

論文の内容の要旨

論文題目: **Electronic structure of layered chalcogenide superconductors
with orbital instability**

(軌道不安定性を有する層状カルコゲナイド超伝導体の電子構造)

氏名: 杉本 拓也

本論文では、軌道不安定性を有する層状カルコゲナイド超伝導体、鉄系超伝導体 Fe(Se,Te)と BiS₂系超伝導体 RE(O,F)BiS₂ (RE: 希土類元素)の電子構造の研究を行った。Fermi 面近傍において、鉄系超伝導体 Fe(Se,Te)は Fe 3d yz/zx の軌道不安定性を有しており、BiS₂系超伝導体は、Bi 6p_x/6p_y の軌道不安定性を有する。我々はそれらについて、電子状態を詳細に調べた。

鉄系超伝導体は、FeAs 層や FeSe 層などの伝導層が存在し、その間にブロック層と呼ばれる層を持つ系が多く存在する。しかし、その中でも最も単純な結晶構造を持つのが、このブロック層を持たない Fe(Se,Te)であり、この系は格子変形を伴う反強磁性と高温超伝導を示す鉄系超伝導体である。この Fe(Se,Te)の角度分解光電子分光実験を、レーザー光源を有する装置で行った。これまでの角度分解光電子分光の先行研究では、この Fe(Se,Te)系においてエネルギー分布曲線から抽出できるバンドと運動量分布曲線から抽出できるバンドがフェルミ準位近傍で大きく異なるという問題があった。エネルギー分布曲線から得られるバンドは、明らかにフェルミ準位のしたに潜っているが、運動量分布曲線から得られるバンドはフェルミ準位を横切り、その上側でも分散が続いているように見える。我々が使用したレーザー光源の装置では、より高分解能なデータを得ることが可能であり、次のような結果が得られた。鉄の yz 軌道と zx 軌道は Γ 点で縮退しており、その上に xy 軌道と思われるホールバンドと電子バンドが混成したようなバンドを観測した。また、第一原理計算によりスピン軌道相互作用の効果を入れた計算と入れない計算を比較したところ、この xy/yz の軌道混成はスピン軌道相互作用に由来する可能性が高い事がわかった。この系は長年重要視されてこなかったスピン軌道相互作用の重要性を部分的に示唆する結果となった。このスピン軌道相互作用は、Fe の d 軌道だけではなく、Te の p 軌道とよく混成しており、主に Te 由来と考えられる。しかし、

バンド計算と唯一の不一致する箇所は、 Γ 点での yz/zx 軌道の軌道縮退である。スピン軌道相互作用を入れた計算をすると、この縮退は解けてしまう。そこで考えられる可能性として、 Γ 点での xy 軌道と yz 軌道の散乱である。このシナリオの元では、有意なスピン軌道相互作用が存在していても、有限の波数の元で xy/yz の軌道縮退は解かれるが Γ 点での yz/zx 軌道の軌道縮退は保たれる。また、多軌道 $d-p$ 型ハミルトニアンに非制限ハートリーフォック近似を適用し、Fe(Se,Te)の電子状態の研究も行った。

一方、 BiS_2 系超伝導体とは、 BiS_2 層が伝導層となっており、 BiS_2 層と BiS_2 層の間には鉄系超伝導体と同様にブロック層が存在する。様々なブロック層が存在するが、中でも典型的な BiS_2 系超伝導体は RE(O,F)BiS_2 系 (RE: 希土類元素) である。この系は RE(O,F) のブロック層を有し、 REOBiS_2 系はバンド絶縁体である。ブロック層の O を F で置換することにより BiS_2 層 ($\text{Bi } 6p_x/6p_y$ 軌道) へ電子ドーピングを行うことができ、この電子ドーピングにより系は金属となり、低温で超伝導状態が発現する。この系で主に注目されていることは、3つある。それらは、(1) モデル計算によって予言された擬一次元性、(2) 超伝導発現機構 [phonon やスピン揺らぎが提唱されている]、そして(3) 名目上のドーピング量と、実験から得られた実効的なドーピング量が大きく違うことである。

本研究では、 RE(O,F)BiS_2 系の中でも特に、 Ce(O,F)BiS_2 及び EuFBiS_2 の電子状態を調べた。これらの物質を選んだ理由は、上記の3つの問題を解決する候補であるだけでなく、物質個々の性質も面白いからである。まず、 Ce(O,F)BiS_2 に関しては、母相から徐々に F をドーピングしてゆくと、低温にて超伝導だけでなく強磁性も発現する。 EuFBiS_2 に関しては、Eu の形式価数は2価にも関わらず、Mössbauer 測定にて2価と3価が混在する混合原子価状態であることが確認されており、その電子は BiS_2 へとドーピングされている (いわゆる self-dope) 可能性が高い。我々はまず、物質個々の性質を理解するために、それぞれの電子状態をブロック層と BiS_2 層ともに詳細に調べた。そして、それらの実験結果から、 RE(O,F)BiS_2 系で注目されている前述の三つの問題を解決しうるシナリオを提案する。

Ce(O,F)BiS_2 に関して、超伝導相と強磁性相の共存が F ドーピングにより引き起こされるため、その F ドーピングが系に与える影響を、Ce L_3 端の X 線吸収分光にて詳細に調べた。X 線吸収分光スペクトルの連続帯共鳴構造から、F ドーピングにより Ce-Bi 結合長が伸びるということがわかった。また母相の X 線吸収分光スペクトルからは Ce 3 価と 4 価の成分が存在 (混合原子価状態) し、F ドーピングにより Ce 4 価の成分が単調減少し、超伝導と強磁性が発現するところで Ce 4 価の成分がほぼ消滅することを発見した。Ce の形式価数が3価であるにも関わらず、なぜ Ce 4 価が存在し、Ce 4 価の成分がほぼ消滅と超伝導/強磁性の関係を次のように考察した。S には ab 面内に存在する S (S_1) と Bi から

面直方向に伸びる S(S2)があり、S を頂点としたピラミッド構造になっている。ブロック層の Ce の一部の電子は、S2 を介して Bi サイトまで移動 (Ce-S-Bi 経路) でき、超伝導状態を阻害していると同時に Ce 間のスピン相関を弱めている可能性がある。ここに F をドーピングしてゆくと、連続帯共鳴構造より Ce-Bi の結合長が伸びることがわかっているので、この結合長が伸びることにより Ce-S-Bi 経路が切れると考えられる。さらに、局所構造変化の情報も合わせると、F ドーピングにより S2 と Ce の結合長が短くなるということがわかっているので、Ce 間の相関はこの S2 を介した Ce-S-Ce 経路の磁氣的相互作用により、磁性が出てくると考えられる。つまり、F ドーピングによる局所構造変化により、電子のホッピング経路が Ce-S-Bi 経路から Ce-S-Ce 経路へと変わり、Ce の電子状態は価数揺動的な描象から近藤的な描象へとクロスオーバーしたと考えられる。このシナリオが実現可能か否かを、アンダーソン不純物模型を用いて、Ce L_3 端 X 線吸収分光スペクトルを再現できるか試み、検証した。始状態を基底状態とし、終状態を Ce $2p \rightarrow 5d$ の遷移後の状態として採用し、内殻ホールとの引力クーロン相互作用を考慮したアンダーソンハミルトニアンを対角化することにより始状態と終状態の固有状態を計算し、理論スペクトルを得ることができた。このモデルの中で、我々のシナリオを導入すると、Ce-Bi の移動積分 (Ce-S-Bi 経路) を調節可能なパラメータとして考え、残りのパラメータは固定値とした。結果、Ce-Bi の移動積分を減少させることで、F ドーピングによる X 線吸収分光スペクトルの変化を再現することに成功した。

さらに詳細に Ce の電子状態を調べるため、Ce $4d-4f$ 共鳴光電子分光を行った。共鳴光電子分光では特定の電子軌道に存在する電子の部分状態密度を得ることができると、例えば典型的な $4f$ 電子価数揺動系では、共鳴光電子分光を行うと光電子スペクトルは、非共鳴のそれと比べ、フェルミ準位近傍及び $4f$ 準位が強く増大する。CeOBiS₂ に F がドーピングされた系では、近藤的な描象と一致するような $4f$ 電子の局在するフラットなバンド分散 ($4f$ 準位に鋭いピークを持った部分状態密度) を得た。しかし、CeOBiS₂ においては、価数揺動的ではなく局在的であった。つまり CeOBiS₂ は混合原子価状態を示すにも関わらず $4f$ 電子は局在的であるという、新奇な原子価状態を観測した。

EuFBiS₂ についても同様に Eu L_3 端 X 線吸収分光、Eu $4d-4f$ 共鳴光電子分光、そして角度分解光電子分光を行った。Eu L_3 端 X 線吸収分光では、Eu 2 価と 3 価を観測したが、これは Mössbauer 測定と整合性の取れた結果である。Eu 2 価と 3 価の比を X 線吸収分光スペクトルから算出した結果、3 価が約 20%含まれていることがわかった。もしこれら電子が全て BiS₂ 層へ導入されたとすれば、Bi サイトあたり 0.2 の電子が導入されたことになる。そこで、伝導帯へ電子が導入されているかを調べるために、Eu $4d-4f$ 共鳴光電子分光を行った。しかし、Eu $4f$ 電子は局在しており、フェルミ準位近傍にも

強い強度は見られなかった。BiS₂系はもともとフェルミ準位近傍の強度 (Bi 6p 軌道由来のもの) は価電子帯に比べ非常に弱いので、フェルミ準位近傍の弱い強度が、散乱された二次電子なのか、本質的な Bi 6p バンドが存在しているか否かを調べるために、角度分解光電子分光を行った。そしてブリルアンゾーンの高対称性線上のバンド分散を測定したところ、Bi 6p バンドは観測されなかった。しかしこの系では BiS 面内に局所的な強い原子位置の乱れが存在しており、この乱れがバンドを掻き消している可能性がある。これを検証するため、位置分解光電子分光を行った。その結果、電子バンドの存在する領域と存在しない領域がメゾスコピックスケールで相分離している事を発見した。金属相と絶縁相の違いは、S2 原子の局所構造の違いにある事を仮定し、CeOBiS₂系と同様に p_z 軌道に電子が捉われていると推測した。これは(3)に対する答えとなる可能性がある。

最後に、我々は、偏向依存角度分解光電子分光について議論する。先行研究の第一原理計算とモデル計算により、フェルミ面は Bi $6p_x/6p_y$ バンドによって構成されており、ブリルアンゾーンの高対称性線上では擬一次元的な振る舞いが予測された。これらを検証するため、偏向依存角度分解光電子分光を行った。そして軌道分離に成功し、高対称性線上では擬一次元的である事を実験的に証明した。これは(1)に対する答えである。しかし、理論との相違はフェルミ面のトポロジーにあった。理論にて予測されていたフェルミ面は繋がったものであったのに対し、我々が観測したフェルミ面は繋がっていなかった。また、軌道分離したフェルミ面と、そのネスティング条件をもとに、クーパ対の対形成機構に関して次のような推測をした。フェルミ面のネスティングベクトルは、異なる軌道間でも取る事ができるので、スピン揺らぎだけでなく、軌道揺らぎも存在し得る。また、先行研究の温度依存角度分解光電子分光の結果を見ると、フォノンとの結合の可能性も高いと考えられる。これは、(2)に対して、複数の可能性を示唆した。

以上より、 d 電子系の Fe(Se,Te)及び p 電子系の BiS₂系超伝導体には共通の軌道不安定性があり、軌道が超伝導に重要な役割を果たす可能性が高い事がわかった。