

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740242

研究課題名(和文)鉄系超伝導体における一次元電荷秩序と超伝導秩序の相関の微視的解明

研究課題名(英文)Microscopic investigation of the relation between superconductivity and one-dimensional electronic order in iron-based superconductors

研究代表者

町田 理 (Machida, Tadashi)

独立行政法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：60570695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電荷、スピン、軌道自由度が絡み合う鉄系超伝導体において、この系の電子物性を支配する機構の解明を目的として、 $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ においてSTM測定を行いその電子状態を微視的に調べた。その結果、母相ではEF近傍の状態密度が実空間で、反強磁性秩序のスピン反並行方向沿って一次元状に変調していることと、過剰鉄近傍における電子状態の対称性が背後にある反強磁性秩序の対称性と合致することも見出した。これらの結果は、各鉄サイトにおける強いフロント結合を考慮した電子ホッピングモデルでうまく説明ができ、この系の電子物性が鉄サイトでのフロント結合の強さで特徴付けられるという結論を導き出すことができた。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have investigated the real-space electronic structure in  $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  by scanning tunneling microscope. In a parent material  $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}$ , we have found the unidirectional electronic structure and isosceles triangular structure around excess Fe atoms. The spatial symmetries of both electronic structures are identical with that of the underlying AFM order. These results can be well-explained by the theoretical model in which the Fund's rule on each Fe site dominates the electron hopping process. This suggests that the electronic properties in this system are governed by the strength of Fund's coupling on each Fe site.

研究分野：物性物理 実験

キーワード：鉄系超伝導 軌道秩序 反強磁性秩序 走査型トンネル分光

### 1. 研究開始当初の背景

2008年にLaFeAs(O, F)における超伝導の発見以来、Fe-(As, P)あるいはFe-(Se, Te)をベースとした様々な鉄系超伝導体が発見され、50Kを超える転移温度を有する物質が次々と発見されてきた。これらの物質の共通点として、(1)母物質では、温度の低下に伴い高温正方晶から低温斜方晶或いは低温単斜晶へと構造相転移を起こす、(2)構造相転移と同時に或いは構造相転移の後に反強磁性スピン秩序が現れる、(3)元素置換によるキャリアドーピングや化学的圧力の導入によって構造相転移や反強磁性秩序が抑制され超伝導が出現する、といったことが挙げられる。また、母物質においては、格子、スピンの対称性の低下に関連した、軌道秩序も理論的に提案されている。

格子、スピン、軌道といった様々な自由度の対称性の低下だけでなく、母物質における電子状態の異方性も報告されている。特に、走査型トンネル分光法によりCa(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>においてネマチック電子液晶状態が観察され、これと辻褃が合う電気抵抗の異方性も報告されている。このように、鉄系超伝導体では、格子、スピン、軌道、電荷の少なくとも4つの自由度が絡み合い、温度やキャリア濃度、化学的圧力による歪といった様々な外部パラメータ制御により、多彩な電子状態が現れる。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ca(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>において観察された、電子状態の異方性が他の鉄系超伝導体にも存在するかを調べ、電子状態の異方性が鉄系超伝導体において普遍的な現象であるかを明らかにすることを目指した。特に、Ca(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>とは異なった反強磁性秩序及び軌道秩序が予想されるFe<sub>1+δ</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>における電子状態がどのような対称性を持つのかを直接観察し、スピン、軌道、格子の自由度と電荷の自由度との関連性を明らかにすることを目指した。さらに、磁性不純物近傍における電子状態の空間パターンを詳細に調べ、自由度間の関連性の理解を深めることも本研究の目的の一つとした。

### 3. 研究の方法

本研究では、電子状態の異方性がこの系の普遍的現象であるかどうか、またCa(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>とは異なったスピン及び軌道状態がどのように電子状態に影響を及ぼすのかを明らかにすることを目指していた。このため、Ca(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>とは異なった反強磁性秩序、及び軌道秩序が予想される鉄カルコゲナイド超伝導体Fe<sub>1+δ</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>に着眼した。さらに本物質は鉄系超伝導体の中で最も結晶構造が単純な結晶構造を持ち、本研究で行う走査型トンネル分光実験に適した、安定な試料表面が得られる物質である。

本研究ではFe<sub>1+δ</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>において走査型ト

ンネル分光実験を原子レベルの空間分解能で行い、当該物質の電子状態の空間分布を明らかにし、前述した目的の解明を目指した。

### 4. 研究成果

#### 鉄カルコゲナイド超伝導体の母物質 (Fe<sub>1+δ</sub>Te)における一次元電荷秩序の発見

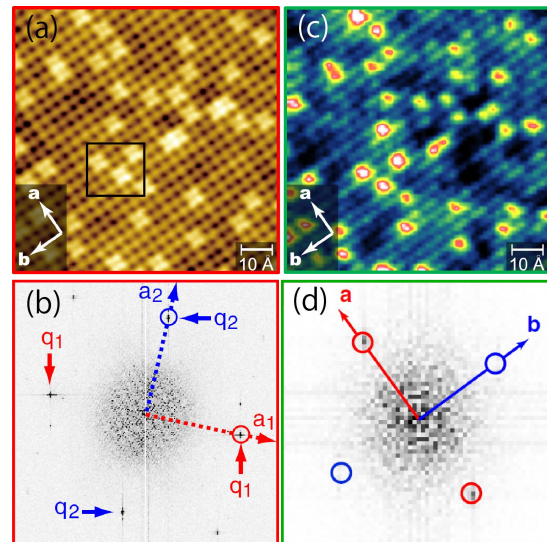
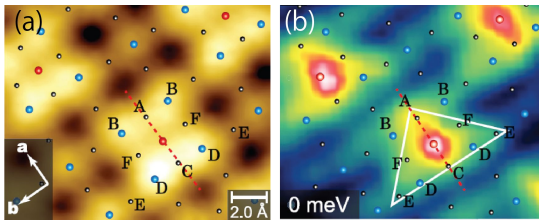


図1. Fe<sub>1.07</sub>TeにおけるSTMの結果。(a)典型的なSTM像。(b)STM像のフーリエ変換像。(c)(a)と同じ場所における0mVでのコンダクタンス像。(d)コンダクタンス像のフーリエ変換像。

STMを用いたトンネル分光イメージングによって鉄カルコゲナイド超伝導体の母物質であるFe<sub>1.07</sub>Teにおける電子状態の直接観察に成功した。図1(a)はそのSTM像でFe<sub>1.07</sub>Teの劈開表面の凹凸像で過剰鉄に対応した無数の輝点と最表面Te原子の正方格子がはっきりと確認できる。図1(b)はこの場所におけるフェルミエネルギーの状態密度をマッピングしたものでb軸方向に伸びた一次元状のストライプ構造が確認できる。これは、背後にある反強磁性秩序のスピン構造に対応した空間対称性であり、この系の電子状態が背後にあるスピン状態と密接に結びついていることを意味している。さらにSeをドーピングした超伝導を示す試料においても同様の実験を行ったところ、母物質で見られた一次元状のストライプ構造は確認できなかった。これは一次元ストライプ構造が超伝導秩序とは競合する電荷の秩序がこの系に存在することを意味している。

#### 過剰鉄近傍における二等辺三角形の電子構造の発見

本研究ではさらに、磁性不純物として振る舞う過剰鉄の電子状態への影響もサブオンゲストロームの空間分解能で可視化することに成功した。図2(a)は過剰鉄近傍のみに着目したSTM像である。図2(b)はこの場所におけるフェルミエネルギーでの電子状態で、過剰鉄を中心として二等辺三角形に広がっている。この形状も、背後にある反強磁性秩



序のスピ構造に対応した構造になってい

図2.(a)過剰鉄近傍におけるSTM像.過剰鉄(赤点)を中心にして四つの隣接するTeサイト(水色)が明るく見える.(b)過剰鉄近傍におけるフェルミエネルギーの電子状態.過剰鉄を中心にして二等辺三角形に広がる.

り,この結果も電子状態とスピ状態の密接な関係を示すものである.

上記した二つの特徴的な電子構造とスピ状態との関係を結びつけている最も有力な可能性として鉄イオン内の3d軌道の物理が挙げられる.Fe<sub>1+δ</sub>Teを想定した理論によると,正方晶から単斜晶への格子の対称性の低下とともに各鉄イオンのd<sub>xz</sub>,d<sub>yz</sub>軌道の二重縮退が解け,d<sub>xz</sub>,d<sub>yz</sub>軌道の局在スピが反強磁性秩序を作り出す.この反強磁性の海の中に過剰鉄等からドーピングされた電子がd<sub>yz</sub>軌道を動き回る.またこの物質はフント結合が強いため,電子が隣り合う鉄サイトのd<sub>yz</sub>軌道間をホッピングする際に鉄サイト間の二重交換相互作用が支配的となりスピ並行方向へのホッピング確率がより高くなる.このモデルは局在モーメントが大きな(約2 $\mu_B$ )反強磁性秩序相での金属的な電子輸送特性もうまく説明し,今回観察した一次元状の電子構造ともコンシステントである.また過剰鉄近傍での二等辺三角形形状の電子構造も同様のホッピングプロセスを考慮することによってうまく説明がつく.このように本研究によって,この系での電子状態は3d軌道の軌道間エネルギー差とフント結合の強さとのバランスで特徴づけられるという結論を導くことができた.

## 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 6件)

[1] Two kinds of in-plane resistivity anisotropy in Fe<sub>1+δ</sub>Te ( $\delta = 0.09$ ) as seen via synchrotron radiation X-ray diffraction and *in-situ* resistivity measurements

T. Nakajima, T. Machida, H. Kariay, D. Morohoshi, Y. Yamasaki, H. Nakao, K. Hirata, T. Mochiku, H. Takeya, S. Mitsuda and H. Sakata

Physical Review B **91**, 205125, (2015)

DIO: 10.1103/PhysRevB.91.205125

査読あり

[2] On the bad metallicity and phase diagrams of Fe<sub>1+δ</sub>X (X =Te, Se, S, solid solutions): an electrical resistivity study, M. ElMassalami, K. Deguchi, T. Machida, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano

Journal of Physics: Conference Series **568**, 022012, (2014)

DIO: 10.1088/1742-6596/568/2/022012

査読あり

[3] Effect of excess Fe on magnetic properties and crystallographic phases in Fe<sub>1+δ</sub>Te

T. Machida, D. Morohoshi, K. Takimoto, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Hirata, H. Sakata

Physica C **484**, 19–21, (2013)

DIO: 10.1016/j.physc.2012.03.032

査読あり

[4] Observation of an isosceles triangular electronic structure around the excess iron atoms in Fe<sub>1+δ</sub>Te

T. Machida, K. Kogure, T. Kato, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Hirata, and H. Sakata

Physical Review B **87**, 214508, (2013)

DIO: 10.1103/PhysRevB.87.214508

査読あり

[5] One-dimensional Electronic Order in Fe<sub>1.07</sub>Te Probed by Scanning Tunneling Spectroscopy

T. Machida, K. Kogure, T. Kato, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Hirata, and H. Sakata

Journal of Superconducting Novel Magnetisms **25**, 1273–1276, (2012)

DIO: 10.1007/s10948-012-1581-6

査読あり

[6] Unidirectional Electronic Structure in the Parent State of Iron-Chalcogenide Superconductor Fe<sub>1+δ</sub>Te

T. Machida, K. Kogure, T. Kato, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Hirata, and H. Sakata

Journal of the Physical Society of Japan **81**, 074714, (2012)

DIO: 10.1143/JPSJ.81.074714

査読あり

[学会発表](計 6件)

[1] 鉄カルコゲナイド超伝導体母物質 FeTe

における結晶構造と電気抵抗の異方性の相関

中島多朗, 町田理, 諸星大樹, 刈谷弘法, 山崎裕一, 中尾裕則, 竹屋浩幸, 茂筑高士, 大井修一, 水口佳一, 高野義彦, 平田和人, 坂田英明, 満田節生

2014年3月27-30日, 日本物理学会 第69回年次大会, 東海大学, 神奈川県平塚市

[2] 鉄カルコゲナイド超伝導体の母物質における面内電気抵抗の一軸圧効果

諸星大樹, 刈谷弘法, 町田理, 中島多朗, 竹屋浩幸, 茂筑高士, 大井修一, 水口佳一, 高野義彦, 平田和人, 満田節生, 坂田英明, 山崎裕一, 中尾裕則

2013年9月25-28日, 日本物理学会 2013年秋季大会, 徳島大学, 徳島県徳島市

[3] Electronic structure in FeTe probed by scanning tunneling spectroscopy

T. Machida, A. Kaneko, H. Kariya, D. Morohoshi, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Hirata, H. Sakata

2013年6月24-28日, Spectroscopy on Novel Superconductors (SNS2013), Berkeley, California, USA

[4] Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy on FeTe

H. Sakata, T. Machida, K. Kogure, T. Kato, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Hirata

2012年9月17-20日, 9<sup>th</sup> International Conference on New Theories, Discoveries, and Applications of Superconductors and Related Materials (NEW3SC), Rome, Italy

[5] Local effect of the excess Fe atom in Fe<sub>1+δ</sub>Te probed by scanning tunneling microscopy and spectroscopy

T. Machida, A. Kaneko, H. Kariya, D. Morohoshi, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Hirata, H. Sakata

2012年7月29日 - 8月3日, Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S), Washington DC, USA

[6] Electronic structure in Fe<sub>1+δ</sub>Te probed by scanning tunneling spectroscopy

T. Machida, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, K. Hirata, and H. Sakata

2012年7月11-17日, Superstripes2012, Erice-Sicily, Italy

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

町田 理 (MACHIDA TADASHI)

理化学研究所 創発物性科学研究センター  
特別研究員

研究者番号: 60570695