

# ストライプ秩序と電子構造・格子振動

## — $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ の物性—

### Stripe Ordering, Electronic Structure and Phonons – Properties of $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$

高木・野原研究室 46137 三澤真人

#### 1. 研究の背景・目的

強相関電子系では電荷・スピン・格子が複雑に相互作用をし、多彩な現象の舞台となっている。電荷秩序はそのうちの1つである。代表的な強相関電子系物質である高温超伝導体についても、いくつかの物質において電荷秩序の存在が観測されている。しかしこの電荷秩序がどのように電子状態や格子に影響を及ぼしているのかということについては、未だ明らかではない。

本研究では高温超伝導体におけるストライプ型電荷秩序が電子構造やフォノンにどのように影響を及ぼしているのかを明らかにすることを目的とした。ストライプ型秩序とは  $\text{CuO}_2$  面内で1次元的にホールとスピンが整列する現象のことである。代表的な高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) におけるストライプの影響を調べるため、結晶構造の同じ  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  (Li-LCO) を用いた。Li-LCO は LSCO と同じく  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  にホールドープしたものであるが、Cu サイトを Li が置換してスピンの消失とホールの局在化をランダムに生じさせるため、ストライプ秩序を形成しないことが知られている<sup>[1]</sup>。したがって2つの物質での測定を比較することからストライプの影響が得られる。

ストライプが電子構造にどのように影響を及ぼしているのかを知るため、Li-LCO で光電子分光による化学ポテンシャルシフトの測定を行った。またストライプがフォノンにどのように影響を及ぼしているのかを解明するため、非弾性X線散乱法により Li-LCO のフォノン分散の測定を行った。

#### 2. ストライプの電子構造への影響

高温超伝導体の母物質である half-filled Mott 絶縁体 (図 1a) にホールドープしたときに起こる電子構造の変化については、2つのシナリオが考えられている。1つ目はバンド絶縁体にホールをドープしたときと同様に、化学ポテンシャルが価電子バンドの上部からシフトしてくるというシナリオであり<sup>[2]</sup> (図 1b)、もう1つはホールドープにより Mott ギャップ内に新たな状態が形成されるというシナリオである (図 1c)。前者のシナリオの場合はホールドープにともない化学ポテンシャルはシフトする。一方、後者においては、上部 Hubbard バンドと下部 Hubbard バンドの位置はそのまま、ギャップ内に新たに形成された電子状態に化学ポテンシャルが存在するため、化学ポテンシャルはドープによりほとんどシフトしない。そのため

化学ポテンシャルシフトは両者を区別する上でのよいプローブであるといえる。LSCO における光電子分光の測定によれば、ホールドープにともない化学ポテンシャルはシフトせず、スペクトル強度が Mott ギャップ内に移動することが観測されており<sup>[3]</sup>、図 1(c)のシナリオを支持している。

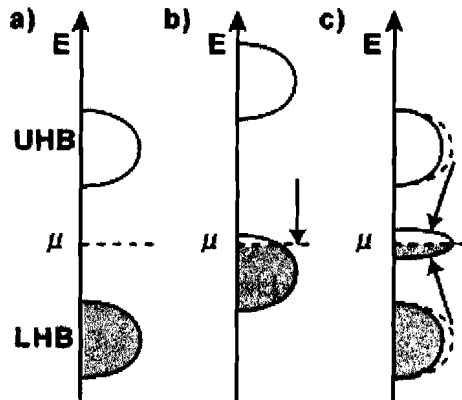


図 1 母物質にホールドープしたときの電子状態の変化。

a)モット絶縁体 b) バンド絶縁体にホールドープされた場合 c)ホールドープによりギャップ内に新たな状態が形成された場合。

これに対して、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) ではバンド絶縁体と同じように化学ポテンシャルのシフトが観測されており、図 1 (b)のシナリオを支持している。このことは高温超伝導体における電子構造変化が2通りあることを示しているが、なぜ物質により電子構造変化が異なるのかは解明されていない。

### 【実験目的】

そこで本研究ではなぜ LSCO でのみ、他とは異なる特異な電子構造変化が起こっているのかを解明することを目的とした。LSCO が他の高温超伝導体と異なる点は、ストライプ秩序とよばれる電荷秩序が存在することである。そこで電荷秩序の存在のため、ギャップ内に新たな状態が形成され化学ポテンシャルが抑制されているとの仮説をたて、ストライプの存在しない Li-LCO で化学ポテンシャルがどのように変化するかを観察することにより、これを検証した。

### 【実験および結果・考察】

Li-LCO の良質の単結晶を TSFZ 法により合成した。X線光電子分光により  $\text{MgK}\alpha$  線 (1.254keV) を用いて各構成元素について最も強度の強いピーク位置を測定した。化学ポテンシャルのシフトの見積もりには酸素 1s のコアレベルエネルギーのシフトを用いた。

Li-LCO ( $x(\text{Li})=0\%$ 、3%、7%、10%) の単結晶試料において見積もった化学ポテンシャルシフトを LSCO での結果と合わせて図 2 に示す。Li-LCO でのシフト量は、LSCO におけるシフト量と比較して非常に大きく、シフト量は Bi2212 や YBCO と似ており、図 1(b)の描像を示唆するものである。また LSCO での計算値を合わせて示す<sup>[4]</sup>。計算値は LSCO の測定値と大きく食い違っており、むしろ Li-LCO での測定値と一致する。これは計算にストライプの影響を加味していないことに起因すると考えれば理解できる。

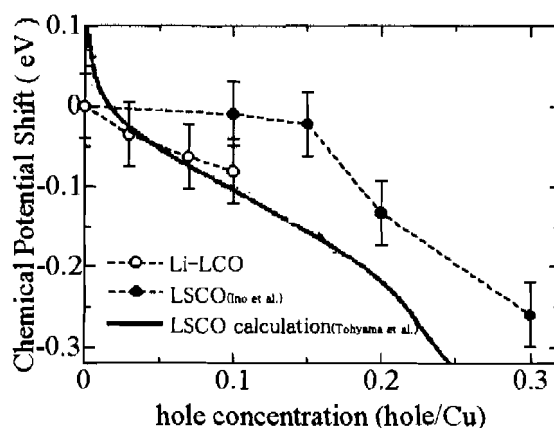


図 2 LSCO と Li-LCO の化学ポテンシャルシフトおよび LSCO での計算値

LSCO と Li-LCO はほとんど同じ結晶構造であるにもかかわらず、このように大きなシフト量の違いがあることから、ストライプの有無により、Li-LCO は図 1 (b)、LSCO は図 1(c)のような異なる電子構造変化をとることがわかった。

### 3. ストライプのフォノンへの影響

従来、強相関電子系へのフォノンの役割は無視されることが多かった。近年、フォノンが高温超伝導クーパー対形成を促進しているという説も提案されており、様々な角度からのフォノンの役割の再検討が望まれている。

図 3 は非弾性中性子散乱により測定された LSCO (10%) におけるフォノン分散であり、点線が実測値、

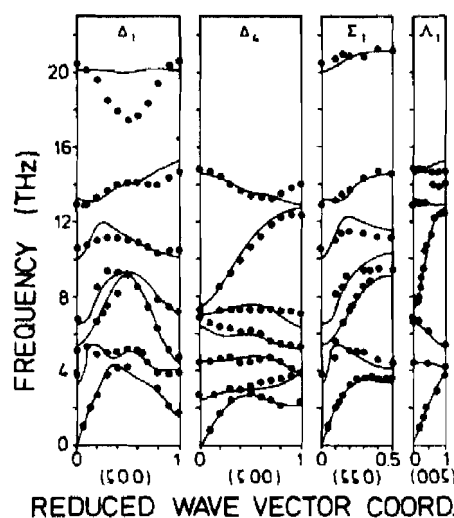


図 3 LSCO の測定値と計算値<sup>[5]</sup>

実線が計算値となっている<sup>[5]</sup>。これを見ると(100)方向の高エネルギーのフォノン（酸素の half-breathing モード）のみが計算と大きく食い違ってエネルギーが低くなっている。この現象はフォノンのソフトニングと呼ばれている。この機構としては、電荷秩序や超伝導、金属伝導による遮蔽効果などさまざまな説が提唱されている。本研究ではこのフォノンのソフトニングがストライプに起因するものと考え検証することにした。

#### 【実験目的】

本研究では LSCO におけるフォノンのソフトニングがストライプ秩序に起因しているのではないかと考え、同じ結晶構造をもちストライプ秩序をもたない Li-LCO を研究対象として選び、フォノン分散を測定し LSCO と比較することにした。

#### 【実験結果および考察】

TSFZ 法で合成した単結晶 Li-LCO(10%)のフォノン分散を、SPring-8 のビームライン BL35XU で非弾性 X 線散乱により測定した。X 線の単色化には Si 背面反射モノクロの(8 8 8)反射を用いた。X 線のエネルギー  $E$  は 15.816keV、エネルギー幅  $\Delta E$  は 4.1meV である。

(100)方向のフォノン分散に関しては(3 0 0)から(3.5 0 0)の波数で 20meV から 100meV までのエネルギーを測定した。

右図に Li-LCO(10%)と LSCO(10%)の(100)方向の酸素の half-breathing モードに関するフォノン分散の結果を重ねて示す。これをみると LSCO では(3 0 0)から(3.5 0 0)までで約 12meV フォノンエネルギーが下がっているのに対し、Li-LCO では同じ波数変化で約 5meV のエネルギー変化である。

ストライプが存在する LSCO ではフォノンのソフトニングが起り、ストライプの存在しない Li-LCO ではフォノンのソフトニングが小さいことから、フォノンのソフトニングはストライプによる影響が一因であること的有力な証拠を得た。

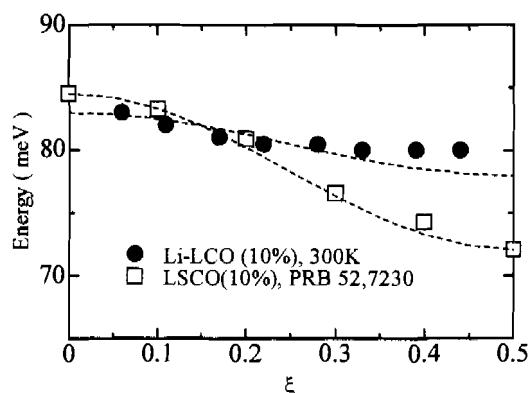


図 4 Li-LCO(10%)と LSCO(10%)の(3+ $\xi$  0 0)方向のフォノン分散

#### 4. まとめ

電子構造とフォノンに対するストライプの影響を調べるため、LSCO との比較対象として、Li-LCO を用いた測定を行った。その結果、ストライプの存在のために Mott ギャップ内に新たな電子状態が形成されていることを示唆する結果を得た。またフォノンのソフトニングの原因としてストライプが有力であるという証拠を得た。以上のようにストライプ型電荷秩序は電子構造や格子振動に大きな影響を与えていることが明らかになった。

- [1] W. Bao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 3978 (2000)
- [2] M. B. J. Meinders *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 3916 (1993)
- [3] A. Ino *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2101-2104 (1997)
- [4] T. Tohyama, S. Maekawa, Phys. Rev. B **67**, 092509 (2003)
- [5] S. L. Chaplot *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 7230(1995)