

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340089

研究課題名(和文)鉄系超伝導体における超伝導ギャップの位相構造の解明

研究課題名(英文)Phase structures of superconducting gaps in iron-based superconductors

研究代表者

花栗 哲郎 (Hanaguri, Tetsuo)

独立行政法人理化学研究所・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) 15,400,000円

研究成果の概要(和文)：分光イメージング走査型トンネル顕微鏡を用いて、鉄系超伝導体LiFeAsとFeSeの超伝導ギャップと電子状態を調べた。LiFeAsでは、いくつかの欠陥が超伝導ギャップ内に準粒子束縛状態を形成することを見出した。FeSeに関しては、双晶境界が時間反転対称性を破る特異な超伝導状態を誘起している可能性を指摘した。また、準粒子干渉効果からバンド分散を決定し、FeSeの有効Fermiエネルギーが10 meV以下と異常に小さく超伝導ギャップと同程度であり、BCS-BECクロスオーバー領域にあることを明らかにした。さらに、軌道秩序を反映すると考えられる強い面内異方性を準粒子干渉パターンに見出した。

研究成果の概要(英文)：We have used spectroscopic imaging scanning tunneling microscopy to investigate the superconducting gaps and the electronic states of the iron-based superconductors LiFeAs and FeSe. We found that some defects in LiFeAs generate in-gap bound state. We also examined the effects of twin boundaries on the superconducting gap of FeSe and found that the twin boundary induces a novel superconducting state that breaks the time-reversal symmetry. The band dispersions of FeSe were determined by the quasi-particle interference effect. The estimated Fermi energy is smaller than 10 meV, being of the same order as the superconducting gap. This means that FeSe is in the BCS-BEC crossover regime. The observed quasi-particle interference patterns possess strong in-plane anisotropy which may reflect the orbital ordering in this material.

研究分野：低温物性

キーワード：鉄系超伝導体 走査型トンネル顕微鏡 超伝導ギャップ 準粒子干渉効果 BCS-BECクロスオーバー

1. 研究開始当初の背景

55 K にも達する高い超伝導転移温度をもたらす鉄系超伝導体における超伝導発現機構は、その発見当初から今日に至るまで大きな注目を集めている。鉄系超伝導体の大きな特徴の一つは、軌道の性格が異なる複数のバンドが Fermi エネルギー近傍に存在し、そのため、Fermi 面が非連続な正孔面と電子面によって構成されていることである。このような電子状態の特徴に基づき、非連結 Fermi 面間のネスティングに關するスピン揺らぎが超伝導を担う電子対の形成に重要であるとする理論モデルと、軌道自由度に伴う軌道揺らぎが超伝導発現において本質的であるとする理論モデルの二つの超伝導発現機構が議論されてきた。スピン揺らぎ機構の場合、正孔面と電子面で超伝導ギャップの符号(位相)が反転するのに対し、軌道揺らぎ機構では、全ての Fermi 面でギャップの位相は同じ符号を持つ。したがって、両機構を区別するためには、超伝導ギャップの位相を検出する手法が不可欠である。特に、普遍的に *d* 波超伝導が発現する銅酸化物と異なり、鉄系超伝導体では、超伝導ギャップに節を有する物質と節が無い物質が存在するなど、超伝導の特徴に強い物質依存性がある。そのため、鉄系超伝導の全体像を把握するには、物質横断的な超伝導ギャップの研究が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、様々な鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造を、その位相情報を含めて物質横断的に解明し、鉄系超伝導体の超伝導発現機構解明に資することを最終的な目標とした。

一方、研究の過程で、超伝導ギャップに節を有するために対象物質の一つとして選んだ FeSe が、軌道秩序を示す他、Fermi エネルギーが 10 meV 以下と極めて小さく超伝導ギャップと同程度という極めて異常な超伝導体であることが分かり、この物質の電子状態解明も目的とした。

3. 研究の方法

超伝導ギャップの位相構造を調べるために、分光イメージング走査型トンネル顕微鏡を用いた次の二つの方法を計画した。一つは非磁性不純物効果である。ギャップの位相に符号反転が無い場合、非磁性不純物は Anderson の定理によって、超伝導にほとんど影響を与えない。一方、符号反転があると、不純物ポテンシャルの深さに依存してギャップ内準粒子束縛状態を形成する。すなわち、非磁性不純物近傍でギャップ内に準粒子束縛状態が観測されれば、符号反転の存在を示す強い証拠となる。しかし、この手法では、波数空間のどこで符号が反転しているのか

はわからない。そこで、波数分解能と位相感性を兼ね備えた手法として、準粒子干渉効果によって生じる電子定在波の磁場依存性も調べる手法も用いた。この方法は我々自身が開発したものであり、定在波の波長と方向から波数に関する情報が、磁場依存性から、コヒーレンス因子を通して位相情報が得られる。

STM は表面敏感な実験手法であるので清浄で平坦な表面が必要であり、試料は劈開性を有する必要がある。また、バルク超伝導の特徴を調べるためには、表面状態の形成を抑制しなければならず、そのためには劈開面が電気的に中性でなければならない。このような条件を満たす鉄系超伝導体として LiFe(As,P)、Fe(Se,Te)及び Sr₂VFeAsO₃ を選び、SI-STM を主なものとして計画した。実際には Sr₂VFeAsO₃ は十分に大きな結晶を得ることができず、LiFeAs と FeSe の実験に注力した。

4. 研究成果

(1) LiFeAs における不純物効果

自己フラックス法で作製された LiFeAs 単結晶の成長過程で自然に微量形成された単原子欠陥の電子状態を分光イメージング走査型トンネル顕微鏡で調べた。劈開面の STM 像は、Li あるいは As の周期に相当する格子構造を持ち、欠陥から十分離れたところでのトンネルスペクトルは、図 1 に示すように二つの明瞭なギャップを示す。Fermi エネルギー近傍には状態が全くないことから、超伝導ギャップには節が無いことが分かる。図 2 に示すように STM 像には少なくとも 6 種類の欠陥が観測された。欠陥の近傍でトンネル分光を行ったところ、図 2 の上段に示す 3 種類の欠陥上では、ギャップ端の準粒子ピーク強度に影響が現れることがあるものの、ギャップ内には新たな準粒子状態は形成されない。一方、下段に示す 3 種類の欠陥上では、ギャ

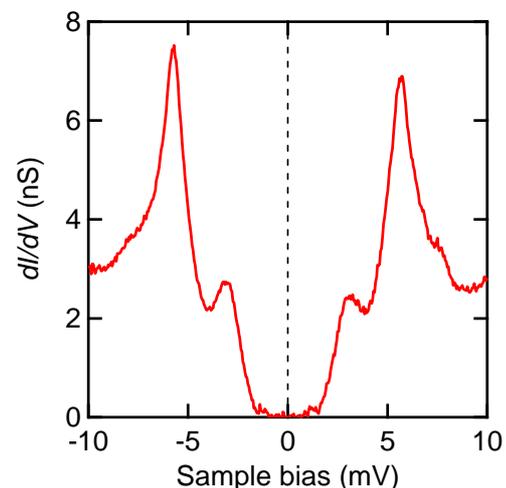


図 1: トンネルスペクトルに現れる LiFeAs の超伝導ギャップ

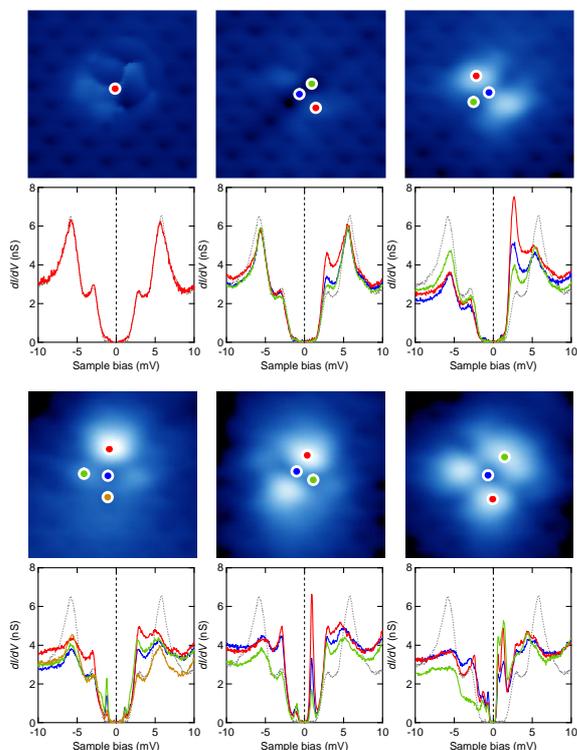


図 2: LiFeAs の欠陥の STM 像 (2.5 nm × 2.5 nm) とその近傍各点におけるトンネルスペクトル。

ップ内の正負対称なエネルギーに準粒子ピークが現れることが分かった。これらのピークは、超伝導状態における準粒子束縛状態によるものと考えられる。

これら下段の 3 種類の内、どれか一つでも非磁性であることが示されれば、この結果は、LiFeAs の超伝導ギャップの位相が電子 Fermi 面と正孔 Fermi 面で反転する、いわゆる s_{\pm} ギャップであることの証拠となりうるが、現在のところ、欠陥の磁性に関する情報が得られていないため、最終的な結論が出せていない。実験的に単一欠陥の磁性を決定することは難しいため、現在、様々な欠陥の STM 像と磁性を第一原理的計算によって求め、実際の STM 像との比較から、欠陥の磁性に関して情報を得ることを計画している。

また、微量の Sn が結晶中に取り込まれ、非磁性不純物として働くことを期待して、Sn フラックス法で作製された単結晶でも同様の実験を行った。その結果、自己フラックス法で作製された単結晶には観測されないリング状の欠陥が STM 像に観測された。この欠陥の近傍でトンネル分光を行ったところ、超伝導ギャップ内に明瞭な束縛状態が観測され、また、欠陥密度が鉄原子のわずか 0.5% に達しただけで、欠陥から離れた場所でも超伝導ギャップが消失することが分かった。この結果は、観測されたリング状の欠陥が非磁性の Sn であれば、ギャップに位相反転が存在することを強く示唆するが、EDX による組成分析の結果、Sn が結晶中に固溶している兆候は見られず、代わりに、As サイトを酸素が

置換している傾向が示唆された。今後、自己フラックス法で作製した試料の酸化等によって、リング状欠陥が Sn なのか酸素なのかどうかを同定する必要がある。

(2) FeSe の準粒子干渉効果と BCS-BEC クロスオーバー

FeSe は最も簡単な結晶構造を持つ鉄系超伝導体であるが、非磁性の直方晶相で超伝導が発現する他、超伝導ギャップにノードを持つなど、ユニークな特徴を有している。FeSe は、試料作製が困難であり、これまで高品質な試料は薄膜でしか得られなかったが、今回、京大、カールスルーエ工科大グループから高純度単結晶試料の提供を受け、分光イメージングによる電子状態変化が可能になった。

0.4 K の低温で測定したトンネルスペクトルはノードの存在を反映して V 字型をしており、超伝導ギャップの最大値は 2.5 ~ 3 meV 程度であった。この結果は、先行する薄膜での研究を再現している。また、分光イメージング測定を行ったところ、明瞭な準粒子干渉効果の観測に成功した。分光イメージを Fourier 解析した結果、干渉パターンは、一次元的な分散を示す電子バンドと、複数の正孔バンドに起因することが分かった(図 3)。興味深いことに、電子バンドと正孔バンドの分散方向は直交している。このような電子状態の強い面内異方性は、直方晶歪だけで説明することは困難であり、軌道秩序が重要な役割を果たしていると考えられる。

得られたバンド分散から見積もられる Fermi エネルギーはいずれのバンドでも高々 10 meV 程度しかなく、超伝導ギャップの大きさと同じオーダーであり、いわゆる BCS-BEC クロスオーバー領域にあると考えられる。この結果は、磁場侵入長や電子輸送特性の測定結果とも矛盾しない。

また、電子面と正孔面間の散乱に伴う準粒子干渉パターンの磁場依存性から、両 Fermi 面に開くギャップの符号がどのようになっているかも調べた。その結果、以前 Fe(Se,Te)

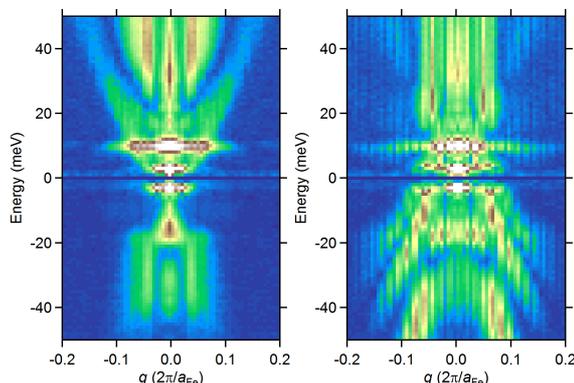


図 3: FeSe の準粒子干渉パターンの Fourier 変換像の a 軸(左)、b 軸(右) ($a < b$) 方向に沿ったラインカット。a 軸方向では電子バンドが、b 軸方向では正孔バンドがそれぞれ見えている。

で得た結果と同様、FeSeでも電子面と正孔面に開くギャップの位相は逆符号であることを示唆する結果が得られた。

(3) FeSe の双晶界面近傍における時間反転対称性の破れ

FeSeは超伝導状態で直方晶の結晶構造を持ち、かつ超伝導ギャップには節が存在する。このような場合には、電子面、あるいは正孔面のどちらかの超伝導ギャップの符号が双晶界面を挟んだ2つのドメイン間で反転しなければならない。この符号反転は双晶界面においてエネルギーゼロの準粒子束縛状態をもたらすはずである。しかし、FeSeの双晶近傍で分光イメージングを行ったところ、束縛状態はゼロではなく、有限のエネルギーに現れることがわかった(図4)。

また、ギャップの節近傍における励起に相当するFermiエネルギー近くの状態密度が少々境界近傍では減少していることがわかった。この効果は、平行に走る2本の双晶境界(間隔はコヒーレンス長の約7倍)で挟まれた領域で特に顕著で、超伝導ギャップの大きさの10%以上の広いエネルギー範囲で完全に低エネルギー励起が消失することがわかった(図4)。これらの結果は、超伝導ギャップが実数である限りは説明できず、双晶が虚数成分を誘起していること、すなわち時間反転対称性を破ることを強く示唆する。双晶近傍の超伝導物性の実験研究はほとんど例が無く、今後の展開が期待できる。

(4) FeSe における超伝導ギャップの Friedel 振動

FeSeのトンネルスペクトルに現れるギャップの大きさを空間的にマッピングしたと

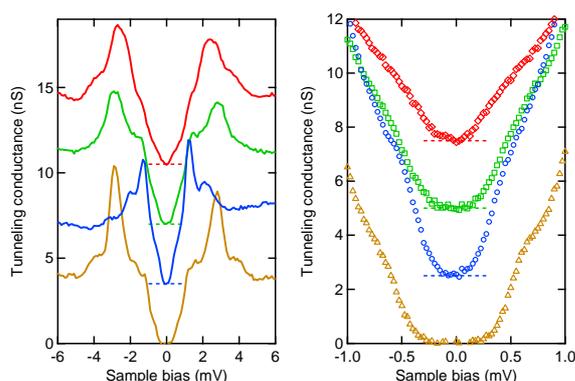


図4: FeSeの双晶境界近傍のトンネルスペクトルと、その低エネルギーの拡大図。双晶から十分離れたところ(赤)では節を反映したV字型のスペクトルである。境界上(青)でもピークは有限のエネルギーにあり、その中間の場所(緑)では、両方のピークが観測されている。二つの双晶境界の間(茶)では、低エネルギー励起にギャップが開いている。

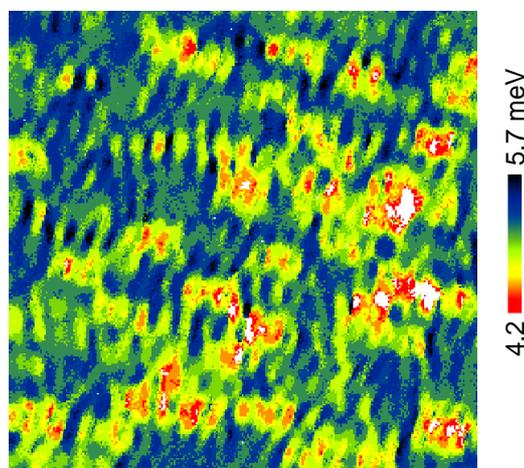


図5: FeSeの超伝導ギャップの大きさ2Dの空間分布。

ころ、図6に示すように周期的な変調構造を見出した。この超伝導ギャップの空間変調は、準粒子干渉と同様にFermi波長で振動しており、Fermiエネルギーにおける状態密度が小さい場所でギャップが大きい。また、磁場を印加した時に形成される渦糸芯状態では、束縛状態の状態密度がFermi波長で振動する現象が観測された。これらの超伝導状態における様々な電子状態の振動現象は、Fermi波長がコヒーレンス長と同程度というBCS-BECクロスオーバー領域の特徴を反映したものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計4件)

1. S. Kasahara, T. Watashige, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Mizukami, R. Endo, H. Ikeda, K. Aoyama, T. Terashima, S. Uji, T. Wolf, H. v. Löhneysen, T. Shibauchi and Y. Matsuda, Field induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC crossover, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 査読有, vol. 111, pp16309-16313, 2014.
doi: 10.1073/pnas.1413477111
2. 花栗哲郎, 分光イメージング走査型トンネル顕微鏡による電子状態評価, 固体物理解, 査読有, vol. 49, No. 11, pp17-26, 2014.
3. K. Okazaki, Y. Ito, Y. Ota, Y. Kotani, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C.-T. Chen, S. Niitaka, T. Hanaguri, H. Takagi, A. Chainani and S. Shin, Superconductivity in an electron band just above the Fermi level: possible route to BCS-BEC superconductivity, Scientific Reports, 査読有, vol. 4, 4109, 2014.
doi:10.1038/srep04109
4. K. Okazaki, Y. Ito, Y. Ota, Y. Kotani, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C. -T.

Chen, S. Niitaka, T. Hanaguri, H. Takagi, A. Chainani and S. Shin, Evidence for a $\cos(4\phi)$ Modulation of the Superconducting Energy Gap of Optimally Doped $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ Single Crystals Using Laser Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, Phys. Rev. Lett., 査読有, vol. 109, 237011, 2012.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.237011>

〔学会発表〕(計 22 件)

以下招待講演のみ記載

1. 走査型トンネル分光の発展と高温超伝導, 花栗哲郎, 第 62 回応用物理学学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11 日- 14 日, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市).
2. Superconducting gap and quasi-particle interference in FeSe, T. Hanaguri, T. Watashige, Y. Kohsaka, K. Iwaya, Y. Fu, S. Kasahara, D. Watanabe, Y. Mizukami, T. Mikami, Y. Kawamoto, S. Kurata, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Böhrer, T. Wolf, P. Adelman, C. Meingast, H. v. Löhneysen, 27th International Symposium on Superconductivity, Nov. 25-27, 2014, タワーホール船堀(東京都江戸川区).
3. Superconducting gap and quasi-particle interference in FeSe, T. Hanaguri, International Symposium on Frontier of Superconductivity Research (IV), STM on Unconventional Superconductors, Oct. 23-26, 2014, Beijing, China.
4. FeSe の準粒子干渉と超伝導ギャップ, 花栗哲郎, 基研研究会「多自由度電子状態と電子相関が生み出す新奇超伝導の物理」, 2014 年 10 月 21 日- 22 日, 京都大学基礎物理学研究所(京都府京都市).
5. Electronic states of FeSe studied by STM/STS, T. Hanaguri, T. Watashige, Y. Kohsaka, K. Iwaya, T. Machida, S. Kasahara, D. Watanabe, Y. Mizukami, T. Mikami, Y. Kawamoto, S. Kurata, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Böhrer, T. Wolf, P. Adelman, C. Meingast, and H. v. Löhneysen, Research Frontier of Transition-metal Compounds Opened by Advanced Spectroscopies, Sept. 30- Oct. 2, 2014, 東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市).
6. Spectroscopic-imaging scanning tunneling microscopy on FeSe single crystals, T. Hanaguri, T. Watashige, Y. Kohsaka, K. Iwaya, Y. Fu, S. Kasahara, D. Watanabe, Y. Mizukami, T. Mikami, Y. Kawamoto, S. Kurata, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Böhrer, T. Wolf, P. Adelman, C. Meingast, and H. v. Löhneysen, The Beijing International Workshop (II) on Iron-Based Superconductors, Aug. 4-8, 2014, Beijing, China.
7. Superconducting Gap and Quasi-Particle Interference in FeSe, T. Hanaguri, T. Watashige, Y. Kohsaka, K. Iwaya, Y. Fu, S. Kasahara, D. Watanabe, Y. Mizukami, T. Mikami, Y. Kawamoto, S. Kurata, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Böhrer, T. Wolf, P. Adelman, C. Meingast, and H. v. Löhneysen, The 4th International Conference of Superconductivity and Magnetism, Apr. 27 - May 2, 2014, Antalya, Turkey.
8. STM/STS でみた FeSe の超伝導ギャップ, 花栗哲郎, 基研研究会「鉄系高温超伝導の物理」, 2013 年 10 月 8 日- 10 月 9 日, 京都大学基礎物理学研究所(京都府京都市).
9. Scanning probes studies of pnictides and pairing symmetry identification, T. Hanaguri, Superconductivity, the Second Century, Aug. 5-30, 2013, Stockholm, Sweden.
10. Electronic states of defects and vortices in an iron-based superconductor”, T. Hanaguri Superconductivity research advanced by new materials and spectroscopies, July 23-25, 2013, 東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市).
11. STM/STS studies of superconducting gap in unconventional superconductors, T. Hanaguri, Workshop "Scanning Probe Microscopy for the Study of Quantum Materials", June 28-30, 2013, Vancouver, Canada.
12. Defect states and superconducting gap in an iron-based superconductor, T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and H. Takagi, Spectroscopy on Novel Superconductors (SNS2013), June 24-28, 2013, Berkeley, USA.
13. Vortex and impurity electronic states in LiFeAs , T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and H. Takagi, 14th International Workshop on Vortex Matter in Superconductors, May 21-28, 2013, Nanjing, China.
14. Experimental trends in cuprates and pnictides: STM, T. Hanaguri, International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S 2012), July 29-Aug. 3, 2012, Washington DC, USA.
15. STM/STS studies on topological insulators under magnetic fields, T. Hanaguri, International Seminar and Workshop on Quantum Matter from the Nano- to the Macroscale, June 25-29, 2012, Dresden, Germany.

16. STM/STS でみた LiFeAs の磁束状態, 花栗哲郎, 基研研究会「鉄系高温超伝導の物理～スピン・軌道・格子～」, 2012年6月21日-6月22日, 京都大学基礎物理学研究所(京都府京都市).

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

花栗 哲郎 (HANAGURI, Tetsuo)

独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・専任研究員

研究者番号: 40251326

(3) 連携研究者

新高 誠司 (NIITAKA, Seiji)

独立行政法人理化学研究所・無機電子複雑系研究チーム・基幹研究所研究員

研究者番号: 60392057

北川 健太郎 (KITAGAWA, Kentaro)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号: 90567661

笹川 崇男 (SASAGAWA, Takao)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号: 30332597

(4) 研究協力者

KIM, KeeHoon

綿重 達哉 (WATASHIGE, Tatsuya)

笠原 成 (KASAHARA, Shigeru)

芝内 孝禎 (SHIBAUCHI, Takasada)

松田 祐司 (MATSUDA, Yuji)

WOFT, Thomas

MEINGAST, Christoph

v. LÖHNEYSEN, Hilbert