FeSe におけるネマティックドメインにセンシティブ な超伝導ギャップ異方性

常圧では銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温 度(T_c)を持つ鉄系超伝導体の発見以来[1]、そのメカニズム 解明のために盛んに研究が行われている。これまでに発見 された鉄系超伝導体の中で、FeSe は最も単純な結晶構造 を持つ物質として知られている[2]が、最近高品質な単結 晶が合成できるようになった[3]ことで、この物質が持つ 様々な性質が興味を持たれるようになった。その一つが超 伝導転移温度であり、常圧では 10 K 程度[4]であるが、 9 GPa の高圧下では 37 K まで上昇し[5]、SrTiO₃ 基板上 の単層 FeSe では 100 Kを超えるとの報告もある[6]。もう 一つの特筆すべき FeSe の特徴はその小さなフェルミエネ ルギー(ε_F)にあり、FeSe における超伝導は、この特徴に よって弱結合の Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)的な超

伝導と強結合の Bose-Einstein-condensation(BEC)的な 超伝導のクロスオーバー領域にあるという提案もある[4]。 さらに、FeSe における超伝導のメカニズムに直接関係し 得る特徴として、 $T_s \sim 90$ K における正方晶から斜方晶への

得る特徴として、 $T_s \sim 90$ K における正方晶から斜方晶への 構造相転移の存在と、他の鉄系超伝導体とは異なり FeSe に は反強磁性秩序が存在しない[7]、ということがある。この構 造相転移には軌道秩序が伴うという、いくつかの理論的、実 験的な指摘がある一方で、軌道秩序と超伝導の関係について

極限コヒーレント光科学研究センター 岡﨑 浩三

は明らかにはなっていなかった。超伝導ギャップの異方性を 詳細に調べることで、この関係が明らかに出来るはずである。 加えて、熱伝導度や走査トンネル顕微鏡の測定から超伝導 ギャップにラインノードの存在が示唆されている[4]一方で、 フルギャップであるとの報告もあり[8]、見解が分かれている。 したがって、超伝導ギャップのノードの位置の特定は、その メカニズムの分類にも重要と考えられる。

本研究では、レーザー角度分解光電子分光により、 FeSe単結晶のBrillouin zone(BZ)中心付近に存在するホー ルフェルミ面における超伝導ギャップの異方性を明らかに した[9]。その結果、その異方性は軌道秩序を反映した 2 回対称になっており、マルチドメインの試料では超伝導 ギャップのノードは観測されないが、シングルドメインの 試料では楕円形のフェルミ面の長軸の端付近にノードが存 在する事を見出した。この違いは、ドメイン境界における 時間反転対称性の破れによるものと考えられる。

実験結果

双晶 FeSe おけるフェルミ面とバンド分散

図 1c, 1f は、それぞれ p 偏光、s 偏光のレーザーで測定 した 15 K での BZ 中心周りのフェルミ面マップである。



図 1. 軌道秩序状態 15 K での双晶 FeSe の電子構造 a. 2 つの双晶ドメインにおける楕円形のフェルミ面の向きと構成する軌道の b で定義され る鏡映面に対する偶奇性. b. 実験配置と鏡映面, p 偏光, s 偏光の定義. c. p 偏光で測定したフェルミ面マップ. d. ARPES 強度プロッ ト e. d を運動量方向に二階微分したもの. f-h. それぞれ c-e と同様のものを s 偏光で測定したもの. もう一方のドメインに対応する。

楕円形の互いに 90 度回転したフェルミ面が存在する事が わかる。さらに、p 偏光では ky 方向に伸びた楕円形のフェ ルミ面の強度が、s 偏光では kx 軸方向に伸びたフェルミ面 の強度が強い事がわかる。この偏光依存性は、FeSe では 構造相転移温度 Ts で正方晶から斜方晶に転移する際に双 晶ドメインが入り、斜方晶のa軸とb軸が混在してしまう こと、それぞれのドメインでは、図 1a に示すように、図 1b 中の検出器のスリットを含む YZ 平面に対して奇対称 な軌道、もしくは偶対称の軌道によってフェルミ面が構成 されていることから理解できる。同時に、p 偏光と s 偏光 を切り替えることによって、双晶試料であってもどちらか のドメインのフェルミ面のみを切り分けて測定出来ること がわかった。図 1d, 1e は p 偏光で測定した図 1c 中の線#1 に沿った ARPES 強度のエネルギー-運動量分布とその運 動両方向での2階微分、図1g,1hはs偏光で測定した図 1f中の線#2に沿ったARPES強度のエネルギー-運動量分 布とその運動両方向での2階微分であるが、p 偏光では楕 円形のフェルミ面の長軸方向のバンド分散を捉えているの に対し、s 偏光では短軸方向のバンド分散を捉えているこ とがわかる。

双晶 FeSe の超伝導ギャップ構造

偏光を切り替えることで双晶試料であってもどちらか一 方のドメインのフェルミ面を捉えることが出来ることがわ かったため、これを利用して双晶試料での BZ 中心周りの フェルミ面の超伝導ギャップ異方性を測定した。これを フェルミ面角と呼ばれる各フェルミ波数の偏角に対して超 伝導ギャップの大きさを極座標表示でプロットしたのが図 2aの赤い点、及び青い点である。それぞれ p 偏光、s 偏光 を用いて測定した結果であり、p 偏光では楕円形のフェル ミ面の長軸方向に対応するフェルミ面角±90度方向、s偏 光では短軸方向に対応する0度、および180度方向の近傍 が測定できる。フェルミ面の形状も二回対称である事に対 応して、超伝導ギャップの異方性も四回対称とは大きく異 なっている事がわかった。特に、四回対称であれば等価な 点であるはずの 0 度、180 度方向と±90 度方向とでは超 伝導ギャップの大きさがかなり異なっており、0度、180 度では極大になっているのに対して、±90 度方向では逆 に極小となっている。

シングルドメイン FeSe の超伝導ギャップ構造

双晶ドメインが存在しない、シングルドメインの試料で 測定するには、通常デツインと呼ばれる、一軸性の応力を かけながら T_s 以下にする操作が必要である。しかしなが ら、デツインを行った試料で光電子スペクトルを測定する には、そのためのデバイスが必要になるが、これを用いる と超精密測定である超伝導ギャップの異方性の測定は不可 能になってしまう。一方で、デツインを行わなくても、デ ツインを行った場合と同様のフェルミ面の偏光依存性が測 定出来る場合があることがわかった。これは、ドメインサ イズがレーザースポットのサイズ(直径~200µm)と同程度 になる場合があるためと考えられる。シングルドメインの 試料でフェルミ面角 90 度付近での超伝導ギャップの異方 性をプロットしたのが図 2a の緑の点である。双晶試料と 比べて、極小となっていた 90 度付近での超伝導ギャップ の大きさがさらに小さくなることがわかった。



図 2. FeSe の超伝導ギャップ異方性 a. マルチドメイン試料,シングルドメイン試料での結果を極座標表示でプロットしたもの. b. マルチドメイン試料,シングルドメイン試料での超伝導 ギャップ異方性を直交座標でプロットしたもの. c., d. 考えら れる超伝導ギャップノードの位置と超伝導ギャップの符号.

考察

マルチドメイン試料、シングルドメイン試料それぞれの 超伝導ギャップ異方性を直行座標でプロットしたのが図 2b である。このプロットと、これまで熱伝導度や走査ト ンネル顕微鏡で超伝導ギャップのノードの存在が示唆され ていた事を考慮すると、シングルドメイン試料ではフェル ミ面角 90 度付近に超伝導ギャップのノードが存在するの は間違いないと考えられる。超伝導ギャップのノードとそ れに伴う符号反転を考慮すると図 2c と 2d の場合が考え られるが、図 2c の場合は超伝導対称性が p 波になってし まう。上部臨界磁場[10]との整合性を考えると、今のとこ ろ図 2d のように s 波対称性の偶発的ノードと呼ばれる場 合の方がもっともらしいと考えられる。

では、なぜシングルドメイン試料では超伝導ギャップに ノードが存在する一方で、マルチドメイン試料ではノード が存在しないのだろうか?走査型トンネル顕微鏡では、双 晶ドメインの境界から離れたところではスペクトルの形状 からノードが存在する事が示唆されるが、双晶ドメインの 境界近傍では、フルギャップになる、という結果が報告さ れている[11]。これは、秩序変数である二回対称な超伝導 ギャップが双晶境界を跨ぐ際にその位相が変化することで 90 度回転し、双晶境界付近では秩序変数が複素数になる ためと解釈されている。秩序変数が複素数になるという事 は時間反転対称性が破られる事を意味する。すなわち、双 晶境界では時間反転対称性が破れており、その結果、超伝 導ギャップのノードが消失してしまうと考えられる。

これまで FeSe における超伝導ギャップのノードの存在 に対して見解が分かれていた原因も、この双晶境界の存在 による可能性がある。すなわち、本質的な超伝導ギャップ 異方性にはノードが存在するのにもかかわらず、双晶境界 が多く含まれた試料では、時間反転対称性の破れによって フルギャップに見えてしまうのである。我々の結果は、試 料全体を測定するマクロスコピックな測定では、このよう に双晶境界の存在による時間反転対称性の破れなどによっ て、本質的な超伝導対称性とは異なる対称性に見えてしま う場合があり、ミクロスコピックな測定でなければ本質的 な超伝導対称性は決定できない場合があることを示唆して おり、今後の超伝導研究において極めて重要な結果である と考えられる。

謝辞

本研究は以下の方々(橋本 嵩広、大田 由一、山本 遇哲、 鈴木 裕也、下志万 貴弘、渡部 俊太郎、C.-T. Chen、笠 原 成、松田 祐司、芝内 貴禎、辛 埴 各氏)との共同研究 である。また、文部科学省国家課題対応型研究開発推進事 業「光・量子融合連携研究開発プログラム」、JSPS 科研 費 基盤研究(JP25220707, JP16K17741, JP25220710, JP15H02106, JP15H03688)、特定領域研究「トポロジー が紡ぐ物質化学のフロンティア」(JP15H05852)の助成の もとに行われた。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [2] F.-C. Hsu *et al.*, Proc. Natl Acad. Sci. USA **105**, 14262 (2008).
- [3] A. E. Böhmer, et al., Phys. Rev. B 87, 180505 (2013).
- [4] S. Kasahara *et al.*, Proc. Natl Acad. Sci. USA 111, 16309 (2014).
- [5] S. Medvedev et al., Nat. Mater. 8, 630 (2009).
- [6] J.-F. Ge et al., Nat. Mater. 14, 285 (2014).
- [7] T. M. McQueen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 057002 (2009).
- [8] P. Bourgeois-Hope *et al.*, Phys. Rev. Lett. **117**, 097003 (2016), L. Jiao, *et al.*, Sci. Rep. **7**, 44024 (2017) など.
- [9] T. Hashimoto, K. Okazaki *et al.*, Nat. Commun. 9, 282 (2018)
- [10] T. Terashima, et al., Phys. Rev. B 90, 133517 (2014).
- [11] T. Watashige, et al., Phys. Rev. X 5, 031022 (2015).

物性研だより第 58 巻第 2 号 18