

顕微 ARPES による銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップ不均一性の可視化

宮井雄大¹, 岩澤英明^{2,3}¹ 広島大学 大学院 先進理工系科学研究科, ² 量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター, ³ 量子科学技術研究開発機構 NanoTerasu センターVisualization of superconducting gap inhomogeneity in high- T_c cuprate superconductor using micro-ARPESYudai MIYAI¹, Hideaki IWASAWA^{2,3}¹ Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, ² Synchrotron Radiation Research Center, National Institutes for Quantum Science and Technology (QST), ³ NanoTerasu Center, National Institutes for Quantum Science and Technology (QST)

Abstract

本稿では、高分解能角度分解光電子分光 (ARPES) とマイクロスケールの空間分解能を有する顕微観察技術を融合したマイクロ ARPES を用いて、銅酸化物高温超伝導体における超伝導ギャップの空間的不均一性を可視化・解析した最新の成果を報告する。局所的なドーピングのばらつきとの関連が示唆される物理量について、その空間分布および定量的な評価を行い、超伝導ギャップとの相関を明らかにすることで、材料設計への応用可能性を示した。

1. はじめに

強相関電子系物質では、複数の相や秩序が競合・共存するため、わずかな組成変化や外場の入力により、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果といった劇的な量子創発現象が発現することが知られている。これらの現象の起源には、電子間の強い相互作用が深く関与していると広く考えられている。また、量子現象の発現に伴い、空間的に不均一な電子状態がさまざまな空間スケールで支配的に現れることが知られている。この「電子の自己組織化」と呼ばれる現象の理解は [1], 巨視的物性の起源を解明するうえで重要な鍵である。たとえば、典型的な強相関電子系物質である銅酸化物高温超伝導体では、走査型トンネル顕微鏡/分光 (STM/STS) によって、ナノスケールでのギャップの空間不均一性が報告されている [2,3]。しかし、STM/STS によって直接得られる情報は、波数空間上で積分された電子状態に限定されることに注意が必要である。一方、角度分解光電子分光 (ARPES) は、「波数分解」された電子状態 (電子バンド分散やフェルミ面など) を直接観測可能な手法である [4]。この波数選択性を活用することで、銅酸化物高温超伝導体における超伝導ギャップの d 波的な振る舞いを直接観察することが可能となる [5,6]。したがって、高いエネルギー分解能と高い空間分解能を備えた ARPES を用いることで、銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップの実空間と波数空間での振る舞い、およびそれらの関係性を明らかにすることが期待される。しかし、これらの要件を同時に満たすことは依然として挑戦的な課題である。

従来、ARPES の空間分解能はミリメートルスケール程度と低く、空間平均された電子状態の情報しか得られな

かった。しかし、近年、高い空間分解能を備えた「顕微 ARPES」装置の開発が進み、局所領域の電子状態を観察することが可能となってきた [7]。なお、顕微 ARPES は空間分解能に基づいて区別され、「マイクロ ARPES」や「ナノ ARPES」と呼ばれることもあり、前者はエネルギー分解能に優れ、後者は空間分解能において優位性を持つ。このように、それぞれの特性を活用することで、強相関電子系物質の微視的性質を電子状態の観点から、さらに深く理解するための新たな道が拓かれつつある。

本稿では、エネルギー分解能に優れたマイクロ ARPES を用いることで、銅酸化物高温超伝導体における超伝導ギャップの空間的不均一性を可視化した研究について紹介する。また、膨大なデータを情報科学の手法で解析することにより可能となった物理定数間の統計的評価および相関解析についても述べる [8]。

2. 顕微 ARPES の概要

本研究で行った顕微 ARPES の実験配置を Fig. 1 (a), (b) に示す。本研究では、マイクロ集光した入射ビームを用いて、試料の水平方向 (X 軸) と垂直方向 (Y 軸) に沿って試料を機械的に走査し、実空間座標ごとに光電子スペクトルを逐一取得する走査型光電子顕微鏡 (SPeM: Scanning Photo Emission Microscopy) を基盤として、新たな実験手法の展開を試みた。

顕微 ARPES 実験は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-28A に設置されたマイクロ ARPES 装置を用いて行った。測定試料には、Bi 系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) の最適ドーブ試料 (超

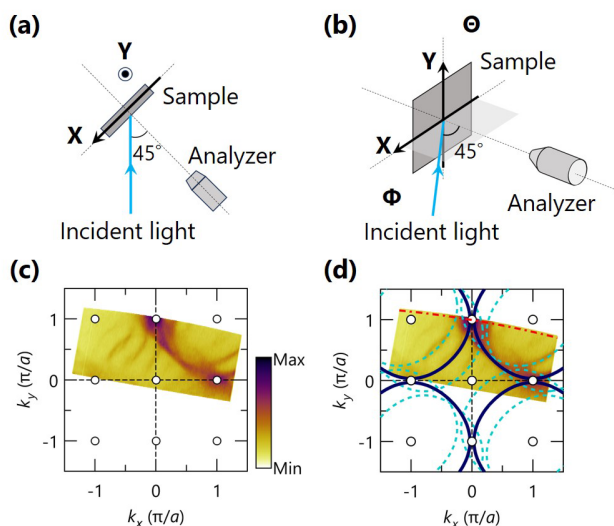


Figure 1 (color online) (a) and (b) Top and side views of the experimental configuration of present micro-ARPES experiments, respectively. (c) Observed Fermi surface map of Bi2212. (d) Schematic illustration of the Fermi surface of Bi2212, where solid and dashed curves indicate the main CuO₂ band and their first diffraction replicas, respectively.

伝導転移温度: $T_c = 92$ K) を用いた。測定は、試料温度を $T = 7.5$ K に設定し、超伝導状態 ($T < T_c$) にて行った。また、超伝導ギャップの観測とその顕微観察を実現するため、エネルギー分解能と空間分解能はそれぞれ 15 meV および $10 \mu\text{m}$ に設定した。

ここでは、「波数選択的な実空間マッピング」に着目した顕微 ARPES 実験を詳細に説明する。特定の波数を選択して実空間マッピングを行うためには、試料の方位（測定波数位置）を正確に把握する必要がある。光電子放出過程において、結晶内部の電子の波数と結晶外部に放出された光電子の波数は保存される（ただし、試料の鉛直方向は除く）。このため、結晶内部の電子の水平および垂直方向の波数 (k_x, k_y) は、光電子の水平および垂直方向の放出角度（試料の Y 軸および X 軸周りの回転角 ϕ および θ : Fig. 1(b) 参照）を用いて次のように表される：

$$k_x = \sqrt{\frac{2m_e E_k}{\hbar^2}} \sin \theta \quad (1)$$

$$k_y = \sqrt{\frac{2m_e E_k}{\hbar^2}} \cos \theta \sin \phi \quad (2)$$

ここで、 m_e は電子の質量、 E_k は光電子の運動エネルギー、 $\hbar$ はディラック定数である。また、簡略化のため、試料の面内回転角 ϕ は省略している。式 (1), (2) より、試料の二次元回転角を走査することで、光電子の二次元波数分布、すなわちフェルミ面や等エネルギー面を観測できることがわかる。

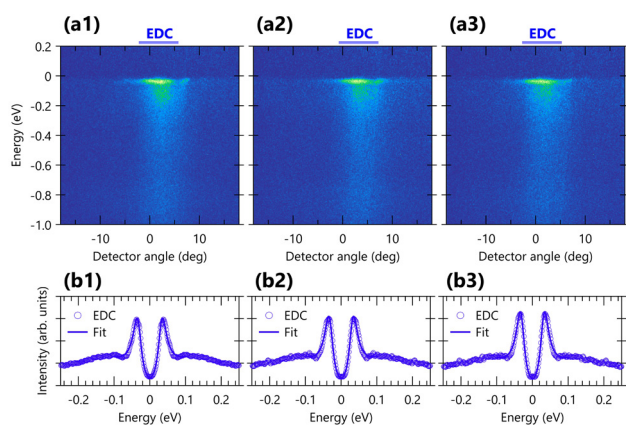


Figure 2 (color online) (a1-a3) ARPES intensity plots at several and different sample positions on the cleaved surface. (b1-b3) Symmetrized energy distribution curves (EDCs) with fits using a phenomenological spectral function.

実際に、本研究で観測した Bi2212 のフェルミ面を Fig. 1(c), (d) に示す。超伝導の舞台である CuO₂ 面内の Cu $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に由来するホール的なフェルミ面 (Fig. 1(d) の実線) が、ブリルアンゾーン境界を中心に存在することが確認できる。また、電荷供給層である BiO 層の格子不整合に伴う超周期構造により、複数のフェルミ面 (Fig. 1(d) の破線) が観測される [9]。なお、Bi2212 は一ユニットセルに CuO₂ 面を二枚含む二層系であるが、今回使用した比較的高い励起光エネルギーでは、二重層分裂は明瞭に観測されていない。このため、本研究では単一バンドとして取り扱う。このようにして、実験的に決定したフェルミ面を基に測定波数位置を正確に把握することが出来る。

本研究では、超伝導ギャップの不均一性を観測することを目的として、超伝導ギャップが最大値を取るアンチノード方向 (Fig. 1(d) の一点鎖線) に着目した。 d 波対称性を持つ超伝導ギャップは、ブリルアンゾーンの対角線方向（ノード方向: $(0,0)-(\pi,\pi)$ ）ではゼロとなり、一方で、ブリルアンゾーン境界付近（アンチノード方向: $(0,\pi)$ ）で最大値を示すことが知られている。

そこで、測定波数位置がアンチノード方向に対応するように試料の面内回転角を調整し、SPM 測定を行うことで「波数選択的な実空間マッピング」を実現した。以上をまとめると、本研究ではアンチノード方向の電子状態に着目し、アンチノード方向の電子状態に着目し、試料の水平および垂直方向の局所領域 ($150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$) を各 $10 \mu\text{m}$ ステップで実空間マッピングを実施した。

3. 超伝導ギャップの不均一性の可視化

3-1. 超伝導ギャップの不均一性の評価

Fig. 2 (a1-a3) は、試料表面の局所領域 ($150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$) 内の三つ任意の座標で取得したアンチノード方向における ARPES スペクトルを示している。測定位置が僅かに異なることで、スペクトル形状にも変化が生じていることが確認できる。次に、ARPES スペクトルか

ら、光電子強度のエネルギー分布曲線（EDC）を抽出した（Fig. 2(b1-b3)）。EDCは、フェルミ準位近傍のスペクトル強度の高い部分を中心に、特定の角度範囲（Fig. 2(a1-a3) 上部の実線）を積分して導出し、さらに、フェルミ準位に対してエネルギー方向で対称化することで得た。この対称化操作により、フェルミ分布関数による熱広がり（broadening）の効果を除去し、超伝導ギャップを精密に評価することが可能となる。このようにして得られた対称化した EDC から超伝導ギャップを定量化するために、以下に示す銅酸化物高温超伝導体研究で広く用いられている現象論的スペクトル関数を用いてフィッティングを行った [10]。

$$I_{\text{DOS}}(\omega) \propto \frac{\Sigma''(k_F, \omega)}{[\omega - \Sigma'(k_F, \omega)]^2 + \Sigma''(k_F, \omega)^2} \quad (3)$$

ここで、 $\Sigma(k_F, \omega)$ は相互作用の効果を反映する自己エネルギーである。本研究では、超伝導ギャップ Δ と一粒子散乱確率 Γ_1 を用いて、自己エネルギーを以下の現象論的なモデル関数として仮定した：

$$\Sigma(k_F, \omega) = -i\Gamma_1 + \frac{\Delta^2}{\omega} \quad (4)$$

実際には、エネルギーに依存しない定数項（ I_{CBG} ）およびエネルギーに比例する線形項（ $I_{\text{LBG}}(\omega) = a\omega$ ）の和をバックグラウンド（ $I_{\text{BG}}(\omega) = I_{\text{CBG}} + I_{\text{LBG}}(\omega)$ ）として仮定し、式 (3) に加えてフィッティングを行った。Fig. 2(b1-b3) におい

て、実験で得られた EDC（丸）が、フィッティング（実線）により非常によく再現できていることが分かる。なお、最近の詳細な ARPES 研究により [10]、式 (3) のスペクトル関数は銅酸化物高温超伝導体のスペクトル形状を再現するための最小モデルであり、より正確には、対破壊散乱 Γ_0 を加えたモデル関数を用いる必要があると指摘されている：

$$\Sigma(k_F, \omega) = -i\Gamma_1 + \frac{\Delta^2}{\omega + \Gamma_0} \quad (5)$$

ただし、 Γ_0 はフェルミ準位近傍で超伝導ギャップを埋めるように寄与するため、本研究では Γ_0 の効果が I_{CBG} に部分的に含まれていると仮定し、式 (3) に I_{CBG} を加えた式 (3)' を用いた。

$$I_{\text{DOS}} = \frac{\Sigma''(k_F, \omega)}{[\omega - \Sigma'(k_F, \omega)]^2 + \Sigma''(k_F, \omega)^2} + I_{\text{CBG}} \quad (3)'$$

このようにして、EDC から超伝導ギャップ Δ 、一粒子散乱確率 Γ_1 、および定数項 I_{CBG} の三つの物理定数を評価した。

3-2. 物理定数の空間マップ

前節で示した解析手法を用いて、試料表面の局所領域（ $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ）を実空間マッピングして得られた顕微 ARPES データを解析し、物理定数の空間分布を調べた。Fig. 3(a) は、試料表面の局所領域（ $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ）内

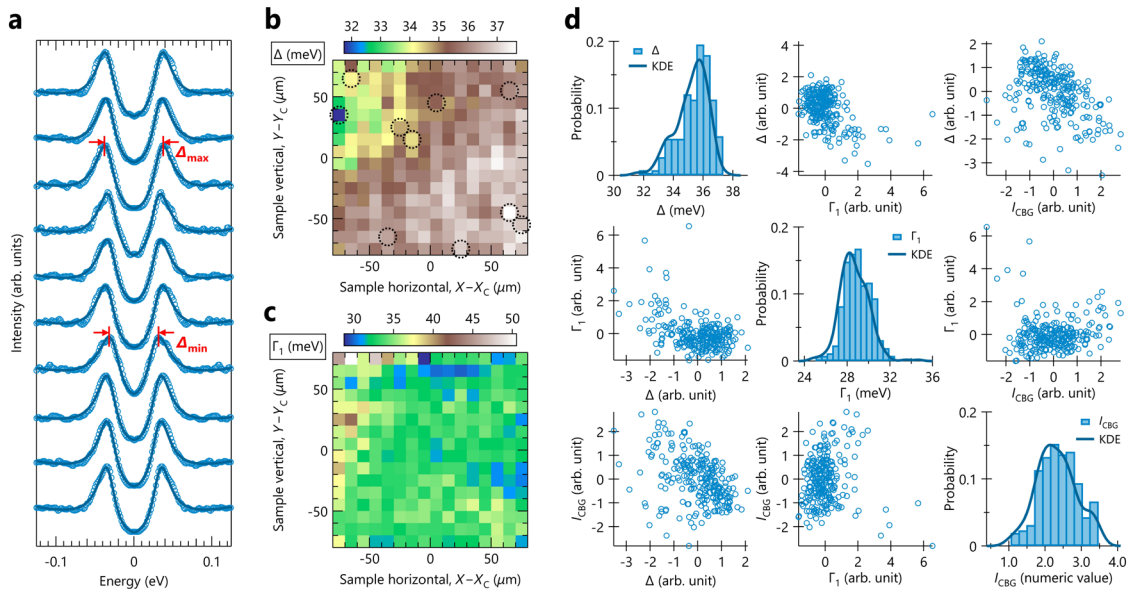


Figure 3 (color online) Exemplary symmetrized EDCs extracted from several points, with the fitted curves indicated by solid curves. (b) and (c) Spatial maps of the superconducting gap (Δ) and single-particle scattering rate (Γ_1), respectively. (e) Scatter-plot matrix for Δ , Γ_1 , and I_{CBG} , where I_{CBG} represents the constant background. Each off-diagonal plot in the matrix represents the correlation between two variables, while the diagonal plots, arranged from top-left to bottom-right, show the distribution of each variable as histograms, along with kernel density estimation (KDE). The scatter plots use standardized data, whereas the histograms are based on raw data.

の複数の座標 (Fig. 3(b) 上の黒破線) から抽出した対称化した EDC を示しており, 実験 (丸) とフィッティング (実線) の結果が良く一致していることが確認できる。注目すべき点は, 超伝導ギャップのサイズに対応するピーク位置が試料表面の位置によって変化していることである。この結果は, 超伝導ギャップに空間不均一性が存在していることを示している。

同様の解析をすべての顕微 ARPES データに対して適用して得られた, 超伝導ギャップと一粒子散乱確率の空間マッピングの結果を Fig. 3(b), (c) に示す。一見して, どちらの物理定数にも空間不均一性が存在していることが分かる。ここで, 超伝導ギャップのサイズに着目すると, 30 - 40 meV の空間分布を示しており, STM/STS で報告されている 20 - 70 meV のギャップ不均一性 [2] とは大きく異なることが分かる。この相違の起源として, 本研究の波数分解による結果は超伝導ギャップを強く反映しているのに対し, 波数空間で積分された STM/STS の結果は超伝導ギャップと擬ギャップの両者の寄与が含まれていることが考えられる。ただし, 顕微 ARPES と STM/STS では, 顕微の空間スケールの違いがある点にも注意する必要がある。

本研究で観測された超伝導ギャップのマイクロスケールでの空間的不均一性は, どのような起源によって生じたのだろうか。我々の研究グループが行った最近のレーザー顕微 ARPES を用いた研究では [11], 過剰ドーピングされた Bi2212 のノード方向において, フェルミ速度, フェルミ波数, および結合定数などのさまざまな物理定数において, 本研究と同様の長さスケールで空間的不均一性が観測されている。ここで, フェルミ波数はフェルミ面の大きさ, すなわちキャリア量 (Bi 系銅酸化物ではホールドーピング) に関わる指標であることから, 電子状態のマイクロスケールでの空間的不均一性が, 空間的なドーピング不均一性と関連していることが示唆される。実際に, 我々の予備実験においては, フェルミ面の大きさ (ホールドーピング) が, 試料位置によって異なる様子が観測されている。

本節では, 顕微 ARPES データの詳細な ARPES スペクトル解析によって, 物理定数の空間分布を可視化できることを示した。次節では, これらの解析結果をもとにして, 物理定数の統計評価や物理定数間の相関評価が可能となることについて述べる。

3-3. 物理定数の統計・相関評価

本研究で取得した顕微 ARPES データは, 256 個の ARPES スペクトルから構成されており, 前節で示したスペクトル解析によって, 超伝導ギャップ Δ , 一粒子散乱確率 Γ_1 , および定数項 I_{CBG} の三つの物理定数が, それぞれ 256 データ得られている。Fig. 3(d) はこれら三つの変数の散布図行列を示している。対角成分 (左上から右下) には各変数のヒストグラムが, 非対角成分には二変数の散布図が示されており, 各変数の統計分布と変数間の相関関係を視覚的に表現している。ヒストグラムの横軸には実験値を使用しているが, 散布図では標準化した値を用いてプロッ

トしている。標準化は, 分散 (データのばらつき) が異なる変数間の相関関係を正しく視覚的に捉えるために行ったものである。次に, 二変数間の相関関係を定量的に評価するため, ピアソン相関係数 (r) を算出した。また, 相関係数の統計的有意性を評価するため, p 値の検定も行った。その結果, Δ と Γ_1 の間には $r(\Delta, \Gamma_1) = -0.43$ ($p = 0.0$), Δ と I_{CBG} の間には, $r(\Delta, I_{\text{CBG}}) = -0.42$ ($p = 0.0$) という負の相関が確認された。一方, Γ_1 と I_{CBG} には, $r(\Gamma_1, I_{\text{CBG}}) = 0.0$ ($p = 0.7$) と有意な相関は見られなかった。ここで, p 値が 5% (0.05) 以下であれば, 得られた相関が統計的に有意であると一般的に判断される。一見すると, Γ_1 と I_{CBG} 間の p 値が高く見えるが, この結果はピアソン相関係数が直線的な相関関係の評価に適している一方で, 円形分布の評価が困難であることに起因していると考えられる。

以上の結果は, Γ_1 が電子の散乱確率, I_{CBG} が対破壊散乱 Γ_0 に関連したパラメータであることを踏まえると, 両者と超伝導ギャップ Δ の間に負の相関が存在することは合理的であると考えられる。このように, 実空間マップから得られた膨大な ARPES データを解析することで, 物理定数の統計評価や物理定数間の相関関係を評価することが可能である。この点は, 従来の ARPES にはない顕微 ARPES ならではの新しい活用方法であると考えられる。

最後に, 顕微 ARPES の研究展望について述べる。前節で述べたように, 本研究で観測された物理定数のばらつき (空間不均一性) は, 試料のドーピング量に由来している可能性が考えられる。言い換えれば, 本研究の顕微 ARPES の結果は, ドーピング量のわずかに異なる 256 個の試料を測定・解析したことに相当する。

従来, 系統的なドーピング依存性の研究を行う場合には, ドーピング量の異なる複数の試料を準備し, それぞれを計測するのが一般的であった。しかし, 大量の試料準備や計測が必要となる点が大きな障害となっていた。一方, 今回我々が提案した顕微 ARPES を基にした解析手法では, 単一の試料を大量の試料とみなして膨大な情報を抽出することが可能である。すなわち, 電子状態のコンビナトリアル解析が実現可能となる。本手法は, 様々な材料に広く適用可能であるため, 今後の物性研究において幅広く活用されることが期待される。

4. まとめ

本稿では, 顕微 ARPES と情報科学の手法を組み合わせた銅酸化物高温超伝導体における超伝導ギャップの不均一性の研究を紹介した。顕微 ARPES と STM/STS の比較において, 空間分解能や検出深さの違いだけでなく, 波数分解の有無による観測結果の本質的な違いが明らかになった。この特徴から, 顕微 ARPES は銅酸化物高温超伝導体のみならず, 波数依存性を示し, 空間的な不均一性を有する強相関電子系物質への広範な応用が期待される。

さらに, 情報科学の手法を活用することで, 空間マップから得られる膨大なデータを解析し, 物理定数の統計評価や相関解析を行った。本手法は, 特定の空間平均された情

報のみを評価する従来の ARPES に比べ、より正確な物理定数の評価を可能にするだけでなく、物理定数間の相関関係を解析できる点で優れている。つまり、本稿で提案した手法は、単一の試料から電子状態のコンビナトリアル解析を実現し、材料開発への応用も期待される。一方で、本研究では超伝導ギャップのような微細構造を精度良く評価するため、同一領域の測定を二度行い、経時変化によるエネルギー方向のシフトを検証するなど、試料の本質的な電子状態を測定するために細心の注意を払った。

今後は、本手法をさらに発展・応用し、銅酸化物高温超伝導体の電子状態に関連するさまざまな物理定数を評価することで、それらから構築される物理定数データ空間を探索する予定である。このデータ駆動型アプローチにより、超伝導転移温度に影響を与える鍵となる因子を特定することを目指している。

謝辞

本稿で紹介した研究は、産業技術総合研究所の石田茂之博士、吉田吉行博士、永崎洋博士、高エネルギー加速器研究機構の小澤健一教授、広島大学放射光科学研究所の島田賢也教授との共同研究により遂行された。本研究は、PF 共同利用実験課題 2024G568 とし、PF BL-28A で実施した。また、JST さきがけ (JPMJPR23J1)、防衛装備庁安全保障推進制度 (JPJ004596)、JSPS 科研費 (19K03749, JP19H05823)、JSPS 二国間交流事業 (120209941, 120239943) の助成を受けて遂行された。

引用文献

- [1] E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
- [2] K. McElroy, D. H. Lee, J. E. Hoffman, K. M. Lang, J. Lee, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197005 (2005).
- [3] W. O. Tromp, T. Benschop, J. F. Ge, I. Battisti, K. M. Bastiaans, E. V. Heumen, M. S. Golden, Y. Huang, T. Kondo, T. Takeuchi, Y. Yin, J. E. Hoffman, M. A. Sulangi, J. Zaanen, and M. P. Allen, *Nat. Mater.* **22**, 703 (2023).
- [4] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [5] B. O. Wells, Z. X. Shen, D. S. Dessau, W. E. Spicer, D. B. Mitzi, L. Lombardo, A. Kapitulnik, and A. J. Arko, *Phys. Rev. B* **46**, 11830 (1992).
- [6] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, and C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).
- [7] Hideaki Iwasawa, *Electron Struct.* **2**, 043001 (2020).
- [8] Y. Miyai, S. Ishida, K. Ozawa, Y. Yoshida, H. Eisaki, K. Shimada, and H. Iwasawa, *STAM* **25**, 2379238 (2024).
- [9] A. Mans, I. Santoso, Y. Huang, W. K. Siu, S. Tavaddod, V. Arpiainen, M. Lindroos, H. Berger, V. N. Strocov, M. Shi, L. Patthey, and M. S. Golden, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107007 (2006).
- [10] T. Kondo, W. Malaeb, Y. Ishida, T. Sasagawa, H. Sakamoto, T. Takeuchi, T. Tohyama, and S. Shin, *Nat. Commun.* **6**, 7699 (2015).
- [11] Hideaki Iwasawa, Tetsuro Ueno, Yoshiyuki Yoshida, Hiroshi Eisaki, Yoshihiro Aiura, and Kenya Shimada, *Phys. Rev. Res.* **5**, 043266 (2023).

(原稿受付日：2025 年 5 月 14 日)

著者紹介

宮井雄大 Yudai MIYAI



広島大学 先進理工系科学研究科
博士課程後期 3 年 (投稿当時)
〒 739-0046
広島県東広島市鏡山一丁目 3-2
e-mail: d220057@hiroshima-u.ac.jp

略歴：2025 年広島大学先進理工系科学研究科博士課程終了、2025 年スウェーデン王立工科大学博士研究員。理学博士。

最近の研究：角度分解光電子分光を用いた銅酸化物高温超伝導体の自己エネルギーの解析。

岩澤英明 Hideaki IWASAWA



量子科学技術研究開発機構 関西量子科学研究所 放射光科学研究センター 量子物性情報計測プロジェクト プロジェクトリーダー
〒 980-8572
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1

e-mail: iwasawa.hideaki@qst.go.jp

略歴：2008 年東京理科大学理学研究科物理学専攻博士課程修了、2008 年 - 2016 年広島大学放射光科学研究センター研究員 / 特任助教 / 助教を歴任、2016 年 - 2018 年 Diamond Light Source, Associate Beamline Scientist, 2018 - 2020 年広島大学理学研究科特任准教授、2020 年 - 現在 量子科学技術研究開発機構主幹研究員 / 上席研究員を歴任、現職に至る。理学博士。

最近の研究：先端的な角度分解光電子分光装置の開発・利用研究ならびに計測インフォマティクスを活用した計測・解析手法の高度化。