

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740234

研究課題名(和文)電荷・スピンストライブ秩序相を有する高温超伝導体の電子構造

研究課題名(英文)Electronic structure of charge-spin stripe ordered high-Tc cuprates

研究代表者

田中 清尚(Tanaka, Kiyohisa)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・准教授

研究者番号：60511003

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)：本研究では、近年再び注目をされている高温超伝導体のスピン・電荷ストライブ秩序相に着目し、新しい分光手法である反射型テラヘルツ時間領域分光と角度分解光電子分光(ARPES)の二つの強力な異なる特徴を持つ実験手法を相補的に用いてストライブ秩序の本質的な電子状態を明らかにすることを目的とした。反射型テラヘルツ時間領域分光法では従来の赤外分光では検出できなかった低周波領域に超伝導の状態が生き残っている証拠を発見した。またARPESによりストライブ秩序によって超伝導状態の強さを示す超伝導ギャップが小さくなることを明らかにし、長年の議論に決着をつけることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, I performed two powerful spectroscopy measurements (terahertz time-domain spectroscopy and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES)) on charge-spin stripe ordered high-Tc cuprates to clarify the intrinsic electronic structure of stripe order. From terahertz time-domain spectroscopy, I found that the superconducting signal still survives in the extremely low energy region, where the conventional far-infrared spectroscopy can not detect. ARPES measurements reveals that the superconducting pair strength observed as a superconducting energy gap, is getting smaller with stabilizing stripe order. Our finding settle down the longstanding problem if the stripe order enhance or suppress the superconducting gap.

研究分野：物性物理学

キーワード：銅酸化物高温超伝導体 強相関電子系 テラヘルツ 光学測定

## 1. 研究開始当初の背景

近年、銅酸化物高温超伝導体において回折散乱実験等により新しい電荷秩序状態が観測され、高温超伝導との関連性を含めて大きな注目を集めている。この新しい電荷秩序状態は観測されるキャリア濃度など、過去に報告されている電荷・スピンストライブ秩序と類似する点も多く、ストライブ秩序の電子状態についても再び注目されている。

### (1) 銅酸化物高温超伝導体と擬ギャップ

銅酸化物高温超伝導はこれまで報告されている中で最も高い超伝導転移温度を有することで注目を浴びる一方、同時にいくつもの異常な振る舞いが報告されている。最も有名な振る舞いの一つは、不足ドーピング領域において超伝導転移温度以上で観測されるエネルギーギャップ、いわゆる擬ギャップの存在である。擬ギャップについては超伝導ギャップとの関係が長年議論されていた。申請者は不足ドーピング領域の試料の角度分解光電子分光 (ARPES) スペクトルの測定を行い、異なる運動量空間で異なるドーピング依存、温度依存性を示す二つのエネルギーギャップを観測し、擬ギャップが超伝導ギャップとは異なるギャップであることを報告してきた。[K. Tanaka et al., *Science*, 314 1910 (2006), W.S. Lee, K. Tanaka et al., *Nature* 450, 81 (2007).] その後、光電子分光だけでなく他の実験手法を用いた測定結果からも同様の結果が得られている。

### (2) ストライブ秩序

高温超伝導体のもうひとつの大きな特徴として、La 系銅酸化物高温超伝導体 ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) でホール濃度  $\sim 1/8$  近傍で超伝導が著しく抑制される現象、いわゆる  $1/8$  異常と呼ばれる現象が広く知られている。中性子散乱の結果などから、ホールとスピンのストライブ状に配列した動的な秩序が存在し、動的なストライブ秩序がピン止めされ、静的ストライブ秩序が形成されたために超伝導が抑制されるという電荷スピンストライブ秩序モデルが提唱されてきた。しかし、このようなストライブ秩序が実際に電子のエネルギー状態に与える影響については、あまり明らかとなっていない。最近、ストライブ秩序相において超伝導の舞台である  $\text{CuO}_2$  面が孤立し、隣り合う  $\text{CuO}_2$  面の間が超伝導状態でなくなることで、二次元超伝導状態が実現しているという報告があった。[Q. Li et al., *PRL* 99, 067001 (2007).] またこのような面間方向の電子状態の異常だけでなく、面内の電子状態についてもストライブ秩序がエネルギーギャップを大きくするという報告 [T. Valla et al., *Science*, 314 1914 (2006)] と、異なる運動量空間では逆にギャップが小さくなるという相反する結果 [R. He, K. Tanaka et al., *Nature Physics* 5 119 (2009)] が ARPES 測定から報告され、電子状態について議論が収束していない。ストライブは直接超伝導を抑制しているように見えるため、

ストライブ秩序の存在が電子のエネルギー状態をどのように変化させているかを知ることが高温超伝導メカニズムの理解につながるものと考えられる。またストライブを擬ギャップと同一とみなす考えもあり、ストライブと擬ギャップの関係は、今後明らかにすべき大きな課題として残されたままとなっている。

### (3) 低エネルギー電荷応答測定

赤外分光測定による低エネルギー (遠赤外領域) の電荷応答の研究は、光源である水銀灯が低エネルギーで十分な強度を持たないことに加えて、検出素子の検出効率が低いことに加え、信頼性のあるデータを得ることが非常に難しかった。申請者は遠赤外領域よりも低エネルギーであり電磁波との中間領域にあたるテラヘルツ波 ( $1\text{THz}=10^{12}\text{Hz}$ ) に着目している。この領域は適切な発生・検出技術が存在せず様々な応用が可能なほどの十分な強度を得る手段が限られていたため、研究面や応用面で長い間手付かずとなっていたが、近年発生・検出技術が急速に発展し、新しいテラヘルツ分光 (テラヘルツ時間領域分光 THz-TDS) 技術が誕生してきた。テラヘルツ時間領域分光の特筆すべき利点は、これまでのフーリエ型分光器を用いた赤外分光測定とは異なり、より低エネルギーの光学定数を直接導出することができる画期的な測定手法である点である。申請者はこれまで世界にも例のない”反射型”のテラヘルツ時間領域分光装置の開発に取り組み、その結果、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の c 軸 ( $\text{CuO}_2$  面に対して垂直方向) 偏光スペクトル測定を行うことで、これまで報告されていなかった低エネルギー領域 ( $15\text{cm}^{-1}$ ) でのジョセフソンプラズマエッジの観察に成功している。このように反射型テラヘルツ時間領域分光によりこれまで観測できなかった c 軸方向の低エネルギー電荷応答を得ることができるようになってきた。

一方、光電子分光測定法は近年驚くほどエネルギー分解能が向上し、特に角度分解光電子分光法 (ARPES) はその角度分解能の向上により ab 面内 ( $\text{CuO}_2$  面に対して平行方向) の電子構造を決定付ける重要な役割を果たしてきた。最近の擬ギャップの研究により、擬ギャップと超伝導ギャップの信号を分離することが可能となり、ストライブ秩序の本質的な電子状態を議論する土壌が整ってきた。

## 2. 研究の目的

以上のような研究背景を踏まえ、電荷スピンストライブ秩序を有する銅酸化物超伝導体の試料を作成し、 $\text{CuO}_2$  面内の詳細な電子状態の情報を得られる ARPES と、面間方向の低エネルギーの電子状態を観測できる新しい分光手法であるテラヘルツ時間領域分光の両方を駆使することで、その電荷応答の全容・詳細を明らかにする。具体的には、

(1) ストライブ秩序を有する La 系銅酸化物

超伝導体(La,Nd,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のARPES測定を行い、超伝導ギャップと擬ギャップの信号を分離した上で、Nd量によりストライプ秩序が安定化していく過程で電子状態の変化を観測し、ストライプ秩序が電子状態に与える本質的な影響を運動量空間上で明らかにする。また過去にARPESで報告されている相反する実験結果の問題に決着をつける。

(2) テラヘルツ時間領域分光装置の精度をさらに向上させ、ARPES測定と同じ試料(La,Nd,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>を用いてテラヘルツ時間領域分光法測定を行う。入射光の偏光方向を面間方向に設定することで、ストライプ秩序の強さの違いによる面間方向の電子状態の変化を明らかにする。特にジョセフソンプラズマエッジの有無から二次元超伝導状態の検証を行う。また参照物質としてLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>とLa<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の測定も行うことでキャリア濃度の効果も明らかにする。

### 3. 研究の方法

より詳細なストライプ秩序の電子状態を明らかにするために反射型テラヘルツ時間領域分光装置の改良を行う。具体的には測定中の光学距離を制御するステージを、リニアエンコーダーを内蔵し、より細かい移動量(2 μm 0.1 μm)で制御できるものに交換する。また、テラヘルツの発生、検出を行う光伝導アンテナを新しいものに交換する。

対象とする高温超伝導体としてはNd量によりストライプ秩序の強さを連続的に変化させることのできる(La,Nd,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>を扱う。高温超伝導体ではキャリア濃度により電子状態が大きく変化するため、キャリア濃度を変化させることでストライプ秩序が発生するLa<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>やLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>ではストライプ本来の情報を得ることが不可能であるが、(La,Nd,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>ではキャリア濃度を固定したままストライプ秩序を制御できるため、ストライプ秩序の本質的な情報を得ることができると期待できる。試料の合成はフローティングゾーン(FZ)炉を用い、結晶の組成分析は逐一 Electron Probe Microanalysis (EPMA)法で確認する。また電気抵抗測定、磁化率測定を行うことによってストライプ秩序の転移温度の決定をすると同時に、超伝導転移の鋭さ(転移温度幅)から試料の均一度の確認を行う。分光測定用にX線ラウエ回折パターンの測定から結晶軸を決め、ab面、ac面に試料を切り出す。改良したテラヘルツ時間領域分光装置を用いて、c軸偏光の反射率を測定し、ARPES測定は分子科学研究所にある放射光施設 UVSOR の BL7Uで行う。

### 4. 研究成果

テラヘルツ時間領域分光装置の改良の結果、得られた時間波形をフーリエ変換して得られるスペクトルのエネルギー分解能が飛躍的に向上したことに加えて、アンテナ由来の本質的でないノイズ構造を除去したこと

により、光学伝導度を導出できるまで装置の性能が向上した。この装置を用いて(La,Nd,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のc軸偏光反射率を測定した結果、x=0.16の最適ドーピングではNd量が増加しストライプ秩序が安定するのに伴い、ジョセフソンプラズマエッジが低周波側に移動する様子を観測した(図1)。またストライプ秩序が最も安定するx=1/8の試料でも同様の傾向がみられるのに加えて、ジョセフソンプラズマエッジが消失すると報告されていた試料でも低周波に生き残っていることを発見した(図2)。

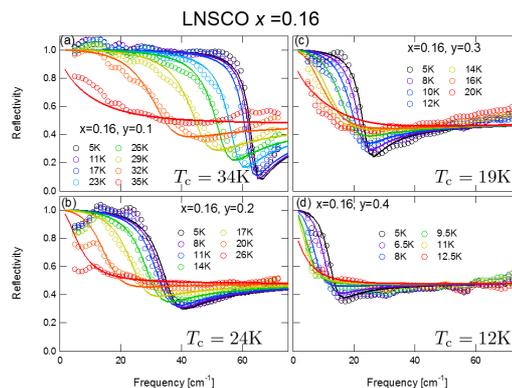


図 1: La<sub>2-x-y</sub>Nd<sub>y</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (x=0.16) の面間偏光反射率

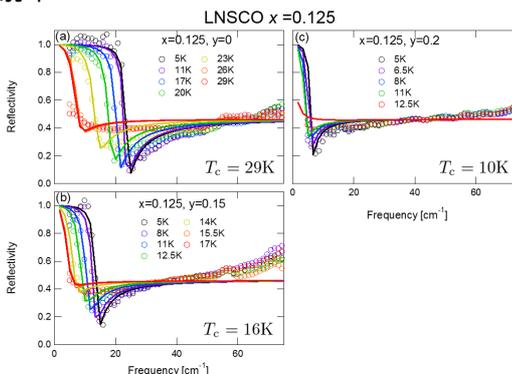


図 2: La<sub>2-x-y</sub>Nd<sub>y</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (x=0.125) の面間偏光反射率

ここで観測されたジョセフソンプラズマエッジは従来の赤外分光の検出限界より低周波にあり、テラヘルツ時間領域分光を用いたことで初めて観測されたといえる。得られた反射率は二流体モデルでよくフィットすることができ、面間方向の超流動密度を見積もった。過去の面内方向の超流動密度の結果との比較から、ストライプ秩序により等方的に超流動密度が減少していることがわかった。この事実から、ストライプ秩序相においても面間方向のトンネル電流は生き残り、面間と面内方向は同じ割合で超伝導を失っていくことを示しており、ストライプ秩序相において二次元超伝導状態は実現していないと考えられる。導出された超流動密度と超

伝導転移温度との比較から、ストライプ秩序相と超伝導相が相分離していることも明らかとなった。

さらに参照物質として測定した  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の c 軸偏光反射率から導出した光学伝導度より、超伝導転移温度より高い温度で観測される超伝導揺らぎの発達し始める温度がストライプ秩序が安定化する 1/8 において抑制されていることも明らかとなった。

また面内方向の電子状態を明らかにするために行った ARPES 測定では、ストライプ秩序の安定化に伴い、運動量空間でノードと呼ばれる領域の超伝導ギャップが閉じていく振る舞いが観測された。一方、擬ギャップが観測されるアンチノード方向では顕著な変化が観測されない。このことからストライプ秩序は擬ギャップとは別の秩序であり、超伝導を担う電子の対(クーパー対)を形成する強さを直接弱めていることがわかった。またこの結果はストライプ秩序により超伝導ギャップが大きくなるという  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の結果は誤りであり、ストライプ秩序の本質的な効果としては超伝導ギャップを小さくすることが明らかとなった。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の結果は測定時のエネルギー分解能、運動量空間分解能がよくなかったことが原因と考えられる。

これらの異なる分光手法の結果からストライプ秩序に関して以下のような描像を描くことができる。ストライプ秩序は擬ギャップとは異なる秩序状態であり、直接クーパー対のつながりを弱める。また同時に超伝導を示す領域と超伝導を示さないストライプ秩序の領域が相分離し、ストライプ秩序の安定化と共にストライプ秩序の領域が三次元的( $\text{CuO}_2$  面内・面間方向で同等)に拡大することで超伝導キャリアの数が減少し、超伝導が消失していく。

$(\text{La},\text{Nd},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$  のテラヘルツ時間領域分光の結果については国際会議等で発表し、投稿論文の形にまとめた。また  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  や  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  のテラヘルツ時間領域分光の結果や ARPES の結果は国際会議等で発表するとともに、現在論文を執筆中である。

## 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 1 件)

T. Miyake, S. Miyazaki, Y. Sakai, K. Tanaka, S. Miyasaka, S. Tajima, "Reflective Terahertz Time-Domain Spectroscopy Measurement on the Stripe-Ordered Superconductor  $\text{La}_{1.84-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ ", J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. B **81**, SB034 1-4, (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJS.81SB.SB034>. (査読有)

〔学会発表〕(計 6 件)

隈部壽照, 田中清尚, 宮坂茂樹, 田島節子, "反射型テラヘルツ時間領域分光で観測した  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の超伝導ゆらぎ", 日本物理学会, 2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学早稲田キャンパス, 東京都新宿区.

K. Tanaka, S. Miyazaki, J. Kumabe, T. Miyake, Y. Sakai, S. Miyasaka, S. Tajima, "Terahertz time-domain spectroscopy study on  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ", Spectroscopy in Novel Superconductors (SNS2013), 2013/6/26, Berkely, California, USA.

宮崎伸也, 田中清尚, 隈部壽照, 宮坂茂樹, 田島節子, " $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  のストライプ秩序相におけるテラヘルツ領域の面間光学応答", 日本物理学会, 2013 年 3 月 27 日, 広島大学東広島キャンパス, 広島県東広島市.

K. Tanaka, S. Miyazaki, J. Kumabe, T. Miyake, Y. Sakai, S. Miyasaka, S. Tajima, "Terahertz time-domain spectroscopy study on  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ", A3 Foresight Program of "Joint Research on Novel Properties of Complex Oxides", 2013/3/15, 東京大学本郷キャンパス, 東京都文京区.

K. Tanaka, Y. Sakai, T. Miyake, S. Miyazaki, S. Miyasaka, S. Tajima, "Superconducting coherence along c-axis in the stripe phase of high-Tc cuprates", M2S 2012 (Materials and Mechanism of Superconductivity), 2012/8/1, Washington, USA.

K. Tanaka, Y. Sakai, T. Miyake, S. Miyazaki, S. Miyasaka, S. Tajima, "Superconducting coherence along c-axis in the stripe phase of high-Tc cuprates", LEES 2012 (Low Energy Electrodynamics in Solids), 2012/7/23, Napa, USA.

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.ims.ac.jp/research/group/tanaka/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 清尚 (Tanaka, Kiyohisa)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・准教授

研究者番号: 60511003