

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	Wumiti Mansuer
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
<p>Development of Laser-ARPES System for the Study of the Electronic Structure of Unconventional Superconductors</p> <p>(非従来型超伝導体の電子構造の研究のためのレーザーARPESシステムの開発)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	木 村 昭 夫	
審査委員	教 授	森 吉 千佳子	
審査委員	教 授	生天目 博 文 (放射光科学研究センター)	
審査委員	教 授	井 野 明 洋 (久留米工業大学)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>超伝導とは、ある温度以下で電気抵抗がゼロになり、外部磁場が遮蔽される完全反磁性になる現象を指す。1911年に、水銀において超伝導が初めて発見されて以来、様々な金属で超伝導現象が見出された。それらは、格子振動が媒介することにより電子対（クーパー対）が形成され、低温でボーズ・アインシュタイン凝縮により超伝導が引き起こされるという理論提案が1957年になされた。この理論は発見者の名にちなんでBCS理論と呼ばれ、金属超伝導の標準理論として広く研究で参照されている。BCS理論によると、超伝導転移温度 T_c の上限が30 K程度という予想が立てられている。一方、1986年に、BCS理論の予想を大きく上回る温度で超伝導を示す様々な銅酸化物高温超伝導体が発見され、世界中の研究者を驚かせた。銅酸化物高温超伝導体では、その結晶に共通して含まれる反強磁性的な CuO_2 面に正孔を導入することで超伝導が発現するという点については共通見解が得られているが、クーパー対形成機構そのものについては現在でも統一見解は得られていない。銅酸化物超伝導体の発見後も、鉄系超伝導体など様々な非従来型の超伝導体が発見されてきた。その中の一つである $\text{ZrP}_{2-x}\text{Se}_x$ は、鉄系超伝導体と同様の結晶構造を持ち、最大で6.3ケルビンの T_c を示ことが2014年に報告された。このようなBCS理論では説明不可能な非従来型超伝導体のクーパー対発現機構を調べることは、超伝導機構の新しい標準理論を構築する鍵となり大変重要と考えられる。そのためには、非従来型の超伝導体に関わる電子バンド構造を詳細に調べることが必須となる。</p> <p>光電子分光は、物質中の電子状態を観測することのできる有力な実験手法として広く知られている。また、角度分解光電子分光 (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy = ARPES) は光電子の運動量も分解することから、物質のバンド構造を可視化することができる。高温超伝導体の発見を機に、世界中でARPES装置の開発・高度化が進み、高分解能での実験が可能になってきた。しかしながら、通常の真空紫外から軟X線を光源として用いた光電子分光には高い表面感性という大きな問題があり、結晶内部（バルク）の電子構造を観測することが困難であった。光電子の脱出深度は、その運動エネルギーに大きく依存し、10 eV以下の低エネルギー光や5 keV以上の硬X線を用いて物質中の電子を励起すれば、</p>			

表面敏感性を極力抑え、バルク電子構造を観測することが可能になる。さらに、低エネルギー光を用いることで高い運動量分解能での測定も可能となり、電子と何らかのボーズ粒子との相互作用に関する情報も得られるようになる。一方で、測定には良質な単結晶試料が必須であるが、最新の技術を使っても、数10マイクロメートル径程度での空間分解能では複数のドメインを積分したシグナルを得ることになり、正確な電子構造の評価が困難であった。

そこで申請者は、まずレーザー光の経路に集光レンズシステムを新たに組み込んだレーザーARPESシステムを広島大学放射光科学研究センターに構築し、高い空間分解能での電子構造観測を可能にした。銅酸化物高温超伝導体の一つである $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi212)は、結晶中に2つの近接した CuO_2 二次元面を有し、それらの間の弱い相互作用により、結合バンド (BB) と反結合バンド (AB) の2本に分裂する。クーパー対の形成機構に関する情報を正確に得るためには、それら2本のバルクバンドを明確に分離観測する必要があるが、6 eV レーザーを用いた場合、通常は AB バンドのみ観測され、得られる情報としては不十分であった。申請者は、この状況が光電子放出過程における選択則に起因し、入射光の偏光を変えることで解決できると考えた。申請者は、レーザー光の経路の途中に可変偏光システムを新たに導入した。その結果、偏光の角度に依存して BB と AB からの強度比が変化することを世界で初めて発見するに至った。

申請者は、さらに非従来型超伝導体 $\text{ZrP}_{2-x}\text{Se}_x$ にも着目し、バルク電子構造の観測を試みた。本試料は多結晶試料であるため ARPES は適用できない。そこで申請者は、硬 X 線光電子分光を用いて、内殻光電子スペクトルの観測を行った。その結果、正方格子を組む P はマイナス1価、Zr-Se のブロック層において Se 原子と入れ替わった P はマイナス3価と同定した。この結果は、Zr-Se ブロック層に P を導入することでキャリアや超伝導転移温度を制御できることを示しており、超伝導発現機構の理解に重要な知見を与えた。

本学位申請論文で申請者は、新たに可変偏光レーザーARPESシステムを構築することにより高い空間分解能で銅酸化物高温超伝導体のバルクバンド構造を正確に観測することを可能とした。さらには、硬 X 線光電子分光を用いて新奇超伝導体 $\text{ZrP}_{2-x}\text{Se}_x$ の内殻光電子スペクトルから、バルクのキャリアチューニングに関する重要な知見を得た。これらの研究成果は、電子軌道成分を含む微細電子構造の直接観測機構を確立するとともに非従来型超伝導体の超伝導発現機構の解明に重要な知見を与えた点で高く評価される。また、本研究は指導教員を含む複数の研究者との共同研究によるものであるが、研究の全過程において申請者の主体的・中心的な寄与が認められる。

以上のことより、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Applications for ultimate spatial resolution in LASER based μ - ARPES: A FeSe case study
E. F. Schwier, H. Takita, W. Mansuer, A. Ino, M. Hoesch, M. D. Watson, A. A. Haghghirat and K. Shimada
AIP Conference Proceedings **2054**, 040017 (2019)
- (2) Direct observation of the electronic structure of the layered phosphide superconductor $ZrP_{2-x}Se_x$
A. Ino, T. Kubo, S. Ishizaka, H. Takita, W. Mansuer, K. Shimada, S. Ueda, H. Kitô, I. Hase, S. Ishida, K. Oka, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Yoshida, A. Iyo, H. Ogino, H. Eisaki, K. Kawashima, and Y. Yanagi
Physical Review B **105** 19511 (2022)

参考論文

- (1) Accurate and efficient data acquisition methods for high-resolution angle-resolved photoemission microscopy
Hideaki Iwasawa, Hitoshi Takita, Kazuki Goto, Wumiti Mansuer, Takeo Miyashita, Eike F. Schwier, Akihiro Ino, Kenya Shimada & Yoshihiro Aiura
Scientific Reports **8** 17431 (2018)
- (2) Shifts and Splittings of the Hole Bands in the Nematic Phase of FeSe
Matthew D. Watson, Amir A. Haghghirad, Hitoshi Takita, Wumiti Mansuer, Hideaki Iwasawa, Eike F. Schwier, Akihiro Ino and Moritz Hoesch
Journal of the Physical Society of Japan **86**, 053703 (2017)
- (3) Half-Magnetic Topological Insulator with Magnetization-Induced Dirac Gap at a Selected Surface
Ruie Lu, Hongyi Sun, Shiv Kumar, Yuan Wang, Mingqiang Gu, Meng Zeng, Yu-Jie Hao, Jiayu Li, Jifeng Shao, Xiao-Ming Ma, Zhanyang Hao, Ke Zhang, Wumiti Mansuer, Jiawei Mei, Yue Zhao, Cai Liu, Ke Deng, Wen Huang, Bing Shen, Kenya Shimada, Eike F. Schwier, Chang Liu, Qihang Liu and Chaoyu Chen
Physical Review X **11**, 011039 (2021)
- (4) Hybridization-induced gapped and gapless states on the surface of magnetic topological insulators
Xiao-Ming Ma, Zhongjia Chen, Jifeng Shao, Yuanjun Jin, Meng Zeng, Eike F. Schwier, Yang Zhang, Yu-Jie Hao, Shiv Kumar, Ruie Lu, Xiang-Rui Liu, Zhanyang Hao, Ke Zhang, Wumiti Mansuer, Chunyao Song, Ke Deng, Jiawei Mei, Kenya Shimada, Yue Zhao, Xingjiang Zhou, Yuan Wang, Boyan Zhao, Cai Liu, Bing Shen, Wen Huang, Chang Liu, Hu Xu, and Chaoyu Chen
Physical Review B **102**, 245136 (2020)
- (5) Observation of mid-gap states emerging in the O-terminated interface of Cr_2O_3 /graphene: A combined study of ab initio prediction and photoemission analysis
Xueyao Hou, Mansuer Wumiti, Shiv Kumar, Kenya Shimada, Masahiro Sawada
Applied Surface Science **594**, 153416 (2022)