

## 論文内容の要旨

論文題目: Photoemission study of Bi-cuprate high- $T_c$  superconductors  
in the lightly-doped to underdoped regions  
(希薄ドーピング領域からアンダードーピング領域にかけての  
Bi系銅酸化物高温超伝導体の光電子分光による研究)

氏名 田中 清尚

高温超伝導体の発見以来、従来のBCS理論を越える高温超伝導のメカニズムを理解するために多くの研究がなされてきた。高温超伝導では高い $T_c$ だけでなく様々な異常な物性を示すことが知られている。特に、高温超伝導体は超伝導の舞台と考えられている二次元の $\text{CuO}_2$ 面における電子濃度によりその物性を大きく変化させる。ホールがドーピングされていない母物質では反強磁性モット絶縁体であり、わずかなホールのドーピングで反強磁性相は消失する。その後、擬ギャップで特徴づけられる「異常」金属相、さらにホールがドーピングされるとフェルミ液体的な物性の振る舞いをする「通常」金属相となる。ホールのドーピングに伴うこれらの物性の変化を理解する上で、電子構造を明らかにすることは非常に重要である。

角度分解光電子分光法 (ARPES) は固体の電子のバンド構造を直接観測することができ、電子状態を探る上で非常に強力な実験手法である。Bi系高温超伝導体、特に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) はその高い転移温度 (~95 K) とへき開性の良さから ARPES には理想的な物質であり、これまでも超伝導ギャップの $d$ 波対称性、常伝導状態でのギャップなど重要な発見がいくつも報告されてきた。しかしこれまでの実験は、試料作成が困難であったために

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  のホール濃度が最適ドーブ付近の領域に限られ、広いホール濃度領域にわたる電子状態の系統的な理解には至っていない。近年、Sr サイトを La で置換するというまったく新しい手法が藤井らによって試みられ、モット絶縁体近傍の希薄ドーブ領域からアンダードーブ領域にかけての良質な  $\text{Bi}2212$  単結晶試料が作成可能となった。本論文では、この新しい試料を用いて希薄ドーブ領域からアンダードーブ領域にかけての ARPES 実験を行うことで、 $\text{Bi}2212$  におけるモット絶縁体から超伝導領域までの電子状態の変化を系統的に理解し、その物性を電子状態から解明することを目的とした。以下に本論分における研究結果の概要を示す。

## 1. ホールドーブによる電子状態の変化

キャリアのドーブにより、モット絶縁体からどのように超伝導へと電子状態が変化していくのかということは高温超伝導体のみならず物性物理学のもっとも基本的かつ重要な問題である。われわれは希薄ドーブ  $\text{Bi}2212$  の ARPES 実験により、運動量空間の  $(\pi/2, \pi/2)$  においてエネルギー位置がフェルミ準位に最も近づき、 $(\pi, 0)$  に向かって離れていく明瞭な下部ハバードバンド (LHB) を観測した。またホールのドーブに伴い、LHB がリジッドバンド的にフェルミ準位に向かってシフトし、 $(\pi/2, \pi/2)$  にバンドが到達するとともに超伝導が出現することを見出した。これは化学ポテンシャルがドーブと共にシフトしていくことを示唆している。このドーブによる電子状態の変化は過去に報告されている  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  (Na-CCOC) と類似している一方、LHB がアンダードーブ領域まで深いエネルギーにとどまっている  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) とは異なっている。また、momentum-distribution-curve (MDC) の解析により、energy-distribution-curve (EDC) では明確な準粒子ピークが観測されないものの、 $(\pi/2, \pi/2)$  近傍で化学ポテンシャルをよぎるバンドがあることがわかった。上述したような LHB のバンド分散とドーブによる電子状態の変化により、フェルミ準位でのスペクトル強度は  $(\pi/2, \pi/2)$  近傍から成長することになり、運動量空間で「フェルミアーク」の形状を与える。これらの結果は二次元モット絶縁体から連続的に  $d$  波超伝導につながっていく様子を示している。

## 2. 輸送現象との直接の比較

高温超伝導体の希薄ドーブ領域は、低温で局在的な輸送現象を示すにもかかわらず、室温では金属的な振る舞い ( $dp/dT > 0$ ) をすることが近年報告され、その異常な振る舞いから盛んに研究が行われている。希薄ドーブからアンダードーブ領域では、フェルミ準位での有限な状態は  $(\pi/2, \pi/2)$  近傍にしか存在しないため、輸送現象には主に  $(\pi/2, \pi/2)$  近傍が寄与することが予想される。従って、われわれは  $(\pi/2, \pi/2)$  近傍の ARPES スペクトルから散乱確率を直接導き、Drude の式に適用することで電気抵抗率との比較を行った。ここでキャリア数  $n$  はホール係数や熱起電力から導かれる面内のホール濃度  $\delta$  と同じであると仮定した。まず、アンダードーブ試料では ARPES で電気抵抗率をよく再現できることがわかった。ま

た希薄ドーブ試料では、金属的温度領域 ( $T > 100 \text{ K}$ ) では電気抵抗率をよく再現できるものの、局在的振る舞いを示す低温の領域 ( $T < 50 \text{ K}$ ) では、ARPES から導かれる散乱確率にほとんど変化がないために電気抵抗率を再現できないことがわかった。一方、フェルミ準位近傍のより詳細な温度変化の測定から、低温に行くにつれて状態密度が減る傾向が観測された。これは低温における輸送現象での局在的振る舞いが、散乱確率の発散によるものではなくギャップが空くことによるものであることを示唆している。このギャップの起源については Coulomb ギャップ等が考えられる。

### 3. 系による電子状態の違いと $t'$ の効果

同じ  $\text{CuO}_2$  面を持ちながら、高温超伝導体の系によってなぜ  $T_c$  が異なるのかということは高温超伝導における長年の大きな問題である。われわれは、異なる系における電子状態の違いを明らかにするため Bi 系 ( $\text{Bi2212}$ ) と La 系 ( $\text{LSCO}$ ) の希薄ドーブから超伝導までの広いホール濃度範囲の ARPES スペクトルの比較を試みた。希薄ドーブ領域で観測されるフェルミ面に沿ったバンド幅、 $(\pi, 0)$  でのエネルギー位置、さらにはフェルミ面の形状や化学ポテンシャルのドーブ依存の結果は、すべて  $\text{CuO}_2$  面内の次最近接のホッピングパラメータである  $t'$  が  $\text{Bi2212}$  のほうが  $\text{LSCO}$  より大きいと考えることで系統的に説明できることがわかった。この  $t'$  は結晶構造により決定されるもので、とくに面外にある頂点酸素による影響を受けやすい。われわれの結果は系による電子状態、さらには物性の違いには頂点酸素の役割が重要であることを示唆している。また最近のモンテカルロ計算により、超伝導のペアリングの相関が、 $t'$  が大きいほど大きくなることが報告されている。今後  $t'$  と  $T_c$  の関係の理論的解明が急がれる。また角度積分光電子分光スペクトル (AIPES) と  $(\pi, 0)$  での ARPES スペクトルのエネルギー位置が同じであることから、大きな擬ギャップは超交換相互作用  $J$  ではなく、 $t'$  であらわされるバンド構造によるものであることも明らかになった。

### 4. 化学ポテンシャルの温度変化

近年、内殻準位から見積もられる化学ポテンシャルのホール濃度依存性から、系によるフェルミ準位近傍の状態の違いに関する様々な情報が得られてきた。しかし、それらの実験は一定の温度で測定されたものであり温度依存があるかどうかは明らかでない。 $\text{Bi2212}$  は他の高温超伝導体に比べて表面が安定と考えられており、温度変化の測定にも最適である。そこでわれわれは広いホール濃度範囲における  $\text{Bi2212}$  の化学ポテンシャルの温度変化を測定した。結果として、内殻と ARPES で対応する非常に大きなシフトを観測した。そのシフトを化学ポテンシャルの温度変化と考えた場合、 $t$ - $J$  model や比熱や熱起電力などから見積もられるシフトと同様のホール濃度、温度依存性を示しているものの、その絶対値は大きいことがわかった。今回、内殻準位の温度変化において表面に由来すると考えられるヒステリシス的な振る舞いを観測しており、化学ポテンシャルの定量的な見積もりに関しては今後のさらなる研究を必要とする。また  $t$ - $J$  model と内殻準位の比較において、 $t'$  を考慮す

ることにより傾向を再現できることを見出した。

このように本研究によって、希薄ドーブからアンダードーブ領域の Bi2212 の電子状態が明らかになり、輸送現象を再現することに成功した。また、高温超伝導体の基本的な電子構造は次最近接のホッピングパラメータである  $t'$  によって特徴づけられているという新しい知見を得ることができた。 $t'$  と  $T_c$  との関係はいまだに明らかではないものの今後理論的解明が望まれる。