

研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2007-2009
課題番号：19340090
研究課題名（和文）量子ビーム分光の相補利用による強相関電子系の低エネルギー電荷応答の研究
研究課題名（英文）A Study on Low Energy Charge Responses of Strongly Correlated Electron Systems by Comprehensive Use of Quantum Beam Spectroscopy
研究代表者
山田 和芳 (YAMADA KAZUYOSHI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授
研究者番号：70133923

研究成果の概要(和文)：

量子ビーム分光の相補利用による、強相関電子系の電荷励起やそれと強く結合する磁気励起や磁気相関の系統的研究を行った。この結果、特に中性子分光により、キャリアをドーブした遷移金属酸化物の磁気励起や磁気相関の二面性、あるいはそれらの階層性を明らかにした。また放射光X線による非弾性散乱により、電荷の自発的偏析のダイナミクスを見だし、中性子による磁気励起や磁気相関との関連性を議論した。本研究のこれらの結果をもとに、強相関電子系の物性が示す多面性の起源解明の糸口を見いだした。

研究成果の概要(英文)：

With comprehensive use of several techniques of quantum beam spectroscopy we systematically studied charge and spin excitations or correlations which strongly couple each other in strongly correlated electron systems. These studies revealed dual nature or hierarchy in charge excitations which will provide an important clue to understand the origin of diverse properties in this systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：中性子ビーム、強相関電子系、磁性、中性子散乱、X線非弾性散乱

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導に端を発した、いわゆ

る強相関電子系の研究は今なお、物質研究の一つの中心になっている。高温超伝導発見から20年以上が経過し、強相関電子系に残さ

れている多くの難問に、低エネルギー（約100meV以下）の電荷揺らぎが深く関わっていることの共通認識が深まっている。難問の一つは、銅酸化物超伝導体の電荷ストライプやチェッカーボード型電荷秩序などの電荷不均一問題であり、電子間の強いクーロン相互作用に起因する相の不安定性が、現実の物質毎に様々に様相を変えて現れ、実験的にも理論的にも、今もって未解決の難問題である。しかもこのような電荷揺らぎを直接記述する電荷の二体相関関数（TPCF）を、原子やスピンの TPCF と同程度の分解能（約10meV以下）で研究する実験手段は現存しない。このことが、強相関電子系を電荷揺らぎの立場から理解することを阻んでいた。

本研究グループは、銅酸化物超伝導体の TPCF を、超伝導発見当初から、中性子散乱や X 線散乱によって実験的に研究してきた。系統的研究により、超伝導を含む新奇な現象は電荷揺らぎが格子やスピンと結合して起こるものであり、その起源の微視的理解には、低エネルギー領域での TPCF の情報が必須であることを認識してきた。

本研究は、このような強相関電子系が示す多面的物性の起源を研究するうえで、多面的アプローチ、特に中性子や X 線などのいわゆる量子ビームによるスペクトロスコピーの相補利用が必須であることを明確に主張した研究の先駆けであったと認識している。

2. 研究の目的

遍歴電子磁性体や、キャリアドーピングされた遷移金属酸化物系の物質に対して量子ビームによるスペクトロスコピー研究を相補的に実行し、共通の運動量・エネルギー空間の電荷励起、スピン励起スペクトルを求める。それぞれのデータの定量的解析や相互比較、および理論計算との比較から、格子振動や磁気励起と同程度のエネルギー領域での電荷揺らぎの情報を取得する。また得られた結果から格子振動や磁気励起への電荷揺らぎの直接的影響を明らかにし、超伝導などの物性との関連性を議論する。

3. 研究の方法

図1に示すように、強相関電子系の多面的性質（図は例として銅酸化物が示す多彩な物性を示している）を研究する様々な研究手段を示している。そのなかで本研究は、電荷の運動量分散の測定が可能な分光法として、X線非弾性散乱（IXS）と中性子非弾性散乱（INS）、そして角度分解光電子分光（ARPES）法を主として利用する。また局所構造や電子状態を EXAFS 実験により調べ、

中性子散乱でえられるスピンの二体相関関数と比較する。第3世代放射光を用いた X 線非弾性散乱 IXS では10meV以下の分解能が得られるようになり、INSでは、高性能モノクロメータを用いたビームの高輝度化などにより、高い統計精度のデータが100meVの領域で得られるようになってきた。本研究では、このようなモノクロメータを自前で開発し、国産化することを目指した。また一体の電荷励起スペクトルを与える光電子分光、特に角度分解光電子分光（ARPES）も10meV以下の分解能が得られるようになったため、これら波数分解可能な異なる分光法の相補性を利用する。本研究はこのような量子ビーム分光法の相補性を基盤として、企画立案したものである。

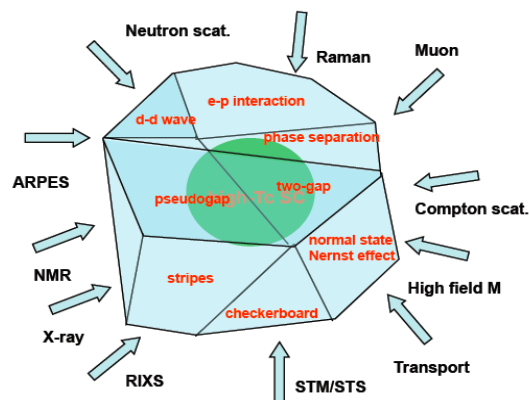


図1：銅酸化物高温超伝導体を示す多面的性質と、それを研究する様々な研究手段

4. 研究成果

(1) 遷移金属酸化物における自発的電荷整列とその励起状態の量子ビームによる研究

強相関電子系は強い電子間相互作用のため、物性に深く関わる電子が、遍歴と局在の狭間にある場合が多い。特に遷移金属酸化物ではほとんど例外なく縞状の電荷秩序（ストライプ）を示し、電荷濃度によって様々な空間模様を示す。銅酸化物超伝導体ではこの電荷秩序が動的に揺らいだ状態が超伝導誘起に必要な基底状態か否かが未解決な難問の一つとなっている。

本研究では銅酸化物高温超伝導体や関連物質のニッケルやコバルト酸化物での、縞状に電子整列が生み出すスピン配列や揺らぎを、中性子散乱により系統的に研究した。しかし、このような電荷秩序が揺らいでいる状態を直接観測した例はなかった。本研究では、大型放射光施設 SPring-8 と米国アルゴンヌ国立研究所の大型放射光施設を用い、電子の時間的・空間的な運動の周期を観測できる共

鳴非弾性X線散乱法という手法に独自の改良を加えることで、銅酸化物及びニッケル酸化物において、縞状に整列した電子が集団で周期的にその位置を変えること（電子の集団励起）を直接観測することに成功した（図2参照）。

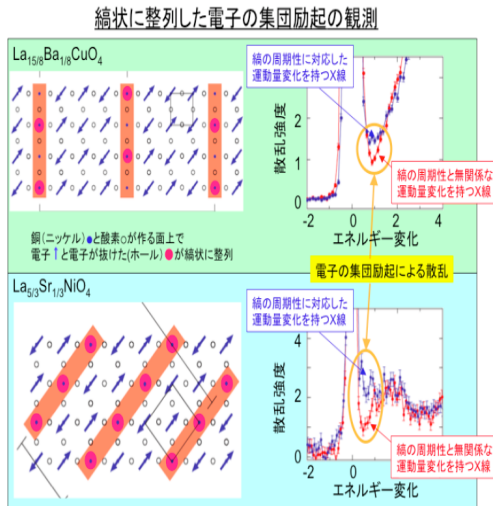


図2：銅酸化物(左上)とニッケル酸化物(左下)に見られる縞状の電荷の並びとスピンの並び。右列は共鳴X線非弾性散乱のエネルギースペクトル。電荷並びの周期に対応する非弾性散乱信号が初めて観測された。

(2) 銅酸化物超伝導体における不純物効果と局所電子状態の量子ビームによる研究

銅酸化物超伝導体では、通常の超伝導体とは異なり、磁性不純物による超伝導の劣化が非磁性不純物よりも少ない。このことの原因究明は、超伝導の起源解明に関連する重要な課題となっている。本研究では中性子散乱で銅酸化物へのNi不純物が示す、いわゆる「キャリアー吸収紙効果」を提示した。その後、この相補研究として、X線による吸収端近傍微細構造 (EXAFS) 解析を行い、キャリアードープによって誘起されるNi周りの特異な電子状態を明らかにした(図3)。すなわちキャリアーはNiに強く束縛されることを反映してNiの周りの局所構造がCuの周りの構造と似ていることが明らかにした(図4)。このことは中性子散乱から予想されていた、実効的なNiのスピン状態が周りのCuのスピン状態と同じ $S=1/2$ になっていることと整合している。本研究により、高温超伝導体におけるNi不純物は磁気的にも局所構造的にもCuと類似の性質を持つことをマイクロな立場から明らかにした。このことが超伝導に対するNi不純物効果が弱い原因になっている。本研究はさらに、Ni周りの電子状態を選択的に観測できる共鳴型X線非弾性散乱研究へと発

展し、Ni不純物とZn不純物の明らかな局所電子状態の違いを見いだした。

銅酸化物で、電子間相互作用が弱くなり、超伝導転移温度も低下している過剰ドープ領域で、Cuスピンより大きなスピンを持つFeの不純物効果を中性子散乱により調べた。その結果、Feスピン注入により、周りのCuスピン秩序が誘起され、強い電子相関により誘起されたスピン相関と類似のスピン相関を見いだした。これにより電荷相関による電荷整列の起源についての重要な知見が得られた。

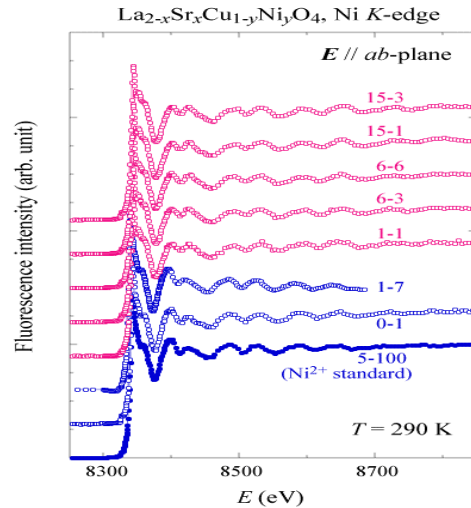


図3：キャリアーがドープされた銅ニッケル酸化物のニッケル吸収端近傍のX線吸収の微細構造 (EXAFS) パターン。赤色と青色のグループに分かれる。

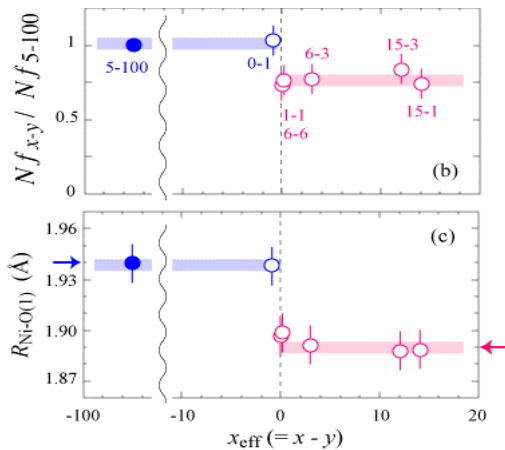


図4：図3のEXAFSパターンの解析から得られたNi周りの局所構造。上図はNi周りの酸素の存在確率。下図はNi-酸素のボンド長。赤矢印は La_2CuO_4 におけるCu-酸素のボンド長。キャリアー濃度が十分な場合(赤グループ)には、Ni-酸素のボンド長はCu-酸素のボンド長に近くなっている。

(3) 高輝度モノクロメータおよび2波長モノクロメータの国産化

中性子分光をより効率的に行うため、本研究では高性能の中性子モノクロメータ開発を目指した。その結果、図5に示すようなモノクロメータを自作し、国産化の目処をたてることができた。

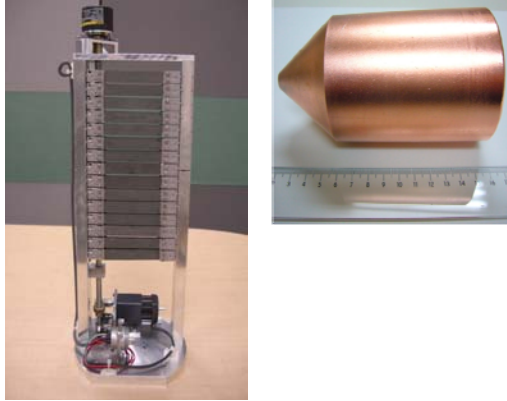


図5：本研究で製作された収束型モノクロメータ(左)とモノクロメータ用に育成された大型Cu単結晶(右)。この結晶を小片に切り出し、反射率を調整し、モノクロメータを製作した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. H. Hiraka, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, and K. Yamada, Dual Nature of a Ni Dopant in the Hole-Type $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Cuprate Superconductor, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 037002(1)-037002(4), 査読有
2. M. Kofu, S.-H. Lee, M. Fujita, H.-J. Kang, H. Eisaki, and K. Yamada, Hidden Quantum Spin-Gap State in the Static Stripe Phase of High-Temperature $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Superconductors, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 047001(1)-047001(4), 査読有
3. R.-H. He, K. Tanaka, S.-K. Mo, T. Sasagawa, M. Fujita, T. Adachi, N. Mannella, K. Yamada, Y. Koike, Z. Hussain, Z.-X. Shen, Energy Gaps in the Failed High- T_c Superconductor $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$, Nature Physics 5 (2009) 119-123, 査読有
4. S. Wakimoto, H. Kimura, K. Ishii, K. Ikeuchi, T. Adachi, M. Fujita, K. Kakurai, Y. Koike, J. Mizuki, Y. Noda, K. Yamada, A. H. Said and Yu. Shvyd'ko, Charge Excitations in the Stripe-Ordered $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ and $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}$ Superconducting Compounds, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 1577001(1)-1577001(4), 査読有
5. q-Dependence of the Giant Bond-Stretching Phonon Anomaly in the Stripe Compound $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ Measured by IXS, D. Reznik, T. Fukuda, D. Lamago, A. Q. R. Baron, S. Tsutsui, M. Fujita, K. Yamada, J. Phys. Chem Solids. 69 (2008) 3103-3107 査読有
6. Momentum-resolved charge excitations in high- T_c cuprates studied by resonant inelastic X-ray scattering, K. Ishii, M. Hoesch, T. Inami, K. Kuzushita, K. Ohwada, M. Tsubota, Y. Murakami, J. Mizuki, Y. Endoh, K. Tsutsui, T. Tohyama, S. Maekawa, K. Yamada, T. Masui, S. Tajima, H. Kawashima and J. Akimitsu, J. Phys. Chem Solids. 69 (2008) 3118-3124 査読有
7. Low-Energy Spin Fluctuations in the Ground States of Electron-Doped $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ Cuprate Superconductors, M. Fujita, M. Matsuda, S.-H. Lee, M. Nakagawa, and K. Yamada, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 107003(1)-107003(4) 査読有り
8. Molecular Spin Resonance in the Geometrically Frustrated Magnet MgCr_2O_4 by Inelastic Neutron Scattering, K. Tomiyasu, H. Suzuki, M. Toki, S. Itoh, M. Matsuura, N. Aso and K. Yamada, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 177401(1)-177401(4) 査読有
9. Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), C.H Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Terasa, F. Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 087304(1)-087304(4) 査読有
10. Evolution of the Pseudogap Across the Magnet-Superconductor Phase Boundary of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, H. Matsui, T. Takahashi, T. Sato, K. Terashima, H. Ding, T. Uefuji and K. Yamada, Phys. Rev. B 75 (2007) 224514(1)-224514(4) 査読有
11. Ni-Impurity Effects on Incommensurate Spin Correlations in the Superconducting Phase of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ near the Spin-Glass Phase Boundary

H. Hikara, S. Ohta, S. Wakimoto, M. Matsuda and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 074703(1)-074703(6) 査読有

[学会発表] (計5件)

1. H. Hiraka, S. Wakimoto, M. Takeda, K. Kakurai, D. Matsumura, Y. Nihata, J. Mizuki, K. Yamada, Fe-doping effects on magnetism in hole-type superconductors of $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, International Conference on Magnetism (ICM 2009), 2009年7月27日, Karlsruhe, Germany
2. M. Fujita, M. Enoki, S. Iikubo, K. Yamada, Static Spin Correlations hidden behind the superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, Gordon Research Conferences : Superconductivity, 2009年6月8日, Hong Kong, China
3. 三宅悠子, 平賀晴弘, 山口泰男, 大山研司, 山田和芳, 中性子散乱用Ge単結晶モノクロメータの高度化, 中性子散乱用Ge単結晶モノクロメータの高度化, 2009.3.28, 東京
4. H. Hiraka, Recent Activities of IMR Neutron Group for Neutron-Monochromator Renovation in JRR-3, 2009 WPI-AIMR Annual Workshop, 2009年3月3日, 仙台市
5. 平賀晴弘, 山口泰男, 大山研司, 山田和芳, 宍戸統悦, 戸澤慎一郎, 松浦直人, 佐藤卓, 廣田和馬, 目時直人, 松田雅昌, JRR-3装置群でのモノクロメータ高度化への金研の取り組み, 日本中性子科学会第8回年会, 2008年12月1日, 名古屋市

○出願状況 (計1件)

名称: 中性子線の単色集光装置
発明者: 平賀晴弘、山田和芳、藤原航三
権利者: 東北大学
種類: 出願
番号: 特願2009-066185
出願年月日: 平成21年3月18日
国内外の別: 国内

[その他]

新聞掲載

1. 高温超電導の機構解明につながる集団的ゆらぎの観測に世界で始めて成功した記事掲載, 日本原子力建久開発機構(脇本秀一), 米アルゴンヌ国立研究所, 東北大学WPI機構(山田和芳)の共同研究, 電気新聞, 日刊工業新聞, 2009年4月14日
2. 最も単純な構造の鉄系超伝導体の超伝

導相図の全体像を解明した記事掲載。東北大学WPI機構(山田和芳、堀金和正)産業技術総合研究所(李哲虎グループとの共同研究, 科学新聞, 2009年7月3日

3. 高い超伝導転移温度を実現する最適な結晶構造を明らかにした成果の記事掲載。産業技術総合研究所(李哲虎グループ)、東北大学WPI機構(山田和芳)、ケルン大学(独)、ラウエランジュバン研究所(仏)との国際共同研究, 科学新聞, 2008年8月29日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 和芳 (YAMADA KAZUYOSHI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授
研究者番号: 70133923

(2) 研究分担者

大山 研司 (OHYAMA KENJI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 60241569
藤田 全基 (FUJITA MASAKI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 20303894
平賀 晴弘 (HIRAKA HARUHIRO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 90323097
水木 純一郎 (MIZUKI JUNICHIRO)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・副部門長
研究者番号: 90354977
遠山 貴巳 (TOHYAMA TAKAMI)
京都大学・基礎物理学研究所・教授
研究者番号: 70237056
松井 浩明 (MATSUI HIROAKI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 50431490

(3) 連携研究者

Alfred Q.R. Baron (ALFRED BARON)
理化学研究所・研究員
研究者番号: 90442920
Zhi-Xun Shen (ZHI-XUN SHEN)
スタンフォード大学・物理学科・教授