

令和元年6月7日現在

機関番号：12601  
研究種目：若手研究(A)  
研究期間：2016～2017  
課題番号：16H06013  
研究課題名(和文) 超高分解能レーザー角度分解光電子分光で選別観察する高温超伝導体の多様な秩序状態

研究課題名(英文) Various ordered states of high temperature superconductors studied by high resolution laser-based angle-resolved photoelectron spectroscopy

研究代表者  
近藤 猛 (Kondo, Takeshi)  
東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：40613310  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,000,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導エネルギーギャップを、レーザーを光源とすることで実現する超精密光電子分光で測定する。特に単位胞あたり3枚の超伝導層(CuO<sub>2</sub>面)を持つBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+</sub>(Bi2223)に着目した。最適ドーピングBi2223における超伝導体の新しい現象を明らかにした。異なる大きさのエネルギーギャップを有する内側及び外側のCuO<sub>2</sub>平面から誘導されたボゴリョボフバンドの混成を観察し、コヒーレントピークの分裂とそれに伴うスペクトルギャップの増大を示した。電子対形成の著しい変調は、三層系銅酸化物において最高の臨界温度を達成するための要因として提案した。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

液体窒素温度を超える高い臨界温度を示す超伝導体が約30年前銅酸化物において発見されて以来、銅酸化物高温超伝導体は物性研究の対象として長らく主役を担ってきた。それにも関わらず、その高い超伝導臨界温度が生み出される機構に関しては未だ統一した見解が得られていない。超伝導は、伝導を支配する電子が多数の対を組むことで安定化し、背景にある格子振動や不純物による散乱を受けることなく電流を流す特異な電子状態である。超伝導の発現機構を解明する上で、電子同士を対として結びつける”のり”を同定することが重要であり、Bi2223のレーザーARPES研究で見出した転移温度上の理解により応用研究への波及が期待される。

研究成果の概要(英文)：The energy gap developed from the high temperature above the superconducting transition temperature is measured by ultra-precision photoelectron spectroscopy realized by using a laser as a light source. In particular, we focused on Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+</sub> (Bi2223) with three superconducting layers (CuO<sub>2</sub> planes) per unit cell. A new phenomenon of superconductors in optimally doped Bi2223 is revealed. Hybridization of Bogoliubov bands derived from inner and outer CuO<sub>2</sub> planes with different energy gaps was observed, showing the splitting of the coherent peak and the associated increase of the spectral gap. Significant modulation of electron pairing has been proposed as a factor to achieve the highest critical temperature in trilayer copper oxides.

研究分野：電子物性

キーワード：光電子分光 超伝導 レーザー

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導の発現機構解明は、その発見から約 30 年が経った今でも物性物理学の最も挑戦的な課題の一つである。超高压下の  $H_2S$  が 203K の新記録超伝導温度を達成し、FeSe 単層膜で 100K を越える高温超伝導が発見され、さらには光誘起で非平衡高温超伝導が示唆されるなど、高温超伝導の物性研究が今新しい局面を迎えている。銅酸化物及び鉄系高温超伝導体の研究においても、実験技術の向上と切磋琢磨して、電子物性の全容解明へ向けて急速に研究が進展している。近年、銅酸化物の擬ギャップ相において電荷秩序が X 線散乱実験により示され、走査型トンネル顕微鏡実験からも対応する電子状態が確認された。鉄系物質の擬ギャップに関しては、ネマティックな電子状態との関係が活発に議論されている。高温超伝導体における電子対の形成と、多様な秩序状態(擬ギャップ状態、電荷・スピン密度波状態、及び軌道秩序状態)との相互関係は、現在最もホットなトピックの一つである。

2. 研究の目的

高温超伝導体の超伝導機構を解明する上で、電子対の形成と、多様な秩序状態(擬ギャップ状態、電荷・スピン密度波状態、及び軌道秩序状態)との相互関係を明らかにする必要がある。特に本研究では、エネルギースケールでは似通った上記する様々な電子状態を、レーザー励起で超高分解能を達成した角度分解光電子分光を用いて選別研究し、それらの性質を精密に比較することで相互関係を調べることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、超伝導エネルギーギャップを、レーザーを光源として超精密光電子分光測定する。本研究では特に単位胞あたり 3 枚の超伝導層 ( $CuO_2$  面)を持つビスマス系銅酸化物超伝導体  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  (Bi2223; 最適ドーピング試料の  $T_c=110K$ ) に着目する。ビスマス系試料は  $CuO_2$  面が増えると超伝導転移温度が上昇するため、「高い超伝導を生む根源は?」との問いに直接アクセスできる。また、ブロック層同士が弱い結合(ファンデアワールス力)で繋がっているため、劈開性が良く、清浄表面を得ることが強く求められる光電子分光測定には最適である。

4. 研究成果

測定したスペクトルイメージとそれに対応する Fermi 面を図 1 に示す。図 1 の (a)~(h) は (i) の矢印で表した方向の ARPES 分散の測定結果である。赤と青の線で描かれたバンド分散は EDC(Energy distribution curves)スペクトルのピーク位置から決定しており、赤の点線は超伝導バンドの混成由来で分裂した Inner バンドのピーク位置を表している。図 1(i)では、2つのフェルミ面が確認される。これは、Bi2223 単位胞内に 3 枚ある  $CuO_2$  面の内、キャリア量の異なる外側と内側のそれぞれから形成される、Inner Plane と Outer Plane 由来のバンド分散である。ノード ( $\phi=0^\circ$ ) のエネルギーギャップは 0 で、ゾーン端 ( $\phi=45^\circ$ ) に向かうにつれ値が大きくなっていく。

本測定では超伝導状態でのバンド混成という驚くべき新事実を観測した(図 1 の (j)~(l))。図 1(j)は常伝導状態で、二つのバンドは互いに並行で混成しない。しかし超伝導状態となる時(図 1 (k), (l))、ポゴリューボフの折り返し効果によりバンドが折れ曲り、二つのバンドが交差することで混成が生じる。スペクトル強度の分裂がバンド通しの交差点で観測された。(図 1 の (d)~(g))。

Bi2223 の特性として、図 2 (a) に注目する。このスペクトルは波数  $k_F$  でのエネルギー分布曲線(EDC)である。例えば、図 2 の(a)での  $\phi=10.9^\circ$  の EDC は図 1 の(d)のピンクの矢印の地点でエネルギー方向にカットした強度曲線である。ただし、ここでの各スペクトルデータから  $E_F$  を境に対称化し、フェルミ分布関数の影響を取り除いた図である。 $\phi=18.4^\circ$ でのスペクトルで二つのローレンツ関数でフィッティングを行うと、綺麗に元のスペクトルと一致することがわかる。ここで混成による現象として、 $\phi$ が大きくなるにつれ、支配的なコヒーレントピークが小さいギャップのピークから、大きいギャップ

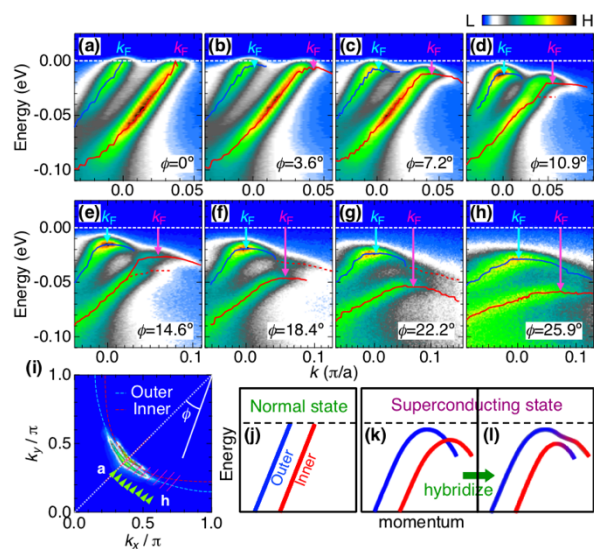


図 1: ARPES で測定したスペクトル画像とフェルミ面 (a)~(h) (i) の矢印で表した方向の ARPES 分散画像。(i) 超伝導状態の Fermi 面。(j)~(l) 超伝導由来のバンド混成の模式図。

のピークへ切り替わる様子を確認した。その結果、スペクトルギャップの運動量依存性に異常が現れた。図 2(b)ではスペクトルの支配的なコヒーレントピークのエネルギーギャップを明示した。ギャップ値はノード 近くで滑らかに増加し、ある波数領域 ( $\phi = 20^\circ$ ) で急激にジャンプする。混成ギャップ の大きさは約 15meV 程度である。

今までの ARPES データを理解するため、三層系の数値計算を行った(図 3)。ボゴリューボフバンドの混成が生じるためには超伝導層間の電子のホッピングと Inner、Outer Plane の異なる超伝導秩序変数が必要であることが判明した。後者は三層以上の層間に不均一 なキャリア分布を示す、銅酸化物高温超伝導体に特有のものである。図 3 (a1)~(a12) は図 (b) の赤線で表現されている位置のスペクトル強度の分散を表している。角度  $\phi$  は Inner Plane のフェルミ面での位置を表している。赤と青の線はバンド分散のスペクトルピークの軌跡を描いている。また、青線のバンド分散は二本あるが、二枚の Outer Plane に由来する二つのバンドはほとんど縮退しているため、分裂エネルギーは非常に小さい。この結果は、ARPES 結果の分裂が見ることができない Outer バンドと非常に合っている。図 (b) は計算から得られたフェルミ面マップである。図(c)は図(a)のスペクトルピークから決定したエネルギーギャップである。実験値は中抜き点で表している。点線は混成がない場合のスペクトルギャップの計算値を示している。図(c)を見るとノードから離れたところでは、超伝導ギャップが開き、分散の折り返しが  $k_F$  に生じる。バンド間の混成は  $\phi$  が小さい領域ではほとんど無視できるが、ギャップの大きさが大きくなるにつれ、ボゴリューボフバンドの折り返しが強くなるため、アンチノードに向かうにつれ顕著に見える。ARPES 結果と同様に明確なスペクトル強度の分裂は  $\phi = 18^\circ$  周辺で得られる。より大きい角度では、明確に定義された混成バンドが生成され、図 (c) で赤線で表現されたバンドのギャップが増強される。数値計算では ARPES 結果とは異なり、スペクトル強度はアンチノード近辺でもブロード化せず、明瞭であるため、混成の効果がアンチノード近辺まで維持されていることがわかり、広 範囲のフェルミ面でのギャップの増大を引き起こすことが示されている。

混成バンドのエネルギーギャップの運動量変化を図 3(c)に示す。比較のために混成なしの数値計算の結果と ARPES 結果も共にプロットした。数値計算は ARPES 結果をほぼ完全に再現し、結論の正当性を示す。ノードに近いエネルギーギャップはバンド混成の効果によって減少するが、その運動量の範囲はギャップの強化が生じる範囲よりも制限されていることがわかる。

これらの結果は Bi2223 の電子対が超伝導混成によって顕著に変調を受け、バンドの一つのギャップが増大していることを示す。したがって、Bi2223 の高い超伝導転移温度との関係が大いに期待される。Bi2223 の超伝導を支配するのが Inner Plane 由来であるならば、Inner のギャップの増大は  $T_c$  を上昇させる。この議論は Bi2223 の特徴的な相図とも関係している。従来の銅酸化物高温超伝導体ではオーバードープ領域で超伝導転移温度は減少傾向にあるにも関わらず、Bi2223 のオーバードープ領域では超伝導転移温度がほとんど変化しないことが示されている。すなわち、inner ヘドープバンド層からのキャリア注入が生じにくい結果、inner plane は常に最適ドープが保持されると考えられる。この結果を証明するためには今後の研究が望まれる。

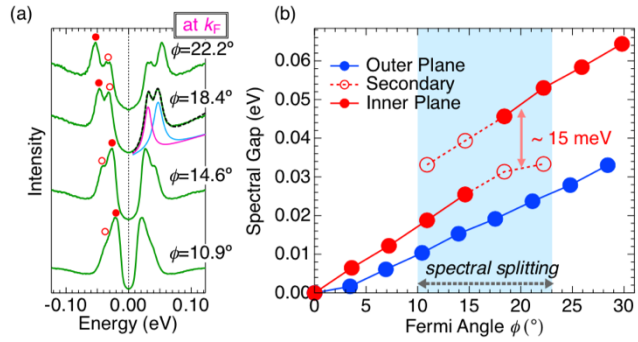


図 2: ARPES で測定した超伝導ギャップと角度の関係 (a) 混成が起きて、Inner と Outer のバンドが二つに分裂した画像(図 1 の (d)~(g)) の Inner の  $k_F$  位置でのスペクトル。(b) Inner Plane と Outer Plane バンドの各波数点でのスペクトルギャップ。赤丸と赤抜き点はそれぞれ (a) のピーク位置と対応している。

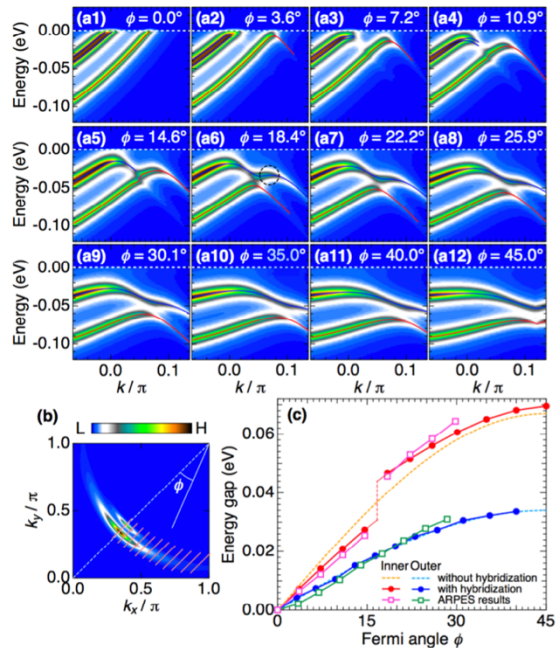


図 3: Bi2223 のバンド構造の数値計算と実験値 (a1)~(a12)(b) の赤線で表現されている位置のスペクトル強度の分散。(b) 計算から得られたフェルミ面。(c)(a) のスペクトルピークから決定したエネルギーギャップ。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- (1) R. Noguchi, T. Takahashi, K. Kuroda, M. Ochi, T. Shirasawa, M. Sakano, C. Bareille, M. Nakayama, M. D. Watson, K. Yaji, A. Harasawa, H. Iwasawa, P. Dudin, T. K. Kim, M. Hoesch, V. Kandyba, A. Giampietri, A. Barinov, S. Shin, R. Arita, T. Sasagawa, T. Kondo  
"A weak topological insulator state in quasi-one-dimensional bismuth iodide"  
Nature 588, 518-522 (2019) [査読有り]  
DOI: 10.1038/s41586-019-0927-7
- (2) Shuntaro Akebi, Takeshi Kondo, Mitsuhiro Nakayama, Kenta Kuroda, So Kunisada, Haruka Taniguchi, Yoshiteru Maeno, and Shik Shin  
"Low-energy electron-mode couplings in the surface bands of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> revealed by laser-based angle-resolved photoemission spectroscopy"  
PHYSICAL REVIEW B 99, 081108 (1-5) (2019) [査読有り]  
DOI: 10.1103/PhysRevB.99.081108
- (3) P. Zhang, Z. Wang, X. Wu, K. Yaji, Y. Ishida, Y. Kohama, G. Dai, Y. Sun, C. Bareille, K. Kuroda, T. Kondo, K. Okazaki, K. Kindo, X. Wang, C. Jin, J. Hu, R. Thomale, K. Sumida, S. Wu, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Ding, G. D. Gu, T. Tamegai, T. Kawakami, M. Sato, S. Shin  
"Multiple topological states in iron-based superconductors"  
Nature physics 15, 41-47 (2019) [査読有り]  
DOI: 10.1038/s41567-018-0280-z
- (4) M. Nakayama, Takeshi Kondo, K. Kuroda, C. Bareille, M. D. Watson, S. Kunisada, R. Noguchi, T. K. Kim, M. Hoesch, Y. Yoshida, and S. Shin  
"Orbital-selective metal-insulator transition lifting the t<sub>2g</sub> band hybridization in the Hund metal Sr<sub>3</sub>(Ru<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>"  
PHYSICAL REVIEW B 98, 161102 (1-5) (2018) [査読有り]  
DOI: 10.1103/PhysRevB.98.161102
- (5) Peng Zhang, Koichiro Yaji, Takahiro Hashimoto, Yuichi Ota, Takeshi Kondo, Kozo Okazaki, Zhijun Wang, Jinsheng Wen, G. D. Gu, Hong Ding, and Shik Shin  
"Observation of topological superconductivity on the surface of an iron-based superconductor"  
Science 360, 182-186 (2018) [査読有り]  
DOI: 10.1126/science.aan4596
- (6) P. Zhang, K. Yaji, T. Hashimoto, Y. Ota, T. Kondo, K. Okazaki, Z. Wang, J. Wen, G. D. Gu, H. Ding, S. Shin  
"Observation of topological superconductivity on the surface of an iron-based superconductor"  
Science 360, 182-186 (2018) [査読有り]  
DOI: 10.1126/science.aan4596
- (7) K. Kuroda, M. Ochi, H. S. Suzuki, M. Hirayama, M. Nakayama, R. Noguchi, C. Bareille, S. Akebi, S. Kunisada, T. Muro, M. D. Watson, H. Kitazawa, Y. Haga, T. K. Kim, M. Hoesch, S. Shin, R. Arita, T. Kondo  
"Experimental determination of the topological phase diagram in Cerium monopnictides"  
Physical Review Letters 120, 086402 (1-6) (2018) [査読有り]  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.086402
- (8) C. Bareille, S. Suzuki, M. Nakayama, K. Kuroda, A. H. Nevidomskyy, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, T. Kondo and S. Shin "Kondo hybridization and quantum criticality in β-YbAlB<sub>4</sub> by laser ARPES"  
Physical Review B 97, 045112 (1-7) (2018) [査読有り]  
DOI: 10.1103/PhysRevB.97.045112
- (9) T. Kondo, Y. Nakashima, Y. Ishida, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, and S. Shin  
"Visualizing the evolution of surface localization in the topological state of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> by circular dichroism in laser-based angle-resolved photoemission spectroscopy"  
Physical Review B 96, 241413(R) (1-5) (2017) [査読有り]  
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.241413
- (10) S. Kunisada, S. Adachi, S. Sakai, N. Sasaki, M. Nakayama, S. Akebi, K. Kuroda, T. Sasagawa, T. Watanabe, S. Shin, and T. Kondo

"Observation of Bogoliubov band hybridization in the optimally doped trilayer Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+d</sub>"

Physical Review Letters 119, 217001 (1-5) (2017) [査読有り]

DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.217001

(11) Ryo Noguchi, Kenta Kuroda, K. Yaji, K. Kobayashi, M. Sakano, A. Harasawa, T. Kondo, F. Komori, S. Shin

"Direct mapping of spin and orbital entangled wave functions under interband spin-orbit coupling of giant Rashba spin-split surface states"

Physical Review B 95, 041111(R) (1-6) (2017) [査読有り]

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.041111

(12) T. Kondo, M. Ochi, M. Nakayama, H. Taniguchi, S. Akebi, K. Kuroda, M. Arita, S. Sakai, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Maeno, R. Arita, S. Shin

"Orbital-Dependent Band Narrowing Revealed in an Extremely Correlated Hund's Metal Emerging on the Topmost Layer of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>"

Physical Review Letters 117, 247001(1-5) (2016) [査読有り]

DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.247001

(13) M. Nakayama, T. Kondo, Z. Tian, J. J. Ishikawa, M. Halim, C. Bareille, W. Malaeb, K. Kuroda, T. Tomita, S. Ideta, K. Tanaka, M. Matsunami, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, L. Balents, S. Nakatsuji, S. Shin

Slater to Mott Crossover in the Metal to Insulator Transition of Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Physical Review Letters 117, 056403(1-5) (2016) [査読有り]

DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.056403

(14) K. Kuroda, K. Yaji, M. Nakayama, A. Harasawa, Y. Ishida, S. Watanabe, C.-T. Chen, T. Kondo, F. Komori, S. Shin

"Coherent control over three-dimensional spin polarization for the spin-orbit coupled surface state of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>"

Physical Review B 94, 165162(1-5) (2016) [査読有り]

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.165162

(15) S-Y Xu, I. Belopolski, D. S. Sanchez, M. Neupane, G. Chang, K. Yaji, Z. Yuan, C. Zhang, K. Kuroda, G. Bian, C. Guo, H. Lu, T-R. Chang, N. Alidoust, H. Zheng, C-C. Lee, S-M. Huang, C-H. Hsu, H-T. Jeng, A. Bansil, T. Neupert, F. Komori, T. Kondo, S. Shin, H. Lin, S. Jia, M. Z. Hasan

"Spin Polarization and Texture of the Fermi Arcs in the Weyl Fermion Semimetal TaAs"

Physical Review Letters 116, 096801(1-7) (2016) [査読有り]

DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.096801

(16) 近藤 猛, 竹内 恒博, 辛 埴 「角度分解光電子分光による精密測定で解き明かす銅酸化物高温超伝導体の擬ギャップと超伝導ギャップの競合関係」 固体物理 51, 203-221 (2016年) [査読無し]

[学会発表] (計 16 件)

(1) 近藤猛 「レーザーARPES で解明する五層型銅酸化物高温超伝導体の超伝導と反強磁性の関係」

つくば-柏-本郷 超伝導かけはしプロジェクト ワークショップ (2019年)

(2) 近藤猛 "Observation of Topological Superconductivity on the surface of Iron-based Superconductor" 新学術領域研究「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」 (2019年)

(3) 近藤猛 "Discovery of weak topological insulator state in quasi-one-dimensional bismuth iodide Topological Phases and Functionality of Correlated Electron Systems" (2019年)

(4) 近藤猛 「角度分解光電子分光で解き明かす擬一次元ヨウ化ビスマスの弱いトポロジカル絶縁体状態」 SPring-8 ユーザー協同体 顕微ナノ材料科学研究会 日本表面真空学会 放射光表面科学研究部会 日本表面真空学会 プローブ顕微鏡研究部会 合同シンポジウム (2019年)

(5) 近藤猛 "Solid state physics and its future development with nano-spin ARPES"

The 23rd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation Materials and Biomolecular Science using VUV-SX Synchrotron Radiation (2019年)

(6) 近藤 猛 "Observation of magnetic Weyl state by angle-resolved photoemission spectroscopy"

Novel Phenomena in Quantum Materials driven by Multipoles and Topology (2019年)

(7) 近藤 猛 "Observation of Fermi pockets under the coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in multi-layered high-Tc cuprates"

The 16th International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics (MG-XVI) (2019年)

(8) 近藤 猛 "Evidence for magnetic Weyl fermions in a correlated metal" APCTP-KIAS Quantum Materials Symposium 韓国 ソウル (2018年)

(9) 近藤 猛 "Majorana Fermions and Topological Materials Science" Evidence for magnetic Weyl fermions Erice Workshop" (2018年)

(10) 近藤 猛 "Evidence for magnetic Weyl fermions in a correlated metal" TMS-EPiQS 2nd Alliance Workshop "Topological magnets and topological superconductors" 京都大学 吉田キャンパス (2018年)

(11) 近藤 猛 「角度分解光電子分光によるルテニウム酸化物の軌道選択的金属絶縁体転移の観測」 PF 研究会「次世代光源で拓かれる光電子分光研究の将来展望」 KEK つくばキャンパス 研究本館小林ホール (2017年)

(12) 近藤 猛 「パイロクロア型イリジウム酸化物で直接観測するフェルミノード状態」 2017年度量子ビームサイエンスフェスタ, つくば国際会議場 (エポカルつくば) (2017年)

(13) 近藤 猛 「ARPES で見た擬ギャップ」 日本物理学会 第72回年次大会 大阪大学 (2017年)

(14) 近藤 猛 "Point nodes persisting far beyond Tc in Bi2212" International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県 守山市) (2016年)

(15) 近藤 猛 「角度分解光電子分光で解明するパイロクロア型イリジウム酸化物の強相関電子状態」 UVSOR シンポジウム 2016、岡崎コンファレンスセンター (愛知県 東岡崎市) (2016年)

(16) 近藤 猛 「パイロクロア型イリジウム酸化物で直接観測するフェルミノード状態」 新学術領域研究「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」 第2回領域研究会、東北大学片平さくらホール (2016年)

〔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〕 <https://kondol215.issp.u-tokyo.ac.jp>

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。