

## 論文の内容の要旨

論文題目 Study of novel superconducting states in iron chalcogenides by laser-based angle-resolved photoemission spectroscopy

(レーザー角度分解光電子分光による鉄カルコゲナイドで発現する新奇な超伝導状態の研究)

氏名 橋本 嵩広

### 1. 序論

超伝導は、より高い超伝導転移温度 ( $T_c$ ) を持つ超伝導体の探索という応用的観点、非自明な量子現象として基礎物理的観点の両面から盛んに研究されてきた。近年発見された鉄系超伝導体においては、並進対称性を保ったまま回転対称性が破れるネマティシティーが注目されており、超伝導との関連に興味を持たれている。角度分解光電子分光 (ARPES) は試料の運動量空間でのバンド構造を直接観測することができるため、バンドや軌道の観点からネマティシティーについて議論できる。さらに、本研究では  $T_c$  の低い超伝導体 ( $T_c > 4$  K) の超伝導相を測定するために、レーザー光源により超高分解能を、加えて熱輻射の抑制により高い冷却性能を達成した実験装置を用いた。これにより、鉄系超伝導体においてネマティシティーに由来する新奇な超伝導状態の探索を行った。その結果、FeSe における双晶境界に敏感な超伝導ギャップ異方性と、FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> においてネマティシティーが消失した領域での BEC 超伝導を見出した。

### 2. FeSe における双晶境界に敏感な超伝導ギャップ異方性

#### 2.1 背景と目的

ネマティシティーは、バンド構造には軌道秩序による非等価な占有として現れる。鉄系超伝導体では低温で鉄の  $3d$  軌道が非等価に占有されてバンドの縮退が解けることが知られている。しかし、多くの鉄系超伝導体では同程度の温度で反強磁性秩序が生じてバンド構造が複雑になってしまうため、この非等価な占有と超伝導の関連は明らかでなかった。鉄系超伝導体 FeSe では構造相転移温度 ( $T_s$ ) 以下で  $3d_{yz}$  と  $3d_{zx}$  の縮退が解け、電子系由来の軌道秩序であると言われてい[1]。加えて、本物質は磁気秩序を示さないため、軌道秩序と超伝導の関連性を調べるうえで理

想的な物質であり、超伝導ギャップの異方性に興味を持たれる。さらに、本物質では超伝導ギャップ異方性について、波数空間上でのゼロ点（ノード）の存在が指摘されている[2]。ノードの存在は超伝導のペアリングに斥力相互作用が関与していることを示唆するため、超伝導機構の解明に重要である。本研究では極低温超高分解能レーザーARPESを用い、FeSe単結晶について、ブリリアンゾーン中心のフェルミ面について超伝導ギャップ異方性を測定した。

## 2.2 測定結果

フェルミ面の偏光依存性から、レーザースポットの測定領域に複数の双晶ドメインがあるマルチドメイン試料と、小さいレーザースポット径の範囲に単一ドメインが存在するシングルドメイン試料の二種類のバンド構造が観測されることが分かった。そこで、それぞれの試料について超伝導ギャップ異方性を測定した。図1(a)はフェルミ波数での光電子強度のエネルギー分布曲線である。 $T_c \sim 10$  Kより十分低温である2 Kで明瞭なピークを示しており、これは超伝導状態で生じるコヒーレンスピークである。超伝導ギャップ異方性をフェルミ面角度 $\theta$ に対してプロットしたのが図1(c)である。超伝導ギャップ異方性は四回対称性を破り、顕著な異方性を示している。これは、軌道秩序によりバンド構造が二回対称になったことを反映していると考えられる。さらに、

シングルドメイン試料では、 $\theta = 90^\circ$ に向かって急激なギャップの落ち込みが観測され、 $\theta = 90^\circ$ で有限なギャップが観測されなかった。マルチドメイン試料とシングルドメイン試料ではギャップ異方性に違いがあり、 $\theta = 90^\circ$ 付近で差が最も大きい。本物質では走査トンネル分光によって双晶境界近傍で超伝導ギャップのノードが消滅することが観測されており、双晶境界近傍での時間反転対称性の破れが指摘されている[3]。ここから、本研究で観測されたマルチドメインとシングルドメインのギャップ異方性の違いは、双晶境界近傍での時間反転対称性の破れに由来すると解釈できる。シングルドメインでは双晶境界の影響のない本質的なギャップ異方性を示すと考えられ、楕円フェルミ面の長軸の端でのノードの数は図1(d)に示すように(i)一つ、あるいは(ii)二つの可能性がある。(i)の場合は  $p$  波超伝

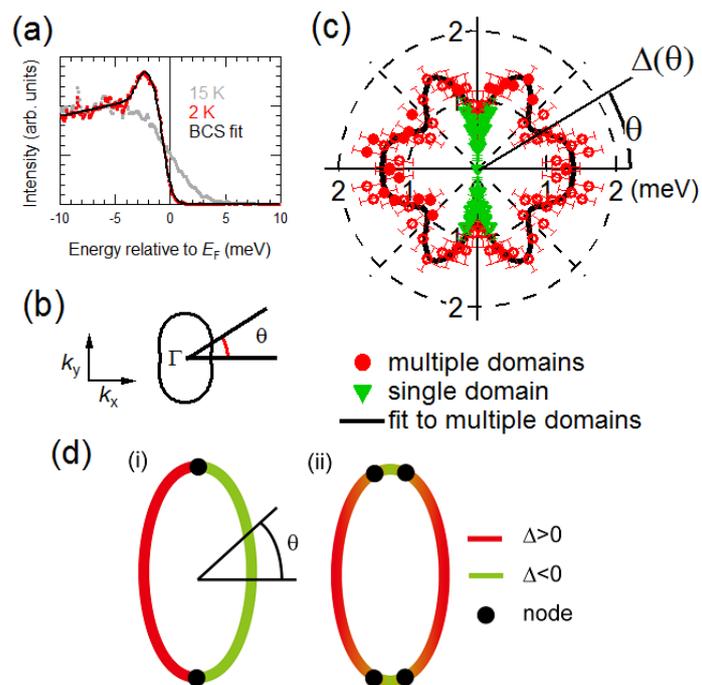


図1(a) 各温度でのエネルギー分布曲線の一つ。  $T_c$ より高温 (15 K) と低温 (2 K)、BCS スペクトル関数によるフィッティング。(b) フェルミ面上での偏角 $\theta$ の定義。(c) マルチドメイン試料 (赤) とシングルドメイン試料 (緑) の超伝導ギャップ異方性。(d) 超伝導ギャップ異方性のシナリオ。楕円フェルミ面の長軸の端でのノードの数が(i) 一つ、(ii) 二つ。

導となるが、これは低温での上部臨界磁場にパウリ常磁性効果が表れていること[4]と矛盾するので、(ii)だと考えられる。ノードは分離して観測されなかったため、フェルミ面の長軸端近傍 ( $\theta \sim 90^\circ$ ) に二つのノードが近接して存在することになる。

### 3. FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>におけるネマティシティーが消失した領域での BEC 超伝導

#### 3.1 背景と目的

Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 超伝導と Bose-Einstein 凝縮 (BEC) のクロスオーバーはフェルミオンの凝縮の本質を理解するために重要な現象である。冷却原子系において盛んに研究されてきたが、近年は鉄系超伝導体でも報告されている[5]。固体中での BCS-BEC クロスオーバーは、バンドや軌道などの新しい自由度を持ち込めること、バンド構造が通常の Bogoliubov 準粒子バンド分散 (BQP バンド分散) とは異なる可能性があることから興味深い。鉄系超伝導体 FeSe は BCS-BEC クロスオーバー領域に存在すると示唆されている[2]。また、置換系である FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> では置換量  $x$  を大きくするとネマティック相が抑制され、 $x_c \sim 0.17$  で消失することが分かっており[6]、BCS-BEC クロスオーバーとネマティシティーの関係にも興味を持たれる。我々は極低温超高分解能レーザーARPESを用いて FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>単結晶のブルリアンゾーン中心のバンド構造を測定することで、BCS-BEC クロスオーバーをバンド構造の観点から検証した。

#### 3.2 測定結果

まず、超伝導相でのバンド構造の組成依存性を調べた。 $x$  を大きくすることで超伝導相でのバンド構造が BCS 的な下凸型から BEC 的な上凸型に変わっていくことを確認した (図 2)。さらに、 $x=0, 0.13$  では  $T_c$  以下で状態密度にギャップが観測されたが、 $x=0.21$  では  $T_c$  より高温から観測された。これらは FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> では  $x$  を大きくすることによって BCS 領域から BEC 領域へと制御できることを示す証拠である。

単純なシングルバンドの場合と比較するため、ペアリング強度の指標として用いられている、超伝導ギャップ  $\Delta$  とフェルミエネルギー  $\epsilon_F$  の

比  $\Delta/\epsilon_F$  について議論する。ARPES 測定から見積もられた  $\Delta/\epsilon_F$  の値は図 3(a)に示したように  $x$  が増えて BEC 領域に近づくにしたがって小さくなった。一方、シングルバンドにおける議論では  $\Delta/\epsilon_F$  の値は BEC 領域に近づくにしたがって大きくなる。本実験結果とシングルバンドにおける計算との違いは、複数のバンド間の相互作用と考えられる。フェルミ準位近傍のホールバンドである  $\alpha$ バンドと  $\beta$ バンドの頂点エネルギーを図 3(b)のように放物線フィッティングで見積もり、組成依存性を図 3(c)にまとめた。 $\alpha$ バンドと  $\beta$ バンドのエネルギー差は  $x$  が大きくなると小さくなっており、これはネマティシティーの抑制に由来すると考えられる。なお、 $x > x_c$ でのエネルギー差はスピン軌道相互作用による。図 3(d)に示したように、超伝導相での BQP バンドは元々の  $\alpha$ バンドと符号反転した  $\alpha$ バンドが電子ホール混合により混成したものと捉えることができる。 $x=0$  で

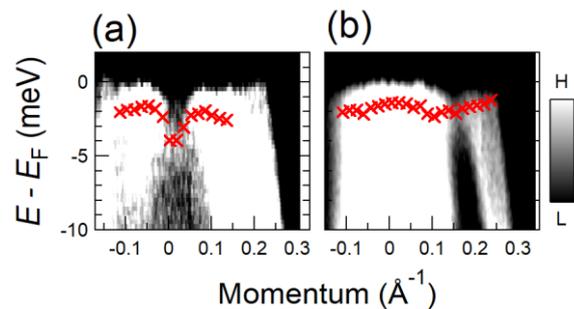


図 2 (a), (b) FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>の超伝導相(2 K)での  $\Gamma$  点近傍の ARPES 強度プロット ( $x=0, 0.21$ )。マークは各波数でのエネルギー分布曲線から決定した。

は反転 $\alpha$ バンドと $\beta$ バンドは交差しないが、 $x$ が大きくなるにしたがって近づき、 $x = 0.16$ のあたりで交差する。 $\beta$ バンドが超伝導ペアリングに関与すると考えると、ネマティシティーによりバンドが制御されて反転 $\alpha$ バンドと $\beta$ バンドが交差するとき、バンド間相互作用が強くなると予想される。その結果として、実効的なペアリング相互作用が強くなり、系は BEC 領域へと制御されると理解できる。

#### 4. まとめ

本研究では、鉄系超伝導体  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  においてネマティシティーに由来する新奇な超伝導状態の探索を行った。単結晶  $\text{FeSe}$  において、軌道秩序によるバンド構造の四回対称性の破れが超伝導ギャップ異方性に反映されていることを示した。また、双晶構造の異なる試料での測定から、双晶境界により時間反転対称性が破れた状態での超伝導ギャップ異方性を初めて観測した。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  において、BQP バンド分散と擬ギャップの有無から、組成により BCS-BEC クロスオーバーを制御可能であることを示した。また、ネマティシティーがバンド間相互作用を制御することで BEC 状態を実現する機構を見出した。これは冷却原子系では実現不可能な、鉄系超伝導体特有のメカニズムである。

#### 参考文献

[1] T. Shimojima *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 121111 (2014). [2] S. Kasahara *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **111**, 16309 (2014). [3] T. Watashige *et al.*, Phys. Rev. X **5**, 031022 (2015). [4] T. Terashima *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 133517 (2014). [5] S. Rinott *et al.*, Science Advances **3**, e1602372 (2017). [6] S. Hosoi *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **113**, 8139 (2016).

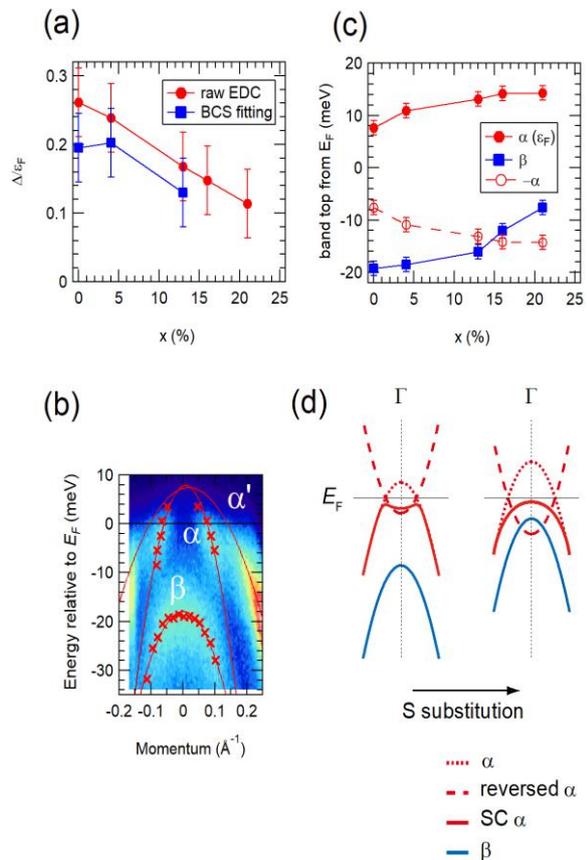


図 3 (a)  $\Delta/\epsilon_F$  の組成依存性。二つの方法で見積もった。(b)  $\text{FeSe}$  の常伝導相での  $\Gamma$  点近傍の ARPES 強度プロット。(c)  $\alpha, \beta$  バンドの頂点エネルギーの組成依存性。 $\alpha$  バンドを符号反転したグラフも載せてある。(d)  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  におけるマルチバンド BCS-BEC クロスオーバーの模式図。