

最近の研究から

角度分解光電子分光で見た 高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のバルク・表面電子状態

中山耕輔¹, 佐藤宇史¹, 高橋隆^{1,2}

¹ 東北大学大学院理学研究科, ² 東北大学原子分子材料科学高等研究機構

Bulk and surface electronic states of high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ studied by angle-resolved photoemission spectroscopy

Kosuke NAKAYAMA¹, Takafumi SATO¹, and Takashi TAKAHASHI^{1,2}

¹Department of Physics, Tohoku University, ²WPI, Tohoku University

1. はじめに

超伝導や金属絶縁体転移など様々な物性の起源を明らかにする上で、それらの物性と密接に関わっている低エネルギーの励起状態を理解することが重要な鍵となる。銅酸化物高温超伝導体では、低エネルギー励起の性質が強く波数に依存することから、電子状態を波数にまで分解して直接観測することができる唯一の実験手段である角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて精力的な研究が行われてきた。事実、これまで $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) において、ブリルアンゾーンの (π, π) 点を中心とした大きなフェルミ面の存在や、 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導ギャップ、超伝導転移温度 (T_c) 以上で開く擬ギャップの存在、フェルミ準位 (E_F) 近傍におけるエネルギーバンドの折れ曲がり (kink 構造) などの発見は、超伝導機構を解明する上での大きな手がかりとなっている [1,2]。しかしながら、これらの特徴的な低エネルギー励起が、全ての高温超伝導体に共通するかどうかという肝心の点はまだ明らかになっておらず、異なる物質群を用いた系統的な研究により、高温超伝導に本質的な現象を見極めることが急務とされている。

本研究に用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) は、Bi2212 と同程度の高い T_c を有していることや、Bi2212 と同様、単位胞内に 2 枚の CuO_2 面が存在することなどから、Bi2212 との比較研究を行うのに最適な物質である。さらに、Y123 では、非弾性中性子散乱実験によって、フォノンやマグノンといったボソンの励起が精力的に研究されており [3]、ARPES で観測される準粒子の起源や、それと高温超伝導機構との関係を明らかにする上で、重要な物質である。しかし、これまでの ARPES による Y123 の研究では、起源のはっきりしない異常な表面状態の影響により、超伝導ギャップの波数依存性を初めとした固体内部 (バルク) の本質的な低エネルギー励起が覆い隠されてきた [4-9]。今回我々は、ビームライン BL-28A の高輝度光を用いて励起光のエネルギーや偏光を最適化した高分解能 ARPES を行うことで、これまで困難とされてきた「表面とバルクの電子状態の分離」に初めて成功し、異常な表面状態の起源や、Y123 の

バルク電子状態の特徴を明らかにした [10] ので、その結果について本稿で紹介する。

2. 実験

実験に用いた最適ドープ近傍の非双晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶試料 (Y123, $T_c = 92$ K) は、自己フラックス法により育成された [11]。実験は、BL-28A に建設された五軸マニピュレータ (*i*-Gonio) を備えた高分解能光電子分光装置 (SES2002 アナライザー) を用いて行った。測定時のエネルギー・角度分解能は、それぞれ 12-25 meV \cdot 0.2° に設定した。また、光電子を励起するための入射光として、 $h\nu = 46$ eV の円偏光を用いた。光電子分光測定に必要な清浄試料表面は、 1×10^{-10} Torr の超高真空下で試料を劈開することにより得た。また、試料のフェルミ準位 (E_F) は、試料と同じ基板上に蒸着した金の E_F で校正した。

3. 結果と考察

Fig. 1(a) に、超伝導状態で測定した Y123 の E_F 近傍の ARPES スペクトル強度を、二次元的な波数の関数としてプロットした結果を示す。明るい部分が、実験的に決定したフェルミ面に対応しており、S 点を中心とした 2 枚の大きなフェルミ面に加え、 Γ -X 軸に沿う直線的なフェルミ面が存在することがわかる (図中灰色のガイドライン)。後者は、その一次元性から、Y123 に特徴的な CuO 鎖構造に由来すると考えられている [9]。Figs. 1(b)-(e) は、ARPES スペクトル強度を結合エネルギーと波数の関数としてプロットした結果で、明るい部分がスペクトル強度の強い部分を表しており、エネルギーバンドに対応する。黒い丸印で分散形状を示してあるエネルギーバンドが、Fig. 1(a) の 2 枚の大きなフェルミ面を形成していることがわかる。これまで、 Γ -Y 対称軸 (図中白線) 上の低結合エネルギー側に存在する構造 (inner) は表面準位で、高結合エネルギー側に位置する構造 (outer) はエネルギーバンドではなく、電子と何らかのボゾンが強く結合することで生じた強結合構造であると考えられていた [9]。しかし、我々の実験結果は、

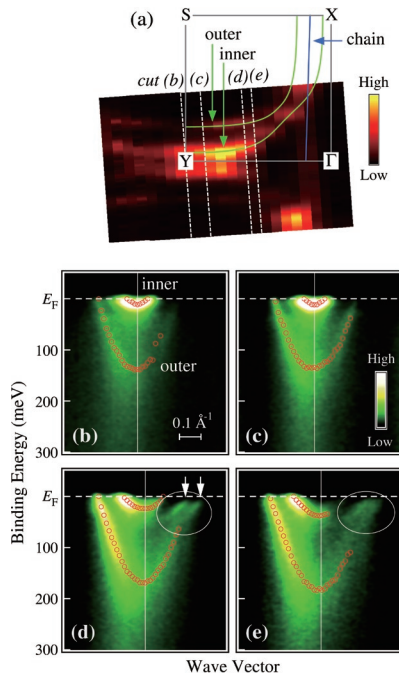


Figure 1
 (a) ARPES spectral intensity plot near E_F of untwinned Y123 as a function of two-dimensional wave vector measured at 10 K. Gray lines are the guidelines of FSs. (b)-(e) ARPES spectral intensity plots as a function of binding energy and wave vector measured along several cuts shown by dashed white lines in (a). The peak position in ARPES spectra for outer and inner bands after eliminating the effect of the Fermi-Dirac distribution function is shown by open black circles. White arrows represent the position of k_F points for bulk bands.

その構造がフェルミ面を形成するれっきとしたエネルギーバンドであることを示しており、これまでの解釈が誤っていたことを示している。さらに我々は、大きなフェルミ面を形成する2本のバンドの強度分布が、 Γ -Y 対称軸に対して非対称になっており、それらの強度が極端に抑制されている図中右側の E_F 近傍で（図中の白い丸を囲んだ領域）、これまで存在が報告されていなかった、2本のバンドを新たに観測することに成功した。そこで、観測された複数のエネルギーバンドの起源を明らかにするために、さらに詳細な解析を行った結果を次に示す。

まず、今回観測した2枚の大きなフェルミ面の形状は、バンド計算 [12] で予想されている単位胞内に含まれる2枚の CuO_2 面間の結合状態及び反結合状態に由来するフェルミ面と似ているものの、幾つかの異常な振る舞いを示す。Fig. 2(a) からわかるように、大きなフェルミ面を形成するバンドは、 T_c より十分低温であるにも関わらず、波数によらずフェルミ端が E_F に到達しており、超伝導ギャップが開いていない。この結果は、これらのバンドが超伝導とは無関係なことを示しており、 CuO_2 面が高温超伝導発現の舞台となっているとする一般的な認識と相反する。さらに、これらのフェルミ面の面積から、ドーパされたキャリアの濃度を見積もった結果、 $x = 0.29 \pm 0.02$ holes/Cu となり、 T_c から予想される値 (0.175) [13] に比べて、異常に大きな値を示すことを見出した。このホール濃度が過剰ドーパ領域における超伝導相と金属相との境界近くに相当する

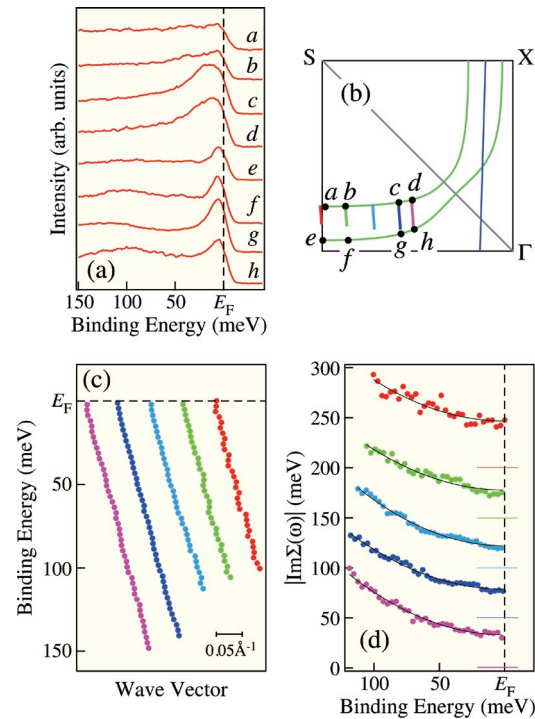


Figure 2
 (a) EDC at 10 K measured at various k_F points of the surface bands shown by black dots in (b). (c) Band dispersion near E_F of the SB determined by fitting the MDC along several cuts shown by solid lines in (b). (d) Imaginary part of the self-energy $|\text{Im}\Sigma(\omega)|$ obtained by fitting the MDC. For better illustration, the energy dispersion and $|\text{Im}\Sigma(\omega)|$ are shown by adding offsets. Solid lines in (d) correspond to the zero point of each $|\text{Im}\Sigma(\omega)|$. Gray curves are the result of fitting by using $|\text{Im}\Sigma(\omega)| = \alpha\omega^2 + \beta$.

ことを考慮すると [14]、今回観測した2枚の大きなフェルミ面を形成する金属的な2本のエネルギーバンドは、何らかの理由で超伝導が消失するほどホールが過剰にドーパされた CuO_2 面の結合バンドと反結合バンドであると理解することができる。 E_F 近傍におけるバンドの分散形状に Bi 系高温超伝導体で見られる折れ曲がり [1,2] が見られないことや (Fig. 2(c))、ARPES スペクトルの幅から求めた準粒子の散乱確率が、結合エネルギーの2乗に比例して増加するという振る舞いを示すことも (Fig. 2(d))、これらのバンドが極端に過剰ドーパされた CuO_2 面の電子状態を反映しているという我々の結論を支持している。バルクにおける超伝導の性質が、Bi 系高温超伝導体と Y123 とで似通っている [15] ことや、光電子分光測定が表面敏感な実験手法であることなどから、異常に過剰ドーパされた CuO_2 面は、劈開表面近くに存在していると考えられる。一方、今回我々が初めて観測に成功した E_F 近傍に現れる2本のバンドは、後述するように、超伝導と密接に関係した振る舞いを示すことから、バルクの CuO_2 面の電子状態を反映した結合バンドと反結合バンドであると考えられる。

Fig. 3(a), (b) は、超伝導状態の $T = 10$ K で、アンチノード近傍において測定した ARPES スペクトルとその強度プロットを示している。試料表面の CuO_2 面に由来する結合バンドと反結合バンドに加え、バルクの CuO_2 面の電子状態を反映した鋭い準粒子ピーク（図中濃い灰色の丸印）が

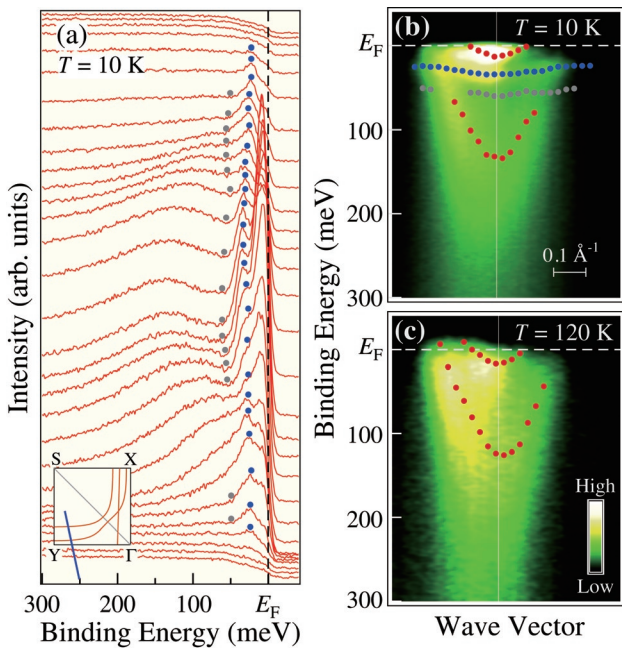


Figure 3
 (a) EDC and (b) its intensity plot at 10 K for untwinned Y123 as a function of binding energy and wave vector, and (c) the intensity plot at 120 K, measured at a cut shown by the black line in the inset to (a). Peak positions of EDC for surface and bulk bands, as well as dip (break) are indicated by open, dark gray filled, and light gray filled circles, respectively. Location of the Γ -Y line is indicated by thin solid lines in (b) and (c).

はっきりと観測されている。バルクバンドが1本しか存在しないように見えるのは、この波数領域において2本のバルクバンドが互いに重なり合うほど接近しているためであると考えられる。このバルクバンドの準粒子ピークは、 Γ -Y 対称軸上で底をもち、対称軸から離れるにつれ徐々に E_F に近付くものの、 E_F に到達することなく消失することがわかる。この結果は、バルクバンドでは確かに超伝導ギャップが開いていることを示している。また、 T_c 以上の 120 K でバルクの準粒子ピークが消失するという結果は (Fig. 3(c)), T_c 以下で見られる鋭いピークがボゴリューボフ準粒子であることを示している。また、ARPES スペクトル中の特徴的な構造として、バルクの超伝導準粒子ピークの高結合エネルギー側に、エネルギー方向にほとんど分散を示さない「くぼみ」構造が存在することを見出した (図中薄い灰色の丸印)。バルクの準粒子ピークに付随して現れるくぼみ構造の存在は、バルクの CuO_2 面の電子が、何らかのボソンと強く結合していることを示唆しており、Bi2212 において報告されている結果と良く一致する [1,2]。

最後に、超伝導ギャップ対称性を明らかにするために詳細な波数依存性の測定を行った結果を示す。Fig. 4 (a) 中の丸印は、今回の実験で決定したバルクバンドのフェルミ波数 (k_F) を示しており、バルクの結合バンド及び反結合バンドの k_F が、表面の CuO_2 面に由来する反結合バンドの k_F よりも明らかに外側、ほぼ結合バンドの k_F 付近に位置していることがわかる。この結果は、バルクの CuO_2 面では表面の過剰ドーパされた CuO_2 面に比べて、ホール濃度が少ないことを示唆している。Fig. 4(b) は、 $T = 10$ K で測定

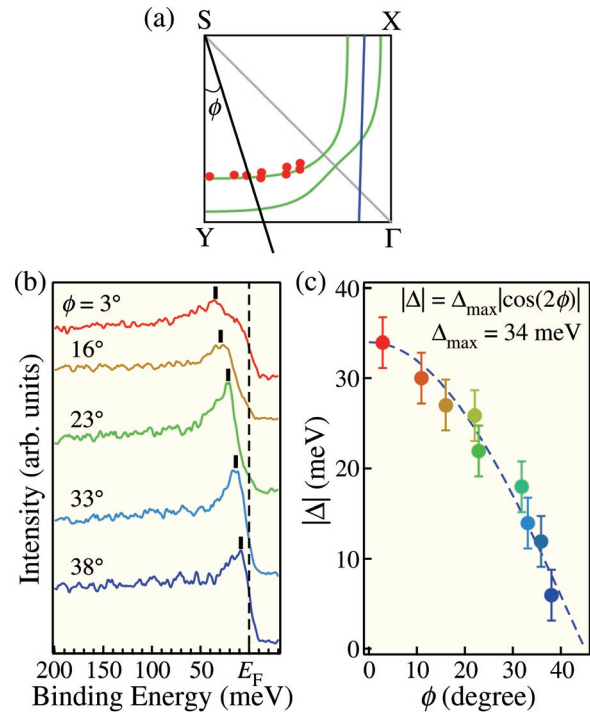


Figure 4
 (a) Location of k_F points of the bulk bands (circles) together with the definition of the FS angle (ϕ). (b) ARPES spectra at 10 K of untwinned Y123 measured at various k_F points of the bulk bands shown in (a). (c) k -dependence of the superconducting gap size (Δ) as a function of ϕ . The dashed line shows the best fit using the $d_{x^2-y^2}$ -wave gap function.

したバルクバンドの k_F における ARPES スペクトルの波数依存性を示している。超伝導ピークのエネルギー位置 (図中黒い棒線) は強く波数に依存しており、 $(0, 0)$ - (π, π) 方向 ($\phi = 45^\circ$) に近付くにつれ、 E_F に接近することがわかる。この ARPES スペクトルをフィッティングすることで、Y123 における超伝導ギャップサイズの波数依存性を決定することに初めて成功した (Fig. 4(c))。その結果、単純な $d_{x^2-y^2}$ 波対称性を仮定することで、得られたギャップサイズの波数依存性を非常に良く再現出来ることを見出した。

4. まとめ

今回我々は、高分解能 ARPES を用いて、銅酸化物高温超伝導体 Y123 における電子状態の研究を行い、一次元 CuO 鎖バンド、劈開表面の CuO_2 面に由来する結合/反結合バンド、さらに、バルクの CuO_2 面に由来する結合/反結合バンド、の計 5 本の異なるエネルギーバンドを分離・観測することに成功した。また、劈開表面近傍の CuO_2 面は、超伝導が消失するほど極端に過剰ドーパになっていることを明らかにした。さらに、バルクバンドでは、 T_c 以下で $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導ギャップが開いていることや、電子とボソンとの強い相互作用によって生じたくぼみ構造が存在することを明らかにした。以上の結果は、これまで長い間問題となっていた、Y 系高温超伝導体の異常な電子状態に関する新たな解釈をもたらすと同時に、バルクの電子状態が、Y 系と Bi 系高温超伝導体で共通していることを示している。

5. 謝辞

本研究は、寺嶋健成、松井浩明（東北大学大学院理学研究科）、久保田正人、小野寛太（高エネルギー加速器研究機構）、西崎照和、高橋勇紀、小林典男（東北大学金属材料研究所）、の各氏との共同研究であり、ここに感謝いたします。

6. 引用文献

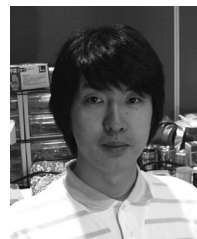
- [1] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [2] J. C. Campuzano, M. R. Norman, and M. Randeria, *The Physics of Superconductors*, ed. K. H. Bennemann, J. B. Bennemann, and J. B. Ketterson (Springer, New York, 2003).
- [3] P. Bourges, *The Gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors*, ed. J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna, and S. A. Wolf, (Plenum Press, New York, 1998).
- [4] J. G. Tobin, C. G. Olson, C. Gu, J. Z. Liu, F. R. Solal, M. J. Fluss, R. H. Howell, J. C. O'Brien, H. B. Radousky, and P. A. Sterne, *Phys. Rev. B* **45**, 5563 (1992).
- [5] K. Gofron, J. C. Campuzano, A. A. Abrikosov, M. Lindroos, A. Bansil, H. Ding, D. Koelling, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3302 (1994).
- [6] J. C. Campuzano, G. Jennings, M. Faiz, L. Beaulaigue, B. W. Veal, J. Z. Liu, A. P. Paulikas, K. Vandervoort, H. Claus, R. S. List, A. J. Arko, and R. J. Bartlett, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2308 (1990).
- [7] M. C. Schabel, C.-H. Park, A. Matsuura, Z.-X. Shen, D. A. Bonn, R. Liang, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **57**, 6090 (1998).
- [8] M. C. Schabel, C.-H. Park, A. Matsuura, Z.-X. Shen, D. A. Bonn, R. Liang, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **57**, 6107 (1998).
- [9] D. H. Lu, D. L. Feng, N. P. Armitage, K. M. Shen, A. Damascelli, C. Kim, F. Ronning, Z.-X. Shen, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, A. I. Rykov, and S. Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4370 (2001).
- [10] K. Nakayama, T. Sato, K. Terashima, H. Matsui, T. Takahashi, M. Kubota, K. Ono, T. Nishizaki, Y. Takahashi, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **75**, 014513 (2007).
- [11] T. Nishizaki, K. Shibata, T. Naito, M. Maki, and N. Kobayashi, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1375 (1999).
- [12] O. K. Andersen, A. I. Lichtenstein, O. Jepsen, and F. Paulsen, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1573 (1995).
- [13] R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **73**, 180505(R) (2006).
- [14] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, and N. R. Flower, *Physica C* **176**, 95 (1991).
- [15] Y. J. Uemura, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton,

R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, P. Mulhern, T. M. Riseman, D. Li. Williams, B. X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, C. L. Chien, M. Z. Cieplak, Gang Xiao, V. Y. Lee, B. W. Statt, C. E. Stronach, W. J. Kossler, and X. H. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2317 (1989).

(原稿受付日：2008年6月18日)

著者紹介

中山耕輔 Kosuke NAKAYAMA



東北大学大学院理学研究科

博士課程2年

TEL: 022-795-6477

FAX: 022-795-3104

E-mail: k.nakayama@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴：2007年東北大学大学院理学研究科修士課程修了，日本学術振興会特

別研究員。

最近の研究：超高分解能光電子分光装置の建設と，銅酸化物高温超伝導体の電子状態の研究。

佐藤宇史 Takafumi SATO



東北大学大学院理学研究科 助教

TEL: 022-795-6477

FAX: 022-795-3104

E-mail: t-sato@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴：1997年東北大学理学部物理学科卒，2002年同大学院理学研究科博士課程修了。日本学術振興会特別研究員(PD)を経て，2002年より東北大学大学院理学研究科

物理学専攻助手・助教，現在に至る。

最近の研究：超高分解能光電子分光装置の建設と，超伝導体・低次元導体の電子状態の研究。

高橋 隆 Takashi TAKAHASHI



東北大学原子分子材料科学高等研究機構・大学院理学研究科 教授

TEL: 022-795-6417

FAX: 022-795-3104

E-mail: t.takahashi@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴：1974年東京大学理学部物理学科卒，81年同大学院理学系研究科博士課程中途退学。東北大学理学部物理学科助手，同大学院

理学研究科物理学専攻助教授を経て教授，現在に至る。

最近の研究：超高分解能光電子分光装置の開発と高温超伝導体および関連物質の電子構造と物性発現機構の研究に従事。第3回超伝導科学技術賞(1999年)，平成17年度文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)受賞。