

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月8日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740230

研究課題名（和文） 高温超伝導体における磁性同位体効果の検証

研究課題名（英文） Investigation of magnetic isotope effect in high- T_c superconductors

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：

本研究では高温超伝導銅酸化物におけるクーパー対の生成メカニズムを解明するべく、Cu より大きなスピンを持つ Ni 置換がスピン揺らぎに与える影響を中性子散乱により調べ、砂時計型の磁気励起の分散の節にあたる特性エネルギー E_{cross} が Ni 置換と共に T_c に比例して小さくなることを見出した。この磁性同位体効果とも言える Ni 置換効果は、高温超伝導銅酸化物におけるクーパー対の生成メカニズムに反強磁性ゾーン中心、 E_{cross} 近傍のスピン揺らぎが重要な役割を果たしていることを示している。

研究成果の概要（英文）：

In order to reveal microscopic mechanism of the formation of Cooper pairs in high transition temperature (T_c) superconducting cuprates, we have investigated Ni-doping effect on spin dynamics by inelastic neutrons scattering. We have found that the waist energy of the hourglass shaped dispersion, E_{cross} , shift to lower energies with holding linear relationship to T_c , which is analogous to the isotope effect in BCS-type superconductors. Our findings indicate that antiferromagnetic spin fluctuations near E_{cross} play an important role on the formation of Cooper pairs in high- T_c cuprates.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：高温超伝導

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導体におけるクーパー対の“糊”は何であろうか？残念ながら、1986年の高

温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の発見以来27年間の膨大な研究の蓄積を経た今でも“糊”を特定するには至っていない。しかし、こ

れまでの研究で高温超伝導体に共通する幾つかの重要な特徴が確立されている。①母物質は2次元CuO₂面を持つモット絶縁体であり、キャリアをドーブする事により超伝導相が現れる。②超伝導相が現れる組成において反強磁性スピン相関が強く残り、超伝導臨界温度 T_c でスケールされる特徴的なスピン揺らぎが観測されている。③ T_c よりも高温の常伝導状態において、スピン相関、スピンギャップの発達に伴い通常の金属とは非常に異なる物性を示す。(異常金属相)④高温超伝導の現れる組成領域は異常金属相の現れる組成領域と重なっている。これらの事から、クーバー対の糊として反強磁性スピン揺らぎが有力視されてきたが、反強磁性スピン揺らぎの他にも、フォノン、stipe 秩序のゆらぎ、バイポーラロン、d-density wave のゆらぎも議論されており、糊を決定づける実験は未だ存在していなかった。

磁性と超伝導の関係を調べる上で、Cu サイトのよりスピンの大きい Ni で置換することは、キャリア数、格子系にほとんど影響を与えずに磁性(スピン)を変え、 T_c を制御できることから、効果的な実験手法である。アンダーソンの定理として知られているように、BCS 超伝導体の T_c は少量の非磁性不純物によってほとんど変化しない。しかし高温超伝導体においては、非磁性不純物 Zn はむしろ磁性不純物より効果的に超伝導を壊す事が明らかになっている。Ni 置換については、最近の XAFS 実験から Ni²⁺($S=1$)の電子がホールに捕獲され Ni²⁺ \underline{L} となり、Cu と同様な状態になっていると指摘された。(H. Hiraka et al., PRL 102 (2009) 037002.) La₂NiO₄の超交換相互作用 J は La₂CuO₄の J ($=112\text{meV}$)の1/4程度である事が報告されている。つまり Ni 置換は、Cu より小さな J を持つ Ni が Cu のスピンネットワークに入り込み、 J の有効値 J_{eff} を減少させる、いわば磁性同位体置換である事が示唆される。

2. 研究の目的

高温超伝導体における J は0.1eV と非常に大きい事から、スピン揺らぎにおける Ni 置換効果を検証するには、高エネルギー領域までのスピン揺らぎの観測が必要不可欠である。近年、パルス中性子を用いた Time-Of-Flight(TOF)中性子散乱実験により YBCO 系、LSCO 系で共通の磁気励起の分散が観測されている。低エネルギーでは反強磁性ゾーンセンター(1/2,1/2)の周りに格子非整合なピークがあり、あるエネルギー

でピークがいったん(1/2,1/2)に集まり、さらに高エネルギー側でスピン波の様に拡がるという、全体として砂時計の形に似た分散となっている。本研究課題の第一の目的は、パルス中性子による TOF 中性子散乱を積極的に利用し、高エネルギー (~200meV)までスピン揺らぎの Ni 置換効果を調べる事で、砂時計型分散を持つ磁気励起の Ni 置換効果を明らかにし、磁性同位体を検証することにある。また、Ni 置換によって変化する反強磁性スピン相関と T_c を比較検討し、高温超伝導のメカニズムにはたす反強磁性スピン揺らぎの役割を抽出し、反強磁性スピン揺らぎがクーバー対の糊かどうか検証を行うことが第二の目的である。

3. 研究の方法

高エネルギーのスピン揺らぎを非常に効率よく測定できる次世代パルス中性子源 J-PARC の TOF 中性子分光器と、偏極中性子を用いる事で磁気シグナルを抽出できる原子炉の定常中性子分光器を相補的に利用する事で、高温超伝導体におけるスピン揺らぎの Ni 置換効果を調べた。

測定対象は、これまでに研究の蓄積のあるホールドーブ型高温超伝導銅酸化物 La_{2-x}Sr_xCuO₄ (LSCO)と Bi₂Sr₂CaCuO_{8+ δ} (Bi2212)とした。本研究課題を遂行するにあたり、以下の3つの計画をたてた。

- ① Ni 置換の磁性同位体効果の検証 : Ni 置換試料のスピン揺らぎにおける砂時計型分散の変化を測定。
 - ・ LSCO 最適ドーブ組成 Ni3%置換試料の単結晶 (~4cc) 育成および磁気励起の測定。
- ② 系統的な Ni 組成変化に伴う磁気励起の変化
 - ・ Ni1.5%, 4.5%置換した LSCO 最適ドーブ組成の単結晶育成および磁気励起の測定。
- ③ 磁性同位体効果のユニバーサルティの検証
 - ・ Ni3%置換した Bi2212 最適ドーブ組成の単結晶 (~1cc) 育成。
 - ・ 原子炉での中性子散乱実験から Bi2212 系の E_{cross} の Ni 置換効果を調べる。

スピン量子数が 1/2 と小さく、また交換相互作用が 0.1eV と大きい事からエネルギー方向にシグナルが薄く引き伸ばされた高温超伝導銅酸化物のスピン揺らぎシグナルについて質の高いデータを得るには、強度や測定効率が劇的に向上した次世代パルス中

中性子源 J-PARC を用いるといえども、数 cc 程度の大型良質単結晶試料が必要である。そこで、大型単結晶育成の実績のある LSCO 系について、Ni 置換効果の研究を先行させた。また平行して、磁性同位体効果のユニバーサリティを検証する為に、同じホールドーピング型高温超伝導銅酸化物で、2 枚の CuO_2 面を単位胞に持つ Bi2212 (LSCO は 1 枚) の大型単結晶育成に取り組んだ。

4. 研究成果

まず、LSCO 系最適ドーピング組成に対して Ni をドーピングした単結晶試料： $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ について原子炉の定常中性子分光器を用いた実験を行い、低エネルギースピニ励起に対する磁性不純物 Ni 置換効果を調べた。その結果、ピーク位置 δ とピーク幅 κ がほぼ等しくなるエネルギーが Ni 置換量の増加と共に低エネルギー側にシフトすることを見出した (図 1)。

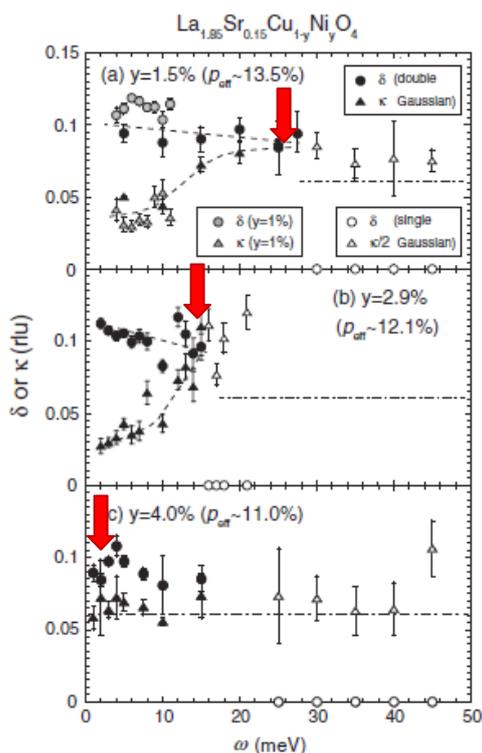


図 1 ピーク位置 δ と幅 κ のエネルギー依存性。 $\delta \sim \kappa$ となるエネルギー (□) が Ni 置換量 y の増加と共に低下している。 [発表論文 3]

図 2 にパルス中性子 TOF 分光器で測定した CuO_2 面におけるスピニ揺らぎシグナルマップを示す。ピーク位置 δ がピーク幅 κ より十分大きい状態では図 2 a に示すように

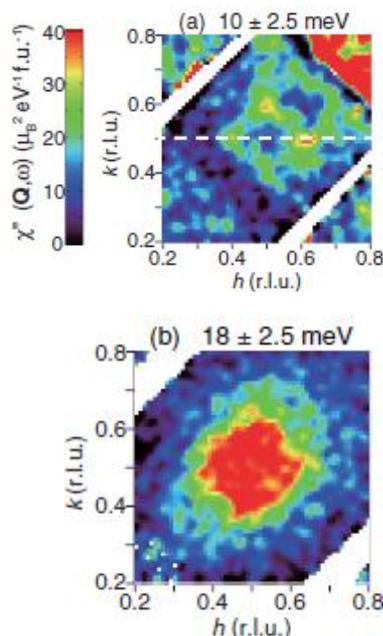


図 2 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y$ ($y=0.029$) の (a) $E=10\text{meV}$ ($\delta > \kappa$), (b) $E=18\text{meV}$ ($\delta \sim \kappa$) におけるスピニ揺らぎマップ。 [発表論文 3]

スピニ揺らぎによるピークが分離しているが、 $\delta \sim \kappa$ となる状態 (図 2b) では分離していたスピニ揺らぎピークが融合して、反強磁性ゾーンセンターにおける幅の広いピークとなる。このスピニ揺らぎシグナルのエネルギー依存性を模式的に書くと、図 3 のようになる。

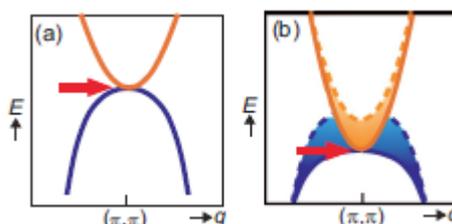


図 3 Ni 置換による砂時計型磁気励起分散の変化。砂時計のくびれるエネルギー (E_{cross}) が Ni 置換とともに低下する [発表論文 3]。

$\delta \sim \kappa$ となるエネルギーは Ni を置換していない LSCO 系で観測されている砂時計型磁気励起分散の砂時計がくびれるエネルギー (E_{cross}) に対応している。 E_{cross} にはスピニ揺らぎシグナルを q 積分した局所帯磁率がピークを持つ事が報告されているが、我々は Ni 置換とともにこのピークエネルギーが低下することも検証し、確かに E_{cross} が Ni 置換とともに低下することを明らか

にした。

磁性不純物 Ni で Cu を置換すると、超伝導転移温度 T_c が低下する。LSCO 系最適ドープ組成に Ni 置換した際の E_{cross} を T_c に対してプロットしたのが図 4 である。

超伝導転移温度 (T_c) は Ni 0% での 38.5K から Ni1.5, 3, 4% 置換に対しそれぞれ 23K, 12K, 0K に変化する一方で、 E_{cross} も T_c に比例して、それぞれ 40meV から 30meV, 15meV, 0meV に低エネルギー側に顕著にシフトしている。このことは Cu スピンネットワークが局在した大きな Ni

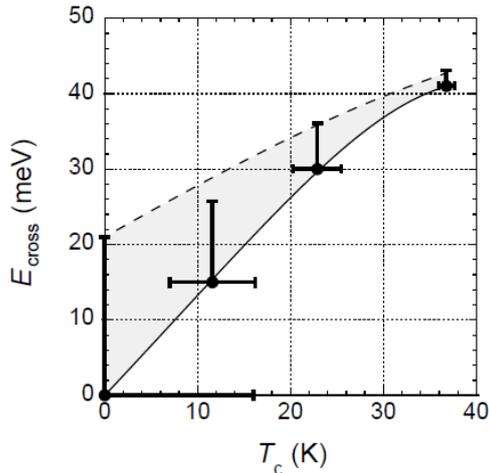


図 4 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y$ における T_c vs E_{cross} プロット[発表論文 3].

スピンによってスピン揺らぎが引きずられて遅くなるという描像で定性的に理解できる。 T_c に比例して E_{cross} 付近のスピン揺らぎシグナルの周波数が低下したことは、BCS 超伝導体におけるフォノンの同位体効果と類似しており、Ni が磁気的な同位体であることを実験的に裏付けることができたと考えている。また、砂時計型の磁気励起分散において、 E_{cross} 付近のスピン揺らぎシグナルは反強磁性ゾーン中心 (1/2,1/2) に位置している。 T_c に比例する Ni 磁気同位体効果が反強磁性ゾーン中心のスピン揺らぎシグナルに現れたことは、反強磁性ゾーン中心 (1/2,1/2) 付近のスピン揺らぎシグナルがクーパ対生成において、糊の役割を果たしていることを示唆している。

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 3 件)

1. M. Matsuura, M. Fujita, H. Hiraka, M. Kofu, H. Kimura, S. Wakimoto, T. G. Perring, C. D. Frost, and K. Yamada,

Ni-substitution effects on the spin dynamics and superconductivity in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, 査読有, Phys. Rev. B, **86**, (2012) 024706/1-7 (URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.134529>)

2. T. Imasato, M. Fujita, M. Matsuura, M. Enoki, and K. Yamada, Neutron-Scattering Study of Fe-Substitution Effect on the Static Spin Correlation in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, 査読有, J. Phys. Soc. Jpn suppl. **80**, (2011) SB027/1-4 (URL: <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJS/80SB/SB027/pdf>).
3. Masaki Fujita, Haruhiro Hiraka, Masaaki Matsuda, Masato Matsuura, John M. Tranquada, Shuichi Wakimoto, Guangyong Xu, and Kazuyoshi Yamada, Progress in Neutron Scattering Studies of Spin Excitations in High- T_c Cuprates, 査読有, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, (2011) 011007/1-9 (URL: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.011007>).

[学会発表] (計 7 件)

1. 川村奨, 佐藤研太郎, 松浦直人, 藤田全基, 梶本亮一, Sungdae Ji, 池内和彦, 中村充孝, 稲村泰弘, 新井正敏, 山田和芳, アンダードープ $\text{La}_{1.925}\text{Sr}_{0.075}\text{CuO}_4$ の T^* を挟んだ磁気励起の温度変化, 日本物理学会第 68 回年次大会 2013.3.27, 広島大学
2. 佐藤研太郎, 堤健二, 松浦直人, 藤田全基, 梶本亮一, Sungdae Ji, 池内和彦, 中村充孝, 稲村泰弘, 新井正敏, 榎木勝徳, 山田和芳, 不足ドープ領域 $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CuO}_4$ における磁気励起の温度変化 II, 日本物理学会 第 68 回年次大会 2013.3.27, 広島大学
3. 佐藤研太郎, 堤健二, 松浦直人, 藤田全基, 梶本亮一, Sungdae Ji, 池内和彦, 中村充孝, 稲村泰弘, 新井正敏, 榎木勝徳, 山田和芳, 中性子非弾性散乱によるアンダードープ $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ の擬ギャップ相境界における磁気励起の変化, 日本物理学会 2012 年秋季大会 2012.9.21, 横浜国立大学
4. Kentaro Sato, Masato Matsuura, Masaki Fujita, Ryoichi Kajimoto, Sungdae Ji, Kazuhiko Ikeuchi, Mitsutaka Nakamura, Yasuhiro Inamura, Masatoshi Arai, Masanori Enoki, and Kazuyoshi Yamada, High-energy magnetic excitations in underdoped $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CuO}_4$, The 19th

International Conference on
Magnetism, July 8-13, 2012, Busan,
Korea

5. 藤田全基, 榎木勝徳, 堤健之, 松浦直人, 山田和芳, 梶本亮一, 稲村泰弘, 中村充孝, 新井正敏, J. M. Tranquada, わずかに過剰ドーブされた $\text{La}_{1.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CuO}_4$ に見られる磁気励起の二重構造, 日本物理学会 2012 年秋季大会 2012.9.21, 横浜国立大学
6. 松浦直人, 佐藤研太郎, 藤田全基, 山田和芳, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 最適ドーブ組成における高エネルギー磁気励起の Ni 置換効果, 日本物理学会第 67 回年次大会 2012.3.24, 関西学院大学
7. 松浦直人, 藤田全基, 山田和芳, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 最適ドーブ組成における磁気励起の Ni 置換効果, 日本物理学会 2011 年秋季大会 2011.9.22, 富山大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :