# 高温超伝導体における電子構造の３次元性および その超伝導遷移温度への影響の解明

Soft x-ray angle resolved photoemission spectroscopy of $(Bi,Pb)_2Sr_2CuO_{6+d}$ high-Tc supercondutors

竹内　恒博[1)]，浜谷　陽一郎[1)]，大河内　拓雄[2)]，斎藤祐児[4)]

Tsunehiro TAKEUCHI,　Yoichiro HAMAYA,　Takuo OKOCHI,　Yuji SAITOH

[1)]名古屋大学　　[2)]原子力機構

銅酸化物高温超伝導体$(Bi,Pb)_2Sr_2CuO_{6+d}$(過剰ドープ，$T_c$ < 2K)に対して軟Ｘ線励起角度分解光電子分光を実施した．共鳴条件を満たす入射光（hv = 932eV 及び 952eV．それぞれ $2p^{3/2}$-3d および $2p^{1/2}$-3d に対応.）を用いることで，フェルミ準位近傍のエネルギーと運動量の分散関係およびフェルミ面を十分に観測できることを明らかにした．また，得られた結果は，紫外線励起角度分解光電子分光実験の結果と極めて良く一致していた．

キーワード：軟Ｘ線角度分解光電子分光，酸化物高温超伝導体、過剰ドープ試料、フェルミ面

## １．目的

角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy; ARPES) は物質の電子構造を直接決定できる強力な実験手法である．近年，銅酸化物高温超伝導体においても３次元的な電子構造が報告された.我々の研究グループでも真空紫外光領域の励起光を用いた ARPES (VUV-ARPES)により，Bi 系酸化物高温超伝導体の３次元的バンド分散を確認している．3 次元的バンド分散が観測される高温超伝導体は，最大の超伝導転移温度から著しく低下した超伝導転移温度を示す．このため３次元的バンド分散は超伝導転移温度を抑制している可能性が示唆される．

しかし，VUV-ARPES では光電子の脱出深さ(平均自由行程)が 10Å以下であり，その実験結果は表面の状態に極めて敏感である．また，終状態のエネルギーがそれ程大きくないことから，ポテンシャルの影響を受ける可能性があり，結果として，ARPES スペクトルが始状態を直接反映していない可能性もしばしば指摘される．したがって，VUV-ARPES 以外の方法を用いて，VUV-ARPES により明らかにされた３次元的電子構造を検証することが望ましい．

我々は，バルク敏感かつ終状態効果の少ない軟 X 線 ARPES を行うことで，VUV-ARPES の結果を検証できると考えた．ただし，軟 X 線を励起光として用いた場合には，真空紫外光を用いる場合と比べて著しくイオン化断面積が減少することから，高輝度の入射光が得られるビームラインを利用し，共鳴条件を利用する必要がある．また，これまでに酸化物高温超伝導体に関する軟Ｘ線角度分解光電子分光測定の報告は多くなく，上記の条件（高輝度軟Ｘ線ビームラインの利用と共鳴条件の利用）を用いることで，実際に３次元性を議論するに十分なデータが得られることを確認する必要がある．

そこで，本研究では，Spring-8 に設置された高輝度高分解能ビームライン BL23SU において，軟Ｘ線角度分光光電子分光を実施し，VUV-ARPES で最も頻繁に用いられている Bi 系酸化物高温超伝導体$(Bi,Pb)_2Sr_2CuO_{6+d}$の電子構造を測定した．

## ２．方法

測定に用いた単結晶試料はフローティング・ゾーン炉により作製した．超伝導遷移温度 $T_c$ が 2K 以下になるように，１気圧酸素雰囲気下 400°C で試料をアニールした．超伝導遷移温度 $T_c$ は SQUID 磁束計を用いて磁化率（パウリの常磁性から完全反磁性への転移）を測定することで決定した．得られた試料に対して，軟Ｘ線角度分解光電子分光実験を SPring-8 の軟Ｘ線ビームライン BL23SU に設置された高分解能角度分解光電子分光装置を用いて実施した．超高真空チェンバー内で試料を劈開することで得た清浄表面に軟Ｘ線照射し，角度分解光電子分光スペクトルを測定した．入射光は $Cu2p^{3/2}$-3d に相当する $h\nu$ –W.F. =932eV および $Cu2p^{1/2}$-3d に相当する $h\nu$ –W.F. =952eV を用いた．比較の為に，非共鳴条件の入射光 $h\nu$ –W.F. = 925eV を用いた測定も実施した．

## ３．研究成果

図１に$(Bi,Pb)_2Sr_2CuO_{6+d}$に対して $h\nu$ –W.F. = 925, 932, 952eV にて測定したフェルミ順位近傍の角度分解光電子スペクトルを示す．測定角度が同一でも $k_z$ 成分が異なることから，$k_z$ の値に比較的鈍感であると考えられる $(k_x, k_y)=(0.7\pi, 0.08\pi)$の波数を選択した．$h\nu$ –W.F.＝932 eV （$Cu2p^{3/2}$-3d 共鳴）を用いた場合の フェルミ順位（$E_F$）での強度は $h\nu$ –W.F.＝ 925 eV （非共鳴条件）を用いた場合の強度と比較して約 5 倍に増加していることがわかる．また，$h\nu$ –W.F.＝ 952 eV （$Cu2p^{1/2}$-3d 共鳴）においても非共鳴条件と比較して約 2 倍の光電子強度の増加を確認した．これらの実験結果から，共鳴条件を利用することで，測定時間を 1/2〜1/5 に低減できることがわかる．

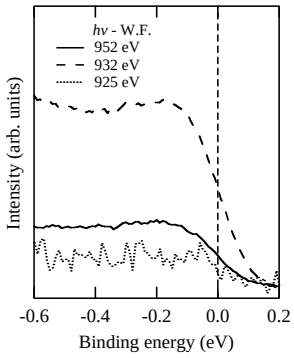


図１　$(k_x, k_y)=(0.7\pi, 0.08\pi)$における角度分解光電子分光スペクトル．共鳴条件（hv-W.F.=932, 952 eV）でスペクトル強度が増大している．

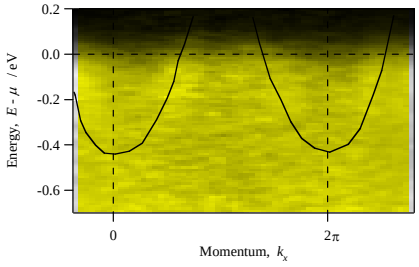


図２　角度分解光電子分光強度のイメージ像．測定は，$k_y$ = 0, $T$ = 40 K, $h\nu$-W.F. = 932 eV で行った．コントラストから，明瞭に $E$-**k** 分散が観測できる．曲線はガイドラインである．

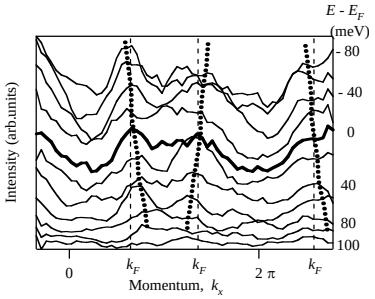


図３　図２に示したスペクトル強度 $I(\mathbf{k},E)$から抜き出した MDC 曲線．ピークを与える波数がエネルギーと供に変化している．これらの MDC 曲線から，$E$-**k** 分散を定量的に決定した．

図２および３に共鳴条件（$h\nu$ –W.F.＝932 eV）で測定した軟Ｘ線光電子分光強度マッピング $I(\mathbf{k}, E)$ とその等エネルギー切断スペクトル（momentum distribution curves; MDC）をそれぞれ示す．フェルミ順位近傍の電子（準粒子）のエネルギー固有値が波数 **k** とともに変化していることが明瞭に観測できる．また，MDC スペクトルからは，フェルミ波数 $k_F$ を正確に決定できることがわかる．

図４にフェルミ順位におけるスペクトル強度 $I(\mathbf{k},E_F)$を $k_x$-$k_y$ 平面にプロットした画像を示す．画像には，VUV-ARPES で決定したフェルミ面も記載した．フェルミ順位における MDC のピーク波数から実際にフェルミ面を導出したところ，VUV-ARPES で決定したフェルミ面と誤差範囲内で一致することを確認した．

以上に示した結果から，軟Ｘ線角度分解光電子分光でも酸化物高温銅超伝導体のフェルミ順位近傍のバンド構造を解明できることが明らかになった．

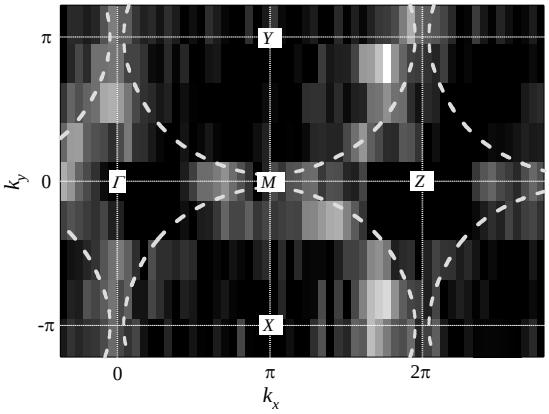


図４　フェルミ準位近傍におけるスペクトル強度（-20 < $E$-$E_F$ < 20 meV の領域で積分）を運動量の関数としてマッピングしたイメージ像．測定は，$T$ = 40 K, $h\nu$-W.F. = 932 eV で行った．点線は VUV-ARPES で決定したフェルミ面であり，ほぼ同じ形状のフェルミ面が得られていることが確認できる．

## ４．結論・考察

本研究により得られた結果により，軟Ｘ線を励起源とした角度分解光電子分光を用いることで銅酸化物高温超伝導体のフェルミ準位近傍の電子状態を精度良く観測できることが明らかになった．今後，軟Ｘ線角度分解光電子分光測定を用いて，電子構造の３次元性の解明に繋がる研究が期待できる．しかし，現状では，十分な S/N 比の角度分解光電子分光スペクトルを測定するためには共鳴条件を利用することが必須であり，このことは $k_z$ を連続的に変化させることが困難であることを意味している．３次元的バンド分散を解明するためにはいくつかの異なる励起光を用いた測定を行う必要がある． $k_z$ を連続的に変化させることが困難である事実は，軟Ｘ線角度分解光電子分光では酸化物高温超伝導体の３次元的なバンド分散を解明することが困難であることを意味している．しかしながら，Cu2p-3d 共鳴を生じる条件は２つ（hv-W.F. = 932 eV, 952 eV）あることから，少なくとも，２つの異なる $k_z$ における測定は可能である．これらの条件を利用しバンド分散を詳細に観測すれば，３次元性の有無を確認することは可能であると考えている．