

令和元年6月11日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14341

研究課題名(和文)高温超伝導体探索に向けた2次元光電子分光法によるイリジウム酸化物の原子軌道解析

研究課題名(英文) Atomic-Orbital Analysis of Iridates by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy for Development of New Superconductor

研究代表者

堀江 理恵 (Horie, Rie)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・特別契約職員(助教)

研究者番号：60784543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：5d電子系のイリジウム酸化物Sr₂IrO₄は、キャリアをドーピングすることで高温超伝導体になる可能性があるとして期待されている。私は、世界的に最高の電子ドーピング量のイリジウム酸化物単結晶Sr_{1.88}La_{0.12}IrO₄の育成に成功し、2次元バンド分散の変化やフェルミ面付近の原子軌道の違いから電子ドーピングによる超伝導体探索の手がかりを得るために、その直線偏光2次元光電子分光測定を行った。しかし、装置のエネルギー分解能に関わる障害リングの電源の一部が故障したこと、また、立命館SRセンターの光源に不具合が生じたため、代わりにSPring-8のBL25SUにてキャリアドーピングの効果を見る原子サイト解析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の試料は、次世代の高温超伝導物質として期待されている電子ドーピングのイリジウム酸化物である。ドーピング量の違いにより超伝導発現に関わるフェルミ面の状態も異なるため、2次元で広い角度範囲のバンド分散を得られれば、実験根拠に基づく新しい情報となる。特に、フェルミ面付近の電子状態を構成する原子軌道を解析できれば、フェルミ準位の電子状態がd軌道でできているのかがわかり、スピン軌道相互作用の大きさの議論に役立つと思われる。今後の超伝導探索について原子軌道という切り口を与えるという点で、本研究は大変独創的である。

研究成果の概要(英文)：5d electron system iridium oxide Sr₂IrO₄ is expected to be a high temperature superconductor by doping the carrier. I succeeded in growing the world's highest electron-doped iridium oxide single crystal Sr_{1.88}La_{0.12}IrO₄. The linear polarization two-dimensional photoelectron spectroscopy measurement was performed to obtain a clue to realize an electron-doped superconductor by observing a change of two-dimensional band dispersion and atomic orbitals near the Fermi surface. However, due to a trouble of a part of the power supply of the obstacle ring related to the energy resolution of the device, and a trouble of the light source of Ritsumeikan SR Center, the atomic-site analysis was performed at SPring8 BL25SU to see the effect of carrier-atom doping in Sr_{1.88}La_{0.12}IrO₄.

研究分野：数物系科学

キーワード：原子軌道解析 原子サイト解析 2次元光電子分光 高温超伝導体 光電子ホログラフィー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

5d 電子系のイリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 は、層状ペロブスカイト型 (K_2NiF_4 型) 構造を持つが、これは銅酸化物高温超伝導体の母物質の一つである La_2CuO_4 と類似の結晶構造であり、電子構造や磁気構造など、複数の類似点を持つことから、 Sr_2IrO_4 にキャリアを約 20% ドープすることで高温超伝導体になる可能性があることが期待されている。私は、世界的にも最高の電子ドープ量のイリジウム酸化物単結晶 $\text{Sr}_{1.88}\text{La}_{0.12}\text{IrO}_4$ の育成に成功した。超伝導体の探索においては、フェルミ面付近の電子状態を詳しく知ることが必要であるが、この物質については、角度分解光電子分光によってフェルミ準位近傍の対称軸の方向のバンド分散が測定されているのみで、2次元バンド分散やフェルミ準位付近のバンドを構成する原子軌道については測定されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、バンドからの光電子の角度分布を2次元的に一度に測定できる世界唯一の2次元表示型光電子分光器と直線偏光放射光を用いて、 La_2CuO_4 と $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 単結晶におけるバンド、特に高温超伝導発現に関わるフェルミ面直下のバンドを構成する原子軌道の違いを直接観測により明らかにし、超伝導体探索の手がかりを得ることを目的とした。

3. 研究の方法

電子ドープに成功した 12% 電子ドープ Sr_2IrO_4 の単結晶について、立命館大学 SR センターにて、世界唯一の2次元表示型球面鏡分析器と直線偏光を用いて2次元光電子分光測定を行った。測定に適した $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 程度の大きさの単結晶を新たに育成し、超伝導発現に関わるフェルミ面付近の電子状態の2次元バンド分散を測定し、その強度の2次元角度分布から、世界初となる原子軌道解析を行う。各原子軌道からの光電子放出角度分布のシミュレーションを行い、その強度分布と実験データを比較することで、原子軌道解析が可能である。

4. 研究成果

電子エネルギーバンド分散についての研究は多いが、バンドを構成している原子軌道、結合状態、などのバンドの性質についての実験研究は難しく、ほとんど研究されていない。通常、角度分解光電子分光 (ARPES) の手法では、エネルギーバンド分散を測定することはできるが、原子軌道の種類や結合の様子まではわからない。しかし、直線偏光放射光と2次元光電子分光を組み合わせることで、これらのバンドの性質を詳しく研究し、実験実証できることが本研究の一番の特色である。本研究で用いる手法は、価電子のエネルギーバンド分散を直接測定する手法である従来の角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoelectron spectroscopy: ARPES) と異なり、バンドを構成する原子軌道を直接測定できる独特な手法である。2次元表示型球面鏡分析器 DIANA は、 $\pm 50^\circ$ という広い立体角の範囲に渡って、ある運動エネルギーの光電子放出角度分布 (θ, ϕ) を歪なく一度に測定することができる。この DIANA と直線偏光を組み合わせ得られる2次元分布には、角度分布に消滅則が見えるという特徴があり、この消滅則から価電子帯を構成する原子軌道を特定することができる。本研究の試料は、次世代の高温超伝導物質として期待されている電子ドープのイリジウム酸化物である。ドープ量の違いにより超伝導発現に関わるフェルミ面の状態も異なるため、広い角度範囲に渡って2次元でバンド分散が得られれば、実験根拠に基づく新しい情報となる。特に、フェルミ面付近の電子状態を構成する原子軌道を解析できれば、

今後の超伝導探索の大きな手がかりとなる、という点でも、本研究は大変独創的である。

立命館 SR センターでの測定においては、光電子分光測定の第一歩となる光電子のエネルギースペクトルの測定に成功した。しかしながら、実験期間中に、立命館 SR センターの光源に不具合が発生し、2018 年 11 月まで設備メンテナンスで十分な利用ができなくなった。また、測定出来ていた実験結果は、放射光強度が弱く必要な光電子信号量が得られていないことが判明したため、本年度は、立命館 SR センターでの実験は諦め、SPRING-8 の BL25SU にて光電子ホログラフィーによるドーパ原子の周りの原子配列の解明を新たな目的とした。ドーパ原子の原子配列への影響を調べることも、新規超伝導体開発のための La ドープ原子の役割を知るうえで重要であるため、ドーパ原子の周りの構造が 3 次元的に得られる光電子ホログラフィーの解析を行った。その結果、 $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ におけるドーパ原子のサイトを初めて観測した重要なデータが得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- (1) K. Terashima, E. Paris, E. S.-Colera, L. Simonelli, B. Joseph, T. Wakita, K. Horigane, M. Fujii, K. Kobayashi, R. Horie, J. Akimitsu, Y. Muraoka, T. Yokoya, and N. L. Saini, “Determination of the local structure of $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{IrO}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{La}$) as a function of doping and temperature”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読あり, **20** (2018) 23783.
- (2) K. Horigane, M. Fujii, H. Okabe, K. Kobayashi, R. Horie, H. Ishii, Y. F. Liao, Y. Kubozono, A. Koda, R. Kadono, and J. Akimitsu, “Magnetic phase diagram of $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ synthesized by mechanical alloying”, *Phys. Rev. B*, 査読あり, **97** (2018) 064425.
- (3) W. Rieken, A. Bhargava, R. Horie, J. Akimitsu, and H. Daimon, “ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x-7}$ Superconducting nanorods”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読あり, 57 [2] (2018) 023101.
- (4) T. Kawaguchi, K. Horigane, Y. Itoh, K. Kobayashi, R. Horie, T. Kambe, and J. Akimitsu “Crystal structure and superconducting properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ”, *Physica B: Condensed Matter*, 査読あり, **536** (2018) 830.
- (5) K. Terashima, M. Sunagawa, H. Fujiwara, T. Fukura, M. Fujii, K. Okada, K. Horigane, K. Kobayashi, R. Horie, J. Akimitsu, E. Golias, D. Marchenko, A. Varykhalov, N. L. Saini, T. Wakita, Y. Muraoka, and T. Yokoya, *Phys. Rev. B*, 査読あり, **96** (2017) 041106(R).

〔学会発表〕 (計 13 件)

- (1) 堀江 理恵, 室 隆桂之, 松下 智裕, 深見 駿, 角田 了, 松田 博之, 富本 晃吉, 堀金 和正, 小林 夏野, 春山 雄一, 大門 寛, 秋光 純, 「新規超伝導体開発に向けた $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ の光電子ホログラフィーによる原子サイト解析」, 日本物理学会年次大会, 2019 年
- (2) William Rieken, Atit Bhargava, Rie Horie, Jun Akimitsu, and Hiroshi Daimon, “Formations of Unusual Morphologies in High Temperature Superconductors”, 第 12 回物性科学領域横断研究会, 2018 年
- (3) 堀江 理恵, 室 隆桂之, 松下 智裕, 深見 駿, 角田 了, 松田 博之, 堀金 和正, 小林 夏野, 春山 雄一, 大門 寛, 秋光 純, 「新規超伝導体開発のための光電子ホログラフィーによる $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ の原子サイト解析」, 第 12 回物性科学領域横断研究会, 2018 年
- (4) Rie Horie, Saki Nishiyama, Masako Akimistu, Kazumasa Horigane, Kaya Kobayashi, Takashi Kambe, Yoshihiro Kubozono, and Jun Akimitsu, “Superconductivity in the laves phase SrIr_2 ”, *J-Physics : 多極子伝導系の物理* 平成 29 年度領域全体会議, 2018 年
- (5) 堀江 理恵, 岸本 洋侑, 滝沢 優, 大成 誠一郎, 大門 寛, 秋光 純, 「新規超伝導体開発のための直線偏光 2 次元光電子分光による $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ の原子軌道解析」, 立命館大学 SR センター研究成果報告会, 2018 年

(6) William Rieken, Atit Bhargava, Rie Horie, Jun Akimitsu, and Hiroshi Daimon, “Discovery of Novel Morphologies of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ”, 30th International Symposium on Superconductors (ISS2017), 2017

(7) Rie Horie, Yosuke Kishimoto, Masaru Takizawa, Seiichiro Onari, Hiroshi Daimon, and Jun Akimitsu, “Atomic-Orbital Analysis of Possible High-Temperature Superconducting Material $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ by Linearly-Polarized-Light Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy”, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (ALC'17), 2017 年

(8) Rie Horie, Saki Nishiyama, Masako Akimistu, Kazumasa Horigane, Kaya Kobayashi, Takashi Kambe, Yoshihiro Kubozono, and Jun Akimitsu, “5d transition-metal superconductor SrIr_2 ”, 28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28) (国際学会) , 2017 年

(9) 堀江理恵, 「直線偏光 2 次元光電子分光法による ZrB_2 の原子軌道解析～超伝導体探索に向けて～」, 立命館大学 SR センター研究成果報告会, 2017 年 (招待講演)

(他 4 件)

[図書] (計 1 件)

Kaya Kobayashi, Kazumasa Horigane, Rie Horie, and Jun Akimitsu, Springer, Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials, 2019 年, Chapter 6 Superconductivity of Carbides p.149-153.

図書へのアクセス : <https://www.springer.com/jp/book/9789811334160>

[その他]

ホームページ等

掲載記事

(1) "High-temperature superconductivity gets agile", Anna Demming, nanotechweb.org, January (2018).

※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。