



平成26年4月25日  
独立行政法人日本原子力研究開発機構  
国立大学法人東北大学  
ミラノ工科大学  
欧州シンクロトロン放射光施設  
国立大学法人京都大学  
J-PARC センター  
一般財団法人総合科学研究機構  
大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構  
学校法人関西学院

## 量子ビームの合わせ技で電子の動きを捉える ～三種の非弾性散乱を用いて銅酸化物高温超伝導体における 電子励起状態の全体像を解明～

### 【発表のポイント】

- 三種の量子ビーム非弾性散乱を用いることで電子ドーピング型銅酸化物超伝導体の電子の動き（スピンと電荷の励起）の全体像を解明
- 電子ドーピング型の励起はホールドーピング型と大きく異なり、電子がより動きやすい状態にあることを発見
- 実験結果を統一的に記述する理論モデルの探索から、銅酸化物における超伝導発現機構解明に近づけるものと期待

独立行政法人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研究主幹、国立大学法人東北大学金属材料研究所藤田全基教授、国立大学法人京都大学基礎物理学研究所遠山貴己教授（現東京理科大学教授）らは、ミラノ工科大学、欧州シンクロトロン放射光施設、J-PARC センター、一般財団法人総合科学研究機構、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構、学校法人関西学院との共同研究により、銅酸化物超伝導体<sup>1)</sup>における電子の動きの全体像を解明することに成功しました。

本研究では、近年技術が発展した三種の量子ビーム<sup>2)</sup>、軟X線、中性子、硬X線の非弾性散乱<sup>3)</sup>を組み合わせることで、負の電荷が導入された（電子ドーピング<sup>4)</sup>型）銅酸化物高温超伝導体におけるスピンと電荷の励起の全容を明らかにしました。

銅酸化物では、超伝導発現のために導入した電荷が正の物質（ホールドーピング型）と負の物質（電子ドーピング型）の二種類があることが知られていますが、本研究で得られた電子ドーピング型の電子の動きはホールドーピング型での動きとは大きく異なっており、より動きやすい状態<sup>5)</sup>にあることがわかりました。今後、このような電子の動きを統一的に記述するような理論モデルを探索することで、銅酸化物における超伝導発現機構解明に近づけるものと期待されます。また、この成果は、非弾性散乱における量子ビーム相補利用研究の有用性を初めて実証したのもでもあります。

本研究内容は2014年4月25日に、英国科学誌 Nature Communications にオンライン掲載される予定です。

【本件に関する問い合わせ先】

(研究内容について)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

量子ビーム応用研究センター 研究主幹

石井賢司

TEL:0791-58-2643

国立大学法人東北大学

金属材料研究所 教授

藤田全基

TEL:022-215-2035

(報道担当)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

広報部 報道課長

中野裕範

TEL:03-3592-2346

J-PARC センター 広報セクション

福田 浩

TEL:029-284-3587

東北大学金属材料研究所 総務課総務係

水戸圭介

TEL:022-215-2181

京都大学基礎物理学研究所 総務掛

有田紗絵子

TEL:075-753-7003

一般財団法人総合科学研究機構

東海事業センター 利用推進部

浅井利紀

TEL:029-219-5300

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

広報室 報道グループ

岡田小枝子

TEL:029-864-6046

学校法人関西学院 広報室

新谷陽介、前田優子

TEL:0798-54-6017

## 【研究開発の背景】

電気抵抗がゼロとなる超伝導は基礎科学的に興味深い現象であり、現代の固体物理学における中心的な研究課題の一つになっています。中でも 1986 年に発見された銅酸化物高温超伝導体は、現在知られている中では最も高い温度(約 $-120^{\circ}\text{C}$ )で超伝導体となる物質であり、発見から 25 年以上を経た今もなおその発見機構解明を目指した研究が続いています。銅酸化物において超伝導を引き起こすためには、電子間のクーロン相互作用によって反強磁性絶縁体<sup>6)</sup>となった母物質に電荷(電子またはホール)をドーピングする必要があります。超伝導を担う電子にはスピンと電荷という特性がありますが、電荷をドーピングにつれて、反強磁性を担っていた電子のスピンやドーピングされた電荷の動きがどのように変遷してゆき、さらにその結果として超伝導となるかを知ることが、銅酸化物の超伝導を理解する鍵と言えます。

## 【研究の手法】

本研究で用いた非弾性散乱は、照射したプローブ(光や粒子線)から物質中の電子にエネルギーを与えることで電子励起状態を作り出し、出てきたプローブを観測することで物質中の電子の運動状態を調べる有用な方法です。特に、電子と同程度の運動量を持ったX線や中性子線をプローブとした非弾性散乱では、電子励起のエネルギーと運動量の両方の情報を得ることができます。しかしながら、これまでのX線・中性子非弾性散乱は銅酸化物に用いるには不適合な弱点<sup>7)</sup>があったために、実験的に観測可能なエネルギー・運動量領域は一部分であり、その限られた情報を基に議論が行われていました。近年になって、量子ビーム源や装置の技術的な進歩により徐々にその弱点を克服しつつあります。

今回、本研究グループは、電子をドーピングした銅酸化物超伝導体に対して、三種の量子ビーム、軟X線、中性子、硬X線を使用した非弾性散乱実験をそれぞれ欧州シンクロトロン放射光施設(ESRF)、J-PARC、SPring-8で行いました。スピンの励起については低エネルギー側を中性子、高エネルギー側を軟X線、電荷の励起は低エネルギー側を軟X線、高エネルギー側を硬X線と、それぞれの特長に合わせて役割を分担<sup>8)</sup>させて観測することにしました(図1)。

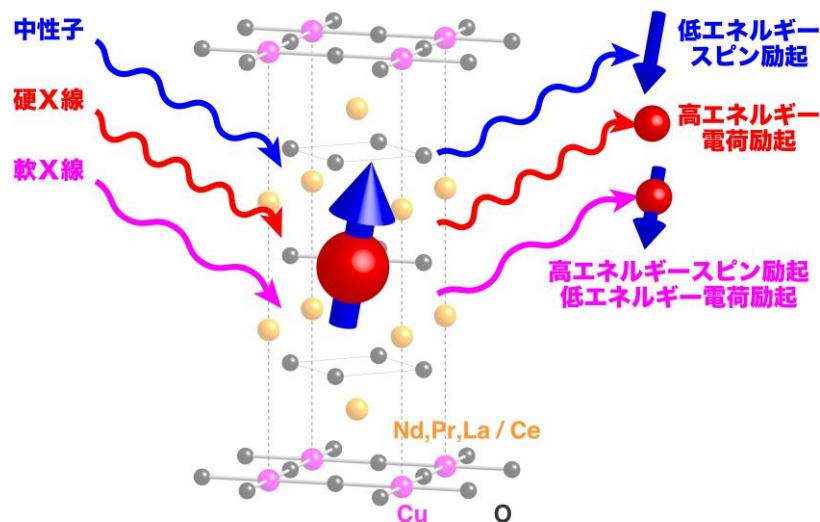


図1:非弾性散乱の概略図。プローブである中性子や硬・軟 X 線を試料に照射し、出てきたプローブとのエネルギー差を測定することで、電子の励起状態を調べることができます。今回、電子の電荷(赤丸)とスピン(青矢印)に対して三種の量子ビーム非弾性散乱に役割分担させました。背景にあるのは、測定試料である電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体 $(\text{Nd,Pr,La})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造です。

## 【得られた成果】

三種の非弾性散乱を相補的に利用した結果、電子ドープ型銅酸化物超伝導体におけるスピンと電荷の励起状態をエネルギー・運動量空間全体に渡って明らかにすることができました。さらに複数の電子ドープ量の試料を測定することで、反強磁性絶縁体の母物質から超伝導体に変遷していく過程での電子励起の変化も得ることができました。

実験で観測された励起スペクトルを図2に示します。横軸の運動量、縦軸のエネルギーに対して散乱強度は色の違いで表しており、青緑黄赤の順に強度が強くなります。母物質では、鋭いスピン励起が中性子、軟X線のデータに明瞭に観測されています。電荷がドープされていないので2 eV以下には電荷励起は存在しません。その結果、軟X線のデータではスピン励起以外の領域で散乱強度が弱くなっています。電子がドープされ超伝導組成になると、中性子のデータではスピン励起が運動量0.5の所にほぼ垂直に立ち上がっており、これはスピン励起が電子ドープによって高エネルギーにシフトしたことによるものと考えられます。軟X線のデータにおいてもスピン励起のピーク位置は母物質と比べて明らかに高いエネルギーにあり、スピン励起の散乱強度が存在するエネルギー範囲、つまり、幅が広がっていることもわかります。一方、ホールドープ型では、ホールがドープされてもスピン励起は幅が広がるだけで同じエネルギーに留まっていることが既に報告されており、本研究で得られた電子ドープ型でのドープ量の増加に対する変化は、ホールドープ型とは全く異なるものです(図3参照)。さらに軟X線では、理論的に予想されていた電荷励起がスピン励起の高エネルギー側に観測され、そのピーク位置は硬X線で観測された電荷励起につながって行きます。また、スピン励起と電荷励起は一部が同じエネルギーで重なり合ってきていることもわかってきました。このようなスピン励起の高エネルギーへのシフトや電荷励起との重畳といった特徴は、ホールドープ型に比べて電子ドープ型銅酸化物中の電子がより動きやすい(遍歴的)状態であることを反映したものと考えられます。図3に銅酸化物超伝導体におけるスピン・電荷励起の特徴をまとめたものを示します。

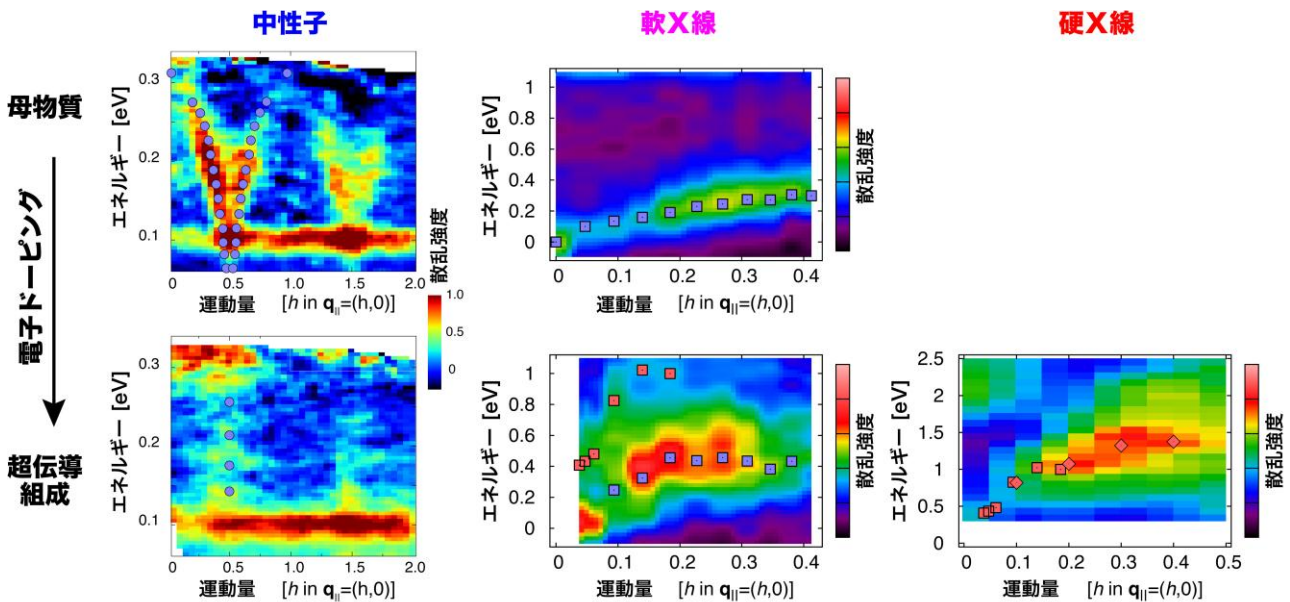


図2: 実験で得られた中性子、軟X線、硬X線の非弾性散乱スペクトル。青と赤のマークは、それぞれ実験で得られたスピン励起、電荷励起のピーク位置であり、○、□、◇はそれぞれ中性子、軟X線、硬X線のデータの解析から得られたものです。励起が0 eVから2 eV程度に渡って連続的に存在している超伝導組成の測定では、中性子がスピン励起の低エネルギー部(およそ0.3 eV以下)、軟X線がスピン励起の高エネルギー部と電荷励起の低エネルギー部(0.3 eVから1.0 eV)、硬X線が電荷励起の高エネルギー部(0.8 eV以上)と役割分担して観測できていることがわかります。

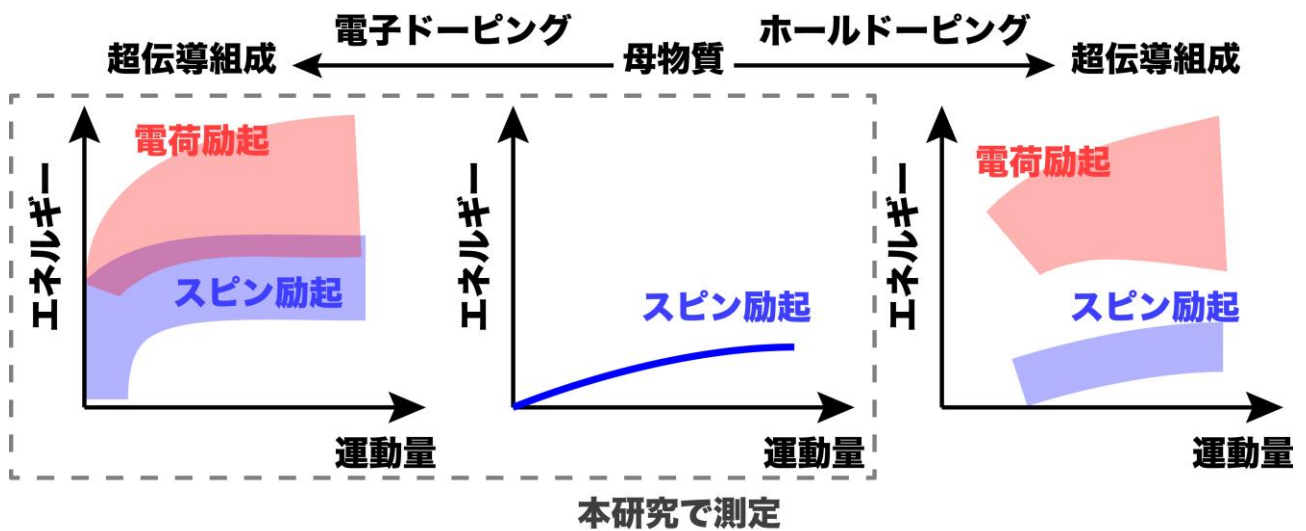


図3:銅酸化物超伝導体におけるスピン・電荷励起の概略図。

### 【今後の展開】

銅酸化物では電子とホールのどちらをドーブしても超伝導が出現するという特徴がありますが、今回の研究結果から、電子とホールではその動き方が大きく異なっていることがわかりました。今後、このような電子とホールの動きを統一的に記述するような理論モデルを探索することで、銅酸化物における超伝導発現機構解明に近づき、さらにはより高い温度での超伝導体やそれを利用したロスのない送電線などの画期的な超伝導応用への道が拓かれるものと期待されます。

また、本研究は、電子の動きを調べるための非弾性散乱において、放射光X線と中性子を組み合わせた研究が有用であることを初めて示したものでもあります。非弾性散乱の技術的な発展は現在も続いており、このような量子ビームの相補利用に理論を加えた電子励起の研究が、物理学上の難題解決をこれから加速して行くものと考えられます。

### 書誌情報

雑誌名: Nature Communications

タイトル: High-energy spin and charge excitations in electron-doped copper oxide superconductors

著者: K. Ishii<sup>1</sup>, M. Fujita<sup>2</sup>, T. Sasaki<sup>2</sup>, M. Minola<sup>3</sup>, G. Dellea<sup>3</sup>, C. Mazzoli<sup>3</sup>, K. Kummer<sup>4</sup>, G. Ghiringhelli<sup>3</sup>, L. Braicovich<sup>3</sup>, T. Tohyama<sup>5</sup>, K. Tsutsumi<sup>2</sup>, K. Sato<sup>2</sup>, R. Kajimoto<sup>6</sup>, K. Ikeuchi<sup>7</sup>, K. Yamada<sup>8</sup>, M. Yoshida<sup>1,9</sup>, M. Kurooka<sup>9</sup>, J. Mizuki<sup>1,9</sup>

所属: <sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup> 東北大学、<sup>3</sup> ミラノ工科大学、<sup>4</sup> 欧州シンクロトロン放射光施設、<sup>5</sup> 京都大学、<sup>6</sup> J-PARC センター、<sup>7</sup> 総合科学研究機構、<sup>8</sup> 高エネルギー加速器研究機構、<sup>9</sup> 関西学院大学

doi: 10.1038/ncomms4714

## 用語説明

### 1) 銅酸化物高温超伝導体

銅酸化物における超伝導は、現在知られている中では最も高い転移温度(超伝導体となる温度)を有しており、高温超伝導体と呼ばれています。

### 2) 量子ビーム

加速器などの制御された施設・設備から発生する高強度で高品位な電磁波(X線など)や粒子線(中性子など)を総称したもので、一般には波動性と粒子性の両方の特徴を有しています。量子ビームを利用した散乱、吸収実験は、物質の性質を理解するための実験手法として大いに役立っています。量子ビーム源の発展やそれに伴う実験技術の進歩により、これまで観測が難しかった情報が得られるようになってきており、今回の非弾性散乱による研究はまさにそれに該当するものです。

### 3) 非弾性散乱

試料にプローブである放射光X線や中性子を照射し散乱されて出てくる際に、試料との間にエネルギーの授受があるものを非弾性散乱と呼びます。電子とエネルギーを授受した場合には、散乱されたプローブの強度から試料中での電子の運動状態を知ることができます。

### 4) 電子ドーピング

元素の置換などによって物質に動くことのできる電荷を注入することを電荷ドーピングと呼びます。電荷ドーピングには、電子を取り除いて穴をあける場合(ホールドーピング)と電子を加える場合(電子ドーピング)の二通りの方法があります。電荷をドーピングする前の銅酸化物超伝導体の元になる物質(母物質)は、電子間の電氣的斥力が強いために電荷の動きが抑制された反強磁性の絶縁体です[用語解説 6)参照]。従って、母物質は超伝導とはなりません。その状態に電荷をドーピングすることで超伝導が出現しますが、銅酸化物ではホールドーピングと電子ドーピング、どちらでも超伝導体とすることが可能です。ホールドーピング型の代表である  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  と電子ドーピング型の代表である  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  のドーピング量と温度の関係をまとめると図4のようになります。今回の研究では後者の電子ドーピング型を対象としました。

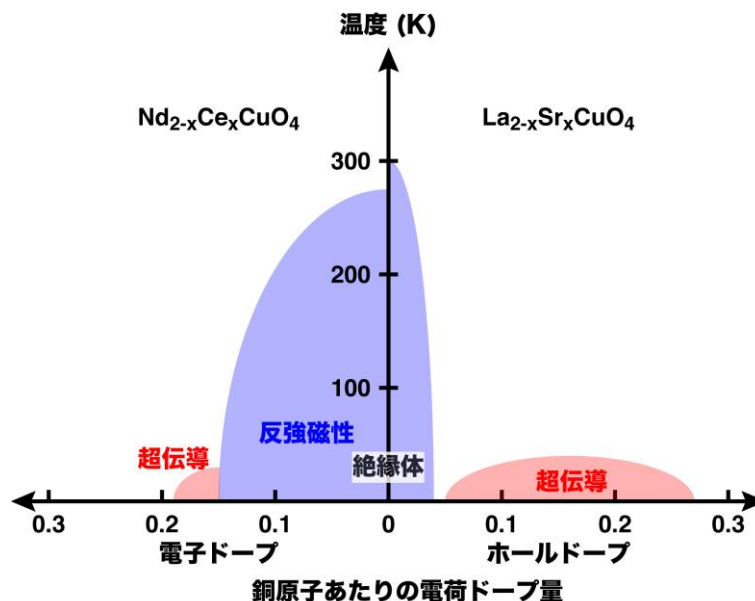


図4: 銅酸化物超伝導体における銅原子あたりの電荷ドーピング量と温度の関係。銅酸化物超伝導体では、ホールドーピング、電子ドーピングどちらの場合でも超伝導が出現します。

## 5) 動きやすい状態

物質の特徴を担う電子は、物質の中を動きやすくなった遍歴的状态と、特定の原子の周りで動かなくなった局在的状态とに大別されます。銅酸化物超伝導体では、母物質で局在的であった電子[用語解説 6) 参照]が、電荷ドーピングが進むにつれて遍歴的状态へと移っていきます。ホールドーピング型銅酸化物の電子励起は母物質の局在的特徴を残しているのに対し、電子ドーピング型では比較的少ないドーピング量からその特徴を失っており、動きやすい状態へと遷移したものと見なせます。

## 6) 電子間のクーロン相互作用による反強磁性絶縁体

負の電荷を持つ電子の間には、お互いにクーロン相互作用による電氣的斥力が働いています。銅酸化物などの遷移金属酸化物では、この斥力が電子のもつ運動エネルギーを上回る場合が多く、電子が物質中を自由に動くことはできない絶縁体となります。その際、電子の持つスピンは隣の電子のスピンと逆向きになって整列した反強磁性と呼ばれる状態を取ることが数多く見られます。銅酸化物超伝導体の母物質は、このような反強磁性絶縁体の典型例と考えられています。

## 7) 不適合な弱点

銅酸化物の電子の動きを調べる上で、およそ 1 eV 以下が重要なエネルギー領域になります。これまでの X 線の非弾性散乱では、X線自身のエネルギーが 1000 eV から 10000 eV もあることから、1 eV 以下という X 線から見て小さいエネルギーにある電子の動きを観測するのは難しいものでした。一方、中性子非弾性散乱では、以前は線源が弱かったため 0.1 eV 以上の励起を観測するのは困難な実験でした。その結果、X 線非弾性散乱と中性子非弾性散乱、どちらの手法でも観測できないギャップが存在し、それがちょうど銅酸化物の重要なエネルギー領域と一致していました。

近年、放射光 X 線、中性子線源の進歩やそれに合わせた分光技術の発展により、そのギャップがなくなってきたことから、両者の非弾性散乱を組み合わせることで今回の成果を得ることができました。

## 8) 役割分担

今回の研究での X 線非弾性散乱では、銅原子の内殻電子準位に対応するエネルギーを持つ X 線を利用した共鳴非弾性 X 線散乱という手法を用いています。軟 X 線と硬 X 線で共鳴に関わる内殻電子順位が 2p 軌道、1s 軌道と異なっていることから、前者ではスピン励起と電荷励起の両方、後者では電荷励起のみが観測できるという違いがでてきます。一方、中性子非弾性散乱では、中性子のスピンと電子のスピンとの相互作用で散乱されるため、スピン励起のみが観測されます。