

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400333

研究課題名(和文)放射光X線共鳴非弾性散乱による銅酸化物高温超伝導体のスピン・電荷励起

研究課題名(英文) Spin and charge excitations in high-Tc superconducting cuprates studied by resonant inelastic x-ray scattering

研究代表者

石井 賢司 (Ishii, Kenji)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：40343933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年著しく技術が進歩した放射光X線共鳴非弾性散乱法により、銅酸化物高温超伝導体のスピン、及び、電荷の励起状態を観測することで、電荷ドーピングされたモット絶縁体の電子の運動状態を研究した。電子ドーピング系のスピン励起はドーピングが進むにつれて幅を広げながらより高エネルギーにシフトするのに対し、ホールドーピング系では、励起の幅は広がるものの、母物質のスピン励起のエネルギーをほぼ維持していることが明らかとなった。また、電子ドーピング系ではスピン励起より高エネルギー側に大きな分散を持った電荷励起が存在し、電子ドーピングが進むにつれてそのピーク位置が高エネルギー側にシフトしていることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) has recently made significant progress as a spectroscopic technique. We observed spin and charge excitations in high-Tc superconducting cuprates using this technique and studied electron dynamics in carrier-doped Mott insulators. Spin excitations in electron-doped system shift to higher energy accompanied with broadening of the width upon doping. On the other hand, spin excitations in hole-doped systems are also broadened but keep the energy almost unchanged from the parent compound. In addition, dispersive charge excitations are observed above the spin excitations in electron-doped systems and peak energy is found to move toward higher energy with increasing doping.

研究分野：放射光X線散乱による固体物理の研究

キーワード：X線散乱 非弾性散乱 銅酸化物超伝導体 磁気励起 電荷励起

### 1. 研究開始当初の背景

近年の高輝度放射光光源の進歩に伴い、共鳴非弾性X線散乱(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)による物質の電子励起状態の研究が盛んに行われるようになってきている。X線分光の特徴として運動量分解能を有し、ここ数年でエネルギー分解能が著しく向上したことで、物性に直接関係した素励起の観測可能な手法へと発展している。

一方、強相関電子系の一つである銅酸化物は、転移温度の高い超伝導以外にも、擬ギャップ、ドーブされた電荷の自己組織化によるストライプ秩序など、キャリアドーブされたモット絶縁体を舞台にした強相関金属としての興味深い振る舞いがいくつも現れ、今なお盛んに研究が続けられている。その背後には、電荷、スピン、さらには格子まで含めた多自由度の複雑な相関があり、全体像を理解するためには、それぞれの自由度の役割を解きほぐしていく多面的な測定が不可欠となっている。RIXSでは適切な吸収端と入射偏光条件で電荷とスピンの励起を選択して観測することができ、そのような研究にふさわしい実験手法と言える。

研究開始当時、Y系銅酸化物 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 、及び、その類似物質(以下、Y123系と略す)についてRIXSを用いた研究が行われた。その結果、スピンに関しては、反強磁性モット絶縁体と定性的に同じ分散関係を持ち、幅の広がった磁気励起が、超伝導組成、即ち、常磁性状態においても残存していることが明らかになった[1]。また、電荷については、Y123系のアンダードーブ領域に対して、RIXSの分光器を用いた準弾性散乱の測定を行うことで、これまで知られていなかった3倍周期に近い格子非整合な電荷揺らぎが見つかった[2]。これらの結果は、発見から25年を経た銅酸化物超伝導体ですらスピン・電荷ダイナミクスの研究が不完全であり、とりわけ、これらの新しい結果から運動量空間をくまなく調べ上げることが求められる状況にあった。

### 2. 研究の目的

強相関電子系における根本的な課題の一つは、「電荷ドーブによってどのように反強磁性モット絶縁体から金属状態へと変化して行くか」という点である。最先端の分光器を用いたRIXS法により、電荷ドーブされたモット絶縁体における電子のスピン、及び、電荷の相関、励起状態の全貌を、その運動量依存性まで含めて観測し、電子の運動状態を明らかにすることが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

銅 $L_3$ 吸収端、銅 $K$ 吸収端のRIXSを、それぞれ、ESRFのID08、SPring-8のBL11XUで行った。RIXSの分解能が向上してきたとはいえ、低エネルギーのスピン励起をRIXSで観測することは難しいので、幅広いエネル

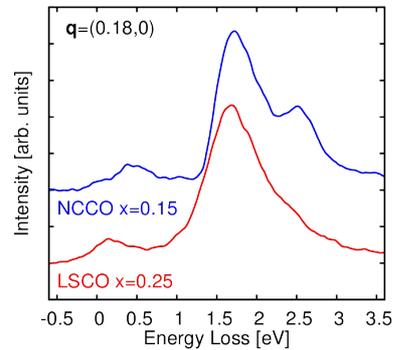


図1  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (LSCO,  $x = 0.25$ ) と  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  (NCCO,  $x = 0.15$ )の広いエネルギー領域に渡る銅 $L_3$ 吸収端 RIXS スペクトル。

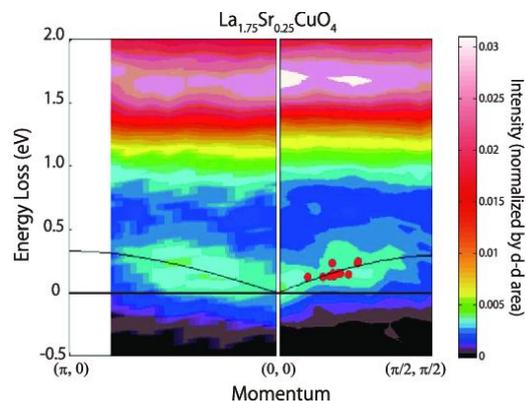


図2:  $La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$ の銅 $L_3$ 吸収端強度マップ。赤丸は同じ試料のINSで観測されたスピン励起のピーク位置。黒実線は母物質 $La_2CuO_4$ におけるスピン波の分散関係。

ギー範囲でのスピン励起を明らかにするために中性子非弾性散乱 (Inelastic Neutron Scattering, INS)も併用した。測定試料には、化学置換により電荷ドーピング量の精密な制御が可能な系である $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ を、それぞれ電子ドーブ、ホールドーブとして選び、単結晶試料を用いて運動量依存性を測定した。電子ドーブ系の中性子非弾性散乱については、Ndの磁気モーメントが測定の妨げになるため、 $Pr_{1.4-x}La_{0.6}Ce_xCuO_4$ を用いたが、本研究の測定の範囲では希土類の違いによる影響は無いと考えてよい。

### 4. 研究成果

#### (1) スピン励起

図1に $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  (NCCO,  $x = 0.15$ )と $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (LSCO,  $x = 0.25$ )の銅 $L_3$ 吸収端 RIXS スペクトルを示す。高エネルギー側の1-3 eVに見られる励起はd-d励起である。スピン励起はd-d励起より低エネルギーの1 eV以下に現れる。

図2に過剰ドーブ域にあるLSCO  $x = 0.25$

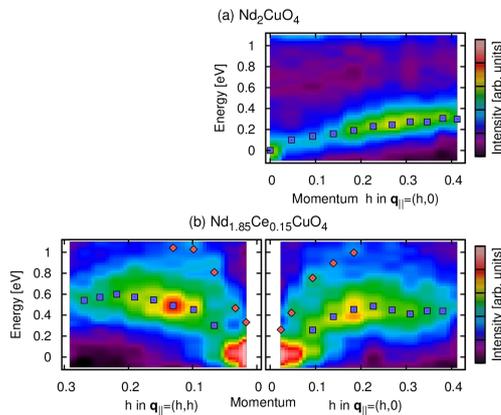


図 3: (a)  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 、(b)  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  の銅 L3 吸収端 RIXS 強度マップ。青、赤はフィッティングによる解析で得られたスピン励起、電荷励起のピーク位置。

の銅 L<sub>3</sub> 吸収端 RIXS 強度マップを示す。スペクトルの 1 eV 以下については、弾性散乱、スピン励起、d-d 励起の裾でよく再現でき、0.5 eV 以下のスペクトル強度は、スピン励起が主となる。図上には、INS で観測した同じ試料のスピン励起のピーク位置(赤丸)も示してある。実線は母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  におけるスピン波の分散関係である[3]。重要な点は、ホールがドーパされ反強磁性長距離秩序が消失した組成においても、母物質のスピン波とほぼ同じエネルギーに分散を持ったスピン励起が残存している、ということである。より詳細に分散関係をみると、(π,π)方向、特に(π/2,π/2)付近では母物質の分散よりも少しエネルギーが低下していることもわかる。スピン励起のエネルギー方向の幅は、母物質では装置分解能で決まっていたのに対し、ドーパした試料ではそれよりも広がっている。また、同一試料の INS から、少なくとも 250 meV 以下については RIXS と INS で同じ結果を与えることもわかった。これらの特徴は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  とその類似物質[1]でも観測されており、その後の他のグループの研究などから、ホールドーパ系に普遍的であると言える。

一方、電子ドーパ系のスピン励起は、ホールドーパ系とは対照的なドーピング依存性を示す。図 3 に NCCO の(a)  $x = 0$  と(b)  $x = 0.15$  の運動量・エネルギーに対する銅 L<sub>3</sub> 吸収端 RIXS の強度マップを示す。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の 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持っている。それに対し、電子がドーパされた超伝導組成でのスピン励起は、高エネルギーへのシフトし、幅が広がっている特徴が見て取れる。

このような電子ドーパによるスピン励起の変化は、 $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の INS でも観測された。母物質の  $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_4$  では、

$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  と同様、反強磁性スピン波が観測される。電子がドーパされると、0.1-0.3 eV 付近の強度は母物質の反強磁性ブラッグ点  $\mathbf{q}_{\text{AF}} = (0.5, 0.5)$  に集中し、 $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{AF}}$  に急峻に立ち上がる励起に変化していく。このような変化はある特定の  $q$  で見ると、電子ドーパが進むにつれてスピン励起が高エネルギーにシフトしているとみなすことができ、RIXS の結果と一致する。

以上のように、ドーピングによる高エネルギースピン励起の変化は、ホールドーパ系と電子ドーパ系で全く異なることが明らかになった。最近の理論研究[4]では、電子ドーパ系の方が反強磁性相関が高ドーパまで残ることに加え、二つの局在スピンと電荷ドーパされたサイトの三体での交換相互作用を考慮することで、ホールドーパと電子ドーパの違いを説明できる、という指摘がなされ、実験結果に対する解釈が得られている。

## (2) 電荷励起

図 3(b)の電子ドーパされた試料では、スピン励起よりも高エネルギー側にある赤の で示す励起が観測された。この励起は、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。さらに、この励起の 1 eV 付近については、銅 K 吸収端の RIXS でも同じ運動量、エネルギーで観測することができた。この励起の 1 eV 以上については、銅 L<sub>3</sub> 吸収端 RIXS では非常に強い d-d 励起の裾に隠れてしまうが、銅 K 吸収端 RIXS では幅を広げながら高エネルギーに移動していく変化がブリルアンゾーン端まで観測できている。これらの実験結果から、銅 L<sub>3</sub> 吸収端 RIXS で観測された赤の で示す励起は銅 K 吸収端 RIXS で観測される励起と滑らかに繋がっており、同じ起源を持つと考えられる。以前の銅 K 吸収端 RIXS の研究[5]で、我々はこの励起が上部ハバードバンド内でのバンド内励起であることを明らかにしており、その 点に近い運動量にある低エネルギー部分が銅 L<sub>3</sub> 吸収端 RIXS で観測されたことになる。また、 点に近い運動量では、バンド内励起のピーク位置が電子ドーパが進むにつれて高エネルギー側にシフトしていることが銅 L<sub>3</sub> 吸収端、銅 K 吸収端、両方の RIXS 実験で確認できた。スピン励起の分散がスピン間の交換相互作用( $J \sim 100$  meV)の大きさ、電荷励起の分散が銅サイト間のホッピングエネルギー( $t \sim 400$  meV)の大きさに支配されていることを考えると、スピン励起より高エネルギー側に現れた励起を電荷励起と解釈するのは妥当と言える。

一方、ホールドーパ系の 1 eV 以下の銅 L<sub>3</sub> 吸収端 RIXS スペクトルは、スピン励起のみで解釈でき、電荷励起は観測されなかった。一方、以前の銅 K 吸収端 RIXS の研究[6]では 1 eV 以上の電荷励起についてはホールドーパ系と電子ドーパ系で定性的な類似性が観測されている。ホールドーパ系の低エネルギー

ギー電荷励起の観測手法を開発し、電子ドープ系との類似点、相違点を明らかにしていくことが今後の課題として残された。中間状態での内殻正孔ポテンシャルの符号が異なるためにRIXSで電荷励起を観測するための条件は電子とホールでは必ずしも一致しない。ホールドープ系で観測するためには何か別の方法が必要なのかもしれない。

<引用文献>

- [1] M. Le Tacon et al., Nat. Phys. **7**, 725 (2011).
- [2] G. Ghiringhelli et al., Science **337**, 821 (2012).
- [3] N.S. Headings et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 247001 (2010).
- [4] C.J. Jia et al., Nat. Commun. **5** (2014) 3314.
- [5] K. Ishii et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 207003 (2005).
- [6] S. Wakimoto et al., Phys. Rev. B **87**, 104511 (2013).

5. 主な発表論文等  
〔雑誌論文〕(計8件)

1. M. Yoshida, K. Ishii, M. Naka, S. Ishihara, I. Jarrige, K. Ikeuchi, Y. Murakami, K. Kudo, Y. Koike, T. Nagata, Y. Fukada, N. Ikeda, and J. Mizuki, "Observation of momentum-resolved charge fluctuations proximate to the charge-order phase using resonant inelastic x-ray scattering", Sci. Rep. **6**, 23611 (2016), 査読有.  
DOI: 10.1038/srep23611

2. 石井賢司, "共鳴非弾性X線散乱を用いた強相関電子系研究の進展", 固体物理 **51**, 79-92 (2016), 査読有.  
<http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1051.htm#no600>

3. S. Wakimoto, K. Ishii, H. Kimura, M. Fujita, G. Dellea, K. Kummer, L. Braicovich, G. Ghiringhelli, L. M. Debeer-Schmitt, and G. E. Granroth, "High-energy magnetic excitations in overdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  studied by neutron and resonant inelastic X-ray scattering", Phys. Rev. B **91**, 184513 (2015), 査読有.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.184513

4. 藤田全基, 石井賢司, "電子ドープ型銅酸化物超伝導体の高エネルギー磁気励起", 日本中性子科学会誌「波紋」 **25**, 18-21 (2015), 査読有.  
[http://www.jsns.net/jp/html/hamon/pdf/hamon\\_vol25\\_no1.pdf](http://www.jsns.net/jp/html/hamon/pdf/hamon_vol25_no1.pdf)

5. 石井賢司, 藤田全基, "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", 日本結晶学会誌 **57**, 20-26 (2015), 査読有.  
DOI: 10.5940/jcrsj.57.20

6. 石井賢司, 藤田全基, "3種の量子ビームを用いた電子の動きの観測", Isotope News **728**, 10-13 (2014), 査読無.  
[http://www.jrias.or.jp/books/pdf/201412\\_RIYOUGIJYUTU\\_ISHI\\_FUJITA.pdf](http://www.jrias.or.jp/books/pdf/201412_RIYOUGIJYUTU_ISHI_FUJITA.pdf)

7. K. Ishii, M. Fujita, T. Sasaki, M. Minola, G. Dellea, C. Mazzoli, K. Kummer, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, T. Tohyama, K. Tsutsumi, K. Sato, R. Kajimoto, K. Ikeuchi, K. Yamada, M. Yoshida, M. Kurooka, and J. Mizuki, "High-energy spin and charge excitations in electron-doped copper oxide superconductors", Nature Commun. **5**, 3714 (2014), 査読有.  
DOI: 10.1038/ncomms4714

8. Masahiro Yoshida, Kenji Ishii, Ignace Jarrige, Tetsu Watanuki, Kazutaka Kudo, Yoji Koike, Ken'ichi Kumagai, Nozomu Hiraoka, Hirofumi Ishii, Ku-Ding Tsuei, and Jun'ichiro Mizuki, "Momentum-resolved resonant inelastic x-ray scattering on a single crystal under high pressure", J. Synchrotron Radiat. **21**, 131-135 (2014), 査読有.  
DOI: 10.1107/S1600577513028944

〔学会発表〕(計16件)

1. K. Ishii, M. Yoshida, M. Naka, S. Ishihara, I. Jarrige, K. Ikeuchi, Y. Murakami, K. Kudo, Y. Koike, T. Nagata, Y. Fukada, N. Ikeda, and J. Mizuki, "Momentum-resolved charge fluctuations proximate to the charge-order phase measured by resonant inelastic x-ray scattering", International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids 2016, 2016年5月29日~2016年6月3日, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県・守山市).

2. 石井賢司, "銅酸化物におけるスピン波励起と世界の硬X線RIXSの現状", 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月19日~2016年3月22日, 東北学院大学(宮城県・仙台市)

3. Kenji Ishii, "Spin and charge excitations in doped cuprates", The 9th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, 2015年11月22日~2015年11月26日, 新竹(台湾).

4. 石井賢司, "X線非弾性散乱による電子の動的構造の研究", PF研究会「次世代放射光光源を用いた構造物性研究への期待」, 2015

年 7 月 28 日～2015 年 7 月 29 日, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県・つくば市)。

5. 藤田全基, “中性子散乱でみる銅酸化物における磁気相関の電子・ホール非対称性”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日～2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学(東京都・新宿区)。

6. 石井賢司, 藤田全基, 佐々木隆了, M. Minola, G. Dellea, C. Mazzori, K. Kummer, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, 遠山貴己, 山田和芳, 吉田雅洋, 黒岡雅仁, 清水裕友, 水木純一郎, “共鳴非弾性 X 線散乱による電子ドープ型銅酸化物超伝導体の磁気励起と電荷励起”, 第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2015 年 1 月 10 日～2015 年 1 月 12 日, 立命館大学 (滋賀県・草津市)。

7. 石井賢司, 藤田全基, 佐々木隆了, M. Minola, G. Dellea, C. Mazzori, K. Kummer, G. Ghiringhelli, L. 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, “X 線・中性子非弾性散乱による電子ドープ型銅酸化物超伝導体のスピン・電荷励起の観測”, 日本中性子科学会第 14 回年会, 2014 年 12 月 11 日～2014 年 12 月 12 日, 北海道立道民活動センターかでの (北海道・札幌市)。

8. Kenji Ishii, “Spin and charge excitations in electron-doped cuprates”, 東北大金研ワークショップ Research Frontier of Transition-Metal Compounds Opened by Advanced Spectroscopies, 2014 年 9 月 30 日～2014 年 10 月 2 日, 東北大学 (宮城県・仙台市)。

9. Shuichi Wakimoto, “Neutron and resonant inelastic x-ray scattering study of magnetic excitations in hole-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ”, 東北大金研ワークショップ Research Frontier of Transition-Metal Compounds Opened by Advanced Spectroscopies, 2014 年 9 月 30 日～2014 年 10 月 2 日, 東北大学 (宮城県・仙台市)。

10. 石井賢司, 藤田全基, 佐々木隆了, M. Minola, G. Dellea, C. Mazzori, K. Kummer, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, 遠山貴己, 山田和芳, 吉田雅洋, 黒岡雅仁, 水木純一郎, “共鳴非弾性 X 線散乱による電子ドープ型銅酸化物超伝導体の磁気・電荷励起”, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日～2014 年 3 月 30 日, 東海大学 (神奈川県・平塚市)。

11. 脇本秀一, 石井賢司, 木村宏之, 藤田全基, 梶本亮一, 池内和彦, G. E. Granroth, G.

Ghiringhelli, L. Braicovich, “放射光と中性子を用いた過剰ドープ LSCO の磁気励起の研究”, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日～2014 年 3 月 30 日, 東海大学 (神奈川県・平塚市)。

12. 石井賢司, “電子ドープ銅酸化物超伝導体における放射光と中性子の相補利用研究”, 物構研サイエンスフェスタ 2013, 2014 年 3 月 18 日～2014 年 3 月 19 日, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)。

13. 石井賢司, “RIXS による銅酸化物・イリジウム酸化物の磁気励起”, CROSSroads of Users and J-PARC 第 9 回「超伝導、磁性とフラストレーション」, 2013 年 12 月 3 日～2013 年 12 月 5 日, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県・東海村)。

14. Kenji Ishii, “Resonant inelastic x-ray scattering studies of charge excitations”, Light and Particle Beams in Materials Science 2013, 2013 年 8 月 28 日～2013 年 8 月 31 日, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)。

15. Kenji Ishii, “Carrier Dynamics in Doped High-Tc Cuprates Studied by Cu K-edge RIXS”, 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, 2013 年 8 月 11 日～2013 年 8 月 16 日, California (米国)。

16. Kenji Ishii, “Spin and charge excitations in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  using resonant inelastic x-ray scattering”, 東北大金研ワークショップ Superconductivity research advanced by new materials and spectroscopies, 2013 年 7 月 23 日～2013 年 7 月 25 日, 東北大学 (宮城県・仙台市)。

{ 図書 } (計 0 件)

{ 産業財産権 }  
出願状況 (計 0 件)  
取得状況 (計 0 件)

{ その他 }  
ホームページ等  
<http://www.kansai.qst.go.jp/organization-3-3.html>  
プレス発表  
<http://www.jaea.go.jp/02/press2014/p14042502/>

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
石井 賢司 (ISHII, Kenji)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研

究センター・研究主幹  
研究者番号：40343933

(2)研究分担者

藤田 全基 (FUJITA, Masaki)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号：20303894

脇本 秀一 (WAKIMOTO, Shuichi)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機  
構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研  
究センター・研究主幹  
研究者番号：40399415