

鉄系超伝導体の放射光 ARPES を用いた研究の進展：元素置換効果と超伝導ギャップノード

吉田鉄平

京都大学大学院人間・環境学研究科環境学専攻 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田二本松町

出田真一郎

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

藤森 淳

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1



鉄系超伝導体の発見から5年が経過し、電子状態の特徴が明らかになり超伝導機構解明への糸口が見えてきた。銅酸化物高温超伝導体との類似性が研究初期のころから強調されてきたが、異なる側面が次第に明らかになってきた。本稿では鉄系超伝導体における置換効果と超伝導ギャップのノードの問題を中心に、放射光を用いた角度分解光電子分光による研究の最近の進展について紹介する。

1. はじめに：鉄系超伝導体の特徴と問題点

2008年に発見された鉄系超伝導体は、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度（最大56 K）を持つ。そのため、高温超伝導研究の中心課題として、物質開発や物性解明に多くの研究者の努力が続いている。銅酸化物と鉄系超伝導体の類似性と相違点を明確にすることが、更なる高い超伝導転移温度 T_c を探索するために必要であると考えられている。両者の類似点としてすぐに分かることは結晶構造と相図である。Fig. 1に BaFe_2As_2 を母物質とする、いわゆる122系の相図と結晶構造を示す。超伝導の舞台となるのは、銅酸化物では銅と酸素の2次元の CuO_2 面であるのに対し、鉄系超伝導体では、Fe と As で構成された2次元面で超伝導が発現している [Fig. 1(b)]。相図も銅酸化物のものと非常によく似ている [Fig. 1(a)]。どちらも反強磁性母物質にキャリアをドーブして、反強磁性状態を壊すことで超伝導が発現している。このことから、銅酸化物と鉄系超伝導体はどちらも、反強磁性スピン揺らぎがクーパ対の媒介をしていると考える理論が提唱されている¹⁻³⁾。一方、銅酸化物と異なる点も多くみられる。銅酸化物では母物質が電子相関による絶縁体（モット絶縁体）であるのに対し、鉄系超伝導体の母物質は金属で、電子が局在するほどの強い電子相関は働いていない。さらに銅酸化物との大きな違いは、母物質の鉄サイトをCoやNiなどの他の遷移金属に置換することで電子をドーブし、超伝導を引き起こせることである⁴⁾。これは、わずか数%の不純物置換で、銅酸化物では超伝導が消失することから考えると驚くべきことであり、鉄系の超伝導は銅酸化物とは異なる、不純物に強い超伝導であることがう

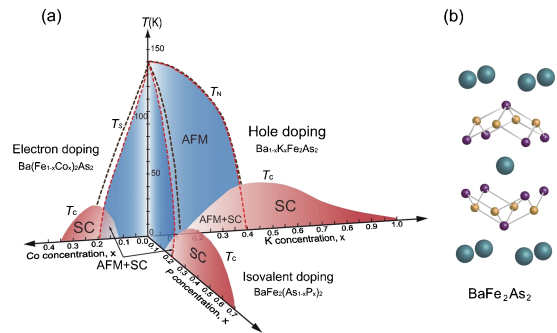


Fig. 1 (Color online) Phase diagram (a) and crystal structure (b) of 122-type iron pnictide superconductors.

かがえる⁵⁾。鉄系超伝導体の超伝導発現の条件は、キャリアドーブのみではない。母物質に圧力を印加しても超伝導が発現する⁶⁾。更には、Fig. 1(a)に示すようにAsのサイトを同じ原子価のPで置換して化学的に圧力を加えても超伝導が発現している⁷⁾。つまり、キャリアの数はそれほど重要ではなく、反強磁性を抑制することが超伝導発現の必要条件であるように見える。

超伝導の発現機構について考えるとき、クーパ対形成に関与するフェルミ単位ごく近傍の電子構造を正確に理解することが出発点になる。Fig. 2(a)に示すように鉄系超伝導体の2次元的フェルミ面は、ブリルアンゾーン (BZ) の中心に2枚または3枚のホールフェルミ面とBZの角の2枚の電子フェルミ面から構成されていることが、バンド計算や角度分解光電子分光 (ARPES) から明らかになっている。ホール面と電子面の間でクーパ対散乱を起こすスピン揺らぎがクーパ対の形成を助けているという説

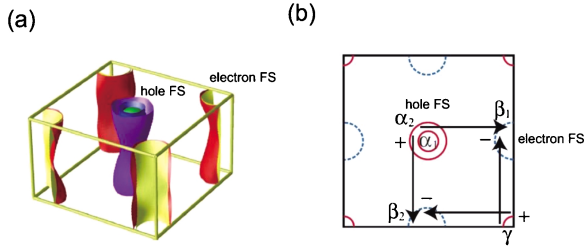


Fig. 2 (Color online) Fermi surfaces of iron based superconductors⁸⁾ (a) and pairing interaction mediated by spin fluctuations¹⁾ (b).

が、発見当初から現在まで有力な理論として議論されてきた¹⁾。スピン揺らぎ媒介の超伝導機構では、電子面上とホール面上で超伝導秩序パラメータ Δ が符号を変える $s \pm$ 波がもっとも自然に実現される [Fig. 2(b)]。スピン揺らぎの場合、斥力相互作用がクーパー対の接着剤として働くため秩序パラメータは符号反転を必要とする⁹⁾。このことは銅酸化物高温超伝導体における d -波超伝導においても同じである。しかし、符号反転のある超伝導は、不純物散乱に対してもろく、この点から、超伝導秩序パラメータは、電子面上でもホール面上でも同一符号の $s++$ であることが主張されている¹⁰⁾。スピン揺らぎ媒介の理論では、ホール面と電子面の大きさがほぼ同じくらいになるとフェルミ面間のネスティングが良くなり、超伝導転移温度が増強されるはずである。しかし、最近、ホール面を持たないにも関わらず超伝導転移温度が高い KFe_2Se_2 などが発見されており¹¹⁾、ネスティングの必要性には疑問が呈され、スピン揺らぎのみでは説明しきれない実験事実が増えてきており、超伝導発現機構をめぐる議論は決着していない。

超伝導秩序パラメータは、ほとんどの鉄系超伝導体のフェルミ面の全域で、(符号に関しては分からないが) ほぼ等方的に超伝導ギャップが開いており、 s 波の「フルギャップ」が鉄系超伝導体の特徴であると考えられてきた。ところが、相図に示した等原子価置換系の鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ は超伝導ギャップにノード (節) を持つことが、磁場侵入長、熱伝導率などの様々な実験から示唆されている^{12,13)}。鉄系超伝導体でも、条件によってはノードが存在するということが、超伝導発現機構への大きな手がかりを提供している。

ARPES は、超伝導の舞台となる電子構造の基礎的な理解と超伝導ギャップなどの低エネルギー電子構造の観測に重要な役割を果たしている。本稿では不純物置換がもたらす電子状態への影響と等原子価置換により発現した超伝導状態の超伝導ギャップ・ノードについて、我々の放射光を用いた ARPES による研究成果^{14,15)} を中心に解説し、超伝導発現機構に迫るための今後の課題を述べる。

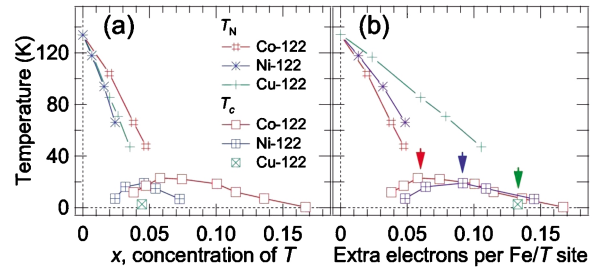


Fig. 3 (Color online) Superconducting and magnetic transition temperatures (T_c and T_N) of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$, (T -122: $T = \text{Co, Ni, Cu}$)^{4,16)}. (a): Plotted as functions of the number of substituted transition-metal atoms per Fe site, x . (b): Plotted as functions of nominal extra electron number per Fe site x , $2x$, and $3x$ for Co-, Ni-, and Cu-122, respectively.

2. 不純物置換によるキャリアドーピング

そもそも、鉄サイトの遷移金属置換が単にキャリアドープとしてのみ働いていると考えてよいのか、それとも電子構造の変化まで考慮しなければならないのか、自明な問題ではない。この問題に関して、遷移金属ドープされた122系について、輸送特性から決められた相図を Fig. 3 にまとめる^{4,16)}。置換原子が供給する電子量を「ノミナルな電子量」と呼ぶことにしよう。ここで、Co, Ni, Cu で鉄原子 x 個を置換した場合、ノミナルな電子量はそれぞれ、 x , $2x$, $3x$ になる。Fig. 3(a) では超伝導転移温度 T_c とネール温度 T_N が置換原子の濃度としてプロットされているが、超伝導相を与える“ドーム”は重なっていない。一方、Fig. 3(b) で示すように、横軸をノミナル電子量に対してプロットすれば、超伝導相ドームの重なりが良くなる。つまり、置換原子が供給するノミナルな電子量で超伝導が決まっているように見える。しかし、単純にノミナルな電子量が超伝導の発現を決定していると、結論しても良いのだろうか？ 良く見るとネール温度の線は重なっておらず、超伝導ドームも完全には一致していない。これは、固定されたエネルギーバンドに電子を詰めてゆく、「リジッドバンドモデル」を超えた何らかの変化が電子構造に起きていることを示唆している。つまり、置換原子の不純物ポテンシャルが電子構造に影響を及ぼし、さらには T_c にも影響を及ぼしている可能性が十分考えられる。特に $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$ (Cu-122) では、 T_c は非常に強く抑制され、 T_c の“最大値”を与えるノミナルな電子ドープ量 ~ 0.13 は、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (Co-122) の場合 (~ 0.06) や $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ (Ni-122) の場合 (~ 0.10) と大きくずれている。

Co-122 の ARPES の結果では、フェルミ面の体積が置換原子によって供給された電子量だけ変化し、フェルミ面がリジッドバンドモデルに従い成長している¹⁷⁾。しかし、不純物原子を周期的に並べた超格子を仮定した密度汎関数理論 (DFT) の計算によると¹⁸⁾、ドープされた電子はほとんどが Co, Ni, Cu などの置換原子サイトの周りに

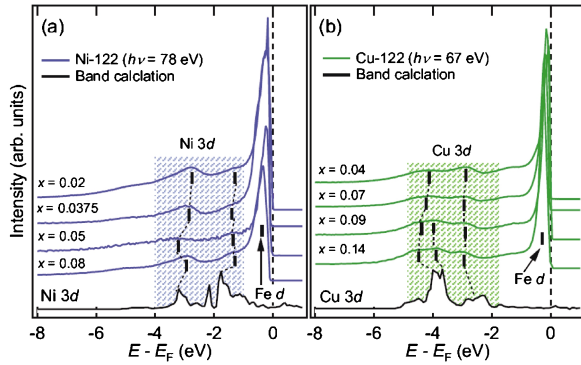


Fig. 4 (Color online) Angle-integrated photoemission spectra of Ni-122 [panel (a)] and Cu-122 [panel (b)]. Partial density of states for Ni and Cu 3d orbitals obtained by band-structure calculation¹⁸⁾ are also plotted. Shaded area shows the energy region dominated by Ni and Cu 3d-derived states.

分布しており、遍歴的な電子が作るバンドに電子を詰めてゆく、リジッドバンドモデルと矛盾するように見える。一方で、同様の超格子の計算でフェルミ面の形状を求めた結果では、フェルミ面に囲まれた電子数はノミナルな電子数分だけ増加していることが示されており¹⁹⁾、リジッドバンドモデルを支持している。

鉄系超伝導体の電子構造において、遷移金属置換がどの程度リジッドバンドモデルに当てはまるのか？我々はARPESでNi-122, Cu-122の電子構造を観測し、Co-122の結果¹⁷⁾と比較した。まず**Fig. 4**にNi-122とCu-122の価電子帯全体の角度積分スペクトルを示す。Ni 3dに由来する構造は2-4 eV付近に存在し、Fe 3dバンドよりやや深いところにあるが重なっている。一方、Cu 3d由来の構造はFe 3dの構造より、はるかに深く4-5 eV付近に見られる。これは、置換した遷移金属原子のポテンシャルが、原子番号が進むにつれて深くなっていることを示している。得られたスペクトル形状は、超格子のバンド計算で得られた状態密度と良く一致している¹⁸⁾。

次に、電気伝導に寄与するフェルミ準位付近の電子構造を調べるために、励起光エネルギーを変化させて測定した k_{\parallel} - k_z 平面のフェルミ面マップの結果を**Fig. 5**に示す。ここで k_{\parallel} は ab 面に平行な運動量で、 k_z は c 軸方向の運動量である。BZ域境界のZ点回りには常に2枚のホール面が存在しているが、BZ域中央の Γ 点付近はNi濃度を上げるとフェルミ面がなくなり、ホール面が3次元的な形状を示していることが分かる。一方、X点付近の電子フェルミ面の体積はNi濃度とともに増加しており、確かに電子ドーピングされていることがわかる。これらの結果は、Co-122の結果とよく似ているが、Cu-122の場合、ホール面は最少ドーピング量 $x=0.04$ のみに観測され、それより大きいドーピング量ではホール面が消失し、電子面のみが観測された。ARPESで得られたフェルミ面の体積から、電子数(n_{el})とホール数(n_h)を見積もった結果が**Fig. 6(a-c)**で

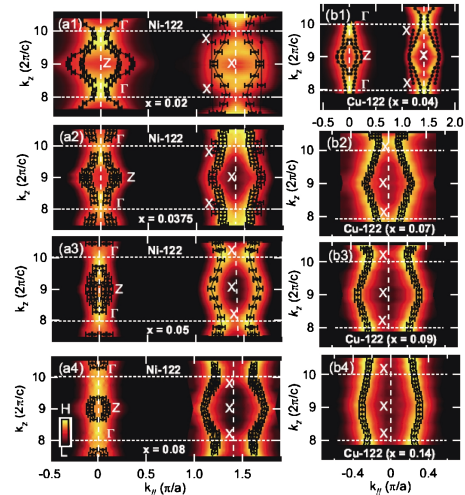


Fig. 5 (Color online) ARPES intensity plot in k_{\parallel} - k_z momentum space for Ni-122 and Cu-122 obtained by $h\nu$ -dependent ARPES measurements. (a1)-(a4): Hole and electron FSs for Ni-122. (b1)-(b4): Hole and electron FSs for Cu-122. k_F points of the hole and electron FSs are plotted by black dots. The ARPES intensity plots have been symmetrized with respect to symmetry lines.

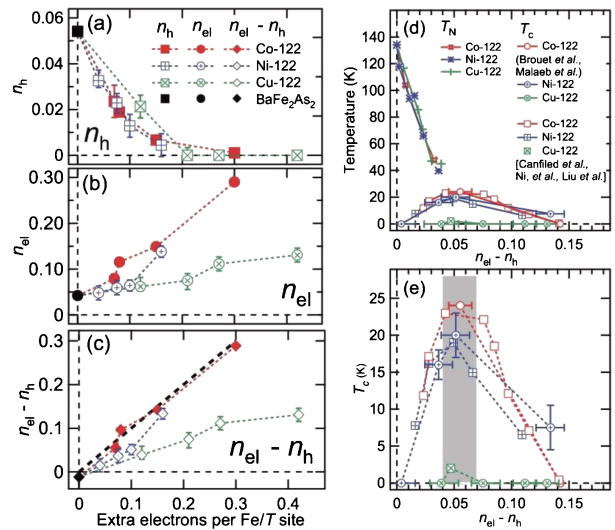


Fig. 6 (Color online) Hole and electron FS volumes from the ARPES data of BaFe_2As_2 , Co-122, Ni-122, and Cu-122 plotted as functions of the nominal extra electron number. (a): Hole FS volume n_h . (b): Electron FS volume n_{el} . (c): Total FS volume $n_{el}-n_h$. Black dashed line shows the behavior ($n_{el}-n_h = \text{extra electron per Fe/T site}$) expected from the rigid-band model. BaFe_2As_2 and Co-122 data are taken from Ref. 17. (d) T_c and T_N of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Co, Ni, Cu}$)^{4,16)} plotted as functions of the total FS volume $n_{el}-n_h$ evaluated by ARPES. Panel (e) is a magnified plot of T_c .

ある。電子数とホール数の差 $n_{el}-n_h$ が、実際に伝導に寄与しているキャリアの数と考えられ、ノミナルな電子量でプロットしてある。Co置換の場合、 $n_{el}-n_h$ がほぼリジッドバンドモデルから予想される直線に乗っている。Ni置換の場合も同様にNi濃度の増加とともに $n_{el}-n_h$ が増加し

ているが、リジッドバンドモデルの直線より少し下にずれていることがわかる。さらに Cu 置換では Ni 置換よりはるかに下にずれており、Co, Ni, Cu と進むにつれて、リジッドバンドモデルが成り立たなくなっていることが明らかになった。このリジッドバンドモデルからのずれは、不純物ポテンシャルの強さと相関している。Co 3*d* 軌道は Fe 3*d* 軌道とほとんどエネルギー準位に差がないため、Fe 3*d* と一緒になってバンドを組み、供給された電子はそのバンドに入る。一方、Ni, Cu の 3*d* 軌道は Fe 3*d* 軌道とのエネルギーポテンシャル差が大きく、Fe 3*d* 軌道が形成する伝導バンドに電子を供給しにくくなり、Fe 3*d* バンドから独立した置換された遷移金属の準位にも、電子が供給されていることが Fig. 4 からわかる。

ARPES から見積もられた $n_{el}-n_h$ が電気伝導を担う正味のキャリア数と考えられるので、 $n_{el}-n_h$ で T_c と T_N をプロットしなおした結果を Fig. 6 (d) (e) に示す。Fig. 6 (d) にあるように、 T_N は物質に依存せずほぼ重なるため $n_{el}-n_h$ で T_N が制御されていると言える。 T_c についても同様に $n_{el}-n_h$ でプロットすると、Co-, Ni-, Cu-122 の T_c はいずれも $n_{el}-n_h \sim 0.06$ で最大を示す。Fig. 3 で示した先行研究^{4,16)}では、ノミナルな電子量で T_c をプロットすると、置換原子の種類に依存せず相図が重なることが主張されていたが、最大の T_c を示す電子数にはいくらかの不一致があった。これに対し、本研究では、置換原子の種類に関わらず $n_{el}-n_h \sim 0.06$ で最大の T_c を示すことがわかり、電子ドープ型鉄系超伝導体に共通の現象であることを見出した。一方、 T_c の絶対値は、置換する遷移金属の種類によって異なっている。全電子数 $n_{el}-n_h$ 以外の T_c を決定するパラメータとして、不純物ポテンシャルの強さや、置換によるバンド構造の変化、FeAs 層の乱れが考えられる。

3. 等原子価置換と超伝導ギャップノード

多くの鉄系超伝導体が、フェルミ面の全体にわたってほぼ等方的に超伝導ギャップが開いている *s* 波のフルギャップを示している²⁰⁾。一方、LaFePO や 122 系の KFe_2As_2 ($T_c \sim 3$ K) などの一部の物質にはノードが存在することが、研究初期のころから指摘されてきた^{21,22)}。スピン揺らぎ媒介の超伝導理論によれば、ホールフェルミ面のうち一枚が $3z^2-r^2$ 軌道を持つことに起因してノードが生じ、 T_c が低くなると考えられてきた¹⁾。しかし、 $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ では、ノードを持つにもかかわらず比較的高い $T_c \sim 30$ K が達成されている⁷⁾。この特徴は、鉄系超伝導体の超伝導対称性を明らかにする上で重要で、ノードが運動量空間でどのように分布しているかを明らかにする必要がある。

$BaFe_2As_2$ の As を P に置換すると、Fe の正方格子面からのニクトゲンの高さが減少するため、フェルミ面形状はより 3 次元的になることがバンド計算から予測されている⁷⁾。ARPES 測定において励起光エネルギーは、表面垂

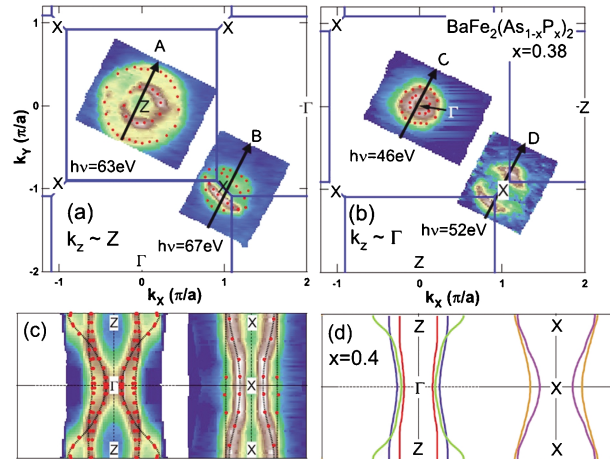


Fig. 7 (Color online) Fermi surfaces of $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ ($x=0.38$) observed by ARPES²³⁾. (a), (b) ARPES intensity at E_F mapped in the k_x-k_y plane taken at several photon energies. The Brillouin zone boundary is shown by blue lines. Red dots indicate k_F positions determined by the peak positions of momentum distribution curves. (c) Fermi surface mapping in the $k_{||}-k_z$ plane obtained by changing the photon energy. (d) Band-structure calculation for $x=0.4$.

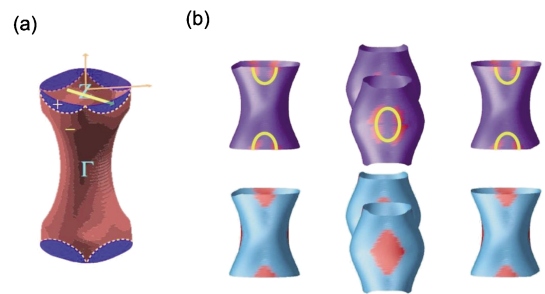


Fig. 8 (Color online) Line nodes in the superconducting gap of iron-based superconductors predicted by theoretical studies. (a) horizontal node in the hole FS around the Z point²⁵⁾. (b) Loop-like nodes in the electron FS²⁷⁾.

直方向の運動量に対応するため、放射光のエネルギー可変性を利用すればフェルミ面形状を 3 次元的に測定することが可能になる。まず我々は、 $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ の放射光 ARPES を行い、3 次元運動量空間におけるフェルミ面形状を明らかにした²³⁾。Fig. 7 (a) (b) にそれぞれ Z 点と Γ 点を含む、表面に平行な k_x-k_y 平面のフェルミ面マッピングの結果を示す。Z 点の周りのほうが Γ 点の周りより外側のホールフェルミ面の大きさが大きいことから、3 次元性があることが分かる。励起光エネルギーを変化させることで、表面に平行 ($k_{||}$) および垂直 (k_z) 方向の運動量を含む面にマップしたフェルミ面を Fig. 7 (c) に示す。ホール面の形状は、Z 点の周りの外側のフェルミ面および Γ 点の周りの内側のフェルミ面で強い 3 次元性が観測された。また、電子面についてもバンド計算 [Fig. 7 (d)] と定性的に一致する 3 次元性が観測された。しかし、電子面の大きさは、バンド計算の予測よりも明らかに小さく、de Haas-

van Alphen (dHvA) 効果によるフェルミ面観測の結果²⁴⁾と定量的に一致している。さらに、観測されたバンド分散から電子有効質量を決定したところ、バンド計算の値の2-4倍の値が得られ、これもdHvA効果の結果と定量的に一致していた。dHvA実験によれば、電子有効質量はPの組成に強く依存し、 T_c が最も高い組成付近で、有効質量が最も大きくなることから、重い電子系の超伝導と同様に、量子臨界点があることが指摘されている¹³⁾。

スピン揺らぎに基づく理論計算によれば、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の超伝導ギャップノードは、Fig. 8(a)に示すように強い3次元性をもつホール面のZ点付近に、ほぼ水平方向のノードが入ることが予測されている^{25,26)}。一方、電子面にループ状にノードが入るという提案²⁷⁾があり [Fig. 8(b)], 角度分解熱伝導率の実験結果は、電子面にノードが入る説を支持している²⁸⁾。理論的には水平ノードとループ状ノードは、それぞれ異なるクーパー対散乱のプロセスで生じるため、両者が共存する可能性もある。もっとも直接的に運動量空間の情報が得られるARPESでは、これまでにレーザー励起光や放射光を用いて超伝導ギャップが観測されている。レーザー励起光電子分光でホール面を観測したところ、超伝導ギャップが3枚のフェルミ面で等方的に開いている様子が観測された²⁹⁾。レーザーの励起エネルギー $h\nu=7\text{ eV}$ はZ点付近に対応しているため、この結果は水平ノード説と相容れない結果である。一方、Zhang *et al.*は放射光を用いて、 $h\nu=35\text{ eV}$ で水平ノードが観測されたことを報告しスピン揺らぎ媒介の理論を支持しており³⁰⁾、データ間の一致が見られていないのが現状である。

このノードの問題を追究するために、我々が行った $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ($x=0.30$, $T_c=30\text{ K}$)の高分解能ARPESの結果を紹介する¹⁵⁾。この結果では電子面のエネルギーギャップにおいて強い異方性が初めて観測された。まずFig. 9に $h\nu=35\text{ eV}$ で測定した $k_z=Z$ 付近のホールバンドのスペクトルを示す。少なくとも2枚のホールバンドが観測され、低温から高温までの対称化したスペクトルが示されている。 T_c 以下の15 Kのスペクトルでは明らかに、エネルギーギャップがフェルミ準位に開いているのが

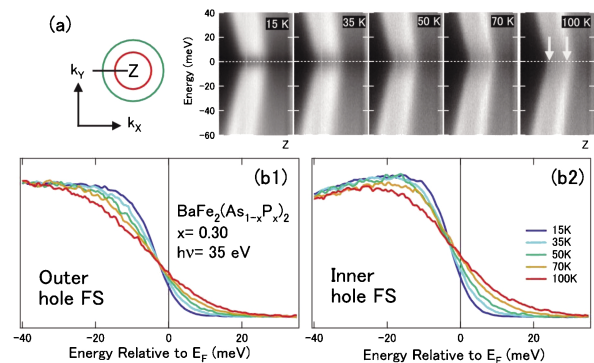


Fig. 9 (Color online) Superconducting gap observed on the hole FSs in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ($x=0.30$, $T_c=30\text{ K}$) around the Z point ($h\nu=35\text{ eV}$). (a) Temperature dependence of the symmetrized ARPES spectra in k_x direction with a circularly polarized light. Fermi momentum k_F s are indicated by arrows in the data at $T=100\text{ K}$. (b1) (b2) EDCs at k_F for the outer and inner hole FSs. Gaps open not only for the data below T_c but also for the higher temperatures, indicating pseudogap behavior.

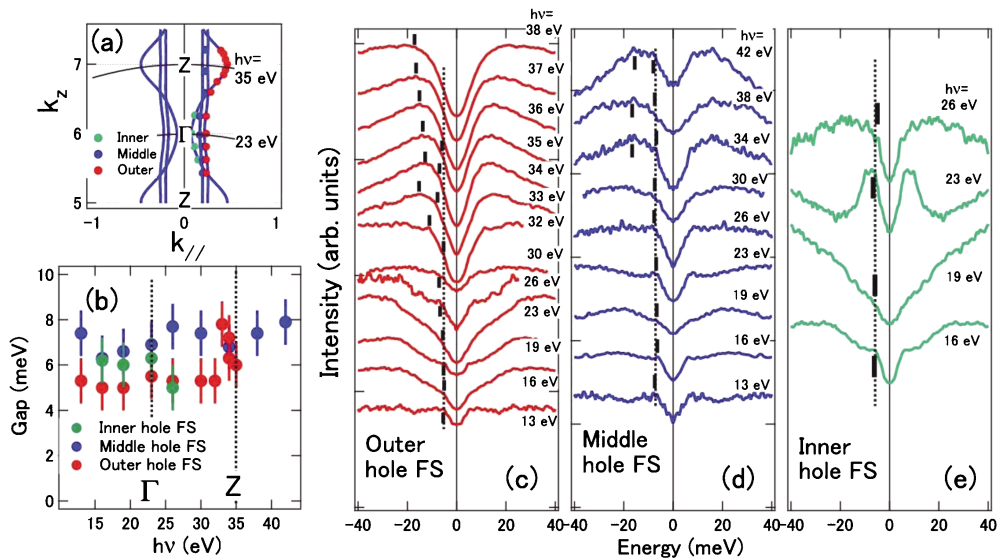


Fig. 10 (Color online) Superconducting gap observed on the hole FSs with various k_z in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ($x=0.30$). (a) Correspondence between incident photon energy, k_z and the three-dimensional hole FSs (blue curves). (b) (c) Second derivative plots of the ARPES spectra around the Γ and Z points. Around the Γ point, three QP dispersions are clearly resolved. (d-f) Symmetrized EDCs at k_F points in the Γ -X direction taken below T_c . Vertical bars indicate the gap energy. (g) Gaps estimated in panels d-f are plotted as a function of $h\nu$.

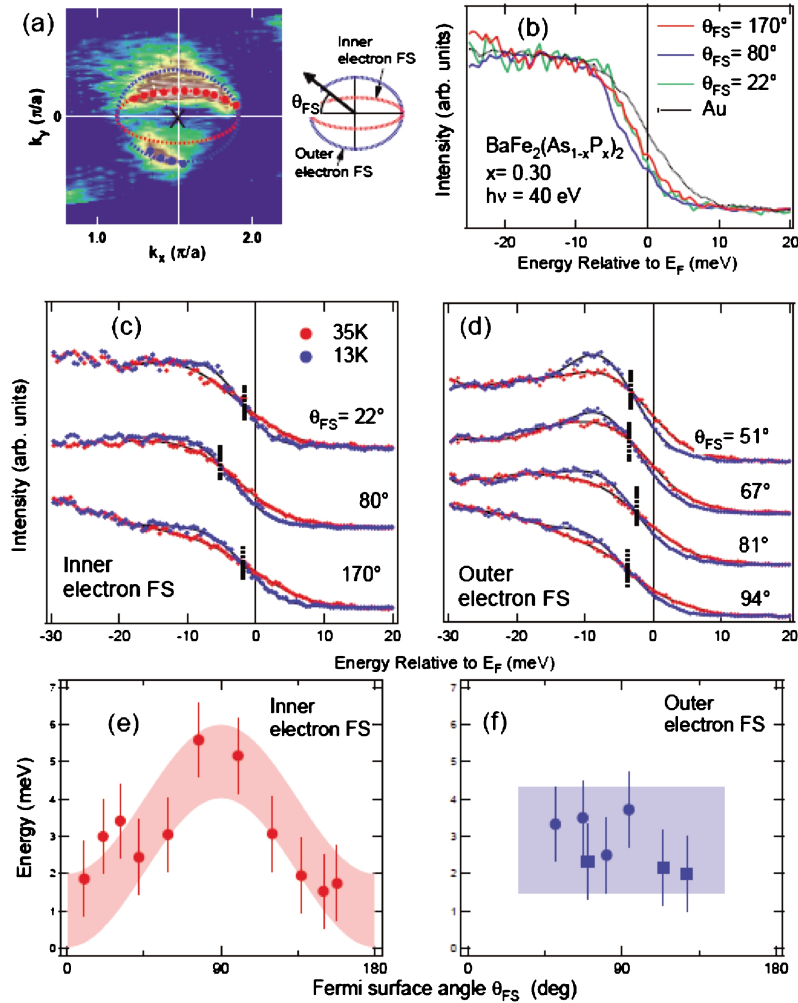


Fig. 11 (Color online) Superconducting gap anisotropy observed on the electron FSs around the X point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ($x=0.30$, $T_c=30\text{ K}$) taken at $h\nu=40\text{ eV}$. (a) Fermi surface mapping using a circularly polarized light. The Fermi angle is defined so that the direction from X to Γ is $\theta_{FS}=0$. (b) EDCs at k_F taken below T_c ($T=13\text{ K}$) and compared with gold spectra. (c) (d) EDCs at k_F taken below ($T=13\text{ K}$) and above ($T=35\text{ K}$) T_c for the inner and outer FSs. Vertical bars indicate the crossing energy between the spectra below and above T_c . (e) (f) Energy of the crossing point for the inner and outer FSs are plotted as a function of Fermi surface angle θ_{FS} .

分かる。**Fig. 9 (b1) (b2)**のフェルミ面上のエネルギー分布曲線 (EDC) から分かるように、内側、外側のいずれのフェルミ面において、このギャップは、 T_c 以上においても存在している。これは銅酸化物高温超伝導体で問題となっている「擬ギャップ」が存在していることを意味している³¹⁾。このギャップは、 k_x - k_y 面内で等方的に開いており、レーザー ARPES の結果²⁹⁾と同様の結果となった。さらに **Fig. 10** に示すように励起エネルギー $h\nu=13$ - 34 eV の領域でギャップサイズの k_z 依存性も調べたところ、すべての領域で各フェルミ面はほぼ同程度の大きさの超伝導ギャップを示し、ホール面にはギャップが閉じる振舞いは見られなかった。これらの結果は、Zhang *et al.*³⁰⁾とは異なる実験結果であるが、レーザー ARPES の実験結果²⁹⁾と一致していると言える。

それでは、電子面のエネルギーギャップ構造はどのよう

になっているだろうか。**Fig. 11(a)**に、励起エネルギー40 eV の円偏光を用いて電子面をマップした実験結果を示す。この偏光では、内側と外側の電子面を分離して観測することができた。**Fig. 11(b)**に示すように、内側のフェルミ面では、図中で定義されたフェルミ角度 θ_F が 80° の EDC で明瞭なギャップが見られる一方、 170° ではシフトが小さく、超伝導ギャップに強い異方性があることを示している。**Fig. 11(c-f)**では、 T_c 上下のスペクトルが交わる点から超伝導ギャップの大きさを見積もった。これらのプロットは、内側フェルミ面のギャップがフェルミ面の端 ($\theta_F \sim 0^\circ, 180^\circ$) で最小となることを示しており、X 点付近で超伝導ギャップが最も大きく、X 点から離れるにつれて、超伝導ギャップが小さくなることを見出した。ギャップが完全に閉じる場所は観測されなかったが、ARPES では k_z 方向の角度分解能があるため、ある程度 k_z 方向の情報が

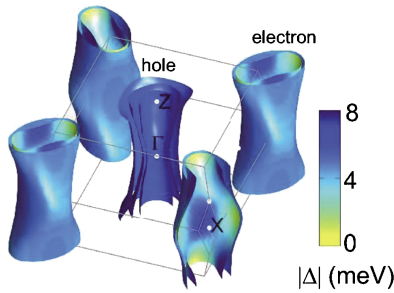


Fig. 12 (Color online) SC gap Δ for all the FSs of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. Momentum dependence of the Δ for $x=0.30$ deduced from the ARPES result. Color scale represents the magnitude of the SC gap. Loop-like nodes or gap minima appear near the rim of the inner electron FSs.

積分されているものを観測しているためにギャップが完全に閉じていないものと思われる。この異方性がノード構造を反映しているのならば、3次元的にループ的なノードが電子面に入っている描像で説明できる²⁷⁾。

このような電子面におけるギャップ異方性は、これまでの鉄系超伝導体の ARPES では報告されていない。しかし、電子面の軌道対称性や、形状の異方性を起源として、超伝導ギャップに異方性が現れるのは理論的に自然な結果である³²⁾。以上の結果から、ノードはホール面ではなく、電子面に入っていると我々は結論した。これらのギャップのフェルミ面上での強度分布をまとめたのが、**Fig. 12** である。いずれのホール面も、等方的で k_z 依存性のない超伝導ギャップを持つが、電子面では超伝導ギャップの異方性が強く、フェルミ面が3次元的にとがった部分で、ノードかギャップの最小がある。このような、ホール面と電子面の超伝導ギャップの特徴を説明するには、スピン揺らぎ媒介の理論のみでは難しい。スピン揺らぎによる散乱はホール面と電子面の軌道対称性が同じもの同士でおこるが、電子面には $3z^2-r^2$ 軌道成分がほとんどないので、 $3z^2-r^2$ 軌道対称性を持つ Z 点付近の外側ホール面にノードが入りやすくなる²⁵⁾。また、スピン揺らぎ媒介で電子面にノードが入るためには、ホール面が1枚、消失することが必要だが¹⁾、ホール面は3枚すべて ARPES で観測されている。一方、スピン揺らぎと「軌道揺らぎ」³³⁻³⁵⁾を両方とも考慮した計算では、**Fig. 12** の超伝導ギャップ分布は自然に説明することができる。「軌道揺らぎ」とは聞き慣れない用語だが、スピン秩序近傍でスピンが揺らぐのに対し、軌道秩序近傍で軌道偏極の揺らぎが発達した状態である。実際に、母物質では軌道偏極状態が ARPES で観測されており、軌道自由度が鉄系超伝導体の一つの重要な特徴として挙げられる³⁶⁾。レーザー ARPES の結果と同様、今回の結果は、スピン揺らぎのみでは鉄系の超伝導を説明できず、軌道揺らぎの必要性を支持するものである。

4. まとめと今後の展望

Ba122系の鉄系超伝導体の電子構造に関する問題を、我々の ARPES の結果^{14,15)}を中心に考察してきた。鉄サイトの遷移金属置換によるキャリアドーピングでは、単純なりジッドバンドモデルからのずれが認められ、遷移金属のポテンシャルの深さによって電子状態が変わってくるのが明らかになった。ARPES によって見積もられた正味のキャリアドーピング量が、相図を統一的に説明することがわかり、遷移金属置換がもたらす電子状態の基礎固めができたと言える。等原子価置換系では電子状態の3次元性や電子相関による電子有効質量の増大が明らかになった一方²³⁾、運動量空間におけるノード位置については、議論は続いている。少なくとも超伝導ノードがフェルミ面に顔を出していることには違いないことから、 $s++$ ではなく符号反転している $s\pm$ の超伝導である点は研究グループ間でも見解が一致しているだろう。現状では、研究グループ間のデータがまだ収束していないが、その原因は、反強磁性揺らぎや軌道揺らぎの影響が、おそらく組成に依存しており、わずかな組成の違いにより、ギャップ構造が大きく変化するのではないかと推測している。今後は、超伝導ギャップ構造の組成依存性を整理してゆくことで、スピン揺らぎと軌道揺らぎの役割が明らかになってゆくだろう。鉄系超伝導体の高い T_c の由来は、スピン揺らぎによるものか、軌道揺らぎによるものか、あるいは両者の相乗効果によるものか、今後の研究展開によって明らかになることが期待される。

謝辞

角度分解光電子分光の実験は Photon Factory BL-28A (課題番号: 2009S2-005, 2012S2-001, 2012G075) および HiSOR BL-9 (課題番号: 10-B-27, 11-B-1) で行われたものである。本稿で紹介した研究は以下の方々との議論に基づく共同研究である。この場をかりて深く感謝申し上げます。下志万貴博, Walid Malaeb, 辛埴, 井野明洋, 笠原成, 芝内孝禎, 松田祐司, 中島正道, 笹川崇男, 内田慎一, 永崎洋, 池田浩章, 有田亮太郎, 大成誠一郎, 紺谷浩 (敬称略)

参考文献

- 1) K. Kuroki *et al.*: Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).
- 2) P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov and I. I. Mazin: Reports on Progress in Physics **74**, 124508.
- 3) A. V. Chubukov, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **3**, 57 (2012).
- 4) P. C. Canfield *et al.*: Phys. Rev. B **80**, 060501 (2009).
- 5) Y. Fukuzumi, K. Mizuhashi, K. Takenaka and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. **76**, 684 (1996).
- 6) K. Matsubayashi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 073706 (2009).
- 7) S. Kasahara *et al.*: Phys. Rev. B **81**, 184519 (2010).
- 8) I. I. Mazin and J. Schmalian: Physica C **469**, 614 (2009).

- 9) 黒木和彦, 有田亮太郎, 青木秀夫: 日本物理学会誌 **64**, 826 (2009).
- 10) M. Sato *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 014710 (2010).
- 11) Y. Zhang *et al.*: Nature Mater. **10**, 273 (2011).
- 12) K. Hashimoto *et al.*: Phys. Rev. B **81**, 220501 (2010).
- 13) K. Hashimoto *et al.*: Science **336**, 1554 (2012).
- 14) S. Ideta *et al.*: Phys. Rev. Lett. **110**, 107007 (2013).
- 15) T. Yoshida *et al.*: arXiv:1301.4818.
- 16) N. Ni *et al.*: Phys. Rev. B **82**, 024519 (2010).
- 17) V. Brouet *et al.*: Phys. Rev. B **80**, 165115 (2009).
- 18) H. Wadati, I. Elfimov and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **105**, 157004 (2010).
- 19) S. Konbu, K. Nakamura, H. Ikeda and R. Arita, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 123701 (2011).
- 20) H. Ding *et al.*: Europhys. Lett. **83**, 47001 (2008).
- 21) J. D. Fletcher *et al.*: Phys. Rev. Lett. **102**, 147001 (2009).
- 22) J. K. Dong *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 087005 (2010).
- 23) T. Yoshida *et al.*: Phys. Rev. Lett. **106**, 117001 (2011).
- 24) H. Shishido *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 057008 (2010).
- 25) K. Suzuki, H. Usui and K. Kuroki: J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 013710 (2011).
- 26) S. Graser *et al.*: Phys. Rev. B **81**, 214503 (2010).
- 27) I. I. Mazin *et al.*: Phys. Rev. B **82**, 180502 (2010).
- 28) M. Yamashita *et al.*: Phys. Rev. B **84**, 060507 (2011).
- 29) T. Shimojima *et al.*: Science **332**, 564 (2011).
- 30) Y. Zhang *et al.*: Nature Phys. **8**, 371 (2012).
- 31) T. Yoshida *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011006 (2012).
- 32) S. Maiti *et al.*: Phys. Rev. B **84**, 224505 (2011).
- 33) H. Kontani and S. Onari: Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
- 34) T. Saito, S. Onari and H. Kontani: Phys. Rev. B **82**, 144510 (2010).
- 35) S. Onari and H. Kontani: Phys. Rev. Lett. **109**, 137001 (2012).
- 36) T. Shimojima *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 057002 (2010).

著者紹介



吉田鉄平

京都大学大学院, 人間・環境学研究所, 准教授

E-mail: yoshida.teppey.8v@kyoto-u.ac.jp

専門: 固体物理, 光電子分光

【略歴】

2002年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学)。2002年-2004年日本学術振興会海外特別研究員(スタンフォード大学)。2004年-2007年東京大学大学院新領域創成科学研究科助手。2007年-2013年同大学院理学系研究科助教。2013年より現職。



藤森 淳

東京大学大学院, 理学系研究科, 教授

E-mail: fujimori@phys.s.u-tokyo.ac.jp

専門: 固体物理, 放射光分光

【略歴】

1978年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了, 理学博士。1978年-1988年無機材質研究所研究員・主任研究官。1988年-1999年東京大学理学部助教授。1999年-2007年東京大学大学院新領域創成科学研究科教授。2007年より現職。



出田真一郎

東京大学大学院, 工学系研究科, 日本学術振興会特別研究員

E-mail: ideta@ap.t.u-tokyo.ac.jp

専門: 固体物理, 光電子分光

【略歴】

2012年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学)。2012年より現職。

Progress in the synchrotron radiation ARPES studies of iron-based superconductors: Element substitution effects and superconducting gap nodes

Tepei YOSHIDA Graduate School of Human and Environmental Studies,
Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

Shin-ichiro IDETA Department of Applied Physics, University of Tokyo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Atsushi FUJIMORI Department of Physics, University of Tokyo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

Abstract After 5 years has passed from the discovery of iron-based superconductors, the characteristic electronic structure has been clarified and clues to understanding the mechanism of the superconductivity have been found. While the similarities with the cuprate high- T_c superconductors have been emphasized from the beginning of the research in iron-based superconductors, different aspects from the cuprates have also been clarified. In this article, we will introduce recent angle-resolved photoemission studies with synchrotron radiation which revealed the element substitution effects and the superconducting gap nodes in iron-based superconductors.