

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007 ～ 2010

課題番号：19204038

研究課題名（和文） 銅酸化物高温超伝導体の異常電荷応答

研究課題名（英文）

Anomalous Charge Response of High Temperature Superconducting Cuprates

研究代表者

田島 節子 (TAJIMA SETSUKO)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70188241

研究成果の概要（和文）：(Y,Ca)Ba₂Cu₃O_yなど様々な銅酸化物高温超伝導体について、ラマン散乱・光学反射・電気抵抗率などの測定を行い、電子状態を調べた。その結果、擬ギャップの消失と同時に、ラマン散乱スペクトルにおける d 波ギャップ応答特有の偏光依存性が消えること、またドーピング量が増加するにつれ、不純物対破壊とは異なるメカニズムで不対電子が増加することが明らかになった。これらは、過剰ドーピング領域の電子状態が本質的に不均一性を内包していることを強く示唆するものである。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the electronic state of various high-T_c cuprates such as (Y,Ca)Ba₂Cu₃O_y, by using Raman scattering, optical reflectivity and transport measurements. We found that the polarization dependence of Raman scattering that is typical for d-wave superconductors is lost when a pseudogap is closed, and that carrier overdoping induces unpaired carriers due to some mechanism different from a usual impurity pair-breaking. All these results strongly suggest that the electronic state in the overdoped regime is intrinsically inhomogeneous.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	21,600,000	6,480,000	28,080,000
2008年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
総計	37,400,000	11,220,000	48,620,000

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：高温超伝導、銅酸化物、擬ギャップ、電子的不均一

1. 研究開始当初の背景

従来型超伝導体より一桁高い温度で超伝導を示す銅酸化物の電子状態については、様々な特異な性質があることがわかっていった。その中でも電荷応答については、以下のような問題が存在していた。

第一に、超伝導状態において、 ω の減少に従って本来ゼロに向かうべき伝導度が増加に転じることの理由が明らかではなかった。

キャリア過剰ドーピング組成の面間方向の伝導度スペクトルに顕著に見られているが、面内偏光スペクトルについては、どのような場合にそれが顕著となるか、不明であった。特に、不純物による対破壊効果によるものとの区別は明確でなかった。

第二に、電荷とスピンの縞状秩序が起きた系での低エネルギースペクトルは、信頼できるデータが少なかった。報告されたデータは

研究グループによって異なるが、いずれも奇妙な形状であり、更なる研究が必要であった。

第三に、キャリア過剰ドーピングによって超伝導転移温度が低下し、フェルミ液体状態へ変化していく過程も、詳細は明らかではなかった。数ある銅酸化物超伝導体の中でも過剰ドーピング領域に達する物質は限られており、いろいろな物性測定を系統的に行った研究はほとんどなかった。ラマン散乱スペクトルで観測される超伝導対破壊ピークは、*d*波超伝導特有の偏光依存性を示すことが知られていた。過剰ドーピング領域でその偏光依存性が消失していくことが見出されていたが、どの組成で完全に偏光依存性がなくなるのかは明らかではなかった。それは偏光依存性消失の原因と深く関係しているはずである。

その他、電荷と結合するフォノンを通じて、電荷異常を検出できる。電子・格子相互作用による超伝導体として典型的な MgB_2 や $(Ba,K)BiO_3$ のフォノン分散も、それほど詳細に調べられているわけではなかった。銅酸化物と比較する上でも、これらの超伝導体のフォノンのソフト化を詳細に調べる必要があった。

2. 研究の目的

申請書に記載した研究目的は、以下の3つである。

(1) 全周波数領域にわたる常伝導電荷応答の統一的理解：擬ギャップの影響を受けている“不足ドーピング組成”から“過剰ドーピング組成”まで広い組成範囲にわたって、光学伝導度スペクトルの温度依存性の統一的理解を目指し、理論モデルの検討を行う。

(2) 超伝導ギャップエネルギー以下の電荷応答の解明：高い転移温度を示す組成だけでなく、意図的に不純物を入れたものやキャリア過剰なものなど、様々な物質や組成について調べ、低エネルギー領域の残留伝導度の起源解明につなげる。

(3) フェルミ液体状態への変化の仕方の追究：ラマン散乱分光で観測された超伝導ギャップ対称性の変化の可能性について、組成依存性・物質依存性を詳細に調べる。また、強い電子相関が原因とされるインコヒーレントな面間伝導がコヒーレントに転じることと擬ギャップ消失或はフェルミ面形状の変化との関係などを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) Ca 置換した $YBa_2Cu_3O_y$ (Y/Ca12) を中心にいくつかの高温超伝導体単結晶を育成し、物性測定用に評価する。

(2) 複数の組成の Y/Ca123 の光学反射スペクトルの温度依存性の測定を行い、過剰ドーピング領域の残留伝導度の起源について調べる。

(3) Y/Ca123 や $Tl_2Ba_2CuO_2$ (T12201) のラマン散

乱分光測定を行い、超伝導ギャップ応答の偏光依存性がどのように組成変化するか調べる。

(4) テラヘルツ領域反射型時間領域分光のシステム性能向上を進めると同時に、 $(La, Eu, Sr)_2CuO_4$ の測定を行い、ストライプ秩序に伴うジョセフソンプラズマの変化や低エネルギーの残留伝導度の詳細を調べる。

(5) SPring-8 の非弾性 X 線散乱実験により、典型的な電子・格子相互作用による超伝導体である $(Ba, K)BiO_3$ のフォノン分散を調べ、銅酸化物と比較する。フォノンを通じて電荷分布について議論する。

4. 研究成果

(1) 過剰ドーピング領域の電子状態

Ca 濃度と酸素濃度を精密に制御した一連の Ca/Y123 単結晶を作製し、それを用いた電気抵抗率、磁化率、ラマン散乱分光、赤外分光を行い、以下のような知見が得られた。

まず、Y123 系では、これまで報告されていた通り、キャリア濃度 $p=0.18$ 付近で擬ギャップが消失することが、電気抵抗率の温度依存性から確認することができた。(論文⑩, 図1) ほぼ同じ組成で、臨界磁場の異方性比が、バンド計算値(~ 3)に達することもわかった。(論文⑩, 図2)

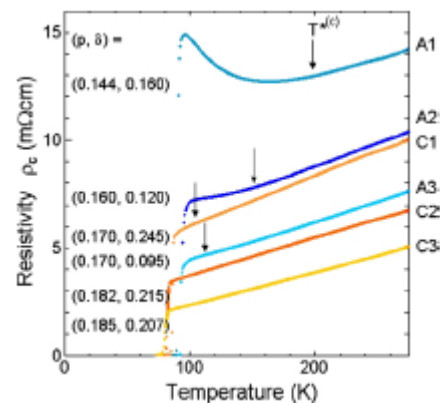


図1：(Y, Ca)Ba₂Cu₃O_{7-δ} の面間電気抵抗率の温度依存性

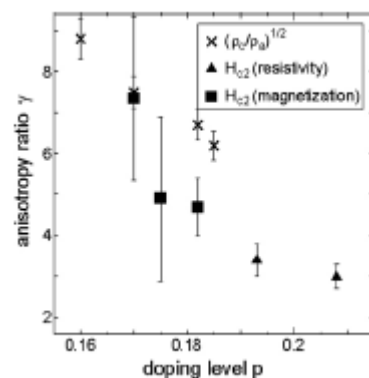


図2：Y123 の異方性比のキャリア濃度依存性

p=0.18 付近での擬ギャップ消失により、ラマン散乱分光における超伝導ギャップ応答は大きく変化し、擬ギャップ消失後は本来のd波ギャップの偏光依存性が見られなくなることがわかった。(論文⑦, 図3) 同じ振る舞いがT12201でも観測できた。このことがs波成分の混入を意味するならば、擬ギャップのない過剰ドープ領域は、何らかの空間並進対称性が破れた状態になっており、それがs波成分混入の原因であると理解できる。

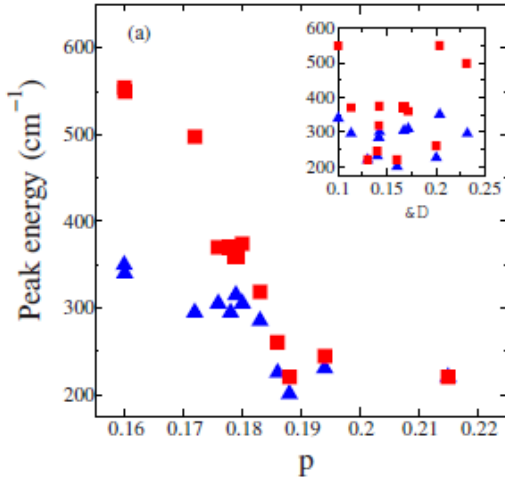


図3: B_{1g} (■) A_{1g} (▲) 偏光の対破壊ピークエネルギーのキャリア濃度依存性

一方、常伝導状態については、擬ギャップの消失した過剰ドープ領域においても、実験した範囲 ($p < 0.2$) では、不純物置換が面間方向の残留抵抗率を増加させないことや、面内・面間抵抗率の比が強い温度依存性を示すことなどから、面間方向の電気伝導がまだインコヒーレントであることがわかった。これは、インコヒーレントな伝導機構の原因が、擬ギャップではなく強い電子相関にあることを示すものである。

(2) 不均一電子系の電荷応答

超伝導ギャップ以下の低エネルギー領域で、本来 $\omega=0$ に向かって消えるべき伝導度が逆に増加していくという異常については、過剰ドープY123の面間光学スペクトルで報告されていた。今回、面内スペクトルで同様な過剰ドープ効果を確認することができた。(論文①, 図4) Ca置換によって過剰ドープを実現しているため、何らかのキャリア散乱中心が導入され、それによる対破壊の可能性があった。しかしCa濃度を固定し、酸素濃度のみ変化させた二つの試料のスペクトル比較から、Ca置換による対破壊効果とは別に、「過剰ドープ」によって残留伝導度が増加する効果が本質的にあることが結論できた。

電荷とスピンのストライプ秩序の典型物質である $(La, Eu, Sr)_2CuO_4$ の面間スペクトルを、テラヘルツ領域の時間領域分光で測定し

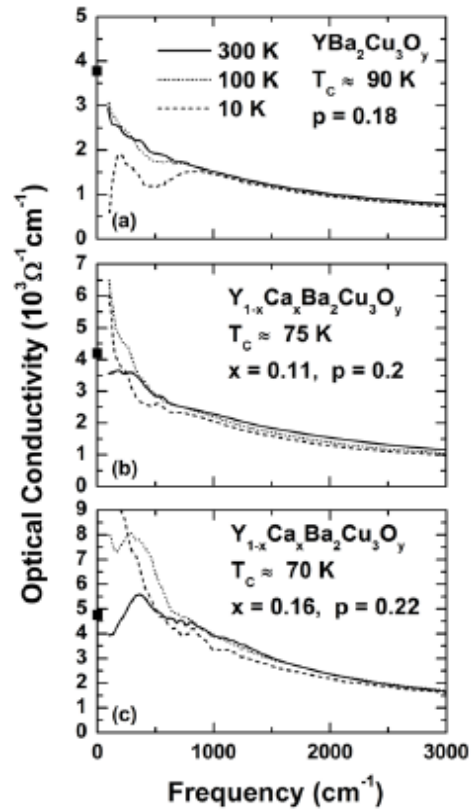


図4: Y/Ca123のa軸偏光の光学伝導度スペクトル (キャリア濃度pはいずれも最適ドープp=0.16より大きい過剰ドープ。)

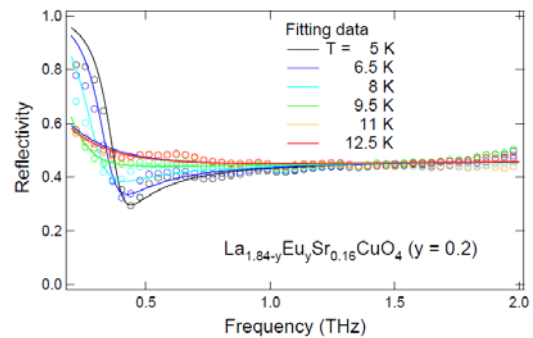


図5: $(La, Eu, Sr)_2CuO_4$ のc軸偏光反射スペクトル

たところ、これまで報告されていなかったような低エネルギーにジョセフソンプラズマエッジが観測された。(図5) また、ストライプ秩序によると思われる残留伝導度が存在することもわかった。

(3) フォノン異常について

CuO結合長の伸縮モードが $q=0.25$ 付近で急速にソフト化するという問題については、すべての銅酸化物超伝導体で共通に見られることがわかっているが、その原因については未解決である。一つのアプローチとして、似たような結晶構造(ペロブスカイト構造)を持ち、電子格子相互作用の超伝導体としては非常

に高い転移温度 T_c を示す (Ba, K)BiO₃ について、そのフォノン分散の組成依存性を調べ、銅酸化物と比較検討するという研究を行った。

小さな結晶しか得られなかったので SPring-8 の非弾性 X 線散乱測定装置を利用して、フォノン分散を求めた。その結果、金属組成 ($x=0.37, 0.52$) では、BiO 伸縮モードフォノンのみが激しいソフト化を示し、絶縁体組成 ($x=0, x=0.3$) では、全くソフト化が見られないことがわかった。(論文③, 図 6) バンド計算による電子格子相互作用の単調な組成依存性は、フォノンのソフト化の大きさには明確に反映されず、むしろ金属か否か、即ちフェルミ面が存在しているか否か、が主なソフト化決定要因となっていることが示された。

このことは、銅酸化物におけるソフト化の組成依存性が、主にフェルミ面の成長に起因していることを容易に想像させるものである。

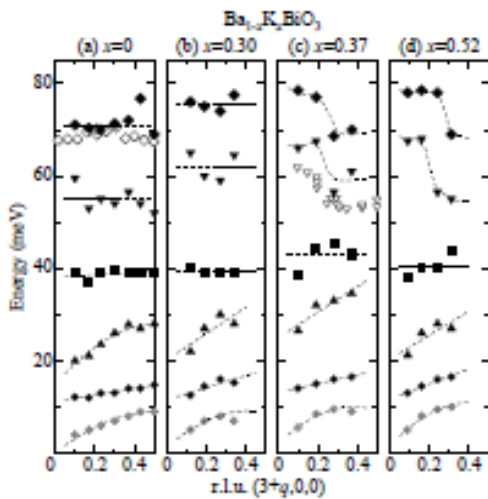


図 6 : (Ba, K)BiO₃ のフォノン分散

(4) その他: 擬ギャップについて

最適ドープより僅かにキャリア濃度の低い Y123 結晶で、ラマン散乱のギャップ応答の組成依存性を詳細に調べた結果、 T_c 以下で観測される B_{1g} 偏光の対破壊ピークのエネルギーが、キャリア濃度が減ると増加するという T_c と逆の振る舞いを示すことがわかった。Hg1201 や Bi2212 の先行研究の結果を裏付けるものである。ただし、この B_{1g} 偏光ピークは、キャリア濃度の減少と共に急速に強度が減少し、 $p=0.11$ 以下で消失することがわかった。(論文②, 図 7)

組成依存性だけからは、このピークは擬ギャップが超伝導ギャップに変化したことによるものと考えられることもできるが、 $p < 0.11$ で消失する理由は説明できない。擬ギャップと超伝導ギャップのエネルギースケールが近い場合にのみ観測されるという事実からは、何らかの両者の相互作用により現れたピー

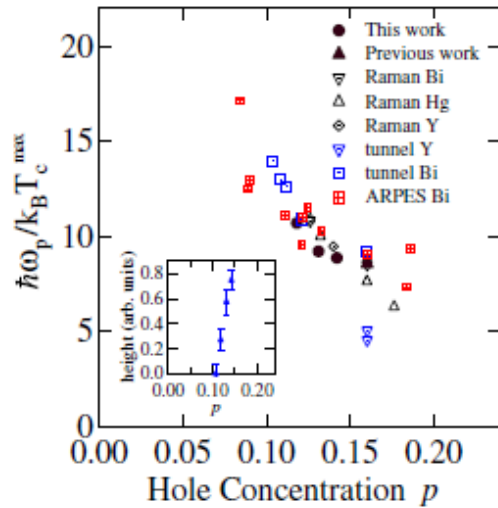


図 7 : 不足ドープ Y123 の B_{1g} 偏光対破壊ピークエネルギーのキャリア濃度依存性

クであるということが想像される。不均一な電子状態に起因した近接効果など、理論モデルの検証は今後の課題である。

一方、擬ギャップによって、面間電気抵抗率が低温で上昇することが知られているが、Zn などの不純物置換によって、その効果が抑制されることが、いくつかのキャリア濃度で確認できた。(論文⑧, 図 8) 超伝導への不純物置換効果に比べ、はるかに弱い効果ではあるが、擬ギャップを抑制する効果があるように見える。このメカニズムについても、今後の課題である。

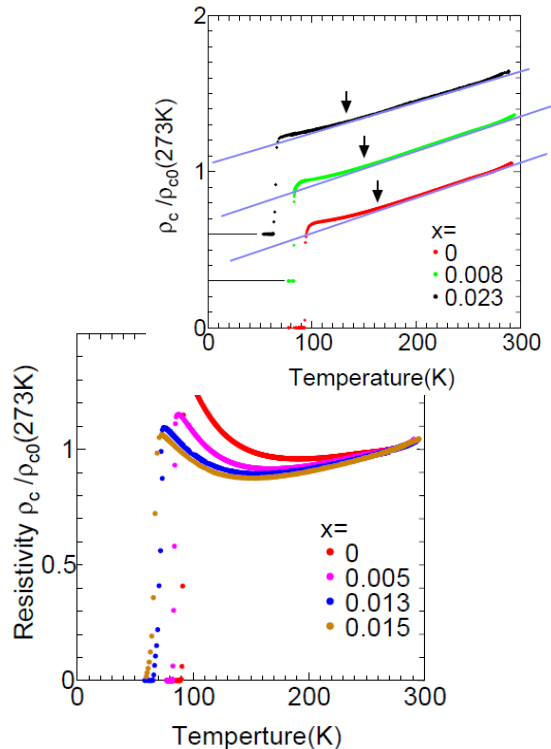


図 8 : 様々な Zn 濃度 (x) の不足ドープ (下図) 及び最適ドープ (上図) Y123 の面間電抵抗率

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 44 件)

- ① E. Uykur, K. Tanaka, T. Masui, S. Miyasaka and S. Tajima, “Intrinsic gapless superconductivity in overdoped (Y,Ca)Ba₂Cu₃O_y: Study of in-plane optical spectra”, Physica C (2011)巻・ページ未定. 査読有
- ② H. Tadatomo, T. Masui and S. Tajima, “Electronic Raman spectra of slightly underdoped YBa₂Cu₃O_{7-δ}: Unusual behavior of antinodal electrons”, Phys. Rev. B **82**, 224503 (2010). 査読有
- ③ H. Khosroabadi, J. Kobayashi, K. Tanaka, S. Miyasaka, S. Tajima, H. Uchiyama and A.Q.R. Baron, “Softening of Bond Stretching Phonon Mode in Ba_{1-x}K_xBiO₃ Superconductor”, J. Supercond. Nov. Magn. **23**, 1385-1389 (2010). 査読有
- ④ T. Masui, Y. Mikasa, S. Lee and S. Tajima, “Pressure Effects on Two-band Conduction and Superconductivity in C- and Al-substituted MgB₂ Single Crystals”, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 074719-1~5 (2010). 査読有
- ⑤ A.I. Buzdin, A. S. Mel’nikov, A. V. Samokhvalov, T. Akashi, T. Masui, T. Matsuda, S. Tajima, H. Tadatomo, A. Tonomura, “Crossover between magnetic vortex attraction and repulsion in thin films of layered superconductors”, Phys. Rev. B **79**, 094510 (2009). 査読有
- ⑥ J.P. Carlo, Y.J. Uemura, S. Miyasaka, S. Suzuki, S. Tajima, 他 10 名 “μSR studies of RE(O,F)FeAs (RE=La, Nd, Ce) and LaOFeP systems: possible incommensurate/stripe magnetism and superfluid density”, Phys. Rev. Lett. **102**, 087001 (2009). 査読有
- ⑦ T. Masui, T. Hiramachi, K. Nagasao and S. Tajima, “Electronic crossover in the overdoped high-temperature (Y,Ca)Ba₂Cu₃O_y superconductor by Raman scattering”, Phys. Rev. B **79**, 014511 (2009). 査読有
- ⑧ T. Masui, Y. Uraike, K. Nagasao and S. Tajima, “The change of anisotropy by Zn or Ca substitution in YBCO single crystals”, Journal of Phys.: Conf. Ser. **150**, 052152 (2009). 査読有
- ⑨ D. Reznik, L. Pintschovius, J.M. Tranquada, M. Aria, Y. Endoh, T. Masui, S. Tajima, “Temperature dependence of the bond-stretching phonon anomaly in YBa₂Cu₃O_{6.95}”, Phys. Rev. B **78**, 94507 (2008). 査読有
- ⑩ H. Iwasawa, T. Masui, S. Tajima, S. Uchida, T. Saitoh, D.S. Dessau and Y. Aiura, 他 11 名 “Isotope Fingerprint of Electron-phonon Coupling in High-T_c Cuprates”, Phys. Rev. Lett. **101**, 157005 (2008). 査読有
- ⑪ T. Masui, N. Suemitsu, Y. Mikasa, S. Lee and S. Tajima, “Mn substitution effect in two-gap superconductor MgB₂”, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074720-1/-5 (2008). 査読有
- ⑫ K. Nagasao, T. Masui, S. Tajima, “Rapid change of electronic anisotropy in overdoped (Y,Ca)Ba₂Cu₃O_{7-δ}”, Physica C **468**, 1188-1191 (2008). 査読有
- ⑬ A.Q.R. Baron, H. Uchiyama, R. Heid, K.P. Bohnen, Y. Tanaka, S. Tsutsui, D. Ishikawa, S. Lee and S. Tajima, “Two-phonon contributions to the inelastic x-ray scattering spectra of MgB₂”, Phys. Rev. B **75** 020505(R) (2007). 査読有
- ⑭ J. F. Douglas, T. Masui, S. Tajima, D. Dessau, 他 16 名 “Unusual oxygen isotope effects in cuprates?”, Nature **446** (2007) 5. 査読有
- ⑮ Z. Pribulova, S. Tajima, S. Lee 他 8 名, “Anisotropy of the Sommerfeld coefficient in magnesium diboride single crystals”, Phys. Rev. Lett. **98**, 137001 (2007). 査読有
- ⑯ R. Khasaonov, S. Strassle, D. Di Castro, T. Masui, S. Miyasaka, S. Tajima, A. Bussmann-Holder, and H. Keller, “Multiple Gap Symmetry for the Order Parameter of Cuprate Superconductors from Penetration Depth Measurement”, Phys. Rev. Lett. **99**, 237601 (2007). 査読有

[学会発表] (計 98 件)

- ① S. Tajima, “Coexistence of competing orders in high-T_c superconducting cuprates”, APCTP Winter Workshop on Frontiers in Electronic Quantum Matter (Pohang University of Science and Technology, Korea, 2011 年 2 月 16 日) 招待講演
- ② S. Tajima, “Anomalous behavior of anti-node electrons in high T_c superconducting cuprates”, ICC-IMR International Workshop on Recent Progress on Spectroscopies and High-T_c Superconductors (東北大学、宮城県 2010 年 8 月 9 日). 招待講演
- ③ S. Tajima, “Coexistence of competing orders in high-T_c cuprates”, ICAM-I2CAM Cargese Workshop on Emergent quantum phenomena from the nano to the macro world (Institut d’etudes scientifiques, Cargese, France,

- 2009年7月16日). 招待講演
- ④ S. Tajima, “Charge Responses from the Multi-ordered System”, The 8th Asia-Pacific Workshop on Novel Quantum Materials (Yonsei University, Korea, 2009年7月5日) 招待講演
- ⑤ S. Tajima, “High T_c cuprates as a multi-ordered system”, Int. Workshop, Physics on Transition Metal Based Superconductors (東北大学, 宮城県, 2009年6月26日). 招待講演
- ⑥ S. Tajima, “Optical studies on high temperature superconductors”, GCOE Workshop on high temperature superconductors (東京大学, 東京都, 2009年1月10日). 招待講演
- ⑦ S. Tajima, “Electronic state in the overdoped region where the pseudogap disappears”, Int. Workshop on Inelastic Neutron and X-ray Scattering in Strongly Correlated Electron Systems (東北大学, 宮城県, 2008年10月1日). 招待講演
- ⑧ S. Tajima, “Effect of pseudogap disappearance on electronic state in high-T_c cuprates”, 6th International Conference of the Stripes “Quantum Phenomena in Complex Matter” (Ettore and Majorana Foundation and Center for Scientific Culture, Erice, Italy, 2008年7月30日). 招待講演
- ⑨ S. Tajima, “Proposal from Optical Spectroscopy”, RIKEN/SPring-8 Center NanoDynamics Beamline Workshop (SPring-8, 兵庫県, 2008年5月22日). 招待講演
- ⑩ S. Tajima, “Gap Symmetry in High-T_c Superconducting Cuprates” Int. Symposium on Lattice Effects in Cuprate High Temperature Superconductors (産業技術総合研究所, 茨城県 2007年11月1日). 招待講演
- ⑪ S. Tajima, “Change of electronic state in overdoped high-T_c cuprates: Raman scattering study”, Yamada Conference LXI, Spectroscopies in Novel Superconductors (仙台国際会議場, 宮城県 2007年8月24日) 招待講演
- ⑫ S. Tajima, “Anomalous change of superconducting gap in overdoped high-T_c superconductors: Relation to the quantum critical point” 2007 APCTP and MPI-PKS Workshop on Strongly Correlated Electrons (Pohang University of Science and Technology, Korea, 2007年8月5日) 招待講演

[その他] ホームページ等
http://buna.phys.sci.osaka-u.ac.jp/activity_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田島 節子 (TAJIMA SETSUKO)
 大阪大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：70188241

(2) 研究分担者

- ① 宮坂 茂樹 (MIYASAKA SHIGEKI)
 大阪大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：70345106
- ② 増井 孝彦 (MASUI TAKAHIKO)
 大阪大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：10403099
- ③ 田中 清尚 (TANAKA KIYOHISA)
 大阪大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：60511003

(3) 連携研究者

- ① アルフレッド・バロン (ALFRED BARON)
 理化学研究所・放射光科学総合研究センター・准主任研究員
 研究者番号：90442920

(4) 研究協力者

- ① 只友 浩貴 (TADATOMO HIROKI)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ② エジェ ウイクール (ECE UYKUR)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ③ 酒井 祐介 (SAKAI YUSUKE)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ④ 三笠 勇司 (MIKASA YUJI)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ⑤ ホセイン ホスロアバディ (HOSSEIN KHOSROABADI)
 日本学術振興会外国人特別研究員
- ⑥ 小林 順一 (KOBAYASHI JUN-ICHI)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ⑦ 松岡 哲平 (MATSUOKA TEPPEI)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ⑧ 藤本 貴士 (FUJIMOTO TAKASHI)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ⑨ 永棹 航太 (NAGASAO KOTA)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ⑩ 浦池 勇太 (URAIKE YUTA)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ⑪ 西川 和孝 (NISHIKAWA KAZUTAKA)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程
- ⑫ 平町 隆之 (HIRAMACHI TAKAYUKI)
 大阪大学・大学院理学研究科・博士課程