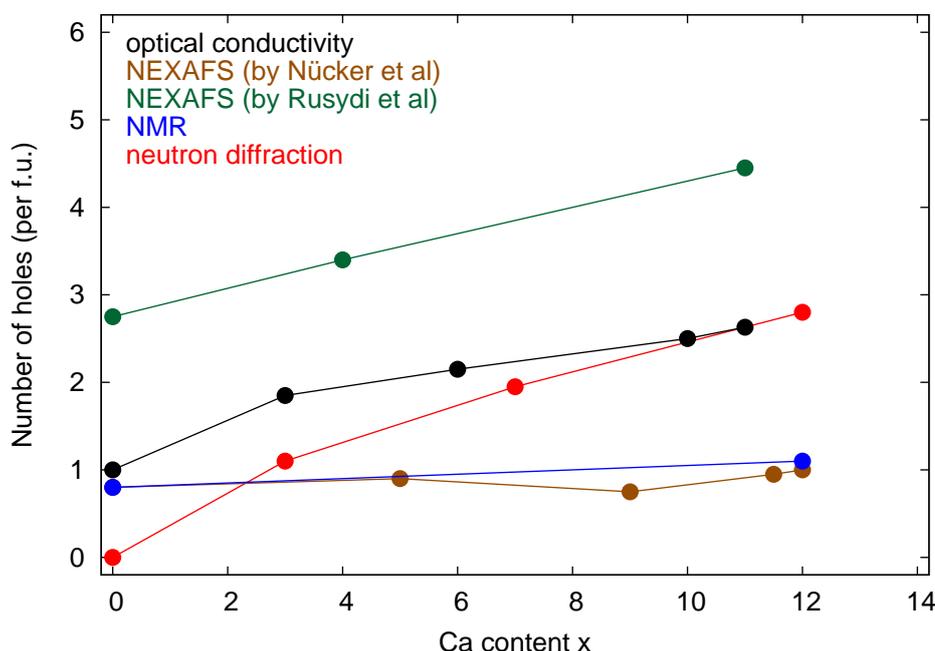
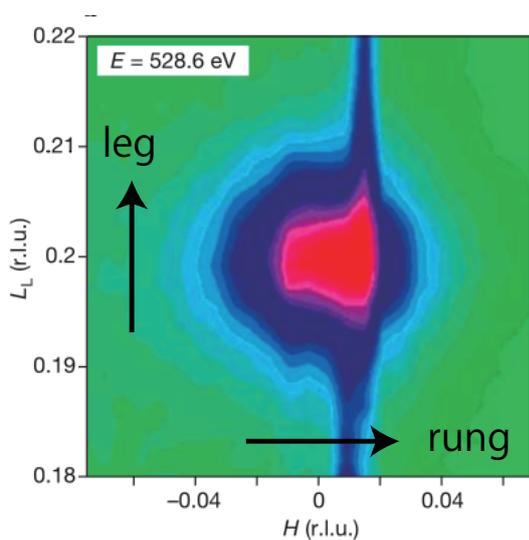


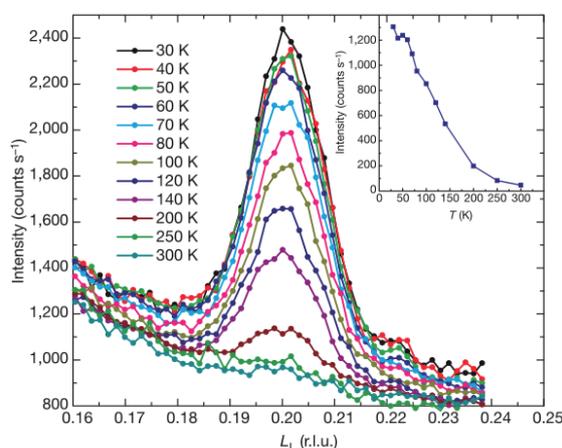
図 1.14: 様々な実験手法から見積もられた梯子格子層のホール数。(黒:光学伝導度 [41], 茶:X線吸収スペクトル [42], 緑:X線吸収スペクトル [43], 青:NMR/NQR [44], 赤:中性子回折 [45])

### 1.4.4 電荷秩序

母物質に対する共鳴軟 X 線散乱実験から、基底状態として電荷秩序が発現する事が報告された [50]。O の K 吸収端を用いた共鳴軟 X 線散乱によって、 $\mathbf{q}_{C.O.(0)} = (0, \frac{2\pi}{5})$  ( $Q_L = 0.2$ ) で超格子反射が観測された (図 1.15(a))。これは leg 方向に 5 倍周期の電荷秩序の存在を示している。この超格子反射強度の温度依存性 (図 1.15(b)) から、その転移温度  $T_{C.O.(0)}$  が約 250K 近傍で、二次相転移的である事が分かる。Abbamonte らは、結晶構造に格子歪みが起きていない事から、この電荷秩序が電子の多体相互作用によるホール結晶 (Wigner 結晶) の状態であると示唆している。また  $x \sim 11$  でも電荷秩序を示す超格子反射が  $\mathbf{q}_{C.O.(11)} = (0, \frac{2\pi}{3})$  ( $Q_L = 1/3$ ) で観測された (図 1.16(a))。これは 3 倍周期の電荷秩序の存在を示している。共鳴軟 X 線散乱実験による超格子反射強度のドーピング依存性を示したものが図 1.16(b) であるが、この実験手法では  $x = 0, x \sim 11$  でのみ電荷秩序の存在が観測されているが、[51]、そのパターンはまだ明らかになっていない。一方光学伝導度の測定から、CDW ギャップと連想できる開きがスペクトル上に表れている [52,53]。CDW ギャップの存在からまとめられた  $x$ - $T$  相図 (図 1.17(b)) を見ると、電荷秩序を示す領域が  $x \sim 9$  の領域まで広がっている。またラマン散乱測定によると、 $x \leq 12$  まで CDW の相関が存在している事を主張している [54]。これら実験の主張に対する統一の見解は得られておらず、この物質の重要な論点の一つになっている。

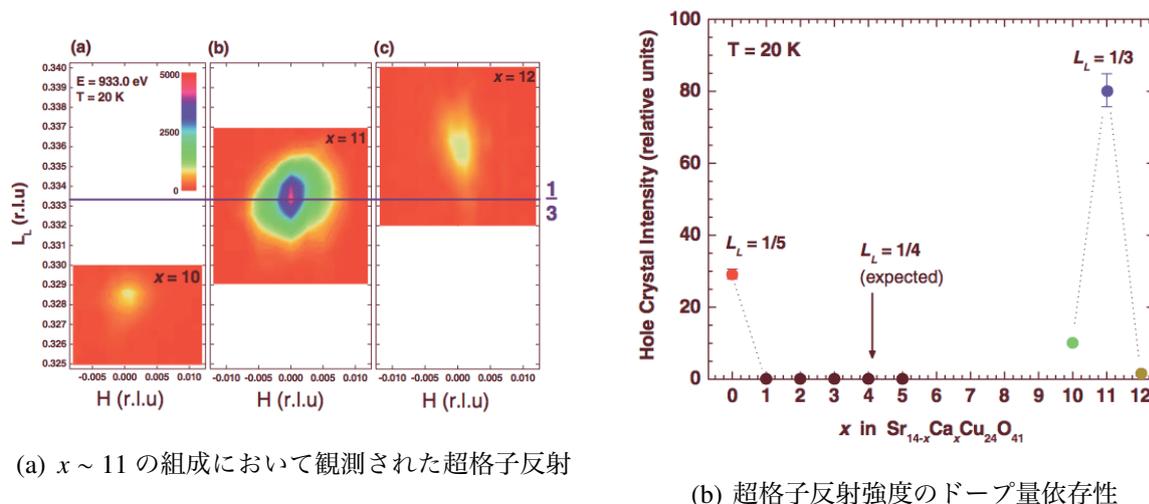


(a) 共鳴軟 X 線散乱による超格子反射



(b) 超格子反射強度の温度依存性

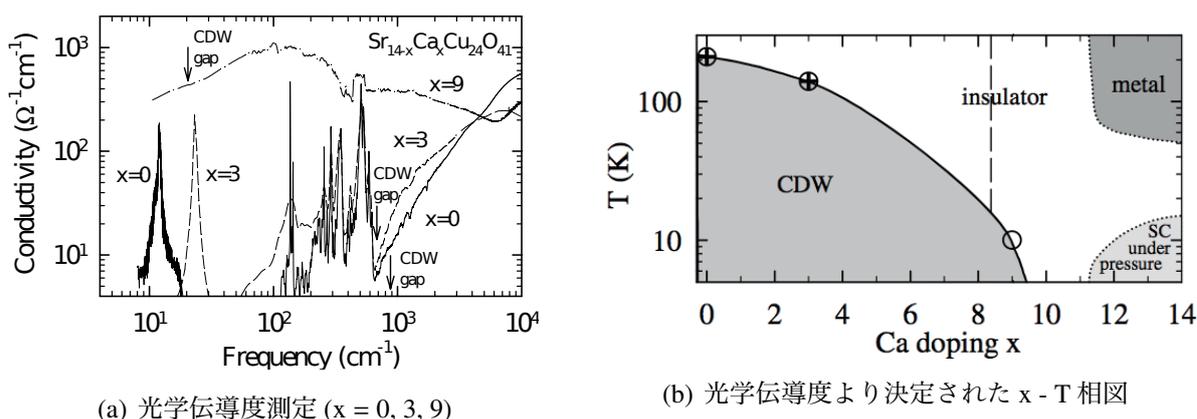
図 1.15: 文献 [50] より



(a)  $x \sim 11$  の組成において観測された超格子反射

(b) 超格子反射強度のドーピング依存性

図 1.16: 文献 [51] より



(a) 光学伝導度測定 ( $x = 0, 3, 9$ )

(b) 光学伝導度より決定された  $x - T$  相図

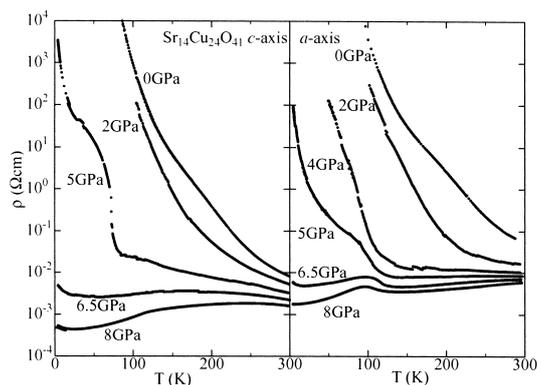
図 1.17: 文献 [53] より

### 1.4.5 物理的圧力による状態変化

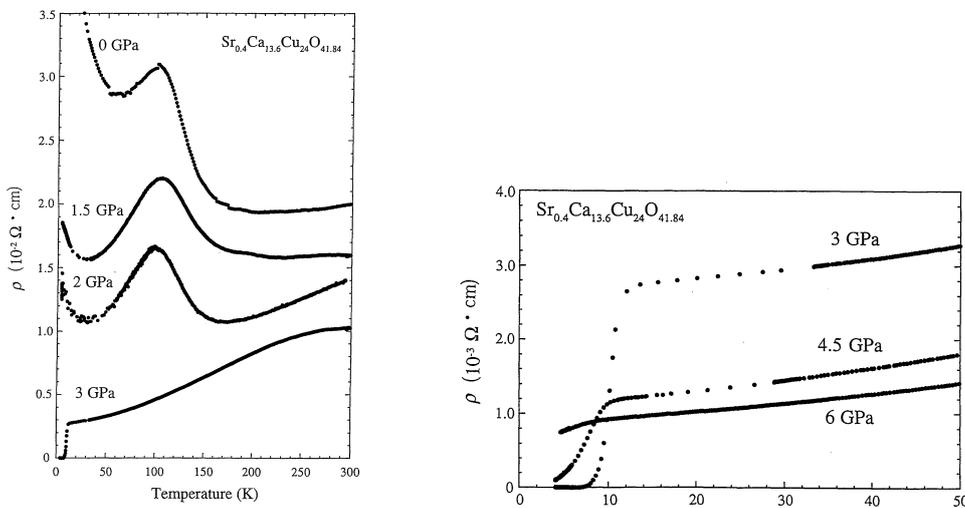
$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は、基本的にドーピングされたモット絶縁体である。図 1.13 に示したように、 $x \geq 8$  においては a, c 両軸とも絶縁体として振る舞っている事から分かる。しかし  $x \leq 9$  では、c 軸方向にのみ金属的な振る舞いを示し、a 軸は  $x = 12$  においても絶縁体的である。従って  $x \leq 9$  では、一次元的な絶縁体であると言える。また図 1.18 に、 $x = 0$  及び 13.6 における電気抵抗の物理的圧力依存性の測定の結果を示す [34, 39]。母物質では、 $P < 6 \text{ GPa}$  までは絶縁体的な振る舞いをしているが、 $P > 6 \text{ GPa}$  になると a, c 軸ともに金属的振る舞いが現れている (図 1.18(a))。これにより、約 6 GPa で金属-絶縁体 (Metal-Insulator : MI) 転移が示唆されている。また  $x = 13.6$  で発見された超伝導転移は、図 1.18(b) の様に観測された。約 3 GPa で超伝導へ転移し、さらに圧力をかけ約 6 GPa で超伝導転移が消滅している。最近、 $x = 13$  の単結晶試料を用いた電気抵抗の圧力依存性に関する報告が

なされた [55,56]。これによると、2 GPa でゼロ抵抗が発現し、4 GPa で  $T_c$  が最大の 13.2 K を持つ。さらに 8 GPa でもゼロ抵抗が発現している事から、超伝導相がこれまで考えられていた圧力よりも高圧側まで存在している事を示唆している。

先行研究を基に x-P 相図を表すと、図 1.19 の様になり、多様な状態を取る事が分かる。高温超伝導体の重要な問題として、高い臨界温度や超伝導とストライプ型電荷秩序の関係がある。この系でも同様に超伝導と電荷秩序が発現している事から、類似性や相違性を調べる事で、高温超伝導のメカニズム解明に繋がる事が期待される。



(a) 文献 [39] より



(b) 文献 [34] より

図 1.18: 電気抵抗の圧力依存性。(a)  $x = 0$  (b)  $x = 13.6$

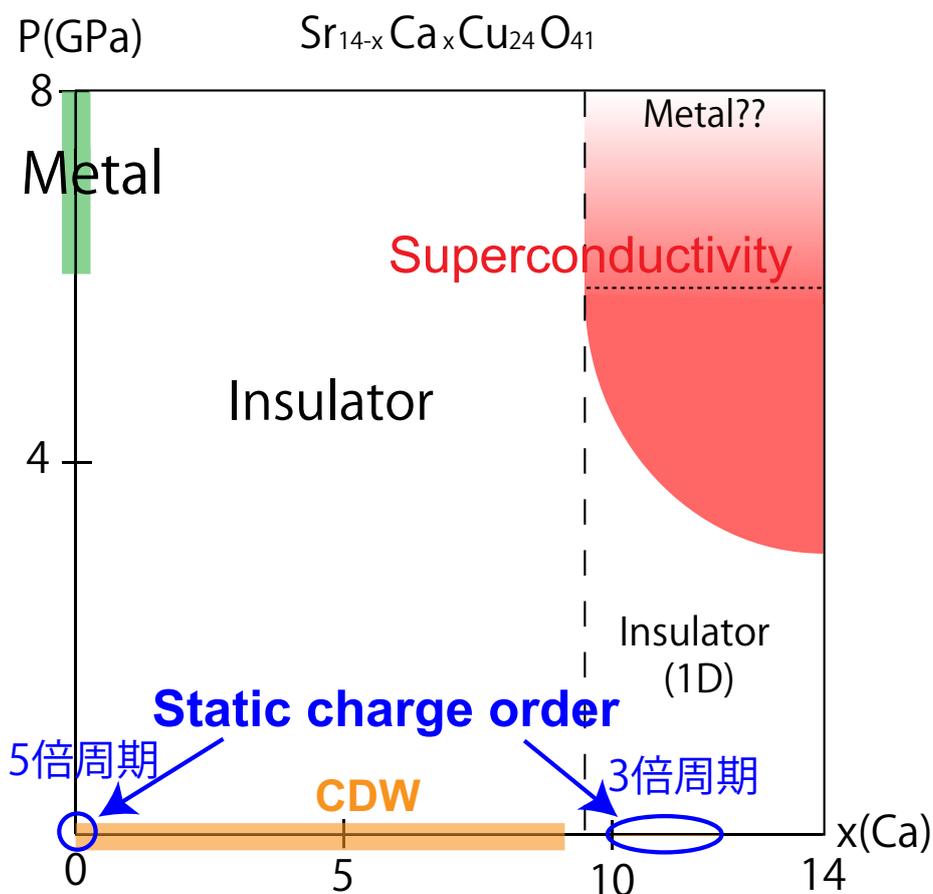


図 1.19: x-P 相図

### 1.4.6 電子状態

図 1.20(a) は、絶縁体の時とホールがドーピングされた時の状態密度の概略図である [46]。絶縁体の時の最低励起エネルギーは Zhang-Rice 一重項状態から UHB への励起 (励起 A) となっている。前述してあるが、本論文において”モットギャップ”とは、この励起 A に対応するエネルギーギャップを指している。このモットギャップ励起はバンド間励起であるが、ホールドーピングされると、Zhang-Rice 一重項バンド内での励起 (バンド内励起) がモットギャップよりも低エネルギー側で生じる。図 1.20(b) は、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における光学伝導度の結果である [41]。上述のように、モットギャップ励起がどのバンド間励起よりもエネルギーが低く起りやすい。従って、光学伝導度における約 2eV 付近がそれに対応している。Ca 置換を進めていき、二本足梯子格子層にホールがドーピングされるとスペクトルが低エネルギー側にシフトし、金属的な振る舞いを示す Drude 成分が現れている。このモットギャップ励起よりも低エネルギー側はバンド内励起に対応しているので、バンド内

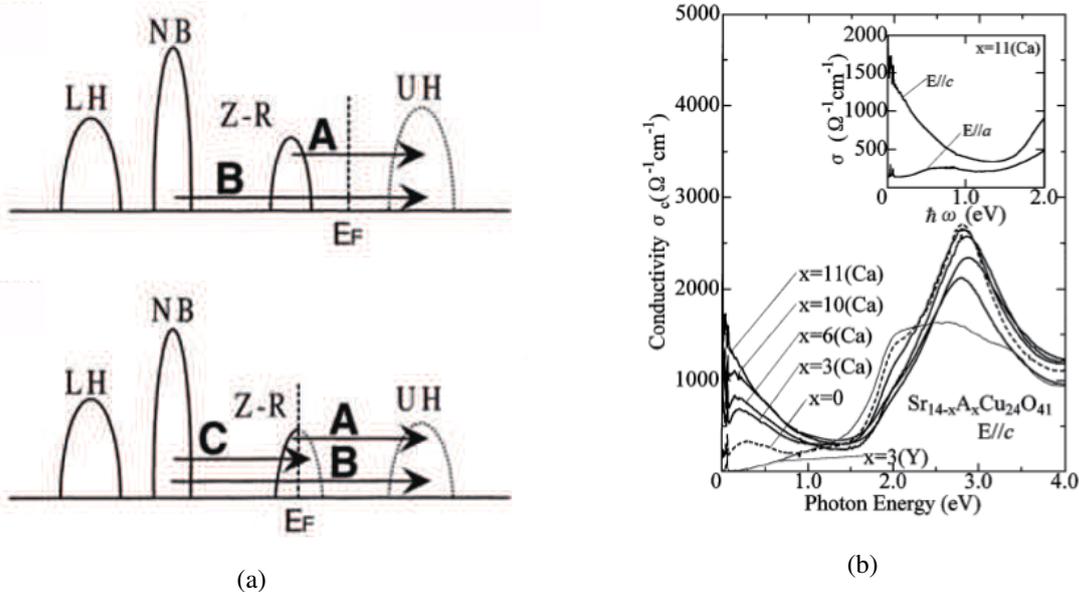
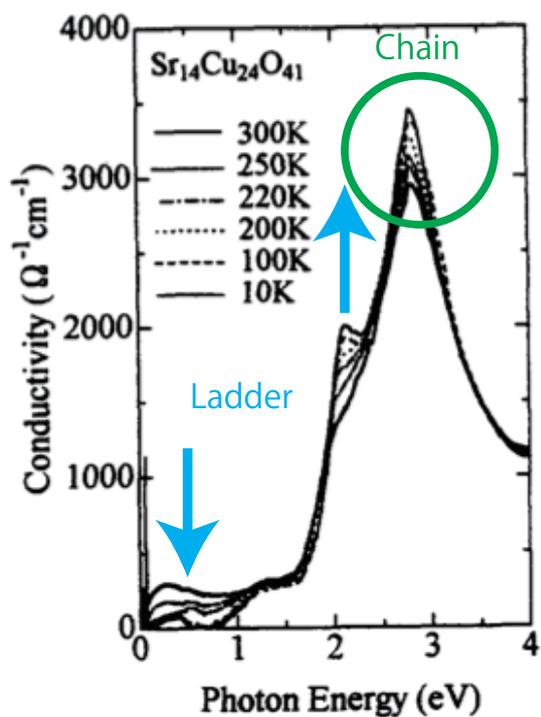


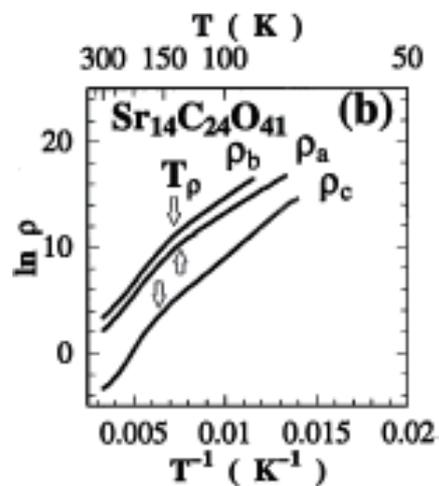
図 1.20: (a) 絶縁体とホールドーパでの状態密度の概略図 [46]。LH(Lower Hubbard Band),NB(Non-Bonding O2p Band),Z-R(Zhang-Rice 一重項),UH(Upper Hubbard Band) を表す。(b) 光学伝導度のドーパ量依存性 [41]。

励起はドーパしたホールのダイナミクスに関係していると考えられる。一方で、3eV 付近に生じているピークは一次元鎖での CT 励起 (励起 C) に対応している。

さらに、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における光学伝導度スペクトルの温度変化 (図 1.21(a)) を見ると、 $\sim 4\text{eV}$  という広いエネルギー領域においてスペクトルの温度変化している。温度降下に伴って低エネルギー側から高エネルギー側にシフトし、200 K 以下ではバンド内励起に対応するエネルギー領域でのスペクトルがほとんどなくなっている。この事は低温になるにつれて梯子格子上で電荷秩序が発達する事で絶縁体的な振る舞いになっていると考えられている [57]。一方で、電気抵抗の温度依存性 (図 1.21(b)) をみると、150 K 付近で折れ曲がりが生じ、低温で電気抵抗が大きくなっている。この事は 150 K 以下で伝導を担うキャリアが減少したためだと考えられている [58]。これら 2つの結果はよく一致している。



(a)  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における光学伝導度の温度依存性 [57]



(b)  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における電気抵抗の温度依存性 [58]

図 1.21:  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における伝導度。

### 1.4.7 二本足梯子格子系の RIXS

これまでに  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  に対する RIXS 実験もいくつか行われている [59–61]。図 1.22 は、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の RIXS スペクトルである。光学伝導度 (図 1.20(b), 1.21(a)) との比較から、RIXS スペクトルにおいて、エネルギー差が 2~4eV の領域がモットギャップ励起 (Zhang-Rice バンドから UHB への励起)、それよりもエネルギーの低い領域がバンド内励起 (Zhang-Rice バンド内での励起) に対応する。

図 1.23 は、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  での RIXS スペクトルの入射エネルギー依存性と吸収スペクトルの偏光依存性である。入射エネルギー依存性を見ると、入射エネルギーが 8993eV と 8984eV で非弾性領域の 2-4eV のスペクトルが共鳴的に増大している事がわかる。この入射エネルギーと吸収スペクトルを比較する事で、8993eV が  $\text{CuO}_4$  プラケットに平行な偏光が共鳴するエネルギー、8984eV が  $\text{CuO}_4$  プラケットに垂直な偏光が共鳴するエネルギーであることが決定された。

また、この物質群は複合結晶であるため、これらの励起が二本足梯子格子由来なのか、一次元鎖由来なのかを知る必要がある。図 1.24(a) は、モットギャップ励起の分散関係であり、図 1.24(b) は梯子格子層のホール濃度の異なる物質でのバンド内励起強度を運動量に対してプロットしたものである。モットギャップ励起の分散関係の折り返しが二本足梯子格子で考える Brillouin ゾーンの境界で起きている点、梯子格子層のホール濃度が増加するとそれに伴ってバンド内励起の強度も増加している点から、モットギャップ励起に対応するエネルギー以下の励起は梯子格子由来であると言える [59]。

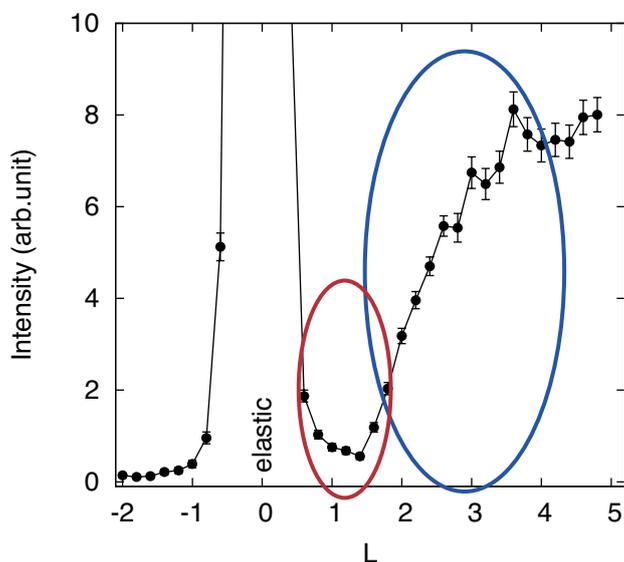


図 1.22:  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における RIXS スペクトル。赤丸の領域がバンド内励起に、青丸の領域がモットギャップ励起にそれぞれ対応している。

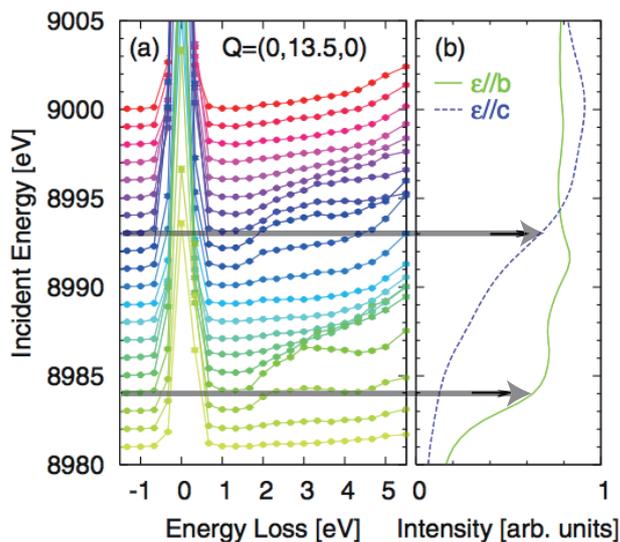


図 1.23: (a)  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における RIXS スペクトルの入射エネルギー依存性。(b) 吸収スペクトルの偏光依存性。  $\varepsilon \parallel \mathbf{b}$  (緑) は  $\text{CuO}_4$  プラケットに垂直な偏光、  $\varepsilon \parallel \mathbf{c}$  (青) は  $\text{CuO}_4$  プラケットに平行な偏光。矢印は、2-4eV 付近の RIXS スペクトルが共鳴的に増大しているエネルギーを示している。 [59]

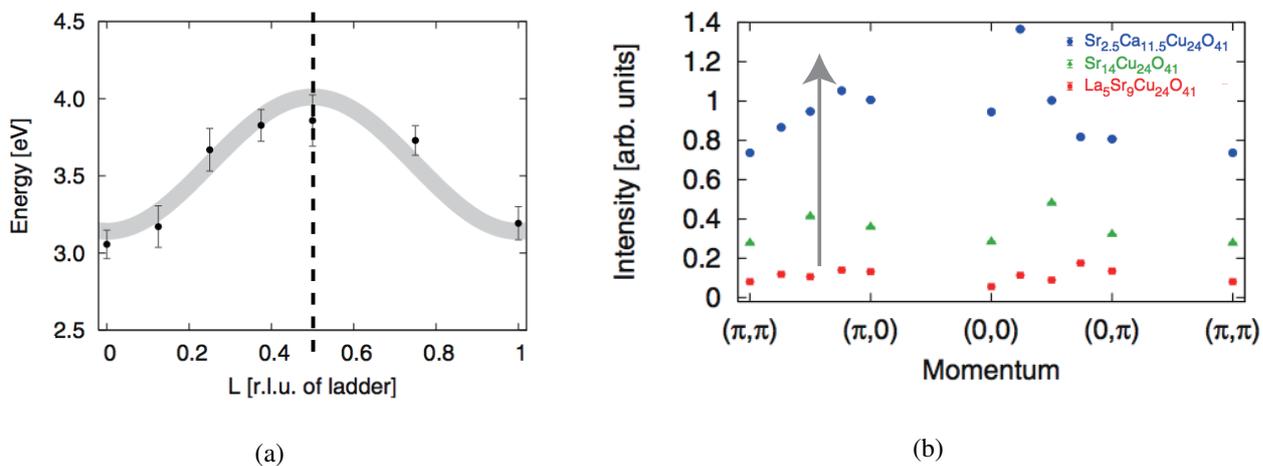


図 1.24: (a) モットギャップ励起の分散関係。(b) バンド内励起の運動量依存性。赤が  $\text{La}_5\text{Sr}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、緑が  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、青が  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  であり、この順で梯子格子層のホール濃度が増えていく。 [59]

## 1.5 研究目的

電子相関が強く無視できない強相関電子系では、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果といった興味深い物性が発現する。これら物性は、電子の持つ電荷・軌道・スピンといった自由度の秩序及びそれに伴う揺らぎの効果が影響する。従って、電子自由度の秩序状態や揺らぎの様なダイナミクスの解明が重要となる。ダイナミクスの観測には非弾性散乱が有効であり、スピンに関しては中性子によって数多く研究されている。一方電荷ダイナミクスに対しては電子励起の運動量依存性を測定できる共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) が大変強力である。RIXS は吸収端近傍の X 線を利用し共鳴効果を得る事で電子励起を測定する手法である。また硬 X 線を利用した RIXS では、極限環境下での測定が可能であり、これまで未開であった高圧下における電子状態の観測への応用可能である。

二本足梯子格子系銅酸化物  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は、Ca 置換や物理的圧力によって多彩な物性が発現する大変面白い物質である。常圧下では、回折実験により  $x = 0$  及び  $x \sim 11$  で電荷秩序状態を取るが、その中間組成では秩序の存在は報告されていない。従って回折実験では捉えられないダイナミクスを調べる事で、中間組成での電荷秩序に対する振る舞いを明らかにする事ができると考えられる。またこの系は、物理的圧力下で金属絶縁体転移や超伝導転移を示すが、圧力下での電子状態の観測手法がほとんどないため、あまり研究されていないのが現状である。

本研究の目的は、大きく分けて二つである。一つは、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の常圧下における電子状態を、梯子格子上にドーパされたホールのダイナミクスの観点から理解し、この系における電荷秩序状態を明らかにする事である。そのため、五つの組成 ( $x = 0, 3, 6, 9, 11.5$ ) に対して RIXS 実験を行い、電荷励起スペクトルの温度依存性、運動量依存性を測定した。もう一つは、高圧下での電子状態の観測する手法として、RIXS 実験を発展させる為、技術開発を行う事である。加えて、確立させた高圧下 RIXS 実験を  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  に対して行い、電子状態の圧力変化を明らかにする。

## 1.6 本論文の構成

本論文は以下のように構成する。第二章では常圧下における RIXS 実験に関して、第三章では高圧下における RIXS 実験に関して、それぞれ実験条件から結果、考察と章毎にまとめていく。本研究が二つの目的を持って遂行しており、誤解を避ける為に、このような構成にしている。第四章で、それぞれの結論をまとめて記す。

## 第2章 常圧における実験

### 2.1 試料

本研究において  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の単結晶試料を使用した。x = 0, 3, 6, 9 の試料は岡山大学の工藤一貴助教 (試料提供時は、東北大学金属材料研究所所属), 東北大学の小池洋二教授より、x = 11.5 の試料は北海道大学の熊谷健一教授より、それぞれ提供されたものである。全ての実験において試料配置は統一し、 $q_{\text{rung}} = 0$  の時、bc 面が入射及び散乱 X 線で作られる面と平行になるようにした。

結晶方位の確認で用いた実験室系の概略を述べる。X 線源には回転対陰極型 X 線発生装置 (リガク社製 ultraX 18H:最大出力 18 kW) を使用し、ターゲットとして Mo の K  $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.710688 \text{ \AA}$ ) を用いた。発生した X 線は、モノクロメータで単色化されコリメータで整形された後、試料に入射する。試料で散乱した X 線は、バックグラウンド (空気散乱等) を除去するためにスリットを透過させてシンチレーションカウンターで検出される。また、広い逆空間を測定するために 4 軸回折計 (HUBER 製) を用いている。

### 2.2 実験条件

本研究に関する実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL11XU 及び APS の Sector 30 を利用して行った。ビームラインの特性及び実験条件を、それぞれ記す。

#### 2.2.1 BL11XU (SPring-8)

SPring-8 の BL11XU は、日本原子力研究開発機構所有のアンジュレーターを装備したビームラインである。光学ハッチ及び 3 つの実験ハッチで構成されており、実験ハッチ 2 は RIXS 実験用に特化している。図 2.1 に蓄積リングから検出器までの光学系の概略図と実際のハッチ内部の写真を示す。SPring-8 の標準アンジュレーターで生成された X 線は、光学ハッチ内の Si(111) 結晶と実験ハッチ内のチャンネルカット型高分解能モノクロメータを用いて、単色化される。次に、入射 X 線に対して平行に置かれた白金コーティングの集光ミラーにより、水平方向のみ集光され、試料位置で約  $120 \mu\text{m}$  まで絞られる。試料によって散乱された X 線は、2m 先のアナライザー結晶によって集光・分光され、2m 先の集光点に置かれた検出器で検出される。

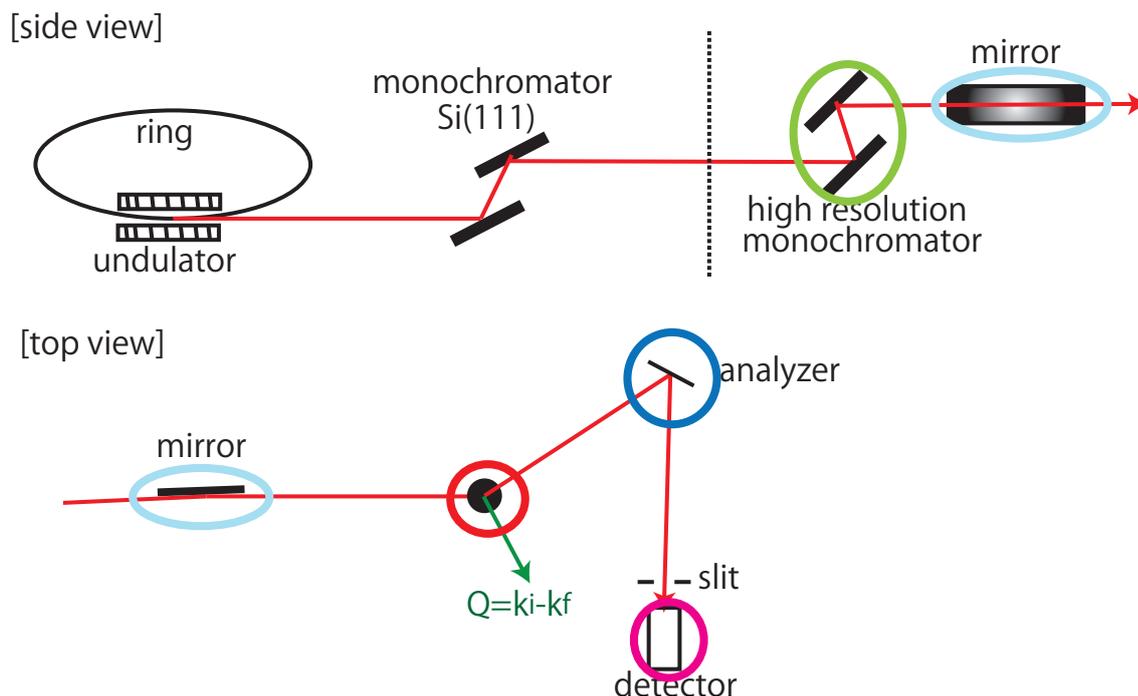


図 2.1: 蓄積リングから検出器までの概略図

本研究で用いた高分解能モノクロメータと散乱アナライザーは、それぞれ Si(400), Ge(733) を用い、最終的に得られたエネルギー分解能は 400 - 500 meV 程度であった。また高分解能モノクロメータを Si(333) にする事で、より高いエネルギー分解能 (約 200 meV) の実験も行った。検出器は、シリコン半導体検出器 (SII 製) を用いた。また温度依存性の測定のために、日本原子力研究開発機構 大和田謙二博士に ARS 製の He 循環型冷凍機を借用した。測定した温度領域は、最低温 (5 - 10 K) から 400 K までである。全ての組成で実験を行い、 $x = 9$  のみ高分解能での実験も行った。

入射 X 線は、 $\text{CuO}_4$  プラケットに平行な偏光が共鳴する 8993 eV を用いた。この物質は擬二次元的である為、積層方向に対応する  $b^*$  軸方向の運動量依存性はほぼないと考えられる。そこで  $b^*$  軸方向のミラー指数 ( $K$ ) は、散乱角  $2\theta \sim 90^\circ$  になるような値を選んだ。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の 5 つの組成に対して RIXS 実験を行い、電荷励起スペクトルの温度依存性、運動量依存性を測定した。表 2.1 に、各組成毎の測定した温度の対応をまとめた。また図 2.2 に測定した運動量を第一 Brillouin ゾーンに還元したものを示した。図中の楕円の大きさは、それぞれの方向の運動量分解能を表しており、その大きさは  $\Delta H = 0.27$  r.l.u. ( $\Delta q_{\text{rung}} = \pi/5$ ),  $\Delta L_{\text{ladder}} = 0.065$  r.l.u. ( $\Delta q_{\text{leg}} = \pi/10$ ) 程度である。

表 2.1:  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の組成と測定温度及び運動量の対応表。

	400 K	300 K	150 K	最低温
$x = 0$	○	○	○	○ (8 K)
$x = 3$	○	○	○	○ (11 K)
$x = 6$	○	-	-	○ (5 K)
$x = 9$	○	-	-	○ (11 K)
$x = 11.5$	○	-	-	○ (18 K)

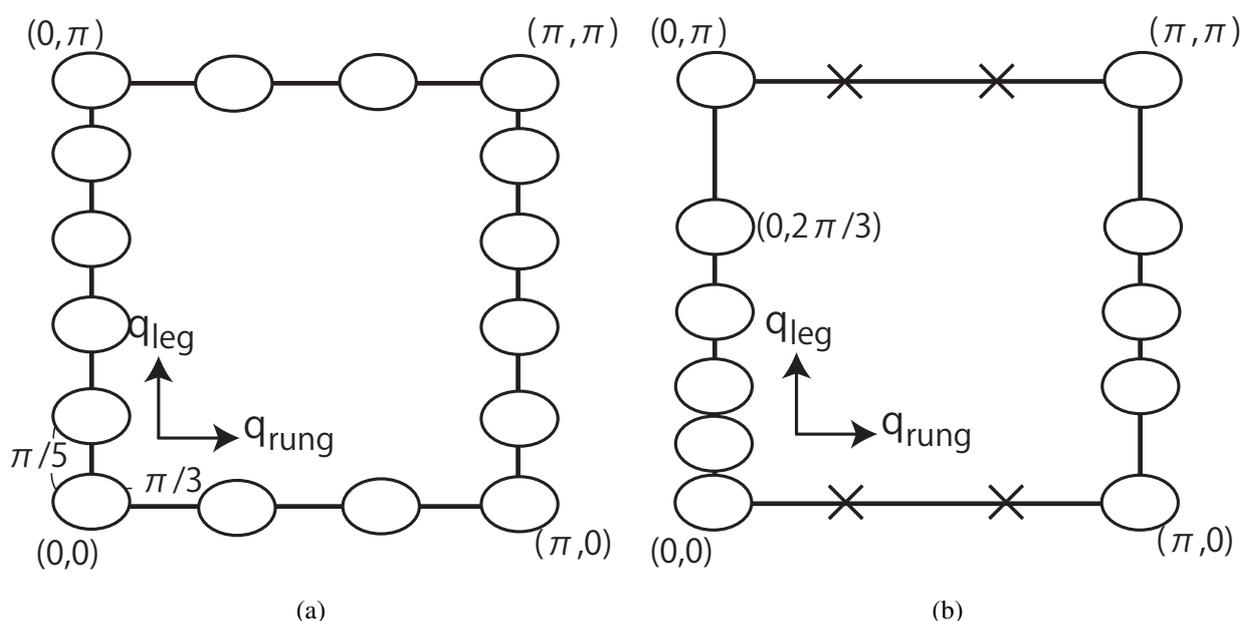


図 2.2: 第一 Brillouin ゾーンに還元した測定運動量。楕円は運動量分解能を示している。(a)  $x = 11.5$  以外の組成。(b)  $x = 11.5$ 。×は低温でのみの測定を表している。

### 2.2.2 30ID (APS)

APS の Sector 30 は、非弾性 X 線散乱専用ビームラインであり、2つの実験ハッチから構成される。上流/下流ハッチはそれぞれ、MERIX/HERIX (Medium/High Energy Resolution Inelastic X-ray Scattering) と呼ばれる分光器が搭載されている。本実験は MERIX を用いて行った。高分解能モノクロメータとして非対称反射型 Si(400) 結晶を、散乱アナライザーとして表面ダイスカットした Ge(733) 結晶を用いた。検出器は、一次元ストライプ検出器を使用した。これらにより得られた最終的なエネルギー分解能は、約 120 meV であった。但し、試料とアナライザー及びアナライザーと検出器の距離は 1 m であり、運動量分解能は SPring-8 BL11XU に比べて約二倍悪かった。温度調整の為に、ARS 製 He 循環型冷凍機 (DE-202SI) を使用し、測定は最低温 (7 K) で行った。試料は、 $x = 3, 11.5$  の組成を用いた。

入射 X 線は、 $\text{CuO}_4$  プラケットに平行な偏光が共鳴するエネルギーを用いた。ただし、BL11XU と Sector 30 ではエネルギー較正での基準点が異なるため (BL11XU では吸収端第一ピークを 89913 eV, Sector 30 では立ち上がりの変曲点を 8980.5 eV とする)、約 1 eV 異なる 8994 eV を選択した。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 母物質 ( $x = 0$ ) における RIXS スペクトル

図 2.3~2.6 のように、8 K と 400 K の RIXS スペクトルを測定した運動量毎に示す。 $\Gamma$  点に注目する。高温で、モットギャップを超えるバンド間励起の強度が減少、バンド内励起の強度が増加する事による、2 eV 付近でのスペクトル交差が観測された。図 2.3, 2.4 に示した  $q_{\text{leg}}$  方向の変化に対して、2 eV のスペクトル交差が  $q_{\text{leg}} \sim 0$  で明瞭であるが、 $\pi$  に近づくにつれて不明瞭になり、 $q=(\pi, \pi)$  近傍ではスペクトルの交差は見られず、温度上昇に伴うスペクトル全体の強度が増加している。同様の振る舞いが、 $q_{\text{rung}}$  方向の運動量変化を示した図 2.5, 2.6 でも観測された。 $q_{\text{leg}} = 0$  のスペクトルは 2eV 付近で交差が生じている一方で、 $q_{\text{leg}} = \pi$  のスペクトルでは交差が見られず全体の強度が減少している。

電荷秩序周期に対応する運動量  $q_{\text{C.O.}}$  での振る舞いを調べる為に、図 2.7 に  $q_{\text{C.O.}}$  における RIXS スペクトルの温度変化を示す。比較のため、 $\Gamma$  点及びゾーン端でのスペクトルも併せて図示した。これによると、 $q_{\text{C.O.}}$  における高温でのバンド内励起強度の増大が他に比べて大きい様に見える。図 2.8 に、 $\Gamma$  点と  $q_{\text{C.O.}}$  のスペクトル比較を 200 - 400 K 間で行ったものを示す。明らかに高温におけるバンド内励起強度の増大が  $q_{\text{C.O.}}$  で大きい事が分かる。

バンド内励起の温度変化をより詳細に調べる為に、バンド内励起に対応する 1.0 ~ 1.5 eV の強度を足し、anti-stokes 側の同じ領域 (-1.0 ~ -1.5 eV) をバックグラウンドとして引く事で積分強度を求めた。このように得られた積分強度を測定した運動量に対してプロットしたものの温度依存性を、図 2.9 に示す。これによると、二カ所目立った特徴が観測された。一つの特徴は、平均強度の温度変化である。高温から低温に向かって強度は減少していくが、150 K より低温では一定になっているように見える。もう一つの特徴は 400 K で観測されたピークである。このピークの位置は、 $q = (0, 2\pi/5)$  であり、この運動量は  $x=0$  で報告されている電荷秩序周期  $q_{\text{C.O.}}$  に対応する。ピークの温度変化を見ると、300 K で不明瞭になり、150, 8 K ではほとんど観測できなかった。この振る舞いは図 2.8 に示した生データでも明らかに見て取れる。

これら 2 つの特徴の温度変化を詳細に見る為に、 $q_{\text{leg}} = -2\pi/5, 0, 2\pi/5, \pi$  の四つの運動量におけるバンド内励起強度の詳細な温度変化を測定した。その結果を図 2.10 に示す。全ての運動量で高温から約 200 K 付近に向かって強度が減少し、それ以降はほぼ一定になる振る舞いをしている。しかし減少の傾きに注目すると、 $q_{\text{leg}} = \pm 2\pi/5$  の方が急である事が観測された。

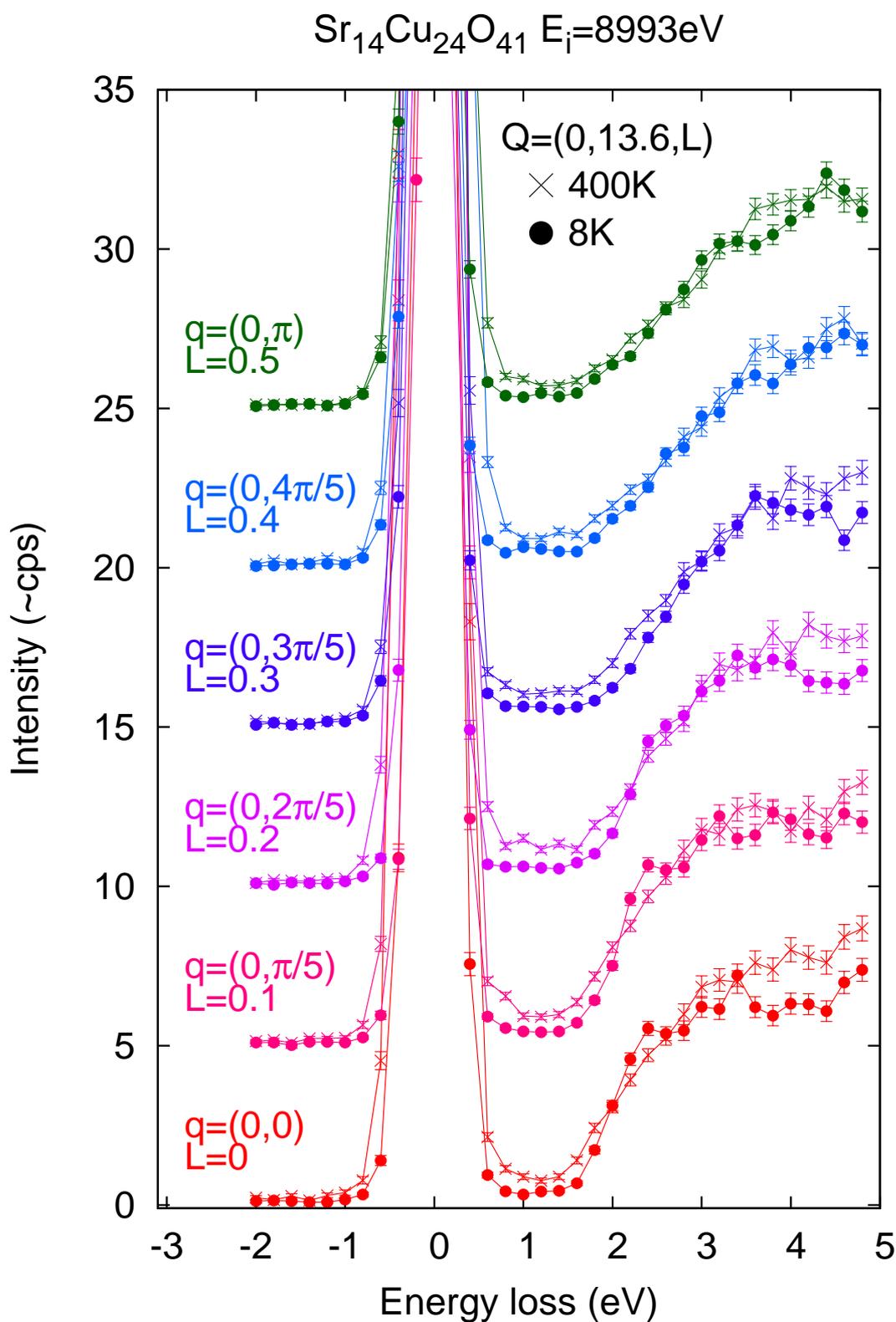


図 2.3: 各運動量における RIXS スペクトルの温度変化。(0,0)→(0,π)

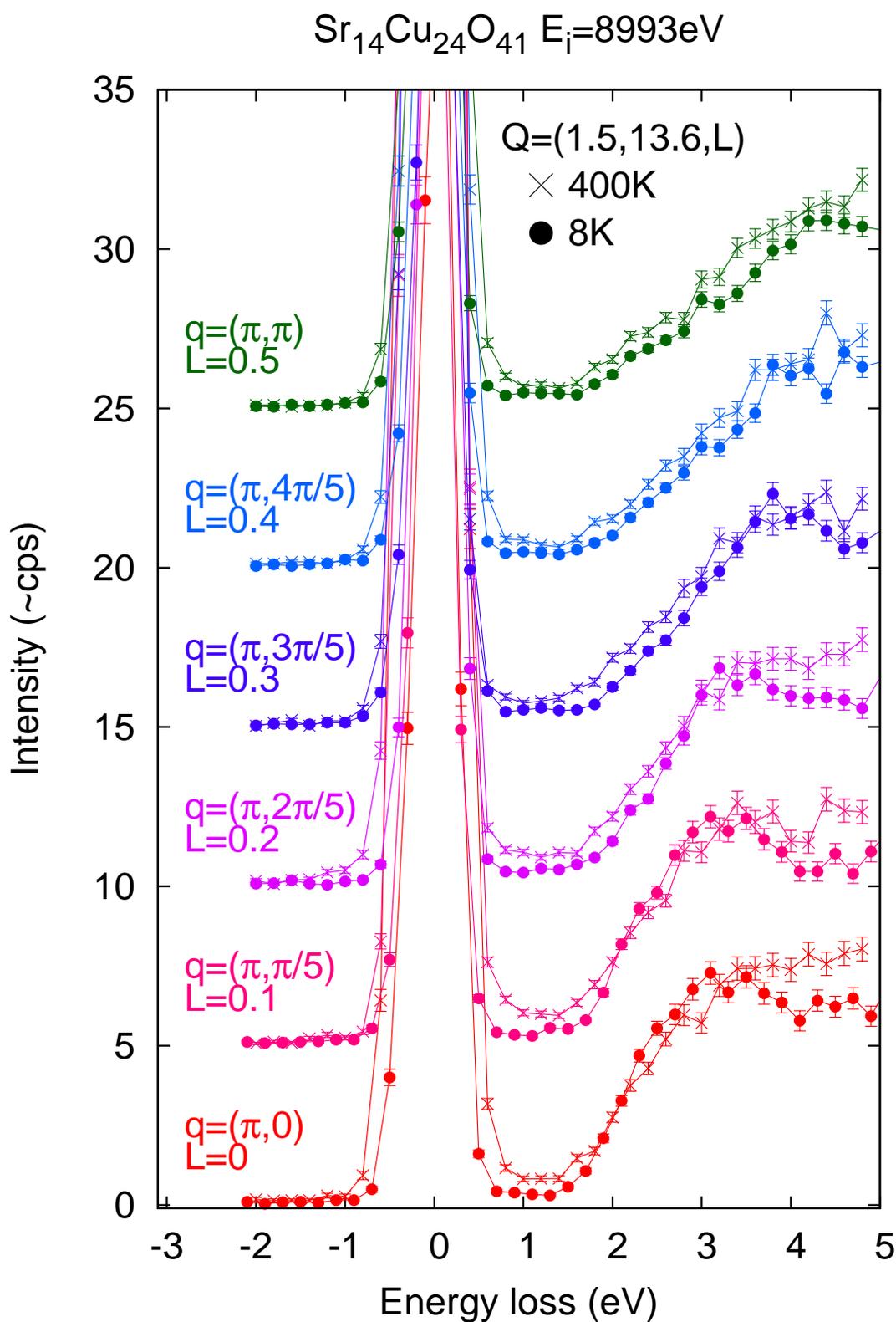


図 2.4: 各運動量における RIXS スペクトルの温度変化。( $\pi, 0$ ) $\rightarrow$ ( $\pi, \pi$ )

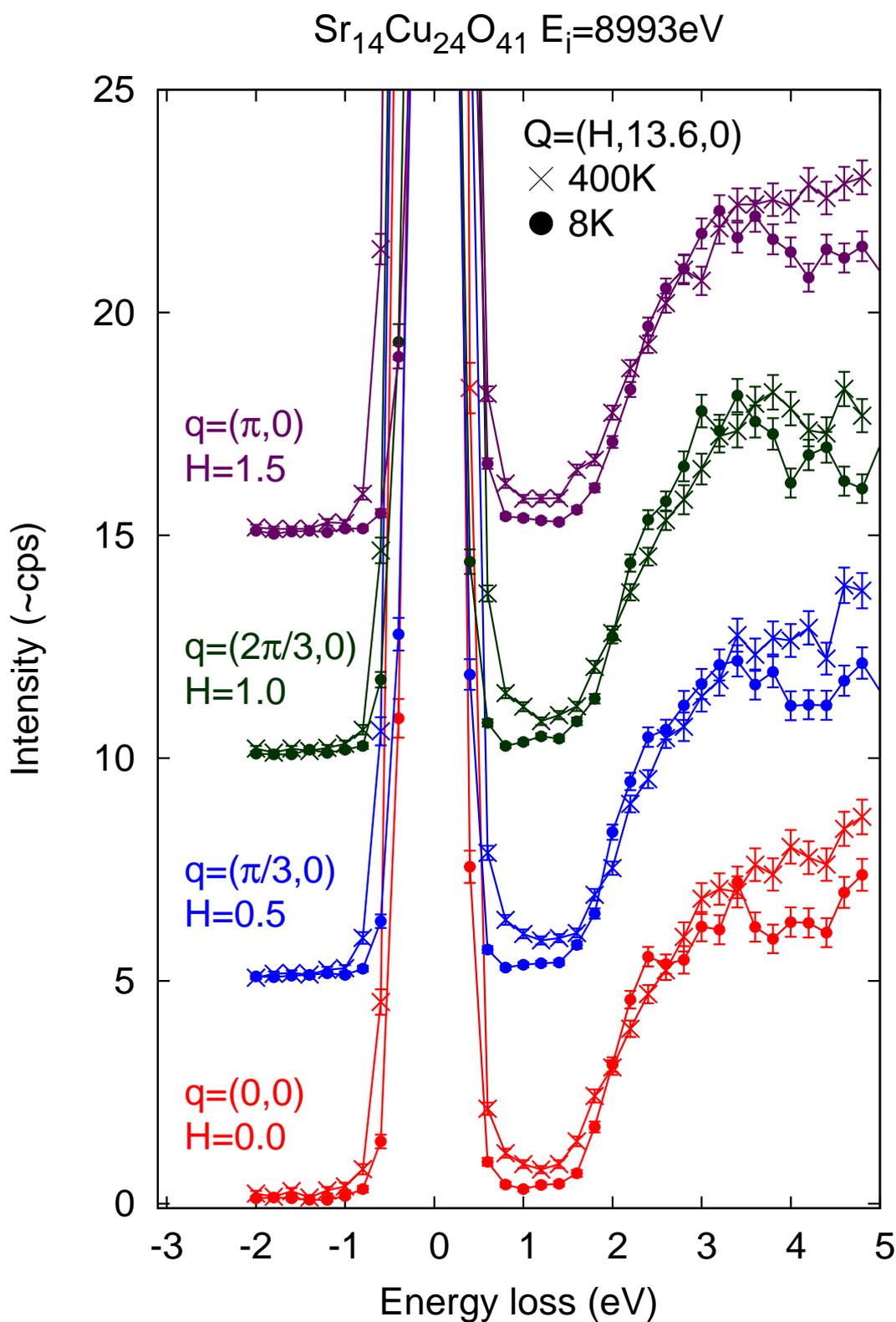


図 2.5: 各運動量における RIXS スペクトルの温度変化。(0,0)→(π,0)

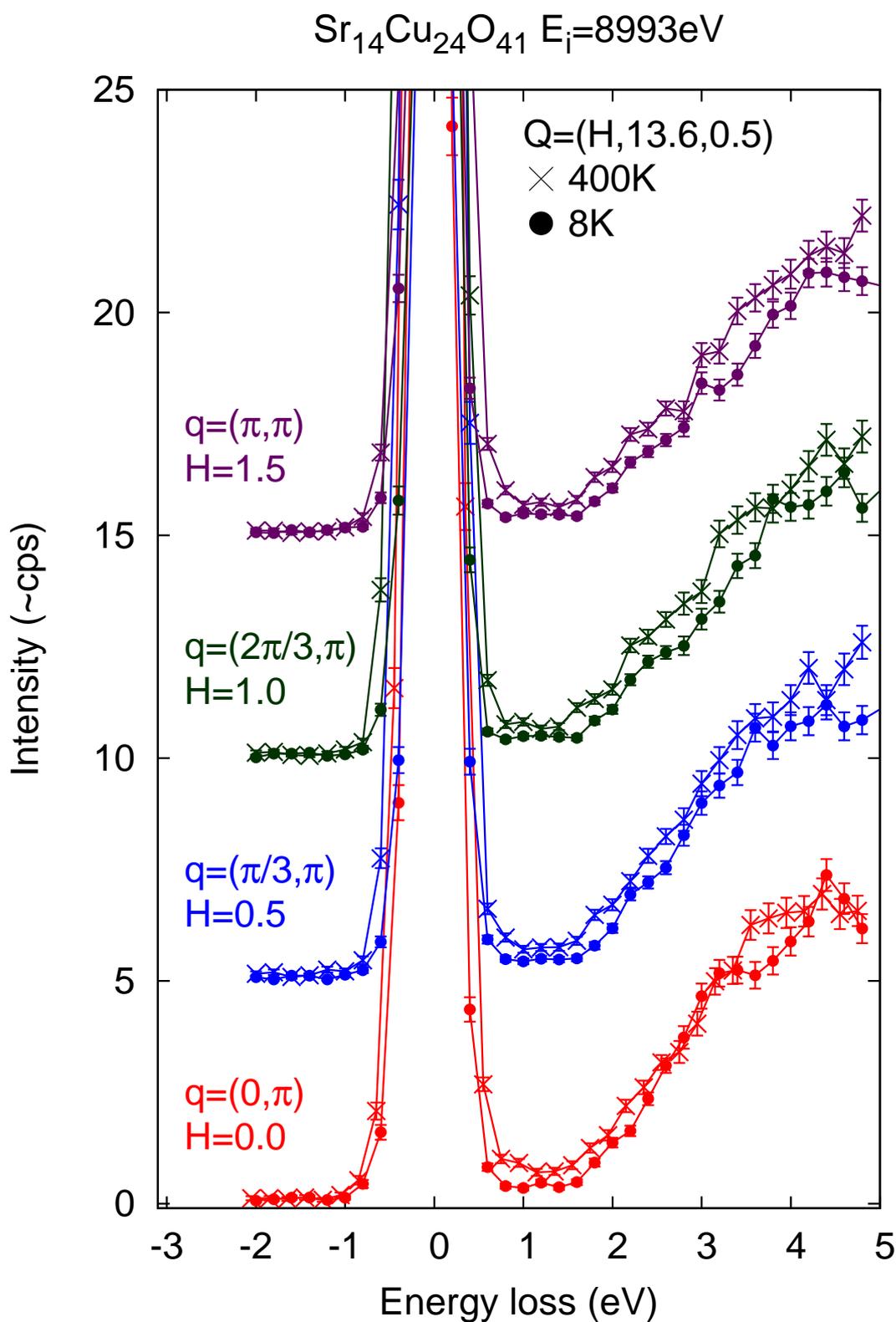


図 2.6: 各運動量における RIXS スペクトルの温度変化。(0,π)→(π,π)

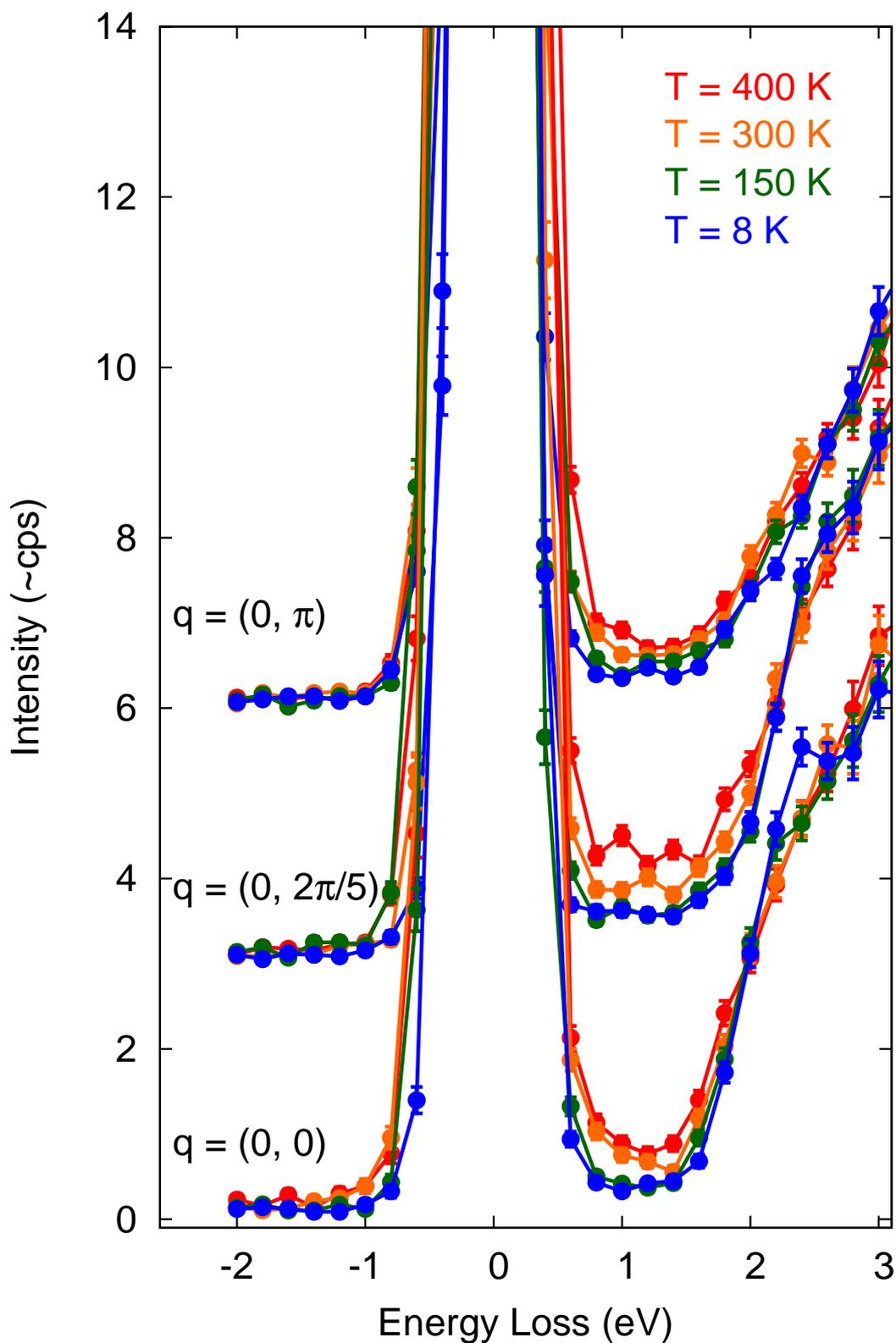


図 2.7:  $q = (0, 0)$ ,  $(0, 2\pi/5)$ ,  $(0, \pi)$  における RIXS スペクトルの温度依存性。

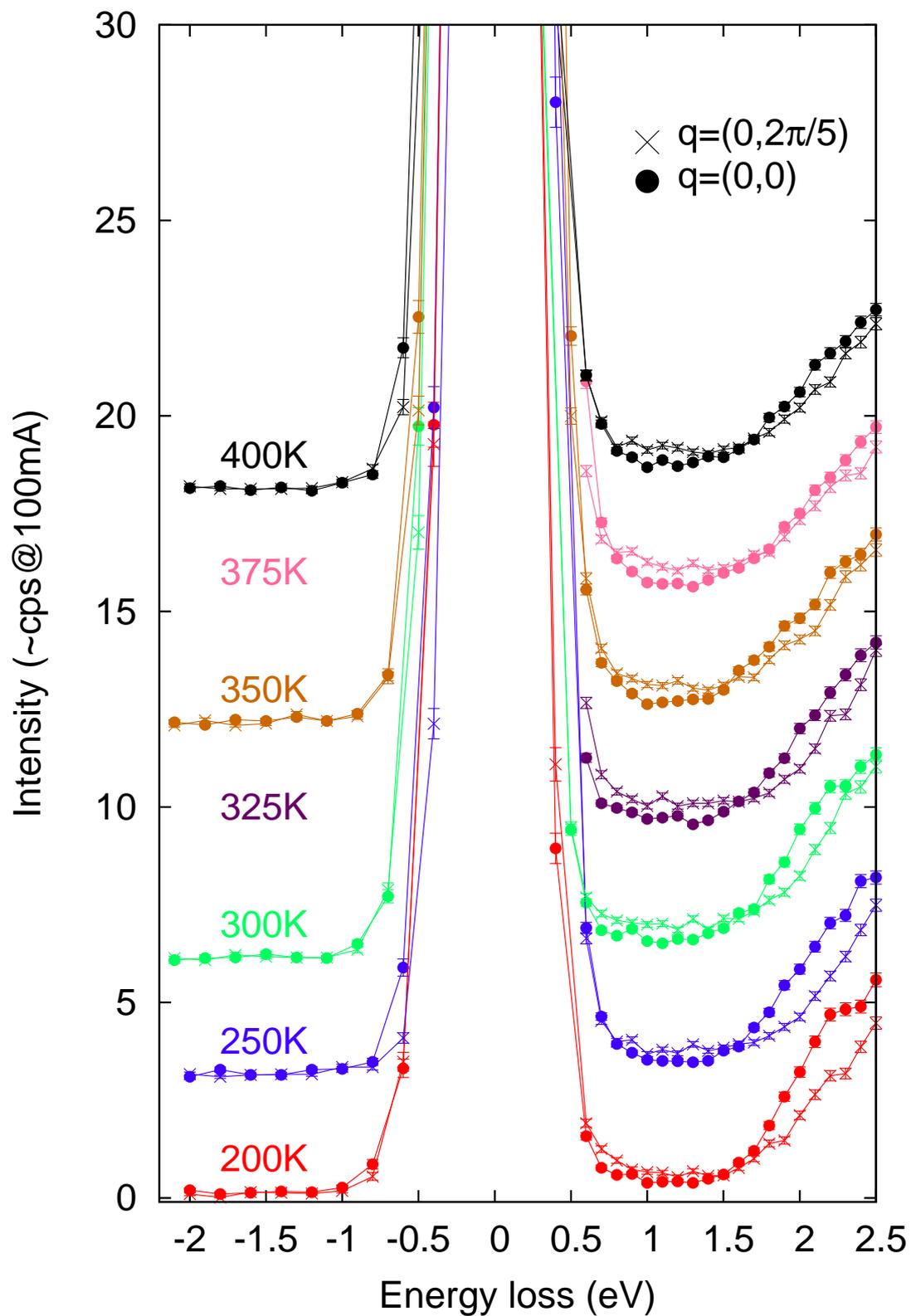


図 2.8: 200 - 400 K 間の RIXS スペクトルの温度依存性。丸が  $\Gamma$  点、ばつ印が  $q_{c.o.}$  でのスペクトル。

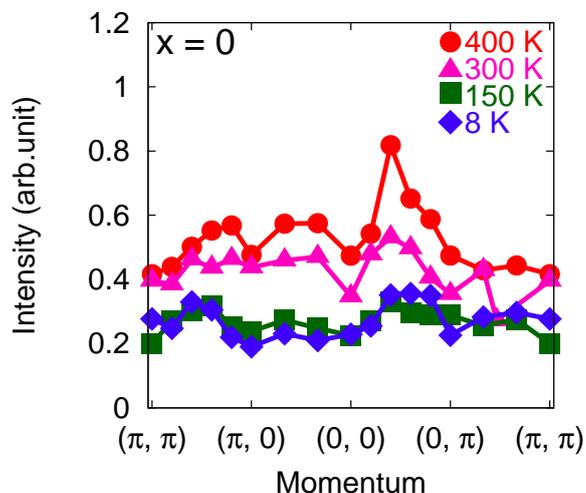


図 2.9: バンド内励起強度の温度依存性。縦軸が積分強度、横軸が測定した運動量。バンド内励起強度は RIXS スペクトルの 1.0 - 1.5 eV の強度からバックグラウンドを引き積分したものを用いている。

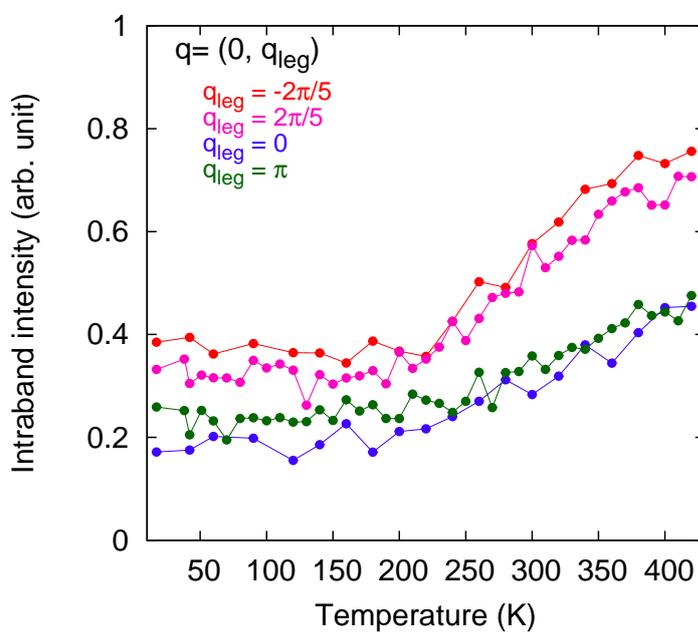


図 2.10:  $q_{1eg} = -2\pi/5, 0, 2\pi/5, \pi$  の四つの運動量におけるバンド内励起強度の温度変化。それぞれ赤、桃、青、緑が対応している。

### 2.3.2 バンド内励起のドーピング依存性

バンド内励起のドーピング依存性を検証する為に、 $x = 3, 6, 9, 11.5$ でも RIXS スペクトルを測定した。 $x = 0$ の時同様、バンド内励起に対応する  $1.0 \sim 1.5$  eV の強度を足し、anti-stokes 側の同じ領域 ( $-1.0 \sim -1.5$  eV) をバックグラウンドとして引く事で積分強度を求めた。このように得られた積分強度を測定した運動量に対してプロットしたものの温度依存性を、各組成ずつ図 2.11 にまとめた。

図 2.11(b), 2.11(c) から分かるように、 $x = 3, 6$ において低温で減少する平均強度の振る舞いは観測された。また、 $q = (0, 2\pi/5)$ でのピークも同様に観測されたが、その温度変化は少し異なっていて、 $x = 3$ では 300 K、 $x = 6$ では 11 K でそれぞれ顕著に現れているように見える。また、 $x = 3$ で観測されたピークは低温でも残っているように見える。一方  $x \geq 9$ では、平均強度に温度変化がほとんど観測されなかった。ピークは観測されているが、 $x \sim 11$ で報告されている電荷秩序周期に対応する運動量  $q_{C.O.(11)} = (0, 2\pi/3)$ には何も観測されなかった。

バンド内励起の強度増大が顕著に見られた運動量でのスペクトルを、 $\Gamma$ 点及び  $q = (0, \pi)$ との比較としてまとめたものを図 2.12 に示す。バンド内励起の強度増大が、組成によって現れ方が違っており、 $x \leq 6$ では continuum 的であるのに対し、 $x \geq 9$ ではピーク構造を持つ様な増大として観測された。

### 2.3.3 $x \geq 9$ に対して行った高分解能 RIXS 実験

$x \geq 9$ で見られたバンド内励起のピーク構造の運動量変化を詳細に観測する為に、図 2.12 よりも高分解能の実験を行った。その結果を図 2.13 に示す。 $q_{leg}$ の増加に伴って、バンド内励起の強度増大が高エネルギー側へシフトしている事が明らかである。つまりバンド内励起強度の増大に分散がある事を意味している。この分散関係を露にする為に、図 2.14 の様な強度マップを作成した。 $\Gamma$ 点のモットギャップ励起強度を 1 として規格化することで、色のコントラストを同じにしている。図から明らかのように、バンド内励起に  $\Gamma$ 点から  $q = (0, \pi)$ に向かって高エネルギー側へ広がる分散が生じている事が分かる。

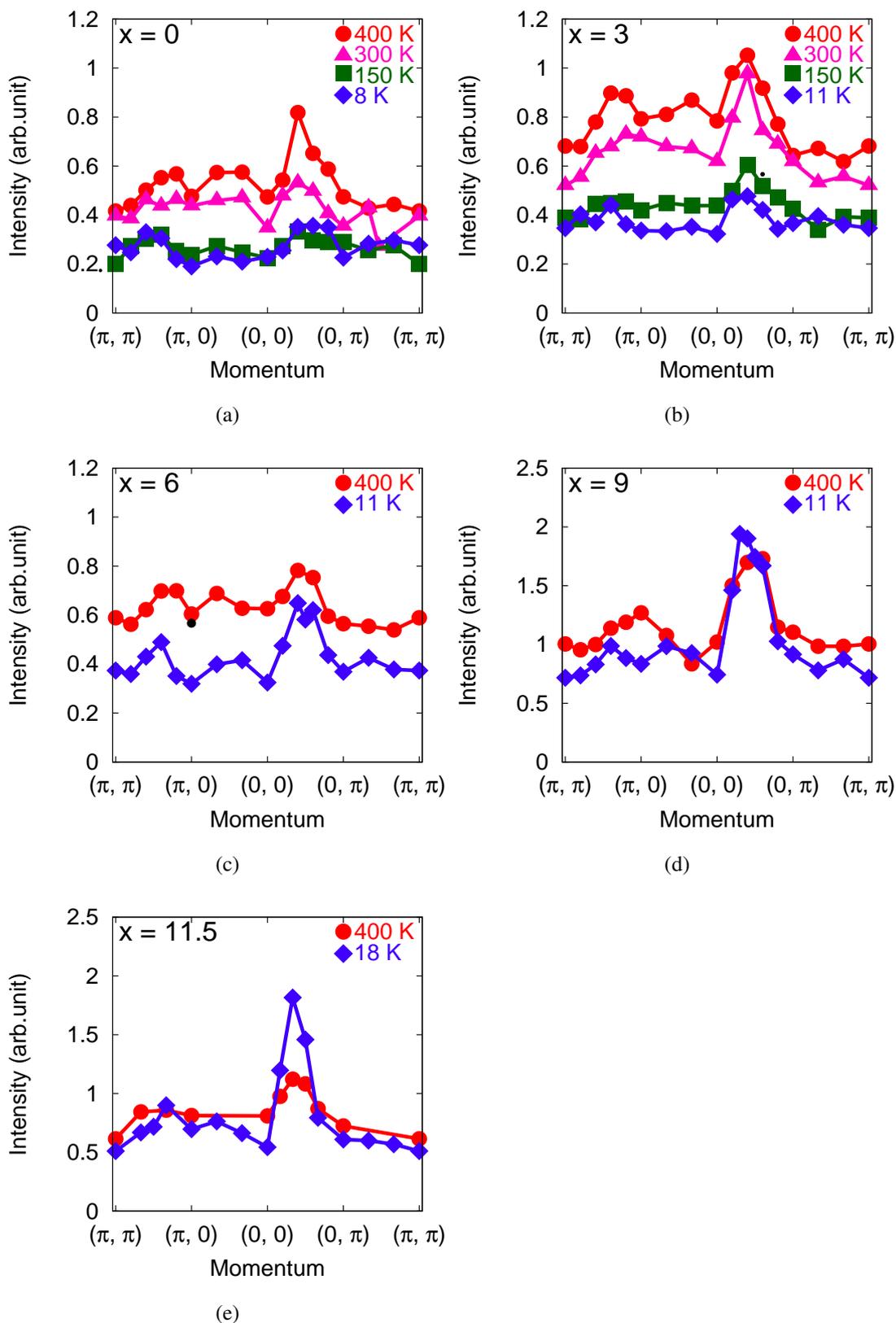


図 2.11: バンド内励起強度の温度依存性。縦軸が積分強度、横軸が測定した運動量。バンド内励起強度は RIXS スペクトルの 1.0 - 1.5 eV の強度からバックグラウンドを引き積分したものを用いている。図 2.11(a) は図 2.9 を再掲。

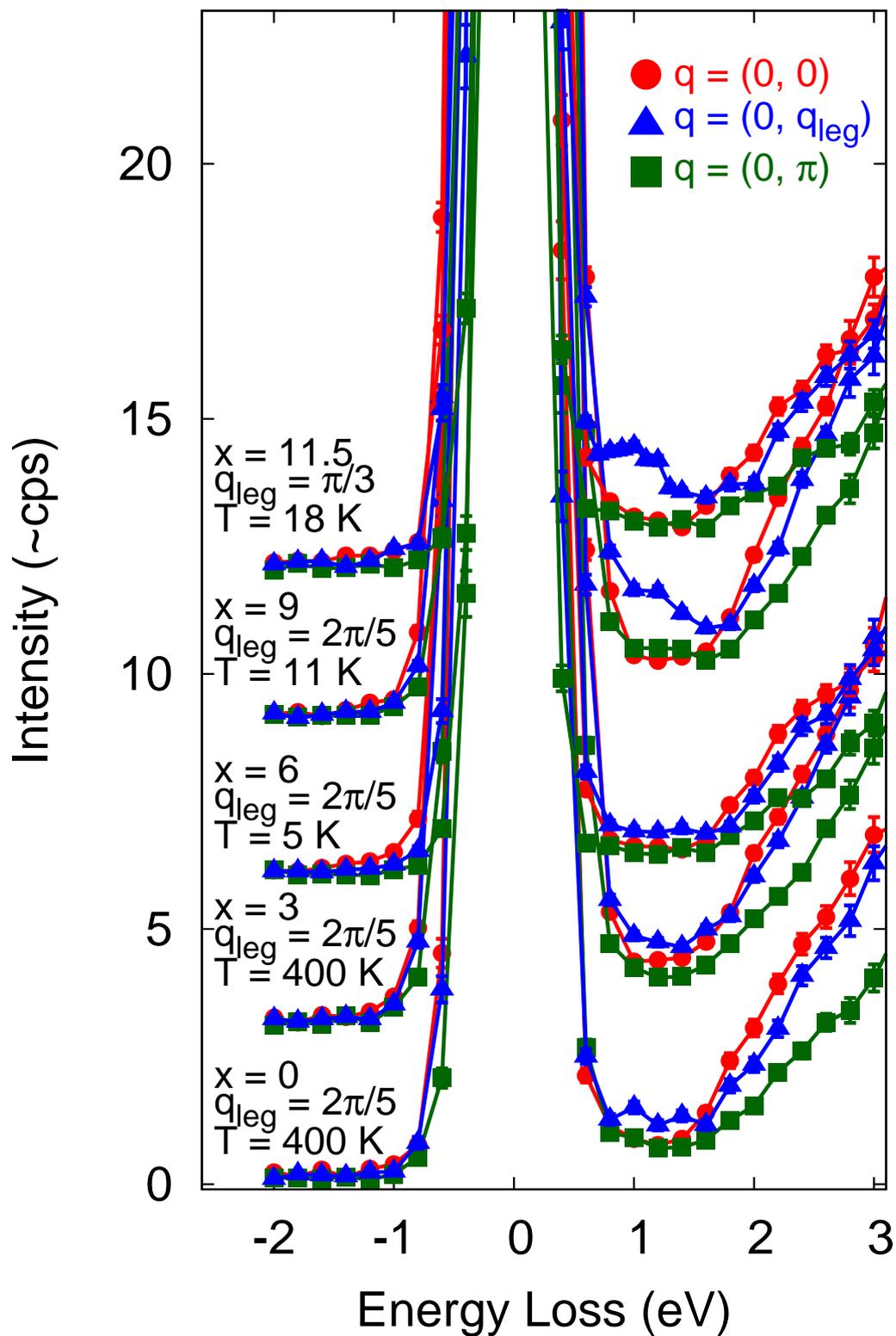
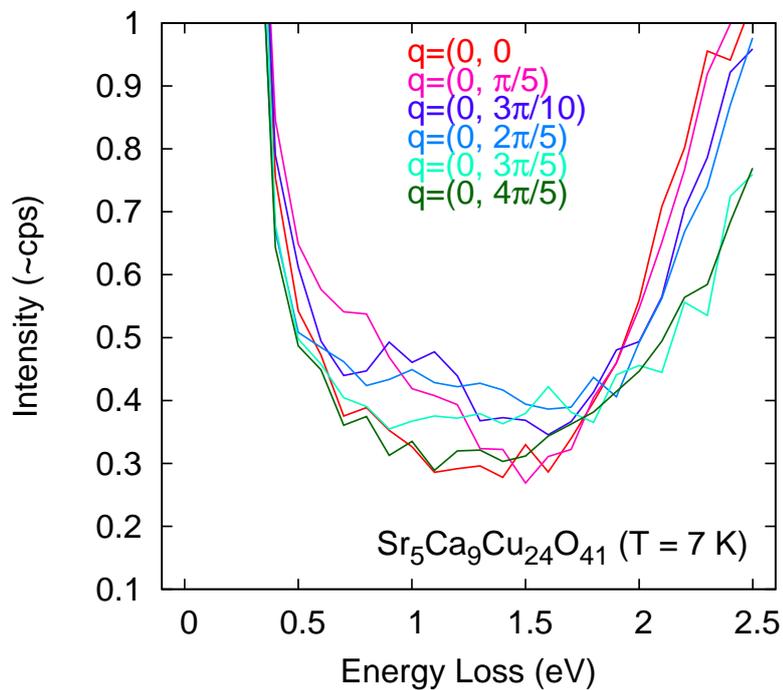
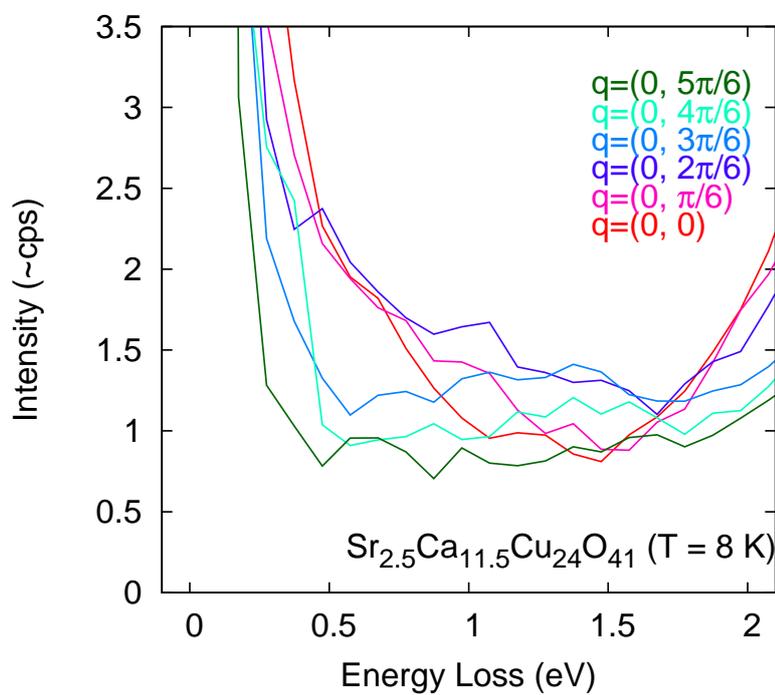


図 2.12: 各組成においてバンド内励起の強度増大が顕著に観測された運動量でのスペクトル。Γ点(赤)及び $q = (0, \pi)$ (緑)のスペクトルと比較している。



(a)



(b)

図 2.13: 高分解能で行った RIXS 実験で得られたバンド内励起の運動量依存性 ((a) :  $x = 9$  (b) :  $x = 11.5$ )。 $q_{\text{leg}}$  の増加に伴って、高エネルギー側へのシフトが見られる。

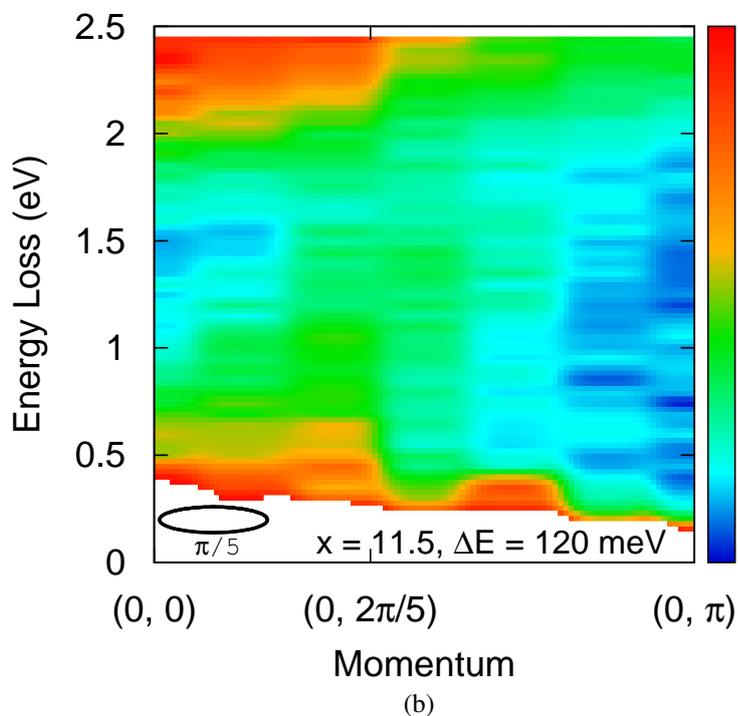
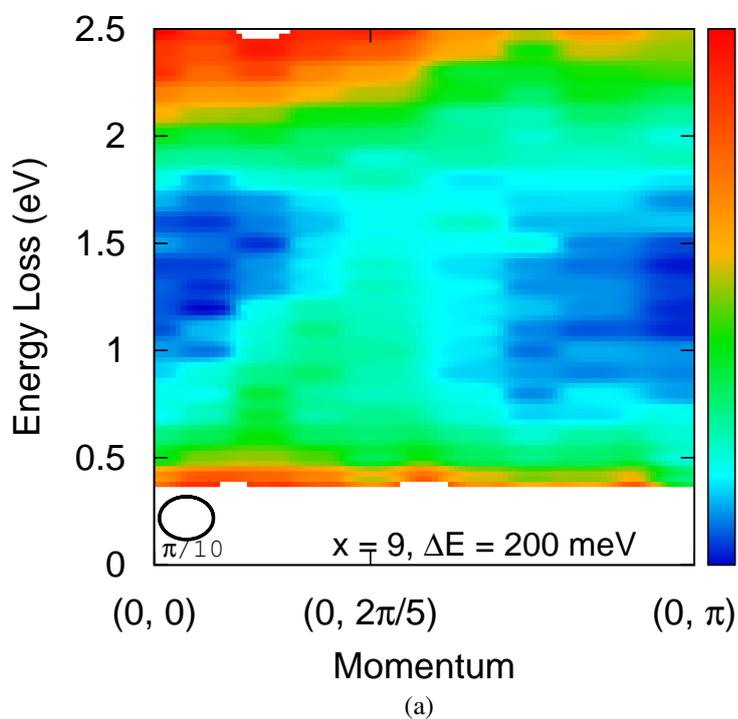


図 2.14: RIXS スペクトルから作成した強度マップ。(a)  $x = 9$  (b)  $x = 11.5$ 。両図のコントラストを合わせる為に、それぞれ  $\Gamma$  点のモットギャップ励起強度で規格化している。図左下の楕円は、それぞれでの分解能を表している。

## 2.4 考察

前節で述べた結果を基に、ドーピングされたホールのダイナミクスの観点から梯子格子上の電子状態に関する考察を行う。

### 2.4.1 $x = 0$ での電子状態

$\Gamma$ 点における RIXS スペクトルの温度変化では、約 2 eV でスペクトルが交差し、低温でバンド内励起強度が減少し、バンド間励起強度が増加する振る舞い、すなわちスペクトルウェイトの高エネルギーへのシフトを観測した(図 2.3)。この振る舞いは、図 1.21(a) に示した光学伝導度の温度依存性と良く一致している。この事は、光学伝導度測定と  $\Gamma$ 点における RIXS 実験が共に、運動量変化が 0 の電子励起の観測手法である事から理解できる。 $\Gamma$ 点以外の RIXS スペクトルの温度変化は、 $q_{leg}$  によって異なっている。 $q_{leg} \sim 0$  の時 2 eV 近傍でのスペクトルの交差が  $\Gamma$ 点同様に生じており、スペクトルシフトが観測されたが、 $q_{leg}$  が  $\pi$  に近づくとその交差が不明瞭になり、スペクトル全体が低温で減少する様に観測された(図 2.3 - 2.6)。両者ではバンド間励起の振る舞いが異なっているが、バンド内励起強度の減少は全ての運動量で生じており、低温でより絶縁体的になる事を示唆している。

次にバンド内励起に注目した図 2.9 では、二カ所目立った特徴が観測された。一つは、平均強度の温度変化に関してあり、もう一つは 400 K で観測されるピークである。

平均強度の温度変化に関して考察する。以前の研究によると、バンド内励起強度は梯子格子上のホール数に対応しているため(図 1.24(b) 参照) [59] 観測された平均強度の変化はダイナミクスに寄与するホール数の減少を反映している事が推察される。

Piskunov らは、 $^{63}\text{Cu}$  及び  $^{17}\text{O}$  の NMR 測定によるホール数の見積もりから、室温から 150K 付近まで単調に減少し、それ以下で一定となる振る舞いを観測している [44]。彼らはこの減少の起源として、梯子格子から次元鎖へホールが戻る (back-transfer) 描像を提唱している。ここで見積られた値は、梯子格子上の全ホール数 ( $N_{ladder}$ ) ではなく、梯子格子から次元鎖へ移動しているホール数 ( $\Delta N_{ladder}$ ) である事に注意する必要がある。 $x = 0$  の結果を見ると、 $\Delta N_{ladder}$  が 0.28 holes/f.u. から 0 hole/f.u. へと減少している。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における各層のホール数は決まっていないのが現状であるが、 $x = 0$  の室温における梯子格子上のホール数に関しては光学伝導度も NEXAFS も共に 0.84 holes/f.u. である事を主張していることから、低温で梯子格子上に 0.56 holes/f.u. 残っている事を言及している。この変化を Cu 価数で見ると、+2.06 から +2.04 へ変化していることになる。今回観測された平均強度の温度変化(図 2.10) は、NMR によるホール数の温度変化と定性的によい一致を示しており、梯子格子から次元鎖への back-transfer による変化と捉える事が出来る。しかし形成される電荷秩序が NMR 信号に影響を与える事も考えられるため、一概に back-transfer のみによる変化とは言い切れない。

Eisaki らによる光学伝導度の温度依存性(図 1.21(a))を見ると、温度降下に対して 1 eV 以下のスペクトルウェイトが大きく減少する。彼らは、hole-rich と hole-poor なサブドメ

インが梯子格子上に形成、つまり電荷秩序が発生し、それに伴う電荷自由度の低下によって、低エネルギーのスペクトルウェイトが減少していると示唆している。Abbamonteらにより見積られた電荷秩序の転移温度 ( $T_{C.O.(0)}$ ) は約 200 K であり、この温度以下でスペクトルウェイトの変化が見られていない事からも、電荷秩序と関連した変化であると考えられる。この振る舞いも本実験結果と一致する。

以上の事からダイナミクスに寄与するホール数の減少の原因として、一つは梯子格子から次元鎖への back-transfer によるもの、もう一つは電荷秩序形成によるものが考えられ、これらは同時に起きている可能性が高い。

次に高温で見られているピークに注目すると、その位置が  $q_{C.O.(0)}$  と同じであり、 $T_{C.O.(0)}$  ( $\sim 200$  K) を境に低温で消失した事から、このピークが電荷秩序と関連した動的振る舞いを反映していると考えられる。図 2.10 において、高温からの強度減少の傾きが  $q_{leg} = 0, \pi$  より、 $q_{leg} = \pm 2\pi/5$  の方が急であった。これも電荷秩序と関連したピークとして考えると以下のように説明できる。全ての運動量でホール数を反映した強度が存在し、 $q_{leg} = \pm 2\pi/5$  では、電荷揺らぎを反映した強度が付加している。先の議論の様に低温に向かって平均強度は減少していくが、電荷揺らぎも同様に秩序発達温度に向かって減少していくと考えられ、その結果、減少量が多くなるため  $q_{leg} = \pm 2\pi/5$  での傾きが急になる。本実験結果は、転移温度より高温で電荷秩序に関する揺らぎが存在している事を示唆している。

## 2.4.2 $x \leq 6$ における電子状態

$x = 3$  及び  $6$  は、回折実験による電荷秩序の存在は示されていない [51]。しかし、図 2.11(b), 2.11(c) を見ると明らかなように、 $x = 3, 6$  のバンド内励起の振る舞いは  $x = 0$  と良く似ている。従って、観測された平均強度の低温での減少は、梯子格子から次元鎖への back-transfer と電荷秩序形成を反映していると考えられる。またピークの位置も  $q_{C.O.(0)} = (0, 2\pi/5)$  であり、 $x = 0$  同様の電荷揺らぎが存在していると考えられる。つまり、五倍周期の電荷秩序に対する不安定性が  $x = 6$  まで残っている事を示唆している。しかし、その温度依存性は異なっており、 $x = 0, 3$  は高温で顕著であり、 $x = 6$  では低温の方が強く観測されている。

$x \leq 6$  での実験結果の解釈の一つとして、ホールの動的振る舞いを反映したモードの  $q_{C.O.(0)}$  でのソフト化を考える。図 2.15(a) に  $x = 0$  におけるソフト化モデルの概念図を示す。実線が、 $q - \omega$  空間上のホールの動的振る舞いを反映したモードで、赤は 400 K, 紫は 300 K, 青は最低温の状態を表している。緑破線で表しているのが、 $\Delta E, \Delta q$  により作られる RIXS の観測領域で、ここではバンド内励起に対応する 1 eV を中心に印している。また黒破線で表しているのが、共鳴軟 X 線散乱 (Resonant Soft X-ray Scattering : RSXS) 実験における観測領域を大まかに印したもので、エネルギー分解能は 100 meV 弱である ( $E = 500 - 1500$  eV に対して、 $E/\Delta E = 5000 - 10000$ )。この RIXS 領域あるいは RSXS 領域に状態が存在した時に RIXS 強度や超格子反射として観測される。図 2.15(a) を見ていくと、高温では  $q_{C.O.}$  にピークとして観測されるが、ソフト化が起こる事で、低温では RIXS 領域に状態が存在しなくなるため、RIXS に強度として現れない。しかし、 $\omega \sim 0$  までソフト

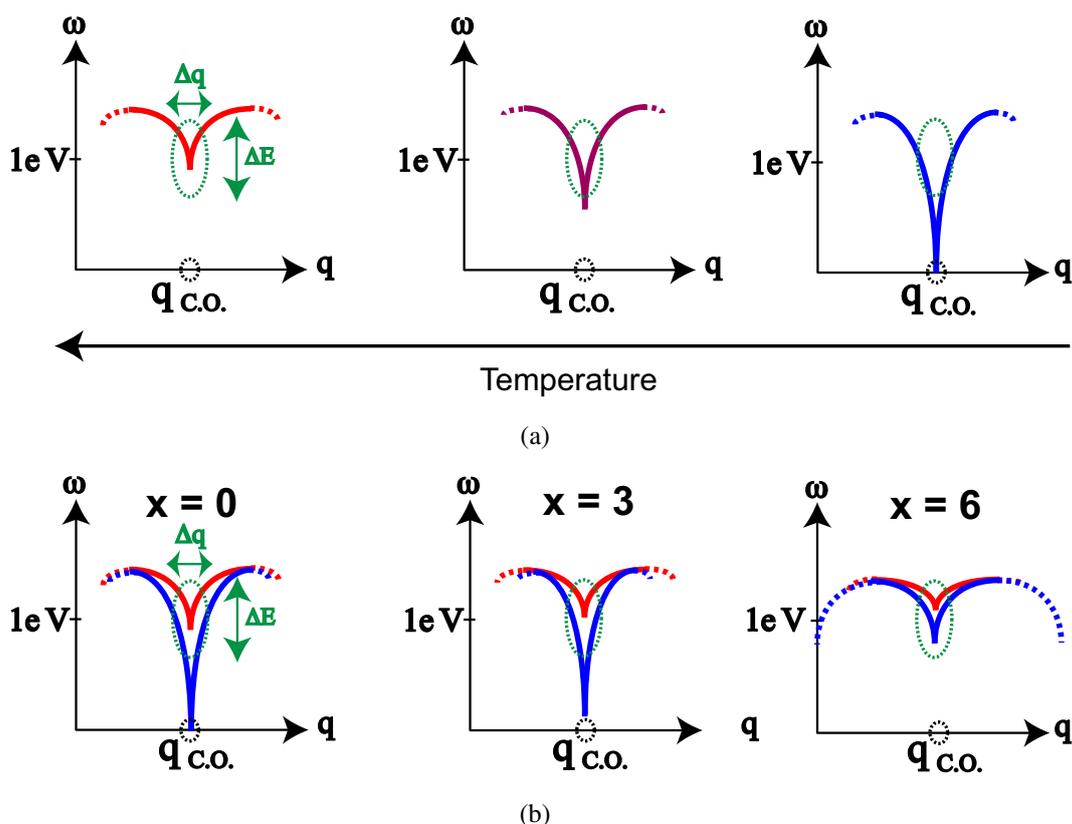


図 2.15:  $q - \omega$  空間上のホールの動的振る舞いを反映したモードの温度依存性のモデル。赤、紫、青で 400 K, 300 K, 最低温におけるモードをそれぞれ表している。緑破線は、 $\Delta q$ ,  $\Delta E$  の分解能をもつ RIXS の観測領域。

化が起こると、RSXS で超格子反射として観測されるようになる。一方  $x = 3, 6$  でもソフト化が起こるものの、最低温で有限のエネルギーまでしか落ち込まず、結果として RSXS 実験では観測されない (図 2.15(b))。また他の解釈として、 $q - \omega$  空間上に広がる散漫散乱を挙げる。 $x = 0$  における、この解釈の概念を図 2.16 に示す。緑破線で、 $\Delta E, \Delta q$  により作られる RIXS の観測領域で、ここではバンド内励起に対応する 1 eV を中心に印している。 $T_{c.o.}$  より高温では、 $q - \omega$  空間上に散漫散乱として、その一部が RIXS の観測領域にある間は RIXS により観測される。温度を下げていくと、徐々に Bragg 点に収束していくため、RIXS では見えなくなるが、RSXS では超格子反射が発達していくと考えられる。 $x = 3, 6$  では図 2.16 の  $T < T_{c.o.}$  にはならず、最低温でも  $q - \omega$  空間上に散漫散乱が残る。これら解釈は、前者がフォノンのソフト化、後者が常磁性散乱からの類推である。どちらの解釈も実験結果を良く説明する事が出来る。これらの解釈が正しいかどうかは、より高い分解能での実験が必要である。

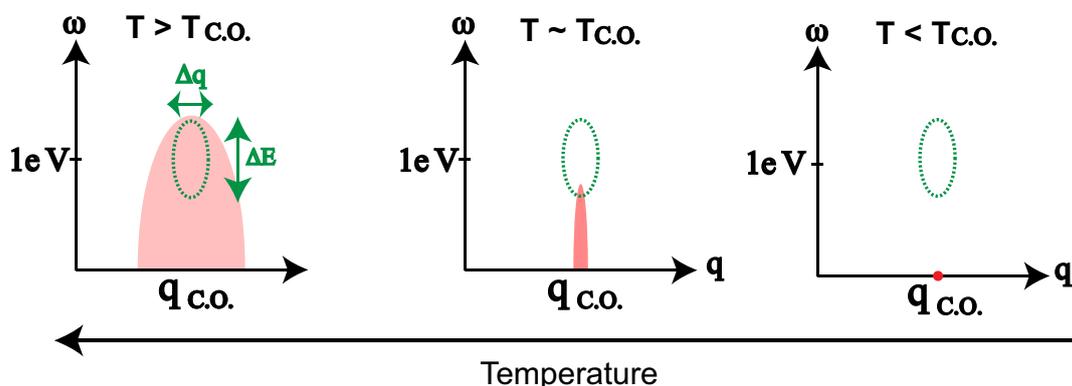


図 2.16:  $q - \omega$  空間上の動的状態の温度変化による解釈。灰色で動的状態、赤で電荷秩序に関する揺らぎを表している。緑破線は、 $\Delta q, \Delta E$  の分解能をもつ RIXS の観測領域。

電気抵抗と磁化率の測定からは、抵抗の折れ曲がりと Curie-Weiss 則からのずれがほぼ同じ温度で生じている事が報告されている [62]。この事から  $x = 3$  も  $x = 0$  同様、ホールが局在化しようとしていると考えられる。 $x = 6$  に対して実験は行われていないが、 $x = 5$  までの結果から類推すると、同様に振る舞うと考えられる。この系におけるホールの局在化は、 $x = 0$  における超格子反射強度の発達から二次相転移であると考えられる。従ってソフト化は、短距離秩序から長距離秩序へ発展する過程であると解釈でき、電気抵抗測定から示唆される  $x = 3, 6$  のホールの局在化とも矛盾しない。 $x = 3, 6$  では、短距離秩序から長距離秩序への発展を阻害する作用が何かしら働いているため、完全なホール結晶までは秩序が発達せず、回折実験では観測されないと考えられる。

この要因の一つとして、梯子格子上的ホール数が考えられる。 $x = 0$  において、ホール数の温度変化は  $T_{C.O.(0)}$  まで単調に減少しホール数が一定になるが、この一定になったときのホール数が五倍周期の電荷秩序を形成する為に最適ホール数であるとする。 $x = 3, 6$  でも同様にホール数が温度に応じて減少するが、最適ホール数に到達しない。この余剰ホールが不純物の様な役割を持つ事で、長距離秩序が発達できないと考えられる。しかし現時点では、ホール数そのものが  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の重大な問題として残されており、これを確定する事で、局在を抑制する機構とホール数の関係を明らかにする事が期待できる。

### 2.4.3 $x \geq 9$ におけるバンド内励起の分散関係

$x \geq 9$ で見られたバンド内励起に見られた増大の特徴は、明らかに  $x \leq 6$  とは異なっており、生データではピーク構造を持つ様に観測された (図 2.12)。エネルギー分解能の高い実験を行った結果、 $x \geq 9$  では  $\Gamma$  点から  $(0, \pi)$  に向かって高エネルギーに広がる分散がバンド内励起に観測された (図 2.14)。またバンド内励起の積分強度を見ても、その温度変化はほとんど見られなかった。これらの事から、 $x \leq 6$  とは本質的に異なる励起を観測していると考えられる。

バンド内励起における分散関係は  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  の RIXS 実験で報告があり [8]、バンド内励起に  $\Gamma$  点からゾーン境界に向かって高エネルギー側へ広がる分散関係が観測されている (図 1.2)。また RIXS スペクトルと計算により導いた動的相関関数  $N(Q, \omega)$  が定性的によく似た振る舞いをしており、バンド内励起に見られた分散関係は金属的振る舞いを反映した電荷揺らぎであると結論づけている。  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  と  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  は、ホールドーピング系か電子ドーピング系かという違いがあるが、分散の形状が酷似しているため、実験結果が示した分散関係も金属的振る舞いを反映したものであると考えられる。

$2 \times 8$  site ladder の single band Hubbard 模型による理論計算の結果を図 2.17 に示す [63]。電子の飛び移り ( $t$ )、on-site クーロン ( $U$ )、RIXS の中間状態で現れる  $1s-3d$  相互作用 ( $U_c$ ) がパラメータとして現れてくるが、 $t = 0.3 \text{ eV}$ ,  $U/t = 8$ ,  $U_c = 10$  としている。 $2 \times 8$  site ladder であるので、 $\text{CuO}_2$  ユニットが 16 個あり、ホール濃度は (ホール数)/( $\text{CuO}_2$  ユニット総数) で表されている。これらの結果を見ると、梯子格子上のホール数の増加に伴って  $0 < \omega/t < 5$  (eV に直すと、 $0 \sim 1.5 \text{ eV}$  の範囲) にスペクトル強度及び動的相関が増大している。図 2.17 の上段 RIXS の結果に基づいて、強度マップを作成したものが図 2.18 である。バンド内励起における分散が、ホール数増加に伴って顕著になって行く様子がよく分かる。従って、高ドーピング側で見られたバンド内励起の分散は理論的にも説明がついたと考えられる。一方理論計算では低ドーピング側でも同様に分散をもつ励起の存在が示されているが、実験結果では現れていない。一つの可能性として、取り込んだクーロンや飛び移り項以外の作用の存在が考えられる。実験結果から、低ドーピング側において電荷秩序に起因する相互作用が  $1 \text{ eV}$  辺りの比較的高いエネルギー領域まで存在している事が示唆された。この相互作用が  $U$  や  $U_c$  に比べ無視できない大きさの時、その影響で電子状態が変化すると考えられる。理論計算では考慮されていない相互作用が存在するため、低ドーピング側における分散を持つ励起は実験で観測されないと解釈できる。

図 2.19 に示す様に、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS) から  $1 \text{ eV}$  付近に分散を持つ励起が観測されている [64]。この励起は、charge-carrier プラズモンと見なされている。RIXS でプラズモンを観測できるかは自明ではない為、分散の様子だけからプラズモンであると結論づける事は出来ない。プラズモンの様な集団励起と RIXS (あるいは EELS) との関係を明らかにするには、長距離クーロン相互作用を含めたモデルでの理論計算が必要だと考えられる。

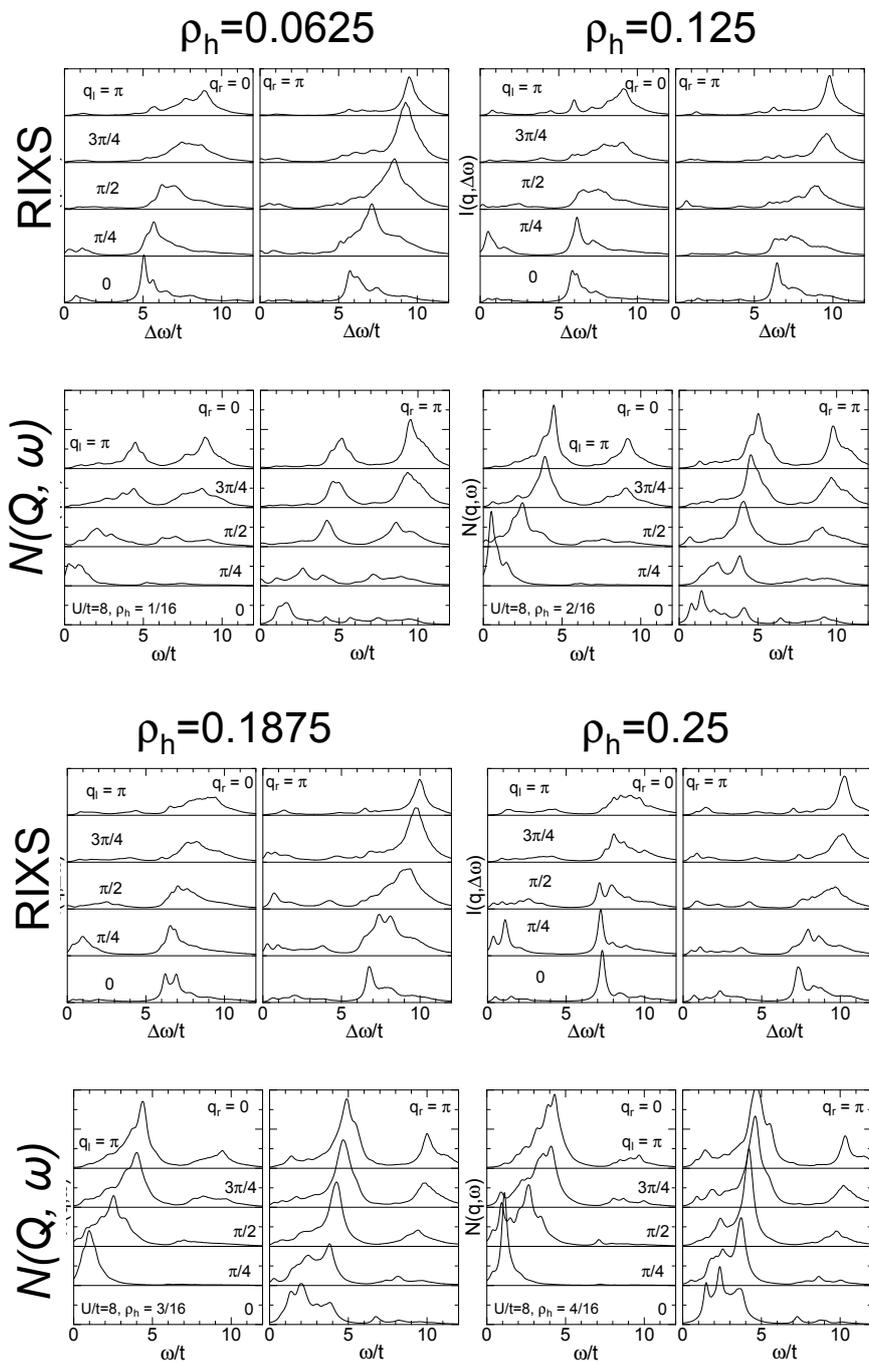


図 2.17:  $2 \times 8$  site ladder の single band Hubbard 模型に基づく理論計算から導かれた、RIXS スペクトル及び  $N(Q, \omega)$  ( $t = 0.3$  eV,  $U/t = 8$ ,  $U_c = 10$ )。[63]

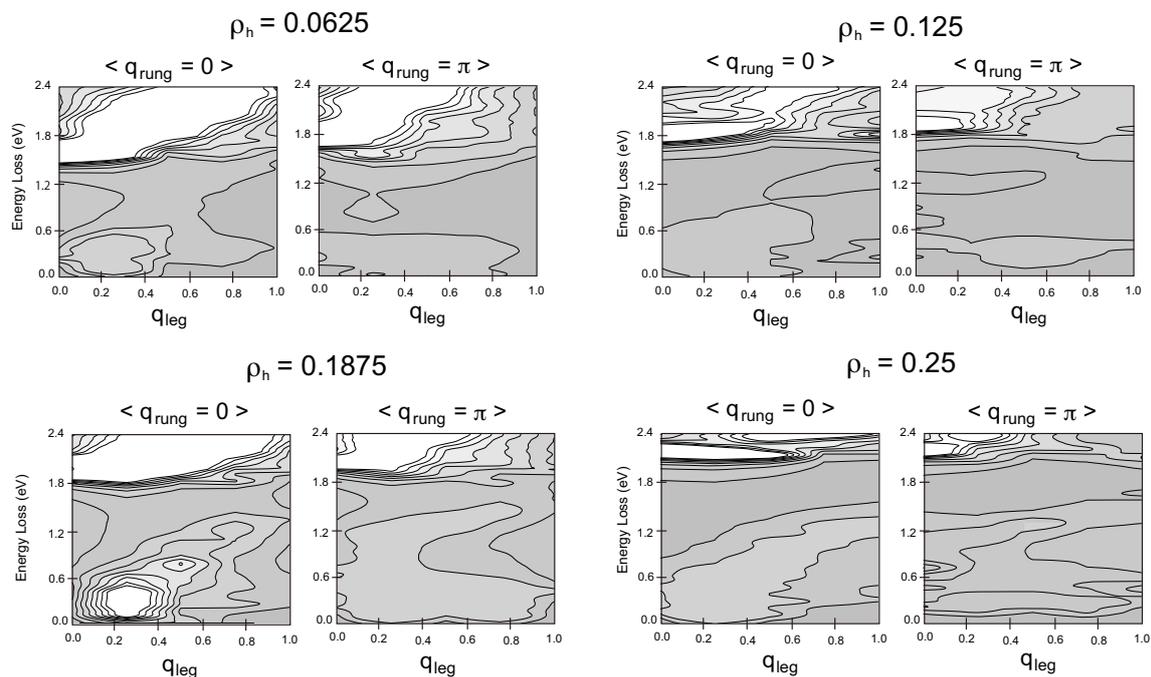


図 2.18: 図 2.17 上段の RIXS から作成した強度マップ。 [63]

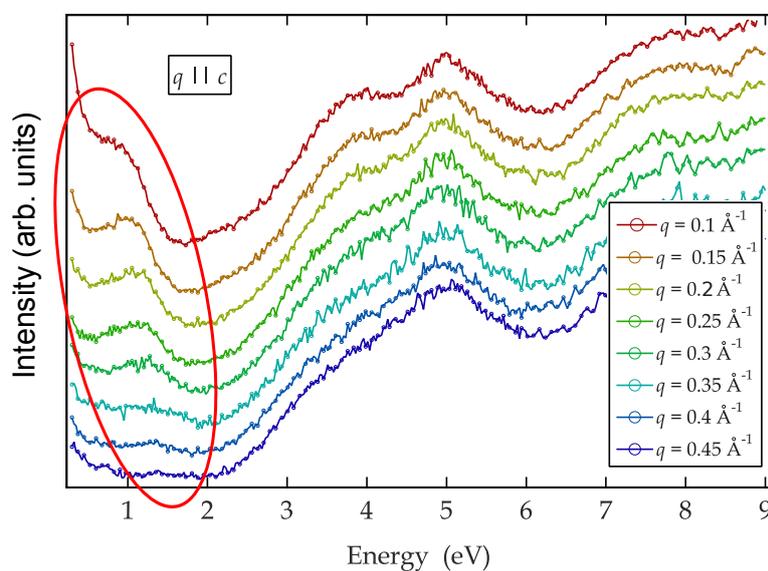


図 2.19:  $\text{Sr}_3\text{Ca}_{11}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の EELS スペクトル。約 1 eV 付近に分散を持つ励起が観測されている (赤丸) [64]。

### 2.4.4 電荷秩序に関する考察

共鳴回折実験によって、 $x = 0$  及び  $x \sim 11$  で異なる周期の電荷秩序が観測されているが、秩序パターンに関してまだ明らかになっていない。 $x = 0$  に対する電気抵抗測定や共鳴ラマン散乱から、ホールがペアを組んで存在し、それが局在している事を示唆している [58,62,65]。Wohlfeldらは梯子内の秩序パターンを rung 上に Zhang-Rice 一重項のペアが形成されているものとして梯子間の相互作用を取り入れた理論計算から、梯子格子上の秩序状態奇数倍周期のみ現れる事を示している [66]。これらの結果からは、 $x = 0$  と  $x \sim 11$  での電荷秩序はどちらも図 2.20(b) rung 上のホールペアの周期配列として形成されていると考えられ、両組成における電荷秩序に本質的な違いがないように見える。

光学伝導度の温度依存性を見ると、 $x = 0, 4$  では約 1 eV までのスペクトルが全体的に減少するのに対し、 $x = 7, 9$  では数十 meV 以下のスペクトルのみが減少する程度と、ドーピングによって異なる温度変化が観測されている [67]。この結果と梯子格子上的ホール数の関係から、低ドーブ側では rung 上の酸素に局在する秩序、高ドーブ側では rung 上に Zhang-Rice 一重項のペアによる秩序を提唱している。

本実験では、1 eV 付近のバンド内励起の振る舞いが低ドーブ側と高ドーブ側で異なっている事を観測した。積分強度を見ると、低ドーブ側では低温で大きく減少する一方、高ドーブ側ではほとんど変化しなかった。光学伝導度における  $x = 7, 9$  で観測された数十 meV のスペクトルの変化 [67] は RIXS の分解能では観測できない事を考慮すると、積分強度の温度変化は光学伝導度の変化と良く一致する。また、低ドーブ側では電荷秩序に関連した揺らぎが  $q_{C.O.(0)}$  でのピークとして観測されたが、高ドーブ側では  $q_{C.O.(11)}$  のピークは観測されなかった。これらの結果から、低ドーブ側では秩序形成に寄与する相互作用が 1 eV まで存在しているが、高ドーブ側ではそのような相互作用が 1 eV 辺りには存在しないことになる。従って、低ドーブ側と高ドーブ側の電荷秩序が本質的に異なっている事を示唆しており、両組成における電荷秩序が同じ秩序パターンではないと考えられる。

以上の事から提唱される、 $x = 0$  及び  $x \sim 11$  の電荷秩序パターンを図 2.20 に示す。黒丸が銅、白丸が酸素、赤が局在したホール位置を示している。また図 2.20(b) では、青点線で Zhang-Rice 一重項を、赤円で rung 上の Zhang-Rice 一重項のペアを表している。

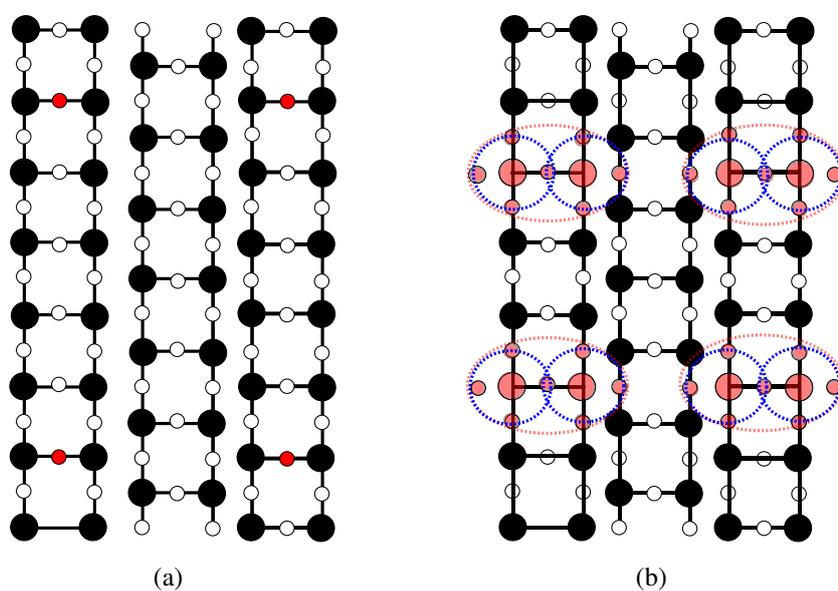


図 2.20: 光学伝導度で提唱されている電荷秩序パターン。黒が銅、白が酸素、赤が局在するホール位置を示している。また、青点線で Zhang-Rice 一重項を、赤点線で Zhang-Rice 一重項のペアを表している。本実験結果もこのパターンを支持している。

## 第3章 高圧における実験

### 3.1 ダイヤモンドアンビルセル

ダイヤモンドアンビルセル (Diamond Anvil Cell : DAC) は高圧発生装置の一つである (図 3.1)。先端が平らな一対のダイヤモンドで穴の開いた金属片 (ガスケット) を挟み、この穴に試料、圧力測定用のルビー片、圧力伝達用の媒体 (主として液体) を封入し、力を加える事で圧力が発生する。本研究で使用した DAC は、RIXS 実験用に改良されたものであり、(i) 開口部がスリット状になっている、(ii) ダイヤモンドの厚みが非対称であるといった特徴がある。RIXS では、散乱角を  $90^\circ$  近傍にする事で弾性散乱を押さえるが、これを実現する為、図 3.1(b) の様に X 線を入射させる diamond-in-diamond-out 配置を考え、開口部をスリットにした。この時ダイヤモンドによる X 線の吸収を少なくする為に、透過側のダイヤモンドの厚みを 1 mm, 反対側を 1.5 mm としている。

ガスケットは SUS301 を用いた。圧力伝達媒体は、フッ素系不活性液体であるフロリナート (FC70, FC77 の 1:1 混合液) を使用した。

圧力測定は、ルビー蛍光法で行った。ルビー蛍光法は、ルビーの蛍光  $R_1$  線 ( $6943 \text{ \AA}$ )、 $R_2$  線 ( $6929 \text{ \AA}$ ) が圧力に応じて長波長側へシフトする事を利用した二次標準としての圧力

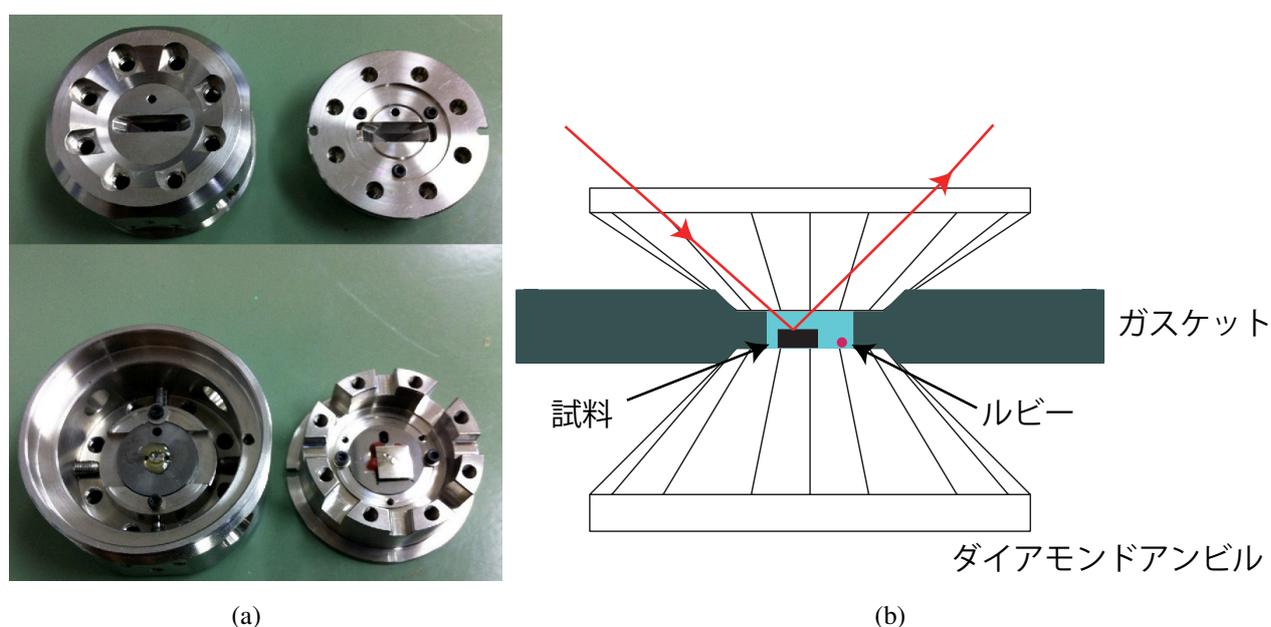


図 3.1: (a) 実際に使用した DAC。 (b) DAC の概略図。赤線で実際の X 線光路を示している。

測定法である。圧力決定に関する経験式は数多くあるが [68]、本研究では G. J. Piermarini らによる経験式を用いた [69]。圧力を  $P$  (GPa), 1 atm での  $R_1$  線の波長を  $\lambda_0$  (nm), 加圧時の  $R_1$  線の波長を  $\lambda$ (nm) として、次式で表される。

$$P = 2.73 \times (\lambda - \lambda_0) \quad (3.1)$$

$R_1$  線のピーク位置を基準にしたが、読み取り精度の関係上、 $\pm 0.2$  GPa 程度の誤差は生じると考えられる。

## 3.2 試料

本研究では、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の単結晶試料で、 $x = 0$  及び 11.5 に関して実験を行った。 $x = 0$  は岡山大学の工藤一貴助教 (試料提供時は、東北大学金属材料研究所所属), 東北大学の小池洋二教授より、 $x = 11.5$  の試料は北海道大学の熊谷健一教授より、それぞれ提供されたものである。さらに  $x = 11.5$  は、工藤助教に微小サイズに加工して頂いた。用いた試料は、表面垂直に  $b$  軸を出し、 $\chi = 0^\circ$  の時、散乱面と  $bc$  面が平行になるように、ダイヤモンドのキュレット面に図 3.1(b) の様にマウントした。試料サイズは、 $120 \times 300 \times 70 \mu\text{m}^3$  (短辺  $\times$  長辺  $\times$  厚み) 程度のものを使用した。 $x = 0$  の試料は、後述する光学装置の検証時に用い、 $x = 11.5$  の試料で高圧下での RIXS スペクトルの測定を行った。

試料準備は、常圧時同様実験室系の X 線装置で行った。高角における反射は DAC の形状から  $90^\circ$  以上でないとは観測できず、非常に困難であるため、透過法により低角の反射で方位確認を行った。

## 3.3 実験

本実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL11XU 及び BL12XU で行った。各ビームラインの特性及び実験条件を、それぞれ記す。

### 3.3.1 BL11XU

図 3.2 に蓄積リングから検出器までの光学系の概略図を示す。高圧下での RIXS 実験の為、標準的な光学系 (図 3.2 参照) に Be レンズ及びポストサンプルスリットを導入した。この 2 つの光学素子の特徴を下記に記す。

#### Be レンズ

微小試料を用いる実験においてビームサイズは重要なパラメータの一つである。可視光での集光には広く屈折レンズが用いられる。X 線の場合、屈折率の実部が 1 より僅か

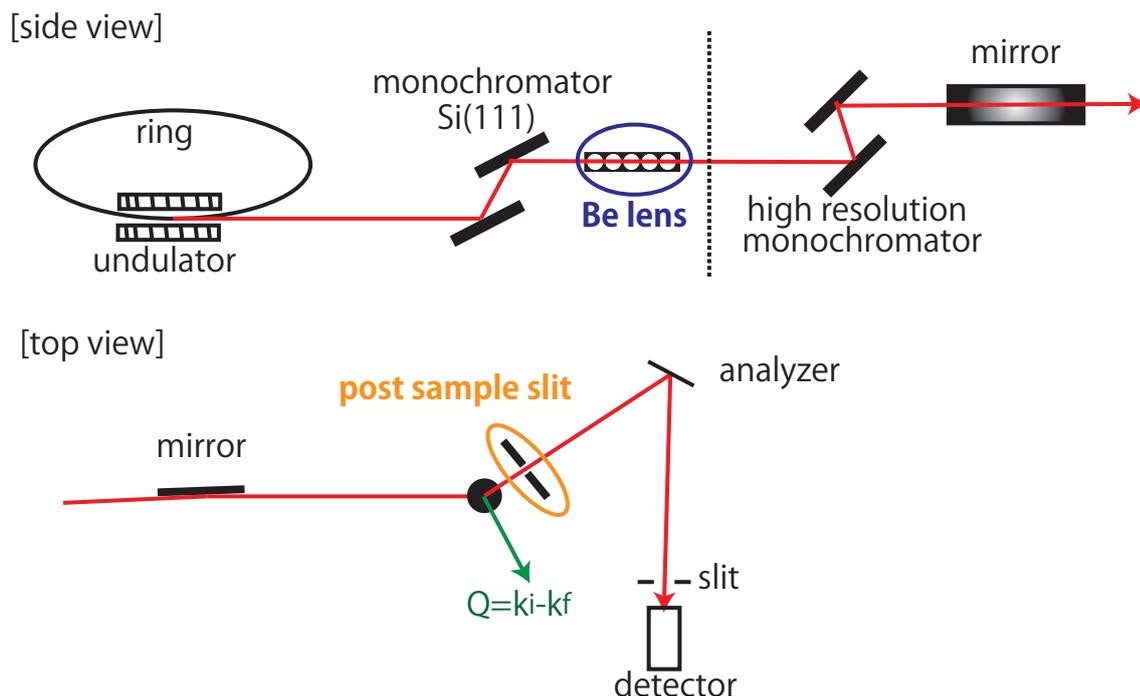


図 3.2: 光学系の概略図。高圧実験用に、Be レンズ (青丸) 及びポストサンプルスリット (橙丸) を導入した。

小さいため、凹面レンズにより集光できるが、屈折率 1 との差は  $10^{-5} \sim 10^{-7}$  オーダー程度であり、ほとんど屈折しない。また、レンズによる吸収が当然あるため、X 線集光に対してレンズはあまり適さないと考えられてきた [70,71]。しかしこれら欠点を、原子質量の小さな元素 (Be 等) で作られた凹面レンズを直線で  $N$  個並べる (図 3.3.1) 事で解消した [72,73]。X 線レンズのレンズ個数  $N$  とレンズ直径  $\phi$  及び焦点距離  $F$  は次式のような関係がある。

$$N = \frac{A \cdot \phi \cdot E^2}{2F} \tag{3.2}$$

ここで  $N$  はレンズ枚数、 $A$  は材料係数、 $E$  は入射 X 線エネルギー (keV)、 $F$  は焦点距離 (mm) である。

本研究で用いた X 線レンズは Be で作られたものであり、理化学研究所バロン物質ダイナミクス研究室の Alfred Q. R. Baron 准主任研究員より借用した。Be レンズ ( $A = 1489$ ) は  $\phi = 2.2$  mm,  $N = 7$  個のものと、 $\phi = 3.0$  mm,  $N = 16$  個のものを用い、 $E = 8.993$  keV とした時、それぞれ  $F = 18.9$  m,  $11.289$  m となる。Be レンズ位置から試料位置までが約 19m であり、前者はほぼ just focus で、後者は over focus となる。

### ポストサンプルスリット

非弾性 X 線散乱における信号は一般的に弱く、圧力セルなどからの散乱や試料からのコンプトン散乱によるバックグラウンドの影響により、観測が困難になる。これらのバック

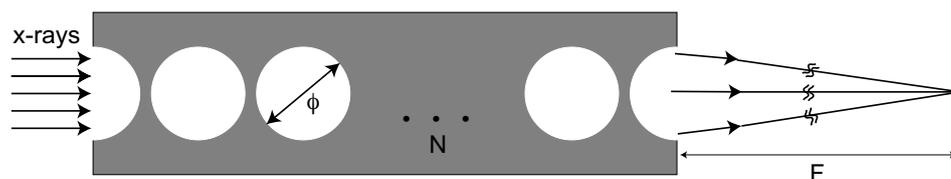


図 3.3: Be レンズ

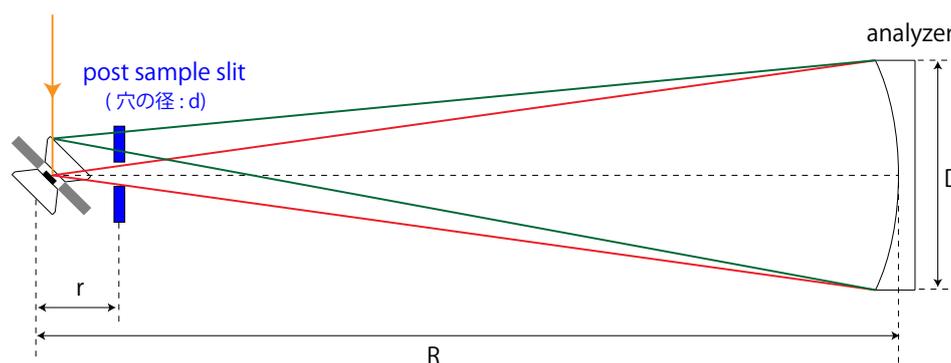


図 3.4: ポストサンプルスリットの概略図。試料からの散乱光を赤線、ダイヤモンドからの散乱光を緑線で表している。青で示したポストサンプルスリットを導入する事で、緑線が遮断される。(r: 試料-スリット間の距離, R: 試料-アナライザー間の距離, d: スリット径, D: アナライザー直径)

クグラウンドを押さえ、微弱な信号を引き出す為に、試料直後にスリットを置く事が検討された [74]。簡単な原理を以下に示す。入射した X 線は試料及びダイヤモンドによって散乱される。散乱された X 線は距離 R の位置にあるアナライザー全面に当たり、分光されて検出器で検出される。図 3.4 の様に、ポストサンプルスリットを導入する事で、ダイヤモンドからの散乱を一部除去する事が可能となる。BL11XU では、試料-アナライザー間の距離 R とアナライザーの直径 D は一定であるため、ポストサンプルスリットの試料からの距離 r と、スリット径 d の値により、除去できる散乱が決まる。r, d が小さい程、より試料からの信号だけを検出できるようになる。

本研究で用いたポストサンプルスリットは、 $d = 300 \mu\text{m}$  のものを台湾 NSRRC の平岡望博士から借用した。スリット位置は、DAC との干渉を考慮し、出来る限り近づけ、 $r =$  約 6 mm とした。

その他の光学系に関して記す。本研究で用いた高分解能モノクロメータと散乱アナライザーは、それぞれ Si(400) 及びダイスカットされた Ge(733) を用いた。検出器は、シリコン半導体検出器 (SII 製) を用いた。測定は室温で行った。入射 X 線は、 $\text{CuO}_4$  プラケットに平行な偏光が共鳴する 8993 eV を用いた。散乱角は出来るだけ  $90^\circ$  近傍で、入射する X 線が DAC に干渉しない様に、任意の K 値を選んだ。

### 3.3.2 BL12XU

BL12XUは、SPring-8にある台湾NSRRC(National Synchrotron Radiation Research Center) 所有の非弾性 X 線散乱実験可能なビームラインである。BL11XU の光学系との大きな違いは、2つのミラーで集光している点やアナライザー位置が可変である点がある。また今回は使用していないが、KB(Kirkpatrick-Baez) ミラーによりさらに集光する事も可能である。

入射 X 線は Si(111) とチャンネルカット高分解能モノクロメータ Si(400) で単色化され、ビームサイズは試料位置で 120(H)×80(V)  $\mu\text{m}^2$  であった。試料に散乱された後、BL11XU で使用したのと同じポストサンプルスリットを置き、アナライザーとして 1 m 用の Si(533) を使い、最終的に得られたエネルギー分解能は約 650 meV であった。測定は室温で行った。入射 X 線は  $\text{CuO}_4$  プラケットに平行な偏光が共鳴するエネルギーを用いた。ただし、BL11XU とのエネルギー較正での基準点が異なるため (BL11XU では吸収端第一ピークを 89913 eV, BL12XU では立ち上がりの変曲点を 8980.5 eV とする)、吸収スペクトルの重なりを見て、0.5 eV 異なる 8993.5 eV とした。

## 3.4 実験結果と考察

### 3.4.1 Be レンズの効果検証

縦方向の集光を目的として導入した Be レンズの効果を検証する為に、ナイフエッジ法により試料位置でのビームサイズを測定した。ナイフエッジ法とは、ある地点での集光断面をナイフエッジで走査し、その透過光の検出強度の微分を取る事で集光サイズを評価する手法である (図 3.5)。

図 3.6 に、ナイフエッジ法により得られた検出強度の微分値を示す。Be レンズ無し、 $\phi = 2.2 \text{ mm}$  のレンズ、 $\phi = 3.0 \text{ mm}$  のレンズの時をそれぞれ赤、青、緑で示している。この検出強度の微分値をガウス関数でフィッティングし評価したビームサイズ及びピーク高さを表 3.1 にまとめた。ピーク高さは Be レンズ無しを 1 とした時の相対値で表している。 $\phi 2.2 \text{ mm} \times 7$  の Be レンズを入れる事で、Be レンズ無しと比べて約 1/4 に集光され、ピーク高さは約 2 倍となった。一方で、 $\phi 3.0 \text{ mm} \times 16$  の Be レンズを入れると、3/4 程度集光されているがピーク高さが 1/3 になった。この事から、試料位置での集光が優れている  $\phi 2.2 \text{ mm} \times 7$  の Be レンズを使用する事にした。次に全体のエネルギー分解能と実際に測定した RIXS スペクトルを Be レンズの有無で比較したものを示す (図 3.7)。その結果、エネルギー分解能はほとんど変わらないが、RIXS 強度は約 2 倍となった。

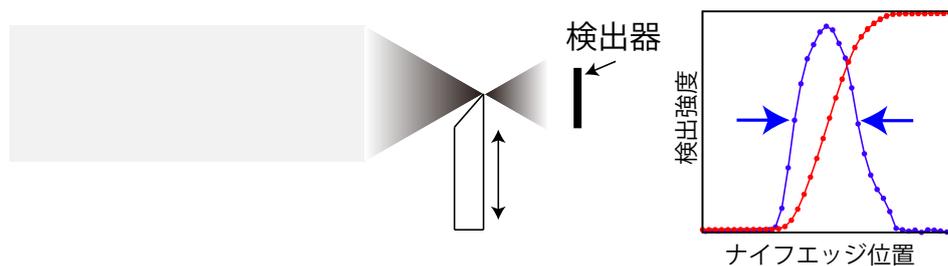


図 3.5: ナイフエッジ法。赤線が検出強度、青線がその微分。微分したものの FWHM からビームサイズを見積もる。

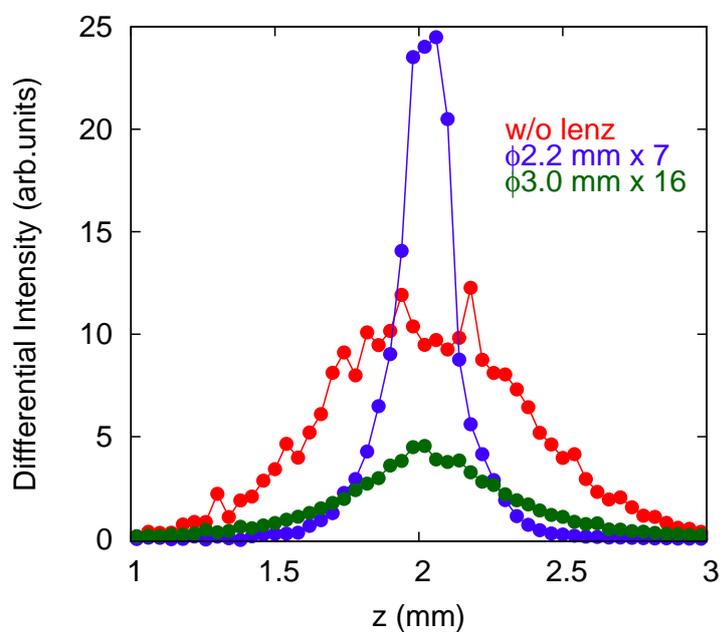


図 3.6: ナイフエッジ法による検出強度の微分値。

表 3.1: ナイフエッジ法により評価した試料位置でのビームサイズ及びピーク高さ。

	ビームサイズ ( $\mu\text{m}$ )	ピーク高さ (相対値)
Be レンズ無し	830	1
$\phi 2.2 \text{ mm} \times 7$	220	2.32
$\phi 3.0 \text{ mm} \times 16$	660	0.365

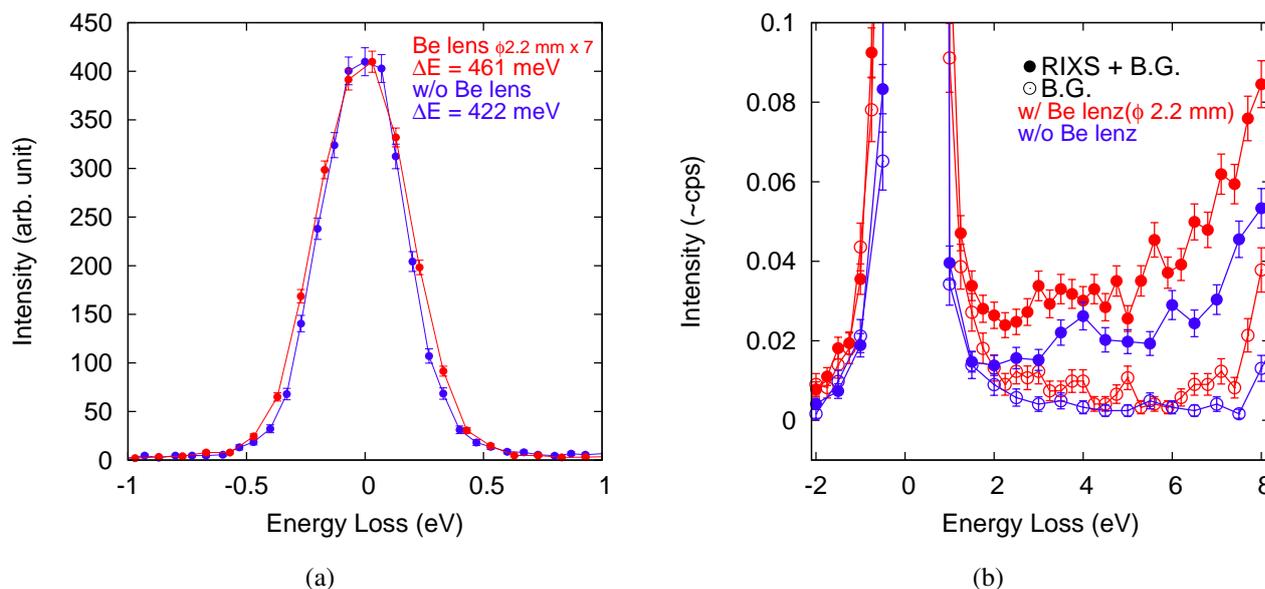


図 3.7: Be レンズの有無による (a) エネルギー分解能と (b) RIXS スペクトルの比較 (赤線が Be レンズ有り, 青線が Be レンズ無し)。 (b) の黒丸は試料に当てたときのスペクトル、白丸は試料からずらしバックグラウンドとして測定したスペクトル。

### 3.4.2 ポストサンプルスリットの効果検証

試料以外の散乱の影響を除去するために導入した、ポストサンプルスリットの効果を検証した。ポストサンプルスリットの無い時の RIXS スペクトルを図 3.8(a) に示す。この図を見ると、通常の RIXS スペクトルとは異なる点が二カ所確認できる。一つは、弾性散乱が Energy Loss 側に広がり非対称になっている点であり、もう一つはバックグラウンド用に測定した青線に、約 8 eV に強度が表れている点である。ダイヤモンドは試料より先にあるため、発光点が異なる。その結果、ダイヤモンドからの散乱は Energy Loss 側にずれて観測されるため、RIXS スペクトル上の弾性散乱が非対称になっていると考えられる。また、[75] で報告されているように、ダイヤモンドの非弾性散乱が 6 eV を超えた辺りから表れてくる。以上の事から、図 3.8(a) で見られている異常な振るまいは、ダイヤモンドによる散乱の影響であることが分かる。

実際にポストサンプルスリットを入れて測定したスペクトルを図 3.8(b) に示すが、図 3.8(a) で見られていた異常が明らかになくなっている事が分かる。これは図 3.4 で示したように、入射光側のダイヤモンドによる散乱が大きく除去されている事を意味しており、ポストサンプルスリットの有用性を示す結果となった。

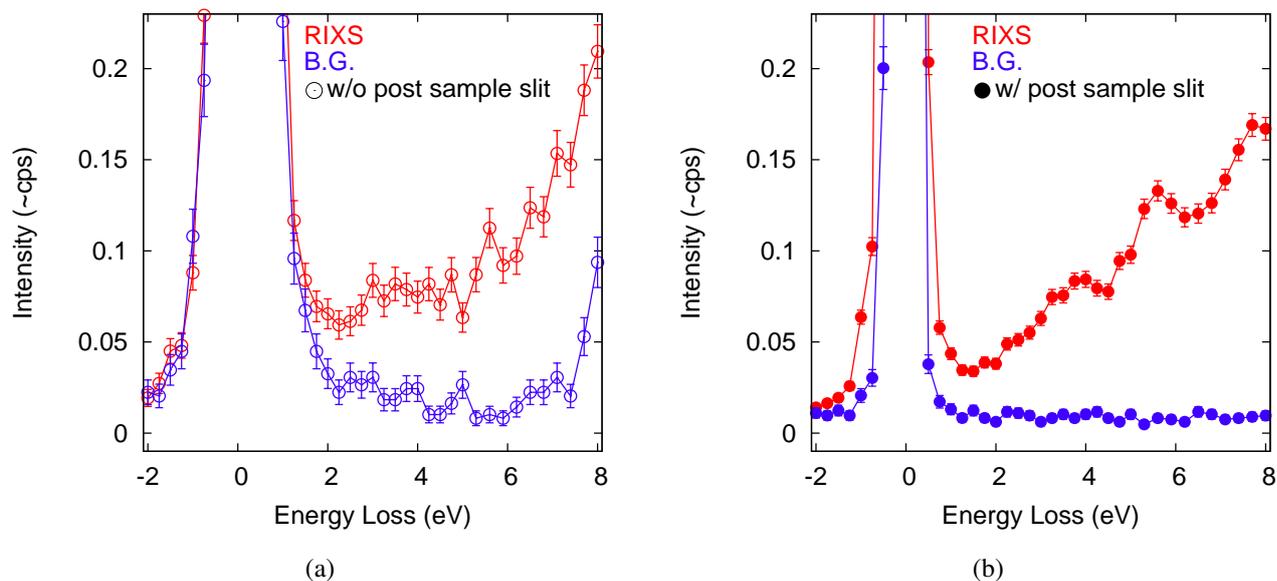


図 3.8: (a) ポストサンプルスリットのない時のスペクトル。(b) ポストサンプルスリットを入れた時のスペクトル。赤線は試料に当てた時のデータ、青線は試料からずらしバックグラウンドとして測定したデータ。

### 3.4.3 RIXS スペクトルの圧力依存性

Be レンズとポストサンプルスリットの導入により、効率的な実験が可能になったため、 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  に対して、約 3 GPa 印可した時の RIXS スペクトルの測定を行った。その結果を図 3.9 に示す。赤線が高圧でのスペクトル、青線が常圧でのスペクトルをそれぞれ表している。但し、常圧でのスペクトルは DAC 内での測定ではないため、両者を比較するには適切なスケールが必要となる。ここでは、5 - 8 eV の面積強度でスケールを行い、常圧と高圧のスペクトルを比較している。これは高エネルギーの励起の形状はほとんど変わらないという仮定に基づいて行った。図 3.9 を見ると、全ての運動量において約 2 eV の位置でのスペクトルの交差が見受けられる。この交差は、バンド内励起の強度の増大及びモットギャップを越える励起の変化が同時に起こる事で生じると考えられる。また同様の振る舞いが、スペクトルのドーピング依存性でも観測されている(図 3.10)。この事から、物理的圧力による梯子格子上的ホール数の変化として、得られた RIXS スペクトルを解釈できる。

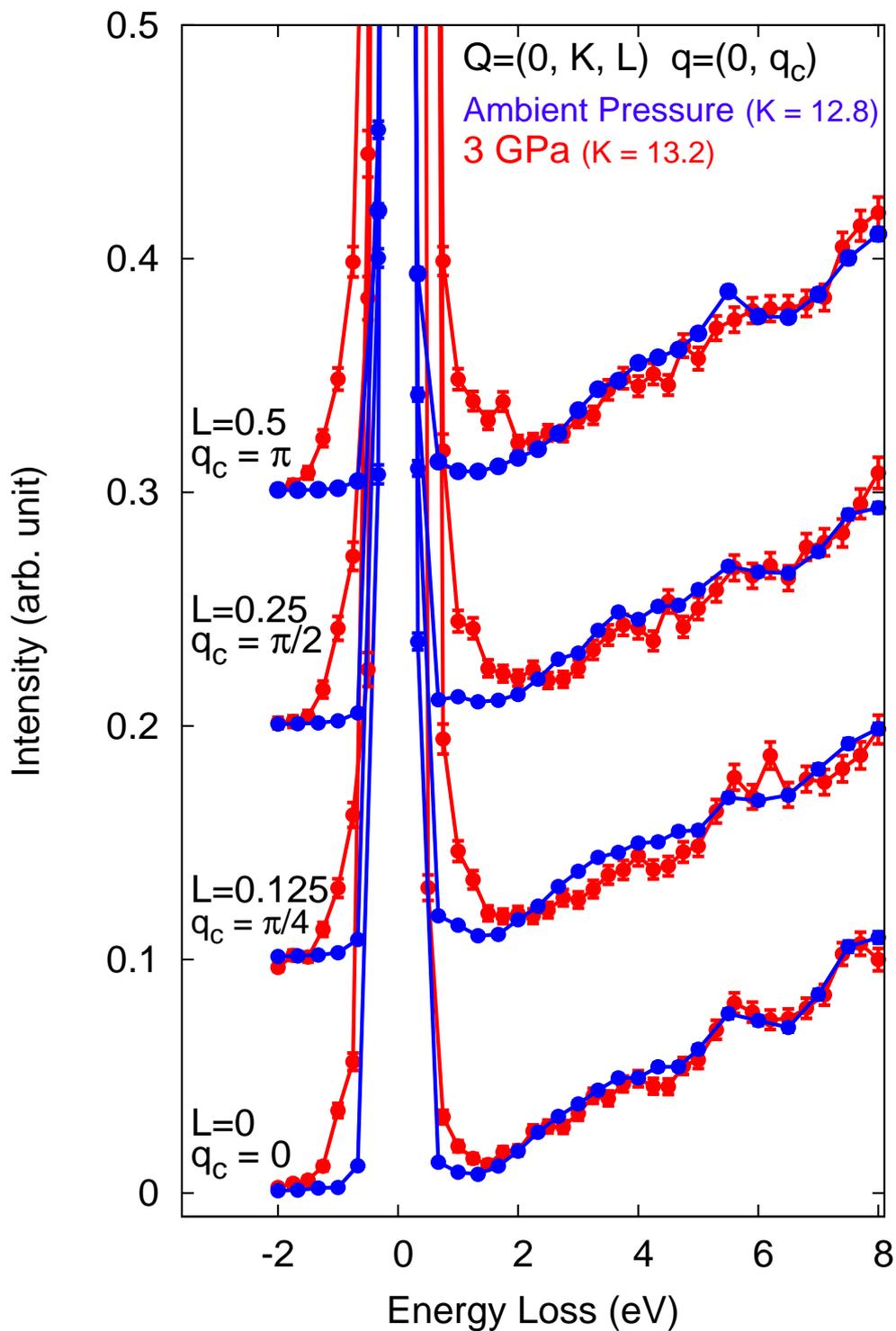


図 3.9:  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における RIXS スペクトルの圧力依存性。赤線が約 3 GPa 時のスペクトル、青線が常圧でのスペクトル。常圧のスペクトルは比較のため、5 - 8 eV の領域の面積強度でスケールしている。

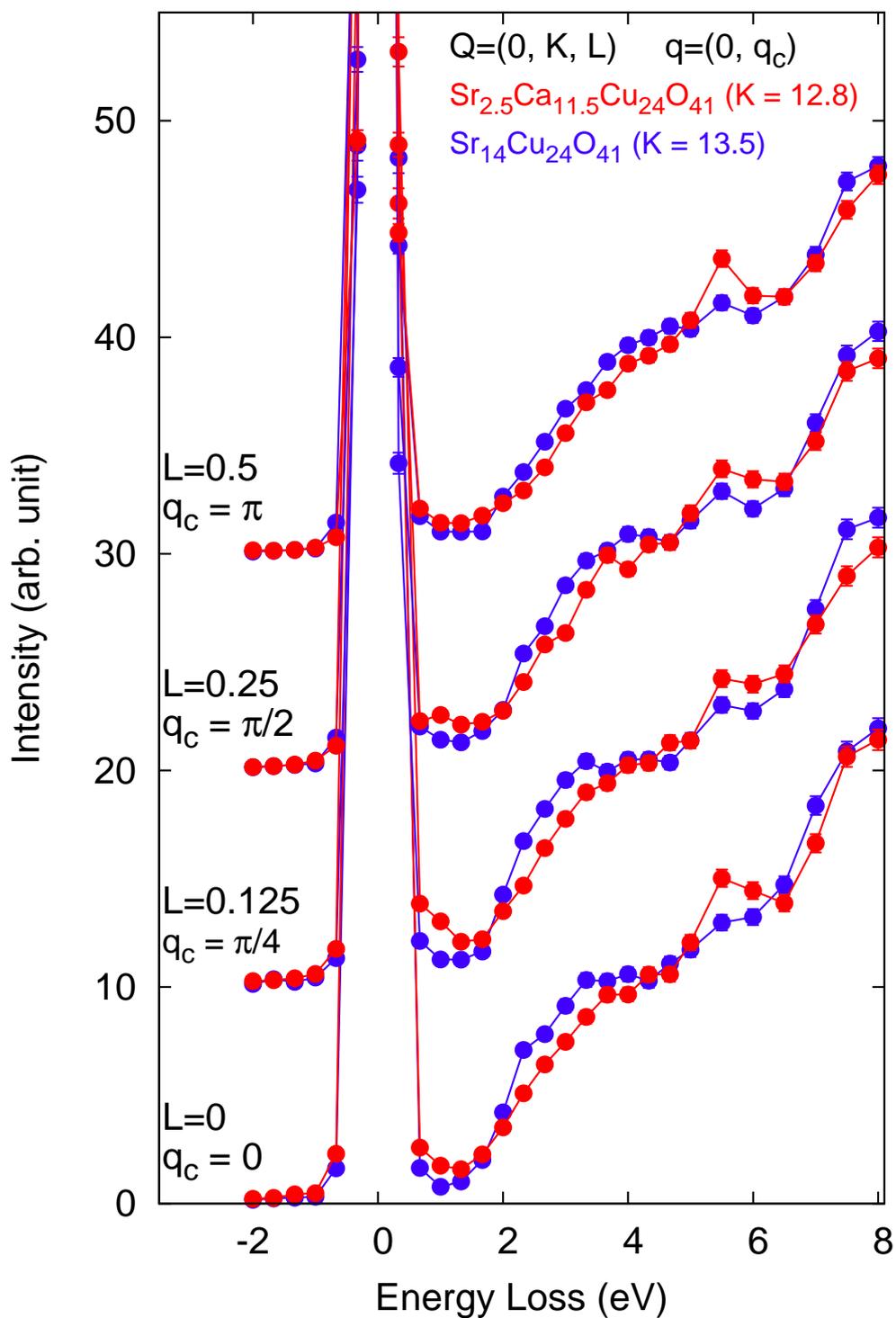


図 3.10:  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における RIXS スペクトルのドーピング依存性。赤線が  $x = 11.5$ , 青線が  $x = 0$  のスペクトル。図 3.9 同様に約 2 eV 付近でスペクトルの交差が見られている。

バンド内励起の強度増大を詳細に見る為に、Energy Loss = 0 eV 周りを拡大したものを図 3.11 に示す。赤線及び青線は図 3.9 同様、それぞれ 3 GPa 時及び常圧時のスペクトルである。白丸は、anti-stokes 側を折り返したもので、1.5 eV の辺りで強度 0 のラインに落ちている事が分かる。この事は、1.5 eV よりも高いエネルギーでは、準弾性散乱の寄与は少なく、純粋な非弾性成分として考えられる事を意味している。一方ほぼ同じ程度の分解能にも関わらず、裾のふくらみが常圧に比べて多い事に注意を要する。ポストサンプルスリットの導入により、大幅にダイヤモンドによる散乱は除去できていると考えら

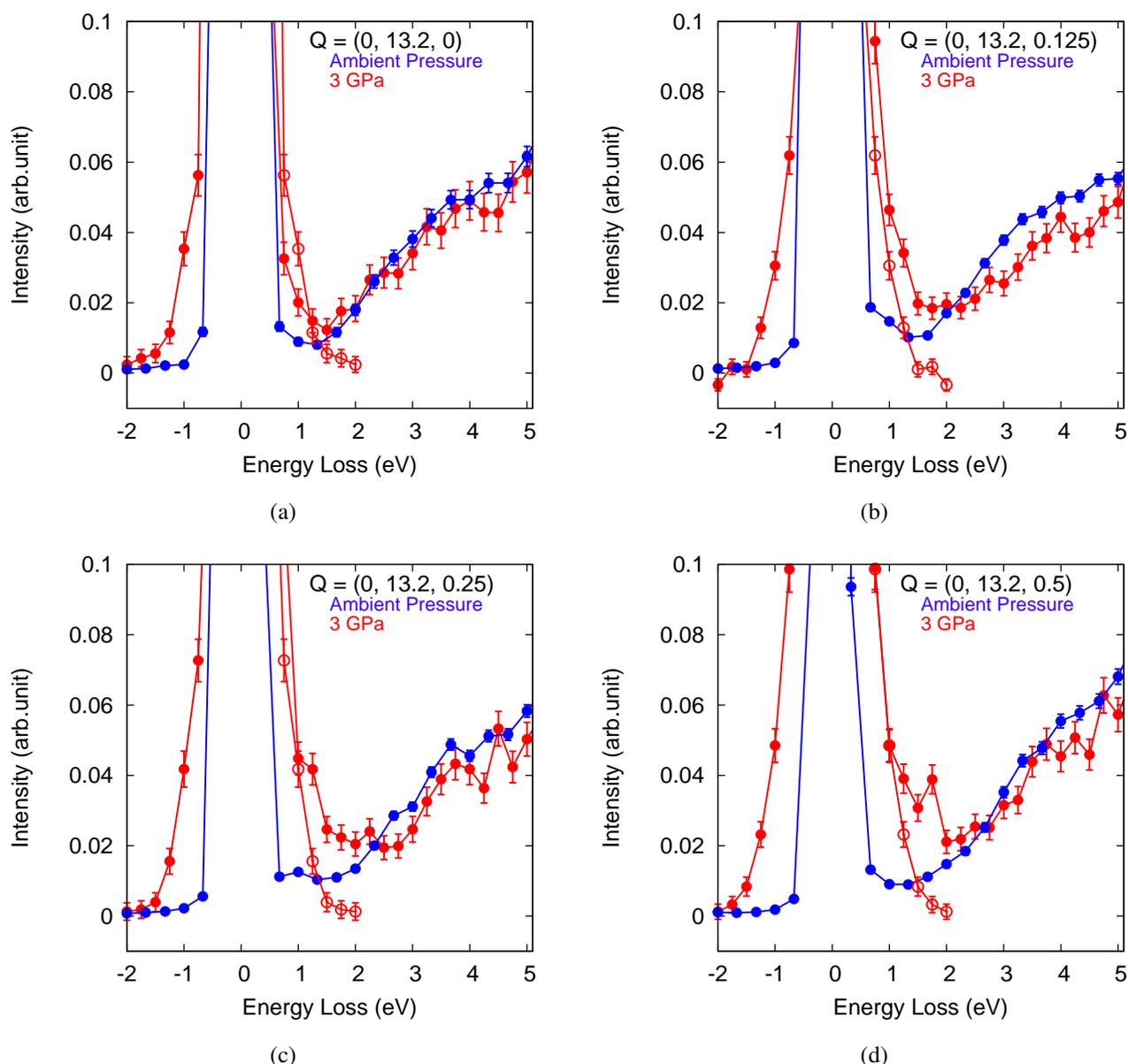


図 3.11: 図 3.9 の弾性散乱付近を拡大したスペクトル。赤線が約 3 GPa 時、青線が常圧時のスペクトル。白丸は、anti-stokes 側を Energy Loss が 0 で折り返したもの。

れるが、完全ではなく、その影響が準弾性散乱の裾のふくらみとして表出していると考えられる。ここではバンド内励起として、1.5 - 2 eV に注目するが、そのような要素の可能性が残っているため、定量的な解釈は危険だが、定性的な振る舞いに関しては議論できると考える。バンド内励起の強度変化に関して、図 3.11(a) は不明瞭であるが、残り三つの運動量に関しては明瞭な増大が生じている。バンド内励起は、梯子格子上のホール数の変化で変わる事はすでに報告されており (図 1.24(b) 参照) [59]、この圧力変化に伴って一次元鎖から梯子格子へのホールの移動が生じたと考えられる。

$^{63}\text{Cu}$  及び  $^{17}\text{O}$  の NMR によると [44, 49]、確かに圧力印可に伴って、ホール数が増えている事が分かる (図 3.12)。図中の赤矢印は、圧力により増えたホール数を視覚的に表したものである。同程度のホール数の増加が常圧における Ca 置換量の変化に対しても見られている。つまり、約 3 GPa の物理的圧力と  $x = 12$  の Ca 置換が同程度のホール数の変化を系に与えている事を示唆している。この考えに基づくと、約 3 GPa 程度印可する事で、常圧下で Sr を Ca に全て置換した際 ( $x = 14$ ) よりも多いホールが梯子格子上に存在する事になる。今回の実験において、Bragg 反射から見積もった b 軸の格子定数は、12.2366 Å であった。  $x = 13.6$  における粉末中性子回折実験から b 軸の格子定数は 12.4267 Å と見積もられており [37]、本実験から得られた格子定数はそれよりも短くなっている。常圧室温における b 軸の格子定数とホール数の関係を図 3.13 に示す。b 軸の格子定数は  $x = 0, 6$  は Ref. [76] から、  $x = 11.5$  は本実験において  $Q = (0, 14, 0)$  から導出した値を用いている。またホール数は Ref. [41] より引用した。明らかに b 軸の格子定数とホール数がほぼ比例している事が分かる。この三点を一次関数でフィッティングし、常圧  $x = 13.6$  と 3 GPa 下

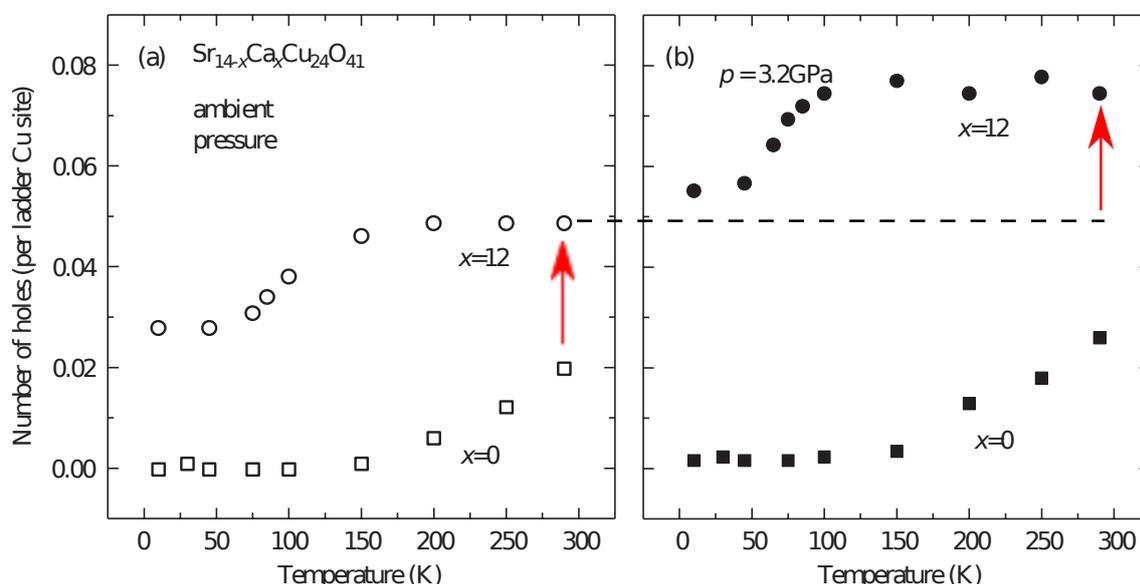


図 3.12:  $x = 0$  及び 12 における NMR からみた梯子格子上のホール数 (左:常圧 右:3.2 GPa) [44, 49]。点線は常圧室温の時のホール数を示しており、赤線矢印で加圧により増加したホール数を視覚的に表した。

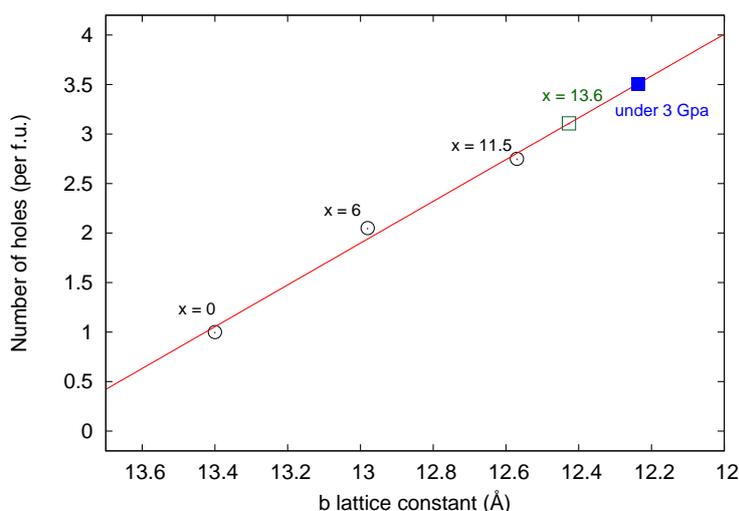


図 3.13: b 軸格子定数と梯子格子上的ホール数の関係。b 軸の格子定数は  $x = 0, 6$  は Ref. [76] から、 $x = 11.5$  は本実験において  $Q = (0, 14, 0)$  から導出した値を用いている。またホール数は Ref. [41] より引用した。三点でフィッティングした一次関数を赤線で示し、b 軸の格子定数から見積った  $x = 13.6$  及び 3 GPa 下でのホール数を、それぞれ緑及び青四角で示している。

でのホール数を導出し、それぞれ緑及び青で図中に示した。この事は、常圧における  $x = 14$  よりも多いホールが梯子格子にドーピングされている事を示唆する証拠の一つになり得る。

次に、モットギャップを超える励起の変化に関する考察を行う。NiO 粉末試料に対する RIXS 実験の結果では (図 1.4(a) 参照)、二つのピークに関して圧力変化を議論している [26]。一つは 5.3 eV に位置するピーク、もう一つは 8.5 eV に位置するピークである。前者は電荷移動ギャップで、後者は on-site の dd 遷移であるとされている。遷移金属 d 軌道が寄与する電子状態の圧力変化に関する理論計算の報告がある [77]。それによると、状態密度の形状はほとんど変わらないが、状態密度は均一に減少し、バンド幅は増加すると提唱している。これに基づいた励起は、位置は変わらず、その幅が広がる事になる。NiO では、電荷移動ギャップに関わる励起は理論計算に基づきピーク位置の変化はない一方で半値幅の広がり観測されている。逆に on-site dd 遷移は高エネルギー側へのシフトが見られ、これは on-site クーロン反発の増加によると示唆している。

実験結果で見られているモットギャップ励起は、Zhang-Rice 一重項状態から UHB への励起である。NiO の結果から、Cu 3d の UHB のバンド幅の増加が推測できる。これによれば、NiO での 5.3 eV ピークと同様、位置は変わらずスペクトルウェイトの減少という変化がみられると考えられる。しかし NiO と違い、梯子格子上的ホール数が変化する事から Zhang-Rice 一重項状態に非占有状態が増加する。この効果によると、モットギャップがより高くなるため、RIXS スペクトルの高エネルギー側へのシフトが生じると考えられる。今回の観測ではどちらが支配的であるかを決定する事が難しく、より詳細な圧力依存性を測定する必要がある。

### 3.5 今後の展開

本研究により、高圧下における電子状態の観測手法として RIXS を改良する事が出来、実際  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  を用いて電子状態の圧力変化を捉える事が出来た。今後の展開として、より詳細な圧力変化を議論する為に、異なる圧力における実験が必要である。特に、相転移近傍での振る舞いは非常に興味深く、高圧下での系統的な測定が重要である。高圧下での実験結果を、常圧で得られた情報と統括する事で、梯子格子系における物性の繋がりとそれぞれの起源を明らかにする事が出来ると考えられる。さらに、一般的な銅酸化物高温超伝導体との比較をする事で、高温超伝導のメカニズム解明に迫る事が期待できる。

現状における高圧下 RIXS 実験の大きな問題は、非弾性成分の強度が 0.01 cps オーダーとかなり弱い点である。この問題を改善する事は、今後の発展に向けて極めて重要である。興味深い物性の多くは、低温で起こる事が多く、この手法の最終目標は高圧低温下での測定である。低温にする為には、さらに試料周りを覆う必要があるため、現時点よりも最低一桁大きい強度が望まれる。

ダイヤモンドによる吸収は、強度減少の大きな一因である。今回 diamond-in-diamond-out 配置で RIXS 測定を行ったが、粉末試料での高圧下 RIXS 実験の様に、Be ガスケットを用い、ガスケット-in-ガスケット-out 配置での測定も可能である。後者も散乱角を  $90^\circ$  近傍にするのは簡単であり、ダイヤモンドではなく Be を透過する事で、X 線の吸収を格段と押さえる事が出来るため、散乱強度は常圧実験と変わらないと考えられる。RIXS を行う上でのデメリットは、Be からの散乱に関してである。ダイヤモンドが 6 eV くらいまで X 線に対して透明であるのに対し、Be は金属であるため低エネルギーから非弾性成分が存在すると考えられる。低エネルギーの励起を議論したい場合はかなり注意が必要になる。実験的には、ガスケット厚み以下の試料及び集光が必要になる点である。単純に強度を稼ぐという事であれば、Be ガスケット配置の方が格段に優れている。しかし非弾性成分、特に低エネルギーの励起に対する圧力変化を理解したい時は、どちらの配置にするか吟味する必要がある。

今回導入したポストサンプルスリットは、非常に高い効果をもたらし、実験結果の信頼性を格段に向上させた。しかし調整機構が X 線に対して水平及び鉛直方向のみで回転軸がなかったため、最初の取り付け具合によって試料からの散乱を切ってしまう可能性がある。理想的には、図 3.4 の様に試料からの散乱は全て検出できるはずであり、回転軸を取り付ける事でより厳密な位置合わせが行えるようになると考えられる。このような改良を行う事で、検出強度増大が期待できる。

## 第4章 結論

本研究は、二つの目的を軸に遂行した。

第一の目的は、梯子格子上にドーピングされたホールのダイナミクスの観点から、二本足梯子格子系銅酸化物  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の電荷秩序状態を明らかにする事であった。ドーピングされたホールのダイナミクスの情報を得る為に、五つの組成に対して RIXS 実験を行った。その結果、以下の事を明らかにした。

- $x \leq 6$  において、 $x = 0$  で報告されている五倍周期の電荷秩序への不安定性が存在し、それによる電荷揺らぎが存在している事を明らかにした。梯子格子上のホールの動的振る舞いを反映したモードの  $q_{\text{C.O.}(0)}$  における急峻なソフト化を考えることで、RIXS で見られた温度変化をよく説明できる。
- $x \geq 9$  では、 $\Gamma$  点から  $(0, \pi)$  に向かって、高エネルギーに広がる分散をバンド内励起領域に観測した。これは、ドーピングされたホールの金属的な振る舞いを反映したものである事が分かった。EELS では同様のエネルギー付近に見られている分散をプラズモンであるとしているが、RIXS でプラズモンが観測されるかどうかは、長距離クーロンを含めた理論計算が必要である。

第二の目的は、高圧下 RIXS 実験の手法開発と、実際にそれを用い高圧下での電子状態の観測を試みる事であった。高圧発生装置として、ダイヤモンドアンビルセルを用い、散乱角  $90^\circ$  近傍にする為に、diamond-in-diamond-out 配置でのセットアップを考えた。この時ダイヤモンドによる X 線吸収の効果を押しやるため、透過側のダイヤを薄くした。光学系としては、セル内の微小な試料に X 線を効率良く当てるために Be レンズによる集光を行った。これによるエネルギー分解能の変化はほとんどなかったが、強度は約 2 倍に増えた。またダイヤモンドからの散乱を除去する為に、試料直後にスリットを導入した。このスリットは極めて有効であり、大部分の散乱を除去できたと考えている。

実際に、 $x = 11.5$  の試料において、高圧下 RIXS 実験を行った所、初めて高圧下での電荷励起スペクトルの運動量依存性を測定する事が出来た。常圧でのスペクトルと比較した所、Ca 置換同様 2 eV 付近にスペクトルの交差が確認できた。この事は、バンド内励起強度の増大とモットギャップの高エネルギー側へのシフトが同時に起きた時に観測されると考えられる。バンド内励起強度の増大から、 $x = 14$  以上のホールが梯子格子上に存在していると考えられる。また、モットギャップ励起のシフトはホール数の増加に伴う Zhang-Rice 一重項状態に非占有状態が出来る事で解釈できる。これらの圧力変化に関して、今後系統的に圧力を変えた測定を行う必要がある。

手法開発の観点から見れば、本研究は概ね成功と言える。興味深い物性の多くが低温で起きる事を考えると、最終目的は低温高圧の条件での測定だと考えられる。その為には、現状より最低一桁大きい強度が必要であり、高圧下 RIXS 実験の今後の課題は、いかにして強度を稼ぐかという点に尽きるであろう。

高圧下での電子状態を観測できつつある事から、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における物性の起源解明に大きな前進をもたらした。今後高圧下での系統的な測定を行い、特に相転移近傍の振る舞いを詳細に調べ、常圧で得られた結果と統括する事で、梯子格子系における物性の繋がりとそれぞれの起源を明らかにする事が出来ると考えられる。その延長として、一般的な銅酸化物高温超伝導体との比較をする事で、高温超伝導のメカニズム解明に迫る事が期待できる。

## 参考文献

- [1] 前川禎通, 筒井健二, 遠山貴己, 石原純夫, 日本物理学会誌 **56**, 35 (2001).
- [2] 小谷章雄, 放射光 **18**, 223 (2005).
- [3] 石井賢司, 放射光 **18**, 347 (2005).
- [4] 野村拓司, 五十嵐潤一, 高橋学, 放射光 **20**, 171 (2007).
- [5] W. Schülke, *Electron Dynamics by Inelastic X-ray Scattering*, Oxford Science Publication, (2007).
- [6] 大橋治彦 平野馨一. 放射光ビームライン光学技術入門, 日本放射光学会, (2008).
- [7] J. Kim, D. S. Ellis, H. Zhang, Y.-J. Kim, J. P. Hill, F. C. Chou, T. Gog, and D. Casa, *Phys. Rev. B* **79**, 094525 (2009).
- [8] K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, S. Maekawa, M. Hoesch, K. Kuzushita, M. Tsubota, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 207003 (2005).
- [9] C.-C. Kao, W. A. L. Caliebe, J. B. Hastings, and J.-M. Gillet, *Phys. Rev. B* **54**, 16361 (1996).
- [10] J. P. Hill, C.-C. Kao, W. A. L. Caliebe, M. Matsubara, A. Kotani, J. L. Peng, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4967 (1998).
- [11] P. Abbamonte, C. A. Burns, E. D. Isaacs, P. M. Platzman, L. L. Miller, S. W. Cheong, and M. V. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 860 (1999).
- [12] M. Z. Hasan, E. D. Isaacs, Z.-X. Shen, L. L. Miller, K. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Science* **288**, 1811 (2000).
- [13] Y. J. Kim, J. P. Hill, C. A. Burns, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, D. Casa, T. Gog, and C. T. Venkataraman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 177003 (2002).
- [14] Y.-J. Kim, J. P. Hill, S. Komiya, Y. Ando, D. Casa, T. Gog, and C. T. Venkataraman, *Phys. Rev. B* **70**, 094524 (2004).

- [15] Y.-J. Kim, J. P. Hill, G. D. Gu, F. C. Chou, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, S. Komiya, Y. Ando, N. Motoyama, K. M. Kojima, S. Uchida, D. Casa, and T. Gog, *Phys. Rev. B* **70**, 205128 (2004).
- [16] K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, K. Kuzushita, T. Inami, K. Ohwada, S. Maekawa, T. Masui, S. Tajima, Y. Murakami, and J. Mizuki, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187002 (2005).
- [17] Y.-J. Kim, J. P. Hill, H. Yamaguchi, T. Gog, and D. Casa, *Phys. Rev. B* **81**, 195202 (2010).
- [18] S. Wakimoto, H. Kimura, K. Ishii, K. Ikeuchi, T. Adachi, M. Fujita, K. Kakurai, Y. Koike, J. Mizuki, Y. Noda, K. Yamada, A. H. Said, and Y. Shvyd'ko, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 157001 (2009).
- [19] J. P. Hill, G. Blumberg, Y.-J. Kim, D. S. Ellis, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, S. Komiya, Y. Ando, B. Liang, R. L. Greene, D. Casa, and T. Gog, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 097001 (2008).
- [20] L. Braicovich, L. J. P. Ament, V. Bisogni, F. Forte, C. Aruta, G. Balestrino, N. B. Brookes, G. M. De Luca, P. G. Medaglia, F. M. Granozio, M. Radovic, M. Salluzzo, J. van den Brink, and G. Ghiringhelli, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167401 (2009).
- [21] J. Schlappa, T. Schmitt, F. Vernay, V. N. Strocov, V. Ilakovac, B. Thielemann, H. M. Ronnow, S. Vanishri, A. Piazzalunga, X. Wang, L. Braicovich, G. Ghiringhelli, C. Marin, J. Mesot, B. Delley, and L. Patthey, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 047401 (2009).
- [22] Y.-J. Kim, J. P. Hill, F. C. Chou, D. Casa, T. Gog, and C. T. Venkataraman, *Phys. Rev. B* **69**, 155105 (2004).
- [23] C. Ulrich, L. J. P. Ament, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, M. Moretti Sala, N. Pezzotta, T. Schmitt, G. Khaliullin, J. van den Brink, H. Roth, T. Lorenz, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 107205 (2009).
- [24] K. Ishii, S. Ishihara, Y. Murakami, K. Ikeuchi, K. Kuzushita, T. Inami, K. Ohwada, M. Yoshida, I. Jarrige, N. Tatami, S. Niioka, D. Bizen, Y. Ando, J. Mizuki, S. Maekawa, and Y. Endoh, *Phys. Rev. B* **83**, 241101 (2011).
- [25] K. Ishii, I. Jarrige, M. Yoshida, K. Ikeuchi, J. Mizuki, K. Ohashi, T. Takayama, J. Matsuno, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **83**, 115121 (2011).
- [26] A. Shukla, J.-P. Rueff, J. Badro, G. Vanko, A. Mattila, F. M. F. de Groot, and F. Sette, *Phys. Rev. B* **67**, 081101 (2003).
- [27] J.-P. Rueff and A. Shukla, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 847 (2010).

- [28] Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **41**, 11657 (1990).
- [29] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988).
- [30] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, *Phys. Rev. B* **45**, 5744 (1992).
- [31] T. M. Rice, S. Gopalan, and M. Sigrist, *Europhys. Lett.* **23**, 445 (1993).
- [32] E. Dagotto and T. Rice, *Science* **271**, 618. (1996).
- [33] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
- [34] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn* **65**, 2764 (1996).
- [35] E. McCarron III, M. Subramanian, J. Calabrese, and R. Harlow, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1355 (1988).
- [36] K. Ueki, T. Shishido, and T. Fukuda, *Acta Inf.* **50**, 42 (1994).
- [37] T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, and H. A.W., *J. Phys. Soc. Jpn* **66**, 3107 (1997).
- [38] M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J. Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto, and H. Hayakawa, *Phys. Rev. B* **57**, 613 (1998).
- [39] K. M. Kojima, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **117-118**, 237 (2001).
- [40] M. Kato, K. Shiota, and Y. Koike, *Physica C* **258**, 284 (1996).
- [41] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1980 (1997).
- [42] N. Nücker, M. Merz, C. A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **62**, 14384 (2000).
- [43] A. Ruydi, M. Berciu, P. Abbamonte, S. Smadici, H. Eisaki, Y. Fujimaki, S. Uchida, M. Rubhausen, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **75**, 104510 (2007).
- [44] Y. Piskunov, D. Jérôme, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, and A. Yakubovsky, *Phys. Rev. B* **72**, 064512 (2005).

- [45] G. Deng, V. Pomjakushin, V. Petříček, E. Pomjakushina, M. Kenzelmann, and K. Conder, *Phys. Rev. B* **84**, 144111 (2011).
- [46] Y. Mizuno, T. Tohyama, and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn* **66**, 937 (1997).
- [47] K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **57**, 11533 (1998).
- [48] K. R. Thurber, K. M. Shen, A. W. Hunt, T. Imai, and F. C. Chou, *Phys. Rev. B* **67**, 094512 (2003).
- [49] T. Vuletić, B. Korin-Hamzic, T. Ivek, S. Tomic, B. Gorshunov, M. Dressel, and J. Akimitsu, *Physics Reports* **428**, 169 (2006).
- [50] P. Abbamonte, G. Blumbergand, A. Rusydi, A. Gozar, P. Evans, T. Siegrist, L. Venema, H. Eisaki, E. D. Isaacs, and G. A. Sawatzky, *Nature* **431**, 1078 (2004).
- [51] A. Rusydi, P. Abbamonte, H. Eisaki, Y. Fujimaki, G. Blumberg, S. Uchida, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016403 (2006).
- [52] B. Gorshunov, P. Haas, T. Rößm, M. Dressel, T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, J. Akimitsu, and T. Nagata, *Phys. Rev. B* **66**, 060508 (2002).
- [53] T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, T. Rößm, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, and T. Nagata, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257002 (2003).
- [54] A. Gozar, G. Blumberg, P. B. Littlewood, B. S. Dennis, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 087401 (2003).
- [55] 久田旭彦, 松林和幸, D. M. Radheep, R. Thiyagarajan, S. E. Muthu, S. Arumugam, G. Deng, E. Pomjakushina, K. Conder, 藤原直樹, 上床美也, 日本物理学会 2011 年秋季大会 **22aPS-30** (2011).
- [56] 久田旭彦, 上床美也, D. M. Radheep, S. E. Muthu, R. Thiyagarajan, S. Arumugam, G. Deng, E. Pomjakushina, K. Conder, 藤原直樹, 第 52 回高圧討論会講演要旨集 **2P41**, 227 (2011).
- [57] H. Eisaki, N. Motoyama, K. M. Kojima, S. Uchida, N. Takeshita, and N. Mori, *Physica C* **341-348**, 363 (2000).
- [58] K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji, and K. Kumagai, *Physica B* **284-288**, 651 (2000).
- [59] K. Ishii, K. Tsutsui, T. Tohyama, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Kudo, Y. Koike, and K. Kumagai, *Phys. Rev. B* **76**, 045124 (2007).

- [60] A. Higashiya, S. Imada, T. Murakawa, H. Fujiwara, S. Kasai, A. Sekiyama, S. Suga, K. Okada, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and H. Eisaki, *New J. Phys.* **10**, 053033 (2008).
- [61] M. Yoshida, K. Ishii, K. Ikeuchi, I. Jarrige, Y. Murakami, J. Mizuki, K. Tsutsui, T. Tohyama, S. Maekawa, K. Kudo, Y. Koike, and Y. Endoh, *Physica C* **470**, S145 (2010).
- [62] T. Adachi, K. Shiota, M. Kato, T. Noji, and Y. Koike, *Solid State Commun.* **105**, 639 (1998).
- [63] K. Tsutsui, Private Communication.
- [64] F. Roth, C. Hess, B. Büchner, U. Ammerahl, A. Revcolevschi, and M. Knupfer, *Phys. Rev. B* **82**, 245110 (2010).
- [65] A. Rusydi, W. Ku, B. Schulz, R. Rauer, I. Mahns, D. Qi, X. Gao, A. T. S. Wee, P. Abbamonte, H. Eisaki, Y. Fujimaki, S. Uchida, and M. Bühlhausen, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 026402 (2010).
- [66] K. Wohlfeld, A. M. Oles, and G. A. Sawatzky, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**, 180501 (2007).
- [67] Y. Fujimaki, M. Nakajima, K. M. Kojima, and S. Uchida. unpublished.
- [68] 竹村謙一, *高圧力の化学と技術* **12**, 167 (2002).
- [69] G. Piermarini, S. Block, J. Barnett, and R. Forman, **46**, 2774 (1975).
- [70] J. H. Underwood and D. T. Attwood, *Physics Today* **37**, 44 (1984).
- [71] A. G. Michette, *Nature* **353**, 510 (1991).
- [72] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, and B. Lengeler, *Nature* **384**, 49 (1996).
- [73] V. Protopopov and K. Valiev, *Opt. Commun.* **151**, 297 (1998).
- [74] N. Hiraoka and Y. Q. Cai, *Synch. Rad. News* **23**, 26 (2010).
- [75] W. A. Caliebe, J. A. Soininen, E. L. Shirley, C.-C. Kao, and K. Hämäläinen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3907 (2000).
- [76] S. Pachot, P. Bordet, R. J. Cava, C. Chailout, C. Darie, M. Hanfland, M. Marezio, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **59**, 12048 (1999).
- [77] R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, *Science* **275**, 654 (1997).

## 謝辞

本研究に際し、多くの方々のご協力を頂きました。

岩佐和晃准教授は、遠隔地にいる私に対して常に気を配ってくださいました。いくつもの事務手続きも嫌な顔せず、行ってくださいました。また研究遂行の際、実験結果等に関する的確なご指導を頂きました。

石井賢司主任研究員(日本原子力研究開発機構)は、修士・博士と合わせて五年の間、直接の指導教官として、数多くの事を学ばせて頂きました。東北大学から SPring-8 に来て、何も知らない私に、実験装置の使い方、実験結果の解析方法と解釈、実験ノートの取り方とその意味、論文や申請書の書き方、発表の仕方等、研究者として必要なあらゆる事を学ぶ機会を与えてくださいました。また、物理学の面白さ、研究に対する心構えを、私が揺らいでいる時に的確にアドバイスくださいました。この五年間で得た経験・知識は、私の今後の人生の大きな糧となると思います。本当にありがとうございました。

論文審査の主査である山田和芳教授、副査である石原純夫教授、谷垣勝己教授には、多くの貴重な助言を頂き、本論文を改善する事が出来ました。また山田先生、石原先生には、本論文作成時だけでなく研究会等において、RIXS の素晴らしさを教えてくださいました。ありがとうございました。

水木純一郎教授(日本原子力研究開発機構/関西学院大学)は、私の修士1年における指導教員として、SPring-8 に常駐して研究生活を送る機会を与えていただきました。東北大学修士課程面接時に、水木先生にお会い出来た事で、素晴らしい研究環境で学生生活を送る事が出来ました。心より感謝申し上げます。

東北大学で過ごした1年間は、物質構造物理研究室でお世話になりました。村上洋一教授(現・高エネルギー加速器研究所 構造物性研究センター センター長)は、修士2年時における指導教員として、遠方にいる私に気を配っていただき、また実験結果に関する議論を通じて的確なご指導を頂きました。ありがとうございました。中尾裕則博士(現・高エネルギー加速器研究所 構造物性研究センター 准教授)、松村武博士(現・広島大学 准教授)には、PF での実験に連れて行っていただき、実験装置の使い方や実験に対する心構えを教えてくださいました。ありがとうございました。小野寺貢技官には、実際に試料を作成しなかったものの、FZ 法などの装置の話をしていただきました。ありがとうございました。秘書の星美智子さん、明間恵美さんには、多くの事務手続きを代わりにしていただき、大変お世話になりました。ありがとうございました。

岡山大学の工藤一貴准教授、東北大学の小池洋二教授、北海道大学の熊谷健一教授には、大変純良な単結晶をご提供いただきました。ありがとうございました。

本研究の共同研究者といたしまして、日本原子力研究開発機構の筒井健二副主任研究員、京都大学の基礎物理学研究所の遠山貴己教授、東北大学の金属材料研究所の前川植

通教授(現・日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター センター長)、国際高等研究所の遠藤康夫教授の皆様には、研究会等での有意義な議論を通じて大変勉強させていただきました。ありがとうございました。

日本原子力研究開発機構の綿貫徹副主任研究員、大和田謙二副主任研究員には、高圧実験の準備から丁寧に教えていただきました。ありがとうございます。台湾 NSRRC の Ku-Ding Tsuei 博士、平岡望博士、石井啓文博士には、BL12XU での実験でお世話になりました。またポストサンプルスリットに関してアドバイス頂きました。ありがとうございます。理化学研究所の Alfred Q Baron 准主任研究員には、Be レンズを快く貸してくださいました。ありがとうございました。

SPring-8 では、日本原子力研究開発機構の特別研究生として、X線量子構造研究グループに所属し、お世話になりました。池内和彦博士(現・CROSS)、Ignace Jarrige 博士には、セミナーや RIXS 実験を通じて物理の知識を教えてくださいました。ありがとうございます。稲見俊哉主任研究員には、研究に関する助言を数多く頂きました。また私生活の面でも気を配ってくださいました。安居院あかね主任研究員には、研究活動や学生セミナーに関して、ご指導頂きました。ありがとうございました。その他日本原子力研究開発機構の研究者の方々、事務の方々には様々な面でお世話になりました。特に、川名大地博士(現・高エネルギー加速器研究所 構造物性研究センター)、増田亮博士、保井晃博士、藤川誠司博士、戸出真由美博士(現・産総研)、道村真司博士には、研究所の中で年齢に近い事もあり、研究生生活に関する相談を心よく引き受けてくださいました。ありがとうございました。

研究室の先輩、同輩、後輩にも大変お世話になりました。奥山大輔博士(現・理化学研究所)は、私と同じ時期に在籍していなかったにも関わらず、学会や研究会でお会いする度に相談に乗っていただきました。ありがとうございます。同輩の斉藤耕太郎君には、直接切磋琢磨する事は出来ませんでした。常に心に留めておく事で、SPring-8 での研究を行う事が出来ました。ありがとうございます。

SPring-8 では数少ない学生の皆様と勉学に励み、また日常を楽しく過ごす事が出来ました。特に阿久津和彦さん、小谷祐介さんには、ただ二人の先輩であり、公私にわたり面倒を見ていただきました。ありがとうございます。

私事ではありますが、妹、祖母、妻の家族は常に応援してくれました。その一つ一つが私の力になりました。ありがとうございます。妻の忍には、未熟な私を時に優しく時に厳しく、叱咤激励してくれました。悲しみも喜びも共有してくれた一番の理解者であり、その支えがあればこそ本論文を仕上げる事が出来ました。心から感謝しています。ありがとう。また娘の梅羽は、満面の笑顔でもって、私をいやしてくれました。ありがとう。

これら多くのご理解、ご協力なくして、本論文は完成しなかったでしょう。これまでお世話になった全ての方々に改めて感謝いたします。ありがとうございました。

最後に博士進学を快く認め、大学生活九年間を常に支え続けてくれた、両親に深く感謝しております。

2012年2月