

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

基盤科学研究系物質系専攻

平成 28 年度

修士論文

極低温超高分解能レーザー角度分解光電子分光による
鉄系超伝導体 FeSe の研究

2016年2月28日提出

指導教員: 辛 埴 教授

47-156041: 橋本 嵩広

目次

序論	1
第1章 超伝導の基礎	3
1.1 BCS理論	3
1.2 温度依存性	5
1.3 準粒子状態密度	7
1.4 異方的超伝導	8
1.4.1 波動関数の対称性	8
1.4.2 電子機構超伝導	9
1.4.3 非従来型超伝導物質群	9
1.4.4 超伝導ギャップ対称性を決定する実験手法	10
1.5 鉄系超伝導体	10
1.5.1 基礎的な特徴	10
1.5.2 スピン揺らぎによる超伝導	12
1.5.2 軌道揺らぎによる超伝導	13
第1章 参考文献	14
第2章 光電子分光実験	16
2.1 原理	16
2.2 光電子放出過程	17
2.2.1 光励起過程	18
2.2.2 輸送過程	21
2.2.3 脱出過程	22
2.3 レーザー光電子分光	25
2.4 選択則	26
2.5 超伝導ギャップの見積もり	27
2.6 試料準備	29
第2章 参考文献	30
第3章 鉄系超伝導体 FeSe の物性	31
3.1 基礎物性	31
3.2 電子構造	34
3.3 超伝導ギャップ	38
3.4 超伝導ギャップ関数の理論	42
第3章 参考文献	44
第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光	46
4.1 本研究の目的	46
4.2 実験条件	46
4.3 超伝導ギャップ異方性	49

4.4 実空間での双晶境界の分布	57
4.5 考察.....	61
第4章 参考文献.....	63
第5章 総括.....	65
第6章 謝辞.....	66

序論

超伝導は、巨視的量子現象として基礎物性の観点から、物性物理における最も重要な現象の一つである。また、応用の観点から、高い超伝導転移温度 (T_c) を持つ超伝導体の探索が広く行われている。フォノンを媒介とする BCS 理論が 1957 年に発表されると、当時発見されていた超伝導体の多くの超伝導機構は説明された。それらは、現在では従来型超伝導体と呼ばれている。その後、BCS 理論では説明できない非従来型の超伝導体が多数発見され、長い間、超伝導機構が探求されている。非従来型超伝導体の中でも特に高い T_c を持つのが銅酸化物超伝導体と鉄系超伝導体である。銅酸化物超伝導体ではスピンの自由度が超伝導を媒介するという見方が概ね支持されている。近年発見された鉄系超伝導体においては、低エネルギー励起に複数の Fe の $3d$ 軌道が関わるため、軌道の自由度も超伝導に対して重要な役割を果たしているのではないかと指摘されている。

鉄系超伝導体ではいくつかの物質において、低温で Fe の $3d$ 軌道が非等価に占有されてバンドの縮退が解ける様子が観測されている。ただ、バンドの縮退が解けると同程度の温度で反強磁性秩序が生じて電子構造が複雑になってしまうため、この軌道偏極と超伝導の関連は明らかでなかった。鉄系超伝導体 FeSe では構造相転移温度 (T_s) 以下で $3d_{yz}$ と $3d_{zx}$ の縮退が解け、この軌道偏極は電子系由来の軌道秩序であると言われている[1]。本物質は磁気秩序を持たないため、軌道秩序と超伝導の関連性を調べるうえで理想的な物質である。超伝導状態の特徴は超伝導ギャップ異方性に現れるため、軌道秩序によって四回対称性が破れた電子構造での、超伝導ギャップの異方性に興味を持たれる。加えて、本物質では超伝導ギャップ異方性について、波数空間上でのゼロ点 (ノード) の存在が指摘されている[2]ため、その位置の決定も重要である。

本研究では、FeSe の超伝導ギャップ異方性を決定するために角度分解光電子分光 (ARPES) を用いた。ARPES では、仕事関数を超える励起光により光電効果を起こし、光電子の波数とエネルギーを測定することで試料の電子構造を直接観測する。さらに、十分なエネルギー分解能と冷却性能があれば超伝導ギャップ異方性の直接観測が可能である。これにより、 s 波や d 波などの超伝導対称性や超伝導に寄与する物性を調べることができる。本論文では、極低温超高分解能レーザー ARPES を使い、FeSe 単結晶のブルリアンゾーンの中心近傍においてフェルミ面を観測し、超伝導ギャップ異方性を測定した結果をまとめる。また、得られた結果から、超伝導状態での電子構造に寄与する物性について議論する。

序論 参考文献

- [1] T. Shimojima *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 121111 (2014).
- [2] S. Kasahara *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **111**, 16309 (2014).

第1章 超伝導の基礎

超伝導は、電気抵抗がゼロになるという特徴を利用した応用に向けた物質探索としての研究のみならず、マイスナー効果に代表される量子多体现象としても盛んに研究されている。前者では、高い超伝導転移温度 T_c を持ち実用に向けた物質を探索されている。一方後者では、より低い T_c をもつ物質も含めて、クーパー対を形成する超伝導機構の観点から様々な物質系において研究されている。

本章では、従来型の超伝導機構を説明する BCS 理論を起点として、超伝導状態での電子状態を議論する[1]~[3]。クーパー対の波動関数から超伝導を分類し、BCS 理論では説明できない非従来型超伝導についても述べる。

1.1 BCS 理論

超伝導は1911年にオランダの Kamerlingh Onnes によって水銀に対して実験的に発見された。超伝導の基礎は1957年の Bardeen、Cooper、Schrieffer による BCS 理論によって明らかにされた。BCS 理論では、フォノンを媒介とする電子間引力により電子対が形成され、その対が凝縮することで超伝導状態が出現することを解き明かし、様々な実験事実を定量的に説明した。ここでは BCS 理論の概要を、その電子構造を中心に説明する。

基底状態を考えるために、フェルミ面上の2電子状態（クーパー対）の間の散乱を取り入れた固有状態を探す。BCS 近似の範囲では、 $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow) \rightarrow (\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$ という過程のみを取り出す。これは、スピン・シングレット・クーパー対の形成による超伝導状態を考えることに対応する。BCS 近似ハミルトニアンを以下のように取る。

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}'\downarrow} \quad (1.1)$$

ここで、 $\xi(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - \mu$ は化学ポテンシャル μ から測った電子のバンド分散 $\epsilon(\mathbf{k})$ である。BCS 理論の場合、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ はフォノンを媒介とした電子間引力である。平均場近似を用いてハミルトニアンを書き換える。

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta(\mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + \Delta^*(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}) + \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) (c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger) \quad (1.2)$$

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (c_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow}) \quad (1.3)$$

ここで、 $\Delta(\mathbf{k})$ は BCS ギャップ関数と呼ばれる。 $\Delta(\mathbf{k})$ は電子の生成消滅演算子にゲ

第1章 超伝導の基礎

ージ変換を施して $c \rightarrow ce^{i\phi}, c^\dagger \rightarrow c^\dagger e^{-i\phi}$ とすると変わるので、ゲージ不変性を破っている。対角化のために、以下の線形変換 (Bogoliubov 変換) を行う。

$$\begin{cases} \alpha_{k\uparrow} = u_k c_{k\uparrow} - v_k c_{-k\downarrow}^\dagger \\ \alpha_{-k\downarrow}^\dagger = u_k c_{-k\downarrow}^\dagger + v_k^* c_{k\uparrow} \end{cases} \quad (1.4)$$

フェルミオンの生成・消滅演算子の交換関係 $\{\alpha_{k\sigma}^\dagger, \alpha_{k\sigma}\} = 1$ を満たすには

$$u_k^2 + |v_k|^2 = 1 \quad (1.5)$$

である。式(1.4)の逆変換を H_{BCS} に代入すると、非対角項の係数をゼロにするために

$$2\xi(\mathbf{k})u_k v_k^* - \Delta(\mathbf{k})v_k^{*2} + \Delta^*(\mathbf{k})u_k^2 = 0 \quad (1.6)$$

を満たす必要がある。式(1.5)と(1.6)から、次の関係が得られる。

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right], |v_k|^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right] \quad (1.7)$$

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (1.8)$$

式(1.7)、(1.8)によって対角化されたハミルトニアンは、

$$H_{\text{BCS}} = E_{\text{GS}} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) (\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} + \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow}) \quad (1.9)$$

$$E_{\text{GS}} = \sum [2\xi(\mathbf{k})|v_k|^2 + 2\Delta(\mathbf{k})u_k v_k^* + \Delta(\mathbf{k}) \langle c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger \rangle] \quad (1.10)$$

となる。 E_{GS} は基底状態のエネルギーを与え、 H_{BCS} の第二項は基底状態からの準粒子の励起エネルギーを与える。また、準粒子の分散 $E(\mathbf{k})$ にはギャップ $|\Delta(\mathbf{k})|$ が存在する。

基底状態 $|\Psi_{\text{BCS}}\rangle$ は準粒子に対する真空であり、 $\alpha_{k\uparrow} |\Psi_{\text{BCS}}\rangle = \alpha_{-k\downarrow} |\Psi_{\text{BCS}}\rangle = 0$ を満たす。ここから、BCS 波動関数

$$|\Psi_{\text{BCS}}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (1.11)$$

を得る。ここで、 $|0\rangle$ は電子に対する真空状態である。

次に、 $\Delta(\mathbf{k})$ を求める。Bogoliubov 準粒子は相互作用しないフェルミオンなので、平均個数はフェルミ分布関数 $f(E(\mathbf{k})) \equiv 1/(e^{E/k_B T} + 1)$ を用いて

第1章 超伝導の基礎

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = f(E(\mathbf{k})) \quad (1.12)$$

これと線形変換の式(1.4)から

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2E(\mathbf{k})} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}) \right] \quad (1.13)$$

したがって、 $\Delta(\mathbf{k})$ を決定するギャップ方程式は以下のようなになる。

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right] \quad (1.14)$$

$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V \equiv \langle V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle_{\text{FS}}$ としてフェルミ面上の平均値で近似する。BCS理論では V として有効引力を考えているため、 $-V < 0$ である。BCS理論の範囲でギャップ方程式は

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right] \quad (1.15)$$

となり、 $\Delta(\mathbf{k})$ の波数依存性はなくなる。

1.2 温度依存性

Δ が初めて有限になる温度、すなわち超伝導転移温度 T_c を求める。ギャップ方程式(1.15)の両辺を Δ で割った後に $E(\mathbf{k})$ 中で $\Delta \rightarrow 0$ とすると

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2\xi(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \frac{\xi(\mathbf{k}')}{k_B T_c} \right] \quad (1.16)$$

となる。右辺の $\sum_{\mathbf{k}'}$ は E_F から ω_D 以内のエネルギーの状態に関する和であり、

$$1 \cong VD(\epsilon_F) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1}{2\xi} \tanh \left[\frac{1}{2} \frac{\xi(\mathbf{k}')}{k_B T_c} \right] \cong \lambda \log \left(\frac{2\gamma\omega_D}{\pi k_B T_c} \right) \quad (1.17)$$

と近似される。式(1.17)の第一の等式では、 ω_D が電子のエネルギースケールに比べて小さいとして、積分範囲内において電子の状態密度を一定値 $D(\epsilon_F)$ として E_F における状態密度でおいた。また、第二の等式では $x \equiv \xi/2k_B T_c$ と変数変換して部分積分を行

第 1 章 超伝導の基礎

った後に、 $k_B T_c \ll \omega_D$ を仮定して

$$\int_0^{\omega_D/2k_B T_c} dx \frac{\log x}{\cosh^2 x} \cong \int_0^\infty \frac{\log x}{\cosh^2 x} = -\log \frac{4\gamma}{\pi} \quad (1.18)$$

と近似した。ここで、 $\log \gamma = 0.577 \dots$ はオイラー一定数である。また、 $\lambda \equiv VD(\epsilon_F)$ は状態密度を掛けて無次元化した相互作用である。 $\lambda < 0$ (引力)のときのみ T_c が存在し、以下の表式を得る。

$$k_B T_c = 1.13 \omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (1.19)$$

一方、絶対零度における Δ はギャップ方程式(1.15)で $T = 0$ とおいた後に、 T_c を求める場合と同様の変形をして

$$1 = \lambda \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\xi}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(0)}} \cong \lambda \log \frac{2\omega_D}{\Delta(0)} \quad (1.20)$$

すなわち、

$$\Delta(0) = 2\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (1.21)$$

を得る。式(1.19)、(1.21)より、BCS ギャップ Δ と超伝導転移温度 T_c の間には物質に寄らない以下の比例関係式が得られる。

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3.53 \quad (1.22)$$

例えば、 $T_c \sim 10 \text{ K}$ の場合には $\Delta \sim 1 \text{ meV}$ である。

超伝導ギャップの温度依存性はギャップ方程式(1.15)から数値計算で求めることができる。定性的には、十分な数の準粒子が熱的に励起されるまでは、 Δ はほぼ一定である。一方、 T_c の近くで $\Delta(T)$ は温度軸に垂直な角度でゼロになり、近似的に

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74 \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad (T \approx T_c) \quad (1.23)$$

第1章 超伝導の基礎

と表される。秩序パラメータ Δ が転移点近傍でこのような温度依存性を持つのは、平均場理論の特徴である。

1.3 準粒子状態密度

準粒子励起は α^\dagger によって作られるフェルミ粒子として記述することができ、 c^\dagger と一対一の対応関係にあることから、超伝導の状態密度 $N_s(E)$ は常伝導状態での状態密度 $N_n(E)$ に対して

$$N_s(E)dE = N_n(\xi)d\xi \quad (1.24)$$

の関係にある。 E_F からせいぜい数 meV の範囲を考えると、 $N_n(\xi) = N(0)$ のように定数にしてよい。ここから

$$\frac{N_s(E)}{N(0)} = \frac{d\xi}{dE} = \begin{cases} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & (E > \Delta) \\ 0 & (E < \Delta) \end{cases} \quad (1.25)$$

となり、状態密度に 2Δ のギャップが生じる。 α^\dagger と c^\dagger が一対一で対応していることから、全状態数は保存される。

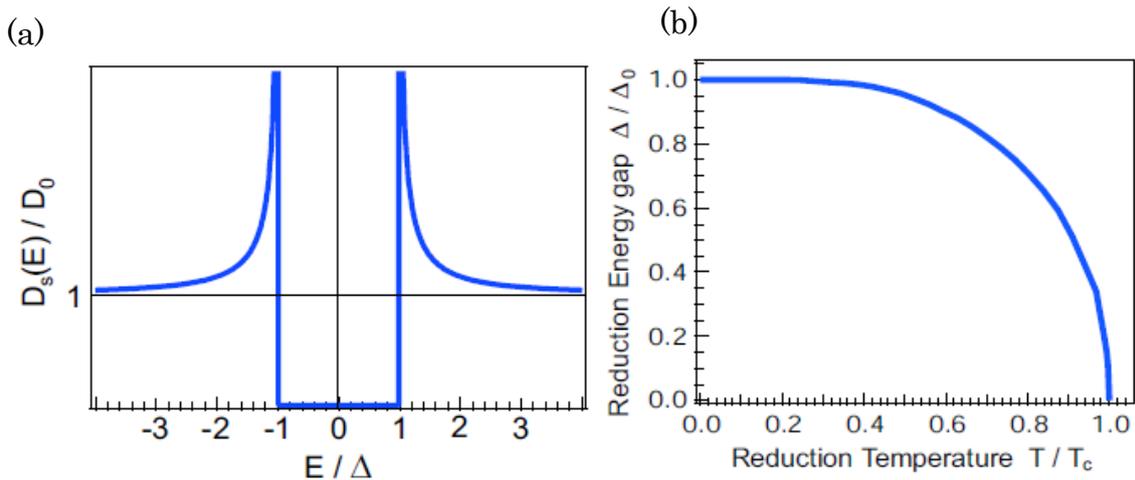


図 1.3.1 (a) 超伝導状態での状態密度 (b) 超伝導ギャップサイズの温度依存性[4]

1.4 異方的超伝導

これまで述べてきた BCS 理論では、スピン・シングレット・クーパー対について、ギャップ関数の波数依存性が無いとして議論してきた。ここでは、種々の超伝導体についてより広い視点から議論を行う。

1.4.1 波動関数の対称性

クーパー対の波動関数は 2 電子波動関数なので、2 電子を交換すると符号が反転するような対称性をもつ必要がある。波動関数は軌道部分とスピン部分からなるため、片方が対称で、もう片方が反対称であれば良い。

まず、軌道部分について説明する。原子軌道における角運動量を用いた軌道の分類法を用いて、クーパー対を形成する 2 電子の相対運動を *s* 波、*p* 波、*d* 波のように分類することができる。*s* 波以外の対称性を持つ場合、波動関数の軌道部分が節を持つのに対応して、超伝導ギャップ関数も波数空間上でゼロになる点（ノード）を持つ。このノードは対称性から要請されるため、波動関数の対称性が変わらない限りノードの位置は変わらない。しかし、クーパー対を形成する相互作用の詳細により、超伝導ギャップ関数は異方性を持つことがあり、ノードを持つ場合は偶発的なノードと呼ばれる。ノードの波数空間上での分布によって、1 点にノードを持つポイントノード、線上のノードを持つラインノードが存在する。

次に、スピン部分について説明する。各電子はスピン 1/2 を持っているから、その合成により反対称なスピン・シングレット

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

と、対称なスピン・トリプレット

$$\left\{ \begin{array}{l} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \right.$$

が存在する。軌道とスピンの波動関数の対称性についてまとめると以下の表のようになる。

第 1 章 超伝導の基礎

軌道	スピン
<i>s</i> 波、 <i>d</i> 波 (対称)	シングレット (反対称)
<i>p</i> 波、 <i>f</i> 波 (反対称)	トリプレット (対称)

1.4.2 電子機構超伝導

BCS 理論では式(1.1)におけるクーパー対の散乱 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ としてフォノンを媒介とした電子間引力を考えた。散乱は等方的と考えた場合には、 $\Delta(\mathbf{k})$ は波数依存性を持たない。しかし、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ として電子間斥力相互作用を考えることもできて、その場合に $\Delta(\mathbf{k})$ は異方性を持つ。

式(1.14)で述べたギャップ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right] \quad (1.26)$$

において $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') > 0$ の場合、 \mathbf{k} によって $\Delta(\mathbf{k})$ の符号が反転すれば右辺のマイナス符号をキャンセルするので(1.20)が解をもちうる。後に述べる銅酸化物超伝導体では、 \mathbf{k} 空間でフェルミ面を $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \sim (\pi, \pi)$ だけ移動したときに元とほぼ重なる (このことをネスティング、 \mathbf{q} をネスティングベクトルと呼ぶ)。そのため、反強磁性的スピン揺らぎに媒介されるペアリング相互作用 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は、 $\mathbf{q} \sim (\pi, \pi)$ が主要な過程となる。したがって、 $\mathbf{q} \sim (\pi, \pi)$ で $\Delta(\mathbf{k})$ の符号が変わり、*d*波超伝導となる。

1.4.3 非従来型超伝導物質群

1.4.1 節と 1.4.2 節で説明してきた、従来の BCS 理論では説明できない超伝導体の例を示す。これらは非従来型超伝導体と呼ばれる。

重い電子系超伝導体は、Ce や U を含む化合物群である。多くは反強磁性相や強磁性相に隣接する超伝導相を持つ。バンド幅が狭いことから“重い”電子系と呼ばれている。多くの物質について、クーパー対の対称性は未決定である。

ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 では、スピン・トリプレットの *p* 波超伝導が起こっている可能性が高いが、議論が収束していない。

有機物超伝導体においては、 $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$ がスピン・トリプレット超伝導である可能性がある。

銅酸化物超伝導体は、非従来型超伝導体の中でも高い T_c を持ち、液体窒素の沸点よりも高い T_c を持つ物質が見つまっている。層状構造を持ち、母物質はモット絶縁体である。銅の一つの *3d* 軌道がフェルミ面を構成している。スピン揺らぎによる *d*

第 1 章 超伝導の基礎

波超伝導が概ね支持されている。

鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体と同様に層状構造を持ち、スピンの自由度が超伝導に関わっている。さらに軌道の自由度も超伝導に関わっていると指摘されている。鉄系超伝導体については 1.5 節で詳述する。

1.4.4 超伝導ギャップ対称性を決定する実験手法

クーパー対のスピン部分の波動関数の対称性を決定する実験手法としては、NMR のナイトシフト、上部臨界磁場の測定が挙げられる。

スピン・シングレット超伝導の場合、ナイトシフトは T_c 以下で減少する。一方、スピン・トリプレット超伝導の場合、 T_c 以下でナイトシフトは磁場に対して異方的になる可能性がある。

上部臨界磁場はローレンツ力に起因する軌道効果とゼーマン分裂によるパウリ常磁性効果により決定される。スピン・トリプレット超伝導の場合はパウリ常磁性効果による超伝導の抑制が働かないため、パウリ常磁性効果を確認できればスピン・トリプレット超伝導の反証となる。

1.5 鉄系超伝導体

本研究の対象である FeSe が属する超伝導体群である鉄系超伝導体について、基礎的な特徴や超伝導機構について説明する。

1.5.1 基礎的な特徴

鉄系超伝導体の研究は、2006 年の Hosono グループによる LaFePO における超伝導の発見[5]に始まる。短期間で T_c の最高値は LaFeAs(O,F)における 26 K[6]まで上昇し、それ以来盛んに研究されている。

結晶は層状構造を持つ (図 1.5.1(a))。Fe (赤丸) とニクトゲンあるいはカルコゲン (黄色の小丸) からなる二次元平面が超伝導を担う。銅酸化物超伝導体との大きな違いとして、複数の Fe の $3d$ 軌道が低エネルギー電子構造に関わることが挙げられる。 T_c は銅酸化物超伝導体と比べると低いものの、この多軌道性が超伝導に対して果たす役割に注目が集まっている。母物質は反強磁性秩序を持つことが多く、超伝導は化学置換による電子または正孔ドーピング、あるいは圧力や等原子価置換による化学圧力によって実現する (図 1.5.1(b))。

第 1 章 超伝導の基礎

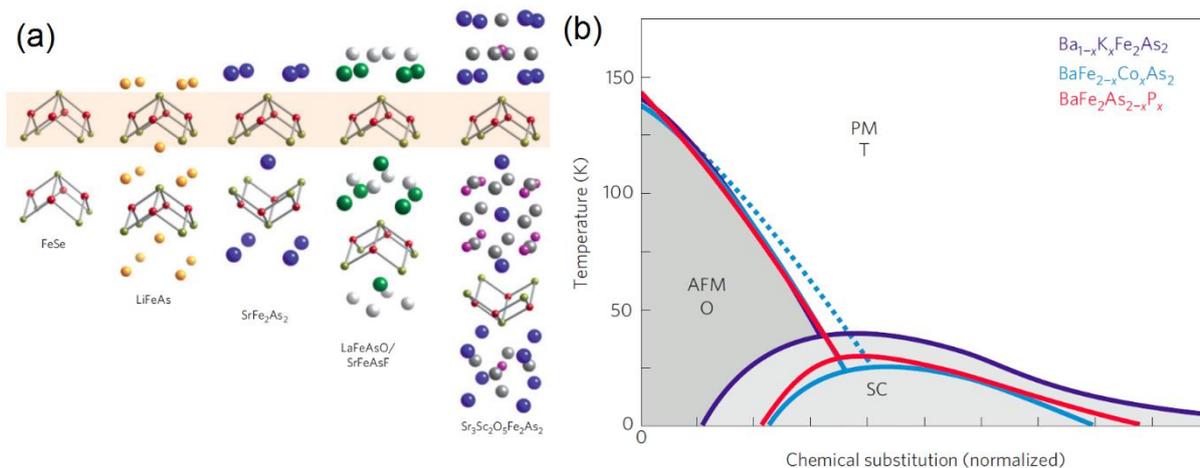


図 1.5.1 鉄系超伝導体の結晶構造と相図[7]。(a) 鉄系超伝導体の結晶構造。Fe-Se(As)層を基本的な構成要素として、層間に入る原子の数と配置によって分類される。(b) 鉄系超伝導体の典型的な相図。母物質の高温相は常磁性 (PM) で正方晶 (T)、低温相は反強磁性秩序 (AFM) を持ち斜方晶 (O) である。化学置換により反強磁性秩序相は抑制され、超伝導 (SC) 相が成長する。

鉄系超伝導体における超伝導機構は、発見当初からスピン揺らぎが注目されていた (1.5.2 節) が、軌道揺らぎの重要性も指摘されている (1.5.3 節)。図 1.5.2 に鉄系超伝導体における超伝導ギャップ対称性の候補を挙げる。スピン揺らぎが支配的な場合は $s+$ 波、軌道揺らぎが支配的な場合には $s++$ 波になると理解されている。鉄系超伝導体は複数の Fe の $3d$ 軌道がフェルミ準位近傍に存在するため、元素組成や結晶構造によってフェルミ面近傍の電子構造が敏感に変わり、鉄系超伝導体の範囲でも超伝導ギャップ対称性は各物質に依存することが分かっている。そのため、 $s+$ 波と対称性は変わらないものの、ノードが存在するノードル $s+$ 波や、 d 波の可能性も候補になる。

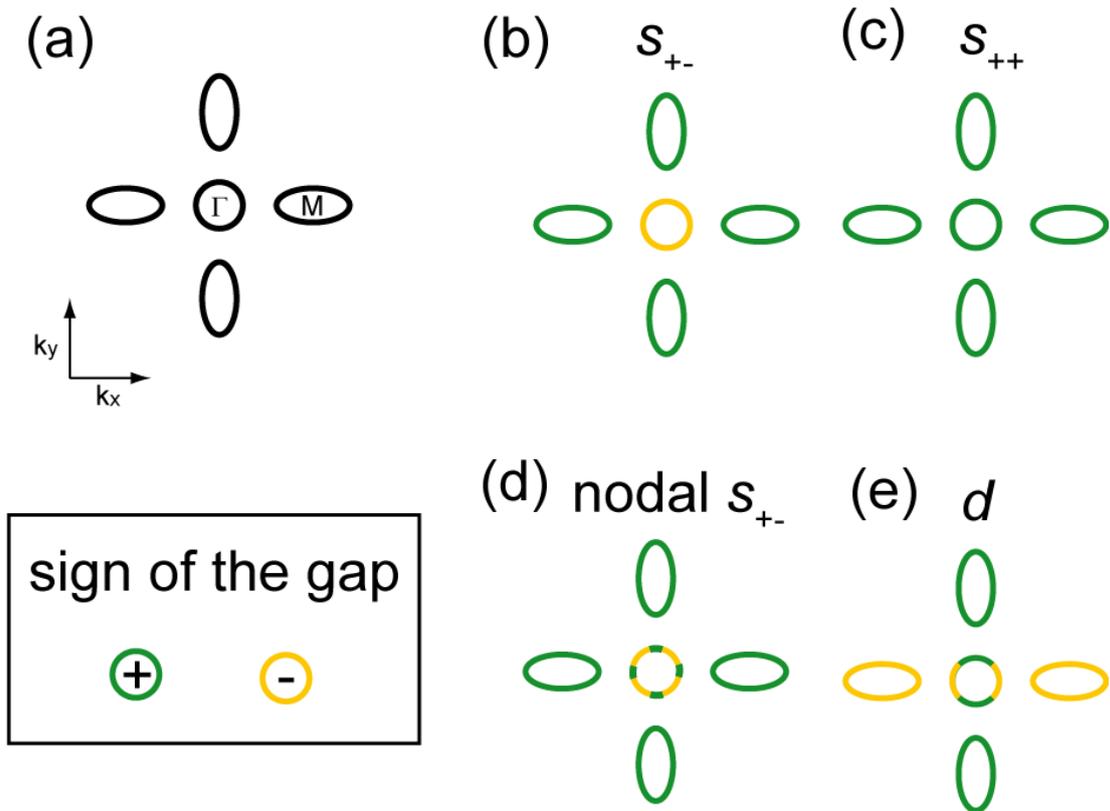


図 1.5.2 鉄系超伝導体における超伝導ギャップ対称性。超伝導ギャップの符号を緑（正）と黄色（負）で色分けしている。(a) 典型的な鉄系超伝導体のフェルミ面。 Γ 点にホール面、 M 点に電子面が存在する。(b) s_{+-} 波。 Γ 点と M 点で超伝導ギャップの符号が反転する。(c) s_{++} 波。 Γ 点と M 点で超伝導ギャップの符号は同じである。(d) ノーダル s_{+-} 波。 s_{+-} 波のフェルミ面にノードが生じる。(e) d 波。四回対称性を破る符号反転が生じる。

1.5.2 スピン揺らぎによる超伝導

Kuroki らによる鉄系超伝導体の初期の研究[8]から、スピン揺らぎによる超伝導が提案されている (図 1.5.3)。ここでは、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ について極小モデルを構成し、 Fe の $3d$ 軌道五つを取り入れる必要性があることが明らかになっている。図 1.5.3(b) においてネスティングベクトル $\mathbf{q} \sim (\pi, 0), (0, \pi)$ でスピン揺らぎが発達し、 Γ 点のホール面と M 点の電子面で超伝導ギャップの符号が反転する s_{+-} 波になるとされた。フェルミ準位近傍の電子構造によっては d 波超伝導が有利になる場合もある。同様のスピン揺らぎによる超伝導は、同時期に Mazin らからも提案されている[9]。

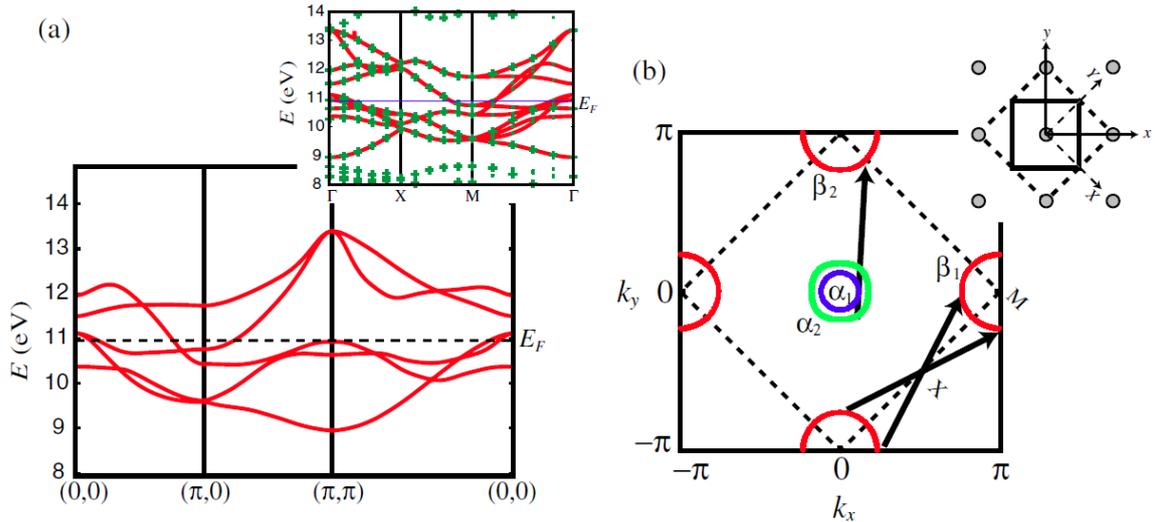


図 1.5.3 (a) LaFeAsO の 5 軌道バンドモデルでのバンド構造。 (b) フェルミ面。矢印はネスティングベクトルである[8]。

Fe(Te,Se)では超伝導ギャップの位相に敏感な走査型トンネル顕微鏡 (STM) による準粒子干渉 (QPI) によりホール面と電子面の超伝導ギャップの符号が異なる非従来型 $s+$ ギャップが確認されている[10]。また、角度分解光電子分光 (ARPES) [11]、非弾性中性子散乱によるスピン共鳴モードの観測[12]などからも、スピン揺らぎによる超伝導が支持されている。

1.5.2 軌道揺らぎによる超伝導

スピン揺らぎに加えて、軌道揺らぎが超伝導機構に関わるとの指摘もなされている (図 1.5.4[13])。電子格子相互作用は軌道揺らぎを引き起こし、フェルミ面間で超伝導ギャップ関数の符号が変わらない $s++$ 波超伝導が生じる。斥力相互作用を引き起こすスピン揺らぎと引力相互作用を引き起こす軌道揺らぎは競合しており、スピン揺らぎが支配的な場合には $s+$ 波、軌道揺らぎが支配的な場合には $s++$ 波になる。

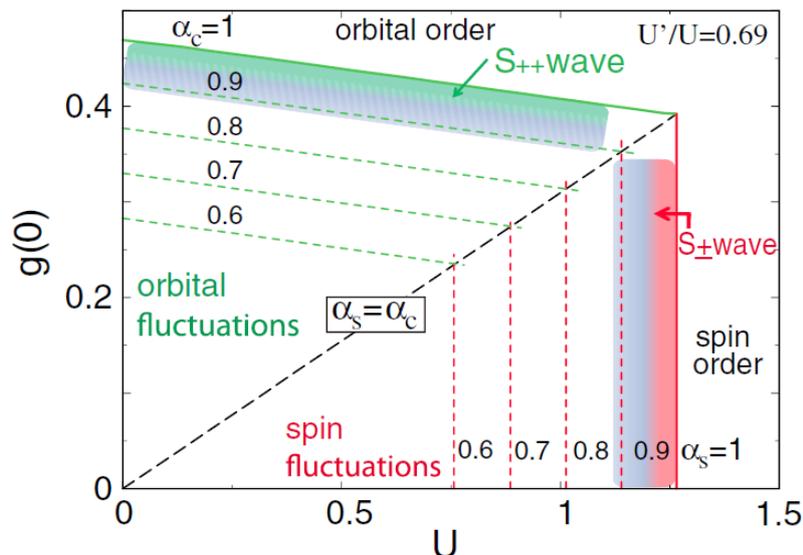


図 1.5.4 U - $g(0)$ 相図[13]。 U はスピン揺らぎの強さに対応し、スピン揺らぎが支配的な場合は $s+$ 波超伝導になる。 $g(0)$ は軌道揺らぎの強さに対応し、軌道揺らぎが支配的な場合は $s++$ 波超伝導になる。

実験的には、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ や $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ において超伝導ギャップが異なる軌道間で同程度であることが観測され、これは軌道揺らぎの働きであると示唆されている[14]。また、 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 系の異なるドーピング領域でも、超伝導ギャップ異方性からスピン揺らぎと軌道揺らぎの競合が議論されている[15]。

第 1 章 参考文献

- [1] 青木秀夫, 「超伝導入門」 裳華房 (2010).
- [2] M. ティンカム, 「超伝導入門」 吉岡書店 (2004).
- [3] 内田慎一, 固体物理 51, 615 (2016).
- [4] 大田由一, 博士論文 (2014).
- [5] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006).
- [6] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [7] J. Paglione *et al.*, Nat. Phys. **6**, 645 (2010).
- [8] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [9] I. I. Mazin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
- [10] T. Hanaguri *et al.*, Science **328**, 474 (2010).
- [11] P. Richard *et al.*, J. Phys. Cond. Mat. **27**, 293203 (2015).

第 1 章 超伝導の基礎

- [12] A. D. Christianson *et al.*, *Nature* **456**, 930 (2008).
- [13] H. Kontani *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157001 (2010).
- [14] T. Shimojima *et al.*, *Science* **332**, 564 (2011).
- [15] Y. Ota *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 081103 (2014).

第 2 章 光電子分光実験

光電子分光は試料の電子状態を直接観測する強力な実験手法である。本章では、前半で光電子分光の原理について説明し[1]~[5]、後半では実験条件に関わる詳細についても述べる。

2.1 原理

光電子分光は外部光電効果を基礎としている。紫外線から X 線にわたる高いエネルギーを持つ光を物質に照射した際に、物質から電子が放出される現象である。この電子は光電子と呼ばれている。外部光電効果は H. Hertz により 1887 年に初めて観測された。後に A. Einstein の「光量子仮説」(1905)により説明され、光の粒子的性質を反映した現象であることが明らかにされた。

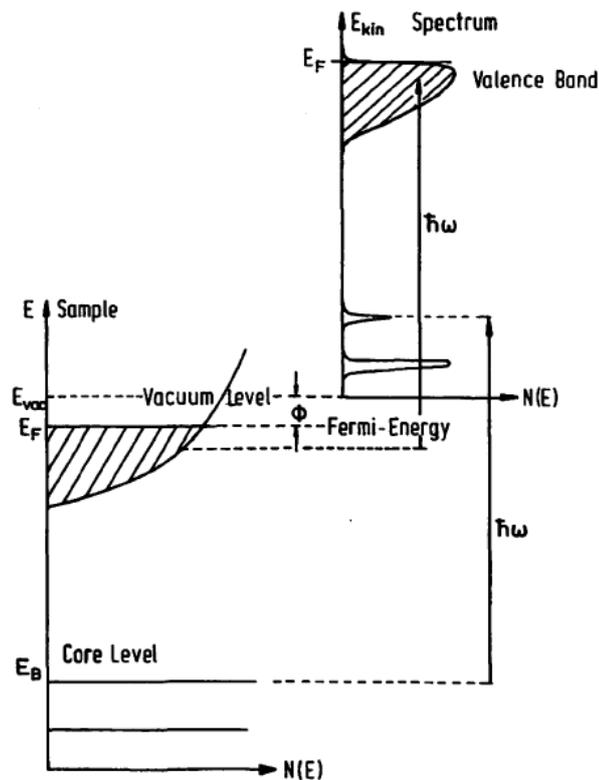


図 2.1.1 試料と光電子スペクトルのエネルギー準位[1]。

第2章 光電子分光実験

試料と測定される光電子スペクトルのエネルギー準位を図 2.1.1 に示す。金属の場合ではフェルミ準位 E_F は価電子帯の一番上に位置し、真空準位 E_{vac} から仕事関数 Φ だけ下に位置する。束縛エネルギー E_B の準位で光の吸収が起こると、光電子は真空準位から見て

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - \Phi - |E_B| \quad (2.1)$$

の運動エネルギーを持つ。光電子スペクトルは試料の電子状態を反映するため、光電子分光は試料の電子状態を測定するのに適した手法である。

2.2 光電子放出過程

光電子放出過程を考えるために、 N 電子基底状態 Ψ_i^N と終状態 Ψ_f^N の間の遷移確率 w_{fi} を計算する。フェルミの黄金律による近似では、 w_{fi} は以下のように与えられる。

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{\text{int}} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega) \quad (2.2)$$

ここで、 $E_i^N = E_i^{N-1} - |E_B^k|$ 、 $E_f^N = E_f^{N-1} + E_{\text{kin}}$ はそれぞれ始状態、終状態の N 電子系のエネルギーである。なお E_B^k は、 E_{kin} の運動エネルギーと \mathbf{k} の運動量を持つ光電子の束縛エネルギーである。光子との相互作用は摂動として扱うことができ、以下のように表される。

$$H_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.3)$$

ここで、 \mathbf{p} は電子の運動量演算子で \mathbf{A} はベクトルポテンシャルである。なお、スカラーポテンシャルは 0 に選ばれ、 \mathbf{A} の二次の項は線形光学の範囲では線形項に対して無視できるほど小さい。第二の等式では交換関係 $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$ と双極子近似 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を用いた。

以降の議論としては、厳密な方法として 1 ステップモデルがある。1 ステップモデルでは、光吸収、光電子の励起、光電子の検出は一つのコヒーレントのプロセスとして扱われ、バルク、表面、真空はハミルトニアンに含まれることになる。しかしながら、1 ステップモデルの計算は複雑なので、光電子分光の測定結果の解釈には 3 ステップモデルが広く用いられている。3 ステップモデルでは、光電子放出過程を①光励起過程、②輸送過程、③脱出過程の独立な 3 つのステップに分解して考える (図 2.2.1)。このように光電子放出過程を分解することは恣意的ではあるが、よく実験結果を説明

する。以降、①～③について説明する。

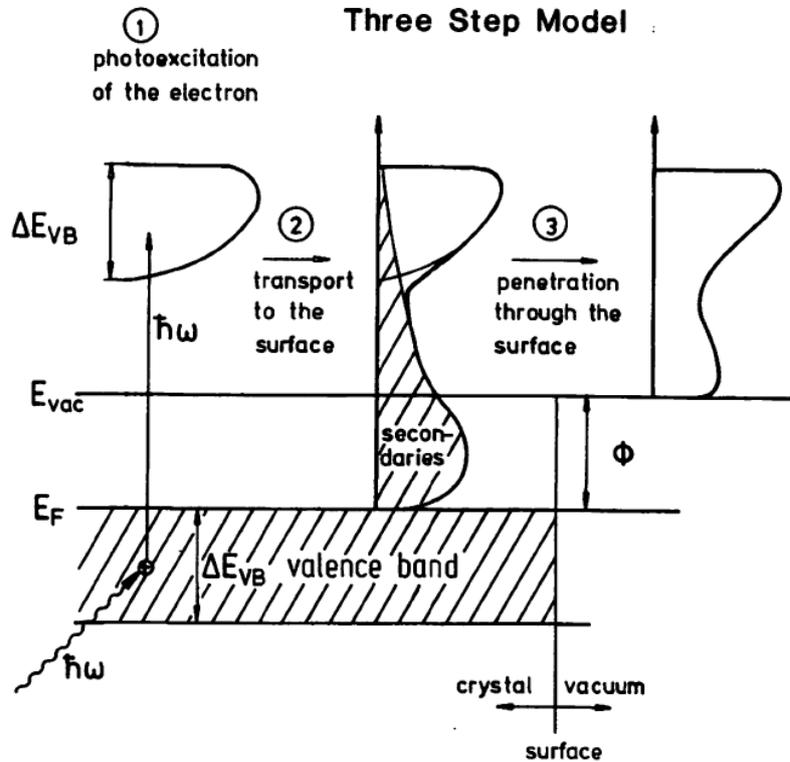


図 2.2.1 3ステップモデルの概念図。①光励起過程、②輸送過程、③脱出過程、から構成される[1]。

2.2.1 光励起過程

まず、光による固体内での電子の励起が起こる。これは、固体内での光の吸収による電子の励起状態への遷移である。光電子スペクトルは、主に光励起過程によって決定される。電子間の相互作用を無視した1電子近似では、光電子スペクトルは価電子帯のバンド構造を与える。

光電子強度の遷移確率 w_{fi} (式(2.2)) によって決まる部分を考えるには、系を光電子と $N-1$ 電子系に分解して考えると計算しやすい。ここで、光電子放出は突然起こり、励起後には励起電子と残りの系は相互作用しないとする (突然近似)。実際は光電効果の過程で系全体は緩和していくため、突然近似は非自明な仮定である。突然近似を用いると終状態は

$$\Psi_f^N = A\phi_f^k\Psi_f^{N-1} \quad (2.4)$$

第 2 章 光電子分光実験

と書ける。 A は N 電子波動関数を非対称化する反対称演算子である。 ϕ_f^k は運動量 \mathbf{k} を持つ励起電子の波動関数、 Ψ_f^{N-1} は残りの $N-1$ 電子系の終状態の波動関数で、固有関数 Ψ_m^{N-1} と固有エネルギー E_m^{N-1} を持つように選ぶことができる。遷移確率は励起状態 m についての足し合わせで求められる。簡単のため、始状態をスレーター行列式で書けるとすると、1 電子状態 ϕ_i^k と残りの $N-1$ 電子状態 Ψ_i^{N-1} の積

$$\Psi_i^N = A\phi_i^k\Psi_i^{N-1} \quad (2.5)$$

で書ける。したがって、行列要素は以下のように書ける。

$$\langle\Psi_f^N|H_{int}|\Psi_i^N\rangle = \langle\phi_f^k|H_{int}|\phi_i^k\rangle\langle\Psi_f^{N-1}|\Psi_i^{N-1}\rangle \quad (2.6)$$

合計の光電子強度は、波数 \mathbf{k} 、運動エネルギー E_{kin} の関数として、

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}, E_{\text{kin}}) &= \sum_{f,i} w_{fi} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f,i} |M_{f,i}^k|^2 \sum_m |c_{m,i}|^2 \delta(E_{\text{kin}} + E_m^{N-1} - E_i^N - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。ここで、 $M_{f,i}^k = \langle\phi_f^k|H_{int}|\phi_i^k\rangle$ は 1 電子行列要素、 $|c_{m,i}|^2 = |\langle\Psi_m^{N-1}|\Psi_i^{N-1}\rangle|^2$ は状態 i から電子を取り除いて $N-1$ 電子状態 m になる確率である。電子相関を無視した場合には、ある一つの状態 $m = m_0$ に対して $\Psi_i^{N-1} = \Psi_{m_0}^{N-1}$ を考えることができ、

$$|c_{m,i}|^2 = \begin{cases} 1 & (m = m_0) \\ 0 & (m \neq m_0) \end{cases} \quad (2.8)$$

となるので、 $|M_{f,i}^k|^2 \neq 0$ であれば光電子スペクトルは、Hartree-Fock 軌道エネルギー $E_B^k = -\epsilon_k$ におけるデルタ関数となる。

電子相関が強く多くの $|c_{m,i}|^2$ が有限になる場合、グリーン関数を用いた計算が広く用いられている。 N 電子系にホールまたは電子を付加した場合の系の時間的、空間的発展を表すものが 1 粒子グリーン関数であり、エネルギー ω と波数 \mathbf{k} で表すと以下の形になる。

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \sum_m \frac{|\langle\Psi_m^{N+1}|c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger|\Psi_i^N\rangle|^2}{\omega - E_m^{N+1} + E_i^N + i\eta} + \sum_m \frac{|\langle\Psi_m^{N-1}|c_{\mathbf{k}\sigma}|\Psi_i^N\rangle|^2}{\omega - E_m^{N-1} + E_i^N + i\eta} \quad (2.9)$$

ここで、 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) はエネルギー ω 、運動量 \mathbf{k} 、スピン σ の電子を N 電子初期状態 Ψ_i^N に生成 (消滅) させる演算子である。和はすべての可能な $N \pm 1$ 電子固有状態 $\Psi_m^{N \pm 1}$ (固

第2章 光電子分光実験

有エネルギー $E_m^{N\pm 1}$) について取る。 η は正の無限小である。光電子スペクトルを表す一粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ は以下のように書ける。

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.10)$$

有限温度について考えるには、グリーン関数を有限温度の形式にすればよい。有限温度では、突然近似を用いると光電子強度は以下の形に書ける。

$$I(\mathbf{k}, \omega) \propto |M_{f,i}^k|^2 f(\omega) A(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.11)$$

$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel}$ は光電子の運動量の面内成分、 ω は E_F を基準にした光電子の運動エネルギーである。 $I(\mathbf{k}, \omega)$ は一粒子の行列要素 $|M_{f,i}^k|^2$ に比例するため、光電子の運動量、入射光のエネルギーと偏光に依存する。フェルミ関数 $f(\omega) = (\exp(\omega/k_B T) + 1)^{-1}$ を用いた。バックグラウンドやスペクトルの広がりを含んでいない。

電子相関によるグリーン関数の修正は、自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \Sigma'(\mathbf{k}, \omega) + i\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)$ を導入することで可能である。自己エネルギーの実部と虚部は、多体系の中でバンドエネルギー $\epsilon_{\mathbf{k}}$ と運動量 \mathbf{k} を持つ電子の、エネルギーの繰り込みと準粒子の寿命についての情報をすべて含んでいる。グリーン関数とスペクトル関数を、自己エネルギーを用いた形で書くと以下のようなになる。

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (2.12)$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma'(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)]^2} \quad (2.13)$$

相互作用が無い場合は $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = 0$ で、 $G(\mathbf{k}, \omega) = 1/(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} \pm i\eta)$ となり一つの極を持つ。 $A(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})$ であり、スペクトル関数は1電子状態密度を表す (図 2.2.2(a))。

相互作用がある場合、裸の電子またはホールに代わって、“相互作用の衣を着た”電子、ホール (準粒子) が生成される。準粒子は相互作用の無い系での粒子と似ているが、繰り込まれたエネルギー $\epsilon_{\mathbf{k}}$ と質量 m^* 、有限の寿命 $\tau = 1/\Gamma_{\mathbf{k}}$ を持つ。グリーン関数とスペクトル関数は、以下のように極を持つコヒーレント成分となめらかなインコヒーレント成分に分けられる (図 2.2.2(b))。

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{Z_{\mathbf{k}}}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\Gamma_{\mathbf{k}}} + G_{\text{incoh}} \quad (2.14)$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = Z_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma_{\mathbf{k}}/\pi}{(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 + \Gamma_{\mathbf{k}}^2} + A_{\text{incoh}} \quad (2.15)$$

ここで、 $Z_{\mathbf{k}} = (1 - \partial\Sigma'/\partial\omega)^{-1}$ 、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon + \Sigma'$ 、 $\Gamma_{\mathbf{k}} = Z_{\mathbf{k}}|\Sigma''|$ である。準粒子のエネルギーは Σ' だけ元のエネルギーからシフトし、寿命は Σ'' に由来する。

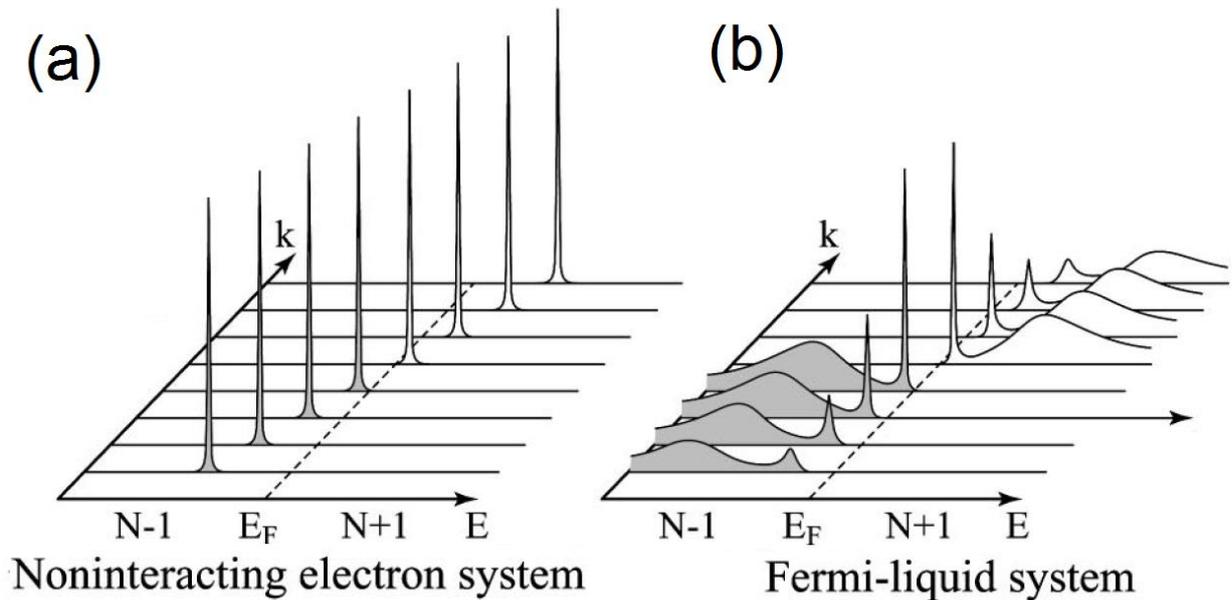


図 2.2.2 一電子を取り除くときと追加するときの角度分解スペクトル[2]。(a) 電子間相互作用が無い場合。(b) 電子間相互作用のあるフェルミ液体系。

2.2.2 輸送過程

次に、励起された電子の一部が表面へ輸送される。輸送の途中で他の電子や原子核による非弾性散乱によってエネルギーを失った電子を 2 次電子 (secondaries) と呼ぶ。2 次電子は図 2.2.1 の②に示すように、励起電子集団の低エネルギー側になめらかな大きなバックグラウンドを形成する。光電子分光で用いる励起光は数～数千 eV 程度であるため、この励起光による電子準位間の遷移の時間は 10^{-15} 秒程度と見積もられる。また、この程度のエネルギーを持った光電子が表面まで輸送される時間も同様に 10^{-15} 秒程度と見積もられる。一方、結晶格子が振動する時間スケールは 10^{-12} 秒程度であるから、光電子輸送過程で格子は静止していると考えてよい (Frank-Condon

原理)。

光電子分光に用いる励起光は物質に 100~1000 Å 程度入り込むため、電子励起の大部分は表面近傍よりもむしろバルク内で起こっている。しかし、励起電子が物質を脱出するには物質中で非弾性散乱を受けずに表面まで到達しなければならない。物質中で電子がエネルギー損失を受けずに進みうる平均の距離（非弾性平均自由行程）を図 2.2.3 に示す。励起電子のエネルギーは E_F を基準にしている。平均自由行程は、励起電子が表面に垂直な方向に進んだ場合は脱出深さに等しい。電子のエネルギーが 20~100 eV の場合は 3~5 Å と短いため表面敏感であり、本研究で用いた 7 eV のレーザーを用いた場合は数十 Å と十分にバルク敏感である。

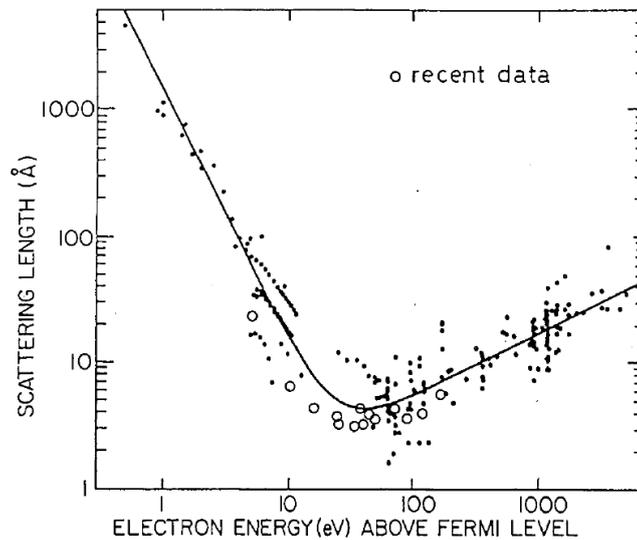


図 2.2.3 光電子のユニバーサルカーブ[6]。横軸は励起された電子の運動エネルギー、縦軸は平均自由行程。

2.2.3 脱出過程

最後に、電子が表面から脱出する。物質表面には仕事関数 ϕ と呼ばれるポテンシャルがあるため、これを超えるエネルギーを持つ励起電子のみが真空中に脱出する。仕事関数は物質のフェルミ準位 E_F と真空準位 E_{vac} の間のエネルギー差であり(図 2.2.4)、物質から無限遠に離れたところにいる電子のポテンシャルエネルギー、または無限遠から電子を限りなく物質に近づけるためのエネルギーと定義される。この電子の運動エネルギー分布を測定したものが光電子スペクトルである。

角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: ARPES) を行うことで、試料のバンド構造やフェルミ面を実験的に描き出すことができる。試料表面から放出される光電子を、結晶表面法線からの角度 θ と結晶表面内の角度 ϕ の関数

第2章 光電子分光実験

としてエネルギー分析を行う (図 2.2.5)。

試料内で光励起された電子の終状態を自由電子と近似する (自由電子近似)。試料の E_F をエネルギーの基準に取る。終状態を E_K 、自由電子近似におけるエネルギー分散の底を E_0 とする。励起電子の試料内での波数の試料表面に平行及び垂直成分を \mathbf{K}_\parallel 、 \mathbf{K}_\perp とする。終状態のエネルギーは以下のように書ける。

$$E_f = E_0 + \frac{\hbar^2(\mathbf{K}_\parallel^2 + \mathbf{K}_\perp^2)}{2m} \quad (2.16)$$

試料の外に放出された光電子の運動エネルギーを E_K とすると、 E_K は次式で書ける。

$$E_K = E_f - \Phi \quad (2.17)$$

試料外に放出された光電子の運動量の、試料表面と平行及び垂直成分は以下のように書ける。

$$\hbar k_\parallel = \sqrt{2mE_K} \sin\theta \quad (2.18)$$

$$\hbar k_\perp = \sqrt{2mE_K} \cos\theta \quad (2.19)$$

結晶の場合、表面並行方向に並進対称性が存在していることから、光電子の運動量の表面並行成分は試料表面を脱出する際に保存される。これは、角度分解光電子分光における最も重大な仮定である。

$$\mathbf{k}_\parallel = \mathbf{K}_\parallel \quad (2.20)$$

式(2.16)~(2.20)より、試料内の始状態のエネルギーと運動量の関係が導かれる。

$$\hbar \mathbf{K}_\parallel = \sqrt{2mE_K} \sin\theta \quad (2.21)$$

$$\hbar \mathbf{K}_\perp = \sqrt{2m(E_K \cos^2\theta + V_0)} \quad (2.22)$$

ここで、 $V_0 = \Phi - E_0 = E_{\text{vac}} - E_0$ は内部ポテンシャルと呼ばれ、フィッティングパラメータとして用いる。光電子の運動量を方位まで考えると以下のように表される。

$$\hbar \mathbf{K}_x = \sqrt{2mE_K} \sin\theta \cos\phi \quad (2.23)$$

$$\hbar \mathbf{K}_y = \sqrt{2mE_K} \sin\theta \sin\phi \quad (2.24)$$

第2章 光電子分光実験

$$\hbar K_z = \sqrt{2m(E_K \cos^2 \theta + V_0)} \quad (2.25)$$

光電子の脱出深さはせいぜい数原子層であるため、不確定性原理 ($\Delta x \Delta k \geq 1$) により垂直方向の不確定性が存在する。励起光のエネルギーを 20~40 eV とすると、脱出深さは約 5 Å であり、不確定性原理より垂直方向の波数 k_{\perp} は 0.2 Å⁻¹ 程度広がってしまう。7 eV の励起光を用いた場合は脱出深さが数十 Å 程度であるため、 k_{\perp} の広がり は 0.1 Å⁻¹ 以下まで抑えられる。

光電子スペクトルから、波数を固定して光電子のエネルギー分布を測定したものを Energy Distribution Curve (EDC)、エネルギーを固定して光電子の波数分布を測定したものを Momentum Distribution Curve (MDC) と呼ぶ。

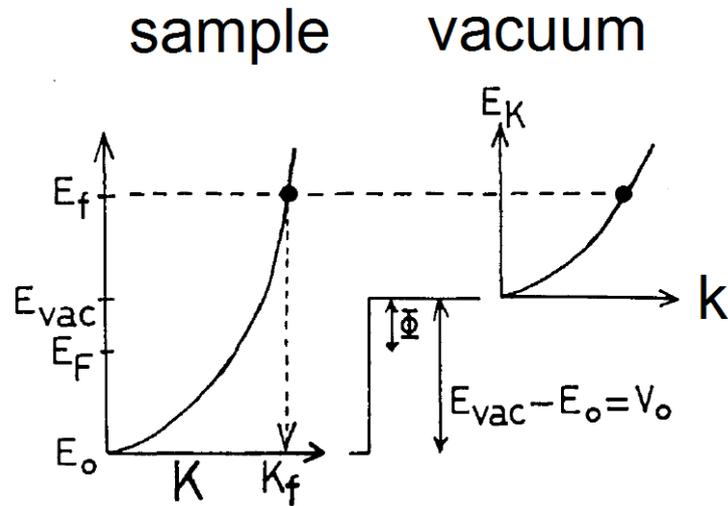


図 2.2.4 試料内と真空での光電子のエネルギー準位[3]。試料内で励起された電子の終状態を自由電子と近似し、エネルギー分散の底を E_0 とする。

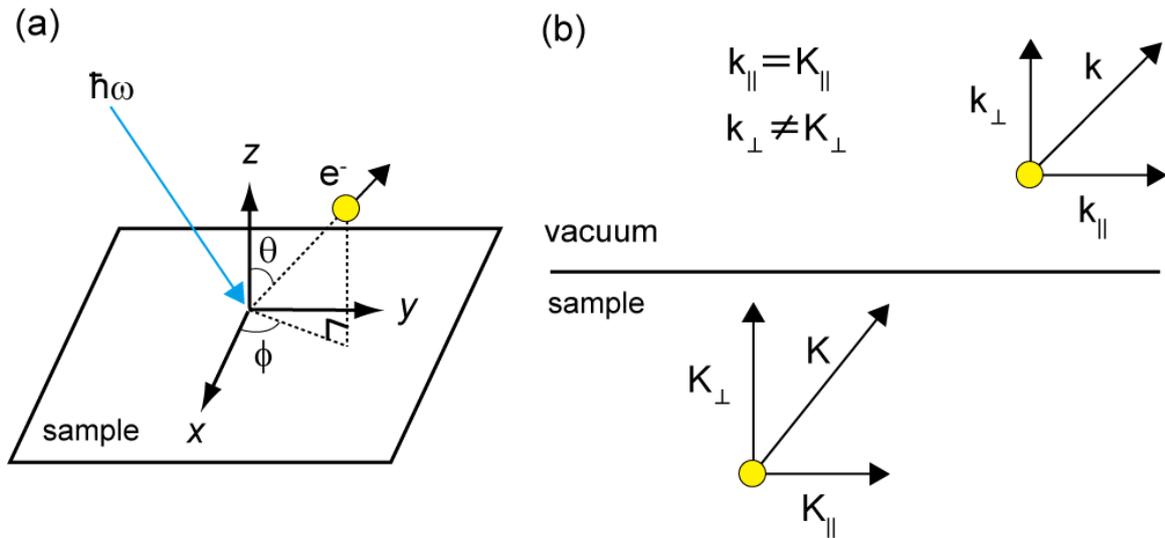


図 2.2.5 (a) 光電子の脱出。(b) 運動量の保存。励起電子の運動量のうち、試料表面に平行な成分は試料から真空中に脱出するときに保存される。

2.3 レーザー光電子分光

励起光としてレーザーを用いた、レーザー光電子分光について説明する[7]。図 2.3.1 に合計エネルギー分解能の最高値の歴史を示す。最近 30 年ほどでエネルギー分解能は 3 桁程度改善した。分解能の向上の一つの動機は 10 K 以下の従来型金属超伝導体や重い電子系、有機物超伝導体などの超伝導ギャップ観測であった。2000 年代前半から、真空紫外 (VUV) レーザーを用いた高分解能レーザー光電子分光装置の開発が始まった。VUV レーザーの利点は狭い線幅、高い光強度、バルク敏感性などである。図 2.3.1 に示した固体内の電子の平均自由行程は、7 eV レーザーを用いた場合は数十 Åにも上る。しかし、レーザー光電子分光の実現のためには励起光のエネルギーが試料の仕事関数（典型的には 4~5 eV）を超える必要があった。非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) が開発されると、二次高調波で 184.7 nm の波長のレーザーを作り出すことが可能になった[8]。この段階では、KBBF は薄いプレート状に成長するため、求めるレーザーを作り出すのに必要な位相整合角で切ることが難しかった。二枚の CaF_2 プリズムで KBBF 結晶を挟むことで必要な位相整合角を作り出すことができるようになった。これにより、基本波光源として用いられる Nd:YVO_4 の三倍波（波長 355 nm, 3.497 eV）から二倍波（177.3 nm, 6.994 eV）のレーザーを作り出し、光電子分光に用いることが可能になった[9]。簡単のため、本研究で用いたレーザーの励起エネルギー 6.994 eV を 7 eV と表記する。

本研究室では、7 eV レーザーを用いた極低温超高分解能 ARPES 装置の建設に成功しており、最高エネルギー分解能 70 μeV 、最低到達温度 1.5 K が得られている [10]~[12]。さらに、Yb ドープ・ファイバーレーザーを用いることで、8.1 eV のレー

ザーを用いた光電子分光装置の実用化にも成功している[13]。

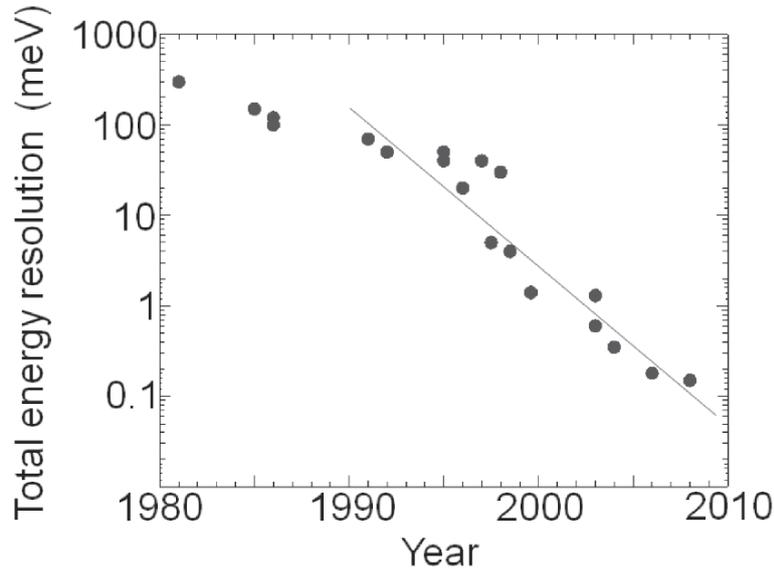


図 2.3.1 光電子分光におけるエネルギー分解能の改善[7]。

2.4 選択則

入射光の直線偏光を切り替えることにより、観測する始状態の波動関数のパリティを選択することができる（選択則）。

光電子強度は式(2.3)、(2.6)で議論した次式の行列要素 $M_{f,i}^k$ が有限のときのみ有限の値を取る。

$$M_{f,i}^k \propto \langle \phi_f^k | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i^k \rangle \quad (2.26)$$

試料の鏡映面 $x = 0$ (図 2.4.1 の青い面) に対するパリティを考える。本研究の実験配置では、図 2.4.1 のスリット (ディテクタースリット) を通った光電子を検出し、波数とエネルギーの分析を行う。ディテクタースリットが鏡映面に含まれている場合を考える。

検出される光電子 ϕ_f^k は、鏡映面内に運動量を持つ自由電子の平面波として考えることができるので、パリティは偶である。一方、 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ のパリティは \mathbf{A} のパリティと同じで、鏡映面内 (偶) か鏡映面に垂直 (奇) で決まる。したがって、行列要素が有限になるのは以下のときである。

$$\langle \phi_f^k | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i^k \rangle = \begin{cases} \phi_f^k \text{ even } \langle +|+|+ \rangle \rightarrow \mathbf{A} \text{ even} \\ \phi_f^k \text{ odd } \langle +|-|- \rangle \rightarrow \mathbf{A} \text{ odd} \end{cases} \quad (2.27)$$

s 偏光を用いれば奇のパリティを持つ始状態（例えば $3d_{yz}$ 軌道）を観測し、偶のパリティを持つ始状態（例えば $3d_{zx}$ 軌道）を観測しないが可能になる。

なお、試料の回転によりディテクタースリットが鏡映面に含まれない場合は、上記の選択則からずれる。

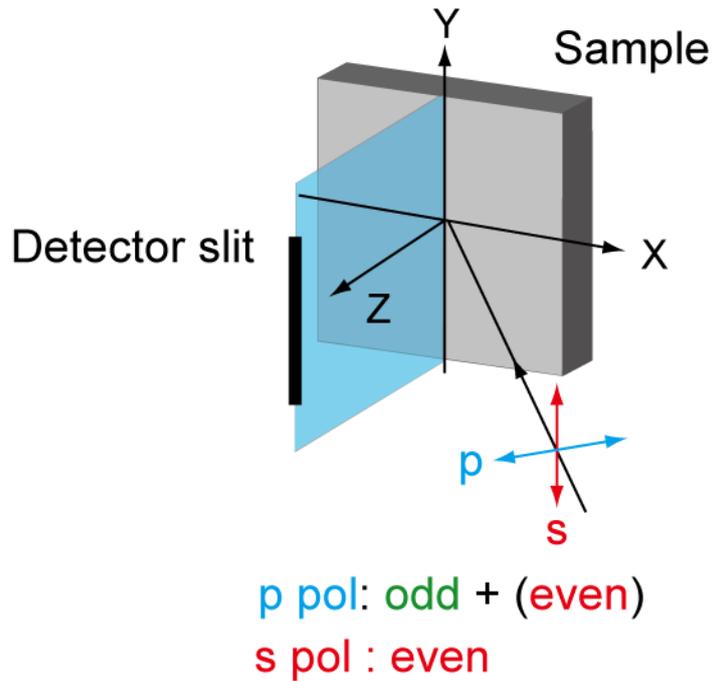


図 2.4.1 本研究における実験配置。鏡映面 $x=0$ に対してパリティを定義する。

2.5 超伝導ギャップの見積もり

1.1 節で紹介したように、超伝導ギャップ Δ は超伝導状態を特徴づける秩序パラメータである。ここでは ARPES から超伝導ギャップが見積もられる方法を説明する。エネルギーの基準をフェルミ準位 E_F にする。運動量 \mathbf{k} に対する Bogoliubov 準粒子の分散 $E(\mathbf{k})$ は式(1.8)に示したように、

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (2.28)$$

となる。ここで、 $\xi(\mathbf{k})$ は常伝導状態での分散である。対応するスペクトル関数は、

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{|u_{\mathbf{k}}|^2 \Sigma''}{[\omega - E(\mathbf{k})]^2 + \Sigma''^2} + \frac{|v_{\mathbf{k}}|^2 \Sigma''}{[\omega + E(\mathbf{k})]^2 + \Sigma''^2} \right\} \quad (2.29)$$

となる。 ω は光電子の運動エネルギーである。 Σ'' は線幅の広がりを示す。なお、式(1.7)でも示したように、

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right], |v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right] \quad (2.30)$$

である。図2.5.1は $\Delta = 20$ meVとしてシミュレーションした例を示す。矢印で表されているように、 Δ は電子の分散の最大値に対応する。フェルミ関数 $f(\omega) = (\exp(\omega/k_B T) + 1)^{-1}$ で表される熱励起による広がり効果を避けるために、スペクトルの対称化が用いられる。式(2.29)、(2.30)からフェルミ波数 \mathbf{k}_F では $A(\mathbf{k}_F, \omega) = A(\mathbf{k}_F, -\omega)$ となるため、 E_F を基準にスペクトルを対称化して足し合わせると、

$$\begin{aligned} & f(\omega)A(\mathbf{k}_F, \omega) + f(-\omega)A(\mathbf{k}_F, -\omega) \\ &= f(\omega)A(\mathbf{k}_F, \omega) + [1 - f(\omega)]A(\mathbf{k}_F, \omega) \\ &= A(\mathbf{k}_F, \omega) \end{aligned} \quad (2.31)$$

となるため、熱励起の影響を取り除くことができる。この方法により、超伝導ギャップを可視化することができる。 Σ'' によるスペクトルは広がりのため、状態密度がゼロになるエネルギー幅 $2\Delta'$ を用いると、 $\Delta' < \Delta$ となる。

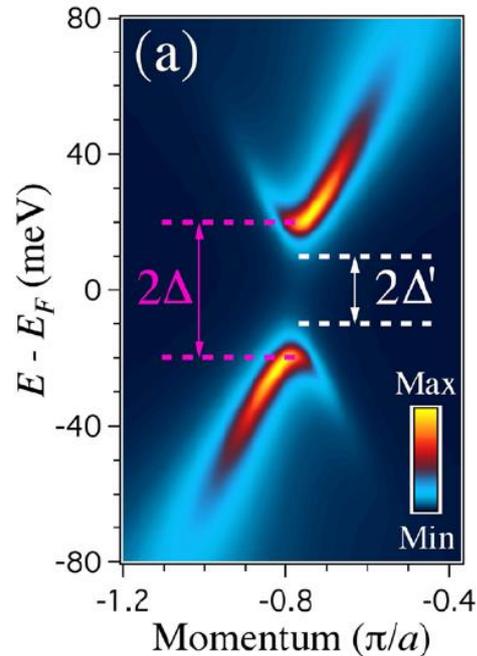


図2.5.1 超伝導ギャップ $\Delta = 20$ meVがあるときのスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ のシミュレーション[4]。

2.6 試料準備

本研究では、エネルギーの校正のために蒸着した Au を用い、試料には単結晶 FeSe を用いた。また、試料の結晶方位を揃えるためにデツイン装置を用いた。以下で各々の準備方法を説明する。

(i) エネルギー校正用 Au

光電子分光を用いて精密に E_F 近傍の物性を調べるには、試料の E_F を決定する必要がある。これには、試料と導通している Au を十分低温で測定し、Fermi-Dirac 関数によるフィッティングから E_F を決定することがよく用いられる。十分に導通が取れていれば Au と試料の E_F は一致する。

準備として、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} ~ 10^{-10} Torr) で蒸着させた。

(ii) 単結晶試料（デツイン無し）

無酸素銅でできたサンプルホルダに銀ペーストを用いて試料を固定し、トールシールを用いて劈開棒を固定する。

まず、試料（最大 2 mm × 2 mm 程度）をサンプルホルダに銀ペーストで固定する。銀ペーストは 2 種類の液体からなっており、適量を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、電気伝導および機械的強度に優れている。銀ペーストは室温でも固化するが、推奨固化条件は 70 °C における 60 分程度の加熱である。本研究に用いた単結晶 FeSe は耐熱性があるので、この条件で銀ペーストを固化した。FeSe 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 ARPES に適した清浄表面を得る。そのため、試料表面に真空用の接着材 (Torr Seal) を用いて長さ 3mm 程度のアルミナの極細パイプを取り付け（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 種類の液体に分かれており、適量を混ぜ合わせることで固化する。室温 (25 °C) では 1~2 時間で固化する。

(iii) 単結晶試料（デツイン）

FeSe は 90 K で構造相転移し、正方晶から斜方晶になる。二回対称な結晶構造を持つ試料では、試料の結晶軸に沿った一軸性の引っ張り歪みを導入することで、斜方晶の方位を揃えること（デツイン）が可能である [14][15]。本研究では ARPES に用いる試料をデツインするために、ネジの押し込みにより引っ張り歪みを導入する機構を用いた。試料を引っ張る方向に長軸が揃う。

第2章 光電子分光実験

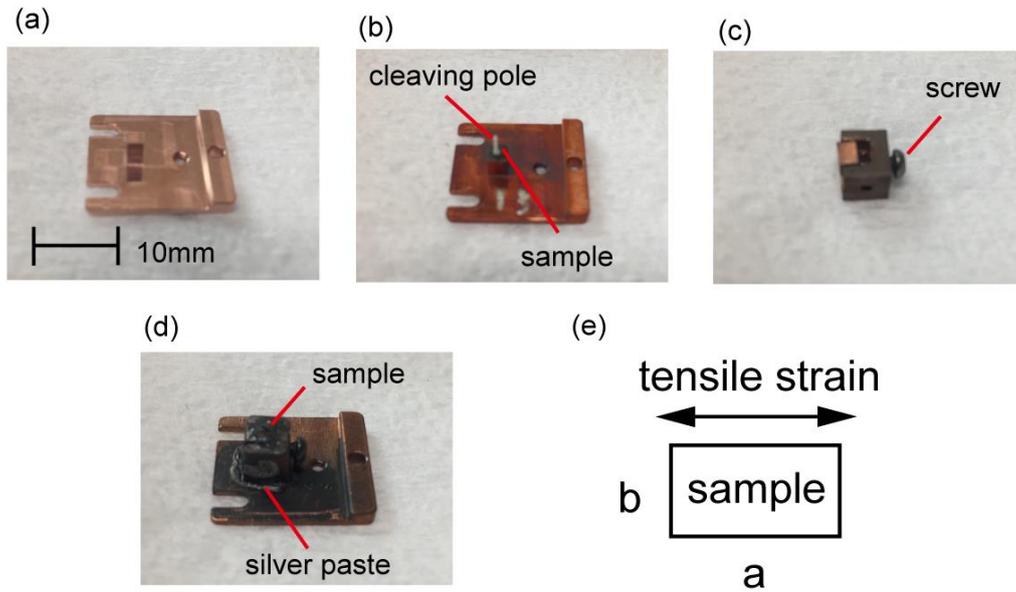


図 2.6.1 試料の取り付け。(a) サンプルホルダ。(b) 試料取り付け例。(c) デツイン装置。(d) デツイン試料取り付け例。(e) デツインの概念図。一軸性引張歪みにより試料の斜方晶軸を揃える。

第2章 参考文献

- [1] S. Hufner, Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications. Springer (2003).
- [2] A. Damascelli *et al.*, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- [3] 匂坂康男, 放射光. **3**, 273 (1990).
- [4] P. Richard *et al.*, J. Phys. Cond. Mat. **27**, 293203 (2015).
- [5] 高橋隆, 「光電子固体物性」 朝倉書店 (2011).
- [6] M. P. Seah *et al.*, Surf. Interface. Anal. **1**, 2 (1979).
- [7] T. Shimojima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 072001 (2015).
- [8] C. Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **68**, 2930 (1996).
- [9] T. Togashi *et al.*, Opt. let. **28**, 254 (2003).
- [10] T. Kiss *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **79**, 023106 (2008).
- [11] K. Okazaki *et al.*, Science **337**, 1314 (2012).
- [12] 大田由一, 博士論文 (2014).
- [13] 山本遇哲, 博士論文 (2016).
- [14] M. Yi *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **108**, 6878 (2011).
- [15] Y. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 205117 (2015).

第3章 鉄系超伝導体 FeSe の物性

本章では、本研究の対象である FeSe の先行研究について基礎物性や電子構造、超伝導状態について先行研究を説明する。

3.1 基礎物性

鉄系超伝導体では単位胞の取り方が特徴的なので、簡単に説明しておく。図 3.1.1 は典型的な Fe-As 層を示す (FeSe の場合は Fe-Se 層)。銅酸化物では Cu 原子のみが表されていた慣習を引き継ぎ、鉄系超伝導体では Fe 原子のみを考えた表現を用いることがある。Fe 原子一つのみを含んだ単位胞を考え、これを 1 Fe/unit cell と呼んでいる。実際には As 原子は Fe 層の上下に位置するので、単位胞は二つの Fe 原子を含む 2 Fe/unit cell である。2 Fe/unit cell のブリリアンゾーン (BZ) は 1 Fe/unit cell の BZ の半分の大きさである。反強磁性秩序が存在する場合は AF unit cell と、対応する BZ を考えることができる。

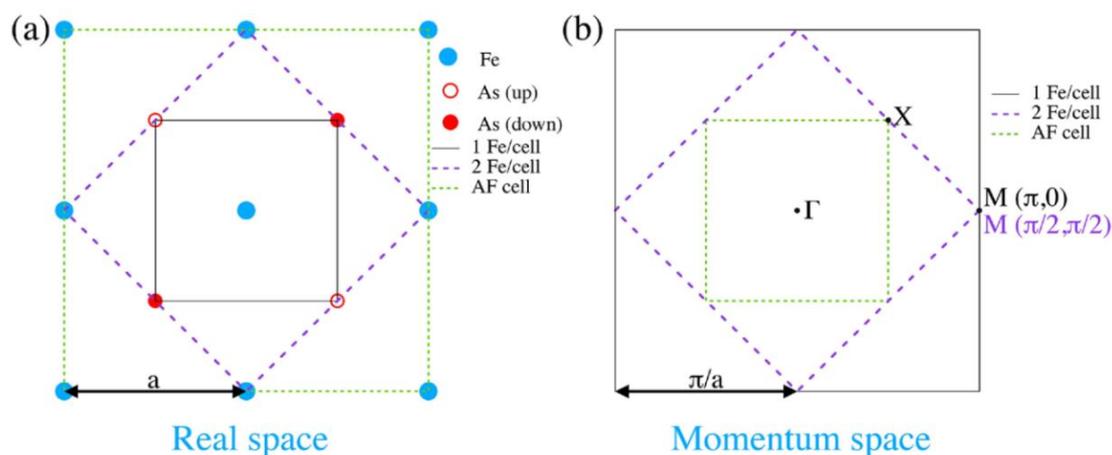


図 3.1.1 鉄系超伝導体の単位胞[1]。(a) 実空間上で Fe-As 層を上から見た図。(b) 波数空間上で対応する BZ。

FeSe における超伝導は 2008 年に初めて観測された[2]。発見当初は試料内に過剰鉄の混入が報告され、精密物性測定に耐えうる単結晶試料の育成が困難であった。しかし、2013 年に Böhmer ら[3]によって化学蒸気輸送法により純良単結晶 FeSe を作成する方法が確立されると、本質的な物性を研究することが可能になった。FeSe は図 3.1.2(a)に示すような超伝導 Fe-Se 層が連なった層状構造を持つ。この結晶構造は

第3章 鉄系超伝導体 FeSe の物性

鉄系超伝導体の中でも最も単純である。

結晶構造についてさらに述べる[3]。X線粉末回折から、構造相転移温度 T_s より高温側の正方晶構造での格子定数は $a = 3.7707(12) \text{ \AA}$ 、 $c = 5.521(3) \text{ \AA}$ であることが分かっている。構造最適化から $\text{Fe}:\text{Se} = 0.995(4):1$ であり、エラーバーの範囲でストイキオメトリックな組成である。 $T_s = 90 \text{ K}$ で構造相転移が起こり、結晶構造の対称性は正方晶 ($P4/nmm$) から斜方晶 ($Cmma$) へと変化する。図 3.1.2(b) に示した熱膨張の測定により、斜方晶の秩序パラメータ $\delta (= |a - b| / (a + b) \approx |a - b| / 2a_0)$ は絶対零度付近で 0.2% 程度であることが明らかになっている。

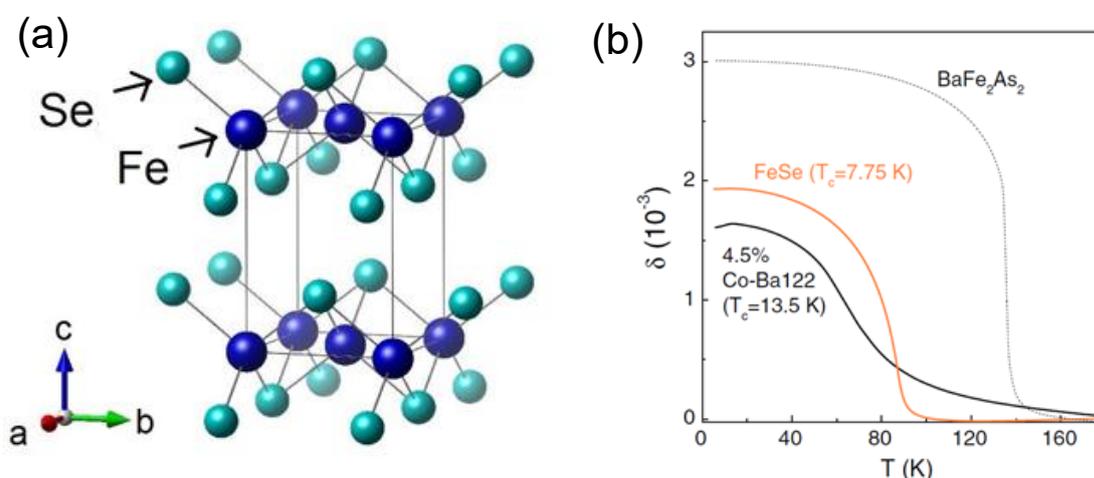


図 3.1.2 (a) FeSe の結晶構造。枠は $2\text{Fe}/\text{unit cell}$ を示している。(b) FeSe の斜方晶秩序パラメータ $\delta \approx |a - b| / 2a_0$ の温度依存性[3]。 a と b は斜方晶の結晶方位に取り直している。

T_c 直上の抵抗値 $\approx 10 \mu\Omega$ を残留抵抗値の上限とすると、残留抵抗比 (RRR) は 40 以上であり、純良な単結晶が得られている[4]。図 3.1.3 に示す STM での測定から、不純物と欠陥の濃度は 2000 個の Fe 原子に対して 1 個以下と、非常に小さいことが分かっている。

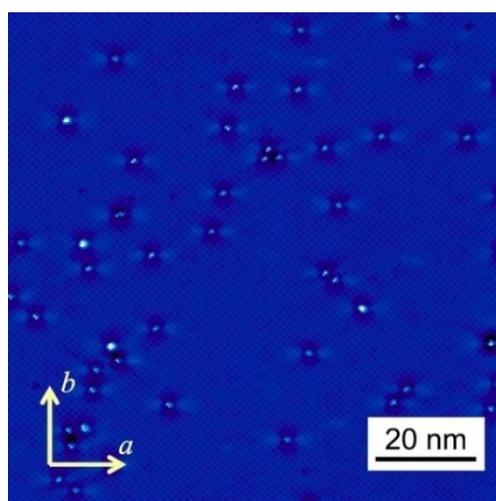


図 3.1.3 STM で測定した FeSe のトポグラフ[4]。白い明るい点は不純物や欠陥である。

図 3.1.4 に示したメスバウアー
スペクトルの温度依存性から、他
の鉄系超伝導体とは異なり反強
磁性秩序が生じないことが分か
っている[5]。

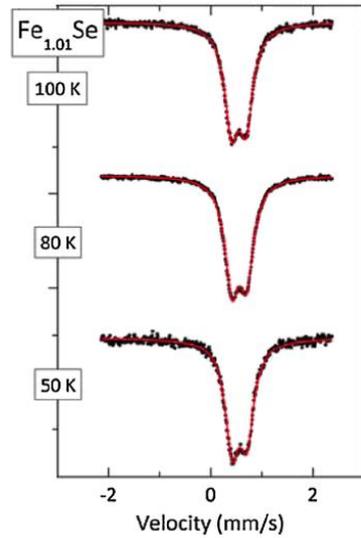


図 3.1.4 FeSe のメスバウアー
スペクトル[5]。構
造相転移 (90 K) の上下でスペクトルに変化が見
られないことは、反強磁性秩序が存在しないこと
を意味している。

バルク試料の超伝導転移温度 T_c は大気圧で
9.5 K[4]程度であるが、圧力等の条件を変える
ことにより T_c は上昇する。9 GPa では 37 K
まで上昇することが電気抵抗測定から分かっ
ている[6]。SrTiO₃ 基板上に成長させた単層
FeSe では、ARPES により超伝導ギャップが
閉じる温度で見積もられた T_c は 60 K を超え
ることが示され[7]、in-situ の 4 端子電気抵抗
測定では、他のグループからの再現性は取れ
てないものの、100 K を超えるとの報告[8]も
ある。層間にスペーサー層をインターカレー
トすることで、 T_c が上昇する例も複数見つか
っている。例えば、
Li_x(NH₂)_y(NH₃)_{1-y}Fe₂Se₂(x~0.6;y~0.2)では T_c
~ 43 K にも上る[9]。電気二重層トランジスタ
を用いた超伝導の制御も行われている[10]。

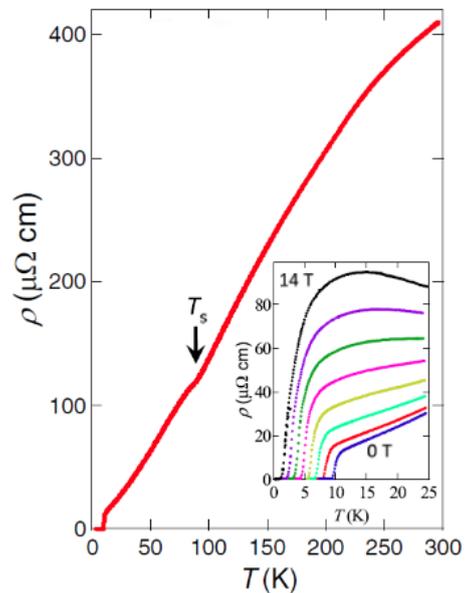


図 3.1.5 FeSe の電気抵抗の温度
依存性[4]。~90 K で構造相転移
に伴う異常が見られ、~10 K で超
伝導転移が生じる。

3.2 電子構造

図 3.2.1 に FeSe のバンド計算を示す [11]。計算は Local-density approximation (LDA) の範疇で行われた。計算のパラメータには実験的な格子定数を用い、Se の位置がエネルギーの最小化により最適化されている。 Γ 点近傍にホールバンド、M 点近傍に電子バンドが存在することが予想される。

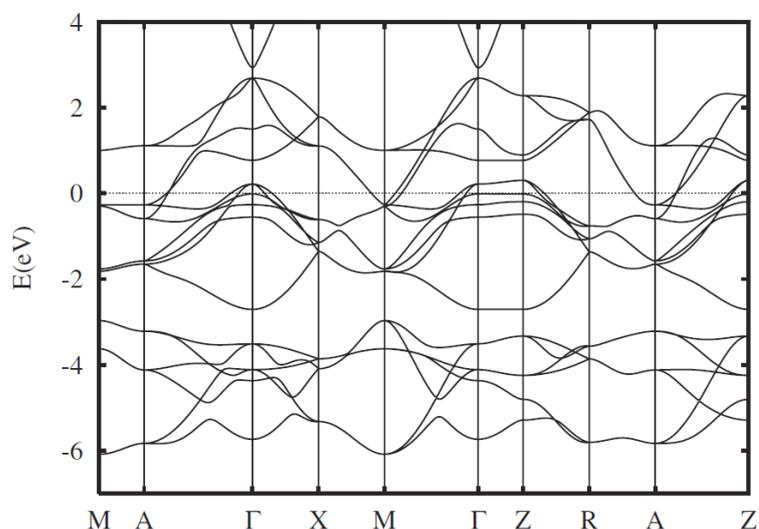


図 3.2.1 LDA による FeSe のバンド計算[11]。

Shubunikov-de Haas 振動から見積もられたフェルミ面のサイズは、単純な LDA バンド計算よりもはるかに小さい [12]、[13]。図 3.2.2 に 25 eV の励起光を用いた ARPES による Γ 点近傍のバンド構造と、Density functional theory (DFT) 計算の比較を示す [14]。図 3.2.2(b) の黒線で示す計算では、 E_F 近傍に三つのホールバンドが存在することが分かる。DFT 計算との比較から、各バンドが平坦化される繰り込みと、エネルギー方向のシフトが起こっていることが観測された。結果として、DFT 計算ではホールフェルミ面が三つだが、実験的に観測されたフェルミ面は一つである。

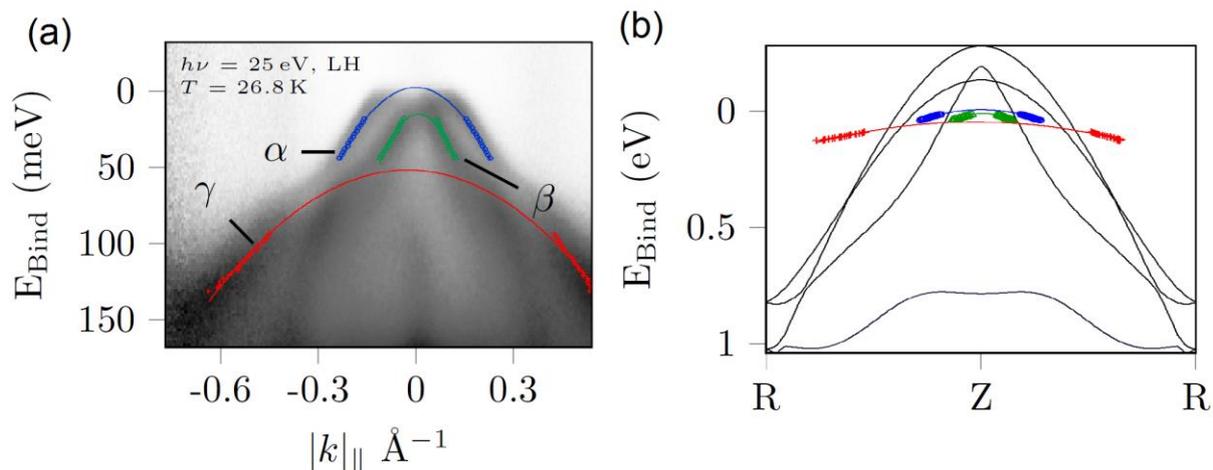


図 3.2.2 FeSe の ARPES 測定と DFT 計算の比較[14]。(a) ARPES 測定の結果。スペクトルからバンド分散をフィッティングして 3 つのバンド (α 、 β 、 γ) を決定している。(b) 計算 (黒線) と ARPES で得られた分散 (色とマーカー) の比較。ARPES で得られた分散は、計算と比べて繰り込みとエネルギー方向のシフトが起こっている。

図 3.2.3 に 56 eV の励起光を用いた ARPES によるフェルミ面マッピングの温度変化を示す[15]。 T_s より高温側 (100 K) では電子構造は四回対称であるが、低温側 (7 K) では縮退していたバンドで軌道偏極が生じ、楕円のフェルミ面が二つ重なる。

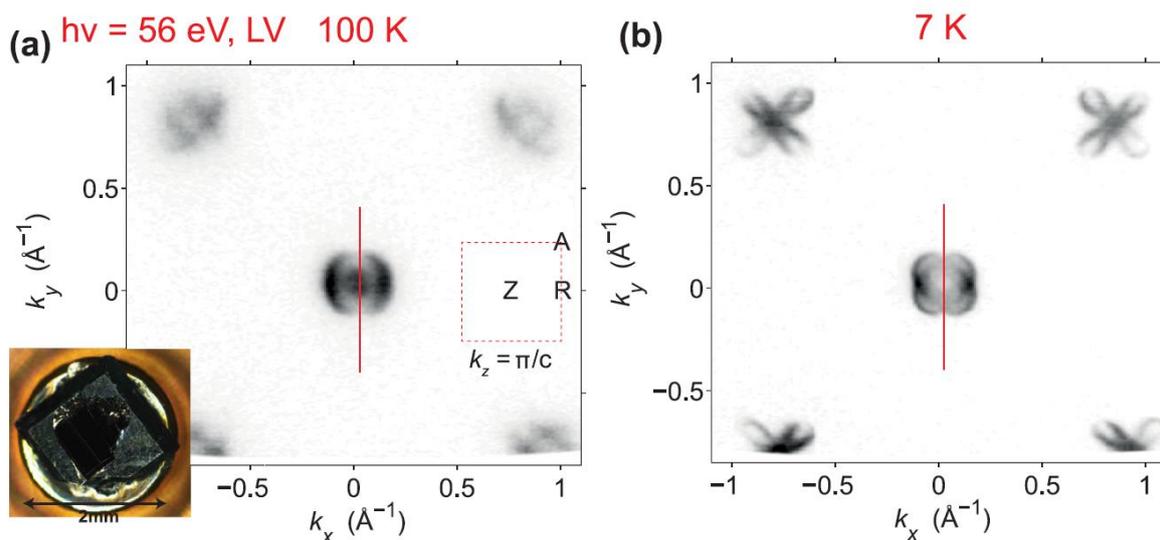


図 3.2.3 FeSe のフェルミ面マップの温度依存性[15]。(a) 100 K。電子構造は四回対称である。(b) 縮退していたバンドの偏極が生じ、Z 点では互いに 90° 回転した楕円フェルミ面が二つ重なる。

冷却していくと M 点で Fe の $3d_{yz}$ バンドと $3d_{zx}$ バンドの偏極が T_s 近傍で生じ、50 meV まで大きくなる[16]~[20]。これを図 3.2.4 に示す。この偏極は構造相転移による結晶場分裂から想定される偏極の大きさよりも十分に大きいため、電子系由来の軌道秩序であると解釈された。一方、この偏極を $3d_{yz/zx}$ バンドと $3d_{xy}$ バンドの偏極[15]、[21]や、スピン軌道カップリングによる偏極だとする解釈[22]も提案されている。

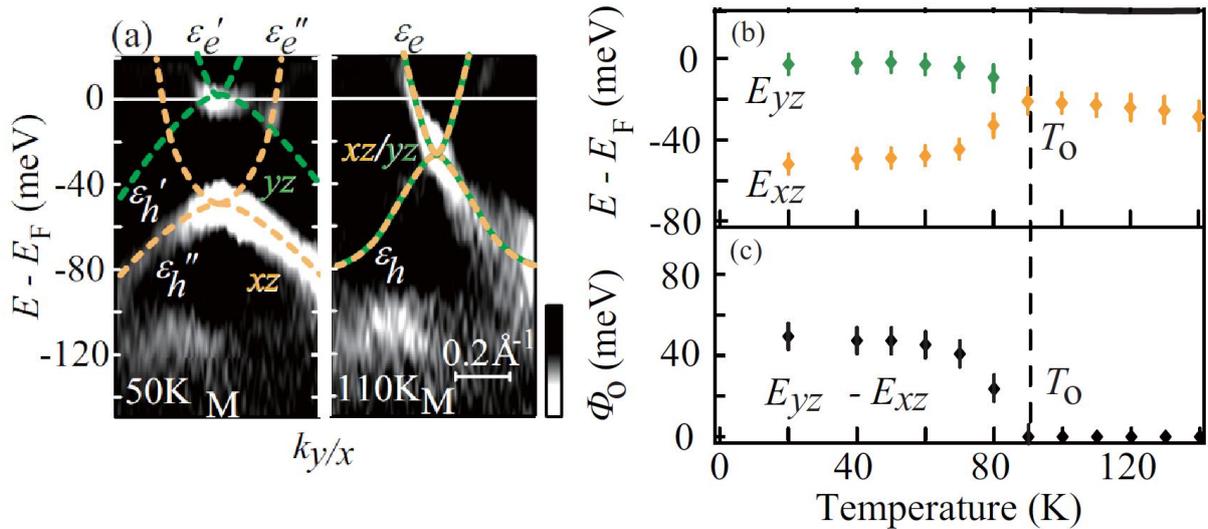


図 3.2.4 FeSe の M 点での ARPES による軌道秩序の観測[16]。(a) 二回微分イメージの温度依存性。110 K では縮退していた d_{xz}/d_{yz} 軌道が 50 K では縮退が解けている。(b) d_{xz}/d_{yz} 軌道のエネルギー位置の温度依存性。(c) 秩序変数 $\Phi_0 = E_{yz} - E_{xz}$ の温度依存性。

Γ 点では、一軸性の引っ張り歪みを用いた ARPES 測定により、高温側では縮退していた $3d_{yz}$ バンドと $3d_{zx}$ バンドが低温で偏極し、楕円フェルミ面を形成することが分かっている(図 3.2.5[23])。M 点で軌道秩序が起こっているという解釈では、高温側と低温側のフェルミ面は図 3.2.6 のようにまとめられる。同様の非等価な電子の占有は、 $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ [24]や NaFeAs [25]でも観測されている。

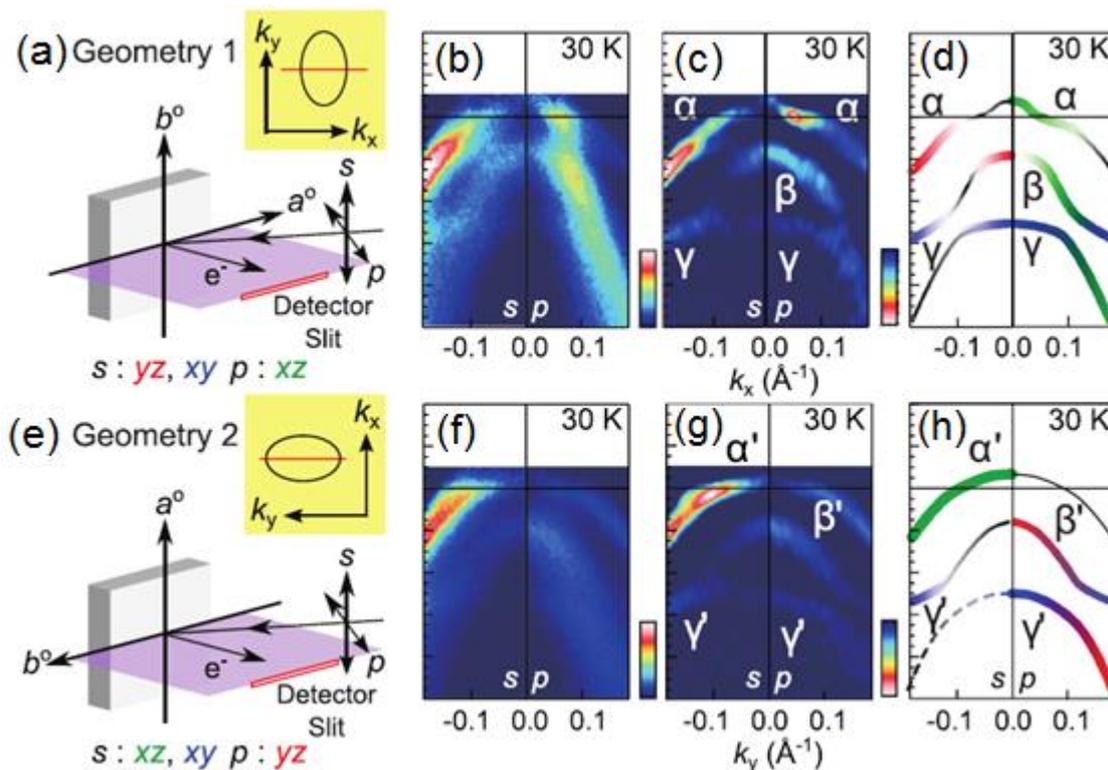


図 3.2.5 一軸性引張歪みを導入した試料における ARPES[23]。(a) Geometry 1 の実験配置。(b) 30 K における E - k イメージをフェルミ関数で割ったものと(c) そのエネルギー方向の二回微分。(d) バンド構造と軌道成分の模式図。(e)~(h) Geometry 1 から面内に 90° 回転した Geometry 2 での同様の結果。

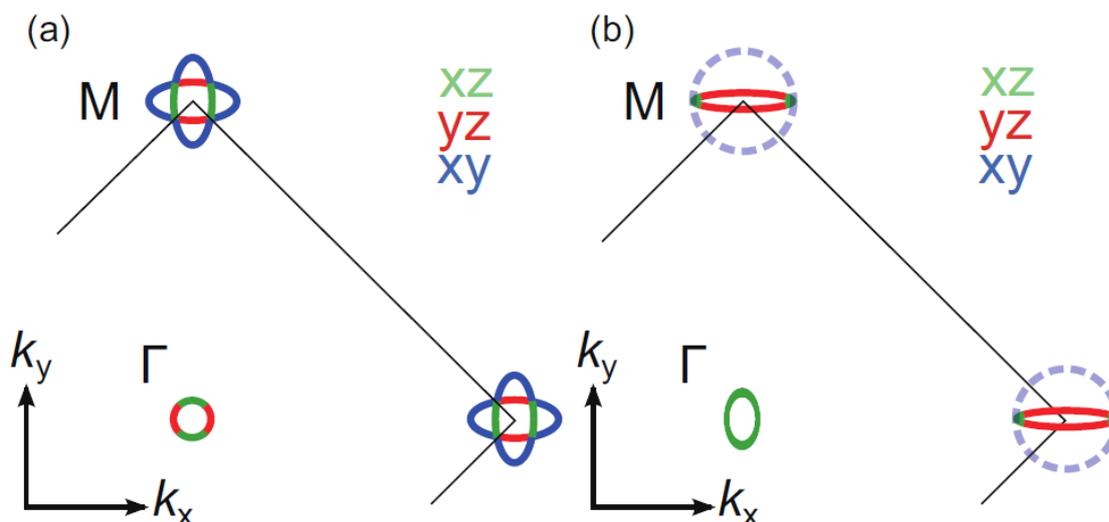


図 3.2.6 実験的に得られた FeSe のフェルミ面の模式図[23]。(a) 構造相転移温度より高温の正方晶相。(b) 構造相転移温度より低温の斜方晶軌道秩序相。

励起エネルギーを変えて ARPES 測定することで、 k_z 方向の分散が測定されている (図 3.2.7[18])。分散は大きくなく、擬二次元的な分散と言える。励起エネルギーに対する周期性から、 Γ 点は 37 eV、Z 点は 23 eV に対応すると見積もられている。

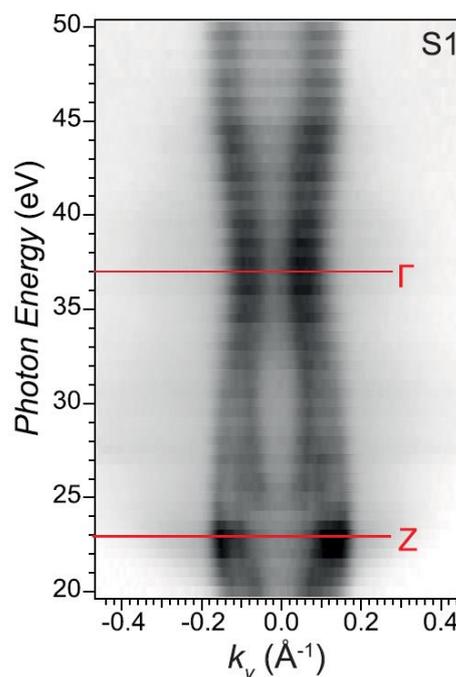


図 3.2.7 10 K での E_F での MDC の励起エネルギー依存性[18]。 k_z 方向の分散を Γ -M 方向に測定することに対応している。

3.3 超伝導ギャップ

運動量空間中で超伝導ギャップがゼロになる点 (ノード) の存在について、準粒子の低エネルギー励起が調べられている (図 3.3.1 [4])。絶対零度付近に低エネルギー励起があるとき、ノードが存在する。磁場侵入長が $T/T_c < 0.2$ で $\lambda_L \propto T^{1.4}$ となることは、超伝導ギャップにラインノードがあることを示唆している。走査トンネル分光の微分トンネルコンダクタンスは状態密度に比例する。低エネルギーの微分コンダクタンスのバイアス電圧依存性が V 字型になることが観測されており、これはラインノードの存在を示唆する。熱伝導率 κ について、 $\kappa/T \neq 0 (T \rightarrow 0)$ が観測されており、これはラインノードの存在と整合する。以前の純良ではない試料の熱伝導測定からはノードの無いフルギャップ超伝導状態が示唆されていたため[26]、このノードは不純物散乱によって消失してしまうような、対称性によって守られていないノードであると考えられる。また、(b) のトンネルスペクトルでは 2.5 meV と 3.5 meV に二つのピークが観測された。これは、異なるフェルミ面での超伝導ギャップに由来すると考えられる。

第3章 鉄系超伝導体 FeSe の物性

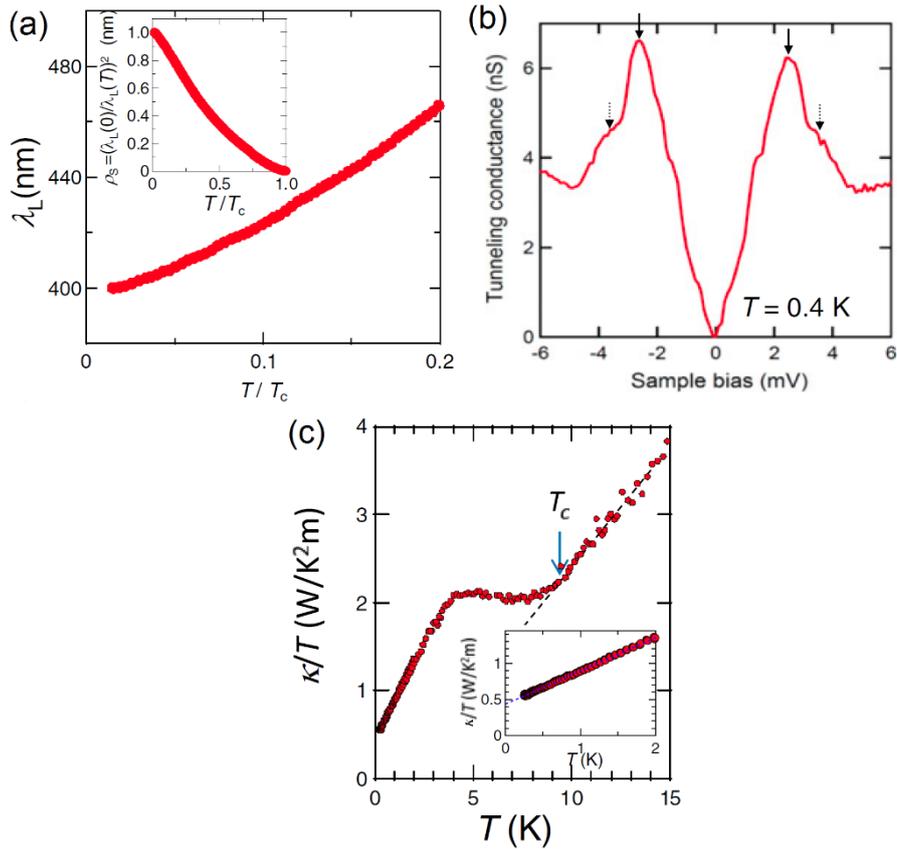


図 3.3.1 FeSe の低温での輸送測定[4]。(a) London 侵入長の温度依存性。図の範囲で T^{-4} に比例しており、ラインノードの存在を示唆する。(b) トンネルスペクトル。低バイアス領域で V 字型のスペクトルをしており、ラインノードの存在を示唆する。(c) 面内熱伝導率を温度で割った値の温度依存性。 $T \rightarrow 0$ でも有限であり、ラインノードと整合する。

上部臨界磁場の温度依存性は、スピン・シングレット超伝導を示唆している（図 3.3.2[27][12]）。上部臨界磁場の温度依存性は、Werthamer, Helfand, Hohenberg (WHH) 理論による曲線よりも抑制されており、WHH 理論では無視されていたスピン常磁性効果が効いていると考えられる。スピン・トリプレット超伝導ではクーパ対を構成する電子のスピンの向きが揃うため、ゼーマン分裂に由来するスピン常磁性効果では超伝導は抑制されない。したがって、スピン常磁性効果の存在はスピン・シングレット超伝導を示唆する。

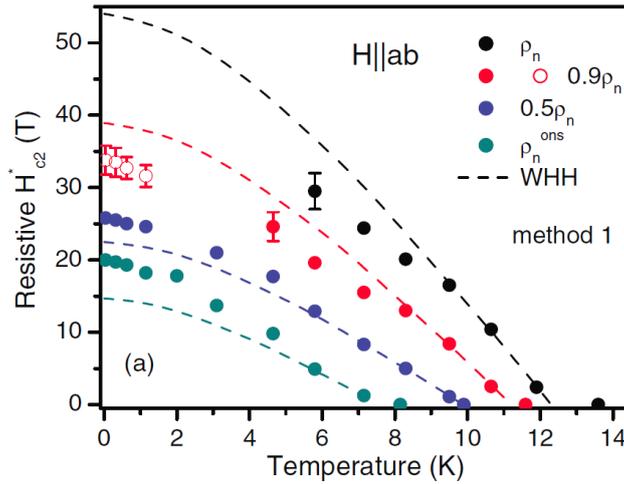


図 3.3.2 磁気抵抗から求められた面内上部臨界磁場の温度依存性[27]。 ρ_n (黒) と $0.9\rho_n$ (赤) 基準で決定された上部臨界磁場が、実際の値に近いと考えられる。点線で示された WHH 曲線からの乖離は、スピン常磁性効果を示唆している。

$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ において、超伝導転移温度 T_c の残留抵抗 ρ_0 依存性が調べられている (図 3.3.3[28])。赤線は電子バンドとホールバンドを考えた場合の Abrikosov, Gorkov (AG) 理論による符号反転超伝導状態での計算である。 ρ_0 に対して T_c の抑制が弱いことが明らかになった。これは、 p 波超伝導のような、対称性からノードが要請される超伝導とは合致しない。

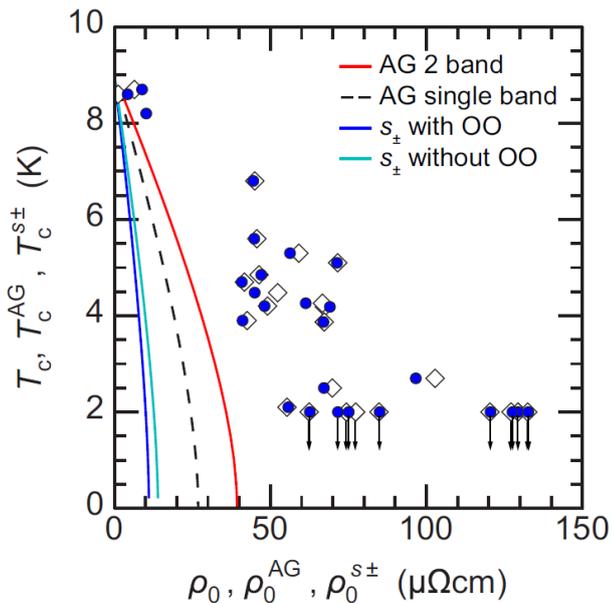


図 3.3.3 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ における超伝導転移温度 T_c の残留抵抗 ρ_0 依存性[28]。赤線は電子バンドとホールバンドを考えた場合の AG 理論による符号反転超伝導状態での計算。

FeSe では、 E_F とバンドの頂点のエネルギー差であるフェルミエネルギー (ϵ_F) が小さいため、弱結合の Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 極限と Bose-Einstein-condensate (BEC) 極限の間のクロスオーバーの領域に位置すると

第3章 鉄系超伝導体 FeSe の物性

主張されている[4]。この領域では ϵ_F が超伝導ギャップと同程度である。同様に、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の Γ 点近傍のバンドでも同様に BCS-BEC クロスオーバーが起きている[29][30]。

走査型トンネル分光のスペクトルにより、双晶境界近傍のスペクトルの場所依存性が詳細に調べられた[31]。その結果、双晶境界近傍でノードによる準粒子励起が消失していることが観測されており、双晶境界近傍での時間反転対称性の破れが示唆されている(図 3.3.4)。斜方晶相では電子状態が回転対称性を破るので、超伝導ギャップもそれを反映して二回対称成分を持つことが期待される。このことは対称性としては、回転対称性を保った s 波対称性に、 90° 回転したときに符号を変えるような d 波的な成分が混じることを意味している。このような 2 成分からなるギャップ構造を考えたときに、双晶境界を挟んで隣り合う 2 つのドメインでは、必ず 1 成分の符号が反転することが対称性から要求される(図 3.3.4a)。ギャップが複素数の場合、位相の回転により符号の変化が可能になる。低エネルギースペクトルは、双晶境界近傍では V 字型から U 字型へと変化し、ノードによる準粒子励起が消失していることが明らかとなり、このことは複素数のギャップを持つ超伝導状態では準粒子励起が $\sqrt{[\text{Re}(\Delta)]^2 + [\text{Im}(\Delta)]^2}$ によって決定されることで理解可能である。時間反転対称操作は複素共役を取ることに対応するため、複素数の形で記述されるギャップを持つ状態は時間反転対称性が破れた状態であることを直接意味する。

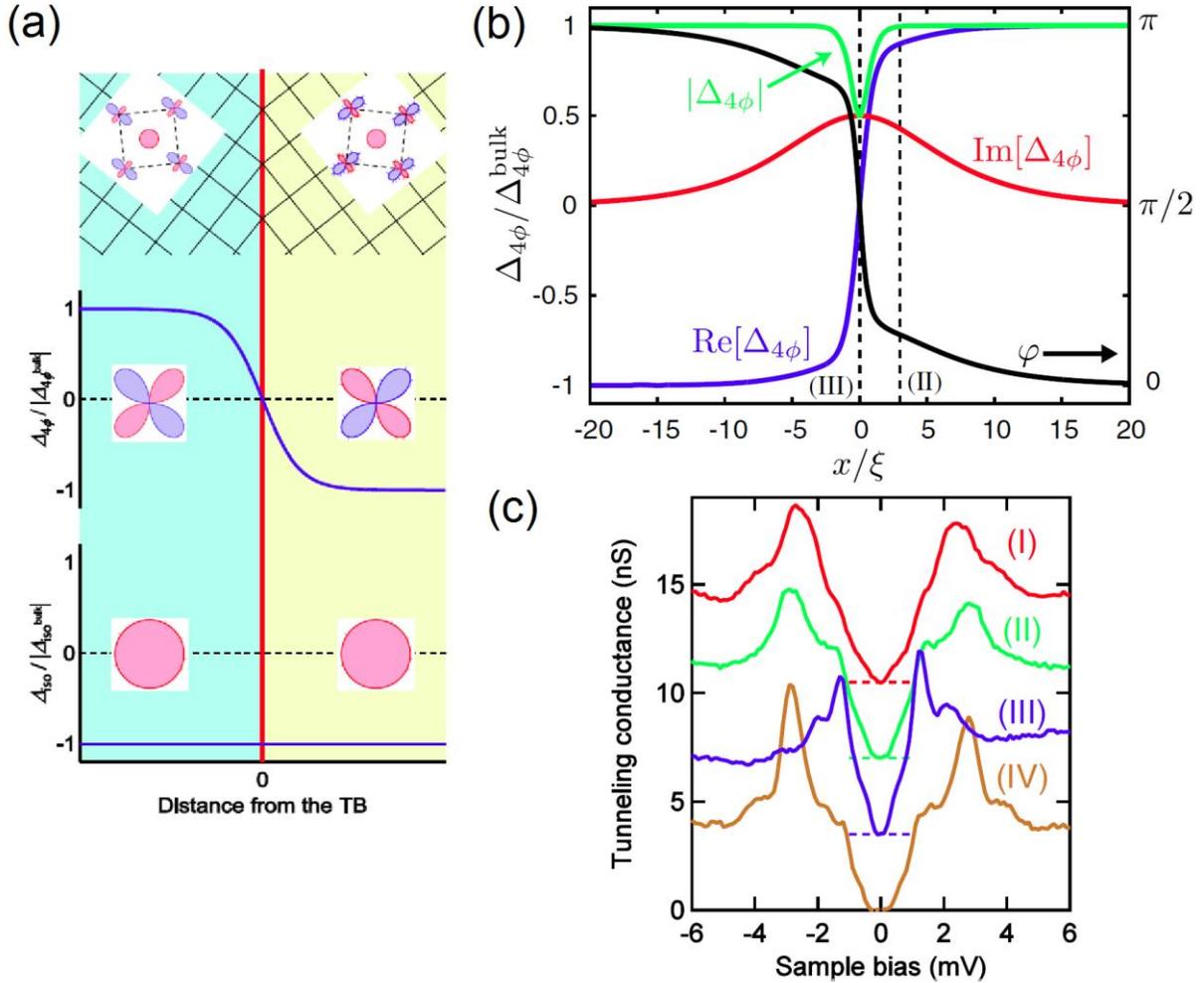


図 3.3.4 FeSe の双晶境界近傍における時間反転対称性の破れた超伝導[31]。(a) 超伝導ギャップの場所依存性の一例。直方晶におけるギャップを異方的成分と等方的成分に分けて考えると、隣り合うドメインにおいて、どちらかの成分の符号が逆転する。(b) 虚数成分を導入することにより、ギャップの絶対値をあまり変化させずに符号を反転させることができる。(c) 実際のトンネルスペクトル。(I)は双晶境界から離れたところ、(II)および(II')は境界近傍、(III)は境界直上のスペクトル。境界近傍では低エネルギーのスペクトルが平らになり、有限のギャップが開いている。

3.4 超伝導ギャップ関数の理論

Kreisel ら[32]により、従来型のスピン揺らぎの理論と、軌道依存な準粒子の重みを取り入れた場合のスピン揺らぎの理論での FeSe の超伝導ギャップ異方性が調べられている(図 3.4.1)。一般に相互作用により準粒子の重みは小さくなり、ここでは軌道 l の準粒子の生成演算子 $c_l^\dagger(\mathbf{k})$ を重み $\sqrt{Z_l}$ を用いて $c_l^\dagger(\mathbf{k}) \rightarrow \sqrt{Z_l}c_l^\dagger(\mathbf{k})$ とすることで、準

第3章 鉄系超伝導体 FeSe の物性

粒子の重みを取り入れている。従来型のスピン揺らぎの場合、感受率 χ は (π, π) でピークを持つためペアリング相互作用 $\Gamma_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ が (π, π) 方向で発達し、電子面 δ と ε の端で超伝導ギャップの絶対値が大きくなり、符号が反転する。一方、軌道依存な準粒子の重みを取り入れた場合、感受率 $\tilde{\chi}$ は $(\pi, 0)$ でピークを持ち、 $\Gamma_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ は $(\pi, 0)$ 方向で発達するため、ホール面 α と電子面 ε の平坦な部分で超伝導ギャップの絶対値が大きくなり、符号が反転する。なお、ホール面 α では超伝導ギャップ異方性は二回対称になり、楕円の長軸の端で最小になる。

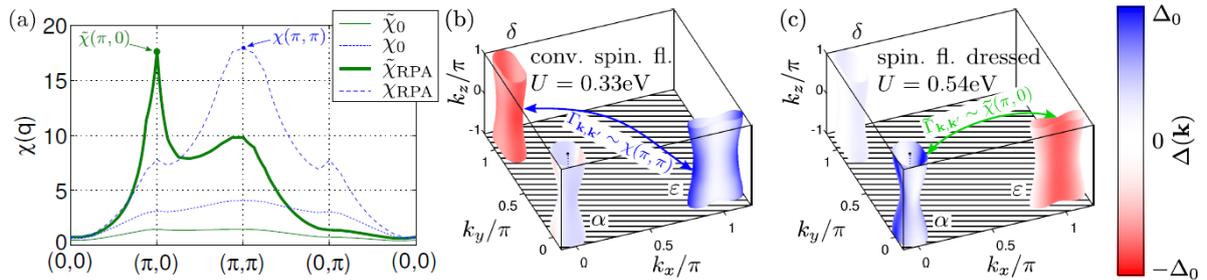


図 3.4.1 従来型と軌道依存な準粒子の重みを取り入れた場合の FeSe の超伝導ギャップ異方性[32]。(a) 準粒子の重みを取り入れた感受率 (緑太線) と、取り入れない感受率 (青破線)。(b) 従来のスピン揺らぎの理論による超伝導ギャップ異方性。(c) 軌道依存な準粒子の重みを取り入れた場合のスピン揺らぎ理論による超伝導ギャップ異方性。各フェルミ面に対して、超伝導ギャップを符号も含めて青と赤のカラースケールで表している。

平均場近似を超えた自己無撞着なバーテックス補正 (SC-VC) を取り入れた理論により、FeSe の超伝導ギャップ関数が計算されている (図 3.4.2[33])。符号反転軌道偏極 $\delta E_{\text{nem}} \equiv E_{yz} - E_{zx} = -30 \text{ meV}$ (Γ)、 $\delta E_{\text{nem}} = 60 \text{ meV}$ (X) により電子構造が四回対称性を破ることを反映してスピン (電荷) 感受率 χ^s (χ^c) は yz と zx について対称ではなくなる。 yz については、スピン揺らぎを表す χ_{yz}^s は $(\pi, 0)$ にピークを持つ反強制的揺らぎであり、軌道揺らぎを表す χ_{yz}^c は $(\pi, 0)$ の反強制的テールを持ち $(0,0)$ にピークを持つ強制的揺らぎである。スピン揺らぎと軌道揺らぎの拮抗により、図 3.4.2 のような s 波超伝導が生じる。ホール面 hFS2 では、楕円の長軸の端 ($\theta = \pi/2$) で超伝導ギャップは最小になり、符号反転によりノードが生じる。

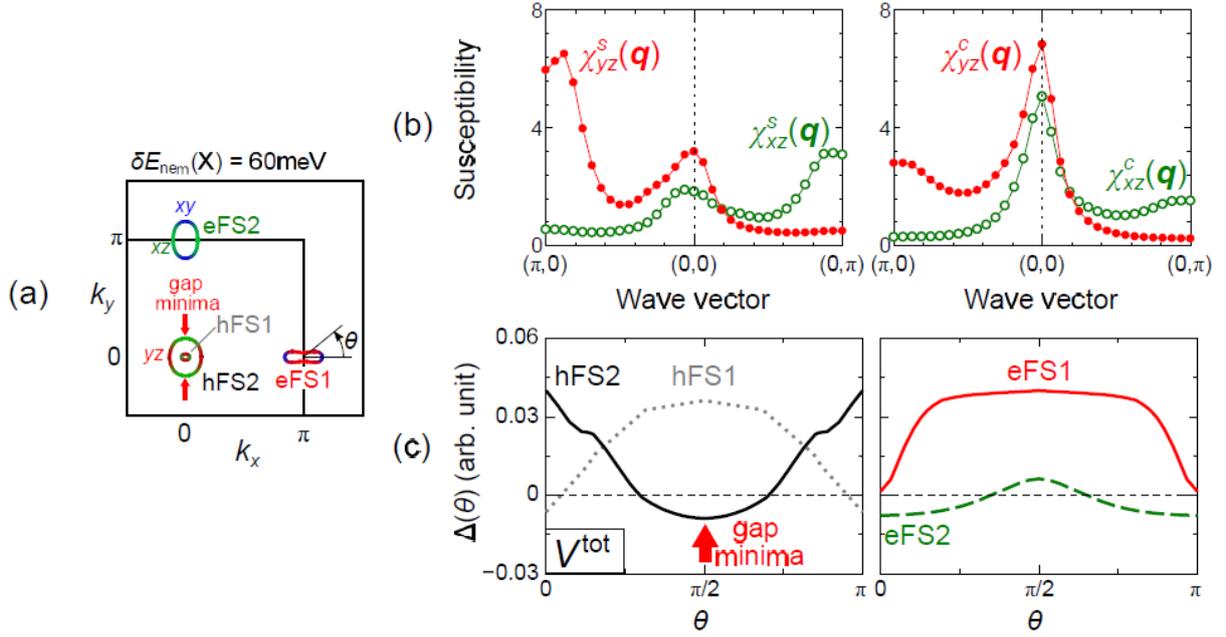


図 3.4.2 SC-VC 理論による FeSe の超伝導ギャップ異方性[33]。(a) 符号反転軌道偏極 $\delta E_{\text{nem}} \equiv E_{yz} - E_{zx} = -30 \text{ meV}$ (Γ)、 $\delta E_{\text{nem}} = 60 \text{ meV}$ (X) 下でのフェルミ面。(b) SC-VC 理論でのスピン (電荷) 感受率 χ^s (χ^c)。 (c) 各フェルミ面での s 波超伝導ギャップ関数。

第 3 章 参考文献

- [1] P. Richard *et al.*, J. Phys. Cond. Mat. **27**, 293203 (2015).
- [2] F.-C. Hsu *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **105**, 14262 (2008).
- [3] A. E. Böhrer *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 180505 (2013).
- [4] S. Kasahara *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **111**, 16309 (2014).
- [5] T. M. McQueen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 057002 (2009).
- [6] S. Medvedev *et al.*, Nat. Mat. **8**, 630 (2009).
- [7] S. He *et al.*, Nat. Mat. **12**, 605 (2013).
- [8] J.-F. Ge *et al.*, Nat. Mat. **14**, 285 (2014).
- [9] M. Burrard-Lucas *et al.*, Nat. Mat. **12**, 15 (2013).
- [10] J. Shiogai *et al.*, Nat. Phys. **12**, 42 (2016).
- [11] A. Subedi *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 134514 (2008).
- [12] T. Terashima *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 133517 (2014).
- [13] M. D. Watson *et al.*, Phys. Rev. Lett **115**, 027006 (2015).
- [14] J. Maletz *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 220506 (2014).

- [15] M. D. Watson *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 201107 (2016).
- [16] T. Shimojima *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 121111 (2014).
- [17] P. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 214503 (2015).
- [18] M. D. Watson *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 155106 (2015).
- [19] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 237001 (2014).
- [20] L. Fanfarillo *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 155138 (2016).
- [21] A. Fedorov *et al.*, Sci. Rep. **6**, 36834 (2016).
- [22] S. V. Borisenko *et al.*, Nat. Phys. **12**, 311 (2016).
- [23] Y. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 205117 (2015).
- [24] M. Yi *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **108**, 6878 (2011).
- [25] Y. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 085121 (2012).
- [26] J. K. Dong *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 024518 (2009).
- [27] S. I. Vedenev *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 134512 (2013).
- [28] T. Urata *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 014507 (2016).
- [29] Y. Lubashevsky *et al.*, Nat. Phys. **8**, 309 (2012).
- [30] K. Okazaki *et al.*, Sci. Rep. **4**, (2014).
- [31] T. Watashige *et al.*, Phys. Rev. X **5**, 031022 (2015).
- [32] A. Kreisel *et al.*, ArXiv e-prints arXiv:1611.02643 (2016).
- [33] Y. Yamakawa *et al.*, ArXiv e-prints arXiv:1609.09618 (2016).

第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光

4.1 本研究の目的

鉄系超伝導体においては、低エネルギー励起に複数の Fe の $3d$ 軌道が関わるため、軌道の自由度が超伝導に対して重要な役割を果たしているのではないかと指摘されている。鉄系超伝導体ではいくつかの物質において、低温で Fe の $3d$ 軌道が非等価に占有されてバンドの縮退が解ける様子が観測されている。しかし、同程度の温度で反強磁性秩序が生じて電子構造が複雑になってしまうため、この非等価な占有と超伝導の関連は明らかでなかった。鉄系超伝導体 FeSe では構造相転移温度 (T_s) 以下で $3d_{yz}$ と $3d_{zx}$ の縮退が解け、電子系由来の軌道秩序であると言われている (3.2 節、[1]~[5])。また、本物質は磁気秩序を持たないため、軌道秩序と超伝導の関連性を調べるうえで理想的な物質である。軌道秩序によって四回対称性が破れた電子構造での、超伝導ギャップの異方性に興味を持たれる。さらに、本物質では超伝導ギャップ異方性について、波数空間上でのゼロ点 (ノード) の存在が指摘されている (3.3 節[6])。

我々は軌道秩序と超伝導の関係を調べるため、極低温超高分解能レーザーARPESを用い、FeSe 単結晶のブルリアンゾーンの中心においてフェルミ面を観測し、超伝導ギャップ異方性を測定した。また、FeSe の超伝導ギャップにおけるノードの探索も合わせて行った。

4.2 実験条件

試料として、KCl/AlCl₃ を用いた化学蒸気輸送法により作成された純良単結晶 FeSe を用いた。この試料は、京都大学の松田氏らによって作成された。ARPES 測定をするチャンバーと接続可能な、 5×10^{-11} Torr 以下の超高真空下で試料を劈開することで清浄表面を得た。

測定には 7 eV のレーザーを用いた極低温超高分解能 ARPES 装置を用いた。本装置は低温化・高分解能化に工夫がなされており、最高エネルギー分解能は 70 μ eV、最低到達温度は 1.5 K である [7]。測定の簡易化のため、測定時には 1.2 meV のエネルギー分解能、 0.1° の角度分解能の設定を用い、 ~ 2 K と 15 K で測定を行った。励起光の繰り返し周波数は 960 MHz である。VG-Scienta 社の HR8000 アナライザーを用いて光電子を検出した。蒸着した金の光電子スペクトルにフェルミディラック関数でフィッティングを行うことで、試料の E_F を校正した。試料と蒸着した金は電氣的に接触しているため、 E_F は一致する。

構造相転移に伴う双晶の形成について整理しておく (図 4.2.1)。 T_s より高温では、

第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光

結晶構造は正方晶（四回対称）である。 d_{zx} と d_{yz} 軌道は縮退しており、 Γ 点のホールフェルミ面は円形である。 T_s で結晶構造は斜方晶（二回対称）になり、同程度の温度で d_{zx} と d_{yz} の軌道偏極が起こる。3.2 節でも詳説した通り、これは電子系由来の軌道秩序と解釈されている[1]~[5]。波数空間上でもフェルミ面は k_y 方向に伸びた楕円になり、 d_{zx} 軌道が主にフェルミ面を形成する（ドメイン 1）。斜方晶の方向には x 方向か y 方向かの任意性があるため、ドメイン 1 とは 90° 回転した斜方晶もある（ドメイン 2）。後で述べるような、一軸性の引っ張り歪みによるデツインと呼ばれる操作をしなければ、一般に双晶の形成は避けられない。双晶試料での測定では、互いに 90° 回転した楕円フェルミ面を重ね合わせて観測することになる。

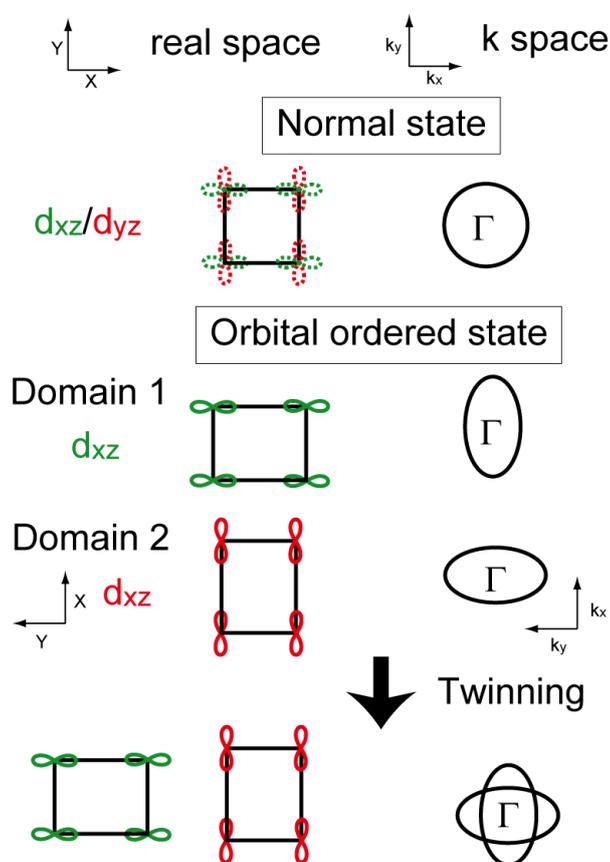


図 4.2.1 構造相転移に伴う双晶の形成。 T_s より高温の正方晶相では結晶構造はと電子構造は四回対称である。 T_s より低温の斜方晶相では結晶構造は二回対称で、軌道秩序が生じて電子構造も二回対称になる。斜方晶の取り方は二通りあるので、一般に双晶の形成が起こる。

本研究での実験配置とパリティの選択則について説明する（図 4.2.2）。元のレーザー光は、入射面（図 4.2.2(a)の ZX 面）に対して平行（parallel）な p 偏光である。 $\lambda/2$

第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光

波長版により偏光を回転することで、入射面に対して垂直（ドイツ語で *senkrecht*）な *s* 偏光にすることができる。また、 $\lambda/4$ 波長版を用いることで直交する2つの偏光成分に位相差をつけ、円偏光にすることも可能である。本研究では Fe $3d_{yz}$ 軌道と $3d_{zx}$ 軌道に焦点を当てるため、2.4 節でも説明したパリティの選択則を用いる。パリティの選択則により、軌道選択的な ARPES 測定が可能である。光電子の検出は図 4.2.2(a) のディテクタースリットを用いて行うため、検出できる終状態の運動量ベクトルは、ディテクタースリットの方角を向く。終状態のパリティが偶になるように、ドメイン 1 (2) に対して鏡映面を *yz* (*zx*) 面を選ぶ。このとき、Fe の各 $3d$ 軌道は偶または奇のパリティで特徴づけられる。ドメイン 1 に対しては、 d_{zx} 軌道は奇、 d_{yz} 軌道は偶のパリティを持つ。選択則は、遷移の行列要素は初期状態と入射光の偏光が鏡映面に対して同じパリティを持つときのみ有限な値を取る、と要約できる。*p* 偏光は奇のパリティの成分を含むため d_{zx} 軌道を観測できるが、*s* 偏光は偶のパリティを持つ成分のみなので d_{yz} 軌道のみを観測する。ドメイン 2 はドメイン 1 から 90° 回転しており、選択則は d_{zx} と d_{yz} 軌道について反対になる（ここでは、各軸は試料に固定して考えている）。

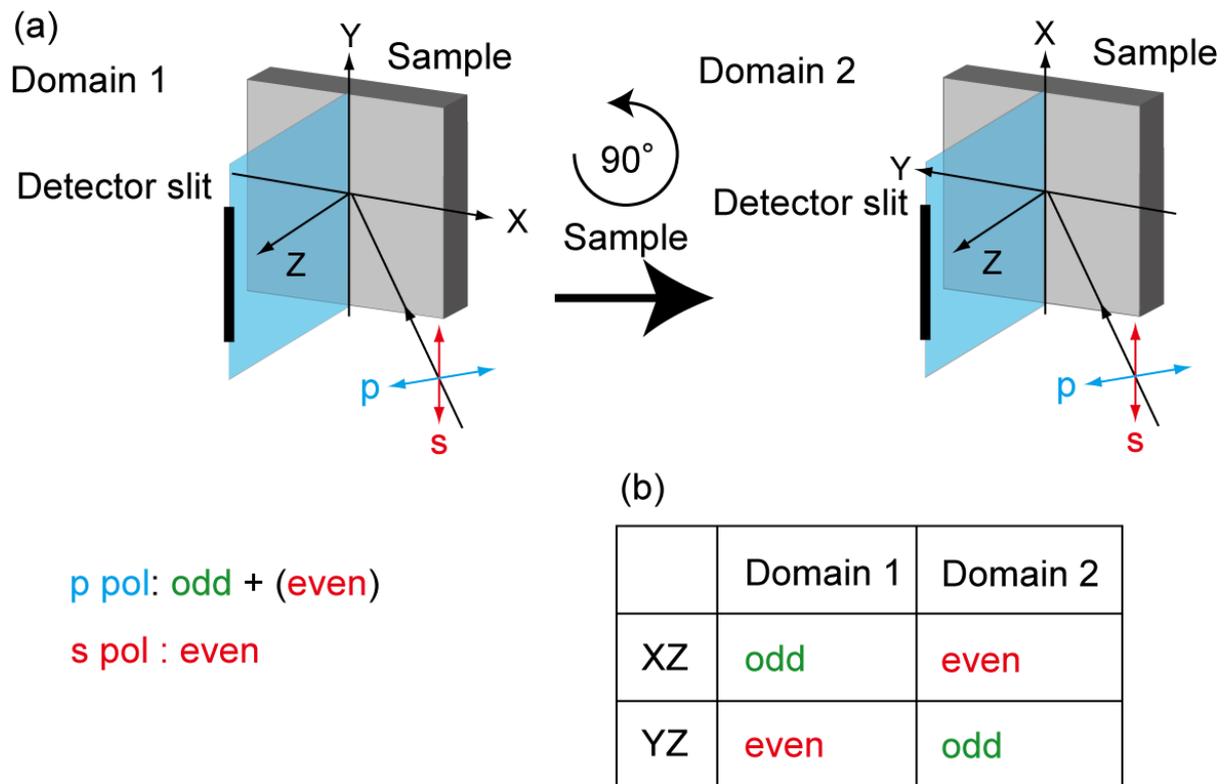


図 4.2.2 本研究の実験配置と選択則。(a) T_s 以下での、実験配置と二つのドメイン。(b) 各ドメインにおける各軌道のパリティ。

4.3 超伝導ギャップ異方性

図 4.3.1 に p 偏光と s 偏光を用いた 15 K での BZ 中心のフェルミ面マッピングの結果を示す。図 4.3.1(c)と(f)では二つのフェルミ面が観測されており、それらは二回対称で楕円である。二つのフェルミ面はそれぞれ k_y と k_x 方向に伸びており、互いに 90° 回転している。 $k_y(k_x)$ 方向に伸びたフェルミ面は $p(s)$ 偏光で強く観測された。 T_s 以下で、結晶の対称性は正方晶から斜方晶に変わるため、双晶の形成が起こる。観測された偏光依存性は、双晶形成による二つのフェルミ面の軌道成分を考えることで説明できる。Fe の各 $3d$ 軌道はディテクタースリットに平行に取った鏡映面に対するパリティの偶奇で分類できる。選択則により、 $p(s)$ 偏光では偶（奇）のパリティを持つ軌道成分の光電子強度が強い。3.2 節で紹介した先行研究[8]で決定されたフェルミ面の軌道成分を考慮すると、図 4.3.1(a)に示した二つのドメインに由来するフェルミ面が $p(s)$ 偏光を用いることで観測できる。双晶に由来する、互いに垂直な二種類のドメインが存在している範囲を測定しているため、以降、この試料をマルチドメイン試料と呼ぶ。図 4.3.1(d)と(g)は $p(s)$ 偏光で観測された図 4.3.1(c)と(f)の#1 (#2) のエネルギー運動量イメージを示している。図 4.3.1(e)と(h)はそれぞれの運動量方向の二回微分を示す。それぞれの偏光で、一つのホールバンドが E_F を横切っているのが分かる。異なる k_F は、それぞれ楕円フェルミ面の長軸と短軸方向に対応している。 k_F は E_F での Momentum Distribution Curve (MDC) から決定した。

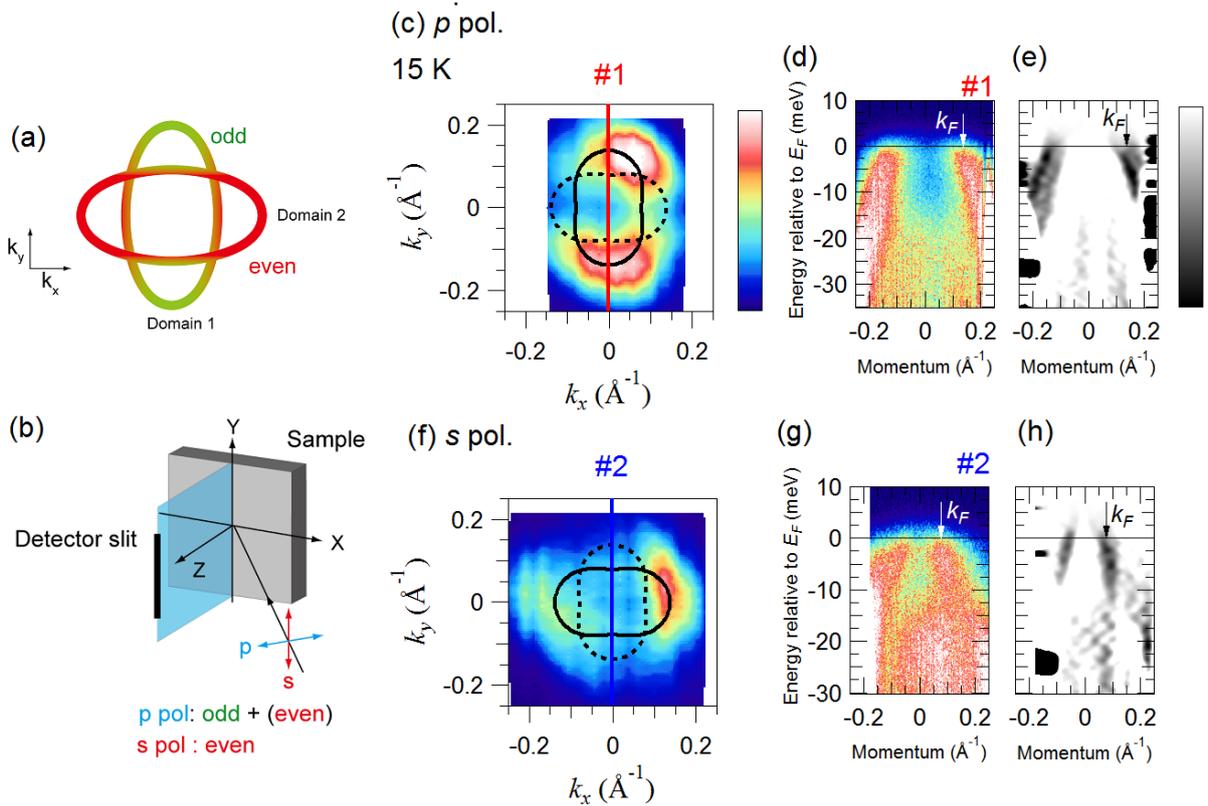


図 4.3.1 軌道秩序相 (15 K) でのマルチドメイン FeSe の電子構造。(a) BZ センターのフェルミ面の模式図。 x 軸と y 軸は斜方晶での方向を用いた。軌道秩序により互いに 90° 回転した楕円フェルミ面が重なる。各フェルミ面の軌道成分のパリティを偶 (奇) に対して緑 (赤) で示す。(b) 実験配置。鏡映面をディテクタースリットに対して平行に取った。 p 偏光と s 偏光の定義を示す。(c) p 偏光で測定されたフェルミ面マッピング。測定された E_F での光電子強度を二次元波数に対してプロットしている。光電子強度は $E_F \pm 3 \text{ meV}$ で積分している。観測されたフェルミ面 (黒楕円) と、 90° 反転したドメインに由来するフェルミ面 (黒破線) を示す。(c) の #1 の波数での (d) 光電子強度と (e) その運動量方向の二回微分。矢印は k_F を示す。(f)~(h) (c)~(e) と同様であるが、 s 偏光での測定である。(c)~(e) は (a) のドメイン 1、(f)~(h) はドメイン 2 を測定していると解釈できる。

図 4.3.2 は p 、 s 偏光で観測された T_c 上下での各 k_F の Energy Distribution Curve (EDC) である。 p と s 偏光での測定について、それぞれ図 4.3.2(a) と (d) で示したフェルミ波数 k_F でのフェルミ面での偏角 θ を与え、図 4.3.2(b) と (e) に EDC を並べる。図 4.3.2(c) と (f) には、それぞれの偏光について、各 EDC を E_F で対称化したものを示す。2.5 節で述べたように、 E_F での対称化によりフェルミディラック関数による効果を打ち消して k_F でのスペクトル関数を得ることができる。超伝導に由来するコヒーレンスピーークが T_c 以下 (2 K) のスペクトルでは明確である。図 4.3.2(b) に示された縦点

第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光

線は $\theta = 91^\circ$ (楕円フェルミ面の長軸の端) での EDC のピーク位置に対応する。例えば $\theta = 61^\circ$ の EDC は縦線の位置よりも高いエネルギーにピークを持っており、これはギャップ異方性が有限であることを示唆する。過去の走査トンネル分光 (STS) 測定では二つのピーク構造が観測されており、二つの超伝導ギャップ ($\Delta \sim 2.5, 3.5$ meV) を示唆する[6]。本研究の結果は小さいギャップに対応しており、大きなギャップがゾーンコーナーに存在するかもしれない。超伝導ギャップサイズを見積もるためにスペクトルを BCS スペクトル関数でフィッティングした結果を黒曲線で示す。観測されたスペクトルはフィッティング関数でよく再現されており、超伝導ギャップサイズがよく見積もられていることを保証する。

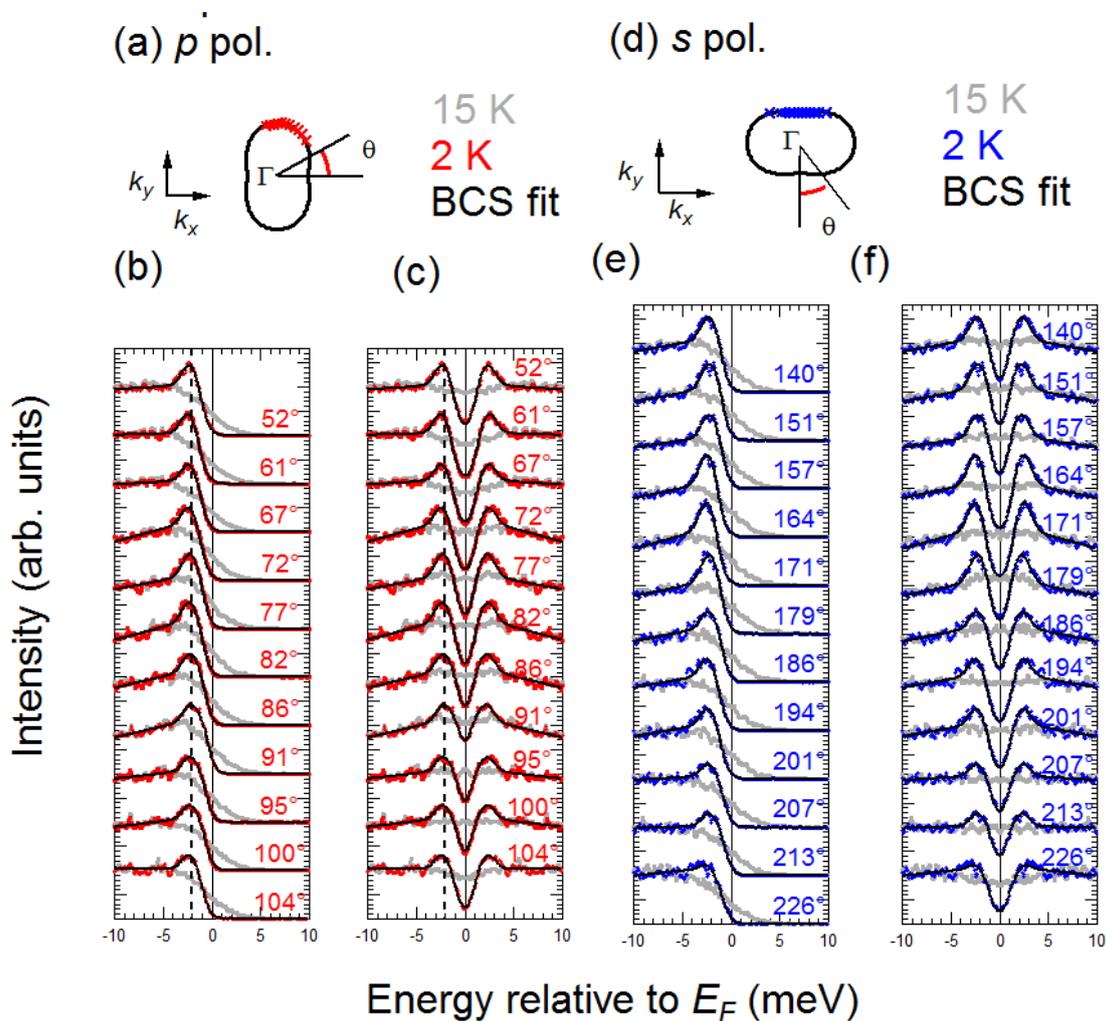


図 4.3.2 マルチドメイン試料の EDC。(a) p 偏光で測定したドメインの、フェルミ面上の偏角 θ の定義。赤点は(b)の EDC を測定した k_F である。(b) T_c より高温の 15 K (灰色) と低温の 2 K (赤色) における k_F での EDC。黒い曲線は BCS 関数によるフィッティング。各 k_F での θ を載せた。(c) (b) を E_F に対して対称化した。(d)~(f) (a)~(c) と同様だが、 s 偏光での測定である。

図 4.3.3 にデツインした試料に対する測定結果を示す。デツインとは、一軸性の引っ張り歪みにより斜方晶の結晶方位を揃えることである (2.6 節)。 s 偏光で楕円フェルミ面が観測されておらず、双晶試料の測定結果 (図 4.3.1(c) と (f)) と明確に異なる。 k_y 方向に伸びたフェルミ面しか観測されなかったことから、デツインされていることが分かる。

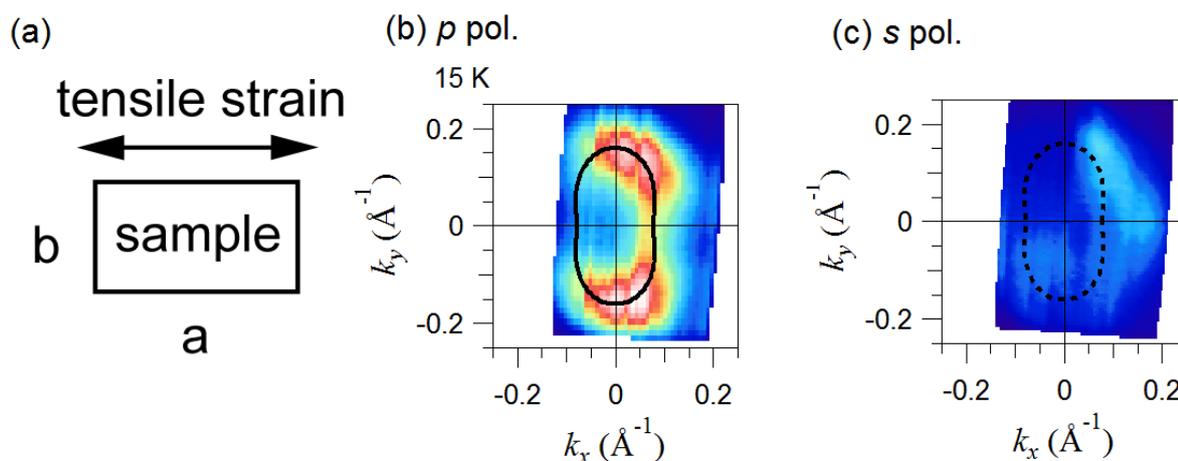


図 4.3.3 デツイン試料のフェルミ面マッピング。(a) 試料の模式図。 x 方向へ一軸性の引っ張り歪みを導入することで、斜方晶の方向が揃う ($a > b$)。 (b) p 偏光で観測されたフェルミ面。(c) s 偏光で観測されたフェルミ面。

レーザーのスポット径を $200 \mu\text{m}$ 程度に絞って測定したところ、デツイン試料と似たようなフェルミ面が観測された (図 4.3.4)。観測されたフェルミ面を図 4.3.4(a) と (b) に示す。 s 偏光で観測されたフェルミ面の強度は p 偏光で観測されたものよりも弱く、この強度比はデツイン試料 (図 4.3.3) のものと似ている。対称的に、図 4.3.1(c) と (f) では s 偏光と p 偏光で近い強度のフェルミ面が観測された。この違いから、図 4.3.4 は単一ドメインの観測結果と考えられる。以降、この試料をシングルドメイン試料と呼ぶ。この試料にはデツイン試料のような一軸性の引っ張り歪みは加えられていないが、小さいレーザーのスポット径 ($\sim 200 \mu\text{m}$) と劈開表面の大きなドメインサイズによりシングルドメインが観測されたと考えられる。FeSe において、同様のシングルドメインの観測が報告されている [9]。

図 4.3.4(c) は (a) の #3 での分散である。FeSe は BCS-BEC クロスオーバー領域に存在すると示唆されている [6]。 E_F を横切る α バンドについて、 E_F とバンドの頂点とのエネルギー差 (フェルミエネルギー) は $\epsilon_F \sim 10 \text{ meV}$ であるから、 $\Delta/\epsilon_F \sim 0.2$ となる。

第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光

これは STM/STS 測定での $\Delta/\varepsilon_F \sim 0.3$ と同程度であり [6]、BCS-BEC クロスオーバー領域よりは小さいため、我々の結果が信頼できることを示す証拠となる。BZ コーナーの電子面では $\Delta/\varepsilon_F \sim 1$ となり、BCS-BEC クロスオーバー領域に入っている可能性が STM/STS 測定からも示唆されている [6]。

図 4.3.4(d) は T_c 以下 (2 K) での分散を E_F で対称化した結果である。ギャップは観測できず、超伝導ギャップノードの存在を意味している可能性がある。図 4.3.4(f) と (g) に p 偏光で測定された k_F での EDC と、 E_F で対称化した EDC を示す。各 EDC はフェルミ面上での偏角 θ で特徴づけられ、波数位置を図 4.3.4(e) に示す。BCS 関数によるフィッティング結果を黒曲線で示す。 T_c 以下 (2 K) でのスペクトルから超伝導ギャップは $\theta = 90^\circ$ に近づくにつれて小さくなっているのが分かる。さらには、 $\theta = 90^\circ$ 付近では超伝導ギャップは観測できないため、 $\theta = 90^\circ$ にノードが存在しているかもしれない。一方、 E_F のドリフトにより、超伝導ギャップを観測できる最小値は ~ 0.2 meV であるため、超伝導ギャップの最小値は少なくとも 0.2 meV 以下である。

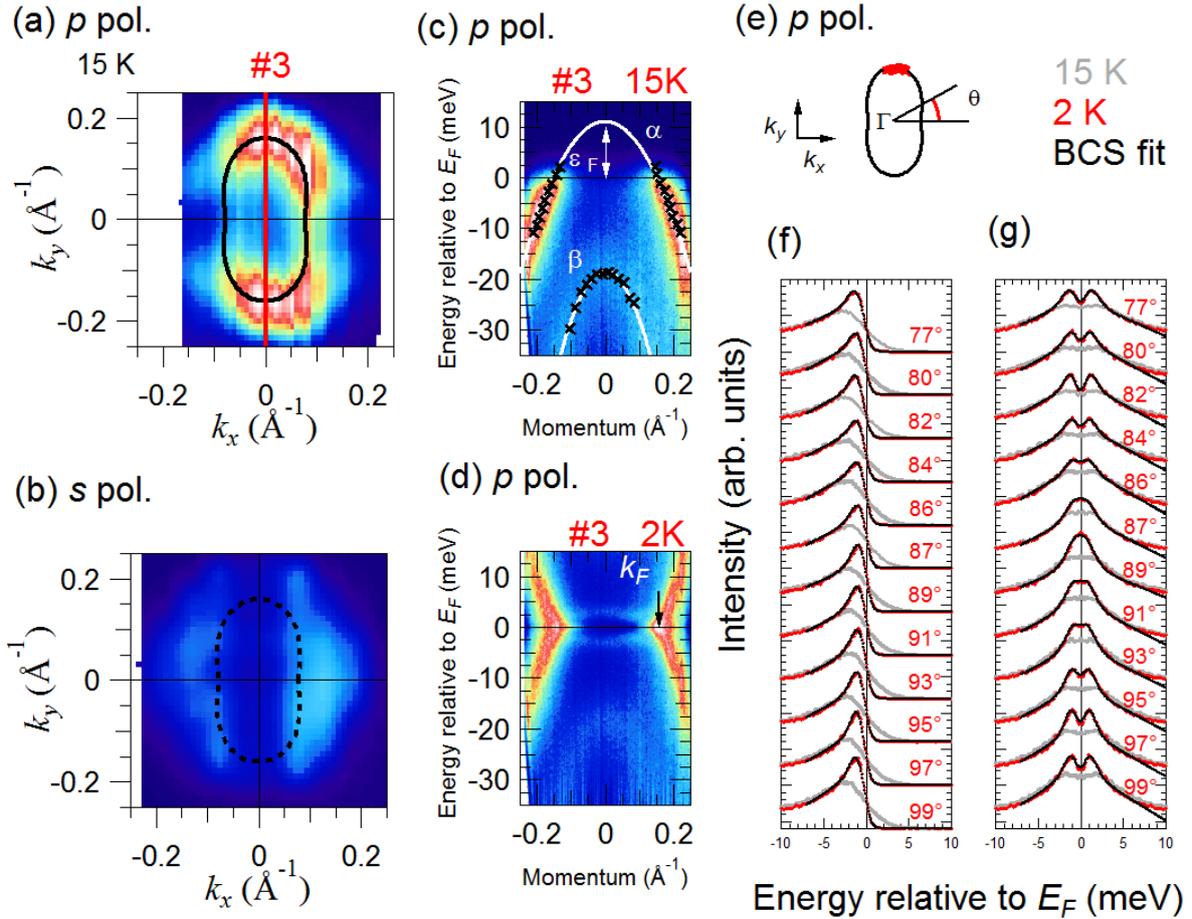


図 4.3.4 シングルドメイン試料での測定（一軸性引張歪みによるデツインは行っていない）。(a) p 偏光でのフェルミ面マッピング。黒曲線は観測されたフェルミ面を示す。(b) s 偏光でのフェルミ面マッピング。(c) p 偏光で測定された、(a)の#3の波数位置での T_c より高温 (15 K) の分散。黒マーカーは、MDC (EDC) で決定した α (β) バンド。(d) (c)と同様だが、 T_c より低温 (2 K) で測定し、 E_F に対して対称化した。(e) フェルミ面上での偏角 θ と EDC を測定した k_F 。(f) T_c より高温の 15 K (灰色) と低温の 2 K (赤色) における k_F での EDC。(g) (f)を E_F で対称化したスペクトル。

測定に使用する励起光のエネルギーによって、観測される k_x - k_y 平面でのフェルミ面の k_z が異なる。7 eV の励起光を用いた本研究で観測された k_z を二つの方法で見積もった。まず、 E_F より下の β バンドの位置を利用する。 β バンドの頂点は E_F から ~ 18 meV 下に位置している (図 4.3.4(c))。Watson ら [3] の放射光による測定によると、 β バンドは Γ 点で E_F から ~ 25 meV 下、Z 点で ~ 16 meV 下に位置している。したがって、7 eV で観測された k_z は Γ 点とも Z 点とも異なるものの、より Z 点に近いと見積もることができる。

次に、自由電子終状態モデルを用いて k_z を見積もる。Watson15 ら [3] の放射光で

第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光

の ARPES 測定によると、37 eV が Γ 点で 23 eV が Z 点に相当する。式(2.25)より

$$\hbar k_z = \sqrt{2m(E_K \cos^2 \theta + V_0)} \quad (4.1)$$

である。 $E_K = \hbar\omega - \Phi - |E_B|$ は光電子の運動量、 $\hbar\omega$ は励起光のエネルギー、 Φ は仕事関数、 $|E_B|$ は束縛エネルギーである。また、 V_0 は内部ポテンシャル、 θ は試料から脱出した光電子の運動量ベクトルの天頂角である。unit cell の c 軸長の値として、 $c = 5.521 \text{ \AA}$ [10]を用いると $\theta = 0$ (垂直放出) に対応する k_z は次の式で表せる。

$$\begin{aligned} k_z &= \frac{c \sqrt{2m}}{\pi \hbar} \sqrt{(\hbar\omega - \Phi + |E_B| + V_0)} \\ &= 0.9005 \sqrt{(\hbar\omega - E_B + V_0 - \Phi)[eV]} \quad \left[\frac{\pi}{c} \right] \end{aligned} \quad (4.2)$$

$V_0 - \Phi = 8 \text{ eV}$ とすると、フェルミ準位 ($E_B=0$) での k_z は、37 eV が 6.04 (Γ 点)、23 eV が 5.01 (Z 点) になり実験と合う (図 4.3.5)。7 eV では $k_z = 3.49$ であるから、 Γ 点と Z 点の間と見積られる。7 eV のような低エネルギー励起の場合には光電子のエネルギーが小さいため、光電子と試料が相互作用しないという自由電子終状態モデルがよい近似であることは自明ではない。しかし、この解析結果は、 β バンドのエネルギー位置から考察した、 Γ 点とも Z 点ともずれているという見積もりと矛盾しない。

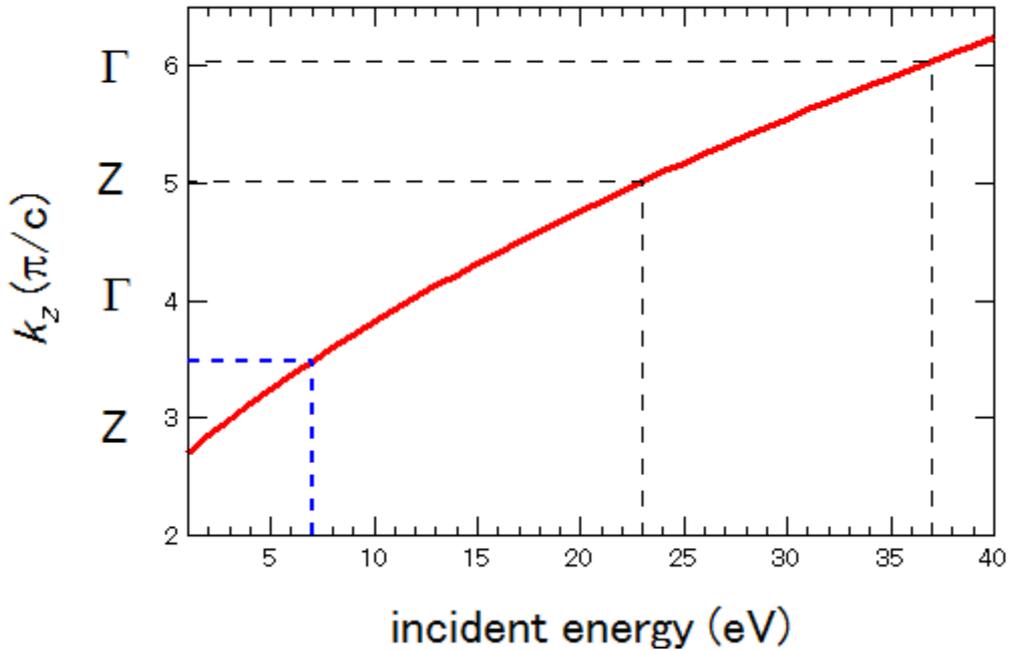


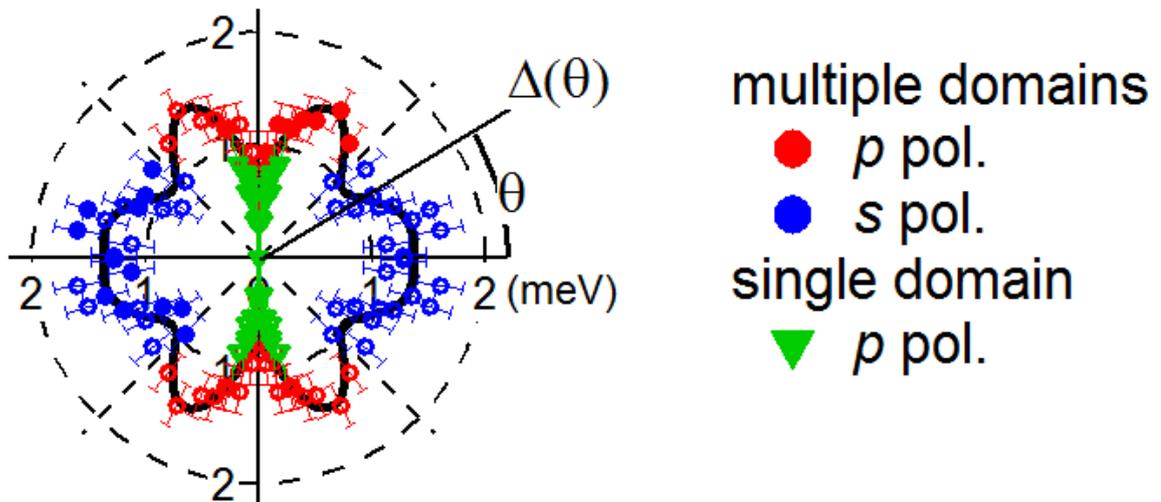
図 4.3.5 自由電子終状態モデルでの k_z の励起エネルギー依存性。先行研究[3]で明らかになっている 37 eV が Γ 点、23 eV が Z 点ということを用いると、7 eV は Γ 点と Z 点の中間に位置すると予測される。

図 4.3.6 に得られた超伝導ギャップ異方性を示す。マルチドメイン試料 (図 4.3.1、図 4.3.2) とシングルドメイン試料 (図 4.3.4) の結果を重ねた。マルチドメイン試料の結果については、 p 偏光と s 偏光でそれぞれ互いに 90° 回転した二つのフェルミ面を選択的に観測していることを考慮した。マルチドメイン試料の結果を二回対称な調和級数の和

$$\Delta(\theta) = |A + B\cos(2\theta) + C\cos(4\theta) + D\cos(4\theta) + E\cos(8\theta)| \quad (4.3)$$

でフィッティングした。結果、 $A = 1.19$ meV、 $B = 0.079$ meV、 $C = 0.02$ meV、 $D = 0.228$ meV、 $E = -0.141$ meV を得た。観測された超伝導ギャップ異方性と、そのフィッティングから、以下の二点が確かめられた。(i) 二回対称性： $\theta = 90^\circ$ で超伝導ギャップは最小値、 $\theta = 0^\circ$ で最大値を取る。これは、超伝導ギャップ異方性が四回対称性を破っていることを示す。また、超伝導ギャップ異方性に対する式(4.3)のフィッティング結果は、二回対称である。(ii) $\theta = 90^\circ$ 付近での急激な異方性：観測された超伝導ギャップ異方性は、 $\theta = 90^\circ$ に向かって鋭い落ち込みを示す。一方、 $\theta = 180^\circ$ 付近では異方性は弱い。すなわち、超伝導ギャップ異方性に顕著な二回対称性が現れている。以上、FeSe において軌道秩序により二回対称になった電子構造下での超伝導

ギャップ異方性を明らかにした。さらに、超伝導ギャップは $\theta = \pm 45^\circ, \pm 135^\circ$ で局所的な最小値を持っている。ごく最近の FeSe に近い物質 FeSe_{0.93}S_{0.07} に対する ARPES 測定[11]と、FeSe に対する Bogoliubov 準粒子干渉測定[12]により、超伝導ギャップ異方性が二回対称であることが観測されており、本研究の結果はこれらの結果と矛盾しない。また、3.4 節で紹介したように、理論的にはスピン揺らぎ[13]と、スピン揺らぎと軌道揺らぎの競合[14]から超伝導ギャップ異方性の二回対称性が計算されている。



$$\Delta(\theta) = |\Delta_0 + \Delta_2 \cos(2\theta) + \Delta_4 \cos(4\theta) + \Delta_6 \cos(6\theta) + \Delta_8 \cos(8\theta)|$$

図 4.3.6 超伝導ギャップ異方性。マルチドメインでの p 偏光 (赤) と s 偏光 (青) の結果をそれぞれの偏光で互いに 90° 回転したフェルミ面を測定していることを考慮してまとめた。シングルドメイン試料の結果を緑で示す。赤、青、緑の丸はそれぞれ BCS 関数でのフィッティングから決定し、白抜きの丸は結晶の対称性から対称化した点である。エラーバーは校正用の金と比較して E_F がずれる効果を含む。黒曲線はマルチドメインの結果に対するフィッティングである。二回対称性を考慮したフィッティング関数の式を示す。

4.4 実空間での双晶境界の分布

4.3 節で超伝導ギャップ異方性とドメインの関係について議論したが、対応する実空間での試料のドメイン構造にも興味を持たれる。ここでは、ARPES の試料位置・偏光依存性と偏光顕微鏡を用いて実空間上でのドメイン構造を議論する。

まず、ARPES の試料位置・偏光依存性を説明する。図 4.4.1 に同じ p (s) 偏光を

第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光

用いて測定したバンド分散の試料位置依存性を示す。スポット1とスポット2の位置のずれは400 μm 程度である。図4.4.1 (a)と(b)は同じ試料位置を p と s 偏光で測定した結果であり、(e)の E_F での MDC から分かるように、ピーク位置の異なるバンドが観測された。これは、図4.3.1の(d)と(g)の結果と同じ傾向で、スポット1では双晶が形成されており、マルチドメインを観測していると解釈できる。すなわち、 90° 回転した二つの楕円を観測し、 p (s) 偏光で二回対称な楕円フェルミ面の長軸 (短軸) のフェルミ波数を観測していることになる。一方、図4.4.1 (c)ではホールバンドが見えているが、図4.4.1 (d)では強度が弱く、楕円フェルミ面を構成する分散の片方しか観測されていない。したがって、スポット2はシングルドメインだと解釈できる。 E_F での MDC を見ても、図4.4.1 (f)では p 偏光には明確なピークが見られるものの、 s 偏光では強度が弱く、ピークも無い。

以上を踏まえると、スポット1とスポット2ではドメイン構造が異なっており、同一試料上でも測定位置によって双晶境界の分布に位置依存性があると考えられる (図4.4.1 (g))。なお、スポット1とスポット2では p 偏光の MDC (図4.4.1 (e)と(f)の赤) を比較しても分かるように、ピーク位置に対応するアナライザーの角度 (横軸の値) が異なる。これは、劈開面の傾きが試料位置によって異なるためと解釈することができる。

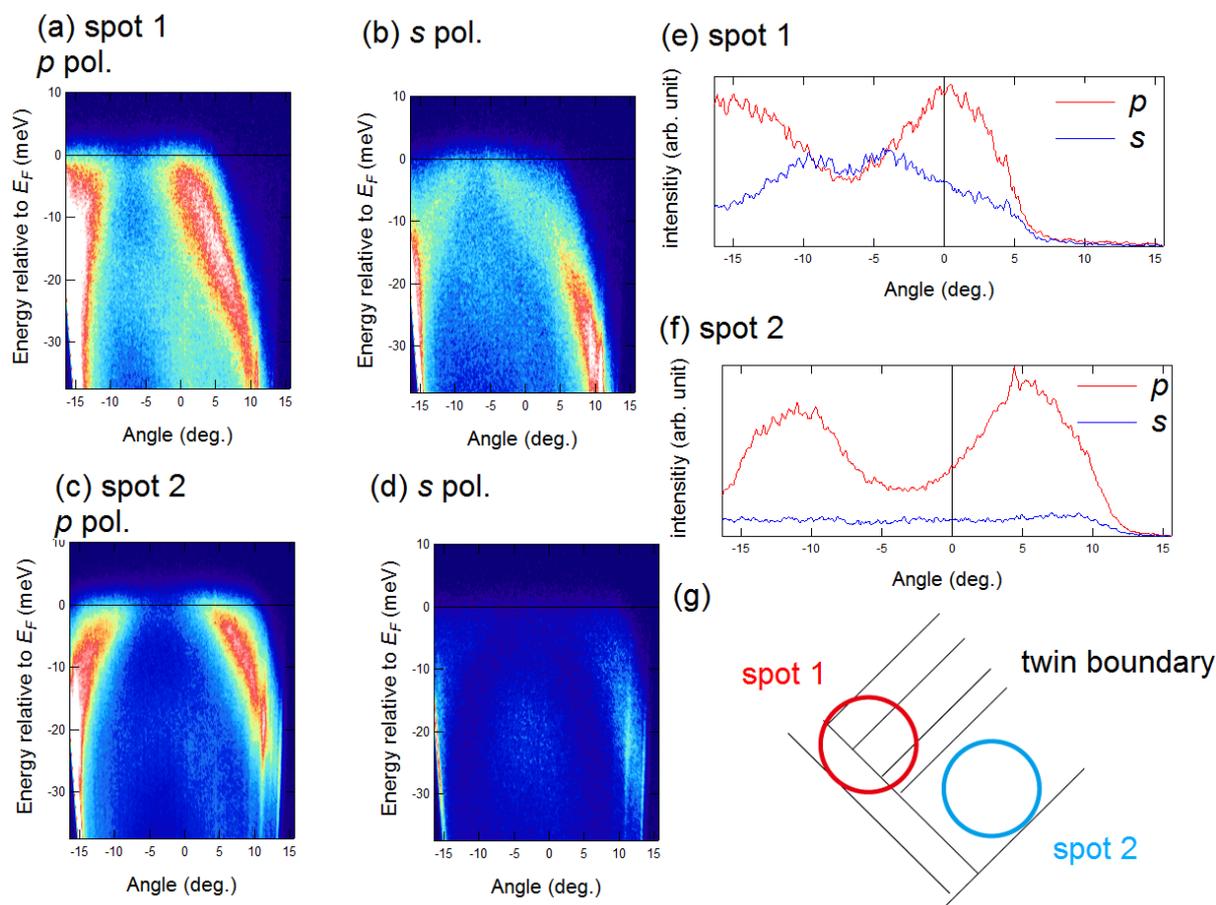


図 4.4.1 試料上で異なる位置での分散の偏光依存性。(a) スポット 1 での p 偏光で観測した分散。(b) s 偏光で観測した分散。比較のため、(a)と(b)はカラープロットのスケールを揃えた。(c) E_F での MDC の偏光依存性。(d)~(f) スポット 2 での同様の測定。スポット 2 では s 偏光で観測された分散の強度が p 偏光に比べて弱く、シングルドメインを測定したと考えられる。(g) 予想される実空間上での双晶構造。スポット 1 では双晶を形成しており、スポット 2 ではシングルドメインであると解釈できる。

次に、偏光顕微鏡を用いて実空間上のドメイン構造を調べた。偏光顕微鏡では、構造相転移を検出することができる[15]。偏光子で直線偏光させた光を試料に入射し、試料からの反射光のうち検光子を通過した特定の偏光成分だけを検出する。偏光子と検光子が直交した配置（クロスニコル配置）では、試料の光学反射率に異方性が生じると反射光の偏光方向が回転するため、構造相転移による結晶構造の四回対称性の破れを観測することができる。

偏光顕微鏡を用いて、実空間上でドメイン構造の観察を行った（図 4.4.2）。測定には東京大学物性研究所の徳永研究室のクライオスタット付き偏光顕微鏡装置を用いた。本装置はハイスピードカメラ搭載の顕微鏡システムをパルスマグネットと組み合

第4章 FeSe のレーザー角度分解光電子分光

わせることで、パルス強磁場下での物質の対称性の変化を直接検出することができる [15]~[18]。試料は劈開後の FeSe 単結晶で、ARPES により双晶と確認されたものを用いた。

図 4.4.2(b)では劈開表面の凹凸が確認できる。図 4.4.2 (c)では劈開表面の凹凸に加えて、斜方晶の ab 軸と $\pm 45^\circ$ 傾いた方向に筋状の構造が確認できる。これは、90 K での構造相転移で生じる双晶境界である。図 4.4.2 (d)は(c)の赤枠で指定した範囲の強度の標準偏差を、強度の平均値で割った値 σ の温度依存性を示している。 σ は $T_s = 90$ K を境に上昇し始め、十分低温では一定値に近づいていることから、秩序変数のような振る舞いをしている。

ドメイン構造の冷却速度依存性を詳細に調べた結果を図 4.4.2(e)、(f)に示す。双晶境界は密なところでは数 μm 以下の間隔で入っている。本研究の ARPES で用いたレーザーのスポット径は $200 \mu\text{m}$ であるから、双晶境界はスポット径よりも十分小さい間隔で入っていることが分かる。図 4.4.2 (e) 2 K/min と (f) 0.2 K/min で冷却速度を変えた場合には、双晶境界の分布の詳細は異なっていたものの、双晶境界の間隔には変化が見られなかった。

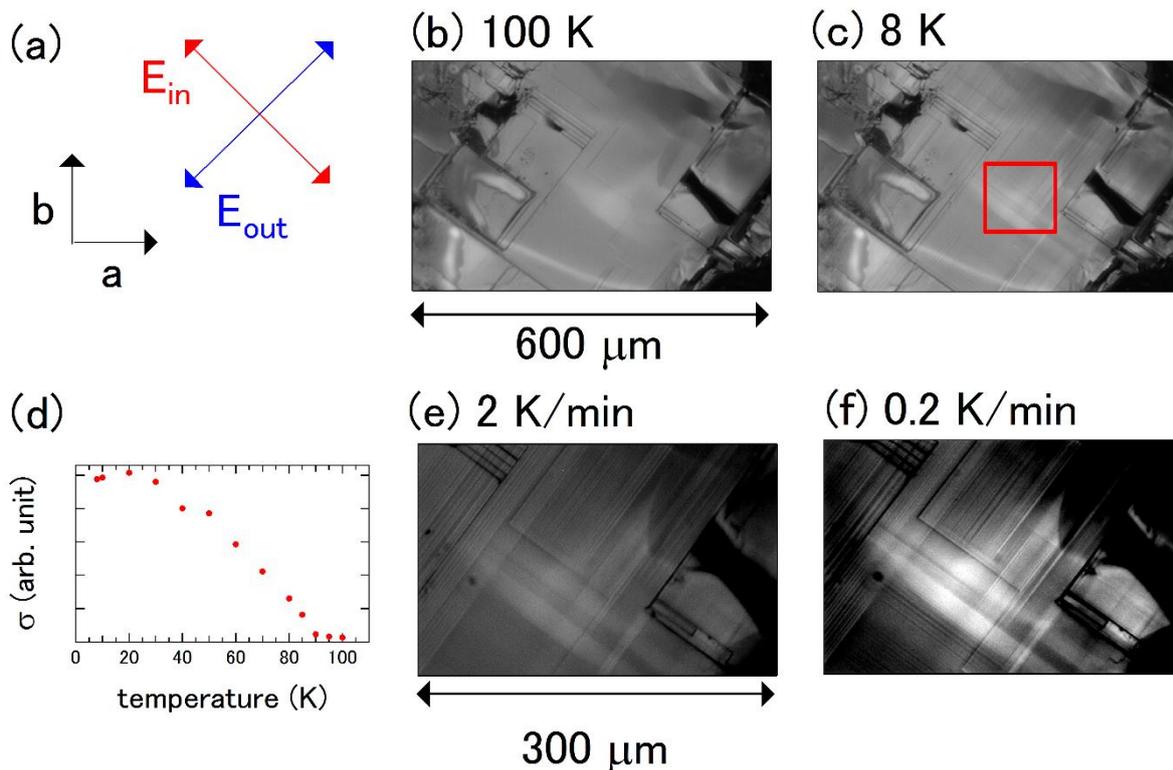


図 4.4.2 偏光顕微鏡でのドメイン構造の観測結果。(a) 実験配置。斜方晶の ab 軸を縦横に取る。入射光の偏光 E_{in} と検光子で検出する光の偏光 E_{out} はほぼ直交する。 E_{in} は ab 軸から 45° 回転する。(b) 100 K での測定。横幅は $600 \mu\text{m}$ 程度である。(c) (b) と同じ範囲での 8 K の測定。(d) (c) の赤枠内の強度の規格化標準偏差 σ の温度依存性。 $T_s = 90 \text{ K}$ 以下で上昇しており、秩序変数的な振る舞いをする。(e) 2 K/min で冷却した場合。温度は 8 K。横幅は $300 \mu\text{m}$ 程度である。(f) 0.2 K/min で冷却した場合。双晶境界の分布の詳細は異なるものの、双晶境界の間隔には変化が見られなかった。

4.5 考察

4.3 節で説明した超伝導ギャップ異方性について詳しく議論する。図 4.5.1(a)にまとめられた超伝導ギャップ異方性は、マルチドメイン試料とシングルドメイン試料で顕著な違いを示す。マルチドメイン試料の結果では超伝導ギャップは常に有限であるが、シングルドメイン試料の結果では $\theta = 90^\circ$ 付近で超伝導ギャップが観測されなかった。超伝導ギャップサイズの違いは $\theta = 90^\circ$ を離れると小さくなり、 $\theta = 80^\circ, 100^\circ$ 付近ではエラーバーの範囲に収まる。

これらの超伝導ギャップ異方性の違いの原因として、大きく二つの可能性が考えら

れる。一つは測定した試料の不純物量依存性、もう一つは実験と理論の両方から先行研究によって提唱されている、双晶境界が超伝導ギャップに与える影響である。

まず、試料のピース間の不純物の量の違いによって超伝導ギャップ異方性の違いが引き起こされたとは考えにくい。Teknowijoyo ら[19]はロンドン侵入長が、電子線照射により点状の欠陥を生成したことで超伝導ギャップの最小値が 0.05 meV 程度大きくなることを観測した。このとき、空孔と間隙に入った原子のペアであるフレンケル欠陥の密度は Fe と Se 原子に対して $\sim 0.05 \%$ (組成に対して 0.1%) 程度であったと見積もられている[6][20]。我々の用いた単結晶については走査トンネル顕微鏡により、不純物と欠陥の密度は Fe 原子に対して $0.02\sim 0.05 \%$ と確かめられており、この値は電子線照射により形成された欠陥よりも少ない。本研究で観測されたマルチドメイン試料とシングルドメイン試料の超伝導ギャップサイズの差は $\theta = 90^\circ$ 付近で最大値を取り $\sim 0.5 \text{ meV}$ であり、電子線照射による変化の 0.05 meV よりも十分大きい。我々の用いた単結晶の不純物や欠陥が、電子線照射によって生成されたフレンケル欠陥と同様の働きをすると仮定すると、観測された超伝導ギャップ異方性の違いは試料のピース間の不純物密度による効果ではないと言える。

次に、双晶境界も同様に超伝導ギャップ異方性に影響を与える可能性を検討する。3.3 節で紹介したように、双晶境界付近で時間反転対称性が破れることにより、超伝導ギャップのノードが無くなることが観測されている[20]。また、時間反転対称性の破れが超伝導ギャップ異方性を変えることは理論からも提案されている[21]。マルチドメインの試料では、レーザーのスポットの中に双晶境界がより多く含まれていると考えられるため、双晶境界での時間反転対称性の破れが観測されたマルチドメインとシングルドメイン試料の超伝導ギャップ異方性の違いの原因である可能性がある。その場合、以前考えられていた[20]ような、単純なシフトではないことになる。さて、双晶境界が超伝導ギャップに影響を与えるとすると、シングルドメイン試料は本質的な超伝導ギャップ異方性を示すと考えられる。したがって、本研究の結果からは、楕円フェルミ面の長軸の端における超伝導ギャップノードの数の候補として(i)一つ、(ii)二つが考えられる (図 4.5.1(b))。

(i)一つ：シングルドメイン試料で観測された超伝導ギャップ異方性は、 $\theta = 90^\circ$ で観測限界よりも小さくなり、カスプのような特徴を示す。そのため、超伝導ギャップノードが $\theta = \pm 90^\circ$ に存在して符号が変わると考えると、超伝導ギャップ異方性は $\theta = \pm 90^\circ$ を挟んで連続的に見える。この場合、超伝導ギャップ対称性は p 波である。本研究の結果は p 波を除外しないものの、3.3 節で紹介した上部臨界磁場の温度依存性[22][23]、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ の超伝導の不純物に対する安定性の報告[24]は p 波とは矛盾する。

(ii)二つ：上で述べたように、 p 波対称性は他の実験結果と矛盾する。 Δ/ϵ_F は M 点でより大きいため、STS で観測されたノードは M 点より Γ 点に存在すると考えられる[6]。したがって、 $\theta = \pm 90^\circ$ 近傍にそれぞれ二つずつのノードが存在すると考える方が妥当である。ノードは分離して観測されなかったため、波数空間上の狭い範囲に

二つのノードが近接していると考えられる。KFe₂As₂でも同様に、ノードが近接して存在していることが観測されている[7]。

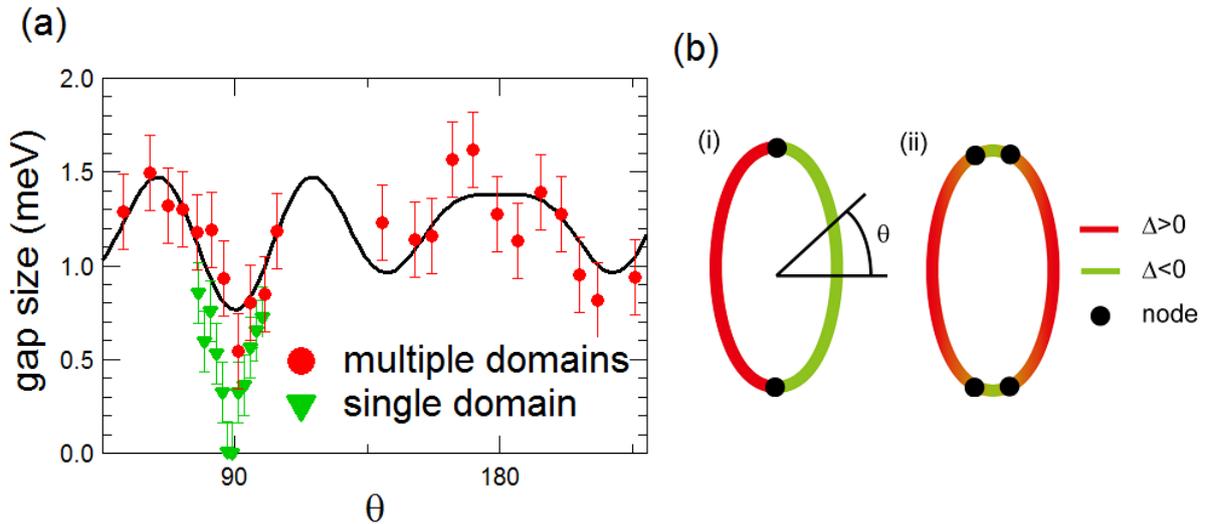


図 4.5.1 (a) 楕円フェルミ面での超伝導ギャップ異方性を直交座標で示した。マルチドメイン試料（シングルドメイン試料）の結果を赤（緑）で表している。黒曲線は図 4.3.6 のマルチドメインに対するフィッティング結果である。(b) 楕円フェルミ面の長軸の端での超伝導ギャップノードの数。(i) 一つと(ii) 二つ。赤（緑）は正（負）の超伝導ギャップを意味し、黒丸はノードである。

第4章 参考文献

- [1] T. Shimojima *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 121111 (2014).
- [2] P. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 214503 (2015).
- [3] M. D. Watson *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 155106 (2015).
- [4] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 237001 (2014).
- [5] L. Fanfarillo *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 155138 (2016).
- [6] S. Kasahara *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **111**, 16309 (2014).
- [7] K. Okazaki *et al.*, Science **337**, 1314 (2012).
- [8] Y. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 205117 (2015).
- [9] Y. Hu *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 060504 (2016).
- [10] A. E. Böhrer *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 180505 (2013).
- [11] H. C. Xu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **117**, 157003 (2016).
- [12] P. O. Sprau *et al.*, ArXiv e-prints arXiv:1611.02134 (2016).

- [13] A. Kreisel *et al.*, ArXiv e-prints arXiv:1611.02643 (2016).
- [14] Y. Yamakawa *et al.*, ArXiv e-prints arXiv:1609.09618 (2016).
- [15] 徳永将史 固体物理 **50**, 163 (2015).
- [16] I. Katakura *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **81**, 043701 (2010).
- [17] M. Tokunaga *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 063703 (2012).
- [18] M. Tokunaga *et al.*, J Low Temp Phys **170**, 340 (2013).
- [19] S. Teknowijoyo *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 064521 (2016).
- [20] T. Watashige *et al.*, Phys. Rev. X **5**, 031022 (2015).
- [21] S. Maiti *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 144511 (2013).
- [22] S. I. Vedenev *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 134512 (2013).
- [23] T. Terashima *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 133517 (2014).
- [24] T. Urata *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 014507 (2016).

第5章 総括

本論文では極低温超高分解能レーザーARPESを用いて、単結晶 FeSe のブルリアンゾーン中心の超伝導ギャップ異方性を測定した結果について議論した。この試料では構造相転移温度以下で $3d_{yz}$ と $3d_{zx}$ の縮退が解けることに特徴づけられる軌道秩序が観測されている。

低温の斜方晶相において互いに垂直な複数の双晶ドメインが形成された試料（マルチドメイン試料）において、励起光の直線偏光の選択により、双晶に起因する二つのフェルミ面の選択的測定が可能であることを明らかにした。また、レーザーのスポット径を絞ることにより、単一ドメインを測定することに成功した（シングルドメイン試料）。軌道秩序により四回対称性が破れた電子構造下で、超伝導ギャップ異方性が四回対称性を破ることを示した。マルチドメイン試料とシングルドメイン試料で超伝導ギャップ異方性が異なることを観測し、双晶境界により時間反転対称性が破れた状態での超伝導ギャップ異方性を明らかにした。また、楕円フェルミ面の長軸の端に二つのノードが近接して存在することが分かった。双晶境界により時間反転対称性が破れた状態での超伝導ギャップは FeSe の走査トンネル分光測定により観測されていたが、超伝導ギャップ異方性を観測したのは本研究が初めてである。

第6章 謝辞

本研究は辛埴教授の指導のもとに行われました。常に最高の研究環境を整えていただいたおかげで、充実した修士課程の学生生活を送ることができました。また、研究の方向性を熱心にご指導頂きました。学会に参加する機会も与えていただき、貴重な経験を積むことができました。心より感謝します。

岡崎浩三特任准教授には、実験データの解釈、議論の仕方などを丁寧に教えていただきました。装置の管理についても多くの指導を頂きました。また、多くの文章を推敲して頂き何度もご指導くださいました。心より感謝します。

本研究室の大田由一博士には、装置の管理と改善、実験方法について丁寧に教えていただき、文章の推敲もしていただきました。また、日常生活における様々な相談にも応じていただきました。心より感謝します。

本研究室を卒業した山本遇哲博士には、実験装置の管理や実験方法について詳しく指指導頂きました。深く感謝します。

近藤猛准教授、本研究室の石田行章助教、谷内敏之博士、Bareille Cédric 博士、Zhang Peng 博士、岡崎研究室の鈴木剛博士、近藤研究室の黒田健太助教、坂野昌人博士、Beirut Alab 大学 Walid Malaeb 助教、産総研の白澤徹郎主任研究員には、研究室セミナーや発表練習の際に興味を持って聞いて頂き、参考になる意見を頂きました。実験装置の改善についても、豊富な知識から多くのアドバイスを頂きました。また、それぞれの研究に対する姿勢から、研究者としての在り方を考えることができました。深く感謝します。

本研究室の岡田大氏、中山充大氏、明比俊太郎氏、元結啓仁氏、同研究室卒業の山本貴士博士には、先輩として研究に対する姿勢を学ばせて頂いただけでなく、飲み会や雑談でも楽しく過ごさせて頂きました。深く感謝します。

本研究室の両角海里氏と岡崎研究室の小川優氏とは同期として、時に競い合い、時に協力しながら修士の二年間を過ごせました。深く感謝します。

本研究室の川北純平氏と都築章宏氏、近藤研究室の野口亮氏と國定聡氏、岡崎研究室の道前翔矢氏、原田研究室の王浩氏、東京理科大齋藤研究室の渡邊真莉氏には後輩として、日々の議論から刺激を頂きました。深く感謝します。

秘書の新榮幸子さんと兼子芳江さん、本研究室の技術補佐員の福島昭子氏には手続き等で大変お世話になりました。心より感謝します。

京都大学量子凝縮物性研究室の松田祐司教授、笠原成助教、綿重達哉氏、卒業した小林遼氏、東京大の芝内孝禎教授によって作成していただいた単結晶 FeSe を測定に使用しました。質のよい試料を安定的に供給していただいたおかげで、測定を円滑に行うことができました。深く感謝します。

東京大石坂研究室の下志万貴博助教には実験の方針やデータの解釈について、多くの有益な意見を頂きました。同研究室を卒業した鈴木裕也氏には、デツインの手法を

第6章 謝辞

指導していただきました。深く感謝します。

物性研究所の徳永将史准教授には、徳永研究室の偏光顕微鏡を用いて測定をさせていただきました。測定は河智史朗氏にご指導頂きました。深く感謝致します。

中国科学院の Chuangtian Chen 教授および東京理科大学総合研の渡部俊太郎教授から提供いただいた高品質な KBBF 結晶により波長変換が可能になり、7 eV レーザーによる光電子分光が行えました。深く感謝します。

名古屋大の紺谷浩教授、理研の有田亮太郎チームリーダーとは、実験結果の解釈について議論をさせていただきました。深い見識に基づく興味深い意見を頂くことができ、大変参考になりました。深く感謝します。

東京大の鹿野田一司教授には、MERIT の活動を通して、定期的に研究のアドバイスを頂きました。研究室内には得られない視点からの見解を頂き、参考にさせていただきました。深く感謝します。

MERIT プログラムにおいて、異分野との交流や海外への研修など、広い視点を持って自らの研究を考える視点を身に着けることができました。深く感謝します。

最後にこの場を借りて、研究生活をずっと応援し続けてくれた家族に感謝します。