

戦略的創造研究推進事業

研究領域「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究課題「鉄系超伝導体の低エネルギー電子状態の解明」

研究終了報告書

氏名 吉田 鉄平

所属・役職 東京大学大学院理学系研究科・助教

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究は鉄系高温超伝導体の超伝導メカニズムについて知見を得るため電子状態の基礎的理解を構築することを目的とする。最先端の角度分解光電子分光(ARPES)装置を用いてフェルミ面、バンド分散、超伝導ギャップの精密測定を行ってきた。特にレーザー光源の高エネルギー分解能を生かした超伝導ギャップ測定や、放射光のエネルギー可変性を用いた3次元フェルミ面形状の測定により電子状態の全体像を把握することができることが本研究プロジェクトの特徴である。さらに光学スペクトル、輸送現象などのARPESと相補的なプローブを用いて電子状態の総合的な理解を進めてきた。電子状態の知見について下記の3つの観点から研究期間を通じて得られた主要な研究成果を述べる。

① フェルミ面の3次元形状

超伝導ギャップにノードの存在が示唆されている $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の最適組成について3次元性の強いフェルミ面形状を明らかにした。ホール面の強い3次元性はホール電子面間のネスティングを弱め、ノードを引き起こす原因になると推測される。また、不純物置換による電子ドーピング系のフェルミ面の3次元形状を調べた結果、リジッドバンドのモデルと異なる振る舞いを見せ、キャリアが不純物準位に捕獲されていることを明らかにした。そのほか、 T_c が高い1111系において過剰にホールドーピングされた表面状態が存在することが分かった。

② 超伝導ギャップ

最適ドーピング $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップは3枚のホール面で超伝導ギャップのシート依存性が見られず、ノードの存在が示唆されている最適組成 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ についても、同様の結果であった。このことはスピン揺らぎを媒介として超伝導メカニズムと異なり、軌道揺らぎの重要性を示唆している。また、最適組成 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子面の超伝導ギャップには強い異方性が見られており、ノードを示唆する結果となった。さらにノードの存在が示唆されている KFe_2As_2 ($T_c = 3.4 \text{ K}$) について、ホール面のノードを観測することに成功した。

③ 反強磁性秩序状態

レーザー励起光を用いたARPESによって母物質 BaFe_2As_2 の反強磁性状態において2回対称で3次元性が強いフェルミ面形状が観測された。偏光依存性を調べることにより、電子状態は軌道分極していることが明らかになった。非双晶化された反強磁性相 BaFe_2As_2 の光学スペクトルからは、異方的電子状態が明らかになった。

(2) 顕著な成果

① $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の 3 次元的フェルミ面

概要：超伝導ギャップにノードの存在が示唆されている $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の最適組成について 3 次元性の強いフェルミ面形状を明らかにした。ホール面の強い 3 次元性はホール-電子面間のネスティングを弱め、ノードを引き起こす原因になると推測される。

② $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップの精密観測

概要：レーザー ARPES を用いて最適ドーブ $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップの精密測定を行った。 d_{z2} 軌道の寄与が含まれるフェルミ面も含めた 3 枚のホール面で超伝導ギャップのシート依存性が見られず、軌道揺らぎの重要性を唆した。

③ 非双晶化された BaFe_2As_2 の光学スペクトル

概要：非双晶化された反強磁性相 BaFe_2As_2 の光学スペクトルを測定し、異方的電子状態が観測された。格子、スピン、電子軌道の自由度が複雑に絡まった、大きな電子異方性を内蔵する極めて特殊な電子相であることが明らかになった。

§ 2. 研究実施内容

最先端の高分解能角度分解光電子分光装置を用いて鉄系超伝導体の電子構造の観測・解析を行ってきた。放射光およびレーザーを用いた ARPES を駆使することで鉄系超伝導体の 3 次元的フェルミ面、超伝導ギャップ、反強磁性秩序などが次第に明らかになってきた。当初の研究計画で狙った通り、鉄系超伝導体は 3 次元性が強く、超伝導とフェルミ面の関係が重要であることが明らかになってきた。研究期間中にはノードの存在が示唆される $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ などの新しい物質の出現や、反強磁性試料の非双晶化技術の進展もあり、電子状態のさらなる精密観測が可能になった。以下に具体的に得られた研究成果を述べる。

1. フェルミ面形状の精密観測

1-1. 等原子価置換 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の 3 次元的フェルミ面

超伝導ギャップにノードの存在が示唆されている $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の最適組成について高分解能 ARPES を行い、3 次元運動量空間における電子状態を明らかにした¹²⁾。図 1 に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_{\perp})方向の運動量を含む面にマップしたフェルミ面を示す。Z 点付近の外側のホール面に強い 3 次元性が観測された。一方、電子面のフェルミ面の大きさは、バンド計算の予測より小さく、電子有効質量の増大が見られ、電子相関効果が認められた。ホール面の強い 3 次元性はホール-電子面間のネスティングを弱め、ノードを引き起こす原因になると推測される。

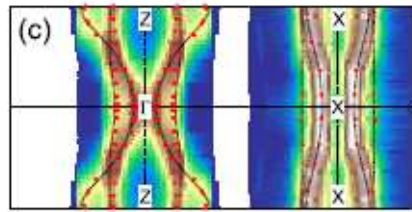


図 1 : $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の 3 次元的フェルミ面¹²⁾

1-2. 不純物置換による電子状態の変化

Ni および Cu により不純物置換された BaFe_2As_2 のフェルミ面の 3 次元形状を調べた。図2に最適ドープ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ のフェルミ面を示す。元素置換により予想される電子ドープ量に比べ、フェルミ面の体積の変化が小さいことが分かり、リジッドバンドのモデルでは説明できないことが明らかになった。このことは、キャリアが不純物準位に捕獲されていることを示唆している。

1-3. 1111 系の電子状態

高い T_c をもつが ARPES の測定例が少な 1111 系の電子状態観測を行った²⁾。 $\text{PrFeAsO}_{0.7}$ ($T_c=43$ K) のフェルミ面形状は Γ 点周りのホール面は非常に大きい。バンド計算の結果からフェルミ準位を 70meV 程度下げるとフェルミ面の形状が良く説明されることが分かった。これは過剰にホールドープされた表面状態を反映していると考えられる。

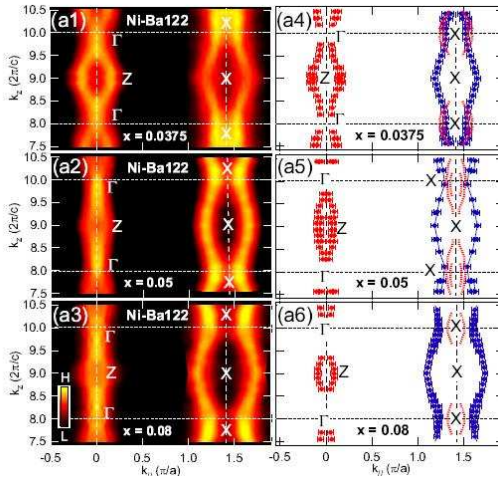


図 2 : $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ の 3 次的フェルミ面

2. 超伝導ギャップの精密観測

2-1. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

レーザーARPES を用いて最適ドープ $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップの精密測定を行った³⁾。 d_{z^2} 軌道の寄与が含まれるフェルミ面も含めた3枚のホール面で超伝導ギャップのシート依存性が見られず、軌道揺らぎの重要性を唆した(図3)。 また、低エネルギー放射光を用いて $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ および $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップのキャリア濃度依存性を調べた。電子軌道の偶

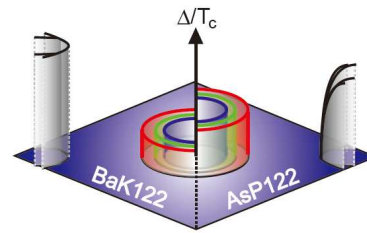


図 3: $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の超伝導ギャップ³⁾

対称成分と奇対称成分を分離観測することで、母物質で報告されているディラック円錐状の分散が、電子ドープした $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ 系でも残っており、超伝導転移とともに、円錐の頂点で超伝導ギャップが開くことを観測した。

2-2. $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の超伝導ギャップの異方性を放射光 ARPESを用いて調べた。3枚のホール面上において、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

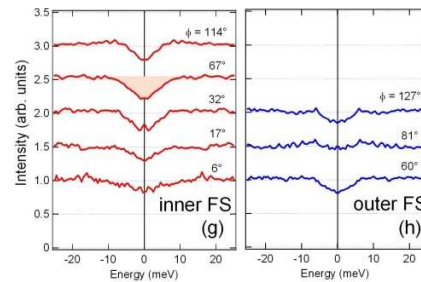


図 4: $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子面の超伝導ギャップ

示し、 k_z 依存性はほとんど見られず、ギャップが閉じる振舞いは見られなかった。一方、電子面については図4に示すように強い異方性が見られており、ノードを示唆する結果となった。これらの結果は中国のグループによる結果と異なる結果であり、今後、統一的理解を得ることが必要である。

2-3. KFe_2As_2

超伝導ギャップにノードの存在が示唆されていた $T_c = 3.4 \text{ K}$ の KFe_2As_2 のノード位置の特定に成功した。3枚のホールフェルミ面のうち、最も内側のフェルミ面はフルギャップであること、真中のフェルミ面には8本のノードがあること、最も外側のフェルミ面はほぼゼロギャップであることなどを明らかにした(図5)。 $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ についても超伝導ギャップの異方性を観測した。 Γ 点近傍のホールフェルミ面について、フェルミ面角 ϕ に対して $\cos(4\phi)$ の異方性があることを見出した。

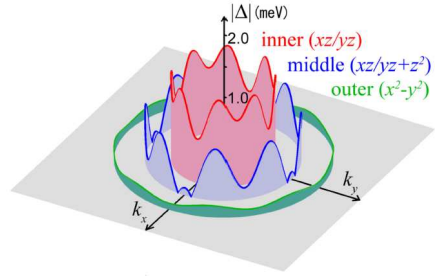


図5： KFe_2As_2 の超伝導ギャップの異方性とシート依存性。

3. 反強磁性相の電子状態

3-1. 反強磁性状態における軌道偏極

母物質 BaFe_2As_2 は $T_N = 136 \text{ K}$ で磁気・構造転移をおこす。偏光依存レーザー励起 ARPES と LDA バンド計算から、この相転移に伴って Fermi 面が大きく変形し、さらに磁気秩序相のフェルミ面は d_{xz} 軌道に偏極することが分った²¹⁾(図6)。このような軌道依存性を示す電子状態の変化は常磁性バンドの単純な折り返しでは説明ができない。磁気・構造転移を境に d_{zx} 軌道と d_{yz} 軌道の電子状態が非等価になることは、本物質の反強磁性状態における軌道自由度の重要性を示唆している。

3-2. 母物質の三次元電子構造

122型母物質 AFe_2As_2 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) の三次元電子構造の精密決定を行った。高温常磁性相から低温反強磁性相へ転移とすると、フェルミ面が三次元的に大きく再構成されてトポロジーが転換し、それに伴って Γ および Z の2つの鞍点がフェルミ準位近傍の占有側に現れることを観測した(図7)。

反強磁性転移における鞍点の振る舞いは、定性的には第一原理計算の予想と一致するが、 Z 鞍点周りの

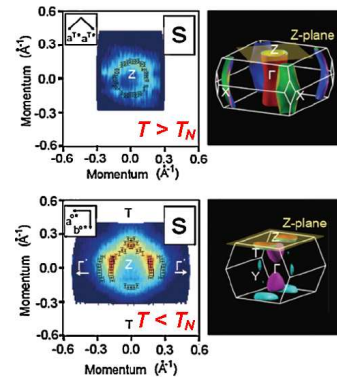


図6： BaFe_2As_2 のフェルミ面の再構成。高温相では4回対称のフェルミ面が、低温相では2回対称になる²¹⁾。

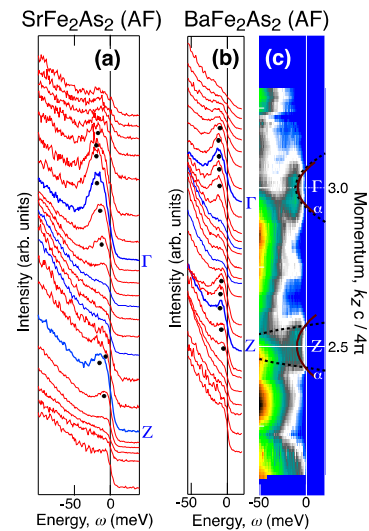


図7： AFe_2As_2 の低温相における k_z 軸方向の ARPES スペクトル。(a) SrFe_2As_2 のエネルギー分布曲線 (b)(c) BaFe_2As_2 のエネルギー分布曲線と、エネルギー・波数分布。

k_z 分散が計算より約8倍ほど繰り返り込まれている。これは、状態密度のフェルミ準位近傍に、顕著なファン・ホープ特異点が生じていることを示しており、反強磁性転移、超伝導転移、およびそれらの相転移への揺らぎを引き起こす原動力となりうる [arXiv:1107.1960]。

5. 高品質単結晶育成と輸送現象、光学スペクトル測定

(1) 代表的な母物質 BaFe_2As_2 (122) を基軸として、単結晶試料作製、ポストアニールによる結晶欠陥の除去、(2) Ba, Fe, As 異なる原子サイトへの元素置換によるドーピング、(3) 同じ 122 構造をもつ Fe-As 以外のニクタイト単結晶の合成、(4) これらの結晶に対し、電子輸送現象、光学スペクトル測定を行い、その結果から下記の問題を明らかにした。

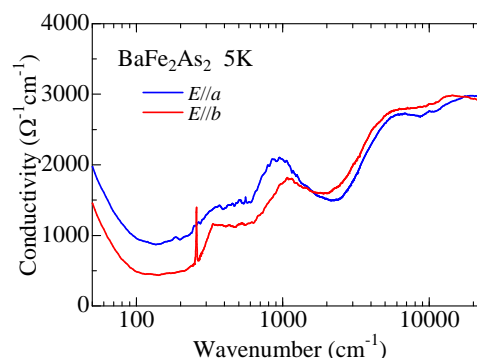


図 8: 構造・磁気秩序相が示す光学伝導度スペクトルの異方性⁸⁾

5-1. 構造・磁気秩序相の電子状態

非双晶化された母物質の光学スペクトルを調べることにより格子、スピン、電子軌道の自由度が複雑に絡まった、大きな電子異方性を内蔵する極めて特殊な電子相であることが分かった⁸⁾。(図 8) ドープされた原子はその周囲を異方的に電子(軌道)分極させる。電気抵抗率の異方性は、不純物としてのドーパント原子が異方的にキャリアを散乱することから生じている¹⁴⁾。

5-2. 超伝導相をもたらす「ドーピング」の役割

元素置換による「ドーピング」の役割は秩序相を抑制することと言える。 BaFe_2As_2 においては、ドーピングサイトが Fe 面に近づくほど速く秩序が抑制される。その差を決めているのは秩序相におけるドーパント原子のキャリアの異方的散乱強度の差であり、電気抵抗率の異方性の大きさと相関している。

5-3. 物質系による超伝導転移温度の違い

図 9 に示すように構造・磁気秩序相の存在が FeAs 系を特徴づけている。FeAs 中のキャリアは FeP や NiAs 等の他のニクタイト物質に比べ、とりわけ強い非弾性散乱を受けており、このことが高い T_c と結びついていると推定される。

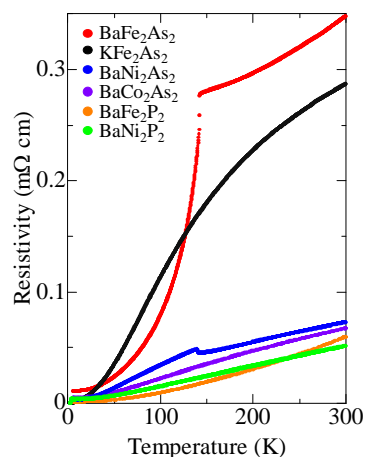


図 9: 同一の結晶構造をもつ様々な組み合わせのニクタイトの電気抵抗率。FeAs が際立って高い電気抵抗を示す。

4. 非占有電子状態の観測

鉄系超伝導体の非占有電子状態を逆光電子分光により調べた。特に超伝導に深く関与していると期待される Fe 3*d* 状態に注目して、Fe 3*p*-3*d* 内殻励起を利用した共鳴逆光電子分光(IPES)を行った。1111 系の NdFeAsO_{1- δ} 、122 系の Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ ($x = 0, 0.11, 0.20$)、11 系の Fe(Se,Te)系を対象とし、非占有 Fe 3*d* 状態の系依存性を調べた。いずれもフェルミ準位上 1・2eV に Fe 3*d* 状態が位置することが分かった。

Nd1111 系では Fe 3*p*-3*d* 吸収領域での共鳴増大は全くみられなかったが、Fe 3*d* 状態に帰属される構造が、~1 eV に弱い肩構造として観測された。一方、Ba122 系、11 系では、両者とも Fe 3*p*-3*d* 吸収領域で Fano 型の共鳴増大を示した。この結果は、Nd1111 系における非占有 Fe 3*d* 電子状態の相関効果が、Ba122 系、11 系と比較して弱いことを示している。また、11 系では Fe 3*d* 状態のエネルギー位置が他と比較してやや高くなっており、クーロン相互作用 U が大きくなっていることを示唆する。共鳴の振る舞いとあわせると、1111 \rightarrow 122 \rightarrow 11 に従って電子相関が強くなるという理論予測[T. Miyake et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 044705 (2010).]に一致していることが明らかになった。

§ 3. 研究実施体制

(1)「東大」グループ(研究機関別)

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	吉田鉄平	東京大学大学院	助教	H20.10~
	掛下照久	東京大学大学院	助教	H21.12~
	出田真一郎	東京大学大学院	大学院生	H20.10~
	西一郎	東京大学大学院	大学院生	H21.4~H23.3
	石田茂之	東京大学大学院	大学院生	H20.10~
*	中島正道	東京大学大学院	大学院生	H20.10~
	藤森淳	東京大学大学院	教授	H20.10~
	内田慎一	東京大学大学院	教授	H20.10~
	小嶋健児	東京大学大学院	助教	H20.10~H21.10
	鈴木博人	東京大学大学院	大学院生	H23.4~
	Leo Ambolode	東京大学大学院	大学院生	H23.4~
	劉 亮	東京大学大学院	大学院生	H23.4~
	高橋正圭	東京大学大学院	大学院生	H22.4~

② 研究項目

鉄系超伝導体の真空紫外放射光光電子分光、光学測定、輸送現象

(1) 東大物性研グループ

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	辛 埴	東京大学物性研究所	教授	H20.10～
	石田 行章	東京大学物性研究所	助教	H20.10～
	石坂 香子	東京大学物性研究所	助教	H20.10～H21.12
	木須 孝幸	東京大学物性研究所	研究員	H20.10～H22.3
	坂口 文規	東京大学物性研究所	学生	H20.10～H23.3
	大川 万里生	東京大学物性研究所	学生	H20.10～H23.3
	下志万 貴博	東京大学物性研究所	研究員	H21.4～H22.3
	齋藤 朋也	東京大学物性研究所	学生	H21.4～H22.3
*	Walid Malaeb	東京大学物性研究所	研究員	H20.10～
	岡崎 浩三	東京大学物性研究所	研究員	H22.1～
	大田 由一	東京大学物性研究所	学生(D1)	H21.4～
	山本 貴士	東京大学物性研究所	学生(D1)	H21.4～
	山本 遇哲	東京大学物性研究所	学生(M1)	H23.4～

② 研究項目

鉄系超伝導体のレーザー励起光電子分光

(3)「広大」グループ(研究機関別)

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	井野明洋	広島大学大学院理学研究科	助教	H20.10～
○	佐藤仁	広島大学放射光科学研究センター	准教授	H20.10～
	中島陽祐	広島大学大学院理学研究科	大学院生(D2)	H20.10～
	内海有希	広島大学大学院理学研究科	大学院生(D2)	H20.10～
	原豪太郎	広島大学大学院理学研究科	大学院生(D1)	H21.4～H23.9
	長門真平	広島大学大学院理学研究科	大学院生(M2)	H22.4～
	市来健吾	広島大学大学院理学研究科	大学院生(M1)	H23.4～
	児玉純一	広島大学大学院理学研究科	大学院生(M1)	H23.6～
	藤田泰輔	広島大学大学院理学研究科	大学院生(M2)	H20.10～H21.3

② 研究項目

鉄系超伝導体の低エネルギー放射光光電子分光と逆光電子分光

(4)「産総研」グループ(研究機関別)

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	相浦義弘	(独)産業技術総合研究所 エレクトロニクス研究部門	主任研究員	H20.10～

② 研究項目

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ① 発表総数(発行済:国内(和文) 0件、国際(欧文) 26件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 0件)
- ③ 論文詳細情報
 1. Y. Aiura and K. Kitano: Highly precise and compact ultrahigh vacuum rotary feedthrough, *Rev. Sci. Instrum.* **83**,035106 (2012).
 2. I. Nishi, M. Ishikado, S. Ideta, W. Malaeb, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Kotani, M. Kubota, K. Ono, M. Yi, D. H. Lu, R. Moore, Z.-X. Shen, A. Iyo, K. Kihou, H. Kito, H. Eisaki, S. Shamoto, and R. Arita: Angle-resolved photoemission spectroscopy study of $\text{PrFeAsO}_{0.7}$: Comparison with LaFePO , *Phys. Rev. B* **84**, 014504 (2011). [DOI:10.1103/PhysRevB.84.014504]
 3. *T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, T. Kiss, M. Okawa, S. Watanabe, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Chainani, S. Shin “Orbital-Independent Superconducting Gaps in Iron-Pnictides”, *Science* **332**, 564-567 (2011). [DOI: 10.1126/science.1202150]
レーザーARPESを用いて最適ドーピング $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップの精密測定を行った。 d_{z^2} 軌道の寄与が含まれるフェルミ面も含めた3枚のホール面で超伝導ギャップのシート依存性が見られず、軌道揺らぎの重要性を唆した。
 4. T. Yoshida, I. Nishi, A. Fujimori, M. Yi, R.G. Moore, D.-H. Lu, Z.-X. Shen, K. Kihou, P.M. Shirage, H. Kito, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki and H. Harima, "Fermi surfaces and quasi-particle band dispersions of the iron pnictides superconductor KFe_2As_2 observed by angle-resolved photoemission spectroscopy", *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 465-468 (2011), [doi:10.1016/j.jpcs.2010.10.064]
 5. Shigeyuki Ishida, Masamichi Nakajima, Motoyuki Ishikado, Yasuhide Tomioka, Toshimitsu Ito, Kiichi Miyazawa, Chul-Ho Lee, Hijiri Kito, Shin-ichi Shamoto, Akira Iyo, Hiroshi Eisaki, Kenji M. Kojima, Teruhisa Kakeshita, Shin-ichi Uchida, “Doping effect on the carrier scattering in iron-pnictide superconductors studied by charge transport”, *J. Phys. Chem. Solids* **72** (2011) 407-409. [DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.10.054]
 6. T. Liang, M. Nakajima, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, C.H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, S. Uchida, “Effects of uniaxial pressure and annealing on the resistivity of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”, *J. Phys. Chem. Solids* **72** (2011) 418-419. [DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.10.080]
 7. M. Nakajima, S. Ishida, T. Liang, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, C.H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, K.M. Kojima, T. Kakeshita, S. Uchida, “Superconducting gap in iron pnictides studied by optical spectroscopy”, *J. Phys. Chem. Solids* **72** (2011) 511-513. [DOI:

10.1016/j.jpics.2010.10.049]

8. *M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, S. Uchida, “Unprecedented anisotropic metallic state in undoped iron arsenide BaFe_2As_2 revealed by optical spectroscopy”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 12238-12242 (2011). [DOI: 10.1073/pnas.1100102108]
非双晶化された反強磁性相 BaFe_2As_2 の光学スペクトルを測定し、異方的電子状態が観測された。格子、スピン、電子軌道の自由度が複雑に絡まった、大きな電子異方性を内蔵する極めて特殊な電子相であることが明らかになった。
9. T. Terashima, N. Kurita, M. Tomita, K. Kihou, C. H. Lee, Y. Tomioka, T. Ito, A. Iyo, H. Eisaki, T. Liang, M. Nakajima, S. Ishida, S. Uchida, H. Harima, and S. Uji, “Complete Fermi surface in BaFe_2As_2 observed via Shubnikov-de Haas oscillation measurements on detwinned single crystals”, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 176402 (2011). [DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.176402]
10. Z. Deng, C. Q. Jin, Q.Q.Liu, X. C. Wang, J. L. Zhu, S. M. Feng, L. C. Chen, R. C. Yu, C. Arguello, T. Goko, F. L. Ning, J. S. Zhang, Yayu Wang, A. A. Aczel, T. Munsie, T. J. Williams, G. M. Luke, T. Kakeshita, S. Uchida, W. Higemoto, T. U. Ito, B. Gu, S. Maekawa, G. D. Morris, and Y. J. Uemura, “Li(Zn, Mn) As as a new generation ferromagnet based on a I-II-V semiconductor”, *Nature Commun.* **2**, 422 (2011). [DOI: 10.1038/ncomms1425]
11. S. Ishida, T. Liang, M. Nakajima, K. Kihou, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Kida, M. Hagiwara, Y. Tomioka, T. Ito, and S. Uchida, “Manifestations of multiple-carrier charge transport in the magnetostructurally ordered phase of BaFe_2As_2 ”, *Phys. Rev. B* **84**, 184514 (2011). [DOI: 10.1103/PhysRevB.84.184514]
12. *T. Yoshida, I. Nishi, S. Ideta, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, H. Ikeda, and R. Arita, "Two-Dimensional and Three-Dimensional Fermi Surfaces of Superconducting $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ and Their Nesting Properties Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **106**, 117001 (2011). [DOI:10.1103/PhysRevLett.106.117001]
ノードの存在が示唆される等原子価置換系において、初めて ARPES 測定を行い、電子状態を 3次元空間で明らかにした。
13. K. Okazaki, S. Sugai, S. Niitaka, and H. Takagi, “Phonon, two-magnon, and electronic Raman scattering of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ”, *Phys. Rev. B* **83**, 035103 (2011). [DOI: 10.1103/PhysRevB.83.035103]
14. S. Sugai, Y. Mizuno, R. Watanabe, T. Kawaguchi, K. Takenaka, H. Ikuta, K. Kiho, M. Nakajima, C. H. Lee, H. Eisaki, and S. Uchida, “The nodal SDW gap and the superconducting gap in $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ”, *J. Supercond. Nov. Magn.* **24** 1185-1189 (2011). [DOI: 10.1007/s10948-010-1106-0]
15. S. Ishida, M. Nakajima, Y. Tomioka, T. Ito, K. Miyazawa, H. Kito, C. H. Lee, M. Ishikado, S.

- Shamoto, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima, and S. Uchida, “Strong carrier-scattering in iron-pnictide superconductors $LnFeAsO_{1-y}$ ($Ln=La$ and Nd) obtained from charge transport experiments, *Phys. Rev. B* **81**, 094515 (2010). [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.094515]
16. S. Ishida, M. Nakajima, Y. Tomioka, T. Ito, K. Miyazawa, H. Kito, C. H. Lee, M. Ishikado, S. Shamoto, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima, S. Uchida, “Characteristic charge transport in oxygen-deficiency-controlled $LnFeAsO_{1-y}$ ($Ln = La$ and Nd)”, *Physica C* **470**, Supplement 1, S324-S325 (2010). [DOI: 10.1016/j.physc.2010.01.026]
 17. M. Nakajima, S. Ishida, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, Y. Yoshida, C. H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima and S. Uchida, "Evolution of the optical spectrum with doping in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ", *Phys. Rev. B* **81**, 104528 (2010). [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.104528]
 18. M. Nakajima, S. Ishida, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, C. H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima, S. Uchida, “Optical response of FeAs-based compounds”, *Physica C* **470**, Supplement 1, S326-S327 (2010). [DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.071]
 19. K. Kihou, T. Saito, S. Ishida, M. Nakajima, Y. Tomioka, H. Fukazawa, Y. Kohori, T. Ito, S. Uchida, A. Iyo, C. H. Lee, and H. Eisaki, “Single Crystal Growth and Characterization of the Iron-Based Superconductor KFe_2As_2 Synthesized by KAs Flux Method”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 124713 (2010). [DOI: 10.1143/JPSJ.79.124713]
 20. S. Sugai, Y. Misuno, K. Kiho, M. Nakajima, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Uchida, “Pairing symmetry of the multiorbital pnictide superconductor $BaFe_{1.84}Co_{0.16}As_2$ from Raman scattering”, *Phys. Rev. B* **82**, 140504(R) (2010). [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.140504]
 21. T. Shimojima, K. Ishizaka, Y. Ishida, N. Katayama, K. Ohgushi, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, X.-Y. Wang, C.-T. Chen, S. Watanabe, R. Kadota, T. Oguchi, A. Chainani, and S. Shin, Orbital-Dependent Modifications of Electronic Structure across the Magnetostructural Transition in $BaFe_2As_2$. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057002 (2010). [DOI:10.1103/PhysRevLett.104.057002]
 22. Y. Tomioka, S. Ishida, M. Nakajima, T. Ito, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Uchida, “Three-dimensional nature of normal and superconducting states in $Ba_{x}i_2P_2$ single crystals with the $ThCF_2Si_2$ -type structure”, *Phys. Rev. B* **79**, 132506 (2009). [DOI: 10.1103/PhysRevB.79.132506]
 23. S. Ishida, M. Nakajima, H. Kito, Y. Tomioka, T. Ito, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Uchida, “Transport properties of single crystal $BaNi_2P_2$ ”, *Physica C* **469**, 905-907 (2009). [DOI: 10.1016/j.physc.2009.05.095]
 24. Y. Ishida, T. Shimojima, K. Ishizaka, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, S. Watanabe, X.-Y. Wang, C.-T. Chen, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono and S. Shin, “Temperature-dependent

- pseudogap in the oxypnictides $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$ seen via angle-integrated photoemission”, *Phys Rev. B* **79**, 060503(R) (2009). [DOI: 10.1103/PhysRevB.79.060503]
25. S. Ishida, M. Nakajima, H. Kito, Y. Tomioka, T. Ito, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Uchida, “Transport properties of single crystal BaNi_2P_2 ”, *Physica C* **469**, 905-907 (2009). [DOI: 10.1016/j.physc.2009.05.095]
26. W. Malaeb, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, K. Kihou, P. M. Shirage, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, Y. Nakajima, T. Tamegai, and R. Arita, Three-Dimensional Electronic Structure of Superconducting Iron Pnictides Observed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 123706 (2009). [DOI: 10.1143/JPSJ.78.123706]

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 1 件、海外 0 件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

当初の計画通り放射光を用いた ARPES では、電子構造の 3 次元性を明らかにする研究が進んだ。鉄系超伝導体は、銅酸化物と大きく異なり、電子構造が 3 次元であることが次々と明らかになり、超伝導メカニズムの議論は 3 次元的なフェルミ面の精密観測がなければ進めることはできないと言える。本研究の成果はペアリング理論の構築に大いに役立つと考えられる。

レーザーや低エネルギー放射光 ARPES を用いた研究では、高エネルギー分解能を生かした超伝導ギャップの精密観測及び、低い T_c を持つ物質の超伝導ギャップを調べることができた。特にレーザー光源の高分解能を生かして、 T_c が 3.5K と低い KFe_2As_2 のノードを含む超伝導ギャップ構造の観測に成功したことは、クーパーペアの対称性について重要な知見であると言える。

研究期間の初期は、超伝導ギャップは s 波動的である実験結果が、多くの研究から示されていたが、中盤からノードを示唆し、しかも T_c が高い物質 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ が出現し、超伝導メカニズムに関する議論に大きな流れを与えた。我々のチームは、これらの物質に着目し、大型単結晶の合成から、フェルミ面の 3 次元測定、超伝導ギャップの測定を世界に先駆けて成功させてきた。ノードを含む超伝導ギャップ構造の確定については達成までごくわずかであると考えている。ノードの情報が明らかになれば鉄系超伝導体の超伝導メカニズムに決定的な情報をもたらすことが期待される。

これらの成果は、TRIP を通じて広がった共同研究の輪と、チーム内の単結晶育成グループによる高品質の大型単結晶によるところが大きい。また、ARPES については狭い励起エネルギー領域による測定だけでは、断片的情報しか得られないが、異なるエネルギー領域の実験結果を情報共有することにより、電子状態の全体像をつかむことがよりスムーズに進んだ。電子状態研究は、この先も、超伝導メカニズムの解明に向けて、さらに精密化されてゆくことが予想される。特に電子軌道と超伝導の関係を明らかにしてゆくことが、今後の課題として重要な位置を占めるだろう。

(5-2) その他

費目間流用および予算繰り越しの制限が緩く設定されており、手続きも簡便化され、煩雑な手続きに悩まされることなく予算を効率的に利用することができた。今後、同様の制度が、日本の研究予算制度のスタンダードになることを強く望むとともに、JST 担当者の方々のご尽力に感謝の意を表します。