

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26400322

研究課題名(和文) 異常な電子-格子相互作用のモデルフリー観測の試み

研究課題名(英文) trial of the model free-observation of anomalous electron-phonon coupling

研究代表者

水木 純一郎 (MIZUKI, JUN'ICHIRO)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：90354977

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物高温超伝導体の発見から30年以上の研究の蓄積があるにもかかわらず、その超伝導発現機構は未解明である。我々の以前の研究で[100]方向に進むCu-Oボンドストレッチ縦波光学格子振動と電子が異常に大きな相互作用をしていることが予想されていた。本研究は、X線と中性子線が物質との相互作用が異なることに注目し、電子-格子相互作用が異常に大きい格子振動では、それぞれの非弾性散乱によるその格子振動スペクトル形状が異なると予測し実験を行った。その結果、注目した格子振動の $Q=0.3$ 近傍のモードのX線非弾性散乱スペクトル幅が中性子線のそれより約1.5倍も広がっていることを発見した。

研究成果の概要(英文)：Since the discovery of high temperature superconductivity in copper oxides in 1986, many studies have been undertaken to understand the mechanism of superconductivity both experimentally and theoretically. Even though electronic and magnetic properties of these materials have been explored, the superconducting mechanism has been left as an unsettled issue. In our previous work, the softening in the Cu-O bond-stretching optical phonon along [100] direction was observed, and found an anomalous behavior. In order to prove clearly this anomalous properties in this phonon, we performed this phonon measurements by x-ray and neutron inelastic scattering (IXS and INS). As a result, the width of the phonon spectrum observe by IXS is about 1.5 times of that observe by INS. This difference seems to originate the interaction difference with materials between x-rays and neutrons, and we conclude that this phonon has a strong electron-phonon interaction.

研究分野：構造物性

キーワード：強相関電子 高温超伝導 非弾性X線散乱 中性子非弾性散乱 格子振動 電子励起

1. 研究開始当初の背景

様々な特異な物性・機能が発見されている強相関電子系では、電子相関とともに電子-格子相互作用が強結合領域にあり、我々はこれらの絡み合いが特異な物性を生み出していると考えている。事実、銅酸化物高温超伝導体においても発見当初、格子振動は問題視されていなかったが、2001年に角度分解光電子分光 (ARPES) 実験で様々な銅酸化物超伝導体で電子のバンド分散にほぼ共通して $\sim 70\text{meV}$ のところにキックが観測され、これが強い電子-格子相互作用によると報告され格子振動が注目されるようになった。しかし、電子-格子相互作用を直接観測したものではないため、キックの原因が磁気励起によるものという実験、および理論も報告され、超伝導機構解明の上で注目される問題となっていた。一方、研究代表者は、非共鳴非弾性 X 線散乱 (NIXS) 法によりこれまでに銅酸化物超伝導体、ダイヤモンド超伝導体、鉄系超伝導体の格子振動を観測し、新奇超伝導体の格子振動と超伝導特性との相関を議論してきた。特に銅酸化物超伝導体において Cu-O の縦波光学モードが異常にソフト化することを見出し、超伝導発現に格子振動が無視できないことを示唆するものとなった。しかし、残念なことに異常ソフト化の原因が強い電子-格子相互作用によるものか、その電子論的理解は謎のままであり、超伝導発現機構の本質には踏み込むことができていなかった。物性や機能発現の主役である格子振動エネルギー領域 (100meV 以下の低エネルギー領域) での電荷の動的相関、特に電子-格子相互作用の直接観察により銅酸化高温超伝導体における格子振動の役割を明らかにすることが切望されている。本研究提案はこの問題に果敢に挑戦するものである。

2. 研究の目的

同一物質で NIXS と INS の実験を行い、そのスペクトル形状の比較により、“異常”な電子自由度のエネルギー・運動量空間での揺らぎ成分を実験的に導出する。これにより物性や機能発現に直結する低エネルギー領域での電荷の動的相関を明らかにし、高温超伝導など新奇な物性、機能発現機構の解明を目的とする。

3. 研究の方法

線は電子の電荷と(電磁相互作用)一方、中性子は原子核との核力相互作用によって散乱され、その結果、原理的に物質の異なる素励起を観測していることに注目する。動的誘電関数は $\epsilon(q, \omega) = \epsilon_{\text{el}}(q, \omega) + \epsilon_{\text{ion}}(q, \omega) - 1$ のように表され、実験と理論の直接比較が可能な最も重要な物理量の 1 つである。NIXS は動的誘電関数の逆数の複素成分を直接観測し、右辺第一項目はキャリア電荷の電荷分極、第二項目はイオン分極に対応する。一方、INS では直接原子核の揺らぎを観測し、通常は電子の動きは原子核の動きよりも早いため常に原子核に追従して動き、NIXS、INS 共に

格子振動として同じ素励起を観測していると考えていいが、 $\epsilon_{\text{el}}(q, \omega)$ が異常な振る舞いをすれば、INS ではそれを観測しないため話は変わってくる。例えば強相関電子系ではそれが現れてくると考えている。そこで、SPring-8 の X 線と、J-PARC の中性子を利用して、銅酸化物超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の NIXS と INS の実験を行い、スペクトル形状を比較する。注目する格子振動は、 $\sim 80\text{meV}$ の Cu-O 縦波光学格子振動である。以前の我々の研究で異常ソフト化が観測されているゾーン境界の中間付近のスペクトル形状を精度よく観測し、強い電子-格子相互作用の存在を明らかにする。これらの実験に加え、格子振動を高精度に予測する第一原理計算手法の開発、電子相関と格子振動との結合を取り入れた理論、シミュレーションを開発する。さらに、擬 2 次元系である銅酸化物超伝導体軟 X 線を利用した共鳴非弾性散乱 (S-RIXS) を行うことにより(酸素の K-吸収端や銅の L_3 -吸収端を利用した RIXS)、ホールドープした超伝導体における電子励起を観測し、サイトに依存した電子-格子相互作用の大きさを定量的に見積もることを試みる。

4. 研究成果

(1) 銅酸化物高温超伝導体の LaSrCuO 系 (LSCO) の NIXS と INS の実験結果について報告する。試料は、LSCO 系では最高の超伝導転移温度を持つ組成の単結晶を作成し、 $[100]$ 方向に進む Cu-O の縦波光学モードのスペクトルの運動量依存性を測定した。結果は、図 1 に見るように IXS で観測される逆格子ベクトル $Q=0.3$ 近傍の縦波光学格子振動のスペクトル幅が INS で観測されるそれと比較して 1.5 倍程度大きいことが観測された。現在、論文化に向けて詳細な解析を行っているが、明らかに超伝導発現に関わる電子-格子相互作用の異常を観測したと考えている。

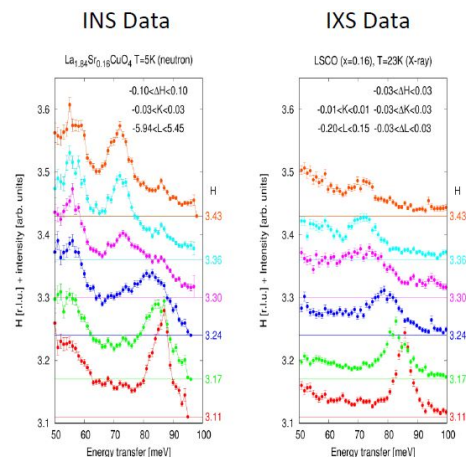


図 1: Cu-O の縦波光学モードの同じ phonon 運動量での INS と IXS のスペクトルの比較

(2) 銅酸化物超伝導体の超伝導発現機構解明の一つのカギは、電子間のクーロン相互作用によって反強磁性絶縁体となった母物質

にキャリアをドーピングすることで反強磁性を担っていた電子のスピンの動きがどのようにして超伝導となるかを知ることである。これまでの研究では、電子ドーピング系の電荷励起状態の観測は報告されていたが、ホールドーピング系のそれは観測されていなかった。我々は、ドーピングされたホールは酸素の軌道に入ることに注目し、酸素の K-吸収端を利用した RIXS によりキャリアのバンド内励起の運動量依存性の観測に初めて成功した。実験のために準備した試料は、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.075, 0.125, 0.18, 0.25$) の単結晶で、運動量に依存したバンド内励起のキャリア濃度依存性を観測した。図 2-1、図 2-2 にそれらをまとめたものを示す。

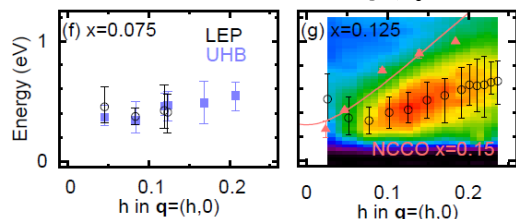


図 2-1: バンド内励起の運動量依存性 ($x=0.075, 0.125$) (文献)

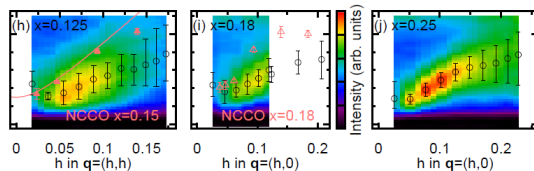


図 2-2: バンド内励起の運動量依存性 ($x=0.125, 0.18, 0.25$) (文献)

図 2 中の (h) は、スペクトル強度のピーク中心である。また比較のために、電子ドーピング系 $\text{Nb}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.18, 0.18$) で観測されている電荷励起の運動量依存性を (i) で示している。図で見られるようにわずかにではあるが、ホールドーピング量が大きくなるにしたがって、励起の運動量依存性も大きくなっていることが観測されている。これらの傾向は、

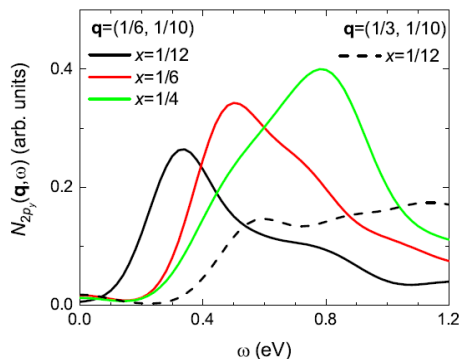


図 3: 3-band ハバードモデルによる動的電荷励起スペクトルのドーピング量依存性 (文献)

3-band ハバードモデルに基づいた動的電荷励起スペクトル理論計算とも一致することを確認し (図 3)、ドーピングしたキャリアの励

起の分散関係を初めて観測したと結論できる。本研究結果は、銅酸化物超伝導体において、電子ドーピング、ホールドーピングともに、キャリアの励起ダイナミクスは、強い電子相関の下、電荷移動エネルギー (t - J モデルの t のオーダー) であることを明らかにしたことにある。

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) (下記論文は、全て査読付き)

(雑誌論文) (計 20 件)

“Observation of momentum-dependent charge excitations in hole-doped cuprates using resonant inelastic x-ray scattering at the oxygen K edge.” K. Ishii, M. Fujita (番目) J. Mizuki (番目), 他 13, *Phys. Rev. B* **96**, 115148/1 - 8 (2017)

“Revisiting ^{63}Cu NMR evidence for charge order in superconducting $\text{La}_{1.885}\text{Sr}_{0.115}\text{CuO}_4$.” T. Imai, M. Fujita (番目), 他 6, *Phys. Rev. B* **96**, 224508/1-13 (2017).

“Superconductivity-Insensitive Order at $q \sim 1/4$ in Electron-Doped Cuprates.” H. Jang, M. Fujita (番目), 他 2, *Phys. Rev. X* **7**, 041066/1-6 (2017)

“Electronic structures and spin states of BaFe_2As_2 and SrFe_2As_2 probed by x-ray emission spectroscopy at Fe and As K-absorption edges.” H. Yamaoka, J. Mizuki (番目), 他 15, *Phys. Rev. B* **96**, 085129 /1-12 (2017).

“e-substitution effects on the spin excitation spectra in $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$.” S Asano, K Tsutsumi, K Sato and M Fujita, *J. Phys.: Conf. Ser.* **807**, 052009/1-5 (2017).

“Electronic structures and spin states of BaFe_2As_2 and SrFe_2As_2 probed by x-ray emission spectroscopy at Fe and As K-absorption edges.”, H. Yamaoka, J. Mizuki (番目), *Phys. Rev. B* **96**, 085129/1-12 (2017)

“Pressure-induced anomalous valence crossover in cubic YbCu_5 -based compounds.” H. Yamaoka, J. Mizuki (番目), 他 14, *Scientific Report* **7**, 5846/1-6 (2017).

“Design of a prototype split-and-delay unit for XFEL pulses, and their evaluation by synchrotron radiation X-rays.” J. Sakamoto, K. Ohwada, M. Ishino, J. Mizuki, M. Ando, K. Namikawa, *J. Synchrotron Rad.* **24**, 95-102 (2017)

“Pressure-induced phase transition in LaCo_5 studied by x-ray emission spectroscopy, x-ray diffraction and density functional theory.” H. Yamaoka, J. Mizuki (番目), 他 12, *Phys. Rev. B* **94**,

165156(1-5)(2016)

“Quantitative study of the f occupation in CeMn₅ and other cerium compounds with hard X-rays.” M. Sundermann, J. Mizuki(番目), 他 20, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **209**, 1-8 (2016).

“Origin of pressure-induced superconducting phase in K_xFe_{2-y}Se₂ studied by synchrotron x-ray diffraction and spectroscopy.” Y. Yamamoto, J. Mizuki(番目), 他 13, *Sci. Rep.* **6**, 30946/1-7 (2016).

“Observation of momentum resolved charge fluctuations proximate to the charge-order phase using resonant inelastic x-ray scattering.” M. Yoshida, K. Ishii(番目), J. Mizuki(番目), 他 10, *Sci. Rep.* **6**, 3611/1-8 (2016).

“Large trigonal-field effect on spin-orbit coupled states in a pyrochlore iridate.” D. Uematsu, J. Mizuki(番目), K. Ishii(番目), 他 7, *Phys. Rev. B* **92**, 094405/1-6 (2015).

“Pressure and temperature dependence of the Ce valence and c-f hybridization gap in CeTIn₅(T=Co,Rh,Ir) heavy-fermion superconductors.” H. Yamaoka, J. Mizuki(番目), 他 13, *Phys. Rev. B* **92**, 235110/1-6 (2015).

“Negative correlation between electrical response and domain size in a Ti-composition-gradient Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O₃ crystal near the morphotropic phase boundary.” D. Shimizu, S. Tsukada, M. Matsuura, J. Sakamoto, S. Kojima, K. Namikawa, J. Mizuki, K. Ohwada, *Phys. Rev. B* **92**, 174121/1-5 (2015)

“Role of valence fluctuations in the superconductivity of Ce122 compounds.” H. Yamaoka, J. Mizuki(番目), 他 12, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 086403(1-6) (2014)

“Spin-orbit coupling induced semi-metallic state in the 1/3 hole-doped hyper-kagome Na₃Ir₃O₈.” T. Takayama, A. Yaresko, A. Matsumoto, J. Nuss, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, H. Takagi *Science Report 4*: 6818 DOI: 10.1038 (2014)

“High-energy spin and charge excitations in electron-doped copper oxide superconductors.” K. Ishii, M. Fujita, J. Mizuki(番目), 他 16, *Nature Comm.* **5**, 3714-3721 (2014)

[学会発表](計 35 件)

“Resonant Inelastic X-ray Scattering study in Materials Science.” J. Mizuki, *6th Annual Conference of Analytix 2018*. (招待講演)(国際学会)

“Electronic Excitations of Copper- and

Iron-based Superconductors Studied by Resonant and Non-Resonant Inelastic X-ray Scattering.” J. Mizuki,

International Conference on Advanced Materials 2017.

(招待講演)(国際学会)

“Electronic Excitation of Cuprates and Iron-based Superconductors Studied by Inelastic X-ray Scattering.” J. Mizuki, *4th Annual Global Congress of Knowledge Economy-2017* (招待講演)(国際学会)

“Origin of the pressure-induced second superconducting phase of (NH₃)_yCs_{0.4}FeSe with double-dome superconductivity.” Y. Yamamoto, J. Mizuki(番目), 他 15,

The 10th international conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS) 2017. (国際学会)

「鉄系超伝導体 LnFeAsO_{1-x}H_x の高圧下での X 線発光分光、吸収分光、X 線回折測定」、川井拓真、水木純一郎(番目), 他 11, *日本物理学会秋季大会(東京)* (2017)

「鉄系超伝導体 K_xFe_{2-y}Se₂ の高圧下メスバウアー分光測定」、山本義哉, 三井隆也, 北尾真司, 瀬戸誠, 溝畑尚幸, 尾崎壽紀, 山岡人志, 水木純一郎 *日本物理学会秋季大会(東京)*(2017)

「鉄系超伝導体(NH₃)_yCs_{0.4}FeSe の低温高圧下の XRD 測定」、山本義哉、水木純一郎(番目) 他 7, *物理学会年次大会(大阪)*(2017)

“Inelastic X-ray Scattering applied to materials science.” J. Mizuki, *International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology 2016* (招待講演)(国際学会)

“Electron-doping effect on the spin excitation spectrum in Pr_{1.4-x}La_{0.6}Ce_xCuO_{4+δ}.” S. Asano, K. Tsutsui, K. Sato, M. Fujita,

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2016 (国際学会)

「X 線発光分光法による鉄系超伝導体 (NH₃)_yCs_{0.4}FeSe の低温圧力下の電子状態」、山本義哉、水木純一郎(番目), 他 12, *日本物理学会秋季大会(金沢)*(2016)

[図書](計 1 件)

町田昌彦著:「超伝導磁束状態の物理」(裳華房)(2017)

2 章 6 節: p 93-108

5 章 1 節: p480-481

5 章 4 節: p531-p545

6 章 3 節: p581-p589

[産業財産権]

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水木 純一郎 (MIZUKI, Jun'ichiro)
関西学院大学・理工学部・教授
研究者番号：90354977

(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

町田 昌彦 (MACHIDA, Masahiko)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター・研究主席
研究者番号：60360434

(3) 連携研究者

石井 賢司 (ISHII, Kenji)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学研究部門・関西光科学研究所放射光科学研究センター・上席研究員
研究者番号：40343933

福田 竜生 (FUKUDA, Tatsuo)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・物質科学研究センター・研究副主幹
研究者番号：80354984

(4) 研究協力者

()