

博士論文

狭線幅 8eV ファイバーレーザーの開発と
鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の研究

山本遇哲

目次

| | |
|--|----|
| 序論 | 4 |
| 第 1 章 超伝導の基礎 | 8 |
| 1.1 BCS 理論 | 8 |
| 1.2 準粒子状態密度 | 12 |
| 1.3 有限温度における超伝導ギャップ | 13 |
| 1.4 非従来型異方的超伝導体 | 14 |
| 1.5 超伝導ギャップの対称性を決定する実験手法 | 16 |
| 第 2 章 光電子分光の原理 | 18 |
| 2.1 光電子分光法の原理 | 18 |
| 2.2 スペクトル関数と準粒子描像 | 19 |
| 2.3 角度積分 及び 角度分解光電子分光 | 22 |
| 2.4 光電子脱出深さ | 24 |
| 2.5 光電子の検出 | 26 |
| 2.6 試料準備手順 | 31 |
| 第 3 章 鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の物性 | 36 |
| 3.1 鉄系超伝導体における超伝導機構 | 37 |
| 3.2 単結晶の合成 | 41 |
| 3.3 結晶構造と電子構造 | 42 |
| 3.4 電気抵抗率 | 44 |
| 3.5 非弾性中性子散乱 及び NMR によるスピン揺らぎの観測 | 44 |

目次

| | | |
|---------------------------------------|---------------------------|------------|
| 3.6 | 核四重極共鳴(NQR)、比熱測定 | 46 |
| 3.7 | 熱伝導度および磁場侵入長 | 48 |
| 3.8 | ド・ハース-ファン・アルフェン(dHvA) 効果 | 51 |
| 3.9 | ARPES によるフェルミ面と超伝導ギャップの観測 | 52 |
| 3.10 | 先行研究と本研究の関係 | 64 |
| | | |
| 第4章 <u>ファイバーレーザー光電子分光装置の開発</u> | | 67 |
| 4.1 | 実験原理の説明とレーザー開発の背景 | 67 |
| 4.2 | 8 eV 光の発生 (レーザー光学系) | 73 |
| 4.3 | レーザーの移設 および 強度改善、安定性改善 | 93 |
| 4.4 | 8 eV 光の観測技術向上およびビームライン構築 | 99 |
| 4.5 | 8 eV 光による光電子スペクトル測定 | 103 |
| | | |
| 第5章 <u>実験結果・考察</u> | | 110 |
| 5.1 | フェルミ面マップとバンド分散 | 110 |
| 5.2 | 超伝導ギャップの異方性 | 113 |
| 5.3 | フェルミ面を構成する各バンドの軌道成分 | 120 |
| 5.4 | 考察 | 123 |
| | | |
| 第6章 <u>まとめ</u> | | 135 |
| | | |
| <u>謝辞</u> | | 136 |

序論

超伝導体は MRI (核磁気共鳴画像法) や SQUID (超伝導量子干渉素子) などにおいて利用され、多大な功績を残している。また超伝導電線や、完全反磁性を利用したリニアモーターカー、巨視的量子状態を利用した単一磁束量子 SFQ 素子等、すでに実用段階に来ている物も少なくないため、日常生活からエネルギー問題まで、幅広い難題を改善する可能性を秘めている。ところが超伝導現象は低温でのみ発現するのが一般的であり、その利用には液体ヘリウムや液体窒素といった寒剤が必要となる。そのため、発見から 1 世紀近く経とうとしている現在でも、より高い転移温度を持つ物質の探索、最終的には室温超伝導体の誕生を夢見て、世界中の研究者たちが研究に励んでいる。

そうした背景も踏まえ、本研究では、波数分解した電子状態の直接観測が可能な実験手法である角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて、以下に述べる通り、鉄系超伝導体のような非従来型超伝導物質における超伝導発現機構を解明することを目的とする。

鉄系超伝導体は、2008 年の細野グループによる発見 [1] から短期間で超伝導転移温度 55 K を実現し、昨年には単層で T_c が 100 K を超す物質も見つかる等 [2]、フォノン媒介の BCS 理論では説明が不可能な高温超伝導体である。そして鉄系超伝導体は銅酸化物高温超伝導体に次ぐ T_c を有するため、両者は比較されることが多い。例えば、鉄系超伝導体と銅酸化物超伝導体は、両者共に 3d 遷移金属化合物であり、伝導層と絶縁層が交互に積み重なった層状物質である。また母物質の反強磁性秩序がキャリアドーピングによって抑制されて超伝導を発現する等の共通点もある一方で、母物質がそれぞれ、銅系はモット絶縁体であるのに対し鉄系は反強磁性金属である点、銅系がシングルバンド系であるのに対し鉄系はマルチバンド系である点など、相違点も多いことから、両者は異なる超伝導機構を持つと考えられている。上記の通り、鉄系超伝導体の研究は、非従来型の高温超伝導体を包括的に理解する上で重要であり、将来的には T_c を上げて実用化につながることを期待される。室温超伝導が実用化されればその社会的影響は極めて大きい。

第 2 章で後述するように、上記の超伝導発現機構を解明するには超伝導ギャップの対称性を決定することが必要条件となる。鉄系超伝導体における超伝導状態は、スピン揺らぎを媒介として超伝導ギャップ関数に符号反転の存在する s_{\pm} 波や、軌道揺らぎを媒介として超伝導ギャップ関数に符号

反転が存在しない s_{++} 波、 d 波、等の対称性を持つ可能性が理論研究によって指摘されている[3][4][5]。他にも、Fe の面から測ったニクトゲン(As、P 等) の高さが複数のスピン揺らぎの競合を支配し、ニクトゲンの高さの上下に応じてノードレスな s_{\pm} 波から、ノードを持つ s_{\pm} 波、 d 波へのスイッチングが起きるという理論が提唱された [6]。これらを踏まえると、ノードの存在も含めて超伝導ギャップの対称性を決めることが重要となる。なお、ノードの存在が指摘されていた鉄系超伝導体には $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ や $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 LiFeP 、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 、 LaFeAsP 等があり、このうち T_c が比較的高く試料が作製しやすいために早い段階から研究が進められてきたのは 122 系の $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ であるが、その他の系も含めノードも含めた包括的な超伝導ギャップの議論が必要である。

こうした超伝導ギャップの対称性・異方性を決定するにあたって、光電子分光は有効な実験手段の一つとなっている。光電子分光は、光電効果を利用し物質中から放出される電子を直接観測する実験方法であり、物質中の電子が持つエネルギー、運動量、時間、スピン、空間分布の情報を知る事ができるが、元来 放射光等の高エネルギー光を励起光として用いており、他の輸送現象の実験手段と比べてエネルギー分解能が不足していた。こうした経緯を踏まえ、本研究を遂行した物性研究所 幸研究室では、超高エネルギー分解能を有する極低温 7 eV 励起レーザーARPES 装置を世界に先駆けて開発した[7][8]。この装置では、狭い線幅を有するレーザーを光源に用い、さらに測定槽の冷却性能を突き詰めることで、従来観測できなかった T_c の低い物質の微細な超伝導ギャップ異方性やノードを観測できるようになり、その有用性を示してきた。

しかしながら、有効な実験手法であるかに見えるレーザーARPES にも、大きな欠点があった。第 4 章で後述するように、励起エネルギーが高いほど測定可能な波数空間が広がるが、現状の 7 eV 励起レーザーARPES で観測できる波数空間は狭く、ブリルアンゾーン (B.Z.) 全体を測定できない。多くの非従来型超伝導体では、B.Z. の境界付近を占有する電子が重要な役割を担うことが予想されており、それらの超伝導発現機構の解明を目指す本研究において、測定可能範囲が狭いという欠点は致命的である。例えば鉄系超伝導体では B.Z. の中心付近と境界付近に形成されるフェルミポケット同士の相互関係が超伝導の発現に大きく寄与することが理論的に予想されているが[3][4]、現状の 7 eV 励起レーザーARPES ではその鍵となる運動量領域を測定できない。

そこで本研究では、鉄系超伝導体において B.Z. 中心付近だけでなく、B.Z. 端付近の寄与も含め

て議論すべく、励起エネルギー8.1 eV (= 153 nm) を有する高エネルギー分解能レーザーARPESの開発に着手した。詳細は後述するが、光電子分光への優れた光源として見合うレーザーを得るためには、非線形光学結晶を用いて赤外パルスレーザー光を波長変換する必要がある。結晶を用いた波長変換の最短波長は、本研究以前では $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) による 177 nm (= 7 eV) であり、これ以下の短波長領域では結晶の吸収端が迫っており、この結晶をもってしても 153 nm (= 8.1 eV) もの短波長を得ることは容易ではない。そこで、ゲインの中心波長が他の媒質よりも長波長帯にあり吸収端直下でも十分な強度でレーザーの発振を可能とする Yb ドープ・ファイバーレーザーを用いることで、結晶による波長変換の限界となる 153 nm (= 8.1 eV) 光を発生させることに成功し[9]、さらに光電子分光測定に耐える実用光源に向けて、レーザーの高輝度化と長期安定化を行った。実用化が完了したレーザーは辛研究室の極低温 7 eV 励起レーザーARPES 装置の横に設置され、光電子分光用のチャンバーへのビームラインを構築することにも成功した。以上により金の光電子スペクトルが得られ、Fermi-Dirac 関数によるフィッティングの結果から分解能が 690 μeV と評価された。

実用化した極低温・高エネルギー励起・高エネルギー分解能を有するレーザー光電子分光装置を用い、第5章で後述のように $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の K オーバードープ領域においてゾーンコーナーのフェルミ面における僅か 1 meV 程度の微細な超伝導ギャップ異方性を精査し、 $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) と $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) の2種類の組成において、B.Z. コーナーのフェルミ面において僅かな K ドーピング変化で超伝導ギャップ異方性が著しく変化することから、以下の3種類のペア散乱が競合していることを示唆する結果を得た。

- ・「 B.Z. 中心付近の 2 つの FS 間の inter-band scattering 」
- ・「 B.Z. 中心付近の FS と B.Z. 端付近の FS 間の inter-band scattering 」
- ・「 B.Z. 端付近の FS 間における FS 内 K_z 方向での intra-pocket scattering 」

この結果は、この系における同一軌道間の相互作用の重要性を示唆し、スピン揺らぎ機構による超伝導発現を示唆している。

以上、本研究によって従来にはない ARPES 測定が可能となり、今後これを活用することで、物性研究の発展に貢献ができるものとする。

序論 参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [2] J. F. Ge *et al.*, Nature Materials **14**, 285 (2015).
- [3] I. I. Mazin *et al.*, Phys. Rev. Lett., **101**, 057002 (2008).
- [4] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett., **101**, 087004 (2008).
- [5] H. Kontani *et al.*, Phys. Rev. Lett., **104**, 157001 (2010).
- [6] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. B **79** 224511 (2009).
- [7] T. Kiss *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **79**, 023106 (2008).
- [8] K. Okazaki *et al.*, Science **337**, 1314 (2012).
- [9] Y. Nomura *et al.*, Optics Letters **36**, 10 (2011)

第1章 超伝導の基礎

近年の超伝導研究には様々な方向性があるが、本論文では特に低温領域における多彩な超伝導物性に着目し、 T_c が下がる理由を包括的に検証・理解することによって、最終的に室温超伝導実用化に向けて超伝導転移温度を上げていく可能性を探る。

上記の低温領域には、伝統的なBCS理論に従わない新しい超伝導物性が存在しており、興味を持たれているため、この章ではBCS理論の説明から始めて様々な種類の超伝導体を説明し、鉄系超伝導体における超伝導機構の理論研究等を紹介する。

1.1 BCS理論

金属や半金属の電気抵抗は伝導電子のフォノンによる散乱によって生じる。Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) は、反対称なスピンを持ち全運動量が0の電子対 (Cooper 対) が $(\mathbf{k}', \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow) \rightarrow (\mathbf{k}, \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ となるような散乱過程のみを取り出す近似を行った。電子間相互作用の行列要素を $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ とすると、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{red}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}' (\neq \mathbf{k})} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} &= V_c(\mathbf{k} - \mathbf{k}') + V_{\text{ph}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \\ &= V_c(\mathbf{k} - \mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{t}} \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{t}} |g(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{t})|^2}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{t}})^2} \end{aligned} \quad (1.2)$$

となる。ここで、(1.1) の第1項は相互作用の無い電子系 (Bloch 電子系) を表す。また、 $V_c(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ は遮蔽された電子間Coulomb相互作用を表し、 $V_{\text{ph}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ はフォノンが媒介する電子間相互作用を表す。ここで $g(\mathbf{k})$ は電子格子結合関数を表わし、 $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} < 0$ を仮定している。また、 $\xi_{\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ は、化学ポテンシャル μ から測った電子のエネルギーである。この \mathcal{H}_{red} を、BCS ハミルトニアン、または還元ハミルトニアン (reduced Hamiltonian) と呼ぶ。

第 1 章 超伝導の基礎

このハミルトニアンに対して、平均場として、 $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle$ となる場を導入し

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle) \quad (1.3)$$

$$c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} = \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle + (c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle) \quad (1.4)$$

とおく。

この平均場を用いてギャップ関数を次式で定義する：

$$\Delta_k \equiv -\sum_{k'} V_{k,k'} \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle \quad (1.5)$$

$$\Delta_k^* \equiv -\sum_{k'} V_{k,k'} \langle c_{k'\uparrow}^\dagger c_{-k'\downarrow}^\dagger \rangle \quad (1.6)$$

すると平均場近似されたハミルトニアンは次のように表すことが出来る：

$$\mathcal{H}^{MF} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_k c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta_k^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \Delta_k \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle) \quad (1.7)$$

これは c, c^\dagger に関する2次形式なので、線形変換 (Bogoliubov 変換)：

$$\begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_k & -v_k \\ v_k^* & u_k^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

によって対角化できる。この $\alpha_{\mathbf{k}\sigma}, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger$ は準粒子、すなわち Fermi 粒子なので、反交換関係：

$$[\alpha_{\mathbf{k}\sigma}, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger]_+ = \alpha_{\mathbf{k}\sigma} \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger + \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\sigma} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (1.9)$$

$$[\alpha_{\mathbf{k}\sigma}, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}]_+ = [\alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger]_+ = 0 \quad (1.10)$$

が要請される。すると、このことから係数は

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1 \quad (1.11)$$

を満たす必要がある。(1.8) の逆変換

$$\begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_k & v_k \\ -v_k^* & u_k^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

を(1.7) に代入し、演算子でない項を無視すると

$$\mathcal{H}^{MF} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \begin{bmatrix} (\xi_{\mathbf{k}}(|u_k|^2 - |v_k|^2) + \Delta_k u_k v_k^* + \Delta_k^* u_k^* v_k) (\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} + \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow}) \\ + (2\xi_{\mathbf{k}} u_k v_k - \Delta_k u_k^2 + \Delta_k^* v_k^2) \alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \\ + (2\xi_{\mathbf{k}} u_k^* v_k^* + \Delta_k v_k^{*2} - \Delta_k^* u_k^2) \alpha_{-k\downarrow} \alpha_{k\uparrow} \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

となる。 $\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow}^\dagger$ と $\alpha_{-k\downarrow} \alpha_{k\uparrow}$ が掛っている項は存在しないので、係数を0とおくと (1.13) は対角化される。その条件は

$$2\xi_{\mathbf{k}} u_k v_k - \Delta_k u_k^2 + \Delta_k^* v_k^2 = 0 \quad (1.14)$$

である。ここで u_k, v_k を実数にとると $\Delta_k = \Delta_k^*$ となるので、(1.14) は

$$2\xi_{\mathbf{k}} u_k v_k - (u_k - v_k^2) \Delta_k = 0 \quad (1.15)$$

と表せる。よって(1.11), (1.15) を満たすように u_k, v_k を選ぶと

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{E_k} \right) \quad (1.16)$$

$$v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k} \right) \quad (1.17)$$

となる。ここで

$$\xi_k (|u_k|^2 - |v_k|^2) + \Delta_k u_k v_k^* + \Delta_k^* u_k^* v_k = E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2} \quad (1.18)$$

である。従って、 u_k , v_k が実数で(1.15) が成り立つとき、平均場近似でのハミルトニアンは対角化され、基底状態のエネルギーを W_s とおくと、結局ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}^{MF} = W_s + \sum_{\mathbf{k}} E_k (\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} + \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow}) \quad (1.19)$$

の形に還元される。(1.19) の第 2項において、 $\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} = \hat{n}_{k\uparrow}$, $\alpha_{-k\downarrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow} = \hat{n}_{-k\downarrow}$ とおき、これらをそれぞれ、上向きスピン・下向きスピンをもつ準粒子の数密度演算子と解釈すれば、平均場近似でのハミルトニアン \mathcal{H}^{MF} は、定数項 W_s を除き、自由粒子系のハミルトニアン $\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_k \hat{n}_{\mathbf{k}}$ と同じ形となる。生成消滅演算子 $\alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$, $\alpha_{\mathbf{k}\sigma}$ が反交換関係(1.9), (1.10) を満たしていた事を考慮すると、平均場近似の範囲内で、BCS 基底状態から励起された準粒子は、(1.18) で与えられるエネルギーを持った自由Fermi 粒子系を形成しているとみなすことができる。また、 W_s は(1.13) を導出した際に無視した項を考慮することで求まり、

$$W_s = \sum_{\mathbf{k}} (2\xi_k u_k^2 - 2\Delta_k u_k v_k + \Delta_k \langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle) = \sum_{\mathbf{k}} (\xi_k - E_k + \Delta_k \langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle) \quad (1.20)$$

と表される。

1.2 準粒子状態密度

超伝導状態の様々な物理量を決定している物理量に、準粒子の状態密度がある。それは2つのスピン射影当たり かつ 単位体積当たり

$$D(E) \equiv \frac{1}{V} \sum_K \delta(E_k - E) \quad (1.21)$$

で定義されている。ここで E_k は超伝導状態における準粒子エネルギー、 V は系の体積である。Cooper 対を作る準粒子は運動量 \mathbf{k} とスピン σ で指定されるから、特定の σ をもつ準粒子励起の状態密度は次のように表すことが出来る。

$$D_s(E) = D_0 \int \frac{d\Omega_k}{4\pi} \cdot \text{Re} \frac{E}{\sqrt{E^2 - |\Delta_k|^2}} \quad (1.22)$$

ここで D_0 はノーマル状態における Fermi 準位での、2つのスピン当たり、単位体積当たりの状態密度であり、 Ω_k は立体角である。

BCS 理論では、等方的超伝導ギャップを仮定しているので、 $|\Delta_k|^2 = |\Delta_0|^2$ となる。従って、準粒子状態密度 $D_s(E)$ は

$$D_s(E) = D_0 \text{Re} \left[\frac{E}{\sqrt{E^2 - |\Delta_0|^2}} \right] = \begin{cases} D_0 \frac{E}{\sqrt{E^2 - |\Delta_0|^2}} & (|\Delta_0| < E) \\ 0 & (0 \leq E < |\Delta_0|) \end{cases} \quad (1.23)$$

と求められる。この式によると、超伝導ギャップ内 ($E < \Delta_0$) の状態が $E > \Delta_0$ に押し出されることで超伝導ギャップを形成し、 $E \rightarrow \pm|\Delta_0|$ のとき $D_s \propto \frac{E}{\sqrt{E^2 - |\Delta_0|^2}}$ より無限大に発散するという BCS 超伝導の特性が理解できる (図1.1)。

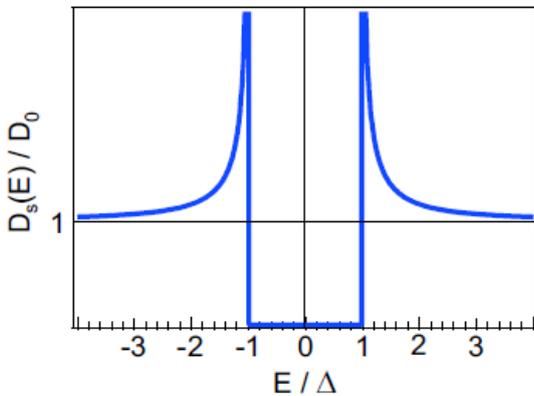


図 1.1 超伝導状態での状態密度

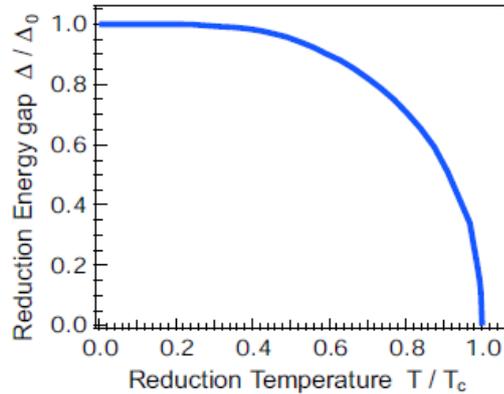


図 1.2 ギャップサイズの温度依存性

1.3 有限温度における超伝導ギャップ

超伝導ギャップ $\Delta(T)$ は、 $T = 0$ での値 $\Delta(0)$ から温度の上昇とともに減少して、 $T = T_c$ で $\Delta(T_c) = 0$ となる(図1.2)。また、Cooper 対を壊して2個の素励起(準粒子)を作るには、少なくとも $2\Delta_0$ のエネルギーが必要である。ゆえに、温度が $k_B T \approx 2\Delta_0$ 程度となったときは、かなりの数のCooper 対が壊れていると考えられる。Cooper対の数が減少するという事は、電子対凝縮エネルギーへの寄与がその分だけ減少する事になるので、 Δ の減少につながる。さらに、 Δ が減少すると熱励起による素励起が増えるので、 Δ の減少がさらに加速される。このような考察から、 Δ の温度依存性は、 T_c 近傍での急な減少として観測されることが予想できる。準粒子は相互作用しない Fermi 粒子であることから、Fermi 分布関数 $f(E_k) = \frac{1}{(e^{E_k/k_B T} + 1)}$ を用いると温度 T での平均個数は

$$\langle \alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow} \rangle = f(E_k) \quad (1.24)$$

となる。この式に(1.8) のBogoliubov 変換を行うと

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{\Delta_k}{2E_k} \tanh\left(\frac{E_k}{2k_B T}\right) \quad (1.25)$$

を得る。よって、ギャップ方程式は(1.5), (1.25) より

$$\Delta_k = -\sum_{k'} V_{k,k'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2k_B T}\right) \quad (1.26)$$

と表すことが出来る。ここで、波数 \mathbf{k}, \mathbf{k}' がともに Fermi 準位近傍にあるときにのみ引力 $-V_0$ が働くと近似して、 Δ_k が波数 \mathbf{k} に依らない定数 Δ_0 とすると

$$1 = \frac{V_0}{2} \sum_{k'} \frac{1}{E_{k'}} \tanh\frac{E_{k'}}{2k_B T} \quad (1.27)$$

となる。(1.27) に対して $T \rightarrow T_c$ として T_c を求めると、

$$k_B T_c = 11.3 \hbar \omega_D e^{-\frac{1}{v_0 D_0}} \quad (1.28)$$

となり、一方で(1.27) に対して $T \rightarrow 0$ とすると、ギャップサイズ

$$\Delta_0 = 2 \hbar \omega_D e^{-\frac{1}{v_0 D_0}} \quad (1.29)$$

が求まる。従って(1.28) と(1.29) の比を取ることで、BCS 理論の範囲では物質に依らない不変な関係式：

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.52 \quad (1.30)$$

を得ることが出来る。この式より、超伝導転移温度 T_c が高いほど超伝導ギャップサイズ Δ_0 も大きくなる事が分かる。これは、高い T_c を持つ物質を探す上での、1つの指標となっている。

以上が超伝導の基礎になるBCS 理論の概要である。

1.4 非従来型異方的超伝導体

BCS 理論では、ギャップ関数の波数依存性がないとして、 $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0$ としているため、超伝導ギャップは、波数空間のどの方向においても一定となる。通常の金属の超伝導では、実際にCooper 対の波動関数の空間分布は対称的になる。Pauli の排他律の結果、スピン部分の波動関数は反対称（スピン1重項）となる。このような状態は等方的超伝導または等方的 s 波超伝導と呼ばれ、エネルギーギャップは空間的に等方的に開く（図1.3 (a)）。

BCS 理論の誕生の後、銅酸化物高温超伝導体や有機超伝導体において、 d 波超伝導も発見されるようになった。 s 波や d 波は、Cooper 対の形成の際の波動関数の対称性を意味しており、波動関数

(秩序変数) の波数(\mathbf{k}) 依存性に違いが現れる。このような対称性を持つエネルギーギャップは波数空間上で異方性になるため、異方的超伝導体と呼ばれる。これらの超伝導体の多くは、波数空間のある波数において超伝導ギャップサイズが 0 となるノード(節)が存在する。特に電子相関の強い高温超伝導体では、強いCoulomb斥力のため同じサイトに電子が入ることはないことから、電子はある方向ではペアを組みやすく、ある方向ではペアを組みにくくなる(図1.3 (b))。

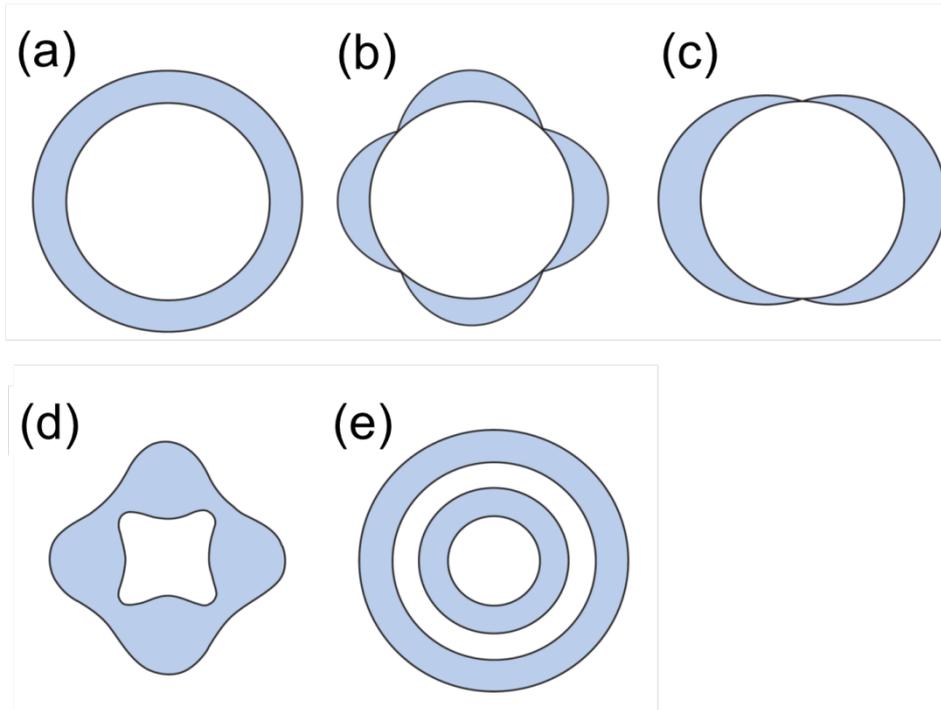


図 1.3 超伝導ギャップの対称性

(a) : 等方的 s 波 (b) : d 波 (c)(d) : 異方的 s 波 (e) : マルチギャップ

他にも 異方的 s 波の対称性を持つ場合、1点のみにノードを持つポイントノード(図1.3 (c))か、線状のノードを持つラインノード(図1.3 (d)) が存在する。このようなギャップ異方性はフォノンを媒介とする理論だけでは説明が難しく、Cooper 対がどのような要因で形成されているのか研究されている。

一方で、単体金属 Pb はフォノンを媒介とする超伝導体であるにもかかわらず、その超伝導ギャップに異方性を持つことが報告されており、このような対称性をもった超伝導体を異方的 s 波超伝導体と呼ぶ。またMgB₂ では、異なるフェルミ面で、異なる大きさの超伝導ギャップが開く。このような特性をマルチギャップと呼ぶ(図1.3 (e))。

以上のように超伝導ギャップの対称性は、引力相互作用の原因と密接に関係しており、超伝導発現機構の原因解明に重要である。

1.5 超伝導ギャップの対称性を決定する実験手法

上記の超伝導ギャップ対称性を調べる実験手法の代表例として、比熱、スピン格子緩和率、磁化率、熱伝導率、磁場侵入長、そして本論文で扱う光電子分光があり、これらの温度依存性を低温 (T_c の1/10 程度) まで測定することで、対称性を判断する。

いずれの実験においても、温度依存性が熱活性型 ($\propto \exp(-\Delta/k_B T)$) の場合は等方的 s 波の対称性を持つ。また、その温度依存性が T^n に従う場合は異方的超伝導となる。乗数 n に応じて、ポイントノードなのかラインノードなのか決まる。これらを表 1.4 にまとめる。

| | 比熱 C | スピン格子緩和率 $1/T$ | 磁化率 χ | 磁場侵入長 λ |
|-----------|-----------------------|----------------|------------|-----------------|
| 等方的 s 波 | $\exp(-\Delta/k_B T)$ | | | |
| ラインノード | T^2 | T^3 | T^1 | T^1 |
| ポイントノード | T^3 | T^5 | T^2 | T^2 |

表1.4: 温度依存性による超伝導ギャップ対称性の決め方

このように、それぞれの物理量が対称性によってそれぞれ異なる要因は、その対称性における状態密度が異なることに起因する。等方的 s 波と異方的 s 波では状態密度が異なり、それによって比熱や磁化率が決まってくる。すなわち、諸物理量の温度依存性は状態密度に依ることが分かる。事実、比熱、スピン格子緩和率、磁化率は、超伝導状態の状態密度 D_s を用いて次のように表すことが出来る。

$$\text{比熱: } C = \frac{2}{T} \int_0^\infty D_s(E) E^2 \left(-\frac{df}{dE} \right) dE \quad (1.31)$$

$$\text{スピン格子緩和率: } \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1n}} \frac{2}{D_0^2} \int_0^\infty D_s(E) D_s(E + E_0) \left[1 - \frac{\langle \Delta_{1\uparrow}(\hat{k}) \rangle \langle \Delta_{1\downarrow}^*(\hat{k}) \rangle}{E(E + E_0)} \right] \left(-\frac{df}{dE} \right) dE \quad (1.32)$$

$$\text{磁化率} : \chi_s = -4\mu_B^2 \int_0^\infty D_s(E) \frac{df}{dE} dE \quad (1.33)$$

ここで、 $f(E)$ はFermi-Dirac 関数、 T_{ln} はコリンハ則($\propto TD_0^2$) で与えられる正常相での緩和率、 $\langle \Delta_{\uparrow\downarrow}(\hat{k}) \rangle$ は秩序変数のFermi 球上での統計平均、 μ_B はBohr 磁子 (自由電子の磁気モーメントの大きさ) をそれぞれ表す。

第 1 章 参考文献

黒木和彦, 青木秀夫, 「多体電子論II 超伝導」東京大学出版会 (1999).

恒藤敏彦, 「超伝導・超流動」岩波書店 (2001).

第2章 実験手法

本章では、前半で光電子分光法の原理について説明し、後半で実験時の測定状況等を紹介する。

2.1 光電子分光法の原理

光電子分光は、物質に光を照射したときに電子が物質外へと放出される外部光電効果を利用して、光電効果を用いて出射してきた電子のエネルギーを測定することで、物質内部の電子状態を観測する手法が光電子分光である。[1][2][3]

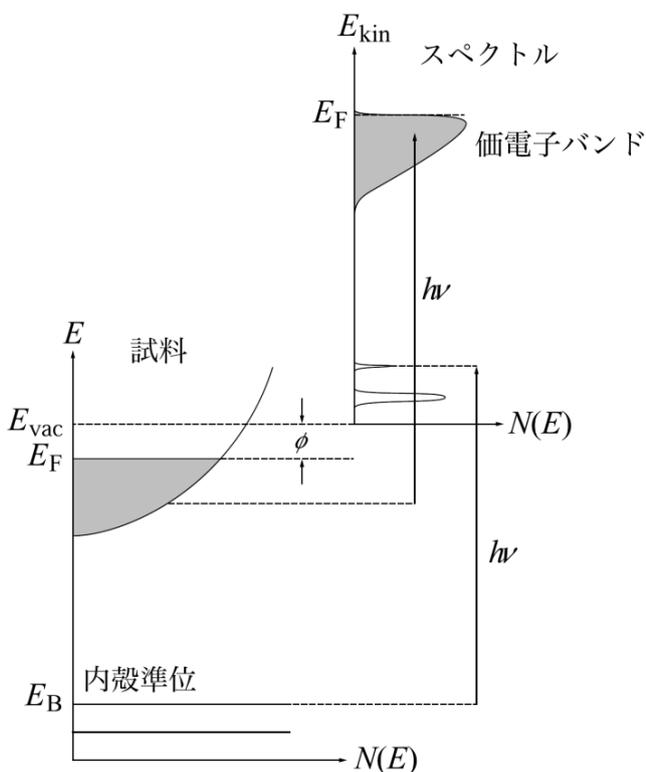


図 2.1 光電子励起過程のエネルギー準位.

一般に電子遷移は 10^{-15} s 程度の時間スケールで起こり、原子核振動の周期($10^{-12} \sim 10^{-14}$ sec)より短いため、電子遷移は結晶格子に対して断熱的に取り扱うことができる(Franck-Condon 原理)。また、物質中での電子相関を無視し、電子は他の電子から受けるポテンシャルの平均場の中を独立に運動していると考え (一電子近似)。図 2.1 に光電子励起過程の模式図を示す。仕事関数 ϕ より高い

エネルギーの光子 $h\nu$ を固体が吸収すると、終状態 E_f に励起された電子は、運動エネルギー $E'_{kin} = E_f - E_{vac}$ を伴い真空中に放出される。

$$\text{エネルギー保存則} \quad h\nu = E_f - E_i = E'_{kin} + E_B + \phi \quad (2.1)$$

から、光電子の運動エネルギー E'_{kin} を測定することにより物質中の電子の結合エネルギー E_B を知ることができる。一電子近似の立場では結合エネルギーは負の Hartree-Fock 軌道エネルギーに等しい。
(Koopmans の定理)

$$E_B = -E_i(k) \quad (2.2)$$

したがって、価電子帯の光電子スペクトルは光電子放出断面積と自由電子の状態密度を一定にすれば、Bloch 電子の状態密度で与えられるため、物質の基本的物性を特徴づける Fermi 準位近傍の情報をも得ることが出来る。また入射光に高エネルギー光を用いれば内殻も含めた電子状態までも観測できる。このようにして電子エネルギーの絶対的位置を測定することが出来る（他の実験手法、例えば光の吸収実験では電子エネルギー準位の相対的位置のみしか評価できない）

2.2 スペクトル関数と準粒子描像

光電子分光により観測されるスペクトルは、 N 電子系から電子を一つ取り去る操作の前後における系全体のエネルギー及び運動量差を表す。

$$E_B = E_i^{N-1} - E_g^N + \mu \quad (2.3)$$

ここで E_i^N と E_i^{N-1} はそれぞれ N 電子系基底状態、 $N-1$ 電子系の固有エネルギーを表す。 Ψ_i^N を N 電子系の基底状態、 Ψ_i^{N-1} を $N-1$ 電子系の固有状態とし、光電子分光により観測されるスペクトルは Fermi の黄金律より

$$I \propto \sum_{k,i} |\langle \Psi_i^{N-1} | c_k | \Psi_g^N \rangle|^2 \delta(\omega + E_i^{N-1} - E_g^N) \quad (2.4)$$

と書ける。ここで Green 関数を以下のように定義する。

$$G(k, t) = -i\theta(t)\langle\Psi_g^N|\{c_k(t), c_k^\dagger\}|\Psi_g^N\rangle \quad (2.5)$$

Green 関数 $G(r - r', t)$ は時刻 $t = 0$ において位置 r' に外場 $\delta(t)\delta(r - r')$ を与えたときの物理量の時間・空間発展を表す関数として定義される。電子系では、ある時刻ある位置に付加した電子や正孔がどのように時間・空間発展するかを表し、一粒子 Green 関数と呼ぶ。 $G(k, t)$ の Fourier 変換は、

$$\begin{aligned} G(k, \omega) &= -i \int_0^\infty dt \langle\Psi_g^N|\{c_k(t), c_k^\dagger\}|\Psi_g^N\rangle e^{i\omega t - 0^+ t} \\ &= \left\langle\Psi_g^N\left|\left\{c_k^\dagger \frac{1}{\omega + i0^+ + H - E_g^N} c_k\right\}\right|\Psi_g^N\right\rangle + \left\langle\Psi_g^N\left|\left\{c_k \frac{1}{\omega + i0^+ + H - E_g^N} c_k^\dagger\right\}\right|\Psi_g^N\right\rangle \\ &= \sum_i |\langle\Psi_g^{N-1}|c_k|\Psi_g^N\rangle|^2 \left[\frac{P}{\omega + E_i^{N-1} - E_g^N} - i\pi\delta(\omega + E_i^{N-1} - E_g^N) \right] \\ &\quad + \sum_i |\langle\Psi_g^{N-1}|c_k|\Psi_g^N\rangle|^2 \left[\frac{P}{\omega - E_i^{N-1} + E_g^N} - i\pi\delta(\omega - E_i^{N-1} + E_g^N) \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

と導かれる。ただし $A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}$, c_k は消滅演算子、 H は個体の Hamiltonian、 P は主値積分を表す。式 (2.6) の第一項はホール付加、第二項は電子付加の場合に相当する。従って光電子分光におけるスペクトル関数 $A(k, \omega)$ は以下のように表せる。

$$\begin{aligned} A(k, \omega) &\equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(k, \omega) \\ &= \sum_i |\langle\Psi_i^{N-1}|c_k|\Psi_g^N\rangle|^2 \delta(\omega + E_i^{N-1} - E_g^N) \quad \text{for } \omega < \mu \end{aligned} \quad (2.7)$$

$A(k, \omega)$ は、エネルギー ω と波数ベクトル \mathbf{k} をもつ電子が N 電子系から取り去られる確率を示す。また、式(2.4)-(2.7)より

$$I(\omega) \propto -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(k, \omega) = A(k, \omega) \quad \text{for } \omega < \mu \quad (2.8)$$

と書けることから、光電子分光スペクトルとスペクトル関数が対応付けられる。電子相関がなく Hartree-Fock 近似が成り立つとき、Bloch 状態に付加された電子または正孔は散乱されずに同じエネルギーと運動量に留まる。従って Koopmans の定理より $A(k, \omega) = \delta(\omega - \omega_k^0)$ であり、Green 関数は

$$G_0(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_k^0 + i0^+} \quad (2.9)$$

で与えられる。

電子相関が働くと、純粋な電子と正孔に代わり、相互作用を伴った電子と正孔が系の素励起 (準粒子) となる。準粒子は有限の寿命を持ち、エネルギーは $\omega = \varepsilon_k^0$ からずれる。このエネルギーのずれと寿命幅を複素数である自己エネルギー $\Sigma(k, \omega)$ の実部と虚部で表し、Green 関数を

$$G(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_k^0 - \Sigma(k, \omega)} \quad (2.10)$$

と表す (Dyson 方程式)。自己エネルギーの補正が加わったスペクトル関数は

$$\begin{aligned} A(k, \omega) &\equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(k, \omega) \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\{\Sigma(k, \omega)\}}{[\omega - \varepsilon_k - \text{Re}\{\Sigma(k, \omega)\}]^2 + [\text{Im}\{\Sigma(k, \omega)\}]^2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

と書ける。従って、方程式 $\omega = \varepsilon_k + \text{Re}\{\Sigma(k, \omega)\}$ の解 $\omega = \varepsilon_k^*$ は、 $A(k, \omega)$ のピークを与え、ピークの k -分散は準粒子のバンド構造を与える。 $\text{Re}\{\Sigma(k, \omega)\}$ を $\omega = \varepsilon_k^*$ の周りで Taylor 展開し式(2.11)に代入すると

$$A(k, \omega) \approx \frac{z_k(\varepsilon_k^*)}{\pi} \frac{-z_k(\varepsilon_k^*)\text{Im}\{\Sigma(k, \omega)\}}{[\omega - \varepsilon_k^*]^2 + [z_k(\varepsilon_k^*)\text{Im}\{\Sigma(k, \omega)\}]^2} \quad (2.12)$$

を得る。(2.12)は準粒子ピーク近傍のスペクトル関数が積分強度 $z_k(\varepsilon_k^*) < 1$ 、半値幅 $-2z_k(\varepsilon_k^*)\text{Im}\{\Sigma(k, \omega)\}$ をもつ Lorentz 型関数で近似されることを示している。

2.3 角度積分 及び 角度分解光電子分光

光電子放出過程は固体内のブロッホ状態と真空準位より上の自由電子状態との間の光学遷移であるため、実際に観測されるスペクトルはスペクトル関数と遷移確率(双極子遷移行列要素の絶対値の二乗)との積で表される。角度分解光電子分光では電子の運動エネルギー E_{kin} 、運動量の方角を電子アナライザーを用いて観測する(図 2.2)。

電子が結晶から真空中に脱出する際に運動量の結晶表面平行成分が保存されるのに対し、垂直成分は仕事関数のため一部が失われる(図 2.2)。励起光の運動量はブリルアンゾーンに比べ無視できるほど小さいので

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (2.13)$$

の関係が成立する。

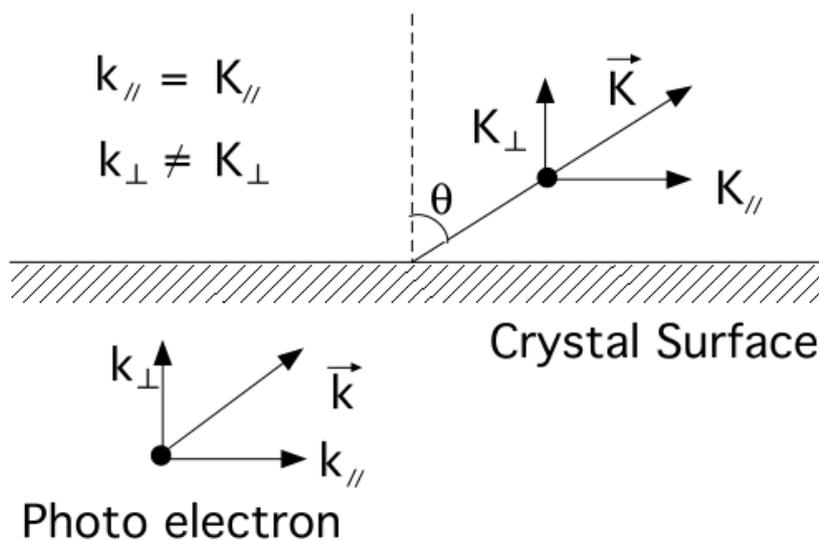


図 2.2 光電子放出の様子および運動量の保存.

\mathbf{K} 、 \mathbf{k} はそれぞれ結晶中の電子の始状態及び終状態の波数ベクトル、 $\mathbf{G} = \left(\frac{2n_x\pi}{a}, \frac{2n_y\pi}{b}, \frac{2n_z\pi}{c}\right)$ は任意の逆格子ベクトルを表す。真空中の電子の運動量を \mathbf{p} と書くと、

$$\frac{\mathbf{p}_{\parallel}}{\hbar} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel} \quad (2.14)$$

である。光電子の波数ベクトル $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} = (k_x, k_y)$ は

$$k_x = (2m_e E_{kin}/\hbar^2)^{1/2} \cos \phi \sin \theta, k_y = (2m_e E_{kin}/\hbar^2)^{1/2} \sin \phi \quad (2.15)$$

と書けることから、測定可能な波数領域が E_{kin} 即ち励起光エネルギーに依存することが分かる。例えば、仮に $\phi = 4$ とすると、励起エネルギー 6.994 eV のレーザー光電子分光装置においては、

$$E_{kin} = 6.994\hbar\nu - \phi - E_B = 6.994 - 4 - E_B = 2.994 - E_B$$

となる。よって、測定可能な波数領域は、 $m_e = 9.10939 \times 10^{-31} \text{ kg}$,

電子エネルギー $m_e c^2 = 0.510999 \text{ MeV}$, $\hbar = 6.62608/2\pi \times 10^{-34} \text{ Js} = 4.13567/2\pi \times 10^{-15} \text{ eVs}$,

光速 $C = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s} = 2.99792458 \times 10^{18} \text{ \AA/s}$ より、

$$\begin{aligned} k_x &= (2m_e E_{kin}/\hbar^2)^{1/2} \cos \phi \sin \theta = (2m_e c^2 E_{kin}/(\hbar c)^2)^{1/2} \cos \phi \sin \theta \\ &= (0.2625 \times (2.994 - E_B))^{1/2} \cos \phi \sin \theta \end{aligned}$$

一次元及び二次元物質では結晶表面に垂直な成分の波数分散を無視できるので、光電子の運動量 $\hbar\mathbf{K}$ の表面に平行な成分 $\hbar\mathbf{k}_{\parallel} = \hbar\mathbf{K}_{\parallel}$ からバンド分散を決定できる。

尚、三次元物質では結晶表面に垂直な波数成分は、終状態を自由電子と仮定し、

$$k_{\perp} = [2m_e(E_{kin} \cos^2 \theta + V_0)/\hbar^2]^{1/2} \quad (2.16)$$

で与えられる。ここで V_0 は内部ポテンシャルと呼ばれるパラメータであり、通常価電子帯の低エネルギーが用いられる。(2.16)より励起光エネルギーを振ることにより k_z 方向の E - k 分散を調べることができる。

角度積分光電子分光ではスペクトル関数を波数空間で積分した状態密度

$$N(\omega) \equiv \sum_k A(k, E) \quad (2.17)$$

が観測される。一定の結合エネルギーにおける波数方向の強度分布を Momentum Distribution Curve : MDC、一定波数における結合エネルギー方向の強度分布を Energy Distribution Curve : EDC と呼ぶ。

2.4 光電子脱出深さ

光学遷移を経た電子は固体中から真空中へと移動する。その際の光電子の脱出深さ（検出深さ）を決める要因は、主に電子-電子散乱及び電子-フォノン散乱である。一般に、電子-フォノン散乱はフォノン周波数より低いエネルギー領域でのみ寄与する。光電子の脱出深さは広いエネルギー範囲に渡り電子-電子散乱の寄与から決定される。電子が非弾性散乱を起こし次の非弾性散乱を起こすまでの平均距離を非弾性平均自由行程 λ とすると、電子が dz 走ったときに散乱する確率は dz/λ である。 $dN(z)$ の電子が存在する場合に減少する電子数は

$$dN(z) = -\frac{dz}{\lambda} N(z) \quad (2.18)$$

である。初めの電子数を N_0 とすると、距離 z の走行中に衝突しない電子数は

$$N(z) = N_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (2.19)$$

となり、衝突しない確率は

$$P(z) = \frac{1}{N_0} \times N_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) = \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (2.20)$$

である。光電子の脱出深さは「検出した光電子信号の表面から垂直に測った平均の距離: δ 」と定義される。検出された光電子の出発した深さを示す分布関数 $\phi(z)$ は式 (2.19) から

$$\phi(z) \propto \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (2.21)$$

と書け、検出される光電子強度 I は次式で与えられる。

$$I = \int_0^{\infty} \phi(z) dz \quad (2.22)$$

従って信号の平均深さは

$$\delta = \int_0^{\infty} z\phi(z) dz / \int_0^{\infty} \phi(z) dz = \lambda \quad (2.23)$$

であり、光電子も脱出深さは非弾性平均自由行程に等しいことが示される。

固体中の電子の非弾性散乱は主に価電子帯の電子構造を反映するため、単純に原子による非弾性散乱の集合として取り扱うことはできない。一般には物質の誘電関数を用いて考察される。非弾性平均自由行程は電子が複素誘電関数で記述される媒質中に誘起した電場に抗して運動するときそのエネルギーを失うと考える理論的に計算される。[4]では単体元素、無機・有機化合物について非弾性平均自由行程が 10 – 2000 eV の範囲で計算され、次式が得られた。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2[\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]} \quad (2.24)$$

係数は対象物質のプラズモンエネルギー、バンドギャップエネルギー、密度に依存する。図 2.3(a),(b) に単体元素及び無機化合物の非弾性平均自由行程の計算結果を示す。また図 2.3(c)は実験的に得られた非弾性平均自由行程のエネルギー依存性である。実験と計算が良く対応し、およそ 50 - 100 eV において光電子の脱出長は極小となる。

ヘリウム放電管 $h\nu = 21.2, 40.8 \text{ eV}$ では $\delta \sim 10 \text{ \AA}$ 、真空紫外レーザー $h\nu = 6.994 \text{ eV}$ では $\delta \sim 100 \text{ \AA}$ が予想される。 $\delta \sim 100 \text{ \AA}$ は CoO_2 伝導層 10 枚程に相当し、後者の光源ではよりバルクに近い電子状態の観測が可能と考えられる。

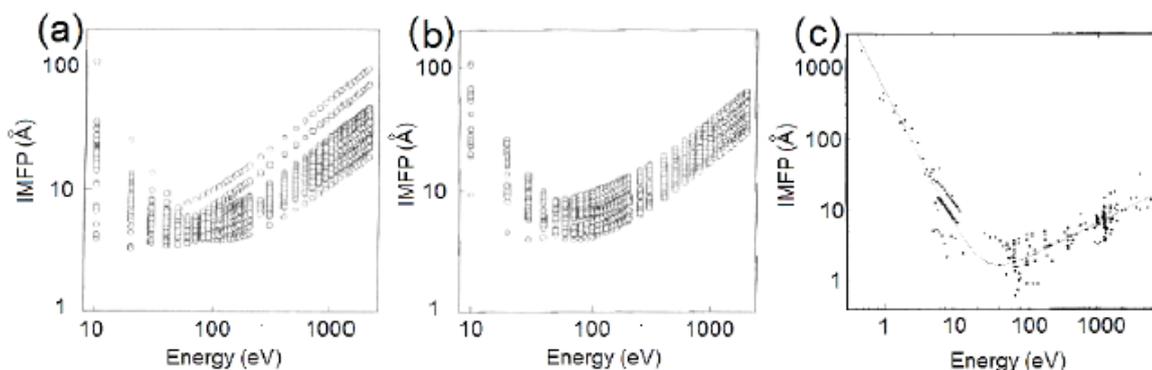


図 2.3 : (a),(b) 単体元素及び無機化合物の非弾性平均自由行程計算結果[2]。

(c) 実験的に得られた非弾性平均自由行程のエネルギー依存性。

実線は $\lambda = \frac{A}{E^2} + BE^{1/2}$ 。

2.5 光電子の検出

試料から放出された光電子は、真空中を移動し電子アナライザーにて検出される。電子の運動エネルギーを測るアナライザーにはいろいろな方式があるが、固体試料に最もよく用いられるのは半円球型アナライザー (hemispherical analyzer) と呼ばれる方式であり、ここでは本論文で用いている静電半球型アナライザー (図2.4) を扱う。静電半球型アナライザーでは、外側の半円球に負の電位、内側の円球に正の電位をかけ、一方のスリットから入った電子のうち一定の運動エネルギーを持つ電子を選んでもう一方のスリットまで通過させる。両円球間にかかる電位差を V_p 、内円球・外円球

の半径をそれぞれ R_1 、 R_2 とすると、通過する電子の運動エネルギー E_p は、

$$E_p = \frac{eV_p}{R_2/R_1 - R_1/R_2} \quad (2.25)$$

で与えられ、内円球と外円球の半径とスリット幅 ω によってエネルギー分解能 ΔE が決まる。

つまり E_p を掃引することによって電子エネルギーを掃引し、光電子スペクトルを測定することができるが、 E_p の掃引では、高い運動エネルギー(低い結合エネルギー)の光電子に対してはエネルギー分解幅 δE が大きくなってしまふ。特に、励起エネルギーの高いXPSでは電子の運動エネルギーも大きく、 $\delta E \sim 10\text{eV}$ にもものぼり、高分解能を得る上で障害となる。そこで、光電子を静電場で減速させてからアナライザーに通すことが通常行われている。

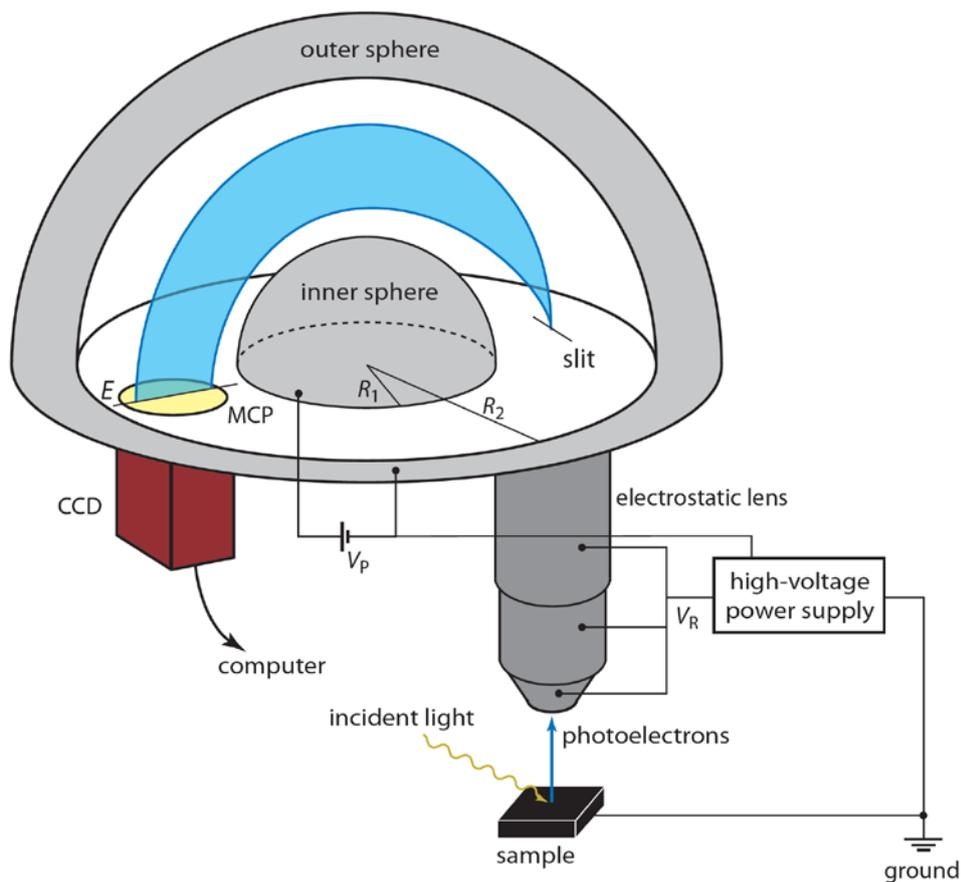


図2.4 静電半球型アナライザーの概略図 (等エネルギー面を青色で示してある)

この減速により、エネルギー $E_p \pm \delta E$ をもつ光電子のみが静電半球を通過することができ、マイクロチャンネルプレート (MCP) 上で焦点を結ぶ。静電半球を経た光電子はMCPにて約 10^6 倍に増幅さ

れ、蛍光板上に輝点として観測される。最後にCCD カメラにより輝点の位置と数を計測してPCに取り込み、スペクトルを得ることが可能となる。角度積分光電子分光 (AIPES) ではエネルギー E 方向のみの1次元的な分光スペクトルが得られ、角度分解光電子分光 (ARPES) ではエネルギー E と波数 q の2次元的な分散像が得られる。

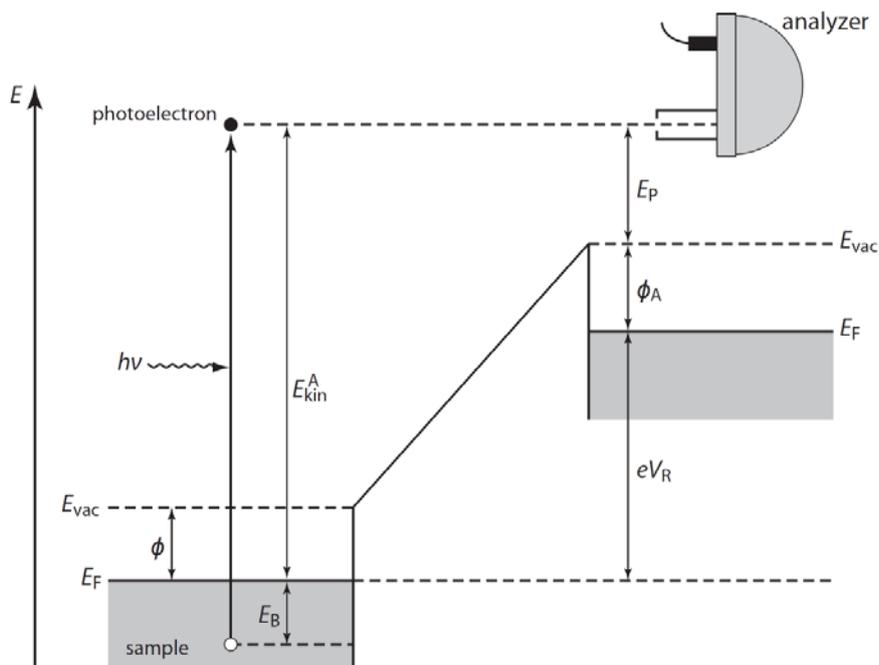


図 2.5 : 試料より放出された光電子と電子アナライザーのエネルギー関係図

アナライザー自身のエネルギー分解能理論値は

$$\Delta E_{ana} = E_P \left(\frac{\omega}{2R} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \approx \frac{\omega E_P}{2R} \quad (2.26)$$

で与えられる。ここで、 E_P はパスエネルギー、 ω は入射スリット幅、 R はアナライザーの半径、 α はスリットへの光電子入射角を表す。通常 α を含む第2項は無視できる。ここで図2.5 に、試料の光電子の運動エネルギー E_{kin} 、アナライザーから得られる電子の情報 E_A 、阻止電圧 V_R 、アナライザーの仕事関数 W_{ana} の関係を示す。これらの間には

$$E_A = E_{kin} + W - eV_R - W_{ana} \quad (2.27)$$

の関係がある。。 V_R を掃引することによって、 E_p を小さく(つまり δE を小さく)保ったまま、光電子スペクトルを測定することができる。エネルギー分析器を通り抜けた電子は、チャンネルトロンにより増幅されてパルス・カウントされる。電子のカウント数は、通過エネルギーまたはスリット幅を上げれば向上するが、同時にエネルギー分解能が低くなってしまふ。そこで、エネルギー分析器の入口スリットの前に電子レンズを置いて、光電子の取り込み角度を大きくすることが行われている。

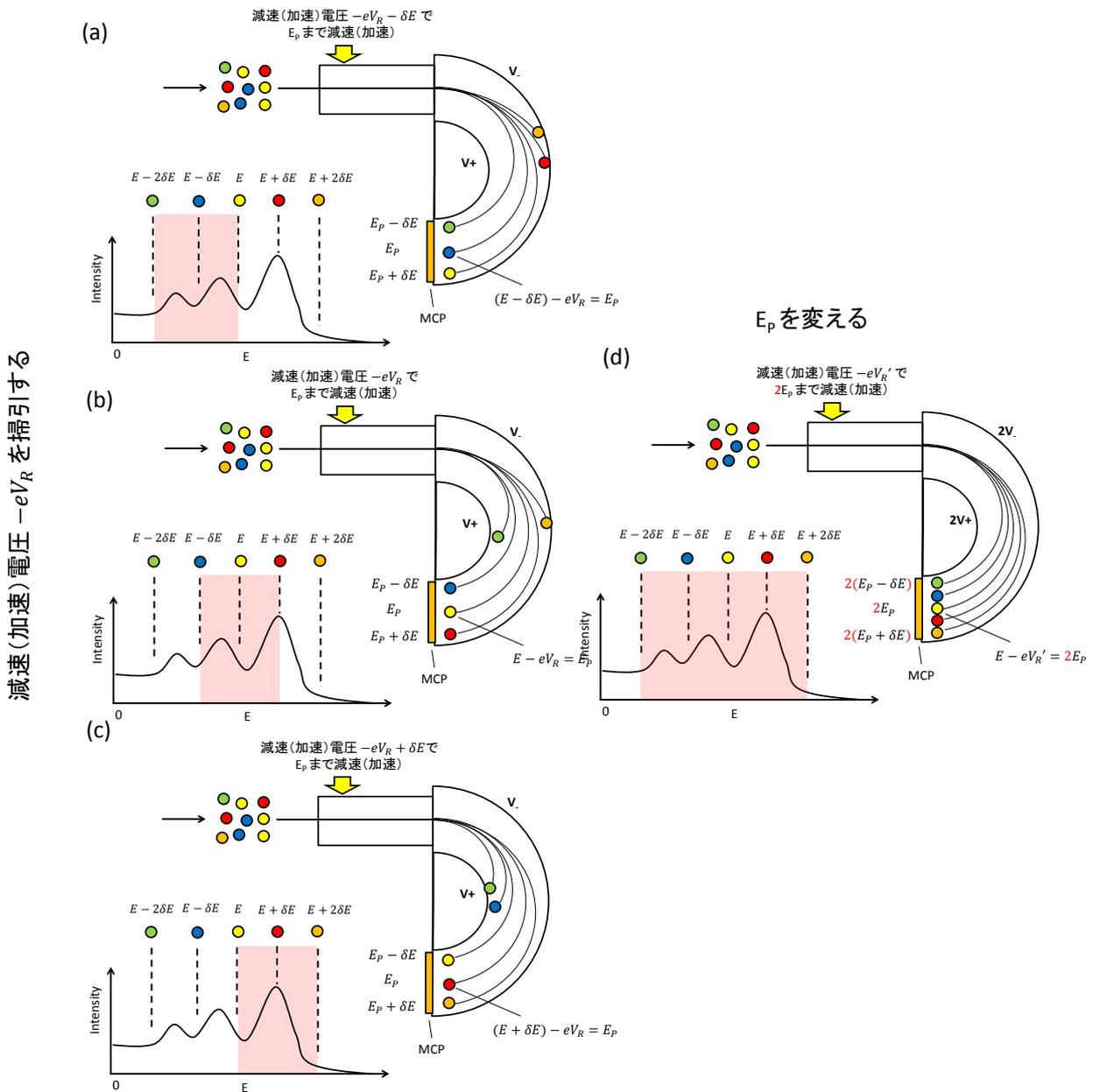


図 2.6 静電半球アナライザーにおける光電子検出の概念図。

(a)-(c) V_R を掃引することによって光電子スペクトルを測定することができる。

第2章 光電子分光の原理

- (d) パスエネルギーを2倍にした場合、1度に取り込める光電子スペクトルのエネルギー範囲が2倍になるが、MCPのチャンネル間のエネルギー幅も2倍になり、エネルギー分解能値が2倍になってしまう。

取り込み角度は電子レンズの電圧を調節することによって変えることができる。明るさを犠牲にしても角度分解能を向上させたいときには、電子レンズにかける電圧を変え、取り込み角度を小さくする。また運動エネルギー数100 eVで運動する電子の軌道でも地球磁場程度の弱い磁場によって曲げられてしまうので、通過エネルギーを下げてもエネルギー分解能を向上させるには、アナライザーを磁場から遮蔽することが必要になってくる。そこでアナライザーは透磁率の大きい μ -metalで覆われている。(図2.6)

2.6 試料準備手順

本研究では、第4章の新型レーザー光電子分光装置の開発において装置の性能評価のため角度積分光電子分光に対して単体金属 (Au、Sn) を、第5章の $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の角度分解光電子分光では単結晶試料 (層状物質 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$) を用いた。以下で各々の試料準備方法を紹介する。

2.6.1 単体金属試料準備

Au に関しては、金線 (純度 99.999% 以上) を電熱線を利用して高温にし、試料測定位置の 2 cm 程度上部に高真空下 ($10^{-9} \sim 10^{-10}$ Torr) で蒸着させている。

Sn の単体金属試料の準備手順を図 2.7 (a) - (g) に示す。まず、直径 5mm 程度の試料を、ニッパー等を用いて棒状に切り出す。試料を切り出したら、事前に図 2.8(a) のように加工したサンプルプレート (無酸素銅板) に穴を開け、そこに銀ペーストを用いて固定する。銀ペーストには 2 つの液体があり、その 2 つを適量で混ぜ合わせることで固化する。固化した銀ペーストは、熱伝導、電気伝導、及び機械的強度に優れている。この銀ペーストを、柔らかい内にサンプルプレートの穴に埋め込み、そこにサンプルを埋め込む形で固定する (図 2.8 (b))。ここで、試料によっては、大気中に保存すると劣化するので、 N_2 雰囲気下で保存している。固化までにかかる時間は気温によって変化するが、半日～1 日程度で固まる。

単体金属試料は、試料を測定準備曹の高真空中で破断することで清浄表面を得る。そのため、試料の破断位置に、ニッパーやノコを用いてあらかじめ切れ込みを入れておき、真空中で破断できる太さに調整する。

このようにして準備した単体金属試料を、光電子分光装置のサンプルバンク (S.B.) に入れて真空を引く (図 2.9)。S.B. の真空度が $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Torr まで到達したら、試料を準備槽 (Preparation chamber : P.C.) に輸送する (図 2.9)。その輸送の際に独立したチャンバー (Sample transfer : S.T.) を設けることで、P.C. の真空度を向上させている。P.C. での真空度は $10^{-10} \sim 10^{-11}$ Torr 程度である。そして鑷を用いてサンプルを破断し、清浄表面を出す。最後に試料を測定槽 (Main chamber : M.C.) に輸送する。測定槽では真空度が $10^{-11} \sim 10^{-12}$ Torr と、装置の中で最も真空度が保たれている。この槽において試料に

レーザーを照射し、飛び出した光電子をアナライザーを用いて観測する。なお、本研究においては、測定槽の真空度 $< 3.0 \times 10^{-11}$ Torr である。

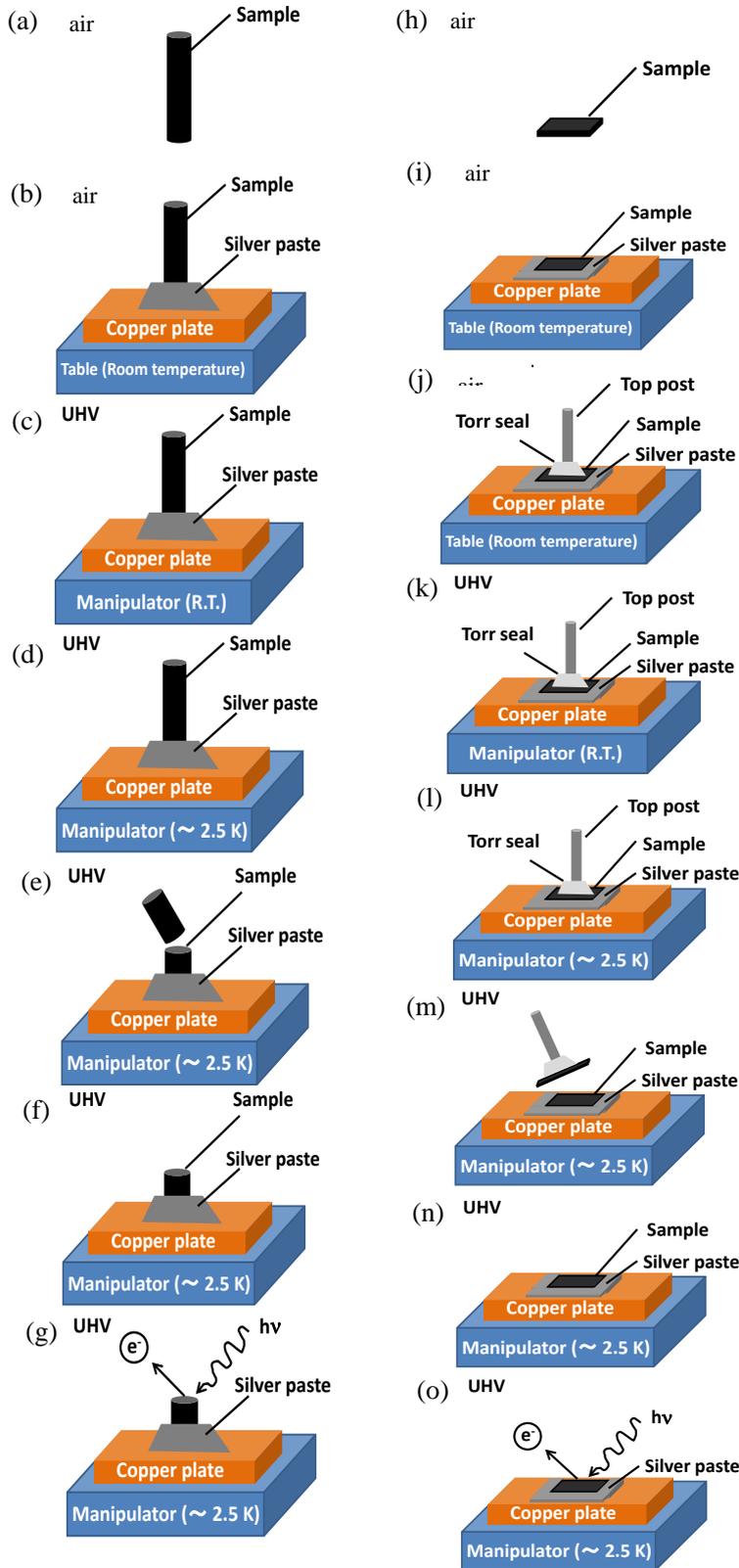


図 2.7 : (a)単体金属試料の準備方法. (b) $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 試料の準備方法.

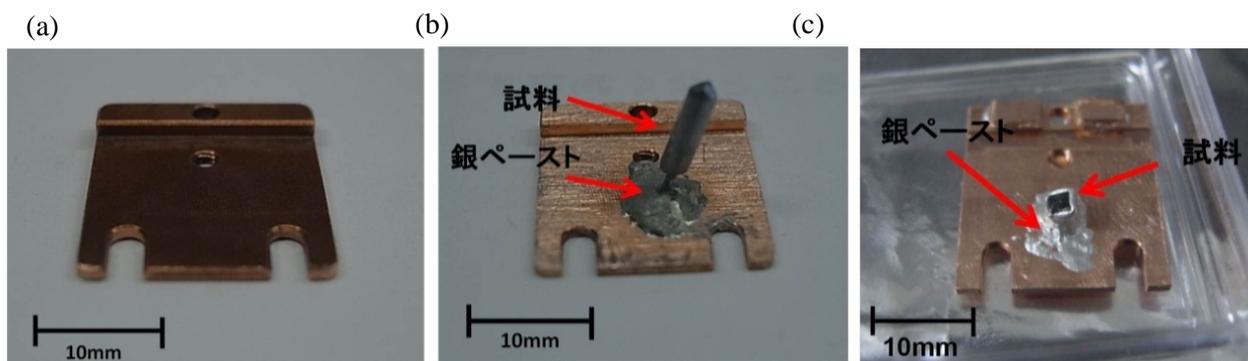


図 2.8 : (a) サンプルホルダ (b) Sn 試料取り付け例 (c) 鉄系超伝導体試料取り付け例

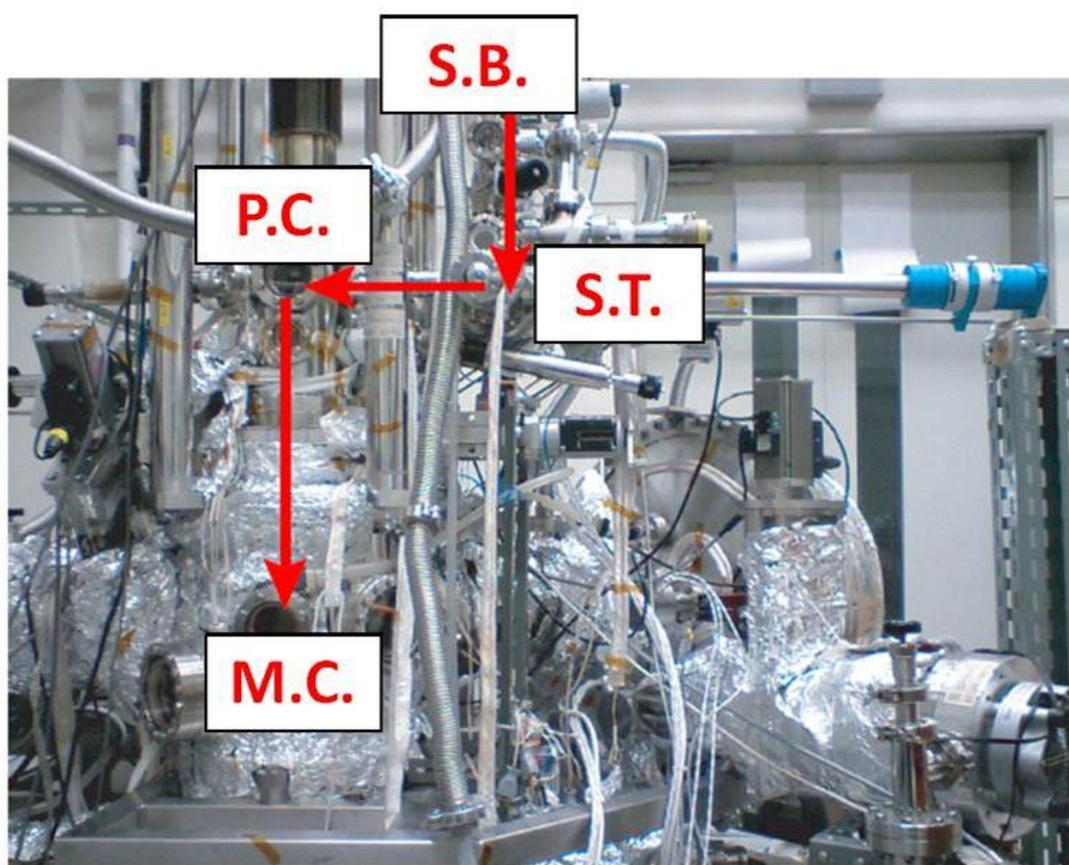


図 2.9 : サンプルの輸送過程と各曹の位置関係.

2.6.2 単結晶試料(層状物質)

層状物質 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の単結晶試料の準備手順を図 2.7 (h) - (o) に示す。

まず、サンプルプレートに固定できるサイズ(3mm×3mm 程度)に試料をカットし、試料をサンプルプレートに銀ペーストで固定する。ARPES を行う際、必要に応じて傾斜のついた無酸素銅板を用意する (図 2.8(c))。 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ は層状物質であり、真空中で結晶方位に沿って劈開することで清浄表面を得る。そのため、試料表面に真空用の接着剤 (Torr seal) を用いて 5 mm 程度に切ったアルミ棒やセラミック棒等といった棒状のものを取り付け (劈開棒)、真空中でヤスリを用いて劈開棒を倒すことで、試料の劈開を行う。 Torr seal も 2 つの薬品に分かれており、その 2 つを適量で混ぜ合わせることで固化する仕組みとなっている。固化までにかかる時間は 3 時間程度である。劈開棒を取り付けるまでの試料準備は大気中で行うが、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ (特に $K > 90\%$ の組成) は大気中、特に湿度の高い環境における劣化が激しい。そのため、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の試料準備は N_2 雰囲気下で行った。以上の試料を、 ARPES の測定に用いた。

第2章 参考文献

- [1] S. Hüfner “Photoelectron Spectroscopy” Third edition (Springer 1995)
- [2] 日本表面科学会編「X線光電子分光法」(丸善 1998)
- [3] 藤森淳「強相関物質の基礎」(内田老鶴圃 2005)
- [4] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Suf. Interface Anal.*, **21**.165 (1994)

第3章 鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の物性

$\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ における 26 K の鉄系超伝導体の発見[1]の後、これまでの研究で $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{F})$ 、 $\text{BaFe}_2(\text{AsP})_2$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ 、 LiFeAs 、 FeSe といった超伝導体が発見され、その転移温度は 100K 以上へと達し[2]、銅酸化物超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度を記録している。現在も、世界的規模での新しい高温超伝導体の開拓とそれらの超伝導機構の解明が進んでいる。

様々な鉄系超伝導体の中で、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ は 1 つの母物質系において超伝導対称性が変化するという、他の系には見られない稀有な特徴を持つ。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ は、 $x = 0.4$ の組成で T_c の最高値 38 K を示し、 LaFeAsO や BaFe_2As_2 のような、化学的置換によって高温超伝導が発現する母物質の一つであると考えられるが、他の母物質は全て超伝導体ではなく長距離磁気秩序を示すにも関わらず、K 100% ドープの KFe_2As_2 はそれ自体が $T_c = 3.4$ K と低い T_c を示す超伝導体である[3][4][5]。また、 KFe_2As_2 の Fe イオンの形式的な価数は $2.5+$ であり、他の鉄系超伝導体が $2+$ 程度と比較するとやや大きい。これらの事実から、K オーバードープ領域ではフェルミ面の形は他の鉄系超伝導体や K オプティマルドープ領域の $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ に比べて大きく変化することが予想されていた。

バンド構造計算によると、ほとんどの鉄系超伝導体が 2 次元的で、ほぼ同等な大きさの電子面及びホール面を有することを予想されている。しかし $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (K オーバードープ領域) の FS は、 Γ 点を中心とした大きなホール面が占めており、電子バンドとホールバンドが混成して出来た小さな FS が B.Z. コーナーに存在することが理論計算によって確かめられている[6][7]。この特徴は ARPES[8][9][10] や de Hass-van Alphen (dHvA) [11] の実験から確認されている。異なる FS の形状は、他の超伝導体とは異なるペアリング相互作用を及ぼす可能性もあり、実際に NQR や磁場侵入長、熱伝導測定 [12] の結果は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (K オーバードープ領域) の超伝導ギャップがノードを持つことを示唆しており、他の典型的な鉄系超伝導体の多数においてはノードのないギャップ(フルギャップ)が提案されていることとは対照的である。また、熱伝導率の解析 [12] から、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (K オーバードープ領域) のホール面における超伝導ギャップ関数の符号が $x = 0.9$ 付近で変化するということが報告されており、ペア散乱の出来る波数に何らかの変化があることが示唆されている。

上記の通り、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ は非従来型の超伝導体として興味深い系であり、以下でこの系および関連物質に関する先行研究について詳細に述べる。

3.1 鉄系超伝導体における超伝導機構

鉄系超伝導体では、非従来型超伝導の可能性が実験的に示唆されることや従来のフォノン媒介機構による理論計算で高い T_c が理解できないことから[13]、なんらかの電子的ペアリング機構による非従来型超伝導の可能性が示唆されている。鉄系超伝導体が発見されてまもなく、スピン揺らぎを媒介とした、超伝導ギャップ関数に符号反転の存在する超伝導機構が提唱された。その後の実験からこの理論が支持される一方で、相容れない実験結果も報告され、軌道揺らぎに基づいた符号反転の存在しない通常超伝導状態が実現している可能性も示唆されている。以下で、これらの理論について紹介する。

3.1.1 5 軌道有効モデルとスピン揺らぎを媒介とした超伝導機構

鉄系超伝導体 LaFeAsO のバンド計算から、フェルミ準位近傍において鉄の $3d$ 軌道を主成分とする複雑なバンド構造が指摘されている[14]。その後 電子的なペアリング機構による非従来型超伝導の可能性を調べるため、実験的に決定された結晶構造を元にした第一原理計算が行われ、そこから最局在ワニエ軌道を得ることで、 $3d$ バンドに対する **tight-binding** モデルが構築された。そして5つのバンドは複雑に絡み合っており、第一原理計算のフェルミ面を正しく再現するには5つの軌道を全て考慮したモデルが必要であることも分かった (図 3.1)。

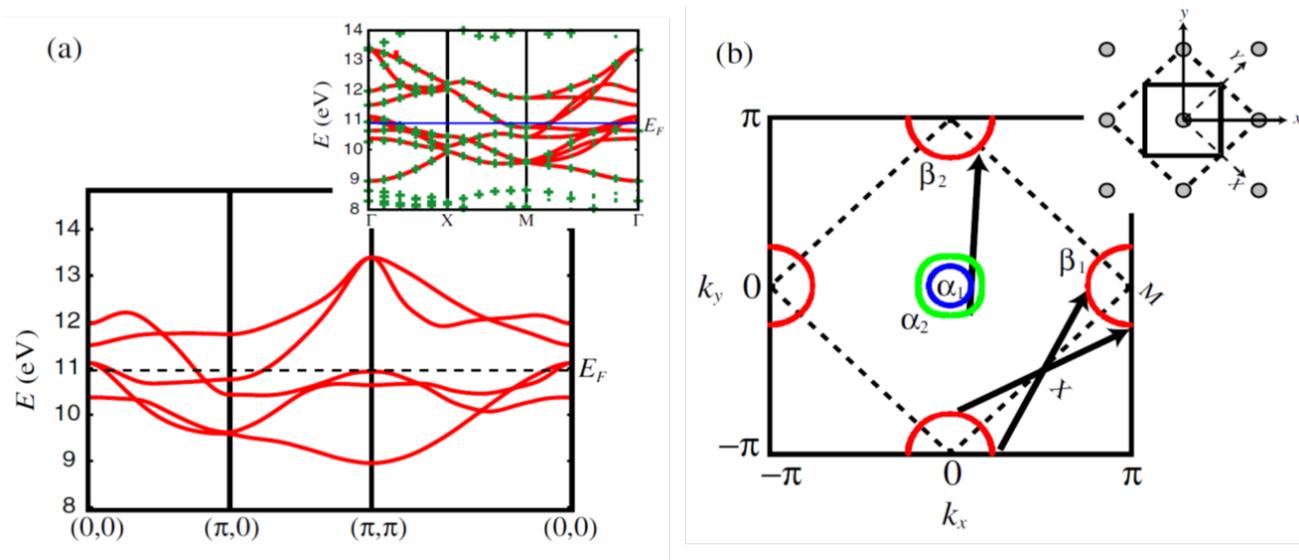


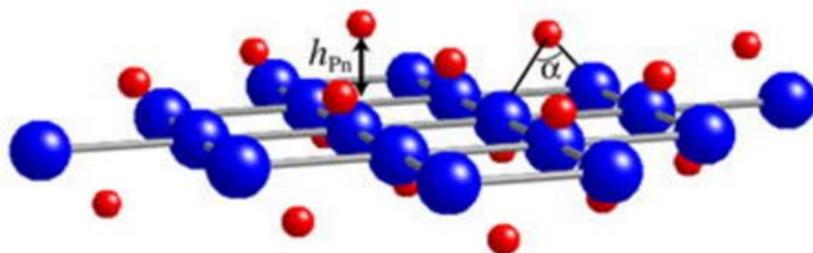
図 3.1 (a) 5 バンド有効模型のバンド構造 [15]
 (b) 本来の単位胞と半分にした単位胞および計算によって得られた FS

このモデルに軌道内及び軌道間の電子間相互作用を考慮した多体のハミルトニアンが適用され、このモデルを乱雑位相近似 (RPA) によりスピン感受率が計算された結果、FS のネスティングにより $(\pi, 0), (0, \pi)$ のスピンの揺らぎが発達することが分かった。さらに、RPA で得られたスピン・電荷感受率を用いた Eliachberg 方程式を解くことにより、ギャップは拡張 s 波対称性を有しているが、スピンの揺らぎに起因する超伝導であるため、フェルミ面のネスティング・ベクトルの始点と終点の間でギャップの符号が反転していることが分かった[15]。以上により、各 FS でフルギャップかつ各ポケットのギャップ関数の符号が異なる s_{\pm} 波状態となることが予想される。

3.1.2 結晶構造とスピン揺らぎを媒介とした超伝導機構

鉄系超伝導体は結晶構造依存性・物質依存性が多様で、特に臨界温度は結晶構造と強い相関があることが示され、中でも Fe-As-Fe の結合角との相関関係が指摘されている。Fe 原子が構成する層から測ったニクトゲン原子の高さに着目し、高さが低いときには (π, π) 回りにフェルミ面がない (あるいは 3 次元的なフェルミ面のみ) が、高さが高くなるにつれて波数 (π, π) 回りにフェルミ面が出現

することが指摘され、その有無に応じて、臨界温度の低い nodal な超伝導と臨界温度の高い nodeless な超伝導の切り替えが起こると指摘された。[16]



鉄系超伝導体の結晶構造：青が鉄原子、赤がニクトゲン原子

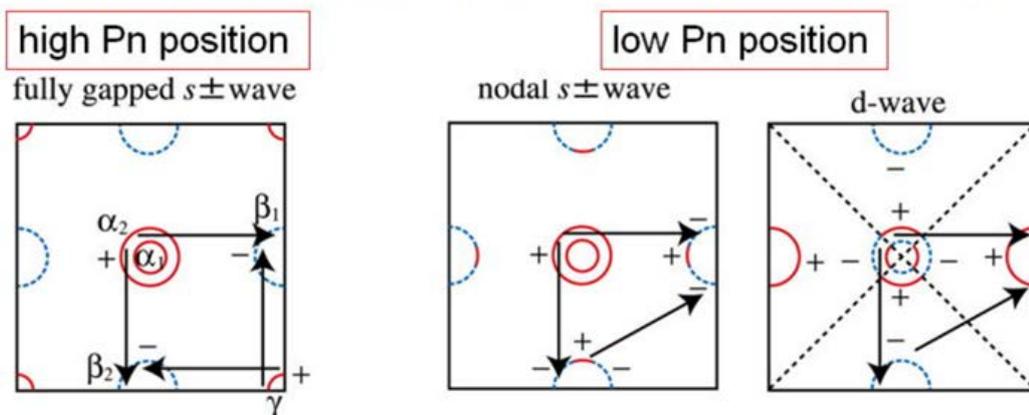


図 3.2 ニクトゲン高さに応じた、フェルミ面の模式図と超伝導ギャップ符号の様子。

支配的なスピン揺らぎの波数を矢印で示してある[16]。

そして鉄系超伝導体のなかでも、本研究で扱う $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の母物質 $BaFe_2As_2$ のような 122 系は 3 次元性が比較的高い物質群であり、体心正方格子という結晶構造によって $LaFeAsO$ 等の 1111 系で理論的に行われてきた B.Z. の unfolding が厳密にはできない。そのため 122 系に対しては、バンド構造を正確に再現するためには 10 軌道模型もしくは近似的に unfold した 5 軌道模型を用いた計算により、スピン揺らぎと超伝導の関係が調べられている。その結果、本研究で扱った $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の母物質 KFe_2As_2 や $BaFe_2(As,P)_2$ では、122 系特有の強い 3 次元性を持ったフェルミ面に horizontal にノードが入る可能性が提唱されており [17] [18]、実際に超伝導ギャップにノードを観測したという報告がある [7] [19]。

3.1.3 軌道揺らぎを媒介とした超伝導機構

上記の「スピン揺らぎによる超伝導発現機構」は、銅酸化物超伝導体、重い電子系、有機超伝導体等、他の超伝導体でも提案されている機構だが、鉄系超伝導体においては、スピン揺らぎが小さくても T_c が高い物質がある等、両者の関係は複雑である。そこで新たに提唱されたのが軌道揺らぎによる超伝導発現機構である。

第一原理計算によると鉄系超伝導体の電子格子相互作用による結合定数 λ は 0.2 程度で BCS 理論から予想される T_c は 0.7 K となるため、電子格子相互作用からなる s_{++} 波状態は実現しないと考えられてきた。しかし従来の BCS 理論では、鉄系超伝導体が多軌道系であることによる軌道自由度の効果が十分に考慮されていないことを踏まえ、この系のバンド構造を忠実に再現する 5 軌道強束縛模型に基づいた、クーロン斥力に加えて電子格子相互作用を考慮した理論が提案された[20][21]。

この理論では、鉄イオンの振動は系の対称性を下げるため、電子の軌道間散乱をもたらす結果、軌道揺らぎによって高い T_c を有する s_{++} 波状態が実現することが指摘されている。軌道揺らぎを直接観測可能な確たる実験手段は現在存在しないと考えられているが、中性子非弾性散乱で観測されたピーク構造はスピン揺らぎでなく軌道揺らぎが主因として説明できる可能性があるとする報告[20]や、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の K オーバードープ領域でのレーザーARPES による超伝導ギャップ異方性のドーピング依存性の結果[22]によってもスピン揺らぎだけでは超伝導状態を説明出来ないことを示唆する報告がなされている。

3.2 単結晶の合成

$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 単結晶は自己フラックス法を用いて作製される[23]。ステンレス鋼容器を用いたカプセル化技術によって2週間以上の期間、結晶成長を安定させることが可能となった

(図 3.3)。

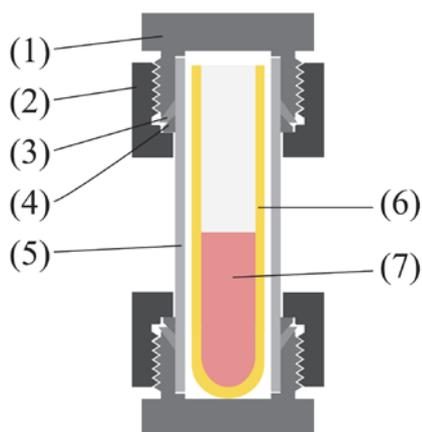


図 3.3 単結晶成長用の密閉容器。ステンレス製の容器の内部にアルミナ製のるつぼを設置。

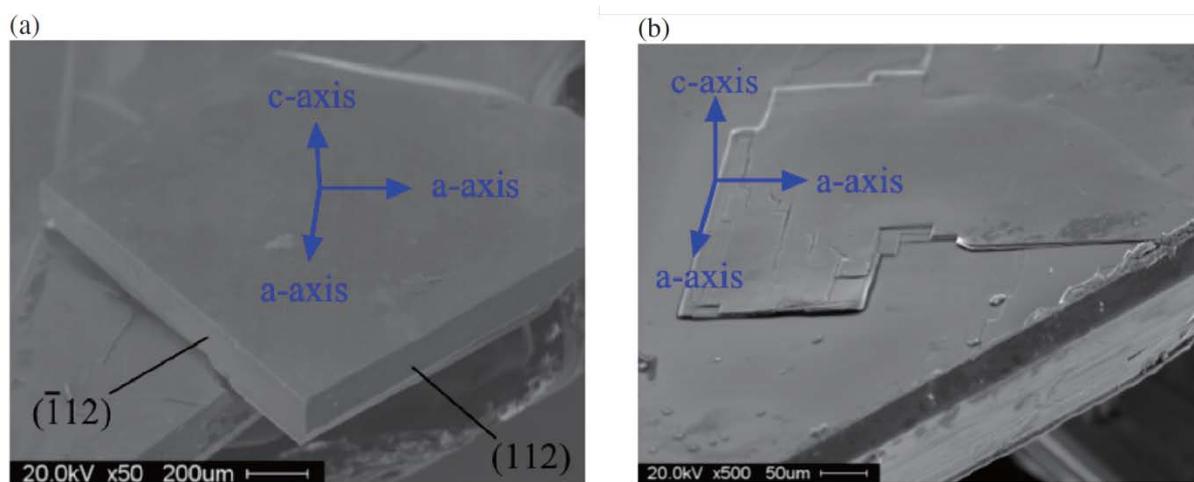


図 3.4 KFe_2As_2 の SEM 画像[23]。(a)典型的な単結晶の成長面。(b)劈開後の (001) 面。

K-Fe-As の 3 元系の最適な成長条件を決定するために、様々な初期組成からの成長が研究された。KAs フラックスの採用によって、 $15mm \times 10mm \times 0.4mm$ 程度の単結晶を作製することが可能となった。結晶の SEM 画像を見ると (図 3.4)、 KFe_2As_2 の正方晶結晶構造を反映した層状正方形をしてい

る。広い方の面は(001)面であり、側面は(110)の結晶軸方向に沿っている(112)面である。(001)面は厚さ $5\ \mu\text{m}$ の多重層から成るテラス型の構造となっている。テラスは表面層の劈開によって形成される。図 3.4 (b) は (100) 方向に沿って劈開したものであり、(110) に沿った成長面方向からは 45° 傾いている。肉眼でも a 軸上方向の線が確認できるため、これを確認することで結晶方位をこの単結晶は、3.4 K で鋭い超伝導転移を示し、転移幅は 0.2 K であり、1900 を超える残留抵抗比(residual resistivity ratios: RRR)を示す。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の K オーバードープ領域に関しては、各ドープに対して、 $x=0.93$ ($T_c = 7.3\ \text{K}$, $RRR = 175$), $x=0.88$ ($T_c = 11\ \text{K}$, $RRR = 206$), $x=0.76$ ($T_c = 22\ \text{K}$, $RRR = 49$)等[24]、K=100%組成に比べるとやや残留抵抗値が低めだが、良質な結晶である。

3.3 結晶構造と電子構造

本実験の研究対象である $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の母物質 BaFe_2As_2 は弱 Pauli 常磁性金属であり、140 K にて、比熱と電気抵抗、磁化率の異常に付随して、構造相転移及び磁気相転移が起こる。相転移に伴い、結晶構造の対称性は正方晶($I4/mmm$)から斜方晶($Fmmm$)へと変化する。

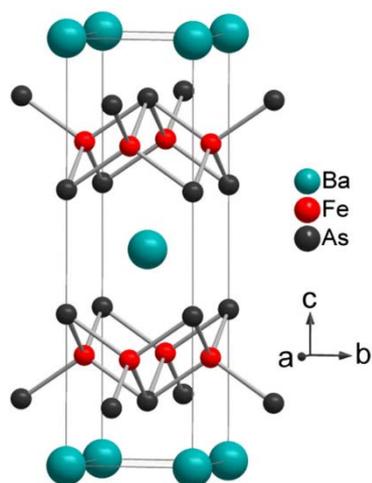


図 3.5 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の結晶構造 (ThCr₂Si₂-type 構造、space group $I4/mmm$) [25]

母物質 BaFe_2As_2 の正方晶の結晶構造模式図を図 3.5 に示す[25]。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 系は、この母物質の Ba^{2+} (イオン半径 133 pm) サイトをイオン半径の近い K^+ (イオン半径 133 pm)で置換していくホールドープによって超伝導を発現する。図 3.6 に $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0.4$) の結晶構造パラメータを示す[25]。

TABLE I. Crystallographic data of $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$.

| Temperature (K) | 297 | 20 |
|-----------------------|--|--|
| Space group | $I4/mmm$ | $I4/mmm$ |
| a (pm) | 391.70(1) | 390.90(1) |
| c (pm) | 1329.68(1) | 1321.22(4) |
| V (nm^3) | 0.204 01(1) | 0.201 89(1) |
| Z | 2 | 2 |
| Data points | 5499 | 8790 |
| Reflections (total) | 405 | 127 |
| d range | 0.639–6.648 | 0.971–6.606 |
| R_p, wR_p | 0.0202, 0.0258 | 0.0214, 0.0283 |
| $R(F^2), \chi^2$ | 0.026, 1.347 | 0.093, 1.816 |
| Atomic parameters: | | |
| K,Ba | $2a$ (0, 0, 0) $U_{\text{iso}} = 130(8)$ | $2a$ (0, 0, 0) $U_{\text{iso}} = 89(8)$ |
| Fe | $4d$ ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$) $U_{\text{iso}} = 47(4)$ | $4d$ ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$) $U_{\text{iso}} = 84(7)$ |
| As | $4e$ (0, 0, z) $z = 0.3538(1)$ $U_{\text{iso}} = 70(3)$ | $4e$ (0, 0, z) $z = 0.3538(1)$ $U_{\text{iso}} = 76(7)$ |
| K:Ba ratio | 42(1):58(1) | 38(1):62(1) |
| Bond lengths (pm): | | |
| Ba—As | $338.4(1) \times 8$ | $337.2(1) \times 8$ |
| Fe—As | $239.6(1) \times 4$ | $238.8(1) \times 4$ |
| Fe—Fe | $277.0(1) \times 4$ | $276.4(1) \times 4$ |
| Bond angles (deg): | | |
| As—Fe—As | $109.7(1) \times 2$ $109.4(1) \times 4$ | $109.9(1) \times 2$ $109.3(1) \times 4$ |

表 3.6 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.4$) の結晶構造のパラメーター[25]

また、図 3.7 に示す通り、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導状態は、 $x = 0.4$ ($T_c = 38$ K) で最高転移温度を取り、
K オーバードープ領域では T_c が 10 K 以下となっている[26]。

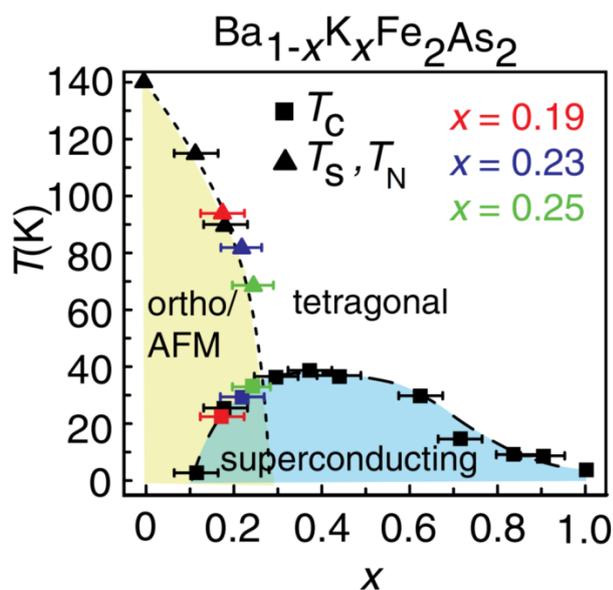


図 3.7 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の各転移温度と K ドーピング依存性の相図[26]

3.4 電気抵抗率

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の電気抵抗率の K ドーピング依存性を図 3.8 に示す。全体的に高温では金属的な振る舞いを示すが、 $x = 0.2$ 付近から $x = 1.0$ まで超伝導状態が確認されている。

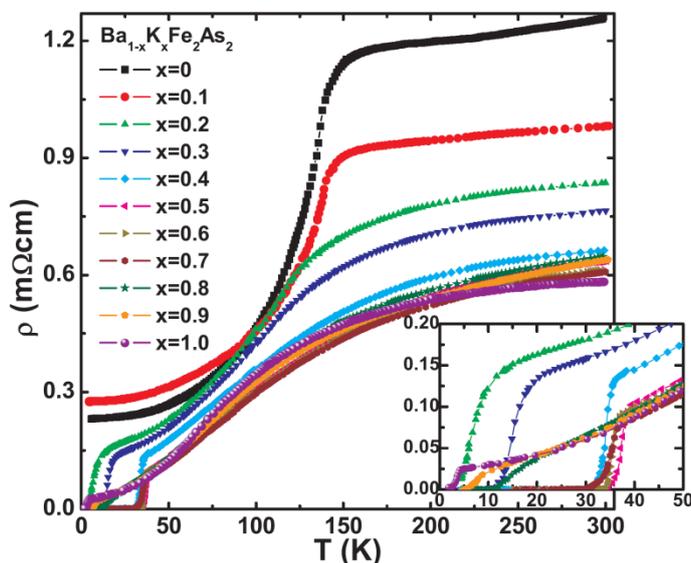


図 3.8 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の電気抵抗率の K ドーピング依存性 [27]

3.5 非弾性中性子散乱 及び NMR によるスピン揺らぎの観測

KFe_2As_2 の非弾性中性子散乱実験において、エネルギーを一定にしてスキャンして得られた q ベクトルスペクトルを図 3.9 に示す[28]。この結果から、 $\delta = 0.16$ で $Q = (0.5 \pm \delta, 0.5 \pm \delta, L)$ 、つまり Fe 面内で $(\pi(1 \pm 2\delta), 0)$ の位置において、不整合な磁気揺らぎの存在が観測されたことになる。これは、整合なピークの観測されている他の電子ドーパ AFe_2As_2 系 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) とは異なり (図 3.9 の(d), (e))、ピーク位置は ARPES (後述) で確認された Γ 点付近のホールポケットと X 点近傍のバンドとの間のバンド間散乱の位置と一致する。以上は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ホールドーパ系においては、電子ドーパ系よりもスピン揺らぎが強いことを示唆している。

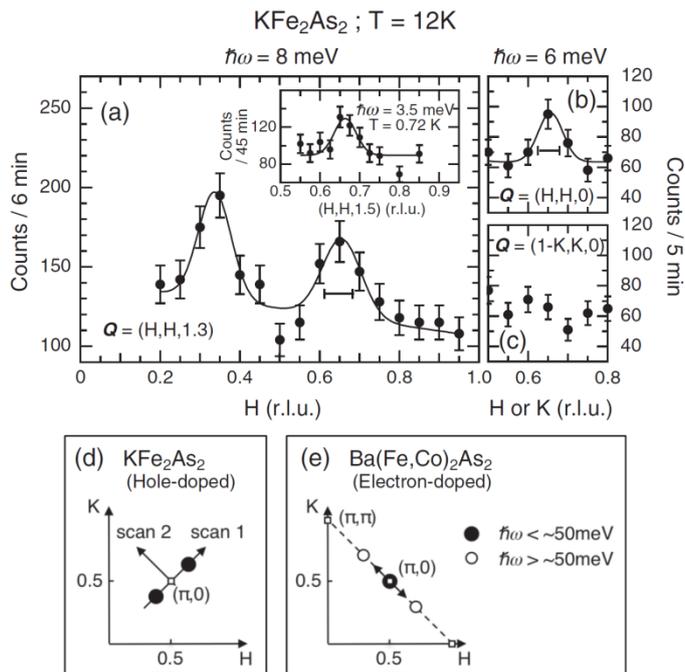


図3.9 KFe_2As_2 の非弾性中性子散乱実験結果 [28].

(a)–(c) $T = 15 \text{ K}$ においてエネルギーを 8 meV に固定して引いて得られた q ベクトル.

水平方向のエラーバーは測定時の波数分解能を表す.

(d)(e) KFe_2As_2 および $Ba(Fe, Co)_2As_2$ における磁気ピーク位置.

また ^{75}As の NMR 測定から、図 3.10 にキュリーワイス温度 q_{CW} (スピン揺らぎの強さを示す) のドーピング依存性が調べられている。その結果から、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ホールドーピング系においては K ドーピングの増加に伴いスピン揺らぎが弱くなっていくものの、 KFe_2As_2 においてもスピン揺らぎが残ることが観測されている[29]。

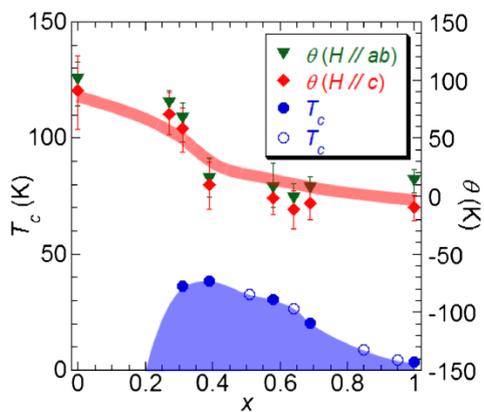


図3.10 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ のNMR測定による θ_{CW} の K ドーピング依存性[29]

3.6 核四重極共鳴(NQR)、比熱測定

KFe_2As_2 の ^{75}As NQR 測定及び比熱測定の結果をこの節で示す[30]。

図 3.11 は KFe_2As_2 における $1/T_1$ の温度依存性である。

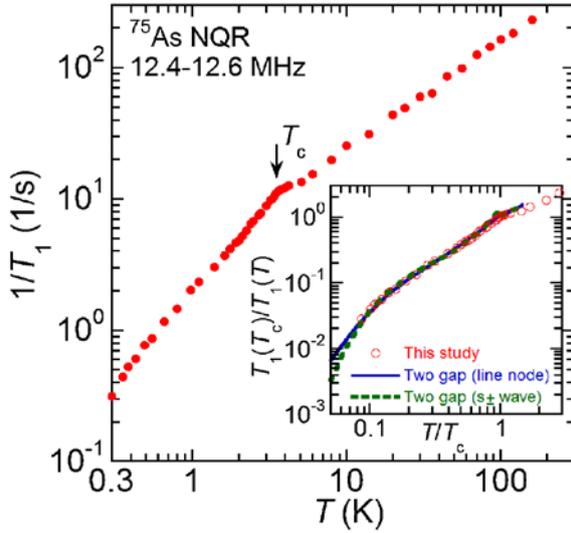


図 3.11 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の低温における侵入長の変化[30]

超伝導状態において $T^{1.4}$ に比例する振る舞いをしており、 T^3 - T^5 に比例する振る舞いを見せているフルギャップの最適ドーピング ($x = 0.4$) とは異なる。この $T^{1.4}$ という振る舞いを理解するため、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ における ARPES の結果を元に異なる大きさの 2 つのギャップを仮定し、 $1/T_1$ の解析が行われた。

超伝導状態の $1/T_1$ は超伝導状態密度 N_S^i を用いて

$$\frac{1}{T_1} \propto \sum_{i=1,2} n_i^2 \int_0^\infty [N_S^i(E)^2 - M_S^i(E)^2] f(E) [1 - f(E)] dE$$

と表せる。ラインノードや s_{\pm} 波のフルギャップを持つ場合の N_S^i を仮定してフィッティングが行われ、これによって見積もられた $2\Delta_i/T_c$ を、図 3.12 に示す。

| Type of gap | $2\Delta_1(0)/T_c$ | $2\Delta_2(0)/T_c$ | n_1 | δ_1/Δ_1 |
|------------------------|--------------------|--------------------|-------|---------------------|
| Line node | 4.8 | 0.60 | 0.45 | — |
| Fully gapped s_{\pm} | 4.8 | 0.44 | 0.48 | 0.1 |

表 3.12 状態密度の見積もり [30]

また、ここで得られた値を用いて比熱測定の結果が解析されている。図 3.13 に、 KFe_2As_2 の比熱測定の結果を示す。

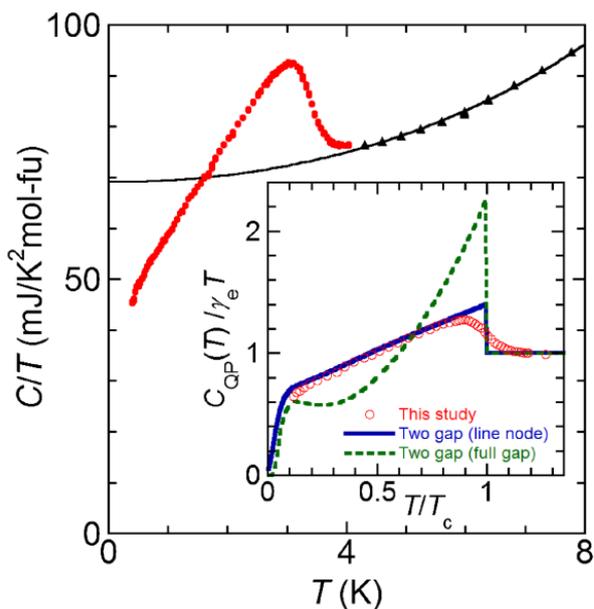


図 3.13 KFe_2As_2 の比熱: $C(T) / T$ [30]

準粒子比熱は

$$\frac{C_{QP}}{T} \propto \sum_{i=1,2} \frac{n_i}{T^3} \int_0^\infty N_S^i(E) \left[E^2 - \frac{T}{2} \frac{d\Delta_i(T)^2}{dT} \right] f(E)[1 - f(E)] dE$$

で与えられる。先ほどの NQR の解析から得られた値を用いてフィッティングを行った結果が挿入図に示されている。 s_{\pm} 波のフルギャップよりもラインノードを仮定したフィッティングの方が実験結果をよく再現している。これらの結果から、 KFe_2As_2 は s_{++} 波でも s_{\pm} 波の符号反転フルギャップでもなく、ラインノードを持つことが示唆されている。

比熱の解析は他の報告もあり[31]、図 3.14 に示すように比熱のスペクトルを解析した結果、1 番大きい飛びはゾーンコーナーにあるフェルミ面（マゼンダ色）の寄与である可能性があると主張されている。その場合、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ K オーバードープ領域の組成ではゾーンコーナーにある FS においてゾーンセンターFS よりも大きい超伝導ギャップが開く可能性がある（5 章で後述）。

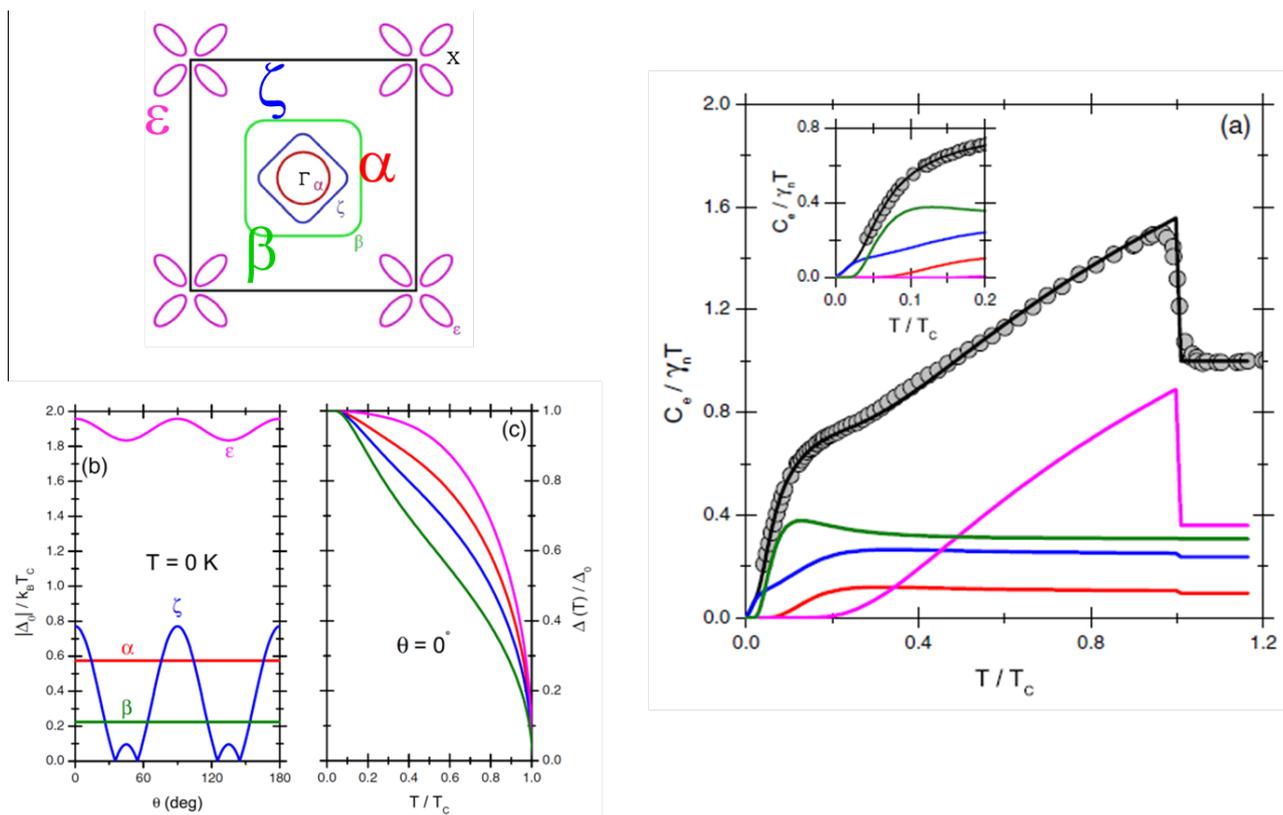


図 3.14 KFe_2As_2 のフェルミ面および比熱: $C(T)/T$ [31].

(a)(b)(c) 比熱の飛びを解析した結果、1番大きい物は B.Z. コーナーにある FS (ϵ :マゼンダ色) の寄与である可能性があると主張されている。

3.7 熱伝導度 および 磁場侵入長熱伝導度

KFe_2As_2 の K オーバードープ領域に対して熱伝導度の報告もある[32][33]。

KFe_2As_2 の面内熱伝導度測定の結果を図 3.15 に示す。

KFe_2As_2 の $\kappa_0(H)/T$ の振る舞いは Tl-2201 と類似することから、 KFe_2As_2 の超伝導対称性が d 波超伝導体のようなノードを持つことが示唆された。ただし、この考察は後述のレーザーARPES[7][22]とは一致しない。

また $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ について、 $x = 0.93(T_c = 7.3\text{K})$, $0.88(T_c = 11\text{K})$, $0.76(T_c = 22\text{K})$ の熱伝導度測定が行われており[24]、 $x = 0.93, 0.88$ においては熱伝導度から残留状態密度が観測されノードルギャップを持つことが分かっている一方で $x = 0.76$ においてはフルギャップを持つことが示唆されている。

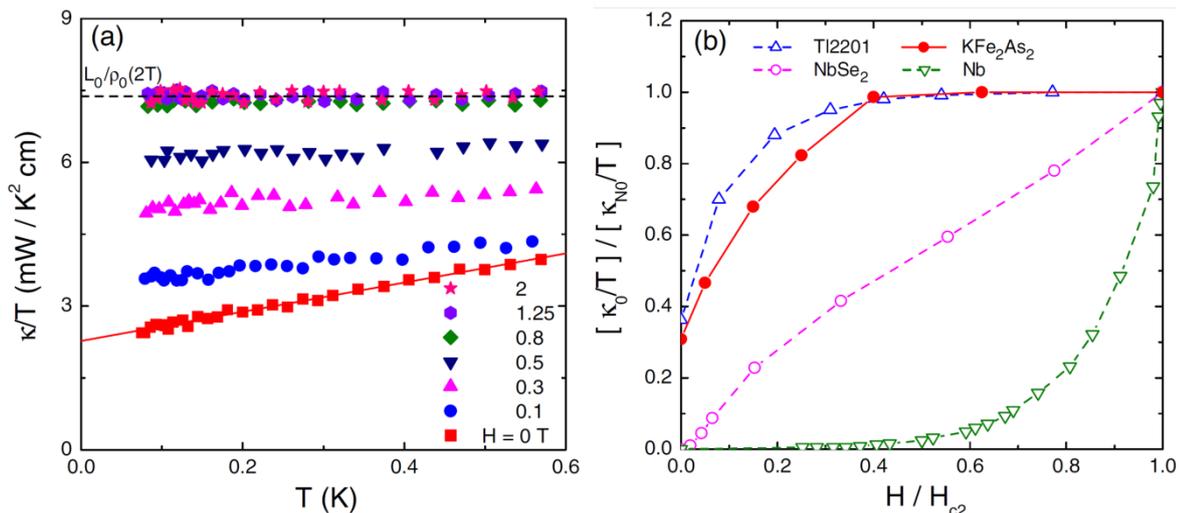


図 3.15 KFe_2As_2 の面内熱伝導度。比較のため、 s 波超伝導体である Nb、マルチバンド s 波超伝導体である NbSe_2 、 d 波超伝導体のオーバードープサンプルである Tl-2201 についての同様のデータも載せている。

3.7.1 磁場侵入長

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の K オーバードープ領域において磁場侵入長が調べられている [24][35]。フルギャップな s 波超伝導体では $\lambda \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ となるのに対して、ギャップにノードがある場合には温度に対して線形に振る舞うことを踏まえると、図 3.16 に示すように、 $x = 0.76$ ($T_c = 22 \text{ K}$) ではフルギャップを持つことが示唆される一方で、 $x = 0.88$ ($T_c = 11 \text{ K}$) \sim $x = 1.0$ ($T_c = 3.4 \text{ K}$) ではラインノードを持つギャップ構造を有することが示唆されている。

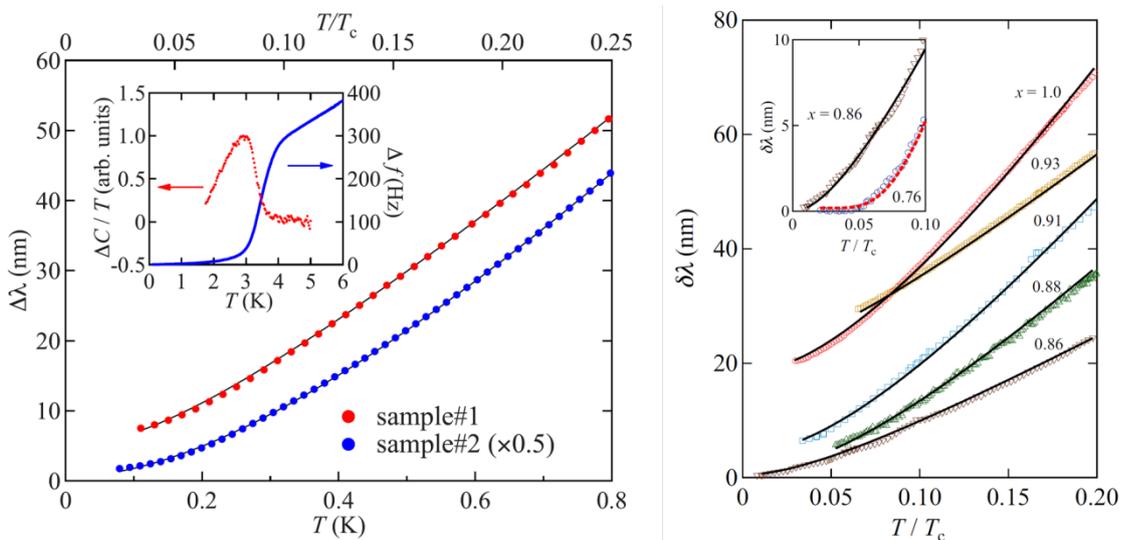


図 3.16 (左図) 低温領域での KFe_2As_2 の磁場侵入長。 (右図) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の磁場侵入長。

3.7.2 熱伝導度及び磁場侵入長から示唆されるギャップ関数の符号反転

先ほどの[24]では熱伝導度、磁場侵入長の K ドープ依存性から $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の B.Z. 中心近傍にあるホール FS における超伝導ギャップ関数の符号関係が議論されている。図 3.17 は上記の熱伝導度測定及び磁場侵入長測定から得られる、 $\frac{\kappa(T)}{T} \cdot T_c|_{T \rightarrow 0\text{K}}$ 及び $\frac{d\lambda(T)}{d(T/T_c)}$ のドープ依存性を示す。

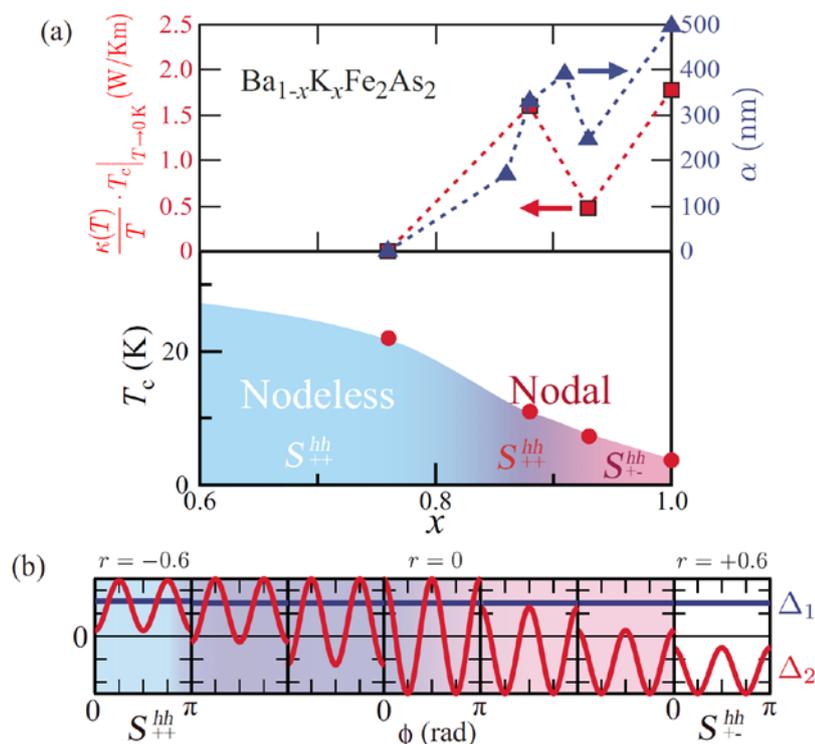


図 3.17 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の熱伝導率と磁場侵入長から得られた $\frac{\kappa(T)}{T} \cdot T_c|_{T \rightarrow 0\text{K}}$ 及び

$\frac{d\lambda(T)}{d(T/T_c)}$ のドープ依存性と、各組成で示唆される超伝導状態。

これらの値は、ノード近傍におけるギャップ異方性の変化速度 $\frac{1}{\Delta} \frac{d|\tilde{\Delta}(\phi)|}{d\phi} \Big|_{\text{node}}$ と反比例の関係にありノードルギャップがどのように存在しているかを反映しており、これらの値の変化がオーバードープ領域において単調ではないことが分かる。この解釈は、電子面の存在しない KFe_2As_2 において、1つのフルギャップのホール面と、大部分がこのホール面と異なる符号のギャップをもつホール面を考慮することで説明可能であり、図 3.17(a) において $x = 0.92$ 付近でキंक構造が見えているため、この周辺で超伝導状態に何らかの変化があると示唆された。その結果、 $x < 0.92$ では、[24]で定義さ

れた2つのホール面でのギャップ関数が同符号なのに対して、 $x > 0.92$ ではホール面間での符号反転の存在する s_{\pm} 波超伝導になっている可能性があるとし唆されている。

3.8 ド・ハース-ファン・アルフェン(dHvA)効果

表 3.18 に、ド・ハース-ファン・アルフェン(dHvA)効果測定から得られたフェルミ面のパラメータとバンド計算の比較したものを示す[35]。

Γ 点に関しては、2枚のホールフェルミ面の値が測定されている(後述のレーザーARPESでは3枚)。dHvA測定から得られた値から有効質量を計算すると、バンド計算から見積もられる値より大きいため、鉄系超伝導体における電子相関が強いことを示唆している。

| | Experiment | | Calculation | | | m^*/m_{band} |
|--------------|------------|-----------|-----------------------|----------|-----------------------|-----------------------|
| | F (kT) | m^*/m_e | Band | F (kT) | m_{band}/m_e | |
| ϵ_l | 0.24 | 6.0(4) | 34 ($k_z = 2\pi/c$) | 0.03 | 0.3 | 20 |
| ϵ_h | 0.36 | 7.2(2) | 34 ($k_z = 0$) | 0.10 | 0.3 | 24 |
| | | | 31 (Z) | 0.29 | 1.5 | — |
| α_l | 2.30 | 6.0(2) | 32 (Γ) | 3.42 | 1.4 | 4.3 |
| α_h | 2.39 | 6.5(2) | 32 (Z) | 3.86 | 2.4 | 2.7 |
| ζ_l | 2.89 | 8.5(2) | 33 (Γ) | 4.67 | 2.2 | 3.9 |
| ζ_h | 4.40 | 18(2) | 33 (Z) | 4.88 | 2.6 | 6.9 |
| | | | 34 (Γ) | 5.82 | 2.6 | — |
| | | | 34 (Z) | 6.03 | 2.9 | — |

表 3.18 dHvAの実験結果とバンド計算によるフェルミ面パラメータ (m_e : 自由電子質量)

3.9 ARPES によるフェルミ面と超伝導ギャップの観測

この節では、大きく K 最適ドープ領域・ K オーバードープ領域に分け、放射光・ヘリウム放電管・レーザーといった各光源励起による ARPES の報告について紹介する。

3.9.1 最適ドープ($x = 0.4$) 付近

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 系における最適ドープは $x = 0.4$ 付近であり、その近傍ではフルギャップな超伝導ギャップ対称性が報告されている。[8] [10]

図 3.19 に $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.4$) のフェルミ面および各フェルミ面での超伝導ギャップサイズを示す。ヘリウム放電管を光源とした観測では Γ 点を中心に、2 枚のホールフェルミ面が観測された[8] が、バンド計算からは 3 枚のホールフェルミ面が予想されており、ホール面の枚数がバンド計算と一致していなかった。 M 点周りに関しては、2 枚のフェルミ面が観測され、その枚数はバンド計算とも合致した。

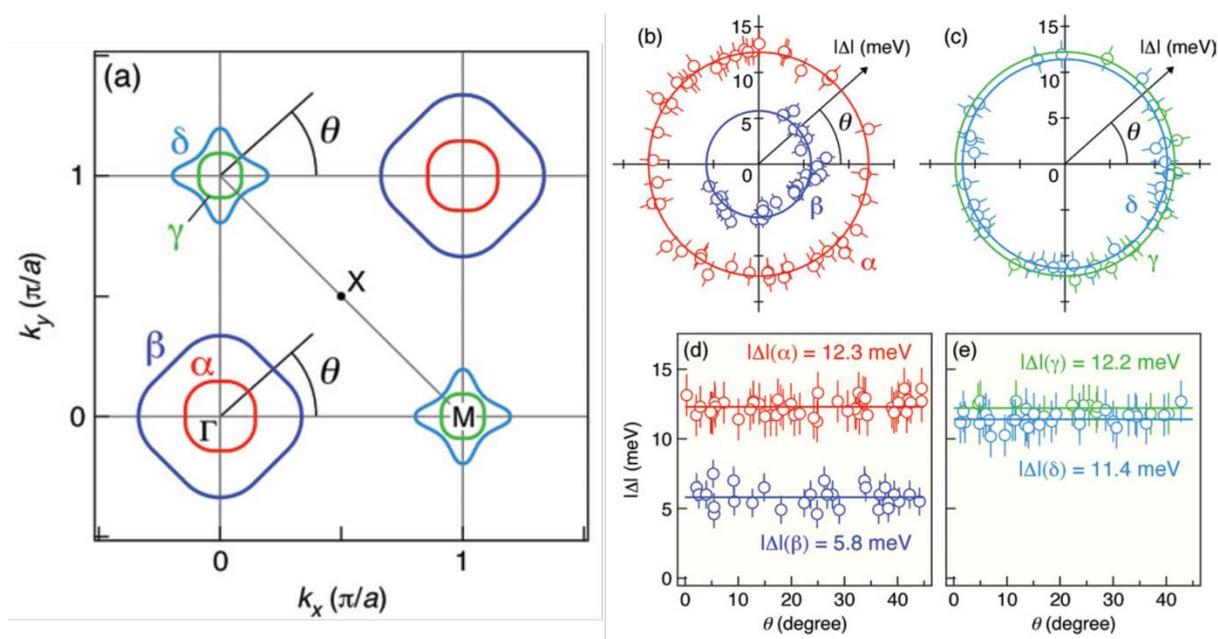


図 3.19 (a) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.4$) のフェルミ面の模式図.

(b) – (e) 各フェルミ面における超伝導ギャップサイズを角度でプロットした図. [10]

FS の測定温度 15 K、光源 He I (励起エネルギー 21.2 eV)、

エネルギー分解能 $\Delta E = 4 - 10$ meV.

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.4$) に関しては、低エネルギーのレーザー光源励起による ARPES も行われ、Z 点近傍に 3 枚のフェルミ面が観測され (図 3.20)、それぞれ異なる軌道成分を持つ 3 枚のフェルミ面における超伝導ギャップのサイズやフェルミ面角依存性がほぼ同一であり、全ての軌道が同等に超伝導に寄与していると考えられるため、軌道成分による依存性がない超伝導状態が発現しているとの主張がなされている[37]。

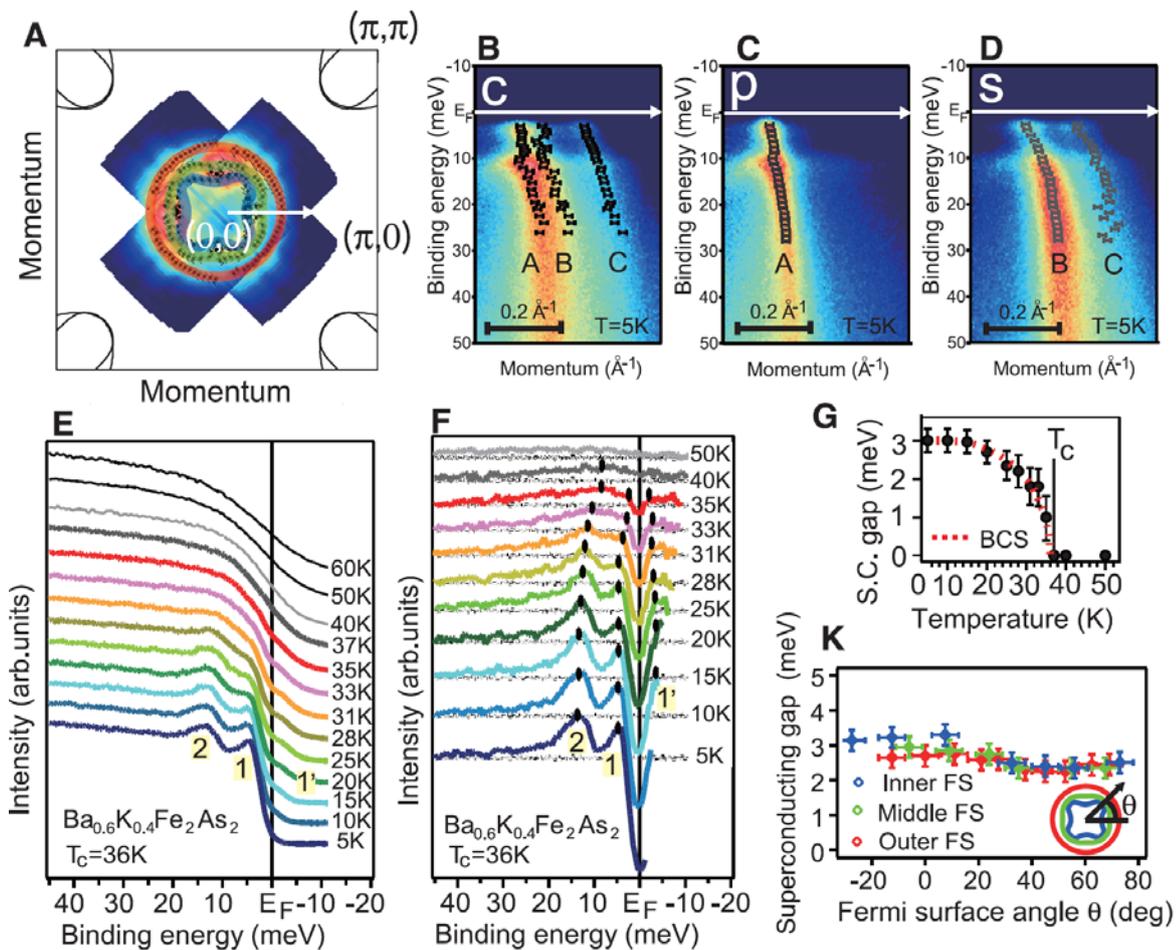


図 3.20 (A) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.4$)の $(0,0)$ 付近で観測された Z 点近傍の 3 枚の FS.

(K) 図中の inner middle outer の各 FS の主な軌道成分はそれぞれ異なるが 3 枚の FS それぞれで観測された超伝導ギャップサイズは等しく、等方的である[37]。

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.4$) については、偏光依存性も含めて ARPES 測定した例があり、図 3.21 の下図のように軌道成分が同定されている[38]。

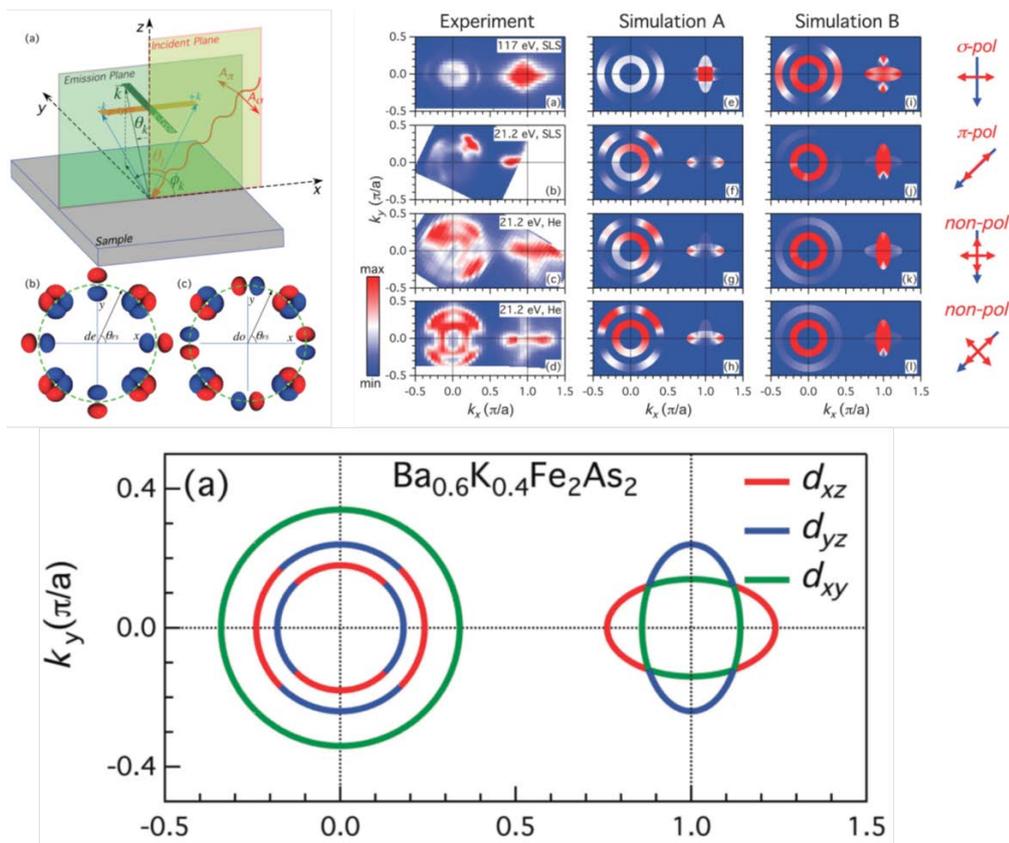


図 3.21 (左上) ARPES において偏光依存性から軌道成分を同定する際のセットアップ。

(右上) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.4$) について、各偏光に対するフェルミ面の強度の実験結果と計算の比較。

(下) 偏光依存性から決定された $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.4$) の軌道成分[38]。

3.9.2 $x = 0.5, 0.6$ 付近

さらに K がドーピングされていくと ($x = 0.5, 0.6$ 付近)、図 3.22 のように B.Z. コーナーに存在していた 2 枚の FS がクローバー型の 4 つの FS と、X 点付近の電子面 ($x = 0.5$ で存在するが、 $x = 0.6$ で消失) とに変化する様子が捉えられた[39]。

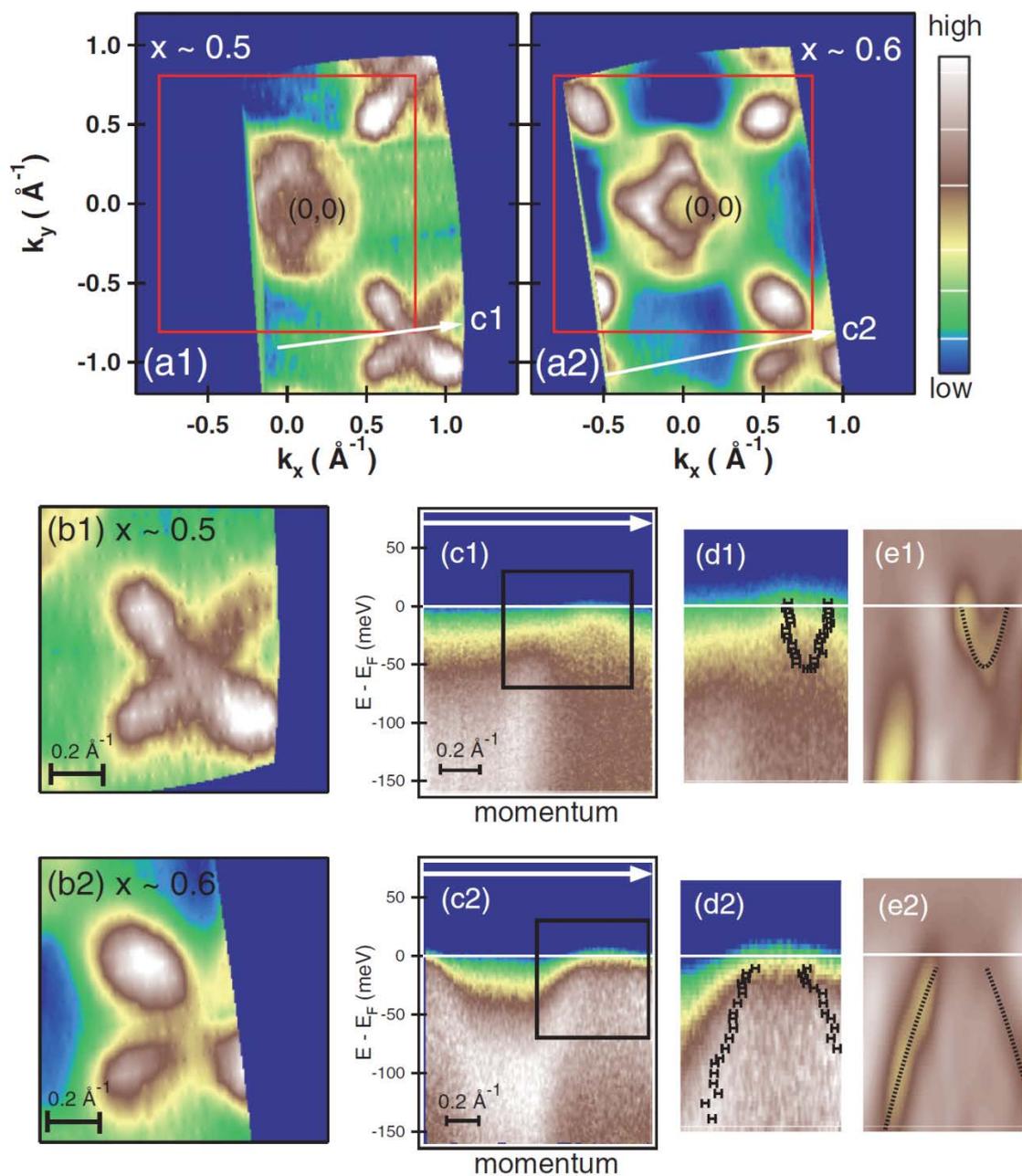


図 3.22 (上段左) 観測された $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.5$) のフェルミ面.

(上段右) 観測された $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.6$) のフェルミ面.

(中段) $x = 0.5$ の B.Z. コーナーで観測された電子バンドとホールバンド.

(下段) $x = 0.6$ の B.Z. コーナーで観測されたホールバンド.[39]

3.9.3 $x = 0.8, 0.9, 1$ 付近

KFe_2As_2 に Ba をドーピングした系と考えることが出来るこの K ドーピング組成では、図 3.23 のように放射光 ARPES によって Γ 点付近および Z 点付近のフェルミ面が観測されている[9]。

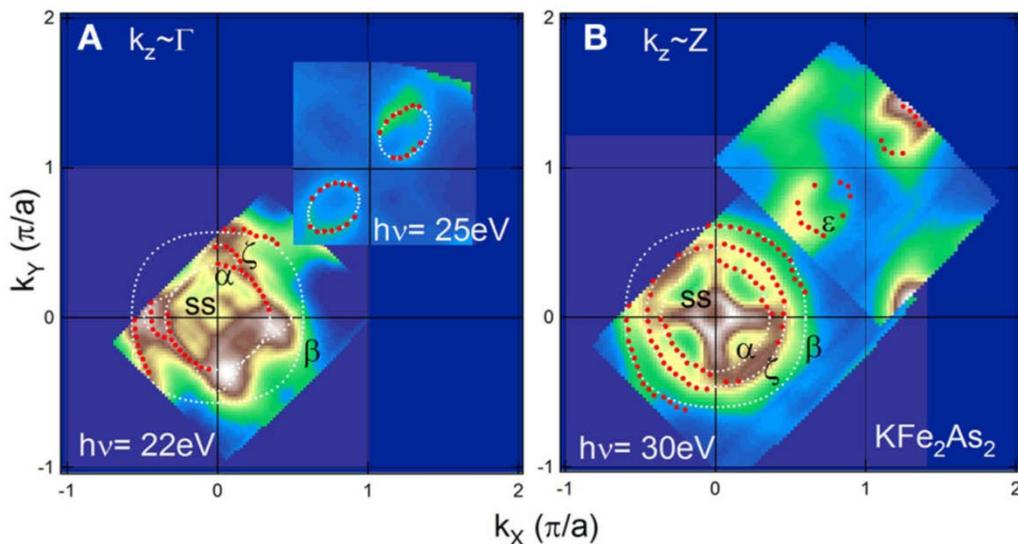


図 3.23 放射光 ARPES で観測された KFe_2As_2 のフェルミ面. (A) Γ 点付近、
(B) Z 点付近. 測定温度 15 K、励起エネルギー 25 eV、エネルギー分解能 $\Delta E = 10$ meV. [9]

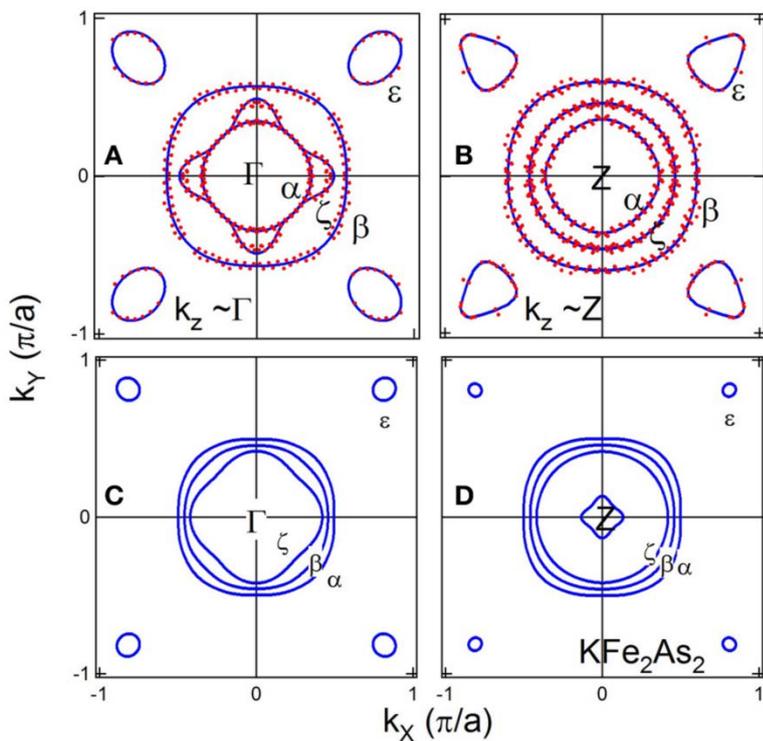


図 3.24 放射光 ARPES で観測された KFe_2As_2 のフェルミ面の模式図.
(A) Γ 点付近、(B) Z 点付近. C, D はバンド計算の結果[9].

さらに励起エネルギーを 14 eV から 40 eV まで変えることによって、フェルミ面形状の k_z 依存性が測定された。図 3.24 に Γ 点及び Z 点におけるフェルミ面形状を示す。B.Z. 中心近傍の 3 枚のフェルミ面 (inner(α), middle(ζ), outer(β))のうちの、middle フェルミ面の形状が大きく変わることが報告された。

[9] では図 3.25 のように各バンド分散が同定されており、B.Z. 中心近傍の 3 枚のホールフェルミ面及びゾーンコーナーのホールポケットにおける有効質量の見積もりが行われている。バンド計算と dHvA、ARPES 測定によって見積もられた有効質量の比較を表 3.26 のように示す。各フェルミ面の名称は、図 3.25 のフェルミ面と対応している。B.Z. 中心近傍のフェルミ面においては、inner, middle, outer と外側のフェルミ面ほど有効質量が重くなっており、ゾーンコーナーのフェルミ面でも有効質量が重くなっていることが確認された。

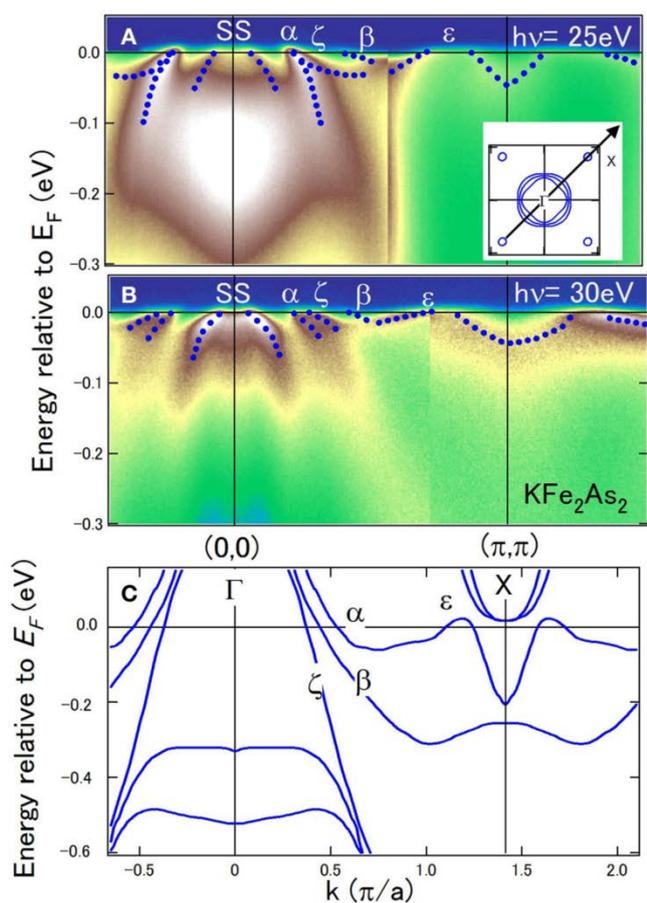


図 3.25 放射光 ARPES で観測された KFe_2As_2 の各バンドの分散の観測結果および、バンド分散の模式図.[9]

Table 1 | Cross-sectional areas and effective masses of FSs of KFe_2As_2 determined by ARPES and dHvA experiment [20, 21].

| FS | k_z | Area | | | m^*/m_e (m^*/m_b) | | |
|------------|----------|-------|------|------|-------------------------|-----------|-----|
| | | ARPES | dHvA | LDA | ARPES | dHvA | LDA |
| α | Γ | 9.1 | 8.2 | 20.8 | 5.1 (2.0) | 6.0 (2.3) | 2.6 |
| | Z | 9.8 | 8.6 | 21.6 | 6.6 (2.3) | 6.5 (2.2) | 2.9 |
| ζ | Γ | 12.2 | 10.3 | 12.2 | 11.0 (7.9) | 8.5 (6.1) | 1.4 |
| | Z | 17.0 | 15.7 | 13.8 | 17.7 (7.4) | 18 (7.5) | 2.4 |
| β | Γ | 27.3 | 25.6 | 16.7 | 16.3 (6.3) | 19 (7.3) | 2.6 |
| | Z | 30.0 | | 17.4 | 17.9 (6.9) | | 2.6 |
| ϵ | Γ | 2.1 | 0.86 | 0.11 | 5.6 (18.7) | 6.0 (20) | 0.3 |
| | Z | 2.1 | 1.29 | 0.36 | 4.1 (13.7) | 7.2 (24) | 0.3 |

The areas are expressed as a percentage of the area of the 2D BZ. m_e and m_b are the free-electron and band masses, respectively.

表 3.26 放射光 ARPES で観測された KFe_2As_2 の各バンドの分散から見積もられた有効質量、および dHvA で見積もられた有効質量の比較 [9].

KFe_2As_2 について、レーザー励起 ARPES によって超伝導ギャップ異方性の観測も行われた[7].

図 3.27 に各フェルミ面の超伝導ギャップ異方性を示す。各フェルミ面の $\varphi = 0^\circ$ 近傍での超伝導ギャップサイズについてはより高分解能な測定条件(標準偏差 $100 \mu\text{eV}$)で詳細な測定を行った。インセットでは、middle FS の $\varphi = 0^\circ$ 近傍の超伝導ギャップサイズの拡大図を示している。超伝導ギャップ関数の角度依存性を調べるため、正方晶の 4 回対称性下での低次高調波項を考慮した、以下の関数でフィッティングされている。

$$\Delta(\varphi) = |\Delta_0[1 + A\cos(4\varphi) + B\cos(8\varphi)]|$$

この $\cos(4\varphi)$ はいくつかの理論研究において用いられており、この論文においては、inner や middle FS の 0° と 45° 近傍で観測された最小・極小値を再現するために、より高次の項 $\cos(8\varphi)$ を考慮する必要がある。実線はフィッティングの結果である。この結果が図 3.27 (B) に 3 次元状態で描写されている。

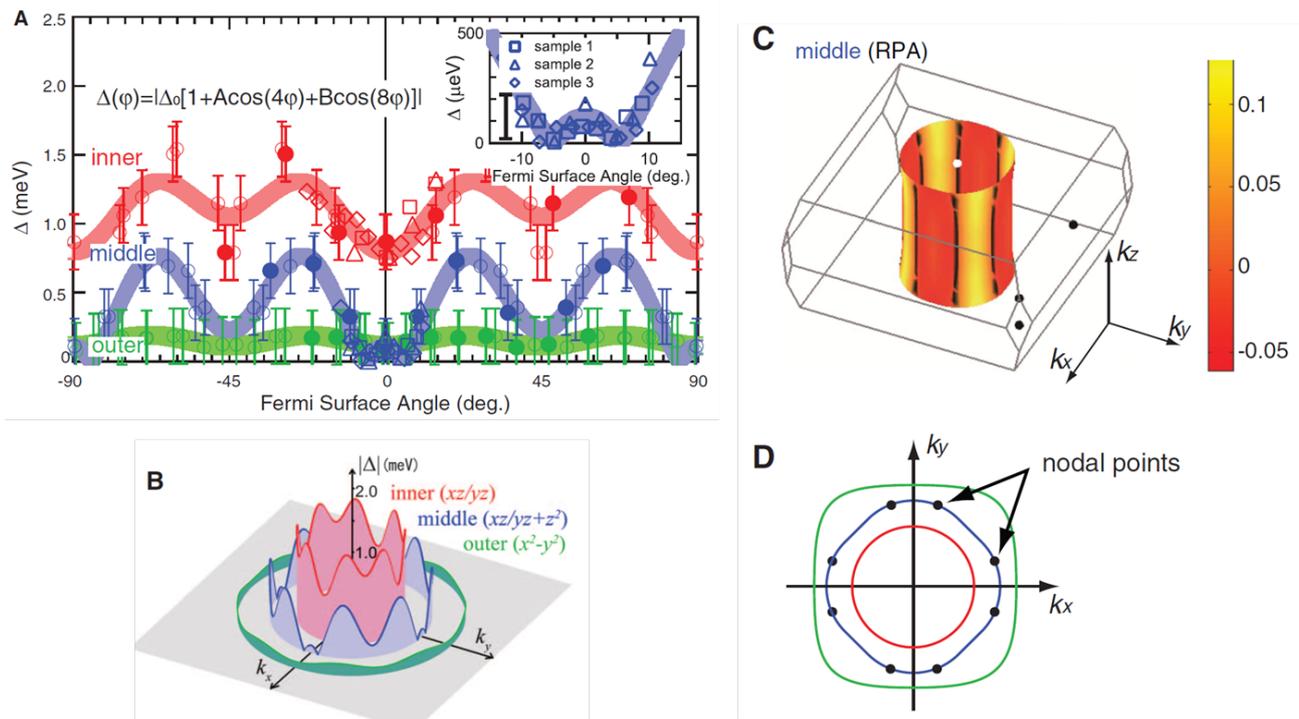


図 3.27

(A) KFe_2As_2 について、レーザー励起 ARPES によって得られた EDC に対して Dynes'関数フィッティングから見積もった超伝導ギャップサイズを B.Z.センターを中心としたフェルミ面角の関数としてプロットしている。●は図 5.1.7 の EDC から見積もったものであり、○は正方晶の結晶対称性を考慮して対称化してプロットしたものである。これらのプロットの標準偏差は $200 \mu\text{eV}$ である。inner FS と middle FS の $\phi = 0^\circ$ 近傍での超伝導ギャップサイズについてはより高分解能な測定条件(標準偏差 $100 \mu\text{eV}$)で追加測定を行った。◇、□、△はそれらの結果をプロットしたものである。赤、青、緑の太線はそれぞれ inner,middle,outer FS の超伝導ギャップのモデル関数である。これらの線の幅は各フェルミ面の Δ_0 のフィッティングパラメータの標準偏差に対応している。(inset)middle FS の $\phi = 0^\circ$ 近傍の超伝導ギャップサイズのプロットの拡大図。

(B) 超伝導ギャップサイズの 3 次元プロット。

(C) RPA 計算による middle FS の超伝導ギャップ関数。黒い実線は垂直ノードの線を示している。黄色の領域は超伝導ギャップの符号が正である領域に対応し、赤の領域は符号が負である領域に対応する。

(D) middle FS におけるノード位置の概略図.[7]

さらに、Ba ドープ KFe_2As_2 試料 ($x = 0.69, 0.76, 0.88, 0.93, 1$) における超伝導ギャップ異方性を図 3.27 (A)と同様にプロットし、各フェルミ面における組成依存性を図 3.28 に示す。また、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の各試料について図 3.27 (B) と同様のプロットを行ったものを図 3.29 に示す[22]。

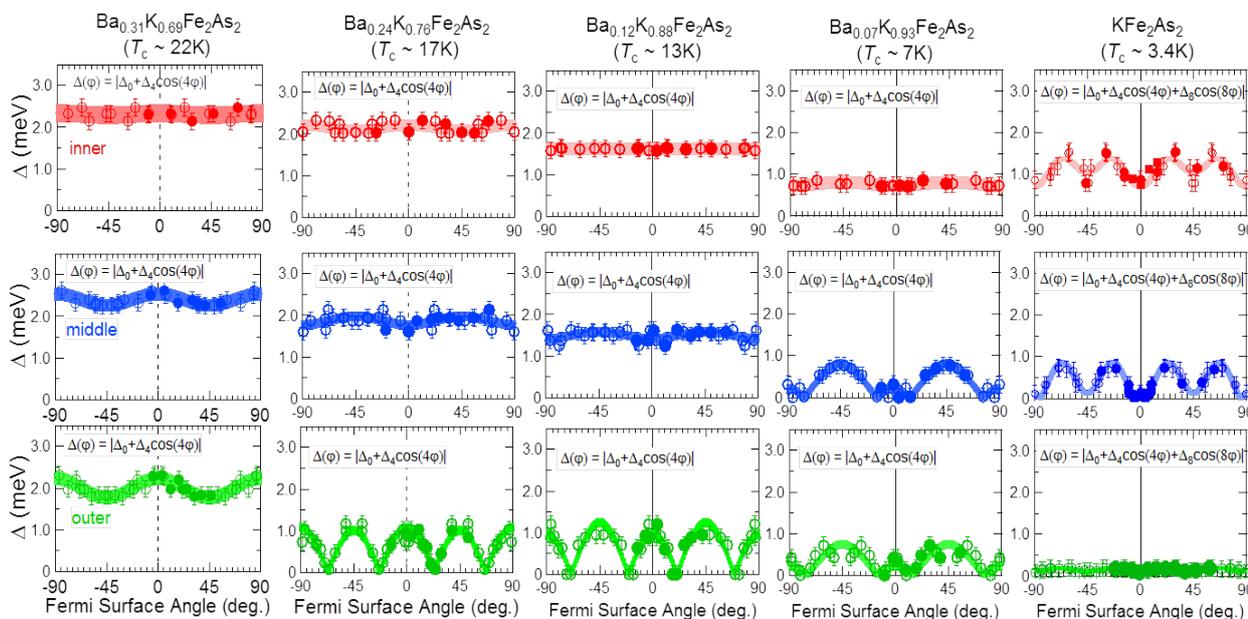


図 3.28 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ異方性の組成依存性。
 $x = 0.69, 0.76, 0.88, 0.93, 1$ のそれぞれについて赤色の inner FS、青色の middle FS、緑色の outer FS の超伝導ギャップサイズのフィッティング結果.[22]

図 3.28 から分かるように、inner FS の超伝導ギャップは、 $x = 0.69$ 以降の全ての組成においてフルギャップであり、異方性が強いのは KFe_2As_2 のみであった。

middle FS においては、 $x = 1, 0.93$ においてノードを持つ異方性のある超伝導ギャップが観測されており、これらのノードのフェルミ面角度は異なる。さらに Ba をドープした $x = 0.88$ では劇的に変化し、等方的でフルギャップな振る舞いをする。Ba をドープしたこれ以降の試料においては、同様の等方的フルギャップが観測されている。

outer FS においては、 $x = 1$ ではギャップサイズがほぼ 0 であり、 $x = 0.93$ では middle FS と同様のノードのある異方性がある。さらに Ba をドープした $x = 0.88$ では、ノードの入るフェルミ面角度が変化しており、ほぼ $\cos 4\theta$ 的な異方性を示す。これは、 $x = 0.76$ でも同様の結果が得られた。さらに

Ba をドーピングした $x=0.69$ では劇的に変化し、等方的なフルギャップに変わることがわかった。このようにわずかな組成変化で超伝導ギャップ異方性が劇的に変化し、さらに異方性の特徴がフェルミ面ごとに著しく異なる。そしてノードが入る位置に **K** ドーピング依存性があるという結果は、ドーピング依存性のない *d* 波対称性の可能性が除外されることを示している。また、これらの超伝導ギャップの組成依存性にはフェルミ面依存性が見られる。これらの結果は、スピン揺らぎを媒介とする超伝導とそれ以外の要因を媒介とする超伝導の競合を示す証拠と考えられる。

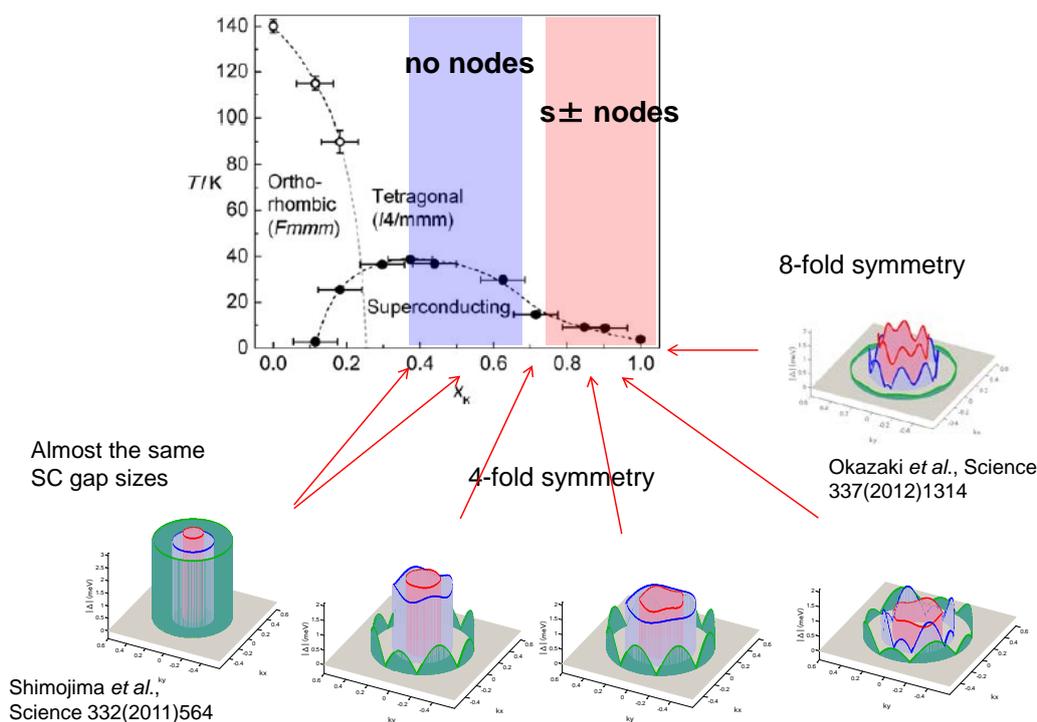


図 3.29 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の超伝導ギャップ異方性の組成依存性(3次元プロット)

$x=0.4, 0.5, 0.69, 0.76, 0.88, 0.93, 1$ のそれぞれについて赤色の inner、青色の middle、緑色の outer FS の超伝導ギャップサイズ異方性を 3 次元的に示す。上部は $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の相図であり、下部のそれぞれの図は x - y 方向に運動量、縦軸は超伝導ギャップの大きさの概要を示している。[22]

[22]では、さらに超伝導ペアリングに関して以下のように議論している。

outer FS においては x^2-y^2 軌道成分の寄与が大きいため、超伝導のペアとなる B.Z. コーナー付近のクローバー状の FS に同じ軌道の寄与が少なく、outer FS 面内での符号反転を行おうとする。結果、図 3.28 の $x = 0.76 \sim 0.93$ で見られるように、ノードで異方性の強い超伝導ギャップが観測され、ス

第3章 鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の物性

ピン揺らぎを媒介とする超伝導から予想される結果を示す。また、outer FS では[9]から有効質量が重くなっていることが報告されており、強相関でスピン揺らぎの効果が効きやすいバンドであると考えられるため、軌道揺らぎの寄与が重要なためフルギャップを示していると考えられている最適ドーピング[37]と同様の結果が観測された。 KFe_2As_2 から $x = 0.76$ までは、スピン揺らぎ優勢のノードルな振る舞いをしていると考えられる。

middle FS においては z^2 軌道からの有限の寄与がある一方で、X 点のクローバー状のフェルミ面にはこの軌道の寄与はほとんどない。それゆえに、middle FS における z^2 軌道成分は、クローバー状のフェルミ面における超伝導ギャップの符号反転の担い手とはならない。よって z^2 軌道成分は outer FS と同様の振る舞いをしようとする。一方で、middle FS の有効質量は outer FS に比べて軽く、outer よりもスピン揺らぎの寄与が弱く、軌道揺らぎが優勢のフルギャップになりやすいと考えられる。また、middle FS の持つ xz/yz 軌道の寄与は、X 点のクローバー状のフェルミ面にもある。面内で符号反転をする必要がなく、面間で符号反転をするフルギャップの寄与である。これらの理由により、outer FS よりもわずかな Ba ドーピングで軌道揺らぎが優勢の等方的なフルギャップになると考えられる。

inner FS においては、X 点のクローバー状のフェルミ面にも寄与がある xz/yz 軌道が支配的であるために、inner FS のペアリング相互作用が、inner FS の大きなギャップサイズを強く誘起しているはずである。

以上の議論を元に、[22]では $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ではスピン揺らぎとそれ以外の揺らぎ（軌道揺らぎの可能性もある）を媒介とした両者のペアリング相互作用の重要性が示唆された。

[22]では低励起エネルギーの光源を使用しているため、B.Z.センター付近の3枚のFSのみにおける超伝導ギャップの観測からこれらの議論を展開したが、B.Z.コーナー付近にもFSは存在する。

この部分については放射光光源によって超伝導ギャップの異方性が調べられている[40]。図3.30に $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.7, 0.9$) について、ゾーンコーナー付近のFSにおける超伝導ギャップ異方性の結果を示す。図3.30(c)に示すように、ゾーンコーナーでは、1点においてノードが入ると主張されている。

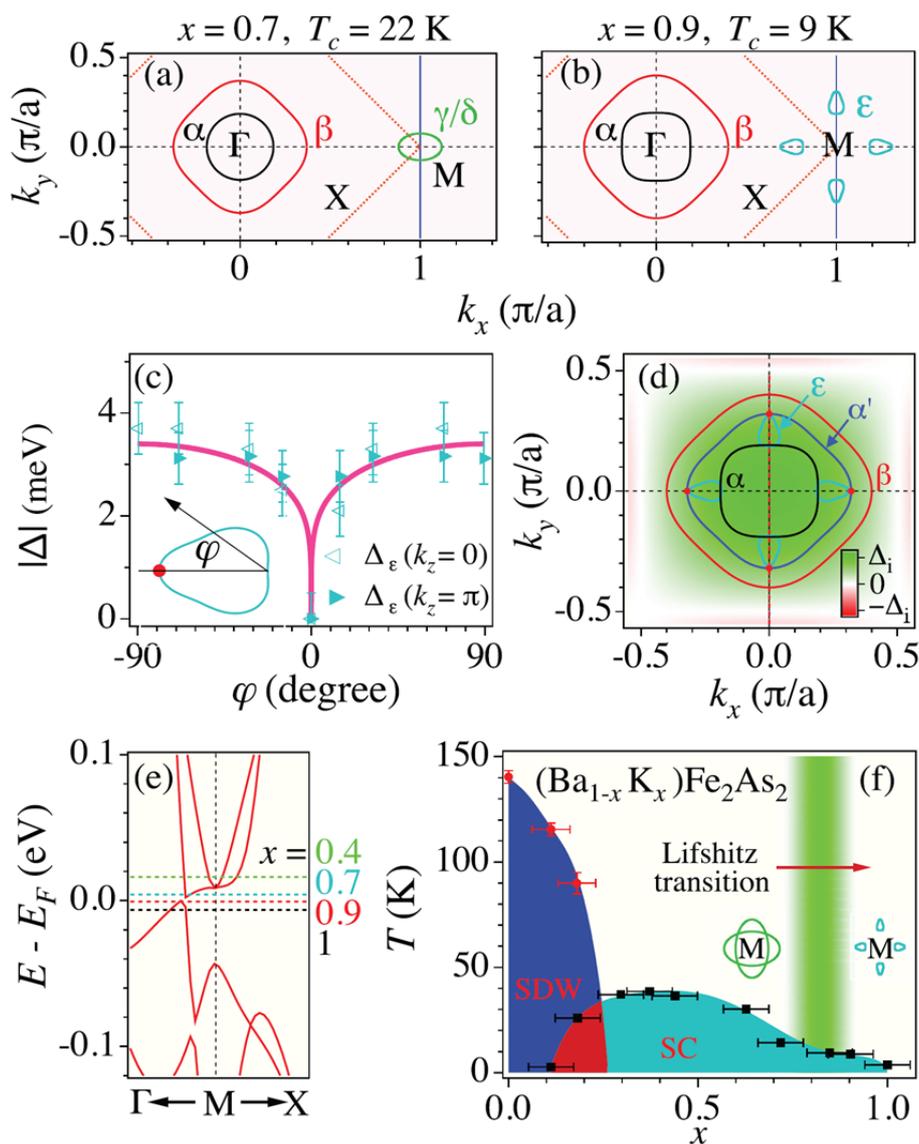


図 3.30 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.7, 0.9$)について放射光 ARPES による超伝導ギャップ異方性[40]。

(a) (b) $x = 0.7, 0.9$ の各組成におけるフェルミ面の様子

(c) $x = 0.9$ での B.Z.コーナーの FS での超伝導ギャップ異方性

3.10 先行研究と本研究の関係

先ほどの項で ARPES における先行研究を紹介したが、超伝導ギャップの異方性の K ドーピング依存性から $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ における超伝導状態の要因を議論するにあたって、B.Z. の全ての FS を低温・高エネルギー分解能で測定し、かつ K ドーピング依存性についても詳細に精査した例が現状では存在しない。B.Z. センター付近の 3 枚のフェルミ面に関しては、[7] [22] において K ドーピング依存性も含めて低温・高エネルギー分解能での精査がなされているが、論文中の議論はゾーンセンター付近のフェルミ面のみを基に構築されているため、ゾーンコーナーのフェルミ面も含めた超伝導ギャップ異方性の議論が不可欠である。そのため本研究では、上記を満たす光源を開発し、それを用いて Ba ドープ KFe_2As_2 について B.Z. 全域で超伝導ギャップを精査した。

そこで新型レーザー ARPES 装置開発について 4 章で、それを用いた APRES による超伝導ギャップ異方性精査の結果を 5 章で後述していく。

第3章 参考文献

- [1] Y. Kamihara, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008)
- [2] J. F. Ge *et al.*, Nature Materials **14**, 285 (2015)
- [3] M. Rotter, *et al.*, Angew. Chem., Int.Ed. **47**, 7949 (2008)
- [4] H. Chen, *et al.*, Europhys. Lett. **85**, 17006 (2009)
- [5] K. Sasmal, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 107007 (2008)
- [6] D. J. Singh *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 174520 (2009)
- [7] K. Okazaki *et al.*, Science **337**, 1314 (2012)
- [8] T. Sato, *et al.*, Phys. Rev.Lett. **103**, 047002 (2009)
- [9] T. Yoshida, *et al.*, Frontiers in Physics **2**, 17 (2014)
- [10] K. Nakayama, *et al.*, Europhys. Lett. **85**, 67002 (2009)
- [11] T. Terashima, *et al.*, J. Phys.Soc. Jpn. **79**, 053702 (2010)
- [12] D. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 115112 (2014)
- [13] L. Boeri, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 026403 (2008)
- [14] D.J. Singh, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 237003 (2008)
- [15] K. Kuroki, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008)
- [16] K. Kuroki, *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009)
- [17] K. Suzuki, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 013710 (2011)
- [18] K. Suzuki, *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 144514 (2011)
- [19] Y. Zhang, *et al.*, Nature Physics **8**, 371 (2012)
- [20] S. Onari, *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 060504(R) (2010)
- [21] H. Kontani, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010)
- [22] Y. Ota, *et al.*, Phys. Rev. B. **89**, 081103(R) (2014)
- [23] K. Kihou, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 124713 (2010)
- [24] D. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 115112 (2014)

- [25] M. Rotter, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008)
- [26] E. Wiesenmayer, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 237001 (2011)
- [27] H. Chen, *et al.*, Europhys. Lett. **85**, 17006 (2009)
- [28] C.H. Lee, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 067003 (2011)
- [29] M. Hirano, *et al.*, J. Phys.Soc. Jpn. **81**, 054704 (2012)
- [30] H. Fukazawa, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 083712 (2009)
- [31] F. Hardy, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014711 (2014)
- [32] J.K. Dong, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 087005 (2010)
- [33] J.P. Reid, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 087001 (2012)
- [34] K. Hashimoto, *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 014526 (2010)
- [35] T. Terashima, *et al.*, J. Phys.Soc. Jpn. **79**, 053702 (2010)
- [36] T. Terashima, *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 224512 (2013)
- [37] T.Shimajima *et al.*, Science, **332**, (2011)564
- [38] X.-P. Wang, *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 214518 (2012)
- [39] W. Malaeb, *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 165117 (2012)
- [40] N. Xu *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 220508(R) (2013)

第4章 レーザー光電子分光装置の開発

第3章で鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の物性について述べたが、3章の最後の節で説明したようにこの系における超伝導状態を解明するためには、ゾーンコーナー付近の FS も含めた超伝導ギャップ異方性の議論が不可欠である。そのため作製した新型レーザー励起光源の開発背景、開発内容、実用化についてこの章で説明する。

4.1 実験原理の説明とレーザー開発の背景

レーザーは放射光やヘリウム放電管等の光電子分光用光源と比較して狭い線幅を有する。この特徴に着眼し、辛研究室では sub meV レベルの高エネルギー分解能を目指した極低温 7 eV 励起レーザー ARPES 装置を世界に先駆けて開発した[1]。これにより、従来観測できなかった T_c の低い物質の微細な超伝導ギャップを測定できるようになり、レーザーARPES の有用性を示してきた[2]。

図4.1にその2例として、 MgB_2 の2ギャップ構造の観察、及び単体金属 Sn ($T_c = 3.7\text{ K}$) での超微細ギャップ構造の観察を紹介する。

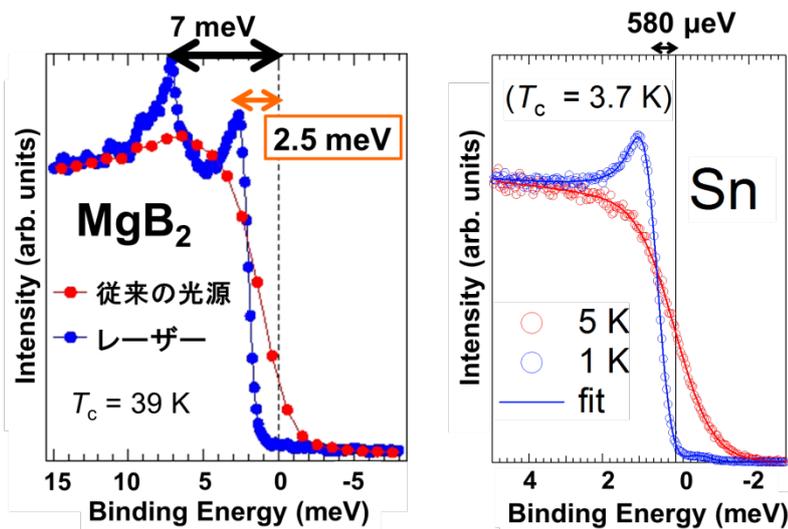


図4.1 (左) MgB_2 の超伝導ギャップ. 従来光源に比べ、レーザーでは2つのギャップが明確に観測できている.

(右) 1 K まで低温化することで単体金属 Sn の超伝導ギャップを初観測した [2].

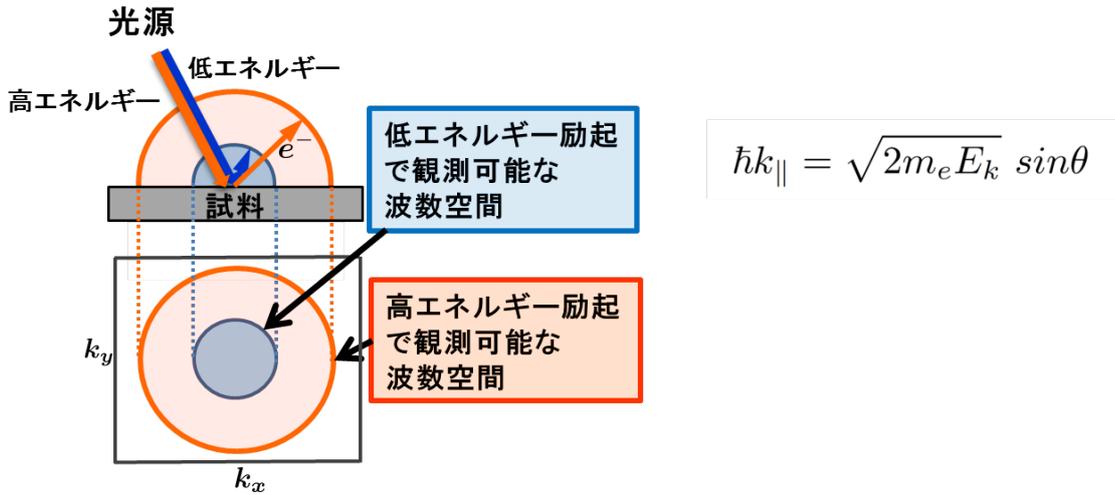


図 4.2 光電子分光における、励起エネルギーと測定範囲の関係.

上式のように励起エネルギーが高いほど、測定可能な波数空間が広がる。

光電子分光では図 4.2 に示すように、励起エネルギーが高いほど測定可能な波数空間が広がるが、現状の 7 eV (= 177 nm) 励起レーザーARPES で観測できる波数空間は狭く、ブリルアンゾーン全体を測定できない (図 4.3)。そのため、第 3 章で紹介したように、Ba ドープ KFe_2As_2 について 7 eV 励起レーザーで ARPES を行うと、B.Z.センター付近の FS については高エネルギー分解能で超伝導ギャップの観測が可能だが、B.Z.コーナー付近に存在する FS については観測不可能である。

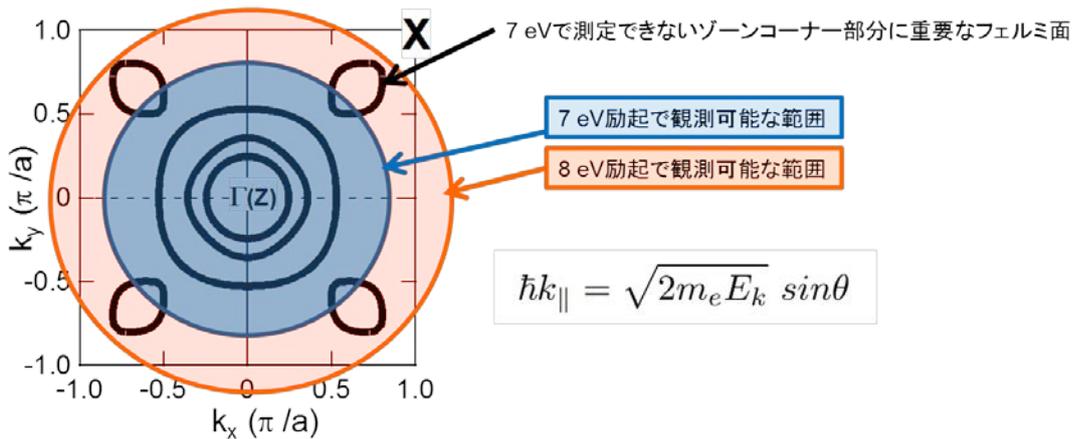


図 4.3 Ba ドープ KFe_2As_2 の FS の概念図および 2 種類の励起エネルギーをもつレーザー光源で ARPES 測定可能な波数空間の関係. 8 eV 以上の励起エネルギーおよび高エネルギー分解能を有する光源があれば、B.Z.コーナーに存在する重要な FS について精査可能である。

第4章 ファイバーレーザー光電子分光装置の開発

さらに、鉄系超伝導体では **B.Z.** の中心と境界に形成されるフェルミポケット同士の相互関係が超伝導の発現に大きく寄与することが理論的に予想されているため、**B.Z.** コーナーに存在する **FS** を測定することが超伝導の起源を議論する上で重要であり、励起エネルギー 8 eV ($= 153\text{ nm}$) を光源とする超高エネルギー分解能レーザー **ARPES** 光源の開発に着手した。

光子エネルギー 8 eV は波長に換算すると 153.4 nm の真空紫外光である。この波長領域の発振を直接可能とする媒質は現在 連続光 (**CW**) では存在しておらず、実現させるためには赤外領域で発振したパルス光を基本波とした高次高調波発生による手段が有効である。先行研究として基本波にチタンサファイアレーザーを用いた **KBBF** 結晶による 5 倍波 ($=156\text{ nm}$) の発生 [3] や、ガスセルを使用したレーザー高次高調波の利用により数 m eV レベルの分解能を持つ 10.5 eV 励起光[4]、エンハンスメントキャビティによる高次高調波発生などが行われており、励起エネルギー 11 eV 程度の光の発生に成功している[5]。また、エネルギー分解能自体の性能を度外視し励起エネルギーのみに着目すると、ガスを使った波長変換や **X** 線自由電子レーザーでは 1 keV を超えるエネルギーがすでに得られている[6]。

以上のように、励起エネルギーもしくは高エネルギー分解能という各点にのみ着目すると現状様々な種類の光源が存在しているが、スペクトル幅が狭く、かつパルスの繰り返し数が高いという条件を同時に満たさないと後述のスペースチャージと呼ばれる現象がボトルネックとなり sub meV レベルの高分解光電子分光用の光源として用いることはできない。

そこで本研究では、ガスなどを用いた通常の真空紫外光発生と異なり、結晶を用いた波長変換を行う。波長変換に通常用いられるガスの場合、高いエネルギーを得られているにも関わらず、あえて本研究で結晶を用いる理由は以下の通りである。

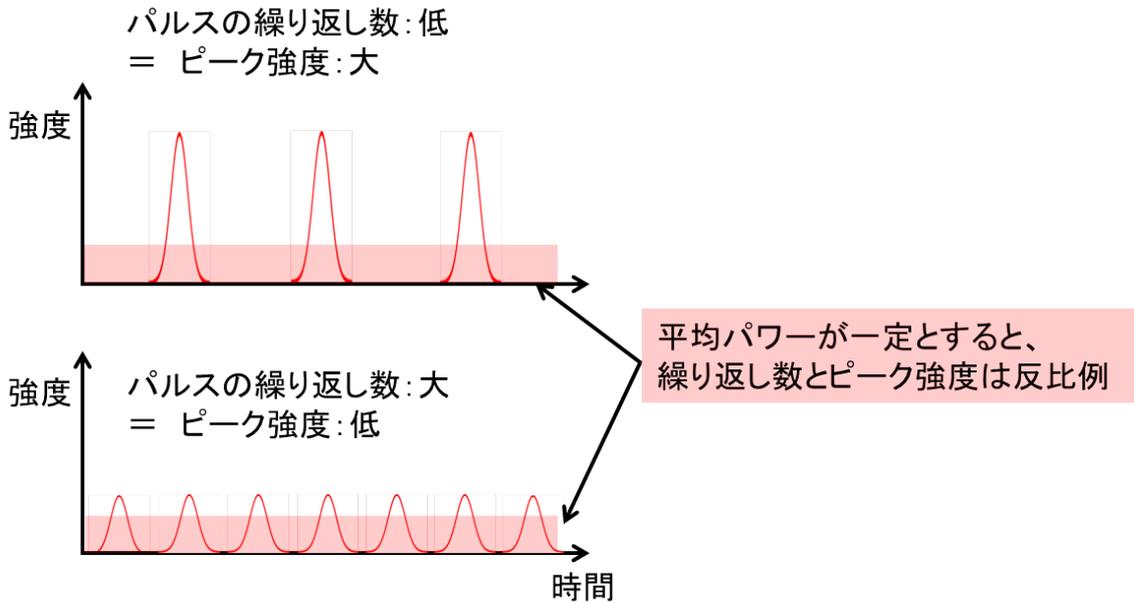


図 4.4 パルスの繰り返し数と強度の関係概念図。レーザーの平均パワーの性能が固定値とすると、繰り返し数と強度は反比例の関係にある。

1. ガスの波長変換効率は結晶に比べて著しく悪いため、レーザー光の実現可能な平均パワーが一定と仮定すると繰り返し数を下げて 1 パルス当たりの強度を大幅に上げねばならない (図 4.4 を参照)。
2. パルス当たりの強度が上がると、放出される光電子数が増え、光電子同士がクーロン反発を起こしてしまう (スペースチャージ現象: 図 4.5)。その結果、分解能が著しく悪化する。
3. 固体の場合、波長変換の効率がガスよりはるかに良いため、パルスの強度を落としても波長変換できる。また、出力が非常に安定である。

光電子同士がクーロン反発 = スペースチャージ効果

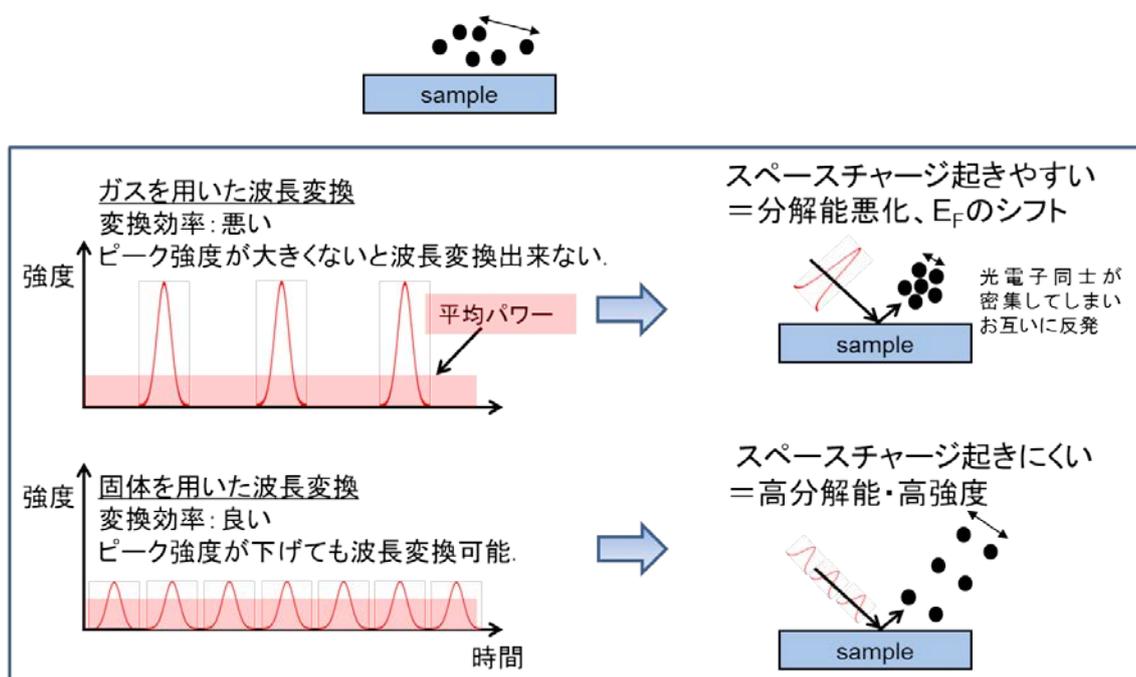


図 4.5 パルスの繰り返し数と強度の関係概念図.レーザーの平均パワーの性能が固定値とすると、繰り返し数と強度は反比例の関係にある。

これら全てを考慮すると、1 パルス当たりの強度を落とした高繰り返しパルスレーザー光を非線形光学結晶を用いて波長変換し真空紫外光を発生させる必要がある。

以上から本研究では非線形光学結晶を用いた波長変換により高エネルギー励起かつ高エネルギー分解能な光源開発を目指す、困難な点として挙げられるのが結晶の吸収端の問題である。本研究の前段階で固体を用いた波長変換の最短波長は非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (略称 **KBBF**) による 177 nm (= 7 eV) であるが、図 4.6 に示すように光の吸収端が迫っており、この結晶をもってしても 153 nm (= 8.1 eV) もの短波長を得ることは容易ではない。そこで本研究では、吸収端直下でも十分な強度でレーザーの発振を可能とする Yb ドープのファイバーレーザーを用いることで、結晶による波長変換の限界となる 153 nm (= 8.1 eV) 光の発生を可能とした。本研究の 8 eV レーザーはこうした高分解光電子分光に見合うレーザーの中で最高エネルギーを持つ。さらに、非線形光学結晶 **KBBF** よりバンドギャップが大きい非線形光学結晶が見つからなければ、今後これ以上のエネルギーを持つ高分解光電子分光用光源は現れない (図 4.7)。

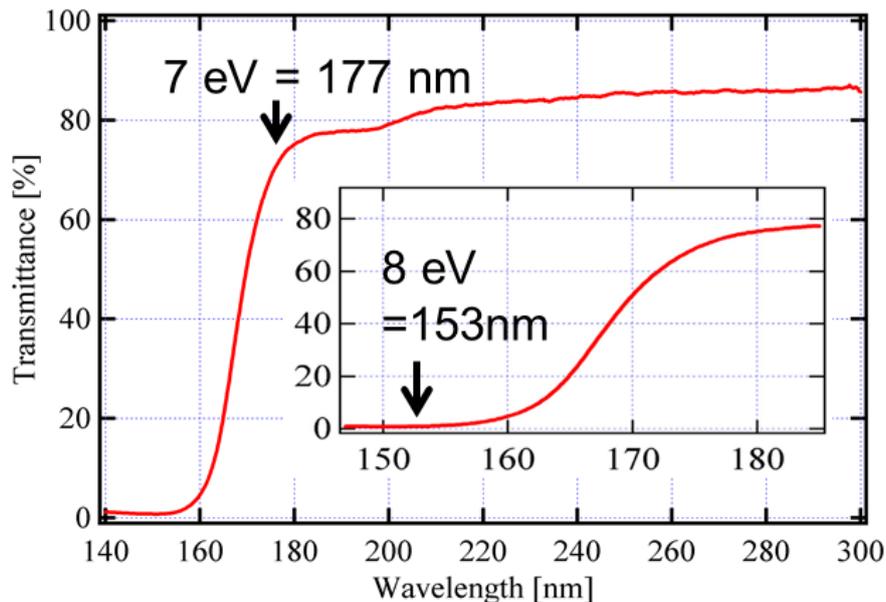


図 4.6 KBBF 結晶の透過率曲線. KBBF でも 152 nm 以下の光は透過率が著しく低い[3].

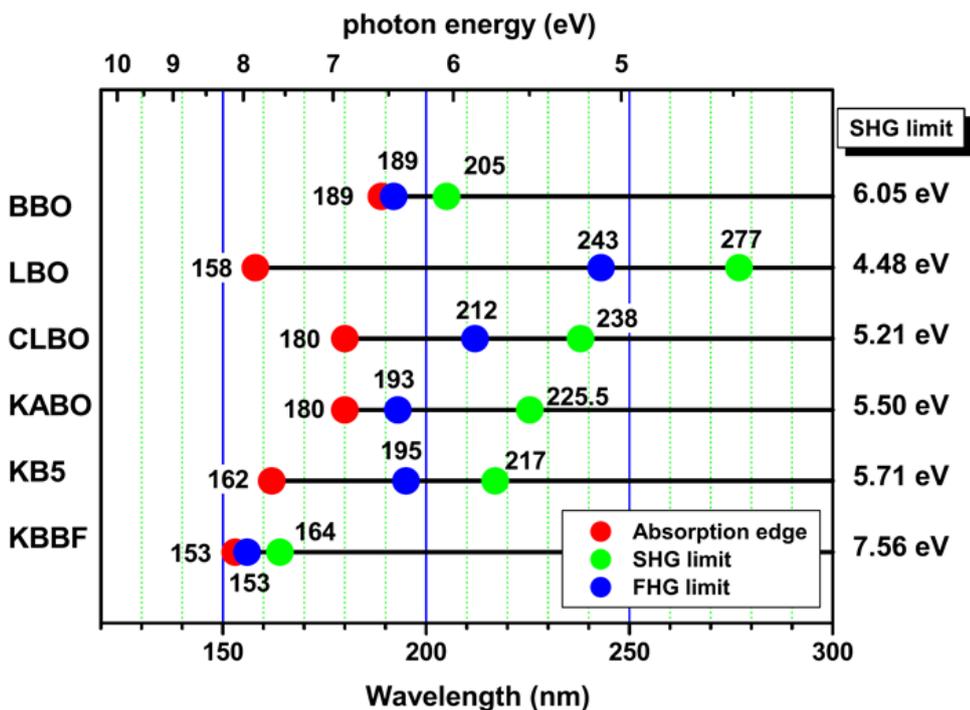


図 4.7 各非線形光学結晶のもつ透過率および波長変換可能な帯域の比較表.

KBBF は他の非線形光学結晶に比べて短波長での波長変換を可能とする[3].

4.2 8 eV 光の発生 (レーザー光学系)

前節で背景を示したレーザーの各部および 8 eV 光の発生についてこの節で述べる。実際の光学系は当初、図 4.8 のようになっていた[7]。レーザーの各部について以下で説明する。

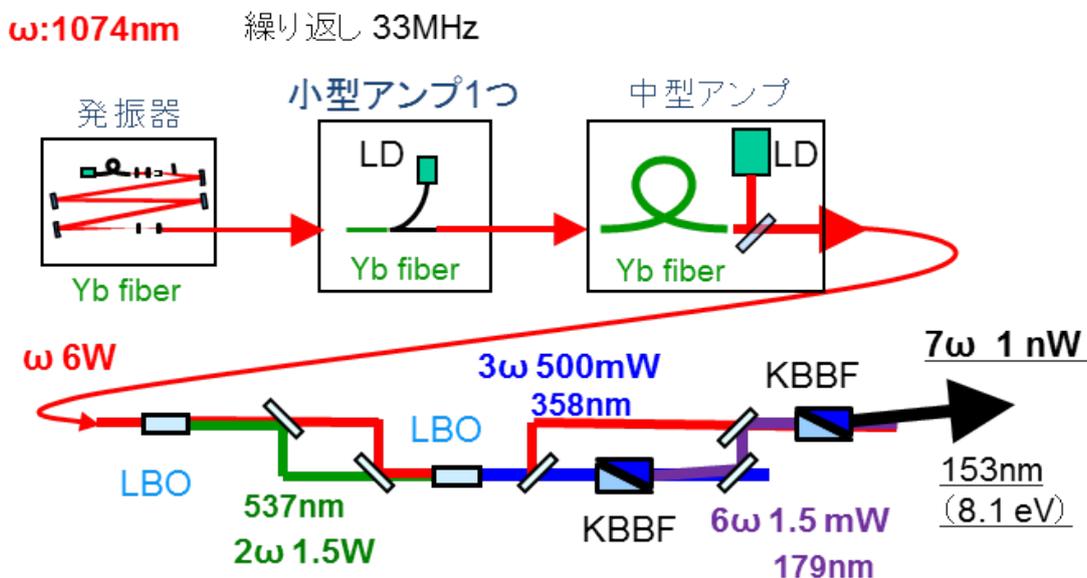


図 4.8 8 eV 光発生当時のレーザー光学系模式図 [7].

4.2.1 レーザー光学系各部その 1 (赤外パルス光の発振)

発振器には当初 Nd:YVO₄ を用いた、赤外光において標準的な波長 1064 nm の光源を用いることが予定されていた。しかしながら図 4.6 に示す通り、1064 nm の 7 倍波である 152 nm が KBBF 結晶の吸収端にあることから、7 倍波が吸収されてしまい、波長変換は出来ても光が透過されない状態になってしまった。そこで、発振器を 10 nm ほど長波長側で発振することで 7 倍波の波長を 1 nm 程度長くし、KBBF 結晶による吸収を防ぐことを試みた。先ほど述べたように 1064 nm は一般的に広く用いられている波長であり、この波長を発振中心とするパルスレーザーは様々市販されている。しかし、1070 nm から 1080 nm の光は Nd:YVO₄ 等の結晶による発振が不可能であるため、繰り返し数や強度について光電子分光用光源の条件を満たす物が存在していない。そこで吸収端直下でも十分な強度でレーザーの発振を可能とする発振器として、

- ・吸収波長が 976 nm、ゲインの中心波長が 1030 nm と長波長側に存在。

- ・高強度でパルスの繰り返しを上げることが可能.
- ・長期的に安定してモード同期を継続可能.

といった3点の利点を持つ Yb ドープ・ファイバーレーザーを採用することで、発振波長 1074nm を実現した。このレーザーは次に示すモード同期によって発振される。

モード同期の仕組みと性質モード同期の仕組みについて時間領域で考える。レーザー発振器の中にはゲイン媒質と、強度が高いときにはロスが少なく、強度が弱くなるとロスが大きくなるような可飽和吸収性をもった機構が組み込まれている。はじめ何らかの摂動により強度の小さいパルスが発生したとすると、まずゲイン媒質により全体的に増幅される。次にそのパルスは可飽和吸収機構を通り、その際に強度の低い部分は減衰率が大きくなる。これにより全体的に少しパルス幅が小さくなる。発振器の共振器内でこれを繰り返すことにより、短パルスを得ることが出来る。パルスが周回を続けるとゲインとロスが釣り合うようになり、定常状態になる。これがモード同期レーザーから得られるパルスである。

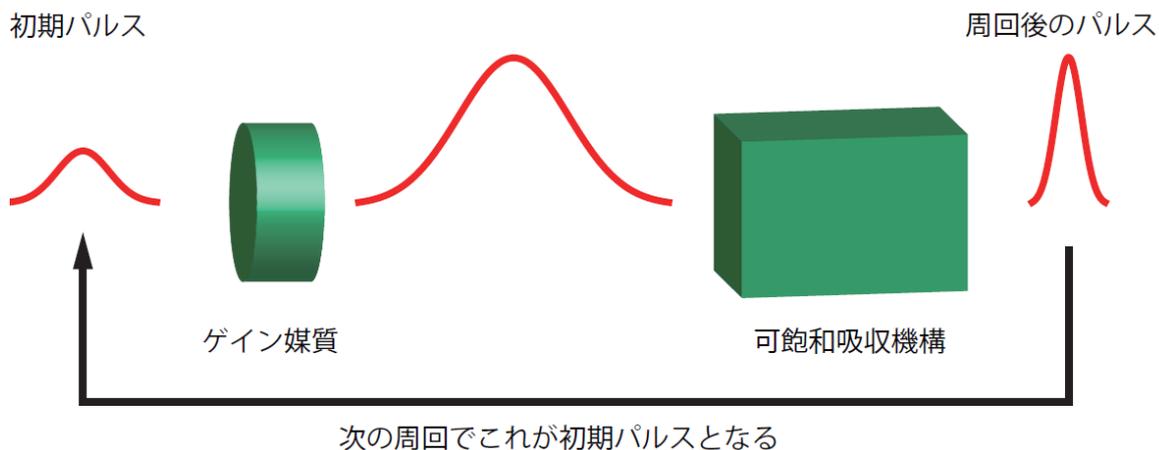


図 4.9 モード同期の概念図

先ほど述べたモード同期レーザーには強度が高いときにロスが小さくなるような機構が組み込まれている。この節では、実際にモード同期レーザーの種類とその機構について簡潔に説明する。モード同期は大きく能動モード同期と受動モード同期にわけることができる。

・能動モード同期

能動モード同期はオシレーターの中に電気光学変調素子(EOM) や音響光学変調素子(AOM) を組み込み、共振器長で決まる繰り返し周波数またはその整数倍の変調を加える。

変調によって生まれたパルスが1周してきたとき、ちょうど位相があうように変調がかかるため、変調の時間形状をパルスの周回数分掛け合わせることとなり、パルス幅が短くなる。共振器長の繰り返し周波数の整数倍で変調をかけているときはオシレーターの中に同時に複数のパルスが存在することになり、高い繰り返し周波数で動作させることが出来る。また、強制的にモード同期をかけているため長時間で安定している。このモード同期は高調波モード同期のファイバーレーザーで用いられることが多い。

・受動モード同期

受動モード同期は強制モード同期のように強制的に変調をかけずにモード同期をかける手法である。受動モード同期は次の3つが有名である。

1. 可飽和吸収体ミラーを用いたモード同期

オシレーター内に可飽和吸収体ミラーという強度が高いときに吸収率が減るようなミラーをいれることでモード同期をかける。このモード同期は長時間安定的にかかるが、あまり広帯域で可飽和吸収をする素材は少ないため、短パルスを得にくい。このモード同期は固体レーザーやファイバーレーザーなどで用いられる。

2. カーレンズモード同期

非線形媒質中でパルスの強度が高い部分を通る領域は3次の非線形効果であるカー効果により、屈性率が高くなり、非線形媒質はレンズとして働く(カー効果)。このレンズを通った部分は励起光との空間モードの重なりが大きくなり、効率よくアンプされ生き残るため、モード同期がかかる。このモード同期は固体レーザーに用いられ、Ti:sapphireレーザーで5 fs が得られている。

3. 非線形偏波回転によるモード同期

複屈折性のある非線形媒質をパルスが伝播するとき、偏光方向によって屈折率が異なるため偏光が回転することになる。この複屈折性はカー効果と結びつき、強度に依存するようになるので、強度の高い部分はより偏光が回転し、弱い部分は回転しにくくなる。よって、パルスの強度が強い部分によって偏光が回転した箇所だけを波長板と偏光子でとりだし、その部分だけを共振器に戻るようにすることにより、強度の高い部分だけが生き残るような機構を作ることが出来る。このモード同期はファイバーレーザーに主に用いられている。光ファイバーは理想的には軸方向に沿って等方的であるが、実際には製造過程からくる不均一性やファイバーの曲げによる応力の影響によりわずかに複屈折性が存在している。本研究においてもこの方法でモード同期をかけている。

1000 nm 程度の波長帯ではファイバーの2次分散は正である。Yb ファイバーレーザーでは、オシレーター内に負分散を与える素子を導入して分散を補償することでモード同期をかける構成と、特別に補償をしないでモード同期をかける構成が存在する。後者の方が構成が簡単なために長期安定性に優れるため後者の構成を採用した。この方法はオシレーター内に負の分散を与える素子がなく、ANDi (All Normal Dispersion) レーザーと呼ばれている[8]。しかし、オシレーターは定常状態でパルスが1周して戻ってきたときに元と同じ状態にならないため、なんらかの分散補償機構が存在すべきである。これは次のように解釈される。ファイバーの2次分散により広がったパルスは、正のチャープをしており、パルス的前端部分が長波長、後端部分が短波長となっている。これが何らかの素子によってスペクトルフィルタリングされると、パルスの前後が切り取られ、パルスが細くなる。これが負の分散を与えることになる。

レーザーの構成を図 4.10 に示す。

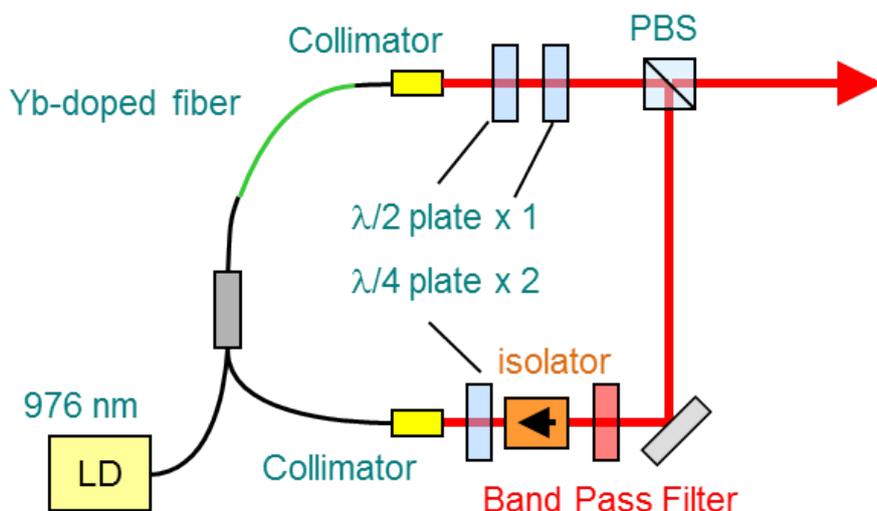


図 4.10 作製した ANDi レーザーの構成.

バンドパスフィルター(BPF)を使用することで長波長領域での発振を可能とした。

レーザーの発振の仕方は次の手順で行う。

1. LD、WDM、YDF、SMF、コリメーターのファイバー部分を互いに融着する。
2. LD を数 mW 程度光らせてその光をガイドにし、コリメーター、波長板、ミラー、PBS を並べる。このときコリメーター間はカップリング効率のいいように 30 cm とした。
3. LD を少し光らせた状態で一方のコリメーターから出た光がもう一方のコリメーターから出た光と重なるようにコリメーター、もしくはミラーをアライメントする。
4. この状態で LD の出力をあげ、波長板を回すと、急激に PBS の出力のパワーが大きくなる。これがレーザー発振である。これが発振しているかどうかを確かめるには、共振器内の出力ポートの後のパスをさえぎればよい。これで出力が変化すれば発振していることになる。
5. レーザー発振するギリギリまで LD の出力を下げ、再びコリメーターまたはミラーのアライメントを行い、発振強度を上げる。そして、また LD の出力を発振ギリギリまで下げ、発振強度が上がるようにアライメントをする、ということを繰り返す。

このとき、わざと片方のコリメーターのアライメントを最適値から少しはずし、もう一方で合わせ、より発振強度が強くなる場所を探することで、局所的最適解に惑わされることなく大域的な最適解を見つけることができる。

6. アイソレーターを挿入し、少しLDの出力を上げて発振させた後、同様の手順でアライメントを行い、ファイバーレーザーが発振する励起光のパワーの閾値を下げていく。

このようにしてアライメントをしたあと、モード同期をかける作業に移る。この構成では機械的に動く場所が波長板の角度しかなく、実際モード同期をかけるときは波長板を動かす。出力を分光器に入れ光スペクトルを見るか、フォトディテクターに入れオシロスコープかRFスペクトラムアナライザーで観測する。ただしフォトディテクターで観るときは繰り返し周波数よりも高い帯域のものを用い、 $50\ \Omega$ のインピーダンスで機器につなぐ。光スペクトルを見ていると、CWの細いスペクトルだったものがモード同期がかかったときにスペクトルが広がるのがみえる。また、フォトディテクターの信号をオシロスコープで観ているときは、モード同期がかかった時に周期的に並んだパルス列が安定的に並んでいるのが見える。ただしこのときの周期 ΔT は共振器の光路長 L 、光速 c としたとき、 $\Delta T=L/c$ となる。フォトディテクターの信号をRFのスペクトラムアナライザーで観るときは、モード同期がかかったときに繰り返し周波数とその高調波が安定的に発生しているのが観測できる。これらの方法でレーザーの出力を見ながら、LDのパワーを上げ、波長板を動かすと、 $\lambda/2$ 波長板、 $\lambda/4$ 波長板それぞれの角度がある組み合わせになったときモード同期がかかる。ただし、この波長板の組み合わせは複数あり、組み合わせによってスペクトルなどが変わることがある。モード同期がかかった時のスペクトルを図4.11に示す。

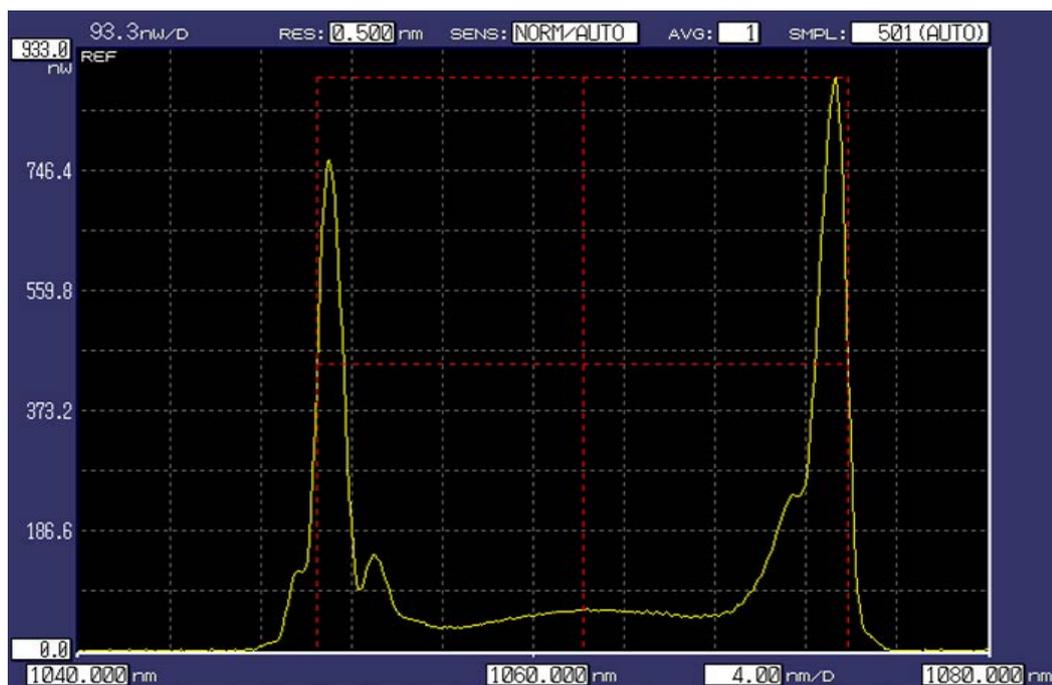


図 4.11 ANDi 型発振器でモード同期がかかった時のスペクトルの様子。

モード同期により得られるスペクトルの形はモード同期をかけるごとに毎回同じではなく多少変化するがあるが、大きく分けて 2 種類に分類される。1 つは発振器の中心波長 1068 nm をピークとした、なだらかな山型のスペクトルである。もう 1 つは中心波長が 1068 nm ではあるが、その部分のスペクトルが著しく少なく、両サイドに鋭く強いピークを有する谷型のスペクトルである。このスペクトル形状をとるのはファイバー内部での自己位相変調 (Self Phase Modulation: SPM) が原因である。スペクトルの形は SPM により中心が窪み、その周りにピークのような構造をもつ形となる。今回は発振器内部にバンドパスフィルタを挿入しているため、スペクトルの両肩からさらに左右のスペクトルが削られるため、谷型の鋭いスペクトルが生成されている。このときの繰り返し周波数は 33 MHz である、出力は 1W のポンプパワーで約 80 mW であった。このときフォトディテクターとアナログオシロスコープでパルス列を見ていると、パルスのピーク値に幅があるように見えた。これはあまり安定的にモード同期がかかっておらず、パルスごとに出力が揺らいでいるためである。本研究では 1070 nm 以上の長波長領域でモード同期をかけることが目標なので、長波長で実現したモード同期のデータを示す。データは光スペクトルアナライザーで観測したものである。モード同期の結果、繰り返し周波数 33 MHz、波長 1068 nm を中心として 1056 nm と 1074 nm や 1056 nm と

1076 nm にピークを有するスペクトルが得られた。出力は全体で約 80 mW となっている。各ピークにおいてスペクトル幅は 2~3 nm である。このうち長波長側のピークの成分のみ狭線幅で取り出すことができれば長波長化した発振器として使用することができる。

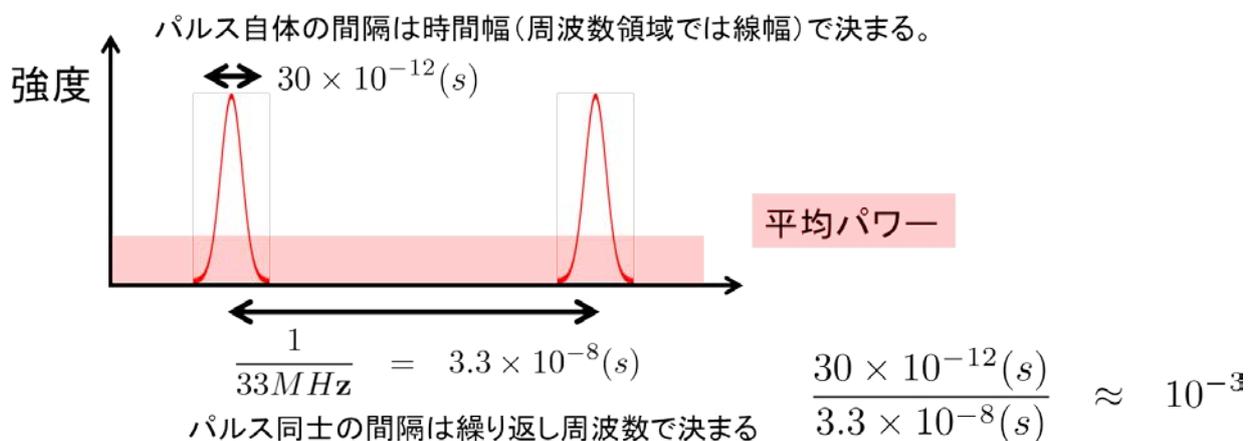


図 4.12 パルスの時間幅と繰り返し数によって決まる平均パワーとパルス尖頭値の関係。

なお、前節で述べたように、平均強度一定とすると繰り返し数が高いほどスペースチャージ現象が抑えられ、高エネルギー分解能になるが、繰り返し数が高い状態でレーザー発振させること自体が困難であり、本研究では繰り返し数と強度のバランスを踏まえて 33 MHz を採用した。図 4.12 に示すように、繰り返し数 33 MHz の時点で平均パワーに対してパルスの尖頭値が千倍程度大きいため、(実際に試してはいないが) 少なくとも 1074 nm 中心のパルスを 100 MHz 以上のレベルで発振させるのは現状では難しい印象を受ける。

4.2.2 レーザー光学系各部その 2 (線幅の狭窄化)

高分解能(波長帯域で表現すると狭線幅)光源を作製するにあたって、前節の発振器から出射された光に含まれる 2 つのピークのうち長波長成分のみを狭い線幅($\Delta\lambda$ が小さい状態で)で取り出す必要がある。アンプの際に種光のスペクトル幅が広い状態(パルス幅が短い状態)であると、1 パルス当りの強度が高くなってしまい、SPM が生じやすくなる。生じた SPM によりスペクトルが大きく広がってしまい、結果的に分解能が低下してしまう。これらの事態を避けるため、擬似 4-f 光学系(図 4.13 左側)によるスペクトルの狭窄化を行った。

発振器から出てきた赤外光

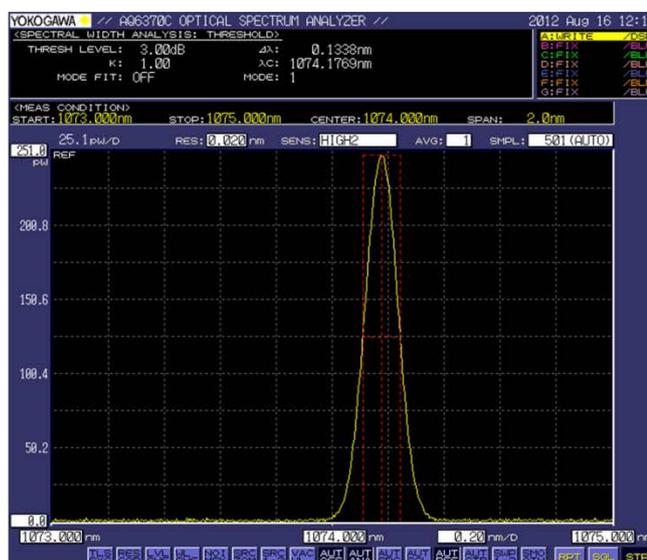
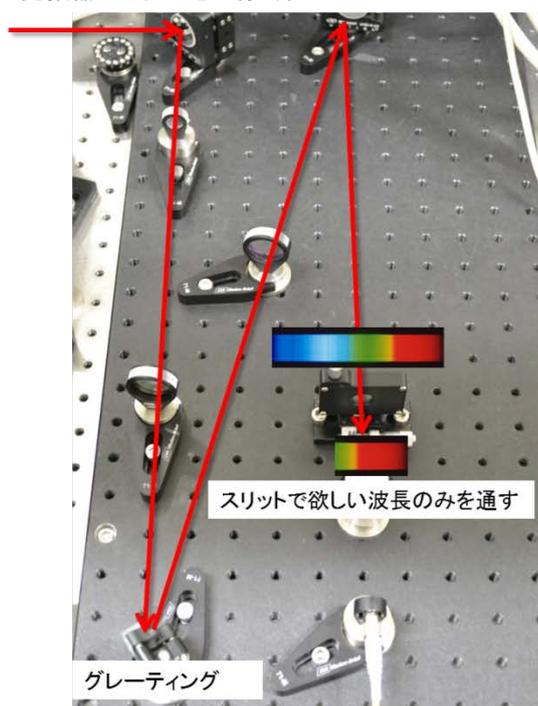


図 4.13 (左) 発振したパルス光を狭窄化した際に使用した擬似 $4-f$ 光学系の写真。

(右) ANDi 型発振器で発振したパルス光を $4-f$ 光学系で狭窄化した後のスペクトル。

$4-f$ 光学系とは、回折格子、レンズ、スリット、レンズ、回折格子の各素子が、レンズの焦点距離 f の間隔で置かれている光学系である。この光学系を用いることで、入射パルス光に含まれるスペクトル成分（周波数成分）をスリットの置かれている平面上（フーリエ面）の位置座標に空間的に分離することができ、スペクトル内にあった短波長成分と長波長成分を分離できる。

狭窄化の光学系は $4-f$ 光学系とほぼ同じ仕組みとなっており、ここでは擬似 $4-f$ 光学系と呼ぶ。最初の回折格子の前に 2 枚の平凸レンズを入れビーム径を拡げることで回折される光の径を大きくし、フーリエ面でのスポットサイズをより小さくしている。こうすることでフーリエ面でもよりスペクトルを細くフィルタリングできるようにした。1 枚目の回折格子以降は長波長と短波長の成分が空間的に分離されているので、短波長の成分はスリットによってカットし、長波長成分スリットを用いて長波長成分のみを $\Delta\lambda = 0.1 \text{ nm}$ 程度のスペクトル幅で取り出した（図 4.13 右側）。全体のスペクトルの内の長波長成分を取り出した上にスペクトル幅が約 $1/20$ となった分、強度もそれだけ減少しており、切り出し後のパワーは最大で 2 mW 程度となった。なお、線幅 $\Delta\lambda$ は以下の要素で決まり、光学

系の中の構成物を調整することで、線幅を制御することが可能である。

- ・ グレーティングに当たっているビーム径と強度
- ・ スリット上での色分散量とスリット幅
- ・ gaussian ビームを仮定した時にスリット上でどれだけ集光されているか
- ・ スリットの幅が回折限界以下になっていないかどうか
- ・ 各光学系の収差 (ただしこの要素が今回律速になっているとは考えづらい)

なお、基本波の赤外パルス光が $\Delta\lambda = 0.1 \text{ nm}$ の線幅を有する場合、後述の波長変換において7次高調波(= 8 eV)では線幅が 300 μeV 程度となり、sub meV を目標とする高エネルギー分解能光源の性能としては十分である。ただし、その場合には強度が足りなくなることが多く、フェルミ面のマッピング等、強度強度を優先して測定したい場合には、グレーティングに入る赤外パルス光のうちの一部を遮ることによって擬似 4-f 光学系を故意に最適解から外すことにより $\Delta\lambda$ の値を 0.2 – 0.4 nm 程度 (エネルギー分解能としては 600 μeV - 1.2 meV) まで悪化させて強度を稼ぐような使い方をするようになる。このようなエネルギー分解能の制御が可能となっていることも本レーザーの特色である。

4.2.3 レーザー光学系各部その3 (プリアンプ)

狭窄化したパルス光を Yb ドープファイバーを使った計3段のアンプで増幅し、後述の波長変換に耐えられる強度を得た。

実際に作製したモード同期 Yb ファイバーアンプのうち1段目および2段目の構成を図4.14に示す。

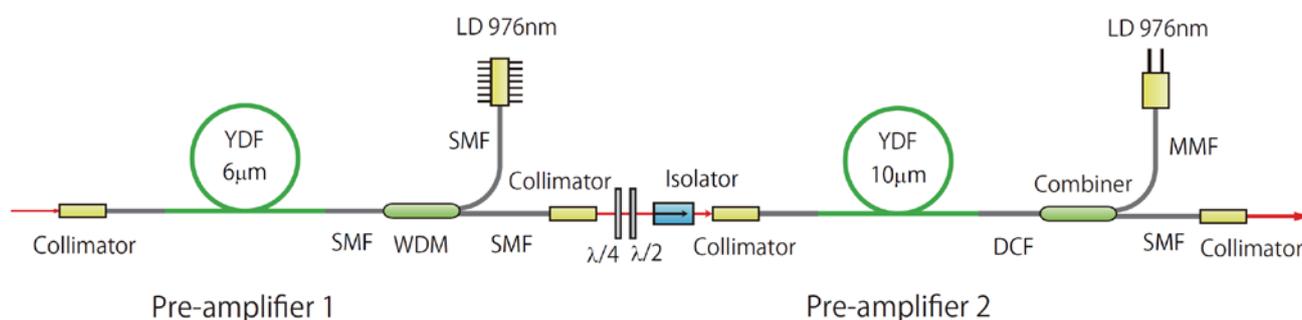


図 4.14 Yb ファイバーを使用したアンプの構成.

種光には前節の狭窄化後のパルス光を、励起光には 976 nm の LD を使用している。LD は最大 348mW 出力で、WDM を通過した後 Yb ファイバーを励起している。Yb ファイバーは当初、径が 4 μm、長さ 23 cm のものを使用していたが、励起光を強くしていくと増幅自然放出 (Amplified Spontaneous Emission : ASE) が発生してしまい、励起光パワーが最大となる前に増幅しなくなる結果となった。これは Yb ファイバーの長さが短いために、種光が充分増幅されていないことが原因と考えられる。さらに SPM によってスペクトル自体も広がってしまった。そこでまず、Yb ファイバーの長さを種光が充分増幅ができる長さ (40 cm) に変更したところ、ASE の発生を抑えることに成功し、増幅効率が上昇した。さらに Yb ファイバーの径を 6 μm にしたところスペクトル広がり
の要因となる SPM の発生も抑えることに成功した。以上のことから本研究では最も増幅効率が
高く、スペクトル幅の狭い結果を得た、径 6 μm、長さ 40 cm の時のアンプを採用した。アンプにより増幅された種光はコリメーターにより大気中に出射されるが、種光の強度が弱いことや、波長が長いなどが原因で一度の増幅では十分な強度が得られない。そこで、出射された光を再びアンプへと入射し、再度アンプするダブルパス増幅器の作製を試みた。出射光反射の際は、ミラーではなく回折格子を用いることで ASE をカットしてから、再びアンプへと入射させている。このときの回折格子の配置はリトロ配置である。また、アンプ内での偏光の回転などを考慮するため、アンプの直前に 1/2 波長板と 1/4 波長板を置くことで、回折効率と増幅効率が最も良い偏光に調整している。

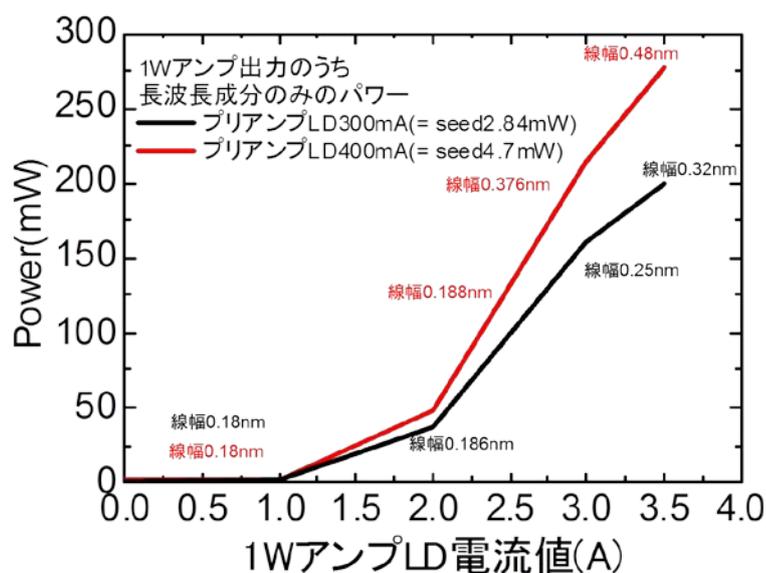


図 4.15 Yb ファイバーを使用した最初の 2 段のアンプ後に測定した中心波長 1074 nm 成分のパワーと線幅がアンプの LD 電流値に対してどの程度伸びるかを表すグラフ..

ダブルパス増幅器を通過した光はコリメーターにより入射光と同じ光路で大気中へ出射され、PBSにより取り出している。この戻り光などが発振器に戻ると発振器の故障の原因となるため、アンプの前にはアイソレータを挿入し、戻り光を防いでいる。アイソレータは各プリアンプ後にも設置され、図 4.15 のように 2 段の増幅を経て最終的に 300 mW 程度まで増幅された。

4.2.4 レーザー光学系各部その 4 (パワーアンプ)

パワーアンプではプリアンプで得られた 100 mW 程度の seed 光を 10 W 程度まで増幅する。そのため、用いるファイバーは、より断面積が大きく非線形効果が少ないものを用いなければならない。したがって、ここではコア径 40 μm (モードフィールド径 30 μm)、コアのモードフィールド断面積 650 μm^2 のダブルクラッドファイバーを用いた。コア径が大きいにも関わらずシングルモード伝播させるために、このファイバーはフォトニック結晶ファイバーとなっている。さらに基本モードと高次モードの曲げ損失の違いを利用し、ファイバーを 30 cm 程度の曲率半径に曲げることで、より高次モードを抑制することが出来る。

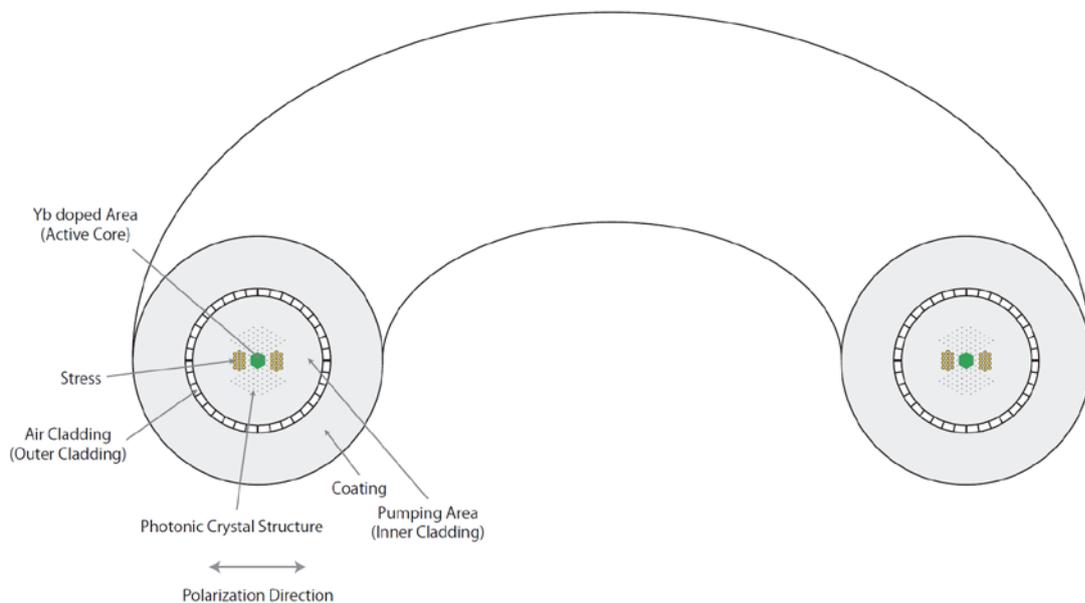


図 4.16 Yb ダブルクラッドフォトニック結晶ファイバーの断面と曲げ方向、偏光方向のイメージ図

その結果、スペックとして M^2 (集光した時に回折限界の集光径に対する実際の集光径の比) が 1.3 以下であることを保証している。また、このファイバーはあらかじめ応力材を入れて応力分布を与えることで複屈折性を持たせ、偏光保持ファイバーとして働く。曲げの向きによってロスが大きさが変わり、複屈折材の方向を曲げの方向にするともっとも効率よく増幅出来ることが知られている。また、入射ビームの偏光方向は、曲げている平面と平行な方向がもっとも増幅効率がいいことがわかっている。この方向に曲げるためには、あらかじめ光を入射し、出射側の像をレンズで拡大投影する。このとき、応力材が見えるので、現在ファイバーがどの向きに置かれているか分かり、曲げの方向が分かる。今回はファイバーの長さを 1.2 m とした。このファイバーの断面のイメージ図と曲げ方向、偏光方向を示した図を図 4.16 に示す。

このファイバーは太すぎてプリアンプ 2 段のように融着することができず、他のファイバー光学素子(WDM など) と一緒に使うことはできない。従って、励起光の入射はレンズを用いて入射する必要がある。用いた LD はマルチモードファイバーに出力がカップリングされており、このファイバーの直径は 400 μm 、N.A. は 0.22 である。一方ゲインファイバーの内側のクラッドの直径は 200 μm 、N.A. は 0.55 であり、マルチモードの励起光がカップリングしやすいように大きなクラッド径と N.A. になっている。ここでは、 $f = 11 \text{ mm}$ の非球面レンズと $f = 4.6 \text{ mm}$ の非球面レンズで縮小光学系を組み、LD の光をダブルクラッドファイバーにカップリングさせた。また、後方励起の系にしているため、増幅光が LD に戻らないようにシグナルは透過、励起光は反射するダイクロイックミラーを 2 枚用いて、アライメントしている。また、入射側はコアの N.A. が 0.03 と小さいため、励起側ほど強く絞らない方がいい。いくつかの入射レンズを試した結果、今回の入射ビームに対しては $f = 20 \text{ mm}$ が最適だったのでこれを用いた。パワーアンプの構成の図を図 4.17 に示す。

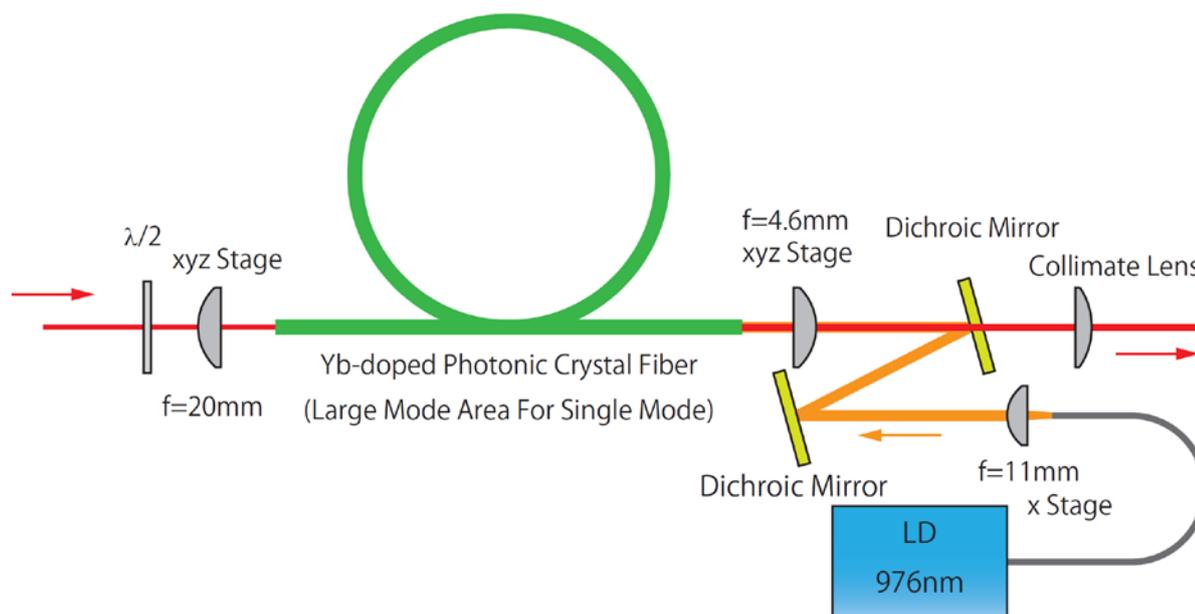


図 4.17 Yb ダブルクラッドフォトニック結晶ファイバーを使用したパワーアンプの構成.

最終的にこのアンプではパワーを 12 W 程度までアンプできた (図 4.18)。ただし、seed 光の中心波長が 1074 nm と長波長であることから、1030 nm のような標準的な波長に比べると増幅は圧倒的に効率が悪く、アンプ後のスペクトルの線幅が悪化したり、スペクトル形状がガウシアン形状から変化してしまったところが励起の限界である。図 4.18 を見る限り、LD 電流値 40 A でも LD 電流値に対するパワーの伸びは止まっていないが、今回の場合には 40 A 以上ではスペクトルの形状が汚くなり始めることが確認されたため (図 4.19)、LD 電流値は 40 A で留めている。なお、seed 光の増幅以外に ASE の増幅も起こる。ASE 成分が後述の通り非線形光学結晶の端面に当たり、一部が反射してこのパワーアンプまで戻ってパワーアンプにおける増幅が不安定になるという現象も確認されたため、ハイパワー用のアイソレータをパワーアンプ直後に入れた結果、長期時間安定性が劇的に改善した。

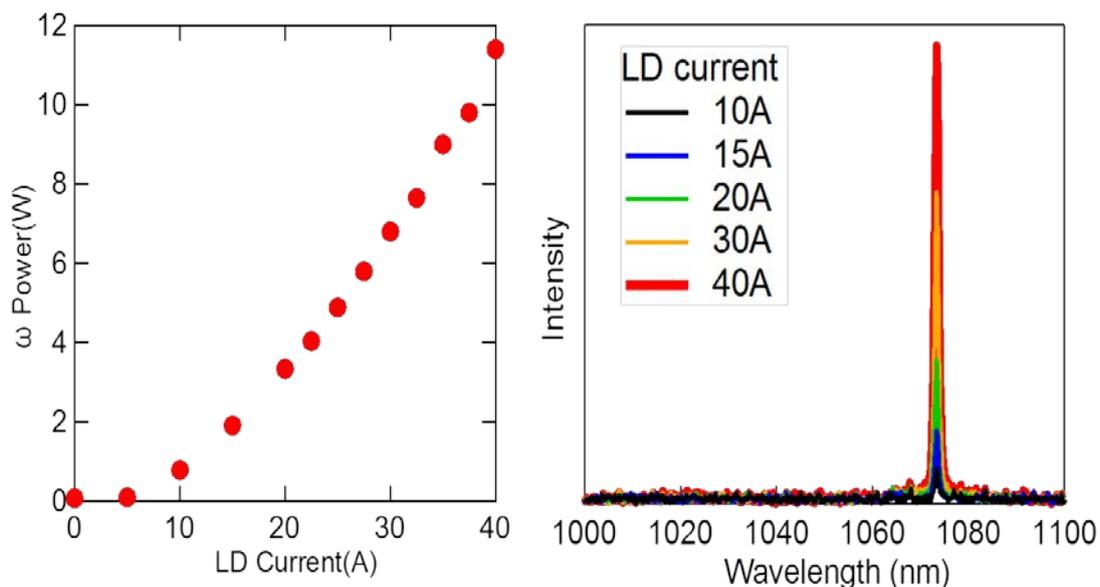


図4.18 (左) Ybファイバーを使用したパワーアンプ後に測定した中心波長 1074 nm 成分(基本波 ω) のパワーと、LD 電流値の関係。測定時には(右)のように、必要としている中心波長 1074 nm 成分のみが育っていることも確認している。

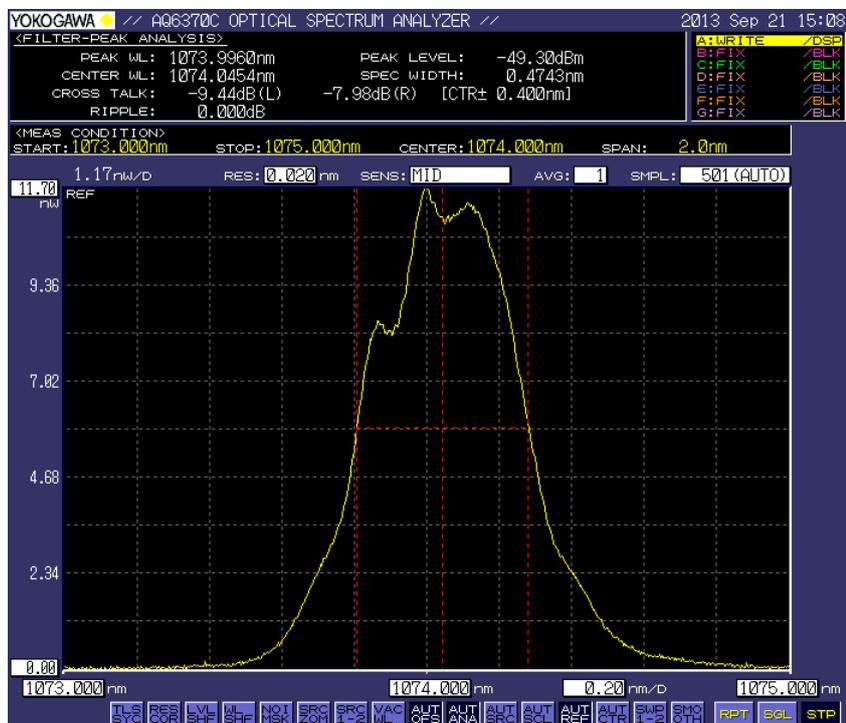


図4.19 パワーアンプ後のスペクトル形状が悪化し、Gaussian ビームではなくなってしまった時の様子(パワーアンプの LD 電流値 42.5A, LD 本体温度 35 °C, 線幅 0.45 nm).

4.2.5 レーザー光学系各部その5 (赤外光から可視光への波長変換)

パワーアンプで 1074 nm 成分の基本波 ($= \omega$) を 12 W 程度まで増幅した後は、8 eV ($= 153$ nm) 光発生に向けて波長変換(高次高調波発生)していく。本研究での波長変換は全部で4段あるが、この節では非線形光学結晶 LiB_3O_5 (略称 LBO) を用いて赤外光から可視光へ波長変換する過程を説明する。

図 4.20 に LBO を用いた 2 段の波長変換の模式図を示す。

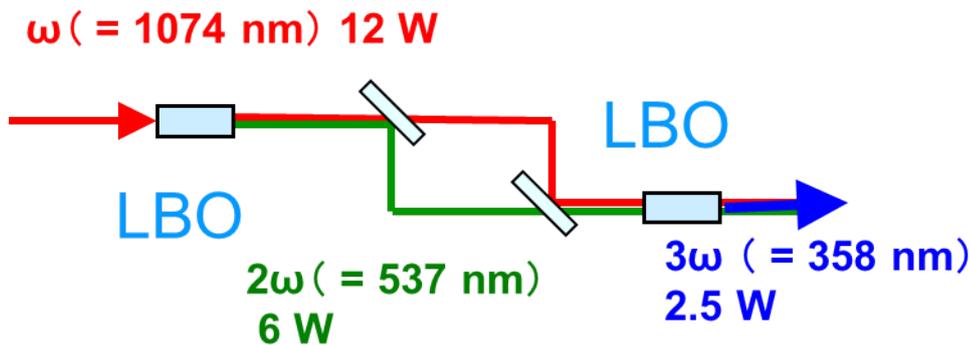


図 4.20 非線形光学結晶 LBO による 2 倍波(2ω)および 3 倍波(3ω)発生概念図

この波長帯における高効率な非線形変換には LBO の他にも $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (以下、BBO と略) が存在する。両者の特徴を以下に述べる。

1. BBO 結晶の特長としては、有効非線形定数 2.0 pm/V 程度と高い、 410 nm から

3500 nm まで可能な位相整合角、 190 nm から 3500 nm までの広い透過性波長域、 1064 nm で 100 ps のパルス幅に対して 10 GW/cm² の高ダメージ閾値、高い光学的均一性、約 55 °C の広い温度バンド幅等が挙げられる。また、比較的安価である。他方、BBO は許容角が小さくウォークオフが大きいため発生光のビームが歪みやすく、BBO で高い変換効率を得るにはレーザーのビーム質が十分に良い(ビーム拡がり角が小さくモード状態が良い等) 必要がある。今回のパワーアンプでは $F = 25$ mm の単焦点レンズを使用していることもあり、この点で BBO は LBO に比べてやや不利である。

2. LBO 有効非線形定数は BBO の半分程度と低いですが、LBO 結晶の非臨界位相整合(NCPM)はウォークオフがないこと非常に広い許容角を持っていること、そして最大有効係数であること等で特長づけられ、高い変換効率を誇る。他にも 160 nm-2600 nm までの広い波長域での透過性を持ち、BBO と同レベルの高い光学均一性と高いダメージ閾値を有する。そこで、パワーアンプ後のビーム径や拡がり角を考慮し、今回は波長変換に LBO を選択した。(なお LBO 使用時には湿度を低くする必要がある)

1 段目の波長変換では、断面 5 mm 角、長さ 20 mm の LBO 結晶 (type I) を用い、温度位相整合を取り、 ω (12 W 程度)から 2ω (6 W 程度)を得た。変換の最大効率は 50%程度である。

続いて 3 倍波を発生させるため、LBO 結晶(type II) を用いた。1 個目の LBO から発生した 2 倍波と波長変換に用いた基本波の透過光を、2 つ目の LBO に入れることで和周波を取り

($\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$)、3 倍波を発生させる。1 個目の LBO 結晶後、基本波(= 1074 nm)と 2 倍波(= 537 nm)のビームが広がってしまうため、両者を平行光に戻す必要があるが、その際両者の波長差がかなりあるため、色収差を考慮してレンズではなく凹面鏡を使用している。凹面鏡の後は、両者をそれぞれの波長帯域に合った平凸レンズで LBO 結晶位置で集光している。和周波を取る際には、 ω と 2ω という 2 種類のビームが空間的に結晶位置で一致するだけでなく、時間軸に対してパルスが重ならなければならない。今回の条件では、繰り返し数 33 MHz、パルスの時間幅が 30 ps なので、 ω と 2ω のパルスを 2 個目の LBO 結晶位置で重ねるためには両者のビームパスの総距離が 1 cm 以内の精度で合っている必要がある。パルスの重なりを最適化するため、本研究では基本波を跳ねるミラーに高精度のディレイステージを付け、10 μm 以内の精度でビームパスが合うようにしている。

なお、開発当初は長さ 10 mm の角度位相整合用の LBO 結晶を用いていたが、長期的な出力が安定しないため、長さ 30 mm の温度位相整合用の結晶に切り替えたところ、強度が 600 mW \rightarrow 2.5 W と大幅に改善し、図 4.21 に示すように基本波に対する 3 倍波の最大変換効率は 21%だった。図 4.21 を見る限りでは基本波に対して 3 倍波の強度は飽和していないため、結晶中に熱的な損失が入ってい

るとは考えづらい。将来的に基本波の出力改善が実現したい場合には、3倍波の出力もまだ上昇する余地があると考えられる。

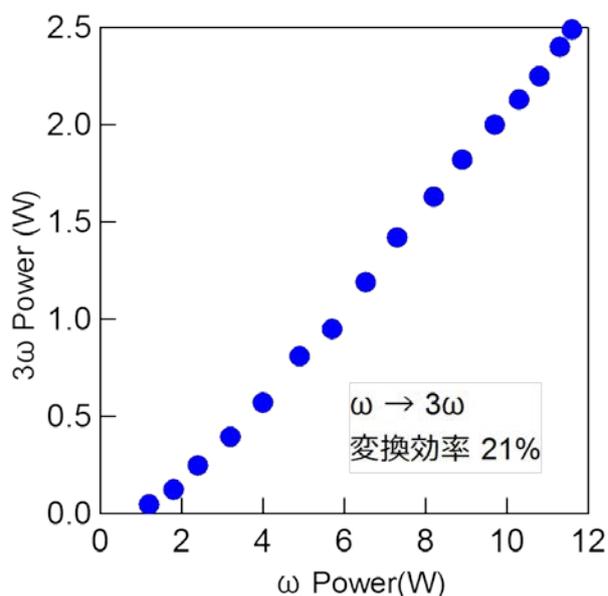


図 4.21 基本波 ω (= 1074 nm)に対する基本波 3ω (= 358 nm)の変換効率.

なお、3倍波の強度安定性については、当初2段目のLBO結晶を角度位相整合で和周波を取っていた際には数時間で 3ω パワーが2割ほど落ちてしまっていたが、LBO結晶を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下の精度で温度調整しながら使用すると（基本波、2倍波がLBO結晶に入射されると 0.2°C 程度結晶温度が上昇するため、温度調整はフィードバック回路を組んで制御しなければならない）、長期的に出力が安定し、数日経過後も数%程度の減衰しか見られなかった。ARPES実験ではその性質上、ビーム品質よりも強度の長期安定性が優先されるため、長期安定性を獲得できたことは重要であった。

4.2.6 レーザー光学系各部その6（可視光から真空紫外光への波長変換）

前節でLBO結晶を2つ使用した波長変換により、3倍波(= 358 nm)を2.5W取ることができた。その後は非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)を2個用いて6倍波(= 177 nm)および7倍波(= 153 nm)の発生を行う。現在市販されている非線形光学結晶では、BBOによる205 nm(= 6 eV程度)が高次高調波発生の最短波長であり、それより短波長の波長変換をするには中国科学院Chenグループが

ら提供された KBBF を用いる。図 4.7 に示した通り、KBBF では 153 nm 付近まで透過可能なことが分かっている。本研究では必要な光の波長が 153 nm (= 8.1eV) 程度であり、1074 nm に対する 7 倍波の発生に当たる。これが可能かどうかの検証も含めて本研究が行われた。KBBF は現在の技術では結晶成長が難しく 1 mm 程度の厚みの物しか得られず、KBBF 結晶単独では位相整合条件を満たす角度が存在しなくなってしまうため、図 4.22 のように CaF₂ をプリズムとしてオプティカルコンタクトを取った物を使用した。

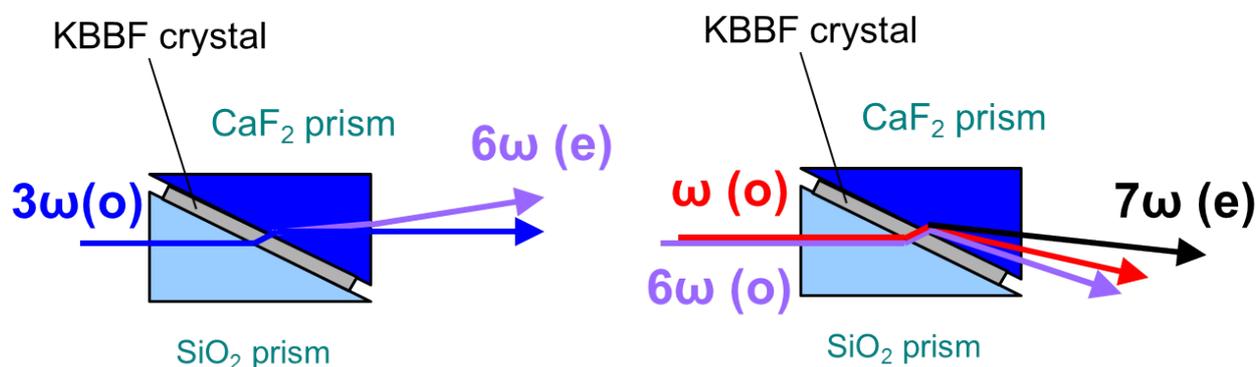


図 4.22 KBBF とプリズムの関係。両側をプリズムで挟むことにより薄い KBBF 結晶でも位相整合が取れるようになる。KBBF による 6 倍波(= 177 nm) および 7 倍波(= 153 nm) の発生の概念図。常光を o, 異常光を e で表示。

本来は両側が CaF₂ のプリズムでサンドするのが理想であるが、実験当初は提供された結晶を CaF₂ と SiO₂ で挟んだ物を使用していた。この結晶とプリズムのセットを用い、図 4.22 のように 177 nm および 153 nm の発生に成功した。この際、常光の 3 倍波に対して異常光の 6 倍波が発生する。(光学定盤に対して 3 倍波が垂直偏光、6 倍波が水平偏光である。) さらに、常光(垂直偏光) の基本波 および 6 倍波から異常光(水平偏光) の 7 倍波を取り出す。6 倍波は、1 個目の KBBF 後で異常光になるが、2 個目の KBBF で位相整合を取るには常光にしなければならない。そのため、図 4.23 に示したセットアップのように、1 個目と 2 個めの KBBF の間に波長板が入れてある。

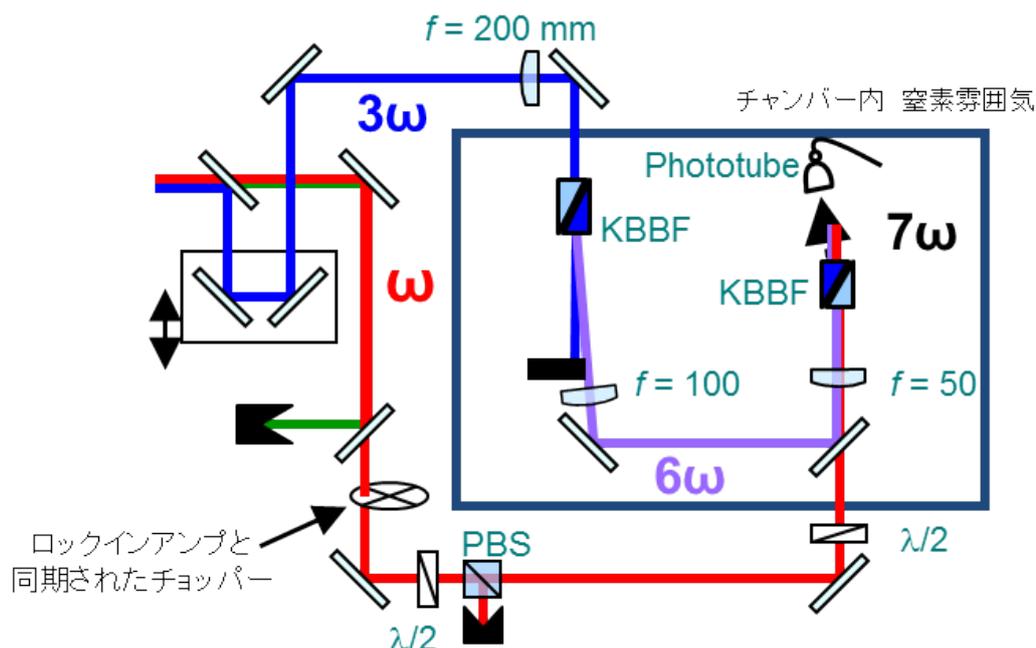


図 4.23 光学系開発当初の KBBF 結晶周辺の波長変換の関係図. 当時の最高パワーは 25 nW.

また、3 倍波の光路長を調整できるように並進ステージを取り付けている。

真空紫外では真空中でのアラインメントを行うのが普通だが、今回は真空中で 7 倍波を発生させることが出来なかったため、窒素雰囲気中で実験を行った。窒素をフローする量を増加すると 7 倍波のパワーも上がることも確認された。

7 倍波の検出は光電管で行った。光電管は、今回のような短波長かつ微弱な光に対しても感度が良く、赤外領域にはほぼ感度がないために基本波を誤って計測してしまう心配がなく、感光面も比較的大きいため、条件に適した検出器であるが、177 nm の 6 倍波も同時に検出してしまう。そこで、光電管の直前には 6 倍波に対して透過率が 1 %、7 倍波に対して透過率が 50 % のバンドパスフィルターを 2 枚置くことで対処した。また、基本波のパスの途中にチョッパーを導入し、光電管の出力をチョッパーの周波数の成分のみ（本研究では 60 Hz に設定）ロックインアンプで増幅することで、nW レベルの微弱な 7 倍波の検出が可能となった。検出した強度は 6 倍波の最大値が 1.5 mW、7 倍波の最大値が 25 nW 程度であった。6 倍波と 7 倍波の波長が近いので、光電管で誤って 6 倍波を測っている可能性も考えられるため、図 4.24 のように 7 倍波 (= 8 eV) を基本波の強度・偏光に対してプロットし、測定している光のエネルギーは 8 eV と保証した。

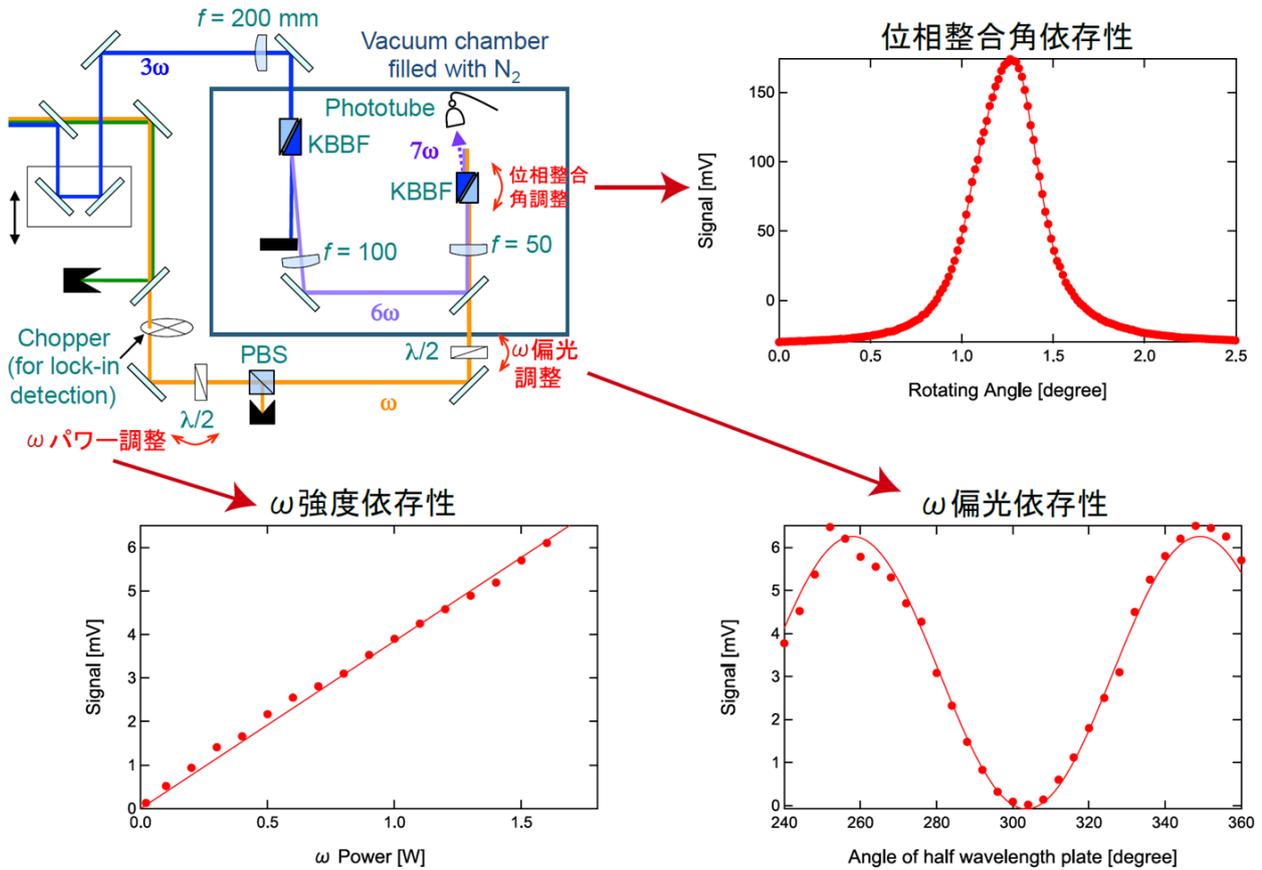


図 4.24 KBBF での位相整合角依存性と基本波に対する 7 倍波(= 8 eV)の強度・偏光依存性。

4.3 レーザーの移設 および 強度改善、安定性改善

前節で 8 eV 光の発生手法を説明したが、開発当初 [7] は強度が 1 nW 程度であり、ARPES で高エネルギー分解能測定をする際には、強度が足りない状況であった。ARPES で鉄系超伝導体 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ (K オーバードープ領域) における 1 meV 前後の小さい超伝導ギャップの異方性を精査するには、少なくとも 1 μ W 程度の強度が必要と思われたため、前節の状態のままでは、光電子分光は出来ても高分解能 ARPES に適した光源とは言えなかった。そこで、8 eV 光が出た後、レーザー本体を東京大学物性研究所 小林研究室の実験室から同じく物性研究所 辛研究室 極低温高エネルギー分解能 ARPES 装置の実験室に移設し、その際に強度の改善を目指して光学系を再構築した。その結果、強度が約 2 万倍に改善されたので、この節で説明する。

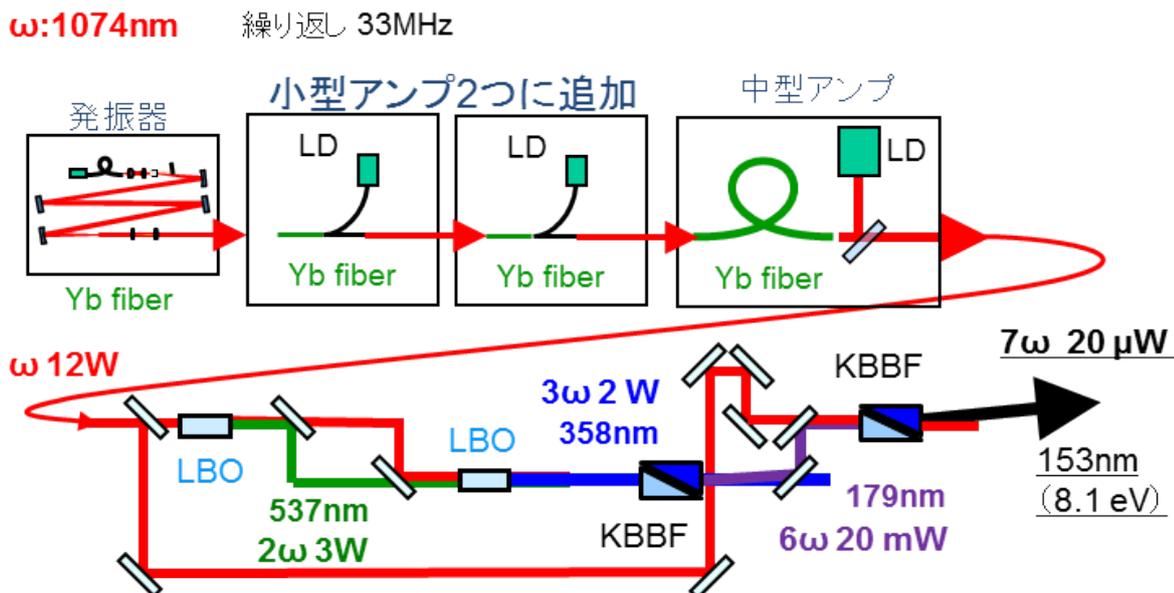


図 4.25 辛研 実験室に移設後のレーザー光学系の模式図.開発当初のセットアップとは、基本波をどこで分岐するかで違いがある。

図 4.25 は辛研 実験室にレーザーを移設した後の光学系の模式図である。開発当初のセットアップでは、LBO 結晶後に基本波と 3 倍波を分岐してから KBBF 結晶で和集波を取っていたが、ここでは基本波をパワーアンプ(図中の中型アンプ)直後で分岐し、KBBF に入射する基本波のビーム品質を向上している。ただしこの手法では、LBO や KBBF 1 個目に入射する基本波の強度が落ちるため、注意が必要である(基本波の分岐をどの程度にするかは図 4.25 のように波長板を用いて最適化している)。

光学系を再構築した際には、戻り光による強度の不安定化を抑えるために、各所にアイソレーターを設置した。アイソレーターを入れることで強度が 1 割程度減少する上に、その後の光学パスがズレる等の欠点もあるが、アイソレーターを入れることで強度の安定性は劇的に向上したため、アイソレーターは必須となった。さらに、図 4.26 のように波長変換部分の調整機構を改変し、基本波の KBBF への入射ミラー 2 枚を出来るだけ KBBF に近づけ、並進ステージについてもコンパクト化することで、微調整等の操作性が向上した。

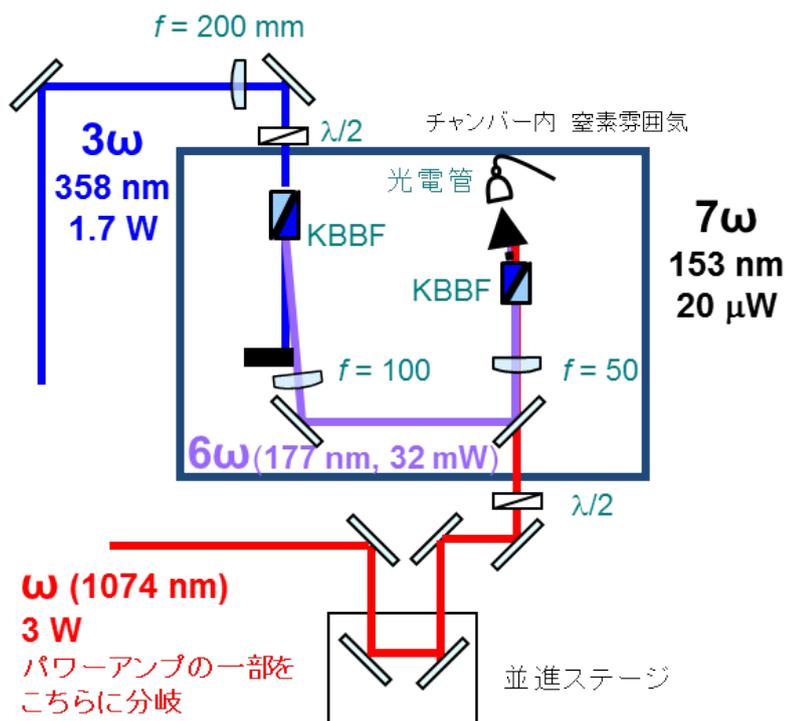


図 4.26 改良後の KBBF 結晶周辺の波長変換の関係図. 最高パワーは 20 μW .

強度が上がったことで光电管の電圧の値をデジタルボルトメーターで直接読むことが出来るようになり、ロックインアンプは不要となった。基本波の光路長を調整できるように並進ステージを取り付けている。

パワーアンプ後で分岐した基本波をどの程度の割合で LBO に入射するかはパワーアンプ直後に設置された PBS とその手前の波長板で決定し、LBO に入射した基本波の残りが KBBF2 個目に直接入ることになる。ARPES 実験中は、パワーアンプ後の基本波 12 W のうち 9 W を LBO へ、残りの 3 W を KBBF2 個目へ入射するのが 8 eV 強度の最適値であることが分かった。

他にも、発振器やアンプを新しく作り直し、Yb ドープ・ファイバーのコア径や長さを最適化することや、LBO 結晶の温度調整機構をより正確に行えるようにすることで、安定性が改善した。

ただし、最終的に強度向上に最も貢献したのが、Chen グループが新しく作製した KBBF の改良である。開発当初と比べ、より良質かつプリズムを 2 箇所とも CaF_2 にすることにより、強度が大幅に向上した（ただし強度の時間安定性に関しては、旧結晶と新結晶で劇的な違いは見られなかった）。図

4.27 に両者の違いを示す。結晶での変換効率が 0.23% だった上に、パワーアンプや LBO といった KBBF 以前の光学系での強度が弱かった当初では、3 倍波最大 0.7 W に対して 6 倍波が 1.6 W しか出ていなかった。その一方、レーザー改良後は 3 倍波が 2 W 程度まで出るようになり、KBBF 後では 6 倍波が 32 mW まで発生するようになった。変換効率も 1.6% と一桁向上した。

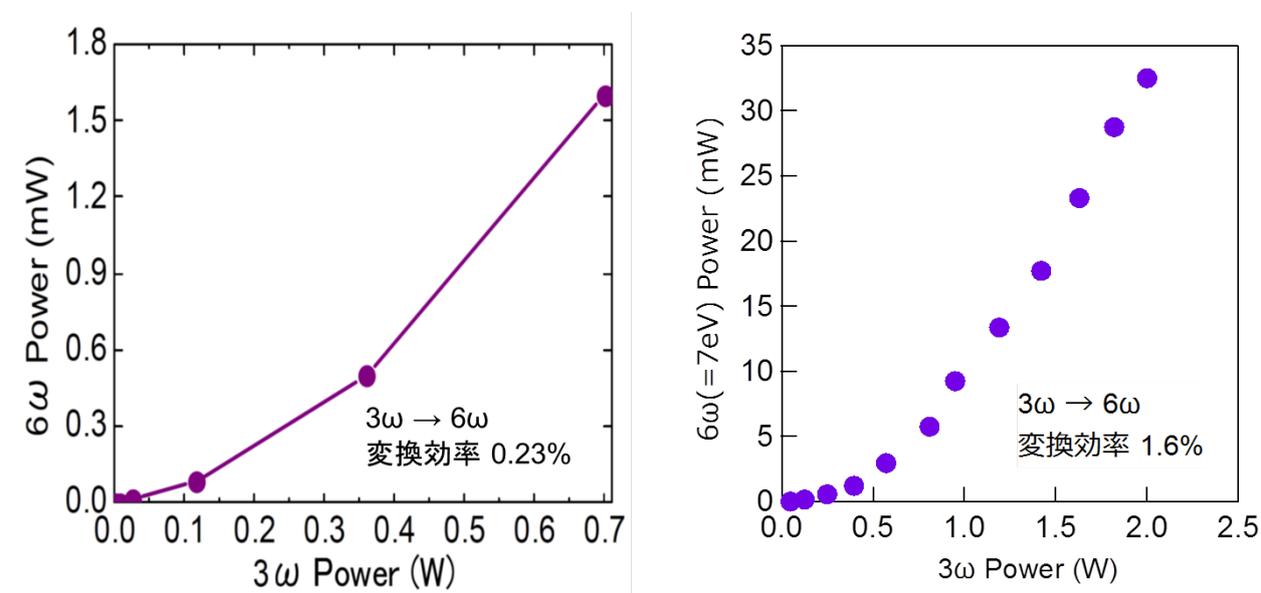


図 4.27 KBBF 結晶による 3 倍波 → 6 倍波の波長変換効率.

(左) 開発当初使用していた旧 KBBF 結晶, (右) 移設後に使用した新 KBBF 結晶

以上のように KBBF 1 段目だけでも新旧の結晶の品質差が変換効率に大幅に影響を与えているが、KBBF 2 段目の結晶も高品質な物に交換することで、8 eV 光の強度がさらに大きく向上した。図 4.28 (左) は 2 段目の KBBF 結晶を良質な物に交換した後の、 $\omega + 6\omega \rightarrow 7\omega$ の波長変換効率を表しており、図 4.28 (右) は $7\omega (= 8 \text{ eV})$ の強度の時間安定性. 1 時間経過後もほぼ一定値を保つことが保証された。レーザー開発当初に 1 nW 程度だったため、最終的に強度は 2 万倍に向上したことになる。時間安定性については、最も効果があったのは温度調整機構の改良だったので、アンプの LD や LBO 結晶だけでなく、未だ行っていない KBBF 結晶の温度調整機構を取り付ければさらに長期安定性が増す可能性が高い。

なお、KBBFに2W以上の高強度パルス光を入れており、結晶にダメージが入る可能性が懸念されるため、KBBF結晶1個目にどの程度のパルス強度の3倍波が入っているのか以下のように試算した。

閾値は集光ビーム径 d や、周波数 f 、レンズへの入射ビーム径 D 等の関係で決まる。

本研究では 3ω は $F=200\text{ mm}$ で絞ってLBO結晶に入れており、レンズ集光前の位置で肉眼で確認した際の実測ビーム径は直径 $D=1.5\text{ mm}$ だったため、集光ビーム径 d は 116 mm と見積もった。

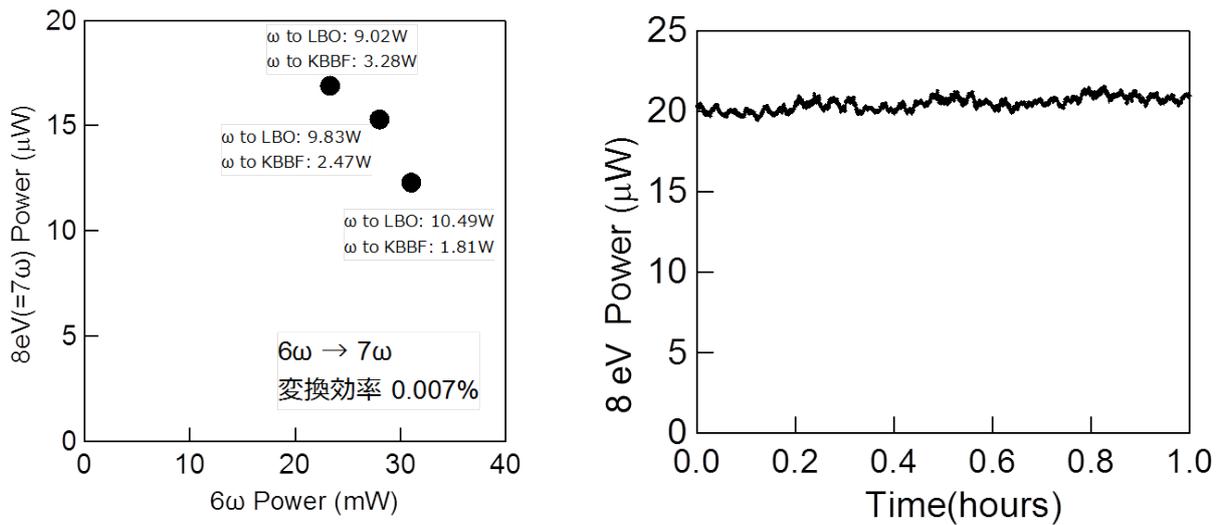


図4.28 2段目のKBBF結晶(良質な新結晶)による $\omega + 6\omega \rightarrow 7\omega$ の波長変換効率.

(左) $6\omega (= 7\text{ eV})$ に対する $7\omega (= 8\text{ eV})$ の変換効率. ω をパワーアンプ後に分岐させてからLBO結晶に入射するため、いろいろな組み合わせを試した.

(右) $7\omega (= 8\text{ eV})$ の強度の時間安定性. 1時間経過後もほぼ一定値を保っている.

$$d = 2.44 * f \frac{\lambda}{D} = 2.44 * 200(\text{mm}) * \frac{358(\text{nm})}{1.5(\text{mm})} = 116(\mu\text{m})$$

3倍波のKBBFへの入射は2W、パルスの時間は場が10ps程度、繰り返し数が33MHzだということを踏まえると、KBBFへの入射パルス強度は約 50 MW/cm^2 程度と考えられる。KBBF結晶のダメージ閾値には結晶ごとによりかなり固体差があることが知られているが、旧版のKBBF結晶と同程度の品質のKBBF結晶では 50 MW/cm^2 程度からダメージが入り始めるという報告があることと、今回使

用した新しい結晶の質が旧版を変換効率で一桁以上上回ることを合わせ、 50 MW/cm^2 のパルス強度でも運用可能だと判断した。将来的に基本波のアンプの向上、LBO 結晶での3倍波の変換効率が上がり、KBBF にこれ以上のパワーを入れることが可能となった場合は、KBBF 結晶のダメージの可能性を考え、パルスの高繰り返し化を行う必要があると予想される。

以上のように、レーザー光学系の各所を改善し、特に KBBF 結晶の質が大幅に向上したことによって 8 eV 光の強度が向上したが、その過程で KBBF 結晶の冷却や基本波のさらなる長波長化も行ったが、いずれも有効ではなかった。その内容を以下で簡単に紹介する。

KBBF 結晶の冷却については、urbach 則 [9]による urbach tail を利用し、KBBF を冷却してそのバンドギャップを大きくすることで、 153 nm の変換効率と結晶透過率を上げることを試みた。これにより結晶を $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ まで数時間かけてゆっくりと冷却することが可能となった。しかし、温度変化によって KBBF とプリズムの熱膨張率の違いが生じ、結晶に力学的ストレスがかかって結晶にヒビが入ってしまい、最終的に結晶の交換をせざるを得なくなったため、冷却実験は中止した。結晶の冷却実験が失敗したため、結晶の状態を変えずに入射する光の波長を若干長波長化し、KBBF の吸収端を脱出しようとする試みも行った。その際、発振器内部のバンドパスフィルターの中心波長を 1064 nm から 1081 nm の物に変更することで、基本波の発振波長を 1074 nm から 1083 nm に長波長化することができた。長波長化したことで、より発振自体が難しいこともあり、この波長は ANDi type のオシレーターの発振波長としては最高値である。その後、オシレーター以降の下流側をすべて長波長化したことによるアラインメントのズレを修正し、7倍波(この基本波の場合、7倍波は 153.4 nm になる)を発生させた。結果、7倍波のパワーは長波長化する前とほとんど変わらなかったため、7倍波は 1 nm 程度の変化ではなく数 nm の長波長化をしないと KBBF の透過率が改善されないだろうことを示唆する結果となった。発振器で 1081 nm 以上の長波長成分を発振させることは難しい上に、長波長化によって得られる励起エネルギーが落ちてしまい ARPES 実験にも不利になることを踏まえ、この実験も冷却実験と同様に中止した。

4.4 8 eV 光の観測技術向上およびビームライン構築

前節で 8 eV 光の強度が 20 μW まで向上したことによって 8 eV 光を蛍光を介して肉眼で確認できるようになった。この事実を利用し、完成したレーザー光学系と ARPES 用の高真空チャンバーを接続し、ARPES 可能とした。その内容についてこの節で説明する。

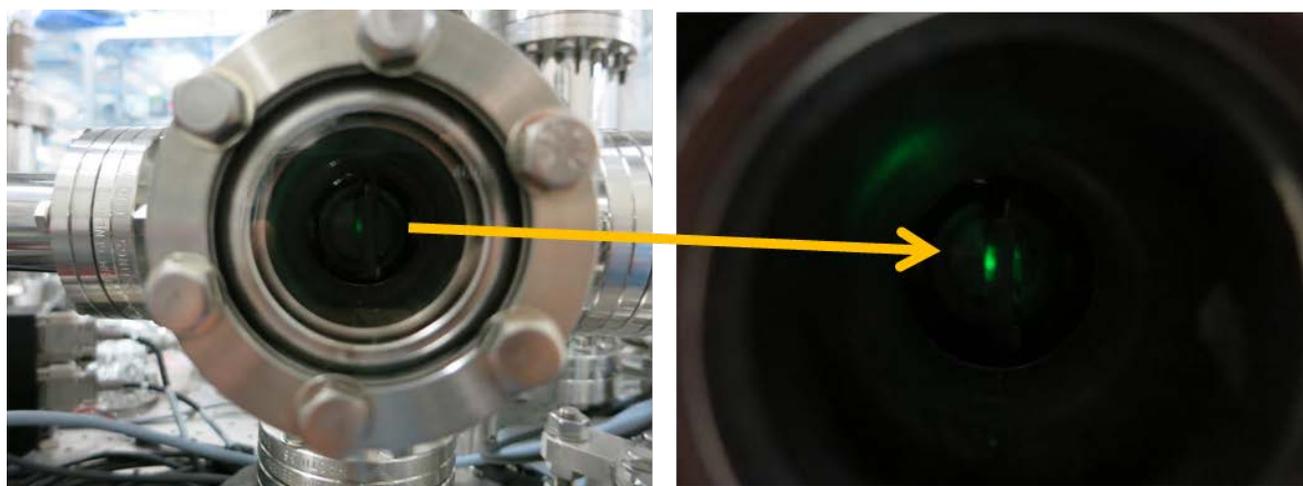


図 4.29 ロシア製 CRT によって確認された 8 eV 光の蛍光. 照明を付けた室内においても明瞭に蛍光が観測されている.

開発当初 1 nW 程度しか強度が出ていなかった際には光電管で拾った微弱な信号をロックインアンプで増幅することでようやく観測していたが、強度が 50 nW 程度になって以降は蛍光板に 8 eV 光を当てることで肉眼で確認できるようになった。レーザー光学系と ARPES 用のチャンバーが 6 m 程離れており、この間を結ばねばならなかったが、既出の光電管ではパワーは測れるもののビーム径までは測定できない。ビームラインを構築する上で各所でのビーム径を計測することは必須なため、微弱な 8 eV 光を明確に捉えられる蛍光板や蛍光剤を探して複数種類試した結果、ロシア製の受像管：CRT (Cathode Ray Tube) が最も効率良く 153 nm に反応することが分かり、これを採用した（他にも市販のプラズマテレビの受像管を使用するとさらに発光効率が上がる可能性があるが、現状では試していない）。なお、このロシア製 CRT は 60 eV 等のより高エネルギーな光に対しては感度が悪いため、どの波長帯についても万能というわけではないことに注意が必要である。

ビームライン構築にあたっては、8 eV (= 153 nm)光が酸素に吸収されやすいことに注意すべきである。図 4.30 は、各気体における吸収断面積の関係と、酸素濃度に対する 8 eV の透過率の関係であり、8 eV 光は特に酸素に吸収されやすく、今回のように距離の長いビームラインを作ろうとした時には窒素雰囲気下や低真空は適さないことが分かる。そのため、ビームラインにはスクロールポンプおよびターボポンプを使い、 1×10^{-6} Torr 程度の真空度を保った。

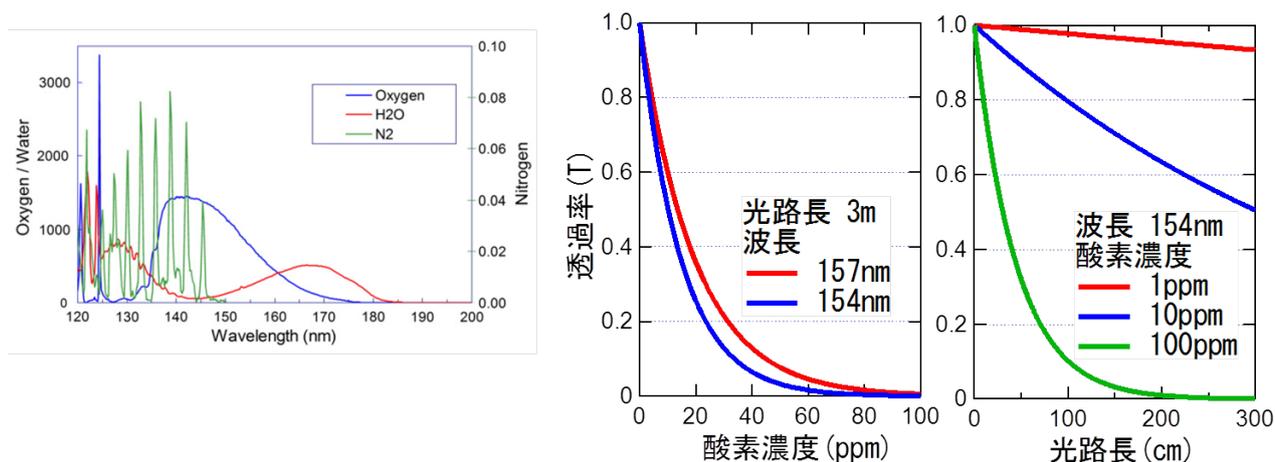


図 4.30 (左) 各気体の吸収断面積の波長依存性 [10].

(中)(右) [10]を元に計算した光路長、酸素濃度に対する 8eV 光の透過率.

ビームラインを構築するにあたって、気体による 8 eV 光の吸収の他にも、ビーム径の広がりについても考慮しなければならない。先ほど図 4.26 で示したように、波長変換の効率を上げるために、KBBF 結晶手前で $F = 50 \text{ mm}$ という単焦点レンズを使用して基本波と 6 倍波を集光している。そのため、発生した 8 eV 光の Divergence は大きく、レンズを使って平行光線に戻してやらねば、ビーム径が大きくなりすぎて蛍光板で目視が不可能となってしまう。特に今回はビームラインの距離が長かったため、KBBF 結晶後に設置するレンズを精度良く安定して固定する必要があり、図 4.31 のような機構を組んだ。

耐荷重性・安定性の高いステージ(神津精機製)
で、レンズをチャンバーの外側から固定

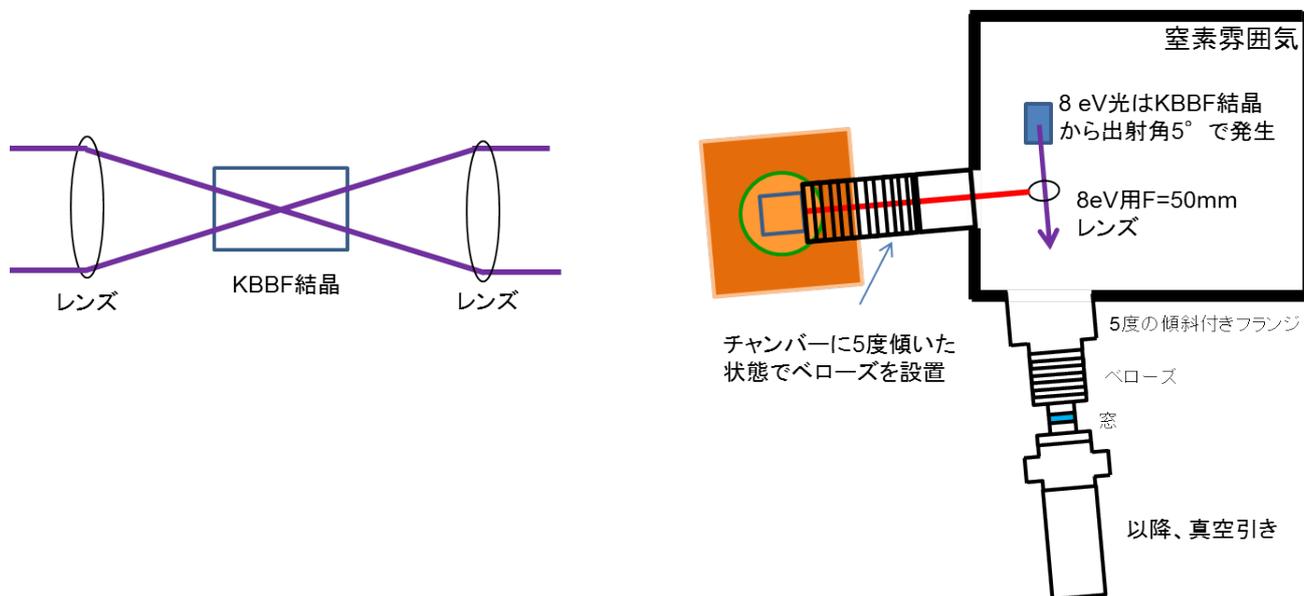


図 4.31 (左) KBBF 結晶における光の集光具合の概念図.

(右) KBBF 結晶後に設置されたレンズ固定機構の概念図.

KBBF 結晶における位相整合角は、KBBF 結晶の厚みとそれに準じて生じる CaF_2 プリズムの角度によって決まり、今回の結晶では 8 eV 光は KBBF 結晶から出射角 5° で発生する。そのため、チャンパーに 5° の傾斜が付いたフランジを取り付けた。レンズを微調整する機構をチャンパー内部に導入する予定だったが、チャンパー内部にスペースが無かったため、チャンパー側面のフランジに 5° 傾斜のついたベローズを取り付け、チャンパー外部から神津精機製の 3 軸 自動並進ステージを取り付けて対処した。

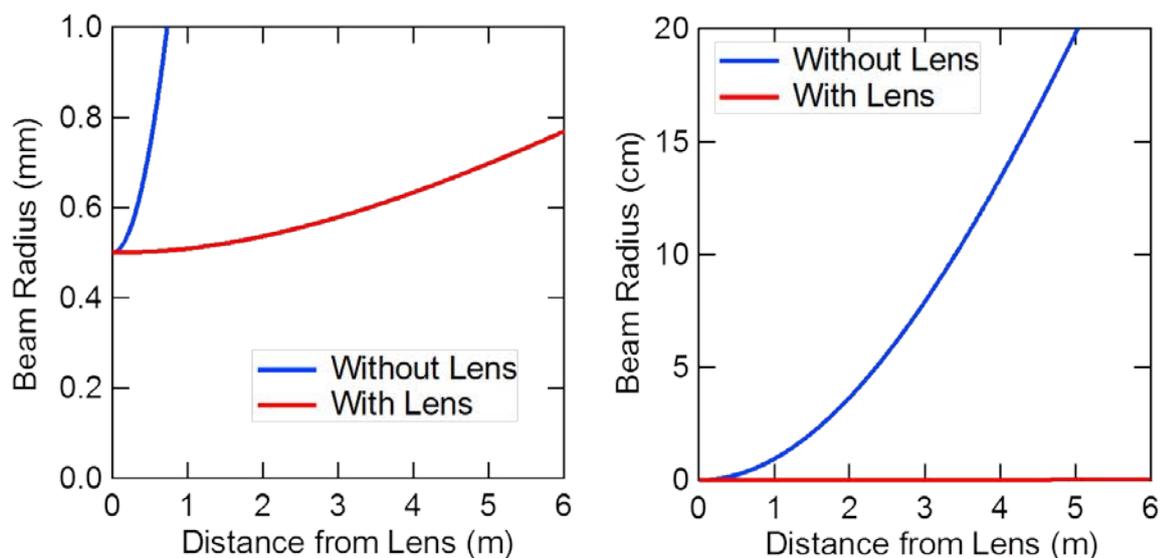


図 4.32 8 eV 光のビーム伝播距離に対するビーム半径の変化の計算結果.

(左)と(右)で縦軸のスケールを変えて表示している.

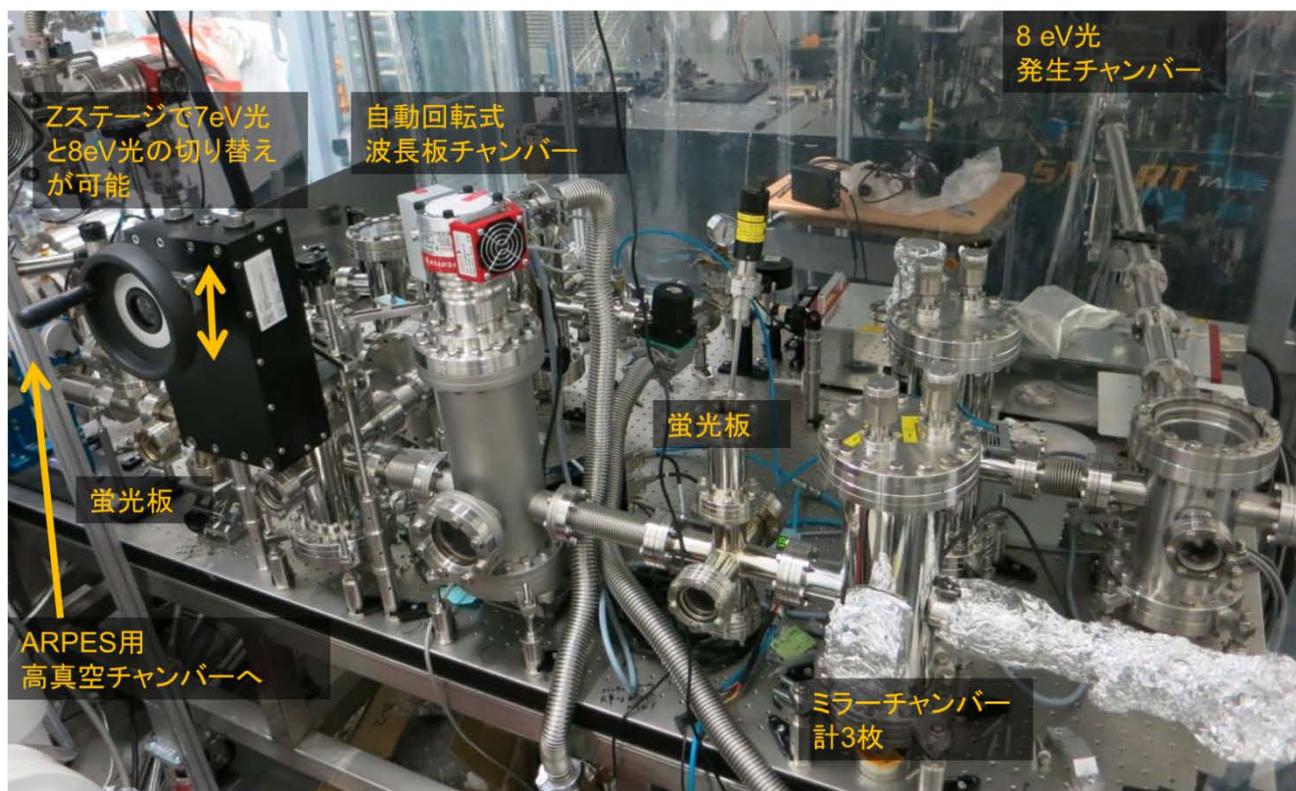


図 4.33 KBBF 結晶の入っている 8 eV 発生チャンバーから光電子チャンバーまでを結ぶ真空ビームラインの様子.

このレンズにより、図 4.32 のように 8 eV 光のビームが広がることを抑えられ、光電子チャンバーの手前でもビーム径 1 mm 以内に抑えることが可能となった。ビーム径はビームラインに設置した直線導入フランジにより、蛍光板を出し入れすることで真空下で目視されており、肉眼でも 1 mm 程度である。

レンズによって 8 eV 光を平行光に近づけた後、図 4.33 のように各構成物から成るビームラインを構築した。1枚のミラーでビームの方向をほぼ垂直に曲げ、その後2枚のミラーで ARPES 用のチャンバーへの入射角を調整できるようにしている。チャンバーへの光の入射は比較的簡単だが、ARPES 用のアナライザーのスリット部分(本研究の条件では幅 0.5 mm)に平行にビームを入れられるかどうかで光電子の測定系が正しくセットアップ出来るかが決まるため、最終的には、ARPES 用の高真空チャンバーの裏側に可視光のレーザーポインターを取り付け、ビームライン中の各所でレーザーポインターの輝点と 8 eV 光のスポット位置が一致するように調整した。

また蛍光板を2ヶ所に設置し、ビーム径の確認が可能で、自動回転式の波長板チャンバーも取り付けることで、ビームの偏光を水平・垂直・円偏光と制御できる。なお、この ARPES チャンバーにはもともと 7 eV 励起レーザーが取り付けられていたため、 8 eV 含め2種類の光源を使用できるように、ビームライン途中で真空対応 Z ステージを取り付けた(このステージの精度が悪いと、ARPES 実験中にビームの位置がずれる等して光電子強度が数割落ちることがあるため、注意が必要である)。

4.5 8 eV 光による光電子スペクトル測定

前節で完成したレーザー光のビームラインにより、金の光電子スペクトル観測が可能となった。図 4.34 は、室温における 8 eV 励起光による金の光電子スペクトルである。 $\text{Au } 6s$ バンドだけでなく、 $5d$ バンドも見え、従来の 7 eV レーザーよりも深い準位までスペクトルを測定することができていることが確認された。このスペクトルによって、KBBF 結晶を抜けてきた6倍波(= 7 eV)を誤って光電子強度として測定している可能性も排除することが出来た。スペクトルの S/N を良くするのに3分もたれば十分で、強度も一定以上あることが分かった。

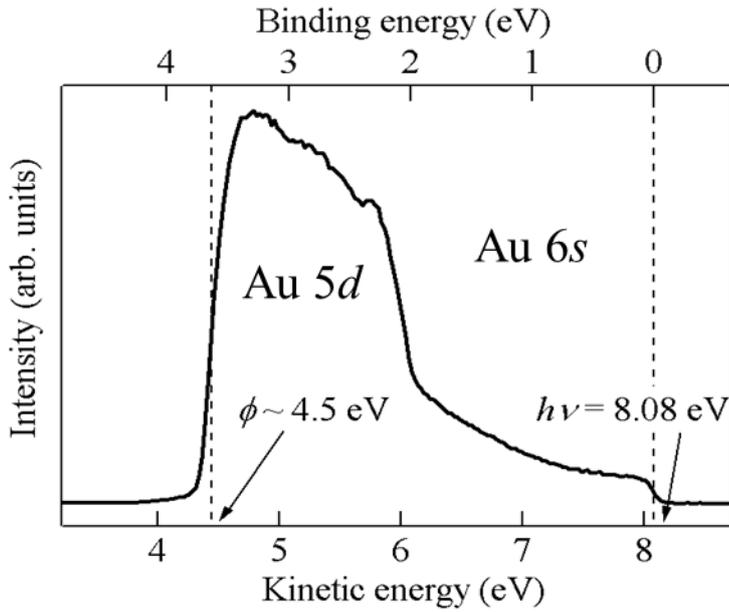


図 4.34 室温で観測した金の価電子帯スペクトル.

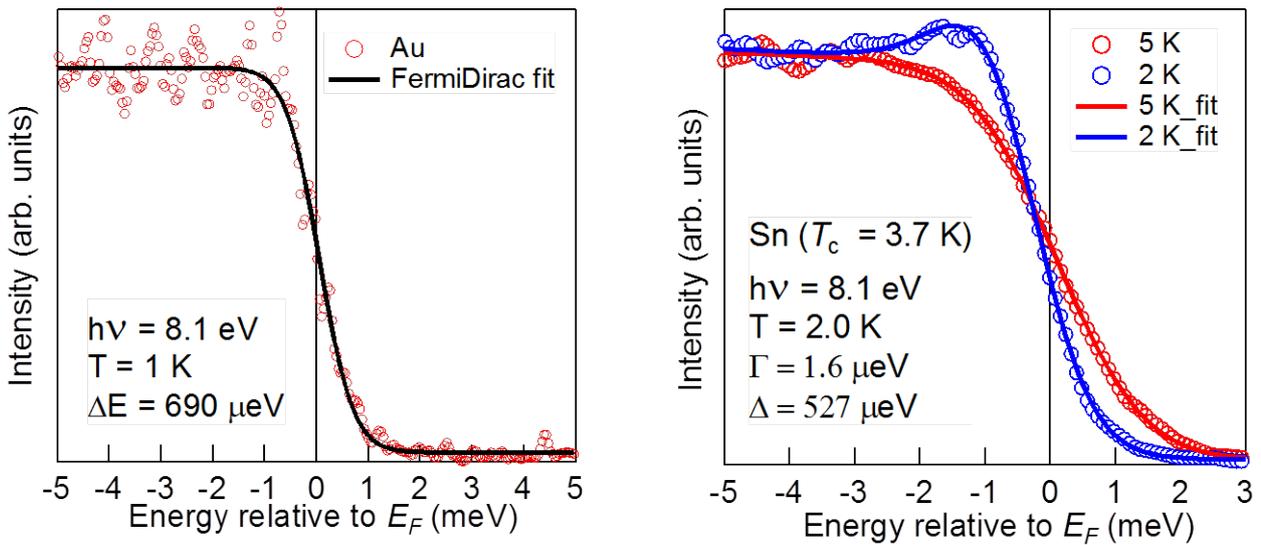


図 4.35 1 K で測定した各金属のスペクトル.

(左) 金のフェルミエッジとその Fermi Dirac fit の結果. 最高分解能 690 μeV .

(右) スズの超伝導ギャップの観測. ギャップサイズは約 500 μeV .

その後、低温で各金属のフェルミエネルギー付近のスペクトルを取り、エネルギー分解能の最高値が 690 μeV であり、Sn のような T_c の低い単体金属の超伝導ギャップも明瞭に観測できることを保証

した。

上記のようにエネルギー分解能の保証が済んだ 8 eV 光により、鉄系超伝導体のフェルミ面を測定し、7 eV と 8 eV 励起の両者で測定範囲がどの程度変化するかを調べた結果が図 4.36 である。8 eV 励起では、B.Z.端にあるフェルミ面まで観測できていることが確認された。

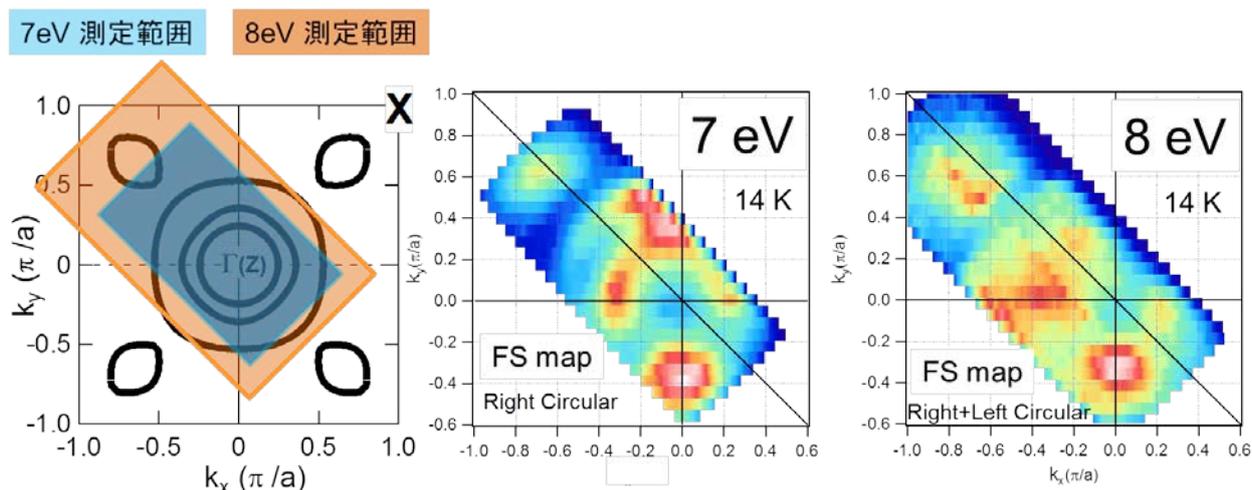


図 4.36 鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c \sim 12 \text{ K}$) について 7 eV 光、8 eV 光をそれぞれ用いて観測したフェルミ面。7 eV 励起では測定できない B.Z. 端のフェルミ面が 8 eV 励起により観測可能となったことを確認。

なお、ビームラインの真空度が 10^{-2} Torr レベルから 10^{-3} Torr レベルに改善すると光電子強度が一桁改善し、 10^{-3} Torr レベルから 10^{-4} Torr レベルの変化で光電子強度が数倍向上することが分かり、 10^{-4} Torr レベル以下にしても、大幅な光電子強度上昇には繋がらなかったため、 10^{-4} Torr レベルでビームラインを保持できれば ARPES に支障はないことも分かった。

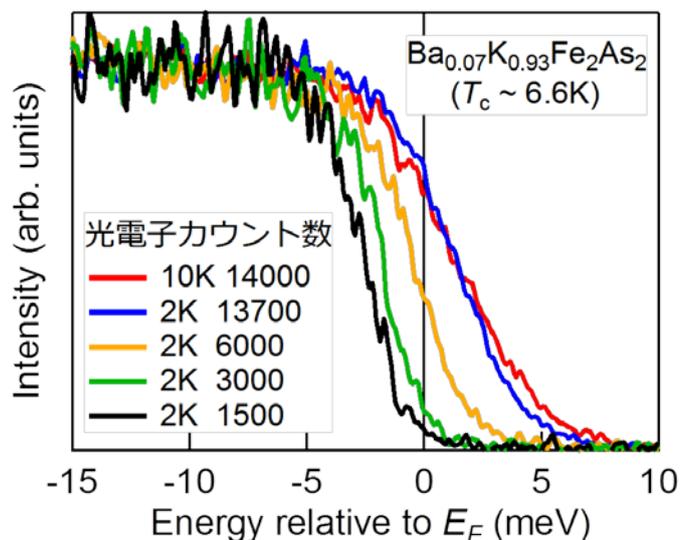


図 4.37 8 eV 光の入射強度に対する鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c \sim 6.6 \text{ K}$) のスペクトル変化.

図中のカウント 1500 以下でほぼスペクトルのエネルギーシフトが収まっていることが確認された. 各スペクトルは 10 分ほど積算して得られている.

続いて光電子スペクトルからスペースチャージ効果の有無を調べた. 図 4.37 は鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c \sim 6.6 \text{ K}$) のフェルミ準位付近のスペクトルについて、光電子強度を変化させた時にスペクトルのエネルギーシフトがどのように変化するかを示した物である. 図 4.37 を見ると、光電子カウント 1500 以上ではスペクトルのエネルギーシフトが起きており、この光源はスペースチャージを起こすほどの十分な強度を有していることが確認された. 定量的な比較は正確ではない可能性が高いが、スペースチャージが起こり始める光電子カウント数を 7 eV 励起の場合と比べると、8 eV 励起のケースでは 7 eV 励起と比べてスペースチャージする光電子強度値がシビアであることが分かった. これは、8 eV 励起の方が 7 eV より内殻準位まで到達するためであると考えられ、妥当な結果である. なお、スペースチャージの閾値は試料位置での集光ビーム径にも関係する. 今回の系では、光電子チャンバーの 400 mm 程度手前に CaF_2 製の $F=400 \text{ mm}$ 集光レンズが入っており、サンプル位置での 8 eV 光のビーム径は 200 μm 程度であることが確認されている[11].

以上のようにスペースチャージを考慮すると、sub meV の超伝導ギャップを測定する際には、この試料の場合に光電子カウント 1000 程度で使用するのが妥当と判断した.

第4章 ファイバーレーザー光電子分光装置の開発

スペースチャージの次に、試料位置と reference の金の位置での E_F 差がどの程度あるか確認した。高エネルギー分解能 ARPES で sub meV レベルの小さい超伝導ギャップを精査する場合、サンプル位置と reference 位置の E_F を出来るだけ合わせるようにしなければ、超伝導ギャップが本物かどうか分からないため、スペースチャージが起きない強度下で両者の位置での E_F 差を確認した。低エネルギー励起の光電子分光の際には、特に B.Z.端のようにサンプル角度を大きく回す状況でよりこの E_F 差に気を付けねばならないことが指摘されてるため[12]、本研究でも確認は必須であった。

図 4.38 はその結果である。当初は(Before)で示したように、最大差が 500 μeV 程度あったサンプル-reference 間の E_F 差は、サンプルホルダーを固定する治具を図 4.38 の写真のように変更したことにより 100 μeV 程度まで改善した。これにより、第5章で示す実験結果では、 E_F の誤差は $\pm 100 \mu\text{eV}$ と試算している。

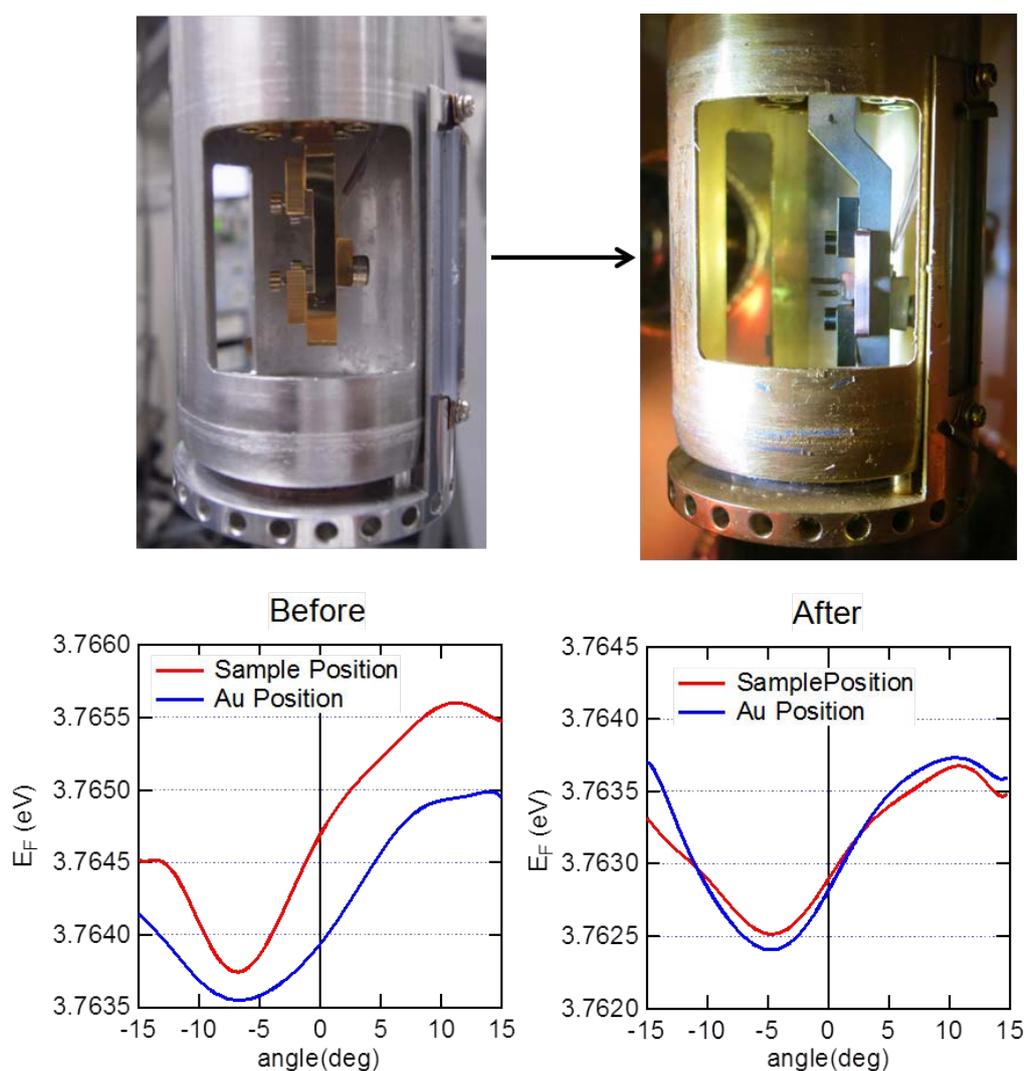


図 4.38 (上段) 光電子チャンバー内部の試料固定部分周辺の写真 (サンプル温度 1 K)

第2章で説明した通り、試料は銅板ホルダーに取り付けてあるが、試料位置と reference 用の蒸着金が付いている部分とでは装置の中心軸からの距離が若干違っていた(Before)ため、ホルダー固定部分を変更し、試料位置と蒸着金位置での中心軸からの距離差を無くした(After).

(下段) 8 eV 光を用いて試料位置に蒸着した金と reference 用の金について、アナライザーの取り込み角度を横軸に取った時の両者の E_F 位置(両者を測定したのは B.Z. 端に対応するアナライザー角度 60° 付近であり、生データの fitting のみ載せている). (Before)から(After)で E_F の位置依存性が大幅に改善された.

第4章 参考文献

- [1] T.Kiss *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **79**, 023106 (2008)
- [2] K. Okazaki *et al.*, Science **337**, 1314 (2012)
- [3] 金井輝人, 東京大学 平成 22 年度 博士論文
- [4] M. H. Berntsen *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82**, 095113 (2011)
- [5] Y. He *et al.*, arXiv:1509.01311 (2015)
- [6] T. Popmintchev *et al.*, Science **336**, 1287 (2012)
- [7] Y. Nomura *et al.*, Optics Letters **36**, 10 (2011)
- [8] A. Chong *et al.*, Opt. Exp. **14**, 10095 (2006)
- [9] F. Urbach *et al.*, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
- [10] V. K. Kamineni *et al.*, Thin Solid Films **519**, 2894 (2011)
- [11] Y. Ishida *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **85**, 123904 (2014)
- [12] A. Feroa *et al.*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **195**, 237 (2014)

第5章 実験結果・考察

第4章で実用化した極低温・高エネルギー励起・高エネルギー分解能を有するレーザー光電子分光装置を用い、本章では $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の K オーバードープ領域において B.Z. コーナーのフェルミ面 (FS) における 1 meV 程度の微細な超伝導ギャップ異方性を精査した結果を報告する。

本章での流れを述べると、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のうち $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K), $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) と $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) の3種類の組成において、B.Z. コーナーの FS において僅かな K ドーピング変化で超伝導ギャップ異方性が著しく変化することが分かり、異方性のへ変化の様子から、以下の3種類のペア散乱が競合していることを示唆する考察を得た。

- ・「 B.Z. 中心付近の2つの FS 間の inter-band scattering 」
- ・「 B.Z. 中心付近の FS と B.Z. 端付近の FS 間の inter-band scattering 」
- ・「 B.Z. 端付近の FS 間における FS 内 K_z 方向での intra-pocket scattering 」

この結果は、この系における同一軌道間の相互作用の重要性を示唆し、スピン揺らぎ機構による超伝導発現を示唆している。これらの実験結果・考察の詳細について以下で述べる。

5.1 フェルミ面マップとバンド分散

本研究では、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のうち $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K), $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K), $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) の3種類の組成を ARPES 測定した。図 5.1 に各々の FS を示す。

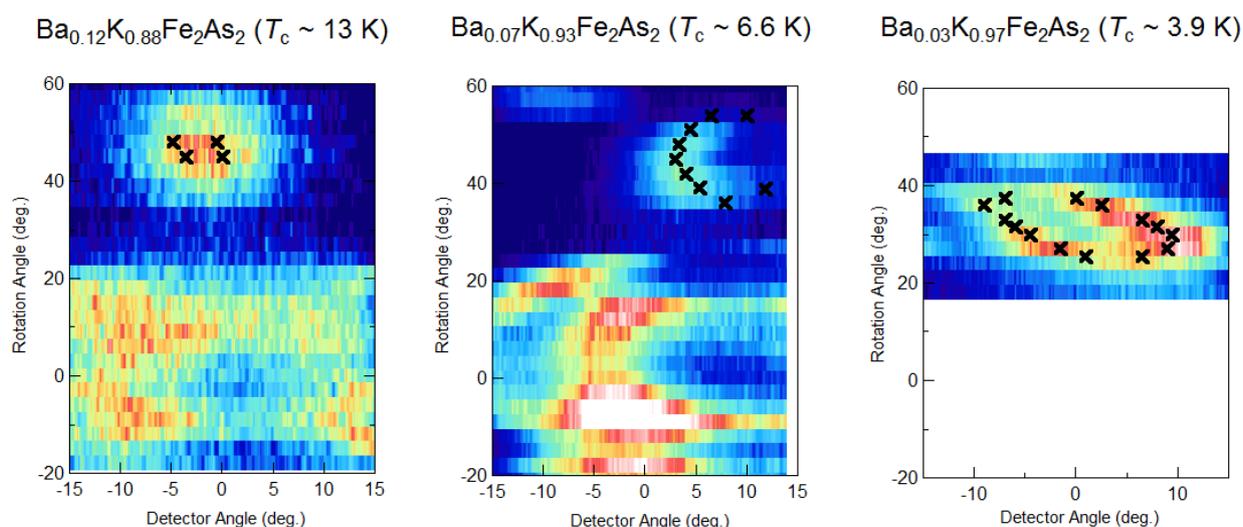


図 5.1 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 各組成において E_F から 3 meV の光電子強度を積分した FS の実空間表示. 全て

円偏光(RC + LC)で測定. 横軸はアナライザーの取込み角度、縦軸は横軸とは垂直な試料の回転角度向.Rotation angle 0° 付近が B.Z.中心付近に対応.

Rotation angle 40° 付近に対応する B.Z.端の FS の K_F を見積もり、黒いプロットで表示.

測定は、第 4 章で開発したレーザー($h\nu = 8.1$ eV)を用い、測定温度は $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K) , $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K)と $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) の順にそれぞれ 14 K, 10 K, 8 K であり、 T_c よりわずかに高い温度で測定していることになる。測定時のエネルギー分解能は 3 meV である。

試料の結晶方位に対する取付角度(azimuth 方向) とサンプルフォルダの傾斜角度(tilt 方向)は試料によって条件が異なり、以下の通りである。 $x = 0.97$ 試料のみ、B.Z.の中心付近と端付近を 2 箇所に分けて測定している。

- $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K) azimuth: 45° 、 tilt: 0°
- $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) azimuth: 45° 、 tilt: 0°
- $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) B.Z.中心付近測定時 azimuth: 11° 、 tilt: 7.5°
B.Z.端付近測定時 azimuth: 6° 、 tilt: 41°

図にプロットされている黒い点は、それぞれのサンプル回転角度において B.Z.端周辺にあるバンドのピーク位置(K_F)を求め、その位置をプロットしたものである。

そして、サンプルの取り付け角度の条件を考慮して図 5.1 の FS マッピングを運動量空間に変換した物が図 5.2 である。

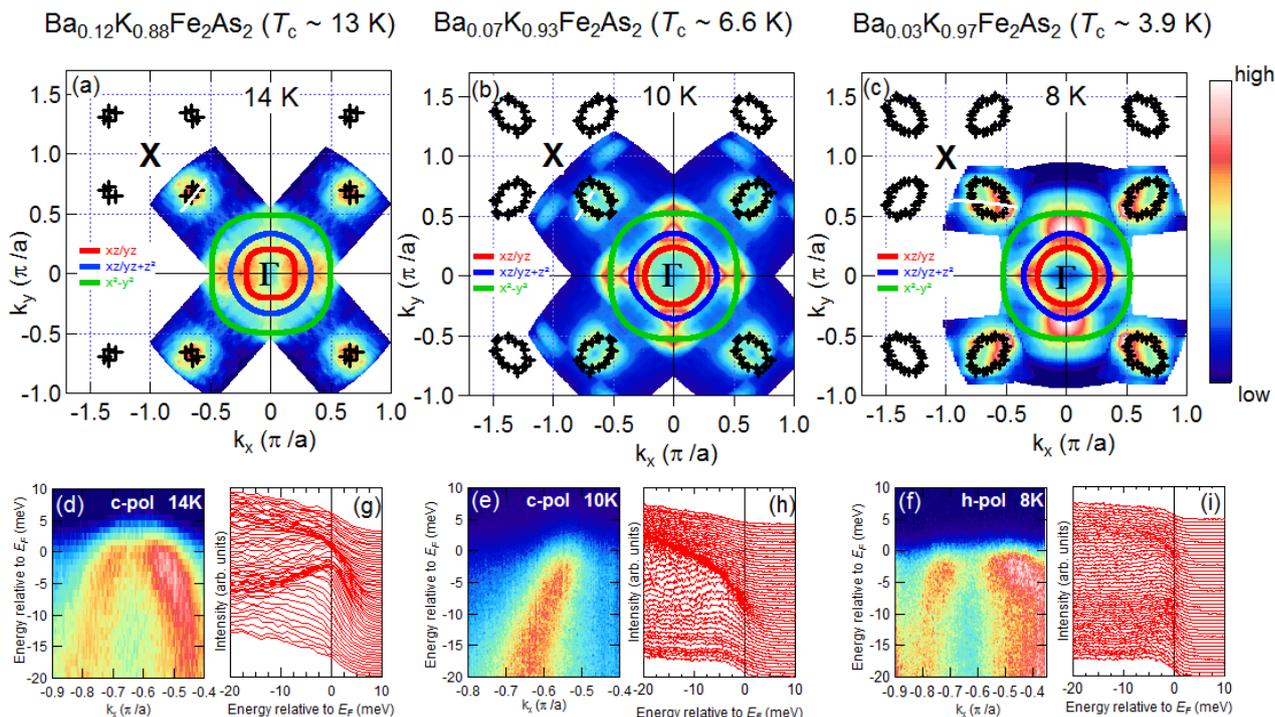


図 5.2 (上段) 図 5.1 中の 3 種類の各組成の FS について軸を運動量に変換し、4 回対称化した FS のマッピング. 黒いプロットは 8 eV 励起 ARPES から見積もった X 点付近の FS の K_F 、赤青緑の各プロットは、7 eV 励起 ARPES から見積もった B.Z. 中心付近に存在する 3 枚の FS の K_F であることに注意 [1].

(下段) (d) (e) (f) 上段図中の各白線でのバンド分散.

温度は上段図に合わせている.

(下段) (g) (h) (i) 上段図中の各白線での Energy Distribution Curve (EDC).

温度は上段図に合わせている.

放射光 ARPES [2] では、3 枚のホール FS の形状に K_z 依存性があることが報告されている。放射光 ARPES 実験で報告されていた 3 枚のホール FS が観測されたことと 7 eV 励起 ARPES で測定したホール FS も 3 枚だったことと、放射光で Z 点付近を観測したフェルミ面形状に似ていることから、7 eV 励起 ARPES では Z 点近傍を観測していると考えられる。

8 eV 励起の ARPES でも FS マッピングをしたので、7 eV と 8 eV 励起の両者について比較すると、 x^2-y^2 成分を持つフェルミ面は 2 次元的なので、7 eV と 8 eV 励起の両者で K_F が合っているのは妥当

である。 $xz/yz + z^2$ 成分を持つフェルミ面は 7 eV より 8 eV の方がサイズがやや小さいため、放射光で決定した FS のサイズも踏まえると、7 eV 励起 ARPES では Z 点近傍を、8 eV 励起 ARPES では Z 点の近傍のわずかに Γ 点寄りな K_Z 位置を見ていると予想される。

5.2 超伝導ギャップの異方性

この節では、B.Z. 端に存在する FS において観測した超伝導ギャップの異方性について説明する。この FS は、X 点周辺にあるが、X 点を中心に存在しているわけではなく、 Γ 点と X 点の間付近に存在しているため、超伝導ギャップの異方性について議論する際に、フェルミ面角を定義することが難しい。そこで本研究では、図 5.3 のようにフェルミ面角ではなく、 Γ 点と X 点を結ぶ対角線を横軸に取り、FS の K_F 位置を表現した。

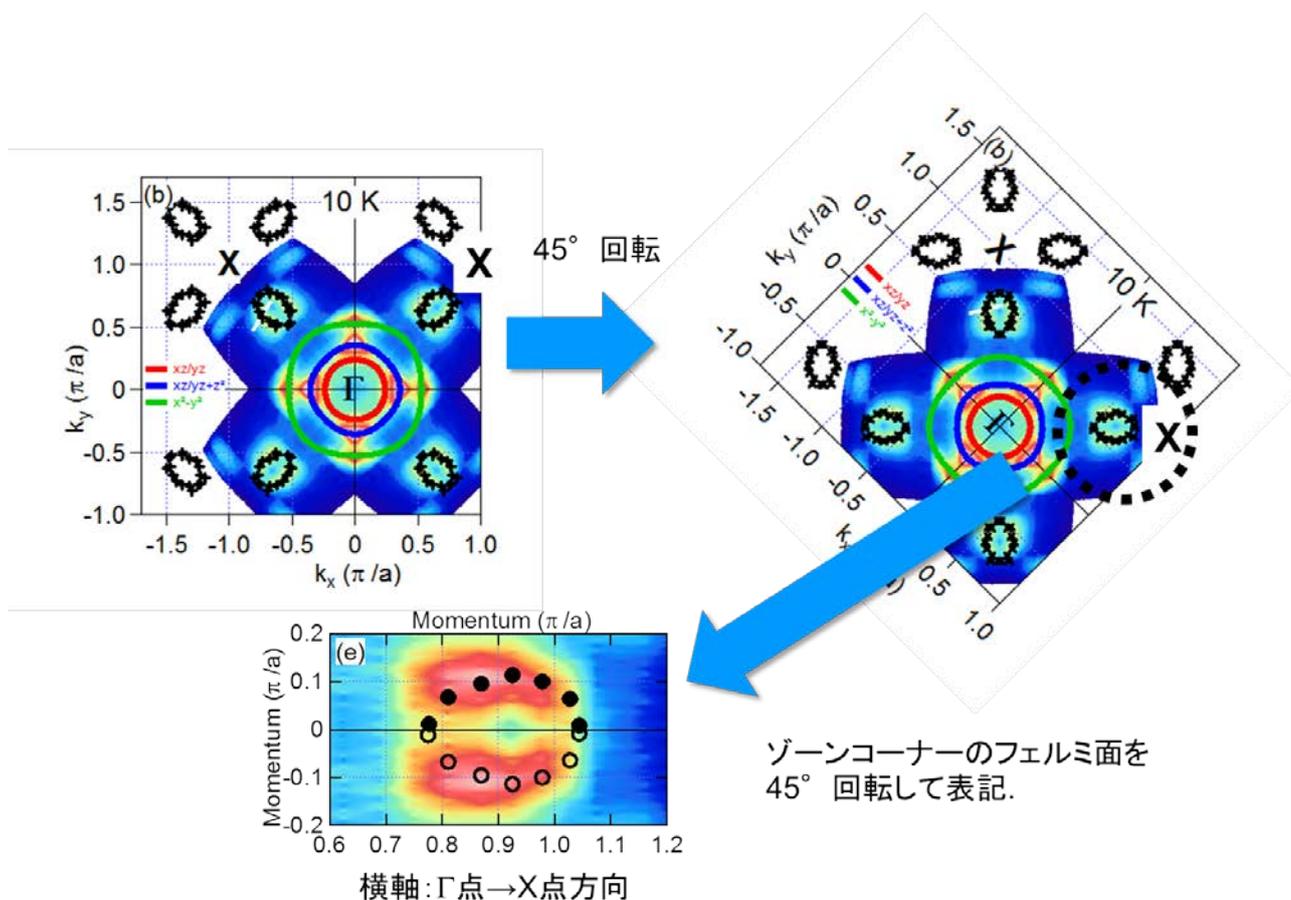


図 5.3 B.Z. 端に存在する FS の K_F を表現するために、FS の表記を 45° 回転し、

Γ 点と X 点を結ぶ対角線を横軸に取り、FS の K_F 位置を表現。

図 5.3 のように Γ 点と X 点を結ぶ対角線を横軸に取り B.Z.端付近の FS 周辺を拡大して表示したのが図 5.4 (上段)である。各組成の FS について、バンド分散と Momentum Distribution Curve (MDC) から決定した K_F を●や▲で表している (白抜きの○は●を対称化した物)。

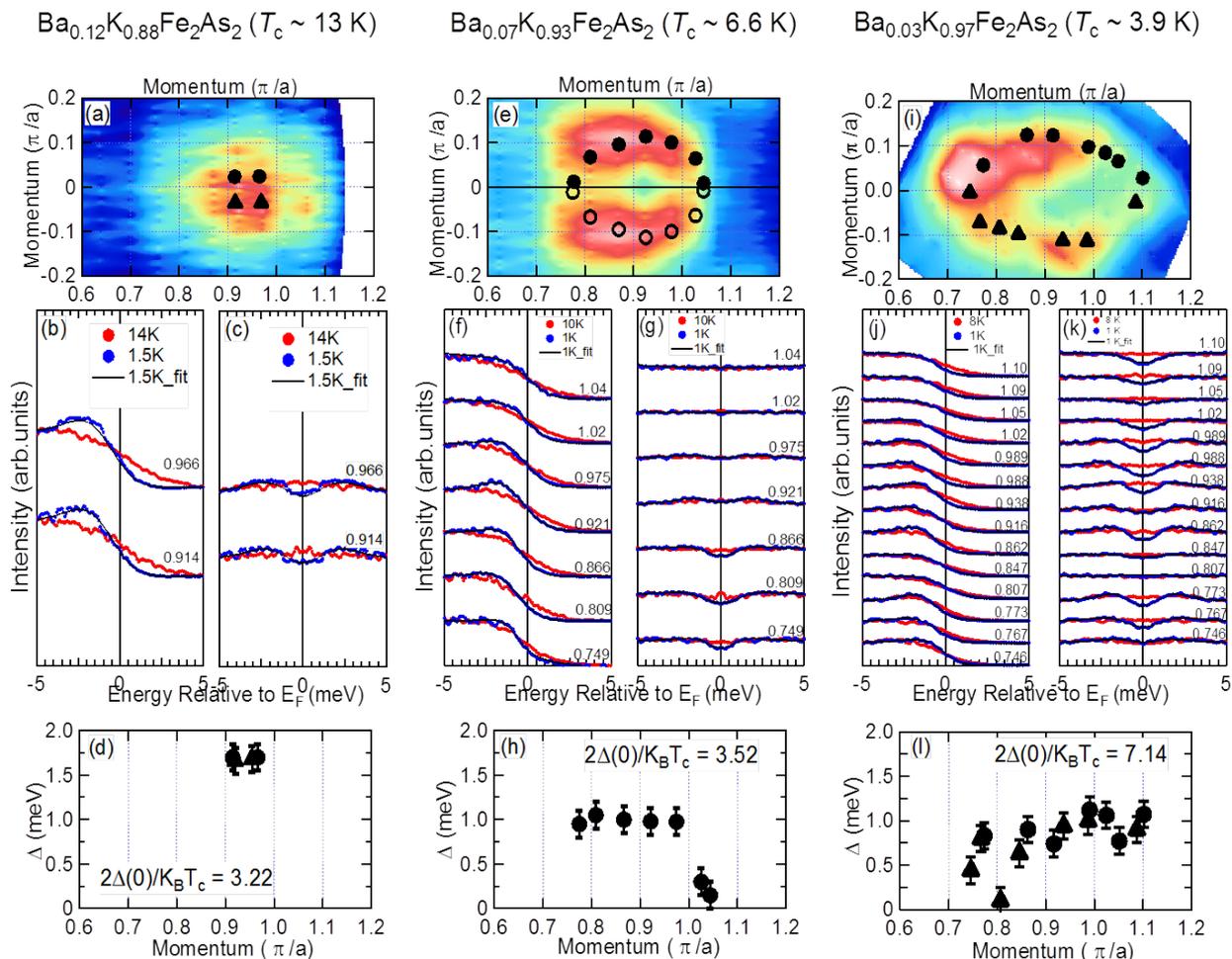


図 5.4 (上段) Γ 点と X 点を結ぶ対角線を横軸に取り B.Z.端付近の FS.

決定した K_F を●や▲で表している。白抜きの○は●を対称化した物。

(中段) 各 K_F における EDC と、Fermi Dirac 分布関数を考慮して対称化したもの
 図中の数字は Γ 点からの距離。

赤いプロットが T_c 上で測定したスペクトル、青いプロットが T_c 以下の
 1 K で測定したスペクトル。黒線は青いプロットを Dynes 関数で Fitting したもの。

(下段) Dynes 関数で Fitting した結果見積もられた超伝導ギャップサイズを縦軸にして
 プロット。

各組成の FS について、バンド分散と Momentum Distribution Curve (MDC) から決定した波数位置にて、超伝導ギャップの測定を行った。図 5.4 (中段) (b) (f) (j) に K_F における EDC を示す。赤いプロット、青いプロットはそれぞれ T_c 上下での EDC であり、(c) (g) (k) はフェルミ分布関数(FD 関数)を考慮して対称化したものである。スペクトルの強度は状態状態密度を反映しており、横軸の Energy が 0 近傍のところで凹になっているスペクトルは、明らかに超伝導ギャップが開いている。凸になっているものは超伝導ギャップが非常に小さいか、ギャップが開いていないことを示す。なお、(b) (c) (f) (g) (j) (k) 中の数字は Γ 点からの距離である。

スペクトル関数に関して、ギャップが開いてないときには ARPES のスペクトル関数はある波数 K のところでピークを持ったようなスペクトル関数になる。つまりちょうど K_F のところでは、ピークを持った関数になる。BCS スペクトル関数は、超伝導ギャップが開いていると、ローレンチアンが 2 つあるようなギャップが開く。ギャップが開いていない場合、 K_F におけるスペクトル関数は 1 本のピークになる。ギャップが開いていたとしてもそれが非常に小さい場合 1 本のピークに見えることがある。分解能や、クーパ対の寿命など、ピークが広がる因子がある場合である。ギャップが開いて 2 つに分かれて見える大きさよりも、広がる因子のほうが大きくなっていると、一つのピークに見えてしまう。観測しているのが表面に近いため、そういったことも影響して、スペクトルが広がってしまうこともある。特に $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の場合は、FeAs 面の間に (Ba,K) が存在するのだが、この間に 1 価もしくは 2 価のところを劈開すると、電荷中性保たれない。最表面に余計な電荷がいるため、その電荷の影響でスペクトルが広がってしまう。本研究の低エネルギー励起 ARPES は、ある程度バルク (10~13 層) を観測しているので、表面の効果は薄まっていると考えられるが、sub meV という小さな超伝導ギャップを観測する場合、そういった影響を考える必要がある。また、ギャップサイズが非常に小さいものに関しては、測定誤差の問題がある。測定データを解析するにあたり、アナライザーのディテクターチャンネル毎のエネルギー方向の感度ムラが問題となる。これを解決するため、試料測定の際には蒸着した金のスペクトルも測定し、チャンネル毎の金の E_F のずれを元にサンプルデータの補正を行う。このとき、金とサンプルとの測定条件において、光電子

のカウンタ、測定時のレーザーとの焦点位置の調整による分解能の違いなどから、補正に微妙な誤差が生まれる。本測定においては、最大で $200 \mu\text{eV}$ 程度の誤差と考えられる。

さらに超伝導ギャップサイズについて定量的に議論するため、これらの EDC を Dynes 関数でフィッティングした。この関数は状態密度の近似であるが、我々は全ての EDC について、Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) スペクトル関数による fitting も行い、ほぼ同等のギャップサイズが得られることを確認している。全ての EDC の fitting 結果は、図 5.4 (中段) の各図に黒い実線で示されている。

図 5.4 (下段) に各フェルミ面の超伝導ギャップサイズを示す。●は測定した EDC から見積もったものの超伝導ギャップサイズのプロットであり、○は正方晶の結晶対称性を考慮し、●の測定点を対称化して表示したものである。3種類の組成で、FS サイズだけでなく、超伝導ギャップの異方性についても著しく異なることが分かった。これらの異方性の K ドーピング依存性について、以下で詳しく見ていくことにする。

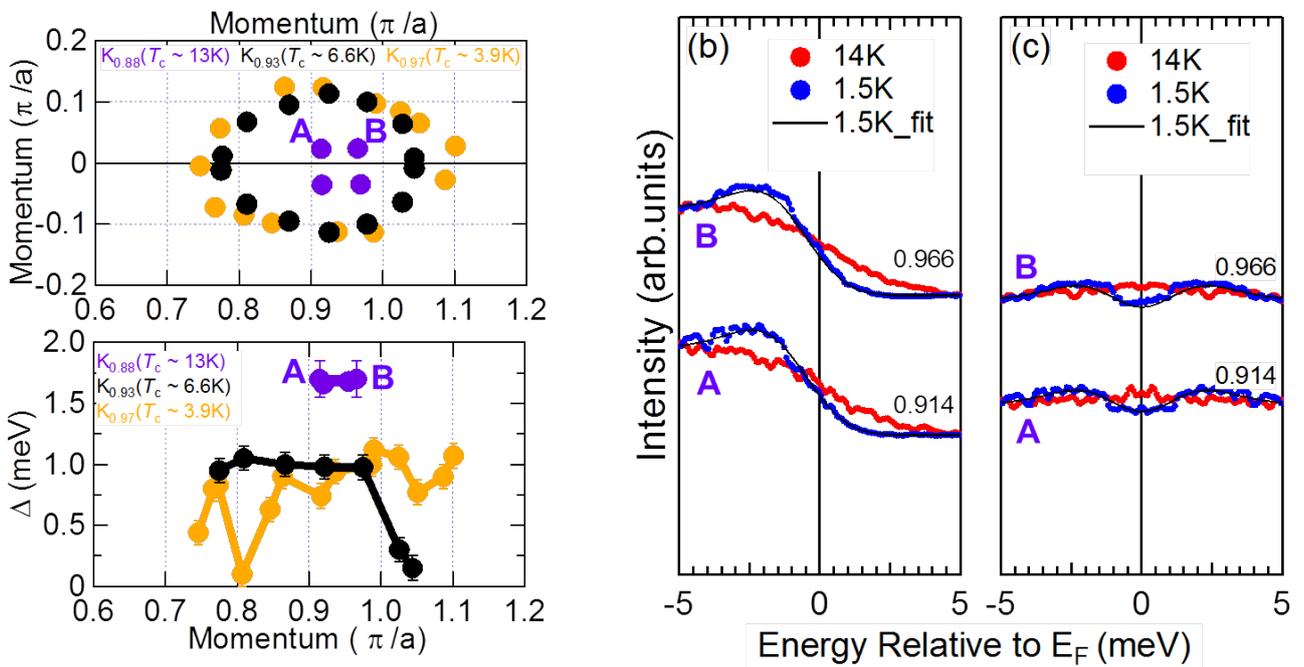


図 5.5 (左上) 各組成の FS の K_F . $x=0.88$ ($T_c=13\text{K}$) を紫色のプロットで表示。

(左下) 各組成の FS において、Dynes 関数の fitting から見積もった超伝導ギャップサイズ。

(右側) 図中 A, B での EDC および その対称化スペクトル。

図 5.5 は、 $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K) についての FS の K_F および、EDC である。

(左上) のように、 $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K) では、紫色のプロットのように FS は小さく、便宜上 (π/a) を単位とした際に面積は $0.005 (\pi/a)^2$ しかない。

また(右側) のように、図中の A, B の 2 点では EDC の fitting 結果から、 1.6 meV 程度の超伝導ギャップが開いていることが分かった。これらのプロットの標準偏差を考慮し、 $\pm 100 \mu\text{eV}$ のエラーバーを付記して(左下) に示した。この組成では、FS が小さい分、超伝導ギャップのフェルミ面上での異方性を定義しにくい、少なくともこの 2 点を測定した結果としては超伝導ギャップは等方的であるとと言える。

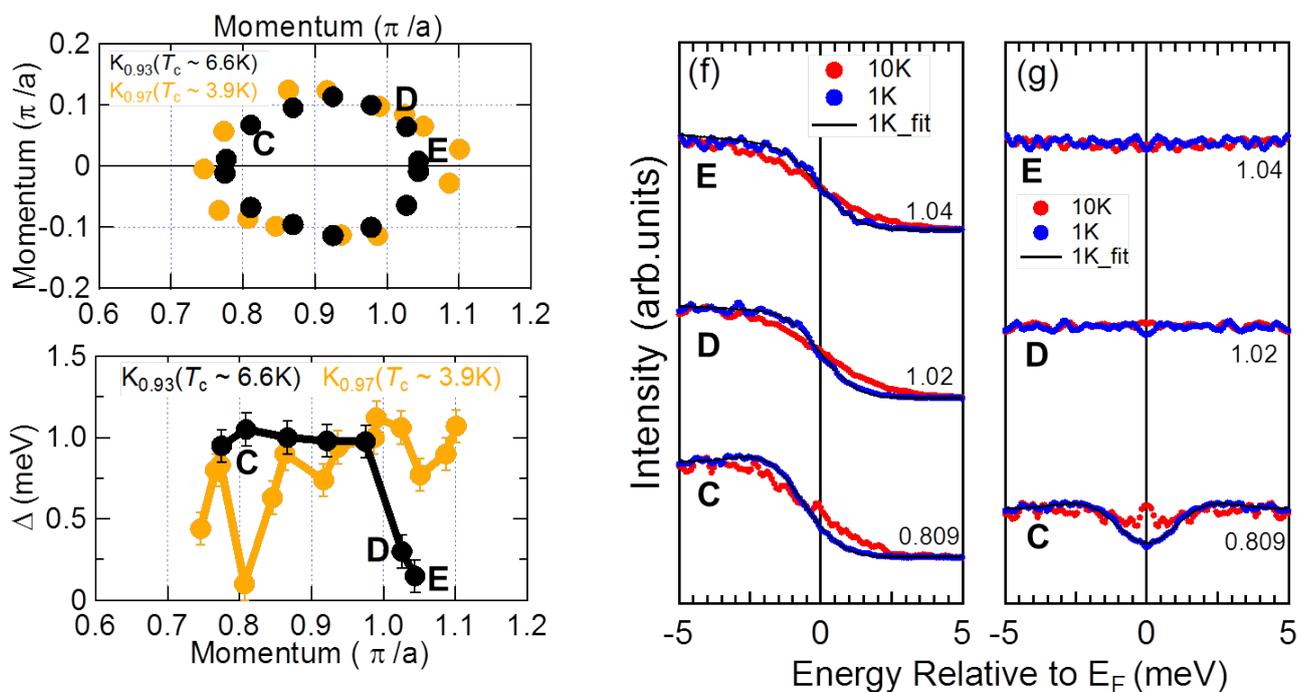


図 5.6 (左上) 各組成の FS の K_F . $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) を黒色のプロットで表示。

(左下) 各組成の FS において、Dynes 関数の fitting から見積もった超伝導ギャップサイズ。

(右側) 図中 C, D, E での EDC および その対称化スペクトル。

図 5.6 は、 $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) についての FS の K_F および、EDC である。

(左上) のように、 $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K)では、黒色のプロットの FS サイズが $x = 0.88$ から大幅に拡大し、便宜上 (π/a) を単位とした際に面積が約 $0.051 (\pi/a)^2$ となった。これは $x = 0.88$ の場合の約 10 倍である。

次に(右側) のように、各点のうち特徴的な K_F を 3 点選択し、C, D, E とした。図中の C, D, E の 3 点では EDC の fitting 結果から、C において最大 1.0 meV の超伝導ギャップが開いていることが分かった。これらのプロットの標準偏差を考慮し、 $\pm 100 \mu\text{eV}$ のエラーバーを付記して(左下) に示した。一方、超伝導ギャップが最小となるのは E の箇所であり、 $100 - 200 \mu\text{eV}$ 程度のサイズとなっている。ただし、このサイズになると、エネルギー分解能やエラーバー範囲と同等になってしまうため、実際には超伝導ギャップがほぼ閉じている可能性は否定出来ず、データの取り扱いには注意を要する。いずれにせよ $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K)では、 $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K) と違って超伝導ギャップに異方性があり、B.Z.端に近い側で超伝導ギャップが急激に小さくなっていると認められる。

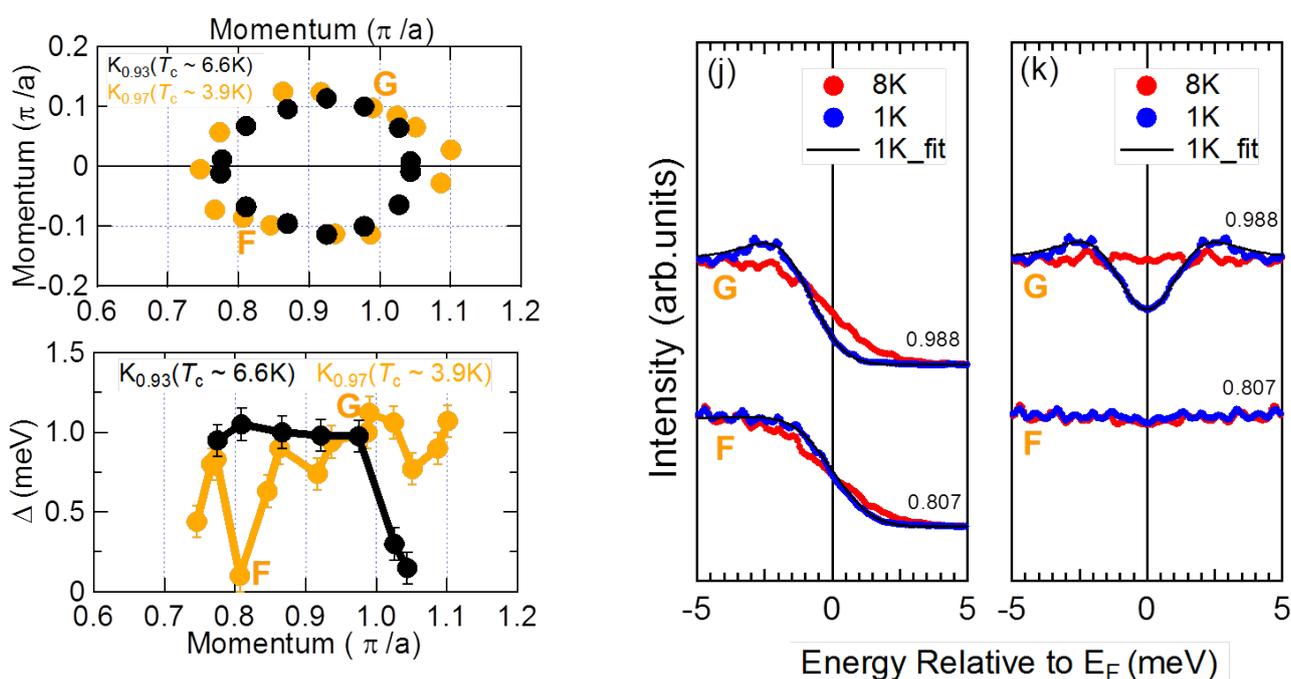


図 5.7 (左上) 各組成の FS の K_F . $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) を黄色のプロットで表示。

(左下) 各組成の FS において、Dynes 関数の fitting から見積もった超伝導ギャップサイズ。

(右側) 図中 F, G での EDC および その対称化スペクトル。

図 5.7 は、 $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) についての FS の K_F および EDC である。(左上) のように、 $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) では、黄色のプロットのように FS が $x = 0.88$ から大幅に拡大し、便宜上 (π/a) を単位とした際に面積が約 $0.091 (\pi/a)^2$ となった。これは $x = 0.93$ の場合の約 1.8 倍である。

次に(右側) のように、各点のうち代表的な K_F を 2 点選択し、F, G とした。図中の F, G の 2 点では EDC の fitting 結果から、G において最大 1.2 meV の超伝導ギャップが開いていることが分かった。

これらのプロットの標準偏差を考慮し、 $\pm 100 \mu\text{eV}$ のエラーバーを付記して(左下) に示した。一

方、 $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) では B.Z. 端に近い箇所の K_F で超伝導ギャップが急激に小さくなっていたが、 $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) は、同様の箇所で超伝導ギャップは小さくならず、1.2 meV 程度開いている。

超伝導ギャップが最小となるのは F の箇所であり、 $100 - 200 \mu\text{eV}$ 程度のサイズとなっている。ただ

し、このサイズになると、エネルギー分解能やエラーバー範囲と同等になってしまうため、 $x = 0.93$

($T_c = 6.6$ K) の最小ギャップ部分と同様、実際には超伝導ギャップがほぼ閉じている可能性は否定出

来ない。いずれにせよ $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) では、 $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K) と違って超伝導ギャップに異方

性があり、FS のうち B.Z. に近い付近の 1 点で急激に超伝導ギャップが小さくなっている。

以上のように、3 種類の組成では FS サイズだけでなく、超伝導ギャップの異方性についても著しく

異なることが分かった。K ドーピング依存性をまとめると次のようになる。

・ FS サイズ面積： (π/a) を単位として、

$$x = 0.88 (T_c = 13 \text{ K}) \text{ で } 0.005 (\pi/a)^2$$

$$x = 0.93 (T_c = 6.6 \text{ K}) \text{ で } 0.051 (\pi/a)^2$$

$$x = 0.97 (T_c = 3.9 \text{ K}) \text{ で } 0.091 (\pi/a)^2$$

・ 超伝導ギャップ： $x = 0.88$ ($T_c = 13$ K) で等方的、

$$x = 0.93 (T_c = 6.6 \text{ K}) \text{ で異方的 (FS 上一番 X 点に近い } K_F \text{ でギャップ最小)}$$

$$x = 0.97 (T_c = 3.9 \text{ K}) \text{ で異方的 (FS 上の中間付近の } K_F \text{ でギャップ最小)}$$

このような僅かなドーピング変化での異方性変化が起こる理由を考察するため、次節でこのFSを形成する各バンドの軌道成分について結果を紹介する。

5.3 フェルミ面を構成する各バンドの軌道成分

図 5.8 に KFe_2As_2 の対称性を考慮したバンド分散の計算結果を示す。格子パラメータの実験値 [4][5] を使った Wien2K code を用いて計算され、色分けは各軌道の寄与の大きさを示している。

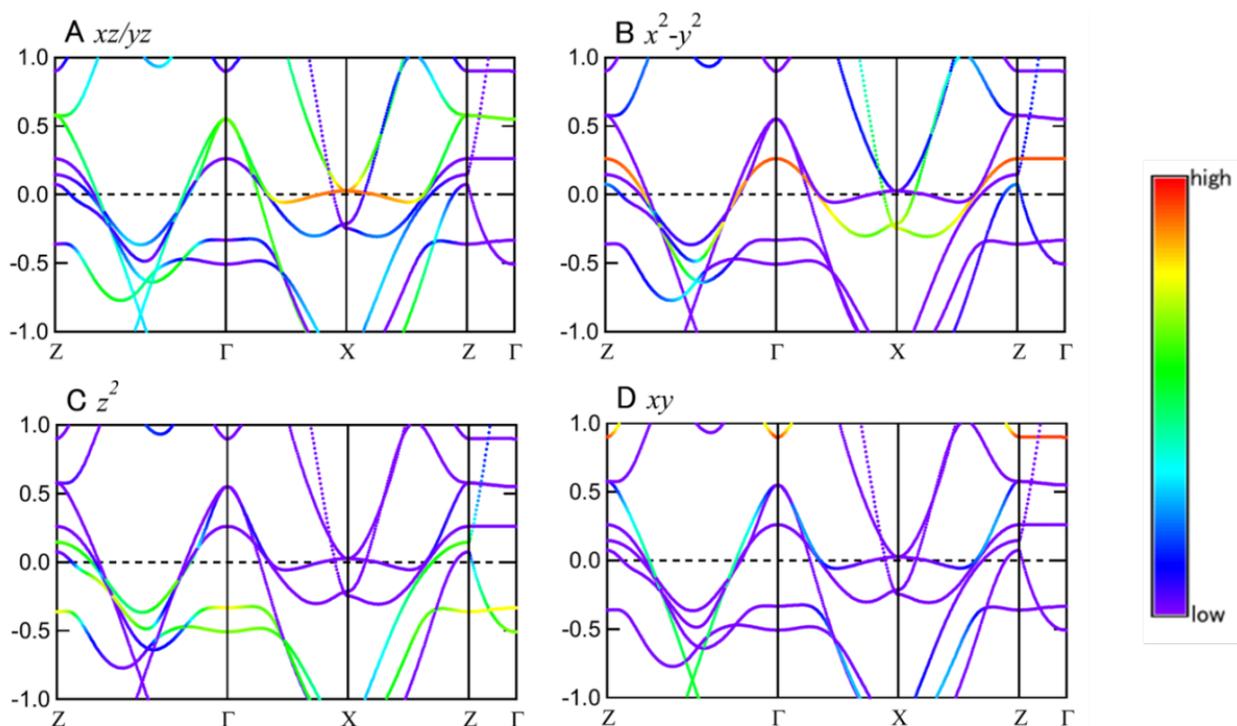


図 5.8 バンド分散への各軌道の寄与(A: xz/yz , B: x^2-y^2 , C: z^2 , D: xy の軌道の寄与)

赤色の部分は軌道の寄与が大きく、紫の部分は小さい部分を表す[3].

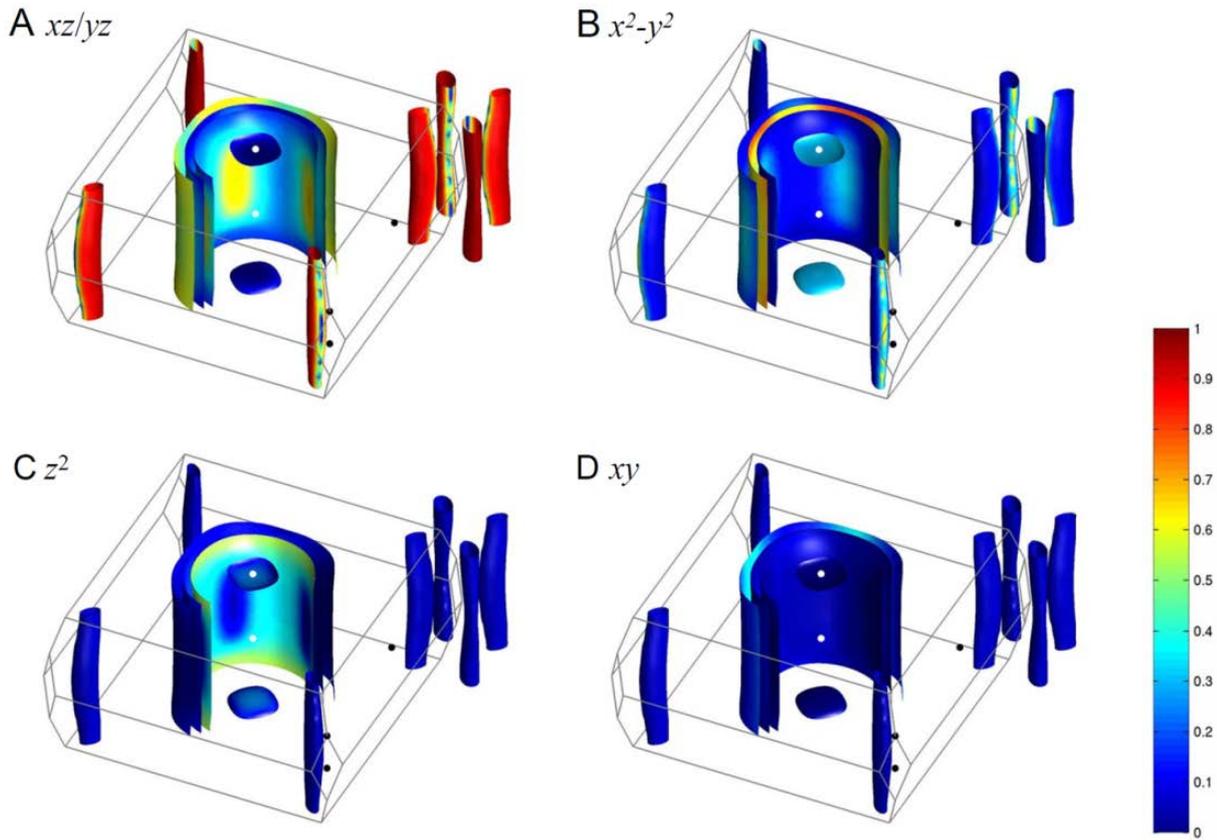


図 5.9 軌道で分離した FS (最局在ワニエ軌道関数法による計算結果) .

それぞれ、A: xz/yz , B: x^2-y^2 , C: z^2 , D: xy の軌道寄与.

図 5.9 に最局在ワニエ軌道関数法で得られた、軌道ごとに分離した FS のイメージを示す。

これらの計算から、B.Z.端にある FS では、X 点に近い側で x^2-y^2 軌道成分が支配的であり、その他の箇所では xz/yz 軌道成分が支配的であることが確認された。B.Z.中間付近の 3 枚の FS に関しては、[3]で理論計算および ARPES の偏光依存性によって確認されたように、inner FS では $xz/yz + z^2$, middle FS において xz/yz , outer FS では x^2-y^2 が支配的である。これらを踏まえ、FS における各軌道成分は図 5.10 のように表示できる。

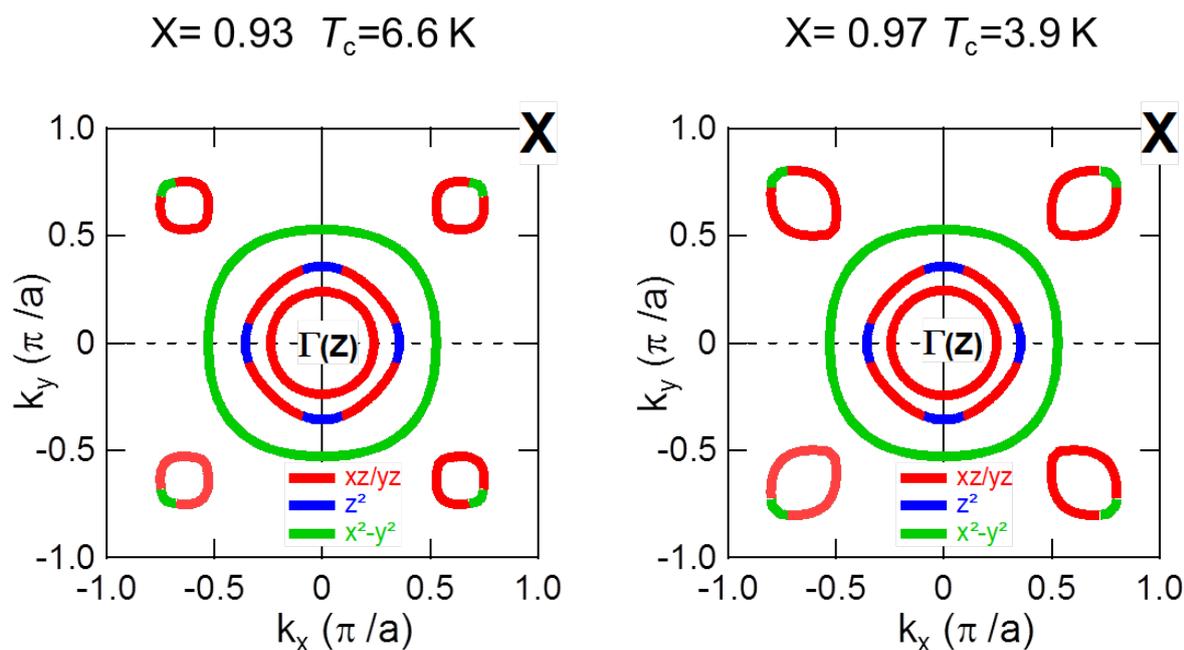


図 5.10 各軌道成分を色分けして表示した FS.

赤が xz/yz 、青が z^2 、緑が x^2-y^2 を表している.

理論による計算結果から分かるように、B.Z.端付近の FS は複数の軌道成分が混成して出来ており、ARPES の偏光を変化させても、FS 上のある箇所にとどの程度の割合で x^2-y^2 が混ざっているかを実験で評価することが難しい。本研究の他に B.Z.端の FS を放射光で ARPES で測定した例はあるが[2]、軌道成分まで分解して測定した結果は存在しない。

そのため次節以降の議論では、本節の理論計算による軌道成分の存在確率の結果を元に考察する。

5.4 考察

先ほどまでの実験結果および [1] を合わせ、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の $x = 0.69 - 1.0$ での FS と超伝導ギャップ異方性を図 5.11 に示す（空欄部分の超伝導ギャップデータは未取得）。

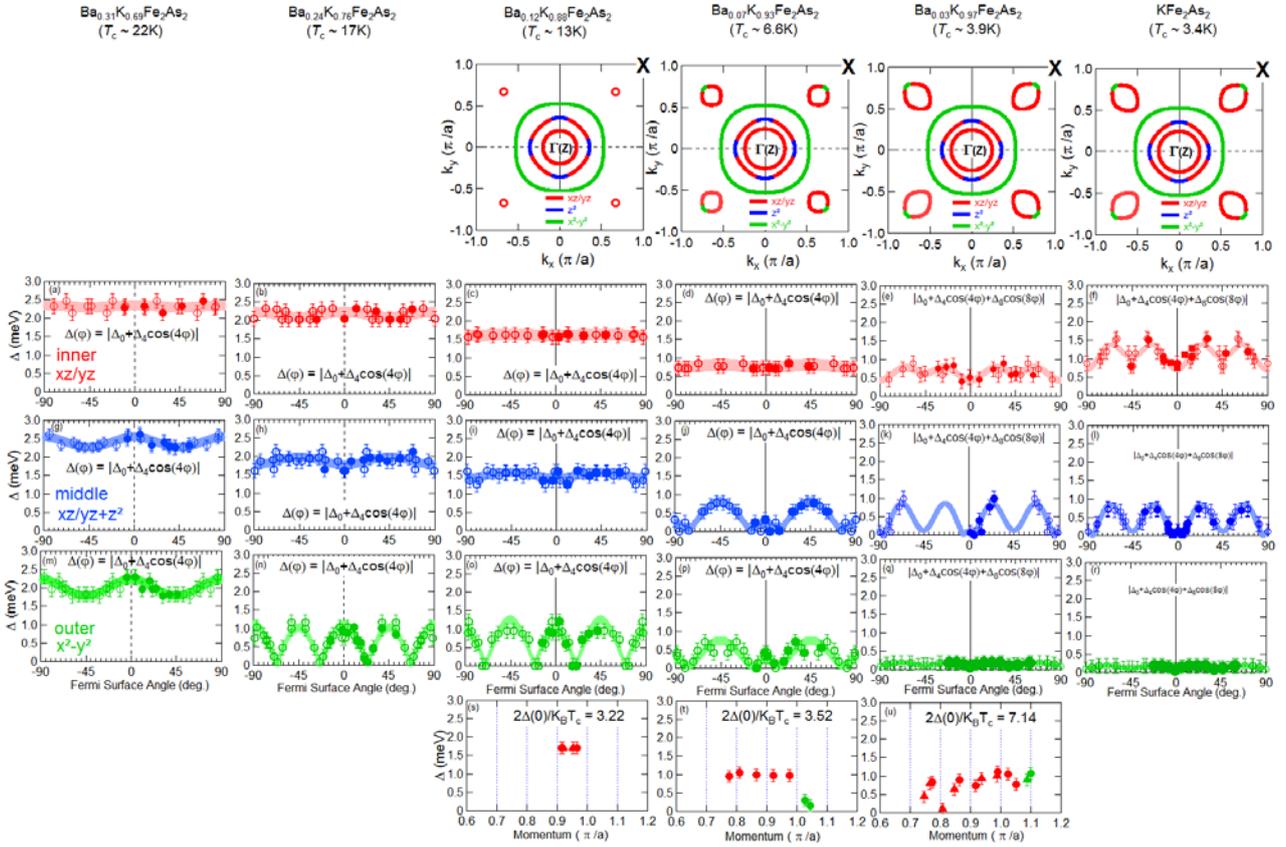


図 5.11 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ異方性の組成依存性（軌道成分ごとに色分け）。

$x = 0.69, 0.76, 0.88, 0.93, 1$ のそれぞれについて B.Z. 中心付近から順に赤色の inner FS、青色の middle FS、緑色の outer FS、最下段にある B.Z. 端付近の FS におけるそれぞれの超伝導ギャップサイズ異方性。

$x = 0.69 - 1.0$ の中でも特に $x = 0.93 - 0.97$ 間では、第 3 章で紹介したように熱伝導率および磁場侵入長から超伝導ギャップ関数の符号反転が観測されている [7]。この結果によると、 $x = 0.93$ では超伝導ギャップが S_{++} (B.Z. 中心付近の 2 枚の FS で同符号) である一方、 $x = 0.97$ では S_{+-} (B.Z. 中心付近の 2 枚の FS で異符号) に変化している。この結果を踏まえると、図 5.12 に示すように、 $x = 0.93$ で B.Z. 中心付近の 2 つのホール FS 間で超伝導ギャップが同符号であり、B.Z. の中心付近と端付近の

FS 間に超伝導のペア散乱の波数があると示唆される一方、 $x = 0.97$ で B.Z. 中心付近の 2 つのホール FS 間で超伝導ギャップが異符号であるため、B.Z. の中心付近の FS 同士で超伝導ギャップの符号が反転でき、B.Z. の中心付近と端付近の FS 間に超伝導のペア散乱の寄与が小さいと示唆される。

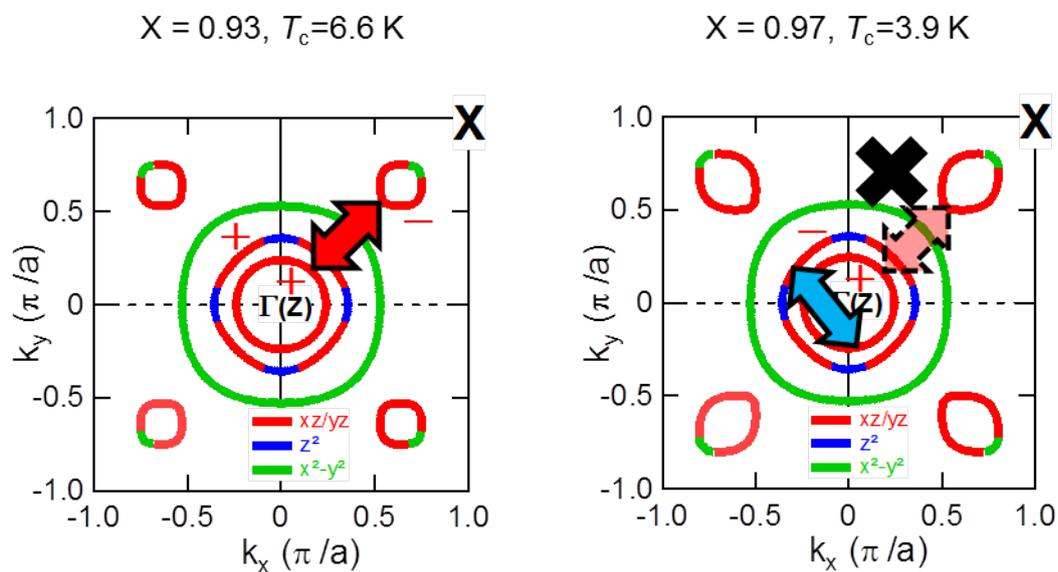


図 5.12 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.93, 0.97$) での超伝導ギャップの符号反転を想定した FS の様子.

この超伝導ギャップ符号の反転を元に本研究の ARPES の結果を見て、次項以降で超伝導ギャップの異方性について解釈する。

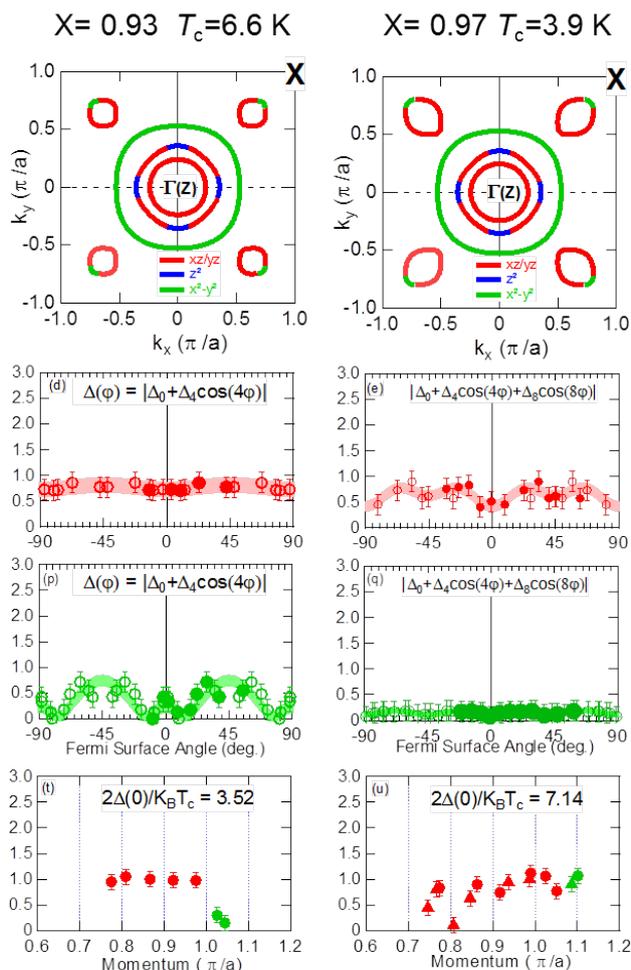


図 5.13 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.93, 0.97$) の超伝導ギャップ異方性の組成依存性.

(軌道成分ごとに便宜的に色分けしている)

図 5.13 において、 $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K)では、B.Z.端にある FS では超伝導ギャップが急激に小さくなる箇所があるが、これは B.Z.中心付近の FS と B.Z.端の FS コーナーFS の間に inter-pocket scattering があり軌道成分が x^2-y^2 に切り替わるところでギャップが急激に小さくなると解釈可能である。軌道成分ごとに超伝導ギャップ異方性の特徴も異なると仮定すると、 xz/yz 軌道成分で inner FS と同じサイズの 1 meV 程度のサイズのフルギャップ、 x^2-y^2 軌道成分は outer FS でのギャップサイズに近い 100 μeV 程度の小さいサイズのフルギャップが開くという結果と矛盾しない。

対照的に、 $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K)では FS の端でも 1 meV 程度の超伝導ギャップが開き、 xz/yz 軌道成分も x^2-y^2 軌道成分もどちらも同様のギャップサイズとなっている。そのため、 $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K)と同様に軌道成分ごとに B.Z.中心付近の FS と B.Z.端付近の FS の間に inter-pocket scattering があると

仮定すると矛盾する。この事実は、熱伝導率および磁場侵入長から得られたギャップ符号変化[7]とも整合していると考えることが可能で、B.Z.のセンター・コーナー間の inter-pocket scattering ではなく、FS 面内でのペア散乱が支配的になっていると解釈できる。このようにペア散乱の波数が B.Z.中心付近の2枚のFS間に存在することを認めるとすると、B.Z.端のFSではどの波数でペアが出来ているのか考える必要があり、以下で考察する。

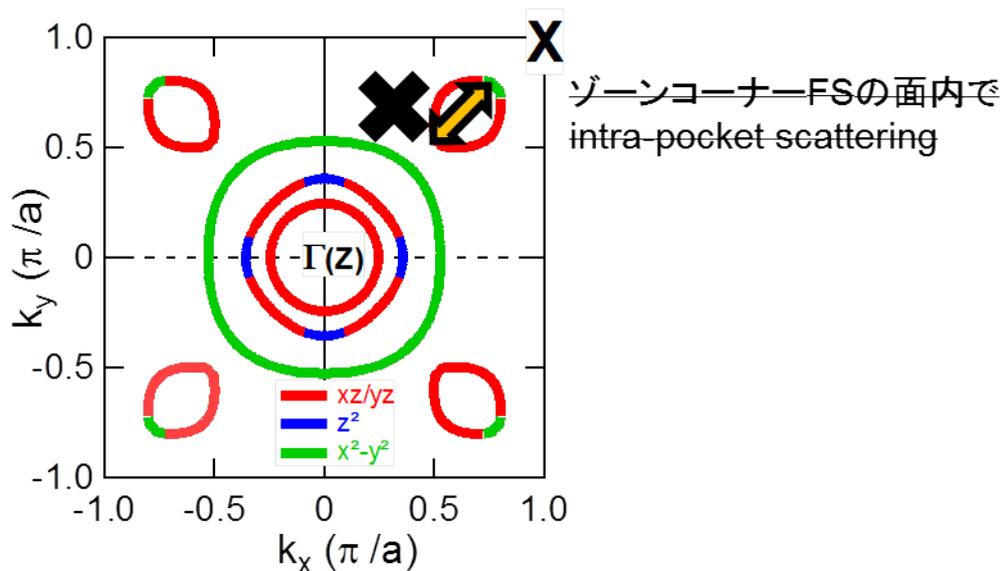


図 5.14 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.97, T_c = 3.9 \text{ K}$) において、
B.Z.端のFSでどの波数でペア散乱が出来ているか考察する模式図。

図 5.14 で示したように、B.Z.端のFS面内で intra-pocket scattering した場合はFS面内で超伝導ギャップが符号反転することになるため、このFS内にノードが入ることになるが、これは実験結果と矛盾するため、図 5.14 中に×印で示した通りに否定される。そこで次に図 5.15 のように B.Z. 端にあるFSの面内 K_z 方向に intra-pocket scattering の波数が存在し、ある K_z で horizontal node が入る可能性があると考えれば矛盾なく説明が可能と考える。

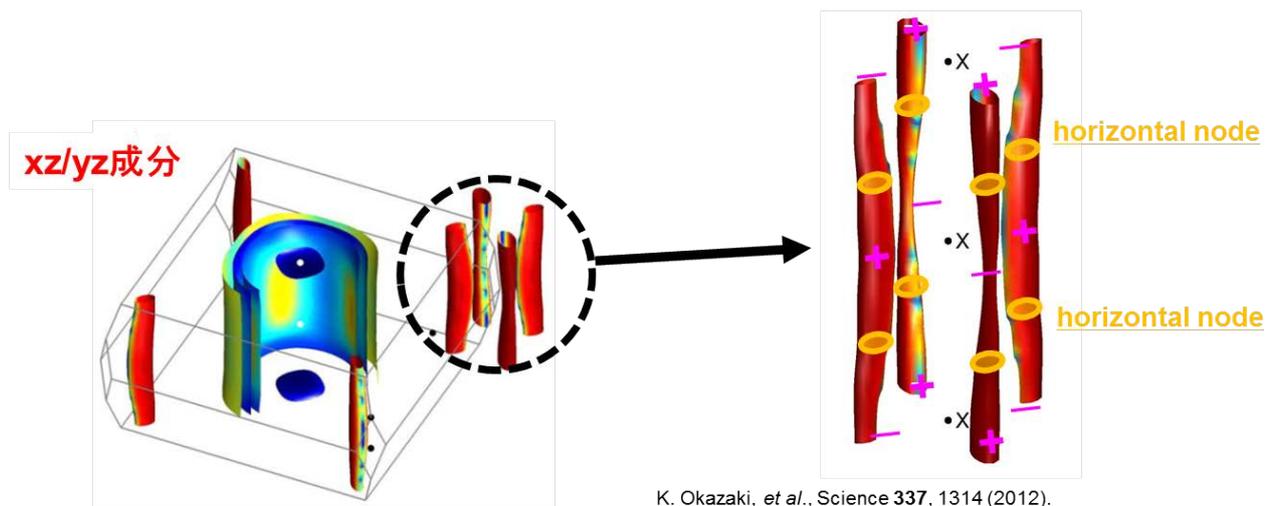


図 5.15 (左) B.Z.端に存在する FS についての計算結果. (右) K_z 方向に intra-pocket scattering があり、とある K_z で horizontal node が入る可能性を示した図.

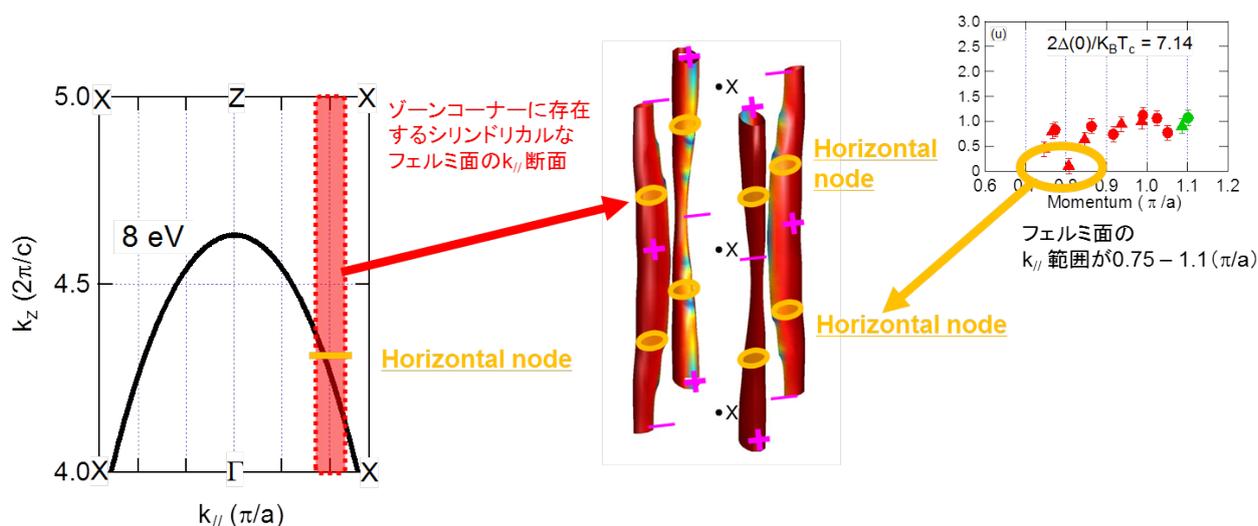


図 5.16 (左) 自由電子終状態近似で計算した 8 eV 励起の場合の $K_{//}/K_z$ 測定断面.
 (中央) B.Z.端に存在する FS について、 K_z 方向に intra-pocket scattering があり、とある K_z で horizontal node が入る可能性を示した図.
 (右) $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K)での超伝導ギャップ最小の箇所が horizontal node を観測している可能性について示した図.

では、この考察においては、 $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K)での超伝導ギャップ最小箇所はどのように説明されるか。本研究の考察では、以下のように考える。

図 5.16 (左) の計算結果のように、8 eV という (放射光に比べ) 低い励起エネルギーで ARPES する際には、 K_z がかなり変化し、今回着目している FS の範囲 ($k_{||}$ が $0.75 - 1.1$ (π/a)) ですら、 K_z が 2 割程度は変化している。当然、励起エネルギーの高い放射光と違って 8 eV 励起の場合は自由電子終状態近似が適用しにくいことが考えられるが、それを踏まえたとしても、B.Z. 上のうちどの点を測定しているかによって測定している K_z 位置も変化するの間違いはない。こうした ARPES の測定上避けられない K_z 変化が元となり、ある K_z で入る horizontal node を、測定した FS 上のある K_F 位置で観測している可能性がある。

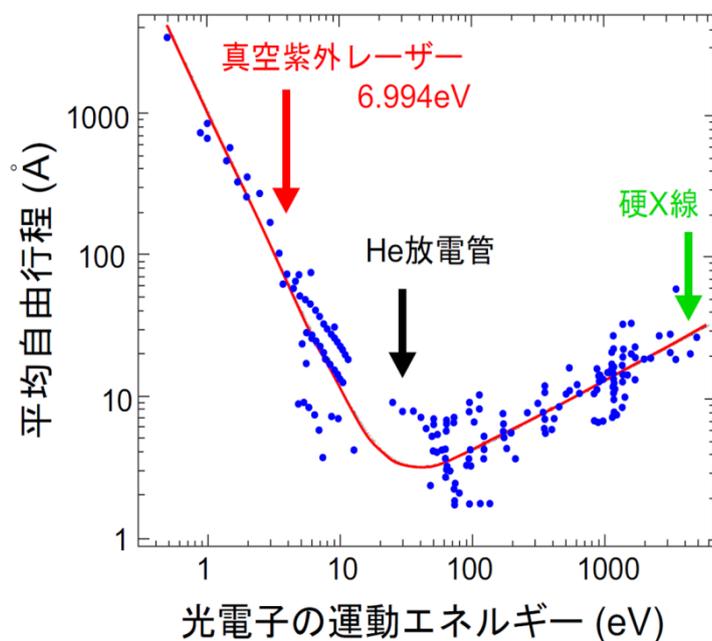


図 5.17 多数の物質について測定された光電子の平均自由行程(脱出深さ) と光電子のエネルギーの関係を示したもの (ユニバーサルカーブ) [8].

低いエネルギーを持つ電子はバンド間遷移を励起できず、また高すぎても逆に散乱断面積 (crosssection) が減少するため、50 eV 付近に最小を持つカーブを描く。一般的な光電子分光実験 ($h\nu =$ 数十 ~ 数百 eV) では脱出深さが数十 Å であることがわかるが、多数の試料の光電子分光データの蓄積とその解析の結果から、光電子スペクトルは十分に多くの固体バルクの情報を与えることが確認されている。

なお、先ほどの議論に際して、実際の光電子測定面の $\angle K_z$ がB.Z.サイズに対してどの程度なのかを考慮する必要がある。

垂直成分を考えると、光電子分光における光電子の脱出深さ(Δz)と光電子の脱出深さと k_{\perp} のボケとの間には不確定性原理より、

$$\Delta z \cdot \Delta k_{\perp} \sim 1$$

という関係がある。これにより、光電子スペクトルの終状態は final state broadening を受け、 k_{\perp} 成分に不確定性が生じる[9]。従って、3次元性のある物質の ARPES においては、ある範囲の垂直成分の波数(k_{\perp})を足し合わせて投影した情報を得ていることになる。今回の場合、図 5.17 に示したユニバーサルカーブを参照すると、8 eV 励起の場合は $\Delta z = 20 - 50 \text{ \AA}$ なので、 $\Delta k_{\perp} = 0.02 - 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ と見積もられる。

一方、この系は結晶構造が bct(body centered tetragonal), c 軸長が 13.83 \AA なので the 1st B.Z. サイズは $4/c = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ となり、 Δk_{\perp} は B.Z. サイズに対して 7-17% 程度と見積もられることになり、z 方向のボケは B.Z. サイズに対してそれほど大きくない。実験結果からも node と思われる付近で急に超伝導ギャップが小さくなっている様子が捉えられている事を合わせると、 Δk_{\perp} は今回の議論に耐えうる程度の厚みに収まっていると考えられる。

以上を考慮すると、B.Z.端の FS において想定される超伝導ギャップ関数の符号は図 5.18 のようになり、B.Z.端の FS 内部の K_z 方向で(図 5.18 中では隣のゾーン)超伝導ギャップの符号反転が起こっていると考えられる。このように考えると、放射光 ARPES での B.Z.端付近の FS における超伝導ギャップノードの入る波数位置(第3章で紹介)が本研究の位置とやや異なる [10] のは、以下の3点を合わせ、本研究の結果とも矛盾しない可能性がある。

- horizontal node が入る位置自体は同じでも励起エネルギー $h\nu$ によって測定した FS 上で node を切る波数位置が変わる可能性
- 両者の試料の作製方法が若干異なる可能性があり、
- この系では $\pm 5\%$ 程度の K ドープのムラがある

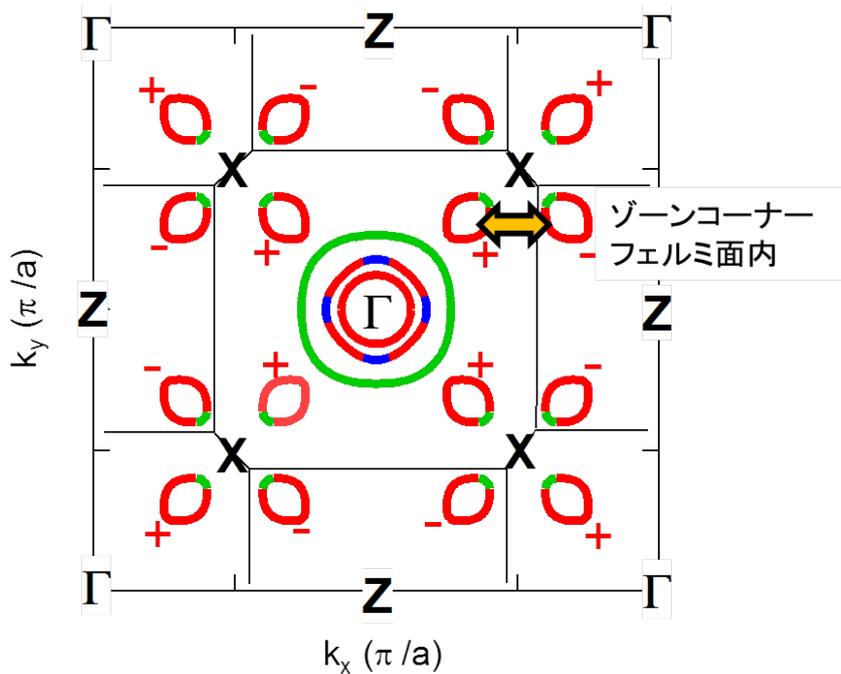
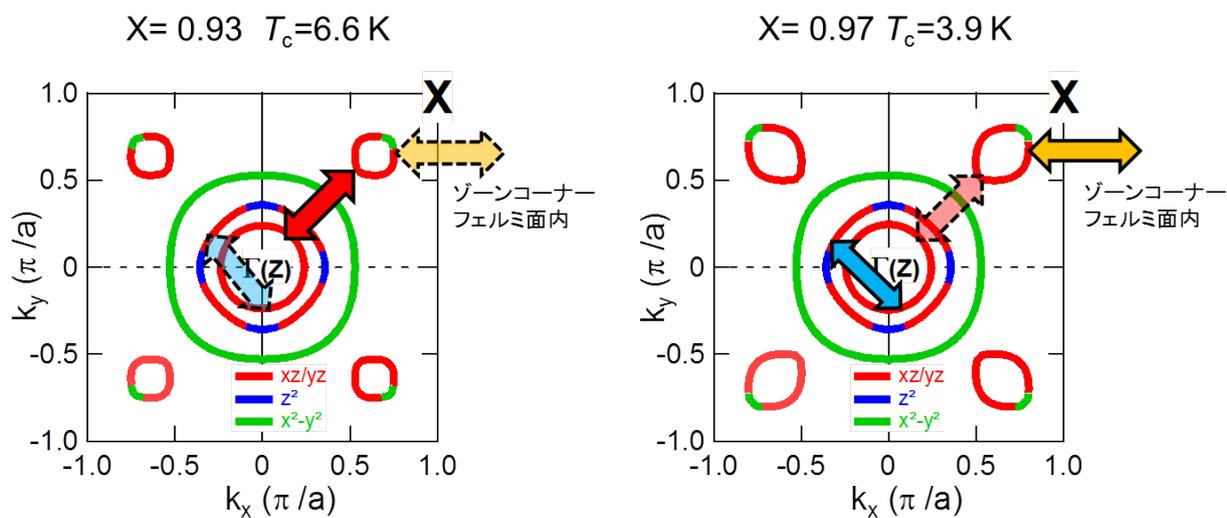


図 5.18 図 5.16 までの考察を元に描いた、FS の模式図および想定される超伝導ギャップ関数の符号。



「ゾーンセンターの2つのフェルミ面間のinter-band scattering」

VS

「ゾーンセンターFSとゾーンコーナーFS間のinter-band scattering」

VS

「ゾーンコーナーFSにおけるフェルミ面内でのintra-pocket scattering」

図 5.19 $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) と $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) の超伝導状態発現において、競合すると考えられる3種類のペア散乱. 支配的な物を実線、そうでない物を点線で表現.

以上の考察から、図 5.19 のように B.Z. 端の FS において僅かな K ドーピング変化で超伝導ギャップ異方性が著しく変化することが分かり、異方性の変化の様子から、以下の 3 種類のペア散乱が競合していることを示唆する考察を得た。

- ・「 B.Z. 中心付近の 2 つの FS 間の inter-band scattering 」
- ・「 B.Z. 中心付近の FS と B.Z.端付近の FS 間の inter-band scattering 」
- ・「 B.Z. 端付近の FS 間における FS 内 K_z 方向での intra-pocket scattering 」

これは、この系における同一軌道間の相互作用の重要性を示唆し、スピン揺らぎ機構による超伝導発現を示唆している。では、これら 3 つの競合関係は、どのような要素によって主従関係が決まるのか。これには K ドーピングによる E_F の変化が関係している可能性がある。

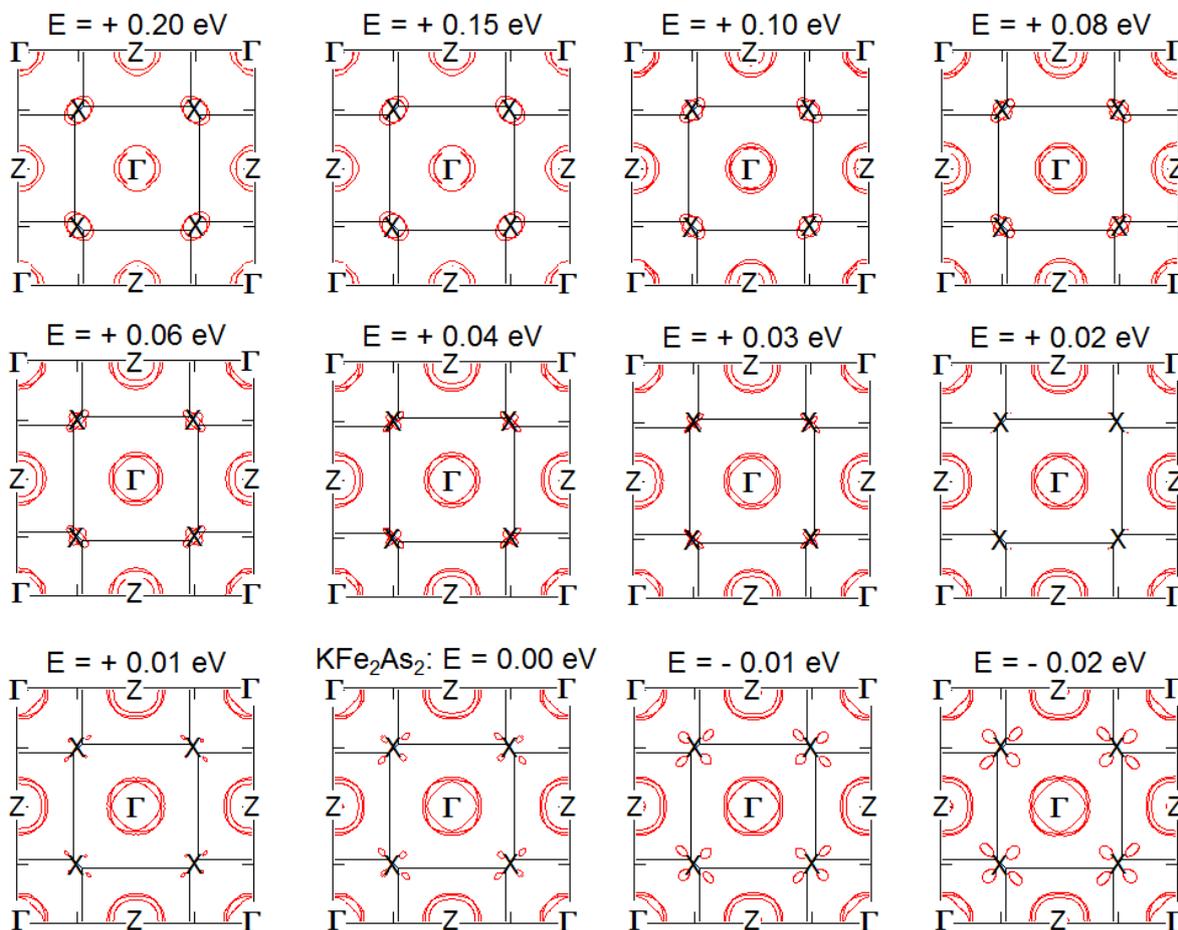


図 5.20 第一原理計算から示唆される、各組成での FS の模式図。 $K = 100\%$ の場合を基準に計算し、エネルギー位置を変化させたものを各々表示しており、K ドープはこの系ではホールドープに対応しているため、K オーバードープになるほど E_F 位置は下がることになる。

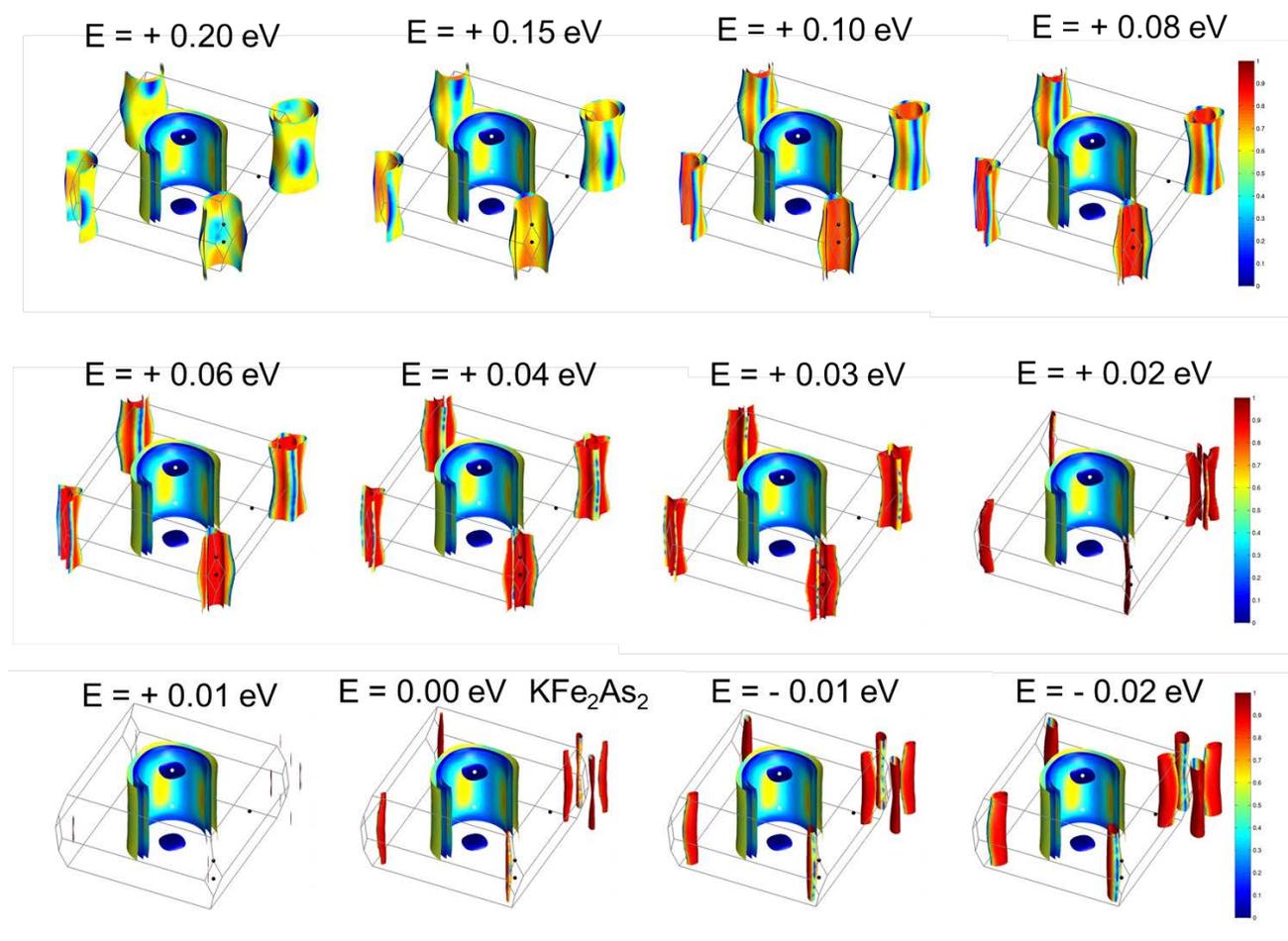


図 5.21 最局在ワニエ関数法によって計算された FS と $d_{xz/yz}$ 成分(赤色ほど存在確率が高い).

KFe_2As_2 を基準として E_F からのエネルギーシフトを仮定して計算している.

K ドープはこの系ではホールドープに対応しているため、K オーバードープになるほど E_F 位置は下がることになる.

つまり、図 5.20, 図 5.21 に理論計算の結果を示した通り、 E_F 変化によって B.Z. 端付近の FS は大きくトポロジーが変化し、その際に動的スピン感受率 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ がピーク値をもつ \mathbf{q} ベクトルが、図 5.22 のように K ドーピングによって変化. するために、 $x = 0.93$ からさらにホールドーピングされて電子面の底が E_F から離れすぎると、 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ のピークが「 $\Gamma \rightarrow X$ の波数」から「B.Z. 中心付近に存在するホール FS 同士を結ぶ波数」に切り替わるため、ホール面 S_{++} からホール面 S_{+-} に符号が切り替わる、と説明可能である.

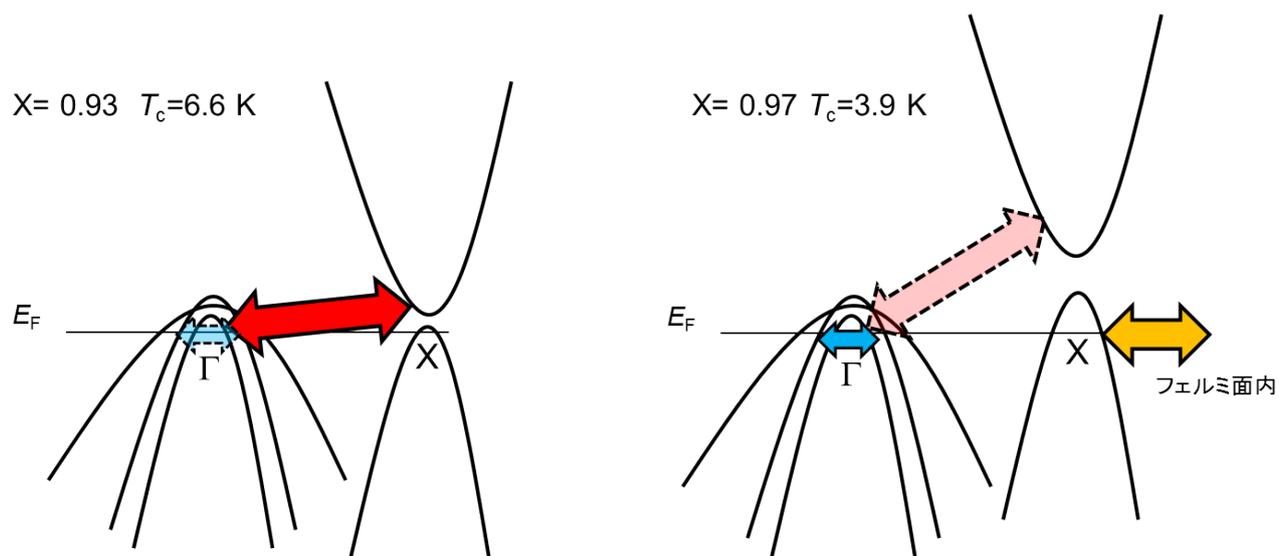


図 5.22 K ドーピングによる E_F の変化とそれに伴い変化すると想定される 3 種類のペア散乱の主従関係 (支配的な物を実線、そうでない物を点線で表現) .

第 5 章 参考文献

- [1] Y. Ota, *et al.*, Phys. Rev. B. **89**, 081103(R) (2014)
- [2] T. Yoshida, *et al.*, Frontiers in Physics **2**, 17 (2014)
- [3] K. Okazaki, *et al.*, Science **337**, 1314 (2012).
- [4] M. Rotter, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 7949 (2008).
- [5] S. Rozca, *et al.*, Z. Naturforsch. B Chem. Sci. **36**, 1668 (1981).
- [6] A. Mostofi *et al.*, Comput. Phys. Commun. **178**, 685 (2008).
- [7] D. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 115112 (2014)
- [8] M. P. Seah, *et al.*, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [9] P. J. Feibelman, *et al.*, Phys. Rev. B **10**, 4932 (1974).
- [10] N. Xu, *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 220508(R) (2013)

第6章 まとめ

高分解能レーザー光電子分光装置の開発

励起エネルギー8.1 eV を持つ高分解能レーザー光電子分光装置を開発し、最高エネルギー分解能 690 μeV 、最低到達測定温度 1 K を達成した。これにより、放射光・ヘリウム放電管等の従来光源では分解能が足りず、また従来の 7 eV 励起レーザー光源では励起エネルギーが足りずにブリルアンゾーンの中心付近だけで確かめられていた微細な超伝導発現機構について、ブリルアンゾーン全体で高分解能で議論することが可能となった。

鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (K オーバードープ領域) の ARPES

鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (K オーバードープ領域) における B.Z. 端付近の FS サイズおよび超伝導ギャップ異方性の測定から、僅かな K ドーピング変化で超伝導ギャップ異方性が劇的に変化することが分かり、異方性の変化の様子から、以下の3種類のペア散乱が競合していることを示唆する考察を得た。

- ・「 B.Z. 中心付近の 2 つの FS 間の inter-band scattering 」
- ・「 B.Z. 中心付近の FS と B.Z.端付近の FS 間の inter-band scattering 」
- ・「 B.Z. 端付近の FS 間における FS 内 K_z 方向での intra-pocket scattering 」

これは、この系における同一軌道間の相互作用の重要性を示唆し、スピン揺らぎ機構による超伝導発現を示唆している。

特に熱伝導率や磁場侵入長から超伝導ギャップ符号の反転が起こると報告されている $x = 0.93$ ($T_c = 6.6$ K) と $x = 0.97$ ($T_c = 3.9$ K) 間においては、これら3つの競合関係は、K ドーピングによる E_F の変化によって動的スピン感受率 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ がピーク値をもつ \mathbf{q} ベクトルが「 $\Gamma \rightarrow \text{X}$ の波数」から「B.Z.中心付近に存在するホール FS 同士を結ぶ波数」に切り替わるために主従関係が変化し、それにより熱伝導率や磁場侵入長で観測されたホール面 S_{++} からホール面 S_{+-} への符号切り替わりが起こると説明できる可能性がある。

本研究の議論は、B.Z.中心付近のみならず B.Z.端の FS まで含めた議論が鉄系超伝導体の超伝導機構解明において重要であることを示唆しており、今後他の系においても本研究の手法を適用することで、超伝導発現機構の解明に一定の役割を果たすことが期待される。

謝辞

本研究は東京大学 物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センター 辛埴 教授のご指導のもと行われた。さらに共同研究者として、極限コヒーレント光科学研究センターの小林洋平 准教授によるご指導を頂いた。

光電子分光の実験原理、実験方針等、研究全般にわたって岡崎浩三 特任准教授、大田由一特任研究員に手厚いご指導を頂いた。

また、ファイバーレーザー開発やレーザーのビームライン建設に当たって、伊藤功 技術職員、石田行章 助教、小谷佳範 元特任研究員（現 高輝度光科学研究センター 技師）にご指導頂き、レーザーの波長変換には中国科学院 Chuangtian Chen 教授および東京理科大学 総合研 渡部俊太郎 教授から提供頂いた高品質な KBBF 結晶を使用した。

鉄系超伝導体の試料は、共同研究者の産業技術総合研究所の永崎洋 先生、木方邦宏 先生、李哲虎 先生、伊豫彰 先生、および千葉大学の小堀洋 教授、深澤英人 准教授に作製して頂いた。

研究遂行に当たって必要な書類等は秘書の新榮幸子さん、兼子芳枝さんに手続きして頂いた。

この他にも、お世話になった方々は辛研究室をはじめ、小林研究室、板谷研究室関係者など、多岐にわたる。

そして、辛埴教授、芝内孝禎教授、小林洋平准教授、有田亮太郎チームリーダー、石坂香子准教授には本論文の審査委員を務めて頂いた。本論文をまとめる上で大変貴重なご助言を頂いたことを深く感謝申し上げます。

以上のような多くの方々に支えられて本論文を完成させることができたことを、ここに感謝する。

本研究は光量子融合連携研究開発プログラム、JST CREST、および日本学術振興会特別研究員制度の支援を受けて行われた。

平成 28 年 2 月

山本遇哲