

角度分解光電子分光法による La, P を共ドーピングした CaFe_2As_2 の電子状態

砂川正典¹, 石賀敏彦¹, 坪田幸士¹, 蛇淵泰平¹, 園山純生¹, 柳楽伸介², 伊庭恵太¹,
工藤一貴^{1,2}, 野原実^{1,2}, 小野寛太³, 組頭広志³, 脇田高德^{1,4}, 村岡祐治^{1,4}, 横谷尚睦^{1,4}

¹岡山大学大学院自然科学研究科, ²岡山大学理学部物理学科, ³高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
⁴岡山大学理学部附属界面科学研究施設,

Electronic structure of La and P co-doping of CaFe_2As_2 studied by angle-resolved photoemission spectroscopy

Masanori SUNAGAWA¹, Toshihiko ISHIGA¹, Koji TSUBOTA¹, Taihei JABUCHI¹, Junki SONOYAMA¹,
Shinsuke NAGIRA², Keita IBA¹, Kazutaka KUDO^{1,2}, Minoru NOHARA^{1,2}, Kanta ONO³,
Hiroshi KUMIGASHIRA³, Takanori WAKITA^{1,4}, Yuji MURAOKA^{1,4}, Takayoshi YOKOYA^{1,4}

¹The Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

²Department of Physics, Okayama University

³Institute for Material Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization

⁴Research Laboratory for Surface Science, Okayama University

Abstract

我々は、122型鉄系超伝導体の中で最も高い T_c を持つ新規超伝導体である La と P を共ドーピングした電子ドーピング CaFe_2As_2 ($T_c = 45$ K) の ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy) 測定を行い、この物質が持つフェルミ面の形状は全て2次元的であることを発見した。また、電子ドーピング型 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ やホールドーピング型 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ と比較することで、高い T_c を持つ鉄系超伝導体に特徴的な電子構造を明らかにした。

1. はじめに

鉄系超伝導体は、フォノンを媒介とする従来型 BCS 超伝導では説明できない高い超伝導転移温度 (T_c) を持ち、銅酸化物高温超伝導体とは異なる母物質の電子状態や超伝導対称性を持つことから、高温超伝導について新しい観点からの理解を与える重要な物質と考えられている。超伝導機構としては、銅酸化物高温超伝導体や重い電子系で提案されているスピン揺らぎ媒介超伝導や、鉄系超伝導体においてその重要性が示唆されている軌道自由度を考慮した軌道揺らぎ媒介の超伝導が提案されている [1-4]。これらの揺らぎの発達は、ホールのフェルミ面と電子的フェルミ面間のネスティング (Fig. 1(a)) に由来すると考えられており、フェルミ面トポロジーと鉄系超伝導との関連性が議論されている。

実験的な立場から鉄系超伝導体におけるフェルミ面と超伝導との関連性を明らかにするために、物質のフェルミ面の直接観測が可能な角度分解光電子分光 (ARPES) がこれまで多くの鉄系超伝導体に対して行われてきた [5-17]。その中でも REFeAsO (1111型: RE = Rare Earth) 超伝導体は、50 K を超す T_c を示す物質がいくつか発見されており [18]、その高い T_c を発現する電子構造に興味を持たれているが、

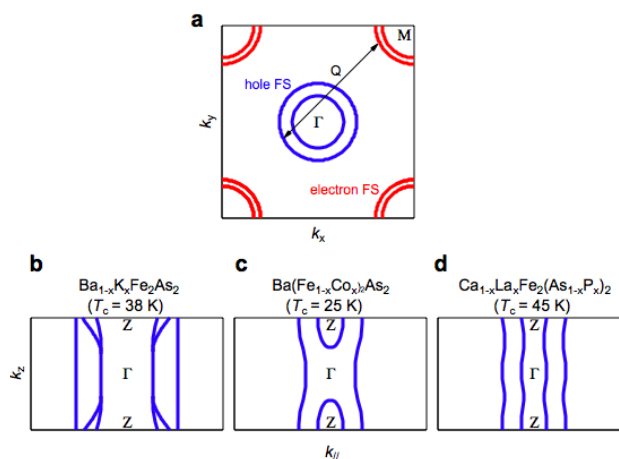


Figure 1 Schematic Fermi surface topology. (a) Sketch of the band calculation results of Refs. 1 and 2 illustrating the Fermi surface (FS) and the nesting with nesting vector Q in k_x - k_y plane for iron-based superconductors. The red and blue curved lines indicate electron- and hole-like FSs, respectively. (b) and (c) Sketch of the ARPES results of Refs. 14 and 16, illustrating the hole-like FSs around the zone center in k_x - k_y plane for $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ and $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, respectively. (d) Sketch of the present ARPES result of $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_2(\text{As}_{0.94}\text{P}_{0.06})_2$.

大きなサイズの単結晶 ($2.0 \times 2.0 \text{ mm}^2$ 程度) が作製困難なことから ARPES 測定例が少なく [8,9], そのフェルミ面トポロジーはよく分かっていない。一方で AEF₂As₂ (122 型: AE = Alkaline Earth) 鉄系超伝導体は大きな単結晶の作製技術が進んでいるため, APRES による研究報告が多く行われており [5-7,14-17], 高い T_c を持つ 122 型超伝導体に共通している電子構造の特徴として, ブリルアンゾーンの中心 (Γ 点) とコーナー (M 点) にそれぞれホールのフェルミ面と電子的フェルミ面が存在することに加え, M 点の電子的フェルミ面の形状は円柱型であることが知られている。しかし, Fig. 1(b) に示すように, Γ 点のホールのフェルミ面の形状は物質によって異なっている。ホールドープ 122 型 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ では k_z 分散が弱くほぼ 2 次元的なフェルミ面が [14,15], Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ では Γ 点付近において 3 次元性の強い楕円形のフェルミ面が存在している [16,17]。ネスティングに都合がよい 2 次元フェルミ面は鉄系超伝導体の高 T_c 発現と関連性があると考えられているが, 高い T_c を持つ 2 つの鉄系超伝導体においてフェルミ面の次元性が異なっているため, 2 次元なフェルミ面トポロジーが高 T_c に重要であるか, よく分かっていない。

ごく最近, 122 型鉄系超伝導体の中で最高 $T_c = 45 \text{ K}$ を持つ La と P を共ドープした電子ドープ型 CaFe₂As₂ が岡山大学の野原研究室で発見された [19]。この新規鉄系超伝導体の持つ T_c は, これまで ARPES 研究がされてきたどの鉄系超伝導体よりも高いことから, ARPES によるこの超伝導体の電子構造研究は, 高い T_c を発現する鉄系超伝導体に特徴的なフェルミ面トポロジーを明らかにする上で重要である。

本研究において我々は, La と P を共ドープした電子ドープ型 CaFe₂As₂ のフェルミ面を, ARPES による直接観測によって明らかにした。励起光エネルギーを変化させた ARPES 測定を行いフェルミ面の 3 次元的な形状 (フェルミ面の k_z 分散) を観測することで, この新規超伝導体の持つ全てのフェルミ面は k_z 分散が弱いことを見出した。この特徴は, ホールドープ 122 型最高 T_c を持つ Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ と同様であることから, 2 次元なフェルミ面トポロジーはドープキャリアによらない鉄系超伝導体の高 T_c 発現と関連した電子構造であることが示唆される。また, 同じ電子ドープ型である Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As と比較することで, Γ 点の小さなフェルミ面の 2 次元性の増強と T_c 向上が関連していることを見出した。

2. 実験

Ca_{0.82}La_{0.18}Fe₂(As_{0.94}P_{0.06})₂ の良質な単結晶 ($T_c = 45 \text{ K}$, 超伝導体積分率 > 70%) はセルフフラックス法で作製された [19]。ARPES 測定は Photon Factory BL-28A と岡山大学横谷研究室で行った。BL-28A では 40~86 eV の円偏光を, 岡山大学では He I α 光源 (21.2 eV) を用いて測定した。試料温度を 60 K, エネルギー分解能を 15-30 meV に設定した。測定試料の清浄表面は $3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下の超高真空下における劈開によって得た。

3. 実験結果と考察

Fig. 2, はブリルアンゾーン中心付近のバンド構造とフェルミ面形状を ARPES で測定した結果である。ブリルアンゾーンの中心付近には 3 本のホールバンドが存在し, 最も内側にあるバンドはその頂点が Γ 点から Z 点にかけてフェルミ準位より下側に位置していることから, フェルミ面を形成していないことが分かった。また, 残りの 2 本のバンドは, Γ 点においてフェルミ準位を横切っており, それぞれフェルミ面を形成している。これらのフェルミ面は Γ 点から Z 点までのいずれの k_z 点においても存在しており, その形状はほぼ 2 次元的な形状であることが分かった。

Fig. 3 はブリルアンゾーンの (π, π) 点付近のバンド構造とフェルミ面形状の測定結果である。ブリルアンゾーンの (π, π) 点において 2 枚の電子バンドがフェルミ準位を横切っており, それぞれがフェルミ面を形成している。2 つの電子的フェルミ面の形は楕円であり, M 点から A 点にかけて 90 度回転していることが分かった。この回転は, 体心立方格子のブリルアンゾーンが持つ特徴を反映したものである。電子的フェルミ面において観測された周期的な k_z 分散も, 電子フェルミ面の形状と体心立方ブリルアンゾーンの特徴によるものである。

Fig. 4 に我々の APRES 測定によって得られたフェルミ

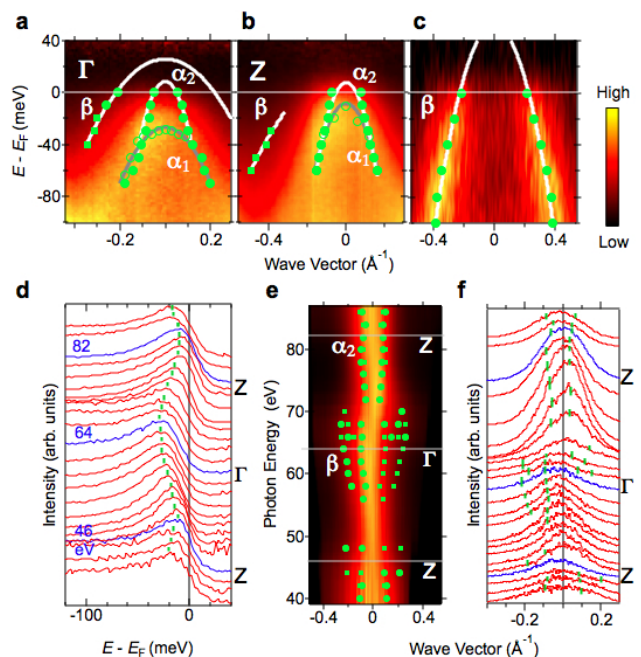


Figure 2
The photon energy dependent ARPES data of Ca_{0.82}La_{0.18}Fe₂(As_{0.94}P_{0.06})₂ measured around the zone center. (a)-(c) ARPES intensity plots taken at $h\nu = 64 \text{ eV}$ ($k_z \sim \Gamma$), $h\nu = 82 \text{ eV}$ ($k_z \sim Z$), and $h\nu = 21.2 \text{ eV}$, respectively. These are divided by Fermi-Dirac function. Filled and open circles show peak positions determined from analyses of the MDCs (Momentum distribution curves) and EDCs (Energy distribution curves), respectively. Filled squares indicate peak positions of the MDCs obtained by taking second derivatives. (d) The EDCs divided by Fermi-Dirac function at $k_f = 0$ measured with various photon energy. (e) ARPES intensity plot at E_F measured for the [100] direction as a function of photon energy, together with k_f s (green circles) determined from the MDC analysis. The positions of k_f have been symmetrized with $k_f = 0$ (green squares). (f) The MDCs of (e).

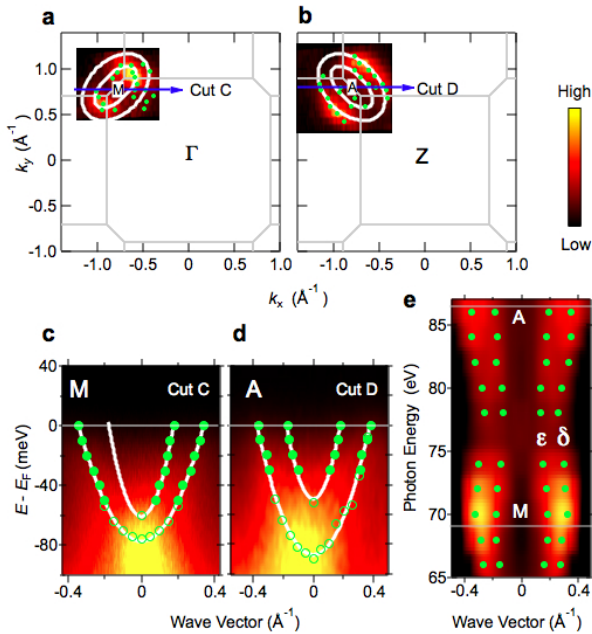


Figure 3
The photon energy dependent ARPES data of $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_2(\text{As}_{0.94}\text{P}_{0.06})_2$ around the zone corner. (a),(b) ARPES intensity plots at E_F as functions of two-dimensional wave vectors taken at $h\nu = 69$ eV and $h\nu = 86$ eV, respectively, around M and A. (c),(d) ARPES intensity plots along cuts C and D, respectively. Cuts C and D are shown by blue arrows in (a) and (b). In these plots, $k_x=0$ corresponds to (π, π) point. Filled and open circles indicate peak position of the MDCs and EDCs, respectively. (e) ARPES intensity plot at E_F as a function of photon energy, together with $k_{F\parallel}$ (green dots) determined from the MDC analysis. The direction of $k_{F\parallel}$ is the same as (c) and (d) ([100] direction). The intensities are symmetrized around $k_x=0$. In this plot, $k_x=0$ corresponds to (π, π) point.

面形状を示す。ブリルアンゾーンを中心に2枚のホールのフェルミ面、ブリルアンゾーンの (π, π) 点に2枚の電子的フェルミ面が存在し、全てのフェルミ面の形状はほぼ2次元であることが分かる。また、母物質 CaFe_2As_2 の反強磁性ベクトル $(\pi/a, \pi/a, 2\pi/c)$ [20,21] だけホールのフェルミ面をシフトさせることで、外側のホールのフェルミ面 (β) と内側の電子的フェルミ面 (ϵ) が部分的にネスティングしている。本研究のARPES測定で観測したホールの・電子的フェルミ面の体積から見積もられるドーブ電子数は、鉄1個に対して0.13個である。この値がnominalな電子ドーブ量である0.09個に近いことから、この測定結果が物質のバルク電子構造を反映していることが分かる。

電子ドーブ122型最高 $T_c = 45$ K を持つ $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_2(\text{As}_{0.94}\text{P}_{0.06})_2$ において観測された2次元性の強いフェルミ面トポロジーは、ホールドーブ122型最高 $T_c = 38$ K の $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ においてもARPESにより観測されている [14,15]。これらの結果は、2次元的なフェルミ面トポロジーは高い T_c を持つ鉄系超伝導体においてドーブしたキャリアの種類によらない特徴的な電子構造であることを示しており、ネスティングによる超伝導機構の妥当性を示唆している。

また、ARPESによって得られた $T_c = 25$ K を持つ電子ドーブ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ と $T_c = 45$ K を持つ電子ドーブ型

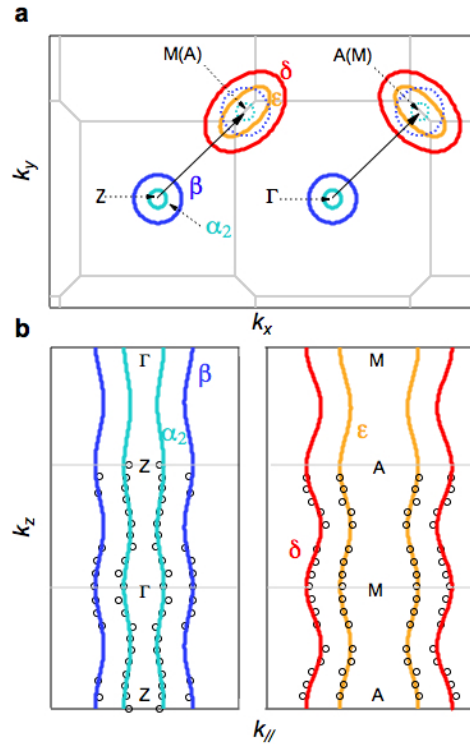


Figure 4
Shape of Fermi surfaces of $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_2(\text{As}_{0.94}\text{P}_{0.06})_2$ determined by ARPES. Shape of Fermi surfaces (FSs) in (a) k_x - k_y plane and (b) k_z - k_{\parallel} plane. Dotted blue and sky blue lines are two hole-like FSs around the zone center shifted by the antiferromagnetic vector (black arrows). The positions of k_F have been symmetrized with respect to the symmetry lines.

$\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_2(\text{As}_{0.94}\text{P}_{0.06})_2$ のフェルミ面トポロジーを比較することにより、ブリルアンゾーンを中心に存在する小さなホールのフェルミ面の形状に違いがあることが分かった。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ において、内側のホールのフェルミ面は、 Γ 点周りにおいてフェルミ面が閉じており、その形状は3次元的である [16,17]。一方 $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_2(\text{As}_{0.94}\text{P}_{0.06})_2$ では、 Γ 点から Z 点までフェルミ面が切れずに残っておりほぼ2次元的である。これらの結果から、ブリルアンゾーンを中心に存在する小さなホールのフェルミ面の2次元性の増強と、25 K から 45 K への T_c 向上との関連性が示唆される。このフェルミ面についての詳細な情報 (電子軌道成分や超伝導ギャップサイズ) の解明は、La,P 共ドーブ CaFe_2As_2 においてなぜ高い T_c が発現したのかを知る上での手がかりを与える可能性がある。

4. まとめ

我々は La と P を共ドーブした電子ドーブ型 CaFe_2As_2 超伝導体のフェルミ面を APRES で観測し、122型鉄系超伝導体において最高 T_c を示すこの物質のフェルミ面トポロジーを解明した。ブリルアンゾーンを中心と (π, π) 点において、2枚のホールのフェルミ面と2枚の電子的フェルミ面がそれぞれ存在しており、それらは全て2次元的な形状を持つ事が分かった。これは、ホールドーブ122型最高 T_c を示す $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ と同様の特徴であることから、2次

元的なフェルミ面トポロジは、ドーピングされたキャリアによらない高い T_c を持つ鉄系超伝導体に共通した電子構造であると考えられる。また、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ のフェルミ面トポロジと比較することにより、ゾーン中心に存在する小さなフェルミ面の2次元性の増加が T_c 向上に重要な役割を果たしている可能性がある。

引用文献

- [1] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
- [2] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [3] Kontani, H. and Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
- [4] Y. Yanagi, Y. Yamakawa and Y. Ono, Phys. Rev. B **81**, 054518 (2010).
- [5] H. Ding *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 47001 (2008).
- [6] K. Terashima *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **106**, 7330 (2009).
- [7] T. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 117001 (2011).
- [8] D. H. Lu *et al.*, Nature **455**, 81 (2008).
- [9] I. Nishi *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 014504 (2011).
- [10] T. Hajiri *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 094509 (2012).
- [11] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 197001 (2010).
- [12] T. Qian *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 140513 (2011).
- [13] D. X. Mou *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 107001 (2011).
- [14] Y. Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 117003 (2010).
- [15] Y-M, Xu *et al.*, Nat. Phys. **7**, 198 (2011).
- [16] C. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 020509 (2011).
- [17] W. Malaeb *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123706 (2009).
- [18] K. Miyazaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 034712 (2009).
- [19] K. Kudo *et al.*, Sci. Rep. **3**, 1478 (2013).
- [20] C. Krellner *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 100504 (2008).
- [21] P. C. Canfield *et al.*, Physica C **469**, 404-412 (2009).

(原稿受付：2013年6月21日)

著者紹介

砂川正典 Masanori Sunagawa



岡山大学自然科学研究科 数理物理学専攻 薄膜物性学研究室 修士2年
〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1
TEL: 086-251-7897
FAX: 086-251-7903

e-mail: sc20217@s.okayama-u.ac.jp

最近の研究：新規鉄系超伝導体の角度分解光電子分光。
趣味：散歩。

石賀敏彦 Toshihiko Ishiga

岡山大学大学院自然科学研究科 卒業

坪田幸士 Koji Tsubota

岡山大学大学院自然科学研究科 卒業

蛇淵泰平 Taihei Jabuchi

岡山大学大学院自然科学研究科 数理物理学専攻 薄膜物性学研究室 修士2年

e-mail: sc20216@s.okayama-u.ac.jp

園山純生 Junki Sonoyama

岡山大学大学院自然科学研究科 数理物理学専攻 薄膜物性学研究室 修士2年

e-mail: sc20218@s.okayama-u.ac.jp

柳楽伸介 Shinsuke Nagira

岡山大学理学部物理学科 卒業

伊庭恵太 Keita Iba

岡山大学大学院自然科学研究科 数理物理学専攻 量子物性物理学研究室 修士2年

e-mail: sc20202@s.okayama-u.ac.jp

工藤一貴 Kazutaka Kudo

岡山大学大学院自然科学研究科 助教

TEL: 086-251-7897

e-mail: kudo@science.okayama-u.ac.jp

野原実 Minoru Nohara

岡山大学大学院自然科学研究科 教授

TEL: 086-251-7828

e-mail: nohara@science.okayama-u.ac.jp

小野寛太 Kanta Ono

物質構造科学研究所 放射光科学第一研究係 准教授

e-mail: kanta.ono@kek.jp

組頭広志 Hiroshi Kumigashira

物質構造科学研究所 放射光科学第一研究係 教授

Tel: 029-864-5584

e-mail: hiroschi.kumigashira@kek.jp

脇田高德 Takanori Wakita

岡山大学自然科学研究科 特任講師

TEL: 086-251-7897

e-mail: wakita@cc.okayama-u.ac.jp

村岡祐治 Yuji Muraoka

岡山大学自然科学研究科 准教授

Tel: 086-251-7898

e-mail: ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp

横谷尚睦 Takayoshi Yokoya

岡山大学大学院自然科学研究科 教授

TEL: 086-251-7897

e-mail: yokoya@cc.okayama-u.ac.jp