

■第16回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

真空紫外線域の放射光を用いた酸化物超伝導体の微細電子構造の研究

岩澤英明 (広島大学 放射光科学研究センター)

1. はじめに

超伝導は固体が示す最も劇的な物理現象の一つである。1957年に発表されたBCS理論によって、単体金属 (Al, Nb, Pb など) や、それらを含む合金などの従来型の超伝導の性質は「電子が対を形成する」という概念で説明された。BCS理論は、フェルミ面近傍で逆向きの運動量とスピンを持つ二つの電子が、格子振動 (フォノン) を媒介とする電子間引力によりクーパー対を形成し、ボーズ・アインシュタイン凝縮することで超伝導状態が出現することを明らかにした。また、超伝導の秩序変数であるクーパー対の波動関数は s 波の対称性を示す。つまり、クーパー対は軌道角運動量を持たずに ($l=0$)、等方的な超伝導状態を形成する。一方、銅酸化物高温超伝導体やルテニウム酸化物超伝導体 (Sr_2RuO_4) では、それぞれ d 波対称性 ($l=2$)、 p 波対称性 ($l=1$) を持つ異方的な超伝導状態が実現していると考えられている^{1,2)}。これらの異方的超伝導体において、電子間引力を媒介するボソン (集団励起) が何であるかは依然として明らかではないが、ごく大まかにはBCS理論のようにフォノンであるとする見解と、磁気揺らぎであるとする二つの見解がある。

電子系が、フォノンや磁気揺らぎといったボソンと強く結合する場合、電子の分散関係に折れ曲がり (キング) 構造が生じる¹⁾。近年、高分解能角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて、単体金属表面や銅酸化物高温超伝導体をはじめとした多くの物質において、このキング構造は広く観測されている。さらに、ARPESのエネルギー・運動量分解能が飛躍的に向上したこともあり、スペクトルの定量解析から電子の自己エネルギーを決定することで、電子と結合するボソンの同定や相互作用の強さの定量化が可能となった。本稿では、キング構造に関する話題を中心として、銅酸化物高温超伝導体^{3,4)}及び Sr_2RuO_4 超伝導体⁵⁾の微細電子構造に関する研究を紹介する。

2. 銅酸化物高温超伝導体における同位体効果の検証

従来型の超伝導体におけるフォノン機構を実験的に裏付けたのが「同位体効果」である。1950年頃にマクスウェルやレイノルズらによって発表された Hg の同位体効果の実験結果などにより、超伝導転移温度 (T_c) と同位体質量 (M) の間には、 $T_c \propto M^{-\alpha}$ の関係があることが見出された。 α は同位体指数と呼ばれ、BCS理論によると $\alpha_{\text{BCS}} = 0.5$ であり、従来型の超伝導体ではこれが良く当てはま

る。一方、銅酸化物高温超伝導体においては、 α の値が小さく、最適ドーピング近傍では $\alpha \sim 0.0-0.1$ と極めて小さい⁶⁾。この実験事実から、高温超伝導では「フォノン機構」ではなく、磁気揺らぎを媒介とする「電子的機構」による超伝導発現の可能性が広く探究されてきた。

フォノンに再び注目が集まる契機となったのが、2004年に報告された「異常な酸素同位体効果」の発見である⁷⁾。驚くべきは、対象となった最適ドーピングの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}2212$) では、同位体置換 ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) に伴う T_c の変化が僅か 1 K ($92\text{ K} \rightarrow 91\text{ K}$) であるにも関わらず、ARPES では同位体置換により非常に大きなエネルギーシフト (10-40 meV) が観測されたことである。さらにフォノンモードの周波数よりも高結合エネルギー側 (100-300 meV) の電子構造に顕著な変化が見られる。これらの結果はその特異性ゆえに大きな問題となった。本研究では、これらの振る舞いを再検証し、銅酸化物高温超伝導体におけるフォノンの役割を理解するために、高分解能 ARPES を用いて酸素同位体置換が電子状態に与える影響を精密に調べた。

Fig. 1 は、先行研究⁷⁾と試料・実験の両面において、本質的に等しい条件下で行った ARPES の結果である³⁾。運動量分布曲線 (MDC: Momentum Distribution Curve) のフィッティングにより得られたノード方向 $[(0, 0) - (\pi, \pi)]$ のエネルギー・運動量分散関係を Fig. 1(a) に示す。 ^{16}O , ^{18}O 試料間で、分解能の範囲内ではほぼ同一の分散が得られていることがわかる。Fig. 1(b)の左図は、先行研究で顕著な同位体効果が観測された波数におけるエネルギー分布曲線 (EDC: Energy Distribution Curve) を比較したものである。高結合エネルギー側のインコヒーレント部分においても、同位体効果は観測されていない。さらに、 $(0, -\pi) - (0, \pi)$ 方向 (Fig. 1(b)挿図, 赤線) に沿った EDC スペクトルのピーク位置からバンドの底の位置を決定し、波数でプロットしたのが Fig. 1(b)の右図である。広い波数領域で「異常な酸素同位体効果」が存在しないという結果が得られた。また、こうした測定を繰り返すうちに、比較すべき2つの同位体試料の方位がほんのわずかでも異なっていると非本質的なエネルギーシフトが生じることが明らかになってきた。一方、類似のドーピング量の酸素同位体置換 $\text{Bi}2212$ 試料を用いた走査型トンネル顕微鏡による研究⁸⁾において、酸素同位体置換に伴うフォノンの周波数の変化から予測される6%程度 ($1 - \sqrt{16/18}$) のボゾ

ンのモードエネルギーのソフト化 (3.7 ± 0.8 meV) が報告された。この結果は、ARPESで観測されるキंक構造に同程度の同位体効果が存在する可能性を示唆している。そこで、実験精度に優れた低エネルギー励起放射光を用いたARPESにより、酸素同位体効果の精密な検証を広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) のBL-9Aにて行った⁴⁾。

低エネルギー励起放射光を用いると「エネルギー・運動量分解能の向上」、「光電子の脱出深度の増大 (バルク敏感性の向上)」といったメリットに加え、放射光の特徴であ

る「励起光エネルギーの可変性」を活用することが出来る。この励起光エネルギーの可変性の重要性を Fig. 2 に示す。 $h\nu = 7.5$ eV の場合、Cu $3d_{x^2-y^2}$ バンドが二層分裂した結合・反結合バンドによる二枚のフェルミ面 (Fig. 2(a)) が観測される⁹⁾。ノード方向では、この二つのバンドが近接して存在するため、キंक構造の定量的な解析が困難となる (Fig. 2(c))。一方、0.5 eV だけ励起光を変化させた場合 ($h\nu = 7.0$ eV), 結合バンドの強度が著しく抑制され、反結合バンドによる単一のフェルミ面 (Fig. 2(b)) やバンド分散 (Fig. 2(d)) を選択的に得ることが出来る。この結果は、終状態効果が低エネルギー領域において顕著に表れることに起因している。最適ドープ Bi2212 における E_F での典型的な MDC 半値全幅は 0.008 \AA^{-1} 以下であり (Fig. 2(d)) の白線), 非常に鋭い準粒子構造が観測可能である。こうして得られた明瞭な ARPES イメージに対して MDC 解析から、エネルギー・運動量分散関係を決定した (Fig. 2(e))。Fig. 2(f) は ^{16}O , ^{18}O 試料のノード方向の分散関係を比較したもので、酸素同位体効果は高結合エネルギー側ではなく、70 meV 付近のキंक構造周辺の低エネルギー領域に僅かに存在していることがわかる。この微小な酸素同位体効果を定量化するために、複数試料にわたって同様の測定を行い、自己エネルギーの導出を行った。自己エネルギーの実部 (Fig. 2(g)), 虚部 (Fig. 2(h)) のどちらも、70 meV 付近に酸素同位体効果が表れていることがわかる。Fig. 2

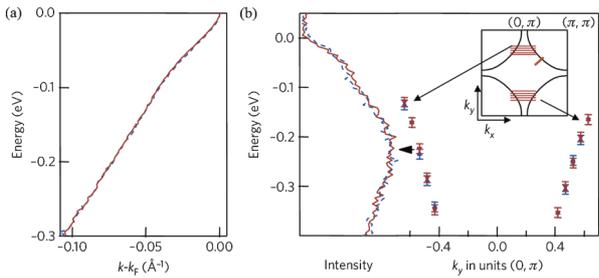


Fig. 1 (a) Nodal dispersion of Bi2212 from ^{16}O (blue) and ^{18}O (red). (b) Left-hand shows EDC at the k -point indicated by an arrow. Right-hand plots the band bottom from EDC peaks along the $(0, -\pi)-(0, \pi)$ symmetry line (horizontal lines in the inset).

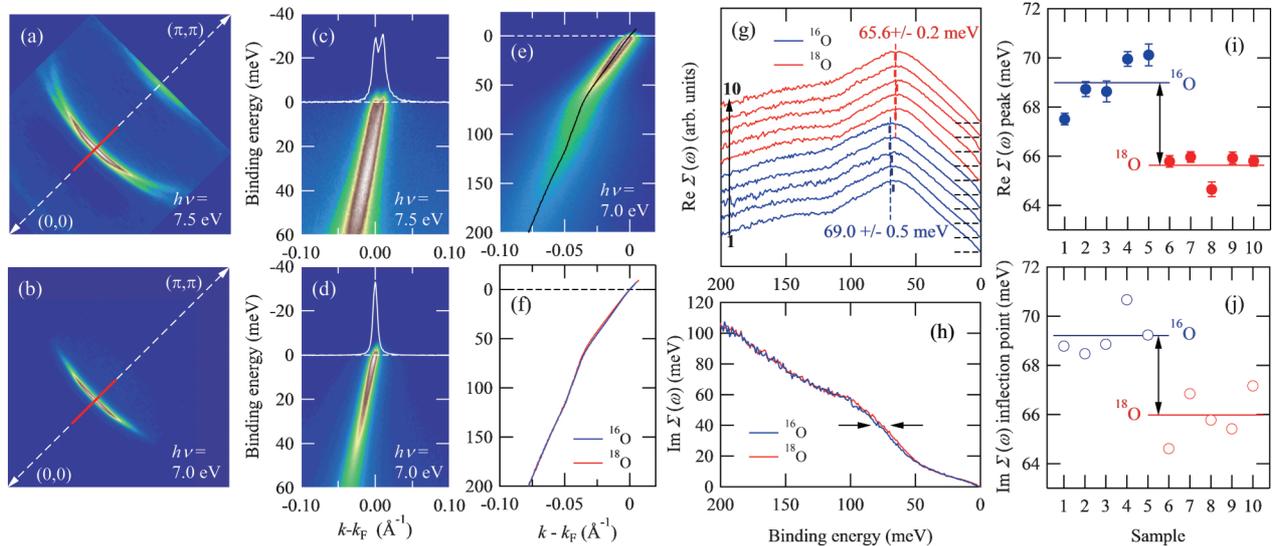


Fig. 2 (a), (b) Fermi surface maps of Bi2212 taken with 7.5 and 7.0 eV photons, respectively. (c), (d) ARPES image maps near the Fermi level (E_F) taken with 7.5, 7.0, respectively, along the nodal direction, indicated by the red line in (a) and (b). MDCs at E_F are also shown by the white line, where the BB and AB denote bonding band and antibonding band, respectively. (e) Typical nodal ARPES image taken with 7.0 eV below 10 K, where the black line was determined by the fitting MDCs. (f) Precise nodal dispersion of ^{16}O (blue) and ^{18}O (red) obtained from 7.0 eV data. In (c)-(f), the Fermi momentum (k_F) is set to the momentum of the AB crossing E_F . (g) Real part of the self-energy $\text{Re } \Sigma(\omega)$ from five samples both for ^{16}O (blue lines) and ^{18}O (red lines) along the nodal direction, which are normalized by the peak maximum, are also offset for clarity. (h) Imaginary part of the self-energy $\text{Im } \Sigma(\omega)$ determined from MDC full widths. An impurity scattering term at $\omega=0$ is subtracted assuming an energy independent constant background. (i), (j) Obtained kink energy as a function of sample numbers both for ^{16}O (blue) and ^{18}O (red) from $\text{Re } \Sigma(\omega)$ and $\text{Im } \Sigma(\omega)$, respectively.

(i), (j)は、自己エネルギーの実部、虚部の70 meV 付近の変曲点から決定したキंक構造のエネルギー位置である。酸素同位体置換にとまない ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$), 実部及び虚部から求めたキंकのエネルギー位置がそれぞれ 3.4 ± 0.5 meV, 3.2 ± 0.6 meV エネルギーが減少している (ソフト化している) ことが確認できる。

キंकのエネルギー位置 (ω_{kink}) とフォノン振動モードエネルギー (Ω) の関係には、現在二通りの解釈がある。一つは、アンチノード (超伝導ギャップ) を介したフォノンの散乱過程を考えたものである。この時、キंकのエネルギー位置はモードのエネルギーと超伝導ギャップの最大値の和として表されるため ($\omega_{\text{kink}} = \Omega + \Delta_{\text{max}}$), 観測されたキंकのエネルギーを考えると、バックリングフォノンモード (36 meV) が関与している可能性がある¹⁰⁾。もう一つの解釈は、ノードからノードへのフォノンの散乱過程を考えたものである。この場合には、キंकのエネルギー位置はモードのエネルギーとして表されるため ($\omega_{\text{kink}} = \Omega$), プリージングフォノンモード (69 meV) が関与している可能性がある¹¹⁾。しかし、バックリング、プリージングフォノンのモードエネルギーから酸素同位体シフトを予測すると、それぞれ2.1 meV, 3.9 meV となるため、観測された酸素同位体シフトは、プリージングフォノンモー

ドの関与をより支持するものと考えられる。一方、近年では、様々なエネルギーにおいて、準粒子と複数のモードとの結合を示唆する報告がなされている。今後、微細なスペクトル構造に対する酸素同位体効果を精密に検証することにより、準粒子と結合するボゾンのモードを特定することができるかと期待される。

3. 偏光依存 ARPES による Sr_2RuO_4 超伝導体の微細電子構造の選択的観測

これまで示してきたバンド分散の精密決定や自己エネルギーの定量評価は、銅酸化物高温超伝導体のようにバンド構造が比較的単純な物質に限られており、 Sr_2RuO_4 超伝導体のように、複数の電子バンドがフェルミ面を構成し、また隣接して存在する場合は極めて困難であった¹²⁾。そこで、我々は放射光の直線偏光特性の活用に着目し、HiSOR の直線偏光アンジュレータービームライン (BL-1) に偏光依存高分解能 ARPES 装置を建設し、高度化を進めてきた。

本装置は、高分解能光電子エネルギー分析器 (VG-Scientia 社 R4000) を放射光の光軸のまわりに超高真空を保ったまま90度回転することで、水平配置 (p 偏光配置) ・垂直配置 (s 偏光配置) を切り替えることが出来る

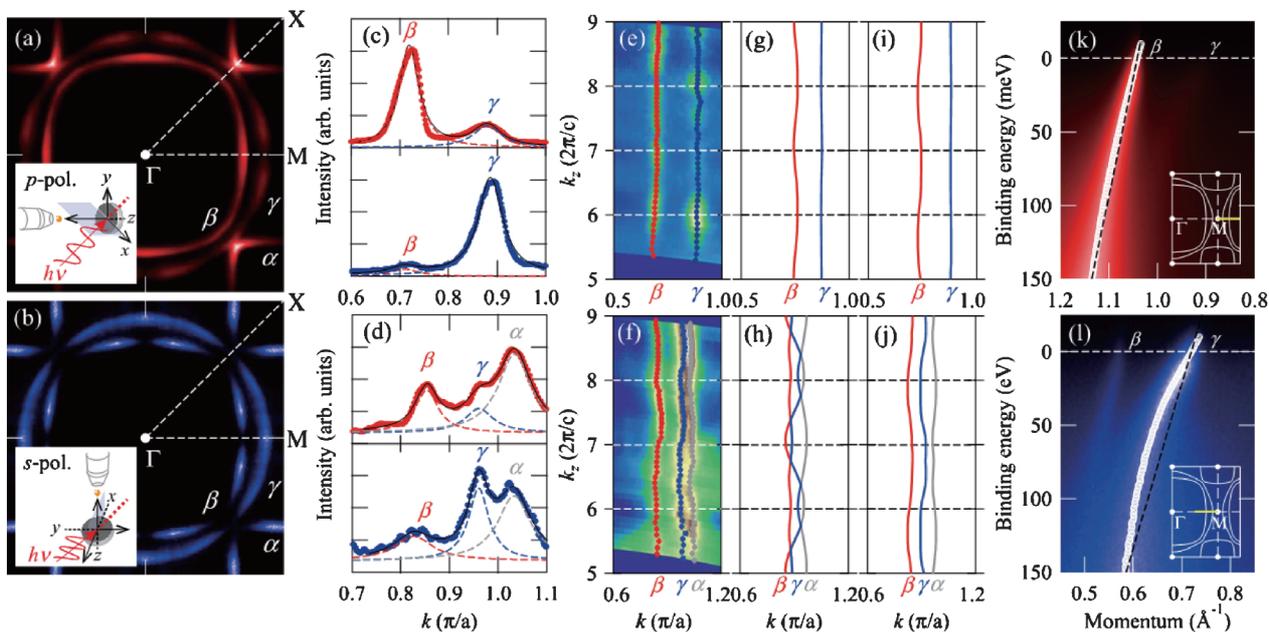


Fig. 3 (a), (b) Fermi surface (FS) mapping measured with 65 eV photons at 10 K using p - and s -polarization, respectively, where the inset schematically display the ARPES geometry. (c), (d) MDCs at E_F for p - (upper) and s -polarization (lower) sliced from the FS along ΓM and ΓX lines, respectively [white lines in (a) and (b)]. (e), (f) ARPES images in the $k_{\parallel}-k_z$ plane acquired with 22 to 70 eV photons at 10 K using p -polarization along the ΓM and ΓX planes, respectively, where the experimentally determined k_z dispersion is indicated by grey, red, and blue marks for α , β , and γ FS sheets, respectively. (g), (i) Theoretical k_z dispersions along the ΓM (ZM) plane calculated by LDA without and with the spin-orbit interaction (SOI), respectively. (h), (j) Same as (g) and (i), except that the plane is perpendicular to the ΓX (ZX) line. (k), (l) ARPES images acquired along the ΓM line (yellow line in inset) with 48-eV photons using p - and s -polarization, respectively, where the white marks and black dashed lines represent the MDC-derived energy-momentum dispersion and the linear dispersion connecting the two points at E_F and 150 meV.

(Fig. 3(a), (b), 挿図)。3ステップモデルにおいて、光電子放出強度は、始状態の波動関数 (ϕ_i^{\uparrow})、終状態の波動関数 (ϕ_f^{\uparrow})、励起光のベクトルポテンシャル \mathbf{A} と電子の運動量演算子 \mathbf{p} の内積 ($\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$) からなる遷移行列要素 $\langle \phi_f^{\uparrow} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i^{\uparrow} \rangle$ の二乗に比例する。終状態を平面波と仮定し、光電子検出面、入射面を単結晶の鏡映面に一致させるとき、 \mathbf{A} が入射面内にある p 偏光配置で観測されるのは、鏡映面に関して偶対称な始状態波動関数に限られる。一方、 s 偏光配置で観測されるのは、鏡映面に関して奇対称な始状態波動関数に限られる。すなわち偏光配置を切り替えることで、選択的に軌道対称性の異なる電子バンドを観測することが可能となる (双極子遷移の選択則)。

Fig. 3(a), (b)は、 p 偏光、 s 偏光で測定した Sr_2RuO_4 のフェルミ面である。どちらの偏光でも、 α, β, γ の三枚のフェルミ面が明瞭に観測されているが、その強度分布は偏光に依存して大きく異なる。Fig. 3(c), (d)は、選択則が厳密に適用される対称軸上における E_F での MDC である。まず、 ΓM 方向に着目すると (Fig. 3(c)), $\beta(\gamma)$ バンドの強度が $p(s)$ 偏光で増加することから、 $\beta(\gamma)$ バンドが ΓM 方向に対して偶 (奇) 対称であることが分かる。この結果は、LDA バンド計算¹³⁾から予測される「 ΓM 方向で $\beta(\gamma)$ バンドが主に d_{zx} (d_{xy}) 軌道により構成され、(010) 方向への鏡映操作に対して偶 (奇) 対称である」ことと矛盾しない。一方、 ΓX 方向の場合、 d_{xy} 軌道、 $(d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{2}$ 軌道からそれぞれ構成される γ, α バンドが偶対称性、 $(d_{yz} - d_{zx})/\sqrt{2}$ 軌道から構成される β バンドが奇対称となる。しかし、 ΓX 方向の MDC 強度の偏光依存性は (Fig. 3(d)), ΓM 方向のように明瞭ではなく、どのバンドも偶、奇対称性の両成分を持っているように見受けられる。この結果は、近年、バンド計算¹⁴⁾によって指摘された「スピン・軌道相互作用 (SOI) による始状態の混成」の重要性を示唆していると考えられる。SOI が存在する場合、各バンド間の混成により k_z 分散の抑制が予測されるため、ARPES による k_z 分散の測定を行った。

Fig. 3(e)-(j)に ARPES, LDA, LDA+SOI バンド計算による k_z 分散を示す。 ΓM 方向では、どの結果も大きな違いが存在せず、 k_z 分散も小さい (Fig. 3(e)-(g))。一方、 ΓX 方向では、ARPES の結果は SOI を考慮しない LDA 計算で予測される大きな k_z 分散を示さず、LDA+SOI 計算と定性的に一致している。この結果は、 Sr_2RuO_4 における SOI の実験的証拠として考えられる。SOI の効果や偏光依存性の方位依存性については次のように整理できる。 ΓX 方向では、LDA 計算に示したように三つのバンドが特定の波数において交差する為、SOI によりバンドの縮退が解け、選択則・偏光依存性が緩和する。一方、 ΓM 方向では LDA 計算を見ても、バンドが交差しないため、SOI による波動関数の混成が小さく、双極子遷移の選択則が成立していると考えられる (実際には、電子相関の結果、 ΓM 方向においても、 β, γ バンドは M 点近傍の非占有側

で近接するため、SOI による影響を受ける^{5,13)})。

Fig. 3(k), (l)は、 p 偏光、 s 偏光で測定した Sr_2RuO_4 の ΓM 方向の ARPES イメージである。偏光特性を活用することで、 β, γ バンドを選択的に測定し、これまでは困難であった隣接する二つのバンドの分散関係を高精度に決定することが可能となった (Fig. 3(k), (l), 白丸)。ここで、 E_F 近傍での電子バンドの多体相互作用による繰り込みの影響を概算するため、相互作用を受けていないバンドを仮想的に E_F と結合エネルギー 150 meV の点を結んだ直線 (Fig. 3(k), (l), 黒破線) とし、実験で決定した分散関係との比較を行った。 β バンドは高結合エネルギー側における群速度とフェルミ速度に大きな相違が見られず、多体相互作用による影響が比較的小さいが、 γ バンドはおよそ 80 meV, 60 meV, 40 meV といった特徴的なエネルギーにおいて、群速度が減少していることがわかった⁵⁾。興味深いことに、これらのエネルギースケールは、最近の中性子散乱実験¹⁵⁾で観測されたフォノンのモードエネルギーと良く対応している (面内、面外の結合伸縮フォノンモード (80 meV, 60 meV), 面内のバックリングフォノンモード (40 meV))。一方、磁気揺らぎが 10 meV 以下の低エネルギー領域に存在することも報告されている¹⁶⁾。今のところ、エネルギー分解能に制限され、磁気揺らぎが電子構造に与える影響に関しては明らかではないが、今後も偏光依存性を活用し、より詳細な電子構造解析を進めることで、超伝導機構に重要なボゾンの正体を明らかに出来るのではないかと期待している。

4. まとめと今後の展望

本稿では、銅酸化物高温超伝導体及びビルテニウム酸化物超伝導体といった強相関酸化物超伝導体の微細電子構造に関する研究を報告した。これらの物質は発見以来、精力的に光電子分光を用いた電子構造の研究が進められてきたにも関わらず、今なお新しい発見が報告され続けているのは驚きである。今回報告した「低励起光エネルギー可変性・直線偏光特性」という放射光の特長を活かした高分解能角度分解光電子分光は、複雑な電子構造から本質的な情報を抽出するための新たなツールである。今後も、放射光の特長を活かし、分解能や実験精度の更なる向上を追究しながら光電子分光実験を展開することで、強相関遷移金属酸化物の超伝導の起源に迫りたいと考えている。

謝辞

本研究では、多くの方々にご指導・ご支援をして頂きました。特に、相浦義弘博士 (産総研)、齋藤智彦教授 (東理大理)、島田賢也教授 (廣大放射光セ) には、学生時代から現在に至るまで、研究全般にわたって大変お世話になりました。高品質の単結晶試料は、吉田洋行博士、永崎洋博士 (産総研)、内田慎一教授 (東大理) より提供して頂きました。酸素同位体置換は、相浦義弘博士、阪東寛博士

(産総研)により、ラマン分光による同位体置換の評価は田島節子教授、増井孝彦助教(阪大理)により行って頂きました。ARPES測定・データ解析・議論に際しては、井野明洋助教(広大院理)、有田将司氏、生天目博文教授、谷口雅樹教授(広大放射光セ)をはじめとした多くの広大放射光センタースタッフ、また、J. F. Douglas 博士, N. C. Plumb 博士, D. S. Dessau 教授(コロラド大理)にご協力いただきました。また、バンド計算や理論的な解釈に関しては長谷泉氏(産総研)、小池上繁博士(セカンドラボ)にご協力いただきました。最後に、HiSORのBL-1の偏光依存ARPES装置の建設・高度化は、多くの学生の支援によるものです。この場を借りて、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen: Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- 2) A. P. Mackenzie and Y. Maeno: Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).
- 3) J. F. Douglas, H. Iwasawa *et al.*: Nature **446**, E5 (2007).
- 4) H. Iwasawa *et al.*: Phys. Rev. Lett. **101**, 157005 (2008).
- 5) H. Iwasawa *et al.*: Phys. Rev. Lett. **105**, 226406 (2010).
- 6) H. Keller: Struct. Bond. **114**, 143 (2005).
- 7) G.-H. Gweon *et al.*: Nature (London) **430**, 187 (2004).
- 8) Jinho Lee *et al.*: Nature **442**, 546 (2006).
- 9) A. A. Kordyuk *et al.*: Phys. Rev. B **70**, 214525 (2004).
- 10) T. Cuk *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93**, 117003 (2004); T. P. De-

vereaux, T. Cuk, Z.-X. Shen and N. Nagaosa: *ibid.* **93**, 117004 (2004).

- 11) A. Lanzara *et al.*: Nature (London) **412**, 510 (2001).
- 12) H. Iwasawa *et al.*: Phys. Rev. B **72**, 104514 (2005).
- 13) Y. Aiura *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 123702 (2010).
- 14) M. W. Haverkort *et al.*: Phys. Rev. Lett. **101**, 026406 (2008); T. Oguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 044702 (2009).
- 15) M. Braden *et al.*: Phys. Rev. B **76**, 014505 (2007).
- 16) M. Braden *et al.*: Phys. Rev. B **57**, 1236 (1998); R. Matzdorf *et al.*: Science **289**, 746 (2000); M. Braden *et al.*: Phys. Rev. B **66**, 064522 (2002).

● 著者紹介 ●



岩澤英明

広島大学放射光科学研究センター 特任助教

E-mail: h-iwasawa@hiroshima-u.ac.jp

専門: 固体物性, 光電子分光, 超伝導

【略歴】

2008年3月, 東京理科大学理学研究科博士課程修了, 博士(理学)。2008年-2009年, 広島大学放射光科学研究センター, 日本学術振興会特別研究員。2009年4月より広島大学放射光科学研究センター, 研究員。2010年4月から現職。