# 超伝導できない超伝導電子

## ~超伝導温度より遙か高温から存在する超伝導電子の発見~

#### 極限コヒーレント光科学研究センター 近藤 猛、辛 埴

#### 研究の背景

超伝導を阻害する擬ギャップが生じる波数領域は、アンチノード近傍に限定され(図3参照)、アンチノードから遠ざか る波数では、電子対ギャップがスペクトルを支配する[1]。しかし、ギャップが小さくなるノード近傍の電子状態の詳細 は、活発な研究と議論がなされてきたにも関わらず、未解決であった。この問題を解決するため我々は、レーザー (hv=7eV)を励起光として用いる角度分解光電子分光(ARPES)実験を行った。この手法では、エネルギー分解能が、従来 の He 放電管や放射光を用いた実験(dE~10meV)に比べて、一桁近く向上(dE~1meV)するため、ノード極近傍の微細なエ ネルギーギャップでも精密に測定できる[2]。さらに、低エネルギー光源の特徴として、励起された光電子が固体内で散 乱されにくく、平均自由行程が長いため、バルク敏感性が良い。不完全な表面に由来する2次的な散乱にも左右されにく く、本質的に鋭い準粒子ピークが得られるため、ギャップの精密解析が可能となる。これまで、銅酸化物高温超伝導体に おけるノード近傍のエネルギーギャップは、一般的な超伝導体と同じく、BCS 関数に従い T。で閉じる温度変化を示し、 ノードを中心とする広い波数領域で、T。を堺にフェルミアークが形成される、と解釈されてきた[3]。我々は、分解能が 抜群に優れるレーザーARPES を活用することで、これとは全く異なるギャップ状態をノード近傍で観察したので紹介す る[4]。

#### 2. 実験結果

図 1(b)に、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub> (Bi2212)の最適ドープ試料(OP93K, Tc=93K)を用いて低温(T=10K)で測定した様々なフェルミ波数のス ペクトルをプロットする。(ギャップサイズを正確に見積もるため、 EFを境に反転させたスペクトルを生スペクトルに足し合わせる "対 称化"を施し、フェルミ分布関数によるカットオフを除去して示し ている[5]。) d 波ギャップ対称性に従い、ノード(+45°)からアンチ ノード(φ=0°)へ向かって、単調にギャップサイズが増大する。図1 (c)には、T=T。まで温度を上げて測定した結果を並べて示す。驚くべ きことに、T=T。においても、低温の結果と同じく、ノード一点での みギャップがゼロとなる d 波対称性が維持されることが分かった。

温度を Toよりさらに高く上げて行くと、電子散乱が激しくなるこ とを反映して、スペクトルの幅が増大する。このとき、ギャップサ イズの小さなノード極近傍のフェルミ波数では、スペクトル形状が 急速に1ピーク構造へと変化し、ピーク位置[ $\mathcal{E}_{neak}(T)$ ]がゼロへ急 落する特異性が見られる。一方、アンチノードへと接近してギャッ プが大きくなるにつれ、 $\mathcal{E}_{peak}(T)$ はノード極近傍とは違う滑らかな 変化を見せるようになり、 $\mathcal{E}_{neak} = 0$ となる温度も上昇する。十分に 大きなギャップサイズが得られる  $\phi ~ 20^{\circ}$ にまでアンチノードに接近 すると、 $\mathcal{E}_{peak}(T)$ は~135Kでゼロとなる BCS 型関数を描くようにな る。

上記する現象を理解する上で、一粒子スペクトル関数は、ギャッ プを有しつつも、(装置分解能等の外因的要因では無く)本質的に1 ピーク構造を持ち得ることを忘れてはならない。つまり、 $\mathcal{E}_{neak}$ は "真の"エネルギーギャップ(Δ)を過小評価し得る、ということ む幅広い波数(21°≤φ≤45°)で測定したスペクトル。



図1:超伝導温度でも保護される d 波ギャップ対称 性。(a) Bi2212 の結晶構造、ARPES 測定、及び観測さ れるBi2212のバンド構造を模式的に示す。また、右上 には模式的フェルミ面と測定したフェルミ波数を色丸 で記す。(b,c) それぞれ T=10K と T=T。で、ノードを含

だ。この点を踏まえて、観察された  $\mathcal{E}_{peak}(T)$ の特異的方位依存性を、以下のように説明できる。電子対ギャップは波数に よらず~135K で閉じるものの、温度上昇に伴うスペクトル幅の増大を反映して、ギャップの小さなノード極近傍のスペ クトルは、135K 以下にも関わらず、1ピーク構造( $\mathcal{E}_{peak} = 0$ )へ変化する。ノードから離れてギャップが大きくなると、 1ピーク構造へと変化する温度も上昇する。スペクトル幅と比較しても十分にギャップが大きくなる波数( $\phi < 20^\circ$ )では、 スペクトルのピーク位置を追う解析からでも本質的なギャップ関数[ $\Delta(T)$ ]が抽出出来るため、~135K にオンセットを持 つ Bi2212 本来の BCS 型ギャップ関数が、 $\mathcal{E}_{peak}(T)$ によって再現されるようになる。



図2:スペクトルエッジのシフトで示される、~135K まで持続する *d* 波的エネルギーギャップ。(a-d)ノード近傍のフェルミ波数 ((e)挿入図中の色丸)において、10Kから175Kまで、微細な温度間隔で測定した ARPES スペクトル。(a-d)で示すスペクトル のエッジエネルギー(: $\epsilon_{LE}(T)$  (a-d)中の矢印)を温度の関数として示す。高温領域のデータに対して fitting した直線( $\epsilon_{line}$ )を、低温ま で外挿して赤破線で示す。(f)、(g)、及び(h)の下のパネルに、 $\epsilon_{line}(T) \geq \epsilon_{LE}(T)$ の差分を見積もっている。そのオンセット温度 (~135K)を緑矢印で記す。

この主張を実証するため、ギャップの開閉を判断するもう一つの手法を用いて議論する。図2に、ノード点を含め4つ のフェルミ波数で測定したスペクトルの詳細な温度変化を、ピーク強度で規格化してプロットする。ここでは、フェルミ 分布関数によるカットオフを取り除く対称化操作を施さずに、生データのまま示している。ギャップの温度変化を調べる ため、スペクトル強度が 1/2 となるスペクトル端のエネルギー位置[ $\mathcal{E}_{LE}$ ;図2(a-d)中に記す矢印]]に着目する。 $\mathcal{E}_{LE}$ は、 フェルミ分布関数と、スペクトルが持つエネルギーギャップの有無によって決まる。図2(e)に、ノードで得られる $\mathcal{E}_{LE}$ の温度変化をプロットする。ギャップが無いノードでは、スペクトルの形状がフェルミ分布関数に支配されることを反映 して、 $\mathcal{E}_{LE}$ が温度に比例する結果が得られる。このことから、 $\mathcal{E}_{LE}(T)$ が直線から外れる振る舞いからギャップが開いた と判断でき、その開始温度からギャップ温度が正確に決まる。ノードから離れ、ギャップの開く波数で得られた $\mathcal{E}_{LE}(T)$ が直線から外れ、低温領域で大きく湾曲した振る舞いとなる。ギャップ温度を見積もるため、高温領域の直線的振る舞い を最低温まで外挿し( $\mathcal{E}_{Ine}(T)$ :赤色点線)、 $\mathcal{E}_{LE}(T)$ との差分スペクトルを調べた(図2(f-h)の下図)。ノード以外のすべて の波数で、ギャップの開く温度が~135Kと見積もられることが分かる(緑矢印)。この結果は、 $\phi$ =45°の波数一点でのみ ギャップがゼロとなる電子対ギャップが、 $T_{c}$ よりも約1.5倍高い温度で発現することを意味する。

以上の結果を、図3に概略図を用いてまとめる。*d* 波超伝導体の象徴である、波数一点でギャップゼロとなるノード状態が、超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)ではなく、それよりも約1.5倍も高い温度(T<sub>pair</sub>)まで持続することが見出された。フェルミアークが T<sub>c</sub> で出現するとこれまで誤解されてきた要因は、データ精度の制約によってギャップ温度を過小評価したことに由

来する。本研究では、レーザーARPES を用い ることで、超高分解能でかつノイズレベルの低 い高統計なデータ測定が可能となり、これまで 未開拓であったノード近傍の詳細な電子対 ギャップ状態が明瞭に示されたと言ってよい。

### 3. 今後の展望

最後に、アンチノード近傍で発達する擬 ギャップの起源について言及する。銅酸化物高 温超伝導体の不足ドープ試料では、走査型トン ネル顕微鏡を用いた実験から、格子状に電子の 局所的状態密度が配列した模様(チェッカー ボードパターン)が観測されている。これまで の研究から、チェッカーボードパターンの周期 性と擬ギャップの値に相関が有ること、チェッ カーボードが観測されるエネルギーギャップの 平均値が ARPES で観測される擬ギャップの大 きさと一致すること、また、このチェッカー ボードパターンが擬ギャップと同じ温度(**T**\*)で



図3: (a) 電子対ギャップが、波数によらず同じ温度で閉じる振る舞い を示す模式図。最低温度でノードー点を持つ d 波的ギャップ(b)が、超伝 導温度( $T_{o}$ )より約 1.5 倍も高い電子対ギャップ温度( $T_{pair}$ )まで持続する実 験結果(c)を描いている。擬ギャップは  $T_{pair}$ よりもさらに高温の  $T^*$ で発現 するため、 $T_{pair} < T < T^*$ の温度領域でフェルミアークが出現する(d)。(a) の挿入図において、電子対ギャップが  $T_{c}$ より高温の  $T_{pair}$ から発生し、 BCS 型関数に従って温度変化する振る舞いを示す。

消失することが報告されている。これらの報告から、擬ギャップが、チェッカーボードパターンで特徴づけられる秩序状態の発生に伴い形成されるエネルギーギャップであることが強く示唆される。より最近になって、不足ドープ試料を用いた X線散乱実験から、電荷秩序が T。以上の高温から発達し、超伝導を阻害する振る舞いが確認された[6]。この電荷秩序と、上記するチェッカーボードパターン、及び擬ギャップとの相互関係は、研究者間でその解釈に違いが有り、今後更なる探求が求められている。

#### 謝辞

本研究は東京大学物性研究所の近藤研究室、辛研究室、豊田工業大学の竹内恒博教授、名古屋大学の坂本英城君(大学 院博士課程)、東京工業大学の笹川崇男准教授、及び東京理科大学の遠山貴巳教授との共同研究として行われました。皆 様に感謝申し上げます。

- [1] T. Kondo et al., Phys. Rev. Lett. 111, 157003 (2013).
- [2] T. Kiss et al., Rev. Sci. Instrum. 79, 023106 (2008).
- [3] W. S. Lee et al., Nature 450, 81 (2007).
- [4] T. Kondo et al., Nature Communications 6, 7699 (2015).
- [5] M. R. Norman et al., Nature 392, 157 (1998).
- [6] J. Chang et al., Nat. Phys. 8, 871 (2012).