

## 論文の内容の要旨

論文題目：鉄系超伝導体における常伝導状態の電子構造

氏名：園部 竜也

鉄系超伝導体は、近年発見された超伝導体であり、従来の BCS 理論では説明できない高い超伝導転移温度を示すことから、超伝導研究における主要な研究対象の一つとなっている。銅酸化物をはじめとする多くの非従来型超伝導体と同様に、鉄系超伝導体は超伝導相の近傍に長距離秩序相を有する超伝導体である。このような超伝導体においては長距離秩序相の近傍に残存する揺らぎを媒介した相互作用によるクーパー対の形成が超伝導発現機構として考えられる。また、銅酸化物においては超伝導相よりも高温の、超伝導発現の舞台となる常伝導状態において、擬ギャップやネマティックといった異常な常伝導状態が知られている。こうした他の非従来型超伝導体における先行研究から、鉄系超伝導体における超伝導を理解するためには超伝導相のみならず、長距離秩序相を含む相図全体にわたる常伝導状態の性質を明らかにすることが不可欠である。

多くの鉄系超伝導体においては、母物質は常磁性からストライプ反強磁性相への磁気相転移および正方晶から斜方晶への構造相転移を示し、組成置換に伴ってそれらの秩序相が抑制され超伝導が発現することが早期から報告されてきた。このスピン・格子の秩序に加え、現在では軌道自由度についても  $xz/yz$  軌道がエネルギーや占有数に不均衡を生じる軌道秩序が主に角度分解光電子分光によって報告されるようになっている。面内四回対称性を破る他自由度の秩序や超伝導の発現、磁気・構造相転移より高温から見られることもある諸物性における四回対称性の破れへ軌道自由度の果たす役割は本系における大きな論点の一つであり、相図全体における軌道秩序の振る舞いを明らかにすることが求められる。また一部の鉄系超伝導体においては、常伝導状態における非フェルミ液体的振る舞いやスピン揺らぎの増大などが報告されており、それらの領域における電子構造にも興味を持たれる。

本研究では、鉄系超伝導体における常伝導状態の電子構造を明らかにし、鉄系超伝導体における超伝導発現について新たな知見を得ることを目的とした。具体的には、本系における常伝導状態の特異な電子構造として軌道秩序および擬ギャップの 2 点に着目した。電子構造を直接観測することのできる実験手法である角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて、母物質からオーバードープ組成まで広範囲の組成・温度領域にわたる系統的な測定を行うことで、鉄系超伝導体における軌道秩序と擬ギャップについて

知見を得た結果を本論文では報告する。

## 実験方法

磁気相転移温度( $T_N$ )・構造相転移温度( $T_S$ )間の関係が異なる 3 つの系:  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $T_N \sim T_S$ ),  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$  ( $T_N < T_S$ ),  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  (磁気相転移なし)における軌道秩序および  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  における擬ギャップを ARPES によって観測し, それらの組成・温度依存性を測定した。

通常, 試料中には軌道秩序の向きが 90 度異なるドメインが混在するが(双晶), 一軸性の圧力を印加することで単一ドメインを得ることができる(デツイン)。デツインのための圧力印加は軌道秩序温度を変化させてしまう可能性が指摘されていたため, 温度依存性測定を主とする本研究では基本的に双晶試料を用いた。一方で, 磁気・構造相転移を示さない  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ , 磁気相転移を示さない  $\text{FeSe}$  における軌道秩序観測は例のないものであったため, 観測されたバンド構造の変化が軌道秩序によるものであることを確認するため, デツイン試料における ARPES も行った。

測定に用いた単結晶試料は, 大串研也氏(東北大学)から  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  を, 中島正道氏(大阪大学)から  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  および  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$  を, A. E. Böhmer 氏(KIT)から  $\text{FeSe}$  を, 笠原成氏(京都大学)から  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  および  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  をそれぞれ提供していただいた。ARPES 測定は, 筆者の所属する石坂研究室の He 放電管および 5.9 eV レーザーを光源とする ARPES 装置に加え, 東京大学物性研究所辛研究室の 7 eV レーザー光源 ARPES 装置および高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-28 の放射光光源 ARPES 装置を必要に応じて共同利用して行った。

## 鉄系超伝導体における軌道秩序

$\text{BaFe}_2\text{As}_2$  における先行研究では, 軌道秩序によるバンド構造の変化は M 点近傍において最も顕著であり,  $k_x$  方向の  $yz$  軌道バンドが低結合エネルギー側へ,  $k_y$  方向の  $xz$  軌道バンドが高結合エネルギー側へそれぞれシフトすることが報告されている。双晶試料における ARPES 測定では,  $k_x$  方向と  $k_y$  方向とを重ね合わせて観測するため, 軌道秩序の形成は高温では縮退していた 1 本のバンドの, 2 本のバンドへの“分裂”として観測され, 2 本のバンドのエネルギー差( $E_{yz}-E_{xz}$ )を軌道秩序のオーダーパラメータとして見積もることができる。

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.93}\text{P}_{0.07})_2$  試料( $T_N = T_S = 114 \text{ K}$ ) の M 点近傍における ARPES では, 30 K において  $E_{yz}-E_{xz} = 55 \text{ meV}$  のエネルギー差を持つ 2 本のホールバンドすなわち軌道秩序が観測された。この軌道秩序は 160 K 程度まで観測され, 磁気・構造相転移よりも高温から軌道秩序が生じていることを示した。最低温において観測される 2 本のホールバンドは, P ドープ量の増加に伴いエネルギー差が減少したが, 磁気・構造相転移を示さない  $x \geq 0.30$  試料においても観測され,  $x = 0.74$  試料において縮退した。観測された 2

本のホールバンドが磁気・構造相転移を示さない組成においても軌道秩序とそのドメインの形成によるものであることを示すため、デツインした  $x = 0.30$  試料における ARPES を行った。観測された  $xz/yz$  軌道のバンドは異なるエネルギーを持ち、磁気・構造相転移を示さない組成においても確かに軌道秩序が生じていることを示した。これを踏まえ、各組成について軌道秩序の温度依存性を測定し、軌道秩序温度を決定したところ、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  における軌道秩序相は斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆う領域に広がっていることが分かった。この軌道秩序相が観測された領域においては、他プローブにより磁気トルクの二回対称性や格子ひずみ、スピン揺らぎの増大などが報告されており、同領域においてスピン・軌道・格子の四回対称性が破れた状態が発達していることが明らかになった。また、軌道秩序相は超伝導相とほぼ同じ組成において消失することから、本系における超伝導の発現には軌道秩序が不可欠である可能性を示唆した。

同様の測定を  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$ ,  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  についても行い、各系における軌道秩序は M 点において  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  と同程度のエネルギーのバンド変化を生じることを示した。特に、 $\text{FeSe}$  における軌道秩序は構造相転移と同温から生じ、斜方晶におけるバンド計算では再現できない大きさの  $xz/yz$  軌道のエネルギー差を示すことから、本系における構造相転移が軌道秩序に由来することを示唆した。また、組成・温度依存性の測定から、 $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$  における軌道秩序は構造相転移より高温から、 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  における軌道秩序は構造相転移と同温から生じること、両系における超伝導は  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  とは異なり軌道秩序の消失した組成においても見られることを示した。このように、鉄系超伝導体における軌道秩序は、系によらず同程度のエネルギースケールを持ち、スピン・格子と比べ最も高温で四回対称性を破るという普遍性を見出す一方で、軌道秩序と磁気・構造相転移および超伝導との関係は系によって大きく異なるものであることも明らかになった。

### 鉄系超伝導体における擬ギャップ

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  における ARPES 測定では、低温においてフェルミエネルギーから数十 meV 程度のエネルギー領域における光電子スペクトル強度が低下する擬ギャップの形成が観測された。最適ドーピング組成である  $x = 0.30$  試料における放射光 ARPES によって、この擬ギャップは BZ 中心の各ホール面、BZ 端の各電子面に共通して生じており、フェルミエネルギー近傍において状態密度が低下していることが分かった。次に、直線偏光レーザーを光源に用いた ARPES によってバンドを分離観測し、擬ギャップの組成・温度依存性を測定することで、擬ギャップ相図を決定した。本系における擬ギャップは P ドーピング量の増加に伴いエネルギー・形成温度ともに減少し、擬ギャップ相は斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆う領域に広がっていることを示した。観測された擬ギャップのエネルギースケールは磁気相互作用のエネルギースケールに近く超伝導ギ

ギャップより遥かに大きいことや、スピン揺らぎの増大が見られる領域と一致する擬ギャップ相図から、本系における擬ギャップはスピン揺らぎに起源を持つ可能性を示唆した。観測された擬ギャップ相図は、上述した軌道秩序相図ともよく一致しており、本系における超伝導は、スピン・軌道・格子の四回対称性の破れと擬ギャップとが発達した状態において生じていることが明らかになった。

上記のように、本研究では軌道秩序および擬ギャップに着目し、角度分解光電子分光による組成・温度依存性の系統的な測定を行うことで、鉄系超伝導体を理解する上で不可欠な常伝導状態の電子構造の観点からさまざまな知見を得た。