

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	佐藤 研太郎	提出年	平成 27 年
学位論文の 題 目	ホールドープされたモット絶縁体の階層的磁気励起 ーパルス中性子散乱による La 系銅酸化物の磁気励起精密測定ー		

論文目次

1. 序論	3
1.1 はじめに	3
1.2 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造と電子相図	5
1.3 銅酸化物の電子構造	6
1.4 LSCO 系における磁気励起	8
1.4.1 母物質の磁気励起：スピン波	8
1.4.2 超伝導相の磁気励起：砂時計型磁気励起	9
1.4.3 磁気励起のホール濃度依存性	10
1.4.4 RIXS で測定した高エネルギー領域の磁気励起	12
1.4.5 超伝導相における磁気励起の温度依存性	15
1.5 他系との比較	17
1.5.1 YBCO 系の磁気励起	17
1.5.2 Hg1201 系の磁気励起	21
1.5.3 系ごとの特徴まとめ	22
1.6 砂時計型分散に対する理論的解釈の試み	22
1.6.1 局在スピンからのアプローチ：ストライプモデル	23
1.6.2 遍歴スピンからのアプローチ：電子・ホールペア励起	24
1.6.3 理論比較	26
1.7 超伝導相の磁気励起が内包する「2つのエネルギースケール」	27
1.8 研究目的	28
1.8.1 J-PARC におけるパルス中性子散乱測定の有効性	29
1.8.2 測定試料	31
1.8.3 研究の狙いまとめ	32
2. 単結晶試料作成・評価	33
2.1 TSFZ 法原理	33
2.2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の試料作成	35
2.2.1 粉末結晶作成	35
2.2.2 単結晶育成	36
2.3 X 線粉末結晶回折	36
2.4 磁化率測定	37

2.5 X線ラウエパターン	37
2.6 中性子ラウエパターン	40
3. 中性子非弾性散乱実験原理	44
3.1 中性子散乱の特徴	44
3.2 中性子散乱断面積	45
3.3 パルス中性子を利用した飛行時間型測定の実験原理	51
3.4 銅酸化物における磁気励起観測時の測定配置	54
3.5 散乱強度の規格化	55
3.6 磁気形状因子	57
3.7 4SEASONSにおける波数空間分解能	59
4. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の中性子非弾性散乱測定結果	61
4.1 実験条件	61
4.2 データの質の向上	61
4.3 磁気励起スペクトル	61
4.4 E_{cross} 近辺の磁気励起解析	63
4.4.1 1つの関数を仮定したスペクトル解析	68
4.4.2 2成分を仮定したスペクトル解析	74
4.4.3 磁気励起の温度変化解析	75
4.5 高エネルギー領域の磁気励起解析	88
4.5.1 高エネルギー領域磁気励起の異方性	89
4.6 実験結果まとめ	94
5. 考察	95
5.1 格子非整合励起の起源	95
5.2 格子整合位置から広がる励起の起源	101
5.3 他系の磁気励起の考察	108
5.4 階層的磁気励起と超伝導	109
5.5 階層的磁気励起の銅酸化物以外への適用	109
5.5.1 鉄系超伝導体	110
5.5.2 Ir酸化物	110
5.6 今後の課題	111
6. 総括	113
7. APPENDIX	114
7.1 規格化因子表	114
7.2 4SEASONSにおけるエネルギー・波数空間分解能の具体的な計算方法	115
7.3 隣接する入射エネルギーからの汚染	123
7.4 先行研究と同一関数を用いたときのフィッティング結果	127
参考文献	131
論文発表及び学会発表	139

背景と目的

キャリアドーピングされたモット絶縁体においては電子が局在状態と遍歴状態の狭間にあり、多彩な相や興味深い物性の原因となっている。銅酸化物高温超伝導体では、「砂時計型」と呼ばれる特異な磁気励起分散が多く、多くの系で共通に観測されている。母物質の反強磁性モット絶縁体におけるスピン波とは異なるこの励起を、局在スピンの集団励起、もしくは遍歴電子スピンの個別励起のどちらの極限から捉えるかが超伝導発現機構の構築上重要視されている。砂時計型磁気励起構造を逆格子空間で見ると、低エネルギー領域において格子非整合(IC)位置, $(0.5 \pm \delta, 0.5)$, $(0.5, 0.5 \pm \delta)$ に磁気ピークを持ち、エネルギー上昇に伴い $(0.5, 0.5)$ へ向けて IC ピークが集中し、あるエネルギー($= E_{\text{cross}} \sim 40 \text{ meV}$)にて一つのピークとなった後、さらに高エネルギー領域ではリング状となりスピン波励起のようにゾーン境界へ広がっていく。低エネルギー側の IC 励起構造の形状に物質ごとの差異が見られるものの、高エネルギー領域までのスペクトル形状の概形は多くの系で共通している。近年この砂時計型磁気励起は E_{cross} の上下で素性が異なることが実験的に示されつつある。最適組成の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) ($x = 0.16$) において、磁気励起強度を運動量空間で積分した局所動的磁化率 $\chi''(\omega)$ は E_{cross} の上下のエネルギーにピークを持ち、磁気励起ピークの運動量方向の幅は E_{cross} より上で急激に大きくなる。また、磁気励起の温度依存性も E_{cross} 辺りを境にして大きく異なっている。これらの実験事実の解釈として、(i) 単一起源の磁気励起に対する電荷系からの散乱の寄与が超伝導ギャップ・擬ギャップエネルギー以下で小さくなっている、(ii) E_{cross} の上下で起源の異なる2成分の磁気励起が存在する、この2説が提唱されるが未だ決定打となる実験結果には欠いている。

そこで本研究では、これまでにないほどの精密条件下で中性子非弾性散乱実験を実施し、詳細な解析を行うことで1成分/2成分説に対して直接的な証拠を示し、その励起起源を解明することを目的とする。キャリアドーピングされた銅酸化物の磁気励起強度は極めて微弱であるために、その精密測定は従来困難とされてきた。本研究では、良質大型単結晶の育成、磁気励起スペクトル解析方法の確立、そして近年目覚ましい進歩を遂げている J-PARC のパルス中性子分光器を用いて課題解決に挑んだ。

試料作成と中性子非弾性散乱測定

測定に用いた良質単結晶試料は溶媒移動浮遊帯域法によって、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $x = 0.10, 0.16$ (超伝導転移温度はそれぞれ 29 K, 38 K) の2つの組成の試料をそれぞれ合計 72 g, 55 g 育成した。粉末 X 線回折測定、磁化率測定によるマイスナーシグナルの決定により組成を同定した。X 線ラウエパターン測定を利用し複数試料の単結晶軸の相対的なずれを 1° 程度に収めた。世界最高の質と量の単結晶測定試料群であり、統計精度・分解能の大幅な改善を達成した。

中性子非弾性散乱測定実験は茨城県東海村の Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC)、Material and Life Science Experimental Facility (MLF) に設置されているフェルミチョッパ型中性子分光器 4SEASONS にて実施した。 $E_{\text{cross}} \sim 40 \text{ meV}$ 辺りの分解能が最も良くなるように実験条件を最適化した。71 meV の入射エネルギーを用いたとき、反強磁性ゾーンセンター $(0.5, 0.5)$ 直上 40 meV におけるエネルギー分解能は 2.2 meV (半値全幅)、 CuO_2 面内方向の波数分解能は 0.09 \AA^{-1} (半値全幅) であった。また本測定においては同時に複数の入射エネルギーを取得する方式を取っており、

主目的である 40 meV 近傍の精密測定とともに 150 meV 程度の高エネルギー磁気励起にアクセスできる条件にしている。

測定結果

本測定において、*Vignolle* らによる過去の磁気励起測定結果(B. Vignolle, *et. al.*, Nat. Phys. **3**, 163 (2007), 測定試料は LSCO($x = 0.16$), Rutherford Appleton Laboratory, ISIS, MAPS にて測定実施)と比べ、40 meV 周辺の分解能は向上し、また広いエネルギー領域で統計精度は大幅に改善した。これにより、励起スペクトルの詳細構造が明らかとなった。

LSCO($x = 0.16$)において 25 meV($x = 0.10$ では 20 meV)以下にほとんど分散のない IC 構造励起が存在し、それ以上の狭いエネルギー範囲でゾーンセンターを中心とした格子整合(C)構造励起へと急激に変化することが判明した。この結果は、従来提唱されていたように IC ピーク位置が低エネルギーから E_{cross} (~ 40 meV)へ向け徐々にゾーンセンターへと近づいていく砂時計型励起の描像とは大きく異なるものである。そこで 60 meV 以下において、ピーク位置がエネルギー依存しない IC 励起成分と、ゾーンセンター位置にあってピーク幅がエネルギーに対し線形に広がっていく C 励起成分の重ね合わせを仮定してフィッティングを実施したところ、スペクトル形状を良く表現することに成功した。さらに高温では IC 成分が消失し、C 成分のみが低温とほぼ変わらず残ることから、磁気励起はこの 2 成分から構成されていると結論づけた。LSCO($x = 0.10$), 10 meV の磁気励起ピークに対して、IC 成分と C 成分の重ね合わせを仮定してフィッティングを行い各成分の温度変化を詳細に調べたところ、IC 成分が発達するのは電子系に異方的なギャップが形成されはじめる「擬ギャップ」温度以下であることが明らかとなった。

本測定においては 150 meV までの高エネルギー領域磁気励起シグナルもまた統計精度良く取得できているため、その形状を詳細に解析することが可能である。ゾーンセンター位置の C 励起成分はエネルギーとともに徐々にピーク幅が広がり、おおよそ 100 meV 以上ではゾーンセンターを中心とした等方的なリング状シグナルへ変化しゾーン境界へ広がっていくことが分かった。また高エネルギー領域磁気励起は室温程度までの高温においてほとんど温度変化していなかった。

考察

2 成分磁気励起の起源をそれぞれ考察する。まず低エネルギー領域で支配的な IC 励起成分であるが、非常に急峻な励起であること、擬ギャップ温度以下で発達することからフェルミ面近傍のトポロジを反映した電子-ホールペア励起だと推測できる。この場合、IC 構造の起源としてフェルミ面上に異方的なギャップが形成されることが重要であり、擬ギャップ形成と IC 励起の出現が対応する。一方、IC 構造が消えるエネルギー直上の C 成分は、100 meV 以上の高エネルギー領域でゾーンセンターを中心としたリング状のシグナルへ変形しゾーン境界へ広がっていくこと、また温度変化が極めて微小であることから、母物質で存在していた局在スピン間の相関で支配される励起に近いと推測した。ホールキャリアにより局在スピン励起が散乱され、短距離・短寿命化することに対応して磁気励起がエネルギー方向に大きく広がることで、100 meV 以下の比較的低いエネルギー領域ではゾーンセンター上のブロードなピークに見えると解釈できる。

本研究において、ホールドーピングされた銅酸化物では起源の異なる磁気励起がエネルギー的階層構造を

形成していることを提案する。この遍歴・局在階層的磁気励起説に立脚すると、LSCO 系のみならず他の銅酸化物系の磁気励起を一貫して理解することが可能である。低エネルギー領域の遍歴電子スピン励起はフェルミ面の構造に強く影響されるため大きな物質系依存を示し、高エネルギー領域の局在スピンの励起はどの系にも共通して現れていると考えられる。これより、ドーピングしてもなお強固に存在し続ける局在スピンの励起こそが高温超伝導の原動力であると推察される。

まとめ

ホールドーピング系銅酸化物における磁気励起が全エネルギーに渡って単一起源であるか、それとも起源の異なる 2 成分から構成されているかを直接的に明らかにすべく、精密条件下で LSCO($x = 0.10, 0.16$) に対し中性子非弾性散乱測定を実施した。低エネルギー領域に非常に急峻な格子非整合励起が存在していることが明らかとなり、これは従来の砂時計型分散の描像が適切でないことを示している。全体のスペクトル形状は、低エネルギーに存在する格子非整合成分と、高エネルギーで支配的な格子整合成分の重ね合わせによって良く再現することができた。格子整合成分がほとんど温度変化しない一方で、格子非整合成分は擬ギャップ温度以下で発達し始めることも分かった。スペクトル形状や温度変化の考察より、格子非整合成分はフェルミ面のトポロジを反映した電子・ホールペア励起であり、格子整合成分はキャリアの影響を強く受けて短距離・短寿命となった局在スピン励起に近いと推測した。このようにホールドーピングされた銅酸化物においては、起源の異なる 2 種類の磁気励起がエネルギー的な階層構造を形成していることを提案した。

論文審査の結果の要旨

銅酸化物高温超伝導体における電子状態の微視的理解のためには、その磁気励起が局在スピンの集団励起、もしくは遍歴電子スピンの個別励起であるかを峻別することが鍵であり、中性子非弾性散乱による精力的な研究がされてきた。近年、磁気励起の分散形状を特徴付けるエネルギー（40 meV 辺り）を境として、励起スペクトルの起源が異なることを示唆する結果が報告されつつある。しかしその励起シグナルは微弱で、詳細なスペクトル形状の決定が困難であるため、複数起源励起の決定的な観測結果はなかった。

本研究では、40 meV 辺りの境界/クロスオーバー領域の磁気励起を、パルス中性子散乱を活用してこれまでにない高統計精度・高分解能で観測し、その起源を解明することを目的とした。目的達成のために、移動溶媒浮遊帯域法で $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) ($x = 0.10, 0.16$) の高品質純良単結晶を育成し、各総重量 50 g 以上の世界最大量の試料を測定に用いた。本研究における最大の工夫は膨大な測定データの解析方法にある。まず、理論値と比較するため励起強度の規格化方法を確立した。次に、装置の波数分解能の計算を行った。そして、バックグラウンドとシグナル形状を正確に見積もるフィッティング方法を確立した。これらにより、超伝導相磁気励起の波数空間構造がエネルギー方向に屹立した格子非整合励起と、母物質での反強磁性ゾーンセンターから広がるスピン波状励起の重ね合わせで表現されることを示した。そしてスペクトル形状や温度変化から、前者は遍歴電子スピン励起であり、後者は局在スピンの性質の励起であることを主張した。磁気励起の起源が複数であることを、低温スペクトルの解析から直接的明らかにしたことは、世界に先駆けた結果であり高く評価できる。この遍歴・局在の階層的磁気励起を考えることで、本研究対象の LSCO 系のみならず、二層系など異なる銅酸化物系の磁気励起を一貫して理解できることを示した。本研究の結論を起点とした発展研究により超伝導相電子状態の根幹理解へ繋がると考えられる。

本博士論文は、ホールドーブ系銅酸化物の磁気励起メカニズム解明に向けた重大な知見を含み、またその研究過程において創意工夫が在り、今後の著者の自立した研究活動能力を証明する内容である。よって、佐藤研太郎氏提出の本論文は博士(理学)の学位論文に値するものとして合格を認める。