

研究ノート

鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップと擬ギャップ

¹ 理学研究科、² 原子分子材料科学高等研究機構

中山 耕輔¹ (k.nakayama@arpes.phys.tohoku.ac.jp)、佐藤 宇史¹、高橋 隆^{1,2}

1. はじめに

2008年に、鉄と砒素を含む化合物 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が 32 K 以下で超伝導を示すことが報告されて以来[1]、更に高い T_c を持つ物質の探索が進められた結果、多くの新型鉄系超伝導体が発見され、 T_c の最高値は 56 K まで上昇している。一方で、高温超伝導の発現機構に関しては未解明の点が多く残っている。鉄系超伝導体の中でも、図 1(a) に示した $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ は比較的 T_c が高く、大型の単結晶試料が得られることから精力的に研究が行われてきた物質の一つである。この物質は、電荷供給層の役割を果たす Ba/K 層と、超伝導発現の舞台となる $(\text{FeAs})_2$ 層が交互に積層した結晶構造をとっている。母物質 ($x=0$) である BaFe_2As_2 は ~ 140 K 以下で構造相転移を伴ってストライプ型の反強磁性磁気秩序[2]を示す[図 1(b)]。K 濃度 (x) を増やすことで母物質にホールをドーピングしていくと、徐々に反強磁性秩序が弱まっていき、 $x \sim 0.1$ で超伝導が発現した後、 $x \sim 0.4$ で最高値 $T_c \sim 38$ K に達する。その後 T_c は低下に転じ $x=1$ では ~ 3 K となる。このような電子相図[3]や二次元的な伝導面の存在は、銅酸化物高温超伝導体と類似しており、2 つの高温超伝導体間での超伝導機構の関連についても興味を持たれている。

超伝導機構を明らかにする上で重要となるのが、超伝導の発現に直接寄与するフェルミ準位近傍の電子状態である。角度分解光電子分光法 (angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES) は、電子状態を波数とエネルギーに分解して直接観測できる強力な実験手法であり、銅酸化物高温超伝導体における $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導ギャップ[4]や擬ギャップ[5]など、波数に依存した電子状態を解明する原動力となってきた。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ においても、最適ドーピング組成の ARPES 測定が行われ、ブ

リルアンゾーン中の Γ 点にホール的なフェルミ面 [図 1(c)中の α , β] が存在し、M 点には電子面 (γ , δ) が存在することが分かっている[6,7]。さらに超伝導ギャップの測定も行われ、図 1(d) に示すように、各フェルミ面に沿ってノードの無い等方的な超伝導ギャップが開いているものの、フェルミ面間ではギャップの大きさが異なっており、多重ギャップ s 波超伝導が実現していることが示された[6,7]。母物質における反強磁性ベクトル (Q_{AF}) でつながれるフェルミ面上で大きな超伝導ギャップが開くことから、反強磁性揺らぎが超伝導に重要な役割を果たす可能性が指摘されているが、最終的な結論は得られていない。反強磁性と超伝導の関係を解明するためには、広範なドーピング領域に亘る電子状態の系統的な研究が重要である。本研究ノートでは、ARPES を用いて $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ における電子状態のドーピング量依存性について研究を行った結果[8,9]について紹介する。

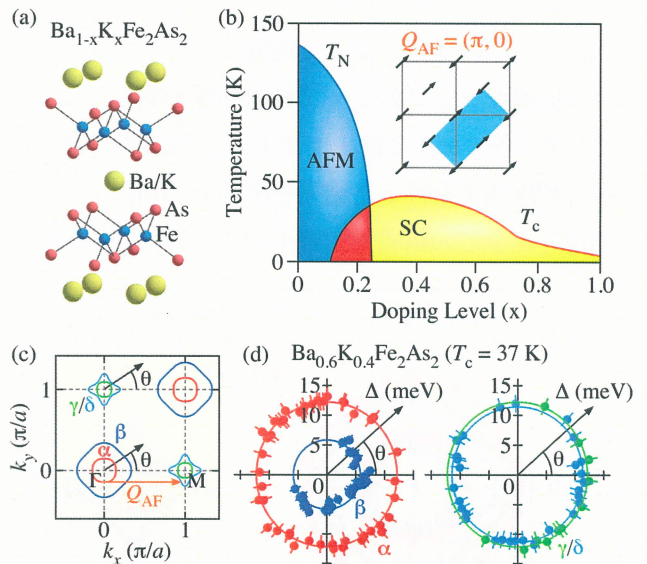


図 1 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の(a)結晶構造と(b)相図。挿入図は磁気秩序相におけるスピン配列。ARPES で決定した最適ドーピング $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の(c)フェルミ面と(d)超伝導ギャップの波数依存性[7]。

2. 実験方法

測定には自己フラックス法により作製した不足ドーパ Ba_{0.75}K_{0.25}Fe₂As₂ ($T_c = 26$ K; $x = 0.25$)、最適ドーパ Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ ($T_c = 37$ K; $x = 0.4$)、過剰ドーパ Ba_{0.3}K_{0.7}Fe₂As₂ ($T_c = 22$ K; $x = 0.7$) 純良単結晶試料 [10,11] を用いた。ARPES 測定は東北大学の高分解能光電子分光装置を用いて行った。励起光には He I α 共鳴線 ($h\nu = 21.218$ eV) を用い、エネルギー、運動量分解能はそれぞれ 3-12 meV, 0.2° に設定した。ARPES 測定に必要な清浄試料表面は 5×10^{-11} Torr の超高真空中で試料を劈開することによって得た。試料のフェルミ準位は、試料基板上に蒸着した金のフェルミ準位を参照して決定した。

3. 結果と考察

図 2 に、実験的に決定したフェルミ面のドーパ量依存性を示す。いずれのドーパ量においても Γ 点にはホール面、M 点には電子面が存在しており、フェルミ面のトポロジジーは変化していないことを見出した。各フェルミ面の大きさに着目すると、K 濃度の増加に伴ってホール面は大きくなっているのに対して、電子面は小さくなっていることが分かる。このような変化はホールドーピングによって引き起こされる、リジッドバンド的な化学ポテンシャルの変化によって理解できる。

超伝導ギャップのドーパ量依存性を明らかにするため、各フェルミ面上で T_c 以下に温度を下げて高分解能測定を行った結果を図 2(a), (b) に示す。測定した全ての組成で、 β 面に比べて α 面の超伝導

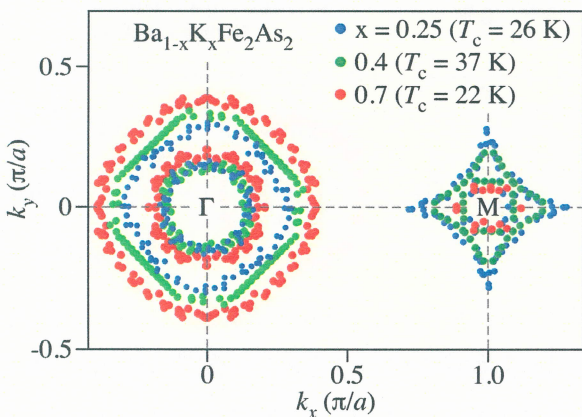


図 2 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ におけるフェルミ波数のドーパ量依存性 [8,9]

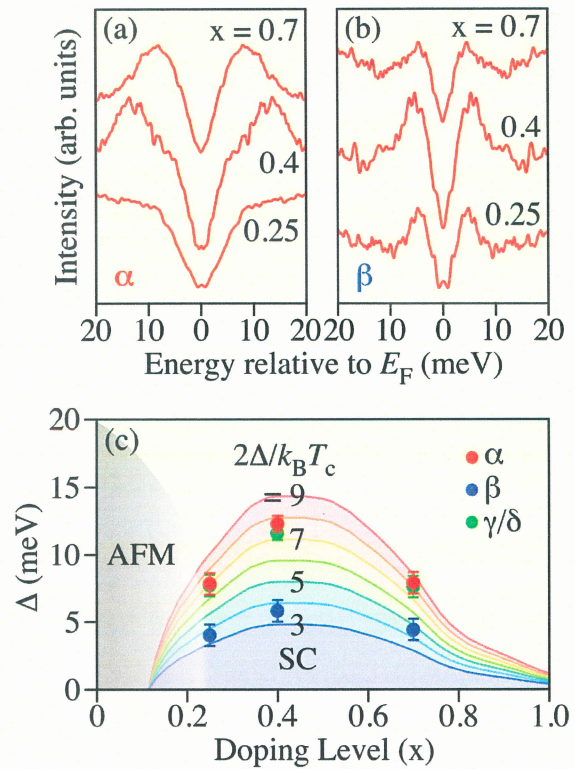


図 3 超伝導状態において (a) α 面、(b) β 面上で測定した ARPES スペクトルのドーパ量依存性 [8]. フェルミ-ディラック分布関数の寄与を取り除くためフェルミ準位に対して対称化してある。(c) 各フェルミ面における超伝導ギャップの大きさのドーパ量依存性。

ギャップが大きくなっており、広いドーパ領域に亘って多重ギャップ超伝導が実現していることを見出した。また、図 2(c) から分かるように、超伝導ギャップの大きさ自体はドーパ量に依存して変化するものの、 $2\Delta/k_B T_c$ の値はドーパ量にあまり依存せず、 α 面では ~ 7.5 、 β 面では ~ 3.5 になっていることを明らかにした。この結果は、超伝導のペアリングの強さが T_c を決定する重要な要因になっていることを示している。超伝導ギャップの異方性については、不足ドーパ/過剰ドーパ共に、最適ドーパ組成と同様、各フェルミ面上でほぼ等方的でノードは存在しないことを見出した [8,9]。以上の結果は、超伝導ギャップ対称性がこれらの組成で共通することを示している。また、反強磁性ベクトル Q_{AF} によるフェルミ面のネスティングを考えると、いずれの組成においても β 面よりも α 面の

ネスティング条件が良いことから、 α 面における大きな超伝導ギャップは反強磁性揺らぎによる超伝導機構を指示する結果と考えられる。事実、反強磁性相互作用によって引き起こされる超伝導状態で期待される超伝導ギャップ関数 $\Delta(k) = \Delta_0 \cos k_x \cdot \cos k_y$ を用いて、今回観測した超伝導ギャップの波数・フェルミ面依存性を比較的良く再現することが可能である[9]。

図3(a)の ARPES スペクトルを良く見ると、 $x = 0.25$ では明瞭な超伝導準粒子ピークが存在しないことがわかる。より広いエネルギー範囲に亘って測定した ARPES スペクトルを見てみると[図4(a)], 10 meV より内側で開く超伝導ギャップに加えて、18 meV 程度に別のギャップ的な構造が存在することがわかる(図中矢印参照)。超伝導ギャップは T_c 以上で消失するのに対して、18 meV の構造は T_c 以上でも残っていることを見出した。より詳細な温度変化測定を行った結果、このギャップ構造は温度の上昇とともに徐々に埋まっていき、 $T^* = 115\text{-}125\text{ K}$ で消失することを明らかにした[図4(c), (d)]。このような振る舞いは、銅酸化物高温超伝導体の不足ドーピング領域で見られる擬ギャップと良く似ていることから、以後、この18 meV のギャップ構造を擬ギャップと呼ぶ。この擬ギャップは超伝導ギャップと異なるエネルギースケールを持つ

ことから、超伝導の前駆現象によるものではないと考えられる。また、 $x = 0.25$ では T_c 以上で長距離磁気秩序が起こるとい報告が無いため、磁気相転移に起因したギャップでも無い。そこで、擬ギャップの起源について知見を得るため、同様の測定を β 面上でも行った。その結果、図4(e)に示すように、 β 面上では波数によらず超伝導ピークが存在しており、擬ギャップの存在を示す証拠は観測されなかった。

擬ギャップのフェルミ面依存性と、擬ギャップが不足ドーピング試料でのみ観測されるという実験結果は、擬ギャップの形成が反強磁性的な相互作用と関係していることを示唆する。図4(f)に示すように、M点にある電子面を $Q_{AF} = (\pi, 0)$ だけずらすと、図中で斜線を示した領域でホール面と重なることが分かる。この波数領域は擬ギャップが明確に観測された波数領域と良く対応している。ここでは示していないものの、電子面においても α 面と同様に超伝導ピークが抑制されており、フェルミ面のネスティング条件から予想される擬ギャップの波数依存性と矛盾しない[9]。今回観測した不足ドーピングに伴う超伝導ギャップサイズと T_c の抑制、及び T_c 以下における超伝導ギャップと擬ギャップの共存を併せて考えると、擬ギャップ状態は超伝導と競合する状態である可能性が考えら

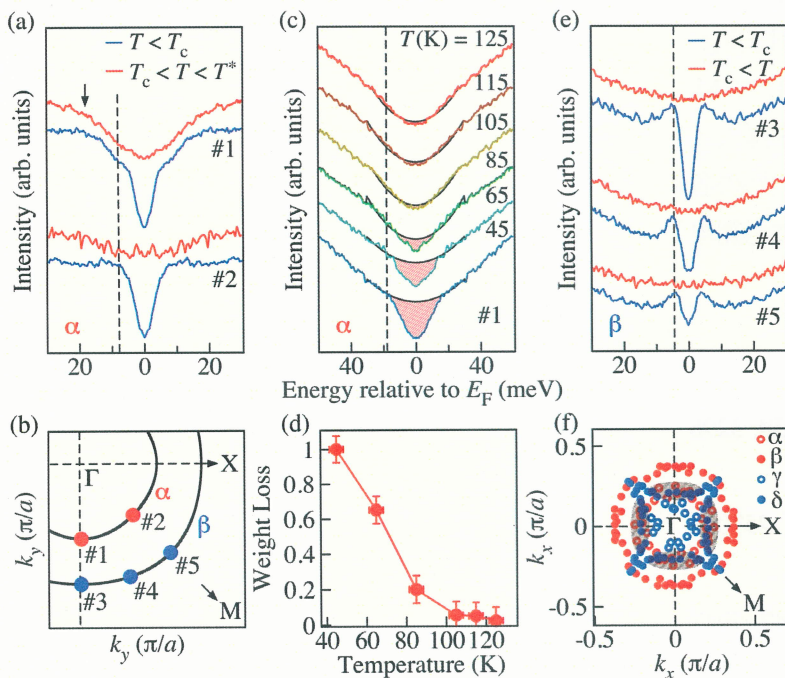


図4 (a) $\text{Ba}_{0.75}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 26\text{ K}$) において T_c 上下で測定した ARPES スペクトル。測定は(b)中の赤い丸印上で行った[9]。黒い点線と矢印は超伝導ギャップと擬ギャップの大きさに対応する。(c) (b)中の#1 で測定した ARPES スペクトルの温度依存性。赤で示した領域は擬ギャップによって失われたスペクトル強度を示している。(d) 擬ギャップによるスペクトル強度損失の温度依存性。(e) β 面上で測定した ARPES スペクトル。(f) 実験的に決定したフェルミ面。電子面は Q_{AF} だけずらしてある。

れる。このことは、反強磁性の揺らぎは超伝導対形成を媒介すると同時に、超伝導を阻害する場合もあることを示唆している。

5. まとめ

鉄系超伝導体 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の電子状態のドーピング依存性を測定し、 $0.25 \leq x \leq 0.7$ という広いドーピング領域に亘って多重ギャップ s 波超伝導が実現していることを発見した。また、各フェルミ面上の超伝導ギャップの大きさが T_c と比例関係にあることを明らかにした。これらの結果は反強磁性揺らぎによる超伝導機構によって説明できることを見出した。また、不足ドーピング試料において、超伝導ギャップと異なるエネルギースケールを持つ擬ギャップを直接観測することに成功した。擬ギャップは、反強磁性ベクトルでつながれるフェルミ面上で大きくなることから、超伝導機構と同様、反強磁性揺らぎに起因している可能性が考えられる。以上の結果は、鉄系超伝導体の超伝導機構及び特異な電子相図の起源を理解する上で、反強磁性的な相互作用の影響を考慮することが重要であることを示唆している。

謝辞

ここで紹介した内容は、関場陽一、川原卓磨、梅澤浩太郎(理学研究科)、相馬清吾(原子分子材料科学高等研究機構)、P. Richard、T. Qian、H. Ding、N. L. Wang、Z. Fang、X. Dai(中国科学院)、Y.-M. Xu(バークレー国立研究所)、G. F. Chen(中国人民大)、H. H. Wen(南京大)、Z. Wang(ボストン大)の各氏との共同研究による成果である。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [2] Q. Huang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 257003 (2008).
- [3] M. Rotter *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 7947 (2008).
- [4] H. Ding *et al.*, Phys. Rev. B **54**, R9678 (1996).
- [5] H. Ding *et al.*, Nature **382**, 51 (1996).
- [6] H. Ding *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 47001 (2008).
- [7] K. Nakayama *et al.*, Europhys. Lett. **85**, 67002 (2009).
- [8] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 020501(R) (2011).
- [9] Y.-M. Xu *et al.*, Nature Commun. **2**, 392 (2011).
- [10] S. W. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 012503 (2010).
- [11] G. F. Chen *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 224512 (2008).