

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23340093

研究課題名(和文)銅酸化物高温超伝導体における多電子自由度が絡むマルチダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Study of multi-dynamics of electronic degrees of freedom in high-Tc cuprate superconductor

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、中性子、放射光X線、ミュオンと言った量子ビームを駆使し、銅酸化物高温超伝導体におけるスピン、格子、電荷が絡み合った特異な励起状態の存在を明らかにすることを目指した。ホールドーブ系超伝導体では、電荷の局在・遍歴二面性が磁気励起に階層構造を作ること、キャリアドーブすることでスピン励起とフォノンの結合が強まることを明らかにした。一方、電子ドーブ系では、スピンと電荷の励起に対する電子ドーブ効果を世界で始めて明らかにすることに成功し、両者の励起が高エネルギー領域で密接に関係することを突き止めた。スピンと電荷の相関に対する電子・ホール非対称性を明確にした点が、本研究の大きな成果である。

研究成果の概要(英文)：This research aims to clarify an existence of complex excitation composed of spin, charge and phonon degrees of freedom in high-Tc cuprate superconductor, with utilizing quantum beams such as neutron, synchrotron X-ray and muon. The hierarchical spin excitation attributed to the localized and itinerant nature of electron was found in the hole-doped system. Furthermore, we clarified an enhancement of spin-phonon coupling by the hole-doping. On the other hand, in the electron-doped system, the evidence of spin-charge coupling was seen in the high-energy excitation. The most important result of this research is that we clarified an existence of electron-hole asymmetry in the spin and charge correlations in cuprate superconductors. The coupling among spin change and phonon is also different in the hole and electron doped systems.

研究分野：物性物理

キーワード：高温超伝導 中性子散乱 結晶作成

## 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物における高温超伝導の機構解明のための研究は、最初の高温超伝導体が報告されてから 20 年以上になるが、未だ万人が納得できる超伝導機構の解釈は与えられていない。超伝導の舞台はキャリアドーピングされた 2 次元伝導面であり、そこでは強い電子間クーロン相互作用や磁気相互作用、原子間結合が複雑に拮抗し系の基底状態を決めている。電子の持つ自由度の多面性が見られる系で、超伝導電子対形成の決め手を実験的に決定することは難しく、このことが機構解明を妨げる一因になっている。中性子散乱実験では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  や  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  の超伝導相での磁気励起スペクトルがエネルギー領域により素性の異なった階層性を持つことが示され、電荷の局在性・遍歴性が階層構造の形成に関与すると指摘されている[1]。また、特定の光学フォノンの異常なソフトニングが空間的電荷配列の不均一性に起因する可能性が示唆されるなど[2]、電子状態の多様性が絡み合った特異な揺らぎ「マルチダイナミクス」の存在が伺える。このマルチダイナミクスの全貌の解明は、強相関電子系における交差相関現象の理解の観点からも重要視されている。

この全容解明には、多数の系で同一試料に対して相補的に行われる分光測定の結果が必要不可欠であるが、ほとんどの場合、各測定手法によって研究対象が異なるのが現状である。その一因は、純良結晶育成が困難なことによる対象物質の制約である。また、中性子散乱実験においては、これまでに実現可能な中性子線束の密度が低いため、大型結晶が得られる限られた系でしかダイナミクスの系統的（広いエネルギー・運動量範囲、広い組成範囲）測定が行えなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、電子の遍歴性と磁気揺らぎ、格子振動の密接な関係が示唆されている銅酸化物高温超伝導において、電子の持つ複数自由度の協奏・競合がもたらす励起状態の階層構造と、その背後に潜む「マルチダイナミクス」の素性を解明することを目的とする。そのために、組成傾斜試料を活用した新しい方法で作成される様々な銅酸化物系の単結晶試料に対して中性子散乱を中心とした分光測定を行うことでスピン、格子、電荷のダイナミクスを調べ、これらが絡み合う特異な励起状態の存在を実験的に明らかにする。特に磁気励起を精査し、理論的研究とも積極的に連携することで、個々の物質の特殊性や銅酸化物における普遍的性質を引き出し、超伝導発現機構の解明に貢献することも目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究における手法の特徴は、中性子散乱を基軸に、放射光 X 線、および、ミュオンと

言った量子ビームの複合利用にある。新しい技術を駆使した中性子散乱実験、および量子ビーム分光測定を相補的に行うことで、銅酸化物での階層構造を示す特異な励起状態の普遍性と起源を明らかにする。そのために励起状態を高エネルギー領域まで測定する。特に磁気励起スペクトルについては全容を捉え、ホールドーピング、および、電子ドーピングによる変化の詳細を明らかにする。また、組成傾斜単結晶育成法を活用することで、これまで大型の単結晶作成が困難であった  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{6+x}$  (Bi2201)系を始めとする物質群の結晶化を試みる。また、超伝導物質との比較で、電荷の局在化傾向の大きい  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$  や反強磁性金属  $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$  などの銅酸化物におけるダイナミクス研究は重要であるが、単結晶を用いた測定自体がこれまでに行われていない。これらの結晶化と量子ビーム実験にも取り組む。

## 4. 研究成果

本研究の対象である銅酸化物高温超伝導体の高品質単結晶の育成と、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通して、非常に多くの新しい結果を得ることができた。また、ミュオンスピン回転測定法、共鳴非弾性 X 線散乱法を利用し、静的磁気相関、スピン・電荷ダイナミクスの包括的な研究を行った。代表的な成果を以下にまとめる。

## (1) ホールドーピング型超伝導体

研究開始後すぐに、J-PARC に設置されたチョッパー分光器で  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の純良大型単結晶に対して中性子非弾性散乱実験を行い、日本国内では初めて銅酸化物高温超伝導体の 100meV までの高エネルギー磁気励起を捉えることに成功した。その後、結晶の増量、分光器の整備を進め、300meV におよぶ全磁気励起と階層構造を特徴付ける 50 meV 付近の磁気励起の詳細構造の把握を行うことにも成功した。具体的には、磁気励起スペクトルはドーピングにより低エネルギー構造が顕著に変化し、高エネルギー領域のスペクトルはほとんど変化しないことがわかり、さらに、この変化を示す励起と変化を示さない励起状態の起源は同じではなく、二つの異なった起源からなる励起状態が重ね合わさっていることを強く示唆する結果を得た。特に低エネルギー磁気励起は、電子バンドの形状に強く依存していることを指摘した。このことは、本研究において、世界で初めて低エネルギー磁気励起の系統的な研究を成し遂げた Bi2201 系に対する実験結果とも一致しており、磁気励起の起源はエネルギーとホール濃度に依存することを指摘した。

## (2) 電子ドーピング型超伝導体

T'構造を取る電子ドーピング型銅酸化物超伝導体に対する磁気励起の研究を行った。共鳴 X

線非弾性散乱実験では、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  に対するマグノン励起の組成を調べ、Ce 置換とともに磁気励起スペクトルのエネルギーバンド幅が広がることを明らかにした。同様な変化は  $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  に対する中性子非弾性散乱実験でも見ることができた(図2)。また、母物質  $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_4$  に対する中性子散乱実験で、磁気励起に対する還元アニール効果を調べ、分散関係の変化は小さいものの、散乱強度がアニールにより激減することを見出した。これらの結果から、Ce 置換効果とアニール効果は動的物性に対して異なる効果を与えることがわかった。特にアニールによる散乱強度の減少は、スピン相関を反映する動的構造因子の変化と捉えるだけでは説明が困難で、スピン密度分布を反映した磁気形状因子の変化である可能性が高いことがわかった。実際、中性子回折実験で広い波数領域の磁気形状因子を調べたところ、 $\text{CuO}_2$  面内の形状因子にアニール効果が現れることを確認することができた。スピン密度分布は電子の波動関数を反映しているので、磁気励起スペクトルの絶対値評価が、電子スピンの新しい情報を得る方法となり得ることを示した。

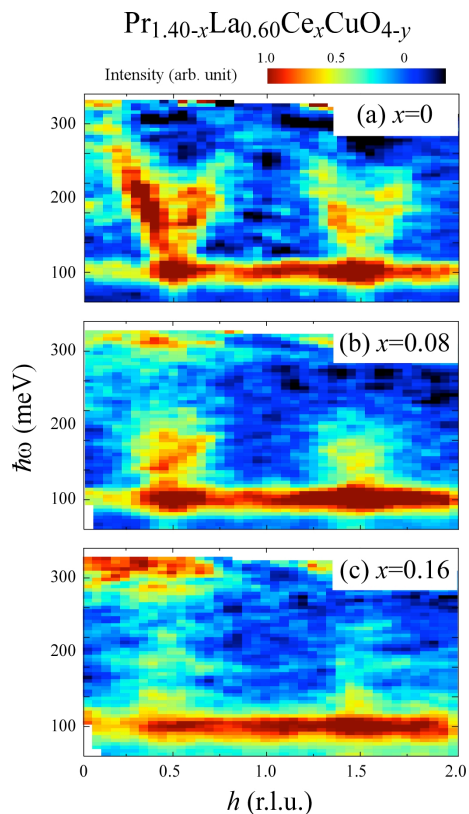


図 1. 磁気励起スペクトルの電子濃度依存性。上から、 $x=0, 0.08, 0.16$  に対する測定結果で、電子ドーピングにより励起スペクトルが高エネルギー領域に広がることを明らかにした。

(3) 組成傾斜単結晶育成法  
(Pr,Nd) $_{2-x}$ Ca $_x$ CuO $_4$ や三次元金属銅酸化物

$\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$  など、大型結晶の作成が困難とされていた系について 1cc を越える結晶の作成にも成功し、低温で長距離磁気秩序が存在することを中性子散乱実験で明らかにできた。Bi2201系については、ホール濃度の異なる多数の結晶作成に成功し(図2)、上述した組成依存性だけでなく、世界初の高エネルギー中性子散乱実験も行った。その結果、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  で見られる磁気励起との類似点、および、相違点を明らかにすることができた。超伝導体に共通する磁気励起は、高エネルギー領域に存在しており、ドーピングによるダンピングの様相が異なることから、超伝導に関与する磁気揺らぎは、短距離の局所揺らぎである可能性が示唆された。これらの結果は同時に、組成傾斜単結晶育成法が大型結晶作成の上で非常に有効であることを示している。

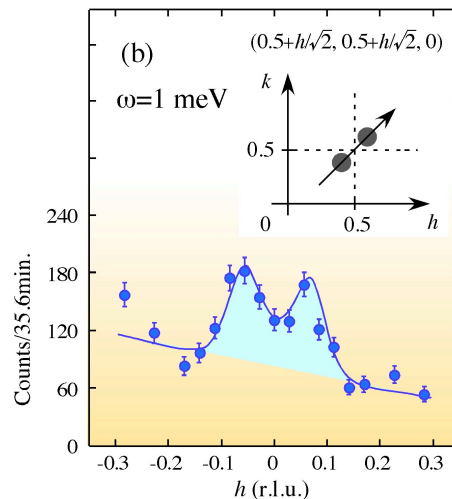
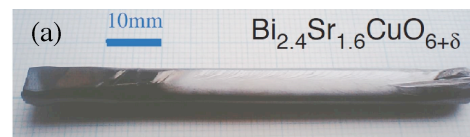


図 2. 本研究で作成した、 $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{1.6}\text{CuO}_{6+\delta}$  の大型単結晶と、それを用いることで始めて得られた中性子非弾性散乱スペクトル。

<引用文献>

- ① B. Vignolle, S. M. Hayden, D. F. McMorrow, H. M. Rønnow, B. Lake, C. D. Frost and T. G. Perring, Nature Physics, 3, 2007, 163-167.
- ② D. Reznik, L. Pintschovius, M. Ito, S. Iikubo, M. Sato, H. Goka, M. Fujita, K. Yamada, G. D. Gu and J. M. Tranquada, Electron-phonon coupling reflecting dynamic charge inhomogeneity in copper oxide superconductors, Nature, 440, 2006, 1170-1173.

## 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 53 件)

- ① K. Ishii, M. Fujita, T. Sasaki, M. Minola, G. Dellea, C. Mazzoli, K. Kummer, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, T. Tohyama, K. Tsutsumi, K. Sato, R. Kajimoto, K. Ikeuchi, K. Yamada, M. Yoshida, M. Kurooka, and J. Mizuki, High-Energy Spin and Charge Excitations in Electron-Doped Copper Oxide Superconductors, *Nature Communications*, 査読あり, **5**, 2014, 4714/1-4714/8.  
DOI: 10.1038/ncomms4714
- ② M. Enoki, M. Fujita, and K. Yamada, Dual Structure of Low-Energy Spin Fluctuations in  $\text{La}_{1.80}\text{Sr}_{0.14}\text{Ce}_{0.06}\text{CuO}_4$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読あり, **82**, 2013, 114707/1-114707/6.  
DOI:  
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.114707>
- ③ M. Enoki, M. Fujita, T. Nishizaki, S. Iikubo, D. K. Singh, S. Chang, J. M. Tranquada, and K. Yamada, Spin-Stripe Density Varies Linearly With the Hole Content in Single-Layer  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+y}$  Cuprate Superconductors, *Phys. Rev. Lett.*, 査読あり, **110**, 2013, 017004/1-017004/5.  
DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.017004>
- ④ M. Fujita, H. Hiraka, M. Matsuda, M. Matsuura, J. M. Tranquada, S. Wakimoto, G. Xu, and K. Yamada, Progress in Neutron Scattering Studies of Spin Excitations in High-Tc Cuprates, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読あり, **81**, 2012, 011007/1-011007/19.  
DOI:  
<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.011007>
- ⑤ M. Fujita, Neutron scattering studies of stripe correlations in cuprate oxide superconductors, *Physica C - Superconductivity and its applications*, 査読あり, **481**, 2012, 23-30.  
DOI: 10.1016/j.physc.2012.04.008
- ⑥ Y. Sakurai, M. Itou, B. Barbiellini, P. E. Mijnen, R. S. Markiewicz, S. Kaprzyk, J.-M. Gillet, S. Wakimoto,

M. Fujita, S. Basak, Yung Jui Wang, W. Al-Sawai, H. Lin, A. Bansil, and K. Yamada, Imaging Doped Holes in a Cuprate Superconductor with high-resolution Compton scattering, *Science*, 査読あり, **332**, 2011, 698-702.  
DOI: 10.1126/science.1199391

[学会発表] (計 162 件)

- ① 藤田全基, 中性子散乱でみる銅酸化物における磁気相間の電子・ホール非対称性、日本物理学会、2015年3月、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区)。
- ② M. Fujita, Neutron scattering study of magnetic excitations in electron-doped  $\text{T}'-\text{Pr}_{1.40-x}\text{La}_{0.60}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , International workshop on superconductivity research advanced by new materials and spectroscopies, 2013, Aug., Institute for Materials Research, Tohoku University (Miyagi, Sendai).
- ③ M. Fujita, Doping-induced hourglass spin excitations in cuprate oxides, XXI International Symposium on Jahn-Teller Effect, 2012, Aug., University of Tsukuba (Ibaraki, Tsukuba).
- ④ M. Fujita, Dual nature of spin excitations in high-Tc cuprate oxides, The 17th Sagamore Conference - IUCr Commission on Charge, Spin and Momentum Densities-, 2012, Jul, Hotel Meisui-Tei (Hokkaido, Kitayuzawa).

[その他]

ホームページ等

<http://qblab.imr.tohoku.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者

山瀬博之 (YAMASE, Hiroyuki)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料部門 超伝導物性ユニット・主任研究員  
研究者番号: 103242867

森道康 (MORI, Michiyasu)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・副主任研究員  
研究者番号: 30396519

足立 匡 (ADACHI, Tadashi)  
上智大学・理工学部・准教授  
研究者番号：40333843

石井 賢司 (ISHII, Kenji)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機  
構・量子ビーム応用研究部門 構造物性研  
究ユニット・研究副主任  
研究者番号：40343933