

## 論文の内容の要旨

論文題目 Study of novel superconducting states in tetragonal phase of Fe(Se, S) by laser-based angle-resolved photoemission spectroscopy

(レーザー角度分解光電子分光による正方晶相 Fe(Se, S)における超伝導状態の研究)

氏名 長島 椿

### 1. 序論

1911年に発見された超伝導は、完全導電性やマイスナー効果等の特徴や巨視的量子現象であるという観点から、基礎と応用の両面で興味深い現象である。超伝導体には大別して、BCS理論に従ってフォノンを媒介したクーパー対を形成する従来型と、BCS理論で説明できない非従来型がある。後者については多様な新奇物性が報告される一方で、一般にその転移温度 ( $T_c$ ) は低く、超伝導体状態を特徴付ける超伝導ギャップも小さいため、実験による調査は困難である。我々は低い  $T_c$  を有する超伝導体のギャップ構造を明らかにするべく、高強度連続波レーザーを用いて低温高分解能レーザー角度分解光電子分光 (ARPES) 測定の実現を目指した。また非従来型超伝導の中でも、従来受け入れられてきたギャップ構造の区分を覆し近年注目される、ボゴリューボフフェルミ面 (BFS) の存在を研究対象とし測定を行った[1]。

### 2. 測定装置

ARPESは電子構造を直接観測できる強力な測定手法であり、超伝導ギャップ構造を調べる上でも非常に有用である。本研究で用いられた装置は、アナライザーに Scienta Omicron HR8000、励起光源に 7 eV 疑似連続波レーザー (繰り返し周波数 960 MHz) を用いており、最低温 1 K、最高分解能 70  $\mu\text{eV}$  という記録的な性能を有するが[2]、最高分解能での測定は効率の観点から実用的ではなかった。本問題の解決のため、分解能向上を妨げる空間電荷効果を回避する程の低ピーク強度且つ、高測定効率を実現する高平均強度を持つ光源の導入が必要だった。

### 3. 新規光源導入

高分解能 ARPES 測定のための新規光源として、深紫外高強度連続波レーザーを株式会

社オキサイドと合同で開発・導入した。最終的な性能は、従来光源と比較しつつ表 1 にまとめた。基本波には 852 nm の外部共振器ダイオードレーザーを用いており、2 段階の第二次高調波発生をそれぞれ非線形光学結晶 LBO と  $\beta$ -BBO を用いて行い、213 nm (5.8 eV) を出力している。

導入直後では 213 nm 光の発振自体が不安定だったが、振動への対策や電源の安定化、種光の交換、BBO 結晶の交換と Ar フローの導入等の改良を経て、最高分解能測定の実用化を果たした。一方で高分解能測定時に用いるアナライザーの幅狭なスリットは、工作精度の問題で端面が歪な構造を有し、光電子の軌道に影響を与え最終的に得られるイメージを歪ませてしまうことがある。実際に本測定系においても最高分解能設定を含み幾つかのスリット使用時に E-k プロットに線状の構造が現れる。そこで比較的幅の狭いスリットを使用することで、125  $\mu$ eV という高エネルギー分解能を維持しつつ明瞭なバンド分散の観測が可能となり、更にスリットを広げたことにより確保できた余剰の光強度を活かしエキスパンダー光学を導入しスポット径を $\sim$  80  $\mu$ m まで縮小したことにより、空間分解能も向上した。

表 1 従来光源と新規光源の最終的な性能の比較

	励起エネルギー	発振動作	強度	スポット径	結晶雰囲気
新規光源	5.8 eV	CW	$\sim$ 1 mW	$\sim$ 80 $\mu$ m	Ar
従来光源	7 eV	q-CW ( $\leq$ 960MHz)	$\sim$ 10 $\mu$ W	$\sim$ 150 $\mu$ m	N <sub>2</sub>

#### 4. FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> における新奇なウルトラノーダル状態

##### 4.1 背景

超伝導ギャップ構造は一般に、ノードを持たないフルギャップ・波数空間で点状にノードをもつポイントノード・線上にノードをもつラインノードの 3 種に大別され議論が行われてきた。しかし近年、マルチバンド系の超伝導体において、新たにボゴリューボフフェルミ面と呼ばれる面状のノードを有するウルトラノーダル状態の実現が予想され、幾つかの物質がそのプラットフォームとして候補に挙がっており、その一つが FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> である[3]。母物質の鉄系超伝導体 FeSe ( $T_c = 9$  K) は、Fe 原子と Se 原子が交互に並ぶレイヤーから成る層状物質であり、鉄系超伝導体の中でも最も単純な結晶構造をもつ[4]。また単原子層試料や高圧下で 50 K 以上へ転移温度の上昇が報告されたことから、高温超伝導体の候補としても期待される[5]。更に  $T_s \sim 90$  K を境に、正方晶から斜方晶への構造相転移に伴いネマティック相へ転移し、その影響が超伝導状態の異方性に表れる[6]。

Se サイトを等原子価の S で置換した FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> 系では、 $x = 0.17$  においてネマティック相が消失して正方晶相へ転移し、またその近傍でネマティック感受率が発散することから、

本組成はネマティック量子臨界点 (NQP) と考えられている [7]。正方晶相では、ネマティック相とは異なる超伝導状態の実現を示す結果が報告されており、特に残留状態密度が NQP を境に増加する振る舞いが確認されている [8, 9]。これらの実験結果が不純物による影響でないことは、試料について量子振動測定が行われた事や STM 測定の結果から確認されている [9]。

本研究ではレーザーARPES を用いて、単結晶  $\text{FeSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$  ( $T_c \sim 4 \text{ K}$ ) のブリルアンゾーン中央に存在するホールバンドにおける超伝導ギャップについて調べた。試料は化学蒸気輸送法を用いて作製され [10]、試料清浄表面は超高真空下 ( $\sim 10^{-8} \text{ Pa}$ ) で劈開して得られた。

## 4.2 測定結果

図 1 に s 偏光と p 偏光でフェルミ面マッピングの結果を示す。正方晶の結晶構造を反映して、4 回対称な円状のフェルミ面が観測されている。また母物質 FeSe の先行研究では各直線偏光で楕円形のフェルミ面全体が観測されておりフェルミ面が単一の  $dxz$  軌道から構成されているのに対し [11]、正方晶相では  $dxz$  と  $dyz$  軌道の寄与が存在していることが解る。図 1 (d) は先行研究の量子振動測定結果を元に描いたフェルミ面の全体像であり、点線は本研究における測定範囲を示している [12]。ゾーン中心に二つあるホールポケットの内、赤線で示した面を観測しており、一方で緑線により示した内側のポケットは  $k_z$  分散の影響で観測されていない。

図 2 に超伝導ギャップの異方性の測定結果をまとめた。フェルミ面が 4 回対称だったのに対して超伝導ギャップは 2 回対称であることが判明した。またノードが有限の範囲にわたって存在しており、通常の 2 回対称なギャップでは説明できない異方性が確認された。先行研究では、本系における時間反転対称性の自発的な破れや正方晶相における残留状態密度の増加、超流動密度の減少が報告されており、本結果は実現が予想されている BFS を観測したものと考えられる [13, 14]。BFS の実現にはバンド間のペアリング相互作用が必要であるとされているが、ネマティック相の消失により、ゾーン中心近傍の 2 つのホールバンドの分裂幅が小さくなりこれらのバンド間のペアリング相互作用が増大することで BEC 超伝導や BFS が実現していると考えられる。

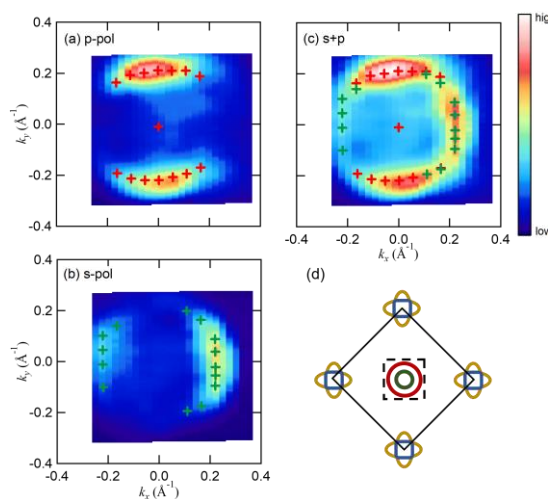


図 1 (a), (b) s 偏光と p 偏光で得られた FS。 (c) (a)と(b)の合算。(d) 先行研究[12]を基に描いた正方晶相の FS 全体図。点線は測定範囲を示す。

近傍の 2 つのホールバンドの分裂幅が小さくなりこれらのバンド間のペアリング相互作用が増大することで BEC 超伝導や BFS が実現していると考えられる。

## 5. まとめ

本研究では、より低い  $T_c$  を有する非従来型超伝導体を対象とした高分解能レーザーARPES 測定を実現するために、新たな深紫外高強度連続波レーザーを開発・導入した。更に改良を重ね、最終的に高いエネルギー・波数・空間分解能を達成した。

また  $\text{FeSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$  の超伝導状態について、特にブリルアンゾーン中央に位置するホールバンドを対象にして、レーザーARPES を用いて調べた。結晶構造が元来有する回転対称性を破り、2 回対称性が超伝導ギャップ構造に現れることを発見した。更に本系での実現が議論されていた、ウルトラノーダル状態と称される新奇な超伝導状態を示す BFS の存在を確認した。

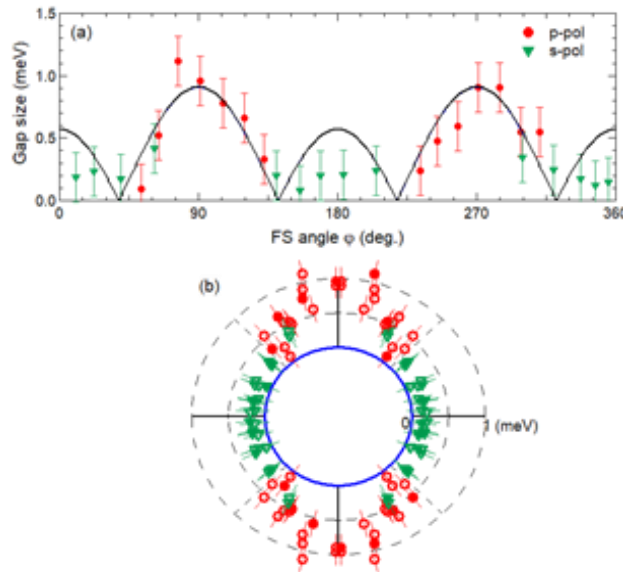


図 2 (a) Dynes 関数によるフィッティングから見積った超伝導ギャップサイズのフェルミ面角度依存性。実線は 2 回対称なギャップ構造を仮定した関数  $\Delta(\varphi) = \Delta - \Delta_a \cos 2\varphi$  であり、変数はそれぞれ  $\Delta = 0.17 \text{ eV}$ ,  $\Delta_a = 0.74 \text{ eV}$  に設定した。(b) 対象化した超伝導ギャップの極座標表示。

参考文献 [1] D. F. Agterberg, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **118**, 127001 (2017).

[2] Okazaki, K. *et al.*, Science **337**, 1314–1317 (2012).

[3] C. Setty, *et al.*, Nat. Commun. **11**, 523 (2020).

[4] F.-C. Hsu *et al.*, PNAS. **105**, 14262–14264 (2008).

[5] Q.-Y. Wang *et al.*, Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).

[6] T. M. McQueen, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 057002 (2009)

[7] S. Hosoi *et al.*, PNAS. **113**, 8139–8143 (2016). [8] Y. Sato *et al.*, PNAS. **115**, 1227–1231 (2018).

[9] T. Hanaguri *et al.*, Sci. Adv. **4**, eaar6419 (2018).

[10] A. E. Böhmer *et al.*, Phys. Rev. B. **87**, 180505 (2013).

[11] T. Hashimoto *et al.*, Nat. Commun. **9**, 282 (2018).

[12] A. I. Coldea *et al.*, npj Quant. Mater. **4**, 1–7 (2019).

[13] C. Setty, S. Bhattacharyya, Y. Cao, A. Kreisel, P. J. Hirschfeld, Nat. Commun. **11**, 523 (2020).

[14] K. Matsuura, *et al.*, unpublished.