

研究課題

スペクトロスコープと高温超伝導研究の最前線

研究代表者

東北大学・金属材料研究所・森 道康

研究分担者

京都大学・基礎物理学研究所・遠山 貴己
東北大学・金属材料研究所・藤田 全基
東北大学・金属材料研究所・松浦 直人

1. はじめに

物質を材料として活用するために電子状態の理解が必要となる。電子状態を明らかにするための各種スペクトロスコープが急速に発展してきている。その背景には、大型放射光施設（SPring-8）や大強度陽子加速器施設（J-PARC）など、世界トップレベルの実験施設が整えられ、本格的に稼動を開始したことが挙げられる。これらの施設により、これまでの実験データを質的にも量的にも遥かに上回る結果が得られており、電子状態の時間的・空間的スケールの全貌が解明されつつある。

このような背景をふまえ、スペクトロスコープの測定手段そのものの進展と、そこから得られた多くの最新実験データに関する情報交換を行うためのワークショップを開催することとなった。特に、銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体など超伝導体に焦点を絞った討論を行うこととした。

銅酸化物を始めとした強相関電子系では、それまでのバンド絶縁体や金属とは異なった電子状態と物性が知られている。例えば、電荷ストライプなどの電荷不均一性や、特定の格子振動の特異なソフトニングなどが挙げられる。これらの問題は強相関電子系のスピン・電荷ダイナミクスと密接に関わっており、その解明が重要課題となっている。また、鉄系超伝導体は、銅酸化物と同様に層状構造を持つが、スピンや電荷などの自由度に加え、軌道の自由度が重要になる。この物質の超伝導状態と、軌道の自由度や結晶の局所構造との相関を解明することが求められている。

平成21年度に同様なワークショップを開催し、多くの参加者による活発な議論と情報交換が行われ好評を得た。また、そのとき作成した資料集は、最新の情報を簡潔にまとめたものとして有用だった。平成22年度は、スペクトロスコープの進展に重きを置きつつ、高温超伝導研究の新たな発展に向けた基盤構築を目指した。

2. 研究経過

超伝導研究に的を絞って、X線散乱、中性子散乱、角度分解光電子分光(ARPES)、光吸収・ラマン散乱など各種分光法や走査型トンネル顕微鏡 (STM)、核磁気共鳴 (NMR) などの専門家が一同に会するワークショップはあまりない。このワークショップでは、これら各種スペクトロスコープの専門家に理論研究者を加えて、お互いのデータを比較検討しながら議論が進められた。鉄系超伝導体の発見から3年近くが経過し、凄まじい勢いで実験データが蓄積されているが、超伝導秩序変数の対称性においてすら研究者間で意見が一致しているとは言えない状況にある。また、第一原理計算に基づく理論計算と実験結果との食い違いについても解消さたとは言えない。このワークショップを通じて、異なる手法を持つ専門家がお互いのデータの整合性を議論し、これら未解決となっている問題の解決に向けた方向を探った。この議論から、超伝導研究のみならず、今後の強相関電子系の新しい研究テーマが開拓されると期待される。

ワークショップを開催するにあたり、金属材料研究所 I C C (International Collaboration Center) からの財政的支援を得て共同開催とし、海外から10名の講演者を招待した。また、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター（センター長：前川禎通）、科学研究費特別推進「4次元空間中性子探査装置の開発と酸化物高温超伝導体の研究」（代表者：日本原子力研究開発機構 新井正敏）と共催し、各々から海外からの講演者1名に対する財政的支援を受けた。

講演者の選定に当たっては、研究の最前線に立つ若手および中堅からの発表を中心に構成し、議論する時間も十分取れるように考慮した。

3. 研究成果

ワークショップは、金属材料研究所の講堂において 2010 年 8 月 9 日(月)~11 日(水)の日程で開催した。プログラムは口頭発表 35 件で構成し、うち 11 件が海外からの発表であった。講演内容で大まかに分類すると、鉄系超伝導体が 20 件、高温超伝導体が 15 件、また、実験 28 件、理論 7 件という構成であった。参加者は 89 名、うち 17 名が海外からの参加者で、活発な議論がなされた。以下にプログラムの詳細を掲載する。

August 9 (Mon)

13:20-13:30 Opening

Chair: M. Fujita (IMR)

13:30-13:55 S. Uchida (Tokyo)
Nematicity in cuprates and Fe-arsenides

13:55-14:20 D. Reznik (Colorado, USA)
Interplay between phonons and magnetism in 122 ferropnictides

14:20-14:45 S. Shamoto (JAEA)
Low-energy spin excitations on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Break

Chair: S. Maekawa (JAEA)

15:00-15:25 Ming Yi (Stanford, USA)
Symmetry breaking orbital anisotropy on detwinned $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

15:25-15:50 A. Fujimori (Tokyo)
Three-dimensional electronic structure of Fe pnictides

15:50-16:15 A. Ino (Hiroshima)
Mass-enhancement factor and electron-coupling spectrum in the nodal direction of high- T_c cuprates

Break

Chair: M. Mori (JAEA)

16:30-16:55 P. Prelovsek (Ljubljana, Slovenia)
Anomalous transport properties of iron pnictides and cuprates: Phenomenological theory and modeling

16:55-17:20 H. Kontani (Nagoya)
Orbital fluctuation mediated superconductivity in iron pnictides: Analysis of multiorbital Hubbard-Holstein model

17:20-17:45 E. Kaneshita (Kyoto)
Charge and spin excitations in iron pnictides

18:00-20:00 Banquet

August 10 (Tue)

Chair: T. Tohyama (Kyoto)

9:30-9:55 S. Tajima (Osaka)
Anomalous behavior of anti-node electrons in high T_c superconducting cuprates

9:55-10:20 A. Pasupathy (Columbia, USA)
Visualizing the superconducting phase transition in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ at the atomic scale

10:20-10:45 T. Nishizaki (IMR)
Scanning tunneling microscopy/spectroscopy in iron-pnictide superconductor
 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$

Break

Chair: Y. Koike (Tohoku)

11:05-11:30 A.Q.R. Baron (Spring-8)
Recent results from inelastic X-ray scattering: Phonons in pnictides (vs. YBCO),
anisotropic polarization in NiO, and the next generation

11:30-11:55 K. Ishii (Spring-8)
Dynamical charge correlation in cuprates studied by resonant inelastic x-ray
scattering

11:55-12:20 M. Kubota (PF KEK)
Study of strongly correlated electron systems by resonant soft X-ray scattering

Lunch

Chair: Y. Endoh (IIA)

13:50-14:15 J. M. Tranquada (Brookhaven National Lab, USA)
Striped superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

14:15-14:40 M. Matsuura (IMR)
Possible control of exchange interaction J by Ni-doping in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

14:40-15:05 Seung-Hun Lee (Virginia, USA)
Magnetic correlations in $\text{Fe}_{1+\delta}(\text{Se}, \text{Te})$

Break

Chair: J. Mizuki (Spring-8)

15:25-15:50 R. Kajimoto (J-PARC)
Recent progress in inelastic neutron scattering in J-PARC for the study on strongly
correlated electron systems

15:50-16:15 A. Iyo (AIST)
Synthesis of LnFeAsO-based superconductors with heavier Ln = Ho and Er

16:15-16:40 Y. Takano (NIMS)
Mysterious properties in 11 family Fe-based superconductor

Break

Chair: T. Yoshida (Tokyo)

17:00-17:25 Donglai Feng (Fudan, China)
Electronic structure of iron-based superconductors and their parent compounds

17:25-17:50 Y. Ishida (ISSP)
Time-resolved ARPES on Cu and Fe based superconductors

17:50-18:15 T. Shibauchi (Kyoto)
Non-Fermi-liquid transport properties and non-universal gap structure in
iron-based superconductors

August 11 (Wed)

Chair: J. Akimitsu (Aoyama)

- 9:00-9:25 Y. J. Uemura (Columbia, USA)
Phase separation of unconventional superconductors in the overdoped/pressured regions
- 9:25-9:50 T. Adachi (Tohoku)
Development of Cu-spin correlation in the Bi-2201 high- T_c superconductor probed by muon spin relaxation
- 9:50-10:15 R. Kadono (KEK)
Pseudogap state in Bi2201 probed by muon Knight shift

Break

Chair: K. Yamada (Tohoku)

- 10:35-11:00 G. Khaliullin (MPI, Germany)
Enhanced superexchange correlations near the oxygen dopants in cuprate superconductors
- 11:00-11:25 Fuchun Zhang (Hongkong, China)
Phenomenological theory for under-doped cuprates
- 11:25-11:50 M. Ogata (Tokyo)
Order parameters and impurity effects in iron-pnictide superconductor
- 11:50-12:15 K. Kuroki (Univ Electro-Communications)
The origin of the lattice structure sensitivity of the superconductivity in the cuprates and the iron pnictides

Lunch

Chair: H. Fukuyama (Tokyo Univ Science)

- 13:50-14:15 M. Sato (Nagoya)
Study of the superconducting symmetry of $\text{LnFe}_{1-y}\text{M}_y\text{AsO}_{1-x}\text{F}_x$ (Ln=La, and Nd; M=Co, Mn, Ru) - Impurity effects and NMR
- 14:15-14:40 K. Ishida (Kyoto)
NMR studies on iron-pnictide superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$
- 14:40-15:05 H. Mukuda & N. Shimizu (Osaka)
NMR/NQR studies in multilayered cuprates and Fe-pnictides
- 15:05-15:30 Guoqing Zheng (Okayama)
Ground state, its doping evolution and the pairing symmetry of high- T_c cuprates and Fe-pnictides revealed by NMR
- 15:30-15:40 Closing

2008年2月に4元系化合物 $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ の超伝導転移温度 (T_c) が 26K を示すことが報告されて以降、鉄系超伝導体の激しい物質探索競争が行われている。3元系、2元系の化合物に加え、伝導面間に分厚い遷移金属酸化物層を含むような系までが 30K 以上の T_c を有することが見出されている。これら多様な結晶構造をもつ鉄系超伝導体であるが、超伝導状態を得る方法の一つは、銅酸化物と同様に電子密度の制御である。化学置換で電子密度を制御するのだが、酸素をフッ素に置き換える以外に鉄をコバルトに置き換える選択肢がある。また、 BaFe_2As_2 などの3元系化合物の場合、Ba を K に置換することでも電子密度が制御可能である。一方で、砒素をリンに置き換えていくだけでも超伝導状態の出現が報告されている。この場合、結晶全体の電子密度に変化は無いが、化学的圧力を変化させ、結晶に何らかの構造変化を加えたことになる。この点は銅酸化物超伝導体と著しく異なる点である。ワークショップでは、電子密度制御による超伝導相と、化学的圧力を変化させて現れる超伝導相との比較検討が行われた。そして、電子密度制御による超伝導相の対称性は s_{\pm} であるのに対し、化学的圧力変化で得られた超伝導秩序は s_{\pm} とは異なる対称性であることが報告された。

鉄系超伝導体における電子状態の異方性についても盛んに議論が交わされた。この物質の母物質は

反強磁性状態であるが磁気転移に構造転移が伴う。双晶を排除した純良結晶の電子密度を精密に制御して電気抵抗の異方性を測る実験が行われた。その結果、磁気転移に伴い伝導面内の電気抵抗の異方性が発達することが分かってきた。そして、この輸送係数の実験結果は、円偏光を用いた角度分解光電子分光 (ARPES) によって得られた結果と対応する。ARPES の観測結果から、反強磁性状態でもフェルミ面が残っているが、そこに寄与する鉄の d 軌道が、 yz , zx のどちらか一方であることが分かった。また、面内の異方性のみならず、3次元性が重要になる場合もあることが、ARPES の実験で明らかになってきた。特に、 $3z^2 - r^2$ の寄与と超伝導状態との相関について議論された。このように、鉄系超伝導体では軌道自由度の果たす役割が大きい。フェルミ面のネスティングによるスピンゆらぎが超伝導の発現に重要であるという理論研究の報告に加え、軌道揺らぎが超伝導発現の起源だとする理論報告もなされた。

このように、鉄系超伝導体は、多様な結晶構造に加え、電子の軌道自由度があるため、電子状態の全体像を捕らえるのが困難な現状となっている。そのため、多様な研究手法を持つ専門家が一堂に会し、様々な角度から膨大な実験データに関して比較検討を行うことが不可欠であり、このワークショップでの総合的な討論を通じて、鉄系超伝導体の超伝導発現機構を精緻な理解へ一歩近づいたと言える。鉄系超伝導体の発見後間もなく T_c は 55K まで上昇したものの、その後 55K を大きく越える新物質は発見されていない。一部には T_c の上昇に進展が見られないことを悲観する意見もあるようだ。しかし、最初の銅酸化物超伝導体が 1986 年に発見されてから $T_c = 130K$ の水銀系銅酸化物が報告されるまで 7 年近くかかっている。電子状態を詳細に調べ、比較検討を積み重ねることで、より高い T_c を持つ物質を探り当てることが出来るはずである。この物質が、50K 以上の高い臨界温度を持つメカニズムは必ずしも解決されたとは言えない。しかし、それが理解された暁には物性物理に新たな視点が加わり、その先にはより高い T_c 実現を含め、多くの基礎科学および材料科学の発展が待ち受けているはずである。

このような研究者たちの努力は、高温超伝導体の発見直後から脈々と続けられているものである。高温超伝導体については、未解決となっている電荷ダイナミクスの研究に対する方向性や、超伝導ギャップと擬ギャップの関係、ギャップの空間的不均一性と T_c との相関などが議論された。高温超伝導体 Bi2212 には CuO_2 面内に正孔を供給するための過剰酸素が存在し、空間的不均一性が残ってしまう。幸運にも過剰酸素は面外にあるため、超伝導性が大きく損なわれることはないようである。むしろ、走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観測で、結晶中にランダムに分布した過剰酸素近傍でエネルギーギャップが増大していることが報告された。これに対して理論研究の報告もなされ、過剰酸素と頂点酸素の集団が分子のように振舞い分極することで CuO_2 面内の電荷を遮蔽し、面内の磁気交換相互作用が増加する機構が提案された。面外にいる酸素の分極が超伝導性を制御しているという点で物質開発に対する新しい指針を与えていると言える。STM を用いた別の実験では、擬ギャップ相で面内に異方性が現れることが報告された。このような異方性を含めた面内の空間的不均一と擬ギャップとの関係は、ミュオンを用いた実験研究でもなされた。特に、不均一性とストライプ相との相関が議論された。そして、ストライプ相の詳細な性質については中性子を用いた実験研究による報告が行われ、密度波状態を背景に持つ新しい超伝導状態の可能性が提案され、ARPES の実験結果との比較検討が行われた。

低エネルギー入射光を用いたバルク敏感な ARPES、時間分解 ARPES、高輝度 X 線を用いた非弾性散乱、多重入射エネルギー測定を用いた非弾性中性子散乱など、様々な新しい測定手法や実験装置の報告もなされた。これらは、いずれも従来のデータを質、量ともに大きく凌駕する驚くべきものであった。

4. まとめ

このワークショップでは、各種分光法の専門家や理論家が、お互いのデータや計算結果の整合性を議論した。鉄系超伝導体と銅酸化物超伝導体に関する最新の研究成果が報告された。鉄系超伝導体では、多様な結晶構造に加え、電子の軌道自由度があるため、電子状態の全体像を捕らえるのが困難な現状となっていたが、今回のワークショップの議論から、軌道自由度の重要性が浮き彫りとなってきた。銅酸化物超伝導体に関しても、異なる測定手法によって得られた実験データを比較検討することで、空間的不均一性や異方性などの新たな問題が見出されてきた。観測手段や実験装置の進歩にも目を見張るものがあった。金属材料研究所は、各種スペクトロスコープを用いた強相関電子系の研究で世界をリードしている。どのような困難に直面しようとも、今後もこの分野で研究の方向性を世界に向け発信し続けていかなければならない。