



## 1111 型鉄系超伝導体母物質の電子状態解明

～ディラック電子も確認 鉄系超伝導の起源解明と新規デバイス開発に期待～

配布日時：平成30年2月1日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
立命館大学

### 概要

1. NIMS は立命館大学らと共同で、高温超伝導体として有望な鉄系超伝導体探索のもととなる母物質「CaFeAsF」の電子状態を実験的に解明し、ディラック電子と呼ばれる特殊な電子の存在を確認しました。鉄系超伝導体が超伝導になる起源解明にむけた重要な基礎的知見となると期待されます。

2. 2008年に東工大・細野教授らの報告した鉄系超伝導体は、発見からわずか1年で超伝導転移温度が30度も上昇したため、高温超伝導体の有力な候補物質として注目され、より高い転移温度を実現するために、超伝導発現の機構解明が進められています。超伝導研究では、母物質の一部の元素を置換して新たな超伝導体の探索が行われるため、超伝導発現機構の解明には、母物質の電子状態の解明が重要ですが、最も高い超伝導転移温度である絶対温度56度を示す1111型<sup>(1)</sup>と呼ばれる鉄系超伝導体の母物質については、不純物や欠陥の少ない高品質な試料の作製が難しく、電子状態の実験的解明が進んでいませんでした。

3. 今回、共同研究チームは、1111型鉄系超伝導体の母物質である「CaFeAsF」について、電子状態の最も重要な指標である、最もエネルギーが大きい電子の状態を示した「フェルミ面<sup>(2)</sup>」を完全に決定しました。中国の研究チームが合成した高品質CaFeAsF単結晶を使い、NIMSと米国の研究チームが、超低温、強磁場中で量子振動<sup>(3)</sup>を測定することによりフェルミ面の実験的な観測に成功しました。観測されたフェルミ面は、電子的およびホール的<sup>(4)</sup>の2種類の円筒状フェルミ面からなり、電気伝導を担うキャリア数<sup>(5)</sup>が特異に少ないなど、理論的な予測と一致することが、立命館大学による理論研究との比較から確認されました。さらに、量子振動の詳細な解析により、電子的なフェルミ面が、不純物の影響を受けにくく固体中を高速で移動する「ディラック電子<sup>(6)</sup>」と呼ばれる特別なタイプの電子によるものであることを明らかにしました。

4. 今回明らかになった1111型母物質の電子状態は、鉄系超伝導の起源解明にとって重要な基礎的知見となります。また、ディラック電子の存在を確認したことで、超伝導とディラック電子を組み合わせた新たな機能性を持った電子デバイスの開発につながると期待されています。

5. 本研究は国立研究開発法人物質・材料研究機構機能性材料研究拠点量子輸送特性グループ寺嶋太一主任研究員らと、立命館大学池田浩章教授らが、中国科学院上海微系统与信息技术研究所(SIMIT)、米国国立強磁場研究所(NHMFL)と共同で行いました。本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金(JP17K05556, 17J06088, 16H04021, 16H01081)、中国科学院(the Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences No. 2015187)、(中国)国家自然科学基金委员会(National Natural Science Foundation of China No. 11574338)の支援を受けています。また、研究の一部が実施された米国国立強磁場研究所(NHMFL)は米国国立科学財団(National Science Foundation Cooperative Agreement No. DMR-1157490)およびフロリダ州の支援を受けています。

6. 本研究成果は米国物理学会の発行するPhysical Review X誌に掲載され、オンライン版が2018年2月1日に公開予定です。

## 研究の背景

2008年に東工大細野教授らにより報告された鉄系超伝導体  $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$  は、同年中に元素置換により超伝導転移温度が絶対温度 56 K (摂氏マイナス 217 度) に達し、銅酸化物に次ぐ高温超伝導体として盛んに研究されています。この最初の物質群は、鉄原子をヒ素がサンドイッチした FeAs 層とランタンと酸素からなる LaO 層が交互に積層した構造を基本とし、その組成から 1111 型と呼ばれています。一方、FeAs 層 (またはヒ素 (As) の代わりにセレン (Se)) の基本構造は共通するものの、1111 型とは異なる組成・結晶構造を持つ鉄系超伝導体も現在では多数知られています。例えば、122 型 ( $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ )、111 型 ( $\text{LiFeAs}$ )、11 型 ( $\text{FeSe}$ ) などです。しかしながら、1111 型より高い超伝導転移温度は得られていません。

超伝導は、フェルミ面近傍の電子がペアを作ることによって生じる量子力学的な現象です。それ故、その起源の解明には電子状態とりわけフェルミ面の解明が欠かせません。フェルミ面は<sup>(2)</sup>極めて抽象的に思われるかもしれませんが、その大きさ、形を実験的に決めることができる物理的な存在です。これまで鉄系超伝導体では、122 型、111 型、11 型などの電子状態・フェルミ面が実験的に研究されてきました。一方、最高の転移温度を示す 1111 型については十分な大きさの高品質単結晶が得られないため、そのような研究が遅れていました。

1111 型には、 $\text{LaFeAsO}$  の LaO 層をカルシウム (Ca) とフッ素 (F) からなる層に置き換えた  $\text{CaFeAsF}$  という変種が存在します。最近、中国科学院上海微系统与信息技术研究所 (SIMIT) において、このタイプの 1111 型の大きな (ミリメートルサイズ) の高品質単結晶が合成され、電子状態・フェルミ面の実験的研究が可能となりました。本研究はその最初の成果です。

## 研究内容と成果

$\text{CaFeAsF}$  は低温で電子のスピンの向き、下向きと交互に並ぶ反強磁性状態になります。この反強磁性状態のフェルミ面を決めるために量子振動測定を行いました。量子振動の解析結果を、バンド計算<sup>(7)</sup>と呼ばれる理論計算と照らし合わせることで、フェルミ面を決定することができます。なお、量子振動の観測には電子が不純物や格子欠陥で散乱されないように、不純物や欠陥が少ない非常に良い単結晶試料を必要とします。

具体的には、SIMIT で合成された  $\text{CaFeAsF}$  単結晶を用いて、NIMS で絶対温度 0.03 K の超低温で 18 T (テスラ) の強磁場 (ネオジウム磁石より 10 倍以上強い) まで、また NHMFL で 0.3 K、45 T まで電気抵抗測定を行いました。NHMFL では磁気トルクという磁化に関する測定も行いました。図 (左) に示すように明瞭な量子振動が観測されました。解析によれば 2 種類のフェルミ面からの量子振動が含まれていることがわかりました。また、磁場の向きを様々に変えた測定を行った結果から、フェルミ面がいずれも筒状のものであることがわかりました。これは電子が Z 軸方向には移動しづらく、2 次元的に移動すること、つまり FeAs 層と CaF 層の間を移動せず、FeAs 層を平面的に移動することを表しています。また、図 (右) に示すように、立命館大学でのバンド計算から予想されたフェルミ面は、赤で示したホールのなフェルミ面と緑で示した電子的なフェルミ面の 2 種類で、いずれも非常に細い筒状でした。実験結果がこれと良く整合するため、完全にフェルミ面を決定できたと結論しました。フェルミ面の大きさからキャリア数を求めるとおおよそ鉄原子 1000 個につき 1 個のキャリアしかないことがわかりました。通常、金属では原子 1 個につき大体 1 個程度のキャリアが存在しますので、これは極めて特異な状態です。

更に、量子振動による電気抵抗の極大、山と谷 (極大と極小) の位置を詳細に調べると、普通の電子の場合と比べて緑の電子的フェルミ面からの振動の山と谷の位置が入れ替わっていることがわかりました。これは緑のフェルミ面の電子がベリー位相  $\pi$  を伴うことを意味します<sup>(8)</sup>。そのような電子は、ディラック電子と呼ばれる特別なタイプのものです。このことはバンド計算とも矛盾しませんでした。

1111 型鉄系超伝導体母物質の反強磁性状態に於けるフェルミ面が実験的に決定されたのはこれが初めてです。また、122 型母物質に於いて角度分解光電子分光によりディラック電子的エネルギー分散が発見されていますが、ベリー位相は確認されておらず、鉄系超伝導体母物質に於いて電子のベリー位相が検出されたのもこれが初めてです。鉄系超伝導体の研究の早い段階で、 $\text{CaFeAsF}$  のような母物質の反強磁性状態は特異な金属で、ディラック電子が生じるとの理論的予測がなされましたが、今回の結果はその明瞭な実験的証明となりました。

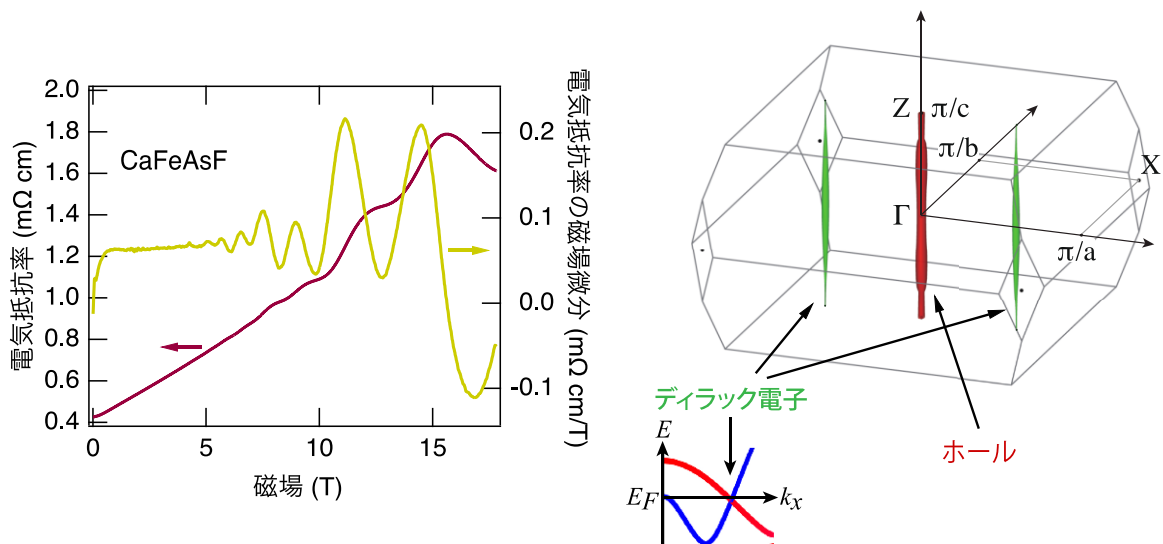


図 (左) CaFeAsF の電気抵抗とその磁場微分。電気抵抗が約 5 T より高磁場で上下にうねっているのが量子振動 (赤色のライン)。微分では振動がよりはっきりと見える (黄色のライン)。測定温度は絶対温度 0.03 K。(右) バンド計算によるフェルミ面。赤色で示したホール的なフェルミ面と緑色の電子的フェルミ面がある。下にある挿入図はエネルギーバンドの計算結果の一部。赤と青で示した二つのエネルギーバンドが交差するところにディラック電子が出現し緑色の電子的フェルミ面を作る。

## 今後の展開

近年、グラフェン、トポロジカル絶縁体の表面、ラッシュバ半導体、ディラック半金属などにおけるディラック電子が盛んに研究され、それぞれの場合に於いて通常の電子とは異なる新奇な量子効果・機能が理論的に予言され、また一部は実験的に確認されています。鉄系超伝導体母物質に於けるディラック電子はまた新たなタイプのため、どのような応用があるのか今の段階では直ちにはわかりません。しかしながら、超伝導との相乗効果の可能性も考えると、今後新たな量子効果・機能が探索されることが期待されます。

## 掲載論文

題目：Fermi surface with Dirac fermions in CaFeAsF determined via quantum oscillation measurements

著者：Taichi Terashima, Hishiro T. Hirose, David Graf, Yonghui Ma, Gang Mu, Tao Hu, Katsuhiko Suzuki, Shinya Uji, and Hiroaki Ikeda

雑誌：Physical Review X

掲載日時：2018年2月1日 (米国現地時間)

DOI：10.1103/PhysRevX.8.011014

## 用語解説

- (1) 1111 型：LaFeAsO や CaFeAsF の組成に基づく呼称。組成式に 4 種類の元素が “1” ずつ入っています。超伝導を担う FeAs 層と LaO あるいは CaF 層が交互に積層した構造を取ります。他に鉄系超伝導体の母物質には 122 型 (BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)、111 型 (LiFeAs)、11 型 (FeSe) などがあります。
- (2) フェルミ面：固体中の電子の運動状態を考えます。量子力学に於いては複数の電子が同じ状態を取ることにはできないので、個々の電子はそれぞれ違った運動状態を取る (占有する) こととなります。絶対零度ではエネルギーの低い状態から順番に電子に占有されていきます。固体中の電子の数は決まっていますから、占有された状態と占有されていない状態ができます。運動状態は x,y,z 方向の運動量を指定することで指定できますので、運動量を xyz 軸に取ったグラフの中で占有された状態と占有されていない状態を考えると、両者を隔てる面ができます。これがフェルミ面です。なお、簡単のため電子のスピンは無視しています。また、厳密には運動量ではなく波数と言われるものを考えます。

- (3) 量子振動：低温強磁場中で、金属の電気抵抗、磁化などが、磁場の大きさを変えると変動する（振動する）する現象です。振動は磁場の逆数に対して周期的に起こります。振動の周波数から磁場に垂直なフェルミ面の切り口の大きさがわかります。磁場をかける向きを変えればフェルミ面を様々な方向に切ったときの切り口の大きさがわかるので、フェルミ面の形状が推定できます。現在ではバンド計算と組み合わせてフェルミ面を決定します。量子力学的な現象で、測定には非常に高品質高純度な単結晶を必要とします。
- (4) 電子的、ホール的：フェルミ面で囲まれた内側（今の場合は円筒の内側）にあるのが占有された状態の場合、そのフェルミ面を電子的であると言います。一方、内側にあるのが占有されていない状態の場合、ホール的と言います。
- (5) キャリア：固体中にはたくさんの電子が存在しますが、そのすべてが電気伝導を担うわけではありません。電気伝導を担う電子をキャリアと言います。
- (6) ディラック電子：基本的に異なるエネルギーバンド（下記バンド計算参照）は交差しません。しかし、結晶の持つ対称性を反映して二つのエネルギーバンドが特定の運動量の点で交差することがあります。この時、交点近傍の電子の運動は相対論的なディラック方程式で記述できるためディラック電子と呼ばれます。ディラック電子は不純物の影響を受けにくく固体中を高速で移動できること、またディラック電子系は量子スピンホール効果など新奇な量子効果が予言されているため、近年いろいろな物質で探索されています。
- (7) バンド計算：量子力学に基づいて結晶の電子状態を求める理論計算です。電子のエネルギー準位と運動量（波数）の関係を表すエネルギーバンド構造やエネルギー準位の分布の仕方を表す状態密度などを求めることができます。上述の様にエネルギーの低い状態から電子を詰めていくことでフェルミ面も計算できます。一般に、一つの波数に対してエネルギーバンドは複数あり、フェルミ面は物質の特徴を反映して、複雑に変化します。
- (8) ベリー位相：量子力学に於いて物質の状態を表す波動関数は一般には複素数で絶対値（大きさ）だけで無く位相（向きのようなもの）を持ちます。通常、位相は粒子の運動に関係していますが（力学的位相）、ディラック電子の場合それとは別にベリー位相と呼ばれる幾何学的位相が付随し、ディラック電子系の新奇な量子効果と密接に関連しています。

#### 本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点量子輸送特性グループ

主席研究員 寺嶋 太一（てらしま たいち）

E-mail: [TERASHIMA.Taichi@nims.go.jp](mailto:TERASHIMA.Taichi@nims.go.jp)

TEL: 029-863-5510

URL: <http://www.nims.go.jp/research/group/quantum-transport/>

立命館大学 理工学部

教授 池田 浩章（いけだ ひろあき）

E-mail: [ikedah@fc.ritsumei.ac.jp](mailto:ikedah@fc.ritsumei.ac.jp)

TEL: 077-561-2851

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)

立命館大学 広報課

〒604-8520 京都市中京区西ノ京朱雀町 1

TEL: 075-813-8300, FAX: 075-813-8147

E-mail: [r-koho@st.ritsumei.ac.jp](mailto:r-koho@st.ritsumei.ac.jp)