

Doctoral Dissertation

博士論文

角度分解光電子分光による多層型銅酸化
物高温超伝導体の電子状態の研究

(Electronic states of multilayer copper oxide
high-temperature superconductors studied
by angle-resolved photoemission
spectroscopy)

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of
Philosophy

December 2020

令和2年12月博士(理学)申請

Department of Physics, Graduate School of Science,
The University of Tokyo

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

So Kunisada

國定 聡

Abstract

銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、エネルギー問題解決の糸口として世界中でその超伝導転移機構の解明が多くの研究者によって競われてきたが、未だその統一した機構は得られていない。本研究の大きな目標は高温超伝導の転移機構の解明である。2020年現在、常圧で最高の超伝導転移温度 T_c を示す超伝導体は銅酸化物高温超伝導体であり、本物質群はいずれも Cu と O からなる 2 次元的な CuO_2 面を持つ。銅酸化物高温超伝導体の母物質では Cu^{2+} が酸素を介した巨大な超交換相互作用により反強磁性長距離秩序を発現しており、それにキャリアがドーピングされることでスピン間の秩序が抑制され超伝導が発現することが明らかになっている。一方、 T_c はキャリアの増大とともに上昇するものの、キャリアが過剰に導入されると超伝導は消失し、通常の金属に転移する。このように、銅酸化物における T_c とスピン相互作用の間には強い相関が見出されており、反強磁性的なスピンのゆらぎがクーパー対の形成に寄与していることが推測されている。しかし、母物質に近い領域での先行研究の多くは理論と実験間、または異なる手法の実験間で多くの食い違いの結果を見せている。これらの結果は単層型や 2 層型の結果であり、多層型での研究が非常に少ない。というのも、今までの先行研究の多くは試料の質や測定装置の分解能の問題から、より単純な構造を有する、単層もしくは 2 層の超伝導層を持つ銅酸化物高温超伝導体が好まれてきた経緯があるからである。一方 3 層以上の銅酸化物高温超伝導体の研究例は圧倒的に少ない。しかし、試料の質や測定装置の分解能の向上から、近年多層型 (3 層以上) と 1、2 層では大きく電子構造が異なることが分かってきた。NMR 測定からは、 CuO_2 の層数の増加がキャリアドーピングの相図における反強磁性相の領域を拡大することが示され、層数とスピンゆらぎの相関関係が示唆されている。また、多層型の長所として、超伝導層が非常に“綺麗”であることと、各層で電荷分布が生じることが確認されている。特に内側の層に注目すると、電荷供給層からの距離が遠いため、通常よりも不足ドーピングになりやすいと考えられている。これらのことから、多層型銅酸化物高温超伝導体は反強磁性相近傍の低ドーピング領域における反強磁性秩序と超伝導の電子状態を各 CuO_2 面について議論することが可能な系であると考えられる。以上を踏まえて、多層型 (3 層以上) 銅酸化物高温超伝導体の電子構造を決定することで、高温超伝導の転移機構の解明を目指した。本研究では、銅酸化物の中でも劈開性に優れ ARPES 測定に有利な、ビスマス系銅酸化物 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x+4+\delta}$) の Bi2223 ($x=3$, x :超伝導層の枚数) と、頂点フッ素系銅酸化物 ($\text{Ba}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x}(\text{F},\text{O})_2$) の 0245F ($x=5$) を対象とする。実験は東大物性研で開発されたレーザーを用いた高分解能 ARPES 装置と光電子分光では強いエネルギーを持つ「放射光」が必要であるため、イギリスにある放射光施設で実験を行った。

また量子振動測定は物性研究所国際超強磁場科学研究施設で行った。図1左の3層型 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{Bi}2223$, $T_c = 108 \text{ K}$) (弘前大学の渡辺研究室より提供) において、2本のバンドが T_c 以下で超伝導バンドの折り返しに起因して混成する現象を観測した。混成により超伝導ギャップが増強される現象は2層型 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ では確認されておらず、電荷供給層からの距離によって、層ごとに異なるキャリア分布を持つと考えられる、3層以上の銅酸化物超伝導体に現れる特有の性質であることを解明した。この $\text{Bi}2212$ では見ることができなかった超伝導ギャップの '跳び' が超伝導バンドによる混成の影響であるならば、クーパーペアによる面間の相互作用の直接的な証拠と成り得る。転移温度上昇の起源は面間の相互作用の影響であると予想されていることから、この現象をより詳しく調べることは高温超伝導機構解明のため必要不可欠であると考えられる。また銅酸化物高温超伝導体の未解決問題の中で最も重要な問題として、「母物質であるモット絶縁体中の反強磁性電子と、キャリアを注入することで発現する高温超伝導電子との関係」がある。銅酸化物高温超伝導体の母物質であるモット絶縁体にキャリア注入を行うことで超伝導が発現する。そのため、「反強磁性の中で超伝導電子が共存できるのか」、それとも「反強磁性を乱さなければ超伝導電子は形成されないのか」、という論争が生じた。この論争はそれらのフェルミ面の特徴から「小さなフェルミ面」と「大きなフェルミ面」問題と呼ばれる。しかし、先行研究では、「小さなフェルミ面」とも「大きなフェルミ面」とも異なる、アーク状のフェルミ面が観測されており、どちらであるか分かっていなかった。さらに、その領域での先行研究の多くは理論と実験間、または異なる手法の実験間で多くの食い違いの結果を見せている。本研究では、構造的に平らでかつ電荷分布が均一で綺麗な超伝導結晶面を内部にもつ5層型の銅酸化物高温超伝導体に着目し、高いエネルギー分解能を持つレーザーを用いた角度分解光電子分光による電子構造の精密観測と強い磁場を用いた量子振動測定により、反強磁性の中で高温超伝導電子が共存していることを観測した。また、今までの先行研究の多くは試料の質や測定装置の分解能の問題から、より単純な構造を有する1、2枚の CuO_2 面を持つ銅酸化物超伝導体が好まれてきた。しかし、これらは電荷供給層が超伝導面に接しているため、構造的に歪みが生じたり、キャリア注入に伴うランダムな元素置換により電荷分布が不均一となる、「乱れた超伝導面」となっていることが核磁気共鳴測定 (NMR) の先行研究から示唆されてきた。一方3層以上の多層型銅酸化物では、電荷供給層に隣接しない内側の CuO_2 面を持つ。この内側の CuO_2 面は、キャリア注入に伴う元素置換の影響や欠陥の影響を外側の CuO_2 面によって保護されているため、「綺麗な超伝導面」が形成されていることが NMR の先行研究から示唆されている。また、注入されるキャリア量は、電荷供給層からの距離と共に減少し、5枚積み重なる CuO_2 面の中でも真ん中の CuO_2 面において最も不足ドープ状態が実現されると考えられる。5層型の銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面を ARPES で測定した。3枚見えるフェルミ面の内、ブリルアンゾーン原点に近い方のバンドには従来見えていた

フェルミアークが観測された。一方他二枚のフェルミ面に関しては、多層型銅酸化物高温超伝導体で初めて「小さなフェルミ面」を直接観測した。これらはブリルアンゾーンの1/2倍で折り返されていることから、反強磁性由来の折り返しであると考えられ、NMRの先行研究と一致している。また、量子振動測定からフェルミ面の二つのポケットの面積に対応する振動が得られ、ARPESと量子振動両方の手法でポケット観測に成功した。さらに、角度分解光電子分光測定および量子振動測定から、保護された内側のCuO₂面が、極端にアンダードープされているにもかかわらず、長寿命の準粒子を生成していることから、確かに「綺麗な超伝導面」が形成されていることを観測した。この「小さなフェルミ面」は反強磁性状態を反映しており、さらにこの「小さなフェルミ面」に超伝導電子の存在を確認し、これらの結果はNMRの先行研究と強く一致している。また本研究成果により各層のドープ量について正確に見積もることができた。これらの結果は超伝導とドープ量の間を調べる上で非常に重要な結果であると考えられる。 T_c の値と銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップの大きさとの関係性はいまだ議論中であるため、どの層が実際にバルクで超伝導を引き起こすのかを明らかにするために、他の系でのさらなる調査が必要となる。以上のように、これまでNMRが中心となっていた多層型研究の中で、本研究は各層の電子状態を分離観測し、高温超伝導とMott絶縁体との関係を調べる上での鍵となる知見を得ることに成功した。

Contents

1 序論	3
2 超伝導の基礎知識	5
2.1 超伝導の歴史	5
2.2 London 理論と Ginzburg-Landau 理論	7
2.3 BCS 理論	8
2.4 高温超伝導体	12
2.5 波動関数の対称性	13
3 実験手法	14
3.1 光電子分光原理	14
3.2 角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy)	18
3.3 ARPES 装置概略図	21
3.4 超伝導ギャップ	22
3.5 量子振動測定	23
4 Bi 系銅酸化物高温超伝導体の物性	26
4.1 Bi 系銅酸化物高温超伝導体の結晶構造	26
4.2 銅酸化物高温超伝導体の電子構造	28
4.3 タイトバインディング法	29
4.4 電子場の量子化	32
4.5 ハバードモデル	34
4.6 モット絶縁体	37
4.7 銅酸化物高温超伝導体の電子相図	39
4.8 銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面と超伝導ギャップ、擬ギャップ	40
5 3 層型銅酸化物高温超伝導体の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223) の物性	42
5.1 Bi2223 の表面画像と基礎物性	42

5.2	Bi2223 の電子構造	45
5.3	Bi 系銅酸化物高温超伝導体の ARPES 先行研究	47
5.4	Bi 系銅酸化物高温超伝導体の温度依存性の ARPES 測定	48
5.5	MgB ₂ と Bi2223	49
6	Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} の Laser ARPES 測定結果	50
6.1	Bi2223 のボゴリューボフバンド混成の測定結果	51
6.2	Laser ARPES を用いた Bi2223 の精密温度測定結果	62
7	5 層型銅酸化物高温超伝導体の Ba₂Ca₄Cu₅O₁₀(F,O)₂ (0245F) の物性	72
7.1	多層型銅酸化物高温超伝導体について	72
7.2	多層型銅酸化物高温超伝導体の基礎物性	73
7.3	銅酸化物高温超伝導体の母物質	75
7.4	「小さなフェルミ面」の先行研究	76
7.5	5 層型銅酸化物高温超伝導体の Ba ₂ Ca ₄ Cu ₅ O ₁₀ (F,O) ₂ (0245F) について	78
8	Ba₂Ca₄Cu₅O₁₀(F,O)₂ の ARPES と量子振動測定の結果	81
8.1	レーザー ARPES 測定から得られた 0245F の電子状態	81
8.2	量子振動測定とホール抵抗測定から得られた 0245F のバルクの電子状態	88
8.3	放射光 ARPES 測定から得られた 0245F の全体の電子状態	96
8.4	レーザー ARPES 測定から得られた 0245F の超伝導ギャップ依存性	102
8.5	モデル計算を用いて調べた 0245F の各バンド分散の超伝導状態	106
8.6	5 層型のまとめ	109
9	総括	111

Chapter 1

序論

物質中での電子状態を知ることは、物性研究で重視されてきた。特に固体の物性はフェルミ準位 (E_F) 近傍の電子構造と密接に関係している。それらの物性を調べるために非常に強力な手法として角度分解光電子分光 (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES) が存在する。ARPES は電子状態を運動量にまで分解して測定でき、他の手法では行えない独特の研究を行うことが出来る。本論文では、主にこの角度分解光電子分光を用いて多層型銅酸化物高温超伝導体である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223) と $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ (0245F) の精密測定の結果を詳しく議論する。

測定試料である銅酸化物高温超伝導体は 1986 年に Bednorz と Müller によってなされた LaBaCuO で発見された [1]。しかし、精力的に研究が進められてきたにも関わらず、銅酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構の最終的な解明はいまだ果たされていない。従来 of 金属で現れた第一種超伝導体は、1957 年にバーティン、クーパー、シュリーファー達が提案した BCS 理論によってその性質が非常によく再現された [2]。このことから銅酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構を探るために BCS 理論との相違点を知ることが出発点となりうる。また、1993 年 Shen らは $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) のフェルミ面上の超伝導ギャップの測定を行い、その対称性が $d_{x^2+y^2}$ であることを見出した [3]。銅酸化物高温超伝導体は、超伝導層が 2 次元性を持つことから非常に面白い物性を示すことが知られている。特に擬ギャップと超伝導の関係は未だ議論に決着がついておらず、ARPES を用いてこの大問題に挑戦することは非常に重要であり、一般的な解釈に大きく寄与するものである。また、本論文の測定試料、Bi 系銅酸化物高温超伝導体はブロック層が弱い結合 (ファンデアワールス力) で結合しており、非常に容易に劈開可能で、清浄表面を得ることが出来るので、ARPES 研究に適した物質である。

本論文では chapter2 で簡単にミクロな視点である、BCS 理論について説明する。また現象論的な立ち位置から見ることで、高温超伝導体にも当てはめられる理論として GL(Ginzburg-Landau) 理論も簡単に説明する [4][5]。chapter3 で実験手法である角度分

解光電子分光についての説明と、測定装置の性能を紹介する。また、実験で利用した量子振動についても軽く触れる。chapter4では銅酸化物高温超伝導体の基本的な物性についてまとめる。chapter5で測定試料の一つである銅酸化物高温超伝導体、Bi2223についての説明を行う。またこのとき、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Bi2212の先行研究なども引用し、比較しながら詳しく述べる。chapter6ではBi2223のARPES研究に関しての実験結果についての説明と考察、まとめを行う。chapter7ではもう一つの測定試料である5層型銅酸化物超伝導体 $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ (0245F) についての説明を行う。そしてchapter8で0245Fの実験結果についてまとめ、chapter9でこれらの研究の総括を述べる。

Chapter 2

超伝導の基礎知識

2.1 超伝導の歴史

1908年 Kamerlingh Onnes が液体 He の製造に成功したことにより超伝導研究時代の幕があがった [6]。当時金属を 0 K まで冷やしていくと、その電気抵抗はどのような変化するかという問題が存在した。予想は 2 つ存在し、電子が全て静止するために電気抵抗は無限大になるというものとイオンの熱振動がなくなるため電子の衝突が減り、純粋な試料では電気抵抗は 0 になるというものであった。Onnes らは、最初に Pt と Au の 10 K 以下での電気抵抗測定を行った。このとき、抵抗は一定値に近づき、その値が金属中の不純物の量によることを見出した。つまり電気抵抗は 0 になるという、後者の振る舞いを示したのである。そこで Onnes らが注目したのは Hg だった。Hg は室温でも液体であり、蒸留法によって当時最も純度良く作れた。純度の良い試料では 0K 付近で電気抵抗が 0 になることを確認しようとしたのである。ところが Hg の低温電気抵抗測定を行なうと 4.2 K で電気抵抗が急激に測定不能なほど小さくなったのである [7]。これは後者の現象のように見られるが、有限の温度で電気抵抗が 0 になるという点で明らかに異なる。Onnes はこの現象を超伝導と名付けた。この超伝導への転移温度 (T_c) を臨界温度と呼ぶ。Onnes らはその後、Sn ($T_c = 3.7$ K)、Pb ($T_c = 7.2$ K) の超伝導も発見した。この現象発見からすぐに強力な電磁石をつくる等の応用のが考えられた。しかし、当時知られていた超伝導体では 1 kG 以下の磁場中でさえ超伝導が壊れてしまった。Onnes らは磁場下における超伝導体の研究も行い、超伝導状態を保つためには、温度が T_c 以下であることだけでなく、外部磁場が印加されている場合は、その磁場の大きさがある値以下である必要があることを見出した [8]。この磁場の臨界値を臨界磁場 (H_c) と呼ぶ。液体 He の作成成功から 15 年の間、液体 He が使用できたのは Kamerlingh Onnes が勤める Leiden 研究所だけであった。つまり液体 He と同様に超伝導も 1923 年まで、Leiden 研究所の独占状態であった。1920 年代頃には、ドイツ・ベ

ルリンの国立物理工学研究所 (PTR) 等において超伝導研究が盛んに始められるようになり、合金や化合物でも多くのものが超伝導となることを見出された。そのなかには構成するいずれの元素も単体では超伝導を示さない硫化銅などが存在した。これより、超伝導現象は個々の原子の性質が、由来するものではないことが確立された。1933年には、Walter Meissner と R. Ochsenfeld が臨界磁場よりも弱い磁場中で磁束密度分布を測定し、超伝導状態では磁束密度が試料内部にある距離を超えて侵入できない現象を発見した [9]。この完全反磁性現象を Meissner-Ochsenfeld 効果、略して Meissner 効果と呼ぶ。この マイスナー 効果は完全導体の観点、つまり電気抵抗 0 の観点からは説明できず、超伝導体と完全導体の差別化の要因となっている。また Meissner 効果の発見により、超伝導状態が温度と外部磁場を指定すれば一義的に決まる、つまり超伝導状態が熱力学的「相」であるということが明らかにされた。それは超伝導体にも熱力学が適用できるということであり、極めて重要な意味を持つ。超伝導の発現機構の理論はバーディーン、クーパー、シュリーファー、によって 1957 年に提唱された。この理論は 3 人の頭文字をとって BCS 理論と呼ばれ、超伝導体を示す性質をよく説明できることが知られている。[2]

2.2 London理論とGinzburg-Landau理論

超伝導物質のモデルとして2流体モデルが提案された [10]。Fritz と Heintz の London 兄弟は電気抵抗がないことに注目した。電子の緩和時間が無限に長い場合について考えると、物質内の荷電粒子は散乱されない。これを用いることで物質内に磁場が侵入できないことと、磁場侵入長という超伝導の性質の説明に成功した [11]。この磁場侵入長は London 侵入長と呼ばれている。London 理論は、仮定を用いることで超伝導の性質がある程度示せることを証明した。この性質は London 理論によってある程度示すことができたが、問題点がいくつか残る。まず、第1種と第2種超伝導体の違いについてである。また、電子というミクロな理論から始めていることである。そのため現象論である熱力学から考えることが問題として残った。

London 理論において、超伝導体と超伝導体の間にある厚さ ζ (コヒーレンス長) の常伝導体を挟み、磁場をかけた時、熱力学的にマイスナー効果が安定しているのかということが問題であった。磁場侵入長とコヒーレンス長の関係から、磁場が侵入する長さよりもコヒーレンス長が長い試料については問題ないが、短い物質については、マイスナー効果が安定しないことが言及された。しかし、当時の研究ではマイスナー効果は安定的な第1種超伝導体のみが発見されており、この問題点をうまく説明することができなかった。しかし第2種超伝導体が見つかり、コヒーレンス長が第1種と第2種超伝導体を分ける変数であることがわかった。そのため London 理論では言及していないコヒーレンス長という変数が含まれる理論が渴望された。この問題に対して、Landau は秩序変数を用いることで超伝導転移を説明可能な自由エネルギーの式を作り出すことができた。一方、この超伝導秩序変数の正体はわからないままだった。しかし、1950年に Landau と Ginzburg によって、熱力学から始まる Ginzburg-Landau 理論が作られた [12]。Ginzburg-Landau 理論は超伝導状態が解けるにはコヒーレンス長程度の長さを開けなければいけないこと。また、第1種と第2種超伝導体の違いを示した。さらに Ginzburg-Landau 理論は、超伝導がマクロな量子現象であることを示した。

2.3 BCS 理論

1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer によって超伝導の理論的な説明が確立した [2]。この理論は BCS 理論と呼ばれる [4][5]。金属などはフォノンからの散乱によつての電気抵抗が生まれることが知られている。このとき、2 体散乱過程、つまりフォノンを媒介とした 2 個の電子のペアが BCS 理論で言及される電子対となる。この電子対は対応するスピンのシングレットであり、その運動量の和は 0 となる。つまり、 $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow) \rightarrow (\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$ の散乱条件から計算を行った。このとき、BCS 近似ハミルトニアンは、

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow}, \quad (2.1)$$

と記述することができる。ここで、 $\xi(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - \mu$ は化学ポテンシャル μ から測つた電子のエネルギーである。また、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ はフォノンを媒介とした電子間の有効引力相互作用である。このハミルトニアンに対して平均場近似を適用して書き換えを行なった。

$$H_{MF} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta(\mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + \Delta^*(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) + \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \quad (2.2)$$

ここで、BCS ギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ を以下のように定義した。この $\Delta(\mathbf{k})$ は準粒子のエネルギーギャップを表す。

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (2.3)$$

ただし、平均値からのゆらぎが小さいとして、2 次の項を無視した。このとき $\Delta(\mathbf{k})$ が 0 ではない有限の値を持つ時、超伝導状態が発現する。また、このモデル c, c^\dagger に対して 2 次形式であることから、ユニタリー変換によつて対角化を行った (ボゴリューボフ変換)。

$$a_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (2.4)$$

$$a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (2.5)$$

ここで、 $a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger, a_{\mathbf{k}, \sigma}$ はボゴリューボフ準粒子の生成、消滅演算子であり、フェルミ粒子の生成、消滅演算子の交換関係を満たすために、以下の制約が課されている。

$$u_{\mathbf{k}}^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (2.6)$$

また、式 (2.4)、(2.5) の逆変換を式 (2.2) に代入する。このとき、逆変換は

$$c_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \quad (2.7)$$

$$c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} = u_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} - v_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (2.8)$$

となり、実際に代入した時のハミルトニアン²の非対角項の係数は以下のようになる。

$$[2\xi(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}^* - \Delta(\mathbf{k})v_{\mathbf{k}}^{*2} + \Delta^*(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}^2]a_{\mathbf{k}\uparrow}a_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad (2.9)$$

このときユニタリー変換により、そのトレースは 0 を満たす必要がある。よって、式 (2.6) と (2.9) を満たす $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ から、

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right] \quad (2.10)$$

$$|v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right] \quad (2.11)$$

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (2.12)$$

となる。式 (2.10)、(2.11)、(2.12) によって平均場近似でのハミルトニアンは対角化するため、以下のようになる。

$$H = E_{GS} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})(a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}a_{-\mathbf{k}\downarrow}) \quad (2.13)$$

$$E_{GS} = \sum_{\mathbf{k}} \left[2\xi(\mathbf{k})|v_{\mathbf{k}}|^2 + 2\Delta(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}^* + \Delta(\mathbf{k})\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle \right] \quad (2.14)$$

ここで式 (2.14) は基底状態のエネルギーを与える。また、式 (2.13) の右辺第二項 (a, a^{\dagger} の項) は基底状態からの準粒子の励起エネルギーである。基底状態 $|\Phi\rangle$ は準粒子の真空 $a_{\mathbf{k}\uparrow}|\Phi\rangle = a_{-\mathbf{k}\downarrow}|\Phi\rangle = 0$ であり、BCS 波動関数

$$|\Phi\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) \quad (2.15)$$

を得る。このとき、 $|0\rangle$ は真空である。 $u_{\mathbf{k}}^2$ は電子対がない確率、 $v_{\mathbf{k}}^2$ は電子対の占有確率を示している。また、 $\Delta(\mathbf{k})$ は式 (2.3) の右辺のハミルトニアンで評価することで、 $\Delta(\mathbf{k})$

についての方程式が求まる。ボゴリューボフ準粒子は相互作用しないフェルミ粒子であるため、温度 $k_B T = 1/\beta$ での平均個数は期待値として、

$$\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = f(E(\mathbf{k})) \quad (2.16)$$

として求められる。ここで、フェルミ分布関数 $f(E(\mathbf{k})) \equiv 1/(e^{E/k_B T} + 1)$ を用いている。このとき、式 (2.4) と式 (2.5) から

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2E(\mathbf{k})} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}) \right] \quad (2.17)$$

したがって、 $\Delta(\mathbf{k})$ の決定方程式であるギャップ方程式は、

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right] \quad (2.18)$$

となる。次にフェルミ面上の平均値 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V$ での近似を行う。そのため、 \mathbf{k} 依存性を無視することができる。今 V として電子格子相互作用を介した有効引力を考えているため、 $V > 0$ である。そのため上の式は

$$\Delta = \sum_{\mathbf{k}'} V \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right] \quad (2.19)$$

となり、 $\Delta(\mathbf{k})$ の波数依存性が消える。そのため、このギャップ方程式は等方的な超伝導秩序変数を示す。

Δ が有限になる温度を探るために、式 (2.19) の両辺を Δ で割り、 $\Delta \rightarrow 0$ に持っていくと

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2\xi(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \frac{\xi(\mathbf{k}')}{k_B T_c} \right] \quad (2.20)$$

となる。右辺の $\sum_{\mathbf{k}'}$ はフェルミエネルギーからデバイエネルギー ω_D の範囲で積分を行うと、

$$1 \cong V D(\epsilon_F) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1}{2\xi} \tanh \left[\frac{1}{2} \frac{\xi(\mathbf{k}')}{k_B T_c} \right] \cong \lambda \log \left(\frac{2\gamma\omega_D}{\pi k_B T_c} \right) \quad (2.21)$$

と近似できる。ここで ω_D が電子のバンド幅に比べて非常に小さいと仮定して、積分範囲内では状態密度 $D(\epsilon_F)$ を一定とした。つまり、フェルミ準位近傍の電子によって超伝導が発現していると考えられる。また、 $x \equiv \xi/2k_B T_c$ と変数を置き換え、部分積分を行った。その後、 $k_B T_c \ll \omega_D$ を仮定して、オイラー定数 $\log \gamma = 0.577\dots$ を用いることで

$$\int_0^{\omega_D/2k_B T_c} dx \frac{\log x}{\cosh^2 x} \cong \int_0^\infty dx \frac{\log x}{\cosh^2 x} = -\log \frac{4\gamma}{\pi} p \quad (2.22)$$

となる。このとき、 $\lambda = VD(\epsilon_F)$ は状態密度を相互作用に掛けて無次元化を行なった。 $\lambda > 0$ (引力) のときのみ T_c の式を得ることができる。

$$k_B T_c = 1.13 \omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (2.23)$$

一方、 $T=0$ における Δ はギャップ方程式 2.19 から以下のように書き下せる。

$$1 = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\xi}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(0)}} \cong \lambda \log \frac{2\omega_D}{\Delta(0)} \quad (2.24)$$

すなわち、

$$\Delta(0) = 2\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (2.25)$$

を得る。式 (2.23)、(2.25) より、 Δ と転移温度 T_c の間には式 (2.26) のような普遍的な比例関係式

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3.53 \quad (2.26)$$

で結ばれる。このように BCS 状態がわかると、BCS 状態が粗くはクーパーペアのボーズアインシュタイン凝縮であるが、正確には単純なボーズ凝縮状態ではなく BCS 波動関数という膨大な数のフェルミオン対状態の重ね合わせであることがわかる。実際、フェルミオン間の引力を十分強くすることができれば、ペアをボゾンとみなすことができる。しかしペア間の引力が十分でないと、ペアのボーズ凝縮というよりはギャップ関数 Δ 程度のエネルギー幅にわたって分布する様な \mathbf{k} 状態の重ね合わせであり、 \mathbf{k} 空間でのこの分布幅は $\delta k \sim \Delta/\hbar v_F$ (v_F はフェルミ面近傍での電子の速度) となる。実空間でのこの幅は、

$$\xi \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta} \quad (2.27)$$

程度の長さにわたって BCS 状態となったための効果が生じることになる。この長さが前節で導入したコヒーレンス長に対する BCS 理論での表式となる。また、マクロなスケールから BCS 状態について語る。マイスナー効果は磁気浮上の特性を持つが、これは凝縮された電子の位相がそろっている一つの証拠となる。通常巨視的な物体では電子の波動関数の位相は乱れており、揃うことはない。しかし、電子がペアを組んで、そのペアをボゾンとみなすことでコヒーレンス長の範囲で凝縮が可能となる。この凝縮状態で電子は”超流動”となり、超伝導が発現する。

2.4 高温超伝導体

前節で求めた様に、超伝導ギャップは s 波の対称性を BCS 理論では示すため、どの波数点でも超伝導ギャップの大きさは同じである。しかし 1979 年にそれまで典型的な磁性体と考えられていた重い電子系化合物 CeCu_2Si_2 が極低温において超伝導を示すことを Steglich らが発見し、それは s 波とは異なる対称性を示した [13]。以後、 s 波と異なるいわゆる「異方的超伝導体」が次々と発見された。1986 年にベドノルツとミュラーによって Cu を含む La と Ba の酸化物が超伝導となることを発見し、その次の年にウーのグループによって YBCO が 90 K を超える超伝導転移温度を持つことが発見された。さらに Bi 系銅酸化物の転移温度が (110 K)、TI 系銅酸化物の転移温度が (125 K)、Hg 系銅酸化物の転移温度が (135 K) が見つかった。[1][14][15][16][17] これらの異方的超伝導体は超伝導ギャップに波数依存性を持つ。 s 波以外の軌道の場合、波動関数がノードを持つのに対応して、超伝導ギャップがゼロになる波数位置が現れる。異方的超伝導体の代表格である高温超伝導体は液体窒素温度 (77 K) を超える転移温度を持つことから超伝導物質作成の低コスト化の可能性を持つため非常に注目を集めた。高温超伝導体の発見はエネルギー問題解決の糸口として非常に多くの研究者によって精力的な研究が行われた。また、BCS 理論から予想される超伝導転移温度の上限が 40 K であることから、高温超伝導の機構を解明するためには BCS 理論を拡張した理論の構築が必要となる。世界中でその超伝導転移機構の解明が多くの研究者によって競われてきたが、未だにその統一した機構は得られていない。さらに高温超伝導体は、強いクーロン斥力 (強相関系) であるため電子が自由に格子間を移動することができず、そのため電子は実空間上の方向によってペアの組み易さが変わる。角度分解光電子分光は、このような電子の異方性を直接観測できる実験手法である。波数空間上の超伝導ギャップを直接観測することができ、バンド分散やフェルミ面の形状までも知ることができる。これまで温度やエネルギー分解能の関係で、超伝導ギャップが大きく、転移温度も高い銅酸化物高温超伝導体の研究が盛んに行われてきた。例えば 1988 年に、Takahashi らによりフェルミ面形状が明らかにされた [18]。そして 1993 年の Shen らによるフェルミ面上のいくつかの点における超伝導ギャップ測定で、高温超伝導体が大きな異方性 ($d_{x^2-y^2}$ 波の対称性) を持つ超伝導ギャップが開くことが実験的に初めて直接観測された [3]。

2.5 波動関数の対称性

クーパー対の波動関数は2電子で構成される。この時の波動関数を平面波と考える。

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \quad (2.28)$$

このときクーパー対であるため総運動量の和は0となると考えられる。このとき、フェルミ粒子を交換すると符号が反転することから、 $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ が要請される。この時電子の波動関数は軌道とスピンの項から作られるため、どちらかが反対称である必要がある。そのため軌道について考えると、軌道の波動関数が対称であればスピンのペアは反対称であるスピン・シングレットであることがわかる。また、軌道の波動関数が反対称であればスピンのペアは対称であるスピン・トリプレットであることがわかる。本実験の測定試料である銅酸化物高温超伝導体は d 波であるため、軌道の波動関数は対称となる。つまり、スピンは反対称でなければいけないのでシングレットである事がわかる。また、角運動量での分類から、 s 波、 p 波、 d 波のように分類分けが可能となる。このとき s 波は等方的であるが、それ以外の軌道は節を持つため、超伝導ギャップはその節上でギャップが0になる点を持つ。この点をノードと呼ぶ。

Chapter 3

実験手法

3.1 光電子分光原理

物質に高エネルギー光をあてたときに電子が物質内部から外部へと放出される光電効果を用いて物質内の電子状態を調べる測定手法が、光電子分光測定となる [19][20][21]。光電効果は 1887 年 Herz の実験によって見出され、これによって Maxwell が予言していた電磁波の存在の証明だけでなく、光による放電現象の活性化が明らかになった。また、1905 年に Einstein の光量子仮説によって光電効果の説明がなされた。光電子分光によって電子のエネルギー及び強度分布から物質の電子状態を直接観測することが可能である。

まずエネルギー固有値 E_i を持った物質中の電子を考える。(図 3.1) エネルギーの原点は真空準位 E_{vac} であり、この電子を真空準位の上に励起できるエネルギーをもった光を物質に当てると、非占有電子状態の終状態 E_f に励起され、運動エネルギーを持って外部へと放出される。

$$E_{\text{kin}} = E_f - E_{\text{vac}} \quad (3.1)$$

このとき、電子の運動エネルギー E_{kin} から、

$$h\nu = E_f - E_i = E_{\text{kin}} + W + E_B \quad (3.2)$$

エネルギー保存則を使うことで物質中電子の束縛エネルギー $W + E_B$ を知ることが可能となる。一電子近似から考えると、この結合エネルギーは負の Hartree-Fock 軌道エネルギーと等しくなる。(Koopmans の定理)

$$E_B = -E_i(k) \quad (3.3)$$

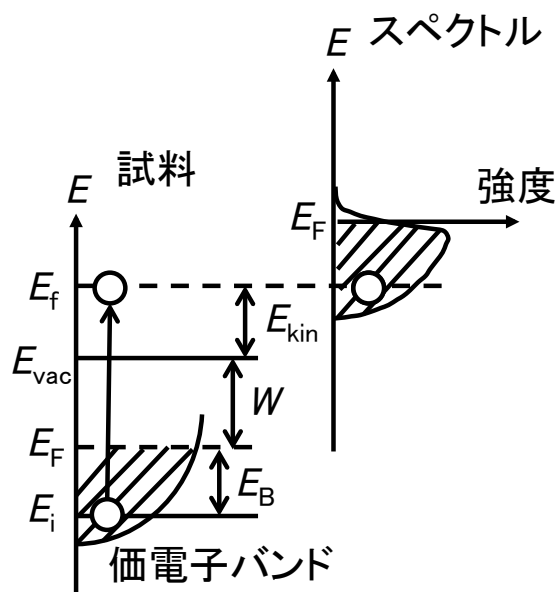


Figure 3.1: 物質に光をあてた時に発生する光電効果と光電子のスペクトル

光電子分光はこのように非常に単純な原理で成り立っており、理解しやすい実験手法である。そのため、得られたスペクトルは視覚的に判りやすく、測定中においてもスペクトルを見るだけである程度の判断を行うことが可能である。例えば価電子帯に位置するスペクトルからは物質の電気的性質を特徴づけるフェルミ準位近くを調べることが可能である。さらに高エネルギーの光を利用すればエネルギー的に深い位置にある内殻の電子状態まで観測可能となる。このとき光の吸収実験と比較すると、吸収実験ではエネルギー準位の相対位置のみ観測可能であるのに対し、光電子分光のメリットは電子のエネルギー準位の絶対位置を観測できることが挙げられる。しかしこれらは電子が物質より飛び出す過程での電子正孔対形成や格子振動の励起の影響を無視しており、光電子放出過程におけるこれらの摂動は光電子スペクトルにおけるバックグラウンドを形成する。また、かなりの光電子は何のエネルギーロスもなく物質外へ放出されており、光電子スペクトルにおいては非弾性散乱を受けた電子 (2次電子) はフェルミエネルギーから遠い位置に構造がないバックグラウンドを形成する。それに対し、光電子スペクトルのフェルミエネルギー近傍に特徴的な構造を持つ1次電子は簡単に区別することが可能である。このようにして光電子分光では物質の物性を形作るフェルミ準位近くの情報観測可能となっている。さらに光電子分光のメリットの一つとして時間分解能が考えられる。光による電子準位間遷移は 10^{-15} 秒程度の時間スケールとなっており、数 eV の運動エネルギーをもった電子が物質中から出てくるのに要する時間とほぼ同程度である。そのため、物質中の原子は外部光電効果の起きている時間スケールでは静止してい

ると考えてよく、光電子励起による原子の再配列や電子状態の変化をの影響を考慮する必要がない。(フランク-コンドン原理、ボルン-オッペンハイマー近似) このことが光電子スペクトルの解釈を容易ならしめ、基底状態の電子状態の理論計算との比較を可能にしている。

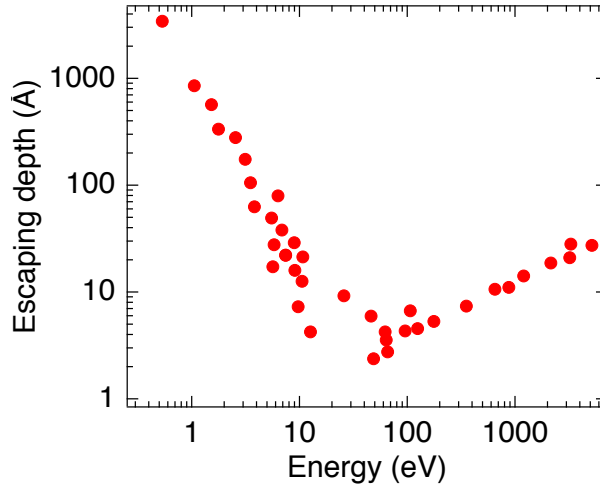


Figure 3.2: 光電子のユニバーサルカーブ [22]

光電子分光は気体、液体、固体のいずれにおいても測定を行うことが出来るが、光電子分光を固体に対して用いる場合における注意点が存在する。試料の大きさは励起光のスポットサイズに合わせた 0.001 ~ 5 mm 程度のものが必要である。試料の大きさが小さいと光が当たる面積が少なくなり、放出光電子も少なくなるため励起光のスポットサイズよりも少し大きいぐらいが理想的である。ただし、複数のドメイン表面が現れる試料に対してはドメインサイズよりも小さいスポットサイズが必要となる。試料表面は真空中で劈開して得ることができる。試料表面が1度でも大気に接触した状態では表面酸化や表面吸着が発生し、清浄表面の正確な測定は行えない。このことは光電子分光が表面敏感な測定法であることを意味している。光電子の平均自由行程は、低いエネルギーを持つ電子はバンド間遷移を励起できずにそれによる散乱確率が減るため、長くなり。逆に高すぎるエネルギーをもつ電子は散乱断面積 (crosssection) が減少するため、光電子の平均自由行程は長くなっていく。結果 50 eV 付近に最小の脱出深さを持つカーブ (Universal curve)(図 3.2) を描く。また光電子分光に用いる光は物質中の 100 ~ 1000 Å 程度進入可能であるため、電子励起の大部分は表面よりもバルクで発生している。ここで、励起電子が物質内から放出されるには非弾性散乱を避けて物質表面まで来なければならない。このユニバーサルカーブは物質中で電子が散乱されずに進むことができる平均の距離 (非弾性平均自由行程) を示している。光電子分光で用いられる光は、シンクロトロン放射光や実験室系では X 線管や希ガス放電管が用いられる。また

光電子を検出するための分析器として色々あるがここでは静電半球型のアナライザーを取り上げる。このアナライザーでは光電子の輸送路の外壁に電圧をかける。光電子はこの静電場の影響によって進路を曲げられる。その影響が光電子の持つエネルギーによって変化するため、光電子がそのエネルギーごとに異なる軌道をとる。そのため静電半球型アナライザーによりエネルギーごとに分離された光電子はカメラの検出部において計測されスペクトルを与える。

3.2 角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy)

光電子分光における最も強力な測定手段が角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) である。角度分解光電子分光は光電子をエネルギーだけでなく運動量 (光電子が出射した方位) で分解することで、 k 空間における電子の分散を知ることが出来る。言い換えればブリルアンゾーン (BZ) の 1 点を指定してその点における電子状態を知ることが出来るということである。このようにブリルアンゾーンのある点を指定して電子状態を測定できる実験手法は角度分解光電子分光のみである。そのため酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップの異方性の確認などに角度分解光電子分光は威力を発揮してきた。本節では角度分解光電子分光の仕組みを説明する。角

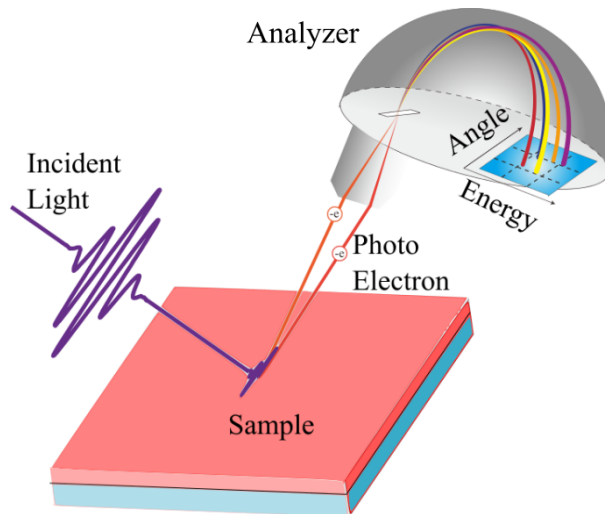


Figure 3.3: ARPES 模式図

度分解光電子分光の模式図を (図 3.3) に示す。結晶表面にある入射角をもって入射した光は結晶内部 (表面から数 nm) に進入し、光電子を生成する。前節でも触れたように、励起された光電子は様々な脱励起過程を経ながら結晶表面に到達し真空中へ脱出する。光電子は全立体角の半分 2π の全ての方向に放出される。この光電子を全て集めて計測するものが角度積分光電子分光であり、そのスペクトルが状態密度 (DOS) を与える。角度分解光電子分光とは、結晶表面に対して、方位角 θ 、方位角 ϕ で指定される方向の微小立体角中に放出される光電子のみを計測するものである。そして、 θ 及び ϕ を変化させてスペクトルを測定していくことになる。このことから判るように、角度分解光電子分光は大きな労力を要することになる。例えば角度分解能を 1 度に設定して測定を行ったとすると、光電子強度は $2\pi/(\pi/180)^2$ 弱くなる一方で、測定するスペクト

ルの数は $2\pi/(\pi/180)^2$ 倍となる。これは角度積分測定に対して 10^9 倍の労力がかかることを意味している。実際にはブルリアンゾーンの対称性によりかなり緩和され、また今回我々が用いたアナライザーは1方向に15度の取り込み角を持っていることから、角度積分測定が数十分で済むのに対して、角度分解測定では試料の劣化を考慮すると一つの試料に対して長時間の測定を行うことが出来ないため、試料の再準備の手間なども入れて満足に行くデータが得られるのにかなりの時間がかかることになる。こうして得られた角度分解スペクトルは以下に述べるように、角度積分測定に比べて遥かに多くの情報を与える。(図 3.4) に固体内部で生成した光電子が真空中に脱出する様子を示す。この際、(図 3.1) に示したようなエネルギー保存則が成り立つ。

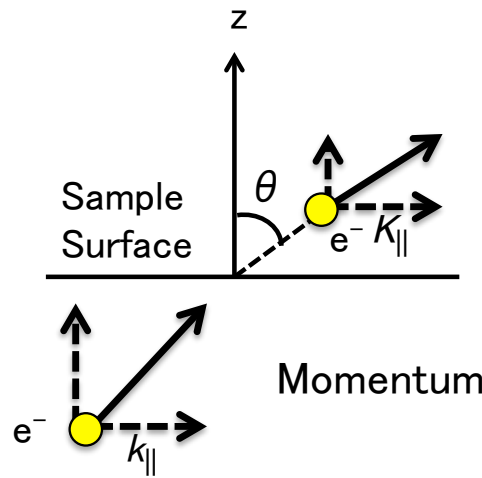


Figure 3.4: 光電子の結晶表面から真空中への脱出。

$$E_F = \hbar^2(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2)/2m - E_0 \quad (3.4)$$

$$E_F = E_i + \hbar\omega \quad (3.5)$$

$$E_F = E_k + \phi \quad (3.6)$$

ここで E_F は固体内において励起光 $\hbar\omega$ により励起された光電子のエネルギー、 E_0 は励起された後の光電子を自由電子 (その結晶表面に平行な運動量成分を $\hbar k_{\parallel}$ 、垂直な成分を $\hbar k_{\perp}$ 、自由電子の質量を m) と近似したときのエネルギー原点で、仕事関数との和 $V_0 = E_0 + \phi$ は、内部ポテンシャルと呼ばれる。 E_i は電子が光励起される前に占

めていた価電子帯におけるエネルギー位置、 E_{kin} は真空中に放出された光電子の運動エネルギーで、その結晶表面に平行な成分を $\hbar K_{\parallel}$ 、垂直な成分を $\hbar K_{\perp}$ とする。光電子が、結晶表面を透過して真空中へ脱出する際、結晶表面の対称性の議論より結晶表面に平行な運動量成分は保存する ($\hbar k_{\parallel} = \hbar K_{\parallel}$) が、垂直成分は保存しない ($\hbar k_{\perp} \neq \hbar K_{\perp}$)。これらのことから、固体中の光電子の運動量 ($\hbar k_{\parallel}$ 、 $\hbar k_{\perp}$) とエネルギー (E_i) の関係は次のように求められる。

$$\hbar k_{\parallel} = (2mE_{\text{kin}})^{\frac{1}{2}} \sin \theta \quad (3.7)$$

$$= [2m(E_i + \hbar\omega - \phi)]^{\frac{1}{2}} \sin \theta \quad (3.8)$$

$$\hbar k_{\perp} = \{2m[(E_i + \hbar\omega - \phi) \cos^2 \theta + V_0]\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

式 (3.8) は励起光のエネルギーを固定して方位角 θ を変えて光電子スペクトルを測定することで、2次元的なバンド分散 (k_{\parallel} vs. E_i) を知ることが出来ることを示している。一方、垂直方向は V_0 の値が既知でないため、このままでは決定できない。そこで、式 (3.8)、(3.9) において $\theta = 0$ 度とおくと、

$$k_{\parallel} = 0 \quad (3.10)$$

$$\hbar k_{\perp} = [2m(E_i + \hbar\omega - E_0)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

となる。(3.11) は励起光のエネルギー $\hbar\omega$ を変えながら、結晶表面に垂直な方向にのみ放出される光電子を測定することで結晶面に垂直方向のエネルギー分散 ($\hbar k_{\perp}$ vs. E_i) を知ることが出来ることを示している。この際、内部ポテンシャルはフィッティングパラメーターとして扱うことになる。

3.3 ARPES 装置概略図

実際に使用した装置を図 3.5 に示す。

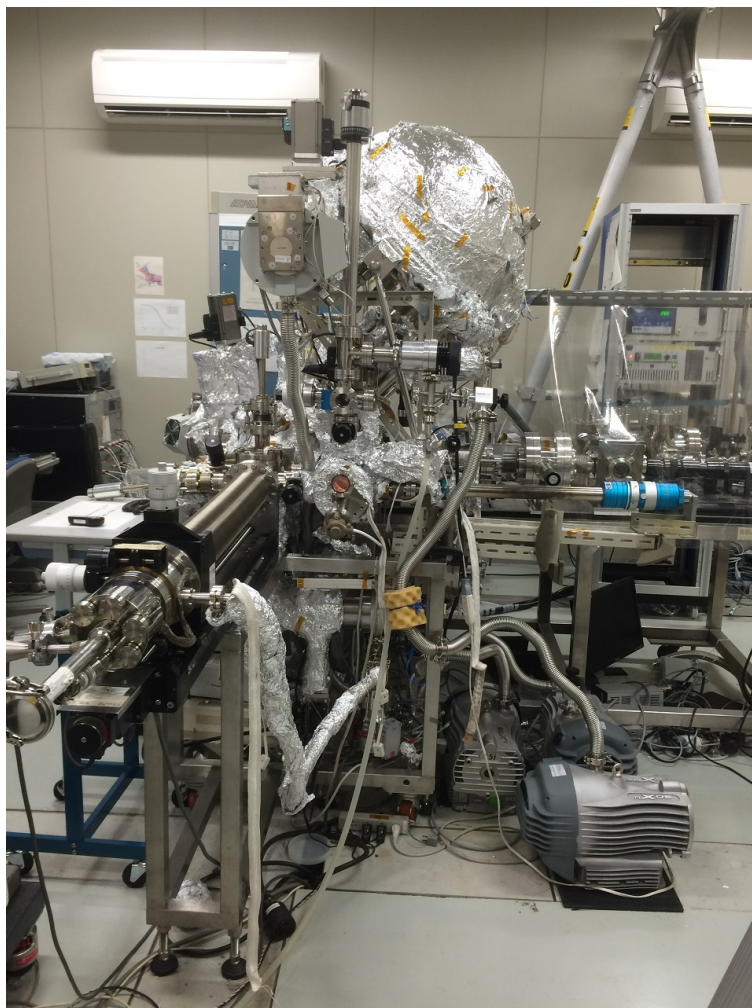


Figure 3.5: ARPES 装置外観

装置は東京大学、近藤研究室の 7 eV レーザーを用いた角度分解光電子分光装置である。この装置では 7 eV レーザーを用いることによって実現した超高分解能、バルク敏感の特性 (図 3.2) を利用して、シャープなスペクトルを得ることで、温度でブロード化するスペクトルに埋もれてしまう、本質的な小さいエネルギーギャップを調べることに適している [23]。これにより、擬ギャップ領域である高温領域での小さいエネルギーギャップを測定した。また、この装置は 2 分の λ 波長板を用いることで、放射光では困難な直線偏光を連続的に変化させることが可能である。

3.4 超伝導ギャップ

超伝導ギャップ Δ は超伝導状態の秩序変数である。そのため ARPES 結果からこのギャップ Δ を解析する手法について考える。式 (2.12) に示したように、Bogoliubov 準粒子の分散 $E(\mathbf{k})$ は、

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (3.12)$$

となる。このとき対応するスペクトル関数は、

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{|u_{\mathbf{k}}|^2 \sum''}{[\omega - E(\mathbf{k})]^2 + \sum''^2} \right) \quad (3.13)$$

となる。 Δ は超伝導ギャップの最大値に対応する。通常 ARPES ではこのスペクトル関数にフェルミ関数 $f(\omega) = (\exp(\omega/k_B T) + 1)^{-1}$ がかけられた状態で観測が行われる。そのため、フェルミ分布関数による温度に起因するスペクトルのブロード化を防ぐために、対称化という作業を行う。対称化とはフェルミエネルギーを中心に、ARPES で得られた生のスペクトルの分布を反転したし合わせる行為である。式 (3.13)、(2.10)、(2.11) からフェルミ波数 k_F では $A(\mathbf{k}_F, \omega) = A(\mathbf{k}_F, -\omega)$ となる。そのため、フェルミエネルギーを中心に対称化を行うと、

$$\begin{aligned} f(\omega)A(\mathbf{k}_F, \omega) + f(-\omega)A(\mathbf{k}_F, -\omega) &= f(\omega)A(\mathbf{k}_F, \omega) + [1 - f(\omega)]A(\mathbf{k}_F, \omega) \\ &= A(\mathbf{k}_F, \omega) \end{aligned} \quad (3.14)$$

となる。これにより、温度によるスペクトルのブロード化の影響を取り除くことができ、スペクトル関数のみを取り出すことができる。そのため超伝導ギャップの可視化が可能となる。

3.5 量子振動測定

最初に自由電子のフェルミ面を考える。このとき固有エネルギー E は

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3.15)$$

となる。ここでフェルミ面は半径 k_F (フェルミ波数) の球となる。さらに磁場 H を z 軸方向に加えた時、もとの伝導電子のエネルギーはフェルミエネルギーまで準連続的に占めているが、磁場を加えると電子は磁場との相互作用により角振動数 ω_c でサイクロトロン運動を行う。このときボーアの量子化条件から電子の軌道半径は量子化される。ここでエネルギー固有値 E は

$$E_n = \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{(\hbar k_z)^2}{2m^*} \quad (3.16)$$

$$\omega_c = \frac{eH}{m_{eff}c} \quad (3.17)$$

となる。このとき、 E_n はランダウ準位とよばれる不連続で、磁場に比例した間隔のエネルギー準位に量子化される。ここで m_{eff} は電子の有効質量である。このとき磁場の大きさを大きくしていくと、 ω_c が増えていき全エネルギーは増えていく。すると磁場の大きさを変えることで量子数 n のランダウ準位がフェルミ準位 E_F よりも大きくなる点が存在する。この点を磁場が過ぎると電子はその準位に留まることができなくなり下の準位に再配列される。その結果全エネルギーは減少する。これを繰り返すため、全エネルギーは磁場に対して振動する。つまり、フェルミ面の断面が極大・極小値をもつ面を横切るたびごとに伝導電子の自由エネルギーの変化は不連続的になり、金属の磁化の大きさ M が、外部磁場 H の逆数に対して振動することになる。これが量子振動である。

dHvA(de Haas-van Alphen)効果は量子振動の中でも、外部磁場の逆数に対して磁化の振動が現れる現象である。dHvA効果からは電子の有効質量や散乱緩和時間に関係した物理量である電子の寿命なども以下の式を使って計算できる。dHvA効果は Lifshitz-Kosevich の式 [25] でよく理解されている。

$$M_{osc} = \sum_r \frac{(-1)^r}{r^{3/2}} A \sin\left(\frac{2\pi r F}{H} + \beta\right) \quad (3.18)$$

$$A \propto H^{1/2} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial k_H^2} \right|^{-1/2} R_T R_D R_S \quad (3.19)$$

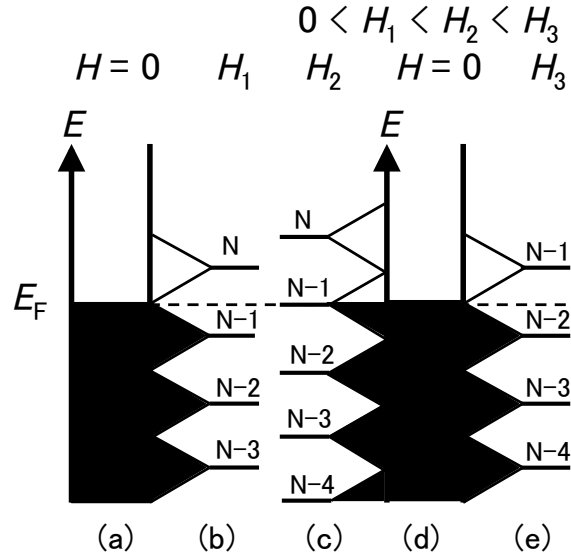


Figure 3.6: ランダウ準位の模式図 [24]。 $H=0$ で準連続的であったエネルギー (a) は磁場によって束ねられ、電子が埋まっている一番上のランダウ順位がフェルミ準位を超えたとき電子はその場に留まらず、その下のエネルギー準位への再配列が行われる。磁場が増加することで、この (b) \rightarrow (c) \rightarrow (e) の順に進み、量子振動が発生する。

$$R_T = \frac{\alpha m^* T / H}{\sinh(\alpha m^* T / H)} \quad (3.20)$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2 c k_B}{e \hbar} \approx 14.69 [T/K] \quad (3.21)$$

$$R_D = \exp(\alpha m^* T_D / H) \quad (3.22)$$

$$R_S = \cos(\pi g r m^* / 2m_0) \quad (3.23)$$

ここで振動振幅 A に含まれる R_T は温度に対する減衰項である。これにより高温になるほど振動の振幅が小さくなる。これは有限温度で温度によるボケが生じていることを示しており、そのため振動を観測するためには低温 (数 K の環境) が求められる。また R_D はディンクル項と呼ばれ、不純物による減衰項である。またこの項の中の T_D はディンクル温度と呼ばれ、電子の寿命の逆数に比例する。散乱緩和時間が短くなると振幅が落ち込むため良質な単結晶が求められる。また R_S はスピン項であり、ランダウ準位におけるゼーマン分裂を考慮した際に現れる項である。

式 (3.18) が振動を与え、その振動数 F はフェルミ面の極値断面積 S と

$$F = \frac{\hbar c}{2\pi e} S \quad (3.24)$$

の関係にあることが知られている。このことから、振動数 F を求めることでフェルミ面の極値断面積 S を求めることができる。また、平均自由行程の逆数 l は以下の式から求めた。

$$l \sim \frac{\hbar^2}{2\pi k_B m_0} \left(\frac{2e}{\hbar c} \right)^{\frac{1}{2}} F^{\frac{1}{2}} \frac{m_0}{m_c} T_D^{-1} \quad (3.25)$$

Chapter 4

Bi系銅酸化物高温超伝導体の物性

4.1 Bi系銅酸化物高温超伝導体の結晶構造

銅酸化物高温超伝導体は層状ペロブスカイト構造を持ち、超伝導が発現すると考えられている CuO_2 面と CuO_2 面にキャリアを供給する電荷供給層で構成される。特にここでは清浄表面が得られやすく ARPES 研究に適した Bi 系銅酸化物高温超伝導体に注目する。図 4.1 に Bi 系銅酸化物高温超伝導体の結晶構造を示す。Bi 系銅酸化物高温超伝導

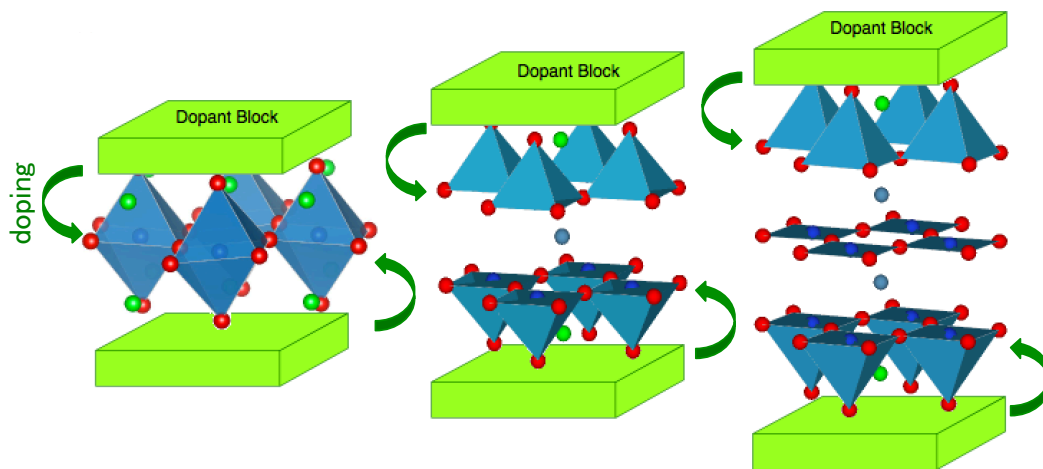


Figure 4.1: Bi 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造 (左から 1、2、3 層型)

体の組成式は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{14+2n+\delta}$ で記述され、 n は単位胞内の CuO_2 面の枚数を表している。特に組成比を用いてそれぞれを Bi2201($n=1$)、Bi2212($n=2$)、Bi2223($n=3$) と呼ぶ。また、 CuO_2 面の枚数が増えるごとに最適ドーピングの超伝導転移温度が上昇していき、3枚で最大となることが知られている。この性質は高温超伝導体の発見後すぐさ

ま見出されたにもかかわらず、その原因は未だ定まっていない。また、ブロック層同士が弱い結合（ファンデアワールス力）で繋がっているため、劈開性が良く、清浄表面を得ることが強く求められる光電子分光測定には最適である [19]。また、BiO 層 (ブロック層) の周期と CuO_2 面の周期が違うため構造が歪んでいることが知られている。この歪みによって b 軸方向の非整合な超周期構造が現れる [26][27]。例えば Bi2212 の TEM 画像からも BiO ブロック層が上下にうねっていることがわかる [26]。この超周期構造は Bi を Pb へと置換することで消失することが知られている [28]。

4.2 銅酸化物高温超伝導体の電子構造

銅酸化物高温超伝導体は層状ペロブスカイト構造を持ち、 CuO_2 面が電気伝導を担っていると考えられている。図 4.2 に、銅酸化物高温超伝導体のペロブスカイト構造の基

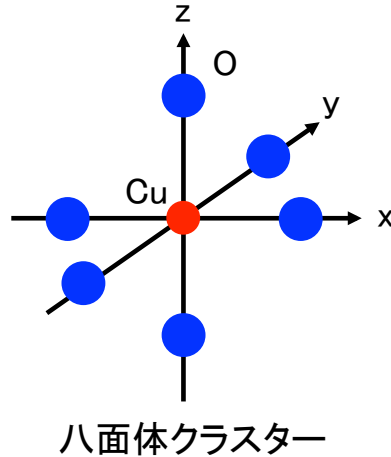


Figure 4.2: ペロブスカイト構造の母体となる八面体クラスター

本構造を紹介する。その特徴は酸素が銅を中心に 6 配位で取り囲み八面体クラスターを組むことである。図 4.3 のように、 CuO_2 面では Cu 原子は 2 価を取るため、3d 軌道

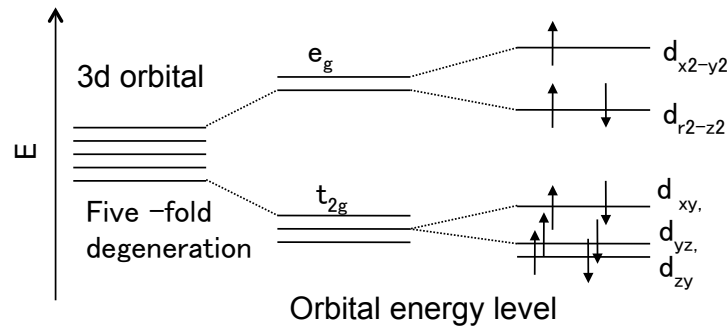


Figure 4.3: 銅酸化物高温超伝導体の 3d 軌道

に 9 つの電子を持つ。3d 軌道は通常 5 重に縮退しているが、Cu 原子は酸素の 8 面体配位されていることによる結晶場の影響を受けて分裂し、2 重縮退の e_g 軌道と 3 重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する。さらにこれら 2 つの軌道はヤーンテラー効果により z 軸方向に八面体クラスターが伸びることでさらに縮退が解け、図 4.3 のように分裂する。ここに 9 つの電子を埋めて行くと、 $d_{x^2-y^2}$ にのみ埋まっていない状態となる。

4.3 タイトバインディング法

層状ペロブスカイト構造を持つ銅酸化物高温超伝導体は、ペロブスカイト構造が2次元的に配列する。この時、電子物性を担うのはフェルミエネルギー近傍の電子であり、この場合は銅の3d軌道が形成するバンドである。3d軌道は比較的原子に局在した軌道であるため、個体を形成した際にも電子は原子に強く束縛された状態となる。このときに電子構造を記述する方法としてタイトバインディング法がよく利用される[29]。タイトバインディング法では、周期ポテンシャル場 $V(\mathbf{r})$ の中で1電子の波動関数 $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を波動関数の線形結合で表現する原子軌道線形結合近似 (LCAO 近似) を利用する。ここでは簡単のためs軌道を考える。 \mathbf{R}_i にある原子の波動関数を $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ とすると、一次結合は

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (4.1)$$

と書ける。ここで、係数 c_j は結晶軌道がブロッホ波として振る舞うため、

$$c_i = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (4.2)$$

と書ける。このとき、波動関数の直交性から

$$\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \delta_{ij} \quad (4.3)$$

を満たすと考える。単位胞内に1種類の原子のみで、原子総数が N_A であるとする、1電子の波動関数は以下のように書ける。

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_i^{N_A} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (4.4)$$

このとき $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は1電子系のハミルトニアン

$$h = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (4.5)$$

の固有関数ではないが、良い近似となっていることが期待できる。この時 h の期待値は、

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mathbf{k}} &= \int d\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) h \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N_A} \sum_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) h \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= \frac{1}{N_A} \sum_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} t_{ij} \end{aligned} \quad (4.6)$$

となる。ここで

$$t_{ij} \equiv \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) h \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (4.7)$$

は $i = j$ のときはクーロン積分を表し、 $i \neq j$ のときは電子の飛び移り積分である。式 4.6 から、エネルギー準位 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ が飛び移り積分 t_{ij} とフーリエ変換の関係であることがわかる。ここで、原点に位置する孤立原子のポテンシャルを $V_a(\mathbf{r})$ とする。このとき $\phi(\mathbf{r})$ は原子軌道なので、

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_a(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = \epsilon_a^0 \phi(\mathbf{r}) \quad (4.8)$$

の関係を満たす。ここで ϵ_a^0 は孤立原子のエネルギーレベルとなる。このとき t_{ij} は $i = j$ のとき、

$$\begin{aligned} t_{ij} &= \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + V(\mathbf{r}) - V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) [V(\mathbf{r}) - V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \end{aligned} \quad (4.9)$$

となる。また、 $i \neq j$ のとき、

$$\epsilon_a \equiv t_{ii} = \epsilon_a^0 + \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V_a(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) \quad (4.10)$$

となる。孤立原子が周りの原子からのポテンシャルを感じて変化したエネルギーが右辺第二項で表現される。

ここからは実際に銅酸化物高温超伝導体の電子の舞台である 2 次元正方格子 (CuO_2 面) に対する $\epsilon_{\mathbf{k}}$ を求める。式 4.6 は原子位置 i, j のすべての組み合わせの足し合わせである。ここで併進対称性より、 $\mathbf{R}_i = 0$ のとき全体を N_A 倍して、

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} t_i \quad (4.11)$$

$$t_i = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) h \phi(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

としても等価である。ここで t_i は原点から隣接する原子位置への飛び移り積分となる。

原点の原子の最隣接 ($i = 1$) から第 6 隣接 ($i = 6$) までの飛び移りを考慮すると、

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{\mathbf{k}} = & \epsilon_a + 2t_1[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \\
 & + 4t_2[\cos(k_x a)\cos(k_y a)] \\
 & + 2t_3[\cos(2k_x a) + \cos(2k_y a)] \\
 & + 2t_4[\cos(2k_x a)\cos(k_y a) + \cos(k_x a)\cos(2k_y a)] \\
 & + 4t_5[\cos(2k_x a)\cos(2k_y a)] \\
 & + 2t_6[\cos(3k_x a) + \cos(3k_y a)] \\
 & + \dots
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

となる。飛び移り積分 t_i は隣接する原子軌道間の混成に起因した原子間の飛び移りを表す物理量である。そのためタイトバインディング近似がその電子状態をよく表現できている場合、遠距離に位置する t_i は小さくなると考えられる。図 4.4 に実際にタイトバインディングで計算したフェルミ面の結果を示す。今までの議論では電子数の観点から

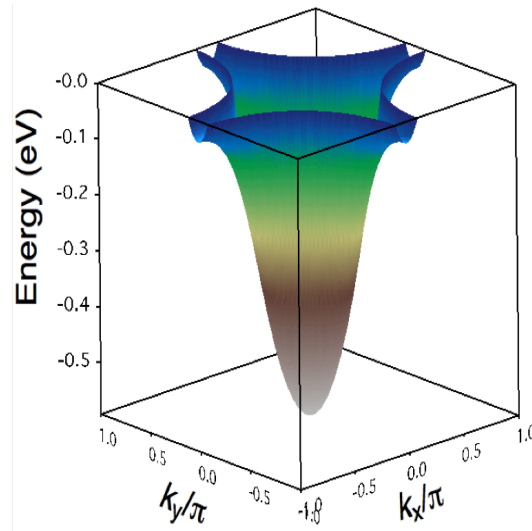


Figure 4.4: タイトバインディング計算から得られたフェルミ面

は銅酸化物高温超伝導体の母物質は金属的描像であることがわかる。しかし、実際には銅酸化物高温超伝導体の母物質はモット絶縁体と呼ばれる状態となる。次節では電子-電子相互作用 (電子相関) の影響について考える。

4.4 電子場の量子化

前節ではタイトバインディング法を用いて LCAO 近似により 1 電子波動関数を立て、原子核の作るポテンシャル中を伝導する 1 電子系のハミルトニアンの期待値として電子構造を導いた。このように決定した電子構造には電子相関が入っていない、そのため、原子核からのポテンシャル $V(\mathbf{r})$ と電子同士の Coulomb 斥力の影響下にある量子力学的多電子系のハミルトニアン

$$H = \sum_i^N h(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (4.14)$$

$$h(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (4.15)$$

$$U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.16)$$

上記の固有値を求める必要がある。多電子系を扱う上で有用である電子場の量子化（第二量子化）を考え、多電子系におけるハミルトニアンを生成、消滅演算子を用いて書き換える。[30][31] その後電子相関を含んだハミルトニアンを扱うためにハバードモデルを示し、単位胞あたり 1 つの電子をバンドに供給する half-filled 状態において実現するモット絶縁体について議論する。

多電子系を扱う量子力学の手法として場の量子論に基づいた電子場の量子化の方法がある。1 電子波動関数 $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の 1 次結合の形をした演算子、

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.18)$$

を導入する。ここで、 $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が 1 電子ハミルトニアン $h(\mathbf{r})$ の固有関数であり、規格直行条件を満たすとする。

$$h(\mathbf{r})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}^0 \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

$$\int \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (4.20)$$

ここで $\epsilon_{\mathbf{k}}^0$ は相互作用のない電子系の $\epsilon - \mathbf{k}$ 関係である。演算子 $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ 、 $\psi(\mathbf{r})$ は、実空間にある \mathbf{r} における粒子の生成、消滅演算子を意味する場の演算子（量子化した波動関数）であり、

$$\{\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \{\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')\} = 0, \{\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')\} = 0 \quad (4.21)$$

の反交換関係を満たす。これに対応する波数空間のある \mathbf{k} にある粒子の生成、消滅演算子が $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ 、 $c_{\mathbf{k}}$ であり、

$$\{c_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}'}^\dagger\} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \{c_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}'}\} = 0, \{c_{\mathbf{k}}^\dagger, c_{\mathbf{k}'}^\dagger\} = 0 \quad (4.22)$$

の反交換関係を有する。 $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ 、 $\psi(\mathbf{r})$ と $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ 、 $c_{\mathbf{k}}$ とはお互いにフーリエ変換の関係にある。電子の物理的描像として、シュレディンガー方程式（波動方程式）を満たす波動関数として電子の流動性を抽出した（第1）量子化に対し、“電子の場”を式 4.17、式 4.18 で表される場の演算子として定義し、もう一度電子の粒子性抽出する第2量子化によって多体電子系を扱う考え方を場の量子論といい、電子の粒子像は運動量保存則とエネルギー保存則を満たしつつ相互作用しあう電子を表現する際によく利用される。 N 個の電子からなる多体電子系の波動関数 $\Phi(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N)$ は、生成演算子 $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ 及び電子が一個もない真空状態 $|0\rangle$ を用いて次のように表される。

$$\Phi(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N) \equiv c_{\mathbf{k}_N}^\dagger \cdots c_{\mathbf{k}_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_1}^\dagger |0\rangle \quad (4.23)$$

この基底関数 $\Phi(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N)$ を用いると式 4.14 に対応するハミルトニアンは次のように書き換えられる。

$$H = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi^\dagger(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}') d(\mathbf{r}) \quad (4.24)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^0 c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} U_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} c_{\mathbf{k}_4}^\dagger c_{\mathbf{k}_3}^\dagger c_{\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1} \quad (4.25)$$

$$\left(U_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \equiv \int \int \phi_{\mathbf{k}_4}^*(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}_3}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}') d(\mathbf{r}) \right) \quad (4.26)$$

上の式はそれぞれ実空間表示と波数空間表示である。 $U_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} c_{\mathbf{k}_4}^\dagger c_{\mathbf{k}_3}^\dagger c_{\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1}$ は、波数 \mathbf{k}_1 、 \mathbf{k}_2 の電子が、それぞれ波数 \mathbf{k}_3 、 \mathbf{k}_4 の電子状態へと散乱されることを表す演算子であり、 $U_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4}$ がその際の相互作用ポテンシャルを示す。

4.5 ハバードモデル

今節では、今までの計算で得られたタイトバインディング法に基づいて原子軌道の1次結合で表現した1電子波動関数を用いて、多電子系のハミルトニアンを書き換えていく。これをハバードハミルトニアンと言ひ、ハバードハミルトニアンを用いて多電子系を取り扱う描像をハバードモデルという。ハバードハミルトニアンは解析的な取り扱いがある程度可能になり、電子の運動とクーロン相互作用の物理的描像を与える。最初に1種類の原子軌道が周期性を持って並んでいるとする。このとき、1電子の波動関数として、原子軌道の1次結合で

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_i^{N_A} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (4.27)$$

と表す。また、それぞれのサイトにおける原子軌道関数が規格直交条件、

$$\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \delta_{ij} \quad (4.28)$$

を満たしているとき、 $\phi^*(\mathbf{r})$ の線形結合により得られる波動関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ もまた規格直交関係を満たす。

$$\int d\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (4.29)$$

相互作用のない電子系にタイトバインディング法を用いると、1電子のエネルギー準位を1電子系ハミルトニアン $h(\mathbf{r})$ の期待値として求められた。ここでは波動関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が $h(\mathbf{r})$ の固有関数であり、

$$h(\mathbf{r})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}^0 \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.30)$$

を満たすと考える。 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を原子軌道 $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ の線形1次結合で表現したことに起因して、式4.17、式4.18で定義した場の演算子 $\psi(\mathbf{r})$ は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} \psi^\dagger(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i^{N_A} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \right) \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ &= \sum_i^{N_A} c_i^\dagger \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
&= \sum_i^{N_A} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \right) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\
&= \sum_i^{N_A} c_i \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)
\end{aligned} \tag{4.32}$$

このとき、

$$c_i^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \tag{4.33}$$

$$c_i \equiv \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \tag{4.34}$$

は $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ 、 $c_{\mathbf{k}}$ のフーリエ変換であり、

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \{c_i, c_j\} = 0, \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0 \tag{4.35}$$

の反交換関係を満たす原子位置 \mathbf{R}_i における電子の生成、消滅演算子となる。式 4.31 と式 4.32 に、先ほど求めた場の演算子 $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ 、 $\psi(\mathbf{r})$ を代入すると、

$$H = \sum_{i,j}^{N_A} t_{i,j} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{N_A} U_{l,k,j,i} c_l^\dagger c_k^\dagger c_j c_i \tag{4.36}$$

ここで、

$$t_{ij} \equiv \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) h(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \tag{4.37}$$

$$U_{i,j,k,l} \equiv \int \int \phi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l) \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) U(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d(\mathbf{r}') d(\mathbf{r}) \tag{4.38}$$

t_{ij} は原子位置 \mathbf{R}_i から原子位置 \mathbf{R}_j への飛び移り積分である。 $U_{l,k,j,i} c_l^\dagger c_k^\dagger c_j c_i$ は \mathbf{R}_i 、 \mathbf{R}_j にいる電子が \mathbf{R}_k 、 \mathbf{R}_l に散乱されることを表現しており、 $U_{l,k,j,i}$ がその際の相互作用ポテンシャルである。タイトバインディング法が使えるような原子軌道が強く局在しているような場合には、ある原子位置 \mathbf{R} に2つの電子が同時に存在する際のクーロン相互作用が重要となる。この相互作用を表す演算子は、 $U_{i,j,k,l} c_l^\dagger c_k^\dagger c_j c_i$ において $i = j = k = l$ となる。その他の組み合わせによって表現される演算子は異なる原子位置の電子同士の相互作用を意味する。また、同じ原子軌道に2つ電子が同時に存在するときパウリ

の排他律を満たすためにスピンの異なる必要がある。よって、ハミルトニアンは次式となる。

$$H = \sum_{i,j}^{N_A} t_{ij} c_i^\dagger c_j + U \sum_i^{N_A} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (4.39)$$

ここで $n_{i\uparrow} \equiv c_i^\dagger c_i$ は電子の個数が0か1かを示す数演算子であり、また $U = U_{i,i,i,i}$ とした。上の式はハバードハミルトニアンと呼ばれ、ハバードハミルトニアンを用いて多電子系を考えるモデルをハバードモデルと呼ぶ。ハバードハミルトニアンの第1項は原子間での電子の飛び移りを意味し、 t_{ij} の大きさは電子の遍歴生へ影響を与える。ハバードモデルは電子がお互いに相互作用を及ぼしつつ原子間を伝導していく描像をうまく捉えており、電子相関を考える際の基本的なモデルである。

4.6 モット絶縁体

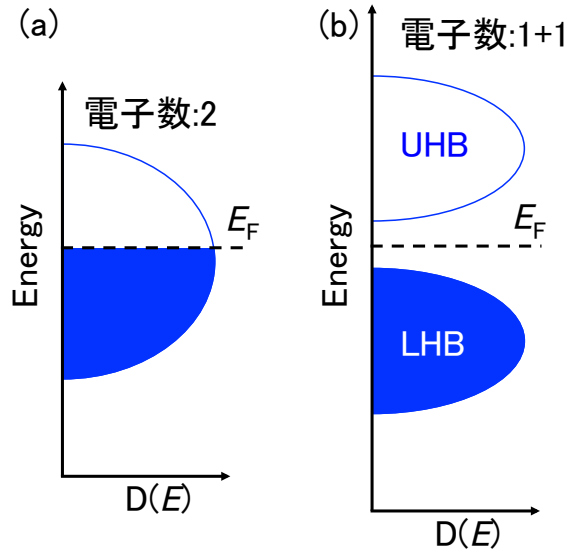


Figure 4.5: (a) 金属的バンド描像。 (b) モット絶縁体的バンド描像

バンド理論では、パウリの排他則に従って1つのバンドに単位胞あたり2個の電子が埋まる。このとき単位胞あたり1個の電子を持つ固体では、電子状態が半分埋まった状態となり、図4.5の(a)のようにフェルミ準位をバンド分散が横切る金属的な描像を得る。しかし銅酸化物高温超伝導体の母物質では図4.3にあるように $d_{x^2-y^2}$ 軌道で形成されるエネルギーバンドに単位胞あたり1個の電子であるにもかかわらず、図4.5の(b)のようにエネルギーギャップにフェルミ準位が存在し、絶縁体になる。このような絶縁体はモット絶縁体と呼ばれる。このような状態を実空間上の CuO_2 面内で見ると各サイトに1つの電子がいる状態になる(図4.6)。この電子が隣のサイトに移動する時、エネルギーは飛び移り積分 t 分減少する。また、同一のサイトに2つの電子がいる時、2つの電子間にはクーロン相互作用 U が働き、エネルギーが増大する。この t と U の関係について U の方が t よりも十分大きくなる時、電子は移動することによりエネルギー的に損をする状態になり、各サイトに電子が局在する。このように非常に強い電子相関が働く時、バンドは Lower Hubbard band(LHB) と Upper Hubbard band(UHB) という2つのバンドに分裂する。half-filled の状態では、LHB の電子準位が全て占有され、フェルミ準位が LHB と UHB の間にあるエネルギーギャップに位置することになる。この絶縁体をモット絶縁体と呼ぶ。また、銅酸化物高温超伝導体の母物質は各銅サイトに局在したスピンの酸素イオンを介してお互いに超交換相互作用で作用しあい、反

強磁性的に配列している。

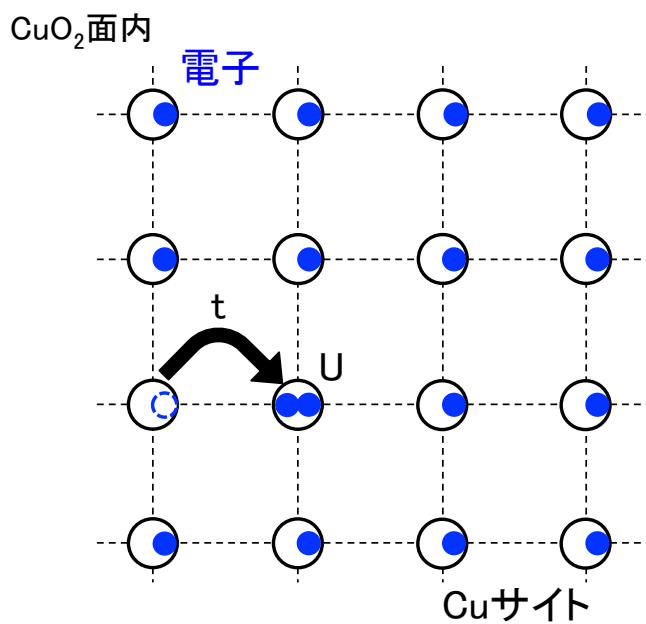


Figure 4.6: 電子の飛び移り積分とクーロン相互作用の関係

4.7 銅酸化物高温超伝導体の電子相図

図 4.7 に銅酸化物高温超伝導体の電子相図を示す。half-filled の状態を原点として右側にホールをドーピングしていく相図となる。モット絶縁体である銅酸化物高温超伝導体の母物質にホールをドーピングしていくと、あるホール濃度領域において超伝導相が基底状態として現れる [32][33]。ホールドープを増やしていくとホール濃度と共に超伝導転移温度が高くなっていき、ある濃度で超伝導転移温度が最大値を取り、それ以上のホールを供給すると超伝導転移温度が減少していき、最終的には超伝導が消失し、基底状態が金属相となる。この相図の中で超伝導転移温度が増加していく領域が不足ドーピング領域 (under dope:以下 UD と呼ぶ)、超伝導転移温度が減少していく領域が過剰ドーピング領域 (over dope:以下 OD と呼ぶ)、超伝導転移温度が最大の地点を最適ドーピング領域 (optimal dope) という。

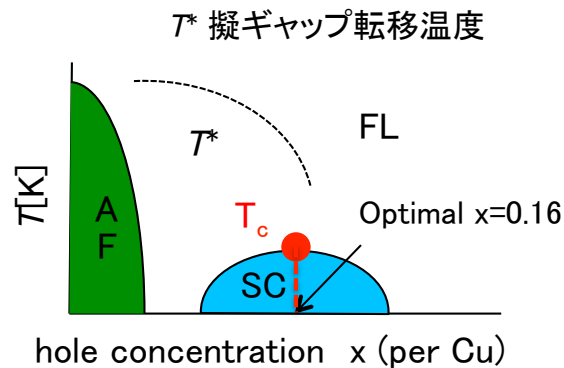


Figure 4.7: ホールドープ系の銅酸化物高温超伝導体の相図

4.8 銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面と超伝導ギャップ、擬ギャップ

ホールドープ型銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面の大きさについて、2つのモデルがある。それは図 4.9 に示すような「大きなフェルミ面」と「小さなフェルミ面」である [34]。図 4.8(a) に示すように金属相における単位胞あたり 2 個のキャリアが収納される

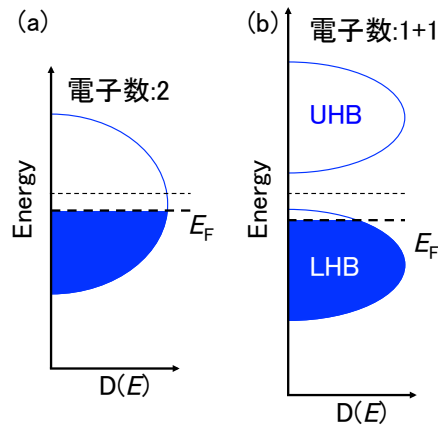


Figure 4.8: 銅酸化物高温超伝導体の母物質にホールドープした時に現れるとされる電子状態

電子構造にホールドープしていくと「大きなフェルミ面」が現れる。一方、図 4.8(b) に示すようにモット絶縁体における単位胞あたり 1 個のキャリアが収納される LHB と UHB に分裂した電子構造を維持したままホールドープされていくと、「小さなフェルミ面」が現れる [35][36]。「小さなフェルミ面」はモット絶縁相における電子状態と同じく、強相関によりキャリアが原子軌道に局在するとき現れると考えられた。一方「大きなフェルミ面」はモット絶縁相で原子軌道に局在していたキャリアにホールを供給することでブロッホ波として遍歴生を獲得した結果現れる。これらのモデルに支配された電子はそれぞれ電子物性への役割が異なるため、非常に大きな論争となった。角度分解光電子分光測定 (ARPES) によって様々なホールドープ系銅酸化物高温超伝導体の測定が行われたが、全ての試料で「大きなフェルミ面」が現れた [37][38][39][40][41][42]。このことから、モット絶縁相において強相関により、各原子軌道に局在していた電子がホールの注入に伴いブロッホ波として遍歴生を獲得したことを意味する。また、超伝導ギャップについては、1993 年の Shen らによるフェルミ面上のいくつかの点における超伝導ギャップ測定で、高温超伝導体が大きな異方性 ($d_{x^2-y^2}$ 波の対称性) を持つ超伝導ギャップが開くことが初めて直接観測された [3]。一方 UD 試料において、 T_c 以上の高温から

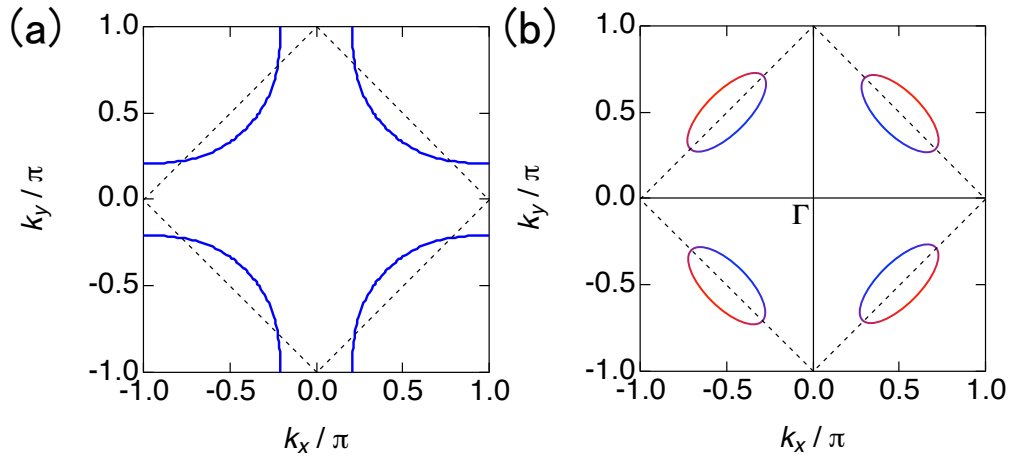


Figure 4.9: (a) 大きなフェルミ面。 (b) 小さなフェルミ面。

発現するエネルギーギャップ (擬ギャップ) が開いていることが様々な手法で観測された [43][44][45][46][47]。特に ARPES 測定で、各波数点における擬ギャップの大きさが詳しく調べられた。先行研究として転移温度よりも高い温度からエネルギーギャップが開いていることが観測された [48]。

Chapter 5

3層型銅酸化物高温超伝導体の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223) の物性

5.1 Bi2223 の表面画像と基礎物性

次に測定試料 Bi2223 の基礎的な項目について示す。本試料は弘前大学の渡辺研究室より頂いた最適ドーピング ($T_c=108$ K) 試料の Bi2223 である。下の図 5.1 で試料の写真を示す。図 5.1 から分かるように綺麗な表面が得られている。試料の大きさは $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$

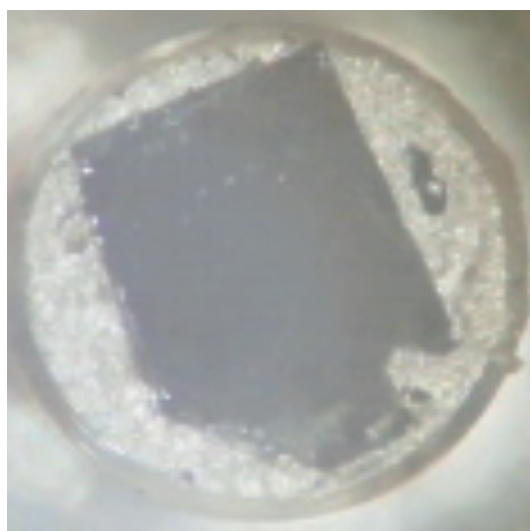


Figure 5.1: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ の表面画像

で、測定前に真空中でテープ劈開を行った後、ARPES 測定を行った。

次に本測定の対象である三層型の Bi 系銅酸化物高温超伝導体である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

の結晶構造の簡単な図を図 5.2 に示す。図 5.2 に示すように Bi2223 は超伝導層の上下に

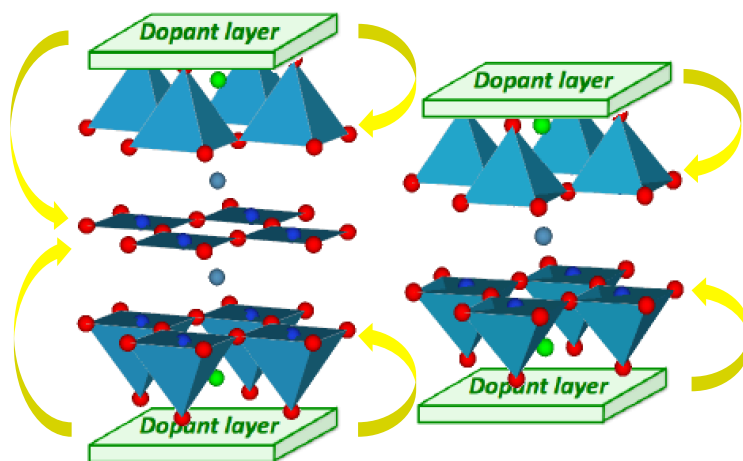


Figure 5.2: 左 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ の結晶構造、右 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の結晶構造

あるブロック層からキャリアがドーパされることで超伝導状態を示すようになる。図 5.3 の相図に示すように母物質は反強磁性物質の Mott 絶縁体であり、ブロック層に酸素ドーパすることでホールが超伝導層へと供給される。ドーパを増やしていくと金属相へと相転移し、その低温領域で超伝導相が出現する。

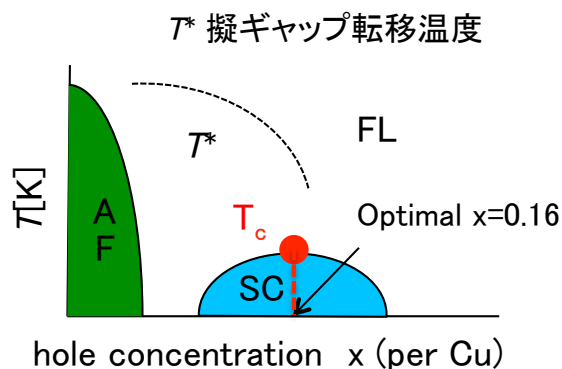


Figure 5.3: ホールドーパ系の銅酸化物高温超伝導体の相図

次に Bi2223 の Laue 画像である図 5.4 と MPMS の SQUID 測定結果である図 5.5 を示す。Laue 画像から分かるように Bi 系銅酸化物高温超伝導体は超伝導層の Laue パターンがブロック層から一方向の変調（モジュレーション）を受け川の字のような回折パ

ターンを見せる。BiO層（ブロック層）とCuO₂面（超伝導層）の格子サイズが違うため、BiO層に歪みが生じる。この歪みが一方向に非整合な長周期構造をBiO層に生む。この長周期構造から影響を受け、一方向の変調があらわれる [49]。本実験ではこのラウエパターンから試料の向きを解析し、波数空間で見たい方向を決定している。図5.5はMPMSのSQUID測定結果である。外部磁場は1 Oeであり、転移がブロードにならない十分弱い磁場で行っている。転移温度は108 Kであり、4 K程度で急激に磁化が変化していることがわかる。そのため、非常に純粋な試料であると言える。

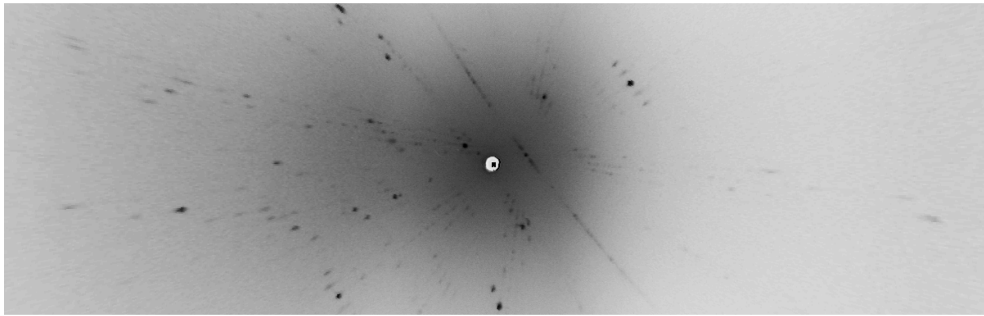


Figure 5.4: Bi2223 の Laue 画像

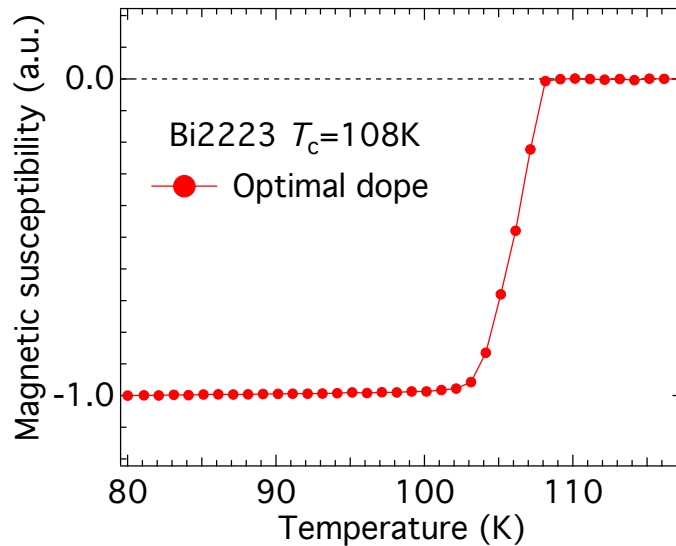


Figure 5.5: Bi2223 の MPMS の SQUID 測定 (Zero-Field Cooling)

5.2 Bi2223の電子構造

銅酸化物高温超伝導体はキャリア量とともに大きくその物性を变化させる。その中でも特に興味を持たれている物性が、転移温度が最大となる適正ドーピング領域で発現する擬ギャップ相である。擬ギャップ状態は運動量($\pi, 0$)近傍(アンチノード近傍)で発達し、占有状態を定義するはずのフェルミ面は閉じることなく、アーク形状を描く。この特異な擬ギャップ状態の超伝導への寄与を理解することが、現在この研究分野のホットトピックとなっている。擬ギャップの起源に関する考え方には大きく2つに分けられる。一つ目は、超伝導転移前の前駆現象だとする説、もう一つは、超伝導とは直結せず、むしろそれとは競合する秩序状態である、とする説である。どちらにおいても、擬ギャップ状態は、銅酸化物高温超伝導体が示す様々な特異物性への象徴的電子状態であり、その起源解明が強く求められている。本研究では、超伝導転移温度以上の高温から発達するエネルギーギャップ(電子対形成ギャップ、擬ギャップ、電荷秩序ギャップ)を、レーザーを光源とすることで実現する超精密光電子分光測定から選別観察すると共に、それらの高い超伝導発現への役割を同定することを目的とする。それをなし得る対象物質として、本研究では特に単位胞あたり3枚の超伝導層(CuO_2 面)を持つビスマス系銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223; 最適ドーピング試料の $T_c \sim 110$ K) に着目する。ビスマス系試料は CuO_2 面が増えると超伝導転移温度が上昇するため、「高い超伝導を生む根源は?」との問いに直接アクセスできる。これまでも、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$ (Bi2201; 一枚の CuO_2 面を有し、最適ドーピング試料の $T_c \sim 30$ K)、及び、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212; 二枚の CuO_2 面を有し、最適ドーピング試料の $T_c \sim 90$ K) を中心に、盛んに研究が進められてきた。一方、Bi2223 は試料作成が困難(FZ法での試料育成速度が10倍遅い)であること [50][51][52][53] と、Bi2212 研究に勝る優位性に乏しいとの認識が災いして、あまり研究されてこなかった。その中、低エネルギー放射光 ($h\nu < 10$ eV) を用いて実現するバルク敏感性と分解能向上により、超伝導ギャップサイズの異なる二本のバンド分散が2010年に報告された [52]。この2本のバンドは、2002年にHe放電管 ($h\nu = 21.2$ eV) では分離できておらず [50]、実験技術向上が後押しした発見である。また、結合バンドと反結合バンドの2本のバンドで同じ大きさのギャップを持つBi2212とは相容れない [63]。それら2つのバンドは、Bi2223 単位胞内に3枚ある CuO_2 面の内、キャリア量の異なる外側と内側のそれぞれから形成されるもの、として理解されている [54][55][56][57]。 CuO_2 面間の相互作用が、高い T_c へ重要な役割を担うとの提案 [58][59][60] は高温超伝導体の発見以来多々あり、それらの可能性を実験的に検証するためにも、この物質の研究価値は高いと判断できる。

また、銅酸化物高温超伝導体は超伝導層の枚数が増えていくにつれ最適ドーピングの超伝導転移温度は上昇していき、三層で最大の転移温度を持つ [61][62]。この起源については未だはっきりとした解答は得られておらず、転移温度上昇を実現するためには必要

不可欠な命題であると考えられる。本論文では、この転移温度上昇の起源を探るため、Bi系銅酸化物高温超伝導体の中で最も高い超伝導転移温度を持つ三層型の物質であるBi2223のARPES測定を主に議論する。

5.3 Bi系銅酸化物高温超伝導体の ARPES 先行研究

次に Bi2201、Bi2212 と Bi2223 の ARPES 測定の先行研究を示し、異なる点について言及する。近年良質な試料の合成や、測定機器の分解能向上により Bi2223 の特有の物性が見つかり始めてきた。Bi2212 は 2 枚の CuO_2 面を有するため、バイレイヤースプリッティングが生じる。また、超伝導ギャップの大きさが各波数点で変わらないことが広く知られている [63]。一方 Bi2223 では Bi2212 とは違い、異なるエネルギーギャップを持つ二本のバンドが 2010 年に発見された。それら 2 つのバンドは、Bi2223 単位胞内に 3 枚ある CuO_2 面の内、キャリア量の異なる外側と内側のそれぞれから形成されるもの、として理解されている [54][55][56][57]。これは超伝導層が 3 枚へと増えたことで内側と外側の超伝導層でキャリア分布が生じている可能性を示唆している。以下では Bi2223 単位胞内に 3 枚ある CuO_2 面の内、内側で形成されたバンドを Inner Plane(IP) のバンド、外側で形成されたバンドを Outer Plane(OP) のバンドと呼ぶ。

ここで重要な点は Bi2212 では二つのバンドが交差しても混成が起きないことである。これは、超伝導温度以上で一度混成しているため、波動関数が直交しているからと考えられてきた。この点について、次章で詳しく議論する。

また、Bi2223 のスペクトラルギャップの波数依存性に注目すると、IP では擬ギャップの影響からか、ある波数位置で直線近似から実験値が外れていく。しかし、OP は擬ギャップの兆候は見えてこず、純粋な d 波対称性を示す振る舞いをしている。これは超伝導層が 3 枚へと増えたことで内側と外側の超伝導層でキャリア分布が生じたことを示唆する。IP を OP がキャリアドープから保護し、OP は Over Doped(OD) に、IP は Under Doped(UD) となっていると考えられる。

5.4 Bi系銅酸化物高温超伝導体の温度依存性の ARPES 測定

次に最適ドーピング試料 Bi2201 ($T_c = 32$ K) と Bi2212 ($T_c = 91$ K) の ARPES 温度変化測定の先行研究を紹介する [64]。この論文では Bi 系銅酸化物高温超伝導体に対して ARPES 測定で精密温度測定からスペクトルピークのエネルギーギャップの開閉温度を見積もっている。いくつかの波数点を調べると、アンチノード近傍では擬ギャップ由来と考えられる、 $T^* = 190$ K というエネルギーギャップの開閉温度がアンチノード近傍のどの波数領域でも得られている。また、ノード近傍では、超伝導転移温度とは異なる超伝導転移温度より高い Onset 温度がノード近傍のどの波数領域でも得られている。このことから、ある波数を境に階段関数的に Onset 温度が変化することが観測された。この違いはアンチノードで発達する擬ギャップの影響から来るものと考えられ、アンチノード近傍では 190 K という擬ギャップの Onset 温度を観測されたと考えられる。一方ノード近傍では、超伝導転移温度ではエネルギーギャップは閉じずに 120 K 程度まで開き続けることを観測された。本文では、このノード近傍の Onset 温度を T_{pair} と表記する。また、この T_{pair} はネルンスト温度や反磁性効果の実験から観測されている温度、つまりクーパーペアが作り出され始める温度 (電子対形成温度) であると考えられている。さらに、この論文では同様の解析を最適ドーピング試料 Bi2212 ($T_c = 91$ K) でも行っている [64]。最適ドーピング試料 Bi2212 の電子対形成温度、擬ギャップ温度は、それぞれ $T^* = 240$ K、 $T_{\text{pair}} = 140$ K であった。また、Bi2212 でも Bi2201 と同様の波数依存の階段関数的な Onset 温度を観測した。これらの結果を以下の表にまとめた。

Table 5.1: Bi 系銅酸化物高温超伝導体の Onset 温度のまとめ

	T_c (K)	T_{pair} (K)	T^* (K)
Bi2201	32	~120	~190
Bi2212	91	~140	~240

5.5 MgB₂ と Bi2223

MgB₂ の角度分解光電子分光において、異なる大きさの超伝導ギャップが開いていることが直接観測された。つまり、MgB₂ は Bi2223 と同じく 2 ギャップ超伝導体であることが観測された [65][66]。また、[66] では高分解能 ARPES を用いて、超伝導ギャップの値を正確に見積もっている。この論文の中で、式 (5.2) (式 (2.26) を再度載せている。) を用いて、超伝導ギャップと超伝導転移温度の関係を議論している。

$$\frac{2\Delta(0)}{k_{\text{B}}T_c} = 3.53 \quad (5.1)$$

異なる大きさの超伝導ギャップを持つ σ と π バンドの超伝導ギャップを Δ_{σ} 、 Δ_{π} とする。このとき $\Delta_{\sigma} > \Delta_{\pi}$ に上の式を用いると、

$$\frac{2\Delta_{\sigma}}{k_{\text{B}}T_c} = 3.54 \quad (5.2)$$

$$\frac{2\Delta_{\pi}}{k_{\text{B}}T_c} = 1.42 \quad (5.3)$$

が得られる。このとき、超伝導ギャップを有する二つのバンドのうち一つのバンドだけが BCS 条件を満たす。またこのバンド (σ バンド) はもう一つのバンド (π バンド) より大きいギャップを持つことがわかっている。つまり、複数のバンドの中で最大のギャップを有するバンドによって超伝導が誘発されることを示唆している。

Chapter 6

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ の Laser ARPES 測定結果

本項目では以下の順番で今までの実験結果を紹介する。(本論文での著者の測定結果はすべて直線偏光の結果であり、特に断らない限り直線縦偏光を用いている。)

一番目は多層型超伝導の新現象である超伝導由来のバンド混成測定の結果であり、PRL (S. Kunisada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 217001 (2017).) に出版した内容である [67]。超伝導由来のバンド混成は最適ドープのスペクトルギャップを大きくする。またモデル計算から、二層型の Bi2212 ではバンド混成が起きないことが確認された。また、複数のバンドがそれぞれ異なるギャップサイズを有する時にバンド混成が生じることも示す。この多様なギャップを有するためには、層ごとに一様ではない電荷分布を持つ三層型もしくはそれ以上の枚数の超伝導層が必要である。このエネルギーギャップの明らかな変調は、三層型銅酸化物の超伝導転移温度が高い要因の一つとなる可能性がある。

二番目に Bi2223 の詳細な温度変化測定と (直線) 偏光変化測定を示す。銅酸化物高温超伝導体で未だに議論されている擬ギャップ状態は超伝導転移温度と密接に関係していると考えられており、この現象の解明は非常に求められている。本結果では擬ギャップ状態を解明するため、三層型の最適ドープ試料で 10 K から室温 (300 K) までの詳細な温度変化測定を偏光変化測定とともにを行い、その結果をまとめた。

6.1 Bi2223 のボゴリューボフバンド混成の測定結果

第一に測定したスペクトルイメージとそれに対応するフェルミ面を図 6.1 に示す。試料は Bi2223 の Optimal dope ($T_c = 108$ K) であり、測定条件は T_c 以下の 10 K である。

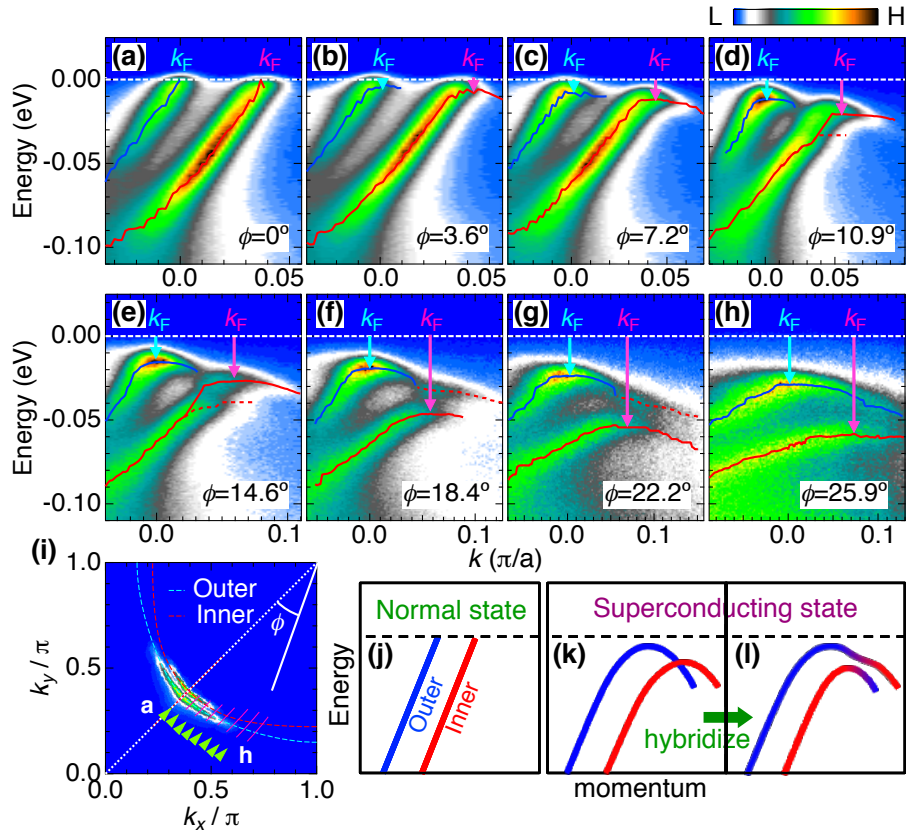


Figure 6.1: ARPES で測定したスペクトル画像とフェルミ面 (a) ~ (h)(i) の矢印で表した方向の ARPES 分散画像。(i) 超伝導状態のフェルミ面。(j) ~ (l) 超伝導由来のバンド混成の模式図。[67] の図 1 より引用

図 6.1 の (a) ~ (h) は (i) の矢印で表した方向の ARPES 分散の測定結果である。赤と青の線で描かれたバンド分散は EDC(Energy distribution curves) スペクトルのピーク位置から決定しており、赤の点線は超伝導バンドの混成由来で分裂した IP バンドのピーク位置を表している。図 6.1(i) では、2つのフェルミ面が確認される。これは図 5.2 に示すように、Bi2223 単位胞内に 3 枚ある CuO_2 面の内、キャリア量の異なる外側と内側のそれぞれから形成される、IP と OP 由来のバンド分散である。銅酸化物高温超伝導体は d 波超伝導体であると期待されるため、ノード ($\phi = 0$ 度) のエネルギーギャップは 0 で、ゾーン端 ($\phi = 45$ 度) に向かうにつれ値が大きくなっていく。2 個の OP バン

ド由来の分裂は観測できず、これら二つはほとんど縮退している。

本測定では超伝導状態でのバンド混成という驚くべき新事実を観測した (図 6.1 の (j) ~ (l))。図 6.1 の (j) では常伝導状態では、二つのバンドは互いに並行であり、混成することはない。しかし超伝導状態となる時 (図 6.1 の (k)、(l))、ボゴリューボフの折り返し効果により、バンドが折れ曲り、二つのバンドが交差することで混成が生じる。スペクトル強度の明らかな分裂は二つのバンドが交差するところで観測された。(図 6.1 の (d) ~ (g))。この振る舞いは直交したボンディング、アンチボンディングのバンドを持つ Bi2212 では観察されていない [63]。この Bi2212 でボゴリューボフバンドの混成が見えないことは、数値計算によっても確認出来る。数値計算より、二つのバンドのギャップの値が異なる時、混成が生じることが確認された。この数値計算の結果は後に示す。

図 6.1 の結果をまとめた図 6.2 を示す。Bi2223 の特性として、図 6.2 の (a) に注目する。このスペクトルは波数 k_F での EDC である。EDC とは ARPES 画像のある波数位置でのエネルギー分布曲線である。例えば、図 6.2 の (a) での $\phi = 10.9$ 度の EDC は図 6.1 の (d) のピンクの矢印の地点でエネルギー方向にカットした強度曲線である。ただし、ここでの各スペクトルカーブは元のデータから E_F を境に対称化し、フェルミ分布関数の影響を取り除いた図である [47]。 $\phi = 18.4$ 度でのスペクトルで二つのローレンツ関数でフィッティングを行うと、綺麗に元のスペクトルと一致することがわかる。ここで混成による現象として、 ϕ が大きくなるにつれ、支配的なコヒーレントピークが小さいギャップのピークから、大きいギャップのピークへ切り替わる様子を確認した。その結果、スペクトルギャップの運動量依存性に異常が現れた。図 6.2 の (b) ではスペクトルの支配的なコヒーレントピークのエネルギーギャップを図示した。ギャップ値はノード近くで滑らかに増加し、ある波数領域 ($\phi = 20$ 度) で急激にジャンプする。混成ギャップの大きさは約 15 meV 程度である。上記のスペクトルの特徴は、モードカップリングによって生成されるピーク・ディップ・ハンプ構造とは明らかに異なる。モードカップリングに起因するハンプの形状は、一般的な幅が 100 meV 以上の幅を持つブロードなスペクトルである [68]。図 6.2 (a) では、 $\phi = 18.4$ 度のスペクトルについて、2つの分割ピークが非常に鋭く、ほぼ同じ幅 (14 および 18 meV) を有することを示す。これは明らかにモードカップリングのシナリオに反する。モードカップリングによる予想されるキックの振る舞いは、 $\phi = 18.4$ 度のデータについて図 6.3 (a) に示すように、より高結合エネルギーで検出される。キックのエネルギー位置は、2つの分散の間ではかなり異なるが、ボソンのエネルギー (矢印で示した大きさ) はほぼ同じ (約 40 meV) と推定される。比較のため、同様の運動量方向に沿って Bi2212 の ARPES 分散を観察した (図 6.3 (b))。得られたボソンのエネルギーは、Bi2223 [69][70] と非常によく似ている。もし、ギャップの増強効果でない場合、40 meV 程度のエネルギーを持つボソンとの結合によるキック構造は、より低結合エネルギーで現れるべきである。この結果から、超伝導混成によって超伝導ギャップが増強していると考えられる。

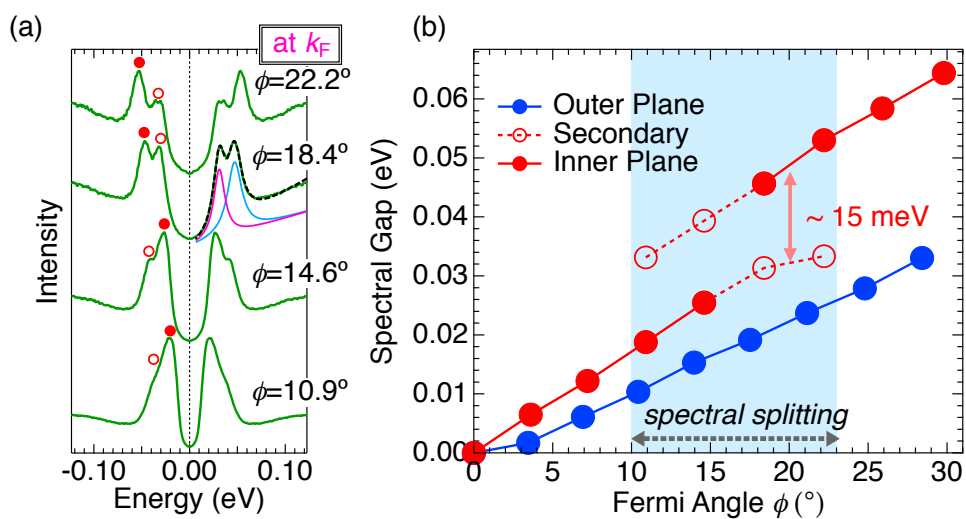


Figure 6.2: ARPES で測定した超伝導ギャップと角度の関係

(a) 混成が起きて、IP と OP のバンドが二つに分裂した画像 (図 6.1 の (d) ~ (g)) の IP の k_F 位置でのスペクトル。(b) IP と OP バンドの各波数点でのスペクトルギャップ。赤丸と赤抜きの点はそれぞれ (a) のピーク位置と対応している。[67] の図 1 より引用

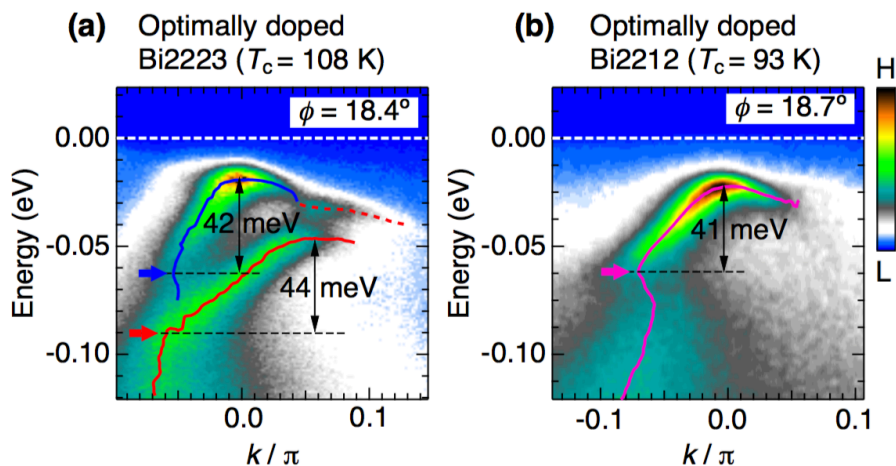


Figure 6.3: 超伝導混成により強化されたギャップを持つバンドのモードカップリングの兆候

(a)、(b) 最適ドーピングされた Bi2223 および Bi2212 について、それぞれ $T = 10$ K で測定した ARPES 画像と、スペクトルのピーク位置から決定されたバンド分散。矢印は超伝導バンド分散と結合したボゾンのエネルギースケールを示す。このエネルギースケールの値 (約 40 meV) は、Bi2223 および Bi2212 のすべてのバンドで予想される。[67] の図 2 より引用

次に混成部分の温度変化を図 6.4 に示す。図 6.4 では、 T_c を横切って変化する温度での ARPES 分散を示している。(a)、(b) は (c)、(d) の -0.45 eV (青の点線) 位置での MDC (Momentum distribution curves) スペクトルである。二つのローレンツ関数でフィッティングを行うと元のデータと一致することがわかる。(c)、(d) は (f) の矢印で表した方向の温度 10 K と 108 K (T_c) の ARPES 分散の測定結果である。(c) の円で囲った部分でバンド混成由来のバンド分裂が起きている。(e) は IP の k_F 位置での対称化した EDC の温度変化を示している。10 K から 118 K まで 3 K 毎に測定した。(f) は二つの分裂バンドのエネルギーピーク位置を見積もり、温度に対してプロットした図である。

図 6.4 から、実際に超伝導転移によってバンド混成が生じていることが確認される。図 6.4 の (c)、(d) を見ると、バンド混成の分裂に起因するスペクトル強度は T_c を超えると消失しており、二つの平行な分散のみ残る (図 6.4 の (a)、(b))。図 6.4 の (e) では、IP のバンドの k_F 位置での得られたスペクトルから、低温で見られる二つの分裂ピークが T_c 近辺で一つに合流することを示している。つまり、バンドの分裂が超伝導由来であることが分かった。また、このデータからノード近辺のエネルギーギャップが T_c を超えても開いたままであることがわかる。これはフェルミアークが T_c で急に現れるという放射光のデータとは対象的である。このノード近辺のエネルギーギャップの温度依存性は数ページ先で詳しく議論する。

ここからは超伝導混成の更なる検証のため、偏光変化の Intensity 変化の解析を図 6.5 に示す。ここでは、波動関数の特性に敏感で、異なるバンドを区別するために利用されている光電子放出のマトリックスエレメント効果を調べる。従来、放射光における光エネルギー変化による IP と OP バンドの選択的観測が行われてきた。本実験では代わりに、容易に方向を制御することが可能な、レーザーを用いた偏光測定を行った。図 6.5 では混成が見える角度での IP と OP のピーク強度の割合を、(直線) 偏光を変えつつ系統的に調べている。図 6.5 の (a1) ~ (a12) は運動量カットに沿って得られた ARPES 画像の偏光依存性を示す。(a1) ~ (a12) は $\phi = 22$ 度でカットされた運動量方向に沿って偏光方向 (θ) を変えて測定した ((b) 参照)。ここではボゴリューボフバンド混成は明瞭に見られる。(b) は (a9) に示す、 E_1, E_2, E_3 のエネルギー位置での二本のバンドのスペクトル強度の比を示している。 W_{Inner} は IP バンドの強度を表し、 W_{Total} は IP と OP バンドの強度の和を表している。各エネルギーにおける運動量分布曲線に二本のローレンツ曲線を当てはめ、 W_{Inner} と W_{Total} を各スペクトルピークの面積として見積もった。図 (6.5) の挿入図は、ARPES の実験配置を示している。二つのバンド間のスペクトルの強度コントラストが系統的に変化していることがわかる。ここで最も重要なことは、図 6.5 の E_1 の赤い円で示してある、IP のバンドに対するボゴリューボフ準粒子のスペクトル強度が OP のバンドのスペクトル強度よりもゆっくりと増加することである。この特徴は三つの異なるエネルギーの W_{Total} に対する W_{Inner} のスペクトル強度をプロットすることによって、図 6.5 の (b) で定量的に示される。両者 (IP と OP) のスペクトル

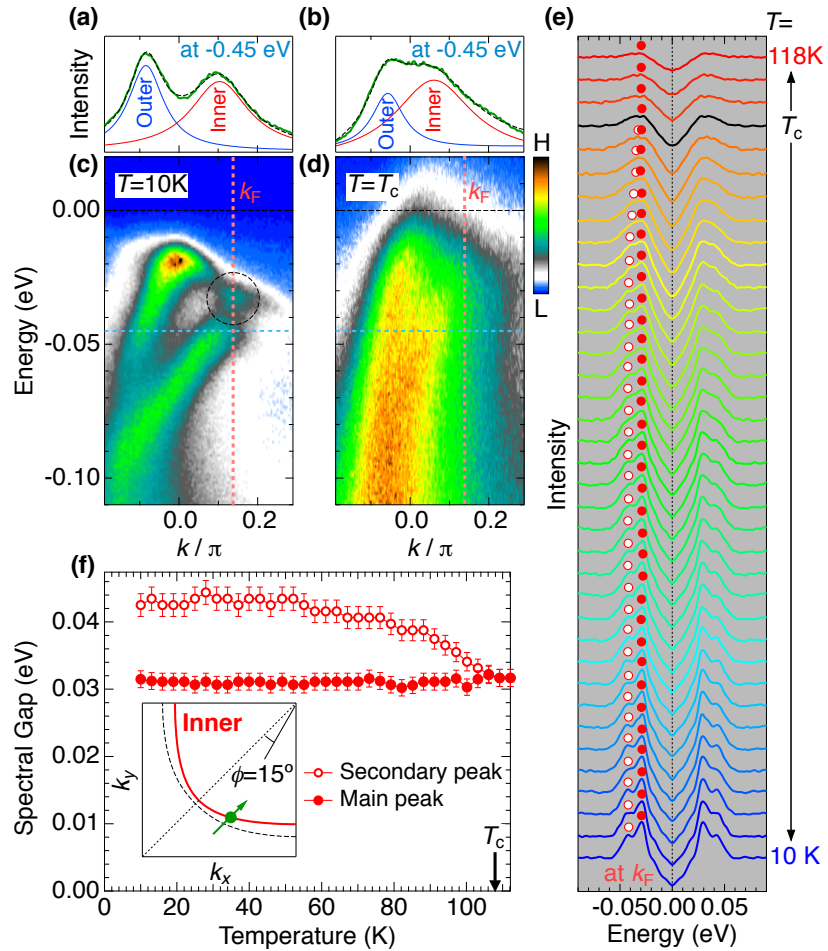


Figure 6.4: 混成部分の温度変化

(a)(b) 各 (c)、(d) の -0.45 eV (青の点線) 位置での MDC(Momentum distribution curves) スペクトル。(c)(d) 下の画像 (f) の矢印で表した方向の温度 10 K と 108 K(T_c) の ARPES 分散画像。(e) IP の k_F 位置での対称化した EDC の温度変化。(f) 二つの分裂バンドのエネルギーピーク位置を見積もり、温度に対してプロットした図。[67] の図 3 より引用

ピーク強度の割合を、偏光角度の関数として、3つのエネルギー位置に対してプロットした。混成するエネルギーでのピーク強度の割合が、他の二つのエネルギーでの結果と異なる位相変化を示している。 E_2, E_3 の位置では $\theta = 80$ 度付近で比が 0.5 の位置に到達する一方、 E_1 では 30 度ほどずれて、約 110 度で比が 0.5 の位置に到達する。この結果はスペクトル分裂がモードカップリング由来のものではないことを示している。なぜならバンドがモードカップリングで分断されようが、バンドを作る電子軌道は同じなので、偏光の変化に対して同じように振る舞うべきであり、図 6.5 の (b) は全エネルギーで同じ結果が得られなければならない。そのため、この測定結果がモードカップリング由来ではなく、混成由来であるとする一つの証拠となる。また、本測定では試料を (001 面) の試料を 35 度の tilt1 と 18 度の tilt2 の二つの角度で回転させた。この非対称なジオメトリによって E_1, E_2 のデータは大体 90 度対照的にならないと考えられる。図 6.5(c1) ~ (c3) は光の偏光を調節することによって選択的に観測される IP、OP バンドに対する検出された ARPES 画像の概略図であり、混成エネルギーで、二つのバンド成分が混ざる結果として解釈することができる。IP と OP バンドは偏光角度 θ によって選択的に検出される。先行文献では Bi2223 のエネルギーギャップは、放射光の異なる光エネルギーによって IP、OP の CuO_2 面のスペクトル強度比を変化させて測定した。一方、本測定の図 6.2 の (b) では適切な偏光 ($\phi \sim 90$ 度) を用いて、ARPES 測定で両方のバンドが均等に強度が出るよう設定した。

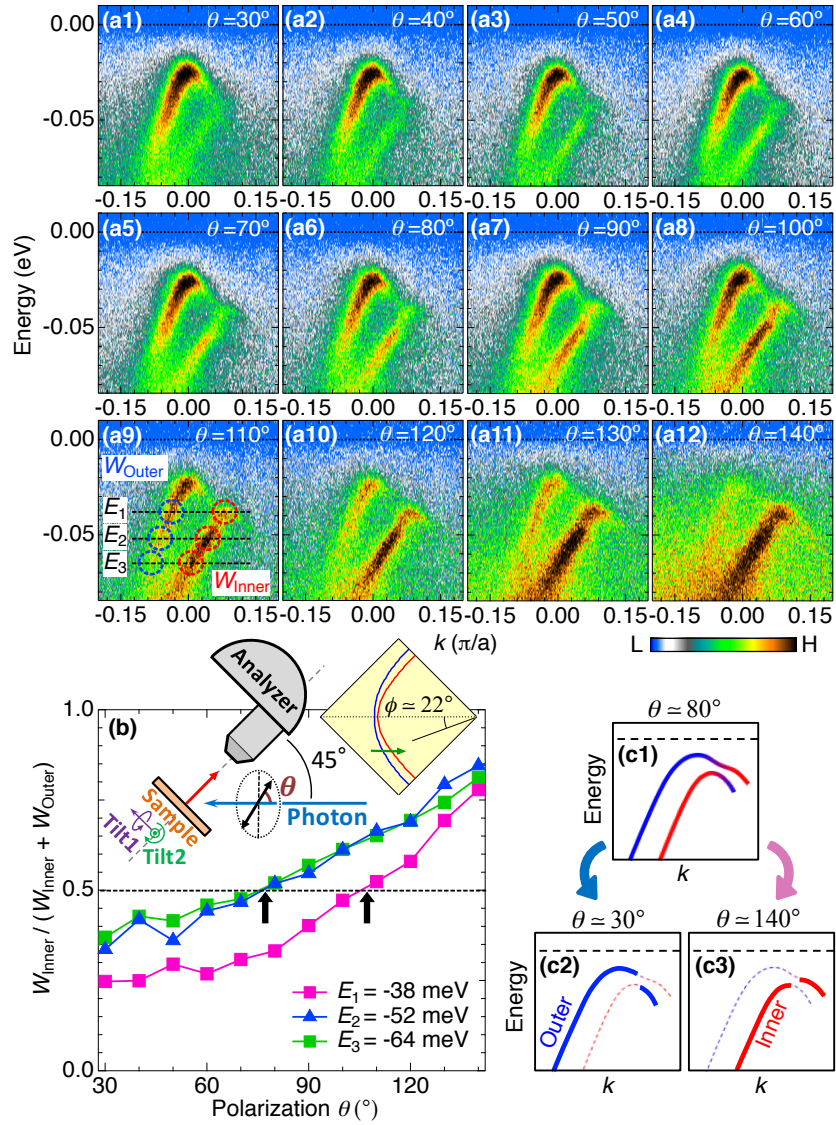


Figure 6.5: 混成位置での超伝導ギャップの偏光変化の Intensity 解析

(a1) ~ (a12) $\phi = 22$ 度でカットされた運動量方向に沿って測定した ARPES 画像の偏光 (θ) 依存性 ((b) 参照)。 (b) 図 (a9) に示す、 E_1, E_2, E_3 のエネルギー位置での二本のバンドのスペクトル強度の比と偏光方向の関係。 (c1) ~ (c3) 光の偏光を調節することによって選択的に観測される IP、OP バンドに対する検出された ARPES 画像の概略図。 [67] のサプリメント図 3 より引用

今までの ARPES データを理解するため、三層型の数値計算を行った。この数値計算からボゴリューボフバンドの混成が生じるためには超伝導層間の電子のホッピングと IP、OP の異なる超伝導秩序変数が必要であることが判明した。後者は三層以上の層間に不均一なキャリア分布を示す、銅酸化物高温超伝導体に特有のものである。

ここで正常状態について、一般的な手続きとしては第一原理バンド計算に基づいて、フェルミレベル近傍の自由度だけからなるモデルを構築することを考える。このモデルは、一電子のホッピング（第一原理計算のバンドを再現する）と二電子間遮蔽クーロン相互作用からなる。この模型を何らかの方法で解いて、超伝導解が得られれば、第一原理に基づいてその物質の超伝導を説明した、ということになる。ただし、実際にはこのモデルを厳密に解くのは難しいため、そこに超伝導があつて、それが平均場近似でよく表されていると仮定したのが下のモデルである。この L - layer の銅酸化物高温超伝導体のハミルトニアンモデルを以下に示す。

$$H = \sum_{l=1, \dots, L} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[\epsilon_l(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}l\sigma} - \Delta_l(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}l\uparrow} c_{-\mathbf{k}l\downarrow} + \text{h.c.} \right] + \sum_{l=1, \dots, L-1} V_l \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}(l+1)\sigma} + \text{h.c.} \right] \quad (6.1)$$

ここで $c_{\mathbf{k}l\sigma}$ ($c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger$) は層 l 上の運動量 \mathbf{k} 、スピン σ を持つスピンの（生成）消滅演算子である。 $\epsilon_l(\mathbf{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - 4t' \cos k_x \cos k_y - \mu + e_l$ は層 l 上の電子の分散であり、 t (t') は (next -) nearest-neighbor transfer integral である。 μ は化学ポテンシャル、 e_l は層依存の結晶場を示す。 $\Delta_l(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \Delta_{l,0}(\cos k_x - \cos k_y)$ は層依存の d - 波超伝導秩序変数であり、 V_l は最近接の層間のホッピングを示す。このときの超伝導秩序変数は 2 電子間相互作用を平均場分解した時に出てきたものであり、面間の二電子間相互作用からは面間のペアホッピングが出てきうる。しかし、一般に面間の相互作用は弱く、特に d 波で面間のペアホッピングを与える項というのは、面 A の 2 サイトと面 B の 2 サイトにまたがっているため、演算子で書くと $c_{A,i,\uparrow}^\dagger c_{A,j,\downarrow}^\dagger c_{B,i',\downarrow} c_{B,j',\uparrow}$ のような相互作用項となり、非常に小さいと考えられる。そのため、今回の計算ではペアホッピングの項は無視した。

図 6.6 は $L = 3$ のモデル (6.1) から計算して得られた結果である。各変数は ARPES 結果 (図 6.1、図 6.2) から得られた値をもとにフィッティングした。 $t = 0.14$ eV は観測されたバンドの全幅にあう様に決定した。ここで銅酸化物の強相関効果はホッピング変数の大きさを元の値 (0.3 - 0.4 eV) から大きく減らすことが知られているため、 t は繰り込まれたホッピング変数と見なされる。他の変数は t を用いて $t' = -0.4t$ 、 $V = 0.1t$ 、 $\mu = -1.2t$ 、 $\epsilon_1 = \epsilon_3 = 0.3t$ 、 $\epsilon_2 = 0$ 、 $\Delta_{1,0} = \Delta_{3,0} = 0.24t$ 、 $\Delta_{2,0} = 0.48t$ とした。またエネルギーに虚数部分 $i\eta$ を導入することによりスペクトルに広がりをもたせた。 $(\eta = 5$

meV)

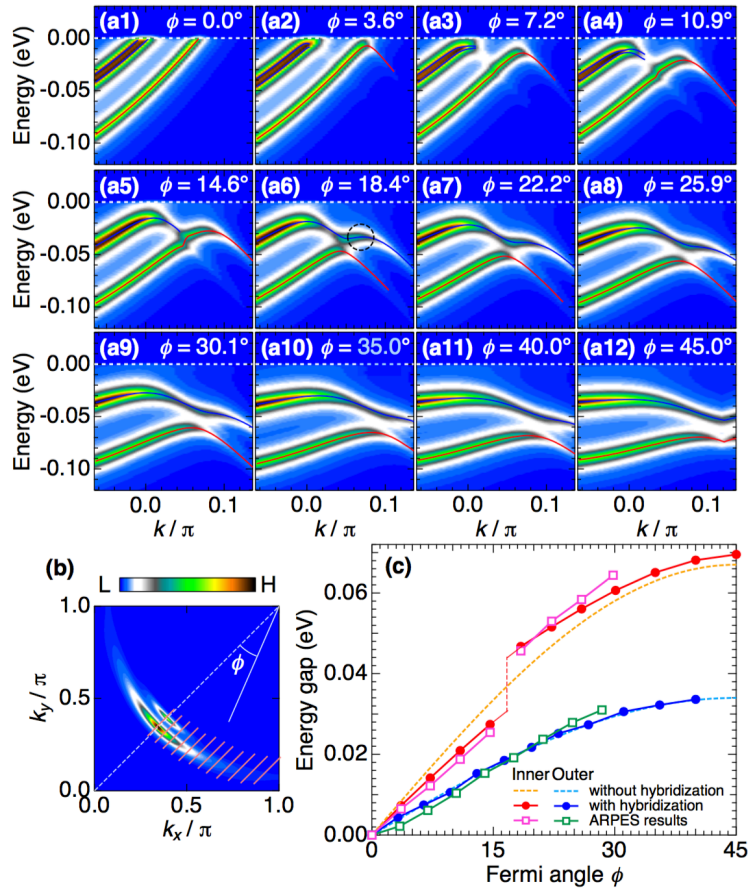


Figure 6.6: Bi2223 のバンド構造の数値計算と実験値

(a1) ~ (a12) モデル計算から求めた (b) の赤線で表現されている位置のスペクトル強度の分散。(b) モデル計算から得られたフェルミ面。(c)(a) のスペクトルピークから決定したエネルギーギャップ。[67] の図4 より引用

図 6.6 の (a1) ~ (a12) はモデル計算から求めた図 (b) の赤線で表現されている位置のスペクトル強度の分散を表している。角度 ϕ は IP のフェルミ面での位置を表している。赤と青の線はバンド分散のスペクトルピーク位置の軌跡を描いている。また、青線のバンド分散は二本あるが、面間のホッピングが小さく、二枚の OP に由来する二つのバンドはほとんど縮退しているため、分裂エネルギーは非常に小さい。この結果は、ARPES 測定結果で OP の分裂が見ることができない OP バンドと非常に一致している。また、図 6.6 の (c) は図 6.6 の (a) のスペクトルピークから決定したエネルギーギャップである。実験値は中抜きの点で表している。点線は混成がない場合のスペクトルギャップの計算値を示している。図 6.6 の (c) を見るとノードから離れたところでは、超伝導

ギャップが開き、分散の折り返しが k_F に生じる。バンド間の混成は ϕ が小さい領域ではほとんど無視できるが、ギャップの大きさが増えるにつれ、ボゴリューボフバンドの折り返しが強くなるため、アンチノードに向かうにつれ混成が顕著に見える。ARPES 結果と同様に明確なスペクトル強度の分裂は $\phi = 18$ 度周辺で得られる。より大きい角度では、明確に定義された混成バンドが生成され、図 6.6 の図 (c) で赤線で表現されたバンドのギャップが増強される。数値計算では ARPES 結果とは異なり、スペクトル強度はアンチノード近辺でもブロード化せず、明瞭であるため、混成の効果がアンチノード近辺まで維持されていることがわかり、広範囲のフェルミ面でのギャップの増大を引き起こすことが示されている。

また三層型との比較を行うため、二層型の計算を行った。式 (6.1) において $L = 2$ 、 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ 、 $V_1 = V$ の場合を考える。ボンディング (+) とアンチボンディング (-) バンドに対する電子の消滅演算子を以下の様に決めた。

$$c_{\mathbf{k},\pm,\sigma} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\mathbf{k}1\sigma} \pm c_{\mathbf{k}2\sigma}). \quad (6.2)$$

$\mathbf{c}_{\mathbf{k}} = {}^t (c_{\mathbf{k}+\uparrow}, c_{\mathbf{k}-\uparrow}, c_{-\mathbf{k}+\downarrow}^\dagger, c_{-\mathbf{k}-\downarrow}^\dagger)$ を用いて、 $L = 2$ のハミルトニアン (6.1) を以下の様に書き換えた。

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \begin{pmatrix} \epsilon + V & 0 & \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} & \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} \\ 0 & \epsilon - V & \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} & \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} \\ \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} & \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} & -\epsilon - V & 0 \\ \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} & \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} & 0 & -\epsilon + V \end{pmatrix} \mathbf{c}_{\mathbf{k}}. \quad (6.3)$$

ここで、 $L = 2$ で $\Delta_{1,0} = \Delta_{2,0}$ の時は、行列の 14,23,32,41 成分が 0 であるため混成が起こらない。そのため、 $L = 3$ で Δ が全ての層で同じ場合を議論する。図 6.6 と比較のため、 $\Delta_{1,0} = \Delta_{2,0} = \Delta_{3,0} = \Delta_0$ の場合を考える。他の変数を固定し、 $\Delta_0 = 0.3t$ の結果を、図 6.7 に載せる。このとき、ボゴリューボフバンドの交差点では混成が、起きていないことが見て取れる。この結果は異なる $\Delta_{l,0}$ を持ち、混成が起こる図 6.6 とは異なる。実際の Bi2212 は二枚の超伝導層が等価であると考えられるため、ボゴリューボフバンドは混成を示さない。この結果は先行文献 [63] と一致している。したがって、ボゴリューボフバンド混成は超伝導層が必ず非等価な秩序変数を示す三層型以上の多層型に特徴的であると結論づけられる。

これらの結果は Bi2223 の電子対が超伝導混成によって顕著に変調を受け、バンドの一つのギャップが増大していることを示す。したがって、Bi2223 の高い超伝導転移温度との関係が大いに期待される。従来の超伝導体のなかでは、複数のギャップを持つ MgB_2 が存在する。section 5.5 で示したように、 MgB_2 は複数のバンドの中で最大のギャップを有するバンドによって超伝導が誘発されることが示唆されている。同様に Bi2223 の超

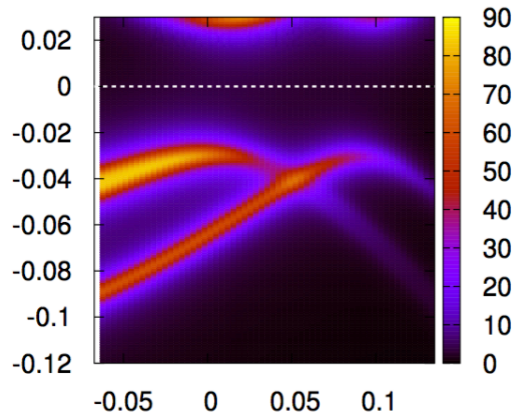


Figure 6.7: ボゴリューボフバンド混成がない場合の Bi2223 のバンド構造の数値計算 ($\Delta_{1,0} = \Delta_{2,0} = \Delta_{3,0} = 0.3t$ 、 $\phi = 25.9$ 度)。[67] のサプリメント図 4 より引用

伝導を支配するのが IP 由来であるならば、IP のギャップの増大は T_c を上昇させる。この議論は Bi2223 の特徴的な相図とも関係している [71]。従来の銅酸化物高温超伝導体ではオーバードープ領域で超伝導転移温度は減少傾向にあるにも関わらず、Bi2223 のオーバードープ領域では超伝導転移温度がほとんど変化しないことが示されている。すなわち、IP へドーパント層からのキャリア注入が生じにくい結果、IP は常に最適ドーピングが保持されると考えられる。この結果を証明するためには今後の研究が望まれる。

6.2 Laser ARPES を用いた Bi2223 の精密温度測定結果

次に擬ギャップ状態を選別観測するため、詳細な温度変化測定を行った。Bi2223 の擬ギャップに対する ARPES 測定は十分とは言えず、Bi2223 に対する限られた ARPES 報告例の一つである [50] は、2002 年に発表されたため、二本のバンド発見前の論文であり、また、ユニバーサルカーブ (図 3.2) からバルク敏感でない光エネルギーを用いているため、擬ギャップ温度として OP のバンドのみを評価していることが分かる。また問題点として、分解能が不十分だと、 T_c 以上で複数ある多様な状態を選別観察できない。そこで、ユニバーサルカーブ (図 3.2) からバルク敏感であるとされる、7 eV レーザー光源を用いて実現する超高分解能角度分解光電子分光によって詳細観察をおこなった。さらに 7 eV レーザー光を用いた ARPES 装置は、He 放電管や放射光と比べて、レーザーの狭い線幅に由来して、エネルギー分解能が良いことが挙げられる。また偏光板を回すだけで、偏光を自由に変えることができるなどの利点が挙げられる。特に本実験では精密な温度変化を行うため、高エネルギー分解能が必須となる。

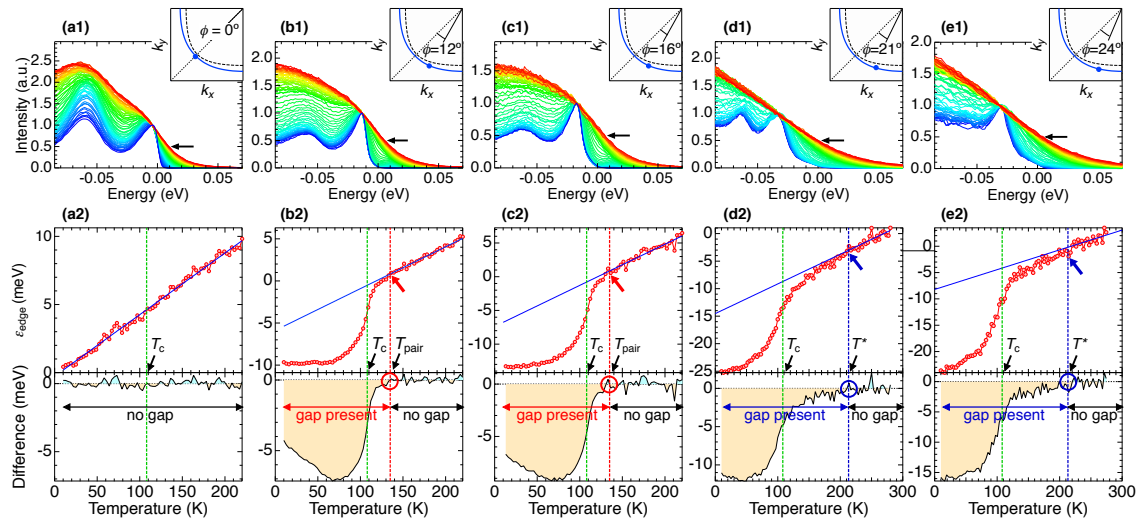


Figure 6.8: (a1 ~ e1) 挿入図：フェルミ面の模式図。挿入図内の各角度 (青丸点 (OP)) でのスペクトルをピーク位置で規格化した、EDCs を温度 10 K から 3 K ごとに並べた画像。(a2 ~ e2) 赤丸が図 (a1 ~ e1) の矢印の位置で Leading edge (LE) 解析の結果。 ϵ_{edge} はピーク位置の半分の強度でのエネルギーから決定した。また青の直線は高温領域での直線 fitting の結果であり、直線との差分を下図にまとめた。

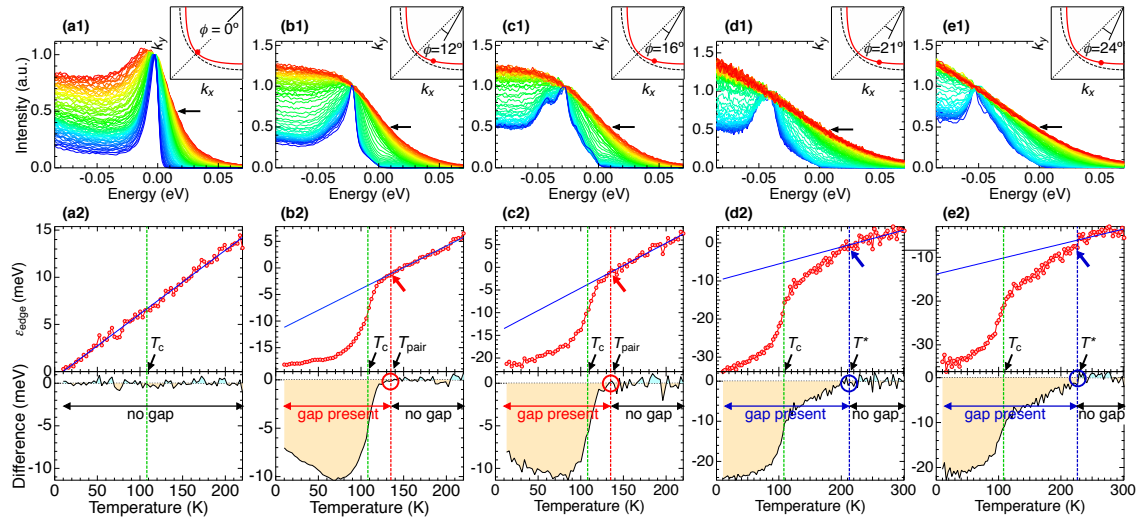


Figure 6.9: (a1 ~ e1) 挿入図：フェルミ面の模式図。挿入図内の各角度（赤丸点 (IP)）でのスペクトルをピーク位置で規格化した、EDCs を温度 10 K から 3 K ごとに並べた画像。(a2 ~ e2) 赤丸が図 (a1 ~ e1) の矢印の位置で Leading edge (LE) 解析の結果。 ϵ_{edge} はピーク位置の半分の強度でのエネルギーから決定した。また青の直線は高温領域での直線 fitting の結果であり、直線との差分を下の図にまとめた。

図 6.8 と図 6.9 の (a1 ~ e1) は各波数点における赤丸点と青丸点での Energy Distribution Curves (EDCs) を温度 10 K から 3 K ごとに測定したスペクトルである。青い線が 10 K で赤い線になるにつれ高温になっていく。ここでは、フェルミ分布関数の影響を取り除く対称化を行わずに、生データのまま示している。これらのデータに対し Leading edge (LE) 解析をおこなった [72]。最初に、これらのスペクトルをピーク位置で規格化した。ここでギャップの温度変化を調べるため、スペクトル強度が 1/2 となるスペクトル端のエネルギー位置 ϵ_{edge} に着目する (図 6.8 と図 6.9 の (a1 ~ e1) の矢印)。 ϵ_{edge} は、フェルミ分布関数と、スペクトルが持つエネルギーギャップの有無によって決まる。図 6.8 と図 6.9 (a2 ~ e2) に、各波数点で得られる ϵ_{edge} の温度変化をプロットする。図 6.8 と図 6.9 の (a2) ではギャップが無いノードでの測定であるため、スペクトルの形状がフェルミ分布関数に支配されることを反映して、 ϵ_{edge} が温度に比例する結果が得られる。ここで青線は高温領域 (150 K ~) での直線フィッティングの結果であり、ノードでは ϵ_{edge} と温度のグラフは直線に対応している事が確認できる。このことから、ギャップがある温度領域で LE 解析をすると、 ϵ_{edge} と温度のグラフは直線から外れると考えられる。また、 ϵ_{edge} が直線から外れるので、その開始温度からギャップ温度が正確に決まる。次にノード近傍で擬ギャップが発達しておらず、超伝導ギャップのみが存在すると考えられる、図 6.8 と図 6.9 の (b1)(c1) での結果にうつる。ノードでの結果とは

異なり、 T_c より遥か高温のある温度を境に ϵ_{edge} が直線から外れ、低温領域で大きく湾曲した振る舞いとなる。ギャップ温度を見積もるため、高温領域 (150 K ~) の直線的振る舞いを最低温まで外挿し (青線)、 ϵ_{edge} との差分スペクトルを調べた (図 6.8 と図 6.9 の (b2)(c2) の下の図)。図 6.8 と図 6.9 の解析から、ギャップが閉じる温度がノード近傍の幾つかの波数点で 135 K 程度であることがわかった。本文では、このノード近傍の Onset 温度を T_{pair} と表記する。また、この T_{pair} はネルンスト温度や反磁性効果の実験から観測されている温度、つまりクーパーペアが作り出され始める温度 (電子対形成温度) として考えられている [73][74]。この値は先行研究の Bi2212 の値とほぼ同じである [72]。さらに OP と IP で T_{pair} がほぼ同じであることを観測した。これは電子対形成温度でクーパーペアが徐々に作り始められていることを示唆している。つまり、クーパーペアが存在することで超伝導層間のやり取りが激しくなったため、同じ温度スケールになったと考えられる。次に擬ギャップが発達している波数領域である図 6.8 と図 6.9 の (d1)(e1) での結果にうつる。先ほどの解析と同様に T_{pair} より高温のある温度を境に ϵ_{edge} が直線から外れ、さらに低温領域で大きく湾曲した振る舞いとなる。ギャップの開閉温度を見積もるため、高温領域 (220 K ~) の直線的振る舞いを最低温まで外挿し (青線)、 ϵ_{edge} との差分スペクトルを調べた (図 6.8 と図 6.9 の (d2)(e2) の下の図)。図 6.8 と図 6.9 の解析から、ギャップが閉じる温度 T^* は OP、IP 共に 220 K 程度であることがわかった。この温度は抵抗率の測定で、 T^* とされる、高温の T-linear からそれる温度として見積もられる値とよく合っており、妥当な結果と言える) [71][75]。

また先行研究と同じく T^* には波数依存性がないことが確かめられた [64][72]。

次に図 6.10 を示す。図 6.10 の (a1 ~ d1) は挿入図の赤丸点 (IP) で示した地点での、温度ごとのスペクトルカーブであり、元のデータから E_F を境に対称化し、フェルミ分布関数の影響を取り除いた図である [47]。温度を 10 K から 3 K ごとにふっていくと、図 6.10(a1 ~ d1) から明らかなように、 $T_c=108$ K でギャップは閉じていない (黒い線が $T_c=108$ K でのスペクトルとなる)。そのため、どの温度でスペクトルに変化がなくなったかを解析した。(a2 ~ d2) はフェルミエネルギー直上のスペクトル強度 (W_{E_F}) と温度の関係である。フェルミエネルギー直上 (矢印の位置) のスペクトル強度は部分的な状態密度を意味する。この時、超伝導ギャップや擬ギャップが開いていると、温度を上げていくごとに準粒子ピークから E_F のギャップへと電子がうまっていく。そのため、そのスペクトルが変化しなくなる温度をギャップが閉じる温度、ギャップ温度として同定した。このとき、ノード近傍で擬ギャップが発達しておらず、超伝導ギャップのみが存在すると考えられる波数域の図 6.10(a2)(b2) では T_c 以上の Onset 温度 140 K を観測した。この Onset 温度は LE 解析と同じ T_{pair} を示している。異なる解析手法を用いて同じ T_{pair} が出ていることから、 T_{pair} は解析手法によらず現れると考えられる。また、擬ギャップが発達している波数領域である図 6.10(c1)(d1) での spectral weight の解析では LE 解析とほぼ同じ Onset 温度 (230 K 程度) を確認した。

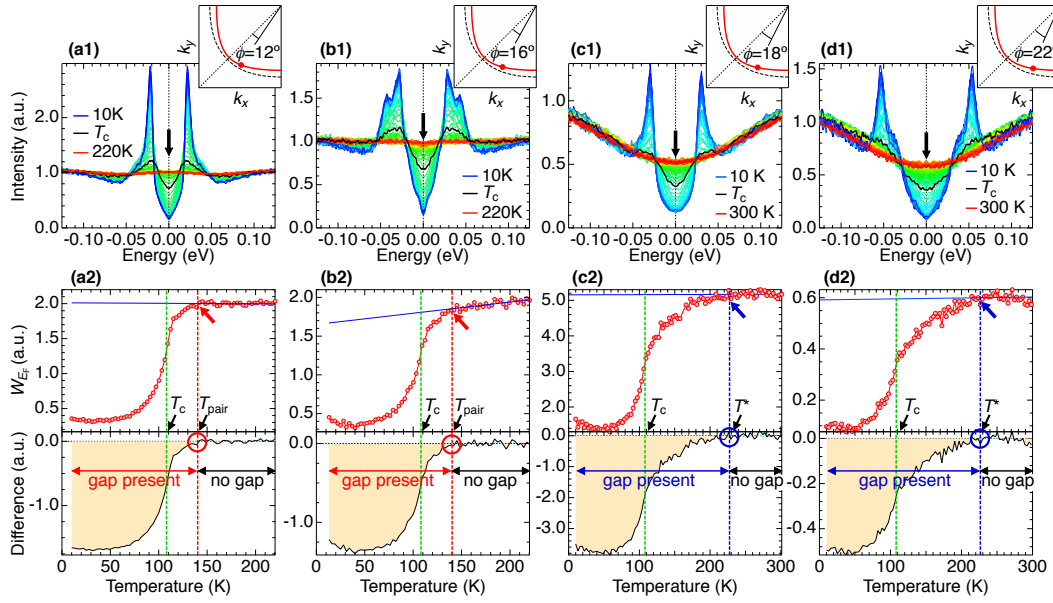


Figure 6.10: (a1 ~ d1) 挿入図：フェルミ面の模式図。挿入図内の各角度（赤丸点 (IP)）での、生データから E_F を境に対称化し、フェルミ分布関数の影響を取り除いた 3 K ほどのスペクトルカーブ（これらのスペクトルを全体の強度で規格化した）。(a2 ~ d2) 図 (a1 ~ d1) の矢印の位置で、スペクトルの重みの変化を解析した図。下の図は高温領域（150 K ~）での直線フィッティング（青線）との差分である。

また、温度変化のスペクトル強度解析を図 6.11 に示す。本解析では今までのスペクトラルギャップの閉じる温度を追うのではなく、コヒーレントピークが抑制され、スペクトルに変化がなくなる温度を追った。(a) では $\phi = 14$ 度の位置での超伝導ギャップの温度変化の生データである。(b) は Momentum Distribution Curves (MDCs) 解析から、エネルギーが -50 meV の位置で IP のスペクトル強度を高温まで追っていった図となる。50 meV では高温であっても二つのローレンツ関数でフィッティングを行うとピーク位置があまりずれていないことがわかる。一方 -200 meV では一本で表現されてしまい、またほとんど変化が見られない。(c) は縦方向の点線位置でのスペクトル分散の温度変化を表している。このスペクトルピークは OP のボゴリューボフ準粒子ピークを表している。そのため、ボゴリューボフ準粒子ピークがなくなれば EDCs の変化はなくなると考えられる。ここで (d) の結果を確認すると、他の解析手法で観測されている T_{pair} と同じ Onset 温度で EDCs、MDCs 共に変化がほとんどなくなっていることが確認出来る。

3 層型では二本のバンド分散が見えるため、温度変化の測定を行うと分散のブロード化に伴い二本のバンド分散を分離して解析することが非常に困難になる。特に OP に

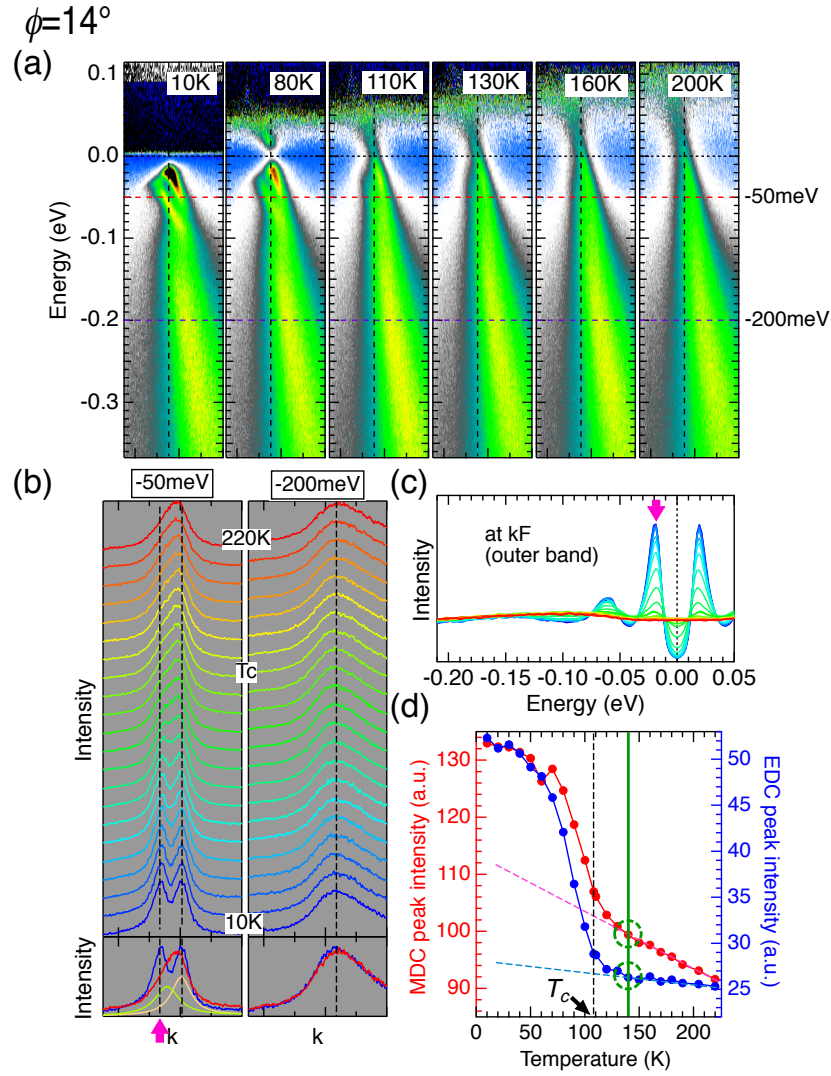


Figure 6.11: OP、IP の超伝導ギャップ位置での温度変化のスペクトル強度
 (a) 温度依存性をとった ARPES 画像。(b) 図 (a) の二つの横の点線で示されたスペクトルカット (MDC)。(c) 図 (a) の縦の点線で示されたスペクトルカット (EDC)。(d) ピンクの矢印が示す位置での EDC(OP)、MDC(IP) 両方のコヒーレントピークの強度を温度ごとに乗せた図。

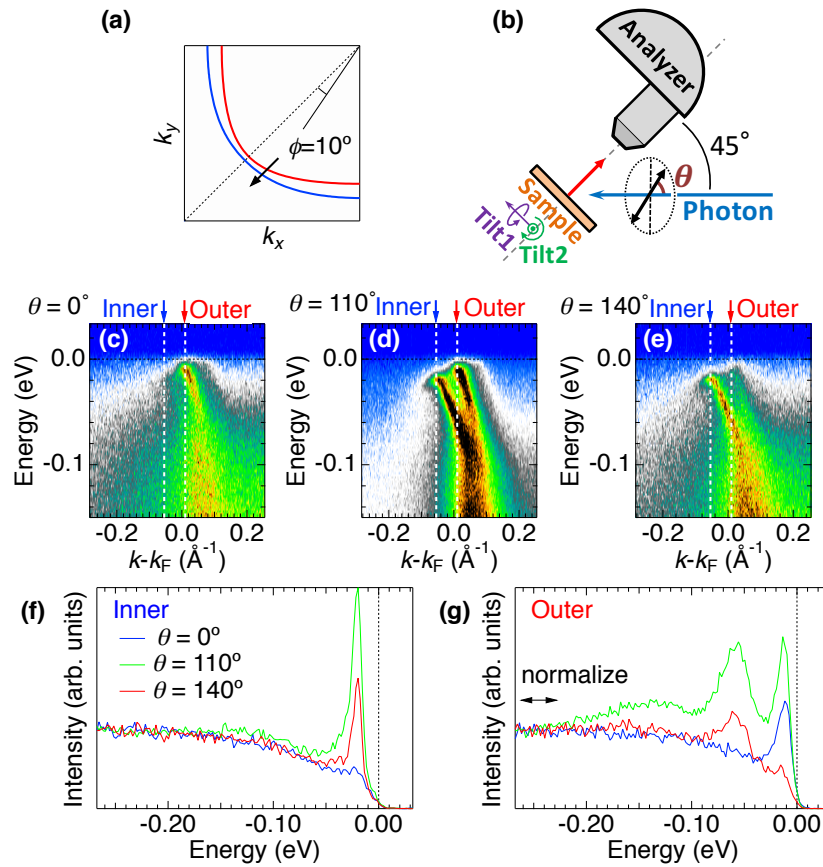


Figure 6.12: (a) フェルミ面の模式図。(b) ARPES 測定時のジオメトリ。(c ~ e) 図 (a) の矢印方向でカットした分散図。各直線偏光での IP、OP の強度変化を示す。(f) 図 (c ~ e) の青矢印 (IP) での EDC の偏光変化時のスペクトル変化を示す。バックグラウンド (-0.27 ~ -0.23) で規格化を行った。(g) 図 (c ~ e) の赤矢印 (OP) での EDC の偏光変化時のスペクトル変化を示す。バックグラウンド (-0.27 ~ -0.23) で規格化を行った。

対しては antinode 近傍に近づくと分散が寝て、低温でもバンド分散のブロード化が起こるため、解析時に片方の分散の影響を分離ができなくなる。そのため、先行研究と同様に我々は偏光を変えることでバンド分散の強度を操作した [67]。偏光変化のスペクトル強度解析を図 6.12 に示す。ここでは、波動関数の特性に敏感で、異なるバンドを区別するために利用されている光電子放出のマトリックスエレメント効果を調べる。従来、放射光における光エネルギー変化による IP と OP バンドの選択的観測が行われてきた [52]。本実験では代わりに、容易に方向を制御することが可能な、レーザーを用いた偏光測定を行った。図 6.12 では (a) の矢印で示した波数点での IP と OP のピーク強度の変化を、(直線) 偏光を変えつつ調べた。図 6.12 の (c-e) は運動量カットに沿って得られた ARPES 画像の偏光依存性を示す。図 6.12 の (b) は、ARPES の実験配置を示している。二つのバンド間のスペクトルの強度コントラストが偏光を変えることで変化していることがわかる。ここで重要な点としては、 $\theta = 110$ 度では OP、IP 両方のスペクトル強度が強いのに対し、 $\theta = 0$ 度では IP のスペクトル強度が消失し、 $\theta = 140$ 度では OP のスペクトル強度が消失することである。このように、偏光を変えることで、片方のバンド分散の強度を消失させて実験を行うことが可能となり、OP バンド分散のみの温度変化測定が可能となった。また、本測定では試料を (001 面) の試料を 35 度の tilt1 と 10 度の tilt2 の二つの角度で回転させた。この非対称なジオメトリによって (f),(g) のデータは 90 度対称的にならないと考えられる。

このように偏光を用いたバンド分散の強度操作を用いて、OP の antinode 近傍に対して、見たいバンド以外のスペクトル強度が弱くなるような偏光で T^* 領域を超える温度まで温度変化を測定し、解析した。最初にノード近傍で擬ギャップが発達しておらず、超伝導ギャップのみが存在すると考えられる、図 6.13(a) での結果を示す。図 6.10 と同様の解析を行った。その結果、IP の解析結果と同じくギャップが閉じる温度 T_{pair} は 140 K 程度であることがわかった。次に擬ギャップが発達している波数領域で、IP のバンドを消した状態で温度変化 (図 6.13(b)) を行った。フェルミエネルギー直上のスペクトル強度の温度変化を調べ、ギャップが完全に閉じて、スペクトルに変化がなくなる温度を擬ギャップの開閉温度として見積もった。このとき、LE 解析の結果と同様に、低温で観測された純粋な d 波対称性を示す振る舞いからは予想されなかった、 T^* (約 220 K) を観測した。さらに、OP の T^* が IP の T^* と同じであることも観測した [52]。

これらの結果を解釈するため、偏光を用いてスペクトル強度の操作を擬ギャップが発達している波数領域で行った。図 6.14 の (b)、(c) は (a) で示す様にアンチノード近傍であり、擬ギャップが発達している波数領域であると期待される。(b)、(c) は同じ位置で IP のバンドの k_F 位置でのコヒーレントピークが最大となる偏光角度 ($\theta = 120$ 度) と最小となる偏光角度 ($\theta = 0$ 度) での ARPES 画像である。この k_F 位置でのスペクトルを (d) に示す。(d) では、偏光を変えることで、IP のコヒーレントピークが消えているにも関わらず、ギャップとバックグラウンドがそのままであることがわかる。低温

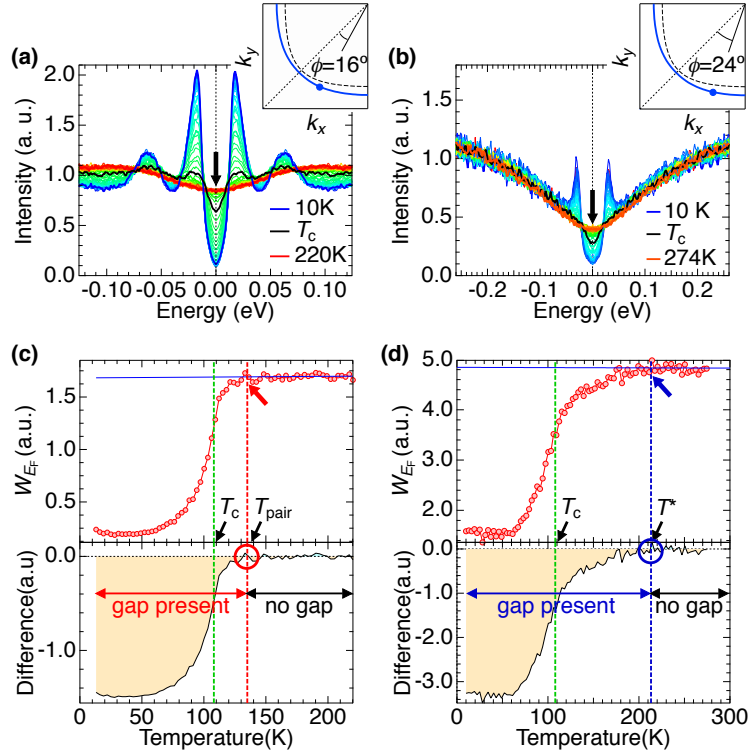


Figure 6.13: (a,b) 挿入図：フェルミ面の模式図。挿入図内の各角度（青丸点 (OP)）での、生データから E_F を境に対称化し、フェルミ分布関数の影響を取り除いた 3 K ごとのスペクトルカーブ（これらのスペクトルを全体の強度で規格化した）。(c,d) 図 (a,b) の矢印の位置で、スペクトルの重みの変化を解析した図。下の図は高温領域（150 K ~）での直線フィッティング（青線）との差分である。

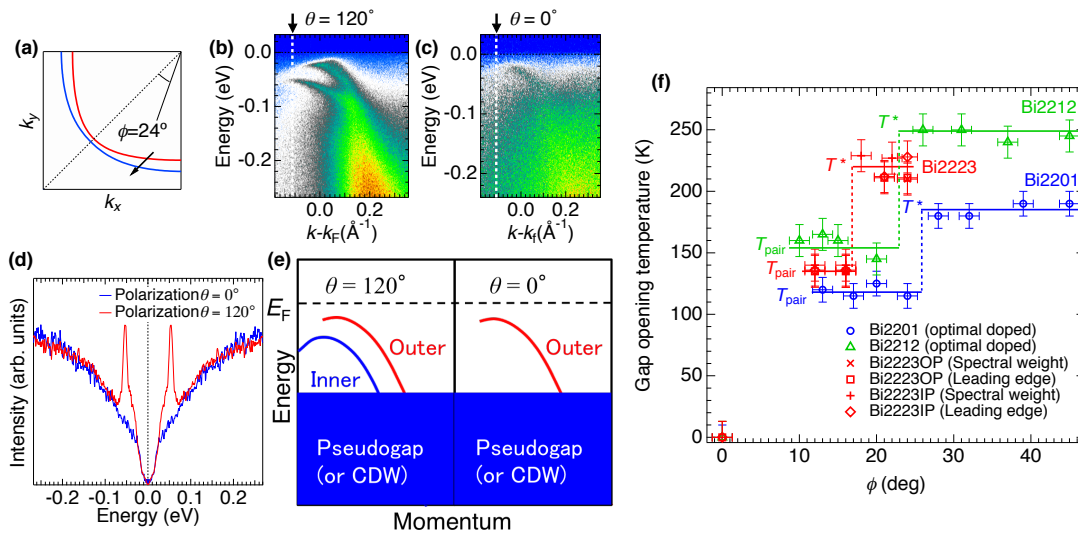


Figure 6.14: (a) フェルミ面の模式図。(b) 図(a)の黄緑の線 ($\phi = 25$ 度)でカットした、偏光の位相 $\theta = 120$ 度での ARPES 画像。(c) 図(a)の黒線 ($\phi = 24$ 度)でカットした、偏光の位相 $\theta = 0$ 度での ARPES 画像。(d) IP のバンドのフェルミ波数位置 (図(b)、(c)の白の点線)でのスペクトルをバックグラウンド ($-0.27 \sim -0.07$)で規格化し、元のデータから E_F を境に対称化し、フェルミ分布関数の影響を取り除いたスペクトル画像。(e) 偏光変化におけるボゴリューボフバンドの変化と擬ギャップ状態の概略図。(f) Bi2223 の OP、IP バンド分散でギャップが開く温度を各角度で解析手法ごとにまとめた図。Bi2201、Bi2212 は先行研究から引用 [64]

で観測された純粋な d 波対称性を示す振る舞いと合わせて考えると、図 6.14(e) の模式図のように、IP のバンドからコヒーレントピークが消えても、IP にある超伝導の電子状態とは別の電子状態、つまり擬ギャップ状態からの寄与が残ると考えることができる [52]。より詳しく説明すると、コヒーレントピークの強度が最大となる偏光角度 ($\theta = 120$ 度) では IP のバンドが偏光変化に敏感なコヒーレントピークとして存在する。このとき、擬ギャップ状態は偏光変化に鈍感なスペクトルとして存在している。一方、コヒーレントピークの強度が最小となる偏光角度 ($\theta = 0$ 度) では IP のバンドは偏光によって消失するが、擬ギャップ由来のスペクトルは偏光に鈍感なためそのまま残ると考えられる。擬ギャップがインコヒーレントな成分由来であるということは、先行研究とも一致する [76]。また T_{pair} と T^* との関係をまとめた図が図 6.14 の (f) となる。いくつかの波数点を調べると、アンチノード近傍では擬ギャップ由来と考えられる、 $T^* = 220$ K という Onset 温度がアンチノード近傍のどの波数領域でも得られた。また、ノード近傍では、 T_c とは異なる T_c より高い Onset 温度 $T_{\text{pair}} = 140$ K がノード近傍のどの波数領域でも得られた。このことから先行研究と同様に、ある波数を境に階段関数的に Onset 温度が変化することが観測された [64]。この違いはアンチノードで発達する擬ギャップの影響から来るものと考えられ、アンチノード近傍では 220 K という擬ギャップの Onset 温度を観測された。一方ノード近傍では、 T_c ではエネルギーギャップは閉じずに 140 K 程度まで開き続けることを観測された。先行研究を含めて考えると、Bi2223 の擬ギャップが現れる波数領域が Bi2201(optimal doped) や Bi2212(optimal doped) に比べて node 近傍に非常に近づいていることがわかる。これは Bi2223 の IP が電荷分布の影響で under doped 領域に寄っていることを示唆する。また、下の表 6.1 で Bi 系銅酸化物高温超伝導体の三層型までの ARPES 測定から得られた Onset 温度をまとめた。最後に、将来的に解決できる問題として、コヒーレント成分だけを偏光でうまく消失さ

Table 6.1: Bi 系銅酸化物高温超伝導体の Onset 温度のまとめ

		T_c (K)	T_{pair} (K)	T^* (K)
Bi2201		32	~120	~190
Bi2212		91	~140	~240
Bi2223	Inner	108	~140	~220
	Outer			~220?

せることで、インコヒーレント成分に含まれると考えられる背後の擬ギャップ状態だけを取り出したスペクトル温度変化測定が期待できる。

Chapter 7

5層型銅酸化物高温超伝導体の

$\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ (0245F) の物性

7.1 多層型銅酸化物高温超伝導体について

30年以上前に銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、エネルギー問題解決の糸口として世界中でその超伝導転移機構の解明が多くの研究者によって競われてきたが、未だその統一した機構は得られていない。銅酸化物高温超伝導体は母物質であるモット絶縁体にキャリア注入することで超伝導が発現することが広く知られているが、未解決問題の中で最も重要な問題として、「母物質であるモット絶縁体中の反強磁性電子と、キャリアを注入する事で発現する高温超伝導電子との関係」が議論となっている。そのため、「反強磁性の中で超伝導電子が共存できるのか」、それとも「反強磁性を乱さなければ超伝導電子は形成されないのか」、という論争が生じた。この論争はそれらのフェルミ面の特徴から「小さなフェルミ面」と「大きなフェルミ面」問題と呼ばれる。しかし、先行研究では、「小さなフェルミ面」とも「大きなフェルミ面」とも異なる、アーキ状のフェルミ面が観測されており、どちらであるか分かっていなかった。さらに、その領域での先行研究の多くは理論と実験間、または異なる手法の実験間で多くの食い違いの結果を見せている。本研究では、銅酸化物の中でも劈開性に優れ ARPES 測定に有利な、頂点フッ素系銅酸化物 ($\text{Ba}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x}(\text{F},\text{O})_2$) の 0245F ($x=5$) を対象とした。不足ドーパの頂点フッ素系銅酸化物超伝導体 0245F では反強磁性と超伝導の共存が Nuclear Magnetic Resistance (NMR) の先行研究から示唆されており、銅酸化物超伝導体の超伝導発現機構の解明に一石を投げると考えられる。

7.2 多層型銅酸化物高温超伝導体の基礎物性

次に測定試料 $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ (0245F) の基礎的な項目について示す。図 7.1(a) は多層型銅酸化物高温超伝導体の結晶構造を示しており、また図 7.1(b) は多層型銅酸化物高温超伝導体に対して NMR の実験から示唆されている相図である。NMR の実験から層間の magnetic coupling が CuO_2 面が増えるにつれ大きくなることで、Antiferromagnetism (AF) が発達していることが示唆されている。そのため単層型や二層型の相図では反強磁性と超伝導状態は離れているが、多層型になると反強磁性と超伝導の共存が示唆されており、銅酸化物高温超伝導体特有の性質として注目されている。また図 7.2 に示すように NMR の Cu のスペクトルのピークの幅は電荷の不均一性と CuO_2 面の平坦性を反映することが示唆されている [55]。このピーク幅は単層型から 5 層型にかけてスペクトルがブロードからだんだんとシャープになっていくことが観測されている。特に 5 層型では超伝導層別に OP のピークはブロードであるのに対し、IP のピークでは非常に鋭いスペクトルが観測されている [55]。銅酸化物超伝導体ではキャリアを CuO_2 面にドーピングの際に電荷供給層の組成の一部を置換したり、過剰酸素を加えたりする。そのために電荷供給層は空間的な不均一性が生じる。その不均一性を単層型や 2 層型の銅酸化物超伝導体では、 CuO_2 面が電荷供給層に隣接しているために CuO_2 面が直接受けると考えられ、このことから多層型では、電荷供給層の不均一性などの影響から外側の CuO_2 面に保護された綺麗な CuO_2 面が内側に実現していることを示唆されている。そのため 3 層 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ で示されるように、銅酸化物の保護された CuO_2 面は、 T_c を増加させている原因を探るための重要なプラットフォームである可能性がある。これらより、3 層以上の多層型の研究は銅酸化物高温超伝導体の未解決問題を解明する上で将来重要になると考えられる [77]。

また銅酸化物高温超伝導体の電荷供給層の不均一性については Scanning Tunneling Microscopy (STM) 研究が有名である。STM から得られた超伝導ギャップとキャリアドーピングのために加えられた過剰酸素の空間分布を辿っていくと過剰酸素、超伝導ギャップがともに空間的に不均一になっていることがわかる [78]。

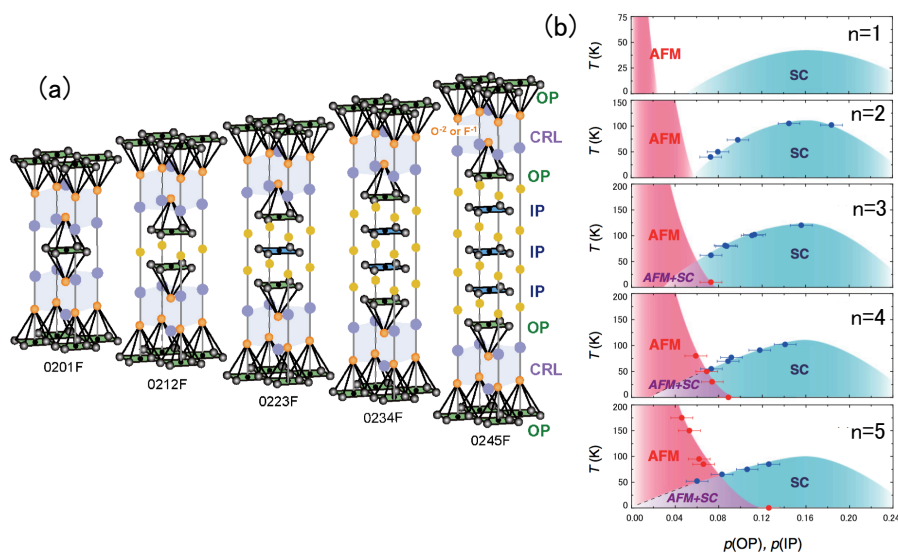


Figure 7.1: (a) 多層型銅酸化物高温超伝導体の結晶構造。[55] の図 1 より引用。(b) 多層型銅酸化物高温超伝導体の相図。[79] の図 10 より引用

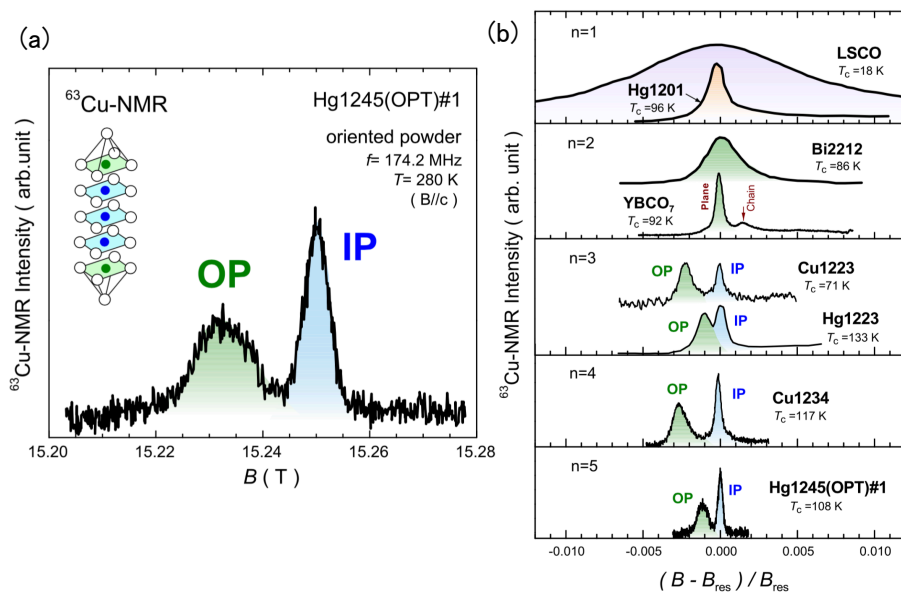


Figure 7.2: (a) NMR の先行研究で得られた、5 層型の銅酸化物高温超伝導体の Cu のスペクトル。[55] の図 3 より引用。(b) (a) と同じく NMR の先行研究で得られた、銅酸化物高温超伝導体の Cu のスペクトルを単層型から 5 層型まで並べた図。[55] の図 4 より引用。

7.3 銅酸化物高温超伝導体の母物質

「多層型銅酸化物高温超伝導体について」の節で話したように、銅酸化物高温超伝導体の母物質であるモット絶縁体は反強磁性秩序を持つことが知られている。そのため、電荷以外にもスピンの自由度についての考慮が必要になる。反強磁性秩序状態を考えるとその単位胞の取り方は一辺の大きさが $\sqrt{2}$ 倍になる (図 7.3)。これにより、波数空間のゾーン境界は $1/\sqrt{2}$ 倍となる。これを波数空間に変換するともとのブリルアンゾーンに対して図 7.4(a) のように反強磁性秩序による境界ができる。そのため、図 7.4(b) のように ARPES で観測された銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面が折り返され、図 7.4(c) のようにポケットが現れると考えられる。しかし、実際にホールドーピング系で反強磁性由来の折り返しがあるかを直接観測した例は存在しない。次に結果的には違ったものの、小さなフェルミ面を観測したのではないかという例を紹介していく。

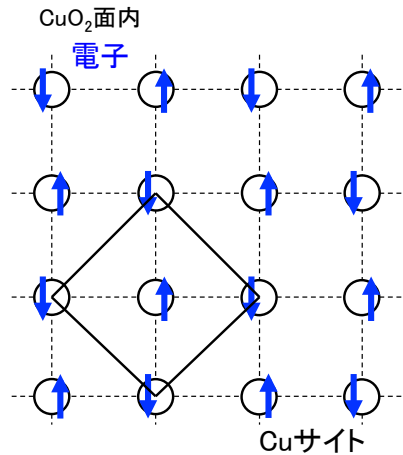


Figure 7.3: 反強磁性秩序を持つ CuO₂ 面

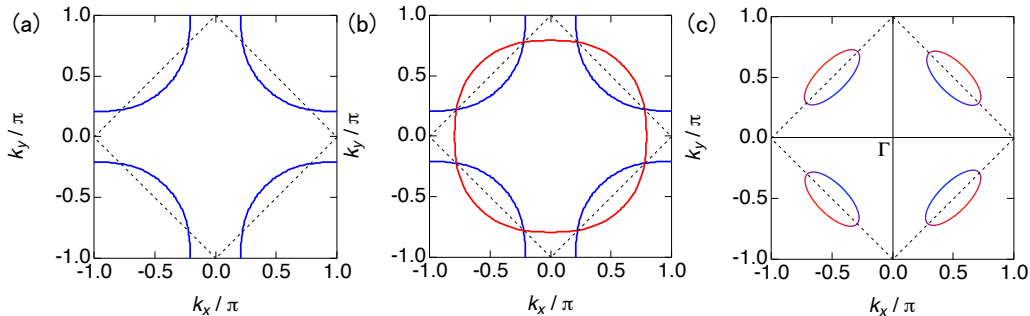


Figure 7.4: 反強磁性境界によるフェルミ面の折り返し。(a) 元のバンド分散 (青線) と反強磁性境界 (点線)。(b) フェルミ面が折り返され、折り返し分散が現れる (赤線)。(c) 元のバンド分散と折り返しのバンド分散が混成することでポケットが現れる。

7.4 「小さなフェルミ面」の先行研究

ホールポケットについての先行研究としては ARPES を用いた Bi2201 のポケットの観測が有名である [80]。この論文では 2009 年に擬ギャップ領域でのポケットが Bi2201 で観測したと報告された。このようにポケットと思われるフェルミ面を観測した一方、「小さなフェルミ面」と異なる点が存在した。それはそのポケットの中心が異なる点である。小さなフェルミ面であれば中心は $(\pi/2, \pi/2)$ となるが、観測されたこのポケットの中心はその点から外れていることがわかる [81][82]。またこのポケットは、その後 Bi-O 層と CuO_2 層の間での結晶格子の歪みの影響で生じたモジュレーション由来であると報告された。これは、先行論文で表面の構造を示す LEED 測定でたくさんの点が表れていることからわかるように、同じ逆格子空間を用いる ARPES でも長周期構造由来のバンドが大量に現れる現象である [49]。この LEED 測定から得られた k ベクトルを取り入れた強束縛近似によるフェルミ面の計算を ARPES によるフェルミ面に重ねると、フェルミ面のポケット形成はモット絶縁体由来でなく表面の超構造由来で説明できることがわかる [49]。Bi 系銅酸化物高温超伝導体一般にこの現象は生じ、図 5.4 のラウエ画像からも一方向の変調を確認できる。一方ポケットが確認されているにも関わらず、Bi 系銅酸化物高温超伝導体試料はバルクの情報がわかる量子振動が確認されていない。

逆に水銀系や YBCO 系の銅酸化物高温超伝導体では、フェルミ面を観測する手法の 1 つである量子振動の観測が確認されている [83]。量子振動とは磁場を印加することで物理量が振動する現象である。SdH 効果はシュヴニコフドハース効果と呼ばれるもので量子振動のうち抵抗が振動するものを指す。この量子振動測定では磁場の逆数に対して周期的に振動することがわかっており、その振動周期はフェルミ面の極致断面積に比例し、フェルミ面を決定する手法の 1 つとなる。この YBCO 系で観測された量子振動は周期が 530 T と求められ、それはブリルアンゾーンの数%に対応する。ここで (π, π) を中心とした大きなフェルミ面を考えるとその面積は 50 % 以上になるため明らかにこの大きなフェルミ面には対応しないことがわかる。そのためモット絶縁体由来の小さなフェルミ面を観測したのではないかと考えられた。しかし実際には、それに対応したポケットは ARPES で確認できていない [84]。結論から言うと、YBCO 系や水銀系では外部磁場によるフェルミ面の再構成によってポケットが生じていると考えられている。YBCO のホール係数測定の温度依存性を調べると、 T_c 以上では正のホール係数を示している。しかし、超伝導転移温度以下で磁場を印加していくと、臨界磁場で超伝導が消えるとともに、負のホール係数となる [85]。これは、相図上でドーパ量 $1/8$ の領域で超伝導の後ろに電荷密度波が隠れているためであると考えられており、外部磁場によって超伝導が壊されることで、YBCO 系や水銀系ではフェルミ面の再構成が起こり、電子ポケットが生じていることを示唆している [86]。つまり、それらは真の基底状態によるものではなく、外部磁場の下で再構築されたフェルミ面によるものであると現在考え

られている。したがって、高温超伝導 (T_c) の超伝導をモット物理学に関連付ける可能性がある、母物質にほんの少しドーピングされた銅酸化物高温超伝導体の「小さなフェルミ面」の実験的観測はこれまで存在していなかった。つまりホールドーピング系銅酸化物高温超伝導体では ARPES とドハース両方でポケット観測に成功した物質は今まで確認されていない。これらをまとめた表が下の表 7.1 になる。

Table 7.1: 銅酸化物高温超伝導体のホールポケット観測例

試料	ARPES	ドハース	論文
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4+\delta}$	×	○	D. Fournier, <i>et al.</i> , Nature Phys. 6 , 905-911 (2010). Nicolas Doiron-Leyraud, <i>et al.</i> , Nature. 447 , 565-568 (2007).
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	×	○	M. K. Chan, <i>et al.</i> , Nat. Commun. 7 , 12244 (2016). N. Barišić, <i>et al.</i> , Nature Phys. 9 , 761 (2013)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$	○	×	J. Meng, <i>et al.</i> , Nature (London) 462 , 335 (2009).

7.5 5層型銅酸化物高温超伝導体の $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ (0245F) について

測定試料 0245F の基礎的な項目について示す。本試料は常盤研究室 (東京理科大学) より頂いた Heavily Under Doped (HUD) ($T_c = 65$ K) 試料の 5 層型銅酸化物高温超伝導体の $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ (0245F) である。本測定の対象である 5 層型頂点フッ素系銅酸化物高温超伝導体の $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ (0245F) の結晶構造を図 7.5 に示す。試料合成は 1100°C から 1200°C の間の温度で 4.5 GPa の圧力下での高压合成である。試料の大きさは 0.3 mm \times 0.5 mm \times 0.04 mm で、測定前に真空中で劈開を行った後、ARPES 測定を行った。劈開方法は従来の方法と同じくアルミポストを試料の上に銀ペーストで固めて、真空中で折ることで清浄表面を得た。図 7.6 で示すように試料の厚み測定を顕微鏡を用いて行った。長い棒を 1000 とすると短い棒は 39.209 の長さであるためサンプル厚みは約 0.04 mm となる。0245F は単結晶試料であるにも関わらず高压合成で作られるため非常に作成が難しく、近年良質な試料が新しく作成された。

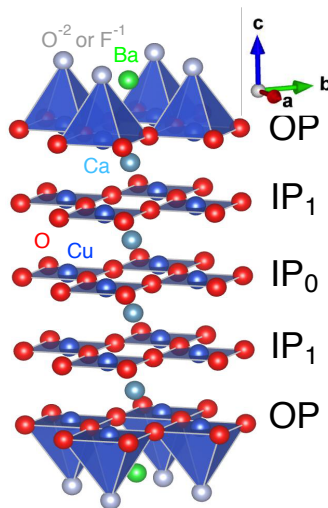


Figure 7.5: 0245F の結晶構造

図 7.5 に示すように、この物質では頂点フッ素と酸素の比でキャリア量が決定される。注入されるキャリア量は、電荷供給層からの距離と共に減少し、5 枚積み重なる CuO_2 面の中でも真ん中の CuO_2 面において最も不足ドーピング状態が実現されると考えられる。それに関連して、反強磁性と超伝導との共存が NMR の先行研究から示唆されており (図 7.7 の相図)、多層型銅酸化物高温超伝導体特有の性質として注目されている。

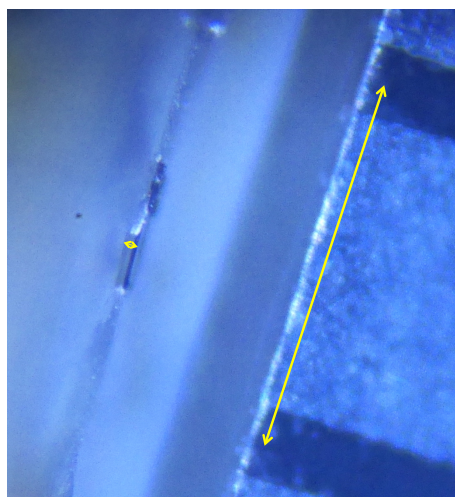


Figure 7.6: 0245F の c 軸厚み

る。以下では 0245F の単位胞内において 5 枚ある CuO_2 面の中で真ん中の CuO_2 面が支配的なバンドを Inner Plane 0 (IP_0)、真ん中を除く内側の二枚の CuO_2 面が支配的なバンドを Inner Plane 1 (IP_1)、外側の二枚の CuO_2 面が支配的なバンドを Outer Plane (OP) と呼ぶ。図 7.7 は NMR 測定から決定した超伝導相の枚数毎の相図であり、矢印で表した点が、本試料 (0245F) の各層のドーピング量である。各層のドーピング量は $p \sim 0.083$ (OP)、 $p \sim 0.053$ (IP) となっている。ただし、NMR の測定からは IP_1 と IP_0 の分離はできていない。また、図 7.7 の相図に示すように母物質は反強磁性物質の Mott 絶縁体であり、頂点フッ素を酸素に置換することでホールが超伝導層へと供給される。ドーピングを増やしていくと金属相へと相転移し、反強磁性相と金属相の間の低温領域で超伝導相が出現する。

次に 0245F の Laue 画像、図 7.8 と MPMS の SQUID 測定、図 7.9 の結果を示す。

Laue 画像から分かるように Bi 系銅酸化物高温超伝導体とは異なり、一方向の変調 (モジュレーション) が観測されず、きれいな 4 回対称を見せている。そのため、この試料では Bi 系銅酸化物高温超伝導体とは異なり一方向の変調があらわれないと考えられる [49]。本実験ではこのラウエパターンから試料の向きを解析し、波数空間で見たい方向を決定している。図 7.9 は MPMS の SQUID 測定結果である。外部磁場は 1 Oe であり、転移がブロードにならない十分弱い磁場で行っている。転移温度は 65 K であり、小さい試料で少しガタガタしているが、2 K 程度で急激に磁化が変化していることがわかる。そのため、非常に純粋な試料であることがわかる。

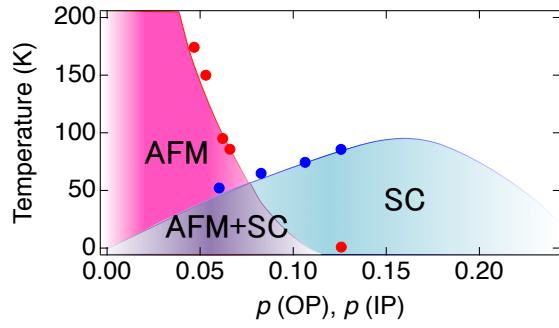


Figure 7.7: NMR 測定から決定された 0245F の相図。 [79]

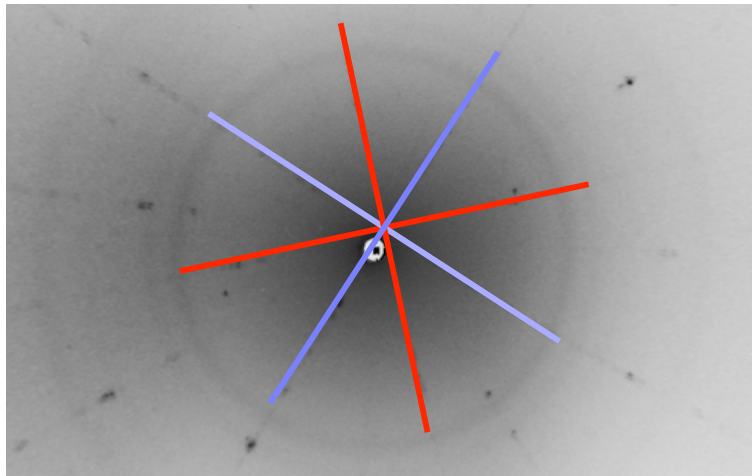


Figure 7.8: 0245F の Laue 画像

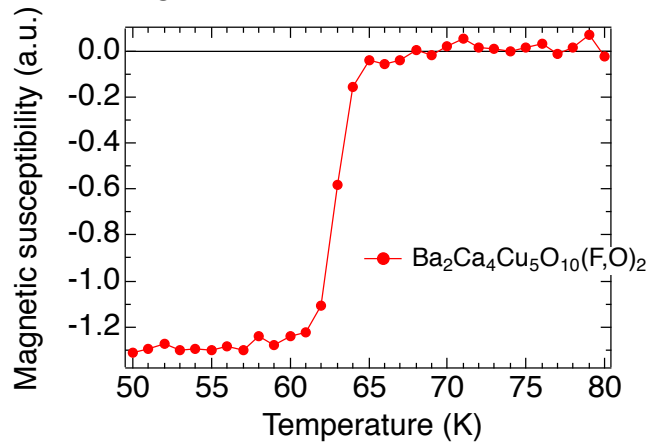


Figure 7.9: 0245F の MPMS の SQUID 測定 (Zero-Field Cooling)

Chapter 8

Ba₂Ca₄Cu₅O₁₀(F,O)₂のARPESと量子振動測定の結果

ここからは測定結果を紹介する。主に、Science (S. Kunisada *et al.*, Science **369**, 833-838 (2020).) に出版した内容である [87]。

8.1 レーザー ARPES 測定から得られた 0245F の電子状態

レーザー ARPES のデータは Bi2223 の測定と同じくすべて実験室で行ったものである。本測定でのエネルギー分解能は約 1.4 meV となる。また、装置からデータへの影響を除去するために金をリファレンス試料として用いた。ただし、図 8.2(a) はバックグラウンドであるフェルミエネルギーから -0.15 eV 付近での規格化を施して、折り返しバンドが見やすくなるように調整した。図 8.1 の左の図は実際に ARPES 測定から得られたフェルミ面で、右の図はそのピーク位置から決定したフェルミ面である。3 枚見えるフェルミ面の内、ドーパ量の関係から $(0, 0)$ に近い方から OP、IP₁、IP₀ が支配的なバンドであると考えられる。OP は従来見えていたフェルミアークが観測された。一方 IP₁、IP₀ に関しては二枚の反強磁性由来の $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 倍の境界で折り返されたポケットを観測した。これらはブリルアンゾーンの $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 倍で折り返されていることから、反強磁性由来の折り返しであると考えられ、NMR の先行研究と一致している [79]。

図 8.2 と図 8.3 は、Laser ARPES による最低温度 ($T = 5$ K) での測定結果である。図 8.2(a) はフェルミ準位の近くを足し合わせた ARPES 強度をプロットしている。図 8.3 の (i, j, k) を見ると、OP、IP₁、IP₀ のバンド分散を確認できる。また図 8.3 の (f, g, h) のように ARPES 画像のカラースケールを変更することで、フェルミポケットの裏側が鮮明にみえる。このように、ARPES において反強磁性由来の折り返しバンドの強度がメインのバンドよりも強度が弱くなる現象は、反強磁性状態のグリーン関数に波

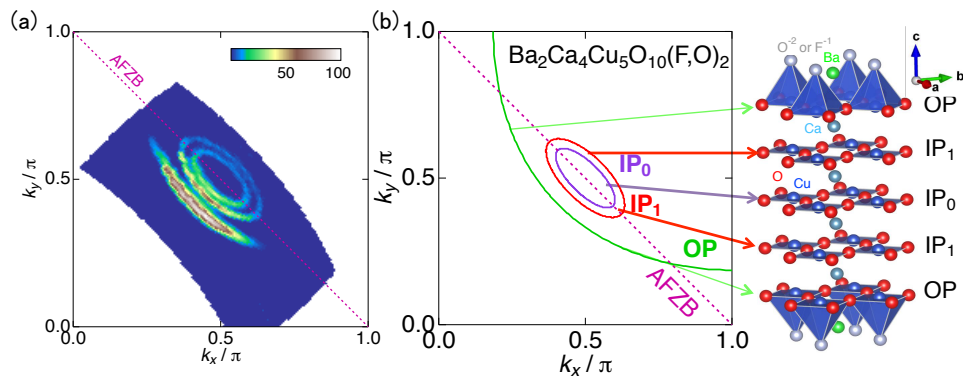


Figure 8.1: Laser ARPES 測定から得られた 0245F のフェルミ面。(a) E_F について 10 meV のエネルギー内で ARPES 強度を足し合わせるによって得られたフェルミ面。(b) 得られたフェルミ面の大きさから各バンド分散に支配的な超伝導面を決定した。

数に依存したウェイトが現れるためであることが理論計算から知られている。特にこの現象はエレクトロンドープ系の銅酸化物高温超伝導体でよく研究されているが、どの測定においてもピークはボケており、ここまで鋭い分散は今まで観測されていなかかった [88][89]。このことから、多層型の内側の面の平坦性を伺うことができる。またローレンツ曲線でフィッティングしたポケットのピークがはっきりと見えるが、フェルミアークに対応するピークは観測されていない（緑色の破線の矢印）。折り返しに対応するピークは、図 8.3 の (c, d, e) に示す E_F の運動量分布曲線（MDC）にもはっきりと確認できるが、フェルミアークの OP にはそのような特徴がないことがわかる。最初に、観測されたポケットが NMR の実験から示唆されているように AF で折り返された固有のフェルミ面であることを証明するために、他の可能性を潰していく [79]。図 8.2(b) のポケットと図 8.3(1) のバンド分散は両方とも AF ゾーン境界（AFZB）を垂直に横切っている。これらの構造は、AFZB を境に折りたたまれた 1 つのバンドの証拠の一つである。もし、図 8.4 の (a, b) のように 2 つのバンドがクロスするような構造であれば、垂直に横切らないことが分かる。さらに、図 8.3 の (m, n) で示すように AFZB ラインに沿ったバンド分散は、ノードカットに沿ったものに匹敵する非常に鋭いピークを持つ MDC を示している。これも、オーバーラップしたバンドでは予想されない。また表面再構築のシナリオも、図 8.3 の (c, d, e) の赤色の破線の矢印に注目するとフェルミアークの折り返しがないという事実から除外できる。AF 秩序の特徴は、NMR 測定によって IP だけでなく OP からも検出されているが、IP からの NMR シグナルは OP よりはるかに強く、ARPES の結果と互換性があることが分かる [79]。また、ARPES の結果からだけでは Flux Phase に起因するフェルミポケットと区別することはできないが、

NMRで反強磁性が明確に観測されていることから、今回のポケットは反強磁性に起因するポケットである事が推測される [90][91]。

図 8.3(a) に示すように、ホールキャリアは F サイトの O 置換によってドーピングされるため、BaF ドーパント層に近い外側の CuO_2 面は内側の CuO_2 面よりもドーピングされる [92][93]。したがって、最小のポケット、大きなポケット、およびフェルミアークは、主に最も内側の CuO_2 面 (IP_0)、2 番目の内側の CuO_2 面 (IP_1)、および最も外側の CuO_2 面 (OP) によってそれぞれ形成される必要がある。また通常、図 8.5 の Bi2212 で示されているように、相関効果が強くなり、電子散乱が強くなるため、スペクトルピークはキャリアが少なくなるほどブロードになる。さらに、銅酸化物高温超伝導体の UD の試料を使用して ARPES 測定を行うと、ノードのフェルミ波数 (k_F) が AFZB に近づき、 (π, π) ベクトルによる AF の fluctuation がかなりの電子散乱を引き起こすホットスポットを形成することが知られている。しかし、図 8.3 の (b) では興味深いことに、反対の傾向が見られる。ノードスペクトルのピークは、フェルミアークよりもポケットの方が鋭く、最小のポケットが最も鋭くなる。これは図 8.5 の (1) に示すように最適ドーピングされた Bi2212 よりもさらに鋭くなる。これは、NMR の実験から示唆されているように IP が実際に非常にきれいで、寿命の長いキャリアを持っていることを示唆する [55]。そのため AF の fluctuation の抑制は、IP での散乱を少なくするもう 1 つの要因である可能性があることがわかる。

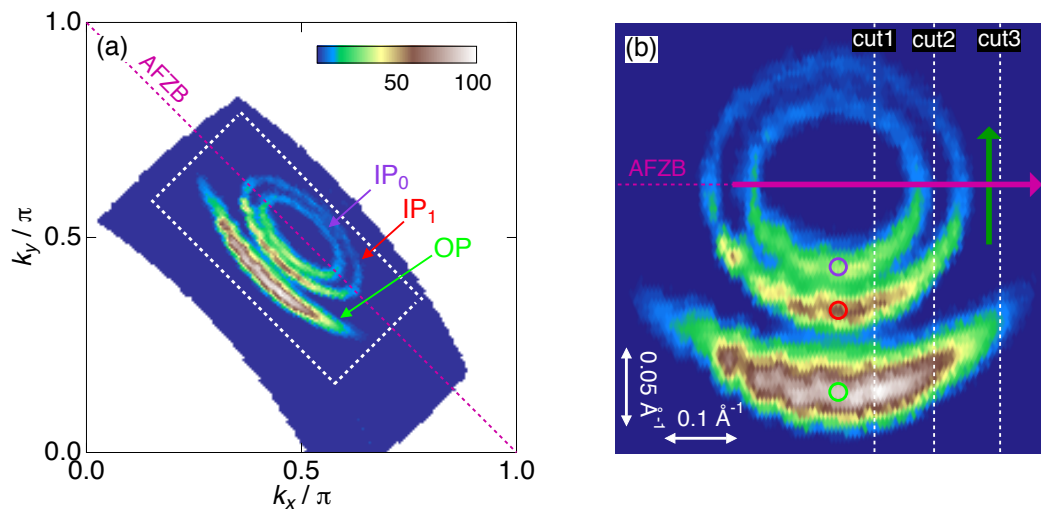


Figure 8.2: レーザー ARPES によって明らかにされた小さなフェルミ面。(a) E_F について 10 meV のエネルギー内で ARPES 強度を足し合わせることによって得られたフェルミ面。矢印は図 8.3(a) に示されている最も内側の平面 (IP_0)、2 番目に内側の平面 (IP_1)、および最も外側の平面 (OP) によって支配されるフェルミ面を指す。(b) 図 (a) の白い破線の長方形で囲まれた領域の拡大画像。横軸と縦軸の目盛りは、白い両方向矢印で示されている。[87] の図 1 より引用

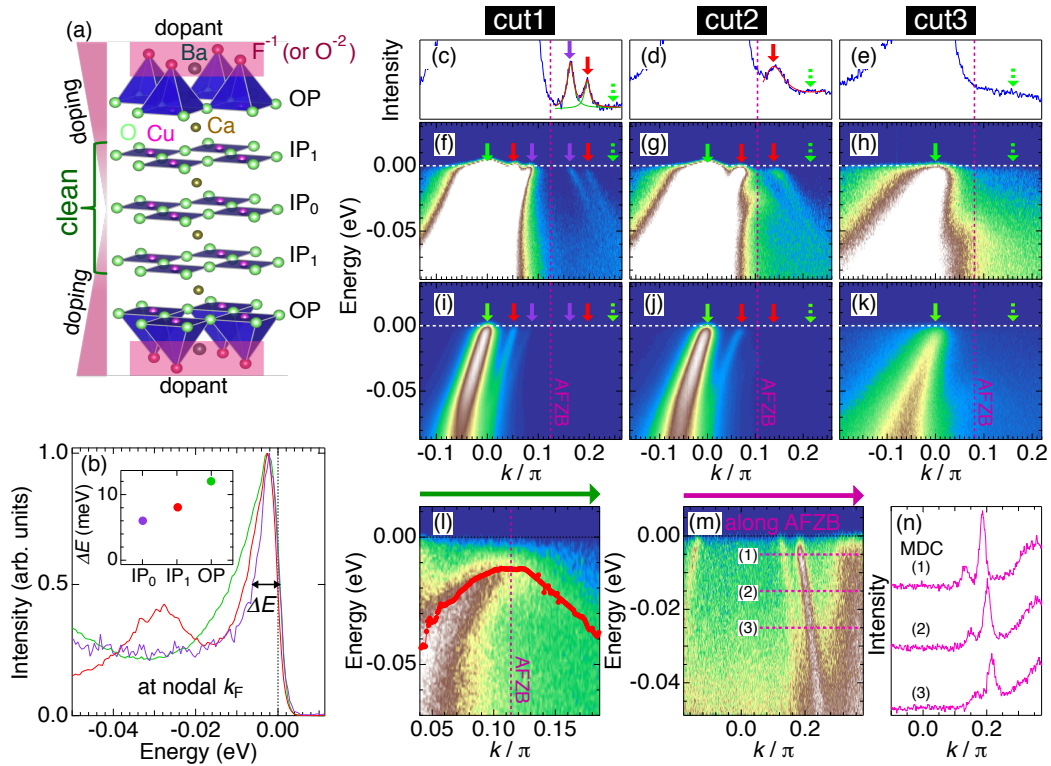


Figure 8.3: レーザー ARPES によって明らかにされた小さなフェルミ面。(a) $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ の結晶構造の 5 枚の CuO_2 面。(b) 小さいフェルミポケットと大きいフェルミポケット (それぞれ IP_0 と IP_1) とフェルミアーク (OP) のノードの EDC。挿入図は、各フェルミ面 (のスペクトルピーク (ΔE) のエネルギー幅をプロットしている。赤のスペクトルの -0.03 eV 付近のブロードなピークは、 IP_1 のバンドよりもエネルギー的に低い IP_0 のバンドのエネルギー状態に由来する。(c, d, e) 図 (f, g, h) の E_F での MDC。(f, g, h) 図 (i, j, k) と同じ画像であるが、折りたたまれたバンドを強調するためにカラースケールが変更している。白色は、図 (f)、(g)、(h) の 0.019 倍、0.031 倍、0.160 倍の強度で表示している。(i, j, k) 白い破線 (cut1、cut2、および cut3) で図 8.3(b) に示されている運動量カットに沿って得られた ARPES 分散。(l, m) それぞれ緑および紫の矢印で図 8.3(b) に示されている運動量カットに沿って描かれた ARPES 分散。(n) 図 (m) の破線に沿った MDC。[87] の図 1 より引用

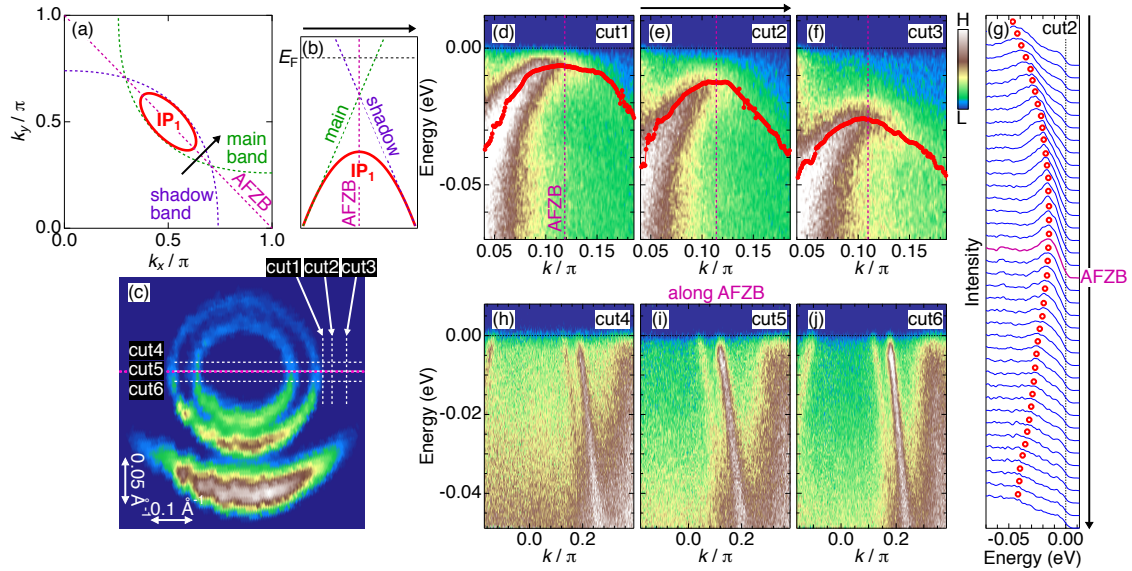


Figure 8.4: 図 8.3 とは異なるカット方向の ARPES データとシャドウバンドについて。(a)ARPES によって決定された 2 番目に内側のポケット IP₁ のフェルミポケット (赤い実線の曲線)。点線の曲線は、AFZB (ピンクの点線) で折り返されたメインバンド (緑) とシャドウバンド (紫) の大きなフェルミ面を示す。(b) 図 (a) の矢印に沿ったフェルミポケット (赤い実線の曲線) のバンド分散。点線は、AFZB (ピンクの点線) で折り返されたメインバンド (緑) とシャドウバンド (紫) を示す。(c) レーザー ARPES によるフェルミ面マッピング (図 8.2 の (b) と同じ図)。(d, e, f) 図 (c) の破線位置での運動量カット (それぞれ cut1、cut2、および cut3) に沿った ARPES 分散。赤い点は、エネルギー分布曲線 (EDC) のピーク位置から決定したバンド分散をトレースしている。(g) 図 (e) から得られた EDC。赤い丸で示されたピーク位置は、図 (e) にプロットされたバンド分散のトレース位置と同じである。(h) ブリルアンゾーン (BZ) の折り返し側の図 (c) の cut4 に沿った ARPES 分散。(i) 図 (c) の cut5 に沿った ARPES 分散。(AFZB 直上) (j) BZ のメイン側の図 (c) の cut6 に沿った ARPES 分散。[87] のサプリメント図 2 より引用

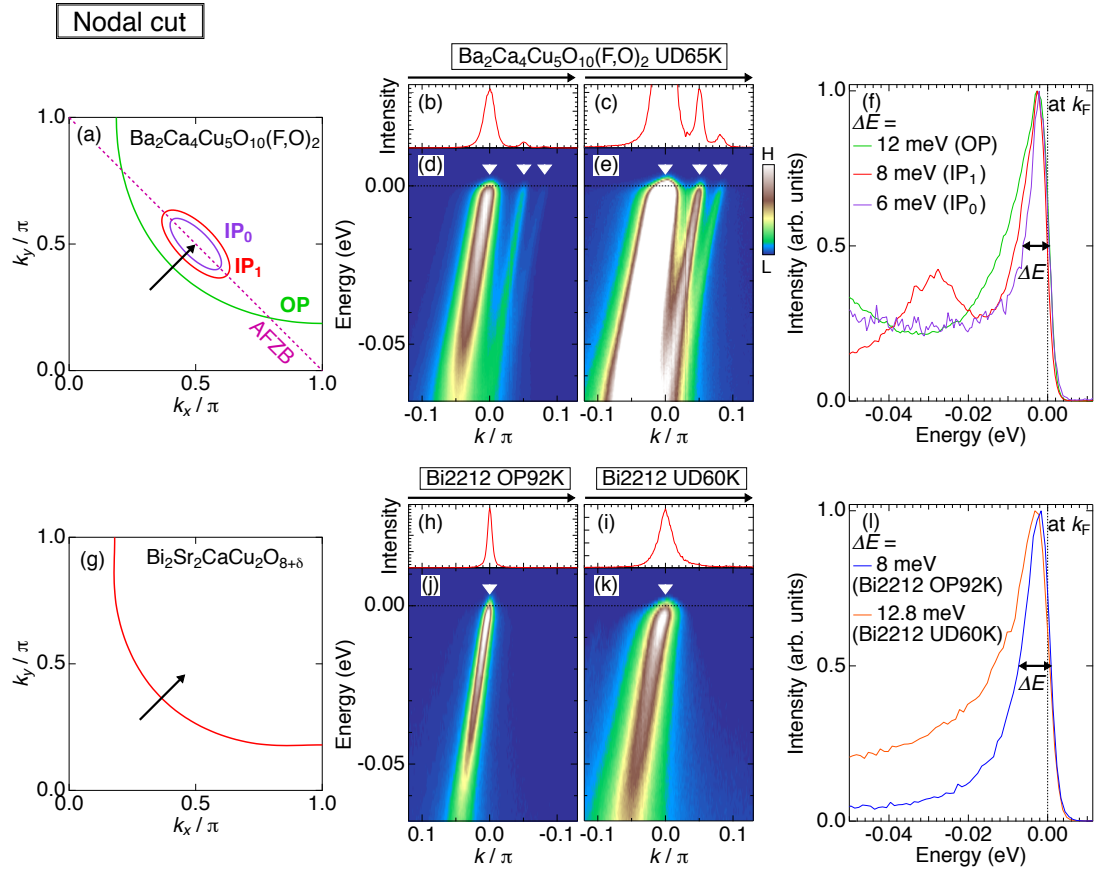


Figure 8.5: 5層型サンプルと Bi2212 の間のノードスペクトルの比較。(a) $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ のフェルミ面。(b, c) それぞれ図 (d) と図 (e) の ARPES 画像の E_F 上の運動量分布曲線 (MDC)。(d) ノード運動量カットに沿った ARPES 分散 (図 (a) の矢印)。(e) 図 (d) と同じ画像だが、フェルミポケット (図 (a) の IP_0 と IP_1) の分散を明確に示すためにカースケールを変更した。(f) フェルミアーク (OP)、大きい方のポケット (IP_1)、小さい方のポケット (IP_0) について、図 (d, e) の矢印で示されたノードの k_F 点でのエネルギー分布曲線 (EDC)。これら3つの EDC のエネルギー幅 (ΔE) の大きさは図中に示す。例として、 IP_0 の ΔE を矢印で示す。(g) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ のフェルミ面。(h, i) それぞれ図 (j) と図 (k) の ARPES 画像の E_F での MDC。(j, k) $T_c = 92 \text{ K}$ の最適にドーピングされた Bi2212 (Bi2212 OP92K) および $T_c = 60 \text{ K}$ のアンダードーピング Bi2212 (Bi2212 UD60K) の (g) の矢印で示すノード運動量カットに沿った ARPES 分散。(l) それぞれ図 (j) と図 (k) の矢印でマークされた Bi2212 OP92K および UD60K のノードの k_F 点での EDC。これら2つの EDC のエネルギー幅 (ΔE) の大きさは図中に示す。例として、Bi2212 OP92K の (ΔE) を矢印で示す。ここに示されている $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ および Bi2212 のすべてのデータは、レーザー ARPES によって $T = 5 \text{ K}$ で測定した。[87] のサプリメント図3より引用

8.2 量子振動測定とホール抵抗測定から得られた0245Fのバルクの電子状態

次にバルクの情報がわかり、ARPESと同じくフェルミ面の形状が確認できる量子振動測定をおこなった。量子振動の測定は、最大60 T (36 ms のパルス幅) のパルス磁場で、小濱准教授との共同研究で物性研究所国際超強磁場科学研究施設で行った。トルク磁力計の実験には、市販の piezo 抵抗カンチレバー (SEIKO PRC-120) を使用した [94]。カンチレバーは、サンプルの異方性磁化の結果として磁気トルク (τ) を直接検出し、ドハースファンアルフェン (dHvA) 振動として知られる磁気量子振動が観察される。図 8.6 は、図 8.7(a) の元データからバックグラウンドを差し引いた後のデータである。バックグラウンドは、32 ~ 60 T の磁場範囲で生データの各曲線に 2 次関数をフィッティングすることによって得た。またシュブニコフドハース効果 (SdH) を検出するためにトンネルダイオード発振器 (TDO) を利用した [45]。TDO 回路の一部である 8 巻のコイルに単結晶を取り付けた。発振器は、通常の状態では 80 MHz の周波数で共振し、サンプル内の超伝導の出現に応じて 160 kHz ジャンプする。SdH 効果により面内抵抗率が変化すると、それに応じて共振周波数がシフトしていく。図 8.7 はドハースファンアルフェン効果 (dHvA)、図 8.8 はシュブニコフドハース効果 (SdH) を確認するためトルクと非接触抵抗測定をそれぞれ行った結果である。どちらの実験でも量子振動が検出された。また、図 8.9 では外部磁場とサンプル平面の角度を変えて測定することで 2 次元のポケットが示された。ここで図 8.6 は dHvA の外部磁場を 60 T までかけた結果である。また図 8.6(b) は図 8.6(a) の振動を高速フーリエ変換 (FFT) した結果であり、周波数 $F_0 = 147$ T と $F_1 = 318$ T に主に 2 つのピークがある。これは、ブリルアンゾーンの 2.1 % と 4.5 % をカバーするフェルミ面の大きさに対応する。驚くべきことに、これらの値は ARPES の結果 (2.2 および 4.7 %) とほぼ完全に一致していることがわかる。また、図 8.7(b) の伝導電子の質量解析から dHvA 測定から IP_0 の $0.69 m_0$ と IP_1 の $0.74 m_0$ が得られた。これらの結果は、ARPES の測定結果を自由電子モデルでフィッティングした時に得られる 2 つのポケットの質量、約 $0.7 m_0$ と良く一致していることを確認した。また他にも、散乱率に比例するディンクル温度 (T_D) および平均自由行程の逆数 (l) にも ARPES と量子振動の一貫性が見られる。図 8.7(c) の解析からディンクル温度と平均自由行程の逆数の値は、大きいポケット ($T_D = 11.8$ K, $l = 160$ Å) よりも小さいポケット ($T_D = 6.5$ K, $l = 210$ Å) の方がそれぞれ低く、長くなると推定される。この結果は小さいポケットでより鋭いピークを示す ARPES スペクトルの結果、図 8.5(f) と一致し、 IP_0 は IP_1 よりもきれいな面であるという議論と一致している。また、これらの値は、Y123 ($T_D = 6.2$ K, $l = 200$ Å) の値と同等であり、Hg1201 ($T_D = 18$ K, $l = 85$ Å) の値よりもそれぞれ低く、長くなっている [95]。つま

り、保護された IP のキャリアが、そのような Heavily under doped (HUD) 領域でも非常に高い移動度を持っていることを確認した。

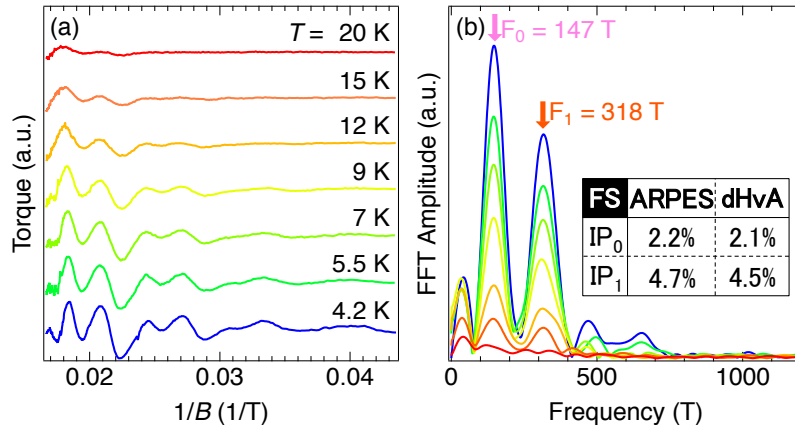


Figure 8.6: 図 2. 量子振動によって明らかにされた小さなフェルミポケット。(a) バックグラウンドを差し引いた後の磁気トルクシグナル (dHvA)。測定中、磁場方向と c 軸との間の角度は 7° にした。(b) 図 (a) で観測された量子振動の FFT スペクトル。矢印は 2 つの主要なピーク (F_0 と F_1) を示す。挿入図は、dHvA と ARPES によって推定された 2 つのフェルミポケットの面積を、ブリルアンゾーンの面積の % として示している。 F_0 と F_1 以外の小さなピークはノイズとして考えられる。 F_1 より高い周波数の場合、小さなピークは F_0 と F_1 の高調波を表す可能性がある。しかし、今回の測定ではピーク位置が温度とともに変化しているため、これらのピークが生データのノイズの影響を受けているか、ノイズのアーティファクトである可能性があることを示している。 F_0 未満の小さなピークは温度に対して安定しているが、バックグラウンドの差し引き方によって敏感に変化するため、本質ではないと考えられる (図 8.7(a) がバックグラウンドを差し引く前の生データである)。また、各量子振動スペクトルのバックグラウンドとして多項式曲線を仮定した。そのため、低周波数の波状構造の強度は、バックグラウンド差し引き後に必ずに残されることになる。重要なことは、2 つのメインピーク (F_0 と F_1) の周波数が、データのノイズとバックグラウンド差し引きの方法の両方に対してロバストであることである。[87] の図 2 より引用

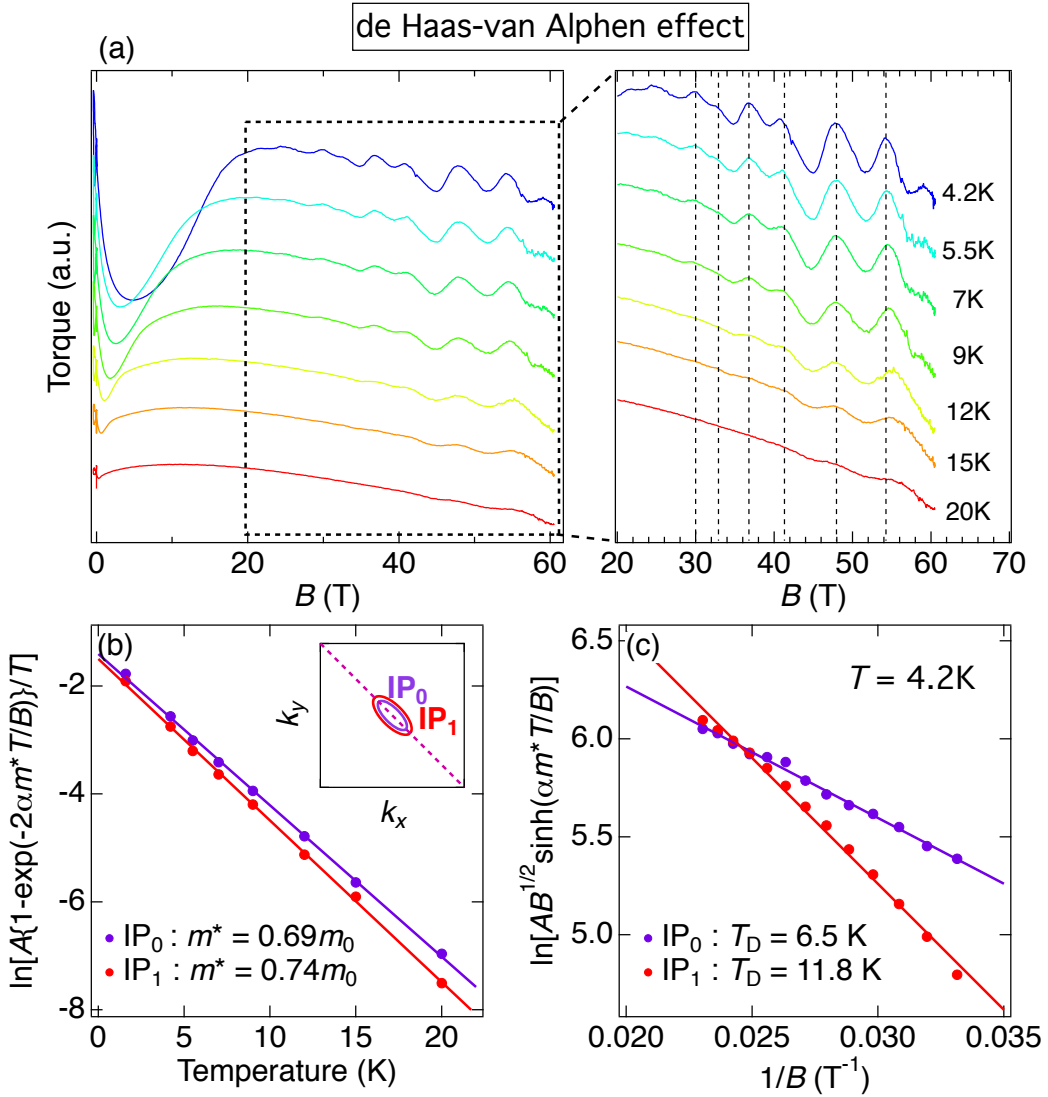


Figure 8.7: de Haas-van Alphen 効果の量子振動。(a) 60 T までの高磁場における選択された温度での磁気トルクシグナル (ドハースファンアルフェン効果: dHvA)。磁場と結晶の c 軸間の角度は 7 度に設定した。低磁場での広い落ち込みは、不可逆磁場に起因する。右のパネルは、左のパネルの破線領域を拡大している。(b) dHvA における量子振動振幅の温度依存性。Lifshitz-Kosevich の式 [25] での解析を行うと、IP₀ の有効質量は $0.69 m_0$ 、IP₁ の有効質量は $0.74 m_0$ になる。ここで、 m_0 は自由電子の質量である [96]。挿入図は、ARPES によって決定された IP₀ および IP₁ のフェルミポケットを示す。(c) $1/B$ の関数としての dHvA の量子振動振幅のディングルプロット。 $T = 4.2$ K でのデータから、IP₀ と IP₁ でそれぞれ 6.5 K と 11.8 K のディングル温度 (T_D) が得られた。[87] のサプリメント図 4 より引用

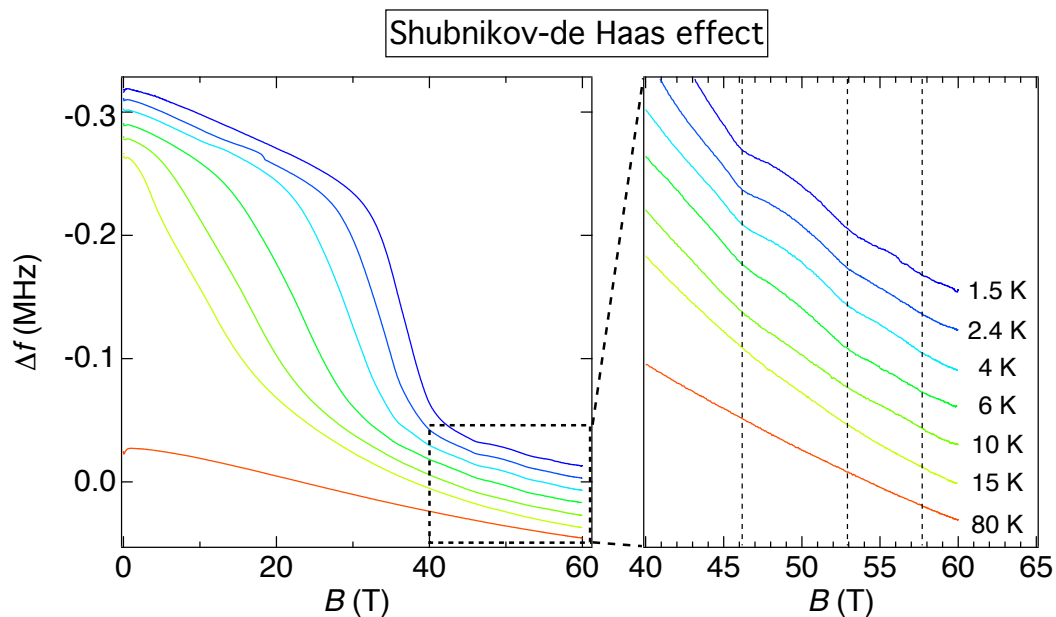


Figure 8.8: Shubnikov-de Haas 効果の量子振動。トンネルダイオード発振器 (TDO) の共振周波数は、サンプルの面内抵抗率の変動に比例すると見なすことができる。この振動は Shubnikov-deHaas 効果によるものであり、磁場は結晶の c 軸に沿って印加した。このプロットでは、縦軸は振動数のシフト (Δf) に対応している。磁場 B による Δf の大幅な減少は、超伝導の抑制によって引き起こされ、上限臨界磁場を示す。右のパネルは、左のパネルの破線領域を拡大している。[87] のサプリメント図 4 より引用

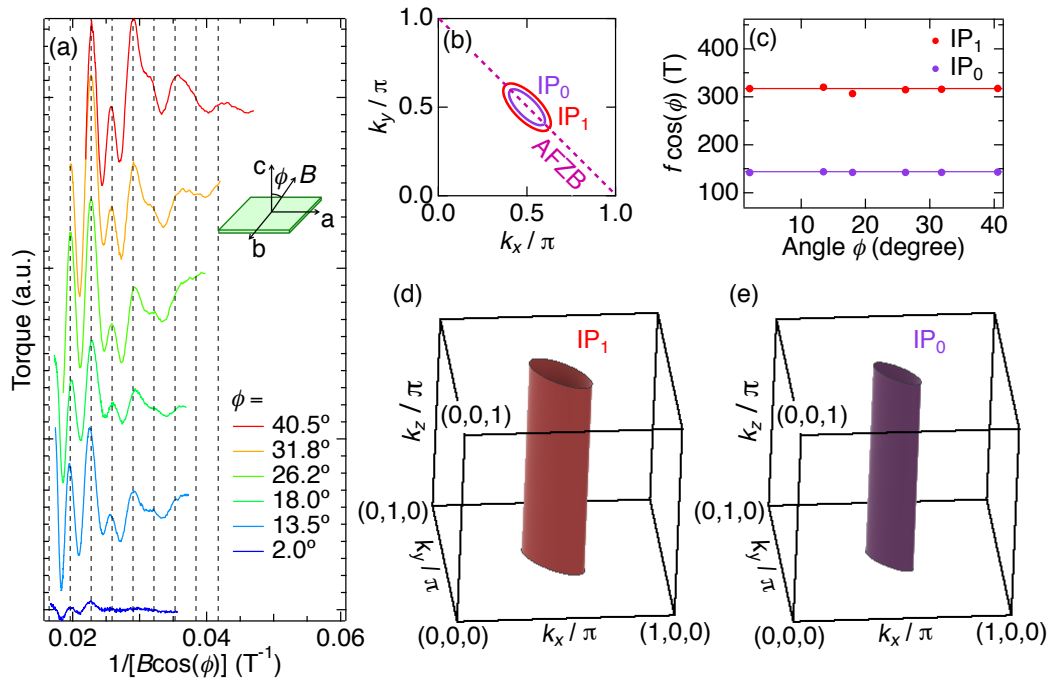


Figure 8.9: 角度に依存する量子振動によって明らかにされたフェルミポケットの二次元構造。(a) 外部パルス磁場と結晶の c 軸の間のいくつかの角度 (ϕ) での dHvA の磁気トルク測定の結果 (ϕ は挿入図で定義した)。データは $T = 10$ K で測定した。(b) ARPES によって決定された IP_0 および IP_1 のフェルミポケット。(c) 2つのポケットの量子振動周波数 f に $\cos(\phi)$ を掛けた角度依存性。 ϕ を伴う定数 $f \cos(\phi)$ は、両方のポケットが2次元構造を持っていることを示す。(d, e) それぞれ IP_1 および IP_0 の2次元フェルミポケット角度に依存する磁気トルク測定によって得られたフェルミ面。[87] のサプリメント図5より引用

YBCOの議論では、外部磁場によって超伝導が壊されることで、YBCO系や水銀系ではフェルミ面の再構成が起こり、電子ポケットが生じていることを示唆する結果となっている。そのため、0245Fのホール抵抗測定を行い、実際にドハース振動がホールポケット由来であるかどうかを確かめた。単結晶のホール抵抗は、55 Tまでのパルス磁場で温度を固定して測定をおこなった。図8.10は実際に測定したサンプルの写真であり、サファイア基盤の上に銀ペーストを4方向からつけることで4端子での測定を行った。図8.11の結果で確認できるように、YBCOでの議論とは異なり、本試料の電荷キャリアは、温度に関係なく常にホールタイプである。 $R_{xy}(B)$ の値は、超伝導状態ではゼロであり、渦糸がバルクで流れると有限になる(10 Kで約15 T、4 Kで約30 T)。磁場をさらに増加させると、 $R_{xy}(B)$ の値は増加し、最終的には上限臨界磁場(10 Kで約30 T、4 Kで約40 T)で T_c を超える通常状態に達し、バルクの超伝導を完全に抑制する。また最低温度(4 K)で $R_{xy}(B)$ は、ノイズ以外に $B = 40$ Tを超える全体的な振動を示しているが、これはおそらく量子振動によるものであると考えられる。また磁場に対するホール抵抗の振る舞いによって確認されるように、YBCOとは異なり高磁場でも符号の反転がないことがわかる。したがって、量子振動によって捕捉されたフェルミポケットは、YBCOで報告されている電子型キャリアの再構成されたフェルミ面ではなく、ARPESによって検出されたものと同じであることが分かる。また、一般に、マルチバンドシステムのホール効果を解釈するときは注意が必要となる。 $R_{xy}(B)$ は通常、2種類のキャリア(ホールとエレクトロン)を持つシステムで B に対して非線形(または曲線)になる。たとえば、ホール型とエレクトロン型の両方のキャリアを持つことが知られている電子ドープ銅酸化物の $R_{xy}(B)$ は、著しく湾曲する[85]。これらの結果とは対照的に、5層型の $R_{xy}(B)$ は最大磁場($B = 55$ T)までずっと正の勾配を持つほぼ完全な B に対して線形性を示す。これは、5層型の5つの CuO_2 面すべてのキャリアがホール型であることを示している。また、 T_c 以下の $R_{xy}(B)$ は全体として正の傾きを持ち、超伝導を完全に抑制する高磁場で T_c 直上と同じ値に達することが確認できる。このことから、 T_c 以下のキャリアタイプは外部磁場によって変化せず、 T_c 以上の金属状態と同じポケットである必要があることを示している。

また温度によるフェルミ面の変化を調べるために、パルス磁場で測定された図8.12(a)の $R_{xy}(B)$ プロットの傾きから、ホール係数 $R_H(T)$ の温度依存性を推定した(図8.12(b)参照)。比較のために、 $R_H(T)$ も、パルス磁場測定に使用したものとまったく同じサンプルピースについて通常のPPMS装置で測定しており、図8.12(b)で重ねて表示した。パルス磁場を使用したデータの場合、 $R_H(T)$ の値を2つの異なる方法で推定した(図8.12参照)。PPMSの結果を含めて、これら3つの異なる解析間で一貫性を得ることができた。これらのデータには、2つの重要な意味がある。まず、9 Tまでの $R_{xy}(B)$ と55 Tをフィッティングすることによって推定された $R_H(T)$ データ間の一貫性により、 $R_{xy}(B)$ が高磁場までほぼ完全に B 線形であることが確認される。また図8.12(b)のホー

ル係数の温度依存性が T_N 全体で顕著な変化を示さないことを考えると、今回観測されたフェルミポケットはネール温度 T_N (~ 135 K) を超えて持続することが示唆される。

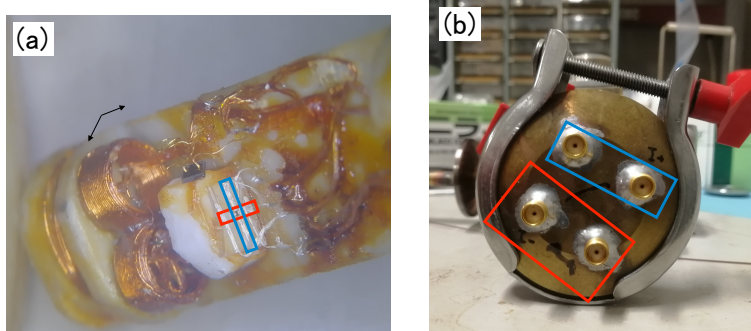


Figure 8.10: 0245F のホール抵抗測定のための試料準備。(a) 水色の四角と赤色の四角の中心にある黒い点が試料である。(b) ホール抵抗測定に利用したロッドの端。図 (a) の赤色の両端と水色の両端から配線を伸ばし図 (b) の4つの端子に繋げた。

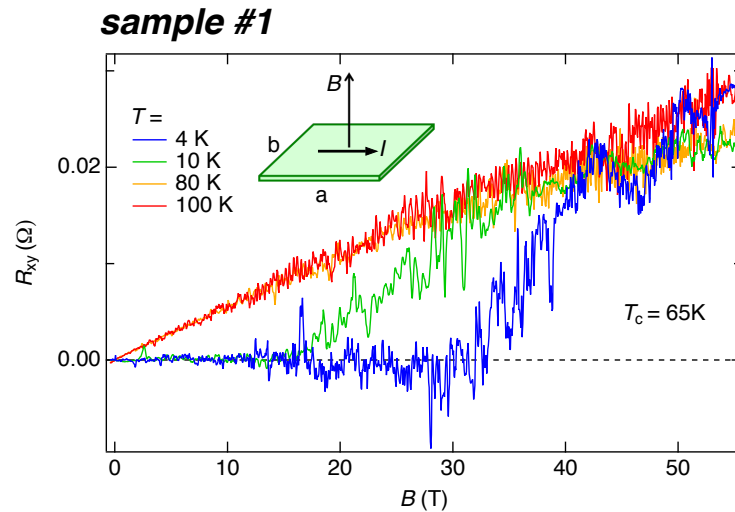


Figure 8.11: ホール抵抗測定によって明らかにされた、高磁場でも変化しないフェルミポケットのホールキャリア。試料 (サンプル#1) に対して、 T_c ($= 65$ K) の下から上まで、いくつかの温度で55 Tまでのパルス磁場 B に対するホール抵抗 (R_{xy}) 測定を行った。[87] のサプリメント図6より引用

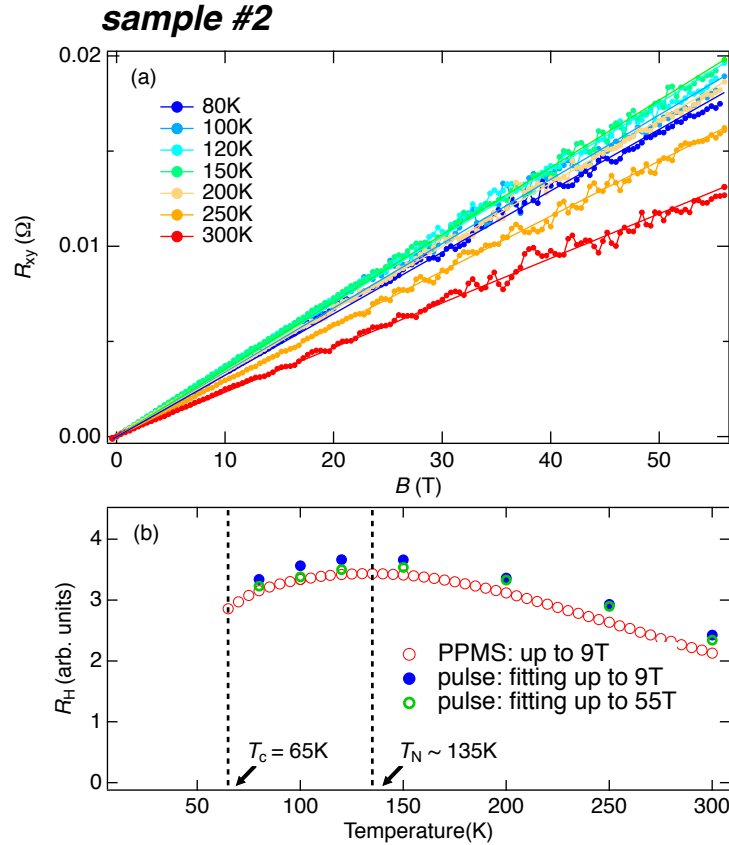


Figure 8.12: ホール抵抗測定によって明らかにされた、高磁場でも変化しないフェルミポケットのホールキャリア。(a) サンプル#1とは異なる試料 (サンプル#2) に対して、 T_c を超えるいくつかの温度で $R_{xy}(B)$ の測定を行った。各温度での $R_{xy}(B)$ は直線で近似される。(b) 図 (a) の $R_{xy}(B)$ プロットの傾きから推定したホール係数 $R_H(T)$ 、および同じサンプル (サンプル#2) を PPMS 装置で測定した、ホール係数 $R_H(T)$ の温度依存性。パルス磁場を使用したデータから、 R_H の値を2つの異なる方法で推定した。一つ目の方法は、 $R_{xy}(B)$ を $B = 9\text{ T}$ (青い円) までの直線でフィッティングを行い、 R_H を推定した。PPMS 測定 (赤い円) は、同じ 9 T の磁場で行った。もう1つの方法は $B = 55\text{ T}$ (緑の円) の最も高い磁場までのフィッティングから推定を行った。[87] のサプリメント図6より引用

8.3 放射光 ARPES 測定から得られた 0245F の全体の電子状態

低エネルギーレーザーを使用する ARPES (laser-ARPES) は、放射光を使用する場合 (synchrotron-ARPES) に比べて、エネルギー分解能と運動量分解能の点で大きな利点がある。一方、レーザー ARPES では励起された光電子のエネルギーが低いため、観測可能な運動量空間が制限され、ブリルアンゾーン (BZ) 全体をカバーすることができない。そのため、バンド構造全体を測定するには、分解能は犠牲にして、より高いエネルギーの光を備えた放射光 ARPES が必要となる。そこで、放射光を使用してバンド構造の全体を確認した。放射光 ARPES 測定は、ダイヤモンドライトソースのビームライン I05 の高分解能ブランチで行った。アナライザーは Scienta R4000 であり、使用した光エネルギーは 70 eV と 100 eV である。実験では、全体的なエネルギー分解能は約 12 meV であった。また、放射光では光エネルギー ($h\nu$) を変えることができるため、光電子放出におけるマトリックスエレメント効果でバンド選択測定が可能になり、各バンド分散の ARPES 強度を選択的に強くしたり弱くしたりすることができる [52]。この効果を用いることで 70 eV の $h\nu$ では、フェルミアークのバンド (OP) を抑制してフェルミポケットを選択的に観察するだけでなく、ポケットの裏側の ARPES 強度を高めるのにも最適であることがわかった (図 8.13 の (a) および (c))。このデータでは明らかに $(\pi/2, \pi/2)$ を中心にポケットが形成されていることが分かる。ただし、放射光 ARPES の分解能が限られているため、レーザー ARPES で観測された 2 つのポケットを別々に選別することはできなかった。また図 8.13(b) のポケットを横切る $(-\pi, \pi)$ から $(\pi, -\pi)$ に沿ったエネルギー分散は、図 8.14(b) の $h\nu = 100$ eV で見られる大きな放物線分散とは対照的であり、フェルミアークのバンドを選択的に観測していることが分かる。さらにフェルミポケットのバンド形状全体を明らかにするために、図 8.13(d) に示すように複数のブリルアンゾーンにわたって AFZB に沿った周期的なパターンを持つ ARPES 分散を確かめた。また ARPES データへのタイトバインディングフィッティングによって決定したバンドを、図 8.16(a) に示す。これらの結果から、銅酸化物の有名な特徴であるゾーンエッジの鞍点が欠落していることがわかる [19]。代わりに、図 8.13(d) から放物線は $(\pi, 0)$ で -1 eV 未満まで分散していることが分かる。実際にブリルアンゾーン端に近づくと、バンドは単調かつ非常に急速に高い結合エネルギーに向かって分散していることが図 8.15(c) から見て取れる。スペクトルピークを明確に観測してはいないが、スペクトル損失は、結合エネルギーが低いものから高いものへとゾーンの端に向かって広がっている。この振る舞いは、図 8.14(c) に示したフェルミアークを形成するバンドの振る舞いとは対照的である。したがって、約 100 meV のエネルギースケールで $(\pi, 0)$ の周りに現れることが知られている CDW および擬ギャップ状態は、

バンド構造でこれらの励起を生成するために必要な電子が不足している IP では発生できないと考えられる [97][98][99][100]。これは、他の UD 銅酸化物高温超伝導体のように擬ギャップが $(\pi, 0)$ の周りで開く OP の状況とはまったく対照的である。このことから OP では CDW 状態が同様に発生すると予想される [101][102][103]。本測定で観察したバンド形状は、モット絶縁体である CCOC および $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (SCOC) のバンド形状と似ている [104][81]。ただし、図 8.13(b) に示すように本測定で使用したサンプルは金属であるため、化学ポテンシャルは下部ハバードバンドと交差する。このサンプルでは、バンド幅 (W) は約 1.5 eV であり、バンド分散では -0.5 eV 付近にキック構造が観測できる (図 8.16(b, d) 参照)。1.3 ~ 2.0 eV の大きなエネルギー幅を持つこのような滝 (waterfall-like) のような分散は、下部ハバードバンドが完全に占有された絶縁体である CCOC ($W \sim 1.8$ eV) を含む多くの銅酸化物化合物で一般的に観測されている [105][106]。また図 8.12(b) のホール係数の温度依存性が T_N 全体で顕著な変化を示さないことを考えると、今回観測されたフェルミポケットはネール温度 T_N (~ 135 K) を超えて持続することが示唆される。これは、モット絶縁体である CCOC ($T_N = 245$ K) および SCOC ($T_N = 256$ K) の ARPES 研究と一致しており、バンドの折り畳みは室温または T_N よりもはるかに高い温度で観測されている [107][81]。

図 8.16(a) に、 $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ の ARPES データへのタイトバインディングフィッティングによって決定したフェルミポケットのあるバンド分散を示す。フィッティングには、表 8.1 に示すように、第 6 近接までのタイトバインディング関数を使用した。これらの関数は、反強磁性状態で $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ に拡大されたユニットセル用に式 4.13 を以下のように書き換えている。

$$k'_x = k_x \cos(\pi/4) - k_y \sin(\pi/4) \quad (8.1)$$

$$k'_y = k_x \sin(\pi/4) + k_y \cos(\pi/4) \quad (8.2)$$

$$a' = \sqrt{2}a \quad (8.3)$$

これにより、ブリルアンゾーンのサイズが小さくなる。各関数で得られたフィッティング係数も同じ表にまとめた。

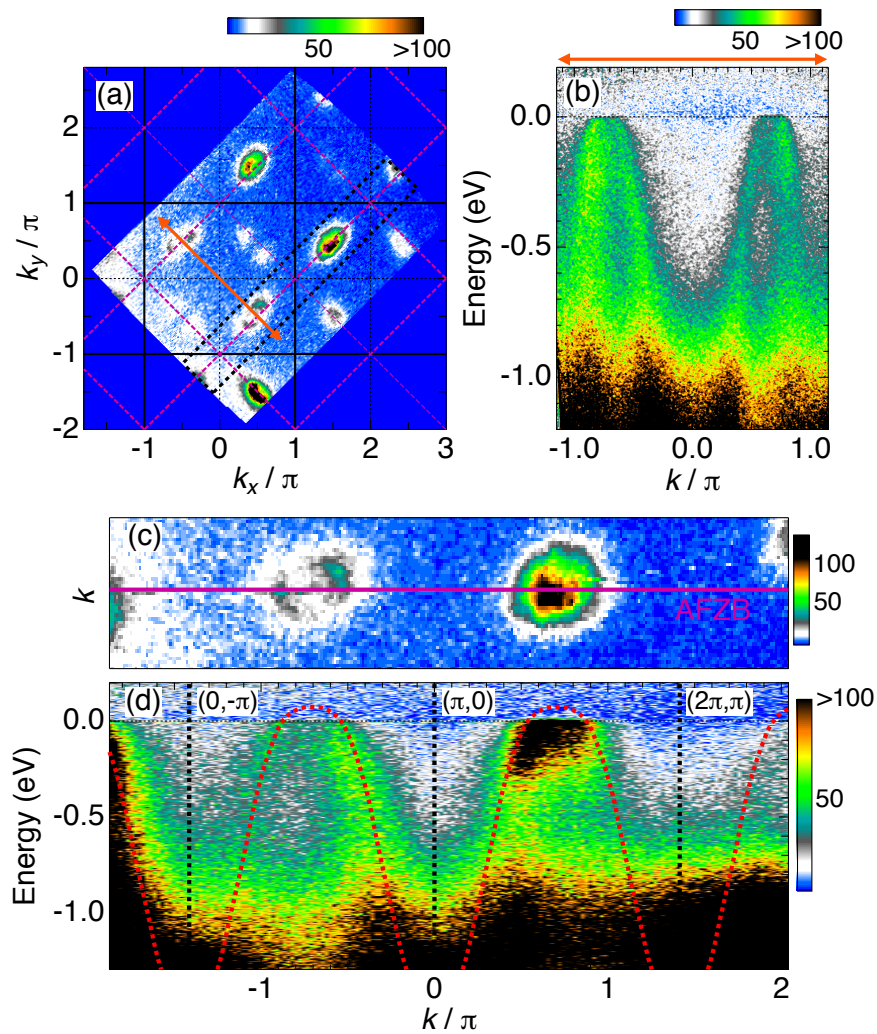


Figure 8.13: 放射光 ARPES によって解明されたフェルミポケットの全体的なバンド構造。(a) $T = 10$ K で測定した複数のブリルアンゾーンにわたる E_F に関する ARPES マップ。データは $h\nu = 70$ eV で測定し、フェルミポケットを選択的に観測した (図 8.15)。(b) 対角運動量カットに沿った ARPES 分散: 図 (a) の赤い両方向矢印。(c) 図 (a) の黒い破線の長方形で囲まれた領域の拡大画像。(d) 図 (c) に示されている AFZB に沿った ARPES 分散。バンド分散は、図 8.13(a) のバンド形状から得られた赤い破線の曲線を載せている。[87] の図 3 より引用

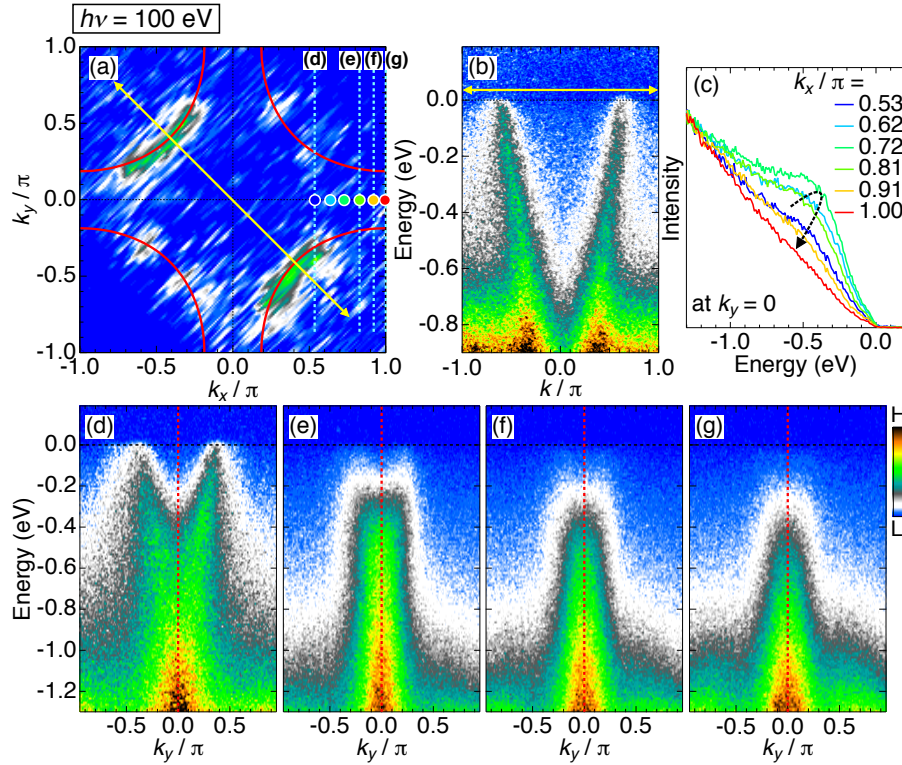


Figure 8.14: 放射光 ARPES によるフェルミアークとポケットの選択的観測。(a) $h\nu = 100$ eV でのフェルミ面マッピング。これは、フェルミアークを選択的に観測した。(b) 対角運動量カットに沿った ARPES 分散 (図 (a) の黄色い矢印)。(c) $(0, 0)$ - $(\pi, 0)$ 線に沿った波数 k_x でのエネルギー分布曲線 (EDC) (図 (a) の色付きの円)。(d ~ g) ゾーンエッジに平行ないくつかの運動量カットに沿った ARPES 分散 (図 (a) の破線)。図 (c) の破線の矢印は、それぞれフェルミアークとポケットを形成するバンドの $(\pi, 0)$ 点に近づいていくスペクトルの振る舞いをトレースしている。ここに示されているすべてのデータは、 $T = 10$ K で測定を行った。[87] のサプリメント図 7 より引用

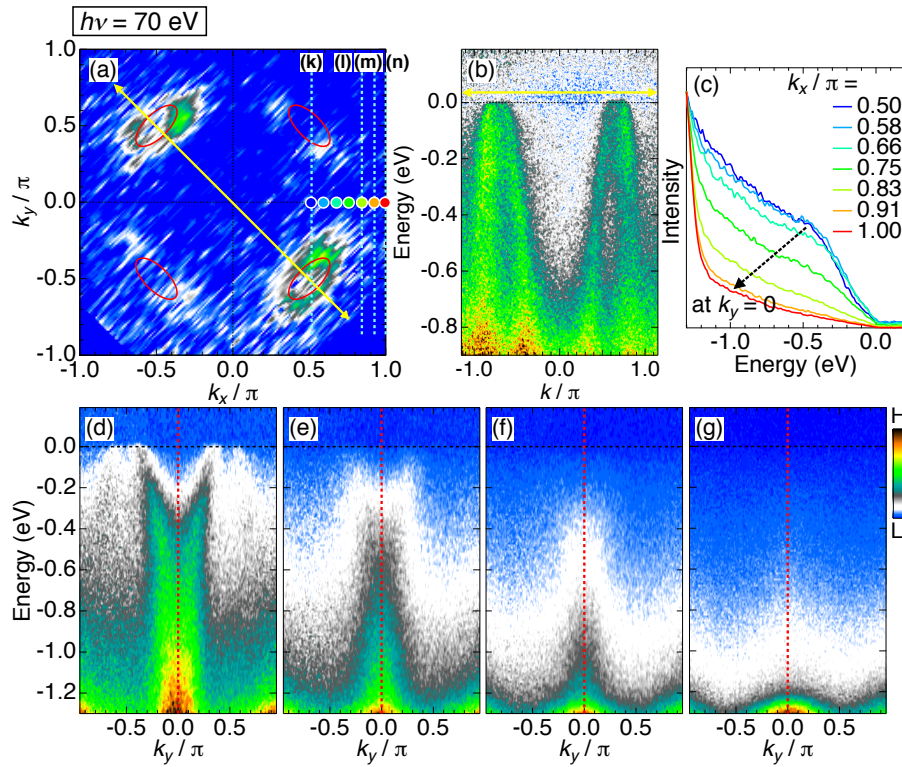


Figure 8.15: (a ~ g) 図 8.14 と同じデータであるが、 $h\nu = 70$ eV で測定し、フェルミポケットを選択的に観測した。図 (c) の破線の矢印は、それぞれフェルミアークとポケットを形成するバンドの $(\pi, 0)$ 点に近づいていくスペクトルの振る舞いをトレースしている。ここに示されているすべてのデータは、 $T = 10$ K で測定を行った。[87] のサブリメント図 7 より引用

Table 8.1: ARPES データへのタイトバイディングフィッティングで使った関数、およびその係数。[87] のサプリメント表 1 より引用

i	n_i	$t_i(\text{eV})$
0	1	-0.725
1	$\frac{1}{2}[\cos(k_x - k_y) + \cos(k_x + k_y)]$	-0.1275
2	$\cos(k_x - k_y) \cos(k_x + k_y)$	-0.81
3	$\frac{1}{2}\{\cos[2(k_x - k_y)] + \cos[2(k_x + k_y)]\}$	-0.0025
4	$\frac{1}{2}\{\cos[2(k_x - k_y)] \cos(k_x + k_y) + \cos(k_x - k_y) \cos[2(k_x + k_y)]\}$	0.195
5	$\cos[2(k_x - k_y)] \cos[2(k_x + k_y)]$	-0.0075
6	$\frac{1}{2}\{\cos[3(k_x - k_y)] + \cos[3(k_x + k_y)]\}$	-0.0675

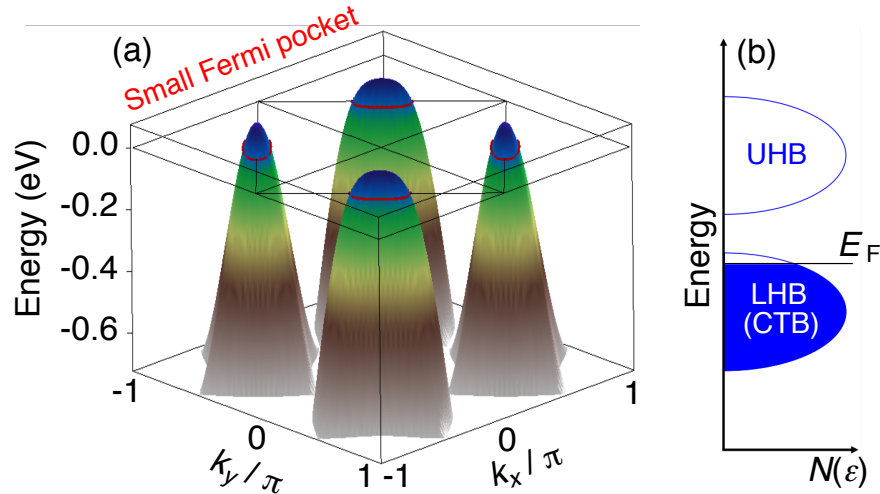


Figure 8.16: 放射光 ARPES によって解明されたフェルミポケットからタイトバイディングフィッティングによって決定したバンド構造。(a) ARPES データへのタイトバイディングフィッティングによって決定したバンド構造 (表 8.1)。(b) 軽くホールをドーピングしたモット状態の状態密度の概略図。それぞれ $N(\epsilon)$ が状態密度、UHB が上部ハバードバンド、LHB が下部ハバードバンド、CTB が電荷移動バンドである。[87] の図 3 より引用

8.4 レーザー ARPES 測定から得られた 0245F の超伝導ギャップ依存性

次に、各バンド分散での超伝導ギャップを調べるために、高分解能レーザー ARPES 装置を使用した、精密ギャップ測定を行った [108][109][110][111]。図 8.17 の (a) は、 IP_1 (図 8.17(f) の赤い楕円形) のブリルアンゾーンのメインサイド (図 8.17(g) の緑の円) のフェルミポケットに沿ったエネルギー分布曲線 (EDC) を示している。 d 波ギャップ構造で予想されるように、スペクトルエッジはノード方向ではギャップを持たず、フェルミエネルギーにタッチしており ($\phi = 0^\circ$)、ノードから外れていくと、より高い結合エネルギーにシフトしギャップが開いた状態になる。このギャップの振る舞いは、 E_F 全体で規格対称化した EDC である図 8.17(b) で確認できる。1 つのピークを持つノードスペクトルは、ノードから離れると 2 つのピーク構造に変化し、ギャップは楕円のフェルミポケットの先端まで増加する ($\phi = 90^\circ$)。特に注目すべき点として、ブリルアンゾーンの折り畳まれた側 (図 8.17(g) の紫色の円) でメインサイドと同じ結果が得られたことが挙げられる。また、図 8.18 では 5 層銅酸化物の超伝導特性を完全に理解するために、最も外側の面と最も内側の面 (それぞれ、OP と IP_0) のエネルギーギャップの有無を調べ、 IP_1 の結果と比較した。図 8.18(a, c, e) は、ギャップノード (緑) の周りの OP (フェルミアーク)、 IP_1 (大きなフェルミポケット)、および IP_0 (小さなフェルミポケット) のフェルミ面に沿って k_F で測定されたエネルギー分布曲線 (EDC) である (図 8.18(g) の赤と紫の円)。図 8.18(b, d, f) では、スペクトルはフェルミエネルギーに対して対称化することで、フェルミカットオフの影響を排除することによってギャップの開口部を視覚化した。図 8.18(b) の OP および図 8.18(d) の IP_1 では、スペクトルのピーク位置を指す矢印で示されるように、 d 波のようなギャップが開く。実際にスペクトルのピークを見ていくと、スペクトルギャップは $\eta = 0$ で 0 となった (η は図 8.18(g) 参照)。そして η を変化していくとギャップが開いていく様子が見て取れる。それとは対照的に、実験のエネルギー分解能内では、 IP_0 (図 8.18(f) を参照) のフェルミ面にギャップは観測されなかった。求めた超伝導ギャップは図 8.18(h) にまとめた。ここで IP_1 のポケットのギャップサイズが OP のフェルミアークよりもわずかに大きいことを発見した。この傾向は、近接効果のシナリオから予想されるものとは逆であるため、近接効果のシナリオは除外することができる。また、フェルミポケットは AF 秩序のあるドーブされたモットバンドに現れるため (図 8.13 の (b) 参照)、ポケットに沿った超伝導ギャップの観察結果である図 8.17(e) は、 CuO_2 面における超伝導と AF 秩序の共存を直接示している。この超伝導と AF 秩序の共存は NMR の先行研究でも示唆されているが、NMR では IP の分離が出来ておらず、今回初めて IP_1 と IP_0 が支配的なバンドを分離して観測することに成功した [55][79]。このような少量のキャリア ($p \sim 0.04$) が、AF 秩序状態

が大部分のバックグラウンドの下で超伝導ペアを形成している様を ARPES で直接観測できたことは非常に驚くべきことである。また図 8.18 の (f, h) に示すように最小のフェルミポケット (IP_0) に沿って、超伝導ギャップは実験分解能内でほぼ 0 であることがわかる。2つのポケット間の超伝導ギャップの極端な違いには、主に2つの注目すべき特徴がある。一つ目は IP_1 のフェルミポケットの超伝導ギャップが OP のフェルミアークの超伝導ギャップよりも大きいことである。二つ目は IP_0 のフェルミポケットに超伝導ギャップが開いていないことである。一つ目においてはポケットがゾーンエッジ ($\pi, 0$) の周りで発生する可能性のある他の秩序状態との競合を回避できることを示唆している。これはフェルミアークよりもドーピングが少ないにもかかわらず、電子対がフェルミポケットで安定していることへの一つの証拠となると考えられる。二つ目においては、次の2つの意味がある。まず、2つのポケットは IP_0 と IP_1 によってほぼ別々に寄与していることがわかる。そうでない場合、層の混合により、両方のポケットに同様の大きさの超伝導ギャップが生成されるためである。また、実際に 0 K で IP_0 に超伝導ギャップが開いていないならば、相図上の T_c ドームの外側に IP_0 のドーパ量は位置する必要があることがわかる。

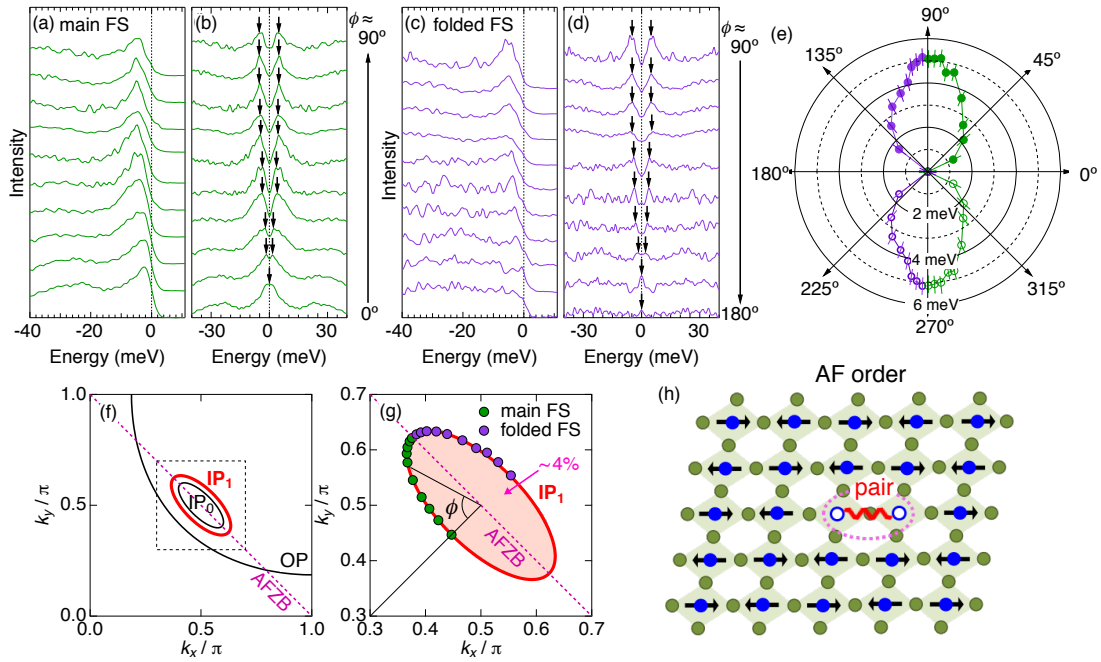


Figure 8.17: 高分解能レーザー ARPES によって観測されたフェルミポケットに沿った超伝導ギャップ。(a, c) 2 番目に内側のフェルミポケット (IP_1) に沿った k_F で T_c ($T = 5$ K) よりはるかに下の温度で測定した EDC。測定した k_F は、図 (g) の緑と紫の円の位置となる。(b, d) それぞれ図 (a) と図 (c) を対称化した EDC で、エネルギーギャップの大きさが分かる。(e) 極座標でプロットされた超伝導ギャップの大きさ。角度 ϕ は図 (g) で定義している。(f) ARPES で決定したフェルミ面。(g) IP_1 の部分を拡大したフェルミ面、図 (f) の破線の四角でマークされた領域。図 (a) から (d) のギャップ推定のための高分解能測定を実行させた k_F 点。(h) AF 秩序と電子対の共存を示す実空間の概略図。[87] の図 4 より引用

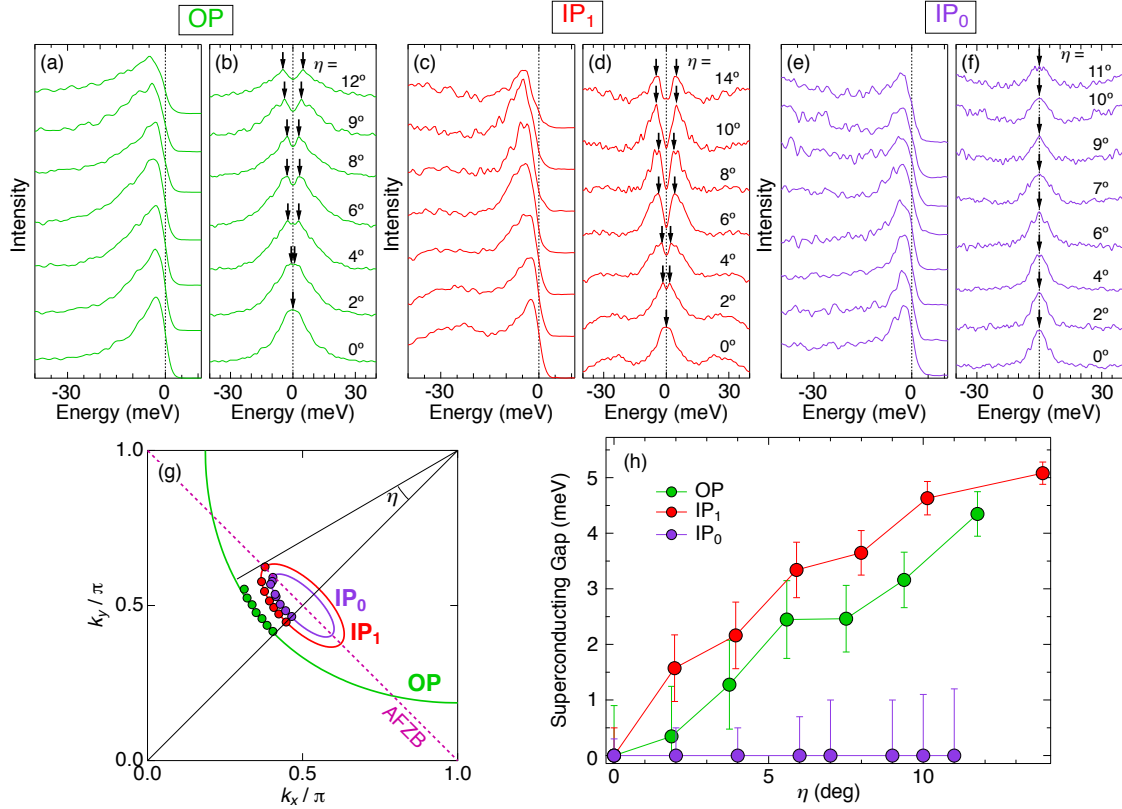


Figure 8.18: OP、IP₁、およびIP₀の3つのフェルミ面シート間の超伝導ギャップの比較。(a, b) ギャップノードの周りの k_F (図 (g) の緑色の円) で測定されたOP (フェルミアーク) のエネルギー分布曲線 (EDC) および E_F に対してそれぞれ対称化された曲線。図 (g) で定義された測定角度 η は、パネルの各スペクトルに載せている。図 (b) の矢印は、スペクトルのピーク位置を示す。(c, d) IP₁に対する図 (a, b) と同じデータである。測定された k_F は、図 (g) の赤い円の位置である。(e, f) IP₀に対する図 (a, b) と同じデータである。測定された k_F は、図 (g) の紫色の円の位置である。(g) OP、IP₁、IP₀のARPESデータへのタイトバインディングフィッティングによって決定したフェルミ面。超伝導ギャップを測定した k_F 点は、色付きの円で位置付けている。(h) 図 (b, d, f) のスペクトルピークのエネルギーから推定された超伝導ギャップの角度 η 依存性。[87]のサプリメント図9より引用

8.5 モデル計算を用いて調べた0245Fの各バンド分散の超伝導状態

IP₁のARPESデータから得られた超伝導ギャップは、NMRの先行研究と同じく、同じCuO₂面内に超伝導状態と反強磁性が共存していることを示唆している [79]。これは、図8.19(a)に示すハミルトニアンを使用したモデル計算が一つの証拠となる(式8.4)。図8.19(a)に記載した式8.4は、三層型の計算で用いたハミルトニアンモデル、式6.1において $L = 5$ とした上で反強磁性の項を付け加えたモデルとなる。

$$H = \sum_{l=1, \dots, 5} \left[-t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{il\sigma}^+ c_{jl\sigma} - t' \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle \sigma} c_{il\sigma}^+ c_{jl\sigma} + \sum_{i\sigma} (e_l - \mu) n_{il\sigma} + \Delta_l^{AF} \sum_{i\sigma} (-1)^i n_{il\sigma} \right] - \sum_{l=1, \dots, 5} \sum_{\mathbf{k}} [\Delta_l^{SC}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}l\uparrow} c_{-\mathbf{k}l\downarrow} + \text{h.c.}] + \sum_{l=1, \dots, 4} V_l \sum_{i\sigma} (c_{il\sigma}^+ c_{i(l+1)\sigma} + \text{h.c.}) \quad (8.4)$$

各項の物理的意味は、図8.19(a)の方程式の上下に記載した。ここからは、IP₁で観測された超伝導(図8.19(b)の $l = 2$ および4に対応)が、OPからの超伝導近接効果ではなく、自発的に現れていることを以下に示す。最初にARPES結果の全体的なスペクトル構造は、 $t = 0.14$ eVおよび $t' = -0.45t$ でよく再現される。ここから超伝導近接効果を調べるために、図8.19(b)に示すように、層ごとのポテンシャル(結晶場) e_l 、超伝導ギャップ Δ_l^{SC} 、反強磁性ギャップ Δ_l^{AF} の値を実験結果に合うように設定した。このときIP₁の Δ^{SC} は固定されておらず、図8.19(c, d)に示すようにギャップのある無しで分けた。図8.19(c)では、IP₁の Δ^{SC} は0に設定され、層間ホッピング V_l は、左パネルの0から右パネルの $0.2t$ まで変化させた。各画像の下部に、IP₁のフェルミポケットの k_F でのエネルギー分布曲線(EDC)を示す(上部パネルの薄緑色の円で示した点でのEDC)。重要なこととしては、図8.19(c)の層間ホッピング $V_l = 0.2t$ でもスペクトルピークの矢印で示されるように、超伝導ギャップを示さないことである。これらの結果は、実験とは異なりフェルミ面が追加の分裂を示すほど大きい層間ホッピングを導入している。そのため、これらの結果から、OPからの超伝導近接効果が、IP₁で観察された超伝導ギャップの原因ではないことが示唆される。また、今回用いたモデル計算では、ペアホッピングの項を入れていないが、もしペアホッピングが役割を果たしているならば、OPがIP₁に影響するのと同様に、IP₁がIP₀に影響するはずだがIP₀には超伝導ギャップが観測されていない。そのため、第一原理的にペアホッピングの項は小さいだろうと考えられることから、本モデル計算ではペアホッピングの項を含まなかった。また図8.19(d)に示すように、IP₁に $0.085t$ の有限の Δ^{SC} を導入した場合にのみ、ARPESの結果と一致するギャップが得られる。したがって、実験的に観察されたスペ

クトルギャップは、 IP_1 に固有の超伝導に起因し、同じ CuO_2 面内の反強磁性秩序と共存することがわかる。これらの結果をまとめると、超伝導がフェルミアークを持つ OP からの近接効果の結果としてではなく、 CuO_2 平面内部 (IP_1) で発生していることを示唆している。また、モデル計算ではフェルミポケットは IP の AF 秩序に起因するバンドの折り返しによって形成されているため、この結果は IP_1 の AF 秩序と超伝導の微視的共存を示す。この HUD の CuO_2 面での AF 秩序と超伝導の共存は、ハバードモデルの数値計算によって先行研究で確認されている [112][113][114]。

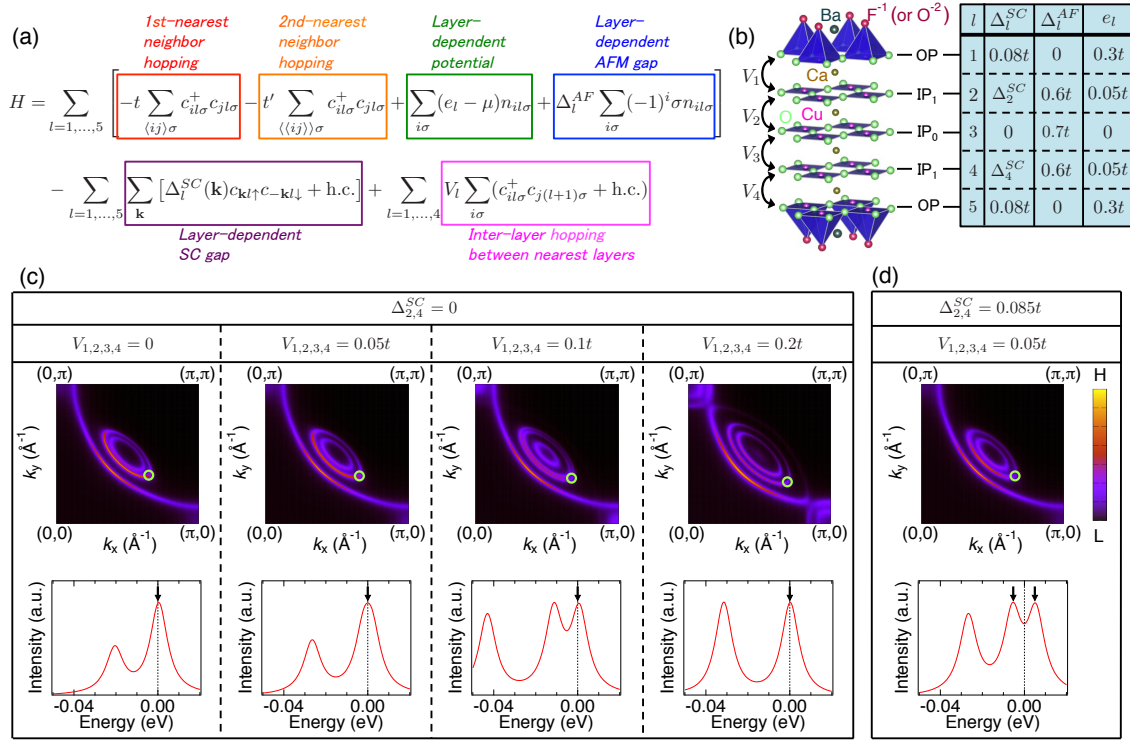


Figure 8.19: IP_1 に固有の超伝導を示すモデル計算。(a) 単位格子あたり 5 つの CuO_2 層を持つシステムのバンド構造を表すモデルハミルトニアン。 $t = 0.14 \text{ eV}$ および $t' = -0.45t$ は、ARPES 結果の全体的なスペクトル構造をよく再現することがわかる。(b) $l = 1 - 5$ で示される 5 つの CuO_2 面: OP ($l = 1, 5$)、 IP_1 ($l = 2, 4$)、 IP_0 ($l = 3$) が確認できる。また最近接層 V_l ($l = 1 - 4$) 間の層間ホッピングを矢印で示す。(c, d) 図 (a) のモデルハミルトニアンによって得られたフェルミ面マップ。層ごとのポテンシャル (結晶場) e_l 、超伝導ギャップ Δ_l^{SC} 、反強磁性ギャップ Δ_l^{AF} の値は、(b) の表に示す。図 (c) において、層間ホッピング V は 0 から $0.2t$ まで増加するが、IP の $\Delta_{2,4}^{AF}$ は 0 のままである。図 (d) では、 $\Delta_{2,4}^{AF}$ と $V_{1,2,3,4}$ をそれぞれ $0.085t$ と $0.05t$ とした。各フェルミ面の下の図は、 IP_1 のフェルミポケットの上部パネルの薄緑色の円で示されている k_F 点でのスペクトルである。矢印は、 IP_1 のスペクトルのピークを指す。エネルギーギャップは図 (d) のスペクトルでは開いているが、図 (c) のどのスペクトルでも開いていない。[87] のサプリメント図 8 より引用

8.6 5層型のまとめ

ホールドーピング系の銅酸化物高温超伝導体で初めて「小さなフェルミ面」をARPESで直接観測し、そのフェルミポケットの面積に対応するドハース振動を確認した。またポケットにおけるギャップの精密測定をすることで、反強磁性と超伝導の共存を観測し、モデル計算からポケットの超伝導ギャップは近接効果由来ではないことを確認した。これらの結果はNMRの先行研究と一貫性があり、「小さなフェルミ面」の観測と、単一のCuO₂面で超伝導と反強磁性が共存していることの一つの証拠となる[79]。では、なぜ多層型で今まで単層型や二層型で見ることができなかったこのような現象が見えたのかを考察する。一つ目の理由としては、多層型にすることで各面のドーピング量の違いから相図上の超伝導相が広がり、また反強磁性が3次元性を獲得しやすくなったことが挙げられる[79]。さらにARPES実験結果からは、最も内側の面であるIP₀のEDC ($\Delta E = 6$ meV)は、Bi2212 OP92KのEDC ($\Delta E = 8$ meV)よりもさらにシャープであることがわかった。IP₀のホールドーピングの量が非常に少ない ($p \sim 0.04$) ことから、これらのデータは、保護された内側のCuO₂面が非常にきれいであり、極端にアンダードーピングされているにもかかわらず、長寿命の準粒子を生成できることを示しており、NMRの先行研究の結果と一致する[55]。また量子振動測定の結果から得られた T_D 値は電子の散乱率に比例するため、IP₀について推定された小さい T_D は、最も内側のCuO₂面が最もクリーンで、5層型で最も高い移動度を持っているという議論と一致する。また、ARPES測定を行うことで超伝導ギャップの対称性が d 波であることを確認した。さらに本研究ではNMRでは分からなかった、各層のドーピング量を正確に見積もることに成功した。特に超伝導とAF秩序の共存はNMRの先行研究でも示唆されているが、NMRではIPの分離が出来ておらず、今回初めてIP₁とIP₀が支配的なバンドを分離して観測することに成功した[55][79]。また、真ん中の層であるIP₀が支配的なバンドにおいて、超伝導ギャップが見られなかったことから、温度10 K程度で超伝導ギャップは1 meVよりも小さい、または無いことが推測できる。もし、IP₀のバンドに超伝導ギャップが開いていないならば、ドーピング3%程度の所に超伝導ドーム端がある事が示唆される。

Table 8.2: 銅酸化物高温超伝導体のホールポケット観測例

試料	ARPES	ドハース	論文
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4+\delta}$	×	○	D. Fournier <i>et al.</i> <i>Nature Phys.</i> 6 , 905-911 (2010) Nicolas Doiron-Leyraud <i>et al.</i> <i>Nature</i> . 447 , 565-568 (2007)
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	×	○	Chan, M. K. <i>et al.</i> <i>Nat. Commun.</i> 7 , 12244 (2016) N. Barišić, <i>et al.</i> , <i>Nature Phys.</i> 9 , 761 (2013)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$	○	×	Meng <i>et al.</i> , <i>Nature (London)</i> 462 , 335 (2009)
$\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$	○	○	本研究

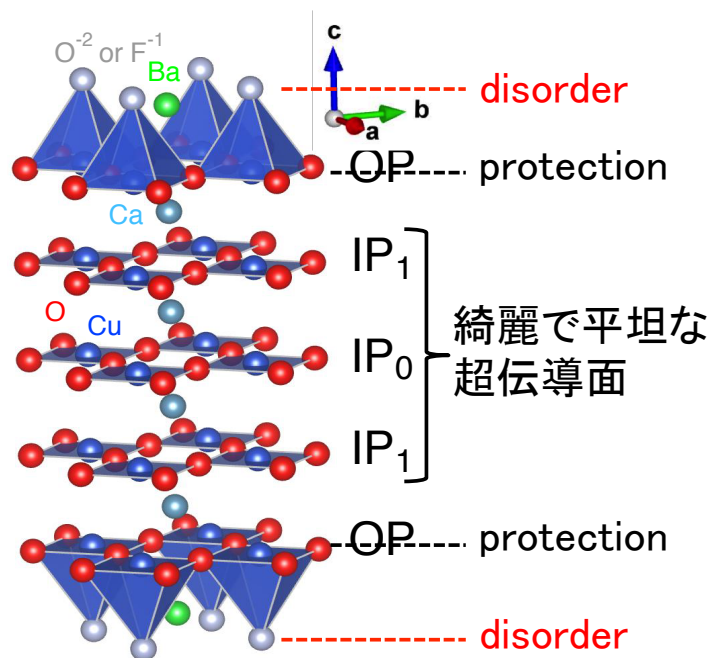


Figure 8.20: 結晶構造から推測する多層型銅酸化物高温超伝導体の特徴

Chapter 9

総括

最初に 7 eV レーザーを用いることによって実現した超高分解能、バルク敏感の特性を持つ LASER-ARPES を用いて単結晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ の超伝導ギャップと擬ギャップの結果について議論した。その後、5層型の単結晶 $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ で直接観測されたフェルミポケットについて詳しく議論した。

第一にバンド混成の結論をまとめる。LASER-ARPES を用いた三層型銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}2223$ における最初のボゴリューボフバンド混成の観察では、モデル計算によってバンド間のギャップの大きさの違いが混成を起こすために必要な条件であることがわかる。この条件は三層型固有の現象であるため、銅酸化物高温超伝導体の中で最も高い超伝導転移温度を持つ $\text{Hg}1223$ でもバンド混成が起これると予想される。また、エネルギーギャップが混成によってアンチノード近傍の運動量領域の広範囲で増加することを示した。また、 MgB_2 [65][66] では、超伝導ギャップを有する二つのバンドのうち一つのバンドだけが BCS 条件を満たす。またこのバンドはもう一つのバンドより大きいギャップを持つことがわかっている。つまり、複数のバンドの中で最大のギャップを有するバンドによって超伝導が誘発されることを示唆している。 $\text{Bi}2223$ の二つのバンドのうち大きなギャップを有する一つのバンドが、混成によってギャップを増強することは超伝導転移温度上昇に有効であると言える。混成によるギャップの増加は 10 meV 程度であり、 $T_c = 72$ K 及び $T_c = 95$ K の過剰及び最適ドーピングされた $\text{Bi}2223$ のギャップ差に匹敵する [115]。従って、混成の効果は最適ドーピングされた $\text{Bi}2212$ ($T_c = 95$ K) より高い T_c を持つ $\text{Bi}2223$ ($T_c = 108$ K) の T_c 上昇を説明するのに十分な値であることがわかる。また、本結果はボゴリューボフバンド混成が結晶内の層間距離に非常に敏感であるため、最近発見された $\text{Bi}2223$ の圧力による T_c の異常な上昇 [116] にも関連している可能性が存在する。次に温度変化の結果をまとめる。OP において、低温で観測された純粋な d 波対称性を示す振る舞い ([52]) からは予想されなかった T_c 以上の擬ギャップを観察し、その温度は 220 K であった。さらに、転移温度が IP の転移温度と同じである

ことも観測した。この結果と偏光測定を組み合わせると、擬ギャップ状態は偏光変化に鈍感なスペクトルとして存在していることが示唆される。この結果から、コヒーレント成分だけを偏光で消失させた状態で、精密温度変化測定を行うことで、偏光変化に鈍感なスペクトルとして存在する擬ギャップ状態のスペクトル解析が期待できる。

次に5層型銅酸化物高温超伝導体の $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ (0245F) についてまとめる。ホールドーピング系の銅酸化物高温超伝導体で初めて「小さなフェルミ面」をARPESで直接観測し、そのフェルミポケットの面積に対応するドハース振動を確認した。ポケットにおけるギャップの精密測定をすることで、反強磁性と超伝導の共存を観測し、モデル計算からポケットの超伝導ギャップは近接効果由来ではないことを確認した。これらの結果はNMRの先行研究と一貫性がある [79]。また多層型の電荷供給層に隣接する CuO_2 面であるOPでは従来の単層型や2層型と同様にフェルミアークを観測した。一方の外側の CuO_2 面によって電荷供給層の不均一性などの影響から保護された内側の CuO_2 面であるIPでは非常にシャープな線幅を持つ準粒子ピークを観測した。これはNMRの先行研究と同じく多層型の内側の CuO_2 面が保護されて綺麗であることを示す [55]。このことから、多層型銅酸化物高温超伝導体では、理論計算で用いられるような理想的な CuO_2 面を形成していることが示唆される。一方OPではIPに比べてブロードな線幅を持つ準粒子ピークを観測した。このことから「汚い表面」がOPに実現していることが示唆され、NMRの先行研究が示唆している、今までの単層型や2層型の先行研究が「汚い表面」の研究であることの一つの証拠となると考えられる。さらにフェルミアークよりもフェルミポケットの超伝導ギャップが大きいことを示すデータである図8.18の(h)は、ゾーンエッジ $(\pi, 0)$ の周りで発達する他の秩序状態との競合を回避することにより、ドーピングが少ないにもかかわらず、前者の電子対がより安定することを示唆する。これは、単層型銅酸化物高温超伝導体では最大約10%のキャリアドーピングまで絶縁性を保つにもかかわらず、それとは対照的に5層型銅酸化物高温超伝導体がモット状態のすぐ近くのドーピングまで超伝導が持続する一つの理由として示唆される。また、本研究ではNMRでは分からなかった、各層のドーピング量を正確に見積もることに成功した。特に超伝導とAF秩序の共存は、NMRの先行研究でも示唆されているが、NMRではIPの分離が出来ておらず、今回初めて IP_1 と IP_0 が支配的なバンドを分離して観測することに成功した [55][79]。またARPES測定では各バンドの超伝導ギャップを見積もれるため、OP、 IP_1 、 IP_0 の超伝導ギャップの大きさをそれぞれ見積もることに成功した。各層のドーピング量について IP_1 では4%というほぼモット絶縁体近傍のドーピング量であるにもかかわらず、超伝導が発現しており、また IP_0 では2%というほぼモット絶縁体近傍のドーピング量であるにもかかわらず、フェルミエネルギーにバンドがかかっており、絶縁体的ではなく、金属的なスペクトルが綺麗に現れていることが確認できた。また、真ん中の層である IP_0 が支配的なバンドにおいて、超伝導ギャップが見られなかったことから、温度10 K程度で超伝導ギャップは1 meVよりも小さい、

または無いことが推測できる。もし、 IP_0 のバンドに超伝導ギャップが開いていないならば、ドーピング量 3 % 程度の所に超伝導ドーム端がある事が示唆される。また本研究成果により OP よりも IP_1 の超伝導ギャップの大きさが大きいことが分かった。 T_c の値と銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップの大きさとの関係はまだ議論中であるため、どの層が実際にバルクで超伝導を引き起こすのかを明らかにするためにも、さらなる他の系での調査が必要となる。このように、NMR が中心となっていた多層型研究の中で、本研究は各層の電子状態を分離観測することに成功し、高温超伝導と母物質である Mott 絶縁体との関係を調べる上での鍵となると考えられる。

謝辞

本研究は近藤猛准教授の指導のもとで行いました。学会への参加や、MERIT 活動などで忙しい時も常に快く送り出して頂きました。また、研究環境も非常にクオリティが高く、非常に満足いく博士課程の生活を送ることができました。さらに、研究の方向性だけでなく、解析手法や装置の管理方法、議論の仕方、文章校正など、諸々の事を丁寧に教えて頂きました。心より感謝いたします。東京大学の辛埴教授には、レーザーを用いた角度分解光電子分光測定において、世界でも有数の装置を使用させて頂きました。深く感謝いたします。近藤研究室の黒田健太助教には解析結果の解釈などをの相談にのっていただきました。また、黒田健太助教には装置の管理を詳しく教えていただきました。深く感謝いたします。Bareille Cédric 博士には放射光施設での丁寧な指導だけでなく、日常で非常によく話しかけてきて頂きました。深く感謝いたします。石坂研究室の坂野昌人助教には解析結果の解釈などの相談にのっていただきました。深く感謝いたします。本研究室の野口亮氏には研究についての議論から、様々な事を学ばせていただきました。また、それだけでなく、日常生活における雑談など、博士3年間楽しく過ごせました。深く感謝いたします。岡崎浩三准教授、小林研究室の石田行章助教、岡崎研究室の鈴木剛助教、谷内敏之特任准教授、Zhang Peng 博士、櫻木俊輔博士にはセミナーの際に、私の研究対象について非常に深くまで聞いて頂き、また参考になるアドバイスを頂きました。さらに実験装置の改善や実験測定時にも、たくさんの助言を頂きました。深く感謝いたします。近藤、岡崎研究室の竹内雅耶博士、ZHONG Yigui 博士、ZHANG Weilu 博士、長島 椿氏、任 千慧氏、NAJAFZADEH Sahand 氏、大内 俊一郎氏、LIU Kecheng 氏、澤口 雄哉氏、Chun Lin 氏、Yuxuan Wan 氏、川口 海周氏、黒川輝風氏、新井 陽介氏、田中 宏明氏、秋元 優紀氏、Yuyang Dong 氏、合戸 洸平氏には、楽しいイベントの立ち上げなど楽しい研究生活を過ごすことができました。深く感謝いたします。近藤、岡崎、辛研究室から卒業していかれた中山充大博士、明比俊太郎博士、大田由一博士、元結啓仁博士、橋本嵩広博士、小川優氏、道前翔矢氏、両角海里氏、川北純平氏、都築章宏氏、松丸大樹氏、王浩氏、渡邊真莉氏、佐藤みき氏、徐佳笛氏、奥田裕司氏には、研究室生活におきまして大変お世話になりました。深く感謝いたします。秘書の新榮幸子さんと元秘書の兼子芳江さん、本研究室の技術補佐員の福島昭子氏

のサポートなしでは、研究生生活を円滑に進めることはできませんでした。大変お世話になりました。深く感謝いたします。弘前大学の渡辺孝夫教授、足立伸太郎博士、佐々木菜絵氏から提供いただいた単結晶 Bi2223 を測定いたしました。高品質な試料のおかげで、非常に高精度な測定を行うことができました。深く感謝いたします。東京工業大学の笹川崇男准教授には質のよい単結晶 Bi2212 を提供していただきました。深く感謝いたします。東京理科大学の常盤和靖教授、関根遼太郎博士、磯野隼佑氏から提供いただいた単結晶 0245F を測定いたしました。高品質な試料のおかげで、非常に高精度な測定を行うことができました。深く感謝いたします。理研の計算物質科学研究チームの酒井志郎博士には、実験結果をサポートする計算を多く行っていただきました。また実験結果に対して深い意見をたくさん頂きました。深く感謝いたします。東京大学物性研究所の小濱芳允准教授には量子振動測定やホール抵抗測定でたくさんのサポートをしていただきました。また、実験結果について議論をさせていただきました。深く感謝いたします。東京理科大学の遠山貴巳教授には、実験結果に対して深い意見をたくさん頂きました。深く感謝いたします。廣井研究室の矢島健助教には Laue 測定の貴重な時間をいただきました。深く感謝いたします。電磁気測定室の山内徹氏には MPMS 測定の貴重な時間をいただきました。深く感謝いたします。岡山大学の秋葉和人助教には量子振動測定の解析手法や解釈について議論をさせていただきました。深く感謝いたします。ダイヤモンドライトソースのビームライン I05 の Timur K. Kim 博士と Cephise Cacho 博士には放射光測定を手伝っていただきました。深く感謝いたします。東京大の芝内孝禎教授には、MERIT の活動を通して、研究に対する意見を頂きました。深く感謝いたします。MERIT プログラムにおいて、異分野交流や海外研修、インターンシップなど、多くの機会を頂きました。深く感謝いたします。中国科学院の Chuangtian Chen 教授、東京理科大学総合研の渡部俊太郎教授から提供していただいた高品質な KBBF 結晶のおかげで 7 eV レーザーによる高分解能角度分解光電子分光が行えました。深く感謝いたします。最後に、研究生生活をずっと応援してくれた家族に感謝いたします。ありがとうございました。

Bibliography

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** 1175 (1957).
- [3] Z. -X. Shen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70**, 1553 (1993).
- [4] 内之倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎 高温超伝導体の物性 培風館 (1998)
- [5] 青木秀夫, 超伝導入門 裳華房 (2010).
- [6] H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, No.**108** (1908).
- [7] H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, No.**119**, **120**, **122** (1911).
- [8] W. Tuyn, and H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, **174** (1925).
- [9] W. Meissner, and R. Ochsenfeld, naturwise. **21**, 787(1933).
- [10] C. J. Gorter, and H. G. B. Casimir, Physica **1**, 420 (1934).
- [11] C. J. Gorter, and H. G. B. Casimir, Phys. Z. **35**, 963 (1934).
- [12] V. L. Ginzburg, and L. D. Landau, J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR), **20**, 1064 (1950).
- [13] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schafer, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [14] M. K. Wu, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [15] H. Maeda, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).
- [16] R. M. Hazen, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1657 (1988).
- [17] A. Schilling, *et al.*, Nature **363**, 56 (1993).

- [18] T. Takahashi *et al.*, Nature **334**, 691 (1988).
- [19] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- [20] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Springer-Verlag, (1995).
- [21] 高橋隆, 「光電子固体物性」 朝倉書店 (2011).
- [22] M. P. Seah and W. A. Dench, Surface and Interface Analysis(2004)
- [23] T. Kiss *et al.*, Rev. Sci. Instr. **79**, 023106(2008).
- [24] 木村憲彰, 物性研究 **65**, (1996).
- [25] I. M. Lifshitz, and A. M. Kosevich, Journal of Experimental and Theoretical Phys. **2**, 730 (1956).
- [26] Y. Matsui *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L372 (1987).
- [27] M. D. Kirk *et al.*, Science **242**, 1673 (1988).
- [28] Y. Matsui *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L273 (1990).
- [29] 斯波弘行「固体の電子論」 丸善.
- [30] 小出昭一郎「量子力学2」 裳華房.
- [31] 斯波弘行「電子相関の物理」 岩波書店.
- [32] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763-840 (1994).
- [33] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039-1263 (1998).
- [34] N. P. Ong *et al.*, Phys. Rev. B **35**, 8807 (1987).
- [35] F. Ronning *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 165101 (2003).
- [36] T. Tohyama, Phys. Rev. B **70**, 174517 (2004).
- [37] H. Ding *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1533 (1996).
- [38] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 132502 (2001).
- [39] A. Ino *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1496 (1999).
- [40] A. Ino *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 094504 (2002).

- [41] H. Matsui *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 060501 (2003).
- [42] M. Plate *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 077001 (2005).
- [43] M. Takigawa *et al.*, Phys. Rev. B **43**, 247 (1991).
- [44] J. Rossat-Mignod *et al.*, Physica B **169**, 58 (1991).
- [45] H. Ding *et al.*, Nature **382**, 51 (1996).
- [46] A.G. Loeser *et al.*, Science **273**, 325 (1996).
- [47] M. R. Norman *et al.*, Nature **392**, 157 (1998).
- [48] W. S. Lee *et al.*, Nature **450**, 1 (2007).
- [49] P. D. C. King *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 127005 (2011).
- [50] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 067005 (2002).
- [51] D. L. Feng *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 107001 (2002).
- [52] S. Ideta *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 227001 (2010).
- [53] S. Ideta *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 104515 (2012).
- [54] H. Mukuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 087001 (2006).
- [55] H. Mukuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011008 (2012).
- [56] S. Iwai, H. Mukuda, S. Shimizu, Y. Kitaoka, S. Ishida, A. Iyo, H. Eisaki, and S.-i. Uchida, in *Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12)* (Journal of the Physical Society of Japan, ADDRESS, 2014).
- [57] S. Smadici *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 107004 (2009).
- [58] S. Chakravarty, *et al.*, Nature **428**, 53-55 (2004).
- [59] S. Okamoto and T. A. Maier, Phys. Rev. Lett. **101**, 156401 (2008).
- [60] O. Yuli *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 057005 (2008).
- [61] M. Di Stasio, K. A. Müller, and L. Pietronero, Phys. Rev. Lett. **64**, 2827 (1990).
- [62] J. M. Tarascon *et al.*, Phys. Rev. B **38**, 8885 (1988).

- [63] H. Anzai *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1815 (2013).
- [64] T. Kondo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 157003 (2013).
- [65] S. Souma *et al.*, Nature **423**, 65 (2003).
- [66] S. Tsuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 127001 (2003).
- [67] S. Kunisada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 217001 (2017).
- [68] J. Campuzano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 3709 (1999).
- [69] N. Plumb *et al.*, New Journal of Physics **15**, 113004(2013).
- [70] T. Cuk *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 117003 (2004).
- [71] T. Fujii *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 024507 (2002).
- [72] T. Kondo *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7699 (2015).
- [73] Yayu Wang *et al.*, Phys. Rev. B. **73**, 024510 (2006).
- [74] Yayu Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 247002 (2005).
- [75] S. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024706 (2015).
- [76] Su-Di Chen, *et al.*, Science **366**, 6469 (2019).
- [77] A. Schilling, *et al.*, Nature **363**, 56-58(1993).
- [78] K. McElory *et al.*, Science **309**, 5737 (2005).
- [79] S. Shimizu *et al.*, Phys. Rev. B. **85**, 024528 (2012).
- [80] Meng *et al.*, Nature (London) **462**, 335 (2009).
- [81] B. O. Wells *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 964-967 (1995).
- [82] F. Ronning *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 035113 (2003).
- [83] Nicolas Doiron-Leyraud *et al.*, Nature. **447**, 565-568 (2007).
- [84] D. Fournier *et al.*, Nature Phys. **6**, 905-911 (2010).
- [85] D. LeBoeuf *et al.*, Nature **450**, 533-536 (2007).

- [86] F. Laliberte, *et al.*, npj Quantum material **3**, 11 (2018)
- [87] S. Kunisada *et al.*, Science **369**, 833-838 (2020).
- [88] H. Matsui *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 047005 (2005).
- [89] S. R. Park *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 174527 (2013).
- [90] K. Hamada *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 184503 (2003).
- [91] H. Yokoyama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 124707 (2016).
- [92] A. Iyo *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **43**, 333-336 (2006).
- [93] H. Kotegawa *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **62**, 171-175 (2001).
- [94] E. Ohmichi, T. Osada, Rev. Sci. Instrum. **73**, 3022-3026 (2002).
- [95] M. K. Chan *et al.*, Nat. Commun. **7**, 12244 (2016).
- [96] K. Akiba *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073708 (2015).
- [97] T. Kondo, R. Khasanov, T. Takeuchi, J. Schmalian, A. Kaminski, Nature **457**, 296-300 (2009).
- [98] W. D. Wise *et al.*, Nat. Phys. **5**, 213-216 (2009).
- [99] M. Hashimoto *et al.*, Nat. Mater. **14**, 37-42 (2015).
- [100] Y. Peng *et al.*, Nat. Commun. **4**, 2459 (2013).
- [101] J. Chang *et al.*, Nat. Phys. **8**, 871-876 (2012).
- [102] R. Comin *et al.*, Science **343**, 390-392 (2014).
- [103] G. Ghiringhelli *et al.*, Science **337**, 821-825 (2012).
- [104] F. Ronning *et al.*, Science **282**, 2067-2072 (1998).
- [105] K. P. Kramer *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 224509 (2019).
- [106] F. Ronning *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 094518 (2005).
- [107] S. Haffner, D. M. Brammeier, C. G. Olson, L. L. Miller, D. W. Lynch, Phys. Rev. B **63**, 212501 (2001).

- [108] J. W. Harter *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 267001 (2012).
- [109] A. Sugimoto *et al.*, Phys. Procedia **58**, 78-81 (2014).
- [110] T. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 037004 (2009).
- [111] H. Matsui *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 017003 (2005).
- [112] M. Capone, G. Kotliar, Phys. Rev. B **74**, 054513 (2006).
- [113] K. Kobayashi, H. Yokoyama, Phys. Procedia **45**, 17-20 (2013).
- [114] H.-K. Wu, T.-K. Lee, Phys. Rev. B **95**, 035133 (2017).
- [115] U. Chatterjee *et al.*, Nature Physics **6**, 99 (2009).
- [116] X.-J. Chen *et al.*, Nature **466**, 950 (2010).