

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05155

研究課題名(和文)実空間と運動量空間の双方から見た銅酸化物高温超伝導と擬ギャップに対する不純物効果

研究課題名(英文)STM/STS and ARPES studies on impurity effects on high-temperature superconductivity and pseudogap in cuprates

研究代表者

小田 研(Oda, Migaku)

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：70204211

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文): 本研究では、銅酸化物における高温超伝導の発現機構や擬ギャップ現象の起源と反強磁性相互作用との関わりに関する知見を得ることを目的として、Bi系銅酸化物の純粋な試料および少量のNiをCuサイトに添加した試料において低温( $T \ll T_c$ )でSTM/STS実験を行うと共に、ARPES実験を試みた。その結果、磁性不純物Niの方が非磁性不純物Znに比べて超伝導抑制効果が弱いという“超伝導に対する特異な不純物効果”がCuスピン間の反強磁性結合に対する不純物効果として説明できることが明らかになった。また、高温超伝導を齎すペアリングの機構に反強磁性相互作用が深く関わっていることを強く支持する結果が得られた。

研究成果の概要(英文): For the understanding of the relation of the antiferromagnetic coupling between Cu spins with the high-temperature superconducting mechanism and the origin of pseudogap phenomenon in cuprates, we performed STM/STS experiments at  $T \ll T_c$  in pure and Ni-impurity doped Bi-based high- $T_c$  cuprates, and also tried to make ARPES experiments. In high- $T_c$  cuprates, it is well-known that the suppression effect on the superconductivity due to impurities is much weaker for magnetic Ni than for nonmagnetic Zn. The present study has demonstrated that such anomalous impurity effect on the high- $T_c$  superconductivity can be explained in terms of the impurity effect on the antiferromagnetic coupling of Cu-spins. Furthermore, we have also obtained some results suggesting that the antiferromagnetic coupling is responsible for the pairing mechanism in high- $T_c$  cuprates.

研究分野：固体電子物性

キーワード：高温超伝導 pseudogap 超伝導ギャップ 反強磁性結合 電子系超格子 不純物効果

### 1. 研究開始当初の背景

代表的な銅酸化物高温超伝導体の一つである  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $\text{Bi2212}$ ) のフェルミ面は、有効超伝導ギャップが開くフェルミアーク (FA) と擬ギャップが開くアンタインード (AN) 領域に二分される (図 1)。また、それぞれの領域の準粒子状態を反映する超格子構造が STM/STS により観測されている。AN 領域の擬ギャップおよび電子系超格子は、その起源や超伝導発現機構との関わりが注目され、実験と理論の両面から精力的に研究されてきた。AN 領域は Cu スピンの反強磁性ゾーン境界と交差する点、いわゆる“ホットスポット”の周りに広がっており、この領域の電子状態は反強磁性的に強く結合する。また、銅酸化物高温超伝導体では、(Cu サイトに添加された) 磁性不純物 (Ni) の方が非磁性不純物 (Zn) よりも超伝導に対する抑制効果が弱いことが知られており、このような超伝導の特異な性質は、その発現機構に Cu スピン間の反強磁性相互作用 (相関) が関わっていることを示唆するものと考えられている [1]。

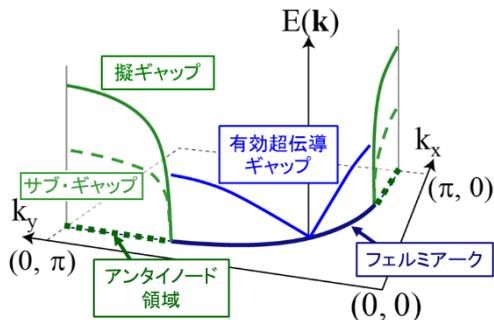


図 1: フェルミ面上のギャップ構造

### 2. 研究の目的

本研究では、高温超伝導発現機構と反強磁性スピン相関との関わりを解明するために、超伝導や反強磁性相互作用に対する Ni 不純物効果と併せて AN 領域の電子状態の性質を詳しく調べた。

### 3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、 $\text{Bi2212}$  の超伝導転移温度  $T_c$  より低温 ( $T \ll T_c$ ) で STM/STS 実験を行うと共に、ARPES 実験を試みた。本研究では、Ni 不純物効果を含めた超伝導ギャップや Cu スピンの反強磁性相互作用に関する性質について詳しく調べたが、これらに関しては  $T_c$  に関する最適ホール濃度 (OP)  $p \sim 0.17$  の試料を用いた。また、AN 領域の電子状態の性質に関する研究は、その特徴である擬ギャップや電子系超格子構造が顕著に発達する傾向にある  $p \sim 1/8$  付近のアンダードープ (UD) 試料を用いて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) AN 領域の電子状態と関係する電子系超格子構造

$p \sim 1/8$  付近の UD 試料における典型的な STS スペクトル (トンネル微分伝導度  $dI/dV$  のパ

イアス電圧  $V$  依存性 ( $dI/dV$ - $V$  曲線)) は、擬ギャップに対応するブロードなピーク構造に加え、その内側にサブギャップ的な小ピーク (あるいはショルダー) 構造を示す (図 2(d))。サブギャップ ( $\Delta_{SG}$ ) は擬ギャップの形成後に残る AN 領域の状態に開くペアリングギャップ ( $\Delta_0$ ) より少し小さいが、同程度の大きさであり、空間的に比較的均一である。一方、擬ギャップはナノメータ・スケールで空間的に不均一であり、その大きさ  $\Delta_{PG}$  は  $\Delta_0$  からその数倍程度まで分布する。このように  $\Delta_{PG}$  が著しく不均一な場合には、 $\Delta_{PG}/e$  でのスペクトル (ピーク) 強度をマッピングした画像に “Cu-O-Cu bond centered modulation (BCM)” と呼ばれる Cu-O 結合の一次元的変調を伴った数ナノメータ長ドメインのガラス様構造が現れる [2~4]。一方、 $\Delta_{PG}/e$  でのスペクトル強度画像 ( $dI/dV$  像) には、BCM と同じ領域にチェッカーボード様の変調構造 (CBM) が現れる (図 2(b) と (c)) [4]。したがって、AN 領域の電子状態が示す空間変調は、 $\Delta_{SG}$  ( $\sim \Delta_0$ ) 程度の低エネルギーで CBM であり、 $\Delta_{PG}$  程度の高エネルギーでは BCM であると考えられる。

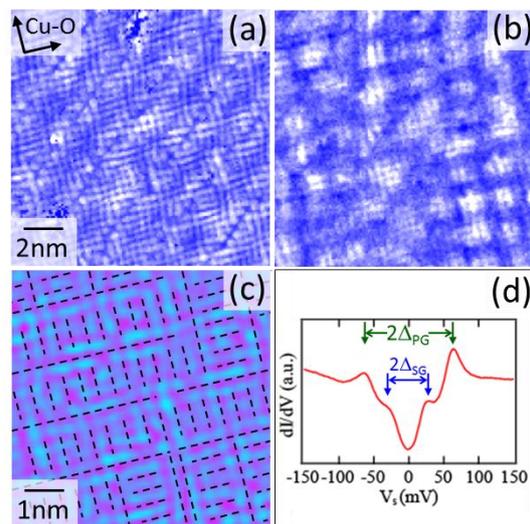


図 2: UD-Bi2212 の STM/STS の結果, (a)  $V_s = \Delta_{PG}/e$  に関する  $dI/dV$  像, (b)  $V_s = 25$  mV での  $dI/dV$  像, (c) 図 (a) の  $dI/dV$  像の一部にラプラシアン・フィルターをかけたもの, (d) STS スペクトルの一例

#### (2) 超伝導ギャップと一次元超格子 (Cu スピン間の反強磁性結合) との相関

最適ホール濃度の試料の超伝導状態では、FA 上に開く d 波超伝導ギャップとコンシステントな形状の STS スペクトルが観測された。このようなスペクトルから構成される  $dI/dV$  像では、CBM や BCM は見られず、フェルミ面上の超伝導ギャップ ( $\Delta_s(\mathbf{r})$ ) を反映する空間変調が現れる。興味深いことに、OP-Bi2212 の  $dI/dV$  像は  $\text{Bi2212}$  の特徴の一つである b 軸方向の一次元超格子と同じ周期で変調することが明らかとなった (図 3(c) と (d))。一次元超格子は  $\text{CuO}_5$  ピラミッドの Cu と頂点 O 間の結合長の変動を齎し、これにより Cu スピン間の反強磁性結合定数  $J$  にも同じ周期の変調が

生じると理論的に予測されている[5]。本研究における詳細な解析から、 $\Delta_s(\mathbf{r})$ は $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ と正の相関を示すことが明らかとなった。また、2種類のギャップ構造を示す系では空間的に不均一な擬ギャップ端の $a$ 軸に平行な直線に沿った平均値と一次元超格子との相関が報告されているが[6]、この結果は、擬ギャップ端が $\Delta_0$ からその数倍程度まで分布することを考慮すると、 $\Delta_s(\mathbf{r})$ の変調で説明できることも明らかとなった。

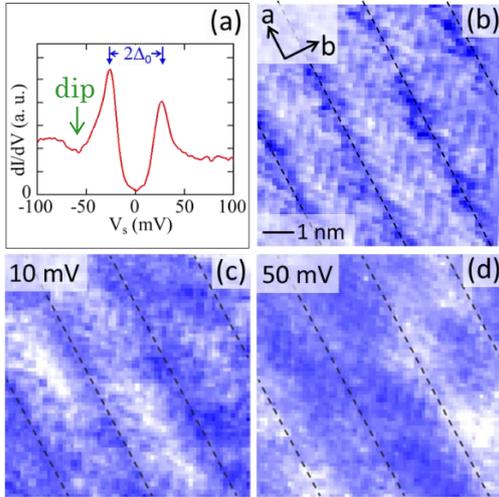


図3: OP-Bi2212のSTM/STSの結果, (a) STSスペクトルの一例, (b)  $V_s=100$  mVで測定されたトポ像, (c)  $V_s=10$  mV ( $<\Delta_0/e$ )の $dI/dV$ 像, (d)  $V_s=50$  mV ( $>\Delta_0/e$ )の $dI/dV$ 像, 破線は一次元超格子に伴う原子欠損列の位置を表す。

### (3) 超伝導ギャップと反強磁性共鳴モードに対するNi不純物効果

OP-Bi2212のSTSスペクトルでは、負のバイアス(エネルギー)領域における超伝導ギャップ端( $V_s = -\Delta_0/e$ )でのピークの外側に明瞭なディップ構造が見られる。これはペアリングと関係するコレクティブ・モードを反映すると考えられている[7]。また、(ギャップ端からディップまでのエネルギーとして見積もられる)コレクティブ・モードのエネルギー $\Omega$ は、OP-Bi2212の中性子非弾性磁気散乱実験で観測されている反強磁性共鳴モードのエネルギーとほぼ一致する[7]。さらに、 $\Omega$ は一次元超格子に伴うCuスピン間の反強磁性結合定数の空間変調 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ と負の相関を示すが、これはコレクティブ・モードが反強磁性共鳴モードであることと合致する[8]。

本研究では、磁性不純物Niによる比較的弱い超伝導抑制効果の起源に関する知見を得るために、少量のNiをドーピングしたOP-Bi2212試料でNi周囲における $\Delta_0$ と $\Omega$ をSTM/STSにより詳しく調べた。また、ARPESにより $k$ -空間におけるギャップの分散やディップ構造の観測を試みたが、Niによる不純物効果を確認できるまでには至らなかった。

本研究で用いた試料のNi不純物濃度 $x$ は、STM/STSで測定した $dI/dV$ 像においてNi原子の数を直接カウントすることにより評価し

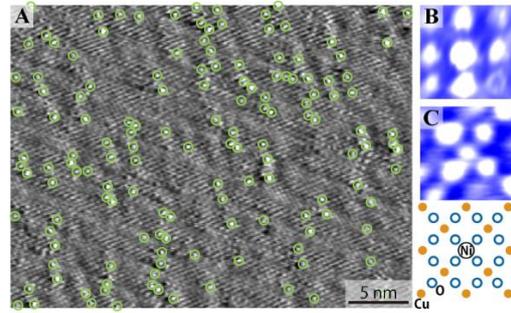


図4: Niを添加したOP-Bi2212のSTM/STSの結果, (a)  $x\sim 2.2\%$ の $dI/dV$ 像( $V_s=10$  mV,  $\circ$ で囲んだ輝点がNi), (b)と(c)  $x\sim 0.3\%$ の $dI/dV$ 像(正( $V_s=10$  mV)(b)と負( $V_s=-10$  mV)(c)のバイアスでNi周囲の準粒子束縛状態の空間構造が異なる)

た。 $x\sim 0.3\%$ の試料の $T_c$ は84 Kで、純粋のもの( $T_c=90$  K)からの低下量は6 Kと小さい。このようなNi不純物による超伝導の抑制が弱い試料では、Ni不純物の周囲の直径2 nm程度の領域に広がる準粒子の束縛状態が観測され、正負のエネルギーで異なる空間構造を示すことが確認された(図4と5) [9]。超伝導ギャップの大きさ $\Delta_0$ (d波超伝導ギャップの振幅)は、Ni周囲の準粒子束縛状態が見られる領域で抑制される傾向にあるが、その程度は小さいことが明らかとなった。一方、これらの領域における反強磁性共鳴モードのエネルギー $\Omega$ は、逆に大きくなる傾向がある(図5)。このように、本研究では、Ni不純物効果についても $\Delta_0$ と $\Omega$ の間に負の相関があることが示された。 $\Omega$ は反強磁性結合定数 $\mathbf{J}$ に反比例することが理論的に示されている[10]。したがって、Niの周囲においても $\Delta_0$ と $\mathbf{J}$ の間に正の相関があり、その超伝導の抑制は $\mathbf{J}$ の低下によって齎される可能性がある。最初の節で記したように、磁性不純物Niの方が磁性不純物Znより超伝導の抑制効果は弱い。このような

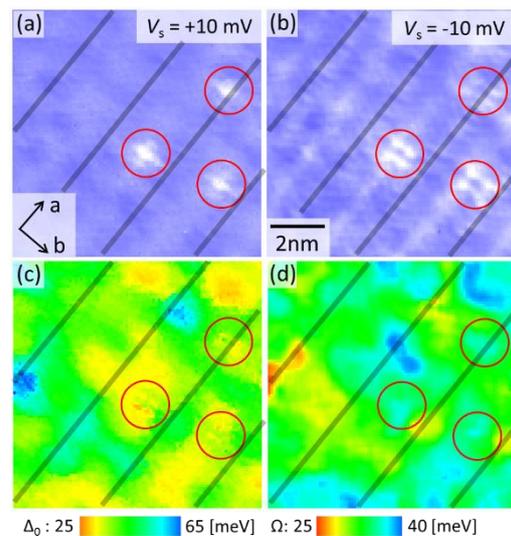


図5: Ni ( $x\sim 0.3\%$ )を添加したOP-Bi2212のSTM/STSの結果, (a)と(b)  $V_s=\pm 10$  mVに関する $dI/dV$ 像, (c)  $\Delta_0$ のマップ, (d)  $\Omega$ のマップ,  $\circ$ はNiの周りに広がる準粒子束縛状態の領域を表す。

高温超伝導に対する特異な不純物効果は、Cuサイトの不純物によるJの抑制が(スピン間の結合を完全に切る)ZnよりNiの方が弱いためと考えられ、Cuスピンの反強磁性相互作用(相関)に対する不純物効果として説明できると思われる。

<引用文献>

- ① T. Kurosawa *et al.*, PRB **81**, 94519 (2010).
- ② Y. Kohsaka *et al.*, Nature **454**, 1072 (2008).
- ③ A. Meszaros *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **113**, 11661 (2016).
- ④ S. Mizuta *et al.*, J. of Phys. **969**, 012071 (2018).
- ⑤ M. Mori *et al.*, PRL **101**, 247003 (2008).
- ⑥ J. A. Slezak *et al.*, PANS **105**, 3203 (2008).
- ⑦ J. F. Zasadzinski *et al.*, PRL **87**, 067005 (2001).
- ⑧ N. Jenkins *et al.*, PRL **103**, 227001 (2009).
- ⑨ E. W. Hudson *et al.*, Nature **422**, 921 (2001).
- ⑩ Ar. Abanov *et al.*, PRL **83**, 1652 (1999).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計22件)

- ① Mizuta S, Kurosawa T, Takeyama K, Momono N, Ishii Y, Yoshida H, Oda M, Ido M, STM/STS study on electronic superstructures in the superconducting state of high- $T_c$  cuprate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  J. of Phys., **969**, 012071, 2018. 査読有 DOI : 10.1088/1742-6596/969/1/012071
- ② Matt C. E., Kurosawa T. (23 番目), Oda M. (25 番目), Chang J. (計 27 名) Direct observation of orbital hybridisation in a cuprate superconductor Nature Communications, **9**, 2018. 査読有 DOI : 10.1038/s41467-018-03266-0
- ③ Madan I., Baranov V. V., Toda Y., Oda M., Kurosawa T., Kabanov V. V., Mertelj T., Mihailovic D. Dynamics of superconducting order parameter through ultrafast normal-to-superconducting phase transition in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  from multiple polarization-resolved transient optical reflectivity Phys. Rev. B **96**, 184522-1~9, 2017. 査読有 DOI : 10.1103/PhysRevB.96.184522
- ④ Razzoli E., Oda M. (8 番目), Kurosawa T. (9 番目), Mesot J., Shi M. 計 16 名 Rotation symmetry breaking in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy Phys. Rev. B **95** 224504-1~5 2017 査読有 DOI : 10.1103/PhysRevB.95.224504
- ⑤ 戸田泰則, 黒澤 徹, 小田 研, 銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップ・擬ギャップダイナミクス, 日本物理学会誌, 71 巻, 12 号, 830-835, 2016, 査読有.
- ⑥ T. Kurosawa (1 番目), H. Yoshida (8 番目), M. Oda (9 番目) 計 10 名 Out-of-plane disorder effects on the energy gaps

and electronic charge order in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{R}_{0.3}\text{CuO}_6$  (R=La and Eu),

- J. Phys. Soc. Jpn. **85** 044709/1-7, 2016 査読有 DOI : 10.7566/JPSJ.85.044709
- ⑦ T. Kurosawa (1 番目), H. Yoshida (12 番目), M. Oda (13 番目) 計 14 名 STM/STS studies for interplane disorder effects on the electronic states of the Cu-O plane in  $\text{Bi}_2\text{201}$  Int. J. Mod. Phys. B **29**, 1542009/1-4, 2015, 査読有. DOI : 10.1142/S0217979215420096
  - ⑧ I. Madan, T. Kurosawa, Y. Toda, M. Oda, T. Mertelj and D. Mihailovic, Evidence for carrier localization in the pseudo-gap state of cuprate superconductors from coherent quench experiments, Nature Communications, **6**, 2015, 査読有. DOI : 1038/ncomms7958
  - ⑨ M. Shimizu, Y. Moriya, S. Baar, N. Momono, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama, T. Kurosawa, M. Oda and M. Ido Nodal gap behavior of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_6$  (Ln = La, Eu) investigated by specific heat measurements Int. J. Mod. Phys. B, **29**, 1542014 (2015). 査読有 DOI : 10.1142/S021797921542014X
- [学会発表] (計25件)
- ① 小田 研 銅酸化物高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{212}$  の エネルギーギャップと関係する超格子構造 つくば - 柏 - 本郷 超伝導かけはしプロジェクト・ワークショップ, つくば, NIMS, 2018
  - ② 水田崇聖, 小田研, 黒澤徹, 竹山幸作, 桃野直樹, 吉田紘行, 伊土政幸 STM/STS から見た  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  における電子系の変調構造 日本物理学会 第 73 回年次大会(2018年)
  - ③ 黒澤徹, 高品博光, 近藤広康, 市村晃一, 桃野直樹, 吉田紘行, 小田研, 伊土政幸, 丹田聡 STM/STS からみた  $1\text{T-TaS}_2$  の電子状態 II 日本物理学会 第 73 回年次大会(2018年)
  - ④ M. Oda STM/STS studies on energy gaps and electronic superstructures in Bi-based high- $T_c$  cuprate  $\text{Bi}_2\text{212}$ , 2017 European Materials Research Society Fall Meeting, Warsaw University of Technology, Poland, 2017.
  - ⑤ M. Oda STM/STS studies on the spatial dependence of energy gap in high- $T_c$  cuprate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  Superstripes Conference on Quantum physics in Complex Matter: Superconductivity, Magnetism and Ferroelectricity, Italy, 2017.
  - ⑥ S. Mizuta, T. Kurosawa, K. Takeyama, N. Momono, H. Yoshida, M. Oda, M. Ido

STM/STS studies on electronic superstructures in the superconducting state of high- $T_c$  cuprate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$   
28<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics, Sweden, 2017.

⑦ Y. Ishii, Y. Matsushita, M. Oda, and H. Yoshida  
Crystal structure and magnetic properties of new vanadium oxide  $\text{K}_2\text{Li}_2\text{V}_6\text{O}_{14}$   
International Conference IUMRS-ICAM 2017, Symposium "Frontiers of the functional development of strongly correlated materials", Taiwan, 2017.

⑧ 黒澤徹, 高品博光, 近藤広康, 市村晃一, 桃野直樹, 吉田紘行, 小田研, 伊土政幸, 丹田聡  
STM/STS からみた  $1\text{T-TaS}_2$  の電子状態 II  
日本物理学会 2017 年秋季大会 (2017 年)

⑨ M. Oda  
STM/STS studies for out-of-plane disorder effects on the charge order and pseudogap in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{R}_{0.3}\text{CuO}_6$  (R = La and Eu)  
Int. Conf. on SUPERSTRIPES 2016, Italy, 2016.

⑩ M. Oda  
STM/STS studies for interplane disorder effects on the pseudogap, electronic charge order and superconductivity in  $\text{Bi}2201$   
Int. Conf. on Study of Matter at Extreme Conditions, Miami, USA, 2015.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小田 研 (ODA Migaku)  
北海道大学・理学研究院・教授  
研究者番号 : 70204211

### (2) 研究分担者

黒澤 徹 (KUROSAWA Tohru)  
北海道大学・理学研究院・助教  
研究者番号 : 10615420

吉田 紘行 (YOSHIDA Hiroyuki)  
北海道大学・理学研究院・助教  
研究者番号 : 30566758