

平成 21 年 6 月 18 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18540332  
 研究課題名（和文） STM/STS から見た高温超伝導体のチェッカーボード型電荷秩序と擬ギャップ  
 研究課題名（英文） Checkerboard charge order and pseudogap in high-T<sub>c</sub> cuprate superconductors investigated by STM/STS  
 研究代表者  
 桃野 直樹（MOMONO NAOKI）  
 室蘭工業大学・工学部・准教授  
 研究者番号：00261280

研究成果の概要：銅酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構を明らかにする上で、擬ギャップとチェッカーボード型電荷秩序の関連性を明らかにすることは大変重要である。本研究では、走査トンネル顕微鏡・分光（STM/STS）を主に用いて、両者の関係および性質について詳しく調べた。その結果、(1) 擬ギャップ状態でのチェッカーボード型電荷秩序は超伝導状態での電荷秩序と同様な性質を持つこと、(2)（電荷秩序の形成や擬ギャップに関係する）アンチノード付近のエネルギーギャップが少量の不純物の添加により大きく抑制されることが明らかとなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,100,000	0	2,100,000
2007 年度	700,000	210,000	910,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	420,000	3,920,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

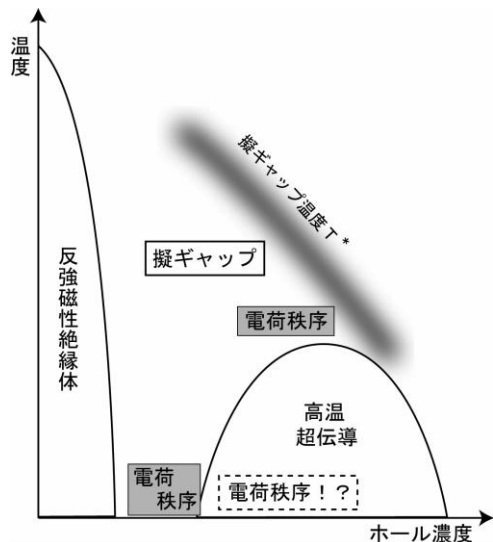
キーワード：銅酸化物高温超伝導、擬ギャップ、電荷秩序、走査トンネル顕微鏡、走査トンネル分光

## 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体の大きな特徴の一つに超伝導転移温度 T<sub>c</sub> の高温から電子やスピンの励起スペクトルに発達するギャップ様構造がある（次ページ図）。これは擬ギャップと呼ばれ、超伝導ギャップと同様な構造と大きさを持ち、T<sub>c</sub> 以下で連続的に擬ギャップから超伝導ギャップへ移り変わることが走査トンネル顕微鏡・分光（STM/STS）

や光電子分光（ARPES）等から報告された。このため、擬ギャップは銅酸化物高温超伝導の発現メカニズムと密接に関連しているものとしてこれまで注目されてきた。

最近、擬ギャップ状態においてチェッカーボード状の 2 次元電荷秩序が発達することが STM/STS 実験から報告された。この電荷秩序は格子定数(a)のおよそ 4 倍の周期(すなわち、 $\sim 4a \times 4a$ )を持ち、その周期はエネ



ルギー（STMのバイアス電圧）に依存しない。このようなチェッカーボード型電荷秩序は、 $T_c$  より高温の擬ギャップ状態だけでなく、超伝導相の低ホール濃度側に隣接する非超伝導相においても観測され（上図）、そのトンネルスペクトルはやはり擬ギャップ的であることが報告されている。温度やホール濃度を変えて超伝導を抑制し擬ギャップ状態にするとチェッカーボード型電荷秩序が現れると考えられ、擬ギャップ状態で観測されたチェッカーボード型電荷秩序が擬ギャップの起源で、しかも超伝導と競合関係にあるのではないかと大きな注目を集めている。しかし、最初に述べたように、擬ギャップと超伝導の密接な関連性を示唆するSTSやARPESの実験結果もあり、これらの結果との整合性が大きな問題となっている。

これまで申請者らは、チェッカーボード型電荷秩序と超伝導との関係について知見を得るために、低ホール濃度の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  高温超伝導体（Bi2212系）において超伝導状態でSTM/STS実験を行い、擬ギャップ状態で報告されているようなチェッカーボード型電荷秩序が超伝導状態で存在するかどうかについて調べてきた。その結果、

- (1) チェッカーボード型電荷秩序が超伝導状態でも存在すること、
- (2) 電荷秩序が超伝導ギャップ ( $\Delta_0$ ) より低いエネルギー領域で特に顕著に発達すること、

を見出した。これは、チェッカーボード型電荷秩序の形成には、 $E \sim \Delta_0$  以下の準粒子が深く関係していることを意味する。超伝導状態での電荷秩序がそのまま擬ギャップ状態での電荷秩序に移り変わっているとすれば、擬ギャップと超伝導の関連を考える上で大変興味深い。ただし、超伝導状態と擬ギャップ

状態の電荷秩序は、その周期が比較的近い値で、かつ、バイアス依存性がともに無いという特徴を持つが、両者が本当に同じものであるかどうかはまだ確認されていない。また、STMの結果は試料表面によって決まるため、バルクでは超伝導状態でもチェッカーボード型電荷秩序が観測されている表面は超伝導状態ではなく擬ギャップ状態になっている可能性も考えられ、チェッカーボード型電荷秩序と超伝導が共存しているのかわかり、より明確に示すことが現在求められている。

## 2. 研究の目的

上記の問題点を踏まえ、本研究では以下の目的で研究を行った。

- (1) 超伝導状態におけるチェッカーボード型電荷秩序と超伝導の共存について知見を得るため、両者に対する不純物効果を詳しく調べる。
- (2)  $T_c$  付近において温度を変えて電荷秩序のSTM像を観測し、擬ギャップ状態と超伝導状態の電荷秩序が同一のものかどうかについて調べる。
- (3) Bi2212系以外の銅酸化物高温超伝導体において、チェッカーボード型電荷秩序について詳しく調べ、擬ギャップと電荷秩序の間の相関をBi2212系の結果と比較する。

## 3. 研究の方法

本研究では、チェッカーボード型電荷秩序について調べるために、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2201) の単結晶試料を作製した。また、チェッカーボード型電荷秩序やその発達に関与しているアンチノード付近のギャップに対する不純物効果を調べるために、Bi2212にZn不純物を添加した単結晶試料を作製した。本研究での単結晶試料の作製には、TSFZ法とFlux法を用いたが、不純物を添加した単結晶試料の作製には、特にFlux法が有効であった。

STM/STS実験では試料を低温、高真空中で劈開し、清浄な試料表面で測定を行った。また、様々な温度においてSTM/STS実験を行うために、STM/STS装置を温度可変型に改良した。チェッカーボード型電荷秩序を測定する際には劈開面の下のCu-O面を直接観察する必要があり、本研究では低バイアスにおいて探針を試料表面ぎりぎりまで走査させることにより電荷秩序のSTM観測を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 不純物効果

Bi2212系に不純物として少量のZnを添加した単結晶試料を作製し、チェッカーボード型電荷秩序の発達に関与しているアンチノ

ード付近のギャップに対する不純物効果を調べた。ここでは、アンチノード付近を調べるために、STS スペクトルだけではなく Raman 散乱の  $B_{1g}$  スペクトルにも着目した。 $B_{1g}$  スペクトルのギャップは、少量の Zn の添加により Tc 同様大きく抑制された。これはアンチノード付近でのエネルギーギャップの大きさが不純物添加により変わらないという  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  系での報告と本質的に異なるものである。チェッカーボード型電荷秩序は少量の不純物を添加した試料でも同程度の強度で存在することが報告されており、本研究で観測されたアンチノード付近の（不純物添加で抑制された）ギャップは、電荷秩序に起因するものではなく超伝導によるものであると考えられる。

### (2) 電荷秩序の温度依存性

$Bi2212$  系において温度を変えながら STM/STS を測定した。低温でのチェッカーボード型電荷秩序と同様の周期を持つチェッカーボード型電荷秩序が Tc より高温の擬ギャップ状態においても存在することが明らかとなった。

### (3) $Bi2212$ 系以外の系における電荷秩序

#### ① $Bi2201$ 系における STM/STS の結果

$Bi2212$  系とは Tc が大きく異なる  $Bi2201$  系の良質なアンダードープの単結晶試料を製作し、その STM/STS 実験から擬ギャップとチェッカーボード型電荷秩序との関連性について調べた。チェッカーボード型電荷秩序の発達が顕著なアンダードープの  $Bi2201$  系試料では、 $Bi2212$  系と同様、①アンチノード付近のギャップが不均一であること、②ノード付近（すなわち、フェルミアーク上）のギャップは非常に均一であること、が示された。

#### ② La 系における STM/STS の結果

Bi 系高温超伝導体で発見されたチェッカーボード型電荷秩序と  $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$  (La-Nd-Sr 系) などで発達するストライプ秩序との関連性が注目されている。そこで、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (La 系) および La-Nd-Sr 系において、電荷秩序について STM/STS から調べる目的で実験を行った。ストライプ秩序の発達が顕著な La-Nd-Sr 系とストライプ秩序を示さない La 系において STM/STS の結果を比較した。La-Nd-Sr 系では、Tc より高温のストライプ秩序状態で d 波ギャップ的な V 字型スペクトルが観測された。ギャップ端エネルギーから求めたギャップサイズは、同じホール濃度でストライプ秩序を示さない La 系の超伝導ギャップや擬ギャップのサイズとほぼ同じであった。この結果は、ストライプ秩序と擬ギャップ、超伝導ギャップの間に密接な関係があることを示唆する。

今後、これらの結果をより明確なものにするために、より広いホール濃度領域や他の高温超伝導体についても同様の実験を行っていきたい。

### 5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① N. Momono, T. Kurosawa, M. Naito, M. Oda, M. Ido, Y. Aamakai, H. Takano, S. Murayama and A. Sakai, Electronic Raman Scattering in Zn-doped  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , Journal of Physics: Conference Series, 査読有, **150**, 2009, 052167-052170
- ② N. Momono, T. Kurosawa, T. Endo, K. Kurusu, K. Takeyama, M. Oda and M. Ido, STM/STS study in the stripe-ordered state of  $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$  ( $x=1/8$ ,  $y\sim 0.4$ ), J. Phys. & Chem. of Solids, 査読有, **69**, 2008, 3031-3033
- ③ M. Ido, T. Yoneyama, Y.H. Liu, Y. Takano, N. Momono and M. Oda, STM/STS study on nondispersive checkerboard superstructure in superconducting  $Bi2212$  and La- $Bi2201$ , J. Phys. & Chem. of Solids, 査読有, **69**, 2008, 3006-3010
- ④ Y. H. Liu, K. Takeyama, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda and M. Ido, On the electronic inhomogeneity of underdoped  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , J. Phys. & Chem. of Solids, 査読有, **69**, 2008, 3039-3041
- ⑤ J. Chang, M. Shi, S. Pailh s, M. Mansson, T. Claesson, O. Tjernberg, A. Bendounan, Y. Sassa, L. Patthey, N. Momono, M. Oda, M. Ido, S. Guerrero, C. Mudry, and J. Mesot, Anisotropic quasiparticle scattering rates in slightly underdoped to optimally doped high-temperature  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  superconductors, Phys. Rev. B, 査読有, **78**, 2008, 205103-205107
- ⑥ Y. H. Liu, Y. Toda, K. Shimatake, N. Momono, M. Oda and M. Ido, Direct observation of the coexistence of the pseudogap and superconducting quasiparticles in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$  by time-resolved optical spectroscopy, Phys. Rev. Lett., 査読有, **101**, 2008, 137003-137006
- ⑦ J. Chang, Ch. Niedermayer, R. Gilardi, N.B. Christensen, H.M. Ronnow, D.F.

- McMorrow, M. Ay, J. Stahn, O. Sobolev, A. Hiess, S. Pailhes, C. Baines, N. Momono, M. Oda, M. Ido, J. Mesot, Tuning competing orders in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  cuprate superconductors by the application of an external magnetic field, Phys. Rev. B, 査読有, **78**, 2008, 104525-104529
- ⑧ T. Kurosawa, M. Oda, Y. H. Liu, K. Takeyama, N. Momono and M. Ido, Fermi-arc superconductivity, pseudogap and charge order in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , J. Phys. & Chem. of Solids, 査読有, **69**, 2008, 2265-2267
- ⑨ M. Shi, J. Chang, S. Pailhes, M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Mansson, T. Claesson, O. Tjernberg, A. Bendounan, L. Patthey, N. Momono, M. Oda, M. Ido, C. Mudry, J. Mesot, Coherent d-wave superconducting gap in underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  by angle-resolved photoemission spectroscopy, Phys. Rev. Lett., 査読有, **101**, 2008, 047002-047005
- ⑩ J. Chang, Y. Sassa, S. Suerrero, M. Mansson, M. Shi, S. Pailhes, A. Bendounan, R. Mottl, T. Claesson, O. Tjernberg, L. Patthey, M. Ido, M. Oda, N. Momono, C. Mudry, J. Mesot, Electronic structure near the 1/8-anomaly in La-based cuprates, New Journal of Physics, **10**, 2008, 103016.
- ⑪ K. Takeyama, Y. H. Liu, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda and M. Ido, STM study on the period of charge order in the PG state of  $\text{Bi}2212$ , International Journal of Modern Physics B, 査読有, **21**, 2007, 3220-3223
- ⑫ Y. H. Liu, K. Takeyama, M. Ishikura, N. Momono, M. Oda and M. Ido, STM studies on electronic charge order in the PG state of  $\text{Bi}2212$ , Physica C, 査読有, **460**, 2007, 961-962
- ⑬ N. Momono, T. Goto, K. Takeyama, M. Oda and M. Ido, STM/STS study on underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , Physica C, 査読有, **460**, 2007, 965-966
- ⑭ M. Mansson, T. Claesson, U. O. Karlsson, O. Tjernberg, S. Pailhes, J. Chang, J. Mesot, M. Shi, L. Patthey, N. Momono, M. Oda, M. Ido, On-board sample cleaver, Review of Scientific Instruments, 査読有, **78**, 2007, 076103
- ⑮ Y. H. Liu, K. Takeyama, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda and M. Ido, 4x4a electronic charge order enhanced in the inhomogeneous pseudogap state of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , Phys. Rev. B, 査読有, **75**, 2007, 212507-212510
- ⑯ J. Chang, S. Pailhes, M. Shi, M. Mansson, T. Claesson, O. Tjernberg, J. Voigt, V. Perez, L. Patthey, N. Momono, M. Oda, M. Ido, A. Schnyder, C. Mudry, J. Mesot, When low- and high-energy electronic responses meet in cuprate superconductors, Phys. Rev. B, 査読有, **75**, 2007, 224508-224513
- ⑰ N. B. Christensen, H. M. Ronnow, J. Mesot, R. A. Ewings, N. Momono, M. Oda, M. Ido, M. Enderle, D. F. McMorrow, A. T. Boothroyd, Nature of the magnetic order in the charge-ordered cuprate  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ , Phys. Rev. Lett., 査読有, **98**, 2007, 197003-197006
- ⑱ J. Chang, A. P. Schnyder, R. Gilardi, H. M. Ronnow, S. Pailhes, N. B. Christensen, Ch. Niedermayer, D. McMorrow, A. Hiess, A. Stunault, M. Enderle, B. Lake, O. Sobolev, N. Momono, M. Oda, M. Ido, C. Mudry, J. Mesot, Magnetic-field-induced spin excitations and renormalized spin gap of the underdoped  $\text{La}_{1.895}\text{Sr}_{0.105}\text{CuO}_4$  superconductor, Phys. Rev. Lett., 査読有, **98**, 2007, 077004-077007
- ⑲ A. Hashimoto, N. Momono, M. Oda, M. Ido, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of 4x4a electronic charge order and the inhomogeneous pairing gap in superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , Phys. Rev. B, 査読有, **74**, 2006, 064508-064518
- ⑳ G. I. Menon, A. J. Drew, U. K. Divarkar, S. L. Lee, R. Giladi, J. Mesot, F. Y. Ogrin, D. Charakambous, E. M. Forgan, N. Momono, M. Oda, C. Dewhurst and C. Baines, Muons as local probes of three body correlations in the mixed state of type-II superconductors, Phys. Rev. Lett., 査読有, **97**, 2006, 177004-177007

[学会発表] (計 11 件)

- ① N. Momono, IMPURITY EFFECTS ON ENERGY GAP IN  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  INVESTIGATED BY ELECTRONIC RAMAN SCATTERING, 7th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials, 2009年5月15日, Beijing, China

- ② N. Momono, STM/STS Study on Spatially Non-Uniform Pseudogap Structure of High T<sub>c</sub> cuprates, International Workshop on Inelastic Neutron and X-Ray Scattering in Strongly Correlated Electron Systems (ICC-IMR Workshop), 2008年10月2日、東北大学, 仙台, Japan
- ③ 内藤将士(桃野直樹)、電子ラマン散乱から見たBi2212における不純物効果、日本物理学会 2008年9月20日、岩手大学
- ④ N. Momono, Electronic Raman Scattering in Zn-doped Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>, 25th International conference on Low Temperature Physics, 2008年8月10日、Amsterdam, Netherlands
- ⑤ 桃野直樹、電子ラマン散乱から見たBi2212における超伝導ギャップと擬ギャップ、日本物理学会、2008年3月26日、近畿大学
- ⑥ 桃野直樹、STM/STS から見た La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> および La<sub>2-x-y</sub>Nd<sub>y</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> の電子構造、日本物理学会、2007年9月24日、札幌
- ⑦ N. Momono、STM/STS study of stripe-ordered state of La<sub>2-x-y</sub>Nd<sub>y</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (x=1/8, y=0.4)、Yamada Conference LXI: Spectroscopies in Novel Superconductors, 2007年8月23日、Sendai
- ⑧ 来栖 潔(桃野直樹)、STM/STS から見た La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> の超伝導ギャップとフェルミアーク、日本物理学会、2007年3月18日、鹿児島大学
- ⑨ N. Momono、Checkerboard-like charge order and inhomogeneous Energy gap in superconducting Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、5<sup>th</sup> International Conference “Stripes06”、2006年10月、Rome、Italy
- ⑩ 黒澤 徹(桃野直樹)、電子比熱から見た La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>4</sub> におけるノーダル超伝導、日本物理学会、2006年9月23日、千葉大学
- ⑪ N. Momono、STM/STS study on superconducting La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>、8<sup>th</sup> International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity、2006年7月14日、Dresden、Germany

## 6. 研究組織

研究代表者

桃野 直樹 (MOMONO NAOKI)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・

准教授

研究者番号：00261280