

令和元年6月7日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13829

研究課題名(和文) 時間分解角度分解光電子分光による高温超伝導体のヒッグスモード観察

研究課題名(英文) Higgs mode observation of high temperature superconductors by time-resolved 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) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物や鉄系超伝導体では、キャリア量によって、純粋な超伝導状態から、超伝導が擬ギャップ状態や電荷・スピン密度波と混在する特殊な状態まで実現するため、自発的対称性の破れに伴う励起モードを研究する格好の舞台を提供してくれる。我々は波数分解したスペクトルが得られる時間分解ARPESによる電子系ダイナミクスを研究した。超伝導とは無関係に長時間の緩和成分が観察され得ることを示し、「遅い緩和=超伝導の再構成」の構図そのものを再検討する必要性を見出した。また、pump光の強度によって緩和時間が大きく変化することを見出し、これまでの実験結果の食い違いを説明した。

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、高い超伝導臨界温度が生じ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、Bi2212の時間分解ARPES研究で見出した電子系ダイナミクス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)：In a copper oxide or iron-based superconductor, depending on the amount of carriers, it can be realized, depending on the amount of carriers, from a pure superconducting state to a characteristic state in which the superconductivity is mixed with a pseudo gap state or charge/spin density wave. These thus provide an intriguing platform to study excitation modes associated with spontaneous symmetry breaking. We studied the dynamics of electron systems by time-resolved ARPES, which can obtain momentum-resolved spectra. We have shown that long-term relaxation components can be observed regardless of superconductivity, and we have found the need to reexamine the notion of "slow relaxation = reconstruction of superconductivity". In addition, we found that the relaxation time changes significantly depending on the intensity of pump power, and explained the discrepancy among the contradicting experimental results.

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

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物の擬ギャップは、超伝導ギャップと同程度のエネルギースケールを持つため、超伝導への(1)前駆現象か、それとも(2)競合状態か、区別が困難であった。我々は、ギャップサイズではなくスペクトル成分に着目する発想で、コヒーレントな超伝導スペクトルが擬ギャップの発達する運動量空間で強く抑制されることを発見し、両者の競合関係を明瞭に示した。複数の秩序がせめぎ合う電子状態は、ブリルアンゾーン端のアンチノードで観測される。対照的に、ノード近傍を支配する電子対ギャップは、従来型超伝導体と同じく、BCS関数に従い $T=T_c$ で閉じると信じられて来た。その中、我々は、放射光データの不十分な分解能によるARPESスペクトルの幅が、ギャップが閉じる温度を過小評価させる可能性に着眼した。超高分解能を持つレーザーARPESの特徴を最大限に引き出す前例にない精密温度スキャン測定から、着眼通り、ノード近傍の電子対ギャップは $T_c$ ではなく、 $T_c$ より約1.5倍も高い温度( $T_{\text{pair}}$ )から開くことを見出した。アンチノードで発達する擬ギャップが電子対形成を阻害する結果として、 $T_c$ と $T_{\text{pair}}$ に極端な不一致が生じることを示した。これは従来型超伝導では想定されない銅酸化物の特性である。最近では、超伝導を抑制する電荷秩序が不足ドーパ試料のX線散乱実験から報告されたことで、擬ギャップと電荷秩序との関係が、解決すべき次のステップとして現在世界中で活発に研究されている。

### 2. 研究の目的

高温超伝導の発現機構解明は、その発見から約30年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。超高圧下の $\text{H}_2\text{S}$ 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。近年、銅酸化物の擬ギャップ相で電荷秩序が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相は、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)との相関は物性物理学で現在最もホットなトピックの一つである。

高温超伝導体の静的な電子構造は研究し尽くされて来たが、それでもなお超伝導の発現機構が確立していないことから、新しい切り口からの研究が求められる。本研究では、エネルギースケールでは似通った高温超伝導体の電子対形成及び多様な秩序状態(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)を時間スケールで分離して観測することで、超伝導におけるそれぞれの役割を新しい角度から同定する。複数の秩序が異方的に拮抗する高温超伝導体を時間分解・角度分解する本研究によって、高温超伝導原理の全容解明へ向けてブレークスルーが期待される。

### 3. 研究の方法

超高速分光法では、pump光で瞬間的に熱された電子系が、微視的な環境と相互作用を行い緩和する過程をprobe光で観測する。非平衡にある電子系は、電子相関や電子-格子散乱を経て緩和していくが、その時間スケールが各相互作用で異なるため、静的には似通った秩序構造を、時間軸で分離して観測できる。その中でも時間分解ARPESは、様々な物性を支配するフェルミ準位近傍の非平衡電子状態を波数分解して直接観測できる点で他の超高速分光法とは一線を画す。しかしながら、時間分解ARPESを用いた超伝導研究は未だ発展途上にあり、日本では東大物性研以外に皆無であるだけでなく、世界的に見ても始まったばかりの分野である。

高温超伝導体におけるギャップ状態(擬ギャップ状態及び電子対状態)に起因するヒッグスモードを誘起させ観測するためには、そのpump光源として、レーザーパルスの強度が十分に強く、かつフォトンエネルギーがギャップサイズと同程度であることが求められる。本計画では、波長可変なpump光源を用いて、時間分解ARPESを超伝導研究の強力なツールとして確立する。

### 4. 研究成果

急激な光励起で破壊された電子対や電荷等の密度波が、微視的な相互作用を経て再構成される時間過程を追跡した。時間軸で選別される擬ギャップ及び電子対ギャップ由来の緩和時間や結合定数から、それぞれの秩序状態に関与する相互作用を同定できる。擬ギャップの起源には諸説あり、ネマティックに配列する電荷秩序が提案されている。この特異な電子状態が瞬時に乱されて再び平衡状態へ移り変わる一連の過渡変化を追跡することで、電子対形成と擬ギャップの発達とが競合する動的振る舞いが研究出来る。時間分解研究は複数の秩序が拮抗する高温超伝導体研究の醍醐味だと言ってよい。

連続的な対称性が自発的に破れると、系がそれを回復しようとする結果、オーダーパラメータの位相と振幅の揺らぎに対応する集団励起モードが出現する。特に、有限のエネルギーを要する

振幅方向の振動モードをヒッグスモードと読む。このヒッグスモードは、BCS 状態と電荷密度波(CDW)状態が共存する NbSe<sub>2</sub> のラマン散乱で過去に観察されていた。近年、純粋な s 波低温超伝導体におけるヒッグスモードの観察が報告された。高温超伝導体では、電荷秩序の振動モードが光学反射測定で確認されている。アンチノードで発達する擬ギャップと、この電荷秩序との関係を解明する上で、未開拓な波数分解研究が望まれる。

これらの先行研究を進展させて、我々は、時間分解 ARPES による波数分解したエネルギーギャップの直接観察から、時間分解測定を行う。銅酸化物や鉄系超伝導体では、キャリア量によって、純粋な超伝導状態から、超伝導が擬ギャップ状態や電荷・スピン密度波と混在する特殊な状態まで実現するため、自発的対称性の破れに伴う励起モードを研究する格好の舞台を提供してくれる。この研究を通して、電子対形成のメカニズムや擬ギャップを伴う秩序状態の起源、及びそれらの相互関係を解明する新たな手がかりが得られると考えている。

時間分解 ARPES を用いたこれまでの数少ない超伝導研究では、銅酸化物を光励起して得られる非占有側のスペクトル量が時間軸に対し追跡されてきた。その中で、励起準粒子の緩和に際し、「遅い緩和=超伝導の再構成」の構図(RT モデル, 図 1 (b))でデータ解釈が成されてきた。つまり、破壊された電子対が再結合する過程と、それによって生成されるフォノンが再び電子対を破壊する過程とがループを描き、その結果、電子系過渡変化が遅延すると解釈する。主に 2 グループから報告されているが、電子系の緩和時間に強い異方性があるとする結果と、等方的だとする結果で互いに食い違いがあり、超伝導や擬ギャップの過渡変化は未だ解明されていない。我々は、「遅い緩和=超伝導の再構成」の前提そのものを検証するため、超伝導の発現しないほどに過剰ドーブした試料の研究からスタートした[図 1]。その結果、超伝導とは無関係に長時間の緩和成分が観察され得ることを示し、「遅い緩和=超伝導の再構成」の構図そのものを再検討する必要性を見出した。さらに、pump 光の強度によって緩和時間が大きく変化することを見出し、グループ間で見えた実験結果の食い違いに解釈を与えた。

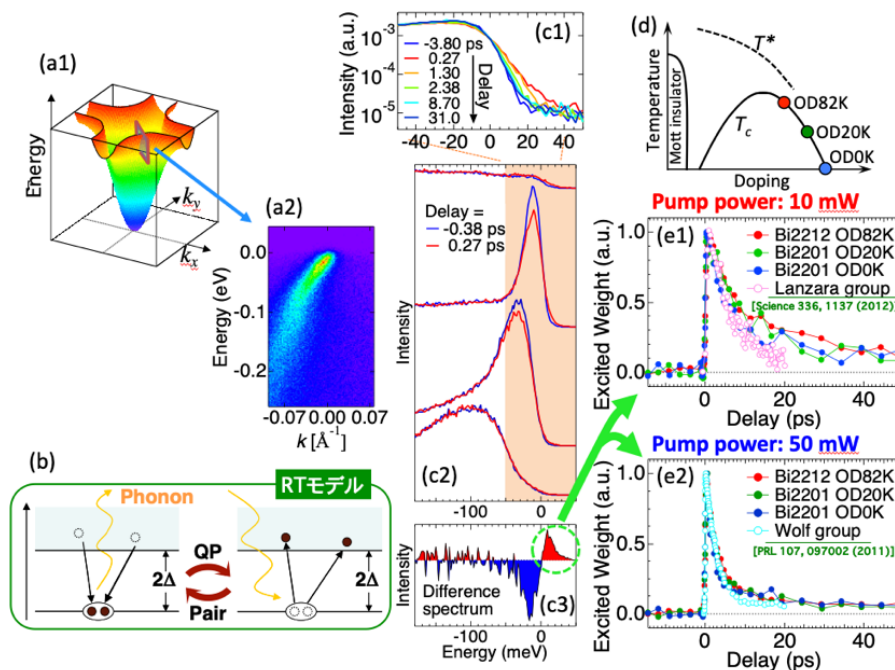


図 1: (a)バンド分散。(b)RT モデル。(c) $k_F$  近傍のスペクトル過渡変化。(d)測定試料の  $T_c$  とキャリア量。(e) pump 強度で変わる励起スペクトル量の緩和時間(我々の結果)と、報告例(2 グループ)との比較。

## 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-T<sub>c</sub> 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。