

# Bi 系銅酸化物高温超伝導体の 超伝導ギャップと臨界温度

名古屋大学大学院 工学研究科

結晶材料工学専攻 電子物性工学講座

坂本 英城





# 目次

第 1 章 序論 .....	1
第 2 章 超伝導 .....	4
2.1 超伝導と BCS 理論 .....	4
2.1.1 超伝導の発見 .....	4
2.1.2 BCS 理論の確立 .....	5
2.2 銅酸化物高温超伝導体 .....	7
2.2.1 銅酸化物高温超伝導体の発見 .....	7
2.2.2 銅酸化物高温超伝導体の特徴 .....	8
① 結晶構造 .....	8
② モット絶縁体 .....	9
③ キャリアドーピングと電子相図 .....	11
2.2.3 キャリア濃度とゼーベック係数 .....	13
2.2.4 銅酸化物高温超伝導体の電子構造 .....	16
2.2.5 銅酸化物高温超伝導体のエネルギーギャップ .....	17
2.2.6 擬ギャップとゼーベック係数 .....	19
2.2.7 擬ギャップとその解釈 .....	19
① 超伝導の前駆現象であるという解釈 .....	20
② 超伝導と競合関係にあるという解釈 .....	22
③ 2 種類の擬ギャップが存在するという解釈 .....	23
2.2.8 Bi 系銅酸化物高温超伝導体 .....	26
第 3 章 実験方法 .....	34
3.1 角度分解光電子分光法 (ARPES) .....	34
3.1.1 ARPES の原理 .....	34
3.1.2 励起光エネルギーと測定可能な波数領域 .....	38
3.1.3 励起光エネルギーと光電子の脱出深さ .....	39
3.1.4 放射光 ARPES 測定によるホール濃度の決定 .....	40
3.1.5 レーザー ARPES 測定による超伝導ギャップの決定 .....	43
3.2 単結晶試料の作製方法 .....	46
3.2.1 多結晶粉末の作製 .....	46

3.2.2	Floating Zone 法による単結晶育成.....	46
3.3	結晶性の評価.....	48
3.3.1	結晶方位の評価.....	49
3.4	物性測定.....	50
3.4.1	磁化率.....	50
3.4.2	ゼーベック係数.....	51
第 4 章	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ , $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の構造および物性評価	53
4.1	単結晶試料の作製.....	53
4.2	構造の評価.....	55
4.2.1	結晶性の評価.....	55
4.2.2	結晶方位の評価.....	59
①	ラウエ写真.....	59
②	(115)ピークの $\phi$ -scan.....	59
4.3	物性の評価.....	60
4.3.1	磁化率の温度依存性.....	60
4.3.1	ゼーベック係数.....	61
第 5 章	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ の角度分解光電子分光 .....	64
5.1	放射光 ARPES から決定したホール濃度.....	64
5.1.1	La-Bi2201 のホール濃度.....	64
5.1.2	Nd, Sm-Bi2201 のホール濃度.....	66
5.1.3	RE-Bi2201(RE = La, Nd, Sm)のホール濃度と $T_c$ .....	68
5.2	放射光 ARPES から決定した擬ギャップ.....	69
5.3	レーザーARPES 測定から決定した超伝導ギャップ .....	71
5.4	考察.....	92
5.5	まとめ.....	94
第 6 章	$(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の角度分解光電子分光.....	96
6.1	$(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}(\text{Bi2212})$ のホール濃度 .....	96
6.2	レーザーARPES による超伝導ギャップの評価 .....	97
6.3	レーザーARPES による擬ギャップの評価 .....	106
6.4	考察.....	108
6.4.1	$T_c$ と超流動密度 .....	108

6.4.2 Bi2201 との比較.....	110
6.5 まとめ.....	111
第 7 章 総括.....	112
謝辞 .....	114
業績リスト .....	115

# 第1章 序論

銅酸化物高温超伝導体は液体窒素温度(77 K)を優に超える超伝導臨界温度  $T_c$  を有しており、1986 年に発見されて以来、基礎・応用の両面で研究がなされている。しかし、発見から四半世紀以上経過したにもかかわらず、77 K 以上の高い  $T_c$  が得られる機構は十分に理解されておらず、その解明が強く望まれている。

超伝導の発現機構を考える上で超伝導ギャップは非常に重要な量である。詳しくは第2章で述べるが、従来型の金属超伝導体を説明する BCS 理論[1]によると、フェルミエネルギー近傍の電子が、電子-格子相互作用を介して電子の対（クーパー対）を形成することでボーズ粒子的に振る舞い、ボーズアインシュタイン凝縮を起こすことで超伝導が発現すると説明される。凝縮したクーパー対を壊すのに有限のエネルギーが必要であるため、これはフェルミエネルギー近傍にエネルギーギャップが開くことに相当し、このエネルギーギャップのことを超伝導ギャップと呼ぶ。そして、超伝導ギャップ  $\Delta$  と臨界温度  $T_c$  との間には  $2\Delta = 3.53k_B T_c$  という関係が導かれ、超伝導臨界温度  $T_c$  が高いことは、超伝導ギャップ  $\Delta$  が大きいことを意味している。

高い  $T_c$  が得られる条件を知るためには、大きな超伝導ギャップ  $\Delta$  が得られる条件を絞り込めば良いと考えられることから、銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、超伝導ギャップについて様々な研究がなされてきた。様々な測定技術の技術が向上したこともあり、銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップに関する情報が少しずつ明らかになっている。

銅酸化物高温超伝導体は2次元的な電子構造で特徴づけられ、かつ、従来型の超伝導体とは異なり  $d$  波の対称性を有する異方的超伝導であることが明らかにされている(2.2.5 節)。 $d$  波の超伝導ギャップは、伝導面内(CuO<sub>2</sub> 面内)において、方位角  $\phi$  を用いて、 $\Delta = \Delta_0 |\cos(2\phi)|$  と記述される。なお、Cu-O の結合方向が  $\phi = 0^\circ$  を表している。逆格子空間で説明すると、(0,0)-(0,  $\pi$ ) 方向が  $0^\circ$ （アンチノード方向）と定義される。 $\Delta = 0$  となるノードが観測される方向は、Cu-O 結合から  $45^\circ$  の角度をなす(0,0)-( $\pi$ ,  $\pi$ ) 方向である。この事実から、酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップを解析するためには、その方位依存性を正確に知る必要があると言える。

さらに、酸化物高温超伝導体には、擬ギャップと呼ばれる特異な状態が存在することが知られている。一般的には、 $T_c$  以上の常伝導状態では超伝導ギャップは消失するはずであるが、酸化物高温超伝導体では、常伝導状態においてもフェルミエネルギー近傍に状態密度の異常な落ち込みあることが発見され[2]、擬ギャップと呼ばれている(2.2.5 節)。

擬ギャップについても、超伝導に関係する現象として盛んに研究が行われ、これまでの研究により、アンチノード近傍に存在すること[3]、 $T_c$  以下でも存在することなどが明らかにされている[4](2.2.7 節)。しかし、その起源や超伝導に及ぼす影響については統一的な理解は得られていない。

さらに、酸化物高温超伝導体の超伝導臨界温度には、顕著なキャリア濃度依存性があることも知られている。伝導を担うバンドが半占有されている状態ではモット絶縁体になり、そこに、ホールあるいは電子を供給することで超伝導相が得られる。最も高い超伝導臨界温度が得られるキャリアドーピング状態を最適ドーピング、それよりもキャリア濃度が低い場合を不足ドーピング、高い場合を過剰ドーピングと呼ぶ。また、先に述べた擬ギャップは不足ドーピング状態において顕著になることも明らかにされている(2.2.2 節)。単純な考察からは、最適ドーピングでは超伝導ギャップが最も大きくなっていることが期待されるが、擬ギャップとの関係性も含めて精密に検証する必要があると判断される。すなわち、幅広くキャリア濃度を調整した上で、超伝導ギャップ、擬ギャップ、および、超伝導臨界温度の関係を定量的に明らかにする必要があるであろう。

本研究では、『銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップ、擬ギャップ、臨界温度  $T_c$  の関係を定量的に解析し、 $T_c$  が高くなる理由を明らかにすること』を研究目的とした。

この目的を達成するために、Bi 系銅酸化物高温超伝導体の  $\text{Bi}_2(\text{Sr,RE})_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (RE-Bi2201)、および  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) を研究対象として選択した。これらの試料では、元素置換により幅広くキャリア濃度を調整することが可能である。また、前者と後者の最大の超伝導臨界温度は2倍以上異なることから、それらを比較することで、 $T_c$  が高くなる理由に迫れると考えた。

異方的な超伝導ギャップ・擬ギャップを解析するために、角度分解光電子分光(Angle Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES)測定を用いた。特に、ノード近傍では超伝導ギャップが著しく小さくなることが予想されることから、世界最高のエネルギー分解能を誇るレーザー励起 ARPES を利用している。さらに、選択した材料系では酸素の不定比により組成からキャリア濃度を決定することが出来ないが、放射光励起 ARPES を併用してフェルミ面を決定することで、ラッティンジャー総和則からキャリア濃度を正確に求めることが可能になる(3.1.4 節)。

Bi 系銅酸化物高温超伝導体は、いずれの系も2重に重なった Bi-O 層を有していることも重要な特徴である。その間がファン・デル・ワールス力により結合していることが知られている。この特徴により、ARPES 測定が表面敏感であるというデメリットが解消される。超高真空中において劈開により清浄界面が容易に得られ、かつ、劈開に因る

電子構造の変化が小さいことが容易に予想されるからである。

## 参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [2] Z. Konstantinovic , G. Le Bras, A. Forget, D. Colson, F. Jean, G. Collin, Z. Z. Li, H. Raffy and C. Ayache, Europhys. Lett., **62** (2), pp. 257–263 (2003).
- [3] Y. Okada , T. Takeuchi , A. Shimoyamada , S. Shin , H. Ikuta, J. Phys. Chem. Solids **69**, 2989 (2008).
- [4] T. Kondo, R. Khasanov, T. Takeuchi, J. Schmalian and A. Kaminski, Nature **457**, 299 (2009).

## 第2章 超伝導

### 2.1 超伝導と BCS 理論

#### 2.1.1 超伝導の発見

1911 年、Kammerlingh Onnes はヘリウムの液化に初めて成功した。さらに、液体 He によって実現される低温領域において、Hg の電気抵抗測定を行い、電気抵抗が 4.2 K で突然ゼロになる現象（超伝導）を発見した[1]。その後およそ 30 種類の単体金属において超伝導現象が起こることが確認され、超伝導は多くの金属における基底状態であることが明らかとなった。

超伝導を特徴づける性質の第一は電気抵抗ゼロである。真に電気抵抗ゼロであることを確認するためには、通常の抵抗測定法では感度が足りないため、超伝導リングに流れる永久電流の減衰を観測するという手法が用いられる。その結果として、減衰の時間スケールが宇宙の年齢より遥かに長いという結果が得られており、超伝導状態の電気抵抗は真にゼロであると言える。

しかし、超伝導は電気抵抗ゼロの完全導体と同義ではない。超伝導は電気抵抗ゼロ以外にも多くの特異な性質を有している。そのなかでも 1933 年に Meissner と Ochsenfeld によって発見された完全反磁性（マイスナー効果[2]）は最も重要な特性の一つである。マイスナー効果の模式図を図 2.1 に示す。マイスナー効果の特徴は無磁場で温度を下げ超伝導状態になったところで磁場をかけたときに磁束の侵入を許さない点 (flux exclusion)、および常伝導状態で磁場をかけてから温度を下げ超伝導状態にしたとき、超伝導体の内部から磁束が排除される (flux expulsion) という点である。

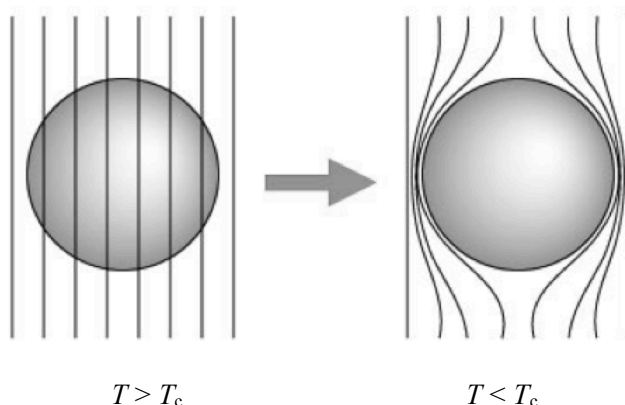


図 2.1 マイスナー効果の模式図。

磁場の排除という現象は完全導体という性質からは導かれない。一般的に、導体に対して外部磁場を印加すると、誘導起電力により磁場の侵入を妨げるような遮断電流が発生する（レンツ(Lenz)の法則）。有限の抵抗を持つ導体ではこの電流が短時間で減衰するため、導体内部へ磁場が容易に侵入できる。完全導体ならば減衰は起らず、磁場は内部へ全く侵入できない。つまり、完全導体でも磁束の排斥は起こりうる。一方、常伝導状態で磁場を印加し、導体内部へ磁場を侵入させてから冷却して完全導体になった場合、外部磁場を減らした時には試料内部の磁束密度を保つような遮断電流が発生し、その遮断電流は減衰しないため、磁束は試料内部に留まり、排除されないはずである。つまり、完全導体の外部磁場に対する応答は、完全導体の内部磁場が変化しないというものであり、ある磁場における試料の状態（遮蔽電流・内部磁場）は、そこに至る過程に依存する。一方、超伝導体の場合、磁場中で冷却された際も超伝導体内から磁場が排除される。このように超伝導状態（マイスナー状態）は熱力学変数（温度・磁場）を定めれば一義的に決まり、熱力学的平衡状態と言える。すなわち、電気抵抗ゼロの完全導体状態は超伝導状態の十分条件ではなく、マイスナー効果と電気抵抗ゼロは独立した超伝導体固有の性質である。

マイスナー効果の発見により、常伝導状態に対し超伝導状態が熱力学的に異なった相（異なった秩序状態）であることが明らかとなった。常伝導状態から超伝導相に転移する温度を超伝導臨界温度と言い、以後  $T_c$  と書くことにする。

### 2.1.2 BCS 理論の確立

1957 年に Bardeen、Cooper、Schrieffer らによって超伝導理論（BSC 理論と略称される）が提唱された[3]。この理論によると、フェルミ面近傍に存在する電子が、電子－格子相互作用を介して電子の対（クーパー対）を形成することでボーズ粒子となり、ボーズアインシュタイン凝縮を起こすことで超伝導が発現すると説明されている。この理論によって、超伝導体を示す性質を非常によく説明できることが様々な実験から立証されている[4-6]。

BCS 理論では、図 2.2 (a) に示すフェルミ面近傍  $E_F \pm \hbar\omega_D$  に存在する 2 つの電子の間に引力相互ポテンシャル  $V$  が存在する場合、電子がペアを形成することによるエネルギーの利得  $\Delta_{sc0}$  は、

$$\Delta_{sc0} = \frac{2\hbar\omega_D}{\exp\left(\frac{1}{N_0(0)V}\right) - 1} \approx 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{N_0(0)V}\right) > 0 \quad (2.1)$$



( $N_0(0)V \ll 1$  の弱結合の場合)

で表される。ここで、 $\omega_D$ 、 $N_0(0)$  はそれぞれデバイ周波数とフェルミエネルギーにおける状態密度である。引力相互ポテンシャル  $V$  が存在すれば、その値がどんなに小さくても 2 つの電子が対を成した方がエネルギーを下げることができる。よって、電子対を形成した秩序状態が基底状態として実現する。さらに、この電子対の波動関数の位相が揃うことによって巨視的な超伝導が出現する。

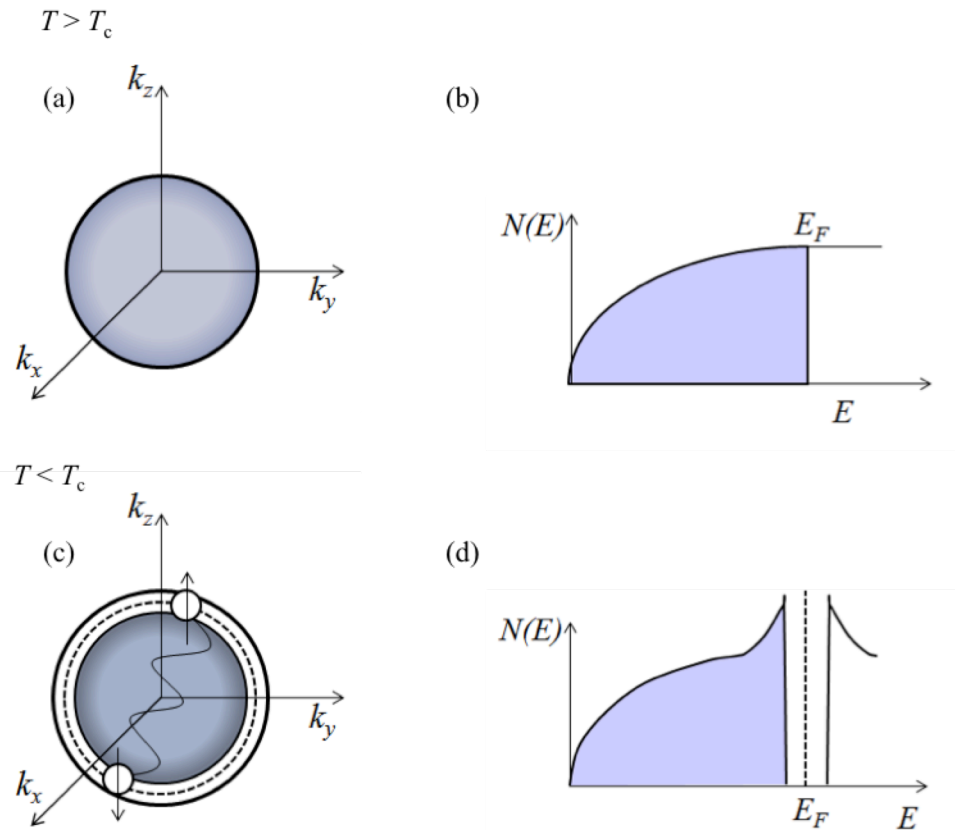


図 2.2 常伝導状態での(a)フェルミ面と(b)状態密度。超伝導状態で(c)フェルミ準位近傍の電子がクーパー対を形成して、凝縮する状態と(d)状態密度に超伝導ギャップが開いた状態。

電子対を形成することで、フェルミ準位に  $2\Delta_{sc0}$  のエネルギーギャップが出現する。 $|E - E_F| < \Delta_{sc0}$  に存在する電子がクーパー対を形成するため、クーパー対に  $2\Delta_{sc0}$  以上のエネルギーを与えない限り、電子として励起できない。この電子状態に現れるエネルギーギャップ  $2\Delta_{sc0}$  は超伝導ギャップと呼ばれている。また、超伝導ギャップは絶縁体や半導体などに見られるバンド間のエネルギーギャップとは明確に異なる。

図 2.3 にトンネル分光の実験から求めたエネルギーギャップの温度依存性を示す。 $T_c$

以上ではクーパー対が存在しないことに対応して、エネルギーギャップは存在しない。  
また、BCS 理論によると、 $T_c$ は

$$T_c = \frac{1.13 \cdot \hbar \omega_D \exp(-1/N_0(0)V)}{k_B} \quad (2.2)$$

と表せる。式(2.2) の右辺に式(2.1) の右辺が含有されていることがわかる。式(2.1) と式 (2.2) から、弱結合 ( $N_0(0)V \ll 1$ ) の場合、

$$\frac{2\Delta_{SC0}}{k_B T_C} = 3.53 \quad (2.3)$$

となり、絶対零度での超伝導ギャップの大きさ $\Delta_{SC0}$ は $T_c$ と強く相関していることがわかる。なお、式(2.1) より相互作用 $V$ が強くなると $\Delta_0$ が著しく大きくなるため、 $2\Delta_{SC0}/k_B T_c$ もまた、3.53 よりも大きくなるはずである。

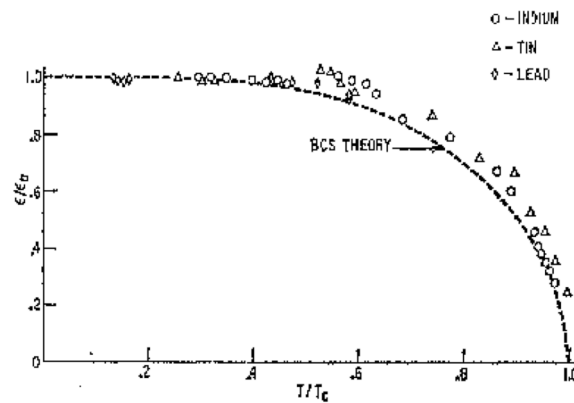


図 2.3 超伝導ギャップの温度依存性[7]。

## 2.2 銅酸化物高温超伝導体

### 2.2.1 銅酸化物高温超伝導体の発見

1911 年に Kamerlingh Onnes が Hg の超伝導を発見して以来、超伝導転移温度  $T_c$  の最高記録は、わずかずつではあるが年々上昇してきた。図 2.4 に、常圧における  $T_c$  の最高記録の推移を示す。

BCS 理論では 2 個の電子が電子－格子相互作用を介して電子対を形成することで超伝導が発現すると説明される。電子－格子相互作用の強さ  $V$  により  $T_c$  は変化するが、この相互作用があまり強いと負の電荷を持つ電子が正の電荷を持つ格子に捕えられ動くことができなくなることが予想できる。これらのことから、電子間に働く引力の起源

を電子－格子相互作用とすると、その相互作用の大きさから期待される  $T_c$  の上限はせいぜい 40 K 程度であると見積もられている。この温度は“BCS の壁”として知られている。実際に  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  発見後の 13 年間、 $\text{Nb}_3\text{Ge}$  が示す  $T_c = 22.5$  K 以上の  $T_c$  を有する物質は発見されなかった。

しかし、1986 年、Bednorz と Müller は Cu を含む La と Ba の酸化物の電気抵抗が 30 K 付近から急激に低下し、約 13 K でゼロになることを発見した[16]。翌 1987 年には、Wu らのグループにより  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  で 90 K を超える  $T_c$  が観測された[18]。この  $T_c$  は BCS の壁を大きく上回ることから注目を集めた。これらの物質は従来の金属化合物などの超伝導体に比べ高い  $T_c$  を有することから高温超伝導体と呼ばれている。

多くの高温超伝導体においてその  $T_c$  は液体窒素温度 (77 K) を大きく超えている。液体 He を使って冷却する必要があった従来の超伝導体と比較すると、高温超伝導体を超伝導状態にするための冷却コストが低く、高温超伝導体は応用利用の観点からも大いに期待される物質となった。その後、Bi 系銅酸化物で  $T_c = 110$  K[19]、Tl 系銅酸化物で  $T_c = 125$  K[20]、Hg 系銅酸化物で  $T_c = 135$  K が報告されている[21]。高温超伝導体の発見は、超伝導エレクトロニクスと超伝導の応用の両面において未来への展望を与えたと言える。

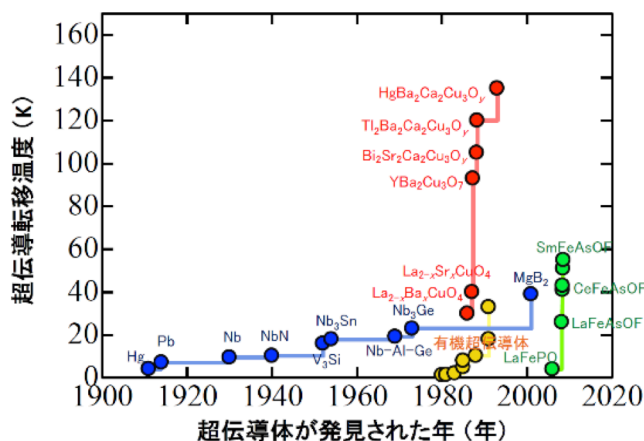


図 2.4 超伝導転移温度（常圧）の推移[1, 8-34]。

## 2.2.2 銅酸化物高温超伝導体の特徴

### ① 結晶構造

全ての銅酸化物高温超伝導体は Cu と O からなる 2 次元的な  $\text{CuO}_2$  面を有している。全ての高温超伝導体において  $\text{CuO}_2$  面が存在する事実と、第一原理計算により得られる電子構造の情報や、角度分解光電子分光 (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy :

ARPES) で観測されるエネルギーと運動量の分散関係から、超伝導を担うキャリアは  $\text{CuO}_2$  面内を伝導していると考えられている。 $\text{CuO}_2$  面は図 2.5(a) に示すように、面内において Cu 原子の周りを 4 つの O 原子が配位して  $\text{CuO}_4$  となった正方形型の単位構造が、頂点の酸素原子を共有しながら正方格子を形成した構造を有している。さらに、面の上下方向における O 原子の配置によって図 2.5 に示した 3 つの構造に分類される。

銅酸化物高温超伝導体は、これらの 2 次元的な  $\text{CuO}_2$  面が、 $\text{CuO}_2$  面に電荷を供給する電荷貯蔵層に挟まれながら、層状に積み重なった構造を有している。フェルミ準位を横切るバンドには、電荷貯蔵層を構成する原子の波動関数がほとんど含まれておらず、 $\text{CuO}_2$  面は概ね独立した 2 次元面とみなすことができる。また、電荷貯蔵層は  $\text{CuO}_2$  面にキャリアを供給する役割を担っている。

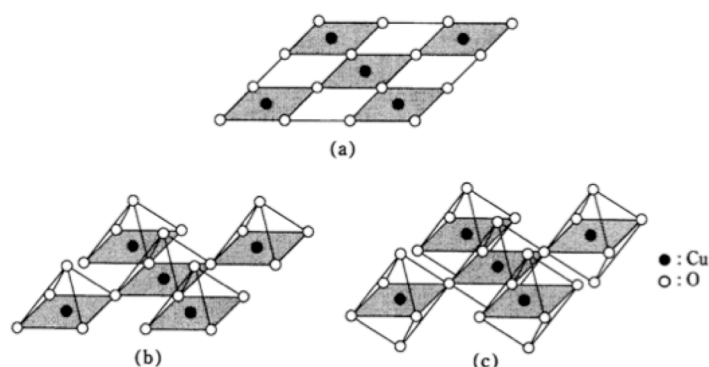


図 2.5 (a) Cu と O からなる正方形構造。(b) Cu と O からなるピラミッド構造。(c) Cu と O からなる八面体構造。

## ② モット絶縁体

バンド理論では、1 つのバンドが単位構造あたり 2 個の電子を収容できるので、単位構造あたり奇数の電子を有する固体は、図 2.6(a) に示すようにバンドの電子準位が半分詰まった(half-filled) 状態となる。この場合、伝導電子はフェルミエネルギーを挟んで連続的に励起可能であり、金属的な電気伝導が観測されると予想される。しかし、銅酸化物高温超伝導体の母物質の場合には、当該バンドが半占有の状態にもかかわらず、絶縁体的な電気特性が観測される。

単位構造あたり奇数の電子濃度において、強いサイト内クーロン相互作用により生じる絶縁体は、モット絶縁体と呼ばれている。サイト内クーロン相互作用が強いと、図

2.6(b)に示すように、単位構造あたり 2 個の電子を内包できる遍歴電子のエネルギーバンドが単位構造あたり 1 個の電子を内包できる 2 つの局在バンドに分裂する。分裂した 2 つのバンドはそれぞれ上部ハバードバンド、下部ハバードバンドと呼ばれている。モット絶縁体となる **half-filled** 状態では、下部ハバードバンド内の準位が全て占有され、上部ハバードバンドには電子が存在しないために系は絶縁体となる。しかも、ハバードバンドを構成する量子状態は、もはやブロッホ波的ではなく、局在的であることは重要である。

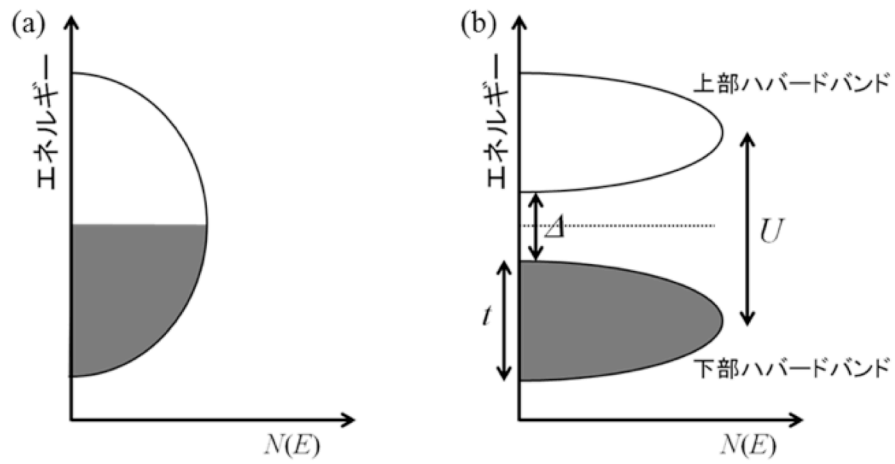


図 2.6 半占有状態における (a) 金属、及び(b) モット絶縁体のバンド描像。  $U$  は原子位置に 2 つの電子が共存した際に生じる電子相関であり、上部ハバードバンドと下部ハバードバンドにおけるエネルギー的な重心の差に対応する。 $t$  の大きさは電子の遍歴性の強さを示す。 $\Delta$  はバンドギャップを示し、 $\Delta \simeq U - t$  と表すことができる。

モット絶縁体は構成原子上においてスピンの異なる電子間に働くサイト内クーロン相互作用により生じており、ハバードハミルトニアンを利用することによりその理解が可能となる。**Hubbard** は強い電子相関が働く系を記述するモデルとして次の式で表されるハバードハミルトニアンを提唱した。

$$H = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.4)$$

ここで  $c_{i\sigma}^{\dagger}$  は原子位置  $i$  に上向きスピンをもった電子を作る生成演算子である。また、 $n_{i\uparrow} = c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\uparrow}$  は原子位置  $i$  を上向きスピンを持った電子が占有する期待値を与える演算子であり、占有数演算子と呼ばれる。

ハバードハミルトニアンにおける右辺第一項  $t_{ij}$  は原子位置  $i$  から  $j$  への飛び移り積分

であり、 $t_{ij}$ の大きさは電子の遍歴性の目安になる。 $t_{ij}c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$ はスピンの向きを保ちながら電子が原子位置  $i$  から  $j$  へ移動したときに低下する運動エネルギーを示している。右辺第二項は同一サイト上における電子間に働くクーロン相互作用を表す。 $U$ はクーロンエネルギーを示し、 $Un_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$ は原子位置  $i$  にスピン状態の異なる2つの電子が存在した際にクーロンエネルギーによってエネルギーが  $U$  だけ上昇する効果を表している(図 2.7)。

ハバードハミルトニアンにおける右辺の二項の大小関係で、原子間を伝導するか伝導せずに原子軌道に局在するかが決定される。例えば  $t \gg U$  の場合には、 $U$  が存在していても系は依然として金属であることが予想される。一方、 $t \ll U$  の場合、遍歴する電子によって1つのサイトを二重占有すると非常に大きなクーロン相互作用が働くために、電子は結晶全体に広がって運動エネルギー  $t$  を得するよりも各 Cu 原子に局在してエネルギー  $U$  を得する方を選択し、モット絶縁体を実現する。

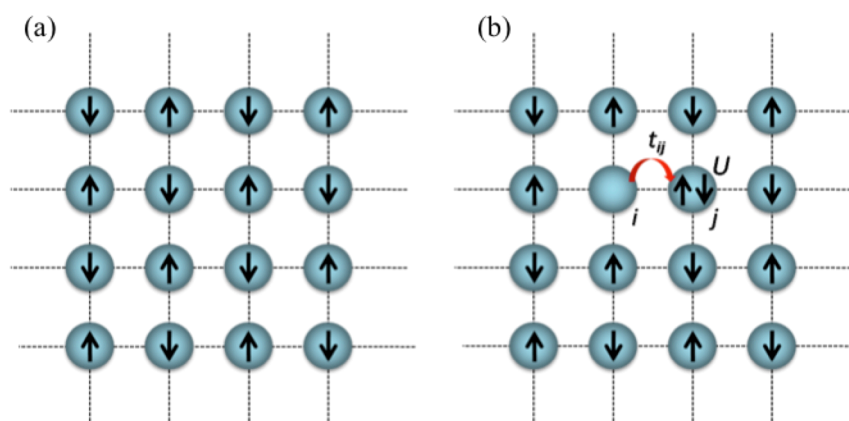


図 2.7 (a) 局在電子が反強磁性的に配列したモット絶縁体。(b) 電子が  $i$  サイトから  $j$  サイトに移動した時のエネルギー変化。 $t_{ij}$ に相当するエネルギーの低下が得られるが、逆に  $U$  に相当するエネルギーが増大する。

### ③ キャリアドーピングと電子相図

モット絶縁体にキャリアをドーピングすると電子は遍歴性を回復する。ホールを導入した場合には、任意のサイトの電子が他のサイトに移動しても、移動した先に電子がいなければ電子相関に起因したエネルギーの損失はないためである。また、電子をドーピングした場合は、 $n$  個の電子をドーピングした状態で電子の位置に関係なく  $Un_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$  だけエネルギーが上昇するが、電子が動けば、 $t_{ij}$  だけエネルギー利得があることから、系は金属状態を選択すると考えてよい。

全ての銅酸化物高温超伝導体の結晶構造は図 2.8(a)のように  $\text{CuO}_2$  面と電荷貯蔵層が

ら構成されている。電荷貯蔵層に存在する原子の波動関数はフェルミエネルギーを横切るバンドに寄与していないことから、電荷貯蔵層の電子数を変化させることによって、フェルミエネルギーを横切っている  $\text{CuO}_2$  面の原子のみが寄与するバンドに電子あるいはホールを供給することができる。

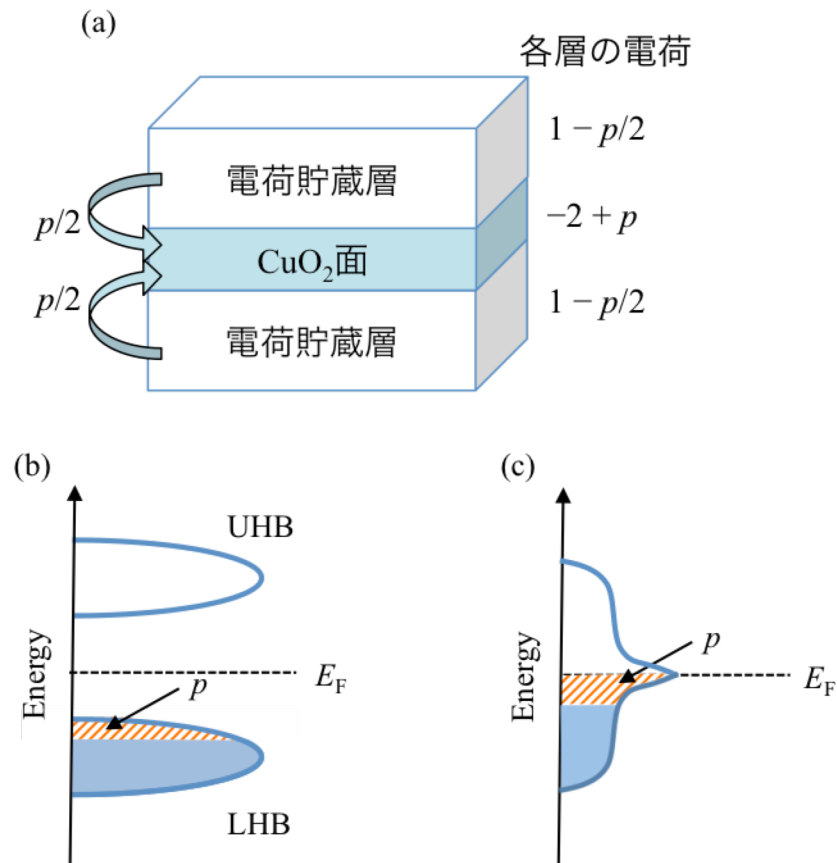


図 2.8 (a)電荷貯蔵層から  $\text{CuO}_2$  面にキャリアがドーピングされる模式図。(b)モット絶縁体の half-filled の状態にホールが  $p$  だけドーピングされた状態。(c)通常固体のバンドにホールが  $1 + p$  (電子が  $1 - p$ ) 存在する状態。

イオンの表現を用いると、Cu の価数が +2 の場合、1 つの Cu あたりに 1 つの電子が存在する half-filled 状態となり、系はモット絶縁体となる。このことを考慮すると、Cu の形式価数が  $2 + p$  の場合は、モット絶縁体に  $p$  だけホールをドーピングしたことに対応し、ホール濃度は  $p$  であると考えることができる (図 2.8(b)) [35]。一方、ホールないしは電子のドーピングによりモット絶縁体に特有の電子構造が消失し、通常固体のバンドが復元する可能性もある。この場合ホール数は  $1 + p$  (電子は  $1 - p$ ) と考えるべきである (図 2.8(c))。

本研究で対象とした Bi 系銅酸化物高温超伝導体は電荷のキャリアとしてホールを有する高温超伝導体であり、その電子相図は図 2.9 のように表される[36-38]。横軸は  $\text{CuO}_2$  面のキャリア量(ホール量)であり、Cu が 2 価のとき (バンドが half-filled 状態のとき) に 0 となるように示してある。ホール濃度の原点( $p = 0$ )は half-filled 状態のモット絶縁体であり、各 Cu サイトに局在した  $1/2$  スピンが O イオンを介してお互いに超交換相互作用で作用し合い、反強磁性的な配列をとっている。モット絶縁体にキャリアをドーピングにしたがって反強磁性絶縁相が消失し、超伝導相が出現する。さらにドーピングしていくと超伝導転移温度  $T_c$  が最大となり、その後減少に転じて超伝導相が消失する。

$T_c$  が最大となるキャリア量は最適ドーピング(optimally doping)と呼ばれている。それを基準にキャリア量が少ない領域を不足ドーピング領域(underdoped region)、多い領域を過剰ドーピング領域(overdoped region)と呼ぶ。

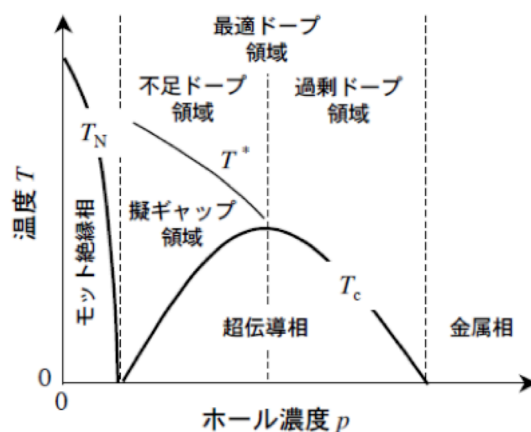


図 2.9 ホール型の酸化物高温超伝導体の電子相図[36-38]。

### 2.2.3 キャリア濃度とゼーベック係数

図 2.9 に示したように、銅酸化物高温超伝導体においてキャリア濃度が重要な役割を果たしている。キャリア濃度を決定する際、一般にホール効果が用いられるが、銅酸化物高温超伝導体の場合、異方的な散乱や Vertex 補正[39]を必要とする特殊な散乱効果に起因してホール係数が化学的に予想される値と一致しないことが知られている[40]。また、試料の組成から化学量論的にキャリア濃度を決定することも容易ではない。なぜなら、多くの系で過剰酸素もしくは酸素欠損が存在することに加え、Bi 系に関して述べれば、Bi は安定な価数が+3,+5 の 2 種類存在するからである。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)は化学量論的にホール濃度を決定できる、かつ、相図の広い範囲



にわたって試料が得られる唯一の銅酸化物高温超伝導体であり、そのホール濃度  $p$  は Sr の置換量  $x$  に等しい。LSCO の超伝導相はホール濃度がおよそ  $0.05 < p < 0.25$  の領域に存在し、超伝導転移温度  $T_c$  とその最大値  $T_c^{\max}$  との比  $T_c / T_c^{\max}$  と  $p$  との間に

$$T_c / T_c^{\max} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (2.5)$$

という経験則による関係式が Presland らにより報告されている[41]。ここでホール濃度  $p$  は Cu 原子 1 つあたりのホールの量を表す。この関係式は LSCO では概ね正しいと判断されるが、他の高温超伝導体にも適応可能か否かはあまり検証されていない。

そこで、銅酸化物高温超伝導体ではキャリア濃度を求める手段として、あるいはキャリア濃度の指標として 290 K でのゼーベック係数  $S$  (290K) が広く用いられている。 $S$ (290K)からホール濃度を算出する手法は Obertelli – Cooper – Tallon 則 (OCT 則) [42]として知られている。Obertelli らは多くの銅酸化物高温超伝導体の  $S$ (290K) を  $T_c / T_c^{\max}$  の関数として図示したとき (図 2.10)、全ての測定点が同一の曲線上にスケールされることを指摘した。さらに彼らは、この結果が銅酸化物高温超伝導体において普遍的なものだと考え、式(2.5)から求めた  $p$  と  $S$ (290K)に “universal” な関係を見出し、 $S$ (290K)から間接的にホール濃度を見積もる手法を提案した。 $S$ (290K)と  $T_c / T_c^{\max}$  の物理的関係は明らかでないが、多くの研究において、未知のホール濃度を見積もる際に  $S$ (290K)が頻繁に用いられてきた。

しかし、LSCO では超伝導を示す全ての組成が正のゼーベック係数を示すことや、Bi2201 においては不足ドーピング領域で OCT 則が成り立たないという報告[43] (図 2.11)、および、ホール濃度を角度分解光電子分光法により観測されたフェルミ面の大きさから見積もった場合、LSCO の 2 倍近く大きな  $0.18 < p < 0.42$  まで超伝導相が広がっている[44]という報告があることを考慮すると、普遍的な法則として OCT 則を用いることは危険であると判断される。

電子構造的な観点から、ゼーベック係数はキャリア濃度の良い指標になるはずである。ただし、高温超伝導体に属していても、微細な電子構造は合金系ごとに異なるので、普遍的な関係としてではなく、電子構造が同じ系ごとに  $S$ (290 K) と  $p$  との関係を構築すべきであろう。

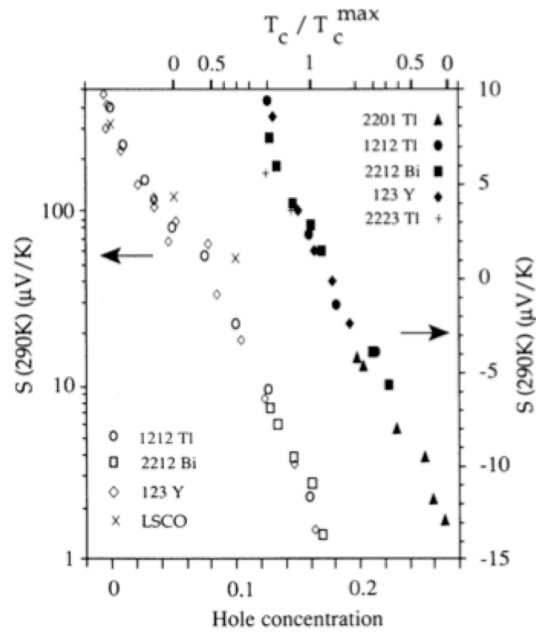


図 2.10 様々な銅酸化物高温超伝導体における  $S(290\text{ K})$  とホール濃度  $p$ 、 $T_c/T_c^{\max}$  の関係[41]。

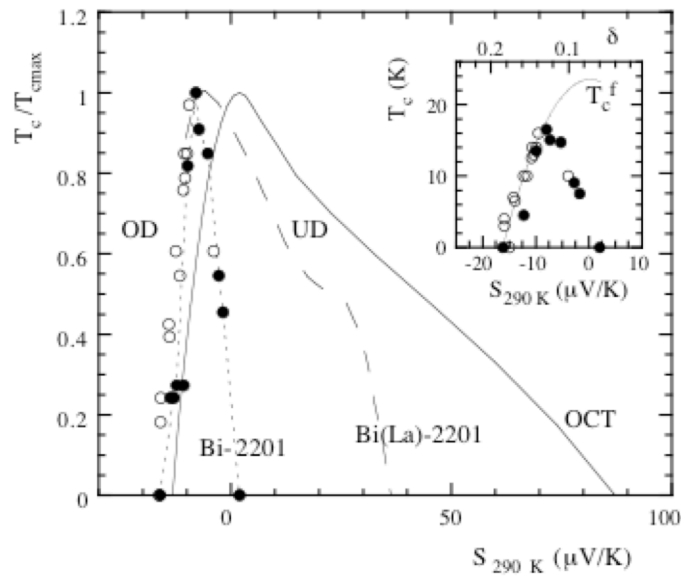


図 2.11 Bi2201 における  $S(290\text{ K})$  と  $T_c/T_c^{\max}$  の関係[43]。黒丸は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  薄膜、白丸は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  バルク、破線は  $\text{Bi}_2(\text{Sr,L a})_2\text{CuO}_{6+\delta}$  単結晶、実線は OCT 則における  $S(290\text{ K})$  と  $T_c/T_c^{\max}$  の関係を表している。

### 2.2.4 銅酸化物高温超伝導体の電子構造

図 2.12 に銅酸化物高温超伝導体のフェルミエネルギー近傍の電子構造の模式図を示す。 $\Gamma$  点に底を、Y 点に頂点を持つような分散関係を有し、そのフェルミ面は Y 点を中心としたホール的なフェルミ面を持つことがわかる。一般に銅酸化物高温超伝導体では、図 2.12(d) に示したように YM 方向から角度  $\phi$  (フェルミ角) を取り、 $\Gamma Y$  方向 ( $\phi = 45^\circ$ ) をノード方向と呼び、ノードとは反対の方向という意味で  $\Gamma M$  方向 ( $\phi = 0^\circ, 90^\circ$ ) 方向をアンチノード方向と呼ぶ。

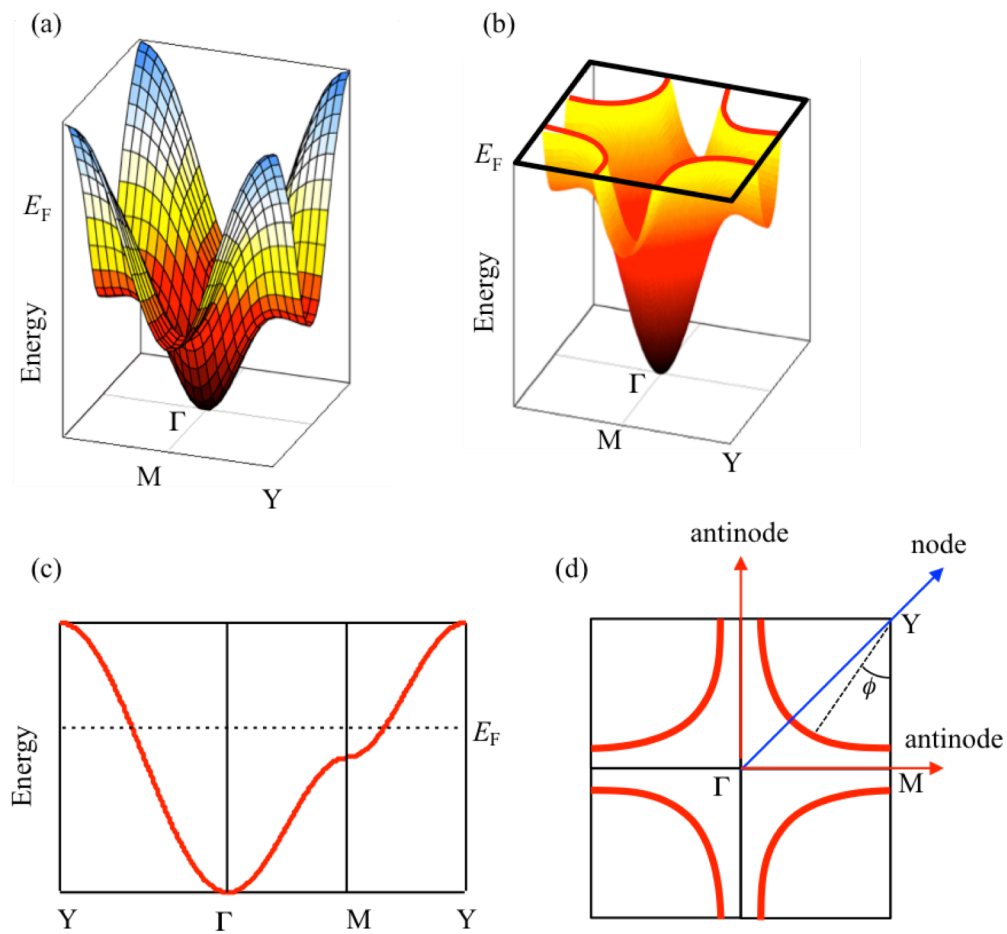


図 2.12 銅酸化物高温超伝導体のフェルミエネルギー近傍の(a)電子構造の模式図、(b) (a)のフェルミエネルギーまでを表示したもの。(c)主要な対称軸上の分散関係、(d)1st ブリルアンゾーンとフェルミ面の模式図。

### 2.2.5 銅酸化物高温超伝導体のエネルギーギャップ

トンネル分光（Scanning Tunneling Spectroscopy : STS）で得られる微分コンダクタンスは試料の状態密度を反映している。従来型超伝導体の Nb と銅酸化物高温超伝導体の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)において観測された STS の微分コンダクタンスを図 2.13 に示す[45, 46]。

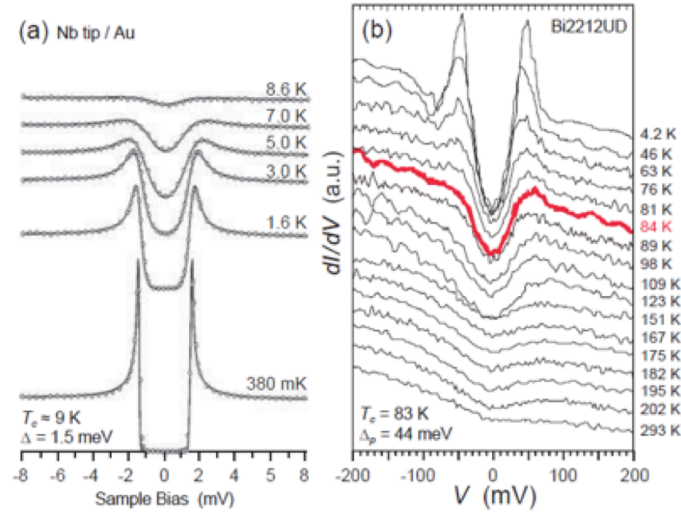


図 2.13 (a)従来型超伝導体である Nb[45]と、(b)銅酸化物高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)のトンネル分光スペクトルの温度依存性[46]。(b)では赤線が  $T = T_c$  でのスペクトルを表している。

両者を比較すると、ギャップに関して以下の特徴がわかる。

- $T \ll T_c$ において、従来型超伝導ではギャップ内には状態が存在せず、井戸型の構造をしている。一方、高温超伝導体のギャップ形状は V 字型であり、化学ポテンシャル( $\mu = 0$ )以外ではギャップ内に有限な状態が存在している。
- 銅酸化物高温超伝導体では  $T_c$ 以上の温度でも状態密度が化学ポテンシャル近傍で V 字型にくぼんでいる。この状態密度のくぼみは擬ギャップとして知られている。
- 超伝導ギャップと  $T_c$ の比  $2\Delta/k_B T_c$ は、従来型超伝導体 Nb では 3.53 に近い値(3.87)が観測されるのに対し、銅酸化物高温超伝導体の少なくともこの組成では約 13 となっている。

上記の 3 点目について、弱結合の場合、式(2.3)より  $2\Delta/k_B T_c$ は 3.53 となることが予想され、従来型超伝導体ではこれに相当する値が実験で得られている。一方、銅酸化物高

温超伝導体の不足ドーピング試料では、3.53 を大きく超える値となっている。これは、銅酸化物高温超伝導体ではクーパー対の起源となる相互作用が強いこと、 $d$  波であること、及び、擬ギャップの影響により  $T_c$  が下げられていることに起因すると考えられる。擬ギャップの影響については、2.2.7 節で詳しく述べる。

銅酸化物高温超伝導体の状態密度における V 字型のギャップ形状は、超伝導を担うクーパー対の波動関数が  $d$  波の対称性を有していることに起因している。超伝導ギャップも  $d$  波の対称性を持つため、式(2.6)で示される方位依存性を有する。

$$\Delta(k) = \frac{\Delta_{sc0}}{2} |\cos k_x - \cos k_y| = \Delta_{sc0} |\cos(2\phi)| \quad (2.6)$$

式(2.6)から分かるように、 $k_x = k_y$  ( $\phi = 45^\circ$ ) となる波数では  $\Delta(k) = 0$  となり、ギャップレスになる。この方向は  $d$  波のノードに対応する。

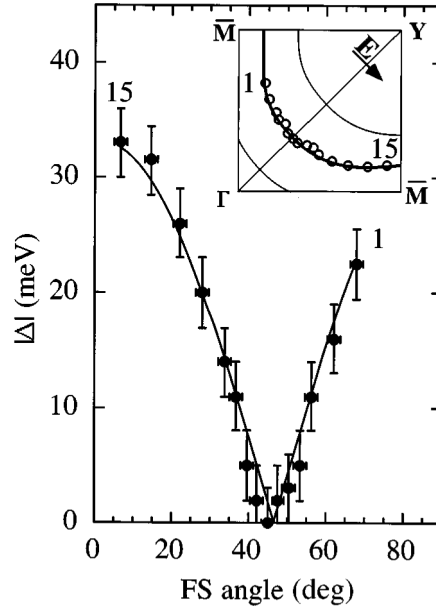


図 2.14 Bi2212  $T_c = 90$  K の  $T = 15$  K における超伝導ギャップのフェルミ角依存性[47]。

角度分解光電子分光法を用いると、エネルギーギャップの波数依存性を直接調べることができる。図 2.14 に Bi2212 の超伝導ギャップの波数依存性を示す。この図から  $\phi = 0^\circ$ 、 $90^\circ$  付近のアンチノードと呼ばれる波数領域では有限のエネルギーギャップが開いており、 $\phi = 45^\circ$  のノードではギャップが閉じていることが分かる[47]。この方位依存性からギャップ関数が  $d$  波の対称性を持っていることが確認される。

### 2.2.6 擬ギャップとゼーベック係数

Komoto らは  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) において、ARPES 測定で得られた電子構造からボルツマン輸送方程式を用いてゼーベック係数の定量評価を行った(図 2.15)[48]。電子構造から予想されるゼーベック係数(マーカーのない灰色実線)は測定点(measured  $S$ )を全く再現していない。一方、反強磁性秩序に由来するゾーン境界(AFZB: antiferromagnetic zone boundary)の近傍で電子が強く散乱され、それらの電子がスペクトル伝導度へ寄与しないとした場合(calculated  $S$ )は測定値を良く再現している。

図 2.9 に示したように、電子相図において擬ギャップは超伝導相とモット絶縁相(反強磁性絶縁相)との間に位置している。反強磁性絶縁相に近づくほど擬ギャップ温度  $T^*$  が高くなっていることから、擬ギャップの起源が反強磁性絶縁相にあるという主張もあるが、擬ギャップと反強磁性絶縁相との関係は明らかになっていない。ただし、AFZB による電子の散乱と擬ギャップは、どちらも伝導電子を減少させるという点では共通である。すなわち、銅酸化物高温超伝導体において、擬ギャップの増大に伴い伝導電子が減少し、ゼーベック係数が増大することが示唆される。

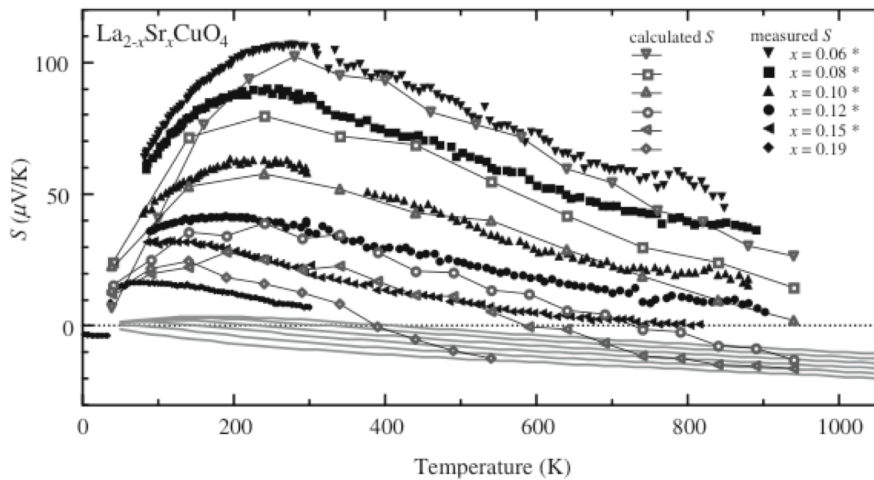


図 2.15 LSCO のゼーベック係数の温度依存性と計算値の比較[48]。マーカーのない灰色実線は電子構造から予想される値である。

### 2.2.7 擬ギャップとその解釈

前節の銅酸化物高温超伝導体のギャップ構造の特徴で挙げた“擬ギャップ”(  $T > T_c$  で観測される状態密度のくぼみ) について説明する。図 2.13(b) から分かるように銅酸化物高温超伝導体では、 $T_c$  以上の常伝導状態でも既にギャップが開きかけているように見える。この  $T_c$  以上で観測されるギャップ構造は擬ギャップと呼ばれている。

銅酸化物高温超伝導体が発見されて間もない頃から、 $T_c$  以上で状態密度にくぼみが生じることはNMRや中性子散乱の実験から観測されており、スピン励起のギャップ(スピンギャップ)として議論されてきた[49-52]。さらにはトンネル分光の実験からも  $T_c$  以上の温度領域でギャップ的な構造が観測されることが報告された[53,54]。その後、数多くの ARPES 実験により擬ギャップの形成はアンチノード近傍でもっとも顕著であることが見出された[55,56]。アンチノードで擬ギャップが開くことによりフェルミ面のアンチノードにおける電子状態が消失し、図 2.16(a)のようにノード付近のみ電子状態が観測されることは良く知られており、これはフェルミアークと呼ばれている。また、図 2.16(b)より、キャリアの減少とともに擬ギャップの大きさ(ここでは $\phi = 0^\circ$ におけるギャップサイズ)が拡大することも分かっている[56]。従来の超伝導体ではこのような擬ギャップ状態は観測されておらず、高温超伝導体の大きな特徴となっている。

擬ギャップの形成機構は高温超伝導の発現機構を考える上で重要な手掛かりを与えるものと考えられ、精力的な研究が進められている。擬ギャップの解釈に関しては、①超伝導相の前駆現象である、②超伝導相と競合関係にある、③2種類の擬ギャップが存在する、など複数の解釈が存在し、未だ統一的な理解がなされていないのが現状である。現在提案されている擬ギャップに対する解釈を以下に記す。

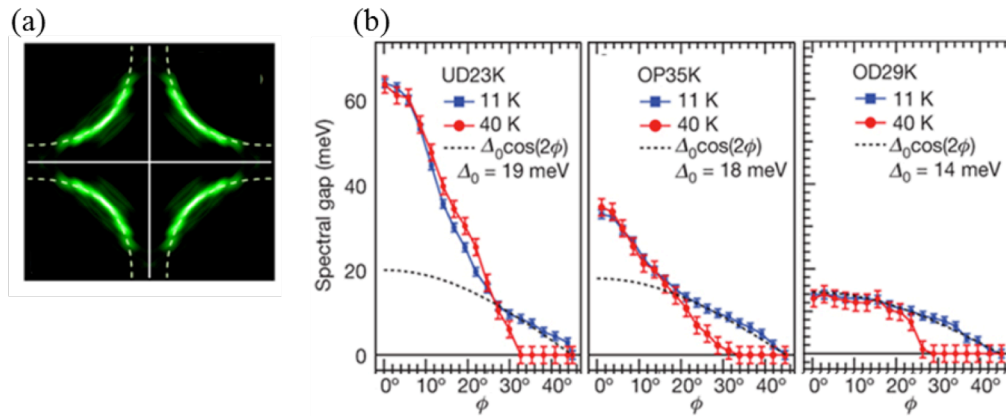


図 2.16 (a)  $\text{Bi}_2(\text{Sr,La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$  の最適ドーピング( $T_c = 33 \text{ K}$ )試料の  $8 \text{ K}$  での  $E_F$  から  $\pm 15 \text{ meV}$  の範囲で積分したスペクトルを運動量空間にマッピングしたもの[55]。(b)  $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$  のキャリア濃度による超伝導ギャップと擬ギャップの大きさの変化[56]。

#### ① 超伝導の前駆現象であるという解釈

超伝導を実現するためには電子が対を形成すると同時に、それぞれの電子対の波動関数の位相が揃った巨視的な状態を実現する必要がある。従来型超伝導体では  $T_c$  でクー

パー対が形成されるとほぼ同時に位相が揃い、コヒーレントな超伝導状態が生み出される。例えば、従来型超伝導体において妥当と思われるキャリア濃度  $n = 10^{21}/\text{cm}^3$ 、コヒーレンス長  $\xi = 10 \sim 100 \text{ nm}$  では、半径を  $\xi$  とする球 (コヒーレンス体積) の中に約  $10^4$  個のクーパー対 (の重心) が存在し、実空間で電子対の波動関数が多重に重なり合っていることを意味している。コヒーレンス体積とは、常伝導状態の中で超伝導の芽が生成される時の最小単位という意味を持ち、コヒーレンス体積程度の超伝導の芽を生成するのに必要なエネルギーを超伝導凝縮エネルギーと呼ぶ。超伝導凝縮エネルギーは  $\sim \xi^3(\mu_0 H_c^2/2)$  のオーダーである。

高温超伝導体のコヒーレンス長は非常に短く、コヒーレンス体積あたりの超伝導凝縮エネルギーは通常の金属超伝導体と比べて 2~3 桁小さく、10 meV 程度である。 $T_c$  ( $\sim 100 \text{ K}$ ) 付近での熱エネルギー  $k_B T$  がこれと同程度であるため、高温超伝導体ではゆらぎが非常に重要な役割を果たすとされている[5]。このことから、高温超伝導体では、高温から温度を下げてきたときに、クーパー対が形成され始めても、凝縮エネルギーが小さいために、系全体として凝縮する前に熱エネルギーによって励起される、という超伝導ゆらぎの状態が形成されている可能性がある。そして、クーパー対の形成はギャップの出現を伴うことから、 $T_c$  以上で観測される擬ギャップ状態とは、クーパー対が形成されるが凝縮はしていないという“超伝導の前駆現象”である可能性がある。

上記を示唆するものとして、 $T_c$  よりも高温でネルンスト係数の増大することがあげられる。ネルンスト係数  $\nu$  は、図 2.17(a) に示すように  $x$  方向に熱勾配  $-\nabla T$  をつけ、 $z$  方向に磁場  $B (= \mu_0 H)$  を印加したときの  $y$  方向の電位差  $E_y$  を用いて、

$$\nu \equiv \frac{E_y}{|\nabla T| B} \quad (2.7)$$

と定義される。

通常の金属では、ネルンスト係数は無視できるほどに小さくなるのに対し、高温超伝導体では温度低下とともにネルンスト係数が増大し始める。その例を図 2.17(b) に示す[57]。高温超伝導体を含む第 2 種超伝導体では、上部臨界磁場  $H_{c2}(T)$  近傍において、量子化磁束が“vortex liquid”と呼ばれる動きやすい状態で存在する。この状態で試料に温度差をつけると、温度勾配による駆動力が働き、磁束が動き出す。磁束の運動は、局所的な磁場の変動を意味するので、磁束の速度  $\mathbf{v}$  と磁場  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$  に直交する電場  $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$  を生み出す。これがネルンスト係数の増大をもたらしていると主張されている。



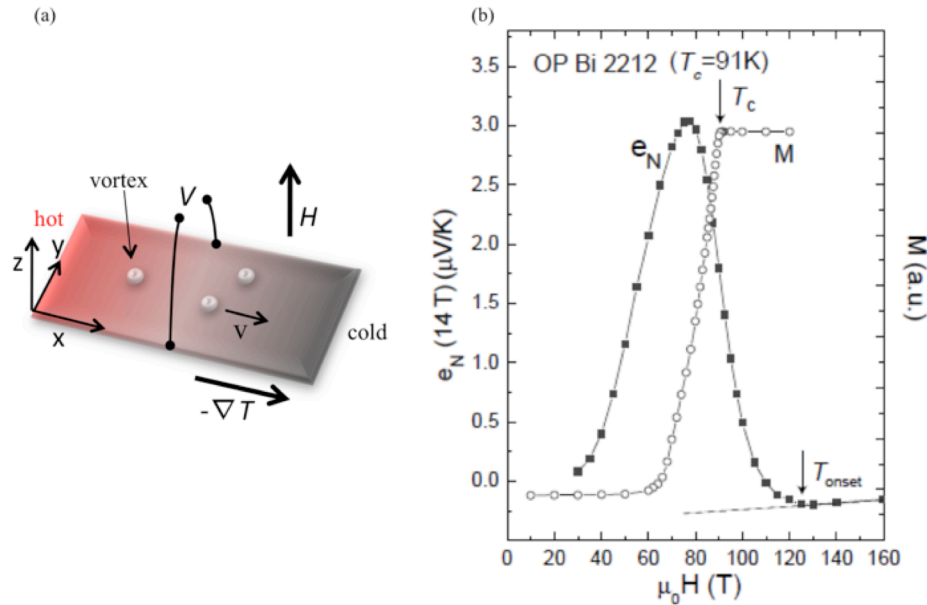


図 2.17 (a) ネルンスト効果の模式図. (b) Bi2212 の 14 T でのネルンストシグナル  $e_N$  (14 T) と 10 Oe で測定した磁化率  $M$  [57].

図 2.17(b)の Y. Wang らによって測定された  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) のネルンスト係数の温度依存性を見ると、ネルンスト係数の増大は、 $T_c$  よりかなり高温から始まっていることがわかる。このことから Wang らは、 $T_c$  以上でも既に vortex が形成されていると主張している。ネルンスト係数の増大をこのように解釈することには異論もあり、その起源として超伝導の振幅ゆらぎや位相ゆらぎを主張する様々な議論がなされている。しかし、いずれの議論もネルンスト係数の増大は超伝導に関連したシグナルであるという点では一致しており、高温超伝導体におけるネルンスト係数の増大は  $T_c$  より高温から超伝導の形成が始まっていることを示す証拠と考えられている。また、精密な磁化測定からも  $T_c$  以上のある温度で磁化の減少がみられ、超伝導の形成が始まっていることを示す結果が報告されている[58]。この温度はネルンスト係数の増大が観測された温度と一致した。

## ② 超伝導と競合関係にあるという解釈

Okada らは、角度分解光電子分光により  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{R}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $R$ -Bi2201) の電子構造を測定し、置換元素を変化させることで擬ギャップと高温超伝導の関係を調べた。その結果の一部を図 2.18 に示す[59]。図 2.18(a)、(b) はフェルミ面のアンチノードでの ARPES スペクトルである。これらはフェルミエネルギー  $E_F$  で対称化してある。 $E_F$  付近でスペ

クトルが減少しているのは擬ギャップが形成していることを意味している。それぞれの温度のスペクトルでギャップの深さを見積もり、その大きさを温度に対してプロットし、外挿することによりギャップ構造が消失する温度（擬ギャップ温度）を見積もることができる。このようにして得られた擬ギャップ温度  $T^*$  と超伝導転移温度  $T_c$  を  $R$  の濃度でプロットした結果を図 2.18 (c) に示す。図 2.18 (c) から、 $T_c$  の低い  $R = \text{Eu}$  の擬ギャップ温度が高いことがわかる。さらに、十分低温でのアンチノードでのギャップの大きさの比較からも、 $T_c$  の高い  $R = \text{La}$  の試料よりも擬ギャップの大きさが大きいことが報告されている。

これらの結果からは、擬ギャップが超伝導の前駆現象であるとは考えにくく、超伝導と擬ギャップは互いに競合することが強く示唆される。つまり、超伝導相と競合する何らかの秩序状態が擬ギャップの起源である可能性が高いと判断される。電荷密度波やスピン密度波などの秩序状態が形成されると、状態密度にエネルギーギャップが形成される。一般に、これらの秩序状態は超伝導相と競合する。このような異なる秩序状態が競合する現象は多くの強相関物質でも観測されている[60-66]。

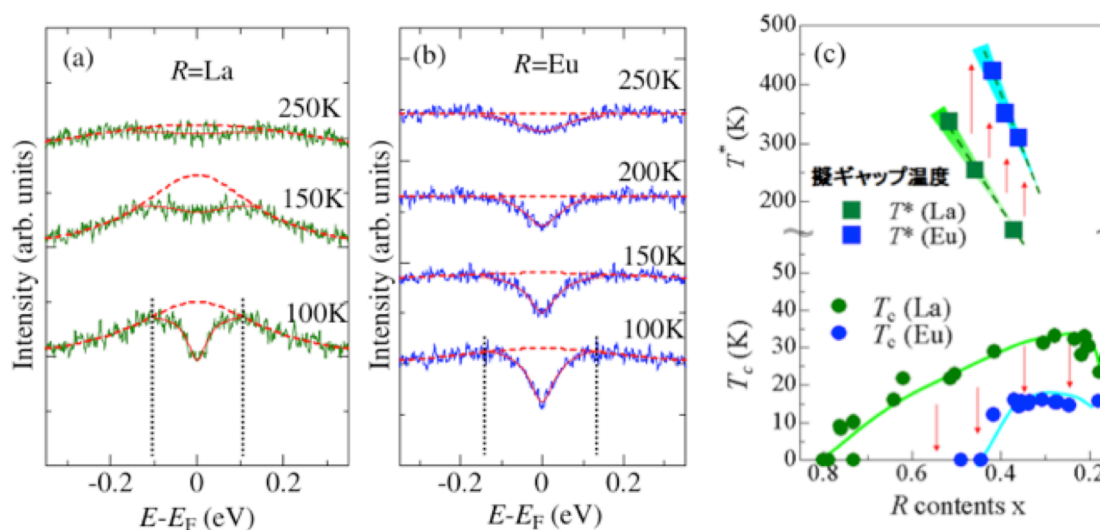


図 2.18 (a)La-Bi2201 および(b)Eu-Bi2201 におけるアンチノードでの ARPES スペクトルを  $E_F$  で対称化したもの。(c) $R$  の濃度に対する  $T_c$  と  $T^*$  [59]。

### ③ 2種類の擬ギャップが存在するという解釈

$T_c$  以上におけるネルンスト係数の増大[57]や、磁化の減少[58]などの結果から、高温超伝導体において  $T_c$  以上で超伝導の前駆的な現象がみられることが確認されたが、その温度は擬ギャップ温度  $T^*$  よりも低温であった。このことから、擬ギャップは  $T_c$  以上で起こる様々な特異な現象を示す単一の状態ではなく、 $T_c$  以上にある 2 つの特徴的な

温度によって分別されるべきであることが示唆される。ひとつは  $T_{\text{pair}}$  以下で存在する超伝導の前駆現象である擬ギャップで、もうひとつが  $T^*$  以下で存在する超伝導相を阻害する原因となる擬ギャップである ( $T_c < T_{\text{pair}} < T^*$ )。

Kondo らによる ARPES 実験からも、2 種類の擬ギャップの存在が示唆されている。Kondo らは、Bi2212 及び Bi2201 において、様々な温度で行った ARPES 測定から得た対称化スペクトル(図 2.19 (a))から、 $E_F$  でのスペクトル強度  $W(E_F)$  を図 2.19(b)に示したようにして求めた。その温度依存性を図 2.19(d)に示す[67]。

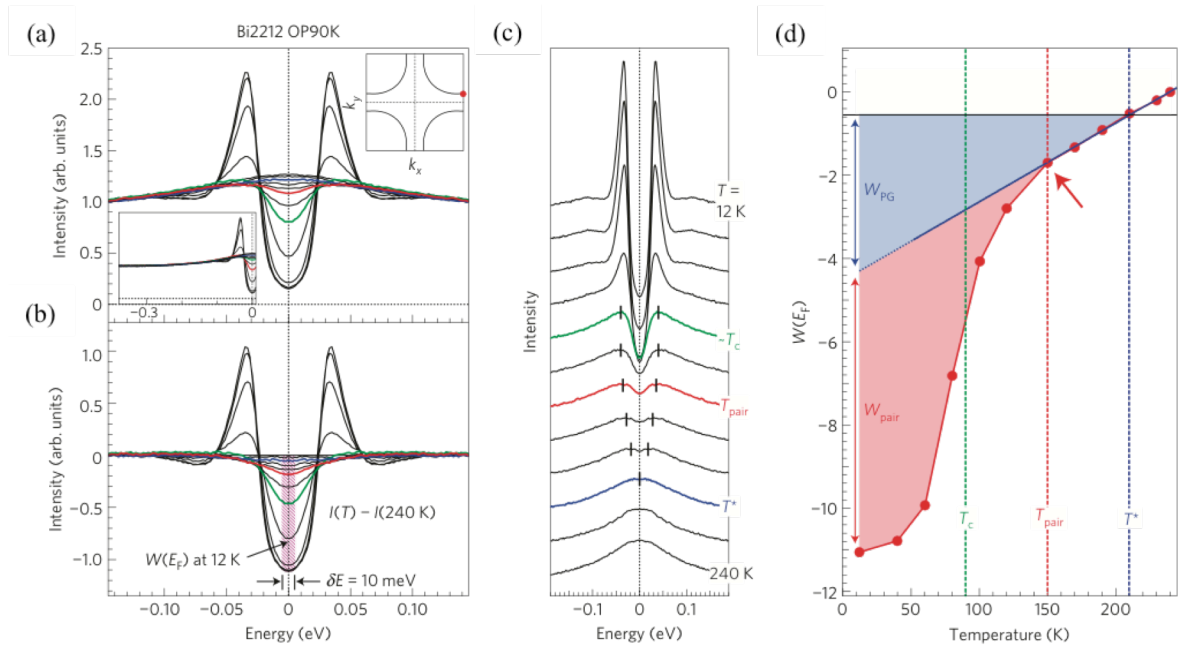


図 2.19 (a) Bi2212 最適ドーピングの  $T_c = 90$  K に対する様々な温度で測定されたアンチノードでの対称化 EDC スペクトル  $I(T)$ 。(b) (a)の最も高い温度(240K)でのスペクトル  $I(240K)$ を全てのスペクトルから差し引いて求めた差分スペクトル  $I(T) - I(240K)$ 。(c) (a)と同じスペクトルにオフセットを付けたもの。(d)  $W(E_F)$ の温度依存性。 $W(E_F)$  は(b)に示したようにして求めた[67]。

図 2.19 (c)から、 $T^*$ でギャップが閉じることが分かる。また、図 2.19 (d)から試料を冷却すると  $T^*$ を境に  $W(E_F)$ は温度の 1 次関数で減少していくことが分かる。これは擬ギャップ状態に特徴的な温度依存性である。さらに試料を冷却すると  $W(E_F)$ の減少はある温度 ( $T_{\text{pair}}$ )で急激に加速し、直線から大きく外れる。この振る舞いは  $T^*$ で発現した擬ギャップとは別の状態が発達していることを示唆している。さらに  $W_{\text{pair}}$  の値が最大となるやや過剰ドーピングの試料において、 $T_c$ 以下で観測される準粒子ピークが最も発達したことから、 $T < T_{\text{pair}}$ において観測される  $W_{\text{pair}}$  が電子対の形成に起因することを強く示唆している。

る。

同様の測定をキャリア濃度の異なる様々な試料で行われた結果を図 2.20 に示す。図 2.20 (a)から、 $T_{\text{pair}}$  は過剰ドープから最適ドープにかけてキャリア濃度の減少に伴い単調に増加し、不足ドープ側ではキャリア濃度が減少するに伴い増大率は小さくなり一定値に近づいていることがわかる。一方、図 2.20 (b)から  $T^*$  は、キャリア濃度の減少に伴い単調に増加し続けていることがわかる。これらの実験事実から、 $T_{\text{pair}}$  と  $T^*$  のキャリア濃度依存性は明らかに異なり、 $T_c < T < T^*$  には異なる温度で形成される 2 種類のエネルギーギャップ (①電子対の形成に伴うギャップ、②より高温で発達する擬ギャップ) が存在していることが示唆される。後者に起因するスペクトル変化からは、 $T^*$  に関連した現象として、電子対の形成に必要な電子状態が奪われ、結果として超伝導臨界温度が抑制されているように見える。Kondo らは、後者は超伝導と競合した秩序状態により生み出されていると結論している。

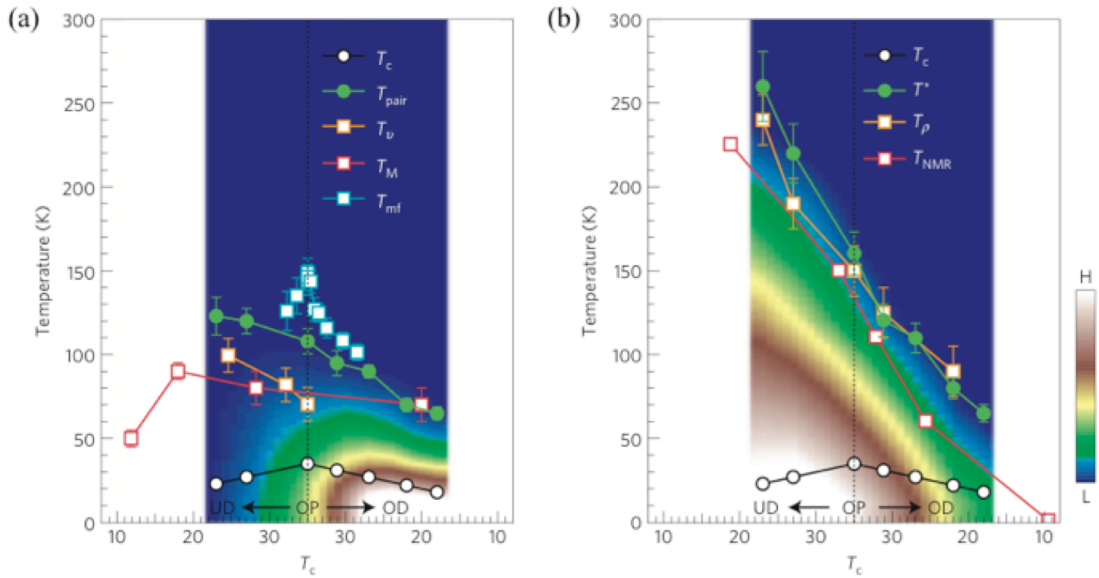


図 2.20 (a) 電子対に寄与するスペクトル成分  $W_{\text{pair}}$  を用いて作成した電子相図。  $T_v$ 、 $T_M$ 、 $T_{\text{mf}}$  はそれぞれネルンスト効果、反磁性効果、比熱から見積もられた超伝導ゆらぎの温度を表す。(b) 擬ギャップのスペクトル成分  $W_{\text{PG}}$  を用いて作成した電子相図  $T_p$ 、 $T_{\text{NMR}}$  はそれぞれ比抵抗、NMR から見積もられた擬ギャップ温度を表す[67]。

以上に示した解釈の中で、2 種類の擬ギャップが存在するシナリオが、すべての実験事実を良く説明していると思われる。本研究で超伝導ギャップの決定のために実施したレーザーARPES 測定、試料の  $T_c$  以下の 5~6 K で行った。3 ギャップシナリオ (超伝導ギャップ、前駆擬ギャップ、競合擬ギャップ) が正しいとすれば、 $T_c$  以下の温度領域で

は、超伝導の前駆的な擬ギャップはそのまま超伝導ギャップに発達しているため、観測されるのは超伝導ギャップと超伝導相と競合する擬ギャップであると考えられる。

### 2.2.8 Bi 系銅酸化物高温超伝導体

本研究で対象とした Bi 系銅酸化物高温超伝導体は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$  の組成式で表されるホモログス相であることが知られている。 $n$  は単位構造に含まれる  $\text{CuO}_2$  面の枚数に一致しており、 $n = 1, 2, 3$  の組成で得られる 3 種類の結晶相に対する研究が精力的に行われている。それぞれ Bi, Sr, Ca, 及び Cu の比を用いて、Bi2201、Bi2212、および Bi2223 と呼ばれている。最も高い  $T_c$  は、それぞれ約 35、95、110 K である。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) の結晶構造を図 2.21 に示す。Bi 系銅酸化物高温超伝導体は BiO 層間が主にファン・デル・ワールス力で結合しているため、結合力が弱く、その面で容易に劈開する性質を有している。この特徴により、超高真空中においてクリーブすることで清浄な劈開面を容易に得ることができ、プローブ型のトンネル分光や角度分解光電子分光 (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES) のような表面に敏感な測定によく利用されている。

Bi 系銅酸化物高温超伝導体は、BiO 層の周期と  $\text{CuO}_2$  ブロックの周期が異なることに起因して、 $b$  軸方向に約 5 倍の周期長を持つ非整合な超周期構造 (superstructure) を有していることが知られている [68,69]。図 2.22(a) に Bi2212 の TEM 像 ([100] 入射) を示す。BiO ブロックが上下にうねる様子が見てとれる。このような超周期構造がある場合、電子構造に超周期構造に起因したウムクラップバンドが生じる (図 2.22(c))。なお、この超周期構造は Bi サイトへ Bi とイオンサイズの異なる Pb をドーピングすることによって消失することが知られている。例えば、Bi2201 では  $\text{Bi} : \text{Pb} = 1.7 : 0.3$  の置換量で超周期構造が消失することが観測されている [70]。

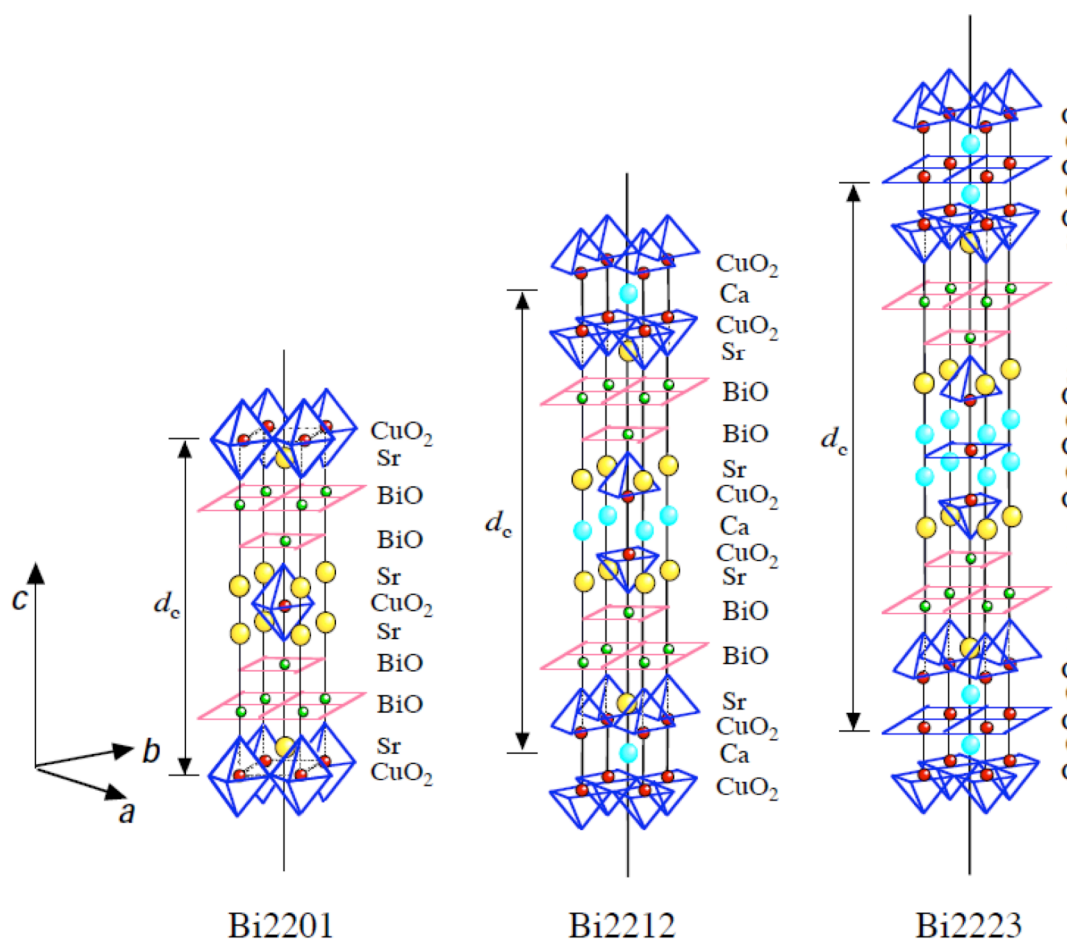


図 2.21 Bi 系銅酸化物高温超伝導の結晶構造。

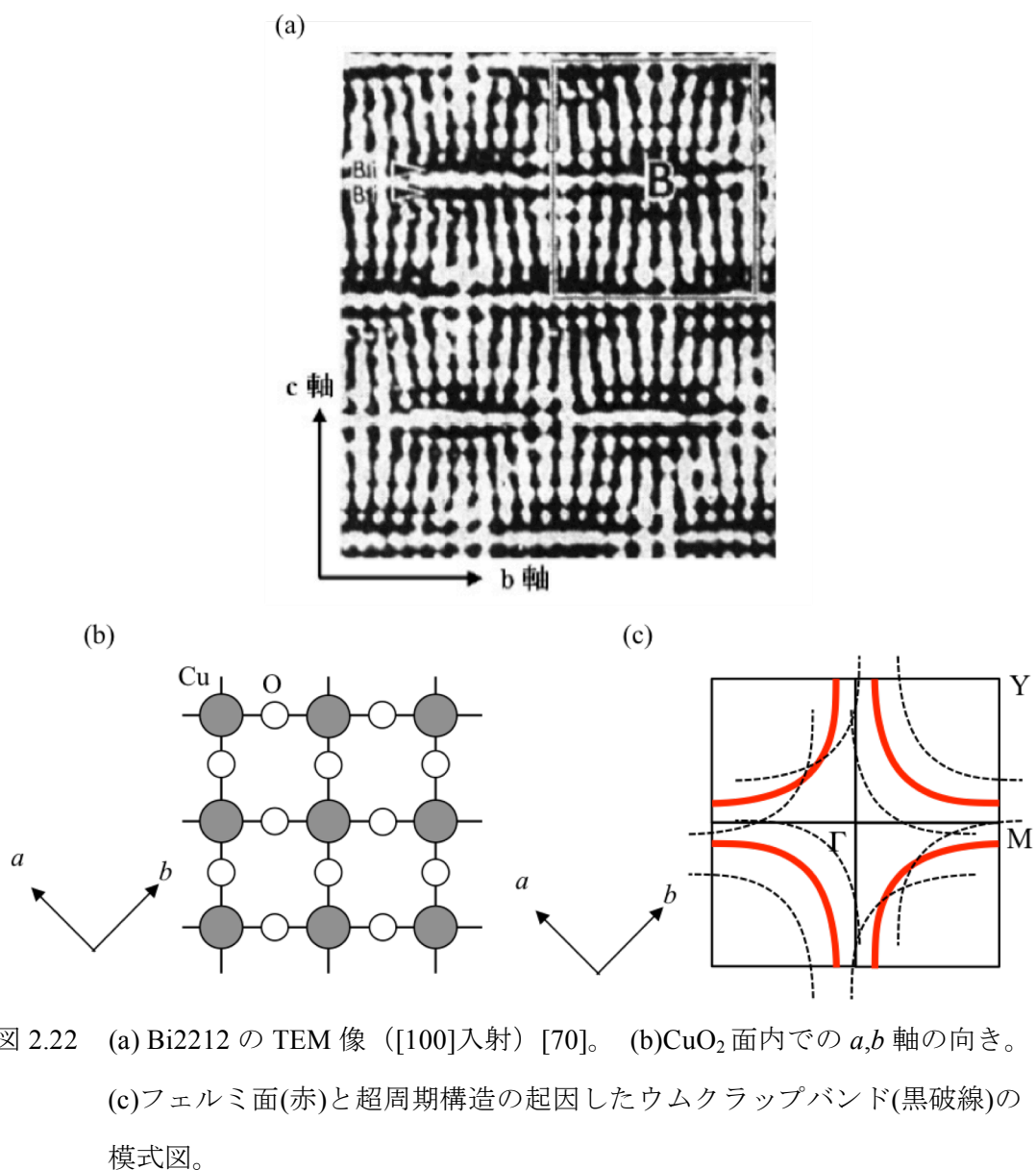


図 2.22 (a) Bi2212 の TEM 像 ([100]入射) [70]。 (b)CuO<sub>2</sub> 面内での *a*,*b* 軸の向き。  
(c)フェルミ面(赤)と超周期構造の起因したウムクラップバンド(黒破線)の  
模式図。

本研究では、Bi 系銅酸化物高温超伝導体の中でも、以下に示す 4 つの理由から、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201) と  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) を対象物質に選定した。

- 劈開性を有することから、表面敏感な分光測定に耐えうる清浄表面を比較的容易に得ることができること。
- Bi2201 および Bi2212 の  $T_c$  の最高値は、それぞれ約 35 K および約 95 K と大きく異なるため、 $T_c$  の大きく異なる系の比較ができること。
- Bi2201 では  $\text{Sr}^{2+}$  サイトを  $\text{La}^{3+}$  などの希土類元素 RE で、Bi2212 では  $\text{Ca}^{2+}$  サイトを



$Y^{3+}$ で部分置換することによりキャリア濃度を大きく調節することができ、キャリア濃度の異なる試料を系統的に作製可能であること。

- 特に Bi2201 では、希土類元素 RE の種類によって、置換量が等しい（キャリア濃度が等しい）場合であっても  $T_c$  を変化させることができること。

4 点目について補足する。  $Bi_2Sr_{1.6}RE_{0.4}CuO_{6+\delta}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Bi) (RE-Bi2201) の  $T_c$  を図 2.23 に示す[71]。 Bi2201 では RE の置換量  $x \sim 0.4$  が最適ドーピングとなる。図 2.23 (b) の横軸  $\Delta R$  は  $Sr^{2+}$  のイオン半径と各  $RE^{3+}$  のイオン半径との差を表す。図 2.23 (b) より置換元素 RE を La, Pr, Nd, ... とイオン半径の小さいものにするほど、 $T_c$  が単調かつ劇的に低下することが分かる。また、擬ギャップに関しては、よりイオン半径の小さな Eu の方が、La よりも擬ギャップ温度  $T^*$ 、およびアンチノードでのギャップサイズ  $\Delta_{PG}$  が大きいことが Okada らにより報告されている[59](図 2.18)。超伝導を阻害する擬ギャップが存在するという考え方からは、RE-Bi2201 における  $T_c$  の変化は、 $\Delta_{PG}$  の変化により生み出されている可能性が高いと考えられるが、この時、超伝導ギャップについては十分に理解されておらず、またそれらのキャリア濃度依存性についても明らかになっていない。

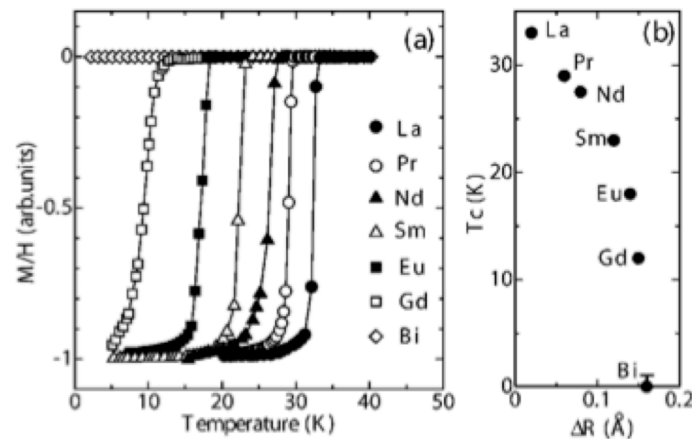


図 2.23  $Bi_2Sr_{1.6}RE_{0.4}CuO_{6+\delta}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Bi) に対する (a) 磁化率の温度依存性、および (b) 超伝導臨界温度  $T_c$  の RE 依存性[71]。横軸  $\Delta R$  は  $Sr^{2+}$  と  $RE^{3+}$  のイオン半径の差を表している。



## 参考文献

- [1] H. Kamerling Onnes, Akademie van Wetenschappen (Amsterdam) **14**, 113 (1911).
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [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] 家泰弘, 「超伝導」, 朝倉物性物理シリーズ.
- [6] 御子柴宣夫, 鈴木克夫, 「超伝導物理入門」.
- [7] I. Giaever and K. Megerle, Phys. Rev. **122**, 1101 (1961).
- [8] H. Kamerling Onnes, Akademie van Wetenschappen (Amsterdam) **16**, 673 (1913).
- [9] W. Meissner and H. Franz, Zeitschrift für Physik **65**, 30 (1930).
- [10] F. Aschemann, Physikalische Zeitschrift **42**, 349 (1941).
- [11] B. T. Matthias, Phys. Rev. **92**, 874 (1953).
- [12] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit, Phys. Rev. **95**, 1435 (1954).
- [13] E. Tanaka, T. Fukuda, S. Kuma, T. Yamashita and Y. Onodera, Appl. Phys. Lett. **14**, 389 (1969).
- [14] J. R. Gavaler, Appl. Phys. Lett. **23**, 480 (1973).
- [15] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).
- [16] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Zeitschrift für Physik B **64**, 189 (1986).
- [17] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, Phys. Rev. Lett. **58**, 405 (1987).
- [18] M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. J. Torng, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [19] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).
- [20] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature **332**, 138 (1988).
- [21] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993).
- [22] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, Journal de Physique Letters **41**, 95 (1980).
- [23] K. Carneiro, M. Olsen and F. B. Rasmussen, Phys. Rev. Lett. **46**, 852 (1981).
- [24] R. C. Lacoe, S. A. Wolf and P. M. Chaikin, Phys. Rev. B **27**, 1947 (1983).
- [25] H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nunez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson and J. M. Williams, Inorg. Chem. **24**, 2465 (1985).

- [26] K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura and T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1236 (1985).
- [27] K. Oshima, H. Urayama, H. Yamochi and G. Sato, *Synthetic Metals* **27**, 473 (1988).
- [28] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
- [29] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo and S. Kuroshima, *Nature* **352**, 222 (1991).
- [30] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [31] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2006).
- [32] Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *Europhys. Lett.* **82**, 57002 (2008).
- [33] Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).
- [34] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao and Z. Xu, *Europhys. Lett.* **83**, 67006 (2008).
- [35] 十倉好紀, *固体物理* **25**, 2 (1990).
- [36] J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzal, A. Bezing, T. C. Huang, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1127 (1988).
- [37] A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **41**, 6418 (1990).
- [38] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzal, *Phys. Rev. B* **38**, 7156 (1988).
- [39] Hiroshi Kontani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1873–1876 (2001).
- [40] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **40**, 2254 (1989).
- [41] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu and N. E. Flower, *Physica C* **176**, 95-105 (1991).
- [42] S. D. Obertelli, J. R. Cooper and J. L. Tallon, *Phys. Rev. B*, **46** 14928 (1992).
- [43] Z. Konstantinovic, G. Le Bras, A. Forget, D. Colson, F. Jean, G. Collin, Z. Z. Li, H. Raffy and C. Ayache, *Europhys. Lett.*, **62** (2), pp. 257–263 (2003).
- [44] T. Kondo, T. Takeuchi, T. Yokoya, S. Tsuda, S. Shin, U. Mizutani, *J. Electron*

Spectrosc. Relat. Phenom. **137–140** (2004) 663–668

- [45] S. H. Pan, E. W. Hudson and J. C. Davis, Appl. Phys. Lett. **73**, 2992 (1998).
- [46] C. Renner, B. Revaz, J. Y. Genoud, K. Kadowaki and O. Fisher, Phys. Rev. Lett. **80**, 149 (1998).
- [47] H. Ding, M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Randeria, A. F. Bellmon, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku and K. Kadowaki, Phys. Rev. B **54**, 9678 (1996).
- [48] H. Komoto and T. Takeuchi, J. electron. Mater. **38**, 7 (2009).
- [49] H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemoff, Springer-Verlag, 254 (1998).
- [50] W. W. Warren, R. E. Walstedt, G. F. Brennert, R. J. Cava, R. Tycko, R. F. Bell and G. Dabbagh, Phys. Rev. Lett. **62**, 1193 (1989).
- [51] D. C. Johnston, Phys. Rev. Lett. **62**, 957 (1991).
- [52] M. Takigawa, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk and K. C. Ott, Phys. Rev. B **43**, 247 (1991).
- [53] J. W. Loram, K. Mirza, J. Wade, J. Cooper and W. Liang, Phys. Rev. Lett. **71**, 1740 (1993).
- [54] C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. Bonn and W. Hardy, Phys. Rev. Lett. **71**, 1645 (1993).
- [55] Y. Okada, T. Takeuchi, A. Shimoyamada, S. Shin, H. Ikuta, J. Phys. Chem. Solids **69**, 2989 (2008).
- [56] T. Kondo, R. Khasanov, T. Takeuchi, J. Schmalian and A. Kaminski, Nature **457**, 299 (2009).
- [57] Y. Okada, T. Takeuchi, T. Baba, S. Shin and H. Ikuta, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074714 (2008).
- [58] Y. Wang, L. Li and N. P. Ong, Phys. Rev. B **73**, 024510 (2006).
- [59] Y. Wang, L. Li, M. J. Naughton, G. D. Gu, S. Uchida and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **95**, 247002 (2005).
- [60] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, Phys. Rev. Lett. **344**, 1 (2001).
- [61] E. Dagotto, Science **309**, 257 (2005).
- [62] G. Alvarez, M. Mayr, A. Moreo and E. Dagotto, Phys. Rev. B **71**, 014514 (2005).
- [63] A. Moreo, S. Yunoki and E. Dagotto, Science **283**, 2034 (1999).
- [64] V. J. Emery, S. A. Kivelson and H. Q. Lin, Phys. Rev. Lett. **64**, 475 (1990).
- [65] A. Ghosal, A. Kopp and S. Chakravarty, Phys. Rev. B **72**, 220502 (2005).
- [66] 寺崎一郎 応用物理学会誌 **74**, 3 (2005).

- [67] T. Kondo, Y. Hamaya, A. D. Palczewski, T. Takeuchi, J. S. Wen, Z. J. Xu, G. Gu, J. Schmalian and A. Kaminski, *Nat. Phys.* **7**, 21 (2011).
- [68] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L372(1987).
- [69] M.D. Kirk, J. Nogami, A.A. Baski, D.B. Mitzi, A. Kapitulnik, T.H. Geballe, and C.F. Quate, *Science* **242**, 1673 (1988).
- [70] Y. Matsui, A. Maeda, K. Uchinokura, and S. Takekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**L273 (1990).
- [71] H. Eisaki, N. Kaneko, D. L. Feng, A. Damascelli, P. K. Mang, K. M. Shen, Z.-X. Shen, and M. Greven, *Phys. Rev. B* **69**, 064512 (2004).

## 第3章 実験方法

### 3.1 角度分解光電子分光法(ARPES)

#### 3.1.1 ARPES の原理

角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES) は試料に光を照射することで放出される光電子の運動エネルギーを分析し、電子構造 ( $E$ - $k$  関係) を直接観測する実験手法である。近年、その分解能の向上に伴い高温超伝導体の特異な電子状態が ARPES により明らかにされてきた。ARPES により得られる様々な実験結果は、高温超伝導の発現機構の解明に向けて大きな駆動力となっている。

図 3.1 に示すように、結晶表面に入射した光は、結晶内部へ侵入し電子を励起する(双極子励起)。終状態において仕事関数を超えるエネルギーを有した電子の一部は光電子として固体外に放出される(光電効果)。放出された光電子の運動エネルギーは固体内部での電子のエネルギーを反映し、放出される方向は固体内部での運動の方向に関係している。すなわち、放出角と光電子の運動量を同時に観測することで、固体内における電子の波数  $k$  とエネルギー  $E$  を同時に決定できる。

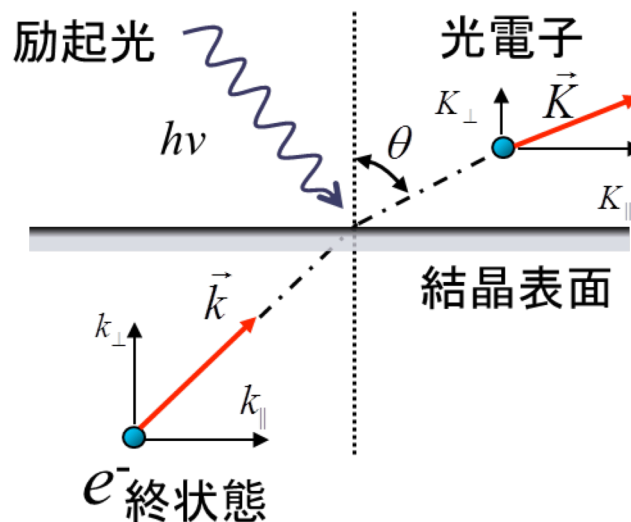


図 3.1 光電効果の概略図。

図 3.1 に示すように、固体内において励起光により励起された終状態のエネルギーを  $E_f$ 、始状態のエネルギーを  $E_i$ 、放出された光電子のエネルギーを  $E_K$  とすると以下の式 (3.1) ~ (3.4) が成り立つ。式(3.1) は終状態に自由電子近似を用いることで成立するエネルギー保存則である (図 3.2)。

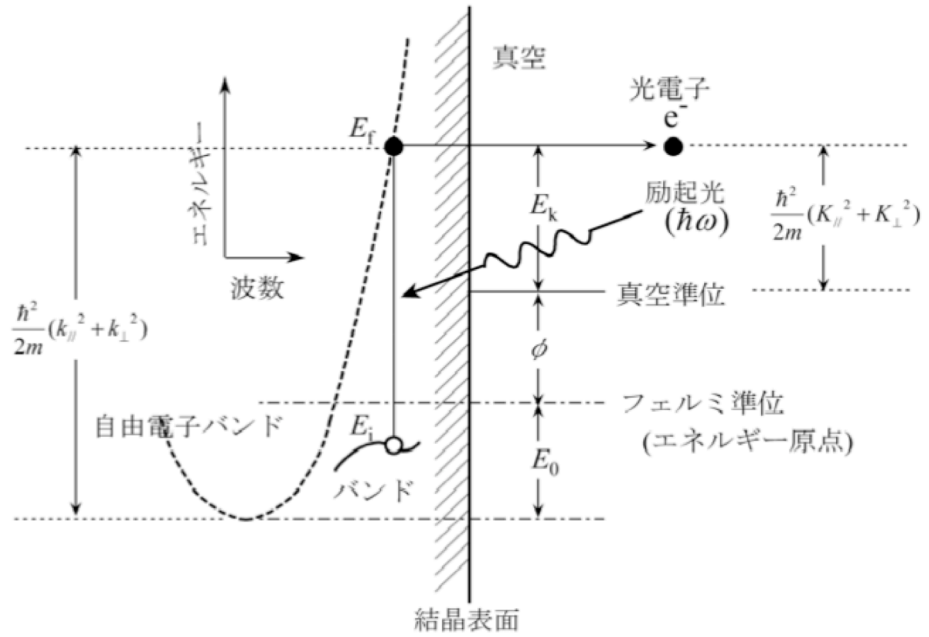


図 3.2 光電子分光におけるエネルギーと波数の関係。

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m}(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2) + E_0 \quad (3.1)$$

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m}(K_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2) \quad (3.2)$$

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (3.3)$$

$$E_f = E_K + \phi \quad (3.4)$$

ここで、電子の運動量と比較すると光子の運動量は無視できるほど小さいので、始状態と終状態の運動量が同じであると見なし、 $(\hbar k_{\parallel}, \hbar k_{\perp})$ を始状態及び終状態の運動量とした。 $E_0$  は終状態の電子に自由電子近似を用いたときのエネルギー原点で、仕事関数  $\phi$  との和  $V_0 = E_0 + \phi$  は、inner potential と呼ばれる。また、 $\hbar k_{\parallel}$  及び  $\hbar k_{\perp}$  それぞれ運動量の結晶方向に平行な成分及び垂直な成分である。光電子が、結晶方向を通過して真空中へ脱出する際、表面に平行方向のポテンシャルの周期性は保たれている。したがって、電子が表面を通過して外部に放出されるとき、運動量の表面に平行な成分は保存される。一方、垂直方向はポテンシャルの不連続性のために運動量が保存されない。

$$\hbar K_{\parallel} = \hbar k_{\parallel} \quad (3.5)$$

$$\hbar K_{\perp} \neq \hbar k_{\perp} \quad (3.6)$$

以上のことから運動量を考慮し、式 (3.1)~(3.4) を整理すると以下の関係が得られる。

$$\frac{(\hbar K_{\perp})^2}{2m} = \frac{(\hbar K_{\parallel})^2}{2m} - (E_0 + \phi) \quad (3.7)$$

この式に

$$\hbar K_{\parallel} = \sqrt{2mE_K} \sin \theta \quad (3.8)$$

$$\hbar K_{\perp} = \sqrt{2mE_K} \cos \theta \quad (3.9)$$

の関係を代入すると、次式が得られる。

$$k_{\parallel} = \hbar^{-1} \sqrt{2mE_K} \sin \theta \quad (3.10)$$

$$k_{\perp} = \hbar^{-1} \sqrt{2m\{E_K \cos^2 \theta + (E_0 + \phi)\}} \quad (E_i = E_i + \hbar\omega - \phi) \quad (3.11)$$

式(3.10)は、励起光のエネルギーを固定し、方位角  $\theta$  と運動エネルギー  $E_K$  を決定することにより、エネルギーのみならず運動量も決定でき、 $E_0$  及び  $\phi$  が分からなくても二次元的なバンド分散を描き出すことができるということを示している。一方、垂直方向の運動量  $k_{\perp}$  は  $E_0$  の値が既知ではないため、式(3.11)からは直接決定できない。幸い、二次元および一次元物質では  $k_{\perp}$  方向の分散がないと考えてよいと、二次元的な電子輸送現象を呈する銅酸化物高温超伝導体では、この問題は深刻ではない。また、二次元的な電子構造を解明すれば十分であることが ARPES による酸化物高温超伝導体の研究を推進してきた一因である。

光電子を運動エネルギーや角度に分解して測定する際には、半円球型電子エネルギー分析器が用いられる。概略図を図 3.3 に示す。この分析器中では、半円球型の金属板がプラスとマイナスに帯電している。電子レンズをとおり、エントランススリットから入射された光電子の軌道は、静電半球アナライザーを通過することにより、電場によって曲げられる。運動エネルギーの高い電子は外側の軌道を、低い電子は内側の軌道を通るので、光電子をエネルギーで分解することができる。また、スリットに平行な方向からは光電子放出角  $\theta$  の情報が得られる。二次元の検出器を用いることで図 3.3 に示したように光電子のエネルギーと光電子が結晶表面から出てくる時の角度  $\theta$  によって分解されたデータとなる。

ARPES 実験を行う場合、目的の  $(k_x, k_y)$  のスペクトルを得るには図 3.4 に示すように試料を様々な方向に回転させる必要がある。波数と光電子の放出方向の関係は式(3.10)を導出した過程と同様に求めることができる。ここで、 $\alpha, \beta, \phi, \theta$  をそれぞれ試料の回転角、サンプルホルダーの傾斜角度、マニピュレータの回転角度、エントランススリットの入射角度とすると、本研究で用いた ARPES 装置では以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{2mE_k}{\hbar^2}} \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta & 0 \\ -\sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & \sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin\theta \\ 0 \\ \cos\theta \end{pmatrix} \\
&= \sqrt{\frac{2mE_k}{\hbar^2}} \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta & 0 \\ -\sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\alpha\sin\theta + \sin\alpha\cos\phi\cos\theta \\ -\sin\phi\cos\theta \\ \sin\alpha\sin\theta + \cos\alpha\cos\phi\cos\theta \end{pmatrix} \\
&= \sqrt{\frac{2mE_k}{\hbar^2}} \begin{pmatrix} \cos\beta(\cos\alpha\sin\theta + \sin\alpha\cos\phi\cos\theta) - \sin\beta\sin\phi\cos\theta \\ -\sin\beta(\cos\alpha\sin\theta + \sin\alpha\cos\phi\cos\theta) - \cos\beta\sin\phi\cos\theta \\ \sin\alpha\sin\theta + \cos\alpha\cos\phi\cos\theta \end{pmatrix} \quad (3.12)
\end{aligned}$$

本研究では $\alpha$ および $\beta$ を特定の角度に固定し、マニピュレータの回転角 $\phi$ を様々な角度に変えながら光電子スペクトルを測定した。

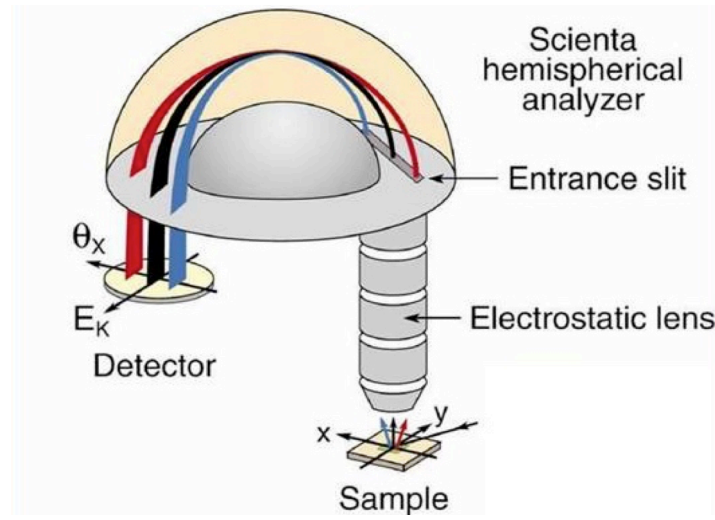


図 3.3 半球型電子エネルギー分析器の概略図[1]。

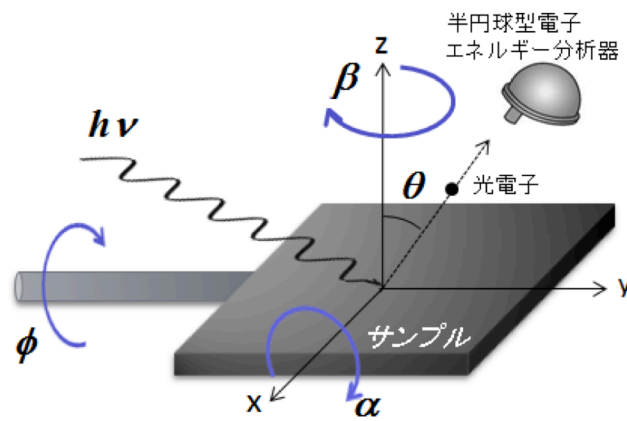


図 3.4 試料表面から様々な角度に放出される光電子。



### 3.1.2 励起光エネルギーと測定可能な波数領域

本研究では、目的に応じて ARPES 測定に用いる励起光の入射エネルギーを選択した。フェルミ面マッピングを行うためには、測定できる運動量の領域が十分に広くなくてはならない。また、数 meV 程度の小さな超伝導ギャップを観測するためには、高いエネルギー分解能が求められる。

図 3.5 に例として  $h\nu = 6.994 \text{ eV}$ ,  $22 \text{ eV}$  を励起光源に用いた場合との測定可能な波数領域の違いを示す。装置の構造上、 $\phi$  は約  $36^\circ$  ( $-18^\circ < \phi < 18^\circ$ ) しか測定できないため、励起光に  $6.994 \text{ eV}$  のレーザーを用いた場合、 $(\pi, 0)$  付近の測定を行うのは不可能である。酸化物高温超伝導体の第一ブリルアンゾーンを測定可能領域が含むためには、励起光の入射エネルギーを少なくとも、 $h\nu \geq 13 \text{ eV}$  にする必要がある。さらに、フェルミ面の面積を決定するためには、 $\alpha, \beta, \phi$  を固定したままで測定可能な波数領域も十分広くなくてはならず、可能であれば  $h\nu \geq 20 \text{ eV}$  であることが望ましい。また、 $h\nu = 20 \text{ eV}$  で測定を行った場合、第二ブリルアンゾーンも半分程度観測することができ、より正確な測定が可能となる。

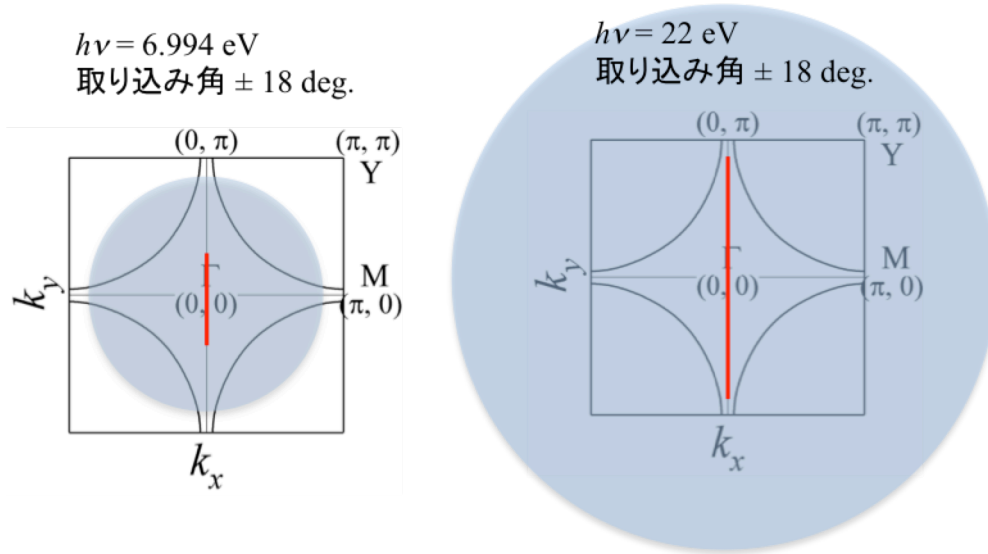


図 3.5  $h\nu = 6.994 \text{ eV}$  と  $22 \text{ eV}$  の励起光を用いたときの測定可能な波数領域の違い ( $\alpha = 0 \sim 32 \text{ deg.}$ ,  $\beta = 0 \text{ deg.}$ , 仕事関数  $\phi_w = 4.3 \text{ eV}$ )、及び、一度のスキャンで測定可能な波数領域 (赤線)。

本研究では、フェルミ面の大きさを決定する目的には、自然科学研究機構 分子科学研究所 極端紫外光研究施設 (UVSOR) の BL7U ビームライン、及び、ウィスコンシン大学マジソン校付属放射光施設 Synchrotron Radiation Center (SRC) の PGM ビームラインに設置された放射光励起 ARPES 装置を利用して、 $h\nu = 20 \text{ eV}$  または  $22 \text{ eV}$  にて測定

を行った。

一方、超伝導ギャップの大きさは、ノード方向近傍ではきわめて小さくなるため、超伝導ギャップを正確に決定するためには、分解能の高い測定が必要である。光電子分光測定のエネギー分解能、および波数分解能は、入射エネギーが低いほど良くなることが知られていることから、本研究では、超伝導ギャップを正確に見積もる手法としてエネギー分解能が最高で  $\Delta E \sim 0.36$  meV であることが報告されている東京大学物性研究所 (ISSP) のレーザー励起 ARPES 装置を利用した。

### 3.1.3 励起光エネギーと光電子の脱出深さ

光電子の脱出深さには顕著なエネギー依存性が存在する。図 3.6 に光電子の脱出深さと運動エネギーの関係を示す[2]。運動エネギーが約 100 eV で脱出深さはもっとも浅くなり、運動エネギーが増加しても減少しても脱出深さが深くなることが知られている。なお、フェルミエネギー近傍にいた光電子の運動エネギーは入射光のエネギーから仕事関数(約 4.2 eV)を差し引いたものになる。

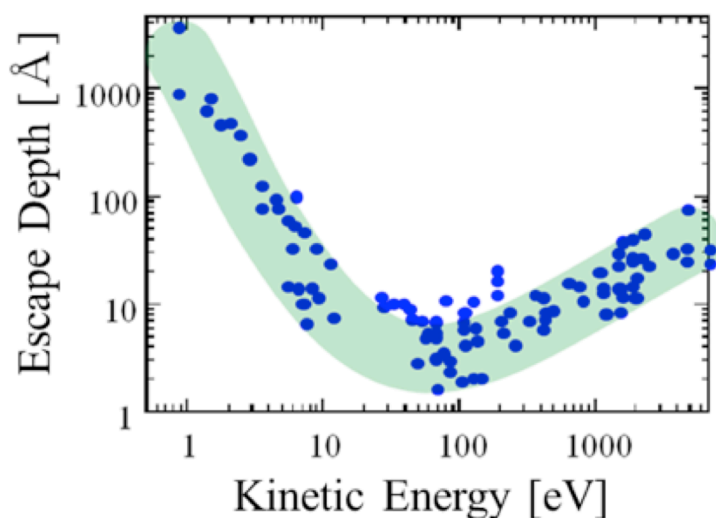


図 3.6 光電子の脱出深さと運動エネギーの関係[2]。

本研究では、レーザーを光源として用いたレーザーARPES と放射光を光源とした放射光 ARPES 測定を実施した。レーザーのエネギーは  $h\nu = 6.994$  eV であるので図 3.6 より光電子の脱出深さは約 100 Å となり、バルク敏感な測定が可能であることがわかる。一方、放射光施設では  $h\nu = 20$  または 22 eV を用いているため、脱出深さは数～10 Å 程度である。この場合、バルクの性質を観測できていない可能性が示唆されるが、Bi 系銅酸化物高温超伝導体の場合、BiO 層間が弱い分子間力で結合しているため、劈開され

た表面の光電子が脱出できる範囲において、バルク内の電子構造を維持していると考えられる。実際に 22 eV での測定と、900 eV での測定において、ほぼ同じ  $E$ - $k$  分散関係が得られている[3]。

### 3.1.4 放射光 ARPES 測定によるホール濃度の決定

本研究では、一部の試料に対し ARPES 測定よりフェルミ面の形状を観測し、フェルミ面で囲まれる面積からホール濃度を見積もった。その決定方法および妥当性について述べる。

Bi 系銅酸化物高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{4+2n+\delta}$  では過剰酸素の不確定性および Bi の価数における不確定性のため、化学量論的にホール濃度を算出することは困難である。また、290 K におけるゼーベック係数の値  $S(290\text{K})$  を用いてホール濃度を見積もる手法は、2.2.3 節で述べたとおり、Bi2201 に対しては適切でない。ホール濃度の大小関係は  $S(290\text{K})$  の大小関係と対応することを考慮すれば、ホール濃度に対する定性的な指標としての利用は可能であるが、キャリア濃度の定量的な指標として使う場合には、対象となる材料において、擬ギャップ発達のキャリア濃度依存性や  $\epsilon$ - $k$  分散関係が同じである必要がある。2.2.6 節で述べたように、本研究で対象としている Bi2201 では Sr サイトの置換元素 RE によって擬ギャップの発達度合いが異なるため、 $S(290\text{K})$  をホール濃度の指標として使うことは適切ではない。

第一ブリルアンゾーン全体に広がる第  $n$  バンドを構成する全ての電子準位が占有されたとき、そのバンドへ供給する電子は単位構造あたり 2 個となる。銅酸化物高温超伝導体において半占有の状態ではモット絶縁体になることが知られている。通常では各バンドは単位構造あたり 2 個の電子を内包するが、モット絶縁体では、単位構造あたり 1 個の電子を内包する 2 つのバンド（上部ハバードバンドと下部ハバードバンド）に分裂し、絶縁体となっている。本研究では、他の研究においても一般的に用いられているように、モット絶縁体からのキャリア濃度のずれを用いて銅酸化物高温超伝導体のキャリア濃度（ホール濃度）を定義した。図 3.7(a) に、酸化物高温超伝導体における状態密度  $N(E)$  とホール濃度の関係を示す。

単位構造あたり 2 個の電子を内包する一般的なバンドにおけるキャリア濃度を第一ブリルアンゾーンにおける面積を用いて考える。量子状態（Bloch 状態）は、周期境界条件により、運動量空間において  $2\pi/L$  おきに等間隔で配列しているため、フェルミ面で囲まれた体積は、占有された量子点の数を反映することになる。酸化物高温超伝導体では、ほぼ 2 次元的な電子構造が実現しているため、キャリア量は 2 次元のブリルアンゾーンにおける面積に比例すると考えて良い。

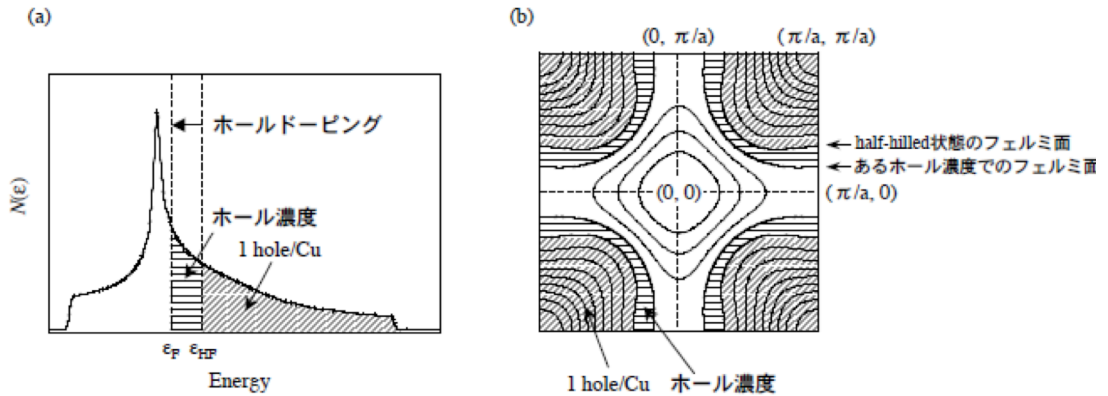


図 3.7 (a)状態密度  $N(E)$  とホール濃度の関係。 (b) フェルミ面で囲まれる面積とホール濃度の関係  $E$ - $k$  関係の等エネルギー曲線が描かれている。

ホール濃度の決定に上記の手法を用いることの妥当性に関して考察する。電子間相互作用のない  $N$  個の電子系(自由電子系) では、温度  $T = 0$  K において、電子はパウリの排他律によって最低エネルギー  $E = 0$  ( $k = 0$ ) の電子準位からフェルミ準位  $E_F$  (フェルミ波数  $k_F$ ) まで順に詰まっていく。単位エネルギーあたりを占有する状態の数として定義される状態密度  $N(E)$  は  $E_F$  で有限の値から突然ゼロに変化する。同様に、単位波数体積あたりを占有する状態の数で定義される状態密度  $N(k)$  は  $k = 0$  から  $k_F$  まで一定値を有するが、図 3.8(a) のように  $k_F$  において突然ゼロに変化する。すなわち、フェルミ面で囲まれる体積が占有準位の数に直接反映することを意味する。

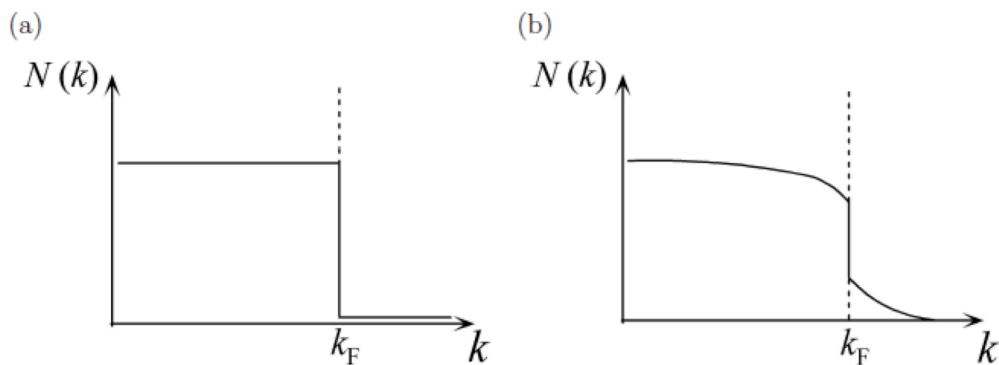


図 3.8 (a)相互作用がない、および(b)相互作用があるフェルミ粒子系の  $N(k)$ 。

電子間相互作用がある場合には、電子同士は互いに散乱されエネルギーのやり取りを行い、準粒子状態を構成する。準粒子状態のエネルギーは相互作用のない Bloch 状態のエネルギー固有値からずれ、かつ、有限な寿命を有することになる。その結果、運動量

空間における電子の分布  $N(k)$  は図 3.8(b) に示すように  $k_F$  近傍で広がりをもつようになる。フェルミ流体理論では、 $N(k)$  が  $k_F$  付近でステップ関数ではなく広がりをもつが、依然として急峻に変化していると考える。また、 $N(k)$  のステップ形状は相互作用によって変形するが、囲む体積は電子の濃度のみにより決定され、相互作用に対して不変である。ほぼ自由電子近似と同様にフェルミ面の大きさがキャリア濃度に対応していることは、ラッティンジャーの総和則として知られている。酸化物高温超伝導体の電子物性がフェルミ流体理論の枠の中で説明されるか否かを検証する上で、ラッティンジャーの総和則が酸化物高温超伝導体において成り立つか否かを調べるのが重要となる。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) は、ホール濃度が Sr の La サイトへの置換量  $x$  に等しく、化学量論的にホール濃度が決定できる唯一の酸化物高温超伝導体である。ラッティンジャーの総和側が酸化物高温超伝導体で成り立つか否かを検証するには、LSCO において化学量論的に決まるホール濃度がフェルミ面で囲まれる面積から算出したそれと一致するか否かを検証すればよい。

図 3.9 に、不足ドーピング領域から過剰ドーピング領域までの様々なホール濃度を有する LSCO に対して Ino らによって報告された ARPES 測定により決定されたフェルミ面を示す[4]。バンドの分散が小さい  $(\pi, 0)$  付近のフェルミ面の変化が大きく、分散の大きな  $(0, 0) - (\pi, \pi)$  方向では変化が小さいことから rigid band 描像がホール濃度の広い範囲で成り立つことを示唆する。ブリルアンゾーンの面積を  $A_{\text{BZ}}$  としフェルミ面で囲まれる電子が占有する面積を  $A_{\text{FS}}$  とすると、ホール濃度  $p$  は  $p = 1 - 2A_{\text{FS}}/A_{\text{BZ}}$  で見積もられる。

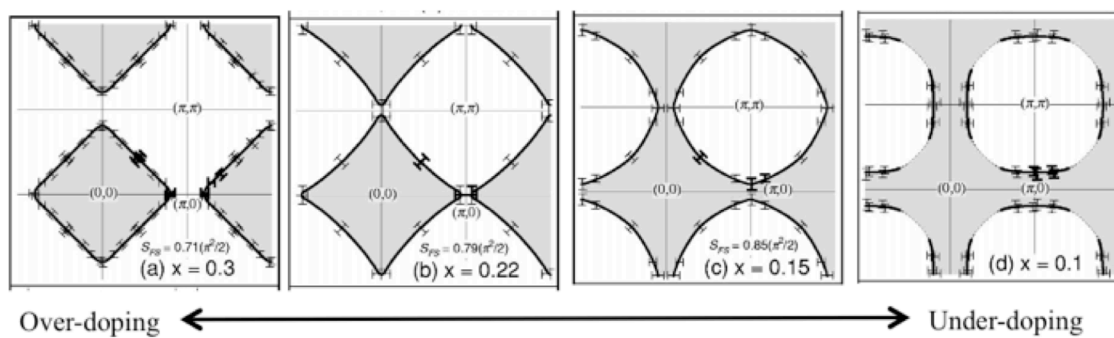


図 3.9 ARPES 測定により決定された様々なホール濃度の LSCO のフェルミ面[4]。

表 3.1 に、図 3.9 に示す試料における  $A_{\text{FS}}/A_{\text{BZ}}$  の比率、及び、それから算出したホール濃度  $p_{\text{FS}}$  を示す。置換量  $x$  から求まるホール濃度  $p = x$  とフェルミ面で囲まれる面積から見積もる  $p_{\text{FS}}$  がよく一致することが分かる。この結果は不足ドーピング領域から過剰ド

ープ領域までの幅広いホール濃度領域でラッティンジャーの総和則が成り立つことを示唆している。

表 3.1 フェルミ面で囲まれる面積から見積もられるホール濃度.

	$x$	$T_c$	$2A_{FS}/A_{BZ}$	$p_{FS}$
(a)	0.3	normal metal	$71\pm3\%$	0.29
(b)	0.22	OD 22K	$79\pm8\%$	0.21
(c)	0.15	OP 38K	$85\pm5\%$	0.15
(d)	0.1	UD 25K	$\sim 90\%$	0.1

Ino らの結果を参照した結果、銅酸化物高温超伝導体でラッティンジャー総和則を用いることは妥当であると判断し、本研究においてフェルミ面で囲まれる面積からキャリア濃度を評価することにした。

### 3.1.5 レーザーARPES 測定による超伝導ギャップの決定

本研究で用いた ARPES 装置の取り込み角は約 $\pm 17^\circ$ であるため、一回の測定で図 3.16 (a)に実線で示したような運動量空間中の有限な長さの領域において光電子スペクトルを観測できる。さらに、図 3.4 に示したマニピュレータを回転させることによって $\phi$ を変化させ、測定する領域を図 3.10(a)に点線で示した運動量に移動させることができる。

1 回の測定で得られる情報は、図 3.10 (b)に示すように、電子構造 ( $\epsilon$ - $k$  関係) の断面に対応する光電子の強度分布  $I(k, \epsilon)$  である。この光電子の強度分布  $I(k, \epsilon)$  から、任意のエネルギー  $\epsilon_1$  で得られるスペクトルを運動量の関数  $I(k, \epsilon_1)$  として示す Momentum Distribution Curve (MDC) と、任意の運動量  $k_1$  における光電子の強度をエネルギーの関数  $I(k_1, \epsilon)$  として示す Energy Distribution Curve (EDC) を得ることができる。図 3.10(c) 及び (d)に、図 3.10 (b) に示す横破線で切った MDC と、縦破線で切った EDC を示す。

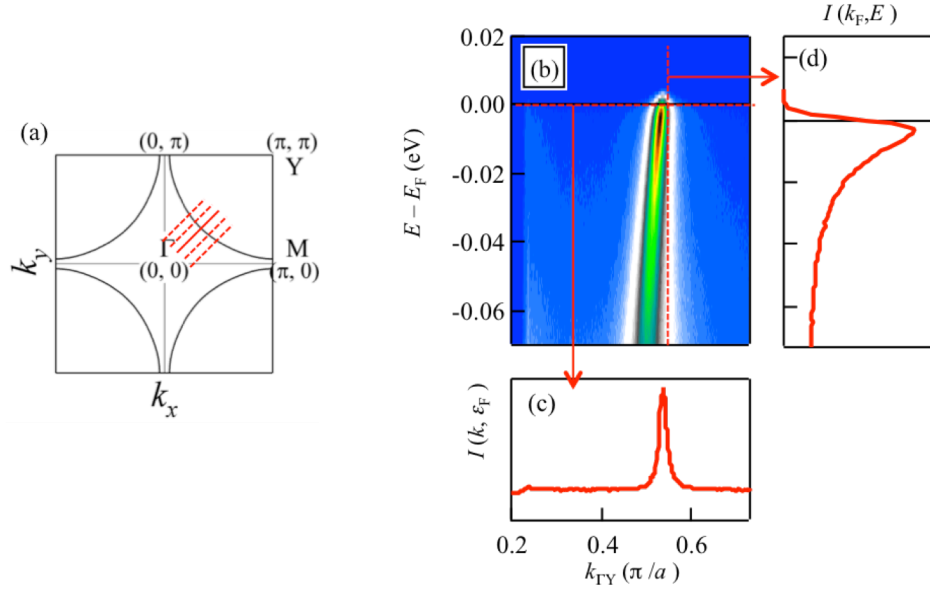


図 3.10 (a)  $\alpha = 32^\circ$  において一度に測定可能な波数領域（実線）と  $\phi$  を変化させたときの測定波数領域（破線）。(b) (a)の実線で表した波数領域の光電子強度分布、および(b)の破線に沿って切り出した(c) Momentum Distribution Curve (MDC)と(d) Energy Distribution Curve (EDC)。

以下に、ARPES 測定により得られたデータから超伝導ギャップを算出する方法を説明する。図 3.10 (c) に示したように、MDC は、ローレンツ形の関数形を有しているのでフェルミエネルギーで切り出した MDC スペクトル( $I(\mathbf{k}, \epsilon_F)$ )に対してローレンツ関数を用いてフィッティングすることで、フェルミ波数  $k_F$  を決定することができる。次に、決定した  $k_F$  から  $I(\mathbf{k}_F, \epsilon)$  (EDC) を切り出す。例として  $-60 \text{ meV} \sim 60 \text{ meV}$  において拡大した EDC を図 3.11 に示す。

$I(\mathbf{k}_F, \epsilon)$  は、準粒子スペクトル  $A(\mathbf{k}_F, \epsilon)$  とフェルミ・ディラック分布関数  $f_{FD}(\epsilon, T)$  の積として表される。

$$I(\mathbf{k}_F, \epsilon) = A(\mathbf{k}_F, \epsilon) \cdot f_{FD}(\epsilon, T) \quad (3.13)$$

また、 $\mathbf{k}_F$  における準粒子スペクトル  $A(\mathbf{k}_F, \epsilon)$  は化学ポテンシャル  $\mu$  について対称であると仮定すると、以下の式が成り立つ。

$$A(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon) = A(\mathbf{k}_F, \mu - \Delta\epsilon) \quad (3.14)$$

ここで、図 3.11 の黒実線で示すような  $I(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon)$  と、 $I(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon)$  を化学ポテンシャル  $\mu$  で反転させたスペクトル  $I(\mathbf{k}_F, \mu - \Delta\epsilon)$  (破線)とを足し合わせると、

$$\begin{aligned}
I_{\text{sym}}(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon) &= I(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon) + I(\mathbf{k}_F, \mu - \Delta\epsilon) \\
&= A(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon) \cdot f_{\text{FD}}(\mu + \Delta\epsilon, T) + A(\mathbf{k}_F, \mu - \Delta\epsilon) \cdot f_{\text{FD}}(\mu - \Delta\epsilon, T) \\
&= A(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon) \cdot \{f_{\text{FD}}(\mu + \Delta\epsilon, T) + f_{\text{FD}}(\mu - \Delta\epsilon, T)\} \\
&= A(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon) \\
&= A(\mathbf{k}_F, \epsilon)
\end{aligned} \tag{3.15}$$

となり、準粒子スペクトル関数  $A(\mathbf{k}_F, \epsilon)$  を得ることが出来る。この操作を対称化と呼ぶ。

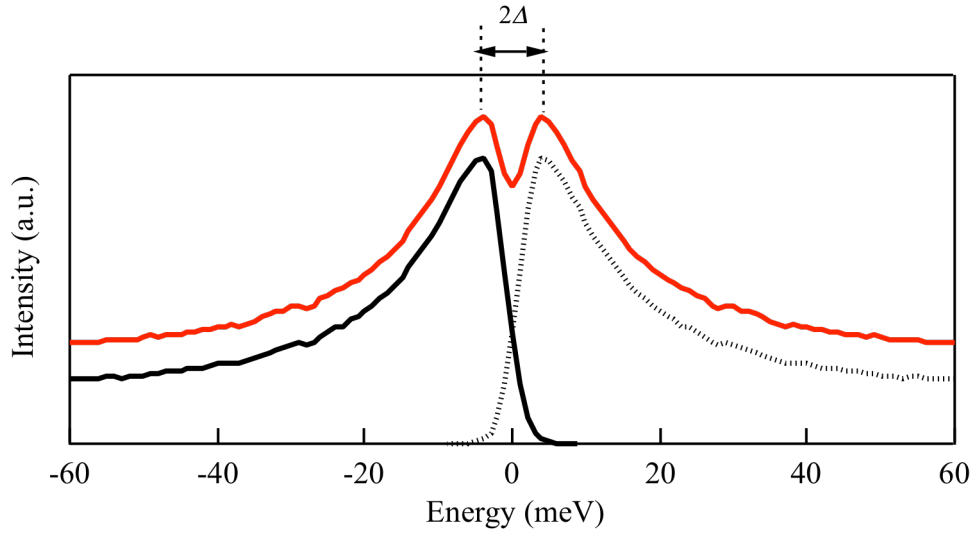


図 3.11 測定で得られた実際のスペクトル  $I(\mathbf{k}_F, \mu + \Delta\epsilon)$  (黒実線)、および反転させたスペクトル  $I(\mathbf{k}_F, \mu - \Delta\epsilon)$  (黒破線) およびこれらを足し合わせた準粒子スペクトル  $A(\mathbf{k}_F, \epsilon)$  (赤実線)。

フェルミ波数で得られる EDC スペクトルを対称化すると、一般的な金属相では、フェルミ準位上にピークをもつスペクトルが得られるはずである。しかし、超伝導状態では、フェルミ準位に  $2\Delta$  の超伝導ギャップが開くために、 $k_F$  における対称化スペクトルには 2 つのピークが出現する。このピーク間のエネルギー差を見積もることで、超伝導ギャップ  $\Delta$  を求めた。

なお、ギャップが存在するのであれば、本来は  $I(k_F, \mu) \sim 0$  となるべきである。しかし、実際には化学ポテンシャルにおいて有限なスペクトル強度が観測される。この有限な強度は準粒子状態の寿命によるスペクトルのブロードニングと測定の分解能に関連したスペクトルのブロードニングにより生み出されている。



## 3.2 単結晶試料の作製方法

本研究では、固相反応法にて  $\text{Bi}_2(\text{Sr,RE})_2\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $\text{RE} = \text{La, Sm, Nd}$ ) (RE-Bi2201)、及び  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) の粉末多結晶体を作製し、それらを原料として Floating Zone Method (FZ 法) を用いて単結晶試料を作製した。Bi 系銅酸化物高温超伝導体は  $b$  軸方向の超周期構造に起因したウムクラップバンドにより、電子構造が複雑化している。また、Bi2212 では、単位胞に 2 枚の  $\text{CuO}_2$  面をもつことに起因して、バンド分裂が生じており、フェルミエネルギー近傍の電子構造は Bi2201 よりも複雑化している。ARPES 測定結果の解析をより簡便にするため、Bi2212 においては、Bi サイトに Pb を部分置換することで超周期構造を打ち消している。試料作製の具体的な手順を以下に示す。

### 3.2.1 多結晶粉末の作製

以下に多結晶粉末の作製手順を示す。

- (a) 原料粉 (純度 99.9%以上) の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  をアルミナるつぼへ入れ、電気炉中において  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  で 24 時間以上加熱した。この操作により原料粉に含まれる水分を取り除き、正確な秤量が可能となる。
- (b) (a) の操作を行った原料粉を、すばやく電子天秤で目的の組成比になるように秤量した。
- (c) (b) で秤量した原料粉をメノウ乳鉢で 1 時間程度混合した。その後、アルミナるつぼに入れ、電気炉中において  $700^\circ\text{C}$  で 24 時間加熱した。以後、この操作を仮焼きと呼ぶことにする。
- (d) 仮焼き後の試料を再びメノウ乳鉢を用いて、30 分程度混合した後、アルミナるつぼに入れ、RE-Bi2201 に関しては、 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 、Bi2212 に関しては  $800 \sim 890^\circ\text{C}$  で 72 時間加熱した。以後この操作を本焼結と呼ぶことにする。
- (e) 単相が得られるまで、(d) の操作を  $10 \sim 20^\circ\text{C}$  おきに温度を上げながら、数回行った。
- (f) 得られた試料をメノウ乳鉢で 30 分程度混合し、結晶粒を微細化した多結晶粉末を得た。

### 3.2.2 Floating Zone 法による単結晶育成

単結晶は浮遊帯域法 (Floating Zone Method : FZ 法) で育成した。FZ 法の特徴を記す。

FZ 法では赤外線集光加熱方式により原料を部分的に融解し、単結晶の育成を行う。図 3.12 に FZ 装置の模式図を示す。多結晶体粉末に静水圧を印加することにより 2 本の棒（原料棒と種結晶棒）を作製した。それらを FZ 炉の上下の回転シャフトに取り付ける。これら 2 つの棒の端部を集光加熱により熔融し、接合させ熔融帯を形成する。その後、ミラーを上方に送ることにより熔融帯をゆっくりと移動させ、単結晶を成長させる。

FZ 法はるつぼを使用せず集中加熱方式を利用しているため、試料の大型化が難しいなどの欠点がある。しかし、高融点の物質の熔融が可能であり、るつぼと試料との反応による結晶の汚染を回避できるなどの利点もある。以下に FZ 法による単結晶育成手順を示す。

- (a) 細長い風船を用意し、その表面をエタノールで入念に洗浄し、表面に付着した粉末を除去した後に風船を裏返した。その風船内に作製した多結晶粉を詰め込み、その後 40 MPa 程度の静水圧をかけて圧粉し、直径約 7 mm・長さ 8~10 cm 程度のロッド状の圧粉体を作製した。ロッド状圧粉体試料に対して、電気炉を用いて 800 °C で 24 時間加熱することで焼結体（原料棒）を作製した。
- (b) 原料棒を図 3.12 のように FZ 炉内にセットし、原料棒の端部が溶けるまで出力を上げ、もう一方の原料棒の端部と接着させた。その後、ミラーを約 18~27 mm/h の速度で上昇させ、原料棒全体を素早く熔融、冷却することで凝固させた。この操作は 1 次熔融と呼ばれ、原料棒中の気泡を取り除き、原料棒の密度を高めるために行った。密度を高めることで、本成長の際に熔融部が原料棒に吸い込まれることを防ぐことができる。
- (c) 1 次熔融後の原料棒を図 3.12 のように再び FZ 装置へセットし、原料棒が溶けるまで出力を上げ、種結晶棒と接着させた。熔融部分を均一化するために上下のシャフトをそれぞれ逆方向に 15、10 rpm 程度で回転させながら、ミラーを RE-Bi2201 では 0.3~0.5 mm/h、Bi2212 では 0.2 mm/h で上昇させ、結晶を成長させた。

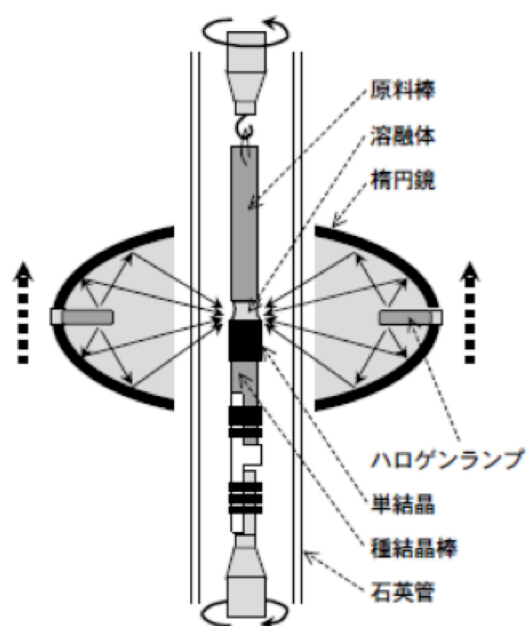


図 3.12 FZ 装置の模式図。

### 3.3 結晶性の評価

固相反応法により作製した多結晶試料が目的の結晶相であること、また、方位の揃った単結晶試料が得られていることを、ブラッグ・フレントリーノ型光学系（集中光学系）を用いた X 線回折法により確認した。測定には、図 3.13 に模式図で示したような X 線回折装置 (Rigaku, RINT2000 または Bruker, D8 ADVANCE) を使い、線源を Cu-K $\alpha$  線（それぞれ、40 kV, 20 mA と 40 kV, 40mA）とした。20 < 2 $\theta$  < 70 deg. の範囲で 2 deg./min. で連続スキャンにて測定した。

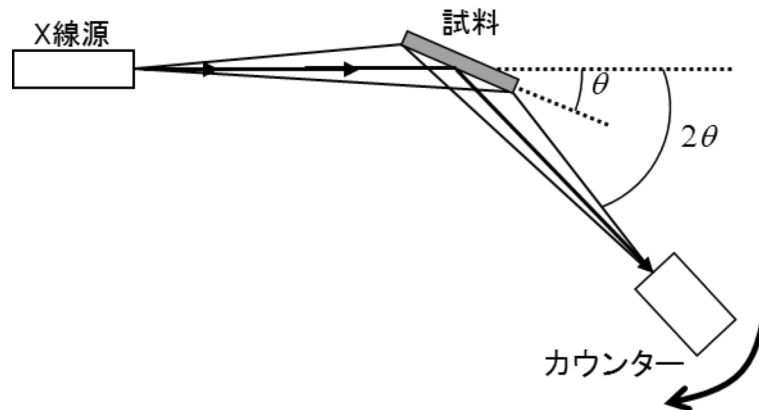


図 3.13 X 線回折装置の模式図。

### 3.3.1 結晶方位の評価

ARPES 測定を実施するにあたり、ノード方向周辺などの特定の波数方向を測定するためには、単結晶試料の方位を決定し、試料ホルダへ正しくマウントしなければならない。Bi 系銅酸化物高温超伝導体は  $ab$  面に平行に劈開面を持つことから、 $c$  軸の方向は試料形状から明らかであるので、 $a$  軸ないし  $b$  軸の方向を決定すれば良い。RE-Bi2201 に対しては①ラウエ写真、Bi2212 に対しては②(115)ピークの  $\phi$ -scan 測定から  $ab$  面内の方位を決定した。

#### ① ラウエ写真

図 3.14 に示したような X 線回折用 IP 背面ラウエカメラ装置 (株式会社トライ・エスイー、TRY-IPX-LC) を用いて反射ラウエ法によりラウエ写真を撮影した。W を線源とし、撮影条件は X 線 25 kV、25 mA、露光時間 60 sec とした。RE-Bi2201 では、 $b$  軸方向の約 5 倍の周期長を持つ非整合な超周期構造に起因して、 $b$  軸方向に点が連なったラウエ写真が得られるため、 $b$  軸方向を容易に決定できる。

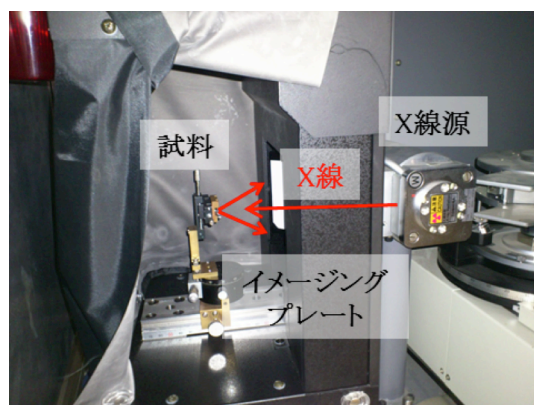


図 3.14 ラウエ写真撮影装置。

## ② (115)ピークの $\phi$ -scan

本研究において、Bi2212 は Pb をドープすることで超周期構造を打ち消しているため、 $a, b$  軸は等価であるが、ラウエ写真には  $a, b$  軸方向に加え、それらと  $45^\circ$  をなす方向にも回折点が見れる。これらを区別するには、これらの方向以外の強度の弱い回折点から決めなければならず、試料のサイズによっては難しい場合がある。そのため、Bi2212 の X 線回折パターンの最強ピークである(115)ピーク( $2\theta = 27.4^\circ$ )の $\phi$ -scan を実施し、結晶方位を決定した。

## 3.4 物性測定

### 3.4.1 磁化率

磁化率は、SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 磁束計が内蔵された Quantum Design 社製 MPMS(Magnetic Property Measurement System)、もしくは、同じく Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System)の VSM(Vibrating Sample Magnetometer) option を用いてゼロ磁場冷却法(ZFC : zero field cooling)により測定した。

SQUID はジョセフソン接合を用いた磁気センサであり、ごく微量な磁場の変化を電圧として取り出すことができる。直流磁化率の測定部である超伝導ソレノイド磁石、及び、ピックアップコイル周辺の模式図を図 3.15 に示す。超伝導ソレノイド磁石中心の一様な磁場中に設置されたピックアップコイルの中へ試料を通過させることにより、ピックアップコイルに誘導起電力が発生する。このときの電圧を時間積分することによって、磁化の値が求められる。

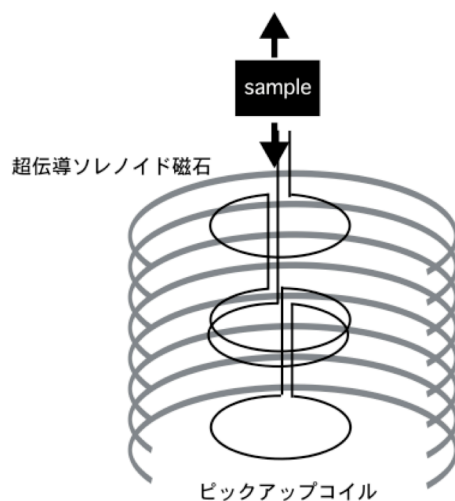


図 3.15 SQUID 磁束計の模式図。

超伝導体は、超伝導転移温度  $T_c$  以下で完全反磁性を示す。これらの測定では、超伝導転移温度の決定を目的とするため、測定温度範囲は RE-Bi2201 では 5 ~ 30 K、Bi2212 では 5 ~ 120 K とした。また、外部磁場として試料の  $c$  軸に平行に、MPMS では 3 ~ 10 Oe、PPMS VSM option では 100 Oe を印加し測定を行った。

### 3.4.2 ゼーベック係数

ゼーベック係数の温度依存性は、本研究室において作製されたゼーベック係数測定用サンプルホルダーを用い、約 300 ~ 5 K の温度領域で Quantum Design 社製 PPMS を用いて測定した。サンプルホルダーの模式図を図 3.16 に示す。

ゼーベック係数  $S$  は試料内の温度勾配  $\nabla T$  とその間の電場  $E$  の比例係数として定義される ( $E = S \nabla T$ )。1 次元の関係式になおすと、

$$-\frac{dV}{dx} = S \frac{dT}{dx} \quad (3.16)$$

となる。 $S$  には一般的に温度依存性があるが、測定に際し、端子間距離  $x$  が十分に小さければ、 $S$  は一定とみなせるので、

$$-\Delta V = S \cdot \Delta T \quad (3.17)$$

とおいても良い。この関係式から、

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.18)$$

を用いることができる。

本研究で利用した測定装置において、温度勾配  $\Delta T$  は、コンスタンタン線端子間の電位差  $V_1$ 、銅線端子間の電位差  $V_2$ 、コンスタンタン線のゼーベック係数  $S_{\text{con}}(T)$ 、及び、銅線のゼーベック係数  $S_{\text{Cu}}(T)$  を用いて

$$\Delta T = \frac{V_1 - V_2}{S_{\text{Cu}}(T) - S_{\text{Constantan}}(T)} \quad (3.19)$$

で表される。また、試料のゼーベック係数は、

$$S(T) = S_{\text{Cu}}(T) + \frac{V_2}{V_1 - V_2} (S_{\text{Cu}}(T) - S_{\text{Constantan}}(T)) \quad (3.20)$$

で表され、 $S_{\text{Constantan}}(T)$ 、 $S_{\text{Cu}}(T)$  は既知のため試料のゼーベック係数を測定することができる。

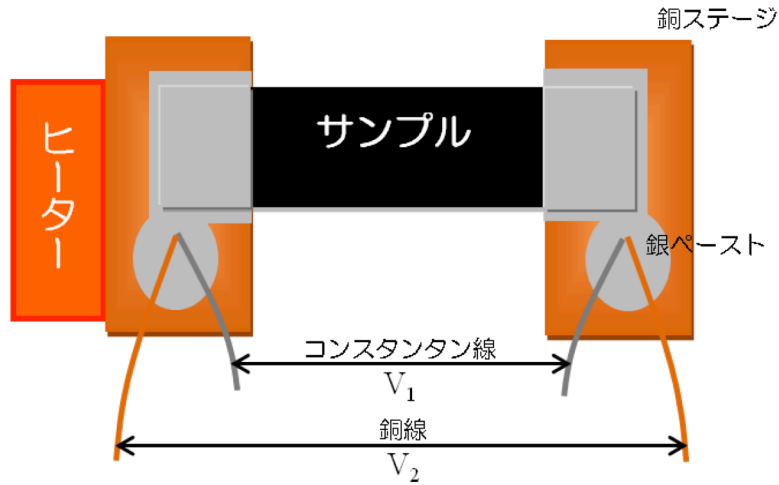


図 3.16 ゼーベック係数測定用サンプルホルダーの模式図。

## 参考文献

- [1] <http://www.vgscienta.jp/products/r4000.html>
- [2] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 3 (1979).
- [3] T. Takeuchi, Y. Hamaya, H. Ikuta, T. Ohkochi, S. Fujimori and Y. Saitoh, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 064711 (2010).
- [4] A. Ino, C. Kim, M. Nakamura, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. B, **65**, 094504 (2002).

## 第4章 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ ,

# $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の構造および 物性評価

### 4.1 単結晶試料の作製

作製した  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (RE-Bi2201) 、  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)試料の仕込み組成を表 4.1 に示す。Bi2212 において、Bi と Pb の組成の和が 2 を超えているが、これは単結晶育成中に Pb の一部が蒸発することを考慮したためである。

表 4.1 作製した試料の仕込み組成.

Bi2201		Bi2212	
ラベル	仕込み組成	ラベル	仕込み組成
La0.8	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.20}\text{La}_{0.80}\text{CuO}_{6+\delta}$	Y0.4	$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$
La0.7	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.30}\text{La}_{0.70}\text{CuO}_{6+\delta}$	Y0.3	$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$
La0.6	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.40}\text{La}_{0.60}\text{CuO}_{6+\delta}$	Y0.1	$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$
La0.5	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{CuO}_{6+\delta}$	Y0	$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
La0.4	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.60}\text{La}_{0.40}\text{CuO}_{6+\delta}$		
La0.3	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.70}\text{La}_{0.30}\text{CuO}_{6+\delta}$		
Nd0.6	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.40}\text{Nd}_{0.60}\text{CuO}_{6+\delta}$		
Sm0.6	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.40}\text{Sm}_{0.60}\text{CuO}_{6+\delta}$		
Sm0.5	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.50}\text{Sm}_{0.50}\text{CuO}_{6+\delta}$		
Sm0.45	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.55}\text{Sm}_{0.45}\text{CuO}_{6+\delta}$		
Sm0.4	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.60}\text{Sm}_{0.40}\text{CuO}_{6+\delta}$		
Sm0.3	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.70}\text{Sm}_{0.30}\text{CuO}_{6+\delta}$		

多結晶試料を作製後、FZ 法を用いて単結晶育成を行った。各試料の育成条件を表 4.2 に示す。作製した単結晶試料の写真を図 4.1 に示す。



表 4.2 単結晶試料の育成条件.

	ラベル	単結晶育成速度	雰囲気
Bi2201	La0.8, La0.7, La0.6, La0.5, La0.4, La0.3, La0.2	0.40 mm/h	O <sub>2</sub> , 2 atm
	Nd0.6, Sm0.6, Sm0.4, Sm0.3	0.50 mm/h	O <sub>2</sub> , 2 atm
	Sm0.45	0.45 mm/h	O <sub>2</sub> , 2 atm
	Sm0.5	0.30 mm/h	O <sub>2</sub> , 2 atm
Bi2212	Y0.4, Y0.3, Y0.1, Y0	0.20 mm/h	Air, 1 atm

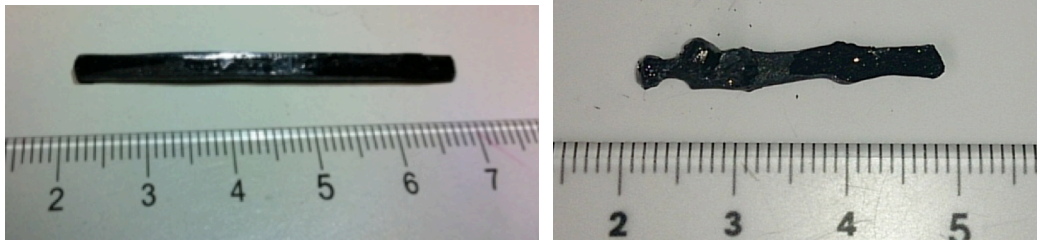


図 4.1 FZ 法で育成した単結晶棒の例。

FZ 法を用いて育成した単結晶に対し、格子歪み緩和のため大気中において 800～900 °C で熱処理を施した後に、室温に保持された熱容量の大きな銅板上に移動させることで急冷した。この処理のみを行った試料を以後 air と表記する。またさらに所定の熱処理を施すことで、キャリア濃度の調整及び均質化を行った。各試料の熱処理条件を表 4.3, 3.4 へ示す。表 4.3, 3.4 中の熱処理条件は以下の通りである。

Vacuum : 石英管に真空封入( $< 10^{-2}$  Pa)し、550 °C で約 3 日間熱処理後に急冷

O<sub>2</sub> : 石英管に酸素 0.4 atm で封入し、400～600 °C で約 3 日間熱処理後に急冷

N<sub>2</sub> flow : 均一管状炉で窒素を一定量流しながら 450 °C で約 3 日間熱処理後に急冷

表 4.3, 4.4 中のラベルは、試料のキャリア濃度の領域 (Underdoped, Optimally doped, Overdoped) と、超伝導臨界温度  $T_c$  と表している。例として、Sm-UD12 とは Sm-Bi2201 の不足ドーピング領域の  $T_c = 12$  K の試料のことである。なお、試料のキャリア濃度の領域および  $T_c$  はそれぞれ後述のゼーベック係数の値、磁化率の温度依存性から判断した。以後、試料はこのラベルを用いて表記する。

表 4.3 Bi2201 の熱処理条件と試料名。

La-Bi2201			Nd / Sm -Bi2201		
仕込み組成	熱処理条件	ラベル	仕込み組成	熱処理条件	ラベル
La0.8	air	La-UD11	Nd0.6	as-grown	Nd-UD14
La0.6	air	La-UD19	Sm0.6	O <sub>2</sub>	Sm-UD12
La0.5	as-grown	La-UD22	Sm0.5	as-grown	Sm-UD14
La0.5	O <sub>2</sub>	La-UD25	Sm0.45	as-grown	Sm-UD18
La0.4	air	La-UD28	Sm0.4	O <sub>2</sub>	Sm-OP25
La0.5	vacuum	La-UD31	Sm0.3	O <sub>2</sub>	Sm-OD23
La0.4	as-grown	La-OP32	Sm0.3	N <sub>2</sub> flow	Sm-OD23
La0.2	as-grown	La-OD28			
La0.3	O <sub>2</sub>	La-OD23			

表 4.4 Bi2212 の熱処理条件と試料名。

仕込み組成	熱処理条件	ラベル
Y0.4	as-grown	UD12
Y0.3	as-grown	UD17
Y0.1	as-grown	OP92
Y0	O <sub>2</sub>	OD55
Y0	O <sub>2</sub>	OD54

## 4.2 構造の評価

### 4.2.1 結晶性の評価

Bi 系銅酸化物高温超伝導体が 2 重に積層した BiO 層間で劈開しやすいことを利用して単結晶の薄片を切り出し、その結晶性の評価を行った。試料の劈開面からの X 線回折パターンを図 4.2 ~ 4.4 に示す。面指数 (00n) (n = even) のピークのみが観測されていることから、試料の劈開面が *c* 軸に垂直であり、*c* 軸方向に配向していることが確認できる。

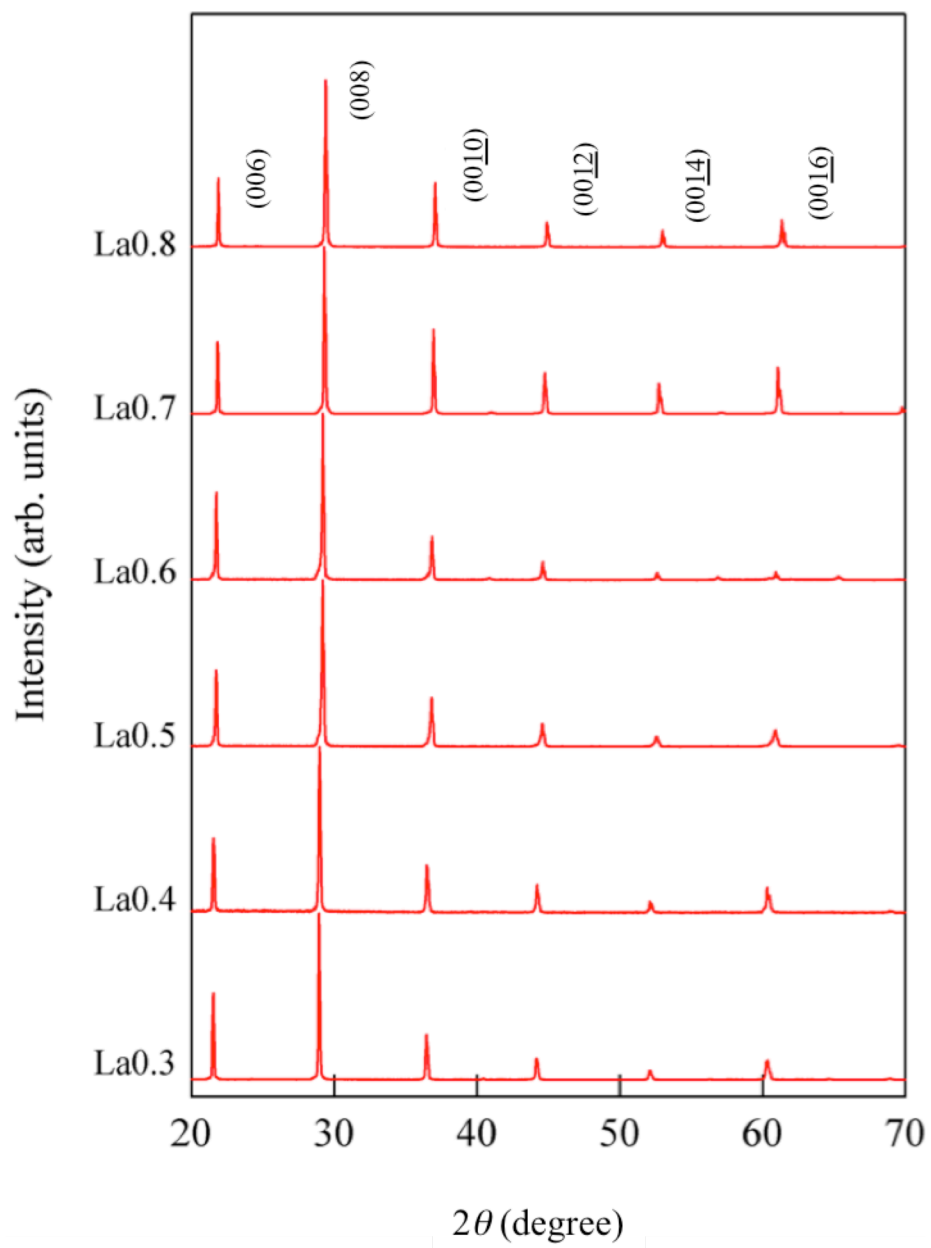


図 4.2 La-Bi2201 の単結晶 XRD パターン。

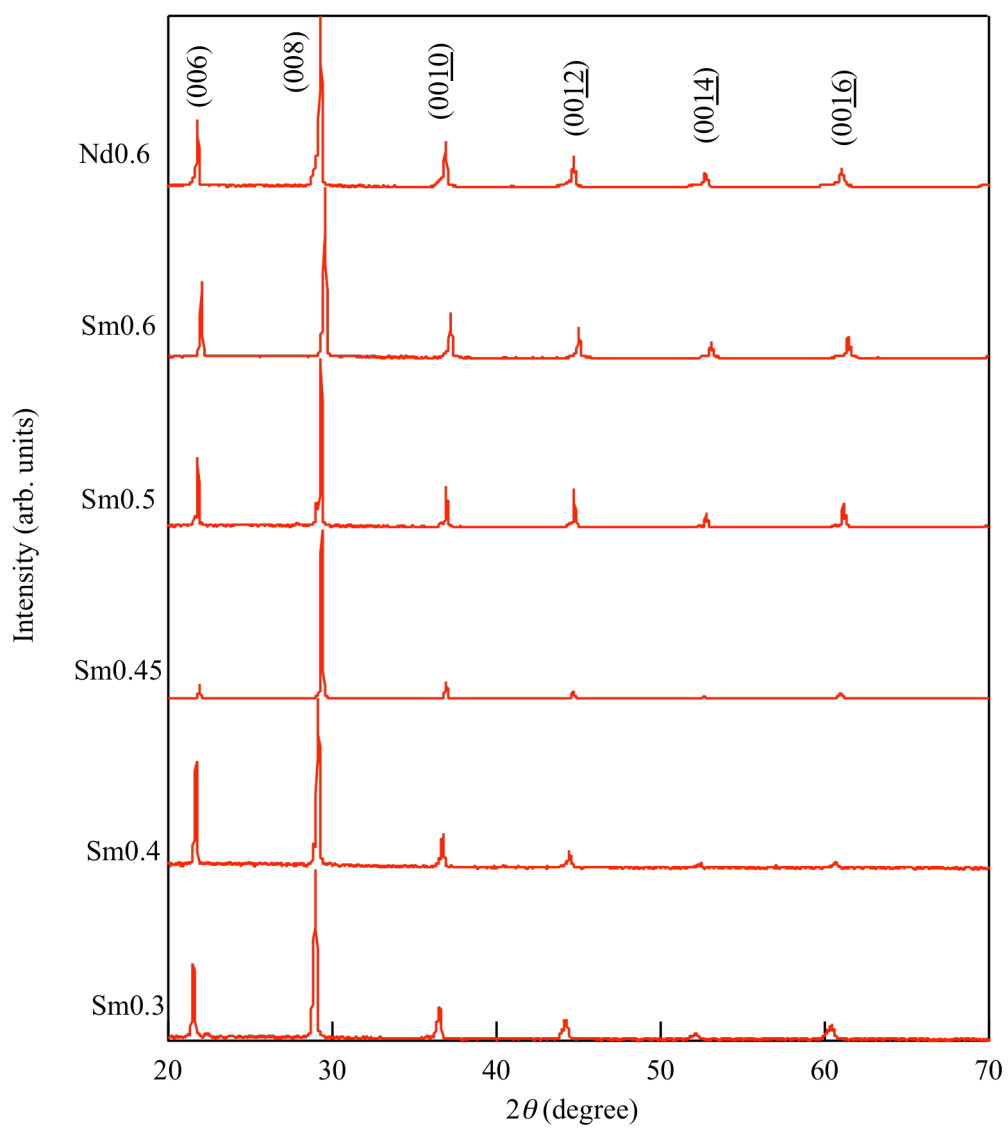


図 4.3 Nd-Bi2201 及び Sm-Bi2201 の単結晶 XRD パターン

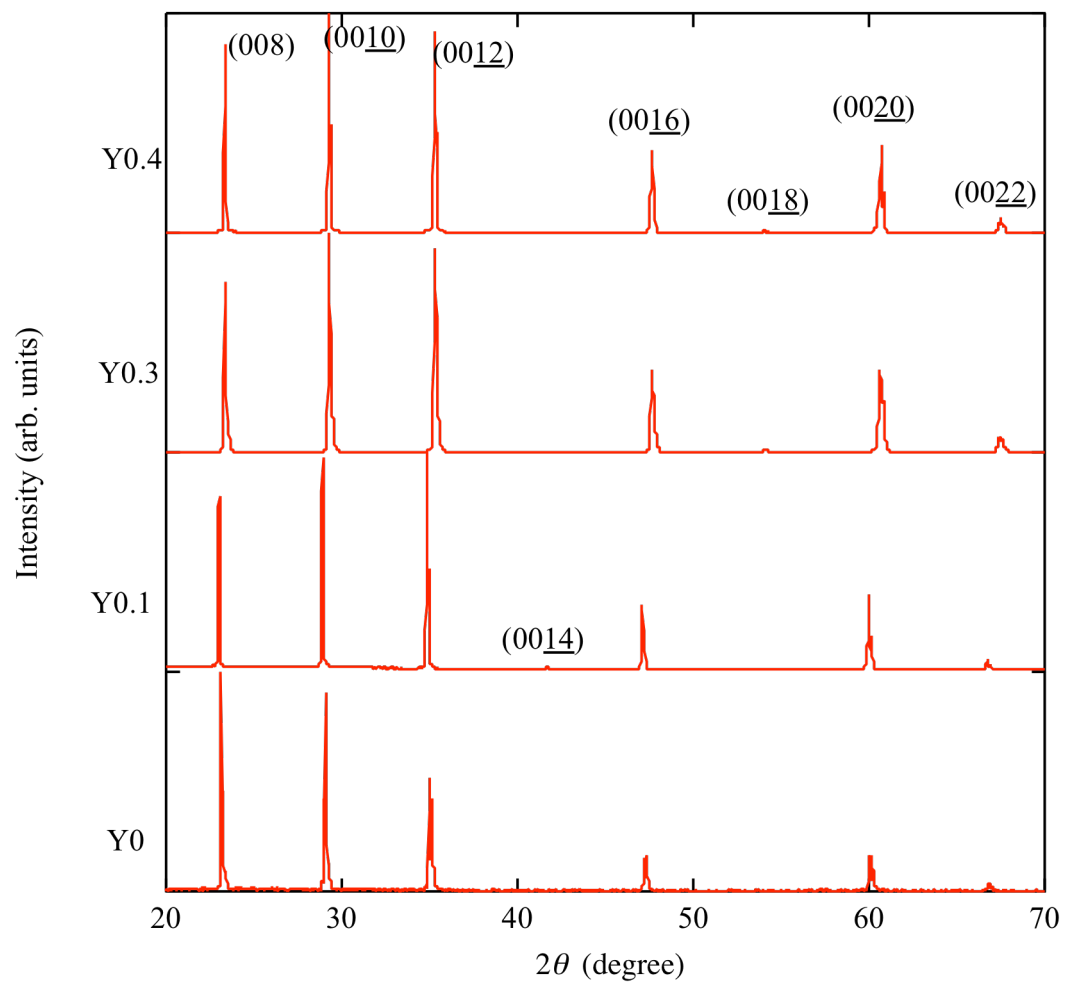


図 4.4 Bi<sub>2</sub>2212 の単結晶 XRD パターン

## 4.2.2 結晶方位の評価

### ① ラウエ写真

$ab$  面に垂直に X 線を照射して得られた RE-Bi2201 のラウエ写真を図 4.5 に示す。Pb をドーピングしていない Bi 系銅酸化物高温超伝導体は、 $b$  軸方向の約 5 倍の周期の超周期構造 (superstructure) を有しているため、波数空間では  $1/5$  の周期を有した格子になり、図 4.5 (a) のように離散的に存在している回折点が  $b$  軸方向にあたかも繋がったように観測される。

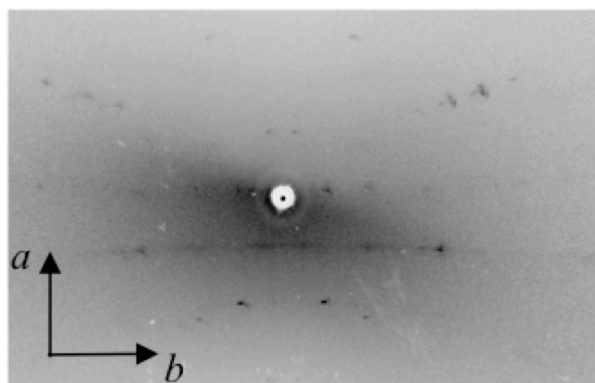


図 4.5 RE-Bi2201 のラウエ写真の例。

### ② (115)ピークの $\phi$ -scan

図 4.6 へ Bi2212 の(115)ピークの  $\phi$ -scan パターンを示す。90° おきにピークが観測されており、4 回回転対称性を確認できる。ピークが合えられる角度から  $ab$  面内の方位を決定できる。各ピークの強度が角度により異なるのは、試料のセッティングのズレや、試料形状によるものである。

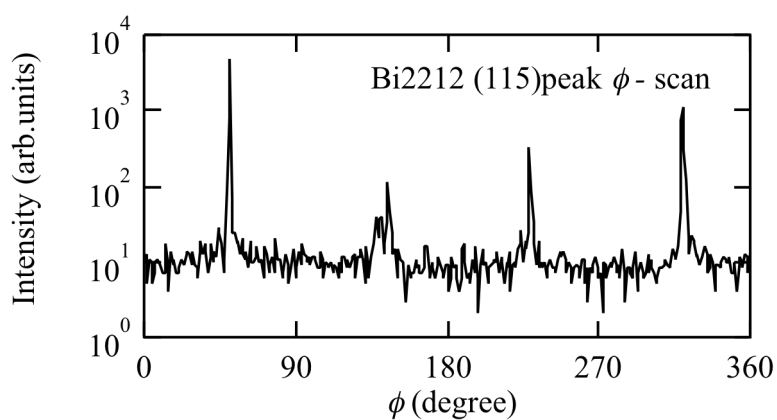


図 4.6 Bi2212 の(115)ピークの  $\phi$ -scan。

### 4.3 物性の評価

#### 4.3.1 磁化率の温度依存性

図 4.7 に RE-Bi2201 および Bi2212 の磁化率の温度依存性を示す。図 4.7(a) の La-UD11 を例に、 $T_c$  の決定方法を示す。

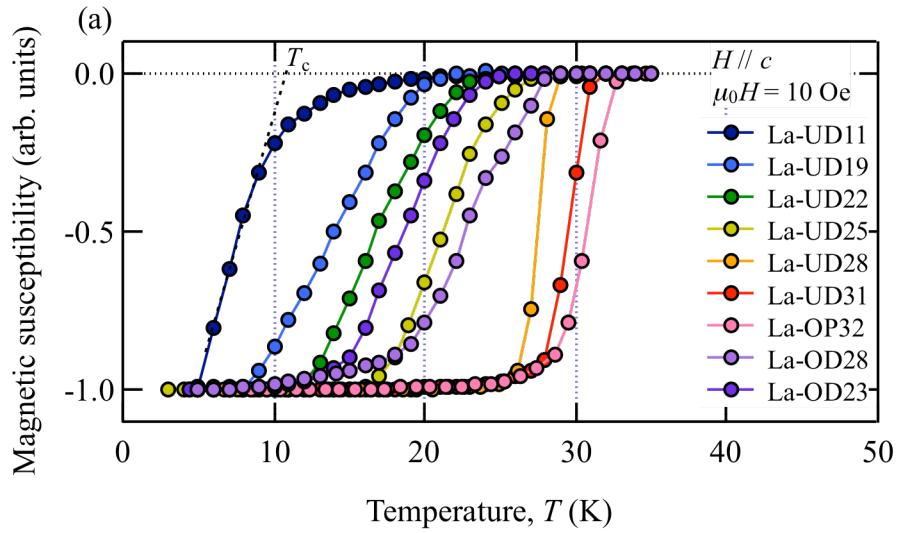


図 4.7 (a) La-Bi2201 の磁化率の温度依存性。La-UD11 に重ねた破線が 0 となる温度を  $T_c$  とした。

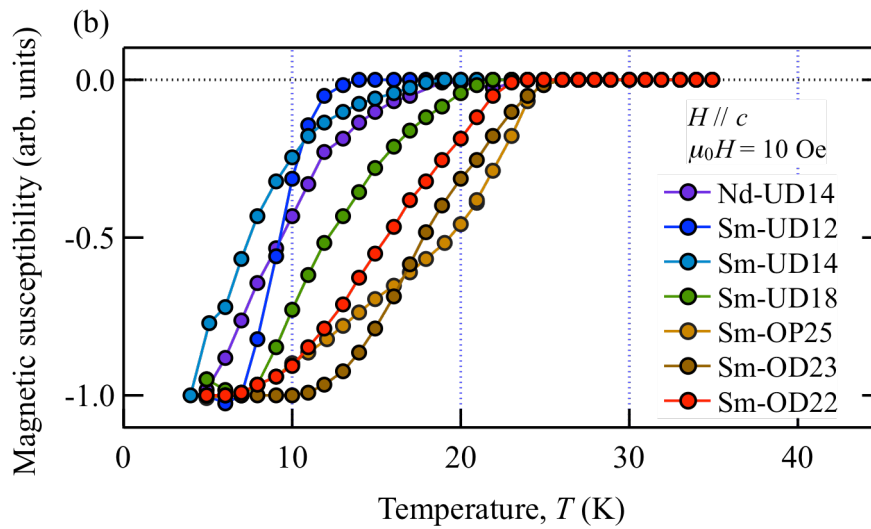


図 4.7 (b) Nd-Bi2201 および Sm-Bi2201 の磁化率の温度依存性。

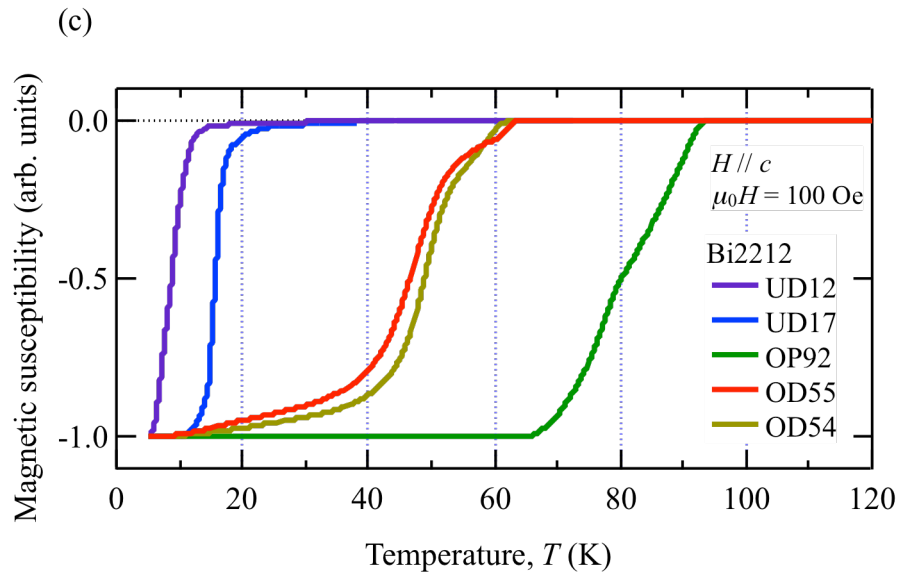


図 4.7 (c) Bi2212 の磁化率の温度依存性。

#### 4.3.1 ゼーベック係数

測定した RE-Bi2201 及び Bi2212 のゼーベック係数の温度依存性を図 4.8 に示す。Bi2201 では La や Sm の置換量が、Bi2212 では Y の置換量が増加するほど、ゼーベック係数が正に大きくなる。ゼーベック係数の値は、不足ドーピングになるほど正に大きくなり、過剰ドーピングになるほど、負になることから、ゼーベック係数を測定することで試料のドーピング状態（過剰ドーピングか、不足ドーピングか）を判断できる。



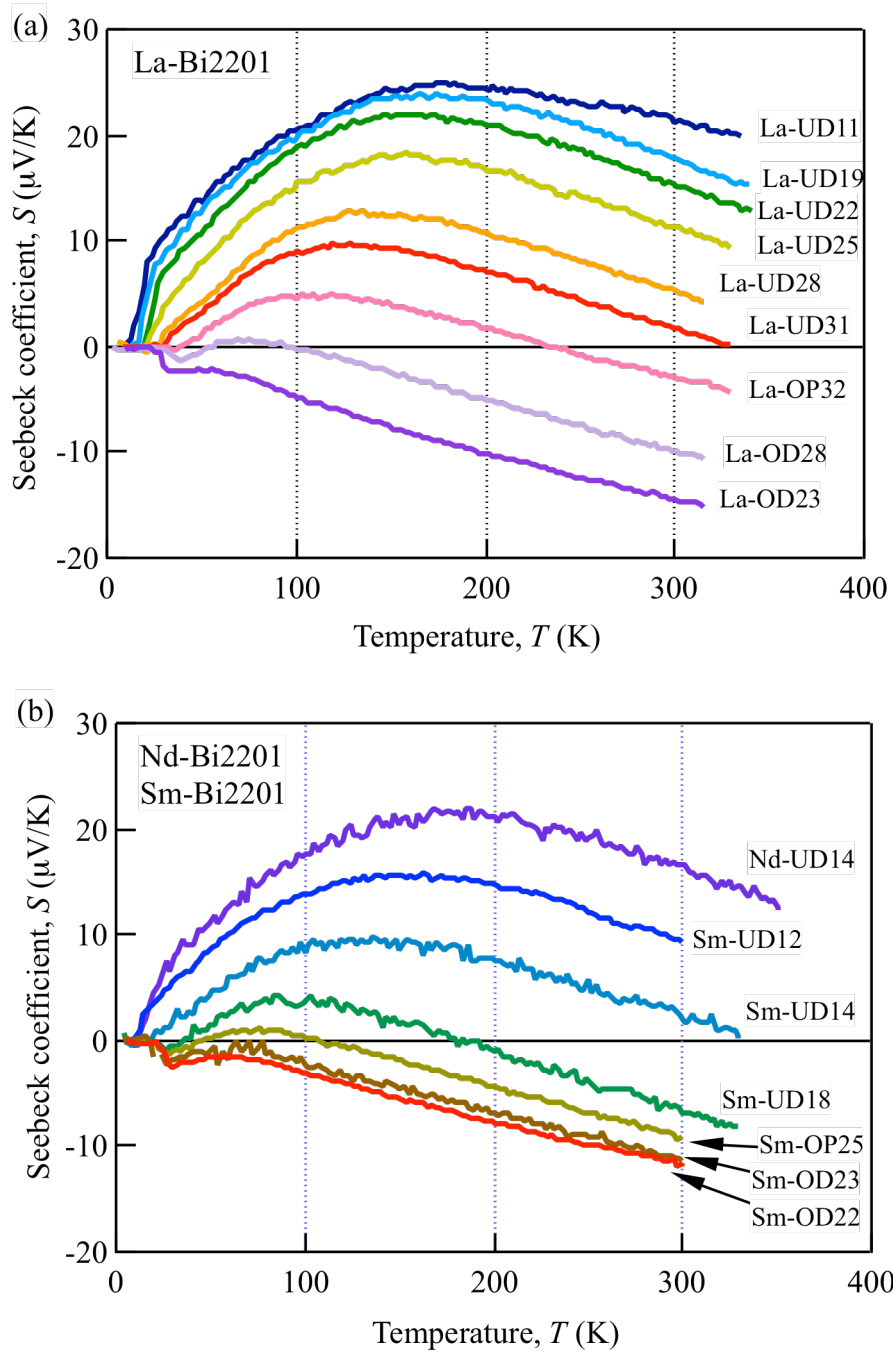


図 4.8 (a)La-Bi2201、(b)Nd,Sm-Bi2201 のゼーベック係数の温度依存性。

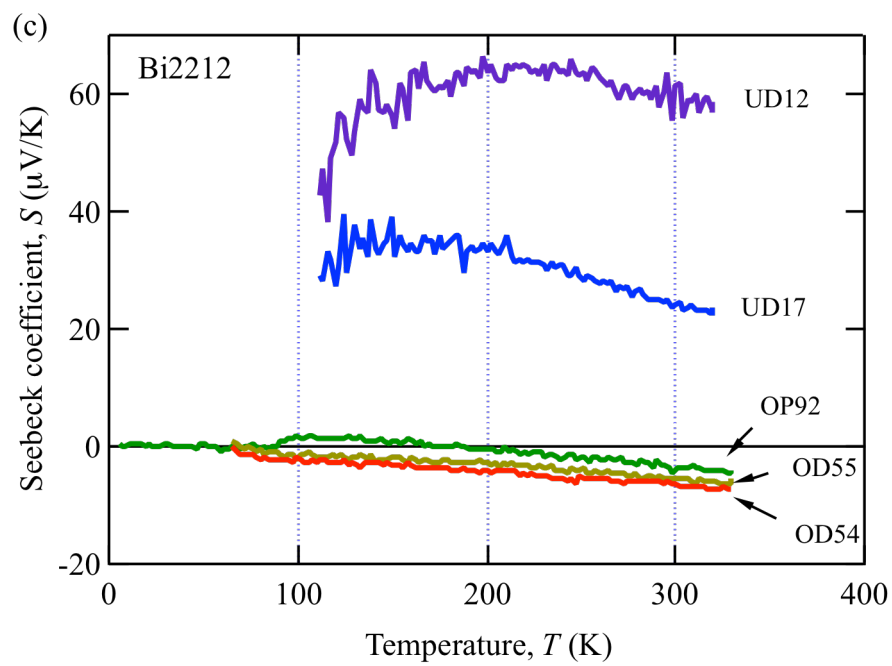


図 4.8 (c) Bi2212 のゼーベック係数の温度依存性。

## 第5章 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ の角度分解光電子分光

### 5.1 放射光 ARPES から決定したホール濃度

自然科学研究機構 分子科学研究所 極端紫外光研究施設 (UVSOR)、およびウィスコンシン大学マジソン校付属放射光施設 Synchrotron Radiation Center (SRC) で測定した  $T = 13 \text{ K}$  における Au のフェルミ準位近傍の光電子スペクトルを図 5.1 に示す。フィッティング曲線は 1 次関数にフェルミ-ディラック関数をかけたものである。フェルミ準位におけるスペクトル強度の 10 % ~ 90 % までのエネルギー幅をエネルギー分解能  $\Delta E$  とすると、UVSOR、SRC における測定のエネルギー分解能はそれぞれ 18 と 22 meV であった。これはフェルミ面の概形を決定するには十分な分解能である。試料の測定温度は 13 ~ 15 K で行なっている。

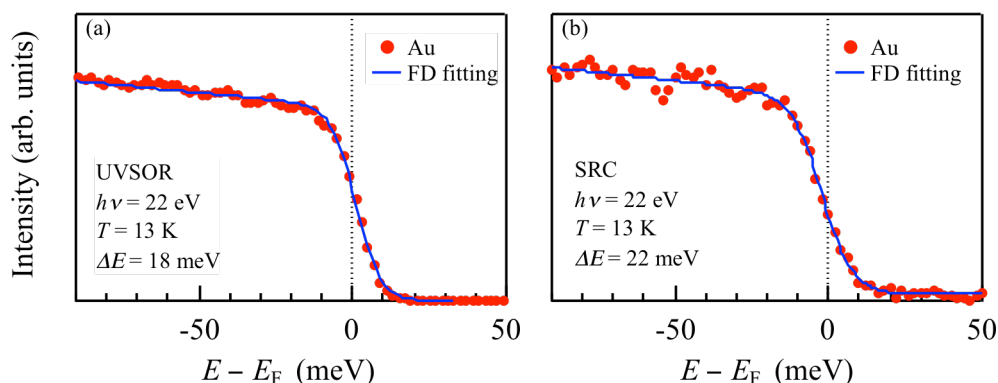


図 5.1 (a)UVSOR、(b)SRC で測定した Au の光電子スペクトル。

#### 5.1.1 La-Bi2201 のホール濃度

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (La-Bi2201) については、La-UD25, La-UD31 および La-OD23 の 3 試料に対して放射光 ARPES 実験を実施した。各試料のフェルミ準位での光電子強度マッピングと第 1 ブリルアンゾーン内に観測されることが予想されるフェルミ面とともに図 5.2 へ示す。マッピングはフェルミエネルギーを中心に  $\pm 10 \text{ meV}$  の光電子強度を積分することで算出した。フェルミ面に相当する部分に強い強度が観測されていることがわかる。Bi 系銅酸化物高温超伝導体に特有な  $b$  軸方向の超周期構造によるウムクラップバンドを含め、非常にきれいなマッピングが得られた。実験的に得られたフェルミ面

の形状から、各試料のホール濃度  $p$  を求めた。その結果と、各試料の室温でのゼーベック係数の値  $S(290\text{K})$  を図 5.3 に示す。

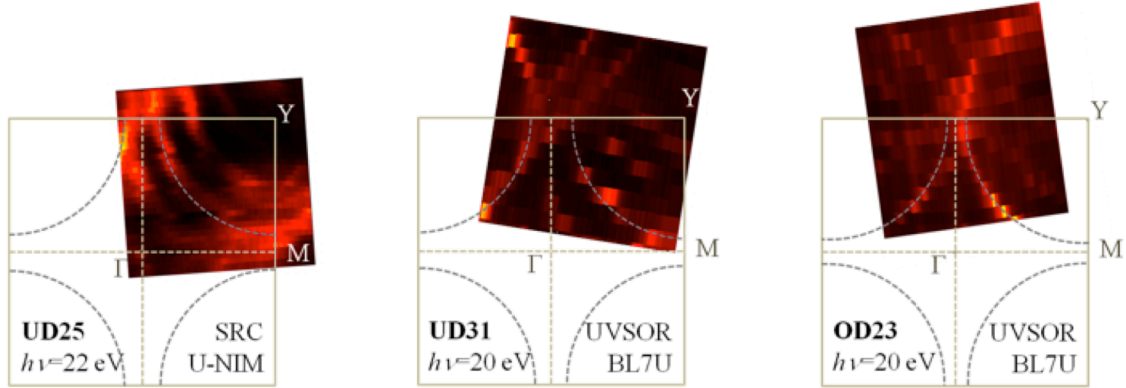


図 5.2 放射光 ARPES で得られた La-Bi2201 のフェルミ準位の光電子強度マッピング。

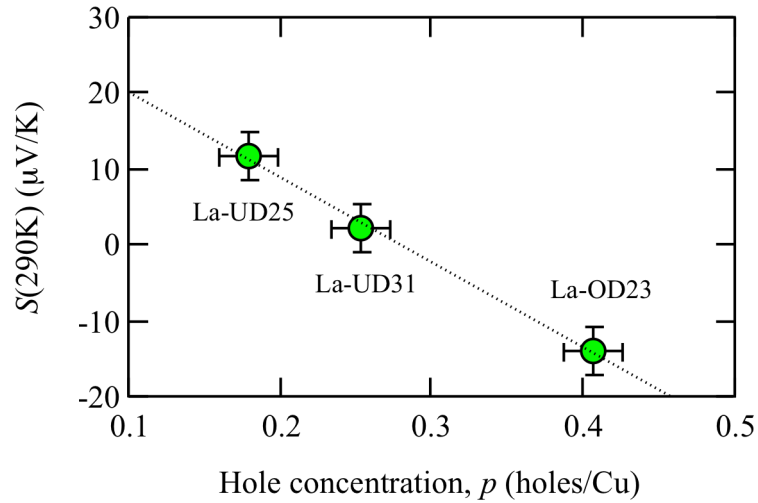


図 5.3 La-Bi2201 のゼーベック係数  $S(290\text{K})$  とホール濃度の関係。点線はフィッティング直線である。

$S(290\text{K})$  とホール濃度  $p$  は概ね直線的な関係を示すことが確認できた。 $S(290\text{K})$  と  $p$  の関係を直線近似すると、以下の式が得られた。

$$p = 0.287 - 0.0094 \times S(290\text{K}) \quad (5.1)$$

放射光 ARPES 測定をしていない試料については、式(5.1)を用いて試料のゼーベック係数  $S(290\text{K})$  からホール濃度を求めた。その結果を表 5.1 へ示す。

表 5.1 La-Bi2201 のゼーベック係数  $S(290\text{K})$  とホール濃度  $p$

試料	$S(290\text{K})$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$p$ (holes/Cu)
La-UD11	22.0	0.08
La-UD19	18.3	0.12
La-UD22	16.0	0.14
La-UD25	11.6	0.18
La-UD28	5.9	0.23
La-UD31	2.3	0.26
La-OP32	-2.4	0.31
La-OD28	-9.4	0.37
La-OD23	-14.0	0.42

### 5.1.2 Nd, Sm-Bi2201 のホール濃度

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (Nd-Bi2201) および  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (Sm-Bi2201) については、全試料に対して放射光 ARPES 測定を実施した。La-Bi2201 と同様に、次に各試料に対するフェルミ準位での光電子強度マッピングを図 5.4 に示す。Nd-Bi2201 および Sm-Bi2201 においてもウムクラップバンドを含め、非常にきれいなマッピングが得られた。得られたフェルミ面の形状からホール濃度  $p$  を求めた結果を表 5.2 に示す。

表 5.2 放射光 ARPES 測定から決定した Nd-Bi2201, Sm-Bi2201 のホール濃度  $p$

試料	$p$ (holes/Cu)
Nd-UD14	0.18
Sm-UD12	0.23
Sm-UD14	0.26
Sm-UD18	0.29
Sm-OP25	0.34
Sm-OD23	0.38
Sm-OD22	0.40

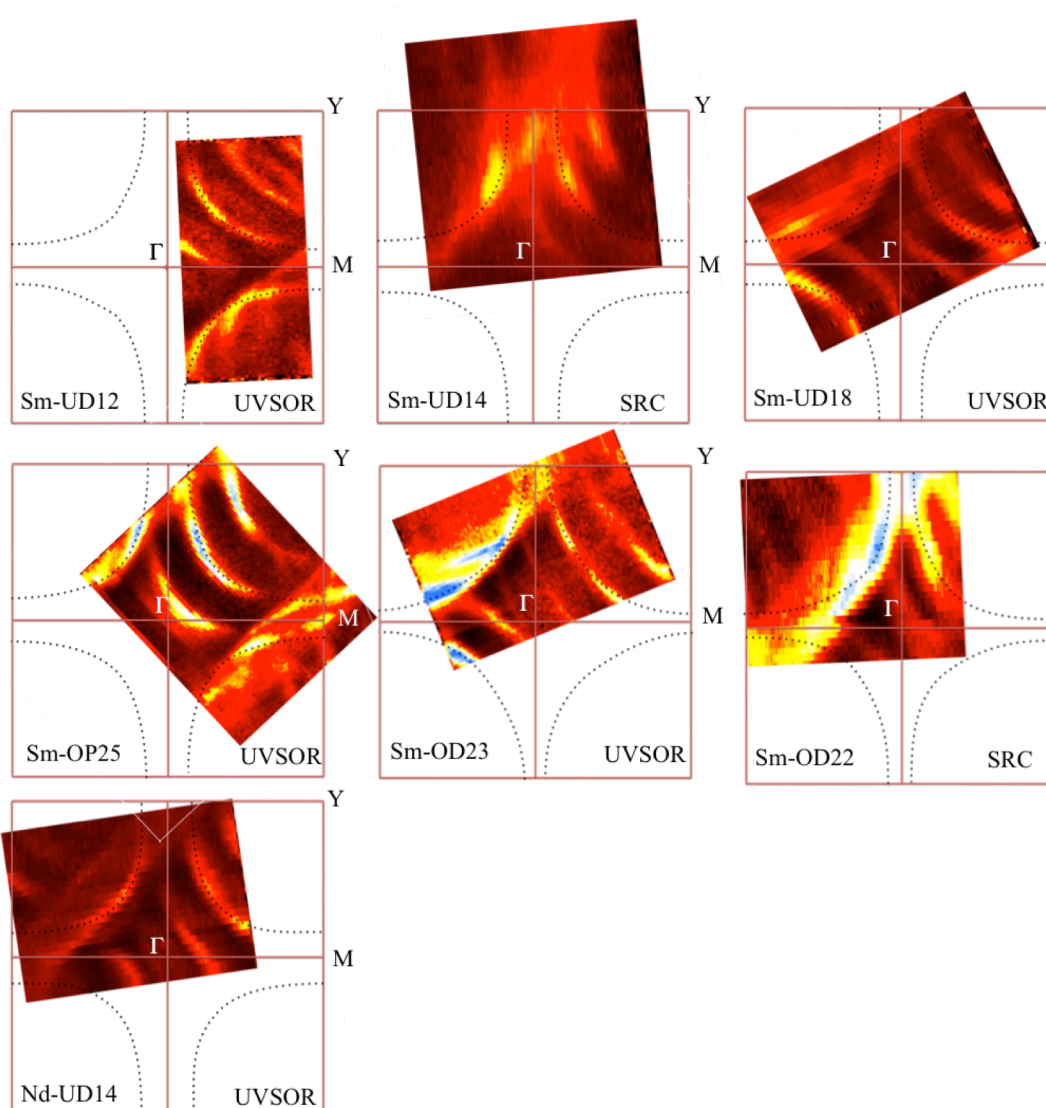


図 5.4 放射光 ARPES で得られた Nd-, Sm-Bi2201 のフェルミ準位の光電子強度マッピング。

図 5.5 へ上記で求めたホール濃度と  $T = 290 \text{ K}$  でのゼーベック係数の値  $S(290\text{K})$  との関係を示す。キャリア濃度と  $S(290\text{K})$  との間には一定の相関が確認できる。ただし、不足ドーピング領域の  $p = 0.18$  付近では置換元素  $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}$  を比較すると、ほぼ同一のキャリア濃度であっても Nd-Bi2201 の方が La-Bi2201 よりも  $S(290\text{K})$  の値が大きい。また、 $S(290\text{K}) = 10 \mu\text{V/K}$  付近で  $\text{RE} = \text{La}, \text{Sm}$  を比較すると、La-Bi2201 の方がよりホール濃度が小さく、より不足ドーピングにあることがわかる。これらの振る舞いは 2.2.6 節および 2.2.7 節で述べたように、イオン半径の大きな La をイオン半径の小さな Nd および Sm にすることで擬ギャップが発達し、それによりゼーベック係数が増大したと考えられる。

この結果は 2.2.3 節で述べたように、Bi2201 では OCT 則が成り立たないこと改めて示すと同時に、Bi2201 であっても RE = La, Nd, Sm,...と置換元素の異なるものを扱う際、（特に不足ドーピング領域では）キャリア濃度の指標として  $S(290\text{K})$  を利用することが不適切であることを意味している。

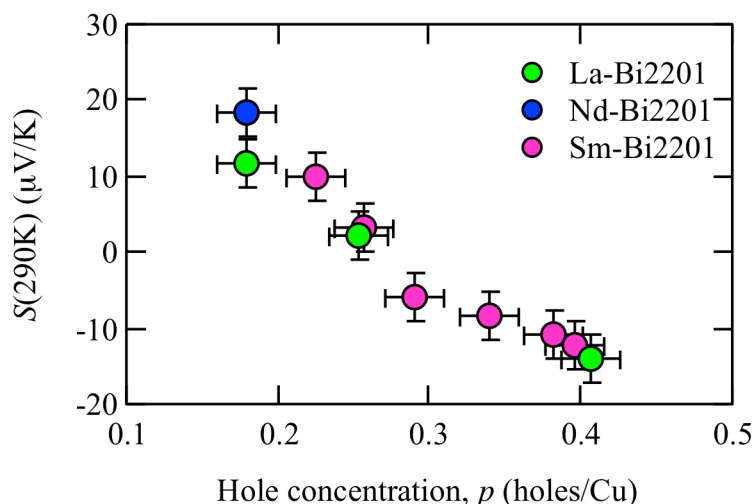


図 5.5 RE-Bi2201(RE = La, Nd, Sm)のホール濃度と  $S(290\text{K})$ の関係。

### 5.1.3 RE-Bi2201(RE = La, Nd, Sm)のホール濃度と $T_c$

図 5.6 へ 5.1.1 節および 5.1.2 節で求めた RE-Bi2201 試料の  $T_c$  とホール濃度の関係を示す。La-Bi2201 および Sm-Bi2201 の  $T_c$  はドーム型のホール濃度依存性を持っている。どのホール濃度においても、La-Bi2201 よりも Nd-Bi2201 および Sm-Bi2201 の  $T_c$  が低いことがわかる。この振る舞いは、2.2.8 節で述べた通り、RE-Bi2201 では置換量を固定したまま、置換元素 RE をイオン半径の小さいもの(La > Nd > Sm)にした時、 $T_c$  が低下するという報告[1]とコンシステントである。La-Bi2201 と Sm-Bi2201 の  $T_c$  の差は不足ドーピングになるほど拡大しており、これは不足ドーピングほど RE の置換量が多いことが原因の一つと考えられる。Nd-Bi2201 に関しては不足ドーピングの 1 試料しかないが、Nd のイオン半径が La と Sm の中間の値であることから、 $T_c$  のホール濃度依存性も La-Bi2201 と Sm-Bi2201 の中間になる予想し、図 5.6 中の青破線を引いた。

銅酸化物高温超伝導体では一般に最適ドーピングのホール濃度は  $p \sim 0.16$  holes/Cu と考えられているが、フェルミ面の形状からホール濃度を正確に見積もった結果、RE-Bi2201 の最適ドーピングは  $p \sim 0.3$  holes/Cu 付近であることがわかった。また、La-Bi2201,

Sm-Bi2201 の最適ドーピングの試料 La-OP32 および Sm-OP25 のホール濃度はそれぞれ  $p = 0.31$  holes/Cu,  $0.34$  holes/Cu であり、Sm-Bi2201 の最適ドーピングのホール濃度は La-Bi2201 のものよりも高ドーピング側にあるようにも見える。この点についてはのちに考察する。

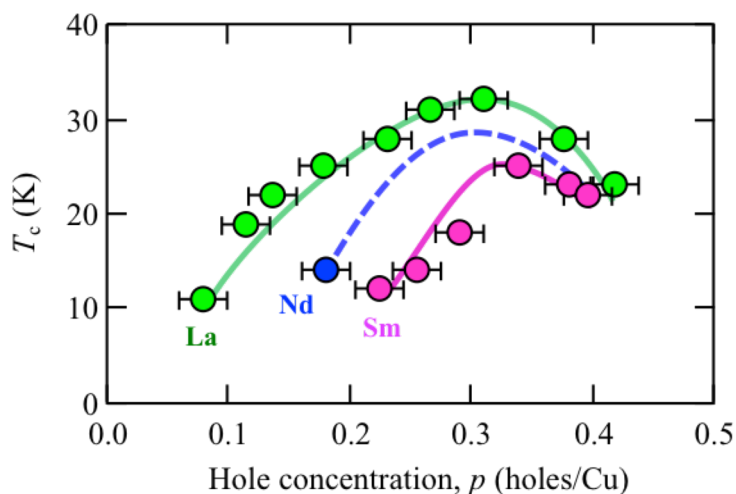


図 5.6 RE-Bi2201(RE = La, Nd, Sm)各試料の  $T_c$  のホール濃度依存性。

## 5.2 放射光 ARPES から決定した擬ギャップ

図 5.6 へ放射光 ARPES 測定で得られた各試料のアンチノードにおける対称化 EDC スペクトルを示す。アンチノードは擬ギャップの影響をもっとも受ける波数領域であり、これらのスペクトルから擬ギャップを読み取ることができる。

La-Bi2201 のスペクトルを比較すると、過剰ドーピングではシャープなピークが得られているのに対し、不足ドーピングの 2 試料ではピークがブロードに、またギャップの幅も広がっている。これは La-OD23 では擬ギャップの影響がない、もしくは小さいために超伝導由来の鋭いピークが観測されているが、La-UD31 と La-UD25 では擬ギャップの影響によりスペクトルがブロードになったためと考えられる。Sm-Bi2201 でも同様の特徴が見られ、不足ドーピングにおけるピークのブロードニングは La-Bi2201 よりも顕著である。

これらのスペクトルに見られるギャップの幅は、La-OD23 を除き、擬ギャップの大きさを表していると考えられる。図 5.7 へ図 5.6 から見積もった各試料の擬ギャップの大きさのホール濃度依存性を示す。図 5.7 は、不足ドーピングになるほど、また置換元素 RE をイオン半径の小さいもの(La > Nd > Sm)にするほど擬ギャップが発達することを、明瞭に示している。



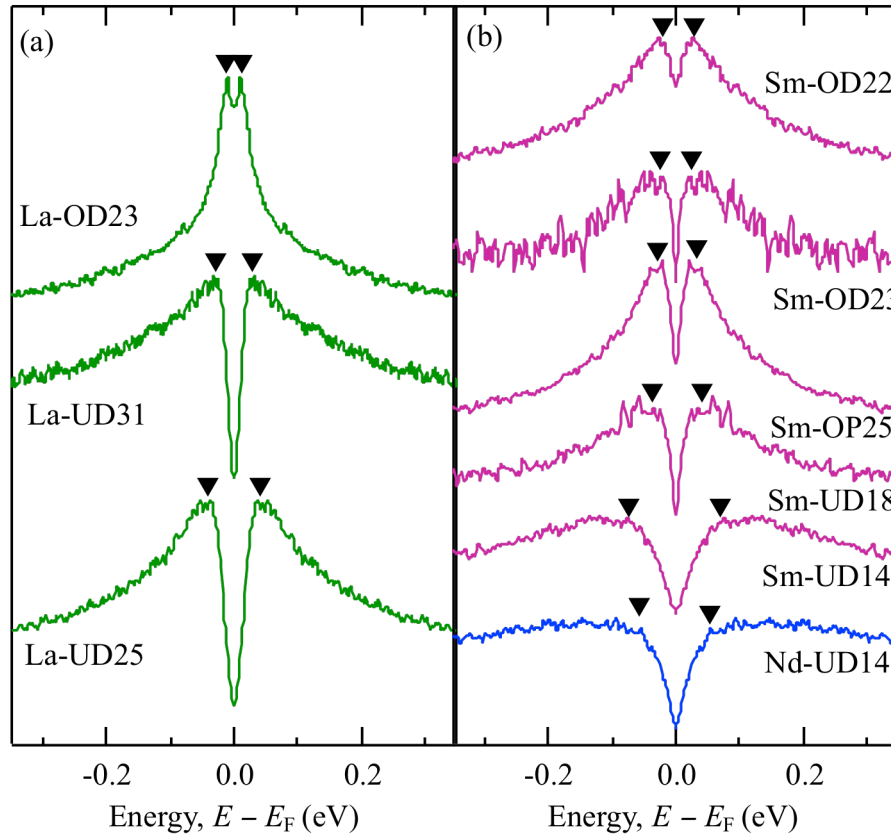


図 5.7 (a)La-Bi2201、(b)Nd-, Sm-Bi2201 のアンチノードでの対称化 EDC スペクトル。

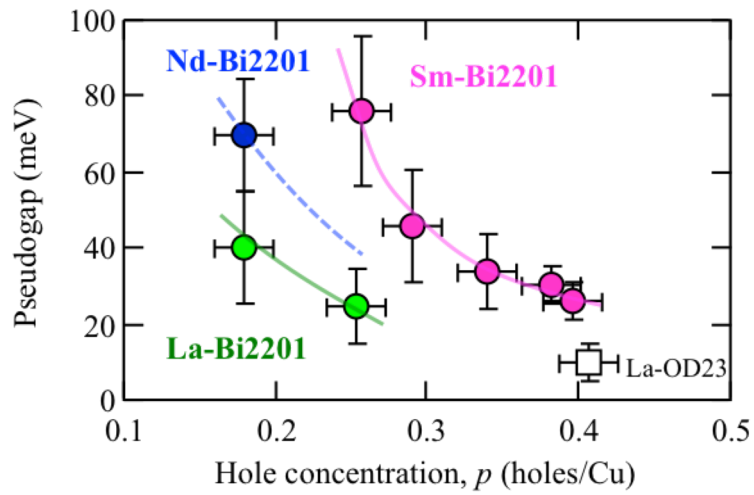


図 5.8 RE-Bi2201(RE = La, Nd, Sm)のアンチノードでのギャップ（擬ギャップ）の大きさのホール濃度依存性。

### 5.3 レーザーARPES 測定から決定した超伝導ギャップ

レーザーARPES 装置で測定した  $T = 5.7$  K における Au のフェルミ準位近傍の光電子スペクトルを図 5.8 に示す。フィッティング曲線および  $\Delta E$  の定義は図 5.1 と同様である。エネルギー分解能  $\Delta E$  は 4.5 meV であった。ピーク位置に対する分解能はこれより一桁ほど良いので、数 meV 程度の小さな超伝導ギャップを決定するのに十分な分解能が得られている。

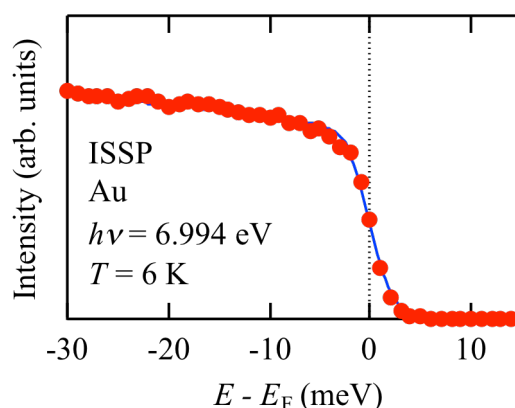


図 5.9 レーザーARPES で測定した Au の光電子スペクトル。

ARPES 測定により得られた RE-Bi2201 各試料に対する光電子強度分布とフェルミ準位で切り出した  $I(k, \epsilon_F)$  (MDC) を図 5.10(a1) ~ (a16) に示す。測定した波数領域をフェルミ面と共に図 5.10 (b1) ~ (b16) に示す。 $I(k, \epsilon_F)$  (MDC) に見られるピーク位置の波数がフェルミ波数  $k_F$  である。

図 5.10(a1) ~ (a16) の大部分は期待通り、1 本のシャープな分散関係が観測されている。図 5.10 (a6) や、図 5.10 (a9) ①・⑦などの一部の光電子強度分布には、複数のバンドが見えており、その理由は、超周期構造由来のウムクラップバンドが見えている、もしくはレーザー光のスポット内に方位の異なるグレインが存在したためと考えられる。どちらの場合も、メインのバンドのフェルミ波数を決定することは十分に可能であり、数 meV の超伝導ギャップが見えるフェルミエネルギーのごく近傍ではメインのバンド以外の影響はないとして差し支えないと判断できる。

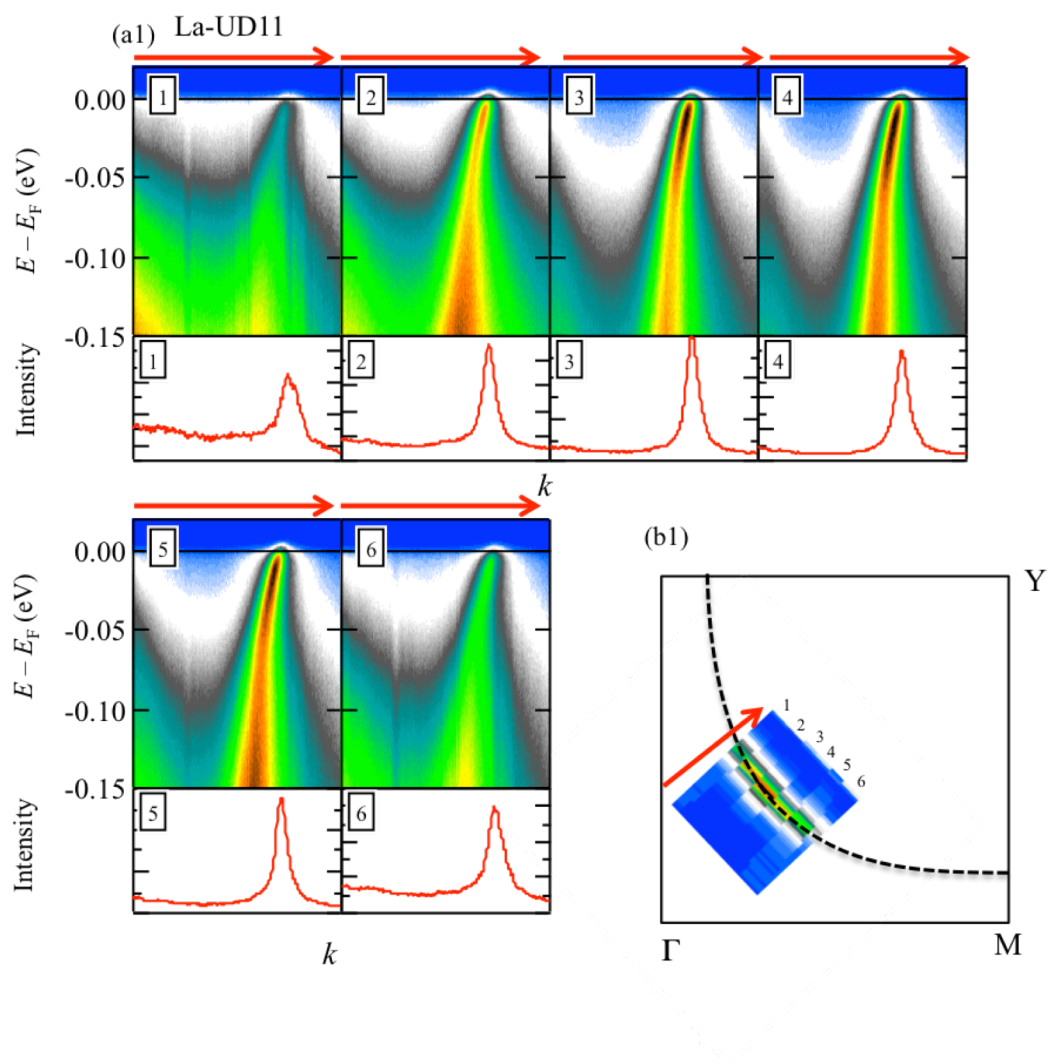


図 5.10 (a1) La-UD11 の光電子強度分布と  $I(k, \epsilon_F)$ 、(b1)フェルミ面マッピング。

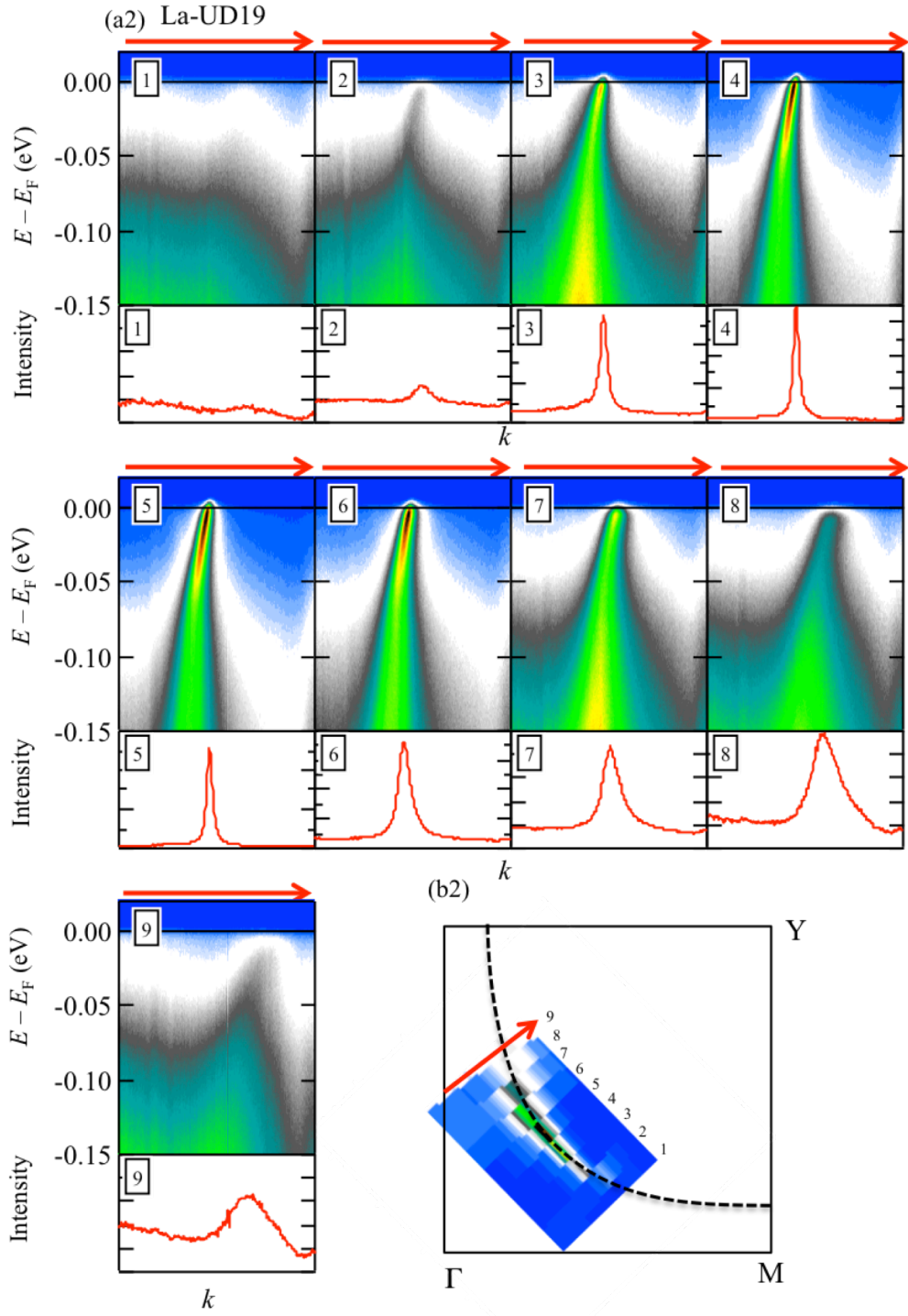


図 5.10 (a2) La-UD18 の光電子強度分布と  $I(k, \epsilon_F)$ 、(b2)フェルミ面マッピング。

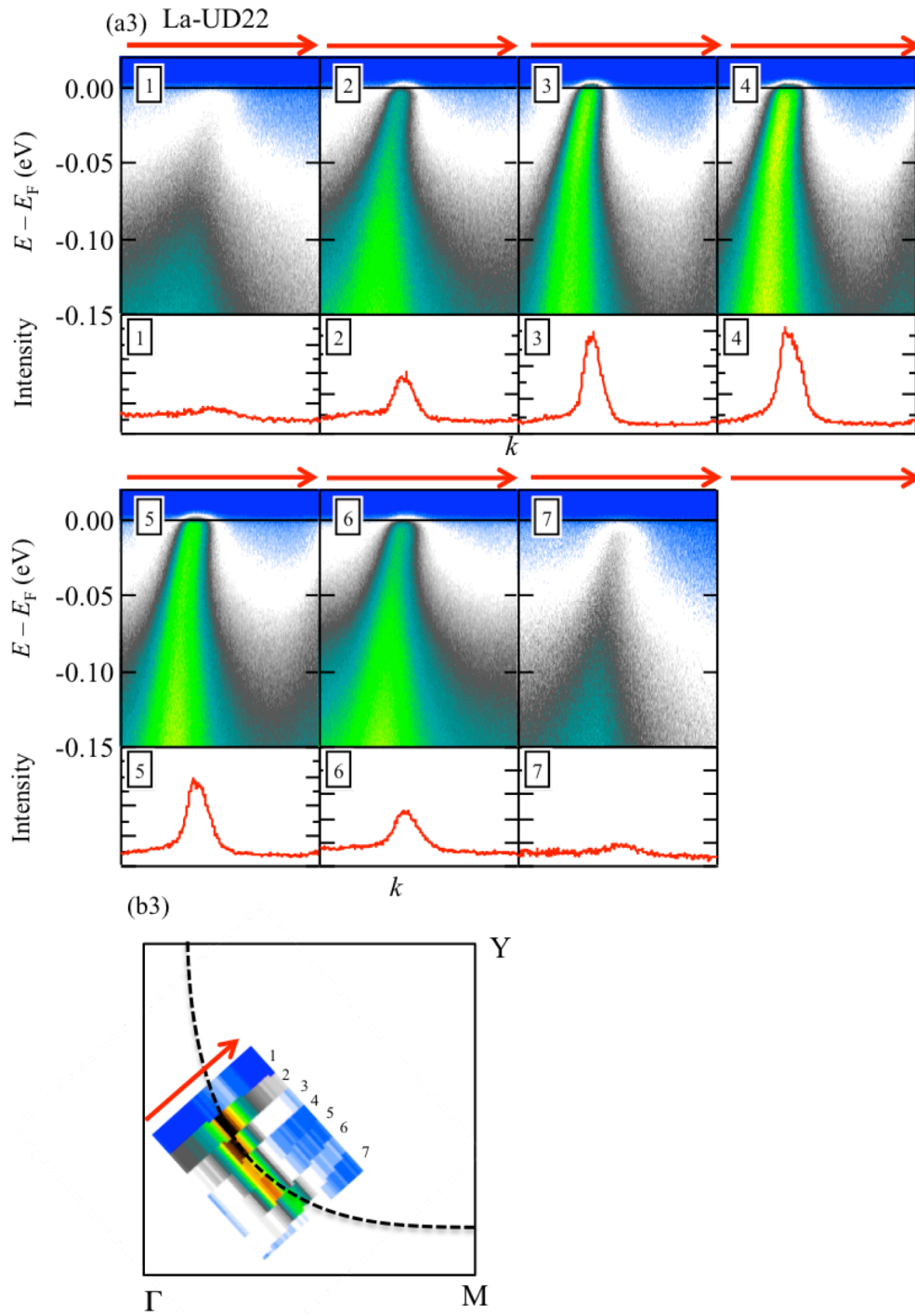


図 5.10 (a3) La-UD22 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b3)フェルミ面マッピング。

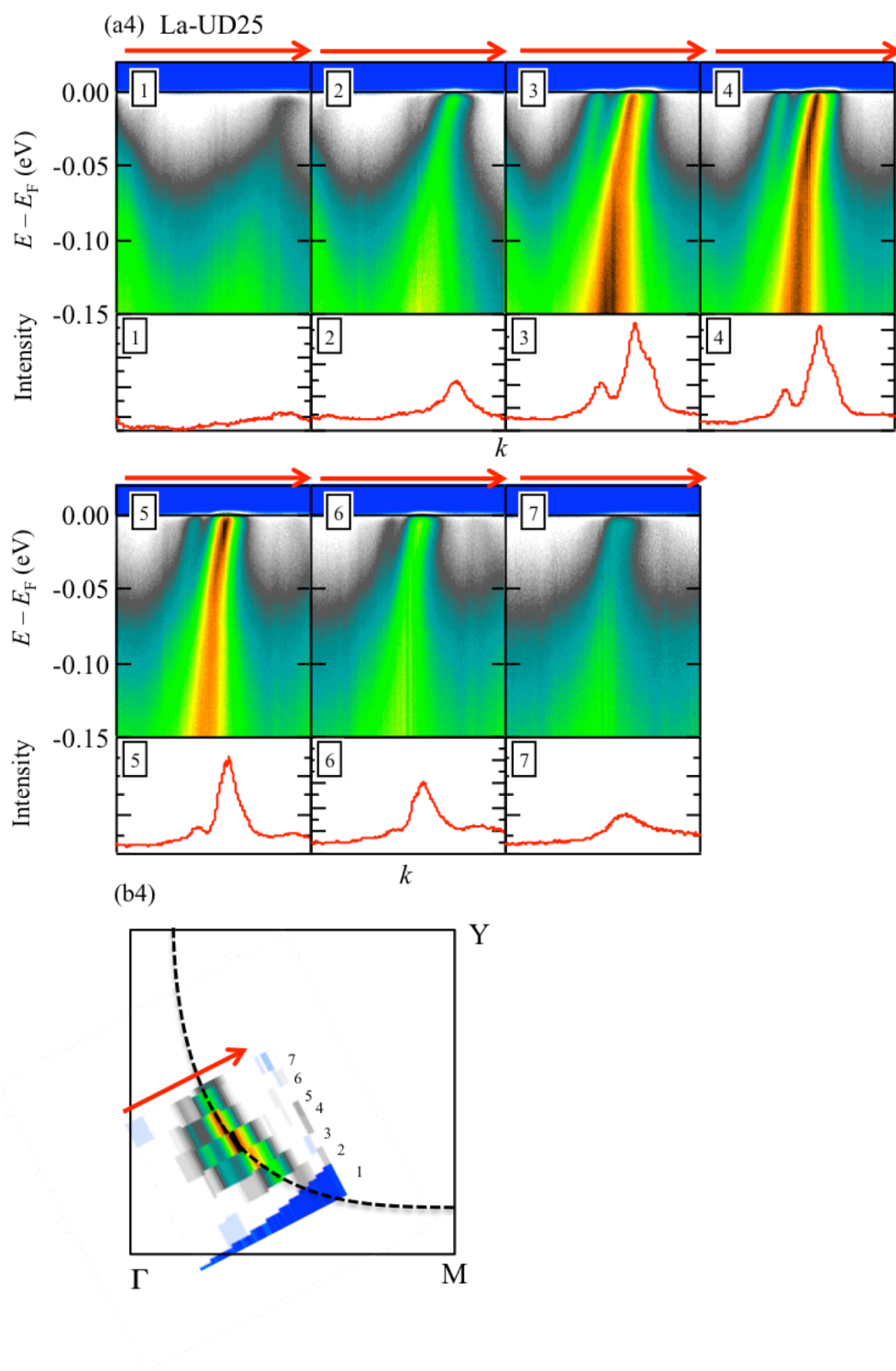


図 5.10 (a4) La-UD25 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b4)フェルミ面マッピング。

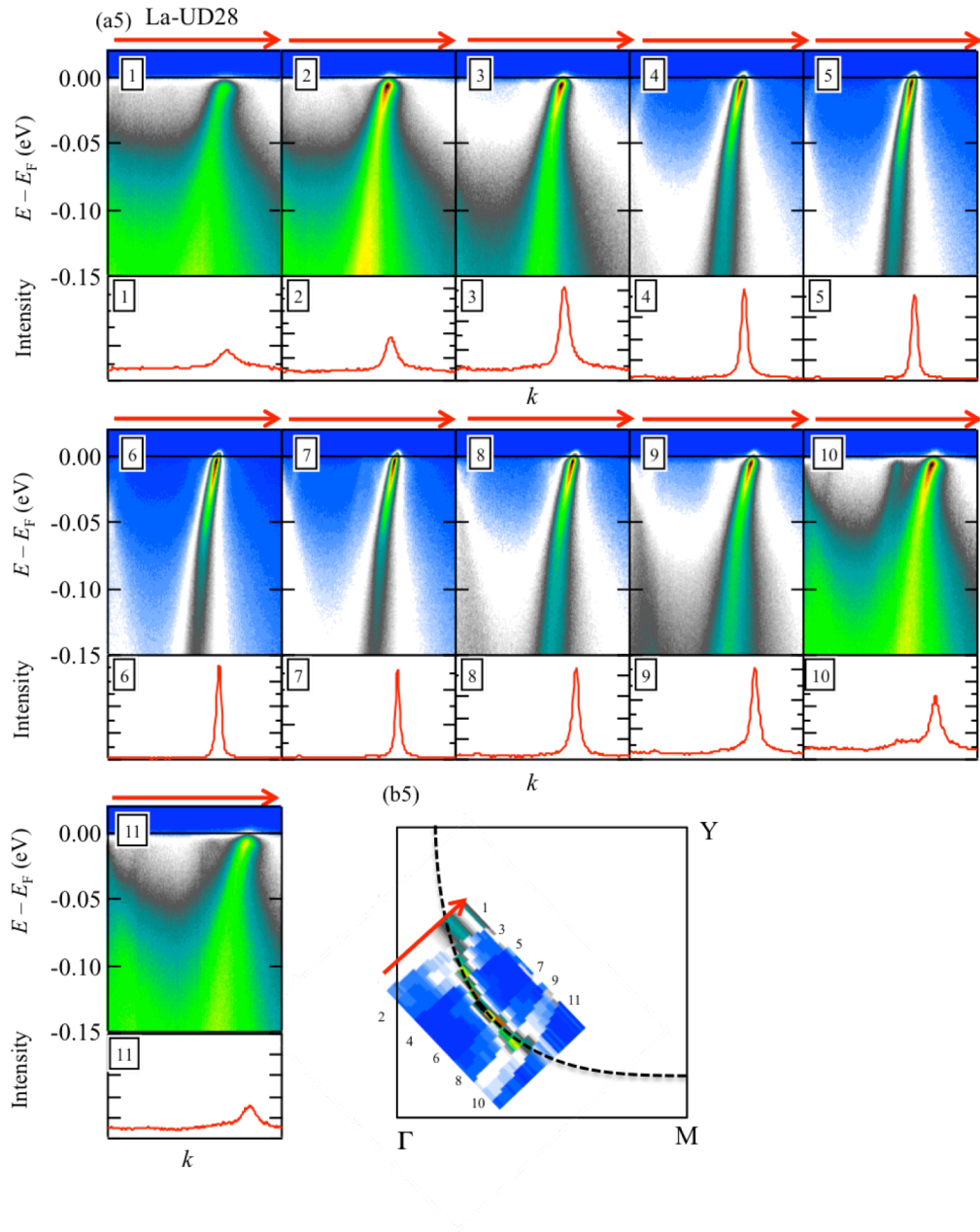


図 5.10 (a5) La-UD28 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b5)フェルミ面マッピング。



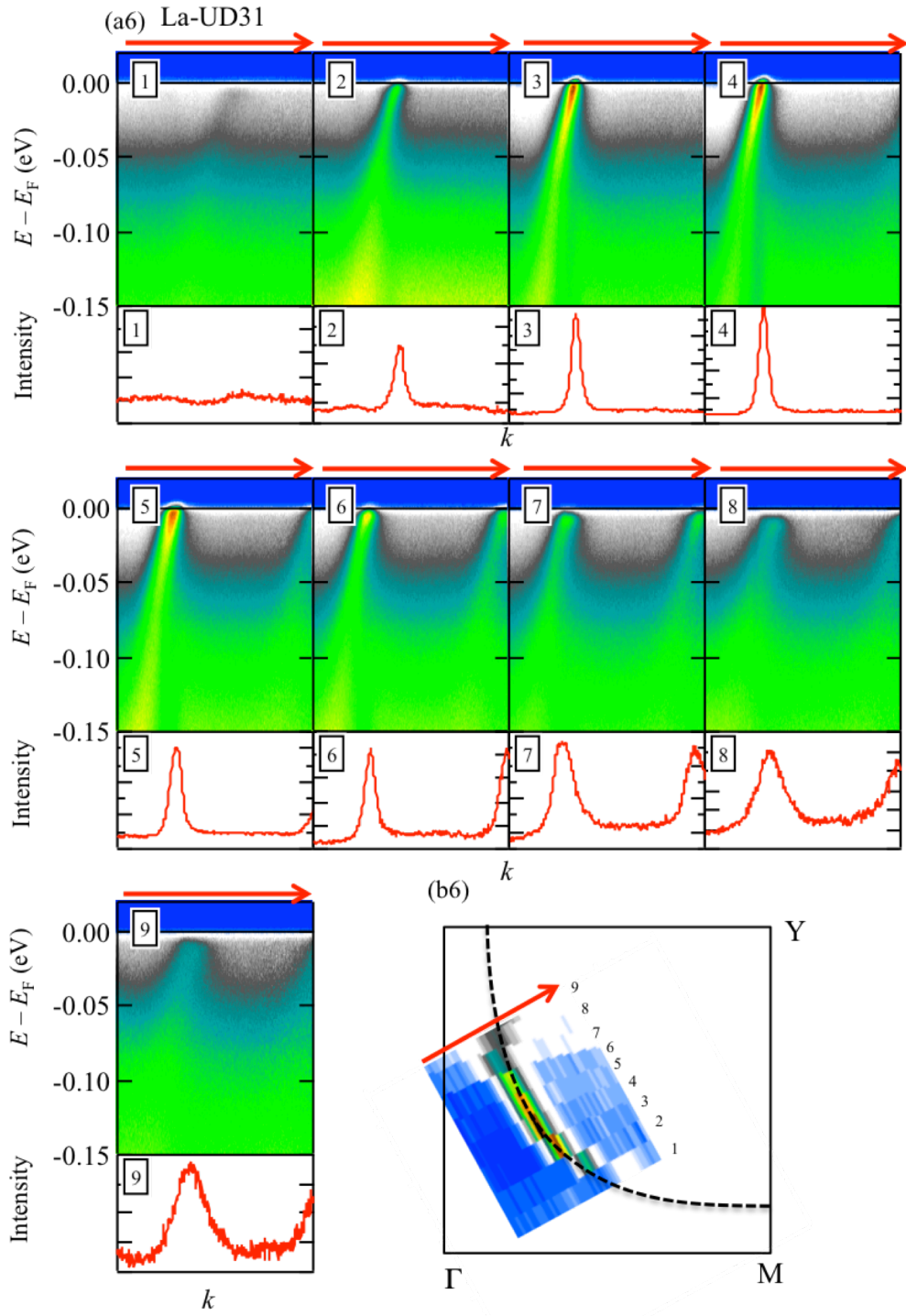


図 5.10 (a6) La-UD31 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b6)フェルミ面マッピング。



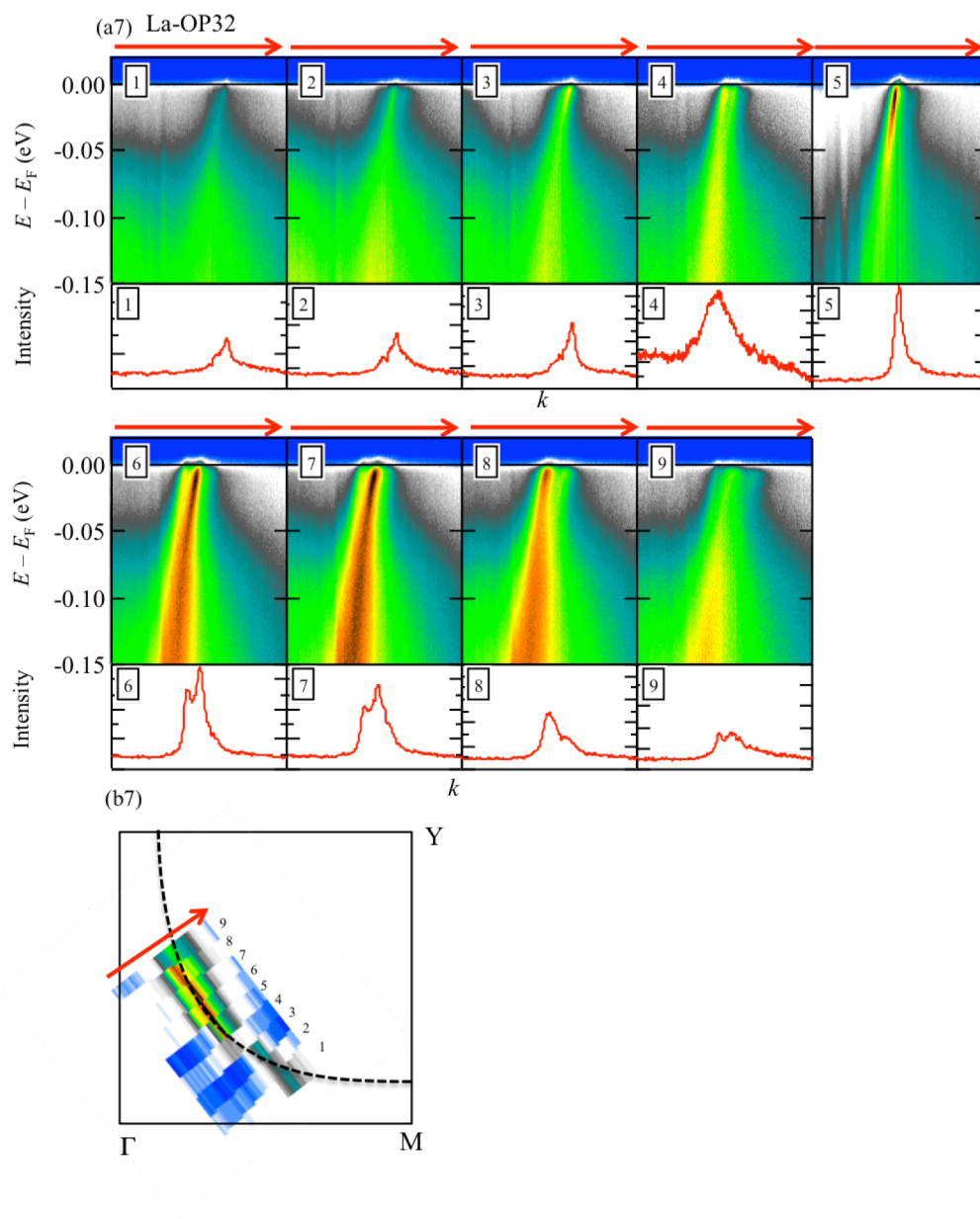


図 5.10 (a7) La-OP32 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b7)フェルミ面マッピング。

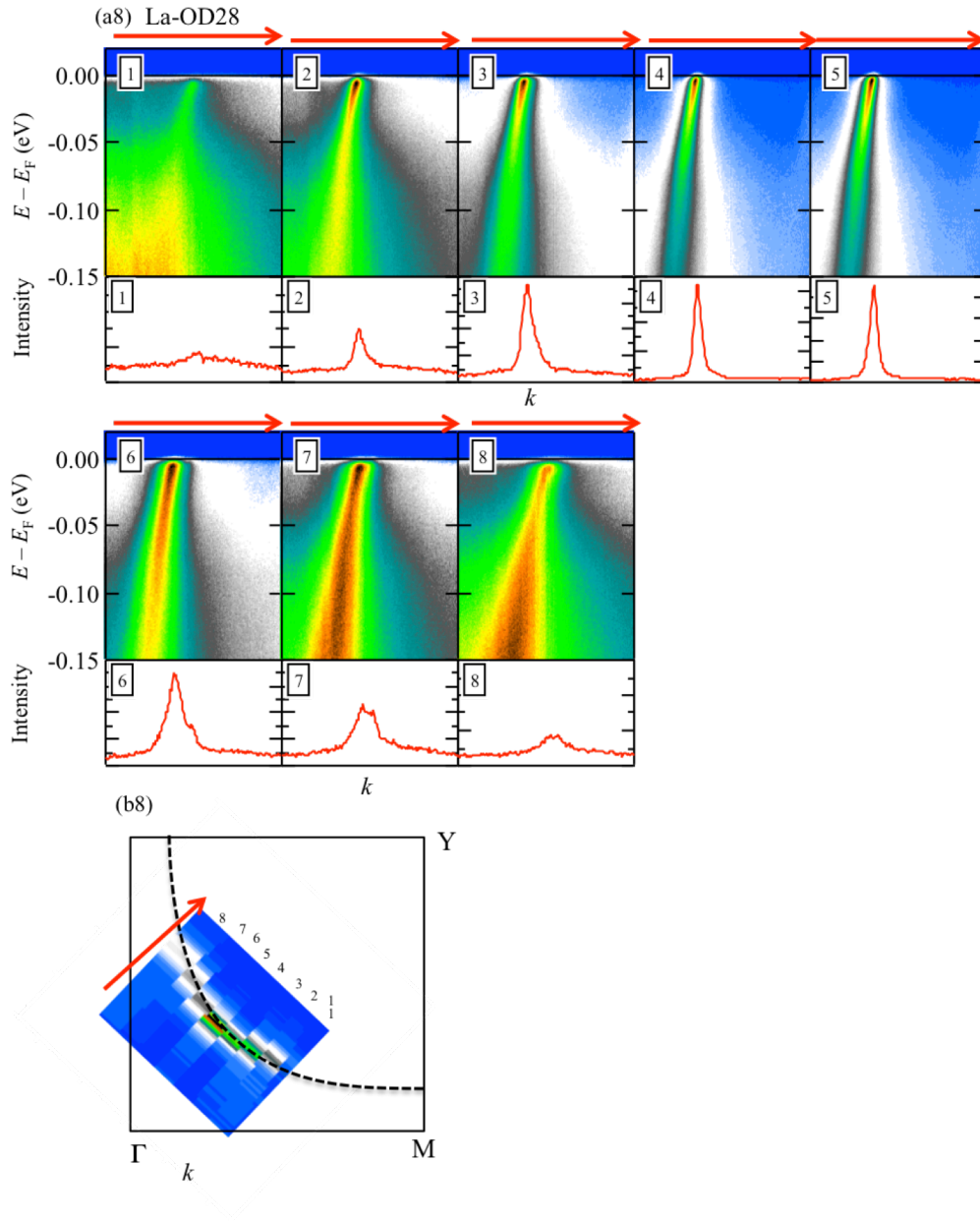


図 5.10 (a8) La-OD28 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b8)フェルミ面マッピング。

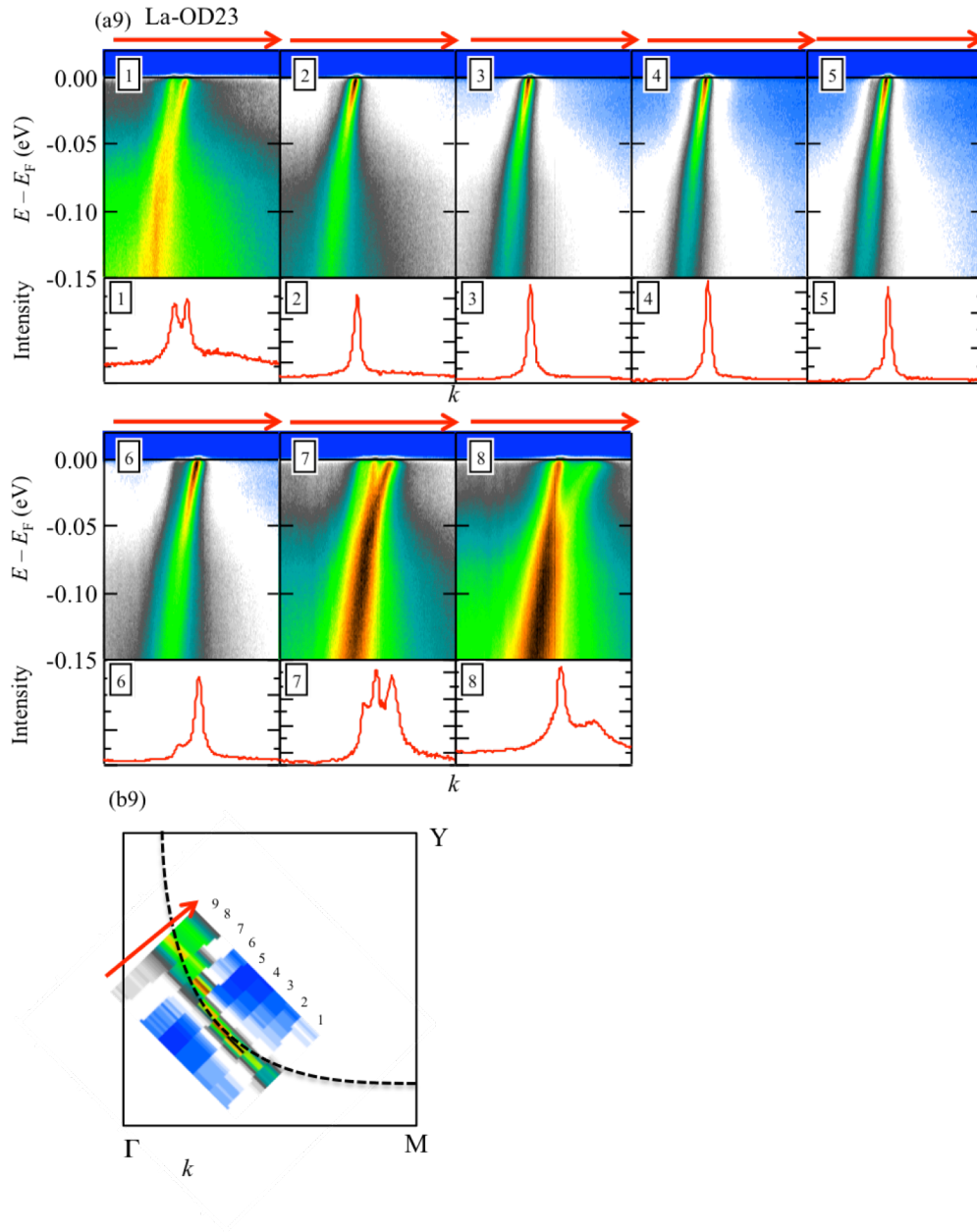


図 5.10 (a9) La-OD23 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b9)フェルミ面マッピング。

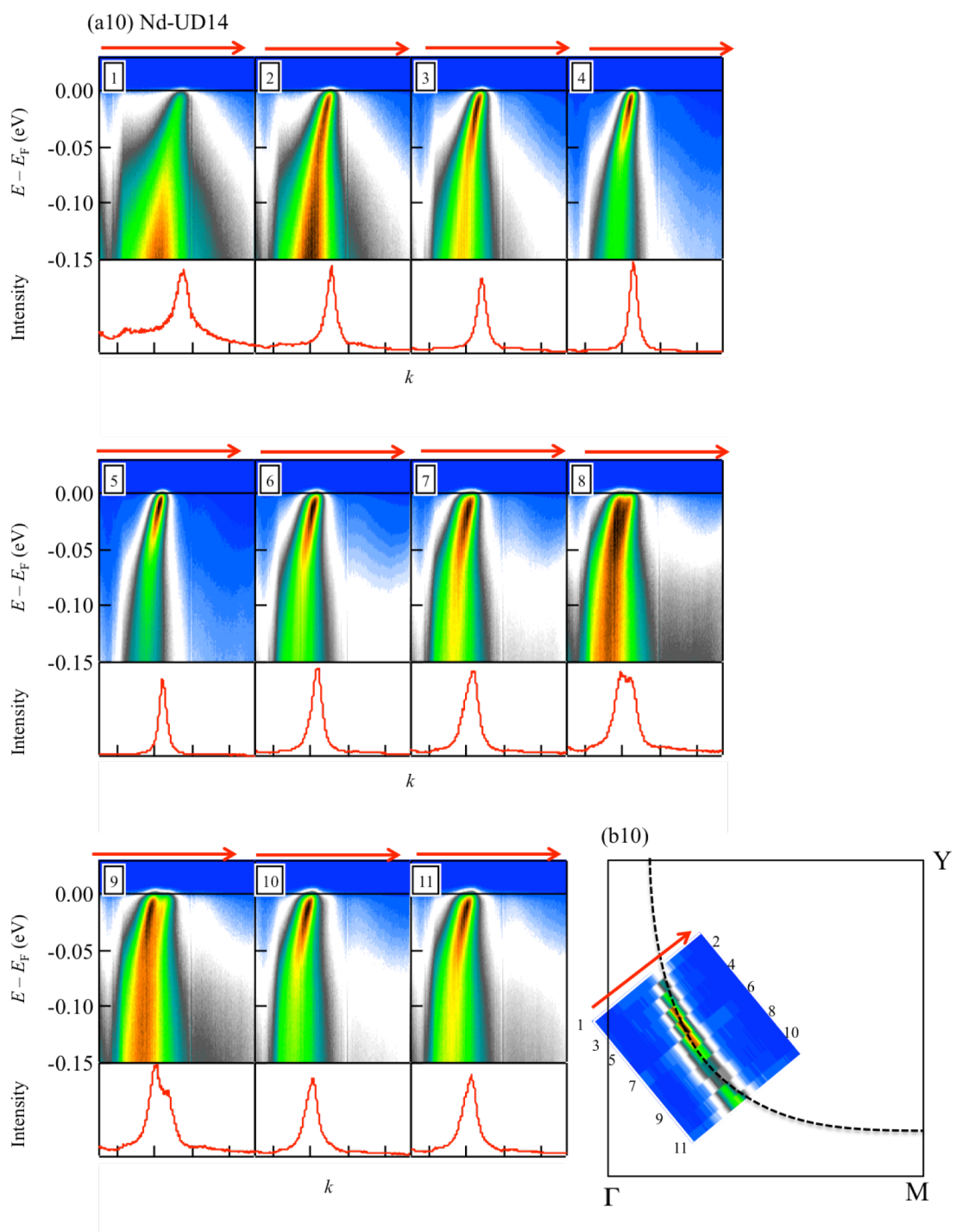


図 5.10 (a10) Nd-UD14 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b10)フェルミ面マッピング。

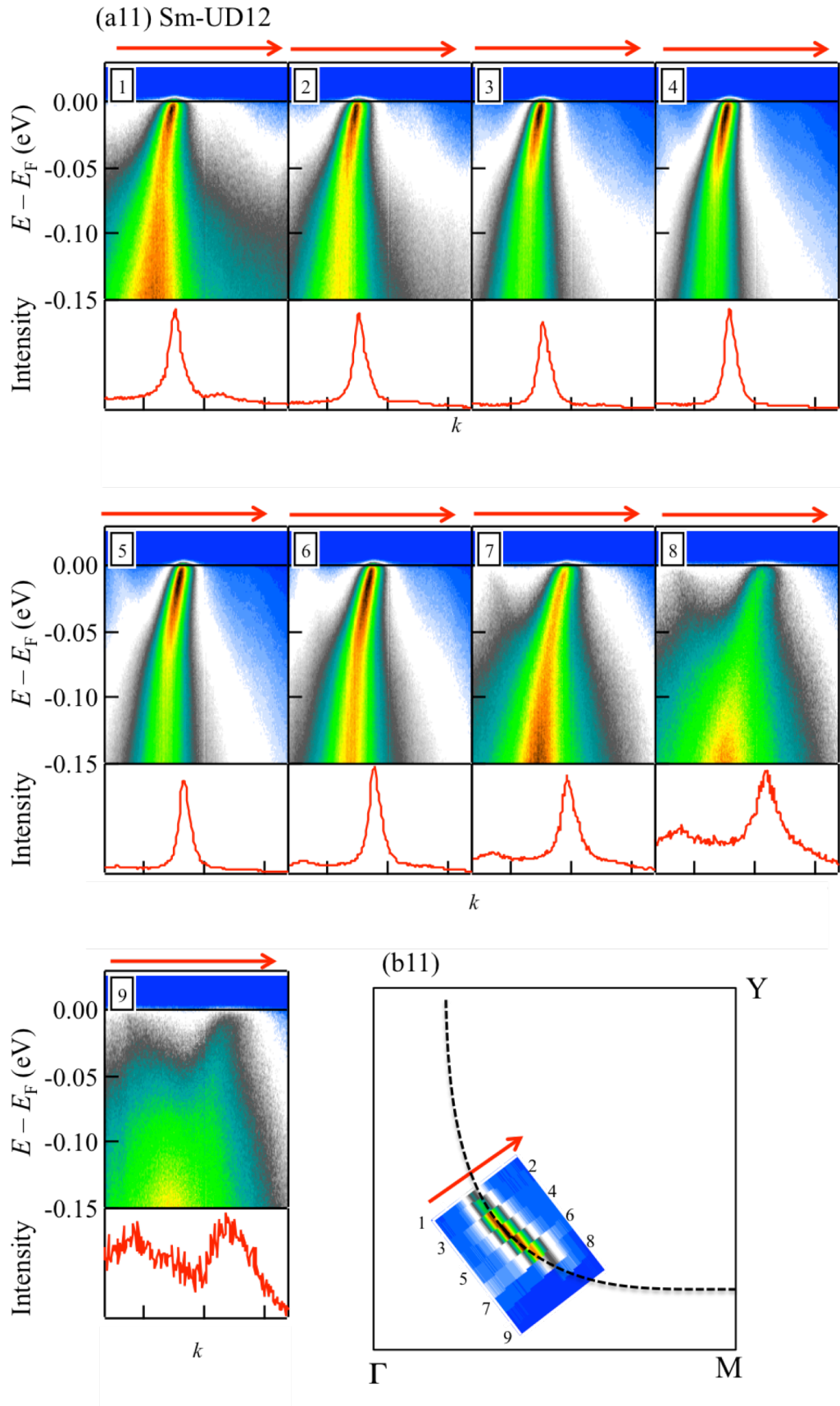


図 5.10 (a11) Sm-UD12 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b11)フェルミ面マッピング。<sup>82</sup>

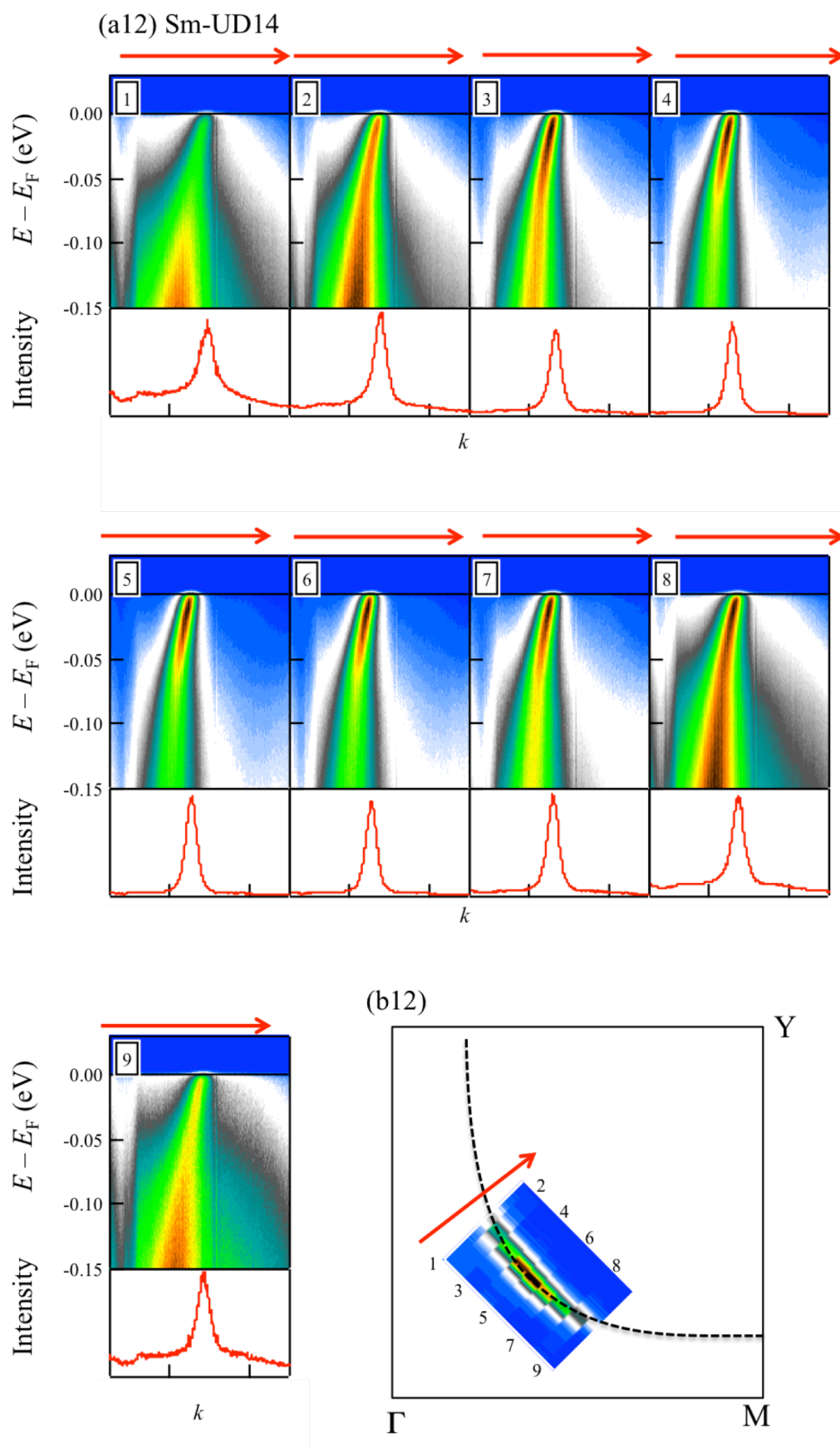


図 5.10 (a12) Sm-UD14 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b12)フェルミ面マッピング。



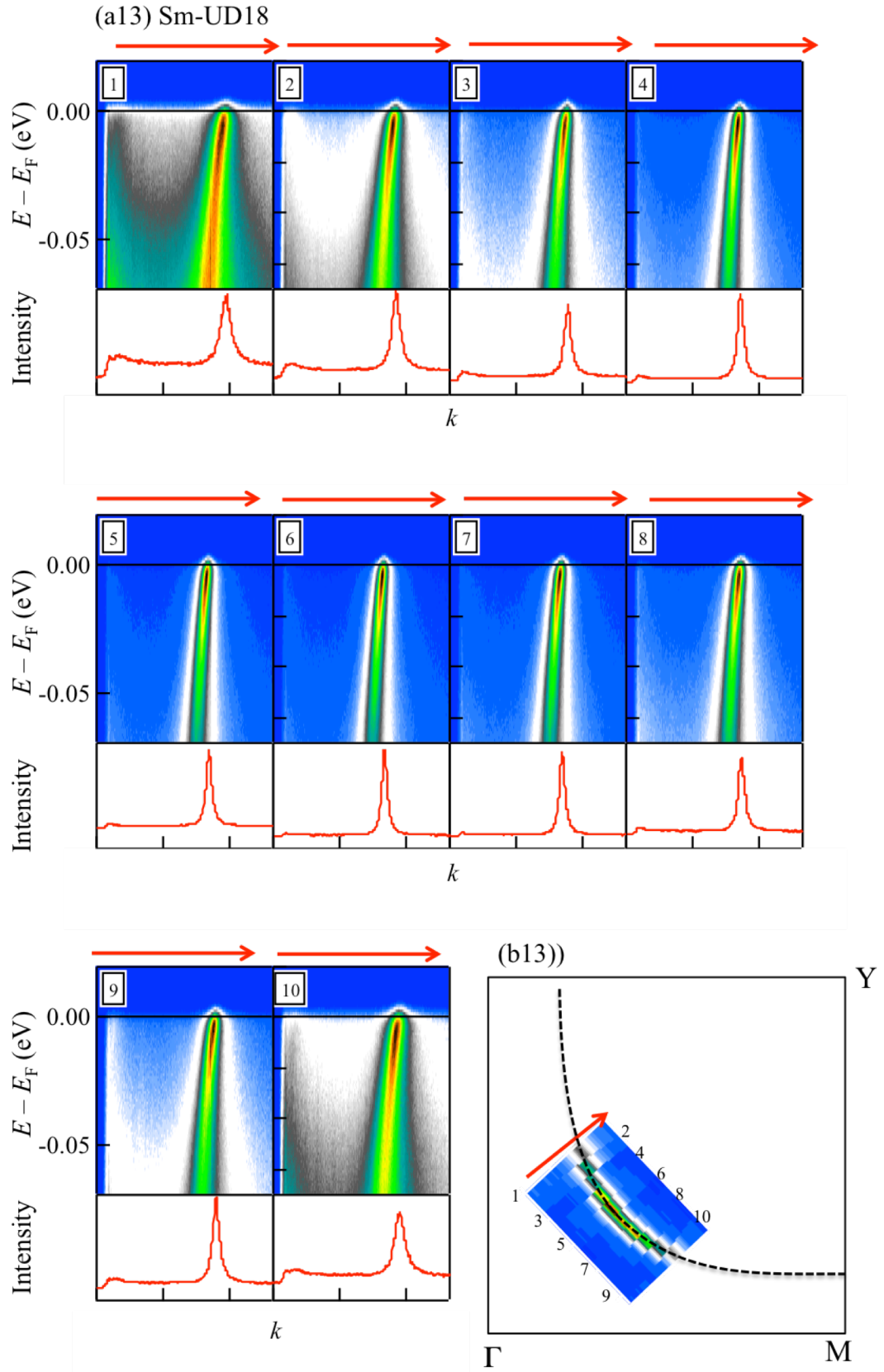


図 5.10 (a13) Sm-UD18 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b13)フェルミ面マッピング。

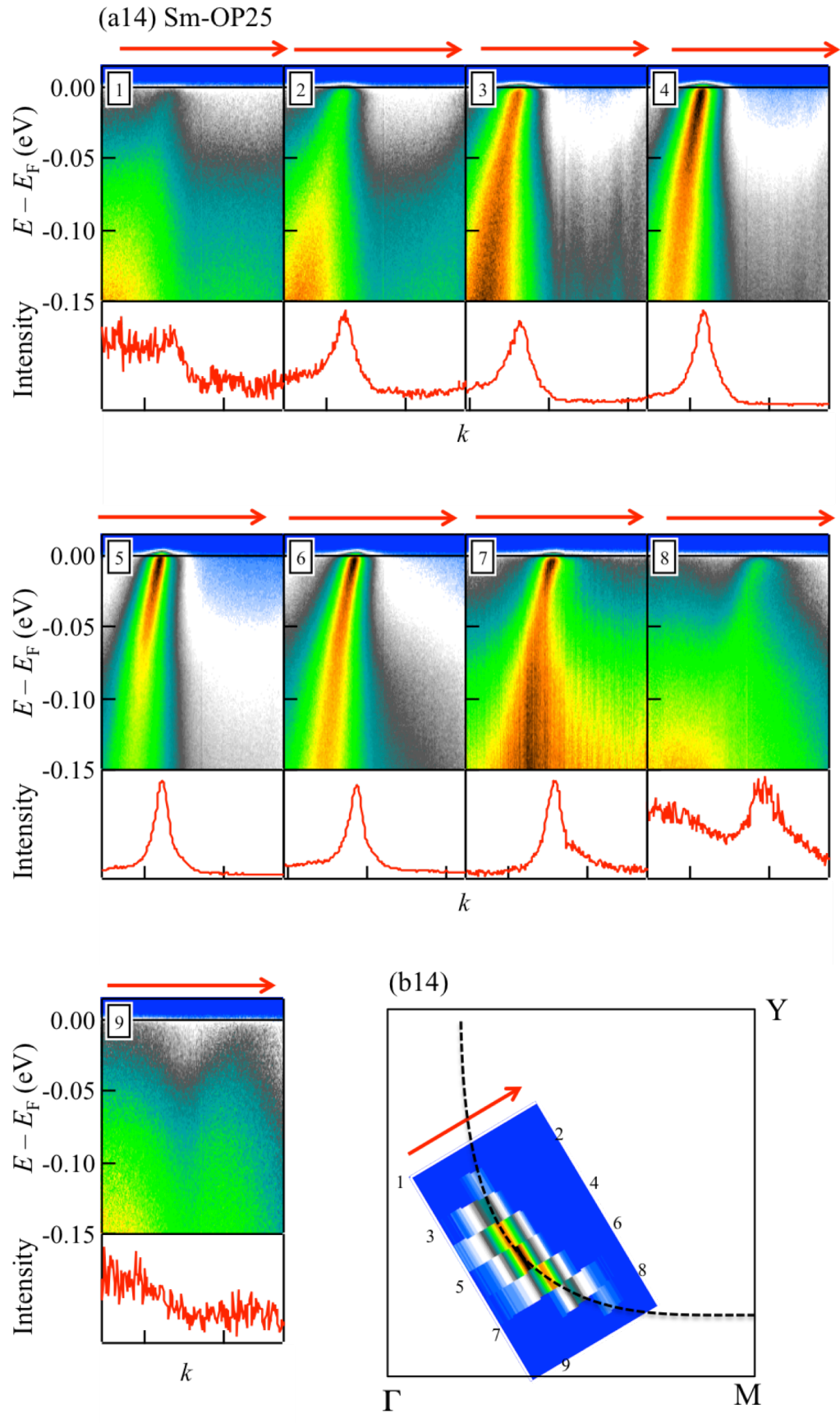


図 5.10 (a14) Sm-OP25 の光電子強度分布と  $I(k, \epsilon_F)$ 、(b14)フェルミ面マッピング。



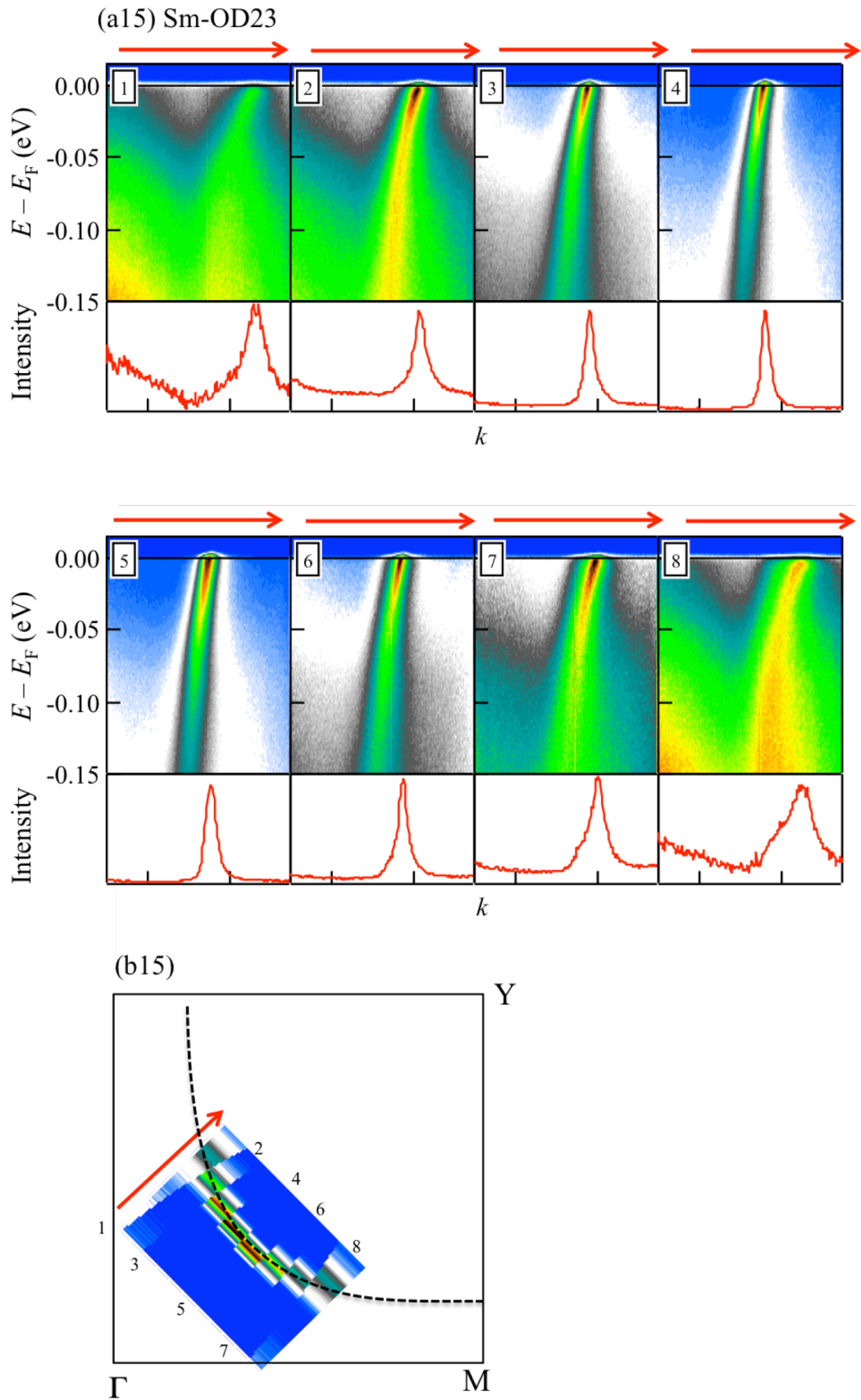


図 5.10 (a15) Sm-OD23 の光電子強度分布と  $I(k, \epsilon_F)$ 、(b15)フェルミ面マッピング。 86

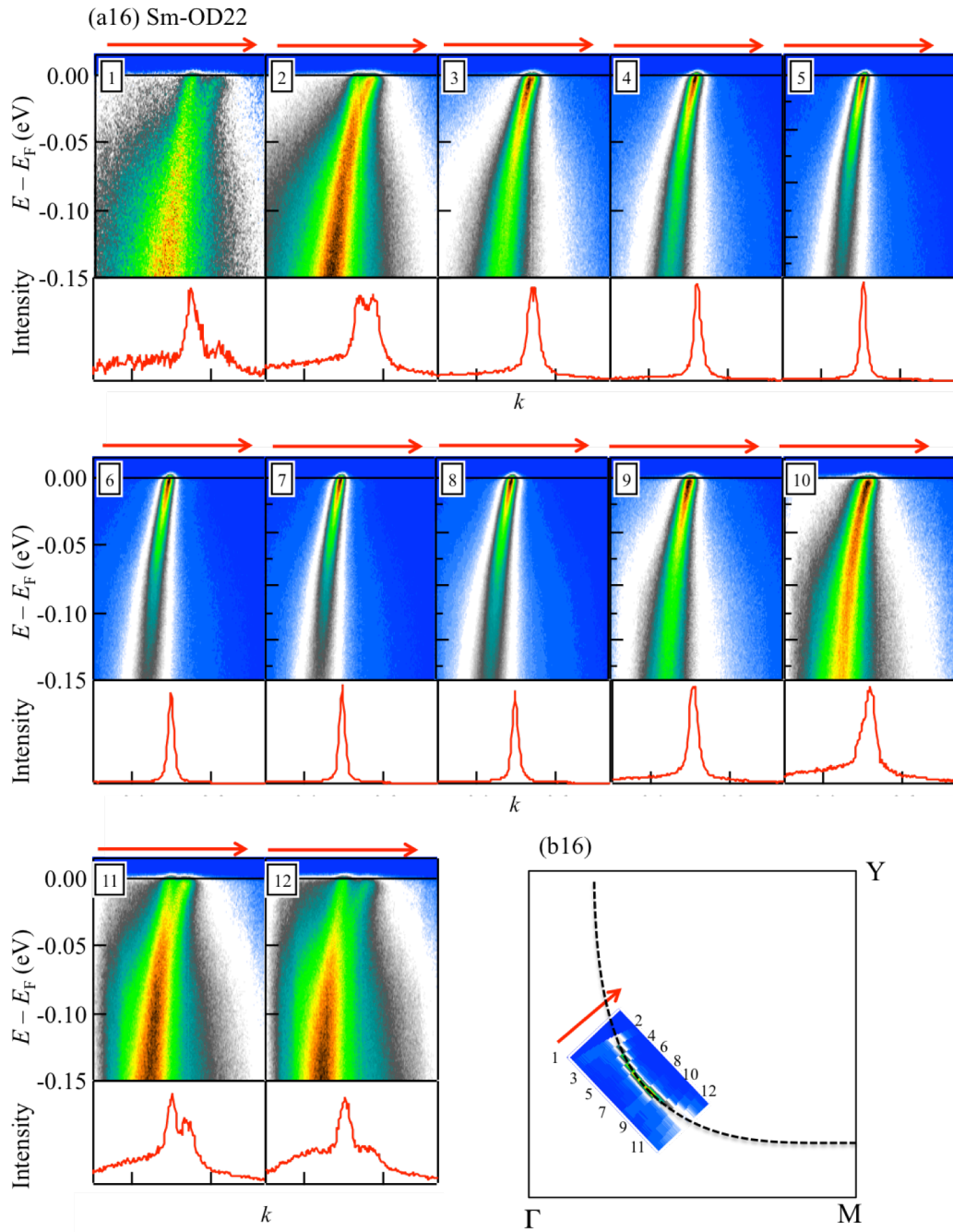


図 5.10 (a16) Sm-OD22 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b16)フェルミ面マッピング。

$I(\mathbf{k}, \varepsilon)$  をフェルミ波数  $\mathbf{k}_F$  で切り出し、EDC スペクトル  $I(\mathbf{k}_F, \varepsilon)$  を得た。3.1.5 節で述べた通り、 $I(\mathbf{k}_F, \varepsilon)$  はフェルミ分布関数  $f_{FD}(\varepsilon)$  と一粒子スペクトル関数  $A(\mathbf{k}_F, \varepsilon)$  の積である。フェルミ分布関数  $f_{FD}(\varepsilon)$  の影響を取り除き、 $A(\mathbf{k}_F, \varepsilon)$  に関する情報を得るために、 $I(\mathbf{k}_F, \varepsilon)$  を  $\varepsilon_F$  で対称化した。得られた  $A(\mathbf{k}_F, \varepsilon)$  を図 5.11 および図 5.12 に示す。

$A(\mathbf{k}_F, \varepsilon)$  には  $\varepsilon_F$  上で形成されるギャップを挟んで 2 つのピークが観測される。 $\varepsilon_F$  上で  $A(\mathbf{k}_F, \varepsilon)$  がゼロになっていないことは測定分解能の影響である。2 つのピークのエネルギー差はギャップの大きさを表していることから、ギャップの方位依存性を定量的に決定することができる。

銅酸化物高温超伝導体が  $d$  波超伝導体であるならば、式(2.6)よりギャップの大きさ  $\Delta$  と  $|\cos(2\phi)|$  に比例関係があるはずである。そこで、図 5.11, 5.12 から見積もった  $\Delta$  を  $|\cos(2\phi)|$  に対してプロットし、 $\Delta = \Delta_0 |\cos(2\phi)|$  の近似直線と  $\phi = 0$  における超伝導ギャップの値  $\Delta_0$  とともに図 5.13 に示す。図 5.13 より、全ての試料において  $\Delta$  と  $|\cos(2\phi)|$  が比例関係を示すこと、すなわち超伝導の波動関数がノード ( $\phi = 45^\circ$ ) 近傍において、 $d$  波対称性を保っていることを確認した。

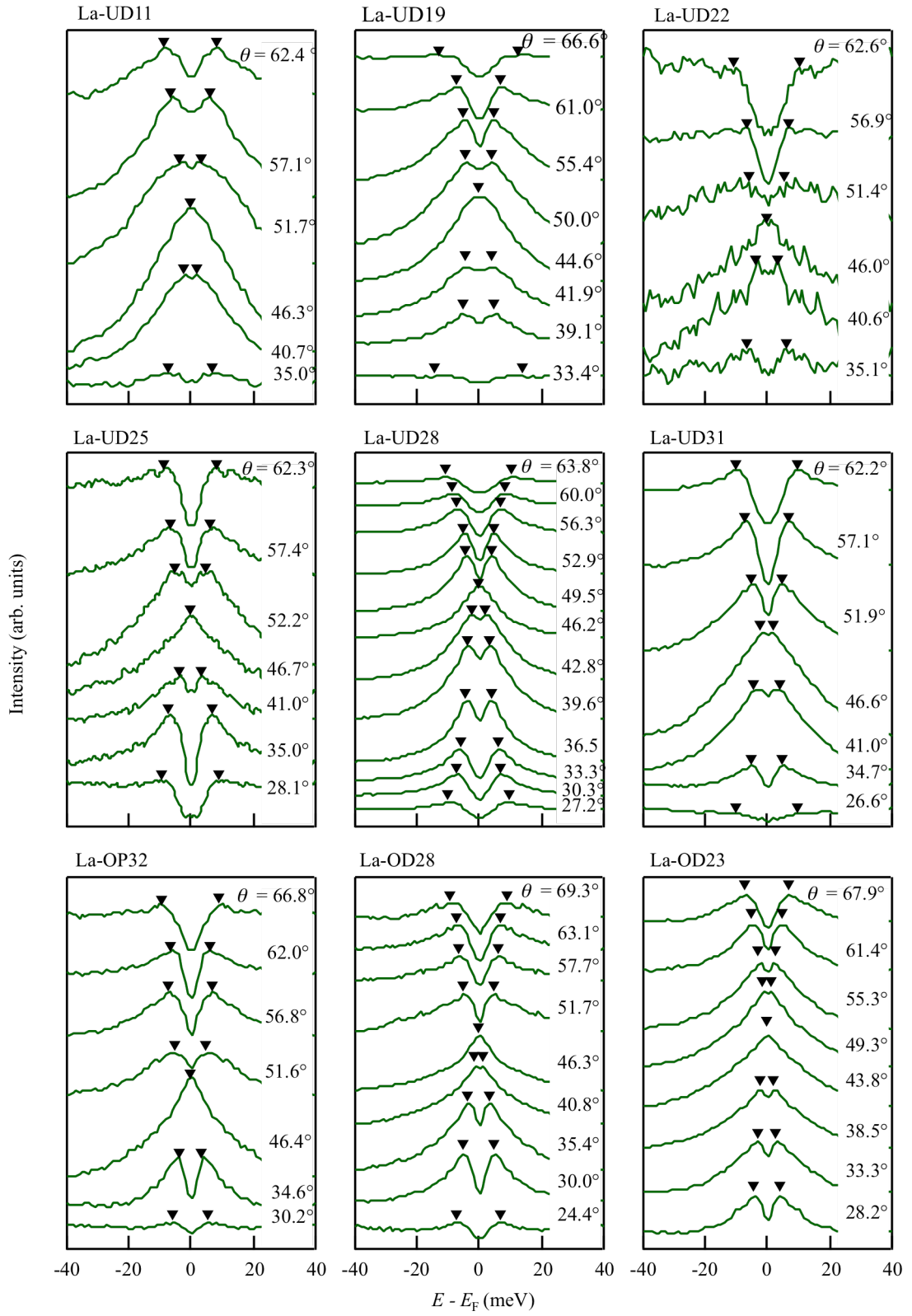


図 5.11 La-Bi2201 各試料の対称化した EDC スペクトル。 $\phi$  はフェルミ角を表す。

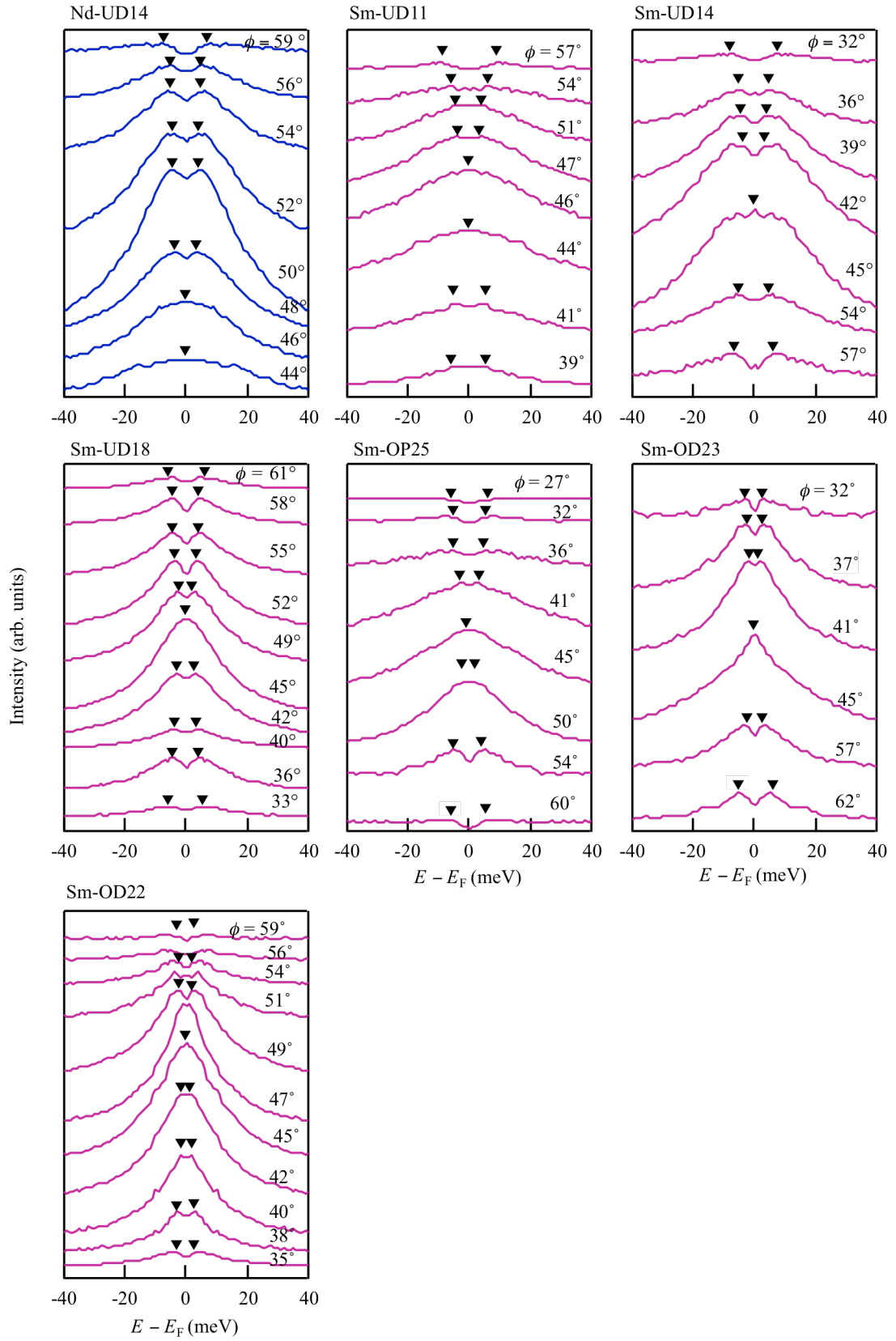


図 5.12 Nd, Sm-Bi2201 各試料の対称化した EDC スペクトル。 $\phi$  はフェルミ角を表す。

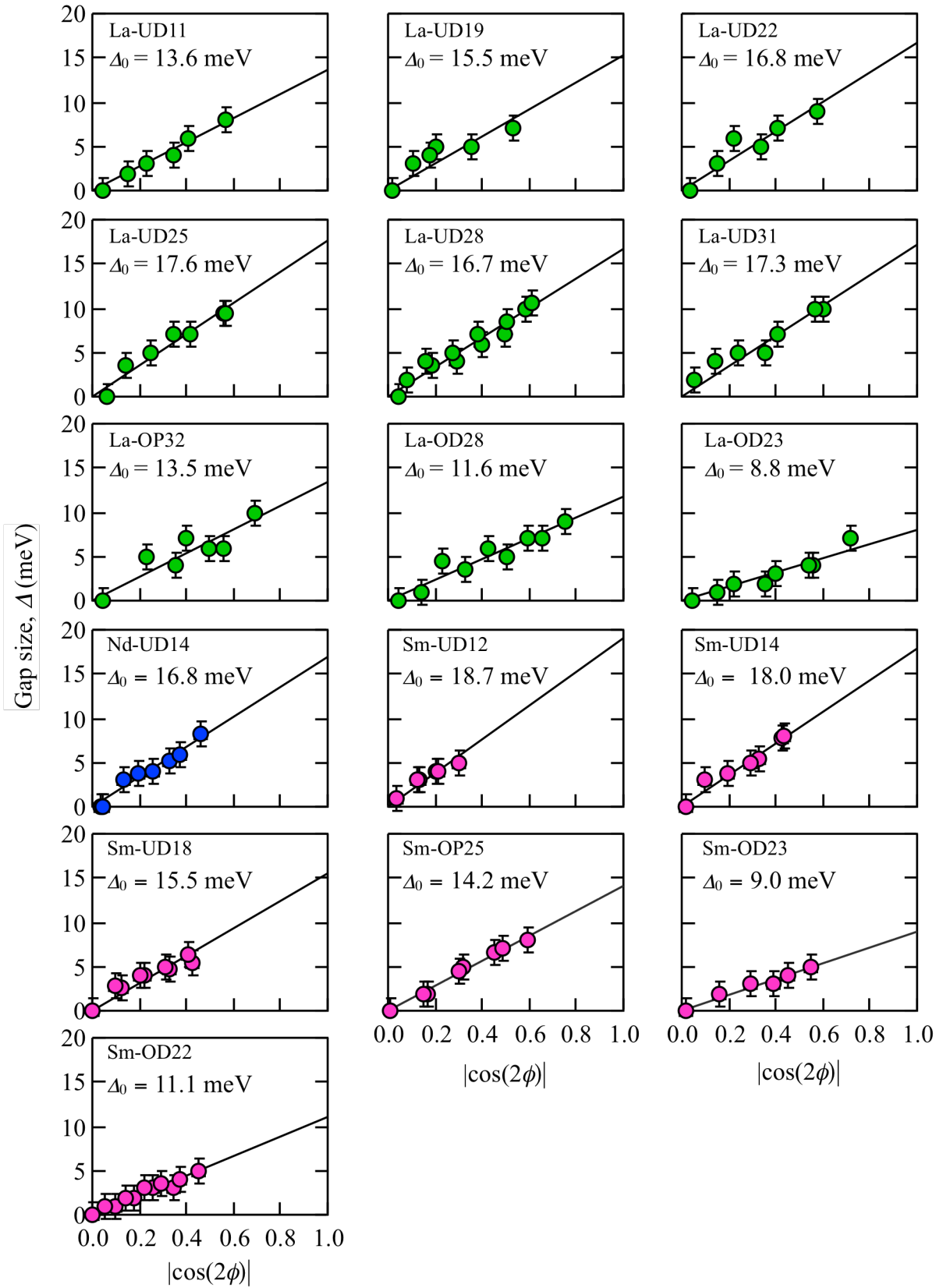


図 5.13 RE-Bi2201(RE = La, Nd, Sm)各試料のノード近傍のギャップサイズ $\Delta$ と  $\cos 2\phi$  の関係。

得られた超伝導ギャップ $\Delta_0$ のホール濃度依存性を図 5.14 に示す。置換元素 RE の種類を変えた際、 $T_c$ は大きく変化していたが、超伝導ギャップは RE に依らず同一の曲線上に乗り、誤差の範囲内で一致している。この結果は、高温超伝導が発見された当初より指摘されてきたことではあるが、ホール濃度が超伝導ギャップを決定づける重要なパラメータであることを強く支持している。

RE-Bi2201 において  $T_c$  が最も高くなるホール濃度は  $p \sim 0.3$  holes/Cu であったが、超伝導ギャップが最大値をとるのは最適ドープではなく、不足ドープ領域のホール濃度  $0.16 \leq p \leq 0.26$  holes/Cu である。

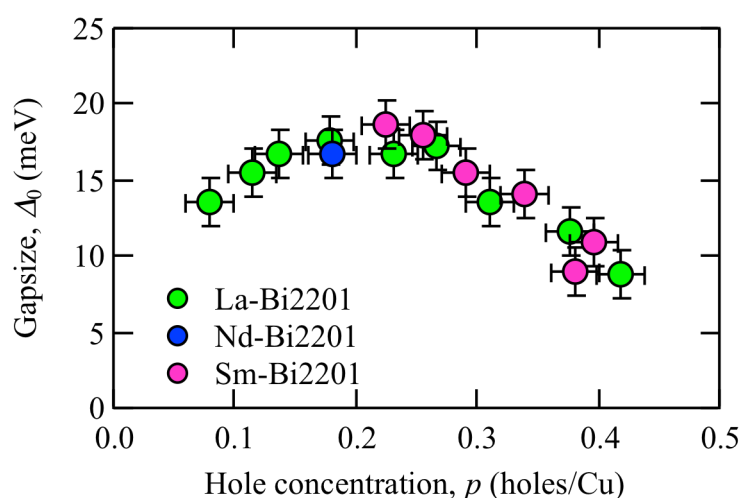


図 5.14 RE-Bi2201 (RE = La, Nd, Sm) における超伝導ギャップのホール濃度依存性。

## 5.4 考察

様々なキャリア濃度の RE-Bi2201 試料の  $T_c$ 、ホール濃度  $p$ 、超伝導ギャップ $\Delta_0$ 、擬ギャップを詳細に調べた。各々の特徴を以下にまとめる。

- ノード近傍の超伝導ギャップの大きさは、RE の種類に依存しない。
- アンチノードで発達する擬ギャップは、RE をイオン半径の小さいもの (La > Nd > Sm) にするほど発達する。
- 臨界温度  $T_c$  は RE をイオン半径の小さいもの (La > Nd > Sm) にするほど低下する。

以上 3 点から、擬ギャップの増大が臨界温度  $T_c$  を低下させている、すなわち擬ギャップが超伝導を阻害していると判断できる。擬ギャップに阻害されないノード近傍の超伝導ギャップ内に存在する電子のみが超伝導に寄与していると考えられることから、図



5.15 の青い領域の大きさがクーパー対の密度（超流動密度）を反映しており、臨界温度  $T_c$  を決定づけていると解釈することができる。

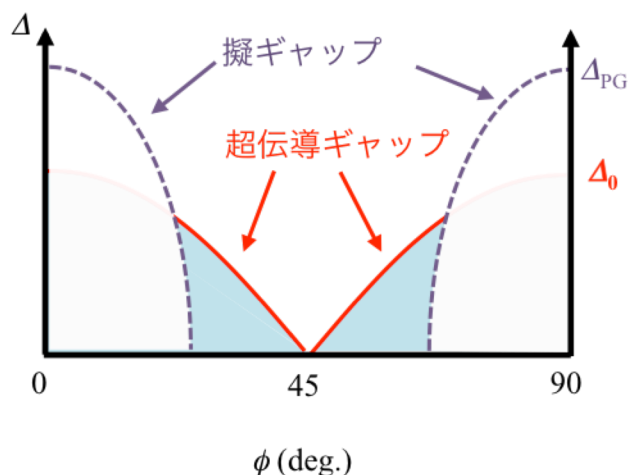


図 5.15 超伝導ギャップおよび擬ギャップの模式図。

上記の解釈で RE-Bi2201 の  $T_c$  の変化を考える(図 5.16)。まずは La-Bi2201 の  $T_c$  について述べる。超伝導ギャップは過剰ドーピングから最適ドーピング・不足ドーピングにかけて増加し、不足ドーピングのあるホール濃度で最大値を持つ。擬ギャップは過剰ドーピングではほとんど存在しないが、ホール濃度の減少に伴い増大する。超伝導ギャップのみを考慮すれば、超伝導ギャップが最大となるホール濃度で  $T_c$  が最大値をとると考えられるが、そのホール濃度では擬ギャップが発達しており、超流動密度は小さい。そこからホールをドーピングすると、超伝導ギャップは少し小さくなるが、同時に擬ギャップが小さくなることにより、結果的には超流動密度が増加し、 $T_c$  が上昇する。そしてホール濃度  $p = 0.31$  holes/Cu で最適ドーピングとなる。さらにホールをドーピングすると、擬ギャップが消失し、超伝導ギャップがさらに減少することで超流動密度は低下し、 $T_c$  が低下する。Nd-Bi2201 および Sm-Bi2201 の場合、超伝導ギャップは置換元素 RE に依存しないため、ホール濃度が同一ならば La-Bi2201 と同じ大きさの超伝導ギャップが存在する。ただし、La-Bi2201 よりも擬ギャップが発達しているため、全ホール濃度で La-Bi2201 よりも超流動密度が小さいために、La-Bi2201 よりも  $T_c$  が低い。

5.1.3 節にて、Sm-Bi2201 の最適ドーピングのホール濃度( $p = 0.34$  holes/Cu)が La-Bi2201 の最適ドーピングのホール濃度( $p = 0.31$  holes/Cu)よりも高ドーピング側にあることを述べた。最適ドーピングのホール濃度は、①  $p > 0.16$  でのホール濃度の増加に伴う超伝導ギャップの減少具合と②擬ギャップの減少具合という 2 つの因子によって決定されると考えられる。①



の超伝導ギャップは RE に依存しないが、②の擬ギャップは Sm-Bi2201 の方がより高ドーピング側まで発達していることから、La-Bi2201 と Sm-Bi2201 における最適ドーピングのホール濃度の違いを理解できる。

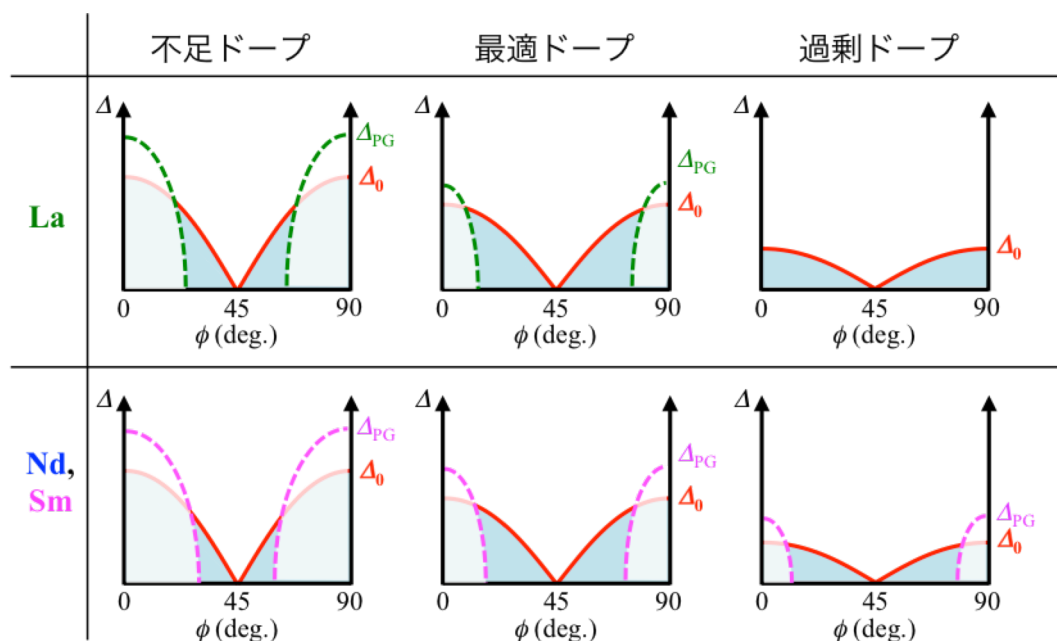


図 5.16 RE-Bi2201 における不足・最適・過剰ドーピングにおける超伝導ギャップと擬ギャップの模式図。

## 5.5 まとめ

一部の La-Bi2201 および全ての Nd-Bi2201, Sm-Bi2201 試料に対し、放射光 ARPES 測定を実施し、フェルミ面の形状から試料のホール濃度  $p$  を直接的に算出した。その結果、最適ドーピングのホール濃度は La-Bi2201 では  $p = 0.31$  (holes/Cu)、Sm-Bi2201 では  $p = 0.34$ (holes/Cu)という、銅酸化物高温超伝導体で一般的に考えられている最適ドーピングのホール濃度  $p = 0.16$ (holes/Cu)より遥かに大きな値が得られた。超伝導臨界温度  $T_c$  は、過剰ドーピングから不足ドーピングにかけて、La-Bi2201 よりも Sm-Bi2201 の方が低く、さらにその差は不足ドーピングになるほど大きくなっていった。この振る舞いは、RE-Bi2201 ではイオン半径の小さいものにするほど  $T_c$  が低下するという報告とコンシステントである。

また、放射光 ARPES 測定により得られたアンチノードでの EDC スペクトルは、過剰ドーピングから不足ドーピングになるほど、La-Bi2201 よりも Nd-Bi2201 や Sm-Bi2201 の方がブ

ロードになり、またギャップの幅も広がっていた。これは、不足ドープになるほど、また RE をイオン半径の小さいものにするほど擬ギャップが発達し、 $T_c$  が低下するという報告とコンシステントな結果であった。以上のように、本研究では放射光 ARPES 測定により、 $T_c$  および擬ギャップのホール濃度依存性を定量的に明らかにした。

全ての RE-Bi2201 試料に対してレーザーARPES 測定を実施し、ノード近傍の超伝導ギャップ  $\Delta(\phi)$  を観測し、 $\phi = 0^\circ$  での超伝導ギャップ  $\Delta_0$  を見積もった。その結果、超伝導ギャップ  $\Delta_0(p)$  は置換元素 RE に依存せず、同一の曲線上に乗ることがわかった。そして、その値は最適ドープではなく、やや不足ドープのホール濃度  $0.16 \leq p \leq 0.26$  に緩やかなピーク（最大値）を持つことが明らかになった。この結果は、ホール濃度が超伝導ギャップを決定づける重要なパラメータであることを示している。

超伝導ギャップが置換元素 RE の種類に依存しない一方、擬ギャップは RE がイオン半径の小さいものであるほど増大し、同時に  $T_c$  は低下する。このことから、擬ギャップは超伝導を阻害していると判断でき、擬ギャップに阻害されないノード近傍の超伝導ギャップに囲まれる領域がクーパー対の密度（超流動密度）を反映しており、この超流動密度が  $T_c$  を決定づけていると考えられる。また、この解釈によって、RE-Bi2201 における  $T_c$  の振る舞いをよく理解できる。

## 参考文献

- [1] H. Eisaki, N. Kaneko, D. L. Feng, A. Damascelli, P. K. Mang, K. M. Shen, Z.-X. Shen, and M. Greven, Phys. Rev. B **69**, 064512 (2004).

## 第6章 (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>(Ca,Y)Cu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> の角度 分解光電子分光

### 6.1 (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>(Ca,Y)Cu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> (Bi2212)のホール濃度

表 6.1 に作製した(Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>(Ca,Y)<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> (Bi2212)の試料名・室温のゼーベック係数  $S(290K)$ 、およびホール濃度を示す。Bi2212 に関しては、OCT 則が概ね成立していることから、OCT 則を用いて試料のホール濃度を推測した。図 6.1 へ Bi2212 試料の  $T_c$  のホール濃度依存性を RE-Bi2201 のものと共に示す。

表 6.1 Bi2212 のゼーベック係数  $S(290K)$  とホール濃度  $p$

試料	UD12	UD17	OP92	OD55	OD54
$S(290K)$ ( $\mu V/K$ )	60	25	-2	-6	-5
$p$ (holes/Cu)	0.05	0.09	0.19	0.23	0.23

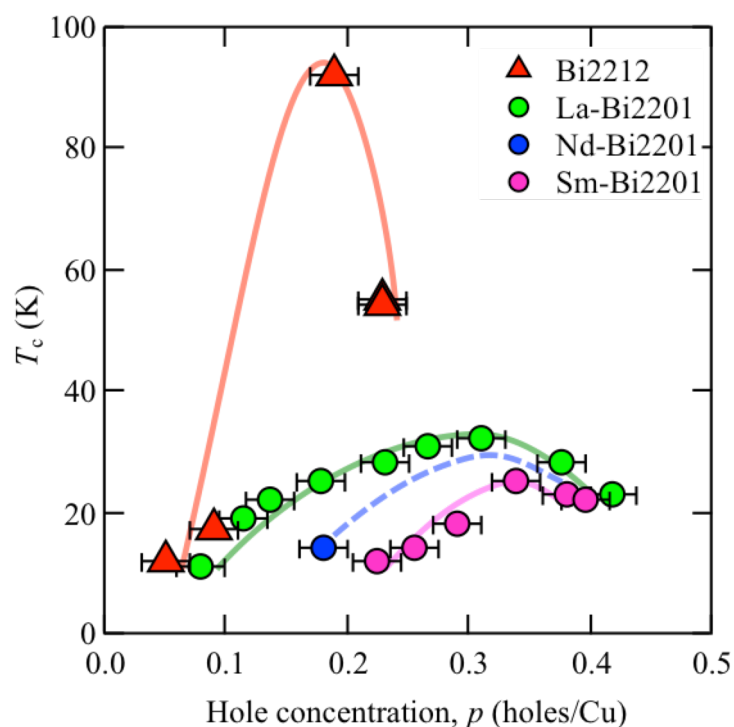


図 6.1 Bi2212 および RE-Bi2201 各試料の  $T_c$  とホール濃度  $p$

## 6.2 レーザーARPES による超伝導ギャップの評価

レーザーARPES 測定により得られた Bi2212 各試料に対する光電子強度分布とフェルミ準位で切り出した MDC スペクトル  $I(k, \epsilon_F)$  と測定に用いた運動量の領域をフェルミ面と共にそれぞれ図 6.2(a1)~(a5)、および(b1)~(b5)に示す。フェルミ波数  $k_F$  に関しては基本的に前章と同様に、フェルミエネルギーにおける MDC  $I(k, \epsilon_F)$  のピーク位置としたが、Bi2212 の超伝導ギャップは Bi2201 より大きく、ノードから離れるにつれて  $I(k, \epsilon_F)$  のピークがかなりブロードになるとともに強度が小さくなっている。このような状況においてはフェルミ波数  $k_F$  の特定が困難であったため、EDC スペクトルのピーク位置が最もフェルミエネルギーに近づく波数をフェルミ波数とした (minimum-gap-locus 法[1])。その概略図を図 6.3 へ示す。なお、ノードのごく近傍において、MDC スペクトルから定めたフェルミ波数  $k_F$  と、minimum-gap-locus 法から求めたフェルミ波数  $k_F$  は一致していた。したがって、フェルミ波数  $k_F$  の求め方の違いによる解析結果への影響はないと考えられる。

図 6.2(a4)および(a5)では 1 本の強度の強いシャープなバンドと、それ以外の弱い 1 本ないし複数のバンドが観測されているが、それらはメインのシャープなバンドとの位置関係から、超周期構造由来のウムクラップバンドと考えることが妥当である。Bi2212 試料は超周期構造を消失させるために Bi サイトに一部 Pb をドーピングしているが、これらの 2 試料(OD55 および OD54)では Pb の置換量が足りず、超周期構造を完全には消失できていなかったと考えられる。なお、観測されたウムクラップバンドはメインのバンドと重なっていないことから、以後の解析には影響を及ぼさないと判断した。

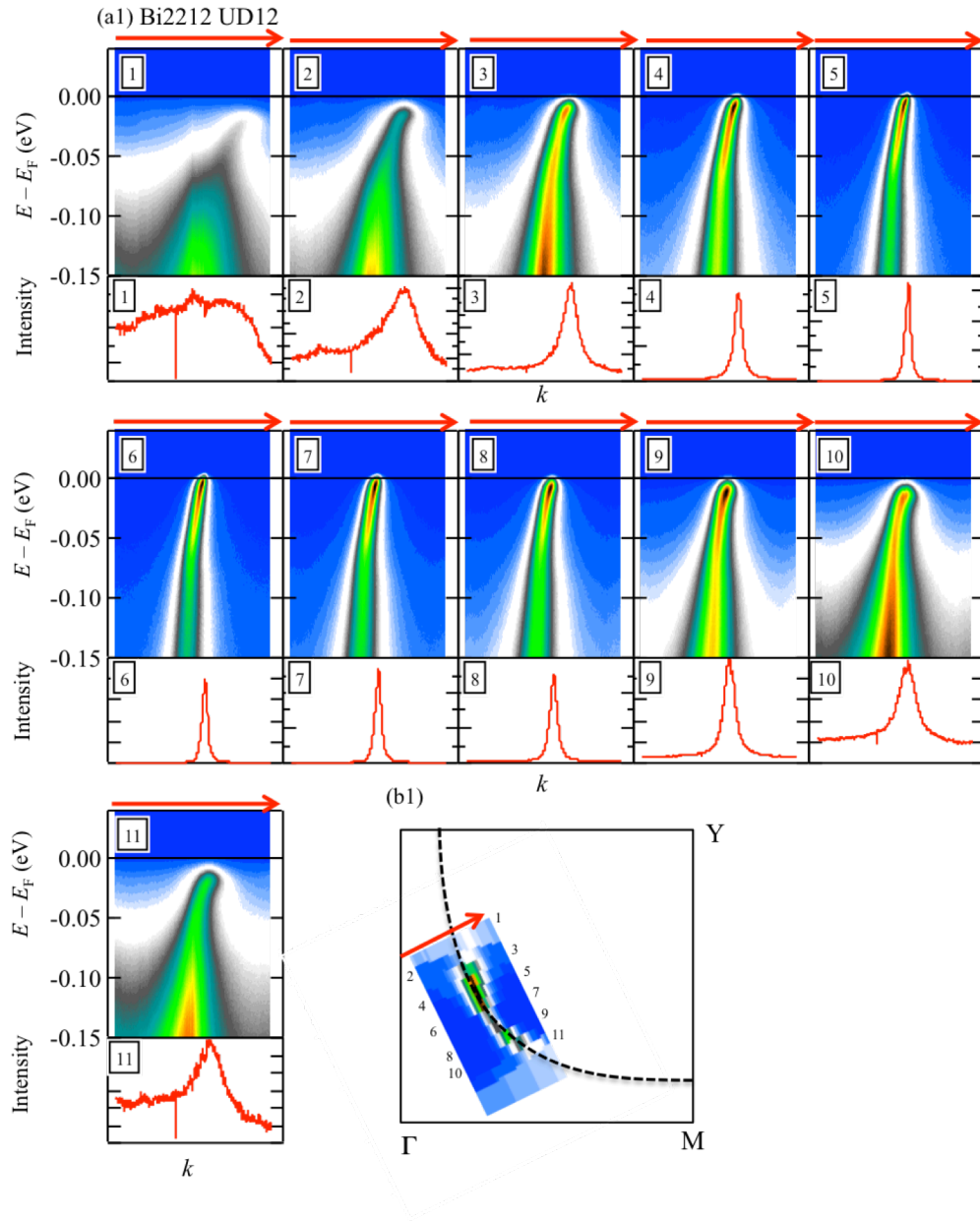


図 6.2 (a1) UD12 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b1)フェルミ面マッピング。

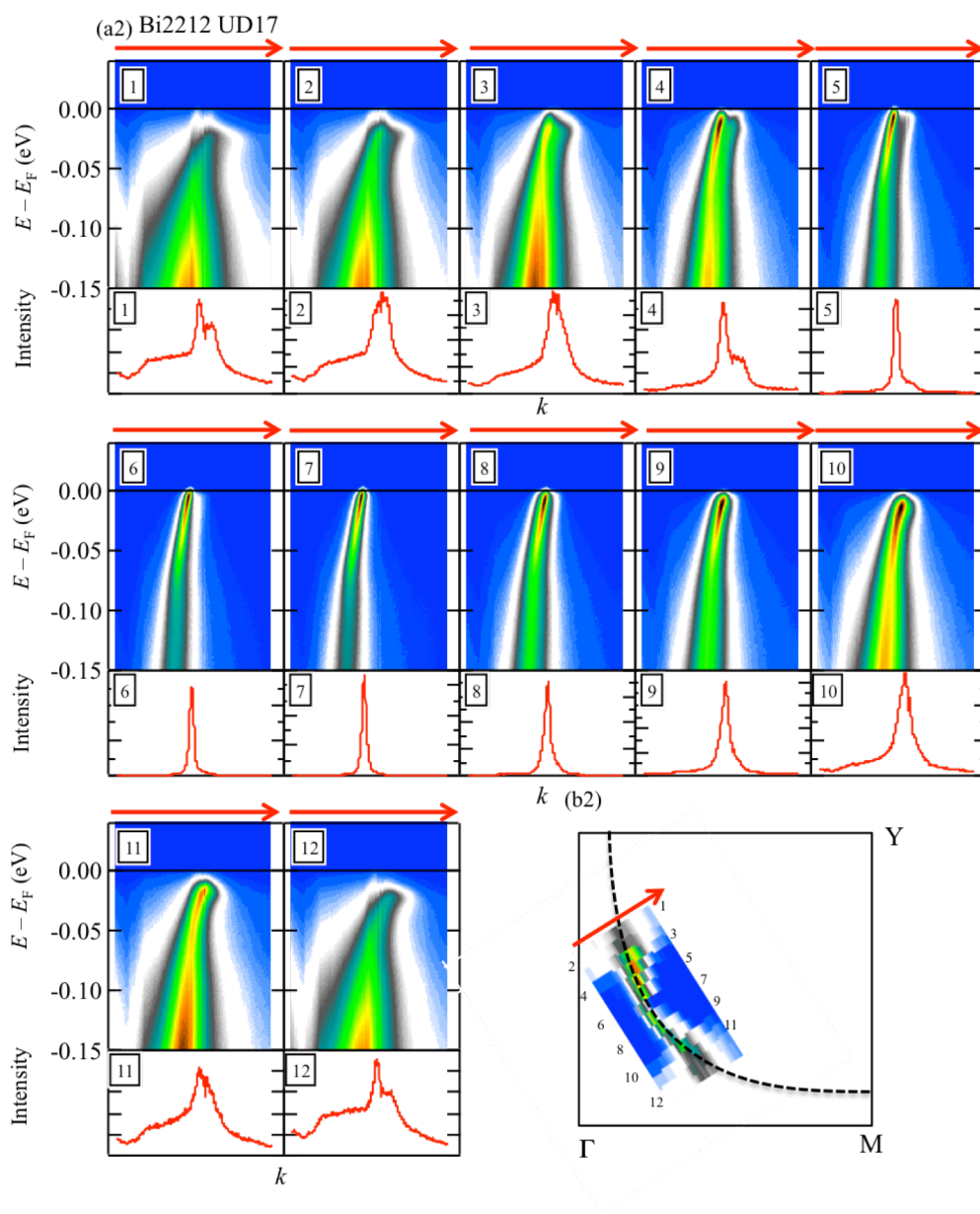


図 6.2 (a2) UD17 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b2)フェルミ面マッピング。

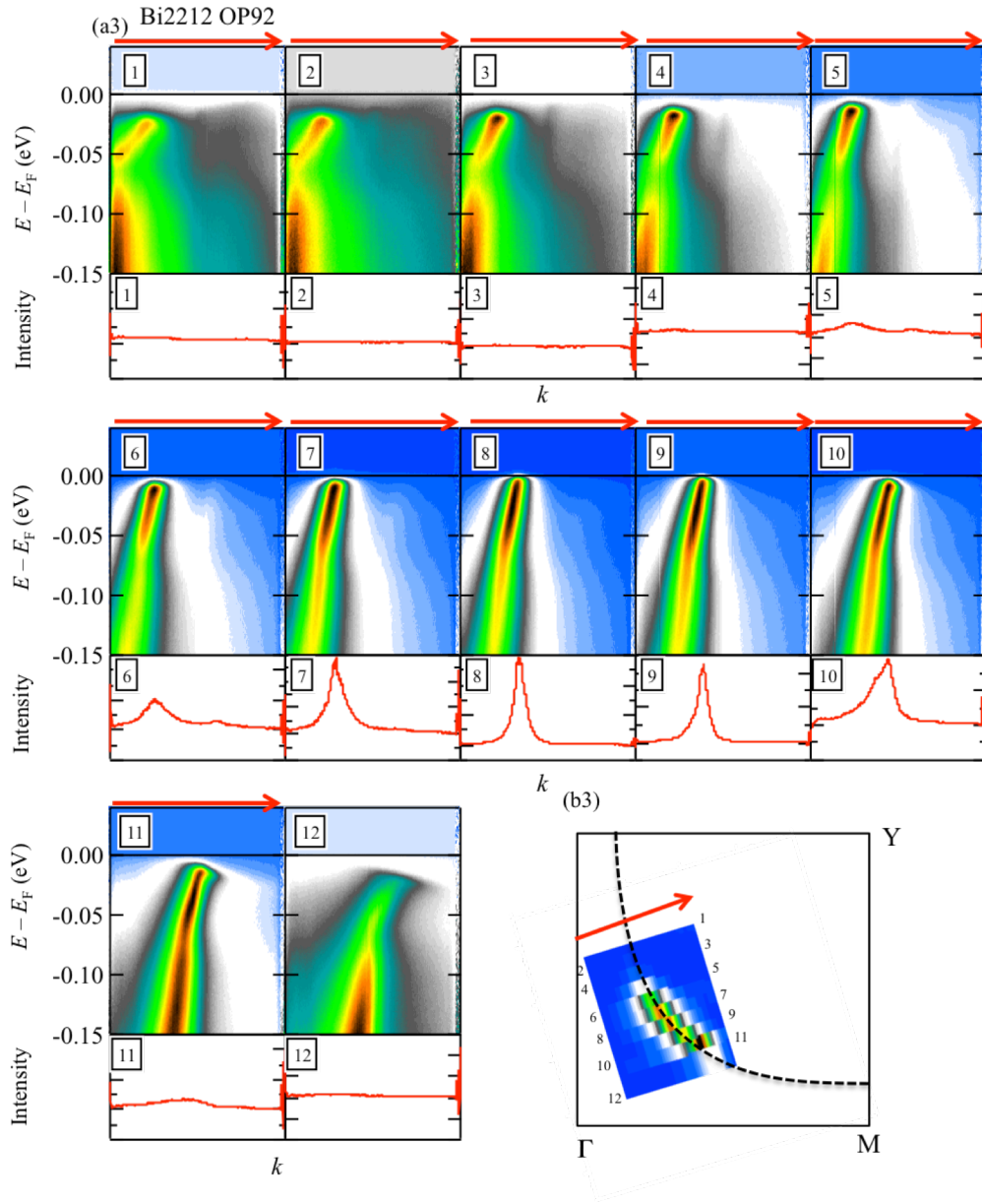


図 6.2 (a3) OP92 の光電子強度分布と  $I(k, \varepsilon_F)$ 、(b3)フェルミ面マッピング。

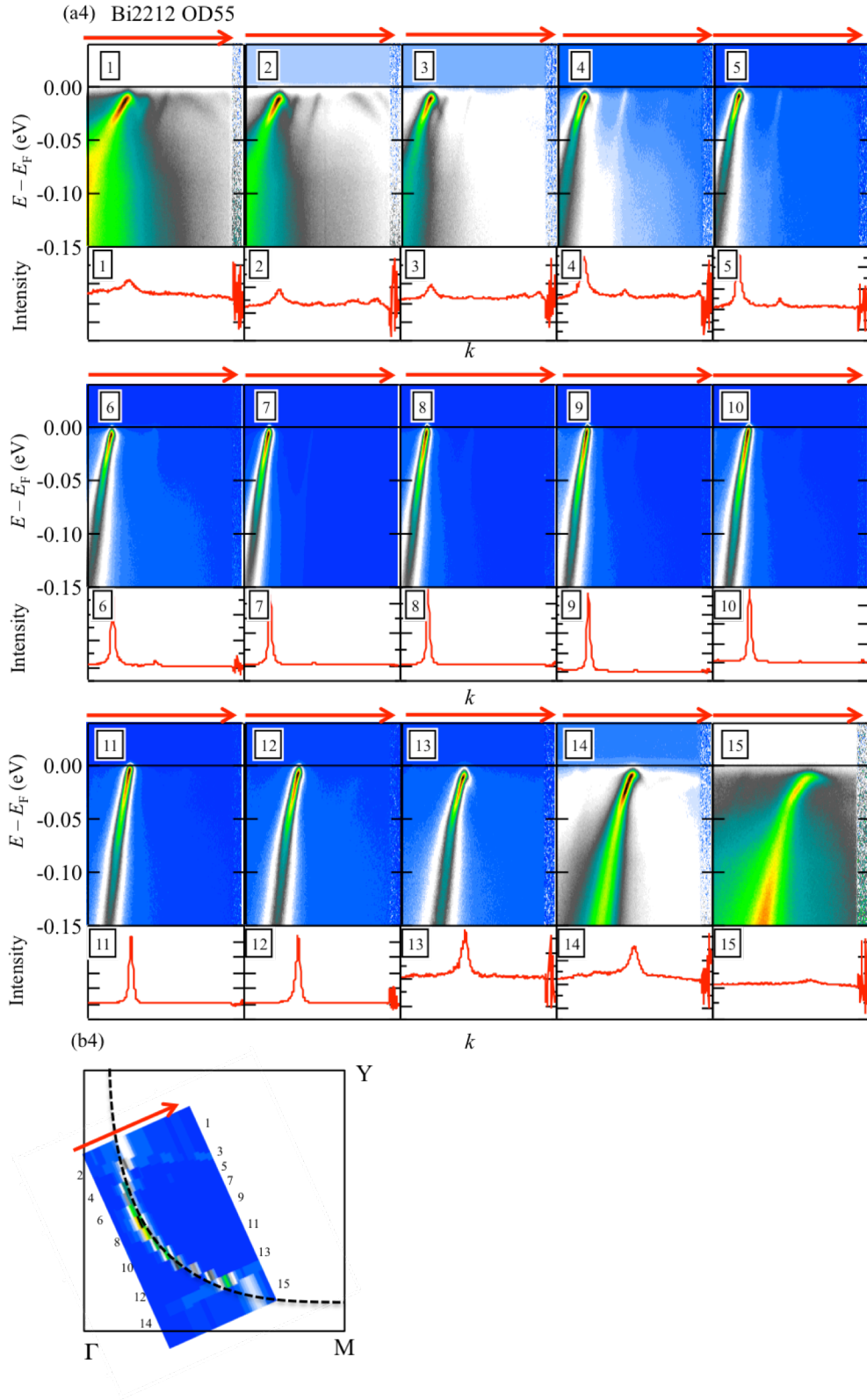


図 6.2 (a4) OD55 の光電子強度分布と  $I(k, \epsilon_F)$ 、(b4)フェルミ面マッピング。



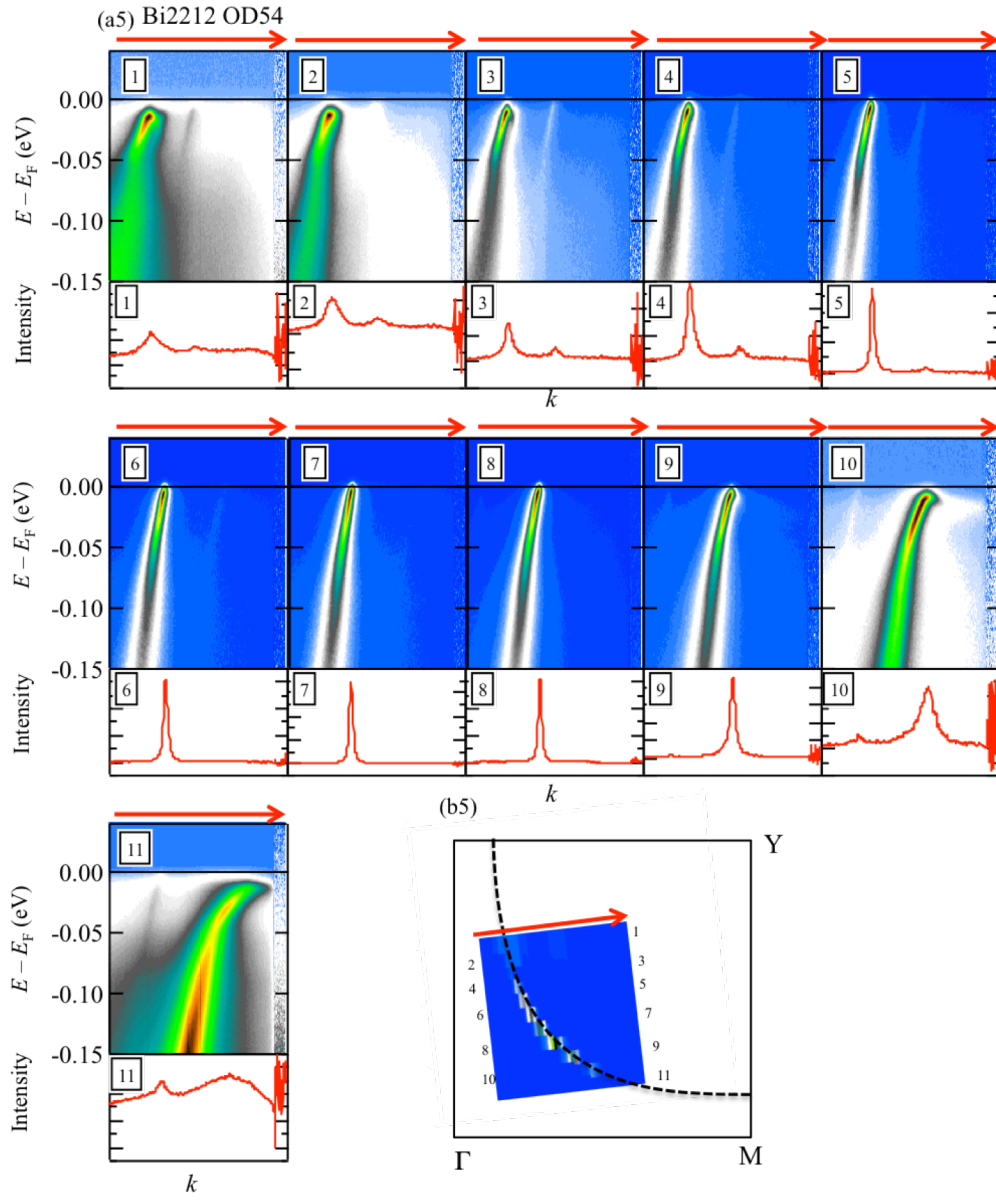


図 6.2 (a5) UD54 の光電子強度分布と  $I(k, \epsilon_F)$ 、(b5)フェルミ面マッピング。

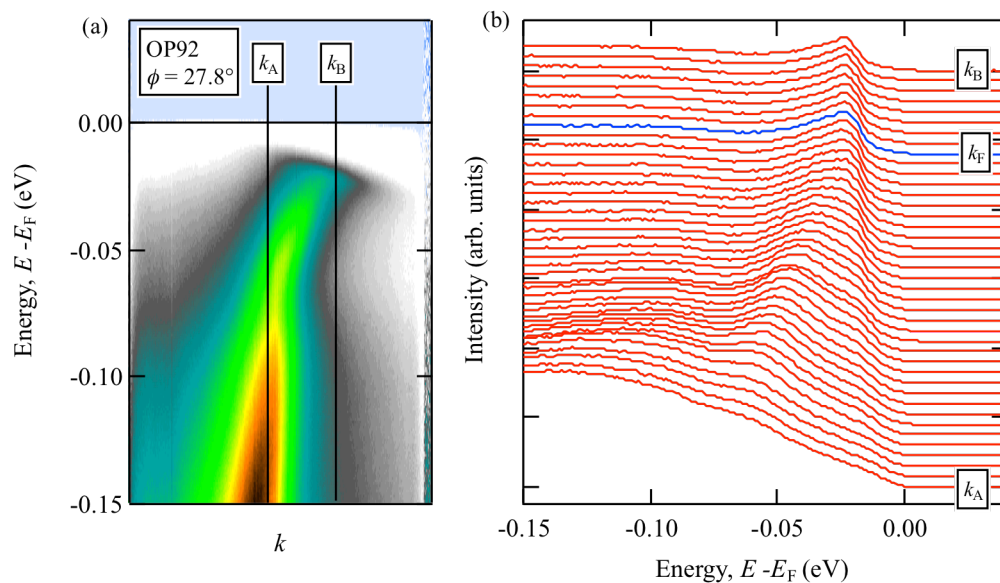


図 6.3 フェルミ波数の決定方法 (Minimum-gap-locus 法)。(a)Bi2212 OP92 の  $\phi = 27.8^\circ$  の光電子強度分布。(b) (a)に示した  $k_A$  から  $k_B$  にかけての EDC スペクトル。青いスペクトルがフェルミ波数の EDC スペクトルである。

図 6.4 へ Bi2212 各試料のフェルミエネルギーで対称化した EDC スペクトルを示す。全試料で、ノード( $\phi = 45^\circ$ )方向ではギャップは閉じており、ノードから離れるほどギャップが広がる様子が見てとれる。これらの対称化した EDC スペクトルから見積もったギャップサイズを  $|\cos(2\phi)|$  に対してプロットしたものを図 6.5 へ示す。なお、UD12 の  $\phi = 30.3^\circ$  などのノードから離れた一部のスペクトルについては、後述 (図 6.7) の方法でギャップサイズを見積もった。

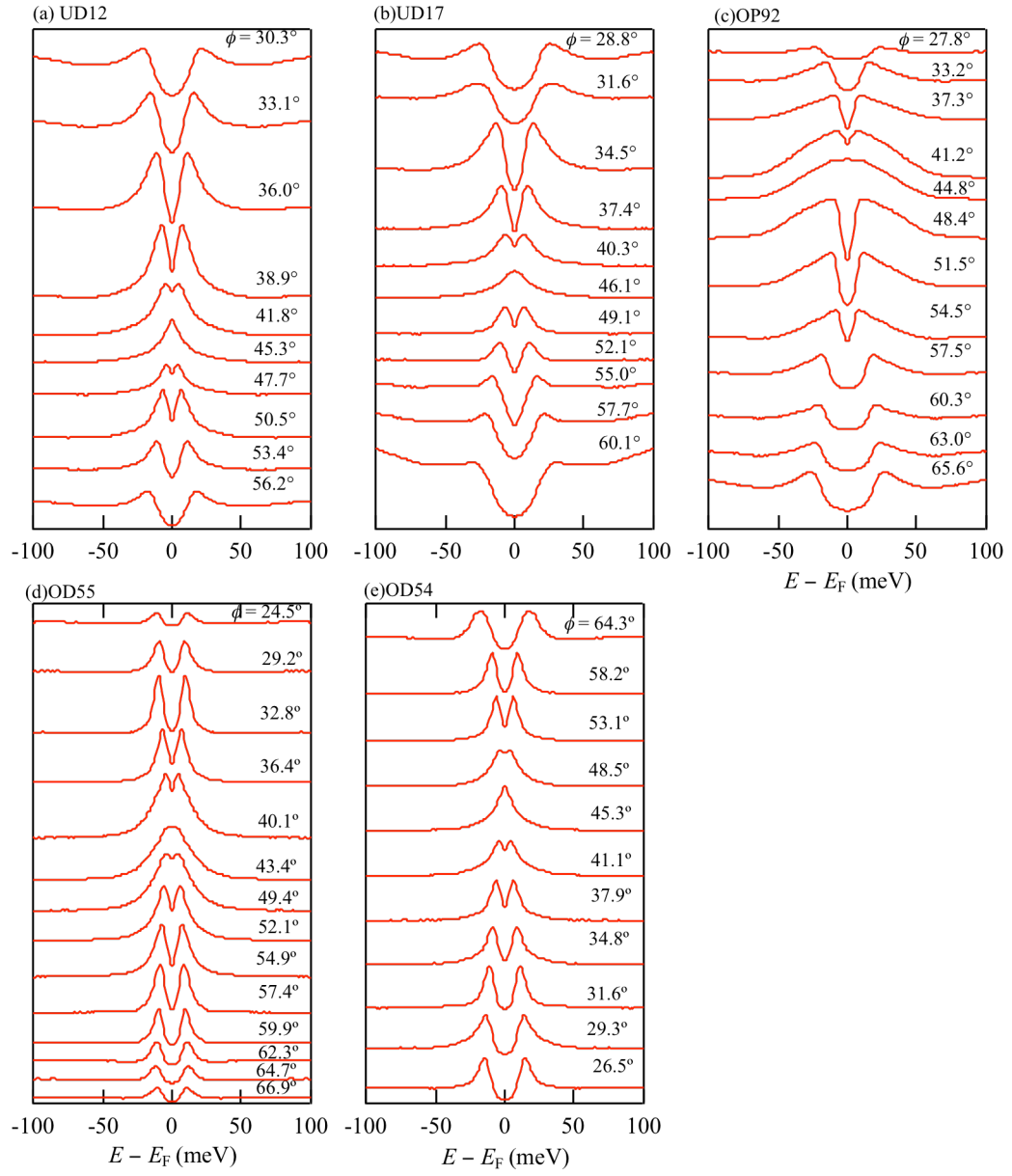


図 6.4 Bi2212 各試料の  $E = E_F$  で対称化した EDC スペクトル。 $\phi$  はフェルミ角を表している。

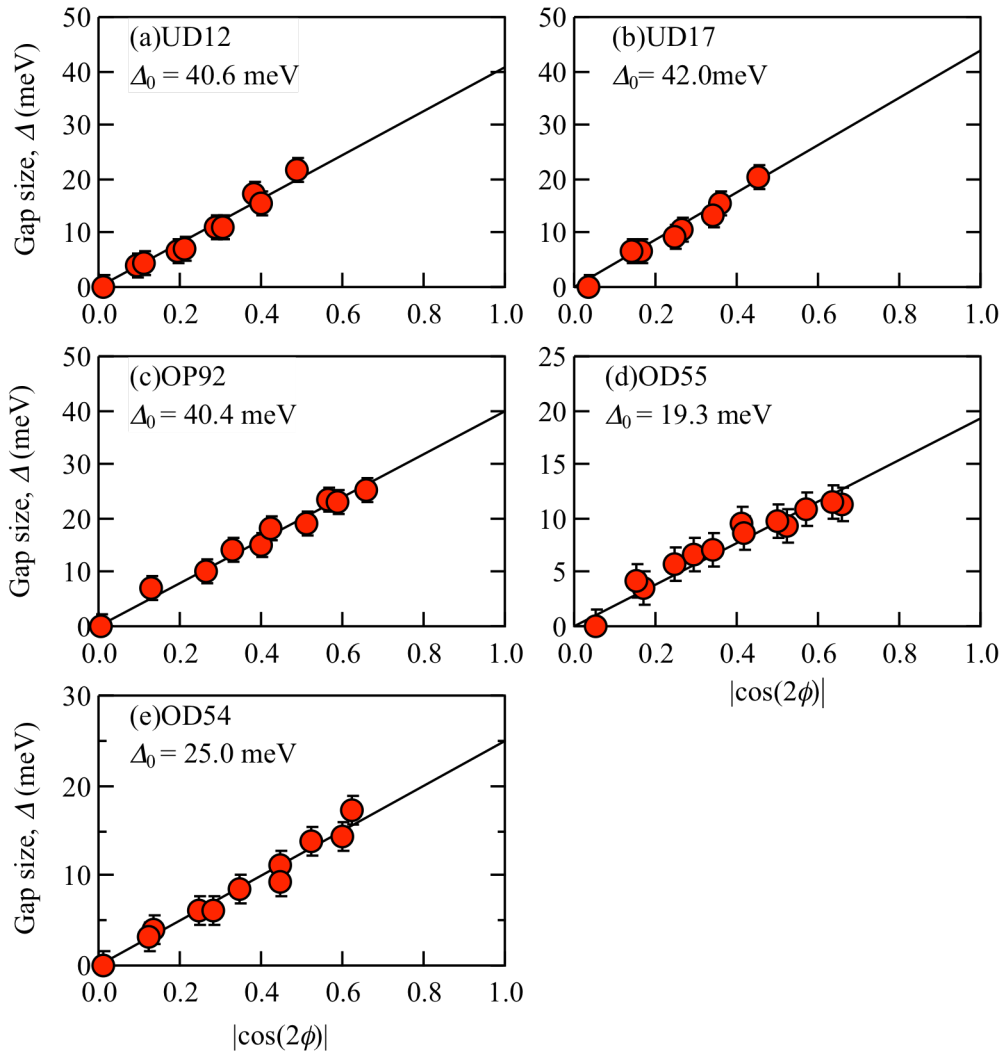


図 6.5 Bi2212 各試料のノード近傍のギャップサイズ $\Delta$ と $|\cos(2\phi)|$  の関係。

ノード近傍のギャップサイズ $\Delta$  から見積もった $\phi=0^\circ$  の超伝導ギャップ $\Delta_0$  と超伝導臨界温度  $T_c$  のホール濃度依存性を Bi2201 の結果とともに図 6.6 へ示す。Bi2212 の超伝導ギャップについて、図 6.6 から以下の特徴が読み取れる。

- 不足ドーピングの UD12 から最適ドーピングの OP92 にかけて、最大値(約 40 meV)をとる。
- 過剰ドーピング領域では減少する。

Bi2201 と比較すると、不足ドーピング領域のある程度幅を持ったホール濃度範囲で超伝導ギャップが最大となるという点では共通しているが、そのキャリア濃度範囲は異なり、Bi2212 の方がより低ドーピング側で最大値を取る。また、超伝導ギャップの最大値に関し

ては、Bi2201 が約 18 meV であったことから、約 2 倍の差があることがわかる。

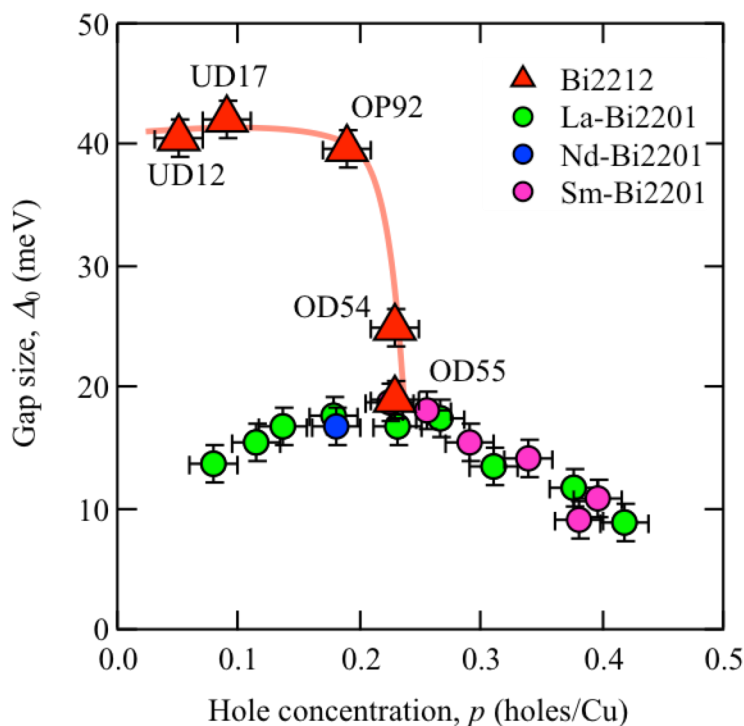


図 6.6 Bi2212 および RE-Bi2201 の超伝導ギャップ  $\Delta_0$  のホール濃度依存性。

### 6.3 レーザーARPES による擬ギャップの評価

図 6.4(a)の UD12 の  $\phi = 30.3^\circ$  などのように、ノードから離れた方位の EDC スペクトルには、フェルミエネルギーの極く近傍の超伝導由来のピークの外側に、スペクトル強度の落ち込みが見られる。これは擬ギャップのブロードなスペクトル強度の落ち込みに、超伝導由来のシャープなピークが重なっていると見る事ができる。このようなスペクトル強度の落ち込みはノード近傍の EDC スペクトルには見られない(図 6.4, 6.7(a) ~ (c))。したがって、このブロードなスペクトル強度の落ち込みは擬ギャップの影響によるものであると考えられる。

図 6.7 に OD55 試料のノード方向およびノードから離れた方位の EDC スペクトルを例に、ブロードなスペクトル強度の落ち込み (擬ギャップ) の評価方法を示す。フェルミエネルギー近傍の鋭い超伝導ピークが見られる領域を除いた範囲をローレンツ関数でフィッティングした。擬ギャップのスペクトル形状がローレンツ関数になるという物

理的に明確な根拠はないが、このブロードなスペクトル強度の落ち込みをローレンツ関数でよく表現できていることがわかる。

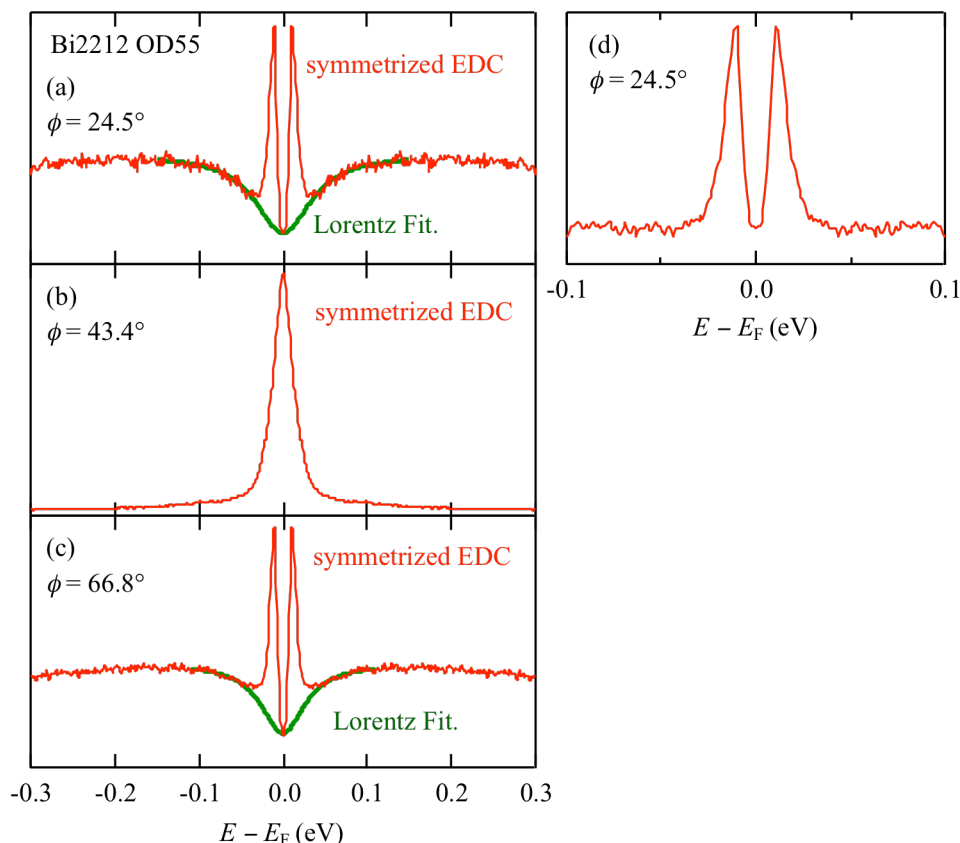


図 6.7 (a)~(c) Bi2212 OD55 の  $\phi = 30.3^\circ$  ,  $43.4^\circ$  ,  $66.8^\circ$  における対称化した EDC スペクトルとローレンツ関数フィッティング。(d) (a)の EDC スペクトルとローレンツ関数の差分。

観測された EDC スペクトルが擬ギャップのブロードなスペクトル強度の落ち込みと超伝導のシャープなピークとが重なったものであるという解釈の上では、超伝導ギャップ  $\Delta$  の見積もり方は、EDC スペクトルに見られるシャープなピークの幅ではなく、EDC スペクトルからフィッティングしたローレンツ関数を差し引いたスペクトル(図 6.7(d))のピーク幅から見積もるべきである。図 6.4 に示した超伝導ギャップ  $\Delta$  は、後者の方法で見積もったものである。なお、見積もり方の違いによる超伝導ギャップ  $\Delta$  の差はせいぜい 1 meV 程度に過ぎず、 $\phi = 0^\circ$  の超伝導ギャップ  $\Delta_0$  の結果には有意な違いを与えなかったことを付記しておく。

ローレンツ関数の半値幅(FWHM : full width at half maximum)が、このブロードなスペクトル強度の落ち込み (=擬ギャップ) の大きさを反映する量と考えられる。Bi2212

各試料の FWHM のフェルミ角依存性を図 6.8 へ示す。FWHM が 0 である点は、超伝導ピークの外側のスペクトル強度の凹みがなかったことを示している。図 6.8 から、フェルミ面を以下の 3 つの領域に分類することができる。

- ① 超伝導由来のピークのみが観測される領域
- ② 超伝導由来のピークと擬ギャップ由来のスペクトル強度の落ち込みが観測される領域

- ③ 超伝導由来のピークが観測されず、擬ギャップのみが存在する領域

不足ドーピングほど擬ギャップが発達すること起因して、過剰ドーピングから不足ドーピングにかけて、①の領域は狭く、③の領域は広がっている。また、同時に FWHM の値も大きくなっている。②の領域の幅はキャリア濃度にさほど依存しないように見える。

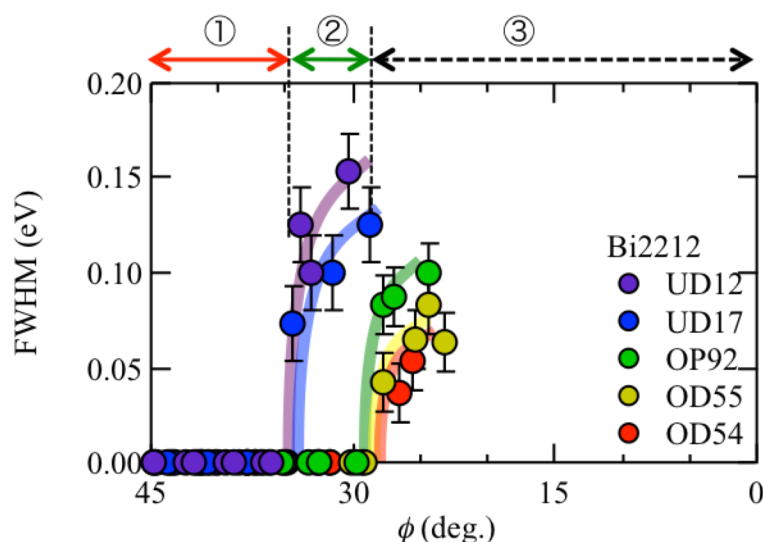


図 6.8 Bi2212 各試料のフィッティングしたローレンツ関数の半値幅の方位依存性。図の上部に示した①～③の範囲は UD12 試料における本文中で述べた 3 つの領域を示している。

## 6.4 考察

### 6.4.1 $T_c$ と超流動密度

前章において、臨界温度  $T_c$  を決定づけるのは、クーパー対の密度（超流動密度）であり、擬ギャップに阻害されないノード近傍の超伝導ギャップに囲まれる領域が超流動密度を反映していると考えられることを述べた。Bi2212 において、超伝導ギャップは

不足ドーピングから最適ドーピング付近で最大となり、過剰ドーピングになると減少しており、また、擬ギャップは不足ドーピングほど発達している。このことから、Bi2212 においても Bi2201 と同様の解釈で  $T_c$  の変化を理解することができる。

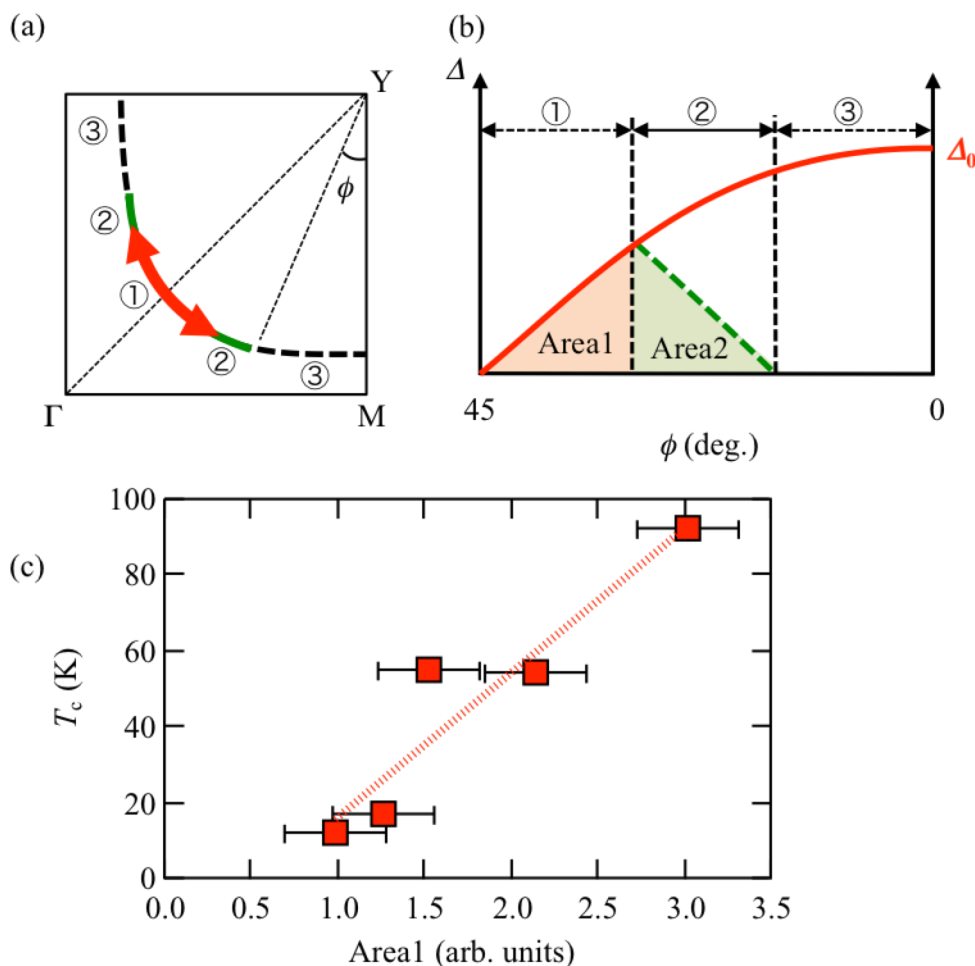


図 6.9 (a)フェルミ面上における①~③の領域の模式図。(b)擬ギャップに阻害されず、超伝導ギャップに囲まれる領域の模式図。(c) Bi2212 における  $T_c$  と Area 1 の関係。

Bi2212 において、フェルミ面が①~③の領域に分類することができることから(図 6.9(a))、擬ギャップに阻害されていない超伝導ギャップに囲まれる領域について、定量評価を試みる。図 6.9(b)に示すように、①の領域は擬ギャップ存在しないため、超伝導ギャップ内にいた全ての電子が超伝導に寄与していると考えられる(= Area 1)。一方、③の領域は超伝導由来のピークが観測されず、擬ギャップのみが存在することから、超伝導に寄与できる電子はいないと考えられる。②の領域では、超伝導由来のピークと擬ギャップが同時に観測されていることから、超伝導ギャップ内にいた電子のうち、擬ギ



ギャップに阻害されなかった一部が超伝導に寄与していると考えられる(= Area 2)。

Area 2 を定量的に解析することは、現時点では困難であるが、簡略化のために、Area2 の面積は Area1 の面積に比例すると仮定すると、Area 1 の面積が超流動密度を反映する量(=Area 1 + Area 2)に比例することから、Area 1 の面積が超流動密度の指標となると考えられる。図 6.9(c)に Bi2212 の臨界温度  $T_c$  と Area1 の面積の関係を示す。両者は概ね直線的な関係にあることがわかる。すなわち、擬ギャップに阻害されないノード近傍の超伝導ギャップに囲まれる領域がクーパ対の密度(超流動密度)を反映しており、この超流動密度が  $T_c$  を決定づけているということが定量的に示唆される。

#### 6.4.2 Bi2201 との比較

Bi2201 に対してもローレンツ関数を用いた解析を同様に行った。その結果を図 6.10 に示す。フィッティングしたローレンツ関数の半値幅は、Bi2212 が 0.15 eV 程度だったのに対し、Bi2201 では約 0.3 eV にまで達している。また、La-UD11 などの一部の試料では、前節の②の領域がノードにまで達しており、ノード付近では超伝導ギャップも観測されたもの、同時に擬ギャップも観測された。すなわち、Bi2201 では Bi2212 よりもはるかに擬ギャップが発達していることが明らかになった。

以上のことより、Bi2212 において Bi2201 よりもはるかに高い  $T_c$  が得られる理由は、 $T_c$  を高くする因子である超伝導ギャップが約 2 倍大きいことと、超伝導を阻害する擬ギャップが小さいことによるものであると結論づけられる。

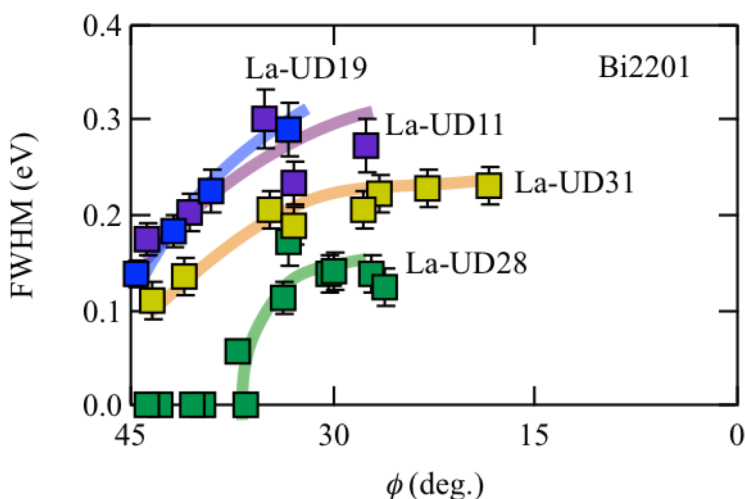


図 6.10 La-Bi2201 の EDC スペクトルにフィッティングしたローレンツ関数の半値幅の方位依存性。

## 6.5 まとめ

不足ドーピングから過剰ドーピングの $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)に対して、レーザー励起 ARPES 測定を実施した。ノード近傍の超伝導ギャップから見積もられる超伝導ギャップ $\Delta_0$  は不足ドーピングのホール濃度  $p = 0.05$  holes/Cu ( $T_c = 12$  K) から最適ドーピングのホール濃度  $p = 0.19$  holes/Cu ( $T_c = 12$  K)に至るまで、約 40 meV の一定かつ最大となることがわかった。この値は Bi2201 超伝導ギャップの最大値の約 2 倍であった。

レーザーARPES 測定で得られたスペクトルに、超伝導由来の鋭いピークだけでなく、その外側に擬ギャップに由来するスペクトル強度の落ち込みが観測されたことから、そのスペクトル強度の落ち込みをローレンツ関数を用いて評価した。その結果、フェルミ面を、①超伝導のみに寄与する領域、②超伝導と擬ギャップが共存する領域、③擬ギャップのみが存在する領域の 3 つに分類できることが明らかになった。そして、①の波数領域の超伝導ギャップに囲まれる面積(Area 1)は、臨界温度  $T_c$  と直線的な相関を有していた。すなわち、擬ギャップに阻害されないノード近傍の超伝導ギャップに囲まれる領域がクーパ対の密度（超流動密度）を反映しており、この超流動密度が  $T_c$  を決定づけているということを定量的に明らかにした。

ローレンツ関数を用いた解析を Bi2201 に対しても実施した結果、Bi2201 の擬ギャップは Bi2212 よりもはるかに発達していることが明らかになった。よって、Bi2212 は Bi2201 よりも、 $T_c$  を高くする因子である超伝導ギャップが約 2 倍大きいことと、超伝導を阻害する擬ギャップが小さいことにより、Bi2201 よりも遥かに高い  $T_c$  を有していると結論づけた。

## 第7章 総括

酸化物高温超伝導体において、77 K を超える高い超伝導臨界温度  $T_c$  が得られる理由を考える上で、超伝導臨界温度と直接的な関係がある超伝導ギャップの特徴を明らかにすることが重要である。また、銅酸化物高温超伝導体には、フェルミエネルギー近傍で超伝導ギャップとは異なる擬ギャップと呼ばれる状態密度の異常な落ち込みが存在する。擬ギャップについては  $T_c$  や超伝導ギャップとの関係が盛んに議論されているが、その起源や超伝導相への影響については統一的な理解は得られるに至っていない。さらに、超伝導臨界温度には顕著なキャリア濃度依存性が存在することから、このキャリア濃度依存性を生み出す機構を理解することが、高い超伝導臨界温度が得られる理由の理解につながると予想される。

そこで、本研究では、銅酸化物高温超伝導体の超伝導臨界温度  $T_c$ 、超伝導ギャップ、擬ギャップを定量的に解析し、キャリア濃度の関数として整理することで、 $T_c$  が高くなる条件を明らかにすることを目的に、様々なキャリア濃度  $p$ 、臨界温度  $T_c$  を有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (RE-Bi2201) および  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) に対して、超伝導ギャップと擬ギャップを、角度分解光電子分光測定を駆使して解析した。

第1章「序論」では、本研究の背景、意義、目的、および戦略を簡潔に述べた。

第2章「超伝導」では、超伝導の基礎理論として知られる BCS 理論における超伝導ギャップと臨界温度の関係を述べるとともに、銅酸化物高温超伝導体に対してこれまで行われてきた研究や、本研究に関連する報告についてまとめた。さらに、本研究で研究対象物質とした Bi 系銅酸化物高温超伝導体の特徴について説明した。

第3章「実験方法」では、本研究において最も重要な研究手法である角度分解光電子分光(ARPES)の原理を述べた。特に、レーザー・放射光という2種の光源のエネルギーの違いによる測定可能な波数領域、およびエネルギー分解能の違いなど各々の利点を述べた。さらに、フェルミ面の形状から試料のホール濃度を見積もる方法や、エネルギーギャップ（擬ギャップおよび超伝導ギャップ）の解析方法について述べた。また、試料作製方法、構造評価方法、物性評価方法について詳しく説明した。

第4章「 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ ,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の構造および物性評価」では、本研究で用いた様々なホール濃度の Bi 系銅酸化物高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (RE-Bi2201) (RE = La, Nd, Sm) および  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) の単結晶試料の作製条件、および3章で述べた方法で評価した構造、および物性（磁化率およびゼーベック係数の温度依存性）について記した。

第5章「 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ の角度分解光電子分光」では、RE-Bi2201 (RE = La, Nd, Sm) 試料に対し、放射光 ARPES 測定およびレーザーARPES を実施することで得たホール濃度、擬ギャップ、および、超伝導ギャップについて記した。これらを詳細に解析した結果、超伝導ギャップが置換元素 RE (= La, Nd, Sm) に依存しないこと、および、擬ギャップは RE がイオン半径の小さいものであるほど増大することも明らかにした。また、超伝導臨界温度には強い RE 依存性が存在することも明らかにした。この結果から、擬ギャップの存在によりクーパ対を形成し得る電子数が減少し、超伝導臨界温度が低下することが解明された。言い換えれば、「擬ギャップに阻害されない領域のフェルミ面 (フェルミアーク)」が超伝導を担っていると考えられる。クーパ対の密度 (超流動密度) は超伝導臨界温度と密接に関連していることが報告されていることを考慮すると、超流動密度を評価することで、 $T_c$  の増大条件が理解できると判断した。また、本研究で実施した角度分解光電子分光により、超流動密度を反映した量を大まかに見積もることが可能であることを示すとともに、そこで評価した量を用いて、定性的ではあるものの、RE-Bi2201 における  $T_c$  のキャリア濃度依存性をよく説明できることを示した。

第6章「 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の角度分解光電子分光」では高い超伝導臨界温度を示す Bi2212 に対し、レーザー励起 ARPES 測定を実施し、超伝導ギャップおよび擬ギャップのキャリア濃度依存性を議論した。特に、擬ギャップについては、レーザーARPES 測定で得られるスペクトルのうち、ノードから離れたフェルミ波数でのスペクトルにその影響が現れることを発見し、それを定量的に評価することに成功した。その結果、Bi2212 における超伝導ギャップは不足ドーピングから最適ドーピングにかけて約 40 meV の最大値をとることが明らかになった。この値は Bi2201 の超伝導ギャップの最大値の約 2 倍であった。また、フェルミ面を、①超伝導のみが存在する領域、②超伝導と擬ギャップ共存する領域、③擬ギャップのみが存在する領域の 3 つに分類できることを見出した。さらに、①の波数領域において超伝導ギャップ内に存在する量子状態の数が、超流動密度を反映し、臨界温度  $T_c$  と直線的な相関を有することを示した。

以上の研究結果から、銅酸化物高温超伝導体では、「擬ギャップに阻害されないノード近傍の超伝導ギャップに囲まれる領域がクーパ対の密度 (超流動密度) を反映しており、この超流動密度が  $T_c$  を決定づけている」ということを明らかにした。

本研究は、角度分解光電子分光を用いることで、超流動密度を評価できることを示したことに意義を有している。この手法を用いて、高い  $T_c$  が得られるキャリア濃度の条件や結晶構造の特徴を整理すれば、高い  $T_c$  が得られる理由の理解につながると期待される。

## 謝辞

本研究は豊田工業大学 竹内恒博教授の指導の下に行われたものであり、6年もの間、研究全般にわたりご指導賜りましたこと心より感謝し、深く御礼申し上げます。また、本研究に関し多大な助言をいただきました名古屋大学工学研究科 生田博志教授、飯田和昌准教授に深く御礼申し上げます。

名古屋大学工学研究科 浅野文秀教授には、年末年始のご多忙の中、博士論文に目を通していただき、貴重な助言、ご意見を頂きました。私の修士論文も浅野文秀教授に副査として目を通して頂きました。改めて感謝いたします。

名古屋大学工学研究科 伊藤孝寛准教授には、私の修士論文から引き続き、副査をお引き受けいただきました。光電子分光の専門家として、ARPES 測定データの信頼性・解釈に関して貴重なご意見をいただきましたこと感謝いたします。

本研究にて、レーザー励起角度分解光電子分光実験は、東京大学物性研究所(ISSP) 辛研究室にて行いました。実験に協力して頂きました近藤猛准教授、辛埴教授に感謝いたします。特に、近藤猛氏には、この分野の専門家として、ARPES 測定に関する助言や、研究内容に関して貴重なご意見をいただきましたことを感謝いたします。

放射光励起 ARPES 実験は自然科学研究機構 分子科学研究所の極端紫外光研究施設(UVSOR)ならびにアメリカ ウィスコンシン州の Synchrotron Radiation Center で行いました。実験に協力いただいた松波雅治氏(現・豊田工大准教授)、羽尻哲也氏(現・名古屋大学工学研究科助教)をはじめとする皆様に心より感謝いたします。

名古屋大学 生田研究室および豊田工業大学 竹内研究室での生活において、多くのご協力、ご援助を頂いた諸先輩・同輩ならびに後輩の方々に感謝致します。特に、小川古都氏、山本晃生氏、島田崇史氏、長崎隼也氏、坪井湧基氏には昼夜を問わず続く分光実験にご協力して頂きました。心より感謝申し上げます。

# 業績リスト

## 投稿論文

- [1] “Carrier concentration dependence of superconducting gap of  $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ”  
**H. Sakamoto**, K. Ogawa, T. Kondo, S. Shin, M. Matsunami, H. Ikuta, and T. Takeuchi  
J. Phys. Soc. Jpn **85**, 104710 (2016)
- [2] “Superconducting gap of heavily underdoped copper oxide superconductor  
 $(\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ”  
**H. Sakamoto**, T. Kondo, S. Shin, M. Matsunami, and T. Takeuchi  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (submitted)
- [3] “Rare earth element substitution effect on superconducting gap of  $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{RE})_2\text{CuO}_{6+\delta}$   
(RE = La, Nd, Sm)”  
**H. Sakamoto**, T. Kondo, S. Shin, M. Matsunami, H. Ikuta, and T. Takeuchi  
J. Phys. Soc. Jpn (in preparation)
- [4] “Point nodes persisting far beyond  $T_c$  in Bi2212”  
T. Kondo, W. Malaeb, Y. Ishida, T. Sasagawa, **H. Sakamoto**, T. Takeuchi, T. Tohyama  
and S. Shin.  
Nature Communications **6**, 8699 (2015)

## 国際学会

“Superconducting gap of heavily underdoped copper oxide superconductor  
 $(\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ”  
**H. Sakamoto**, T. Kondo, S. Shin, M. Matsunami, and T. Takeuchi  
The 39<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), July  
2016, Zurich, Switzerland.

## 国内学会

- [1] “ $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,Lu})_2\text{CuO}_{6+d}$  における準粒子寿命の温度依存性”  
坂本英城, 竹内恒博, 近藤猛, 辛埴  
日本物理学会 第 67 回年次大会, 関西学院大学, 兵庫県西宮市, 2012 年 3 月
- [2] “ $\text{Bi}_2(\text{Sr,R})_2\text{CuO}_{6+d}$  における構造乱れが超伝導ギャップに及ぼす影響”  
坂本英城, 竹内恒博, 近藤猛, 辛埴,  
日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2012 年 9 月
- [3] “ $\text{Bi}_2(\text{Sr,R})_2\text{CuO}_{6+d}(\text{R} = \text{La,Sm})$  における構造乱れが超伝導ギャップに及ぼす影響”  
坂本英城, 竹内恒博, 近藤猛, 辛埴, 松波雅治, 木村真一  
第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 名古屋大学, 愛知県名古屋市, 2013 年 1 月
- [4] “ $\text{Bi}_2(\text{Sr,R})_2\text{CuO}_{6+d}(\text{R} = \text{La,Sm})$  における面外乱れが超伝導ギャップに及ぼす影響”  
坂本英城, 竹内恒博, 近藤猛, 辛埴  
日本物理学会 第 68 回年次大会, 広島大学, 広島県東広島市, 2013 年 3 月
- [5] “レーザーARPES による  $\text{Bi}_2(\text{Sr,R})_2\text{CuO}_{6+d}$  における超伝導ギャップの系統的評価”  
坂本英城, 竹内恒博, 近藤猛, 辛埴  
日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学, 徳島県徳島市, 2013 年 9 月
- [6] “Bi 系銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップ”  
坂本英城, 竹内恒博, 近藤猛, 辛埴  
日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学, 大阪府吹田市, 2015 年 9 月
- [7] “Bi 系銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップ”  
坂本英城, 竹内恒博, 近藤猛, 辛埴  
日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 石川県金沢市, 2016 年 9 月

