

高分解能角度分解光電子分光で見た鉄カルコゲナイド超伝導体の電子状態

中山耕輔¹, 佐藤宇史¹, 高橋 隆^{1,2}

¹ 東北大学大学院理学研究科, ² 東北大学原子分子材料科学高等研究機構

Electronic states of iron-chalcogenide superconductors studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy

Kosuke NAKAYAMA¹, Takafumi SATO¹, Takashi TAKAHASHI^{1,2}

¹Department of Physics, Tohoku University

²World Premier International Research Center, Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

2008年に鉄を含む化合物 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が 26 K 以下で超伝導を示す [1] ことが報告されて以来、鉄系超伝導体は銅酸化物高温超伝導体に次ぐ新型の高温超伝導体として大きな注目を集め、世界中の研究者を巻き込んで爆発的な研究が行われている。特に物質開発という点では、鉄砒素面や鉄カルコゲナイド面（カルコゲナイド = S, Se, Te）を含む数多くの新型超伝導体（鉄砒素超伝導体および鉄カルコゲナイド超伝導体）が発見され、超伝導転移温度 (T_c) の最高値も 56 K に達するなど、目覚ましい進展を見せている。一方、超伝導機構については、従来の電子-格子相互作用のみを考慮した理論では高い T_c を説明する事が困難であると考えられており、現在精力的に研究が進められている。超伝導機構を解明する上で鍵となるのが、超伝導の発現に直接関与するフェルミ準位 (E_F) 近傍の電子状態を理解することである。鉄系超伝導体では、鉄 3d 軌道に由来する複数のエネルギーバンドが複雑に絡み合った電子構造をもつことがバンド計算によって予測されていることから、電子状態を波数にまで分解して直接観測することのできる角度分解光電子分光 (ARPES) を用いた研究が重要な役割を果たすと期待される。事実、鉄砒素超伝導体に関しては精力的な ARPES 測定が行われ、複数のフェルミ面の存在 [2,3]、超伝導ギャップの波数・フェルミ面依存性 [2,3]、 E_F 近傍におけるエネルギーバンドの折れ曲がり (kink) 構造の存在 [4]、及び母物質の磁気秩序相におけるディラックコーンバンドの出現 [5] など、電子状態について様々な知見が得られており、これらは超伝導機構を解明する上で大きな手掛かりとなっている。中でも、母物質の反強磁性秩序に対応する波数ベクトル $Q_{AF} = (\pi, \pi)$ で繋がれるホール面と電子面が存在し、これらのフェルミ面上で大きな超伝導ギャップが開くという実験結果 [2,3] は、反強磁性的な相互作用が高温超伝導に重要であることを示す結果と考えられている。しかしながら、これらの特徴が全ての鉄系超伝導体で共通するかどうかはまだ明らかになっておらず、異なる物質群を用いた系統的な ARPES 研究を行い、高温

超伝導発現に本質的な現象を見極める事が急務とされている。

本研究で用いた鉄カルコゲナイド超伝導体 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ は、鉄砒素超伝導体と異なるフェルミ面をもつ可能性が指摘されており [6]、鉄系超伝導体の超伝導機構の統一理解に向けて鍵となる物質の一つである。この $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の特徴は、過剰な鉄元素 (δ) が存在している点である。過剰な鉄が無い $\text{Fe}_1\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ に対するバンド計算では、鉄砒素超伝導体と同様、 $Q = (\pi, \pi)$ で繋がれるフェルミ面の存在が予想されているのに対し、過剰な鉄が存在する実際の試料では、過剰な鉄からの電子供給によってフェルミ面のトポロジーが変化し、もはや $Q = (\pi, \pi)$ で繋がれるフェルミ面が存在しないという指摘がなされており論争が続いている [6,7]。この論争が解決していない原因は、超伝導を示す $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ のフェルミ面形状に関する研究がこれまで行われていないことにある。そこで今回我々は、フォトンファクトリーの BL-28A の高輝度放射光を用いて鉄カルコゲナイド超伝導体 $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ ($T_c = 13$ K) の高分解能 APRES 測定を行い、フェルミ面形状の決定に初めて成功した [8]。本稿ではその結果について紹介する。

2. 実験

実験に用いた $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ 単結晶試料 ($T_c = 13$ K) は、ブリッジマン法により育成された [9]。実験は BL-28A に建設された高分解能光電子分光装置 (SES2002 アナライザー) を用いて行った。測定時のエネルギー/角度分解能はそれぞれ 12 meV/0.2° に設定した。また光電子を励起するための入射光として、 $h\nu = 44$ eV の円偏光を用いた。試料が大気中で不安定なことから、基板への試料の取り付けなどの試料準備は全て Ar 雰囲気中で行った。また、光電子分光測定に必要な清浄試料表面は、 1×10^{-10} Torr の超高真空下で試料を劈開することにより得た。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 (a) と 1 (b) に、 $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ の常伝導状態 (T

= 20 K)において、ブリルアンゾーン中の Γ 点とM点近傍で測定した E_F 近傍のバンド分散を示す。強度の強い部分が実験的に決定したエネルギーバンドに対応する。Fig. 1 (a) から明らかのように、 Γ 点には2本のホールバンドが存在していることが分かる。外側のバンドは E_F を切っており、 Γ 点中心のホールのなフェルミ面を形成しているのに対して、内側のバンドは E_F を切っていないことを見出した。M点には、結合エネルギー約50 meVに底を持つ浅い電子バンドが存在しており、M点中心の電子的なフェルミ面が存在することを見出した (Fig. 1 (b))。また、

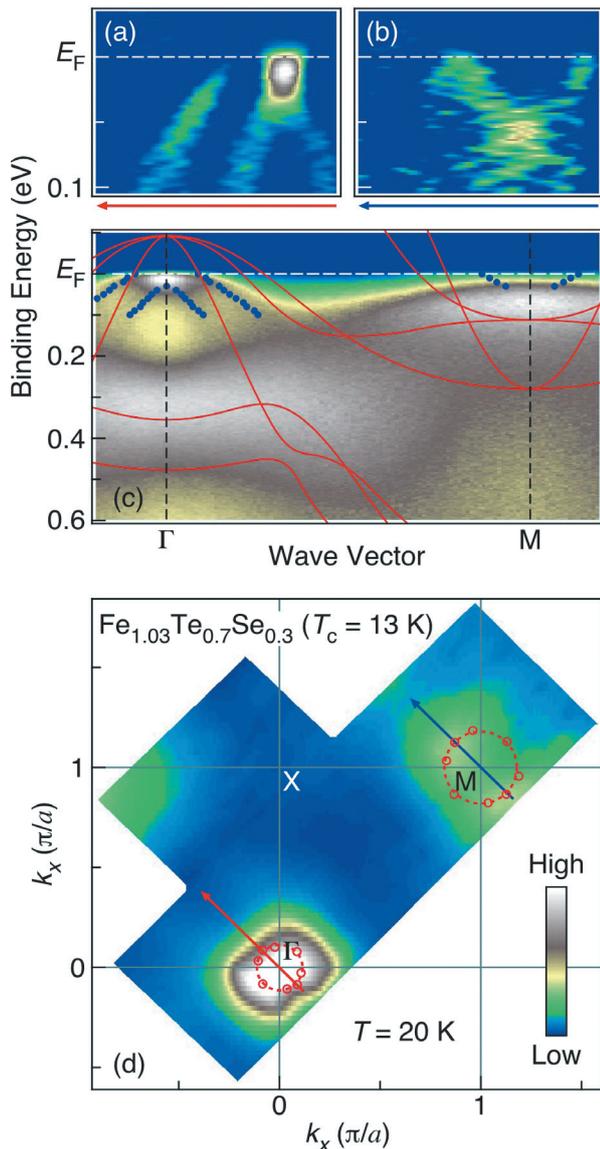


Figure 1
 (a) and (b) Second-derivative plot of momentum distribution curves at 20 K measured with $h\nu = 44$ eV on $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ ($T_c = 13$ K) along the red and blue arrows in (d), respectively. (c) ARPES intensity plot along the Γ -M high symmetry line together with the calculated bands for FeTe (red curves). Near- E_F band dispersions extracted from (a) and (b) are also shown by blue dots. (d) ARPES intensity plot at E_F as a function of two-dimensional wave vector. Solid and dashed circles show experimentally determined Fermi wave vectors and schematic Fermi surfaces, respectively. K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding, and T. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **105**, 197001 (2011).

E_F を切っているホールバンドと電子バンドのフェルミ速度 v_F は両者とも ~ 0.4 eVÅ で、バンド計算 [7] から予想される値よりも小さい。Fig. 1 (c) に、より広いエネルギー範囲に亘って測定した Γ -M 対称軸上のバンド分散を示す。青い丸印は Figs. 1 (a) と 1 (b) の結果から決定した E_F 近傍のバンド分散に対応する。また、比較のため、過剰な鉄が無い FeTe に対するバンド計算結果 (図中の赤線) [7] を重ねて示してある。ただし、実際のバンド計算結果に比べて、バンド幅を 1/2 にしてある。一見して分かるように、今回の実験で観測したバンド分散形状は、過剰な鉄の影響を考慮していないバンド計算結果と定性的に良く一致することを見出した。一方で定量的には違いも存在する。例えば、実験で観測したバンド幅はバンド計算のものに比べて 1/2 になっており、このことは $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ において電子相関の効果が無視できないことを示している。これは v_F の値がバンド計算に比べて小さいこととも対応している。また、観測したホールバンドはバンド計算に比べて高結合エネルギー側にずれているのに対して、電子バンドは低結合エネルギー側にずれていることを明らかにした。このようなホールバンドと電子バンドの反対方向へのずれは鉄砒素超伝導体でも観測されており、鉄系超伝導体に共通した振る舞いであると考えられる。最近の理論的な研究では、ホールバンドと電子バンド間での強いバンド間散乱がこのようなずれを生むと指摘されている [10]。

Fig. 1 (d) に、 E_F 上の ARPES スペクトル強度を二次元的な波数の関数としてプロットした結果を示す。強度の強い部分が実験的に決定したフェルミ面に対応する。また、バンド分散から決定したフェルミ波数も合わせて示してある (図中の赤い丸印)。 Γ 点にはホールのなフェルミ面、M 点には電子的なホール面がそれぞれ存在することを見出した。この結果は、 $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ 超伝導体のフェルミ面のトポロジーが鉄砒素超伝導体の場合 [2,3] と基本的な同じであることを示している。過剰な鉄元素による電子ドーピングがフェルミ面形状の劇的な変化をもたらすと指摘したバンド計算 [6] が正しいとすると、ブリルアンゾーン中の Γ 点とX点に四角形のフェルミ面が存在すると予想されるが、実験的にX点にはそのようなフェルミ面は存在していない (Fig. 1 (d)。また Fig. 1 (c) から分かるように、過剰な鉄が存在しない場合のバンド計算と比較して、 $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ の化学ポテンシャルはそれほど変化していない。以上の結果は、過剰な鉄による電子ドーピングは仮にあったとしてもかなり小さく、過去のバンド計算ではその影響を過大評価していたと考えられる。

鉄カルコゲナイド超伝導体でも、 $Q = (\pi, \pi)$ で繋がるフェルミ面が存在するという今回の発見は、鉄砒素超伝導体で議論されているのと同様に、反強磁性的な相互作用が超伝導の発現に重要な役割を果たすことを示唆している (Fig. 2)。具体的には、 $Q = (\pi, \pi)$ の反強磁性揺らぎによってホールバンドと電子バンド間でのバンド間散乱が促進され、それが実効的な電子対形成相互作用の増大をもたらすと期待される [11,12]。上述した電子相関の影響が強い

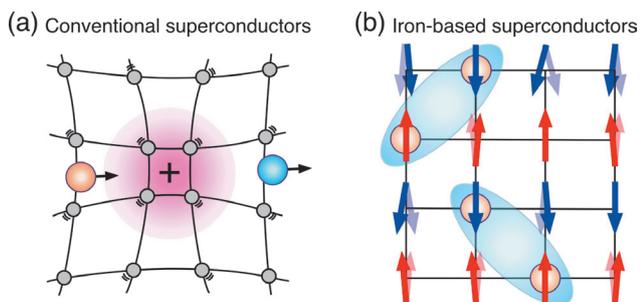


Figure 2

Real-space images for electron pair formation due to (a) the electron-lattice interaction and (b) the antiferromagnetic interaction. (a) In conventional superconductors, when an electron (blue circle) interacts with atomic lattice (gray circle), a lattice vibration (distortion) is induced after the electron is past, and another electron (orange circle) is attracted to it to form an electron pair. (b) In iron-based superconductors, spin moments (red and blue arrows) tend to align alternately (antiferromagnetically). This antiferromagnetic interaction can cause an attraction between the electrons with opposite spin directions.

極限では、このような波数空間におけるバンド間散乱よりも、実空間における反強磁性的な交換相互作用がより本質的に重要となるが、この場合も波数空間におけるフェルミ面のトポロジーは依然として重要で、 Γ 点とM点にフェルミ面が存在することが超伝導状態の安定化につながると考えられている [13]。

4. まとめ

今回我々は、 $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ の高分解能ARPES測定を行い、バンド分散形状が過剰鉄元素の影響を考慮していないバンド計算と定性的に一致することを明らかにした。また、電子相関の影響により、バンド幅やフェルミ速度がバンド計算に比べて減少していることを見出した。加えて、ホールバンドと電子バンドの相対的なエネルギー位置にもずれが生じていることを見出した。これは、強いバンド間散乱の結果もたらされていると考えられる。フェルミ面に関しては、 $Q = (\pi, \pi)$ で繋がれる Γ 点とM点のフェルミ面のみが存在することを明らかにした。以上の結果は、これまで問題となっていた鉄カルコゲナイド超伝導体の電子状態に関する論争を解決すると同時に、鉄カルコゲナイド超伝導体と鉄砒素超伝導体で共通の電子状態や超伝導機構が実現している可能性を示している。

5. 謝辞

本研究は、P. Richard, 川原卓磨, 関場陽一, T. Qian (東北大), G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding (中国科学院), 久保田正人, 小野寛太 (KEK) の各氏との共同研究であり、ここに感謝いたします。

引用文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] H. Ding *et al.*, *Europhys. Lett.* **83**, 47001 (2008).
- [3] K. Nakayama *et al.*, *Europhys. Lett.* **85**, 67002 (2009).
- [4] P. Richard *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 047003 (2009).

- [5] P. Richard *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 137001 (2010).
- [6] M. J. Han *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 067001 (2009).
- [7] A. Subedi *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 13514 (2008).
- [8] K. Nakayama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 197001 (2010).
- [9] G. F. Chen *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 140509(R) (2009).
- [10] L. Ortenzi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 046404 (2009).
- [11] I. I. Mazin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [12] K. Kuroki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [13] K. Seo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 206404 (2008).

(原稿受付日: 2011年7月25日)

著者紹介

中山耕輔 Kosuke NAKAYAMA

東北大学大学院理学研究科 助教

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

TEL: 022-795-6477 FAX: 022-795-3104

e-mail: k.nakayama@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴: 2005年東北大学理学部物理学科卒業, 2010年同大学大学院理学研究科博士課程終了, JST-CREST 研究員を経て, 2010年より東北大学大学院理学研究科物理学専攻助教, 現在に至る。

最近の研究: 超高分解能光電子分光装置の開発と高温超伝導体の電子状態の研究。

佐藤宇史 Takafumi SATO

東北大学大学院理学研究科 准教授

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

TEL: 022-795-6477 FAX: 022-795-3104

e-mail: t.sato@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴: 1997年東北大学理学部物理学科卒業, 2002年同大学院理学研究科博士課程修了。日本学術振興会特別研究員(PD), 東北大学大学院理学研究科物理学専攻助手・助教を経て准教授, 現在に至る。

最近の研究: 超高分解能光電子分光装置の建設と, 超伝導体・低次元導体の電子状態の研究。平成21年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞受賞。

高橋隆 Takashi TAKAHASHI

東北大学原子分子材料科学高等研究機構(大学院理学研究科)教授

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

TEL: 022-795-6417 FAX: 022-795-3104

e-mail: t.takahashi@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴: 1974年東京大学理学部物理学科卒業, 81年同大学院理学系研究科博士課程中途退学。東北大学理学部物理学科助手, 同大学院理学研究科物理学専攻助教授を経て教授。2007年より東北大学原子分子材料科学高等研究機構教授を兼任, 現在に至る。

最近の研究: 超高分解能光電子分光装置の開発と高温超伝導体および関連物質の電子構造と物性発現機構の研究に従事。第3回超伝導科学技術賞(1999年), 平成17年度文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)受賞。