

角度分解光電子分光で明らかにした銅酸化物ノンドープ超伝導体の電子状態

堀尾眞史¹, 興石佳佑¹, 中田勝¹, 萩原健太¹, 小林正起², 堀場弘司², 組頭広志², Y. Krockenberger³,
入江宏³, 山本秀樹³, 藤森淳¹
¹東大理, ²KEK-PF, ³NTT 基礎研,

Electronic structure of non-doped cuprate superconductors revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy

Masafumi HORIO¹, Keisuke KOSHIISHI¹, Suguru NAKATA¹, Kenta HAGIWARA¹, Masaki KOBAYASHI²,
Koji HORIBA², Hiroshi KUMIGASHIRA², Yoshiharu KROCKENBERGER³, Hiroshi IRIE³, Hideki YAMAMOTO³,
Atsushi FUJIMORI¹

¹Department of Physics, University of Tokyo, ²Photon Factory, Institute of Materials structure Science, KEK,
³NTT Basic Research Laboratories

Abstract

銅酸化物高温超伝導体ではモット絶縁体である母物質にキャリアをドーピングすることで超伝導が発現すると長年考えられてきたが、電子ドーピング型銅酸化物の薄膜では Ce 置換によるキャリアドーピング無しに超伝導が実現されるようになり、注目を集めている。我々は、角度分解光電子分光で測定したフェルミ面の面積からキャリア量を定量的に見積もることで、銅酸化物ノンドープ超伝導体の電子量がハーフフィリングより大きいことを示し、Ce 量ではなく実際の電子ドーピング量を元に電子状態を議論することの重要性を明らかにした。

1. はじめに

1986 年に銅酸化物高温超伝導体が発見されて 30 年余り経ち、未だその電子構造は完全には理解されていないものの、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道がハーフフィリングにあるモット絶縁体の母物質にキャリアをドーピングすることで高温超伝導が発現するという見方は広く受け入れられてきた [1]。例えば、T 型構造と呼ばれる 6 配位構造の Cu を有する Ln_2CuO_4 (Ln : 希土類) では、 Ln^{3+} を Sr^{2+} で置換することによりホールがドーピングされ、T' 型構造と呼ばれる 4 配位構造の Cu を持つ Ln_2CuO_4 では Ln^{3+} を Ce^{4+} で置換することで電子がドーピングされて超伝導に至る。しかし近年、T' 型銅酸化物の薄膜試料では Ce 置換による電子ドーピング無しに超伝導が起きることが実証され [2,3]、母物質をモット絶縁体だとする定説に疑問が投げかけられている。

ノンドープ T' 型銅酸化物での超伝導発現の鍵となるのは試料合成後に行われる還元アニールである [2,3]。還元アニールによって、試料に含まれる超伝導を阻害する不純物の頂点酸素が除去されると考えられている [4]。従来から、T' 型銅酸化物のバルク試料では Ce 置換による電子ドーピングだけでは超伝導は発現せず、還元アニールが不可欠だということは知られてきた [5] が、薄膜試料の場合体積に対する表面積の比率が非常に大きいため不純物酸素をより完全に取り除くことができ、ノンドープ試料でも超伝導が発現するようになったと考えられる。

Ce 置換した T' 型銅酸化物のバルク試料に関する研究に

より、還元アニールによって頂点酸素を取り除くことで不純物散乱が抑制され [6]、反強磁性秩序の転移温度や相関長が減少する [7] ことが従来から知られてきた。それに加え、最近の我々 [8] 及び他グループ [9,10] の角度分解光電子分光 (ARPES) を用いた研究では、観測したフェルミ面の面積からキャリア量を見積もることで、還元アニールによって電子量が増加することが明らかになってきている。この電子量の増加は、還元アニールによって頂点酸素だけではなく CuO_2 面や LnO 層からも酸素が除去されたと考えると説明がつく。このように T' 型銅酸化物の電子ドーピング量が Ce 量だけでは決まらなるとすると、Ce 置換されていないノンドープ超伝導薄膜試料の電子量にも興味を持たれるところである。そのためノンドープ超伝導試料についての ARPES 測定が強く望まれてきたが、真空紫外光 (VUV) を用いた高分解能 ARPES は非常に表面敏感な手法であるため、還元アニールのために一度大気中へ取り出し表面が劣化した薄膜試料は測定ができないという問題があった。

最近我々は、格子整合基板の力を借りて、分解曲線ぎりの酸素分圧 - 温度領域で成膜を行うことで、ノンドープ T' 型銅酸化物 Pr_2CuO_4 の薄膜試料で試料合成後の還元アニール無しに超伝導を発現させることに成功した [11]。さらに、このノンドープ超伝導薄膜試料の表面を Se キャップによって清浄に保ったまま ARPES 測定装置まで移送し、バンド分散を直接観測したので、本稿でその結果を紹

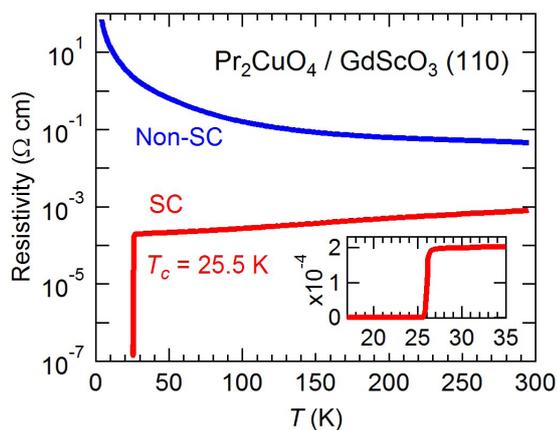


Figure 1 Resistivity of the SC and non-SC Pr_2CuO_4 thin films plotted against temperatures. The inset magnifies the SC transition.

介する。特に、フェルミ面の面積から見積もったキャリア量に基づいて、ノンドープ T' 型銅酸化物超伝導体の電子構造を議論する。

2. 実験

Pr_2CuO_4 薄膜は分子線エピタキシー法によって GdScO_3 (110) 基板上に成長した。試料合成時の酸化条件を変えることで、 c 軸長 12.190 Å の超伝導 (SC) 薄膜 [超伝導転移温度 $T_c = 25.5$ K (Fig. 1)] と 12.207 Å の非超伝導 (non-SC) 薄膜の 2 種類の薄膜を作製した。より弱い酸化雰囲気下で合成された SC Pr_2CuO_4 薄膜の方が c 軸長が短く、成長時の頂点酸素の混入がより抑制されていることを示唆している。

ARPES 測定は Photon Factory のビームライン 2A にて $h\nu = 55$ eV, 円偏光の励起光を用いて行った。表面の状態を確認するために、同じ試料表面に対して $h\nu = 1200$ eV の直線偏光の励起光を用いた X 線光電子分光 (XPS) 測定も行った。全ての測定は $P < 7 \times 10^{-11}$ Torr, $T = 15$ K で行った。

3. Se キャップによる表面の保護

Pr_2CuO_4 薄膜の表面を ARPES 測定まで清浄に保つために、Se キャップを使用した。薄膜の成長後、直ちに 70°C まで降温し、 $\sim 1 \times 10^{-9}$ Torr の真空の下非晶質の Se を 50 nm 薄膜上に蒸着することで真空槽から薄膜を取り出した際の表面の劣化を防いだ。ARPES 測定の直前に準備槽中で 30 分間 150°C で薄膜を加熱して Se を昇華させた後、*in-situ* で ARPES 測定槽へ輸送した。このような Se キャップ法はトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 [12] や鉄系超伝導体 FeSe [13] など Se を含んだ薄膜試料の VUV ARPES 測定に広く用いられているが、 Pr_2CuO_4 のような金属酸化物に適用できるかどうか自明ではなかった。そこで、VUV と X 線のアンジュレータを直列に配置することで VUV から X 線の広エネルギー範囲の励起光を利用できるビームライン 2A の特徴を生かし、VUV-ARPES 測定の前に同一の薄膜に対して XPS 測定を行い、表面の状態を調べた。Fig. 2(a) に Se

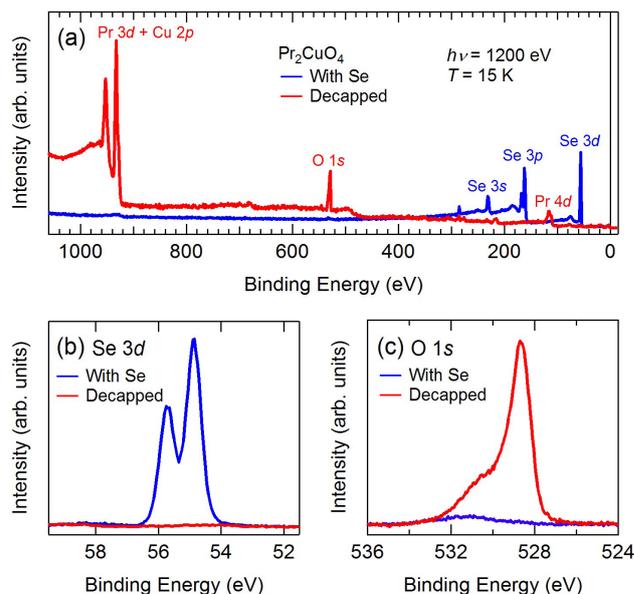


Figure 2 X-ray photoemission spectra of Pr_2CuO_4 thin film before and after removing the Se capping layer. (a) Survey spectra in a wide energy range. (b,c) Se $3d$ and O $1s$ spectra, respectively. An integral type background has been subtracted from both the spectra.

キャップを除去する前後の広エネルギー範囲の XPS スペクトルを示す。Se キャップ除去前には Se の内殻ピークしか観測できなかったが、加熱後には Se 内殻ピークがほぼ消失し [Fig. 2(b)], Pr, Cu, O の薄膜由来の内殻ピークが現れたことを示している。表面の汚染具合を示す O $1s$ ピーク中の 531 eV 近傍の肩構造 [Fig. 2(c)] が、*in-situ* で劈開した $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の XPS 測定 [14] で見られるものと同程度の強度であることから、Se キャップによって Pr_2CuO_4 薄膜の表面が効率的に保護されたと言える。

4. ARPES で観測したバンド構造

Se キャップの除去後、 Pr_2CuO_4 の SC, non-SC 両薄膜試料の ARPES 測定を行い、Fig. 3 に示すように明瞭なフェルミ面とバンド分散を観測することに成功した。Non-SC Pr_2CuO_4 薄膜では、ノードからホットスポット (反強磁性によって折りたたまれたブリルアンゾーンの境界とフェルミ面との交点) にかけて徐々にバンドギャップが開いていく様子が見られる [Fig. 3(b1),(b2)]。このギャップは反強磁性短距離秩序によるバンドの折り畳みの結果生じるもので、反強磁性擬ギャップと呼ばれる [15]。アンチノードに近づくると分裂した上側のバンドが下へ降りてきてフェルミ準位 (E_F) を横切るため、 E_F 直下に有限のスペクトル強度が生じる [Fig. 3(b3)]。その結果 Fig. 3(a) に示すフェルミ面は不連続的で、アンチノード周辺以外は不明瞭なものとなっている。一方、SC Pr_2CuO_4 薄膜ではホットスポットでのスペクトル強度が復活した結果 [Fig. 3(d2)] フェルミ面が連続的になっており [Fig. 3(c)], 反強磁性相関が強く抑制されていることがわかる。これらのことから、 Pr_2CuO_4 薄膜は反強磁性秩序と超伝導の競合状態にあり、成長条件

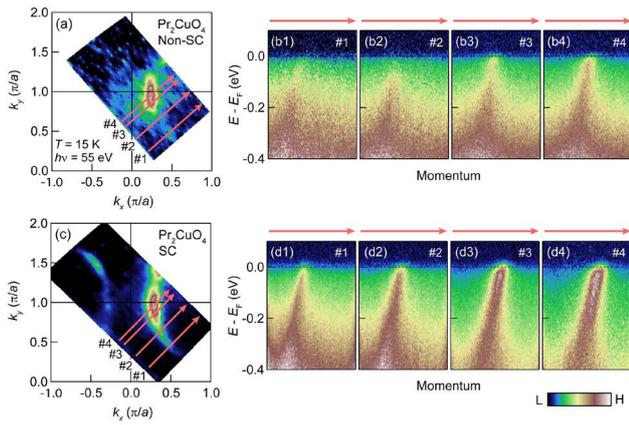


Figure 3 ARPES spectra of Pr_2CuO_4 thin films. (a) Fermi surface of non-SC Pr_2CuO_4 . (b1-b4) Band images taken along the cuts indicated in (a). (c) Fermi surface of SC Pr_2CuO_4 . (d1-d4) Band images taken along the cuts indicated in (c).

の違いから生じる酸素量の差によって競合のバランスが大きく変わるといことがわかる。

5. 電子ドーピング

Fig. 4(a) に SC 及び non-SC 薄膜試料の $E = E_F - 150 \text{ meV}$ における等エネルギー面をプロットした。Non-SC 薄膜は反強磁性秩序によってバンド構造が折り畳まれるため、Fig. 3 に示したようにフェルミ面の形が SC 薄膜と大きく異なるが、 $E = E_F - 150 \text{ meV}$ では反強磁性擬ギャップの影響が小さくなり、SC 薄膜と同様に (π, π) を中心としたホール的な等エネルギー面を示す。2 試料の等エネルギー面を比べると、ノードからアンチノードにかけて全体的に SC 薄膜の方が等エネルギー面の径が小さく、SC 薄膜の方が電子量が多いことが見て取れる。

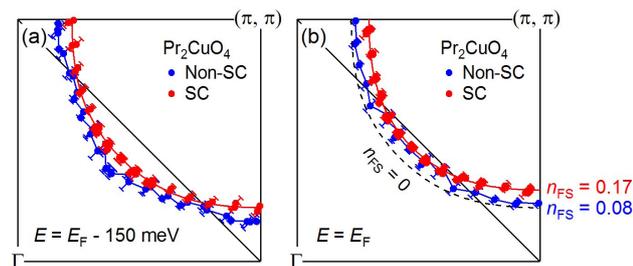


Figure 4 Constant-energy surfaces of Pr_2CuO_4 films. (a) Peak positions of momentum distribution curves at $E - E_F = 150 \text{ meV}$ for the SC (red dots) and non-SC Pr_2CuO_4 (blue dots with lines) films. A red curve represents constant energy surface of the SC film at $E - E_F = 150 \text{ meV}$ fitted to the tight-binding model. (b) k_F points of the SC (red dots) and non-SC (blue dots with lines) films determined as described in the text. The k_F points of SC films are fitted to the tight-binding model (red solid curve). The area of the fitted Fermi surface corresponds to the electron concentration n_{FS} of 0.17 and 0.08 for SC and non-SC films, respectively. For comparison, the Fermi surface for $n_{\text{FS}} = 0$ (dashed black curve), which is reproduced from fitted Fermi surface of the SC film by shifting the chemical potential, is also plotted.

次に、電子量をより定量的に見積もるため、各試料のフェルミ運動量 (k_F) を決定した。SC 薄膜の全運動量領域、non-SC 薄膜のアンチノード周辺については E_F 上の運動量スペクトルのピーク位置を k_F とした。また、スペクトル強度の弱い non-SC 薄膜のノードからホットスポットにかけては、Fig. 3 に示す運動量スペクトルにおける $E - E_F = 70 - 20 \text{ meV}$ の範囲のピーク位置を、直線的に E_F まで外挿することで k_F を見積もった。Fig. 4(b) に示すように、non-SC 薄膜では、ホットスポット近傍でフェルミ面が歪んでおり、反強磁性擬ギャップの影響を大きく受けていることが見て取れる。Non-SC 薄膜のフェルミ面の面積から Cu 原子あたりの電子ドーピング量 n_{FS} を見積もったところ、 $n_{\text{FS}} = 0.08$ という値が得られた。

一方 SC Pr_2CuO_4 薄膜については、Fig. 4(b) に示したように (π, π) を中心とした歪みの無いホールフェルミ面が得られ、常磁性の強結合モデル

$$\varepsilon - \mu = \varepsilon_0 - 2t(\cos k_x a + \cos k_y a) - 4t' \cos k_x a \cos k_y a - 2t''(\cos 2k_x a + \cos 2k_y a) \quad (1)$$

でフィットすることができた (a は格子定数、 t , t' , t'' はそれぞれ最近接、次近接、次々近接のホッピング積分、 ε_0 は化学ポテンシャル μ を基準としたバンドの中心エネルギーを表す)。このことから、SC Pr_2CuO_4 薄膜では反強磁性相関がフェルミ面に影響を与えないほど弱まっていることがわかる。フェルミ面の面積からは、 $n_{\text{FS}} = 0.17$ という電子ドーピング量が得られた。SC 薄膜のフェルミ面を元として化学ポテンシャルをシフトさせることで再現した $n_{\text{FS}} = 0$ (ハーフフィリング) のフェルミ面 [Fig. 4(b) の破線] と比較してみても、実験で得られた non-SC 薄膜、SC 薄膜のフェルミ面は (π, π) を中心としたホールフェルミ面の面積が小さく、どちらにも電子がドーピングされていることが見て取れる。

6. ノンドープ超伝導体の電子構造

今回測定した Pr_2CuO_4 薄膜には Ce がドーピングされていないので、ドーピングされた電子は酸素欠損によるものと捉えるのが妥当である。分解直線直上の弱い酸化雰囲気下で薄膜を成長することによって、頂点酸素の混入が防がれるだけではなく CuO_2 面または PrO 層の酸素が欠損したため、電子量が増加したと推測できる (Se 除去の段階での欠損の追加もあり得る)。そう考えると、より弱い酸化雰囲気下で成長した SC 薄膜でより大きな n_{FS} が観測されたことにも説明がつく。SC 薄膜でより反強磁性秩序が抑制されているというも、頂点酸素が取り除かれたことだけではなく、酸素欠損によって電子量が増えたことも影響している可能性がある。

SC 薄膜の $n_{\text{FS}} (= 0.17)$ は、従来 T' 型銅酸化物 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ で超伝導が観測されてきた Ce 量領域 $x = 0.13 - 0.17$ [16] にあり、ノンドープ超伝導薄膜の電子構造は Ce ドーピングした超伝導体と類似していると言える。本研究で

明らかになったように T' 型銅酸化物の電子ドーピング量は Ce 濃度では決まらず酸素欠損にも依存するので、電子状態を議論するにあたっては Ce 量ではなく実際の電子ドーピング量を基準にすることが重要である。

7. 総括

我々は、Se キャップによって薄膜表面を保護し、ARPES 測定直前に準備槽中でキャップを除去することで、T' 型銅酸化物ノンドープ超伝導薄膜 Pr₂CuO₄ の ARPES 測定に成功した。成長時の酸化雰囲気弱めることで Ce 置換なしでも超伝導が発現するようになる一方、フェルミ面の面積からは $n_{FS} = 0.17$ という電子量が得られ、Ce をドーピングした超伝導体と類似した電子構造を示すことがわかった。T' 型銅酸化物の電子量は酸素のノンストイキオメトリーにも依存するため、Ce 置換量ではなく実際の電子ドーピング量を元にして相図や電子状態の議論を進めることが重要である。

8. 謝辞

本研究における Photon Factory での ARPES 測定は、共同利用実験課題 (No. 2016G096) にて行われた。また、科学研究費補助金 (No. 15H02109) 及び日本学術振興会特別研究員奨励費 (No. 14J09200) の助成を受けた。

引用文献

- [1] D. J. Scalapino, Rev. Mod. Phys. **84**, 1383 (2012).
- [2] A. Tsukada *et al.*, Solid State Commun. **133**, 427 (2005).
- [3] Y. Krockenberger *et al.*, Sci. Rep. **3**, 2235 (2013).
- [4] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. B **49**, 15322 (1994).
- [5] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, Nature **337**, 345 (1989).
- [6] X. Q. Xu, S. N. Mao, W. Jiang, J. L. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. B **53**, 871 (1996).
- [7] P. K. Mang, O. P. Vajk, A. Arvanitaki, J. W. Lynn, and M. Greven, Phys. Rev. Lett. **93**, 027002 (2004).
- [8] M. Horio *et al.*, Nat. Commun. **7**, 10567 (2016).
- [9] H. I. Wei *et al.*, Phys. Rev. Lett. **117**, 147002 (2016).
- [10] D. Song *et al.*, Phys. Rev. Lett. **118**, 137001 (2017).
- [11] Y. Krockenberger, M. Horio, H. Irie, A. Fujimori, and H. Yamamoto, Applied Physics Express **8**, 053101 (2015).
- [12] S.-Y. Xu *et al.*, Nat. Phys. **8**, 616 (2012).
- [13] D. Liu *et al.*, Nat. Commun. **3**, 931 (2012).
- [14] T. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 4263 (1990).
- [15] N. P. Armitage *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 147003 (2001).
- [16] H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).

著者紹介

堀尾真史 Masafumi HORIO



チューリッヒ大学 博士研究員

e-mail: horio@physik.uzh.ch

最近の研究：銅酸化物，ルテニウム酸化物の角度分解光電子分光，共鳴軟 X 線散乱

趣味：旅行，テニス，読書

輿石佳佑 Keisuke KOSHIISHI

東京大学大学院理学系研究科 博士 2 年

e-mail: keisuke@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

中田勝 Suguru NAKATA

東京大学大学院理学系研究科 修士 2 年

e-mail: nakata@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

萩原健太 Kenta HAGIWARA

東京大学大学院理学系研究科 修士 2 年

e-mail: hagiwara@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

小林正起 Masaki KOBAYASHI

東京大学大学院工学系研究科 准教授

e-mail: masaki.kobayashi@ee.t.u-tokyo.ac.jp

堀場弘司 Koji HORIBA

高エネルギー加速器研究機構 物構研 准教授

e-mail: horiba@post.kek.jp

組頭広志 Hiroshi KUMIGASHIRA

高エネルギー加速器研究機構 物構研 教授

e-mail: hkumi@post.kek.jp

Yoshiharu KROCKENBERGER

NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 特別研究員

e-mail: yoshiharu.k@lab.ntt.co.jp

入江宏 Hiroshi IRIE

NTT 物性科学基礎研究所 量子電子物性研究部 研究主任

e-mail: irie.hiroshi@lab.ntt.co.jp

山本秀樹 Hideki YAMAMOTO

NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 部長

e-mail: yamamoto.hideki@lab.ntt.co.jp

藤森淳 Atsushi FUJIMORI

東京大学大学院理学系研究科 教授

e-mail: fujimori@phys.s.u-tokyo.ac.jp