

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14348

研究課題名(和文)電子ドーピング型銅酸化物におけるd波 s波超伝導対称性混合・競合状態の研究

研究課題名(英文) Study on the changeover of the gap-function symmetry in electron doped cuprate superconductor

研究代表者

池内 和彦 (Ikeuchi, Kazuhiko)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・研究員)

研究者番号：90435595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物系への電子添加量に伴い、超伝導対称性が変遷する可能性を、非弾性散乱実験により調べた。その結果、格子振動の特徴的な振動数低下現象や、その組成依存性、また、磁気励起スペクトルの詳細な構造と温度変化の測定に成功し、Cooper対形成を媒介する準粒子励起の特徴的な変化を明らかにした。これらは超伝導秩序変数の対称性や振幅を求める上で直接的な情報であり、超伝導転移に伴う電子状態の再構成理解する上で重要な結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅酸化物系にみられる超伝導の特徴は、母相であるMott絶縁相に電子を注入しても正孔を注入しても、絶縁相近傍の金属領域において、高い転移温度を持って発現する点である。しかし、超伝導状態を含めた相図上の電子正孔対称性は、いまだ自明ではない。本研究結果は、準粒子励起の振る舞いを解明するものであり、電子濃度の変化に伴う超伝導状態の微視的共存・競合状態の理解に資する。さらには、種々エキゾチック超伝導の発現機構と密接に関連する、量子臨界点近傍における普遍的な振る舞いの解明につながるものと期待している。

研究成果の概要(英文)：We performed inelastic neutron scattering (INS) and inelastic x-ray scattering (IXS) experiments to investigate a possible changeover of the superconducting gap symmetry due to electron doping ratio into the 214 type cuprate system. Phonon branches exhibit characteristic softening at low energy region below a certain energy, thought to be the superconducting gap. The temperature dependence can be consistently understood with a d-wave gap formation, having amplitude at around $q = (\pi, 0)$ and nodes along (π, π) direction, on the Fermi surface of this system associating with the superconductivity. In addition, the INS with chopper spectrometer effectively showed that the magnetic excitation exhibits paramagnon behavior and no-change against temperature change around the superconducting transition temperature on its energy spectra. These results will lead to open the way for studying the gap symmetry owing to directly observing the quasi particle excitations.

研究分野：強相関係超伝導、中性子・放射光実験

キーワード：高温超伝導 銅酸化物 ギャップ対称性 非弾性散乱実験

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物系、鉄砒素系、重い電子系などのエキゾチック超伝導系に共通の特徴は、スピン自由度の秩序相に超伝導相が隣接している点である。この相境界近傍（いわゆる量子臨界点近傍）では、磁気秩序と超伝導の微視的共存状態がしばしば出現し、秩序状態と競合しないギャップレス超伝導状態の実現が、普遍的な性質として注目されている[1]。このような、相境界近傍の振る舞いはエキゾチック超伝導の発現機構において本質的に重要であり、その理解のためには、運動量-エネルギー空間における準粒子励起（磁気励起や格子振動等）の詳細な観測が重要である。

複数の相互作用が拮抗した強相関電子系で生じる銅酸化物高温超伝導は、エキゾチック超伝導体の代表格である。銅酸化物系にみられる超伝導の特徴は、母相である Mott 絶縁相に電子を注入しても正孔を注入しても、絶縁相近傍の金属領域において、高い転移温度を持って発現する点である。しかし、その超伝導状態は未だ解明されていない。電子添加型超伝導体では、組成変化あるいは温度低下に伴って、超伝導ギャップの対称性が d 波から s 波に変化することが複素伝導度測定による磁場侵入長から示されている[2]。このことは、超伝導の引き金となる引力が、磁気揺らぎから格子振動に変化することを示唆しており、超伝導発現機構の理解には、まさに、この複雑に絡んだ相互作用同士の関係を明らかにすることが重要であることを示している。そしてこれは、近代物性物理学の課題でもある、電荷添加した Mott 絶縁体における相図上の電子正孔対称性の理解のためにも、重要な課題である。

2. 研究の目的

$\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ 等の電子添加型や、関連物質となる正孔添加型銅酸化物高温超伝導体について、超伝導発現に寄与する磁気励起や格子振動と行った準粒子励起の構造と組成・温度変化を実験的に明らかにする。実験手法としては、広域運動量-エネルギー空間にアクセス可能な非弾性散乱実験により行う。得られる結果は、銅酸化物系の電子相図上におけるギャップ関数の理解に還元していく。また、超伝導発現機構における複数準粒子の協調・対立関係という新しい視点を確立し、異なる超伝導状態の微視的共存・競合状態との関係を解明する。特に量子臨界点近傍では、銅酸化物高温超伝導体のみならず、鉄系超伝導体、有機物系や重い電子系など、種々のエキゾチック超伝導体に普遍的な特徴が出現するように思われる[1-4]。本研究は、銅酸化物系の理解を通じて、エキゾチック超伝導におけるギャップ関数の発達を直接的に観測する実験手法を開拓するきっかけを与え、量子臨界点近傍の物理の理解に資する手法を確立する、といった発展的な目標も見据える。

3. 研究の方法

d 波超伝導、 s 波超伝導の起源として、それぞれ磁気揺らぎ、格子振動が有力な候補として挙げられる。そこで、超伝導状態の変化を調べるために、これらの組成依存性を調べるのが重要となる。本研究では、主に電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体 $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ の単結晶試料を育成し、中性子・放射光 X 線非弾性散乱実験で、これら準粒子励起の詳細の観測を行なった。

格子振動の測定

格子振動が媒介する s 波超伝導が実現すれば、音響フォノンの長寿命化を反映した、ピークの鋭化が超伝導ギャップエネルギー以下で期待できる。このような励起構造の変化は、ギャップ関数の性質を議論する上で本質的な情報をもたらすことが、BCS 超伝導体 Nb_3Sn の中性子実験などから知られている[5]。本研究では、中性子実験とともに、X 線非弾性散乱実験も行なった。これらは、フォノンに関する動的構造因子の観測において、互いに相補的な関係にある。これらの手法の大きな違いは、X 線非弾性散乱がフォノンに対してのみ感受性を有していること

である。量子臨界点近傍では、磁気励起もフォノン励起も低エネルギーに観測される可能性がある。加えて、対象とする PLCCO においては Pr 原子由来の低エネルギーの結晶場励起が観測される可能性がある。このため、X 線非弾性散乱はフォノンに着目した研究を行う上では有効な測定手段であるといえる。

格子振動の測定

正孔添加型同様に、電子添加型でも、最適ドープ組成において、磁気共鳴ピークの存在が議論されている[3]。磁気共鳴ピークは、準粒子励起スペクトル上のギャップエネルギー 2Δ 近傍に出現するピーク構造で、超伝導転移によるスピンギャップの出現とともに、中性子非弾性散乱で観測可能である。磁気共鳴ピークは、コヒーレンス因子に由来すると考えられているため[6]、ギャップ関数の対称性に敏感であり、銅酸化物超伝導体においては磁気揺らぎを起源とする d 波対称性状態を反映する。一方で、上述の通り、Pr 元素を含む系においては結晶場励起のため、ピーク構造を識別するにあたって誤認識を誘発する危険性もある。本研究では、電子添加型銅酸化物における磁気共鳴ピークの存在を明らかにするために、チョッパー型分光器を用いた非弾性散乱実験をおこなった。

なお、実験は、パルス中性子施設 J-PARC や大型放射光施設 SPring-8 に加え、海外原子炉施設 (米国、オーストラリア) において行なった。

4. 研究成果

非弾性 X 線散乱実験を行い、PLCCO $x = 0.12$ および $x = 0.16$ 試料の格子振動の温度変化の測定に成功した。 $\mathbf{Q} = (4, 0, 0)$ から、 $d\mathbf{Q} = (0, q, 0)$ 方向に伝播する横波音響振動の分散関係を T_c 上下で比較したところ、非常に微小ではあるものの、低温でフォノンの振動数が低下することを発見した。この振動数の低下は、 $x = 0.12$ については、フォノンのエネルギースケールにして $\omega = 5$ meV 程度を境に見られることがわかった。一方、 $x = 0.16$ については、振動数低下は $\omega = 10$ meV 程度を境にして起こることも観測できた。角度分解光電子分光実験の報告によると、PLCCO $x = 0.11$ の超伝導転移に伴い、 $(\pi, 0)$ 近傍で振幅を持つ d 波動的なギャップが電子系に見られる [7]。 $(\pi, 0)$ 近傍のギャップは、準粒子励起に $\omega = 5$ meV 程度の影響をもたらすものと見積もられ、 $x = 0.12$ においては、同様のエネルギーから振動数低下が生じたものと捉えられる。一方で、 $x = 0.16$ においては、より高いエネルギーから、格子振動数の変化が現れている。超伝導転移温度は、 $T_c = 20$ K と、 $x = 0.12$ のものより低く (25 K)、つまり結合エネルギーも低く見積もられる。結合機構が根本的に変化していることも期待できるが、例えば、電子添加系においては超伝導秩序変数に関連する擬ギャップ問題は特には議論されていないようであり、いずれにせよ、今回発見した軟化現象の起源は、現時点で自明ではない。

また、非弾性中性子散乱実験を行い、電子注入型高温超伝導体 PLCCO $x = 0.12$ の磁気励起の温度変化の詳細な測定に成功した。本系の磁気励起は、スペクトル強度が $\omega = 0$ meV から瘤状構造を持って立ち上げる構造を持ち、いわゆるパラマグノンとなっていることが示された。特に $T = 50$ K より高い温度では強度が減少するが、一方で超伝導転移温度 $T_c = 25$ K 上下では特徴的な変化は観測されなかった。

本実験で得られたギャップレスな磁気励起スペクトル構造は、PLCCO $x = 0.11$ における電子系のギャップが (π, π) 方向にノードを持つことと整合して理解できる。加えて、 T_c 上下で磁気励起スペクトルが顕著な変化を示さなかった結果は、超伝導転移に伴う共鳴ピーク構造の出現を意味せず、従来の議論の見直しを迫る結果と考えられる。

本研究によって、今回明らかになった準粒子励起の振る舞いは、電子系との密接な関係を示唆する結果であり、銅酸化物高温超伝導体の相図上における超伝導ギャップ関数の変遷を調べる上で重要であると考えられる。引き続き、相図全体にわたる研究を計画中であるが、政治的背景による国内外の原子炉施設の稼働状況や感染症予防措置のため、遂行が順調とはいえない状況になっている。系統的な実験を重ね、慎重な議論を尽くしていく予定ではあるが、現時点で得られた結果についても成果公表を図る。

[1] Y. Fuseya *et al.*, JPSJ 72 (2003) pp. 2914-2923.

[2] J. A. Skinta *et al.*, PRL 88 (2002) 207005-1.

[3] S. D. Wilson *et al.*, Nature 442 (2006) 59-62.

[4] S. Kawasaki *et al.*, PRL 91 (2003) 137001.

[5] J. D. Axe and G. Shirane, PRL, **30** (1973) 214.

[6] N. Bulut *et al.*, PRB 53 (1996) 5149.

[7] H. Matsui *et al.*, PRL 95 (2005) 017003.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|--|----------------------------|
| 1. 著者名 K. Ikeuchi, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, R. Kajimoto, S. Wakimoto, K. Suzuki, and M. Fujita | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Al-impurity-induced magnetic excitations in heavily over-doped La _{1.7} Sr _{0.3} Cu _{0.95} Al _{0.05} O ₄ | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 AIP Advances | 6. 最初と最後の頁 101318-1, -5 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5043077 | 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 - |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 K. Ikeuchi, T. Kikuchi, K. Nakajima, R. Kajimoto, S. Wakimoto, M. Fujita | 4. 巻 969 |
| 2. 論文標題 Fe-impurity-induced magnetic excitations in heavily over doped La _{1.7} Sr _{0.3} Cu _{0.95} Fe _{0.05} O ₄ | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 J. Phys. Conf. Series | 6. 最初と最後の頁 012024-012028 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/969/1/012024 | 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 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 K. Ikeuchi, T. Kikuchi, K. Nakajima, R. Kajimoto, S. Wakimoto, M. Fujita | 4. 巻 536 |
| 2. 論文標題 Detailed study of the structure of the low-energy magnetic excitations in overdoped La _{1.75} Sr _{0.25} CuO ₄ | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Physica B | 6. 最初と最後の頁 717-719 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.physb.2017.11.022 | 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 - |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Ikeuchi, K. Kodama, M. Ishikado, M. Nakamura, R. Kajimoto, S. Shamoto |
| 2. 発表標題 Detailed study of temperature dependence of spin fluctuations in FeSe _{0.5} Te _{0.5} |
| 3. 学会等名 Spectroscopies in Novel Superconductors 2019（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 池内和彦、菊池龍弥、中島健次、梶本亮一、脇本秀一、藤田全基 |
| 2. 発表標題 LSCO 系銅酸化物における磁気励起の構造の詳細 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 2019 年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Ikeuchi, T. Kikuchi, K. Nakajima, R. Kajimoto, S. Wakimoto, M. Fujita |
| 2. 発表標題 Detailed study of magnetic excitations in La _{1.75} Sr _{0.25} CuO ₄ |
| 3. 学会等名 3rd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Ikeuchi, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, R. Kajimoto, S. Wakimoto, K. Suzuki, and M. Fujita |
| 2. 発表標題 Al-impurity-induced magnetic excitations in heavily over-doped La _{1.7} Sr _{0.3} Cu _{0.95} Al _{0.05} O ₄ |
| 3. 学会等名 International Conference on Magnetism (ICM 2018) & International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2018) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Ikeuchi, S. Shamoto, T. U. Ito, M. Ishikado, T. Watashige, S. Kasahara, R. Kajimoto, M. Nakamura, Lieh-Jeng Chang, T. Shibauchi, and Y. Matsuda |
| 2. 発表標題 鉄系超伝導体FeSeの(π , π)磁気励起 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Ikeuchi, T. Kikuchi, K. Nakajima, R. Kajimoto, S. Wakimoto, M. Fujita |
| 2. 発表標題 Class structure of the low-energy magnetic excitations in over-doped $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_4$ |
| 3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Ikeuchi, T. Kikuchi, K. Nakajima, R. Kajimoto, S. Wakimoto, M. Fujita |
| 2. 発表標題 Fe-impurity-induced magnetic excitations in heavily over-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ |
| 3. 学会等名 International Conference on Low Temperature Physics (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 池内和彦, 菊池龍弥, 中島健次, 梶本亮一, 脇本秀一, 藤田全基 |
| 2. 発表標題 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ におけるFe不純物誘起磁気励起 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 池内和彦, 菊池龍弥, 中島健次, 梶本亮一, 脇本秀一, 藤田全基 |
| 2. 発表標題 $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_4$ における磁気励起の構造の詳細 |
| 3. 学会等名 第73回年次大会 (2018年) |
| 4. 発表年 2018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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|