

博士論文（要約）

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

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の研究

大田 由一

本論文は、博士論文「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  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の研究」の第3章のうち、特許申請に関わる部分を要約した内容となっている。

# 目次

目次 .....	34
序論 .....	1
序論 参考文献 .....	3
第1章 超伝導の基礎 .....	3
1.1 BCS 理論 .....	3
1.2 準粒子状態密度 .....	6
1.3 有限温度における超伝導ギャップ .....	7
1.4 異方的超伝導体 .....	8
1.4.1 超伝導ギャップ対称性を決定する実験手法 .....	10
1.5 鉄系超伝導体における非従来型超伝導機構 .....	12
1.5.1 スピン揺らぎを媒介とした超伝導機構 .....	12
1.5.2 軌道揺らぎを媒介とした超伝導機構 .....	13
第1章 参考文献 .....	14
第2章 光電子分光実験 .....	15
2.1 光電子分光法 .....	15
2.1.1 原理 .....	15
2.1.2 スペクトル関数と準粒子描像 .....	17
2.1.3 角度積分及び角度分解光電子分光 .....	19
2.1.4 光電子脱出深さ .....	22
2.1.5 光電子の検出 .....	23
2.2 試料準備手順 .....	27
2.2.1 単体金属試料準備 .....	27
2.2.2 単結晶試料(層状物質) .....	27
第2章 参考文献 .....	31
第3章 新型レーザー光電子分光装置の建設 .....	32
3.1 新型装置建設の背景 .....	32
3.2 高分解能化 .....	35
3.2.1 光学系 .....	37
3.2.2 電子アナライザー .....	41
3.2.3 装置性能評価 (高分解能化の成果) .....	42
3.3 低温化 .....	43
3.4 新型装置性能評価 .....	43
3.5 新たな研究対象 .....	43
第3章 参考文献 .....	46

第4章 鉄系超伝導体 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の基本物性 .....	47
4.1 導入 .....	47
4.2 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ 単結晶合成 .....	48
4.3 結晶構造と電子構造 .....	49
4.4 角度分解光電子分光によるフェルミ面と超伝導ギャップ .....	50
4.4.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の角度分解光電子分光 .....	50
4.4.2 $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の角度分解光電子分光 .....	51
4.5 ド・ハースーフアン・アルフェン効果と角度分解光電子分光による有効質量の解析 .....	53
4.6 中性子散乱実験及び核磁気共鳴(NMR)実験によるスピン揺らぎの観測 .....	54
4.7 汎関数繰り込み群を用いた理論計算 .....	55
4.8 スピン揺らぎによる $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の非従来型超伝導 .....	56
4.9 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ対称性 .....	57
4.10 熱伝導度 .....	58
4.10.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の熱伝導度 .....	58
4.10.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の熱伝導度の組成依存性 .....	58
4.11 ロンドン侵入長 .....	59
4.11.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のロンドン侵入長 .....	59
4.11.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のロンドン侵入長の組成依存性 .....	59
4.12 熱伝導度及び磁場侵入長によって示唆されるギャップ関数の符号反転 .....	60
4.13 核四重極共鳴(NQR)、比熱測定 .....	61
4.14 面内抵抗 .....	62
4.15 中性子小角散乱 .....	62
4.16 角度依存磁気抵抗振動測定 .....	63
第4章 参考文献 .....	64
第5章 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のレーザーARPES .....	65
5.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のレーザーARPES .....	65
5.1.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のフェルミ面 .....	65
5.1.2 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のバンド分散の偏光依存性による、波数位置と軌道の寄与の特定 .....	66
5.1.3 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップの異方性 .....	72
5.1.4 考察 .....	78
5.2 Ba ドープ $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ異方性 .....	80
5.2.1 Ba ドープ $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のフェルミ面 .....	80
5.2.2 Ba ドープ $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のバンド分散の偏光依存性 .....	83
5.2.3 $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップスペクトル .....	84
5.2.4 $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 及び $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップスペクトル .....	85



5.2.5 $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップスペクトル .....	87
5.2.6 Ba ドープ $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ異方性.....	87
5.3 考察 .....	89
第 5 章 参考文献 .....	92
第 6 章 結論 .....	93
謝辞 .....	95

## 序論

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、空間分布などの情報を知る事ができる。しかし、欠点として、元々エネルギーの高い光を励起光として用いているので、他の輸送現象の実験手段と比べるとそのエネルギー分解能は格段に不足していた。光電子分光実験における分解能は主に光源と分光器によって決まり、これまでこれらの進歩による高分解能化が進められてきた。日本でシンクロトン放射光が始まった 1980 年頃には約 0.3eV 程度であった分解能が、2000 年頃には数 meV 程度に達している。分解能の向上により、光電子分光による超伝導体の超伝導電子状態の物性研究が可能となってきた。1986 年に発見された銅酸化物高温超伝導体の物性研究においては、角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: ARPES) によってフェルミ面形状、超伝導対称性などを含む超伝導電子状態の直接観測が行われ、光電子分光の果たした役割は大きい。

現在、極低温領域に超伝導転移温度( $T_c$ )を持つ試料に、従来のフォノン媒介の BCS 理論では説明できない非従来の超伝導体が多数発見されている。図 1 はそのような超伝導体の例である。これらの物質における ARPES 測定は重要であるが、従来の光電子分光装置ではエネルギー分解能・冷却性能の不足により、これらの超伝導状態の物性研究は不可能である。我々は、このような極低温でエキゾチックな物性を示す非従来型超伝導体の物性研究を可能とするため、極低温超高分解能レーザー光電子分光装置の開発を行った。

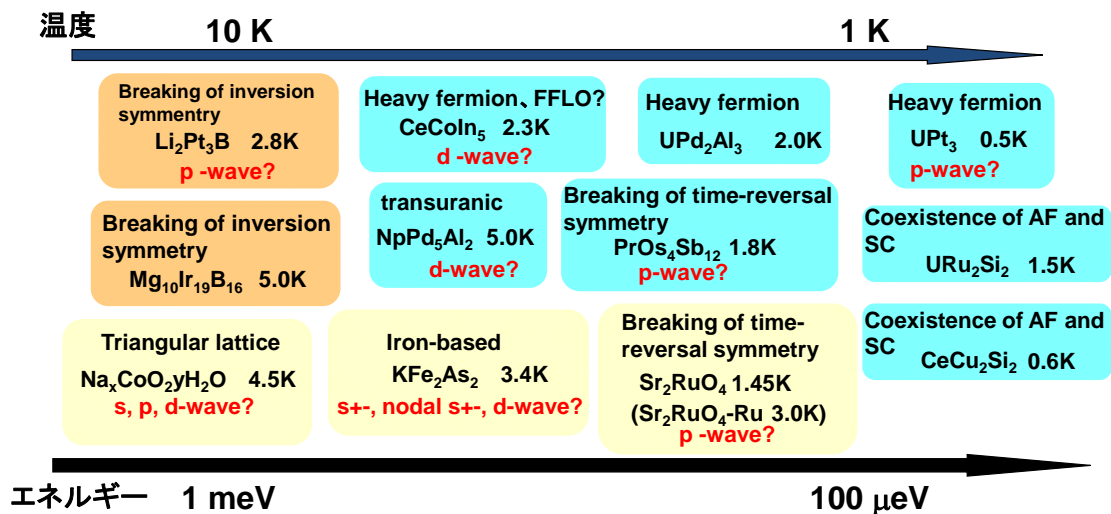


図 1 極低温領域に超伝導転移温度を持つ非従来型超伝導体の例

また、高分解能化・低温化した新型装置での実験対象として、鉄系超伝導体  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  に注目した。鉄系超伝導体は 2008 年の細野グループによる発見から短期間で超伝導転移温度  $55\text{K}$  を実現し、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ、従来のフォノン媒介の BCS 理論では説明することのできない高温超伝導体である[1]。銅酸化物超伝導同様に 3d 遷移金属の超伝導体であり、伝導層と絶縁層が交互に積み重なった層状物質を持ち、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などの共通点が多い。一方で、鉄系は母物質が反強磁性金属であり、5つの d 軌道が複雑に絡むマルチバンド系である点など、相違点も多いことから、銅酸化物高温超伝導体とは異なる超伝導機構を持つと考えられ、高温超伝導体を理解する上で重要なテーマとして位置づけられている。

鉄系超伝導体の超伝導機構については物質の発見後まもなく、スピン揺らぎ理論に基づいた、超伝導ギャップ関数に符号反転の存在する  $S\pm$  波の理論が発表された[2,3]。鉄系超伝導体のフェルミ面は、ブリルアン・ゾーン(B.Z.)中心近傍のホールフェルミ面とゾーンコーナー近傍の電子面から形成されているが、両者のネスティングによって  $Q=(\pi,0)$  の反強磁性揺らぎが発達する。この反強磁性揺らぎが媒介する、フェルミ面間もしくは面内で超伝導ギャップ関数の符号反転を伴う超伝導状態である。その後の実験から  $S\pm$  波状態が支持される一方で、相容れない実験結果も報告されている。こうした実験結果から、符号反転の存在しない通常の  $S++$  状態が実現している可能性も示唆されており、軌道揺らぎ理論に基づいた超伝導機構が提案されている[4]。このような超伝導状態について議論をする上で、電子状態を直接観測し超伝導ギャップ異方性を特定できる ARPES は非常に有用な実験手法である。

ここで注目されるのが 122 系鉄系超伝導体である。この系は鉄系超伝導体の中でも良質な単結晶の合成が比較的容易であり、ホール、電子、等原子価ドーピングの 3 つの方法で超伝導が発現するため注目を集めている。その中でも、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ホールドーピング系は非常に興味深い系である。図 2 に  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の相図を示す。

絶縁層の Ba サイトを価数の異なる

K で置換することで超伝導が発現する[5]。この系の最適ドーピングであり、B.Z. 中心近傍にホールフェルミ面、コーナー近傍に電子面が観測されている  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  では、ARPES の実験結果からその超伝導対称性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いる[6]。また、B.Z. 中心近傍で観測

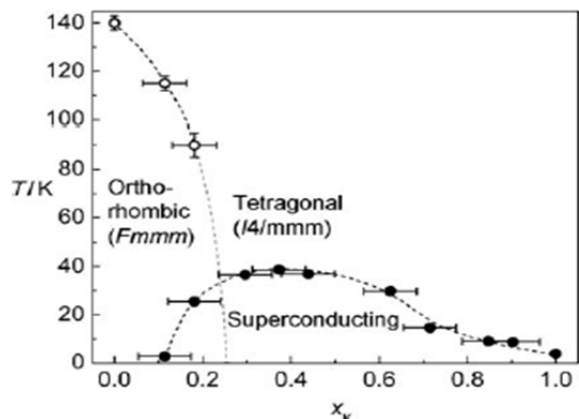


図 2  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の相図

されている3枚のホールフェルミ面において、超伝導ギャップの大きさに各フェルミ面に寄与する軌道依存性がないことから、軌道揺らぎを媒介とした超伝導機構の寄与が示唆されている[7]。一方、Baを全てKで置換した $\text{KFe}_2\text{As}_2$ においては、比熱測定や熱伝導率測定の結果から、超伝導ギャップの節（ノード）の存在が示唆されており[8][9]、 $S_{++}$ 状態のフルギャップが支持される最適ドープとは異なる。1つの物質系で異なる超伝導対称性の可能性が指摘されており、非常に興味深い。またノードを示唆する実験報告に関しても、 $S_{\pm}$ 波やd波と、その超伝導対称性については異なるものが議論されている。したがって、ARPESによって波数空間のどの位置にノードが存在するか調べることは、鉄系超伝導体の超伝導メカニズムを探る上で非常に重要である。しかしながら、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導転移温度( $T_c$ )は3.4Kと低く、超伝導ギャップ1meV以下であることが予想され、従来の光電子分光装置の性能では超伝導状態の電子状態観測が不可能である。よって、開発した新型装置を用いて鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導状態の研究を行った。

#### 序論 参考文献

- [1] Y. Kamihara, *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **130**, (2008)3296.
- [2] I.I. Mazin, *et al.*: Phys. Rev. Lett., **101**, (2008)057002.
- [3] K. Kuroki, *et al.*: Phys. Rev. Lett., **101**, (2008)087004.
- [4] H.Kontani, *et al.*, Phys. Rev. Lett **104**, (2010) 157001.
- [5] M.Rotter, *et al.*, Angrew. Chem. Int, Ed. 2008, **47**, 7949-7952
- [6] K.Nakayama *et al.*, EPL, **85**, (2009)67002
- [7] T.Shimajima *et al.*, Science, **332**, (2011)564
- [8] H.Fukazawa *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, (2009)083712.
- [9] J.K.Dong *et al*, Phys. Rev. Lett., **104**, (2010)087005

# 第1章 超伝導の基礎

近年の超伝導研究には、主に2つの軸がある。1つは室温超伝導に向けて超伝導転移温度  $T_c$  を上げていく、いわゆる高温超伝導の研究である。そしてもう1つは、低温領域における多彩な超伝導物性の研究である。この領域では、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いることから、非常に興味を持たれている。

この章では、BCS理論の説明から始めて鉄系超伝導体で提唱されている非従来型超伝導機構までを、追って説明していくことにする。

## 1.1 BCS理論

超伝導の歴史は、1911年、オランダの Kamerlingh Onnes により始まった。彼は1908年に、ヘリウム(He)の液化に成功した。液体Heは4.2Kという低温の沸点を持っているため、これを利用し、低温物理の研究が進められた。そして、水銀の抵抗を測定したところ、液体Heの沸点近くで、抵抗値が測れなくなるほど小さな値を示すという結果を得た[7]。この普通でない伝導性をもった状態を彼は、超伝導状態と名付けた。

この現象の理論的な説明は物理学の発展と共に築かれ、1957年にBardeenとCooperとSchriefferの3名により確立された。これがいわゆるBCS理論である。ここではこのBCS理論について説明する。

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ている。この散乱過程において、2個の電子がフォノンをキャッチボールするような状態(2次過程)を考える。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

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

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

となる。ここで、(1.1)の第1項は相互作用の無い電子系(自由電子、より正確には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、 $V_{ph}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  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、 $\xi_{\mathbf{k}} \equiv \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$  は、化学ポテンシャル  $\mu$  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。このハミルトニアンに対して、平均場近似を適用しよう。平均場として、 $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle$  とする場を導入し

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

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

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

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

を満たさなければならない。

さて、(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

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

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。その条件とはすなわち：

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

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

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

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

となる。ここで

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

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 $\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_k \hat{n}_k$  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る。すなわち

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

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つのスピン射影当り、単位体積当り

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

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 $\sigma$  で指定されるから、特定の $\sigma$  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：

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

ここで $D_0$  はノーマル状態におけるFermi 準位での、2つのスピン当り、単位体積当たりの状態密度であり、 $\Omega_{\mathbf{k}}$  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、 $|\Delta_{\mathbf{k}}|^2 = |\Delta_0|^2$  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1.2)。

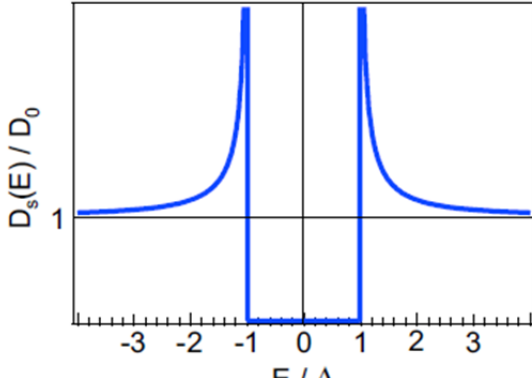


図 1.2.1a 超伝導状態での状態密度

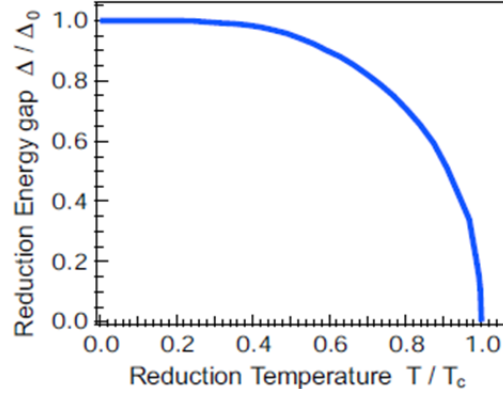


図 1.2.1b

超伝導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1.3)。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 対が形成さ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、 $\Delta$ の減少につながる。さらに、 $\Delta$ が減少すると熱励起による素励起が増えるので、 $\Delta$ の減少がさらに加速される。このような考察から、 $\Delta$ 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。

この現象を定量的に見てみよう。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、 $\Delta_k$  が波数 $\mathbf{k}$  に依らない定数 $\Delta_0$  とすると

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

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 $\Delta_0$  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、一つの指標となっている。

以上の内容が超伝導の基礎になるBCS 理論の概要になる。

#### 1.4 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、 $\Delta_k = \Delta_0$  とした。つまり超伝導ギャップは、波数空間のどの方向においても一定の大きさを取ることになる。通常の金属の超伝導では、このように、Cooper 対の波動関数の空間部分是对称的になる。またPauli の排他律の結果、スピン部分の波動関数は反対称(2つのスピンが逆向き：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1.4(a))。このような超伝導相をスピン1重項超伝導状態と呼ぶ。

BCS 理論の誕生の後、銅酸化物高温超伝導体[8] や有機超伝導体[9] などにおいて、 $d$ 波超伝導も誕生してきた。この $s$ 波とか $d$ 波というのは、Cooper 対の形成の際の波動関数の対称性を意味しているのだが、定量的に言い換えれば、波動関数(秩序変数)の波数( $\mathbf{k}$ )依存性、視覚的に言えばFermi面の形に違いが現れることになる。このような対称性を持つエネルギーギャップは空間的に異方的になるので、異方的超伝導体と呼ばれている。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となるノードと呼ばれる部分が存在する。特に高温超伝導体では、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1.4(b))。

では、スピンが同じ向きの2個の電子から成る3重項(トリプレット)のCooper対は存在しないのだろうか。その最初の例が、超流動 $^3\text{He}$ であった。その後、重い電子系の $\text{UPt}_3$ [10] や $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ [11] において、スピン3重項が実現していることが実験的に分かってきた。これらは、 $f$ 波、 $p$ 波といった対称性を持つ異方的超伝導体であると示唆されている。 $p$ 波の対称性を持つ場合、一点のみにノードを持つポイントノード(図1.4(c))か、線状のノードを持つラインノード(図1.4(d))が存在する。このようなギャップ異方性はフォノンだけでは説明が難しいと考えられており、如何なる引力によってCooper対が形成されているのか研究されている。

一方で、単体金属 $\text{Pb}$ 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、比熱[12] や超音波吸収係数[13] の温度依存性によって報告されている。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(図1.4(e))。また、2001年に発見された $\text{MgB}_2$ では、異なるFermi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1.4(f))。

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いる。また、引力相互作用は、超伝導発現機構の原因解明に重要となっている。従って、超伝導ギャップの対称性を研究することで、超伝導発現機構に関する重要な情報を引き出すことが出来る。

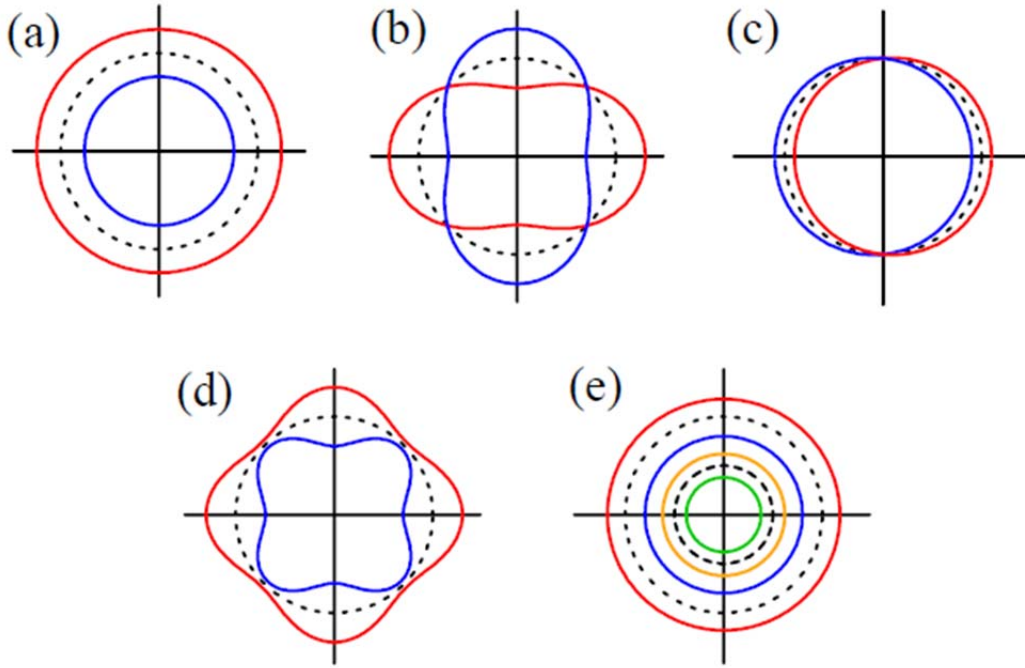


図 超伝導ギャップの対称性  
 (a) : 等方的  $s$  波 (b) :  $d$  波 (c) :  $p$  波 (d) : 異方的  $s$  波 (e) : マルチギャップ

#### 1.4.1 超伝導ギャップ対称性を決定する実験手法

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、磁場侵入長がある。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。まず、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。冪数  $n$  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。これらを纏めたものが、表 1.1 である。

表1.1: 温度依存性による超伝導ギャップ対称性の決め方

	比熱 $C$	スピン格子緩和率 $1/T$	磁化率 $\chi$	磁場侵入長 $\lambda$
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	$T^3$	$T^5$	$T^2$	$T^2$

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  $p$  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[14]。

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

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

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

ここで、 $f(E)$  はFermi-Dirac 関数、 $T_{1n}$  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、 $\mu_B$  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。

### 1.5 鉄系超伝導体における非従来型超伝導機構

鉄系超伝導体の超伝導機構について、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[8]、なんらかの電子的なペアリング・メカニズム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ている。こうした実験結果から、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おり、軌道揺らぎ理論に基づいた超伝導機構が提案された。これらの理論について簡単に紹介する。

#### 1.5.1 スピン揺らぎを媒介とした超伝導機構

非従来型超伝導が示唆される鉄系超伝導体においては、なんらかの電子的なペアリング・メカニズムによる非従来型超伝導の可能性が示唆される。鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}$  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あることが示されている[9]。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に、電子間相互作用の効果を取り込んで、超伝導のギャップ方程式(Eliachberg 方程式)を解く必要がある。そこで、黒木らによって、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、また、このバンド構造を正確に再現するタイト・バインディング模型の構築が行われた[10][11]。その結果が図 1.5 である。

黒木らは、この模型に電子相互作用を加えた多体のハミルトニアンを考え、乱雑位相近似により、スピン感受率を計算した。その結果、フェルミ面に  $(\pi, 0), (0, \pi)$  のネスティングベクトルがあることにより、スピンの揺らぎが波数  $(\pi, 0), (0, \pi)$  の近くにおいて発達することがわかった。このスピン揺らぎを媒介として超伝導が発現する。

波数  $\mathbf{Q}$  においてスピンの揺らぎが発達するとき、この揺らぎがクーパー対散乱  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) \rightarrow (\mathbf{k}+\mathbf{Q}, -\mathbf{k}+\mathbf{Q})$  を媒介して生じる超伝導ギャップは  $\Delta(\mathbf{k})$  と  $\Delta(\mathbf{k}+\mathbf{Q})$  の間

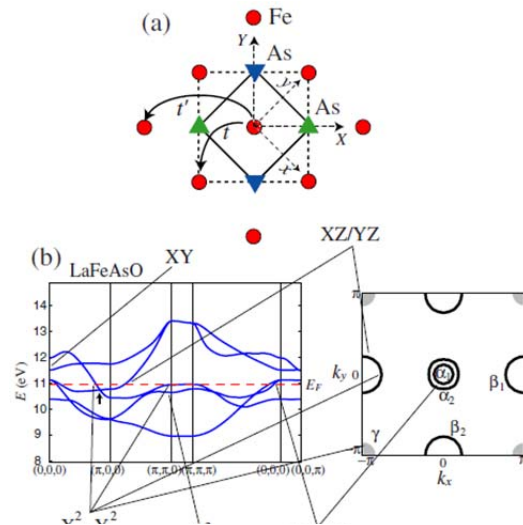


図 1.5 : (a)本来の単位胞と半分にした単位胞。(b)5 軌道モデルのバンド構造と軌道キャラクター。右はフッ素置換によって 10%電子ドーピングのフェルミ面

で符号反転することが望ましい。よってもっとも単純には、各フェルミ面でフルギャップで、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。フェルミ面上でギャップの符号が  $++$  と変化する  $d$  波超伝導が実現することも考えられる。

### 1.5.2 軌道揺らぎを媒介とした超伝導機構

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、有機超伝導体等でも提案されている機構である。しかし鉄系超伝導体においては、スピン揺らぎが小さくても  $T_c$  が高い物質があるなど、スピン揺らぎと超伝導発現機構との関係は単純ではない。超伝導ギャップ関数に符号反転がある  $S_{\pm}$  波状態ではなく、符号反転の存在しない通常の  $S_{++}$  波状態が実現している可能性がある。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  $\lambda$  は 0.2 程度であり、BCS 理論から予想される  $T_c$  は 0.7K となる。よって、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。そこで最近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[12]。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。その結果、この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。

## 第 1 章 参考文献

- [1] Y. Kamihara, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008).
- [2] M.Rotter, *et al.*, Angrew. Chem. Int, Ed. 2008, **47**, 7949-7952
- [3] K.Nakayama *et al.*, EPL, **85**, (2009)67002
- [4] Fukazawa *et al.*, JPSJ **78**, 083712
- [5] J.K.Dong *et al.*, PRL **104**, 087005(2010)
- [6] G.E.Volvik and L.P.Gor'kov: Sov. Phys. JETP 61 (1985) 843.
- [7] H.Monien et al.: Solid. State. Commun. 61 (1987) 581
- [8] L.Boeri, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, (2008) 026403.
- [9] D.J. Singh, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 100, (2008) 237003.
- [10] K.Kuroki, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, (2008) 087004.
- [11] K.Kuroki, *et al.*, Phys. Rev. B 79, (2009) 224511.
- [12] H.Kontani, *et al.*, Phys. Rev. Lett 104, (2010) 157001.



## 第2章 光電子分光実験

### 2.1 光電子分光法

本章では本研究で用いる光電子分光法について紹介する[1-3]。

#### 2.1.1 原理

光を物質に照射すると光電効果により電子が放出される。その際に発生する電子を光電子と呼ぶ。光電効果は Hertz により 19 世紀後半に発見され、Einstein が光電子仮説により理論的根拠を与えた。光電子のエネルギー及び強度分布を測定する方法が光電子分光であり、物質内部の占有電子状態を調べることができる。

一般に電子遷移は短時間( $\sim 10^{-16}$  sec)に起こり、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、実際の物質中では電子管にはクーロン反発が働いており、電子は互いを避けあいながら運動する。この効果を電子相関と呼ぶ。ここでは電子相関を無視し、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 2.1.1 に光電子励起過程の模式図を示す。仕事関数  $\phi$  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  $E_{kin}^{\nu} = E_f - E_{vac}$  を伴い真空中に放出される。エネルギー保存則

$$h\nu = E_f - E_i = E_{kin}^{\nu} + E_B + \phi \quad (2.1)$$

から、光電子の運動エネルギー  $E_{kin}^{\nu}$  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。光電子スペクトルはフェルミ準位を原点として  $E_B$  を横軸としてプロットされることが多い。一電子近似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)

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

Solid

Spectrum

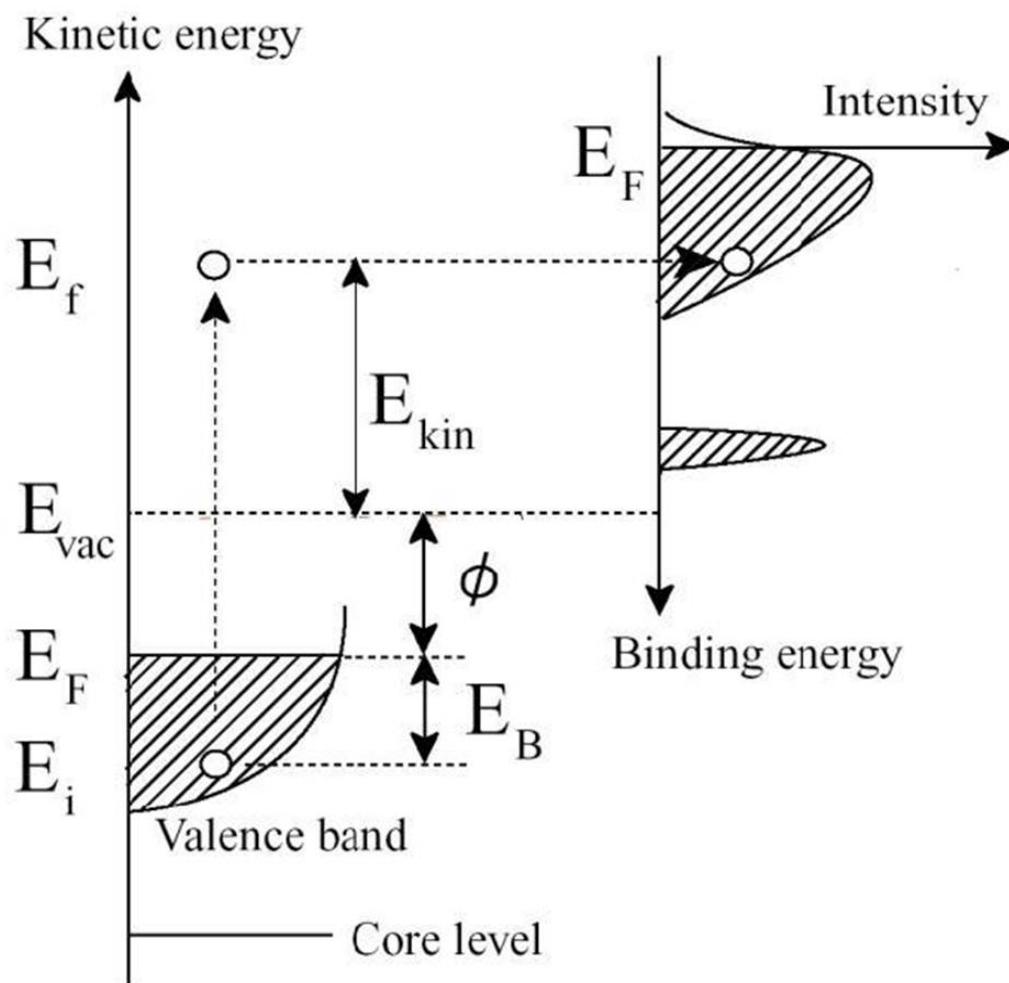


図 2.1.1 : 光電子励起過程のエネルギー準位。

### 2.1.2 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。 $\Psi_i^N$  を  $N$  電子系の基底状態、 $\Psi_i^{N-1}$  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、

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

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。

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

$A(k, \omega)$ は、エネルギー $\omega$ 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

$$\begin{aligned} A(k, \omega) &\equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(k, \omega) \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\{\Sigma(k, \omega)\}}{[\omega - \varepsilon_k^0 - \text{Re}\{\Sigma(k, \omega)\}]^2 + [\text{Im}\{\Sigma(k, \omega)\}]^2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

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  $\mathbf{k}$ -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。ここで、 $z_k(\omega) = \left[1 - \frac{\delta \text{Re}\Sigma(k, \omega)}{\delta \omega}\right]^{-1}$ は繰り込み因子と呼ばれる。式(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。

### 2.1.3 角度積分及び角度分解光電子分光

角度積分光電子分光はスペクトル関数( $\omega < \mu$ )を実験的に決定する手法である。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 $E_{kin}$ 、運動量の方向 $\theta$ と $\phi$ を電子アナライザー(後述)を用いて観測する(図 2.1.2(a))。また実験は単結晶試料の劈開面や薄膜などの平坦かつ清浄な表面に対して行われる。

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 2.1.2(b))。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。 $\mathbf{K}$ 、 $\mathbf{k}$ 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、

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

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、後述するように、我々のレーザー光電子分光装置においては励起エネルギー6.994eVであり、仮に $\phi = 4$  とすると、

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

となる。よって、測定可能な波数領域は、 $m_e = 9.10939 \times 10^{-31} kg$ , 電子エネルギー  $m_e c^2 = 0.510999 MeV$ ,  $\hbar = 6.62608/2\pi \times 10^{-34} Js = 4.13567/2\pi \times 10^{-15} eVs$ , 光速  $C = 2.99792458 \times 10^8 m/s = 2.99792458 \times 10^{18} \text{ \AA}/s$  より、

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

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。式(2.16)より励起光エネルギーを振ることにより $\mathbf{k}_z$ 方向の $E\text{-}\mathbf{k}$ 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。

図 2.1.3 に実際の準粒子分散の観測例を示す[4]。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。

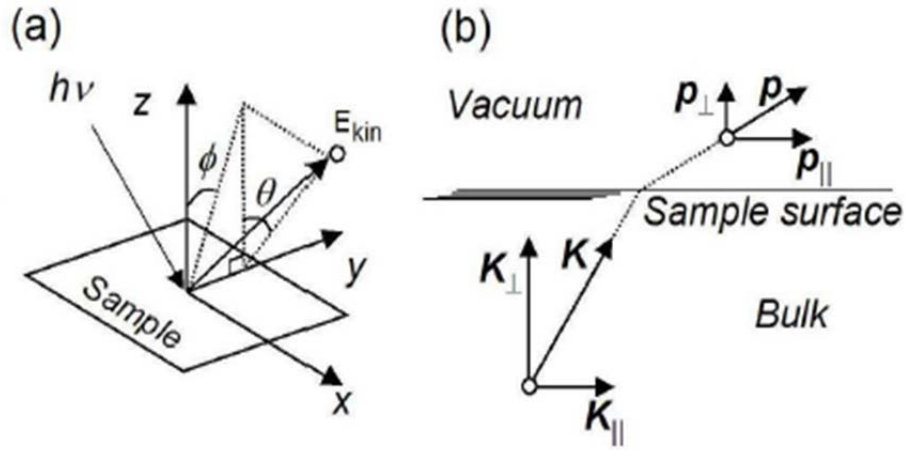


図 2.1.2 : (a)光電子放出。(b)運動量の保存

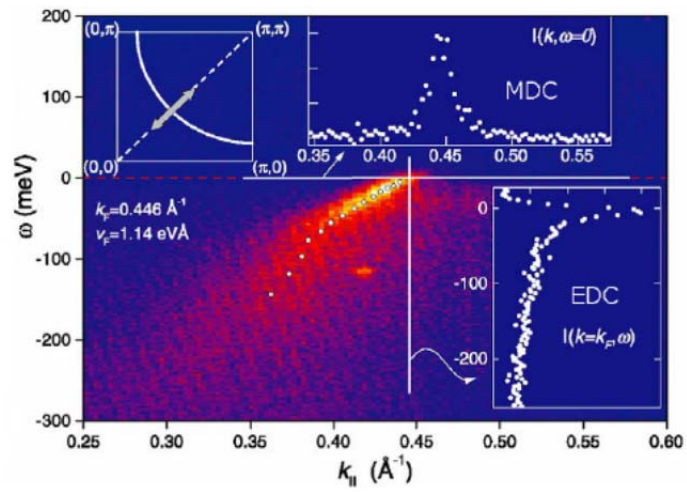


図 2.1.3 : Bi2212 の(0,0)-( $\pi,\pi$ )方向の準粒子分散像

#### 2.1.4 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。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 IMFP :  $\lambda$  とすると、電子が  $dz$  走ったときに散乱する確率は  $dz/\lambda$  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 :  $\delta$ 」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。IMFP 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。文献[5]では単体元素、無機・有機化合物について IMFP 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 2.1.4(a),(b)に単体元素及び無機化合物の IMFP 計算結果を示す。また図 2.1.4(c)は実験的に得られた IMFP 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 100 eV において光電子の脱出長は極小となる。

我々の研究室で用いているヘリウム放電管  $h\nu = 21.2, 40.8 \text{ eV}$  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  $\text{CoO}_2$  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。

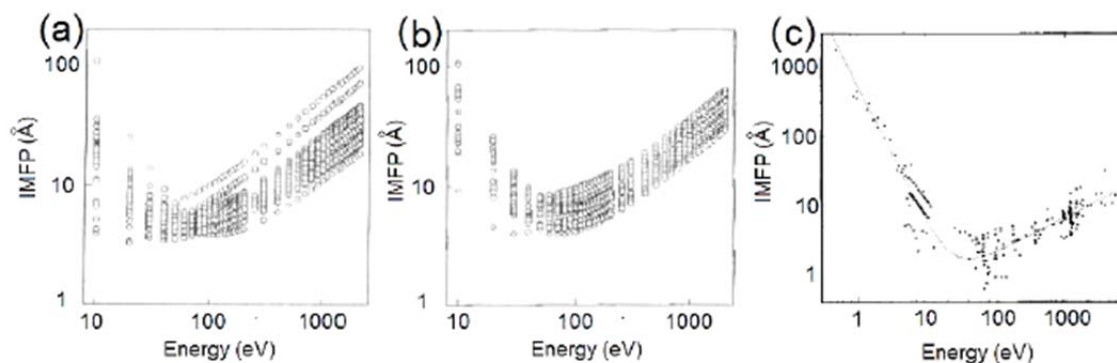


図 2.1.4: (a),(b)単体元素及び無機化合物の IMFP 計算結果[2]。 (c)実験的に得られた IMFP のエネルギー依存性。実線は  $\lambda = \frac{A}{E^2} + BE^{1/2}$  [6]。

### 2.1.5 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。ここでは、本研究で用いている静電半球型アナライザーを例とする。図 2.1.5に試料から放出された光電子は、初めに静電レンズを通過する。静電レンズの効果は、主に次の 3 つが挙げられる。

- ・集光レンズとして働き、試料位置における光電子像をスリット位置に結像すること

- ・光電子をパスエネルギー  $E_P$  まで減速、または加速すること
- ・測定槽と半球部との空間を確保することにより装置の取り回しを向上させること

静電半球型のアナライザーでは、外側の半球に負の電圧を、内側の半球に正の電圧を印加することにより、スリットから入ってきた光電子の軌道が曲げられる(図2.1.7)。そして、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、コンピュータに取り込み、スペクトルを得ることが出来る。角度積分光電子分光ではエネルギー  $E$  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。

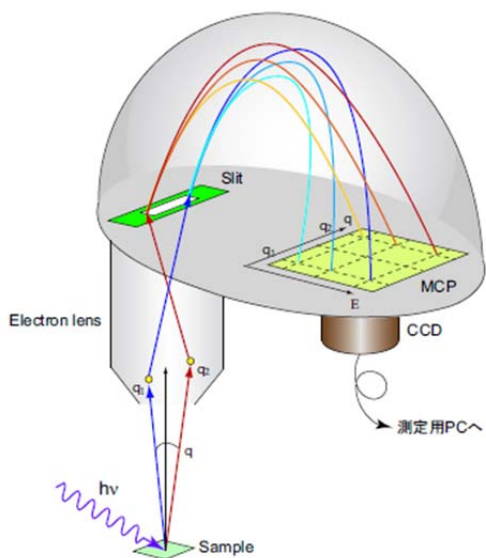


図 2.1.5：静電半球アナライザーの概略

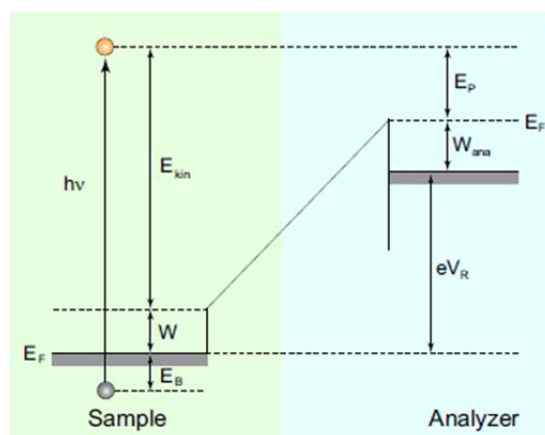


図 2.1.6：試料より放出された光電子と電子アナライザーのエネルギー関係図

アナライザー自身のエネルギー分解能理論値は

$$\Delta E_{ana} = E_P \left( \frac{\omega}{2R} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \approx \frac{\omega E_P}{2R} \quad (2.25)$$

で与えられる。ここで、 $E_P$  はパスエネルギー、 $\omega$  は入射スリット幅、 $R$  はアナライザーの半径、 $\alpha$  はスリットへの光電子入射角を表す。通常 $\alpha$ を含む第2項は小さいので、近似的に無視することが出来る。ここで図2.1.6 に、試料の光電子の運動エネルギー $E_{kin}$ 、パスエネルギー $E_P$ 、減速電圧 $V_R$ 、アナライザーの仕事関数 $W_{ana}$  の関係を示す。これらの量の間には

$$E_P = E_{kin} + W - eV_R - W_{ana} \quad (2.26)$$

の関係がある。一つのスペクトルの測定に対してエネルギー分解能(2.25) を一定に保つために、 $E_P$  を一定に保つ方法が用いられる。(2.26) より、 $V_R$  を掃引することにより、光電子スペクトルを測定することが出来る(図 2.1.7a-c)。

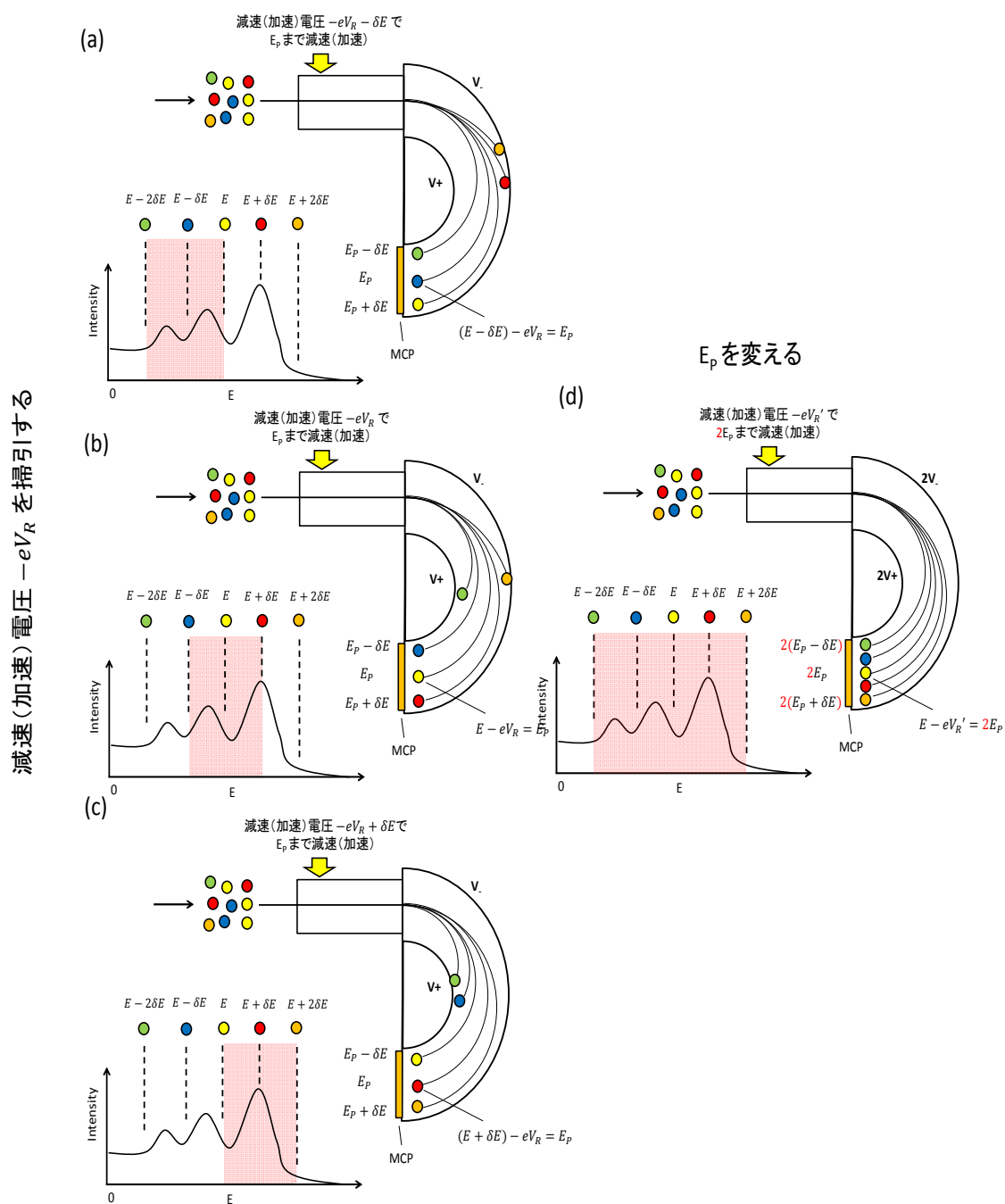


図 2.1.7 静電半球アナライザーにおける光電子検出。(a)-(c)  $V_R$  を掃引することによって光電子スペクトルを測定することができる。(d) パスエネルギーを2倍にした場合。一度に取り込める光電子スペクトルのエネルギー範囲が2倍になるが、MCP のチャンネル間のエネルギー幅も2倍になり、エネルギー分解能値が2倍になってしまう。

## 2.2 試料準備手順

本研究では、第3章の新型レーザー光電子分光装置の開発においては、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）を用いた。それぞれの試料準備方法を紹介する。

### 2.2.1 単体金属試料準備

Nb, Ta, Sn の単体金属試料の準備手順を図 2.2.1(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 2.2.2(a)のように加工したサンプルプレート（無酸素 Cu 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仕組みとなっている。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。その銀ペーストを、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 2.2.2(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、 $\text{N}_2$  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、ニッパーや鑢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。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 2.2.3)。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。そして鑢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。この槽で、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、測定槽の真空度は  $< 3.0 \times 10^{-11}$  Torr である。

### 2.2.2 単結晶試料(層状物質)

層状物質  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の単結晶試料の準備手順を図 2.2.1(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)に試料をカットする。こ

の試料をサンプルプレートに銀ペーストで固定する。角度分解光電子分光を行う際、必要に応じて傾斜のついた無酸素銅板を用意する(図 2.2.2(c))。KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>のような層状物質は、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5mm程度に切った銅線や針金といった棒状のものを取り付け(劈開棒)、真空中で鑢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2、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、大気中で行うことになるが、KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>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、KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>の試料準備はN<sub>2</sub>雰囲気下で行った。このようにして準備した試料を、測定に用いる。

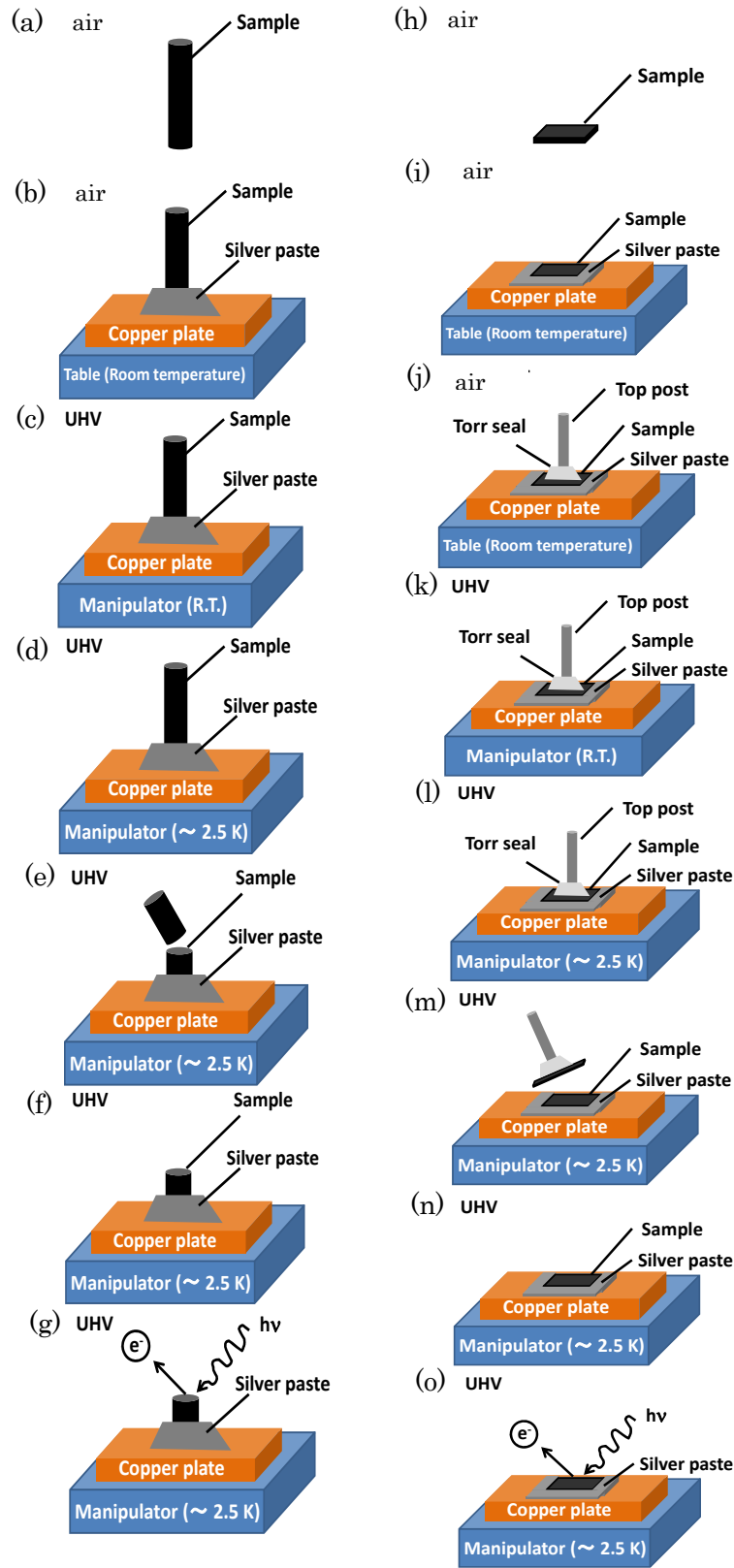


図 2.2.1 : (a)単体金属試料の準備方法。(b)KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 試料の準備方法



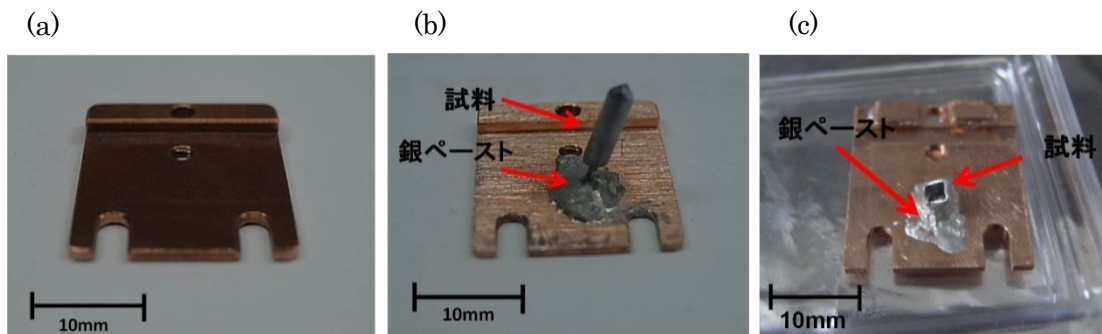


図 2.2.2 : (a)サンプルフォルダ (b)Nb 試料取り付け例 (c)KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 試料取り付け例

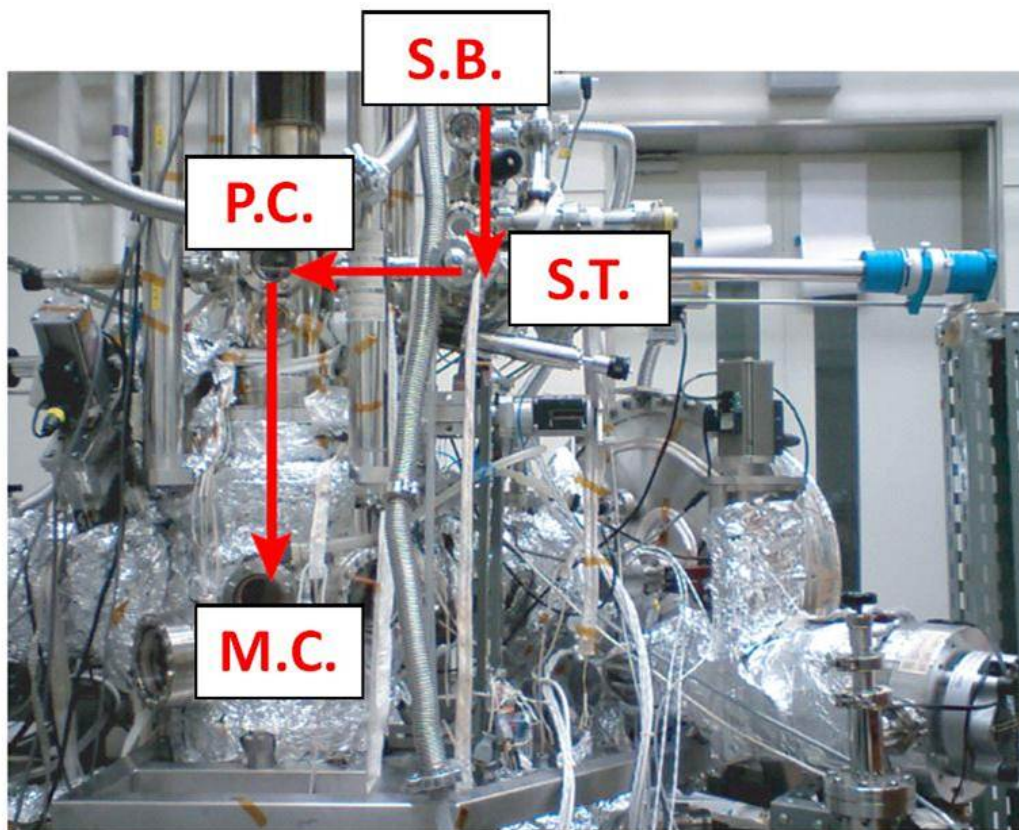


図 2.2.3 : サンプルの輸送過程



## 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] T.Valla, A.V.Fedrov, P.D.Johnson, B.O.Wells, S.L.Hulbert, Q.Li, G.D.Gu, N.Koshizuka, Science,**24**.2110 (1999)
- [5] S.Tanuma, C.J.Powell, D.R.Penn, Suf. Interface Anal., **21**.165 (1994)

## 第3章 新型レーザー光電子分光装置の建設

本章では、更なる低温化及び高分解能化を目指した新型レーザー光電子分光装置の建設について述べる。

### 3.1 新型装置建設の背景

光電子分光は、固体中の電子を直接取り出し、エネルギーや運動量などを直接観測するものであり、電子物性の強力な実験手法である。しかし、欠点として、元々エネルギーの高い光を励起光として用いているので、他の輸送現象の実験手段と比べるとそのエネルギー分解能は格段に不足している。図3.1.1に光電子分光測定の実験手段の歴史を示す。日本でシンクロトロン放射光が始まった1980年頃のエネルギー分解能は約0.3eV程度であり、電子温度では約3000°Cに対応している。この分解能では、化学分析は可能でも物性研究は非常に難しい。その後の発展により、1995年頃から光電子分光の分解能は約6年で1桁上昇している。

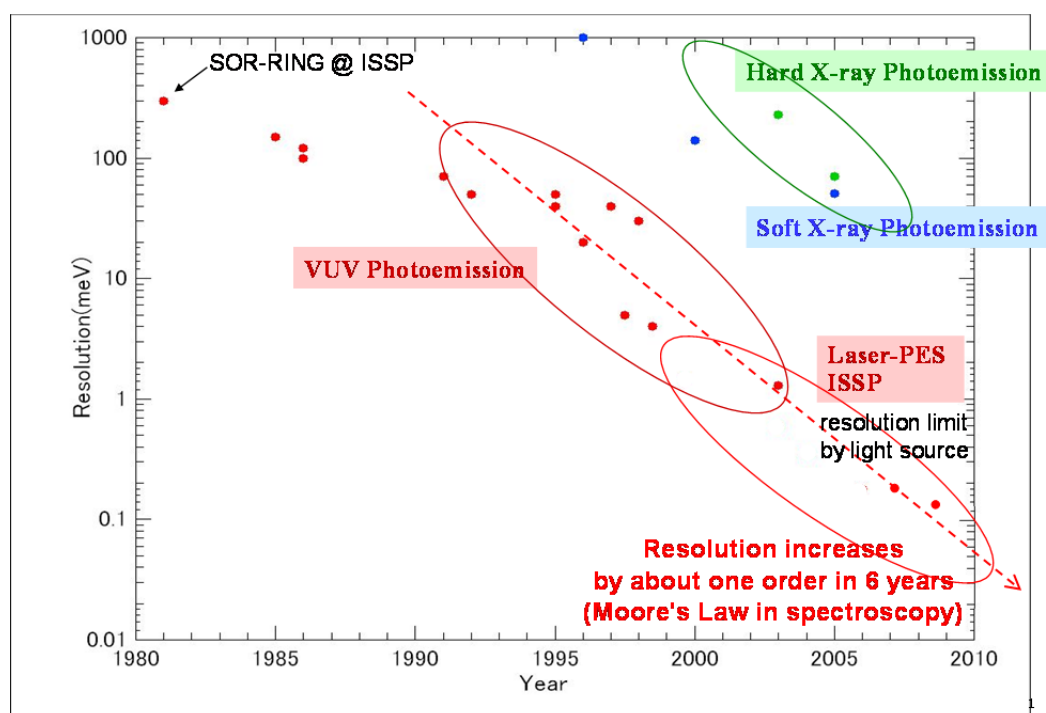


図 3.1.1 光電子分光装置分解能向上の歴史

本研究室では、光電子分光実験による研究範囲の拡張のため、光電子分光装置の高分解能化及び低温化を進めてきた。2000年代初め、本研究室のHe放電管を光源とした極超高分解能光電子分光装置である1号機(図3.1.2)の性能は、単体金属の超伝導ギャップ観測を初めて可能にした[1]。更に異方的超伝導体の高分解能角度分解測定も行われ、新規な物性が報告されている[2-4]。本装置は電子アナライザーとしてGamma data 社製SES2002、光源としてGamma data 社製高輝度He 放電管を用いている。電子アナライザーの分解能理論値は0.5 meV、光源のエネルギー半値幅は1.1 meV で

ある。これにより最高エネルギー分解能 $1.4\text{ meV}$  が得られている。寒剤は液体 $^4\text{He}$  を使い、連続流型横置きクライオスタットと輻射熱遮蔽板を取り付けた循環型クライオスタットとの併用により、最低冷却温度 $4.0\text{ K}$  が達成されている。ヘリウムランプのエネルギー半値幅 $1.1\text{ meV}$ 程度であるために、原理的にヘリウムランプを用いる限りこれ以上分解能を上げることができない。さらなる高分解能を目指すならば、シンクロトロン放射光やレーザーなどの異なる光源を用いる必要がある。しかし、シンクロトロン放射光を用いる場合は、分光器を用いているために、分解能を上げれば上げるほど強度が弱くなり数 $\text{meV}$ 程度が分解能の限界である。また、シンクロトロン放射光やパルスレーザーなどのパルス光源では、後述するスペースチャージ効果により、分解能に原理的な限界がある。この効果を抑えるためには連続(CW)光を用いることが必須であるが、連続レーザー光源の最大エネルギーは約 $5\text{ eV}$ であるために、光電子分光に使用するにはエネルギーが足りない。これらの問題を踏まえて新たに開発された2号機(図3.1.3)では、疑似連続(qCW)光真空紫外レーザーの導入によりエネルギー分解能の向上のみならずバルク敏感性も獲得した。また、冷却システムの改良により $\text{CeRu}_2$  ( $T_c = 6.2\text{ K}$ )のような更に $T_c$ の低いような物質も研究対象となった[5]。本装置の建設は、東京大学物性研究所の渡部俊太郎教授らとの共同研究により実現した。電子アナライザーはGamma data 社製R4000WAL、基本波となるレーザーとしてNd:YVO4 (Spectra Physics 社製Vanguard) を用いている。電子アナライザーの分解能理論値は $250\text{ }\mu\text{eV}$ 、光源のエネルギー半値幅は $260\text{ }\mu\text{eV}$  である。これより最高エネルギー分解能 $360\text{ }\mu\text{eV}$  が得られている。光源のエネルギーは $h\nu = 6.994\text{ eV}$ である。1号機の冷却システムの改良により、最低冷却温度 $2.9\text{ K}$  が達成されている。

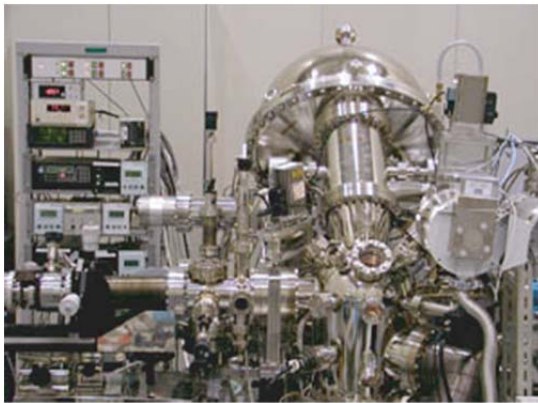


図 3.1.2 1号機装置外観

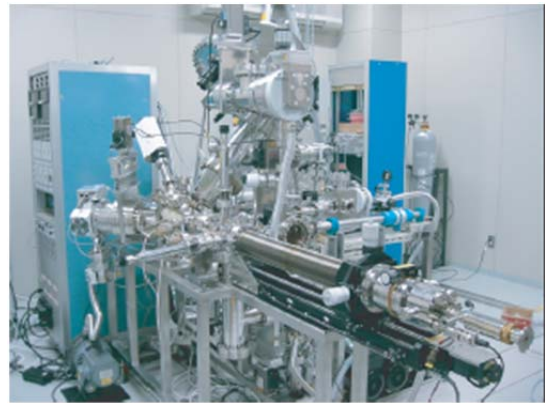


図 3.1.3 2号機装置外観

近年、非従来型で異方的な超伝導体が数多く発見されており、低温高分解能光電子分光がこれらの超伝導機構解明に大いに寄与することが明らかとなった。よって、更なる高分解能化と低温化を目指し新型レーザー光電子分光装置を開発するに至った。また、本研究の対象である $\text{KFe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 3.4\text{ K}$ )の超伝導ギャップ観測にも更なる低温化が不可欠である。図 3.1.4 に新装置の概略図を示す。黒色部分が光電子分光系、配色部分が光学系を表す。以下では、これまでの装置開発の経緯を踏まえ、高

分解能化と低温化に分けて新装置について紹介する。

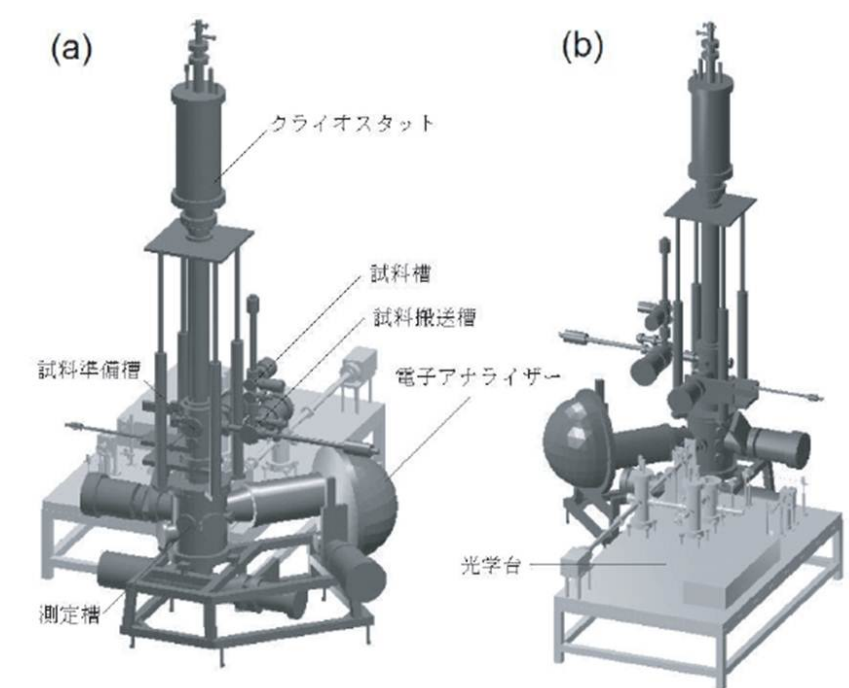


図 3.1.4 : 更なる低温化と高分解能化を実現した新型のレーザー光電子分光装置の概略図。(a)正面。(b)背面。黒色部分が光電子分光測定系を示し、灰色部分が光学系を示す。

### 3.2 高分解能化

光電子分光装置における総合エネルギー分解能  $\Delta E_{tot}$  は、次式で表される。

$$\Delta E_{tot} = \sqrt{(\Delta E_{ana})^2 + (\Delta E_{hv})^2 + (\Delta E_{etc.})^2} \quad (3.1)$$

$$\Delta E_{ana} = \frac{\omega E_p}{2r_0} \quad (3.2)$$

ここで  $\Delta E_{ana}$  は電子アナライザーの分解能理論値、 $\Delta E_{hv}$  は光源のエネルギー半値幅、 $\Delta E_{etc.}$  は電源系統の不安定性や静電半球の工作精度等による外的要因である。式(3.1)の形から、特に大きな  $\Delta E$  成分がある場合はそれがほぼ  $\Delta E_{tot}$  を決定し、高い総合エネルギー分解能が得られないことが分かる。

例えば、先に紹介した一号機では、 $\Delta E_{ana} = 0.5 \text{ meV}$ 、 $\Delta E_{hv} = 1.1 \text{ meV}$  であり、金のフェルミ端を測定して決定された総合エネルギー分解能は  $\Delta E_{tot} = 1.4 \text{ meV}$  であった(従って  $\Delta E_{etc.} \cong 0.7 \text{ meV}$ )。この場合、 $\Delta E_{hv}$  が総合エネルギー分解能をほぼ決めていると言える。そこで、二号機では更なる高分解能化のためにエネルギー半値幅のより小さな励起光源として真空紫外レーザーを用いた。

レーザーを光電子の励起光として用いると、表面状態の影響を受けずにバルク敏感な測定ができるといった利点もある。光電子分光は本来表面状態に敏感な実験手法である。そして、光電子の平均自由行程(脱出の深さ)と光電子のエネルギーの間にはユニバーサルカーブと呼ばれる既知の関係(図 3.2.1)があり、50~100 eV 程度で極小を持つ曲線を描いている。この曲線より、真空紫外レーザーを用いると平均自由行程が長い、すなわち飛び出してきた電子の衝突がないので、その分バルク敏感な測定を行うことができることがわかる。

その結果 2 号機では、 $\Delta E_{ana} = 250 \text{ } \mu\text{eV}$ 、 $\Delta E_{hv} = 260 \text{ } \mu\text{eV}$  より  $\Delta E_{tot} = 360 \text{ } \mu\text{eV}$  が達成された(従って  $\Delta E_{etc.} \cong 0 \text{ meV}$ )。新装置では更に  $\Delta E_{hv}$  と  $\Delta E_{ana}$  を共に向上させ、 $\Delta E_{tot} < 100 \text{ } \mu\text{eV}$  を目指し開発を行った。

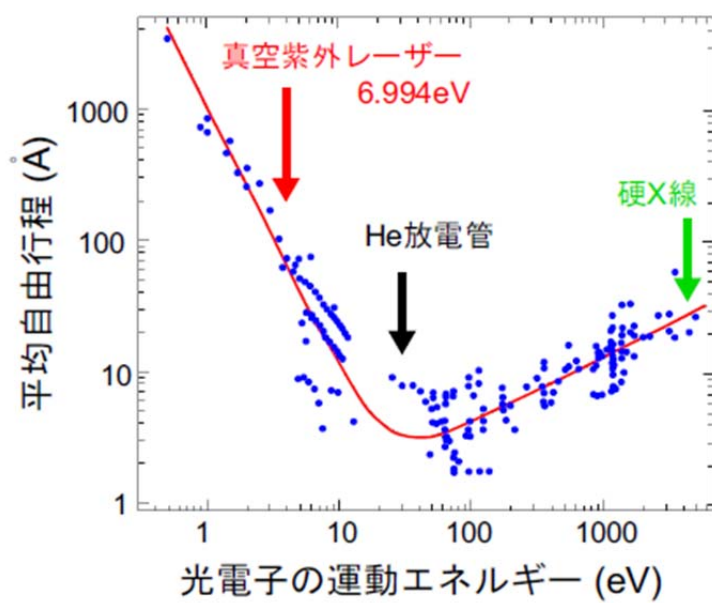


図 3.2.1: 光電子の運動エネルギーと平均自由行程の関係(ユニバーサルカーブ)

### 3.2.1 光学系

#### 3.2.1.1 レーザー光電子分光の課題

レーザー光電子分光装置における光学系の概略から紹介する。光学系は東大物性研究所渡辺研究室によって開発された。レーザーは通常の光と違い、以下の特徴を持つ：(1) 干渉性、(2) 指向性、(3) 単色性、(4) 集束性、(5) 高出力性。例えば高出力性に関しては、He 放電管の10 倍から数100 倍の強度を得ることができ、分解能の面だけでなく測定時間の短縮が可能となる。また理論上スポットサイズを回折限界まで絞れることにより、非常に小さな結晶であることの多い新物質に対する光電子分光測定に対しても有効である。

レーザーを光電子分光測定に適用する際の絶対条件として、物質の仕事関数を越えて電子を励起しなくてはならないため、 $h\nu > W$  のレーザー光を作製することが求められた。通常、高調波を発生させるには、光を直接混合させるか、非線形光学結晶を用いる。また、パルス光を用いる場合はspace charge effect（空間電荷効果）という問題が生じることが知られている[6]。スペースチャージとは、真空中に短時間に大量に射出された光電子がCoulomb相互作用によって互いに反発し、本来のエネルギーや運動量の情報を失い分解能の悪化を引き起こす現象である。図3.2.2に蒸着した金のフェルミエッジにおけるスペースチャージの例を示す。光電子の放出量がある一定を越えたところから、放出量の増加とともにフェルミエッジスペクトルが高エネルギー側にシフトしている。スペースチャージを回避するためには、1つのパルスあたりに生じる光電子数を減らす必要がある。よって、パルス光を励起光源に用いる場合は、1つのパルスあたりの光電子数が小さく、かつ時間あたりの光電子数を確保するために繰り返し周波数の高い疑似連続光(Quasi-Continuous Wave : Quasi-CW)レーザーが必要となる。これらの問題から、レーザー光電子分光装置の実現は非常に困難であった。

その状況を打破したのが、中国科学院理科技術研究所の陳創天研究員と同院物理研究所の許祖彦研究員によって作製された非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) である。KBBF を用いることで、7 eV を超える光まで発生させることを可能とした。これによりレーザー光電子分光の実現が可能となった。そして建設されたのが、図3.1.3 に示した2号機である。新たに建設したレーザー光電子分光装置（3号機）の光学系の基本構成は、ほぼ2号機と共通であるが、さらなる高分解能化のために光学系に改良が施されている。

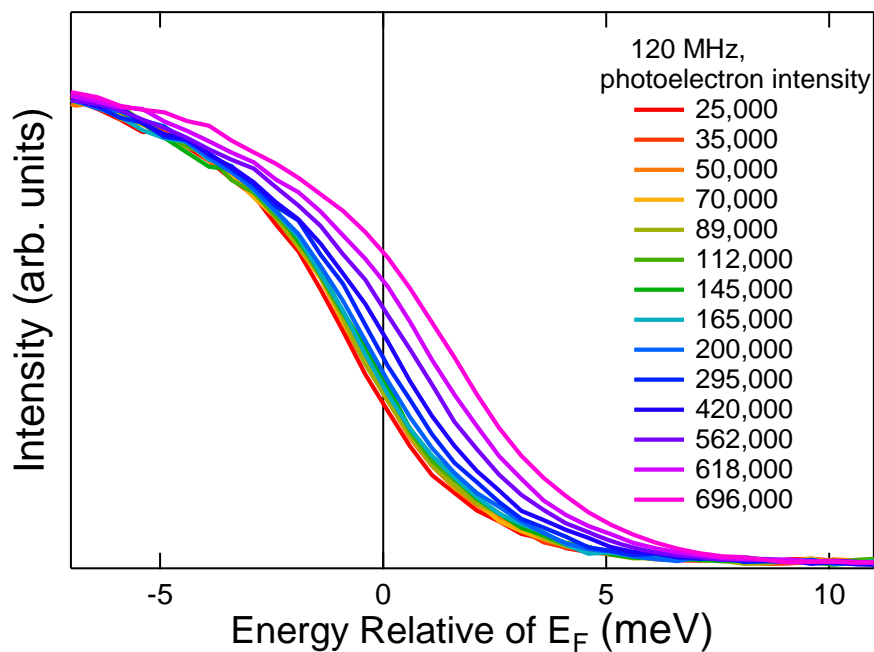
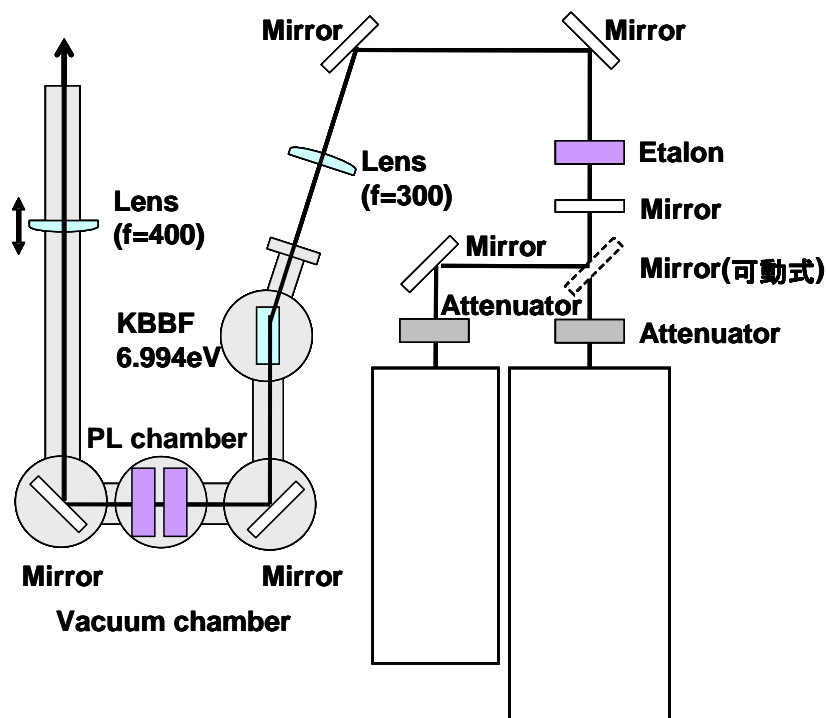


図 3.2.2: 蒸着した金のフェルミエッジにおけるスペースチャージ



Quasi-CW laser frequency tripler  
 ND:YVO<sub>4</sub> laser  
 frequency reputation 80MHz(right)/120MHz(left)  
 (Coherent,Paladin)

図 3.2.3: 新型レーザー光電子分光装置の光学系



3.2.1.2 基本波光源(quasi-CW Nd:YVO<sub>4</sub> 3倍波固体レーザー)

Nd:YVO<sub>4</sub> は、現在のダイオードレーザー励起固体レーザー用としては最も効率的なレーザー結晶の1つである。レーザー発振波長における誘導断面積が大きく、励起波長において吸収係数が高いうえに吸収バンド幅が広い。さらに、レーザーによる損傷しきい値が高いだけでなく、物理的、光学的、機械的特性にも優れている。このことからNd:YVO<sub>4</sub> 結晶は、高出力で高安定、費用効果の高い、優れた結晶である。Nd:YVO<sub>4</sub> 結晶の発振線は、1064 nm のほか、1342 nm と914 nm があるが、本研究では1064 nm で発振しているCoherent 社製Paladin 355-4000およびPaladin Compact 355-4000 を用いた。Paladin 355-4000 からは、その内部で既に3倍波が生成されており、繰り返し周波数80 MHz、波長355 nm(3.497 eV) のquasi-CW レーザーとしてされる。また、Paladin Compact 355-4000からは、その内部で3倍波が生成され、繰り返し周波数120MHz、波長355 nm (3.497 eV) のquasi-CW レーザーとして出射される。Paladin 355-4000に比べ、Paladin Compact 355-4000は繰り返し周波数が1.5倍高いため、同じ出力でも1パルスあたりの光電子数を更に減らすことができる。

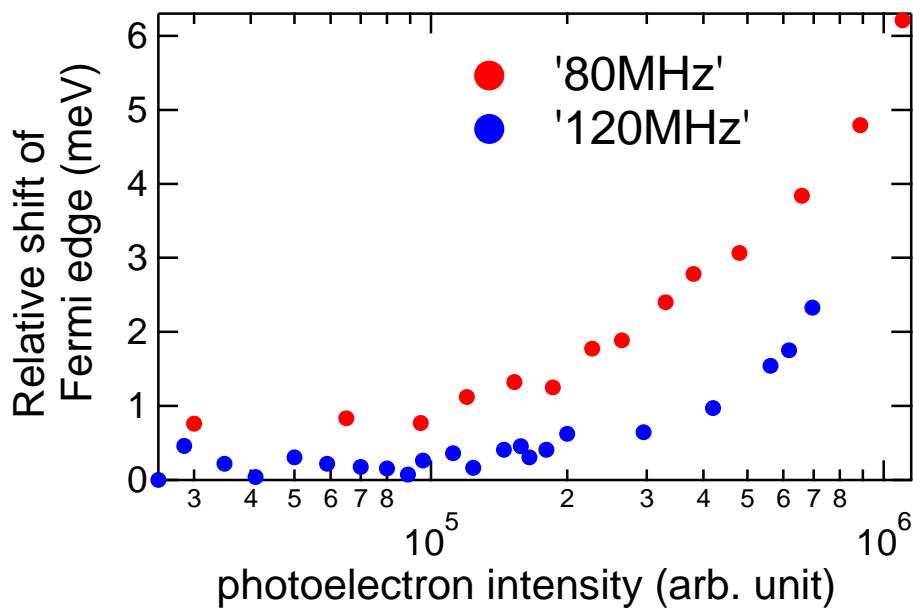


図 3.2.4 : 光電子の持つエネルギーの光電子強度依存性

### 3.2.1.3 非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$

非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) を用いることで、我々は光電子の励起光源を作り出している。上記の基本波(波長355 nm) をKBBF に入射させることで、2倍波(波長177 nm) を発生させる[7]。これは、固体の非線形光学結晶で実現できる、現時点で最も短い波長になる。

この結晶から高調波を発生させるには、KBBF 結晶面に対して位相整合角で基本波を入射させる必要がある。一般的には全反射を防ぐために結晶を切り出して位相整合角で入射させるが、KBBF は厚さ1mm 以上の結晶作製が難しく、結晶自体を切り出す事が困難である。そこで、KBBF の屈折率(1.493) に近い $\text{CaF}_2$  (1.446) のプリズムを用いて、KBBF を挟む方法を採用する(図3.2.5、図3.2.6) 。プリズムの角度を基本波(3.497eV)に対して $66.2^\circ$ に調整することにより、波長が半分となる2倍波(6.994 eV) を発振させることが出来る。基本波自体がquasi-CW レーザーなので、この2倍波もquasi-CWレーザーである。ここで、この2倍波の真空紫外レーザーは酸素に散乱されるため、光学台上では真空チャンバー内、もしくは窒素雰囲気内にパスを組んでいる。以上のもとで発振している倍波の自然幅は $260 \mu\text{eV}$  であり、その結果、高分解能化に大きく寄与することが出来ている。

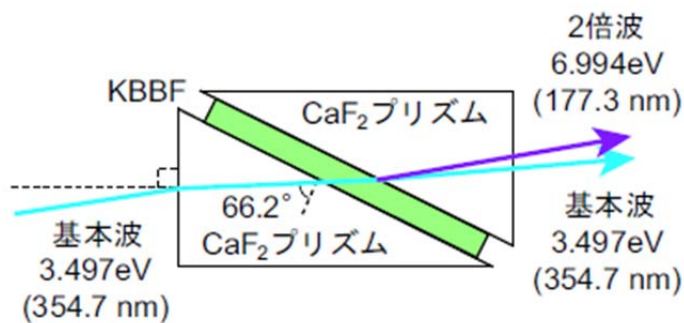


図 3.2.5:  $\text{CaF}_2$  でオプティカルコンタクトをとった KBBF。基本波を位相整合角  $66.2^\circ$  にて入れると 2倍波が発生する。

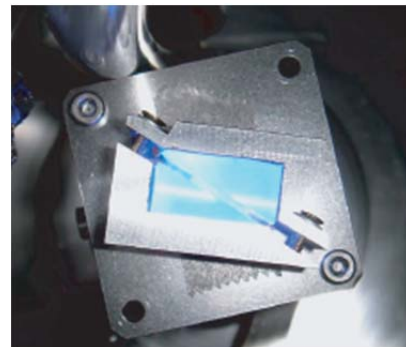


図 3.2.6: 実験で用いた非線形光学結晶 KBBF のデバイス

新装置では、光学系の改良により、励起光源のエネルギー半値幅を、 $260 \mu\text{eV}$  から  $25 \mu\text{eV}$  以下へと、格段に狭めることに成功した。

### 3.2.1.4 パルス光源の高繰り返し周波数化

前述のように、120MHz という高繰り返し周波数の疑似連続光レーザーを用いても、スペースチャージの影響が存在する。精密測定を行うためには、レーザーの出力を落とし、1つのパルスあたりの光電子数を抑える必要があり、レーザー光源の特性の1

つである高出力性が活かされず、測定時間が長時間化する。この問題を解決するために、光路長を分割することによる、光源の高繰り返し周波数化を行った。その結果、3号機の繰り返し周波数は、最初の120MHzから、960MHzとなり、これまでの約10倍程度の光電子数での実験が可能となった。

### 3.2.2 電子アナライザー

次に電子アナライザーである。(3.1)より、アナライザーの分解能は装置全体の分解能に大きく寄与している。アナライザー自身のエネルギー分解能理論値は(2.25)で与えられることから、電子アナライザーの性能はパスイネルギー $E_P$ 、スリット幅 $\omega$ 、アナライザー半径 $R$ により決定される。新型レーザー光電子分光装置では主に $E_P$ と $\omega$ の改良を行い、 $E_P=0.5$  eV及び $\omega=50$   $\mu\text{m}$ を新たに導入した。 $R$ の増加は工作精度の悪化による $\Delta E_{etc.}$ の増大を招く恐れがあるため、現状の大きさ $R=200$  mmを維持した。また、電源電圧の安定性を20  $\mu\text{eV}$ 以下に抑え、 $\Delta E_{tot}$ への影響を最小限に抑えた。これらを踏まえ、 $E_P=0.5$  eV及び $\omega=50$   $\mu\text{m}$ の条件下で電子アナライザーの分解能理論値 $\Delta E_{ana} = 62.5$   $\mu\text{eV}$ が予想される。表3.2に各装置の電子アナライザーの性能を示す。

表 3.2： 電子アナライザーの性能比較

	三号機	二号機	一号機
パスイネルギー $E_P$	$\geq 0.5$ eV	$\geq 1$ eV	$\geq 1$ eV
スリット幅 $\omega$	$\geq 50$ $\mu\text{m}$	$\geq 100$ $\mu\text{m}$	$\geq 200$ $\mu\text{m}$
アナライザー半径 $r_0$	<b>200 mm</b>	<b>200 mm</b>	<b>200 mm</b>
エネルギー分解能理論値 $\Delta E_{ana}$	62.5 $\mu\text{eV}$	250 $\mu\text{eV}$	500 $\mu\text{eV}$

### 3.2.3 装置性能評価（高分解能化の成果）

前述の高分解能化により、式(3.1)を用いて、我々の実験装置の理想的な条件下における総合エネルギー分解能は

$$\begin{aligned}\Delta E_{tot} &= \sqrt{(\Delta E_{ana})^2 + (\Delta E_{hv})^2 + (\Delta E_{etc.})^2} \\ &= \sqrt{(62.5)^2 + (25)^2 + (0)^2} \approx 67.5 \mu\text{eV} \quad (3.6)\end{aligned}$$

と見積もられる。

本装置の性能評価として、図 3.2.11 に光電子分光による金の Fermi エッジ観測例を示す。この測定時の電子アナライザーのパラメーターは  $E_P = 0.5 \text{ eV}$  及び  $\omega = 50 \mu\text{m}$  であり、最低到達温度  $T = 1.5 \text{ K}$  である。観測されたフェルミエッジの 10%-90% 強度のエネルギー幅は、約  $490 \mu\text{eV}$  であった。この幅は実験装置の分解能  $\Delta E$  と温度の寄与 ( $\sim 4k_B T$ ) を用いて、

$$(490)^2 \sim \Delta E^2 + (4k_B T)^2 \quad (3.7)$$

と表すことができる。 $\Delta E = 70 \mu\text{eV}$  を代入して計算すると、 $T \sim 1.4 \text{ K}$  となる。本条件で理論的に予想される  $\Delta_{tot}$  は約  $67 \mu\text{eV}$  であり、ほぼ理論値どおりのエネルギー分解能に達成した。

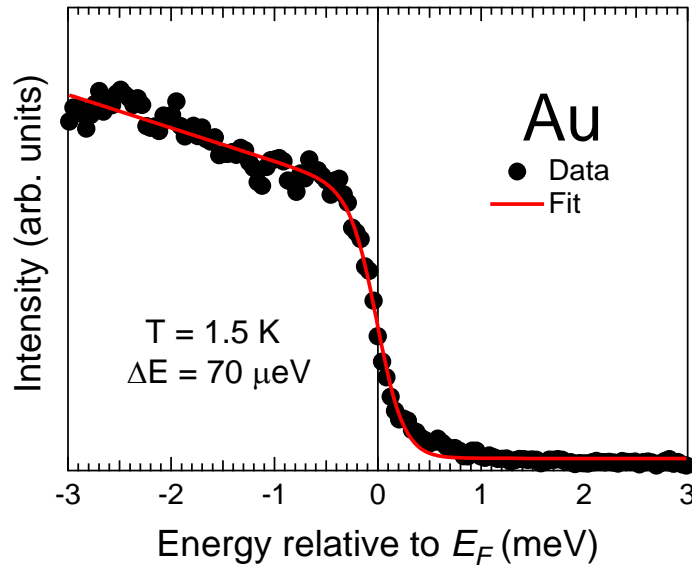


図 3.2.11 : Au の最低温最高エネルギー分解能スペクトル。

### 3.3 低温化

光電子分光装置の低温化は、対象とする物性のエネルギースケールが小さくなるほど重要になる。熱励起によるスペクトルの擾乱が生じるため、微細な電子構造を明らかにするためには高分解能化と同時に低温化が欠かせない。

新型レーザー光電子分光装置では更なる低温化を目指し、溜置式縦型クライオスタット(CRYO Industries of America 社製)を新たに開発した。

### 3.4 新型装置性能評価

本装置の性能評価として、低温単体金属Sn ( $T_c = 3.7$  K)、Re ( $T_c = 1.7$  K)、Al ( $T_c = 1.2$  K)の超伝導ギャップスペクトルを図3.4.1 に示す。Sn, Reの超伝導状態において、明瞭な超伝導ギャップと超伝導ピークの形成を観測した。また、図3.4.1(b)のReにおける超伝導ギャップサイズの温度依存性と、挿入図のBCS曲線との比較から、我々の実験装置の到達温度は1Kと見積もられる。実際、図3.4.1(c),(d)のAlの超伝導状態観測において、超伝導ピークは観測されていないものの、リーディングエッジシフトから超伝導ギャップが開いていることが確認できており、 $T_c = 1.2$  KのAlにおいても超伝導状態を観測できていることがわかる。装置性能評価に用いたこれらの物質は、現在までに光電子分光により観測された超伝導体の中でも特に $T_c$ の低い物質群である。この結果より、過去に光電子分光では超伝導状態の観測が行えなかった物質が新たに研究対象となる。

### 3.5 新たな研究対象

本装置が達成した性能により、過去に光電子分光では超伝導状態の観測が行えなかった物質が新たに研究対象となる。図3.5.1(a) に横軸に温度と、それに対応したエネルギースケールをとり、様々な超伝導物質群を図示した。様々な物質群において、非BCS 的振る舞いを示す超伝導体は、およそ5 K 以下の低温領域に多く存在する。図3.5.1(b) に具体的な物質を示す。例を挙げると、空間反転対称性が破れspin-triplet 及びspin-singletの混合状態が予想される $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  ( $T_c = 2.8$  K) や、 $d$  波対称性が報告されている重い電子系超伝導体 $\text{CeCoIn}_5$  ( $T_c = 2.3$  K) 、時間反転対称性が破れたspin-triplet 超伝導が示唆される $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  ( $T_c = 1.8$  K) である。このような物理的に興味深い物質に対しても、光電子分光により新たな知見が得られることが期待される。また、超伝導のみならず微小エネルギースケールにおける新規物性の探索にも本装置は有効であると期待される。

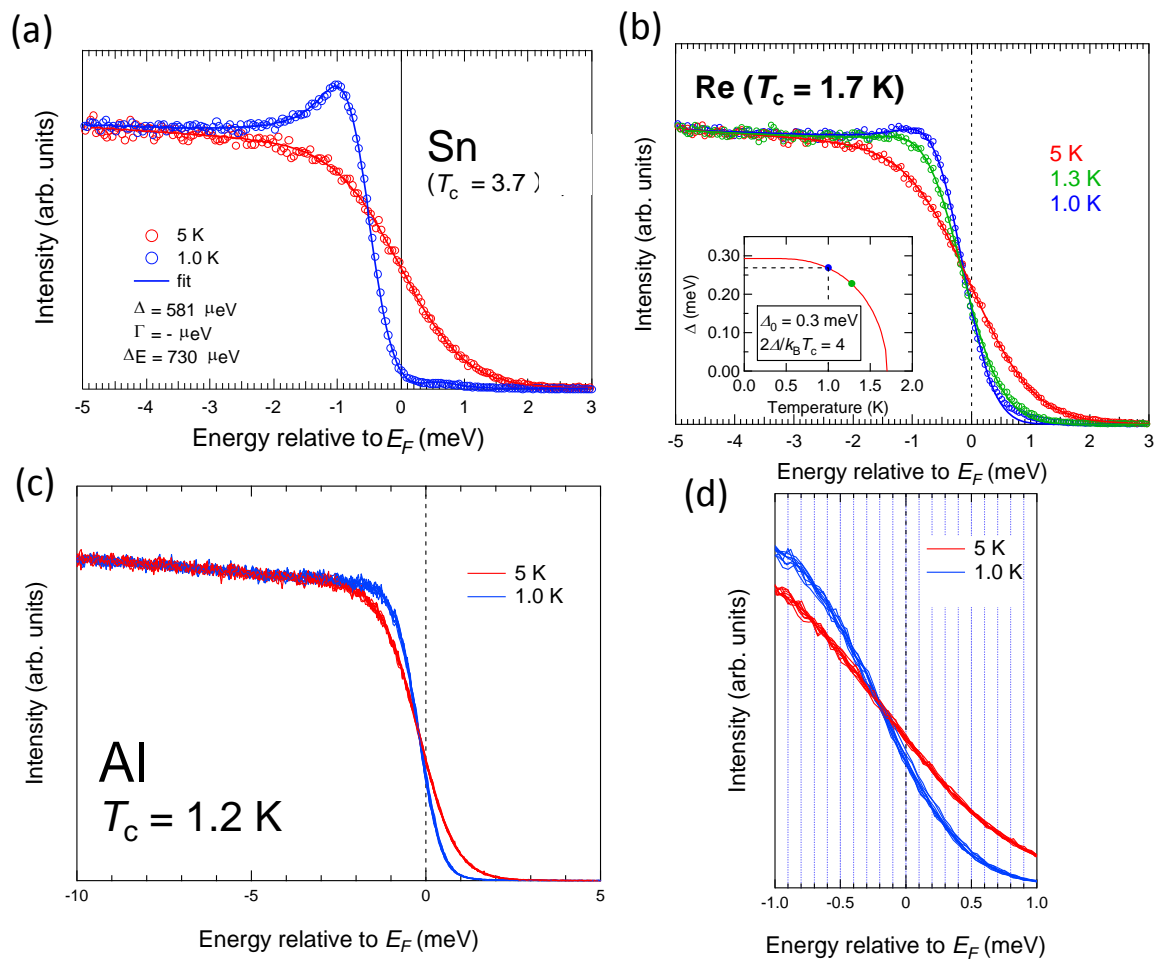


図 3.4.1 : 単体金属超伝導体の超伝導ギャップスペクトル

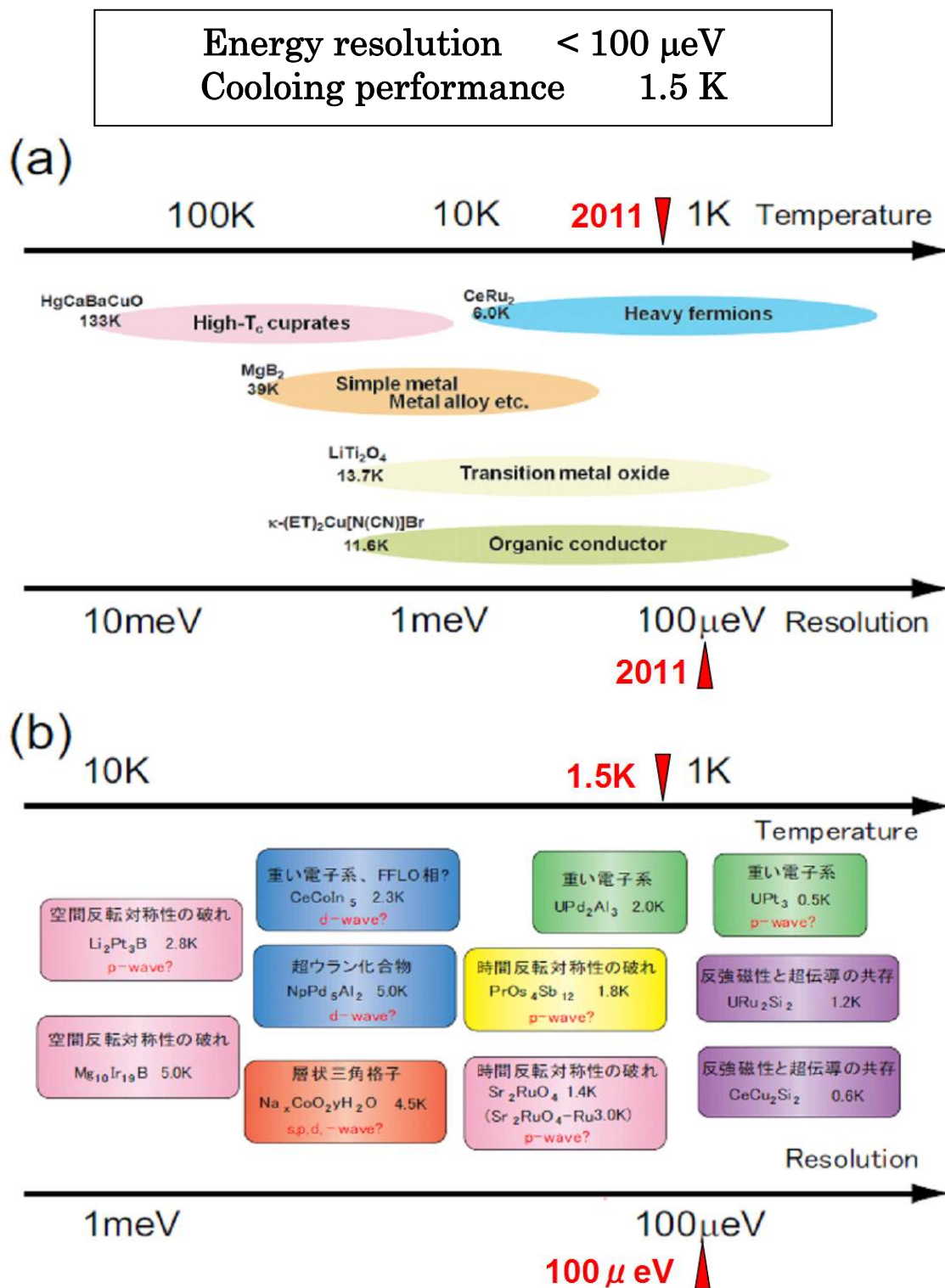


図 3.5.1 : 新装置により新たに研究対象となる(a)物質群と、(b)具体的な物質。  
温度軸およびエネルギー軸に示した矢印は、新装置で達成された性能を示す。

### 第3章 参考文献

- [1] A. Chainani, T.Yokoya, T.Kiss, S. Shin, Phys. Rev. Lett. **85**, 1966, (2000)
- [2] S. Tsuda, T.Yokoya, T.Kiss, K.Togano, H.kito, H. Ihara, S, Shin, Phys. Rev. Lett. **87**, 177006, (2000)
- [3] T.Yokoya, T. Kiss, A.Chainani, S.Shin, M.Nohara, H. Takagi, Science, **294**, 2417, (2001)
- [4] T.Kiss, T.Yokoya, A.Chainani, S.Shin, T.Hanaguri, M.Nohara, H. Takagi, Nature Physics, **3**, 720, (2007)
- [5] T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Zhang, C. T. Chen, and S. Watanabe, Phys. Rev. Lett. **94**. 057001 (2005).
- [6] 木須孝幸、富樫格、辛埴、渡部俊太郎: 固体物理, **40**, 353 (2005).
- [7] T.Togashi, T.Kanai, T.Sekikawa, S.Watanabe, C.Chen, C.Zhang, Z.Xu, J.Wang, Opt. Lett. **28**,254, (2003)
- [8] 木須孝幸、横谷尚睦、辛埴、固体物理 **36**、83 (2001)



## 第 4 章 鉄系超伝導体 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の基本物性

### 4.1 導入

$\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ における 26 K の超伝導の発見の後、鉄系超伝導体の研究は物質科学分野における主流な研究分野の一つとなった[1]。これまでの研究によって、 $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{F})$  (Ln:レアアース)、 $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 、 $\text{LiFeAs}$  などといった超伝導体が発見され、その転移温度は 50K 以上へと達し、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。今、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進んでいる [2]。

様々な鉄系超伝導体の中で、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  は独特な物質として突出している。これは、 $x = 0.4$  の組成で最高  $T_c$  の 38K を示す  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  固溶体系のエンドメンバーである[3-5]。それゆえ  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  は  $\text{LaFeAsO}$  や  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  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こともできる。しかしながら、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、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  はそれ自体が  $T_c = 3.4 \text{ K}$  と低い  $T_c$  を示す超伝導体である。また、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の鉄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+程度であることと比較すると非常に大きい。結果として、フェルミ面の形は他の鉄系超伝導体に比べて大きく変化することが予想される。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  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面は、 $\Gamma$  点を中心とした大きなホール面が占めている[6]。この特徴は、ARPES[7][8]や de Hass-van Alphen(dHvA)実験[9]から、実験的に確認されている。異なるフェルミ面形状は、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る。実際に、最近の NQR や侵入長、熱伝導測定は、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の超伝導ギャップはノードを持つことが示唆されており、 $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  や  $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$  などの、他の典型的な鉄系超伝導体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。電子比熱が非常に大きいこともまた興味深く、強電子相関と重いキャリア質量(実際に dHvA や ARPES で測定されている)を示唆している。

この章では、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  及び関連物質に関する先行研究を紹介していく。

## 4.2 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ 単結晶合成

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  単結晶は自己フラックス法を用いて作製されている[10]。ステンレス鋼容器を用いたカプセル化技術によって、2週間以上の期間に渡って結晶成長を安定させることが可能である(図4.2.1)。 $\text{K-Fe-As}$  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ており(図4.2.2)、 $\text{KAs}$  フラックスの採用によって  $15\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.4\text{mm}$  の大きな単結晶を作製することが可能となっている(図4.2.3)。図2.4に、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の走査型電子顕微鏡(STM)画像を示す。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の正方晶結晶構造を反映した層状正方形が確認できる。広い面は(001)面であり、側面は[110]の結晶軸方向に沿った(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構造となっており、テラスは表面層の劈開によって形成される。図4.2.4(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  $45^\circ$  傾いている。この単結晶は  $3.4\text{ K}$  で転移幅  $0.2\text{ K}$  の鋭い超伝導転移を示し、残留抵抗比は  $450$  を超え非常に大きい。これは良質な結晶である証拠である。

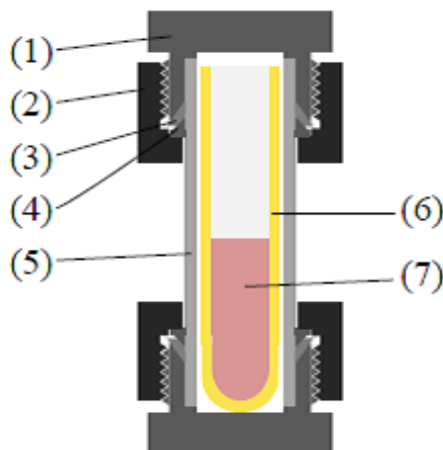


図4.2.1: 単結晶成長の密閉容器

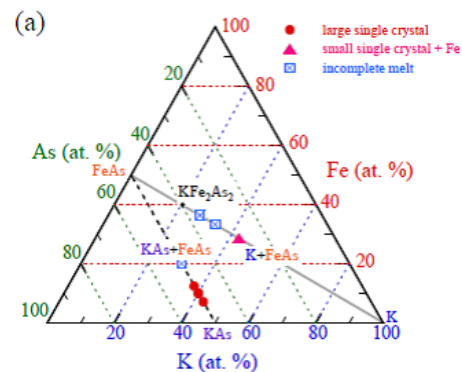


図4.2.2  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  単結晶成長の出発物質組成の三角相図



図4.2.3:  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  単結晶

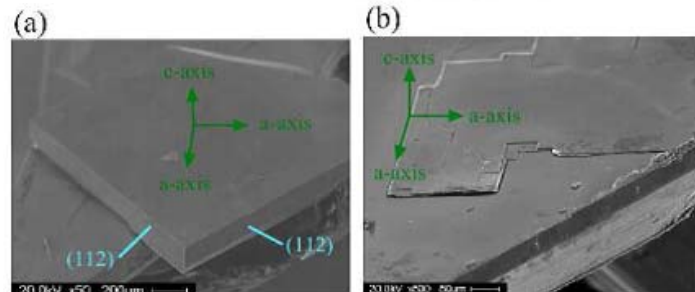


図4.2.4:  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のSEM画像。(a)典型的な単結晶の成長面。(b)劈開後の(001)面。

### 4.3 結晶構造と電子構造

本実験の研究対象である  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系の母物質  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  は弱 Pauli 常磁性金属であり、140 K にて、比熱と電気抵抗、磁化率の異常があり、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が正方晶( $I4/mmm$ )から斜方晶( $Fmmm$ )へと変わる。母物質  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の結晶構造（正方晶）の模式図を図 4.3.1 に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系の構造パラメータを図 4.3.2 に示す[3][11]。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系は、母物質の  $\text{Ba}^{2+}$  (イオン半径 1.42Å) サイトをイオン半径の近い  $\text{K}^+$  (イオン半径 1.51Å) で置換していくホールドーピングによって超伝導を発現する。

図 4.3.3 に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系の相図を示す。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系における最適ドーピングは  $x \sim 0.4$  であり、その近傍では、ノードのないフルギャップの超伝導対称性が報告されている[12]。

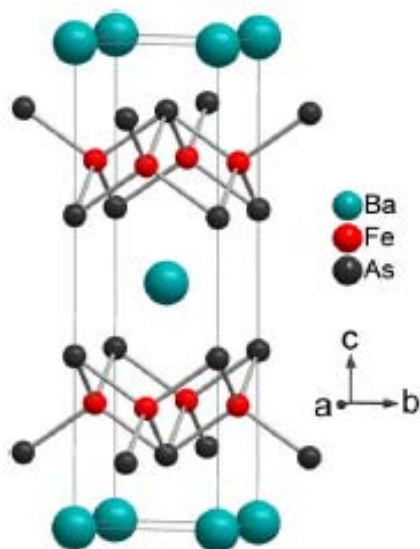


図 4.3.1  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の結晶構造

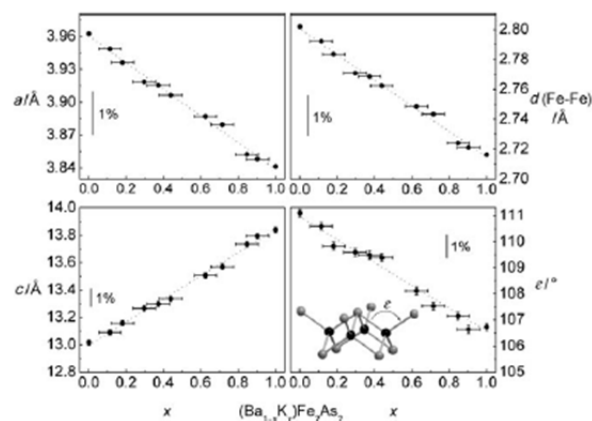


図 4.3.2 :  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の結晶パラメータ

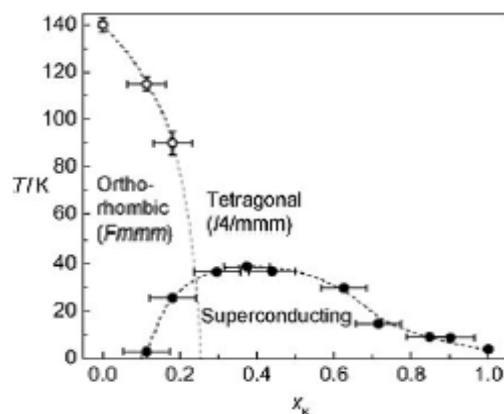


図 4.3.3  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の相図

#### 4.4 角度分解光電子分光によるフェルミ面と超伝導ギャップ

##### 4.4.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の角度分解光電子分光

光電子分光における先行研究では、常伝導状態におけるフェルミ面形状が報告されている[7][8][13]。図 4.4.1 は佐藤らによって観測されたフェルミ面形状で、実験は、測定温度 15 K、光源 He I 励起エネルギー 21.218 eV、真空度  $5 \times 10^{-11}$  Torr、エネルギー分解能  $\Delta E = 4\text{--}10$  meV の条件下で行われた。 $\Gamma$  点を中心に、2 枚のホールフェルミ面が観測されている。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い。また、図 4.4.2 は吉田らによる実験結果で、測定温度 15 K、光源 放射光 (励起エネルギー 25 eV)、真空度  $5 \times 10^{-11}$  Torr、エネルギー分解能  $\Delta E = 10$  meV の条件下で行われた。 $\Gamma$  点を中心に、3 枚のホールフェルミ面が観測されており、バンド計算と一致している。

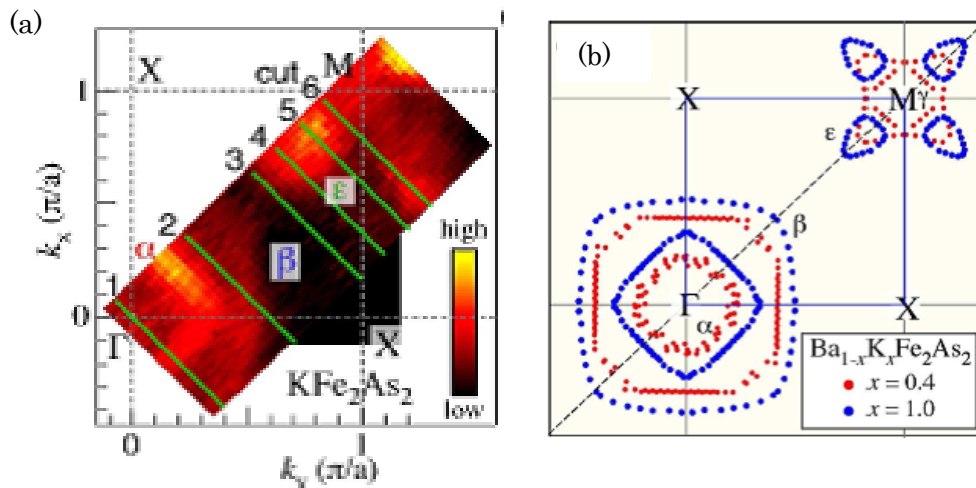


図 4.4.1 : (a) $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面。(b)(a)におけるフェルミ波数のプロット

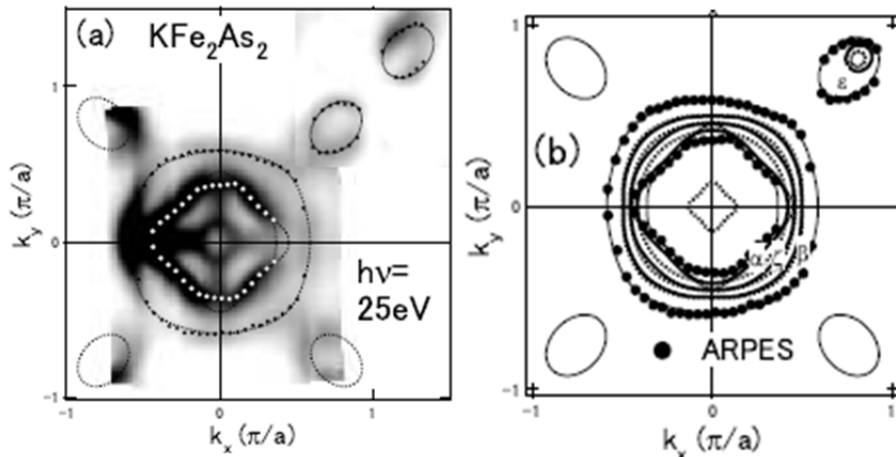


図 4.4.2 : (a) $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面。(b)バンド計算との比較。

また、吉田らは、励起エネルギーを 14eV から 40eV まで変えることによって、フェルミ面形状の  $k_z$  依存性を測定している。図 4.4.3 に  $\Gamma$  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( $\alpha$ ), middle( $\zeta$ ), outer( $\beta$ ) とする) のうち、middle フェルミ面の形状が大きく変わることが報告されている。

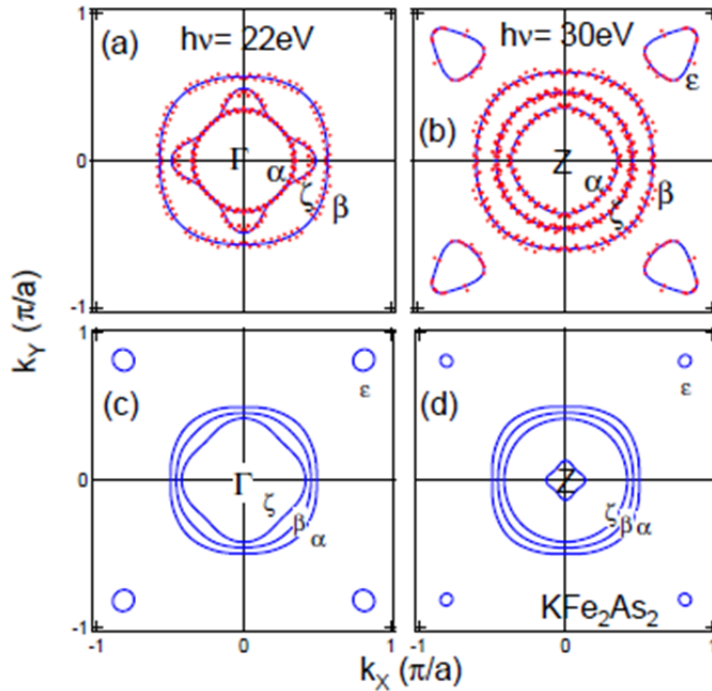


図 4.4.3 : (a)  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面。(b) バンド計算との比較。

#### 4.4.2 $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の角度分解光電子分光

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系の中で最も  $T_c$  の高い最適ドープ  $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 36\text{K}$ ) においては ARPES による超伝導ギャップ観測が報告されている。図 4.4.4 に中山らによって観測された最適ドープ  $\text{BaK122}$  の超伝導ギャップを示す[14]。実験は、測定温度 15 K、光源 He I  $\alpha$  励起エネルギー 21.218 eV、真空度  $5 \times 10^{-11}$  Torr、エネルギー分解能  $\Delta E = 2\text{--}4$  meV の条件下で行われている。B.Z. 内の全てのフェルミ面において、等方的なフルギャップが観測されている。また、下志万らの高分解能レーザーARPES により、 $Z$  点近傍の 3 枚のホールフェルミ面においては、超伝導ギャップが等方的フルギャップであり、かつ 3 枚のフェルミ面は軌道のキャラクターが異なるにも関わらずギャップサイズが同じであることが報告されている(図 4.4.5)[15]。また下志万らは、3 枚のホールフェルミ面において軌道の寄与に依存しない等方的なフルギャップが観測されたことから、

$\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$  における超伝導は軌道揺らぎを媒介とした超伝導機構である可能性を示唆している。

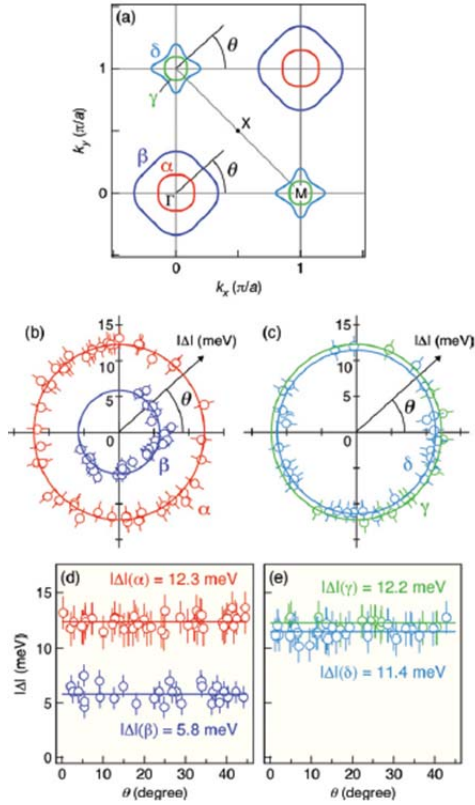


図 4.4.4 :  $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の各フェルミ面における超伝導ギャップ。

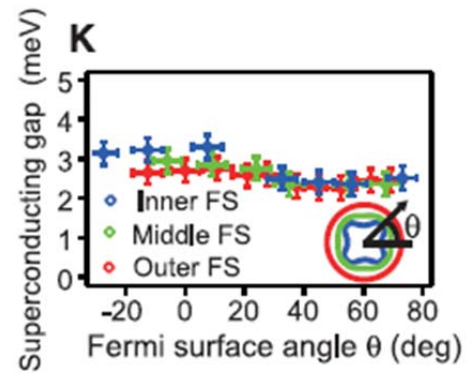


図 4.4.5 :  $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の各フェルミ面における超伝導ギャップ。



#### 4.5 ド・ハースーファン・アルフェン効果と角度分解光電子分光による有効質量の解析

図 4.5.1 はバンド計算から予想されている  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面である。このうちのいくつかのバンドについて、ド・ハースーファン・アルフェン(dHvA)効果測定が行われた[8]。表 4.5 は、実験結果から得られたフェルミ面のパラメータとバンド計算を比較したものである。 $\Gamma$  点に関しては2枚のホールフェルミ面の有効質量が得られ計算されており、バンド計算から見積もられる値より非常に大きいことがわかる。このことから dHvA 測定の結果は、鉄系超伝導体における電子相関の重要性を示唆している。

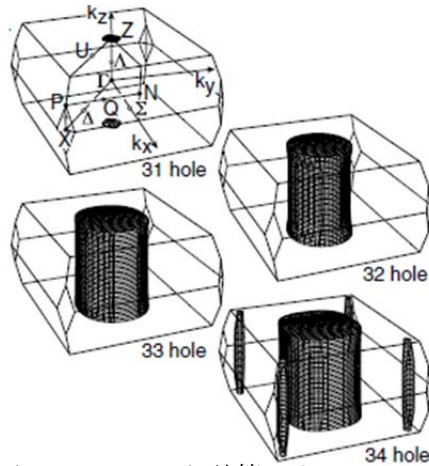


図 4.5.1 : バンド計算による  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面

表 4.5.1 : 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)

	Experiment			Calculation		
	$F$ (kT)	$m^*/m_e$	Band	$F$ (kT)	$m_{\text{band}}/m_e$	$m^*/m_{\text{band}}$
$\epsilon_i$	0.24	6.0(4)	34 ( $k_z = 2\pi/c$ )	0.03	0.3	20
$\epsilon_h$	0.36	7.2(2)	34 ( $k_z = 0$ )	0.10	0.3	24
			31 (Z)	0.29	1.5	—
$\alpha_i$	2.30	6.0(2)	32 ( $\Gamma$ )	3.42	1.4	4.3
$\alpha_h$	2.39	6.5(2)	32 (Z)	3.86	2.4	2.7
$\zeta_i$	2.89	8.5(2)	33 ( $\Gamma$ )	4.67	2.2	3.9
$\zeta_h$	4.40	18(2)	33 (Z)	4.88	2.6	6.9
			34 ( $\Gamma$ )	5.82	2.6	—
			34 (Z)	6.03	2.9	—

また、ARPES 測定によっても 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[13]。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 4.5.2 に示す。各フェルミ面の名称は、図 4.4.3 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いることが確認された。

表 4.5.2 : ARPES、dHvA 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)

FS $k_z$	area			$m^*/m_e$ ( $m^*/m_b$ )		
	ARPES	dHvA	LDA	ARPES	dHvA	LDA
$\alpha$ $\Gamma$	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)	2.9
$\zeta$ $\Gamma$	12.2	10.3	12.2	11.0 (7.9)	8.5 (6.1)	1.4
	Z	17.0	15.7	13.8	9.6 (4.0)	2.4
$\beta$ $\Gamma$	27.3		16.7	16.3 (6.3)		2.6
	Z	30.0		17.4	17.9 (6.9)	2.6
$\epsilon$ $\Gamma$	2.1	0.86	0.11	5.6 (18.7)	6.0 (20)	0.3
	Z		1.29	0.36	7.2 (24)	0.3

## 4.6 中性子散乱実験及び核磁気共鳴(NMR)実験によるスピン揺らぎの観測

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  の非弾性中性子散乱実験から、不整合な磁気揺らぎの存在が観測されている[16]。図 4.6.1 に定エネルギースキンの結果を示す。 $\delta = 0.16$  として、 $Q = (0.5 \pm \delta, 0.5 \pm \delta, L)$ 、つまり Fe 面内における  $(\pi(1 \pm 2\delta), 0)$  の位置において、不整合な磁気揺らぎが観測されている。これは、整合なピークの観測されている  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) の電子ドーパ系とは異なる結果である。ピーク位置は理論計算から予想される  $\Gamma$  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と一致している。このことは、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  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している。

また  $^{75}\text{As}$  の NMR 測定から、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ホールドーパ系においては、K ドーパの増加に伴いスピン揺らぎが弱くなっていくものの、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においてもスピン揺らぎが残ることが観測されている[17]。図 4.6.2 にスピン揺らぎの強さを示す  $\theta_{\text{CW}}$  のドーパ依存性を示す。

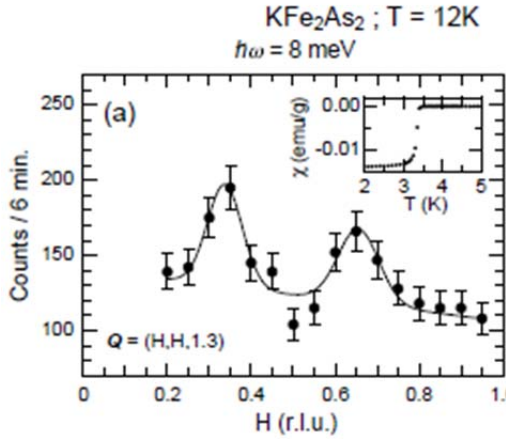


図 4.6.1 :  $T = 15 \text{ K}$ 、 $\hbar\omega = 8 \text{ meV}$  における  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のスキン結果

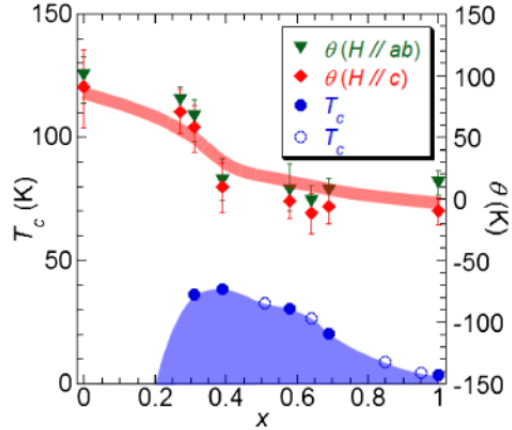


図 4.6.2 : NMR 測定による  $\theta_{\text{CW}}$  のドーパ依存性



## 4.7 汎関数繰り込み群を用いた理論計算

汎関数繰り込み群を用いた理論計算からも、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 122 系化合物のホールドーピング系について超伝導相の研究がなされている[18]。図 4.7 に、各ホールドーピングにおけるフェルミ面形状と支配的なバンド分散の計算結果を示す。(a)は軽度のホールドーピング型で、M-X バンド間の散乱が支配的となっており、スピン密度波(SDW)揺らぎが非常に強い。(b)は中度のホールドーピング型で、 $\Gamma$ -X バンド間の散乱が支配的であり、(a)に比べて SDW 揺らぎが非常に減少している。(a)(b)共にノードの無い異方的  $s_{\pm}$  波秩序パラメータが発達している。(c)は重度のホールドーピング型で電子ポケットが無い場合であり、ノードのある  $\cos(k_x)\cdot\cos(k_y)$  d 波超伝導状態となっていることが計算によって示されている。このことは、この章で紹介しているような、電子面のない重度のホールドーピング型  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  についてのノーダルギャップを示唆する実験報告とも一致している。

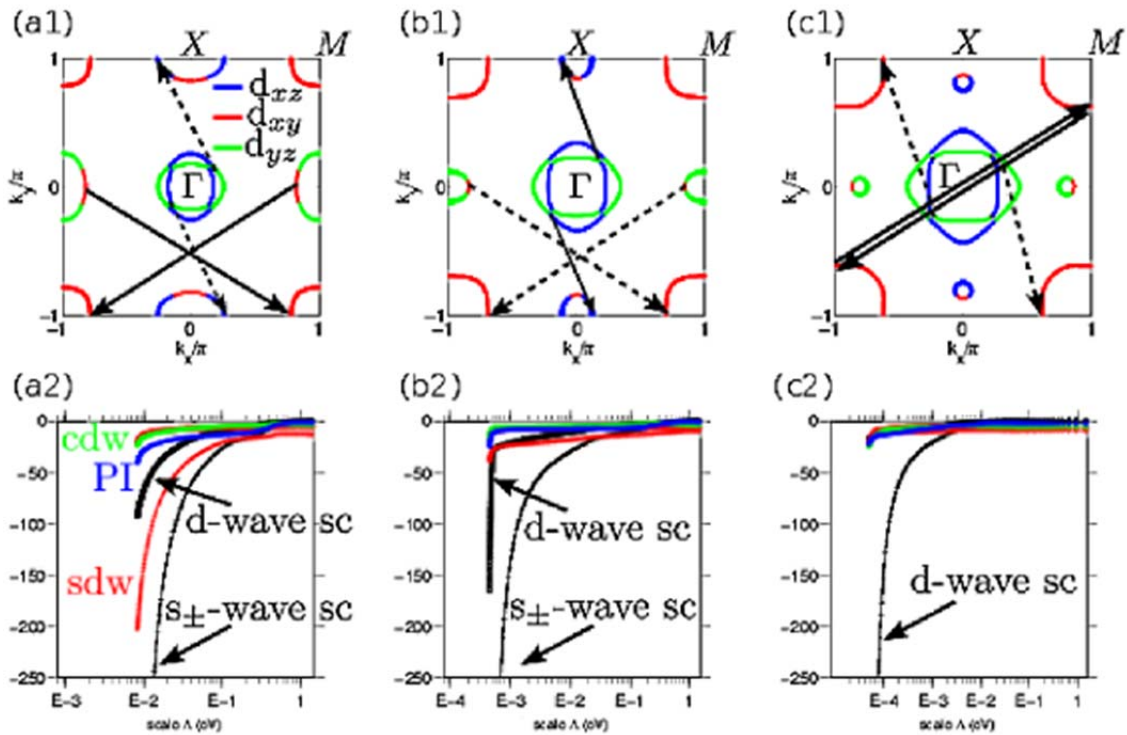


図 4.7: フェルミ面と支配的なバンド間散乱、秩序パラメータの優劣。(a1,a2)ホールドーピング軽度。(b1,b2)中度の場合。(c1,c2)重度の場合。

4.8 スピン揺らぎによる  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の非従来型超伝導

スピン揺らぎと超伝導の関係を研究するために、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  について第 1 原理バンド計算を用いて 5 軌道モデルが構築されており、RPA 計算を用いてスピン感受率と超伝導ギャップが計算されている[19]。結果、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においては、鉄系の多軌道性に由来する不整合なスピン揺らぎが発達し、それによって超伝導が発現する。計算から、s 波と d 波超伝導が競合していることがわかった。図 4.16 に s 波、d 波ペアリングの超伝導の場合にそれぞれの軌道成分を持つフェルミ面における、超伝導ギャップ異方性を示している。

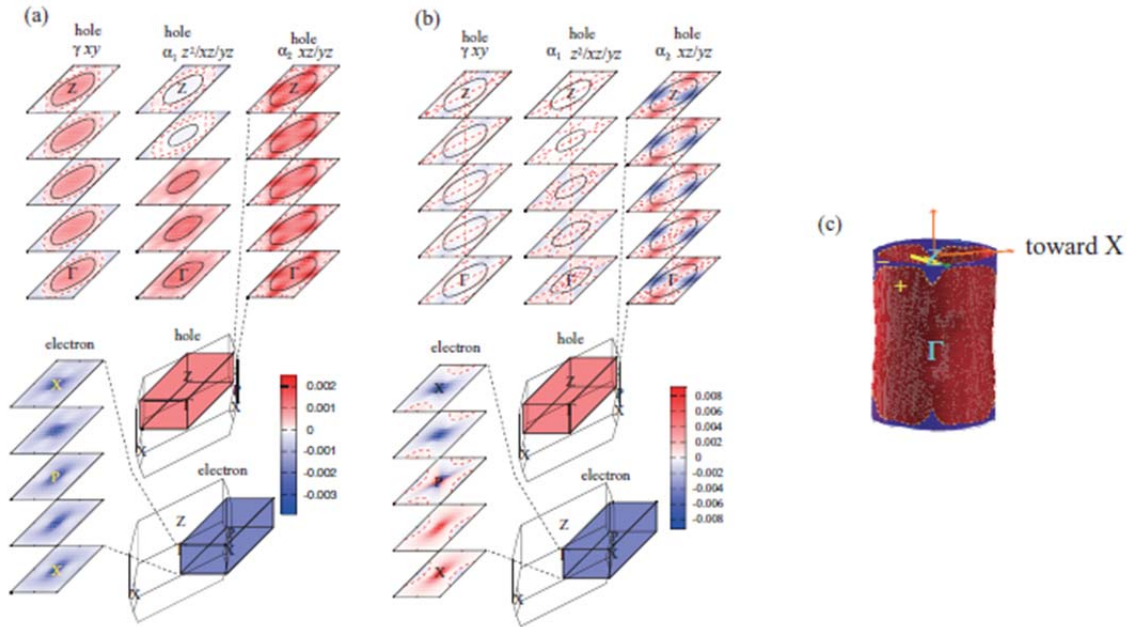


図 4.8 : 5 軌道モデルを用いて計算した、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における s 波(a)及び d 波(b)ペアリング超伝導対称性の場合の、軌道成分を考慮した各フェルミ面における超伝導ギャップ異方性。(c)s 波の  $\alpha_1$  をもつフェルミ面のノードの位置を点線で示している。

#### 4.9 KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の超伝導ギャップ対称性

フェルミ面の形状やその数によるフェルミ面内・面間相互作用を考えた現象論的な立場から、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のギャップ対称性の議論がなされている[20]。図 4.9 にその結果を示す。 $\text{B.Z.}$  中心近傍の 2 つのホールフェルミ面  $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2$  の面内相互作用  $U_{11}, U_{22}$ 、それぞれのフェルミ面間の相互作用  $U_{12}$  が  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のバンド計算のようにほぼ縮退しているような状態では、超伝導ギャップはホールポケット間で符号を変え、 $\cos 4\theta$  の角度依存性を持ち、アクシデンタル（偶然）に 1 つもしくは複数のホールポケット上にノードを持つことが示唆されている。

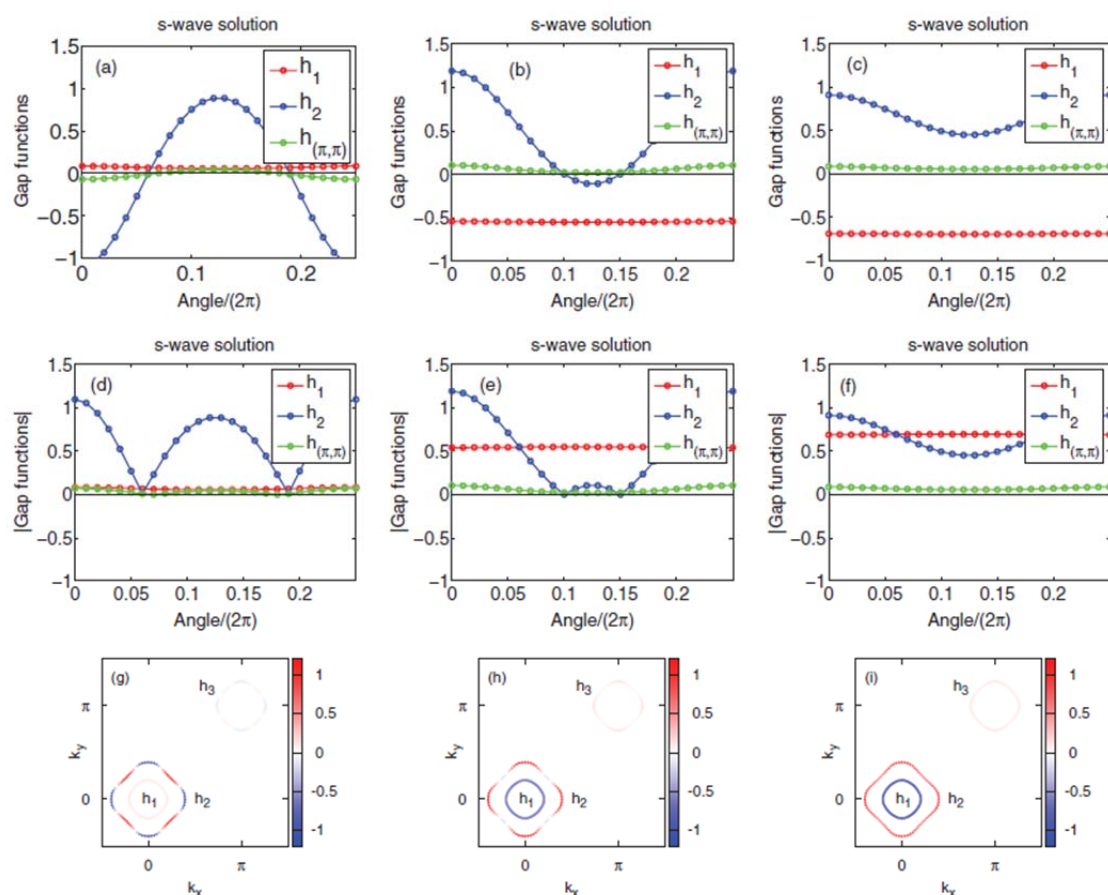


図 4.9 : (a-c)  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の面内・面間相互作用を考慮して計算された各フェルミ面の超伝導ギャップ異方性。左から順に、 $\mathbf{h}_1$  フェルミ面の面内相互作用  $U_{11}$  について、 $U_{11}$ 、 $0.97U_{11}$ 、 $0.95U_{11}$  と大きさを変えて計算した結果である。(d-f) a-c それぞれの場合に ARPES で観測される超伝導ギャップ絶対値の異方性。(g-i) それぞれの場合について超伝導ギャップ異方性をフェルミ面のカラープロットで表したもの。

## 4.10 熱伝導度

### 4.10.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の熱伝導度

熱伝導度の研究からも、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の組成に対して実験が行われている[21][22]。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の面内熱伝導度測定の結果を図 4.10.1 に示す。比較のため、s 波超伝導体である Nb[23]、マルチバンド s 波超伝導体である NbSe<sub>2</sub>[24]、d 波超伝導体のオーバードープサンプルである Tl-2201[25]についてプロットされている。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の  $\kappa_0(H)/T$  の振る舞いは d 波超伝導体 Tl-2201 とよく似ている。このことから、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の超伝導対称性が d 波的なノードを持つことを示唆している。

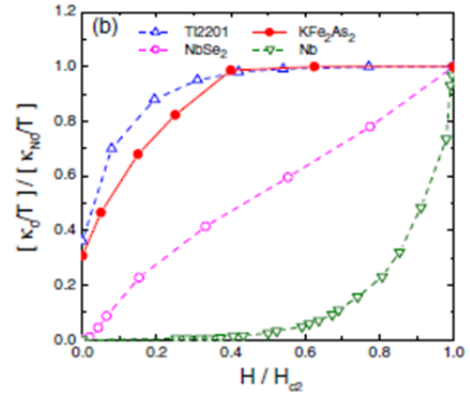


図 4.10.1 : 熱伝導度の測定結果

### 4.10.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の熱伝導度の組成依存性

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  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[26]、 $x = 0.93, 0.88$  においては熱伝導度から残留状態密度が観測されており、ノードルギャップを持つことが分かっている。 $x = 0.76$  においてはフルギャップを持つことが示唆されている。

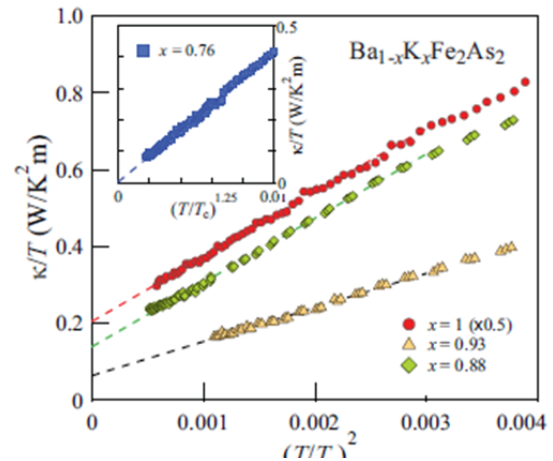


図 4.10.2 : 熱伝導度のドーピング依存性

## 4.11 ロンドン侵入長

### 4.11.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のロンドン侵入長

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  に対して、ロンドン侵入長の測定が行われている[27]。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のロンドン侵入長の測定結果を図 2.10 に示す。超伝導体に磁場をかけても、臨界値以下であれば磁場は遮蔽される（マイスナー効果）。超伝導体表面で磁場は、

$$B \propto \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

のように減衰する。これは、表面付近に超伝導電流が反磁性電流として流れる効果であるから、磁場侵入長 $\lambda$ は超伝導に参加している電子数の密度（超流動密度） $n_s$  に支配される。 $n_s$  の温度依存性は、クーパー・ペアを壊す準粒子がどのように熱的に励起されるかで決まる。このことを反映してギャップが完全に開いている 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。

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  のロンドン侵入長の測定結果は、 $0.1 \leq \frac{T}{T_c} \leq 0.25$  において、#1,#2 共に、温度に対して線形の振る舞いが観測されている。このような線形の温度依存性は、フルギャップの超伝導状態とははっきりと異なり、またラインノードを持つギャップの超伝導状態とはよく一致する。

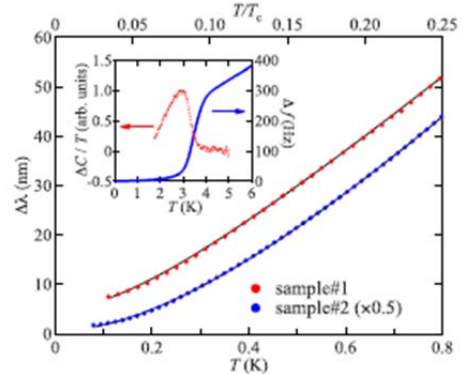


図 4.11.1：低温における侵入長の変化

### 4.11.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のロンドン侵入長の組成依存性

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  について、 $x = 0.93$  ( $T_c = 7.3\text{K}$ ),  $0.88$  ( $T_c = 11\text{K}$ ),  $0.76$  ( $T_c = 22\text{K}$ ) の磁場侵入長測定が行われており[26]、 $x = 0.93, 0.88$  においては線形の振る舞いからノードルギャップを持つことが分かっている。 $x = 0.76$  においてはフルギャップを持つことが示唆されている。

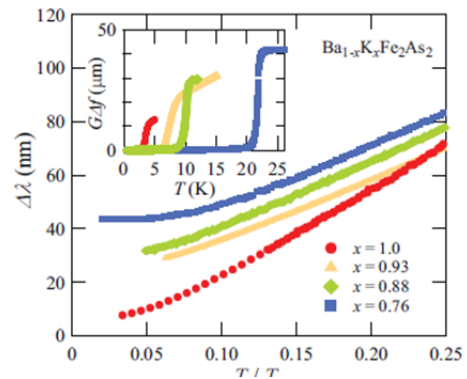


図 4.11.2：磁場侵入長のドーピング依存性



## 4.12 熱伝導度及び磁場侵入長によって示唆されるギャップ関数の符号反転

4.7, 4.8 に紹介した熱伝導度、磁場侵入長のドーピング依存性から  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の B.Z. 中心近傍ホールフェルミ面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[26]。図 4.12(a) 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  $\frac{d\lambda(T)}{d(T/T_c)}$  のドーピング依存性を示す。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  $\frac{1}{\Delta} \left. \frac{d|\tilde{\Delta}(\phi)|}{d\phi} \right|_{\text{node}}$  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いる。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。この結果の解釈は、電子面の存在しない  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  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されている。

よって、熱伝導度及び磁場侵入長のドーピング依存性からは、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  はホール面間での符号反転の存在する  $S_{\pm}$  波超伝導であることが示唆されている。

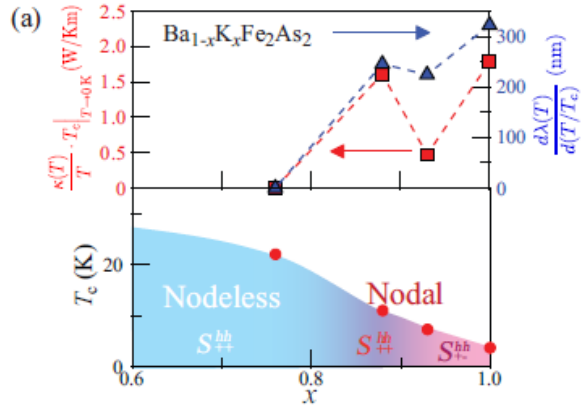


図 4.12 :  $\frac{\kappa(T)}{T} \cdot T_c|_{T \rightarrow 0\text{K}}$  及び  $\frac{d\lambda(T)}{d(T/T_c)}$  のドーピング依存性と、各組成で示唆される超伝導状態

### 4.13 核四重極共鳴(NQR)、比熱測定

深澤らによって、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の  $^{75}\text{As}$  NQR 測定及び比熱測定が行われている[28]。図 4.13.1 に  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における  $1/T_1$  の温度依存性を示す。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、フルギャップを持ち  $T^3 \sim T^5$  に比例する振る舞いが見られる最適ドープとは異なる。この  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の  $T^{1.4}$  という振る舞いを理解するため、深澤らは  $\text{BaK122}$  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、 $1/T_1$  の解析を行っている。超伝導状態の  $1/T_1$  は超伝導状態密度  $N_S^i$  を用いて

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

と表すことができる。ラインノードや  $S$  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を行っている。このフィッティングによって見積もられた  $2\Delta_i/T_c$  を、表 4.13 に示す。また、ここで得られた値を用いて比熱測定の結果を解析している。

図 4.13.2 に、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の比熱測定の結果を示す。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。 $S$  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、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  は  $S++$  波でも  $S$  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。

表 4.13 パラメータ

Type of gap	$2\Delta_1(0)/T_c$	$2\Delta_2(0)/T_c$	$n_1$	$\delta_1/\Delta_1$
Line node	4.8	0.60	0.45	—
Fully gapped $s_{\pm}$	4.8	0.44	0.48	0.1

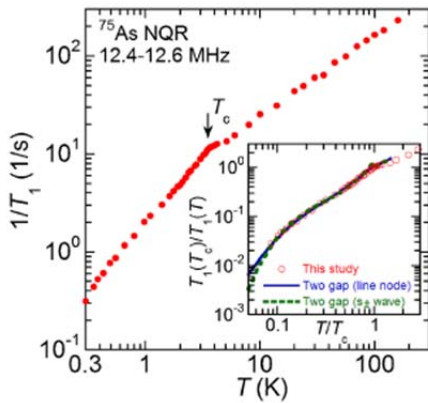


図 4.13.1 : 低温における侵入長の変化

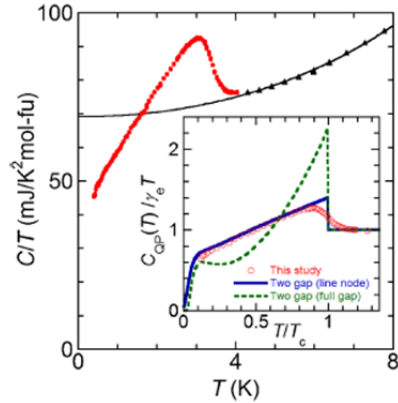


図 4.13.2:  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の比熱実験結果

#### 4.14 面内抵抗

面内抵抗の測定も行われている。残留抵抗比  $RRR(= \rho(300\text{K})/\rho_0) = 1280$  の良質な結晶について、直流比抵抗  $\rho(T)$  の測定が行われている[20] [26]。低温において、 $\rho(T)$  はフェルミ液体的な振る舞いとして  $\rho_0 + AT^2$ 、に従う。ここで、 $A = 0.030(7) \mu\Omega \text{ cm}/\text{K}^2$ 、残留抵抗  $\rho_0$  は既知の事柄から推測される。得られた関係は、Kadowaki-Woods の関係[29]に従い、強電子相関を示している。図 4.14 に Kadowaki-Woods プロットを示す。丸でプロットされているのは s 波超伝導体で、四角でプロットされているのはギャップにノードを持つ非従来型の超伝導体である。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  はエネルギーギャップにノードを持つ heavy-fermion 超伝導体の端に位置しており、非従来型の超伝導機構を持つと考えられる。

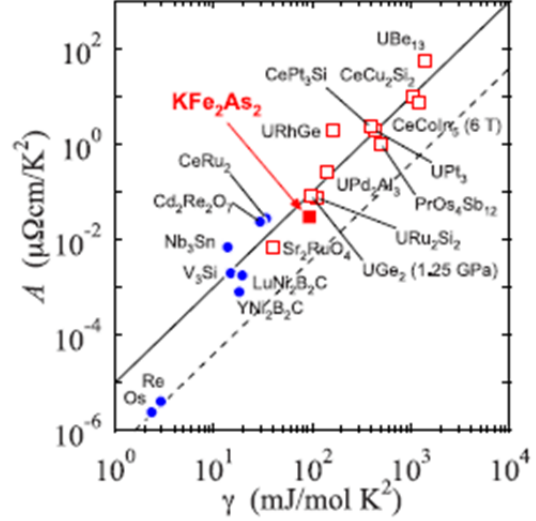


図 4.14 : Kadowaki-Woods プロット

#### 4.15 中性子小角散乱

図 4.15 に中性子小角散乱測定の実験結果を示す[30]。渦糸格子の観測から、他の鉄系超伝導体とは異なり、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  は非常に弱い渦糸ピンニングがあることがわかった。 $c$  軸まわりに超伝導特性の小さな異方性を示唆する結果が得られており、これは、ギャップのノードが  $c$  軸に平行で d 波的または異方的 s 波ペアリングではない事を示唆している。また温度依存性から、異なるフェルミ面で異なるフルギャップを持つか、 $c$  軸に垂直なラインノードを持つことを示唆する結果が得られている。

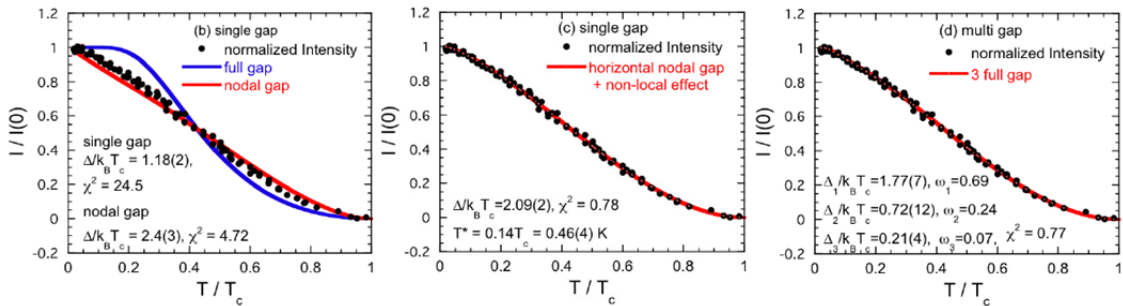


図 4.15 : 散乱強度の温度依存性とフィッティングの結果



#### 4.16 角度依存磁気抵抗振動測定

層状物質のフェルミ面を観測する ARPES 以外の方法に、角度依存磁気抵抗振動(Angular Magnetoresistance Oscillations: AMROs)測定という方法がある[31]。AMROs 測定より、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面の形状は擬 2 次元的であると考えられる[32]。図 4.16 に  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の磁気抵抗の角度依存性を示す。(a)は測定に用いた試料の抵抗値であり、(b)は $\theta$ と $\phi$ の定義である。(c)の $\theta=\pm 50^\circ$ 付近の小さなピークは、準粒子の運動に対する 2 次元的なフェルミ面の幾何学的な効果から生じる ARMOs である。 $\theta=\pm 90^\circ$ 付近の大きなピークは、2 次元的なフェルミ面の側面の非常に近接した軌道の存在によるものであり、コヒーレントな層間電子輸送を示唆している。

図 4.17(a)は、 $\tan\theta$ に対する磁気抵抗とその 2 回微分値である。 $B_1, B_2, B_3$  は同じ円筒状の擬 2 次元的なフェルミ面によるものと考えられ、 $A_1, A_2$  はもう 1 つのフェルミ面によるものと考えられる。図 4.17(b)は、(a)の $\Delta_A$  および  $\Delta_B$  から得られたフェルミ波数を極座標にプロットしたものである。丸みを帯びた四角状のフェルミ面が確認された。得られたフェルミ面の形状から、フェルミ面に寄与している軌道は  $xz$  軌道と  $yz$  軌道だとしている。

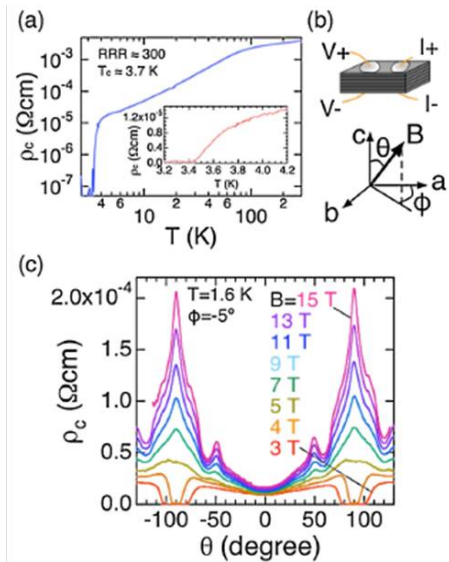


図 4.16 : (a)  $c$  軸方向の抵抗の温度依存性。(b)  $\theta$  と  $\phi$  方向の定義。(c) 磁気抵抗の  $\theta$  依存性

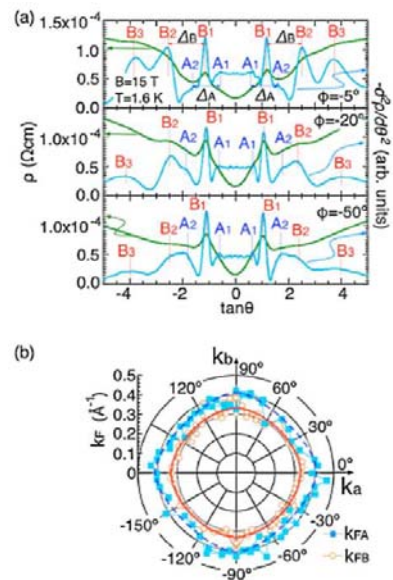


図 4.17 : (a)  $\tan\theta$  に対する磁気抵抗とその 2 回微分値。(b) 波数空間におけるフェルミ面の極座標表示

## 第 4 章 参考文献

- [1] Y. Kamihara, *et al.*, J. Am. Chem.Soc. 130 (2008) 3296.
- [2] K. Ishida, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 062001.
- [3] M. Rotter, *et al.*, Angew. Chem., Int.Ed. 47 (2008) 7949.
- [4] H. Chen, *et al.*, Europhys. Lett. 85 (2009)17006.
- [5] K. Sasmal, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 107007.
- [6] D. J. Singh *et al.*, Phys. Rev. B 79 (2009) 174520.
- [7] T. Sato, *et al.*, Phys. Rev.Lett. 103 (2009) 047002.
- [8] T.Yoshida, *et al.*, cond-mat.str-el, arXiv:1007.2698.
- [9] T. Terashima, *et al.*, J. Phys.Soc. Jpn. 79 (2010) 053702.
- [10] K. Kihou, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 124713.
- [11] M. Rotter, *et al.*, Phys. Rev.Lett. 101 (2008) 107006.
- [12] K.Nakayama, *et al.*, Europhys. Lett. 85 (2009) 67002.
- [13] T.Yoshida, *et al.*, cond-mat.str-el, arXiv:1205.6911.
- [14] K.Nakayama, *et al.*, Europhys. Lett. 85 (2009) 67002.
- [15] T.Shimajima *et al.*, Science, **332**, (2011)564
- [16] C.H.Lee, *et al.*, Phys. Rev. Lett 106, (2011) 067003.
- [17] M.Hirano, *et al.*, J. Phys.Soc. Jpn. 81 (2012) 054704.
- [18] R.T.Homale, *et al.*, Phys. Rev. Lett 107, (2011) 117001.
- [19] K.Suzuki, *et al.*, Phys. Rev. B 84, (2011) 144514.
- [20] S.Maiti, *et al.*, Phys. Rev. B 85, (2012) 014511.
- [21] J.K.Dong, *et al.*, Phys. Rev.Lett. 104 (2010) 087005.
- [22] J.-P.Reid, *et al.*, Phys. Rev.Lett. 109 (2012) 087001.
- [23] J. Lowell, *et al.*, Low Temp. Phys. 3, (1970) 65.
- [24] E. Boaknin, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 90, (2003) 117003.
- [25] C. Proust, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 89, (2002) 147003.
- [26] D.Watanabe, *et al.*, cond-mat., arXiv:1307.6911.
- [27] K.Hashimoto, *et al.*, Phys. Rev. B 82, (2010) 014526.
- [28] H. Fukazawa, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 083712.
- [29] K.Kadowaki, *et al.*, Solid State Commun. 58, (1986)507.
- [30] H.Kawano-Furukawa, *et al.*, cond-mat.supr-con, arXiv:1005.4468v2
- [31] K.Yamaji, *et al.*, J. Phys.Soc. Jpn. 58, (1989)1520.
- [32] M.Kimata, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 105,(2010)246403.

## 第 5 章 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のレーザーARPES

### 5.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のレーザーARPES

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  の測定結果と考察について述べる。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の単結晶試料は産業技術総合研究所(AIST)の永崎洋氏ら及び千葉大学の小堀らによって作製された試料である。なお、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の実験結果については、K.Okazaki, *et al.*, Science. 337 (2012) 1314 に掲載されている。

#### 5.1.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のフェルミ面

図 5.1.1(A)-(C)に  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面(FS)の偏光依存性を示す。測定は、レーザー光源( $h\nu = 6.994$  eV)を用い、測定温度 2 K、エネルギー分解能 3 meV、サンプルホルダの傾斜角度約  $20^\circ$  の条件で測定を行った。横軸は Detector Angle(degree)、縦軸は Detector Angle と垂直方向のサンプル回転角度(degree)である。図にプロットされている点は、それぞれのサンプル回転角度において、偏光依存性から inner、middle、outer 各バンドのピーク位置を求め、その位置をプロットしたものである。ピーク位置の決定方法については次節にて詳しく説明する。図 5.1.1(D)-(F)は、図 5.1.1(A)-(C)の軸を運動量に変換し、結晶の対称性を考慮して 4 回対称化したものである。

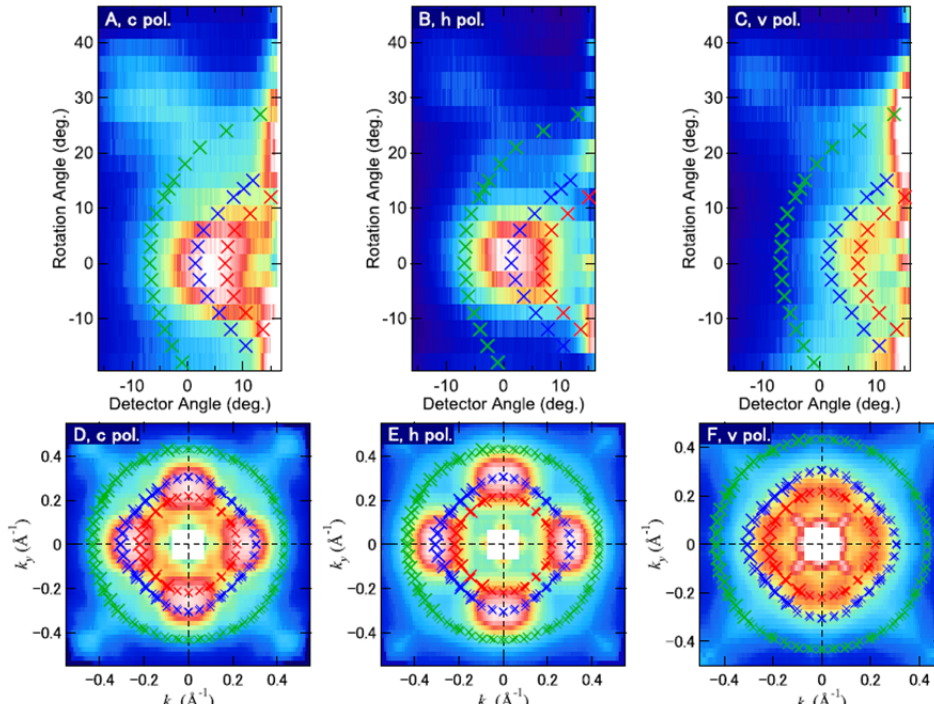


図 5.1.1  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面 (A)-(C)それぞれ円偏光(c pol.)、水平偏光(h pol.)、垂直偏光(v pol.)で測定したフェルミ面。横軸はアナライザーの取込み角度、縦軸は横軸とは垂直な試料の回転角度方向。(D)-(F)各偏光のフェルミ面の軸を運動量に変換し、4 回対称化したフェルミ面。

測定の結果、吉田らによる放射光 ARPES 実験[1]で報告されていた 3 枚のホールフェルミ面が観測された。フェルミ面形状の比較から我々が観測したフェルミ面の  $k_z$  位置について考える。吉田らの放射光 ARPES では、3 枚のホールフェルミ面の形状に  $k_z$  依存性があることが報告されている。我々が励起エネルギー 7eV で観測したフェルミ面の形状は、吉田らが Z 点で観測したフェルミ面形状に似ていることから、7Z 点近傍を観測していると考えられる。

## 5.1.2 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のバンド分散の偏光依存性による、波数位置と軌道の寄与の特定

### 5.1.2.1 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のバンド分散の偏光依存性と波数位置の特定

図 5.1.2 に、測定温度 2K における  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の ARPES 測定による  $E$ - $k$  分散及びフェルミレベル近傍の光電子強度の角度分布(Momentum Distribution Curve : MDC)を示す。図中の MDC は、フェルミレベル  $\pm 5$  meV を積分した光電子強度分布を示す。(B),(C)はそれぞれ、(A)のフェルミ面における  $-k_x$  方向を  $0^\circ$  としたフェルミ面角度  $\varphi$  が  $0^\circ$  と  $45^\circ$  方向の  $E$ - $k$  分散及び MDC である。フェルミ面角とは、波数空間におけるフェルミ面の波数位置を極座標表示した場

合の偏角である。レーザー光源( $h\nu = 6.994 \text{ eV}$ )を用い、測定温度  $2 \text{ K}$ 、エネルギー分解能  $3 \text{ meV}$ 、試料の傾斜角度約  $20^\circ$  の条件で測定を行った。同様に、図 5.1.2 に測定温度  $10 \text{ K}$  において測定したものを示す。

それぞれの測定は円(Circular)偏光、鏡映面に平行(hirozontal : h)な偏光、鏡映面に垂直(vertical : v)な偏光で行った。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の各バンドの軌道の寄与が異なる事と、レーザーの偏光による軌道選択性によって、 $\Gamma$  点近傍の 3 枚のホール面の観測に偏光依存性が現われる。v 偏光の  $E$ -k 分散からは、内側(inner)と中央(middle)の 2 本のバンドが、h 偏光の  $E$ -k 分散からは中央と外側(outer)の 2 本のバンドが、円偏光の  $E$ -k 分散からはそれら 3 本全てが観測できる。

図中の実線は、inner(赤)、middle (青)、outer (緑) の 3 枚のホールフェルミ面による 3 つのピークがあるとして Lorentz 関数でフィッティングした結果である(黒)。これらの結果から、バンド計算から予想されている 3 本のバンドを分離観測できたことが分かる。

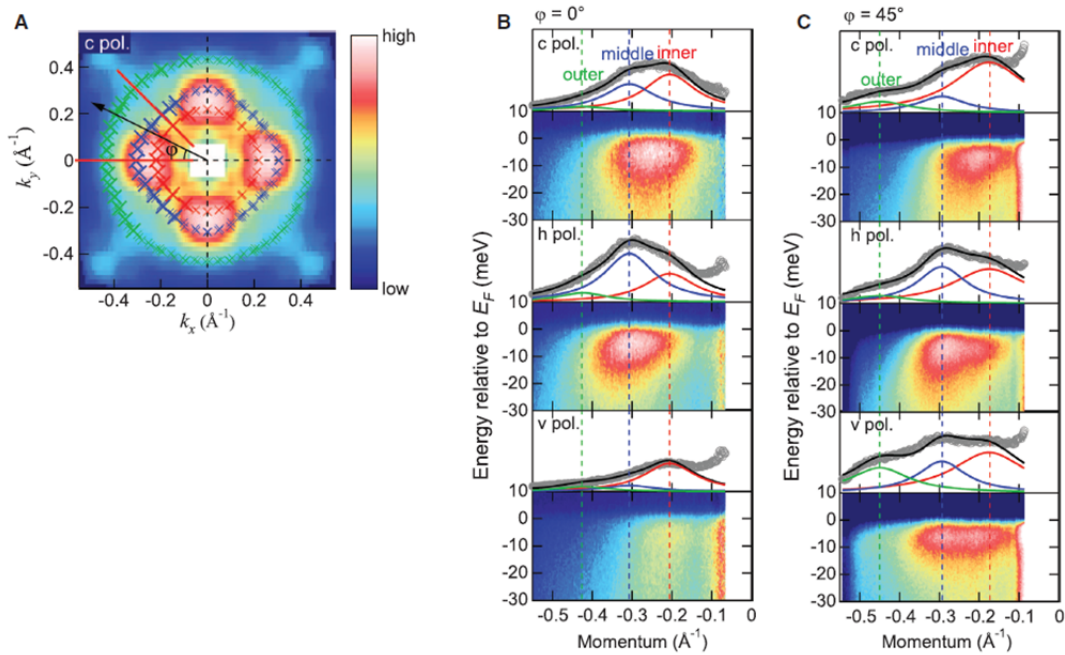


図 5.1.2 (A)  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面とフェルミ面角度  $\phi$  の定義。(B)(C)測定温度  $2 \text{ K}$  における  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の  $E$ -k 分散及びフェルミレベル近傍の MDC。MDC は、フェルミレベル  $\pm 5 \text{ meV}$  の光電子強度を積分しており、それぞれ、 $\phi=0^\circ$  と  $45^\circ$  方向の  $E$ -k 分散及び MDC である。横軸は運動量 (Momentum) ( $\text{\AA}^{-1}$ )、縦軸は、 $E$ -k 分散では電子のフェルミレベルからのエネルギー (eV) であり、MDC では光電子強度である。レーザー光源( $h\nu = 6.994 \text{ eV}$ )を用い、エネルギー分解能  $3 \text{ meV}$ 、試料の傾斜角度約  $20^\circ$  の条件である。それぞれ円偏光、水平偏光、垂直偏光での測定結果であり、偏光によって各フェルミ面の強度分布が異なる。実線は、3 つのピークがあるとして Lorentz 関数でフィッティングした結果である、赤、青、緑の実線は、それぞれ inner, middle, outer のピークのフィッティング結果である。



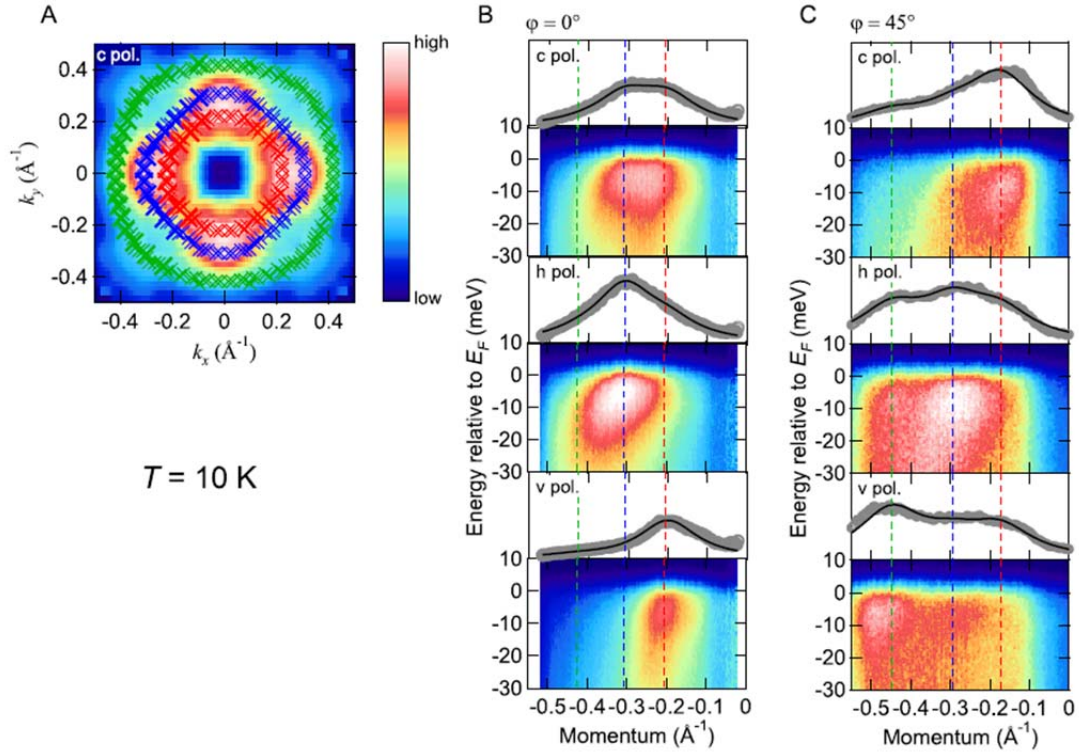


図 5.1.3 (A)  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面。(B)(C)測定温度 10K における  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の  $E$ - $k$  分散及びフェルミレベル近傍の MDC。条件は図 5.1.2 と同様である。

### 5.1.2.2 各バンドに着よする軌道の決定

レーザーの偏光による軌道の選択則と試料の実験配置から、観測した 3 枚のホールフェルミ面に寄与する軌道を特定する。図 5.1.4 に実験配置を示す。入射光子の方向、試料の方位角度、アナライザースリット方向を示している。(A) の Case1 の場合 (チルト  $20^\circ$ 、方位角度  $0^\circ$ ) と、(B) の Case2 の場合 (チルト  $20^\circ$ 、方位角度  $45^\circ$ ) の 2 種類の実験配置で測定を行った。この配置において、アナライザースリット方向に放出される電子は、試料の鏡映面に対して偶パリティを持つ。Case1 の場合、 $x^2-y^2$ ,  $z^2$ , そして  $xy$  軌道が偶パリティを持ち、 $xy$  と  $yx$  軌道が奇パリティを持つことになる。horizontal (h) と vertical (v) 偏光の定義は図中にある通りである。試料傾斜が  $20^\circ$  の条件では、h 偏光では偶パリティの電子のみが検知される一方で、v 偏光では偶と奇の両方のパリティの電子が検知される。

$|\phi_i^k\rangle, |\phi_f^k\rangle$  をそれぞれ始状態と終状態、 $A$  をベクトルポテンシャル、 $p$  を運動量演算子とすると、選択則は光電子放出のマトリクスエレメント[11]によって

$$\langle \phi_f^k | A \cdot p | \phi_i^k \rangle = \langle + | + | + \rangle \text{ or } \langle + | - | - \rangle$$

と記述される。ゆえに、 $xy$  と  $yz$  軌道は  $v$  偏光でのみ観測することが可能であり、 $x^2-y^2$ ,  $z^2$  そして  $zx$  はどちらの偏光でも観測することができる。Case2 の場合、

$$xy = \left( \frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}} \right) \left( -\frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}} \right) = -\frac{1}{2}(x'^2 - y'^2)$$

そして、

$$xz - yz = \sqrt{2}x'z'$$

が偶パリティであり、

$$x^2 - y^2 = \left( \frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}} \right)^2 - \left( -\frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}} \right)^2 = 2\sqrt{2}x'y'$$

そして

$$xz + yz = \sqrt{2}y'z'$$

が奇パリティとなる。よって、 $x^2 - y^2$  と  $xz + yz$  が  $v$  偏光のみで観測され、 $xy, z^2, xz - yz$  軌道が両方の偏光で観測可能となる。

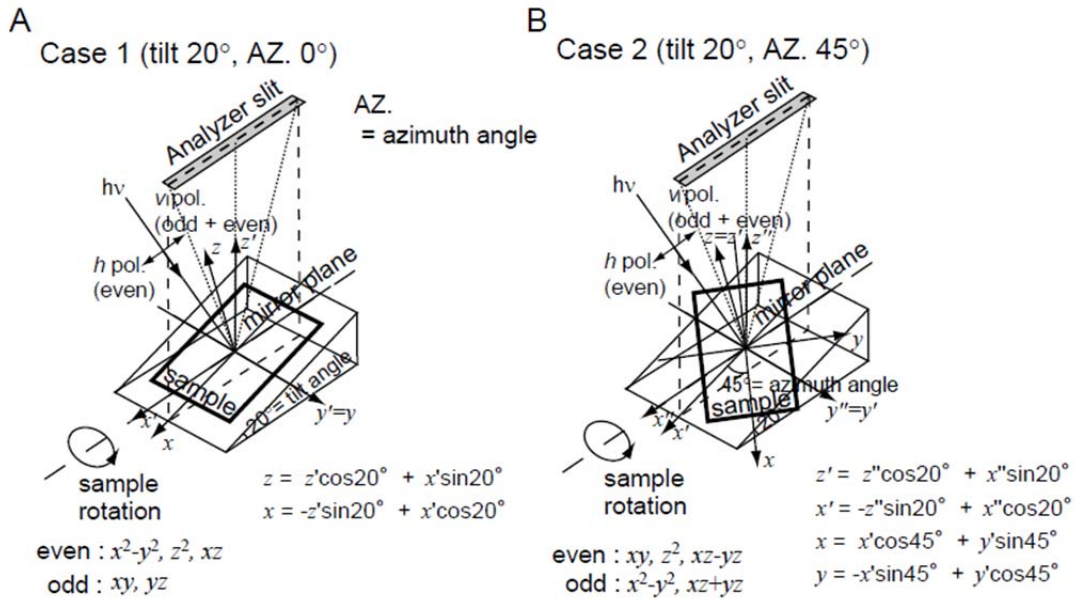


図 5.1.4 鏡映面に対する、各軌道のパリティ

A, 試料傾斜角度 20°、方位角度 0° の場合。B, 試料傾斜角度 20°、方位角度 45°。

図 5.1.5、に KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の対称性を考慮したバンド分散の計算結果を示す。これらの結果は、格子パラメータの実験値[12,13]を使った Wien2K code[14]を用いて得られた。色はそれぞれの軌道の寄与の大きさを示している。図 5.1.6 に Wannier fit から得られ得られた軌道ごとに分離したフェルミ面のイメージを示す。図にあるように、DFT 計算から、middle フェルミ面において  $x^2 - y^2$  が支

配的であり、outer フェルミ面では $xz/yz(\text{odd})$ 、そして inner フェルミ面では $xz/yz(\text{even}) + z^2$ が支配的である。

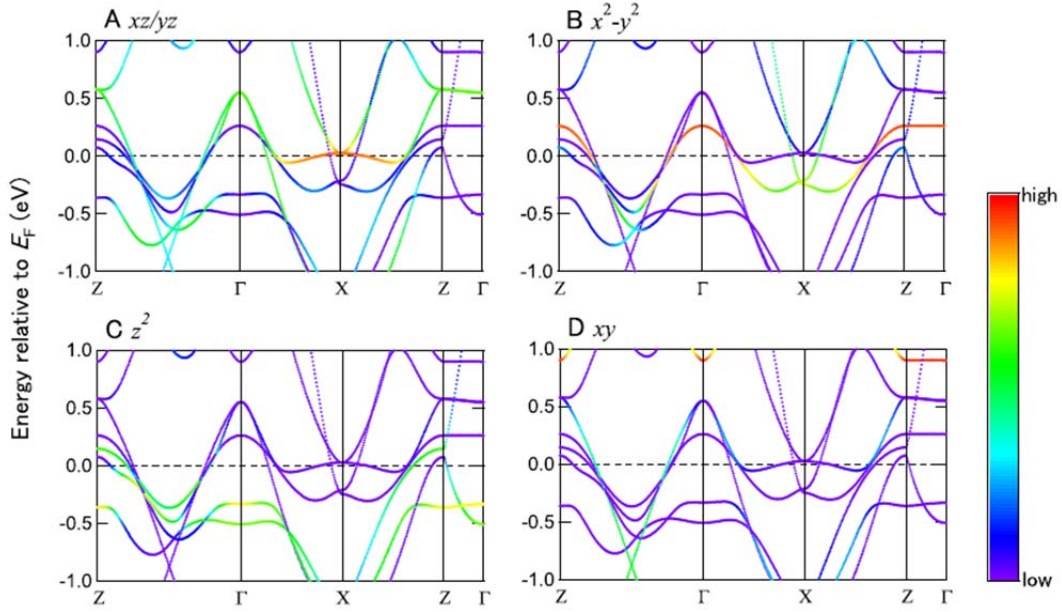


図 5.1.5 バンド分散への各軌道の寄与。それぞれ、A,  $xz/yz$ , B,  $x^2-y^2$ , C,  $z^2$ , D,  $xy$  の軌道の寄与。赤色の部分は軌道の寄与が大きく、紫の部分は小さい。

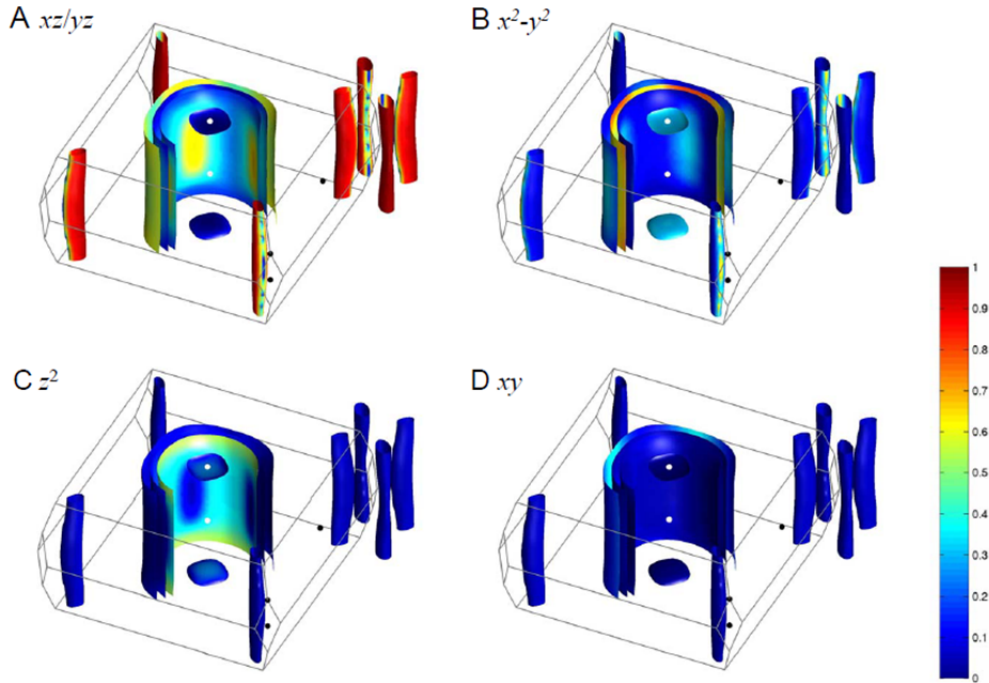


図 5.1.6 軌道で分離したフェルミ面のイメージ。それぞれ、A,  $xz/yz$ , B,  $x^2-y^2$ , C,  $z^2$ , D,  $xy$  の軌道の寄与。赤色の部分は軌道の寄与が大きく、青の部分は小さい。

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  の結晶場を考慮すると、図 5.1.5 より、 $x^2 - y^2$  と  $xz/yz$  軌道が支配



的であり、 $xy$  と  $z^2$  軌道の寄与は、少なくとも  $\Gamma$  点近傍では小さい。一方で、図 5.1.5、5.1.6 に見られるように、 $Z$  点近傍では  $xz/yz$  軌道の偶成分の混成により、 $z^2$  軌道の寄与は大きい。それゆえ、我々は各軌道成分を以下のように決定した。: Case1 の偶パリティと Case2 の奇パリティを持つのは、 $x^2 - y^2$  に由来するバンドである。両方の Case の偶パリティを持つのは  $xz/yz + z^2$  の偶成分の混成バンドである。そして、両方の Case の奇パリティを持つのは、 $xz/yz$  バンドの奇成分である。これらの結果を表 5.1 に示す。

表 5.1 Case1 と 2 におけるそれぞれのバンドのパリティ

	$x^2 - y^2$	$xz/yz(\text{even}) + z^2$	$xz/yz(\text{odd})$
case 1	even	even	odd
case 2	odd	even	odd

図 5.1.2、5.1.3 の(B),(C)において、Case1( $\phi=0^\circ$ ) の middle フェルミ面と Case2( $\phi=45^\circ$ ) の outer フェルミ面における、 $h$  と  $v$  偏光での測定結果に明確差異が見られる。outer フェルミ面の光電子強度が Case2 の  $v$  偏光で強くなっていることから、outer フェルミ面は Case2 の奇パリティを持っていることがわかる。一方、このフェルミ面の光電子強度が Case1 ではどの偏光でもほぼ同じであることから、Case1 では偶パリティを持つはずである。よって outer フェルミ面において支配的なのは、 $x^2 - y^2$  の寄与である。Middle フェルミ面の光電子強度は、Case1 の  $h$  偏光で強くなっていることから、case1 において middle フェルミ面は偶パリティを持つ。また、Case2 ではどの偏光でも同様に観測されている。よって、middle フェルミ面に寄与する軌道は  $xz/yz(\text{even}) + z^2$  である。そして、Case1,2 のどの偏光でも同程度の光電子強度で観測されている inner フェルミ面に寄与するのは  $xz/yz(\text{odd})$  である。実験から決定した軌道と DFT 計算から得られた結果との対応は表 5.2 のようになる。

表 5.2 実験と計算によるフェルミ面の対応

	$xz/yz(\text{odd})$	$xz/yz(\text{even}) + z^2$	$x^2 - y^2$
exp.	inner	middle	outer
calc.	outer	inner	middle

### 5.1.3 KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の超伝導ギャップの異方性

#### 5.1.3.1 超伝導ギャップスペクトル

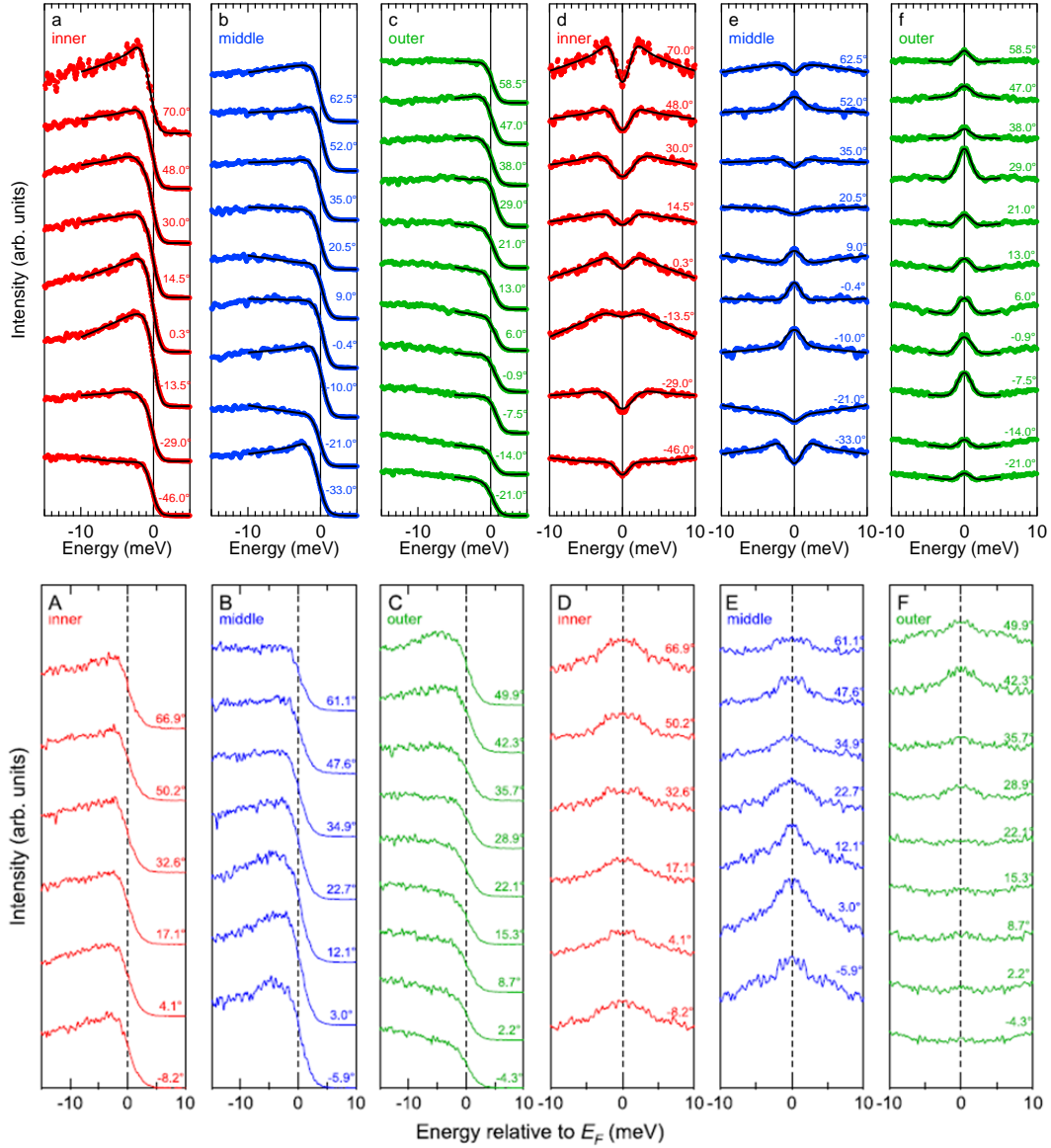
MDC の偏光依存性から決定した波数位置にて、超伝導ギャップの測定を行った。図 5.1.7(a),(b),(c),(A),(B),(C)に各ホールフェルミ面の波数位置  $k_F$  における EDC を示す。それぞれ  $T_c$  上下 (2 K, 10 K) での EDC であり、角度は波数空間におけるフェルミ面角  $\phi$  を示す。また、図 5.1.7(d),(e),(f),(D),(E),(F) は (a),(b),(c),(A),(B),(C)のそれぞれについて、フェルミ分布関数(FD 関数)を考慮して対称化したものである。スペクトルの強度は状態密度を反映しており、横軸の Energy 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。スペクトル関数を考えたときに、ギャップが開いてないとき、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と、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 BaK122 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 価のところでは劈開すると、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。我々のレーザー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、数百  $\mu\text{eV}$  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のかもしれない。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ムラが問題となる。この問題を解決するため、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、光電子のカウント、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。今回議論しているのは、数百  $\mu\text{eV}$  の超伝導ギャップ

サイズのため、この問題が顕著に効いてくる可能性がある。

図 5.1.7(d)に示された inner FS の対称化した EDC スペクトルにおいては、全てのスペクトルの  $E_F$  近傍において超伝導ギャップが観測され、フルギャップであることがわかる。また、ギャップの開き方に角度依存性があることから、超伝導ギャップサイズの異方性もみてとれる。図 5.1.7(e)に示された middle FS の対称化スペクトルにおいては、角度によってピーク構造とギャップ構造の両方が観測されており、inner FS に比べてさらに異方性が強い様子と、 $\varphi = 0^\circ$  近傍においてギャップが閉じているように見える。図 5.1.7(f)に示された outer FS においては、全ての角度のスペクトルでピーク構造が観測されており、ギャップサイズが非常に小さい（最大でも  $200 \mu\text{eV}$  程度）か、ゼロであることがわかる。これらの結果から、K122 の超伝導ギャップサイズには明らかなフェルミ面依存性があることがわかる。これは、最適ドープとは対称的な結果である。

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フィッティングも行い、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 (Dynes とスペクトル関数のフィッティングの比較と Dynes を選んだ理由は 5.4 参照)。全ての EDC のフィッティング結果は、図 5.1.7 の各図に実線で示されている。


 図 5.1.7  $k_F$ における EDC と対称化した EDC

(a~c)は測定温度  $2\text{K} (< T_c = 3.4\text{K})$ での、 $k_F$ における EDC。横軸はフェルミレベルからのエネルギー、縦軸は光電子の強度である。それぞれ、(a)inner, (b)middle, (c)outer のフェルミ面の EDC である。(d~f)それぞれ(a)~(c)を対称化した EDC である。対称化によって、FD 関数の温度依存性の効果を除外できるため、対称化した EDC は  $E_F$  におけるスペクトル関数をほぼそのまま反映している。(A~F)は測定温度  $10\text{K} (> T_c = 3.4\text{K})$  における(a)~(f)と同様の EDC である。

### 5.1.3.2 ノード位置の特定

middle FS の  $\phi = 0^\circ$  近傍において、本当にギャップが閉じているかどうかを確認するために、この領域において、測定精度を上げてより詳細な測定を行った。図 5.1.8 の(A)と(B)に EDC 及び対称化した EDC を示す。それぞれ、 $\phi = 8.9^\circ$  ,  $4.0^\circ$  ,  $-0.5^\circ$  で測定したものであり、実線は Dynes フィッティングの結果を示

す。 $\phi = 8.9^\circ$  と  $-0.5^\circ$  のスペクトルでは小さいが有限のギャップがされているのに対し、 $\phi = 4.0^\circ$  ではギャップが閉じている。さらに、スペクトルの温度依存性測定を行った。ノード近傍である  $\phi = 4.0^\circ$  と、ギャップが大きく開いている  $\phi = 22.7^\circ$  における、 $T_c$  上下での EDC スペクトルをそれぞれ(C)と(D)に示す。ノード近傍のスペクトルでは超伝導ギャップが開くことによるリーディングエッジのシフトが見られないが、 $\phi = 22.7^\circ$  の EDC では有限のシフトが観測された。このことから、ノードが  $\phi = 5.0^\circ$  周辺にあることがわかる。

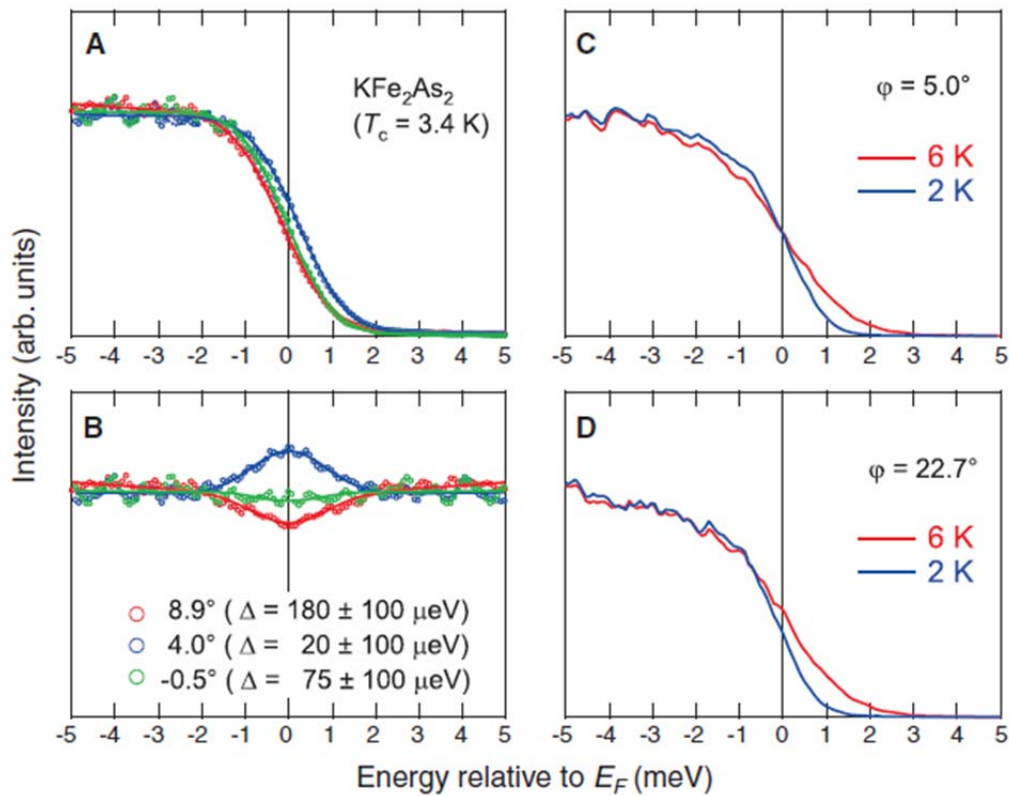


図 5.1.8 middle FS の  $k_F$  における(A)EDC と(B)対称化した EDC。それぞれ、赤、青、緑のプロットは  $\phi = 8.9^\circ$  ,  $4.0^\circ$  ,  $-0.5^\circ$  を示す。実線は Dynes 関数によるフィッティングであり、見積もられた超伝導ギャップサイズは(B)に記されている。(C)と(D)はそれぞれノード近傍( $\phi = 5.0^\circ$  )とそうではないところ( $\phi = 22.7^\circ$  )での EDC の  $T_c$  上下の温度依存性である。

### 5.1.3.3 超伝導ギャップの異方性

図 5.1.9(A)に、各フェルミ面の超伝導ギャップ異方性を示す。●は図 5.1.7 の測定した EDC から見積もったも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プロットしたもの

である。各フェルミ面の  $\phi = 0^\circ$  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  $\mu\text{eV}$ )で詳細な測定を行った。◇、□、△はそれらの結果をプロットしたものである。インセットでは、middle FS の  $\phi = 0^\circ$  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を試みた。

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

この  $\cos(4\phi)$  はいくつかの理論研究において用いられている。今回の我々のケースにおいては、inner や middle FS の  $0^\circ$  と  $45^\circ$  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  $\cos(8\phi)$  を考慮する必要がある。フィッティングの結果、図 5.1.9(A) のような単純な解析で実験データを説明することに成功した。実線はフィッティングの結果である。この結果を図 5.1.9(B) に 3 次元描写した。

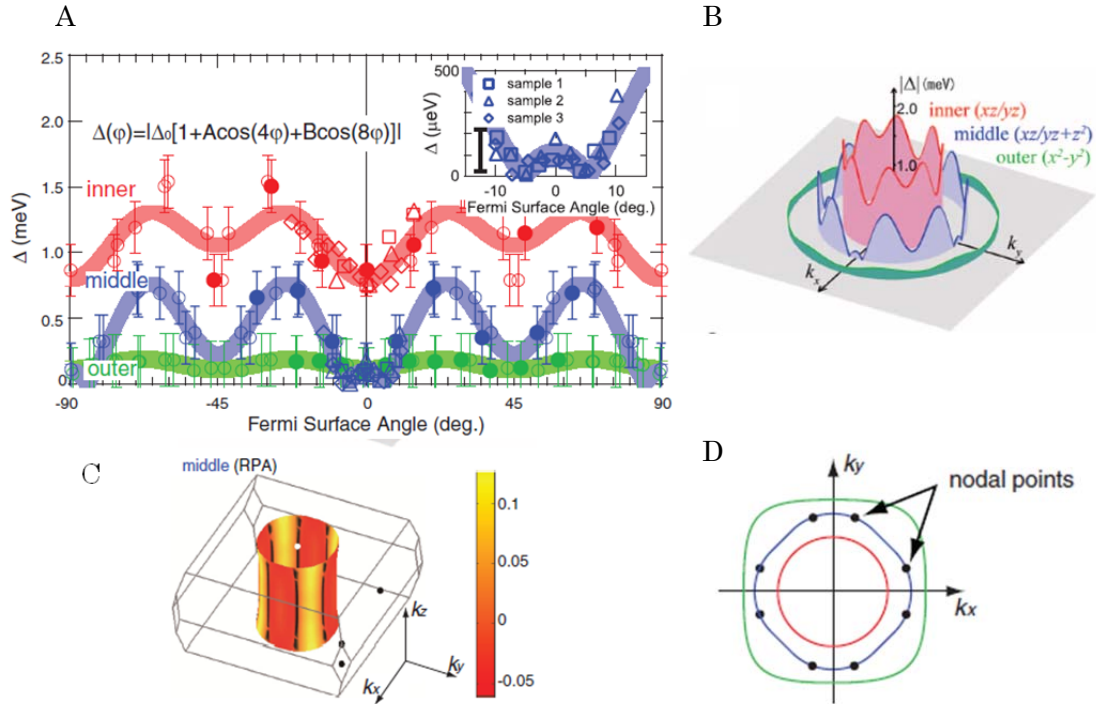


図 5.1.9 (A)Dynes 関数フィッティングから見積もった超伝導ギャップサイズをフェルミ面角の関数としてプロットしている。●は図 5.1.7 の EDC から見積もったものであり、○は正方晶の結晶対称性を考慮して対称化してプロットしたものである。これらのプロットの標準偏差は  $200 \mu\text{eV}$  である。inner FS と middle FS の  $\phi = 0^\circ$  近傍での超伝導ギャップサイズについてはより高分解能な測定条件(標準偏差  $100 \mu\text{eV}$ )で追加測定を行った。◇、□、△はそれらの結果をプロットしたものである。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  $\Delta_0$  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。

表 5.3 図 5.1.9(A)のフィッティングパラメータ。  $k_B$  は Boltzmann 定数。

	$\Delta_0$ (meV)	$2\Delta_0/k_B T_c$	A	B
Inner FS	$1.11 \pm 0.05$	$7.58 \pm 0.34$	$-0.12 \pm 0.06$	$-0.17 \pm 0.05$
Middle FS	$0.41 \pm 0.05$	$2.80 \pm 0.34$	$-0.40 \pm 0.14$	$-0.85 \pm 0.18$
Outer FS	$0.15 \pm 0.06$	$1.02 \pm 0.41$	$-0.01 \pm 0.57$	$-0.26 \pm 0.58$



#### 5.1.4 考察

実験結果について議論する。inner FS においてはノードのないフルギャップ構造を持つことから s 波対称性とコンシステントであり、理論や実験から提唱されていた[5,7] d 波対称性は除外される。加えて、inner と middle FS の超伝導ギャップ構造には強い異方性がある一方で、outer FS においては非常に小さいことがわかった。middle FS のノードは、 $\phi = \pm(5.34 \pm 0.04)^\circ$  に位置している（表 5.1.9 はフィッティングパラメータ）。よって  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  は、独特な 8 回対称の符号反転するギャップ関数を持つ、ノードル s 波のマルチギャップ超伝導体であると考えられる。つまり、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系はギャップ関数に大きく変化がみられるものの、基本的な超伝導対称性の秩序パラメータは 4 回回転対称性の  $A_{1g}$  表記に属しているということである。

上記のような結論の前に、まずは我々の実験結果からは表面効果を除外できていることを確かめる必要がある。第一に、高励起エネルギーを用いて測定される一般的な ARPES に比べ、我々のような非常に低励起エネルギーでのレーザーARPES（この場合では  $h\nu = 6.998 \text{ eV}$ ）においてはバルク敏感な測定が可能である。次に、レーザーARPES の結果から決定した  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面のサイズが、バルクの特性を観測する de Hass-van Alphen 振動測定の結果とほぼ等しいことも確認した。加えて、我々は 10K におけるフェルミ面、MDC、EDC の測定も行い（図 5.1.3、5.1.7(A)~(F))、 $T_c = 3.4\text{K}$  以下での測定結果と矛盾しないデータを確認している。これらの結果から我々の測定結果がバルクの電子構造及びフェルミ面を反映しており、表面効果が充分に取り除かれていることが確認できる。

理論研究から軌道内・軌道間の相互作用の重要性が提唱されている[5,8,9,10] 事と、3 枚のフェルミ面が運動量空間においてかなり近づいていることを考慮すると、outer FS においてほぼ 0 ギャップが観測されたことと、inner FS で最もギャップサイズが大きくなっていることは、一見矛盾する結果に考えられる。しかしこの結果は、鉄系超伝導体のフェルミ面が多軌道キャラクターを持ち、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においては inner FS が  $xz/yz$  軌道を、middle FS は  $xz/yz+z^2$  を持つという事実と非常にコンシステントな結果ではないかと思われる。我々はゾーンコーナー近傍のフェルミ面における超伝導ギャップ測定は行っていない。しかし、実験的にも理論的にも、ゾーンセンターとゾーンコーナーのバンド間散乱が重要であると言われている。実際、[28]の非弾性中性子散乱によって、BZ センター( $\Gamma$  点)から BZ コーナー(X 点)への波数ベクトルにほぼ一致するような、不整合なスピン揺らぎが観測されている。このスピン揺らぎを媒介としたバンド間・バンド内の反発相互作用を考えることによって説明される  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の超伝導ギャップ構造は、我々の ARPES による実験結果とコンシストである。我々



の実験結果の、超伝導ギャップサイズのフェルミ面シート依存性と超伝導ギャップのノードの存在は、ホール面間のペアリング相互作用の競合によって何らかのフラストレーションが存在することを示していると考えられる。middle FS には  $z^2$  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(図 5.1.6 と図 5.1.9(B))。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。結果として、middle FS の  $z^2$  軌道の寄与が大きい運動量領域において、面内での符号反転が起こることが望ましい。inner FS と outer FS についても同様の解釈で説明可能である。密度汎関数(density functional theory : DFT)計算によれば、クローバー状のフェルミ面において支配的な軌道成分は  $xz/yz$  軌道である。inner FS においても  $xz/yz$  キャラクター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 の大きなフルギャップを誘起していると考えられる。outer FS においては  $x^2-y^2$  軌道の寄与が大きく、ペアリングの片割れとなるクローバー状のフェルミ面に同じ軌道の寄与がない。よって、outer FS におけるギャップは非常に小さいと考えられ、我々の実験結果とコンシステントである。加えて、このバンドは繰り込み効果を比較的大きく受けるため、ギャップサイズが減少するはずである。

スピン揺らぎと超伝導の関係についての最近の研究において、乱雑位相近似(random phase approximation : RPA)の計算から[29]、 $z^2$  軌道が寄与するフェルミ面において、 $k_z=\pi$  近傍に水平ノードを持つことが示されている。一方で最近、現象論的計算から[25]、middle FS において水平ノードが現れることが示されている。RPA 計算による middle FS の  $k_z=\pi$  近傍における水平ノードは、自己エネルギー効果に似た軌道依存のポテンシャルを導入すると、垂直ループノードになることがわかった(図 5.1.9(C))。吉田らの 3 次元 ARPES[16]実験によって観測されたフェルミ面形状との比較から、我々が励起エネルギー 7eV で測定した  $k_z$  位置は、 $k_z=\pi$ [30]に近いと結論できる。もしノーダルラインが  $k_z=\pi$  近傍でループしているとするならば、我々が測定した  $k_z=\pi$  近傍における超伝導ギャップのノードは、ARPES の  $k_z$  ブロードニング効果[31]により、不鮮明にはるはずである。それゆえ、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  におけるノードはフェルミ面角  $\varphi \sim \pm 5^\circ$  近傍において垂直ノードであると考えられる(図 5.1.9(D))。

## 5.2 Ba ドープ $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ異方性

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  の測定結果から、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ホールドープ系に超伝導ギャップ異方性及びギャップサイズに組成依存性があることがわかった。**B.Z.** 中心にホール面、コーナーに電子面とホール面を持つ最適ドープ  $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$  においては、ゾーンセンターのホール面の超伝導ギャップがフルギャップでほぼ等方的であり、各フェルミ面のギャップサイズがほぼ同じであり、軌道揺らぎを主とした超伝導が起きていると考えられている。その一方で、**B.Z.** コーナーの電子面が消失している  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においては、各フェルミ面でギャップサイズ及び異方性の異なるノーダル s 波の超伝導ギャップが観測されており、スピン揺らぎと軌道揺らぎを媒介にした超伝導ペアリングが競合していると考えられる。この変化がどのような理由で起きているのか、非常に興味深い。我々は、この最適ドープから K エンドまでの超伝導ギャップ異方性の組成変化を調べるため、 $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 22\text{K}$ )、 $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 17\text{K}$ )、 $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 13\text{K}$ )、 $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 7\text{K}$ ) の試料について  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  同様の実験を行った。これらの試料は、単結晶試料は産業技術総合研究所(AIST)の永崎洋氏らによって作製されたものを用いた。

### 5.2.1 Ba ドープ $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のフェルミ面

5.1 の  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における ARPES 実験同様、図 5.2.1(a)-(c)に  $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の FS の偏光依存性を示す。測定は、レーザー光源( $h\nu = 6.994\text{ eV}$ )を用い、測定温度 2 K、エネルギー分解能 3 meV、サンプルホルダの傾斜角度約  $15\sim 20^\circ$  の条件で測定を行った。横軸は Detector Angle(degree)、縦軸は Detector Angle と垂直方向のサンプル回転角度(degree)である。図にプロットされている点は、inner、middle、outer 各バンドのピーク位置である。ピーク位置の決定方法については次節にて詳しく説明する。図 5.2.1(d)-(f)は、図 5.1.1(a)-(c)の軸を運動量に変換し、結晶の対称性を考慮して 4 回対称化したものである。同様に、 $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$  において観測したフェルミ面を、図 5.2.2、5.2.3、5.2.4 にそれぞれ示す。

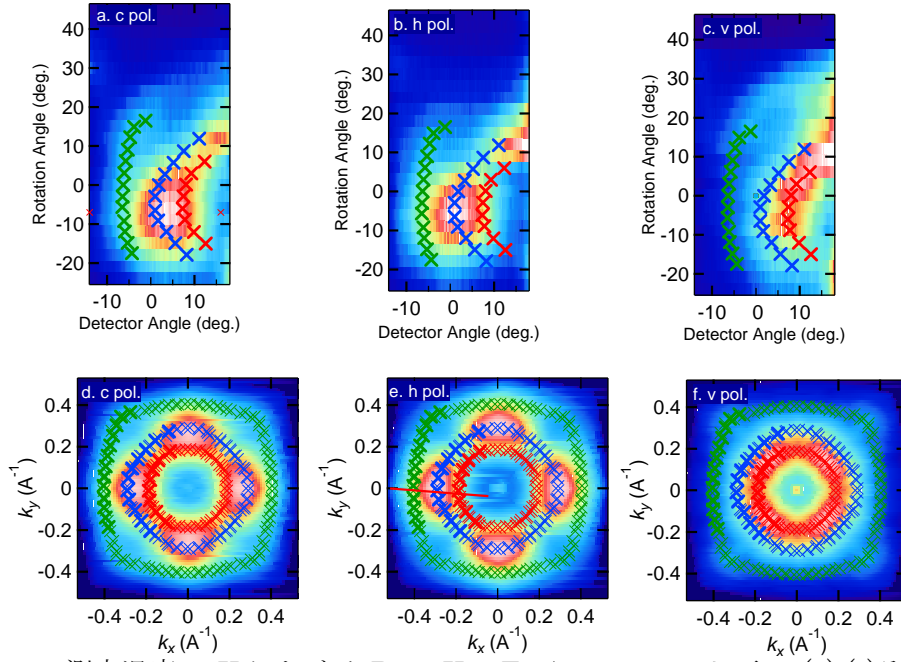


図 5.2.1 測定温度 10K における  $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面。(a)-(c)それぞれ円偏光(c pol.)、水平偏光(h pol.)、垂直偏光(v pol.)で測定したフェルミ面。横軸はアナライザーの取込み角度、縦軸は横軸とは垂直な試料の回転角度方向。(d)-(f)各偏光のフェルミ面の軸を運動量に変換し、4回対称化したフェルミ面。

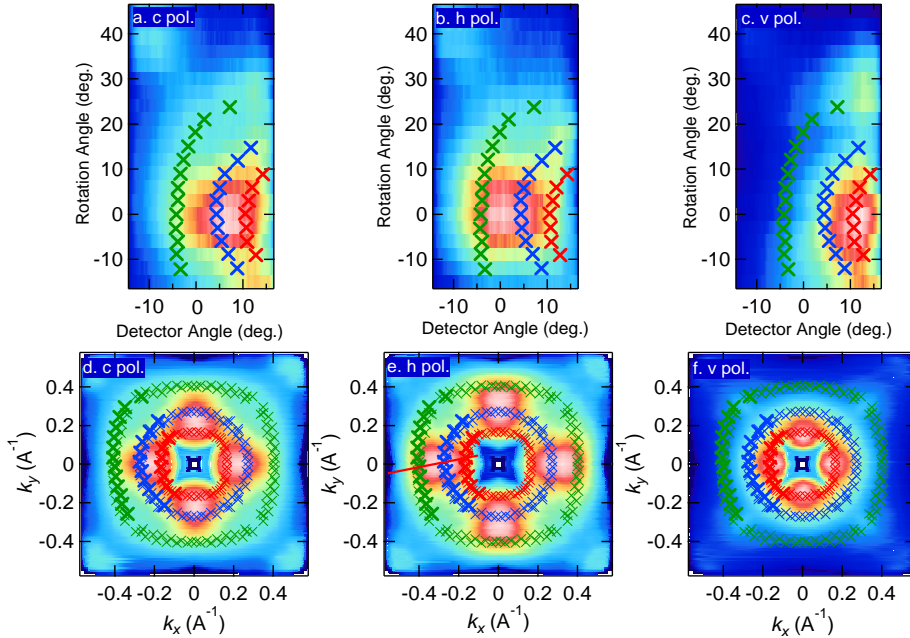


図 5.2.2 測定温度 16K における  $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面 (a)-(c)それぞれ円偏光(c pol.)、水平偏光(h pol.)、垂直偏光(v pol.)で測定したフェルミ面。横軸はアナライザーの取込み角度、縦軸は横軸とは垂直な試料の回転角度方向。(d)-(e)各偏光のフェルミ面の軸を運動量に変換し、4回対称化したフェルミ面。

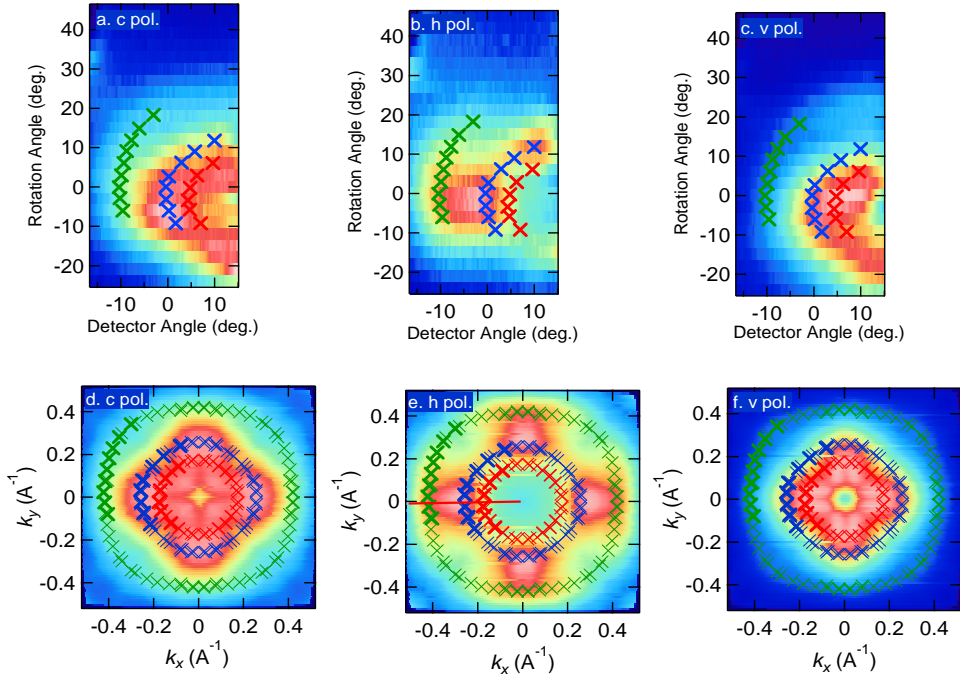


図 5.2.3 測定温度 18K における  $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面 (a)-(c)それぞれ円偏光(c pol.)、水平偏光(h pol.)、垂直偏光(v pol.)で測定したフェルミ面。横軸はアナライザーの取込み角度、縦軸は横軸とは垂直な試料の回転角度方向。(d)-(e)各偏光のフェルミ面の軸を運動量に変換し、4 回対称化したフェルミ面。

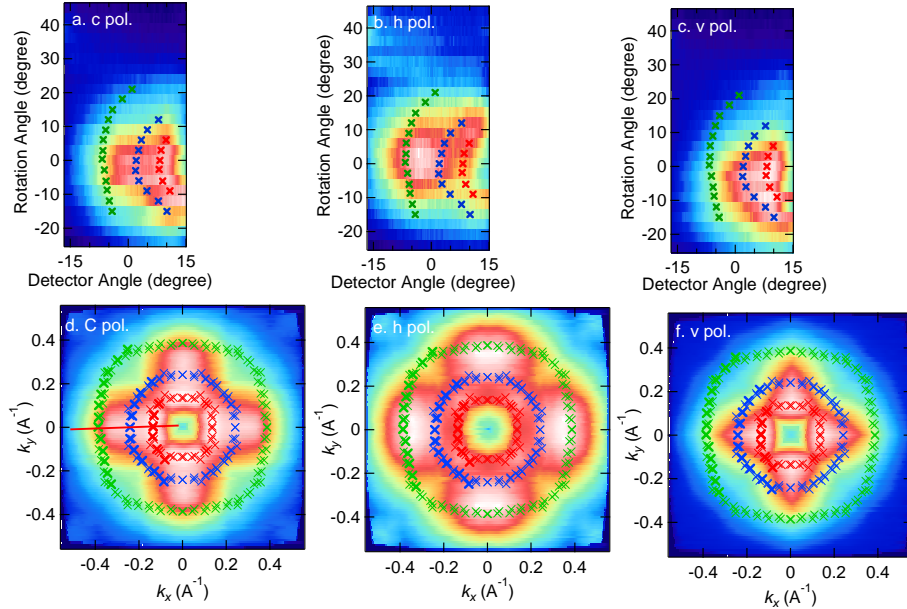


図 5.2.4 測定温度 25K における  $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面 (a)-(c)それぞれ円偏光(c pol.)、水平偏光(h pol.)、垂直偏光(v pol.)で測定したフェルミ面。横軸はアナライザーの取込み角度、縦軸は横軸とは垂直な試料の回転角度方向。(d)-(e)各偏光のフェルミ面の軸を運動量に変換し、4 回対称化したフェルミ面。

### 5.2.2 Ba ドープ $\text{KFe}_2\text{As}_2$ のバンド分散の偏光依存性

5.1 の  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における ARPES 実験同様、3 枚のホールフェルミ面のそれぞれのフェルミ波数位置を MDC から決定し、超伝導ギャップの測定を行った。

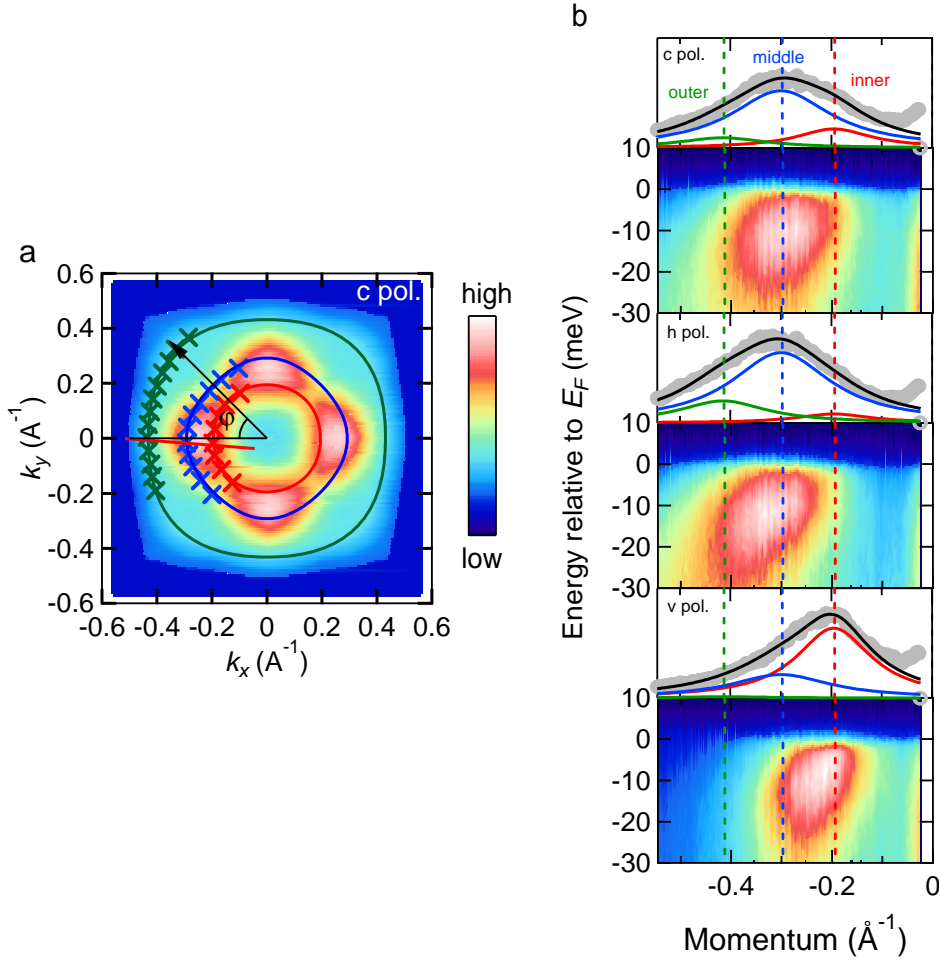


図 5.2.5 (a)  $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  のフェルミ面とフェルミ面角度 $\phi$ の定義。(b) 測定温度 10K における  $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の  $E$ - $k$  分散及びフェルミレベル近傍の MDC。MDC は、フェルミレベル $\pm 5$  meV の光電子強度を積分しており、(a)の赤線カットにおける  $E$ - $k$  分散及び MDC である。横軸は運動量 (Momentum) ( $\text{\AA}^{-1}$ )、縦軸は、 $E$ - $k$  分散では電子のフェルミレベルからのエネルギー (eV)であり、MDC では光電子強度である。レーザー光源 ( $h\nu = 6.994$  eV)を用い、エネルギー分解能 3 meV、試料の傾斜角度約  $20^\circ$  の条件である。それぞれ円偏光、水平偏光、垂直偏光での測定結果であり、実線は、3つのピークがあるとして Lorentz 関数でフィッティングした結果である、赤、青、緑の実線は、それぞれ inner, middle, outer のピークのフィッティング結果である。

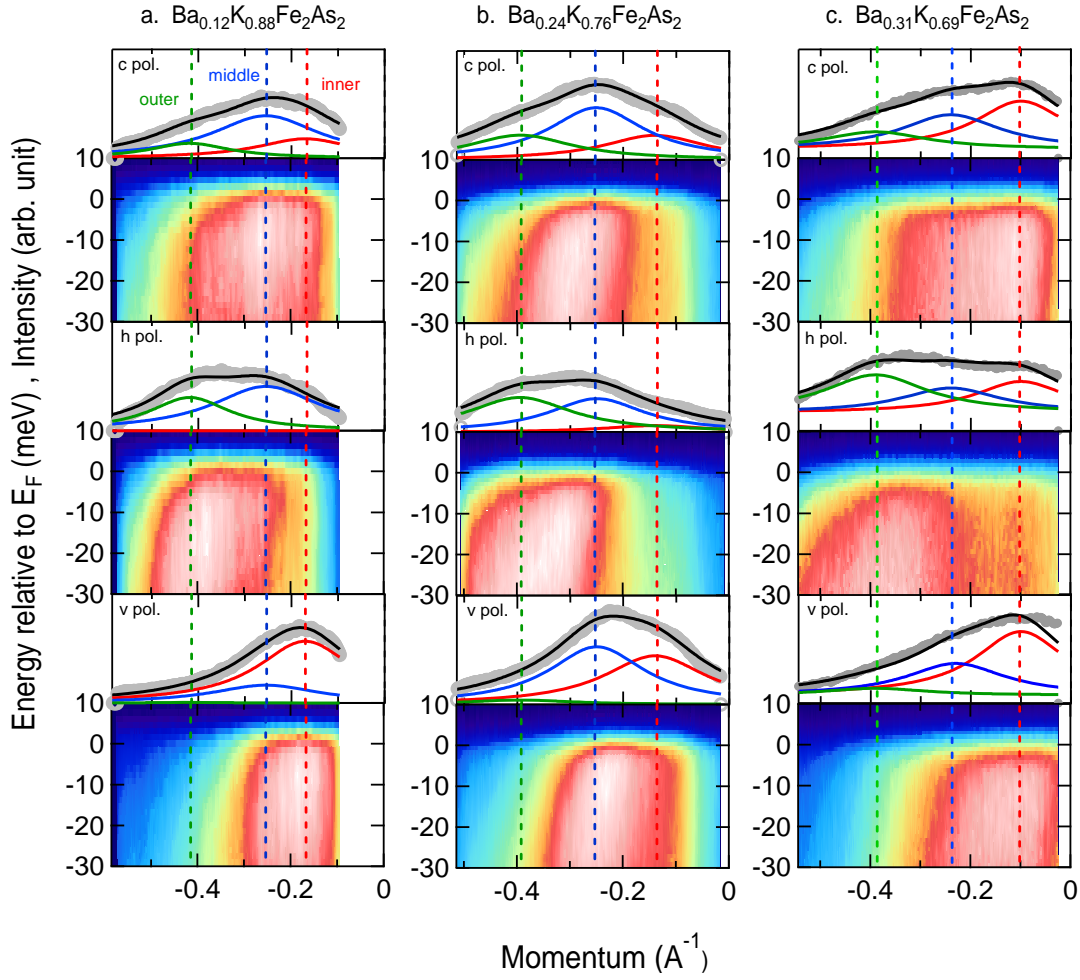


図 5.2.6  $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (a)、 $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (b)、 $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (c)それぞれの  $E$ - $k$  分散及びフェルミレベル近傍の MDC。測定温度はそれぞれ 16K, 18K, 25K。  $E$ - $k$  分散及び MDC は、図 5.2.2, 5.2.3, 5.2.4 の赤線のカットである。条件は図 5.2.6 と同様であり、試料の傾斜角度は試料により約  $15\sim 20^\circ$  の条件である。

### 5.2.3 $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップスペクトル

5.1 の  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における ARPES 実験同様、3 枚のホールフェルミ面のそれぞれのフェルミ波数位置を MDC から決定し、超伝導ギャップの測定を行った。図 5.2.7(a),(b),(c)に各ホールフェルミ面の波数位置  $k_F$  における EDC を示す。横軸はフェルミレベルからのエネルギー、縦軸は光電子の強度である。それぞれ  $T_c$  上下 (1.5 K, 10 K) での EDC であり、角度は波数空間におけるフェルミ面角を示す。また、図 5.2.7(d),(e),(f)は対称化したスペクトルである。



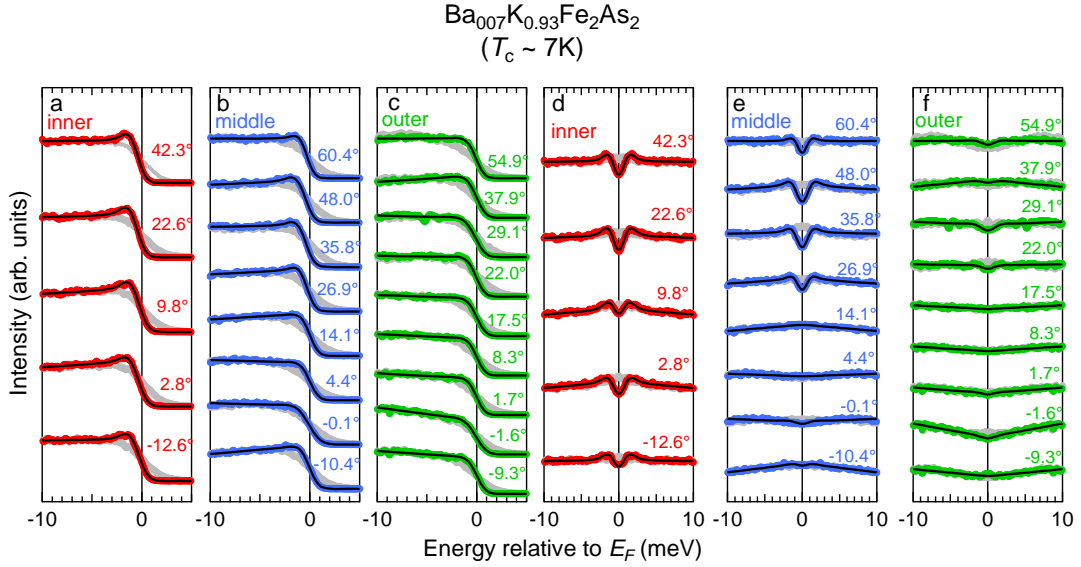


図 5.2.7  $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 7\text{K}$ ) の EDC スペクトル

赤・青・緑色のプロットは 1.5K、灰色のプロットは 10K で測定した EDC スペクトル。(a)inner, (b)middle, (c)outer の EDC スペクトルと、(d)inner, (e)middle, (f)outer の対称化した EDC スペクトル。

図 5.2.7(d)に示された inner FS の対称化した EDC スペクトルにおいては、全てのスペクトルの  $E_F$  近傍において凹構造が観測され、フルギャップであることがわかる。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  とは異なり、超伝導ギャップサイズの異方性は弱い。図 5.2.7(e)に示された middle FS の対称化スペクトルにおいては、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  と同様に異方性及びノードの存在が観測された。図 5.2.7(f)に示された outer FS においては、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  とは大きく異なり、middle FS のような超伝導ギャップ異方性が観測された。これらの結果から、最適ドープとも  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  と異なる。

#### 5.2.4 $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 及び $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップスペクトル

図 5.2.8(a),(b),(c)、図 5.2.9(a),(b),(c)に  $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 13\text{K}$ ) 及び  $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 17\text{K}$ ) の各ホールフェルミ面の波数位置  $k_F$  における EDC を示す。また、図 5.2.8(d),(e),(f)、図 5.2.9(d),(e),(f)は対称化したスペクトルである。

まずは  $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の実験結果を示す。図 5.2.8(d)に示された inner FS の対称化した EDC スペクトルから、 $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  同様のフルギャップであることがわかる。一方、図 5.2.9(e)に示された middle FS の対称化スペクトルは  $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  とは大きく異なり、inner FS 同様のフルギャップが観測された。図 5.2.8(f)に示された outer FS においては、 $\text{Ba}_{0.07}\text{K}_{0.93}\text{Fe}_2\text{As}_2$  同様ノードで異方性の強い超伝導ギャップが観測された。図 5.2.9 に示した

$\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$  においても、 $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$  同様の傾向が観測された。

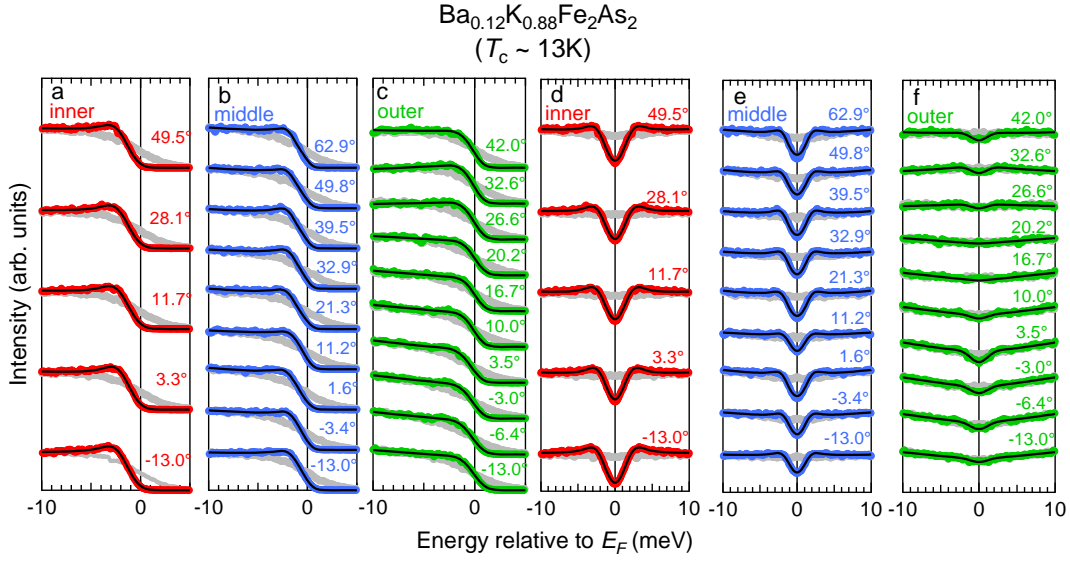


図 5.2.8  $\text{Ba}_{0.12}\text{K}_{0.88}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 13\text{K}$ )の EDC スペクトル

赤・青・緑色のプロットは 1.5K、灰色のプロットは 16K で測定した EDC スペクトル。(a)inner,(b)middle,(c)outer の EDC スペクトルと、(d)inner,(e)middle,(f)outer の対称化した EDC スペクトル。

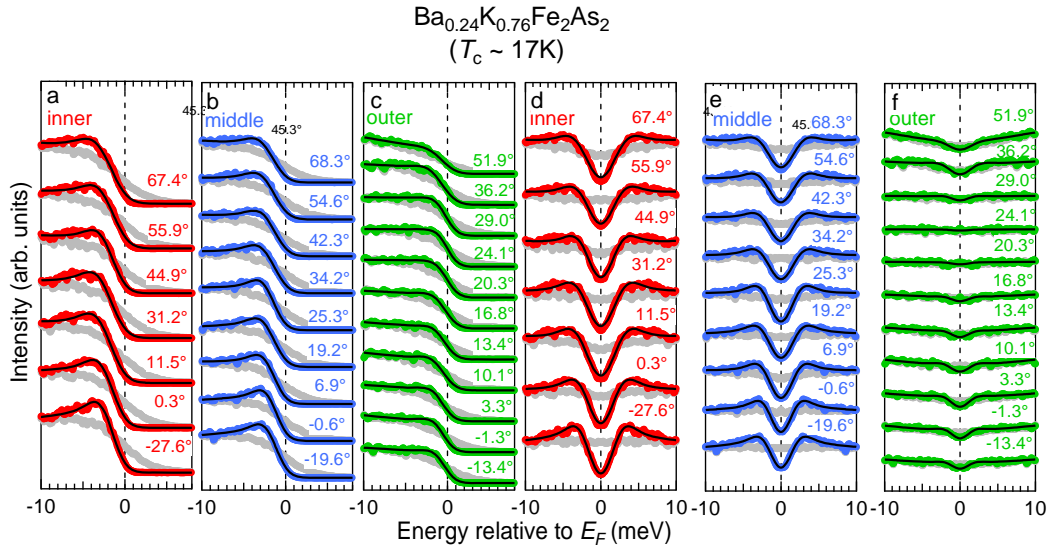


図 5.2.9  $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 17\text{K}$ )の EDC スペクトル

赤・青・緑色のプロットは 1.5K、灰色のプロットは 18K で測定した EDC スペクトル。(a)inner,(b)middle,(c)outer の EDC スペクトルと、(d)inner,(e)middle,(f)outer の対称化した EDC スペクトル。



### 5.2.5 $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップスペクトル

図 5.2.10(a),(b),(c)に  $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 22\text{K}$ )各ホールフェルミ面の波数位置  $k_F$ における EDC を示す。また、図 5.2.10(d),(e),(f)は対称化したスペクトルである。

図 5.2.10(d)(e)(f)に示された 3 枚の FS 全てにおいて、フルギャップが観測された。inner, middle FS はほぼ等方的なフルギャップであり、一方 outer FS には異方性がある。これらの結果から、ゾーンセンターの 3 枚の FS におけるノードの有無が、 $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 22\text{K}$ )と  $\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{0.76}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 17\text{K}$ )の間で変わることが観測された。

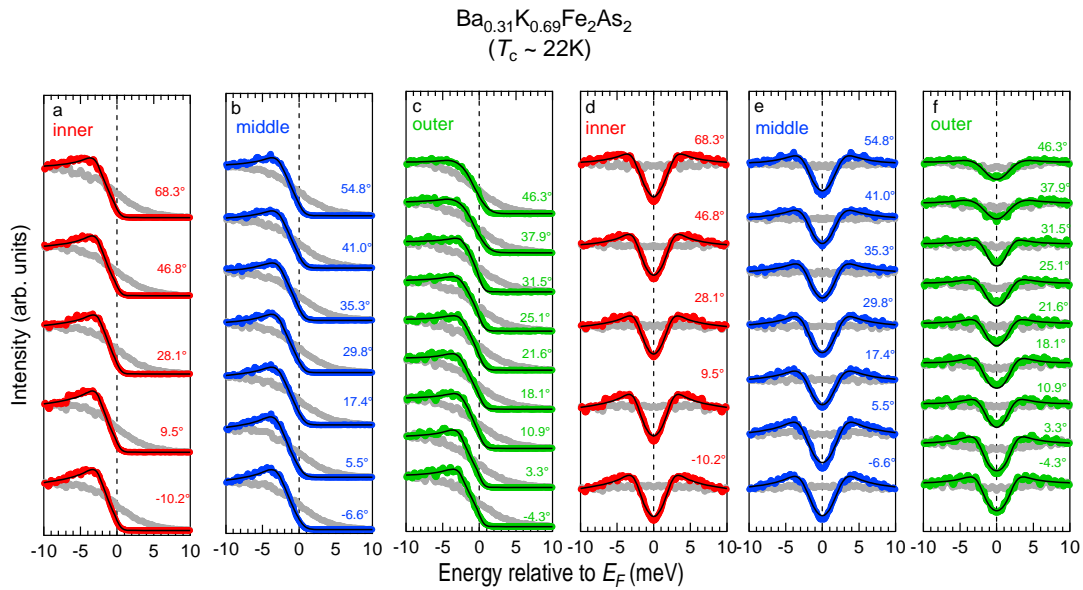


図 5.2.10  $\text{Ba}_{0.31}\text{K}_{0.69}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 22\text{K}$ )の EDC スペクトル

赤・青・緑色のプロットは 1.5K、灰色のプロットは 25K で測定した EDC スペクトル。(a)inner,(b)middle,(c)outerの EDC スペクトルと、(d)inner,(e)middle,(f)outerの対称化した EDC スペクトル。

### 5.2.6 Ba ドープ $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ異方性

これらの Ba ドープ  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  試料における超伝導ギャップ異方性を図 5.1.9A 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 5.2.11 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 5.1.9B と同様のプロットを行ったものを図 5.2.12 に示す。inner FS の超伝導ギャップは、今回測定した全ての組成( $x=$ )においてフルギャップであり、異方性が強いのは  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のみであった。middle FS においては、 $x=1, 0.93$  においてノードルで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 をドーブした  $x=0.88$  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

をドーピング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 と同様のノードで異方的な振る舞いをする。さらに Ba をドーピングした  $x=0.88$  では、ノードの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  $x=0.69$  では劇的な変化をし、等方的なフルギャップに変わることがわかった。

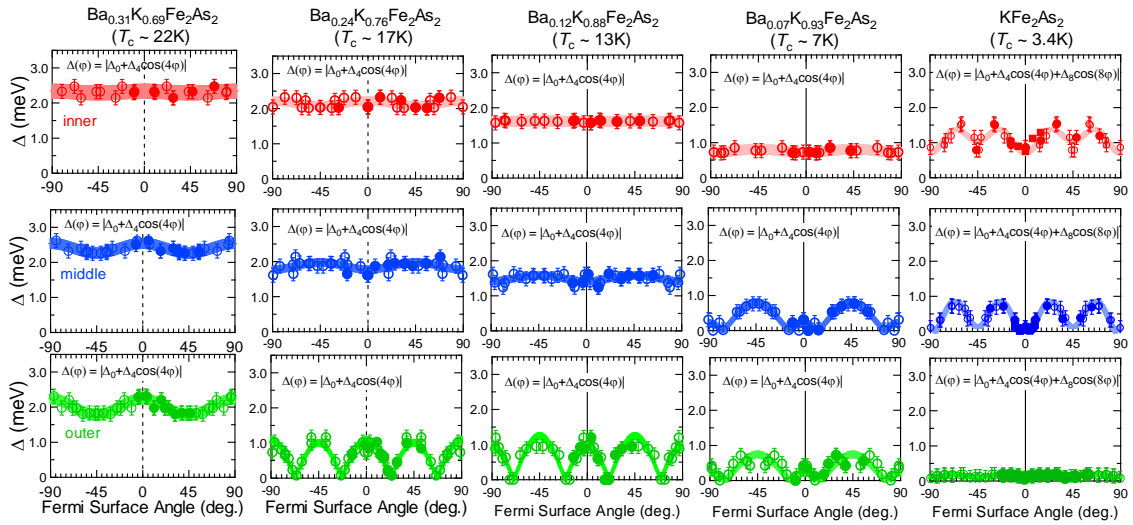


図 5.2.11  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の超伝導ギャップ異方性の組成依存性

$x=0.69, 0.76, 0.88, 0.93, 1$  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のフィッティング結果。

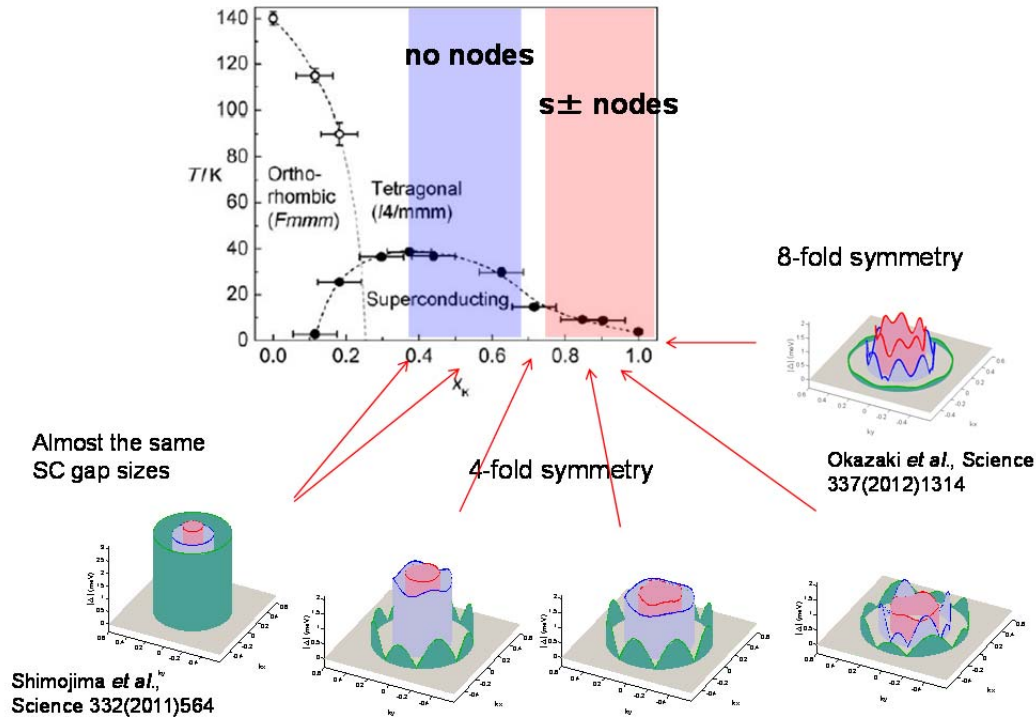


図 5.2.12  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の超伝導ギャップ異方性の組成依存性(3 次元プロット)  
 $x=0.4, 0.5, 0.69, 0.76, 0.88, 0.93, 1$  のそれぞれについて赤色の inner、青色の middle、  
 緑色の outer FS の超伝導ギャップサイズ異方性を 3 次的に示す。上部は  
 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の相図であり、下部のそれぞれの図は  $x$ - $y$  方向に運動量、縦軸は超伝導  
 ギャップの大きさの概要を示す。

### 5.3 考察

ここまでの実験結果について議論する。5.1, 5.2 で示したように、  
 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  は  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  からのわずかな Ba ドープによって超伝導ギャップ異  
 方性が劇的に変化する。これまで  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のノーダルギャップについては、我々  
 がレーザーARPES 実験からその超伝導対称性が  $S\pm$  波であることを明らかにし  
 た後も、他の実験から  $d$  波を支持する報告がなされていた[7,15,16]。我々の組  
 成依存性研究から明らかになったノード位置のフェルミ面角  $\phi$  にドープ依存性  
 があるという実験事実は、 $\phi$  にドープ依存性のない  $d$  波対称性が完全に除外され  
 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、5.1 の  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  で議論したスピン揺ら  
 ぎを媒介とする超伝導と軌道揺らぎを媒介とする超伝導の競合を示す強力な証  
 拠と考えられる。この事について以下に議論する。

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  における理論研究から、我々が観測したノーダルギャップは、ホー  
 ルフェルミ面の面内・面間相互作用の競合を考えることによって再現可能であ  
 ることが報告されている[17]。5.1 で議論したように、outer FS においては  $x^2$ - $y^2$

軌道の寄与が大きいため、ペアリングの片割れとなるクローバー状のフェルミ面に同じ軌道の寄与がない。よって図 5.3 のように、outer に FS おける面内相互作用とは軌道内相互作用を示し、面間相互作用とは軌道間相互作用を示す。

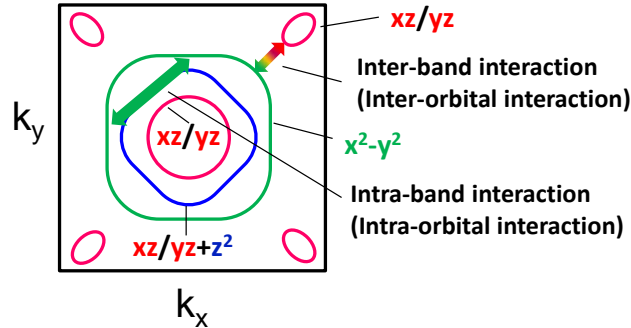


図 5.3 outer FS における面内・面間相互作用と軌道内・軌道間相互作用の関係

$x^2-y^2$  の軌道内相互作用は面内での符号反転を行おうとし、これはスピン揺らぎを媒介とする超伝導から予想される結果である。一方、他の軌道との軌道間相互作用は両フェルミ面で同程度の大きさのフルギャップサイズになろうとする。これは、軌道揺らぎを媒介とする超伝導から予想される結果である。結果、面内相互作用と面間相互作用の競合、つまりスピン揺らぎと軌道揺らぎの相互作用の競合によって、図 5.2.11 の  $x=0.76\sim 0.93$  で見られるようなノードで異方性の強い超伝導ギャップが観測されることが考えられる。また、この outer FS は有効質量が非常に重く相関が強いことが先行研究から報告されており、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  は反強磁性相から離れているにもかかわらずスピン揺らぎが中性子散乱や NMR によって観測されていることから、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。一方、等方的フルギャップでギャップサイズのフェルミ面依存性がない最適ドープは軌道揺らぎの寄与が重要と考えられ、 $x=0.69$  における実験結果は、最適ドープに近づくにつれ軌道揺らぎの寄与が優勢になった結果であると考えられる。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  から  $x=0.76$  までは、スピン揺らぎ優勢のノードな振る舞いをしていると考えられる。

middle FS においても outer FS 同様に、 $z^2$  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 よりも相関が弱いいため、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。こちらは面内で符号反転をする必要がなく、フルギャップとなる寄与である。これらの理由により、outer FS

よりもわずかな Ba ドープ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、2つの相互作用の競合の有無にかかわらずフルギャップが現れると考えられる。その一方で  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  において異方性の強いフルギャップが観測されているのは、2つの相互作用の競合がある証拠であると考えられる。

以上の事から、我々の実験結果は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ホールドープ系ではスピン揺らぎと軌道揺らぎを媒介としたペアリング相互作用の両方が重要であるという強力な証拠であると考えられる。

## 第 5 章 参考文献

- [1] T.Yoshida, *et al.*, cond-mat.str-el, arXiv:1007.2698v2.
- [2] K.Nakayama, *et al.*, Europhys. Lett. **85**, 67002 (2009).
- [3] T. Terashima, *et al.*, J. Phys.Soc. Jpn. **79**, 053702 (2010).
- [4] M.Kimata, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 246403 (2010).
- [5] R.Thomale, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 117001 (2011).
- [6] C.H.Lee, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 067003 (2011).
- [7] J.-P.Reid, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 087001 (2012).
- [8] S.Maiti, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 147002 (2011).
- [9] I.I.Maizin, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**,057003 (2008).
- [10] K.Kuroki, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [11] A.Damascelli, *et al.*, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- [12] M.Rotter, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **47**,7949 (2008).
- [13] S.Rozca, *et al.*, Z. Naturforsch. B Chem. Sci. **36**, 1668 (1981).
- [14] P.Blaho, *et al.*, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001).
- [15] J.-P.Reid, *et al.*, Superconductor Science and Technology **25**, 084013 (2012).
- [16] F.F.Tafti, *et al.*, Nat. Phys. **9**, 349 (2013).
- [17] S.Maiti, *et al.*, Phys. Rev. B. **85**, 014511 (2012).

## 第 6 章 結論

### レーザー光電子分光装置の低温化・高分解能化

我々は、新たに開発した溜置式縦型クライオスタットと、改良を加えた電子アナライザー及び光学系を備えた新型レーザー光電子分光装置を建設・改良し、その性能を評価した。実験装置の低温化・高分解能化の結果、最高エネルギー分解能  $\Delta E < 100 \mu\text{eV}$ 、最低到達温度 1 K が得られた。本性能により、光電子分光実験において初めて超伝導転移温度の低い単体金属(Sn, Re, Al)の超伝導ギャップ観測に成功した。

### $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のレーザーARPES

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  のレーザーARPES 実験により、バンド計算から予想されていた  $\Gamma$  点近傍の 3 枚のホールフェルミ面(inner, middle, outer) の分離観測に成功した。さらに、本研究にて低温化・高分解能化を行った新型レーザー光電子分光装置を用い、世界で初めて  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  ( $T_c = 3.4\text{K}$ ) の超伝導状態についてレーザーARPES 実験を行った。本実験から、inner FS の超伝導ギャップはフルギャップであり、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の超伝導ギャップ対称性から d 波超伝導対称性が除外されることを発見した。また、middle FS はノードルギャップを持ち  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  が S 土波のノードル超伝導体であること、outer FS においては超伝導ギャップがほぼ 0 であることを観測し、超伝導ギャップサイズ及び異方性の FS 依存性の存在を明らかにした。この結果は、最適ドープでは各ホールフェルミ面のギャップサイズが等しく、ほぼ等方的なギャップが観測されている事実とは大きく異なる結果である。最適ドープではこれらの結果から、軌道揺らぎの重要性が指摘されていた。今回我々が観測した  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における結果は、それに加えてスピン揺らぎの重要性を示しており、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  においてはこれら両方の寄与が重要と考えられる。

また、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  オーバードープ試料の超伝導ギャップ異方性観測においては、ノード位置がドープ依存性を示すこと・超伝導ギャップ異方性のドープ変化にフェルミ面依存性があることを発見した。我々が  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においてその超伝導対称性が S 土波であることを明らかにした後も、他の実験から d 波が主張されていたが、ノード位置にドープ依存性があるという実験結果は、ドープ依存性のない d 波対称性が完全に除外されることを示した。また、軌道の寄与や有効質量の違うフェルミ面によってギャップサイズや異方性のドープ依存性が異なることは、スピン揺らぎの寄与を強く示唆する結果である一方、スピン

揺らぎだけでは全てを説明できない。これらの結果は、異なるペアリング相互作用の競合を考えることで説明可能であり、最適ドーピングにおける先行研究及び  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における実験結果から示唆される、軌道揺らぎとスピン揺らぎ両方の重要性を裏付ける強力な実験的証拠である。これらは、鉄系超伝導体の超伝導メカニズム解明にも非常に重要な結果である。



## 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もとに行われました。

辛埴教授には、物性研究と並行して新装置の改良・運営という非常に貴重な経験をさせていただきました。物性研究における装置開発の重要性を実感し、また、光電子分光に対する理解を深めることができました。また、研究が円滑に進むよう常に最高の研究環境を整えていただき、また、国際会議への参加、国内学会発表などの機会を与えていただきました。本当に有り難うございます。

東京大学藤森研究室の岡崎浩三助教には、固体物性の基礎や光電子分光の実験原理、実験方針の相談や実験データの解釈、学会発表や研究計画など、多岐にわたり丁寧にご指導していただきました。また、新型装置の改良・運営は共同研究者である岡崎先生と取り組んだことであり、多大な協力を得てこのような成果を出すことができました。本当に感謝しています。

東京大学石坂研究室の下志万貴博助教には、研究初期の鉄系超伝導体  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の電子状態研究というテーマの決定、実験の遂行の仕方、研究に対する真摯な姿勢などを学び、大変お世話になりました。研究テーマを鉄系超伝導体  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系のオーバードープ領域に拡張してからも、実験結果の解釈や今後の方針などについて相談させていただきました。本当にありがとうございます。

大阪大学関山研究室の木須孝幸准教授には装置建設の先任者として、新型装置開発のためのノウハウを懇切丁寧に教えていただきました。ご指導して頂けたのは短い期間でしたが、装置建設を引き継ぐため非常に密度の濃い時間を過ごさせていただきました。関山研究室に移転後も、装置改良やトラブルシューティングにあたり様々な助言をいただきました。心から感謝しています。

本研究室の Walid Malaeb 特任研究員には、鉄系超伝導体の ARPES 研究の先輩・共同研究者として、たくさんの指導やアドバイスを頂きました。また、論文執筆の際には英語の先生として大変お世話になりました。本当にありがとうございます。

高輝度光科学研究センターの小谷佳範特任研究員には、装置建設・改良の専門家として新装置改良において豊富な知識から貴重なアドバイスを頂きました。本当にありがとうございます。

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、そして千葉大学の小堀洋教授、深澤英人准教授、齊藤拓氏にはご多忙の中、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の単結晶試料を提供してもらいました。試料劣化の問題や角度分解光電子分光実験の都合から、何度も試料を要求しましたが、度重なる試料の

要求にも快く応じていただきました。ここまで実験を続けられたのも、先生方のおかげです。本当に感謝しています。

本研究室の石田行章助教、谷内敏之特任研究員、近藤猛特任研究員、吉田力矢学術振興会特任研究員、小泉健二特任研究員には、それぞれの視点からの研究に対する姿勢や経験、光電子分光装置調整・改良の技術相談、光電子分光研究の先輩として豊富な知識からのアドバイスなど、様々なことを学ばせていただきました。本当にありがとうございます。

同期の山本貴士氏には、研究に対する積極的で真摯な姿勢や情報収集の仕方など、様々な事を学ばせて頂きました。研究生活においても、研究煮詰まった時の息抜きとして、共に遊び・飲みに行き、非常に楽しい時間を過ごさせて頂きました。修士・博士を通して5年間同じ研究室で学びあえたことに心から感謝しています。

物性研究所軌道放射物性研究施設の福島昭子技術専門員、本研究室の山本遇哲氏、阿部真之介氏、金井洋貴氏、小林正和氏、中山充大氏には日々の研究生生活での議論や様々な作業を手伝っていただきました。また、明るい後輩学生の皆様のおかげで、楽しく充実した研究生生活を送れました。心から感謝致します。

本研究室秘書の新榮幸子さんには、学生生活に関する事務手続きや装置建設の際の伝票処理、旅費申請の手続き等を行っていただき、研究を円滑に進める上で多大なサポートをして頂きました。また、研究以外の部分でも相談にのっていただき、精神的な支えになりました。心より深く感謝申し上げます。

最後に、これまでの長い学生生活を支えてくれた家族に深く感謝申し上げます。これまでの長い学生生活を常に支え、自分の進路を応援してもらえたからこそ、ここまで楽しく充実した研究生生活を送ることができました。深く感謝しています。

これまでの研究生生活を支えて頂いた皆様、本当に有り難うございました。

