

## 学位論文題名

Scanning tunneling microscopy studies on the spatially inhomogeneous pseudogap and electronic charge order of high- $T_c$  cuprate-superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 

(走査トンネル顕微鏡法による高臨界温度銅酸化物超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の空間的に不均一な擬ギャップと電子系電荷秩序に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

## 序論

銅酸化物高温超伝導体では、超伝導転移温度  $T_c$  より高温の正常状態で電子系のエネルギー・スペクトルにギャップ様構造(擬ギャップ)が発達する。擬ギャップは従来型超伝導体には見られない特徴であり、その起源を解明することは高温超伝導の発現機構を理解する上で重要と考えられている。最近、米国プリンストン大のグループは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) の擬ギャップ状態 ( $T > T_c$ ) における走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネル分光 (STS) 実験で、2次元の電荷秩序を発見し、これが擬ギャップ状態の“隠れた秩序”であると報告した。この電荷秩序の周期は、準粒子状態のエネルギーには依存しない“nondispersive (非分散)”と呼ばれるもので、Cu-O 結合方向の格子定数  $a$  (Cu-O-Cu 間の長さ) の約 4.7 倍である。また、彼らの超伝導状態における STM/STS 実験では、準粒子干渉による分散性のある変調構造は観測されるが、非分散性の電荷秩序は観測されていない。しかし、米国スタンフォード大の STM/STS 実験では、周期は  $4a$  でプリンストン大から報告された擬ギャップ状態での値より少し小さいが、非分散性の電荷秩序が超伝導状態で観測されている。このように電荷秩序が超伝導状態でも存在するかが Bi2212 では問題となっていたが、その後の STM/STS 実験で電荷秩序の発達は試料に強く依存することが示された。その結果によると、超伝導状態におけるエネルギー・ギャップがナノ・メートルのスケールで空間的に不均一となる試料では、電荷秩序が顕著になる。したがって、超伝導状態における電荷秩序が擬ギャップ状態から既に発達しているのであれば、電荷秩序は擬ギャップ状態においてもエネルギー・ギャップの不均一を伴うと予想される。また、擬ギャップ状態で発達する電荷秩序が超伝導状態でも存続しているなら、それは超伝導とどのように共存するのだろうか? これらの問題を解明することを目的として、本研究では、Bi2212 の超伝導状態 ( $T < T_c$ ) と擬ギャップ状態 ( $T > T_c$ ) で STM/STS 実験を行い、電荷秩序とギャップの不均一性との相関、さらに、超伝導との関係について調べた。

## 実験

Bi2212 単結晶試料は溶媒移動浮遊帯域溶融法で育成された。本研究で用いた試料は、

ホール（キャリア）濃度  $p$  が  $\sim 0.13$  と  $\sim 0.14$  で、 $T_c$  がそれぞれ 76 K と 81 K のものである。STM 実験には、劈開用コールドステージを備えた超高真空型 STM 装置を使用した。試料の劈開は室温および液体窒素温度下の超高真空中で行われ、その直後に試料は  $T = 7$  K に保たれた STM 測定室へと搬送された。本研究では、初めに低温 ( $T = 7$  K) の超伝導状態で STM/STS 実験を行い、その後ゆっくりと温度を  $T_c$  より少し高温 (85 K) まで上げて擬ギャップ状態での実験を行った。すなわち、超伝導状態と擬ギャップ状態の実験には、同じ試料表面と STM 探針が用いられた。尚、探針には Pt-Ir 合金製のものを使用した。

## 実験結果と考察

本研究では、同じ結晶棒から切り出した試料でも劈開条件によって試料表面の電子状態が大きく異なることが明らかとなった。ここでは、液体窒素温度と室温で劈開した試料をそれぞれ試料 L と試料 M と呼ぶ。試料 L の超伝導状態 ( $T = 7$  K) における STM/STS 実験では、ナノメータのスケールで空間的に強い不均一を示すギャップ構造と顕著な電子系電荷秩序が観測された。この電荷秩序の周期は、これまで報告されているように、エネルギー依存性がなく（非分散性）、直交する 2 つの Cu-O 結合方向の格子定数  $a$  の約 4 倍、すなわち、 $\sim 4a \times 4a$  であることが確認された。一方、試料 M の超伝導状態では、空間的に均一な超伝導ギャップが観測され、電荷秩序の発達は非常に弱いことが分かった。さらに、超伝導状態で強い  $\sim 4a \times 4a$  電荷秩序を示す試料 L では、擬ギャップ状態でも同じ非分散性周期をもつ強い電荷秩序が観測され、エネルギー・ギャップが擬ギャップ状態でも空間的に不均一であることが分かった。一方、超伝導状態で弱い  $\sim 4a \times 4a$  電荷秩序を示す試料 M では、擬ギャップ状態でも電荷秩序の発達は弱く、空間的に均一な擬ギャップ構造を示す。このように超伝導状態と擬ギャップ状態で観測される電荷秩序は共通の性質を持つことから、両者は同じものであると推測される。また、電荷秩序の発達とギャップの空間的不均一との強い相関は、 $\sim 4a \times 4a$  電荷秩序は、均一な擬ギャップ状態では動的に揺らいでいるが、不均一なギャップをもたらす強い散乱ポテンシャルが多数あるとピン止めされて静的になるためと説明されている。

試料 L の擬ギャップ状態における STM/STS 実験で電荷秩序の変調振幅のエネルギー依存性も詳しく調べられ、擬ギャップ内の低エネルギー領域で電荷秩序が顕著に発達することが明らかとなった。このことは、 $\sim 4a \times 4a$  電荷秩序の特性エネルギーが擬ギャップであることを示している。Bi2212 の角度分解光電子分光の結果によると、擬ギャップは d 波超伝導ギャップのノードの位置から離れたアンチ・ノード付近において  $T_c$  より高温で形成され、正常状態におけるフェルミ面はノードを中心とするアーク状の“フェルミ・アーク”になることが知られている。また、 $T_c$  より低温の超伝導状態では、フェルミ・アークの準粒子が対形成に参加し、この領域に ( $T_c$  を決める特性エネルギーである) 有効超伝導ギャップが形成される。前段で記したように電荷秩序の特性エネルギーが擬ギャップであるので、擬ギャップを担うアンチ・ノード付近の電子状態が電荷秩序の形成にも関わっていると考えられる。また、電荷秩序が著しく発達する試料で擬ギャップが不均一であることから、このような試料ではアンチ・ノード付近の電子状態が不均一であると言える。さらに、不均一な擬ギャップ状態で強い電荷秩序を示す試料では、超伝導状態の STM 像でも著しい電荷秩序が観測され、しかも、ギャップ構造を反映する STS スペクトルが空間的に不均一である。この超伝導状態のスペクトルの場所依存性を詳しく調べると、フェルミ・アーク上に  $T_c$  より低温で形成される有効超伝導ギャップを反映する低エネルギーのスペクトルは

空間的に均一であるが、アンチ・ノード付近のギャップを反映する高エネルギー（ギャップ端付近）のスペクトルがナノメートルのスケールで不均一になっていることが分かった。このように、超伝導状態で電荷秩序が発達している試料では、フェルミ・アーク上に開く有効超伝導ギャップは空間的に均一、アンチ・ノード付近のギャップ（擬ギャップ）は空間的に不均一である。

以上で記した実験結果と考察を踏まえて、本研究では、 $\sim 4a \times 4a$  電子系電荷秩序は不均一な擬ギャップ状態 ( $T > T_c$ ) でアンチ・ノード付近の電子状態により形成され、 $T_c$  以下でもギャップの不均一と共に存続してフェルミ・アークで起こる均一な超伝導と共存していると結論した。また、均一な擬ギャップ状態では、動的に揺らいだ  $\sim 4a \times 4a$  電子系電荷秩序が隠れた秩序であることも提案した。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	小田	研
副査	教授	伊土	政幸
副査	教授	大川	房義
副査	教授	野村	一成
副査	准教授	松山	秀生

学位論文題名

## Scanning tunneling microscopy studies on the spatially inhomogeneous pseudogap and electronic charge order of high- $T_c$ cuprate-superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

(走査トンネル顕微鏡法による高臨界温度銅酸化物超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の空間的に不均一な擬ギャップと電子系電荷秩序に関する研究)

銅酸化物高温超伝導体の大きな特徴の一つは、超伝導転移温度  $T_c$  より高温の正常状態で電子系のエネルギー・スペクトルにギャップ様構造(擬ギャップ)が発達することである。この発見当初、擬ギャップは超伝導ギャップとほぼ同じエネルギーでスケールであることから、超伝導の前駆現象と考えられていた。しかし一方で、擬ギャップが顕著に発達する低キャリア(ホール)濃度領域で  $T_c$  が大きく低下することから、擬ギャップは超伝導と競合関係にあるという考えもある。最近、米国プリンストン大のグループは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) の擬ギャップ状態における走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネル分光 (STS) 実験で、新しいタイプの2次元電荷秩序を発見し、これが擬ギャップ状態の“隠れた秩序”であると報告した。この電荷秩序の周期は、準粒子状態のエネルギーには依存しない“nondispersive(非分散)”と呼ばれるもので、Cu-O 結合方向の格子定数  $a$  の約4倍である。また、彼らの超伝導状態における STM/STS 実験では、準粒子干渉による分散性のある変調構造は観測されるが、非分散性の電荷秩序は観測されていない。しかし、米国スタンフォード大の STM/STS 実験では、非分散性の電荷秩序が超伝導状態で観測されている。このように電荷秩序が超伝導状態でも存在するかが Bi2212 では問題となっていたが、その後の STM/STS 実験で電荷秩序の発達に試料に強く依存することが示された。その結果によると、超伝導状態におけるエネルギー・ギャップがナノ・メータのスケールで空間的に不均一となる試料では、電荷秩序が顕著になる。当該学位申請論文は、Bi2212 における  $T_c$  より高温の擬ギャップ状態と  $T_c$  より低温の超伝導状態で STM/STS 実験を行い、電子系電荷秩序はナノ・メータのスケールで不均一な擬ギャップ状態で発達することを示し、それが不均一な擬ギャップと共に  $T_c$  以下でも存続して超伝導と共存することを明確にした。この結果は、“擬ギャップを示す低ホール濃度領域で  $T_c$  がなぜ低下するか”という高温超伝導研究分野の大きな問題に対して、“擬ギャップを伴った電荷秩序が超伝導と競合するため”という一つの答えを与えるものである。また、超伝導状態では知られていた電子状態の不均一が擬ギャップ状態でも存在することを初めて示した点でも、高く評価される。

これを要するに、著者は、銅酸化物高温超伝導体の電荷秩序と擬ギャップの不均一性に関

する研究を通して、擬ギャップ現象と高温超伝導との関係を明確にしたものであり、この研究分野の進展に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があると認める。