

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20244060

研究課題名（和文） 高温超伝導体の超伝導ギャップ構造の解明

研究課題名（英文） Superconducting gap in high-temperature superconductors

研究代表者

花栗 哲郎 (HANAGURI TETSUO)

独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・専任研究員

研究者番号：40251326

研究成果の概要（和文）：

走査型トンネル顕微鏡法／分光法を用いた銅酸化物、及び鉄系超伝導体の研究を行った。銅酸化物超伝導体の母物質である Mott 絶縁体にドーピングされたキャリアは、結晶格子の対称性を破る擬ギャップ状態を局所的に誘起することを見出した。また、磁場を印加することによって超伝導ギャップの位相を知る新しい手法を開発し、鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造を明らかにした。さらに、これらの超伝導体における量子化磁束の電子状態の研究を行った。

研究成果の概要（英文）：

We have investigated cuprate and iron-based superconductors by scanning tunneling microscopy/spectroscopy. We found that carriers doped into a Mott insulator, which is a parent material of cuprate superconductors, induce a pseudo-gap state which breaks symmetry of the underlying lattice. We developed a technique which enables us to analyze the phase of superconducting gap. Using this new technique, we determined the superconducting-gap structure of an iron-based superconductor. We have also studied electronic states of quantized vortices in these superconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	21,700,000	6,510,000	28,210,000
2009年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2010年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	34,600,000	10,380,000	44,980,000

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：走査型トンネル顕微鏡、銅酸化物超伝導体、鉄系超伝導体、超伝導ギャップ、擬ギャップ

## 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体は、異常に高い超伝導転移温度を持つ興味深い物質群であり、現

代物性物理学の中心的研究対象の一つである。しかし、その発見から四半世紀を経た今日でも、銅酸化物における超伝導発現機構に関しては、磁性が関与していること以外のコ

ンセンサスは得られていない。

銅酸化物の問題の困難さは、電子相関が本質的に重要な役割を果たす系であり理論的な取扱いが困難であること、超伝導状態の特徴付ける超伝導ギャップに関する系統的情報がほとんど得られていないことにある。

銅酸化物における高温超伝導は、強相関効果のために電子が局在した反強磁性 Mott 絶縁体にキャリアをドーピングすることによって生じる。したがって、両者が隣接するキャリア濃度が少ない領域（アンダードーピング領域）における電子状態を理解することが、強相関効果と超伝導の関係を理解し、超伝導発現機構を解明する上でとりわけ重要である。

アンダードーピング領域における特徴は、擬ギャップと呼ばれる電子状態にある。角度分解光電子分光 (ARPES) や走査型トンネル顕微鏡法/分光法 (STM/STS) により、擬ギャップ状態は、電子クラスターグラス、Fermi アークといった、実空間、波数空間における電子状態の「不均一」と密接な関係があることが示唆されてきた。しかし、擬ギャップと超伝導の関係が最も顕著になる超伝導が発現するキャリア濃度近傍の試料を得ることは容易ではなく、加えて、超伝導ギャップを詳細に調べるための実験手法が十分に発達していなかったことから、擬ギャップと超伝導の関係の理解は進んでいなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、超伝導の「不均一」を、高温超伝導の発達過程の一形態であるにとらえ、非超伝導相からの超伝導の発達過程を分光学的に明らかにすることを目的とした。具体的には、(1) 極アンダードーピング領域の非超伝導状態、(2) アンダードーピング領域での転移温度以上の擬ギャップ状態、(3) 過剰ドーピング領域での転移温度以上の通常金属状態、(4) 強磁場で完全に超伝導が抑制された状態、のそれぞれから超伝導領域に至る過程で超伝導ギャップがどのように発達するか明らかにし、超伝導ギャップと擬ギャップの関係を中心に、銅酸化物の電子状態の物理的描像を得ることを最終目的に設定した。

(2) に関しては、本研究の開始後に他のグループが高品質なデータをすでに取得していることが分かり、また(3)に関して、十分な均一度を持つ試料の作製が困難であることが分かったため、絶縁体から超伝導体へと変わる境界領域の研究と、磁場中における超伝導ギャップの振る舞いの研究に注力することにした。

また、本研究課題の期間中に、銅酸化物には及ばないものの、異常に高い転移温度を有する全く新しい物質群として鉄系超伝導体が発見され、その超伝導機構解明を目指して、

世界的に爆発的な研究が始まった。鉄系超伝導体の超伝導ギャップの特徴を明らかにする上で、本研究で培った我々の技術が有効であるので、当初の計画を一部変更し、鉄系超伝導体の超伝導ギャップの研究も行い、銅酸化物と比較することも目的に加えた。

## 3. 研究の方法

擬ギャップ状態は電子クラスターグラスと呼ばれる電子状態の不均一化で特徴づけられるため、空間分解能を持つ STM/STS を利用した分光イメージングを手法として採用した。分光イメージングは、STM 像の各ピクセルでトンネル分光を行い、各エネルギーにおける分光学的な地図を作成する手法である。分光イメージングを行うと、単に量的に豊富な実空間の情報が得られるだけでなく、Fourier 変換を行うことで波数空間の情報も得ることが可能になる。この特徴は、波数空間で定義される超伝導ギャップの特徴を明らかにする上で、非常に重要かつ強力である。

STM は表面敏感な手法であるので、測定試料は劈開性を有することが望ましい。また、劈開面は電気的に中性でなければ、電子的表面再構成によって、表面ではバルクとは全く異なる電子状態が実現されてしまう。また銅酸化物では、絶縁体超伝導体境界領域の単結晶試料を育成できる物質でなければならない。そこで、銅酸化物試料としては、このような条件を全て満たす  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ( $x = 0.06 \sim 0.12$ ) を用いた。鉄系超伝導体としては、Fe(Se, Te)、LiFeAs の研究を行った。

## 4. 研究成果

### (1) アンダードーピング領域の超伝導発達過程解明

図 1 に  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の絶縁性試料 ( $x = 0.06$ ) の STM 像とスペクトルの例を示す。#1 のスペクトルのように、アンダードーピング領域の超伝導を示す試料に存在するものと同様の V 字型擬ギャップスペクトルが観測された。これは絶縁性試料においても擬ギャップが存在することを示している。一方、絶縁性試料における新たなスペクトルとして、#2 のスペクトルのように、フェルミ準位に関して非対称性が大きく明瞭な擬ギャップを示さない U 字型スペクトルが観測された。そこで、電子状態の発達過程を調べるために、この絶縁性 U 字型スペクトルから V 字型擬ギャップスペクトルへの変化をドーピングと場所の関数として詳細に調べた。擬ギャップの大きさを定量的に評価するために、非占有状態のスペクトルに対し拡張 Dynes 関数によるフィッティングを行った。それにより求められた擬ギャップの大きさ

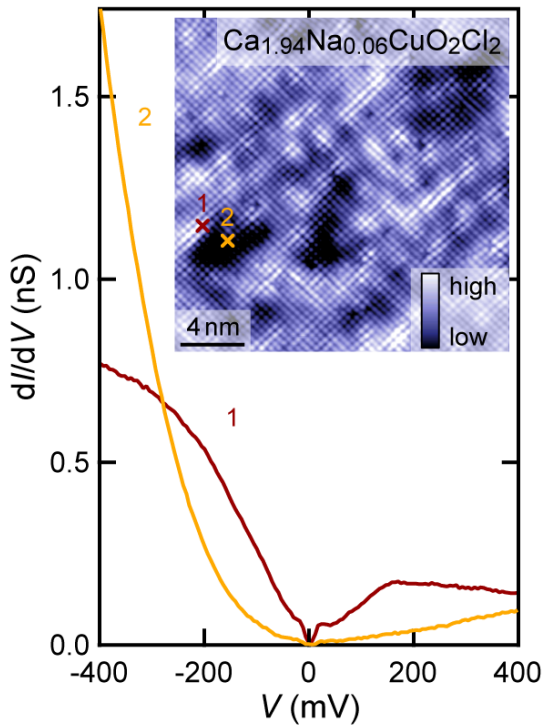


図 1:  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ( $x = 0.06$ ) の STM 像とスペクトルの例。

の空間分布をマップしたものが図 2 である。擬ギャップのサイズが大きくなるにつれて擬ギャップそのものが非明瞭になる特徴がある。すなわち、図 2 の中で、紫から青の領域では明瞭な擬ギャップは観測されず、黄から緑の領域では擬ギャップが観測される。さらに、空間分解能を上げた測定から、擬ギャップ領域では、擬ギャップの大きさの空間分布が、結晶格子の 4 回対称性ではなく、2 回対称性を示すことが判明した。

同様の測定と解析をドーパ量の異なる試料についても行い、擬ギャップの発達過程について判明した事柄は以下の通りである。まず、(1) V 字型擬ギャップを示すナノスケール領域 (2 回対称) が、U 字型絶縁性スペクトルを示す背景 (4 回対称) の中に埋め込まれるように現れる、(2) ドーパ量の増加に従い、擬ギャップ領域が増加し、互いに接触するドーパ量で超伝導が現れる、(3) 超伝導組成では V 字型擬ギャップを示す領域が卓越し、U 字型絶縁性スペクトルを示す領域は消滅する。

これらの実験事実は、擬ギャップ状態が局所的な対称性の破れを伴う短距離秩序状態であること、ドーピングに伴う電子状態の発達過程は対称性の異なる 2 つの電子状態が共存する不均一なものであること、擬ギャップと超伝導の関係はこれまでに考えられていたような単純な競合関係ではなく、協力的な側面があること、を示している。

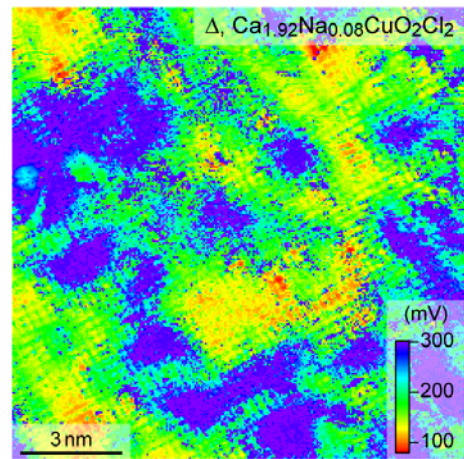


図 2:  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ( $x = 0.08$ ) における擬ギャップの大きさの空間分布。

## (2) 銅酸化物における準粒子干渉効果と超伝導ギャップの磁場効果

銅酸化物では、超伝導ギャップがノードを有する  $d$  波対称性を持つことが知られている。このため、波数空間における準粒子の等エネルギー面はバナナ形をしており、その先端に特異的に状態密度の高い場所が現れる (図 3)。系に準粒子の散乱体が存在すると、準粒子の波動関数の干渉が起こり、8 つの状態密度の高い波数同士を結ぶ 7 本の散乱ベクトル (オクテットベクトル) で特徴づけられる電子定在波が実空間で観察される。この効果は、準粒子干渉として知られている。7 本のベクトルは分光イメージに現れる干渉パターンを Fourier 解析から求められ、そのエネルギー依存性から、Fermi 面の形状とともに、超伝導ギャップの分散関係を求めることができ

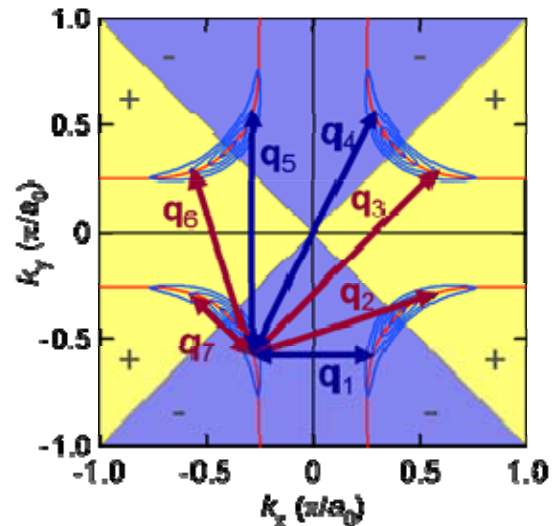


図 3: 銅酸化物における Fermi 面 (赤線)、波数空間の準粒子の等エネルギー面 (青線) 及び散乱ベクトル。背景の色は超伝導ギャップの位相の符号を表す。

る。

本研究では、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ( $x = 0.14$ ) の準粒子干渉効果の観察から、超伝導ギャップに対する磁場の効果を明らかにした。その結果、磁場によってノード近傍の超伝導ギャップが抑制され、Fermi エネルギーにおける状態密度が上昇することを見出した。状態密度の磁場依存性は、量子化磁束周囲を流れる超伝導電流によるスペクトルのシフトに起因する Volovik 効果で良く説明できることが分かった。

### (3) 位相敏感 STM の開発

銅酸化物における超伝導ギャップの磁場効果を研究する過程で、STM を用いて超伝導ギャップの位相情報を得ることのできる全く新しい手法の開発に成功した。図 4 に 11 T の磁場中と磁場を印加しない状態で得た  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ( $x = 0.14$ ) の準粒子干渉パターンの Fourier 変換像の差像を示す。各スポットは各オクテットベクトルに対応するが、その磁場応答は、二種類に分けられる。図 4 の青色は磁場印加によってその強度が増加したことを、赤色は逆に強度が低下したことを示している。図 4 と図 3 の比較から、超伝導ギャップの符号が同じ領域を繋ぐ散乱は、磁場によってその強度を増し、散乱前後で符号が逆転する場合は、磁場によって強度が抑制されることがわかる。

このような違いが現れる原因は、超伝導状態における準粒子の散乱過程を支配するコヒーレンス因子の効果として理解できる。コヒーレンス因子は、散乱の時間反転対称性と、始状態と終状態のギャップの位相の相対符号に依存する。時間反転に対して偶なスカラー散乱の場合、始状態と終状態で超伝導ギャップの符号が反転する過程が準粒子干渉を支配するのに対し、時間反転に対して奇な磁氣的散乱では、ギャップの符号を保存する過程が支配的になる。また、超伝導ギャップの振幅が空間的に変化している場合、いわゆる Andreev 散乱が生じるが、この場合は、磁氣的散乱と同じ効果が期待される。

磁場を印加すると、磁束が量子化された渦糸の形で試料内に侵入する。渦糸周りには超伝導電流が流れており時間反転対称性を破るため、磁氣的散乱体と同様に振る舞う。また、渦糸の中心では超伝導ギャップの振幅は零になっているので、Andreev 散乱が引き起こされる。すなわち、磁場を印加することにより符号保存散乱が選択的に増大するという実験結果を説明できる。

この効果を利用することにより、波数分解したギャップの位相構造を知ることができる。すなわちギャップの符号変化を伴うエキゾチックな超伝導体の研究を行う上で汎用性のある強力な手法となりうる。この成果は、

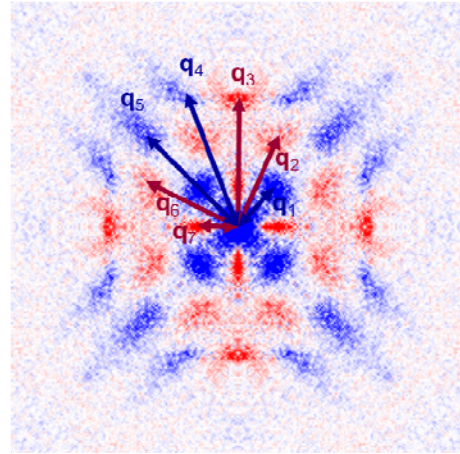


図 4: 分光イメージの Fourier 変換像に現れる準粒子干渉パターンに対する磁場効果。

本研究とともに、特定領域研究（平成 17 ～ 21 年度）研究課題：「100 テスラ領域の強磁場スピン科学」によって得られたものである。

### (4) 鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造の解明

鉄系超伝導体は、銅酸化物と異なりマルチバンド系であり、その Fermi 面は、 $\Gamma$  点周りの正孔ポケットと、M 点周りの電子ポケットから構成されている。鉄系超伝導の発見直後から、これらの非連結ポケットのネスティングに起因するスピン揺らぎが超伝導発現機構である可能性が理論的に示唆された。この機構によると、超伝導ギャップの符号が正孔ポケットと電子ポケットで反転したいわゆる  $s_{\pm}$  波超伝導が実現される。一方、軌道揺らぎに基づく超伝導機構も提唱されており、この場合は符号反転を伴わない通常の  $s$  波超伝導となる。したがって、正孔ポケットと電子ポケットの間の超伝導ギャップの相対符号を知ることが極めて重要である。

$s$  波と  $s_{\pm}$  波は、同じ対称性を持つために両者を区別することは非常に困難であり、位相敏感性と波数弁別性の両方を兼ね備えた手法を適用しなければならない。本研究で開発した位相敏感 STM は、この条件を満たしている。

10 T の磁場中と磁場を印加しない状態で得た  $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$  の準粒子干渉パターンの Fourier 変換像の差像を図 5 に示す。 $\mathbf{q}_1 \sim \mathbf{q}_3$  の散乱ベクトルは、ポケット間散乱に起因しており、 $\mathbf{q}_2$  は正孔ポケットと電子ポケット間の散乱を、 $\mathbf{q}_3$  は隣り合う電子ポケット間の散乱に対応する。磁場の印加により、 $\mathbf{q}_2$  の強度は減少し、 $\mathbf{q}_3$  の強度は増加している。この結果は、 $\mathbf{q}_2$  は符号反転散乱、 $\mathbf{q}_3$  は符号保存散乱であることを意味しており、 $s_{\pm}$  波超伝導を強く支持する。すなわち、鉄系超伝導でも銅酸化物と同様、磁氣的なメカニズムで超伝導が

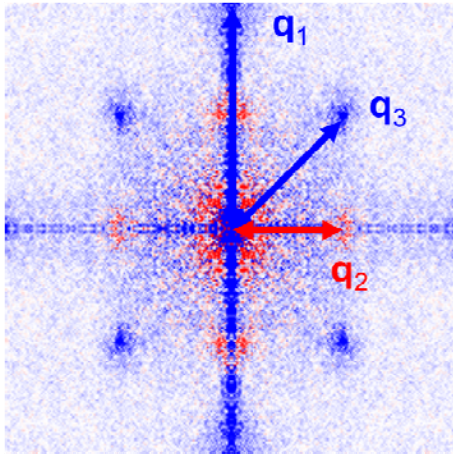


図5: Fe(Se, Te)の準粒子干渉パターンに対する磁場効果。

発現していることが示唆される。

#### (4) 高温超伝導体における渦糸の電子状態の研究

渦糸芯における超伝導ギャップの抑制を調べるため、渦糸観察が比較的容易な銅酸化物  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  の磁場中分光イメージングを行った。この物質の渦糸芯にはチェッカーボード状の長周期構造が存在することが知られているが、チェッカーボードの周期は、準粒子干渉模様様の周期の一部と一致しており、渦糸芯チェッカーボードが Fermi 面効果であることが示唆される。また、渦糸の中心では、状態密度の鋭いピークが Fermi エネルギーの近傍に存在することが分かった。これらの振る舞いは、渦糸芯が高々数個の渦糸芯束縛状態しか持たない量子極限にあり、波動関数の Friedel 振動がチェッカーボード状に観測されていると考えれば理解できる。

鉄系超伝導体  $\text{LiFeAs}$  でも渦糸が量子極限にある兆候を見出した。

#### 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8件)

1. T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Mazaki, Y. Uwatoko, H. Takagi, Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy of Vortices in  $\text{LiFeAs}$ , Phys. Rev. B, 査読有, in press, 2012.
2. Y. Kohsaka, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, J. C. Davis, H. Takagi, Visualizing the emergence of the pseudogap state, and the evolution to superconductivity, in a lightly hole-doped Mott insulator, Nature

Physics, 査読有, in press, 2012.

3. 花栗哲郎, STM/STS で見た鉄系超伝導体の超伝導ギャップ, 材料の科学と工学, 査読有, Vol. 48, No. 2, pp. 52-56, 2011.
4. 花栗哲郎, 超伝導体を探る針~分光イメージング走査型トンネル顕微鏡~, 日本物理学会誌, 査読有, Vol. 66, No. 3, pp. 186-194, 2011.
5. T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki and H. Takagi, Unconventional s-Wave Superconductivity in  $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ , Science, 査読有, vol. 328, pp. 474-476, 2010.
6. T. Hanaguri, Y. Kohsaka, M. Ono, M. Maltseva, P. Coleman, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, H. Takagi, Coherence Factors in a High- $T_c$  Cuprate Probed by Quasi-particle Scattering off Vortices, Science, 査読有, vol. 323, pp. 923-926, 2009.
7. 花栗哲郎, STM で見る高温超伝導体の渦糸, バリテイ, 査読無, vol. 23, pp. 50-54, 2008.
8. 花栗哲郎, 電子分光用走査型トンネル顕微鏡, 検査技術, 査読無, vol. 13, pp. 31-39, 2008.

[学会発表] (計50件)

1. STM/STS studies of iron-based superconductors, T. Hanaguri, International Workshop "Iron-Based Superconductors, 2012-03-23, Munich, Germany.
2. Visualizing the Emergence of the Pseudogap State and Its Transition to Superconductivity in a Lightly Hole-Doped Mott Insulator, Yuhki Kohsaka, UK-Japan Meeting 2012, University of Tokyo, 2012-01-10, Tokyo, Japan.
3. STM/STS を用いた銅酸化物高温超伝導体の電子自己組織化と準粒子状態に関する研究, 幸坂祐生, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011-09-21, 富山大学.
4. Spectroscopic-Imaging STM Studies of Superconducting Gap in Unconventional Superconductors, T. Hanaguri, The 26th International Conference on Low Temperature Physics, 2011-08-16, Beijing, China.
5. STM/STS studies of the superconducting gap in iron-based superconductors, T. Hanaguri, Gordon Research Conference on Superconductivity, 2011-06-08, Waterville Valley, USA.
6. STM/STS studies of the

- superconducting gap in iron-based superconductors, T. Hanaguri, Aspen Winter Conference “Contrasting Superconductivity of Pnictides and Cuprates”, 2011-01-26, Aspen, USA.
7. STM/STS studies on iron-based superconductors, T. Hanaguri, KITP workshop on the Iron-Based Superconductors, 2011-01-18, Santa Barbara, USA.
  8. Spectroscopic-imaging STM studies on unconventional superconductors, T. Hanaguri, 18th International Vacuum Congress, 2010-08-24, Beijing, China.
  9. Spectroscopic-Imaging Scanning Tunneling Microscopy on Iron-Based Superconductors, T. Hanaguri, The 9th International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors, 2010-05-27, Shanghai, China
  10. Emergence of local broken symmetries with hole-doping in  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , Y. Kohsaka, The 9th International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors, 2010-05-28, Shanghai, China.
  11. 分光イメージングSTMで見た鉄系超伝導体のギャップ対称性, 花栗哲郎, 日本物理学会第65回年次大会, 2010-03-21 岡山大学.
  12. Local Order in the Cuprate Superconductors Probed by Spectroscopic Imaging Scanning Tunneling Microscopy, Yuhki Kohsaka, CM-DTC Symposium, 2009-11-28, St. Andrews, UK.
  13. Phase-sensitive quasi-particle interference effects in high- $T_c$  superconductors, T. Hanaguri, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, 2009-09-08, Tokyo, Japan.
  14. Magnetic-field effects on the quasi-particle interference in cuprates, T. Hanaguri, Gordon Research Conference on Superconductivity, 2009-06-10, Hong Kong, China.
  15. Visualizing Formation of Symmetry Breaking Excitations in a Lightly-doped Cuprate Superconductor, Y. Kohsaka, ICC-IMR Workshop Physics on Transition Metal Based Superconductors, 2009-06-26, Sendai, Japan.
  16. 銅酸化物高温超伝導体における電子状態の発達過程 ~実空間・遍歴/波空間の間で~, 幸坂祐生, 日本物理学会第64回年次大会, 2009-03-29, 立教大学.
  17. Evolution from momentum-space Cooper pairing to real-space pseudogap state in cuprate superconductors, Yuhki Kohsaka, APCTP 2009 Winter Workshop on Frontiers in Electronic Quantum Matter, 2009-02-09, Namhae, Korea.
  18. Evolution from momentum-space Cooper pairing to real-space pseudogap state in cuprate superconductors, Yuhki Kohsaka, Hong Kong Forum of Physics 2008 - Quantum Matters and Quantum Simulation, 2008-12-13, Hong Kong, China.
  19. Superconducting Gap and Coherence Effect of a High- $T_c$  Cuprate  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  Probed by Quasi-particle Interference, T. Hanaguri, The International Conference on Quantum Phenomena in Complex Matter of the series on Stripes and High  $T_c$  Superconductivity, 2008-07-28, Erice, Italy.
  20. Evolution from Momentum-Space Cooper Pairing to Real-Space Pseudogap State in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , Y. Kohsaka, 21st International Symposium on Superconductivity, 2008-10-28, Tsukuba, Japan.
  21. Quasiparticle interference and coherence effects of high- $T_c$  superconductor: STM/STS as a reciprocal-space probe, T. Hanaguri, 2008-09-20, 岩手大学.
- [その他]  
ホームページ等  
<http://www.riken.go.jp/lab-www/magmatlab/hanaguri/index-J.html>
6. 研究組織
    - (1) 研究代表者  
花栗 哲郎 (HANAGURI TETSUO)  
独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・専任研究員  
研究者番号：4 0 2 5 1 3 2 6
    - (2) 研究分担者  
幸坂 祐生 (KOHSAKA YUHKI)  
独立行政法人理化学研究所・無機電子複雑系研究チーム・基幹研究所研究員  
研究者番号：8 0 4 5 5 3 4 4
    - (3) 連携研究者  
なし