

第8回日本放射光学会奨励賞

単層系銅酸化物高温超伝導体の角度分解光電子分光

井野明洋 広島大学大学院理学研究科物理科学専攻 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

銅酸化物系で見られる高温超伝導現象を解明するために、超伝導を担う電子構造がどのようにして現れるのかというのは重要な手がかりになるだろう。一般に、銅酸化物高温超伝導体の母物質は反強磁性絶縁体で、 CuO_2 面にホールをドーピングすることによって超伝導相が現れる。その超伝導体の電子構造の角度分解光電子分光 (ARPES) 研究は、今まで主に実験の容易な $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) 系などで行われてきた¹⁾。また反強磁性絶縁体についても、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ などでバンド分散が観測されている²⁾。しかし、両者の間で電子構造がどのように発展するのか情報が不足しており、**Fig. 1**に示すように二つの異なる描像が提案されている。一つは、絶縁体にホールをドーピングしてもフェルミ準位 E_F はギャップ中に固定されたままで、新しく状態がギャップ中に移動してきてこれが超伝導を担う金属的なバンドに発展するという考えで、もう一つは、ホール・ドーピングによって価電子帯の頂上にフェルミ準位が移動し、それがそのまま金属的なバンドに発展していくという考えである。この電子構造のホール濃度依存性を明らかにするために、超伝導を起こす最も基本的な単位である単層の CuO_2 面を持つ系に注目した。その中でも特に T 構造の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) はホール濃度を幅広い範囲で制御でき、反強磁性絶縁相 ($x=0$) から転移温度 42 K の超伝導相 ($x=0.15$) を経て通常金属相 ($x=0.30$) に至るまで一つの系で実現できるユニークな物質である。本研究では、角度分解光電子分光を用いてバンド分散やフェルミ面などホール濃度に依存する LSCO の電子構造を明らかにした³⁻⁵⁾。同じ単層系で頂点酸素を片側にのみもつ T* 構造の超伝導体 $\text{SmLa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (SLSCO) の結果⁶⁾も含めて単層系銅酸化物の電子構造について議論する。

LSCO の角度分解光電子分光実験は、スタンフォード放射光科学研究所 (SSRL) の BL 5-3で行った。SLSCO については、フェルミ面の測定を SSRL の BL 5-4で、詳しいバンド分散の測定を広島大学放射光科学センター (HiSOR) の BL-1で行った。試料表面の劣化を抑えるため、試料を 10-15 K に冷やして測定した。

得られた角度分解光電子分光スペクトルを **Fig. 2 (a), (b)**に示す^{3,5)}。ピークのエネルギーが電子のバンドに対応する。下から上へ $(0, 0) \rightarrow (\pi, 0)$ と移動するに従って、バンドがフェルミ準位に向かって分散していき、ブリルアン・ゾーン境界を超えると分散が折り返している。最適ドーピングの $x=0.15$ では $(\pi, 0)$ 周辺でもピークがフェルミ

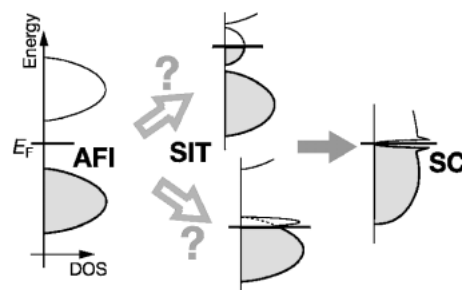


Figure 1. Schematic evolution of the electronic structure of cuprates with hole-doping from antiferromagnetic insulator (AFI) to superconductor (SC). Two pictures are proposed for the electronic structure around the superconductor-insulator transition (SIT).

準位の下にとどまっているのに対して、過剰ドーピングの $x=0.30$ では $(0.8\pi, 0)$ の手前でピークの立ち上がりがフェルミ準位より上に到達するとともにピーク強度が消失し、ここでフェルミ面を横切っていることがわかる。このようにして、 k 空間でピーク強度が消失する所から各ホール濃度におけるフェルミ面を求めたのが **Fig. 2 (c)**である^{3,5)}。その結果、今まで銅酸化物系で報告されてきた (π, π) を中心とするホール型のフェルミ面が、ホールを過剰にドーピングすることによって $(0, 0)$ を中心とする電子型のフェルミ面へと大きく形を変えることがわかった。これは、過剰ドーピング域でホール係数の符号が正から負へと反転することと一致する。

一方、反強磁性絶縁体から超伝導体にかけての $(\pi, 0)$ におけるスペクトルを **Fig. 3 (a)**に示す⁴⁾。ホールをドーピングすると、反強磁性絶縁体で見られた -0.5 eV 付近のスペクトル構造に加えて、フェルミ準位の近く約 -0.1 eV に新たに状態が現われ、徐々にスペクトル強度が新しい状態へと移行する。特に超伝導体絶縁体転移点 (SIT) の近傍では二成分構造の共存が観測された。**Fig. 3 (b)**に $(\pi, 0)$ 周辺のバンド分散を角度分解スペクトルの二回微分を用いて画像化しホール濃度の順に並べた⁵⁾。反強磁性絶縁体のバンドの名残が -0.5 eV 付近からあまりシフトしないのは、内殻光電子分光実験から求めた化学ポテンシャルのシフトが $x \leq 0.1$ ではほぼ抑制されていることと一致する⁷⁾。そしてホール・ドーピングによって現れた約 -0.1 eV のブロードな構造が、徐々に明瞭な分散をおびて超伝導を担う金属的なバンドへと発展していく様子がわかる。最近の

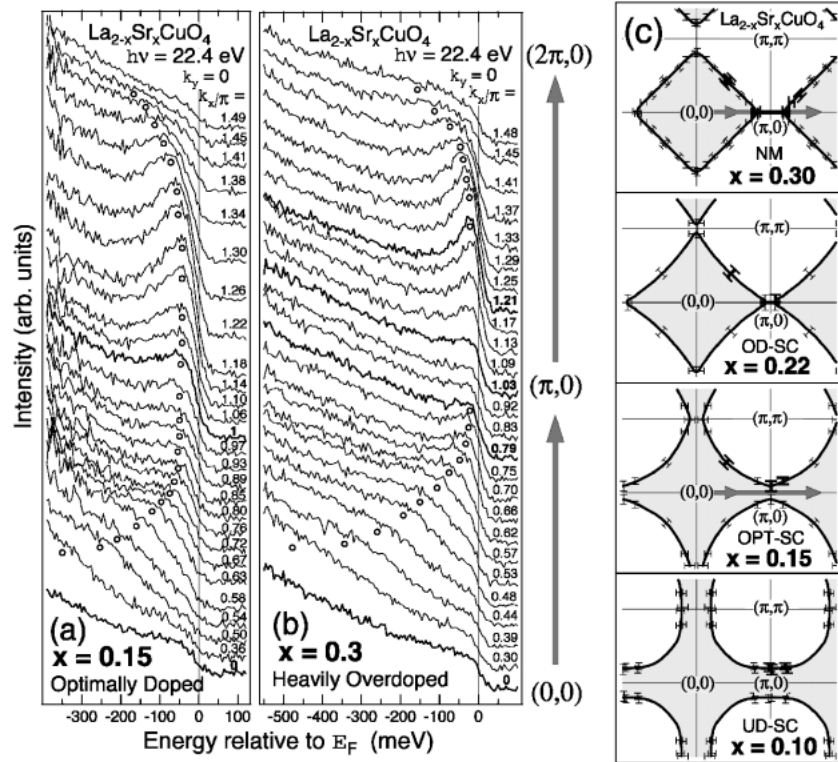


Figure 2. Angle-resolved-photoemission (ARPES) spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)^{3,5}, taken along the $(0, 0) \rightarrow (\pi, 0)$ direction for (a) $x=0.15$ and (b) $x=0.30$. (c) Doping dependence of Fermi surface determined by the ARPES spectra^{3,5}.

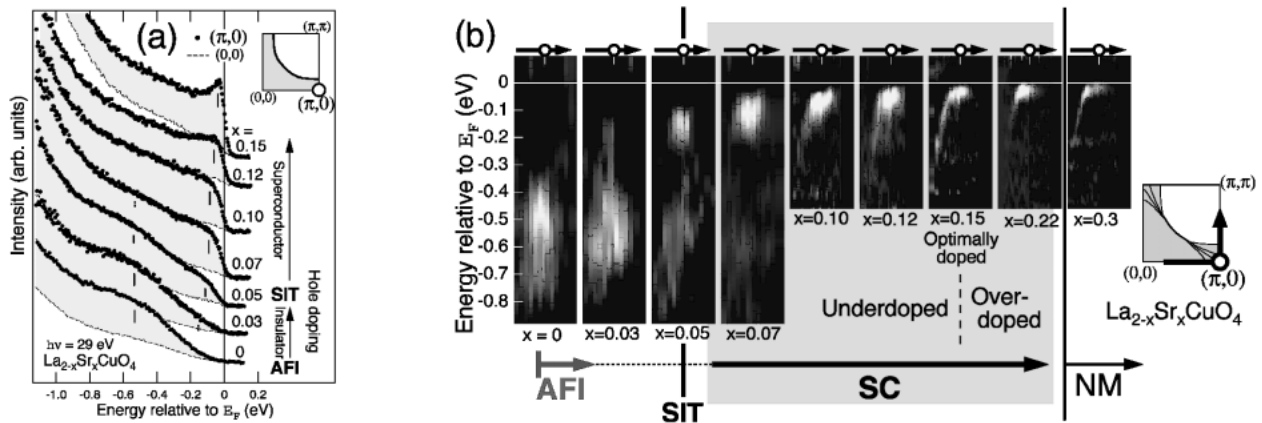


Figure 3. (a) Doping dependence of the ARPES spectrum at $(\pi, 0)$ for LSCO⁴. (b) Doping dependence of the band dispersion along $(0, 0) \rightarrow (\pi, 0) \rightarrow (\pi, \pi)$ for LSCO, determined by the second derivatives of the ARPES spectra⁵.

研究では、 $(0, 0) \rightarrow (\pi, \pi)$ 方向でも同様に微量ドーピングに伴う金属的なバンドと絶縁体的なバンドの共存が観測されている⁸). LSCO とは対照的に、Bi2212系や単層頂点塩素系の $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ では、フェルミ準位がシフトして反強磁性絶縁体でのバンドがそのまま超伝導を担うバンドへと発展すると報告されている^{2,9}). T*型単層系の $\text{SmLa}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ では、Fig. 4 に示すフェルミ面が消失している $(\pi, 0)$ 近傍で、約 -0.2 eV という LSCO に比べてかなり深いエネルギーに単一のスペクトル構造のみが観測され

た⁶). $\text{SmLa}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のフェルミ面やバンド構造は、むしろ $\text{Ca}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ に良く似ており、LSCO とは異なるドーピング依存性が示唆される。

LSCO で観測された二成分構造の共存は、超伝導体絶縁体転移近傍で電荷密度が不均一になっている可能性を示している。微視的な相分離のようなことが起きていれば、化学ポテンシャルがシフトしない⁷)のも理解できる。さらに最近の非弾性中性子散乱実験は、LSCO の $x \geq 0.06$ で予想されている縦ストライプが、 $0.02 < x < 0.06$ で斜めストラ

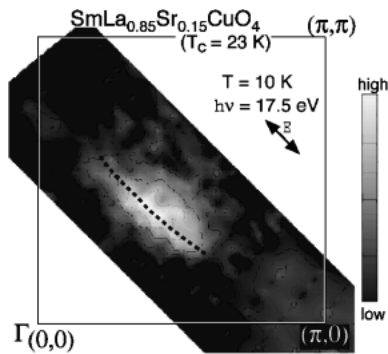


Figure 4. Momentum distribution of the electronic states at Fermi energy E_F for $\text{SmLa}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. Fermi surface disappears around $(\pi, 0)$ due to a pseudogap of ~ 0.2 eV.

イブに変わることを示唆しており¹⁰⁾, ちょうど同じホール濃度領域で見られる角度分解スペクトルの二成分構造と何らかの関連が予想される。

本研究より, 単層系銅酸化物において反強磁性絶縁体から超伝導体の電子構造へ至る経路は少なくとも二通りあると思われる。同じ単層 CuO_2 面の電子構造に多様性が見られるのは, CuO_2 面の電子系が動的な縦ストライプから斜めストライプもしくは微視的な相分離など電荷不均一化へ向かう強い不安定性を内在しているために, わずかな条件の違いが電子構造を本質的に変えてしまうと考えられる。

参考文献

- 1) Z.-X. Shen and D. S. Dessau: *Phys. Rep.* **253**, 1 (1995).
- 2) F. Ronning *et al.*: *Science* **282**, 2067 (1998).
- 3) A. Ino *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1496 (1999).
- 4) A. Ino *et al.*: *Phys. Rev. B* **62**, 4137 (2000).
- 5) A. Ino *et al.*: *Phys. Rev. B* **65**, 094504 (2002).
- 6) A. Ino *et al.*: to be published in *Physica B*.
- 7) A. Ino *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2101 (1997).
- 8) T. Yoshida *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 027001 (2003).
- 9) T. Kohsaka *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1018 (2003).
- 10) M. Fujita *et al.*: *Phys. Rev. B* **65**, 064505 (2002).



井野明洋

広島大学大学院理学研究科物理科学専攻

E-mail: ino@hiroshima-u.ac.jp

専門: 固体光電子分光, 強相関電子系

略歴:

- 1999年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了, 博士(理学)
- 1999年 日本原子力研究所放射光科学研究センター博士研究員
- 2001年 広島大学放射光科学研究センター博士研究員
- 2003年 広島大学理学系研究科物理科学専攻助手 現在に至る