

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03722

研究課題名(和文) 頂点フッ素系超伝導体の単結晶合成と頂点酸素のないCuO₂面におけるCDW相の研究研究課題名(英文) Synthesis of single crystals of cuprate superconductors with apical fluorine and study of CDW phase on CuO₂ planes without apical oxygen

研究代表者

常盤 和靖 (Tokiwa, Kazuyasu)

東京理科大学・先進工学部電子システム工学科・教授

研究者番号：60307709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：乱れの少ない理想的なCuO₂面を持つことが期待されるBa₂Cu_{n-1}Cu_nO_{2n}(O,F)₂(n=3-6)の単結晶試料の合成を行い、高磁場下での物性評価を行った。4.5GPaの圧力下で単結晶試料の育成を行うことによって、1mm程度の大きさを持つn=4-6の単結晶試料を得ることができた。これらの試料を用いて、60Tまでの高磁場下でHall効果測定を行った。n=4と5の試料は、温度4K、30T以上の磁場下で超伝導を抑制することができたが、フェルミ面の再構築に由来するHall係数の符号変化は見られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅酸化物超伝導体は、発見以来35年以上が経過しているが、いまだに常圧下では最も高い超伝導転移温度を示す。しかし、なぜ高い温度で超伝導が発現するのか最終的な結論には至っていない。頂点フッ素系多層型超伝導体は、クリーンな超伝導の舞台となるCuO₂面を持っている。本研究課題では、単格子中のCuO₂面の枚数が異なる単結晶試料を作製することに成功した。これらの単結晶を用いて物性測定を進めることにより、これまで困難であった乱れの少ないCuO₂面で発現する物性を明らかにし、超伝導発現機構解明に貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Single crystal samples of Ba₂Cu_{n-1}Cu_nO_{2n}(O,F)₂ (n=3-6), which is expected to have ideal CuO₂ planes with less disorder, were synthesized and their physical properties were evaluated under a high magnetic field. By growing single-crystal samples under a pressure of 4.5 GPa, we obtained single-crystal samples of n=4-6 with a size of about 1 mm. We measured the Hall effect for the n=4 and n=5 samples under high magnetic fields up to 60 T. The superconductivity could be suppressed for both samples at temperatures of 4 K and magnetic fields above 30 T, but no sign change of the Hall coefficient due to the reconstruction of the Fermi surface was observed.

研究分野：超伝導材料

キーワード：多層型銅酸化物超伝導体 単結晶 Hall効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物超伝導体は当研究が開始される時点で発見以来 30 年以上の年月が経っていたが、なぜ 100K を超える高い温度で超伝導性が発現するのかを統一的に理解することは困難な状況にあり、その状況は現在も続いている。この要因の一つは、超伝導の舞台となる CuO_2 面の電子相図が非常に複雑であることにある。 CuO_2 面には、キャリア濃度や温度の変化に伴って、超伝導相、擬ギャップ相、スピン密度波相(SDW)、電荷密度波相(CDW)といった様々な量子相が出現し、しかもそれらが複雑に絡み合っている。さらに、La 系超伝導体や Bi 系超伝導体といった物質系の違いは、主に電荷供給層の構造の違いを生み出すが、これらの結晶構造の違いを反映して、電荷供給層に隣接する CuO_2 面は乱れの影響を少なからず受けてしまう。結果として、電子相図上に現れる各量子相の現れ方や領域などに、物質系ごとの相違を生み出している。そのため、物質系ごとの結晶構造の違いなどに由来する影響を極力排除した CuO_2 面を用いてその物性研究を行うことができれば、超伝導発現機構の理解が進むものと期待された。我々は、理想に近い研究対象として、単位格子に CuO_2 面を 3 枚以上有する多層型銅酸化物超伝導体(MLC)の内側に存在する CuO_2 面(IP)に注目した。IP は結晶構造やキャリア密度分布の乱れの影響を受けにくく、理想的であると考えられる。我々は MLC の中でも適度な大きさでへき開性の期待できる単結晶を得られる頂点フッ素系超伝導体 $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}(\text{O},\text{F})_2(n=3\sim 6)$ に着目した。

2. 研究の目的

本研究の目的は大きく 2 つある。(1)頂点フッ素系 MLC の単結晶育成法の開発、および(2)それらの試料を用いて MLC の IP における電子相図、とりわけ CDW 相を中心としたアンダードープ領域での電子相が MLC でどのような形で出現するのかを研究することである。

(1)頂点フッ素系 MLC の電荷供給層の間に挟まれた CuO_2 面の枚数(n)が $n=3\sim 6$ 枚(以下頂点フッ素 3~6 枚系とも表記)までの単結晶試料の育成法開発を行うことを目的とした。開発目標は、1 ミリメートル程度の大きさを持ち、n とキャリア濃度を制御した単結晶試料の開発である。我々の技術で比較的試料を得やすい $n=5$ と 6 の単結晶試料に関しては、できる限りキャリア濃度と T_c の異なる試料を作製することを目指した。また、 $n=3$ と 4 については、育成技術が確立されていなかったため、その育成手法確立を目指した。

(2)頂点フッ素系 MLC のアンダードープ領域の電子相図を調査することを目的とした。特に、CDW 相は Y 系超伝導体や Hg 系の 1 枚系である Hg-1201 では、高磁場下の Hall 効果測定によって Hall 係数の符号の変化として観測され、フェルミ面の再構築(FSR)によって生じる電子のポケットと関連付けて議論されている[1, 2]。得られた単結晶試料を利用して電気輸送特性や Hall 効果測定を通して CDW 相を中心とした MLC の電子状態を調査することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)頂点フッ素系 MLC の単結晶育成は、出発原料の合成を行った後、4 万 5 千気圧の圧力下で合成を行った。最初に、Ba-Cu-O および Ca-Cu-O の化合物を合成し、Ba:Ca:Cu:O:F の組成比を調整して出発原料とし、つばとして金カプセルに封入して合成した。高温高圧下の単結晶育成は、キュービックアンビル型の装置を利用して行った。結晶温度は $1050^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の間で 8 時間焼成を行った。

(2) 頂点フッ素系 MLC の電子相図に関連した物性測定は、電気伝導率測定、Hall 効果測定、磁気トルク測定など輸送特性評価を中心とした評価を試みた。電気抵抗率の温度依存性からは主に得られた試料の超伝導転移温度の評価を行った。Hall 効果測定は 9T までの比較的低い磁場の領域は研究室に設置された装置で測定し、さらなる高磁場領域の測定は、東京大学物性研究所国際超強磁場化学研究施設のパルス強磁場環境を利用して約 60T までの範囲で測定を行った。併せて、トルク測定を用いた磁化の測定により量子振動も測定を行った。

4. 研究成果

(1)頂点フッ素系 MLC の単結晶育成 ($n=3\sim 6$)

本研究では、出発原料として用いるバリウム銅酸化物やカルシウム銅酸化物の作製を行った後、目的の Ba:Ca:Cu:O:F の組成比になるように酸化銅やフッ化カルシウムなどと混合して仕込みの組成を制御した。経験的に、4 枚系の組成比 $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_8\text{F}_2$ で作製すると 5 枚系が成長しやすいという結果を得ていたため、この組成比に近い値の出発原料を中心として使用し単結晶育成条件を調査した。本実験で調査した組成比は Ba:Ca:Cu:O:F=2:3:4:7.5~8.3:1.7~2.5, Ba:Ca:Cu:O:F=2:2:3:5.8~6.1:2~2.2, Ba:Ca:Cu:O:F=2:4:5:10:2 などである。各出発組成において、より大きな単結晶試料が得られる最適な条件となるように同一の組成でも複数の合成温度で作製を行った。最適な合成温度は $1100 \sim 1150$ 程度の温度範囲であることが多かったが、同じ出

発原料を用いた場合でも 10 ~ 20 程度変化させると得られる単結晶試料の大きさや n の値が異なる試料が得られるため、作製条件に非常に敏感であることが分かった。これまでのところ、4~6 枚系では面内で約 1mm 程度の大きさを持つ試料の作製が可能となってきた(図 1)。3 枚系の試料は、4~6 枚系の試料を作製する場合よりも Ca, Cu, O の組成比を減らして合成することによって単結晶試料が得られるようになってきているが、今のところ 4~6 枚系試料程度の大きさの試料の作製は実現していない。図 2 には得られた 3~6 枚系試料の X 線回折パターンを示した。 n の増加に伴って c 軸方向の格子定数が長くなることに起因して同一ミラー指数の回折ピークが低角度側に見られることが分かる。

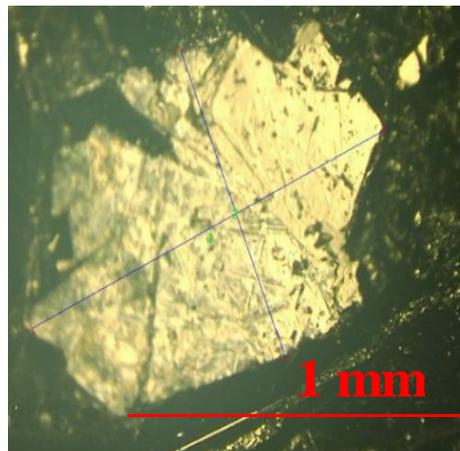


図 1 仕込み組成 $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{7.9}\text{F}_2$ のときに得られたバルク体上の単結晶試料の写真

最も多くの単結晶試料が得られた 5 枚系では、電気抵抗率の温度依存性の測定結果から $T_c=54\text{K}\sim 72\text{K}$ の範囲の T_c を持つ試料の単結晶試料を得ることができている。室温での電気抵抗率の値と T_c 直上での値の比を残留抵抗比(RRR)として見積もった値は 10 以上の値を持つものも見られた。電極形成や試料間でのばらつきの問題もあるが、大きな RRR の値が得られたことは、これらの試料が良質な単結晶であることを示しており、高磁場下で量子振動が観測されることを考えると、きれいな IP の性質を反映している可能性が期待される。6 枚系の試料では、 $T_c=60\text{K}\sim 67\text{K}$ を持つ試料を得ることができるようになった。RRR 値はおおよそ 10 程度である。3,4 枚系の試料はそれぞれ $T_c=66\sim 77\text{K}$ 程度と、 $T_c=91\text{K}$ の試料を得ることができるようになった。今後はさらに、広範囲なキャリア濃度を持った良質な単結晶試料作製を目指していく。

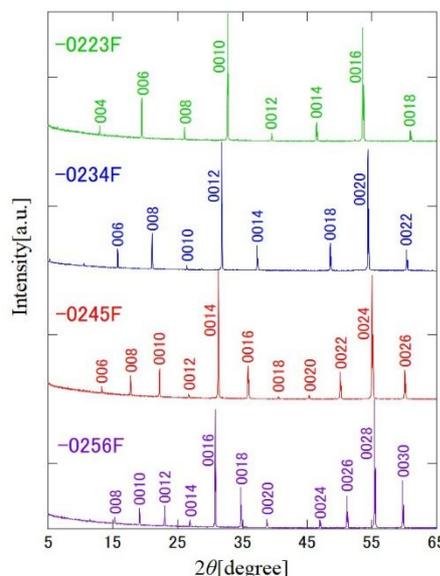


図 2 3~6 枚系単結晶試料の X 線回折パターン

(2)高磁場下における物性測定

5 枚系の試料($T_c=65\text{K}$)においては、角度分解光電子分光測定(ARPES)によって反強磁性のゾーン境界に 2 つの小さなフェルミ面が観測されている。さらに、高磁場下のトルク測定から得られる量子振動からも 2 種類の大きさの異なるフェルミ面の存在が確認された。これらの IP のキャリア濃度は、電荷供給層から遠い順に 2.1%と 4.5%と見積もられた。60T までの磁場下で室温から 4K まで Hall 係数の測定を行ったところ 4K では約 30T 以上の磁場下で超伝導状態を破ることができたが、Y 系や Hg 系で報告されているような Hall 係数の符号の変化は観測されていない。5 枚系の IP のキャリア濃度は一般的に CDW 相が出現するよりも少ないと考えられるため電荷秩序によって期待される符号変化が見られなかったのかもしれない。5 枚系よりも IP のキャリア濃度増やすことができると期待される 4 枚系の試料($T_c=77\text{K}$)の Hall 効果測定も同様に行った。4 枚系の場合も 5 枚系の場合と同様に 60T の磁場下 4.5K までの温度範囲測定を行い、最低温の 4.5K では 30T 以上において超伝導状態を抑制することができたが、測定した全温度・全磁場領域で Hall 係数は正であった。さらに多くのキャリア濃度を持つことが期待できる 3 枚系($T_c=92\text{K}$)については、60T までの磁場下では低温において超伝導状態を抑制することができず、より高い磁場を使った実験をする必要があることが分かった。本研究の範囲では、頂点フッ素系 MLC において Hall 係数の符号変化を伴った CDW 相の存在を観測することはできなかった。より広範囲なキャリア濃度領域で調査を行い、頂点フッ素系 MLC の電子相図の全体像を明らかにする必要があると考えている。

<引用文献>

D. LeBoeuf, et al. Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high- T_c superconductor. Nature 450, 533–536 (2007).

N. Doiron-Leyraud, et al. Hall, seebeck, and nernst coefficients of underdoped $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4.6}$: Fermi-surface reconstruction in an archetypal cuprate superconductor. Phys. Rev. X 3, 021019 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kunisada So, Isono Shunsuke, Kohama Yoshimitsu, Sakai Shiro, Bareille Ce'dric, Sakuragi Shunsuke, Noguchi Ryo, Kurokawa Kifu, Kuroda Kenta, Ishida Yukiaki, Adachi Shintaro, Sekine Ryotaro, Kim Timur K., Cacho Cephise, Shin Shik, Tohyama Takami, Tokiwa Kazuyasu, Kondo Takeshi	4. 巻 369
2. 論文標題 Observation of small Fermi pockets protected by clean CuO ₂ sheets of a high-T _c superconductor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 833 ~ 838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aay7311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 黒川輝風, 磯野隼佑, 小濱芳允, 國定聡, 酒井志朗, 関根遼太郎, 大久保卓, 鶴川智一, 黒田健太, 辛埴, 遠山貴己, 常盤和靖, 近藤猛
2. 発表標題 カリウム蒸着で希薄ドーピングした綺麗なCuO ₂ 面の電子状態：レーザー角度分解光電子分光による研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 黒川輝風, 磯野隼佑, 小濱芳允, 國定聡, 酒井志朗, 関根遼太郎, 大久保卓, 鶴川智一, 黒田健太, 辛埴, 遠山貴己, 常盤和靖, 近藤猛
2. 発表標題 CuO ₂ 面の枚数に依存した多層型銅酸化物超伝導体の電子状態：レーザーARPESとdHvA効果による研究
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒川輝風, 磯野隼佑, 小濱芳允, 國定聡, 酒井志朗, 関根遼太郎, 大久保卓, 鶴川智一, 黒田健太, 辛埴, 遠山貴己, 常盤和靖, 近藤猛
2. 発表標題 レーザー角度分解光電子分光で解明する綺麗なCuO ₂ 面におけるモット絶縁体近傍の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------