

論文内容の要旨

論文題目 High-resolution photoemission study of
electron-doped high-temperature superconductors
(和訳) 高分解能光電子分光法による電子ドーブ系高温超伝導
体の研究

氏名 池田 正樹

高温超伝導体は、学術的関心及び応用への期待から数多くの研究が行われている。高温超伝導体は、 CuO_2 面とブロック層を交互に積層した構造をとっており、 CuO_2 面にキャリア（ホール、電子）をドーブすることで超伝導が出現する。これまでホールドーブ系高温超伝導体の数多くの実験から超伝導機構が解明されてきたが、電子ドーブ系高温超伝導体は超伝導転移温度 (T_c) が低く、実験が困難であるため研究が遅れがちであった。しかし、電子ホール対称性の解明、さらには電子ドーブ系高温超伝導体のみがもつ興味深い特性の解明のためにも、電子ドーブ系高温超伝導体の研究は不可欠である。そこで本研究では、電子ドーブ系高温超伝導体の未解決問題に焦点をおいた。論文は、導入（第1章）から始まり、電子ドーブ系高温超伝導体の基礎物性及び背景（第2章）、さらに光電子分光法の原理（第3章）と続く。第4章では、電子ドーブ系高温超伝導体の特性を活かすことで、圧力による電子構造の変化を議論する。第5章では、電子ドーブ系高温超伝導体に独特のアニール効果の解明、さらにはアニール効果を利用して波数空間における超伝導の寄与についても議論する。第6章では、近年注目を浴びている高エネルギーキックの測定を行い、電子ドーブ系高温超伝導体とホールドーブ系高温超伝導体の違いを議論する。第7章では、近年合成された $\text{Y}_{0.38}\text{La}_{0.62}\text{Ba}_{1.74}\text{La}_{0.26}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YLBCO) を用いて、電子ドーブホールドーブ間の本質的な化学ポテンシャルのつびについて議論する。そして、第8章で全体の結論を述べる。以下に、本論文の研究成果の概要について示す。

1. 電子ドーブ系高温超伝導体の化学圧力効果

高温超伝導体の T_c は圧力をかけることで大きく変化するため、このときの電子構造の変化は

興味深い。しかし圧力をかけた状態で、電子状態を直接観測する手法である角度分解光電子分光法を行うことは装置の都合上困難である。そこで、一部のイオンをイオン半径が異なる別のイオンに

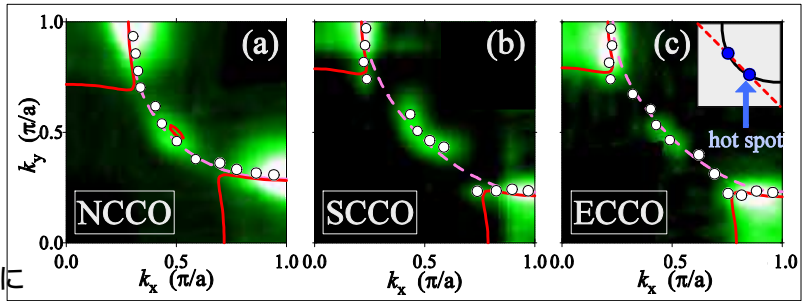


図 1. フェルミ面マップ。実線及び点線は反強磁性及び常磁性のバンドの計算結果である。

置換することで格子定数の大きさを
変える方法、つまり化学圧力に注目
した。電子ドーパ系高温超伝導体
 $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($Ln = Nd, Sm, Eu$) では、 Ln^{3+}
のイオン半径が小さくなると、面内の格子
定数が小さくなり、つまり化学圧力が大き
くなり、圧力下と同じ状態が実現する。そ
こでこれらの物質の角度分解光電子分光を
行い、圧力による電子構造の変化を観測した。

図 1 に、 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (NCCO) [$T_c = 22$ K],
 $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (SCCO) [$T_c = 16$ K],
 $Eu_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (ECCO) [$T_c = 0$ K] のフェル
ミ

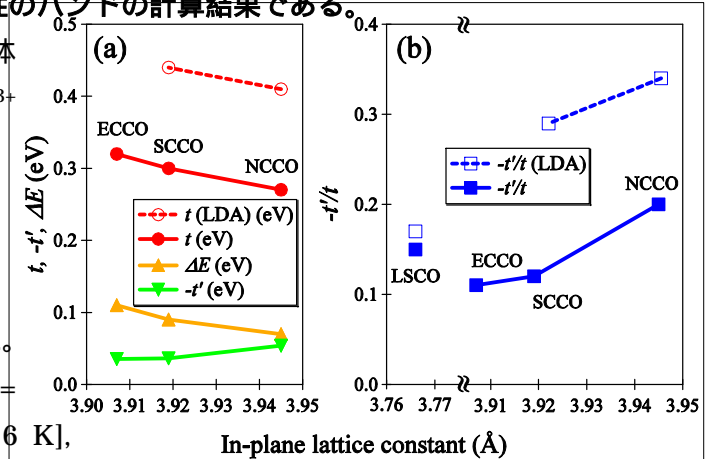


図 2. 化学圧力に対するタイトバインディングフィット及び LDA 計算の結果。

面の様子を示す。化学圧力が大きくなるに従い、フェルミ面の曲率が小さくなる様子がわかる。この様子は、図 2. (b) に示すようにタイトバインディング解析でも定量的に確かめることができた (t : 最近接原子間のホッピング、 t' : 第二近接原子間のホッピング、 $-t'/t$: フェルミ面の曲率)。さらに、局所密度近似 (LDA) 計算でもこの変化を再現することができた (図 2 の点線)。また、フェルミ面の曲率と超伝導転移温度の関係についても、過去に報告された理論計算の結果とも定性的に一致した [1]。図 3 に、図 1 の $(\pi/2, \pi/2)$ 付近のエネルギー分布曲線 (EDC) を示す。化学圧力が大きくなるに従い、反強磁性の効果によるギャップが開いてきた。反強磁性の効果は、タイトバインディング解析のパラメーター ΔE に対応し、化学圧力と共に反強磁性の効果が強くなる様子が定量的にもわかる (図 2. (a))。したがって、圧力をかけることで超伝導転移温度が変化する要因は、フェルミ面の曲率が変化し、 $(\pi/2, \pi/2)$ 付近で反強磁性の効果によるギャップが開くからだと考えられる。また、タイトバインディング解析において、 $(\pi, 0)$ 付近とノード付近でフィッティングの様子が異なった。これは、反強磁性の効果は波数依存性を持っているからだと考えられる。

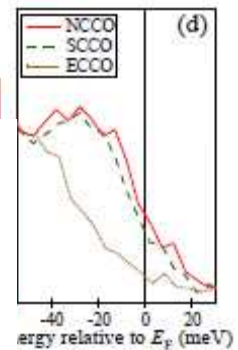


図 3. $(\pi/2, \pi/2)$ 付近のエネルギー分布曲線。

2. 電子ドーパ系高温超伝導体のアニール効果

電子ドーパ系高温超伝導体の T_c は、キャリアのドーパ量だけでなくアニール条件を变えることでも大きく変化する。また、電子ドーパ系高温超伝導体では、元素置換による電子ドーパだけでは超伝導は出現せず、アニールを行う必要がある。しかし何故、超伝導出現にアニールが必要であるのかわかっていない。この問題を解決するために電子ドーパ系高温超伝導体の角度分解光電子分光を行い、電子構造の変化を調べた。

図 4 に $Pr_{1.18}La_{0.7}Ce_{0.12}CuO_4$ (PLCCO) の as-grown の試料 (ag-PLCCO)、弱くアニールした試料 (wa-PLCCO)、十分にアニールした試料 (an-PLCCO) のフェルミ面及び、NCCO の

as-grown の試料 (ag-NCCO)、十分にアニールした試料 (an-NCCO) のフェルミ面を示す。as-grown の試料で開いていたフェルミ面上のエネルギーギャップは、アニールを行うことで、閉じていく様子がわかる。図 5 にギャップの大きさの指標となる leading edge shift の中点の波数依存性を示す。ag-PLCCO では、フェルミ面全体でギャップが開いている。そしてアニールを少し行うことでまず $(\pi, 0)$ 付近のギャ

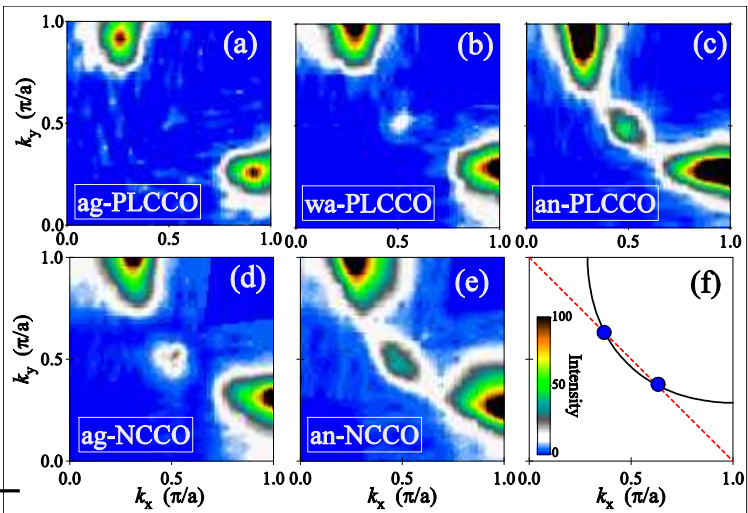


図 4. PLCCO 及び NCCO のフェルミ面。

ップが閉じ、十分にアニールを行うとフェルミ面全体でギャップが閉じる。また、ag-NCCO では、ギャップの振る舞いが wa-PLCCO と類似しており、十分にアニールすることでギャップがフェルミ面全体で閉じる。したがって、アニールによる効果は、as-grown の試料で開いていたギャップを埋めることである。また、ギャップが閉じていく様子と超伝導の関係に注目すると、ノード付近の反強磁性ギャップが閉じたときに超伝導が出現する。これは、ノード付近の電子状態が超伝導に大きく寄与していると考えられる。なお、近年のホールドープ系高温超伝導体の超伝導ギャップの異方性の研究から

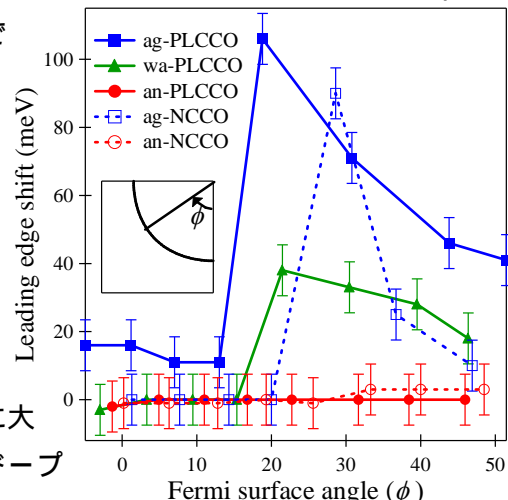


図 5. leading edge shift の波数依存性。

は [2]、ノード付近が超伝導に寄与していることが報告された。したがって、キャリアの種類によらずノード付近の電子状態が超伝導に大きな寄与していると考えられる。

3. 高温超伝導体のバンド分散における高エネルギーキック

近年、高エネルギー領域でキック構造 (高エネルギーキック) が観測され、様々なモデルを用いてこの起源の議論が行われている。しかし、議論のほとんどはホールドープ系高温超伝導体のノード付近についてのみ行われているため、電子ドープ系高温超伝導体の研究、さらにはより広い波数空間における研究が求められている。そこで、電子ドープ系高温超伝導体

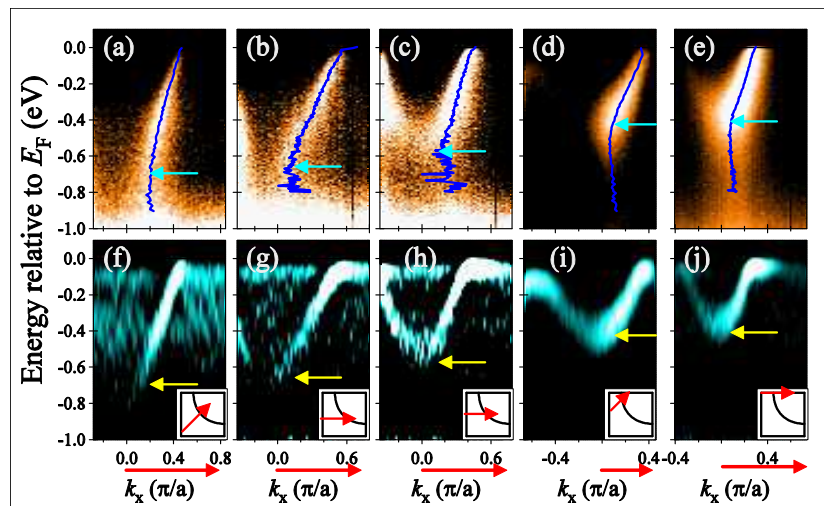


図 6. ARPES 強度プロットと 2 階微分。

NCCO を用いて様々な波数の高エネルギーキックの振る舞いを観測し、ホールドープ系高温超伝導体の結果と比較した。

図 6 に NCCO のバンド分散及び EDC の 2 階微分をとったものを示す。ノード付近のバンド分散から [図. 6(a)]、高エネルギーキックの位置がおよそ 0.7 eV であることがわかる。ホールド

ープ系高温超伝導体ではおよそ 0.3-0.4 eV であったため、より深いエネルギー位置にシフトしたと考えられる。図 7 に様々な波数における高エネルギーキックの位置を示す。(π, 0) 付近からノード付近に行くに従い、高エネルギーキックの位置が深くなっている。また、ホールドーピング系高温超伝導体の結果と比較すると [3]、0.3-0.4 eV だけ全体的に高結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。このシフトの大きさは内殻 X 線光電子分光から見積もられた化学ポテンシャルシフトの値に等しいため、高エネルギーキックは化学ポテンシャルの大きさだけシフトしていると考えられる。図 6 の EDC の 2 階微分に注目すると、高エネルギーキックのエネルギー位置は、(π, 0) 付近ではバンドの底に近く、ノード付近ではコヒーレント領域とインコヒーレント領域の境界に近い。

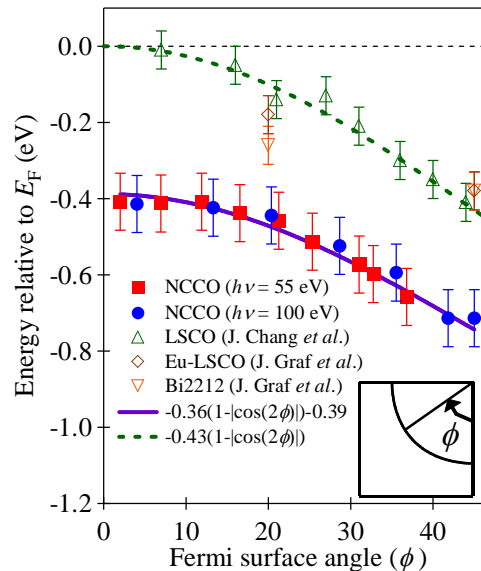


図 7. 高エネルギーキックの波数依存性。

4. Y系高温超伝導体における化学ポテンシャルのとび

高温超伝導体の母物質にホール（電子）をドーピングしたとき、化学ポテンシャルが価電子帯の頂上（伝導帯の底）に移動するかギャップ内に停滞するかについて数多くの議論が行われてきた。この様子は、ホールをドーピングしたときと電子をドーピングしたときの化学ポテンシャルの違い、つまりとびから求めることができる。しかし、これまでの化学ポテンシャルのとびの研究は、異なる結晶構造をとる La_2CuO_4 と Nd_2CuO_4 で行われ、非本質的な効果が含まれている可能性がある。この問

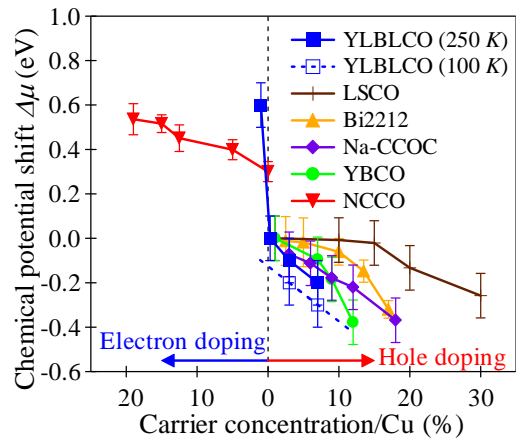


図 8. 化学ポテンシャルシフト。

題を解決するために、同じ結晶構造を保ちながらホールと電子をドーピングできる YLBLCO [4] の化学ポテンシャルのとびに注目した。

図 8 に YLBLCO 及び他の高温超伝導体の化学ポテンシャルシフトの様子を示す。化学ポテンシャルのとびは、 La_2CuO_4 と Nd_2CuO_4 ではおよそ 0.3 eV であったが、YLBLCO ではおよそ 0.8 eV である。このように違いが生じた理由としては、マデリングポテンシャルの違いが考えられる。また光学測定によると、YLBLCO の電荷移動ギャップの大きさは、1.4-1.7 eV であるので、ホール（電子）ドーピングにより、価電子帯の頂上（伝導帯の底）へ化学ポテンシャルは移動していない。しかし、間接ギャップであることを考慮に入れると、図 9 にまとめたバンドの模式図のように理解できる。

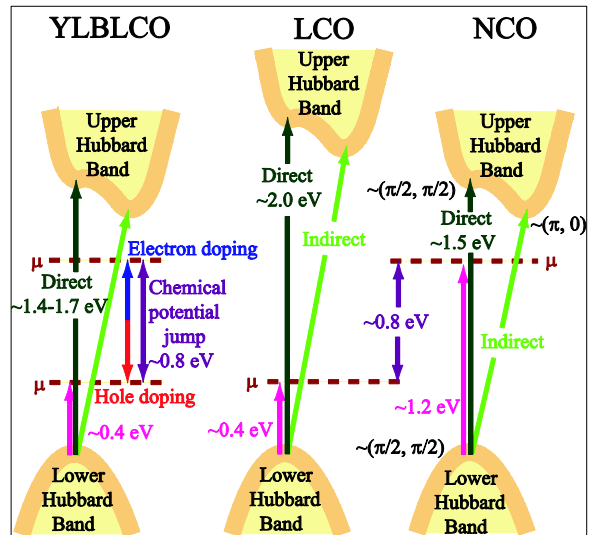


図 9. バンドの模式図。

[1] E. Pavarini *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 047003 (2001).

[2] W. S. Lee *et al.*, Nature **450**, 81 (2007). [3] J. Chang *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 224508 (2007).

[4] K. Segawa *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 100508 (2007).