

(様式第5号)

実施課題名

XAFS 法による新奇ペロブスカイト型銅酸化物の 電子構造とその温度依存性の研究

XAFS study of electronic structures and their temperature dependence of novel perovskite copper oxides

著者・共著者 氏名

横山優一、平田靖之、和達大樹

Yuichi Yokoyama, Yasuyuki Hirata, Wadati Hiroki

著者・共著者 所属

東大物性研、東大理

ISSP, Univ. of Tokyo, Graduate school of science, Univ. of Tokyo

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

私達はペロブスカイト型の銅系新物質 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ の電子状態を Cu K 端と Pr L 端の XAFS で調べた。加えて、電子状態の温度依存性も測定を行った。参照物質である $\text{SrCuO}_{2.5}$ (Cu^{2+}) および LaCuO_3 (Cu^{3+}) のスペクトルとの比較を行うことにより、 PrCuO_3 の Cu 価数は $2.4+$ であることを明らかにした。さらに、Cu および Pr の電子状態は温度変化しないことを明らかにし、価数揺動の系ではないことを初めて示した。

(English)

We have investigated the electronic structures of novel perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ by Cu K and Pr L edge XAFS. In addition, we measured the temperature dependence of the electronic structures. From our study, the valence of Cu in PrCuO_3 is clarified to be $2.4+$ by comparing with that in $\text{PrCuO}_{2.5}(\text{Cu}^{2+})$ and $\text{LaCuO}_3(\text{Cu}^{3+})$. We also revealed the temperature dependence of the electronic structures. Since the valence of Cu and Pr do not change by temperature, we showed for the first time that PrCuO_3 is not in valence fluctuation systems.

2. 背景と目的

超伝導は、マイスナー効果やゼロ抵抗などの性質から、様々な応用が期待されている。銅酸化物では 100 K 程度以上の超伝導転移温度をもつ高温超伝導が発見され[1]、さらなる高温で超伝導へ転移する物質や新しい超伝導発現機構[2]をもった物質探索が盛んに行われている。高温超伝導は Cu^{2+} の層状ペロブスカイト構造をもった母物質にホールか電子をドーピングすると現れるが、転移温度が頭打ちになっているのも実情である。

そこで、我々は新しいアプローチとして、 Cu^{3+} のペロブスカイト構造からなる銅系新物質に注目して研究を進めている。 PrCuO_3 は2段階高压合成法によって初めて合成された物質であり、ペロブスカイト構造が歪んだ一次元の鎖となっている。これまでの我々の予備的な室温でのXAFS測定により、Cuの価数は2価と3価の間の中途半端な価数をとっていることを初めて明らかにした。さらに、我々

は $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ にも注目している。Prの比率xを変化させたときの結晶構造変化の特異な振る舞いから、新たな超伝導発現機構が期待できる。加えて、温度によって電子状態が変化する可能性が高く、特にPrの価数揺動の可能性やそれに伴う銅の価数変化が特に注目される。これまでは、SPring-8やPhoton Factoryでの室温での予備的なXAFS測定により、 PrCuO_3 のCuの価数は2価と3価の間の中途半端な価数をとっていることと、 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ では $x=0.6$ 付近においての結晶構造変化に伴う Cuの価数の変化を得ている。上記は予備的なデータのため、本実験課題では電子状態の正確な評価を目的としている。加えて、Prの電子状態について重い電子系と同様の価数揺動が理論予測されているため、Pr L端とCu K端の温度変化XAFS測定から価数の温度変化を明らかにすることも目的である。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

我々は、 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ ($x=0, 0.5, 0.7, 1.0$)と参照物質の粉末試料を持ち込み、XAFS用に直径1 cmのペレットを作成した。

実験は図1のようなセットアップを用いて透過法によるXAFSを行った。このセットアップでは測定試料と参照物質を同時に測定できるため、参照物質によってエネルギーを補正して価数の厳密な評価が可能である。最初に、6 keV付近の硬X線によってPr L端での電子状態と局所構造を室温(300 K)において測定した。その後、クライオスタットを用いて測定試料を150 Kと23 Kに冷却して電子状態の温度変化を調べた。さらに、入射光のエネルギーを9 keV付近に変更し、Cu K端の電子状態と局所構造についても300 K, 150 K, 23 Kの3つの温度で調べた。

解析にはAthenaとArtemisを用いてバックグラウンドの除去や規格化やカーブフィッティングを行い、電子状態と局所構造を定量的に評価した。価数については、吸収端立ち上がりのエネルギーシフトから見積もった。

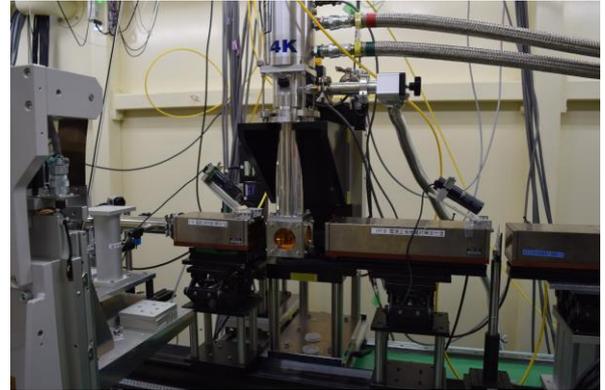
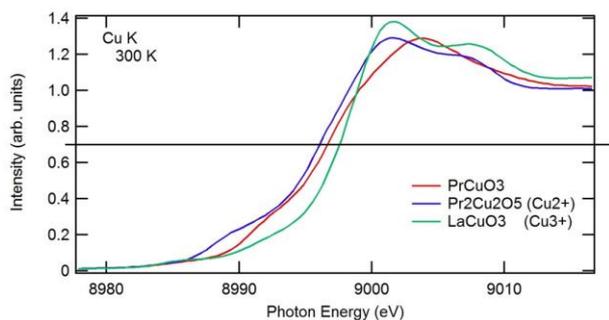


図1. 透過法XAFSのセットアップ。

4. 実験結果と考察

新物質 PrCuO_3 の Cu の価数を初めて正確に評価することに成功した。図2に実験と解析の結果を示す。構造に起因するピークを避けて強度が0.7におけるエネルギーシフトからCuの価数を見積もり、 PrCuO_3 のCu価数は2.4価であることを初めて明らかにした。同様の方法によって、 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ の $x=0.5$ および $x=0.7$ の厳密な価数評価やPrの価数評価を現在進めている。

さらに、 PrCuO_3 におけるCuとPr価数の温度変化を図3に示している。この結果から、CuとPrのスペクトルに変化は見られず、価数が温度変化する系ではないことを明らかにした。



	energy	Cu valence
Pr2Cu2O5	8996.07	2
PrCuO3	8996.66	2.3907285
LaCuO3	8997.58	3

図2. Cu K端のXANESスペクトルとエネルギーシフトによる価数評価の結果。

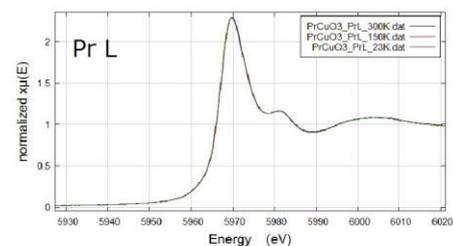
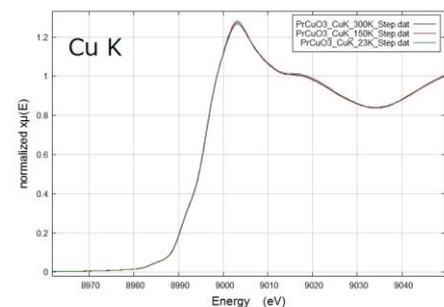


図3. Cu K端とPr L端のXANESスペクトルの温度変化結果 (300, 150, 23 K)。

5. 今後の課題

本研究で新物質 PrCuO_3 の Pr を La に置換した試料について電子状態と局所構造を決定することができた。今後は、Pr を Nd などといった他元素に置換した新物質を対象に、電子状態の変化および新奇超伝導発現の可能性を探ることを課題としたい。

6. 参考文献

- [1] L. Gao *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994).
[2] T. H. Geballe and M. Marezio, Physica C **469**, 680 (2009).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

本研究成果についての論文を現在準備中で、2018年の発表を目指している。

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

透過法 XAFS、銅酸化物、新物質

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2017年度実施課題は2019年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|-------------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: 年 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 2018年3月予定) ※博士論文 |