

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340083

研究課題名(和文)銅酸化物高温超伝導体の擬ギャップと超伝導ギャップ

研究課題名(英文)Pseudogap and superconducting gap in high temperature superconducting copper oxides

研究代表者

田島 節子(Tajima, Setsuko)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70188241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物の高温超伝導機構の解明にとって最も重要な擬ギャップ問題に取り組んだ。光学スペクトル測定から、擬ギャップは超伝導ギャップと共存し、超伝導前駆現象ではないことが明らかとなった。更に、擬ギャップ温度と超伝導転移温度 T_c の間で超伝導前駆現象が観測され、その温度は T_c とは逆に、キャリアドーピングと共に減少することもわかった。このことは超伝導対形成機構に強い電子間相互作用が重要であることを示唆している。また、擬ギャップ・超伝導ギャップ共存状態が、観測される超伝導ギャップの特異な振舞の原因になっていると思われるいくつかの実験的証拠も見出した。

研究成果の概要(英文)：We studied the pseudogap problem of the cuprates that is most important to elucidate the high temperature superconductivity mechanism. It has been clarified from the measurements of optical spectra that the pseudogap coexists with superconducting gap and not a precursor of superconductivity. A precursor of superconductivity was independently observed between the pseudogap temperature and superconducting temperature T_c . It was also revealed that the precursor temperature decreases with doping, being different from that of T_c , which suggests the importance of electron correlation for Cooper pairing. It is likely that the coexistence of pseudogap and superconducting gap causes the anomalous properties of superconducting gap.

研究分野：物性物理学

キーワード：高温超伝導 強相関 擬ギャップ 超伝導ギャップ 光学的性質

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物の高温超伝導機構を解明するには、常伝導状態でフェルミ面に開きはじめる擬ギャップの正体を明らかにすることが必須であると考えられている。(図1参照) 擬ギャップの起源については、「超伝導の前駆現象」とする説と「超伝導と競合する秩序」とする説とが対立していた。

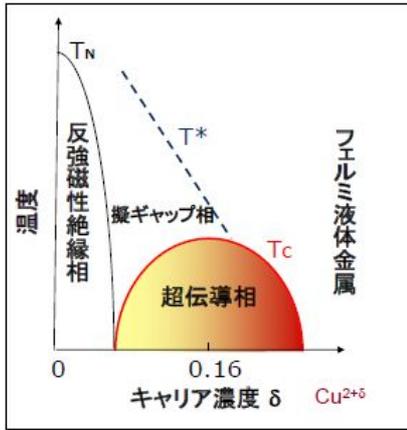


図1：銅酸化物の電子相図

一方、超伝導ギャップについても幾つかの謎があった。第1に、運動量空間の場所によって大きさの異なる2種類の超伝導ギャップがあるように見えること。第2に、ギャップ最大となる運動量空間(アンチノード領域)でのギャップ値は、キャリア濃度を減少させると増大していき、超伝導転移温度ではなく擬ギャップ温度に相関するよう見えること。(図2参照) 第3に、キャリア過剰ドープの組成領域では、ラマン散乱測定でd波超伝導特有のギャップ異方性が消失するよう見えること。第4に、擬ギャップ形成に関与した電子成分が超伝導凝縮に寄与していないよう見えること。

これらの謎を明らかにするには、運動量空間分解能のある角度分解光電子分光、ラマン散乱分光、c軸偏光光学スペクトルの測定を同一試料について行い、統一的に理解できるモデルを構築する必要があった。

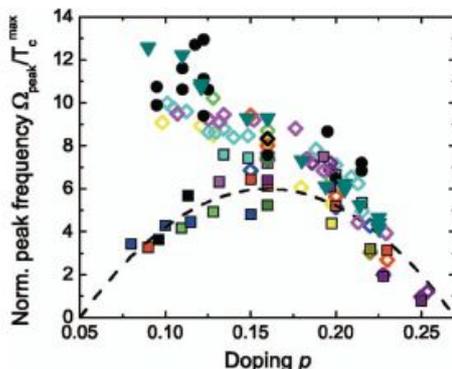


図2：B_{1g} ラマン散乱やアンチノード付近のARPESから見積もられたギャップエネルギーの組成依存性 [T.P. Devereaux and R. Hackl, Rev. Mod. Phys. **79**, 175 (2007).]

2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では、ラマン散乱分光、角度分解光電子分光(ARPES)、光学スペクトルの3つを駆使して、銅酸化物超伝導体のアンチノード方向の異常な電子状態の解明に取り組むことを目的とした。

3. 研究の方法

典型的な高温超伝導体である YBa₂Cu₃O_y と Bi₂Sr₂CaCu₂O_z を取りあげ、注意深く組成制御した良質の単結晶を作製し、それらのラマン散乱分光、ARPES、光学反射分光を行った。

より具体的には、

c 軸偏光光学反射スペクトルの研究

YBa₂(Cu,Zn)₃O_y 結晶を種々の Zn 濃度、酸素濃度について作製し、それらの c 軸偏光光学反射スペクトルの詳細な温度依存性を測定する。温度変化に伴うスペクトル強度の再分布の様子を観察し、擬ギャップと超伝導ギャップに關与する電子の振舞を分析する。

ラマン散乱スペクトルと ARPES の定量的比較

種々の酸素濃度の Bi₂Sr₂CaCu₂O_z 結晶を作製し、同一結晶を用いてラマン散乱スペクトルと ARPES とを測定する。ARPES の実験データからラマンスペクトルの計算を試みる。また計算結果と実験のラマンスペクトルを比較検討する。

同位体効果の組成依存性の研究

酸素同位体置換した YBa₂Cu₃O_y を作製し、同位体効果の酸素濃度依存性を調べ、近年報告されている電荷密度波に同位体効果が影響されるかどうか研究する。

反射型テラヘルツ時間領域分光による超伝導前駆現象の探索

テラヘルツ領域を直接観測できる時間領域分光法を用いて、(La,Sr)₂CuO₄ 単結晶の c 軸偏光測定を行い、超伝導揺らぎの検出を試みる。

4. 研究成果

(1) c 軸偏光光学反射スペクトルの研究

YBa₂(Cu,Zn)₃O_y 結晶の c 軸偏光光学反射スペクトルの詳細な温度依存性を測定した結果、以下の知見が得られた。

第1に、温度低下と共に観測される光学伝導度スペクトルの強度の再分布の様子(図3)から、擬ギャップが超伝導前駆現象ではないこと、即ち競合秩序であることが明らかになった。これは、(i)擬ギャップが開いて、低エネルギー領域から高エネルギー領域に移動したスペクトル強度が超伝導転移温度以下で超伝導凝縮しないこと、(ii)Zn 置換によって擬ギャップ温度が全く変化しないこと、(iii)Zn 置換によって超伝導が消失した試料においても擬ギャップが観測されたこと、(iv)過剰ドープ領域では T_c 以下に擬ギャップ温度が存在すること(超伝導と擬ギャップとの共存) 等複数の証拠から結論できた。

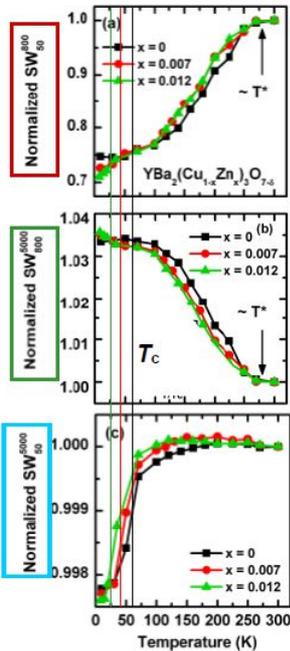


図3：種々の周波数領域の伝導度スペクトル強度の温度依存性。(a)80-800 cm^{-1} , (b)800-5000 cm^{-1} , (c)80-5000 cm^{-1}

第2に、本来一定に保存されるべき広周波数領域のスペクトル強度(図3(c))が超伝導転移温度より遥かに高温から減少し始めることを見出した。これは超伝導凝縮キャリアが高温から出現していることを示しており、異常な超伝導前駆現象と言える。高温での超伝導凝縮は、伝導度の虚部スペクトルやフォノンの異常などからも確認できた。更に、この前駆現象出現温度(T_p)は、Zn置換では低下するものの、キャリア濃度低下と共に増大するという組成依存性を示した。(図4)擬ギャップ温度に似たこの振舞は、超伝導前駆現象がモット絶縁体の起源と強く関わっていることを示唆している。

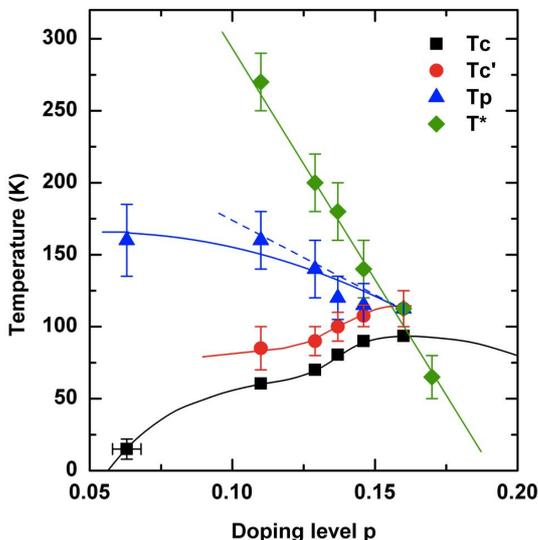


図4：擬ギャップ温度(T_p)、超伝導前駆現象温度(T_p)、超伝導転移温度(T_c)の組成依存性

(2) ラマン散乱スペクトルと ARPES の定量的比較

3つのキャリアドーパ量(不足ドーパ、最適ドーパ、過剰ドーパ)の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ 単結晶について、超伝導状態での B_{1g} 及 B_{2g} 偏光の電子ラマン散乱スペクトルとARPESとを同一結晶を用いて測定した。全ブリルアンゾーンのARPESデータから、久保公式を用いてラマン応答関数を求めた。この計算結果は、従来のKinetic Theoryと比べ、実験結果のスペクトル形状や組成依存性を格段によく再現した。また、ARPESピークの強度の k -依存性を単純なモデルで仮定し、Matrix Element効果を除去すると、計算スペクトルはほぼ完璧に実験スペクトルを再現した。

このことから、キャリアドーパ量減少と共に(T_c 低下と共に)減少する B_{2g} ピークエネルギーは、これまで考えられてきたような超伝導ギャップの減少を意味するものではなく、 d 波ギャップのスロープ一定のまま有効フェルミ面が減少していくというモデルで解釈できることがわかった。

また、 B_{1g} スペクトルのピークエネルギーは、ARPESのアンチノード方向のギャップエネルギーと似た組成依存性を示すものの、常にARPESのギャップより小さいことが観測された。これらのギャップがキャリアドーパ低下と共に上昇するのは、擬ギャップの影響を受けているからだ解釈できるが、その影響の強さは測定プローブごとに異なり、ラマン散乱スペクトルへの影響はARPESより弱いことがわかった。

(3) 同位体効果の組成依存性

上記の研究から、本来モット絶縁体に向かって上昇している超伝導転移温度が、実際は何らかの競合秩序によって抑制されていることがわかった。次なる問題は、何がその競合秩序なのか、ということである。擬ギャップが最も有力な候補であるが、その正体は明らかではない。最近の研究では、電荷密度波が関与していることが示唆されている。

格子系の関与について調べるため、酸素濃度を变化させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)単結晶を用いて、酸素同位体置換効果のキャリア濃度依存性を調べた。図5に示す通り、同位体効果係数 α は、最適ドーパ付近でほぼゼロであるが、キャリア濃度減少と共に単調に増大し、絶縁体転移近傍の組成ではBCS超伝導体の値0.5になることがわかった。これは、 $p=0.125$ 付近で電荷・スピンのストライプ秩序を示すLSCO系とは異なる振舞である。ただし、LSCOのストライプ秩序のような“格子が関与する”超伝導競合秩序があると、同位体効果が顕著になるという事実は示唆的である。YBCOの同位体効果の結果は、キャリア濃度減少に伴って格子が関与する競合秩序が発達していることを示している。擬ギャップの正体が電荷密度波を含む秩序である可能性が高い。

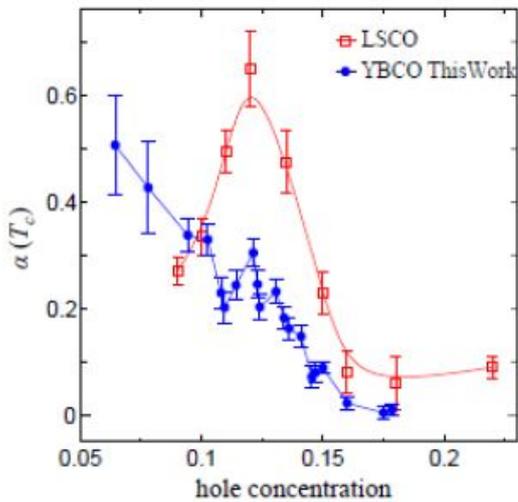


図5：YBa₂Cu₃O_yの酸素同位体置換効果係数のホール濃度依存性。(LSCOは笹川らの結果を引用。)

(4) 反射型テラヘルツ時間領域分光による超伝導前駆現象の探索

当研究室で数年以上かけて構築してきた反射型テラヘルツ時間領域分光システムを更に改良した結果、反射率の位相成分を正確に決定できるようになった。

いくつかの組成のLa_{2-x}Sr_xCuO₄単結晶を用いて、c軸偏光の反射測定を行った。その結果、通常の伝導度の実部・虚部から超伝導キャリア密度を見積もる方法と同じように、位相にも超伝導応答が観測された。(図6)また、位相成分の増大は、T_cより約10K高い温度T_c'から始まっていることが、4つのキャリア濃度で共通に見られた。

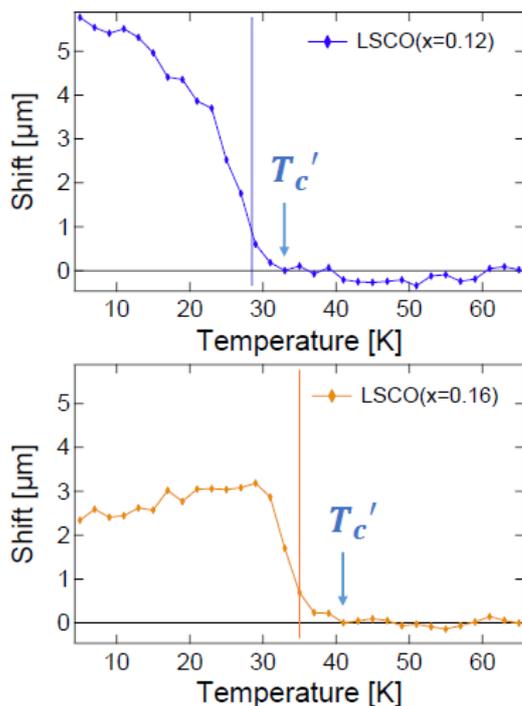


図6：La_{2-x}Sr_xCuO₄(x=0.12, 0.16)の反射率の位相成分の温度依存性(E//c)

位相成分をこのように精度よく求められるようになったこと、またこれを超伝導転移のモニターとして使えることを示したことは、本研究の成果である。

本研究では、超伝導転移温度の約10K程度高い温度から超伝導揺らぎが観測された。これはGinsburg-Landau理論の枠内で説明可能であり、特異な現象とは言えない。YBCOで観測されたような著しい高温からの超伝導前駆現象は、観測できなかった。その原因としては、測定精度の問題が考えられる。

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 35件)内 10報を記す。

K.T. Lai, A. Takemori, S. Miyasaka, F. Engetsu, H. Mukuda and S. Tajima, “Evolution of the phase diagram of LaFeP_{1-x}As_xO_{1-y}F_y (y=0-0.1)”, Phys. Rev. B **90**, 064504 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.064504

T. Kobayashi, S. Miyasaka, S. Tajima and N. Chikumoto, “Electronic phase diagram of SrFe(A_{s1-x}P_x)₂: Effect of the structure dimensionality”, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 104702 (2014). DOI: 10.7566/JPSJ83.104702

C. P. Strehlow, S. Miyasaka (9番目), S. Tajima (10番目) 他7名, “Comparative study of the effects of electronic irradiation and natural disorder on London penetration depth in single crystals of SrFe₂(A_{s1-x}P_x)₂ (x=0.35) superconductor”, Phys. Rev. B **90**, 020508(R) (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.020508

K. Kamiya, T. Masui, S. Tajima, H. Bando and Y. Aiura, “Absence of 1/8-anomaly in the oxygen isotope effect of YBa₂Cu₃O_y”, Phys. Rev. B **89**, 060505(R) (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.060505

E. Uykur, K. Tanaka, T. Masui, S. Miyasaka and S. Tajima, “Persistence of superconducting condensate far above the critical temperature in YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O_y revealed by c-axis optical conductivity measurements for several Zn-concentrations and carrier-doping levels”, Phys. Rev. Lett. **112**, 127003 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.127003

S. Tajima, “Re-Examination of Electronic Phase Diagram of Electron-doped High-Tc Cuprates: Absence of Insulating Phase?”, J. Phys. Soc. Jpn. News & Comments **10**, 11 (2013). DOI: 10.7566/JPSJNC.10.11

S. Miyasaka, A. Takemori, T. Kobayashi, S. Suzuki, S. Saijo and S. Tajima, “Two Fermi surface states and two T_c-rising mechanisms revealed by transport properties in RFeP_{1-x}As_xO_{0.9}F_{0.1} (R=La, Pr and Nd)”, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 124706 (2013). DOI: 10.7566/JPS.82.

124706

E. Uykur, K. Tanaka, T. Masui, S. Miyasaka and S. Tajima, "Coexistence of the pseudogap and the superconducting gap revealed by the c-axis optical study of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033701 (2013). DOI: 10.7566/JPSJ.82.033701

Y. Hirata, K. M. Kojima, M. Ishikado, S. Uchida, A. Iyo, H. Eisaki, S. Tajima "Correlation between the interlayer Josephson coupling strength and an enhanced superconducting transition temperature of multilayer cuprate superconductors" Phys. Rev. B **85**, 054501 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.054501

T. Dulguun, H. Mukuda, T. Kobayashi, F. Engetsu, H. Kinouchi, M. Yamashita, Y. Kitaoka, S. Miyasaka and S. Tajima, "Unconventional multiband superconductivity with nodes in single-crystalline $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ as seen via ^{31}P NMR and specific heat", Phys. Rev. B **85**, 144515 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.144515

〔学会発表〕(計 103 件)内 10 件を記す。

S. Tajima, "Optical observation of precursory superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", Int. Conf. on Low Energy Electrodynamics in Solids 2014, Loire Valley, France, June 29- July 4, 2014 (招待講演)。

S. Tajima, S. Miyasaka, A. Takemori, K. T. Lai, T. Kobayashi, Y. Nakamatsu, T. Adachi, H. Suzuki, A. Fujimori, H. Mukuda, "What controls the bosonic fluctuation and T_c in iron-based superconductors?" The Beijing International Workshop (II) on Iron-Based Superconductors, Beijing, China, Aug. 4-7, 2014 (招待講演)。

S. Tajima, N. T. Hieu, K. Tanaka, T. Masui, S. Miyasaka, "Comparative study of the superconducting gap in Raman scattering and ARPES of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ ", Institute for Materials Research (IMR) Workshop "Research frontiers of transition-metal compounds opened by advanced spectroscopies", Sendai, Japan, Sept. 30-Oct. 2, 2014 (招待講演)。

S. Tajima, "Prediction of T_c for superconductors: Experimental Viewpoint", International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy, Awaji, Japan, June 16-19, 2013 (招待講演)。

S. Tajima, E. Uykur, K. Tanaka, T. Masui, S. Miyasaka, "Examination of Kinetic Energy Mechanism for High T_c Superconductivity", Institute for Materials

Research Workshop "Superconductivity research advanced by new materials and spectroscopies", Sendai, Japan, July 23-25, 2013 (招待講演)。

S. Tajima, "Electronic Phase Diagram of the Cuprates Studied by c-axis Optical Spectra", Nordita Workshop on Superconductivity, Stockholm, Sweden, August 19, 2013 (招待講演)。

S. Tajima, "Coexistence of competing orders and its relation to the mechanism of high temperature superconductivity", The 1st Global Networking of Frontier Scientists Workshop, Seoul, Dec. 2012. (招待講演)

S. Tajima, "The competing order in superconductors: foe or glue?" The 2nd Super-PIRE REIMEI Workshop, Washington, Aug. 2012 (招待講演)。

S. Tajima, Eurasia-Pacific Conference on Strongly Correlated Electrons, Trunc, Turkey, Aug. 2012, "Coexistence of competing orders in unconventional superconductors". (招待講演)

S. Tajima, E. Uykur, K. Tanaka, T. Masui, S. Miyasaka, "Coexistence of competing orders in unconventional superconductors", The 19th ICM-SCES, Busan, Korean, July 8-13, 2012 (招待講演)。

〔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：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
http://buna.phys.sci.osaka-u.ac.jp/news_j.html

6. 研究組織
(1) 研究代表者

田島 節子 (TAJIMA, Setsuko)
大阪大学・理学研究科・教授
研究者番号：70188241

(2)研究分担者

宮坂 茂樹 (MIYASAKA, Shigeki)
大阪大学・理学研究科・准教授
研究者番号：70345106

増井 孝彦 (MASUI, Takahiko)
近畿大学・理工学部・准教授
研究者番号 10403099

田中 清尚 (TANAKA, Kiyohisa)
分子科学研究所・分子研・准教授
研究者番号 60511003

(3)連携研究者

遠山 貴巳 (TOHYAMA, Takami)
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号 70237056

(4)研究協力者

Ece Uykur
大阪大学・理学研究科・博士課程学生
(現在 ドイツ Augsburg 大学博士研究員)