

# 角度分解光電子分光による鉄系高温超伝導体の電子状態の研究

羽尻 哲也

2008年に発見された鉄系高温超伝導体は、超伝導を阻害すると考えられてきた磁性元素「鉄」の3d電子に起因する高い超伝導転移温度（最大56 K）を持つことから、超伝導転移温度が頭打ちとなっていた銅酸化物高温超伝導体に変わり、さらなる高温超伝導物質の探索を行う上での新機軸として期待され、発見以降爆発的に研究が行われてきた。しかしながら、この系における超伝導発現のメカニズムについては、多種の軌道からなるマルチバンドによるフェルミ面において現れる複雑な超伝導ギャップ構造の観測が困難であること、系統的な電子状態研究が遅れていることなどの問題点から未だ統一的な見解が得られていない現状にある。

そこで本研究では、鉄系高温超伝導体の常伝導-超伝導相における電子状態を“マルチバンド構造”および“複数の3d軌道”という特徴に注目して超伝導転移温度の異なる2つの系において直接観測することで、この系における超伝導発現に重要な役割をはたす相互作用および超伝導ギャップ対称性を明らかにすることを目的とした。角度分解光電子分光（ARPES）は、電子状態をエネルギーのみならず波数にまで分解して直接観測する事が出来る強力な実験手段であり、銅酸化物高温超伝導体における超伝導ギャップ対称性の決定から相互作用の直接観測などに利用されてきた。さらには、シンクロトロン光を用いて励起エネルギーおよび励起光の偏光方向を制御することで3次元運動量空間における任意の波数空間で電子軌道の対称性まで分離した電子バンド構造およびフェルミ面を選択的に観測することが可能となってきた。そのため、本研究では従来のARPESに3次元電子状態選択および軌道対称性分離を加えた“偏光依存3次元ARPES”を用いて超伝導転移温度の異なる2種類の鉄系高温超伝導体系（111系および122系）において、超伝導転移温度前後における3次元電子状態の直接観測および両者の比較および検討を行った。

## （1）鉄系高温超伝導体 111系 LiFeAs

超伝導転移温度が比較的low単結晶作成が比較的困難な111系LiFeAsはこれまで角度分解光電子分光の報告例がほとんどない系である。そのため、この系における超伝導発現のメカニズムに迫るために大きく3段階に分けた詳細な電子状態の観測を行った。具体的には、i) 超伝導相における軌道対称性分離した3次元電子状態の決定、ii) 常伝導相から超伝導相における3次元電子状態の温度依存性の観測、iii) 超伝導を示さず磁気秩序に近いLi<sub>1-x</sub>FeAsとのフェルミ準位近傍における準粒子バンド構造の比較、の各段階に分けた研究を行った。

まず、LiFeAsの超伝導相における基本的な電子状態を明らかにすることを目的として、偏光依存3次元ARPESを用いたi) 超伝導相における軌道対称性分離した3次元電子状態の決定を行った。その結果、3次元ブリルアンゾーンにおいて軌道成分に分離してバンド分散およびフェルミ

面の直接観測に成功した。得られた電子状態はバンド計算により全体的に良く再現されることが明らかになった。一方、 $d_{xy}$  軌道成分を持つ電子面とホール面の間で計算では予測されない( $\pi, \pi, \pi$ ) 方向の折り返しバンドが存在することを見出した。観測された折り返しバンドは、磁気相転移を持たない LiFeAs においてわずかに存在するスピン揺らぎに起因するフェルミ面ネスティングによるものであると結論した。

次に、この系における磁気/軌道揺らぎが電子状態に与える影響を明らかにするために、ii) 常伝導相から超伝導相における 3 次元電子状態における温度依存性の観測を行った。その結果、 $\Gamma$  点近傍のバンド構造においては温度依存性が観測されないのに対して、 $Z$  点近傍の 2 枚のフェルミ面のうち  $d_{yz}$  対称性をもつホールポケットのみが常伝導相約 50 K 近傍より低温においてリジッドバンド的に低結合エネルギー側へとシフトすることが明らかになった。NMR との比較から、観測された異常は、常伝導相から超伝導相に向けて発達する磁気的な相互作用に起源をもつと結論した。

最後に、超伝導転移の有無が電子状態に与える影響を明らかにすることを目的として、超伝導を示す LiFeAs と iii) 超伝導を示さず磁気秩序に近い  $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$  とのフェルミ準位近傍における準粒子バンド構造の比較を行った。その結果、超伝導を示さない  $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$  において、超伝導を示す LiFeAs では観測されない高エネルギー側における新たなキंक構造が存在する事を見出した。ARPES スペクトルにおける自己エネルギー解析の結果、観測された新たなキंक構造はこれまで報告されている低エネルギー側の電子-格子相互作用とは異なり、より高エネルギー側における磁気的な散乱に起源をもつことが明らかになった。この結果は、磁気秩序に近い  $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$  における超伝導転移の抑制は、比較的強い磁気的な相互作用に起因することを示唆していると結論した。

以上の 3 段階の電子状態観測の比較および検討から、LiFeAs における超伝導の発現は、スピン揺らぎを媒介としたバンド間散乱に起源をもつこと、すなわちこの系の超伝導対称性は  $s$  土波であると結論した。

## (2) 鉄系高温超伝導体 122 系 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ( $x = 0.2$ )

122 系  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $T_{c, \text{Max}} \sim 25$  K) は、111 系 LiFeAs ( $T_c \sim 18$  K) に対して比較的高い超伝導転移温度が実現する系として知られており、その電子状態研究がこれまで盛んに行われてきている。しかしながら超伝導発現メカニズムを明らかにする上で重要になる超伝導ギャップ対称性については、実験-理論両面から様々な報告がされているにも関わらず、未だ統一的な見解が得られていない現状にある。そこで、鉄系高温超伝導体において高い超伝導転移温度を実現する上で重要な役割を果たす相互作用に対する知見を得ることを目的として、3 次元 ARPES 測定による 122 系  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $x = 0.2$ ) における 3 次元的な電子状態、特に 3 次元運動量空間における全フェルミ面上での超伝導ギャップの直接観測を行った。その結果、3 次元運動量空間においてブリルアンゾーン中心の 2 枚のホール面およびブリルアンゾーン境界の 2 枚の電子面をそれぞれ観測することに成功した。さらに、観測したフェルミ面における超伝導ギャップサイズの精密測定の結果、2 枚のホール面および内側の電子面上においては面内・面直方向に超伝導ギャップサイズの異方性は観測されないのに対して、外側の電子面においては明らかな異方性が存在することを見出した。外側の電子面上における超伝導ギャップは、楕円形フェルミ面の長軸方向

においてのみ消失し、これまでこの系における 2 次元 ARPES では報告例がないノードを形成していることが初めて明らかになった。この結果は、この系がこれまでの ARPES 研究から予測されてきたギャップに異方性をもたないフルギャップの s 波超伝導を示す系ではないことを決定づけるものである。観測されたノードをもつ異方的超伝導ギャップと最近の理論予測との比較から、122 系  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $x = 0.2$ ) における超伝導対称性は、不純物によってスピン揺らぎと軌道揺らぎが競合する事により電子面にノードが現れる Nodal s 波であると結論した。

### (3) まとめ

鉄系高温超伝導体における超伝導発現に重要な役割をはたす相互作用および超伝導ギャップ対称性を明らかにすることを目的として、偏光依存 3 次元 ARPES を用いて超伝導転移温度の異なる 2 種類の鉄系高温超伝導体系 (111 系および 122 系) の 3 次元電子状態および超伝導ギャップの直接観測検討を行った。

その結果、111 系  $\text{LiFeAs}$  において、i) 超伝導相における  $d_{xy}$  軌道の電子-ホール面間でのフェルミ面ネスティングに起源をもつ折り返しバンド構造の直接観測、ii) 常伝導相から超伝導相に向けて、磁気異常に起源をもつバンドのリジッドバンドシフトの直接観測、および iii) 非超伝導体  $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$  において電子-ホール面間の磁気的な散乱に起源をもつ高エネルギー側の新たなキンク構造の直接観測に成功した。以上の結果と、軌道秩序が存在する際に特徴的に現れるバンド分裂が観測されないことから、磁気秩序をもたない  $\text{LiFeAs}$  における超伝導の発現においてスピン揺らぎを媒介として超伝導クーパ対は形成され、s±波対称性をもつと結論した。

更に、超伝導転移温度が比較的高い 122 系  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $x = 0.2$ ) の超伝導相においては、ブリルアンゾーン中心における 2 枚のホール面およびブリルアンゾーン境界における電子面のうち内側の 1 枚では面内・面直方向にほぼ等方的な超伝導ギャップが形成されるのに対し、外側の電子面における超伝導ギャップについてのみ明確な異方性が現れることが明らかになった。観測された異方的な超伝導ギャップは、楕円形フェルミ面の長軸方向においてのみ消失し、これまでこの系において報告例がない 3 次元運動量空間におけるノード位置の決定に初めて成功した。この結果と最近の理論予測との比較から、122 系  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $x = 0.2$ ) における超伝導の発現は、スピン揺らぎのみならず軌道揺らぎも重要な役割を果たしていることが示唆され、超伝導クーパ対は 2 種類の揺らぎを媒介として形成される Nodal s 波対称性をもつ可能性が極めて高いと結論した。

以上の 111 系と 122 系における系統研究の結果は、鉄系高温超伝導体において比較的高い超伝導転移温度を実現する上で、スピン揺らぎと軌道揺らぎの共存状態の実現が重要であることを示していると考えられる。