

解説

XASによる電荷・格子ストライプの研究

大柳宏之^{1*}, N. L. Saini², A. Bianconi²¹産業技術総合研究所*, ²University of Rome "La Sapienza"

Charge and Lattice Stripes Studied by X-ray Absorption Spectroscopy

Hiroyuki OYANAGI¹, Naurang L. SAINI² and Antonio BIANCONI²¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,²University of Rome "La Sapienza"

Abstract

Lattice effects on superconductivity in high Tc oxide superconductors were investigated by X-ray absorption spectroscopy (XAS) giving a snapshot of local lattice distortions with a time scale of 10⁻¹⁵ sec. Local structures of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄, YBa₂Cu₃O_y and La_{1.48}Sr_{0.12}Nd_{0.4}CuO₄ were investigated by polarized XAS over a wide temperature range. We found that the local lattice fluctuation in these materials increases at low temperature, segregates into distorted and undistorted domains, and finally forms a charge and lattice stripe. Local lattice distortions involve the elongated in-plane Cu-O bonds which introduce charge fluctuation or instability leading to ordering into localized and itinerant domains. Also at characteristic temperatures such as Tc and T*, pronounced phonon anomalies were observed in the in-plane Cu-O stretching vibration. These carrier-induced local lattice effects indicate a strong influence of charge fluctuation on pairing mechanism of high Tc superconductivity.

1. はじめに(放射光とX線吸収分光)

高温超伝導は従来のBCS超伝導物質にみられない様々な物性を示す。その本質は本来は金属的である遷移金属酸化物が、*d*電子の強い電子相関(Coulomb相互作用)によりギャップが開いた絶縁体にキャリアがドーピングされた金属の電荷(スピン)ゆらぎに帰結される。1986年に最初の高温超伝導が報告されて以来、実に膨大な研究がその機構解明に向けられてきた。放射光もちょうどそのころ第2世代マシンが稼動し出したこともあって、光電子分光、X線分光、散乱・回折による研究が世界各国の放射光施設で一斉に開始され、今日にいたるまでに、構造と電子状態に関する極めて多くの貴重な知見がもたらされた。注目すべきは分野が多岐に渡り、地球科学や生命科学に比べると、異分野間の関わりが少なかった、物質科学の放射光コミュニティもこれをきっかけに、突如あらわれた重要課題に共通意識をもち、世界的スケールで集中研究を行った。良質の結晶を用いる必要性から結晶成長技術にも刺激を与えたことはいままでもないが、高分解能化と高精度化という技術開発に明確な目標ができたことは、放射光利用技術においても確実に強い研究開発の駆動力となったことは確かである。さて舞台を伝導面(CuO₂面)に移すと、その電子状態は理想的なCuO₂面(正方格子)として議論されてきた。実際に多くの理論において結晶構造の規則性は最も基本的な仮定として、理論の骨組みの支えになっている。

しかし注意深く眺めてみると実はそれほど単純では無い

ことが明らかである。高温超伝導体における局所格子の異常な振る舞いが、超音波、EXAFS、中性子・イオン散乱等により古くから報告されている。では高温超伝導機構における格子の積極的な役割はあるのだろうか? 一般的には超伝導転移温度への同位体効果の欠如は格子の役割に否定的な証拠とされているが、強結合では同位体効果は大きくないので決定的とはいえない。事実、最近の結果では疑ギャップ温度への同位体効果はむしろ大きい。また転移温度の格子歪み依存性が大きく、多くの系で疑ギャップを境にして電荷・格子変調(ストライプ)が形成され、より高温側では電荷ゆらぎを示唆する格子異常が観測されている。このような状況から詳細な実験結果をつきあわせて、局所格子の振る舞いを再検討する必要がある。とりわけCu原子に注目した局所構造は、以下に説明するように格子や電荷の役割を理解する上でキーポイントともなる重要かつ基本的な情報である。我々の研究グループはこのことから局所構造の有望な研究手段であるX線吸収分光に着目して、放射光を光源とする系統的な局所構造の研究を展開した¹⁾。本稿ではストライプと呼ばれる電荷・格子ドメインとそのインパクトについて、放射光の果たした役割を振り返るとともに、新たにわかってきた格子効果をもう一度考えてみたい。

2. なぜXASが必要か?

ペロブスカイト結晶はFig. 1に示すようにゆがんだ6

* 産業技術総合研究所光技術研究部門 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1
TEL: 0298-61-5394 FAX: 0298-61-5085 E-mail: h.oyanagi@aist.go.jp

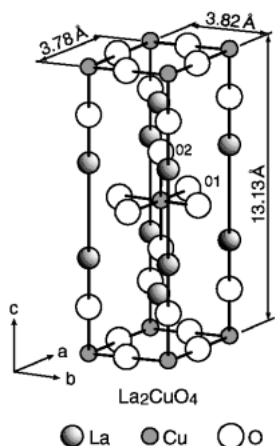


Figure 1. Crystal structure of La_2CuO_4 , local structures within the ab -plane and those along the c -axis are obtained from the Cu K-XAS with the electrical vector E parallel and perpendicular to the ab -plane, respectively.

配位構造をもち異方性が大きい。問題は 2 mm 角程度の単結晶の異なる結晶軸方向の局所構造を X 線分光 (XAS)¹ から調べる方法であった。放射光の直線偏光を結晶軸に平行な配置にすればよいのはわかっていたが、結晶を薄くして透過法を用いるには高温超伝導物質は吸収の大きい重原子 (La, Sr など) を必ず含んでおり、容易ではなかった。ある時、偶然に蛍光 X 線を測定するモードで実験したら、見事にスペクトルが測定できることをみいだした²⁾。吸収の大きい結晶では、励起フォトンへの侵入距離が制限され蛍光 X 線も吸収が大きければ表面からしか脱出できない。結果、薄膜の近似が成り立つのである。

Figure 2 に母体であるペロブスカイトの代表である La_2CuO_4 について蛍光法で測定された Cu K-XANES スペクトル (左) を多重散乱理論の計算結果 (右) と比較して示した。基本となるのは平面上の 4 個の酸素原子 (O1) と上下の 2 個の酸素原子 (O2) との Cu-O 結合で中心の Cu 原子からみれば 6 個の酸素原子が配位してできる CuO_6 ユニットである。 La_2CuO_4 は代表的なペロブスカイト構造の酸化物で、そのままでは絶縁体であるが +3 価の La を +2 の Sr で置換してキャリア (ホール) をドーピングすることにより超伝導を示す。 c 軸方向に偏光ベクトルが平行なスペクトルはエネルギーの低いところから立ち上がっているが、 ab 面に平行な場合は吸収端は高いエネルギー

¹ 試料に照射される X 線のエネルギーが内殻の結合エネルギーを越えた所で、光電子が球面波として放出され、まわりの原子によって散乱を起こす。散乱波が直接出て行く波と干渉することにより、光電子放出の遷移確率 (吸収係数や蛍光 X 線収率に比例) に吸収端近傍の鋭い構造 (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) とそれ以後のゆっくりと振動する領域 (EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure) が観測される。前者は散乱原子の配置の対称性や電子状態に関する情報を、後者は励起原子のまわりの原子の動径分布 (結合距離, 配位数など) を与える。

にシフトしており CuO_2 面に特徴的な構造 (B1, B2) がみられる。これらの構造はバンド構造の分散に対応しているが、多重散乱理論によって再現される。これらの構造は多重散乱の過程で 3 次元的な配位構造を反映しており、したがって対称性と結合距離に敏感である。特定のクラスター内の多重散乱の寄与と解釈できる微細構造は、分子軌道的な記述では配位子 (酸素) への電荷移動を伴い分裂した σ , π 軌道への遷移と等価である。実線は電場ベクトルが ab 面, c 軸に平行な場合のスペクトルを、点線は空間的に平均された粉末に対するスペクトルを示す。Figure 3 に結晶と放射光ビームの幾何学配置を示した。C. T. Chen らは Fig. 3 上に示されるように、結晶と偏光ベクトルのなす角度が一定になり、吸収効果が ab 面と c 軸配置で一致するように、結晶を切り出したが³⁾、我々は別の配置 (Fig. 3(下)) を考案した。これにより結晶を加工せずすみ貴重な結晶の無駄がさけられた⁴⁾。このような配置を実現する装置は Fig. 4 に示す 2 軸または 3 軸の自由度をもつゴニオメーターとなる。結晶はクライオスタットに固定され、室温から 5.1 K までの任意の温度で、偏光依存スペクトルを測定できる。Figure 4(上)に示された SPRING-8 に設置された装置では、試料を低温に保ったまま面内の偏光依存性を調べることができる。また両方のゴニオメーターとも ab 面と c 軸配置は試料を入射ビーム方向を軸にして 90 度回転させることで切り替えることができる。

Figure 4(下)に放射光 (蓄積リングのエネルギー 2.5 GeV のフォトンファクトリー) を光源とする蛍光法による X 線吸収スペクトル測定装置⁴⁾を模式的に示す。X 線吸収スペクトルの高温超伝導物質への適用では格子振動に比べてはるかに早い時間スケール (10^{-15} sec) で局所構造を調べられる性質を利用して、従来の手法では得ることのできなかった局所格子の異常なふるまいがみいだされた。蛍光検出法のスペクトル精度を決める要因は、X 線ビームの輝度と X 線検出器の効率とエネルギー分解能である。過去 10 年で 7 桁という飛躍的な光源の高輝度化に対応するため検出器の高効率化は避けられない。我々は検出器の開発をすすめながら、格子歪みの温度依存性の系統的な研究を進めた。その結果多くの高温超伝導体で局所格子歪みドメインが (π, π) 方向に変調構造 (ストライプ²⁾) をつくることが明らかにされた。ストライプは格子の他、電荷やスピンの整列が報告されている。ストライプの存在は様々な物性により確かめられ、活発な研究が行われて専門の国際会議が開催されるようになった⁵⁾。

3. 局所歪みと電荷・格子ストライプ

3.1 格子ストライプの発見- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212) は酸化物の仲間でもへき開性

² 局所的な格子歪みをもったドメインと通常のドメインが交互に規則正しく整列することにより形成される縞状の変調構造がストライプである。

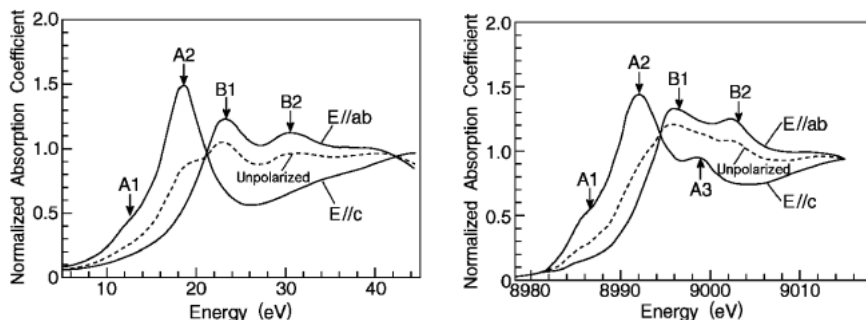


Figure 2. Polarized Cu K-XANES spectra for La_2CuO_4 single crystal together with those for powder specimen. Left and right columns show the experimental data and theoretical calculation, respectively (Ref. 2).

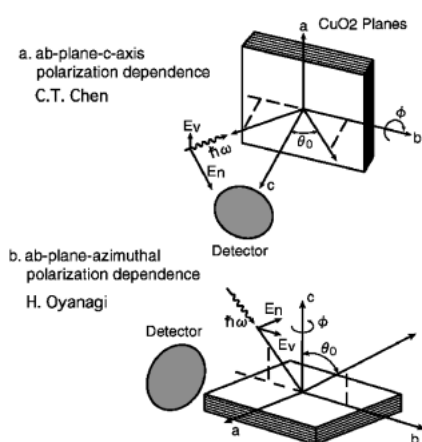


Figure 3. Experimental set-up for polarized XAS in a fluorescence detection mode. In (a), crystal is oriented and cut so that the absorption is polarization-independent (Ref. 3). In (b), crystal is measured as grown and the in-plane polarization can be recorded by rotating the azimuthal angle (Ref. 4).

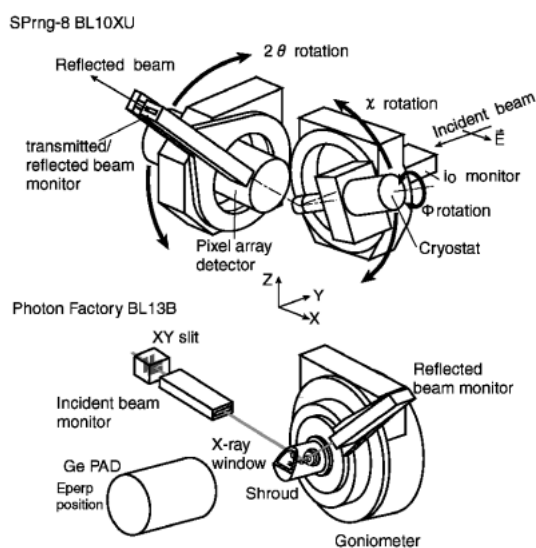


Figure 4. XAS spectrometer for polarization dependence. Upper and lower columns illustrate goniometers installed at Spring-8 (three-axis), BL10XU and Photon Factory BL10B (two-axis), respectively.

に優れ安定な表面をもつことで知られている。単一ドメインの良質な単結晶 ($2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$) に対して蛍光法を用いて電場ベクトルが ab 面に平行な場合と c 軸に平行な場合について、それぞれ Cu 原子の局所構造を偏光依存 Cu K-EXAFS により調べた。この実験では室温から低温 (15 K) まで精密な測定を行った結果、のちのストライプの発見につながる重要な手がかりを得た。Figure 5 (a) に 30 K で測定された Bi2212 の c 軸に偏光した Cu K-EXAFS 振動の Cu-O 結合の寄与を抜き出してプロットした。この図には強いうねりが観測される。この結果は Cu 原子と頂点酸素の原子間距離は 2 種類あることを示しており、Fig. 5 (b) のフーリエ変換の結果では 2 つの Cu-O ピークがはっきりと分裂している。頂点酸素に 2 種類あることは何を意味するのであろうか。Bi2212 にはよく知られているように変調構造が存在するが、それは温度に依存しない。このピーク分裂は温度に強く依存する。すなわち高温 (室温) では観測されないが、低温にしていくとある温度 (T^*) を境にあらわれる。この原因を我々は室温では均一であった CuO_2 格子が異なる局所構造を持つふたつの領域に相分離すると考えた。頂点酸素を区別して Cu-O 結合距離をみると低温では通常的位置よりも短い Cu-O 距離の領域ができることがわかった。さらに ab 面に平行な場合のデータを調べると丁度、これとは逆の傾向すなわち低温側では長い Cu-O 結合が同一の比で生じていることが観測された⁶⁻⁸⁾。

CuO_2 面内の結合距離が長くなるのと同時に頂点酸素が遠ざかるのは CuO_6 ユニットの格子歪みのためである。これまで CuO_2 面が理想的な平面ではなくバックリングとよばれる凹凸の構造が指摘されていたが、それはあくまでも均一な構造であり X 線回折のような平均構造の手法によっては、局所構造の歪みはみいだすことができない。また X 線吸収スペクトルの時間スケールが格子振動よりもはるかに短いため動的な構造も観測することも有利である。温度変化の詳細な解析により Bi2212 単結晶は低温、すなわち $T = 120\text{ K}$ 以下では Cu-O_{ap} (頂点酸素) 距離が 0.17 \AA 異なる構造に対応するふたつの領域が存在す

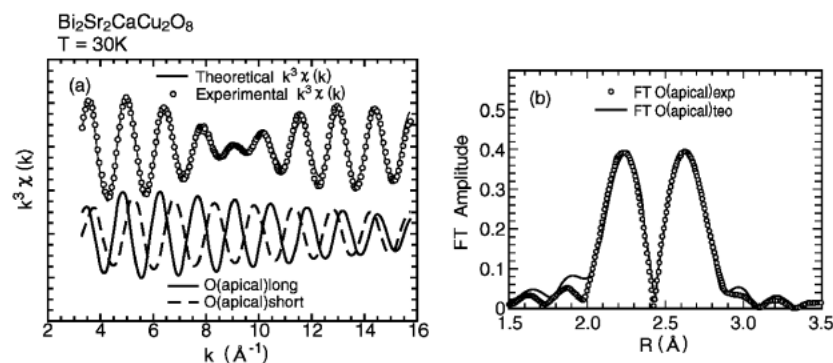


Figure 5. (a) Polarized Cu K-EXAFS for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212) single crystal with the electrical field vector parallel with the c -axis (upper column, open circle). Solid line indicates the calculated curve. In the lower column, contributions of the apical-oxygen atoms are shown (Ref. 6-8).

(b) Fourier transform of the Cu K-EXAFS oscillations for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212) single crystal with the electrical field vector parallel with the c -axis. The existence of the two Cu-O distances corresponding distorted and undistorted domains are demonstrated (Ref. 6-8).

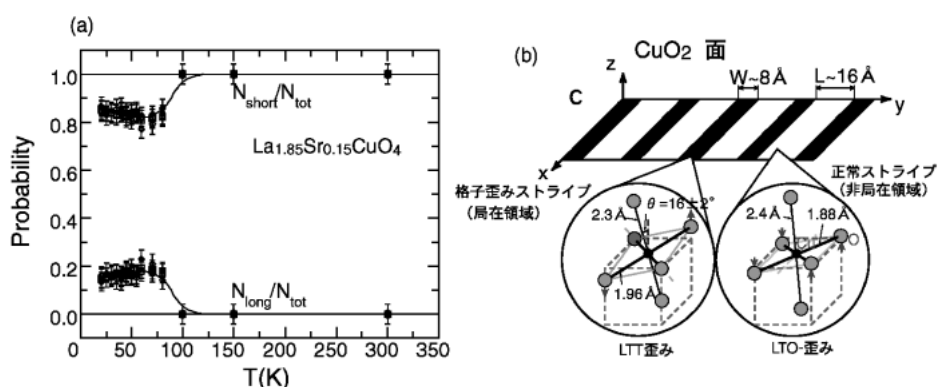


Figure 6. (a) Temperature dependence of the fraction of distorted domains in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ single crystal obtained from the Cu K-EXAFS with the electrical field vector parallel with the c -axis (Ref. 9, 10).

(b) Lattice stripe caused by the local distortion of CuO_6 unit. (Ref. 9, 10).

ることがわかった。それらは正常な Cu-O_{ap} 距離をもつ正常な領域と短い Cu-O_{ap} 距離を持つ歪んだ領域である。後者では面内の Cu-O 距離は逆に長くなっている。この結晶は CuO_2 面の格子が超構造をもつことからふたつのドメインは交互に整列したストライプ構造をとると結論された。超構造が Bi-O 面の変調構造に由来する可能性もあったため、Cu 原子の異常分散を用いた X 線散乱により超構造の起源を調べ、超構造が CuO_2 面によるものであることが確認された⁹⁾。

3.2 ストライプと局所歪みモード- $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ -

Bi2212におけるストライプと格子歪みの発現は顕著な動径分布や XANES の変化として観測されるが、変調構造の存在しない物質ではどうか? という問いに答えるために、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (LSCO) 単結晶 ($T_c = 35 \text{ K}$) の ab 面および c 軸方向の偏光依存 Cu K-EXAFS を室温から 21 K までの領域で測定した。測定の条件等は Bi2212 と同じであるが、単結晶の寸法は 2 mm 角で若干小さく X 線

ビーム照射位置の微調整は温度を変えるたびに行う必要があった。LSCO の ab 面および c 軸方向の Cu 原子のまわりの動径分布を調べた結果、室温付近では結晶構造から予測されるように CuO_2 面は一様で Cu-O 距離もひとつであるが、低温では Fig. 6 (a) に示されるようにより長い結合距離をもつ相が出現する。この局所歪みは超伝導の観測される 35 K よりもはるかに高温 (75 K) で生じるが、ふたつのドメインの比は Fig. 6 (b) のように 2 : 8 で低温側では一定している。Bi2212 に比べると弱い超構造をもつことから、LSCO においても、低温側で長短 2 種類の Cu-O 距離をもつドメインが整列したストライプが生じていることがわかる。また同時に Tc 近傍および高温側 (~1.5 Tc) で頂点酸素と面内酸素との Cu-O 結合距離にフォノン異常が観測された^{10,11)}。フォノン異常は後述する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ でも観測され¹²⁻¹⁴⁾、高温超伝導の機構に局所格子が深く関わっていることを示唆している。高温超伝導の機構としてスピンチャンネルの他、電荷チャンネルがある

が、ここにきてBCSであることがはっきりしている超伝導物質 MgB_2 の登場¹⁵⁾, 超伝導転移温度に与える格子歪みの効果¹⁶⁾, 光電子分光におけるフォノン関与¹⁷⁾が指摘されるなど局所格子の積極的な役割が見直されている。

偏光 EXAFS から CuO_2 面の低温での一般的な挙動は、低温で面内の Cu-O 距離が増大し、頂点酸素との Cu-O 距離が逆に減少するものであった。このような実験事実を説明する局所歪みモードはどのようなものがあるかを考察した。**Figure 6 (b)** に示す Low-temperature tetragonal (LTT) 歪みというのは一方の O-Cu-O を軸として八面体ユニット CuO_6 が回転する局所変型であるが、この場合は回転軸となる O-Cu-O に直交する Cu-O 結合は増大し頂点酸素は接近する。これに対して Low temperature orthorhombic (LTO) 歪みでは Cu-O 結合から45度傾いた方向に回転軸があるので全ての結合距離が増大する。一方、ヤーンテラー変型 JT (Q3) は面内の結合距離は短くなるが頂点酸素の Cu-O 結合距離は増大する。またヤーンテラー変型 JT (Q2) では、面内の結合のうち向かい合う2個のみ結合距離が減少するが頂点酸素の Cu-O 結合距離は増大する。これらのモデルの中で実験結果に合うものは八面体ユニットの傾斜による LTT または JT (Q2) になる。

Figure 6(b) に LSCO における局所歪みとドメイン (ストライプ) 形成の関係を示した。歪んだ領域は超構造の周期と局所構造の比から $\sim 8 \text{ \AA}$ の幅を持ち、周期が $\sim 16 \text{ \AA}$ で歪みがない領域をはさんで縞状構造を形成していると考えられる^{9,10)}。なお LTT 的な CuO_6 ユニットの歪みにより生じる $\text{Cu}3d$ 軌道の歪みは双極子遷移の範囲では禁制であるが、(局所的な歪みがある場合には p 状態との混成により観測される) $\text{Cu}1s \rightarrow 3d$ ピークの面内分布から確かめられている¹⁸⁾。

格子変型のモードについては中性子散乱 LO フォノン分散の異常から直交する Cu-O 結合の片方が同位相で変位するモデル¹⁹⁾や EPR の結果から反強磁性的なスピンを介して直交するように変位するモデル²⁰⁾が提案されている。いずれのモデルにおいても重要なことは片方の Cu-O 結合の伸縮がもう一方と逆位相になる変形であり、電荷・格子ストライプでの格子変形 (LTT 変形, JT (Q2) モード) に近い。次の問題はこれらのドメインがどのように分布しているかという点である。ふたつのドメインが秩序構造をもてば超構造が観測されるはずである。最適ドープの酸化物では多くの場合、 $\mathbf{q} = \beta \mathbf{b}^* + (1/\gamma) \mathbf{c}^*$ (ここで結晶系は斜方 $\mathbf{b} = 1/\sqrt{2d}$, d は平均の Cu-Cu 距離を示す) で表される超構造が観測される。 c 軸方向すなわち CuO_2 面に垂直方向の超構造は結晶に依存するが、面内 (b 軸) の超構造は多くの系で一定しており Bi2212 では $\beta = 0.21$ である。異常分散による X 線散乱を用いて Cu 原子に着目した散乱を選び、かつ c 軸方向の原子変位に敏感な測定条件で超構造反射を一次元変調モデルにより解析すると、 CuO_2 面から変位した幅 15.5 \AA のドメインが a 軸方向に整列してい

る結果が得られる⁹⁾。超構造の周期からこのドメインは幅 10 \AA の別のドメインによって隔てられていると考えられるが、この比率が歪みをもたないドメインと歪んだドメインの比率に対応することから、相分離したふたつのドメインは交互に整列したストライプ構造をとるものと推論される。

4. 格子と電荷の不均一性とストライプ

$\text{La}_{1.48}\text{Sr}_{0.12}\text{Nd}_{0.4}\text{CuO}_4$ では中性子散乱によりスピンと電荷が交互に CuO_2 面で整列するストライプが報告されている²¹⁾。このストライプとここで考えている電荷ストライプはどのように関係するのか興味深い。そこで中性子散乱に用いられた結晶を用いて偏光 XAS 実験を行った。**Figure 7** に TSFZ 法で成長した $\text{La}_{1.48}\text{Sr}_{0.12}\text{Nd}_{0.4}\text{CuO}_4$ に対して測定された Cu K-EXAFS , ($\chi(k) \cdot k^2$) のフーリエ変換の絶対値を示す²²⁾。4 \AA までの領域を拡大した右上の図に Cu-O , Cu-La (Nd, Sr) , Cu-O-Cu の相関に対応するピークがみられる。このうち Cu-O , Cu-La (Nd, Sr) の相関ピークは温度変化 (20 K と 100 K) が逆転している。これは低温で Cu-O 相関に局所格子の変型が生じているこ

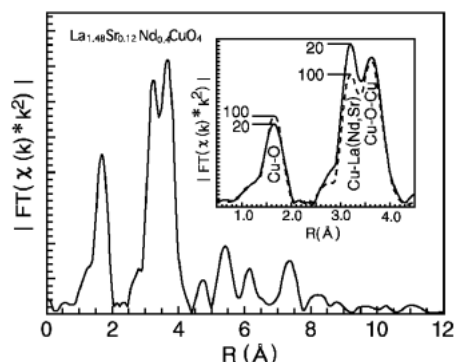


Figure 7. Polarized Cu K-EXAFS of $\text{La}_{1.48}\text{Sr}_{0.12}\text{Nd}_{0.4}\text{CuO}_4$ single crystal with the electrical field vector parallel with the ab -plane. Insets show the data taken at 100 K and 20 K (Ref. 26).

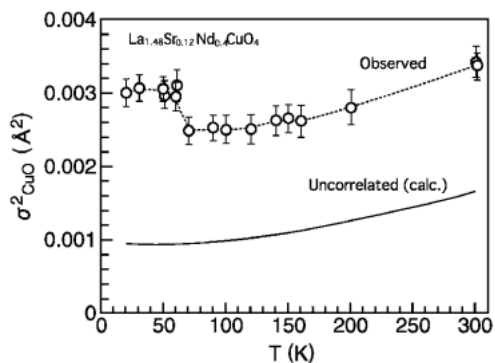


Figure 8. Mean-square relative displacement σ^2 of the Cu K-EXAFS for $\text{La}_{1.48}\text{Sr}_{0.12}\text{Nd}_{0.4}\text{CuO}_4$ single crystal with the electrical field vector parallel with the ab -plane. The lower curve is the calculation based on Einstein model (Ref. 22).

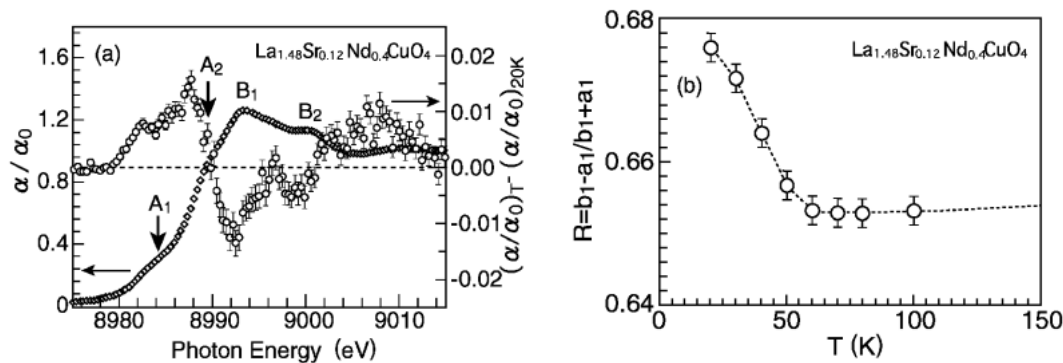


Figure 9. Difference Cu K-XANES spectra for $\text{La}_{1.48}\text{Sr}_{0.12}\text{Nd}_{0.4}\text{CuO}_4$ single crystal using the 20 K data as a reference (left) and magnitude of the lattice distortion evaluated from the XANES (right, Ref. 22).

とを示している。Figure 8 に最小二乗法によって決定された Cu-O 距離の相対原子間距離ゆらぎ σ^2 を温度の関数としてプロットした。下に示した曲線は Einstein model により計算した相関のない熱振動の寄与で、60 K 以上の領域の温度依存性はよく一致している。60 K までの領域では熱振動によって滑らかに減少していくが、60 K で急激な増加が観測される。このような局所格子の異常は多くの系で報告されていて、高温超伝導酸化物の一般的な特徴と考えられる。電荷が縞状に整列したストライプが 60 K で生じることは中性子散乱によって報告されているが^{21,23)}、ここでいう格子異常とは格子を介した電荷ゆらぎが増大して不安定となりストライプ秩序をつくることをさす。長距離秩序をもつ電荷ストライプの形成には局所格子の変型が同時に生じることは、電荷と格子の強い相互作用を示唆している。

Figure 9 (a) に $\text{La}_{1.48}\text{Sr}_{0.12}\text{Nd}_{0.4}\text{CuO}_4$ の Cu K-XANES スペクトルと 20 K での測定値を基準にした 80 K の差スペクトルを示す。XANES スペクトルの微妙な変化を定量的に扱うには、規格化後の差スペクトルが有効である。実験条件、特に検出器の直線性、高次光の除去、エネルギー軸の精度と規格化の妥当性に注意を払えば、温度に依存する格子変型を極めて高い感度で検出することが可能である。差スペクトルには 8980–8990 eV の正の領域と 8990–9000 eV の負の領域がみいだされる。このようなスペクトルウェイトの変化は Cu 原子からみた酸素原子位置の変化によって引き起こされる。多重散乱によって JT (Q2) 変型による面内酸素原子位置の変化でこのような変化を説明できる。Figure 9 (b) にスペクトルウェイトの変化を評価するパラメーター³⁾、 $R = (b1 - a1) / (b1 + a1)$ を温度の関数としてプロットした。電荷ストライプの観測される温度 (60 K) から格子変型が始まる。中性子散乱で観測される

スピン・電荷ストライプと我々の議論する電荷・格子ストライプの相互関係を明らかにすることが、今後の課題のひとつである。

5. 格子ゆらぎとストライプ

$T_c = 90$ K の代表的な超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) は研究が集中したためか、局所格子の異常な振る舞いが超音波²⁴⁾、EXAFS²⁵⁾、中性子²⁶⁾・イオン散乱²⁷⁾等により古くから報告されている。セラミック結晶を用いた EXAFS で T_c 近傍で観測される面間 (頂点酸素) のフォノン異常は、ポーラロンの立場で解釈された²⁵⁾。一方、我々は伝導面の格子の挙動に注目し、薄膜配向試料を用いて偏光 EXAFS スペクトルの解析の結果、面内の Cu-O 結合には T_c より高温側から始まる LO フォノン異常が観測された (Fig. 10(a))。面内の Cu-O 結合では原子間距離のゆらぎにみられるフォノン異常は T_c より高温側 ($\sim 1.5 T_c$) からはじまる。原子間ゆらぎ σ^2 は正常フォノンの Debye 的なふるまいからはずれて、減少しだし、 T_c でスパイク状に変化して T_c より低温側では正常に戻る。 T_c にかけての σ^2 の減少は 4. で説明する $\text{La}_{1.48}\text{Sr}_{0.12}\text{Nd}_{0.4}\text{CuO}_4$ で観測される電荷整列温度での格子ゆらぎ増大の方向と逆である点に注意して欲しい。超伝導がみられる酸化物では超伝導より高温側で格子歪みが観測されるが、超伝導転移に近づくにつれて逆の傾向、すなわち距離のゆらぎが減少していく。この過程は格子歪みによるストライプと (LO) フォノン異常は別のものであることを示している。

Figure 10 (b) に示す XANES ($E//ab$) の構造から定義される格子歪みのパラメーター、 $R = (b1 - a1) / (b1 + a1)$ の温度変化には格子歪みが T^* より低温で増大する様子が示されている。スピンギャップの観測される温度 ($T^* = 120$ K $\sim 1.5 T_c$) に近い高温側から異常が観測される。したがって XAS ではスピン-格子相互作用²⁸⁾から間接的にスピン-重項の近距離秩序形成をみている可能性もあり、その場合は RVB すなわちスピンゆらぎの機構²⁹⁾で説明できる二次的な効果である。しかし局所格子の超伝導機構への積

³⁾ XANES スペクトルの規格化を行った上で、その強度 $a1$, $b1$ を用いて正味のスペクトルウェイトの変化を $R = (b1 - a1) / (b1 + a1)$ で定義する。温度因子などの絶対スケールによる変化に依存しない比較ができる。

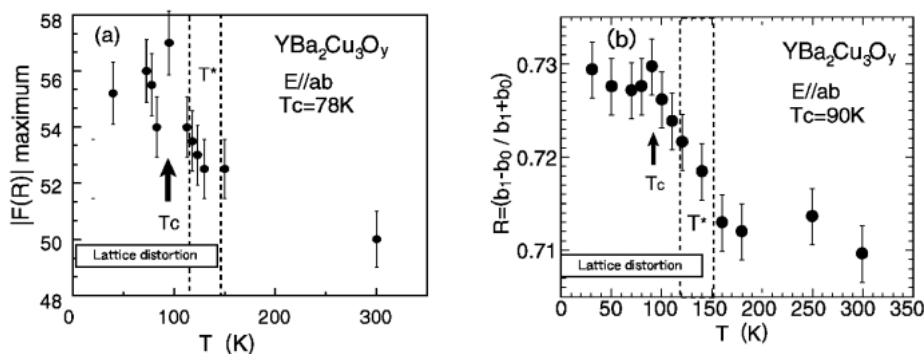


Figure 10. Temperature dependence of the Cu-O peak intensity in the Fourier transform of the $E//ab$ EXAFS oscillations for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ single crystal (Ref. 14).

極的な関わりは、これまでの膨大な格子効果の研究結果、特に最近みいだされた超伝導転移温度へのマイクロ歪みの効果から、否定しがたい事実と考えられる。

スピンや電荷の擬ギャップとの関連を議論するためには、 T^* が上昇するアンダードープ領域でドーピング依存性を調べる必要がある。キャリアを制御した YBCO 試料で局所構造を調べ¹⁴⁾、局所格子歪みのはじまる温度は、 T^* に対応していることが確かめられた。 T^* の起源に関する理論的な議論はまだ続いているが、電子的相分離を引き起こす不安定性の安定化機構としてストライプおよびスピニングギャップの形成をとらえる必要がある。**Figure 10(b)**の結果はフォノン電荷ゆらぎを増大させ、電荷・格子ストライプによって格子ゆらぎはいったん減少するが、LO フォノン異常があらわれることを示唆している。超伝導の舞台となるのは均一な CuO_2 面全体では無く、Cu 原子約 4 個からなるワイヤードメインで、実際の伝導面はワイヤードメインが同程度の広がり絶縁ワイヤードメインと Josephson 結合している。例えていうとストライプは超伝導の舞台で、(LO) フォノン異常は役者ということになる。LO フォノンと CuO_6 ユニットの回転あるいは JT (Q2) 変型の関連を明らかにすることで、電荷、格子、スピンの自由度の関係と個々の役割がはっきりすると考えられる。

6. 最新の結果

—ピクセルアレイ検出器は何をもたらすか—

1 ミリオーダーの単結晶の偏光依存 XAS を結晶を加工することなく蛍光検出法で測定できるようになったとはいえ、単結晶の測定は蛍光 X 線の統計誤差の観点から X 線ビームの輝度、安定性、X 線検出器の効率にきびしい条件が求められる。さらに単結晶からのラウエ反射が実験の障害になる。結晶に入射する角度を小さくすることでこの問題は小さえられるが、ここでは検出器の多素子、微細化をすすめて、散乱・回折の影響を最小にするアプローチについて述べる。半導体検出器の多素子化は高計数率化に有効で、13-19 個の独立した Ge 素子をもつ半導体検出器^{30,31)}

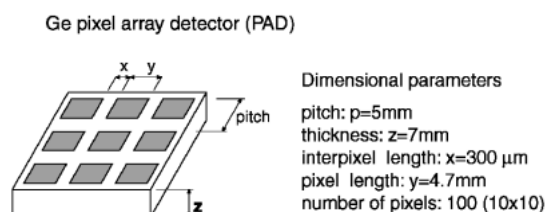


Figure 11. Schematic of a novel Ge pixel array detector. Only a part (3×3 array) of the total 10×10 array is shown (Ref. 32).

が世界の放射光施設で利用されている。個別の素子を並べる方式では充填率や性能の均一性に限界があり、それを越えるために露光技術によって素子を1個の結晶に集積したピクセルアレイ検出器を開発した³²⁾。**Figure 11**に模式的にその構造を示す。1 個のピクセルは4.7 mm×4.7 mm で厚みが 7 mm のものが10×10のアレイに集積されたもので、ピクセル間の距離は300ミクロンで充填率はほぼ100%である。ピクセルアレイ検出器を使うことにより100チャンネルのデータを評価し、散乱・回折の影響を除くことにより、これまでに比べて大幅に系統誤差を減らすことができる。

Figure 12にピクセルアレイ検出器で測定された単ドメインの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に微小角度で X 線を入射させ、面方位を回転しながら ab 面の偏光依存性を **Fig. 3(b)** の配置で測定した Cu K-XANES スペクトルを示す³¹⁾。**Figure 9(a)**でみられるスペクトルの構造 (A1, A2 と B1, B2) が偏光ベクトルと a 軸 (b 軸) のなす角度に依存して、大きく変化している。偏光ベクトル E は面内にあると考えてよいので、この変化は主に Cu1-O1 の1次元鎖による寄与である。ここで $E//a$ を選ぶと、その方向には Cu1 サイトの酸素原子が存在しないので、この系のキャリアドープに関与する酸素原子の秩序を評価することができる他、実質的に Cu2 サイトの酸素原子に注目したサイト選択が可能となる。このようにして $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の CuO_2 面の特定方向に着目して格子歪みを調べる研究が進行している。詳

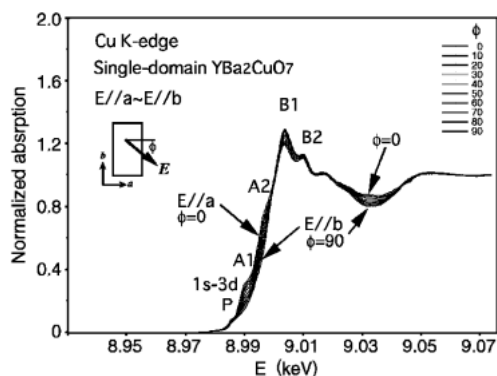


Figure 12. Polarized Cu K-XANES spectra for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystal with the electrical field vector parallel with the ab -plane. The azimuthal rotation (ϕ) shown in Fig. 3(b) allows the observation of the in-plane anisotropy (Ref. 33).

細については別稿³³⁾に譲ることにして、ここでは単結晶に関する XAS 測定技術がピクセルアレイ検出器によって大幅に改善されたことを報告するにとどめる。

7. 電荷・格子ストライプの意味するところ

これまでの実験から得られた局所格子に関する結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 高温超伝導酸化物の局所構造には格子異常（原子間距離のゆらぎ）の増大が超伝導転移温度付近で観測される。
- (2) 格子異常のみられる温度はキャリア濃度に依存し T_c に比例する
- (3) 格子異常の本質は CuO_6 の LTT もしくは JT (Q2) 変型で面内にマイクロ歪みを導入する。
- (4) 格子歪みをもつドメインとそうでないドメインはナノメートル (20–25 Å) 周期で整列し、ストライプを形成する。

これらの事実が超伝導機構（高温超伝導の特異性）とどのような関連を持つのであろうか。格子振動より遙かに早い時間スケール (10^{-15} sec) でみることのできる局所格子の歪みとメゾスコピックな変調構造は中性子散乱においてもみだされている強誘電体的な分極したドメインがつくる格子変調³⁴⁾と同一の現象と考えられる。また中性子散乱によりスピンの電荷が交互に CuO_2 面で整列するストライプが報告されている³⁵⁾。さらに NQR³⁶⁾や NMR において CuO_2 面には低温側でふたつの異なる Cu サイトがあり、それらが頂点酸素の傾きによって生じると考えられている。これらは EXAFS によってとらえられた LTT もしくは JT (Q2) 変型によって生じる CuO_2 面の格子歪みで説明できる。またメスバウアー効果や EPR の結果も反強磁性の絶縁相と金属相への相分離を示唆するものであるが、これらは格子ストライプにおける歪みによりキャリアが局在したドメインと非局在ドメインに対応する。さらに

相分離を裏付ける証拠は電荷ダイナミクスである。常伝導状態の光学伝導度の周波数依存性は CuO_2 面の緩和時間の異なるふたつのキャリアによって説明できる³⁷⁾。長い緩和時間のキャリアは局在したポーラロンのようなキャリアに対応すると考えられる。微視構造、磁気共鳴、輸送の性質の結果は全て相分離あるいはストライプを支持している。すなわち電子的にも局所格子からみても伝導面は均一ではないのである。

こうした事情を受け理論的には密度ゆらぎによる新たなペアリングの機構も提案されている他、通常の超伝導ギャップよりはるかに高いエネルギースケールのペアリングを示唆する超伝導状態の電荷ダイナミクスから、ボゾンによるペアリング機構が提案されている³⁸⁾。上村・諏訪モデルによれば、反強磁性秩序を壊すことなく、ドーパされたホールは Hund 則に従ってスピン組み合わせに強い制限を受けながら軌道間をホッピングすることにより、 CuO_6 間をスピンは動きまわることができる³⁹⁾。エネルギーゲインを決める dz^2 と dx^2-y^2 のエネルギーは頂点酸素と面内酸素の結合距離に依存するため、局所格子の変型とその位相が強く移動度に影響すると思われる。また柳澤らによれば歪みドメインの LTT 回転軸と直交する方向に電荷が閉じ込められたドメインが安定化することが示され、電荷・格子ストライプと超伝導が共存することが数値計算で明らかにされた⁴⁰⁾。1/8ストライプに代表されるスピンと電荷が分離したストライプは超伝導にならないとされてきたが、電荷・格子ストライプは電荷をコヒーレンス長のスケールでドメインに閉じ込めることにより積極的に超伝導に関与することがはっきりしてきた。理論もまた現実的な格子のふるまいを積極的に取り込むアプローチが増えた。このような背景のもとに国際会議を契機としてストライプに関する関心が急速に高まりつつある。今後の展開は目をはなせない。

最後にこの研究はローマ大学グループと密接な国際共同研究の賜物であり、著者らはローマとつくばを頻りに往復した。放射光施設のスタッフの皆様にも多大な支援をいただいた。この場を借りて感謝の意をあらわしたい。また研究を通じて助言と励ましをおしまなかった山地邦彦、柳澤孝、上村洗の諸氏に深く感謝したい。高温超伝導体の電子構造の理解には光電子分光が強力な武器であったことは明らかであるが、電荷・格子の関わりを解明する役割は、今後も吸収分光が担っていくことを期待している。

参考文献

- 1) *Physics in Local Lattice Distortions*, ed. by H. Oyanagi and A. Bianconi: Proceedings for International Symposium on Physics in Local Lattice Distortions 2000 (LLD2K), AIP Conference Proceeding 554 (2001).
- 2) H. Oyanagi, K. Oka, H. Unoki, Y. Nishihara, K. Murata, H. Yamaguchi, T. Matsushita, M. Tokumoto and Y. Kimura: *J. of Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2896 (1989).

- 3) C.T. Chen *et al.*: *Phy. Rev. Lett.* **68**, 2543 (1992).
- 4) H. Oyanagi: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 48 (1998).
- 5) International Conference on Stripes and High Tc Superconductivity: *Stripes and Related Phenomena* ed. by A. Bianconi and N. L. Saini, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000; International J. of Modern Physics B 14 (2000) ed. by N. L. Saini and A. Bianconi.
- 6) A. Bianconi, M. Missori, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, D. Ha, Y. Nishihara and S. Della Longa: *Europhysics Letters* **31**, 411 (1995).
- 7) A. Bianconi, M. Missori, N.L. Saini, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, D. Ha and Y. Nishihara: *J. of Superconductivity* **8**, 545 (1995).
- 8) A. Bianconi, N.L. Saini, T. Rossetti, A. Lanzara, A. Perali, M. Missori, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, Y. Nishihara and D. Ha: *Phys. Rev B* **54**, 12018 (1996).
- 9) A. Bianconi, M. Lusignoli, N. L. Saini, P. Bordet, A. Kvik and P. G. Radaelli: *Phys. Rev. B* **54**, 4310 (1996).
- 10) A. Bianconi, N. L. Saini, M. Missori, T. Rossetti, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka and T. Ito: *Phys Rev. Lett.* **76**, 3412 (1996).
- 11) N. L. Saini, A. Lanzara, A. Bianconi, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka and T. Ito: *Phys. Rev. B* **55**, 12759 (1997).
- 12) H. Oyanagi, H. Kimura, K. Terashima and Y. Bando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2563 (1995).
- 13) H. Oyanagi and J. Zegenhagen: *J. of Superconductivity* **10**, 415 (1997).
- 14) H. Oyanagi, J. Zegenhagen and T. Haage: *Stripes and Related Phenomena* ed. by A. Bianconi and N. L. Saini, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 227, 2000.
- 15) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zentani and J. Akimitsu: *Nature* **410**, 63 (2001).
- 16) L. Locquet, J. Peret, J. Fompeyrine and E. Machler: *Nature (London)* **394**, 453 (1998).
- 17) A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Keller, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain and Z.-X. Shen: *Nature* **412**, 510 (2001).
- 18) N. L. Saini, A. Lanzara, A. Bianconi and H. Oyanagi: *Eur. Phys. J.* **B18**, 257 (2000).
- 19) T. Egami, S. Ishihara and M. Tachiki: *Science* **55**, 3163 (1993).
- 20) B. I. Kochelaev, J. Sichelschmidt, B. Elschner, W. Lemor and A. Loidl: *Phys. Rev. Lett.* **24**, 4274 (1997).
- 21) J. M. Tranquada, N. Ichikawa and S. Uchida: *Phys. Rev. B* **59**, 14712 (1999).
- 22) N. L. Saini, H. Oyanagi, Z. Wu and A. Bianconi: *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 439 (2002).
- 23) N. Ichikawa, S. Uchida, J.M. Tranquada, T. Niemoller, P. M. Gehring, S-H .Lee and J. R. Schneider: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1738 (2000).
- 24) C. Duran, P. Esquinazi, C. Fainstein and M. Nunez Regueiro: *Solid State Commun.* **65**, 957 (1988).
- 25) J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, I. Batistic, A. R. Bishop, I. D. Raistrick, M. C. Aronson and F. H. Garzon: *Phys. Rev. B* **45**, 2447 (1992).
- 26) B. H. Toby, T. Egami, J. D. Jorgensen and M. A. Subramanian: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2414 (1990).
- 27) R. P. Sharma, L. E. Rehn, P. M. Baldo and J. Z. Liu: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2869 (1989).
- 28) C. Thomsen, B. Friedel and M. Cardona: *Solid State Commun.* **75**, 2447 (1992).
- 29) P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou and T. Hsu: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2790 (1987).
- 30) S. P. Cramer, O. Tench, M. Yocum and G. N. George: *Nucl. Inst. Meth. A* **266**, 586 (1988).
- 31) H. Oyanagi, M. Martini and M. Saito: *Nucl. Inst. Meth. A* **403**, 58 (1998).
- 32) H. Oyanagi: in Proc. of 6th Int. Conf. on Position Sensitive Detector, Leicester 2002.
- 33) H. Oyanagi, N. L. Saini, A. Bianconi, T. Masui and S. Tajima: in preparation.
- 34) T. Egami and S. Billinge: in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors V* ed. by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore 1996).
- 35) M. Tranquada, D. J. Buttrey, V. Sachan and J. E. Lorenzo: *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1003 (1994).
- 36) P. C. Hammel *et al.*: *Phase Separation in Cuprate Superconductors* ed. by E. Sigmund and K. A. Muller (Springer Berlin 1994) p. 185.
- 37) D. Mihailovic and K. A. Muller: *Ten Years after the Discovery* (Kluwer Academic Publishers 1997), p. 243-256.
- 38) R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz and S. Tabor: *Phys. Rev. B* **37**, 9410 (1988).
- 39) H. Kamimura and Y. Suwa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 3368 (1993).
- 40) T. Yanagisawa, M. Miyazaki, S. Koikegami and K. Yamaji: Proceedings of 23rd Int. Conf. on Low Temperature Physics, 2002.