

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17689

研究課題名(和文) 不純物置換効果を利用した電子ドーパ型銅酸化物超伝導における磁気相関の起源の研究

研究課題名(英文) Study of magnetic correlations in the electron-doped cuprate superconductors by means of impurity-substitution effects

研究代表者

鈴木 謙介 (Suzuki, Kensuke)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60734134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物超伝導において磁気揺らぎが重要であると広く認識されているがその詳細は明らかではない。本研究では、電子ドーパ型銅酸化物超伝導体 $R2-xCexCuO4$ (Rは希土類)における磁気揺らぎの詳細を調べた。まず少量の磁性不純物 Fe^{3+} を置換することにより磁気相関が発達することを示し、不純物置換が弱い磁気シグナルを調べるのに有効であることを示した。さらに $R2-xCexCuO4$ では磁気秩序相よりも高温の幅広い温度領域に磁気揺らぎ状態が実現しており、ホールドーパ型銅酸化物超伝導体の磁性とは異なることを明らかにした。本研究は電子・ホール対称性を論じるうえで基盤となる磁性について重要な知見を与えた。

研究成果の概要(英文)：Despite numerous studies on high- T_c cuprate superconductors, the detailed relationship between magnetic correlations and the superconductivity has not been clarified yet. The present project aimed to reveal the detailed magnetic correlations in the electron-doped cuprate superconductors $R2-xCexCuO4$ ($R = Pr, Nd, Eu$). First, it has been revealed that a small amount of substitution of a magnetic impurity Fe^{3+} works well on enhancing the weak magnetic signals of the present samples. Then, an existence of dynamically fluctuating magnetic state is revealed to be realized in a wide temperature region above the magnetic ordered state in the $R2-xCexCuO4$ system. This result shed new light on the electron-hole asymmetry of the high- T_c superconductivity.

研究分野：高温超伝導体における磁性

キーワード：銅酸化物高温超伝導 強相関電子系 中性子散乱法 ミュオンスピン回転法 磁気相関

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体は反強磁性モット絶縁体にキャリアをドーピングすることで発現する。そのため超伝導の背後には強い電子相関を反映して様々な拮抗する秩序状態が潜在する。電荷の一元的空間不均化を伴ったスピン・電荷ストライプ秩序はその一つである[1]。ホールドーピング系 $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{CuO}_4$ (La214系)では静的なストライプ秩序と超伝導の競合関係が知られているが、時間的に揺らいだストライプ構造はクーパ対形成を促すとする理論が提案されており、ストライプ揺らぎの存在が注目されてきた[2]。しかし、多くの超伝導体で格子非整合相関の磁気秩序や磁気揺らぎは観測されるものの、電荷秩序の報告は長年の間 La214系に限られており、電荷不均化の一般性は明らかでなかった。ところが、近年の放射光 X 線散乱技術の発達によりこの状況は一変し、これまでの研究対象であったほぼ全てのホールドーピング型銅酸化物超伝導体で、非整合電荷秩序すなわちストライプ的電荷秩序の徴候が観測された[3, 4]。

一方、銅酸化物超伝導は電子ドーピングによっても発現する。電子ドーピング系では超伝導相は三次元磁気秩序相に隣接しており、超伝導相における磁気揺らぎは磁気秩序相と同じ整合位置に観測される。そのため、母物質の反強磁性相関が超伝導相でも強固に残存し、ストライプ的な電荷の偏析はないと考えられてきた。しかし、ごく最近、電子ドーピング型 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の最適ドーピング領域でも非整合電荷秩序の徴候が見つかり、その変調ベクトルが La214系の電荷ストライプ秩序と同じであることが報告された[5]。このことは、非整合相関を持つ電荷秩序が、キャリアドーピングされた銅酸化物に普遍的な性質であることを示唆している。この電荷秩序の起源と超伝導発現との関係が活発に議論されている。この状況はまた、電子ドーピング系で見られる整合磁気相関の起源を電荷不均化の観点から見直す必要があることを意味している。

2. 研究の目的

ホールドーピング系のストライプ描像の範疇では、長周期磁気相関の起源は電荷ストライプを跨いだ磁気ドメインが逆である。しかし、もし同位相のストライプ状態が実現していれば、格子整合な磁気相関が優勢となり、中性子散乱の実験結果と整合する。この場合、電荷ストライプ上のスピンモーメント消失に起因した弱い非整合成分も存在するため、この長周期構造に起因した磁気超格子反射が中性子散乱実験で観測されることになる。本研究では、この非常に弱いと予想される非整合磁気・電荷相関の検出を目的とする。

3. 研究の方法

このような弱い磁気成分を観測するためには不純物置換効果の活用が有効である。不純物は CuO_2 面内の磁性に摂動を与えるため、

その変化の様子を通じて本質的な磁気相関の迫ることができる[6]。La214系では、 Fe^{3+} ($S = 5/2$)がもつ大きなスピンモーメントが、スピン秩序を効果的に安定化することが知られている。Fe置換効果は電子ドーピング系でも有効と考えられ、また、 Zn^{2+} ($S = 0$)や Al^{3+} ($S = 0$)など電荷ポテンシャルやスピンの大きさが異なる不純物を利用して、磁気相関の性質を明らかにすることが期待できる。

中性子散乱法による非整合シグナルの検出には、非常に弱い強度を限られたマシンタイムで効率よく捉えるために、大量の単結晶試料の準備が必要である。そのため、本研究は磁気相関の発達に極めて敏感なプローブであり、多結晶体で十分現実的な測定が可能な、ミュオンスピン緩和 (μSR) 法による研究から着手した。

4. 研究成果

図 1(a) に電子ドーピング系 $\text{Pr}_{1.28}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.12}\text{CuO}_4$ (PLCCO) のゼロ磁場中における μSR 時間スペクトルを示す。100%スピン偏極したミュオンを試料に打ち込むため、時間 $t = 0$ で最もスピン偏極度 (asymmetry) が高い。打ち込まれたミュオンは試料内部の電子スピンと相互作用をし、徐々に偏極度が小さくなる (緩和する)。150 K では常磁性状態に近いので、最も緩和が緩やかである。温度を冷やすにしたがって磁気相関の発達により偏極度の緩和が徐々に速くなっていくことがわかる。最低温の 4 K だけは、40 K と比較して緩和が緩やかになっており、PLCCO の

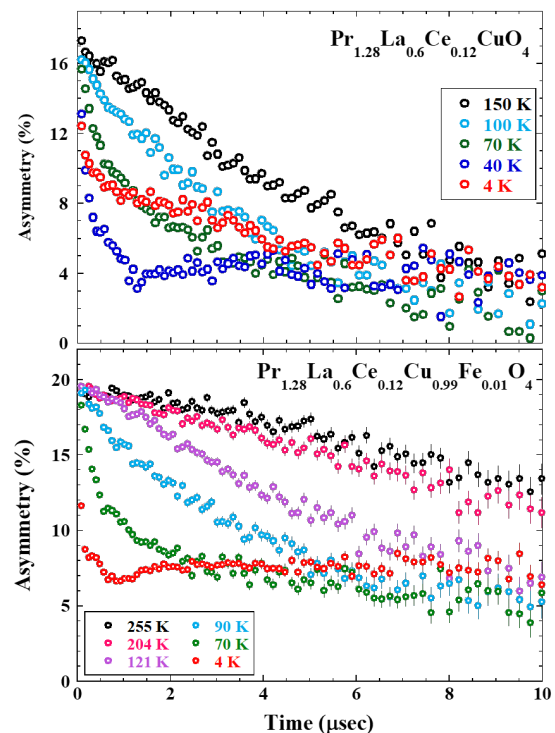


図 1: 電子ドーピング系銅酸化物超伝導体の(a) $\text{Pr}_{1.28}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.12}\text{CuO}_4$ と (b) $\text{Pr}_{1.28}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.12}\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4$ のゼロ磁場 μSR スペクトル。

非単調的な磁気相関の発達を示している。図 1(b)には PLCCO の Cu サイトに Fe を 1% 部分置換した $\text{Pr}_{1.28}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.12}\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4$ のゼロ磁場 μ SR スペクトルを示す。PLCCO と同様に温度の低下にともなって磁気相関の発達によるミュオンスピン緩和が観測された。PLCCO の同じ温度のスペクトルと比較すると、Fe を置換した試料のほうが緩和が速くなっていることがわかる。よって、電子ドープ系銅酸化物では初めて不純物置換によって磁気相関の発達を観測することに成功した。

しかし PLCCO の μ SR 測定をした結果、希土類の Pr^{3+} がもつ磁気モーメントからの寄与が大きく、非単調で複雑な温度変化が観測された。これは Cu^{2+} に由来する本質的な磁気情報を取り出すことが困難になっていることを意味しており、 Cu^{2+} スピンの振舞いを純粋に評価するための実験が必要である。そのため、当初の計画を修正し、希土類が非磁性イオンである電子ドープ系銅酸化物超伝導体の母物質 Eu_2CuO_4 の研究へと進んだ。

図 2 に Eu_2CuO_4 のゼロ磁場 μ SR スペクトルを示す。ミュオンスピン緩和が発達を始める温度は $T_{N1} = 265$ K であり、中性子磁気回折測定から定義したネール温度 $T_N = 260$ K と一致する [7]。静的な長距離磁気秩序の形成を示すスペクトルの振動が $T_{N2} = 110$ K 以下で観測され、 T_{N1} と T_{N2} の間の幅広い温度では Cu^{2+} スピンが揺らいだ状態にあることがわかった。図 2 の 164 K と 235 K のスペクトルからわかるようにこの温度範囲では振幅の小さい振動が観測された。これは不均一な磁気状態が実現しており、スピンの動的に揺らいだ状態と静的に秩序化した状態が共存していることを示している。この共存状態は Eu_2CuO_4 を還元アニールによって脱酸素処理を行うことによって解消することがわかった。さらにこの還元アニールによって T_{N1} 以下の揺らいだ磁性相が不安定になる一方で、 T_{N2} 以下の磁性にはほとんど影響を与えないことがわかった。還元アニールによって磁性相が弱まるというのが一般的な理解であったが、本研究により低温の磁性相は還元アニールに対して非常に強固であるという重要な知見を得た。

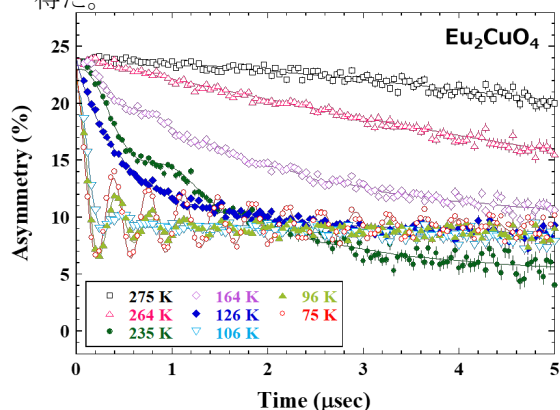


図 2: 電子ドープ系銅酸化物超伝導体の母物質 Eu_2CuO_4 のゼロ磁場 μ SR スペクトル。

さらに、本研究では希土類イオンがスピンを持つ Nd_2CuO_4 と Pr_2CuO_4 においても μ SR の測定を実施し、希土類からの寄与に重ねて同様の Cu^{2+} スピンの磁気的な振舞いが観測されることを確認した。このことから、 Eu_2CuO_4 で見られた段階的な磁気相関の発達は、希土類のイオンの種類や磁気モーメントの有無によらず同じ結晶構造をもつ電子ドープ系銅酸化物に普遍的な振舞いであることを明らかにした。

本研究では、次に、超伝導との関連を調べるために $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ において Ce^{4+} の置換による電子ドープによって磁性がどのように変化するかを調べた。その結果、 T_{N1} は電子ドープに伴って減少する一方で、 $T_{N2} = 110$ K は電子ドープ量にはまったく依存しないことがわかった。電子ドープに対しても還元アニール処理に対してもほとんど転移温度が変化しない磁性相が電子ドープ系銅酸化物に存在することは本研究から得られた重要な知見である。

T_{N1} 以下の揺らいだ磁性相は磁気相関の低次元性からくる量子揺らぎの可能性がある。その検証のため、茨城県東海村にある大強度陽子加速器施設 J-PARC にある中性子回折計 SENJU を用いて、磁気相関の相関長の温度依存性を調べた。しかしこの実験条件からは μ SR で見られたような特異的な温度変化を検出することは出来なかった。このことは数 meV の比較的高いエネルギースケールの磁気揺らぎを捉えるプローブで見ると、十分三次元的に磁気秩序が発達していることを表す。 μ SR で観測される磁気揺らぎのエネルギースケールは μ eV 程度とかなり低いため、その起源の解明には低いエネルギースケールの高いエネルギー分解能に特化した装置による検証が必要である。本研究の総括には間に合わなかったため今後の研究課題となる。

本研究から明らかにした電子ドープ系銅酸化物における段階的な磁気相関の発達は、高温超伝導の発現機構を磁気相関の観点から調べるうえで基盤となる母物質の磁性の新たな側面を見出したという意味を持つ。これまでホールドープ型銅酸化物の母物質の R_2CuO_4 ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) は、定性的に同じ磁性をもつと認識されてきた。本研究によって銅酸化物高温超伝導のミクロな理解に不可欠な電子・ホール対称性の基盤となる母物質の磁性が、根本的に異なった振舞いをしている可能性を示した。今後、銅酸化物高温超伝導の電子・ホール対称性は本研究の知見を踏まえた見直しを必要とする。

<引用文献>

- [1] J.M. Tranquada *et al.*, Nature **375**, 561 (1995).
- [2] S.A. Kivelson *et al.*, Rev. Mod. Phys. **75**, 1201 (2003).
- [3] G. Ghiringhelli *et al.*, Science **337**,

821 (2012).

[4] R. Comin *et al.*, *Science* **343**, 390 (2014).

[5] E.H. da Silva Neto *et al.*, *Science* **347**, 282 (2015).

[6] K.M. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 014522 (2012).

[7] T. Chattopadhyay *et al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 9944 (1994).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

①S. Asano, K. M. Suzuki, D. Matsumura, K. Ishii, T. Ina, M. Fujita, Reduction and oxidation annealing effects on Cu K-edge XAFS for electron-doped cuprate superconductors, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有り, Vol.969, 2018, p012051
DOI:10.1088/1742-6596/969/1/012051

②M. Fujita, K. M. Suzuki, S. Asano, A. Koda, H. Okabe, R. Kadono, μ SR Study of Magnetism in the As-Prepared and Non-Superconducting T^* - $La_{0.9}Eu_{0.9}Sr_{0.2}CuO_4$, *Proceedings of the 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (μ SR2017)*, 査読有り, Vol.21, 2018, p011026, DOI:10.7566/JPSJP.21.011026

③K. M. Suzuki, T. Adachi, H. Sato, I. Watanabe, Y. Koike, Successive Magnetic Transitions Relating to Itinerant Spins and Localized Cu Spins in $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Fe_yO_4$: Possible Existence of Stripe Correlations in the Overdoped Regime, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有り, Vol.85, No.12, 2016, p124705, DOI:10.7566/JPSJ.85.124705

④T. Adachi, A. Takahashi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, T. Konno, T. Takamatsu, M. Kato, I. Watanabe, A. Koda, R. Kadono, Y. Koike, Strong Electron Correlation behind the Superconductivity in Ce-Free and Ce-Underdoped High- T_c T' -Cuprates, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有り, Vol.85, No.11, 2016, p114716, DOI: 10.7566/JPSJ.85.114716

[学会発表] (計6件)

①鈴木謙介、浅野駿、岡部博孝、幸田章宏、門野良典、藤田全基、 Eu_2CuO_4 の磁性と還元アニール効果、日本物理学会2017年秋季大会、2017年9月21日、岩手大学上田キャンパス(岩手県盛岡市)

②Kensuke M. Suzuki, T. Adachi, M. A. Baqiya, H. Guo, I. Kawasaki, M. Abdel-Jawad, S. Yoon, I. Watanabe, K. Koike, Coincident disappearance of superconductivity in $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}M_yO_4$ ($M = Fe, Al$), The 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (μ SR2017), 2017年6月25日、北海道大学(北海道札幌市)

③鈴木謙介、池田一貴、大友季哉、藤田全基、 T' 構造銅酸化物 RE_2CuO_4 ($RE = Pr, Nd$) における還元アニールによる局所構造変化、日本物理学会第72回年次大会、2017年3月17日、大阪大学(大阪府豊中市)

④鈴木謙介、池田一貴、大友季哉、藤田全基、 T' 構造銅酸化物 RE_2CuO_4 ($RE = Pr, Nd$) における還元アニールによる局所構造変化、2016年度量子ビームサイエンスフェスタ、2017年3月14日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

⑤鈴木謙介、佐藤研太郎、足立匡、小池洋二、T. Hong, G. Deng, 矢野慎一郎, J. Gardner, 藤田全基、中性子散乱から見た $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Al_yO_4$ における Al 誘起磁気秩序、日本物理学会2016年秋季大会、2016年9月13日、金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市)

⑥鈴木謙介、佐藤研太郎、足立匡、小池洋二、Hong Tao, Guochu Deng, 矢野真一郎, Jason Gardner, 藤田全基、 $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Al_yO_4$ における中性子散乱から見た Al 誘起磁気秩序、2015年度量子ビームサイエンスフェスタ、2016年3月15日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 謙介 (SUZUKI, Kensuke)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 60734134