

# 論文の内容の要旨

## 論文題目

### 極低温超高分解能レーザー光電子分光の開発と鉄系超伝導体

#### Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>の研究

氏名 大田 由一

#### 1. 研究背景

光電子分光は、物質中から放出される電子を直接観測する方法であり、物質中の電子が持つエネルギー、運動量、時間、スピン、空間分布などの情報を知ることができる。本研究で用いている角度分解光電子分光(ARPES)は、電子が固体内部で持つエネルギーと併せて運動量も知ることができる実験手法であり、ブリルアン・ゾーン(B.Z.)中のある一点を選択して準粒子スペクトルを観測できる。そのため、超伝導ギャップの対称性、あるバンドの特定のエネルギーにおける電子状態を直接観測することが可能であり、これは ARPES のみが持つ強力な特色である。

現在、様々な超伝導体の物性研究が盛んに行われており、その中には、極低温でエキゾチックな物性を示す物質が数多く存在する。これらの物質について、ARPES によるフェルミ面形状観測や、超伝導対称性などを含む超伝導電子状態の直接観測は非常に重要である。しかしながら、これらの物性研究には、高い冷却性能と高エネルギー分解能が必要不可欠である。ARPES 装置の性能不足により、これまでは極低温での測定を行うことが困難であった。我々は、極低温超高エネルギー分解能を持つレーザー光電子分光装置を開発・改良を行い、これらの物質の電子物性の研究を行ってきた。

#### 2. 極低温超高分解能レーザー光電子分光装置の開発・改良

現在、極低温で超伝導を発現する様々な非従来型超伝導体が発見されており(図1)、その超伝導電子状態の直接観測は重要な事である。ARPES は、電子状態を直接観測できるという強力な特色を持つ実験手法であるが、到達最低温度・エネルギー分解能の不足のため、これらの超伝導電子状態の観測ができなかった。我々は、これらの測定を可能にするために極低温超高エネルギー分解能 ARPES 装置の開発を行った。

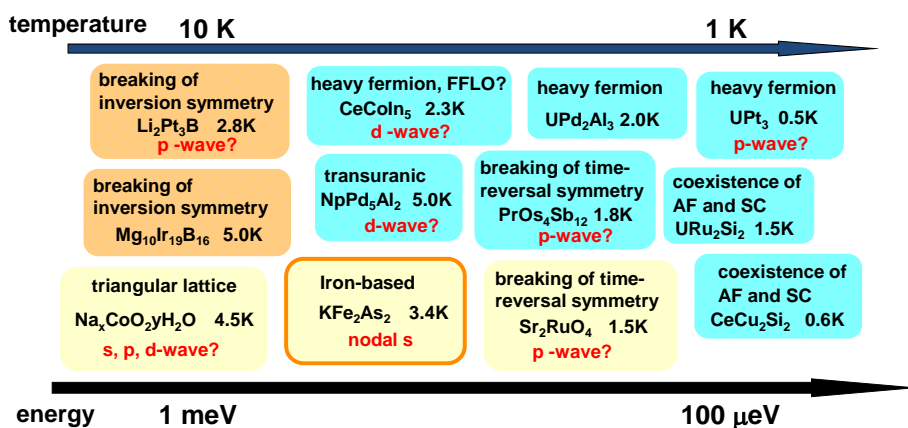


図1 代表的な非従来型超伝導体とその温度・エネルギースケール

まずは高分解能化である。エネルギー半値幅の小さいレーザー光源の導入、さらにその狭窄化のため

めに光学素子エタロンの導入、そして VG Scienta と共同開発を行った高エネルギー分解能の電子アナライザーを用いることにより、高分解能化を行った。

装置の高分解能化とは別の問題として、実験時に分解能を低下させる要因としてスペースチャージがある。スペースチャージとはパルス光源を用いる場合に問題となる現象であり、真空中に一度に大量に放出された光電子が Coulomb 相互作用によって互いに反発し、分解能の悪化を引き起こす現象である。この問題を回避するためにはパルス 1 つあたりに生じる光電子数を減らす必要がある。つまり、レーザーの出力を下げることによってスペースチャージを抑えることができる。しかし、レーザー光源を用いる利点である大出力特性が活かされず、高分解能化の反面、実験効率が低下する。よって、スペースチャージを抑えつつ実験効率を向上させるために、レーザー光源の高繰返し周波数化を試みた。我々のレーザー光電子分光装置は、7eV の高次高調波を発生させるための 3.5eV 基本波光源として COHERENT 社の Paladin を使用している。これは繰返し周波数 80MHz の疑似連続光パルスレーザーである。まずは基本波光源として、より高い繰返し周波数 120MHz で同等の出力を持つ、COHERENT 社の Paladin Compact 355 を導入した。この光源の光路を、ハーフミラーを用いて改良することで繰返し周波数の倍化を行い、最終的に繰返し周波数 960MHz を達成した。

次に低温化である。輻射熱を抑制するため、試料のラジエーションシールドの改良、4K ラジエーションシールドの測定槽への導入を行った。さらに、電子アナライザー冷却性能の安定化のために、寒剤の液体窒素供給方式をセルファーの加圧による連続供給方式から縦型の溜置き式に変更した。これらの高分解能化・低温化改良の結果、最高エネルギー分解能  $70 \mu\text{eV}$ 、到達最低温度 1K を到達した。図 2 に、最高エネルギー分解能を達成した蒸着した金のスペクトルと、到達最低温度 1K で測定した Sn の超伝導ギャップスペクトルを示す。我々の新型 7eV レーザー光電子分光装置でこのような性能を達成したことにより、これまでの ARPES 測定では不可能であった、極低温でエキゾチックな物性を示す超伝導体における物性研究が可能となった。

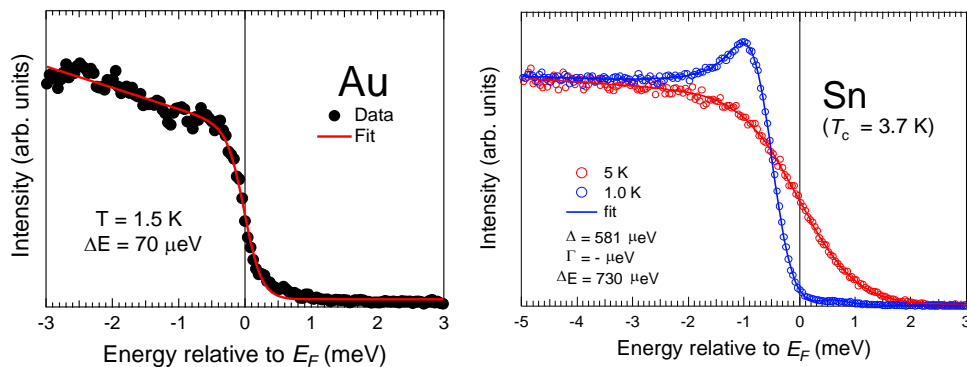


図 2 Au のフェルミエッジ及び Sn の超伝導ギャップの光電子スペクトル

### 3. 鉄系超伝導体 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ異方性

#### 3.1 鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

鉄系超伝導体  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  は、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の Ba サイトを価数の異なる K で置換していくことで超伝導が発現するホールドーピング系である。最適ドーピングである  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  においては、ARPES の先行研究からその超伝導ギャップがノードを持たないフルギャップであることが報告されており、軌道揺らぎを媒介とした超伝導機構が発現していると考えられる[1]。一方、Ba を全て K で置換した  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  では、比熱測定や熱伝導測定の結果からノードの存在が示唆されており、1 つの物質系で異なる超伝導対称性・超伝導機構を持つ可能性が指摘されていた。また、ノードを示唆する実験報告に関しても、その超伝導対称性に関しては異なるものが議論されている。したがって、レーザーARPES によって波数空間のどの位置にノードが存在するかを特定することは、鉄系超伝導体の超伝導機構を解明する上で非常に重要である。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の超伝導転移温度は 3.4K であり、光電子分光装置の性能

不足によりこれまで超伝導状態の ARPES 測定は行われていない。我々は、前述の新型レーザー光電子分光装置を用いて  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の超伝導ギャップ測定を試みた。

### 3.2 実験

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  の単結晶試料は、産業技術総合研究所の永崎らによって自己フラックス法で作成された[2]。高分解能レーザー光電子分光は、入射光エネルギー6.994eV、エネルギー分解能 1.2meV で行った。試料清浄表面は超高真空( $\sim 10^{-8}$  Pa)においてその場で結晶を劈開することによって得た。また測定温度は超伝導状態 2K と常伝導状態 5K で行った。入射光の偏光は、円・垂直・水平偏光を用いた。

### 3.3 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導電子状態

図 3A に円偏光で観測した B.Z.中心近傍のフェルミ面を示す。観測されたフェルミ面の偏光依存性から、3枚のホールフェルミ面 (inner,middle,outer)を分離観測することに成功した。さらにレーザーの偏光とパリティの選択則から、それぞれのフェルミ面に寄与する軌道を特定した。次に、各フェルミ面の各フェルミ波数において、超伝導ギャップの測定を行った。図 3B,C に  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の3枚のホールフェルミ面における超伝導ギャップの異方性を示す。inner 及び middle フェルミ面において、超伝導ギャップに強い異方性が観測された。また、outer フェルミ面においてほぼゼロギャップであること、middle フェルミ面において8本の垂直ラインノードがあることを観測した。middle フェルミ面がノードルギャップを持つ一方で、inner フェルミ面はフルギャップであることから、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の超伝導対称性は d 波対称性ではなく、ノードル s 波対称性であると考えられる。このように、3枚のホールフェルミ面において、全く異なる大きさの超伝導ギャップと、一部のフェルミ面のみでノードが観測されたことは、最適ドープにおいてギャップサイズのフェルミ面依存性がほとんど無く、全てのフェルミ面でフルギャップであることは対称的である[1]。最適ドープにおいてはその超伝導ギャップから、軌道揺らぎを媒介とした超伝導機構が提唱されていた。一方で、我々の結果にみられる  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の異方的でノードルなギャップ構造とギャップサイズのフェルミ面依存性は、異なるペアリング相互作用の競合を考えることにより説明できることが理論的に提唱されている。この場合、軌道揺らぎとスピン揺らぎを媒介とした超伝導の競合が起きていると考えられる。

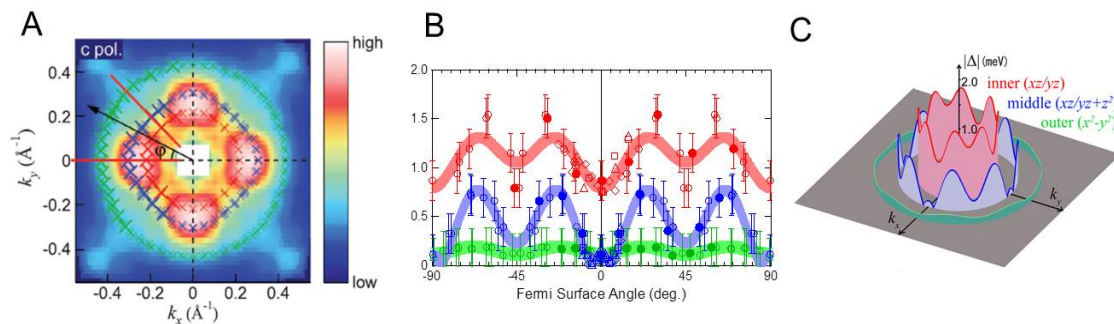


図 3 超伝導体  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の(A)フェルミ面と(B)(C)超伝導ギャップサイズ及び異方性超

## 4. 鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ異方性

### 4.1 鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導対称性

前述の  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の実験結果から、この  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の超伝導ギャップは、最適ドープと  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  において劇的な変化を示すことが判明した。最適ドープから  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の間のオーバードープ領域で、超伝導ギャップのフェルミ面依存性や異方性、ノードの有無がどのように変化しているか非常に興味深い。オーバードープ領域においても、熱伝導度や磁場侵入長測定が行われており、超伝導ギャップにノードが存在することが示唆されている。さらに理論研究から、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の超伝導対称性にドープ依存性がある可能性が示唆されている。そこで我々は、このオーバードープ領域の試料についても  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  と同様の ARPES 測定を試みた。

## 4.2 実験

試料は  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  と同様の方法で永崎らによって作成された。測定した組成は、 $x=0.93$  ( $T_c \sim 7\text{K}$ ),  $0.88$  ( $T_c \sim 13\text{K}$ ),  $0.76$  ( $T_c \sim 17\text{K}$ )  $0.69$  ( $T_c \sim 22\text{K}$ ) である。実験条件は  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  と同様であり、測定温度は超伝導状態  $1.5\text{K}$  とそれぞれの常伝導状態でいった。

## 4.3 結果・考察

図4に  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  オーバードープ領域における超伝導ギャップ異方性のドーブ依存性を示す。Baのドーブに対する超伝導ギャップ異方性の変化が、各フェルミ面において異なる。

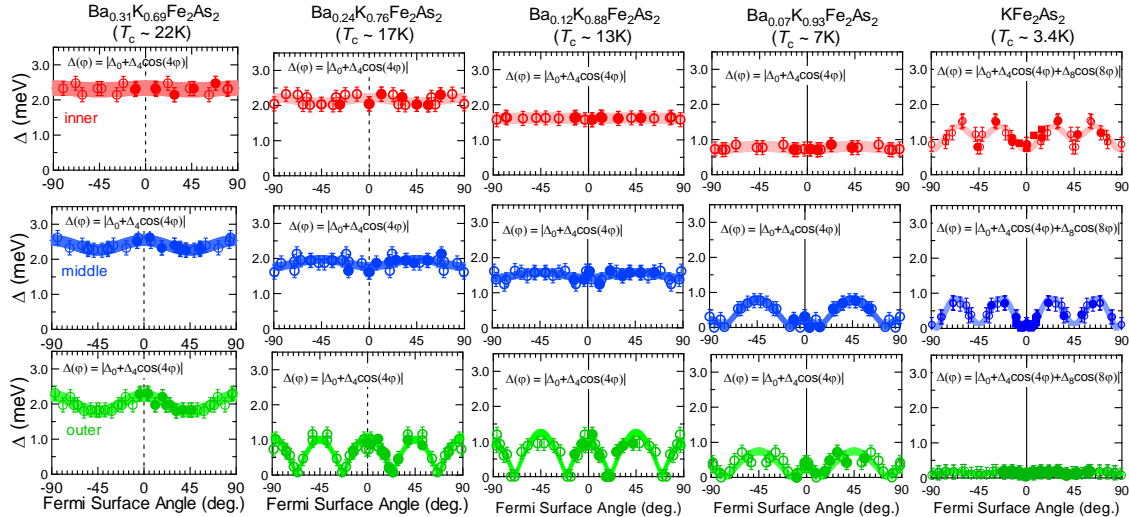


図4  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の各フェルミ面の超伝導ギャップサイズ及び異方性

このフェルミ面ごとのドーブ依存性は、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  で示したような軌道揺らぎとスピン揺らぎを媒介とした超伝導機構の競合の様子が、フェルミ面ごとに異なる証拠と考えられる。outer フェルミ面において、最適ドーブ近くまで異方的なノーダルギャップを示すことは、outer フェルミ面の軌道のキャラクターがスピン揺らぎを媒介とした超伝導機構ではノーダルギャップを持つ軌道であることで説明がつく。また、outer は3枚のフェルミ面の中で最も有効質量が重く電子相関が強いため、スピン揺らぎが効きやすい条件にある。 $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$  において異方性が弱まり、さらにはフルギャップになるのは、軌道揺らぎの寄与が優勢になるためであると考えられる。middle フェルミ面も軌道のキャラクターを考えると、スピン揺らぎを媒介とした超伝導によってノーダルギャップを説明することができる。一方で、outer フェルミ面に比べて有効質量が軽いため、Baドーブに対して軌道揺らぎの寄与が優勢になりやすいと考えられる。inner フェルミ面は軌道のキャラクターを考えてもフルギャップを持つことが予想される。以上のように、スピン揺らぎと軌道揺らぎの競合が存在すると考えると、実験結果を説明することができる。

## 5. まとめ

我々は、 $T_c$ の低い非従来型超伝導体のARPESによる電子構造観測を行うために、極低温超高分解能レーザーARPES装置の開発・改良を行った。その結果、最高分解能  $70\mu\text{eV}$ 、測定最低温度  $1\text{K}$  を実現した。新型装置を用いて行った鉄系超伝導体  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  のレーザーARPESからは、超伝導ギャップのドーブ依存性がフェルミ面ごとに異なる様子を観測し、スピン揺らぎと軌道揺らぎを媒介とした超伝導機構が競合している様子を明らかにした。

## 参考文献

- [1] T.Shimajima, *et al.*, Science **332**, 564, (2011).
- [2] K. Kihou, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 124713.