

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04024

研究課題名(和文) 鉄系超伝導体における超伝導とnematic相の関係解明

研究課題名(英文) Superconductivity and nematicity in iron-based superconductors

研究代表者

花栗 哲郎 (Hanaguri, Tetsuo)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：40251326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導体では、電子状態が自発的に結晶の回転対称性を破るネマティック相と超伝導の関係が示唆されているが、その詳細は分かっていなかった。そこで、FeSeを対象にSeの一部をSで置換することでネマティック相を抑制し、バンド構造と超伝導ギャップの変化を分光イメージング走査型トンネル顕微鏡で調べた。その結果、ネマティック相が消失するとき、バンド構造は滑らかに変化するのに対し、超伝導ギャップは突然小さくなることが分かった。この結果は、ネマティックの有無が超伝導発現機構に重要であることを意味する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄系超伝導体において超伝導とネマティシティが密接に関連していることについて、実験的な裏付けが初めて得られた。今後、銅酸化物高温超伝導体など、FeSe以外のネマティック相近傍にある超伝導体との比較研究を推進することで、ネマティシティと超伝導を統一的に理解する枠組みの構築に貢献できる。また、ネマティシティが超伝導発現にどのように関わっているのかを明らかにできれば、ネマティシティを通じた超伝導の制御や、高い超伝導転移温度を持つ新物質を探索する上での指針につながる。

研究成果の概要(英文)：Relation between superconductivity and nematicity, which is spontaneous breaking of lattice rotational symmetry, has been argued in iron-based superconductors. We suppressed nematic phase of FeSe by substituting S for Se and investigated evolutions of band structure and superconducting gap by spectroscopic-imaging scanning tunneling microscopy. We found that the band structure evolves smoothly across the nematic end point whereas the superconducting gap exhibits abrupt change. This result indicates that nematicity plays important role for superconductivity.

研究分野：低温物性実験

キーワード：鉄系超伝導 走査型トンネル顕微鏡 超伝導ギャップ ネマティック相

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体では、低エネルギー電子状態に鉄の全ての $3d$ 軌道が寄与するために Fermi 面が複数現れる他、軌道自由度が重要となり、電子状態が非常に複雑である。このため、鉄系超伝導の機構は明らかになっていない。理論的には、非連結 Fermi 面間のネスティングに伴うスピン揺らぎ機構と、軌道自由度に基づく軌道揺らぎ機構が提唱されており、二つの機構が協力する可能性も考えられている。これら異なる二つの機構のどちらが実際に重要であるのか、超伝導ギャップの位相構造の違いによって原理的には峻別可能であるが、位相を直接観測する実験手法が極めて限定されているため、超伝導ギャップの研究だけから超伝導発現機構に迫ることは難しかった。一方、多くの鉄系超伝導体では、超伝導相の近傍にネマティック相と呼ばれる電子系における回転対称性が自発的に破れた相が現れることが分かっており、ネマティック相の起源と超伝導発現機構の間には密接な関係があると考えられていた [1]。しかし、超伝導機構と同様、ネマティック相の微視的起源に関してもコンセンサスは得られていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、超伝導相あるいはネマティック相のどちらか一方に注目して「スピンか軌道か」という問いに答えようとするこれまでの方法論と一線を画し、超伝導相とネマティック相の関係の実験的解明を目指すことを目的とした。特に、分光イメージング走査型トンネル顕微鏡 (SI-STM) を利用することによって、サブ meV に及ぶ高いエネルギー分解能の分光情報と準粒子干渉効果 (QPI) による電子定在波の Fourier 解析で得られる波数空間電子状態の情報を取得し、両相を特徴づける超伝導ギャップとバンド構造の特徴を同時に議論することを目指した。これにより、両相の背景にある電子状態が現象論的なレベルで明らかにし、超伝導相やネマティック相発現に関わる微視的モデル構築に資することを目的とした。

3. 研究の方法

SI-STM に不可欠な電氣的に中性な表面を持ち、超伝導相がネマティック相と共存する FeSe をモデル物質に選び、研究をおこなった。FeSe は 90 K で正方晶相から直方晶相 (ネマティック相) へ転移し、更に低温の 9 K で超伝導転移を示す。Se の一部を電氣的に等価な S、あるいは Te で置換するとネマティック相が抑制されるが、ネマティック相が完全に消失しても系は超伝導を示すことが知られていた。そこで、系統的に S、Te をドーブした試料に対して SI-STM を行い、ネマティック相の消失に伴う超伝導ギャップとバンド構造の変化を調べた。

S 置換系の試料に関しては、研究協力者の笠原から幅広い置換量を持つ良質な単結晶の提供を受けて企図した実験を系統的に遂行することができた。一方、Te 置換系では、十分な大きさを持つ単結晶が系統的に得られなかった。しかし、研究期間中に Te を 50% 程度以上置換した試料がトポロジカル超伝導体になるという興味深い提案がなされたので、熔融法で得られた $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ に対してトポロジカル超伝導体の渦糸芯で期待される Majorana 準粒子の探索を行った。さらに、関連する研究として、母物質である FeSe における Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) - Bose-Einstein-condensation (BEC) クロスオーバー超伝導の特徴を調べるために、渦糸芯電子状態の SI-STM によるイメージングと超伝導転移温度以上での擬ギャップの探索を行った。

4. 研究成果

(1) $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ におけるネマティシティと超伝導 [2]

$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ のネマティック相への相転移温度は、 x の増加とともに低下し、臨界濃度 $x_N \sim 0.17$ 以上の置換量では最低温まで系は正方晶のまま保たれる [3]。 x_N 近傍ではネマティック揺らぎが増大すること、超伝導は正方晶相でも保たれることがわかっている。そこで、 x_N を挟んでバンド構造と超伝導ギャップがどのように変化するのか、 $0 < x < 0.25$ の広い組成範囲で SI-STM を用いて調べた。SI-STM を用いると、S 原子の個数を数え上げることによって測定試料の組成を精密に決定し、QPI パターンの解析からバンド構造を調べ、高いエネルギー分解能を利用して超伝導ギャップの詳細を研究することができる。これら 3 つの測定は全て同一視野で行うことが可能なため、電子状態変化に関して系統性、信頼性の高いデータを目指した。

状態密度分布を反映する規格化トンネルコンダクタンス $dI/dV/(IV)$ イメージを Fourier 変換して得られた q 空間における QPI パターンを代表的に組成に対して図 1 の上段に示す。 $x = 0$ ではネマティシティを反映した大きな面内異方性をもつパターンが観測され、 x の増加に伴い異方性は徐々に弱くなる。中段に q_b 軸 (ここでは実空間で $b > a$ という軸をとる) に沿った QPI 強度のエネルギー依存性を示す。超伝導を抑制するために 12 T の磁場を c 軸方向に印加した。いくつかの正孔的な分散が観測されるが、これらは、Brillouin zone 中央にある準二次元的正孔面の楕円形断面の短軸方向の状態間散乱を反映する。角度分解光電子分光で得られたバンド分散との比較により、Fermi エネルギーを横切る二つの分枝のうち、外側の分枝 q_{h1} (橙) と内側の分枝 q_{h2} (赤) は、それぞれ $k_z \sim \pi$ 、 $k_z \sim 0$ 近傍の面内散乱で期待される散乱ベクトルに対応することがわかった。すなわち、観測された QPI パターンは三次元的バンド構造を反映している。 x の増加で異方性が低下することにより分散は変化し、また q_{h1} の分枝は不明瞭になるが、Fermi 波数や Fermi 速度の変化は全組成で滑らかで、 x_N において顕著な異常は観測されなかった。

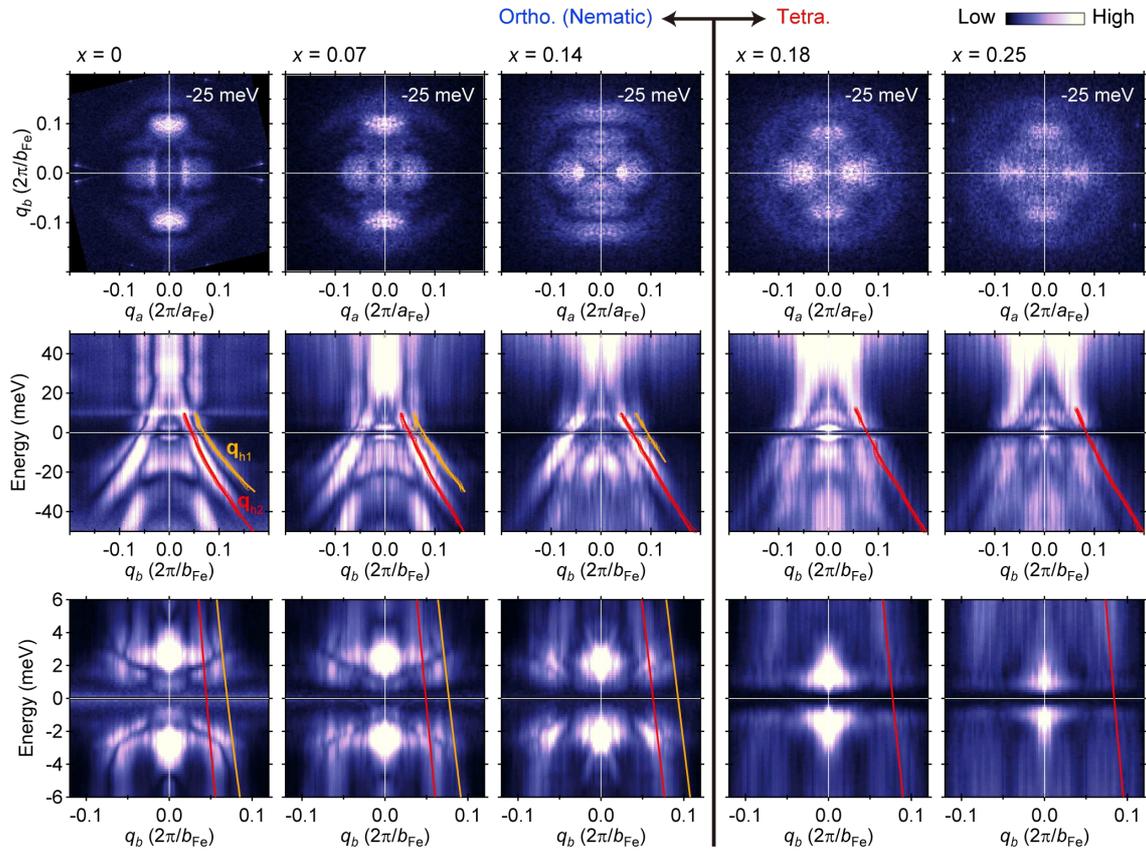


図1 FeSe_{1-x}S_xの準粒子干渉パターンの Fourier 変換像（上段）とその q_b 軸方向へのラインカット（中下段）。中段の高エネルギー範囲のデータは、超伝導を抑制するため 12 T の磁場を c 軸方向に印加した実験で取得した。

次に超伝導ギャップの特徴を調べるために、ゼロ磁場下で低エネルギー領域での分光イメージングを行い、Bogoliubov 準粒子の QPI を観測した（図 1 下段）。 $x = 0$ では Fermi エネルギーを挟んで対称な、 q_{h1} 、 q_{h2} の分枝に繋がる二組の V 字型の分散が観測される。これらは正孔面の $k_z \sim \pi$ 、 $k_z \sim 0$ 近傍に開く異方的超伝導ギャップによるものと考えられる。このパターンは立方相内では S 置換の影響をほとんど受けないが、 x_N において不連続に変化するとともに、正方晶相では Bogoliubov QPI が観測されるエネルギースケール、すなわち超伝導ギャップの大きさが著しく減少することがわかった。すなわち、ネマティシティの有無によって、二つの異なる超伝導状態が存在することが明らかとなった。

ネマティシティは鉄の d_{xz} 軌道と d_{yz} 軌道の縮退の破れを伴うことが分かっている [4,5]。ネマティック相でより大きな超伝導ギャップが観測されたことは、軌道の縮退の破れと超伝導発現機構が関連していることを示唆する。一方、ネマティシティは圧力の印加によっても抑制することができるが、S 置換の場合と異なり、圧力下ではネマティシティの消失に伴い磁気秩序が発達し、しかも超伝導転移温度は上昇する [6]。これは、スピン自由度も超伝導機構に関わっていることを意味する。すなわち FeSe の超伝導発現には、軌道とスピンのいずれもが重要な役割を果たしていると考えられる [2]。

(2) Fe(Se,Te)の渦糸芯における Majorana 束縛状態の探索 [7]

FeSe の Se サイトを Te で多量に置換すると、カルコゲンの p_z 軌道間の重なりが増大するとともにスピン軌道相互作用が増大しバンド反転が起こることが理論的に指摘された [8]。その結果、表面にはトポロジカルに非自明なスピン偏極した Dirac 電子が現れることが期待され、実際、角度分解光電子分光によってその存在が確認されている。このような場合、Dirac バンドにトポロジカル超伝導が誘起され、渦糸芯に局在した Majorana 準粒子束縛状態が現れることが予測される。Majorana 準粒子は、次世代量子計算の基本要素として期待されており、その検出は重要である。Majorana 準粒子はそれ自身の反粒子であり、準粒子励起スペクトルにおける厳密にエネルギーゼロのピークとして現れると考えられている。Fe(Se,Te)の渦糸芯における Majorana 束縛状態を観測したという報告はあるが [9]、有限エネルギーに現れる自明な渦糸芯束縛状態が $100 \sim 200 \mu\text{eV}$ に存在すると考えられるのに対し、これまでの実験はエネルギー分解能が約 $250 \mu\text{eV}$ で行われており、より高分解での実験が必要だった。我々は希釈冷凍機 STM を用いて約 $20 \mu\text{eV}$ の超高エネルギー分解能を実現し、FeSe_{0.4}Te_{0.6}の渦糸芯を詳細に調べた。その結果、この分解能の範囲内でゼロエネルギーに束縛状態ピークを持つ渦糸が存在することが分かった（図 2）。この結果は Majorana 準粒子の存在を強く示唆する [7]。

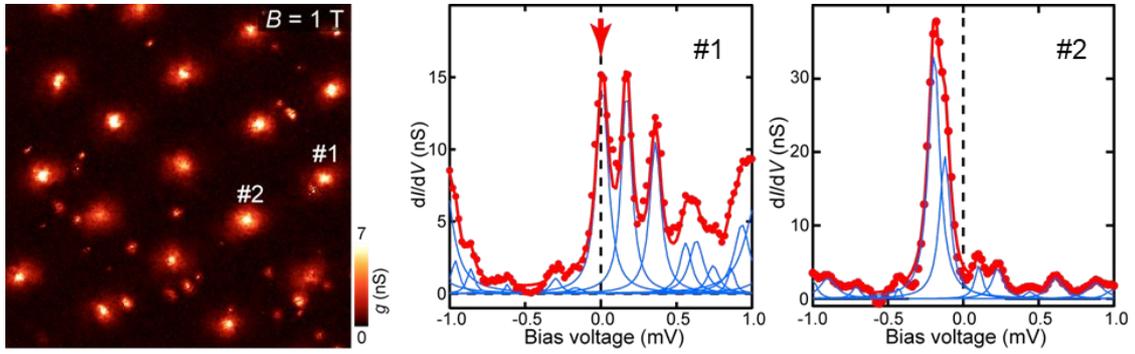


図2 左：FeSe_{0.6}Te_{0.4}の1 Tの磁場中における渦糸像（187 nm × 187 nm）。中、右：渦糸芯における準粒子励起スペクトル。#1の渦糸ではゼロエネルギーにピークを持ち、Majorana 準粒子との関連が示唆されるが、#2の渦糸では有限エネルギーにしか状態が無い。

一方、有限エネルギーにしか束縛状態を持たない渦糸も見出され（図2）ゼロエネルギー束縛状態を持つ渦糸の割合は、印加磁場の増加とともに減少することが分かった [7]。この結果は、異なる渦糸に存在する Majorana 準粒子同士の相互作用と渦糸格子の乱れの効果を取り入れたシミュレーションで良く再現されることから、Fe(Se,Te)は、Majorana 準粒子の有無だけでなく、その相互作用を調べる上でも興味深い系であるといえる [10]。

(3) FeSe におけるマルチバンド BCS-BEC クロスオーバー [11]

FeSe では Fermi エネルギー E_F が超伝導ギャップ Δ と同程度と見積もられており、BCS-BEC クロスオーバー領域にあると考えられる。BCS-BEC クロスオーバー領域の特徴の一つは超伝導転移温度 T_c 以上における対形成に伴う擬ギャップの形成である。トルク測定からは、擬ギャップ形成と関係すると考えられる大きな超伝導ゆらぎが観測されている [12]。しかし、超伝導転移に伴う比熱のトビは BCS 的であり [13]、擬ギャップ形成の詳細は分かっていない。本研究では、ゆらぎ以外の BCS-BEC クロスオーバーの特徴を探るとともに、擬ギャップ形成に関して知見を得るために、分光イメージング STM を用いて FeSe の渦糸内電子状態とトンネルスペクトルの温度依存性を調べた。その結果、渦糸内準粒子束縛状態のエネルギーの空間依存性に振動構造を見出した（図3）。これは、振動周期が Fermi 波数で決まる一種の Friedel 振動であり、準粒子束縛状態が離散化していることを意味する。このような離散化は $E_F \sim \Delta$ である証拠である。一方、 T_c 以上での擬ギャップは、トンネルスペクトルに反映されると考えられる。しかし、図3に示すように、ギャップ構造は $T_c \sim 9$ K 以上では消失し、擬ギャップは観測されなかった。

これら一見互いに矛盾する結果は、FeSe が電子バンドと正孔バンドを持つ多バンド系であることを考えることで解決できる可能性がある。最も単純には、このような補償された半金属ではたとえ $E_F \sim \Delta$ であっても化学ポテンシャルがバンド内にピンされるので、BEC 領域に到達するために必要な化学ポテンシャルが負にならないために擬ギャップが形成されないと考えられる。また、複数のバンドに対応した複数の対形成チャンネルの存在も BCS 領域を拡大する。実際、スピン揺らぎによる超伝導機構を仮定し、FeSe に対して適当なパラメータを用いてモデル計算を行ったところ、擬ギャップは形成されることがわかった [11]。すなわち、FeSe は、複数バンド系における BCS-BEC クロスオーバーというユニークな舞台を提供する。

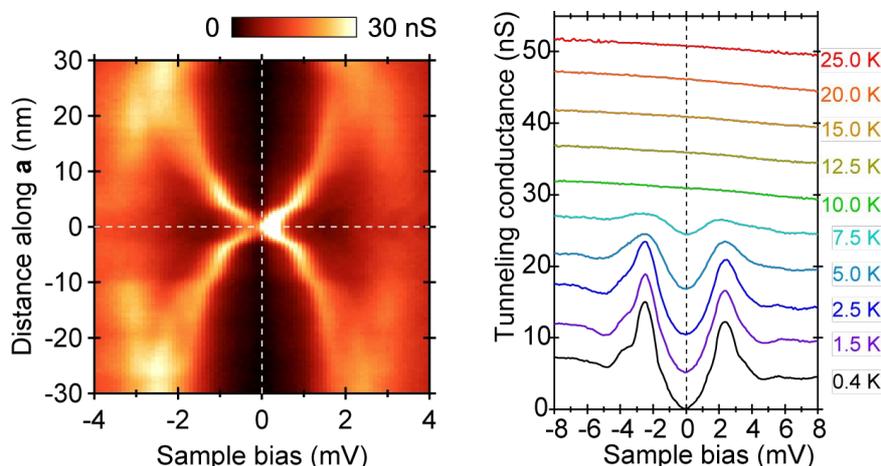


図3 左：FeSeの渦糸芯近傍の準粒子励起スペクトルの空間変化。右：準粒子励起スペクトルの温度依存性。

<引用文献>

- [1] R. M. Fernandes, *et al.*, Nature Phys. **10**, 97 (2014).
- [2] T. Hanaguri, *et al.*, Science Adv. **4**, eaar6419 (2018).
- [3] S. Hosoi, *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **113**, 8139 (2016).
- [4] T. Shimojima, *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 121111 (2014).
- [5] K. Nakayama, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 237001 (2014).
- [6] K. Matsuura, *et al.*, Nature Commun. **8**, 1143 (2017).
- [7] T. Machida, *et al.*, Nature Mat. *in press* (arXiv:1812.08995).
- [8] Z. Wang, *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 115119 (2015).
- [9] D. Wang, *et al.*, Science **362**, 333 (2018).
- [10] C. -K. Chiu, *et al.*, arXiv:1904.13374v2.
- [11] T. Hanaguri, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122**, 077001 (2019).
- [12] S. Kasahara, *et al.*, Nat. Commun. **7**, 12843 (2016).
- [13] H. Yang, *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 064501 (2017).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- [1] “Zero-energy vortex bound state in the superconducting topological surface state of Fe(Se,Te)”, T. Machida, Y. Sun, S. Pyon, S. Takeda, Y. Kohsaka, T. Hanaguri, T. Sasagawa, and T. Tamegai, Nature Mat. *in press* (arXiv:1812.08995).
- [2] “Quantum Vortex Core and Missing Pseudogap in the Multiband BCS-BEC Crossover Superconductor FeSe”, T. Hanaguri, S. Kasahara, J. Böker, I. Eremin, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **122**, 077001 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.077001>
- [3] “Two distinct superconducting pairing states divided by the nematic end point in FeSe_{1-x}S_x”, T. Hanaguri, K. Iwaya, Y. Kohsaka, T. Machida, T. Watashige, S. Kasahara, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Science Adv. **4**, eaar6419 (2018). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aar6419>

〔学会発表〕(計 19 件)

- [1] “Zero-energy vortex bound states in the topological superconductor Fe(Se,Te) investigated by ultra-low temperature STM”, T. Hanaguri, Interacting Majorana Fermions, May 2-3, 2019, Vancouver, Canada.
- [2] “鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造 - 異方性と位相”, 花栗哲郎, 日本物理学会第 74 回年次大会 2019 年 3 月 14 日 - 3 月 17 日, 九州大学.
- [3] “トポロジカル超伝導体 Fe(Se,Te)におけるゼロエネルギー渦糸束縛状態”, 花栗哲郎, 第 4 回「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」領域研究会 2019 年 1 月 22 日 - 1 月 24 日, 名古屋大学.
- [4] “Nature of the Zero-Energy Vortex Bound State in Fe(Se,Te)”, T. Hanaguri, The Kavli ITS Workshop on Majorana Modes in Topological Superconductors, Jan. 8-11, 2019, Beijing, China.
- [5] “Superconductivity, nematicity and BCS-BEC crossover in Fe(Se,S)”, T. Hanaguri, Fourteenth International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, Oct. 8-12, 2018, Shanghai, China.
- [6] “Spectroscopic-imaging STM studies of a BCS-BEC crossover superconductor FeSe”, T. Hanaguri, International Workshop: New Developments in STM on Surfaces of Functional Materials, Aug. 26-28, 2018, Shanghai, China.
- [7] “Spectroscopic Imaging STM Studies of Nematicity and Superconductivity in FeSe_{1-x}S_x”, T. Hanaguri, The 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M²S-2018), Aug. 19-24, 2018, Beijing, China.
- [8] “What controls the zero-energy bound state in the vortex core of Fe(Se,Te)?”, T. Hanaguri, Workshop in the Kavli Institute for Theoretical Sciences “New Frontiers of Strongly Correlated Electron Materials”, Aug. 6-24, 2018, Beijing, China.
- [9] “Spectroscopic-Imaging STM Studies of Nematicity and Superconductivity in FeSe_{1-x}S_x”, T. Hanaguri, SPSTM-7 & LTSPM-1 International Conference 2018, July 28-30, 2018, Nijmegen, The Netherlands.
- [10] “Fe(Se,S)における回転対称性の破れと超伝導”, 花栗哲郎, 日本物理学会第 73 回年次大会 2018 年 3 月 22 日 - 3 月 25 日, 東京理科大学.
- [11] “Scanning Tunneling Microscopy as a Tool for Superconductivity Research”, T. Hanaguri, 30th International Symposium on Superconductivity (ISS2017), Dec. 13-15, 2017, Tokyo, Japan.
- [12] “STM studies of superconductivity and nematicity in FeSe_{1-x}S_x”, T. Hanaguri, SUPERSTRIPES2017, June 4 - 10, 2017, Ischia, Italy.
- [13] “Spectroscopic-imaging STM studies of superconductivity and nematicity in FeSe_{1-x}S_x”, T. Hanaguri, APCTP-Quantum Materials Symposium 2017, Feb. 22 - 24, 2017, Yongpyong resort, Korea.

- [14] “分光イメージング STM による非従来型超伝導体 FeSe の研究”, 花栗哲郎, 物性研短期研究会「走査トンネル顕微鏡による物性研究の現状と展望」, 2016 年 10 月 31 日 - 11 月 1 日, 東京大学.
- [15] “極限環境分光イメージング STM による電子状態解析”, 花栗哲郎, 日本表面科学会関東支部 第 4 回関東支部セミナー 表面・薄膜分析シリーズ Vol.2「走査型プローブ顕微鏡のフロンティア ~ 実用材料表面計測入門から最新物性問題への挑戦まで ~」, 2016 年, 10 月 18 日, 東京大学.
- [16] “分光イメージング STM で見た FeSe の超伝導ギャップ”, 花栗哲郎, 基研研究会「超伝導研究の最先端: 多自由度、非平衡、電子相関、トポロジ」, 2016 年 10 月 10 日 - 12 日, 京都大学.
- [17] “Spectroscopic-imaging STM studies of the iron chalcogenide superconductor FeSe”, T. Hanaguri, International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids, May 29 – June 3, 2016, MoriYama, Japan.
- [18] “Spectroscopic-imaging STM studies of Friedel oscillations in FeSe”, T. Hanaguri, COST MP-1201 NanoSC Workshop Probing Superconductivity at the Nanoscale: New Advances, Apr. 12 -15, 2016, Saas Fee, Switzerland.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.riken.jp/epmrt/Hanaguri/index-J.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：笠原成

ローマ字氏名：(KASAHARA, Shigeru)

研究協力者氏名：町田理

ローマ字氏名：(MACHIDA, Tadashi)

研究協力者氏名：松田祐司

ローマ字氏名：(MATSUDA, Yuji)

研究協力者氏名：芝内孝禎

ローマ字氏名：(SHIBAUCHI, Takasada)

研究協力者氏名：為ヶ井強

ローマ字氏名：(TAMEGAI, Tsuyoshi)

研究協力者氏名：芝内孝禎

ローマ字氏名：(SHIBAUCHI, Takasada)

研究協力者氏名：えれみん いりや

ローマ字氏名：(EREMIN, Ilya)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。