

$Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$ の高分解能 X 線共鳴非弾性散乱 Resonant inelastic x-ray scattering of $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$

山岡人志¹、大橋浩史²、寺嶋孝仁³、Ignace Jarrige⁴、
Zou Yanhui⁵、坂倉周介⁵、溝田裕久⁵、朽尾達紀^{5,6}、伊藤嘉昭⁵
Hitoshi Yamaoka¹, Hirofumi Oohashi², Takahito Terashima⁴, Ignace Jarrige³,
Zou Yanhui⁴, Shusuke Sakakura⁴, Hirohisa Mizota⁴, Tatsuki Tochio⁴ and Yoshiaki Ito⁴

¹理化学研究所、²物質・材料研究機構、³京都大学低温物質科学研究センター、
⁴NSRRC Taiwan、⁵京都大学化学研究所、⁶(株)けいはんな

¹Harima Institute, RIKEN, ²Harima Office, National Institute for Materials Science,

³Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University, ⁴NSRRC Taiwan,

⁵Institute of Chemical Research, Kyoto University, ⁶Keihanna Interaction Plaza Incorporated

$Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$ に対して、Pr L_{III} 吸収端付近、及び、Cu K 吸収端付近での共鳴非弾性 X 線散乱測定 (RIXS) を行った。また、蛍光吸収分光 (PFY) 測定を、Ba と Pr の L_{III} 吸収端付近、Cu K 吸収端付近で行った。さらに、 $x=0.6, 0.8$ のサンプルに関しては、PFY の温度依存性の測定も行われた。組成依存性に関して、Pr の PFY の測定においてのみ、違いを観測することができた。

Resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) measurements for $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$ were performed at the SPring-8 BL15XU beamline by using a high-resolution double crystal spectrometer. Partial fluorescence yield (PFY) measurements were also performed at Ba L_{III} edge, Pr L_{III} edge and Cu K edge. For the samples of $x=0.6$ and 0.8 temperature dependence of PFY were measured.

目的と背景

$RBa_2Cu_3O_7$ ($R=rare\text{-}earth$) は、高温超伝導体として有名であるが、このなかで、 $R=Pr$ のときだけ、超伝導性が失われることが知られており、この原因に関してこれまで、多くの研究がなされてきた。単位結晶格子のサイズはナノメートルオーダーであり、このなかの Y 原子を Pr で置き換えることにより、マクロな特性が変わってしまうことになる。超伝導性消失の原因として最も有力な説は、Pr 4f と

O 2p との間の hybridization が強まることにより、超伝導に寄与する CuO_2 面のホールが局在化するというものである。我々は、 $YBa_2Cu_3O_7$ に Pr をドーブした $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$ 多結晶を製作し、その特性をバルク敏感な高分解能の X 線発光分光により測定した。Y の組成 x が減り、Pr が増えてくると超伝導転移温度は減少し、 $x=0.45$ 付近以下で、超伝導性は失われる。我々は、ここでは、Ba, Pr, Cu の各成分の精密な発光分光を行うことにより、

何が超伝導性消失に影響しているのかを調べる事を目的とした実験を行った。

実験

実験は、BL15XU の高分解能 2 結晶分光器を使って行われた。分光結晶は、Ge 111 を使った。この分光器は、(+, +) の結晶配置をとることにより分解能をあげている。測定は、Ba と Pr の L_{III} 吸収端付近、Cu K 吸収端付近の入射エネルギーで行われた。吸収スペクトル測定は、例えば、Ba の場合、Ba $L\alpha$ 線の測定を行い、アナライザーを Ba $L\alpha$ 線のピーク位置に合わせた状態で、入射エネルギー依存性の測定 (partial fluorescence yields, PFY) を行った。これにより高分解能の吸収スペクトルに相当するものが得られる。さらに、吸収端付近で、入射エネルギーを変えながら、Pr $L\alpha$ 線、Cu $K\alpha$ 線の測定を行った (共鳴非弾性 X 線散乱の測定、Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)。RIXS の測定では、通常、特に、吸収端より下の入射エネルギーの領域では、Raman 散乱を測定することができ、これにより、価数や電子状態の情報を得ることができる。 $x=0.8$ (超伝導転移温度は約 80 K) と $x=0.4$ (超伝導なし) に対しては、15 K 付近での PFY と RIXS の測定も行い、温度依存性も調べた。

結果

Fig. 1 に、Ba L_{III} , Pr L_{III} , Cu K 吸収端での PFY スペクトルを示す。Ba の PFY は、 $x=0.4$ と $x=0.8$ に対する組成変化、 $x=0.8$ の時の $T=15, 300$ K に対して、スペクトルの変化はなかった。Pr の吸収スペクトルでは、通常、Ba L_I の吸収スペクトルが 6000 eV 付近から重

なってくるため、微妙な変化を追いにくい。しかし、Pr の $L\alpha_1$ の PFY の場合は、この問題がなくなるというメリットがある。Pr の PFY では、 $x=0.8$ の時、明らかに Pr^{4+} に相当するピーク強度に変化が見られた (Fig. 1 (b))。X=0.8 の PFY は温度によっては、 Pr^{3+} と Pr^{4+} の部分は変化がなかったが、6000 eV 以上の EXAFS 領域に変化が見られた (Fig. 1 (c))。Cu K の PFY の場合 (Fig. 1 (d))、ピーク A, B, D, E に変化が期待されたが、組成や温度による違いはほとんど見られなかった。

Pr の PFY に対してカーブフィットを行い、 Pr^{3+} と Pr^{4+} に相当するピークの強度から Pr の

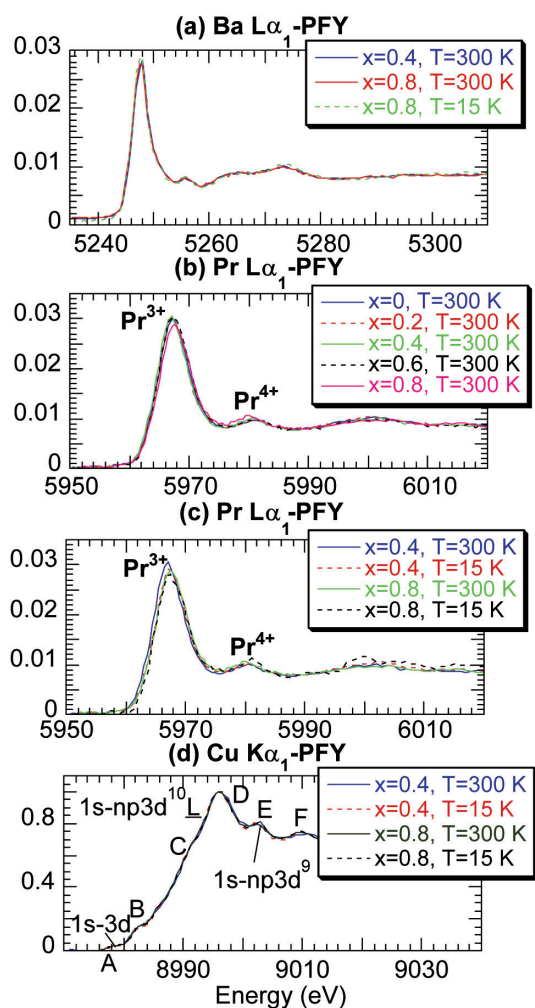


Fig. 1 Partial fluorescence yield spectra at Ba L_{III} , Pr L_{III} and Cu Kedges.

価数を概算したものを Fig. 2 に示す。Y 組成が増え、Pr の組成が減るにつれ、価数が増加しているのがわかる。X=0.8 の時、価数は約 3.08、他の場合は、約 3.05 となった。Pr⁴⁺ のピーク強度の増加は、Pr 4f と O 2p の hybridization の増加を意味していると考えられている。

X=0.8 のサンプルに対し、15 K の時に、Pr L_{III} と Cu K 吸収端付近で RIXS 測定を行った結果をそれぞれ、Fig. 3 と Fig. 4 に示す。横軸は、入射エネルギーから発光のエネルギーを引いた transfer energy で記してある。蛍光の場合、この transfer energy に比例してピーク位置が移動するが、Raman 成分は、移動しない。カーブフィットした解析結果から、Pr と Cu のどちらの RIXS の場合も、Raman 成分は、吸収端より下にかたよっていることがわかった。

Fig. 3 からも見られるように、Pr L_{α1} の発光スペクトルの半値幅は、入射エネルギーが、5977eV 付近でピークをもった。これは、3 価成分と 4 価成分が重なった結果、幅が最大になるところであり、両方の価数が存在していることを示している。また、Cu K α の発光スペクトルの半値幅は、吸収スペクトルの prepeak の 8980 eV 付近、及び、9000 eV 付近でピークを持った。9000 eV の幅の広がり、

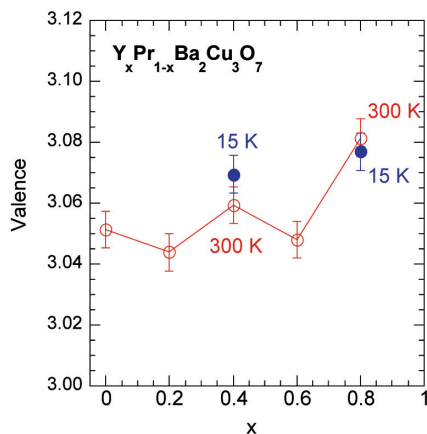


Fig. 2 Change in the valence of Pr as a function of Y concentration x, estimated from PFY spectra.

価数の違うピークの重なりによるものと考えられる。これらの現象は、Pr の濃度やサンプルの温度に、測定精度の範囲内で依存しなかった。

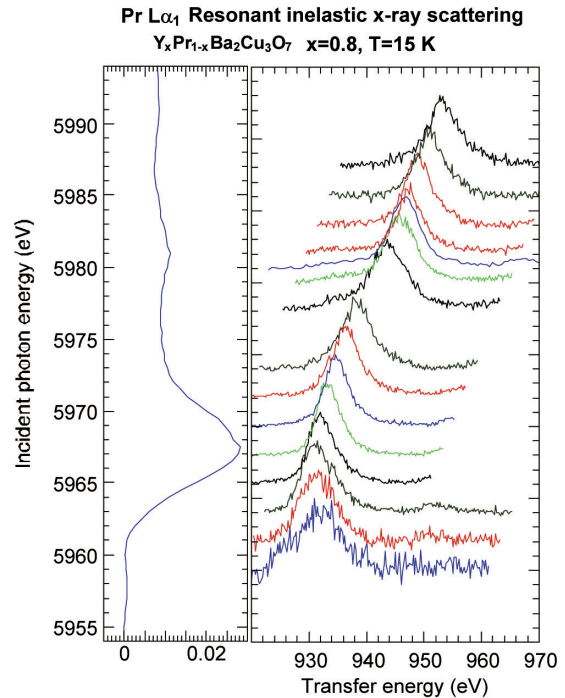


Fig. 3 RIXS spectra at Pr L_{III} edge with the PFY spectrum for x=0.8 at 15 K.

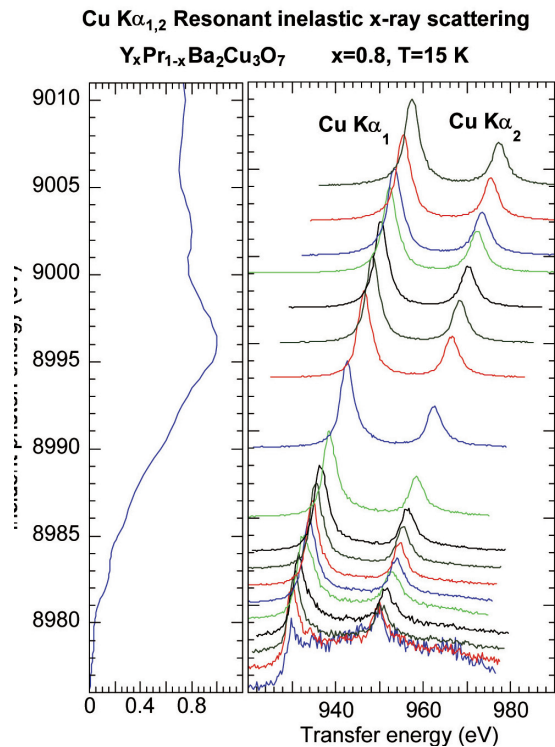


Fig. 4 RIXS spectra at Cu L_{III} edge with the PFY spectrum (left) for x=0.8 at 15 K.

Pr の組成、また、サンプルの温度変化に対し、Pr の PFY で組成に対して顕著な変化が観測された。これまで、Pr のドーピングは、CuO₂ 面の酸素に対して、酸素の K 吸収スペクトルの測定結果から ZR states から FR states への移行が観測されており、Cu 側にも変化が期待されたが、我々の測定では、顕著には見られなかった。Ba 側に関しては、ほとんど変化はなく、Pr のドーピングは、Ba には影響しないという結果が得られた。

今後の課題

超伝導体に対して、スペクトルの温度変化を追った実験は少ない。PFY の測定の一部には、温度変化を示唆するものがあるが、再現性を確かめる必要があるだろう。また、本来、変化が期待される Cu 側も、もっと統計を上げた測定を行ってみる価値はあると思われる。

ドーピングにより超伝導が消失するシステムは他にもある。それらのメカニズムを調べることは、高温超伝導体の理解にもつながるだろう。