

高エネルギー X 線回折を用いた銅酸化物高温超伝導体における 電荷密度波の研究 CDW in High- T_c Cuprates Studied by High-Energy X-ray Diffraction

石井 賢司^a, 佐藤 研太郎^b, 浅野 駿^b, 藤田 全基^b, 中尾 裕則^c
Kenji Ishii^a, Kentaro Sato^b, Shun Asano^b, Masaki Fujita^b, Hironori Nakao^c

^a量子科学技術研究開発機構放射光科学研究センター, ^b東北大学金属材料研究所,
^c高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

^aSynchrotron Radiation Research Center, QST, ^bIMR, Tohoku Univ., ^cIMSS, KEK

CuO₂ 面が三層重なった Bi 系銅酸化物高温超伝導体 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} (Bi2223) における電荷密度波を探索するため、高エネルギー X 線回折実験を行った。低温で出現し、温度上昇により消失する超格子反射は観測されたが、銅 L₃ 吸収端では等価な波数位置には観測されないため、電荷密度の変調に由来した超格子反射ではないと結論づけた。結晶中の CuO₂ 面間でホール濃度が不均一である三層系における電荷密度波の特徴とその超伝導との関係について議論を行う。

キーワード： 銅酸化物高温超伝導体、電荷密度波、X 線回折

背景と研究目的：

銅酸化物高温超伝導体では、主にホール濃度が超伝導転移温度 (T_c) 最大よりも少ない不足ドープ領域で擬ギャップと呼ばれる状態が存在する。そこでは、電子状態密度の減少、フェルミ面の一部消失などが観測され、このような擬ギャップの起源と超伝導相との関わりが銅酸化物における超伝導の解明に必須であると考えられている。一方、銅酸化物超伝導体の不足ドープ領域での電荷密度波 (Charge Density Wave, CDW) については、数年前までは電荷ストライプと呼ばれていた La 系 [La_{2-x}(Sr,Ba)_xCuO₄] に特有の現象と考えられていたが、最近になって Y 系 [1,2] や Bi 系 [3,4] でも電荷の周期変調が観測されるに至り、CDW がホールドープ型の不足ドープ領域に共通の現象である可能性が出てきた。また、いくつかの系では、観測された CDW に由来する超格子反射は擬ギャップとほぼ同じ温度から出現し、超伝導相に入ると強度と相関長が減少してくることから、CDW が擬ギャップと密接な関係を持っており、超伝導とは競合していることを示唆している。

本研究は CuO₂ 面が三層重なっている Bi 系銅酸化物高温超伝導体 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} (Bi2223) を対象として、X 線回折実験により CDW を観測し、超伝導、擬ギャップとの関係を明らかにすることが目的である。通常、Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+δ} の化学式で表される Bi 系銅酸化物高温超伝導体は Bi22(n-1)n と略して呼ばれており、図 1 に示すように n が結晶中の CuO₂ 面の層数に対応する。n ≥ 3 では外側の CuO₂ 面 (Outer Plane, OP) と内側の CuO₂ 面 (Inner Plane, IP) が結晶学的に非等価であり、ホール濃度も OP の方が IP に比べて高いという不均一が生じる [5,6]。これまでに CDW が観測された銅酸化物高温超伝導体はすべて単層もしくは二層の物質であり、Bi2223

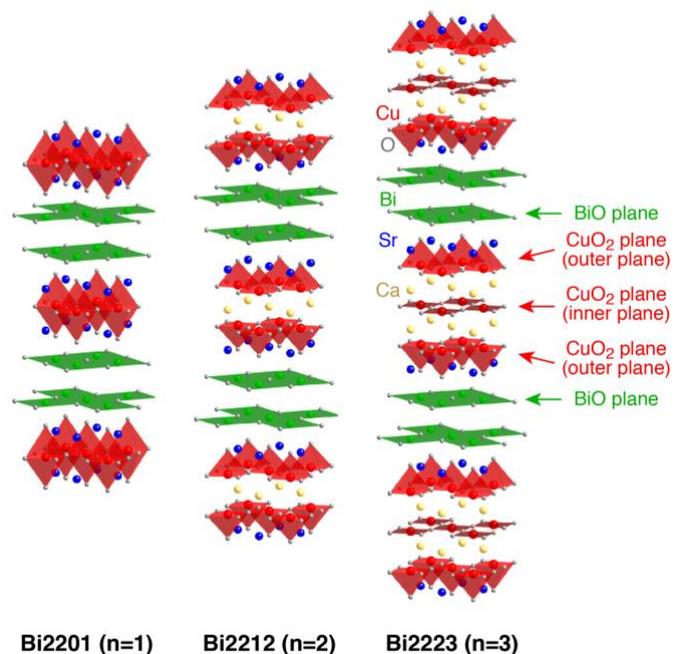


図 1. Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+δ} の [Bi22(n-1)n] の結晶構造。

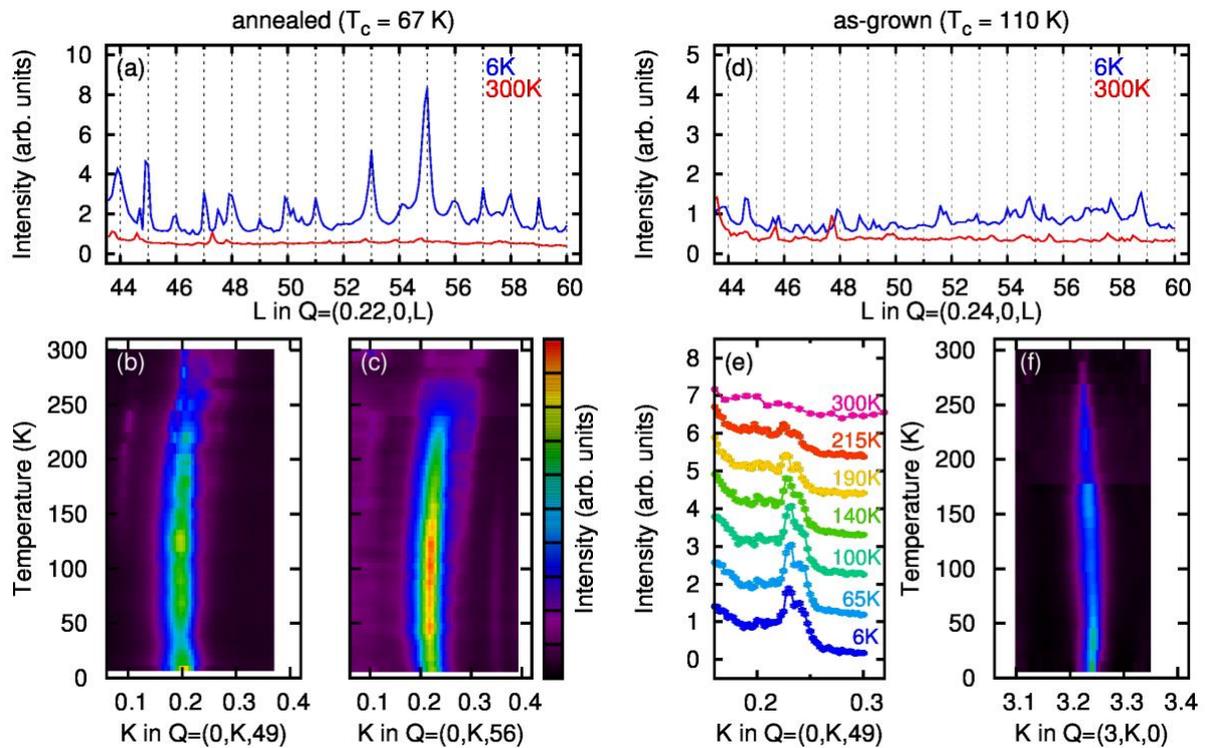


図 2. 70 keV の X 線を利用した Bi2223 の高エネルギー X 線回折。(a)-(c) が annealed 試料、(d)-(f) が as-grown 試料に対する測定結果。(e) では縦軸方向に 1 ずつシフトさせてプロットしている。両試料ともおよそ 260 K 付近を転移温度とする超格子反射が $H \approx 0.22-0.24$ ($K \approx 0.22-0.24$) に観測されている。

に研究対象を広げることでホール濃度の異なった OP と IP での層間結合効果という新しい観点での研究が期待できる。

CDW に由来する超格子反射は概して強度が非常に弱く、通常行われる 10 keV 程度の X 線を用いた回折実験で観測するのは困難であることが多い。これまでに X 線を用いて行われたほとんどすべての研究は、CDW 付随した格子歪みを高エネルギー X 線回折で観測する方法[2,7]か、価数変調に敏感な銅の L 吸収端 (約 0.9 keV) を利用した共鳴軟 X 線回折で観測する方法[1-3,8]かのどちらかである。高エネルギー X 線の利点は、高い透過能により試料体積が稼げ、高波数まで観測が可能という点にある。本研究では両方の方法を用いて Bi2223 での CDW の観測を目指した。

実験：

測定は、合成直後の最適ドーピングにある as-grown 試料、および、アニール処理によって酸素量 (δ) を調整することで不足ドーピングとなった annealed 試料の二種類に対して行った。 T_c は、それぞれ、110 K と 67 K である。高エネルギー X 線回折実験は SPRING-8 の BL22XU において行い、利用可能な最高のエネルギーである 70 keV を用いた。一方、銅 L_3 吸収端での共鳴軟 X 線回折実験は、KEK PF の BL-19B を利用した。単結晶試料を冷凍機に搭載し、いずれの実験も π 偏光の X 線を照射することで CDW による超格子反射を探索した。実際の Bi2223 の結晶構造は斜方晶に属する[9]が、本稿では慣例に従い $a = b \approx 3.8 \text{ \AA}$ 、 $c \approx 37.1 \text{ \AA}$ の正方晶での単位胞で波数ベクトル (Q) を表記する。

結果および考察：

図 2 に高エネルギー X 線回折の結果を示す。他の物質の研究では不足ドーピング領域で CDW がより強く現れていることから、まず annealed 試料について議論する。図 2(a) は $Q = (0.22, 0, L)$ での L 方向 (c^* 方向) へのスキャン結果である。6 K では L が整数のところに系統的にピークが現れているのに対し、300 K ではそれらが消失していることがわかる。図 2(b)、2(c) は、より詳細な温度依存性として $Q = (0, K, 49)$ 、および、 $Q = (0, K, 56)$ での測定結果をそれぞれ強度マップにしたものである。図 2(a) の $Q = (0.22, 0, L)$ と等価である $K \approx 0.22$ に低温でピークが見られ、およそ 260 K 付

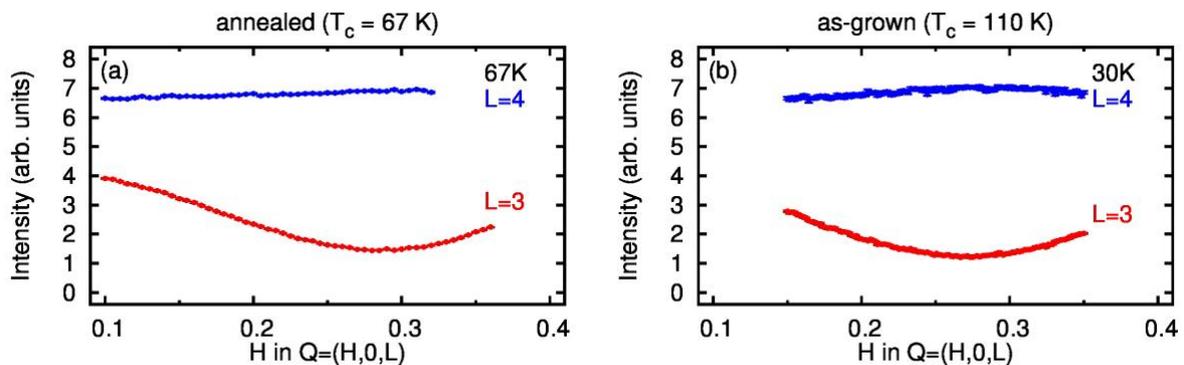


図 3. 銅 L_3 吸収端を利用した Bi2223 の共鳴軟 X 線回折。(a)が annealed 試料、(b)が as-grown 試料に対する測定結果。高エネルギー X 線回折とは異なり、 $H \approx 0.22-0.24$ に超格子反射は観測されなかった。

近でそれが消失することがわかる。

同様の測定を as-grown 試料に対して行った結果が図 2(d)-(f)である。図 2(d)の 6 K のデータが示す通り、as-grown 試料では L 方向に強度が連続的に分布しており、整数の L でピークを形成した annealed 試料とは対照的な結果となっている。しかし、図 2(e)の K 方向のスキャンではピークとなっており、温度上昇によりピークが消失することも確認できる。従って、as-grown 試料では ab 面内での二次元的なものであるが、類似の秩序が存在していることになる。図 2(f)は、波数ベクトルを ab 面内にとった配置 ($L=0$) での測定であるが、図 2(e)と等価な波数である $Q \approx (3, 3, 24, 0)$ にピークが見られ、300 K ではそれが消失していることがわかる。

高エネルギー X 線回折からは、annealed、as-grown いずれの試料においても $H \approx 0.22-0.24$ ($K \approx 0.22-0.24$) に何らかの秩序形成による超格子反射が現れることがわかった。高エネルギー X 線回折は広い波数空間を走査できるメリットはあるが、測定しているものはあくまで格子の変調である。CDW 形成に伴った格子の変調を観測している可能性はあるが、別の可能性も否定できない。その点を解決するために、銅の価数など電子状態の空間変調を直接観測できる銅 L_3 吸収端での共鳴軟 X 線回折実験を行うことにした。銅酸化物高温超伝導体の銅 L_3 吸収端 X 線吸収スペクトルでは、X 線の偏光が CuO_2 面に平行な条件で、 $(3d)^{10}$ を終状態とする鋭いピークが現れる[10]。共鳴軟 X 線回折での入射エネルギーはこのピークに合わせた。その条件で測定した結果を図 3 に示す。高エネルギー X 線回折の結果とは異なり、図 3(a)の annealed 試料、図 3(b)の as-grown 試料とも $H \approx 0.22-0.24$ に超格子反射は観測されなかった。以上の結果から、高エネルギー X 線回折で観測された超格子反射は、当初の目的であった CDW によるものではないと結論づけられる。

Bi 系銅酸化物高温超伝導体では、単層の Bi2201[3]、二層の Bi2212[4]とも銅 L_3 吸収端での共鳴軟 X 線回折で CDW が観測されており、さらにホール濃度の増加とともに CDW の変調ベクトルが小さくなることがわかっている[3,11,12]。先に述べた通り Bi2223 では OP と IP でホール濃度が異なり、OP と IP が異なる波数で秩序化しようと競合した結果、系全体としての CDW 形成が抑制され、同じ手法では観測できなかったのかもしれない。Hg 系の三層物質 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ と比べて Bi2223 では OP と IP のホール濃度の差が大きいとも報告されており[13]、ホール濃度が不均一である効果がより顕著に現れた可能性がある。CDW が抑制されればそれに付随した格子変調も弱くなるため、本研究の主目的であった高エネルギー X 線回折による CDW の観測ができなかったということが言える。また、Bi2223 は Bi2201、Bi2212 と比べて高い T_c を持っているが、超伝導と競合する CDW の抑制が T_c 上昇の要因となっていれば大変興味深い。

今後の課題：

CDW ではないと結論した高エネルギー X 線回折で観測された超格子反射の起源であるが、Bi2212 で観測されている BiO 面での格子変調による超構造[14,15]と類似の変調が一つの可能性として考えられる。Bi2212 では今の単位胞の取り方で[110]方向、すなわち、Bi-O の結合方向に変調ベクトルがあるのに対し、今回 Bi2223 で観測された超格子反射は[100]方向であり、その点は異なっている。Bi2223 については過去の粉末試料に対する実験室 X 線源での研究[9]では、Bi2212 と同じ[110]方向の超構造はないとされているが、単結晶を使った放射光 X 線での測定を改めて行

うことで観測できたのかもしれない。超格子反射を系統的に測定することで BiO 面での格子変調の有無を議論することは原理的には可能である。しかし、銅酸化物高温超伝導体の物性の主役はあくまで CuO₂ 面であり、BiO 面に関してさらに追求することは意義が小さいと考え、高エネルギー X 線回折による研究はここで終了することとした。

一方、Bi2223 での CDW の有無の検証については、より感度の高い手法が求められる。図 3 に結果を示した共鳴軟 X 線回折実験は、検出器の分解能 (~ 100 eV 程度) 内にある X 線をすべて取り込んだエネルギー積分型の実験であり、2-4 eV の励起エネルギーにある *dd* 励起がバックグラウンドの大部分を占めている。十分な分解能を持ったエネルギー分解型の実験、すなわち、共鳴非弾性軟 X 線散乱分光器を用いた (準) 弾性散乱の測定で *dd* 励起を分離すれば、バックグラウンドを下げた感度の高い実験が可能となる。その有用性は La 系以外で初の CDW 発見[1]で実証されており、その成果がここ数年で大きく発展した銅酸化物高温超伝導体における CDW の研究の先駆けとなった。今後、Bi2223 においても非弾性散乱分光器を用いた観測に期待したい。また、層間結合効果という点では、Hg 系などの他の三層物質での測定を行うことも課題と考えられる。

参考文献：

- [1] G. Ghiringhelli et al., *Science* **337**, 821 (2012).
- [2] J. Chang et al., *Nature Phys.* **8**, 871 (2012).
- [3] R. Comin et al., *Science* **343**, 390 (2014).
- [4] E. H. da Silva Neto et al., *Science* **343**, 393 (2014).
- [5] H. Kotegawa et al., *Phys. Rev. B* **64**, 064515 (2001).
- [6] H. Mukuda et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011008 (2012).
- [7] M. Zimmermann et al., *Europhys. Lett.* **41**, 629 (1998).
- [8] P. Abbamonte et al., *Nat. Phys.* **1**, 155 (2005).
- [9] V. Shamray et al., *Crystallogr. Rep.* **54**, 584 (2009).
- [10] J. Fink et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395 (1994).
- [11] M. Hashimoto et al., *Phys. Rev. B* **89**, 220511 (2014).
- [12] Y. Y. Peng et al., *Phys. Rev. B* **94**, 184511 (2016).
- [13] S. Iwai et al., *JPS Conf. Proc.* **1**, 012105 (2014).
- [14] M. Onoda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L833 (1988).
- [15] V. Petricek et al., *Phys. Rev. B* **42**, 387 (1990).

©JASRI

(Received: August 24, 2017; Early edition: October 27, 2017;
Accepted: December 18, 2017; Published: January 25, 2018)