

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 1 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22244038

研究課題名（和文） 共鳴非弾性 X 線散乱による電荷の時間空間相関の研究
—強相関電子系を中心にして—

研究課題名（英文） Electron correlation in time and space studied by Resonant Inelastic X-ray Scattering - focused on strongly correlated electron systems-

研究代表者

水木 純一郎 (MIZUKI JUNICHIRO)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：90354977

研究成果の概要（和文）：共鳴非弾性 X 線散乱法の高度化として、(1) 高エネルギー分解能化、(2) 偏光解析法の確立、(3) マルチアナライザー化、に成功した。(1) ではスイスの放射光施設のグループと共同で新しく 2 次元検出器を開発し、入射 X 線エネルギー 10keV で約 70meV の分解能を達成することに成功した。(2) では、検出器直前に偏光解析装置を導入し KCuF3 における軌道励起に対応する d-d 励起の観測に成功した。これらにより銅酸化物におけるバンド内励起の分散関係の観測に成功した。

研究成果の概要（英文）：The following three upgrades have been succeeded: (1) high energy resolution by introducing newly developed two-dimensional pixel detector. The 70meV resolution at 10keV has been achieved. (2) Development of Polarization-analyzed RIXS method. The d-d excitation on KCuF3 has been observed in success. (3) Development of Multi-analyzer system. By using these techniques, the momentum dependent intra band excitation in doped cuprates has been observed successfully.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	12,600,000	3,780,000	16,380,000
2011 年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2012 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	27,500,000	8,250,000	35,750,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：共鳴非弾性 X 線散乱、強相関電子

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物を代表とする強相関電子系は、高温超伝導や超巨大磁気抵抗効果(CMR)、多重強秩序性(Multi-Ferroic)、巨大熱電変換性など特異な物性・機能が多数発見され、これらは電子自由度が秩序したモット絶縁体にキャリアをドーブするときに特異な物性が発現すると理解されている。この主役は強いクーロン斥力で相互作用している電子（強

相関電子）であり、強い電子相関の本質は、電子自由度秩序の時間・空間相関（電荷の動的相関）に現れると考えている。銅酸化物超伝導体の場合、電子自由度であるスピンと電荷が分離され、それらが異なったダイナミクスを持っていると考えられ、NMR, μ SR, 中性子散乱 などによって電子のスピンダイナミクスの研究が超伝導の理解に大きな役割を果たしてきた。特に中性子非弾性散乱

法によってスピンのエネルギー、運動量空間 (ω, \mathbf{q} 空間)でのダイナミクスが明らかにされ、超伝導発現に反強磁性的スピンの揺らぎの重要性を示唆するものとなっている。しかし、残念なことに中性子は電荷とは相互作用をせず、もう一つの重要な電子自由度である電荷のダイナミクスを (ω, \mathbf{q} 空間)で観測することはできていない。そこで我々は電荷と直接相互作用する放射光 X 線を利用した分光法である共鳴非弾性 X 線散乱法 (RIXS) に着目した。代表者は、これまでに CREST の資金援助を受け、SPring-8 に共鳴非弾性 X 線散乱分光器を建設し約 400meV のエネルギー分解能で強相関電子系における電子励起のエネルギー・運動量依存性を明らかにしてきた。これらの研究によりサブ eV 領域までの (ω, \mathbf{q})空間での電荷ダイナミクスのベールが徐々に剥がされてきている。今後高エネルギー分解能化によってスピン揺らぎや格子振動が反映した電荷ダイナミクスの観測、電荷不均一が起因する固有の電荷ダイナミクスの (ω, \mathbf{q})空間での観測など、強相関電子系に出現する特異な物性・機能に直接関わる 50meV の領域での電荷ダイナミクスの (ω, \mathbf{q})空間での観測へと発展することが期待されていた。

2. 研究の目的

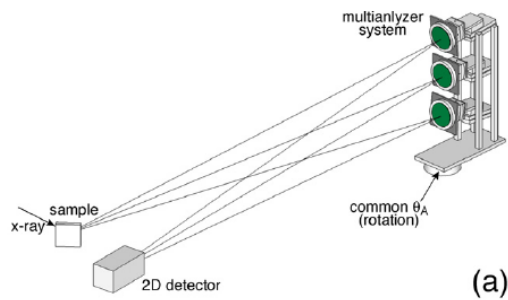
強相関電子系の課題は、「モット絶縁体に導入されたキャリアがどのように反強磁性秩序状態から金属状態、超伝導状態へと移っていくのか？」であり、これに答えるにはキャリアのダイナミクスの観測が重要なカギである。この系の電荷ダイナミクスには、モットギャップを越える励起 ($\sim 2\text{eV}$: "U" の物理(U: on-site クーロン積分))、ギャップ内に現れる励起 ($\sim 0.4\text{eV}$: "t" の物理(t: 電荷移動積分))、スピンの自由度とカップルしたより低エネルギーの励起 ($\sim 0.1\text{eV}$: "J" の物理(J: 交換積分)) のように階層構造があるといえる。ここ数年で RIXS が可能となってきたために、"U" の物理、"t" の物理が実験的にも理論的にも議論できるようになってきた。そこで本研究は高分解能共鳴非弾性 X 線散乱法 (HRIXS) という革新的な X 線分光法の高度化により "J" の物理に突入するもので、世界最高のエネルギー分解能での放射光共鳴非弾性散乱実験を現行装置の改良で実現させ、遷移金属酸化物を中心とする強相関電子系の電荷の空間・時間相関 (電荷の動的相関関数) をエネルギー・運動量空間で観測・解析する。特に、従来未踏とされていた新奇物性・機能発現に直結する低エネルギー領域での電子自由度秩序の揺らぎに関して、元素及び軌道を識別した定量的研究を行い、物性・機能性発現機構の解明を目指す。

3. 研究の方法

上記目的達成のために、(1) アナライザー結晶および 2 次元検出器の開発による高エネルギー分解能化 ($\sim 50\text{meV}$)、(2) 集光光学系の整備、(3) マルチアナライザー導入によるデータ収集の高効率化、(4) 偏光解析導入による RIXS 測定技術の高度化を実現させる。これを利用して磁気秩序との関連で議論されている、(a) フィリング制御による電荷ダイナミクスの変化、(b) ストライプ構造などの電荷不均一系や電荷秩序系の電荷ダイナミクス、(c) 圧力によるキャリアの遍歴性制御による電荷ダイナミクスの変化、(d) さらにマルチフェロイック物質などスピンや軌道の自由度が絡んだ系の電荷ダイナミクスを 50meV 前後の高分解能で観測することによって磁氣的相互作用が顔を出した電荷ダイナミクスや電荷ストライプからの集団励起の存在を明らかにしていく。

4. 研究成果

RIXS 測定手法に関して以下の高度化を行った。(1) 高エネルギー分解能化: 2 次元検出器の開発を行った。開発したものは半導体素子に微細電極をアレイ状に形成したパルス計数型 2 次元検出器で、これまでの PILATUS 検出器のピクセルサイズである $172\mu\text{m}$ から $75\mu\text{m}$ に微細化した検出器である (EIGER 検出器)。PILATUS と EIGER は共に Swiss Light Source で開発された検出器であるが、研究分担者の豊川は国際協力の下、両方の検出器開発に携わっており、本研究は EIGER 検出器の実用としては世界初の成果となった。本研究計画の 3 年間では、初年度に 256×256 ピクセルによる試作機による性能評価を行い、次年度に 256×1024 ピクセルへの視野の拡大、最終年度の 3 年目に 512×1024 ピクセルの実機を完成させた。10KeV の入射 X 線エネルギーで約 70meV の分解能を得た。本研究で開発したピクセルアレイ検出器では原理的にノイズフリーである特性により、RIXS 実験で必要とされる長時間測定時でも高い S/N 比を達成することができた。また、EIGER 検出器の他の特徴として、PILATUS 検出器のフレーム率が最速 300Hz であったのに対し、24kHz へと高速化されており、超高速 X 線回折測定による放射光実験の新展開が期待される。(2) 高効率化: ①ベリリウム屈折レンズにより入射 X 線集光光学系を完成させた。これにより高圧力下での電子励起状態の観測が可能となった。②米国アルゴンヌ国立研究所のサポートのもと、結晶歪みを解消するために短冊状に切断し、かつ、球面上に湾曲させた散乱 X 線用分光アナライザー結晶を作製し、これを利用した図 (a) に示すような 3 連アナライザーシステムを完成させた。



(3) 偏光制御解析：散乱X線の偏光解析装置を導入することで、入射側・散乱側両方の偏光状態を完全に制御した上での共鳴非弾性X線散乱実験が可能となった。偏光依存性は励起の対称性と密接に結びついており、今後、励起の同定に威力を発揮するものと期待される。

これらの高度化された手法を用いて強相関電子系の電荷の時空相関の研究において以下の成果を得た。

(i) 銅酸化物超伝導体の電荷ドーピング依存性の測定を行った。ホールドーピング系においてもドーピングされた電荷のバンド内励起を観測することに成功し、その運動量依存性は以前測定した電子ドーピングの結果と酷似していることが明らかとなった。

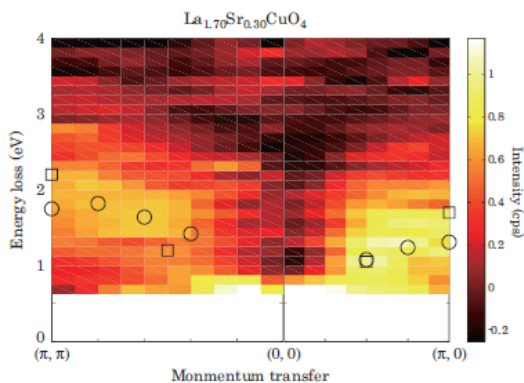


図1：La_{1.7}Sr_{0.3}CuO₄で観測されたホールの分散関係（文献①）

(ii) 電荷秩序系については、梯子格子銅酸化物 Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁と三角格子鉄酸化物 LuFe₂O₄の測定を行い、電荷秩序の揺らぎに対応すると考えられる励起が、電荷秩序が融解したところで観測された。梯子格子では電荷秩序の波数においてのみ励起が観測されたのに対し、三角格子では電荷のフラストレーション効果によって励起が運動量空間に広く分布している結果となった。(iii) 高圧下での共鳴非弾性散乱実験を Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ (x = 11.5) に対して行い、3 GPa での測定に成功した。圧力印加に伴い梯子格子内のホール濃度増大を示唆するスペクトルの変化を得た。(iv) 偏光を利用した研究として KCuF₃ の dd 励起の

測定を行い、散乱X線の偏光状態を特定したスペクトルの観測に成功した。得られた偏光依存性は、励起を局所的に取り扱った対称性で説明できる結果であった。

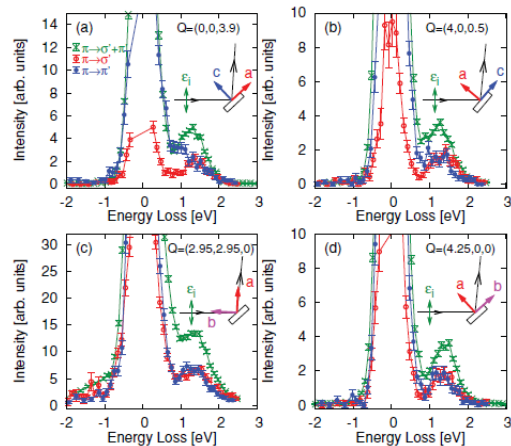


図2：KCuF₃で観測された dd 励起の偏光依存性。偏光と結晶方位の関係は図に示している。（文献⑨）

(v) ニッケル置換した銅酸化物、銅置換したニッケル酸化物に対し、それぞれの置換元素の吸収端での共鳴非弾性X線散乱実験を行った。得られたスペクトルから置換不純物周りでの局所的な電子状態が議論可能であることを明らかにした。(vi) L 吸収端での共鳴非弾性X線散乱では、スピン反転を伴った磁気励起が観測可能である。L 吸収端が硬X線領域にある 5d 遷移金属 (Ir) の酸化物反強磁性体、Sr₂IrO₄、Sr₃Ir₂O₇ において分散関係まで含めた磁気励起の観測に成功した。さらに、これらの物質での磁気励起は、強い二次元性を反映して、ネール温度よりも高温まで励起のエネルギー幅が広がった状態で残存していることが明らかとなった。

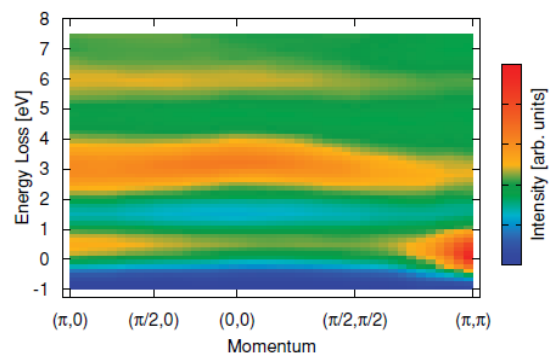


図3：Sr₂IrO₄で観測された電荷励起の分散関係（文献⑩）

5. 主な発表論文等（全て査読あり）
（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 78 件)

以下、全て査読あり

①H. Toyokawa, T. Hirono, 他 4, CdTe pixel detector development at SPring-8, Journal of Physics: Conference Series, 425, 062014 (2013)

DOI: 10.1088/1742-6596/425/6/062014

② S. Wakimoto, K. Ishii, 他 11(⑫), Resonant inelastic X-ray scattering study of intra-band charge excitations in hole-doped high-Tc cuprates, Phys. Rev. B 87, 104511(1-7) (2013).

DOI:10.1103/PhysRevB.87.104511

③ K. Ishii, T. Tohyama, J. Mizuki, Inelastic x-ray scattering studies of electronic excitations, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 021015(1-24) (2013). (special topics) <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.021015>

④K. Sugimoto, Z. Li, E. Kaneshita, K. Tsutsui, T. Tohyama, Spin dynamics and resonant inelastic x-ray scattering in chromium with commensurate spin-density wave order, Physical Review B 87 134418(1-8) (2013).

DOI:10.1103/PhysRevB.87.134418

⑤T. Inabe, T. Kawamata, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, Superconducting Symmetry Studied from Impurity Effects in Single-Crystal $\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ (M = Co, Ni, Zn), J. Phys. Soc. Jpn, 82, 044712(1-7) (2013).

DOI: 10.7566/JPSJ.82.044712

⑥K. Ishii, K. Tsutsui, K. Ikeuchi, I. Jarrige, J. Mizuki, 他 7, Electronic excitations around the substituted atom in $\text{La}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ as seen via resonant inelastic x-ray scattering, Phys. Rev. B 85, 104509(1-5) (2012).

DOI: 10.1103/PhysRevB.85.104509

⑦K. Tsutsui, T. Tohyama, 他 2, Theoretical Study of Resonant Inelastic X-ray Scattering Spectrum in Nickelates, J. Phys.: Conference Series 400, 032105(1-4) (2012).

DOI: 10.1088/1742-6596/400/3/032105

⑧M. Fujita, H. Hiraka, 他 6, Progress in Neutron Scattering Studies of Spin Excitations in High-Tc Cuprates, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 011007(1-19) (2012).

DOI: 10.1143/JPSJ.81.011007

⑨ K. Ishii, S. Ishihara, 他 13(⑭), Polarization-analyzed resonant inelastic x-ray scattering of the orbital excitations in KCuF_3 , Phys. Rev. B 83, 241101(R) (1-4) (2011).

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.241101

⑩K. Ishii, I. Jarrige, M. Yoshida, K. Ikeuchi, J. Mizuki, 他 4, Momentum dependence of electronic excitations in the Mott insulator Sr_2IrO_4 studied by resonant inelastic x-ray scattering, Phys. Rev. B 83, 115121(1-5) (2011).

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.115121

⑪H. Toyokawa, 他 5, Energy-resolved X-ray Imaging Method with a Counting-type Pixel Detector, Instr. and Meth. A, 650, 84-87, (2011).

DOI: 10.1016/j.nima.2010.12.119

⑫K. Ishii, K. Ikeuchi, I. Jarrige, J. Mizuki, 他 8, Resonant inelastic x-ray scattering of $\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$, Physica C470 S155-S157 (2010).

DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.171

〔学会発表〕(計 114 件)

①K. Ishii, 他 7(⑧), Symmetry of d-d excitations in inelastic x-ray scattering, JAEA Synchrotron Radiation Research Symposium "Magnetism in Quantum Beam Science, 2013年3月12日, SPring-8.

②K. Ishii, Recent RIXS results on charge and orbital excitations and their connection to future NIXS, RIKEN Workshop "High-Resolution Spectroscopy with X-Rays, 2012年11月15日, 和光市

③石井賢司, Ignace Jarrige, 吉田雅洋, 水木純一郎, 他 3, 低エネルギー電子励起観測に向けた共鳴非弾性X線散乱分光器の高度化, 第25回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2012年1月9日, 佐賀市.

④K. Ishii, K. Tsutsui, K. Ikeuchi, I. Jarrige, J. Mizuki, 他 7, Electronic excitations probed with resonant inelastic x-ray scattering, 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, 2011年11月23日, つくば市.

⑤M. Yoshida, K. Ishii, I. Jarrige, K. Ikeuchi, Y. Murakami, J. Mizuki, 他 9, Study of the charge dynamics in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ by resonant inelastic x-ray scattering, 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, 2011年11月23日, つくば市.

⑥石井賢司, 吉田雅洋, ジャリッジ イニヤス, 水木純一郎, 他 3, 共鳴非弾性X線散乱によるLuFe2O4におけるフラストレートした電荷ゆらぎの観測, 日本物理学会 2011年秋大会, 2011年9月22日, 富山市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水木 純一郎 (MIZUKI JUN' ICHIRO)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 90354977

(2)研究分担者

石井 賢司 (ISHII KENJI)

(独) 日本原子力研究開発機構・量子ビーム
応用研究部門・主任研究員

研究者番号：40343933

筒井 健二 (TSUTSUI KENJI)

(独) 日本原子力研究開発機構・量子ビーム
応用研究部門・研究主幹

研究者番号：80291011

豊川 秀訓 (TOYOKAWA HIDENORI)

(財) 高輝度光科学研究センター・制御・情
報部門ステーション制御チーム・主幹研究
員

研究者番号：60344397

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

(3)連携研究者

山田 和芳 (YAMADA KAZUYOSHI)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科
学研究所・所長

研究者番号：70133923

小池 洋二 (KOIKE YOJI)

東北大学大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70134038

遠山 貴己 (TOHYAMA TAKAMI)

京都大学基礎物理学研究所・教授

研究者番号：70237056

石原 純夫 (ISHIHARA SUMIO)

東北大学大学院理学系研究科・教授

研究者番号：30292262

ジャリッジ イニアス (JARRIGE
IGNACE)

(独) 日本原子力研究開発機構・量子ビー
ム応用研究部門・研究員

研究者番号：00455289

脇本 秀一 (WAKIMOTO SHUICHI)

(独) 日本原子力研究開発機構・量子ビー
ム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：40399415