



本件の報道解禁につきましては、平成31年4月26日(金)以降にお願いいたします。

平成31年4月25日

## 銅酸化物の内部に保護された電子の振る舞いを解明 ～高温超伝導研究に光明～

### 【本研究成果のポイント】

- 多機能・ナノスケールの顕微角度分解光電子分光<sup>\*1</sup>装置の開発に成功
- 銅酸化物高温超伝導体<sup>\*2</sup>において、内部に保護された電子の振る舞いを解明
- 行き詰まりを迎えたとされる高温超伝導の研究に光明

### 【概要】

広島大学大学院理学研究科の岩澤英明特任准教授らは、イギリス放射光施設（Diamond Light Source）、ドイツ放射光施設 Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY)、近畿大学と共同で、ナノスケールの空間分解能<sup>\*3</sup>と角度分解光電子分光（ARPES）<sup>\*1</sup>の実験自由度を融合した「機能的ナノARPES装置」によって、銅酸化物高温超伝導体<sup>\*2</sup>（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ）の試料表面に露出した異なる原子面を空間的に選別し、物質内部に保護された、物質本来の性質に関わる電子の振る舞いを明らかにすることに成功しました。

従来の ARPES 装置では空間分解能が低く（ミリスケール）、空間的に平均化された情報しか得られませんでした。しかし、本研究により、実空間の電子の振る舞いを選択的に明らかにすることで、物質本来の性質を調べることが可能となる事がわかりました。1986年に銅酸化物で超伝導が発見されて以来、膨大な研究が行われてきた高温超伝導は、行き詰まりを迎えている感があります。今回確立した実験手法は、このような状況を打破し、高温超伝導の謎を解く糸口を与えていくものと期待されます。

本研究成果は、Diamond Light Source に開発・建設した機能的ナノ ARPES 装置が、空間不均一性を有する物質や結晶成長が難しい微小な新奇物質などの研究において極めて有用な装置であることを示しました。今後、次世代の基盤計測・分析技術として汎用化が進み、高温超伝導などの機能性材料をはじめとした先端物性研究を牽引していくことが期待されます。

本研究成果は、米国物理学会誌 Physical Review B の速報論文「Rapid Communications」に米国東部時間：平成31年4月26日に掲載される予定です。

### 【発表論文】

- 題目: Buried double CuO chains in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  uncovered by nano-ARPES
- 著者: Hideaki Iwasawa, Pavel Dudin, Kyosuke Inui, Takahiko Masui, Timur K. Kim, Cephise Cacho, and Moritz Hoesch
- 掲載雑誌: Physical Review B : Rapid Communications

## 【背景】

物質の性質（物性）が発現するメカニズムを探る上で、電子の振る舞いを調べるのが極めて重要です。例えば、電気をよく流す金属の内部では電子が動きやすい状態にあるように、物質の様々な性質は物質の内部の電子の状態により決まります。そのため、電子の状態を直接的に調べることが出来る角度分解光電子分光（ARPES）<sup>\*1</sup>は、今日の固体物性研究を牽引する重要な実験手法として知られ、実験手法・装置の高度化も世界的に競って進められています。

ARPES 実験では、光を物質に照射し、放出される電子を調べるため、照射された空間領域（=ビームサイズ）よりも小さい対象を測定することが困難でした。この問題を解消するため、入射光を集光することで空間分解能<sup>\*3</sup>を向上し、ナノスケールの微小試料やドメインの顕微分光測定を可能にしたナノ ARPES<sup>\*1</sup>装置の建設・開発が、世界各地の放射光施設（イタリア、フランス、アメリカ）で進められてきました。稼働中のナノ ARPES 装置は世界でもごく僅かであり、高い空間分解能を達成するために集光に特化する必要がありました。そのため、顕微 ARPES 測定は限られた環境下（例えば、試料の冷却が出来ず室温測定のみ）でしか行うことが出来ず、従来の ARPES 装置で利用可能であった重要な機能性が犠牲となっていました。

## 【内容】

### 機能的ナノ ARPES 装置の開発

今回、研究グループは、高空間分解能と多機能性を両立することを目的として、Diamond Light Source に機能的ナノ ARPES 装置を開発・建設しました。この装置を利用すると、240 ナノメートル（0.00024 ミリメートル）の空間分解能で、試料表面の位置を選択しながら、電子の運動を高精度に調べることが可能です（図2）。また、入射光エネルギー（60-100 eV）・偏光（直線・円）・試料温度（最低 30 K = マイナス 243℃）が可変であり、光電子の試料表面空間分布や2次元角度分布を効率的かつ自動的に測定出来るなど、機能的な設計となっています（図1）。このように、本装置の大きな強みは高空間分解能と多機能性を融合したことにあります。

### 内部で保護された電子状態の解明

ARPES 測定では、測定前に清浄な試料表面を取得することが必要です。本研究で調べた銅酸化物高温超伝導体<sup>\*2</sup>（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ）は層状物質であり、試料を超高真空中でへき開<sup>\*4</sup>することで清浄表面を得ることが出来ます。しかし、Y 系銅酸化物は、2次元的な  $\text{CuO}_2$  面の層に加えて、1次元的な  $\text{CuO}$  鎖層が存在する特徴的な結晶構造を取ります。そのため、へき開表面には、 $\text{CuO}$  層と  $\text{BaO}$  層による2種類の終端面が混在し（図3左）、電子の振る舞いを研究する上で大きな障害となっていました。

そこで、本研究グループは、開発した機能的ナノ ARPES 装置を用いることで、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の試料表面に不均一に存在する終端面の空間分布を確定し（図3中）、個々の終端面ごとに電子の振る舞いを精密に計測することに成功しました（図3右）。これまでの ARPES 研究では、1次元的な  $\text{CuO}$  鎖は絶縁体的な振る舞いを示すと報告されていましたが、本研究により、表面に析出した  $\text{CuO}$  鎖（ $\text{CuO}$  終端面）では、電子が絶縁体的な振る舞いを示す一方で、物質内部に保護された  $\text{CuO}$  鎖（ $\text{BaO}$  層）では、電子が金属的（自由電子的）な振る舞いを示すことがはじめて直接的に明らかになりました。今回の結果は、Y 系銅酸化物における高温超伝導の理論モデルを考える上で重要な出発点を与えます。

## 【今後の展開】

今回の研究成果は、Diamond Light Source に開発・建設した機能的ナノ ARPES 装置が、空間不均一性を有する物質や結晶成長が難しい微小な新奇物質などの研究において極めて有用な装置であることを示しました。今後、次世代の基盤計測・分析技術として汎用化が進み、高温超伝導などの機能性材料をはじめとした先端物性研究を牽引していくことが期待されます。

【図】

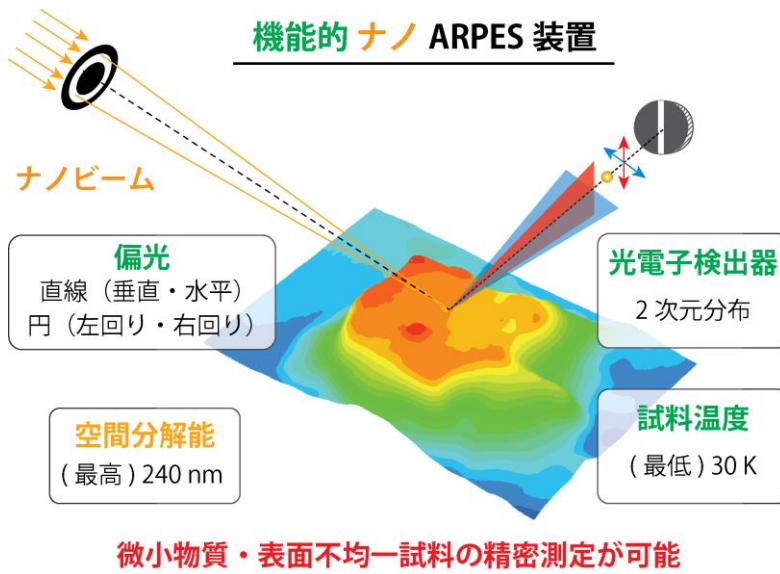


図1. 本研究で開発した機能的ナノ ARPES 装置  
最高 240 nm の高空間分解能に加えて、入射光エネルギー・偏光・試料温度が可変であり、様々な測定条件に対応できます。光電子の試料表面空間分布や2次元角度分布を効率的かつ自動的に測定出来ます。

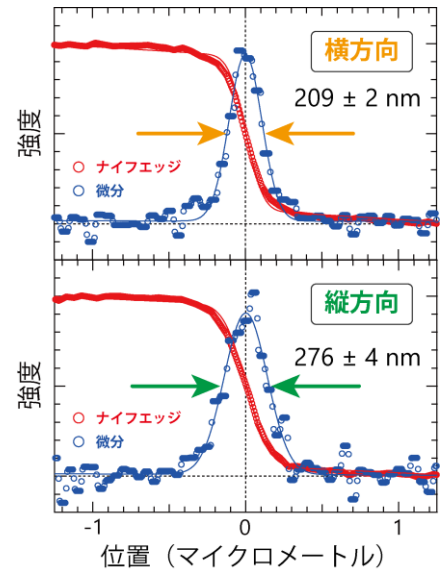


図2. ビームサイズ評価  
ナイフエッジ法により評価された縦・横のビームサイズの2乗平均から、空間分解能 240 nm が見積もられました。

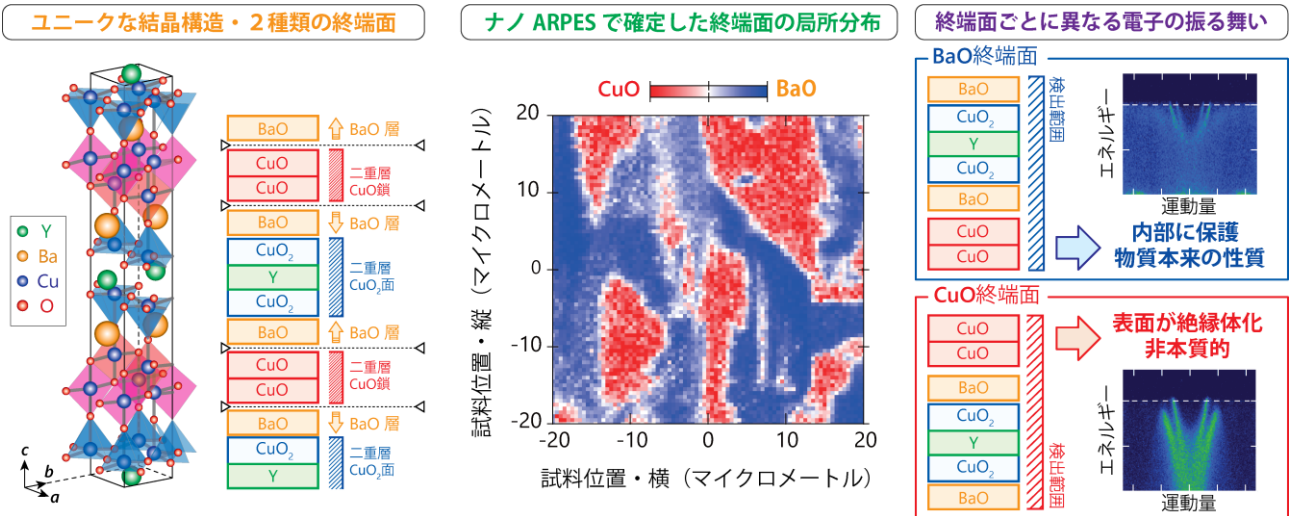


図3. 銅酸化物高温超伝導体 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> の内部に保護された電子の振る舞い

(左) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> の結晶構造の模式図。2次元的な CuO<sub>2</sub> 面・二重層に加えて、1次元的な CuO 鎖・二重層が存在し、それらの間に BaO 層が入る形で層状構造を取ります。BaO 層は Y<sup>3+</sup> イオンに引き寄せられ、CuO 鎖層との間にすき間が生じるため、CuO-BaO 間でへき開が生じます。その結果、へき開表面には CuO と BaO の2つの終端面が混在することになります。(中) 局所領域における CuO・BaO 終端面の空間分布。ナノ ARPES を用いて観測された光電子強度を解析することで確定しました。(右) BaO と CuO 終端面ごとに測定した CuO 鎖内の電子の振る舞い。CuO 終端面では絶縁体的、BaO 終端面では金属的な電子の振る舞いが観測されました。このことから、BaO 終端面では CuO 鎖内の電子は内部に保護されているために、表面効果を受けずに、物質本来の性質が観測されていると考えられます。

## 【用語解説】

※1. 角度分解光電子分光 (ARPES)、顕微 ARPES、ナノ ARPES :

固体に光を入射して、光電効果により固体外に放出される電子の「エネルギー」と「角度」を計測することで、固体中で電子の運動を調べる実験手法です。Angle-resolved photoemission spectroscopy を略して、ARPES と呼ばれます。顕微 ARPES とは、ARPES と同じ原理の手法ですが、微小集光した入射光を利用することで、試料表面の局所領域を選択的に調べることが出来ます。空間分解能(※3)に応じて、ナノ ARPES やマイクロ ARPES とも呼ばれます。

※2. 銅酸化物高温超伝導体 :

超伝導は、物質を極低温(臨界温度)で、電気抵抗がゼロになる現象です。実用例として、リニアモーターカーや MRI(磁気共鳴断層撮影)装置などが挙げられますが、液体ヘリウムで冷却する必要があり、コストが高く応用範囲が限られています。銅酸化物高温超伝導体は、冷却コストが低い液体窒素を利用できるため、省エネルギー対策の切り札として期待されています。一方で、1986年に、銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、30年以上にわたり、高温超伝導に関する膨大な研究が行われてきましたが、高温超伝導が発現するメカニズムは謎に包まれたままです。

※3. 空間分解能 :

分解能(Resolution)とは、器械や装置などを用いた際に、ある物理量を測定・識別できる能力のことです。空間分解能とは、ある2点間の強度や物体を有意に識別できる最小距離のことを言います。

※4. へき開 :

へき開(劈開)とは、結晶を構成する原子の配列や結晶構造において、原子同士の結合力の弱い部分に沿って、ある特定の方向に割れやすい性質のことです。この時、出現した面をへき開面と言います。

## 【お問い合わせ先】

### 【研究に関する事】

広島大学大学院理学研究科物理科学専攻 特任准教授 岩澤 英明

広島大学創発的物性物理研究拠点

Tel : 082-424-7471

E-mail : [h-iwasawa@hiroshima-u.ac.jp](mailto:h-iwasawa@hiroshima-u.ac.jp)

発信枚数 : A4版 4枚(本票含む)