

令和 2 年 6 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04015

研究課題名(和文) 超高効率レーザーARPESによる分子性導体の電子物性の解明

研究課題名(英文) Clarification of electronic structure in molecular conductors by ultrahigh efficient laser ARPES

研究代表者

木須 孝幸 (KISS, TAKAYUKI)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20391930

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において擬2次元分子性導体の電子状態を明らかにするため、既存の6 eVレーザー光電子分光の高効率化および冷却能力の向上を行い、擬2次元有機超伝導体 k -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ および k -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ を対象として角度分解光電子分光研究を行った。併せて、ARPESの調整と測定の正確性を確認するため Bi2212 の測定も合わせて行った。その結果、擬2次元有機超伝導体の超伝導ギャップのみならず、二つのET分子に由来する2本のバンド分散の様子とフェルミ面の直接観測に世界で初めて成功した。これにより分子性導体の電子状態研究が大きく進歩した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、分子性導体の電子状態の研究は大部分をバンド計算とド・ハース・ファン・アルフェン(シュブニコフ・ド・ハース)等磁気的な実験、および経験に頼っており、電子状態の決定に非常に重要である光電子分光による研究は全くと言ってよい程進んでおらず、分子性導体における電子状態と物性の関連についての研究は十分ではなかった。

本研究において超伝導を示す分子性導体において世界で初めてバンド分散やフェルミ面を得ることに成功し、従来のバンド計算では与えられなかったエネルギースケールや計算とのずれについて具体的な情報を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：I have improved efficiency and cooling system of previously constructed 5 eV laser photoemission spectrometer to reveal the electronic structure of molecular conductor, especially quasi 2D organic superconductor, k -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ and k -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ using angle resolved photoemission spectroscopy.

Accordingly, I have succeeded to observe not only superconducting gaps and clear Fermi edge but also two band dispersion and Fermi surface owing to two ET molecular for the first time in the world. Here by, the research of electronic structure on molecular conductors shows remarkable progress.

研究分野：数物系科学

キーワード：光電子分光 分子性導体 バンド構造 超伝導

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子性導体はその設計の自由度の高さから、様々な機能を持つ物質の創成を目指して研究が非常に盛んにおこなわれている。一方、分子性導体における新機能物質創成とは無機物質と同じく、元素を分子に置き換えた機能性電子構造設計である。電子状態をバンド分散・フェルミ面と併せて直接測定する手法は角度分解光電子分光はほぼ唯一の実験手法であるが分子性導体における角度分解光電子分光による電子状態研究例はその困難さから非常に少なく、擬 2 次元分子性導体における角度分解光電子分光研究は金属性の高い $\text{ET}_3\text{Br}(\text{pBIB})$ に対して研究代表者が行った研究が唯一の物であり、超伝導体など擬 2 次元機能性分子導体に関する角度分解光電子分光研究は皆無であった。

そのため、分子性導体における機能性物質探索はタイトバインディング法によるバンド計算と経験に基づいた探索が主となっており、無機物質のように直接観測による電子状態解明に基づく物質設計は困難であった。

2. 研究の目的

強相関電子系において発現する諸物性はその電子構造と極めて密接な関連を持つ。特にフェルミ準位極近傍の電子構造は、これらの諸物性のデバイスへの応用に際して極めて重要である。例えば 2008 年に発見された鉄ニクタイトにおける高温超伝導は複数のバンドからなる複雑なフェルミ面を有しており、このような電子構造が生み出す特異な電子物性が注目を浴び、盛んに研究がなされている。研究代表者は、レーザー超高分解能光電子分光を用いた超伝導体、新機能分子性導体等強相関物質の電子状態の観測により、直接的に諸物性発現のメカニズムを解明し、強相関が生み出す異常物性を利用した新規デバイス・材料開拓の指針を与えることを目的としている。

3. 研究の方法

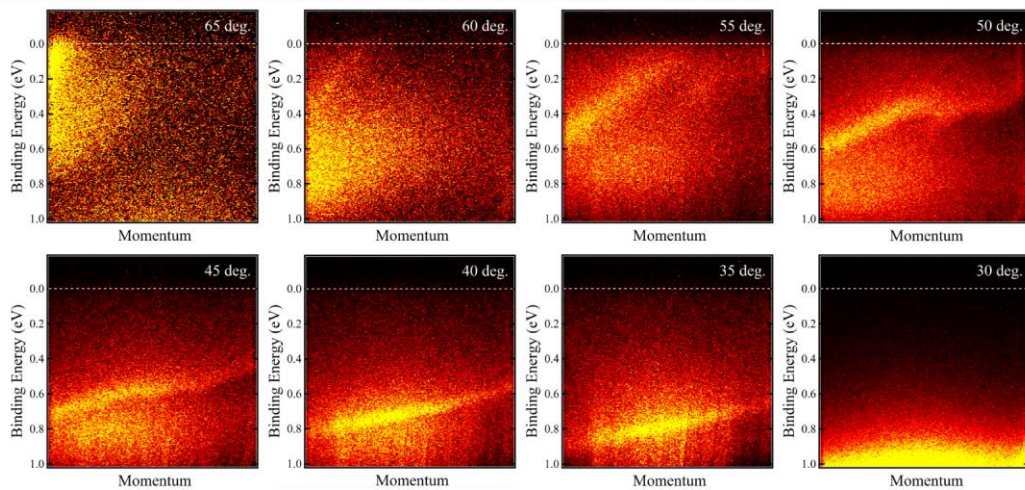
本研究では大阪大学において現在保有する汎用レーザー超高分解能角度分解光電子分光装置に繰り返し周波数通倍器を導入し、世界最高レベルの分解能を持つレーザー ARPES を主軸とし、特異な電子物性を示す分子性導体の電子構造の解明を行う。具体的にはモット転移近傍の超伝導分子性導体 $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 、 $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ の良質な単結晶を対象とした高精度の ARPES を行う。必要に応じて、他の励起光源(マルチ希ガス放電管(8~40 eV)、放射光(50~1000 eV))を相補的に用いることにより、広い運動量空間にわたり電子構造を網羅し、これらの物質における表面分子再構成や擬 2 次元性などの影響も考慮する。また、これらの温度依存性を詳細に追うことにより、相転移等に伴う電子構造変化の詳細な直接観測を行う。また、信号が非常に小さい分子性導体において角度分解光電子分光実験が正しく行われていることを確認するため、バンド構造やフェルミ面が既知である銅酸化物高温超伝導体 Bi2212 を参照試料として測定を行う。

4. 研究成果

- (1) 擬 2 次元有機超伝導体 $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 、 $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ の角度積分光電子分光測定を行い、両者ともにフェルミ端と超伝導ギャップを世界で初めて確認した。また、その両者の光電子収量およびスペクトル形状は、 $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の方が $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ と比べて単位時間当たりの光電子収量が小さく S/N も悪く、フェルミ端の高さも低いことからより金属性が悪いことが光電子分光実験からも明らかとなっており、 $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ のほう鹿野田相図上で Mott 絶縁体相極近傍にあり金属性が悪いことを反映している。
- (2) 分子性導体の光電子分光研究は無機物質と比較して非常に光電子収量が小さい(数百~千分の 1 程度)ため、測定効率を向上させるため、レーザー光源の更なる高繰り返し周波数を得ることを目的として繰り返し周波数通倍器を作成した。これは、レーザーを分岐させ行路差をつけた後合流させるもので、これによって繰り返し周波数は 80 MHz から 320 MHz となり、スペースチャージによる分解能悪化が起こるレーザー強度を 4 倍まで強くすることが可能となり、それに伴って測定効率も 4 倍となった。
- (3) 分子性導体の低温における光電子分光を行うには非常にゆっくり(約 1-2 日)かけて冷却する必要があり、それに伴って冷却にかかる労力と液体ヘリウム使用量の増大などの問題があり、連続流クライオスタットを用いている関係上実際の測定時間の制限などの問題が生じていた。これを解決するため、減圧装置の構造や試料冷却部の構造等を含む冷却効率の改善を行うとともに従来所持していた 100L の液体ヘリウムベッセルに代えて 250L のベッセルを導入することによりこれらの問題を解決した。また任意の温度領域において任意の冷却速度

で冷却可能な自動冷却プログラムを開発し、より簡便に分子性導体の冷却を行えるようになった。

- (4) κ -(BEDT-TTF)₂ Cu(NCS)₂ の角度分解光電子分光研究において世界で初めて試料角度に依存して変化する明瞭なバンド分散の観測に成功した。バンド分散は2つのET分子を反映して2本存在しており、初めてバンド計算との比較が可能となり、バンド計算では与えられなかったエネルギースケールをも与えることに成功した。これによって、分子性導体における物質設計=電子構造設計において光電子分光から得た実際の電子構造を反映する・実際に作成された分子性導体において光電子分光によって電子構造を確認する、という無機物質において一般的に行われている電子構造設計が行えるようになる第一歩を踏み出した。これは分子性導体の自由度を活用した新機性能性材料創成に大きく寄与できる。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名	竹内裕加里, 山神光平, 矢野慎弥, 祖利目和明, 近藤広康, 永吉佑輔, 右衛門佐寛, 池田真司, 藤原秀紀, 石田茂之, 永崎洋, 関山明, 木須孝幸
2. 発表標題	6 eV紫外レーザー角度分解光電子分光を用いた Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈ + の準粒子状態観測
3. 学会等名	日本物理学会 第75回年次大会（名古屋大学）
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	Y. Takeuchi, K. Yamagami, K. Sorime, H. Kondo, H. Yomosa, S. Ikeda, H. Fujiwara, H. Eisaki, A. Sekiyama, T. Kiss
2. 発表標題	Observation of Band Dispersion of Cuprate Superconductor by Laser-excited Angle Resolved Photoemission Spectroscopy
3. 学会等名	Spectroscopy of novel superconductors 2019 (SNS2019) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	祖利目和明, 右衛門佐寛, 梶原聖, 近藤広康, 竹内裕加里, 宮川和也, 鹿野田一司, 藤原秀紀, 関山明, 木須孝幸
2. 発表標題	紫外レーザー光電子分による有機超伝導体 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ の電子状態研究
3. 学会等名	日本物理学会 第74回年次大会（九州大学）
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	右衛門佐寛
2. 発表標題	レーザー光電子分光による有機超伝導体 $k-(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ の電子状態の研究
3. 学会等名	日本物理学会 秋季大会
4. 発表年	2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

2019年日本物理学会 第74回年次大会（九州大学）において発表者の祖利目はポスター賞を受賞

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----