

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400343

研究課題名(和文)STM・STSから見た銅酸化物高温超伝導体の電子ネマティック状態とストライプ

研究課題名(英文)Electronic nematic states and stripe order in cuprate high-Tc superconductors investigated by STM/STS

研究代表者

桃野 直樹 (MOMONO, Naoki)

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：00261280

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)：Fe添加のBi2212で2つの周期の2次元変調構造が観測された。Fe-free試料で観測された約5倍周期のものと、Fe添加によって新たに誘起された約4倍周期のものである。後者はFeによるストライプのピン留めに起因すると考えられる。また、Dyを添加したBi2212ではホール濃度 $p \sim 1/8$ 付近でTcの大きな低下が見られた。そこでの変調周期は約3.3倍周期であった。これらの変調周期をフェルミ面のネスティングで説明することは難しい。またDy添加のBi2212 ($p \sim 1/8$) では探針形状やスキャン方向によらず4回対称性が失われており、2次元変調構造は本質的に電子ネマティック状態と矛盾しないと結論した。

研究成果の概要(英文)：In STM experiments on Fe-doped Bi2212, two kinds of 2-dimensional(2D) modulation were observed in STM images; one shows $5a$ by $5a$ modulation and the other shows $4a$ by $4a$ modulation, where a is lattice constant within Cu-O layer. The latter can be ascribed to the pinning due to Fe impurities. In Dy-doped Bi2212, the superconducting transition temperature T_c is largely suppressed around the hole concentration $p=1/8$. The 2D modulation of the STM image for $p=1/8$ shows $3.3a$ by $3.3a$ period. It will be difficult to explain these periodicities of the 2D modulations by some kind of the Fermi surface nesting. In Dy-doped Bi2212, the 4-fold rotational symmetry of the 2D modulation in STM images is broken regardless of the STM tip and scanning direction, indicating that the 2D modulation for $p=1/8$ is consistent with some kind of the nematic states of the electrons.

研究分野：固体物理

キーワード：銅酸化物高温超伝導体 走査トンネル顕微鏡 ストライプオーダー 電子ネマティック状態

1. 研究開始当初の背景

近年、様々な強相関電子系において、電子系が何らかの自己組織化をおこした新規な状態（電子ネマティック状態）が発現していることが報告され注目されている。銅酸化物高温超伝導体では走査トンネル顕微鏡・分光（STM/STS）やトルク測定の実験から、電子ネマティック状態が報告されており、その起源として電荷とスピンの縞状秩序（いわゆるストライプ秩序）との関連や擬ギャップとの関連が指摘されている。一方、STM/STSのデータがネマティックに見えるのは探針の影響との指摘や、ストライプが起源ではなくフェルミ面のネスティングが起源との報告もある。

銅酸化物高温超伝導体の擬ギャップ状態の解明は、高温超伝導発現メカニズムを明らかにするために不可欠であり、擬ギャップとの関連が報告されている電子ネマティック相の詳細を明らかにすることが特に重要である。そのためには、STM/STS 実験において、探針先端形状の影響をできるだけ軽減させた上で、ネマティック相に関する STM/STS のデータを得ることが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、電子ネマティック状態が系に本質的かどうか、その起源がストライプ由来かどうか、について新たな情報を得ることを最終的な目的とし、STM/STS データに探針形状の影響が現れないように独自の改良を行った装置により局所状態密度の空間依存性やその変調周期のホール濃度依存性を調べた。特に、以下の2点に注目して実験を行った。

(1) チェッカーボード状変調構造の周期の変化がホール濃度に対して離散的か連続的かについて情報を得る。チェッカーボード状変調構造の周期のホール濃度依存性からストライプ秩序やフェルミ面のネスティング等の起源についても知見を得る。

(2) 探針先端形状の影響を軽減して得られた実験結果から、銅酸化物高温超伝導体の擬ギャップとの関連が報告されている電子ネマティック状態が系に本質的かどうかについて情報を得る。

3. 研究の方法

銅酸化物の銅サイトに少量の鉄（Fe）を添加することで、ストライプ揺らぎのピン留め効果が大きくなることが報告されている。STM/STS からチェッカーボード状変調構造の周期やネマティシティ（変調振幅の異方性）を調べるためには、Bi 系銅酸化物に Fe を少量添加した試料が適していると考えられる。また、近年、ジスプロシウム（Dy）をカルシウム（Ca）サイトに添加しホール濃度を低濃度にした試料において、角度分解光電子分光実験からアンチノード付近での準粒子ビ

ークの消失や大きな擬ギャップの発達が発見され、注目されている。このような特徴は、アンチノード付近において準粒子がインコヒーレントになっていることを意味し、その可能性として電荷秩序の発達などが考えられる。そこで、本研究では Dy を添加した Bi 系銅酸化物においてもチェッカーボード状変調構造について調べた。

Bi 系銅酸化物高温超伝導体に少量の Fe を添加した単結晶試料、および Dy を添加した単結晶試料をイメージ炉を用いた溶媒移動型浮遊帯域法（Traveling Solvent Floating Zone Method）により作製した。得られた単結晶試料の構造評価と分析を X 線回折および EPMA により行い、単結晶試料が期待どおり育成されていること、および、Fe 不純物や Dy が添加されていることを確認した。具体的な Fe 濃度および Dy 濃度の決定は、EPMA だけでなく精密磁化測定の結果と合わせて行った。Fe 添加および Dy 添加の単結晶試料の超伝導性の評価は、超伝導に伴う反磁性磁化率と $T \ll T_c$ での電子比熱係数の測定から行った。また、試料のホール濃度については、EPMA による分析に加え、ホール係数測定、ゼーベック係数測定および超伝導転移温度（ T_c ）から総合的に決めた。STM/STS 測定における探針先端形状の影響を大きく軽減させるため、現在の STM/STS 装置に合わせてシェアピエゾ駆動型試料台回転機構および XY ステージを新たに設計し、STM/STS 実験に用いた。

4. 研究成果

まず、Fe を添加した Bi 銅酸化物高温超伝導体に関する研究成果について報告する。先行研究により、Bi2212 系では Fe が +2 価で添加されることが報告されており、本研究においても +2 価と仮定して磁化率のキュリー項の解析や EPMA の結果と矛盾のない結果が得られた。また、それらの結果から、Bi 系単結晶に添加された Fe の正味の量は 1.7%/Cu となった。この試料に対して STM・STS 実験を行った。得られた STM 像から十分な原子分解能が達成されていることを確認した上で、この STM 像の一部の領域において、STS スペクトルの測定を行った(図 1)。

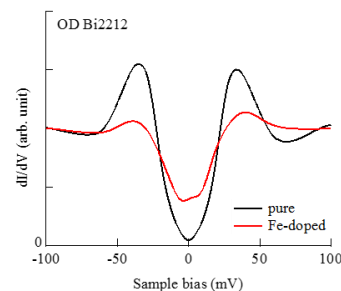


図 1 : pure Bi2212 と Fe-Bi2212 の STS スペクトル

STS スペクトルのゼロバイアス付近が回復し、そのギャップ形状が Fe を添加していない pure Bi2212 の V 字的なものから U 字的なものへと変化していることが明らかになった。これは、Fe 添加によってエネルギーギャップが抑制されたためと考えられる。さらに、これらの STS スペクトルから得られた局所状態密度像 (LDOS 像) において、チェッカーボード状変調構造の発達が見られた (図 2)。

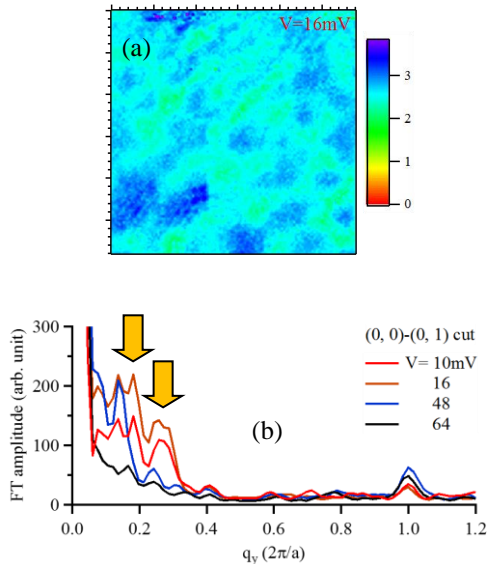


図 2 : (a) $V=16\text{mV}$ における局所状態密度像
(b) フーリエ像の y 方向におけるラインプロファイル

この変調構造の周期を調べるために、フーリエ解析をした結果、チェッカーボード状変調構造の周期に、約 4 倍のものと約 5 倍のもの両方があることが明らかになった (図 2 (b))。同じホール濃度で Fe を添加していない pure Bi2212 試料では、約 5 倍の周期のみが観測されたことを踏まえると、約 4 倍周期のチェッカーボード状変調構造は Fe 添加によって誘起されたものと考えられる。Fe 添加によってホール濃度は変わらないため、この異なる周期の変調構造の発達は、単純なホール濃度の変化では説明できない。また、少量の Fe 添加によってフェルミ面が変わるとは考えられないため、単純なフェルミ面のネスティング等でも説明することは難しい。4 倍の周期はストライプ構造に特徴的な周期であるため、Fe 添加によりストライプのピンニングが起こり 4 倍周期が顕著になった可能性がある。

また、変調構造の周期が連続的に変わり得るのか、4 倍、5 倍と本質的にとびとびの値を取るのかについては、本研究で LDOS 像を調べた範囲が狭いため、まだ十分に信頼できる情報とは言えないが、次に示す Dy-Bi2212 では 3.3 倍という結果が得られている。この結果は変調構造の周期が少なくとも単純な整数倍ではないことを示唆する。今後、LDOS

像をより広い走査範囲で測定できるようにするなどの更なる実験が必要である。

次に、Dy を添加した Bi 系銅酸化物高温超伝導体に関する研究成果について報告する。すでに「3. 研究の方法」で述べたように、Dy 添加試料の超伝導転移温度 T_c を反磁性磁化率の測定から決定し、ホール濃度をゼーベック係数とホール係数の測定から決定した。興味深いことに、得られた超伝導転移温度 T_c のホール濃度依存性には、ホール濃度 $p=1/8$ 付近において大きな T_c の低下が見られた (図 3)。

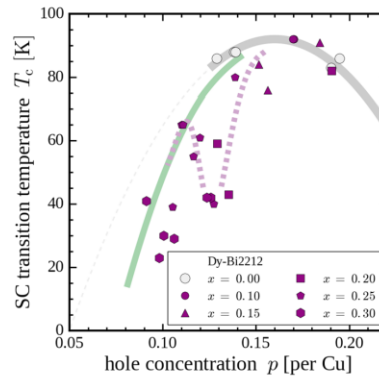


図 3 : Dy-Bi2212 における超伝導転移温度 T_c のホール濃度依存性

これは先行研究において Zn を添加した Bi2212 試料で見られたものと似ており、Zn と同様、Dy によるストライプ揺らぎのピンニングが起きていると考えられる。この Dy 添加試料で大きく T_c が低下している $p=1/8$ の単結晶試料において STM/STS 実験を行った結果を図 4 に示す。Cu-O 面を反映する低バイアス像には、チェッカーボード状の電荷秩序が現れており、しかも 4 回対称性が破れていることが分かる。このような特徴は、本研究で新たに開発した試料回転機構を利用して試料を回転させても変わらず、系に本質的と考えられる。さらに興味深いことに、この変調構造の周期をフーリエ解析から求めると、約 3.3 倍周期であった (図 4)。

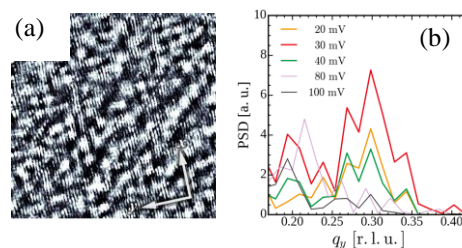


図 4 : (a) Dy-Bi2212 ($p=1/8$) の STM 像
(b) フーリエ像の y 方向におけるラインプロファイル

この 3.3 倍周期となる原因については、まだはっきりしていないが、 $p=1/8$ 付近で T_c が大きく低下した試料において、3.3 倍が実現していることは、この系のチェッカーボード

状態調構造の起源を明らかにする上で重要な情報と考えられる。なお、この 3.3 倍という結果は、別のグループによって STM 実験と共鳴 X 線散乱実験の両方から報告されており、本研究の結果と符号する。

以下に本研究で得られた成果をまとめる。

(1) Bi 系銅酸化物高温超伝導体のオーバードープでは 2 次元的な変調構造の周期は本来約 5 倍周期であるが、Fe を添加すると 4 倍周期が安定化する。この結果は、2 次元変調構造の起源としてストライプ由来の可能性を支持するものである。

(2) ホール濃度 $p=1/8$ 付近で T_c が低下している試料では、約 3.3 倍周期の変調構造が発達している。単純なストライプ構造では、 $p=1/8$ の場合、4 倍周期が期待されるため、この 3.3 倍周期となる起源については非常に興味深い。ただし、走査範囲がまだ狭いため、より広い走査範囲で今後更なる研究が必要である。

(3) Dy-Bi2212 の変調周期の結果から、変調構造の周期が単純な整数倍ではないことが考えられる。ただし、(2)でも記したように走査範囲がまだ狭いため、今後より広い走査範囲での実験が望まれる。

(4) Bi 系銅酸化物高温超伝導体の 2 次元変調構造は、少なくとも $p=1/8$ 付近ではやはり本質的に 4 回対称性は失われ、ネマティックであるように見える。

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)

〔雑誌論文〕 (計 8 件)

① Kawamura, K; Kobayashi, Y; Kobashi, C; Baar, S; Kurosawa, T; Oda, M; Ido, M; Momono, N, "1/8 Anomaly Induced by the Substitution of Dy in Underdoped Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Dy_xCu₂O_{8+d}", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, in press, DOI:10.1007/s10948-017-4010-z

② Kurosawa, T; Takeyama, K; Baar, S; Shibata, Y; Kataoka, M; Mizuta, S; Yoshida, H; Momono, N; Oda, M; Ido, M, "Out-of-Plane Disorder Effects on the Energy Gaps and Electronic Charge Order in Bi₂Sr_{1.7R0.3}CuO_{6+delta} (R = La and Eu)", JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, 査読有, 2016, 85 巻, 44709(4 pages), DOI: 10.7566/JPSJ.85.044709

③ Baar, S; Momono, N; Kawamura, K; Kobayashi, Y; Iwasaki, S; Sakawaki, T; Amakai, Y; Takano, H; Kurosawa, T; Oda, M; Ido, M, " The Impurity Effects on the Superconducting Gap in the High-T_c Superconductor Bi₂Sr₂CaCu_{2-x}Fe_xO_{8+delta} Investigated by STM/STS", JOURNAL OF SUPERCONDUCTIVITY AND NOVEL MAGNETISM, 査読有, 2016, 29 巻, 659-662, DOI: 10.1007/s10948-015-3320-2

④ Matt, CE; Fatuzzo, CG; Sassa, Y; Mansson, M; Fatale, S; Bitetta, V; Shi, X; Pailhes, S; Berntsen, MH; Kurosawa, T; Oda, M; Momono, N; Lipscombe, OJ; Hayden, SM; Yan, JQ; Zhou, JS; Goodenough, JB; Pyon, S; Takayama, T; Takagi, H; Patthey, L; Bendounan, A; Razzoli, E; Shi, M; Plumb, NC; Radovic, M; Grioni, M; Mesot, J; Tjernberg, O; Chang, J, " Electron scattering, charge order, and pseudogap physics in La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO₄: An angle-resolved photoemission spectroscopy study", PHYSICAL REVIEW B, 査読有, 2015, 92 巻, 134524(13 pages), DOI: 10.1103/PhysRevB.92.134524

⑤ Kurosawa, T; Hatta, G; Miyazaki, H; Yamaji, J; Yoshikawa, K; Nakagawa, Y; Shibata, Y; Yoshida, H; Oda, M; Ido, M; Takeyama, K; Momono, N, " STM/STS studies for interplane disorder effects on the electronic states of the Cu-O plane in Bi₂201", INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B, 査読有, 2015, 29 巻, 1542009(3 pages), DOI: 10.1142/S0217979215420096

⑥ Shimizu, M; Moriya, Y; Baar, S; Momono, N; Amakai, Y; Takano, H; Murayama, S; Kurosawa, T; Oda, M; Ido, M, " Nodal gap behavior of Bi(2)Sr(2-x)Ln(x)CuO(6+delta) (Ln = La, Eu) investigated by specific heat measurements", INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B, 査読有, 2015, 29 巻, 1542014(3 pages), DOI: 10.1142/S021797921542014X

⑦ Romer, AT; Ray, PJ; Jacobsen, H; Udby, L; Andersen, BM; Bertelsen, M; Holm, SL; Christensen, NB; Toft-Petersen, R; Skoulatos, M; Laver, M; Schneidewind, A; Link, P; Oda, M; Ido, M; Momono, N; Lefmann, K, " Field-induced interplanar magnetic correlations in the high-temperature superconductor La_{1.88}Sr_{0.12}CuO₄", PHYSICAL REVIEW B, 査読有, 2015, 91 巻, 174507(17 pages), DOI: 10.1103/PhysRevB.91.174507

⑧Thampy, V; Dean, MPM; Christensen, NB; Steinke, L; Islam, Z; Oda, M; Ido, M; Momono, N; Wilkins, SB; Hill, JP, " Rotated stripe order and its competition with superconductivity in $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ ", PHYSICAL REVIEW B, 査読有, 2014, 90 巻, 100510(10 pages), DOI: 10.1103/PhysRevB.90.100510

〔学会発表〕 (計 20 件)

①N. Momono, 1/8 Anomaly and Charge Order in Dy-doped Bi_{2212} , ROME INTERNATIONAL CENTER FOR MATERIALS SCIENCE, 2017 年 6 月 5 日～6 月 10 日, Ischia(Italy)

②S. Baar, N. Momono, J. Suzuki, J. Soda, K. Kobayashi, H. Takano, Y. Amakai, T. Kurosawa, M. Oda, M. Ido, Impurity Defects in iron-doped Bi_{2212} , 20th International Conference on Magnetism, 2015 年 7 月 5 日～7 月 10 日, Barcelona(Spain)

③N. Momono, The effects of impurities and disorder on the superconducting gap of Bi-based cuprate superconductors investigated by STM/STS, Superstripes2015 Quantum in Complex Matter, 2015 年 6 月 13 日～6 月 18 日, Ischia(Italy)

④N. Momono, The impurity effects on the superconducting gap and the pseudogap of Fe-doped Bi_{2212} and Eu-doped Bi_{2201} , 10th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors, 2014 年 10 月 26 日～10 月 29 日, Chongqing(China)

〔その他〕

ホームページ等

http://rdsoran.muroran-it.ac.jp/html/100000079_ja.html#item_kenkyu_keyword_2

6. 研究組織

(1)研究代表者

桃野 直樹 (MOMONO, Naoki)

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：00261280