

令和 4 年 5 月 20 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03747

研究課題名(和文) 銅酸化物高温超伝導体における新奇な電荷密度波の核磁気共鳴法による研究

研究課題名(英文) Nuclear Magnetic Resonance study of the charge density wave order in the Cu oxide superconductor

研究代表者

川崎 慎司 (Kawasaki, Shinji)

岡山大学・自然科学学域・准教授

研究者番号：80397645

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、既知の物質の中で室温超伝導に最も近い銅酸化物高温超伝導体における新奇な電荷密度波秩序の起源解明を目的として核磁気共鳴(NMR)実験に取り組んだ。系統的なNMR実験から、高温超伝導発現背景にこれまで信じられてきた「磁気揺らぎ」に加え「電荷揺らぎ」が重要であることを示す新しい知見を得た。本研究成果を踏まえて今後電荷に着目した理論や実験研究の発展が期待出来る。さらに重い電子系超伝導に関する研究も実施した。また、最近物性実験で注目されている新しい外部パラメータ「一軸ひずみ」をNMR実験に導入することも目的の一つであったが、研究期間内に独自のピエゾ駆動型一軸ひずみセルの開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「超伝導」は将来の脱炭素社会実現に向け有効な省エネ技術の一つであるが、室温超伝導物質がなく、超伝導利用には低温寒剤など超伝導維持コストが普及を妨げている。銅酸化物高温超伝導体は室温超伝導最有力候補物質であるが、超伝導発現機構は不明で室温超伝導開発指針もない。本研究は、銅酸化物の未解明電子状態「擬ギャップ」の起源解明の鍵とされる電荷密度波秩序の研究を実施した。結果、銅酸化物の物理において重要と信じられてきた磁気揺らぎに加え「電荷」揺らぎが重要である証拠を得た。今後高温超伝導発現機構を考える上で電荷に着目した理論や実験研究の発展が期待出来る。さらには将来の脱炭素社会実現に寄与できる。

研究成果の概要(英文)：We have conducted nuclear magnetic resonance (NMR) experiments to elucidate the origin of the novel charge density wave order in Cu-oxide (cuprate) superconductor, which is the most promising candidate for room-temperature superconductivity among known superconductors. From systematic measurements, we have obtained new findings that indicate the importance of "charge fluctuation" in addition to spin fluctuation, which has been believed to be the origin of high-temperature superconductivity. Based on our results, further developments of physics of the cuprate superconductivity in theoretical and experimental studies focusing on charge fluctuations are expected. Another purpose of the study was to introduce uniaxial strain, a new external parameter that has recently been the focus of much attention in condensed matter physics, into NMR experiments, and we succeeded in developing an laboratory-made piezoelectric uniaxial strain cell during the research period.

研究分野：強相関電子系

キーワード：銅酸化物高温超伝導 核磁気共鳴 電荷密度波

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1986年の高温超伝導発見以来、銅酸化物においては母物質の反強磁性モット絶縁体へのキャリアドーピングで「反強磁性を抑制すると超伝導が発現する」ことが普遍的ルールとして知られている。しかしながら、「擬ギャップ」と呼ばれる反強磁性と超伝導の背景電子状態の起源が未解明のため、発見から35年を経た現在も超伝導発現機構は不明である。

高温超伝導は反強磁性に隣接して発現するため、これまでは電子の基本的性質の中でも「スピン」に着目した研究が中心であった。ところが最近、我々のグループを含め、強磁場下の核磁気共鳴(NMR)実験や放射光X線実験によって反強磁性と超伝導の間に並進対称性を破る電荷密度波(CDW)秩序が新たに発見された。その新奇性と共に、超伝導発現機構に解明に向け「スピン」に加えて電子のもう一つの基本的性質である「電荷」の役割が注目を集めており、電荷に着目した実験が求められていた。

2. 研究の目的

本研究は、単層型銅酸化物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ (Bi2201) 超伝導体において系統的な ^{63}Cu 、 ^{65}Cu -NMR 実験を実施し、銅酸化物における「新奇な CDW 秩序の起源」を調べることである。具体的には以下の通りである。

- (1) CDW と銅酸化物におけるその他の主要電子状態である超伝導、反強磁性、そして擬ギャップとの関連を調べること。
- (2) CDW と結晶格子の関係を調べるために電子状態の一軸ひずみ応答を調べること。
- (3) (2) を達成するため NMR 実験用に特化した独自仕様の一軸ひずみセルを開発すること。

3. 研究の方法

CDW 秩序と揺らぎに関する情報を得るために銅酸化物の基本的電子状態である反強磁性(不足ドーブ域) 超伝導(最適ドーブ域)そして、擬ギャップの消失した過剰ドーブ域の全てを網羅する幅広いドーブ量の Bi2201 単結晶を用いて強磁場 ($H = 13 \text{ T}$) 下の ^{63}Cu および ^{65}Cu 核の核磁気共鳴実験を実施した。具体的にはそれぞれの試料において ^{63}Cu 及び ^{65}Cu 核の核スピン格子緩和時間(T_1)を測定しそれらの比を取ることで銅酸化物における主要秩序の背景にある「磁気」揺らぎと「電荷」揺らぎに関する情報を調べた。

4. 研究成果

(1) 重い電子系反強磁性超伝導体 $\text{CeRh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_5$ における f 電子の局在 遍歴クロスオーバーと反強磁性量子臨界点で最適化された異常なギャップレス超伝導状態の発見。

銅酸化物の「電荷密度波」研究で蓄積してきた電荷の情報を調べるノウハウを用いて重い電子系反強磁性超伝導体 $\text{CeRh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_5$ において極低温高圧下の ^{115}In 核四重極共鳴(NQR)実験を実施した。

その結果、重い電子系化合物において半世紀に渡る未解決問題であった「 f 電子の局在 遍歴クロスオーバー」を観測することに初めて成功し、クロスオーバーと反強磁性量子臨界点の関係を明らかにした。

さらに、反強磁性量子臨界点の超伝導状態において異常な残留状態密度の増大を示すギャップレス超伝導状態を発見した(図1)。量子臨界点での残留状態密度は96%に達すると同時に量子臨界点では最高超伝導転移温度 $T_c = 1.4 \text{ K}$ を示す。このような高い残留状態密度での超伝導状態は既知の通常金属で見られる s 波スピン-重項超伝導や、母物質である CeRhIn_5 の圧力誘起超伝導及び銅酸化物で見られる異方的 d 波スピン-重項超伝導状態でも説明出来ない異常な超伝導である。我々はこの異常なギャップレス超伝導の起源として、奇周波数 p 波-重項超伝導状態を提案した。

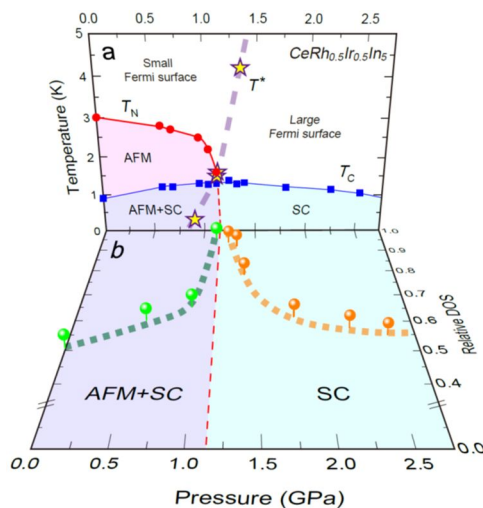


図 1. (a) $\text{CeRh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_5$ の圧力-温度相図。(b) $T = 0.3 \text{ K}$ での残留状態密度の圧力依存性。

(2) 単層型銅酸化物高温超伝導体 Bi2201 における電荷揺らぎの同定。

銅酸化物の物理の舞台は、結晶構造に含まれる「 CuO_2 面」である。これまで CuO_2 面内では、反強磁性や超伝導発現の背景電子状態として「磁気揺らぎ」が支配的であると信じられてきた。本研究では、系統的な NMR 実験から、 CuO_2 面内には磁気揺らぎに加えて「電荷揺らぎ」が存在することを見出した。図2に本研究で得られた Bi2201 の電子相図を示す。本研究で初めて銅酸化物の相図の特定の領域で電荷揺らぎが支配的になることがわかった(図2 青色の領域)。一つは不

足ドープ域の磁場誘起 CDW が発現する領域で、これは CDW の前駆現象と考えるのが自然である。もう一つは過剰ドープ域の擬ギャップが閉じる終点付近である。これは擬ギャップが閉じる際の臨界現象と関連すると考えられる。擬ギャップの起源を考える上で重要な発見である。

(3) Bi2201 超伝導体の CuO₂ 面内ひずみ応答の研究。

Bi2201 超伝導体の磁場誘起 CDW が発現する不足ドープ超伝導体と T_c の最も高い最適ドープ超伝導体において、ゼロ磁場においてそれぞれの超伝導のひずみ応答を調べ比較した。その結果、磁場誘起 CDW や電荷揺らぎが支配的な不足ドープ超伝導体の方が、ひずみに対して顕著に超伝導が抑制されることがわかった。類縁物質である YBa₂Cu₃O₇ における先行研究では磁場に加えて面内一軸ひずみでも CDW が発現することが指摘されており、本研究で得られた不足ドープ域の顕著な超伝導の抑制は、磁場ではなく一軸ひずみで CDW が増強された結果超伝導に不利に働いたと考えられる。

(4) NMR 実験用一軸ひずみセルの開発

本研究期間を通じて NMR 実験に最適化したピエゾ駆動型一軸ひずみセルの開発を行った。複数の仕様で試作と試運転を重ねた結果、仕様を決定し研究期間内に完成仕様のセルを量産するに至った。

本研究で得られた研究成果、「重い電子系における局在 遍歴クロスオーバー」と「銅酸化物高温超伝導体における CuO₂ 面内電荷ゆらぎ」は、いずれも強相関電子系において長らく観測にかからず謎とされてきたものである。両物質系とも世界的に注目度が高く、本研究成果は広く関心を集めるものとする。今後、本研究成果と理論研究の協働により、強相関電子系を代表する銅酸化物高温超伝導や重い電子系超伝導の理解が進むことが期待される。また本研究で開発した NMR 実験用一軸ひずみセルを用いて、特に「対称性の破れ」が重要な系において人工的な対称性の破れ(結晶ひずみ)を新しいパラメータとして導入し、物性実験研究の新領域を開拓し発展させていきたい。

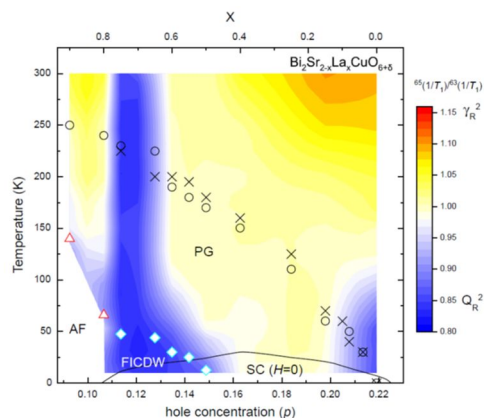


図2. 本研究で得られたBi2201の相図。青色の領域で電荷揺らぎが支配的になる。黄色の領域は電荷揺らぎと磁気揺らぎが共存している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Lizaire, A. Legros, A. Gourgout, S. Benhabib, S. Badoux, F. Laliberte, M.-E. Boulanger, A. Ataei, G. Grissonnanche, D. LeBoeuf, S. Licciardello, S. Wiedmann, S. Ono, H. Raffy, S. Kawasaki, G.-Q. Zheng, N. Doiron-Leyraud, C. Proust, and L. Taillefer	4. 巻 104
2. 論文標題 Transport signatures of the pseudogap critical point in the cuprate superconductor $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 014515-1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.014515	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
1. 著者名 Shinji Kawasaki, Madoka Ito, Dai Kamijima, Chengtian Lin, and Guo-qing Zheng	4. 巻 90
2. 論文標題 Charge Order and Fluctuations in $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ Revealed by $^{63,65}\text{Cu}$ -Nuclear Magnetic Resonance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 111008-1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.90.111008	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
1. 著者名 Kazuaki Matano, Ryo Ogura, Mateo Fountaine, Harald O. Jeschke, Shinji Kawasaki, and Guo-qing Zheng	4. 巻 104
2. 論文標題 Antiferromagnetic spin fluctuations and superconductivity in NbRh_2B_2 and TaRh_2B_2 with a chiral crystal structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 224508-1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.224508	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
1. 著者名 Kawasaki Shinji, Oka Toshihide, Sorime Akira, Kogame Yuji, Uemoto Kazuhiro, Matano Kazuaki, Guo Jing, Cai Shu, Sun Liling, Sarrao John L., Thompson Joe D., Zheng Guo-qing	4. 巻 3
2. 論文標題 Localized-to-itinerant transition preceding antiferromagnetic quantum critical point and gapless superconductivity in $\text{CeRh}_0.5\text{Ir}_0.5\text{In}_5$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Physics	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42005-020-00418-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 西垣颯, 峰明日香, 横山武蔵, 俣野和明, 神戸高志, 川崎慎司, 鄭国慶
2. 発表標題 トポロジカル超伝導体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の作製と物性測定IV
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 俣野和明, 小椋亮, Mateo Fountaine, Harald O. Jeschke, 川崎慎司, 鄭国慶
2. 発表標題 空間反転対称性の破れた超伝導体 $(\text{Nb}, \text{Ta})\text{Rh}_2\text{B}_2$ の超伝導とスピン揺らぎ
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佃菜桜, 伊藤まどか, 川崎慎司, Chengtian Lin, 鄭国慶
2. 発表標題 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ 超伝導体における電荷密度波秩序と揺らぎの一軸歪み効果
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Kawasaki, T. Oka, A. Sorime, Y. Kogame, K. Uemoto, K. Matano, J. Guo, S. Cai, L. L. Sun, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and Guo-qing Zheng
2. 発表標題 Localized-to-itinerant transition preceding antiferromagnetic quantum critical point and gapless superconductivity in $\text{CeRh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_5$
3. 学会等名 International conference on strongly correlated electron systems 2020 (SCES2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川崎慎司, 岡利英, 反り目章, 小亀雄司, 上本和宏, 俣野和明, J. Guo, S. Cai, Liling Sun, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, 鄭国慶
2. 発表標題 重い電子系反強磁性超伝導体CeRh0.5Ir0.5In5における局在・遍歴転移とギャップレス超伝導
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田翔伍, 川崎慎司, Chengtian Lin, 鄭国慶
2. 発表標題 銅酸化物高温超伝導体Bi2Sr2-xLaxCuO6の一軸圧力下63Cu-NMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Kawasaki, D. Kamijima, M. Kitahashi, Z. Li, C. T. Lin, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, and Guo-qing Zheng
2. 発表標題 Charge-density-wave order in single-layered Bi2Sr2-xLaxCuO6 superconductor
3. 学会等名 Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kawasaki, T. Oka, A. Sorime, Y. Kogame, K. Uemoto, K. Matano, J. Guo, S. Cai, L. L. Sun, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and Guo-qing Zheng
2. 発表標題 Unconventional Gapless Superconductivity at the Quantum Critical Point in CeRh0.5Ir0.5In5
3. 学会等名 International conference on strongly correlated electron systems 2019 (SCES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小亀雄司, 伊藤大河, 足立智樹, J. Yang, 川崎慎司, 鄭国慶
2. 発表標題 重い電子系反強磁性体Ce ₃ Pt ₄ In ₁₃ の低温高圧下115In-NQR法による研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔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
研究協力者	鄭 国慶 (Zheng Quo-qing)		

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
---------	---------