

博士論文

不純物置換効果から見た鉄系超伝導体
FeSe と BaFe₂As₂ における電子相図

浦田隆広

平成27年

論文目次

第1章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 鉄系超伝導体:概観
- 1.3 FeSe の諸物性
- 1.4 BaFe₂As₂ の諸物性
- 1.5 研究の目的
- 1.6 本論文の構成

第2章 単結晶育成及び評価

- 2.1 FeSe 系
- 2.2 BaFe₂As₂ 系
- 2.3 本章のまとめ

第3章 電子相図 : Fe_{1-x}Co_xSe 及び FeSe_{1-y}S_y

- 3.1 電気抵抗の温度依存性
- 3.2 磁場中輸送特性
- 3.3 電子相図
- 3.4 電子相図に関する考察
- 3.5 本章のまとめ

第4章 FeSe における超伝導ギャップ構造

- 4.1 不純物置換効果と超伝導ギャップ
- 4.2 残留抵抗
- 4.3 FeSe のギャップ構造及び超伝導発現機構に関する考察
- 4.4 本章のまとめ

第5章 Ba(Fe_{1-x}Mn_x)₂As₂ における磁場中輸送特性

- 5.1 Hall 抵抗
- 5.2 マルチキャリアフィット
- 5.3 高易動度ホールキャリアに関する考察
- 5.4 本章のまとめ

第6章 総括

付録 A 電気輸送特性

付録 B 超伝導転移温度抑制の解析についての補足

参考文献

謝辞

論文要旨

はじめに

鉄系超伝導体は、鉄の $3d$ 軌道に起因するマルチバンド構造を持ち、スピンと軌道の自由度が折り重なった非常に多彩な物性を示す。電子相図の研究は BaFe_2As_2 を中心に広く行われてきたが、正方晶/直方晶構造相転移の起源、超伝導発現機構、一見ホールドーピングとなる Cr や Mn 置換で超伝導を生じないことなどは、鉄系超伝導体に残る未解明問題として現在も盛んに議論が行われている。本研究では、 FeSe 及び $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ を対象とし、不純物置換効果の観点からこれらの問題に対する知見を得ることを目的とした。

$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ 及び $\text{FeSe}_{1-y}\text{S}_y$ の電子相図

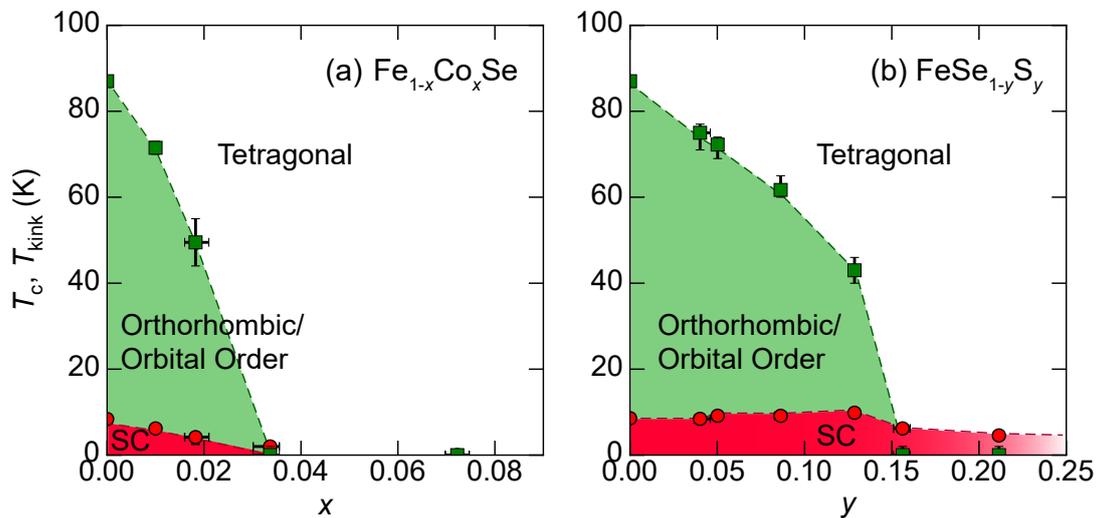


図 1: (a) $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ 及び (b) $\text{FeSe}_{1-y}\text{S}_y$ における電子相図. 超伝導転移のオフセット温度 (T_c ; 赤丸) と、電気抵抗の温度依存性にキックが見られる温度 (T_{kink} ; 緑四角) が不純物濃度に対してプロットされている。

鉄系超伝導体は正方晶の結晶構造を持ち、低温で直方晶へと構造相転移を起こす。直方晶下で観測される軌道分裂は、格子歪から推定されるものより遥かに大きいことが知られている。従って、この構造相転移は通常のフォノン由来のものではなく、電子系（スピン系もしくは軌道系）が自発的に対称性を破った結果であると考えられ、注目を集めている。遍歴電子系の立場を取ると、これは軌道内ネスティング（スピン揺らぎ）と軌道間ネスティング（軌道揺らぎ）どちらが支配的かという問題に帰着する。

FeSe は、その他の鉄系超伝導体とは異なり、反強磁性転移を示さないという特徴を持つ。近年、順良な単結晶育成が成されて以来、光電子分光測定などから構造相転移温度以下での大きな軌道分裂が明らかにされるなど [1]、盛んに研究が行われている。しかし、元素置換による電子相図は殆ど未解明であった。本研究では、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ 及び $\text{FeSe}_{1-y}\text{S}_y$ 単結晶を育成し、電気輸送特性を通

して見た電子相図を提案した。図1に得られた電子相図を示す。Co置換によって超伝導転移温度 (T_c) と軌道秩序温度が共に抑制、消失していることが分かった。Hall抵抗測定からは、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ は電子ドーピング系であり、Co置換によって電子面とホール面間のネスティングが低下することが示唆された。バンド間ネスティングはFeSeの構造相転移及び超伝導機構に重要な役割を担っていることを明らかにした。一方、等原子価置換系である $\text{FeSe}_{1-y}\text{S}_y$ ではネスティングは変化しないと考えられるが、 T_c は軌道秩序が消失する点近傍において頂点をとる、広いドーム状の形状となった。これは、大きな軌道揺らぎによって超伝導が増強された可能性を示唆している。

FeSeにおける超伝導ギャップ構造

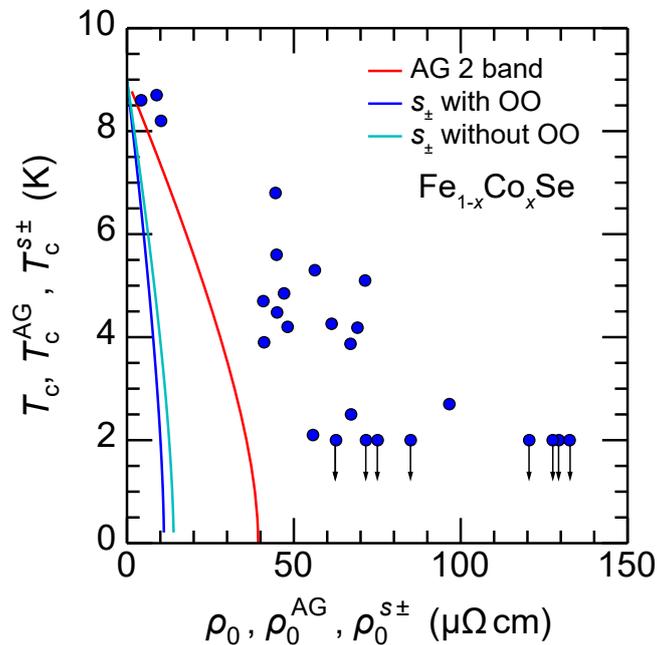


図 2: $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ における超伝導転移温度 (T_c) と残留抵抗 (ρ_0) の関係 (青丸). 下向き矢印は 2 K 以上でゼロ抵抗が観測されていないことを示す. AG 理論で求めた曲線 (T_c^{AG} vs. ρ_0^{AG} ; 赤), s_{\pm} -波における理論から求めた曲線 ($T_c^{s_{\pm}}$ vs. $\rho_0^{s_{\pm}}$; 青及びシアン) がプロットされている.

鉄系超伝導体の超伝導発現機構に関しては、スピン揺らぎを媒介とするギャップに符号反転を伴う s_{\pm} -波と、軌道揺らぎが媒介する符号反転の無い s_{++} -波機構が有力な候補として考えられている。この2つについて、実際にどちらが実現するかは未解明の問題である。符号反転型の超伝導は不純物が引き起こすランダムな散乱に対して弱く、その抑制について、 T_c と散乱時間 (τ) は一定の相関があることが理論的に提唱されている [2]。従って、不純物散乱効果を調べることで、超伝導発現機構に対する知見を得ることが期待できる。

$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ において、 τ と密接に関わる量である残留抵抗と T_c の相関について解析を行った。比較に用いたモデルは Abrikosov と Gor'kov によって提案された符号反転型超伝導ギャップに一般的に適用される理論 [2] 及び、フルギャップの s_{\pm} -波に対する超伝導抑制のモデル [3] である。こ

れら 2 つのモデルと実験を比較した結果、図 2 に示す様に、残留抵抗に対する T_c の抑制は符号反転型超伝導で予想されるものよりも緩やかであることが明らかになった。この結果は、FeSe の超伝導機構には、不純物散乱に強い軌道揺らぎ媒介の s_{++} -波的な機構からの寄与が有る可能性を示唆している。FeSe $_{1-y}$ S $_y$ において同様の解析を行うと、残留抵抗と T_c の間に相関が無く、こちらも単純な符号反転型超伝導では理解できない振る舞いである。最後に、前節の結果も考慮すると、FeSe の超伝導発現機構には、バンド間での軌道揺らぎ (軌道間ネスティング) が重要であると考えられる。

Ba(Fe $_{1-x}$ Mn $_x$) $_2$ As $_2$ における電子状態

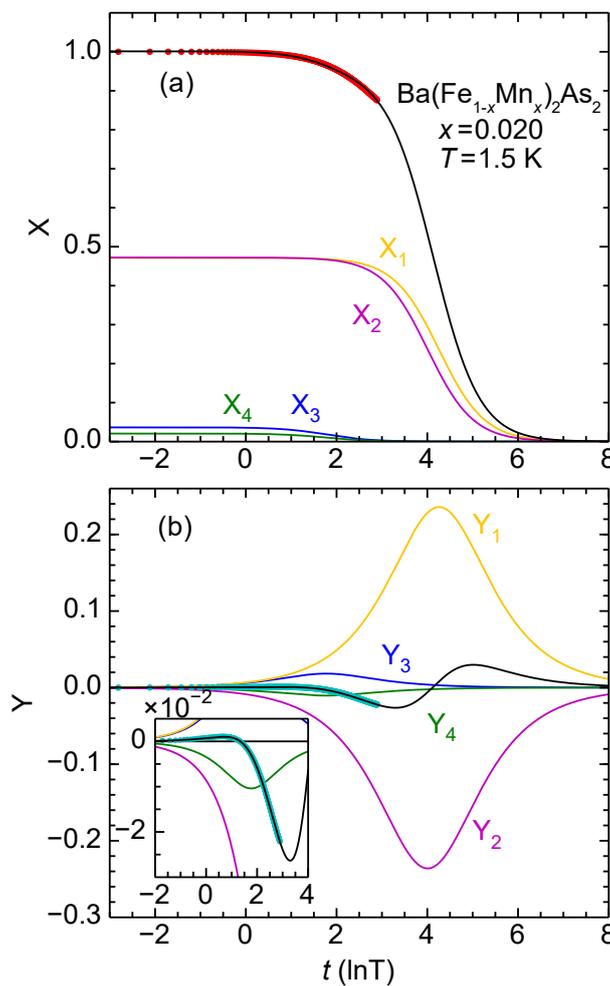


図 3: Ba(Fe $_{1-x}$ Mn $_x$) $_2$ As $_2$ ($x = 0.020$) における、磁場の自然対数 ($t = \ln B$) に対してプロットした、ゼロ磁場伝導度で規格化された電気伝導度テンソル成分 ((a) $X \equiv \sigma_{xx}/\sigma_{xx}(0)$, (b) $Y \equiv \sigma_{xy}/\sigma_{xx}(0)$). 曲線 X_i 及び Y_i ($i = 1, 2, 3, 4$) は各バンドからの寄与を表し、黒の実線はそれぞれの和を表す。(b) 挿入図はテンソル成分 Y の拡大図である。

Ba(Fe $_{1-x}$ Mn $_x$) $_2$ As $_2$ において、Mn は電荷を供給せず、局在モーメントとして振る舞う事が非超伝導性の原因として考えられてきた。しかし、低磁場 Hall 係数を測定した結果、一見 Mn による

ホールドープで理解できる振る舞いが明らかになった。これは定説と矛盾するような振る舞いであり、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ における電子状態の理解に、再検討の必要性を示唆している。

この系における電子状態を明らかにするという目的で、磁場中輸送特性から求めた伝導度テンソルに対する半古典的マルチキャリアフィッティングを行った。図3に示す様に、 $x = 0.020$ の試料において、この系で妥当な4キャリアモデル [4] を用いて伝導度を再現することができた。さらに、この解析によって、母物質では見られなかった高移動度少数ホールキャリアが Mn 置換によって出現していることが明らかになった。一方で、多数キャリアの補償半金属的描像に変化はないことが分かった。

鉄系超伝導体では軌道縮退によってディラックコーンと呼ばれる電子状態が実現することが示唆されている。この電子状態は後方散乱の抑制に起因する高移動度キャリアとなることが知られている。また、母物質において、このディラックコーンは電子的に振舞うことが観測されていることから [5]、Mn 置換によって出現した高移動度ホールキャリアの起源としては、ディラックコーンに対するホールドープ、もしくはその異方性の変化が考えられる。

まとめ

以下で本研究で得られた結論をまとめる。

- $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ において母物質では見られなかった高移動度かつ少数ホールキャリアの存在が明らかになった。但し、低移動度の多数キャリアが補償し合う描像は変化していないことが分かった。これは、Dirac cone へのホールドープ、もしくは異方性の変化として理解可能である。
- $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ 及び $\text{FeSe}_{1-y}\text{S}_y$ の電子相図を提案し、構造相転移/軌道秩序及び超伝導にバンド間ネスティングが重要であることを明らかにした。 $\text{FeSe}_{1-y}\text{S}_y$ において、超伝導転移温度の上昇を観測した。
- $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ における超伝導の抑制を解析し、超伝導発現機構に s_{++} -波機構が寄与している可能性を見出した。

発表論文

T. Urata, Y. Tanabe, K. K. Huynh, H. Oguro, K. Watanabe, S. Heguri, and K. Tanigaki, Phys. Rev. B **89**, 024503 (2014).

T. Urata, Y. Tanabe, K. K. Huynh, S. Heguri, H. Oguro, K. Watanabe, and K. Tanigaki, Phys. Rev. B **91**, 174508 (2015).

T. Urata, Y. Tanabe, K. K. Huynh, Y. Yamakawa, H. Kontani, and K. Tanigaki, Phys. Rev. B **93**, 014507 (2016).

参考文献

- [1]K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 237001 (2014). など
- [2]A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).
- [3]Y. Yamakawa *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 195121 (2013).
- [4]Z. P. Yin *et al.*, Nature Phys. **7**, 294 (2011).
- [5]K. K. Huynh *et al.*, New J. Phys. **16**, 093062 (2014).