

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22244039

研究課題名(和文)中性子散乱分光による超伝導-反強磁性相図と擬ギャップ状態の研究

研究課題名(英文) Neutron scattering spectroscopic study on superconducting-antiferromagnetic phase diagram and pseudo-gap state

研究代表者

山田 和芳 (Yamada, Kazuyoshi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・所長

研究者番号：70133923

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,700,000円、(間接経費) 10,410,000円

研究成果の概要(和文)：大型単結晶育成と中性子散乱技術の活用により、超伝導体を含む金属磁性体における磁性と電気伝導との相関について以下のような重要な知見や研究の進展が得られた。

(1) さらに高い超伝導転移温度を示す物質設計指針に重要な、磁性と超伝導の相図を中性子散乱やX線散乱を用いて系統的に研究した。その結果、相図の普遍性や物質依存性を捉えることに成功した。また銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体を含む、金属磁性体の特徴的磁気励起を統一的に理解する定性的モデルの構築ができた。

(2) 国産としては最大の大型ホイスラー単結晶を育成し、精密な磁性研究に必須な収束型偏極モノクロメータの純国産化に成功、その量産化への道筋を立てた。

研究成果の概要(英文)：Combination of neutron scattering and large crystal-growth techniques obtained new and important results on the relation between magnetism and electric conductivity for metallic magnets including superconductors.

(1) The magnetic-superconducting phase diagram was comprehensively studied for cuprate superconductors by neutron scattering and X-ray scattering. As a result, we succeeded in discriminating common and material-dependent features of the phase diagram, which provide key information towards higher superconducting transition temperature. We proposed a simple model to describe qualitatively the unique and common magnetic excitation of metallic magnets which cannot be understood by a conventional spin-wave model.

(2) High quality large single crystal of Cu₂MnAl was reproducibly obtained and vertically focused neutron polarizer was constructed for the first time in Japan.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：中性子散乱 高温超伝導 反強磁性 擬ギャップ X線散乱 金属磁性 大型単結晶 偏極中性子

1. 研究開始当初の背景

磁性が関与する超伝導体の研究では、磁気励起を含む超伝導-反強磁性相図の物質依存性や普遍性の探索から、より高い超伝導転移温度を示す物質の探索指針を得られる可能性がある。また相図を理解するための未解決問題として擬ギャップ状態の起源がある。現在、二つの解釈があり、一つは、超伝導の揺らぎで、超伝導発現に直結するというもの。もう一つは、磁気、電荷秩序の揺らぎで、これらの秩序化は超伝導と競合するので、擬ギャップ状態は超伝導発現を阻害すると解釈されている。銅酸化物超伝導体では、今まではNMRによる研究が主で、中性子による擬ギャップ状態の研究は、ほとんど低エネルギー磁気励起領域に限られていた。J-PARCのパルス中性子源が稼働し始め、高エネルギー領域での磁気励起と擬ギャップとの関係説明が求められていた。

(1) 銅酸化物の超伝導-反強磁性相図

従来の相図は、La系 ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) や Y系 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) で詳細に調べられてきたが、超伝導の舞台である CuO_2 面が前者は単層、後者は2層という違いがあり、相図の違いが何に起因しているかが明確ではなかった。また3層以上の銅酸化物については、中性子散乱実験に必要な大きさの単結晶が得られなかったのでNMRの研究のみ行われていた。

(2) 金属磁性体の磁気励起研究

強磁性体では異なるバンドへの励起、いわゆるストーナー励起による磁気励起信号の減衰が報告されてきたが、反強磁性体では、Y系銅酸化物超伝導体の研究のみで、La系での研究がなく、これが普遍的な性質かどうかも確定していない状況にあった。また、超伝導は示さないがCrなどの典型的金属磁性体についても高いエネルギーの磁気励起はほとんど研究が行われていなかった。本格的パルス中性子源が稼働し、ようやく系統的研究が可能な状況が生まれ

た。

(3) 偏極中性子モノクロメータ開発

磁気励起を詳細に研究するには、フォノンのような核散乱信号と磁気散乱信号を明確に区別する偏極中性子実験が求められるが、その実験に必須な中性子偏極子として、ホイスラー型 Cu_2MnAl がある。この結晶は粘性が高く、しかも液相からの凝固過程で構造相転移があり、秩序度の高い大型単結晶の育成や、育成後の熱処理が困難である。そのため、世界で Cu_2MnAl の大型中性子偏極子を製作し、供給できるのは、フランスのILL研究所のみである。しかもその入手には納期がかかるうえ、大変高価であるため、偏極中性子実験が可能な装置は世界的にも限られていた。

2. 研究の目的

(1) 銅酸化物の超伝導-反強磁性相図

より高い超伝導転移温度を示す物質系の探索指針を得るために、銅酸化物超伝導体の超伝導-反強磁性相図の物質依存性や、銅酸化物超伝導体における重要な未解決問題としての擬ギャップの起源とその超伝導との関連を磁気励起の立場から解明する。そのために、この系の磁気構造や磁気励起の定量的性質を中性子散乱やX線散乱によって研究する。

(2) Bi系銅酸化物の大型単結晶育成

La系以外に、 CuO_2 面が単層のBi系についての大型単結晶育成を行い、単層系での普遍的な磁気相図を確立する。さらに3層系超伝導体の中性子散乱実験に必要な大きさの単結晶育成を目指す。

(3) 金属磁性体特有の磁気励起探索

銅酸化物超伝導体のみならず、鉄系超伝導体や典型的金属磁性体Crや Mn_3Si などの、中性子散乱実験やデータ解析を並行して行ない、高温超伝導体が示す特徴的磁気励起と、金属磁性体の

磁気励起との類似性や相違点を系統的かつ総合的に理解する。

(4) 高性能偏極モノクロメータの国産化
偏極中性子実験を多くの中性子施設で行えるようにするため、大型高性能偏極モノクロメータの純国産化を目指す。

3. 研究の方法

(1) 超伝導-反強磁性相図の作製

高エネルギー領域での磁気励起は主として J-PARC で行うが、東日本大震災後の停止期間中や、特性の異なる中性子ビームを利用する場合には、海外(ラザフォード研究所、オークリッジ研究所)などを利用した。特に原子炉を利用する実験は、東海の研究用3号炉が停止中のため、海外実験を行った。また、中性子散乱と相補的な X 線非弾性散乱実験、特に近年世界的に研究が進んだ、共鳴型非弾性散乱による磁気励起研究も行った。この研究は、日本の放射光源では輝度や分解能が足りないために、海外の放射光施設で行った。

また本研究での中心手法である中性子非弾性散乱実験では、様々な種類の大型単結晶が必要となる。本研究では、浮遊ゾーン法を最大限活用して、銅酸化物超伝導体の大型かつ高純度の単結晶を育成した。

(2) 大型中性子モノクロメータの作製

Cu_2MnAl は、融解温度以下で2つの原子構造変態があるため、室温では化学量論組成からずれたものが安定になる。従ってこの結晶では大型結晶の作成後の熱処理によって原子規則度を制御することが必須となる。 Cu_2MnAl の大型結晶を作るために、本研究費を用いて東北大学金属材料研究所の大型電気炉を改造した。作製した単結晶の結晶性は、物質透過力の高い中性子ビームを用いる必要がある。しかし東海の研究用3号炉が利用できないため、申請時の研究計画を急遽変更し、韓国のHANARO原子炉の中性子

4 軸回折計や、東京大学物性研究所のガンマ線回折などにより結晶性をチェックせざるを得なくなった。大型単結晶を海外の原子炉に持ち込んで実験するため、予定より1年以上計画がずれ込んだ。

4. 研究成果

銅酸化物高温超伝導体の大型単結晶育成と、中性子散乱による広いエネルギー領域における磁気励起スペクトルの測定を行った。また相補的な実験手法として X 線非弾性散乱法を利用し、スピン・電荷ダイナミクスの研究を行った。本研究の一部をまとめたレビュー論文(論文)が、2013年の日本物理学会のジャーナル引用回数が多い論文ベスト3として認定を受けた。

(1) 単層 Bi 系銅酸化物の磁気励起相図
大型結晶の作成が困難とされていた単層系銅酸化物 Bi2201 系で、キャリア濃度の異なる大型単結晶育成に成功し、系統的な中性子非弾

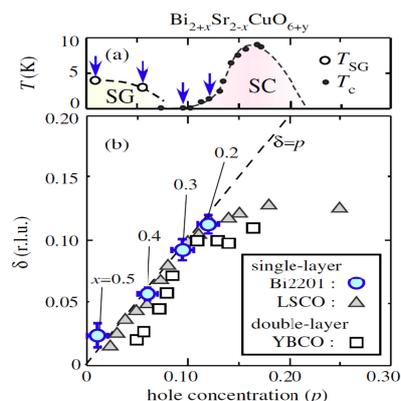


図1 単層 Bi 系銅酸化物超伝導体の磁気励起(青丸)と La 系、Y 系の比較

性散乱実験を初めて行った。その結果、磁気励起の格子不整合度の値とそのホール濃度依存性は La214 系と同様で、銅酸化物超伝導体に普遍的な特徴であることがわかった(図1、論文)

(2) 電子ドーピング型銅酸化物の磁気励起
電子ドーピング型銅酸化物超伝導体の磁気励起を中性子散乱と共鳴 X 線非弾性散乱の実験で調

べ、電子ドーブにより、磁気励起スペクトルのエネルギーバンドが高エネルギー領域にまで広がるという、ホールドーブ系とは大きく異なることを明らかにした(図2)。この結果はプレス発表された(論文)。

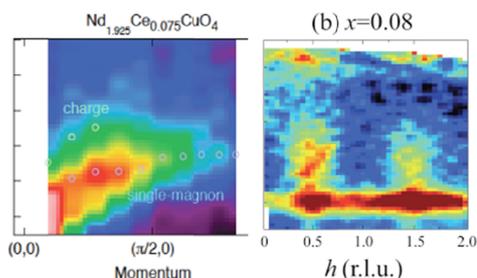


図2 電子ドーブ型銅酸化物超伝導体の共鳴非弾性X線散乱(左)と中性子非弾性散乱(右)で得られた、磁気・電荷励起スペクトラム

(3) 銅酸化物の高エネルギー磁気励起とストーナー励起

La系銅酸化物の高エネルギー磁気励起から、動的磁化率の絶対強度を求め、ストーナー励起を探索した。その結果、超伝導が発現する臨界濃度(La_{2-x}Sr_xCuO₄でx=0.05)においても、高エネルギー側で磁気励起は絶縁体(x=0)とほぼ同様の分散関係を示すが、強度がスピン波モデルか

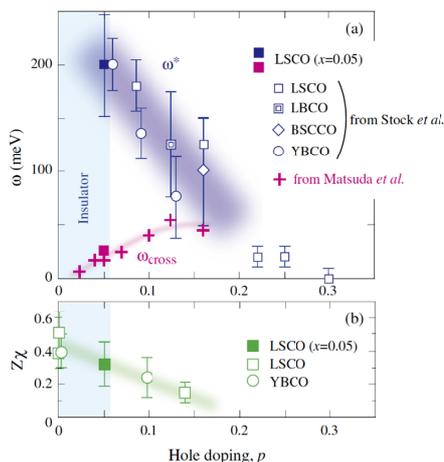


図3 中性子非弾性散乱で得られた、銅酸化物超伝導体磁気励起の相図。ω*が擬ギャップエネルギーに対応する(上)

らの予想から大きく減少することがわかった。

また、このエネルギー領域は、超伝導相での他の手法から見積もった擬ギャップエネルギーと連続的につながるように見える(図3)。従って、超伝導相での擬ギャップ状態は、磁気励起の立場から見れば、ストーナー励起と類似の現象と予想されることがわかった(論文)。

(4) 金属反強磁性体Mn₃Siの磁気励起

Fe系超伝導体や、Crのような典型的金属反強磁性体に見られる特徴的な磁気励起(急峻な分散関係を持ち、反強磁性絶縁体にみられるスピン波のような古典的描像では理解できない)が、Mn₃Siにも高エネルギー領域まで存在することを中性子実験で明らかにした。さらにこの磁気励起を、スピン波の伝搬という古典的描像ではなく、互いに相関する“スピン領域”が、励起のエネルギーによって変化するという現象論モデルで、定性的に説明し、このモデルが、Fe系超伝導体やCrの磁気励起にも適用できる可能性が高いことを明らかにした(学会発表)。

(5) 多層系銅酸化物の大型単結晶育成

CuO₂面が三層構造のBi系銅酸化物超伝体(組成:Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀₊、略称:Bi-2223、T_c 110K)の大型単結晶の育成を行った。改良した浮遊ゾーン法で得られた結晶断面の偏光顕微鏡写真からCuO₂面と垂直なc軸方向の厚みが100ミクロン以上の部分がいくつか確認できた。これは従来報告された結晶より10倍程度大きい。さらに結晶育成の安定性が長時間周期で変動する現象を捉え、析出結晶組成と原料棒組成が微妙に異なることもわかった。精密に制御された原料組成と溶剤の利用により、更なる大型化(1mm厚以上)が可能になった(学会発表)。

(6) 偏極中性子用モノクロメータ国産化

単結晶育成のプロセスおよび、るつぼ形状に検討を重ね、最終的には直径50mmのるつぼを用い、4日間にわたる結晶作成プログラムを作った。これに従って作成した結晶(直径50mmX長さ80mm)についての中性子回折の

結果では、単一ドメインであり、モザイク幅 0.3 度の高品質な単結晶であることが判った。その後、単一結晶部分を、必要な大きさに切断し、熱処理により反射率と偏極度の高い単結晶片を作製、大面積ビーム収束型モノクロメータ作製に必要な枚数分について中性子回折で熱処理効果を確認した。その後単結晶片を NdFeB の永久磁石で挟みこみ、磁区をそろえ、縦収束型モノクロメータを完成させた (図 4)。



図 4 Cu₂MnAl 大型単結晶 (左上) とそれを切断した単結晶片 (左下)。それを組み込んだ偏極中性子モノクロメータ (右)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 49 件)

High-energy spin and charge excitations in electron-doped copper oxide superconductors

K. Ishii, M. Fujita, K. Yamada
(18名15番目)

Nature Commun., 査読有, 2014

DOI: 10.1038/ncomms4714

Spin-Stripe Density Varies Linearly With the Hole Content in Single-Layer Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_{6+y} Cuprate Superconductors

M. Enoki, M. Fujita, K. Yamada
(8名8番目)

Phys. Rev. Lett., 査読有, 110(2013), 017004(1)-017004(5)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.017004

High-energy magnetic excitations in underdoped La_{1.90}Sr_{0.10}CuO₄

K. Sato, M. Matsuura, K. Yamada
(11名11番目)

J. Korean Phys. Soc., 査読有,

62, 2013, 1836-1839

DOI: 10.3938/jkps.62.1836

Dual Structure of Low-Energy Spin Fluctuations in La_{1.80}Sr_{0.14}Ce_{0.06}CuO₄

M. Enoki, M. Fujita, K. Yamada

J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 82, 2013, 114707(1)- 114707(6)

DOI: 10.7566/JPSJ.82.114707

Progress in Neutron Scattering Studies of Spin Excitations in High-T_c Cuprates

M. Fujita, H. Hiraka, K. Yamada
(8名8番目)

J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 81, 2012 011007(1)- 011007(19)

DOI:10.1143/JPSJ.81.011007

Ni-Substitution Effects on the Spin Dynamics and Superconductivity in La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄

M. Matsuura, M. Fujita, K. Yamada
(9名9番目)

Phys Rev. B., 査読有, 86, 2012, 134529(1)- 134529 (8)

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.134529>

Hidden Itinerant-Spin Phase in Heavily Overdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄ Superconductors

Revealed by Dilute Fe Doping: A Combined Neutron Scattering and Angle-Resolved Photoemission Study

Rui-Hua He, M. Fujita, K. Yamada
(11名11番目)

Phys. Rev Lett., 査読有, 106, 2011, 127002 (1)- 127002 (5)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.127002

Detailed Structure of the Low-Energy Magnetic Dispersion of the Diagonal

Incommensurate Phase in La_{1.975}Sr_{0.025}CuO₄

M. Matsuda, J. A. Fernandez-Baca, M. Fujita, K. Yamada and J. M. Tranquada
Phys Rev., 査読有, B 84, 2011, 104524 (1)- 104524 (7)

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104524>

Application of Hot-Pressed Ge-Crystal Monochromators for Reactor-Based Neutron Beam Experiments

H. Hiraka, Y. Miyake, K. Yamada

(10名10番目)

J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80, 2011, Suppl. B SB012(1)- SB012(4)

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJS.80SB.SB012>

幾何学的フラストレート磁性体にひそむ階層的なスピン分子励起

富安啓輔, 山田和芳

日本物理学会誌, 査読有, 66(5) 361-364, 2011

http://ci.nii.ac.jp/els/110008661941.pdf?id=ART0009742775&type=pdf&lang=jp&host=cinii&order_no=&ppv_type=0&lang_sw=&no=1402293073&cp=

[学会発表] (計 23 件)

K. Yamada, Magnetic excitations in high- T_c superconductors and antiferromagnetic metals, International Symposium on Frontier of Superconductivity Research, October 24-27, 2013, Beijing, China, Invited talk

K. Yamada, Two types of spin dynamics in novel antiferromagnetic high T_c superconductors, Second Joint Super PIRE REIMEI Workshop, Hyatt Regency Hotel Bethesda, August 3 5, 2012, Washington DC, Invited talk

平賀晴弘, 奈良壮, 山口泰男, 崔純彰, 大山研司, 池内和彦, Sungdae Ji, 梶本亮一, 中村充孝, 稲村泰弘, 新井正敏, 山田和芳, 反強磁性金属 Mn_3Si における磁気励起の研究 ～四季でのパルス中性子非弾性散乱実験～, 日本物理学会2012年秋季大会, 2012年9月20日, 横浜国立大学
足立伸太郎, 臼井友洋, 橋本雄三, 藤原大樹, 渡辺孝夫, 西寄照和, 小林典男, 山田和芳, 藤井武則, TSFZ法によるBi-2223単結晶の育成と評価, 日本物理学会, 2011.9.22, 富山大学

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山田 和芳 (YAMADA Kazuyoshi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・所長
研究者番号：70133923

(2)研究分担者

藤田 全基 (FUJITA Masaki)

東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：20303894

大山 研司 (OHYAMA Kenji)

東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：60241569

渡辺 孝夫 (WATANABE Takao)

弘前大学・理工学研究科・教授
研究者番号：40431431

富安 啓輔 (TOMIYASU Keisuke)

東北大学大学院・理学研究科・助教
研究者番号：20350481

平賀 晴弘 (HIRAKA Haruhiro)

東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：90323097

松浦 直人 (MATSUURA Masato)

東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：30376652

佐藤 豊人 (SATO Toyoto)

東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：20455851

(3)連携研究者

山口 泰男 (YAMAGUCHI Yasuo)

東北大学・金属材料研究所・
産学官連携研究員
研究者番号：80005917

新井 正敏 (ARAI Masatoshi)

(独)日本原子力研究開発機構・
J-PARC センター・研究主席
研究者番号：30175955

穴戸 統悦 (SHISHIDO Touetsu)

東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：50125580