

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03513

研究課題名(和文)電子ドーピング系銅酸化物超伝導体の電子状態の光学的研究

研究課題名(英文)Optical study for electronic state of electron-doped superconducting copper oxides

研究代表者

田島 節子(Tajima, Setsuko)

大阪大学・理学研究科・名誉教授

研究者番号：70188241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：この30年来信じられてきた電子ドーピング型銅酸化物の電子相図が、近年になって見直されている。新しい還元処理方法で正しい酸素濃度にしたと言われている試料に対し、酸素欠損がないかどうかを光学的手法(赤外分光、ラマン分光)で調べたところ、強還元した試料とそうでない試料のどちらにも、群論で予想される格子振動モード以外のものが観測された。これらは結晶欠陥の存在を示唆する。ただし、欠陥由来の振動モードは、酸素濃度の異なる両方の試料で観測され、酸素欠損に由来するものではないと考えられる。従って、強還元処理によって得られた新しい相図は、少なくともCe濃度5%以上では、本質的なものである可能性が高い。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モット絶縁体に電子を注入した場合と正孔を注入した場合が同じかどうか、といういわゆる「電子・正孔対称性問題」は、長らく議論されてきた。銅酸化物高温超伝導体が発見されてから約30年、電子注入系と正孔注入系の電子相図は、ほぼ対称と理解されてきた。最近になって、強還元して正しい酸素濃度にした試料では、非常に僅かな正孔注入(場合によっては注入なし)で超伝導になるという電子相図が報告され、その正否が議論されている。本研究で強還元による有為な酸素欠損はないことが示され、僅かな正孔注入で超伝導になるという新しい電子相図が本質的なものであることが支持された。即ち、電子・正孔注入は非対称であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Recently the electronic phase diagram for electron-doped superconducting cuprates has been reconsidered, although it had been widely accepted for the last 30 years. By measuring far-infrared and Raman scattering spectra, we have examined the presence of oxygen deficiency in two samples, the as-grown crystal and the strongly reduced crystal. For both samples, we observed additional phonon modes that are not expected from the group theory. These are ascribed to the defect-induced modes. However, because these defect-induced modes are commonly observed in both samples, namely, independent of oxygen content, we judged that they are not induced by oxygen deficiency. As a conclusion, we found no evidence for oxygen deficiency in optical spectra. This indicates that the newly proposed phase diagram for the strongly reduced samples is intrinsic for this system.

研究分野：高温超伝導

キーワード：強相関電子系 銅酸化物超伝導体 赤外スペクトル ラマン散乱スペクトル

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体は、発見から30年以上が経過しているが、その超伝導機構を含め電子状態について多くの謎が残ったままである。高温超伝導は、モット絶縁体に電子或は正孔のキャリアをドーピングすることで出現することが広く知られているが、それに関して最近、電子ドーピング系 ($\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CO}_4$; Ln=Nd, Pr など) で、微量のキャリアドーピング (或はドーピングなし) で高い超伝導転移温度が出現することが報告された¹⁻⁴⁾。これは、強い電子相関のために絶縁体化しているモット絶縁体に、電子をドーピングした場合と正孔をドーピングした場合が同等に扱えるかどうかという「電子・正孔対称性問題」とも関連し、本物質系の電子状態の理解に根本的な問いが投げかけられたと言える。実際、理論からも、電子ドーピング系の結晶構造 (頂点酸素のない T'214 型) では、電子相関の大きさ U はかなり小さいことが指摘されており、キャリアドーピング前の母物質がモット絶縁体となることも自明ではない⁵⁾。これまでの研究では、試料中の過剰酸素が十分除去していなかったために、間違っただけの電子相図に至ったというのが、議論見直し論の主な主張であるが、結晶中の酸素量を実験的に決定することが難しいため、議論がなかなか収束していない。

現在報告されている様々な電子ドーピング系銅酸化物の電子相図^{1,3,6,7)} (図1)の中で、どれが正しいものなのかを明らかにするためには、過剰酸素のない純粋な単結晶を用いた実験が必要不可欠である。また、強還元によって本来あるべき酸素まで抜けて酸素欠損状態になっており、それによって系に電子が結果的にドーピングされている、という主張の真偽を確かめるためにも、酸素欠損の有無を調べることも喫緊の課題である。

我々はこれまで、様々な還元処理方法で作製された $(\text{Pr,Ln})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 単結晶について、広い周波数・温度範囲で光学スペクトルを測定してきた。それにより、強還元試料では、 $x=0.05$ 以上で高温超伝導出現に必要な十分なキャリアが注入されていることを、バルクの性質として確認した。これは、提案されている電子相図のうちの一つ (図1b) を強く支持するものである。ここでキャリア注入が強還元による酸素欠損 ($\delta < 0$) による可能性がないかどうか、また $x < 0.05$ の低電子ドーピング領域ではどうなのかが、次の課題である。

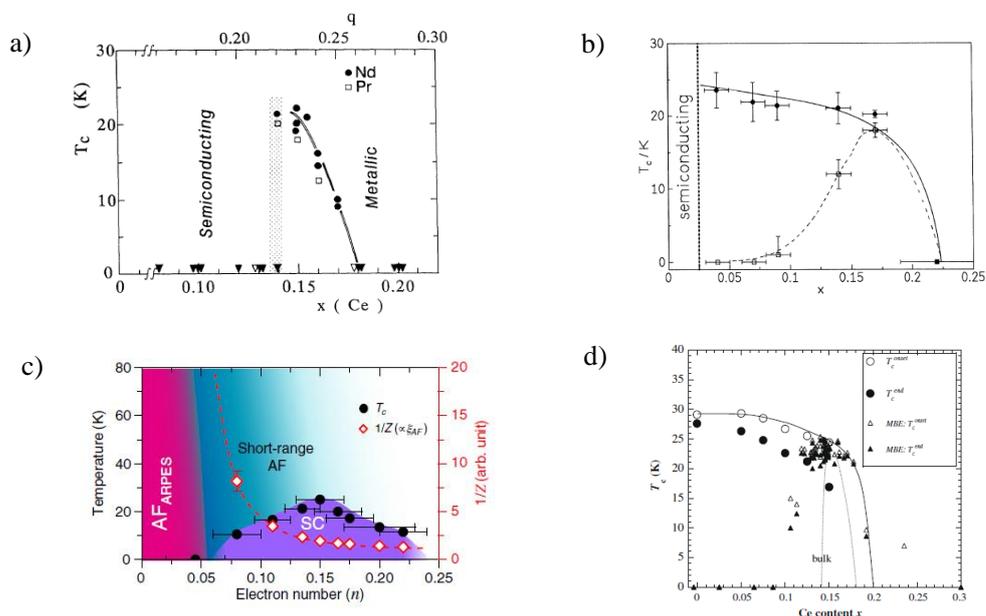


図1 電子ドーピング系銅酸化物について報告されている様々な電子相図
 [a) は文献 6、b) は文献 1、c) は文献 7、d) は文献 3 より引用]

2. 研究の目的

上記背景に基づき、以下の二つの目標を置いた。

(1) 強還元試料における酸素欠損の有無を調べること。

過剰酸素の取り除くために、非常に強い還元アニール処理を行うことが必要とされている。これにより、過剰酸素 (頂点酸素) は十分取り除ける一方で、本来存在すべき銅酸素面内或はブロック層の酸素までもが欠損してしまう可能性もある。その場合、銅酸素面内には実効的に電子がドーピングされることになり、超伝導が発現するなど、真の電子相図とは異なるものが観測されてしまう。従って、酸素欠損の有無を調べることは、本問題の論争に決着をつけるために、最も重要な課題である。

(2) Ce 濃度 5%以下の低ドーピング領域電子状態を調べること。

酸素濃度の問題が解決し、超伝導相が従来言われてきたより広い範囲で広がっていることが明らかになった場合、次の疑問は、「どこまで広がっているのか」ということである。Ce 濃度がゼロ（即ち電子ドーピングなし）でも超伝導が発現するかどうかは、本系の電子状態の理解において根本的に重要な問題である。このためには、バルク単結晶についてバルク敏感な実験手法で電子状態を調べる必要がある。

3. 研究の方法

酸素欠損の有無を調べることは、通常の化学分析では非常に難しい。本研究では、赤外分光やラマン散乱分光を用いて、格子欠陥由来の振動モードの有無を調べ、検討することとした。

(Pr,La)_{2-x}Ce_xCuO_{4+δ}単結晶は、連携研究者（上智大学足立匡氏）より提供を受けた。x=0.05, 0.10 の2種類のCe 濃度試料について、結晶育成したままの as-grown 試料(δ>0)と強還元アニール処理によって高い超伝導転移温度を示す試料(δ~0)、更には強還元アニール処理後2年経過した試料など、いくつかの試料について、赤外スペクトル及びラマン散乱スペクトルを測定した。

赤外活性フォノンには、ab 面内偏光スペクトルでは多数のキャリアに遮蔽されて観測できないため、ac 面が表面に出ている単結晶を用意し、表面研磨の後、c 軸偏光の光学反射スペクトルを測定した。ラマン散乱スペクトルについては、zz, zx, xx, z'z' の4つの偏光配置で測定を行った。

第2の目的である低Ce 濃度領域の電子状態研究については、これまで通り、光学反射スペクトルを遠赤外領域から紫外光領域までの広い周波数領域、室温からヘリウム温度までの広い温度範囲で測定することとした。多結晶試料では銅酸素面内の電子状態のみを抜き出すことが不可能なので、単結晶が必須であるが、連携研究者の努力にも関わらず、5%より低濃度の単結晶をどうしても作製できないという事態となった。従って、これについては研究を断念することとなった。

4. 研究成果

(1) 赤外分光の結果

測定を行ったのは、酸素濃度がそれぞれ異なると思われる3つの(Pr,La)_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4+δ}単結晶である。試料#1は強還元アニール処理を行った直後のもの、試料#2は強還元アニール処理を行った後2年経過したもの、試料#3は結晶育成したままアニール処理を行っていないもの、である。試料#1, #2は、低温で超伝導を示すが、試料#2の超伝導体積分率は試料#1の1/7程度に減少している。（超伝導転移温度 T_c はあまり変わらない。）これは、時間経過により大気中から酸素を取り込み、試料の酸素濃度が還元直後より高くなったためと考えられる。即ち、試料#2中の酸素濃度分布には著しい不均一があり、酸素過剰の部分は非超伝導となっている可能性が高い。As-grown の試料#3は、超伝導を示さない。

図2に、5Kにおける3つの試料のc 軸偏光反射スペクトルと、それを Kramers-Kronig 変換して得られた伝導度スペクトルを示す。3つの試料ともほぼ同じ周波数に格子振動（フォノン）によると思われる吸収ピークを示す。伝導度スペクトルのピークから読み取ったフォノン周波数は、135cm⁻¹（モード1）、273cm⁻¹（モード2）、392cm⁻¹（モード3）、500cm⁻¹（モード4）である。群論からは、本結晶構造には3つのc 軸偏光モード（A_{2u}）が存在することがわかっている。今回観測された4つのフォノンピークのうち、過去の報告と照らし合わせ、モード1, 2, 4がA_{2u} モードと考えられる。モード3は、群論では予想されていないことから、格子欠陥によって誘起された振動モードである可能性が高い。ただし、酸素濃度が異なる3つの試料のすべてで観測されていることから、これが酸素欠損によって誘起されたものとは考えられない。特に、as-grown 試料については、試料#3以外に別の場所から切り出した試料でも測定したが、同じ結

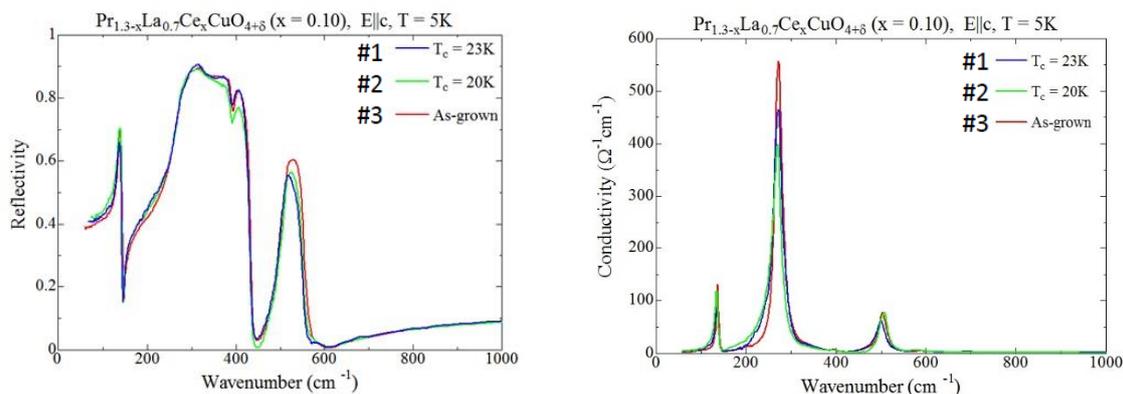


図2 様々な酸素濃度の(Pr,La)_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4+δ}単結晶のc 軸偏光反射スペクトル（左）と伝導度スペクトル（右）

果となり、この結果が本質的なものであると結論づけられる。酸素過剰となっている as-grown 試料でモード3が観測されることは、これが酸素欠損由来でない強力な証拠である。一方、過去に報告されている Pr_2CuO_4 や $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ の c 軸偏光赤外スペクトルには、モード3に相当するピークが観測されていない⁸⁾。このことから、モード3は、Pr/La の置換などカチオンサイトの結晶の乱れによって誘起されたものである可能性が考えられる。

(2) ラマン散乱分光の結果

赤外活性フォノンモードには、酸素欠損の証拠を見つけることができなかつたため、ラマン活性フォノンについても調べることにした。図3は、 $x=0.10$ の組成について、as-grown 単結晶と強還元単結晶のそれぞれのラマン散乱スペクトルを測定した結果である。測定は ac 面を用い、入射光と散乱光が zz, zx, xx, z'x' 偏光となる配置で行った。純粋な結晶構造では、群論から A_{1g} モードが一つ、 E_{2g} モードが二つ、 B_{1g} モードが一つ観測されることがわかっている。図3のスペクトルで見られる 230cm^{-1} のピークは A_{1g} モード、 310cm^{-1} のピークは B_{1g} モード、 150cm^{-1} と 460cm^{-1} のピークは E_g モードと同定できる。 590cm^{-1} 付近の巨大な A_{1g} ピークについては、起源が不明だが、過去の研究でも明瞭に観測されており⁹⁾、この物質の本質的なものと考えられる。文献9では、Ce 原子周辺の酸素の変位によって誘起された酸素の振動モードであろうと予想している。本研究の興味は、酸素欠損に起因したモードが見られないかということであるが、as-grown 試料と強還元試料のスペクトルに大きな違いはなく、ラマン散乱スペクトルからは酸素欠損の兆候は見られないと結論できる。

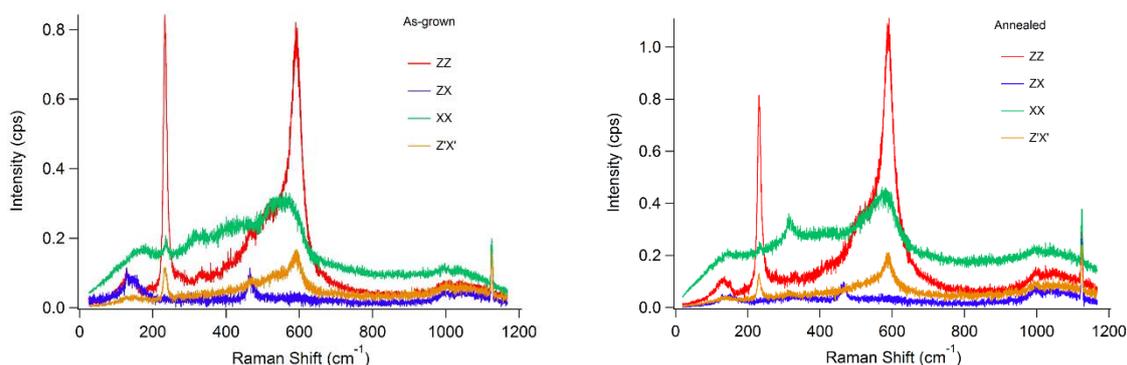


図3 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.10$) 単結晶の as-grown 試料 (左) と強還元試料 (右) の各種偏光でのラマン散乱スペクトル

(3) 測定結果から電子ドーピング系銅酸化物超伝導体の電子相図について言えること

本研究から、強還元アニール処理は酸素濃度を下げる効果があるものの、本来あるべき酸素を顕著に欠損させるような効果は、見られないことがわかった。このことは、以前の研究で得られた図1b)の相図で横軸のCe濃度がキャリア濃度にほぼ等しいことを意味しており、図1c)とは明らかに異なる。今回はCe濃度5%以下の単結晶が作製できなかったために、この相図の左端($x=0$)付近がどうなっているは、議論できないが、反強磁性相があったとしても非常に狭いこと、超伝導転移温度は $x=0$ に向かって下がらず一定であること、など図1b)が本質的な相図に近いことがわかった。

<参考文献>

- 1) M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach, and K. Westerholt, Phys. Rev. Lett. **74**, 4927 (1995).
- 2) A. Tsukada *et al.*, Solid State Commun. **133**, 427 (2005).
- 3) O. Matsumoto *et al.*, Physica C **469**, 924 (2009).
- 4) T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 063713 (2013).
- 5) C. Weber, K. Haule, and G. Kotliar, Nat. Phys. **6**, 574 (2010).
- 6) H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).
- 7) D. Song *et al.*, Phys. Rev. Lett. **118**, 137001 (2017).
- 8) S. Tajima *et al.*, Phys. Rev. B **43**, 13 (1991).
- 9) M. L. Sanjuan, M. A. Laguna, S. Pinol, P. Canfield, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **46**, 8683 (1992).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 R. Ohnishi, M. Nakajima, S. Miyasaka, S. Tajima, T. Adachi, T. Ohgi, A. Takahashi, and Y. Koike	4. 巻 87
2. 論文標題 Optical study of electron-doped cuprate Pr _{1.3} -xLa _{0.7} Ce _x CuO ₄ +d in underdoped regime: Revisit the phase diagram	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 043705/1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.87.043705	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Ito, K. Mizutamari, M. Nakajima, S. Miyasaka, N. Sasaki, N. Yamaguchi, T. Watanabe and S. Tjima
2. 発表標題 Study of optical properties of triple layer cuprates Bi2223
3. 学会等名 The 32nd International Symposium on Superconductivity（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水溜勝也、大西諒太、中島正道、宮坂茂樹、田島節子、洲村拓哉、足立匡
2. 発表標題 光学フォノンスペクトルから見る(Pr,La,Ce)2CuO4の還元アニール効果
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中島 正道 (Nakajima Masamichi) (20724347)	大阪大学・理学研究科・助教 (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	水溜 勝也 (Mizutamari Katsuya)		
研究協力者	ティン ツイーハオ (Tin Zi How)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関