2. 構造物性分野におけるマルチプローブ研究

軟X線・硬X線・中性子非弾性散乱を用いた 銅酸化物超伝導体のダイナミクス研究

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究センター 石井賢司
東北大学金属材料研究所 藤田全基

Kenji ISHII and Masaki FUJITA: Electron Dynamics of Copper Oxide Superconductors Studied by Soft X-ray, Hard X-ray and Neutron Inelastic Scattering

We combine soft X-ray, hard X-ray, and neutron inelastic scattering measurements to study both spin and charge excitations in electron-doped copper oxide superconductors. Thanks to the recent development of beam sources and related experimental techniques, accessible energy range of the inelastic scattering measurements overlaps each other and it enables us to investigate spin and charge dynamics in the important but unexplored energy-momentum space of the cuprate superconductors. Our study demonstrates that complementary use of X-ray and neutron has become effective in inelastic scattering for studying electron dynamics of materials.

1. はじめに

「マルチプローブ研究が拓く構造研究の新時代」という特集への記事ということで、執筆依頼をいただいた。本稿でのマルチプローブはX線と中性子線である。結晶学において重要な実験手法である回折・散乱では、X線と中性子を組み合わせることは比較的なじみやすいものと思う。どちらも波長が1 Å程度であり、原子間距離が同程度である結晶の観測には都合がよいからである。両者の間の高い相補性についても、その時代ごとの流れに応じて議論されてきた。

1991年には¹⁾ X線の弱点である軽元素や原子番号が近接する元素の認識を中性子で補うといった伝統的な利用に加えて、中性子だけでなく放射光の登場でX線でも観測が可能となった磁気回折についての相補性が詳しく議論されている。磁気回折について、汎用性という点で中性子に分があるというのは今も変わらないが、X線では選択則によって磁性を担う電子の特異な波動関数を決定できたというユニークな利用法も最近では報告されている。²⁾ 加えて、フォノンについても議論されている。原子核を観る中性子に対し、X線では電子の振動として観測される。さらに、原子核や内殻電子とは異なる価電子の振動がmeV分解能の非弾性X線散乱 (Inelastic X-ray Scattering, IXS) で観測できる可能性について記されている。現在、meV分解能のIXSは実現し、フォノンの観測も行われるようになったが、非弾性中性子散乱 (Inelastic Neutron Scattering, INS) とIXSで得られるフォノンスペクトルの違いとして価電子の効果を捉えることは、今なお興味深くチャレンジングな課題と言える。³⁾

1998年に⁴⁾ 議論されていたものの1つは、秩序化した電子自由度 (電荷・スピン・軌道) の観測である。スピンに関して有利な中性子に対し、共鳴X線回折によって電荷秩序、軌道秩序が直接的に観測できるようになったことが紹介されている。また、第3世代放射光光源を使つてのIXSによる実験が始まってきたことから、フォノンに関しても詳しく議論されている。さらに、詳細な議論はなされていないが、電子状態のエネルギーレベル、すなわち、電子励起の測定についても大いに可能性があるだろう、という言及がある。

2015年の本稿は、それが実現したということを示すことが目的である。近年の実験技術の発展により、INSとIXSが電子励起においても同じ土俵に立つことができるようになってきた。(格子ではなく) 価電子を観るという点でのX線と中性子の相補利用は、これまでは回折実験による静的構造にほぼ限られていたが、非弾性散乱による動的構造の研究においてもそれが可能となる時代が到来したのである。筆者らの研究グループが行った電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体におけるスピン・電荷励起の研究⁵⁾を通して、マルチプローブを用いた電子ダイナミクス研究の一端を紹介したい。詳細は後述するが、本研究でのX線については軟X線と硬X線の役割が大きく異なっており、中性子と合わせて三種のプローブの非弾性散乱を利用したものとなっている。

2. 銅酸化物高温超伝導体とそのスピン・電荷励起

2.1 銅酸化物高温超伝導体

電気抵抗がゼロとなる超伝導は、ロスのない送電線や

強力な磁石などといった応用上の重要性だけでなく基礎科学的にも興味深い現象であり、多くの研究者を魅了し続けている。中でも、1986年に発見された銅酸化物における超伝導は、現在知られている物質の中で最も高い超伝導転移温度を有しており、発見から25年以上を経た今もなおその発現機構解明を目指した研究が盛んに続けられている。

銅酸化物超伝導体の母物質は電子間の強い相関（クーロン反発）に起因したモット絶縁体である。電子は主に電気的性質を決める電荷と磁氣的性質を決めるスピンの2つの自由度を持っているが、銅酸化物超伝導体の母物質では、電荷を動かすには2 eV程度のエネルギーギャップを越えることが必要で、それ以下のエネルギーでは電荷自由度は凍結しているとみなせる。それに対し、スピン自由度は生き残っており温度を下げると反強磁性秩序が生じる。そのような母物質は、動ける電荷となる電子またはホールをドーピングすることで絶縁体から金属に変化し、あわせて反強磁性秩序が消失する。銅酸化物の超伝導はそのような金属状態で起きており、その発現には揺らぎとして残存するスピン間の反強磁性相関が重要な役割を果たしていると考えられている。したがって、ドーピングされた電荷、および、スピンのダイナミクスを幅広いエネルギー・運動量空間にわたって観測し、その全体像を明らかにすることは、超伝導の理解を進める上で不可欠である。とりわけ、電子ドーピング系とホールドーピング系にどのような類似点、相違点があるかを明らかにすることは、その中心的な課題の一つである。

次に、銅酸化物を強相関電子系という超伝導とは別の観点で考えてみる。遷移金属酸化物などの強相関電子系と呼ばれる物質群では、その電子状態において電子間の強い相互作用（多体効果）が重要となる。一体の運動として考えることが難しく、言わば多体問題となっている強相関電子の運動状態をいかに記述するかは、固体物理学の基本的な問題である。銅酸化物超伝導体は以下に述べるように、強相関電子を研究するための物質としてふさわしく、その電荷・スピン励起を実験的に明らかにすることで、電子状態を記述する理論モデルを検証することができる。その理由であるが、(1) 電荷自由度が凍結し、局在スピンモデルで記述される母物質の電子状態がよく理解されている。(2) 電子とホールの両方がドーピング可能で、モット絶縁体から金属に至るまでドーピング量のコントロールが可能である。(3) モットギャップ以下の電子状態にかかわる電子の軌道が銅の x^2-y^2 軌道、酸素の $2p$ 軌道と限られており、比較的シンプルなモデルで議論が可能である。(4) 電子の運動にかかわる相互作用のエネルギーが大きい。最後の点は、高い超伝導転移温度とも関係があるが、ここ数年の間に飛躍的に向上したものの、IXSのエネルギー分解能が何でも測るにはま

だまだ不十分であるという実験上の制約によるものでもある。その辺りの事情は次節で述べる。

2.2 銅酸化物における相互作用の階層構造とスピン・電荷励起、非弾性散乱

銅酸化物の電子状態を議論する上で重要な相互作用、および、それに関係した励起（ギャップ）のエネルギースケールをまとめると、図1aのような階層構造ができていく。高エネルギー側から行くと、銅の $3d$ 電子間のクーロン相互作用(U)は数eV、それがもとになって開く母物質の電荷移動ギャップ（銅の x^2-y^2 軌道と酸素の $2p$ 軌道間のギャップ、 Δ ）は2 eV程度である。その下には、電子の運動エネルギーを決める移動積分（ホッピングパラメータ、 t ）がおよそ0.3～0.4 eV、スピン間に働く交換相互作用(J)の大きさがおよそ0.1 eVである。キャリアドーピングされた銅酸化物の電子状態の記述にしばしば用いられる t - J モデルやハバードモデルで用いられるパラメータはちょうどこのエネルギー領域にある。フォノンや超伝導のエネルギースケールに対応する超伝導ギャップ(Δ_{sc})は、その下、数十meV程度である。

この階層構造の中でドーピングされた電荷とスピンのダイナミクスを考えると、その大枠を決定づけるのは、前者が t 、後者が J である。実際には、電荷励起は t の数倍、スピン励起は J の数倍に及ぶことになるので、銅酸化物における電子ダイナミクスの全体像を明らかにするためには、図1aの四角で囲んだサブeVの領域を調べなければならない。結晶中でのダイナミクスの特徴となる励起の運動量依存性を測定するとすると、必然的に電荷に

図1 銅酸化物高温超伝導体における相互作用とそれに関係した励起（ギャップ）の階層構造。過去 (b)と現在 (c)、X線・中性子非弾性散乱で観測可能なエネルギー範囲。(Hierarchical structure of electronic interactions and related excitations (gap) in copper oxide superconductor. Accessible energy range of inelastic scattering of X-ray and neutron in the past (b) and at present (c).) (a)四角で囲んだサブeV領域が今回の研究対象であり、銅酸化物超伝導体におけるドーピングされた電荷とスピンのダイナミクスの大枠を決める上で重要となる。(b)数年前までは、INSとIXSで観測できる領域にギャップがあった。(c)線源と測定技術の進歩によりギャップが埋まり、INSとIXSを組み合わせることでサブeV領域のスピン・電荷励起の研究が可能となった。

IXS, スピンにINSを考えることになる。

しかしながら、数年前までは、図1bに示すように両手法とも銅化合物のダイナミクスを調べる上で重要なエネルギー領域の測定は苦手としていて、観測可能なエネルギー領域にもギャップがある状態であった。INSでスピン励起を観測することはすでに確立した技術であったものの、線源の強度が弱かったために0.1 eV以上の励起を観測することは、現実的には困難であった。一方、IXSではエネルギー分解能が不十分で、[†]電荷励起を観測できるのはせいぜい1 eV以上に限られていた。最近になって、中性子線源、放射光X線源の進歩やそれに合わせた分光技術の発展によりこれらの欠点が克服され、図1cのようにギャップが埋まってきた。加えて、IXSでもスピン反転を伴う励起が観測できることが発見され、^{6),7)} スピン励起だけを考えても中性子とX線をつなぎ合わせることで、サブeV領域を完全にカバーできるようになった。

ここで、本研究で用いた共鳴非弾性X線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS) について説明する。その名のとおり、RIXSはX線と内殻電子準位の共鳴効果を利用した非弾性散乱で、今回の研究では軟X線領域(約930 eV)にある銅L₃吸収端のRIXSと硬X線領域(約9000 eV)にある銅K吸収端のRIXSを利用した。前者は図2aに示すように2p_{3/2}軌道と3d軌道間の双極子遷移を利用したものである。2p_{3/2}軌道の波動関数はスピン・軌道相互作用のために上向きスピンと下向きスピンの混じり合っているため、入射X線で上向きスピンをもつ電子を非占有3d軌道に遷移させ、散乱X線を放出する際に占有3d軌道にある下向きスピンをもつ電子の遷移で2p内殻正孔を埋めるという過程が許容となる。その場合の終状態ではスピンの反転した励起が生じることになる。同じ向きのスピンの遷移が起きれば、スピンを反転しない励起(電荷励起)が可能である。つまり、銅L₃吸収端のRIXSではスピン励起と電荷励起の両方が観測できる。一方、軌道角運動量をもたない1s軌道が遷移にかかわる銅K吸収端のRIXSでは、スピン反転を伴う励起は禁制で、電荷励起のみが観測できることになる。したがって、銅L₃吸収端のRIXSと銅K吸収端は違った役割を担うことができ、両者を使い分けることでスピン励起と電荷励起の区別が可能となる。

3. 実験結果

本研究では、軟X線(銅L₃吸収端RIXS)、硬X線(銅

K吸収端RIXS)にはNd_{2-x}Ce_xCuO₄(NCCO)、中性子にはPr_{1.40-x}La_{0.6}Ce_xCuO₄(PLCCO)の単結晶試料を用いた。+3価のNd, Pr, Laの一部を+4価のCeで置換することにより、CuO₂面に電子がドーピングされる。X線と中性子で異なる試料を用いたのは、近接するPrのM₅吸収端がCuのL₃吸収端でのRIXSの妨げになる、Ndの磁気モーメントがINSにおけるバックグラウンドの要因になる、という実験上の理由であり、今回の実験結果を議論する上では希土類元素(Nd, Pr, La)の違いは問題にはならない。

非弾性散乱の測定は、軟X線はESRF, ID08のAXES、硬X線はSPring-8, BL11XUの非弾性散乱分光器、中性

図2 RIXSの概略図と今回の実験で用いた非弾性散乱の役割分担。(Schematic diagrams of RIXS and role of three inelastic scattering measurements in the present study.) (a) 銅L₃吸収端RIXSでは、エネルギー(ω_i), 波数(k_i), 偏光(ϵ_i)のX線を試料に入射し、2p_{3/2}軌道にある電子が非占有3d軌道に遷移する。その後、占有3d状態にいた電子が2p_{3/2}軌道にできた正孔を埋めるときに、エネルギー(ω_f), 波数(k_f), 偏光(ϵ_f)のX線を放出する。終状態では、エネルギー $\omega_i - \omega_f$, 運動量 $k_i - k_f$ の励起が生じる。(b) 銅K吸収端RIXSでは、1s軌道と4p軌道の間の遷移を利用する。X線吸収とX線放出の中間状態で、主に1s内殻正孔とのクーロン相互作用により価電子(3d電子など)が間接的に励起される。(c) 今回の研究では、スピン励起は中性子が低エネルギー側、軟X線が高エネルギー側、電荷励起は軟X線が低エネルギー側、硬X線が高エネルギー側を観測した。背景にあるのは測定試料である(La, Pr, Nd)_{2-x}Ce_xCuO₄の結晶構造である。

[†] 全電子がかかわるフォノンを測定するための非共鳴非弾性X線散乱についてはmeV分解能を達成できていた。原理的にはこの手法で電子が1個だけかわるような電荷励起も観測できるが、実際には強度の問題から共鳴非弾性X線散乱を用いることになる。X線のエネルギーが元素の吸収端で決まる共鳴非弾性X線散乱では、X線のエネルギーを自由に選べる非共鳴非弾性X線散乱とは異なる技術が必要であり、その結果として得られるエネルギー分解能に違いが生じる。

子はJ-PARC, BL01の4SEASONSを使用して行った。測定におけるそれぞれの役割は、図2cに示すように、スピン励起は中性子が低エネルギー側、軟X線が高エネルギー側、電荷励起は軟X線が低エネルギー側、硬X線が高エネルギー側となっている。

RIXSは共鳴過程を含んでいるので観測されるスペクトルがどのような物理量と関連づけられるかは必ずしも自明ではない。しかし、本稿での議論するRIXSでは二体相関、つまり、スピン励起は動的スピン相関、電荷励起は動的電荷相関を観測していると考えておおむね問題ないことが理論計算から保証されている。⁸⁾⁻¹⁰⁾

3.1 スピン励起

3.1.1 軟X線非弾性散乱 (銅L₃吸収端RIXS)

図3aに銅L₃吸収端RIXSの典型的なスペクトルを示す。1 eV以上には、銅の占有3d軌道から非占有3d軌道(x^2-y^2 軌道)への局所的な励起(dd励起)が観測される。本研究で注目するのは、強度にしてdd励起の数分の一である1 eV以下の領域である。銅酸化物超伝導体の電子状態は二次元性が強い、運動量は二次元面(CuO₂面)に射影した成分($q_{||}$)で議論ができる。

図3bにはNCCOの運動量 $q_{||} = (0.18, 0)$ におけるドーピング依存性を示す。母物質($x = 0$)のスペクトルは、ほかのホールドーピング系の母物質^{7), 11), 12)}と同様に、弾性散乱(緑一点鎖線)、単スピン反転励起(青点線)、複

数のスピン反転を伴う励起(黄色二点鎖線)、dd励起(灰色短破線)に分解できることがわかる。単スピン反転励起は反強磁性スピン波励起(single magnon)、複数のスピン反転を伴う励起は主としてtwo magnon励起によるものであり、前者がスペクトル強度の大部分を占めている。電子がドーピングされるにつれて、スペクトルの重心は高エネルギー側に明瞭にシフトし、さらに幅が広がっていることがわかる。電子ドーピングした物質($x = 0.075, 0.15, 0.18$)のスペクトルは、弾性散乱(緑一点鎖線)、単スピン反転励起(青点線)、高エネルギー成分(赤長破線)、dd励起(灰色短破線)でスペクトル形状がうまく再現できる。母物質での複数のスピン反転を伴う励起の代わりに高エネルギー成分として別の励起を考えているが、この励起については次節で議論する。電子ドーピングした物質でも単スピン反転励起がスペクトル強度の大部分を占めている。通常、スピン励起と言え、この単スピン反転励起を指し、INSと比較されるべきものでもあることから、以下でも単にスピン励起と記す。

図4aに母物質($x = 0$)、図4bに超伝導組成($x = 0.15$)の運動量・エネルギーに対するRIXS強度マップを示す。フィッティングによる解析で得られたスピン励起のピーク位置を青い■で重ねてプロットしてある。母物質のスピン励起は、反強磁性スピン波で期待されるとおりサイン波的な分散関係をもっている。電子がドーピングされた超伝導組成でのスピン励起では、先に述べた高エネルギーへのシフトと幅の広がりという特徴が見て取れる。

3.1.2 中性子非弾性散乱

銅L₃吸収端RIXSからは、ブリルアンゾーンの中心 $q_{||} = (0, 0)$ 周辺のスピン励起を明らかにすることができ

図3 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄の銅L₃吸収端RIXSスペクトル。(Cu L₃-edge RIXS spectra of Nd_{2-x}Ce_xCuO₄.) (a) 母物質($x = 0$)の広いエネルギー範囲でのスペクトル。1 eV以上にあるのは、それぞれの図中に示した軌道から x^2-y^2 軌道へのdd励起である。1 eV以下には磁気励起が観測される。 $q_{||}$ は運動量のCuO₂面内成分である。(b) $q_{||} = (0.18, 0)$ におけるドーピング依存性。青点線の棒はスピン励起のピーク位置を表す。(c) 超伝導組成($x = 0.15$)の運動量依存性。青点線、赤長破線の棒はそれぞれスピン励起、電荷励起のピーク位置を表す。実線はフィッティングによる解析結果で、詳細は本文中に記す。

図4 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄の銅L₃吸収端RIXS強度マップ。(Cu L₃-edge RIXS intensity map of Nd_{2-x}Ce_xCuO₄.) 図中の青い■、赤い◆はフィッティングによる解析で得られたスピン励起、電荷励起のピーク位置を表す。

編集部注：カラーの図はオンライン版を参照下さい。

図5 $\text{Pr}_{1.40-x}\text{La}_{0.60}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ のINS強度マップとその定エネルギーカット。(INS intensity maps of $\text{Pr}_{1.40-x}\text{La}_{0.60}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ and their constant energy cuts.) (a,b) 図中の青い●はスピン励起のピーク位置を表す。(c) 破線は磁気ブラッグ点 $\mathbf{q}_{\text{AF}} = (0.5, 0.5)$ を示す。(a) の0.1 eV付近, (b) の0.1 eVと0.31 eV付近にある運動量依存性のない励起は、試料に含まれる希土類の結晶場励起によるものである。
編集部注：カラーの図はオンライン版を参照下さい。

た。一方、INSでは、母物質の反強磁性ブラッグ点 $\mathbf{q}_{\text{AF}} = (0.5, 0.5)$ 近傍の、銅 L_3 吸収端 IXS よりも低エネルギーのスピン励起を議論する。

図5aに母物質 ($x = 0$)、図5bに電子をドーピングした物質 ($x = 0.18$) のINSの強度マップを示す。図5aの0.1 eV付近、図5bの0.1 eVと0.31 eV付近にある運動量依存性のない励起は、試料に含まれる希土類の結晶場励起によるもので、ここでは無視する。母物質の $\text{Pr}_{1.60}\text{La}_{0.40}\text{CuO}_4$ では、 Nd_2CuO_4 と同様、反強磁性スピン波が観測されている。そのピーク位置を図中に重ねてプロットすると青い●のようになり、 Nd_2CuO_4 のスピン波分散とほぼ一致する。この結果は、IXSで測定したNCCOとINSで測定したPLCCOの間でスピン励起の比較が有意であること

†† 銅 L_3 吸収端 (約933 eV) のX線は、波長が長過ぎるために $\mathbf{q}_{\text{AF}}$ まで測定することができない。

の根拠となる。

電子がドーピングされると、0.1～0.3 eVの強度は $\mathbf{q}_{\text{AF}}$ に集中し、 $\mathbf{q}_{\parallel} = \mathbf{q}_{\text{AF}}$ から急峻に立ち上がる励起に変化する。筆者らのグループがこのような $\mathbf{q}_{\text{AF}}$ から急峻に立ち上がる励起がおおよそ0.18 eVまで存在していることを過去のINSの実験から報告していたが、¹³⁾ 今回の研究で、それがさらに0.3 eV付近まで続いていることが明らかになった。図3cには、0.24～0.27 eVの強度を積分して運動量に対してプロットした結果を示す。母物質では、 $\mathbf{q}_{\parallel} = (0.25, 0)$ とその等価な位置にピークがあるが、電子ドーピングが進むにつれて、ピーク位置が $\mathbf{q}_{\text{AF}}$ に向けてシフトしていく様子がわかる。別の言い方をすれば、ある運動量で固定してみると、ドーピングによって励起が高エネルギーにシフトしているということになり、銅 L_3 吸収端RIXSで観測された特徴をINSでも捉えたことになる。

3.2 電荷励起

3.2.1 硬X線非弾性散乱 (銅K吸収端RIXS)

少し古い研究であるが本研究の議論に必要なので、以前のNCCOに対する銅K吸収端RIXSの研究結果について触れておく。^{8),14)} 図6aに $\mathbf{q}_{\parallel} = (0.25, 0)$ で比較したNCCOのスペクトルを示す。先に述べたとおり、銅K吸収端RIXSでは電荷励起のみが観測される。

モット絶縁体である母物質 ($x = 0$) では明瞭なギャップが観測されており、電荷を動かすにはこのギャップを越えるエネルギーが必要となる。電子がドーピングされると1 eV付近に励起が現れる。その強度がほぼ電子濃度 (x) に比例していることから、ドーピングされた電荷に関連した励起である。われわれは、これを銅の上部ハバードバンドにおけるバンド内励起と考えた。図6bに $x = 0.15$ の運動量依存性を示す。ここでは、スペクトルを弾性散乱 (緑一点鎖線)、バンド内励起 (赤長波線)、モットギャップを越える励起 (黄色二点鎖線)、より高エネルギーにある励起の裾 (灰色短破線) で解析した。その結果からわかるように、電子ドーピングによって出現したバンド内励起は大きな分散をもっている。図6cには運動量・エネルギーに対するRIXS強度マップを示す。 $\mathbf{q}_{\parallel} = (0, 0)$ 付近で2 eVにあるピークがモットギャップを越える励起、 $\mathbf{q}_{\parallel} = (0, 0)$ から立ち上がる分散をもった励起がバンド内励起である。図6bと同様の方法で求めたバンド内励起のピーク位置を図6cに重ねると、薄赤●のような分散になる。この実験を行った2004年当時のエネルギー分解能は約400 meVであり、 $\mathbf{q}_{\parallel} = (0, 0)$ の近傍、エネルギーにしておよそ1 eV以下の励起は観測できていなかった。

3.2.2 軟X線非弾性散乱 (銅 L_3 吸収端RIXS)

図3bでは、単一スピン反転励起と dd 励起の間にあるスペクトル強度を、母物質では主としてtwo magnon励起によるものと考えた。ラマン散乱の実験では、two magnon励起は電子ドーピングとともに強度が失われることが

観測されており,¹⁵⁾ 電子ドーピングされた物質のRIXSでの単一スピン反転励起と dd 励起の間にあるスペクトル強度は母物質と同じtwo magnon励起によるものとは考えにくい。さらに、母物質のtwo magnon励起はほとんど運動量依存性がないのに対し、図3cに示すとおり、ドーピングされた物質の励起は、大きな分散がある。 $x = 0.15$ について、そのピーク位置を図4bにプロットすると、赤い◆のよう

図6 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の銅K吸収端RIXS。(Cu K-edge RIXS of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.) (a) $\mathbf{q}_{||} = (0.25, 0)$ におけるドーピング依存性。(b) 超伝導組成 ($x = 0.15$) の運動量依存性 (c) $x = 0.15$ のRIXS強度マップ。赤い◆と◇は、それぞれ銅K吸収端RIXS、銅 L_3 吸収端RIXSで得られた電荷励起のピーク位置を表す。(d) 高エネルギー分解能での銅K吸収端RIXSと銅 L_3 吸収端RIXSの比較。(b)と(d)中の線はフィッティングによる解析結果で、詳細は本文中に記す。赤長波線の棒は電荷励起のピーク位置を表す。
編集部注：カラーの図はオンライン版を参照下さい。

な運動量依存性になる。スピン励起よりも大きな分散をもって $\mathbf{q} = (0, 0)$ から立ち上がっていることがわかる。同じものを銅K吸収端RIXSの強度マップの上にプロットすると図6cのようになる。一見してわかるとおり、銅 L_3 吸収端RIXSで得られた励起の分散(◆)は、銅K吸収端RIXSで得られた励起の分散(◇)に滑らかにつながっている。このことから、われわれは両者が同じ起源をもつ電荷励起であると結論づけた。電荷励起、スピン励起のエネルギースケールが、それぞれ移動積分 ($t = 0.3 \sim 0.4$ eV)、交換相互作用 ($J = 0.1$ eV) に支配されていることを考えると、電荷励起がスピン励起よりも大きな分散をもち、高エネルギーに現れることは妥当である。

最近のエネルギー分解能が改善された銅K吸収端RIXSでは、銅 L_3 吸収端RIXSで観測された励起と同じエネルギーでの観測がいくらか可能になりつつある。図6dでは、 $x = 0.18$ について、ほぼ同じ運動量で銅K吸収端RIXSと銅 L_3 吸収端RIXSのスペクトルを比較した。銅K吸収端RIXSのエネルギー分解能は250 meVで銅 L_3 吸収端RIXSとほぼ同じである。赤長破線で示す電荷励起は、両スペクトルでほぼ同じエネルギーにあることがわかる。

3.3 ホールドープ系との比較

以上のように、スピン励起についてはINSと銅 L_3 吸収端RIXS、電荷励起については銅 L_3 吸収端RIXSと銅K吸収端RIXSを組み合わせることで、電子ドーピング系銅酸化物超伝導体のサブeV領域におけるスピン・電荷励起の全体像を明らかにすることができた。これまでにわかっているホールドープ系の結果と合わせて図7に励起の概略をまとめた。

ホールドープ系のおよそ0.15 eV以上の高エネルギー・スピン励起は、最近の銅 L_3 吸収端RIXSでその詳細が明らかになった。^{12), 16)} ドーピングにより幅が広がるという点は電子ドーピング系と共通であるものの、その運動量依存性は母物質のスピン波からほとんど変化しておらず、ドーピングにより高エネルギーにシフトする電子ドーピング

図7 銅酸化物超伝導体におけるスピン・電荷励起、およびそのドーピング効果。(Spin and charge excitations in copper oxide superconductors and their doping effect.)

系とは対照的である。この結果は、ホールドープ系のスピン励起は母物質の局在スピンの特徴を残しているのに対し、電子ドープ系では電子がより動きやすい遍歴的な性質を帯びてきているものと考えられる。最近の理論研究では,¹⁰⁾このようなドーピング依存性やホールドープ系と電子ドープ系の違いを説明するためには、三体での交換相互作用を考える必要があるという指摘がなされている。そのような高次の相互作用が超伝導にどのように寄与しているかは、今後の課題である。

一方、電荷励起については、共鳴条件をうまく選択する必要があったために、動的電荷相関に対応するような分散をもったバンド内励起がホールドープ系の銅K吸収端RIXSで見つかった¹⁷⁾のは最近のことである。およそ1 eV以上の範囲では、電子ドープ系と定性的には同じような分散をもっている。一方、銅L₃吸収端RIXSの実験は次々と報告されてきているものの、サブeV領域の電荷励起については、今のところそれを捉えたという報告はなされておらず、未知のまま残されている。

4. まとめと今後の展望

以上のとおり、電子ドープ系銅酸化物超伝導体のスピン・電荷励起を調べる上で、マルチプローブ(X線と中性子)を使った非弾性散乱実験が役立った。そこには、「スピン励起をINSとIXSで調べる」というエネルギー(および運動量)によるものと、「スピン励起をINSで電荷励起とIXSで調べる」という励起の種類によるものの、2つの役割分担がある。さらに、今回の実験で観測された励起を解釈していく上で、理論計算が重要な役割を果たしていたことも付記しておく。

電子励起を観測するための非弾性散乱、特にRIXSの技術は今も発展を続けている。特に、軟X線のRIXSについては世界各地で新しい分光器が建設されており、さらなるエネルギー分解能の向上が期待されている。一方、硬X線のRIXSのエネルギー分解能は軟X線の先を行っており、銅K吸収端では数年前にすでに38 meVという報告¹⁸⁾がある。これから先数年の間に、10 ~ 100 meVにある励起が研究対象となってくると期待され、銅酸化物超伝導体では、図1aに示すようにちょうど超伝導ギャップのエネルギースケールに対応してくることになる。理論的には、RIXSを使って超伝導の対称性が議論できるということも示されている。¹⁹⁾ また、これまでの実験ではほとんど行われていない散乱X線の偏光状態を区別した測定も可能となっており、^{20), 21)}励起の同定に役立つであろう。また、中性子散乱技術の開発も着実に進んでおり、より高エネルギーの励起スペクトルをより高い分解能で測定する量的な進展だけでなく、偏極中性子を利用して高エネルギースピン揺らぎの縦横成分の分離を行う質的進展も進みつつある。今後のマルチプローブ利

用は、相補的な利用に留まらず、今回示した電子自由度の多面性の解明から本質に迫るといった、より深い融合利用が進むと期待している。

謝 辞

本研究は、佐々木隆了, Matteo Minola, Greta Dellea, Claudio Mazzori, Kurt Kummer, Giacomo Ghiringhelli, Lucio Braicovich, 遠山貴己, 堤 健之, 佐藤研太郎, 梶本亮一, 池内和彦, 山田和芳, 吉田雅洋, 黒岡雅仁, 水木純一郎各氏との共同研究として行われました。ここに感謝致します。

文 献

- 1) 藤井保彦: 日本物理学会誌 **46**, 1056 (1991).
- 2) B. J. Kim *et al.*: *Science* **323**, 1329 (2009).
- 3) Section 3.2 in K. Ishii *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021015 (2013).
- 4) 野田幸男: 放射光 **11**, 3 (1998).
- 5) K. Ishii *et al.*: *Nat. Commun.* **5**, 3714 (2014).
- 6) L. J. P. Ament *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 117003 (2009).
- 7) L. Braicovich *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **104**, 077002 (2010).
- 8) K. Ishii *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 207003 (2005).
- 9) C. J. Jia *et al.*: *New J. Phys.* **14**, 113038 (2012).
- 10) C. J. Jia *et al.*: *Nat. Commun.* **5**, 3314 (2014).
- 11) M. Guarise *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **105**, 157006 (2010).
- 12) M. Le Tacon *et al.*: *Nat. Phys.* **7**, 725 (2011).
- 13) M. Fujita *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 093704 (2006).
- 14) K. Ishii *et al.*: *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 3118 (2008).
- 15) Y. Onose *et al.*: *Phys. Rev. B* **69**, 024504(2004).
- 16) M. P. M. Dean *et al.*: *Nat. Mater.* **12**, 1019 (2013).
- 17) S. Wakimoto *et al.*: *Phys. Rev. B* **87**, 104511 (2013).
- 18) H. Yavas *et al.*: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **582**, 149 (2007).
- 19) P. Marra *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117005 (2013).
- 20) K. Ishii *et al.*: *Phys. Rev. B* **83**, 241101 (2011).
- 21) L. Braicovich *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 115104 (2014).

プロフィール

石井賢司 Kenji ISHII
日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究センター
Quantum Beam Science Center, Japan Atomic Energy Agency
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo, 679-5148 Hyogo, Japan
専門分野: 固体物理学
現在の研究テーマ: 放射光X線散乱による強相関電子系の研究

藤田全基 Masaki FUJITA
東北大学金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku University
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan
専門分野: 固体物理学
現在の研究テーマ: 中性子散乱による強相関電子系のダイナミクス研究