

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19540378

研究課題名 (和文) 銅酸化物超伝導体及び関連物質のトンネル分光研究及び新物質探索

研究課題名 (英文) Tunneling study of high- T_c cuprates and the related materials, and the search for new (superconducting) materials.

研究代表者

宮川 宣明 (MIYAKAWA NOBUAKI)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号:20246680

研究成果の概要：

銅酸化物超伝導体(電子ドープ型: $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ 、ホールドープ型: $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2\text{O}_y$ ($n=3-4$)、 $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6.5+\delta}$) およびその関連物質として 2008 年に新規に発見された鉄系ニクタイト(NdFeAsO_{1-y})のトンネル分光研究、さらにFeSeの合成および、それをベースにした新規超伝導体の探索研究を行った。その結果、電子ドープ型の超伝導ギャップの対称性、そのドーピング依存性および温度依存性を明らかにした。ホールドープ型に対しては、頂点フッ素系およびTl系のトンネル分光研究でははじめてその超伝導ギャップの観測に成功した。また多層系の共通の特徴として2種類の超伝導ギャップは不足ドープ領域でも存在し、かつその2種類のギャップの大きさの差はキャリア数の減少と共に小さくなっていくことを明らかにした。さらにFe系超伝導体のトンネル分光研究を行い、銅酸化物の超伝導状態密度との違いを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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・銅酸化物超伝導体・鉄系ニクタイト超伝導体・超伝導ギャップの対称性・ドーピング依存性

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体が発見されてから20年以上経ち、従来型超伝導体との違いなどかなり明らかにはなってきたが、その超伝導機構は未だに明らかになっていない。今までの多くの精力的な研究により、銅酸化物超伝導体は、二次元的な格子および1/2のスピンのためにより、熱力学的・量子力学的な揺らぎの大きくなる系になっており、かつCuの $3d_{x^2-y^2}$

と $02p$ がほとんど縮退し、その混成が強くなることにより、スピン、電荷、格子と関連したエネルギースケールを大きくし、それが基で異常に大きな超伝導ギャップを有することになり、高温超伝導が実現しているのだろうと考えることができるようになってきた。また、上記のことが密接に関連し、異常に短いコヒーレンス長となり、そしてまだ起源および超伝導との関連性は未解明ではあるが、

不足ドーピング域での擬ギャップ相と呼ばれる異常金属層が現れ、さらには反強磁性相と超伝導相との共存状態の可能性も指摘され、低温での超伝導秩序以外の何らかの秩序状態の存在など、多彩な顔を現し、超伝導研究の面白さがますます大きくなってきている段階にある。また、ホールドーピング系の1-2層型においては、そのドーピング依存性など詳細に調べ、かなりのことが明らかになって来ているが、電子ドーピング系の研究はまだ十分でない。付け加えて銅酸化物の一つの大きな特徴である単位胞あたりのCuO₂層数の増加に伴い3層まで急激にTCが上昇する起源は未解明な状況にある。

2. 研究の目的

このような状況下において、クーパー対形成の仲立ちをしているボゾンが何であるのか？については、論争中となっている。また、単位胞にCuO₂面を3層以上含む多層系では、電荷供給層の乱れの影響を受けづらく、理想的なCuO₂面の性質を調べることができるとして注目されているが、その超伝導状態での性質はほとんど分かってない。さらに、銅酸化物系の研究ではホールドーピング系が中心に研究が行われ、電子ドーピング系ではまだコンセンサスが得られていない。さらに、銅酸化物超伝導体のその機構はまだ未解明ではあるが、それをさらに深く理解するために、次なる新規非銅系の超伝導体の発見が待ち望まれている。

さて、上記の現状より、本研究においてはトンネル分光法を用いて以下の点を明らかにすることを目的とし研究を行った。(1) 超伝導対形成相互作用の起源、(2) 多層系銅酸化物の準粒子状態密度、(3) 電子-ホール(非)対称性、(4) 非銅系新規材料の探索。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するためには、良質な(単結晶)試料が必要となってくる。電子ドーピング系などの単結晶育成には、(TS) FZ法が用いられた。また、頂点フッ素系(Ba₂Ca_{n-1}Cu_n(O_{1-x}F_x)₂O_y (n=3~4)、及びTl系銅酸化物TlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n=1~4))については、多結晶試料が高温・高圧法もしくは高温・常圧法で作成された。これら作成された試料に対しては、X線回折、電気抵抗率、磁化率、ゼーベック係数測定などが行われ、評価された。これら十分に評価され、十分な良質さが確認できた試料に対してトンネル分光研究が行われた。トンネル分光研究は、ポイント接合法で行われた。ここで、微分伝導度は、acロックイン法により測定された。

4. 研究成果

(1) TlBa₂CaCu₂O_{6.5+δ} (Tl1212) のトンネル

分光研究

銅酸化物高温超伝導体の2層系のトンネル分光研究は、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (Bi2212) を中心にYBa₂Cu₃O_{7-δ} (Y123) などで行われている。今回はまだ測定されていないTl1212のトンネル伝導度のドーピング依存性が調べられた。この研究でのポイントは、2層系で論じられた超伝導ギャップの異常なドーピング依存性が物質によらないものであるのか、また異常なpeak-dip-hump (PDH) 構造のドーピング依存性を調べ、対形成相互作用の原因を調べることにある。さらにこの物質の研究はTlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_yにおける2Δ/k_BT_cの層数n依存性を将来的には明らかにし、銅酸化物系で未解明な問題であるTCのn依存性の起源を明らかにすることも目的にして材料合成法の確立からトンネル分光研究まで行った。その主な成果を次に記す。

まず、この材料において世界で初めて超伝導ギャップの観測に成功し、その大きさのドーピング依存性を明らかにした。測定された試料は、TC~109Kの最適ドーピング(opt109)、TC~86K過剰ドーピング(OD86)、TC~75K過剰ドーピング(OD75)の3種類である。その結果を図1に示す。

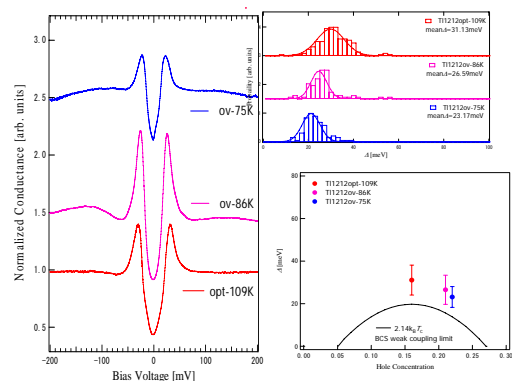
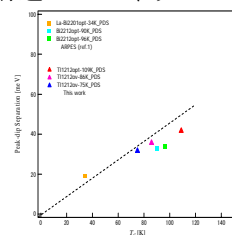


図1: Tl1212のトンネル分光結果

図1に見られるようにTl1212における明らかな超伝導ギャップを観測し、そのドーピング依存性はOD状態からopt状態までは、TCの変化と相関して、ギャップの大きさも大きくなっていくことがわかった。さらに、図1に見られるようにトンネル伝導度の特徴として、Bi2212系で観測されたものと同様にPDH構造を表すことが分かった。また、このdip構造とSCギャップピークより、ボゾンモード

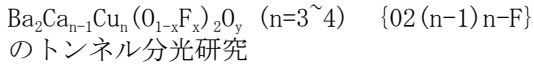


のエネルギーを見積もり、T_cの関数としてプロットすると、磁気共鳴モードとよく対応することが明らかになった。(図2)

図2. トンネルモードエネルギー

ドエネルギー

(2) 頂点フッ素型多層系銅酸化物



ユニットセル内にCuO₂層を3層以上持つ多層系においては、結晶学的に2種類のCuO₂面を有する。一つは、4配位の内側のCuO₂面 (IP) であり、もう一つは5配位の外側のCuO₂面 (OP) である。ここで、多層系においては、電荷供給層から離れたCuO₂面を持っているために、乱れの効果の少ない理想的なCuO₂面の性質を調べることができる可能性がある。このような魅力ある材料であるにも関わらず、その研究は十分には進んでいない。トンネル研究に関して言えば、研究代表者のグループ外ではまだ数グループがちょっとした報告をした程度である。研究代表者は、今までに (Cu, C)Ba₂Ca₃Cu₄O_y (Cu1234) などいくつかの材料系の最適ドーピング域から過剰ドーピング域でのトンネル分光研究を報告している。その中で、これら多層系ではIPおよびOPに起因した2種類の超伝導ギャップが観測されることを見出している。さらに、この調べられたドーピング域ではホール濃度の増加と共に、2種類の超伝導ギャップの大きさの差は大きくなっていくことを見出し、報告している。ここで、これらの実験結果が不足ドーピング域ではどのようなようになるのかは、興味深い課題である。その結果が、図3に示されている。図3においては、0234F及び0223Fで観測された、2種類の超伝導ギャップを表すスペクトルが示されている。ここで、小さなSC-gapはOPサイト、大きなものはIPサイトに起因した超伝導ギャップである。

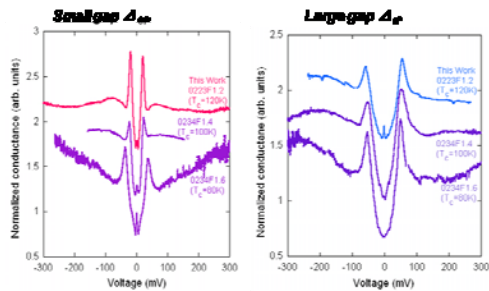


図3. 0234Fと0223FのOP (IP) サイトに起因した超伝導ギャップ

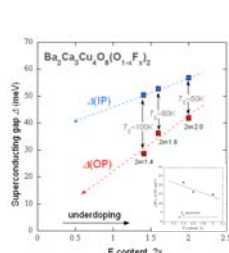
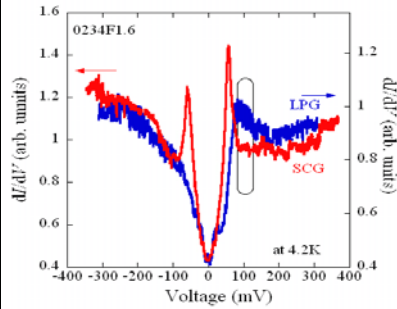


図4 Δ^{IP} 及び Δ^{OP} のドーピング依存性
この結果は、阪大北岡グループによるNMRの結果と一致する。また、不足ドーピング域では、

隠れたるある種の秩序状態の存在が議論の対象の一つとなっている。この理想的なCuO₂面を持っている多層系では、もしある種の秩序状態が存在するならば、準粒子状態密度にある種のギャップとして観測できることが期待できる。この研究をとおして、超伝導と共存するある種の秩序状態の存在を示唆する擬ギャップ構造的なスペクトル(ZTPG)が観測された。この擬ギャップ構造は約80mV程度の大きさを持ち、正バイアス側で弱いピークもしくはkink構造としてあらわれる。また、この構造が、今まで未解決の問題の一つ

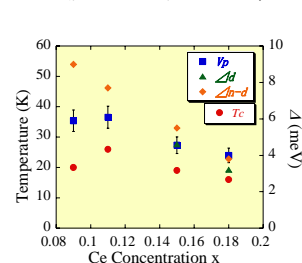


であった、非対称的なスペクトル形状の原因となっていることも明らかにした。

図5. 0234Fの超伝導ギャップ及びゼロ度擬ギャップを表す代表的なスペクトル

(3) Pr_{1-x}LaCe_xCu₄ (PLCCO) のトンネル分光研究

ホールドーピング系においては、準粒子励起スペクトルに観測されるギャップのドーピング依存性やその対称性がd波であることが明らかになっているが、電子ドーピング系においては、まだコンセンサスが得られていない。今回はこの点に焦点を絞り、電子ドーピング型超伝導体PLCCOのトンネル分光研究を行った。この材料は、電子ドーピング系の中でも比較的広いドーピング範囲で超伝導を実現できる材料であるためにこの材料を選んだ。またドーピング依存性は不足ドーピング域から過剰ドーピング域まで4種類の材料に対して行われた。その結果をまとめると、超伝導ギャップを表すピーク位置は、T_cと相関もっている。しかし、ギャップ内構造を再現するためには、非単調型d波が必要となり、そのfittingから得ら



れたギャップの大きさは、ホールドーピング系と同様に、ホール濃度の減少と共に、単調に増加していくことを見出した。(図6)

図6. PLCCOのギャップのドーピング依存性

(4) NdFeAsO_{1-y}のトンネル分光研究

高温超伝導機構解明のための関連物質のトンネル分光研究としては、2008年にFe系の新

規超伝導体が発見されたことに伴い、その材料の研究に着手した。このFe系超伝導体は、銅酸化物以外で初めて50K以上の超伝導臨界度を実現できた材料である。銅系と類似した2D格子構造、しかし電子構造は5つのFe3d軌道によるマルチバンド系となっており、銅酸化物系とは異なる。そこで、銅酸化物の研究と並行して、Fe系超伝導体の研究を行うことは、未だに未解明な銅酸化物高温超伝導問題へ手がかりを与える可能性を秘めている。ここで、今回トンネル測定を行った試料は高温高压法で作成された多結晶酸素欠損型NdFeAsO_{1-y}であり、T_C~51Kである。この材料に対するトンネル分光研究は対抗電極にAuおよび縮退半導体GaAsを用いた2種類で行った。その結果、図7に示されるように、2種類の大きさの異なるギャップが存在することを、明らかにした。

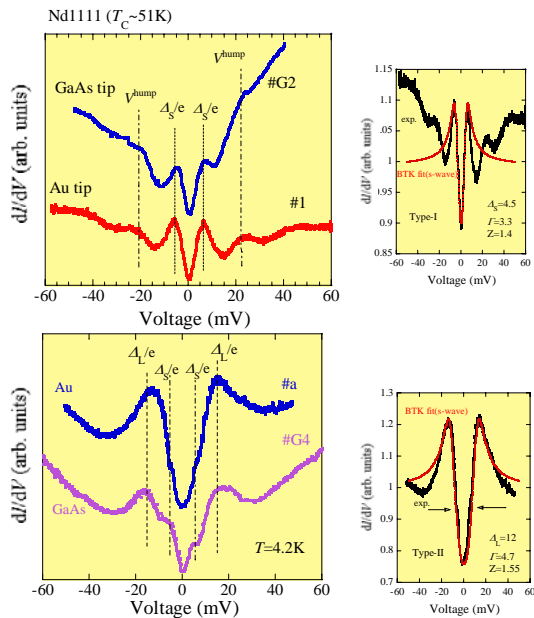


図7. Nd1111のトンネルスペクトル。(上段(下段)：小さな(大きな)超伝導ギャップを表している典型的なdI/dV。右側の図：s-wave BTK理論を用いたfitting結果

図7に見られるように、シャープな超伝導ギャップを表すスペクトルが2種類観測され、小さなSCギャップを表すケースにおいては高バイアス側に弱いピーク(もしくはhump)を表わし、その一方で大きなSCギャップを表すケースにおいては、ギャップ内にkink構造が観測され、その観測される位置は、小さなギャップが観測される位置と一致し、明らかに2種類のSCギャップが存在することを示している。また、これら2種類のスペクトルに対し、s波のBTK理論を用いて、fittingを行った結果、ギャップ内構造を再現でき、どちらのギャップもs波で矛盾しないことを示すことができた。

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 7 件)

1. N. Miyakawa, M. Minematsu, K. Ogata, M. Fujita, K. Yamada, Tunneling spectroscopy on an electron-doped Pr_{1-x}LaCe_xCuO₄ with x=0.11, Journal of Physics: Conference Series (JPCS) **150** (2009) 052163 (査読有)
2. N. Umeyama, W. Sakai, S. Mikusu, K. Tokiwa, T. Watanabe, S. I. Ikeda, N. Miyakawa, Transport Properties of Layered Ruthenates Sr₂Ru_{1-x}Zr_xO₄, Journal of Physics: Conference Series (JPCS) **150** (2009) 022094 (査読有)
3. S. Mikusu, S. Takami, K. Tokiwa, K. Takeuchi, A. Iyo, Y. Tanaka, T. Watanabe, Neutron powder diffraction of the superconductor TlBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} with different maximum T_C values (T_C = 120-132 K), Superconductor Science and Technology **21**(2008) 085014 (査読有)
4. A. Crisan, A. Iyo, Y. Tanaka, H. Matsuhata, D. D. Shivagan, P. M. Shirage, K. Tokiwa, T. Watanabe, T. W. Button, J. S. Abell, Magnetically coupled pancake vortex molecules in HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n= 6), Physical Review B **77** (2008) 144518 (査読有)
5. A. Crisan, A. Iyo, Y. Tanaka, H. Matsuhata, D. D. Shivagan, P. M. Shirage, K. Tokiwa, T. Watanabe, T. W. Button, J. S. Abell, Pancake vortex molecules in HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n=6) superconductors, Physica C **468** (2008) 714 (査読有)
6. D. D. Shivagan, P. M. Shirage, A.

Crisan, Y. Tanaka, A. Iyo, Y. Kodama, K. Tokiwa, T. Watanabe, N. Terada, N. Hamada, Vortex melting line and dimensional crossover in $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}(\text{O}_{1-y}, \text{F}_y)_2$ cuprate superconductors, *Physica C* **468** (2008)749(査読有)

7. N. MIYAKAWA, H. Hoya, A. Iyo, Y. Tanaka, K. Tokiwa, T. Watanabe, T. Kaneko, TUNNELING STUDY ON $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_8(\text{O}_{1-x}, \text{F}_x)_2$, *International Journal of Modern Physics B* **21** (2007) 3233-3237 (査読有)

[学会発表] (計 31 件)
招待講演

1. N. MIYAKAWA *et al.*, **PROBING THE SUPERCONDUCTING GAP FROM TUNNELING CONDUCTANCE ON $\text{NdFeAsO}_{0.7}$ WITH $T_C=51\text{K}$** , The seventh International Conference on New Theories, Discoveries, and Applications of Superconductors and Related Materials (New³SC-7), Beijing, China, May 13-16, 2009, **基調講演**
2. N. Miyakawa, **Tunneling Study on high- T_C superconductors, International conference in Quantum Bio-Informatics Center 2009, Tokyo University of Science (NodaCampus), 11-14 March 2009 招待講演**
3. 宮川宣明: **Tunnel Spectroscopy in apical F multilayered cuprates**, 日本物理学会 (領域8シンポジウム), 2007年9月22日、北海道大学、招待講演
4. 宮川宣明: **銅酸化物超伝導体のトンネル分光研究**, Mini-Workshop on Recent Experimental Results of Cuprates, 主催東京理科大学総合研究機構・量子生命情報

研究センター・量子グループ、2007年9月3日、森戸記念館、東京、招待講演
一般公演 (国際会議など)

5. M. Minematsu, *et al.*, Characteristic features of tunneling conductance on electron-doped cuprates, $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$, 2nd TUS International Collaboration Workshop, Tokyo, Japan, Dec 11, 2008
6. S. Kawashima *et al.*, Doping dependence of tunneling conductances on bi-layered cuprates, $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, 2nd TUS International Collaboration Workshop, Tokyo, Japan, Dec 11, 2008
7. Norio Umeyama *et al.*, Synthesis and Superconductivity on FeSe_x , 2nd TUS International Collaboration Workshop, Tokyo, Japan, Dec 10, 2008
8. K. Ogata *et al.*, Two-gaps of trilayered high- T_C cuprates, $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6(\text{O}_{1-x}, \text{F}_x)_2$, 2nd TUS International Collaboration Workshop, Tokyo, Japan, Dec 10, 2008
9. N. Umeyama *et al.*, Transport Properties of Layered Ruthenates $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$, 25th international conference on Low Temperature Physics (LT-25), Amsterdam, Holland, Aug. 6-13, 2008
10. N. Miyakawa *et al.*, Tunneling spectroscopy on an electron-doped $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ with $x=0.11$, 25th international conference on Low Temperature Physics (LT-25), Amsterdam, Holland, Aug. 6-13, 2008
一般講演 (国内会議など)
11. 高瀬浩一 *et al.*, 「遷移金属カルコゲナイド FeSe の構造評価」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月30日
12. 緒方宏多 *et al.*, 「鉄砒素系超伝導体 NdFeAsO_{1-y} のトンネル分光研究」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月28日

13. 緒方宏多 *et al.*, 「頂点フッ素系三層型超伝導体のトンネル分光研究」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月28日
14. 川島進 *et al.*, 「 $TlBa_2CaCu_2O_y$ のトンネル分光研究」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月28日
15. 峯松光政 *et al.*, 「電子ドーブ型 $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$ のドーピング依存性に対するトンネル分光研究」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月28日
16. 山崎篤志 *et al.*, 「FeSeの軟X線光電子分光」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月27日
17. 三楠聰 *et al.*, 「銅酸化物高温超伝導体 $TlBa_2CuO_y$ の高圧合成」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月27日
18. 梅山規男 *et al.*, 「FeSe超伝導体の焼結温度依存性」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月27日
19. 原嘉昭 *et al.*, 「気相法により成長したFeSe結晶の構造と物性」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月27日
20. 神山祥太 *et al.*, 「 $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CaCu_2O_{8+\delta}$ の輸送特性における化学的不均一性の影響」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月27日
21. 石原大輔 *et al.*, 「多層型超伝導体 $HgBa_2Ca_4Cu_5O_{12+\delta}$ の熱起電力測定」: 日本物理学会、立教大学、2009年3月27日
22. 梅山規男 *et al.*, 「 $Sr_2Ru_{1-x}Zr_xO_4$ のゼーベック効果」: 日本物理学会、岩手大学上田キャンパス、2008年9月21日
23. 梅山規男 *et al.*, 「FeSexの合成と超伝導性」: 日本物理学会、領域8インフォーマルミーティング「鉄化合物新超伝導体の物理」、岩手大学上田キャンパス、2008年9月21日
24. 緒方宏多 *et al.*, 「 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ の単結晶育成と物性研究」: 日本物理学会、岩手大学上田キャンパス、2008年9月20日
25. 川島進 *et al.*, 「常圧合成された $TlBa_2CaCu_2O_y$ の物性測定」: 日本物理学会、岩手大学上田キャンパス、2008年9月20日
26. 峯松光政 *et al.*, 「単結晶 $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$ のトンネル分光研究」: 日本物理学会、岩手大学上田キャンパス、2008年9月20日
27. 井野瀬貴史 *et al.*, 「最適ドーブ状態の T_C の異なる $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ の圧力効果」: 日本物理学会、岩手大学上田キャンパス、2008年9月20日
28. 宮川宣明 *et al.*, 「 $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$ ($x=0.11$)のトンネル分光」: 日本物理学会、近畿大学本部キャンパス、2008年3月24日
29. 浅野裕生 *et al.*, 「銅酸化物超伝導体におけるPd置換効果」: 日本物理学会、近畿大学本部キャンパス、2008年3月24日
30. 川島進 *et al.*, 「 $TBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n=1-2$)の常圧合成」: 日本物理学会、近畿大学本部キャンパス、2008年3月24日
31. 井野瀬貴史 *et al.*, 「 $TlBa_2Ca_3Cu_4O_y$ の常圧合成」: 日本物理学会、近畿大学本部キャンパス、2008年3月24日

〔図書〕(計1件)

N. Tsuda, D. Shimada and N. Miyakawa, Nova Science Publishers, Inc., *New Research on Superconductivity*, 2007, 215(p.105-141)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮川 宣明 (MIYAKAWA NOBUAKI)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号: 20246680

(2) 研究分担者

常盤和靖 (TOKIWA KAZUYASU)

東京理科大学・基礎工学部・講師

研究者番号: 60307709