

共鳴非弾性 X 線散乱で見る強相関電子系物質の電子励起

石井賢司 日本原子力研究開発機構放射光科学研究ユニット 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨 高温超伝導や巨大磁気抵抗効果を示す強相関電子系物質は現代の固体物理の重要な研究対象となっている。硬 X 線領域での共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) を用いて電子励起を観測することで、それらの電子状態を明らかにしようという研究が発展してきている。最近、筆者らが行ってきたモット絶縁体に電荷をドーブして金属化したマンガン酸化物と銅酸化物の RIXS による研究成果について紹介する。いずれの場合も、金属化してもモットギャップが残存しており、電子相関の影響が強く残っている。さらに、電子ドーブ型銅酸化物においては、モットギャップ励起に加えて、上部ハバードバンドでのバンド内励起の分散関係も観測できている。

1. はじめに

硬 X 線散乱と言えば回折実験が長きに渡ってその主流であり、物質中の原子の位置を知るための測定手段として重要な役割を果たしてきた。シンクロトロン放射光が X 線源として出現したことで新たな展開が起こった。その一つは、放射光 X 線のエネルギー可変という特徴を利用した共鳴 X 線回折による、磁気、電荷、軌道といった電子自由度の秩序の観測である¹⁻³⁾。共鳴 X 線回折は、X 線のエネルギーを特定の元素の吸収端に合わせ、回折実験にスペクトロスコーピ的な要素を組み合わせることで、電子状態の空間的秩序を観測しようというものである。これらの実験は、X 線散乱という観点から見ればいずれも弾性散乱であり、物質の静的状態を調べることを目的としている。

物質の性質を理解するためには、静的状態だけではなく、素励起の観測を通じて動的状態を知ることが不可欠である。一般には、素励起スペクトルは運動量 (Q)、および、エネルギー (ω) に依存すると考えられ、広範な Q - ω 空間での励起スペクトルが観測可能な散乱実験の果たすべき役割は大きい。近年、第三世代放射光を用いた X 線非弾性散乱により、それが観測可能となってきた。現在の硬 X 線非弾性散乱は、主としてフォノンを観測するための非共鳴非弾性 X 線散乱と、電子励起を観測するための共鳴非弾性 X 線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering) を略して、通常 RIXS と呼ばれている) の二つに分類される。前者の手法は、フォノンを測定するという意味では中性子散乱と同等であるが、小さい試料で観測可能、元素 (核種) を選ばない、といった中性子散乱に対する優位性を利用して、超伝導体などで重要な成果が出てきている⁴⁻⁷⁾。一方、物質の性質を決めている電子のダイナミク

ス (電子励起) を観測することは、原理的には非共鳴非弾性 X 線散乱でも可能であるが、原子の持つ全電子が散乱に寄与するフォノンと比べると一電子のみが寄与する電子励起は強度が非常に弱く、現状では軽元素物質に適用が限られている^{8,9)}。従って、強相関電子系物質のように重元素を含んだ物質の電子励起の観測には、強度の共鳴増大が得られる共鳴 X 線非弾性散乱を用いることになる。

一般的には RIXS とは軟 X 線を用いたものも含めて、入射 X 線により物質中の内殻電子を外殻に共鳴励起し、その励起状態が緩和する過程で放出した X 線を分光するものであり、共鳴 X 線発光分光 (Resonant X-ray Emission Spectroscopy, RXES) と呼ばれることもある。軟 X 線領域での研究も含めた最近の研究については、レビュー論文¹⁰⁾や本誌の解説記事^{11,12)}に詳細に記載されている。我々が対象とする物質は 3d 遷移金属化合物であり、エネルギーが硬 X 線領域になる K 吸収端を用いることから、この解説記事で言うところの 1s-4p-1s RIXS に対応する。本稿での RIXS という用語は、筆者が実験を行っている 1s-4p-1s RIXS に限ったものとして用いることとする。

さて、対象とする物質の 3d 遷移金属化合物であるが、その中に強相関電子系と呼ばれる物質群がある。そこでは銅酸化物での高温超伝導やマンガン酸化物での巨大磁気抵抗効果などの興味深い物理現象が起こることから、現代の固体物理学上の最も重要な研究テーマの一つとなっている。金属や半導体中での電子状態が一体近似に基づくバンド理論により定量的によく記述されるのに対し、強相関電子系では電子の持つ運動エネルギーに比べて電子間のクーロン相互作用 (電子相関) が強く、電子状態の記述に多体効果が無視できない難しい問題となっている。このような強相関電子系物質の電子状態の理解は、高温超伝導などの物性の発現機構を解明するための出発点となるものであ

り、その特徴をいろいろな実験手法によって検証していかなければならない。

強相関電子系の電子状態で特徴的なのは、一つの電子軌道に電子が一個存在した (half-filled と呼ばれる) モット絶縁体であり、そのエネルギーギャップはモットギャップと呼ばれている。RIXS によるモットギャップの最初の観測は、米国の Brookhaven 国立研究所にある NSLS で高温超伝導体の母物質について行われ、2000年に報告された^{13,14)}。その後、APS でも実験が行われるようになり、銅酸化物を中心にさかんに研究が行われている。一方、筆者らのグループは、これらの研究グループとは独立に、戦略研究プロジェクト (CREST) で、主としてマンガン酸化物の RIXS 測定を目標にした非弾性散乱装置を建設した¹⁵⁾。装置完成後、マンガン酸化物に限らず銅酸化物についても研究を行っている。モットギャップの観測を中心にした数 eV 領域の電子状態の RIXS による研究は始まってから間もないが、研究の推移は第三世代放射光施設の立ち上げ期から利用期への移行時期と一致しており、言わば第三世代放射光の発展に同期した先端の実験手法の一つである。本稿ではこの数年の間に筆者のグループで行われた研究成果について主に実験の立場から紹介する。

2. 共鳴非弾性 X 線散乱

2.1 実験方法

筆者が実験を行っている SPring-8 BL11XU¹⁵⁾の概略を Fig. 1 に示す。同じ非弾性散乱を測定することから、中性子散乱における三軸型分光器と類似している点が多い。しかし、RIXS では入射エネルギー (E_i) に対する必要なエネルギー分解能 (ΔE) が $\Delta E/E_i = 10^{-4} - 10^{-5}$ 程度と中性子散乱よりも桁違いに厳しいことから、それに応じた光学系を用意する必要がある。実験上のエネルギー分解能を決めるにはアナライザー結晶が重要な要素の一つである。アナライザー結晶は散乱 X 線を集光かつエネルギー分光

する必要があり、ヨハン型湾曲結晶を用いている。アナライザーのエネルギー分解能は Bragg の式から得られる $\Delta E/E = \cot \theta_A \Delta \theta_A$ によって決まることから、高い分解能を得るためには $\theta_A = 90^\circ$ (背面反射) に近い条件の結晶を用いる必要がある、大型の完全結晶が得られる Si もしくは Ge で最適な面指数を選ぶことになる。例えば、Mn の K 吸収端 (6539 eV) では Ge (531) 面、Cu の K 吸収端 (8979 eV) では Ge (733) 面のように、元素ごとに最適な面が異なる。従って、新しい元素を含んだ物質の研究を始める際には、その吸収端のエネルギーに応じた面を使ったアナライザー結晶を用意しなければならない。現在、SPring-8 の BL11XU では Mn と Cu の K 吸収端での実験が可能である。以下に示すデータのほとんどは、これらのアナライザー結晶と Si (400) チャンネルカットモノクロメーターとの組み合わせで、Mn の K 吸収端で約 230–500 meV、Cu の K 吸収端で約 400 meV で測定している。

ここで、ここ数年の間に起きた測定技術の進歩を同じ物質のスペクトルを比較することで見てみる。Fig. 2 に、最近、筆者がエネルギー分解能約 400 meV で測定した電子ドープ型高温超伝導体の母物質である Nd_2CuO_4 のスペクトルを示す。同じ物質についての測定が 1998 年の論文に掲載されているが¹⁶⁾、当時のエネルギー分解能は 1.9 eV である。6 eV のピークは同様に観測されているが、低エネルギー領域の違いは一目瞭然である。文献¹⁶⁾では弾性散乱の裾に埋もれていたのが、Fig. 2 ではモットギャップを越える励起が 2 eV に見え、さらに、それより低エネルギーにギャップが開いていることが明瞭に観測されている。このギャップは Nd_2CuO_4 が絶縁体であることの現れである。このように、RIXS の測定技術は日進月歩で進歩している。最近、米国の APS では、文献¹⁶⁾のスペクトルを測定したグループも含めて 130 meV での測定が可能になっている¹⁷⁾。

Fig. 2 の結果からもわかるように、RIXS で低エネルギー

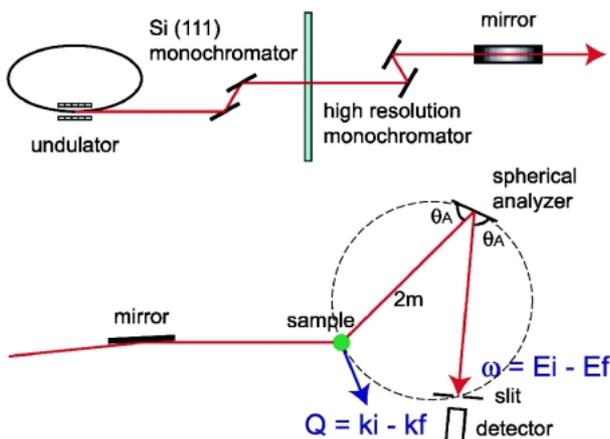


Fig. 1 Schematic view of BL11XU at SPring-8.

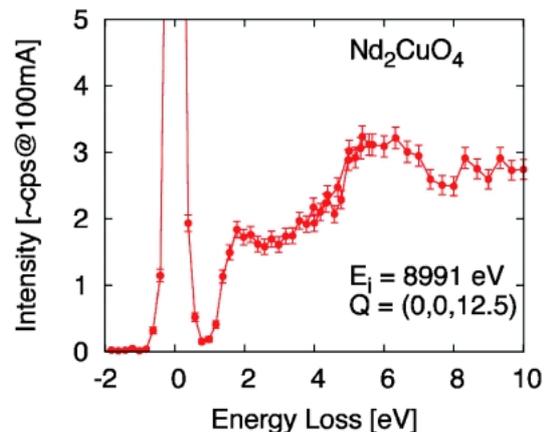


Fig. 2 RIXS spectra of Nd_2CuO_4 . The energy resolution is about 400 meV. Mott gap is clearly seen below 2 eV.

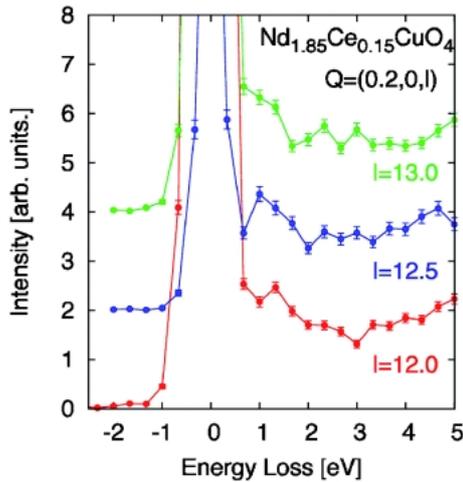


Fig. 3 RIXS spectra of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ at $\mathbf{Q} = (0.2, 0, l)$. The scattering angles (2θ) are 86.6° , 91.2° , and 95.9° for $l = 12.0$, 12.5 , and 13.0 , respectively. The elastic scattering becomes weak at $2\theta = 90^\circ$ and the peak feature at 1 eV is clear in the spectrum of $l = 12.5$. Because the momentum dependence of the excitation is weak along the c^* axis due to the strong two-dimensionality of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, we measured the momentum dependence of the a^*b^* plane at $l = 12.5$.

ギーの励起を観測するためには、いかに弾性散乱の裾を押さえるかが重要になる。そのためには、エネルギー分解能を上げることはもちろん重要であるが、弾性散乱の強度自体を小さくすることも必要である。弾性散乱は主として Thomson 散乱が起源であると考えられる。Spring-8 の BL11XU のスペクトロメータのように入射 X 線の偏光が π 偏光（電場ベクトルが散乱面と平行）の場合は、Thomson 散乱強度は散乱角 (2θ) に対して $\cos^2 2\theta$ の強度変化をするため、散乱角が 90° の近くではその強度が減少する。従って、弾性散乱の裾も押さえられることになる。筆者らは特に問題がない場合には、 $2\theta \sim 90^\circ$ の Brillouin ゾーンを選んで測定することになっている。そうすることで、低エネルギー（ 2 eV 程度以下）の励起が格段に見やすくなり、**Fig. 2** のようにモット絶縁体ではギャップが明瞭に観測できるようになった。**Fig. 3** にその効果が顕著に現れた例の一つを示しておく。これらは、電子ドープ型高温超伝導体である $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の $\mathbf{Q} = (0.2, 0, l)$ での RIXS スペクトルであり、 $l = 12.0, 12.5, 13.0$ が $2\theta = 86.6^\circ, 91.2^\circ, 95.9^\circ$ に対応する。 2θ が 90° に近い $l = 12.5$ でのみ 1 eV の励起がピークになって見える。 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ などの高温超伝導体の電子状態は強い二次元性を持っており、**Fig. 3** が示すようにそれに垂直な c^* 方向には（弾性散乱の強度を除けば）ほとんど運動量依存性がない。そのことを利用して c^* 方向の運動量をうまく調整し散乱角を 90° に近づければ、 ab 面（ CuO_2 面）内の低エネルギー励起が弾性散乱に埋もれることなく観測できるのである。また、ゾーン中央で l が整数の場合は Bragg 散乱になるため非常に強い弾性散乱が現れるのに対し、非整数ではその問題を避けら

れるというメリットもある。ただ、容易に想像できるように、この方法は三次元系では必ずしもうまく働かない。

ここで、硬 X 線領域の RIXS を他の実験手法と比べたときの利点、欠点について述べておく。筆者は、硬 X 線を用いた RIXS で電子励起を観測する最大の利点は運動量依存性が観測できるという点にあると考えている。これは、光学伝導度など光学測定や、軟 X 線を用いた RIXS と比べたときの大きな利点である。一方、運動量依存性を観測できるということでは、高温超伝導体などでその重要性が認められている角度分解光電子分光（Angle Resolved Photoemission Spectroscopy, ARRES）¹⁸⁾ が知られている。両者を比べると、ARPES が電子の占有状態の情報を与えるのに対し、RIXS では励起された電子は束縛状態にとどまるので占有状態と非占有状態の両方の情報を与えることになる。これは、利点欠点というよりは、両者の違いと言うべきであろうか。ただ、劈開などの試料処理や超高真空が必要な ARPES に対し、硬 X 線を用いた RIXS ではその必要がなく、X 線を透過する窓を持ったセルに入れたままでの測定が可能である。この利点は、高圧や磁場などの極限環境下での測定の可能性へとつながり、実際、 100 GPa という超高圧下での測定も行われている¹⁹⁾。また、光電子分光でしばしば問題となるバルク感性については、X 線が入射、出射する RIXS においては全く問題とならない。 $3d$ 遷移金属の K 吸収端でおおよそ数 μm から数十 μm の侵入長が確保されている。一方、RIXS は、近年大きく進歩したとはいえ、エネルギー分解能は光学伝導度や ARPES に比べるとまだ桁違いに粗く、今後の測定技術の開発はいかに高分解能を実現するかに向けられる。現状の最高分解能 100 meV は温度に換算すると約 1000 K で、興味ある物性を示す室温以下のエネルギー励起を捉えることが今後の目標である。そのような測定が可能になれば、RIXS は今以上に威力のある実験手法となることが期待される。

2.2 RIXS におけるモットギャップ励起

以下の実験結果の中心となる RIXS によるモットギャップ励起について説明する。RIXS は理論的には二次の光学過程として記述されるが、ここでは図を使ってより直感的な説明を行う。**Fig. 4** のように単純化し、 $1s$ 軌道、クーロン相互作用により下部ハバードバンド（lower Hubbard band, LHB）と上部ハバードバンド（upper Hubbard band, UHB）に分裂した $3d$ 軌道、 $4p$ 軌道のみを考える。**Fig. 4(a)** が基底状態で RIXS の初期状態になる。エネルギー E_i 、運動量 \mathbf{k}_i の X 線を吸収し $1s$ 軌道にある電子が $4p$ 軌道に共鳴励起される。その結果生じた $1s$ 軌道の内殻正孔との相互作用により吸収が起きたサイトの軌道のエネルギーが下がる（**Fig. 4(b)**）。エネルギーの下がった軌道に周りのサイトから電子の移動が起こり、内殻正孔の正電荷をスクリーンする（**Fig. 4(c)**）。 $4p$ 軌道にある電子が $1s$

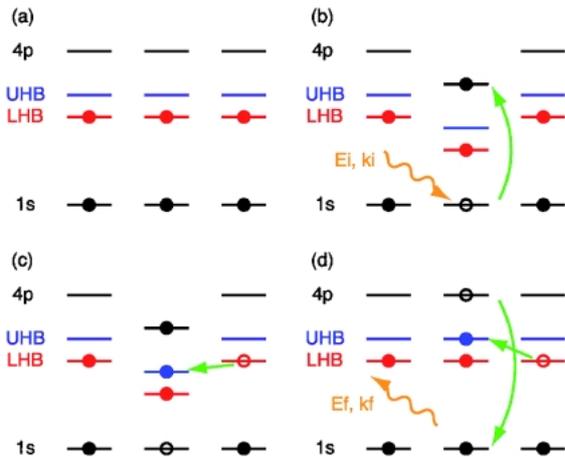


Fig. 4 Schematic view of *K*-edge RIXS process. (a) All sites are half-filled in the initial state. (b) When the incident x-ray is absorbed, a core hole is created in the 1s orbital. (c) An electron transfers from a surrounding atom to screen the core hole potential. (d) After emitting the x-ray, the transferred electron remains in the UHB as a final state.

軌道に緩和し、エネルギー E_f 、運動量 \mathbf{k}_f の X 線を放出する (Fig. 4(d))。系には $3d$ 軌道のクーロン相互作用 (U) の分だけエネルギーが渡され、それが $E_f - E_i$ に対応する。エネルギー変化 ($E_f - E_i$) を運動量変化 ($\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$) の関数として観測することで、モットギャップ励起の分散関係が得られる。

3. 実験結果 (マンガン酸化物)

マンガン酸化物の実験結果として、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ におけるホールドーブの効果と、 $x=0.2$ での温度による相転移の際の電子状態の変化について述べる²⁰⁾。

3.1 マンガン酸化物の電子状態

母物質である LaMnO_3 は、ペロブスカイト型の結晶構造をしており、Mn には 4 個の $3d$ 電子が存在する。結晶場により縮退した $3d$ 軌道が分裂し、低エネルギー側が 3 重縮退した t_{2g} 軌道、高エネルギー側が 2 重縮退した e_g 軌道と呼ばれる。4 個ある $3d$ 電子は Hund 則に従って、 t_{2g} 軌道に 3 個、 e_g 軌道に 1 個の電子が入る。その際、2 重縮退した e_g 軌道のどちらを占有するかという軌道の自由度があり、室温ではその縮退が解けて $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ 軌道が交互に配列した軌道秩序の状態にある。以下で言うモットギャップのエネルギーは、 e_g 軌道にさらにもう 1 個の電子が加わったときに、 e_g 軌道を占有する 2 つの電子の間に働くクーロン相互作用の大きさに対応する。この 2 つの e_g 軌道が Fig. 4 でいう LHB と UHB に対応する。実際には、 LaMnO_3 は電荷移動型絶縁体であり、LHB は周りの酸素の $2p$ 軌道と強く混成しているが、ここでは広義のモット絶縁体と考え、LHB + O $2p$ から UHB への励

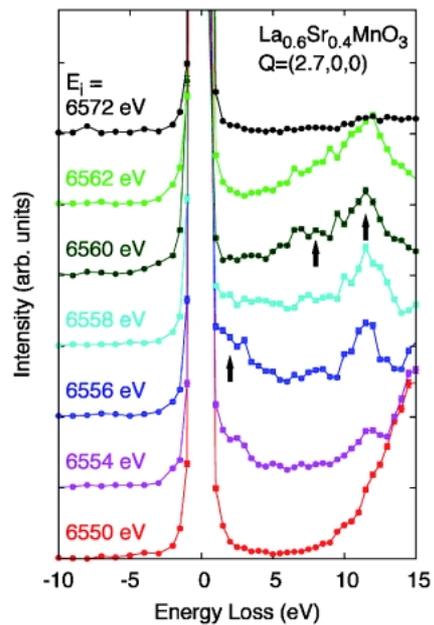


Fig. 5 Incident energy dependence of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. Three resonantly enhanced excitations are indicated by the arrows. The strong intensity above 10 eV in the spectrum of $E_i=6550$ eV comes from the Mn $K\beta_3$ emission line.

起をモットギャップ励起と呼ぶこととする。

3.2 ホールドーブによる電子状態の変化

LaMnO_3 は反強磁性モット絶縁体であるが、+3 価の La を +2 価の Sr に置換することで Mn の $3d$ 軌道 (LHB) にホールがドーブされ、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ では強磁性金属となる。

実際の RIXS の実験では、ある運動量で入射エネルギーを変えながらスペクトルを測定し、共鳴エネルギーを探るところから始まる。Fig. 5 に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の入射エネルギー依存性を示す。図中矢印で示す通り、 $E_i=6556$ eV で 3 eV 以下での強度が増大していることがわかる。我々の注目するエネルギー領域はこの付近なので、以下の測定は入射エネルギーを 6556 eV に固定して測定を行っている。より高い入射エネルギーで 8 eV と 12 eV にピークがみられるが、これらは O $2p$ から Mn $3d$ および 4s/4p 軌道への励起と考えられる。また、 LaMnO_3 との比較から、共鳴エネルギーのホール濃度依存性は小さいことがわかる。

Fig. 6 (a) に $Q=(2.7, 0, 0)$ での LaMnO_3 と $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ のスペクトルの比較したものを示す。ここでは、運動量 Q は LaMnO_3 の斜方晶 (空間群 $Pbnm$) でとった指数で表している。 LaMnO_3 の 2.5 eV にあるピークが上述したモットギャップ励起に対応しており、その分散関係や散乱強度のアジマス角 (散乱ベクトル周りの回転) 依存性は、軌道秩序を仮定した理論計算と良い一致を示している^{21,22)}。このモットギャップを越える励起が $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ のスペクトルでも 2 eV 付近に残っていることがわ

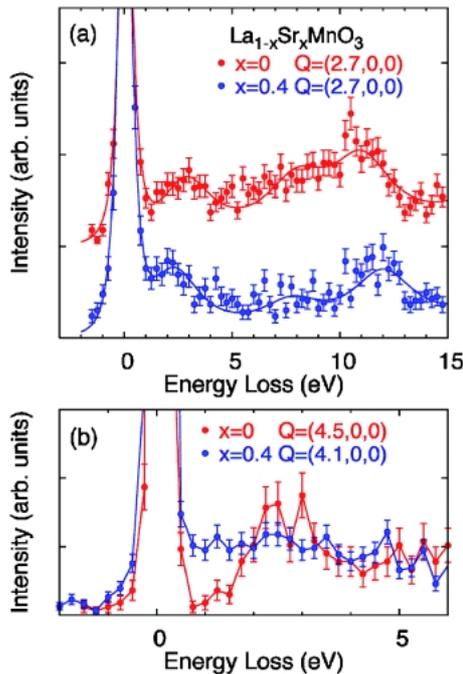


Fig. 6 RIXS spectra of $LaMnO_3$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (a) at $Q=(2.7, 0, 0)$ and (b) at higher scattering angle. The excitation across the Mott gap persists even in the metallic $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$. At the same time, the gap is partly filled.

かる。この結果は、LHBに40%もホールをドーブして金属化した $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ においても電子相関の効果が残っていることを示す重要な結果である。 $LaMnO_3$ と $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ の違いは、モットギャップよりも低いエネルギーで顕著である。**Fig. 6(b)** に $2\theta \sim 90^\circ$ で測定したスペクトルを示す。測定している運動量が異なっているが、両物質とも運動量依存性が小さいことが実験的に確かめられているので今は問題とはならない。モット絶縁体である $LaMnO_3$ では明瞭にギャップが見られるのに対し、金属である $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ ではモットギャップよりも低エネルギーまで連続的に励起が存在し、ギャップが埋まっていることがわかる。モットギャップ励起を残しながらギャップが埋まるというのが、ホールドープにより金属化した $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の特徴である。

3.3 強磁性転移による電子状態の変化 ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ の温度依存性)

ペロブスカイト型マンガン酸化物では、電荷、スピン、軌道、格子といった多くの自由度があり、それらの間に働く相互作用（クーロン相互作用、フント相互作用、Jahn-Teller 相互作用、等）が eV に近いオーダーで拮抗している。その結果、弱い外場で相互作用間のバランスを変えることによって多彩な相が現れるというところが、この物質の興味深い点である。磁場という比較的弱い摂動によって電気抵抗が何桁も変わるという巨大磁気抵抗効果もその一つである。ここでは、その特徴が現れた実験結果を示す。

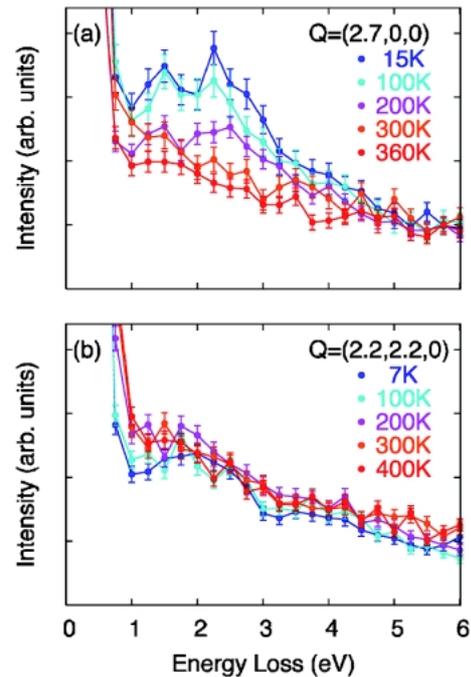


Fig. 7 RIXS spectra of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ at some temperatures. The scattering intensity increases with temperature along the $\langle h00 \rangle$ direction, while it is independent of temperature along the $\langle hh0 \rangle$ direction.

$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ は、高温では常磁性絶縁体であるが、室温付近（309 K）で相転移を起こし強磁性金属となる²³⁾。その相転移をまたいで RIXS スペクトルを測定した。**Fig. 7(a)** は $Q=(2.7, 0, 0)$ でのスペクトルである。散乱強度が顕著な温度依存性を示しており、その強度変化は 5 eV 付近にまで及んでいる。また、散乱強度の温度依存性は磁化に似た変化をしており、この電子状態の変化が常磁性絶縁体から強磁性金属への相転移と強く結びついていることがわかる。この実験結果は、温度よりも遥かに高いエネルギー領域まで電子状態の組み替えが相転移により引き起こされる、というマンガン酸化物の特徴をとらえたものである。

一方、**Fig. 7(b)** に示す $Q=(2.2, 2.2, 0)$ では強度の温度変化は小さい。他の運動量でも測定したところ、 $\langle h00 \rangle$ 方向は大きな温度変化を示すのに対し、 $\langle hh0 \rangle$ 方向（Mn-O-Mn 方向）の温度依存性は小さく、この温度依存性は運動量の方向に依存することがわかった。このような電子状態の異方的な変化は運動量依存性が観測できるという RIXS の特徴が生きて初めて明らかにできたものである。残念ながら、この異方的な温度依存性の原因はまだ明らかにできていないが、マンガン酸化物において種々の物理量に異方性を与えている軌道自由度と関係があるのではないかと考えている。

この実験結果が論文として出版された直後に、米国のグループからも類似の結果が報じられた²⁴⁾。そこでは温度変化のある $\langle h00 \rangle$ 方向のみの測定であるが、強磁性転移を

示すペロブスカイト型マンガン酸化物を数種類測定し、いずれの物質でも、強磁性転移温度以下で5 eV以下の散乱強度が増大することが示された。

4. 実験結果 (銅酸化物)

4.1 銅酸化物高温超伝導体の電子状態

高温超伝導体の母物質中にあるCuは+2価の $(3d)^9$ 状態にある。最も高いエネルギー準位にある x^2-y^2 軌道には電子が1個存在し、そのバンドが強いクーロン相互作用(約8 eV)により分裂することで絶縁体となっている。また、すべての銅酸化物高温超伝導体は共通の構成要素として CuO_2 面をもっており、フェルミ準位近くの電子状態にはCu 3dの x^2-y^2 軌道の他にO 2p軌道も関与している。高温超伝導体の母物質は主にO 2p軌道がつくるバンドから x^2-y^2 軌道のUHBへの電荷移動エネルギー(約2 eV)がギャップとなった電荷移動型絶縁体である。そこに、ホールや電子をドーピングすることで高温超伝導が出現する。

高温超伝導体の母物質中に化学置換やX線励起によって導入されたホールは主にO 2p軌道に入ることになり、ホールの持つスピンとCu 3d軌道上のスピンが一重項束縛状態(Zhang-Rice Singlet)を形成する。銅酸化物高温超伝導体では、このZhang-Rice Singletが作るバンド(ZRB)とUHBの間のギャップが(広義の)モットギャップと呼ばれ、以下でもそれに従うことにする。

銅酸化物におけるモットギャップ励起のRIXSによる研究は、ZRBをLHBと見なしたHubbardモデルに対する厳密対角化計算による理論が実験に先立って報告され、まず二次元絶縁体から始まり²⁵⁾、一次元絶縁体²⁶⁾、電荷がドーピングされた二次元系²⁷⁾について励起の分散関係が示された。この理論は以下に示す筆者らの実験結果も非常にうまく説明できている。最近では、O 2p軌道をあらわに取り入れたd-pモデルでの計算も行われている^{28,29)}。

一方、実験も理論を追って次々に行われ、米国の2つのグループによって高温超伝導の母物質である $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ¹³⁾、 La_2CuO_4 ³⁰⁾およびホールドーピングにより超伝導体となった $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ³¹⁾、一次元系では頂点共有の Sr_2CuO_3 、 SrCuO_2 ^{32,33)}、辺共有の CuGeO_3 ³⁴⁾、 Li_2CuO_2 ³⁵⁾についての報告がなされた。筆者らのグループはそれらと一線を画するために、 CuO_2 面とCuO鎖が共存する特徴的な結晶構造を持った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ³⁶⁾、電子ドーピング型超伝導体である $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ³⁷⁾についての測定を行った。

4.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

代表的な高温超伝導体の一つである $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は特徴的な結晶構造をしている。 $\delta=0$ の結晶構造をFig. 8に示す。超伝導を担う2層の CuO_2 面に加えてb軸方向に走る一次元CuO鎖が存在し、その結果、斜方晶となっている。CuO鎖中の酸素の欠損量(δ)によって CuO_2 面内の

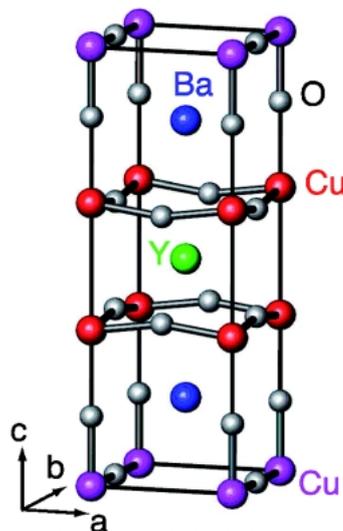


Fig. 8 Crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0$). Two crystallographically inequivalent Cu atoms exist in the unit cell. One forms CuO_2 plane (red) and the other is in the CuO chain (purple).

ホール濃度が調整され、 $\delta \sim 0.05$ で転移温度が最大($T_c=93$ K)になる。常伝導状態での電気伝導度や光学伝導度だけでなく、超伝導状態でもa軸方向(CuO鎖に垂直)とb軸方向(CuO鎖に平行)の間に異方性が見られることから、何らかの形でCuO鎖が物性に寄与していると考えられている。物性に対するCuO鎖の役割を議論するためには、 CuO_2 面とCuO鎖を分離して測定し、それぞれの電子状態を明らかにしておく必要がある。ここでは、最適ドーピングの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c=93$ K)について、非双晶単結晶を用いたRIXSスペクトルの運動量依存性から CuO_2 面とCuO鎖のモットギャップを区別したという結果について紹介する。

実際の実験では、マンガン酸化物のときと同様に、入射エネルギー依存性を測定して共鳴条件を探すところから始まるが、ここでは、重要な運動量依存性の結果のみを示す。Fig. 9に運動量依存性を等高線図にプロットしたものを示す。運動量は二次元 CuO_2 面の還元Brillouinゾーンで示している。この図では弾性散乱とモットギャップ励起よりも高エネルギーの励起は差し引いてある。(Fig. 9は文献36)のFIG. 2のopen marksを再プロットしたものである。)1.0–3.5 eVに渡るほとんど分散のない励起に加えて、 $(0, \pi)$ と (π, π) で強度が増大する励起が存在することがわかる。CuO鎖はb軸に沿って存在していることから、その方向に運動量依存性が顕著に現れると考えられる。従って、 \mathbf{b}^* 軸のゾーン端に対応する $(0, \pi)$ と (π, π) で強度が増大する部分はCuO鎖に由来しているといえる。一方、 CuO_2 面は \mathbf{a}^* 方向と \mathbf{b}^* 方向は等価であるはずなので、1.5–3.5 eVに渡る運動量に依存しない励起は、 CuO_2 面のものと考えられる。

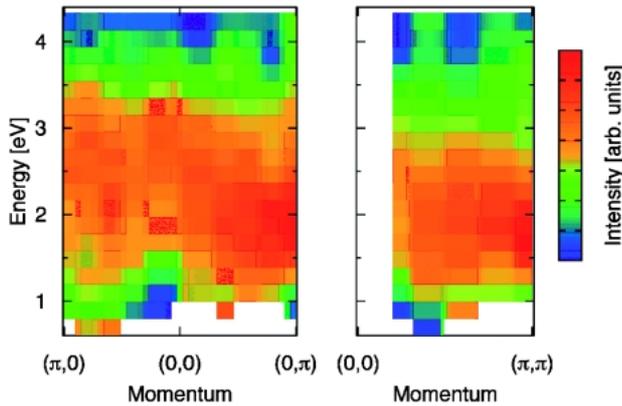


Fig. 9 Momentum dependence of RIXS spectra from optimally-doped and twin-free $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. The elastic tail and the excitation at higher energy are subtracted from the raw data. The excitation from the one-dimensional CuO chain is enhanced at 2 eV near the zone boundary of the \mathbf{b}^* direction, namely $(0, \pi)$ and (\mathbf{p}, \mathbf{p}) , while the excitation from the CuO_2 plane is broad at 1.5–3.5 eV and almost independent of the momentum transfer.

最適ドープの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ では、 CuO_2 面、 CuO 鎖ともホールがドープされているが、そのときに、(1)二次元 CuO_2 面の運動量依存性は小さい、(2)一次元 CuO 鎖ではゾーン端であるエネルギーに強度が集中する、という特徴が観測された。この2つの特徴は、二次元 (CuO_2 面) および、一次元 (CuO 鎖) Hubbard モデルで理論計算とよく一致している。しかも、励起エネルギーの大きさを定量的に合わせるためには、一次元 Hubbard モデルでのクーロン反発 (U) を二次元のそれよりも小さくする必要があった。これは、実際の系では CuO 鎖のモットギャップの大きさが CuO_2 面に比べて小さいことを意味しており、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ での CuO_2 面と CuO 鎖の電子状態の違いの一面を RIXS により明らかにできた。

4.3 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

モット絶縁体へのホールドープの効果は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ や上述の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ が研究され、モットギャップよりも低いエネルギーに連続的な励起が観測されている。さらに、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では、超伝導に対する最適ドープ ($x=0.17$) ではその連続的な励起が $(0, 0)$ と $(\pi, 0)$ に限られていたのが、過剰ドープ ($x=0.30$) では、 (π, π) にまで広がってくるという、運動量依存性がみられる¹⁷⁾。

一般的には、モット絶縁体に電荷をドープすると、モットギャップを越えるバンド間励起に加えて、ホールドープの場合は LHB 内、電荷ドープの場合は UHB 内でのバンド内励起が存在する。ホールドープで見られたモットギャップよりも低エネルギーにある連続的な励起はバンド内励起と考えられる。電子ドープにおいてもバンド内励起が観測され、しかもその分散関係が観測されたという結果について以下に示す。

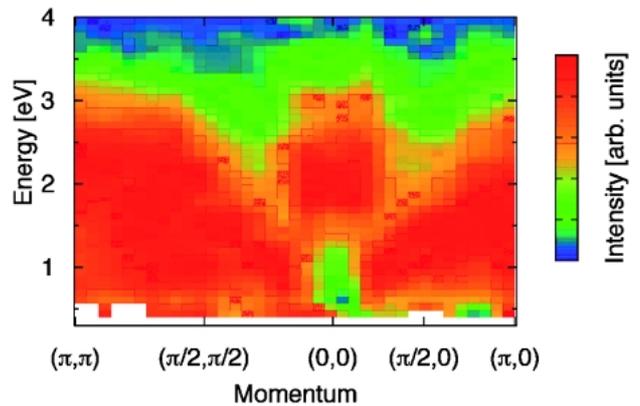


Fig. 10 Momentum dependence of RIXS spectra from $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. The excitation at 2 eV near the zone center is identified as an interband excitation across the Mott gap, while the dispersive excitation, which shifts to higher energy accompanied by an increase of spectral width as a function of momentum transfer, is an intraband excitation in the upper Hubbard band.

電子ドープ型高温超伝導体の母物質である Nd_2CuO_4 において +3 価の Nd を +4 価の Ce に置換することで電子ドープすることができる。Fig. 10 に超伝導に対する最適ドープにある $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の RIXS スペクトルを示す。Fig. 9 と同様に、弾性散乱と高エネルギー側の励起は差し引いてある。スペクトルには特徴的な2つの励起がある。一つはゾーン中央に 2 eV 付近にある励起であり、もう一つはゾーン中央からゾーン端に向けて高エネルギーにシフトする分散の大きな励起である。この二つの特徴は、文献²⁷⁾で理論的に予想されていたものであり(文献³⁷⁾では実験結果に合うようにより現実的なパラメーターで再計算している)、前者がモットギャップを越えるバンド間励起、後者が UHB 内でのバンド内励起であるとされた。このことは、その後のドープ量の異なる試料の測定により実験的にも検証された。Fig. 11 に $x=0.15$ と $x=0.075$ のスペクトルの比較を示すが、2つの励起がドーピング依存性について顕著な違いを示していることがわかる。ゾーン中央に 2 eV 付近にある励起は $x=0.15$ と $x=0.075$ でほとんど変わらないのに対し、分散を示す励起は $x=0.075$ で強度が半減しており、ドープされた電子量に強度がほぼ比例しているようである。この違いは、2つの励起をバンド間励起とバンド内励起と考えることで自然に理解できる。

理論との比較においてももう一点重要な知見が得られている。それは、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のバンド内励起の、線形に近い分散関係をもつ、ゾーン中央からゾーン端にむけて幅が増大する、という特徴が、Hubbard モデルに基づいて計算された電荷の動的相関関数と定性的に一致しているという点である。X 線は電荷と直接結合することから非共鳴 X 線散乱により電荷の相関関数を観測でき、スピンの相関関数が観測できる中性子散乱と相補的な実験手法となり得るという点はよく知られている。共鳴 X 線散乱

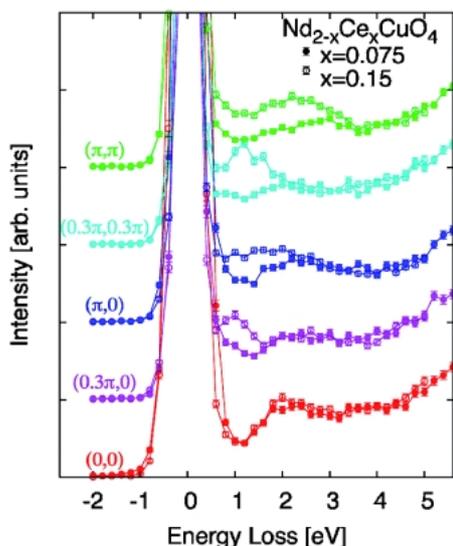


Fig. 11 Comparison between $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ and $\text{Nd}_{1.925}\text{Ce}_{0.075}\text{CuO}_4$. The interband excitation across the Mott gap is independent of the electron concentration. On the other hand, the intensity of the intraband excitation in the upper Hubbard band is almost proportional to the electron concentration (x).

は、共鳴過程が入るために電荷の相関関数とは完全に一致するわけではないが、この結果の示すところは、電荷の動的相関関数の定性的な部分は共鳴 X 線散乱でも観測可能であるということであり、RIXS は強相関電子系物質の電荷ダイナミクスの観測手法として重要な役割を果たすことができると期待できる。

5. 終わりに

以上、筆者が中心に行ってきたごく最近の RIXS の結果を紹介した。SPring-8 では BL11XU の他にも BL12XU, BL19LXU^{38,39)}でも硬 X 線を使った RIXS の実験がそれぞれ独立して行われ、急速に電子励起スペクトルの研究が進んでいる。ここ数年の間に数百 meV のエネルギー分解能を実現し、モットギャップ励起などの電子状態の測定が可能となった。将来さらなる分解能の向上を図り、超伝導ギャップやマンガン酸化物での軌道の集団励起などの分散関係を観測すると、超伝導や軌道と電荷とスピンとの協調など低いエネルギースケールでの物性と直接関連づけた議論を行うことが可能となる。RIXS の測定では、入射エネルギー、励起エネルギー、運動量、場合によっては偏光など、いくつものパラメーターを実験目的に応じて最適化する必要があるにもかかわらず、散乱強度が弱いため測定には非常に多くのビームタイムを要する。例えば、ここに挙げたモットギャップ励起の強度は 1 cps のオーダーで、入射エネルギーを固定して分散関係を測るだけでも 3-4 日程度の時間が必要となる。「観測される散乱強度を落とさ

ずにいかに高分解能を実現するか」我々実験家が挑戦すべき課題は極めて大きい。

謝辞

本研究は序章に書いたように遠藤康夫教授（1998年発足当時東北大学教授）が主催した戦略研究プロジェクト（CREST）の成果であり、筆者との主な共同研究者である稲見俊哉博士、水木純一郎博士（原研放射光）、遠藤康夫教授（国際高等研、原研研究嘱託）、村上洋一教授（東北大、原研客員研究員）、筒井健二博士、遠山貴己助教授、石原純夫助教授、前川禎通教授、山田和芳教授（東北大）、廣田和馬助教授（東大）、守友浩教授（筑波大）、増井孝彦博士、田島節子教授（超電導工研、大阪大）らに感謝したい。本稿では詳しく紹介できなかったが、摂動効果の大きな散乱プロセスから得られるスペクトルの解釈に理論家が果たした役割は非常に大きい。また、アナライザー結晶を作製してくれた P. Abbamonte 博士（BNL）、葛下かおり博士（大阪電通大）、実験をサポートしてくれた原研放射光重元素科学研究グループのメンバーにも感謝したい。

参考文献

- 1) K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima and H. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn **54**, 4099 (1985).
- 2) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- 3) Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- 4) M. d'Astuto, P. K. Mang, P. Giura, A. Shukula, P. Ghigna, A. Mirone, M. Barden, M. Greven, M. Kirsch and F. Sette: Phys. Rev. Lett. **88**, 167002 (2002).
- 5) A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, Y. Tanaka, S. Tsutsui, D. Ishikawa, S. Lee, R. Heid, K.-P. Bohnen, S. Tajima and T. Ishikawa: Phys. Rev. Lett. **92**, 197004 (2004).
- 6) H. Uchiyama, A. Q. R. Baron, S. Tsutsui, Y. Tanaka, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, S. Tajima and Y. Endoh: Phys. Rev. Lett. **92**, 197005 (2004).
- 7) T. Fukuda, J. Mizuki, K. Ikeuchi, K. Yamada, A. Q. R. Baron and S. Tsutsui: Phys. Rev. B **71**, 060501R (2005).
- 8) E. D. Isaacs, P. M. Platzman, P. Metcalf and J. M. Honig: Phys. Rev. Lett. **76**, 4211 (1996).
- 9) S. Galambosi, J. A. Soininen, A. Mattila, S. Huotari, S. Manninen, Gy. Vankó, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski and K. Hämmäläinen: Phys. Rev. B **71**, 060504R (2005).
- 10) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- 11) 小谷章雄：放射光 **16**, 287 (2003).
- 12) 小谷章雄：放射光 **18**, 223 (2005).
- 13) M. Z. Hasan, E. D. Isaacs, Z.-X. Shen, L. L. Miller, K. Tsutsumi, T. Tohyama and S. Maekawa: Science **288**, 1811 (2000).
- 14) 前川禎通, 筒井健二, 遠山貴己, 石原純夫：日本物理学会誌 **56**, 35 (2001).
- 15) T. Inami, T. Fukuda, J. Mizuki, H. Nakao, T. Matsumura, K. Hirota, Y. Murakami and Y. Endoh: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **467-468**, 1081 (2001).
- 16) J. P. Hill, C.-C. Kao, W. A. L. Caliebe, M. Matsubara, A.

- Kotani, J. L. Peng and R. L. Greene: Phys. Rev. Lett. **80**, 4967 (1998).
- 17) S. Wakimoto, Y.-J. Kim, H. Kim, H. Zhang, T. Gog and R. J. Birgeneau: cond-mat/0506524.
- 18) A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen: Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- 19) A. Shukla, J.-P. Rueff, J. Badro, G. Vanko, A. Mattila, F. M. F de Groot and F. Sette: Phys. Rev. B **67**, 081101R (2003).
- 20) K. Ishii, T. Inami, K. Ohwada, K. Kuzushita, J. Mizuki, Y. Murakami, S. Ishihara, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Hirota and Y. Moritomi: Phys. Rev. B **70**, 224437 (2004).
- 21) H. Kondo, S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. B **64**, 014414 (2001). Phys. Rev. B **64**, 179904E (2001).
- 22) T. Inami, T. Fukuda, J. Mizuki, S. Ishihara, H. Kondo, H. Nakao, T. Matsumura, K. Hirota, Y. Murakami, S. Maekawa and Y. Endoh: Phys. Rev. B **67**, 045108 (2003).
- 23) A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura: Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
- 24) S. Grenier, J. P. Hill, V. Kiryukhin, W. Ku, Y.-J. Kim, K. J. Thomas, S.-W. Cheong, Y. Tokura, Y. Tomioka, D. Casa and T. Gog: Phys. Rev. Lett. **94**, 047203 (2005).
- 25) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **83**, 3705 (1999).
- 26) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. B **61**, 7180 (2000).
- 27) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **91**, 117001 (2003).
- 28) T. Nomura and J. Igarashi: J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1677 (2004).
- 29) T. Nomura and J. Igarashi: Phys. Rev. B **71**, 035110 (2005).
- 30) Y. J. Kim, J. P. Hill, C. A. Burns, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, D. Casa, T. Gog and C. T. Venkataraman: Phys. Rev. Lett. **89**, 177003 (2002).
- 31) Y.-J. Kim, J. P. Hill, S. Komiya, Y. Ando, D. Casa, T. Gog and C. T. Venkataraman: Phys. Rev. B **70**, 094524 (2004).
- 32) M. Z. Hasan, P. A. Montano, E. D. Isaacs, Z.-X. Shen, H. Eisaki, S. K. Sinha, Z. Islam, N. Motoyama and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. **88**, 177403 (2002).
- 33) Y.-J. Kim, J. P. Hill, H. Benthien, F. H. L. Essler, E. Jeckelmann, H. S. Choi, T. W. Noh, N. Motoyama, K. M. Kojima, S. Uchida, D. Casa and T. Gog: Phys. Rev. Lett. **92**, 137402 (2004).
- 34) M. Z. Hasan, Y.-D. Chuang, Y. Li, P. A. Montano, Z. Hussain, G. Dhaleenne, A. Revcolevschi, H. Eisaki, N. Motoyama and S. Uchida: Internatl. J. Mod. Phys. B **17**, 3519 (2003).
- 35) Y.-J. Kim, J. P. Hill, F. C. Chou, D. Casa, T. Gog and C. T. Venkataraman: Phys. Rev. B **69**, 155105 (2004).
- 36) K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, K. Kuzushita, T. Inami, K. Ohwada, S. Maekawa, T. Masui, S. Tajima, Y. Murakami and J. Mizuki: Phys. Rev. Lett. **94**, 187002 (2005).
- 37) K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, S. Maekawa, M. Hoesch, K. Kuzushita, M. Tsubota, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami and K. Yamada: Phys. Rev. Lett. **94**, 207003 (2005).
- 38) A. Higashiya, A. Shigemoto, S. Kasai, S. Imada, S. Suga, M. Sing, C. Kim, M. Yabashi, K. Tamasaku and T. Ishikawa: Solid State Comm. **130**, 7 (2004).
- 39) S. Suga, S. Imada, A. Higashiya, A. Shigemoto, S. Kasai, M. Sing, H. Fujiwara, A. Sekiyama, A. Yamasaki, C. Kim, T. Nomura, J. Igarashi, M. Yabashi and T. Ishikawa: Phys. Rev. B **72**, 081101(R) (2005).

● 著者紹介 ●



石井賢司

日本原子力研究所 放射光科学研究センター

E-mail: kenji@spring8.or.jp

専門：固体物理学、共鳴弾性・非弾性 X 線散乱による強相関電子系物質の研究
【略歴】

1999年東京大学理学系研究科物理学専攻博士課程修了、1999年日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究プロジェクト博士研究員、2001年日本原子力研究所放射光科学研究センター研究員、現在に至る。

Electronic excitations in strongly correlated electron systems studied by resonant inelastic x-ray scattering

Kenji ISHII Synchrotron Radiation Research Unit, Japan Atomic Energy Agency
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract Strongly correlated electron systems are one of the most important issue in modern solid state physics, because they show interesting phenomena such as high- T_c superconductivity and colossal magnetoresistance. Resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) technique in the hard x-ray regime has been developed to clarify their electronic structure. Our recent RIXS studies on metallic manganites and cuprates are described. The excitation across the Mott gap is observed even in the metallic phase and the electron correlation effect persists in the carrier-doped Mott insulators. In addition to the Mott gap excitation, the dispersion relation of the intraband excitation in the upper Hubbard band is successfully observed in the electron-doped cuprates.