

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17709

研究課題名(和文)角度分解光電子分光及びフェムト秒時間分解電子線回折による高温超伝導起源の解明

研究課題名(英文)Origin of high-Tc superconductivity studied by angle-resolved photoemission spectroscopy and femtosecond electron diffraction

研究代表者

出田 真一郎 (IDETA, SHINICHIRO)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・助教

研究者番号：80737049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物高温超伝導体は、長い超伝導の歴史の中でも最も高い超伝導転移温度(Tc)を示す物質の一つであり世界中で研究されている。しかし、その超伝導機構は未だ解明されていない。そこで、最もTcが高い物質の一つである3層系銅酸化物Bi2Sr2Ca2Cu3O10+deltaに着目し、角度分解光電子分光を行い今まで観測されなかった新しいバンド分散を世界に先駆けて観測した。これは、3枚あるCuO2面のうち、外側2枚のCuO2面間の相互作用が重要なことを示唆しており、高いTcを示す超伝導の理解において重要な鍵となる可能性がある。また格子応答を観測できる時間分解電子線回折法で超伝導解明に向けて研究を続けている。

研究成果の概要(英文)：Cuprate superconductors are intriguing materials which show one of the most high-Tc superconducting transition temperature (Tc) in the history of superconductivity. In order to understand the mechanism of the high-Tc superconductivity, a lot of extensive studies have been demonstrated; however, it has been unclear yet. We have performed an angle-resolved photoemission study to understand the electronic structure of Bi2Sr2Ca2Cu3O10+delta (Bi2223) which has three CuO2 planes and show the one of the most highest Tc among cuprates. We have successfully observed a new band dispersion probably due to the interaction between two outer CuO2 planes. The present result indicates that the interaction between outer CuO2 planes plays an important role of the mechanism in the high-Tc superconductivity. I also have studied lattice dynamics of a multiorbital material using ultrafast electron diffraction.

研究分野：物性物理学

キーワード：高温超伝導 銅酸化物高温超伝導体 角度分解光電子分光 時間分解電子線回折

1. 研究開始当初の背景

(1) 高温超伝導の基礎研究における究極の目的は、超伝導機構を解明し室温超伝導を実現することである。銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度(T_c)の最高記録は、Hg系銅酸化物で $T_c \sim 164$ K(高压下)を達成しているが、更に高い T_c を実現するためには、物質設計の指針が必要であり、微視的な超伝導機構の解明が強く望まれる。そのため、高い T_c を示す物質の普遍的特徴を明らかにすることが大変重要である。

銅酸化物高温超伝導は、モット絶縁体にキャリア(ホール(正孔)または電子)を CuO_2 面に供給することで発現する。更に、不足、最適、過剰とキャリアドーパ量を調整することでその変化に伴い T_c は系統的に変化し、隣接する CuO_2 面の枚数(n)の増加に伴い T_c が上昇することが経験的に知られている。例えば、最も研究が行われている物質の一つである Bi系銅酸化物高温超伝導体では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201: $n = 1$)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212: $n = 2$)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223: $n = 3$)があり、最適ドーパ試料の T_c は n の増加に伴い $T_c \sim 34$ 、 95 、 110 K とそれぞれ上昇する。しかし、 T_c をより高くするためには、キャリアドーパ量や CuO_2 面の枚数が多ければ良いというわけではなく、ある最適の条件が揃った場合のみ高くなることがわかっているが、未だに CuO_2 面の枚数と T_c 増加との相関の起源は明らかではない。三層系以上の多層系銅酸化物高温超伝導体は単結晶育成が非常に困難であり、一番高い T_c を示す三層系銅酸化物の電子構造の研究はほとんど進んでいなかったが CuO_2 面が多い銅酸化物の電子構造には強く関心がもたれる。室温超伝導を実現するために、多層系銅酸化物高温超伝導のように高い T_c を示す物質群の電子構造を、系統的に理解を深め、超伝導機構解明へ向けた研究が重要である。

(2) 2008年に発見された鉄系高温超伝導体は、反強磁性相転移と構造相転移がほぼ同じ温度で起こり、格子系と電子系の密接な関係性に興味を持たれている。このような高温超伝導体のような強相関電子系物質では、電子の内部自由度が巨視的物性に寄与し、多彩な相転移現象を引き起こすことが知られている。この相転移現象は電子系と格子系が強く結合することで起こり、熱平衡状態における実験では相転移に参与する内部自由度が一度に観測されてしまうため、内部自由度それぞれがどのように相転移に寄与するかを分離して調べることは今までは困難であった。

近年、フェムト秒パルスレーザー技術の発展から、パルスレーザー光照射を外部刺激とした超高速励起過渡現象で、電子と格子の分

離が可能になりつつある。固体に超短パルスレーザーを照射すると初めに fs オーダーで電子系が励起される。この時、温度上昇による電子系(スピン秩序・電荷秩序等)は消滅するが格子系の変化はない。励起された電子系と格子系の一部が fs から ps オーダーで結合することで、一部の原子配列のみ変位する(局所的格子変位)。その後、格子系全体の励起緩和現象が μs オーダー程度まで続く。試料配置を変えることで、回折点を3次元的に観測でき、回折点位置の変化は原子位置の変化となる。更に、回折点強度の変化は格子間隔の乱雑な変異を反映するため、デバイ・ワラー因子から格子温度が見積もられる。回折スポット強度の変化が早い程、電子格子相互作用()が大きい。これらの情報を x, y, z 軸毎に時間分解することで、実空間における構造変化の動的イメージが得られる。

最近では、海外からフェムト秒の時間分解能をもち、電子線パルスを探プローブとした超高速格子応答を調べることができる時間分解電子線回折(Femtosecond Electron Diffraction, FED)の研究報告が多くなされている。その一方で、日本国内での研究報告例は少なく、ほぼ未開拓な分野だといえる。FED装置は電子線を利用することで実験装置が小型化でき、実験室での研究が可能である。そのため、実験時間の制限が設けられているシンクロトロン光施設で行うX線回折実験よりも自由度が高い。更に電子線はX線と比べ物質との散乱断面積が 10^4 倍大きいという利点がある。FEDによる初期の研究報告では、多結晶薄膜等の格子応答を調べた結果等が多かったが、最近では単結晶薄膜における物性も報告されるようになった。このように、FEDは強相関電子系における多彩な相転移現象の理解を深めることができる実験手法として不可欠であり、注目されている。

2. 研究の目的

電子の内部自由度が巨視的物性に寄与する強相関電子系は、高温超伝導発現や金属絶縁体転移などの多彩な相転移を示すことが知られている。本研究では、銅酸化物高温超伝導体や多軌道系超伝導体(鉄系超伝導体、遷移金属ダイカルコゲナイド)といった、電子と物質内部の他の自由度が密接に相関する系で、電子ボソン相互作用の起源・役割を明らかにし、超伝導機構解明に向けた新たな知見を得ることを目的とした。超伝導現象の発現を担う電子対(クーパー対)は、電子対をつくるための媒介(ノリ)が必要である。そのノリとなるボソンの起源を調べるため、FEDと角度分解光電子分光(Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy, ARPES)を相補的に用いて格子ダイナミクス及び電子構

造をそれぞれ調べることで、超伝導発現に普遍的に存在する微視的な機構を明らかにし、新たな物質設計に向けた指針を得る。

3. 研究の方法

高温超伝導体の電子構造を調べるために低エネルギーのシンクロトロン光を利用した高エネルギー・波数分解能 ARPES と、構造相転移・超伝導転移を示す多軌道物質においてフェムト秒パルスレーザーを使った FED を行った。

(1) 測定試料は清浄な表面を出すために、真空中で劈開することで得られる。ARPES 測定は、真空紫外領域等のシンクロトロン光を清浄な試料表面に照射することで、光電効果により物質内部の電子が固体中から飛び出してくる(光電子)現象を利用している。シンクロトロン光に対する試料角度を変化させ、物質から飛び出した光電子を半球型アナライザーにより取り込むことで固体内部の異なる波数の電子状態を測定することができる。更に、低励起光エネルギー($h\nu=7\text{ eV}-9\text{ eV}$)、及び直線偏光を利用することで、バルク敏感で軌道選択的に電子構造を観測することが可能である。試料温度は液体ヘリウムにより 10 K 程度に冷却することができ、温度によるスペクトルのぼけの効果を小さくして観測できる。

(2) FED は、フェムト秒レーザーより出射した基本波(800nm, 1.55 eV)を 2 本に分岐し、一方を基本波のまま試料に対して外部刺激用のポンプ光として用い、他方は非線形光学結晶により三倍波の $\sim 4.7\text{ eV}$ (266 nm)程度の光に変換する。4.7 eV の光は電子線を発生させるフォトカソードに使われる Au 薄膜の仕事関数よりもエネルギーが高いため、Au 薄膜からパルス状に光電子を発生させることができ、電子線回折像を得るためのプローブとして用いることができる。電子パルスはクーロン相互作用による空間電荷効果で広がるが、そのパルス状の光電子を 120 kV 程度に加速させ電子レンズで試料上に焦点を作ることによってビームサイズを 80-100 μm 程度に絞ることができる。このようにして空間分解能及び時間分解能の高い電子線回折像を得ることができる。パルス状のポンプ光と電子線の試料へ到達する時間を少しずつずらすことで、光励起による過渡現象を時間軸を変化させることで観測することができる。本研究では、透過型の実験配置をとり、試料は、マイクロトームにより 20 nm \sim 100 nm に薄膜化した IrTe₂ 試料を用意した。液体窒素により 120 K 程度の構造相転移以下の温度条件に固定し構造相転移前後の超高速格子応答を調べた。

4. 研究成果

(1) 銅酸化物で最も高い T_c を示す三層系銅酸化物高温超伝導体 Bi2223 の電子構造を明らかにすることを目的とし、UVSOR-BL7U において ARPES を行った。これまでの先行研究から、Bi2223 においてキャリアの違いを反映した大きさの異なるフェルミ面が 2 枚観測された。これは各 CuO₂ 面の電子構造を反映したものと考えられるが、これとは別に、本研究では、直線偏光及びバルク敏感な低エネルギー励起光を用いることで、今まで観測されなかった新しいバンド分散を世界に先駆けて観測した。これは、Bi2223 の CuO₂ 面内のホールキャリア増加に伴い、3 枚ある CuO₂ 面間の相互作用が増加することで、新たに発現したバンド分散であると考えられる。本結果は、三層系銅酸化物 Bi2223 が高い T_c を持つ起源を探るための新しい知見であると考えられる。本研究成果は、国際学会及び日本物理学会にて口頭発表され、投稿論文として現在執筆中である。

(2) 電子と強く相関する格子のダイナミクスに注目し、それを詳細に調べることを目的に、FED 実験による光誘起された超高速格子ダイナミクスから遷移金属ダイカルコゲナイド IrTe₂ の電子格子相互作用を調べた。IrTe₂ は 180 K 程度で構造相転移を示し、元素置換により超伝導も示す物質である。多軌道系物質でもあり、鉄系高温超伝導体と似ている。また、弱い相互作用で 2 次元面をもつ層が積層する結晶構造をしており、容易に薄膜化できる。実験はドイツ・マックスプランク研究所の R. J. Dwayne Miller 研究室の FED 装置を利用した。FED 実験の結果、構造相転移以上の温度では、結晶構造を反映した 6 回対称の電子線回折像が得られた一方で、構造相転移温度以下では、相転移による 1/5 周期の超格子構造を反映した電子線回折像が得られた。構造相転移以下の温度領域で光励起されると、電子温度が fs オーダーで急激に上昇することで、超格子構造の回折像強度の変化が fs オーダーで急峻に変化することが観測された。この結果は、今までの遷移金属ダイカルコゲナイドにおける先行研究では示されていない電子と格子との強い相互作用を示唆しており、また構造相転移に深くかかわるとされる Ir の d_{xy} 軌道が重要であることが理論的な見解からもわかった。本研究成果では、多軌道系物質の構造相転移の起源を理解する上で重要な知見が得られたと考えられる。現在、論文を執筆中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

〔学会発表〕(計3件)

出田真一郎、吉田鉄平、藤森淳、石田茂之、高島憲一、内田慎一、田中清尚、
「三層系銅酸化物高温超伝導体 Bi2223
の三重層分裂の観測」

日本物理学会(2016年9月16日)、金沢大学
角間キャンパス(石川県 金沢市 角間町)

出田真一郎、D. Zhang、K. Sercan、下志万貴博、石坂香子、A. Dijkstra、S. Artyukhin、
工藤一貴、石井博文、野原実、R. J. Dwayne
Miller

「時間分解電子線回折法による IrTe₂ の
超高速格子ダイナミクスの観測 III」

日本物理学会(2016年9月13日)、金沢大学
角間キャンパス(石川県 金沢市 角間町)

S. Ideta, S. Ishida, T. Yoshida, A. Fujimoti, K.
Takashima, S. Uchida, K. Tanaka,
“Triple-layer splitting in high- T_c cuprate
Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}” observed by ARPES,
LEES2016 (2016年5月30日-6月3日)、
Hotel LAFORET Biwako (滋賀県 今浜町
十軒家)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.ims.ac.jp/research/assist/ideta.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

出田 真一郎 (IDETA, SHINICHIRO)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・助教
研究者番号: 80737049