

## 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25年 5月22日現在

機関番号：10101  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22340087  
 研究課題名（和文）STM・STSから見たBi系銅酸化物超伝導体の電荷秩序と2種類の擬ギャップ構造  
 研究課題名（英文）Charge order and two pseudogap structures of Bi-based high- $T_c$  superconductor studied by STM・STS  
 研究代表者  
 伊土政幸（IDO MASAYUKI）  
 北海道大学・大学院理学研究院・教授  
 研究者番号：90111145

## 研究成果の概要（和文）：

本研究では、STM/STSのdI/dV像やLDOS像からBi系銅酸化物高温超伝導体の大きな擬ギャップに関連するCu-O面の電荷秩序を調べた。その結果、1) 電荷秩序はエネルギーギャップ内の低エネルギー領域で超伝導の準粒子干渉と共存すること、2) 電荷秩序の周期はドーピング量（ホール濃度）と共に格子定数の整数倍で変化する傾向にあること、また3) 電荷秩序の明るい領域では暗い領域に比べてドーピング量が高くなっていることが分かった。これらの結果は、電荷秩序がストライプモデルで見られるようなCu-O面内のホールの再配列に起因することを示している。また、本研究では小さな擬ギャップと超伝導との関わりについても議論した。

## 研究成果の概要（英文）：

To investigate the nature of the charge order associated with the large pseudogap, dI/dV images as well as LDOS were measured by using STM/STS technique on Bi-based high  $T_c$  cuprates. The present work leads to the following findings; 1) the charge order coexists with the quasiparticle interference patterns at low energies within the energy gap, 2) the period of the charge order tends to increase discontinuously by multiples of a lattice constant as the doping level is increased, and 3) the doping level is enhanced in the bright region of the charge order compared with the dark region. These results indicate that the charge order will originate in the redistribution of holes within the Cu-O planes, as that illustrated in the stripe model. Relationship between the small pseudogap and the superconductivity was also examined in the present work.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

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：銅酸化物高温超伝導、走査トンネル顕微鏡法、走査トンネル分光、擬ギャップ、電荷秩序、ノーダルギャップ

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体を特徴づける現象

の1つにフェルミ面のゾーン境界付近(アンタインード領域)に形成される擬ギャップがあり、高温超伝導の発現機構を解明する上で大きな注目を集めている。本研究がスタートした時点では、走査トンネル顕微鏡・走査トンネル分光(STM/STS)実験や角度分解光電子分光(ARPES)実験から、アンダードープ域ではd波の電子対(ホール対)ギャップ $\Delta_0$ より十分大きい“大きな擬ギャップ”がフェルミ面に形成され、超伝導と競合することが報告されていた。そして、大きな擬ギャップの起源としてCu-0面内に形成される電荷秩序が注目され、電荷秩序の説明として反強磁性相関に由来するホールの再配列(ストライプ)やフェルミ面の幾何学的特徴に起因する「電荷密度波」及び「超伝導準粒子の干渉」等が議論されていた。

本研究グループでも、Bi2212の劈開面(Bi-0面)の下に埋もれているCu-0面を直接観察できる低バイアスSTMイメージング法を用いてCu-0面の電荷秩序の特徴を調べていた。そして、試料(劈開面)によってはSTM像に現れるCu-0面の電荷秩序が強い場合と弱い場合があることを見出し、電荷秩序が強い場合にはアンタインード領域に大きな擬ギャップが現れること。また、Yoshida氏らによるARPES実験の結果と同様に、大きな擬ギャップと独立にノード領域に形成される“d波の電子対ギャップ $\Delta_s$ (ノードルギャップ)”が $T_c$ とスケールすることを報告した。一方、Cu-0面の電荷秩序が弱い場合の擬ギャップは $\Delta_0$ と同サイズの“小さな擬ギャップ”となることを見出し、本来動的な電荷秩序が試料表面の乱れによって強くピン止めされる場合に電荷秩序がSTMに明瞭に現れることを指摘した。しかし、電荷秩序の性質は、研究グループの違いによって定性的にも異なる結果が報告されており、電荷秩序の起源については未解決の状態であった。その要因として、Cu-0面の電荷秩序の研究手段がSTM/STSに限定され、しかも測定条件が実験の難しい低バイアス域(低エネルギー領域)に限られることが考えられる。低バイアスSTM/STS測定では、STM探針が試料表面に限りなく接近するため探針の走査が非常に難しくなる。そのため、多くの研究グループでは測定領域内の測定点毎に探針を止めてSTSスペクトル( $dI/dV$ のバイアス依存性)を求め、その後特定のバイアスにおける $dI/dV$ の値(局所状態密度:LDOS(local density of states))を画像化する方法を用いている。しかし、この方法で得られる“LDOS像”はエネルギー分解能に優れる一方で、サーボ機構がもたらす測定点毎の探針の高さの違いを補正する必要があり、補正の仕方によって像の特徴が大きな影響を受ける恐れがある。

## 2. 研究の目的

これまで本研究グループでは、探針の高さを一定にした状態のまま低バイアスSTM像を測定し、劈開面の下にある超伝導を担うCu-0面を調べてきた。この測定法では探針の高さを補正せずにCu-0面の電荷秩序を直接調べることができるが、電荷秩序のエネルギー依存性を正確に調べるのが困難であった。そこで本研究では、はじめにLDOS像と同程度のエネルギー分解能をもち、しかも探針の高さ補正を要しない“ $dI/dV$ 像”を低バイアスでも測定できる技術の開発を行うことにした。その後、 $dI/dV$ 像の測定を中心としてBi2212とBi2201の電荷秩序の性質を広いホール濃度領域にわたって系統的に調べ、大きな擬ギャップをもたらす電荷秩序の起源を明らかにすることとした。また、本研究では最適ドープ域からオーバードープ域で支配的となる“小さな擬ギャップ”と超伝導との関係についても明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究では、Cu-0面の電荷秩序のエネルギー依存性を正確に調べるため、バイアスに変調を加えてロックイン出力( $dI/dV$ )を直接画像化する $dI/dV$ 像の測定技術の開発を行った。 $dI/dV$ 像を低バイアス域で観測するには、STM探針が試料表面に非常に近い状態で(STM装置の)サーボ機能を落とす必要があるため、STM探針を走査する際の音響的・電気的ノイズを極度に低減化する技術が求められるが、多くの試行錯誤を積み重ねた結果、本研究の初年度後半に高温超伝導体で初めて低バイアス領域における $dI/dV$ 像の測定に成功した。探針の高さをほぼ一定に保った状態で測定する $dI/dV$ 像からは、探針の高さ補正なしにCu-0面の電荷秩序の情報が直接得られるため、本研究の推進にとって大変有力な研究手法となった。また、TSFZ法による単結晶の育成条件を吟味し、アンダードープ域からオーバードープ域までの広いホール濃度領域にわたって原子レベルで平らな劈開面が得られる良質なBi系単結晶を育成した。

## 4. 研究成果

これまでCu-0面の電荷秩序は超伝導の準粒子干渉が現れるエネルギーギャップ内の低エネルギー領域では全く現れないという結果と、逆に低エネルギー側で明瞭に現れるという矛盾する結果の報告があった。そこで本研究では、Bi2212とBi2201の両系について低バイアス $dI/dV$ 像の測定を行い、  
○ Cu-0面の電荷秩序は超伝導の準粒子干渉が現れる(ギャップ内の)低エネルギー領域でも観測でき、しかも電荷秩序の位相はSTM/STS実験のバイアス極性の反転に対して不変である

ことを明らかにした。前者の結果は、超伝導ギャップ内の低エネルギー領域では準粒子干渉と電荷秩序が独立に現れることを示しており、超伝導準粒子干渉は電荷秩序の起源でないことを意味する。また、後者の電荷秩序のバイアス反転に対する不変性は、アンタインード領域でのフェルミ面のネスティングに由来する電荷密度波の性質と矛盾する結果である。

次に、電荷秩序の周期を広いホール濃度について調べ

○ Bi2212とBi2201系の周期はホール濃度の増加と共に格子定数(a)の整数倍で変化する傾向にある

ことを指摘した。この結果も、ホール濃度に対して周期が連続的に変化する準粒子干渉や電荷密度波の基本的性質と矛盾するもので、準粒子干渉や電荷密度波は電荷秩序の起源でないことを支持するものである。ただ、短距離秩序である電荷秩序の周期測定には有為な誤差が入るため、周期の結果だけから電荷秩序の起源を議論するには注意を要する。

さらに、本研究ではdI/dV像を測定した領域の1部について、従来の手法を用いたLDOS像の測定を行い、電荷秩序の明るい領域と暗い領域のSTSスペクトルを精密に比較した。その結果、電荷秩序の明るい領域ではアンタインードを中心に形成される大きな擬ギャップのウエイトが暗い領域に比べて低下し、逆にアンタインード近傍における電子対(ホール対)ギャップのウエイトが増加していることが分かった。この結果は、最近のKondou氏らによるBi2201系のARPES実験結果を考慮すると

○電荷秩序の明るい領域は暗い領域に比べてホール濃度(密度)が高くなっていることを意味する。このような電荷秩序に伴うホール濃度の空間変化や周期の離散的なホール濃度依存性から、電荷秩序の起源はストライプモデルに見られるような“Cu-0面内におけるホールの再配列”に起因すると考えられる。一方、ストライプモデルに従うと電荷秩序(ストライプ)はホール濃度がちょうど1/8のときにのみ顕著に現れ、周期は格子定数aの4倍(4a)に限定される。従って、ストライプモデルは電荷秩序の周期がホール濃度に大きく依存するという実験結果を説明できない。しかし、ストライプ構造をもたらす原因がCu-0面内の反強磁性相関である点を考慮すると、ホール濃度がちょうど1/5や1/4のときにも5a、6aという格子定数の整数倍の周期でホールの再配列が起こり得るため、実験結果と必ずしも矛盾しないと思われる。

一方、本研究ではこれまでオーバードープ域ではほとんど報告のなかった電荷秩序が、

試料(劈開面)によって明瞭に現れる場合があることを見出した。そのような場合は、やはりSTSスペクトルからノード領域に形成される“ノードギャップ $\Delta_S$ (d波の電子対ギャップ)”を分離することができる。そして、アンダードープ域と同様に $\Delta_S$ は $T_c$ とスケールするという結果を得た。また、オーバードープ域では“大きい擬ギャップ”の場合でも“小さい擬ギャップ”の場合でも $T_c$ に変化が見られないことから、擬ギャップの種類に関わらず $T_c$ はノード領域に形成されるノードギャップ $\Delta_S$ に支配されていると考えられる。

本研究で得られた上記の成果は、高温超伝導の発現機構解明に向けた今後の研究に一定の方向性を与えるものと思われる。

## 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7件)

- ① Toru Kurosawa, N. Momono, M. Oda and M. Ido, Ni-impurity effects on the superconducting gap of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  studied from the magnetic field and temperature dependence of the electronic specific heat, Phys. Rev. B, 査読有, **85**, 2012, 134522\_1\_7  
DOI 10.1103/PhysRevB.85.134522
- ② J. Chang, J. S. White, M. Laver, C. J. Howell, S. P. Brown, A. T. Holmes, L. Maechler, S. Streassle, R. Jilardi, S. Gerber, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda, M. Ido, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden et al., Spin density wave induced disordering of the vortex lattice in superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , Phys. Rev. B., 査読有, **85**, 2012, 134520\_1\_7  
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.134520
- ③ Y. Toda, P. Kusar, T. Kurosawa, M. Oda, M. Ido and D. Mihailovic, Quasiparticle relaxation dynamics in underdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  by two-color pump-probe spectroscopy, Phys. Rev. B, 査読有, **84**, 2011, 174516-1-9  
DOI:10.1103/PhysRevB.84.174516
- ④ Yasunori Toda, J. Sekiya, Y. H. Liu, N. Momono, M. Oda and M. Ido, Nonequilibrium Carrier Dynamics Studied in Underdoped Bi2212 by Polarized Optical Pump-Probe Spectroscopy, Journal of

Superconductivity and Novel Magnetism, 査読有, **23**, 2010, 871-872

DOI:10.1007/s10948-009-0608-0

- ⑤ N. Momono, T. Kurosawa, Y. Amakai, Y. Sato, T. Suzuki, H. Takano, S. Murayama, A. Sakai, M. Oda and M. Ido, Impurity Effects on Energy Gap in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  Investigated by Electronic Raman Scattering, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 査読有, **23**, 2010, 785-787

DOI:10.1007/s10948-010-0694-z

- ⑥ T. Kurosawa, N. Momono, H. Amitsuka, M. Oda and M. Ido, Ni-impurity effects on the superconducting gap of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : Measurements of the electronic specific heat under magnetic fields, Physica C-superconductivity and Its Applications, 査読有, **470**, 2010, S42-43

DOI:10.1016/j.physc.2009.10.107

- ⑦ E. Razzoli, Y. Sassa, G. Drachuk, M. Mansson, A. Keren, M. Shay, M.H. Berntsen, O. Tiernberg, M. Radovic, J. Chang, S. Pailhes, N. Momono, M. Oda, M. Ido, O.J. Lipscombe, et al., The Fermi surface and band folding in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , probed by angle-resolved photoemission, NEW JOURNAL OF PHYSICS, 査読有, **12**, 2010, 125003

DOI: 1088/1367-2630/12/12/125003

[学会発表] (計 13 件)

- ① 伊土政幸, 高温超伝導フォーラム、スベクトロスコーピー「STM/STS」、2013年3月25日、広島大学
- ② 山路潤、八田暁、宮崎弘、黒澤徹、桃野直樹、小田研、伊土政幸、STM/STS から見た Bi 系超伝導体の電荷秩序とストライプ、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 21 日、横浜国立大学
- ③ 中井貴大、阿部哲、北村友、田島健士、桃野直樹、雨海有佑、村山茂幸、高野英明、日本物理学会 2012 年秋季大会、磁場中比熱から見た  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (Ln=La, Eu) のエネルギーギャップ、2012 年 9 月 20 日、横浜国立大学
- ④ N. Momono, Nodal superconducting gap of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (Ln=La, Eu) investigated by electronic specific heat measurements, The 9th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials, 2012, September 19, Grand Hotel Villa Tuscolana,

Frascati-Rome, Italy (invited)

- ⑤ 八田暁、竹内卓総、山路潤、黒澤徹、桃野直樹、小田研、伊土政幸、STM/STS から見た Bi-La2201 の電荷秩序と擬ギャップ構造のホール濃度依存性、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 22 日、富山大学
- ⑥ 宮崎弘、山路潤、山上佳丈、黒澤徹、桃野直樹、小田研、伊土政幸、STM/STS から見た Bi 系高温超伝導体における電荷秩序と実効的超伝導ギャップ、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 24 日、富山大学
- ⑦ 西海信孝、桃野直樹、中井貴大、栗林慧、雨海有佑、村山茂幸、高野英明、日本物理学会 2011 年秋季大会、電子比熱から見た Bi2201 の電子状態、2011 年 9 月 22 日、富山大学
- ⑧ N. Momono, The 26th International Conference on Low Temperature Physics, Stripe order and superconductivity in the mechanical milling  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , 2011, August 12, Beijing International Convention Center, Beijing, China
- ⑨ 竹内卓総、八田暁、山上佳丈、黒澤徹、桃野直樹、小田研、伊土政幸、STM/STS から見た Bi-La2201 の 2 次元電荷秩序とフェルミ面でのギャップ構造、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- ⑩ 山上佳丈、宮崎弘、黒澤徹、桃野直樹、小田研、伊土政幸、STM/STS から見た 2212 の CuO 面における電荷秩序と実効的超伝導ギャップ、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- ⑪ 北島裕介、黒澤徹、横内崇之、桃野直樹、小田研、伊土政幸、STM・STS から見たアンダードープ Bi2212 の超伝導ギャップ、擬ギャップ、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- ⑫ 鈴木隆広、桃野直樹、鳥居肅、高野英明、村山茂幸、酒井彰、日本物理学会 2010 年秋季大会、銅酸化物高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の超伝導に対する Zn 添加効果、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- ⑬ N. Momono, The 9th International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors, Effects of Mechanical Milling on stripe-ordered  $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , 2010, May 28, Fudan University, Shanghai, China

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊土 政幸 (Ido Masayuki)

北海道大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号：9011145

(2)研究分担者

小田 研 (Oda Migaku)  
北海道大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号：70204211

桃野 直樹 (Momono Naoki)  
室蘭工業大学・大学院工学研究科・  
准教授  
研究者番号：00261280

(3)連携研究者

なし