

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月12日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23740256

研究課題名（和文） 時間分解角度分解光電子分光法による銅酸化物高温超伝導体の研究

研究課題名（英文） Time- and angle-resolved photoemission study of high- $T_c$  cuprates

研究代表者

石田 行章 (ISHIDA YUKIAKI)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：30442924

研究成果の概要（和文）：時間分解角度分解光電子分光を用いて、銅酸化物高温超伝導体の研究を行った。光パルス照射後の非平衡電子状態とその過渡変化を広い運動量空間に渡って捉えることに成功した。スペクトルの過渡変化は、準粒子分散に現れるキンク構造より低励起エネルギー側でのみ起き、ノード近傍の超伝導ギャップが過渡的に消失することが明らかとなった。この結果から、キンクに関わるボゾンモードと準粒子励起の散乱レートが増大することでノード近傍のスペクトル強度が過渡変化し、フェルミ準位近傍では超伝導ギャップが埋るという知見を得た。また、光励起された表面からの光電子の出易さが過渡的に変化することが捉えられ、光電子放出のメカニズムに関して新たな知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

A high- $T_c$  copper-oxide superconductor is investigated by means of time- and angle-resolved photoemission spectroscopy. We observe that the transient changes in the spectra occur only below a characteristic kink binding energy, and that the superconducting gap is transiently filled in the momentum region near the gap node. The results indicate that the scattering rate between the quasiparticle-excitations and the boson mode relevant for the kink is transiently increased so that the spectral weight is redistributed near the node and fills the superconducting gap in the nodal region. We also find a phenomenon wherein the efficiency of photoemission is modified when the surface is driven into non-equilibrium. This observation provides insights into the mechanism of photoemission from surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：超高速現象、高温超伝導体、光電子分光、超短パルスレーザー、トポロジカル絶縁体、表面光電効果、非線形光学過程

## 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体 (HTSC) の超伝導発現機構解明は、HTSC 発見から 20 年以上経った現在も物性物理学の挑戦的な課題の一つである。角度分解光電子分光法

(ARPES) は HTSC のバンド分散を精度良く測定することを動機として飛躍的に発展した手法であり、その電子構造の特徴として、超伝導ギャップの  $d$  波対称性、超伝導転移温度  $T_c$  より高温から開く擬ギャップ、準粒子分散に普遍的に現れる折れ曲がり (キンク)

構造の存在などを明らかにしてきた。一方、ARPES からの未解決問題として、擬ギャップは超伝導ギャップの前駆体なのか超伝導と競合する秩序に由来する別のギャップなのか、フェルミ面は小さく閉じているのか途中で途切れた“アーク”になっているのか、準粒子分散に現れるキंक構造の起源となるボゾンモードは格子振動なのか電子的なモードなのか、などが挙げられる。ARPES 測定の更なる高度化とともに、電子状態研究の新技术開発が、これら未解決問題の突破口になると期待される。

レーザー技術の進歩は著しく、光電効果を起こすのに十分な光子エネルギーをもつ深紫外-極紫外のフェムト秒域パルス光が得られるようになってきた。これにより ARPES にポンプ・プローブ分光法を適用した時間分解角度分解光電子分光法 (TrARPES) が可能となり、光励起により生じる非平衡電子状態やその緩和のダイナミクスを運動量分解して観測できるようになってきた。TrARPES の高度化 (高時間分解能化、高エネルギー分解能化、測定システムの安定化) を進めれば、HTSC の超伝導ギャップ、擬ギャップ、キंक構造などの詳細電子構造の過渡変化を捉えることが可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、銅酸化物高温超伝導体について TrARPES を行い、高温超伝導発現機構や詳細電子構造の起源について非平衡の観点からの知見を得ることを目的とする。光パルスによるクーパー対破壊とその後の再形成過程の直接観測、擬ギャップと超伝導ギャップの光励起に対する応答の相違、準粒子分散のキंक構造やフェルミアークの過渡変化などを実験的に解明し、ARPES からの未解決問題に関する知見を得る。

また、TrARPES による物性研究に先だって、非平衡状態からの光電子放出を基礎的に理解する必要がある。TrARPES 測定を行うと、スペクトル強度が過渡的に保存しない場合がある (後述)。どのような場合にスペクトル強度の非保存が生じるのかを明らかにし、スペクトルの解釈を確立する。

本研究を通して TrARPES を高度化し、物性研究の汎用的なツールとする。

## 3. 研究の方法

銅酸化物の電子状態は運動量空間内でギャップサイズや、擬ギャップの有無、バンド分散のキंक構造に著しい方向依存性があることが知られている。従って、光励起非平衡電子状態の全容を解明するためには、広範囲に渡る運動量空間を TrARPES により調べ

る必要がある。ノードからオフノード領域にわたるフェルミ準位近傍の非平衡電子状態とその過渡変化の測定を最適ドープ  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $T_c \sim 92$  K) について行った。

広い運動量空間にわたって非平衡電子状態とその過渡変化の全容を捉えるためには、測定の間装置が安定している必要がある。レーザー出力や冷却機構の安定化を行った。また、光学系を改良することで、時間分解能の向上を図り、電子系と格子系の温度差が持続すると言われる  $\sim 0.5$  ps の時間領域の精査を可能にした。

一方、非平衡からの光電子放出を基礎的に理解するため、種々の物質について測定を行い、TrARPES データを収集した。特に、最近発見されたトポロジカル絶縁体 (TI) である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に Cu をドープした系の測定を行った。この系は、Cu のドープ量に応じて、へき開後表面に量子化された 2 次元電子ガス (2DEG) 状態が発達したりこれがラッシュバ分裂したりすることが知られ、表面のパラエティに富む。種々の  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  について TrARPES を行い、スペクトル強度非保存のが観測される場合を明らかにし、この起源解明を行った。

## 4. 研究成果

### (1) TrARPES 装置の高度化

TrARPES 装置の光学系に以下の改良を施し、時間分解能を当初の 420 fs から 280 fs まで改善した：

- ①プリズム対による分散補償系の導入。
- ②BBO の極薄化 (波長変換時の時間ウォークオフを極力小さくする)。
- ③空間フィルター導入もよるビームの整形。
- ④分散が大きくなる大気中での 210 nm の光路長の短縮。

また、長時間測定を実現するための装置安定化を行い、1 週間に渡る TrARPES の自動測定を可能にした。具体的には以下を行った。

- ①保圧弁を用いて連続流型クライオスタットへの液体ヘリウムの供給圧力を一定に保ち、かつ横置型のクライオスタットを機械的に支持することで、試料を光電子分析器の焦点位置に保持した。
- ②チタンサファイアレーザーの出力安定化、特にチタンサファイア結晶の励起用グリーンレーザー内部の種々の温度をモニターし、これらを温調する PID 制御の最適化を行った。

### (2) $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の非平衡電子状態

最適ドープ  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  について、チタンサファイアレーザー光源を用いた 1.5 eV ポンプ、

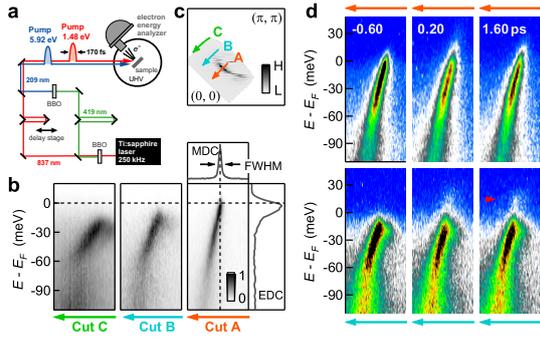


図 1 : Bi2212 の時間分解 ARPES。(a)装置の模式図。(b)ノードから擬ギャップに渡る準粒子分散。(c)フェルミ準位のスペクトル強度マップ。(d)ノード(上段)とオフノード(下段)での準粒子分散の過渡変化。オフノードでは、非占有側の超伝導ピークにスペクトル強度が過渡的に溜まる様子が観測される。

5.9 eV プローブの TrARPES 測定を行った。スペースチャージ効果によるエネルギー分解能悪化を  $<1$  meV に抑え、総合分解能 11 meV での測定を行うことで、*d*波超伝導ギャップ、占有側と非占有側の超伝導ピーク、準粒子分散に現れるキックなどの詳細電子構造とその過渡変化を捉えることに成功した(図 1)。

ノードから擬ギャップ領域に渡る幅広い運動量空間について TrARPES を行い、以下の結果を得た：

- ①ポンプ光強度を大きくすると、これに比例して電子系の温度が上昇するわけではなく、むしろ準粒子励起の散乱レートに対応する MDC 幅が増大した。ポンプ光強度を最大  $\sim 30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  まで上昇させた範囲では、電子系の最高到達温度は  $T_c \sim 90$  K でほぼ頭打ちとなった。
- ②MDC 幅の増大およびスペクトル強度の過渡変化は、キックの結合エネルギー  $\sim 70$  meV より低励起エネルギー側でのみおきた(図 2)。
- ③光励起に伴ってフェルミアーキがノードから離れる方向に伸び、ノード近傍の超伝導ギャップが埋るように観測された(図 2)。一方、擬ギャップ領域のスペクトルは、光パルス照射に対して殆ど応答を示さなかった。非平衡状態でのスペクトル強度はエネルギー・運動量空間を積分すると誤差の範囲で保存した。

以上の結果は、 $>100$  fs 域で既にキックの起源となるボゾンモードが十分励起され、これらとキックより低励起側の準粒子励起とが散乱することで、スペクトル強度がエネルギー・運動量空間内で過渡変化をすると考え

ることができる。フェルミ準位で見られるスペクトル強度分布の変化(フェルミアーキの伸張)とこれに伴うノード近傍の超伝導ギャップの消失も、ボゾンとの散乱レートが増大した結果起こるスペクトル強度の再配置と考えることができる。これは、超伝導ギャップが  $T_c$  において閉じるという BCS 機構における超伝導ギャップ消滅のメカニズムとは異なる。光パルス照射に伴う超伝導ギャップ消失が、平衡状態の  $T_c$  における超伝導ギャップ消失と類似するか否かの判定は、TrARPES の過渡変化と ARPES の温度変化を詳細に比較検討する必要があるが、これまでに報告されてきた ARPES の温度変化との比較を行った範囲では、TrARPES のスペクトル形状が非平衡固有のものであることを積極的に支持するものはない。従って、平衡状態における超伝導ギャップ消失も非 BCS 的である可能性がある。

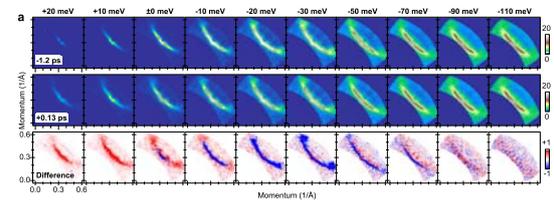


図 2 : スペクトル強度のエネルギー・運動量空間におけるマッピング。上段はポンプ前、中段はポンプ直後 (0.13 ps) のスペクトル強度マップ。下段は中段と上段の差。スペクトル強度の過渡変化は  $-70$  meV より低励起エネルギー側でのみ起きています。フェルミ準位では、過渡的にフェルミアーキが発達する。

### (3) 光電子放出確率の過渡変化

トポロジカル絶縁体 (TI) は表面にスピン偏極したギャップレス状態を有し、新物性発現および新規スピントロニクスデバイス機能の舞台として注目されている。表面スピンを光で制御する試みもあり、光と表面電子の相互作用を詳細に調べる必要がある。また、典型的な TI である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  をへき開すると、表面に量子化された 2DEG が発達し、場合によってはこれがラッシュバ分裂する。この機構解明も TI を応用する上で重要である。

へき開後、表面に 2DEG が発達する  $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と、へき開直後から表面が安定で 2DEG 発達を示さない  $\text{Cu}_{0.17}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の 2 種類の試料について測定を行ったところ、以下の結果を得た：

- ①2DEG の発達とともに仕事関数の低下が観測された。これは金属表面へのガス吸着に伴う仕事関数の低下に類似し、2DEG の発達とともに表面分極が発達することを示唆する。
- ②2DEG が十分発達した表面について

TrARPES を行うと、フェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍の電子分布の過渡変化を反映したスペクトルの変化に加えて、価電子帯全体に渡るスペクトル強度の変化が観測された (図 3)。後者はポンプ光強度に比例し、この異常が観測されるとスペクトル強度は保存しない。バンドの形状はかわらないことから、この異常は非平衡状態におけるスペクトル強度の移動ではなく、光電子の放出確率が過渡的に変化するために生じると考えられる。2DEG の発達が見られない  $\text{Cu}_{0.17}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  では、光電子の出易さが過渡的に変わる現象は顕著には見られなかった。

③2DEG を表面に閉じ込めるポテンシャルが存在するにも関わらず、表面光起電力は観測されなかった。この振る舞いは、過渡的な表面バンドベンディングを示す GaAs とは異なる。

$\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  で観測された光電子放出確率の過渡変化は、プローブ光が表面分極を通過する際に現れる有限の  $\text{div}\mathbf{A}$  による光電子放出 (表面光電効果) が、表面分極の過渡変化に追従して変化すると説明できる [図 1 (b)]。この現象は、表面分極がよく発達し、これが誘電応答する場合 (プローブ光のエネルギーが価電子プラズモンエネルギーより低い場合) に生じると考えられる。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  には特別な表面状態はないので、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の TrARPES は非平衡状態からの一電子励起スペクトルを直接反映していると考えられる。

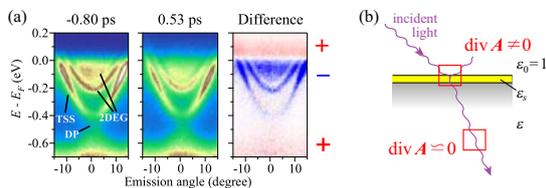


図 3 :  $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の TrARPES。(a) 光励起前後のバンド分散とその差分。非占有側の強度の増大に比して占有側のディラック点よりフェルミ準位側のスペクトル強度の減少の方が明らかに強い。またディラック点より高エネルギー側では、スペクトル強度は増大する。(b) 表面光電効果と表面分極。

## 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 4 件)

- (1) “Access to hole dynamics in graphite by femtosecond luminescence and photoemission spectroscopy” T. Suemoto, S. Sakaki, M. Nakajima, Y. Ishida, S. Shin, Physical Review B 87, 224302 (2013), 査

読有,  
10.1103/PhysRevB.87.224302.

- (2) “Anomalous Doping Variation of the Nodal Low-Energy Feature of Superconducting  $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,Lu})_2\text{CuO}_{6+d}$  Crystals Revealed by Laser-Based Angle Resolved Photoemission Spectroscopy” T. Kondo, Y. Nakashima, W. Malaeb, Y. Ishida, Y. Hamaya, T. Takeuchi, S. Shin, Physical Review Letters 110, 217006, (2013), 査読有  
10.1103/PhysRevLett.110.21700.
- (3) “Anomalous Dressing of Dirac Fermions in the Topological Surface State of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , and Cu-Doped  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ” T. Kondo, Y. Nakashima, Y. Ota, Y. Ishida, W. Malaeb, K. Okazaki, S. Shin, Physical Review Letters 110, 217601 (2013), 査読有,  
10.1103/PhysRevLett.110.217601.
- (4) “Non-thermal hot electrons ultrafastly generating hot optical phonons in graphite” Y. Ishida, T. Togashi, K. Yamamoto, M. Tanaka, T. Taniuchi, T. Kiss, M. Nakajima, T. Suemoto, S. Shin, Scientific Reports 1, 64 (2011), 査読有,  
1038/srep00064.

[学会発表] (計 3 件)

- (1) “Transient Surface Photoemission Involving Nonlinear Surface Sheet Polarization Developed on the Doped  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Topological Insulator” Y. Ishida, H. Kanto, W. Malaeb, S. Watanabe, C.-T. Chen, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, S. Shin, APS March Meeting 2013, 2013 年 3 月, Baltimore Convention Center, Maryland, USA.
- (2) “ドーブした  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の表面分極を介した超高速非線形光電子放出” 石田行章, 菅藤裕昭, Walid Malaeb, 渡部俊太郎, Chuangtian Chen, 吉川明子, 田口康二郎, 十倉好紀, 辛埴, 日本物理学会 秋季大会, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学.
- (3) Y. Ishida, “Time-resolved ARPES of graphite using deep-to-extreme UV lasers” JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research, 2012 年 3 月 7 日, 兵庫県.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 行章 (ISHIDA YUKIAKI)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号 : 30442924