

# 鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P})_2$ のフェルミ面と超伝導ギャップ異方性

## Fermi surfaces and superconducting gaps of iron-based superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P})_2$

吉田鉄平

京都大学大学院人間・環境学研究科

T. Yoshida

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,

Fermi surfaces and superconducting gaps of iron-based superconductor  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P})_2$  have been investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. We found that one of the hole Fermi surfaces has highly three-dimensional shape. Moderately strong electron mass enhancement has been identified for both the electron and hole Fermi surfaces. As for the superconducting gaps, strongly anisotropic gap has been found only in the electron Fermi surface while the gap on the entire hole Fermi surfaces are nearly isotropic. These results can be theoretically reproduced by considering both spin and orbital fluctuations. This suggests that both fluctuations are equally important for the high- $T_c$  superconductivity in this system.

### 1. はじめに

鉄系超伝導体と銅酸化物高温超伝導体は、どちらも 2 次元的な伝導面（鉄系超伝導体の場合  $\text{FeAs}$  面）で超伝導が発現する点が類似している。相図も両者はよく似ており、どちらも反強磁性母物質にキャリアをドーピングして、反強磁性状態を抑制することで超伝導が発現する。一方、両者の大きな違いは、図 1 の相図に示すように、鉄系超伝導体では母物質の鉄サイトを  $\text{Co}$  などの他の遷移金属に置換することでキャリアをドーピングし、超伝導を引き起こせることである[1]。更には図 1 のように  $\text{As}$  を同じ原子価の  $\text{P}$  で置換して化学的に圧力を加えても超伝導相が現れる [2]。これらの置換は  $\text{FeAs}$  面のポテンシャルを乱すので、超伝導を破壊しそうだが、むしろ超伝導を誘起している点に興味深い。わずか数%の不純物置換で超伝導が消失する銅酸化物とは対照的で、鉄系超伝導体では不純物に強い超伝導が発現していると言える[3]。

母物質が反強磁性体であることから銅酸化物と同様、反強磁性スピン揺らぎがクーパー対の媒介をする理論が数多く提唱されている[4-6]。ス

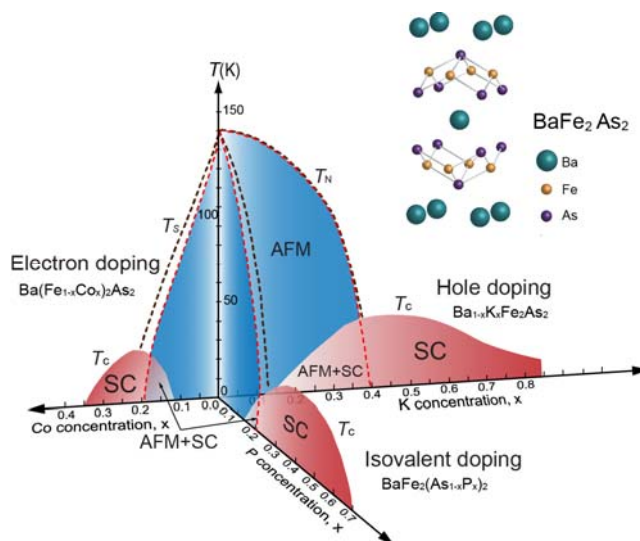


図 1:  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  (結晶構造) の  $\text{FeAs}$  面を元素置換した場合の相図。反強磁性相 (AFM) を元素置換すると超伝導相 (SC) が出現する。

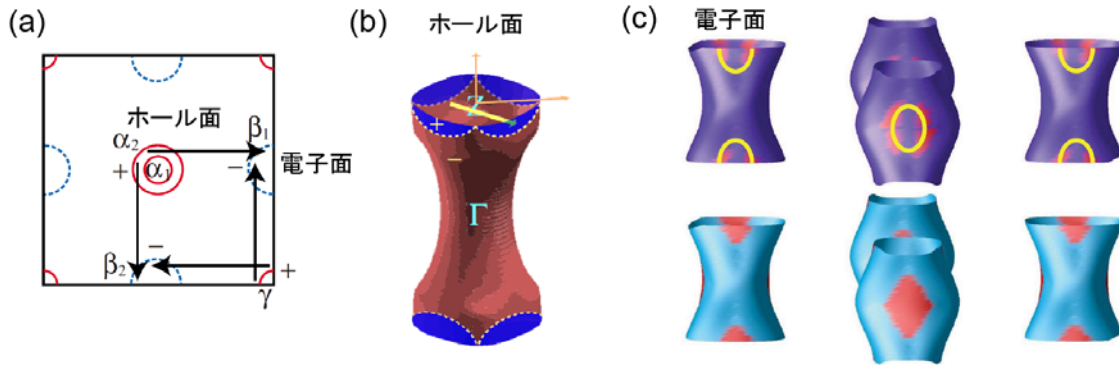


図2: (a) 鉄系超伝導体のホールのフェルミ面と電子的フェルミ面 (2次元面内) [4]. 色の違いは超伝導秩序パラメータ $\Delta$ の符号の反転を表している(s±波超伝導). (b) ホール面のZ点付近の水平ノード[10]. (c) 電子面上のループ状ノード[12].

ピン揺らぎ媒介の理論では、図 2(a)に示すように電子フェルミ面上とホールフェルミ面上で超伝導秩序パラメータ $\Delta$ が符号を変える s±波がもっとも自然に実現される。しかし、符号反転のある超伝導は、銅酸化物の d-波超伝導と同様に、不純物散乱に対して弱く、前述した鉄系超伝導の特徴と矛盾する。最近、ホール面を持たないにも関わらず  $T_c$  が高い  $\text{KFe}_2\text{Se}_2$  などが発見され[7]、スピン揺らぎ機構のみでは説明できない実験事実が増えてきており、超伝導発現機構を巡る議論は決着していない。

鉄系超伝導体の多くの実験報告では、フェルミ面全体に等方的に超伝導ギャップが開いており [8] スピン揺らぎ機構の予測するs±波と矛盾しない。ところが $\text{KFe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 3\text{K}$ )などの一部の物質は超伝導ギャップにノード (節) が存在している[9]。スピン揺らぎ機構の理論では、電子状態に $3z^2-r^2$ 軌道成分が増加することでノードが生じ、 $T_c$ が低くなる [4]。しかし、等原子価置換の $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ では、ノードを持つにもかかわらず比較的高い $T_c \sim 30\text{K}$ が達成されている[2]。そのため、この物質のノードの運動量空間での分布は鉄系超伝導体の超伝導機構解明に重要な情報を与えると考えられる。

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、図2(b)に示すように3次元性の強いホール面のZ点付近が $3z^2-r^2$ 軌道成分を持つため、ほぼ水平方向のノードが入ることが予測されている[10,11]。一方、電子面にループ状にノードが入るという提案[12]があり[図2(c)]、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[13]。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。

このような運動量空間の電子構造の情報を調べるには、角度分解光電子分光(ARPES)は有力な実験手法である。これまでにレーザー励起ARPESで $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ のZ点付近の3枚のホール面には、超伝導ギャップが等方的に開いている様子が観測された[14]。この結果は水平ノード説[10,11]と矛盾する結果である。しかし、中国の研究グループは放射光を用いて水平ノードの観測を報告し、スピン揺らぎ媒介の理論を支持しており[15]、実験データはまだ収束していない。本稿では放射光ARPESで観測した $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ のフェルミ面と超伝導ギャップについて[16,17]、我々の研究の現状を紹介する。

## 2. フェルミ面の3次元形状

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ においてAsをPに置換することが電子状態にどのような変化をもたらすだろうか？バンド計算の予測では $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 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[2]。ARPESの測定では励起光エネルギーは、試料表

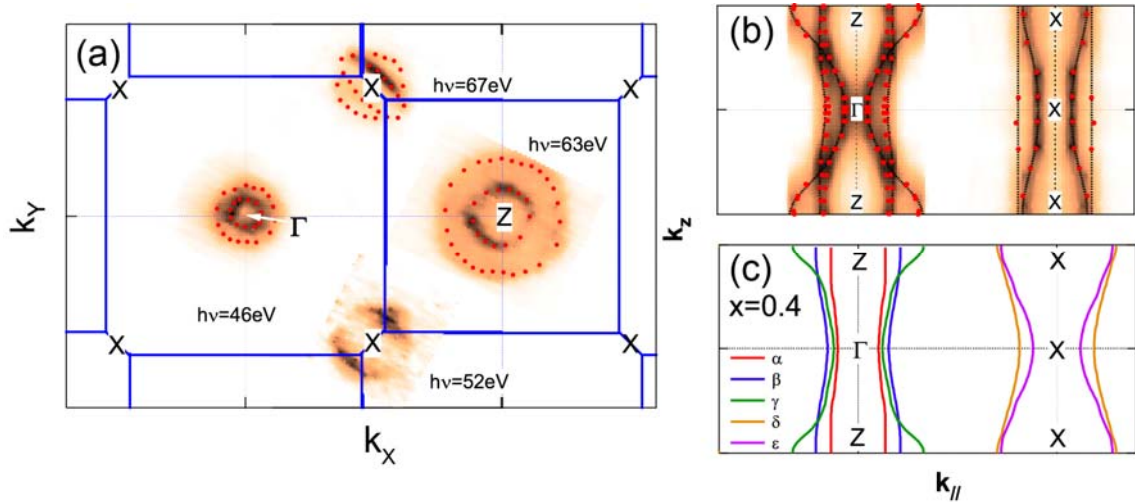


図3 : BaFe(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x=0.38)のフェルミ面 (a) ARPESスペクトル強度の $k_x$ - $k_y$ 面内マッピング. (b)  $k_{//}$ - $k_z$ 面内のマッピング. 赤丸はARPESスペクトルのピーク位置を示す. (c) バンド計算によって予測されたフェルミ面形状.

面に垂直方向の運動量 $k_z$ 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できる。まず我々は、BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x=0.38)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の形状を決定した[16].

フェルミ準位におけるARPESのスペクトル強度を運動量空間にマップすることでフェルミ面の形状を実験的に得ることができる。図3(a)にZ点と $\Gamma$ 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点の周りの外側のホールフェルミ面は $\Gamma$ 点の周りのものよりかなり大きく、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図3(b)に示す。このマップは筒状の擬2次元のフェルミ面を縦方向に切断した断面に対応する。ホール面の形状は、Z点付近の外側のフェルミ面および $\Gamma$ 点付近の内側のフェルミ面が大きく畝っており強い3次元性を示している。また、電子面についてもバンド計算[図3(c)]と定性的に一致する3次元性が観測された。特に3次元性の強いホールフェルミ面はZ点付近で $3z^2-r^2$ 軌道の成分が多いと考えられ、スピン揺らぎ媒介の理論ではここにノードが入ると予想されている[11].

一方、バンド計算との相違も認められた。電子面の大きさはde Haas-van Alphen (dHvA)効果による結果[18]と定量的に一致しているが、図3(b)と図3(c)の比較から分かる通り、バンド計算の予測よりも明らかに小さい。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[19].

### 3. 超伝導ギャップの異方性

ノードの運動量空間での位置を明らかにするために、我々が行ったBaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x=0.30,  $T_c=30$  K)の高分解能放射光ARPESの結果を紹介する[17]. 図4に水平ノードが入ると予測されている $k_z=Z$ 付近のホールバンドのスペクトルを示す。先行研究[7]と同様に励起光エネルギー $h\nu=35$  eVを用いて測定した。フェルミ分布関数の温度ボケの効果を取り除くために図4(a)ではスペクトルをフェルミ準位に関して対称化してある。対称化スペクトルから分かるように、少なくとも2枚のホールバンドが観測され、低

温ではフェルミ準位付近が窪んでエネルギーギャップが開いていることが分かる。また、図4(b1)(b2)のフェルミ面上のエネルギー分布曲線(EDC)からも低温でギャップが開く様子が分かる。良く見ると、 $T_c$ 以上においてもギャップが開いており、銅酸化物高温超伝導体と同様に「擬ギャップ」が存在している[20]。  $T_c$ 以下のギャップを超伝導ギャップとして異方性を調べると、 $k_x$ - $k_y$ 面内でほぼ等方的に開いており、レーザーARPES [14]と同様の結果となった。さらに図5に示すように励起光エネルギーを変化させてギャップサイズの $k_z$ 依存性も調べたところ、すべての $k_z$ 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、ホール面にはノードが観測されなかった。これらの結果は、中国のグループの実験結果[15]とは異なるが、レーザーARPESの実験結果[14]と一致していると言える。

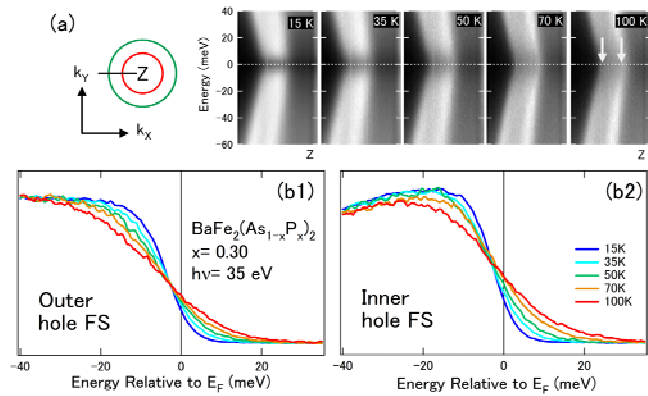


図4 : BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x = 0.30,  $T_c = 30$ K)のホール面 Z 点付近の超伝導ギャップ。(a) 左図のカットに対応する対称化された ARPES スペクトルの温度変化。(b1)(b2)外側および内側のフェルミ面上のエネルギー分布曲線(EDC)

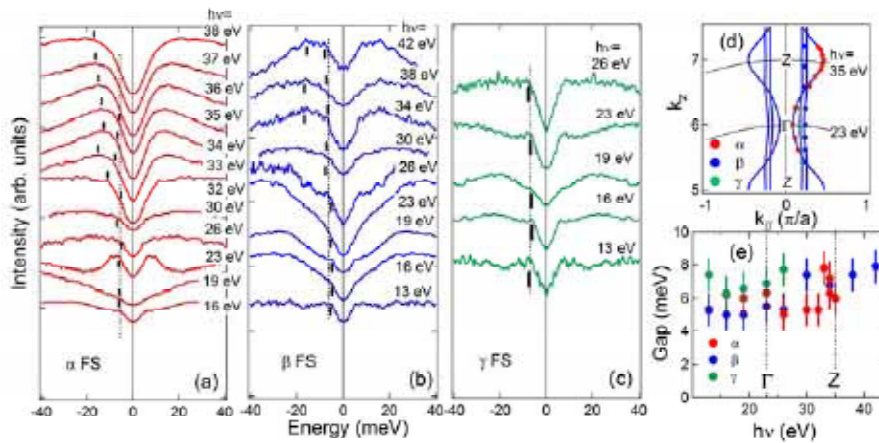


図5 : BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x = 0.30,  $T_c = 30$ K)の3枚のホール面における超伝導ギャップの  $k_z$  依存性。(a)-(c)フェルミ面上の対称化された EDC。(d) 運動量空間における測定点。(e) 超伝導ギャップの励起エネルギー依存性。

一方、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？ 図6に電子面の内側、外側フェルミ面上の $T_c$ 上下のスペクトルを示す。図6 (a)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 $\theta_F$ が $80^\circ$ ,  $103^\circ$ のEDCで明瞭なギャップが見られる一方、 $170^\circ$ と $22^\circ$ 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。図6(c)(d)では、 $T_c$ 上下のスペクトルが交わる点およびEDCのピーク位置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 ( $\theta_F \sim 0^\circ, 180^\circ$ ) で小さくなることを示している。X点付近で超伝導ギャップが最も大きく、X点から離れるにしたがって、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 $k_z$ 方向の情報が積分されておりギャップが完全に閉じていないと考えられる。



このような電子面における強いギャップ異方性は、鉄系超伝導体のARPESではこれまでに報告されていない。しかし、3次元的にループ状ノードが電子面に入る説と一致しており[12]、電子面の軌道対称性や、形状の異方性を考慮すると、理論的に自然な結果である[21]。観測されたギャップサイズをフェルミ面上での強度分布でまとめたのが、図7(a)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次元的に尖った部分で、ノードかギャップの最小がある。

このように、超伝導ギャップがホール面でフルギャップになり同時に電子面でループノードをもつ状態は、スピン揺らぎ媒介の理論のみでは説明できない。電子面のノードはスピン揺らぎ媒介理論ではホール面の枚数が2枚に減少しているときに発現しているが[4]、ARPESではホール面は3枚すべて観測されている。また、水平ノード[11]が不在である理由も説明できない。一方、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「軌道揺らぎ」を、スピン揺らぎと共に考慮した計算[22-24]では、図7(b)のような電子面のループノードを導くことができ、本研究で観測されたホール面と電子面の超伝導ギャップ分布を同時に説明することができる。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[25]。この結果は、レーザーARPESの結果と同様、鉄系の超伝導をスピン揺らぎのみでは説明できず、軌道揺らぎの必要性を支持するものである。

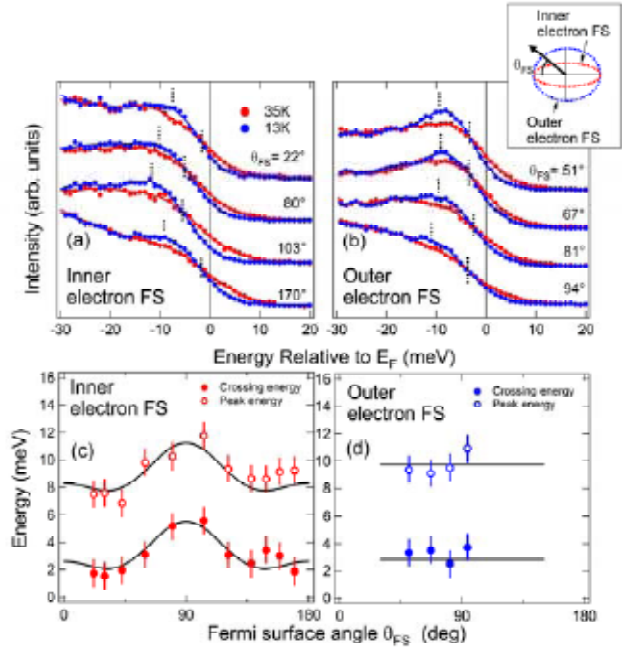


図6 : BaFe(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x= 0.30, T<sub>c</sub>= 30K)の2枚の電子面における超伝導ギャップの異方性 ( $h\nu=40\text{eV}$ ). (a)(b) T<sub>c</sub>以上(T=35 K)及びT<sub>c</sub>以下(T=13 K)で観測されたEDC. (c)(d) EDCのピークエネルギーおよびT<sub>c</sub>上下のスペクトルの交点のエネルギー。超伝導ギャップの大きさを反映している。

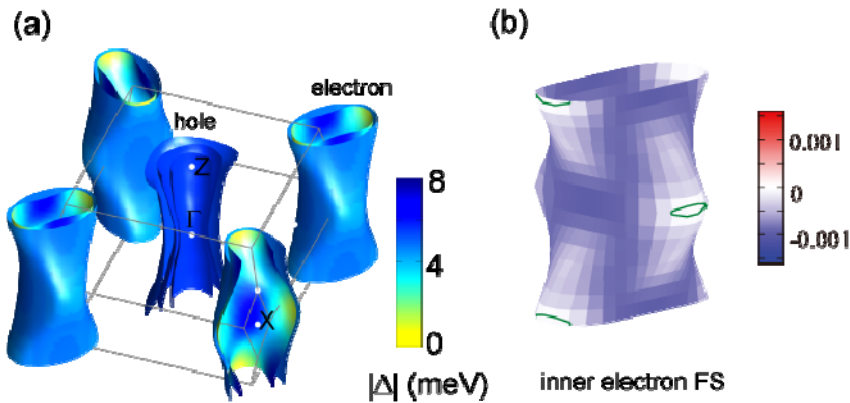


図7 : BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub>の超伝導ギャップサイズ $|\Delta|$  (a) ARPESにより観測された $|\Delta|$ の運動量分布. (b) スピン揺らぎと軌道揺らぎを考慮した理論により計算された内側電子面の超伝導ギャップ異方性[23]. 緑線はノードを表している。

#### 4. まとめ

鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子構造と超伝導ギャップを、我々のARPESの結果[16,17]を中心に考察した。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[16]一方、電子面にループ状ノードの存在を示唆する結果を得た[17]。現状では、研究グループ間のデータが収束していないが、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、超伝導ギャップの組成依存性を整理することで、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 $T_c$ は、スピン揺らぎと軌道揺らぎのどちらに由来するのか、両者の相乗効果によるものか、今後の研究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。本研究は以下の方々との共同研究である。この場をかりて深く感謝申し上げます。出田真一郎, 藤森淳, 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, 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] P. C. Canfield *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 060501 (2009).
- [2] S. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 184519 (2010).
- [3] Y. Fukuzumi, K. Mizuhashi, K. Takenaka, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **76**, 684 (1996).
- [4] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).
- [5] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, Reports on Progress in Physics **74**, 124508.
- [6] A. V. Chubukov, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **3**, 57 (2012).
- [7] Y. Zhang *et al.*, Nature Mater. **10**, 273 (2011).
- [8] H. Ding *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 47001 (2008).
- [9] K. Okazaki *et al.*, Science **337**, 1314 (2012).
- [10] K. Suzuki, H. Usui, and K. Kuroki, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 013710 (2011).
- [11] S. Graser *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 214503 (2010).
- [12] I. I. Mazin *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 180502 (2010).
- [13] M. Yamashita *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 060507 (2011).
- [14] T. Shimojima *et al.*, Science **332**, 564 (2011).
- [15] Y. Zhang *et al.*, Nature Phys. **8**, 371 (2012).
- [16] T. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 117001 (2011).
- [17] T. Yoshida *et al.*, arXiv:1301.4818.
- [18] H. Shishido *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057008 (2010).
- [19] K. Hashimoto *et al.*, Science **336**, 1554 (2012).
- [20] T. Shimojima *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 045101 (2014).
- [21] S. Maiti *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 224505 (2011).

- [22] H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).  
[23] T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, Phys. Rev. B **82**, 144510 (2010).  
[24] S. Onari and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **109**, 137001 (2012).  
[25] T. Shimojima *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057002 (2010).

## 著者略歴



吉田 鉄平 (Teppei YOSHIDA) 京都大学大学院 人間・環境学研究科 准教授  
1997 年 東京大学理学部 物理学科 卒業  
2002 年 東京大学大学院 理学系研究科 博士課程修了  
2002 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 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 助手  
2007 年 東京大学大学院 理学系研究科 助教  
2013 年より現職