

論文の内容の要旨

論文題目 鉄系高温超伝導体の電子輸送現象

(Electronic Transport Properties of Iron-Based Superconductors)

氏名 石田 茂之

2008年に発見された鉄系超伝導体は、銅酸化物に次ぐ第二の高温超伝導体として注目され、精力的に研究が行われている。本研究の目的は、鉄系高温超伝導体の磁気/構造秩序相における異方的な輸送現象の起源の解明と、超伝導発現に必要な条件の探索である。できる限りクリーンな（乱れを除去した） BaFe_2As_2 を出発点とし、Co置換（電子ドーピング）、P置換（等原子価置換）、K置換（ホールドーピング）と、3種の異なる手法によってドーピングを行い、電気抵抗率の面内異方性を主に輸送現象を測定した。さらに、物質の枠を抜け、多結晶体ではあるが結晶構造の異なる LnFeAsO_{1-y} の輸送現象測定を行った。その結果をまとめると以下のようになる。

母物質 BaFe_2As_2 の輸送現象

これまでの報告のほとんどが as grown 試料（格子欠陥や不純物を含んでいる）を用いた測定の結果であった。本研究では、試料を BaAs 粉末とともにアニールを行うと著しく残留抵抗が減少し、結晶の質が改善されることを見出し、これを用いて輸送現象測定を行った。as grown の試料との大きな違いは、キャリア移動度の増大によってマルチキャリアの特徴が顕著になった、すなわち、ホール抵抗が磁場に非線形な依存性を示し、符号の変化が観測されたこと、また磁気抵抗の値が 20 倍近く大きくなったことである。これらの磁場依存性を解析することで、磁気/構造秩序相では少なくとも 3 つのキャリアが電気伝導に同程度に寄与していることがわかった（詳細は第 7 章付録で記述）。解析から求められたキャリアの種類・濃度・移動度は、本研究と同様にアニールした試料を用いた量子振動実験から得られた複数のディラック的な電子を含むフェルミ面（ポケット）と良い一致をしている。したがって、磁気/構造秩序相ではディラック電子が電気伝導を支配しているとする報告があるが、

アニールをした試料に関しては、磁気抵抗の磁場依存性にディラック電子由来とみられる振る舞いはあるものの、電気伝導を支配してはいない。

面内に一軸圧をかけて非双晶化した試料を用いた面内電気抵抗率の異方性の測定から、アニールした試料では低温では面内電気抵抗率はほぼ等方的になることがわかった。これは、ARPES や量子振動で観測されるフェルミ面の形状からは大きな異方性が期待されないことと矛盾しない。また、アニールした試料では T_s 以上の電気抵抗率の異方性も小さくなる。アニールによって 5K ほど T_s が上昇しており、 CaFe_2As_2 や SrFe_2As_2 で見られるような、 T_s より高温での電気抵抗率の異方性が無視できるほど小さい状況に近づいているように見える。したがって、 T_s より高温でみられる電気抵抗率の異方性は、印可した一軸圧が原因ではないかと考えている。実際、最近の X 線及び中性子散乱実験から、一軸圧による部分的な相転移が示されている。

ドーピングが磁気/構造秩序相に与える効果

母物質の磁気/構造秩序相の電子状態は、光学測定や ARPES などにより明らかにされたように、本質的に異方的であるが、フェルミ面の再構成後に残った非常に移動度の良いキャリアの電気伝導への寄与によって面内電気抵抗率の異方性は隠されている。

母物質の磁気/構造秩序はドーピングによって抑制される。秩序破壊の速さ ($-dT_s/dx$) は Co ドープが最大で、続いて P ドープで、K ドープがもっとも弱い。この秩序破壊の速さは、ドーピングにともなう残留抵抗率の発生と大まかにスケールしている。つまり、ドーパント原子の不純物としてのキャリア散乱の強さによって決まることを明らかにした。

非双晶化した試料の面内電気抵抗率の異方性の大きさの Co 濃度依存性を見ると、母物質でほぼゼロだったものが超伝導が誘起される前の $x \sim 0.04$ 程度までは Co 濃度に比例して大きくなる。このとき、 a 、 b 軸各方向の残留抵抗率も Co 濃度に比例して大きくなっている。P ドープおよび K ドープとの比較をし、面内電気抵抗率の異方性は主として残留抵抗成分の異方性に起因していることを明らかにした。この系でみられる電気抵抗率の異方性（スピンの反強磁性的に配列し格子定数の長い a 軸方向の電気抵抗率が、スピンの強磁性的に配列し格子定数の短い b 軸の電気抵抗率よりも低い）は、Mn 酸化物で二重交換相互作用によって生じる異方性（スピンの強磁性的に配列した方が電気抵抗率が低い）とは逆である。これは直観に反するようであったが、少なくとも電気抵抗率の異方性はドーパント原子が異方的な弾性散乱体となっていると考えれば理解できる。そして不純物散乱によりもたらされる異方性は、 $K \rightarrow P \rightarrow \text{Co}$ の順に大きくなる。これは、それぞれ置換されるサイトが異なることに起因し、Fe

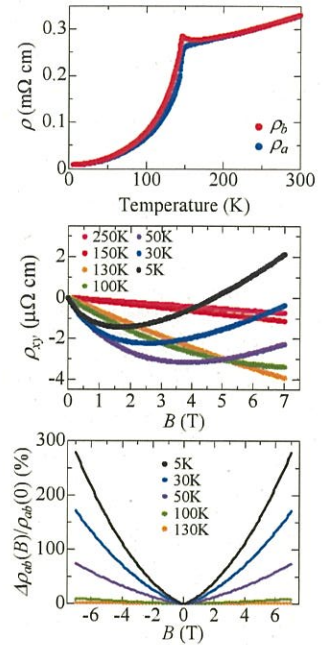


図 1: アニールした BaFe_2As_2 の輸送現象。

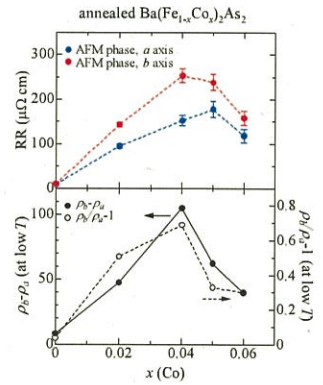


図 2: アニールした $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の残留抵抗率と面内異方性の大きさの相関関係。

面に近いほど散乱体としての働きが強くなることに対応しているように見える。実際に、STM/Sによって、Fe面のCo不純物が異方的にその周囲の電子濃度を変調していることが観測された。これは、理論的に、不純物周囲に軌道秩序が形成されるためだと説明されている。

また、Coドーピングが進み超伝導相が現れる（共存し始める）と、磁気/構造秩序は急激に抑制される。これと同時に、残留抵抗率が急激に小さくなり、電気抵抗率の異方性も小さくなる。超伝導組成領域では異方性が消滅しており、残留抵抗率も小さいことから、Feサイトに置換されるCoでさえ弱い等方的な散乱体となっていることが明らかになった。これらの結果は、磁気/構造秩序相と超伝導相の電子状態の本質的な違いを示唆している。

ドーピングが常磁性/常伝導相に与える効果

常磁性/常伝導相に注目すると、 BaFe_2As_2 の電気抵抗率は温度変化が小さく、大きな残留抵抗成分を持っているように見える。ここにCoやPをドーピングすると、電気抵抗率は最適ドーピング付近までおおよそ平行移動するようにならっていく。FeAsブロックに不純物が入るにもかかわらず残留抵抗成分がドーピングによって減少しているのは、常磁性/常伝導相でのCoは散乱体としてよりもキャリアア数を増減させるドーパントとしての役割を担っていると考えられる。超伝導を主に担うFe面へのCo置換で超伝導が発現するのは、超伝導相ではCoが弱い散乱体として働き、したがって対破壊効果が大きくないからだと考えられる。秩序パラメータが符号を変える s_{\pm} 波や d 波の超伝導ギャップ対称性であっても大きな対破壊を引き起こさないのはこのためであると推測できる。

また、Kドーピング系では、CoやPドーピング系とは異なり、残留抵抗は減少するが最もオーバードープの KFe_2As_2 に至るまで室温の電気抵抗率がほとんど減少しない。 KFe_2As_2 の中性子散乱実験では、 BaFe_2As_2 で観測される格子整合な磁気ピークとは異なる、格子不整合な磁気ピークが観測されている。このスピン揺らぎによりキャリアが受ける強い非弾性散乱が高温域の電気抵抗率を支配しているのかもしれない。高温域の高い電気抵抗率は、 BaCo_2As_2 や BaFe_2P_2 等の $3d$ 遷移金属ニクタイトに比べ、FeとAsの組み合わせがいかんにか特殊であるかを示している。

輸送現象と超伝導の相関関係

超伝導(T_c)の物質間の違いを探るため、主として LnFeAsO_{1-y} の常伝導相における電気抵抗率の温度依存性のベキ n に着目した結果、 $n \sim 2$ のときは T_c が低く(LaFeAsO_{1-y} では28K)、 $n \sim 1$ に近づくとつれ T_c が上昇する(NdFeAsO_{1-y} では52K)という傾向を見出した。この傾向は $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ でも見られ、ドーパントサ

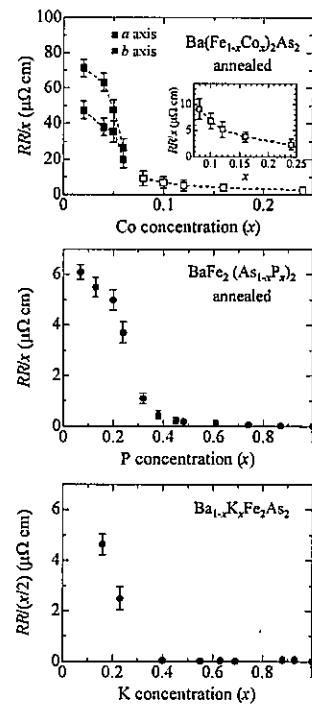


図3: ドーパント1%あたりに生じる残留抵抗率の大きさのドーピング依存性。

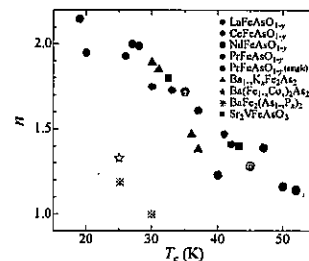


図4: T_c とベキ n の相関関係。

イトが FeAs ブロックの外側にある場合の普遍的な関係であることを見出した。ベキ n の変化は、As の Fe 面からの高さによってフェルミ面の様子（ネスティングの良さ）が変わり、キャリアの受ける非弾性散乱の強さが変わることを反映しているのではないかと推測される。

一方、Co ドープや P ドープなど FeAs ブロックに置換を行う場合は、普遍的な関係からのずれが見られる。これは多少とも結晶乱れの効果が鉄系高温超伝導体でも存在することを示している。しかしながら、ドープされた BaFe₂As₂ の見かけ上ベキ n が 1~2 の間にある状態を、 T -linear 成分と T^2 成分に分解してみたところ、ドーピングが進み T -linear 成分が消えるところで T_c が消失していることを示す結果を得た。鉄系高温超伝導体の発現において、 T -linear な電気抵抗率を生む散乱機構が非常に重要な役割を果たしているといえる。その起源について、スピン揺らぎ、軌道揺らぎ等の候補が挙げられるが、現時点では特定できない。

鉄系高温超伝導体におけるドーピング

鉄系高温超伝導体における“ドーピング”とは何かをまとめる。磁気/構造秩序相においては秩序破壊を起こす不純物の導入といえるだろう。ここではドーパント原子は強い弾性散乱体として働く。常磁性/常伝導相におけるドーピングの働きは単純ではない。ここでは弾性散乱体としての働きは弱い。キャリア濃度の最適化はひとつの役割であろう。鉄系高温超伝導体の重要な性質として、結晶構造（格子定数やニクトゲンの Fe 面からの高さ）を変化させると電子状態も影響を受けるといことがある。キャリアの受ける非弾性散乱の強度が調整されることもその一つである。このように、キャリアのダイナミクスをコントロールすることが常磁性/常伝導相におけるドーピングといえる。