

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19340093
 研究課題名（和文）高温超伝導体電子構造と電子対形成における頂点酸素の役割解明
 研究課題名（英文）Role of apical oxygen atoms in the electronic structure and pair formation in high- T_c superconductors
 研究代表者
 内田 慎一（UCHIDA SHIN-ICHI）
 東京大学・大学院理学系研究科・教授
 研究者番号：10114399

研究成果の概要（和文）：高温超伝導銅酸化物において、銅と酸素がつくる 2 次元面からの頂点酸素原子の距離、頂点酸素サイト及びそれに近接した金属イオンサイトの乱れが超伝導臨界温度 T_c を変化させることを実証した。この成果に基づき、いくつかの物質で T_c を変化させることを実証した。この成果に基づき、いくつかの物質で T_c を向上させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：A role played by the apical oxygen atoms in the high- T_c copper oxide superconductors is elucidated. It is found that the distance of the apical oxygen atoms from the CuO_2 plane and disorder around apical oxygen sites are very influential for T_c . Based on this result we have succeeded in enhancing T_c in a few copper oxide superconductors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
20 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
21 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

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

1. 研究開始当初の背景

(1)頂点酸素が担うと考えられる役割の 1 つは、その格子振動（フォノン）としての役割である。Cu 酸化物高温超伝導体においても超伝導は電子対（クーパー対）の形成により起こる。従来の超伝導体では対形成のための引力をフォノンが媒介していることが BCS 理論の出発点であり、その実験的な根拠は構成元素の同位体置換による T_c の変化（同位体効果）であった。その後、実験も理論も精密

化され、超伝導トンネル接合を流れる電流 I -電圧 V 特性（微分コンダクタンス dI/dV 及び 2 次微分 d^2I/dV^2 ）から電子とフォノンとの結合強度が測られ、 T_c の定量的な予測も可能になっている。

(2)高温超伝導体においては①同位体効果が小さい、②トンネル分光から再現性のあるデータが得られない、そして③超伝導状態に特徴的な磁気励起が現われるという実験事実

から、対形成にはフォノンが関与していないとの見方が大勢であった。しかし、最近になって、Cu 酸化物の結晶成長・物質制御法が確立するとともに、ARPES や STM/STS を代表とする分光技術が目覚ましい発展を遂げ、これまで考えられなかった実空間・運動量空間の詳細な電子情報が得られるようになってきた。その結果、申請者を含む ARPES (A. Lanzara et al., Nature 412 (2001) 510) 及び STM/STS (J. Lee et al., Nature 442 (2006) 546) の共同実験でフォノンと思われる励起が高温超伝導状態に付随して「見えて」きたのである。特に STM/STS 実験は、従来の超伝導体に対するトンネル接合実験に対応するもので、高温超伝導体中の電子対形成の引力を媒介するボソンを特定し、電子との結合の強さなど定量的な情報を与えることを期待して行われたものである。高温超伝導体に対して原子スケールの分解能をもつ STM/STS が必要なのは、超伝導ギャップの大きさ(Δ)がナノメートルスケールで変動しているからである (K. M. Lang et al., Nature 415 (2002) 412)。Bi 系高温超伝導体 (Bi2212) に対して測定された STM/STS (Nature (2006)) 実験で明らかになったことは

① STM のトンネル特性も超伝導ギャップの大きさに連動してナノメートルスケールで変動しているものの、各位置のスペクトルに明確なボソンの構造が見える。

② ボソンの中心エネルギーは 50meV であり、空間的に変動している。酸素原子の同位体置換 ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) で中心エネルギーが減少するが中心エネルギーはドーピング依存性がないということから酸素が関与するフォノンである可能性が高い。

③ 一方、超伝導ギャップの中心エネルギーは同位体効果を示さない。局所的にみるとボソン・エネルギー (Ω) が大きい所では、ギャップエネルギー (Δ) が小さくなるという逆相関係を示している。

(3) この研究と同時に、申請者のグループは Δ の不均一性の原因を探るべく、結晶格子の乱れが局所的電子状態とマクロな超伝導特性、特に T_c に与える影響を追及してきた。その結果、(ア) CuO_2 面から離れたドーパント原子のいる原子層 (Bi2212 でいえば、過剰酸素が導入される BiO 層) も CuO_2 面の Δ の不均一の原因であること (K. McElroy et al., Science 309 (2005) 1048)、(イ) CuO_2 面に隣接する頂点酸素を含む原子層の乱れは、より重大な影響を与え、 T_c を減少させるとともに、超伝導と競合する秩序を CuO_2 面の一部に誘

起することがわかってきた (K. Fujita et al., Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 094508、及び現在進行中の Cornell 大学における STM/STS 共同実験)。

2. 研究の目的

本研究の目的は、頂点酸素の制御を含む物質合成・制御法と最近飛躍的に発展を遂げた角度分解光電子分光 (ARPES) と走査型顕微トンネル分光 (STM/STS) との緊密な連携・組み合わせにより高温超伝導における頂点酸素の役割を解明し、高温超伝導についての基本的な問題、①フォノンの関与、②同位体効果、③競合する相、④多層系で T_c が高い理由に解答を与えることである。

3. 研究の方法

上記の研究成果は、高温超伝導の対形成メカニズム解明と T_c の向上へ向けて取り組むべき課題と研究の方向を示すものである。本研究が目指し、実行しようとする主たるものは、

(1) STM/STS で見たボソンの構造は、ARPES において "peak-dip-hump" と呼ばれている構造に対応しているはずである。しかし、 Ω の値に違いがある。また ARPES で観測される構造は磁気励起を見ているとの意見が強い。本研究では同一の試料に対して STM と ARPES を測定し、またドーピング依存性や同位体効果を詳しく調べることにより、「磁気励起」か「フォノン」かというここ数年の論争に決着をつける。

(2) 高温超伝導体の同位体効果は T_c ではなく、磁気侵入長と関係している超流動密度 (クーパー対密度、 ρ_s) に現われていることが μSR 等の測定からわかってきた。 ρ_s は高温超伝導体においては最も重要なパラメータの 1 つである。本研究では ρ_s を実空間、運動量空間と局所的電子状態と関連付けて STM/STS・ARPES から評価する。 ρ_s と Ω との関係、従って頂点酸素あるいは面内酸素がどのように高温超伝導に関わっているかを明らかにする。

(3) 前述の (イ) は、頂点酸素が超伝導相と他の相 (擬ギャップあるいはチェッカーボード「電荷」秩序を示す) との競合に関与していることを示唆している。競合相の特徴は Δ が大きいことで、そこでは Ω が小さくなっている。頂点酸素サイトだけを同位体置換するなどの手法を用い、競合相-ボソン-頂点酸素 3 者の関係、そして頂点酸素がどのように相競合を支配しているかを明らかにする。

(4) CuO_2 面を 3 枚以上含む多層系単結晶の作製に取り組み、頂点酸素から離れていて、正孔濃度が少ないとされる内側の CuO_2 面の電

子状態をSTM/STS及びARPESを用いて明らかにし、100Kを越える超伝導を実現させている理由を明らかにする。

本研究は、物質制御、STM、ARPESそれぞれにおいて、現在世界最高水準の実験技術の結集である。このような研究体制と課題の設定は他のどのグループでも成し得ないだけでなく、高温超伝導研究のブレークスルーをもたらすものとして、多くの研究者、特に理論家が切望しているものである。

4. 研究成果

銅酸化物高温超伝導体の超伝導の舞台は銅と酸素原子がつくるCuO₂面であるが、その外側でCu原子の真上に位置している酸素原子（頂点酸素）が超伝導臨界温度T_cに大きな影響を与えていることが経験的に知られている。この頂点酸素の高温超伝導における役割、T_cを変化させるメカニズムを様々なスペクトロスコピーを用いて以下のように解明することができた。

(1) 高温超伝導体において、頂点酸素の位置、乱れ、振動（フォノン）が超伝導性にどのような効果を及ぼしているかを明らかにしており、T_cの向上方策の指針を与えるものとして：

①酸素の同位体置換 (¹⁶O→¹⁸O) がCuO₂面内の電子（準粒子）の運動に与える影響を低エネルギー放射光を用いた高分解能角度分解光電子分光（ARPES）で調べた。同位体効果は、T_cではなく、大きな運動量をもつ電子の運動に影響を与えているという従来の結果を否定する証拠を得た。

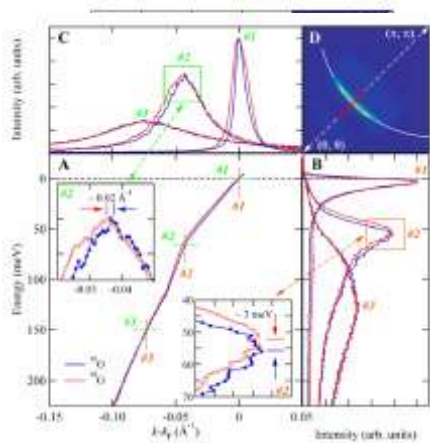


図1 酸素同位体置換が光電子分光スペクトルを変化させる。

②単位胞中にCuO₂面を複数枚もつ多層系銅

酸化物高温超伝導体HgBa₂Cu_nO_{2n+2+δ} (n=2-5)を合成し、CuO₂面間のジョセフソン結合に起因するジョセフソン・プラズマモードを遠赤外光学スペクトルで観測した。頂点酸素の位置がCuO₂面間のジョセフソン結合強度そしてT_cのCuO₂面枚数(n)依存性に影響を与えていることを明らかにした。

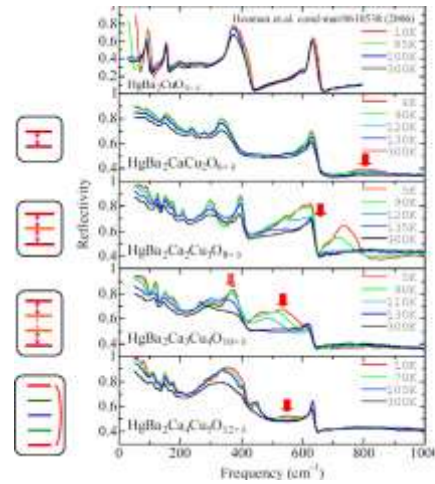


図2 多層水銀系高温超伝導体のジョセフソンプラズマ共鳴

③頂点酸素がドーパント原子の役割を果たしているSr₂CuO_{3+δ}において、頂点酸素原子の不規則・規則配列とT_cとの間に明確な相関があることを実証した（中国北京科学技術院との共同研究）。

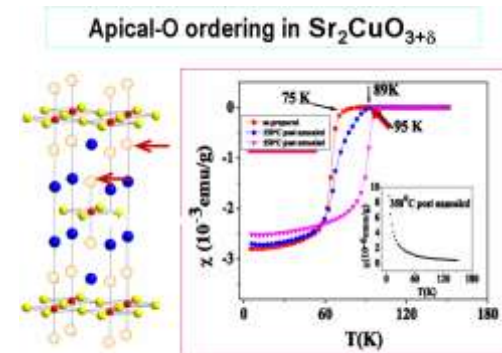


図3 頂点酸素原子の整列によるT_cの上昇

(2) ミクロな観察：

①Bi系高温超伝導体結晶構造の特徴はBiO面の原子位置が周期的に変調していることである。この変調超構造がCuO₂面にどのような影響を及ぼしているかは、これまで未解明であった。本研究では走査型トンネル顕微分光（STM/STS）を用いて、CuO₂面の超伝導状態がBiO面の変調に合わせて周期的変化を

ことを明らかにした。影響を受けるのは CuO_2 面の超伝導ギャップの大きさであり、 BiO 面の変調により頂点酸素の CuO_2 面からの距離が変化することによるものであると結論した。

② Bi 系高温中超伝導体は結晶変形や結晶乱れの大きい物質であり、それが T_c を低下させる要因となっていると考えられている。本研究では Bi 系高温超伝導体結晶のどのサイトの変調と乱れが T_c にどの位の影響を与えているかを、結晶成長による乱れの制御とスペクトロスコピー実験とをフィードバックさせることによって明らかにした。 T_c を低下させる最大の要因は頂点酸素に近接する原子の乱れであることがわかり、その乱れを極力減らすことにより、通常 $T_c=90\text{K}$ の Bi 系超伝導体 (Bi2212) の T_c を 98.5K まで上昇させることに成功した。

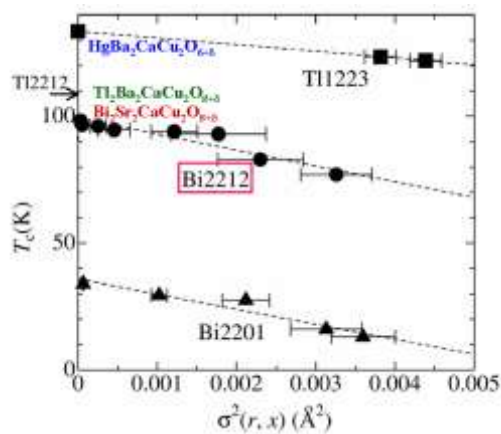


図4 乱れの減少による T_c の上昇

(3) STM や ARPES を主とするスペクトロスコピーにより解明された T_c を変化させるメカニズムは：

①頂点酸素の距離が大きくなると、 CuO_2 面内のクーパー対形成相互作用が強くなり、更に多層系では CuO_2 面間の結合が強くなり、 T_c を増大させる。

②頂点酸素を含む原子層の乱れは、超伝導秩序を「擬ギャップ秩序」との競合状況に変化をもたらし「擬ギャップ」を優勢にする。その結果クーパー対密度 (超流動密度) が減少し、 T_c を下降させる。

上記メカニズムは、酸素の同位体置換 ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) においても働いており、同位体置換が超流動密度を減少させることが確認されている。通常の超伝導体の同位体効果は、電子間引力を媒介するフォノンのエネルギー変化を通して、引力相互作用、超伝導秩序パラメーターを変化させるが、銅酸化物では全く異なる同位体効果のメカニズムが働いている

ことがわかった。

頂点酸素がドーパント原子の役割を果たしている $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ に注目し、頂点酸素を規則配列させることにより $T_c=95\text{K}$ の超伝導が実現することを平成 19 年度に報告した。H21 年度は、Sr の一部を Ba に置換し、 T_c を 98K まで上昇させることに成功した。イオン半径の大きな Ba につられて頂点酸素の距離が大きくなり①のメカニズムが働いたと考えられる。 $T_c=98\text{K}$ は CuO_2 一層の物質では最高の T_c であり、同じ結晶構造をもつ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の T_c の倍以上である。 CuO_2 面一枚でも、条件を最適化すれば $T_c=100\text{K}$ の超伝導が実現可能であることを実証する結果である。

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 9 件)

① “Out-of-plane effect on the superconductivity of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3+\delta}$ with T_c up to 98K ”, W. B. Gao, Q. Q. Liu, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, C. Q. Jin, and S. Uchida, Phys. Rev. B 80, 094523 (2009), 査読有。

② “Spectroscopic Fingerprint of Phase-Incoherent Superconductivity in the Underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ”, Jinhwan Lee, K. Fujita, A. R. Schmidt, Chung Koo Kim, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, Science 325, 1099-1103 (2009), 査読有。

③ “Effects of out-of-plane disorder on the nodal quasiparticle and superconducting gap in single-layer $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{L}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ (L=La, Nd, Gd)”, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, D. H. Lu, Z. -X. Shen, M. Kubota, K. Ono, M. Ishikado, K. Fujita, and S. Uchida, Phys. Rev. B 79, 144517(R) (2009), 査読有。

④ “Enhancement of the superconducting critical temperature in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ by controlling disorder outside CuO_2 planes”, H. Hobou, S. Ishida, K. Fujita, M. Ishikado, K. M. Kojima, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. B 79, 064507 (2009), 査読有。

⑤ “An Isotopic Fingerprint of Electron-Phonon Coupling in High- T_c Cuprates”, H. Iwasawa, J. F. Douglas, K. Sato, T. Masui, Y. Yoshida, Z. Sun, H. Eisaki, H. Bando, A. Ino, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Tajima, S. Uchida, T. Saitoh, D. S. Dessau, and Y. Aiura, Phys. Rev. Lett. 101, 157005 (2008), 査読有。

⑥ “Imaging the impact on cuprate superconductivity of varying the

interatomic distances within individual crystal unit cells”, J. A. Slezak, Jinho Lee, M. Wang, K. McElroy, K. Fujita, B. M. Andersen, P. J. Hirschfeld, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, Proc. Nat. Acad. Science 105, 3203-3208 (2008) , 査読有.

⑦ “The superconductivity up to 95 K by tuning order state in $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ ”, Q. Q. Liu, H. Yang, Y. Yu, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, C. Q. Jin, and S. Uchida, Physica C 463-465, 100-102 (2007) , 査読有.

⑧ “A re-examination of the oxygen isotope effect in ARPES spectra of Bi2212”, H. Iwasawa, Y. Aiura, T. Saitoh, H. Eisaki, H. Bando, A. Ino, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Masui, S. Tajima, M. Ishikado, K. Fujita, S. Uchida, J. F. Douglas, Z. Sun and D. S. Dessau, Physica C 463-465, 52-55 (2007) , 査読有.

⑨ “Correlation of superconductivity with the ordering state at the apical oxygen layer in the $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ superconductor”, Q. Q. Liu, H. Yang, X. M. Qin, L. X. Yang F. Y. Li, Y. Yu, R. C. Yu, C. Q. Jin, and S. Uchida, Physica C 460-462, 56-57 (2007) , 査読有.

[学会発表] (計 9 件)

① S. Uchida: High-Tc Cuprates: Overview, (G-COE Workshop, Tokyo, January 10, 2009).

② S. Uchida: Common Ingredients for High Tc between Cuprates and Fe-Pnictides (Japan-China-Korea A3 Foresight Meeting, Shanghai, China, December 08, 2008).

③ S. Uchida: Role of Apical Oxygen Atoms in High-Tc Superconductivity (The 6th International Conference, Stripe 2008, “Quantum Phenomena in Complex Matter”, Erice, Italy, July 27, 2008).

④ S. Uchida: Introduction and Road to Room Temperature Superconductivity (JST International Symposium on Fe-oxipnictide superconductors, Tokyo, June 29, 2008).

⑤ S. Uchida: Road to Higher Tc (The 20th International Symposium on Superconductivity, Tsukuba, Japan, November 05, 2007).

⑥ S. Uchida: How to increase superconducting Tc? (The 5th 21st Century COE Symposium on Physics of Self-Organization System, Waseda, Japan, September 13, 2007).

⑦ S. Uchida: Intra-Multilayer Josephson Plasma Mode in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ (International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors,

Sendai, Japan, August 23, 2007).

⑧ S. Uchida: How to Enhance Tc of cuprate Superconductors? (Workshop on the Road to Room Temperature Superconductivity, Loen, Norway, June 20, 2007).

⑨ S. Uchida: How to increase Tc in cuprates? (The 6th Asia-Pacific Workshop on Frontiers of Condensed-Matter Science and Symposium on 20 years Anniversary of Discovery of YBCO, Taipei, Taiwan, April 14, 2007).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://lyra.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 慎一 (UCHIDA SHIN-ICHI)

東京大学大学院理学系研究科・教授

研究者番号 : 10114399

(2) 研究分担者 なし

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 なし

()

研究者番号 :

