

博士論文

鉄系超伝導体における
常伝導状態の電子構造

園部 竜也

目次

第 1 章 序論	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 本論文の構成.....	4
第 2 章 研究背景	5
2.1 鉄系超伝導体における先行研究.....	5
2.1.1 結晶構造と電子構造.....	5
2.1.2 磁気・構造相転移.....	7
2.1.3 軌道秩序.....	8
2.1.4 元素置換と超伝導.....	11
2.1.5 四回対称性の破れ.....	16
2.1.6 擬ギャップ.....	19
2.2 本研究の目的.....	21
第 3 章 実験手法	23
3.1 角度分解光電子分光.....	23
3.1.1 バンド分散の観測.....	23
3.1.2 直線偏光による軌道選択.....	25
3.2 実験条件.....	27
3.2.1 単結晶試料.....	27
3.2.2 試料準備 :ドメインの混在とデツイン.....	29
3.2.3 光電子分光装置.....	32
第 4 章 BaFe₂(As,P)₂ における常伝導状態の電子構造	34
4.1 BaFe ₂ (As,P) ₂ における軌道異方性.....	34
4.1.1 BaFe ₂ (As _{0.93} P _{0.07}) ₂ における軌道異方性.....	34
4.1.2 BaFe ₂ (As _{0.7} P _{0.3}) ₂ における軌道異方性.....	40
4.1.3 BaFe ₂ (As,P) ₂ における軌道異方性の見られる領域.....	43

4.2	BaFe ₂ (As,P) ₂ における擬ギャップ.....	49
4.2.1	BaFe ₂ (As _{0.7} P _{0.3}) ₂ における擬ギャップ.....	49
4.2.2	BaFe ₂ (As,P) ₂ における擬ギャップの見られる領域.....	53
4.2.3	BaFe ₂ (As,P) ₂ における擬ギャップの起源.....	60
4.3	本章のまとめ.....	62
第5章 Na(Fe,Co)As における常伝導状態の電子構造		64
5.1	Na(Fe,Co)As における軌道異方性.....	64
5.2	Na(Fe,Co)As における擬ギャップ.....	70
5.3	本章のまとめ.....	72
第6章 Fe(Se,S) における常伝導状態の電子構造		73
6.1	Fe(Se,S) における軌道異方性.....	73
6.1.1	FeSe における軌道異方性:M 点のバンド構造.....	73
6.1.2	FeSe における軌道異方性:Γ 点のバンド構造.....	80
6.1.3	Fe(Se,S) における軌道異方性が見られる領域.....	90
6.2	Fe(Se,S) における擬ギャップ.....	100
6.3	本章のまとめ.....	102
第7章 実験結果のまとめと考察		103
7.1	軌道異方性の物質間比較.....	103
7.2	軌道異方性と超伝導との関係.....	107
7.3	軌道異方性の起源について.....	108
7.4	相図における擬ギャップ領域の決定.....	111
第8章 結論		114
参考文献		117
謝辞		131

第1章

序論

1.1 はじめに

物質の電気抵抗が低温において消失する現象として知られる超伝導は、リニアモーターカーや電力損失のない送電への応用など大きなポテンシャルを秘めている一方で、超伝導転移温度の低さが実用的には難点であり、その転移温度をどこまで上げることができるかは 100 年来の課題として様々な物質開発が試みられている。基礎物理の観点からは、多体電子系における特異な現象として興味を持たれるのみならず、超伝導発現の物理を解明することでより高い転移温度を実現するための基礎や指針を築くことができると考えられる。

図 1.1 は超伝導物質の探索と転移温度の変遷である[1]。1911 年の Hg における超伝導の発見[2]に始まり、様々な物質において超伝導が確認された。これらの物質における超伝導は、電子格子作用を媒介したクーパー対の形成として BCS 理論[3]によって説明され、同時に超伝導転移温度の上昇は BCS の壁と呼ばれる 30 K 程度で頭打ちになることが予測された。この壁を超える試みは、2 つの枠組に大別できる。1 つは電子格子相互作用に基づきつつも軽元素を用いることで大きな格子振動数を実現するアプローチであり、 MgB_2 が $T_c=39\text{ K}$ の超伝導を示すことが発見されている[4]。もう 1 つは銅酸化物に代表されるような電子間相互作用による超伝導の発現である。銅酸化物においては、 $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ における $T_c=35\text{ K}$ の超伝導の発見[5]に始まり、現在では銅酸化物における常圧での最高転移温度は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ において 135 K [6] に達し、圧力下では 153 K におけるゼロ抵抗も報告されている[7]。これらの超伝導転移温度は電子格子相互作用による超伝導機構からは説明できない高いものであり、その超伝導発現機構について集中的な研究が行われた。

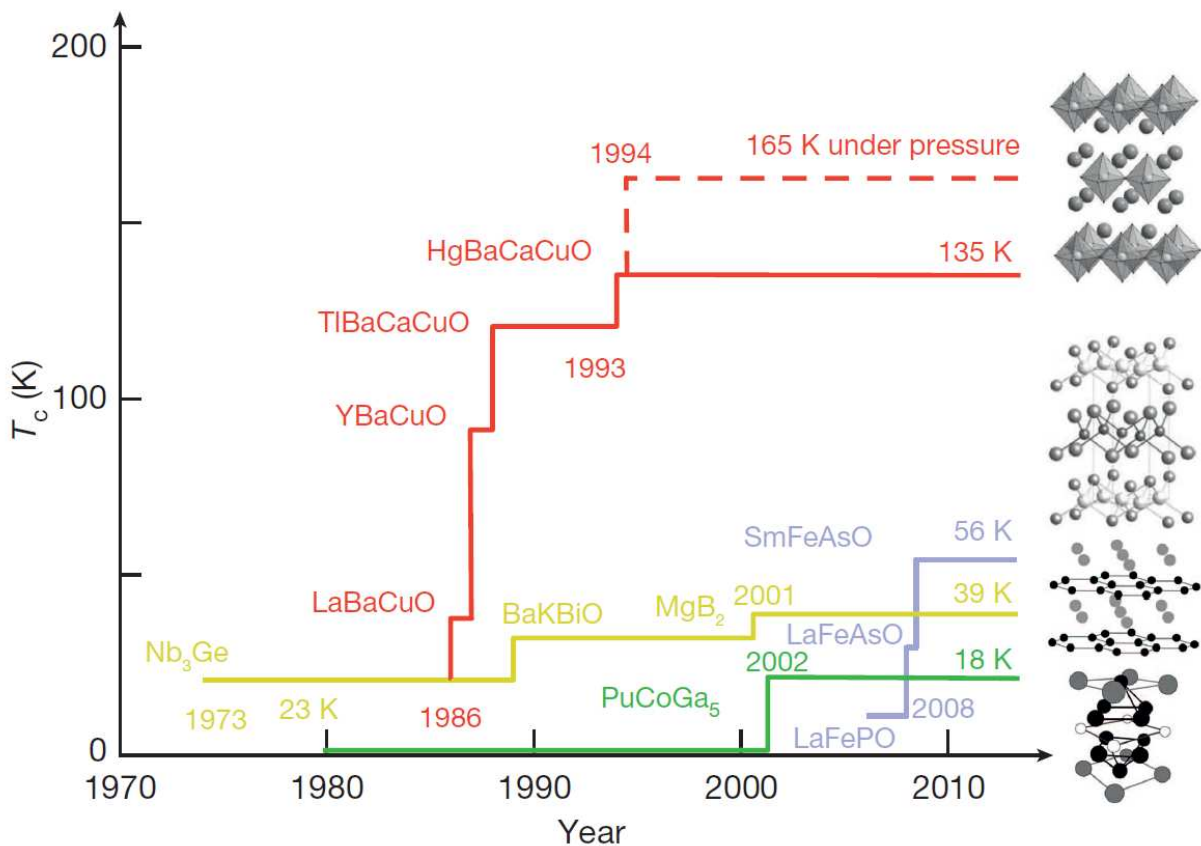


図 1.1: 超伝導における物質開発の歴史と転移温度の推移[1]。

銅酸化物は超伝導相に近接する反強磁性相を持ち、従来の BCS 理論において考えられていた電子格子相互作用ではなく反強磁性相の近傍に残存するスピン揺らぎによるクーパー対形成として理解が進んでいる。このようなクーパー対形成の理解には母物質の基底状態における電子構造を知ることが重要である。特に銅酸化物においてはキャリアドーピングにより擬ギャップや電子ネマティック状態といった異常な常伝導状態の近傍で超伝導が発現していることも知られている。このように、非従来型の超伝導機構の理解には、長距離秩序相を含む広範囲な常伝導相における電子状態を系統的に調べるのが不可欠である。本研究で対象とする鉄系超伝導体は、非従来型超伝導機構の枠組みに属する超伝導体であるといえる[8]。LaOFeP における $T_c=4\text{K}$ [9]、 $LaO_{1-x}F_xFeAs$ における $T_c=26\text{K}$ [10] の超伝導の発見を皮切りに関連物質における活発な物質探索が行われ、その最高転移温度は $SmFeAsO_{1-x}F_x$ における $T_c=55\text{K}$ [11] にまで達しており、また FeSe 単層薄膜においては液体窒素温度近傍に及ぶという報告もある[12]。このように、鉄系超伝導体は BCS の壁を超える高い転移温度を示しその超伝導発現機構が注目を集めている。

鉄系超伝導体は母物質においてストライプ反強磁性を示し、元素置換によって反強磁性相が消失し超伝導が発現するといった相図を示すなど、銅酸化物高温超伝導体との類似点があり、本系においてもスピン揺らぎを媒介した超伝導発現機構が発見当初より提案されてきた[13-14]。しかし、単一の d 電子軌道が伝導に寄与する銅酸化物とは異なり、鉄系超伝導体は複数の $Fe3d$ 軌道がフェルミエネルギー近傍のバンドに寄与する多軌道系であるという相違点もある。この軌道自由度の観点から母物質の基底状態として、 xz/yz 軌道の電子占有数に差が生じる軌道秩序の存在が理論計算から指摘され[15-17]、実験からは xz/yz 軌道の縮退が解ける軌道異方性が観測されてきた[18-19]。さらに軌道秩序相近傍における軌道揺らぎを媒介とした新しい超伝導機構も提案された[20-21]。スピン揺らぎと軌道揺らぎの協奏により、多様な超伝導ギャップ対称性やノードの有無を系統的に説明する試みもなされている[21]。

軌道秩序の特徴は面内において二回対称性を示すことである。このような傾向は磁気秩序および格子変形にも見られ、これらの3つの相転移間の因果関係にも注目が集まっている。本物質においては光学電導度、輸送特性および磁気特性などの諸物性においても面内四回対称性の破れが報告されている[22]。鉄系超伝導体における自発的な四回対称性の破れの起源として、スピン自由度が引き金となるスピンネマティック機構[23-26]と軌道自由度を起源とした機構[27]とが考えられている。これらの面内異方性についても結晶構造やドーパントの種類によって大きく振る舞いが異なることが知られている。

ここまで述べた、高温超伝導や異常な常伝導状態における多様性は、スピンと軌道という電子の2つの内部自由度が競合・共存することによるところが大きいと考えられる。このように軌道自由度の重要性が認識される一方で、本系における軌道異方性の実験的研究は観測の難しさから系統的な理解が得られていない。また、核磁気共鳴や光学測定により、本系は擬ギャップの生じた常伝導状態を示すことが一部の物質系に対して報告されてきた。銅酸化物では擬ギャップが生ずる領域において面内異方的な諸物性が観測されている例があり[28-29]、鉄系超伝導体においても両者の関係性を調べることから、高温超伝導機構に対するより深い知見が得られる可能性が期待される。

これらのことを踏まえ本研究では、鉄系超伝導体における軌道異方性及び擬ギャップに着目し、角度分解光電子分光を用いた系統的な電子状態の観測を行う。本研究は、それらの性質を相図の広範囲にわたって系統的に調べることで超伝導発現の舞台となる常伝導電子状態を明らかにし、鉄系超伝導体における多様な物性を統一的に理解することを目的とするものである。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。本論文は本章を含めて8章からなる。第1章において序論として本研究の背景および目的を簡潔に述べた。第2章において鉄系超伝導体における先行研究を紹介し、本研究の基礎知識と目的を明確にする。第3章において、本研究に用いた実験手法である角度分解光電子分光についてその原理および実際の実験に用いた試料や装置の概要を述べる。第4章から第6章において、本研究の対象とした各系についてそれぞれの実験結果と考察を述べる。第4章においては $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ 、第5章においては $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$ 、第6章においては $\text{Fe}(\text{Se,S})$ の3つの系に着目し、それらの常伝導状態の電子構造として軌道異方性と擬ギャップについて、それぞれの実験結果と考察を示す。第7章において、前章までの結果をまとめ考察を述べる。第8章において、本研究から得られた知見をまとめ結論を述べる。

第2章

研究背景

2.1 鉄系超伝導体における先行研究

本節では、本研究の背景として鉄系超伝導体における先行研究についてその概要を述べる。鉄系超伝導体は銅酸化物に次いで高い超伝導転移温度を示すことから、これまでに超伝導機構に関して集中的な研究が行われてきた。本系の特徴として高温超伝導、磁気相転移に隣接した構造相転移、諸物性における四回対称性の破れなどに加え、それらの多様性が挙げられる。鉄系超伝導体における超伝導ギャップは s 波の対称性を示すものが多いが、結晶構造やキャリアの種類に応じてフェルミ面の異なる位置にノードの存在が報告される。近年では電子系及び格子系における四回対称性の破れも、鉄系超伝導体の中でも結晶構造やキャリアの種類の種類に応じて異なることがあきらかになりつつある。

2.1.1 結晶構造と電子構造

代表的な鉄系超伝導体の結晶構造を図 2.1(a)[30]に示した。これらの結晶に共通するのは、図 2.1 (b)[31]に示したように正方格子上に配列した Fe 原子に対してアニオン原子 $X (= \text{As}, \text{P}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ が四面体上に配位した FeX 層であり、鉄系超伝導体においてはこの FeX 層が伝導層としての役割を果たす。鉄系超伝導体はこの伝導層の間に絶縁層が交互に積層する層状遷移金属化合物である。絶縁層の種類によって、LaFeAsO に代表される 1111 系、BaFe₂As₂ に代表される 122 系、NaFeAs に代表される 111 系など様々な系に分類することができる。また、11 系と呼ばれる FeSe, FeTe のようにカルコゲンが配位し、絶縁層を持たない結晶構造のものもある。現在でも新しい鉄系超伝導体の探索は行われており、その結

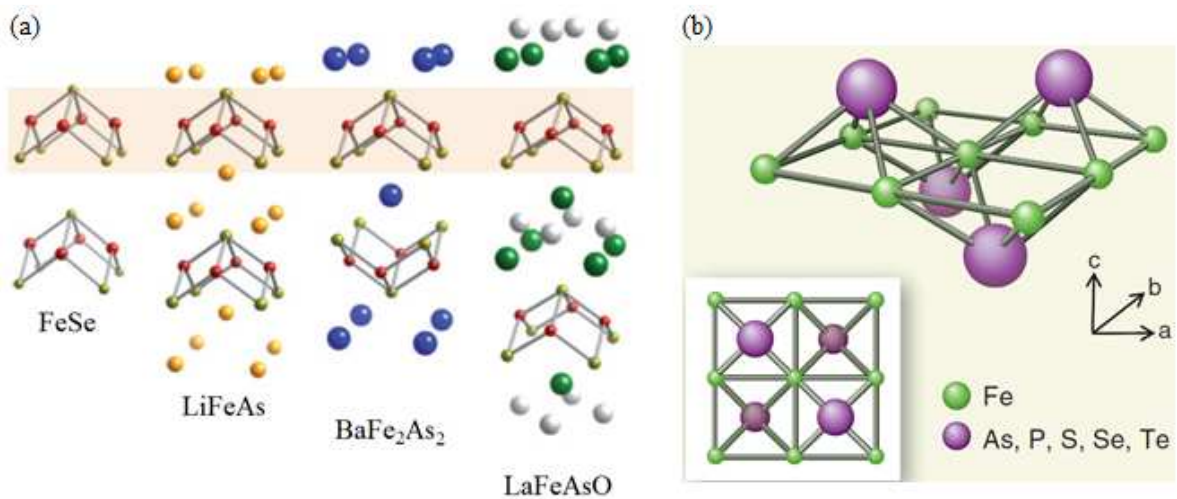


図 2.1:(a) 代表的な鉄系超伝導体の結晶構造[30]。(b)Fe X層の配位構造[31]。

晶構造は多岐にわたる[32]。

鉄系超伝導体において、母物質の鉄イオンはいずれも $3d^6$ の電子配置をとる。5 バンドモデルによる LaFeAsO のバンド計算[33]を図 2.2 に示した。鉄系超伝導体は、ブリルアンゾーン中心(0,0)にホール面、ブリルアンゾーン端($\pi,0$)に電子面をそれぞれフェルミ面として持ち、5 つの $3d$ 軌道がフェルミエネルギーおよびその近傍にバンドを形成する多軌道系となっている。これらのフェルミ面は多くの場合、筒状の擬 2 次元的なものとなっている。このようなバンド構造は、多くの鉄系超伝導体に共通するものとなっているが、フェルミ面の枚数や軌道成分、3 次元性などはアニオン高さ[33]や Fe 原子へのアニオン配位角[34]などに大きく依存し系によって異なることが知られている。

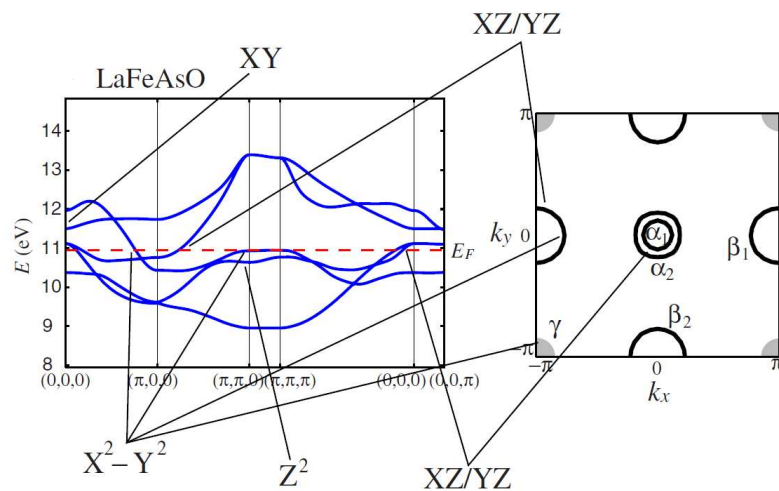


図 2.2:5 バンドモデルによる LaFeAsO のバンド構造およびフェルミ面とその軌道成分[33]。

2.1.2 磁気・構造相転移

図 2.3 に鉄系超伝導体の代表的な物質の一つである BaFe_2As_2 系の結晶構造と模式的な相図を示した。鉄系超伝導体は多くの非従来型超伝導体と同様に、母物質において長距離秩序を示す。 BaFe_2As_2 は 140K において磁気相転移および構造相転移を示す[35]。これらの相転移における結晶構造の変化および磁気秩序の模式図を図 2.3(b) に示している。

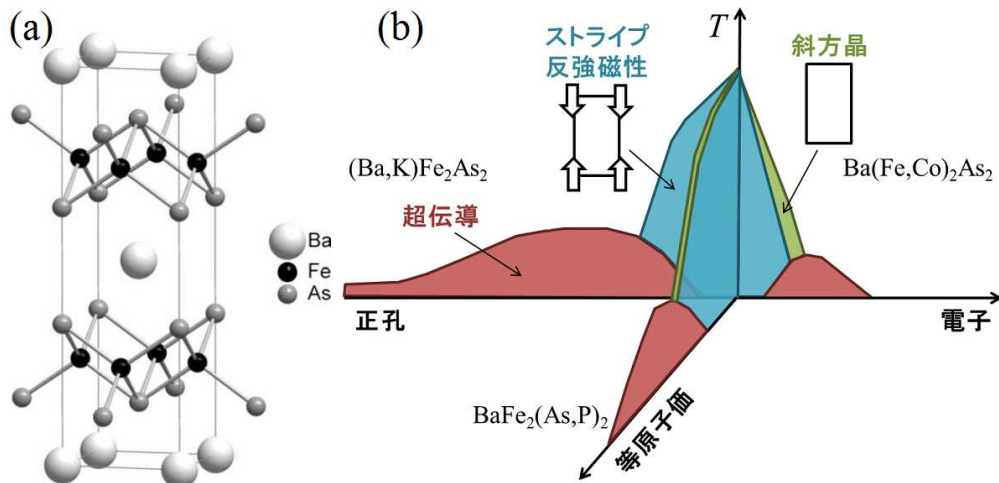


図 2.3: (a) BaFe_2As_2 の結晶構造と代表的な元素置換[35]。 (b)各置換における模式的相図。

高温相においては、先述のように Fe 原子は正方格子に並んでおり、磁気秩序のない常磁性状態である。構造相転移に伴い、Fe 原子の配列は長方形に変形し、斜方晶へと転移する。本論文においては、長軸を $a(x)$ 軸、短軸を $b(y)$ 軸と定義する。さらに磁気相転移に伴い、 a 軸方向には反強磁性的に、 b 軸方向には強磁性的にスピンの配列したストライプ状の磁気秩序が生じる。このような正方晶から斜方晶への構造相転移と常磁性からストライプ反強磁性への磁気相転移は、 FeTe などの一部の例外を除き、鉄系超伝導体の多くに共通するものとなっている。

この磁気・構造相転移はともに高温相における四回対称性を破り、ストライプ反強磁性は並進対称性の破れも伴う。両者の相転移温度の関係は系によって異なり、1111 系および 111 系において構造相転移は磁気相転移より高温において生じるが、122 系においては母物質において構造相転移と磁気相転移は同温で起こるが、ドーパントに依存して両者の分離が見られることもある。また 11 系の FeSe は構造相転移のみが見られ磁気相転移は見られない。この構造相転移の起源として、ストライプ反強磁性による並進対称性の破れよりも高温において、スピン自由度の回転対称性のみが破れるスピンネマティックが

理論的に指摘された[23-26]。

ここで、正方晶から斜方晶への構造相転移に際して、単結晶内には結晶軸が互いに 90 度回転した数 μm 程度の大きさのシングルドメインが混在する双晶構造が生じること[36]には注意が必要である。双晶形成は低温相における物性や電子状態の研究を妨げてきたが、現在では、斜方晶軸に沿って一軸性圧力を印加することで双晶を除去(デツイン)することができることが示された[37]。この手法により磁気構造相転移を境にした電気抵抗率[38]、光学伝導度[39]、角度分解光電子分光[40]などの実験によって、電子状態及び軌道成分の面内異方性が報告されている[22]。

本研究においても、次章以降において述べるように試料は双晶のままのものとデツインしたものを使い分ける。本論文においてはそれぞれを双晶試料、デツイン試料を呼ぶことをここでは注意しておく。

2.1.3 軌道秩序

上記のようにスピン・格子の秩序が見られる一方で、鉄系超伝導体は先に述べたように多軌道系であり、面内における回転対称性を破る xz/yz 軌道間の軌道秩序も構造相転移の起源として指摘されてきた[15-17]。ここで鉄系超伝導体のような遍歴系における軌道秩序とは、各サイトに電子軌道が規則的に配列する局在系の軌道秩序とは異なり、高温では縮退している xz/yz 軌道間の電子占有数に差が生じることとして定義される(図 2.4)。

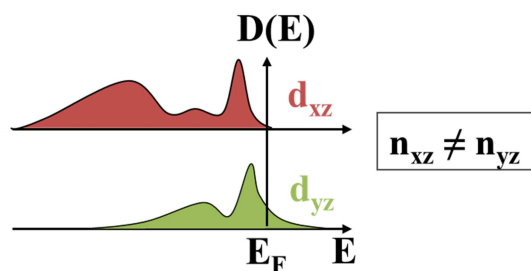


図 2.4: 遍歴軌道秩序の模式図

このような軌道秩序を実験的に観測するには、電子構造を各軌道成分について分離して測定することが必要である。そのためには、バンド分散を直接観測することのできる実験手法である角度分解光電子分光が最も適しており、 BaFe_2As_2 [18]、 $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ [19]、 NaFeAs [41-42]において xz/yz 軌道が異なるエネルギーを持つバンド構造が観測されている。また、X 線吸収の線二色性による xz/yz 軌道の占有数差

の観測例もある[43]。ここで、角度分解光電子分光による観測は光電子励起過程が 10^{-16} 秒程度の非常に短い時間スケールで生じるため、軌道秩序のみでなく揺らぎを観測している可能性を含むことには注意が必要である。本論文中においては、角度分解光電子分光により観測される xz/yz 軌道バンドの不均衡を“軌道異方性”と呼ぶこととする。

以下では、角度分解光電子分光による軌道異方性観測の先行研究として、直線偏光によって単一ドメインの電子構造を分離して観測した報告[18]と一軸性圧力によって試料を単一ドメイン化し電子構造を観測した報告[19]についての概要を紹介する。

まず、前者の直線偏光を用いたレーザー角度分解光電子分光による BaFe_2As_2 における軌道異方性観測[18]について述べる。図 2.5 に光電子分光およびバンド計算からそれぞれ得られた BaFe_2As_2 のフェルミ面を示した。図 2.5 (a),(b) に示した正方晶・常磁性相において P,S 偏光によって観測されたフェルミ面はともに大きな偏光依存性を示さず、図 2.5 (c) に示したバンド計算による Z 平面におけるフェルミ面の断面図とよく一致する四回対称のものとなっている。図 2.5 (d),(e) に示した斜方晶・反強磁性相における測定では、偏光に依存し 90 度向きの異なる二回対称のフェルミ面が観測されている。光源のスポット

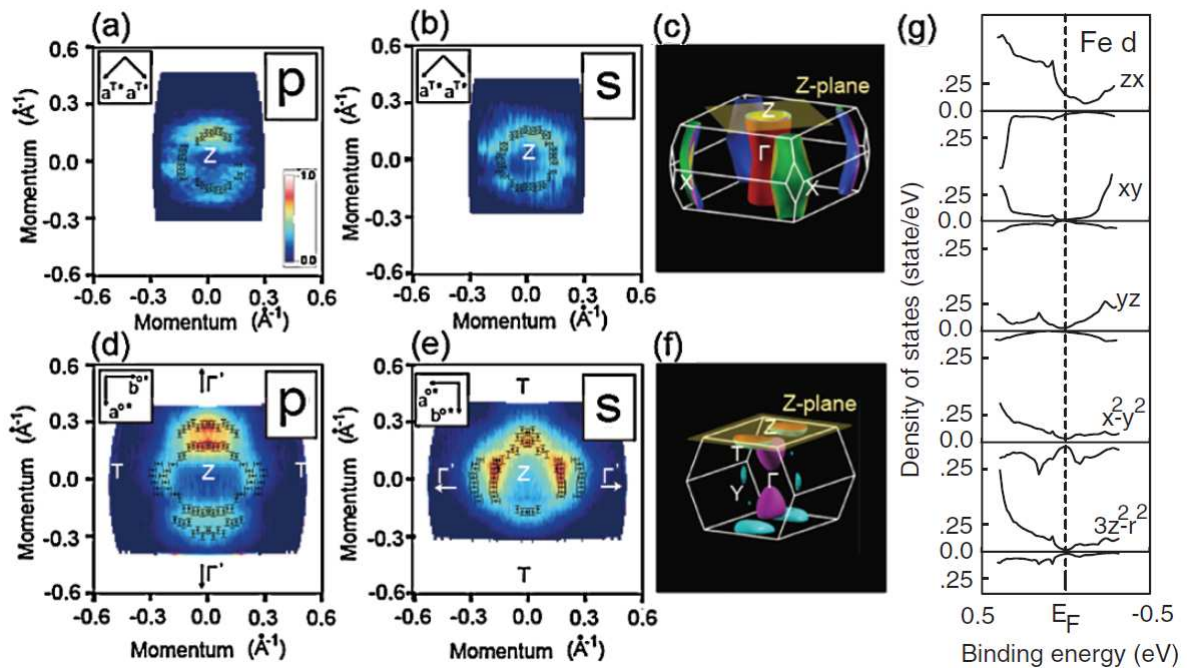


図 2.5: BaFe_2As_2 のフェルミ面[18]。(a) 正方晶・常磁性相, p 偏光, (b) 正方晶・常磁性相, s 偏光においてレーザー光電子分光によって観測した BaFe_2As_2 のフェルミ面。(c) 正方晶・常磁性相におけるバンド計算における BaFe_2As_2 のフェルミ面。(d-f) 斜方晶・反強磁性相における同様のもの。(g) 斜方晶・反強磁性相における Fe3d 軌道の部分状態密度。

内には斜方晶のドメインが混在しており、90 度向きの異なる 2 つのドメインの電子構造を重ね合わせて観測している。しかしながら、レーザーの偏光依存性を用いた双極子遷移確率の解析により、低温相における二回対称フェルミ面はほぼ単一のシングルドメインからなる電子状態であることが指摘された。実際に観測された二回対称フェルミ面は、バンド計算による低温相の単一ドメインにおけるフェルミ面とより良く対応するものとなっている(図 2.5(f))。図 2.5(g)に示した低温相のバンド計算における Fe3d 軌道の部分状態密度を参照すると、フェルミ準位近傍のバンドの軌道成分はほぼ xz 軌道のみからなる。すなわち、レーザー角度分解光電子分光において観測された偏光に依存した二回対称のフェルミ面と、そのバンド計算との一致とは、 BaFe_2As_2 の低温相において xz/yz 軌道間に軌道異方性が生じていることを示している。

次に、一軸性圧力によって試料をデツインし軌道異方性を観測した報告[19]について述べる。図 2.6(a)に、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})_2\text{As}_2$ におけるデツイン試料および双晶試料のそれぞれの条件下で観測されたバンド分散を示した。図 2.6(a)3 列目のように、双晶試料の反強磁性相における角度分解光電子分光では、ブリルアンゾーン端の X 点、Y 点において 2 本のホールバンドが観測されている。しかし、デツインされた反強磁性の単一ドメインにおける角度分解光電子分光では、X 点においては図 2.6(a)1 列目のように、Y 点においては図 2.6(a)2 列目のように、1 本ずつのホールバンドのみが観測され、先に観測されていた 2 本のバンドはこの各ドメインにおけるそれぞれのバンドを重ね合わせたものであることが分かる。十分に高温では X 点、Y 点は等価になり、これらのバンドは等しいエネルギーを持つ。

このバンド構造の温度変化を模式的に図 2.6(b) に示した。実線は十分に高温におけるバンド分散であり、X 点、Y 点は等価になっている。低温では点線のように、X 点におけるホールバンドは結合エネルギーが減少し、Y 点におけるホールバンドはそのエネルギーが増大する。この X 点、Y 点において異なる振る舞いを見せるバンドは、 Γ -X 方向のものは yz 軌道、 Γ -Y 方向のものは xz 軌道であることがバンド計算との対応から分かり、 xz/yz 軌道間の占有数に差が生じていることが分かる。

軌道秩序の秩序変数は xz/yz 軌道間の占有数の差であるが、実験的には xz/yz 軌道間のエネルギー差によってその傾向を評価することができる。図 2.6(c) にはブリルアンゾーン端近傍のある波数における xz/yz 軌道間のエネルギー差の温度依存性が示されている。圧力を印加しない双晶試料においても磁気・構造相転移よりも高温で xz/yz 軌道間のエネルギー差が観測され、磁気構造相転移より高温から軌道異方性が生じていることを示唆している。また、 xz/yz 軌道間のエネルギー差は Co 置換量の増加に伴い図 2.6(d) のように減少する。これらの結果は、 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$ 系において従来知られていた磁気構造相転移より相図上の広範囲において軌道異方性が生じており、それらの相転移に対して軌道異方性が引き金として大きな役割を果たしていることを示している可能性が示唆される。

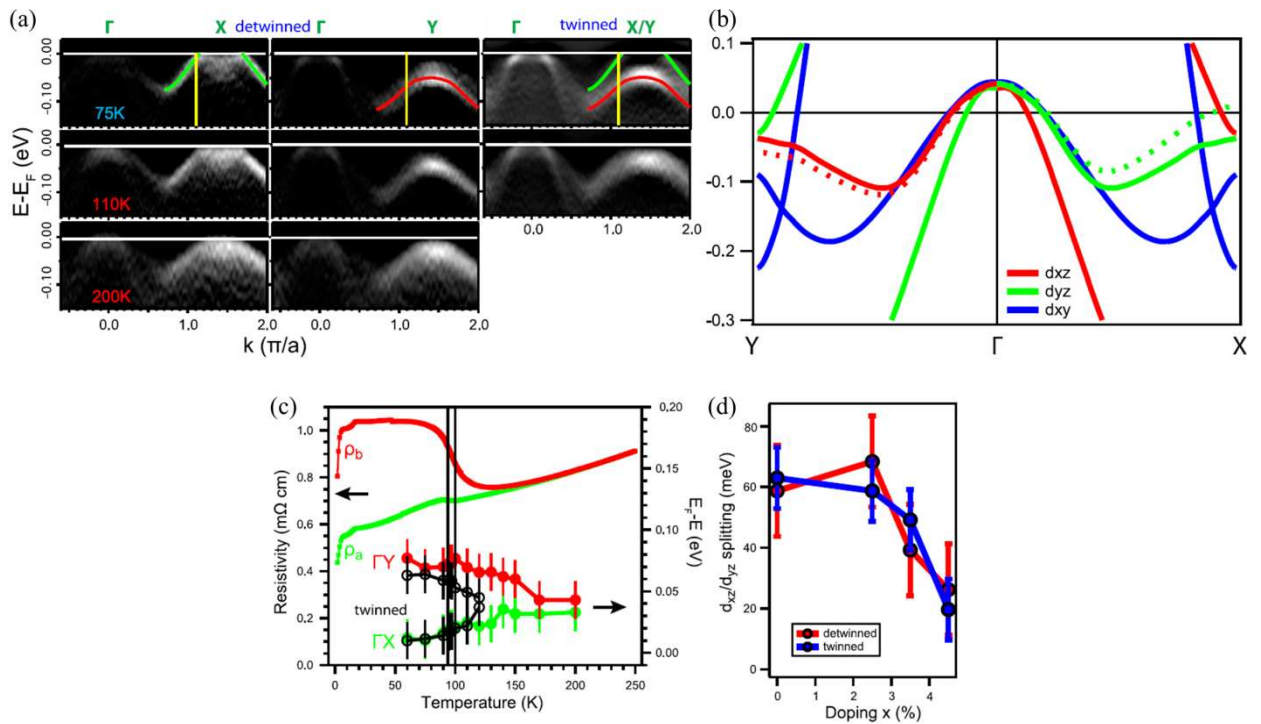


図 2.6: (a) $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})_2\text{As}_2$ のデツイン試料および双晶試料における角度分解光電子分光によって観測されたバンド分散。(b) 観測されたバンド分散の温度変化の模式図。実線は高温相, 点線は低温相におけるものを示し, 各色は軌道成分を表す。(c) $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})_2\text{As}_2$ における特定の波数での xz/yz 軌道間のエネルギー差の温度依存性。(d) 低温における xz/yz 軌道間のエネルギー差の Co ドープ量依存性。[19]

このように, 角度分解光電子分光により軌道異方性の存在や磁気・構造相転移とは異なる温度依存性が報告され, 軌道異方性の振る舞いには興味を持たれるものの, 実験の難しさから多くの系について系統的な測定が行われているとはいえない。

2.1.4 元素置換と超伝導

図 2.3 (b) には代表的な鉄系超伝導体の 1 つである BaFe_2As_2 系の相図を示した。先述のように母物質 BaFe_2As_2 は磁気相転移と構造相転移を 140 K において生じる。 BaFe_2As_2 は各サイトに対して様々なドープが可能である。ここでは, $\text{Ba} \rightarrow \text{K}$ (ホールドープ) [44], $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$ (電子ドープ) [45] および $\text{As} \rightarrow \text{P}$ (等原子価ドープ) [46] についての相図を示している。母物質の示す磁気・構造相転移はいずれの元素

置換によっても、転移温度が減少する。この際、Co ドープおよび P ドープ系では、母物質においては縮退していた両相転移温度が分離し、構造相転移がやや高温から見られるようになる。さらに置換量を増加していくと、本図に示した 3 種類の置換においてはいずれの場合も超伝導相が出現する。

キャリアドープに伴う秩序相の消失と超伝導相の出現は、多くの非従来型超伝導体に共通する傾向である。特に鉄系超伝導体においては、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ や $\text{Ba}(\text{Fe,Ru})_2\text{As}_2$ [47]のようにキャリア数を変化させない等原子価ドープにおいても秩序相の消失と超伝導相の出現が見られる点は本系の特徴の一つであるといえる。また、多くの鉄系超伝導体とは異なる磁気秩序を示す $\text{Fe}(\text{Te,Se})$ に加え、近年では複雑な磁気秩序・超伝導相図も知られてきている[48-50]。

このようにして斜方晶・反強磁性相の近傍において発現する鉄系超伝導体における超伝導の転移温度は Sm1111 系において 55K[11], Ba122 系において 40K[44] など従来の電子格子作用に基づく BCS 発現機構によっては説明できない高い値を示す[8]。鉄系超伝導体はその超伝導相近傍に磁気秩序相を有し、そのストライプ反強磁性の波数はブリルアンゾーン中心とブリルアンゾーン端の間の非連結なフェルミ面間の波数によく対応することから、発見当初から銅酸化物超伝導体と同様のスピン揺らぎ機構が超伝導発現機構の 1 つの可能性として提唱されてきた[13-14]。スピン揺らぎによる超伝導を支持する実験として、非弾性中性子散乱による超伝導状態におけるスピン共鳴ピークが報告されている[51-52]。

図 2.7 にスピン揺らぎ機構による鉄系超伝導体の電子対散乱と超伝導ギャップ対称性の模式図を示した。スピン揺らぎ機構による超伝導ではネスティングベクトルで結ばれるフェルミ面における超伝導ギャップが異なる位相を持つ。このような位相反転を伴ったフルギャップ s_+ 波と呼ばれる超伝導ギャップ対称性が理論的に予想されている(図 2.7 左図)。また、フェルミ面の枚数に応じたネスティングベクトルの変化により、図 2.7 中図・右図のように、ノードを持つ s_+ 波や d 波の対称性を持つ超伝導状態が実現する

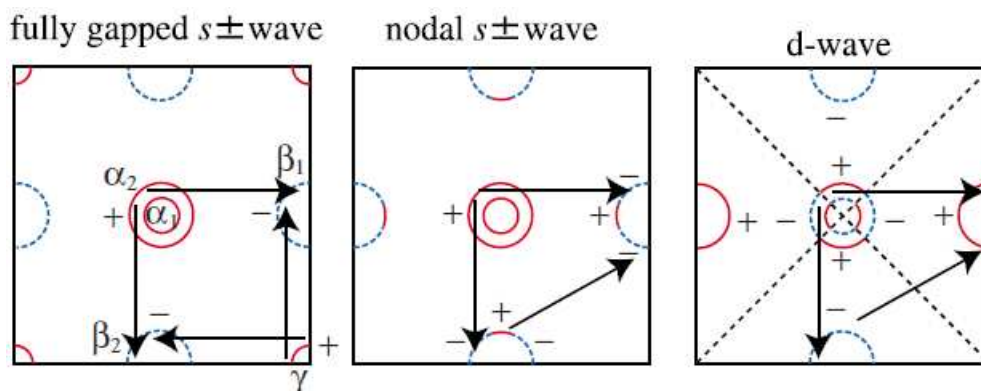


図 2.9: 非連結フェルミ面間のネスティングとスピン揺らぎ機構による超伝導ギャップ対称性[33]。

可能性も指摘されている[33]。Fe(Se,Te)においては、STM を用いた準粒子干渉測定によって超伝導ギャップの符号反転を示唆する報告がなされ、 s_{\pm} 波超伝導の実現が実験からも支持されている[53]。

一方、 s_{\pm} 波と矛盾するような実験結果も報告されている。超伝導ギャップの符号が反転する場合、鉄を少量の非磁性不純物で置換すると急激に超伝導転移温度が減少する不純物効果が指摘されている[54]が、この不純物効果が $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{AsO}_{1-x}\text{F}_x$ では観測されないという報告がなされている[55]。従って1111系においては2つの非連結フェルミ面間の超伝導ギャップの位相が同符号になる s_{++} のギャップ対称性が示唆される。 s_{++} のギャップ対称性は従来のBCS理論にも見られるものである。Fe原子の同位体置換によって超伝導転移温度がBCS理論に近い減少を見せることから、電子格子相互作用も超伝導の発現に本質的な役割を果たしていることが示唆されているが[56]、高温超伝導を説明することはできない。 s_{++} のギャップ対称性を持つ高温超伝導は、軌道自由度を持つ鉄系超伝導体においては軌道揺らぎによって引き起こされる可能性が指摘されている[20-21]。軌道揺らぎは電子格子相互作用による軌道間散乱によってもたらされる。

母物質がスピン・軌道の両者の秩序を示す鉄系超伝導体において、スピン揺らぎと軌道揺らぎのどちらが優勢となり s_{\pm} と s_{++} のどちらの超伝導ギャップ対称性が実現するかは、電子格子相互作用とクーロン相互作用との大きさの比や不純物量に依存して決まるという理論予測もなされている(図2.8)[57]。11系においては s_{\pm} 、1111系においては s_{++} が支持されているという超伝導ギャップ対称性における多様性は、理論的にスピン揺らぎおよび軌道揺らぎをともに考慮する必要があることを示唆しているものと考えられる。

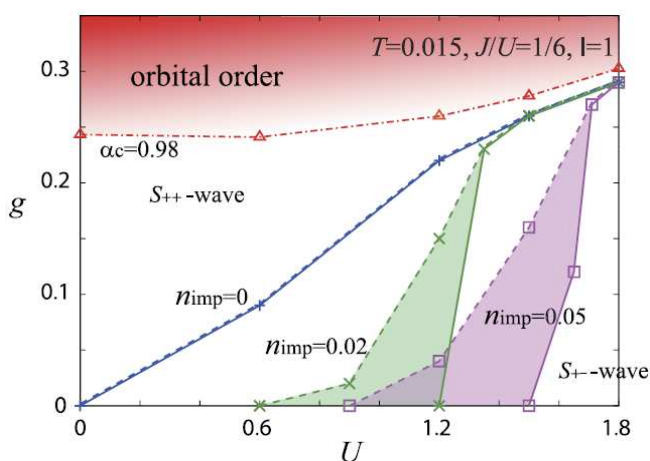


図 2.8: 超伝導ギャップ対称性の g - U 相図[57]。

鉄系超伝導体における超伝導状態の研究は、これまで様々な実験手法によって行われてきた。以下では、鉄系超伝導体における超伝導発現機構を理解する上で重要な役割を果たしたと考えられる

$\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ の超伝導ギャップ対称性についての先行研究に触れる。この系は、31K という高い超伝導転移温度を示しながら、超伝導ギャップにラインノードが存在することが報告されていた[58]。 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ では、P 置換量の増加に伴い Fe 原子面と(As,P)原子面との距離が短くなることによりバンド構造が大きく変化することが第一原理計算[59]および ARPES[60]から指摘されている。図 2.9(a)に示したように $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ においては Z 面近傍で最外ホール面が拡大し、その軌道成分は $3z^2-r^2$ 軌道が支配的になる。スピン揺らぎ機構によれば、Z 面近傍における k_z 成分を持つ電子対散乱により超伝導ギャップに水平ノードが生じることが予測された[59]。

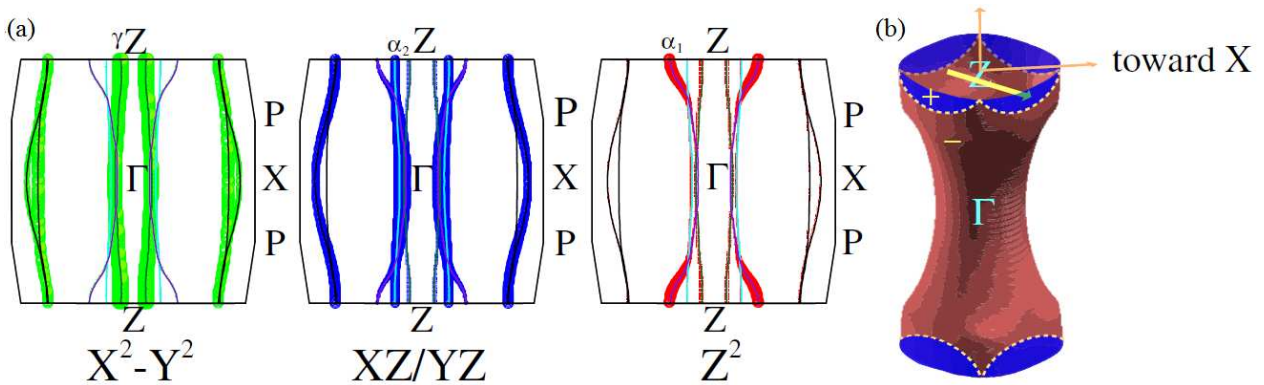


図 2.9: (a) $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ の 3 次元フェルミ面と軌道成分, (b) $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ の最外ホール面とスピン揺らぎ機構による超伝導ギャップ対称性。電子面に同じ軌道成分を持たない $3z^2-r^2$ 軌道が支配的な Z 面近傍の最外ホール面において超伝導ギャップにノードが生じる[59]。

このような Z 面の電子状態を観測した例として、過去に 7eV レーザーを光源に用いた超高分解能角度分解光電子分光が行われ、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ の 3 つのホール面における超伝導ギャップの大きさがほぼ等しいものとなっていることが報告されている(図 2.10) [61]。この励起エネルギーによって観測される波数は、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ において Z 面近傍となる放射光光源を用いて調べられている[62]。ここで各フェルミ面の軌道成分に注目する。 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ における Z 面近傍の最外ホール面は、 $3z^2-r^2$ 軌道が支配的となっており電子面に同じ軌道成分を持たない(図 2.9(a)右)。スピン揺らぎを媒介する超伝導機構では、同じ軌道成分を持つフェルミ面間の電子対散乱が支配的であることが理論的に指摘されている。従って、 $3z^2-r^2$ 軌道成分をもつ最外ホール面では超伝導ギャップがほとんどゼロになることがスピン揺らぎ機構からは予想される。一方で先に述べた軌道揺らぎによる超伝導機構では、異なる軌道間の電子のペアリングが可能である。この場合、文献[61]で観測された軌道成分にほとんど依存しない超伝導ギャップをよく説明する。

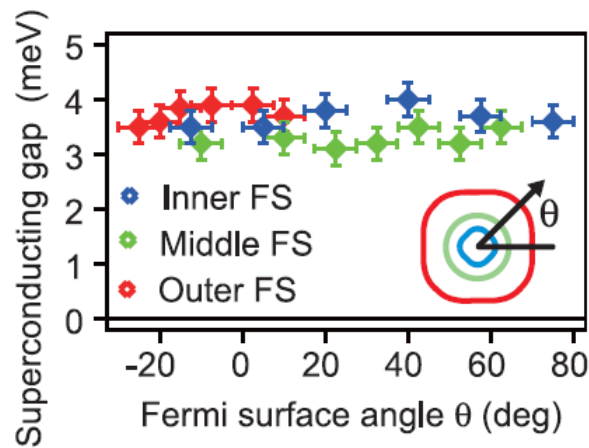


図 2.10: 7eV レーザーを光源に用いた角度分解光電子分光による $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ の超伝導ギャップのフェルミ面依存性[61]。

しかしながら、単一の波長の光源による測定では、観測される k_z 波数のずれにより水平ノードを見逃している可能性もある。この系においては放射光を光源に用いた角度分解光電子分光による超伝導ギャップの観測も報告されている[63]。

放射光を用いた 3 次元超伝導ギャップ測定では、図 2.11(a)に示したように 3 つのホール面において超伝導ギャップには k_z 依存性は見られず、Z 平面では水平ノードは存在しない。これは先に述べたレーザー角度分解光電子分光の結果とも一致する[61]。そして、電子面における超伝導ギャップは図

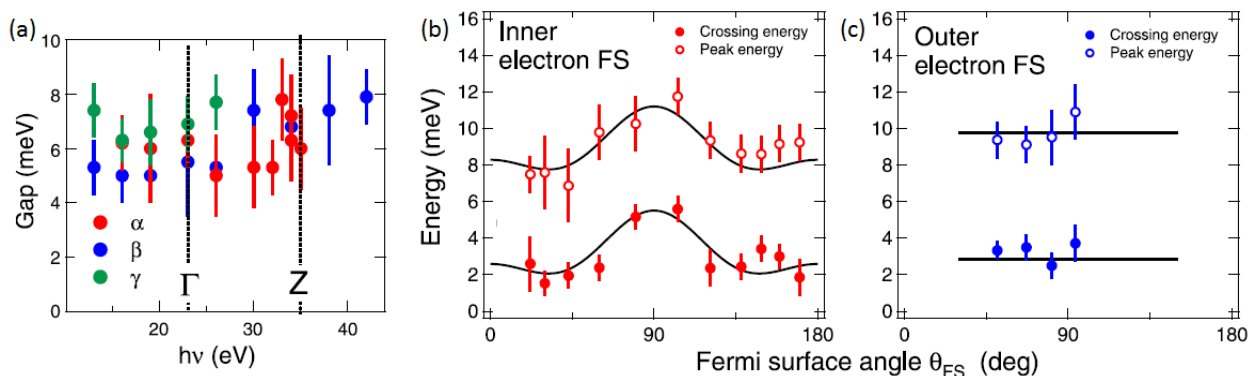


図 2.11: 放射光を光源に用いた角度分解光電子分光による $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ の 3 次元超伝導ギャップ[63]。(a)ホール面における超伝導ギャップの k_z 依存性。(b)内側(c)外側電子面における超伝導ギャップの面内異方性。

2.11(b)(c)に示したように内側の電子面においてのみ大きな面内異方性が観測されている[63]。この内側電子面の面内異方性は、スピン揺らぎと軌道揺らぎの競合する理論計算から提案されており[64]、本系における超伝導発現にはスピン揺らぎと軌道揺らぎがともに重要であることが主張されている。

鉄系超伝導体における超伝導発現がスピン揺らぎ機構または軌道揺らぎ機構のいずれによるものであるのかは未だに決着していない。鉄系超伝導体における超伝導ギャップ対称性は、同じ BaFe_2As_2 系においても多様性を示す。例えば、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ではノードを持たないが[65]、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [58]、 KFe_2As_2 [66-67]、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [68] にはノードが存在するといったノードの有無や、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ では軌道成分の異なるホール面でギャップサイズが等しくなっているが[61]、ドーピング量の異なる $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ではギャップサイズがホール面ごとに異なる[67,69]といった軌道依存性など、キャリアの種類やドーピング量によって大きく異なる振る舞いを見せる。また、欠陥の導入によるギャップ構造の変化も $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ において報告されている[70]。これらの多様性はむしろスピン揺らぎと軌道揺らぎの双方の寄与が重要であり、両者の寄与のバランスがキャリアの種類あるいはドーピング量などに依って変化することを示唆していると考えられる。

2.1.5 四回対称性の破れ

固体における四回対称性の破れた状態は、銅酸化物[28-29,71]、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ [72]、 URu_2Si_2 [73-74]、 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ [75]など様々な物質において報告されて興味を持たれている[76]。

鉄系超伝導体においては格子、スピン、軌道が四回対称性を破る秩序が見られ、また、電気抵抗率[38]、光学伝導度[39]、スピン波など[77]の諸物性が面内異方性を示すことが、単結晶合成法が早期に確立された BaFe_2As_2 系を中心に報告されている[22]。このような常伝導状態における電子系と格子系における回転対称性の破れは鉄系超伝導体の大きな特徴の1つであるといえる。

一軸性の圧力印加によりデツインされた単一ドメイン $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ における電気抵抗率の測定からの各斜方晶軸方向における異方性が報告されている(図 2.12) [38]。いずれのアンダードーピング組成においても、Fe 原子間距離が短く反強磁性的にスピンの配列した b 軸の電気抵抗率(赤線)が、Fe 原子間距離が長く強磁性的にスピンの配列した a 軸の電気抵抗率(緑線)よりも大きくなる面内異方性が生じていることが分かる。また、図中の縦線で表された磁気相転移温度(破線)・構造相転移温度(実線)よりも高い温度において既に面内異方性が生じていることは注目に値する。ただし、デツインのための一軸性圧力が面内異方性をより高温から誘起することも指摘されており[78-79]、慎重な検討がなされなければなら

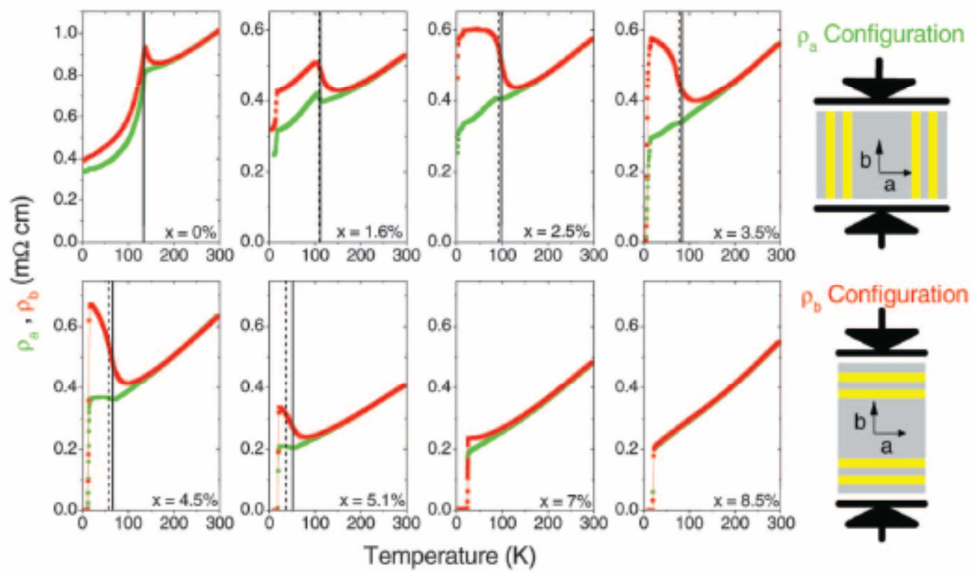


図 2.12: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の電気抵抗率の面内異方性[38]。

ない。

電気抵抗率の面内異方性は様々な試料において調べられており[80-84], $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ では面内異方性が小さい[80]あるいは反転する[82]といった報告がなされている。このように面内異方性の度合いが異なる $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ と $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ との間には、ドーパされるキャリアが電子か正孔という点の他に、ドーパントが入る原子層に違いがあり、これらのいずれが電気抵抗率の面内異方性の起源となっているかが議論されている。 $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ と異なり、絶縁層から電子をドーパする $(\text{Ca},\text{La})\text{Fe}_2\text{As}_2$ でも面内異方性が見られるといった報告[81]は前者を支持することが示唆される。

斜方晶軸に沿った物性の面内異方性は、フェルミエネルギー近傍の電子状態が寄与する電気抵抗率のみならず、より大きなエネルギースケールにおいても生じている。 BaFe_2As_2 の光学伝導度測定においても面内異方性は観測され、この面内異方性は、 $17,000 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 2 \text{ eV}$) にわたる広いエネルギー領域にわたっていることが報告されている[39]。また、最近接スピン間の磁気相互作用にも面内異方性が生じていることが報告されている。 CaFe_2As_2 の非弾性中性子散乱によって観測されたスピン波分散は等方的な磁気相互作用 $J_{1a} = J_{1b}$ を仮定したモデルではフィッティングすることができず、スピン波分散のフィッティングから磁気相互作用が大きな面内異方性 $J_{1a} > 0 > J_{1b}$ を持つといった報告がなされている[77]。

これまでに述べた諸物性の面内異方性は、正方晶から斜方晶への構造相転移による格子変位のみからでは説明することができず、本系の電子系における四回対称性の破れの重要性を示唆するものであるといえる。このような諸物性の面内異方性や構造相転移の起源としても、軌道およびスピンという電子

の2つの内部自由度に基づく理論が考えられている[85]。実験からも、 $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ においては磁気・構造相転移の超伝導相における抑制[86-87]や弾性定数と $1/T_1T$ とのスケーリング[88]からスピン由来の構造相転移が示唆されている。その一方で、 FeSe における NMR からは構造相転移が軌道由来のものであるという指摘もされている[89]。このように構造相転移の起源に関しても、スピンと軌道の対立に加え、系によって振る舞いの異なる多様性が示唆される。

近年では、磁気・構造相転移より高温においても四回対称性の破れが見られるという報告もされている。上述したように、 CaFe_2As_2 においては非弾性中性子散乱によって交換相互作用の四回対称性の破れが示唆されていたが[77]、後に非圧力下での BaFe_2As_2 における同様の実験によって、スピンの四回対称性の破れが構造相転移よりも高温から生じていることが示されている[90]。また、角度分解光電子分光による軌道異方性観測においても、 $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ [19]、 NaFeAs [42] における軌道異方性が構造相転移よりやや高温から生じているという報告がある。

$\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ においてはスピン・格子の振る舞いについて詳細な測定が行われ、従来知られていた斜方晶・反強磁性相よりも相図上の広い範囲にわたってスピンと格子に対して四回対称性の破れた電子ネマティック相が存在するという報告がなされた[91]。図 2.13(a)には X 線構造回折による格子歪み、図 2.13(b)には磁気トルクの二回対称成分をそれぞれ示した。スピン・格子ともに磁気・構造相転移温度(図中 T_S)よりも高温(図中 T^*)において四回対称性の破れた“ネマティック状態”が見られている。図 2.13(c)に示したように T^* は P ドープ量の増加に伴い単調に減少していくものの、磁気・構造相転移のない組成においてもこのネマティック状態は観測され、斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うようにネマティック相が広がっていると報告されている。このネマティック相は、同じ四回対称性の破れを伴う xz/yz 軌道間の軌道秩序を起源とするものである可能性が指摘されており、本系における軌道異方性の観測には興味を持たれる。

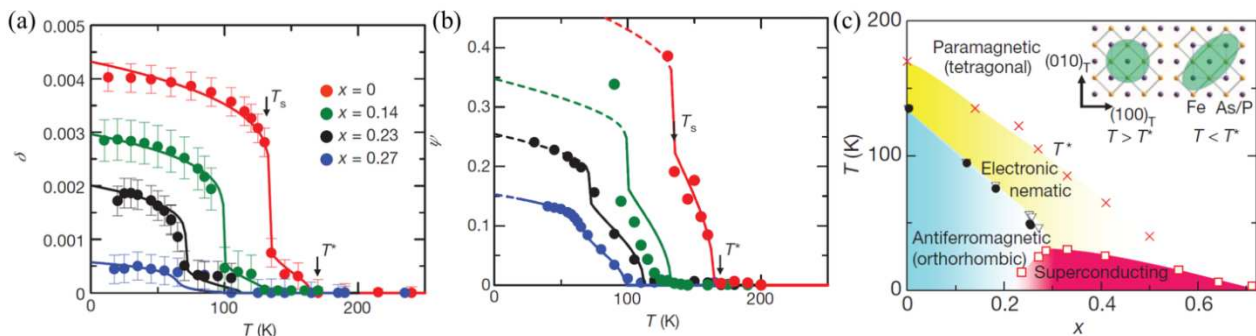


図 2.13: $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ における(a)格子歪み,(b) 磁気トルクの二回対称成分の温度・組成依存性。(c) $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ におけるネマティック相図[91]。

また、 NaFeAs においては磁気・構造相転移よりも高温において、STM による四回対称性の破れた準粒子干渉観測の例もある[92]。その準粒子干渉においては、並進対称性の破れも伴った場合に想定されるフェルミ面の特徴が見られ、反強的なスピンあるいは軌道の揺らぎの発達が示唆されている。

各自由度の二回対称性と超伝導との関係も興味深い振る舞いを示す。 $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ においては、磁気・構造相転移は超伝導相において抑制され[86-87]、斜方晶・反強磁性相と超伝導との競合が見られる。一方で FeSe においては、STM によって超伝導相においても斜方晶が保たれ、二回対称の結晶構造の下で超伝導が発現していることが分かっている[93-94]。このように、構造相転移は磁気相転移との温度関係のみでなく、超伝導との関係についても系によって異なる振る舞いを示す。また、 $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ においては構造相転移に向かって斜方晶ひずみに対応する弾性定数[95-96]やラマン感受率[97]に高温から異常が見られ、構造相転移を示さない組成においても超伝導相に向かってそれらの発散が見られており、超伝導との関係が議論されている。

2.1.6 擬ギャップ

鉄系超伝導体と同じく BCS の壁を超える高い転移温度を示す銅酸化物においては、超伝導相よりも高温から光電子スペクトル等にギャップを生じる擬ギャップと呼ばれる現象が知られ、その起源や超伝導との関係に興味を持たれている[98-99]。近年では銅酸化物の擬ギャップ相において、輸送特性[28]、非弾性中性子散乱[71]、STM[29] などから四回対称性の破れたネマティック状態が報告されるようになっていく。この銅酸化物における擬ギャップ相は反強磁性相・超伝導相を覆うように相図上に広がっている。図 2.13(c)に示した鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ におけるネマティック状態はこれに類似した相図を示しており、鉄系超伝導体においてもネマティック状態と擬ギャップとの関連に興味を持たれる。スピンネマティックの理論計算からは、 T_N , T_S 以上の高温における擬ギャップが予想されている[100-101]。鉄系超伝導体における擬ギャップそのネマティックとの関係は、これは鉄系超伝導体のみならず銅酸化物を含む高温超伝導や擬ギャップの起源を理解する上でも重要な問題であるといえる。

鉄系超伝導体における擬ギャップの存在は、光電子分光[102-105]、光学測定[106-107]、NQR[108] から報告され、また輸送特性[109-110]からも示唆されている。図 2.14 には、角度分解光電子分光による $\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ における先行研究を抜粋した[105]。図 2.14(a) に示した Γ 点近傍のホール面の模式図のうち、点 1 に対応する波数における対称化 EDC が図 2.14(b) に示されている。図 2.14(b) においては、超伝導ギャップとは異なるエネルギースケールの擬ギャップが観測されている。図 2.14(c) に示し強度減少の温度依存性から見積もられた擬ギャップの形成温度は 115 K 程度であり、本組成の超伝導転移温

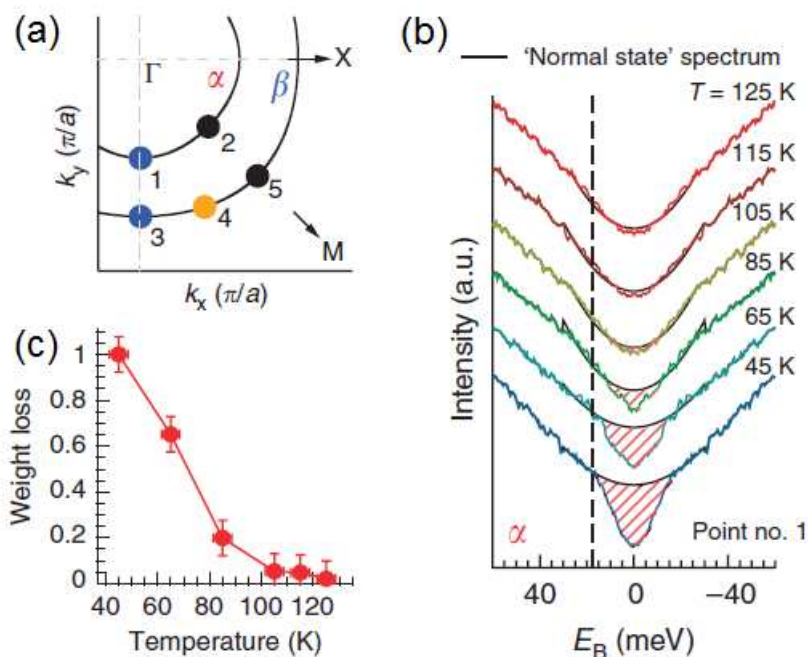


図 2.14: $\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ における擬ギャップ[105]。(a) Γ 点近傍におけるフェルミ面の模式図。各点と数字は文献中における測定波数。(b) 点 1 の波数における対称化 EDC の温度依存性。(c) 同スペクトルにおける強度減少の温度依存性。

度よりはるかに高い。この擬ギャップの観測された波数は、BZ 中心のホール面と BZ 端の電子面のネスティングが良くなる点であることから、擬ギャップの起源は両フェルミ面間のネスティングによるスピン揺らぎにあると主張されている[105]。

また、 $\text{Na}(\text{Fe},\text{Co})\text{As}$ における先行研究[110]では、電気抵抗率やホール角の温度依存性においてべき乗則からのずれが生じるクロスオーバー温度が存在することが報告され、銅酸化物における研究[111-112]から、これらの温度は擬ギャップに対応するものである可能性が示唆されている。図 2.15 に示したように、その温度領域は斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように存在していることが報告されており、電子構造の変化や、超伝導やネマティック状態との関係に興味を持たれる。

このように、鉄系超伝導体においては、擬ギャップの存在が報告・示唆されてはいるものの、その組成依存性に関する研究は一部の系に限られ、超伝導や各自由度の面内異方性などとの関係は明らかではない。鉄系超伝導体においては、超伝導の相図やギャップ対称性、スピン・軌道・格子の各自由度や諸物性における面内異方性が組成によって異なる振る舞いを見せることが知られており、擬ギャップにつ

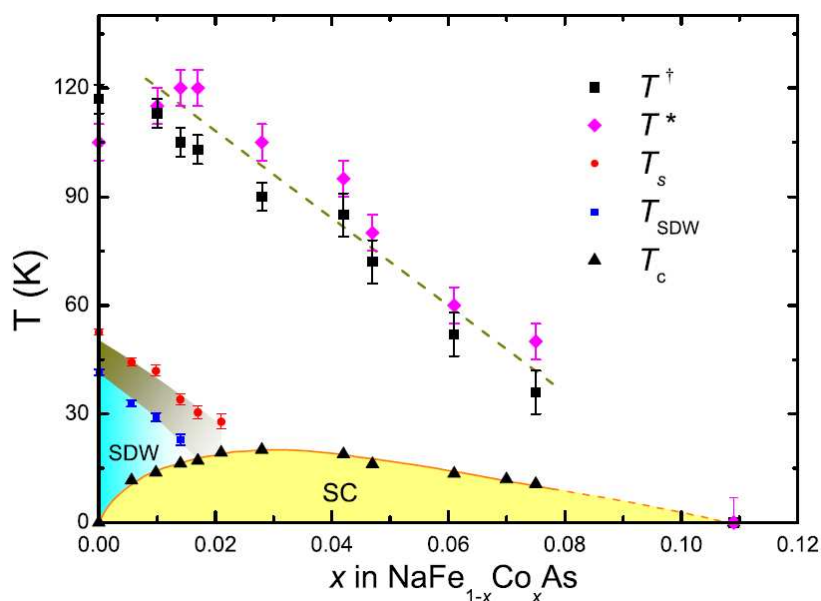


図 2.15: Na(Fe,Co)As における各相転移温度と輸送特性におけるクロスオーバー温度の相図[110]。 T^\dagger は電気抵抗率, T^* はホール角が温度のべき乗からのずれを示す温度。

いても系統的な測定を行い議論する必要があると考えられる。

2.2 本研究の目的

前節において鉄系超伝導体における先行研究の一端を述べてきた。鉄系超伝導体は、その超伝導転移温度の高さから、超伝導機構に関して集中的な研究が行われてきた。その過程で、超伝導相図やギャップ対称性が結晶構造やキャリアの種類によって多様な振る舞いを見せることが、本物質の特徴として認識されてきた。このような流れを経て、常伝導状態についてもその多様性を改めて精査する必要性が生じてきたと言える。

鉄系超伝導体の常伝導状態においては、スピン・軌道・格子における複数の秩序相が互いに相関を持ちながら分布している。さらに輸送特性や磁気特性等から示唆される電子ネマティック状態や、擬ギャップに代表される異常な電子状態がそれらの秩序相の近傍にて観測される。鉄系超伝導体におけるこれらの興味深い物性は、多様な物質依存性を示すことが近年明らかになりつつある。これは複数の Fe3d 軌道がフェルミエネルギー近傍に寄与し、スピンと軌道という電子の 2 つの内部自由度が競合することによるところが大きいと考えられる。しかし予想される軌道自由度の重要性に比べて、本物質における軌道異方性の研究は一部の系に留まり、相図全体にわたる理解が十分になされているとはいえない。

また、本物質の異常な常伝導状態は擬ギャップに代表されるが、相図における存在領域やその発現機構などを明らかにするためには、より系統的な実験を行う必要があると考えられる。

これらのことを踏まえ本研究においては、軌道異方性と擬ギャップ形成に着目し、それらの性質を相図の広範囲にわたって系統的に調べることで、鉄系超伝導体における超伝導発現の舞台となる常伝導状態における電子構造を明らかにする。その結果、常伝導状態および超伝導状態における多様性を理解するための知見を得ることを目的とする。実験手法には角度分解光電子分光法を用いる。遍歴電子系である本物質における軌道異方性はバンド分散を形成する xz/yz 軌道間の占有電子数の差として定義される。その観測には異なる軌道成分を持つバンド分散を分離して測定するための偏向依存測定も重要である。また、擬ギャップの性質を明らかにするためにはフェルミ波数ごとにその有無を判断できることが好ましい。したがって、両者の観測にはバンド分散を直接観測することのできる実験手法である角度分解光電子分光法が最適であるといえる。

測定試料は、軌道の自由度とスピン・格子の自由度との関係を明らかにするため、磁気・構造相転移温度の関係が異なる 3 つの系：磁気相転移とほぼ同温で構造相転移を示す $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ 、磁気相転移よりも高温で構造相転移を示す $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$ 、磁気相転移を示さず構造相転移のみを示す $\text{Fe}(\text{Se,S})$ を選んだ。 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ および $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$ においては、斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うような常伝導状態における異常も報告されている。また、 $\text{Fe}(\text{Se,S})$ は磁気秩序を示さないことから、軌道自由度の果たす役割を検討するにはよい対象となることが期待される。

第3章

実験手法

本研究で用いた角度分解光電子分光 (ARPES) は、物質にその仕事関数よりも大きなエネルギーを持つ光を入射すると物質中の電子が光のエネルギーを吸収して励起され真空中に放出される光電効果を利用する実験手法である。放出された電子のエネルギー、角度、スピンなどを測定することによって、対称性や保存則から固体中において電子の持っていたエネルギーと波数(すなわちバンド分散やフェルミ面)およびスピン、軌道などを直接観測することができ、本研究において目的とした軌道秩序、擬ギャップといった電子構造の観測に適する。本章では、その実験原理および本研究における測定に用いた試料や装置について概要を述べる。

3.1 角度分解光電子分光

3.1.1 バンド分散の観測

結合エネルギー E_B の電子がエネルギー $h\nu$ の光を吸収し励起されて、仕事関数 W の物質表面から真空中へ放出される時、放出された電子が持つ運動エネルギーを E_{kin} とすると、エネルギー保存則から、

$$E_B = h\nu - W - E_{\text{kin}}$$

がなりたつ。

光の運動量が小さい紫外領域では、励起前後の波数の変化は無視することができる。励起された電子

が真空中に放出される際、結晶のポテンシャルによって電子は屈折するが、表面に沿った空間並進対称性より、運動量の表面に平行な成分は保存する。したがって、物質中における電子の運動量を k 、真空中における電子の運動量を K とすると、

$$k_{\parallel} = K_{\parallel}$$

がなりたつ(図 3.1 右)。

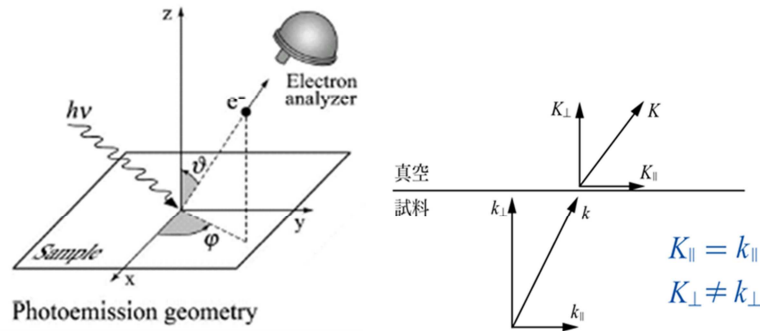


図 3.1: 角度分解光電子分光の配置と運動量の保存[98]。

真空中に放出された電子は自由電子とみなすことができることから、角度 (θ, ϕ) の方向(図 3.1 左)に放出された電子が物質内で持っていた運動量の表面平行成分は、

$$k_{\parallel} = K_{\parallel} = \sqrt{\frac{2mE_k}{\hbar^2}} \sin \theta (\cos \phi, \sin \phi)$$

と表される。

電子の運動量の表面に垂直な成分は光電子が真空中に放出される過程において保存しない。しかしながら、物質内において励起された電子が自由電子であると仮定し、真空における自由電子とのエネルギー差を V_0 とすると、運動量の表面垂直成分は、

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m((\hbar v - E_B - W) \cos^2 \theta + V_0)}{\hbar^2}}$$

と表される。

以上のように、角度分解光電子分光では、単色光源を用い真空中に放出された電子の運動エネルギーと放出角度を同時に測定することによって、物質内において電子の持つエネルギーおよび運動量、すなわちバンド分散 $E_B(k)$ を観測することができる。

より厳密には、電子が放出された直後の物質内には 1 電子を抜き出した状態が残るため、自己エネルギーを $\Sigma(k, E)$ とすると、1 電子グリーン関数

$$G(k, E) = \frac{1}{E - \varepsilon(k) - \Sigma(k, E)}$$

の虚部であるスペクトル関数

$$A(k, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(k, E)}{[E - \varepsilon(k) - \text{Re}\Sigma(k, E)]^2 + [\text{Im}\Sigma(k, E)]^2}$$

が観測されるスペクトルに対応し、電子相関によるピークシフトや寿命幅を生じる。

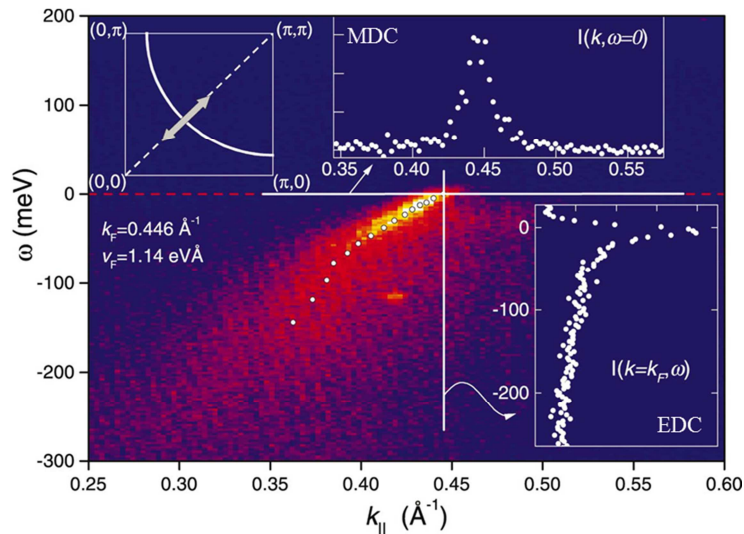


図 3.2: Bi2212 の $(0,0) - (\pi,\pi)$ 方向における角度分解光電子分光スペクトル[113]。

実験的に得られるスペクトルの例を図 3.2 に示した。ある波数におけるスペクトルのエネルギー依存性を見るものを EDC (Energy distribution curve), あるエネルギーにおけるスペクトルの波数依存性を見るものを MDC (Momentum distribution curve) と呼び、以下の章でもこれらの略称を用いる。

3.1.2 直線偏光による軌道選択

始状態 ϕ_i からの光電子過程の遷移確率 w は、終状態を自由電子とみなして、

$$w \propto \left| \langle e^{ik \cdot r} | A \cdot r | \phi_i \rangle \right|^2 \quad \dots\dots\dots (式 3.1)$$

で表される行列要素の 2 乗に比例する。励起光に直線偏光を用い、光の偏光方向と光電子の放出方向

が特別な対称性をもつ場合(図 3.3)には, 電子の始状態における軌道成分によっては対称性から行列要素が 0 になり光電子が励起されない場合があり, 軌道成分を分離してバンドを観測することができる。

まず, 図 3.3(a) のように電子の放出面と光の入射面が平行な場合を考える。この配置は偶対称配置と呼ばれる。鏡映面として電子の放出面を考える。終状態の自由電子の波動関数は鏡映面について偶対称である。

- ・励起光が P 偏光(ベクトルポテンシャルが入射面に平行)の場合:ベクトルポテンシャルが鏡映面に平行で偶対称であるから, 式 3.1 の行列要素が 0 にならず光電子が励起されるのは, 始状態が鏡映面について偶対称な軌道成分を持つときのみである。

- ・励起光が S 偏光(ベクトルポテンシャルが入射面に垂直)の場合:ベクトルポテンシャルが鏡映面に垂直で奇対称であるから, 式 3.1 の行列要素が 0 にならず光電子が励起されるのは, 始状態が鏡映面について奇対称な軌道成分を持つときのみである。

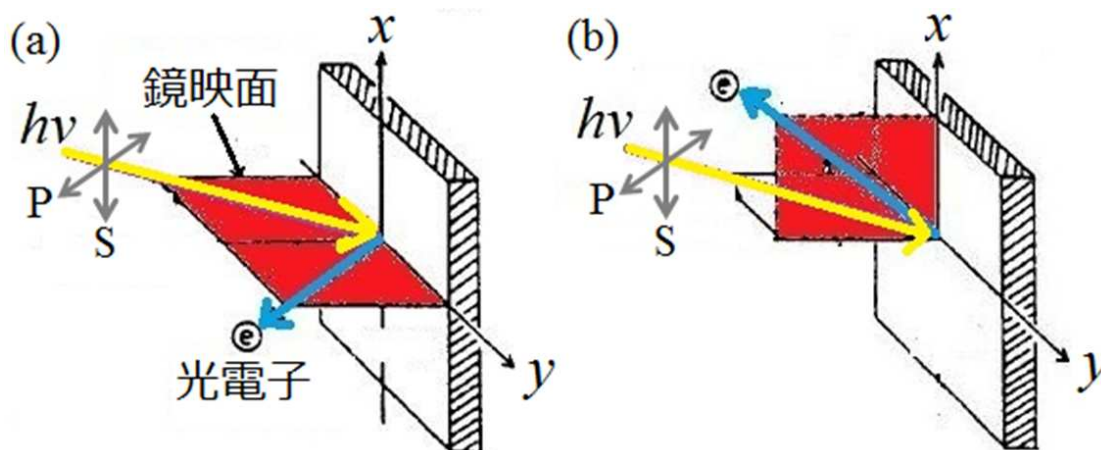


図 3.3:角度分解光電子分光における(a)偶対称配置および(b)奇対称配置。

次に, 図 3.3(b) のように電子の放出面と光の入射面が垂直な場合を考える。この配置は奇対称配置と呼ばれる。鏡映面として電子の放出面を考える。終状態の自由電子の波動関数は鏡映面について偶対称である。

- ・励起光が P 偏光(ベクトルポテンシャルが入射面に平行)の場合:ベクトルポテンシャルが鏡映面について特別な対称性をもたないため, 偶対称・奇対称どちらの軌道成分を持つ始状態からも光電子は励起される。しかし, 偶対称な軌道において式 3.1 の行列要素が 0 になるわけではないものの, 奇対称な軌道が強く観測されることが多い[41]。

・励起光が S 偏光(ベクトルポテンシャルが入射面に垂直)の場合:ベクトルポテンシャルが鏡映面に平行で偶対称であるから,式 3.1 の行列要素が 0 にならず光電子が励起されるのは, 始状態が鏡映面について偶対称な軌道成分を持つときのみである。

これらの直線偏光による軌道選択は対称線上でのみ厳密である。しかしながら, 厳密な軌道選択が行われない配置においても, 実際には有意な強度差が生じることが多い[41]。本研究の対象としている鉄系超伝導体においてフェルミエネルギー近傍のバンド分散に寄与する d 軌道については, 観測される(されやすい)軌道は表 3.1 のようになる。

偶対称配置			奇対称配置		
偏光	P	S	偏光	P	S
観測される軌道成分	yz, x^2-y^2, z^2	zx, xy	観測される軌道成分	yz, xy	zx, x^2-y^2, z^2

表 3.1: 対称配置・偏光・観測される軌道成分の関係。

3.2 実験条件

3.2.1 単結晶試料

本研究においては構造相転移温度 T_S と磁気相転移温度 T_C との関係が異なる 3 つの系: $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ について, その常伝導状態の電子構造を明らかにするため角度分解光電子分光測定を行った。本文中において試料の組成は, 系を混同する恐れがないと思われる場合, “ $x = 0.07$ 試料”のような表記を用いることがある。

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ は磁気相転移とほぼ同温において構造相転移を示す。P 置換に伴い, これらの転移温度は減少していき超伝導が発現する。本系における相図を図 3.4(a)に示した[114]。 $x = 0.00$ 単結晶試料は大串研也氏(東北大学)にご指導いただき作製した。 $x = 0.07, 0.24, 0.30, 0.45, 0.52, 0.61, 0.74, 0.87$ 単結晶試料は中島正道氏(大阪大学)らに提供していただいた。 $x = 0.35$ 単結晶試料は笠原成氏(京都大学)らに提供していただいた。本系においてはアニールによって転移温度が変化することが報告されている[114]。本研究においては $x = 0.24, 0.45, 0.61$ 試料はアニールしたものを, その他の組成については as grown のものをそれぞれ用いた。これらの実際の測定に用いた試料のドーピング量 x と各組成の T_S , T_N , 超伝導転移温度 T_C をまとめて図 3.4(b)に示してある。

$\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ は磁気相転移よりも高温において構造相転移を示す。Co 置換に伴い, これらの転移温度は減少していき超伝導が発現する。図 3.5 に本系における(a)相図および(b)実際の測定に用いた

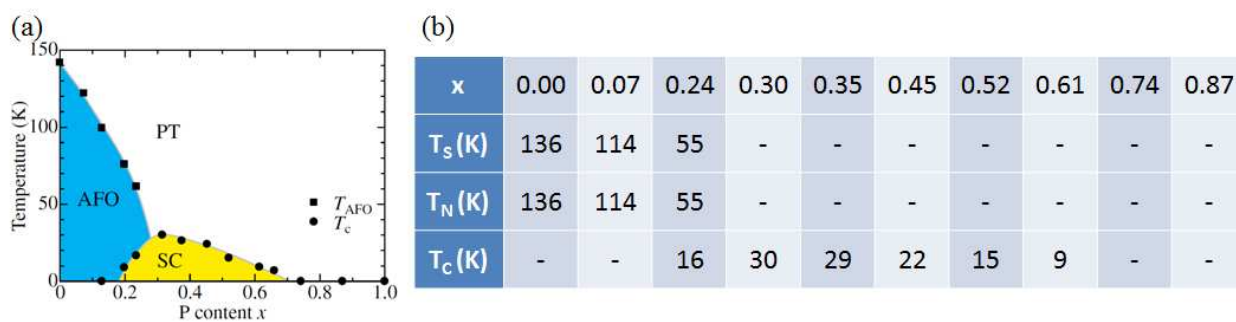


図 3.4.: (a) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 相図[68]。(b) 実験に用いた組成と転移温度。

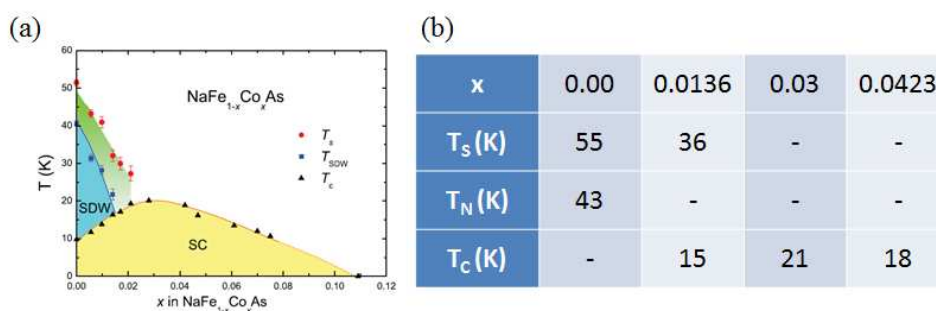


図 3.5.: (a) $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 相図[115]。(b) 実験に用いた組成と転移温度。

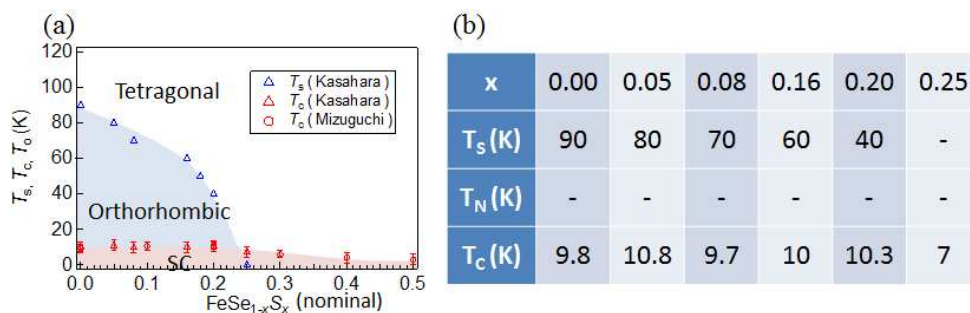


図 3.6.: (a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 相図[116-117]。(b) 実験に用いた組成と転移温度。

試料の各組成における T_S , T_N , T_C とそれらの転移温度から見積もった Co 置換量 x の値をまとめて示した[115]。単結晶試料は中島正道氏(大阪大学)らに提供していただいた。

$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ は磁気相転移を示さず構造相転移のみを示す。また、母物質においても 9 K において超伝導転移を示す。S 置換に伴い、構造相転移温度は減少する。図 3.6 に本系における(a)相図および(b)実

際の測定に用いた試料のドーピング仕込み値 x と各組成の T_S , T_N , T_C をまとめて示した[116-117]。 $x = 0.00$ 単結晶試料は A.E.Böhmer 氏 (KIT) に提供していただいた。 $x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.16, 0.20, 0.25$ 単結晶試料は笠原成氏 (京都大学) らに提供していただいた。本系においてはドーピング量の表記はすべて仕込み値を用いた。

3.2.2 試料準備:ドメインの混在とデツイン

鉄系超伝導体におけるスピン・軌道・格子の秩序はいずれも高温相における面内四回対称性を破る。これらの秩序形成に際して、試料内には 90 度向きの異なるドメインが混在する“双晶”と呼ばれる構造が生じる。ドメインのサイズは 1 ~ 10 μm 程度であり[36], 角度分解光電子分光に用いられる光源のスポットサイズ (100 μm ~ 1 mm) よりもはるかに小さいことから、双晶試料における角度分解光電子分光においては、2 つのドメインを同時に観測し、両者の寄与を重ね合わせたスペクトルを得ることになる[18-19]。

双晶の形成は、斜方晶軸に沿った一軸性の圧力を単結晶試料に印加することによって抑制することができる。圧縮性の圧力を用いた場合には圧力方向が斜方晶の短軸に揃った単一ドメインが得られる[37], 伸張性の圧力を用いた場合には圧力方向が斜方晶の長軸に揃った単一ドメインが得られることが知られている[79]。このようにして秩序相の単一ドメインを得る手法を“デツイン”と呼ぶ。デツインした試料における角度分解光電子分光においては、単一ドメインにおける電子構造を直接観測することができる[19]。

デツイン試料と双晶試料それぞれを用いた APRES 測定において観測されるバンド構造の、軌道異方性による変化を図 3.8 に示した。Ba(Fe,Co)₂As₂[19], NaFeAs[41-42] における先行研究では、軌道異方性の発現に伴うバンド構造の変化は BZ 端において最も顕著であり、 k_x 方向の yz 軌道バンドが低結合エネルギー側へ、 k_y 方向の xz 軌道バンドが高結合エネルギー側へそれぞれシフトすることが報告されている。デツイン試料における ARPES 測定では、これらの軌道のシフトを個別に観測することができる(図 3.8 左)。一方、双晶試料における ARPES 測定では、 k_x 方向と k_y 方向とを重ね合わせて観測するため、軌道異方性の形成は高温では縮退していた 1 本のバンドの、2 本のバンドへの“分裂”として観測される(図 3.8 右)。

本研究における ARPES 測定では、双晶試料とデツイン試料を目的に応じて使い分ける。

軌道異方性や擬ギャップの見られる領域の決定を目的とした温度・組成依存性の測定においては、双晶試料を用いた。これは、デツイン試料においては四回対称性を破る外場を印加したことによって本

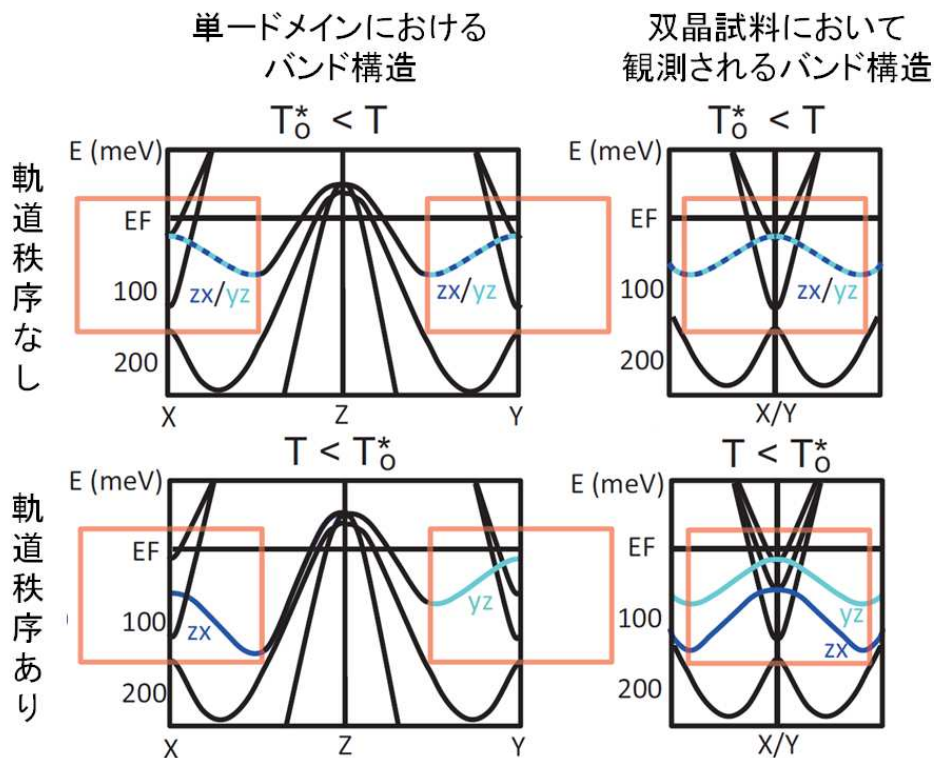


図 3.8: $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ における軌道異方性の発現に伴うバンド構造変化と双晶試料を用いた ARPES 測定において観測されるバンド構造。

来の相転移温度よりも高温から各自由度の四回対称性の破れが生じる可能性が指摘されていたためである[19,38]。この測定においては、2本のバンドのエネルギー差($E_{yz} - E_{xz}$)を軌道異方性の大きさとして見積もることができ、デツインを行うことなく軌道異方性の観測をすることのできる手法となっている。

このような双晶試料における ARPES は、観測される2本のバンドが軌道異方性とドメイン形成によるものであることを前提とする。しかしながら軌道異方性の観測が報告されている先行研究は磁気・構造相転移を示す母物質～アンダードープ組成に限られており、その他の組成において同様のバンドのアサインを行うことができるかは明らかではない。本研究においては、後述するように磁気・構造相転移を示さない組成においても双晶試料の APRES において低温でバンドの“分裂”が見られた。これを踏まえ、それらの組成においてもバンドの“分裂”が軌道異方性とそのドメインの形成によるものであることを示すため、磁気・構造相転移を示さない $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ および磁気相転移を示さず構造相転移のみを示す FeSe の2組成を代表的な組成として取り上げ、デツイン試料を用いた ARPES を行った。

以下には、具体的な試料準備の手順を示す。光電子分光は超高真空中で行うため、専用の銅プレート上に熱・電気伝導性を保つように試料を設置する必要がある。また、マニピュレーターの回転中心に試料が来るよう設置することで効率よく ARPES 測定を行うことができる。

双晶試料は銅製の円柱の平らな上面上に銀ペーストで試料を接着した。

デツイン試料の ARPES 測定は、図 3.9 に示したような 2 種類のデツイン装置を設計・作製し使用した。 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ のデツインには図 3.9(a) に示したようなデツイン装置を用いた。この装置は、ねじを回したとき試料を挟むパーツの間隔が狭まり試料が押される構造になっており、ねじに平行な向きが斜方晶の短軸方向となるようにデツインされる。試料を押すデツイン方法は BaFe_2As_2 における面内異方性に関するさまざまな実験で用いられてきており、本研究でも同様の方法を踏襲し、ARPES 装置用の銅プレート上に乗るようにデツイン装置を設計し銅材を加工して作製した。単結晶試料は斜方晶軸に沿って切り出

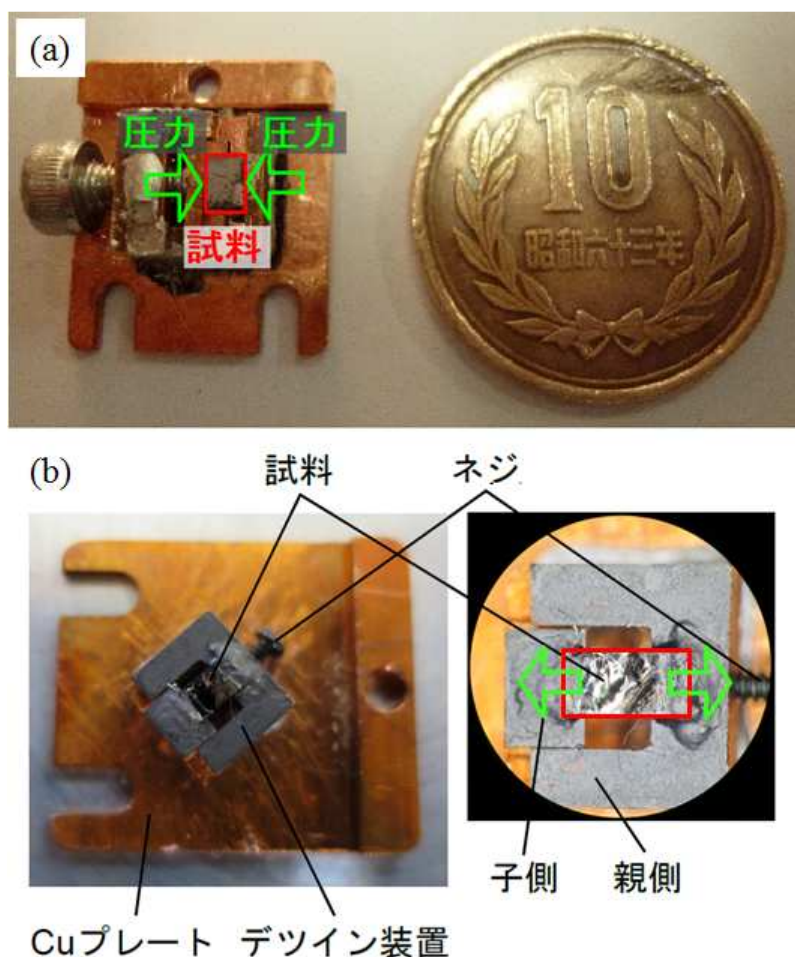


図 3.9: (a) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ 試料に用いたデツイン装置の写真。大きさ比較のため 10 円玉を並べて示してある。(b) FeSe 試料に用いたデツイン装置の写真。右図は試料付近の拡大図。

し、端面をデツイン装置で挟む際に銀ペーストで接着して伝導性を確保した。

FeSe 単結晶試料は柔らかく上述のデツイン装置を用いると圧力をかけた際に試料が折れ曲がってしまい、デツイン ARPES を行うことができなかった。そこで FeSe のデツインには図 3.9(b)に示したようなデツイン装置を用いた。この装置は、ねじを回したとき試料を乗せたパーツの間隔が広がり試料が引かれる構造になっており、ねじに平行な向きが斜方晶の長軸方向となるようにデツインされる。

本装置も同様に無酸素銅を加工して作製した。単結晶試料は斜方晶軸に沿って切り出し、銀ペーストを用いて伝導性を確保しつつ試料の端面をデツイン装置の部品に接着した。

BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 試料および NaFe_{1-x}Co_xAs 試料は、真空用接着剤によって試料表面に接着したセラミック棒を倒すことで劈開した。FeSe_{1-x}S_x 試料は、試料表面に接着したスコッチテープをはがすことで劈開した。これらの劈開は 200K 前後の温度と、 1×10^{-10} Torr 以下の超高真空中で行った。

3.2.3 光電子分光装置

角度分解光電子分光では、測定される電子の運動量は、

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m(h\nu - E_{\text{B}} - W)}{\hbar^2}} \sin\theta(\cos\phi, \sin\phi), \quad k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m((h\nu - E_{\text{B}} - W)\cos^2\theta + V_0)}{\hbar^2}}$$

のように表され、測定可能な波数は、用いる装置の励起光エネルギーおよびアナライザーへ取り込み可能な電子の放出角度によって異なる。また、エネルギー分解能、使用可能な偏光、マニピュレーターの自由度(面内回転の可否)なども測定の目的に合わせて考慮して装置を使い分ける必要がある。

次章以降に記す実験においては、ヘリウム放電管および 6eV レーザー[118]を光源に用いた石坂研究室の光電子分光装置、7eV レーザーを光源に用いた辛研究室のレーザー光電子分光装置[119]、放射光を光源に用いた高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (PF) BL-28 の光電子分光装置の 3 つの装置を主に利用した。これらの装置の性能概要を表 3.2 に示した。

まず、各系における軌道異方性の観測に用いた装置について述べる。デツイン試料を用いた ARPES においては、 k_x 方向と k_y 方向とを測定する必要がある。6 軸マニピュレーターを有し真空槽内で面内回転が可能な石坂研究室の装置では、同一の劈開面で両者を測定し比較することができる。

BaFe₂(As_{0.7}P_{0.3})₂ および FeSe におけるデツイン ARPES は石坂研究室の装置で行った。BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 双晶試料における軌道異方性の観測も同装置で行い、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 系における ARPES 測定では、ヘリウム放電管 $h\nu=40.814\text{eV}$ (HeII α)を光源とした。測定において注目したブリルアンゾーン(BZ)端のバンド分散を測定するとき $h\nu=40.814\text{eV}$ (HeII α)は $k_z = \pi$ の対称点近傍に対応することが分かっている。

装置	石坂研究室		辛研究室	PFBL-28
光源	ヘリウム放電管	レーザー	レーザー	放射光
励起エネルギー	21.218eV 40.814eV	6eV	7eV	30 ~ 90eV
スポット径	2mm	100 μm	200 μm	500 μm (長軸)
エネルギー分解能	10meV	6meV	5meV	20meV
試料の面内回転	可		不可	不可

表 3.2: 本研究で用いた装置の性能概要。

る[120]。FeSe デツイン試料においては, BZ 端を含む大域的な電子構造観測にはヘリウム放電管 $h\nu=21.218\text{eV}$ (HeI α)を, BZ 中心の詳細な電子構造観測には偏光可変・高分解能な 6eV レーザーを光源とした。FeSe_{1-x}S_x 双晶試料は PFBL-28 の放射光光源を用い $h\nu=60\text{eV}$ で ARPES 測定を行った。FeSe_{1-x}S_x 試料は近年単結晶合成が可能になった試料であり, 試料中にドメインが含まれることもあったため BZ 端を観測することのできる波長領域でありスポット径の小さい放射光を用いた。NaFe_{1-x}Co_xAs 双晶試料は大気中で劣化するため, X 線回折を用いた方位決めを行うことができない。このため, APRES 測定には面内回転が可能な石坂研究室の装置を用いた。光源は近い波長における先行研究[42,121]のなされているヘリウム放電管 $h\nu=21.218\text{eV}$ (HeI α)とした。

次に BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における擬ギャップ観測に用いた装置について述べる。鉄系超伝導体は, フェルミエネルギー近傍に複数のバンドを持つため, 擬ギャップの解析を行ううえでは, 直線偏光を用いて観測するバンドを選択することが好ましい。広い波数領域における擬ギャップ観測では, BL-28 の放射光を光源とした偏光・波長可変な光電子分光装置を用いた。本装置において用いることができる励起エネルギーと測定される k_z の対応は先行研究において調べられている[60]。BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における擬ギャップの形成温度とエネルギースケールを詳細に測定には, 偏光可変 7eV レーザーを光源に用いた高エネルギー分解能・高強度の ARPES 測定が可能な辛研究室の光電子分光装置を用いた。また, 先行研究において 7eV の励起エネルギーはブリルアンゾーン中心を測定するとき $k_z = \pi$ の対称点近傍に対応することが分かっている[62]。

第 4 章

BaFe₂(As,P)₂ における常伝導状態の電子構造

本章では、磁気相転移とほぼ同温において構造相転移を示す系である BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ において軌道秩序および擬ギャップを角度分解光電子分光によって観測した実験について記す。この系においては、斜方晶・反強磁性相および超伝導相よりも高温において異常な常伝導状態についてさまざまな報告がなされており、その電子構造に興味を持たれる。本研究では、本系において軌道異方性、擬ギャップの観測される領域が斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように広がっており、本系における超伝導が四回対称性の破れと擬ギャップとが発達した状態で発現していることを明らかにした。

4.1 BaFe₂(As,P)₂ における軌道異方性

4.1.1 BaFe₂(As_{0.93}P_{0.07})₂ における軌道異方性

本項では、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における磁気・構造相転移を示すアンダードープ試料における軌道異方性観測の実験について述べる。測定試料はアンダードープ組成 $x=0.07$ ($T_{N,S}=114\text{K}$) の単結晶とし、軌道異方性の生じる温度を正確に決定するため、双晶試料を用いた。光電子分光装置は、石坂研究室の装置を用い、入射光のエネルギーは $h\nu=40.8\text{eV}$ (HeII α) を用いた。この励起エネルギーは、本章において軌道異方性を観測した BZ 端の近傍において $k_z = \pi$ に対応することが分かっている[120]。試料は $1\times 10^{-10}\text{Torr}$ 以下の超高真空中で 200 K において劈開し、測定温度は 30 ~ 180 K とした。エネルギー分解能は 10meV に設定した。

本節に示す BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ の軌道異方性観測においては、軌道異方性の形成によるバンド構造の変化が明確に見られるバンドに注目する。図 3.1(a)に BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における BZ と第一原理計算によるフェルミ面を示した。第一原理計算によると、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ は擬二次元的な筒状のフェルミ面を複数持ち、BZ 中心にはホール面、BZ 端には電子面が存在する。 $x=0.61$ 試料において ARPES によって測定したフェルミ面を図 4.1(b)に、対称線上の角度分解光電子スペクトルのイメージプロットを図 4.1(c)に、バンド構造に対応するピークを強調するためエネルギー方向に二階微分を取ったスペクトルを図 4.1(d)にそれぞれ示した。ピークプロットおよび二階微分から見積もったバンド構造の模式図を図 4.1(c)に重ねて示した。バンド計算に対応して、BZ 中心には α , β バンドが作るホール面、BZ 端には γ バンドが作る電子面が観測されていることが分かる。BZ 端には電子バンド γ との底付近に頂点を持つホールバンド δ も観測されている。 δ バンドは k_x 方向には yz 軌道、 k_y 方向には xz 軌道の成分を持ち、軌道異方性の発現によるバンド構造の変化が最も顕著であることが BaFe₂As₂ における先行研究[19]より報告されており、本研究ではこの BZ 端の δ バンドに注目して、軌道異方性の温度・組成依存性の測定を行う。

なお、バンド計算によると X/Y 点においては、 γ , δ バンドの他に xy 軌道が構成する電子・ホールバンドの対が存在し、電子面を形成する。図 4.1(c)では実験配置に依存する行列要素の影響により電子バンドおよび xy 軌道バンドの強度が非常に弱く観測されていると考えられる。これは本研究において BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における軌道異方性に注目する上で、 δ バンドのみを強く観測できる良い測定条件となっている。そのため、本節における以降の実験でも同様の光源、実験配置を用いる。

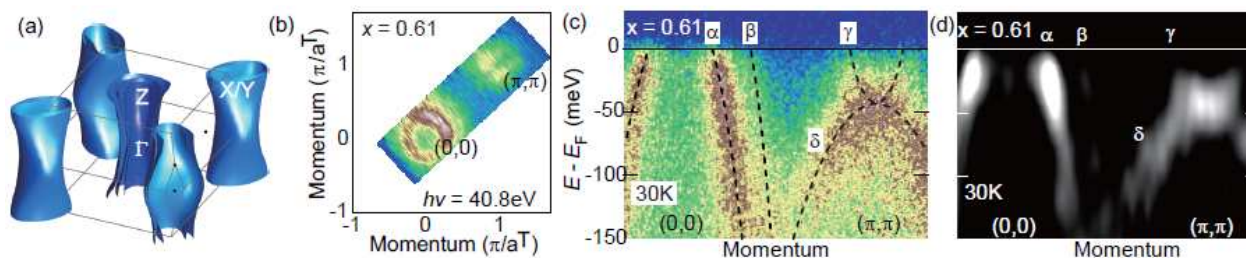


図 4.1:(a) BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における BZ と第一原理計算のフェルミ面。(b) $h\nu=40.8\text{ eV}$ (HeII α)を励起光に用いた角度分解光電子分光による $x=0.61$ 試料の(b)フェルミ面と(c)角度分解光電子スペクトルのイメージプロット。バンド分散の模式図を点線で示した。(d)エネルギー方向への二階微分スペクトル。

図 4.2(b)に 30 K における角度分解光電子分光スペクトルをイメージプロットで示した。 $E_B=60\text{ meV}$ 程度に頂点を持つホールバンドと、フェルミエネルギー近傍へ達するホールバンドの強度が見られている。これらのスペクトルのピーク位置を明瞭にするためエネルギー方向に二階微分をとったスペクトルを

図 4.2(c)に示した。この 2 階微分のイメージにおいては、より明確に 2 本のホールバンドが見られる。図 4.2(d)には各波数における EDC を示した。各 EDC においては 2 つのピーク構造が見られ、X/Y 点に波数が近づくほど、2 ピークの結合エネルギーはともに減少する。各波数における EDC を直線のバックグラウンドと 2 つのローレンツ関数によってフィッティングし、そのピーク位置を決定した。2 つのローレンツ関数によるフィッティングを青線で、フィッティングにより得られたピーク位置を黒点で、それぞれ示している。このようにして得られた EDC のピーク位置を図 4.2(a)に重ねて示した。これらの結果から、 $x=0.07$ 試料の 30K においては、X/Y 点付近に 2 本のホールバンドを観測することができた。

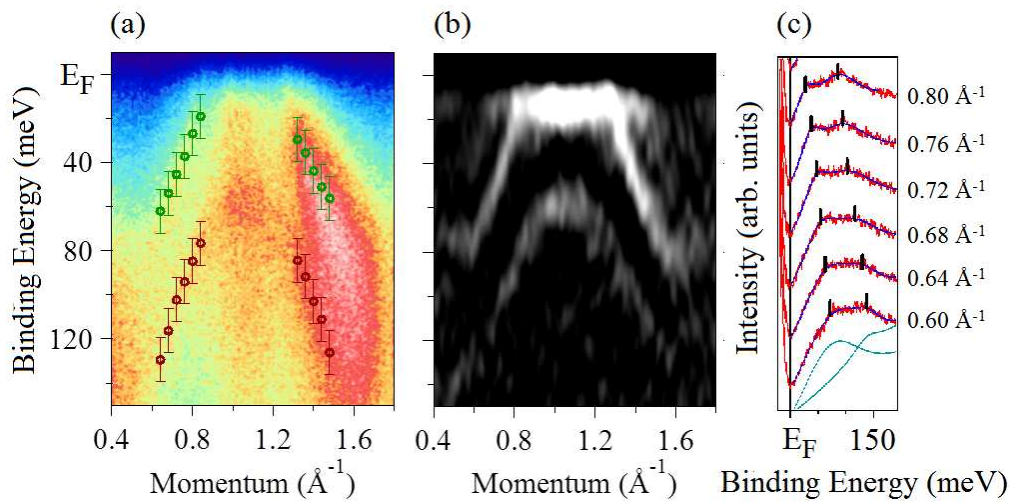
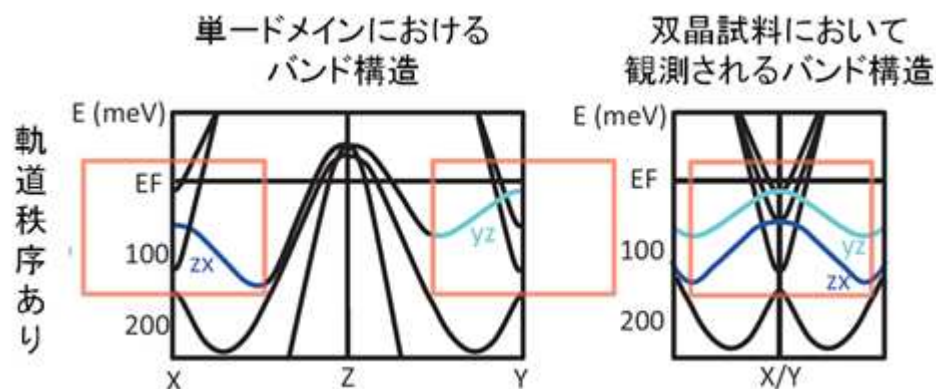


図 4.2: (a) BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における BZ とフェルミ面の模式図。本測定における測定波数を赤線で示した。(b) 30K において測定した $x=0.07$ 試料の角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロット。EDC のフィッティングから得られたピーク値を重ねて示した。(c) 同スペクトルのエネルギー方向への二階微分。(d) $0.6 \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ における EDC (赤線) と 2 つのローレンツ関数によるフィッティング (青線)。黒点はピーク位置を示す。

BaFe₂As₂ におけるデツイン試料を用いた ARPES の先行研究では、低温において k_x 方向の yz 軌道バンドが低結合エネルギー側へ、 k_y 方向の xz 軌道バンドが高結合エネルギー側へそれぞれシフトする軌道異方性が報告されている。図 4.2 に見られた 2 本のホールバンドの結合エネルギーは、先行研究における xz/yz 軌道のホールバンドのそれぞれによく対応している。したがって、アンダードープ組成である $x=0.07$ 試料の 30K において観測された 2 本のホールバンドは、軌道異方性の発現によりエネルギーに不均衡を生じた xz/yz 軌道のホールバンドが、双晶試料を測定したことでドメインを重ね合わせて観測

されたものであるとアサインすることができる(再掲:図 3.8)。

このように ARPES 測定から P ドープ BaFe₂As₂系においても軌道異方性が生じていることが示された。2本のホールバンドのエネルギー差は xz/yz 軌道間のエネルギー差を与え, ARPES によって観測することのできる軌道異方性の大きさとして定義することができる。その値は $x=0.07$ 試料の 30 K において約 55 meV であった。



(再掲) 図 3.8: BaFe₂(As,P)₂ における軌道異方性の発現に伴うバンド構造変化と双晶試料を用いた ARPES 測定において観測されるバンド構造。

次に, 軌道異方性の生じる温度を決定するため, 同試料における軌道異方性の温度依存性を測定した。測定に用いた装置や光源, 配置などは上の実験と同様である。測定温度は, 80 K ~ 180 K の温度範囲を 10 K 刻みに設定した。真空槽内において 200 K で試料を劈開し, 冷却して 30 K において図 4.2 のスペクトルを再現する劈開表面であることを確認したのち, 温度を上げながら測定を行った。

80 K, 120 K, 180 K において測定された角度分解光電子分光スペクトルの二階微分イメージプロットを図 4.3(a-c)に示した。図(d-f)には, 各温度における二階微分スペクトルから見積もられた xz/yz 軌道のバンドの模式図を示している。図 4.3(a)に示した 80 K ($< T_{N,S}=114$ K)における二階微分スペクトルは, 30 K におけるもの(図 4.2(b))と同様の 2本のホールバンド, すなわち軌道異方性とそのドメインの重ね合わせが観測されている。この 2本のホールバンドは, 図 4.3(b)に示したように磁気・構造相転移温度(= 114 K)を超える 120 K においても観測されている。すなわち, 本系においては磁気・構造相転移より高温においても軌道異方性が生じていることが分かった。180 K ($\gg T_{N,S}$)においては, 図 4.3(c)に示したように低温において見られた 2本のホールバンドを分離して見出すことはできず, 本実験における精度の範囲で xz/yz 軌道は縮退しているといえる。

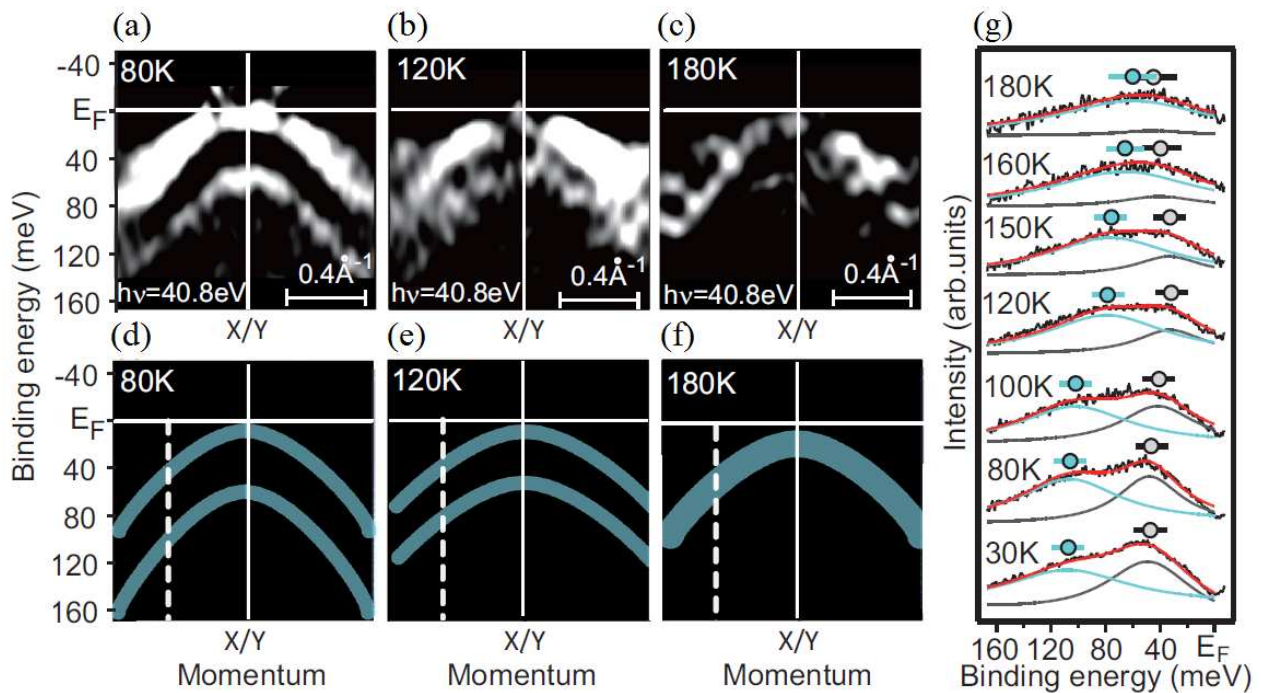


図 4.3:(a)80K ($< T_{N,S}$),(b)120K ($> T_{N,S}$),(c)180K ($\gg T_{N,S}$)における $x=0.07$ 試料の X/Y 点近傍における二階微分スペクトルのイメージプロット。(d)80K,(e)120K,(f)180K における二階微分スペクトルから見積もられた xz/yz 軌道のバンドの模式図。(g) X/Y 点から約 0.4 \AA^{-1} の波数(図(d-f)中の破線)における EDC の温度依存性とフィッティング曲線。灰色と水色の丸はフィッティングによるピーク位置, 曲線はフィッティング曲線を構成する各ローレンツ関数。

図 4.3(g)には, X/Y 点から約 0.4 \AA^{-1} の波数(図 4.2(d-f)中の破線)における EDC の温度依存性を示した。各 EDC は分解能を半値幅とするガウス関数を畳み込んだフェルミ・ディラック関数で割ることで, フェルミ・ディラック分布による温度変化の影響を除き, また, 直線を仮定したバックグラウンドを引いて除いたものを示している。図 4.3(g)に示した EDC においても反強磁性温度 114K を超える 120K および 150K K で, 2 つのピーク構造が見られ同温において軌道秩序が存在していることが分かる。より高温の 160K , 180K における EDC においては, 低温において見られていた肩構造が消失している。

軌道異方性が生じる温度を決定するため, 各温度における EDC をそれぞれ, 2 つのローレンツ関数によりフィッティングしピーク位置を求めた。ここで, 軌道異方性の生じる温度以上においてピーク構造は 1 つとなるはずであるが, その境界となる温度を明確に定義することは困難であったため, すべての EDC に 2 ピーク構造を仮定した解析を行った。図 4.3(g)には代表的な温度の EDC のフィッティング曲線とそ

れを構成する 2 つのローレンツ関数およびピーク位置を示している。軌道異方性が消失しているか xz/yz 軌道間のエネルギー差が十分に小さいと二階微分イメージから見積もられる 180K においては、得られた 2 ピークも十分に縮退しており、この解析から妥当な結果が得られることを示している。このように得られたピーク位置の温度依存性を図 4.4 に示した。測定は試料の劈開を複数回繰り返して行ったため、各劈開表面におけるピーク位置を異なる記号で示している。図 4.4 には低温における 2 つのピーク位置が高温において縮退していく様子が見られている。 xz/yz 軌道に対応する 2 ピークが縮退する軌道異方性の生じる温度 T_0 は約 160K と見積もられる。

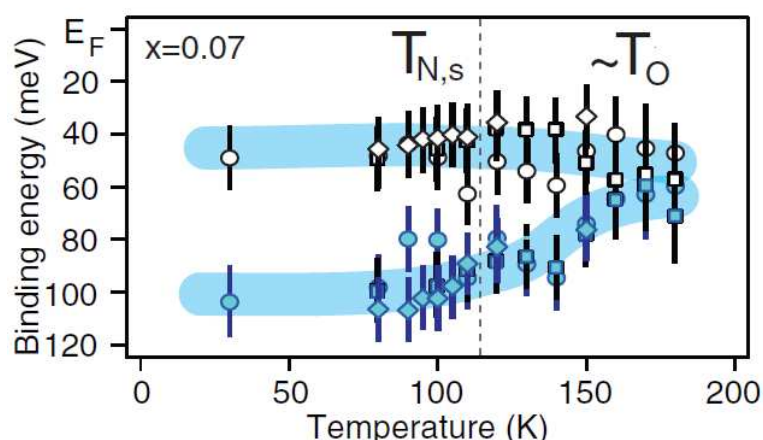


図 4.4: X/Y 点から約 0.4 \AA^{-1} の波数 (図(d-f)中の破線) における EDC のピーク位置の温度依存性。測定は試料の劈開を複数回繰り返して行ったため、各劈開表面におけるピーク位置を異なる記号で示した。

本項に示した $x=0.07$ ($T_{N,s}=114\text{K}$) の双晶試料における ARPES 測定から、本系における軌道異方性は、磁気・構造相転移温度 114K とは異なり、より高温の 160K から生じていることが示された。次項では、磁気・構造相転移を示さない最適ドープ組成の $x=0.30$ 試料における軌道異方性観測の実験について述べる。

4.1.2 BaFe₂(As_{0.7}P_{0.3})₂における軌道異方性

本項では、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における磁気・構造相転移を示さない最適ドーピング試料における軌道異方性観測の実験について述べる。測定試料は最適ドーピング組成 $x=0.30$ ($T_c=30\text{K}$) の単結晶とした。試料は双晶試料・デツイン試料の両方を準備し測定した。光電子分光装置は、石坂研究室の装置を用い、入射光のエネルギーは $h\nu=40.8\text{eV}$ (HeII α)を用いた。試料は 1×10^{-10} Torr 以下の超高真空中で 200 K において劈開した。エネルギー分解能は 10meV に設定した。

$x=0.30$ 双晶試料において測定した角度分解光電子分光スペクトルを図 4.5(a)に示した。 $E_B=40$ meV 程度に頂点を持つホールバンドと、フェルミエネルギー近傍へ達するホールバンドの強度が見られている。各波数における EDC を直線のバックグラウンドと 2 つのローレンツ関数によってフィッティングして決定したピーク位置を図 4.2(a)に重ねて示した。ピーク位置を見やすくするためにエネルギー方向に二階微分を取ったスペクトルを図 4.5(b)にイメージプロットで示した。二階微分においては、より明瞭に 2 本のホールバンドが存在する様子を見ることができる。以上のように $x=0.30$ 試料の 10K における測定では、前節の $x=0.07$ 試料と同様に X/Y 点付近に 2 本のホールバンドを観測することができた。

この 2 本のホールバンドは軌道異方性の発現により異なるエネルギーを持つようになった xz/yz 軌道を重ねて観測しているものと考えられる。しかしながら、デツイン試料を用いた ARPES によって軌道秩序の観測がなされているのは磁気・構造相転移を示す母物質～アンダードーピング組成に限られ、磁気・構造

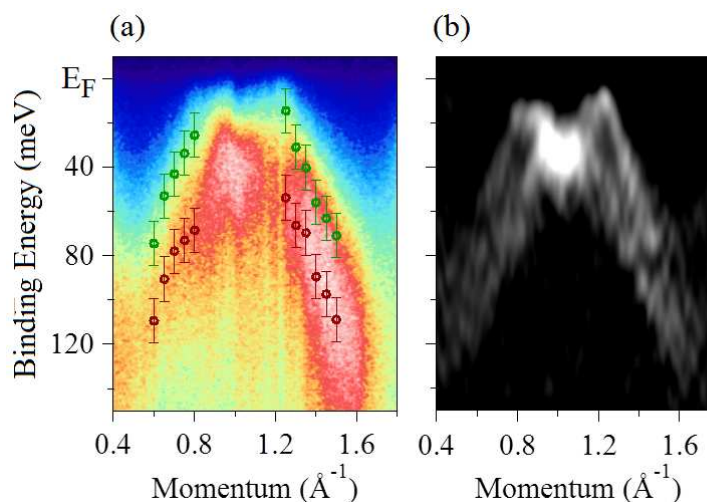


図 4.5:(a)10K において測定した $x=0.30$ 双晶試料の角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロット。EDC のフィッティングから得られたピーク値を重ねて示した。(b)同スペクトルのエネルギー方向への二階微分。

相転移を示さない本組成においても、双晶試料で観測された2本のホールバンドが軌道異方性とそのドメインを反映したものであるかは明らかではない。 $x=0.30$ においても低温において xz/yz 軌道間にエネルギー差が生じることを示すため、デツイン試料を用いた ARPES を行った。

図 4.6(a-b) にデツイン試料を用いた ARPES における測定配置を示した。各配置における測定波数は図 4.6(c) に示した赤線 (k_x 方向), 青線 (k_y 方向) に対応する。本測定では、真空中でデツイン装置を 90 度回転させることで、同じ劈開面で k_x 方向, k_y 方向をそれぞれ測定する。このように測定することで、両波数方向における測定を同じ光源やアナライザーに対する配置で行うことができ、入射光や電子の放出の方向に依存する行列要素の影響を受けずに両波数方向におけるスペクトル間の差を比較することができる。

$x=0.30$ デツイン試料における ARPES は 12K, 30K, 150K の3温度について行った。得られた角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロットを EDC および MDC のフィッティングから得られたピーク値を重ねて図 4.6(d-g) に示した。各々の測定条件は図 4.6(d) 12K, k_y 方向, (e) 12K, k_x 方向, (f) 150K, k_y 方向, (g) 150K, k_x 方向である。150K における APRES スペクトルにおいては、図 4.6(f,g) に示したように有意な差は観測されていない。したがって $x=0.30$ 試料では、150K においては軌道秩序が生じていないことが分かる。また、本測定においてはデツインのため試料に一軸性の圧力をかけており、結晶の変形によるバンド構造の変化 (xz/yz 軌道のエネルギー差) が生じることが危惧されるが、150K における光電子スペクトルにおいて k_x 方向, k_y 方向のバンドのエネルギー差が見られないことは圧力による結晶変形およびバンド構造の変化が無視できる程度のものであることを意味している。一方、図 4.6(d,e) に示した 12K における APRES スペクトルにおいては、明瞭な差が見られる。図 4.6(d) に示した k_y 方向における測定では、 xz 軌道のホールバンドはフェルミエネルギーより下に頂点を持っているが、 k_x 方向における yz 軌道の測定においては、図 4.6(e) のようにホールバンドがフェルミエネルギーを上回っている。

各温度での k_x 方向, k_y 方向における光電子スペクトルの差をより見やすくするため、両波数方向において測定された ARPES スペクトルの差分を取り、図 4.7(a) 12K, (b) 30K, (c) 150K についてそれぞれ示した。図 4.6(d,e) に示した 150K においては、元のスペクトルにおいて k_x 方向, k_y 方向におけるスペクトルに差が見られなかったのと同様に、差分スペクトルにも有意な強度の分散は見られていない。一方で、10K における差分スペクトルにおいては、2本のホールバンド様の強度の分散が見られ、 xz/yz 軌道のホールバンドにエネルギー差が生じている様子がより明確に見られた。したがって、双晶試料において観測されたいた2バンド間のエネルギー差は、アンダードープ組成において見られたものと同様に、 xz/yz 軌道間にエネルギー差の生じる軌道異方性とそのドメインの重ね合わせによるものであることが示された。

この軌道異方性は 30 K における差分スペクトルにおいても同様に見られている。 $x=0.30$ 試料における超伝導転移温度 T_c は 30 K であり, 30 K および 12 K における ARPES において観測される軌道異方性に変化がないことから, 本系における軌道異方性が超伝導と競合せず共存することが示唆される。これは, Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ において報告されている構造相転移・磁気秩序の超伝導との競合[86-87]とは異なる振る舞いとなっている。

本項では, $x=0.30$ の双晶試料およびデツイン試料を用いた ARPES によって, 磁気・構造相転移を示さない最適ドーブ組成においてもその低温で軌道異方性が生じていることを示した。次項では, 本組成を含む BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における軌道異方性の温度・組成依存性を示し, 軌道異方性が見られる領域の相図全体での振る舞いを示す。

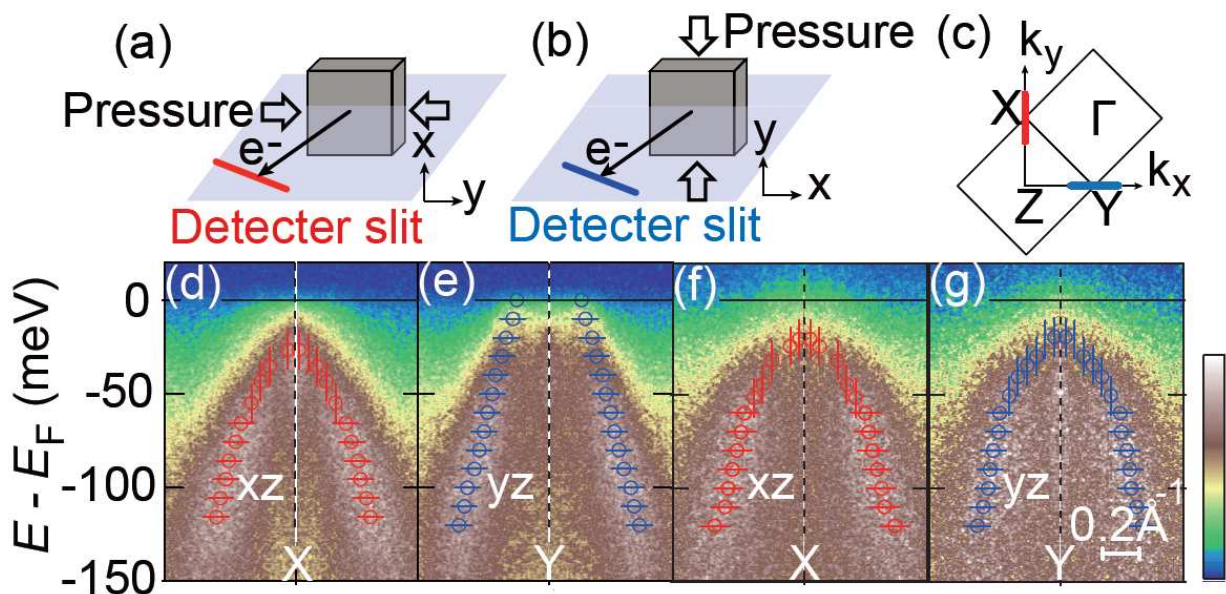


図 4.6: (a-b) $x=0.30$ デツイン試料の角度分解光電子分光測定における試料配置。真空中でデツイン装置ごと試料を回転することで, 光源・アナライザーの実験配置や劈開面は同じまま X/Y 点を測定している。(c) デツイン ARPES により測定した波数。赤線, 青線は, 図 (a), (b) の測定配置において測定される波数をそれぞれ示す。(d) 12 K, k_y 方向, (e) 12 K, k_x 方向, (f) 150 K, k_y 方向, (g) 150 K, k_x 方向 において測定した $x=0.30$ デツイン試料の角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロット。EDC および MDC のフィッティングから得られたピーク値を重ねて示した。

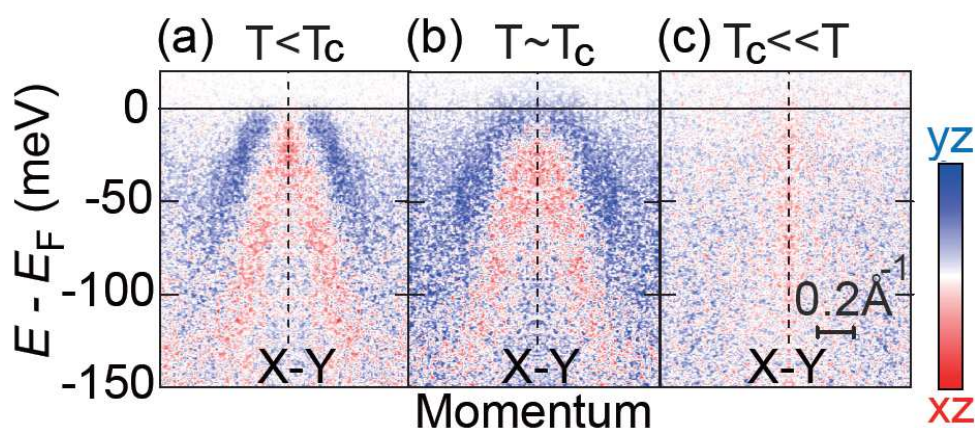


図 4.7: $x=0.30$ デツイン試料の角度分解光電子分光によって(a)10K,(b)30K,(c)150K において測定された k_x 方向 (yz 軌道) と k_y 方向 (xz 軌道) における ARPES スペクトルの差分のイメージプロット。

4.1.3 BaFe₂(As,P)₂ における軌道異方性が見られる領域

本項では、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における軌道異方性の温度・組成依存性を系統的に測定した実験について述べる。測定試料は $x=0.00$ ($T_{N,S}=134\text{K}$), $x=0.07$ ($T_{N,S}=114\text{K}$), 0.24 ($T_{N,S}=55\text{K}$, $T_C=16\text{K}$), 0.30 ($T_C=30\text{K}$), 0.45 ($T_C=22\text{K}$), 0.52 ($T_C=15\text{K}$), 0.61 ($T_C=9\text{K}$), $0.74, 0.87$ の単結晶とした。試料は正確な軌道異方性の生じる温度を決定するため双晶試料を用いた。光電子分光装置は、石坂研究室の装置を用い、入射光のエネルギーは $h\nu=40.8\text{eV}$ (HeII α)を用いた。試料は 1×10^{-10} Torr 以下の超高真空中で 200K において劈開した。エネルギー分解能は 10meV に設定した。

双晶試料を用いて測定した X/Y 点における角度分解光電子分光スペクトルの組成依存性を、ピーク位置を強調するため二階微分を取って図 4.8(a-g)にイメージプロットで示した。組成および測定温度はそれぞれ(a) $x=0.00, 30\text{K}$, (b) $x=0.07, 30\text{K}$, (c) $x=0.24, 10\text{K}$, (d) $x=0.30, 10\text{K}$, (e) $x=0.45, 10\text{K}$, (f) $x=0.61, 10\text{K}$, (g) $x=0.74, 20\text{K}$ である。また、これらのスペクトルからアサインされたホールバンドの模式図を図 4.8(h-n)に示した。本研究で着目したホールバンドに加え、図 4.8(a-b)においては反強磁性により折り返されたバンドが、図 4.8(c-g)においては電子バンドがそれぞれ観測されているが、それらの模式図は省略した。模式図に示した 2 本のホールバンドは、P ドープ量の増加に伴い、エネルギー差が小さくなっていき、 $x=0.74$ においては 1 本のホールバンドとして観測されている。このエネルギー差の減少は P ドープ量に対してほぼ線形であり、磁気・構造相転移を示さない $x=0.30$ における確かに軌道異方

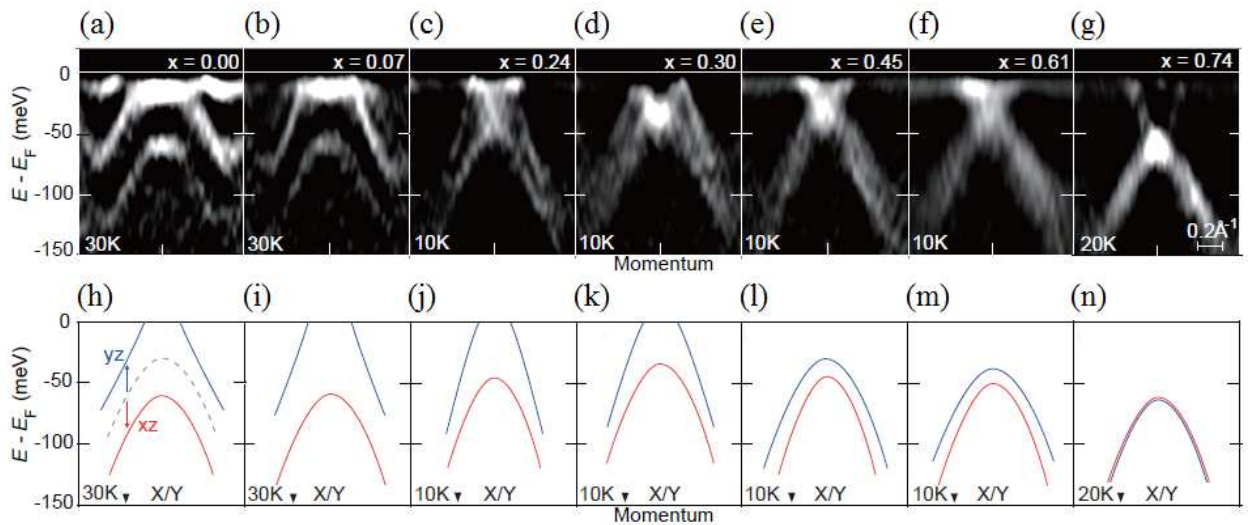


図 4.8: (a) $x=0.00$, (b) $x=0.07$, (c) $x=0.24$, (d) $x=0.30$, (e) $x=0.45$, (f) $x=0.61$, (g) $x=0.74$ 双晶試料において測定した X/Y 点における最低温度での角度分解光電子分光スペクトルの二階微分イメージプロット。各組成における測定温度は図中に示した。 (h) $x=0.00$, (i) $x=0.07$, (j) $x=0.24$, (k) $x=0.30$, (l) $x=0.45$, (m) $x=0.61$, (n) $x=0.74$ において観測されたバンド構造の模式図。青線は yz 軌道, 赤線は xz 軌道のバンドにそれぞれ対応する。図(h)中の点線は高温において縮退した xz/yz 軌道バンドの模式図。

性が生じているという前節における結果から, 今回観測された 2 本のホールバンドはそれぞれ xz/yz 軌道に対応するものと解釈できる。したがって本系における軌道異方性は, P ドープ量の増加に伴い, xz/yz 軌道間のエネルギー差が小さくなっていき, $x=0.74$ において縮退することが分かる。

次に, 各組成において軌道異方性の生じる温度を決定するため, 温度依存性の測定を行った結果を図 4.8 に示した。各組成について, 代表的な 3 温度における二階微分イメージプロットと特定の波数(イメージプロット中に点線で示した)における二階微分 EDC を示してある。光電子強度におけるピークは, 二階微分においてはディップとして見られる。各々の二階微分 EDC に見られたディップのうちバンド分散に対応するものを○印によって示した。図 4.8(q-x) に示した $x=0.74, 0.87$ 試料においては最低温においても 1 つのディップのみが観測されており, 測定温度では軌道異方性が生じていないことが分かる。一方で, 図 4.8(a-p) に示した $x=0.24, 0.30, 0.45, 0.61$ の組成においては, 低温において観測されていた xz/yz 軌道の対応する 2 ディップのエネルギー差が, 温度の上昇に伴い小さくなっていき, ある温度を境に縮退する様子が見られる。 $x=0.24$ においても $x=0.07$ と同様に軌道異方性は磁気・構造相転移温度

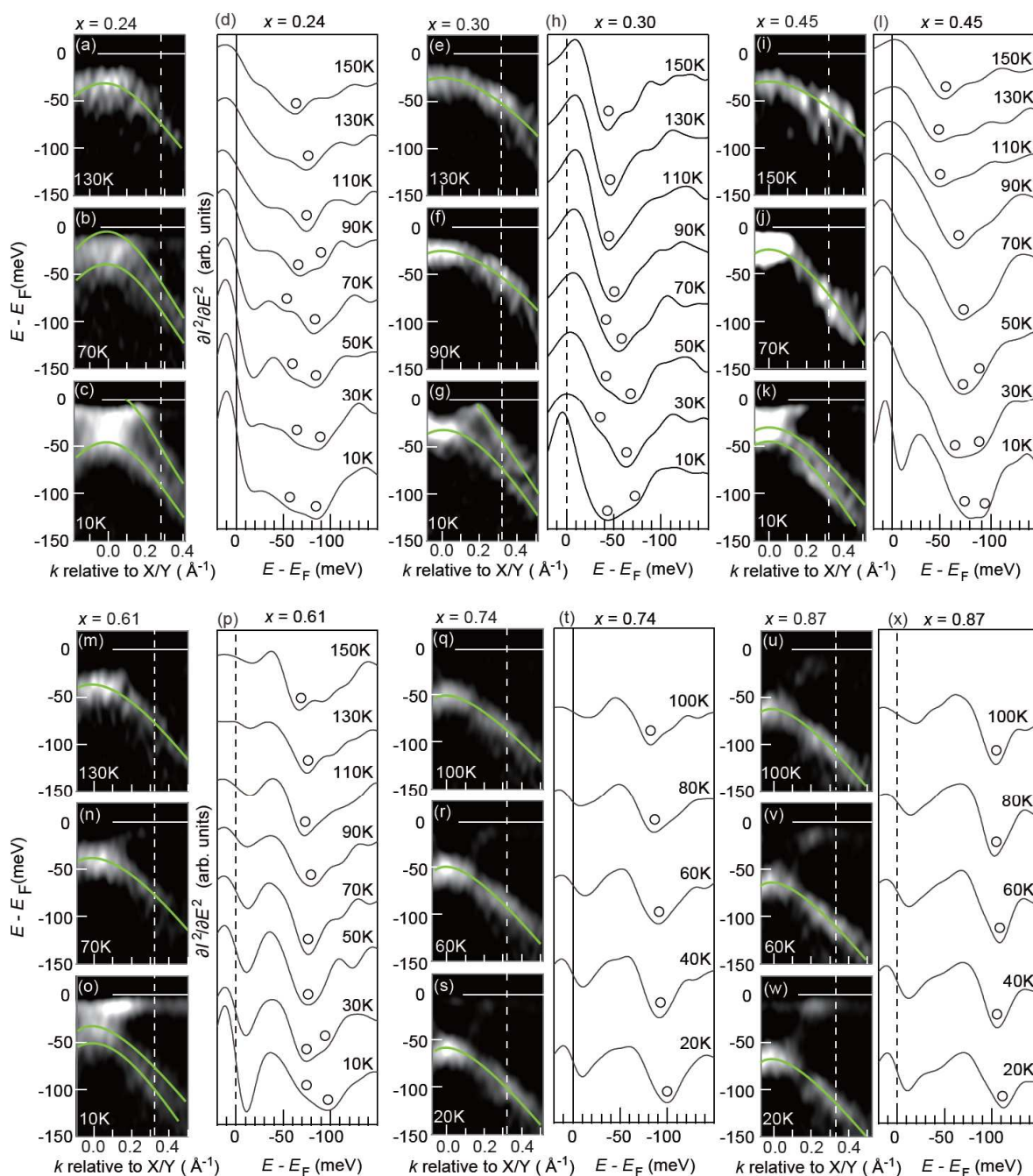


図 4.8: (a) $x=0.24, 130\text{K}$, (b) $x=0.24, 70\text{K}$, (c) $x=0.24, 10\text{K}$ において測定したX/Y 点における角度分解光電子分光スペクトルの二階微分イメージプロット。バンド分散の模式図を重ねて示した。(d) ある波数(点線)における二階微分 EDC の温度依存性。元の光電子分光スペクトルのピーク位置に対応するディップを○で示した。(e-h) $x=0.30$, (i-l) $x=0.45$, (m-p) $x=0.61$, (q-t) $x=0.74$, (u-x) $x=0.87$ に関する同様のデータを示した。測定温度および EDC を示した波数においては、各図に示した。

55K よりも高温から生じていることが分かる。また、磁気・構造相転移を示さない組成についても $x=0.30$ のみならずより高ドーピング組成でも軌道異方性が生じている。

このようにして、二階微分 EDC から見積もった各組成・温度における xz/yz 軌道のエネルギー差を図 4.9(a)に示した。 $x=0.07, 0.24$ の2組成において磁気・構造相転移温度 $T_{N,S}$ よりも高温から生じた軌道異方性の大きさ(xz/yz 軌道のエネルギー差)は、 $T_{N,S}$ において顕著な変化を示さない様子が図 4.9(a)においては見られる。また、 $x=0.24, 0.30, 0.45$ における最低温は超伝導転移温度 T_C を下回っているが、 T_C 以下においても軌道異方性の抑制は見られない。

軌道異方性の生じる温度の P ドープ依存性を明瞭にするため、図 4.9(b)には各組成・温度において軌道異方性が見られたか否かを示す形で軌道異方性が見られる領域を相図上に示した。軌道異方性は磁気・構造相転移よりも高温から生じ、P ドープ量の増加に伴い軌道異方性の生じる温度は単調かつほぼ線形に減少していく。磁気・構造相転移が消失した組成においても軌道異方性は生じ、超伝導相が消失する $x=0.7$ 付近の組成において軌道異方性も消失する。このように本系における軌道異方性は、斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように相図上において広がっていることが明らかになった。

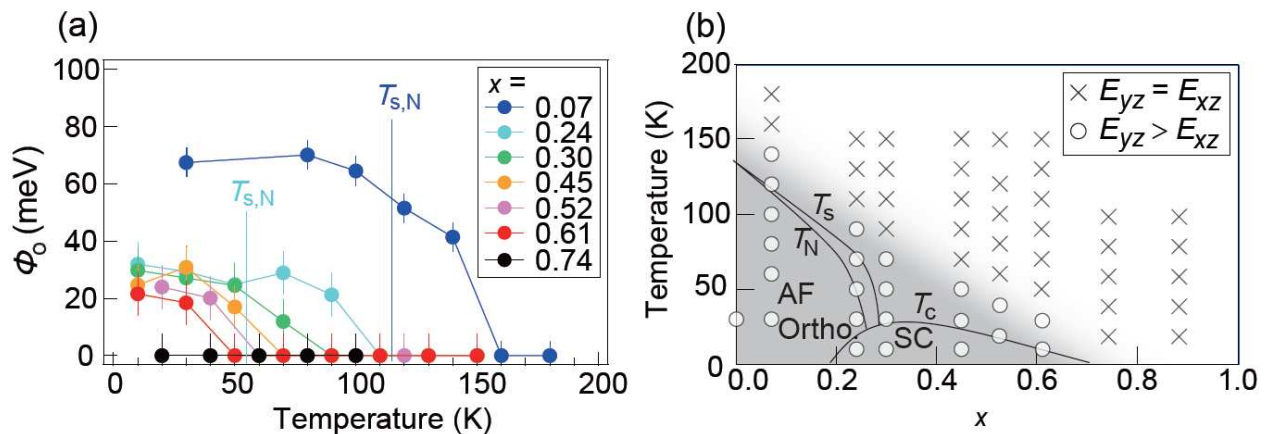


図 4.9:(a) BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂の各組成における xz/yz 軌道のエネルギー差の温度依存性。(b) BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における軌道秩序の見られる領域。○は軌道異方性の観測された組成・温度、×は軌道異方性の観測されなかった組成・温度を示している。

以上のように、本研究では角度分解光電子分光を用いて BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂の各組成における軌道異方性の生じる温度を決定した。軌道異方性の生じる温度は磁気・構造相転移温度とは異なっており、斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように広がっていることが明らかになった。ここで、先にも述べたよ

うに角度分解光電子分光による軌道異方性観測においては、光電子分光における光励起過程が 10^{-16} 秒程度の極めて早い時間スケールの現象であるため、静的な長距離秩序ではなく時間的・空間的に発達した揺らぎを観測している可能性を含んでいることには注意が必要である。

観測された軌道異方性が静的かつ長距離的な軌道秩序である場合、軌道秩序相は磁気秩序相および斜方晶相と大きく異なる組成依存性を示していると言える。弾性定数[95-96]と $1/T_1T$ [122] とのスケールリングからは両自由度が強く結合したスピンネマティック機構が指摘されてきた[88]。また、近年の BaFe₂(As,P)₂ に対する磁気トルクおよび XRD 測定の結果によると[91]、磁性と格子の自由度における二回対称性は T_N や T_S よりも高温である T_0 近傍から生ずることが報告されている(図 2.12)。本物質の NMR 測定からは、反強磁性スピン揺らぎの発達を示唆する $1/T_1T$ の増大が T_0 近傍から生ずる様子が報告されている[123]。これらを踏まえると、磁性や格子における二回対称性は揺らぎの形で T_N や T_S 以上の高温領域から存在している可能性があると考えられる。静的な軌道秩序形成が引き金となって、このようなスピンと格子における二回対称性を有する揺らぎが生じた可能性が考えられる。理論的にも、軌道秩序形成に伴う電子構造における二回対称性の発現により、 $(\pi,0)$ 方向のみに大きなスピン揺らぎが発達することが予想されており、これは本描像と矛盾しない[27]。

一方で、観測された軌道異方性が軌道秩序の揺らぎである場合、軌道、スピンおよび格子における二回対称性を伴う揺らぎが三つ巴の形で高温領域から発達しているという描像が得られる。このように実験データの解釈により得られる描像は異なるものの、軌道自由度が最も高温から二回対称性を示すといえる。

また、本研究において観測した軌道異方性は、超伝導相が消失する $x = 0.7$ 付近の組成において消失する。これに関しても 2 種類の解釈が可能である。 $0.2 \leq x \leq 0.7$ の超伝導組成において、静的な軌道秩序が生じている場合、二回対称的な電子状態下において超伝導が発現していると言える。上述のように、二回対称的な電子状態では面内異方的にスピン揺らぎが発達することが予想され、このような揺らぎが超伝導対形成に有利に働く可能性が考えられる[27]。一方で、軌道秩序の揺らぎが存在する組成領域に置いて超伝導が発現すると解釈する場合、軌道、スピン及び格子の 3 者の揺らぎの存在が超伝導機構に有利に作用すると考えられる。

BaFe₂(As,P)₂ においては、すべての組成において BZ 中心のホール面と BZ 端の電子面とがよいネスティング条件にあることが dHvA から報告されている[124-125]。従って、キャリアドーブに伴うネスティング条件の悪化が超伝導状態を抑制するというシナリオ[126]からは、本系のオーバードープ組成における超伝導相の消失は説明できない。本系における軌道異方性が見られた領域と超伝導相との裾の一致から、

静的な秩序・動的な揺らぎの区別に関わらず軌道自由度において面内の回転対称性を破る効果が超伝導ドーム形状を決定する要素の一つになっている可能性を指摘することができる。

4.2 BaFe₂(As,P)₂ における擬ギャップ

4.2.1 BaFe₂(As_{0.7}P_{0.3})₂ における擬ギャップ

本項では、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における最適ドープ試料である $x=0.30$ 試料における擬ギャップ観測の実験について述べる。試料は最適ドープ組成 $x=0.30$ ($T_C=30\text{K}$) の単結晶を用いた。光電子分光装置は、放射光を光源とする高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL28A の装置を用い、入射光のエネルギーは BZ 中心の測定には $h\nu=35\text{eV}$, BZ 端の測定には $h\nu=40\text{eV}$ を用いた。これらの励起エネルギーはそれぞれの対称点の近傍において $k_z = \pi$ に対応することが分かっている[60]。入射光の偏光は円偏光, 水平偏光の 2 種類を用い, 複数のバンドを可能な限り分離して測定した。測定温度は 30K, 60K, 90K, 120K, 150K とし, エネルギー分解能は 20meV とした。

図 4.10(a)に角度分解光電子分光によって測定されたフェルミ面を示した。測定は 30 K において行い, BZ 中心の測定には $h\nu=35\text{eV}$ の P 偏光, BZ 端の測定には $h\nu=40\text{eV}$ の円偏光をそれぞれ励起光として用いた。BZ 中心, BZ 端のまわりにそれぞれフェルミ面が観測されている。図 4.10(b)には同組成におけるフェルミ面の第一原理計算を示した。計算においても両対称点のまわりにフェルミ面が見られており, BZ 中心に 3 枚のホール面 (α, β, γ), BZ 端に 2 枚の電子面 (δ, ϵ) が存在する。

図 4.10(a)中の Cut1 ~3 に沿ったバンド分散を図 4.10(c-f) に示した。図 4.10(e)(f) には Cut3 における偏光依存性を示している。これらの光電子スペクトルにおいては, BZ 中心にはホールバンド, BZ 端には電子バンドが確かに観測されており, フェルミ波数の近い α, β バンドを除く各バンドを明瞭に区別して観測することができる。

これらのバンド分散について, フェルミエネルギー近傍の MDC をフィッティングすることでフェルミ波数を決定し(図 4.10(c-f)中の ∇), 各バンドのフェルミ波数における EDC の温度依存性を図 4.11 に示した。

通常金属に見られるフェルミ・ディラック分布の温度変化では, 光電子スペクトルの強度はフェルミエネルギーにおいて一致する。しかしながら, 図 4.11 に示した EDC においては, いずれのバンドにおいても 150 K および 120 K のスペクトル強度はフェルミエネルギーにおいて一致するものの, 90 K 以下ではフェルミエネルギーにおいて強度の低下が観測された。これは, BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ においては 120 K ~ 90 K の温度領域において擬ギャップが形成されていることを示唆している。

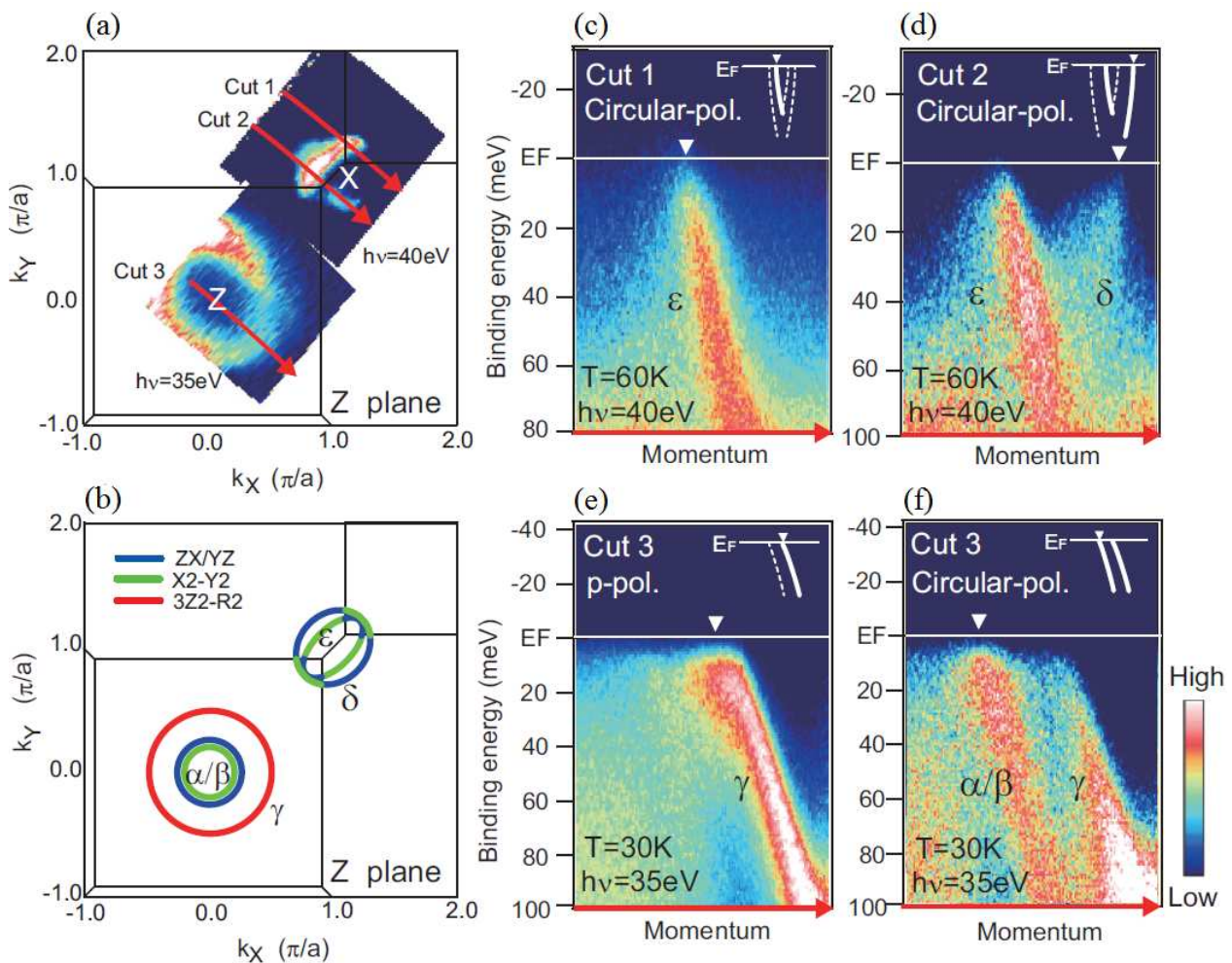


図 4.10: (a) ARPES によって得られた BaFe₂(As_{0.7}P_{0.3})₂ のフェルミ面。BZ 中心は 35 eV 横偏光, BZ 端は 40 eV 円偏光をそれぞれ用いて測定した。これらの波長は各対称点近傍において $k_z = \pi$ に対応する[40]。 (b) 第一原理計算から得られた $k_z = \pi$ におけるフェルミ面と各フェルミ面の軌道成分。 (c) Cut 1, (d) Cut 2 の波数において $h\nu=40$ eV, 円偏光の励起光によって観測された角度分解光電子分光光電子スペクトルのイメージプロット。 (e) P 偏光, (f) 円偏光, $h\nu=35$ eV の励起光によって Cut 3 の波数において観測された角度分解光電子分光光電子スペクトルのイメージプロット。

フェルミエネルギー近傍における温度に依存したスペクトル強度の低下をより詳細に見るためには、各温度における光電子スペクトルからフェルミ・ディラック分布の影響を取り除く必要がある。そのためには、分解能を半値幅とするガウス関数を畳み込んだフェルミ・ディラック分布で光電子スペクトルを割る方法と、フェルミ波数における EDC をフェルミエネルギーで折り返して足し合わせる対称化の方法の 2 種類

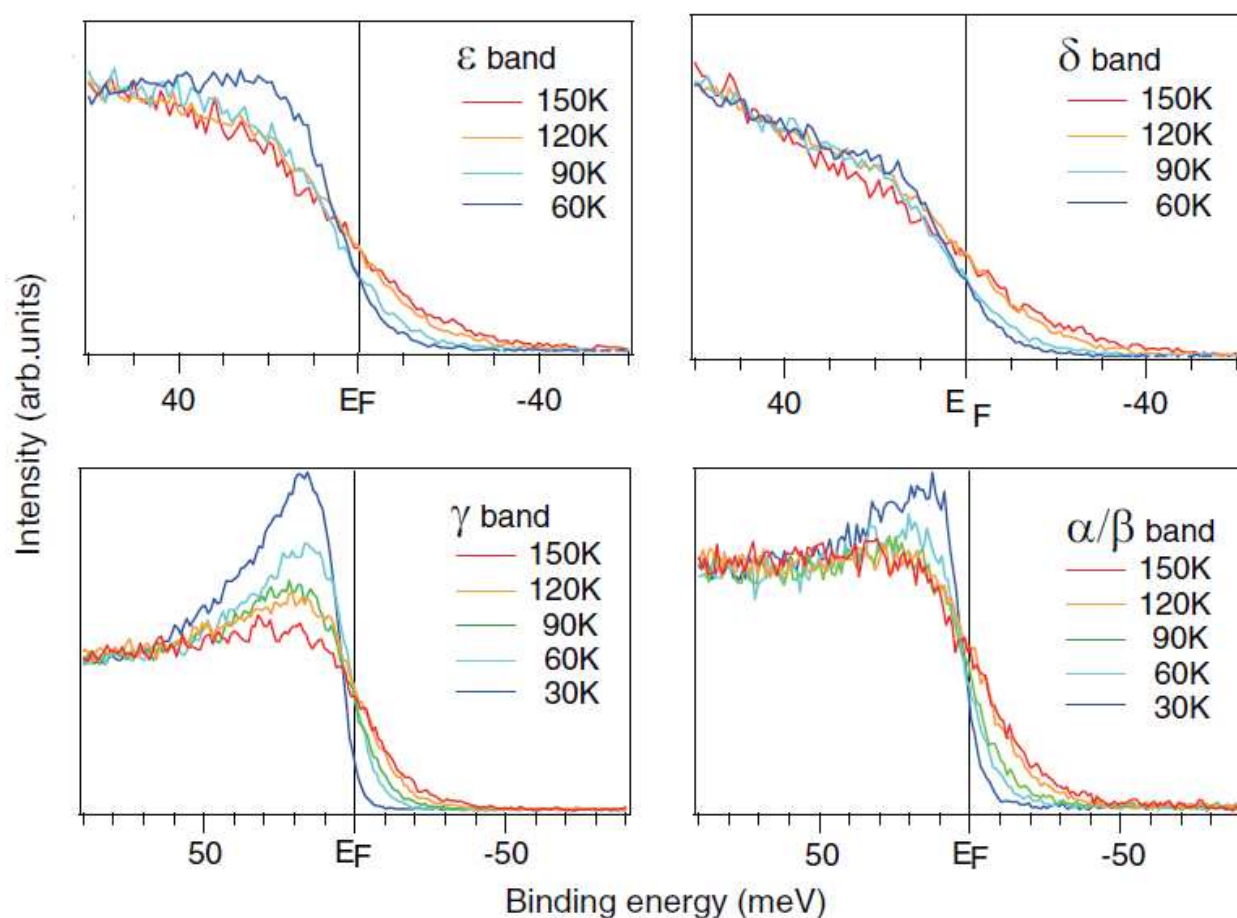


図 4.11: 各バンドのフェルミ波数における EDC の温度依存性。

が通常用いられる。本節における解析では、後者の対称化の方法を用いる。この解析は超伝導状態における超伝導ギャップのように、フェルミエネルギーについて対称なギャップ構造を持つ場合にのみ有効である。本系における擬ギャップがフェルミエネルギーについて対称なギャップ構造を持ち、対称化の方法が妥当であることは、次節におけるレーザー APRES による擬ギャップ観測において示す。さらにフェルミ・ディラック分布の影響を除いた各温度における対称化 EDC を、温度に依存した構造をより見やすくするために、最高温 150 K における対称化された EDC をスムージングしたスペクトルで割ることによりノーマライズする。

この解析によって得られた各バンド・温度におけるノーマライズされた対称化 EDC を図 4.12 に示した。図 4.11 に示した対称化前の EDC においても 90 K 以下において見られていたフェルミエネルギー近傍におけるスペクトル強度の低下が明瞭に見られる。いずれのバンドにおいても、この強度の低下は図

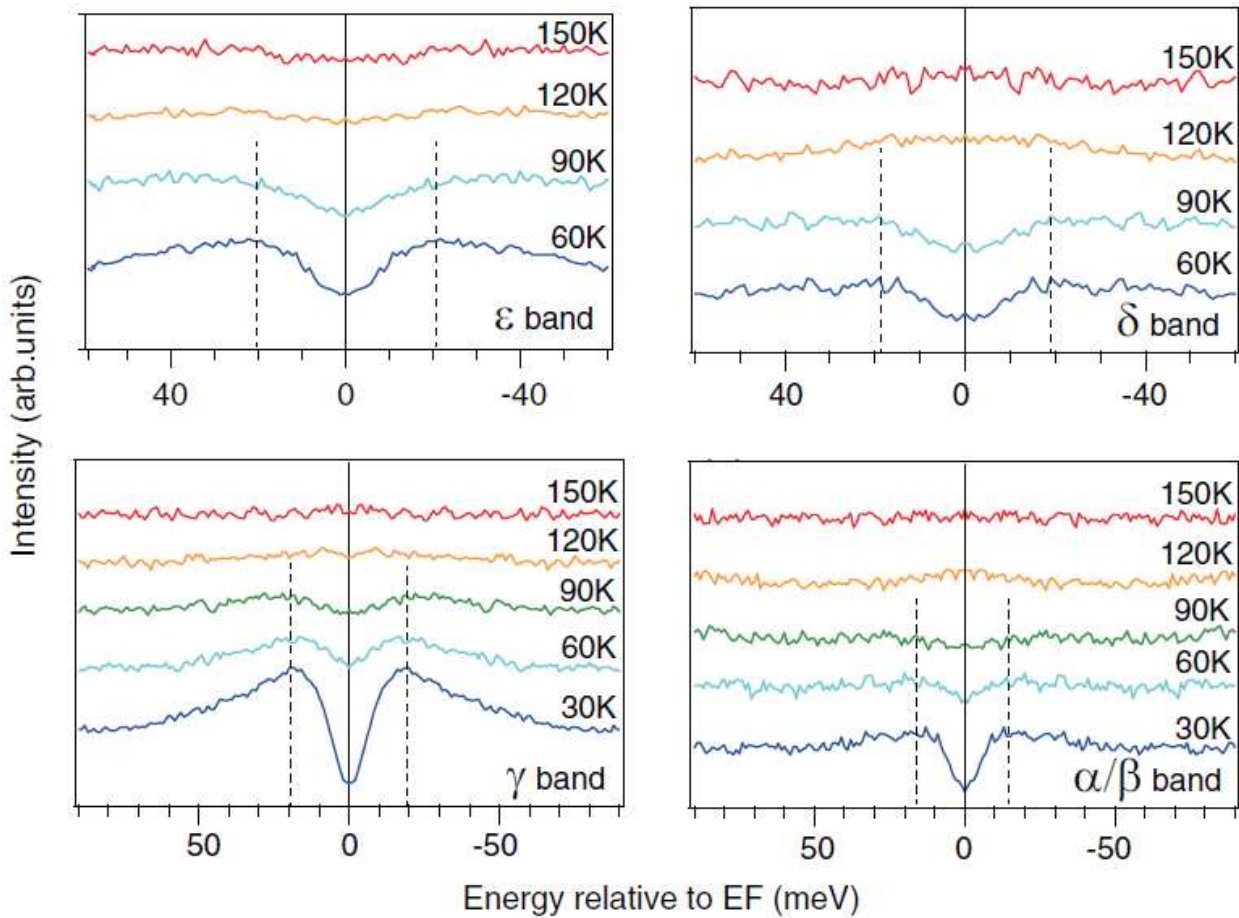


図 4.12: 各バンドのフェルミ波数におけるノーマライズされた対称化 EDC の温度依存性。

点線はスペクトル強度の低下が見られるエネルギースケールを表す。

4.12 中に点線で示したフェルミエネルギーから 20meV 程度のエネルギー範囲において見られる。

以上のように、BaFe₂(As_{0.7}P_{0.3})₂ においては、温度には依存しないエネルギースケールの定義される擬ギャップがフェルミエネルギー近傍でいずれのホールバンド・電子バンドにも生じており、フェルミエネルギー近傍において状態密度の低下が起きていることが明らかになった。光学伝導度の測定[107]からも低エネルギー領域における散乱の減少が報告されており、今回 ARPES によって観測された擬ギャップを支持するものといえる。

本系におけるフェルミ面は、ARPES による先行研究においても指摘されているように、P ドープ量の増加に伴って、BZ 中心におけるホール面の 1 つが大きな k_z 依存性を示すようになり、 $k_z = \pi$ においてネスティングの悪い最外ホール面を形成する。本節においては、この最外ホール面においても擬ギャップが生じていることを示した。これは、Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ における電子面とネスティングのよい側のホール面においてのみ擬ギャップが見られるという報告[105]とは異なる結果となっており、両系における擬ギャップは

異なる起源を持つ可能性が示唆される。

4.2.2 BaFe₂(As,P)₂ における擬ギャップの見られる領域

本項では、 $x=0.30$ 試料において見られた擬ギャップの BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 相図上における振る舞い、すなわち擬ギャップのエネルギーや形成温度の組成依存性を調べた実験について述べる。試料は、 $x=0.00$ ($T_{N,S}=136\text{K}$), $x=0.07$ ($T_{N,S}=114\text{K}$), $x=0.24$ ($T_{N,S}=55\text{K}$, $T_C=16\text{K}$), $x=0.30$ ($T_C=30\text{K}$), $x=0.45$ ($T_C=22\text{K}$), $x=0.61$ ($T_C=9\text{K}$) の 6 組成の単結晶を用いた。光電子分光装置は、複数あるホール面を直線偏光によって分離することができ、高エネルギー分解能による測定が可能な 7 eV レーザーを光源とする辛研究室の装置を用いた。この励起エネルギーは、鉄系超伝導体においてブリルアンゾーン中心のホール面を測定するとき、 $k_z = \pi$ 近傍に対応する[62]。測定波数方向は前節と同様に Z-M 方向とした(図 4.13(a))。光電子強度を稼ぐためにエネルギー分解能を 5 meV と設定した。試料は 1×10^{-10} Torr 以下の超高真空中で 200K において劈開し、冷却後 10K から温度を 10K 刻みで温度を上昇させながら測定を行った。各組成における測定温度の上限は対称化した EDC の温度変化が見られなくなるまでとした。

多バンド系における電子状態の温度依存性を詳細に観測するためには、注目するバンド以外からの寄与を排除しなければならない。そこで角度分解光電子分光に用いられる選択則を活用し、図 4.10(b) に示したように異なる軌道成分からなる複数のバンドに対して直線偏光を用いて分離観測する。図 4.13(b) に P 偏光、図 4.13(c) に S 偏光によって $x=0.45$ 試料で観測されたバンド分散を示した。光電子スペクトルには偏光依存が明瞭に見られ、3 本のホールバンドが直線偏光の向きに応じて分離されている様子が見られる。P 偏光においては内側のホールバンド (α , β), S 偏光においては外側のホールバンド (γ) がそれぞれ観測されている。内側 2 本のホールバンドはほぼ縮退しており区別が難しいが、S 偏光を用いることにより外側のホールバンドのみ強調して観測することができる。図 4.13(d) にフェルミエネルギーにおける MDC を示した。ローレンツ関数を用いたフィッティング解析により MDC におけるピーク位置を求め、各ホールバンドのフェルミ波数を決定した(図 4.13(a) 中の ▼ および (b-c) 中の ▽)。この MDC においても、S 偏光による外側バンドのピークは明瞭に見られる。従って、本測定では S 偏光を用いて、外側のホールバンドのフェルミ波数(図 4.13(c)中の点線)における EDC の温度変化および組成変化を観測した。

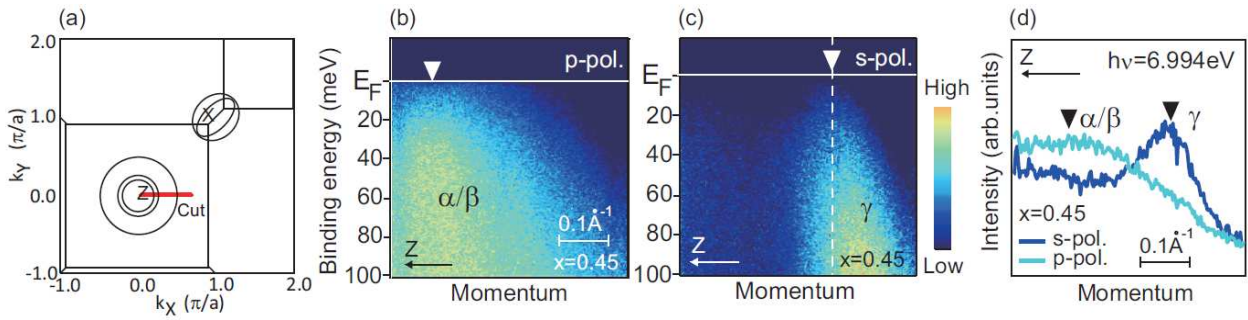


図 4.13: (a) BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における $k_z = \pi$ の BZ およびフェルミ面の模式図。本節における実験において測定した波数を赤線で示した。(b)P 偏光(c)S 偏光を用いた BaFe₂(As_{0.55}P_{0.45})₂ における 7eV レーザーARPES で得られた角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロット。

$x=0.07$, $x=0.30$, $x=0.61$ 試料において,S 偏光によって分離して観測した最外ホール面に対応するフェルミ波数の EDC のうち代表的な温度のものを図 4.14 に示した。フェルミ波数は前節と同様に, フェルミエネルギー近傍の MDC のフィッティングから決定した。

図 4.14(c) に示した $x=0.61$ 試料の EDC は, 各温度のスペクトル強度がフェルミエネルギーにおいて一致している。これは本組成において観測されている温度依存性が, 単純金属と同様にフェルミ・ディラック分布の寄与のみであり, 本組成では擬ギャップが存在しないことが示唆される。また, これは本測定において, 各測定温度における化学ポテンシャルのずれなどの測定誤差が無視できるほど小さいことの裏付けともなっているとも言える。

図 4.14(a-b) に示した $x=0.07$, $x=0.30$ 試料における EDC においては, フェルミエネルギーにおけるスペクトル強度が低温において低下し, フェルミ・ディラック分布以外の温度依存性を持つ様子が見られている。図 4.14(a) に示した $x=0.07$ 試料の EDC のフェルミエネルギーにおける強度は 170K と 200K においてはほぼ一致しているものの, 150K より低温においては温度の低下に伴いフェルミエネルギーにおける強度の減少が観測されている。図 4.14(b) に示した $x=0.30$ 試料の EDC のフェルミエネルギーにおける強度は, 110K より低温において減少していく様子が観測されている。このようにこれらの組成においては擬ギャップが生じていることが示唆される。

これらの EDC からフェルミ・ディラック分布以外の温度依存性を明確に分離するため, 前節と同様にフェルミエネルギーについて EDC を対称化し, 最高温のスペクトルをスムージングしたもので割る解析を行った。このようにして得られた各組成・温度におけるノーマライズされた対称化 EDC を図 4.14(d-f) に示した。

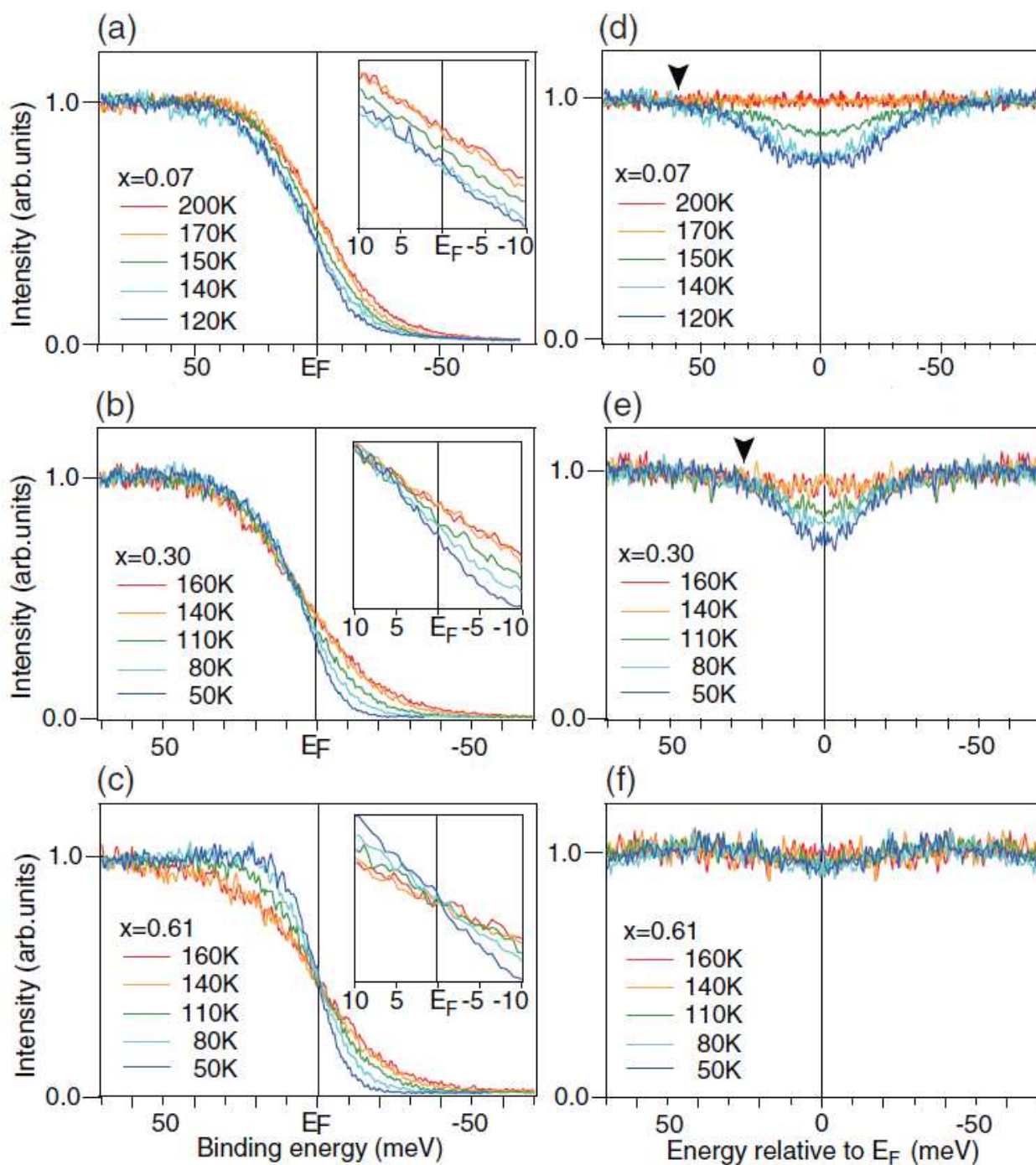


図 4.14: (a) $x=0.07$, (b) $x=0.30$, (c) $x=0.61$ 試料における最外ホール面に対応するフェルミ波数の EDC の温度依存性。挿入図には、フェルミエネルギー近傍を拡大して示した。(d) $x=0.07$, (e) $x=0.30$, (f) $x=0.61$ 試料の最外ホール面に対応するフェルミ波数におけるノーマライズされた対称化 EDC の温度依存性。スペクトル強度の低下が見られ始めるエネルギーを黒矢印で示した。

図 4.14(d) に示した $x=0.07$ 試料におけるノーマライズされた対称化 EDC は、170K と 200K においてはよく一致しているものの、150K より低温においては温度の低下に伴い、図中に黒矢印(▼)で示したエネルギー約 60 meV 程度からスペクトル強度が減少する様子が見られる。このような温度領域は $x=0.07$ 試料における磁気構造相転移温度($T_{N,S}=114\text{K}$) より高温であるため、相転移に伴う反強磁性ギャップの形成とは区別することができる。従って前節において示した最適ドーピング組成 $x=0.30$ 試料のみならず、 $x=0.07$ 試料の常伝導状態においても擬ギャップ構造が見出された。この組成における擬ギャップ形成温度 T_{PG}^* は 150K ~ 170K、擬ギャップエネルギー Δ_{PG} は約 60meV と見積もられる。

図 4.14(e) に示した $x=0.30$ 試料におけるノーマライズされた対称化 EDC は、140K と 160K においてはよく一致しているものの、110K より低温においては温度の低下に伴い、図中に黒矢印(▼)で示したエネルギー約 27 meV 程度からスペクトル強度が減少する様子が見られる。この組成における擬ギャップ形成温度 T_{PG}^* は 110K ~ 140K、擬ギャップエネルギー Δ_{PG} は約 27meV と見積もられる。これらの擬ギャップ温度・エネルギーは前節における放射光を光源に用いた同組成における擬ギャップ観測と良く一致する結果となっている。

図 4.14(f) に示した $x=0.61$ 試料のノーマライズされた EDC は、今回示した温度範囲においては一致しており、擬ギャップが存在しないことが分かる。

ここで補足として、各温度における光電子スペクトルからフェルミ・ディラック分布の影響を取り除く解析としてこれまで用いてきたフェルミエネルギーについての対称化の方法の妥当性を示しておく。この解析は前節においても述べたように、フェルミエネルギーについて対称なギャップ構造を持つ場合にのみ有効である。このような対称性の仮定なしにフェルミ・ディラック分布の影響を除く方法として、分解能を半値幅とするガウス関数を畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で光電子スペクトルを割る解析方法がある。この解析を行った“FD 割り EDC”を、最高温における FE 割り EDC をスムージングしたスペクトルで割ることによりノーマライズする。

$x=0.30$ 試料における各温度の EDC (図 4.14(b)) に対応するノーマライズされた FD 割り EDC を図 4.15 に示した。ここで、各温度におけるノーマライズされた FD 割り EDC は、フェルミ・ディラック分布関数の裾にあたり十分な光電子強度が得られるフェルミエネルギーから約 $4k_{\text{B}}T$ 上のエネルギー範囲で示した。この解析においても、スペクトルの 140K と 160K における一致、110K より低温における強度の減少などが同様に見られている。減少した強度は、フェルミエネルギーにおいて極小となり、より高エネルギー側において強度が回復して擬ギャップエネルギー程度で最高温のものと一致している。このように、 $x=0.30$ 試料における擬ギャップは確かにフェルミエネルギーについて対称な構造を持っている。また、この

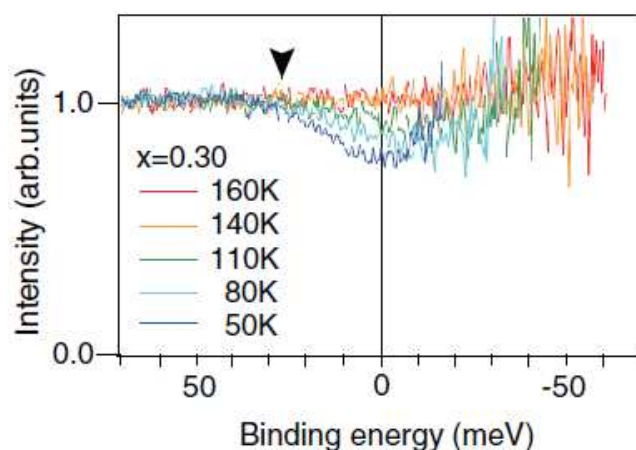


図 4.15: $x=0.30$ 試料の最外ホール面に対応するフェルミ波数におけるノーマライズされた FE 割り EDC の温度依存性。スペクトル強度の低下が見られ始めるエネルギーを黒矢印で示した。

解析方法から見積もられる擬ギャップ形成温度 T_{PG}^* および擬ギャップエネルギー Δ_{PG} は、対称化の方法において得られたものとよく一致する。以上の FD 割りの解析から、 $x=0.30$ 試料における擬ギャップの解析に関して、対称化の解析は妥当な解析方法であることが分かった。他の組成においても同様にその妥当性を確認した上で、解析の簡便さ、スペクトルの見易さの観点から、本論文では対称化の解析を用いてフェルミ・ディラック分布の影響を取り除くことにした。

さて、先には擬ギャップの傾向を見るため、代表的な温度・組成についての結果を示した。以降では、より詳細な温度・組成依存性の測定結果について述べる。図 4.16 に (a) $x=0.00$, (b) $x=0.07$, (c) $x=0.24$, (d) $x=0.30$, (e) $x=0.45$, (f) $x=0.61$ 試料の最外ホール面に対応するフェルミ波数におけるノーマライズされた対称化 EDC の温度依存性を示した。図 4.16 (a) $x=0.00$, (c) $x=0.24$, (e) $x=0.45$ においても、先に $x=0.07$, $x=0.30$ について述べたのと同様に、ある温度領域を境にフェルミエネルギー近傍の強度が低下する擬ギャップが見られている。各組成について、擬ギャップが生じる温度領域を水色の背景で、擬ギャップエネルギーを点線でそれぞれ図 4.16 に示している。図 4.16 から見積もった擬ギャップエネルギー Δ_{PG} は、 $x=0.00$ 試料では約 80meV , $x=0.07$ 試料では約 60meV , $x=0.24$, $x=0.30$, $x=0.45$ 試料では約 30meV であった。また、 50K より高温において擬ギャップが観測されていなかった $x=0.61$ 試料については、図 4.16 (f) に示した温度依存性から、 10K においても擬ギャップが存在しないことが分かる。

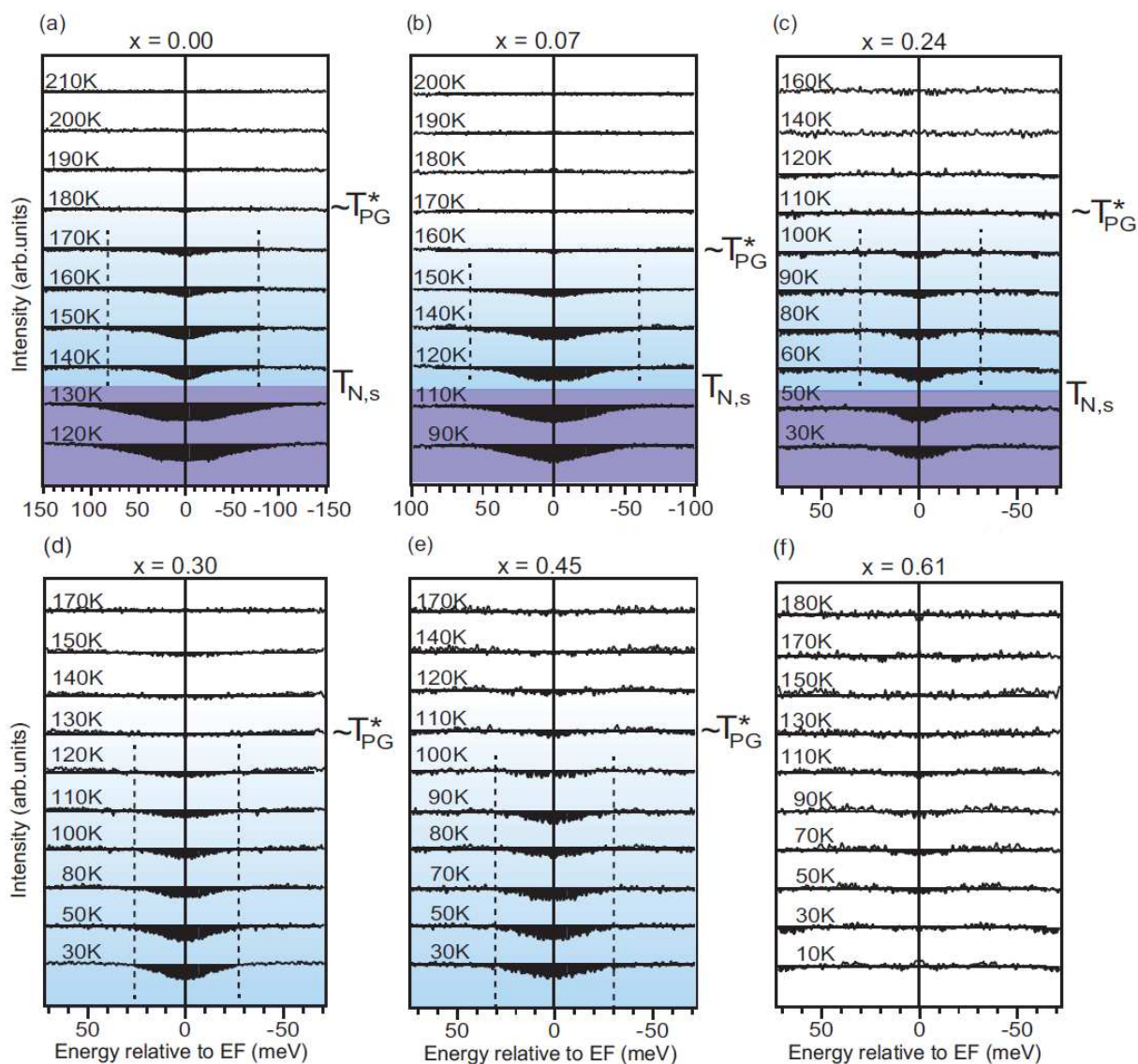


図 4.16: (a) $x=0.00$, (b) $x=0.07$, (c) $x=0.24$, (d) $x=0.30$, (e) $x=0.45$, (f) $x=0.61$ 試料の最外ホール面に対応するフェルミ波数におけるノーマライズされた対称化 EDC の温度依存性。ベースラインとの差を黒塗りで示した。図中の点線はスペクトル強度の低下が見られる擬ギャップエネルギーを表す。反強磁性相を紫色、擬ギャップが見られる温度領域を水色の背景でそれぞれ示した。

次に、各組成において見られた擬ギャップの形成温度 T_{PG}^* を決定する。図 4.16 において黒塗りで示した各スペクトルとベースラインとの差を積分した値を“ギャップエリア” S とし、各組成についてその温度依存性を図 4.17 に示した。このギャップエリアが生じ始める温度を擬ギャップ温度 T_{PG}^* として定義する。各組

成について見積もられた擬ギャップ形成温度 T_{PG}^* は, $x=0.00$ 試料では 180K, $x=0.07$ 試料では 160K, $x=0.24$ 試料では 110K, $x=0.30$ 試料では 130K, $x=0.45$ 試料では 110K であった。また, $x=0.61$ 試料における擬ギャップ温度 T_{PG}^* は本実験における最低測定温度 10K 以下である。

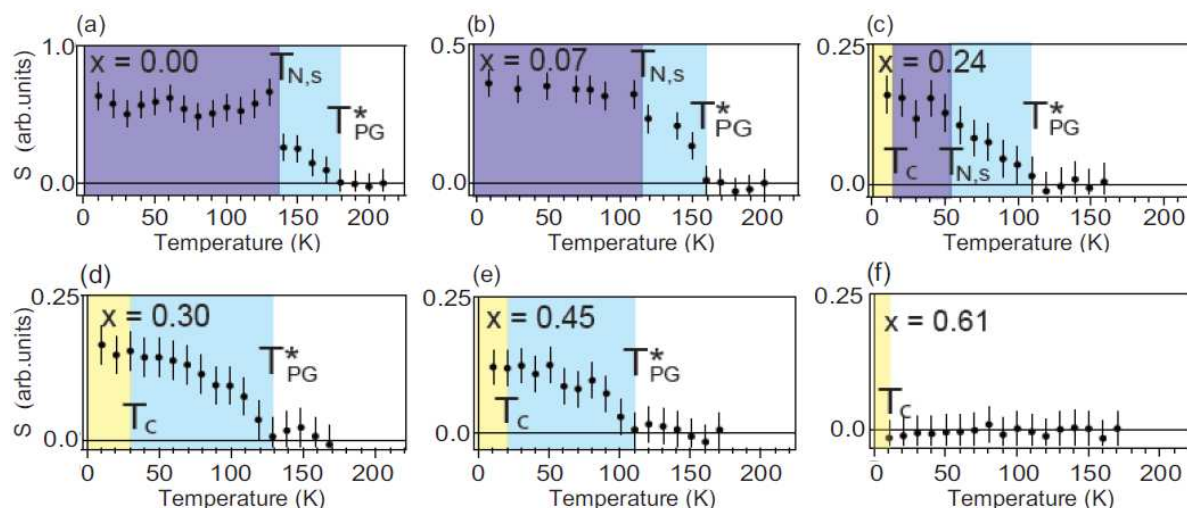


図 4.17: (a) $x=0.00$, (b) $x=0.07$, (c) $x=0.24$, (d) $x=0.30$, (e) $x=0.45$, (f) $x=0.61$ 試料の最外ホール面におけるギャップエリアの温度依存性。反強磁性相を紫色, 超伝導相を黄色, 擬ギャップが見られる温度領域を水色の背景でそれぞれ示した。

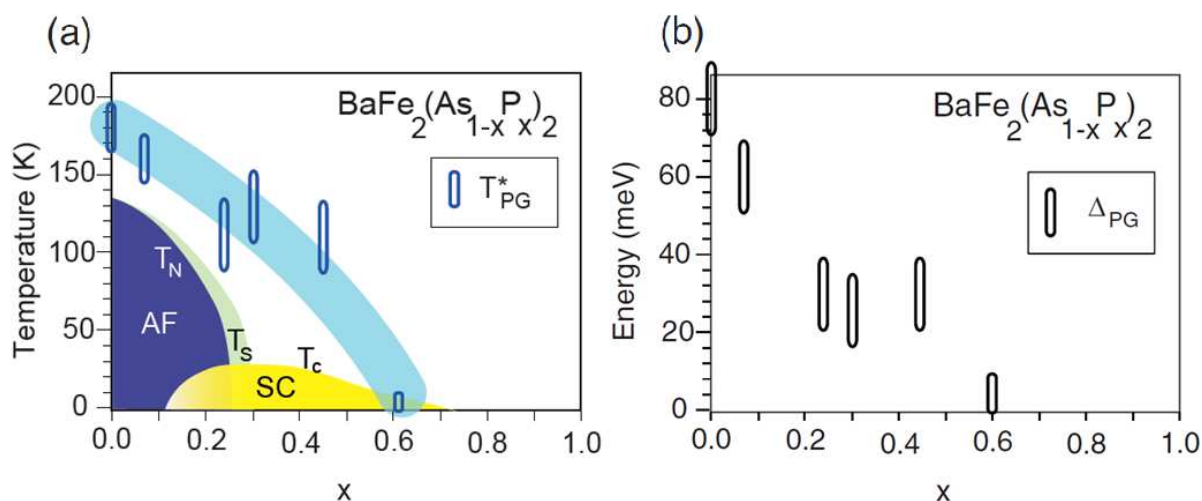


図 4.18: BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における (a) 擬ギャップ温度 T_{PG}^* , (b) 擬ギャップエネルギー Δ_{PG} の P ドープ量 x 依存性。

以上のように、各組成について決定された擬ギャップ温度を BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ の相図に重ねて図 4.18 (a)に示した。P 置換量 x の増加に伴い、擬ギャップ温度は減少していく。図 4.18 (b) に示した擬ギャップエネルギーも同様に、P 置換量の増加に伴い減少する。そして、超伝導相の裾にあたる超伝導の消失する組成の近傍において擬ギャップは消失する。各組成における擬ギャップ温度は磁気構造相転移温度および超伝導転移温度よりも高温であり、図中水色線で示したように擬ギャップの生じる温度領域は、斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように広がっている。

このような相図上での振る舞いは、前章において明らかにした軌道異方性が見られる領域や、先行研究[91]において報告された磁気トルク・格子の四回対称性が破れたネマティック相図と同様の傾向を示している。これらの相図や超伝導との関係を次項で議論する。

4.2.3 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における擬ギャップの起源

前項では BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 相図上における擬ギャップの振る舞いを明らかにした。本項では補足的なデータを示しながら、本系における擬ギャップの起源について考察を述べる。

擬ギャップの起源の 1 つとして空間的に狭い領域においてのみクーパー対がコヒーレンスを保つような超伝導の前駆現象が考えられる。擬ギャップと超伝導との関係を見るため、 $x = 0.35$ 試料 ($T_c = 29\text{ K}$) において前項と同様に S 偏光を用いて最外ホール面を分離して観測した 7 eV レーザーの ARPES を行った。測定は超伝導転移前後の 5 K, 30 K において行った。図 4.19(a)にはフェルミ波数における EDC, 図 4.19(b)はその対称化 EDC を示した。30 K における EDC および対称化 EDC には、図中▼印で示した約 30 meV のエネルギーから強度が減少する擬ギャップが見られる。超伝導転移温度よりも低温の 5 K においては、30 K において見られた擬ギャップが同様に観測されながら、約 5 meV というはるかに小さいエネルギーの超伝導ギャップが図中○印で示したように同時に見られている。このように、本系における擬ギャップは超伝導ギャップよりもはるかに大きいエネルギースケールを持ち、超伝導と共存する。このようにエネルギースケールの観点からは、本系において観測された擬ギャップは超伝導ペアリングの前駆現象とは考え難い。これは母物質から P ドープ量の増加に伴い擬ギャップ温度が減少していく相図の観点からも同様である。

図 4.18(a)に示した擬ギャップ相図では、擬ギャップの生じる温度領域は斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように高温側に広がり、P ドープ量の増大に伴い擬ギャップ温度は減少し、超伝導相の裾にあたる超伝導の消失する組成の近傍において擬ギャップは消失する。このような相図上の領域は、NMR によって $1/T_1T$ の増大、すなわちスピン揺らぎの増大が見られる領域とよく一致する[123]。また、非

弾性

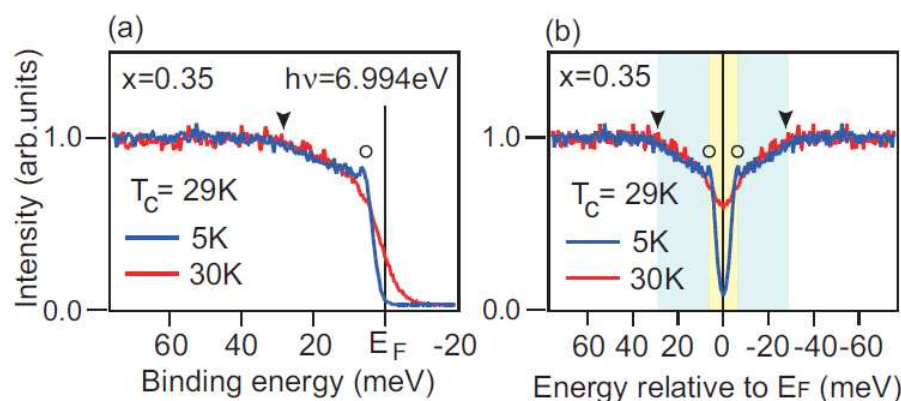


図 4.19: S 偏光・7eV レーザーARPES によって測定された $x=0.35$ 試料の最外ホール面におけるフェルミ波数の(a)EDC, (b) 対称化 EDC。▼は擬ギャップ, ○は超伝導ギャップのエネルギーを示す。

中性子散乱から BaFe₂As₂ における交換相互作用の大きさは $J_{1a} = 59 \text{ meV}$ と見積もられており[90], 前節において述べた母物質における擬ギャップエネルギーと近い値を示している。これらのことから, 本系における擬ギャップはスピン揺らぎに由来するものである可能性が示唆される。一方で, 本系における擬ギャップは, P ドープに伴いネスティングが悪くなっている最外ホール面においても, 他のフェルミ面におけるものと同様に観測された。このことから本系の擬ギャップはフェルミ面間のネスティングから生じるスピン揺らぎのみでは説明することができないものであることを指摘しておく。

BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 相図において擬ギャップの見られる温度・組成領域は, 磁気トルク・格子の四回対称性が破れたネマティック相図と状態の見られる領域[91]ともよく一致する。図 4.17 に示した本研究による(a) $x=0.00$, (b) $x=0.24$ 試料における擬ギャップエリアの温度依存性(図 4.17)のプロットに, 文献[91]に報告されている(a) $x=0.00$, (b) $x=0.23$ 試料における磁気トルクの二回対称成分の温度依存性を重ねて示した図 4.20 においても, 両者のよい一致が見られる。ネマティック状態やスピン揺らぎと擬ギャップとの関係は理論計算からも議論されている[100-101]。

また, 擬ギャップは前章において明らかにした軌道異方性とも, その見られる領域についてよい一致を示す。両者の関係としては, 観測された軌道異方性が軌道秩序である場合, 軌道秩序がスピン揺らぎを増大させることによって擬ギャップが生じている可能性がまず挙げられる。また, 両者はエネルギースケールに関しても近い値を示している。APRES によって観測された軌道秩序が反強的な軌道秩序やその近傍における軌道揺らぎである場合, それらが原因となって擬ギャップを生じている可能性も考えられる。

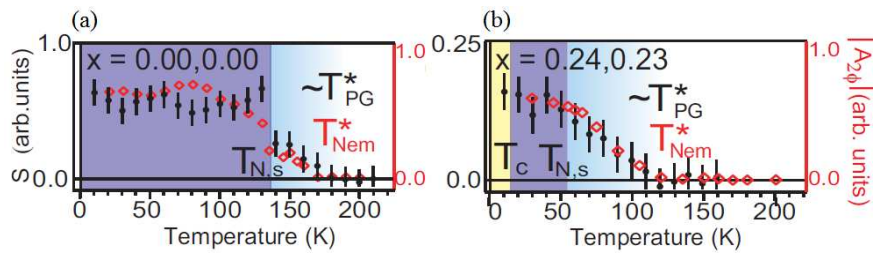


図 4.20: (a) $x=0.00$, (b) $x=0.24$ 試料における擬ギャップエリア (図 3.17) と (a) $x=0.00$, (b) $x=0.23$ 試料における磁気トルクの二回対称成分の温度依存性[91]。

4.3 本章のまとめ

本章では, BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における異常な常伝導状態の電子構造として軌道異方性および擬ギャップを角度分解光電子分光によって観測した。以下に, 本章の実験において得られた結果と知見をまとめる。

- $x=0.07$ 双晶試料を用いた角度分解光電子分光により, 本系における軌道異方性が磁気・構造相転移 (114K) よりも高温の 160K から生じていることを示した。
- $x=0.30$ デツイン試料を用いた角度分解光電子分光により, 磁気・構造相転移を示さない組成においても軌道異方性が生じていることを示した。また, 超伝導相においても軌道異方性は抑制されず, 本系における軌道異方性が超伝導と競合せず共存することを示唆した。
- 母物質からオーバードープ組成までの双晶試料を用いた角度分解光電子分光により, 軌道異方性の温度・組成依存性を測定した。本系における軌道異方性の生じる温度は P 置換量の増加に伴い減少し, 超伝導の消失する組成近傍において軌道異方性も消失する。反強磁性相, 超伝導相を覆う領域に軌道異方性が広がっていることが分かった。
- 放射光光源を用いた角度分解光電子分光により, $x=0.30$ 試料の複数のホール面および電子面における擬ギャップを観測した。観測された擬ギャップのエネルギースケールは, いずれも 20 meV 程度であり, フェルミ面やその軌道成分に対する大きな依存性は観測されなかった。
- 7eV レーザー光源を用いた角度分解光電子分光により, BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における擬ギャップの形成温度の組成依存性および擬ギャップエネルギーの温度・組成依存性を測定した。擬ギャップ温度は P 置換量の増加に伴い減少し, 超伝導の消失する組成近傍において擬ギャップも消失する。反強磁性相, 超伝導相を覆うように広がる擬ギャップ相が広がっていることが分かった。

- 本系において観測された軌道異方性および擬ギャップの相図は電子ネマティック状態[91]やスピン揺らぎの増大[123]が見られる領域とよく一致している。本系における超伝導は、スピン・軌道・格子の四回対称性の破れ、スピン揺らぎ、擬ギャップが発達した異常な常伝導状態において発現していることが明らかになった。これらの関係を議論するとともに、軌道異方性等が消失する組成において超伝導相も消失することから、このような四回対称性の破れが本系における超伝導発現に本質的であり、超伝導ドームの制御要因となっている可能性を示唆した。

第5章

Na(Fe,Co)Asにおける常伝導状態の電子構造

本章では、磁気相転移より高温において構造相転移を示す系である $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ における常伝導状態の電子構造を角度分解光電子分光によって観測した実験について記す。この系においては、斜方晶・反強磁性相および超伝導相よりも高温において準粒子干渉[92]や輸送特性[110]から異常な常伝導状態についてもさまざまな報告がなされており、その電子構造に興味を持たれる。本研究では、本系における軌道異方性が斜方晶相と同温あるいはやや高温から生じ、超伝導相を横切って消失することを示した。また、軌道異方性の生じる領域において擬ギャップが生じている可能性を示唆した。

5.1 Na(Fe,Co)Asにおける軌道異方性

本節では、 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ における軌道異方性観測の実験について述べる。測定試料は、 $x=0.00$ ($T_N=43\text{K}$, $T_S=55\text{K}$), $x=0.0136$ ($T_S=36\text{K}$, $T_C=15\text{K}$), $x=0.03$ ($T_C=21\text{K}$), $x=0.0423$ ($T_C=18\text{K}$) の4組成の単結晶とし、双晶試料を準備した。光電子分光装置は、石坂研究室の装置を用い、入射光のエネルギーは $h\nu=21.2\text{eV}$ (HeI α)を用いた。試料は $5\times 10^{-11}\text{Torr}$ 以下の超高真空中で 200K において劈開し、測定温度は $15\sim 100\text{K}$ とした。エネルギー分解能は 10meV に設定した。

$x=0.0423$ 試料の 15K において測定したフェルミ面と角度分解光電子スペクトルを図 5.1(a),(b)にそれぞれイメージプロットで示した。また、ピーク位置を強調するため、エネルギー方向への二階微分をとつ

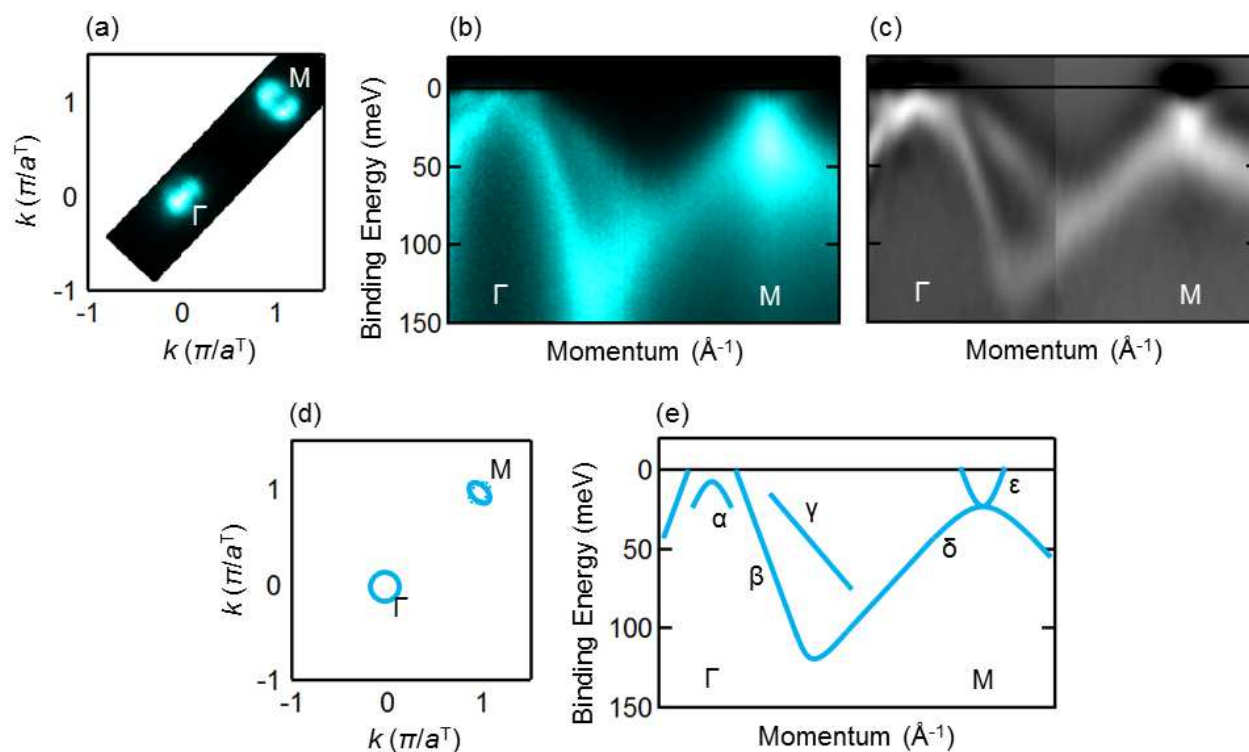


図 5.1: $h\nu=21.2\text{eV}$ (HeI α)を励起光に用いた角度分解光電子分光によって測定した $x=0.0423$ 試料の 15 K における(a)フェルミ面と(b)角度分解光電子スペクトルのイメージプロット。(c)同スペクトルのピーク位置を強調するためのエネルギー方向への二階微分スペクトル。(d)観測されたフェルミ面および(e)バンド分散の模式図。

たスペクトルを図 5.1(c)に示してある。これらを基に観測されたフェルミ面およびバンド分散の模式図を図 5.1(d-e)に示した。フェルミ面の測定においては Γ 点および M 点の近傍において強い強度が観測されている。図 5.1(b)(c)に示した ARPES スペクトルにおいてはフェルミエネルギー近傍に複数のバンドが観測されている。 Γ 点近傍においては図 5.1(e)中に示した α , β , γ の 3 つのホールバンドが観測され、 β バンドがホール面を形成している。 M 点においては、フェルミエネルギーを横切る電子バンド ε と M 点において縮退するホールバンド δ が観測されている。このようなバンド構造は、NaFeAs におけるバンド計算 [127]においても見られており、他の鉄系超伝導体とも共通するものとなっている。 M 点においてはバンド計算ではもう 1 対の電子バンド・ホールバンドが存在するが、本研究に用いた測定配置では行列要素の関係で強度が抑制されているものと考えられる。本節においては、前章に示した $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ における軌道異方性観測と同様に M 点における xz/yz 軌道に由来するバンド分散(δ , ε)に着目し、本系における軌道異方性の性質を調べる。

図 5.2(a)には $x=0.00$ 試料, 20K において測定した M 点近傍における角度分解光電子スペクトルのイメージプロットを示した。また, 同スペクトルにおけるピーク位置を強調するため, エネルギー方向に二階微分をとったスペクトルを図 5.2(e)に示した。これらのスペクトルにおいては, M 点において, $E_B \sim 50$ meV に縮退点を持つ電子・ホールバンド対および, フェルミエネルギーを横切るホールバンドの強度が見られる。これらのバンドは軌道異方性の発現によって, 異なる結合エネルギーを持つようになった xz 軌道と yz 軌道とのそれぞれ対応することが, デツイン試料を用いた先行研究において報告されている[41-42]。

図 5.2(b-d)には, $x=0.0136$, $x=0.03$, $x=0.0423$ の各組成における M 点の 15K において測定した ARPES スペクトルを示した。また, 図 5.2(f-h)には各スペクトルのエネルギー方向への二階微分を, バンド分散の模式図を重ねて示した。図 5.2(b)(f)に示した $x=0.0136$ 試料においては, $x=0.00$ 試料と似た 2 本のホールバンドが見られているが, 観測された xz/yz 軌道のエネルギー差はやや小さくなっており, Coドーピングによって軌道秩序が抑制されていく様子が見られている。図 5.2(c-d)(g-h)に示した $x=0.03$, x

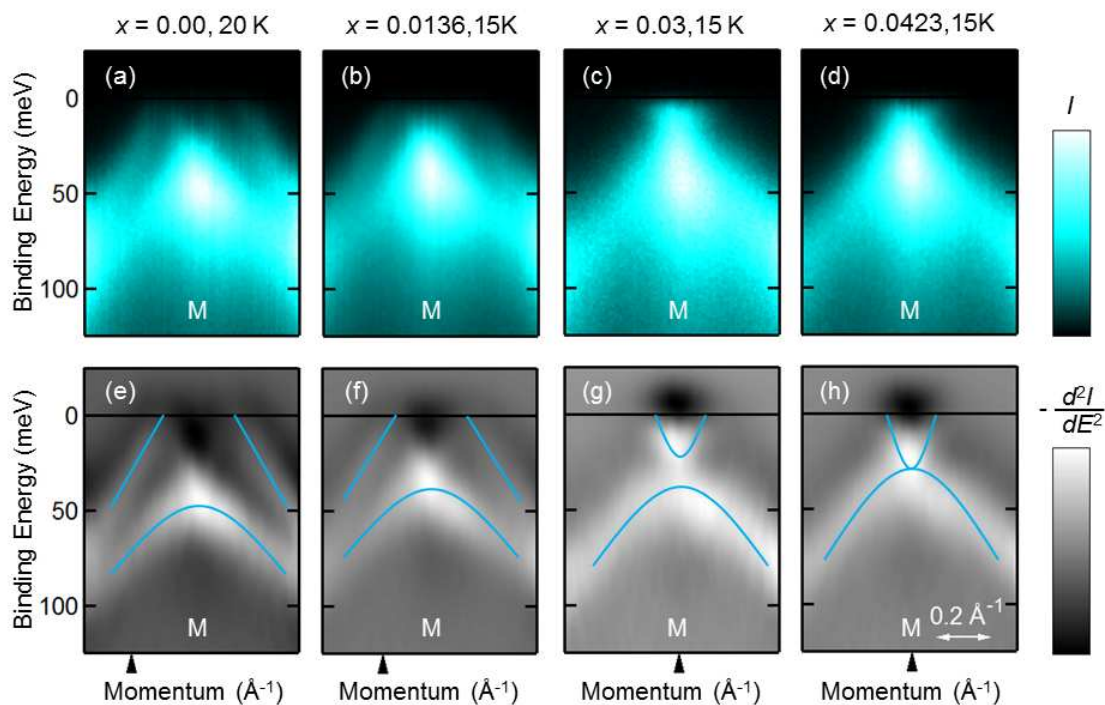


図 5.2:(a) $x=0.00$ 試料, 20K, (b) $x=0.0136$ 試料, 15K, (c) $x=0.03$ 試料, 15K, (d) $x=0.0423$ 試料, 15K において測定した M 点近傍における角度分解光電子スペクトルのイメージプロット。(e-h) 各組成における同スペクトルのエネルギー方向への二階微分。観測されたバンド分散の模式図を重ねて示した。

$x=0.0423$ 試料においては、電子バンドおよびホールバンドは 1 対のみしか見られていない。しかしながら、 $x=0.03$ 試料においては M 点における両者の頂点は一致していない一方で、 $x=0.0423$ 試料においてはこれらのバンドは M 点において縮退している様子が見られる。このような組成依存性からは、 $x=0.03$ 試料の M 点におけるギャップはスピン・軌道相互作用によるものとは考え難い。鉄系超伝導体における M 点近傍の xz/yz 軌道のバンド分散においては、 k_x 方向においてはホールバンドが yz 軌道、電子バンドが xz 軌道にそれぞれ由来し、逆に k_y 方向におけるホールバンドは xz 軌道、電子バンドは yz 軌道に由来する。軌道秩序に伴って、 xz 軌道が高結合エネルギー側へ、 yz 軌道が低結合エネルギー側へシフトした際には、 k_y 方向におけるバンド分散においては電子バンド・ホールバンドの間にギャップが生じる。本測定における $x=0.03$ 試料は双晶試料として準備したものの、 k_y 方向に対応する向きのドメインが励

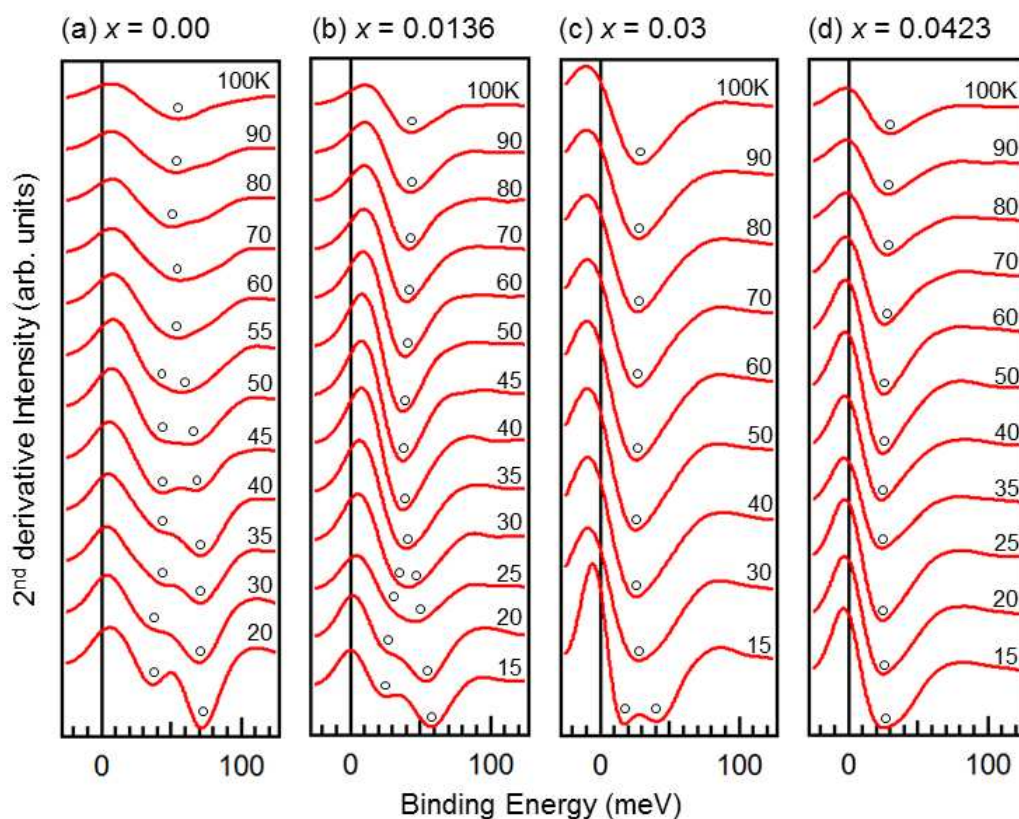


図 5.3: (a) $x=0.00$ 試料, (b) $x=0.0136$ 試料, (c) $x=0.03$ 試料, (d) $x=0.423$ 試料における二階微分 EDC の温度依存性。各組成について EDC を本図に示した波数を図 4.2 の各図に▲印で示してある。元の EDC におけるピークに対応する二階微分 EDC におけるディップに○印を目安として示した。

起光のスポット内において支配的になっている領域を偶然測定しているという可能性が、 $x=0.03$ の M 点において見られた電子バンドとホールバンドとのギャップの原因として考えられる。

図 5.3 には各組成におけるエネルギー方向へ二階微分した EDC の温度依存性を示した。各組成について EDC を示した波数を図 5.2 の各図に▲印で示してある。元の光電子スペクトルにおけるピーク位置は二階微分スペクトルにおいてはディップとして見られる。各 EDC について見積もったディップ位置を○印によって示している。

図 5.3(a)に示した $x=0.00$ 試料の 20K における二階微分 EDC においては、 $E_B \sim 35\text{meV}$ に yz 軌道のホールバンド、 $E_B \sim 70\text{meV}$ に xz 軌道のホールバンドにそれぞれ対応するディップが観測されている。ここから、本組成における xz/yz 軌道のエネルギー差は 35meV 程度と見積もられる。温度の上昇に伴い、これらのピーク位置は近づいていき、60K において縮退する様子が見られた。したがって、Co0% 試料における軌道異方性の生じる温度 T_0 は磁気相転移温度 $T_N (=43\text{K})$ および構造相転移温度 $T_S (=55\text{K})$ よりも高温の 60K となっていることが分かる。これらの軌道異方性の生じる温度およびエネルギー差は同じく NaFeAs における先行研究をよく再現している[40-41,128]。図 5.3(b)に示した $x=0.0136$ 試料においては同様に、15K における軌道異方性による 2 ピーク構造が温度の上昇に伴い縮退する様子が見られ、 $T_0 \sim 35\text{K}$ と見積もられた。

$x=0.03$ 試料においては、図 5.3(c)に示した 15K における二階微分 EDC においては、電子バンドの底とホールバンドの頂点との間に 20meV 程度のギャップが生じていることに対応して 2 ピーク構造が明瞭に観測されている。この 2 ピーク構造は 30K より高温においては消失し 1 ピークのみを示す。このような温度変化を示すことは、先の組成依存性からの指摘と同様に、本組成の 15K における測定で M 点において観測されたギャップ構造が軌道異方性によるものである可能性を支持する。図 5.3(d)に示した $x=0.0423$ 試料においては最低温の 15K においても二階微分 EDC には 2 ピーク構造は見られず、軌道異方性の生じる温度は 15K 以下であることが分かる。

以上のように、本節においては $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ における角度分解光電子分光によって、M 点近傍のバンド構造の温度・組成依存性を詳細に測定することで、各組成における軌道異方性の生じる温度を明らかにした。他自由度における秩序相との関係を示すため、図 5.4 には各相転移温度 T_N , T_S , T_C の相図に加え、軌道異方性が見られた温度・組成を○、軌道異方性が見られなかった温度・組成を×の印で示した。本図においては先行研究[110,129]を基に相図を作製した。

図 5.4 に示した軌道秩序の見られた領域はアンダードープの 2 組成においては構造相転移とほぼ同

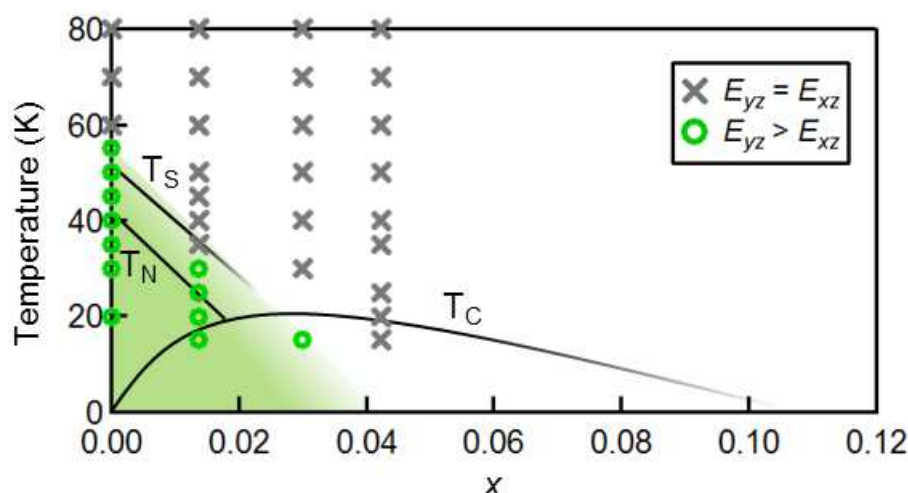


図 5.4: Na(Fe,Co)As における軌道異方性の見られる領域。○は軌道異方性の観測された組成・温度, ×は軌道異方性の観測されなかった組成・温度を示している。横軸の Co ドープ量は本文中においては仕込み値を用いてきたが, 本図においては各相転移温度 T_N , T_S , T_C から見積もった実際のドープ量 x を用いている。

温またはやや高温であった。最適ドープ組成においては 15 K においてのみ軌道異方性が見られた。この軌道異方性の生じる温度は構造相転移温度を外挿した領域に概ね対応するといえる。本系においては軌道異方性が構造相転移よりやや高温や超伝導状態において見られる傾向を示す一方で, $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ とは異なり構造相転移温度とよくスケールする振る舞いを示している。

本系においては, 磁気秩序に対応する四回対称性および並進対称性の破れが, 磁気・構造相転移よりも高温の約 90 K までにおいて生じていることが STM における準粒子干渉から報告されている[92]。本研究における角度分解光電子分光により軌道異方性あるいはバンド構造の二回対称性が観測されたのは 60 K より低温であった。この対称性の破れが見られる温度の違いの原因は明らかではないが, 局所的な対称性の破れが観測される空間スケールが両者で異なる可能性が考えられる。また本系におけるスピン揺らぎの増大は, ARPES において軌道異方性の生じる温度 T_0 よりも高温から発達している様子が NMR において見られる[130-131]。このように本系においては $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ と同様にスピン・軌道・格子の四回対称性の破れが結合し発達しているものと考えられる。

本系における軌道異方性の見られる領域は超伝導相を横切るように消失する。すなわち, 軌道異方性を示さない組成においても超伝導は生じている。これは, $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ において軌道異方性と超伝導

とがほぼ同じ組成において消失していた振る舞いとは異なるものとなっている。このように軌道異方性と超伝導との関係は系によって異なることが分かる。

軌道異方性は同じく電子ドーピング系である $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ とは類似して[19], 数%のドーピングによって消失する。これは $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ とは異なる振る舞いであり, ドーピングに伴うフェルミ面の変化が軌道異方性の広がりに影響することが考えられる。ここでは, Na(Fe,Co)As における Co ドーピングによるバンド構造の変化を検討する。M 点においては, $x=0.00$ 試料においても軌道異方性の消失する 70K において各組成のバンド構造を比較した。M 点における電子面の底は, $x=0.00$ 試料において約 20meV, $x=0.0423$ 試料において約 26meV であり, これらの値は近い組成および励起光エネルギー ($= k_z$) における先行研究の値とよく一致している[42,121]。ここから見積もられるドーピング量に対するバンドのシフトは $x=0.01$ につき約 1.5 meV であった。このシフト量は Na(Fe,Co)As オーバードープ側における先行研究[132-133]における値と比較し妥当な値であるといえる。これらのバンドシフトに伴うフェルミ面トポロジーの変化は本研究に用いた組成においては観測されていない。 Γ 点においても軌道異方性の有無に対応するフェルミ面枚数の組成依存性などは見られていない。

5.2 Na(Fe,Co)As における擬ギャップ

本節では, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ におけるフェルミエネルギー近傍の電子構造に着目する。試料は $x=0.0136$ ($T_S=36\text{K}$, $T_C=15\text{K}$) および $x=0.0423$ ($T_C=18\text{K}$) の 2 組成の単結晶とし, 双晶試料を準備した。光電子分光装置は, 石坂研究室の装置を用い, 入射光のエネルギーは $h\nu=21.2\text{eV}$ ($\text{HeI}\alpha$) を用いた。試料は $5 \times 10^{-11}\text{Torr}$ 以下の超高真空中で 200K において劈開し, 測定温度は 15 ~ 100K とした。エネルギー分解能は 10meV に設定した。

先に示したように, M 点近傍においては電子バンドがフェルミ面を形成している。 $x=0.0136$, $x=0.0423$ の両組成について, 電子面に対応するフェルミ波数における EDC を図 5.5 に示した。各 EDC は分解能を半値幅とするガウス関数を畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で割り, フェルミ・ディラック分布による温度依存性を除いて示してある。

図 5.5(a) に示した $x=0.0136$ 試料における EDC においては, $E_B \sim 50\text{meV}$ におけるホールバンドに対応する強度が強く観測され, 電子バンドに対応するフェルミエネルギー近傍のピークは見られない。15 K においては▼印で示した $E_B \sim 10\text{meV}$ 程度から強度の減少が見られた。このように本組成の 15 K においてはフェルミエネルギー近傍においてギャップが生じる様子が見られた。本組成における電子抵抗の温度依存性においては明確な磁気相転移は見られていないが, 磁気秩序に伴う反強磁性ギャップを反映したものである可能性も考えられる。今回観測されたギャップ構造が反強磁性ギャップであるか擬

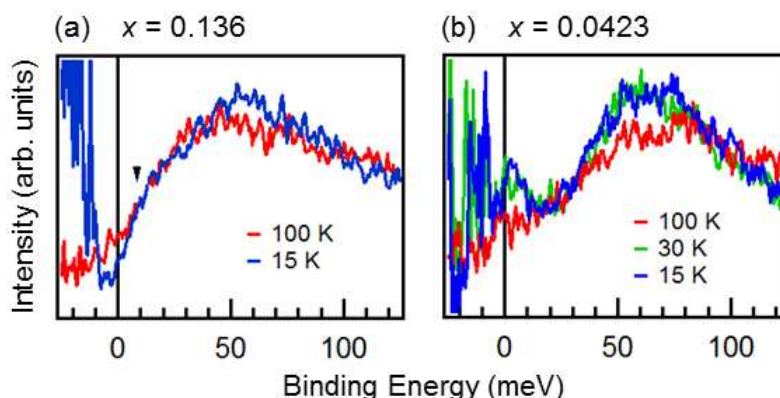


図 5.5: (a) $x=0.136$, (b) $x=0.0423$ 試料における M 点近傍の電子面に対応するフェルミ波数における EDC。

ギャップであるかは、より詳細な温度依存性測定によって調べられるべき課題である。

図 5.5(b)に示した $x=0.0423$ 試料における EDC においては、 $E_B \sim 60\text{meV}$ におけるホールバンドに対応する強度に加え、低温において、フェルミエネルギー近傍に準粒子ピークが発達する様子が見られている。したがって今回測定したフェルミ波数においては擬ギャップが存在しないことが示唆される。しかしながら、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ における擬ギャップが波数依存性を示さなかった一方で、 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ においては一部のフェルミ波数においてのみ擬ギャップが生じるという大きな波数依存性が報告されている[105]。そのため、本系における擬ギャップの存在を確かめるにはより多くのフェルミ波数におけるスペクトル関数あるいは、角度積分光電子分光による状態密度の測定が必要であることを言及しておく。

以上のように、本節においては、フェルミエネルギー近傍の電子構造から、本系における擬ギャップの有無について検討した。 $x=0.0136$ 試料においてはギャップ構造が見られたが、磁気秩序に伴うギャップの可能性も考えられ、擬ギャップの判定には詳細な温度依存性測定が必要である。また、 $x=0.0423$ 試料においてはこのようなギャップ構造は見られず擬ギャップが消失している可能性を示唆した。

本系においては、電気抵抗やホール角の温度依存性においてべき乗則からのずれが生じる温度領域が斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように存在していることが報告され[110]、銅酸化物における研究[111-112]から、これらは擬ギャップに対応するものである可能性が考えられていた。本研究においては、 $x=0.0423$ 試料においても擬ギャップが見られず、これらとは異なる振る舞いとなっていることが分かる。本系における擬ギャップの振る舞いを理解するため、本系における擬ギャップの振る舞いやスピン揺らぎの発達が系統的に調べられていくことが期待される。

5.3 本章のまとめ

本章では $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ における異常な常伝導状態の電子構造として、軌道秩序および擬ギャップに着目し、角度分解光電子分光による観測を試みた。以下に、本章の実験において得られた結果と知見をまとめる。

- NaFeAs 双晶試料の M 点近傍における角度分解光電子分光においては、20 K において xz/yz 軌道間に約 35 meV のエネルギー差が見られた。この軌道異方性は磁気相転移温度 T_N (43 K)、構造相転移温度 T_S (55 K) よりも高温の 60 K において消失した。これらの結果は本組成における先行研究[59,60,120]をよく再現しており、本実験および解析の妥当性を裏付けるものであるといえる。
- Na(Fe,Co)As 双晶試料における同様の測定から、本系における軌道異方性の見られる領域を明らかにした。本系における軌道異方性の生じる温度は、Co ドープに伴い減少し、 $x=0.0423$ 試料においては消失する。本系における軌道異方性の見られる領域は構造相転移とほぼ一致する領域で見られた。
- Na(Fe,Co)As におけるバンド構造への Co ドープの効果を見積もった。M 点においては、電子バンドのシフト量は小さくフェルミ面の大きな変化は見られない。 Γ 点においても軌道異方性の有無に対応するフェルミ面枚数の組成依存性などは見られていない。
- Na(Fe,Co)As における電子面に対応するフェルミ波数における角度分解光電子スペクトルの EDC においては、 $x=0.0136$ 試料においてはフェルミエネルギー近傍においてギャップ構造が見られ、擬ギャップまたは反強磁性ギャップの存在が示唆された。これらを区別するためにはより詳細な温度依存性測定が必要である。一方、 $x=0.0423$ 試料においてはフェルミエネルギー直上に準粒子ピークの発達が見られ擬ギャップが存在しない可能性が示唆され、これらの組成依存性は輸送特性に見られるクロスオーバー領域とは異なる振る舞いであることを指摘した。

第6章

Fe(Se,S)における常伝導状態の電子構造

本章では、磁気相転移を示さず構造相転移のみを示す系である $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ における常伝導状態の電子構造を角度分解光電子分光によって観測した実験について記す。本系における軌道異方性観測からは、軌道異方性が構造相転移とほぼ同温度から生じており格子ひずみのみからは説明できない xz/yz 軌道のエネルギー差を示すことから、本系における構造相転移が軌道秩序に由来する可能性が示唆された。ドイツ試料を用いた FeSe の ARPES によって、 Γ 点と M 点において、軌道異方性の発現に伴い xz/yz 軌道の示すエネルギー差が異符号であり、楕円形のフェルミ面が直交することを示した。また、 S ドープに伴うバンド構造の変化と軌道異方性の生じる温度を調べ、本系における軌道異方性が構造相転移とほぼ同温のまま抑制されていく相図を明らかにした。

6.1 Fe(Se,S)における軌道異方性

6.1.1 FeSe における軌道異方性: M 点のバンド構造

本項では、磁気相転移を示さず構造相転移のみを示す FeSe における軌道異方性観測についての実験のうち、前章までと同様に M 点のバンド構造に注目して測定した実験について述べる。測定試料は FeSe ($T_S=90\text{K}$) の単結晶とした。

軌道異方性の生じる温度を構造相転移温度と比較するための測定には双晶試料を用いた。放射光を光源とする高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL28A の装置を用い、入射光は $h\nu=$

60 eV, 円偏光を用い, エネルギー分解能は 20 meV とした。試料は 1×10^{-10} Torr 以下の超高真空中で 200K において劈開し, 測定温度は 30 ~ 140K とした。

双晶試料において観測されたホールバンドの“分裂”が軌道異方性とそのドメインによるものであることを示すため, デツイン試料を用いた測定も行った。光電子分光装置は, 真空槽内で試料の面内回転が可能な石坂研究室の装置を用い, 入射光のエネルギーは $h\nu = 21.2$ eV (HeI α)を用いた。試料は 1×10^{-10} Torr 以下の超高真空中で 200K において劈開し, 測定温度は 30K とした。エネルギー分解能は 10meV に設定した。

図 6.1(a)に第一原理計算による FeSe のフェルミ面を示した。本系におけるフェルミ面は, 他の鉄系超伝導体と同様に BZ 中心に 2 次元的なホール面, BZ 端に 2 次元的な電子面を持つことが予想される。図 6.1(b)には, $h\nu = 60$ eV を励起光に用いた角度分解光電子分光によって 120K ($> T_S$)において測定した FeSe のフェルミ面を示した。バンド計算と定性的に対応して, BZ 中心にホール面, BZ 端に電子面が観測されている。本項では, 前章までの軌道異方性観測と同様に, M 点における電子バンド・ホールバンドに着目する。測定波数を図 6.1(b-c)に示した。本測定においては双晶試料を用いたため, k_x 方向, k_y 方向を重ね合わせて観測することになる。

図 6.1(d)に $h\nu = 60$ eV, 120K において測定した FeSe の M 点近傍における角度分解光電子スペクトルのイメージプロットを示した。フェルミエネルギー近傍には電子面を形成するバンドが観測され, $E_B = 40$ meV, 120 meV 付近に頂点を持つホールバンドの強度も観測されている。これらのバンド分散をアサインするため, 図 6.1(e)には EDC, MDC のフィッティングから決定したピーク位置を示した。これらのプロットからは, 図 6.1(d)において観測されていた電子バンドの強度は, $k > 0$ のもの (δ_e)と $k < 0$ のもの (ϵ_e)とで異なるフェルミ波数や傾きを持ち, 異なる電子バンドに対応する強度であることが分かる。 ϵ_e の電子バンドは, $E_B = 40$ meV 程度でホールバンドと縮退する。一方で, δ_e の電子バンドは, フェルミエネルギー近傍におけるピークプロットを外挿すると $E_B = 120$ meV 程度でホールバンドと縮退する。このようにして得られた, 観測されたバンド分散の模式図を図 6.1(f)に示した。バンド計算においては, M 点において xz/yz 軌道の電子・ホールバンドおよび xy 軌道の電子・ホールバンドが見られており, また, xy 軌道のバンドは xz/yz 軌道よりも高結合エネルギー側に位置する。したがって, 今回の測定において観測された 2 つの電子・ホールバンド対は, δ が xy 軌道に, ϵ が xz/yz 軌道にそれぞれに対応するものであると考えられる。

次に, 20K ($< T_S$)に試料を冷却し同様の測定を行った。図 6.1(g)に $h\nu = 60$ eV, 20K において測定した FeSe の M 点近傍における角度分解光電子スペクトルのイメージプロットを示した。図 6.1(g)においては, 120K においても観測されていた $E_B = 120$ meV 程度の強度は同様に観測される一方で, 低結合エネルギー側の光電子スペクトルには大きな変化が見られている。この変化の大小は, 120K において

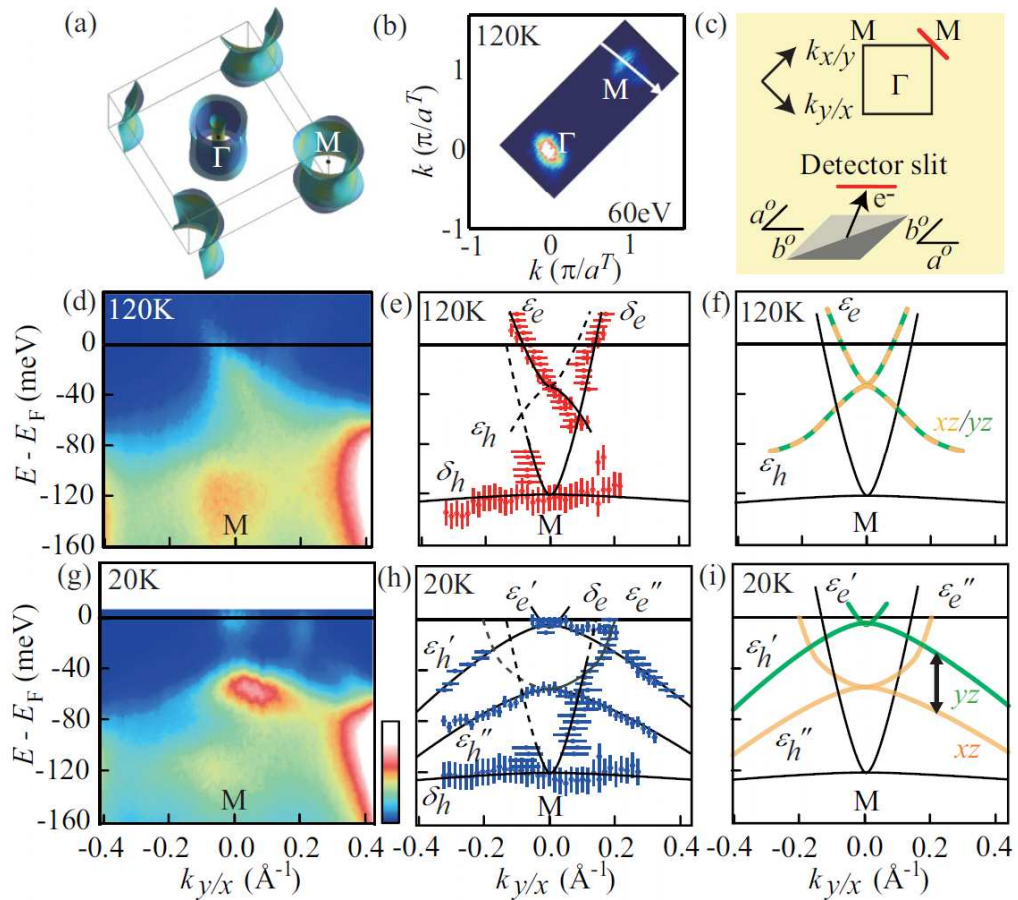


図 6.1: (a) FeSe における BZ と第一原理計算のフェルミ面。 (b) $h\nu=60\text{eV}$ を励起光に用いて 120K において角度分解光電子分光によって測定した FeSe のフェルミ面。 (c) 本測定における測定配置と測定波数。 (d-f) $h\nu=60\text{eV}$, 120K において測定した FeSe の M 点近傍 (図(b)中の白矢印方向) における (d) 角度分解光電子スペクトルのイメージプロット, (e) EDC, MDC におけるピークプロット, (f) 観測されたバンド分散の模式図。 (g-i) 30K における同様のもの。

見られたバンドの軌道成分のアサインを支持するものといえる。

20K においては, M 点においてフェルミエネルギー直下に電子バンド様の強度と $E_B=50\text{meV}$ 程度に頂点を持つホールバンドの強度が見られている。また, $k=0.2 \sim 0.4\text{\AA}^{-1}$ においてはこれらと異なるバンドの強度が観測されている。図 6.1(h)には EDC, MDC のピークプロットを示した。このプロットからは, $k=0.2 \sim 0.4\text{\AA}^{-1}$ に見られた強度がフェルミエネルギー直下に頂点を持つホールバンドに対応すること, k

～ 0.2 \AA^{-1} にフェルミ波数を持つ電子バンドが $E_B = 50 \text{ meV}$ 程度に底を持つことが推定される。このようにして、 20 K において観測されているバンド分散は、図 6.1(i)に示した模式図のように 3 つの電子・ホールバンド対からなっている。

以上のように、FeSe の M 点における角度分解光電子分光においては、 120 K において、バンド計算と定性的に一致するバンド構造が観測された一方で、低温においては xz/yz 軌道の電子・ホールバンド対が 2 つに“分裂”する様子が見られた。このような低温における xz/yz 軌道バンドの分裂は、前章までに他の系において観測してきた軌道異方性とそのドメインの重ね合わせによるものであると類推される。しかしながら、磁気相転移を示さず構造相転移のみを示す FeSe においても他系と同様の軌道異方性が生じているかは明らかではない。そこで、FeSe においても低温において xz/yz 軌道間にエネルギー差が生じることを示すため、ドイツ試料を用いた ARPES を行った。

図 6.2(a-b) にドイツ試料を用いた ARPES における測定配置を示した。本測定では、真空中でドイツ装置を 90 度回転させることで、同じ劈開面で k_x 方向、 k_y 方向をそれぞれ測定する。このように測定することで、両波数方向における測定を同じ光源やアナライザーに対する配置で行うことができ、入射光や電子の放出の方向に依存する行列要素の影響を受けずに両波数方向におけるスペクトル間の差を比較することができる。第 3 章において述べたように、本系における試料のドイツには伸張性の圧力装置を用いた。このとき、圧力方向に対応する斜方晶の向き ($a > b$ となるように軸を定義した) と測定される波数方向とを図 6.2(a-b) に示した。

FeSe デイツ試料を用いて 30 K において測定された各配置における角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロットを図 6.2(c-d) に示した。図 5.2(e-f) にはフェルミエネルギー近傍の構造を見やすくするため、同スペクトルの異なるカラースケールによるイメージプロットと MDC とを示した。各図には適宜、フィッティングによるピーク位置を適宜重ねて示した。

図 6.2(c,e) に示した k_y 方向における光電子スペクトルにおいては、双晶試料において見られていたフェルミエネルギー直下の電子バンドと、 $E_B = 50 \text{ meV}$ 程度に頂点を持つホールバンドの強度が見られている。一方で、 k_x 方向における光電子スペクトルにおいては、図 6.2(d) に示したようにこれらの強度は見られていない。図 6.2(f) に示した同配置における MDC のフィッティングからは、フェルミエネルギー近傍にホールバンドのピークおよびそれと交差する電子バンドのピークが見られる。

以上に示した両波数方向において観測されたバンド構造の模式図を図 6.2(g-h) に示した。ドイツ試料において観測されたバンド構造は、双晶試料において観測された各バンドとよく対応している。したがって、低温におけるバンド構造の異方性はドイツのための圧力印加によって誘起されたものではなく、双晶試料においても生じていた異方性をドイツによって分離して観測することに成功していることが分

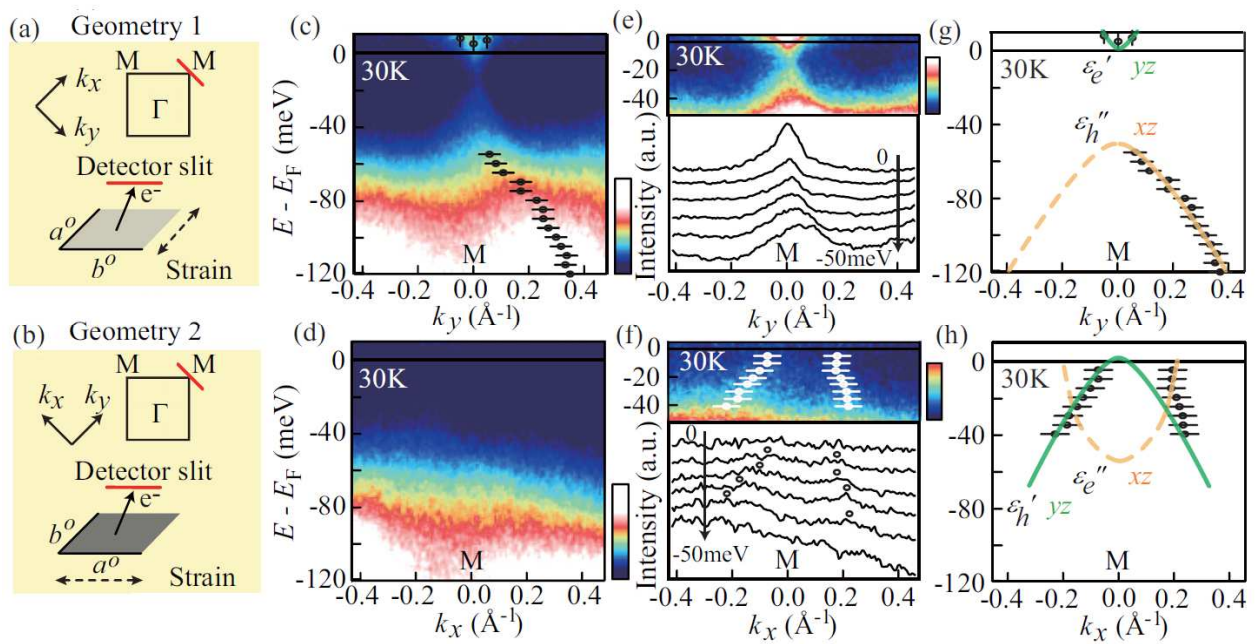


図 6.2: (a) FeSe デツイン ARPES における測定配置の模式図と測定波数。 (b) k_x 方向, (c) k_y 方向, 30K において測定した FeSe デツイン試料における角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロット。 (e-f) 同スペクトルのフェルミエネルギー近傍のイメージプロットと MDC。フィッティングによるピーク位置を適宜重ねて示した。 (g-h) 両波数方向におけるピークプロットと観測されたバンド分散の模式図。

かる。高温相におけるバンド計算からは、 k_y 方向においてはホールバンドが xz 軌道、電子バンドが yz 軌道にそれぞれ対応し、 k_x 方向においては逆にホールバンドが yz 軌道、電子バンドが xz 軌道にそれぞれ対応することが知られている。これらの軌道成分を低温における両波数方向のバンド構造と照らし合わせると、低温において yz 軌道が低結合エネルギー側へ、 xz 軌道が高結合エネルギー側へそれぞれシフトしていることが分かる。以上のように、デツイン試料を用いた角度分解光電子分光によって、磁気相転移を示さない FeSe においても他の鉄系超伝導体と同様に軌道異方性が生じていることが明らかになった。

次に、FeSe の低温に見られた軌道異方性の生じる温度を特定するため、温度依存性の測定を行った。前章までと同様に、温度依存性測定には特定の圧力を印加しない双晶試料を用いた。

図 6.3 に(a)50K,(b)70K,(c)80K,(d)90K,(e)100K,(f)110K において測定した FeSe 双晶試料における M 点近傍の角度分解光電子分光スペクトルを、ピーク位置を強調するためエネルギー方向に二階

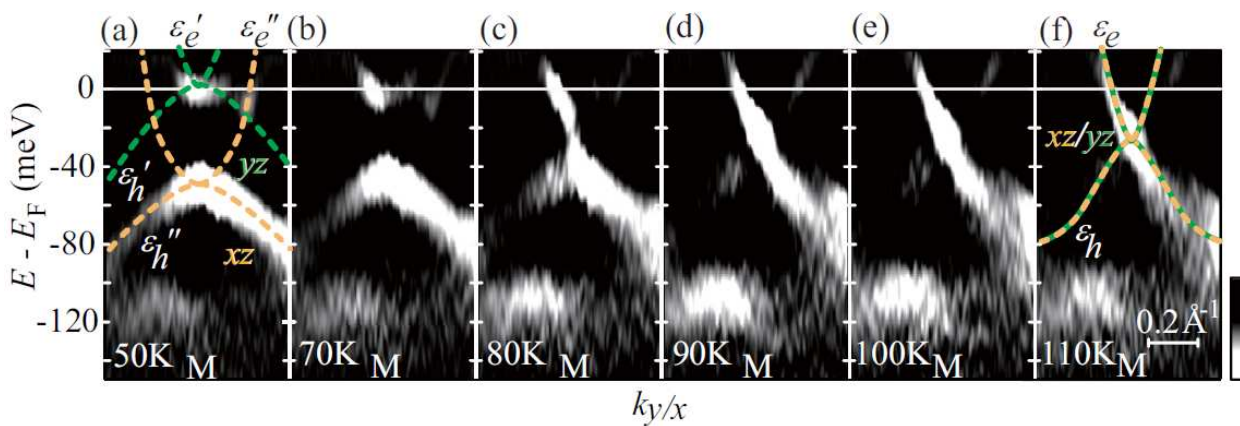


図 6.3: (a)50K, (b)70K, (c)80K, (d)90K, (e)100K, (f)110K において測定した FeSe 双晶試料における M 点近傍の角度分解光電子分光スペクトルの二階微分イメージプロット。(a), (f)には観測されたバンド分散の模式図を重ねて示した。

微分をとってイメージプロットで示した。また、図 6.3(a), (f)には観測されたバンド分散の模式図を重ねて示した。50K においては、先に図 6.1(g)に示した 20K における結果と同様にフェルミエネルギー直下の yz 軌道の電子バンドと、 $E_B = 50\text{meV}$ に頂点を持つ xz 軌道のホールバンドとが明瞭に観測され、軌道異方性を反映して M 点における xz/yz 軌道間にエネルギー差が生じていることが分かる。温度の上昇に伴い、70K および 80K においては電子バンドの底とホールバンドの頂点とが近づいていき、90K 以上においては両者が縮退し、軌道異方性が消失している様子が見られる。

より詳細に軌道異方性の生じる温度を見積もるため、M 点における EDC の温度依存性を図 6.4(a)に示した。各 EDC はフェルミ・ディラック分布の温度依存性を除くため、ガウス関数を畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で割ったものを示している。低温における各ピークは、先に示したデツイン試料を用いた ARPES により、低結合エネルギー側から yz 軌道、 xz 軌道、 xy 軌道に対応することが分かっている。低温において見られる xz/yz 軌道に対応する EDC の 2 ピーク構造は、70K および 80K においてピーク位置が近づいていき、90K よりも高温においては 1 ピークに縮退している様子が、図 6.4(a)における EDC においても明瞭に見られる。

各温度における EDC について、そのピーク位置をエネルギー方向に二階微分をとったスペクトルの底から決定し、 xz/yz 軌道に対応するピーク位置の温度依存性を図 6.4(d)に示した。これらのピーク位置は図 6.4(a)にも棒印で EDC に重ねて示している。また、各 EDC におけるピーク位置から計算した xz/yz 軌道のエネルギー差の温度依存性を図 6.4(e)に示した。このエネルギー差は、角度分解光電子分光に

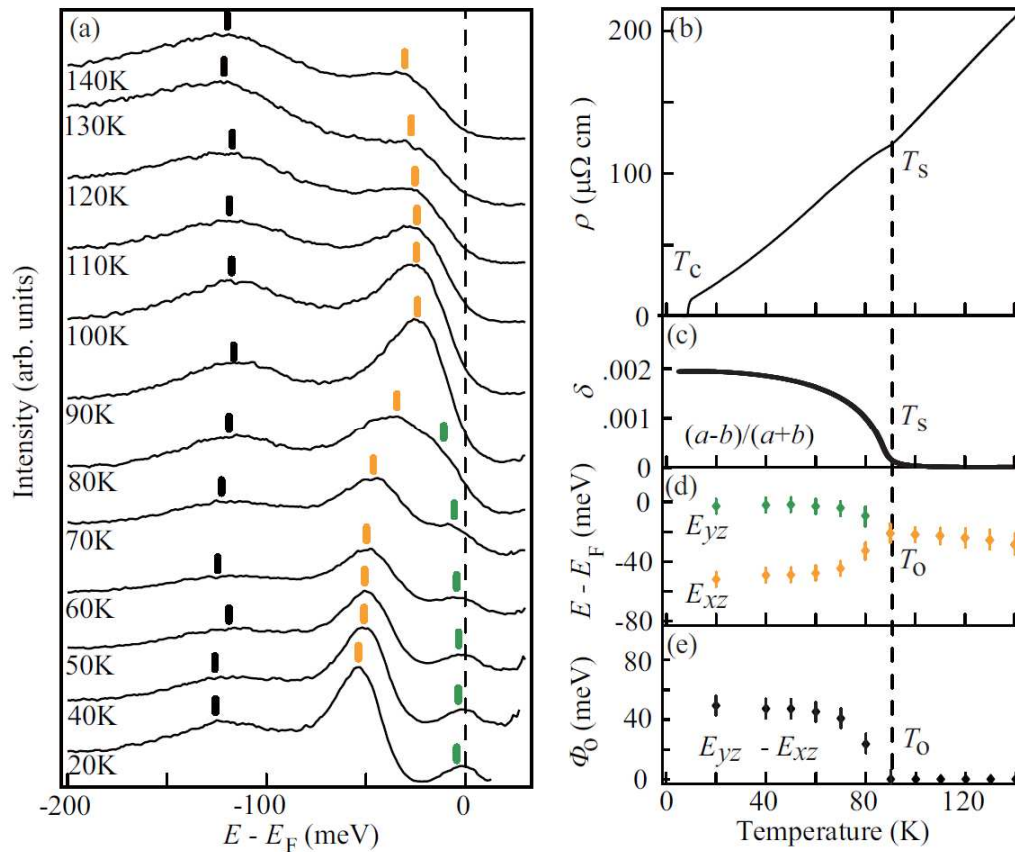


図 6.4:(a)FeSe 双晶試料における M 点の EDC の温度依存性。各 EDC は測定温度に対応したフェルミ・ディラック分布関数に分解能を半値幅とするガウス関数を畳み込んだ関数で割って示している。二階微分により決定したピーク位置を棒印で示した。緑色は yz 軌道, 黄色は xz 軌道, 黒色は xy 軌道のバンドに対応するピークを表す。(b-c)FeSe における(b) 電気抵抗, (c) 格子ひずみの温度依存性[134]。(d-e)EDC のフィッティングにより決定した xz/yz 軌道バンドの M 点における(d)結合エネルギー,(e) エネルギー差。

よって観測される軌道異方性の大きさである。このプロットから, FeSe における軌道異方性の生じる温度 T_0 は 90K, 低温における軌道異方性の大きさは 50meV と見積もられる。

本測定に用いた FeSe の構造相転移温度 T_s は, 図 6.4(b)に示した電気抵抗率, 図 6.4(c)に示した格子ひずみ[134]から 90 K と見積もられる。したがって, FeSe においては, 軌道異方性は構造相転移温度とほぼ同温から生じていることが示された。

図 6.4(e)に示した xz/yz 軌道のエネルギー差は二次相転移的な立ち上がりを示すことから, 本系において観測された軌道異方性は軌道秩序に対応することが示唆される。また, xz/yz 軌道のエネルギー差

は図 6.4(c)に示した格子ひずみとよくスケールする温度依存性を示す。このことから本系における軌道秩序と構造相転移との結合が示唆される。一方で、斜方晶における格子ひずみを取り入れたバンド計算においては、 xz/yz 軌道のエネルギー差は 10meV 未満であり、本実験において観測された 50meV と比べはるかに小さいことから、本系における軌道異方性は構造相転移に伴う格子ひずみによって生じているものとは考え難い。これらのことから、本系における構造相転移は軌道自由度の秩序に由来するものである可能性が示唆される。

6.1.2 FeSe における軌道異方性: Γ 点のバンド構造

前項では他の鉄系超伝導体における軌道異方性観測と同様に、 M 点におけるバンド構造に着目し、軌道異方性の形成温度やエネルギースケールを明らかにした。この実験の中で、FeSe においても M 点における電子構造の変化が軌道異方性とそのドメインによるものであることを示す過程において、伸張性の圧力装置を用いて FeSe をデツインする技術の確立に成功した。本項では、デツイン試料を用いた角度分解光電子分光によって、FeSe における軌道異方性の下での電子構造を BZ 全体にわたって明らかにした実験について述べる。

試料は FeSe 単結晶をデツインしたものを用いた。光電子分光装置は、真空槽内で試料の面内回転が可能な石坂研究室の装置を用いた。フェルミ面の測定においては、入射光のエネルギーは $h\nu=21.2\text{eV}$ (HeI α)を用い、エネルギー分解能は 15meV に設定した。 Γ 点におけるバンド構造と軌道成分の測定には偏光可変・高分解能な 5.9eV レーザーを光源に用い、エネルギー分解能は 6meV に設定した。試料は $5\times 10^{-11}\text{Torr}$ 程度の超高真空中で 300K において劈開し、測定温度は 30K および 160K とした。

図 6.5 にデツイン試料を用いた角度分解光電子分光によって測定した 30K ($<T_o, T_g$) における FeSe のフェルミ面を示した。波数方向に対応したデツイン試料の向きを並べて示してある。 BZ 中心, BZ 端においてフェルミ面はともに面内二回対称な形状となっている様子が図 6.5 において見られる。 M 点においては、先に示したように k_x 方向において xz 軌道の深い電子バンド, k_y 方向において yz 軌道の浅い電子バンドがフェルミ面を形成するため, k_x 方向(斜方晶の長軸方向)に長軸を持つ細長い楕円形の電子面が観測されている。一方, Γ 点におけるホール面が k_y 方向(斜方晶の短軸方向)に長軸を持つ細長い楕円形となっている。

ここで、今回測定されたフェルミ面の異方性が、デツインのための圧力印加によって誘起されたものではないことを示しておく。図 6.6(a)には FeSe 双晶試料を用いて同条件において測定した Γ 点近傍のフ

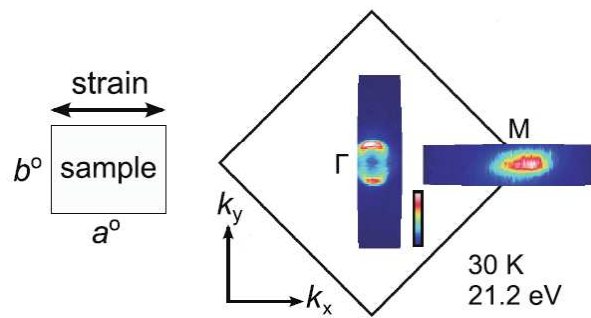


図 6.5: デツイン試料を用いた角度分解光電子分光によって測定した軌道秩序下における FeSe のフェルミ面。

フェルミ面を示した。観測されたフェルミ面は、図中に点線で示したように、長軸方向が 90 度異なる 2 つの楕円形からなる。図 6.6(b)に示したデツイン試料におけるフェルミ面(図 6.5 の Γ 点近傍を 90 度回転させて示した)は、点線で示したような楕円系となっており、双晶試料において観測されたフェルミ面は 90 度向きの異なるこの楕円を重ね合わせたものと考えられる。

図 6.6(c)には、両試料において測定されたフェルミ面の楕円長軸方向に沿った波数における MDC を示した。双晶試料における MDC においては、楕円形フェルミ面の長軸方向、短軸方向に対応するピークが見られているが、長軸方向に対応する外側のピーク位置はデツイン試料における MDC のピーク位置とよく一致することが分かる。

これらのことから、デツイン試料において Γ 点近傍に見られたホール面の異方性は、双晶試料においても定量的な違いを示さず存在しており、デツインのための圧力印加によって誘起されたものではないことが分かる。

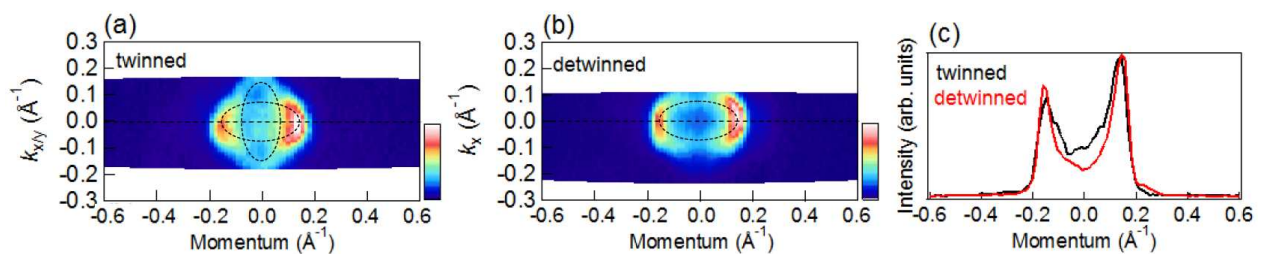


図 6.6: (a)双晶試料,(b) デツイン試料を用いた角度分解光電子分光によって測定した軌道秩序下における FeSe のフェルミ面。(c)両フェルミ面測定における楕円形の長軸に沿った MDC。

以上のように, FeSe においては, Γ 点近傍のフェルミ面およびそれを形成するホールバンドにも軌道異方性に伴う面内二回対称な変化が生じていることが明らかになった。次に, 軌道異方性に伴う Γ 点近傍のバンド構造の変化と各バンドの軌道成分とを 5.9eV レーザーを光源に用いた角度分解光電子分光によって示す。

図 6.7(a-b)には, 本測定における実験配置を示した。石坂研究室の光電子分光装置においては, アナライザーのスリットすなわち電子の検出方向と光の入射方向とが, 図 6.7(a-b)に紫色で示したような同一の面内に属する偶対称配置(図 3.3(a))となっている。図 6.7(a)に示した測定配置 1 においては圧力方向すなわち斜方晶の長軸方向 $a^{\circ}(x)$ がこの面と平行となり, 挿入図に示したように k_x 方向のバンド構造が測定される。この配置においては, フェルミエネルギー近傍のバンド構造に寄与する $xz/yz/xy$ 軌道のうち, s 偏光を用いた測定では yz 軌道と xy 軌道のバンド, p 偏光を用いた測定では xz 軌道のバンドがそれぞれ選択則から強調されて観測される。さらに, 本実験における測定配置は偶対称配置となっているが, Γ 点における電子は試料表面と垂直に放出されるため奇対称配置(図 3.3(b))における選択則も適用されることには注意が必要である。このとき s 偏光では yz 軌道, p 偏光では xz 軌道がそれぞれ同様に観測されるが, xy 軌道の強度は抑制される。試料を 90 度回転した測定配置 2 においては斜方晶の短軸方向 $b^{\circ}(y)$ がこの面と平行となる。 k_y 方向のバンド構造を測定することになり, s 偏光を用いた測定では xz 軌道と xy 軌道, p 偏光を用いた測定では yz 軌道がそれぞれ強調され, Γ 点では s 偏光においても xy 軌道が抑制される。

図 6.7(c)に測定配置 1 において 160 K ($> T_0, T_S$)で測定された角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロットを示した。図の左半分は s 偏光, 右半分は p 偏光を用いた測定結果をそれぞれ示している(以下同様)。また, 図 6.7(d)にはピーク位置を強調するためエネルギー方向に二階微分を取ったスペクトルを示した。いずれの偏光における測定においても, フェルミエネルギーを $k=0.06 \text{ \AA}^{-1}$ で横切るホールバンド(α), $E_B=10\text{meV}$ 付近に頂点を持つホールバンド(β)が明瞭に観測されている。加えて, s 偏光を用いた測定では $E_B=50\text{meV}$ 付近に平らなバンド(γ)が観測されている。これらの観測されたバンド構造の模式図を図 6.7(e)に示した。各偏光において明瞭に観測されていないバンド分散は点線で示してある。このように, FeSe の Γ 点においては, 3 本のホールバンドがフェルミエネルギー近傍の電子構造に寄与する。バンド計算においても $xz/yz/xy$ 軌道に対応する 3 本のホールバンドが見られている。

観測された各バンドは強い入射偏光依存性を示しており, 各バンドの持つ軌道成分を決定することができる。 γ バンドは Γ 点においては s 偏光, p 偏光ともに明瞭に観測されず, Γ 点からやや離れた波数($k > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$)においては s 偏光において観測されている。このことから, γ バンドは xy 軌道に由来するものであることが分かる。 α バンドは s 偏光によって強調されて観測されており xz 軌道に, β バンドは p 偏光

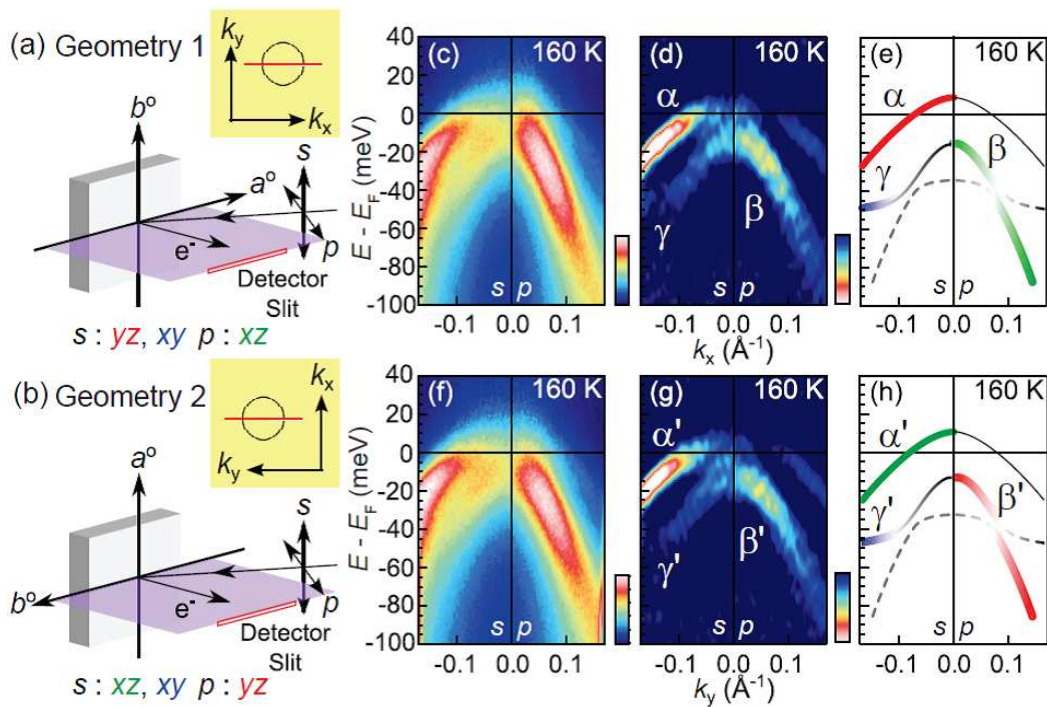


図 6.7:(a-b)FeSe デツイン試料を用いた角度分解光電子分光における測定配置。フェルミエネルギー近傍のバンド構造に寄与する $xz/yz/xy$ 軌道のうち、斜方晶の長軸方向を $a^\circ(x)$ 、短軸方向を $b^\circ(y)$ として、各直線偏光を用いた測定において選択則から観測される軌道成分を図中に示した。挿入図は各配置における測定波数。フェルミ面の模式図を重ねて示した。(c)測定配置 1 において測定された 160 K ($> T_0, T_S$) における FeSe の ARPES スペクトルのイメージプロット。左半分は s 偏光、右半分は p 偏光を用いた測定結果をそれぞれ示している。(d)同スペクトルのエネルギー方向への二階微分イメージプロット。(e)観測されたバンド分散と軌道成分の模式図。緑色は xz 軌道、赤色は yz 軌道、青色は xy 軌道を表す。点線は各条件において明瞭には観測されていないバンド分散の模式図。(f-h)測定配置 2 における同様のもの。

によって強調されて観測されており yz 軌道にそれぞれ対応することが分かる。以上のように、偏光依存性から決定された軌道成分を、 xz 軌道を緑色、 yz 軌道を赤色、 xy 軌道を青色として、図 6.7(e)に示したバンド分散の模式図に色塗りで示した。

図 6.7(f-h)に測定配置 2 において測定した同様の ARPES スペクトル、その二階微分、バンド分散の模式図を示した。本測定配置において観測されたバンド分散は、測定配置 1 におけるものとよく一致して

おり、軌道異方性の生じる温度および構造相転移よりも高温であることを反映して四回対称の電子構造が観測されていることが分かる。これは本測定においてデツインのための圧力印加による格子変形とそれによるバンド構造の変化が十分小さいと見なせることを示しているともいえる。

次に、試料を 30 K ($< T_0, T_S$) に冷却し同様の測定を行った。図 6.8 には 30 K における測定配置および測定結果を示した。上述したフェルミ面測定において観測された Γ 点近傍の楕円形のホール面について、測定配置 1 は楕円の短軸方向、測定配置 2 は楕円の長軸方向の波数にそれぞれ対応する。

得られた角度分解光電子分光スペクトルを、測定配置 1 におけるものを図 6.8(c) に、測定配置 2 におけるものを図 6.8(f) に示した。また、図 6.8(d)(g) にはピーク位置を強調するため二階微分をとったスペクトルを示した。各測定配置においては高温と同様にそれぞれ 3 本のホールバンドが観測されているが、いずれの配置においても図 6.7 に示した 160 K におけるスペクトルとは大きな変化を示している。また、160 K における測定結果とは異なり、 k_x 方向、 k_y 方向におけるスペクトル間には差異が生じており、デツインによって両波数方向を分離して軌道秩序に伴う二回対称電子構造の観測することに成功しているといえる。

図 6.8(c-d) に示した測定配置 1 における ARPES 測定では、フェルミエネルギーを $k=0.04 \text{ \AA}^{-1}$ で横一ルバンド (α)、 $E_B=20\text{meV}$ 付近に頂点を持つホールバンド (β)、 $E_B=50\text{meV}$ 付近に平らなバンド (γ) が観測されている。これらの観測されたバンド構造の模式図を、各バンドについて高温と同様に偏光依存性から決定した軌道成分とともに図 6.8(e) に示した。高温では yz 軌道に対応していた α バンドは、フェルミエネルギー近傍において xz 軌道に移行し、 β バンドは逆に xz 軌道から Γ 点近傍において yz 軌道に移行している。

図 6.8(f-g) に示した測定配置 2 における ARPES 測定では、フェルミエネルギーを横切るホールバンド (α')、 $E_B=20\text{meV}$ 付近に頂点を持つホールバンド (β')、 $E_B=50\text{meV}$ 付近に平らなバンド (γ') が観測されている。先の測定配置におけるものと比較して、これらの Γ 点におけるエネルギーは同様であるが、各バンドの傾きは異なっており、 α' バンドにおけるフェルミ波数は $k=0.08 \text{ \AA}^{-1}$ となっている。また、各バンドについてこれまでと同様に偏光依存性から軌道成分を決定することができ、 α' バンドは xz 軌道、 β' バンドは yz 軌道、 γ' バンドは xy 軌道に由来するバンドであることが分かる。これらの観測されたバンド分散および各バンドの軌道成分を図 6.8(h) に示した。先に示したように軌道異方性下における FeSe の Γ 点近傍におけるフェルミ面は楕円形の異方的なホール面となっているが、レーザー光源を用いた本実験により、 k_y 方向におけるフェルミ波数が k_x 方向のものに比べ 2 倍程度となっていること、フェルミ面の軌道成分はほぼ xz 軌道からなることが分かる。

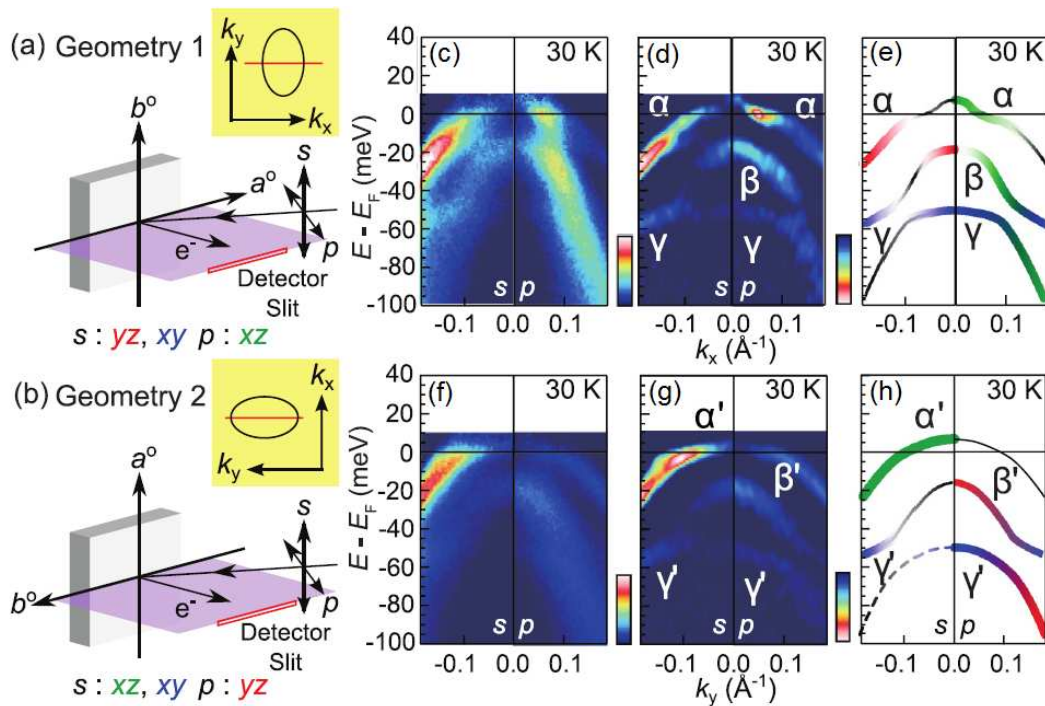


図 6.8: 30 K ($< T_0$) における Γ 点近傍の FeSe デツイン試料を用いた角度分解光電子分光。各図は図 5.7 における各図と対応するものを示す。

図 6.8(e)(h) に示した低温相におけるバンド分散の模式図においては、図 6.7(e)(h) に示した高温相におけるものと比較して、 Γ 点における yz 軌道の結合エネルギーが xz 軌道の結合エネルギーよりも大きくなるバンドシフトが見られている。 M 点においては、前節において示したように xz 軌道の結合エネルギーが yz 軌道の結合エネルギーよりも大きくなる軌道異方性が観測されている。したがって、本系における軌道異方性は、 Γ 点と M 点において xz/yz 軌道間のエネルギー差が逆符号となっていることが示された。

Γ 点近傍における軌道異方性が生じる前後におけるバンド構造を解釈するため、レーザー角度分解光電子分光によって観測されたバンド分散を、スピン軌道相互作用および軌道異方性を取り込んだバンド計算と比較する。バンド計算は名古屋大学の山川洋一氏らに提供していただいた。バンド計算のための格子定数は実験値[135]を用いた。また、ARPES による先行研究[136]を基に、 xz/yz 軌道の質量を 3 倍、 xy 軌道の質量を 9 倍にそれぞれ繰り込んでいる。スピン軌道相互作用は $\lambda=0.17\text{eV}$ とし、 xz/yz 軌道をそれぞれ $+6.7\text{meV}/-6.7\text{meV}$ シフトさせることで軌道異方性の効果を導入した。

図 6.9(a,b) にはそれぞれ 160 K, 30 K において FeSe デツイン試料を用いた 5.9 eV レーザー角度分解光電子分光によって観測された Γ 点近傍のバンド分散と軌道成分の模式図をまとめた。図の左半分

は k_y 方向, 右半分は k_x 方向をそれぞれ示している。図 6.9(c)に示した高温正方晶におけるバンド計算は, 本実験において観測されたバンド構造とよい一致を示している。高温における電子構造は四回対称となっているが, 他の ARPES による研究においても報告されているように[137-138], xz/yz 軌道からなる α バンドと β バンドとは Γ 点において 20 meV 程度のギャップを示している。スピン軌道相互作用を取り入れたバンド計算とのよい一致から, このギャップはスピン軌道相互作用の効果によって生じているものと考えられる。

図 6.9(d)に示した低温斜方晶におけるバンド計算においても, 本実験において観測されたバンド構造

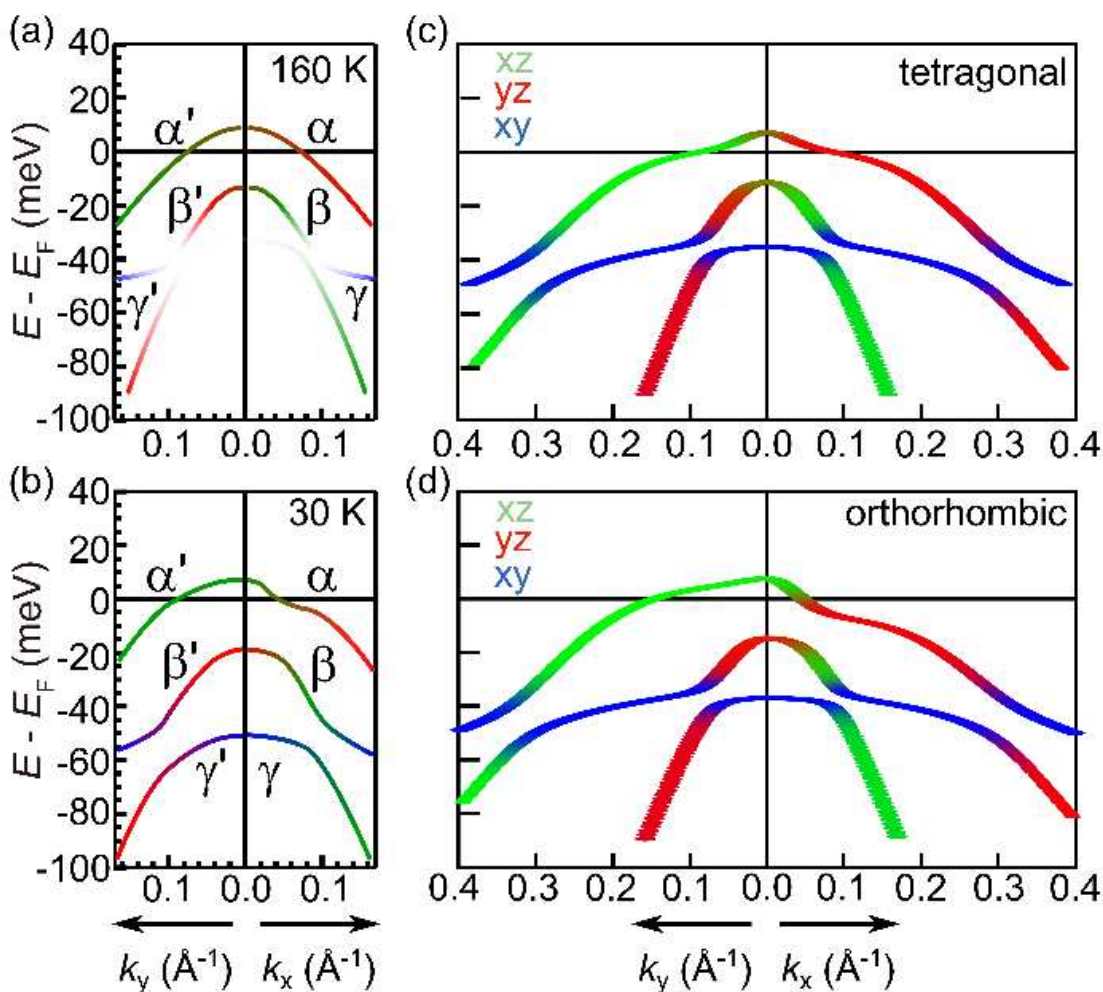


図 6.9:(a)160K ($> T_0$), (b)30K ($< T_0$)において, FeSe デツイン試料を用いた 5.9eV レーザ角度分解光電子分光によって観測された Γ 点近傍のバンド分散と軌道成分の模式図。左半分は k_y 方向, 右半分は k_x 方向をそれぞれ示している。(c)高温相, (d)低温相におけるスピン・軌道相互作用と軌道秩序を取り入れたバンド計算。

の特徴をよく再現する結果が得られている。各軌道成分を持つバンドの交差点におけるスピン軌道相互作用に由来するバンドの折れ曲がりギャップは、低温においては ARPES によっても明瞭に観測されている。また、バンド計算においても $E_{xz} > E_{yz}$ とした軌道異方性の効果によって、 k_x 方向と k_y 方向とのフェルミ波数の間には大きな異方性が生じている。低温斜方晶における α バンドと β バンドとの Γ 点におけるギャップは 30 meV 程度と見積もられ、高温斜方晶におけるものよりも 10 meV 程度大きくなっている。このことから、レーザーARPES によって観測された Γ 点における複雑なバンド分散は 20 meV 程度のスピン軌道相互作用と、 $E_{yz} - E_{xz} = -10$ meV 程度の軌道異方性とに由来するものであると考えられる。

このように、本系における軌道異方性による xz/yz 軌道のエネルギー差は、大きな波数依存性を示している。 Γ 点における軌道異方性のエネルギー $E_{yz} - E_{xz} = -10$ meV は、先に示した M 点における $E_{yz} - E_{xz} = +50$ meV と比較してはるかに小さいものとなっている。したがって、本系においては Γ 点と M 点において逆符号のエネルギー差が xz/yz 軌道に生じているものの、電子の軌道ごとの占有数については、より大きな M 点におけるバンド構造の変化から $n_{xz} > n_{yz}$ の関係が成り立っていることが予想される。このような M 点における $E_{yz} > E_{xz}$ の軌道異方性が Γ 点よりも顕著に見られる傾向は他の鉄系超伝導体においても共通している。これらのことから、鉄系超伝導体における軌道異方性においては、軌道占有数の差が $n_{xz} > n_{yz}$ となる関係は普遍的であり、また、その軌道異方性が正方晶-斜方晶の構造相転移をもたらすという可能性が示唆される。

以上のように、本項および前項において示した実験では、FeSe デツイン試料を用いた角度分解光電子分光によって、軌道秩序に伴う FeSe の電子構造の変化を明らかにした。図 6.10 に角度分解光電子分光によって観測された構造相転移前後における FeSe のフェルミ面とその軌道成分をまとめた。 Γ 点近傍におけるホール面の模式図は本項に示した $h\nu = 5.9$ eV のレーザーARPES、M 点近傍における電子面の模式図は前項に示した $h\nu = 60$ eV の放射光 ARPES に基づいている。

高温相におけるフェルミ面およびその軌道成分は四回対称性を示している。低温相においては、フェルミ面の形状および軌道成分は四回対称性の破れた状態へと変化する。 Γ 点近傍においては、 $E_{yz} < E_{xz}$ となる軌道異方性によって、フェルミ面はほぼ xz 軌道成分のみを持ち、 k_y 方向に長軸を持つ楕円形のホール面となる。M 点近傍においては、逆に $E_{yz} > E_{xz}$ となる軌道異方性によって、フェルミ面は k_x 方向に長軸を持つ楕円形の電子面となる。このように FeSe においては軌道異方性の発現に伴い、波数に依存した軌道異方性の符号反転によって、 Γ 点近傍と M 点近傍とで長軸方向が 90 度異なる楕円形のフェルミ面が形成されることが、本研究より明らかになった。これらのフェルミ面は BZ の大きさやバンド計算から予測されるフェルミ面に対して非常に小さいものとなっている。本実験における角度分解光電子分

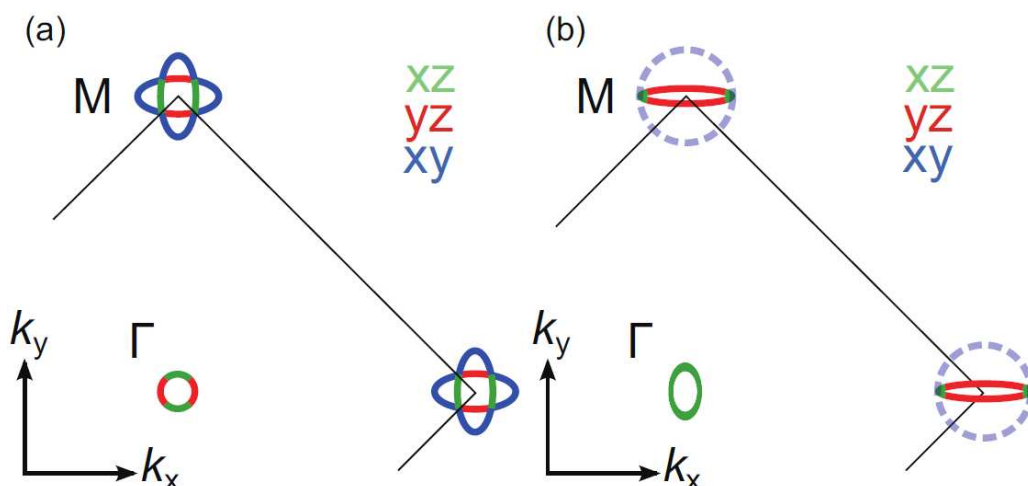


図 6.10:(a) 160 K ($>T_0$), (b) 30 K ($<T_0$) におけるフェルミ面とその軌道成分の模式図。 Γ 点近傍におけるホール面は本項に示した $h\nu=5.9\text{eV}$ のレーザー ARPES, M 点近傍における電子面は前項に示した $h\nu=60\text{eV}$ の放射光 ARPES に基づいている。

光によって観測されたような M 点における $E_B \sim 3\text{meV}$ 程度の浅く小さな電子面や, Γ 点における小さなホール面は, $dHvA$ 効果によるフェルミ面測定においても観測されている[139]。また, STM における準粒子干渉からは, 斜方晶長軸方向の波数においては $E_B = -10\text{meV}$ に頂点を持つホール的な分散, 斜方晶短軸方向の波数においては $E_B = 3\text{meV}$ に底を持つ電子的な分散がそれぞれ観測されている[94]。これらのエネルギー値は, 本研究において見られた Γ 点のホール面および M 点における電子面のものとよい一致を示している。また, 準粒子干渉においては測定波数方向が部分状態密度の大きい楕円形の短軸方向に対応する方のフェルミ面を強く観測していると考えられることで, 角度分解光電子分光において観測されたフェルミ面形状から, 異方的な準粒子干渉を理解できるものと考えられる。

このような斜方晶・常磁性相における二回対称のフェルミ面は, NaFeAs の角度分解光電子分光による先行研究においても報告されている[41]。NaFeAs の斜方晶・常磁性相 ($T_N < T < T_S$) においては, Γ 点におけるホール面および M 点における電子面はともに k_x 方向に長軸を持つ楕円形となることが報告され, フェルミ面間のネスティング条件が良くなることが, ストライプ反強磁性を促す可能性が指摘されている。Fe(Se,Te)における磁気秩序は局在モーメントの観点からも議論されてきたことには注意が必要であるが, このような軌道異方性の下でのフェルミ面の FeSe と NaFeAs との違いは, FeSe において磁気秩序が見られないことと関連している可能性が考えられる。

このような符号反転を伴う軌道異方性は、本系における超伝導発現にも影響を及ぼすと考えられる。FeSe においては、STS[93] や磁場侵入長[94]によって超伝導ギャップがノードを持つことが報告され、スピン揺らぎがクーパー対の形成に参与することが示唆される。本系において、スピン揺らぎは $q=(\pi,0)$ において中性子散乱によって観測され[140]、構造相転移温度 T_S 以下において $1/T_1T$ の増大も NMR から報告されている[89,141]。理論計算からは、波数に依存しない数十 meV の軌道秩序の下で、 $q=(\pi,0)$ と $(0,\pi)$ との間での磁気揺らぎのフラストレーションが解消されることが指摘されている[27]。

本系において明らかになった Γ 点、M 点間で符号の反転する軌道異方性とスピン揺らぎとの関係を示すため、軌道秩序下におけるスピン揺らぎの計算を名古屋大学の山川洋一氏らに提供していただいた。計算は、本研究における角度分解光電子分光により観測されたバンド分散を基にした符号反転する軌道秩序下におけるスピン揺らぎに加え、比較対象として波数に依存しない軌道秩序下におけるものについても行った。その結果を図 6.11 に示した。赤実線で示した符号反転を伴う軌道秩序下におけるスピン揺らぎは、青点線にて示した波数依存しない軌道秩序下におけるものと比べて弱くなっていることが分かる。また、符号反転する軌道秩序下での超伝導転移温度は、波数依存しない場合のものとは半程度となるという計算結果も得られている。このように、FeSe においては軌道分極したフェルミ面は、他系において報告されてきた符号反転しない軌道秩序下におけるものと比較して、スピン揺らぎを媒介した超伝導発現には好ましくないものとなっていることが分かる。しかしながら、この計算においては、波数に依存した符号反転を含む軌道秩序においても、軌道秩序エネルギーの増加に伴って、スピン揺らぎの増大と抑制が見られている。角度分解光電子分光において観測された Γ 点における $E_{yz} - E_{xz} = -10\text{meV}$ および M 点における $E_{yz} - E_{xz} = +50\text{meV}$ は、計算においてスピン揺らぎの増大される領域に対応しており、NMR において報告されている T_S 以下におけるスピン揺らぎの増大とも一致することから、本系において軌道秩序によってスピン揺らぎが増大されている可能性が示唆される。

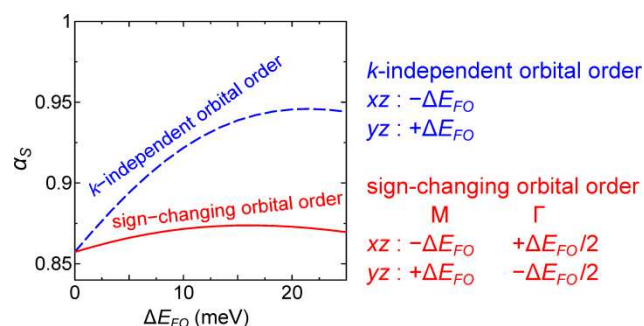


図 6.11: 波数に依存する(赤実線)しない(青点線)軌道秩序下において計算されたストーナー因子。

スピン揺らぎによる超伝導においては、同一軌道間におけるフェルミ面間において電子対散乱が生じる。FeSe における符号反転する軌道異方性の場合には、 Γ 点および M 点におけるフェルミ面が長軸方向の異なる楕円形となり軌道成分も異なることから、波数依存しない軌道異方性の場合と比較して、軌道間散乱は抑制されると思われる。このように、超伝導発現に不利と考えられる軌道異方性に関わらず、FeSe は 10 K 弱において超伝導転移を示し、また、圧力下[142]や単層薄膜[143-145]における FeSe はより高温において超伝導を示す。FeSe における超伝導を考える一つのシナリオとして、バルク FeSe における超伝導は符号反転する軌道異方性によって弱められており、圧力印加や単層膜への電子ドーピングによって軌道異方性が抑制されることで、より高い超伝導転移温度が実現するという可能性が考えられる。

以上のように、本項および前項においては、FeSe における角度分解光電子分光によって、本系における軌道異方性が構造相転移とともに生じ、二回対称な電子構造への再構成を生じることを示した。これらの実験から得られた低温相におけるフェルミ面の形状や軌道成分から、本系における軌道異方性とスピンや超伝導との関係などを議論した。次項においては、Fe(Se,S) 相図全体にわたる軌道異方性観測の実験について述べる。

6.1.3 Fe(Se,S)における軌道異方性が見られる領域

本項では、FeSe_{1-x}S_x における軌道異方性の温度・組成依存性を系統的に測定した実験について述べる。本系における軌道異方性の生じる温度の S ドープ量依存性に加え、FeSe においては、 M 点および Γ 点における軌道異方性の符号反転が前項までにおいて明らかにされており、その相図上での振る舞いにも興味を持たれる。測定試料は $x=0.00$ ($T_S=90\text{K}$, $T_C=9.8\text{K}$), 0.05 ($T_S=80\text{K}$, $T_C=10.8\text{K}$), 0.08 ($T_S=70\text{K}$, $T_C=9.7\text{K}$), 0.16 ($T_S=60\text{K}$, $T_C=10\text{K}$), 0.20 ($T_S=40\text{K}$, $T_C=16\text{K}$), 0.25 ($T_C=7\text{K}$) の単結晶とした。試料は正確な軌道異方性の生じる温度を決定するため双晶試料を用いた。

大域的な電子構造および M 点における軌道異方性の観測には、放射光を光源とする高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL28A の装置を用いた。励起光は $h\nu=60\text{eV}$, 円偏光を用い、エネルギー分解能は 20meV とした。試料は $1\times 10^{-10}\text{Torr}$ 程度の超高真空中で 200K において劈開し、 20K から温度を上昇させながら測定を行った。各組成において、軌道異方性が見られなくなった温度より数十 K 高温を測定温度の上限とした。

Γ 点における電子構造観測には、高エネルギー分解能による測定が可能な 7eV レーザーを光源とする辛研究室の装置を用いた。励起光は p 偏光を用い、エネルギー分解能を 5meV に設定した。試料は $1\times 10^{-10}\text{Torr}$ 以下の超高真空中で 200K において劈開し、測定温度は $5\sim 110\text{K}$ とした。

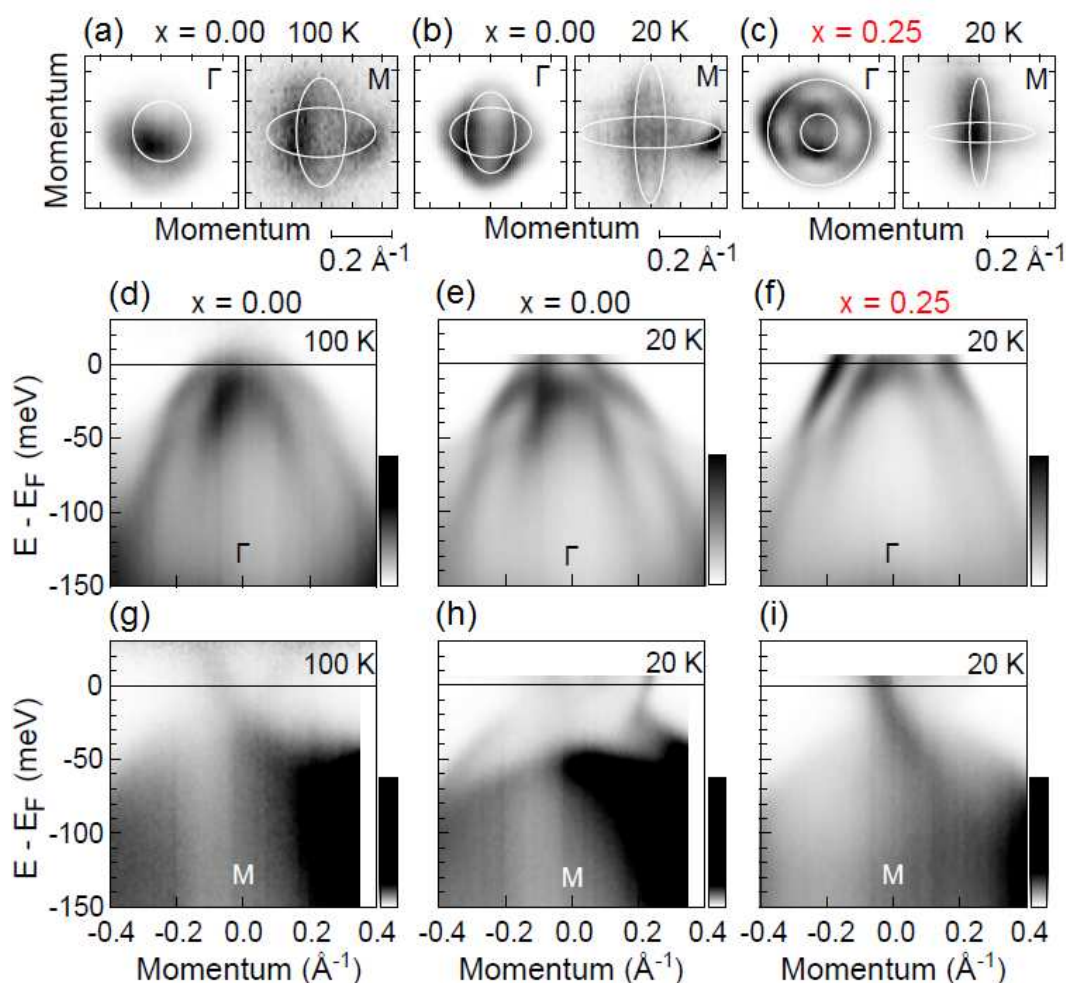


図 6.12: (a) $x=0.00$ 試料, 100 K, (b) $x=0.00$ 試料, 20 K, (c) $x=0.25$ 試料, 20 K において, $h\nu=60$ eV, 円偏光を励起光に用いた角度分解光電子分光によって測定した Γ 点および M 点近傍におけるフェルミ面のイメージプロット。各図には観測されたフェルミ面の模式図を重ねて示した。(d-f) 同測定条件における Γ 点近傍の角度分解光電子分光スペクトル。(g-i) M 点近傍における同様のもの。

図 6.12(a)に $x=0.00$ 試料, 100 K, 図 6.12(b)に $x=0.00$ 試料, 20 K, 図 6.12(c)に $x=0.25$ 試料, 20 K において, $h\nu=60$ eV, 円偏光を励起光に用いた角度分解光電子分光によって測定した Γ 点および M 点近傍におけるフェルミ面のイメージプロットを示した。各図には観測されたフェルミ面の模式図を重ねて示している。また, 各試料・温度における角度分解光電子分光スペクトルを, 図 6.12(d-f)には Γ 点近傍におけるもの, 図 6.12(g-i)には M 点近傍におけるものについてそれぞれイメージプロットで示した。

$x=0.00$ 試料においては, 先述のように, 構造相転移より高温においては四回対称なフェルミ面および

バンド分散が観測されている(図 6.12(a,d,g))。低温においては, Γ 点・M 点ともに複雑なバンド分散・フェルミ面の再構成が見られている(図 6.12(b,e,h))。前項までにおいて, デツイン試料を用いた単一ドメインの電子構造観測から, Γ 点・M 点ともに xz/yz 軌道間にエネルギー差が生じて, フェルミ面が二回対称に変形しており, 双晶試料における観測結果はそのドメインの重ね合わせとなっていることを示してきた。

一方で, 図 6.12(c)に示したように $x=0.25$ 試料の 20 K におけるフェルミ面は, Γ 点において大小 2 つの円形ホール面からなっている。このようなフェルミ面形状は, 二回対称のフェルミ面の重ね合わせからは説明できず, $x=0.25$ 試料の 20 K におけるフェルミ面の二回対称性は少なくとも測定精度の範囲より小さく四回対称となっていることが分かる。図 6.12(f,h)に示した Γ 点, M 点近傍における角度分解光電子スペクトルは, それぞれ $x=0.00$ 試料におけるものと比較して, 図 6.12(d,g)に示した高温相におけるものと類似しており, 図 6.12(e,h)に示したような軌道異方性の下でのバンド分散は観測されていない。このように, 構造相転移を示さない $x=0.25$ 試料においては, 20 K においても軌道異方性の兆候は見られず, 軌道自由度についても秩序を示さない可能性が示唆される。

正方晶におけるバンド構造への S 置換の効果を見積もるため, $x=0.00$ 試料, 100 K および $x=0.25$ 試料, 20 K のバンド構造を比較する。 Γ 点におけるホールバンドは $x=0.25$ 試料において低結合エネルギー側へシフトしホール面が拡大している様子が見られる。また, M 点における電子バンドは, $x=0.00$ 試料においては $E_B=26\text{meV}$, $x=0.25$ 試料においては $E_B=32\text{meV}$ に電子面の底を持ち, S 置換に伴い電子バンドが深くなっていることが分かる。

Fe(Se,S)はキャリア数の変化を伴わない等原子価ドーパ系である。鉄系超伝導体において, Fe 面からのアニオン高さ[33]や Fe 原子へのアニオン配位角[34]にバンド構造が大きく依存することがバンド計算から指摘されており, 本系において観測された S ドープに伴うバンド分散の変化も, このような格子定数の変化によるものであると考えられる。本系と同じく等原子価ドーパ系である $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ においては P ドープに伴って, ニクトゲン高さが減少し xz/yz 軌道に z^2 軌道が混成することで, $k_z \sim \pi$ においてフェルミ面が拡大することが, バンド計算[59], 角度分解光電子分光[60,62], dHvA 効果[124-125]などから報告されている。

図 6.12(d)に示した $x=0.00$ 試料の高温相における外側ホールバンドのフェルミ波数や内側のホールバンドの頂点における結合エネルギーを, 放射光を用いた FeSe における波長依存 ARPES[137]と比較することで, $h\nu=60\text{eV}$ の励起光を用いた本測定では $k_z \sim \pi/4$ に近い波数を観測していると思積られる。このように本系においては比較的 $k_z=0$ に近い波数において S ドープに伴う外側ホール面のフェルミ波数が 1.6 倍程度に拡大する大きな変化が観測されており, $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ における振る舞いとは異なるものとなっているといえる。

$\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ におけるニクトゲン高さが, BaFe_2As_2 における 1.37\AA から BaFe_2P_2 における 1.2\AA まで変

化するのに対し[146],Fe(Se,S)におけるカルコゲン高さは,FeSe における 1.47\AA [134,147] から FeS における 1.27\AA [147] $\sim 1.32\text{\AA}$ [148] まで変化する。Fe(Se,S)においても S 置換に伴いアニオン高さは減少していくものの,本測定に用いた S ドープ量におけるアニオン高さにおいては, z^2 軌道の混成は起こらず, xz/yz 軌道におけるホッピングの増加が主に生じているものと考えられる。

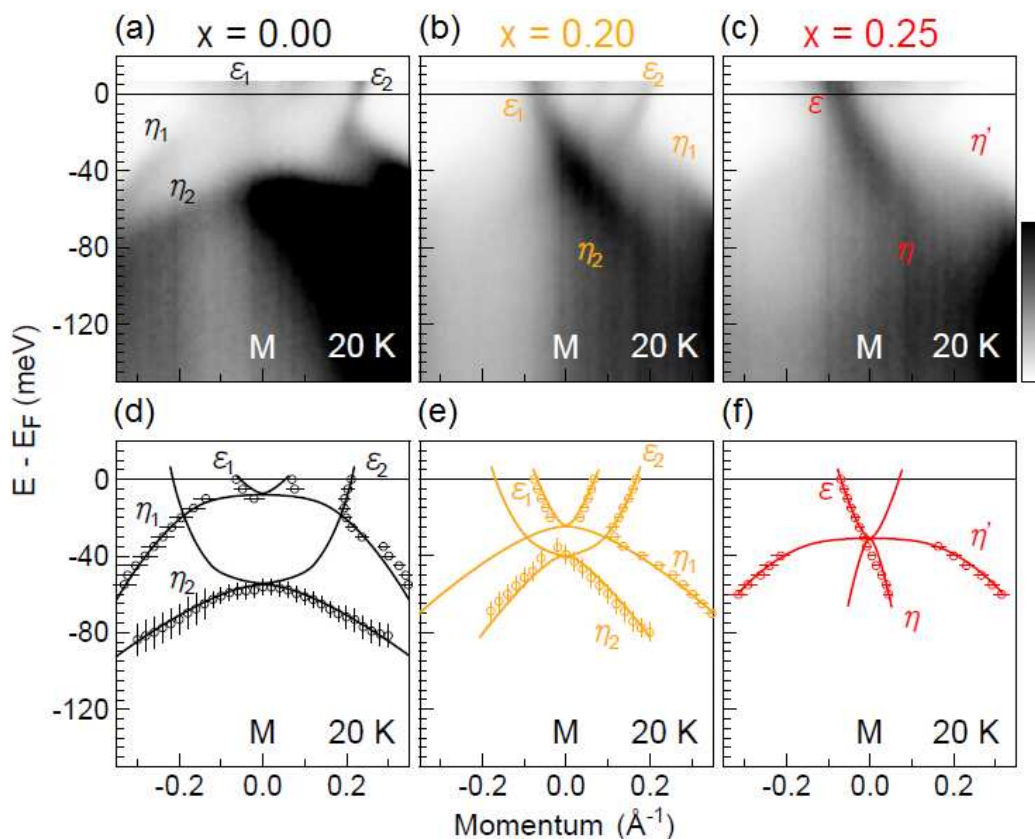


図 6.13: (a) $x=0.00$ 試料 ($T_S=90\text{ K}$), (b) $x=0.20$ 試料 ($T_S=40\text{ K}$), (c) $x=0.25$ 試料において, $h\nu=60\text{ eV}$, 円偏光を励起光に用いた角度分解光電子分光によって測定した M 点近傍における光電子分光スペクトルのイメージプロット。(d-f) 各組成におけるスペクトルのピークプロットと観測された xz/yz 軌道に対応するバンド分散の模式図。

次に, M 点において見られる軌道異方性の, S 置換量依存性に注目する。図 6.13(a)には $x=0.00$ 試料, 図 6.13(b)には $x=0.20$ 試料 ($T_S=40\text{ K}$), 図 6.13(c)には $x=0.25$ 試料の M 点近傍において測定した 20 K における角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロットを示した。図 6.13(d-f)には各組成のスペクトルにおける EDC および MDC のフィッティングにより決定したピーク位置と, 観測された xz/yz 軌道

に対応するバンド分散の模式図を重ねて示した。

先に述べたように、図 6.13(a)(d)に示した $x=0.00$ 試料においては、 yz 軌道に対応する ϵ_1, η_1 の 2 バンドと xz 軌道に対応する ϵ_2, η_2 の 2 バンドとが観測されており、 xz/yz 軌道間にエネルギー差が生じる軌道異方性が見られている。図 6.13(b)(e)に示した $x=0.20$ 試料においては、軌道異方性に伴う ϵ_1, η_1 および ϵ_2, η_2 の 4 バンドが同様に観測されている。M 点におけるこれらのエネルギー差は約 15 meV となっており、 $x=0.00$ における約 50 meV と比較して軌道秩序エネルギーが減少していることが分かる。構造相転移を示さない $x=0.25$ 試料においては、 xz/yz 軌道に対応すると考えられる ϵ, η の電子・ホールバンド対と η' で示した強度の弱いホールバンドが観測されている。 η, η' バンドは他の組成とは異なり、高温においても縮退する傾向は見られないことから、 η' バンドは軌道異方性によるものとは考え難く、観測された電子・ホールバンド対が ϵ, η の 1 つのみであることは本組成の 20 K において軌道異方性が存在しないことを示唆している。ただし、 xy 軌道の電子・ホールバンド対はやや強度の見られる $E_B \sim 120$ meV 程度に縮退点を持つことから、 η' バンドは xy 軌道のホールバンドとのも異なり、バンド計算とは対応しないものとなっている。これは光電子分光の表面感性から異なる k_z 対称面上のバンド分散が観測されている可能性が考えられる。

各組成における軌道異方性の生じる温度を決定するため、温度依存性の測定を行った。図 6.14(a-d) に、 $x=0.00$, $x=0.08$ ($T_S=70$ K), $x=0.16$ ($T_S=60$ K), $x=0.25$ 試料の M 点における EDC の温度依存性を示した。図 6.14(a)に示した $x=0.00$ 試料においては、20 K の EDC においてフェルミエネルギー直下に yz 軌道、 $E_B \sim 50$ meV に xz 軌道に対応するピークが見られる。これらのピークは、温度の上昇に伴いピーク位置が近づいていき、図中に太線で示した 90 K の EDC においては 1 ピークに縮退する。図 6.14(b)に示した $x=0.08$, 図 6.14(c)に示した $x=0.16$ 試料においても同様に、20 K において見られたピークが、それぞれ 70 K, 60 K (各図太線 EDC) において縮退する様子が見られる。図 6.14(d)に示した $x=0.25$ 試料においては、20 K の EDC においても 1 ピークのみしか見られていない。

各組成についての M 点の EDC におけるピーク位置の温度依存性を図 6.14(e)に示した。 $x=0.00, 0.08, 0.16$ の各組成において、高温に向かって 2 ピークのエネルギー差が減少していき 1 ピークに縮退する、軌道異方性の生じる温度は、それぞれ 90 K, 70 K, 60 K であった。これらは、各組成における構造相転移温度 T_S とよく一致している。また、S 置換量 x の増加に伴い、20 K における 2 ピークのエネルギー差である軌道異方性のエネルギーが減少していく様子も見られた。構造相転移を示さない $x=0.25$ 試料においては、20 K においてもピークの分離は見られず、軌道異方性の生じる温度は 20 K 以下であるといえる。

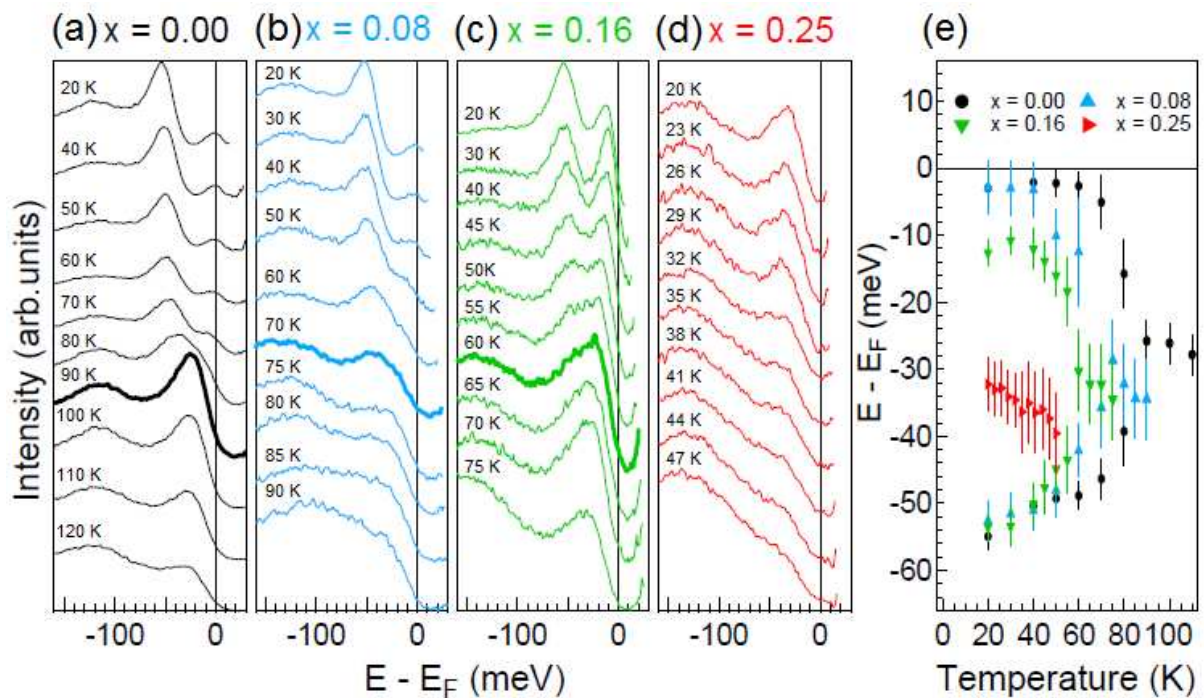


図 6.14: (a) $x=0.00$ 試料 ($T_S=90\text{K}$), (b) $x=0.08$ 試料 ($T_S=70\text{K}$), (c) $x=0.16$ 試料 ($T_S=60\text{K}$), (d) $x=0.25$ 試料において測定された M 点における EDC の温度依存性。各スペクトルは分解能を半値幅とするガウス関数を畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で割ったものを示した。軌道秩序温度における EDC を太線で示した。(e) M 点の EDC における xz/yz 軌道に対応するピークの温度・組成依存性。

次に、 Γ 点における軌道秩序の S 置換量依存性に注目する。FeSe におけるデツイン試料を用いた角度分解光電子分光から、 Γ 点においては M 点とは符号反転した軌道秩序が見られており、そのドーピング量依存性には興味を持たれる。

図 6.15 には、 $h\nu=7\text{eV}$ 、 p 偏光を励起光に用いた $x=0.00$ および $x=0.25$ 試料の Γ 点近傍における角度分解光電子分光の結果を示した。図 6.15(a)には $x=0.00, 5\text{K}$ における角度分解光電子分光スペクトルのイメージプロットを、図 6.15(b)には同スペクトルにおけるピークプロットと観測されたバンド分散の模式図をそれぞれ示した。フェルミエネルギー近傍においては、 α 、 β の 2 バンドが観測されている。これは先に FeSe におけるデツイン試料を用いた ARPES によって示したように、 $E_{xz} > E_{yz}$ となる軌道異方性によって異方性の生じた k_x 方向、 k_y 方向を、双晶試料を用いた測定であることに対応して重ね合わせて測定していることによる。また、 γ バンドは Γ 点においては yz 軌道成分が支配的であり、軌道異方性の発現に伴い高結合エネルギー側にシフトすることも前節において見られた。一方で、図 6.15(c)に示した $x=$

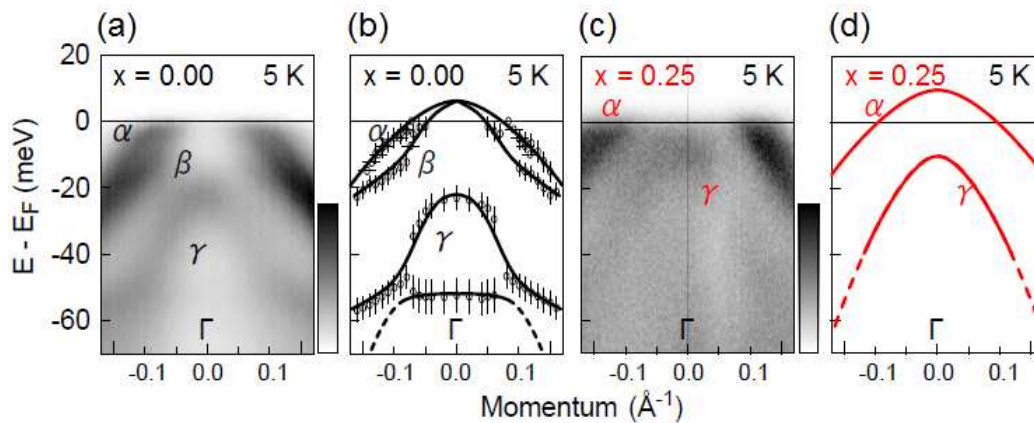


図 6.15: (a) $x=0.00$ 試料 ($T_S=90\text{K}$), 5K において, $h\nu=7\text{eV}$, p 偏光を励起光に用いた角度分解光電子分光によって測定した Γ 点近傍における光電子分光スペクトルのイメージプロット。(b) 同スペクトルにおけるピークプロットと観測されたバンド分散の模式図。(c-d) $x=0.25$ 試料, 5K における同様のもの。

$0.25, 5\text{K}$ における角度分解光電子分光スペクトルにおいては, 図 6.15(d)に示したバンド分散の模式図のように, フェルミエネルギー近傍におけるバンドは 2 本に分離して観測されていない。本組成は構造相転移を示さず, M 点においても軌道異方性が見られていないことから, Γ 点においても面内異方性が生じていない, あるいは十分に小さいことが示唆される。

図 6.16(a-f)に, $x=0.00, 0.05, 0.08, 0.16, 0.20, 0.25$ の各組成における Γ 点の EDC の温度依存性を示した。図 6.16(a)に示した $x=0.00$ の各温度における EDC においては, $E_B \sim 20\text{meV}$ において yz 軌道に由来する γ バンドに対応するピークが見られている。このピークは, 図 6.16(b-f)に示した各組成においても同様に見られる。これらの EDC におけるピーク位置は温度依存性を示している。各ピーク位置をフィッティングにより決定し, その温度依存性を図 6.16(g)に示した。 $x=0.00$ においては, 5K において $E_B \sim 22\text{meV}$ 程度にあったピーク位置が, 温度の上昇に伴って低結合エネルギー側にシフトしていき, 90K において $E_B \sim 18\text{meV}$ に達する。これは, Γ 点においては yz 軌道が支配的な γ バンドが $E_{xz} > E_{yz}$ となる軌道異方性によってシフトしたものであることを前項において示した。一方で, $x=0.00$ における EDC は, 90K より高温においても温度変化を示しており, 温度の上昇に伴って再び高結合エネルギー側にシフトする様子が図 6.16 においては見られている。このような高温領域におけるピークシフトは, 図 6.14(e)に示した M 点における電子バンドの底においても同様の傾向が観測されており, 本系において

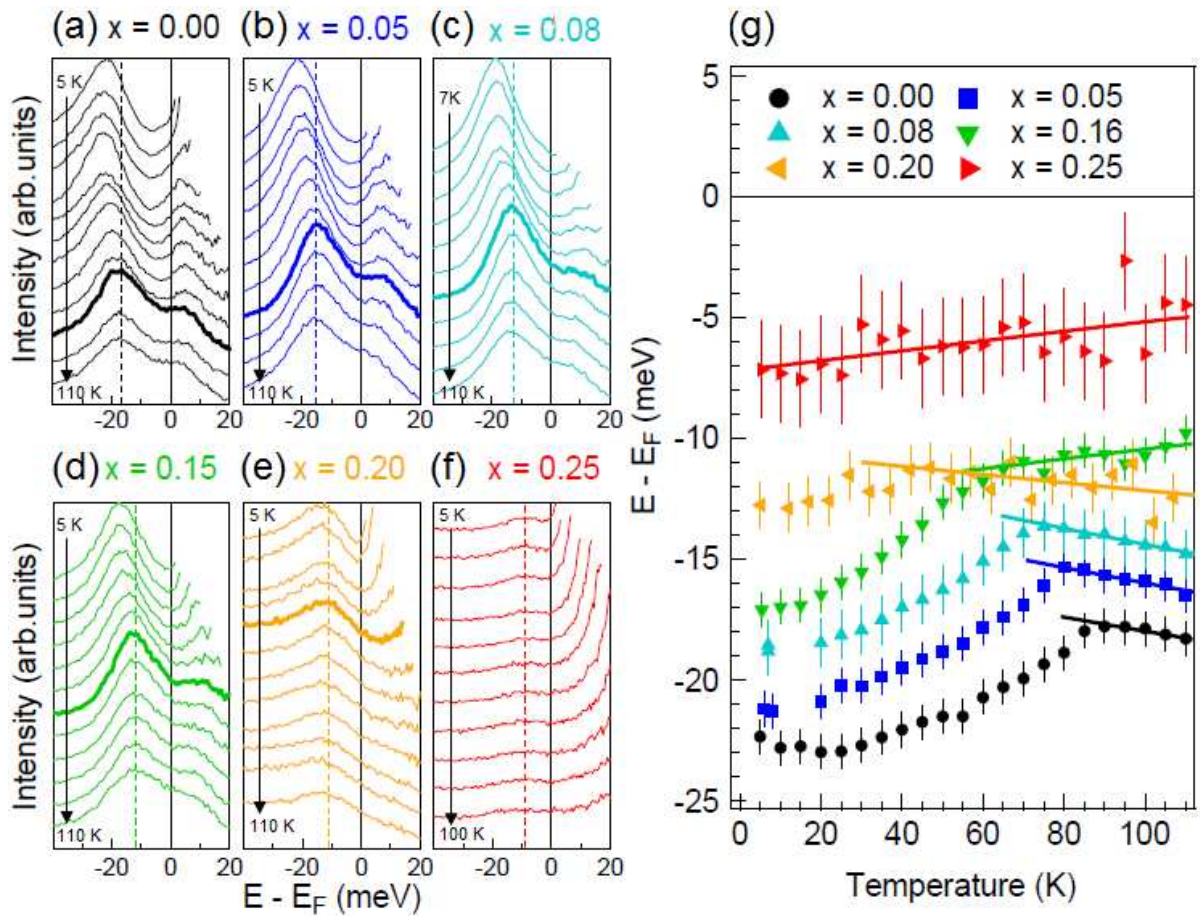


図 6.16: (a) $x=0.00$ 試料 ($T_S=90\text{K}$), (b) $x=0.05$ 試料 ($T_S=80\text{K}$), (c) $x=0.08$ 試料 ($T_S=70\text{K}$), (d) $x=0.16$ 試料 ($T_S=60\text{K}$), (e) $x=0.20$ 試料 ($T_S=40\text{K}$), (f) $x=0.25$ 試料において測定された Γ 点における EDC の温度依存性。各スペクトルは分解能を半値幅とするガウス関数を畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で割ったものを示した。軌道秩序温度における EDC を太線で示し、その EDC におけるピーク位置を縦点線で示した。(g) Γ 点の EDC における γ バンド (xz/yz 軌道) に対応するピークの温度・組成依存性。各組成の高温相におけるバンドのシフトの目安を実線で重ねて示した。

は非自明なバンドのシフトが生じていることが分かる。このような高温におけるバンドシフトは $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ においても報告されており[149], 鉄系超伝導体に共通する現象である可能性も示唆される。

図 6.16(g) に示したピーク位置の温度依存性プロットにおいては, $x=0.05, 0.08, 0.16, 0.20$ の各組成においても, 特定の温度を境にピーク位置の振る舞いに変化し, 特に低温においては軌道異方性によるも

のと考えられる γ バンドの高結合エネルギー側へのシフトが生じている。 $x=0.25$ 試料においては測定精度の範囲内において単調なピークシフトのみが観測されている。図 6.16(g)におけるプロットに重ねて示した実線のように、高温領域におけるピークシフトを線形で見積もり、そこから外れて高結合エネルギー側にピークがシフトし始める温度を軌道異方性の生じる温度として見積もった。各組成において見積もられた軌道異方性の生じる温度は、 $x=0.00$ ($T_s=90\text{K}$) において 90K , $x=0.05$ ($T_s=80\text{K}$) において 80K , $x=0.08$ ($T_s=70\text{K}$) において 70K , $x=0.16$ ($T_s=60\text{K}$) において 65K , $x=0.20$ ($T_s=40\text{K}$) において 90K , $x=0.25$ において 5K 以下であった。これらの軌道異方性の生じる温度は、各組成について見積もり誤差の範囲で構造相転移温度とよい一致を示している。

以上のように、本項では、M 点および Γ 点の近傍における電子構造の温度依存性を角度分解光電子分光によって詳細に測定し、各組成における軌道異方性の生じる温度 T_0 を決定した。

図 6.17(a)には、 Γ 点および M 点における測定からそれぞれ決定した軌道異方性が見られる領域を示した。Fe(Se,S)における構造相転移温度 T_s (図中の青三角印)は、FeSe における 90K から S ドープ量の増加に伴って減少し、 $x=0.20 \sim 0.25$ において構造相転移は消失する。各組成において本研究から決定された軌道異方性の生じる温度は、構造相転移温度とよい一致を示していることが本相図から見て取れる。これは FeSe における軌道異方性観測から示唆された本系における構造相転移が軌道秩序に由来するものである可能性をより強く支持する結果であるといえる。

図 6.17(b)には Γ 点および M 点における軌道異方性の大きさ (xz/yz 軌道のエネルギー差 $E_{yz}-E_{xz}$) を示した。M 点における測定においては EDC において xz/yz 軌道に対応する 2 ピークが見られるため、それらのエネルギー差として $E_{yz}-E_{xz}$ を評価した。 Γ 点における測定においては、 xz 軌道のホールバンドはフェルミエネルギーよりも高エネルギー側に頂点を持つため Γ 点上における xz/yz 軌道のエネルギー差を直接観測することは難しい。ここでは、 Γ 点において温度に依存した明瞭なシフトが見られ、軌道異方性の生じる温度の決定に用いた xz 軌道のホールバンドに着目する。本測定における最低温 5K における EDC のピーク位置と、各組成について決定した軌道異方性の生じる温度におけるものとの差を、 xz/yz 軌道が各々同程度のエネルギーだけシフトすると仮定して 2 倍することで、 Γ 点における $E_{yz}-E_{xz}$ を評価した。 Γ 点および M 点における軌道異方性の大きさは、ともに軌道異方性が生じる温度とよくスケールして減少しているといえる。FeSe においては、両対称点の近傍において軌道異方性の大きさが符号反転し長軸が直交する楕円形のフェルミ面が生じていることを示した。図 6.17(b)に示したようにこの波数に依存して符号反転する軌道異方性は、S ドープ量の増加に伴って、 $x=0.25$ において消失するまでの間、符号反転を保ったままであることが分かる。

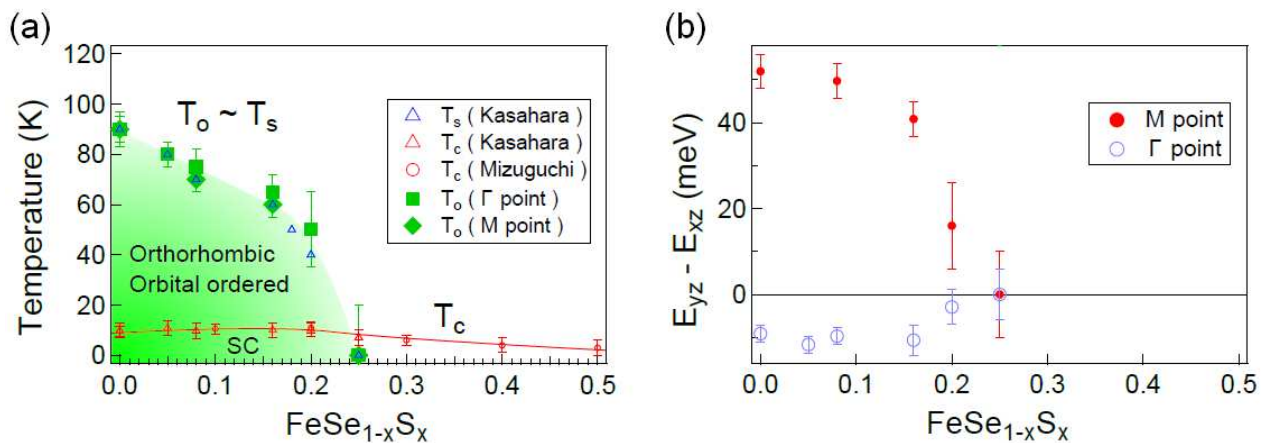


図 6.17: (a) FeSe_{1-x}S_x における軌道異方性が見られた領域。本実験に用いた組成に加え、文献[116]における組成の超伝導転移温度を加えて示した。(b) Γ 点および M 点における軌道異方性の大きさの S ドープ量 x 依存性。M 点における軌道異方性の大きさは、20 K の EDC における xz/yz 軌道に対応するピーク位置のエネルギー差とした。 Γ 点における軌道異方性の大きさは、5 K と各組成における T_0 との EDC における γ バンド (xz/yz 軌道) に対応するピークのエネルギー差の 2 倍として見積もった。

S ドープに伴って、 Γ 点においては xz/yz 軌道からなるホールバンドが上昇し、ホール面の拡大と枚数の増加が見られた。このようなバンド構造の変化は、カルコゲン高さの減少により xz/yz 軌道バンド幅が増加することで生じているものと考えられる。本研究から、本系における軌道異方性はこのようなバンド構造の変化に伴い抑制されることからフェルミエネルギー近傍の電子構造に敏感であることが分かる。

これらの秩序の抑制に対し、超伝導転移温度 T_c は S ドープ量の増加に対して非常に緩やかな変化を示す。本系においては軌道異方性を示さない $x=0.25$ においても超伝導が見られている。しかしながら、これより高ドープ側の単結晶試料は合成されておらず、軌道異方性と超伝導相との関係を検討することは現状では難しい。FeSe においてはその圧力相図において、斜方晶相と競合する磁気秩序相が高圧力側に見られていることにも注意が必要である[150-151]。Fe(Se,S) における相図はこれらの圧力相図とは異なるものとなっているが、S ドープに伴う格子定数の減少などから、両相図は何かしらのパラメーターにおける差異を除き、近い領域に位置すると思われる。したがって、本系においては、圧力相図に見られる磁気秩序とその近傍に生じる揺らぎなどが軌道異方性よりも超伝導に寄与している可能性もある。このように Fe(Se,S) においては軌道異方性の振る舞いが本研究から明らかになったが、本系における超伝導との関係を軌道異方性の観点のみから理解することは困難である可能性がある。今後、さらに広い組

成領域における常伝導状態の観測から、圧力印可系との類似点や相違点を見出していくことが期待される。

6.2 Fe(Se,S)における擬ギャップ

前節においては Fe(Se,S)における軌道異方性が見られる領域を明らかにした。BaFe₂(As,P)₂においては軌道異方性とほぼ同温から擬ギャップが生じることを明らかにしており、また、FeSe においては光学測定[106]から擬ギャップの存在が示唆されていることから、本系における擬ギャップの存在にも興味を持たれる。本節では、これまでに示してきた FeSe における角度分解光電子分光実験について、フェルミエネルギー近傍の電子構造に着目する。

測定試料は FeSe の単結晶とした。光電子分光装置は石坂研究室のものを用い、励起光は $h\nu=21.2$ eV (HeI α)を用いた。試料は 1×10^{-10} Torr 程度の超高真空中で 200 K において劈開した。エネルギー分解能は 10meV 程度に設定した。

図 6.18(a)には FeSe の低温相におけるフェルミ面の模式図を示した。本測定においては、図中に矢印で示した Γ 点近傍 k_y 方向の xz 軌道ホール面のフェルミ波数(k_{F1}), (c)M 点近傍 k_x 方向の yz 軌道電子面(k_{F2})のフェルミ波数の 2 点に着目する。

それぞれのフェルミ波数における EDC の温度依存性を図 6.18 に示した。各 EDC はフェルミ・ディラック分布による温度変化を除くため、分解能を半値幅とするガウス関数を畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で割って示してある。図 6.18(b)に示した Γ 点近傍のホール面における EDC は、30 K, 120 K における結果ともにフェルミエネルギー直上にピークが見られる。フェルミエネルギー直上における光電強度は一致しており、このフェルミ波数においては擬ギャップが生じていないことが分かる。

図 6.18(c)に示した M 点近傍の電子面における EDC の温度依存性を示した。このフェルミ波数においても各温度についてフェルミエネルギー直上にピークが見られる。このピーク強度は温度の低下に伴い増加しており、準粒子ピークの発達が見られる。すなわちこの波数においても擬ギャップは観測されなかった。

図 6.18(a)に示した角度分解光電子分光から決定されたフェルミ面模式図のうち、黒矢印にて示した 2 つのフェルミ波数においては、いずれもその光電子スペクトルに明瞭なピークが観測され、擬ギャップの兆候は見られなかった。磁気相転移を示さない FeSe において擬ギャップが存在しないとすると、鉄系超伝導体における擬ギャップの発現には磁気秩序あるいはその近傍における強い揺らぎが重要な役割を果たすことが示唆される。

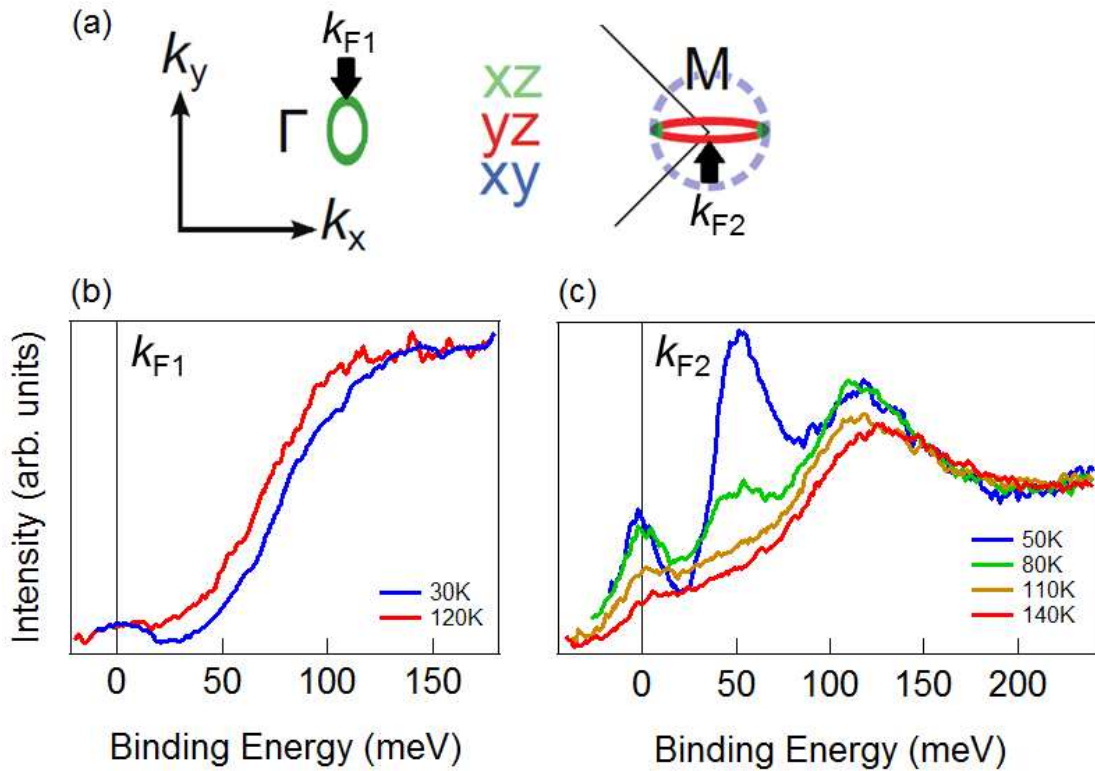


図 6.18:(a)FeSe の低温相におけるフェルミ面の模式図と測定波数。(b) Γ 点近傍 k_y 方向の xz 軌道ホール面 (k_{F1}), (c)M 点近傍 k_x 方向の yz 軌道電子面 (k_{F2}) のフェルミ波数における EDC の温度依存性。各 EDC は分解能を畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で割り、フェルミ・ディラック分布による温度変化を除いて示してある。

しかしながら、特定の波数において擬ギャップが観測されなかったという今回の測定からは、FeSe において擬ギャップが存在しないと断定することはできない。BaFe₂(As,P)₂ における擬ギャップが波数依存性を示さなかった一方で、(Ba,K)Fe₂As₂ においては一部のフェルミ波数においてのみ擬ギャップが生じるという大きな波数依存性が報告されている[105]。そのため、擬ギャップの存在を確かめるには特定の波数におけるスペクトル関数ではなく、状態密度の測定が必要である。本研究においては、単結晶試料表面をやすりかけする方法によって状態密度の観測を試みたが、FeSe 試料は柔らかくやすりがけによって劈開してしまい角度積分測定が困難であった。焼結多結晶などを用いた角度積分光電子分光による状態密度の温度依存性測定は課題である。

6.3 本章のまとめ

本章では $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ における異常な常伝導状態の電子構造として、本系における軌道異方性の性質を角度分解光電子分光によって観測した。以下に、本章の実験において得られた結果と知見をまとめる。

- FeSe の M 点近傍における角度分解光電子分光においては、30K において xz 軌道と yz 軌道とが異なるエネルギーを持つようになる軌道異方性が生じていることを、デツイン試料を用いた角度分解光電子分光によって示した。双晶試料を用いた測定において、これらの軌道のバンドを観測することで本系における軌道異方性が構造相転移と同じ温度の 90 K から生じていることを示した。本系における軌道異方性の温度依存性は二次相転移的な立ち上がりを示すことから、観測された軌道異方性は軌道秩序に対応するものであることが示唆された。また、観測された xz/yz 軌道のエネルギー差は 50 meV 程度であり、斜方晶の格子ひずみから予測される 10 meV 程度と比較してはるかに大きいことから、構造相転移が軌道秩序に由来するものであることを示唆した。
- デツイン試料を用いた角度分解光電子分光によって、軌道異方性の下での電子構造の詳細な測定を行った。フェルミ面においては M 点における電子面および Γ 点におけるホール面が、長軸の向きが互いに 90 度異なる楕円形に変形することを示した。直線偏光レーザーを用いた光電子分光により、 Γ 点においては M 点とは異なり $E_{xz} > E_{yz}$ となる軌道異方性が生じていること、フェルミ面の軌道成分がほぼ xz 軌道のみからなることを示し、これらの二回対称な電子構造と超伝導との関係を議論した。
- FeSe におけるいくつかのフェルミ波数における角度分解光電子スペクトルの EDC には、フェルミエネルギー直上にピークが見られ、本系においては擬ギャップが存在しないことが示唆された。
- 双晶試料を用いた角度分解光電子分光により、Fe(Se,S) におけるバンド構造および軌道異方性の S ドープ量依存性を測定した。S ドープに伴い、BZ 中心のホール面、BZ 端の電子面ともに拡大する様子が見られ、アニオン高さの減少によるバンド幅の増加が示唆された。本系における軌道異方性の生じる温度は S 置換量の増加に伴い減少するが、各組成において軌道異方性の生じる温度は構造相転移とよい一致を示すことが明らかになった。また、FeSe において見られた Γ 点および M 点における軌道異方性の符号反転は S ドープ系においても同様に見られ、構造相転移を示さない $x = 0.25$ においてともに消失した。

第7章

実験結果のまとめと考察

第4章においては $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$, 第5章においては $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$, 第6章においては $\text{Fe}(\text{Se,S})$ について、角度分解光電子分光によって常伝導状態における電子構造を明らかにしてきた。本章においては、これらの結果をまとめ考察を述べる。

7.1 軌道異方性の物質間比較

本研究においては、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2, \text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}, \text{Fe}(\text{Se,S})$ の3つの系について、角度分解光電子分光によって軌道異方性観測を行った。M点近傍において、いずれの系の母物質においても xz/yz 軌道バンドの非等価なエネルギーシフトを観測した。このように軌道異方性は、鉄系超伝導体の多くに共通する現象であることが示唆された。

ここで本研究から明らかになった軌道異方性の温度・組成依存性を各物質系に対してスピン・格子の振る舞いと比較しながらまとめる。まず鉄系超伝導体におけるスピン秩序、格子変形の秩序変数および軌道異方性の大きさを図7.1(a)に示すように定義する。スピン秩序における秩序変数は磁気モーメントの大きさとする。格子変形における秩序変数は斜方晶結晶軸の面内異方性と定義する。軌道異方性の大きさはM点近傍のバンド分散における xz/yz 軌道バンドのエネルギー差と定義する。これは、本研究において観測された軌道異方性が軌道秩序であった場合には、その秩序変数と見なすことができるものである。

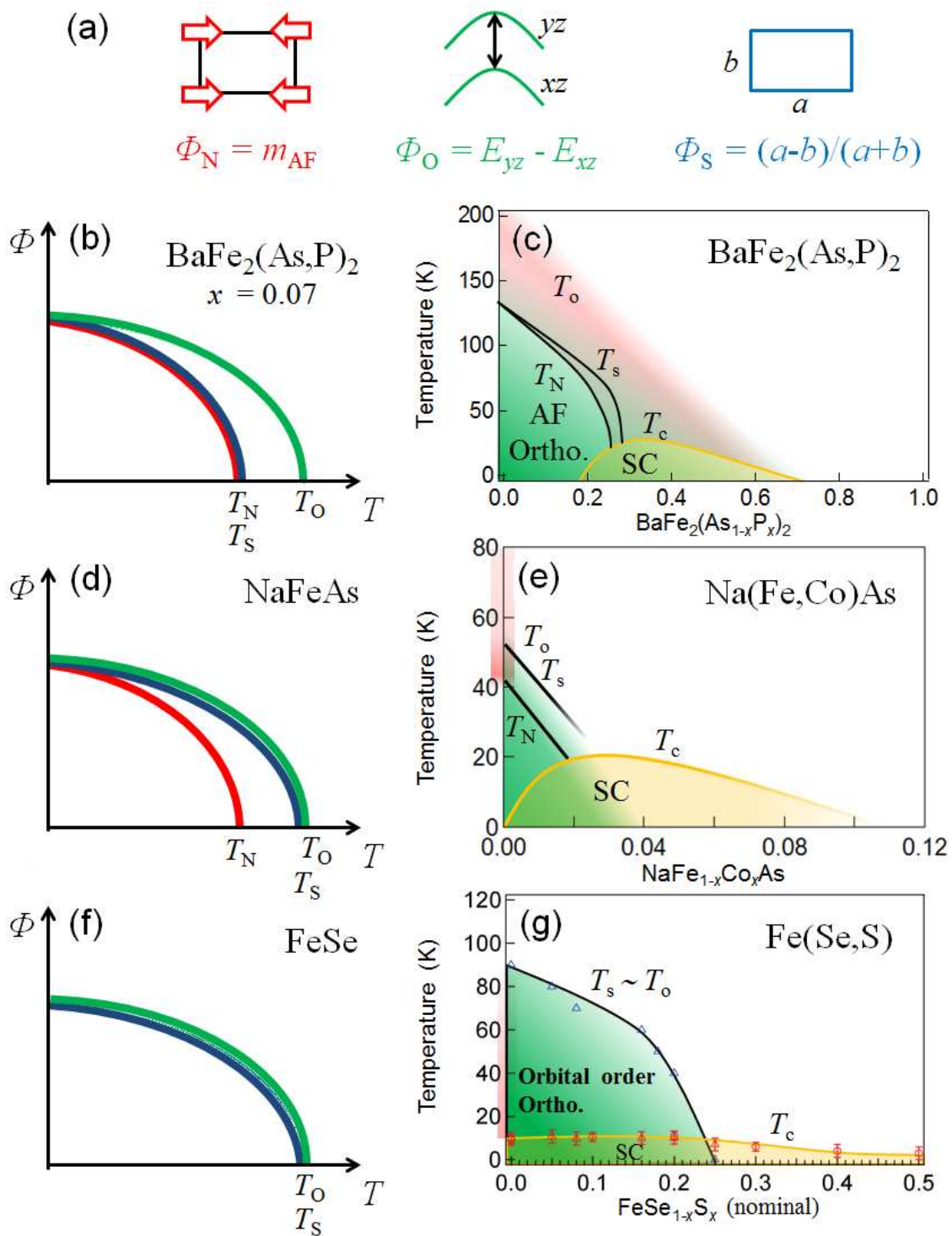


図 7.1: (a)鉄系超伝導体におけるスピン秩序,格子変形における秩序変数および軌道異方性の大きさの定義。(b) $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ ($x=0.07$) の各自由度における秩序変数の温度依存性。(c) $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ における軌道異方性が見られる領域(緑色)。スピン揺らぎの増大が見られる領域を桃色で示した。(d,e) $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$, (f,g) $\text{Fe}(\text{Se,S})$ における同様のもの。

BaFe₂(As,P)₂

初めに BaFe₂(As_{0.93}P_{0.07})₂ における各自由度の秩序変数の温度依存性を図 7.1(b)に示す。本組成においては磁気秩序と構造相転移は同温の 114 K において生じる。本研究では角度分解光電子分光を行い本組成の *xz/yz* 軌道における非等価なエネルギーシフト(軌道異方性)がそれらよりも高温の約 160 K から生じることを明らかにした。同様に各 P 置換量に対して軌道異方性の生じる温度を決定し、図 7.1(c)に示すような軌道異方性が見られる領域を決定した。BaFe₂(As,P)₂ 系の相図における軌道異方性の特徴として以下の 2 点が挙げられる。

- P 置換に伴い軌道異方性の生じる温度は単調に減少し、軌道異方性が見られる領域は斜方晶・反強磁性相を覆うように広範囲に広がる。
- 軌道異方性は磁気秩序および構造相転移を示さない組成まで存在し、特に超伝導の消失する組成 $x \sim 0.7$ において軌道異方性も消失する。

観測された軌道異方性が静的かつ長距離的な軌道秩序である場合を考えると、軌道秩序相は磁気秩序相および斜方晶相と大きく異なる組成依存性を示すと言える。過去の NMR 及び弾性定数の観測結果からはスピン揺らぎと構造揺らぎの温度依存性にスケーリング則が見いだされ、両自由度が強く結合したスピンネマティック機構が指摘されてきた[88]。また、近年の BaFe₂(As,P)₂ に対する磁気トルクおよび XRD 測定の結果によると[91]、磁性と格子の自由度における二回対称性は T_N や T_S よりも高温である T_0 近傍から生ずることが報告されている(図 2.12)。本物質の NMR 測定からは、反強磁性スピン揺らぎの発達を示唆する $1/T_1T$ の増大が室温付近から生じるものの T_0 近傍において特に顕著となる様子が見られる[123]。これらを踏まえると、磁性や格子における T_N や T_S 以上の高温領域における二回対称性は揺らぎの形で存在している可能性があると考えられる。静的な軌道秩序形成が引き金となって、このようなスピンと格子における二回対称性を有する揺らぎが生じた可能性が考えられる。理論的にも、軌道秩序形成に伴う電子構造における二回対称性の発現により、 $(\pi, 0)$ 方向のみに大きなスピン揺らぎが発達することが予想されており、これは本描像と矛盾しない[27]。

一方、角度分解光電子における観測時間スケールは 10-16 秒程度と早いため、観測された軌道異方性は軌道揺らぎをとらえている可能性も考えられる。観測された軌道異方性を軌道秩序の揺らぎの観点から解釈すると、軌道、スピンおよび格子における二回対称性を伴う揺らぎが三つ巴の形で高温領域から発達する描像が得られる。NMR における $1/T_1T$ の増大から、これらの揺らぎが室温付近から発達し T_0 近傍において ARPES 等により観測されるスケールまで成長しているものと考えられる。

このように実験データの解釈により得られる描像は異なるものの、本系においては軌道・スピン・格子が協奏的に四回対称性を破る状態が発達していることは本研究により得られた重要な知見と言える。

Na(Fe,Co)As

次に Na(Fe,Co)As 系についてまとめる。磁気相転移よりも高温において構造相転移を示す NaFeAs では、図 7.1(d)に示したように軌道異方性はこれらの相転移温度 ($T_N=43\text{K}$, $T_S=55\text{K}$) よりも若干高い約 60K において生じた。Na(Fe,Co)As における軌道異方性の見られる領域を図 7.1(e)に示す。Na(Fe,Co)As 系における軌道異方性の特徴を以下に挙げる。

- Coドーピングに伴い軌道異方性の生じる温度は構造相転移温度と並行して単調に減少する。
- 軌道異方性の見られる領域は超伝導相を横切るように最適ドーピング組成近傍で消失した。

本系における T_0 は T_S に近い値と組成依存性を示し、軌道と格子の強い結合が示唆される。NaFeAs における NMR 測定においては T_S より高温の 100K 程度からスピン揺らぎが発達する様子が報告されている。軌道や格子に比較して、スピンではより高い温度領域において二回対称性の発達が生じているといえる。また、NMR 測定においては、スピン揺らぎが T_S 以下の低温において急激に増大するという報告もある[131]。このような T_S 以下における $1/T_1T$ の増大は、 T_S における軌道秩序に伴い二回対称なスピン揺らぎが発達したものである可能性が考えられる。この可能性は $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ においても指摘したが、本系においては構造相転移の磁気相転移との分離からより明確に軌道秩序の効果を考えることができるといえる。

Fe(Se,S)

最後に Fe(Se,S)系の結果についてまとめる。本物質系は磁気相転移を示さず構造相転移のみを示す。図 7.1(f)に示したようにFeSe では、軌道異方性は構造相転移と同温の約 90K で生じることが示された。図 7.1(g)には Fe(Se,S)における軌道異方性の見られる領域を示した。Fe(Se,S)系における軌道異方性の特徴について以下にまとめる。

- S置換に伴い軌道異方性の生じる温度は構造相転移と同温のまま単調に減少する。
- 軌道異方性の見られる領域は超伝導相を横切るように消失した。

本系においては上記の二つの物質系よりも鮮明に $T_0 \approx T_S$ の関係が示された。FeSe では図 6.4(e)に示すように、軌道異方性の大きさが格子変形と同様に二次相転移としての立ち上がりを示すため、観測された軌道異方性は軌道秩序に対応していると考えられる。また本研究では 50meV という軌道異方性のエネルギースケールが、格子変形から予想されるエネルギー変化よりも遥かに大きいことを示した。従って、FeSe では軌道秩序が格子変形を引き起こす機構が支持される。

FeSe においては上記の2系とは異なり、構造相転移温度 T_S 以下においてのみ NMR における $1/T_1T$

の増大が報告されている[89,141]。これも本系における構造相転移が軌道自由度に由来する可能性を支持するものであるといえる。 T_S 以下における $1/T_1T$ の増大は、軌道秩序に伴う二回対称なスピン揺らぎの発達が一つの可能性として挙げられる。しかしながら、最近報告された FeSe の圧力相図[151]では、圧力印可に伴って構造相転移が消失し、さらに反強磁性相の出現が見出されていることには注意が必要である。S 置換は圧力印可と近い格子変形をもたらすと予想されることから、両者の相図は類似している可能性がある。したがって、FeSe における $1/T_1T$ の増大は圧力相図に見られる磁気秩序の近傍におけるスピン揺らぎである可能性にも留意しておく必要がある。

7.2 軌道異方性と超伝導との関係

ここまでは、本研究から明らかになった軌道異方性の振る舞いをまとめ、スピン・格子の自由度と比較しながら考察してきた。次に軌道異方性と超伝導との関係を考える。

BaFe₂(As,P)₂ においては、超伝導は軌道異方性が見られる領域において生じており、超伝導の消失する組成 $x \sim 0.7$ において軌道異方性も消失する。一方で、Na(Fe,Co)As においては、軌道自由度が面内異方性を示す領域は超伝導ドームに対してもかなり小さく、BaFe₂(As,P)₂ 系と異なり超伝導ドームと軌道異方性が存在する領域との相関はほとんど無いと考えられる。また、Fe(Se,S) においても軌道異方性が見られる領域は超伝導相を横切って消失し、軌道異方性の存在する領域は超伝導ドーム形状とほぼ無関係であることが示唆された。

このように、実験的に軌道異方性の観測された領域を超伝導相と直接比較すると、3 つの系にわたる統一的な傾向は見られない。ここで、鉄系超伝導体に普遍的な描像を得るために、Fe(Se,S) における観測から示唆されたように、静的な軌道秩序は構造相転移と同温度において生ずるという仮定を加える。上述のように、Fe(Se,S) および Na(Fe,Co)As においては T_S 以上において顕著な軌道異方性が見出されていないため、両者では軌道揺らぎはほぼ存在しないといえる。一方で BaFe₂(As,P)₂ では T_S 以上の高温領域から軌道揺らぎが存在することになる。さらに $0.2 \leq x \leq 0.7$ の超伝導組成において、超伝導ドームを覆う高温領域から軌道揺らぎが発達していることが指摘される。このような描像では、軌道秩序相は磁気秩序相や構造相転移と同様に超伝導ドームを最適組成近傍において横切ることが共通点として考えられる。一方で、超伝導ドームの広がる組成領域を考えると、高温から発達する反強磁性スピン揺らぎの存在が超伝導に重要である可能性が示唆される。BaFe₂(As,P)₂ においては、特別に軌道揺らぎが発達しやすい状況にあり、スピン揺らぎと軌道揺らぎが高温領域から協調的に発達し、超伝導形成に有利に寄与している可能性が考えられる。今後、Fe(Se,S) および Na(FeCo)As における NMR によるスピン揺らぎ発達の系統的な温度・組成依存性に関する研究が行われることが期待される。

以上のように本研究においては、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$, $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$, $\text{Fe}(\text{Se,S})$ の3つの物質系における軌道異方性が見られる領域を決定し、大きな物質依存性を見出すことに成功した。鉄系統伝導体においては、 $\text{Fe}(\text{Se,S})$ のように軌道自由度の面内異方性が構造相転移の起源となっている可能性を示す系も存在する。鉄系超伝導体における軌道異方性は、超伝導発現機構、超伝導相図および常伝導状態における物性の多様性をもたらしている要因の一つであるといえる。

今後、軌道異方性とスピン・格子の自由度、超伝導との関係の検討をさらに深めるには、ARPES により観測される軌道異方性が静的な秩序であるか動的な揺らぎであるかの決定が不可欠である。ARPES の観点からは、軌道異方性の生じる温度の近傍における詳細な温度依存性の測定が重要であると考えられる。観測される軌道異方性が軌道秩序の場合には、転移温度を境に急激な立ち上がりが見られることが予想される。一方で揺らぎの場合にはクロスオーバー描像に基づいた緩やかな立ち上りを示すことが期待される。特に、軌道異方性が構造相転移と大きく異なる振る舞いを示した $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ におけるこれらのような実験は重要な課題であるといえる。

7.3 軌道異方性の起源について

本研究で注目した3つの物質系における軌道異方性の起源について考える。いずれの系においても、軌道異方性の生じる温度は母物質への元素置換に伴いほぼ線形に抑制される。初めに元素置換による効果を結晶構造の観点から考察する。図 7.2 に各系における格子定数(Fe-Fe 長, Fe 面に対する As または Se 高さ, Fe-As/Se-Fe のなす角度)をまとめて示した(文献[48]より改編)。 $\text{Fe}(\text{Se,S})$ については FeSe および FeS の格子定数[147]を線形に補間して用いている。各系について矢印の始点が母物質に対応する。終点は本研究において測定した最高ドープ量の組成とした。また、軌道異方性の観測された組成を緑色で示している。

まず、母物質である BaFe_2As_2 , NaFeAs , FeSe のいずれにおいても反強磁性領域($h_{\text{Pn/Ch}}=1.3 \sim 1.4$) 近傍に存在することが分かる。これに元素置換を行うことによって a 軸長, As/Se 高さが減少し, Fe-As/Se-Fe 角が増加する傾向が見られる。 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ および $\text{Fe}(\text{Se,S})$ は等原子価置換系であり、元素置換に伴う結晶構造の変化は図 6.2 において大きく図中の左下に向かう。前者では反強磁性領域から遠ざかるのに対し、後者では近づくという相違点がある。前節の考察のように、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ においてはスピンと軌道の揺らぎが高温から協調的に発達するシナリオが考えられた。図 6.2 において P 置換に伴い反強磁性と軌道異方性がともに抑制される振る舞いは、スピンと軌道の強い結合を示唆していると考えられる。

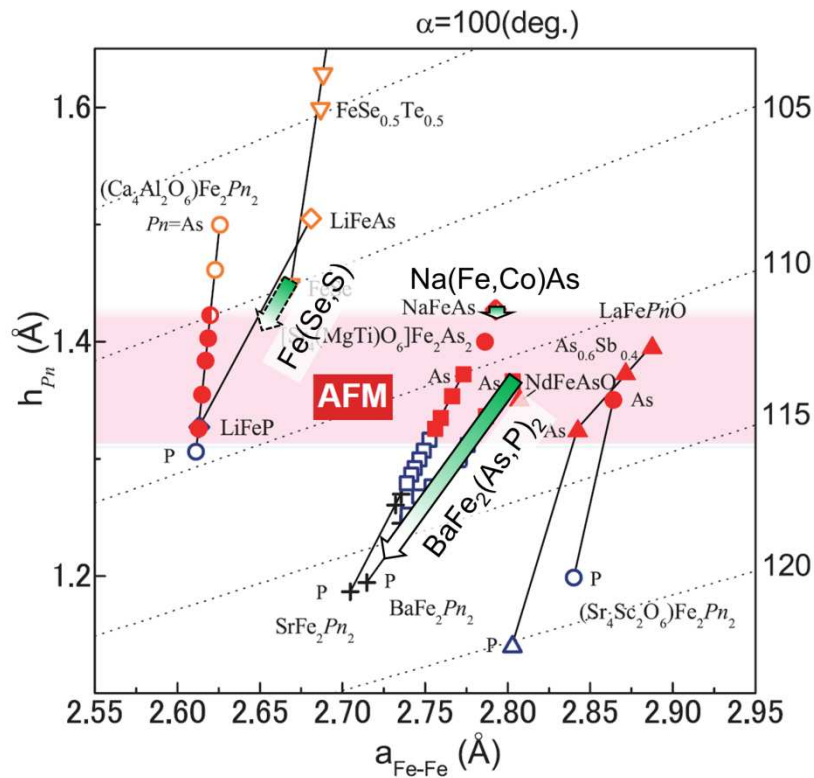


図 7.2: 鉄系超伝導体における結晶構造パラメーターと軌道異方性。文献[48]を基に Na(Fe,Co)As[129], Fe(Se,S)[147] を加えた。Fe(Se,S)については FeSe および FeS の格子定数[147]を線形に補間して用いた。各系について矢印の始点が母物質, 終点が本研究において測定した最高ドーピング量の組成に対応する。緑色は軌道異方性の観測された組成を表す。

一方で Fe(Se,S)では S 置換に伴い軌道異方性(軌道秩序)は抑制されるものの、磁気秩序は現れない。しかし、S 置換をさらに進めれば Fe(Se,S)においても反強磁性秩序相が出現する可能性があり、今後の試料作製が待たれる。軌道とスピンの結合が弱いと考えられる Fe(Se,S)では、軌道異方性を伴わない反強磁性相が観測される可能性があり興味深い。一方で Na(Fe,Co)As においては、母物質から軌道異方性が消失する組成までの格子定数の変化は、他の 2 系に比べて非常に小さい特徴がある。したがって、軌道異方性の抑制を構造パラメーターの観点から議論するのは困難である。

次に軌道異方性が生ずる舞台となる高温正方晶における電子構造に着目する。図 7.3 には 3 つの物質系におけるバンド構造の元素置換に伴う変化を模式図で示した。電子状態の変化を強調するために、

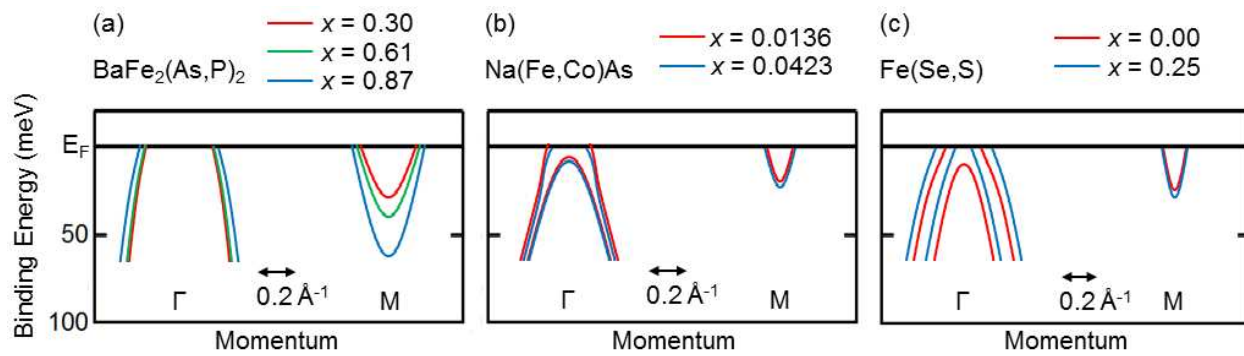


図 7.3: (a) $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$, (b) $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$, (c) $\text{Fe}(\text{Se,S})$ におけるドーピングに伴うバンド構造の変化。 Γ 点および M 点近傍において明瞭に観測されるバンド分散を模式図で示した。

Γ 点におけるホールバンド(xz/yz 軌道)および M 点近傍の電子バンド(xz/yz 軌道)のみを示している。

$\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ において、ニクトゲン高さの減少による Z 面における z^2 軌道の混成とホール面の拡大がバンド計算[59]および角度分解光電子分光[60]から知られていた。本研究における測定配置において明瞭に観測された xz/yz 軌道のバンドに関しては、 Γ 点近傍のホール面と M 点近傍の電子面ともに $x = 0.00 \sim 0.30$ においては変化が小さい。しかしながら、 $x=0.30 \sim 0.87$ においては Γ 点近傍のホール面と M 点近傍の電子面ともに顕著に拡大する傾向を示した(図 4.8)。これは等原子価置換によりキャリア数が保たれていることと矛盾せず、電子数及び正孔数ともに最適組成以降で増大する傾向はこれまでの角度分解光電子分光からは明らかにされていない。このような等原子価置換に伴う Γ 点におけるホール面および M 点における電子面の拡大は $\text{Fe}(\text{Se,S})$ においても見られる(図 6.14(e)と図 6.16(g))。少なくともこの 2 つの物質系においては、電子とホール面の面積の拡大、あるいは半金属性の抑制と軌道異方性の抑制とが相関を持っている可能性がある。

一方で $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$ においては本研究にて測定した組成範囲ではフェルミ準位がほぼ線形に上昇する典型的な電子ドーピングの効果が見られた(図 5.2)。しかしその変化は $x = 0.01$ につき 1.5meV 程度と小さいものであり、ホール面の消失のような大きなフェルミ面トポロジーの変化は生じていない。 $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$ 系では定性的、定量的にも前者の 2 つの物質系とはことなるバンド構造の変化が生じているといえる。

このように本研究においては、元素置換に伴う電子構造の変化として、 $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$ においてはリジッドバンド描像に基づく電子ドーピングの効果が見られ、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ および $\text{Fe}(\text{Se,S})$ においては等原子価置換に伴う電子数および正孔数の増大が観測された。 $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$ における元素置換に伴う急激な軌道異

方性の抑制は、より局在的な描像からの理解も可能と考えられる。理論計算により、元素置換により導入された元素はその周辺の電子密度に二回対称性を生じさせると予想されている[152]。このような二回対称的電子状態の影響は、 Na(Fe,Co)As のような FeAs/FeSe 伝導面への元素置換によって顕著に観測されると予想される。しかし、角度分解光電子分光では波数が定義できるほどの実空間的な広がりをもつ電子を観測していると考えられるので、局在的な電子密度の変調をどの程度検出できるかについて明確に結論することはできない。

以上のように鉄系超伝導体における軌道異方性は反強磁性領域の近傍に発現する傾向がある一方で、その抑制機構についてはいくつかの可能性があると見える。鉄系超伝導体全般にわたる傾向として、図 7.2 の右側に位置する $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ および Na(Fe,Co)As を含む物質群では反強磁性秩序と軌道異方性が強い結合関係にあり、一方で Fe(Se,S) や $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2(\text{As,P})_2$ を含む左側の物質群では、軌道異方性と磁気秩序が分離して生ずることが予想される。これまで盛んに研究されている電子ネマティシティの起源として、スピンの寄与が露わになる系は右側の物質群、軌道の寄与が露わになる系は左の物質群であるとも予想される。本研究から得られた知見として、軌道異方性は磁気秩序と同様に鉄系超伝導体全般にわたる普遍的な現象である可能性が高く、本物質の様々な物性におえる多様性を理解する上で欠かせない要素であるといえる。

7.4 相図における擬ギャップ領域の決定

本研究においては鉄系超伝導体における常伝導状態の電子構造の特徴として擬ギャップにも着目し、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$, Na(Fe,Co)As , Fe(Se,S) の 3 つの系について系統的な擬ギャップ観測を行った。

$\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ においては、複数ある BZ 中心のホール面、BZ 端の電子面のいずれにおいても擬ギャップが見られた。角度分解光電子分光においてフェルミ準位近傍においてスペクトル強度が低下し始める温度を擬ギャップ温度とし、擬ギャップの見られる領域を図 7.4 に示した。母物質 BaFe_2As_2 においては、擬ギャップ温度は磁気・構造相転移温度よりも高温の約 180 K 程度であった。これらの擬ギャップ温度は P ドープ量の増加に伴い減少し、オーバードープ組成 $x=0.61$ においては 10 K においても擬ギャップは観測されなかった。擬ギャップの生じる温度領域は斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように存在する様子が図 7.4 に見られる。母物質における擬ギャップのエネルギースケールは約 60 meV である。これは光学測定による反強磁性ギャップ 50 meV と同程度のエネルギーであるため[39]、反強磁性秩序の名残を観測している可能性が考えられる。一方で $x=0.35$ の組成において、擬ギャップエネルギーは約 30 meV である。同じフェルミ波数における超伝導ギャップは約 5 meV であるため、本物質にお

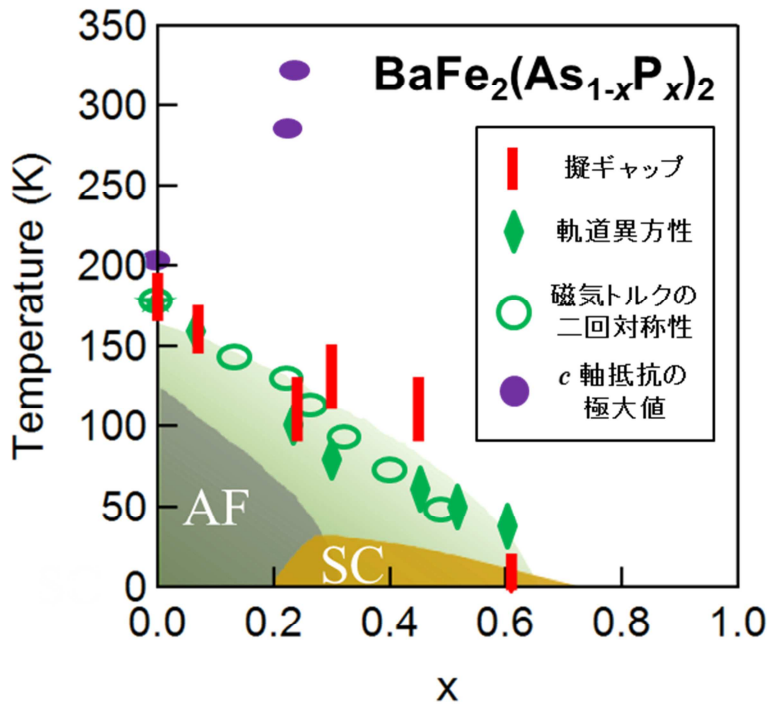


図 7.4: $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ における角度分解光電子分光による擬ギャップの見られる領域。
 $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ において高温相に見られる異常として、本研究において角度分解光電子分光によって観測した軌道異方性、磁気トルクの二回対称性[91]、 c 軸抵抗の極大値[153]が生じる温度をそれぞれ重ねて示した。

ける擬ギャップは超伝導の前駆現象とは考え難いものであるといえる。

図 7.4 には、 $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ の高温相における異常として、本研究における角度分解光電子分光による軌道異方性が見られる温度、文献[91]に報告された磁気トルクの二回対称性が生じる温度、文献[153]に報告された c 軸抵抗が極大を取る温度をそれぞれ重ねて示した。軌道異方性および磁気トルクの二回対称性が生じる温度はほぼ一致しており、P 置換に伴いほぼ線形に減少し、斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように存在する。これらの電子系の二回対称性を示唆する特徴的な温度は擬ギャップ温度ともよく一致している。銅酸化物においても面内二回対称的な電子状態を示す x - T 領域において擬ギャップ形成が報告されており[28-29]、鉄系超伝導体においても共通の物理的背景が潜んでいる可能性がある。

$\text{Na}(\text{Fe},\text{Co})\text{As}$ では、 $x = 0.0136$ 試料の 15K において擬ギャップの兆候が見られたが測定温度と T_N が近いために反強磁性ギャップを観測している可能性が考えられる。 $x = 0.0423$ 試料では 測定したフェル

ミ波数においては擬ギャップが観測されなかった。本物質系においては、電気抵抗率・ホール角の温度依存性がべき乗から外れる振る舞いを示す温度領域が斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように広がっており、間接的に擬ギャップの存在が示唆されていた[110]。しかし本研究からは Na(Fe,Co)As に関して、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ のような広範囲にわたる擬ギャップ領域は見出されなかった。

FeSe においては、いくつかのフェルミ波数においては擬ギャップが生じていないことを示し、本系においては擬ギャップが存在しない可能性を示唆した。このことから、軌道異方性が生じた際に必ず擬ギャップが生じるわけではないことが分かる。NMR によると FeSe では構造相転移にあたる 90K 近傍から反強磁性スピン揺らぎが発達する様子が報告されているが[154]、これは擬ギャップ形成には寄与していないことが示唆される。

以上をまとめると、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ においては反強磁性相および超伝導相を覆うような広範囲にわたって擬ギャップ領域が観測されたが、 Na(Fe,Co)As および Fe(Se,S) に対しては、擬ギャップ領域はほぼ存在しないことが明らかになった。鉄系超伝導体における擬ギャップはスピン揺らぎに起源を持つ可能性が議論されており、スピンネマティック機構を考慮した理論計算により、 T_N , T_S 以上の高温における擬ギャップ形成が予想されている[100-101]。しかし、反強磁性スピン揺らぎが擬ギャップ発現に重要だとすると、擬ギャップに波数依存性がほとんど見られない観測結果はこれと相容れない。さらに、高温からのスピン揺らぎの発達が見られる Na(Fe,Co)As においては、擬ギャップ領域はほとんど存在しない。先に述べたように、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ においてはスピン揺らぎの増大が見られるような高温領域においては軌道異方性の増大も見られている。したがって、鉄系超伝導体における擬ギャップ発現にはスピン揺らぎのみならず、軌道異方性(あるいは軌道揺らぎ)が存在する状況が必要であることが示唆される。

鉄系超伝導体における擬ギャップは、角度積分光電子分光によって LaFeAsO 系においても報告されている[102-103]。本研究から、擬ギャップの形成が見られる系では、軌道揺らぎとスピン揺らぎが高温から協調的に発達していることが示唆される。特に、超伝導転移温度の高い 1111 系と 122 系においての擬ギャップが見出されていることは興味深い。超伝導発現機構に対しても二つの揺らぎが寄与することが考えられ、鉄系超伝導体の高い T_C の起源に迫ることができる可能性がある。

第 8 章

結論

本研究では、鉄系超伝導体における軌道異方性と擬ギャップ形成に着目し、それらを相図の広範囲にわたって系統的に観測することで、超伝導発現の基礎となる多様な常伝導状態を明らかにすることを目的とした。磁気秩序と構造相転移温度の関係が異なる 3 つの物質系： $T_S \approx T_N$ の関係を示す $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$, $T_S > T_N$ の関係を示す $\text{Na}(\text{Fe,Co})\text{As}$, T_N を示さず T_S のみを示す $\text{Fe}(\text{Se,S})$ を対象とした角度分解光電子分光を行った。本研究から得られた成果を以下にまとめる。

$\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ における実験結果 (第 4 章)

- デツイン試料を用いた観測によって磁気・構造相転移を示さない組成においても軌道異方性が生じていることを示した。
- 双晶試料を用いた温度依存性測定から、軌道異方性の生じる温度の組成依存性を系統的に決定した。その結果、P 置換に伴い軌道異方性は抑制され、本系における軌道異方性の生じる温度は P 置換量の増加に伴い減少し、超伝導の消失する組成近傍において軌道異方性も消失する。斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うような広範囲において生じていることを示した。
- 最適ドープ組成においては、BZ 中心の 2 枚のホール面および BZ 端の 2 枚の電子面においてフェルミ準位近傍の光電子スペクトル強度が温度に伴い低下する擬ギャップを観測した。
- 擬ギャップの温度および組成依存測定を行い、擬ギャップの生じる温度領域が軌道異方性が見られる領域と同様に斜方晶・反強磁性相および超伝導相を覆うように存在することを示した。

Na(Fe,Co)As における実験結果 (第5章)

- 双晶試料を用いた温度・組成依存性測定から軌道異方性が見られる領域を明らかにした。母物質において構造相転移よりやや高温から見られた軌道異方性は、Co ドープに伴い抑制され、構造相転移とスケールしながら超伝導相を横切るように消失する。
- $x=0.0136$ 試料においてはフェルミエネルギー近傍においてギャップ構造が見られた一方、 $x=0.0423$ 試料においてはフェルミエネルギー直上に準粒子ピークの発達が見られ擬ギャップが存在しない可能性が示唆された。これらの組成依存性は輸送特性に見られるクロスオーバー領域とは異なる振る舞いであることを指摘した。

Fe(Se,S)における実験結果 (第6章)

- FeSe デツイン試料を用いた ARPES によって磁気相転移を示さない本物質においても M 点において $E_{yz} > E_{xz}$ となる軌道異方性が生じていることを明らかにした。
- 偏光依存測定から Γ 点においては $E_{yz} < E_{xz}$ となっており、軌道異方性が波数依存性を示すことを示した。
- 双晶試料を用いた温度依存測定からは、本物質における軌道異方性が構造相転移と同温から生じることを示した。斜方晶ひずみと軌道異方性の温度依存性やエネルギースケールから、格子変形が軌道秩序により引き起こされている可能性を指摘した。
- Fe(Se,S)における組成依存測定からは、S 置換に伴い $T_S \approx T_0$ の関係を維持したまま軌道異方性が抑制され、超伝導相を横切るように消失することを明らかにした。
- FeSe においては Γ 点及び M 点近傍のいくつかのフェルミ波数では擬ギャップが観測されず、本物質は擬ギャップを示さないことを示唆した。

本研究により得られた知見 (第7章)

- 測定対象とした 3 つの母物質のいずれにおいても軌道異方性が観測され、鉄系超伝導体において軌道異方性が普遍的な現象であることが示唆された。
- 相図において軌道異方性が広がる領域と超伝導ドームとの関係に系統的な関係は見られなかった。これは以下のように解釈できる。鉄系超伝導体の母物質における共通点として、静的な軌道秩序が T_S において生じ、 T_S 以上においては軌道揺らぎを観測していると仮定する。その場合、BaFe₂(As,P)₂ においては軌道揺らぎがスピン揺らぎと協調的に発達し、超伝導形成に有利に寄与している可能性が考えられる。

- 軌道異方性が生じる条件を構造パラメーターの観点から考察した結果、反強磁性秩序が生じやすいニクトゲン・カルコゲン高さが 1.3 から 1.4 Å の領域に分布することが分かった。さらに a 軸長の短い領域では FeSe のようにスピンと軌道との結合が弱く、右側の領域では $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ や NaFeAs のように強い結合関係が示唆された。構造パラメーターに応じてスピンと軌道の結合関係が 2 つの領域に大別される可能性を示した。
- 各系において擬ギャップが観測された領域を、軌道異方性やスピン揺らぎの増大が見られる領域と比較した結果、擬ギャップ発現にはスピン揺らぎのみならず、軌道異方性(あるいは軌道揺らぎ)が必要であることを示唆した。

上記のように、本研究において系統的に観測した軌道異方性と擬ギャップの温度・組成依存性は、物質系に応じて多様な振る舞いを示す一方で、いくつかの共通点を見出すこともできる。これらの知見は、多自由度の競合する鉄系超伝導体における常伝導状態およびそこから発現する超伝導状態を理解する上で、重要な指針を与えるものである。

参考文献

- [1] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, and J. Zaanen, “From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides”, *Nature* **518**, 179 (2015).
- [2] H. K. Onnes, “The resistance of pure mercury at helium temperatures”, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **12**, 120 (1911).
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of superconductivity”, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [4] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, “Superconductivity at 39 K in magnesium diboride”, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [6] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, “Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system”, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [7] A. Yamamoto, N. Takeshita, C. Terakura, and Y. Tokura, “High pressure effects revisited for the cuprate superconductor family with highest critical temperature”, *Nature Commun.* **6**, 8990 (2015).
- [8] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov, “Is $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ an Electron-Phonon Superconductor?”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026403 (2008).
- [9] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, “Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP ”, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [10] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, “Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26\text{K}$ ”, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [11] Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitani, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono, “Electronic and magnetic phase diagram of superconductors, $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, *New J. Phys.* **12**, 033005 (2010).
- [12] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, “Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO_3 ”, *Nat. Mater.* **14**, 285 (2015).
- [13] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, “Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [14] K. Kuroki, S. Onari, and R. Arita, “Unconventional Pairing Originating from the Disconnected

- Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [15] F. Krüger, S. Kumar, J. Zaanen, and J. Brink, “Spin-orbital frustrations and anomalous metallic state in iron-pnictide superconductors”, *Phys. Rev. B* **79**, 054504 (2009).
- [16] W. Lv, J. Wu, and P. Phillips, “Orbital ordering induces structural phase transition and the resistivity anomaly in iron pnictides”, *Phys. Rev. B* **80**, 224506 (2009).
- [17] C.-C. Lee, W.-G. Yin, and W. Ku, “Ferro-Orbital Order and Strong Magnetic Anisotropy in the Parent Compounds of Iron-Pnictide Superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 267001 (2009).
- [18] 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).
- [19] M. Yi, D. Lu, J.-H. Chu, J. G. Analytis, A. P. Sorini, A. F. Kemper, B. Moritz, S.-K. Mo, R. G. Moore, M. Hashimoto, W.-S. Lee, Z. Hussain, T. P. Devereaux, I. R. Fisher, and XZ. Shen, “Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ above the spin density wave transition”, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 6878 (2011).
- [20] H. Kontani and S. Onari, “Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides: Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157001 (2010).
- [21] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ōno, “Two types of s -wave pairing due to magnetic and orbital fluctuations in the two-dimensional 16-band d - p model for iron-based superconductors”, *Phys. Rev. B* **81**, 054518 (2010).
- [22] I. R. Fisher, L. Degiorgi, and Z.-X. Shen, “In-plane electronic anisotropy of underdoped ‘122’ Fe-arsenide superconductors revealed by measurements of detwinned single crystals”, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124506 (2011).
- [23] C. Fang, H. Yao, W.-F. Tsai, J. P. Hu, and S. A. Kivelson, “Theory of electron nematic order in LaFeAsO ”, *Phys. Rev. B* **77**, 224509 (2008).
- [24] C. Xu, M. Müller, and Subir Sachdev, “Ising spin orders in the iron-based superconductors”, *Phys. Rev. B* **78**, 020501 (R) (2008).
- [25] R. M. Fernandes, E. Abrahams, and J. Schmalian, “Anisotropic In-Plane Resistivity in the Nematic Phase of the Iron Pnictides”, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217002 (2011).
- [26] M. Capati, M. Grilli, and J. Lorenzana, “Nematic phase without Heisenberg physics in FeAs planes”, *Phys. Rev. B* **84**, 214520 (2011).
- [27] H. Kontani, T. Saito, and S. Onari, “Origin of orthorhombic transition, magnetic transition, and shear-modulus softening in iron pnictide superconductors: Analysis based on the orbital

- fluctuation theory”, *Phys. Rev. B* **84**,024528 (2011).
- [28] R. Daou, J. Chang, D. LeBoeuf, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, N. Doiron-Leyraud, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer, “Broken rotational symmetry in the pseudogap phase of a high- T_c superconductor”, *Nature* **463**,519 (2010).
- [29] M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna, and E.-A. Kim, “Intra-unit-cell electronic nematicity of the high- T_c copper-oxide pseudogap states”, *Nature* **466**,347 (2010).
- [30] A. A. Kordyuk, “Iron-based superconductors: Magnetism, superconductivity, and electronic structure”, *Low Temp. Phys.* **38**,888 (2012).
- [31] F. Wang and D.-H. Lee, “The Electron-Pairing Mechanism of Iron-Based Superconductors”, *Science* **332**,200 (2011)
- [32] K. Tanabe and H. Hosono, “Frontiers of Research on Iron-Based Superconductors toward Their Application”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**,010005 (2012).
- [33] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, “Pnictogen height as a possible switch between high- T_c nodeless and low- T_c nodal pairings in the iron-based superconductors”, *Phys. Rev. B* **79**,224511 (2009).
- [34] H. Usui and K. Kuroki, “Maximizing the Fermi-surface multiplicity optimizes the superconducting state of iron pnictide compounds”, *Phys. Rev. B* **84**,024505 (2011).
- [35] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pottgen, “Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe_2As_2 ”, *Phys. Rev. B* **78**,020503 (2008).
- [36] M. A. Tanatar, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. Prozorov, “Direct imaging of the structural domains in the iron pnictides AFe_2As_2 (A = Ca, Sr, Ba)”, *Phys. Rev. B* **79**,180508 (R) (2009).
- [37] M. A. Tanatar, E. C. Blomberg, A. Kreyssig, M. G. Kim, N. Ni, A. Thaler, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, I. I. Mazin, and R. Prozorov, “Uniaxial-strain mechanical detwinning of CaFe_2As_2 and BaFe_2As_2 crystals: Optical and transport study”, *Phys. Rev. B* **81**,184508 (2010).
- [38] J.-H. Chu, J. G. Analytis, K. D. Greve, P. L. McMahon, Z. Istam, Y. Yamamoto, and I. R. Fisher, “In-Plane Resistivity Anisotropy in an Underdoped Iron Arsenide Superconductor”, *Science* **329**,824 (2010).
- [39] M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, and S. Uchida, “Unprecedented anisotropic metallic state in undoped iron arsenide BaFe_2As_2 revealed by optical spectroscopy”, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**,12238 (2011).
- [40] Y. K. Kim, H. Oh, C. Kim, D. J. Song, W. S. Jung, B. Y. Kim, H. J. Choi, C. Kim, B. S. Lee, S. H.

- Khim, K. H. Kim, J. B. Hong, and Y. S. Kwon, “Electronic structure of detwinned BaFe_2As_2 from photoemission and first principles”, *Phys. Rev. B* **83**, 064509 (2011).
- [41] Y. Zhang, C. He, Z. R. Ye, J. Jiang, F. Chen, M. Xu, Q. Q. Ge, B. P. Xie, J. Wei, M. Aeschlimann, X. Y. Cui, M. Shi, J. P. Hu, and D. L. Feng, “Symmetry breaking via orbital-dependent reconstruction of electronic structure in detwinned NaFeAs ”, *Phys. Rev. B* **85**, 085121 (2012).
- [42] M. Yi, D. H. Lu, R. G. Moore, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Yoshida, A. Fujimori, and Z.-X. Shen, “Electronic reconstruction through the structural and magnetic transitions in detwinned NaFeAs ”, *New J. Phys.* **14**, 073019 (2012).
- [43] Y. K. Kim, W. S. Jung, G. R. Han, K.-Y. Choi, K.-H. Kim, C.-C. Chen, T. P. Devereaux, A. Chainani, J. Miyawaki, Y. Takata, Y. Tanaka, M. Oura, S. Shin, A. P. Singh, H. G. Lee, J.-Y. Kim, and C. Kim, “Existence of Orbital Order and its Fluctuation in Superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals Revealed by X-ray Absorption Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 217001 (2013).
- [44] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, and D. Johrendt, “Superconductivity and crystal structures of $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0-1$)”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 7949 (2008).
- [45] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, “Effects of Co substitution on thermodynamic and transport properties and anisotropic H_{c2} in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals”, *Phys. Rev. B* **78**, 214515 (2008).
- [46] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, X. Zu, and G. Cao, “Superconductivity up to 30 K in the vicinity of the quantum critical point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 382203 (2009).
- [47] S. Sharma, A. Bharathi, S. Chandra, V. R. Reddy, S. Paulraj, A. T. Satya, V. S. Sastry, A. Gupta, and C. S. Sundar, “Superconductivity in Ru-substituted polycrystalline $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$ ”, *Phys. Rev. B* **81**, 174512 (2010).
- [48] H. Kinouchi, H. Mukuda, Y. Kitaoka, P. M. Shirage, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Eisaki, and A. Iyo, “Emergent phases of nodeless and nodal superconductivity separated by antiferromagnetic order in iron-based superconductor $(\text{Ca}_{4-x}\text{Al}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$: ^{75}As - and ^{31}P -NMR studies”, *Phys. Rev. B* **87**, 121101(R) (2013).
- [49] M. Hiraishi, S. Iimura, K. M. Kojima, J. Yamaura, H. Hiraka, K. Ikeda, P. Miao, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Miyazaki, I. Yamauchi, A. Koda, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, R. Kadono, R. Kumai, T. Kamiyama, T. Otomo, Y. Murakami, S. Matsuishi, and H. Hosono, “Bipartite magnetic parent phases in the iron oxypnictide superconductor”, *Nature Phys.* **10**, 300 (2014).
- [50] K. T. Lai, A. Takemori, S. Miyasaka, F. Engetsu, H. Mukuda, and S. Tajima, “Evolution of the

- phasediagramofLaFeP_{1-x}As_xO_{1-y}F_y(y=0-0.1)”,Phys.Rev.B **90**,064504 (2014).
- [51] A.D.Christianson,E.A.Goremychkin,R.Osborn, S.Rosenkranz,M.D.Lumsden,C.D.Malliakas, I.S.Todorov,H.Claus,D.Y.Chung,M.G.Kanatzidis ,R.I.Bewley,andT.Guidi,“Unconventional superconductivityin Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂frominelasticneutronscattering”,Nature **456**,930 (2008).
- [52] M.D.Lumsden,A.D.Christianson,D.Parshall ,M.B.Stone,S.E.Nagler,G.J.MacDougall,H. A.Mook,K.Lokshin,T.Egami,D.L.Abernathy,E. A.Goremychkin,R.Osborn,M.A.McGuire, A.S.Sefat,R.Jin,B.C.Sales,andD.Mandrus,“ Two-dimensionalresonantmagneticexcitation inBaFe_{1.84}Co_{0.16}As₂”,Phys.Rev.Lett. **102**,107005 (2009).
- [53] T.Hanaguri,S.Niitaka,K.Kuroki,andH.Takagi,“Unconventionals-WaveSuperconductivityin Fe(Se,Te)”,Science **328**,474 (2010).
- [54] S.Onari,andH.Kontani,“ViolationofAnderson’sTheoremfortheSign-Reversings-WaveState ofIron-PnictideSuperconductors”,Phys.Rev.Lett. **103**,177001 (2009).
- [55] A.Kawabata,S.C.Lee,T.Moyoshi,Y.Kobayashi,andM.Sato,“SuperconductivityofLaFe_{1-y}Co_yAsO_{1-x}F_x”,J.Phys.Soc.Jpn. **77**,103704 (2008).
- [56] R.H.Liu,T.Wu,G.Wu,H.Chen,X.F.Wang, Y.L.Xie,J.J.Ying,Y.J.Yan,Q.J.Li,B.C.Shi, W.S.Chu,Z.Y.Wu,andX.H.Chen,“Alargeiron isotopeeffectinSmFeAsO_{1-x}F_xandBa_{1-x}K_xFe₂As₂”,Nature **459**,64 (2009).
- [57] H.Kontani,Y.Inoue,T.Saito,Y.Yamakawa,andS.Onari,“ Orbitalfluctuationtheoryiniron-based superconductors: s₊₊-wave superconductivity, structure transition, and impurity-induced nematicorder”,SolidStateCommun. **152**,718 (2012).
- [58] K.Hashimoto,M.Yamashita,S.Kasahara,Y.Senshu,N.Nakata,S.Tonegawa,K.Ikeda,A.Serafin,A.Carrington,T.Terashima,H.Ikeda,T. Shibauchi,andY.Matsuda,“Linenodesinthe energygapofsuperconductingBaFe₂(As_{1-x}P_x)₂singlecrystalsasseenvia penetrationdepthand thermalconductivity”,Phys.Rev.B **81**,220501 (R) (2010).
- [59] K.Suzuki,H.Usui,andK.Kuroki,“PossibleThree-DimensionalNodesinthe s_± SuperconductingGapofBaFe₂(As_{1-x}P_x)₂”,J.Phys.Soc.Jpn. **80**,013710 (2011).
- [60] T.Yoshida,I.Nishi,S.Ideta,A.Fujimori,M Kubota,K.Ono,S.Kasahara,T. Shibauchi,T. Terashima,Y.Matsuda,H.Ikeda,andR.Arita,“Two -DimensionalandThree-DimensionalFermi SurfacesofSuperconductingBaFe₂(As_{1-x}P_x)₂andTheirNestingPropertiesRevealedbyAngle- ResolvedPhotoemissionSpectroscopy”,Phys.Rev.Lett. **106**,117001 (2009).
- [61] T.Shimajima,F.Sakaguchi,K.Ishizaka,Y.Ishida,T.Kiss,M.Okawa,T.Togashi,C.-T.Chen,S. Watanabe,M.Arita,K.Shimada,H.Namatame,M.Taniguchi,K.Ohgushi,S.Kasahara,T. Terashima,T. Shibauchi,Y.Matsuda,A.Chainania, andS.Shin,“Orbital-Independent

- Superconducting Gaps in Iron Pnictides”, *Science* **332**, 564 (2011).
- [62] T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, W. Malaeb, T. Yoshida, S. Ideta, A. Fujimori, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, C.-T. Chen, S. Watanabe, Y. Nakashima, A. Ino, H. Anzai, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, M. Nakajima, S. Uchida, K. Kihou, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, A. Chainani, and S. Shin, “Angle-resolved photoemission study on the superconducting iron-pnictides of $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ with low energy photons”, *Solid State Commun.* **152**, 695 (2012).
- [63] T. Yoshida, S. Ideta, T. Shimojima, W. Malaeb, K. Shinada, H. Suzuki, I. Nishi, A. Fujimori, K. Ishizaka, S. Shin, Y. Nakashima, H. Anzai, M. Arita, A. Ino, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Kumigashira, K. Ono, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, M. Nakajima, S. Uchida, Y. Tomioka, T. Ito, K. Kihou, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Ikeda, R. Arita, T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, “Anisotropy of the superconducting gap in the iron-based superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *Sci. Rep.* **4**, 7292 (2014).
- [64] T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, “Nodal gap structure in Fe-based superconductors due to the competition between orbital and spin fluctuations”, *Phys. Rev. B* **88**, 045115 (2013).
- [65] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, “Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ”, *EuroPhys. Lett.* **83**, 47001 (2008).
- [66] J. K. Dong, S. Y. Zhou, T. Y. Guan, H. Zhang, Y. F. Dai, X. Qiu, X. F. Wang, Y. He, X. H. Chen, and S. Y. Li, “Quantum Criticality and Nodal Superconductivity in the FeAs-Based Superconductor KFe_2As_2 ”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 087005 (2010).
- [67] K. Okazaki, Y. Ota, Y. Kotani, W. Malaeb, Y. Ishida, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C.-T. Chen, K. Kihou, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Hashimoto, T. Shibauchi, Y. Matsuda, H. Ikeda, H. Miyahara, R. Arita, A. Chainani, and S. Shin, “Octet-Line Node Structure of Superconducting Order Parameter in KFe_2As_2 ”, *Science* **337**, 1314 (2012).
- [68] J.-P. Reid, M. A. Tanatar, X. G. Luo, H. Shakeripour, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, R. Prozorov, and L. Taillefer, “Nodes in the gap structure of the iron arsenide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ from c-axis heat transport measurements”, *Phys. Rev. B* **82**, 064501 (2010).
- [69] W. Malaeb, T. Shimojima, Y. Ishida, K. Okazaki, Y. Ota, K. Ohgushi, K. Kihou, T. Saito, C. H. Lee, S. Ishida, M. Nakajima, S. Uchida, H. Fukazawa, Y. Kohori, A. Iyo, H. Eisaki, C.-T. Chen, S. Watanabe, H. Ikeda, and S. Shin, “Abrupt change in the energy gap of superconducting $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystals with holedoping”, *Phys. Rev. B* **86**, 165117 (2012).

- [70] Y. Mizukami, M. Konczykowski, Y. Kawamoto, S. Kurata, S. Kasahara, K. Hashimoto, V. Mishra, A. Kreisel, Y. Wang, P. J. Hirschfeld, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, “Disorder-Induced Topological Change of the Superconducting Gap Structure in Iron Pnictides”, *Nature Commun.* **5**, 5657 (2014).
- [71] V. Hinkov, D. Haug, B. Fauqué, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, C. Bernhard, C. T. Lin, and B. Keimer, “Electronic Liquid Crystal State in the High-Temperature Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$ ”, *Science* **319**, 597 (2008).
- [72] R. A. Borzi, S. A. Grigera, J. Farrell, R. S. Perry, S. J. S. Lister, S. L. Lee, D. A. Tennant, Y. Maeno, and A. P. Mackenzie, “Formation of a Nematic Fluid at High Fields in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”, *Science* **315**, 214 (2007).
- [73] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda, “Rotational Symmetry Breaking in the Hidden-Order Phase of URu_2Si_2 ”, *Science* **331**, 439 (2011).
- [74] S. Tonegawa, S. Kasahara, T. Fukuda, K. Sugimoto, N. Yasuda, Y. Tsuruhara, D. Watanabe, Y. Mizukami, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, Y. Matsuda, T. Shibauchi, “Direct observation of lattice symmetry breaking at the hidden-order transition in URu_2Si_2 ”, *Nature Commun.* **5**, 4188 (2014).
- [75] B. A. Frandsen, E. S. Bozin, H. Hu, Y. Zhu, Y. Nozaki, H. Kageyama, Y. J. Uemura, W.-G. Yin, and S. J. L. Billinge, “Intra-unit-cell nematic charge order in the titanium-oxypnictide family of superconductors”, *Nature Commun.* **5**, 5761 (2014).
- [76] E. Fradkin, S. A. Kivelson, M. J. Lawler, J. P. Eisenstein, and A. P. Mackenzie, “Nematic Fermi fluids in condensed matter physics”, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 7 (2010).
- [77] J. Zhao, D. T. Adroja, D.-X. Yao, R. Bewley, S. Li, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen, J. Hu, and P. Dai, “Spin waves and magnetic exchange interactions in CaFe_2As_2 ”, *Nature Phys.* **5**, 555 (2009).
- [78] J.-H. Chu, J. G. Analytis, K. D. Greve, P. L. McMahon, Z. Istam, Y. Yamamoto, and I. R. Fisher, “Supporting Online Material for “In-Plane Resistivity Anisotropy in an Underdoped Iron Arsenide Superconductor”, *Science* **329**, 824 Supporting Online Material (2010).
- [79] E. C. Blomberg, A. Kreyssig, M. A. Tanatar, R. M. Fernandes, M. G. Kim, A. Thaler, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. Prozorov, “Effect of tensile stress on the in-plane resistivity anisotropy in BaFe_2As_2 ”, *Phys. Rev. B* **85**, 144509 (2012).
- [80] J. J. Ying, X. F. Wang, T. Wu, Z. J. Xiang, R. H. Liu, Y. J. Yan, A. F. Wang, M. Zhang, G. J. Ye, P. Cheng, J. P. Hu, and X. H. Chen, “Measurements of the Anisotropic In-Plane Resistivity of Underdoped FeAs-Based Pnictide Superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 067001 (2011).

- [81] J.J. Ying, J.C. Liang, X.G. Luo, X.F. Wang, Y.J. Yan, M. Zhang, A.F. Wang, Z.J. Xiang, G. Ye, P. Cheng, and X.H. Chen, “Transport and magnetic properties of La-doped $\text{CaFe}_{1-x}\text{As}_2$ ”, *Phys. Rev. B* **85**, 144514 (2012).
- [82] E. C. Blomberg, M. A. Tanatar, R. M. Fernandes, I. I. Mazin, B. Shen, H.-H. Wen, M. D. Johannes, J. Schmalian, and R. Prozorov, “Sign-reversal of the in-plane resistivity anisotropy in hole-doped iron pnictides”, *Nat. Commun.* **4**, 1914 (2012).
- [83] 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 $\text{BaFe}_{1-x}\text{As}_2$ ”, *Phys. Rev. B* **84**, 184514 (2011).
- [84] H.-H. Kuo, J.-H. Chu, S. C. Riggs, L. Yu, P. L. McMahon, K. D. Greve, Y. Yamamoto, J. G. Analytis, and I. R. Fisher, “Possible origin of the nonmonotonic doping dependence of the in-plane resistivity anisotropy of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$ and Cu)”, *Phys. Rev. B* **84**, 054540 (2011).
- [85] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, “What drives nematic order in iron-based superconductors?”, *Nature Phys.* **10**, 97 (2014).
- [86] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman, “Anomalous Suppression of the Orthorhombic Lattice Distortion in Superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057006 (2010).
- [87] D. K. Pratt, W. Tian, A. Kreyssig, J. L. Zarestky, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. J. McQueeney, “Coexistence of Competing Antiferromagnetic and Superconducting Phases in the Underdoped $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.953}\text{Co}_{0.047})_2\text{As}_2$ Compound Using X-ray and Neutron Scattering Techniques”, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087001 (2009).
- [88] R. M. Fernandes, A. E. Böhrer, C. Meingast, and J. Schmalian, “Scaling between Magnetic and Lattice Fluctuations in Iron Pnictide Superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 137001 (2013).
- [89] S.-H. Baek, D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. v. d. Brink, and B. Büchner, “Orbital-driven nematicity in FeSe ”, *Nature Mater.* **14**, 210 (2015).
- [90] L. W. Harriger, H. Q. Luo, M. S. Liu, C. Frost, J. P. Hu, M. R. Norman, and P. Dai, “Nematic spin fluid in the tetragonal phase of $\text{BaFe}_{1-x}\text{As}_2$ ”, *Phys. Rev. B* **84**, 054544 (2011).
- [91] S. Kasahara, H. J. Shi, K. Hashimoto, S. Tonegawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, A. H. Nevidomskyy, and Y. Matsuda, “Electronic nematicity above the structural and superconducting transition in $\text{BaFe}_{1-x}\text{P}_x\text{As}_2$ ”, *Nature* **382**, 486 (2012).

- [92] E.P.Rosenthal,E.F.Andrade,C.J.Arguello ,R.M.Fernandes,L.Y.Xing,X.C.Wang,C.Q.Jin , A. J. Millis, and A. N. Pasupathy, “Visualization of electron nematicity and unidirectional antiferroic fluctuations at high temperatures in NaFeAs ”, *Nature Phys.* **10**,225 (2014).
- [93] C.-L.Song,Y.-L.Wang,P.Cheng,Y.-P.Jiang, W.Li,T.Zhang,Z.Li,K.He,L.Wang,J.-F.Jia, H.-H.Hung,C.Wu,X.Ma,X.Chen,andQ.-K.Xue,“ Direct Observation of Nodes and Twofold Symmetry in FeSe Superconductor”, *Science* **332**,1410 (2010).
- [94] S.Kasahara,T.Watashige,T.Hanaguri,Y.Kohsaka,T.Yamashita,Y.Shimoyama,Y.Mizukami, R.Endo,H.Ikeda,K.Aoyama,T.Terashima,S.Uji, T.Wolff,H.v.Löhneysen,T.Shibachia, and Y. Matsuda, “Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over”, *Proc.Natl.Acad.Sci.* **111**,16309 (2014).
- [95] M. Yoshizawa, D. Kimura, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, and S. Uchida, “Structural Quantum Criticality and Superconductivity in Iron-Based Superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”, *J.Phys.Soc.Jpn.* **81**,024604 (2012).
- [96] A. E. Böhmer, P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, M. Reinecker, W. Schranz, and C. Meingast, “Nematic Susceptibility of Hole-Doped and Electron-Doped BaFe_2As_2 Iron-Based Superconductors from Shear Modulus Measurements”, *Phys. Rev. Lett.* **112**,047001 (2014).
- [97] Y.Gallais,R.M.Fernandes,I.Paul,L.Chauvière,Y.-X.Yang,M.-A.Méasson,M.Cazayous,A. Sacuto, D. Colson, and A. Forget, “Observation of Incipient Charge Nematicity in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”, *Phys.Rev.Lett.* **111**,267001 (2013).
- [98] A.Damascelli,Z.Hussain,andZ.-X.Shen,“Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors”, *Rev.Mod.Phys.* **75**,473 (2003).
- [99] T.Timusk and B.W.Statt,“The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey”, *Rep.Prog.Phys.* **62**,61 (1999).
- [100] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin, and J. Schmalian, “Preemptive nematic order, pseudogap, and orbital order in the iron pnictides”, *Phys.Rev.B* **85**,024534 (2012).
- [101] S.Liang,A.Mukherjee,N.D.Patel,C.B.Bishop,E.Dagotto,andA.Moreo,“Diverging nematic susceptibility, physical meaning of T^* scale, and pseudogap in the spin fermion model for the pnictides”, *Phys.Rev.B* **90**,184507 (2014).
- [102] Y.Ishida,T.Shimajima,K.Ishizaka,T.Kiss ,M.Okawa,T.Togashi,S.Watanabe,X.Wang,C.Chen,Y.Kamihara,M.Hirano,H.Hosono,andS.Shin,“Unusual Pseudogap Features Observed in Iron Oxypnictide Superconductors”, *J.Phys.Soc. Jpn.* **77**,Suppl.C61 (2008).
- [103] T.Sato,K.Nakayama,Y.Sekiba,T.Arakane, K.Terashima,S.Souma,T.Takahashi,Y.Kamihara,

- M. Hirano, and H. Hosono, "Doping Dependence of Pseudogap in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, Suppl. C65 (2008).
- [104] D.R. Garcia, C. Jozwiak, C.G. Hwang, A. Fedorov, S.M. Hanrahan, S.D. Wilson, C.R. Rotundu, B.K. Freelon, R.J. Birgeneau, E. Bourret-Courchesne, and A. Lanzara, "Core-level and valence-band study using angle-integrated photoemission on $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ ", *Phys. Rev. B* **78**, 245119 (2008).
- [105] Y.-M. Xu, P. Richard, K. Nakayama, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, M. Neupane, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, H.-Q. Luo, H.-H. Wen, G.-F. Chen, N.-L. Wang, Z. Wang, Z. Fang, X. Dai, and H. Ding, "Fermi surface dichotomy of the superconducting gap and pseudogap in underdoped pnictides", *Nature Commun.* **2**, 392 (2010).
- [106] Y.-C. Wen, K.-J. Wang, H.-H. Chang, J.-Y. Luo, C.-C. Shen, H.-L. Liu, C.-K. Sun, M.-J. Wang, and M.-K. Wu, "Gap Opening and Orbital Modification of Superconducting FeSe above the Structural Distortion", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 267002 (2012).
- [107] S.J. Moon, A.A. Schafgans, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, M.A. Tanatar, R. Prozorov, A. Thaler, P. C. Canfield, A. S. Sefat, D. Mandrus, and D. N. Basov, "Infrared Measurement of the Pseudogap of P-Doped and Co-Doped High-Temperature BaFe_2As_2 Superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **109**, 027006 (2012).
- [108] S.-H. Baek, H.-J. Grafe, L. Harnagea, S. Singh, S. Wurmehl, and B. Büchner, "Pseudogap-like phase in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ revealed by ^{75}As NQR", *Phys. Rev. B* **84**, 094510 (2011).
- [109] M.A. Tanatar, N. Ni, A. Thaler, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, and R. Prozorov, "Pseudogap and its critical point in the heavily doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ from c-axis resistivity measurements", *Phys. Rev. B* **82**, 134528 (2010).
- [110] A.F. Wang, J.J. Ying, X.G. Luo, Y.J. Yan, D.Y. Liu, Z.J. Xiang, P. Cheng, G.J. Ye, L.J. Zou, Z. Sun, and X. H. Chen, "A crossover in the phase diagram of $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ determined by electronic transport measurements", *New J. Phys.* **15**, 043048 (2013).
- [111] Y. Abe, K. Segawa, and Y. Ando, "Hall effect in Zn-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ revisited: Hall angle and the pseudogap", *Phys. Rev. B* **60**, 15055(R) (1999).
- [112] Y. Ando, S. Komiyama, K. Segawa, S. Ono, and Y. Kurita, "Electronic Phase Diagram of High-T_c Cuprate Superconductors from a Mapping of the In-Plane Resistivity Curvature", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267001 (2004).
- [113] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, B. O. Wells, S. L. Hulbert, Q. Li, G. D. Gu, and N. Koshizuka, "Evidence for Quantum Critical Behavior in the Optimally Doped Cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ", *Science* **215**, 2110 (1999).

- [114] M. Nakajima, S. Uchida, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, and H. Eisaki, “Growth of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ Single Crystals ($0 \leq x \leq 1$) by $\text{Ba}_2\text{As}_3/\text{Ba}_2\text{P}_3$ -Flux Method” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 104710 (2012).
- [115] A. F. Wang, X. G. Luo, Y. J. Yan, J. J. Ying, Z. J. Xiang, G. J. Ye, P. Cheng, Z. Y. Li, W. J. Hu, and X. H. Chen, “Phase diagram and calorimetric properties of $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ”, *Phys. Rev. B* **85**, 224521 (2012).
- [116] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, “Substitution Effects on FeSe Superconductor”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 074712 (2009).
- [117] S. Kasahara, private communication.
- [118] J. Omachi, K. Yoshioka, and M. Kuwata-Gonokami, “High-power, narrow-band, high-repetition-rate, 5.9 eV coherent light source using passive optical cavity for laser-based angle-resolved photoelectronspectroscopy”, *Opt. Express* **20**, 23542 (2012).
- [119] T. Kiss, T. Shimojima, K. Ishizaka, A. Chaigni, T. Togashi, T. Kanai, X.-Y. Wang, C.-T. Chen, S. Watanabe, and S. Shin, “A versatile system for ultrahigh resolution, low temperature, and polarization dependent Laser-angle-resolved photoemissionspectroscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 023106 (2008).
- [120] 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).
- [121] Z.-H. Liu, P. Richard, K. Nakayama, G.-F. Chen, S. Dong, J.-B. He, D.-M. Wang, T.-L. Xia, K. Umezawa, T. Kawahara, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Qian, Y. Huang, N. Xu, Y. Shi, H. Ding, and S.-C. Wang, “Unconventional superconducting gap in $\text{NaFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{As}$ observed by angle-resolved photoemissionspectroscopy”, *Phys. Rev. B* **84**, 064519 (2011).
- [122] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, P. Cheng, B. Shen, and H.-H. Wen, “Contrasting Spin Dynamics between Underdoped and Overdoped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 037001 (2010).
- [123] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, H. Ikeda, and T. Terashima, “Normal-state spin dynamics in the iron-pnictide superconductors $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ and $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ probed with NMR measurements”, *Phys. Rev. B* **87**, 174507 (2013).
- [124] J. G. Analytis, J.-H. Chu, R. D. McDonald, S. C. Riggs, and I. R. Fisher, “Enhanced Fermi-Surface Nesting in Superconducting $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ Revealed by the de Haas-van Alphen Effect”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 207004 (2010).

- [125] B.J. Arnold, S. Kasahara, A. I. Coldea, T. Terashima, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and A. Carrington, “Nesting of electron and hole Fermi surfaces in non superconducting BaFe_2P_2 ”, *Phys. Rev. B* **83**, 220504(R) (2011).
- [126] M. Neupane, P. Richard, Y.-M. Xu, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, A. V. Federov, G. Xu, X. Dai, Z. Fang, Z. Wang, G.-F. Chen, N.-L. Wang, H.-H. Wen, and H. Ding, “Electron-hole asymmetry in the superconductivity of doped BaFe_2As_2 seen via the rigid chemical-potential shift in photoemission”, *Phys. Rev. B* **83**, 094522 (2011).
- [127] K. Kusakabe and A. Nakanishi, “First-Principles Study of NaFeAs , NaCoAs , and NaNiAs ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 124712 (2009).
- [128] C. He, Y. Zhang, B. P. Xie, X. F. Wang, L. X. Yang, B. Zhou, F. Chen, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, X. H. Chen, J. P. Hu, and D. L. Feng, “Electronic-Structure-Driven Magnetic and Structure Transitions in Superconducting NaFeAs Single Crystals Measured by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 117002 (2010).
- [129] D. R. Parker, M. J. P. Smith, T. Lancaster, A. J. Steele, I. Franke, P. J. Baker, F. L. Pratt, M. J. Pitcher, S. J. Blundell, and S. J. Clarke, “Control of the Competition between a Magnetic Phase and a Superconducting Phase in Cobalt-Doped and Nickel-Doped NaFeAs Using Electron Count”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057007 (2010).
- [130] K. Kitagawa, Y. Mezaki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, “Crossover from Commensurate to Incommensurate Antiferromagnetism in Stoichiometric NaFeAs Revealed by Single-Crystal ^{23}Na , ^{75}As -NMR Experiments”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 033705 (2011).
- [131] L. Ma, G. F. Chen, D.-X. Yao, J. Zhang, S. Zhang, T.-L. Xia, and W. Yu, “ ^{23}Na and ^{75}As NMR study of antiferromagnetism and spin fluctuations in NaFeAs single crystals”, *Phys. Rev. B* **83**, 132501 (2011).
- [132] S. T. Cui, S. Y. Zhu, A. F. Wang, S. Kong, S. L. Ju, X. G. Luo, X. H. Chen, G. B. Zhang, and Z. Sun, “Evolution of the band structure of superconducting NaFeAs from optimally doped to heavily overdoped Co substitution using angle-resolved photoemission spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **86**, 155143 (2012).
- [133] X. Zhou, P. Cai, A. Wang, W. Ruan, C. Ye, X. Chen, Y. You, Z.-Y. Weng, and Y. Wang, “Evolution from Unconventional Spin Density Wave to Superconductivity and a Pseudogaplike Phase in $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037002 (2012).
- [134] A. E. Böhmer, F. Hardy, F. Eilers, D. Ernst, P. Adelman, P. Schweiss, T. Wolf, and C. Meingast, “Lack of coupling between superconductivity and orthorhombic distortion in stoichiometric single-crystalline FeSe ”, *Phys. Rev. B* **87**, 180505(R) (2013).

- [135] S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, and K. Prassides, “Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor”, *Chem. Commun.* **43**, 5607 (2008).
- [136] J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. Thirupathiah, A. U. B. Wolter, L. Harnagea, A. N. Yaresko, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, A. E. Böhmmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, E. D. L. Rienks, B. Büchner, and S. V. Borisenko, “Unusual band renormalization in the simple iron-based superconductor FeSe_{1-x}”, *Phys. Rev. B* **89**, 220506(R) (2014).
- [137] M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, and A. I. Coldea, “Emergence of the nematic electronic state in FeSe”, *Phys. Rev. B* **91**, 155106 (2015).
- [138] P. Zhang, T. Qian, P. Richard, X. P. Wang, H. Miao, B. Q. Lv, B. B. Fu, T. Wolf, C. Meingast, X. X. Wu, Z. Q. Wang, J. P. Hu, and H. Ding, “Observation of two distinct d_{xz}/d_{yz} band splittings in FeSe”, *Phys. Rev. B* **91**, 214503 (2015).
- [139] T. Terashima, N. Kikugawa, A. Kiswandhi, E.-S. Choi, J. S. Brooks, S. Kasahara, T. Watashige, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhmmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, M. Suzuki, R. Arita, and S. Uji, “Anomalous Fermi surface in FeSe seen by Shubnikov-deHaas oscillation measurements”, *Phys. Rev. B* **90**, 144517 (2014).
- [140] M. C. Rahn, R. A. Ewings, S. J. Sedlmaier, S. J. Clarke, and A. T. Boothroyd, “Strong ($\pi, 0$) spin fluctuations in β -FeSe observed by neutron spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **91**, 180501(R) (2015).
- [141] A. E. Böhmmer, T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida, and C. Meingast, “Origin of the Tetragonal-to-Orthorhombic Phase Transition in FeSe: A Combined Thermodynamic and NMR Study of Nematicity”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 027001 (2015).
- [142] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Erements, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser, “Electronic and magnetic phase diagram of bold italic beta-Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7 K under pressure”, *Nature Mater.* **8**, 630 (2010).
- [143] Q. Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, and K. Chang, “Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃”, *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [144] S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. J. Zhou, “Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films”, *Nature Mater.* **12**, 605 (2013).

- [145] S. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. Xu, Q. Fan, Haichao Xu, J. Jiang, T. Zhang, X. Lai, T. Xiang, J. Hu, B. Xie, and D. Feng, “Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO₃ thin films”, *Nature Mater.* **12**, 634 (2013).
- [146] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, “Evolution from non-Fermi-to Fermi-liquid transport via isovalent doping in BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ superconductors”, *Phys. Rev. B* **81**, 184519 (2010).
- [147] U. Pachmayr, N. Fehn, and D. Johrendt, “Structural transition and superconductivity in hydrothermally synthesized Fe_{1-x}(X=S, Se)”, *Chem. Commun.* **52**, 194 (2016).
- [148] X. Lai, H. Zhang, Y. Wang, X. Wang, X. Zhang, J. Lin, and F. Huang, “Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS”, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10148 (2015).
- [149] R. S. Dhaka, S. E. Hahn, E. Razzoli, Rui Jiang, M. Shi, B. N. Harmon, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and Adam Kaminski, “Unusual Temperature Dependence of Band Dispersion in Ba(Fe_{1-x}Ru_x)₂As₂ and its Consequences for Antiferromagnetic Ordering”, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 067002 (2013).
- [150] T. Terashima, N. Kikugawa, S. Kasahara, T. Watashige, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhrer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, and S. Uji, “Pressure-Induced Antiferromagnetic Transition and Phase Diagram in FeSe”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 063701 (2015).
- [151] J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Shimozawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J.-Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J.-G. Cheng, and T. Shibauchi, “Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe”, arXiv:1512.06951.
- [152] Y. Inoue, Y. Yamakawa, and H. Kontani, “Impurity-induced electronic nematic state and C_{2v}-symmetric nanostructures in iron pnictide superconductors”, *Phys. Rev. B* **85**, 224506 (2012).
- [153] M. A. Tanatar, K. Hashimoto, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and R. Prozorov, “Interplane resistivity of isovalent doped BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂”, *Phys. Rev. B* **87**, 104506 (2013).
- [154] T. Imai, K. Ahilan, F. L. Ning, T. M. McQueen, and R. J. Cava, “Why Does Undoped FeSe Become a High-T_c Superconductor under Pressure?”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177005 (2009).

謝辞

本研究は石坂香子先生のご指導の下に行われました。石坂先生には本研究のための素晴らしい環境を提供していただきました。実験がうまくいかないときにも、温かく見守りながら要所所所的確な助言をくださり、本研究を導いていただきました。また、石坂先生には本論文の査読を引き受けていただきました。感謝いたします。

石坂研究室助教の下志万貴博先生には本研究を直接ご指導いただきました。何かと大雑把なところのある私を実験、解析などあらゆる局面において温かく丁寧にご指導していただき、本研究は氏のご尽力なくしては成し得ないものでした。感謝いたします。

芝内孝禎先生、辛埴先生、前田京剛先生、求幸年先生には本論文の査読を引き受けていただきました。先生方には予備審査において本研究に関して議論をしていただき、さまざまな知見を与えてくださいました。また、求先生にはリーディング大学院の副指導教官としてもお世話になりました。感謝いたします。

本研究において用いた単結晶試料は、松田祐司先生、芝内孝禎先生、笠原成先生、永崎洋先生、中島正道先生、大串研也先生からご提供していただきました。高品質な試料をいただけたおかげで大変効率よく実験を進めることができました。また、先生方には本研究について学会や研究会において議論をしていただきました。感謝いたします。

本研究において、東京大学物性研究所辛研究室のレーザー角度分解光電子分光装置および高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーBL-28Aの放射光角度分解光電子分光装置を共同利用させていただきました。いずれも高い性能を持ち管理の行き届いた素晴らしい装置で、装置のトラブルにも迅速に対応していただき、実験を順調に進めることができました。感謝いたします。

紺谷浩先生、山川洋一先生、池田浩章先生には本研究におけるバンド計算をご提供していただき、実験結果の解釈に関する議論をしていただきました。感謝いたします。

石坂研究室の後輩である中村飛鳥氏、鈴木裕也氏、吉田訓氏、三石夏樹氏とは鉄系超伝導に関する研究の一部を共に行いました。特に、鈴木氏とは本研究の相棒として3年間多くの実験を共にしました。氏の研究に対する誠実な姿勢には学ぶところが多く、共に研究を行うことができたことを大変うれしく思っ

ております。また、同研究室の後輩である片山明彦氏、品田慶氏、辻英徳氏、新谷慈氏にはときに実験に協力していただきました。感謝いたします。

同研究室の同期である坂野昌人氏とは、6年間の研究生活を共にしました。氏の研究に対する熱意には常に感銘を受けており、同研究室の2人の1期生として共に学び研究を行うことができたことを大変うれしく思っております。感謝いたします。

家族、日本学術振興会、統合物質科学リーダー養成プログラムには研究生活に経済的な支援をいただきました。感謝いたします。

最後に、9年間の学生生活を支えてくれた東京大学陸上運動部中距離パートの皆様に感謝いたします。

上記の方々をはじめとし、多くの方々に支えていただいて本研究を遂行することができました。改めてお世話になった方々に感謝の意を示し本論文の末尾とさせていただきます。ありがとうございました。