

专题: 关联电子材料与散射谱学

共振非弹性 X 射线散射在量子材料领域的应用

周克瑾[†]

(英国钻石同步辐射光源, 哈维尔园区, 迪德科特 OX11 0DE)

(2024 年 7 月 15 日收到; 2024 年 8 月 27 日收到修改稿)

共振非弹性 X 射线散射 (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS) 是一种先进的基于同步辐射和自由电子激光光源的光进光出的谱学探测手段. 在过去的十几年, RIXS 的能量分辨不断被提高, 其对凝聚态物质的研究也从最初的晶体场分裂和电荷转移激发, 发展到产生于包括电荷、自旋、轨道、晶格 4 个量子自由度的集体激发行为及相关的序参量. 本文总结了近几年高分辨软 X 射线 RIXS 在量子材料领域, 如铜基和镍基高温超导材料等离子激发及磁激发的研究, 量子材料中的集体轨道激发、激子激发和高阶磁激发, 以及对磁性金属和拓扑磁性材料中磁激发的探测.

关键词: 共振非弹性 X 射线散射, 元激发, 高温超导, 一维量子自旋链, 拓扑磁性材料

PACS: 73.20.Mf, 74.72.-h, 75.30.Fv, 61.05.cf

DOI: 10.7498/aps.73.20241009

CSTR: 32037.14.aps.73.20241009

1 引言

在凝聚态物理领域, 量子材料最初只包括具有强电子关联效应的体系. 过去的几十年里实现的高温超导、巨磁阻材料、重费米子以及多铁材料等都是量子材料的典型代表^[1]. 随着凝聚态物理学的发展, 量子材料的概念也被延伸, 包含了不具备强电子关联效应但呈现反常量子效应的材料, 如拓扑绝缘体、狄拉克电子系统. 量子材料也可以“玩”出新花样. 通过把强电子关联、磁性及拓扑性质结合, 在具有笼目结构的一系列磁性拓扑材料中逐一实现了陈数和外尔拓扑磁性、平带多体关联性、非传统电荷密度波、超导等^[2]. 通过改变材料的形貌及维度, 量子材料衍生出了新的分支学科. 比如具备高强度和高电导率的石墨烯, 呈现超导态的碱金属掺杂富勒烯, 高强度及弹性模量的碳纳米管, 以及具备强关联性及超导的扭转双层石墨烯等^[3]. 新颖的量子材料或量子现象也可以在两种不同母体材

料的界面处衍生出来. 例如, 当把两个宽带且非磁性的绝缘体铝酸镧和钛酸锶结合在一起, 他们的界面呈现出诸如二维高导电率、超导、铁磁性、磁阻等现象^[4,5]. 比如生长在钛酸锶基底上的原子层厚度的硒化亚铁薄膜, 其超导转变温度与块状材料相比提高了将近一个量级^[6]. 可以说, 广义的量子材料包括了具备电子关联性和量子自由度及各种序参量耦合效应的凝聚态物理体系.

从实验的角度, 角分辨光电子能谱和扫描隧道显微镜对量子材料能带结构及费米子的探测做出了极其重要的贡献. X 射线谱和光谱可以帮助我们了解量子材料的磁学和光学性能. 非弹性中子散射为我们提供了体系集体磁激发的重要信息. 量子材料的奇异性质很多时候来自于各量子自由度 (如电荷、自旋、轨道、晶格) 间的耦合及各种序参量的竞争与合作. 实验上探测这些序参量及各自由度的集体激发将会是理解量子材料的关键步骤. 在过去的二十年, 同步辐射光源技术的发展使得共振非弹性 X 射线散射 (resonant inelastic X-ray scattering,

[†] 通信作者. E-mail: kejin.zhou@diamond.ac.uk

RIXS) 获得了长足进步^[7]. RIXS 是一种基于光进光出二次过程的探测手段. 通过调整入射光子能量到被研究材料的某个芯能级, 芯能级电子被共振激发到未占据态. 由于含有芯空穴中间态的不稳定性, 价带上电子退激发回芯能级, 并伴随着 X 射线发射. 如果将出射光子进行能量分辨, RIXS 谱包含了凝聚态体系的局域晶体场激发和电荷转移激发的信息. 随着能量分辨的提高以及动量分辨的实现, 一个里程碑式的工作是发现 RIXS 可以探测高温超导等材料的集体激发如自旋波或磁子激发^[8-11]. 后续对高温超导及其他量子材料的研究也发现 RIXS 可以探测自旋子激发^[12,13]、轨道子激发^[13-16]、电声子耦合^[17-19]、电荷密度波等^[20-24], 即 RIXS 逐渐成为研究量子材料体系中有有序态和集体波色子激发的一个理想实验手段.

本文第 1 节讨论 RIXS 对铜氧超导中集体等离子激发的研究; 第 2 节总结了 RIXS 对量子材料中集体轨道激发和激子激发的研究进展; 第 3 节介绍近几年 RIXS 对新发现的镍基氧化物超导材料的探索; 第 4 节为磁性量子材料高阶磁激发的讨论; 第 5 节简要概括了 RIXS 在磁性金属及拓扑磁性材料领域的最新进展.

2 铜氧超导的等离子激发

铜氧化物高温超导在凝聚态物理及材料物理领域占据着极其重要的位置. 与传统 BCS 超导相比, 铜氧超导体通过电子或空穴掺杂, 其超导临界温度最高可达 160 K. 无论是对铜氧超导电子配对机制的基础研究, 还是对其在工业产业界的应用都是目前科学技术探索的前沿代表之一. 铜基包括镍基超导、铁基超导、重费米子等超导材料具有与传统 BCS 超导体显而易见的不同之处. 首先, 这类体系因未满壳层 d 或 f 电子而具有很强的电子关联性. 比如铜氧超导因较小的电荷转移能以及较强的铜 3d-氧 2p 电子轨道杂化, 形成了经典的能阐述铜氧超导配对对称性的 Zhang-Rice singlet 能带^[25]. 大量研究证明铜氧局域晶体场及配位结构与超导临界温度密不可分^[26,27]. 其次, 绝大多数这类超导体的母体为反铁磁材料. 由化学掺杂引入的电子或空穴, 一方面破坏了反铁磁有序态, 另一方面电荷及自旋往往会形成有序态 (如电荷及自旋密度波). 超导有序态与反铁磁涨落及电荷自旋有序

态息息相关, 是超导配对机制研究课题的一个重要组成部分^[28]. 最后, 绝大多数该类超导体内电子表现出低维度特征. 根据 Mermin-Wagner 理论, 量子涨落在低纬度空间变得很重要. 因此二维反铁磁自旋涨落被认为是高温超导机制的最佳候选.

理论研究预言, 被介电层分隔的周期性二维导电平面会呈现出一种特殊的等离子激发. 受导电层间未屏蔽的库仑相互作用影响, 等离子激发的色散关系会从类似于各项同性三维体系内的光学支变成声学支, 并同时沿着面内及面外方向色散, 呈现出明显的三维色散关系, 如图 1(b) 所示^[29]. 因铜氧超导体包含导电铜氧面及较差的层间库仑屏蔽, 类似的等离子激发被预测也存在于铜氧超导中. 有意思的是, 一些理论计算提议电子与声学支等离子体的相互作用对高温超导临界温度有大概 20% 的贡献^[29-31]. 虽然光学谱和透射模式的电子能量损失谱均观察到了等离子激发, 直到最近利用高分辨 RIXS 才在实验上完整地观察到电子掺杂铜氧超导 $\text{La}_{1.825}\text{Ce}_{0.175}\text{CuO}_4$ 和 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 中探测到了等离子激发的三维色散关系^[32,33]. 通过探测 $\text{La}_{1.825}\text{Ce}_{0.175}\text{CuO}_4$ 中铜 L 吸收边, 声学支的等离子激发沿着铜氧面内 h 方向及垂直于铜氧面 l 方向均表现出很强的色散 (文献 [32] 中图 2(a), (b)). 对于后者, 色散关系在 $l = 1.0$ 处达到最小值 (以与晶格相对应的 $2\pi/c$ 为单位) (文献 [32] 中图 3(a)). 如果以与铜氧面间距相对应的 $2\pi/d$ 为单位 ($d = c/2$, 见图 1(a)), 该动量转移对应于 $l^* = 0.5$. 对于空穴掺杂铜氧超导体, RIXS 也探测到相似的声学支等离子激发色散^[34,35]. 区别于电子掺杂铜氧超导, 等离子激发大部分的谱权重集中在氧 K 边, 暗示着氧 2p 电子轨道在空穴掺杂铜氧超导体的重要性. 有意思的是, 虽然空穴掺杂铜氧超导 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ (LSCO) 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) 具备完全不同的 c 轴晶格常数, 声学支等离子激发同时在 $l = 1.0$ 处呈现最小值, 见图 1(c), (d), (e), 与电子掺杂铜氧超导等离子激发行为一致, 证明其普适的三维色散关系. RIXS 对 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ 研究发现声学支等离子激发在布里渊中心有 120 meV 的能隙, 为类声学行为^[36]. 导致能隙的原因因为铜氧面层间不可忽略的电子跃迁, 后者与超导正常态时 c 轴方向的输运行为、库珀对约瑟夫森隧穿以及超导临界温度或许有不可忽略的联系. 理论上来说, 弱关联作用的层间自由电子模型 (例如无规相近似, RPA) 和强关联作用模型

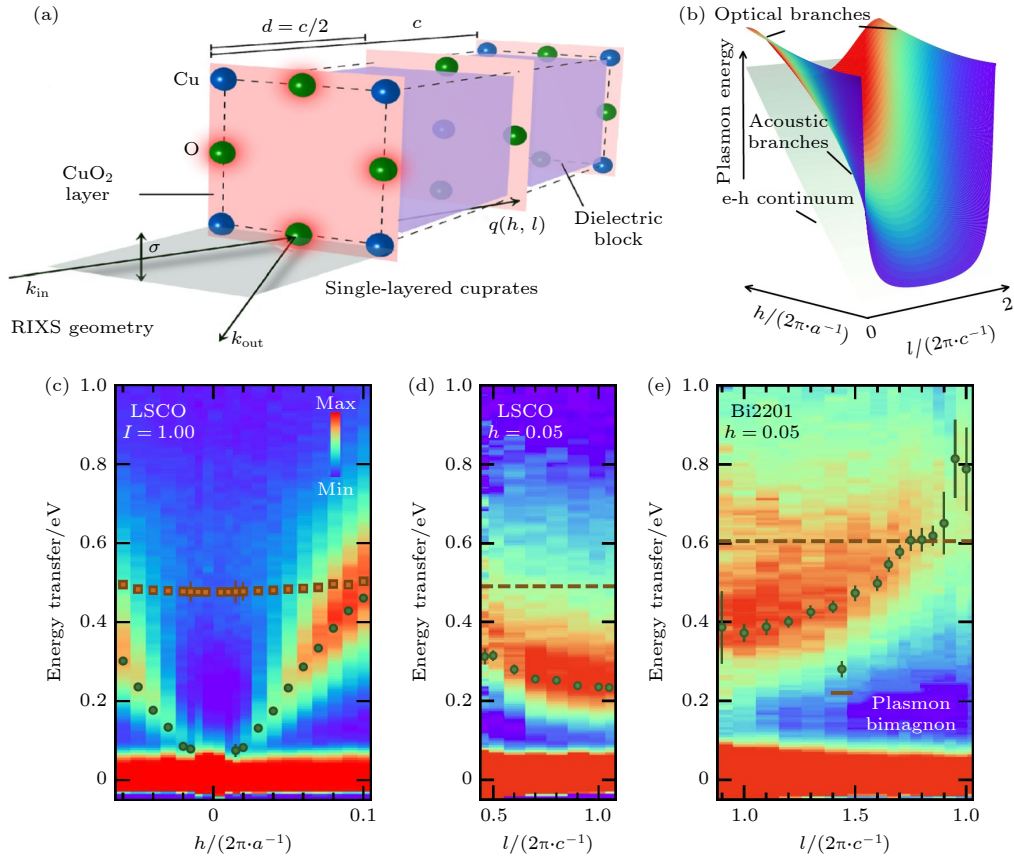


图 1 空穴掺杂铜氧超导体 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+d}$ 中三维类声学支等离子激发^[32] (a) 单层铜氧化物的结构示意图及 RIXS 散射几何结构; (b) 单层铜氧化物的声学支等离子激发三维色散关系示意图; (c) 空穴掺杂铜氧超导体 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ 中类声学支等离子激发在 $l = 1.0$ 时沿着 h 方向的色散关系, 其中绿色圆点和红色方块分别代表着等离子激发谱和双磁子激发谱的峰值; (d), (e) 空穴掺杂铜氧超导体 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+d}$ 中类声学支等离子激发在 $h = 0.05$ 时沿着 l 方向的色散关系, 其中绿色圆点和红色虚线分别代表等离子激发谱和双磁子激发谱的峰值

Fig. 1. Three-dimensional acoustic-like plasmons in hole-doped cuprate superconductors $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+d}$ ^[32]: (a) Schematic crystal structure of a single-layered cuprate and the experimental geometry of RIXS; (b) the schematic view of three-dimensional acoustic-like plasmons in (E, q) -space in a single-layered cuprate superconductor; (c) the acoustic-like plasmon dispersion in the hole-doped $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ along h direction at a fixed $l = 1.0$, where green dots and red squares represent the peak positions of plasmons and bi-magnons respectively; (d), (e) the acoustic-like plasmon dispersion in the hole-doped $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+d}$ along l direction at a fixed $h = 0.05$, green dots and red dashed lines represent the peak positions of plasmons and bi-magnons respectively.

(如 t -J-V) 均被用来对声学支等离子激发进行过描述, 某种程度上让我们对这种双粒子电荷集体激发的理解造成了困扰. 最新的 RIXS 研究通过对比相同空穴 ($\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$) 和电子 ($\text{La}_{1.84}\text{Ce}_{0.16}\text{CuO}_4$) 掺杂浓度的铜氧超导, 发现两者的类声学支等离子呈现出不同的色散速度. 系统化的理论计算发现, 采用强关联作用的 t -J-V 模型可以很好地描述实验结果, 而 RPA 模型必须采用重整后的能带参数, 即额外考虑电子关联效应, 才可以准确地描述类声学支等离子激发. 该工作不但统一了两种研究等离子激发的理论模型, 且强调了电子关联即使在长波长的双粒子电荷激发中也起着重要作用^[37].

3 量子材料中的轨道激发和激子激发

在量子材料中, 不仅电子的电荷及自旋可以形成周期性的有序态, 电子所占据的轨道也能形成有序态. 这些微观的有序态往往耦合在一起, 与量子材料的宏观奇异性质 (如超导、巨磁阻现象、金属绝缘转变) 密不可分. 理解这些现象及其背后的机理往往需要探测各个自由度的集体激发. 这其中集体电荷激发和集体自旋激发均已被 RIXS 谱学所探测到. 而对集体轨道激发的探索相对来说较少. 广义上, 轨道激发也可以被认为是激子的一种, 只不过激子中的空穴与电荷占据两个不同的电子轨道. 我们知道量子材料在低维度时往往具有很强的

量子涨落. 一个经典的例子是一维铜氧化物中的电子激发可以分解为自旋子 spinon 及空穴子 holon, 且这两种准粒子可以在一维体系中自由传输. 这种自旋-电子分离现象是粒子分数化的一个典型代表, 实验上也已被光电子能谱所证实^[38,39]. 如果自旋和电子可以分离, 那自旋与轨道是否也会有类似的分数化行为呢? 2012 年, 高分辨 RIXS 对一维的自旋铜基材料 Sr_2CuO_3 进行研究, 发现铜 3d 电子轨道确实表现出自旋-轨道分离现象^[13]. 如图 2(a) 所示, 自旋激发一直延伸到 0.8 eV 且呈现出很强的色散行为, 其低能和高能部分分别具有 π 及 2π 的周期性. 这种自旋激发为双自旋子连续激发谱 (two-spinon continuum) 与中子非弹性散射所观察到的结果一致. 在 2—3 eV 能量范围内, RIXS 探测到轨道激发. 这些激发为从基态 $3d_{x^2-y^2}$ 到更高能级的 3d 轨道激发. 大多数过渡金属氧化物的 RIXS dd 激发一般不表现出色散行为, 且可以通过局部的晶体场或配位场理论进行解释. 而 Sr_2CuO_3 一维体系中的 dd 激发, 尤其是 d_{xz} 轨道, 表现出明显的色散即集体激发行为. 类似于双自旋子连续激发, d_{xz} 轨道激发低能部分和高能分支也呈现出 π 及 2π 的周期性. 通过建立自旋和轨道哈密顿量, 且引入自旋和轨道超交换作用, 理论计算可以很好

地描述实验结果. Sr_2CuO_3 一维体系所表现出的自旋与轨道的集体激发证明在一维量子材料中, 除分数化的自旋子与空穴子外, 体系内也存在着分数化的自旋-轨道分离, 即自旋子和轨道子^[13]. 在更高维度的体系内, 量子涨落减弱, 轨道子往往会与磁子相互影响从而减弱其色散行为. 有意思的是, 最新的高分辨 RIXS 研究发现轨道子存在于二维铜氧化物内^[40]. 图 2(b) 为无顶角配位氧的铜氧化物 CaCuO_2 RIXS 实验结果. 可以看出 d_{xy} 轨道和 d_{xz}/d_{yz} 轨道 dd 激发具有明显的色散. 图 2(c) 为二阶求导后的 d_{xy} 轨道 dd 激发, 沿着高对称 ($\pi, 0$) 及 (π, π) 方向能量色散达到 50 meV. 类似的集体轨道激发在另一个无顶角配位氧的铜氧化物 Nd_2CuO_4 中也被观察到^[40]. 理论上, 这类集体轨道激发也可以从自旋轨道模型来解释. 如图 2(d) 所示, 在二维铜晶格内, $3d_{xy}$ 轨道到最近邻的跃迁因会产生轨道子和磁子相互作用而被强烈限制. 而到次近邻的跃迁可以避免两个集体激发的相互影响. 图 2(d) 为 $3d_{xy}$ 轨道通过 t'_b 跃迁到次近邻铜离子并形成两个不同对称性的空穴轨道 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} . 最后 $d_{x^2-y^2}$ 空穴轨道通过 t'_a 跃迁回到初时的铜离子, 达到轨道的交换. 这个模型的特点是轨道激发的色散关系不涉及到磁激发, 是个纯粹的轨道超交换模型, 区别

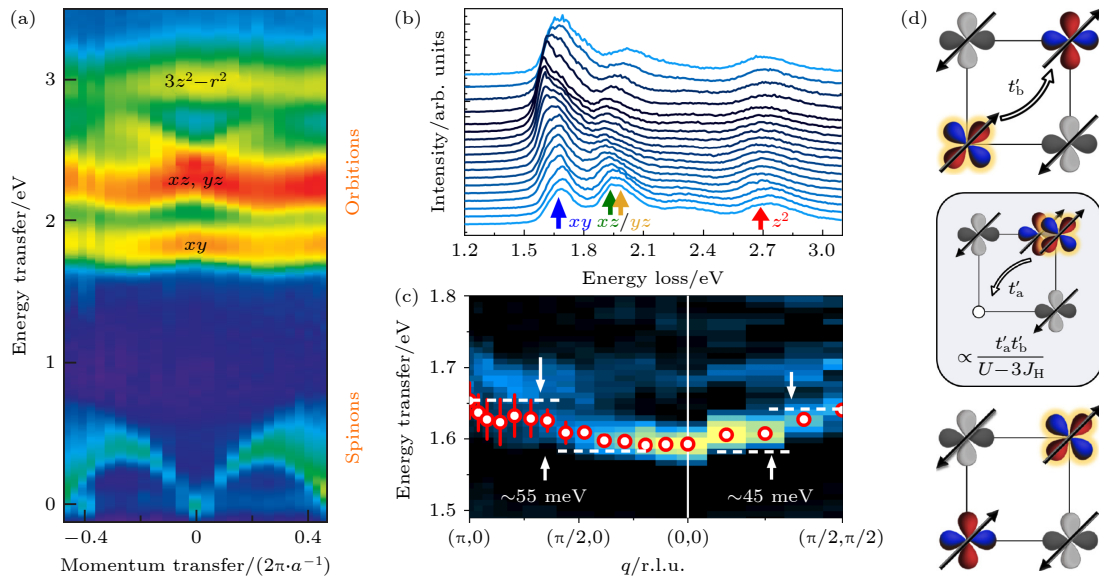


图 2 低维铜氧化物中的集体轨道激发 (a) 一维铜氧化物 Sr_2CuO_3 的 RIXS 实验谱, 0—0.8 eV 能量范围为双自旋子连续激发, 2—3 eV 为轨道子激发^[13]; (b) 二维铜氧化物 CaCuO_2 的 RIXS 实验谱, d_{xy} 和 d_{xz}/d_{yz} 轨道激发呈现色散行为^[40]; (c) 二维铜氧化物 CaCuO_2 的 RIXS 实验谱 (图 (b)) 二阶求导结果, d_{xy} 表现出 50 meV 左右的色散^[40]; (d) 二维铜晶格中纯粹轨道超交换机制^[40]

Fig. 2. Collective orbital excitations in the low-dimensional copper-oxides: (a) Representative RIXS spectrum of a one-dimensional cuprate Sr_2CuO_3 , the mode within 0–0.8 eV is the two-spinon continuum, the mode within 2–3 eV is the orbital^[13]; (b) RIXS spectra of two-dimensional cuprate CaCuO_2 in which d_{xy} and d_{xz}/d_{yz} orbitals disperse in (E, q) space^[40]; (c) the second derivative of CaCuO_2 RIXS spectra shown in panel (b), the bandwidth of the d_{xy} orbital dispersion is about 50 meV^[40]; (d) pure orbital superexchange mechanism in two-dimensional copper lattice^[40].

于一维的自旋-轨道超交换机制. 另外, 跃迁能量 t' 与电荷转移能也有关, 这也可以解释有顶角配位氧的 La_2CuO_4 铜氧化物因其较大的电荷转移能导致跃迁能量 t' 和轨道超交换减弱而使得轨道色散几乎不被实验所观察到^[40].

结合光致发光光谱、光吸收谱及高分辨 RIXS 的研究发现范德瓦耳斯反铁磁二维材料 NiPS_3 在 1.48 eV 附近及 50 K 以下呈现出超窄的激子激发^[41]. 该激子被理解为类似于从 Zhang-Rice 三重态 ($^3\text{A}_{2g}$ 对称性) 到 Zhang-Rice 单重态 ($^1\text{A}_{1g}$ 对称性) 的激发, 即自旋翻转激子激发. 最新的 RIXS 研究证明 NiPS_3 基态可以被 d^8 轨道占有态描述, 激子激发更多是受到原子洪特交换能的控制^[42]. 有意思的是, 自旋单重态的激子表现出一定程度的色散行为, 如图 3(a), (b) 所示^[42]. 换句话说, 虽然单重态激子受原子洪特交换能主导, 微观的非最近邻交换对其有显著的影响, 从而导致其在体系内传输形成集体激子激发. 类似的三重态到单重态的集体激子激发也在反铁磁镍基卤化物 NiX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 中被观察到^[43]. 图 3(c) 中 RIXS 对 NiBr_2 的探测显示激子具有很明显的色散关系. RIXS 对系列的镍基卤化物研究发现, 类似于 NiPS_3 中的激子情况, 激子激发能量受原子洪特交换能控制. 然而金属-配位杂

化及共价对洪特能量有显著的屏蔽效应, 导致激子激发能量随着杂化/共价的增强而减小. 值得一提的是, RIXS 是目前研究集体激子激发在倒空间色散关系的唯一谱学手段, 且本开拓性工作为研究其他量子材料中的激子激发提供了重要的参考价值.

4 镍氧超导的 RIXS 研究

在过去的几十年, 超导领域研究的一个经典课题是如何在其他量子材料内复制出二维铜氧化物的电子结构以望实现高温超导. 在所有的候选者中正一价的镍氧化物因具备与铜氧化物相同的价电子数 $3d^9$ 被寄予厚望. 然而一价镍氧化物天然的不稳定性限制了块状材料的制备. 直到 2019 年, 基于钛酸锶衬底无限层结构的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 超导单晶薄膜 ($T_c \sim 9\text{--}15\text{ K}$) 被成功制备出^[44]. 结构上, 无限层镍氧化物与无限层铜氧化物相同, 且 CuO_2 和 NiO_2 为含有 $3d^9$ 价电子数的准二维平面. 然而它们的电子结构却不尽相同^[45]. 首先, 铜氧化物为典型的电荷转移型莫特绝缘体, 即电荷转移能 (Δ) 小于库仑相互作用力 (U). 理论计算和谱学研究均表明, 无限层镍氧化物中的 Δ 要比 U 大, 使得这个体系更适合用莫特-哈伯德模型来描述. 如图 4(a)

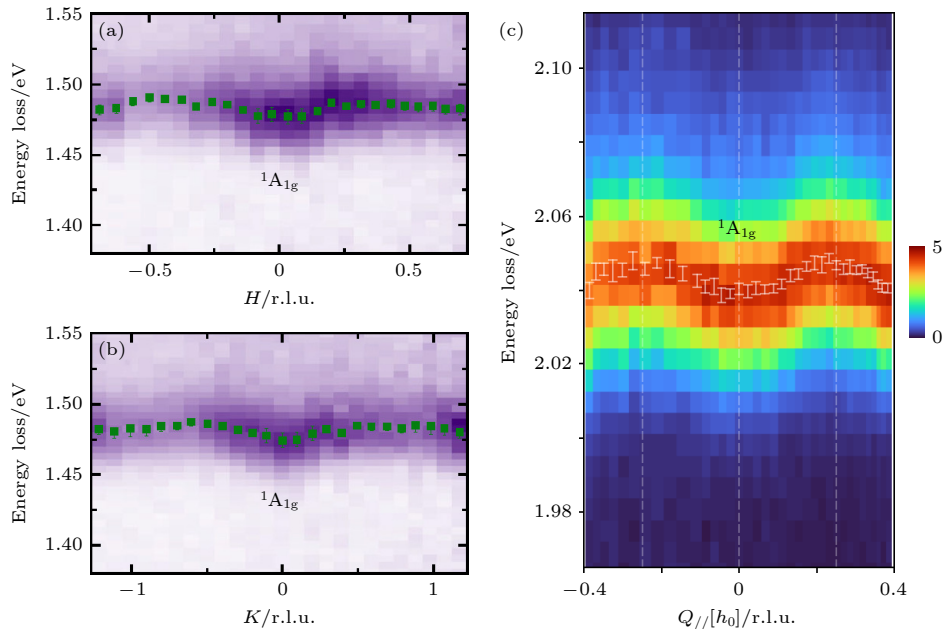


图 3 NiPS_3 和 NiBr_2 中集体激子激发 (a) NiPS_3 中自旋单重态激子激发 $^1\text{A}_{1g}$ 沿着 H 方向的色散行为^[42]; (b) NiPS_3 中自旋单重态激子激发 $^1\text{A}_{1g}$ 沿着 K 方向的色散行为^[42]; (c) NiBr_2 中自旋单重态激子激发 $^1\text{A}_{1g}$ 沿着 H 方向的色散行为^[43]

Fig. 3. Collective exciton excitations in NiPS_3 and NiBr_2 : (a) Dispersion behaviour of the spin-singlet exciton $^1\text{A}_{1g}$ in NiPS_3 along H direction^[42]; (b) the dispersion behaviour of the spin-singlet exciton $^1\text{A}_{1g}$ in NiPS_3 along K direction^[42]; (c) the dispersion behaviour of the spin-singlet exciton $^1\text{A}_{1g}$ in NiBr_2 along H direction^[43].

所示, 氧的占据态电子主峰离费米面大概 4 eV, 这与电荷转移型莫特绝缘体 NiO 或者负电荷转移型的钙钛矿镍氧化物 NdNiO_3 完全不同. 后者的氧占据态接近于甚至超过了费米面^[46,47]. 其次, 密度泛函理论计算表明无限层镍氧化物中稀土离子在 Γ 点有不可忽略的 5d 电子电荷态并呈现 $3d_{z^2}$ 轨道对称性^[45]. 图 4(b) 显示 NdNiO_2 的 RIXS 谱, 其中能量损失在 1 eV 的轨道激发和对角线的荧光激发与钙钛矿 NdNiO_3 的 RIXS 谱类似, 证明两者具有可比拟的晶体场 $t_{2g}-e_g$ 能级劈裂 ($10 D_q$) 及电子离域性^[46,47]. 有意思的是, NdNiO_2 除此之外在能量损失 0.6 eV 左右还有一个激发态. 相同能量的激发也呈现在 LaNiO_2 中. 多重态理论计算证明该激发态来源于镍 3d- 稀土 5d 杂化, 表明母体为自掺杂的复杂体系^[45]. 区别于无限层镍氧化物, 铜基氧化物中不存在类似的杂化态及自掺杂电子结构.

当铜氧化物掺入空穴电荷时, 受较小电荷转移

能的影响, 掺入的空穴大部分进入到配位氧离子中, 且空穴态自旋与铜离子局域电子自旋形成经典的 Zhang-Rice 自旋单重态. 那么无限层镍氧化物被空穴掺杂后形成的 $3d^8$ 自旋态情况如何呢? 图 4(c) 给出母体与掺杂超导体镍 L_3 边吸收谱的对比^[48], 可以看出掺杂超导体的吸收谱在共振峰后有强度增强. 将超导与母体的吸收谱做对比发现两者的差, 即空穴掺杂产生的 $3d^8$ 电子态呈现出各向异性. 图 4(d) 为 $3d^8$ 电子占据情况的两种不同自旋态示意图: 强晶体场劈裂导致的低自旋态 ($S = 0$), 或者强洪特交换能引起的高自旋态 ($S = 1$). 通过多重态理论模拟, 发现两种自旋态所引起的 $3d^8$ 镍 L_3 边吸收谱有显著差别, 且低自旋态与实验结果符合较好, 如图 4(e) 所示. 虽然低自旋态 $3d^8$ 镍基体系不常见, 但在低对称性体系如无顶角氧无限层镍基中, 因两个 e_g 轨道能量差较大, 体系优先选择低自旋态作为基态^[48].

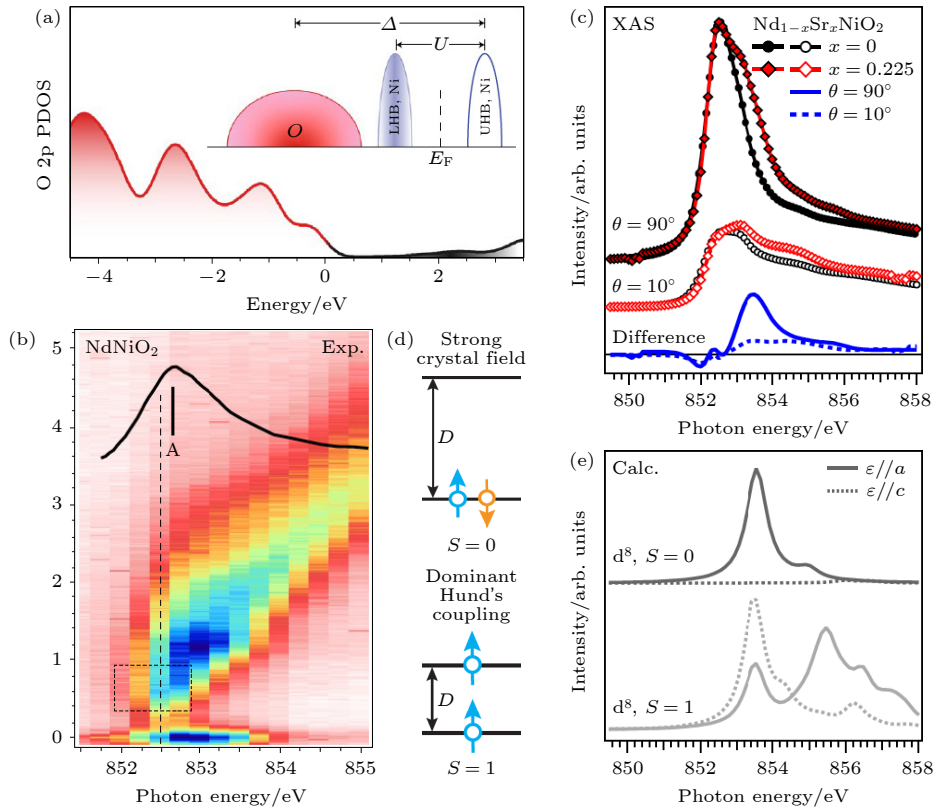


图 4 NdNiO_2 的电子结构 (a) NdNiO_2 的费米能级附近态密度示意图^[45]; (b) NdNiO_2 的 Ni L_3 -RIXS 实验谱, 黑线为 Ni L_3 -XAS 实验谱, 黑色虚线长方形标出 Ni 3d- Nd 5d 杂化 dd 峰^[45]; (c) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ($x = 0, 0.225$) Ni L_3 -XAS 实验结果^[48]; (d) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 自旋单重态和自旋三重态示意图; (e) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 自旋单重态和自旋三重态理论计算结果^[48]

Fig. 4. Electronic structure of NdNiO_2 : (a) Schematic view of the density of states near Fermi level in NdNiO_2 ^[45]; (b) Ni L_3 -energy-dependent RIXS spectra. The black solid line represents Ni L_3 -XAS spectrum, and the black dashed rectangle highlights the hybridized dd peak between Ni 3d and Nd 5d orbitals^[45]; (c) the Ni L_3 -XAS experimental spectra of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ($x = 0, 0.225$)^[48]; (d) schematic view of the spin-singlet and spin-triplet state in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$; (e) the theoretical calculation of the spin-singlet and spin-triplet XAS in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ^[48].

无限层镍氧化物属于平面型镍基材料 $R_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$ (R 为稀土元素, n 为 NiO_2 层数) 的一员. 除无限层镍基体系外, $Nd_6Ni_5O_{12}$ 被发现具有类似于最优掺杂铜基体系的电子数 ($3d^{8.8}$), 并能够产生 $T_c \sim 13$ K 的超导^[49]. 最近的氧 K 边 RIXS 谱学对比了 3 层体系 $La_4Ni_3O_8$ 和 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的电子结构. 结合多重态计算, 发现 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的库仑作用力远大于其电荷转移能, 与之前的研究一致. 而这两个参数在 $La_4Ni_3O_8$ 体系内却相当 ($U = 6.5$ eV, $\Delta = 5.6$ eV). 该结果表明平面型镍基 $R_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$ 的电子结构并不像最初的理解那样属于莫特-哈伯德模型, 而是介于电荷转移和莫特-哈伯德模型之间, 换句话说, 配位氧对费米面的贡献也不可忽略^[50].

包括铜氧化物在内的非传统高温超导体, 磁激发被认为是超导配对机制最潜在的候选者. 不同于反铁磁的铜基母体, 无限层镍氧化物母体不具备长程磁有序态^[51]. 探测其短程磁激发于是成为镍基超导研究一个很重要的课题. 由于非弹性中子散射无法对纳米厚度的薄膜样品进行探测, RIXS 成为唯一能研究这个体系磁激发的实验手段. 图 5(a) 为 RIXS 在 $NdNiO_2$ 母体镍 L_3 边探测到的低能磁激发沿着 3 个高对称方向的色散关系^[52]. 可以看到磁激发在整个被探测区域具有完整的峰型且色散明显, 从一定程度上反映了无限层镍氧化物较强的电子关联性. 通过对磁激发进行线性自旋波拟合, 我们可以获得最近邻反铁磁超交换能 $J_1 = 63.6$ meV, 次近邻铁磁超交换能 $J_2 = -10.3$ meV. 图 5(b) 给出了铜基母体 La_2CuO_4 的自旋波激发色散关系^[53,54]. 对比显示两者的磁激发色散关系相同. 这个结果有几个显著的意义: 1) 无限层镍基母体虽然不具备反铁磁长程序, 其短程磁涨落很强, 最近邻反铁磁超交换能为铜基的一半; 2) 类似于铜基, 无限层镍基母体趋向于 (π, π) 处形成反铁磁中心; 3) 反铁磁涨落或许为镍基超导配对的重要贡献.

对铜基氧化物, 电荷掺杂的引入一方面破坏了长程反铁磁有序态, 另一方面掺入的电荷也会形成中短程电荷有序态, 与超导有序态有着紧密的联系. 这个现象在铜基超导中普遍存在. 对于无限层镍基超导, 是否也有类似的电荷有序态呢? RIXS 研究发现, 在 $La_{1-x}Sr_xNiO_2$ 和 $NdNiO_2$ 镍基体系内接近 $(1/3, 0, 1/3)$ 波矢处存在着类似电荷有序态的平移对称性破缺^[55-57]. 扫描透射电子显微镜及

共振 X 射线散射声明该平移对称性破缺大部分来自于氧空穴的有序排列而非本征电荷有序态^[58]. 有意思的是, 最新的 RIXS 对系列 $RNiO_2$ ($R = La, Pr, Nd$) 研究发现只有 $LaNiO_2$ 显示电荷有序态特征, 证明电荷有序在无限层镍基氧化物内还是个需要继续探讨的课题^[59].

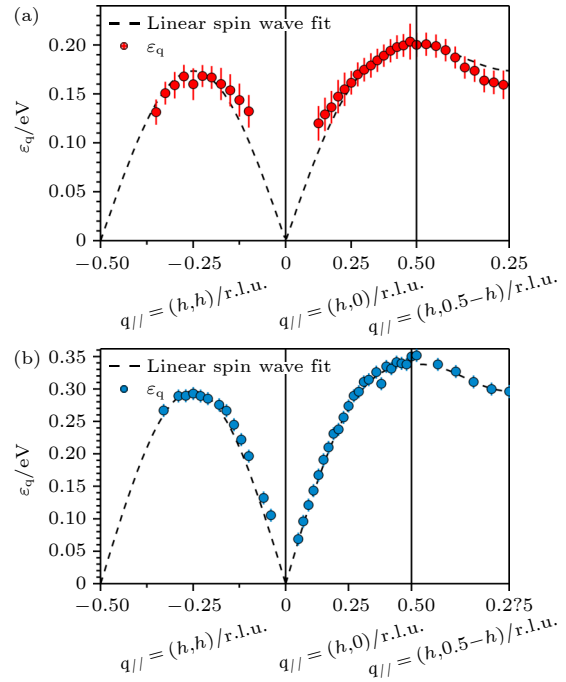


图 5 (a) $NdNiO_2$ 和 (b) La_2CuO_4 中集体磁激发沿着动量空间高对称线的色散关系, 其中红色和蓝色实心圆点为磁激发拟合峰值, 虚线为线性自旋波拟合结果, 磁激发拟合峰值数据来源于文献^[52,54]

Fig. 5. (a) $NdNiO_2$ and (b) La_2CuO_4 magnon dispersion along the high-symmetry direction in the momentum space. The red dots and blue dots represent the fitted peak positions of magnons. Dotted lines stand for the fitting result of the linear spin-wave theory^[52,54].

2023 年, 镍基超导研究掀起了另一个热点. 对双层镍氧化物 $La_3Ni_2O_7$ 加压到 14 GPa 左右, 研究者发现该体系呈现高达 80 K 的超导转变温度^[60]. 这是除铜氧化物外第一个达到液氮转变温度的高温超导体, 具有划时代的意义. $La_3Ni_2O_7$ 含有双层 NiO_2 面, 且层与层之间的两个 NiO_6 八面体共享顶角氧. 密度泛函理论表明双层镍 $3d_{z^2}$ 轨道之间因超强的电子杂化, 形成成键和反成键分子轨道. 后续众多的理论计算表明镍 $3d_{x^2-y^2}$ 以及 $3d_{z^2}$ 轨道对费米面均有贡献, 且成键分子轨道与超导机制密不可分^[61-63]. 另一方面, 核磁共振 (NMR) 与缪子自旋/弛豫/共振技术 (μSR) 发现 $La_3Ni_2O_7$ 在

150 K 左右形成自旋密度波^[64–67]. 进一步从谱学角度理解低能电子轨道激发以及磁激发对超导研究有举足轻重的作用. 图 6(a), (b) 给出了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 O K 边以及 Ni L_3 边吸收谱^[68]. 如图 6(a) 所示, 在 O K 边的预吸收峰 528.5 eV 附近, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 呈现出与 NdNiO_3 类似但区别于 NiO 的谱型. 相同的情况也发生在 Ni L_3 边. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 NdNiO_3 在 852.4 eV 处均出现一个窄的共振吸收峰跟着一个较宽的卫星峰, 区别于 NiO. NdNiO_3 为负电荷转移体系 ($\Delta < 0$), 由此可以推断 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电荷转移能或许与之类比. 图 6(c), (d) 给出了略入射情况下 Ni L_3 RIXS 谱. 当入射能量调整到窄的共

振峰 852.4 eV 时, RIXS 弹性峰、70 meV 低能激发以及 1 eV 处的 dd 轨道激发均出现共振增强. 而当入射能量调整到较宽的卫星峰时, RIXS 谱中出现能带状的荧光激发. 与 NdNiO_3 RIXS 谱相似, 1 eV 的 dd 激发为典型的 $\text{Ni}^{2+} t_{2g}-e_g$ 能级局域轨道激发, 而荧光部分来自于相对离域的 $3d^8 L$ 和 $3d^7$ 电子态 (L 代表氧到镍的电荷转移). 如果入射光电场沿着 NiO_2 面外, 0.3 eV 及 1.6 eV 处出现 dd 激发且强度比沿着 NiO_2 面内激发要高, 暗示这两个激发或许与 $3d_{z^2}$ 轨道有关. 通过建立两个连体 NiO_6 八面体, 多重态计算给出 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电荷转移最优值介于 0—2 eV 之间. 图 6(b) 显示采用

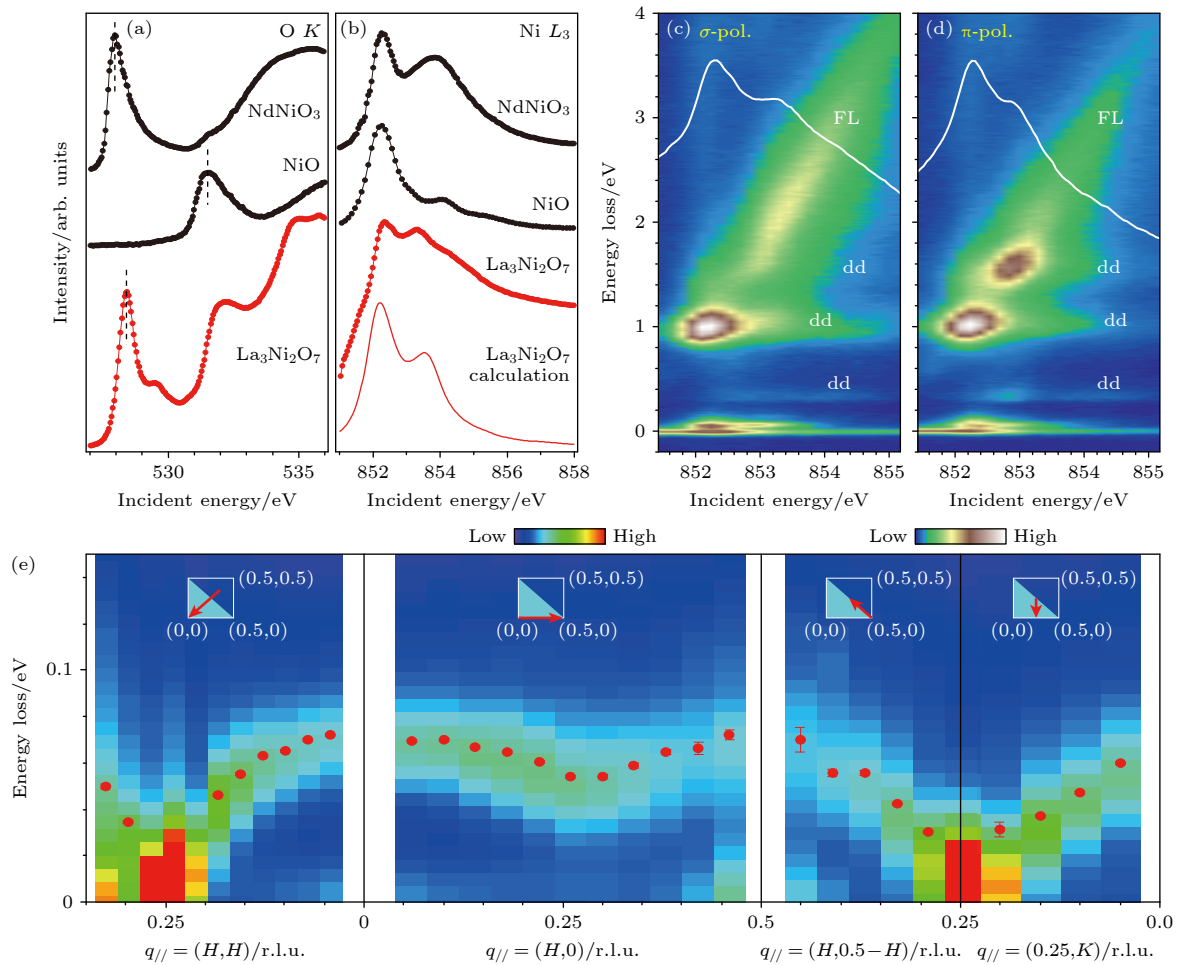


图 6 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 XAS 和 RIXS 结果^[68]. (a), (b) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和参考样品 (NdNiO_3 , NiO) O K 边和 Ni L_3 边的 XAS 谱对比, 所有的吸收谱均采用了 σ 线偏振入射光; (c), (d) Ni L_3 边入射能量依赖的 RIXS 谱, 其中白色实线为对应线偏振模式下的 XAS 吸收谱; (e) Ni L_3 边 RIXS 集体磁激发沿着动量空间高对称线的色散关系, 插图中的红色箭头标出了动量空间的高对称线, 图中红色实心圆点为磁激发拟合峰值

Fig. 6. Experimental XAS and RIXS spectra of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[68]: (a), (b) The O K -XAS and Ni L_3 -RIXS of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ as well as those from the references, all XAS spectra were taken using polarized X-rays; (c), (d) the Ni L_3 -edge energy-dependent RIXS spectra using σ and π polarization, the white solid lines represent the XAS spectra taken by the corresponding linear polarization in each configuration; (e) Ni L_3 -RIXS magnon dispersion along the high-symmetry direction in the momentum space, the red arrows in the inset represent the scanning path, the red dots show the fitted peak positions of the magnons^[68].

$\Delta = 0.5$ eV 的 Ni L_3 边吸收谱计算结果. 理论发现当调整层间 $3d_{z^2}$ 电子跃迁强度时, 吸收谱和 0.4 eV dd 激发发生明显变化, 证明层间 $3d_{z^2}$ 成键分子轨道对电子结构起着重要作用^[68].

图 6(e) 为沿高对称方向的低能激发色散关系^[68]. 因磁激发和声子激发均会出现在 100 meV 内, 通过利用 RIXS 散射偏振装置对低能激发进行偏振分析, 得出低能区主要贡献为磁激发. 有意思的是, 磁激发在 $(1/4, 1/4)$ 处强烈软化并出现一个准弹性散射增强信号. 偏振分析发现准弹性散射为自旋密度波. 这个现象与半掺杂 ($\text{Ni}^{2.5+}$ 价态) $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ 内靠近 $(1/4, 1/4)$ 的自旋密度波非

常相似. 该工作由此提出两种都满足磁激发色散关系的磁结构模型: 自旋-电荷条纹相 (图 7(a)) 和双自旋条纹相 (图 7(b)). 理论拟合结果显示两种情况下层间的自旋超交换 J_z 分别为 67 meV 和 73 meV, 而层内的超交换能 J_1 和 J_2 则小于 5 meV. 这也证明超强的层间相互作用, 与占主导地位的光学支磁激发一致. 对自旋密度波的进一步研究发现其面内相干长度有 27 nm, 而面外只有 0.2 nm, 说明其为准二维的有序态 (图 7(c)). 温度依赖显示其在 150 K 附近强度和相干长度有明显的降低, 如图 7(d), (e), 与文献 [64—67] 报道的 NMR 和 μSR 特征温度一致. 这个工作不仅研究清楚了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

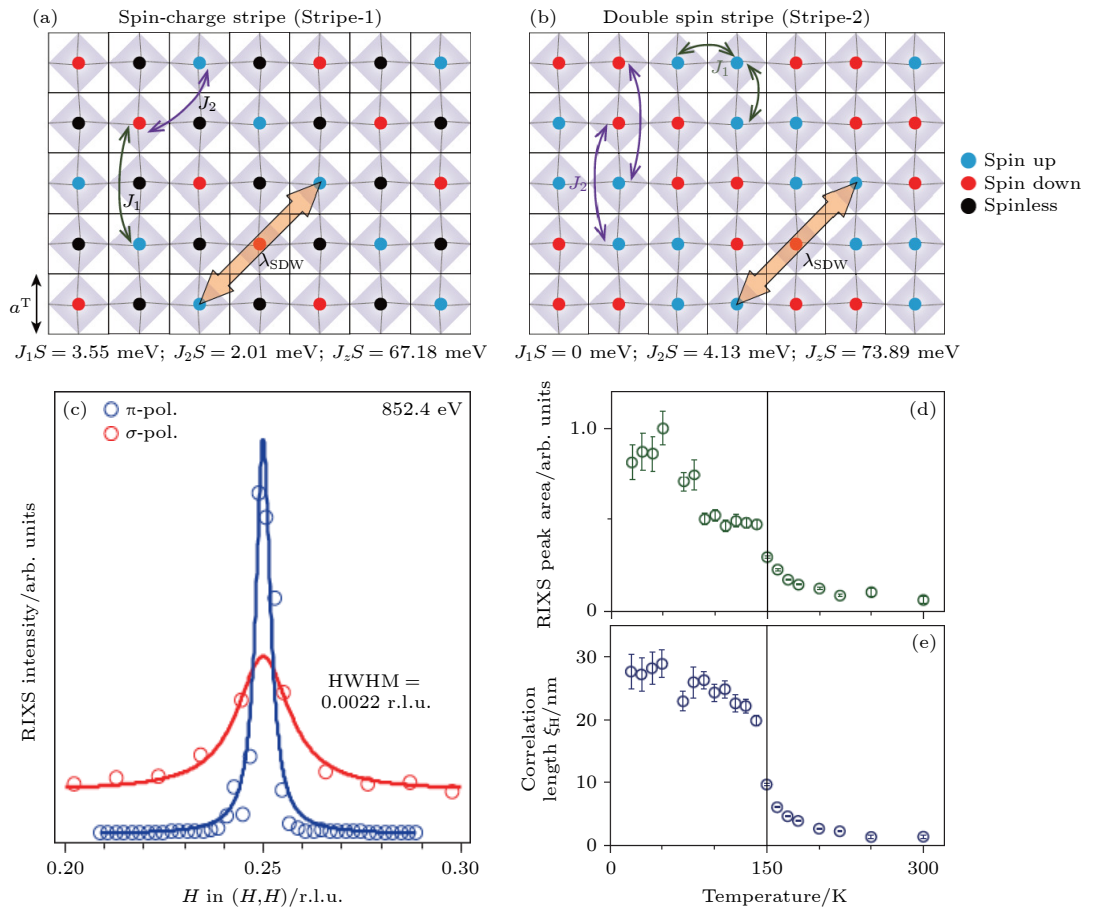


图 7 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的磁结构模型及自旋密度波^[68] (a) 自旋-电荷条纹相模型; (b) 双自旋条纹相模型, 为简化模型, 示意图只显示了镍离子, 实线方格子为面内四方相晶格, 灰色立方体代表 NiO_6 八面体, 蓝色、红色、黑色圆点分别代表自旋向上 Ni^{2+} 、自旋向下 Ni^{2+} 以及 Ni^{3+} . 图中显示出的 J_1S , J_2S , J_zS (垂直于双 NiO_2 面的超交换作用) 为基于各个模型并结合 RIXS 磁激发的最佳拟合结果; (c) 自旋密度波倒空间沿着 (H, H) 方向在不同线偏振入射光下的散射结果; (d) 自旋密度波强度的温度依赖关系; (e) 自旋密度波面内相干长度的温度依赖关系

Fig. 7. Magnetic structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and the spin-density-wave (SDW) results^[68]: (a) Spin-charge stripe (Stripe-1); (b) double spin stripe (Stripe-2), to simplify the models, only Ni ions are shown in the schematic view, solid squares represent the in-plane tetragonal lattice, grey shaded cubes stand for NiO_6 octahedra, blue, red, and black dots represent spin-up Ni^{2+} , spin-down Ni^{2+} , and spinless Ni^{3+} , respectively, J_1S , J_2S , J_zS which is the superexchange interaction perpendicular to the layer are also shown in the figure following the optimized fitting to the experimental data; (c) SDW along (H, H) direction probed by σ and π linear polarized X-rays; (d) temperature dependence of SDW order parameter; (e) the correlation length of CDW as function of temperature.

常压下的基态波函数, 指出低能激发含有氧 2p, 镍 $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ 多轨道贡献, 且层间的强电子耦合形成分子成键轨道 [68]. 后者与观察到的光学支磁激发息息相关. 其次, 磁激发色散给出了层间自旋超交换能. 结合自旋密度波的发现, 该研究为进一步理解 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 磁结构及超导机制理论探索提供了非常有用的实验数据.

5 磁性量子材料的高阶磁激发

包括高温超导体在内的磁性量子材料中的磁激发具有非常丰富的性质. 比如, 铜氧超导体可以形成两个偶极自旋激发但其总量子自旋翻转为零, 即所谓的双磁子. 双磁子的谱权重虽然比偶极磁子要低, 但它的激发能量更高且普遍存在于动量空间, 与高温超导机制或许有着紧密的关系. 在自旋为 $1/2$ 的一维量子链中, 研究发现偶极自旋激发只占据了全部磁激发的 70%—80%, 有相当部分的权重来自于多重自旋激发 [69,70]. 虽然非弹性中子散射对量子材料的磁激发作出了非常重要的贡献, 受其跃迁定则的限制, 中子绝大部分只探测偶极自旋激发. 多重自旋激发只在因磁相互作用下与偶极激发耦合时才能间接地被中子探测到. 最近 RIXS 研究自旋为 $1/2$ 的一维量子链 Sr_2CuO_3 发现在氧 K 边除了双自旋子连续激发谱外, 还探测到了四自旋子激发谱 (four-spinon) [71]. 该激发谱位于双自旋子连续激发谱区域外. 与中子原理不同的是, RIXS 并不依赖于多重自旋与偶极激发的关联作用, 而是因较长寿命的 RIXS 中间态和铜 3d-氧 2p 电子的交换跃迁而使得其可以探测多重自旋激发 [71]. 四自旋子激发最近在一维反铁磁量子链 SrCuO_2 中也被 RIXS 观察到 [72]. 图 8(a) 为 SrCuO_2 一维链示意图, 其中锯齿形的铜原子排列使得链间的相互作用忽略不计, 即主要自旋超交换来自于链内, 与 Sr_2CuO_3 类似. 图 8(b1) 显示在氧 K 边探测到的四自旋子激发谱与 Sr_2CuO_3 中的谱型一致, 呈现出以 $q = 0$ 为中心的球状激发. 有意思的是, 在铜 L_3 边经典的双自旋子连续激发谱区域外, 呈现出类似平带状的多重四自旋子激发, 如图 8(b2) 所示. 基于低能 t -J 模型和 RIXS 散射截面 Kramer-Heisenberg 公式, 氧 K 边和铜 L_3 边的双自旋子连续激发及四自旋子激发均被计算得出, 如图 8(b3), (b4). 与氧 K 边自旋翻转为零情况不同的是, 自旋

激发在铜 L_3 边可以来自于自旋守恒 (SC) 及自旋不守恒 (NSC) 两个通道. 图 8(c1), (c2) 为两个通道的自旋激发谱型. 可以看到, SC 通道四自旋子激发谱型与氧 K 边相似, 集中在 $q = 0$ 区域. 而 NSC 通道的四自旋子激发集中在偶极自旋激发的边缘且在 $q = 0$ 处权重几乎为零. 通过与实验结果对比, 发现 SC 通道与 NSC 通道四自旋子激发占比为 1.9:1, 如图 8(c3), (c4). 为进一步理解多重自旋激发的关联函数, 我们利用超短芯能级寿命近似 (UCL) 对自旋关联函数高阶项进行展开. 计算发现, 一阶的最近邻自旋关联主要引起偶极自旋激发, 如图 8(d1), (d2), 而四自旋子激发主要来自于二阶的次近邻自旋关联作用, 如图 8(d3), (d4). 这些工作表明 RIXS 在研究量子材料多重远程磁激发上的巨大潜力.

对于总自旋数大于 $1/2$ 的量子材料, 多重磁激发图像会更复杂些. 图 9(a) 为经典的 Haldane 自旋链镍氧化物 Y_2BaNiO_5 (YBNO, Ni^{2+} , $3d^8$, $S = 1$) RIXS 自旋激发谱 [73]. 其中, 谱权重最大的分支属于偶极磁激发色散, 激发谱型及强度分布与中子非弹性散射结果高度一致 [74]. 在高于偶极磁激发的能量范围, 一个相对较弱的呈 w 型色散的分支被 RIXS 探测到. 基于对一维铜氧化物的理解, 这部分的激发很可能为多重磁激发. 图 9(f) 给出了 Ni^{2+} ($3d^8$) 量子链自旋激发的微观图像. 蓝色 (红色) 箭头或圆球代表自旋向上 (向下) 的空穴. YBNO 链由镍氧八面体共享顶角氧组成. 对于单个镍氧八面体, $3d^8$ 的两个空穴因洪特交换能大于 e_g 轨道能量劈裂而形成高自旋态 ($S_z = 1$). 在量子链局域范围内, 体系呈现短程反铁磁有序态, 且反铁磁磁畴被量子缺陷 ($S_z = 0$) 隔开, 如图 9(f) 最上排所示的一维链. 当一个空穴的自旋被翻转时, 局域反铁磁交换变成铁磁三重态并在体系内传播形成集体激发, 即偶极磁激发 ($\Delta S_{\text{tot}} = 1$), 如图 9(f) 第二排一维链. 我们知道, RIXS 因中间态超强的自旋轨道耦合使得体系自旋自由度可以不守恒, 末态 $3d^8$ 产生从 $S_z = 1$ 到 $S_z = 0$ 的偶极自旋激发, 如图 9(e) 上. 有意思的是, 在 RIXS 中间态, 2p 与 3d 电子很强的交换能使得 2p 与 3d 电子的自旋态可以交换, 最终获得从 $S_z = 1$ 到 $S_z = -1$ 的四极自旋激发, 如图 9(e) 下 [75]. 在这种情况下, 局域反铁磁交换变成两个近邻的铁磁三重态激发并在一维链中传播 ($\Delta S_{\text{tot}} = 2$), 如图 9(f) 第三排一维链. 除了 $\Delta S_{\text{tot}} = 2$

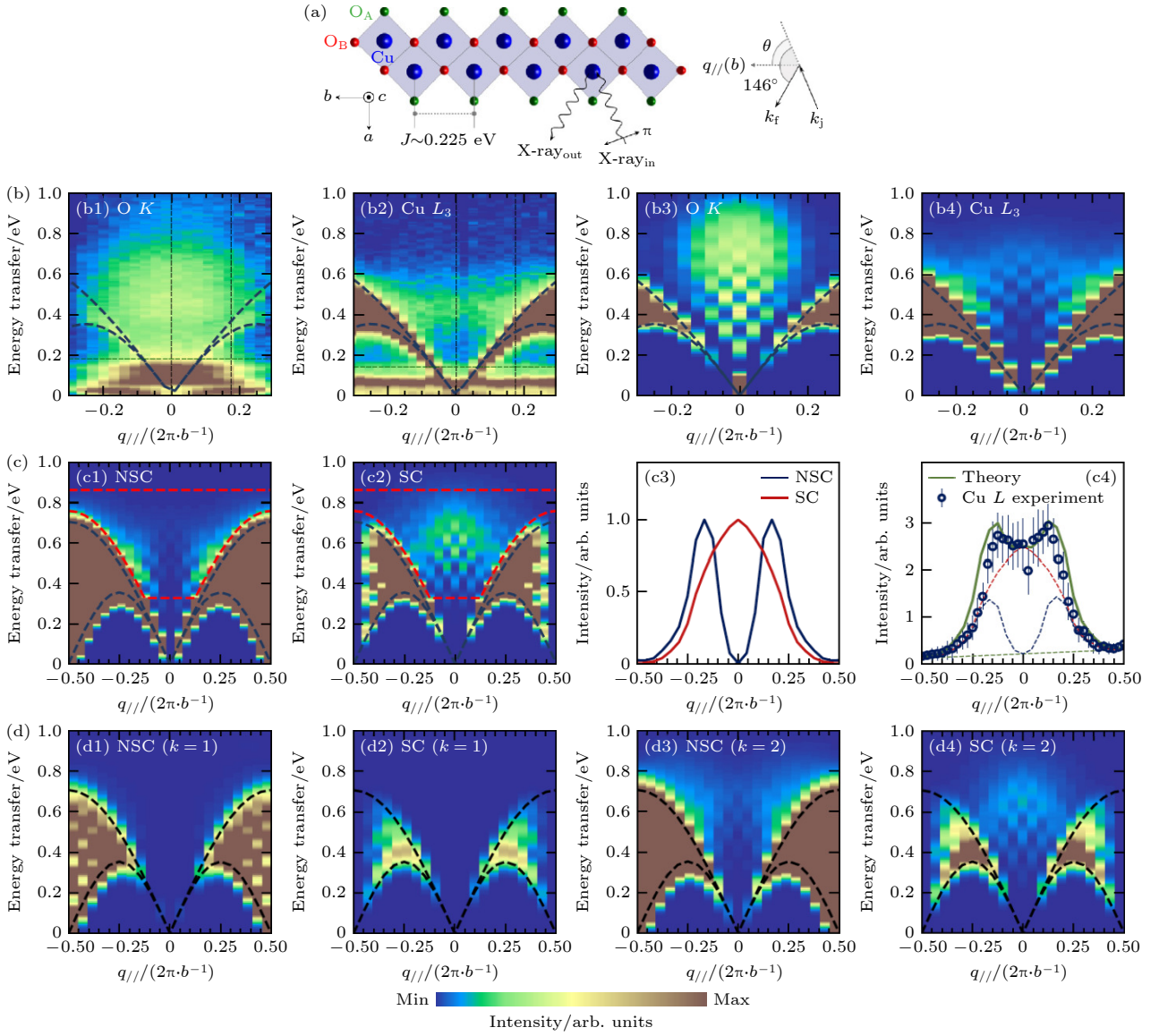


图 8 SrCuO₂ 一维自旋链 RIXS 磁激发^[72] (a) SrCuO₂ 一维自旋链的结构及 RIXS 实验示意图, 入射光采用 π 线偏振光, RIXS 散射角固定在 146° ; (b1), (b2) 氧 K 边及铜 L_3 边 RIXS 实验谱, (b3), (b4) 氧 K 边及铜 L_3 边基于 t-J 哈密顿量和 RIXS Kramer-Heisenberg 散射截面理论计算结果; (c1), (c2) 铜 L_3 边基于 t-J 哈密顿量和 RIXS Kramer-Heisenberg 散射截面理论得出的 SC 及 NSC 两个通道的磁激发结果, (c3) 对应的为多重磁激发积分谱权重 (图 (c1), (c2) 红色虚线部分为积分区域), (c4) NSC 和 SC 理论多重磁激发谱加权平均结果与实验对比; (d) 磁激发谱在 UCL 近似下展开后其一阶项 (d1), (d2) 和二阶项 (d3), (d4) 结果

Fig. 8. RIXS magnon results in the one-dimensional SrCuO₂^[72]: (a) Schematic view of the lattice structure of SrCuO₂ and RIXS experimental geometry. Incident X-rays are π linearly polarized. The scattering angle is fixed to 146° ; (b1), (b2) O K- and Cu L_3 -RIXS experimental spectra, (b3), (b4) theoretical calculations based on the Kramer-Heisenberg formula and t-J Hamiltonian; (c1), (c2) spin-conserving and Non-spin-conserving channels of calculated Cu L_3 -RIXS spectra based on the Kramer-Heisenberg formula and t-J Hamiltonian, (c3) the spectral weight of multi-spinons in both SC and NSC channels integrated over the dotted red regions, (c4) the optimized sum of spectra weight with respect to the experimental data; (d) the first-order (d1), (d2) and the second-order (d3), (d4) component of the calculated spectra under the UCL approximation.

的四极磁激发外, 在镍基体系内也可以形成自旋翻转为零 ($\Delta S_{\text{tot}} = 0$) 的多重自旋激发, 图 9(f) 第四排一维链. 图 9(b)—(d) 为利用密度矩阵重整化群理论计算得出的 3 种自旋激发谱. 可以看到, 偶极磁激发 ΔS_1 完美符合实验结果. 而四级磁激发不仅含有高能的 w 型色散, 在低能区 Γ 点附近还有呈

现 V 型的连续谱. 仔细对比后我们发现实验谱在 Γ 区域确实存在着不属于偶极磁激发的四级磁激发 ΔS_2 . 进一步的温度变化及理论分析发现四级磁激发含有两种模式, 即高能部分拥有完整峰型的双三重态激发合为一个个体并导致相干集体激发, 低能部分的连续谱则来自于两个三重态单独传播形

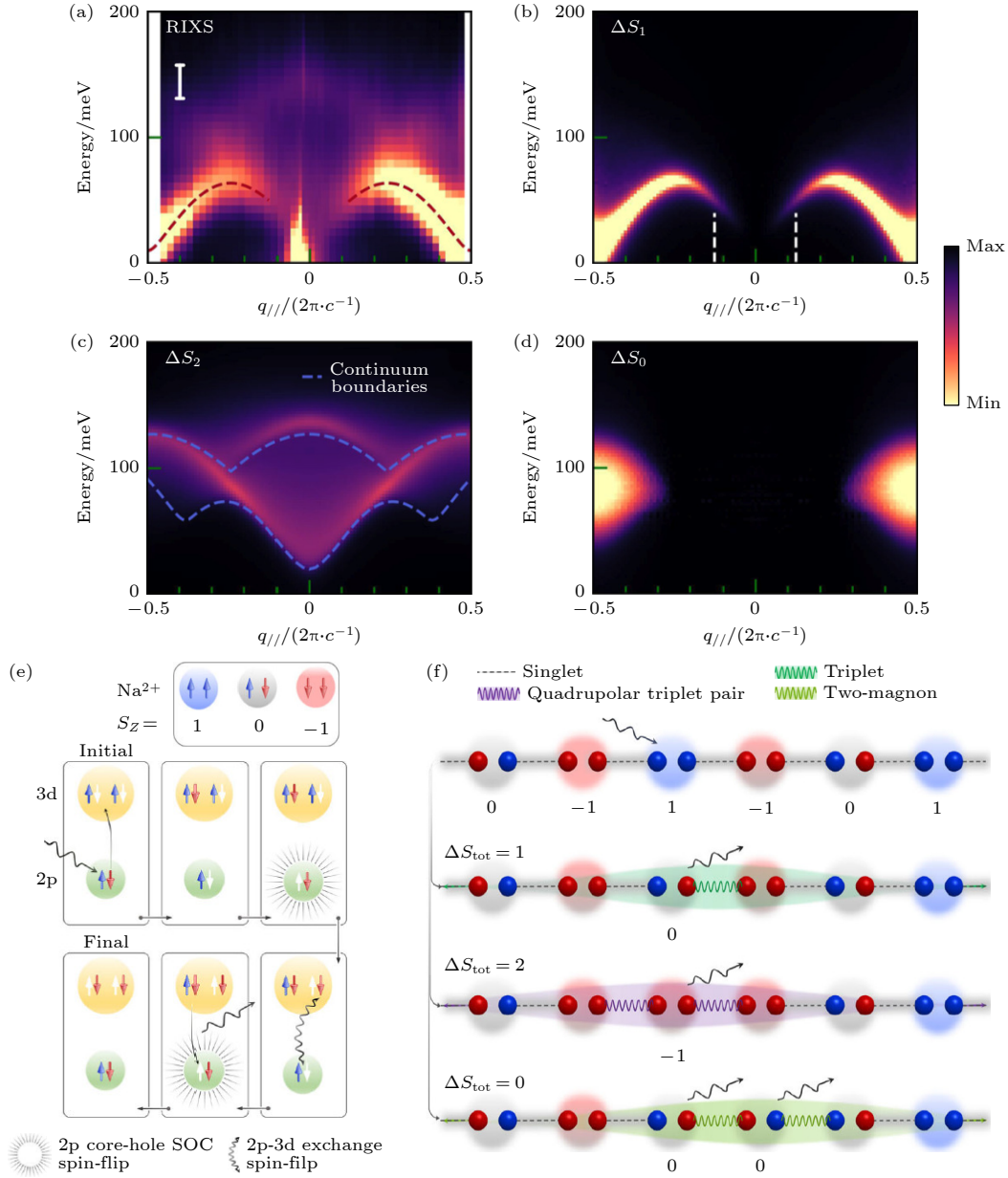


图 9 Y_2BaNiO_5 一维自旋链 RIXS 磁激发 [73] (a) Y_2BaNiO_5 一维自旋链沿着 c 轴链方向的 $\text{Ni } L_3$ 边 RIXS 磁激发实验谱, 入射光采用 π 线偏振光, RIXS 散射角固定在 154° , 虚线为偶极磁激发色散关系 $\omega^2(q_{//}) = \Delta_H^2 + v^2 \sin^2 q_{//} + \alpha^2 \cos^2(q_{//}/2)$, 其中 $J = 24 \text{ meV}$, $\Delta_H = 0.41 \text{ J}$, $v = 2.55 \text{ J}$, $\alpha = 1.1 \text{ J}$; (b)–(d) 分别为基于密度矩阵重整化群理论计算得出的偶极磁激发 ΔS_1 , 四极磁激发 ΔS_2 , 及自旋翻转为零多重磁激发 ΔS_0 , 其中 (c) 中的蓝色虚线标出了两个不相干的三重态激发的连续谱边界; (e) RIXS 偶极磁激发和四极磁激发的示意图; (f) 一维 Ni^{2+} 反铁磁自旋链的基态和偶极、四极、自旋翻转为零多重磁激发的示意图

Fig. 9. $\text{Ni } L_3$ -RIXS magnon in one-dimensional spin-chain compound Y_2BaNiO_5 [73]: (a) Momentum-dependent RIXS experimental spectra along the c -axis chain direction, incident X-rays are π polarized, RIXS scattering angle is fixed at 154° , dotted line represents the dipolar magnon with a dispersion relationship $\omega^2(q_{//}) = \Delta_H^2 + v^2 \sin^2 q_{//} + \alpha^2 \cos^2(q_{//}/2)$ in which $J = 24 \text{ meV}$, $\Delta_H = 0.41 \text{ J}$, $v = 2.55 \text{ J}$, $\alpha = 1.1 \text{ J}$; (b)–(d) the calculated dipolar-magnon spectra ΔS_1 , quadrupolar-magnon spectra ΔS_2 , and the multi-magnon spectra ΔS_0 , respectively, the blue dashed lines highlight the boundary of the two independent spin-triplet excitations; (e) the schematic view of the creation of dipolar and quadrupolar magnons in the RIXS process; (f) the schematic view of the ground state, the dipolar-magnon, the quadrupolar magnon, and the multiple magnon with net zero spin-flips in the one-dimensional Ni^{2+} antiferromagnetic spin chain.

成的集体激发. 而自旋翻转为零 ΔS_0 多重自旋激发显而易见与实验不符. 最近对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 赤铁矿的研究发现 RIXS 甚至可以探测到一至五阶的多重

磁激发 [76,77]. 这些工作为我们揭开了量子材料中高阶磁激发丰富多彩的面貌, 且 RIXS 探测高阶磁激发及轨道激发的能力可以拓展到其他非传统的量

子体系, 如 Kitaev 自旋液体、自旋向列性和非共线磁性体等.

6 磁性金属及磁性拓扑材料中的磁激发

自发现锰氧化物中巨磁阻效应以来, 自旋电子学一直是凝聚态物理与电子电气工程重点研究的课题之一. 以自旋流作为信息载体, 其优势是无需电流的传输, 故不会产生电能损耗和焦耳热量. 原则上, 高自旋波频率对应快速的自旋流, 也意味着元器件效率的提升. 另一方面, 自旋流的寿命也会影响到实际的应用. 一般来说, 铁磁金属自旋流寿命较长但传输频率很低, 因而寻找寿命长且传输频率高的反铁磁性材料作为信息载体是目前前沿研究的中心. 图 10(a) 显示两种金属间化合物. 其中 CeCo_2P_2 中 Co 磁矩在 ab 层内平行于 c 轴方向呈铁磁排列且层间呈反铁磁排列. 体系的奈尔温度 T_N 约为 440 K, Co 磁矩约为 $0.94\mu_B$. 相同结构的 LaCo_2P_2 , 因更长的 c 轴晶格常数导致相对较弱的

层间耦合和更加二维的特征. 相应地, Co 磁矩平行于 ab 方向, 层内和层间均呈铁磁排列. 体系的居里温度 T_c 约为 135 K, Co 磁矩约为 $0.45\mu_B$. 对于铁磁金属, 当自旋波与自旋翻转的斯托纳激发 (Stoner excitation) 相互作用时, 自旋波会被斯托纳激发阻挫且寿命降低, 如图 10(b) 所示. 密度泛函理论显示在费米面附近, CeCo_2P_2 的态密度比 LaCo_2P_2 低很多, 且 CeCo_2P_2 超交换作用因较短 c 轴晶格常数也比 LaCo_2P_2 要大. 图 10(c) 显示 RIXS 探测到的两个体系低能激发谱 [78]. 可以看到, LaCo_2P_2 的磁激发能量要比 CeCo_2P_2 的低很多, 与它们的超交换作用的差别一致. 更重要的是, 前者的寿命 (正比于能量展宽倒数) 远低于后者. 这个结果从实验上验证了 CeCo_2P_2 在费米面的低态密度导致斯托纳激发的带隙增大, 进而降低斯托纳激发对自旋波展宽的影响 [78]. RIXS 在铁磁金属铁、镍薄膜材料中也观察到了自旋波以及在高动量转移处因与斯托纳激发相互作用而出现的展宽 [79]. 当把铁金属薄膜厚度降低到只有几个原子层时, RIXS 研究

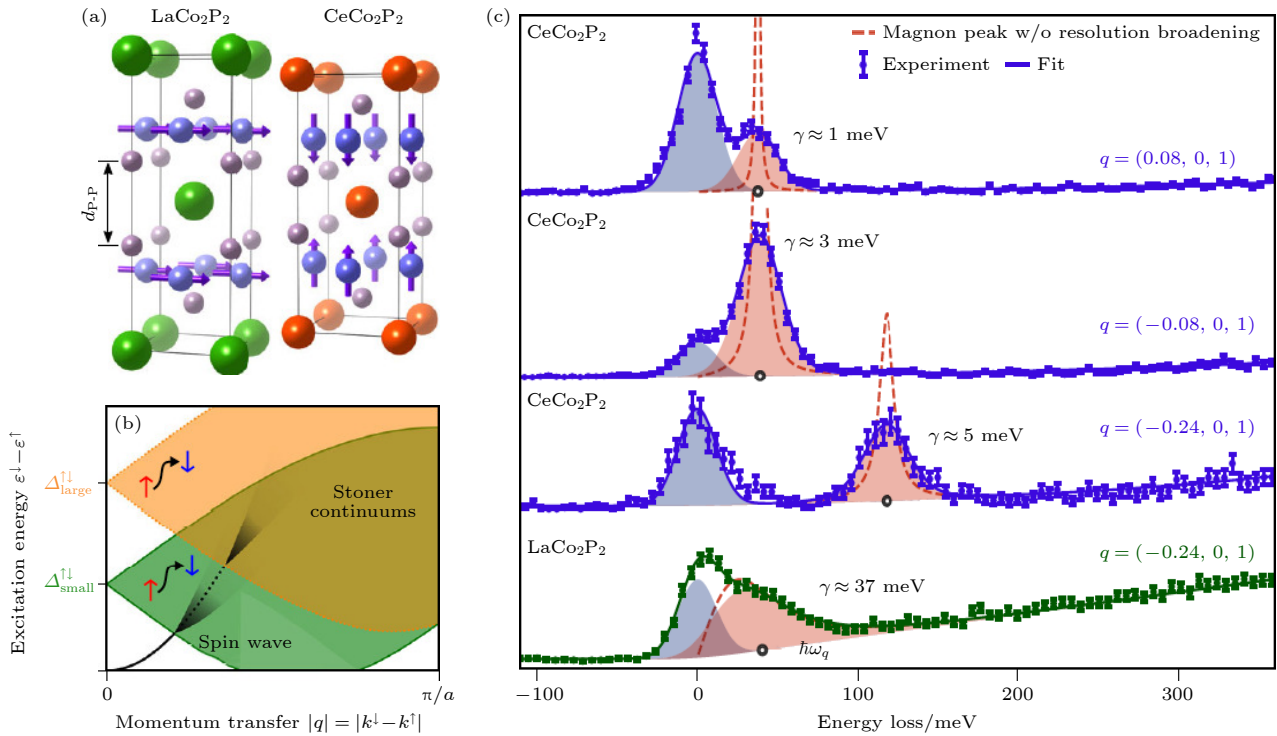


图 10 铁磁金属 LaCo_2P_2 和 CeCo_2P_2 中 Co L_3 边 RIXS 磁激发 [78] (a) 铁磁金属 LaCo_2P_2 和 CeCo_2P_2 的晶体结构示意图, 紫色箭头为自旋方向; (b) 铁磁金属中自旋波与自旋翻转的斯托纳激发在能量-动量空间的色散关系, 当自旋波与斯托纳激发相互作用时发生展宽; (c) LaCo_2P_2 和 CeCo_2P_2 有代表性的 RIXS 磁激发实验结果

Fig. 10. Co L_3 -RIXS magnon experimental spectra in ferromagnetic LaCo_2P_2 and CeCo_2P_2 [78]: (a) Schematic view of the crystal structure of ferromagnetic LaCo_2P_2 and CeCo_2P_2 , the purple arrows represent the spin direction; (b) spin-wave and the spin-flipped Stoner excitations in the energy-momentum space. Spin-wave becomes broadened when interacting with the Stoner excitations; (c) representative RIXS experimental spectra in LaCo_2P_2 and CeCo_2P_2 .

发现自旋波在 ab 面内还可以保持与块状材料中一致的谱型, 而面外或 c 方向的自旋波因损失了铁原子的成键而被调制到更低的能量^[80]. 从这些例子我们看到 RIXS 可以对自旋波在倒空间的行为进行非常细致的定量描述, 为自旋电子学研究提供了强有力的谱学手段.

在过去的十多年, 具有拓扑电子能带结构的量子材料 (如狄拉克和外尔半金属) 引起了人们广泛关注. 这些体系因库仑相互作用、洪特交换能、晶场及自旋轨道耦合之间的竞争而产生了非平庸的拓扑输运性质^[81]. 最新研究发现, 当这些体系与笼目晶格及磁性相结合时, 会产生诸如强关联效应、本征反常霍尔效应、磁性平带、非传统超导等奇异现象^[2]. 最近的谱学研究发现具有笼目晶格的 Fe_3Sn_2 , CoSn , $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 外尔半金属具有磁性

平带^[82–85]. 然而完整地磁性平带激发的谱学研究却很少. 图 11(a) 显示 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 半金属中 Co 六角晶格及其倒空间的示意图. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的铁磁居里温度 T_c 约为 175 K, 且磁矩平行于 c 轴方向排列. 密度泛函理论计算得出 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在倒空间费米面附近 (-0.5 eV 和 0.1 eV) 有很清晰的自旋极化电子平带, 见图 11(b). 对于传统的巡游性磁性金属, 自旋极化的能带一般具有明显色散. 自旋翻转的电子空穴激发, 即斯托纳激发, 在动量与能量空间表现为很宽的没有峰形状的连续谱, 图 11(c), (d) 上. 对于具有自旋极化电子平带的 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 半金属来说, 其所对应的斯托纳激发会变窄并呈现出峰型, 图 11(c), (d) 下. 图 11(e), (f) 为沿着 h 和 l 方向的 RIXS 低能激发谱. 我们发现在 0.05 eV 处有一个类似平带的激发^[86]. 在更高的能量 0.35 eV 附

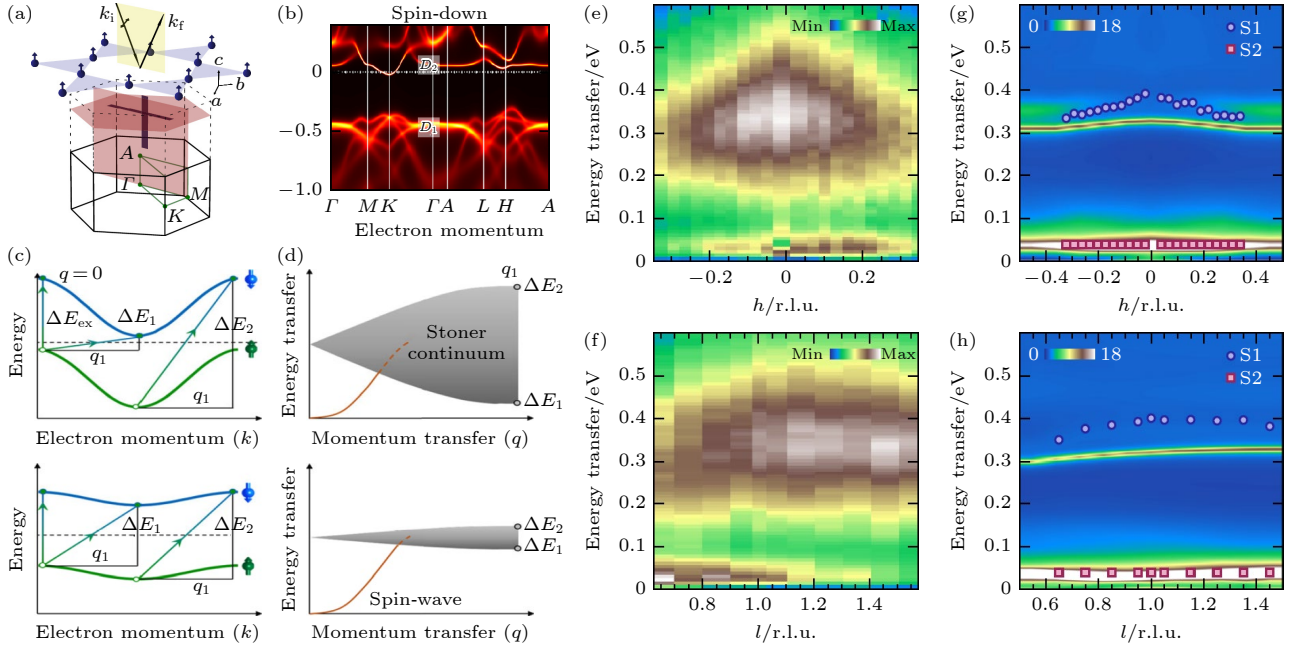


图 11 笼目晶格铁磁外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中 $\text{Co } L_3$ 边 RIXS 自旋翻转平带斯托纳激发^[86] (a) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中六角 CoSn 平面结构、倒空间及 RIXS 实验示意图, 箭头标注 Co 自旋方向, 加粗实线标注了 RIXS 在动量空间的扫描路径, 入射光采用 π 线偏振光; (b) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 基于密度泛函理论计算得出的自旋向下的能带结构; (c) 自旋极化能带及自旋翻转斯托纳激发过程; (d) 对应于图 (c) 中自旋极化能带的自旋波和自旋翻转斯托纳激发谱示意图, 当能带变得扁平时, 对应的斯托纳激发也相应变窄; (e), (f) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中 $\text{Co } L_3$ 边 RIXS 自旋翻转平带斯托纳激发沿着 h 方向和 l 方向的色散关系; (g), (h) 对应于图 (e), (f) 的基于密度泛函和动力学平均场理论得出的动态自旋关联函数

Fig. 11. Near flat-band Stoner excitations probed by $\text{Co } L_3$ -RIXS in Kagome ferromagnetic Weyl metal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$: (a) The in-plane hexagonal CoSn structure, the corresponding reciprocal space, and the RIXS experimental geometry, the arrow on Co atoms represents the spin direction, the thick solid lines highlight the RIXS scanning path in the momentum space, the incident X-rays are π linearly polarized; (b) spin-down polarized band structure of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ calculated by density functional theory; (c) schematic view of spin-polarized bands and the allowed spin-flip excitations in the momentum space; (d) the corresponding spin-flipped Stoner excitations, when the band becomes flat the corresponding Stoner excitations gets narrow; (e), (f) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ $\text{Co } L_3$ -RIXS experimental near flat-band Stoner excitations along h and l directions, respectively; (g), (h) the theoretical spin-spin dynamical susceptibility (spin-spin correlation function) along h and l directions calculated based on density functional theory and dynamical mean-field theory.

近也出现一个稍宽但接近于平带的激发谱. 利用密度泛函和动力学平均场理论, 我们计算获得其动态自旋关联函数, 见图 11(g), (h). 可以看到, 计算得出的两条类平带激发谱色散关系与 RIXS 实验结果很相似. 该工作也系统计算了电荷关联函数, 以及不考虑电荷库仑相互作用下的自旋以及电荷关联函数, 发现它们均不符合 RIXS 观察到的实验结果. 基于这个比较, 我们认为 RIXS 探测到的低能激发为类平带的斯托纳激发^[86]. 进一步的温度依赖研究显示在居里温度以上高能斯托纳激发变得更宽并失去峰型. 这个工作证明在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 体系的价带和导带均存在着电子平带, 且 RIXS 探测来自于电子平带的斯托纳激发. 这些斯托纳激发受电子关联作用影响, 具有明显的峰形状且与体系的电子结构及磁学性质息息相关^[86]. 该工作为未来高分辨 RIXS 拓广到其他磁性拓扑材料的研究打下了基础.

7 总结及展望

量子材料学科是个发展迅速的领域. 而共振非弹性 X 射线散射技术随着科学问题新诉求的提出及大科学工程技术的进步也在不断推陈出新. 本文有幸在两者的结合点, 管中窥豹地介绍了近几年高分辨软 X 射线 RIXS 对铜基集体电荷激发及对镍基超导的电子结构、磁激发、有序态研究进展. 随着能量分辨及探测效率的提高, RIXS 的研究范围也在拓展, 比如最新的对磁性金属和磁性拓扑材料中磁激发的研究就是最好的例子. 另外, RIXS 能量分辨和灵敏度的提升, 使得我们对激子激发和轨道子激发的集体行为有了更深入的理解. 在传统强关联的磁性量子材料中, RIXS 也发现了丰富多彩的高阶磁激发. 这些一点一滴的研究成果在不断改进着我们对 RIXS 实验手段的认识, 并推动着量子材料领域小小的进步. 因篇幅限制, 本文未能对自旋轨道耦合更强的 4d 和 5d 过渡金属氧化物进行介绍. 这部分研究不仅仅利用了软 X 射线 RIXS 探测到了低能激发^[87–96], 4d L 及 5d L 边 RIXS 对这部分的发展也起到了长足的推动作用^[96–105]. 另外, RIXS 对重费米子体系也有最新的研究成果^[106–109]. 对于 RIXS 在其他领域的进展可参考综述文献^[110]. 从本文介绍到的例子中, 我们也可以对 RIXS 理论计算窥探一二. 但总体来说, RIXS 理论是个极其

挑战的领域, 不同的研究课题其所需的理论方法也不尽相同.

提高 RIXS 的能量分辨率是未来重要的奋斗目标之一. 目前的高分辨实验装置在软 X 射线领域虽然有了很大进步, 但还局限在 20—30 meV, 限制了可研究的量子材料体系^[111–114]. 另外, 将 RIXS 聚焦光斑减小到纳米量级也会拓展 RIXS 对薄膜样品和基于器件样品的研究. 目前中国同步辐射光源和自由电子激光光源的建设如火如荼. 上海同步辐射光源在梦之线上已建设成一个高能量分辨 (< 50 meV) 的 RIXS 谱仪. 上海自由电子激光目前也在规划建设高能量分辨和时间分辨的 RIXS 谱仪. 另外, 在建的先进同步辐射光源也有建造超高能量分辨 RIXS 实验装置的基础. 我们有理由相信在不远的将来, RIXS 实验手段会如光电子能谱和非弹性中子散射一样, 在中国不断拓展并为量子材料科学及其他相关领域科学的发展作出重要的贡献.

参考文献

- [1] Tokura Y, Kawasaki M, Nagaosa N 2017 *Nat. Phys.* **13** 1056
- [2] Yin J X, Lian B, Zahid Hasan M 2022 *Nature* **612** 647
- [3] Dresselhaus M S 2011 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 1
- [4] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [5] Chen S F, Ning Y J, Tang C S, Dai L, Zeng S W, Han K, Zhou J, Yang M, Guo Y Q, Cai C B, Ariando A, Wee A T S, Yin X M 2024 *Adv. Electron. Mater.* **10** 2300730
- [6] Wang Q Y, Zhi L, Zhang W H 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [7] Ament L J P, van Veenendaal M, Devereaux T P 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 705
- [8] Braicovich L, van den Brink L, Bisogni V, Sala M M, Ament L J P, Brookes N B, De Luca G M, Salluzzo M, Schmitt T, Strocov V N, Ghiringhelli G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 077002
- [9] Le Tacon M, Ghiringhelli G, Chaloupka J, Sala M M, Hinkov V, Haverkort M W, Minola M, Bakr M, Zhou K J, Blanco-Canosa S, Monney C, Song Y T, Sun G L, Lin C T, De Luca G M, Salluzzo M, Khaliullin G, Schmitt T, Braicovich L, Keimer B 2011 *Nat. Phys.* **7** 725
- [10] Zhou K J, Huang Y B, Monney C, Dai X, Strocov V N, Wang N L, Chen Z G, Zhang C L, Dai P C, Patthey L, van den Brink J, Ding H, Schmitt T 2013 *Nat. Commun.* **4** 1470
- [11] Haverkort M W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 167404
- [12] Glawion S, Heidler J, Haverkort M W, Duda L C, Schmitt T, Strocov V N, Monney C, Zhou K J, Ruff A, Sing M, Claessen R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 107402
- [13] Schlappa J, Wohlfeld K, Zhou K J 2012 *Nature* **485** 82
- [14] Benckiser E, Fels L, Ghiringhelli G, Sala M M, Schmitt T, Schlappa J, Strocov V N, Mufti N, Blake G R, Nugroho A A, Palstra T T M, Haverkort M W, Wohlfeld K, Grüninger M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 205115
- [15] Nomura T, Harada Y, Niwa H, Ishii K, Ishikado M,

- Shamoto S, Jarrige I 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035134
- [16] Wang R P, Hariki A, Sotnikov A, Frati F, Okamoto J, Huang H Y, Singh A, Huang D J, Tomiyasu K, Du C H, Kuneš J, de Groot F M F 2018 *Phys. Rev. B* **98** 035149
- [17] Moser S, Fatale S, Krüger P, Berger H, Bugnon P, Magrez A, Niwa H, Miyawaki J, Harada Y, Grioni M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 096404
- [18] Ament L J P, van Veenendaal M, van den Brink J 2011 *Euro. Phys. Lett.* **95** 27008
- [19] Ueda H, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Romao C P, van den Brink J, Spaldin N A, Zhou K J, Staub U 2023 *Nature* **618** 946
- [20] Ghiringhelli G, Le Tacon M, Minola M, Blanco-Canosa S, Mazzoli C, Brookes N B, De Luca G M, Frano A, Hawthorn D G, He F, Loew T, Sala M M, Peets D C, Salluzzo M, Schierle E, Sutarto R, Sawatzky G A, Weschke E, Keimer B, Braicovich L 2012 *Science* **337** 821
- [21] Chaix L, Ghiringhelli G, Peng Y Y, Hashimoto M, Moritz B, Kummer K, Brookes N B, He Y, Chen S, Ishida S, Yoshida Y, Eisaki H, Salluzzo M, Braicovich L, Shen Z X, Devereaux T P, Lee W S 2017 *Nat. Phys.* **13** 952
- [22] Li J M, Nag A, Pellicciari J, Robarts H, Walters A, Garcia-Fernandez M, Eisaki H, Song D J, Ding H, Johnston S, Comin R, Zhou K J 2020 *PNAS* **117** 16219
- [23] Lee W S, Zhou K J, Hepting M, Li J, Nag A, Walters A C, Garcia-Fernandez M, Robarts H C, Hashimoto M, Lu H, Nosarzewski B, Song D, Eisaki H, Shen Z X, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P 2021 *Nat. Phys.* **17** 53
- [24] Comin R, Damascelli A 2016 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7** 369
- [25] Zhang F C, Rice T M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [26] Pavarini E, Gasgupta I, Saha-Dasgupta T, Andersen O K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 047003
- [27] Sakakibara H, Usui H, Kuroki K, Arita R, Aoki H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 057003
- [28] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [29] Kresin V Z, Morwitz H 1988 *Phys. Rev. B* **37** 7854
- [30] Ishii Y, Ruvalds J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3455
- [31] Bill A, Morawitz H, Kresin V Z 2003 *Phys. Rev. B* **68** 144519
- [32] Hepting M, Chaix L, Huang E W, Fumagalli R, Peng Y Y, Moritz B, Kummer K, Brookes N B, Lee W C, Hashimoto M, Sarkar T, He J F, Rotundu C R, Lee Y S, Greene R L, Braicovich L, Ghiringhelli G, Shen Z X, Devereaux T P, Lee W S 2018 *Nature* **563** 374
- [33] Lin J Q, Yuan J, Jin K, Yin Z P, Li G, Zhou K J, Lu X Y, Dantz M, Schmitt T, Ding H, Guo H Z, Dean M P M, Liu X R 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 4
- [34] Nag A, Zhu M, Bejas M, Li J, Robarts H C, Yamase H, Petsch A N, Song D, Eisaki H, Walters A C, García-Fernández M, Greco A, Hayden S M, Zhou K J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 257002
- [35] Singh A, Huang H Y, Lane C, Li J. H, Okamoto J, Komiya S, Markiewicz R S, Bansil A, Lee T K, Fujimori A, Chen C T, Huang D J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 235105
- [36] Hepting M, Bejas M, Nag A, Yamase H, Coppola N, Betto D, Falter C, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Zhou K J, Minola M, Sacco C, Maritato L, Orgiani P, Wei H I, Shen K M, Schlom D G, Galdi A, Greco A, Keimer B 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 047001
- [37] Nag A, Zinni L, Choi J, Li J, Tu S J, Walters A. C, Agrestini S, Hayden S. M, Bejas M, Lin Z F, Yamase H, Jin K, García-Fernández M, Fink J, Greco A, Zhou K J 2024 [arXiv: 2407.15692 \[cond-mat.str-el\]](https://arxiv.org/abs/2407.15692)
- [38] Kim C, Matsuura A Y, Shen Z X, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S, Tohyama T, Maekawa S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 4054
- [39] Kim B J, Koh H, Rotenberg E, Oh S J, Eisaki H, Motoyama N, Uchida S, Tohyama T, Maekawa S, Shen Z X, Kim C 2006 *Nat. Phys.* **2** 397
- [40] Martinelli L, Wohlfeld K, Pellicciari J, Arpaia R, Brookes N B, Castro D D, Fernandez M G, Kang M G, Krockenberger Y, Kummer K, McNally D E, Paris E, Schmitt T, Yamamoto H, Walters A, Zhou K J, Braicovich L, Comin R, Sala M M, Devereaux T P, Daghofer M, Ghiringhelli G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 066004
- [41] Kang S, Kim K, Kim B H, Kim J, Sim K I, Lee J U, Lee S, Park K, Yun S, Kim T, Nag A, Walters A, Garcia-Fernandez M, Li J M, Chapon L, Zhou K J, Son Y W, Kim J H, Cheong H, Park J G 2020 *Nature* **583** 785
- [42] He W, Shen Y, Wohlfeld K, Sears J, Li J, Pellicciari J, Walicki M, Johnston S, Baldini E, Bisogni V, Mitrano M, Dean M P M 2024 *Nat. Commun.* **15** 3496
- [43] Occhialini C A, Tseng Y, Elnaggar H, Song Q, Blei M, Tongay S A, Bisogni V, de Groot F M F, Pellicciari J, Comin R 2024 *Phys. Rev. X* **14** 031007
- [44] Li D, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [45] Hepting M, Li D, Jia C J, Lu H, Paris E, Tseng Y, Feng X, Osada M, Been E, Hikita Y, Chuang Y D, Hussain Z, Zhou K J, Nag A, Garcia-Fernandez M, Rossi M, Huang H Y, Huang D J, Shen Z X, Schmitt T, Hwang H Y, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P, Lee W S 2020 *Nat. Mater.* **19** 381
- [46] Bisogni V, Catalano S, Green R J, Gibert M, Scherwitzl R, Huang Y B, Strocov V N, Zubko P, Balandeh S, Triscone J M, Sawatzky G, Schmitt T 2016 *Nat. Commun.* **7** 13017
- [47] Lu Y, Betto D, Fürsich K, Suzuki H, Kim H H, Cristiani G, Logvenov G, Brookes N B, Benckiser E, Haverkort M W, Khaliullin G, Le Tacon M, Minola M, Keimer B 2018 *Phys. Rev. X* **8** 031014
- [48] Rossi M, Lu H, Nag A, Li D, Osada M, Lee K, Wang B Y, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Kas J J, Chuang Y D, Shen Z X, Hwang H Y, Moritz B, Zhou K J, Devereaux T P, Lee W S 2021 *Phys. Rev. B* **104** L220505
- [49] Pan G A, Segedin D F, LaBollita H, Song Q, Nica E M, Goodge B H, Pierce A T, Doyle S, Novakov S, Carrizales D C, N'Diaye A T, Shafer P, Paik H, Heron J T, Mason J A, Yacoby A, Kourkoutis L F, Erten O, Brooks C M, Botana A S, Mundy J A 2022 *Nat. Mater.* **21** 160
- [50] Shen Y, Sears J, Fabbris G, Li J, Pellicciari J, Jarrige I, He X, Božović I, Mitrano M, Zhang J J, Mitchell J F, Botana A S, Bisogni V, Norman M R, Johnston S, Dean M P M 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011055
- [51] Ortiz R A, Puphal P, Klett M, Hotz F, Kremer R K, Trepka H, Hemmida M, von Nidda H A K, Isobe M, Khasanov R, Luetkens H, Hansmann P, Keimer B, Schäfer T, Hepting M 2022 *Phys. Rev. Res.* **4** 023093
- [52] Lu H, Rossi M, Nag A, Osada M, Li D F, Lee K, Wang B Y, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Shen Z X, Been E M, Moritz B, Devereaux T P, Zaanen J, Hwang H Y, Zhou K J, Lee W S 2021 *Science* **373** 213
- [53] Headings N S, Hayden S M, Coldea R, Perring T G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 247001
- [54] Robarts H C, Garcia-Fernandez M, Li J, Nag A, Walters A C, Headings N E, Hayden S M, Zhou K J 2021 *Phys. Rev. B*

103 224427

- [55] Tam C C, Choi J, Ding X, Agrestini S, Nag A, Wu M, Huang B, Luo H Q, Gao P, García-Fernández M, Qiao L, Zhou K J **2022** *Nat. Mater.* **21** 1116
- [56] Krieger G, Martinelli L, Zeng S, Chow L E, Kummer K, Arpaia R, Sala M M, Brookes N B, Ariando A, Viart N, Salluzzo M, Ghiringhelli G, Preziosi D **2022** *Phys. Rev. Lett.* **129** 027002
- [57] Rossi M, Osada M, Choi J, Agrestini S, Jost D, Lee Y, Lu H Y, Wang B Y, Lee K, Nag A, Chuang Y D, Kuo C T, Lee S J, Moritz B, Devereaux T P, Shen Z X, Lee J S, Zhou K J, Hwang H Y, Lee W S **2022** *Nat. Phys.* **18** 869
- [58] Parzyck C T, Gupta N K, Wu Y, Anil V, Bhatt L, Bouliane M, Gong R, Gregory B Z, Luo A, Sutarto R, He F, Chuang Y D, Zhou T, Herranz G, Kourkoutis L F, Singer A, Schlom D G, Hawthorn D G, Shen K M **2024** *Nat. Mater.* **23** 486
- [59] Rossi M, Lu H, Lee K, Goodge B H, Choi J, Osada M, Lee Y, Li D, Wang B Y, Jost D, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Shen Z X, Zhou K J, Been E, Moritz B, Kourkoutis L F, Devereaux T P, Hwang H Y, Lee W S **2024** *Phys. Rev. B* **109** 024512
- [60] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M **2023** *Nature* **621** 493
- [61] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X **2023** *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
- [62] Kaneko T, Sakakibara H, Ochi M, Kuroki K **2024** *Phys. Rev. B* **109** 045154
- [63] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C **2023** *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [64] Kakoki M, Oi T, Ohshita Y, Yashima M, Kuroki K, Kato T, Takahashi H, Ishiwata S, Adachi Y, Hatada N, Uda T, Mukuda H **2024** *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 053702
- [65] Dan Z, Zhou Y B, Huo M W, Wang Y, Nie L P, Wang M, Wu T, Chen X H **2024** *arXiv: 2402.03952 [cond-mat.supr-con]*
- [66] Chen K W, Liu X Q, Jiao J C, Zou M Y, Jiang C Y, Li X, Luo Y X, Wu Q, Zhang N Y, Guo Y F, Shu L **2024** *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [67] Khasanov R, Hicken T J, Gawryluk D J, Sorel L P, Bötzel S, Lechermann F, Eremin I M, Luetkens H, Guguchia Z **2024** *arXiv: 2402.10485 [cond-mat.supr-con]*
- [68] Chen X Y, Choi J, Jiang Z C, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Huang X, Sun H L, Shen D W, Wang M, Hu J P, Lu Y, Zhou K J, Feng D L **2024** *arXiv: 2401.12657 [cond-mat.supr-con]*
- [69] Walters A C, Perring T G, Caux J S, Savici A T, Gu G D, Lee C C, Ku W, Zaliznyak I A **2009** *Nat. Phys.* **5** 867
- [70] Mourigal M, Enderle M, Klöpperpieper A, Caux J S, Stunault A, Rønnow H M **2013** *Nat. Phys.* **9** 435
- [71] Schlappa J, Kumar U, Zhou K J, Singh S, Mourigal M, Strocov V N, Revcolevschi A, Patthey L, Rønnow H M, Johnston S, Schmitt T **2018** *Nat. Commun.* **9** 5394
- [72] Kumar U, Nag A, Li J M, Robarts H C, Walters A C, García-Fernández M, Saint-Martin R, Revcolevschi A, Schlappa J, Schmitt T, Johnston S, Zhou K J **2022** *Phys. Rev. B* **106** L060406
- [73] Nag A, Nocera A, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Walters A C, Cheong S W, Johnston S, Zhou K J **2022** *Nat. Commun.* **13** 2327
- [74] Xu G, Broholm C, Soh Y A, Aeppli G, DiTusa J F, Chen Y, Kenzelmann M, Frost C. D, Ito T, Oka K, Takagi H. **2007** *Science* **317** 1049
- [75] Nag A, Robarts H C, Wenzel F, Li J, Elnaggar H, Wang R P, Walters A C, García-Fernández M, de Groot F M F, Haverkort M W, Zhou K J **2020** *Phys. Rev. Lett.* **124** 067202
- [76] Li J M, Gu Y H, Takahashi Y, Higashi K, Kim T, Cheng Y, Yang F Y, Kuneš J, Pellicciari J, Hariki A, Bisogni V **2023** *Phys. Rev. X* **13** 011012
- [77] Elnaggar H, Nag A, Haverkort M W, Garcia-Fernandez M, Walters A, Wang R P, Zhou K J, de Groot F **2023** *Nat. Commun.* **14** 2749
- [78] Poelchen G, Hellwig J, Peters M, Usachov D Y, Kliemt K, Laubschat C, Echenique P M, Chulkov E V, Krellner C, Parkin S S P, Vyalikh D V, Ernst A, Kummer K **2023** *Nat. Commun.* **14** 5422
- [79] Brookes N B, Betto D, Cao K, Lu Y, Kummer K, Giustino F **2020** *Phys. Rev. B* **102** 064412
- [80] Pellicciari J, Lee S, Gilmore K, Li J M, Gu Y H, Barbour A, Jarrige I, Ahn C H, Walker F J, Bisogni V **2021** *Nat. Mater.* **20** 188
- [81] Bernevig B A, Felser C, Beldenkopf H **2022** *Nature* **603** 41
- [82] Lin Z Y, Choi J H, Zhang Q, Qin W, Yi S, Wang P D, Li L, Wang Y F, Zhang H, Sun Z, Wei L M, Zhang S B, Guo T F, Lu Q Y, Cho J H, Zeng C G, Zhang Z Y **2018** *Phys. Rev. Lett.* **121** 096401
- [83] Kang M G, Fang S A, Ye L D, Po H C, Denlinger J, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Kaxiras E, Checkelsky J G, Comin R **2020** *Nat. Commun.* **11** 4004
- [84] Liu Z H, Li M, Wang Q, Wang G W, Wen CH P, Jiang K, Lu X L, Yan S C, Huang Y B, Shen D W, Yin J X, Wang Z Q, Yin Z P, Lei H C, Wang S C **2020** *Nat. Commun.* **11** 4002
- [85] Yin J X, Zhang S S, Chang G, Wang Q, Tsirkin S S, Guguchia Z, Lian B, Zhou H B, Jiang K, Belopolski I, Shumiya N, Multer D, Litskevich M, Cochran T A, Lin H, Wang Z Q, Neupert T, Jia S, Lei H C, Hasan M Z **2019** *Nat. Phys.* **15** 443
- [86] Nag A, Peng Y R, Li J M, Agrestini S, Robarts H C, García-Fernández M, Walters A C, Wang Q, Yin Q W, Lei H C, Yin Z P, Zhou K J **2022** *Nat. Commun.* **13** 7317
- [87] Fatuzzo C G, Dantz M, Fatale S, Olalde-Velasco P, Shaik N E, Piazza B D, Toth S, Pellicciari J, Fittipaldi R, Vecchione A, Kikugawa N, Brooks J S, Rønnow H M, Grioni M, Rüegg Ch, Schmitt T, Chang J **2015** *Phys. Rev. B* **91** 155104
- [88] Das L, Forte F, Fittipaldi R, Fatuzzo C G, Granata V, Ivashko O, Horio M, Schindler F, Dantz M, Tseng Y, McNally D E, Rønnow H M, Wan W, Christensen N B, Pellicciari J, Olalde-Velasco P, Kikugawa N, Neupert T, Vecchione A, Schmitt T, Cuoco M, Chang J **2018** *Phys. Rev. X* **8** 011048
- [89] Lebert B W, Kim S, Bisogni V, Jarrige I, Barbour A M, Kim Y J **2020** *J. Phys. Condens. Matter.* **32** 144001
- [90] Occhialini C A, Bisogni V, You H, Barbour A, Jarrige I, Mitchell J F, Comin R, Jonathan Pellicciari **2021** *Phys. Rev. Res.* **3** 033214
- [91] von Arx K, Forte F, Horio M, Granata V, Wang Q, Das L, Sassa Y, Fittipaldi R, Fatuzzo C G, Ivashko O, Tseng Y, Paris E, Vecchione A, Schmitt T, Cuoco M, Chang J **2020** *Phys. Rev. B* **102** 235104
- [92] Lu X Y, Olalde-Velasco P, Huang Y B, Bisogni V, Pellicciari J, Fatale S, Dantz M, Vale J G, Hunter E C, Chang J, Strocov V N, Perry R S, Grioni M, McMorro D F, Rønnow H M, Schmitt T **2018** *Phys. Rev. B* **97** 041102
- [93] Ament L J P, Khaliullin van den Brink J **2011** *Phys. Rev. B* **84** 020403

- [94] Moretti Sala M, Rossi M, Boseggia S, Akimitsu J, Brookes N B, Isobe M, Minola M, Okabe H, Rønnow H M, Simonelli L, McMorrow D F, Monaco G **2014** *Phys. Rev. B* **89** 121101
- [95] Zimmermann V, Kuma Yogi A, Wong D, Schulz C, Bartkowiak M, Habicht K, Wang L C, Isobe M, Minola M, Khaliullin G, Keimer B, Hepting N **2023** *npj Quantum Mater.* **8** 53
- [96] Paris E, Tseng Y, Pärschke E M, Zhang W L, Upton M H, Efimenko A, Rolfs K, McNally D E, Maurel L, Naamneh M, Caputo M, Strocov V N, Wang Z M, Casa D, Schneider C W, Pomjakushina E, Wohlfeld K, Radovic M, Schmitt T **2020** *PNAS* **117** 24764
- [97] Suzuki H, Gretarsson H, Ishikawa H, Ueda K, Yang Z, Liu H, Kim H, Kukusta D, Yaresko A, Minola M, Sears J A, Francoual S, Wille H C, Nuss J, Takagi H, Kim B J, Khaliullin G, Yavaş H, Keimer B. **2019** *Nat. Mater.* **18** 563
- [98] Yang Z C, Wang L C, Zhao D, Luo M D, Laha S, Güth A, Taniguchi T, Watanabe K, Lotsch B V, Smet J H, Minola M, Gretarsson H, Keimer B **2023** *Phys. Rev. B* **108** L041406
- [99] Takahashi H, Suzuki H, Bertinshaw J, Bette S, Mühle C, Nuss J, Dinnebier R, Yaresko A, Khaliullin G, Gretarsson H, Takayama T, Takagi H, Keimer B **2021** *Phys. Rev. Lett.* **127** 227201
- [100] Qamar A, Braun P M, Walia S, Balendhran S, Rahman F, Kurmaev E Z, Moewes A **2022** *Phys. Rev. Mater.* **6** 074003
- [101] Kim J, Casa D, Upton M H, Gog T, Kim Y J, Mitchell J F, van Veenendaal M, Daghofer M, van den Brink J, Khaliullin G, Kim B J **2012** *Phys. Rev. Lett.* **108** 177003
- [102] Gretarsson H, Clancy J P, Liu X, Hill J P, Bozin E, Singh Y, Manni S, Gegenwart P, Kim J, Said A H, Casa D, Gog T, Upton M H, Kim H S, Yu J, Katukuri V M, Hozoi L, van den Brink J, Kim Y J **2013** *Phys. Rev. Lett.* **110** 076402
- [103] Kim J, Said A H, Casa D, Upton M H, Gog T, Daghofer M, Jackeli G, van den Brink J, Khaliullin G, Kim B J **2012** *Phys. Rev. Lett.* **109** 157402
- [104] Yuan B, Clancy J P, Cook A M, Thompson C M, Greedan J, Cao G, Jeon B C, Noh T W, Upton M H, Casa D, Gog T, Paramakanti A, Kim Y J **2017** *Phys. Rev. B* **95** 235114
- [105] Revelli A, Moretti Sala M, Monaco G, Becker P, Bohatý L, Hermanns M, Koethe T C, Fröhlich T, Warzanowski P, Lorenz T, Streltsov S V, van Loosdrecht P H M, Khomskii D I, van den Brink J, Grüninger M **2019** *Sci. Adv.* **5** aav4020
- [106] Amorese A, Stockert O, Kummer K, Brookes N B, Kim D J, Fisk Z, Haverkort M W, Thalmeier O, Tjeng L H, Severing A **2019** *Phys. Rev. B* **100** 241107
- [107] Amorese A, Hansmann P, Marino A, Körner P, Willers T, Walters A, Zhou K J, Kummer K, Brookes N B, Lin H J, Chen C T, Lejay P, Haverkort M W, Tjeng L H, Severing A **2023** *Phys. Rev. B* **107** 115164
- [108] Kvashnina K O, Butorin S M, Martin P, Glatzel P **2013** *Phys. Rev. Lett.* **111** 253002
- [109] Lander G H, Sundermann M, Springell R, Walters A C, Nag A, Garcia-Fernandez M, Zhou K J, van der Laan G, Caciuffo R **2021** *J. Phys. Condens. Matter.* **33** 06LT01
- [110] de Groot F M F, Haverkort M W, Elnaggar H **2024** *Nat. Rev. Methods Primers* **4** 45
- [111] Brookes N B, Yakhov-Harris F, Kummer K **2018** *NIMA* **903** 175
- [112] Zhou K J, Walters A, Garcia-Fernandez M **2022** *J. Synchrotron Radiat.* **29** 563
- [113] Dvorak J, Jarrige I, Bisogni V **2016** *Rev. Sci. Instrum.* **87** 115109
- [114] Singh A, Huang H Y, Chu Y Y **2021** *J. Synchrotron Radiat.* **28** 977

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Resonant inelastic X-ray scattering applications in quantum materials

Zhou Ke-Jin[†]*(Diamond Light Source, Harwell Campus, Didcot OX11 0DE, United Kingdom)*

(Received 15 July 2024; revised manuscript received 27 August 2024)

Abstract

The essence of quantum materials lies in the intricate coupling among charge, spin, orbital and lattice degrees of freedom. Although X-ray photoemission spectroscopy and inelastic neutron scattering have advantages in detecting fermionic single-particle spectral function and bosonic spin excitations in quantum materials, respectively, probing other bosonic collective excitations especially their coupling is not possible until the establishment of the advanced resonant inelastic X-ray scattering (RIXS). In the past decades, RIXS has flourished with continuously improved energy resolution which made a paradigm shift from measuring crystal-field splitting and the charge-transfer excitation, to probing collective excitations and the order parameters of all degrees of freedom. This review paper summarises the latest research progress of quantum materials studied by the soft X-ray RIXS. For instance, three-dimensional collective charge excitations, plasmons, were discovered experimentally by RIXS in both electron and hole doped cuprate superconductors. The collective orbital excitations and excitons were found in copper and nickel based quantum materials. For the newly discovered nickelate superconductors, RIXS has made substantial contributions to characterising their electronic and magnetic excitations and the related ordering phenomena critical for an in-depth understanding of the underlying superconducting mechanism. The RIXS is a unique tool in probing the higher-order spin excitations in quantum materials due to the strong spin-orbit coupling and the core-valence exchange interaction. The RIXS is also found to be superior in probing the Stoner magnetic excitations in magnetic metals and topological magnetic materials. Finally, the development of RIXS technology in Chinese large-scale research facilities is briefly prospected.

Keywords: resonant inelastic X-ray scattering, excitation, high temperature superconductor, one-dimensional quantum spin chains, topological magnetic materials

PACS: 73.20.Mf, 74.72.-h, 75.30.Fv, 61.05.cf

DOI: [10.7498/aps.73.20241009](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241009)

CSTR: [32037.14.aps.73.20241009](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20241009)

[†] Corresponding author. E-mail: kejin.zhou@diamond.ac.uk

共振非弹性X射线散射在量子材料领域的应用

周克瑾

Resonant inelastic X-ray scattering applications in quantum materials

Zhou Ke-Jin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 197301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241009

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241009>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

温稠密物质中不同价态离子分布对X-射线弹性散射光谱计算的影响

Influence of different charge-state ion distribution on elastic X-ray scattering in warm dense matter

物理学报. 2021, 70(7): 073102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201483>

利用X射线衍射技术对压电材料本征与非本征起源探究的研究进展

Research progress of the investigation of intrinsic and extrinsic origin of piezoelectric materials by X-ray diffraction

物理学报. 2020, 69(12): 127711 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200301>

基于二维磁性材料的自旋轨道力矩研究进展

Research progress of spin orbit torque of two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2024, 73(1): 017502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231244>

强场X射线激光物理

High field X-ray laser physics

物理学报. 2021, 70(8): 084101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210096>

基于拓扑/二维量子材料的自旋电子器件

Spintronic devices based on topological and two-dimensional materials

物理学报. 2024, 73(1): 017505 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231166>

结合高分辨率X射线光电子能谱和拉曼散射研究 $\text{Ge}_x\text{Ga}_{8-92x}\text{S}_{92x}$ 玻璃结构

Structure of $\text{Ge}_x\text{Ga}_{8-92x}\text{S}_{92x}$ glasses studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering

物理学报. 2023, 72(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221653>