

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21340088

研究課題名（和文） 高分解能角度分解光電子分光による銅酸化物超伝導体のバルク電子構造の研究

 研究課題名（英文） Bulk electronic states of high- T_c cuprate superconductors studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy

研究代表者

佐藤 宇史 (SATO TAKAFUMI)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10361065

研究成果の概要（和文）：銅酸化物高温超伝導体のフェルミ準位近傍におけるバルクの微細電子構造を明らかにするために、低エネルギー超高分解能光電子分光装置の建設・改良を行い、銅酸化物およびその関連物質の電子状態を、高分解能角度分解光電子分光によって精密に決定した。その結果、Bi系高温超伝導体における擬ギャップの波数・温度依存性を精密観測することに成功し、二種類の異なる擬ギャップが存在していることを明らかにした。また、関連物質であるコバルト酸化物、鉄系超伝導体などの低エネルギー励起状態を直接決定することで、銅酸化物高温超伝導体との特徴的な類似点や相違点を見出した。

研究成果の概要（英文）：We have constructed low-energy ultrahigh-resolution photoemission spectrometer to elucidate the bulk electronic states in the vicinity of the Fermi level in high-temperature cuprate superconductors, and have performed high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) studies of cuprates and related materials. We have found an existence of two different types of pseudogaps above superconducting transition temperature in single- and multi-layered Bi-based cuprates by the systematic temperature- and momentum-dependent ARPES measurements. In addition, we have clarified the electronic states of related materials, such as cobalt oxides and iron-based superconductors, and revealed characteristic similarities/dissimilarities among these superconductors, which are a key to the deeper understanding of the mechanism of high-temperature superconductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	12,220,000	3,666,000	15,886,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2012年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
総計	17,720,000	5,316,000	23,036,000

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：光電子分光 超伝導 銅酸化物

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体における超伝導機構は、発見から25年以上を経た現在でも、

未解決な重要問題が数多く残されている。高温超伝導発現に直接関与すると考えられるフェルミ準位近傍の準粒子は、エネルギー

バンド分散の小さな「折れ曲がり(kink)」として現れ、その結合エネルギーおよび折れ曲がりの大きさが「準粒子」を特徴づけている。この準粒子は、超伝導のペアリングを媒介する糊の役割を果たすと考えられるが、その起源が未だ確定していない。また、超伝導転移温度以上で観測される擬ギャップは、発見後 10 年以上経った今でもその起源について解決の糸口すらつかめておらず、さらに最近全く異なる解釈が提唱されて大きな混乱が生じている。これらに代表される高温超伝導体における諸問題を解決する事が、高温超伝導機構を最終同定する上で非常に重要であると考えられる。角度分解光電子分光(ARPES)は、波数に依存した電子状態を決定できる強力な実験手法で、これまで、銅酸化物高温超伝導体におけるフェルミ面や超伝導ギャップを観測するなどして超伝導機構解明の重要な原動力になってきたが、ここで更に一步踏み込んで議論を進めるためには、ARPES においてしばしば問題となってきた(1)表面敏感性、(2)エネルギーおよび運動量分解能の不足、という二つの大きな問題を解決する必要がある。

2. 研究の目的

上記の背景に基づいて、本研究では、超高分解能 ARPES を用いて、銅酸化物高温超伝導体のフェルミ準位(E_F)近傍におけるバルク電子構造、具体的には、「準粒子」、「擬ギャップ」を直接観測し、高温超伝導機構の解明を目指すことを目的とする。準粒子と擬ギャップの起源の同定には、光電子分光装置の非常に高い分解能に加えて、高いバルク敏感性が必要である。本研究では、これらを実現できる世界最高水準の分解能を持つ低エネルギー超高分解能光電子分光装置の建設・改良を行う。低エネルギー超高分解能 ARPES を用いて、ホールおよび電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体とその関連物質の測定を行う。特に現在、高温超伝導体の準粒子の起源がフォノンか磁氣的相互作用か、また、擬ギャップの起源が超伝導の前駆現象か超伝導と競合する秩序状態なのか、というそれぞれについて2つの全く異なる可能性が提案され、大きな論争が展開されている。この高温超伝導発現機構に関する基本的問題に答えるため、様々なドーピングレベルを持つホールおよび電子型高温超伝導体について、フェルミ面形状、kink 構造、超伝導・擬ギャップを精密に測定する。実験結果の解析から、超伝導に参与する「準粒子」と「擬ギャップ」の起源を明らかにして、高温超伝導機構の総合的解明を目指す。

3. 研究の方法

低エネルギー超高分解能光電子分光装置の建設・改良を行う。低エネルギー高輝度光源の分光系、試料冷却機構の改良を中心に据えて改良整備を行い、超高エネルギー分解能および超高運動量分解能を達成する。建設した装置を用いて、ホール型ビスマス(Bi)系を中心とした銅酸化物高温超伝導体のフェルミ準位近傍のバルクの微細電子構造、具体的には、フェルミ面形状、バンド分散における kink 構造、超伝導ギャップおよび擬ギャップについて、それらの温度・物質・ CuO_2 面数依存性を系統的に測定する。銅酸化物の電子構造を総合的に理解するために、関連物質であるコバルト酸化物、鉄砒素系超伝導体、および低温超伝導体の超高分解能角度分解光電子分光を行う。得られた実験結果を総合的に検討し、銅酸化物高温超伝導機構を同定する。

4. 研究成果

(1) 低エネルギー超高分解能光電子分光装置の建設・改良

光電子分光装置(図 1)の建設・改良、とりわけ、励起光源系、試料測定系の開発を行った。2次元ブリルアンゾーン全体に亘る測定を実現するために、低温角度可変型マニピュレーターを開発し、それにステップングモーターを組み合わせることでコンピュータで制御する事により、試料先端基板部分において高精度のアジマス回転とチルト回転を実現した。また、エネルギー分解能向上のために、低速電子に対応した電子レンズ電圧設定を新たに構築し、低エネルギーにおいても高精度の ARPES 測定が行えるようにした。また、低エネルギー光による高効率の測定を実現するために、励起光源系の差動真空排気系の強化や光路の調整を行った。これらの改良によって、1meV 以下の超高エネルギー分解能および 0.004\AA^{-1} 以下の高運動量分解能を達成した。

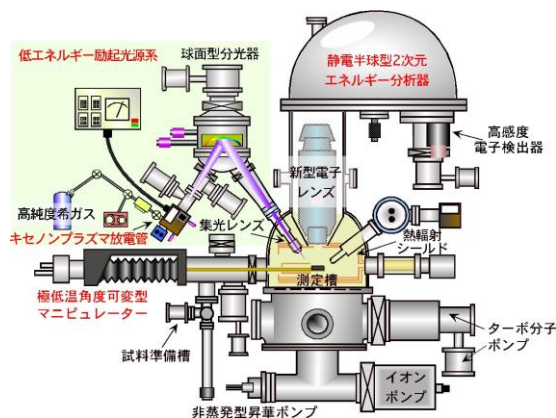


図 1: 建設した超高分解能光電子分光装置の模式図

建設した光電子分光装置および高輝度放射光施設を用いて、以下に示す内容について高分解能 ARPES 実験を行った。

(2) 単層 Bi 系高温超伝導体における超伝導ギャップと擬ギャップ

単層系銅酸化物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi2201) の低エネルギー高分解能 ARPES 測定を行った結果、最適ドーピングの試料において、ブリルアンゾーンのアнтиノード領域で超伝導ギャップとそれに付随した明確な準粒子ピークを観測する事に成功した。超伝導転移温度以上における精密な測定の結果、Antiノード領域において擬ギャップを観測し、この擬ギャップが超伝導ギャップと同じエネルギースケールをもつことを明らかにした。また、フェルミ面上の複数の波数において温度変化測定を行った結果、擬ギャップの閉じる温度と超伝導ギャップのサイズが比例関係にあることを見出した。また、擬ギャップ状態で観測されるフェルミアークが、超伝導ギャップへと連続的に移行することを見出した。さらに、ヘリウム光源とキセノン光源で測定した結果を直接比較したところ、Antiノードにおける擬ギャップのエネルギースケールが励起光のエネルギーによって顕著に異なる一方、ノード領域のエネルギーギャップには大きな差が無い事を見出した。このことから、Antiノード領域の擬ギャップは2種類存在すると結論した(図2)。

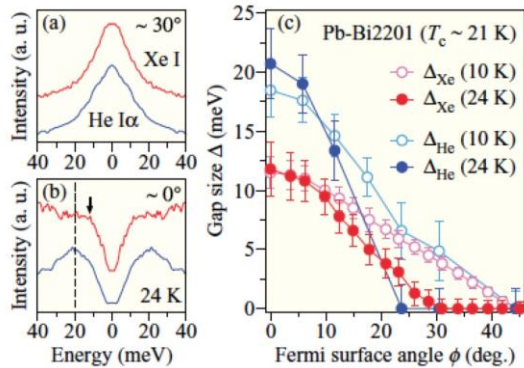


図2: Pb 置換した Bi2201 の擬ギャップ状態における (a)(b)ARPES スペクトルと、(c)ギャップの波数依存性

(3) コバルト酸化物の電子状態

銅酸化物高温超伝導体の関連物質であるコバルト酸化物 Na_xCoO_2 の電子状態を ARPES で決定し、フェルミ面およびバンド構造の詳細な Na ドープ量依存性を明らかにした。その結果、高 Na ドープ領域において Γ 点中心に新しい楕円型の電子面が出現し、フェルミ面のトポロジーが劇的に変化してリ

フシツ転移を起こし、系の次元が2次元から3次元へと変化することを見出した(図3)。この劇的なフェルミ面のトポロジーの変化は、高い熱電能やスピン密度波などの基本的な物性に密接に関与していることを示唆した。

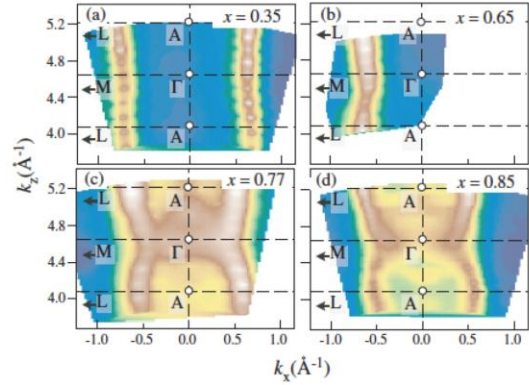


図3: ARPES で決定した、 Na_xCoO_2 のフェルミ面の Na ドープ量依存性

また、 Na_xCoO_2 の水和物超伝導体の電子状態を水の脱離を防ぎながら測定することに成功し、フェルミ面の大きさが非水和物に比べて若干ながらも変化していることを明らかにした。この理由は、超伝導化に伴いオキソニウムイオンが導入されているためであると考察した。

(4) 鉄砒素化合物の電子状態

鉄砒素系高温超伝導体は、(i)2次元性が高い、(ii)キャリアドーピングにより超伝導が発現する、(iii)母物質が反強磁性体であるなど、銅酸化物高温超伝導体といくつかの特徴的な共通点を有する。鉄系超伝導体の電子状態を明らかにして、両物質間で低エネルギー励起状態を詳細比較することは大変重要である。ホールドーピング型鉄系化合物 $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の ARPES を行い、超伝導状態よりも上の温度で擬ギャップを観測する事に成功した。また、擬ギャップが大きく波数に依存し、反強磁性ベクトルで繋がれる波数で擬ギャップが明瞭化する事を明らかにした(図4)。この結果から、銅酸化物や鉄砒素系化合物で観測された超伝導ギャップ

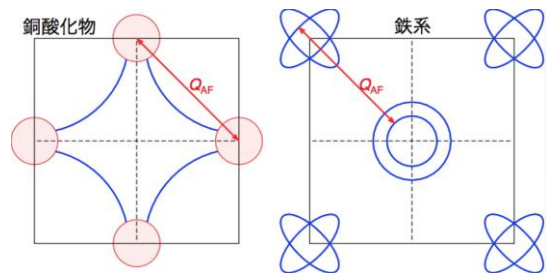


図4: 銅酸化物と鉄系超伝導体の擬ギャップの開く波数領域の比較

よりも大きなエネルギースケールを持つ擬ギャップは、共通して反強磁性相互作用に密接に関係していると結論した。

(5) 低温超伝導体との比較

銅酸化物と同様に母物質においてモット転移を示し、かつ Fe 置換によって超伝導が発現する $1T\text{-Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{S}_2$ の高分解能 ARPES 測定を行い、その電子構造の Fe 置換量依存性を決定した。その結果、Fe 置換に伴って、電荷密度波を伴うモット絶縁相が融解し、その狭間で超伝導が出現する事がわかった。超伝導を示す組成領域では、電荷密度波によって再構成された電子的ホール面が出現し、そのフェルミ面によって超伝導が特徴付けられることから、融解したモット絶縁相と超伝導相が実空間で共存していると考えられる。さらに、モット転移による状態密度の大幅な減少が超伝導発現を阻止していると結論した。また、グラファイト層間化合物超伝導体を極限まで薄くした C_6CaC_6 の電子状態を決定する事で、超伝導に重要とされている「層間電子バンド」を観測することに初めて成功した。本研究によって明らかになった種々の超伝導体の電子状態は、銅酸化物におけるモット転移近傍の電子状態や超伝導機構を明らかにする上でも重要な手がかりを与えると期待される。

(6) 本研究全体の総括

銅酸化物の電子状態は、擬ギャップの発現や強い磁気励起の存在など、多くの点で鉄系超伝導体と類似している一方で、超伝導ギャップの対称性、多バンド・単一バンド超伝導など特徴的な違いを有しており、その共通点・類似点の原因を解明することが、今後これらの高温超伝導体の超伝導機構の完全解明に向けて重要であると結論した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 25 件)

- (1) K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi, and T. Takahashi, “Ca-intercalated bilayer graphene: thinnest limit of superconducting C_6Ca ”, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, vol. 109, 19610-19613 (2012), DOI/10.1073/pnas.1208889109, 査読有.
- (2) K. Nakayama, E. Ieki, Y. Tanaka, T. Sato, T. Takahashi, T. Kuroda, H. Mizoguchi, S. W. Kim, and H. Hosono, “Co-Based Boride Superconductor LaCo_2B_2 : Similar to or Different from Fe-Based Pnictide Superconductor? ”, Phys. Rev. B, vol. 86, 014503-1-5 (2012), DOI:10.1103/PhysRevB.86.014503, 査読有.
- (3) R. Ang, Y. Tanaka, E. Ieki, K. Nakayama, T. Sato, L. J. Li, W. J. Lu, Y. P. Sun, and T. Takahashi, “Real-Space Coexistence of Melted Mott phase and Superconductivity in Fe-Substituted $1T\text{-TaS}_2$ ”, Phys. Rev. Lett., vol. 109, 176403-1-5 (2012), DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.176403, 査読有.
- (4) K. Umezawa, Y. Li, H. Miao, K. Nakayama, Z.-H. Liu, P. Richard, T. Sato, J. B. He, D.-M. Wang, G. F. Chen, H. Ding, T. Takahashi, and S.-C. Wang, “Unconventional anisotropic *s*-wave superconducting gap of LiFeAs iron-pnictide superconductor”, Phys. Rev. Lett., vol. 108, 037002-1-5 (2012), DOI:10.1103/PhysRevLett.108.037002, 査読有.
- (5) K. Nakayama, T. Sato, Y.-M. Xu, Z.-H. Pan, P. Richard, H. Ding, H.-H. Wen, K. Kudo, T. Sasaki, N. Kobayashi, and T. Takahashi, “Two Pseudogaps with Different Energy Scales at the Antinode of the High-Temperature $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ Superconductor Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”, Phys. Rev. B, vol. 83, 224509-1-5 (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.83.224509, 査読有.
- (6) Y.-M. Xu, P. Richard, K. Nakayama, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, M. Neupane, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, H. Luo, H.-H. Wen, G.-F. Chen, N.-L. Wang, Z. Wang, Z. Fang, X. Dai, and H. Ding, “Fermi surface dichotomy of superconducting gap and pseudogap in underdoped pnictides”, Nature Commun., vol. 2, 392 (2011), DOI:10.1038/ncomms1394, 査読有.
- (7) T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, T. Takahashi, S. Shimomura, and H. Onodera, “Pseudogap of charge-density-wave compound SmNiC_2 studied by high-resolution photoemission spectroscopy”, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 79, 044707-1-3 (2010), DOI: 10.1143/JPSJ.79.044707, 査読有.
- (8) S. Souma, T. Arakane, T. Sato, T. Takahashi, S. W. Kim, S. Matsuishi, and H. Hosono “Direct evidence for cage conduction band in superconducting cement $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ by low-energy high-resolution

photoemission spectroscopy”, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 79, 103704-1-4 (2010), DOI: 10.1143/JPSJ.79.103704, 査読有.

- (9) T. Arakane, T. Sato, T. Takahashi, T. Fujii, and A. Asamitsu, “Evidence for the transition of Fermi surface topology in highly-doped Na_xCoO_2 ”, Phys. Rev. B, vol. 81, 115132-1-5 (2010), DOI: 10.1103/PhysRevB.81.115132, 査読有.

[学会発表] (計 27 件)

- (1) 菅原克明 「2 層グラフェン層間化合物 C_6AC_6 (A = Li, Ca) の電子構造: ARPES および STM」, 日本物理学会第 67 回秋季大会, 2013 年 3 月 26 日, 広島大学
- (2) 家城英 「新型コバルト系超伝導体 LaCo_2B_2 の高分解能 ARPES」, 日本物理学会第 67 回秋季大会, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学
- (3) 荒金俊行 「Bi 系層状 Co 酸化物 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ($x = 0.4$) の角度分解光電子分光」 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日, 関西学院大学
- (4) K. Nakayama “Direct observation of superconducting gap in Fe-based superconductors”, International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, July 18, 2011, Berkeley, USA.
- (5) 中山耕輔 「ARPES から見た擬ギャップ」 (シンポジウム講演) 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 9 月 28 日, 富山大学
- (6) K. Nakayama “Pairing Origin of a Small Pseudogap in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ Studied by Ultrahigh-Resolution Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”, 9th international conference on Materials and mechanisms of superconductivity and high temperature superconductor, Sept. 7, 2010, Tokyo.
- (7) 佐藤宇史 「Bi2201 におけるバルクの擬ギャップ: 高分解能 ARPES」 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学

[その他]
ホームページ等
<http://arpes.phys.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織
(1) 研究代表者
佐藤 宇史 (SATO TAKAFUMI)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 10361065