

論文の内容の要旨

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)

氏名 國定 聡

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、図1に示すように本物質群はいずれもCuとOからなる2次元的なCuO₂面を持つ。銅酸化物高温超伝導体の母物質ではCu²⁺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

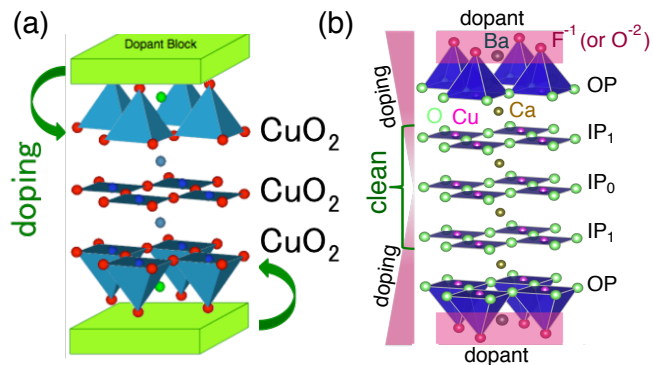


図1 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造。(a)ビスマス系銅酸化物(Bi₂Sr₂Ca_{x-1}Cu_xO_{2x+4+d})のBi2223(x=3)。(b)頂点フッ素系銅酸化物(Ba₂Ca_{x-1}Cu_xO_{2x}(F,O)₂)の0245F(x=5)。

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(表1)。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[1][2][3]。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ブ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[3]。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[3]。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ブ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ブ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(図1)。

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(b)の3層型 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223, $T_c=108\text{K}$) (弘前大学の渡辺研究室より提供)において、図2のように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[2]。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Bi2212では見ることができなかった[8]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[9]、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。

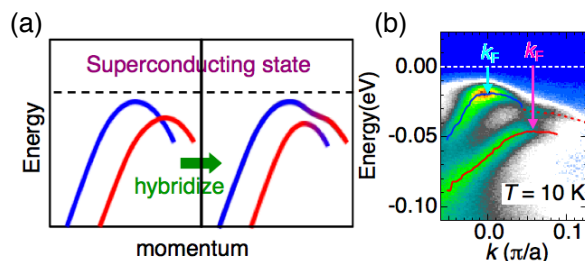


図2 (a)超伝導転移に伴うバンド混成の模式図。(b) ARPESで測定したBi2223のバンド混成の様子。[2]

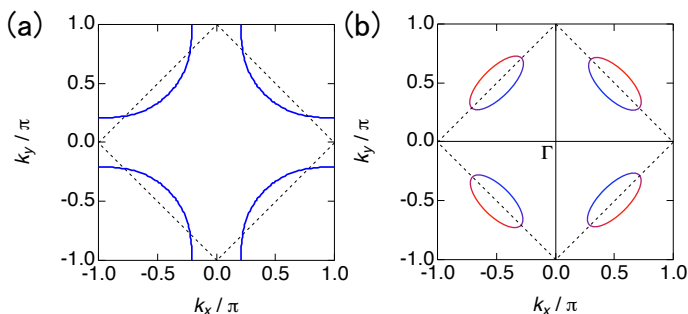


図3 (a)大きなフェルミ面。(b)小さなフェルミ面

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」が挙げられる。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。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(図3)。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(表1)。

本研究で我々は、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(図1(a))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[10]。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CuO₂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[3]。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CuO₂面を持つ。この内側のCuO₂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CuO₂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CuO₂面の中でも真ん中のCuO₂

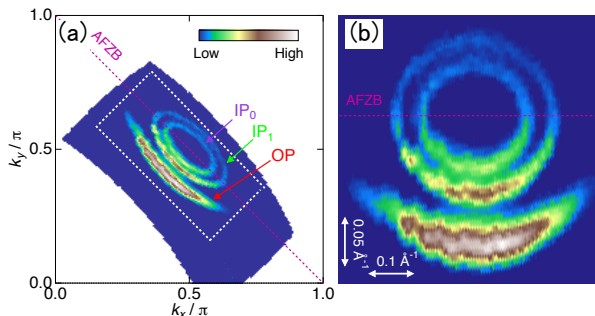


図4 ARPES から得られた 0245F のフェルミ面。(a) E_F について 10 meV のエネルギー内で ARPES 強度を足し合わせることで得られたフェルミ面。(b) 図(a)の白い破線の長方形で囲まれた領域の拡大画像。横軸と縦軸の目盛りは、白い両方向矢印で示されている。[10]

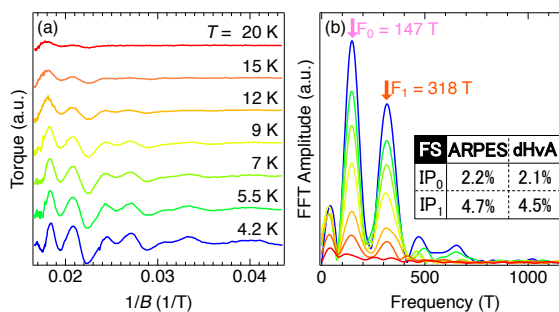


図5 量子振動によって明らかにされた小さなフェルミポケット。(a)磁気トルク測定で得られた、0245F のドハース振動(ドハースファンアルフェン: dHvA)。(b) 図(a)で観測された量子振動のFFT スペクトル。矢印は2つの主要なピークを示す。挿入図は、dHvA と ARPES によって推定された2つのフェルミポケットの面積を、ブリルアンゾーンの面積の%として示している。[10]

表1 測定手法毎のホールポケットの観測例

試料	ARPES	量子振動	参考文献
YBa ₂ Cu ₃ O _{4+δ}	×	○	[4][5]
HgBa ₂ CuO _{4+δ}	×	○	[6]
Bi ₂ Sr ₂ CuO _{6+δ}	○	×	[7]
Ba ₂ Ca ₄ Cu ₅ O ₁₀ (F,O) ₂	○	○	本研究

面は、電荷供給層からの距離と共に減少し、5枚積み重なるCuO₂面の中でも真ん中のCuO₂

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。

ここで5層型の銅酸化物高温超伝導体の ARPES で測定したフェルミ面を図4に示す。3枚見えるフェルミ面の内、(0,0)に近い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[5]と一致している。また、図5の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、表1にあるように、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面では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していることから、確かに「綺麗な超伝導面」を形成していることを確認した。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[3]。

また本研究成果により各層のドーピング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ピング量の関係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は、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知見を得ることに成功した。

- [1]S. Ideta, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 227001 (2010).
- [2]S. Kunisada, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 217001 (2017).
- [3]S. Shimizu, *et al.*, Phys. Rev. B. **85**, 024528(2012).
- [4]D. Fournier, *et al.*, Nature Phys. **6**, 905-911 (2010).
- [5]Nicolas Doiron-Leyraud, *et al.*, Nature. **447**, 565-568 (2007).
- [6]M. K. Chan, *et al.*, Nat. Commun. **7**, 12244 (2016).
- [7]J. Meng, *et al.*, Nature (London) **462**, 335 (2009).
- [8]H. Anzai, *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1815 (2013).
- [9]S. Chakravarty, *et al.*, Nature **428**, 53-55 (2004).
- [10]S. Kunisada *et al.*, Science **369**, 833-838 (2020).