

博士論文

鉄カルコゲナイド超伝導体薄膜における
高周波電荷ダイナミクスの研究

黒川 穂高

目次

第 1 章	序論－鉄カルコゲナイド超伝導体の物性	3
1.1	FeSe におけるネマティック秩序	3
1.2	バルク $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の相図と超伝導ギャップ	8
1.3	Fe(Se,Te) 薄膜の諸物性	14
1.4	第 1 章のまとめ	18
第 2 章	本研究の目的	20
第 3 章	Fe(Se,Te) 薄膜の超流体の応答	22
3.1	磁場侵入長と超伝導特性	22
3.2	coplanar 共振器による磁場侵入長の測定	27
3.3	相互インダクタンス法による磁場侵入長の測定	43
3.4	第 3 章のまとめ	53
第 4 章	Fe(Se,Te) 薄膜の準粒子ダイナミクス	55
4.1	超伝導体における複素電気伝導度の実部	55
4.2	空洞共振器摂動法による準粒子ダイナミクスの測定	59
4.3	coplanar 共振器による準粒子ダイナミクスの測定	73
4.4	第 4 章のまとめ	81
第 5 章	Fe(Se,Te) のバンド構造計算	83
5.1	Fe(Se,Te) のバンド構造	83
5.2	Fe(Se,Te) のバンド計算結果	87
5.3	第 5 章のまとめ	102
第 6 章	結論	106
付録 A	coplanar 共振器	108
A-1	従来の解析手法とその問題点	108

A-2	加工による T_c の変化	110
付録 B	空洞共振器摂動法	111
B-1	基板の影響	111
B-2	残留抵抗の影響	112
B-3	NbN 薄膜の測定による測定の適用温度範囲の検討	114
付録 C	バンド計算	116
C-1	$2 \times 2 \times 1$ スーパーセルの計算結果	116
参考文献		120

第 1 章

序論—鉄カルコゲナイド超伝導体の物性

鉄カルコゲナイド超伝導体は、複数の手法で 40 K 以上の高い転移温度が実現されることが、トポロジカル超伝導体の候補物質であること、極めて小さい Fermi 面ゆえの特徴的な電子相図、常圧下での磁気秩序の不在、単原子層薄膜での高温超伝導といった、興味深い物性の宝庫であり、その発見 [1] 以降盛んに研究が推進されてきた。そうした内容については、2010 年代後半にかけて多くのレビュー論文 [2, 3, 4, 5, 6] が公開されているため、物性の概観についてはそのようなレビュー論文に譲り、本章ではやや雑多だが、本研究の目的と実験結果の考察に深く関わるネマティック秩序、バルク Fe(Se,Te) の超伝導ギャップ、Fe(Se,Te) 薄膜の物性についてのみ詳しく述べることにする。またバンド構造については 5 章で詳しく触れる。

1.1 FeSe におけるネマティック秩序

本節では、常伝導状態の FeSe の電子状態の特徴であるネマティック秩序について、まず一般的な定義や特徴について紹介する。その後、FeSe に焦点をあてネマティック秩序と物性の関連について述べる。また議論は完全に収束していないが、現在のところ想定されている FeSe のネマティック秩序の起源についても紹介する。

1.1.1 ネマティック秩序

古典的な液晶に類似した電子系の秩序、量子版の液晶について明確に語られ始めたのは、1990 年代後半である [7, 8]。当初は、銅酸化物超伝導体のストライプ秩序や量子ホール系における異方的な伝導が念頭にあったようである [9, 10, 11] が、2010 年代に入り、鉄系超伝導体における電子ネマティック相が大きな注目を集めるようになった。

ネマティック秩序の定義

多くの鉄系超伝導体の電子相図においては、特定の組成・温度領域でFe層における x 方向と y 方向の対称性が自発的に破れた状態が存在することが確認されている。この状態では、時間反転対称性は保持したまま系の回転対称性が4回対称から2回対称へと下がる。回転対称性の破れは磁気秩序を伴うことが多いが、磁気転移温度との関係は物質に依存し、2回対称に転移する温度が必ずしも磁気転移温度と一致するとは限らない [12]。

この時間反転対称性を破らず回転対称性のみが破れた状態を特徴づける秩序パラメータは、軸は定める一方で向きは決めないことから配向子 (director) と呼ばれる。このような秩序パラメータをもった状態は液晶においてネマティック液晶と呼ばれる。そのため、液晶とのアナロジーから鉄系超伝導体における回転対称性の破れもネマティック秩序と呼ばれるようになった [12] ^{*1}。銅酸化物超伝導体の背景にあった反強磁性秩序の理解は、銅酸化物超伝導体の超伝導の解明に不可欠であった。反強磁性秩序と同様、ネマティック秩序もまた超伝導と競合／共存することから、ネマティック秩序の理解は超伝導状態の理解においても重要な役割を果たすと予想され、積極的に研究が進められている。

ネマティック秩序の秩序パラメータ

ネマティック秩序を特徴づける秩序パラメータは大別すると以下の3つに分けられる [12]。

1. 格子歪み：格子定数 a, b が $a \neq b$ となる。
2. 電荷／軌道秩序： d_{xz} 軌道と d_{yz} 軌道の占有数が一致しない。
3. スピン秩序：磁気感受率 $\chi_{\text{mag}}(\mathbf{q})$ が $\chi(q_x) \neq \chi(q_y)$ となる。

多くの場合、ネマティック相においてはこれらの秩序パラメータがいずれも有限の値をとるため、この中のどれがネマティック秩序を引き起こすかという議論は非常に困難な問題となる。それは次のような簡単な自由エネルギーの考察からも示される。ネマティック秩序の起源となる秩序の秩序パラメータを ψ_1 , ψ_1 に引きずられて秩序パラメータが有限になる秩序の秩序パラメータを ψ_2 , ψ_3 とすると、Landau の自由エネルギー F の関数形は

$$F(\psi_1, \psi_2, \psi_3) = \frac{1}{2}\chi_1^{-1}\psi_1^2 + \frac{b}{4}\psi_1^4 + \lambda_{12}\psi_1\psi_2 + \frac{1}{2}\chi_2^{-1}\psi_2^2 + \lambda_{13}\psi_1\psi_3 + \frac{1}{3}\chi_2^{-1}\psi_3^2 + O(\psi_2^4, \psi_3^4) \quad (1.1)$$

と書き表せる [12]。ここで、 χ_n はそれぞれの秩序パラメータの感受率、 λ_{ij} は秩序パラメータ間の結合定数である。式 1.1 から、ネマティック転移温度 T_{nem} 以下では $\langle \psi_1 \rangle = \pm(-\chi_1^{-1}/b)^{1/2}$ となる。ここで、 λ_{ij} が有限の場合、 $\psi_1 \neq 0$ となるや $\psi_2 \neq 0$, $\psi_3 \neq 0$ となるた

^{*1} 電子系の不安定性であることを強調するために電子ネマティックとも呼ばれる。また、鉄系超伝導体のみならず銅酸化物超伝導体や重い電子系でもネマティック秩序相の存在が提案されている [12]。

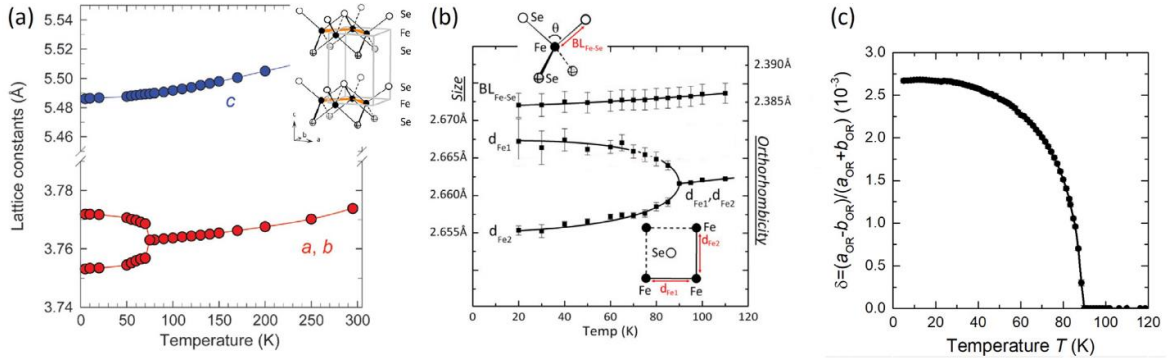


図 1.1 FeSe の構造に関するパラメータの温度依存性 [3]. (a) 温度に依存した格子定数の変化. 90 K 付近での構造相転移 ($a \neq b$) が確認できる [13]. (b) Fe-Se 間距離と最近接の Fe-Fe 間距離の温度依存性 [14]. (c) 直方晶転移に伴う歪みパラメータ $\delta \equiv (a - b)/(a + b)$ の温度変化 [15].

め、結果として ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 のどれが最初に秩序だったかはわからなくなってしまう. このような理由からネマティック相の起源を明らかにするのは難しく, 未だに議論が続けられている.

1.1.2 FeSe におけるネマティック秩序とその物性への影響

前節で紹介したように, 典型的な鉄系超伝導体のネマティック秩序は磁気秩序・軌道秩序・構造相転移の三者を伴う. 一方, FeSe は常圧下で磁気秩序がみられないことから, 軌道・構造秩序のみを伴うネマティック相とその物性への影響を観測できるとして大きな注目を集めてきた. 以下では, FeSe に着目してネマティック秩序が物性に与える影響を概観する.

FeSe は, 図 1.1 (a) に示したように, 90 K 付近で格子定数が $a \neq b$ となる構造相転移を示す [13]. その際には, 最近接の Fe-Fe 間距離が非等価になる一方で, Fe-Se 間距離には変化がみられない (図 1.1 (b)). 図 1.1 (c) に見られるように構造相転移にともなう格子歪みの程度は $\delta \equiv (a - b)/(a + b) = 2.7 \times 10^{-3}$ と 1% 未満であり, また 9 K の超伝導転移温度付近では格子定数に特段の変化は確認できない.

構造相転移が確認される温度では, 輸送特性や熱力学特性にも変化が表れる. 抵抗率の温度変化には構造相転移温度 T_s でわずかに上向きのキंक構造がみられる (図 1.2 (a)). このキंकは特に単結晶試料で顕著である. 図 1.2 (b) は磁気感受率の温度変化を示した図だが, 抵抗率の場合と同様に T_s の位置にわずかにキंकが表れている. 更に, 図 1.2 (c) に示した比熱には 90 K 付近で明瞭な飛びがみられており, この温度で二次転移が生じていることが確認できる.

次に, FeSe の構造相転移温度付近で生じる, 電子系の応答の異方性を紹介する. 図 1.3

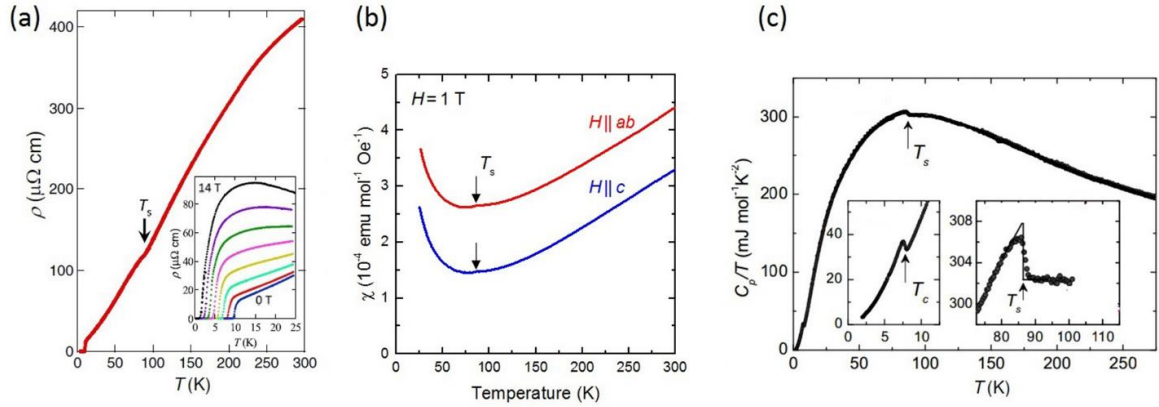


図 1.2 FeSe の輸送特性や熱力学特性にあらわれる構造相転移の影響 [3]. (a) 高品質な FeSe 単結晶の抵抗率. T_s にネマティック転移の影響とみられるキंकが確認できる. インセットは低温での磁場中抵抗率測定の結果を示す [3]. (b) 磁場を ab 面に並行または c 軸に平行に印加した時の磁気感受率の温度変化. 構造相転移温度 T_s 付近でかすかなキंकを示す [3]. (c) 温度で除した FeSe 単結晶の比熱. インセットに示した 90 K 付近の拡大図を見ると, 二次転移を示唆する比熱のとびがはっきりと確認できる [16].

(a)(b) は FeSe の面内に歪みを印加し detwin した場合と, そうでない場合 (双晶) の抵抗率の温度依存性だが, detwin することによって抵抗率に異方性が表れていること ($\rho_a > \rho_b$) が確認できる. 実際にはこの異方性の幾分かは弾性抵抗によって引き起こされていると考えられるため, 図 1.3 (c) (赤線) のように弾性抵抗の寄与を差し引いた上で抵抗率の異方性 $\Delta\rho \equiv \rho_a - \rho_b$ を考える必要がある. 得られた異方性は $3 \mu\Omega\text{cm}$ (面内抵抗率の 4% 程度) であり, これは $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}_2$ で観測されたものに比べると小さい値となっている [3].

また, ^{77}Se NMR のスペクトルからは, detwin の必要なしに構造相転移に伴う 2 種類の直方晶ドメインの電子状態を別々に観測することができる (図 1.3 (d)). 磁場の向きを固定した場合, 2 種類の直方晶ドメインはそれぞれ全く異なる NMR のスペクトルシフト κ を示す. この差は, あるドメインに対しては磁場と a 軸が平行に, もう一方のドメインに対しては磁場と b 軸が平行になることに由来する. このようにして観測される 2 つのドメインの κ (図 1.3 (e)) の差 $\Delta\kappa$ を見ると, 構造相転移と対応する温度で立ち上がっており (図 1.3 (f)), $\Delta\kappa$ も電子ネマティック状態の秩序パラメータと関連づけることができる [3].

1.1.3 FeSe におけるネマティック秩序の起源

図 1.3 (b) に示される大きな抵抗率の異方性は, 構造相転移による格子歪みのみから説明することは難しい. そのため, ネマティック秩序の第一の起源が格子歪みである可能性は小さく, 電子系の不安定性がネマティック秩序の駆動力となっていると考えられている [12]. ただ, 電荷/軌道ゆらぎとスピンゆらぎのどちらがネマティック秩序の形成に主要な

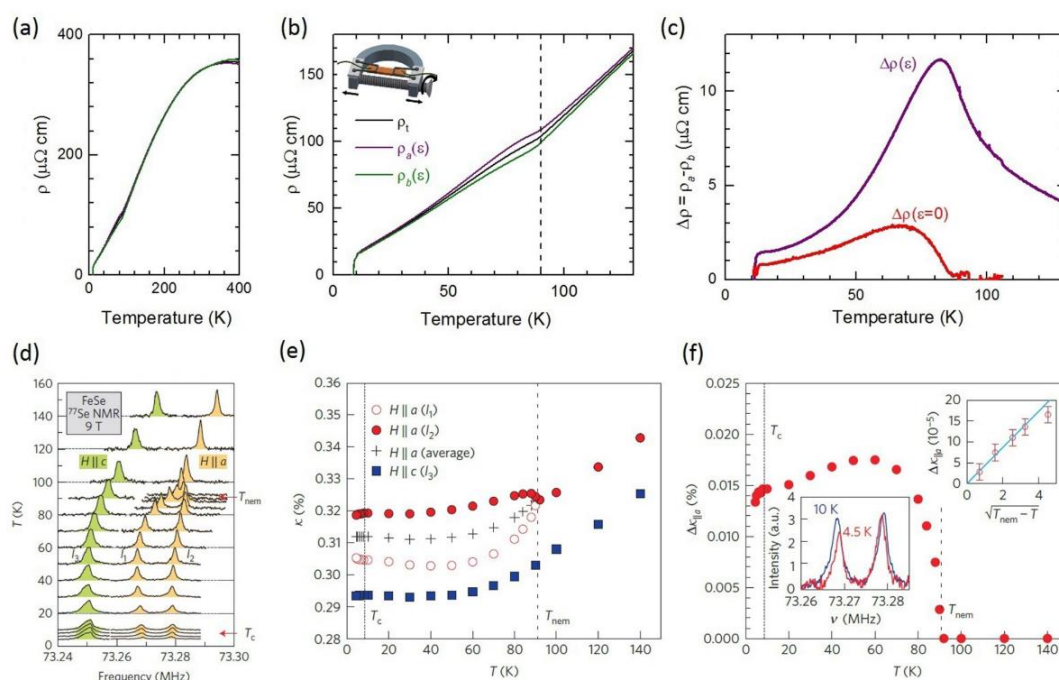
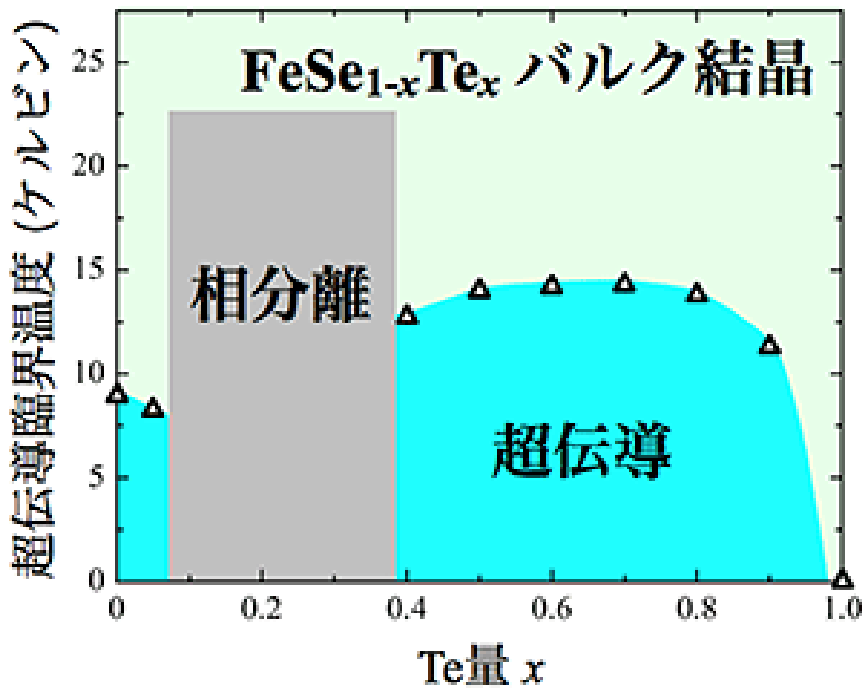


図 1.3 FeSe の面内の輸送特性の異方性. (a)(b) 双晶 (ρ_t) または detwin した結晶 (ρ_a, ρ_b) の面内抵抗率の温度変化 [17]. (c) 測定された抵抗率の異方性 $\Delta\rho \equiv \rho_a - \rho_b$. 紫線がひずみを印加した状態. 赤線はひずみゼロの試料固有の異方性を表す [17]. (d) FeSe 単結晶の NMR スペクトルの温度変化. ネマティック転移温度 T_{nem} 以下で 2 種類の直方晶のドメインが生じるため, $H//a$ の際のスペクトルが分裂する [18]. (e) NMR スペクトルの温度に依存したシフト [18]. (f) 2 種類の直方晶ドメインに由来する 2 本の NMR スペクトルの差分 [18].

役割を果たしているかについては, 表 1.1 に示したように, 双方を支持する実験・理論が存在する. NMR の実験 [18, 16] では T_s 以下で初めて磁気ゆらぎの発達が見られている. これは, 磁気ゆらぎがネマティック転移 (構造相転移) の駆動力となっているという主張に対して否定的な結果だと解釈された. 一方で, 非弾性中性子散乱の実験からは, T_s 以上の正方晶相でも高エネルギーの磁気ゆらぎは観測されるという報告がなされている. これは, フラストレートした磁氣的相関がネマティック秩序の駆動力となるという理論 [19] と整合し, 低エネルギーの磁気ゆらぎがみられないという NMR の実験結果とも矛盾しない. このように, 電荷/軌道ゆらぎ起源と磁気ゆらぎ起源の双方を支持する結果が存在するが, NMR で観測されるのはあくまで低エネルギーの磁気ゆらぎであり, 低エネルギーの磁気ゆらぎがネマティック秩序の駆動力ではないという以上の主張, すなわち電荷/軌道ゆらぎを積極的に支持するような主張はできない. 加えて, 非弾性中性子散乱で高エネルギーの磁気ゆらぎは観測されていることを踏まえると, FeSe におけるネマティック秩序の駆動力は磁氣的なゆらぎであるように推察される.

表 1.1 ネマティック秩序の起源について

ネマティック相の起源	手法	年	文献
磁気ゆらぎ	理論	2012	[20]
磁気ゆらぎ	中性子散乱	2016	[21]
磁気ゆらぎ	理論	2016	[22]
磁気ゆらぎ	高エネルギー X 線回折と時間分解メスバウアー分光	2016	[15]
軌道秩序	理論	2014	[23]
磁気ゆらぎ由来ではない	NMR	2014	[18]
磁気ゆらぎ由来ではない	NMR, 比熱	2015	[16]

図 1.4 2015 年時点での $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ バルク単結晶の相図の模式図.

1.2 バルク $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の相図と超伝導ギャップ

1.2.1 バルク $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の相図

図 1.4 に, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ のバルク単結晶の従来の相図について示した. $0.1 < x < 0.4$ で相分離が生じるため, その領域のバルク単結晶の合成は近年まで不可能だと考えられてきたが, 2019 年に Flux 法による全領域での合成の成功が報告された [24]. 図 1.5 がその相図である. Te 置換とともに構造相転移温度は下がり $x \sim 0.5$ 程度で消失する. T_c は一旦わず

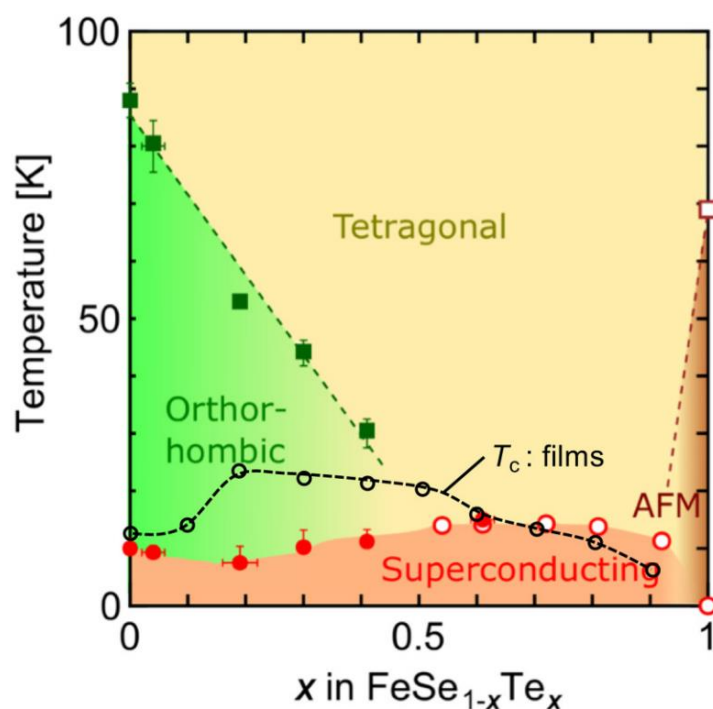


図 1.5 2020 年時点での $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ バルク単結晶の相図 [24].

かに減少した後に上昇に転じる傾向が見て取れる．更に Te 置換量を増やしていくと超伝導は消失し，反強磁性相が出現する．このように全領域の合成がなされたのが 2019 年と，2020 年現在からみて比較的最近であることから，現時点では輸送特性以外の測定報告はごく限られている．

1.2.2 FeSe の超伝導ギャップ

ここでは気相成長法によって合成された残留抵抗の小さい ($10 \sim$ 数 $10 \mu\Omega \text{ cm}$) の FeSe 単結晶の結果について紹介する．FeSe の超伝導ギャップについては，多くのグループによって様々な手法で測定が行われてきたが，表 1.2 に示すように，報告によってノーダル（超伝導ギャップが波数空間でゼロ点をもつ）とノードレス（ゼロ点をもたない）とで 2 つに結果が分かれており議論的的となってきた．ここでは，ほとんどの実験で 1 K 以下 ($0.1 T_c$) の十分低温まで実験が行われており，測定温度領域が高いためにギャップ構造を誤って推定しているという可能性は考えにくい．

超伝導ギャップに対するドメインの影響

FeSe の超伝導ギャップ構造について，ノードレスとノーダル（ラインノード）とで実験によって結果の混乱が見られる点については，次のような実験結果を考えると統一的な解

表 1.2 各種手法で測定された FeSe の超伝導ギャップ構造におけるノードの形状，有無．

ギャップ構造	測定された物理量または測定手法	最低温度
ノードレス	STM/STS [27]	0.35 K
ノードレス	熱伝導度 [28]	0.2 K
ノードレス	磁場侵入長 (トンネルダイオード) [29]	0.05 K
ノードレス	自己共振コイル [30]	0.1 K
ノードあり	比熱 [31]	0.4 K
ラインノード	磁場侵入長 (μ SR) [32]	~ 0.2 K
ノードまたはギャップの極小	比熱 [33]	~ 0.5 K
ラインノード	STM/STS [34]	0.4 K
ラインノード	磁場侵入長 (空洞共振器) [35]	1.5 K

釈を与えることができる．図 1.6 に，FeSe 表面において，双晶境界をまたいでトンネルスペクトルを測定した結果を示す [25]．図 1.6 (a) を見ると，図中の黄色い点線にそって 2 回ドメインが変化している様子が見て取れる．黄色い点線に垂直な黒い直線がドメイン境界である．図 1.6 (b) は図 1.6 (a) の黄色い点線上のトンネルスペクトルのカラーマップであり，更にその中から図 1.6 (a) (I)-(IV) の位置でのトンネルスペクトルを図示したものが図 1.6 (c)(d) である．図 1.6 (c)(d) を見ると，ドメイン境界から離れた (I) ではバイアス電圧が 0 となる付近で V 字のトンネルスペクトルが観測され，これはラインノードを示唆する結果である．一方で，ドメイン境界に近い (II)(III)(IV) では，(I) に比べフラットなトンネルスペクトルが確認でき，これは超伝導ギャップが開いている（ノードレス）状態を示唆する．これはドメイン境界の存在が超伝導ギャップに強い影響を与えることを示唆している^{*2}．また別の実験だが，図 1.7 に FeSe の単一ドメインと複数ドメインにおける ARPES による超伝導ギャップ測定の結果を示した．単一ドメインでは， 90° 付近で超伝導ギャップがほとんどゼロとなっている一方で，複数ドメインでは 90° 付近で極小はみられるものの，有限の値にとどまっているのが見て取れる．ここからも，ドメインの有無によって超伝導ギャップのノードの有無が変化することが推察される [26]．以上の STM と ARPES の結果から，冒頭で述べた FeSe の超伝導ギャップ構造の結果の混乱は，構造相転移によって誘起されるドメインの多寡が超伝導ギャップ構造に影響を及ぼしたことによるものだと解釈することができる．

超伝導ギャップの異方性

超伝導ギャップのノード構造について実験結果の不一致が引き起こされた原因の一つは，FeSe の超伝導ギャップの異方性の大きさにある．この超伝導ギャップの巨大な異方性

^{*2} この振る舞いの起源については，ドメイン境界の付近での時間反転対称性の破れが原因とする解釈が存在する．

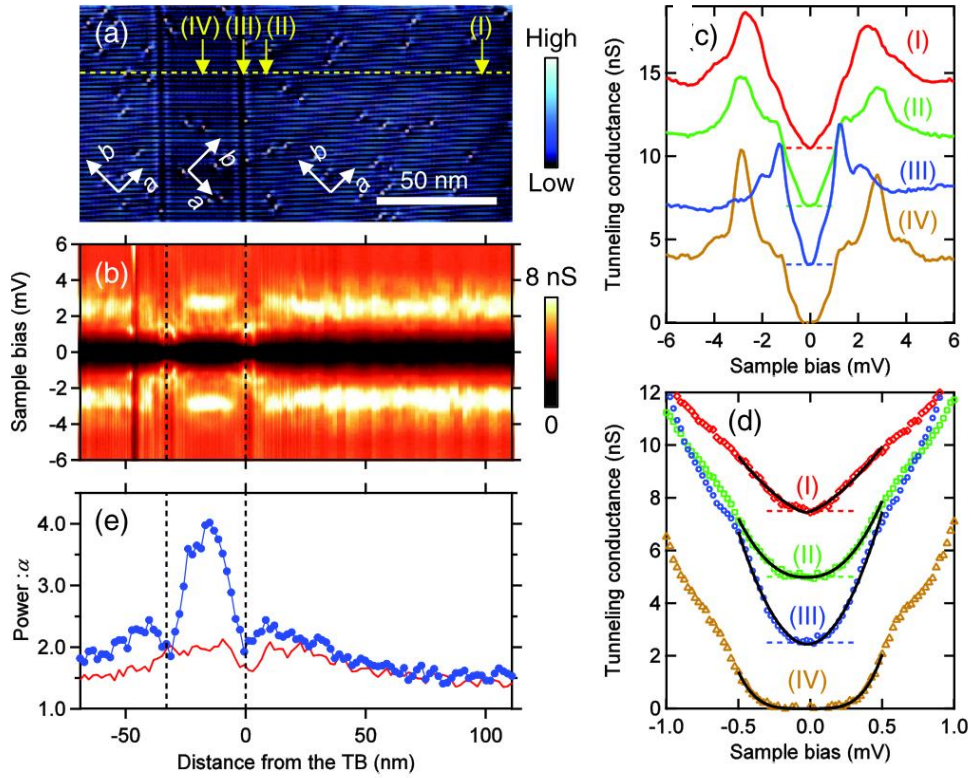


図 1.6 (a) FeSe 表面のトポグラフィ像. (b) (a) の黄色点線にそったトンネルスペクトルのマップ. (c) (a) の (I)(II)(III)(IV) 各点におけるトンネルスペクトル. (d) (c) の拡大図. (e) 微分コンダクタンス $g(\mathbf{r}, E) \equiv dI/dV$ を $|E| < 0.5$ meV の範囲で $g(\mathbf{r}, E) \propto E^\alpha$ としてフィットした際のべき α の位置依存性. ドメイン付近でべきが 4 に近づき (トンネルスペクトルがフラットになり, 超伝導ギャップが開いている) 離れるほどべきが 1 に近づく傾向 (ラインノード) が見られる.

も FeSe の特異な超伝導の特徴の一つである. 図 1.8 に準粒子干渉 (図 1.8 (b)) と ARPES (図 1.8 (d)) によって測定された超伝導ギャップの角度依存性を示したが, どちらの実験でも, ホール面の存在する Γ 点では 90° 付近でギャップの極小が, 電子面の存在する M 点では 180° 付近にギャップの極小が確認されている. 銅酸化物超伝導体などが該当する d 波超伝導ならば, ノードを持つ異方的超伝導は不思議ではない. しかし, FeSe は s 波超伝導体と考えられており, 図 1.8 (b) のようにほとんど超伝導ギャップがゼロに近づく (あるいはゼロになる) ような極めて異方的な超伝導が発現することは自明でない. この超伝導ギャップの異方性の起源については, d 軌道の各成分ごとに超伝導への寄与が異なると考える軌道選択的ペアリング [36] や, M 点における電子面の不在を考慮すれば (軌道選択的ペアリングを考えずとも) 説明可能である [37], とする立場がある.

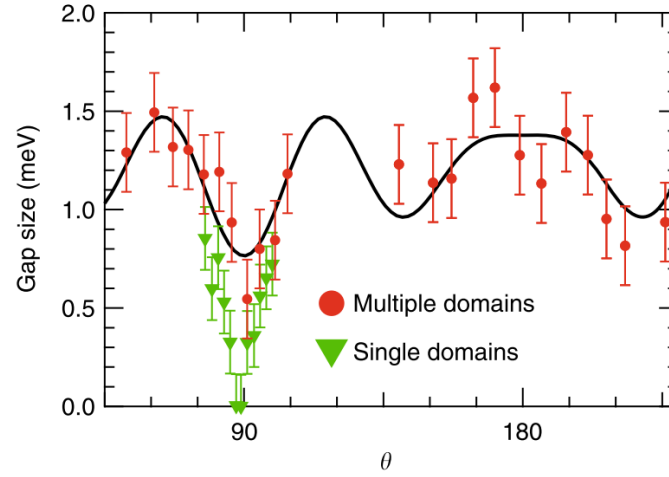


図 1.7 ARPES で測定された複数ドメイン部分 (赤点) と単一ドメイン部分 (緑) における FeSe の超伝導ギャップの異方性 [26].

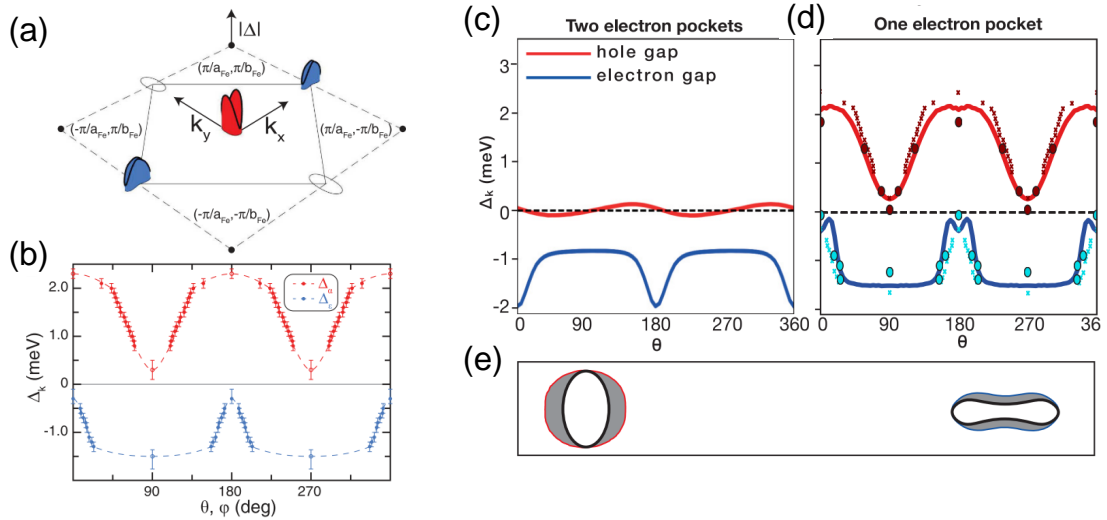
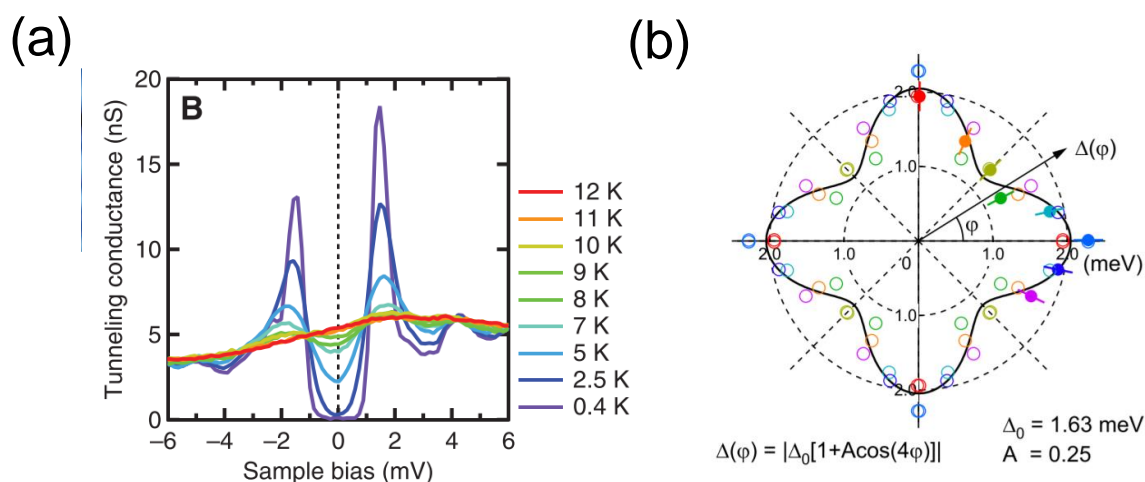


図 1.8 (a) FeSe の超伝導ギャップの異方性の模式図 [36]. (b) (a) を Γ 点のホール面 (赤) と M 点の電子面 (青) の超伝導ギャップについてそれぞれ角度依存性をプロットしたもの. (c) 2 枚または (d) 1 枚の電子面を仮定して計算した超伝導ギャップの角度依存性 (実線). 赤 (青) 点は ARPES で測定されたもの [37]. (e) 超伝導ギャップの模式図 [37].

表 1.3 各種手法で測定された $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の超伝導ギャップ構造におけるノードの形状, 有無.

ギャップ構造	測定手法	最低温度
ノードレス (組成の明記なし)	STM [40]	0.4 K
ノードレス ($x = 0.54$)	STM [41]	0.4 K
ノードレス ($x = 0.6 - 1.0$)	比熱 [42]	0.4 K
ノードレス ($x = 0.6$)	ARPES [39]	2.5 K
ノードレス ($x = 0.55$)	比熱 [38]	2.6 K
低エネルギー準粒子の存在 ($x = 0.7$)	STM [43]	0.3 K

図 1.9 (a) STM/STS によって測定された $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ の超伝導ギャップ [40]. (b) ARPES で測定された $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ の超伝導ギャップの角度依存性 [39].

1.2.3 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x > 0.5$) の超伝導ギャップ

非常に異方的な超伝導ギャップを有し, ノードル, ノードレスと観測結果が2つに分かれた FeSe とは対称的に, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x > 0.5$) の単結晶においては, 表 1.3 に示したように, ほとんどの実験でノードレスの超伝導ギャップが報告されている. Fridman らによる実験では低エネルギーの準粒子励起が存在すると報告されているが, STS 特有の超伝導ギャップ端のピークが確認されないなど, 実験自体に問題がある可能性が高い.

図 1.9 (a) は Hanaguri らによって STM/STS で測定された $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ の超伝導ギャップであり, 最低温度の 0.4 K で明瞭に Fermi 準位近傍の状態にギャップが開いている (ノードレス) となっていることがわかる. また, 角度分解比熱 [38] と ARPES の測定 [39] から, 超伝導ギャップは四回対称であることが示唆されている (図 1.9 (b)).

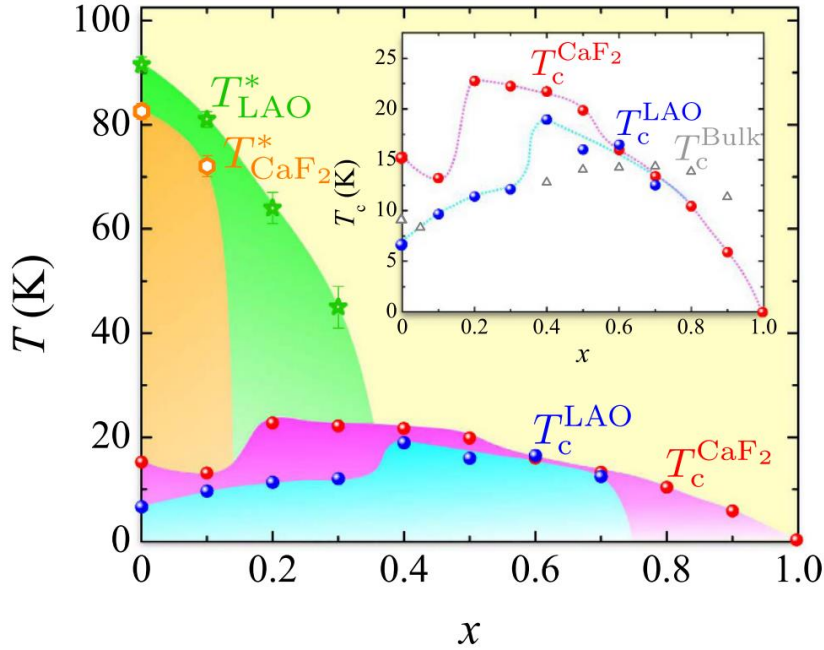


図 1.10 CaF_2 基板と LAO 基板の各基板上での $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の相図 [44].

1.3 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 薄膜の諸物性

本節では、 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 薄膜の相図，磁場中輸送特性，格子歪み依存性について紹介する．

1.3.1 相図

図 1.10 に、 CaF_2 基板と LAO 基板に対して得られた $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の相図を示す [44]. どちらの基板でも，Te 量の増加とともにネマティック転移温度 T^* が減少する傾向がみられる． CaF_2 基板では， $x = 0.1 \sim 0.2$ でネマティック相が消失し，LAO 基板では $x = 0.3 \sim 0.4$ でネマティック相が消失する．バルク試料でネマティック秩序が消失するのが $x = 0.4 \sim 0.5$ であるから [24]，薄膜試料ではバルクに比べ Te 置換量が少ない段階でネマティック秩序が不安定化することがわかる．また図 1.10 にみられるように，薄膜試料の大きな特徴として，ネマティック秩序が消失した直後に T_c が大きく上昇することがある．その変化は 1.5 倍～2 倍近く，またそうしたネマティック秩序の有無による T_c の大きな変化はバルク試料では確認されていない．この T_c の変化の起源については現在研究が進められているが，最近の研究で， $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ と $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の磁気抵抗の測定結果を 2 キャリアモデルで解析した結果， T_c と常伝導状態のキャリア密度に相関があることが明らかにされている (図 1.11) [45].

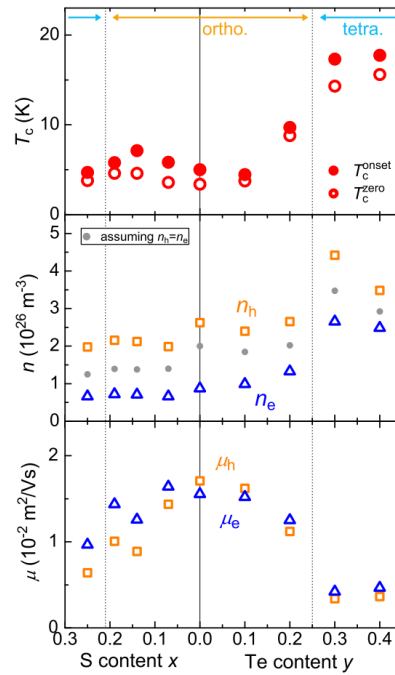


図 1.11 LaAlO_3 基板上的 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 薄膜と $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ 薄膜の（上段） T_c と、（中段）キャリア密度と、（下段）移動度．キャリア密度と移動度は磁気抵抗の測定結果に 2 キャリアモデルを適用して求めたものである．[45]

1.3.2 磁場中輸送特性

CaF_2 基板上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の場合、 $x = 0.1$ を境に T_c の変化とネマティック秩序の消失がみられたが、磁場中輸送特性の測定からも $x = 0.1$ を境にして超伝導特性が変化する様子が報告されている．

図 1.12 に、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の抵抗率の磁場依存性を示す． $x = 0, 0.1$ の試料では、図 1.12 (a)(b) のように、磁場の増大にともなって超伝導転移幅が広がらずに平行移動する、パラレルシフトと呼ばれる振る舞いが見られる．一方で、 $x > 0.1$ の試料では、磁場の増大に伴って超伝導転移幅が広がる抵抗のブロードニングと呼ばれる振る舞いが観測される．この振る舞いの起源については明らかでないものの、 $x = 0, 0.1$ の試料と $x > 0.1$ の試料とで超伝導特性が異なっているのではということが推察される．

図 1.13 (a) に、 T_c 近傍の上部臨界磁場 B_{c2} の温度依存性に Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 理論を適用して計算した $B_{c2}(0 \text{ K})$ を示した^{*3}． $x = 0.1$ を境に、 ab 面に平行な磁場に対する $B_{c2}(0 \text{ K})$ が大きく上昇している様子が見て取れる．これは T_c が上昇をみせる組成とも一致している．一方で、図 1.13 (b) に示した異方性パラメータ $\gamma \equiv B_{c2}^{\parallel ab}/B_{c2}^{\parallel c}$ から、超

^{*3} WHH 理論は多バンド超伝導体を考慮していないこと、また実測の B_{c2} は Pauli 効果によって抑制されことから、図 1.13 (a) の値はあくまで現象論的に軌道対破壊効果のみを考慮した理論上の値である点に注意．

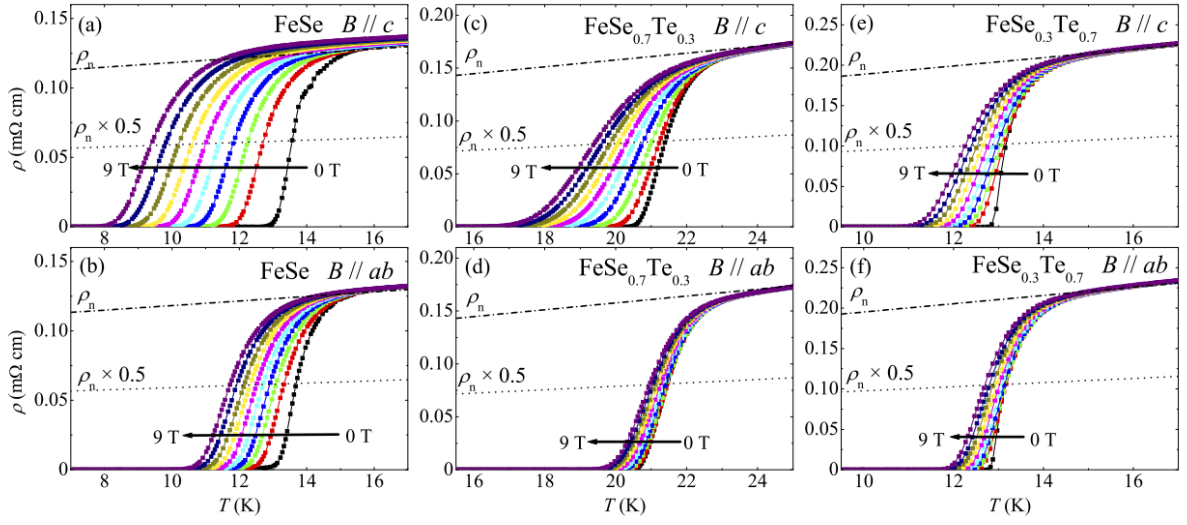


図 1.12 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の抵抗率の磁場依存性. (a) $x = 0$, $B // c$. (b) $x = 0$, $B // ab$. (c) $x = 0.3$, $B // c$. (d) $x = 0.3$, $B // ab$. (e) $x = 0.7$, $B // c$. (f) $x = 0.7$, $B // ab$. [46]

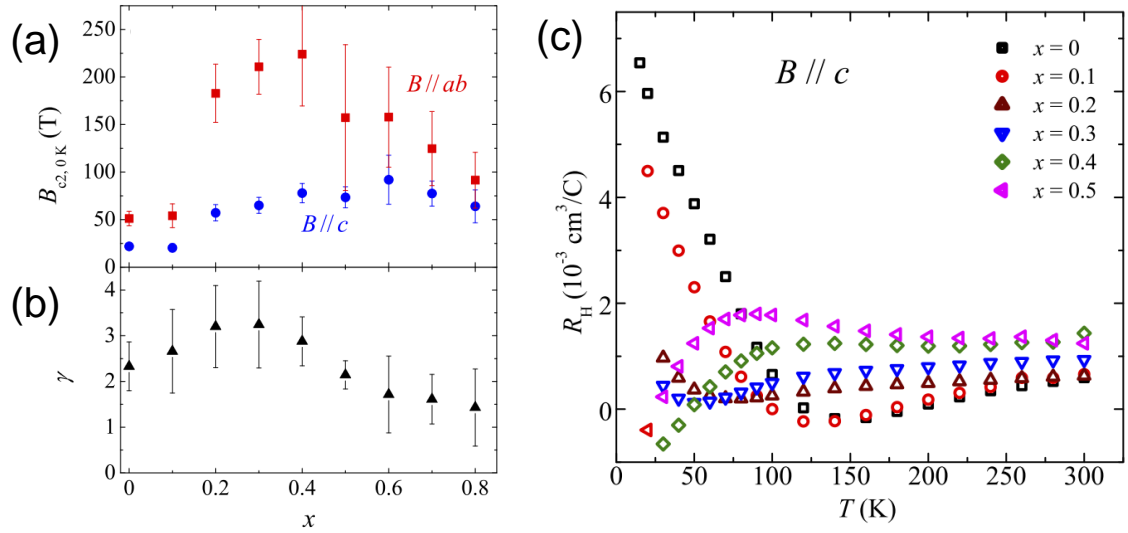


図 1.13 (a) WHH 理論から求めた面内 ($B // ab$), 面直 ($B // c$) 磁場に対する上部臨界磁場. (b) 異方性パラメータ $\gamma \equiv B_{c2}^{||ab}/B_{c2}^{||c}$ の組成依存性. (c) 各組成におけるホール係数 R_H の温度依存性. [46]

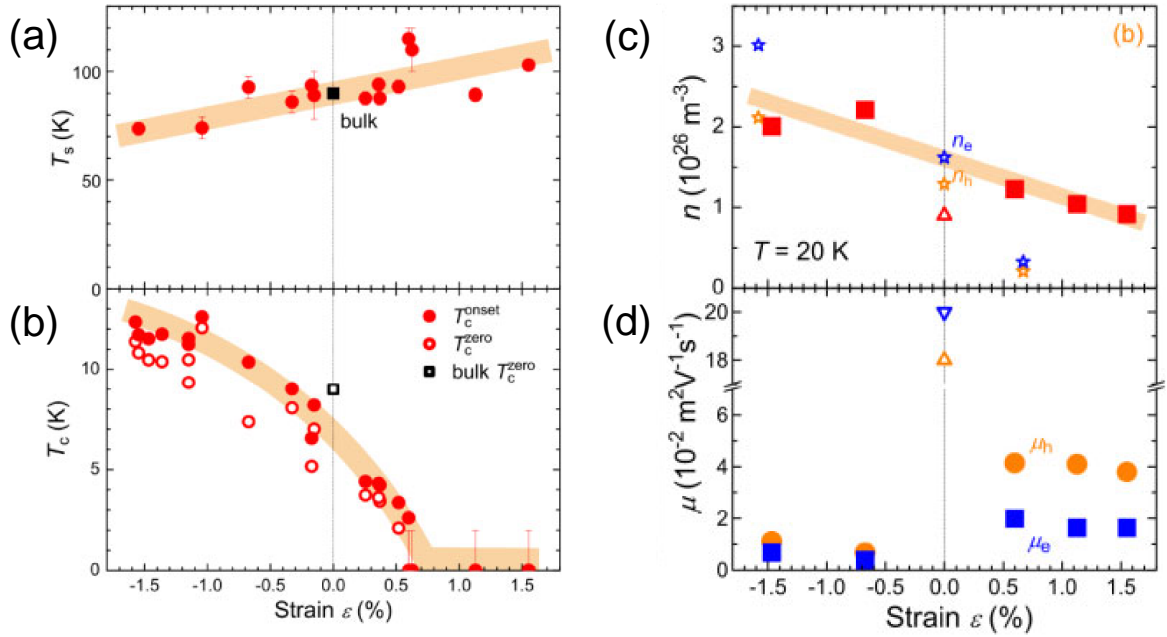


図 1.14 FeSe 薄膜の面内歪みパラメータ $\epsilon \equiv (a' - a_0)/a_0$ を変化させた際の構造相転移温度 (a) T_s と (b) T_c の振る舞い. 異なる格子歪みの FeSe 薄膜における, 2 キャリアモデルから求めた (c) キャリア密度と (d) 移動度. [47]

伝導状態の異方性は 1 ~ 3 程度とそれほど大きくなく, 組成に依存した大きな変化が見られないことがわかっている. また, $x > 0.1$ を境にホール係数の温度依存性 (図 1.13 (c)) に変化がみられ, そこからも $x > 0.1$ を境に電子状態が変化していることが示唆されている.

1.3.3 格子ひずみ依存性

図 1.14 に, FeSe 薄膜において格子歪 $\epsilon \equiv (a' - a_0)/a_0$ を変化させた際の超伝導特性の変化を示した. ここで a' はそれぞれの薄膜の格子定数, a_0 はバルク試料の格子定数である. ここでは, 格子定数の異なる複数の基板を使い分けることで格子歪みをコントロールしている.

図 1.14 (a) から, ϵ が負, すなわち ab 面を圧縮する方向の歪みを与えた場合, 構造相転移温度 T_s が減少する一方で, T_c は上昇することがわかる. 対して, ϵ が正, すなわち伸長方向に歪みを与えた場合, T_s は上昇するが, T_c は下がり, 一定以上伸ばすと超伝導転移そのものが見られなくなる. T_s がネマティック転移温度と対応すると仮定すると, この面内格子歪みによる T_c と T_s の変化から, 圧縮歪みはネマティック秩序を不安定化させ, かつ超伝導を增強する方向に, 伸長歪みはネマティック秩序を安定化させ, 超伝導を抑制する方向に作用すると考えられる. また, 図 1.14 (c)(d) は磁気抵抗測定に 2 キャリアモデルを適用して求めた電子とホールのキャリア密度と移動度である. 図 1.14 (c) 中の補助線のように

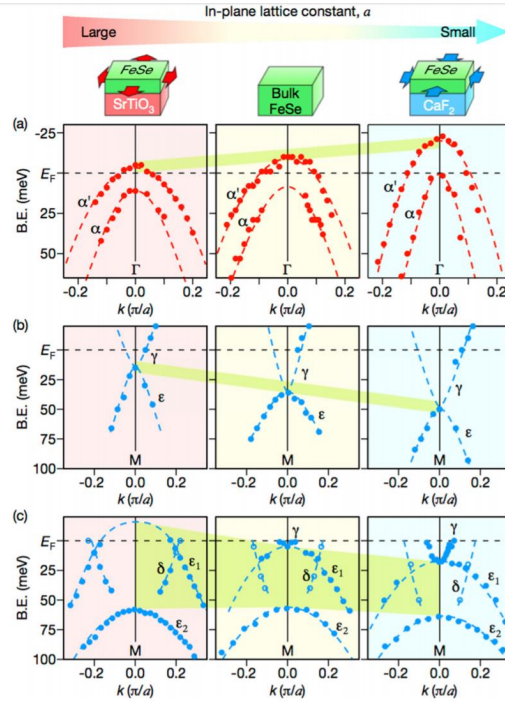


図 1.15 ARPES で測定された FeSe/SrTiO₃ (伸長歪み, 左列), バルク FeSe (中央), FeSe/CaF₂ (圧縮歪み, 右列) の Fermi 面付近のバンド分散. (a) 120-190 K (ネマティック秩序なし), Γ 点. (b) 120-190 K (ネマティック秩序なし), M 点. (c) 30 K (ネマティック秩序あり), M 点. [48]

に, 圧縮歪みでキャリア密度が上昇し, 伸長歪みでキャリア密度が減少する傾向が見て取れる. これは T_c の変化の傾向と一致していることから, T_c とキャリア密度の間の相関の存在を支持する結果と言える.

格子定数の異なる FeSe 薄膜における ARPES の測定からも, 図 1.14 の輸送特性の測定で見られたものと類似の傾向が観測されている. 図 1.15 に示したのは, ARPES によって測定された, 伸長歪み, 圧縮歪みを与えた FeSe 薄膜とバルク FeSe のバンド分散である. こうしたバンド分散の測定においても, 圧縮歪みはキャリア数を上昇させ, 伸長歪みはキャリア数を減少させる傾向が観測されている. また, ネマティック転移に伴うバンド分裂の大きさも, 圧縮歪みの場合の方が小さくなるとされており, 圧縮歪みがネマティック秩序を不安定化させる傾向を持つという輸送特性の測定結果と整合する.

1.4 第1章のまとめ

本章ではネマティック秩序, バルク Fe(Se,Te) の相図と超伝導ギャップ, Fe(Se,Te) 薄膜の物性について述べたが, 以上をまとめた上で残された課題について簡潔に述べる. FeSe は, 常圧下でネマティック秩序のみを示すことから, ネマティック秩序の起源や, ネマティック秩序と超伝導との関連の研究に最適な系だと考えられている. FeSe の超伝導とネ

マティック相を含む電子相図を調べる手法の一つとして、FeSe の Se を同族元素である Te で置換し格子定数を伸長させ負の化学圧力を与える方法がひろく用いられてきた。バルク試料では Te 置換とともにネマティック転移温度は減少し、 $x \sim 0.5$ 程度でネマティック秩序は消失する。 T_c は Te 置換を少量置換すると一旦減少するが、更に Te 置換量を増やすと上昇に転じる。 $x > 0.9$ では低温で反強磁性秩序が発現し、超伝導もみられなくなる。加えて、ネマティック相にある FeSe と、非ネマティック相にある $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x > 0.5$) では全く異なる形状の超伝導ギャップが観測されており、ネマティック秩序の有無と超伝導ギャップ構造の形状には何らかの関連があるように見受けられる。しかし、近年まで合成が不可能だったネマティック秩序の消失前後の試料 ($0.1 < x < 0.4$) での実験はまだほとんど進んでおらず、ネマティック秩序とギャップ構造の関連の理解は未だ十分でない。

バルク単結晶に先行して、Fe(Se,Te) 薄膜では 2015 年頃から相分離領域も含めた全領域での試料合成に成功している。当研究室では、Fe(Se,Te) 薄膜の輸送特性測定を通して、Te 置換によって構造相転移が消失した後に T_c が 2 倍近く上昇すること、 T_c と常伝導状態のキャリア密度に相関がみられることなどを明らかにしてきた。また、ネマティック秩序の有無によって、磁場中の輸送特性が変化することも確認されており、ネマティック秩序が超伝導状態に何らかの影響を与えることが既に判明している。ただし、薄膜の物性測定にあたっては、バルク試料に対する手法がそのまま適用できないこともあり、超伝導状態の物性が Te 置換量やネマティック秩序の有無によってどのように変化するかについては明らかになっていない。超伝導ギャップ構造の変化や超流体密度を調べることは、薄膜試料における特徴的な T_c の振る舞いの起源や、超伝導とネマティック秩序の関連を理解する上で重要であり、測定手法の開発ならびに各薄膜試料での測定が望まれる。

第 2 章

本研究の目的

鉄系超伝導体は、2006 年の細野らによる発見以来、超伝導転移温度 T_c の高さと非従来型の超伝導発現機構ゆえに精力的に研究が進められてきた。中でも鉄カルコゲナイド超伝導体 FeSe は単純な結晶構造をとり、多彩かつ興味深い物性を示すことから発見から 10 年以上が経過した今なお大きな注目を集め、盛んに研究されている。具体的には、(i) 常圧下でネマティック秩序のみを示し、ネマティック秩序そのものやネマティック秩序と超伝導との関連性の探究に最適な系であること、(ii) 電子ドーピング・静水圧の印加・元素置換・単原子層レベルの極薄膜化といった多様な手法により 8 K 程度の T_c が 20 K から最大 60 K 程度まで上昇すること、(iii) Te 置換や電子ドーピングによってトポロジカル超伝導体の候補物質となること、その他にも多様な観点から興味を持たれている。

当研究室では FeSe または同族元素置換を行った Fe(Se,Te), Fe(Se,S) の薄膜に着目し研究を進めてきた。Te や S による同族元素置換は価電子数はそのままに格子定数を変え正または負の化学圧力を与える効果がある。FeSe は、その極めて小さい ($\epsilon_F < 10$ meV) Fermi 面に由来してか、Te 置換や S 置換に伴う化学圧力によって物性が顕著に変化し、超伝導相、磁気秩序相、ネマティック秩序相の三者が競合する複雑な電子相図を示す。そうした超伝導相と共存、競合する秩序と超伝導の関係性を明らかにすることは、FeSe の超伝導状態の理解に向けて重要な課題である。

ただ、長らく Fe(Se,Te) は Te 置換量の少ない領域で相分離し単結晶試料が得られないとされており、純良な単結晶が得られる Fe(Se,S) に比較して電子相図の理解が未だ十分に進んでいない。近年相分離領域 (Te=0.1–0.4) においてもバルク単結晶の合成に成功したとの報告があるものの、合成は Fe(Se,S) と比べ困難であるとされている。一方で、Fe(Se,Te) 薄膜においては 2015 年頃から相分離領域も含めた全領域での試料合成に成功している。当研究室では、Fe(Se,Te) 薄膜の輸送特性測定を通して、Te 置換によって構造相転移が消失した後に T_c が 2 倍近く上昇すること、 T_c と常伝導状態のキャリア密度に相関がみられることなどを明らかにしてきた。そのように Fe(Se,Te) は薄膜化による格子歪みによって T_c や Fermi 面の形状、ネマティック秩序の有無が変化する。したがって薄膜試料は、格子定数

や原子位置の変化が超伝導やネマティック秩序に与える影響を理解するための格好の舞台の一つであると言える。

また、薄膜化により膜厚を系統的に制御した実験が可能となるが、極薄膜において T_c が大きく上昇するという特異な振る舞いを示す FeSe においては、膜厚に依存した物性の議論が可能な点は薄膜を用いた研究の大きな利点である。加えて基板の適切な選択による格子歪みの制御や、双晶基板によるジョセフソン接合の作製も可能である。特に、ジョセフソン接合の輸送特性の測定からはトポロジカル超伝導の証拠となるマヨラナ粒子の有無の検証も期待される。

本研究の目的は、超伝導状態の複素電気伝導度という観点から Fe(Se,Te) 薄膜の電子状態を解明することにある。電気伝導は、超伝導体において当然最も基本となる物性といえる。複素電気伝導度 σ の実部 σ_1 は超伝導体中で励起された準粒子の応答を反映し、虚部 σ_2 は超流体の応答を反映する。それらの絶対値や温度変化からは、超流体密度や超伝導ギャップ構造の情報が得られる。しかし、Fe(Se,Te) ではバルク単結晶作製の困難な領域の存在のために、連続的な Te 置換量の増加に対し超伝導ギャップがどのように変化しているか、超伝導ギャップの変化とネマティック秩序の有無はどのように関連するかという観点からの研究は未だ十分に解明されていない。本研究では、 σ とその温度変化が Te 置換量に対しどのように変化するかを調べることで、Te 置換とそれに伴うネマティック秩序の消失が超伝導ギャップ構造または超流体密度に与える影響の理解を目指す。

Fe(Se,Te) 薄膜の複素伝導度測定に向け、その測定手法を研究室内で新たに構築することが大きな課題となった。 σ_2 については、coplanar 型の伝送線路の共振を利用した手法と、相互インダクタンス法の両方を修士の学生とともに開発した。 σ_1 を求めるにあたっては、超伝導薄膜の場合測定手法が十分に確立されていなかったため、coplanar 共振器で測定した磁場侵入長を解析に取り入れ空洞共振器摂動法の測定結果を解析する手法を提案した。加えて、密度汎関数法によるバンド分散の評価も行い、理論計算と実験を組み合わせで得られた結果を解釈した。

第 3 章

Fe(Se,Te) 薄膜の超流体の応答

第 3 章では，超伝導体を特徴づける最も基本的な物理量の一つであり超流体の密度と対応する磁場侵入長 λ について概観した後，本研究で用いた 2 つの磁場侵入長の測定手法である coplanar 共振器法と相互インダクタンス法について，それぞれ測定の原理と測定結果を順に紹介する．

3.1 磁場侵入長と超伝導特性

超伝導はゼロ抵抗と完全反磁性（Meissner-Ochsenfeld 効果）を最大の特徴とする．Meissner-Ochsenfeld 効果は，弱い磁場中の超伝導体表面に遮蔽電流が流れ超伝導体内部の磁束密度がゼロとなる現象を指す．遮蔽電流が流れる領域の厚みを特徴づける長さスケールが磁場侵入長 λ である．試料表面での磁場を $h(0)$ ，試料内部を x 座標軸で正ととると，

$$h(x) = h(0)\exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.1)$$

と磁場は試料内部で指数的に減衰する．この λ の測定には次のような意義がある．

3.1.1 磁場侵入長の絶対値測定の意義

m^* を電子の有効質量， μ_0 を真空の透磁率， n_s を現象論的な超流体密度， q を電荷とすると， λ は

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s q^2}} \quad (3.2)$$

と表される． q と μ_0 は定数であるから， λ の測定は n_s/m^* ，すなわち超流体密度と有効質量の比を評価することに等しい．特に，（擬）2次元系の場合， n_s/m^* は

$$k_B T_F = \begin{cases} \frac{\pi \hbar^2 n_s}{m^*} & (2 \text{ 次元円形フェルミ面}) \\ \frac{\pi \hbar^2 d n_s}{m^*} & (\text{擬} 2 \text{ 次元円筒フェルミ面}) \end{cases} \quad (3.3)$$

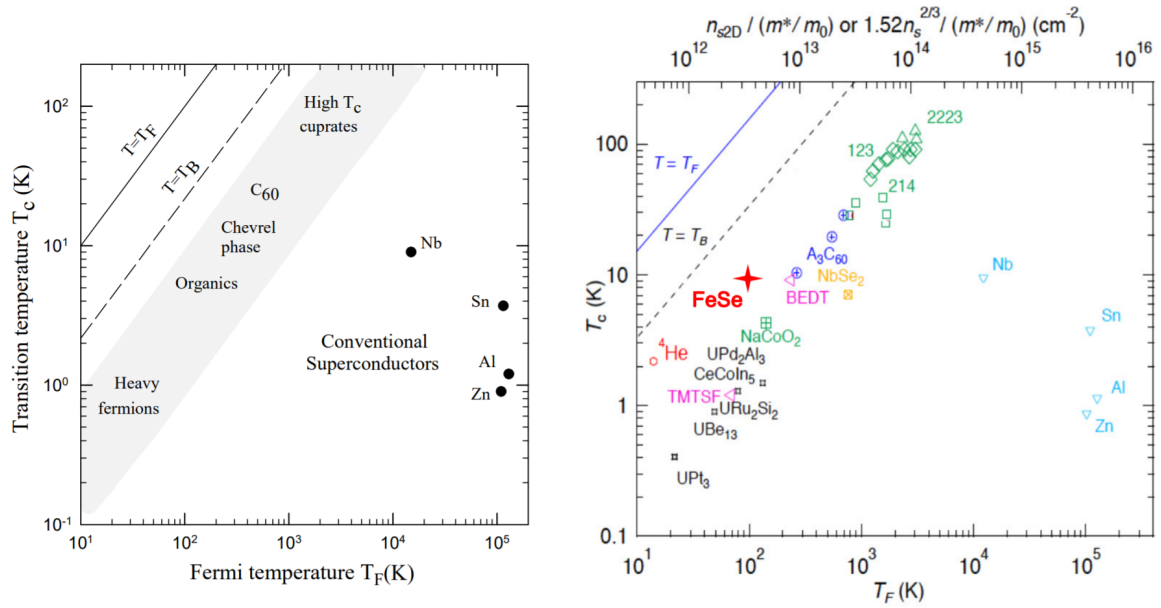


図 3.1 代表的な物質をのせた植村プロット [49, 50].

として系のフェルミ温度 T_F と直接に関連付けられる [49, 50]. ここで k_B はボルツマン定数, \hbar はディラック定数, d は結晶の層間距離である. 3次元系の場合は,

$$k_B T_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} n_s^{2/3}}{2m^*} \quad (3.4)$$

となり, 磁場侵入長の他 Sommerfeld 定数 γ などを別途測定する必要がある [49].^{*1}このようにして磁場侵入長の測定から系の実効的な T_F を評価することが可能である.

得られた T_F (または λ^{-2}) を T_c に対してプロットすると (図 3.1), 特定の超伝導体のグループでは T_c と T_F が相関を示すことが Uemura らによって 1990 年前後に発見された [49]. 図 3.1 を見ると, $T_c/T_F > 1/100$ かつ $T_c \propto T_F$ を満たす銅酸化物をはじめとする複数の超伝導体グループと, Nb や Sn といった従来型の超伝導体は明らかに異なる分類に属するようになる. こうした T_c と T_F の相関は, フォノンを媒介としデバイ温度を特徴的なエネルギースケールとする弱結合の BCS 理論の枠組みの中では自明なものではなく [51, 49], 超伝導状態のペアリング機構のエネルギースケールが T_F と同程度のオーダーにある, すなわち電子-フォノンの相互作用ではなく, 電子-電子相互作用が超伝導発現に寄与していることを示唆する [51, 49].^{*2}また, このようにプロットすることで, 銅酸化物超伝導体や

^{*1} これらは教科書的な, 電子密度 $n = N/V$ (N は電子数, V は体積) とフェルミ波数 k_F の関係 ($n_{3D} = k_F^3/3\pi^2$ (3次元), $n_{2D} = k_F^2/2\pi$ (2次元), $n_{quasi2D} = k_F^2/2\pi d$ (擬2次元)) と $\epsilon_F = k_B T_F = \hbar^2 k_F^2/2m^*$ から導かれる.

^{*2} 一方で強結合の超伝導まで考えると, 従来型超伝導体でも T_c とキャリア数の相関は観測されている [52] ため, T_c とキャリア数の相関は必ずしも電子-電子相互作用の重要性を意味するわけではない.

鉄系超伝導体といった超伝導体が、従来型超伝導体に比べ Bose-Einstein 凝縮領域 ($T = T_B$) に比較的近い領域にあることが推測される．ここで、Bose-Einstein 凝縮温度 $T_B \sim 0.2T_F$ は T_c の上限を与える一つの指標と考えられている [53]．したがって、 λ の測定から T_F 対 T_c プロットを得ることは、超伝導体の従来型・非従来型の分類に有用であると同時に、系の T_c の上限の理解にあたっても（更に室温超伝導の実現を目指す上でも）重要と言える．

3.1.2 磁場侵入長の温度依存性測定の意義

有効質量が温度に依存しないとの仮定のもとで λ^2 を絶対零度の値で規格化することで、超流体密度の温度依存性のみを取り出して評価することが可能となる．特に、3次元で等方的な球状のフェルミ面を持つ s 波超伝導体を考えると、BCS 理論から

$$\begin{aligned} \frac{n_s(T)}{n_s(0)} &= \frac{\lambda_L(0)^2}{\lambda_L(T)^2} = 1 - 2 \int_{\Delta}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \frac{N(E_k)}{N_0} dE \\ &= 1 - 2 \int_{\Delta}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} dE \end{aligned} \quad (3.5)$$

という表式が得られる（一般のフェルミ面については参考文献 [54, 55]などを参照）．ここで、 f は Fermi-Dirac 分布関数、 Δ は超伝導ギャップ、 $N(E_k)$ は準粒子の状態密度、 N_0 は常伝導状態における Fermi 面の状態密度、 λ_L は電磁場に対する超伝導体の応答が局所的である、またはそう近似できる場合の磁場侵入長（London 侵入長）である．これは、超伝導体の BCS コヒーレンス長 $\xi_0 \equiv \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)}$ (v_F はフェルミ速度) と電磁場の空間変化を特徴づける波数ベクトル q の積が $q\xi_0 \lesssim 1$ を満たす時、言い換えると ξ_0 に比べ電磁場の空間変化が十分にゆるやかである時に成立する．この状況は $\lambda \gg \xi$ となる多くの第二種超伝導体が該当する．非局所的な場合を考慮したより一般の場合の取り扱い参考文献 [56] を参照．

式 3.5 の左辺と中辺から、 λ の温度依存性から超流体密度の温度依存性、裏を返せば励起された準粒子がどれだけ存在しているかについての情報が得られることがわかる．この温度依存性からは次のような議論がなされることが多い．

0 K < T < T_c における λ の温度依存性

広い温度域での $\frac{n_s(T)}{n_s(0)}$ からは、しばしば超伝導対称性や多バンド超伝導体のマルチギャップ構造について言及される．現象論的なモデルとして 2 ギャップ超伝導体の合計の超流体密度を各バンドからの寄与の単純な和とした α モデル [57] や、Eliashberg 理論をもとにした γ モデルが考案され [58, 59]、超伝導ギャップ構造の推定に利用されている．図 3.2 に例をあげた．ただ図 3.2（左）からは、2 ギャップを仮定した際のフィット結果と、異方性の強い 1 ギャップのフィット結果はほとんど同じ結果を与えており、それらの区別が難しいこともわかる．更に、異方的（または 2 バンド）s 波と d 波も見ただけではわずかな違いしかなく、広い温度域でのフィッティングから超伝導ギャップや超伝導対称性について議論す

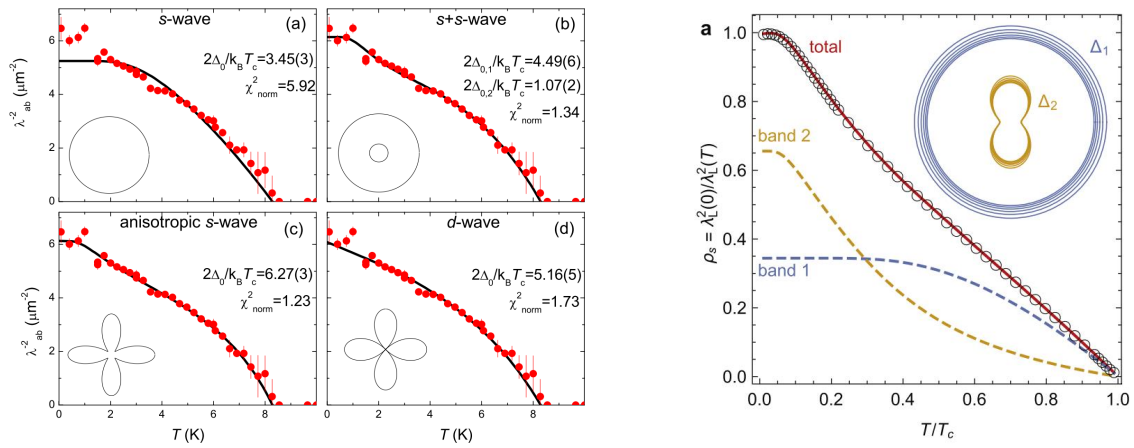


図 3.2 (左図) μ SR で測定した $\text{FeSe}_{0.85}$ の λ (赤点) を様々な超伝導ギャップ構造を仮定し, α モデルでフィット (黒線) したもの [57]. s+s-wave または anisotropic s-wave でもっともよい理論と実験の一致がみられる. (右図) 空洞共振器摂動法で測定した FeSe の λ を γ モデルでフィットしたもの [59].

る場合は注意が必要である. 多バンド性については一旦脇におき, 超伝導ギャップの構造 (ノードの有無, 形状) について議論する場合は次に紹介する極低温の λ の温度変化の測定の方が信頼がおけると考えられる.

極低温での λ の温度依存性

超伝導ギャップ構造を考える際に最も重要な点は, 超伝導対称性やペアリング機構と密接に関わるギャップ中のノード ($\Delta = 0$ の部分) の有無と形状である. s 波超伝導では基本的にノードレス (波数空間のどこでも $\Delta \neq 0$) であるのに対して, 銅酸化物超伝導体で実現しているとされる $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導ではラインノードとなる. 超伝導体のノードの情報から s 波 / p 波 / d 波といった超伝導対称性を推定し, 超伝導機構に強い制限を与えることが可能である.

極低温の λ の温度依存性からは, そうした超伝導ギャップ中のノードの状態についての情報を得ることができる. 具体的には, λ の温度依存性は式 (3.5) の右辺からも明らかのように, 準粒子励起の温度依存性を $N(E_k)$ を介して含む. ノードが存在する場合の低エネルギーでの状態密度は次のようなエネルギー依存性を持つ (図 3.3) [60].

$$N(E) \propto \begin{cases} 0 & (\text{ノードレス}) \\ E & (\text{ラインノード}) \\ E^2 & (\text{ポイントノード}) \end{cases} \quad (3.6)$$

結果として, 低温での磁場侵入長の温度変化はノードの状態に応じて次のようになる [55, 60]. したがって, 磁場侵入長の温度変化の測定から超伝導ギャップの形状を推定する

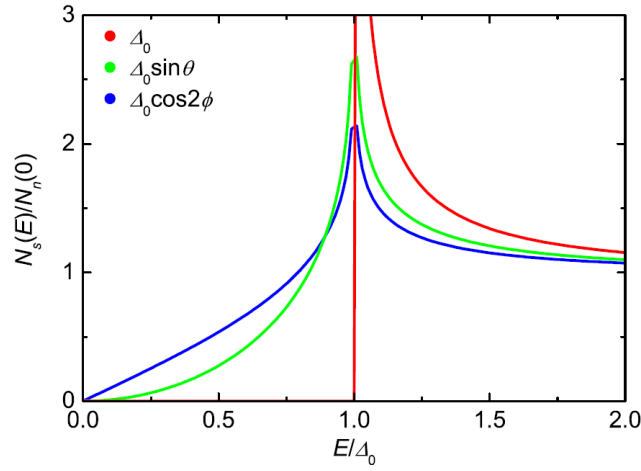


図 3.3 様々なノードの状態における状態密度のエネルギー依存性. 赤線: $\Delta(k) = \Delta_0$ (等方的ノードレス). 緑線: $\Delta(k) = \Delta_0 \sin(\theta)$. 青線: $\Delta(k) = \Delta_0 \cos(2\phi)$ [61].

ことが可能である.

$$\Delta\lambda \equiv \lambda(T) - \lambda(0) \propto \begin{cases} \exp(-\Delta_0/k_B T) & (\text{ノードレス}) \\ T & (\text{ラインノード}) \\ T^2 & (\text{ポイントノードまたはギャップレス}) \end{cases} \quad (3.7)$$

筆者の知る限り低温の基準について明確な指標はないが, 一般的には T_c の 1/10 以下, T_c が 5–20 K 程度の超伝導体では数百 mK 程度まで測定されることが多い. また, 場合によっては T にかかるべきが非整数の値をとることもあるが, そのような非整数べきについては参考文献 [54, 61] を参照.

3.1.3 磁場侵入長の代表的な測定手法

バルク試料の場合, 磁場侵入長の代表的な測定手法として空洞共振器摂動法・トンネルダイオード共振法・ μ SR が挙げられる. 空洞共振器摂動法とトンネルダイオード共振法で観測されるのは原則的に磁場侵入長の温度変化を反映した共振周波数の変化であり, 磁場侵入長の変化に敏感な一方で磁場侵入長の絶対値を求めるには何らかの工夫を必要とする. 対して, μ SR は試料中の磁場分布を測定することで, 磁場侵入長の絶対値を直接測定することが可能である. 加えて, それぞれの測定手法で測定に必要な試料形状 (サイズ) や到達可能温度, λ の温度変化に対する感度が異なるため, 目的に応じた手法を選択する必要がある. また最近では, 走査型顕微鏡を利用した実空間での磁場分布観測による λ の直接観測も行われている.

一方で, 膜厚 d が $\lambda > d$ を満たすような「薄い」超伝導体に対しては必ずしもバルクで用

いられるような手法が使えない．そのため，薄膜の λ を測定する場合には，次節以降で紹介する伝送線共振器を用いた手法や相互インダクタンス法がよく用いられる．本研究ではそれら両方の手法の測定系を開発し， λ を測定した．*3

3.2 coplanar 共振器による磁場侵入長の測定

金属薄膜を加工し形成された平面的な高周波の伝送線路（導波路）は，信号線とグラウンドとの配置により様々なバリエーションが存在する．中でも同一平面上に信号線とグラウンドを並べたものを coplanar 伝送線路と呼ぶ．ストリップラインやマイクロストリップと呼ばれる他の平面導波路に比べ簡単な構造で作製が容易であることが利点である．本研究では，超伝導体薄膜を加工して作製した coplanar 伝送線路をマイクロ波共振器として利用することで λ の絶対値の測定を試みた．3.2.1 節で測定の原理と解析について，3.2.2 節で測定系について，3.2.3 節で試料と加工法について，3.2.4 節で測定結果について述べる．以下で紹介する磁場侵入長の解析手法は伝送線路共振器の実験で一般的に用いられてきたものと少々異なる．それは今まで広く用いられてきた手法を鉄系超伝導体の解析に応用する際に問題が生じたためであるが，その経緯や問題点については付録 A で触れる．

3.2.1 解析の原理

λ と共振周波数の関係

扱う周波数が数 GHz～（波長にして数 cm）となるマイクロ波帯では一般に回路素子の大きさと電磁波の波長のスケールが同程度になるため，回路の特性を調べる際は RLC の分布定数回路または Maxwell 方程式をもとに立体回路そのものを考える必要がある．そのような一般の伝送線路，伝送線共振器の取り扱いについては参考文献 [62] に譲る．また，coplanar 共振器の等価回路的取り扱いや，外部回路とのカップリングについては参考文献 [63] に比較的詳しい記載（実験と理論的分析）がある．coplanar 共振器やそのバリエーションにおけるインピーダンスや電磁場分布の取り扱いについては参考文献 [64] に詳しい．

coplanar 伝送線路の断面の電磁場分布は図 3.4 のようになり，中心導体からグラウンドへと電場ベクトルが向かう一方で，電場ベクトルと概ね直交し中心導体をぐるりと一周するかたちで磁場ベクトルが生じる．coplanar 導波路を 2 箇所で分断することで作製さ

*3 この λ の特徴として，超伝導ギャップのエネルギースケール以下の電磁場の周波数に依存しない点がある．他に導体における電磁場の遮蔽を示す現象として，Maxwell 方程式から導かれる表皮効果が存在するが，その遮蔽の長さスケールとなる表皮厚み δ は周波数に依存する．具体的には， σ を電気伝導度， ω を角周波数として， $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}}$ という表式で表される．したがって銅線を例にとると，数 kHz の低周波の表皮厚みは 1 mm 程度，10 MHz で数十 μm と大きく変化する．対して， λ は定常磁場 (0 Hz) から数十 GHz と非常に広い周波数範囲で一定の値を示す．このため，数十 kHz の交流を用いる相互インダクタンス法，数十 MHz の交流を用いるトンネルダイオード共振法や数十 GHz のマイクロ波を用いる空洞共振器振動法といった様々な手法の中で，物質に適した測定手法を適当に選択しても常に同じ λ を得ることが期待される．

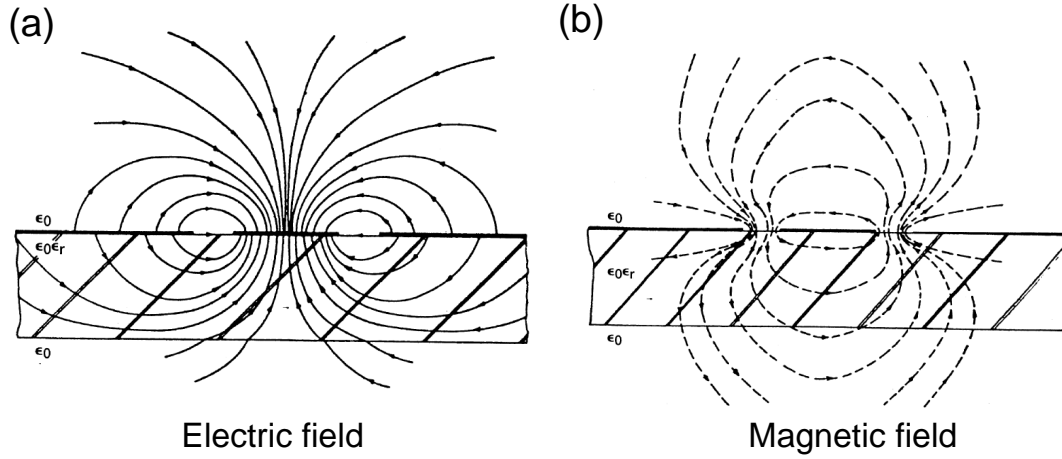


図 3.4 coplanar 導波路の (a) 電場分布 (b) 磁場分布 [64].

れる $1/2$ 波長 coplanar 共振器の最低次の共振周波数 f_c は，共振器長さを l ，coplanar 伝送線の単位長さあたりのインダクタンスを L ，単位長さあたりのキャパシタンスを C として

$$f_c = \frac{1}{2l\sqrt{LC}} \quad (3.8)$$

と表される．最低次の共振周波数での電磁場分布だが，図 3.5 (c)(d) に示すように共振器の両端で電場が最大，共振器中央で磁場（電流）が最大となる．

更に超伝導体の場合， L を

$$L = L_m + L_k(\lambda) \quad (3.9)$$

として伝送線路の形状に由来するインダクタンス L_m と超流体の応答に由来する力学的インダクタンス L_k の和として書くことができる [65]. 特に，coplanar 伝送線路の場合，参考文献 [65] より，

$$L_m = \frac{\mu_0}{4} \frac{K(k')}{K(k)} \quad (3.10)$$

$$L_k = \mu_0 \frac{\lambda^2}{dw} g(s, w, d), \quad (3.11)$$

となる．ここで， μ_0 は真空の透磁率， $K(k)$ は第一種完全楕円積分 ($k = w/(w + 2s)$, $k' = (1 - k^2)^{1/2}$)， d は膜厚， s は信号線とグラウンドまでのギャップ， w は信号線の幅， g は形状に依存した幾何因子である (図 3.6)． g については参考文献 [65] で次のような式が導出

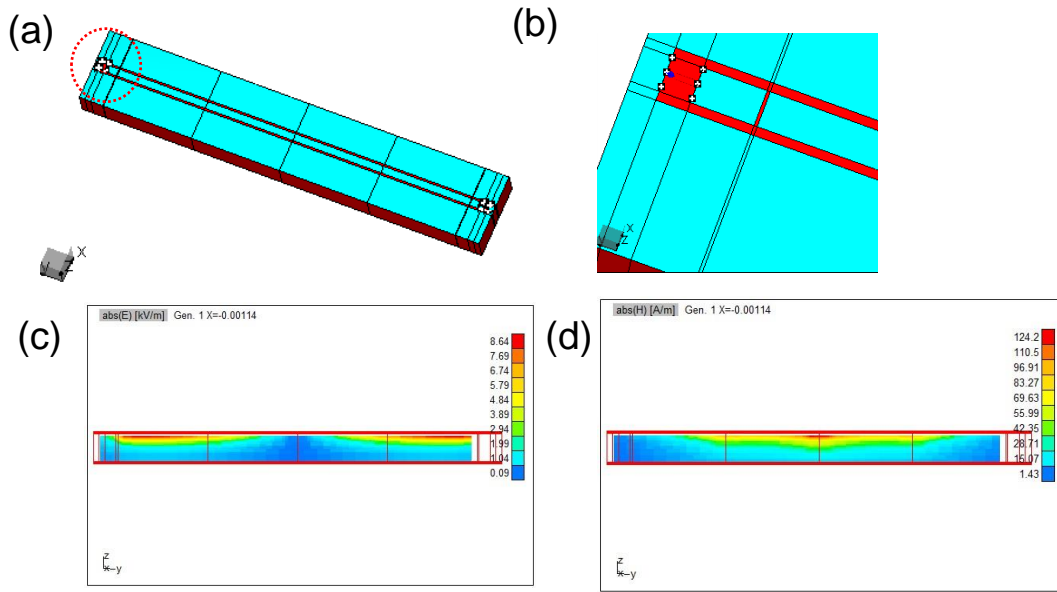


図 3.5 (a) 電磁界シミュレーター WIPL-D で作成した coplanar 共振器のモデル. (b) (a) の入出力ポート, カップリング付近 (赤点線部分) の拡大図. (c) (a) のモデルの最低次の共振周波数 5.9 GHz における電場ベクトルの絶対値のカラーマップ. (d) 磁場ベクトルについて (c) と同様にプロットしたもの.

されており, 今回の解析ではこの式を利用した.*4

$$g(s, w, d) = \frac{1}{2k'^2 K(k)^2} \left[-\ln \left(\frac{d}{4w} \right) - \frac{w}{w+2s} \ln \left(\frac{d}{4(w+2s)} \right) + \frac{2(w+s)}{w+2s} \ln \left(\frac{s}{w+s} \right) \right]. \quad *5 \quad (3.12)$$

式 (3.10) を見ると, L の中で λ 以外の定数はすべて形状から決まることがわかる. 加えて, インピーダンスアナライザで別途単位長さあたりの C を決定した上で coplanar 共振器の共振周波数 f_c を測定することで, 式 (3.8) 中の未知数は λ のみとなり, 単純に式 (3.8) を λ について解くことで式 (3.13) のように λ の絶対値を決定できることになる.*6

$$\lambda = \sqrt{\frac{dw}{g\mu_0} \left(\frac{1}{4l^2 C f_c^2} - L_m \right)}. \quad (3.13)$$

*4 この幾何因子 g については伝送線路端の電流密度の発散をどのように取り扱うかによって微妙に異なる表式が与えられる [66, 67]. 今回は式の簡便さから参考文献 [65] のものを利用した.

*5 参考文献 [67] で指摘されているが, 原論文 [65] では誤って分母の k' が k になっている.

*6 現実には, 有限の散逸 (回路の抵抗/放射) や外部回路とのカップリングにより共振周波数は式 3.8 からずれる. そのずれが解析に及ぼす影響については付録 A 参照. また, このようにして λ の絶対値を求める手法は筆者の知る限りではほとんど使われてこなかった. これは従来型超伝導体や銅酸化物が該当する $\lambda < 200\text{nm}$ 程度の領域では式 (3.10) において L_m に対し L_k の寄与が小さくなり形状やキャパシタンスの測定誤差の影響が深刻になるためと考えられる [68].

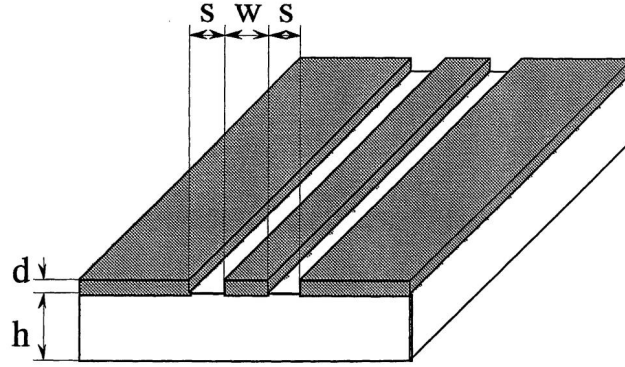


図 3.6 coplanar 共振器の模式図 [65].

形状の測定誤差の影響

形状の測定誤差が磁場侵入長の見積もりに与える影響については，誤差伝播の公式と，式 (3.13) より得られる式

$$\sigma_\lambda^2 = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial d} \right)^2 \sigma_d^2 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial w} \right)^2 \sigma_w^2 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial s} \right)^2 \sigma_s^2 \quad (3.14)$$

を用いて評価した．ここで， σ_x は変数 x の標準偏差である．以降の図で磁場侵入長の絶対値にエラーバーがついている場合，それは式 (3.14) に，形状の測定誤差（数回の測定の標準偏差）を代入して求めた磁場侵入長の標準偏差である．

理想的な共振周波数からのずれ

詳細は 4.3.1 節，または参考文献 [69] に譲るが，共振器の共振周波数は外部回路との結合（カップリング）によって理想的な値からずれる．外部回路とのカップリングが大きいほど共振周波数のずれは大きく，カップリングが小さいほど共振周波数のずれは小さくなる．今回利用した coplanar 共振器の場合では，共振器と入出力ポート間のギャップ幅を広げることがカップリングを小さくすることに対応する．カップリングの影響は，実験的にギャップ幅を変えた共振器を複数用意することでも評価できるが，今回はより簡便に電磁界シミュレータを用いてギャップ幅の共振周波数への影響を評価した．図を含めた詳しい結果は 4.3.1 節で紹介するが，今回の実験の $50 \mu\text{m}$ 程度のギャップ幅に対して，理想的な共振周波数からのずれは数 MHz～10 MHz 程度であり，これは磁場侵入長にして 2.5 nm 程度のずれに対応する．典型的な Fe(Se,Te) の磁場侵入長が 500 nm 以上であることを踏まえると，この影響は高々 1% 以下である．これに対し，前述した形状の誤差の影響の方が～10% と大きいことから，理想的な共振周波数からのずれの影響については今回は解析の際に考慮しないこととした．

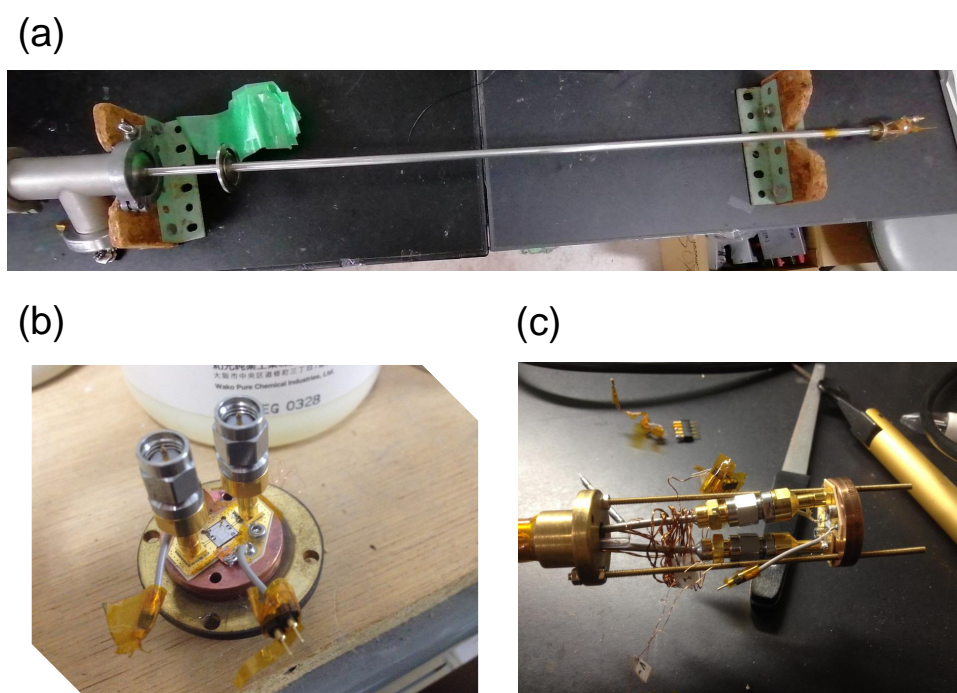


図 3.7 (a) 測定に用いた自作の PPMS 用インサート. (b) インサート下部に装着するコネクタ—プリント基板. (c) インサートに装着した際の図.

3.2.2 装置, 測定系

共振周波数の測定

図 3.7 (a) に coplanar 共振器をセットし冷却するためのインサートを示す. このインサートの下部に図 3.7 (b) のように銅の円板上に固定した測定対象 (コネクタ—プリント基板—coplanar 共振器) を装着する (図 3.7 (c)). インサート内部は 2 本のセミリジッドケーブル (両端 SMA) でマイクロ波を伝送し, その SMA コネクタはプリント基板の部分で SMA-SMP 変換コネクタによってプリント基板上の SMP コネクタと接続した. プリント基板上の SMP コネクタはペーストはんだで固定, 接触をとっている. プリント基板—coplanar 共振器の接続には Al 線のワイヤボンディングを用いた. また炭素抵抗温度計 (Lake shore, CX-SD) をワニスで銅板裏面に固定し, 温度調整機 (Neocera, LTC-21) で試料部分の温度をモニタした. coplanar 共振器の透過スペクトルの測定にはネットワーク・アナライザ (Keysight, N5222A) を用いた. 測定の際の入力パワーは -20 dBm で固定している. 測定した共振ピークから Q 値と共振周波数を得る際は, 共振ピークの半値幅の 1.2 倍程度の周波数幅にわたってローレンツ関数でのスペクトルのフィッティングを行った.

キャパシタンスの測定

図 3.8 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各試料における，インピーダンスアナライザで測定した単位長さあたりの $C_{\text{exp.}}$ と CaF₂ の比誘電率を 6.6 と仮定して計算した $C_{\text{calc.}}$ の比較．

x	$C_{\text{exp.}}$ (10^{-10}F/m)	$C_{\text{calc.}}$ (10^{-10}F/m)
0	1.10	1.21
0.1	1.22	1.26
0.2	1.17	1.17
0.3	1.12	1.21
0.4	1.12	1.14
0.5 (C295)	1.21	1.22
0.5 (C304)	1.17	1.27

式 (3.13) を用いて λ を決定するため，インピーダンスアナライザ (Keysight, 4192A) を用いて次のように室温で coplanar 共振器の C を測定した．図 3.9 は測定系の模式図だが，図のように coplanar 共振器の本体部分とグラウンド部分にそれぞれ Al 線によるワイヤボンダで配線を行い，coplanar 共振器とグラウンド間の C を測定した． C を決定する際は，サセプタンス $B = \omega C$ の周波数依存性を 10-1000 kHz の範囲で直線フィットした．図 3.10 に FeSe_{0.8}Te_{0.2} の測定データとフィット結果を示すが，示した範囲では測定結果はよく直線にのっており，測定回路中の C のみを測定していると考えてよいことが確認できる．更に，ここで得られた C は，CaF₂ の比誘電率として典型的な値である 6.6 を仮定して計算した C_{calc} ともよく一致することは確認済みである（表 3.2.2）．

3.2.3 Fe(Se,Te) 薄膜試料

Fe(Se,Te) 薄膜の成膜と基本特性

本研究で測定した Fe(Se,Te) 薄膜は CaF₂ 基板上にパルスレーザー堆積法 (PLD 法) で成膜した (図 3.11)．レーザーは KrF，波長 248 nm のエキシマレーザー (COMPex201, Lambda Physik) を用いた^{*7}．膜厚は段差計で測定した．膜厚の範囲は 80–150 nm である．

作製した薄膜の抵抗は Physical Property Measurement System (PPMS, Quantum Design) を用い四端子法で測定した．図 3.12 (a) に作製した薄膜の残留抵抗比 (RRR), $R(T)/R(300\text{ K})$ の温度依存性を示す．RRR は Te 置換量が少ないほど高い傾向があり，これは過去の報告 [75] と一致している．また図 3.12 (b) に示した T_c 付近の抵抗率 ρ の温度変化を見ると， $T_{c,\text{onset}}$, $T_{c,\text{zero}}$ は $x = 0.1$ から $x = 0.2$ にかけて大きく上昇していることが見て取れる．また，図 3.13 に $x = 0.1$ と $x = 0.2$ の抵抗の対数の温度微分 $d\log R/dT$ を示した． $x = 0.1$ では 75 K 付近にピーク構造が表れるが， $x = 0.2$ にはそのような傾向は見られない． $d\log R/dT$

^{*7} 成膜装置，Fe(Se,Te) ターゲットなどに関するより詳しい記述については参考文献 [70, 71, 72, 73, 74] を参照．

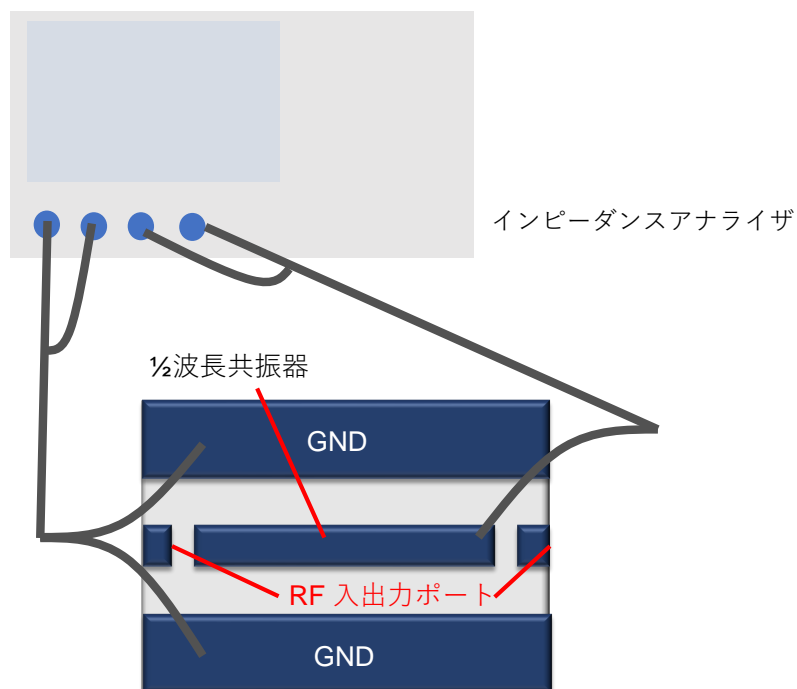


図 3.9 インピーダンスアナライザを用いた C 測定系の模式図. coplanar 共振器の模式図（下図）で青い部分が薄膜部分，灰色は膜の存在しない部分である.

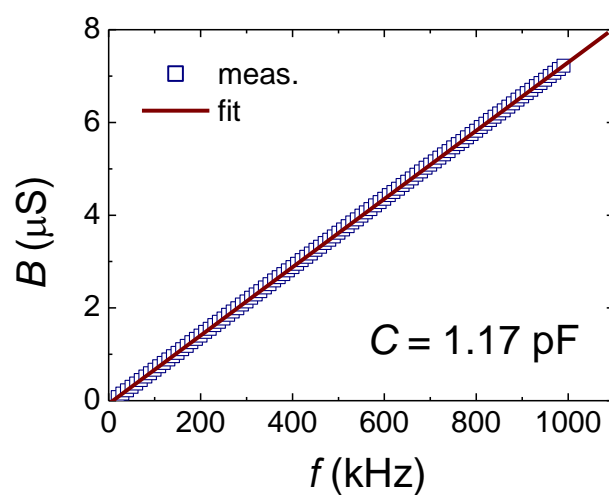


図 3.10 インピーダンスアナライザで測定した $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ のサセプタンスの周波数依存性（白抜きの青い四角）. 得られたデータ点をフィットしたもの（茶色実線）.

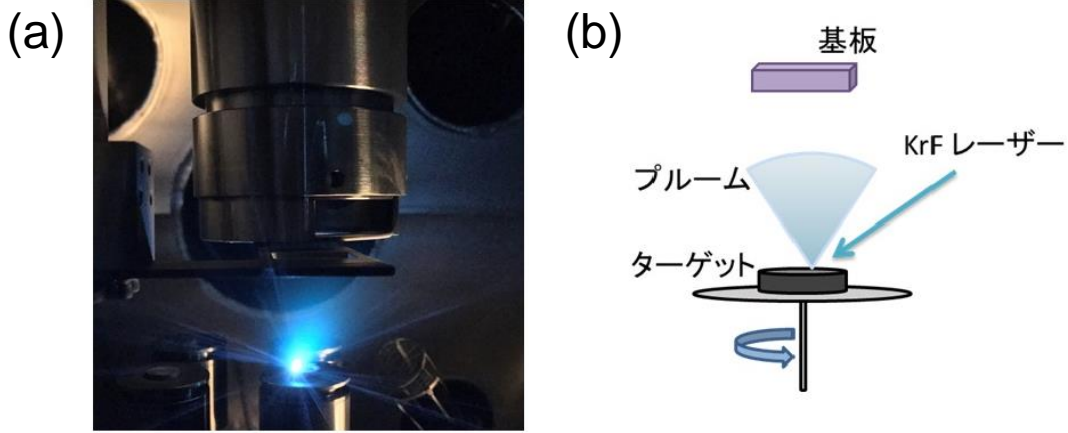


図 3.11 パルスレーザー堆積 (PLD) 法による (a) 成膜中の写真および (b) 概念図。

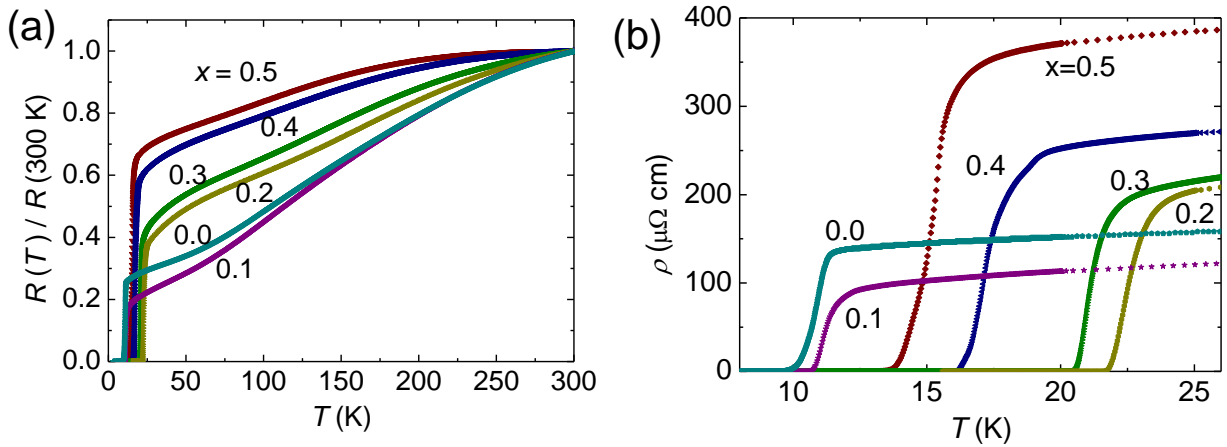


図 3.12 (a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の残留抵抗比 (RRR) の温度依存性. (b) (a) で示した薄膜の T_c 付近の抵抗率の温度依存性.

のピークはネマティック転移と対応すると理解されており [44], $x = 0.2$ におけるピークの不在はネマティック秩序の消失を意味する. CaF_2 基板上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜での $x = 0.2$ におけるネマティック秩序の消失とそれに伴う T_c の上昇はこれまでの研究 [75, 44] とよく一致するものである. 最後に表 3.1 に測定した薄膜の特性をまとめたが, 既に述べた Te 置換量の増加に伴う RRR の減少, $x = 0.1$ から $x = 0.2$ にかけての T_c の大きな上昇という傾向が改めて確認される. また $x = 0.5$ の試料については 2 つの試料で測定を行ったが, 以下では C304 試料の結果を基本的に示し, C295 試料の結果の場合はそれとわかるよう明記する.

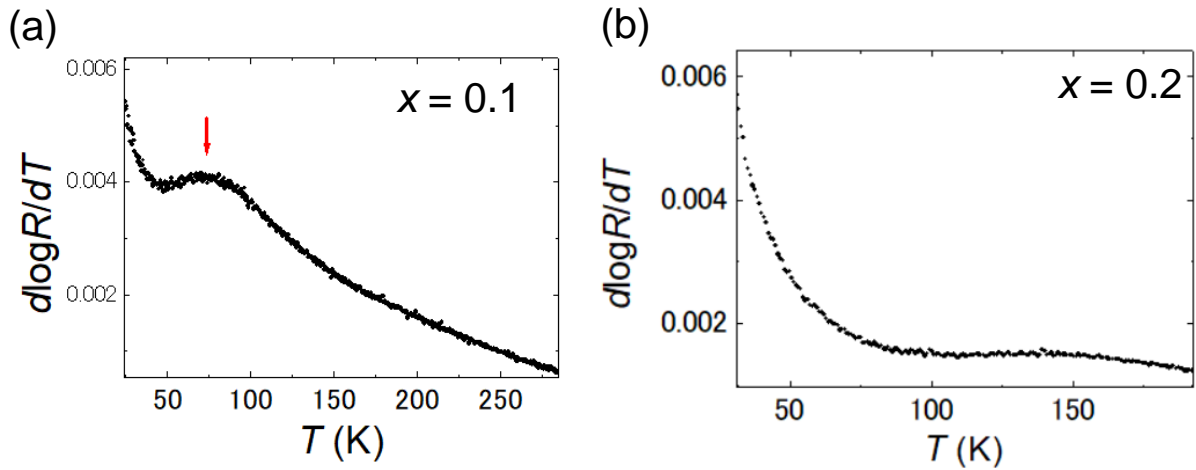


図 3.13 (a) $x = 0.1$ (b) $x = 0.2$ の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜における抵抗の対数の温度微分.

表 3.1 測定した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の特性. 膜厚は $x = 0.5$ C295 試料のみ X 線反射率測定から, それ以外は段差系で測定している.

x	サンプル番号	膜厚 (nm)	RRR	$\rho(T_c)(\mu\Omega)$	$T_{c, \text{onset}}$ (K)	$T_{c, \text{zero}}$ (K)
0	C519	83	4.76	124	11.3	9.5
0.1	C73	143	6.3	86	12	10.5
0.2	C198	79	3.0	179	23.5	21.5
0.3	C106	83	2.8	179	22	20.5
0.4	C50	82	1.3	338	17.5	16
0.5	C295	97				15.3
0.5	C304	86	2.7	207	16	13

Fe(Se,Te) 薄膜の加工

Fe(Se,Te) 薄膜は大気中での保管や加工により特性が劣化することが知られている^{*8}. Fe(Se,Te) 薄膜を図 3.6 で示したような coplanar 共振器形状に加工するにあたって, 加工による超伝導特性の劣化の有無やその程度を検討する必要がある. その加工法についてだが, ウェットエッチングにおける酸処理やドライエッチング用のフォトリソグラフィを施す際のベーキング処理などによって T_c などの超伝導特性が劣化することは既に明らかになっており, また一方で, アルミナ粉末をマスクした試料に噴射し試料を物理的に加工するサンドブラストが有効な加工法であることも判明していた [76]. そのため共振器への加工を始めた当初はサンドブラストを用いていたが, サンドブラストに伴う試料端へのダ

*8 本研究では基本的に真空デシケーター中に試料を保管し, また長時間持ち運ぶ際は簡易のポータブルデシケーターを利用している.

メージや加工精度の問題か、得られる磁場侵入長 λ が予想される値の数倍になるという問題が生じた。そこで、Fe(Se,Te) 薄膜の加工にあたっては次に紹介する手続きで行うことにした^{*9}。この加工や短時間の大気暴露に伴う T_c の減少は、後述する coplanar 共振器の透過スペクトルの測定と加工前後での抵抗の温度依存性の測定から、0.3 K 以下と推定している。

図 3.14 に本研究における Fe(Se,Te) 薄膜加工の流れを模式的に示した。まず、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 程度の CaF_2 基板上に成膜した Fe(Se,Te) 薄膜に対し、適当なメタルマスクでカバーした上から Ar イオンミリングを行う^{*10}。Ar イオンミリングにあたっては青山学院大学北野研究室の ECR イオンシャワー装置 (EIS-200ERP, ELIONIX) を利用した。イオンミリングに伴う試料の過度な加熱を避けるため、100 W 1 分連続でドライエッチングした後 5 分休憩をはさみ、これを 30–40 セット繰り返すことで 100 nm 程度の試料のエッチングを行った。メタルマスクの形状は図 3.15 に示したが、共振器長さをかせぎ、共振周波数を比較的取り扱いの容易な数 GHz に収めるためミアンダ状にしている^{*11}。coplanar 伝送線路の特性インピーダンスが 50Ω となるよう、共振器幅は $120 \mu\text{m}$ 、共振器本体とグラウンドとのギャップは $30 \mu\text{m}$ とした。

図 3.14 から明らかなように、メタルマスクを利用したイオンミリングでは、coplanar 伝送線路を途中で分断し共振器を作るような加工ができない。そこで、イオンミリングで全体のパターンを形成した後は、収束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) を利用して共振器としての利用に不可欠な共振器本体と入出力ポート間のギャップ $50 \mu\text{m}$ (カップリング部分) を作製した。FIB は青山学院大学機器分析センターの装置を利用し、実際の加工は共同研究者に依頼した。図 3.16 に加工を終え完成した coplanar 共振器を示す。加工後の実際の共振器幅については光学顕微鏡で測定した。各組成の共振器のパラメータについては表 3.2 にまとめた。3~5 箇所での形状の測定から、共振器幅 w は標準偏差で $2.0 \mu\text{m}$ 、共振器とグラウンド間のギャップ s は標準偏差で $2.3 \mu\text{m}$ 程度のばらつきがあることを確認している。

3.2.4 coplanar 共振器による測定結果と考察

本節では、実際に測定される共振スペクトルとその温度依存性について生データを紹介した後、生データを解析して得られる磁場侵入長の組成依存性を示す。最後に磁場侵入長と T_c の関係について考察する。

^{*9} サンドブラストを用いた際の実験結果などについては参考文献 [77] を参照。

^{*10} Ar イオンなどによるドライエッチングではフォトリソグラフィで直接薄膜上にパターンを形成することが多いが、今回はフォトリソグラフィの過程で必要なフォトレジストの加熱を避けるためメタルマスクでパターンを描画している。

^{*11} ミアンダ形状にすることで伝送線路としての特性にどのような影響が表れるかは自明ではない。ただ、参考文献 [68] における YBCO 薄膜の測定では、直線形状とミアンダ形状とで共振周波数の温度変化にほとんど差がみられないと報告されている。

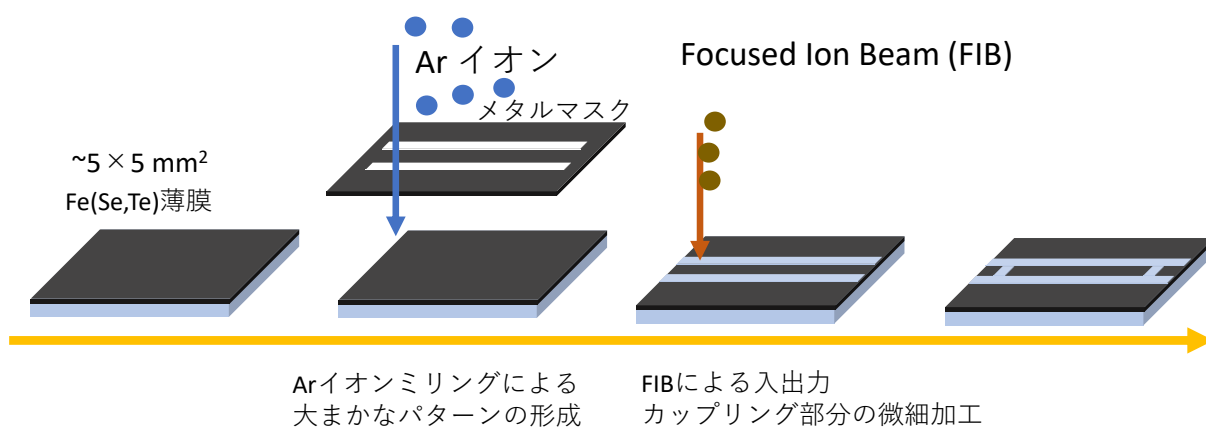


図 3.14 薄膜を coplanar 共振器形状に加工する手続きの模式図.

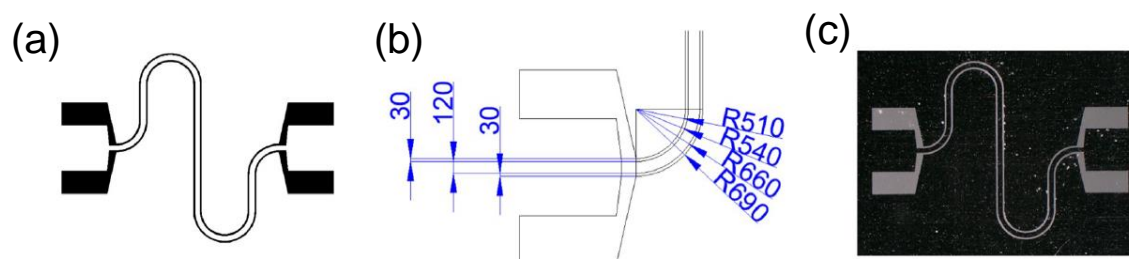


図 3.15 (a) CAD ソフトで描画した coplanar 共振器のパターン. (b) (a) の入出力ポート付近の拡大図. (c) 実際に利用したメタルマスク.

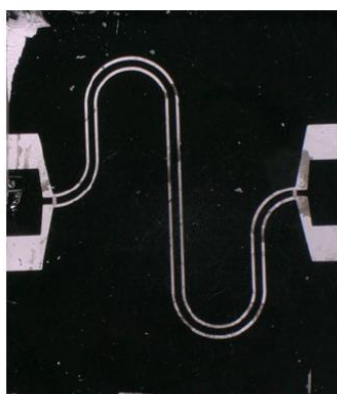
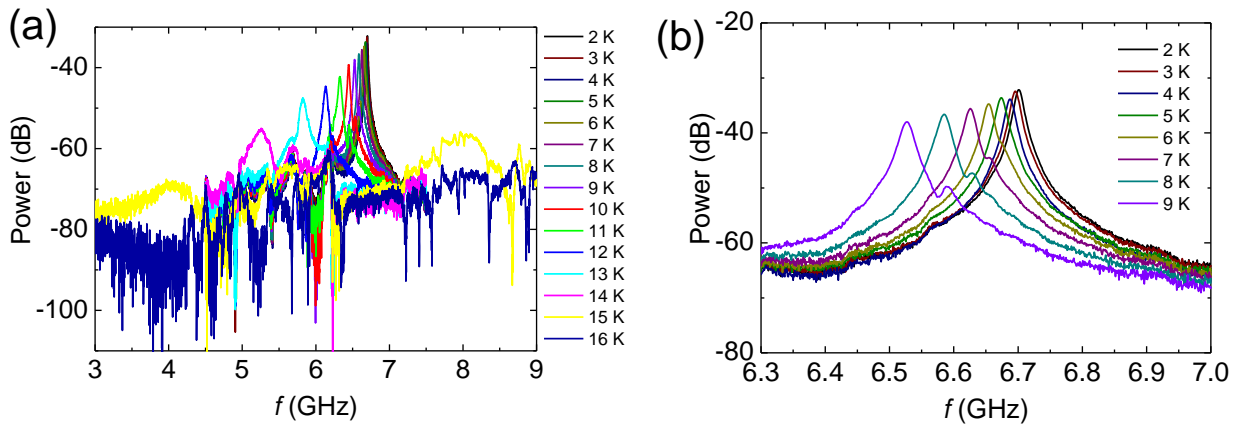


図 3.16 実際に加工した Fe(Se,Te) 薄膜.

表 3.2 FeSe_{1-x}Te_x の各組成の coplanar 共振器の形状.

x	共振器幅 w (μm)	共振器とグラウンド間のギャップ (μm)	共振器長さ l (mm)
0	38	114	6.21
0.1	32	120	9.9
0.2	39	112	9.89
0.3	35	116	9.88
0.4	42	111	9.89
0.5 C295	35	118	9.9
0.5 C304	32	122	9.85

図 3.17 (a) 低温での FeSe_{0.5}Te_{0.5} C295 薄膜の透過スペクトル. (b) (a) の拡大図.

共振スペクトルとその温度依存性

図 3.17 に低温で 1 K ごとに測定した FeSe_{0.5}Te_{0.5} C295 薄膜の透過スペクトルを示す. この試料は $T_{c,zero} = 15.3$ K であるため, 16 K から 15 K にかけてのスペクトルの変化は超伝導転移によるものと思われる. ここから, 加工や短時間の大気暴露による $T_{c,zero} = 15.3$ K の変化は高々 0.3 K 以下と推定される. Ar イオンミリングの前後での抵抗の温度依存性の測定からも T_c の変化は高々 0.2 K 以下と推定された (付録 A). 温度を下げるほどスペクトルは高周波側にシフトする様子が見て取れるが, これは磁場侵入長が短くなり, 力学的インダクタンス L_k が減少していることを反映する.

図 3.18 (a) に, FeSe_{1-x}Te_x 薄膜で作製した coplanar 共振器の 2 K での透過スペクトルを示した. $x = 0.1 \sim 0.5$ は 6 ~ 7 GHz に, $x = 0$ は 10 ~ 11 GHz に共振ピークが存在することが見て取れる. ここで, $x = 0$ のみピーク位置が異なるのは $x = 0$ の試料のみ共振器長が短いためである. また, この共振ピークの温度変化を図 3.18 (b) に示した. $x \geq 0.2$ の試料に比べ, ネマティック相にある $x = 0, 0.1$ の試料では共振周波数の温度変化が相対的に大き

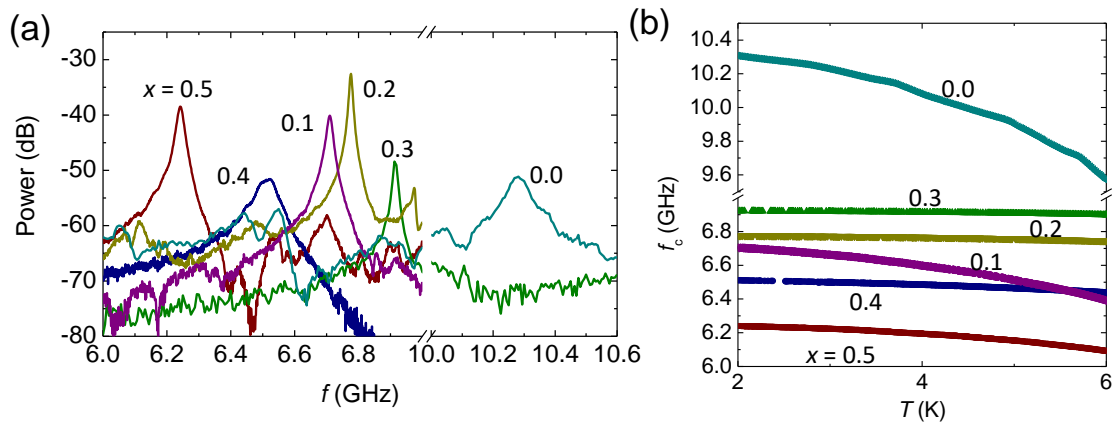


図 3.18 (a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜で作製した coplanar 共振器の 2 K での透過スペクトル. (b) 各組成の共振周波数の温度依存性.

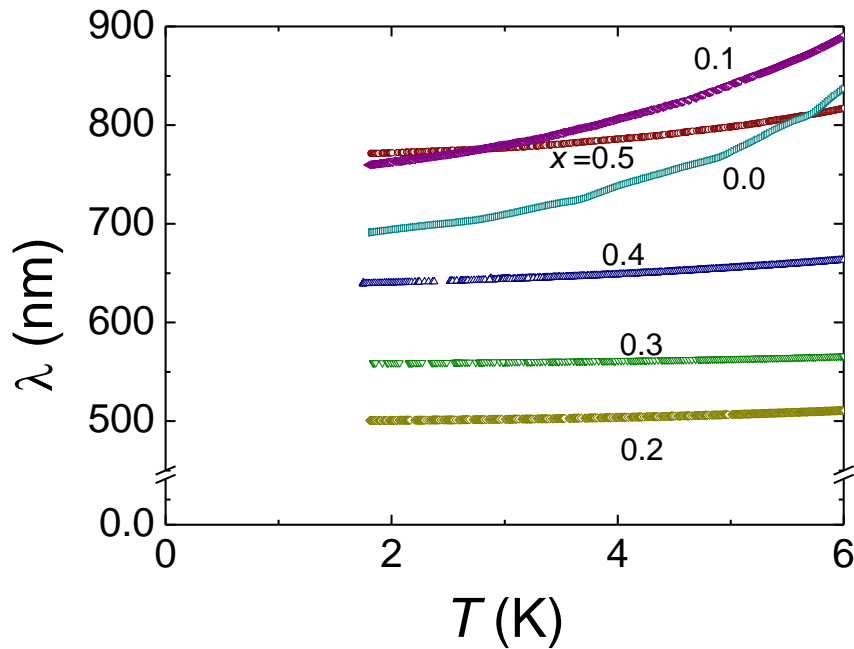


図 3.19 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の各組成の磁場侵入長の温度依存性.

くなっている様子が確認される.

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の磁場侵入長

図 3.19 に、測定した共振周波数から求めた $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の各組成の磁場侵入長の温度依存性を示した. 図 3.18 (b) の共振周波数の温度依存性にも表れていた傾向だが, $x > 0.1$ の試料に比べ, ネマティック相にある $x = 0, 0.1$ の試料の方が λ の温度変化が大きくなっている傾向が確認できる.

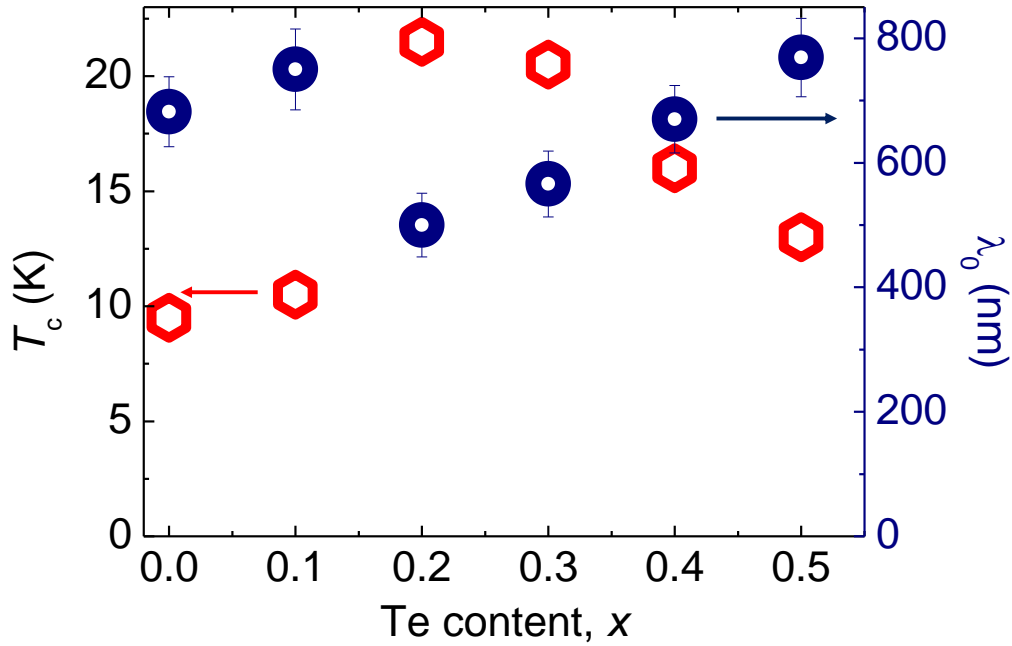


図 3.20 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の $T_{c, \text{zero}}$ と $\lambda(T)$ の外挿から求めた絶対零度での磁場侵入長 λ_0 .

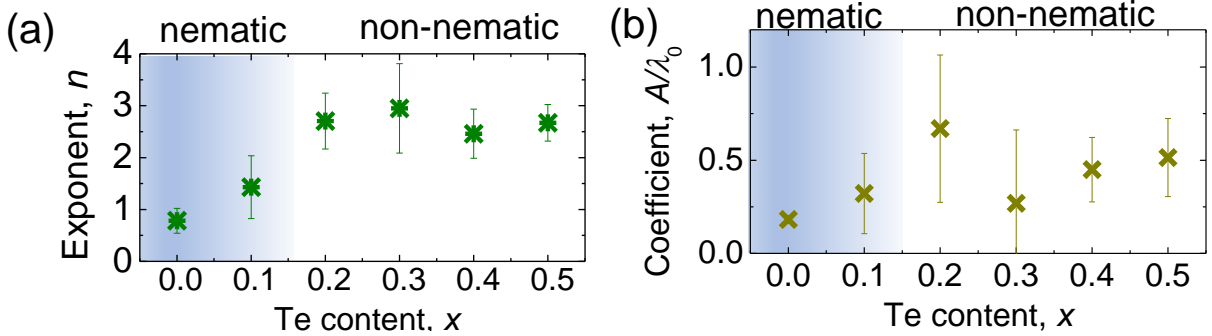


図 3.21 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成について $\lambda(T) = AT^n + \lambda_0$ でフィットした際の定数 A , n .

得られた λ の温度変化について、 $\lambda(T) = \lambda_0 + AT^n$ (λ_0 は絶対零度の磁場侵入長、 A, n は定数) と仮定し、 λ を 0 K へ外挿することで、フィッティングパラメータとして λ_0, A, n を得た。Te 量に対して $T_{c, \text{zero}}$ と λ_0 を同時にプロットした結果を図 3.20 に示す。 $T_{c, \text{zero}}$ が大きく上昇する $x = 0.2$ を境として λ_0 が大きく減少していることが見て取れる。更に Te 量を増やすと、 $T_{c, \text{zero}}$ の低下に伴い、 λ_0 は増大する。全体として見ると、 $T_{c, \text{zero}}$ と λ_0 の間に負の相関が存在することが伺い知れる。

また、図 3.21 には、フィッティングパラメータである n , A/λ_0 をまとめた。図 3.21 (a) (b) はフィッティングに用いる温度の上限を $0.3T_c$ とした時の各組成の n , A/λ_0 である。3.1 節で述べたように、 $\Delta\lambda \propto T^n$ とした時、 $n = 1$ であればラインノード、 $n = 2$ であればポイントノードまたはギャップレスである。しかし、図 3.21 (a) を見ると、 $1 < n < 3$ と非整

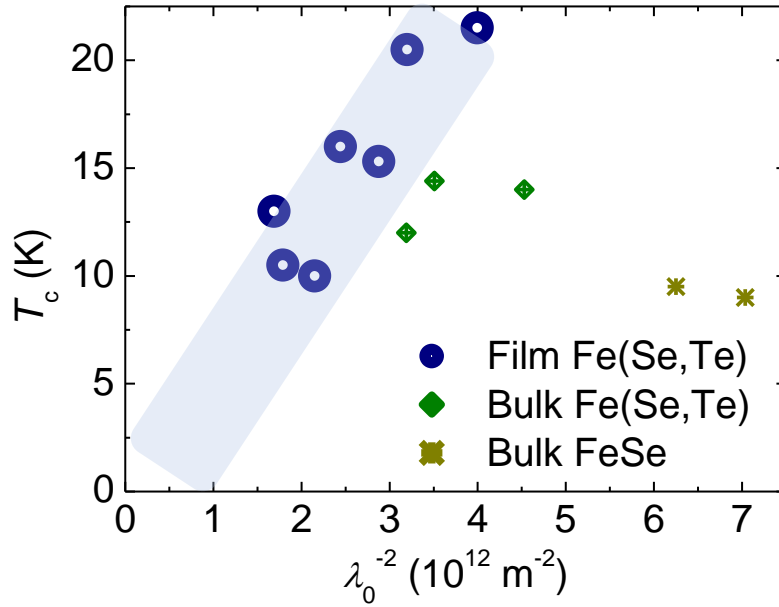


図 3.22 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜と FeSe バルク単結晶, Fe(SexTe1-x) バルク単結晶についての植村プロット.

数のべきをとっている．非整数べきの原因としては，Prozorov らが提案するような対破壊によるギャップレス状態の影響 [54] と，鉄系超伝導体に特有の多バンド性が寄与している [78, 61] 可能性が考えられる．そうした対破壊効果の影響などを考慮すると， $1 < n < 2$ であればラインノード， $n > 2$ であればノードレスである [54] 可能性が示唆される．それを踏まえると，図 3.21 (a) ではネマティック相で $n \sim 1$ ，非ネマティック相で $n > 2$ となっており，これは，ネマティック相では超伝導ギャップにラインノードまたはギャップの極小が存在し，非ネマティック相ではノードレスの超伝導ギャップが存在することを示唆する結果といえる．ネマティック相にある $x = 0, 0.1$ と，ネマティック秩序のみられない $x \geq 0.2$ で超伝導ギャップが異なるとすると，ネマティック秩序が超伝導ギャップの形状に大きな影響を与えている可能性が考えられる．一方で，図 3.21 (b) を見ればわかるように， λ の温度変化を特徴づける係数である A/λ_0 については組成に依存した系統的な変化は確認できなかった．

磁場侵入長と T_c の相関

図 3.20 から， $T_{c, \text{zero}}$ と λ の負の相関の存在が示された．そこで，図 3.22 に示したように， $T_{c, \text{zero}}$ を λ_0^{-2} に対しプロットし直したところ， $T_{c, \text{zero}}$ と λ_0^{-2} の間に比例関係が成立することが確認された．こうしたプロットは，3.1 節で紹介したように植村プロットと呼ばれるもので， $\lambda_0^{-2} \propto n_s/m^*$ (n_s は超流体密度， m^* は有効質量) であるから T_c が超流体密度によっ

て決定されることを示唆するものである^{*12}。ネマティック相、非ネマティック相に関わらず比例関係が成立することから、ネマティック秩序やネマティックゆらぎが超伝導のペアリングに寄与しているというよりかは、超流体密度によって T_c がほとんど決定されているのではないかと推測される。ただし、図 3.20 の T_c の Te 依存性を見ると、ネマティック秩序が T_c に何らかの影響を及ぼしていることも事実のように思われる。ネマティック相では T_c が低く、超流体密度も小さい。ネマティック秩序が消失した $x = 0.2$ の試料では T_c が上昇し、超流体密度は大きくなる。更に Te 量を増やすと、 T_c の減少とともに、超流体密度も減少する。超流体密度によって T_c が決定されるという仮説と、ネマティック秩序の有無による T_c の変化を組み合わせて考えると、ネマティック秩序は Fermi 面近傍の状態密度を減少させるなどして超流体密度を抑制し、結果としてネマティック相、非ネマティック相の T_c の大きな差異の発現に寄与しているのではないかと考えられる。この結果は、常伝導状態のキャリア密度の測定で確認された、キャリア密度と T_c の正の相関の存在 [45] とも整合する。

また図 3.22 において、薄膜とバルクの結果とを比較すると、バルクの Fe(Se,Te) [79, 80, 81] とは比較的よい一致がみられた一方で、バルクの FeSe 試料 [34, 35] とは傾向が異なることが確認される。このバルクの FeSe との差異についての原因は今の所判明していない。図 3.20 に示したのは気相成長法で育成した FeSe 単結晶の結果だが、それに比べて品質の悪いと考えられる組成のずれた (FeSe_{0.85}) パウダー試料でも同程度の λ_0^{-2} が得られており [57], バルク FeSe と Fe(Se,Te) 薄膜の磁場侵入長の傾向の違いを単純に試料の品質や組成比のずれに帰することは難しいと考えられる。ただ、図 3.23 に示したように、他の鉄系超伝導体や銅酸化物超伝導体で見られた傾向とまとめてプロットしたところ興味深い傾向がみられた。図 3.23 を見ると、Fe(Se,Te) 薄膜はバルク FeSe よりも傾きが大きく、また Fe(Se,Te) 薄膜はホールドープの銅酸化物超伝導体の点線、バルク FeSe は電子ドープの銅酸化物超伝導体の点線に近い位置を占めることが見て取れる。興味深いことに、Fe(Se,Te) 薄膜における常伝導状態のキャリアはホールが優勢であること [45] が磁気輸送特性の測定から判明しており、一方で FeSe では電子が優勢だと考えられている [82]。支配的なキャリアがホールの場合はホールドープの銅酸化物に近い位置を、電子が支配的な場合は電子ドープの銅酸化物に近い位置を占めることは、Fe(Se,Te) においても銅酸化物同様、支配的なキャリアによって植村プロットの傾きが異なる可能性を示唆する。ただし、この傾きによる分類は現時点では理論のサポートのない現象論的なものであり、傾きの違いを引き起こすような他の原因を完全に排除するものではない。支配的なキャリアを電子ドープなどによって変化させつつ磁場侵入長を測定し、プロット上の傾きがどのように変化するかを調べることで、Fe(Se,Te) 薄膜とバルク FeSe の磁場侵入長の違いの起源についてはより詳細な議論が

^{*12} 当然、 m^* が n_s の変化に比べて大きく変化しないことが前提ではある。

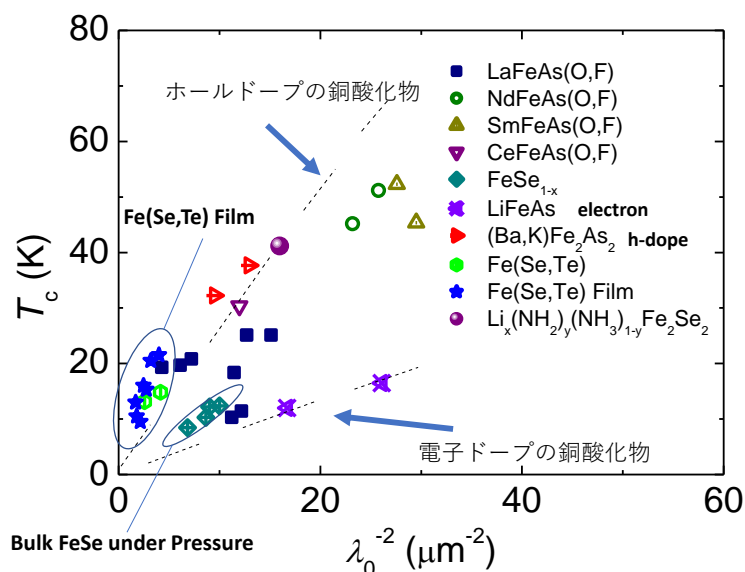


図 3.23 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜と圧力下の FeSe バルク単結晶に加え各種の鉄系超伝導体を含めた植村プロット [83, 84]. 点線は電子ドーピング、ホールドーピングの銅酸化物超伝導体がある直線。

可能になると考えられる。

3.3 相互インダクタンス法による磁場侵入長の測定

同一の軸上に配置した 2 つのコイルの間に超伝導体薄膜をはさみこみ、コイル間の相互インダクタンスの変化から薄膜試料の磁場侵入長を測定する手法は、Fiory らによって 1980 年代に提案されて以降 [85, 86] 広く用いられている。以下ではそうした磁場侵入長の測定法を相互インダクタンス法と呼ぶ。GHz 帯のマイクロ波を用いる coplanar 共振器による測定と比較すると、扱う周波数が kHz と低いため 1 K 以下への冷却が相対的に簡便であることが本手法の利点である。本研究でも、その利点を活用し 1 K 以下の極低温での磁場侵入長測定を目的として測定系の開発を行った。本研究では、3.1 節で紹介したような超伝導ギャップ構造の推定に必要な極低温の磁場侵入長測定に向けて、相互インダクタンス法による磁場侵入長測定系の開発を行った。本節では、3.3.1 節で解析の原理について、3.3.2 節で相互インダクタンスの測定系について、3.3.3 節で得られた実験結果について順に述べる。

3.3.1 解析の原理

相互インダクタンスと磁場侵入長の関係式

以下で紹介する解析は主に参考文献 [87] を参考にしたが、他にも実験と理論との比較では参考文献 [88, 89] に、理論的な取り扱いについては参考文献 [90, 91] に詳しい。装置につ

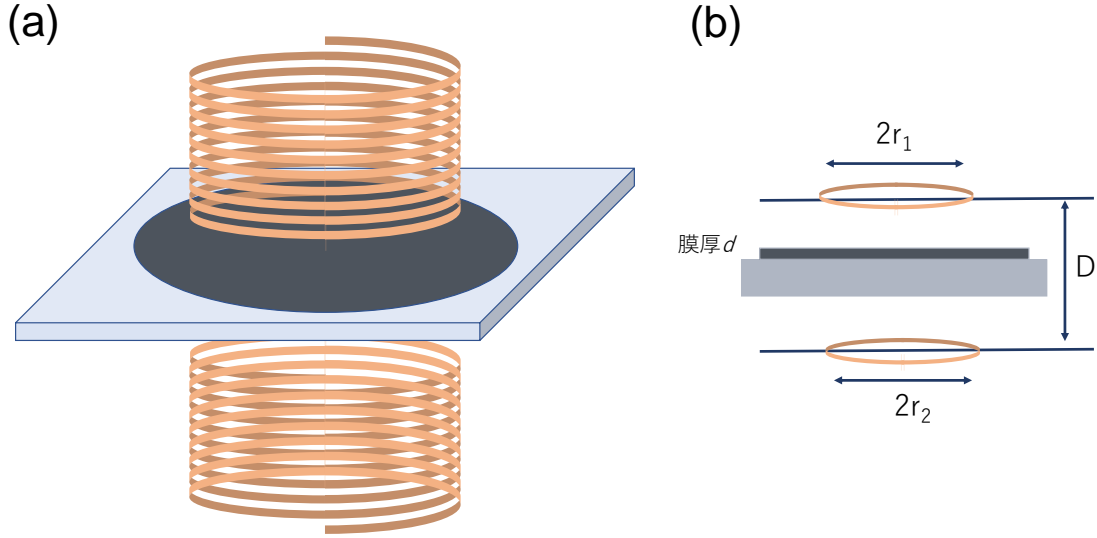


図 3.24 相互インダクタンス測定の際のコイルの配置の模式図.

いては参考文献 [92] で詳しく丁寧に検証されている．コイルの配置（薄膜の両側に置くか，片側に置くか）や巻き方（双極コイルか，四重極コイルか）で何が最適かについても諸説あるが，今回はコイルの作りやすさという観点から双極コイルを採用している．図 3.24 (a) にコイルと薄膜の配置の模式図を示した．

図 3.24 (b) のように円形の超伝導体薄膜を挟んだ時の一巻きコイル間の相互インダクタンス M は，次のように書けることが示されている [93]．

$$M = \pi\mu_0 r_1 r_2 \int_0^\infty dq \frac{J_1(qr_1)J_1(qr_2)e^{-Dq}}{\cosh(Qd) + \sinh(Qd) [(Q^2 + q^2)/2Qq]} \quad (3.15)$$

ただし，コイル間に挟まった厚み d の薄膜が無遠慮に広がっていることを前提としている．またここで， D は対面するコイル間の距離， r_1 は一方のコイルの半径， r_2 はもう一方のコイルの半径，超伝導体の磁場侵入長を λ として $Q^2 = q^2 + \lambda^{-2}$ ， $J_1(x)$ は第一種ベッセル関数である．またこの式は磁束量子の存在は想定していないことに注意 [87]．

式 (3.15) は $\lambda^2 \ll Dd$ が満たされる時，次のように，よい近似精度で非常に簡単化した形に書き直すことができる．式 (3.15) の被積分関数内には指数部分 e^{-Dq} があり， $q > D^{-1}$ で指数的に減衰し無視できるようになるため， $q \ll D^{-1}$ の範囲の寄与が積分値に支配的になる．コイル間距離 D は典型的には mm のオーダーであり，磁場侵入長 λ は数百 nm 程度であることを踏まえると， $q \ll D^{-1} \ll \lambda^{-1}$ となる．その時， $\cosh(Qd) \simeq \cosh(d/\lambda)$ ， $\sinh(Qd) \simeq \sinh(d/\lambda)$ ， $(Q^2 + q^2)/2Qq \simeq 1/2\lambda q$ と近似できる．ここで $\lambda q \ll 1$ より，式 (3.15)

の被積分関数の分母は

$$\frac{1}{\cosh(Qd) + \sinh(Qd) [(Q^2 + q^2)/2Qq]} \simeq \frac{2\lambda q}{2\lambda q \cosh(d/\lambda) + \sinh(d/\lambda)} \simeq \frac{2\lambda q}{\sinh(d/\lambda)} \quad (3.16)$$

と書き直せる．したがって、

$$M \simeq M' \frac{\lambda}{\sinh(d/\lambda)}, \quad (3.17)$$

$$M' = \pi \mu_0 r_1 r_2 \int_0^\infty dq J_1(qr_1) J_1(qr_2) e^{-Dq} q \quad (3.18)$$

となる．多層巻のコイルについては、式 (3.18) を全ての可能な一巻きコイルの組について和をとることで相互インダクタンスを求めることができる．

また、式 (3.15)、式 (3.17) は無限遠に広がる薄膜を想定しているが、実際に測定される薄膜は有限の広がりしか持たない．その有限の試料形状の影響については Turneaure らによって解析がされており [88]、次のような関係が成立することが明らかにされている．

$$M \simeq M_\infty + M_{\text{leak}}(R) \quad (3.19)$$

ここで、 M は実際に測定される相互インダクタンス、 M_∞ は無限遠の理想的な薄膜に対する相互インダクタンス、 M_{leak} は試料端からの漏れ磁場による余剰の磁氣的カップリングのための相互インダクタンスを表す． M_{leak} は薄膜の半径 R のみに依存することが明らかにされているため、磁場侵入長よりも十分に厚く、測定対象と同じ半径の超伝導薄膜の相互インダクタンスを測定することで、 $M_{\text{leak}}(R)$ は実験的に評価することが可能である [87]．また、式 (3.17) の M' はコイルの形状と配置のみに依存し計算によって値が決まる．したがって、

$$\frac{\lambda}{\sinh(d/\lambda)} = \frac{M - M_{\text{leak}}}{M'} \quad (3.20)$$

に測定した超伝導薄膜の M を代入することで磁場侵入長 λ を求めることができる．

コイル間距離の補正

式 (3.17) または式 (3.20) を計算する際、コイル間距離 D が必要になる．しかし、測定しているのと全く同じ環境で D を測定することは困難であることも多い．また、低温環境下では、治具が伸縮し D も変化するためその影響も取り込む必要があるが、コイルや周辺の治具を冷却した状態で D を測定するのは容易ではない．そこで、相互インダクタンスの実測値から D を推定する方法が提案されている [87]．

図 3.25 (a) は、間に何も挟まずに室温で可能な限り近づけたコイルの画像である．この状態で相互インダクタンスを測定し、更に式 (3.17) で $d = 0$ （超伝導薄膜が存在しない状態）として計算した相互インダクタンスと比較することで、実効的なコイル間距離を見積もることができる．図 3.25 (b) が実験と計算値の比較だが、実験値と計算値は概ね一致している一方で、光学顕微鏡で見積もったコイル間距離は、実効的な（実験時の）コイル間

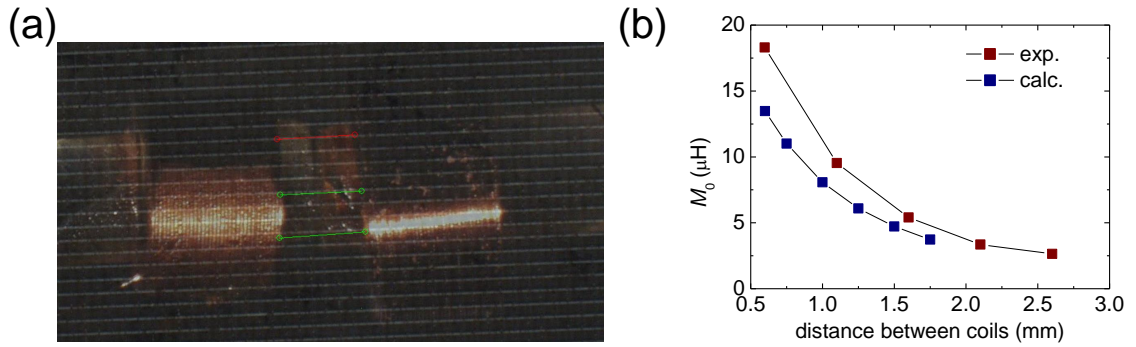


図 3.25 (a) コイルを向かい合わせた状態. (b) (a) でコイル間距離を変化させたときの相互インダクタンス M の実験値 (赤四角) と式 (3.17) から求めた理論値 (青四角).

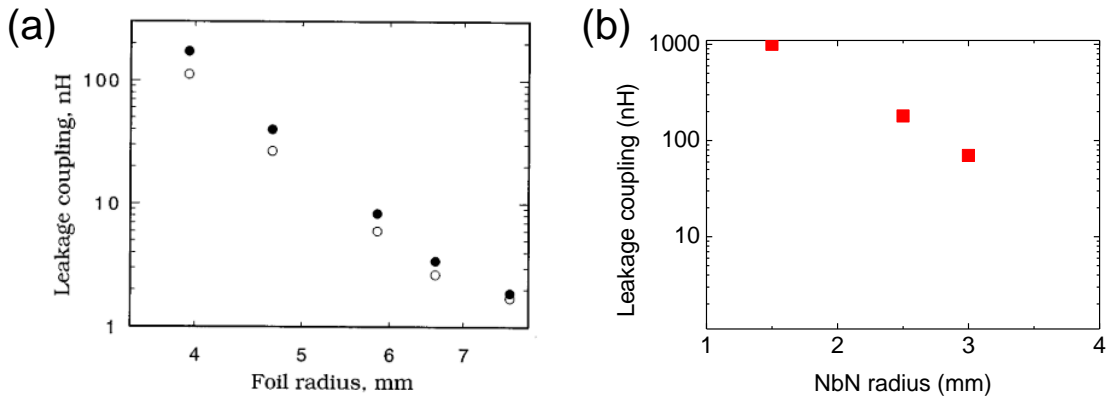


図 3.26 (a) Classen らによって測定された, 異なる半径の Nb はくにおけるリーク磁場 [87]. コイル間距離 1 mm (黒丸), コイル間距離 0.5 mm (白抜き丸). (b) 膜厚 1 μm の半径の異なる NbN 薄膜における漏れ磁場.

距離よりも 0.2~0.3 mm 程度長くなっていることがわかる^{*13}. このようにして, 超伝導薄膜がない場合の相互インダクタンス, または常伝導状態 (T_c 直上) の相互インダクタンスの実測値と計算値を比較することで, 実効的な D を推定することが可能である. 以降での計算においても, このようにして T_c 直上の相互インダクタンスの値から推測した D を利用して計算を進めている.

薄膜の半径と漏れ磁場の大きさ

前節で説明したように, 有限サイズの試料の場合は試料端から対面のコイルへとリークする磁場が存在し, 解析のためにはその影響を差し引く必要がある. 図 3.26 に, 超伝導薄

^{*13} ここでの横軸 (コイル間距離) は光学顕微鏡下で測定した図 3.25 (a) の状態を基準にしたものであり, 実際の相互インダクタンス測定時の状況とは異なるため, 実験値と計算値が数百 μm オーダーで完全に一致する必要はない.

表 3.3 ドライブコイルの形状.

ドライブコイル	巻数	内径 (mm)	外径 (mm)	高さ (mm)	銅線太さ (μm)
本研究	150 (5 層)	1.1	1.4	1	30
Turneure et al. [89]	44	2.066		1.524	
Classen et al. [87]	290	2	4.5	2.2	30
Wang et al. [94]	100+87	0.5	2.5	2.2	100
He et al. [92]	300 (10 層)	0.502	1.05	0.99	25

表 3.4 ピックアップコイルの形状.

ピックアップコイル	巻数	内径 (mm)	外径 (mm)	高さ (mm)	銅線太さ (μm)
本研究	700 (11 層)	1.1	1.76	1	30
Turneure et al. [89]	132 (3 層)	2.066		1.524	
Classen et al. [87]	700	2	4.5		13
Wang et al. [94]	225+225	0.5	2.5	2.2	70
He et al. [92]	900 (30 層)	1.01	2.7	0.98	25

膜の半径を変えた際のリーク磁場 M_1 を示した. 図 3.26 (a) は Classen らによって Nb はくについて測定されたもの, 図 3.26 (b) は我々が膜厚 $1\ \mu\text{m}$ の NbN 薄膜について測定した結果である. 当然超伝導薄膜の半径を大きくするほどリーク磁場の寄与は小さくなり, M_1 の不確かさも小さくなることがわかる. そのため薄膜の半径は周辺のサンプルホルダなどの兼ね合いを考慮した上で可能な限り大きくすることが望ましい.

3.3.2 相互インダクタンス法の装置, 測定系

コイルの形状

コイルの形状パラメータについて, 過去の研究の代表的なものも含め, ドライブコイルについては表 3.3, ピックアップコイルについては表 3.4 にまとめた. 以下では, ドライブコイルとは電流を印加し磁場を作り出す側のコイル, ピックアップコイルはドライブコイルが発生させた磁場によって電圧を発生させる側のコイルを指すことにする. 各パラメータの中でも最も重要なコイルの巻数についてだが, ドライブコイルは磁場を発生させるコイルであり, 発生させる磁場の大きさは巻数の他に電流の大きさによっても制御できるため, ドライブコイルの巻数については比較的柔軟に選べばよいと考えられる. ドライブコイルの巻数については 100~300 巻とするのが一般的なようであるため, 本研究では 150 巻とした. 一方で, ピックアップコイルの巻数は直接測定の感度を決定するため, 可能な範囲で巻数を多くするのが良い. 本研究では Classen [87] や He [92] を参考に 700 巻とした. ただし, 巻数を増やすと当然外径も大きくなるため, それによって前節で述べたリーク磁場の影響を受けやすくなる点には注意が必要である. またコイルの高さについても, リーク

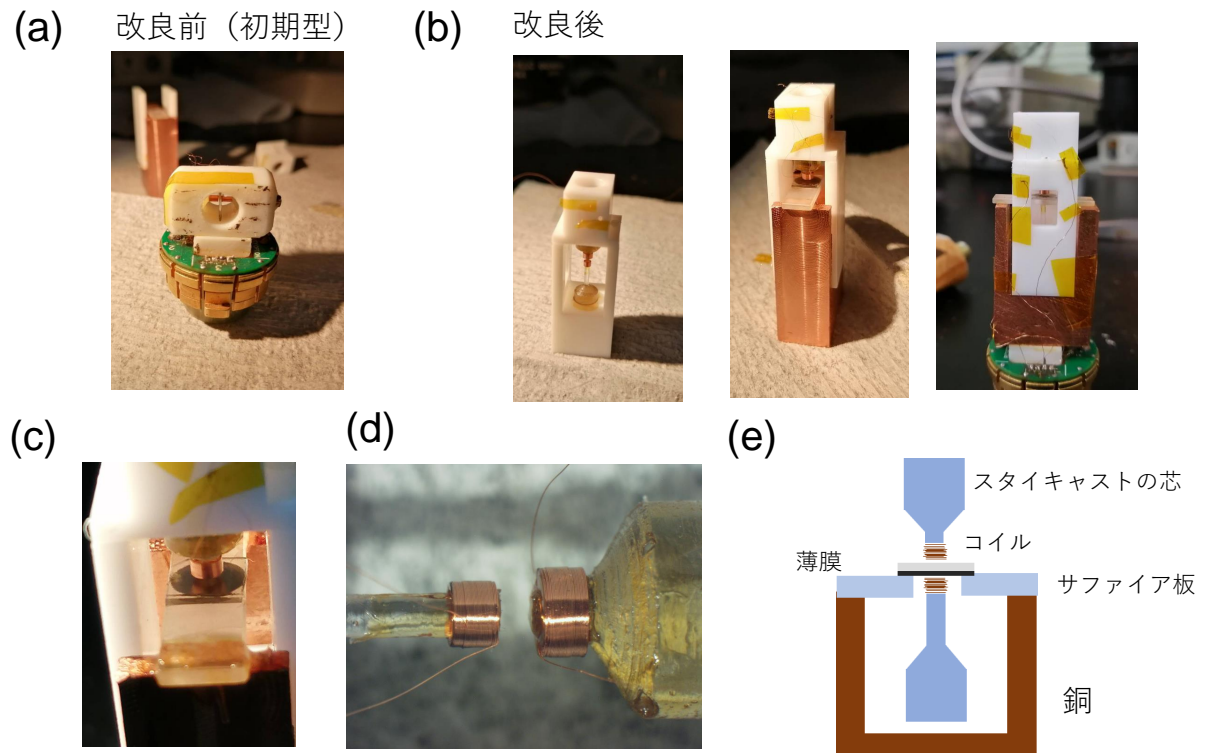


図 3.27 (a) 初期の相互インダクタンス測定用のコイル治具を PPMS のサンプルバックにのせた状態. (b) (左) 改良後のテフロンのコイル用治具. (中央) テフロンの治具を銅のホルダーにのせた状態. (右) 銅のホルダーを PPMS のサンプルバックにのせた状態. (c) サンプルをセットした状態. (d) コイルの写真. 左がドライブコイル. 右がピックアップコイル. (e) 銅ホルダー周辺の模式図. テフロン部分は省略している.

磁場を小さくするため低い方がよいという説がある [87].

コイルの配置

図 3.27 に相互インダクタンス測定用にコイルを治具にセットした画像と模式図をまとめた. 図 3.27 (a) は研究室で相互インダクタンスの実験を始めた初期のものである. 図 3.27 (a) の構造の場合, 冷却は PPMS チャンバー内の He ガスによって行われる. ただ, 将来的な ^3He による 1 K 以下の極低温の測定が目的であることを考慮すると, ガスによる冷却ではなく伝導による冷却が可能な構造とする必要がある. そのため, 本研究では図 3.27 (b)(e) のように, エポキシ接着剤 (スタイキャスト 1266) の芯に接着剤 (GE7031 ワニス) で固定したコイル (図 3.27 (d)) をテフロンの治具で縦に配置し, その間に銅のホルダーに固定したサファイア板を挟み込み, サファイア板 ($5 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$) の上に薄膜をのせることで, 銅-サファイア-薄膜という形で熱伝導をとるように治具を改良した. 銅, サファイアを利用するのはその良好な熱伝導のためである. サファイア板の中央には直径 3 mm ほどの穴が空いており, そこにコイルを通すことで, 可能な限り薄膜とコイルを近接させる

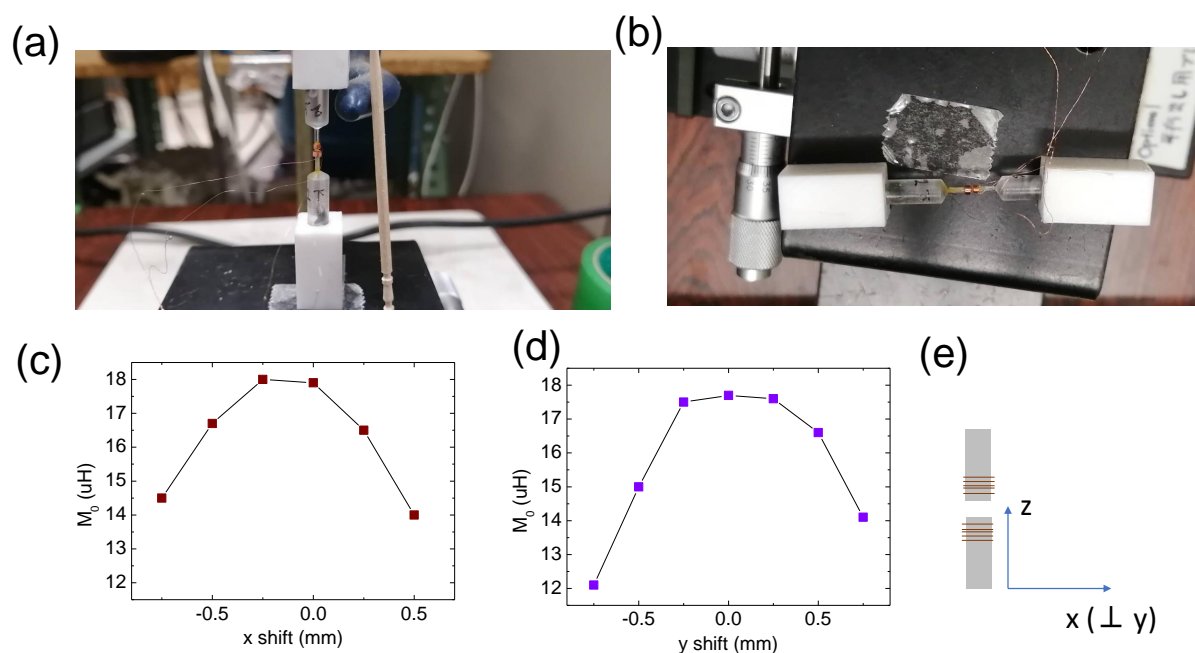


図 3.28 (a) コイルを xy ステージに固定した状態. 下のコイルを保持するテフロン角棒は両面テープでステージに固定されており, 上のコイルはクランプで宙に浮かせている. (b) 手で角度を変えながら相互インダクタンスを測定した際の写真. (c) (a) の状態で x 方向にコイルを動かした時の相互インダクタンスの変化. 中央の 0 mm は目で見て合わせた中心である. (d) (c) と同様に y 方向に動かしたもの. (e) コイルの座標軸の模式図.

ように設計している. 図 3.27 (c) は実際に試料をセットした際の図である.

ところで, コイルを図 3.27 (d) のようにコイルを固定する際だが, コイルの芯のわずかな形状の違い, テフロンのコイル治具の加工精度などの問題から, コイルの中心を完全に同一の軸にのせることは不可能である. そこで, 図 3.28 (a) のように, xy ステージ上に固定したコイルの一方を xy 方向に動かすことで, 軸のぶれの影響を確認した. その結果を図 3.28 (c)(d) にまとめたが, コイルの中心 ± 0.2 mm の範囲ではほとんど相互インダクタンスに変化がないことが確認できた. 図の中で 0 mm としているのは目で見て合わせた中心だが, そのように目で見ておよそ中心が合っているとわかる状態であれば, コイルの軸のずれによる相互インダクタンスへの影響はほとんどないことがわかる. また, コイルを図 3.27 (d) のように固定する際, コイル間に非理想的なわずかな傾きが残ってしまう. 傾きの寄与については, 図 3.28 (b) のように向かい合わせたコイルの角度を手で動かすことで検証したが, 数度傾ける程度では相互インダクタンスはほとんど変化しないことを確認している.

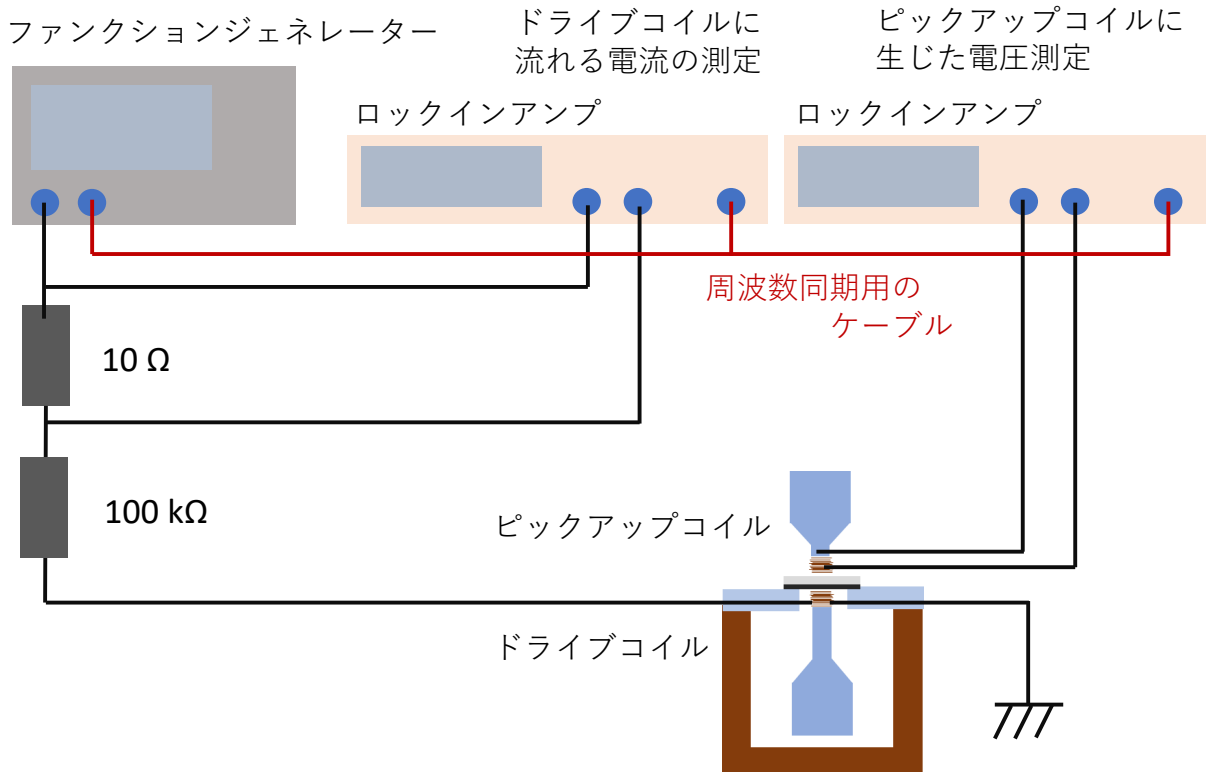


図 3.29 測定系の模式図

室温部分の測定系

図 3.29 に測定系の模式図を示す。ファンクションジェネレーターから 10 kHz の sin 波を出力し、ドライブコイルに入力する。ドライブコイルに流れる電流はドライブコイルと直列に繋いだ 10 Ω の抵抗の両端の電圧をロックインアンプで検出することでモニタした。ロックインアンプにはファンクションジェネレーターからの同期信号を入力し、それと同位相の成分の電圧値から電流を求めている。ドライブコイルに印加した典型的な電流値は 18 μA である。

ドライブコイルに流れる電流が誘起する磁場によって、ピックアップコイルに電圧が生じる。生じた電圧 V_{drive} はファンクションジェネレーターと同期したロックインアンプで検出した。ここで、

$$M \equiv M_1 + iM_2 = \frac{V'_{\text{pick up}}}{\omega I_{\text{drive}}} + i \frac{V''_{\text{pick up}}}{\omega I_{\text{drive}}} \quad (3.21)$$

である。 V' , V'' は、標準抵抗に流れる電流と、ピックアップコイルに流れる電流の位相差を θ , ピックアップコイルの電圧の絶対値を $|V|$ として、 $V' = |V|\sin\theta$, $V'' = |V|\cos\theta$ として決定した。 θ は T_c 以上では 89.5° とほとんど 90° で理想的なインダクタによる位相のシフトを示した。 T_c 以下では、5 mm 径の薄膜では $89 - 91^\circ$, 6 mm 径の薄膜では $85 - 90^\circ$ とや

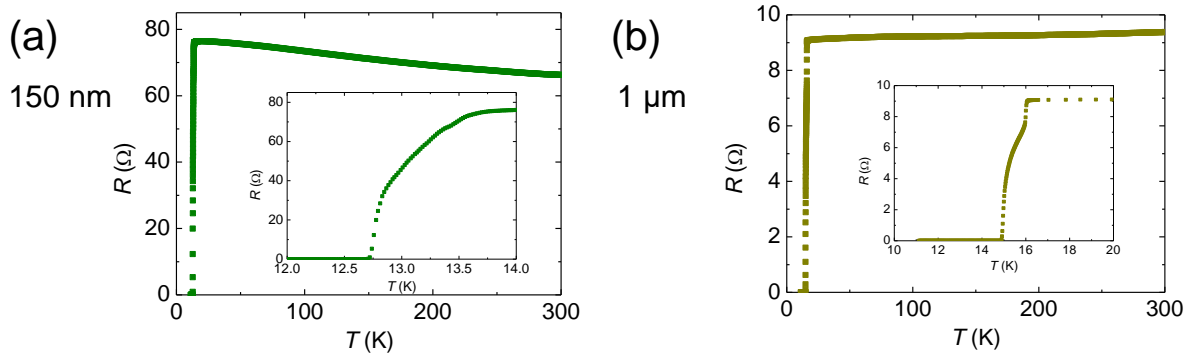


図 3.30 (a) 150 nm (b) 1 μm の NbN 薄膜の抵抗の温度依存性.

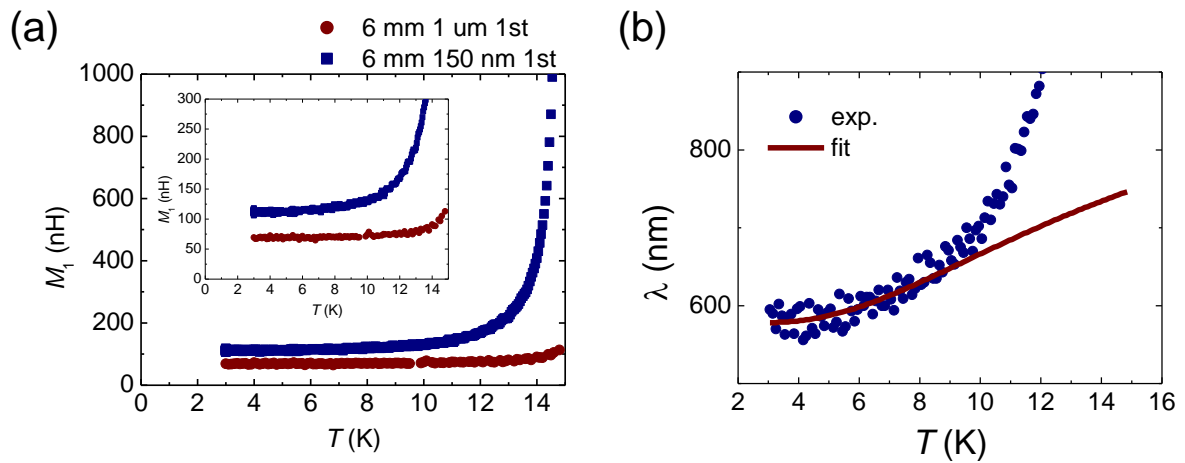


図 3.31 (a) 150 nm と 1 μm の NbN 薄膜 (直径 6 mm) の相互インダクタンスの実部の温度依存性. 1 μm の NbN 薄膜の結果は 2 回の測定の実験値を示している. (b) (a) から求めた磁場侵入長の温度依存性. 四角点の実験値, 実線はフィッティングによるもの.

や位相のシフトが減少する傾向がみられた. 5 mm 径の場合よりも 6 mm 系の方が位相の変化が大きことは, マイスナー効果による磁場の回り込みが大きい方が位相の変化が大きくなる可能性を示唆する. 磁場の回り込みが大きいと, 試料周辺の金属との磁気的なカップリングが変化し, 周辺金属の抵抗の寄与が大きくなるのではないかと推測される ($V = i\omega L \rightarrow V = R_{\text{周辺金属}} + i\omega L$). $\sin 90^\circ = 1$, $\sin 85^\circ = 0.996$ であることを踏まえると, この位相の変化が M の測定に及ぼす影響は高々 0.5 % でありほとんど無視できると考えてよいはずだが, 真に理想的に試料の寄与のみを測定するためには, 試料周辺の治具を全てサファイアにするなどが望ましい.

3.3.3 測定結果 相互インダクタンス法

測定系のテストとして，産業総合研究所のクリーンルーム CRAVITY のスパッタ装置で成膜した NbN 薄膜を測定した．ここでは測定系の冷却に PPMS を用いている．膜厚は測定に用いる 150 nm のものと，リーク磁場の大きさを見積もるため磁場侵入長 (200~500 nm) よりも厚い 1 μm の2種類を用意した．ここで，膜厚はスパッタ装置の典型的な成膜レートから見積もっている．

図 3.30 に測定に利用した 150 nm と 1 μm の NbN の抵抗の温度依存性を示した．150 nm の薄膜は $T_{\text{c,zero}} \sim 12.7$ K, 1 μm のものは $T_{\text{c,zero}} \sim 15$ K 程度である．これらの薄膜（直径 6 mm）について相互インダクタンスの実部 M_1 を測定した結果を図 3.31 (a) に示す．1 μm の薄膜の低温での M_1 は薄膜をまわりこむリーク磁場 M_{leak} に由来するとして，式 (3.20) を用いて厚み 150 nm の薄膜の磁場侵入長 λ を求めたのが図 3.31 (b) である．次のノードレス超伝導体の磁場侵入長の温度変化の式 [95, 55]

$$\lambda(T) = \lambda_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\pi \Delta_0}{2k_{\text{B}}T}} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_{\text{B}}T}\right) \right) \quad (3.22)$$

を用いて実験結果を $3 \text{ K} < T < 8 \text{ K}$ の範囲でフィッティングすると， $\lambda_0 = 577 \text{ nm}$ ， $\Delta_0 = 2.2 \text{ meV}$ が得られる．ここで Δ_0 は絶対零度での超伝導ギャップの大きさである．比較のため，過去の実験結果を表 3.5 にまとめた．成膜条件や膜厚，実験手法によって λ_0 には 200-500 nm 程度のばらつきは出るが，今回得られた $\lambda_0 = 570 \text{ nm}$ という値もやや先行研究に比べ長いものの比較的妥当な値であると思われる．^{*14} また Δ_0 についても良い一致が見られることから，問題なく測定ができていると考えた．

^{*14} ただし，やや先行研究より λ が長い原因として，リーク磁場の影響を完全に排除できていない可能性も考えられる．

表 3.5 NbN 薄膜の諸物性.

	$T_{c,zero}$ (K)	膜厚 (nm)	λ_0 (nm)	Δ_0 (meV)
本研究	12.7	150	400	2.3
Hu <i>et al.</i> [96]	15.7-16.3	500	390-450	
Kampapure <i>et al.</i> [97]	13	23	350	2.25
Kampapure <i>et al.</i> [97]	8.1-16	3-51	250-520	1.5-2.7
Watanabe <i>et al.</i> [65]		100-400	220-280	
Kubo <i>et al.</i> [98]	15	50-400	300-420	
Komiyama <i>et al.</i> [99]	16	540	194	2.6
Pambianchi <i>et al.</i> [100]	16.3	800	380-410	2.88
Treece <i>et al.</i> [101]	16.6	143	320	
Lamura <i>et al.</i> [102]	13.4-16.3	10-950	240-470	

3.4 第3章のまとめ

Fe(Se,Te) 薄膜における超流体の応答を調べるため, Fe(Se,Te) 薄膜を加工し作製した coplanar 共振器を用いて Fe(Se,Te) 薄膜の磁場侵入長とその温度変化を測定した. 結果として, Fe(Se,Te) 薄膜の $\lambda^{-2} \propto n_s/m^*$ と T_c の間に比例関係が成立していることを発見した. また, この関係はネマティック秩序の有無に関わらず成立していることが確認された. ここから, Fe(Se,Te) 薄膜の T_c を決定する最も主要な要因は超流体密度であることが示唆される. 常伝導状態のキャリア密度の測定 [45] から, キャリア密度と T_c の相関が確認されており, ネマティック秩序やネマティックゆらぎの有無は T_c の決定に関しては主要な貢献をしていないものと推測される. ただし, CaF_2 基板上の試料ではネマティック秩序の消失する $x \geq 0.2$ を境に T_c が大きく変化しており, ネマティック秩序が超伝導に対して何らかの影響を与えているのも事実と考えられる. ネマティック秩序の形成は ARPES などで確認されているように, バンド構造の再構成を伴う. そうしたバンド分散の変化が Fermi 面近傍の状態密度の変化につながり, T_c の変化を引き起こす, というシナリオは考えうる可能性の一つである.

また, 磁場侵入長の温度依存性について $\lambda(T) = \lambda_0 + AT^n$ のフィット式で解析したところ, ネマティック相では $n \sim 1$, 非ネマティック相では $n > 2$ のべきが得られた. これはネマティック相で超伝導ギャップがラインノードまたはギャップの極小を持つ一方で, 非ネマティック相では超伝導ギャップがノードレスである可能性を示唆する結果であり, ネマティック相と非ネマティック相とで超伝導ギャップの形状が変化している兆候と捉えることができる.

n の組成依存性から, ネマティック秩序の有無と超伝導ギャップ構造の変化の関連が示

唆されたが、超伝導ギャップ形状について断定するには極低温までの測定が一般的には望ましい。そこで、上述の coplanar 共振器の他に、相互インダクタンス法の開発も行った。マイクロ波を用いる coplanar 共振器に比べ、利用する周波数が kHz と低いため冷却が簡便であることが利点である。測定系を構築し、NbN 薄膜を用いてテスト測定を行ったところ、過去の NbN 薄膜の測定結果と比べても妥当な大きさの磁場侵入長と超伝導ギャップを得ることに成功した。 ^3He を利用した 1 K 以下での測定が今後の課題である。

第 4 章

Fe(Se,Te) 薄膜の準粒子ダイナミクス

第 4 章では、超伝導体中の準粒子のダイナミクスを反映する複素電気伝導度の実部 σ_1 について、その基本的性質やそこから得られる超伝導状態の情報について紹介した後、Fe(Se,Te) 薄膜の伝導特性を測定した空洞共振器摂動と coplanar 共振器での測定手法と結果についてそれぞれ述べる。

4.1 超伝導体における複素電気伝導度の実部

超伝導体における複素電気伝導度の実部 σ_1 は準粒子によるエネルギーの散逸に対応する。以下では、まず複素電気伝導度について簡単に振り返った後、BCS 理論による σ_1 の理論予測と実験との対応、更に非従来型超伝導における σ_1 測定の結果を紹介する。

4.1.1 複素電気伝導度

金属中の電子に対する運動方程式は、半古典的に

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E}e^{-i\omega t} - \frac{m^*}{\tau}\mathbf{v} \quad (4.1)$$

と表される。ここで、 m^* は有効質量、 \mathbf{v} は速度ベクトル、 e は電荷素量、 \mathbf{E} は電場ベクトル、 ω は電磁場の角周波数、 τ は緩和時間である。

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(\omega)e^{-i\omega t} \quad (4.2)$$

を式 (4.1) に代入して解くと、

$$\mathbf{v}(\omega) = \left(-\frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*} \right) \quad (4.3)$$

が得られる。ここから複素電気伝導度 σ は、 $\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = \sigma\mathbf{E}$ より、

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = \sigma_0 \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} + i\sigma_0 \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.4)$$

と表せることがわかる。ここで $\sigma_0 = ne^2\tau/m^*$ である。詳細は参考文献 [103] にゆずるが、この議論を現象論的な二流体モデルのもとで超伝導体に適用すると、超伝導体の交流応答

の各成分は

$$\sigma_1 = \frac{\pi n_s e^2}{2m^*} \delta(\omega) + \frac{n_n e^2 \tau_n}{m^*} \quad (4.5)$$

$$\sigma_2 = \frac{n_s e^2}{m^* \omega} \quad (4.6)$$

と書くことができる．ここで n_s , n_n はそれぞれ二流体モデル ($n_s + n_n = \text{const.}$) を仮定した時の超流体密度と常伝導電子（準粒子）密度， τ_n は準粒子緩和時間である．またここでは用いる電流（電磁場）の周波数が，緩和時間の逆数よりも十分に小さい ($\omega \tau_n \ll 1$) と仮定している．式 (4.6) の第一項は $\omega = 0$ での δ 関数的発散，すなわち直流でのゼロ抵抗を，第二項は準粒子による有限のエネルギー散逸を表す．したがってこの式から，有限の周波数においては必ずエネルギーの損失が存在することがわかる．

4.1.2 従来型超伝導体における σ_1 BCS 理論による予測

導出過程は省く [103] が，BCS 理論から，従来型超伝導体の σ_1 の温度依存性は

$$\frac{\sigma_{1s}(\omega)}{\sigma_{1n}(\omega)} = 2 \int_{\Delta}^{\infty} \frac{E(E + \hbar\omega) + \Delta^2}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2} [(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (4.7)$$

と表される．ここで， ω は外場の角周波数， Δ は超伝導ギャップ， f は Fermi-Dirac 分布関数である^{*1}．図 4.1 に，式 (4.7) を $\omega = 2 \times \pi \times 44\text{GHz}$ として解いた結果を示した．極めて特徴的なのが， T_c 直下のピーク構造である．これはコヒーレンスピークと呼ばれ，超伝導体特有の現象である． $(T/T_c)^4$ で準粒子が減少する現象論的な二流体モデルではこのピークを説明することはできないことから，このコヒーレンスピークの存在は BCS 理論の正当性を裏付けるという極めて重要な意義を持つ．

図 4.2 に空洞共振器によって測定された Nb と Pb の σ_1/σ_n , σ_2/σ_n を示す．Nb と Pb のどちらの物質においても，BCS 理論が予言するようなコヒーレンスピークを確認することができる^{*2}．Pb では BCS 理論の予測（実線）よりも Eliashberg 理論（点線）に近い振る舞いが見られるが，これは Pb が比較的相互作用の強い強結合の超伝導体であることに由来すると解釈されている．

4.1.3 非従来型超伝導体における σ_1

図 4.3 に，銅酸化物超伝導体 YBCO(図 4.3 (a)(b))，重い電子系の超伝導体 CeCoIn₅(図 4.3 (c))，鉄系超伝導体 FeSe_{0.4}Te_{0.6}(図 4.3 (d)) における σ_1 の温度依存性を示した．これらは全

^{*1} 実際にこの式 (4.7) を解くには， $\Delta(T)$ が必要であり，超伝導ギャップ方程式を数値的に解き $\Delta(T)$ を計算しておく必要がある．

^{*2} BCS 理論の確立は 1957 年だが，筆者の知る限り σ_1 におけるコヒーレンスピークが実験的に初めて観測されたのは 1991 年の論文 [104] と，比較的 (?) 最近である．

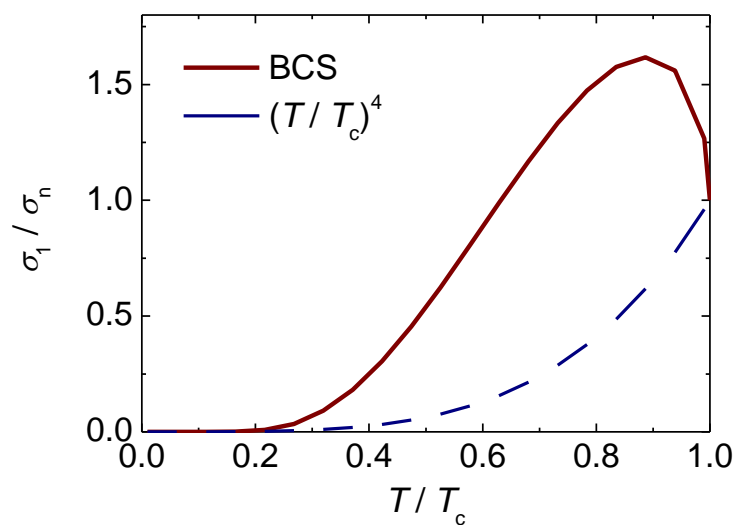


図 4.1 BCS 理論から予測される σ_1/σ_n (赤線). 同時に二流体モデルで典型的に仮定される $(T/T_c)^4$ の曲線もプロットした (青点線).

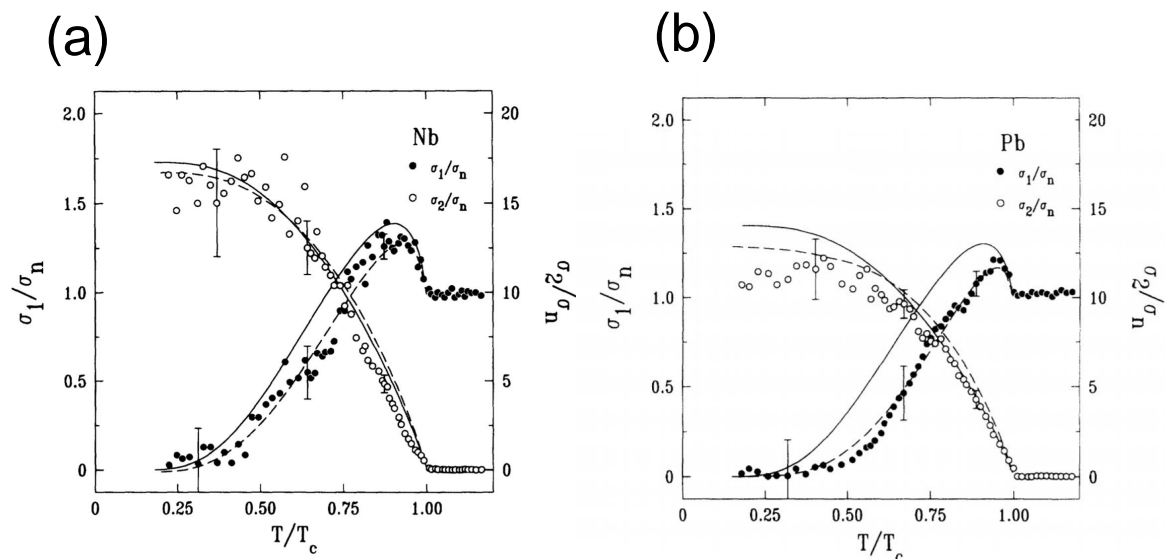


図 4.2 (a) Nb と (b) Pb における σ_1/σ_n , σ_2/σ_n の温度依存性. 実線は弱結合の BCS 理論による予測, 点線は強結合の Eliashberg 理論による予測 [105].

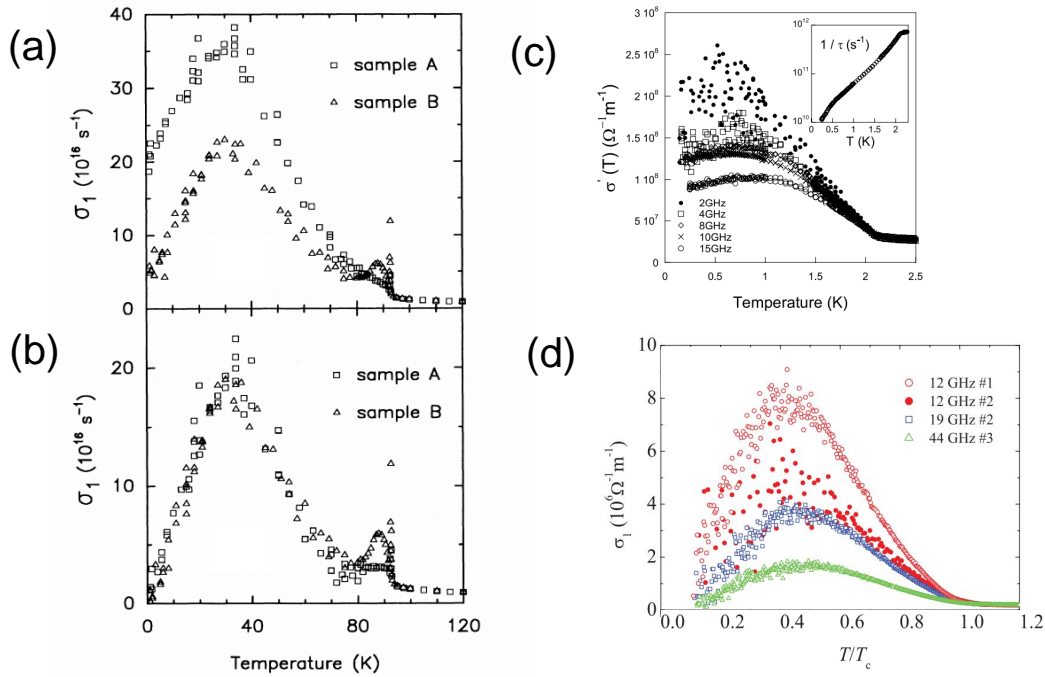


図 4.3 (a) YBCO における σ_1 の温度依存性 [106]. (b) (a) において、温度依存しない残留抵抗を差し引いたもの. (c) CeCoIn₅ の σ_1 の温度依存性 [107]. (d) FeSe_{0.4}Te_{0.6} における σ_1 の温度依存性 [79].

て非従来型超伝導体と考えられており、いずれにおいても共通して $T < 0.5T_c$ 程度の温度で σ_1 の大きな増大が確認されている．このピークは観測される温度領域やそのブロードさを考慮するとコヒーレンスピークとは考えにくい．また準粒子密度 n_n は T_c 以下で減少することから、 $\sigma_1 \propto n_n \tau$ の上昇の原因は必然的に準粒子緩和時間 τ の増大に帰せられる．したがって、何らかの非弾性散乱が T_c 以下で急激に抑制されていることが推測されるが、抑制を受ける非弾性散乱の具体的内容については筆者の知る限りでは未だ完全な合意はなされていない [108, 107].

また、図 4.3 (a) では T_c 近傍に小さなピーク構造がみられるが、試料の不均一によるもの [108] と解釈されており、コヒーレンスピークではないと考えられている．またそもそも、図 4.3 (c)(d) にはそうしたピークはみられない．このように、非従来型超伝導体では BCS 理論で予言されたコヒーレンスピークが観測されない、ということがしばしば起こる．このコヒーレンスピークの不在の原因にたいする説明としては、超伝導ギャップの位相の符号反転を伴う d 波や s_{\pm} 波においてコヒーレンス因子がキャンセルされることによるとする説 [109], または準粒子の寄与によるとする説 [110] が存在する．これらの寄与は物質の詳細に依存すると考えられるため、コヒーレンスピークの不在について統一的な説明を与えることは難しい．

4.2 空洞共振器摂動法による準粒子ダイナミクスの測定

空洞共振器摂動法は、共振器中に試料を挿入することで生じる Q 値と共振周波数のシフトから、物質の誘電特性、磁性、伝導性といった多様な物性を測定可能な強力な測定手法である。非接触かつ高感度に試料の複素電気伝導度が測定できることから、極めて抵抗が小さくなる超伝導体中の準粒子のダイナミクスの測定においても有効な手段とされている。

本節では、4.2.1 節でバルク試料の解析手法について述べた後、4.2.2 節でバルク試料の解析が薄膜試料に適用できない理由について、4.2.3 節で薄膜試料の場合の解析について紹介する。以下では、試料サイズが磁場侵入長 λ または表皮深さ δ といった電磁場の侵入長さスケールに対して各辺が十分に長い試料をバルク試料と呼ぶ。対して、厚み d が $\delta, \lambda > d$ となるような試料を、他の辺の長さには関わらず薄膜と呼ぶこととする。Fe(Se,Te) の磁場侵入長は典型的に 400 nm 以上である一方で、Fe(Se,Te) 薄膜の膜厚は 50 ~ 150 nm 程度であるから、 $\lambda > d$ の薄膜としての扱いが適当である。

4.2.1 バルク試料に対する解析

伝導度の高い試料の高周波応答は表面インピーダンス Z_s ,

$$Z_s = \sqrt{-\frac{i\mu_0\omega}{\sigma}} \quad (4.8)$$

によって特徴づけられる^{*3}。ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 ω は電磁場の角周波数、 σ は複素電気伝導度である [62]。式 (4.8) より、 Z_s から

$$\sigma_1 = 2\omega\mu_0 \frac{R_s X_s}{(R_s^2 + X_s^2)^2} \quad (4.9)$$

$$\sigma_2 = \omega\mu_0 \frac{X_s^2 - R_s^2}{R_s^2 + X_s^2)^2} \quad (4.10)$$

として複素電気伝導度 σ を得ることができる。導出は参考文献 [61] に譲るが、空洞共振器摂動法によって測定される物理量である Q 値と共振周波数 f_c の変化は次の摂動公式で Z_s と関連付けられる^{*4}。

$$Z_s = G \left[\Delta \left(\frac{1}{2Q} \right) + i \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_a} + C \right) \right], \quad (4.11)$$

$$G = \frac{2\mu_0\omega_a}{\int_S dS \hat{h}_a^2}, \quad (4.12)$$

^{*3} 「表面」インピーダンスとは呼称されるが、式 (4.8) から明らかなように、バルクの物理量 σ に依存した量である。あくまで電磁場への応答が表皮深さ ($> \mu\text{m}$) で規定される金属表面付近で起こっているという話で、物性で考えるような数 nm の表面を指すわけではない。

^{*4} 試料の挿入によって共振器中の電磁場、特に壁付近の電磁場が大きく乱されない場合のみ成り立つ [61, 111, 112]。

ここで、 G は試料表面での単位磁場ベクトル \hat{h}_a (a は電磁場モードのインデックス) の積分を含み、試料形状の影響を取り込んだ幾何因子と呼ばれる量である。 Q 値と f_c からはそれぞれ $\Delta(1/2Q) \equiv (1/2Q)_{\text{sample}} - (1/2Q)_{\text{w/o sample}}$, $\Delta\omega \equiv \omega_{\text{sample}} - \omega_{\text{w/o sample}}$ のように、試料を空洞共振器中に配置しない場合の測定 (blank) の寄与を差し引いている。 C はメタリックシフトと呼ばれる定数であり、試料の完全導体からのずれを補正する量である*5。

$T > T_c$, $\omega\tau \ll 1$ (Hagen-Rubens) 極限では $\sigma_2 = 0$, $R_s = X_s$ が成立する*6から、

$$Z_s = R_s + iX_s = \sqrt{\frac{i\mu_0\omega}{\sigma_1}} = (1+i)\sqrt{\frac{\mu_0\omega\rho_{dc}}{2}} \quad (4.13)$$

となる。したがって、 T_c 以上での Q 値、 f_c と、直流抵抗率 ρ_{dc} の測定結果、式 (4.8)(4.13) をあわせて式 (4.8) 中の未知数 G , C を一意に定め Z_s を求めることができる。また、常流体 (準粒子) の Z_s への寄与が無視できる ($\sigma_2 \gg \sigma_1$) ような十分低温では、

$$X_s = \mu_0\omega\lambda \quad (4.14)$$

が成立することが式 (4.8) からわかる。このようにして磁場侵入長の絶対値を決めることができるのは空洞共振器摂動法の利点の一つである。

4.2.2 バルク試料に対する解析手法の限界

前節で述べたバルク試料の解析は次のような理由から、薄膜試料に対してそのまま適用することはできない。

1. 薄膜試料では、図 4.4 のように T_c をまたいで試料まわりの電磁場分布が大きく変化する。
2. 薄膜試料内部の電磁場は、図 4.5 のようにバルクと異なり、表裏面両方からの寄与を考慮する必要がある。

まず前者についてだが、表皮厚み δ , 磁場侵入長 λ がともに試料の各辺よりも大きい場合、図 4.4 (a)(b) のように T_c をまたいでも電磁場は常に遮蔽され、 T_c 以上と T_c 以下とで電磁場の分布は大きく変化しない。そのため T_c 以上での常伝導抵抗率の値から決定した Z_s を T_c 以下へと摂動公式 (4.8) で連続的につなぐことで、全温度領域の Z_s を求めることができる。一方で、薄膜の場合、 $\delta \gg \lambda > d$ であることから、 T_c 近傍 $\sim T_c$ 以上の温度領域では電磁場の侵入深さは試料厚みの数十倍となる。そのため、一定程度の電磁場が試料から排斥されると考えられる $T < T_c$ 以下と、電磁場のほとんどが透過する $T > T_c$ とで電磁場分

*5 完全導体の場合、磁場侵入長 λ は 0 になるが、実際は磁場侵入長は有限であるためその分リアクタンスが増大する [111, 112]。また実際は空洞共振器の共振周波数の絶対値は共振器本体の開閉によってもわずかに変化するため、そうした非理想的な効果の影響も実質的に C に入ってくる。

*6 抵抗率が非常に小さく、緩和時間 τ が長い試料では電磁場に対する応答が非局所的になるため R_s と X_s の関係は変更を受ける点に注意 [113, 114]。

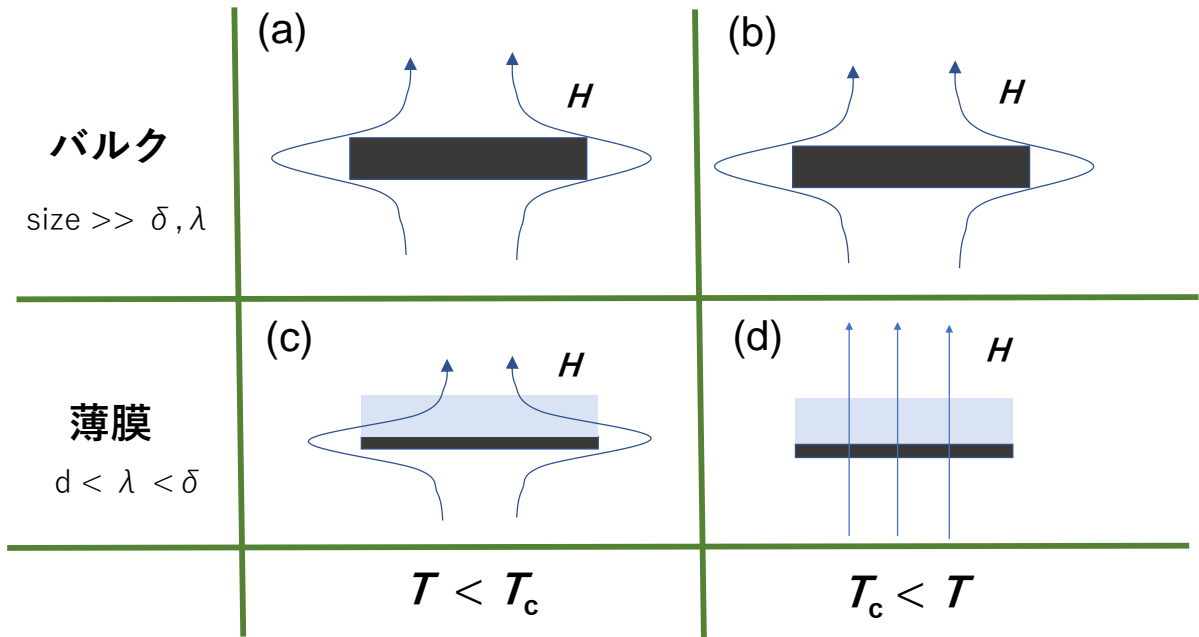


図 4.4 バルクにおける (a) $T < T_c$, (b) $T > T_c$ での試料近傍の磁場分布の模式図. 薄膜における (c) $T < T_c$, (d) $T > T_c$ での試料近傍の磁場分布の模式図 [115].

布が大きく変化すると考えられる (図 4.4 (c)(d)) [115]. そのように試料近傍での電磁場分布の変化が大きい場合, 電磁場分布の変化が大きいことが前提の共振器摂動法の公式を用いて T_c 以上と T_c 以下の測定結果を対等に扱い解析することができない.

加えて, 図 4.4 (a)(c) のように磁場が薄膜に平行になっているような状況であっても, 薄膜内部～近傍の電磁界分布はバルクと薄膜とで異なるものとなり, 表面インピーダンスの概念はそのまま適用できない. バルク試料では電磁場が試料表面で指数的に減衰し, 表面と裏面の電磁場分布は互いに干渉しない (図 4.5 (c)) のに対し, 薄膜試料では電磁場が減衰しきれずに反対側まで透過する (図 4.5 (d)) ため, 試料内部の電磁場を考える際は表裏両側の磁場分布を考える必要がある. その結果として, 電磁場への応答を特徴づける量は表面インピーダンス Z_s から, 試料の膜厚 d と Z_s の関数である有効インピーダンス Z_{eff} として表現されるようになる. 薄膜の面に対する磁場 (電場) の向きが平行か垂直かによって異なる Z_{eff} の表式が得られるが^{*7}, 特に今回利用するのは, 磁場と薄膜面が平行になる場合で, その時の Z_{eff} は

$$Z_{\text{eff}} = -\frac{i}{2} Z_s \cot \left(\frac{\omega \mu_0 d}{2 Z_s} \right) \quad (4.15)$$

と表される. ここで, Z_s は表面インピーダンス, ω は電磁場の角周波数, μ_0 は真空の透磁率, d は膜厚である.

^{*7} 各種の場合分けと公式の導出については参考文献 [111, 112] に詳しい.

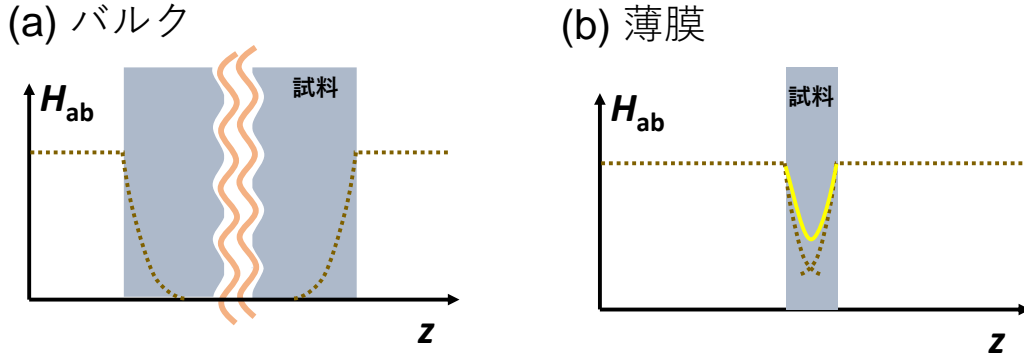


図 4.5 (a) バルク (b) 薄膜における試料表面近傍の磁場分布の模式図 [115]. 磁場は試料に対して面内方向 ($H_{ab} \perp z$). 実線 (黄色) は両側から透過する磁場 (黄土色点線) の和.

4.2.3 薄膜試料に対する解析手法

空洞共振器によって測定される Q 値, 共振周波数 f_c と有効インピーダンス $Z_{\text{eff}} \equiv R_{\text{eff}} + iX_{\text{eff}}$ は次のような式で結び付けられる [115].

$$R_{\text{eff}}(T) = G_{\text{film}} \left(\frac{1}{2Q_{\text{sample}}(T)} - \frac{1}{2Q_{\text{w/o sample}}(T)} \right), \quad (4.16)$$

$$X_{\text{eff}}(T) = G_{\text{film}} \left(\frac{f_{c,\text{sample}}(T) - f_{c,\text{sample}}(T_0)}{f_{c,\text{sample}}(T_0)} - \frac{f_{c,\text{w/o sample}}(T) - f_{c,\text{w/o sample}}(T_0)}{f_{c,\text{w/o sample}}(T_0)} \right) + X_{\text{eff}}(T_0). \quad (4.17)$$

ここで, R_{eff} は有効抵抗, X_{eff} は有効リアクタンス, G_{film} は試料の形状を反映する幾何因子である. 下付きの sample, w/o sample は試料のありなしでの Q 値, 共振周波数を表す. T_0 は測定の最低温度など任意の温度である.

式 (4.16), 式 (4.17) を式 (4.15) に代入して解き, Z_s を求めたいが, その前に未知の定数, G_{film} と $X_{\text{eff}}(T_0)$ を決める必要がある. 今回は次のように G_{film} と $X_{\text{eff}}(T_0)$ を決定した. まず, $\sigma_1 \ll \sigma_2$ を満たすような低温では, 式 (4.15), 式 (4.14) ($X_s = \mu_0 \omega \lambda$) から

$$X_{\text{eff}}(T) = \frac{1}{2} \mu_0 \omega \lambda(T) \coth \left(\frac{d}{2\lambda(T)} \right) \quad (4.18)$$

が導かれる. 式 (4.18) に別の測定から求めた $\lambda(T)$ を代入することで, $X_{\text{eff}}(T)$ が得られることがわかる. 今回は, coplanar 共振器の測定から得られた $\lambda(T_0)$ を代入することで上述の未知数の一つである $X_{\text{eff}}(T_0)$ を決定した. 一方で, G_{film} については $\sigma_1 \ll \sigma_2$ で準粒子のインピーダンスへの寄与が小さいと考えられる低温 ($0.2 T_c - 0.5 T_c$) で

$$X_{\text{eff}}^{\text{coplanar}}(T) \simeq X_{\text{eff}}^{\text{cavity}}(T) \quad (4.19)$$

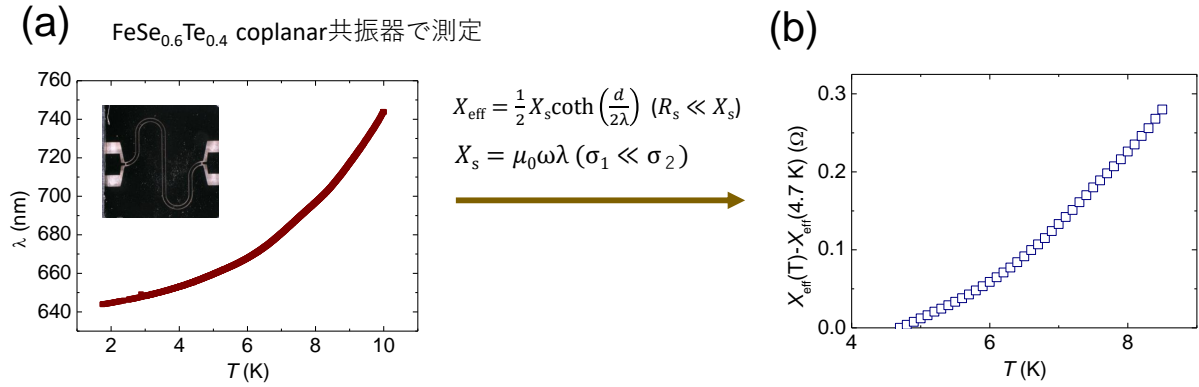


図 4.6 (a) coplanar 共振器で測定した $\text{FeSe}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$ 薄膜 ($T_{c,\text{zero}} \sim 16$ K) の磁場侵入長. (b) 式 (4.18) から求めた X_{eff} の温度変化.)

が成立していると考え、式 (4.19) の左辺は coplanar 共振器による測定 (3.2 節) で求めた λ と式 (4.18) より決め、右辺は空洞共振器の測定結果と式 (4.17) から決めることで未知数が G_{film} のみの等式を作り、その等式が $0.2 T_c$ - $0.5 T_c$ の範囲で最もよく成り立つようカーブフィットすることで G_{film} を決定した (図 4.6, 図 4.7) ^{*8}. その後、 $X_{\text{eff}}(T_0)$, G_{film} と式 (4.16), 式 (4.17) から得た実験的な Z_{eff} を式 (4.15) に代入し、方程式を数値的に解くことで Z_s を求めた. また本研究では、NbN 薄膜の測定結果をもとに、式 (4.15) の適用温度範囲の上限を $0.75 T_c$ と決め、それを Z_s をプロットする際の上限の温度とした. NbN の結果については付録 B で紹介する.

4.2.4 測定系

空洞共振器

本研究では直径 9 mm, 高さ 9 mm で、 TE_{011} モードの共振周波数が 43.9 GHz, 低温での Q 値が 2.6×10^4 程度の空洞共振器 (無酸素銅) を用いた. TE_{011} モードの電磁場分布については、共振器形状を考慮して Maxwell 方程式を解くことで得られる. TE_{011} の具体的な表式については多くのマイクロ波の文献 [116, 61] に記述があるためここでは記載しないが、定性的には図 4.8 のように試料中央部で磁場の強度が最大となり、電場の強度は共振器の中央から離れた部分で最大となる. その他空洞共振器の設計については参考文献 [61] を参照.

^{*8} 類似の解析を提案した Barannik らは、 $X_{\text{eff}}(T_0)$ については既報の λ から求め、また G_{film} については電磁界シミュレーターで薄膜近傍の電磁界分布を計算することで求めている [115]. しかしその手法には、 λ が未知の物質については解析できない、電磁界シミュレーターでは試料形状を完璧に再現できないという問題がある.

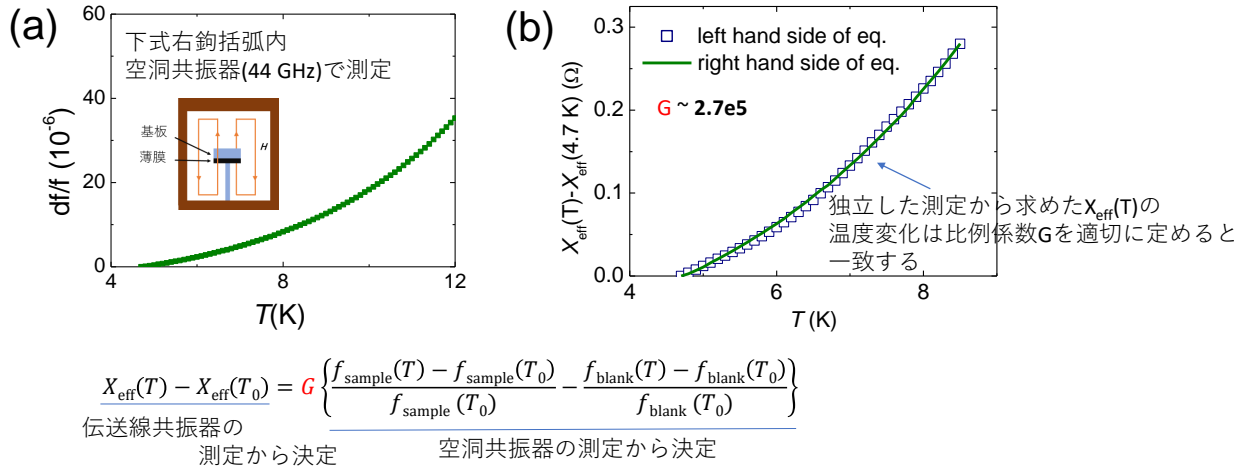


図 4.7 (a) FeSe_{0.6}Te_{0.4} 薄膜 ($T_{c,\text{zero}} \sim 16$ K) における式 (4.17) 中の周波数シフト. (b) 図内下部の式で, $G = 2.7 \times 10^5$ とした時 (青い白抜き四角: 図中上部式の左辺, 緑線: 図中上部式の右辺).

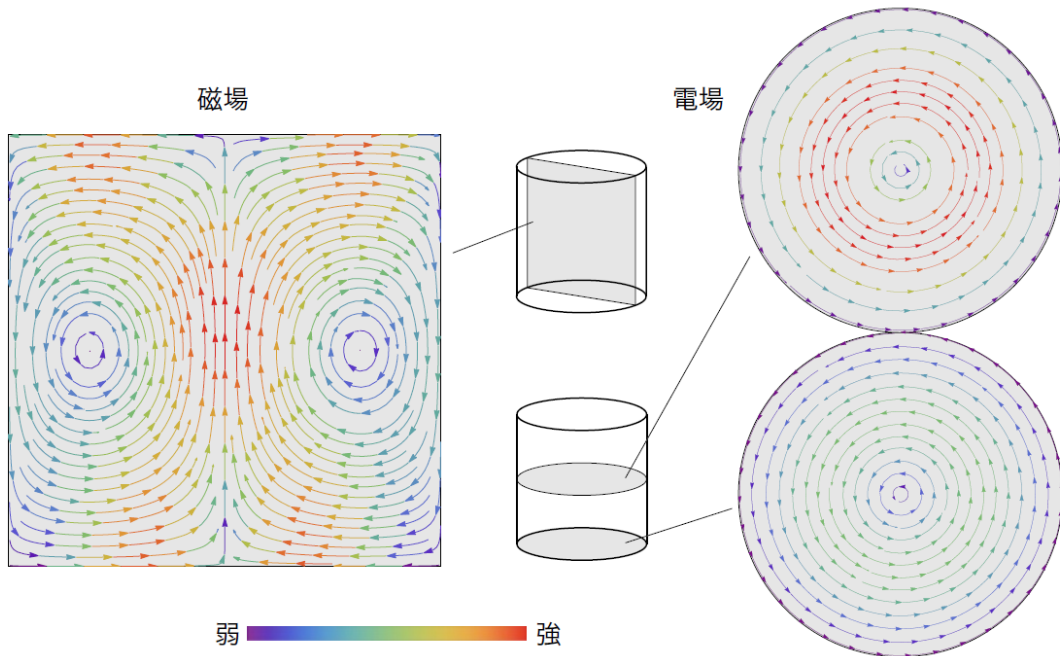


図 4.8 TE₀₁₁ モードの電磁場分布 [61].

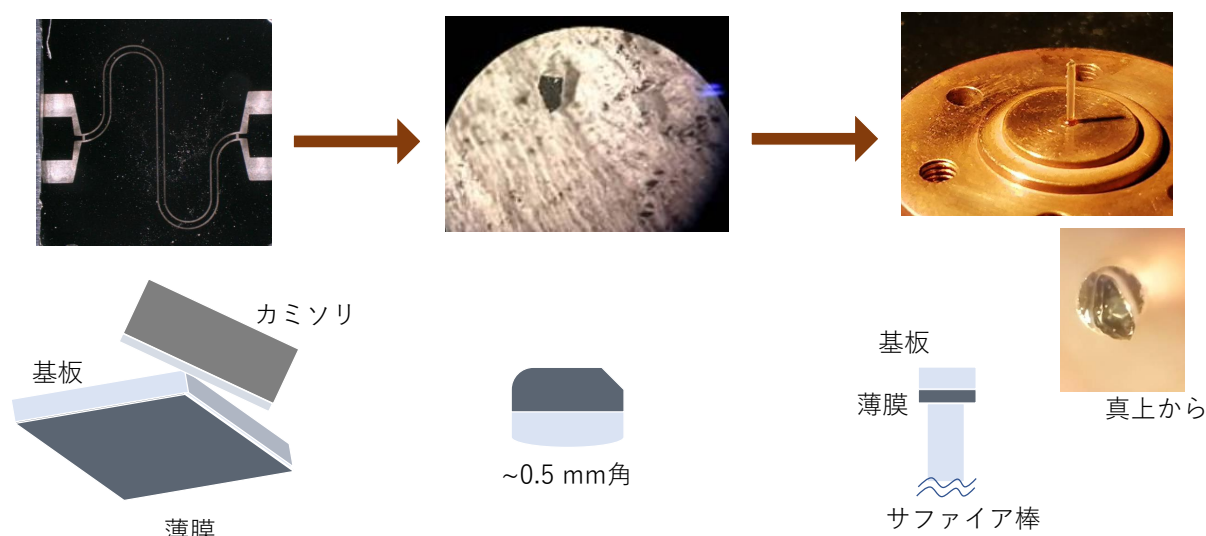


図 4.9 試料を切り出し、共振器中央のサファイア棒に配置する流れの画像（上段）とその模式図（下段）。

試料配置

測定試料は、coplanar 共振器へと加工し磁場侵入長を測定した $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の薄膜試料から直接カミソリで削り取った。3.2 節で測定したものと同一の試料で測定を行ったことになるため、試料の特性については 3.2 節を参照。CaF₂ 基板のへき開性を利用し、カミソリを基板に対して斜めにあてることによって、0.5 mm 角程度のフレークを得ることができる^{*9}。切り取った試料は、薄膜の面と共振器の回転軸が垂直となるように空洞共振器中央のサファイア棒に少量のアピエゾン N グリースで固定した。以上の流れを図 4.9 にまとめた。試料とサファイア棒の間に塗布したアピエゾン N グリースは低温で固化し、良好な熱接触が得られる。また TE₀₁₁ モードの場合、このサファイア棒の先端部分が磁場の腹（電場の節）となっており、最も感度が高い。共振器内のマイクロ波交流磁場により誘起される表面電流は試料の ab 面内を流れており、本研究で調べる物理量は ab 面内の応答となる。

温度調整

測定に用いる空洞共振器は液体 ⁴He で満たしたクライオスタット内に浸し、共振器自体を 4.2 K まで冷却している。更に、クライオスタット自体を油回転ポンプで減圧すれば 1.4 K 程度まで冷却される。本研究で用いた 44 GHz 空洞共振器は enclosed 型と呼ばれるも

^{*9} この際、できるだけ表面がきれいな部分を選んでフレークを切り取った。また成膜時に基板の側面にも Fe(Se,Te) が蒸着されていることがあるため、可能な限り側面を削り取るようにした

のである．試料を配置するサファイア棒がエンドプレートに固定されており，昇温の際はヒーターで共振器全体が加熱される構造となっている^{*10}．寒剤中で試料の温度制御を行うためにはインサート内を 10^{-5} Torr 以下の高真空に保つ必要があるため，共振器の開閉部には毎回 In シールを施す．ヒーターには $50\ \Omega$ 程度の NiCr 線を，温度計には炭素抵抗温度計 (Lake Shore, CX-SD) を用いている．温度については温度調節器 (Lake Shore, LTC-20) で制御した．昇温／降温速度は典型的には 5K/h 程度であり，その温度スイープ速度では，測定試料と温度計の温度ずれに由来するヒステリシスが見られないことは確認している．また，温度調整の安定性から基本的に以降で示すデータは降温の場合を示している．解析の際など別々の測定の間で差分をとる必要がある時は， $0.1\ \text{K}$ 間隔でデータの平均を行った．

室温測定系

図 4.10 に測定系の模式図を示した．シンセサイズドスイーパー (Hewlett-Packard, HP83751B, $2 - 20\ \text{GHz}$) からマイクロ波を発信する．発信されたマイクロ波は，通倍器 (Hewlett Packard, 83556A, $40-60\ \text{GHz}$) で通倍した後，方向性結合器 (Hewlett Packard, 2920A, $10\ \text{dB}$) で分波する．分波された波の一方は参照波としてネットワークアナライザ (Hewlett-Packard, HP8757D, $2-20\ \text{GHz}$) に入力する．他方を空洞共振器へと入力し，導波管を通じて液体 ^4He に浸した共振空洞を透過したマイクロ波を透過信号としてネットワークアナライザに入力する．得られた透過パワースペクトル中のピークをローレンツ関数でフィットし，共振周波数と Q 値を得る．

4.2.5 結果と考察

各組成における有効インピーダンスと表面インピーダンス

図 4.11 に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の各組成の Q^{-1} と $df/f \equiv (f(T_{\min}) - f(T))/f(T_{\min})$ の温度依存性を示した． Q^{-1} の温度変化をみると， T_c 付近にピーク構造がみられる．このピークについては， T_c 付近での電磁界分布の急激な変化が起源ではないかと考えられている [115]．最低温から T_c までの温度変化の大きさは薄膜の厚みや大きさにも依存するため， Q^{-1} と df/f のみから組成による傾向の違いなどは見出しにくい．

図 4.12 に，測定した Q^{-1} と df/f に対して前節で紹介した解析を適用して得られた有効インピーダンス Z_{eff} の温度依存性を示す．ここでは，前節で述べたように，解析の適用可能な上限の温度を $0.75T_c$ とし，最低温からそこまでのデータをプロットしている．温度の

^{*10} 対して，試料ホルダ部分のみを温度変化させる構造のものを hot-finger 型と呼称する．hot-finger 型は共振器の温度が寒剤の温度に保たれるため，バックグラウンドの温度変化を抑えられる一方で構造が複雑になるため加工が難しい．また hot-finger 型の場合，共振周波数が高くなると共振器の接合部からの電磁場の漏れが大きくなることから，共振周波数が高い場合は enclosed 型が用いられることが多い．[61]

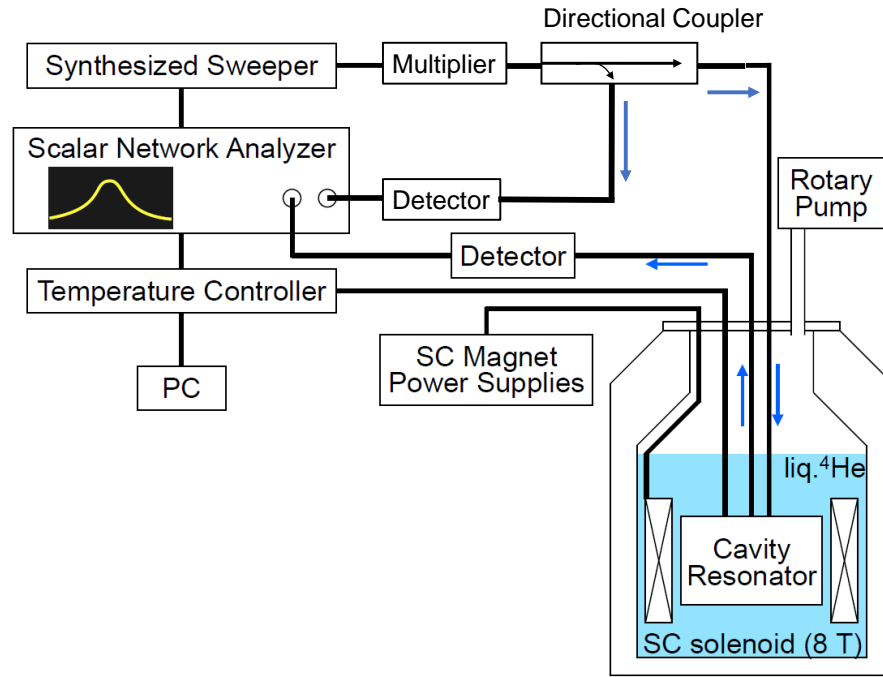
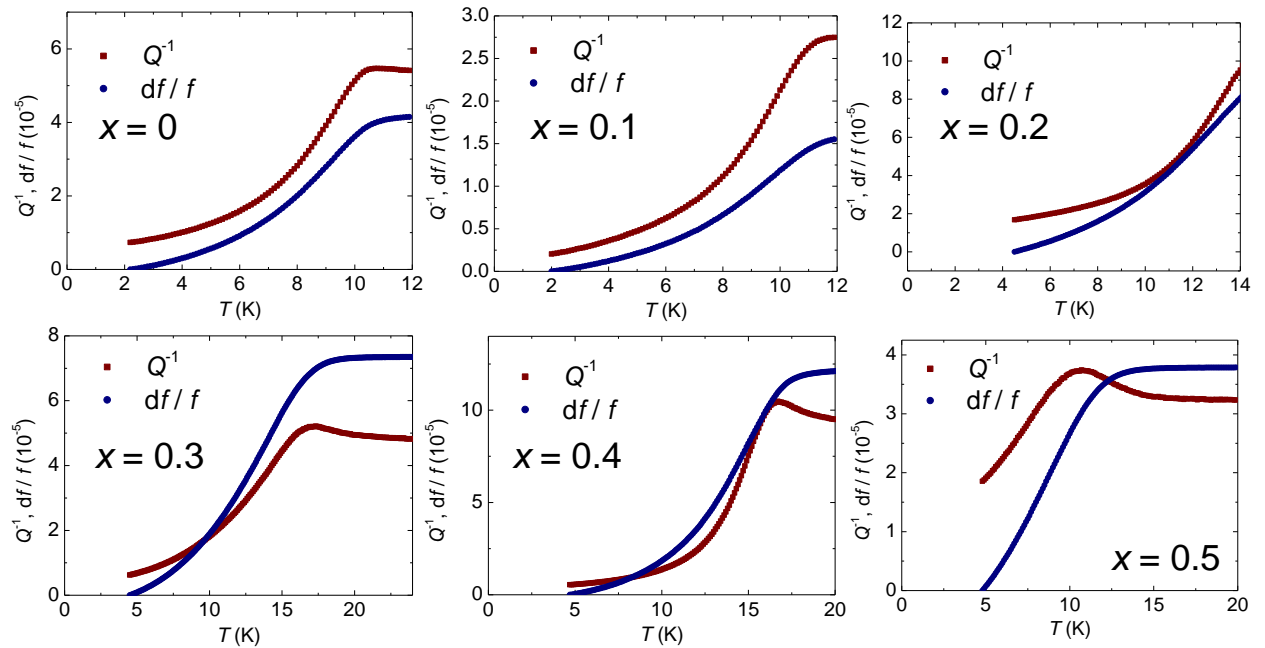


図 4.10 44 GHz 空洞共振器の測定系の模式図 [61].

図 4.11 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の各組成の $Q^{-1}, df/f \equiv (f(T) - f(T_{\min}))/f(T_{\min})$ の温度依存性. それぞれ blank の温度変化は差し引いている.

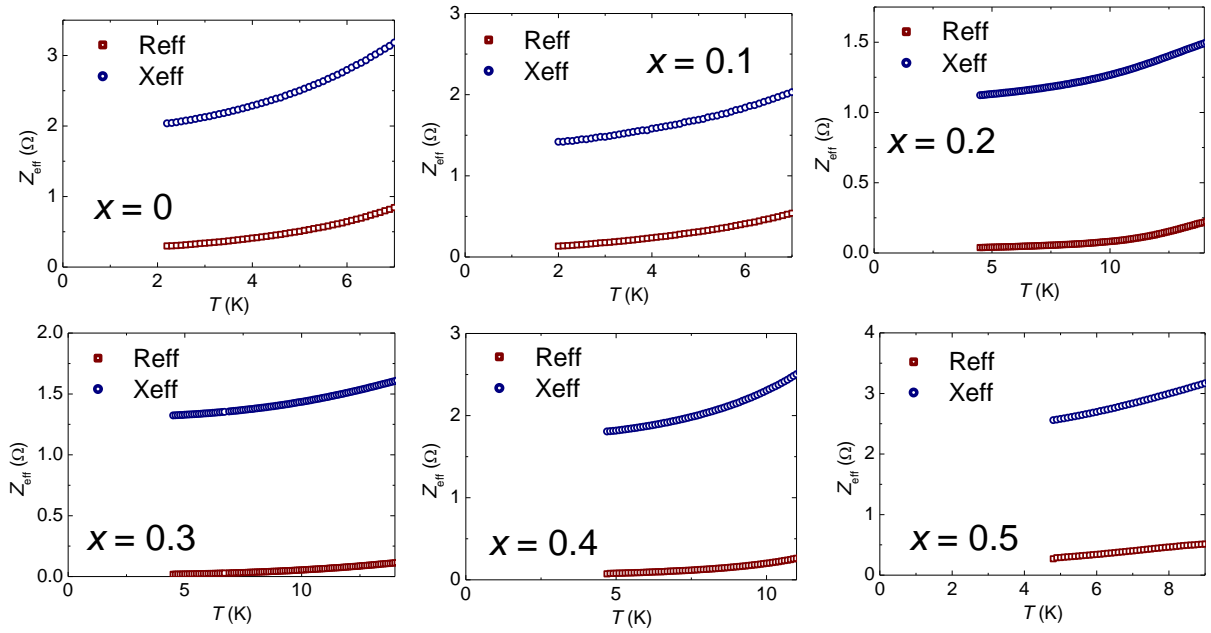


図 4.12 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の有効インピーダンスの温度依存性.

低下とともに、 Z_{eff} が減少する傾向がいずれの組成においても確認できる．ただ、 Z_{eff} は試料の膜厚にも依存するため、Te 量の変化に伴う変化についてはこのままでは議論できない．

図 4.13 に FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の表面インピーダンス Z_s の温度依存性を示した． T_c 以上の点については、 $R_s = X_s = \sqrt{\rho_{\text{dc}}\omega\mu_0/2}$ によって決定している．4.2.3 節で述べたように、 Z_s は周波数と複素電気伝導度のみから決まる物性を反映する物理量である．最低温の R_s は $x = 0, 0.1$ で $\sim 10 \text{ m}\Omega$ 程度であるのに対し、Te 量が増加した $x = 0.2, 0.3$ では最低温で $1\text{--}3 \text{ m}\Omega$ とやや低い値をとった．更に Te 量の増えた $x = 0.4, 0.5$ では再度 $\sim 10 \text{ m}\Omega$ 程度を示した． T_c で規格化した還元温度に対して各組成の R_s をプロットした図 4.14 (a) をみても $x = 0, 0.1$ は他に比べやや高い R_s を示していることが確認できる．この原因としては、 $x = 0, 0.1$ の試料では超伝導ギャップ構造が $x \geq 0.2$ と異なり準粒子が励起されやすく抵抗が大きくなっている可能性、または $x = 0, 0.1$ の試料において試料の欠陥などからくる残留表面抵抗が大きくなっている可能性の 2 つが考えられる．一方で、 X_s の温度変化については、coplanar 共振器の測定結果と X_s とが合うように幾何因子を決めているため、coplanar 共振器で観測された磁場侵入長の変化をほとんどそのまま反映する．そのためここでは X_s については議論しないこととする．

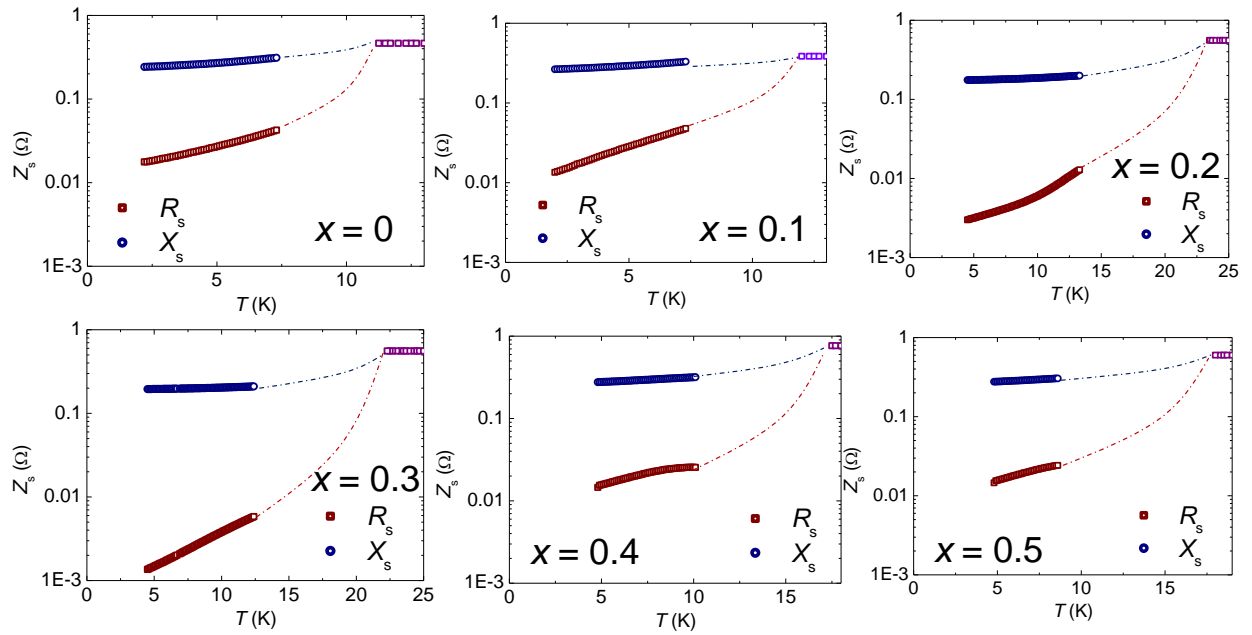


図 4.13 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の表面インピーダンスの温度依存性. T_c 以上の値は直流の電気抵抗率から求めたものである. 点線はガイド線である.

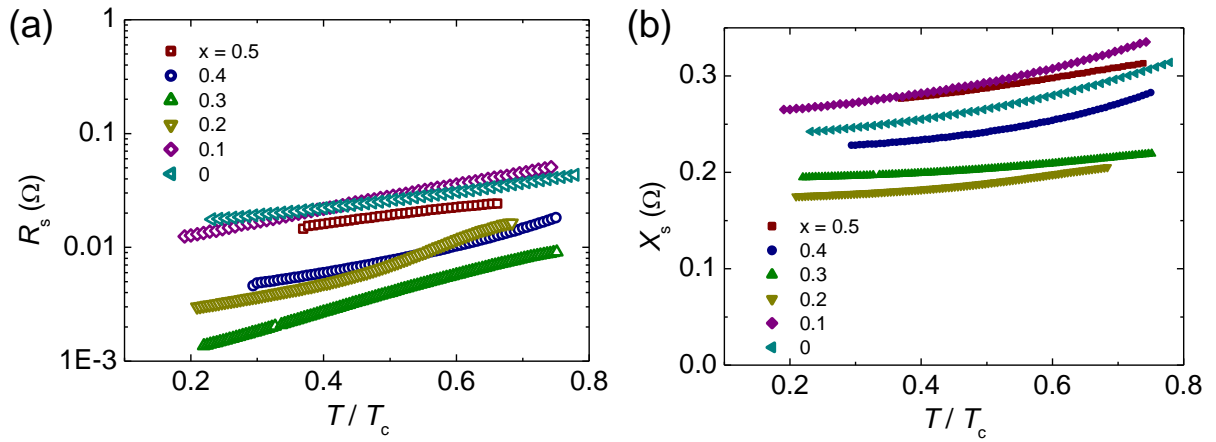


図 4.14 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の (a) 表面抵抗と (b) 表面リアクタンスの温度依存性.

各組成における σ_1 , τ の温度依存性

式 (4.9) より, 表面インピーダンスから複素電気伝導度の実部 σ_1 を求めることができる. 図 4.15 (a) に得られた Z_s から求めた FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の σ_1 を示した. Fe(Se,Te) の σ_1 は T_c 以下でブロードなピークを示すことが知られており (図 4.15 (b)(c)), 図 4.15 (a) にみられるゆるやかな σ_1 の減少はピーク構造の下がり始めを観測しているものと考えられる. また, ここでは σ_1 を求める際に, 測定して得られた表面抵抗から残留抵抗 R_{res} を差し

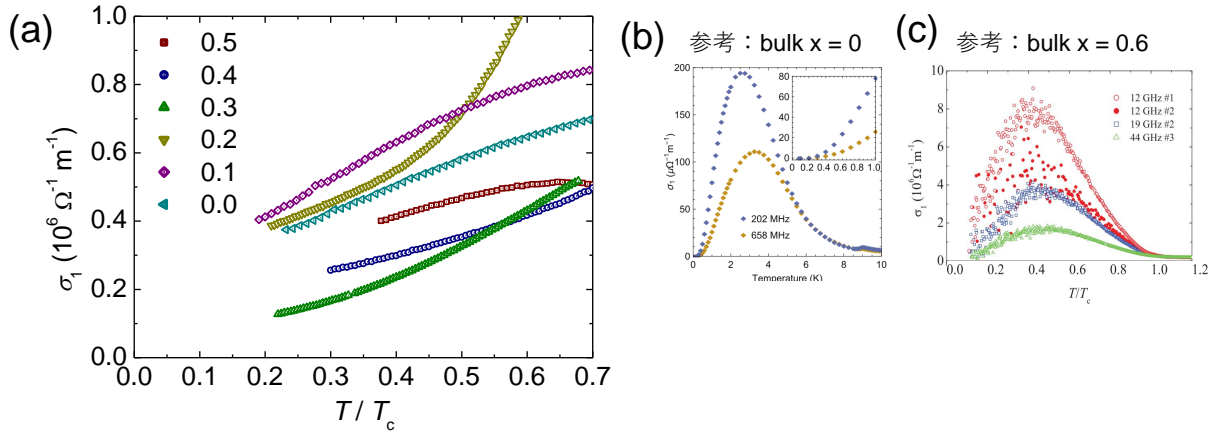


図 4.15 (a) FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の複素電気伝導度の実部の温度依存性. (b) バルク FeSe [30], (c) バルク FeSe_{0.4}Te_{0.6} [79] の複素電気伝導度の実部の温度依存性.

引いたものを式 (4.9) の R_s に代入して計算を行った. 残留抵抗の取り扱いについては付録 B で触れる.

得られた σ に対して, 二流体モデル ($n_s + n_n = 1$, $n_n(0 \text{ K}) = 0$) と単一キャリアの Drude モデルの仮定の上で次のように準粒子緩和時間 τ を求めることができる [79].

$$\omega\tau = \frac{\tilde{\sigma}_1}{1 - \tilde{\sigma}_2}, \quad (4.20)$$

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = \tilde{\sigma}_2 - \frac{\tilde{\sigma}_1^2}{1 - \tilde{\sigma}_2}. \quad (4.21)$$

ここで, $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_1 + i\tilde{\sigma}_2 = \mu_0\omega\lambda^2(\sigma_1 + i\sigma_2)$ である. このようにして得られた τ を図 4.16 (a) に示した. いずれの組成でも低温で τ が急激に増大する傾向がみられ, これは準粒子の非弾性散乱が超伝導転移以下で抑制されているためと考えられる [108]. 同時にバルク FeSe, FeSe_{0.4}Te_{0.6} の結果もプロットしたが, 薄膜同様に低温での τ の上昇が確認でき, τ の絶対値も薄膜とバルクとで同程度のオーダーとなっていることから, プロットした温度域では問題なく解析ができていると考えた.

τ と超伝導ギャップ構造との関連としては, 超伝導ギャップ構造によって $1/\tau$ の温度依存性が変化するという理論的予測が存在する. 表 4.1 に $1/\tau$ の温度依存性と提案されてい

表 4.1 準粒子緩和時間の逆数の温度依存性についての理論的予測と対応する実験.

$1/\tau$ の温度依存性	起源	理論	実験
T	ラインノード	[117]	[118, 30]
T^3	スピンゆらぎの抑制	[119]	[108]
exp	ノードレス	[119]	[120]
T^n	disorder の寄与	[121]	[122]

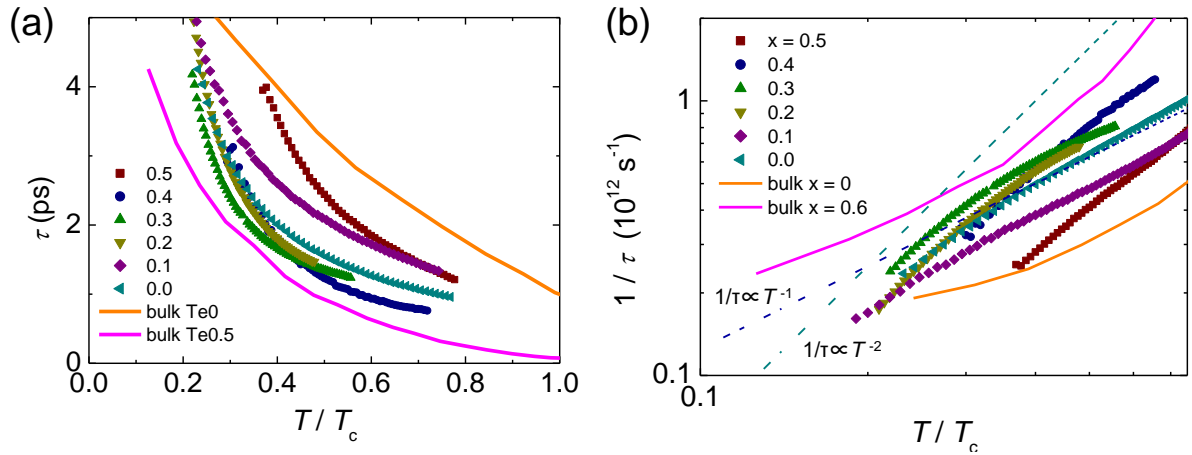


図 4.16 (a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の各組成の準粒子緩和時間と (b) その逆数の温度依存性. バルク FeSe [35] と $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ [79] も同時にプロットしている.

る起源をまとめた. 超伝導ギャップ構造が異なると, 低温での準粒子の励起の温度依存性が異なり, $1/\tau$ の温度依存性が変化するとされている [119, 118]. また非従来型超伝導に特徴的な T_c 以下でのスピンゆらぎの抑制や, disorder など $1/\tau$ の温度変化に寄与すると考えられている. そこで, 超伝導ギャップ構造の特徴が $1/\tau$ の温度変化に反映されているのではないかと考え, 図 4.16 (b) に $1/\tau$ の温度依存性を対数軸に対してプロットした. 組成ごとの温度変化を比較すると, $1/\tau$ の傾きが異なる, すなわち T に対するべきが組成ごとに異なるような振る舞いが確認された.

温度依存性をより定量的に比較するため, 図 4.17 に $1/\tau = AT^n + B$ (A, B, n は定数) として曲線フィットを行った際のフィット結果をまとめた. 一般に広い温度範囲を単純なフィット曲線で表現できないため, フィッティングの温度範囲によっても結果は変化する. そこでここでは, フィッティングに利用した温度の上限 $T_{\text{max}}^{\text{fit}}$ を横軸として定数 n, A をプロットしている. まず n について比較すると, ネマティック相にある $n = 0, 0.1$ の試料では $T_{\text{max}}^{\text{fit}} < 0.5T_c$ で $n < 1.5$ であるのに対し, 非ネマティック相の $x \geq 0.2$ の試料では $T_{\text{max}}^{\text{fit}} < 0.3T_c$ で $n > 1.5$ となる傾向がみられる. 同時にプロットしたバルク試料の結果をみても, ネマティック相にある $x = 0$ の試料では広い温度域で $n \sim 1$ の傾向が, 非ネマティック相にある $x = 0.6$ の試料では $n > 2$ となる傾向が確認できる. このべきの違いについては, 表 4.1 より $n \sim 1$ の場合はラインノード (または非常に小さな極小を持つ異方的なギャップ) の存在が原因ではないかと考えられる. 一方で, $n > 2$ はノードレスの超伝導ギャップの兆候を示しているのではないかと考えられる.

一方で, 温度変化の項の係数である A を比較すると, こちらもネマティック相にある $x = 0, 0.1$ の試料と $x \geq 0.2$ の試料とで異なる傾向が確認された. $x = 0, 0.1$ では $A > 0.07 \text{ ps}^{-1} \text{ K}^{-n}$ であるのに対して, $x \geq 0.2$ では $A < 0.04 \text{ ps}^{-1} \text{ K}^{-n}$ と異なる組成間での明瞭な傾

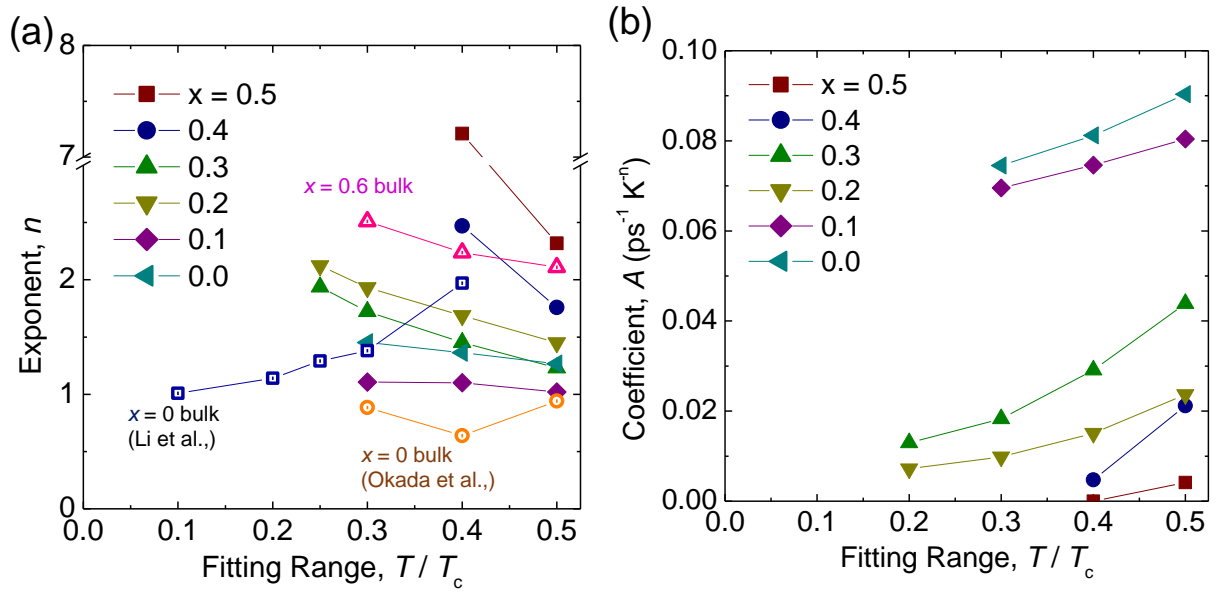


図 4.17 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の準粒子緩和時間の逆数を $1/\tau = AT^n + B$ としてフィッティングした時の定数 (a) n と (b) A を、フィッティングに用いる上限の温度に対してプロットした図。

向の差異が見られる．この係数 A の物理的な意味を考えると， A が大きい方が低温で $1/\tau$ の温度変化が大きい，すなわち τ の温度変化が緩やかで準粒子の非弾性散乱が抑制されにくいことを意味する．逆に， A が小さくなるほど τ の温度変化は大きくなり，準粒子の非弾性散乱が抑制されやすくなることを意味すると考えられる．先程の n についての考察から， $x = 0, 0.1$ はラインノードまたは超伝導ギャップの極小を持つと推測された．そのように非常に異方的な超伝導ギャップの場合，温度を下げて励起される準粒子は温度に対して線形にしか減少しないため，電子－電子散乱は温度を下げて抑制されにくいと考えられる．これは $x = 0, 0.1$ で A が相対的に大きく，非弾性散乱が抑制されにくいことと整合する．対して，ノードレスと推測される $x \geq 0.2$ の場合，励起される準粒子は温度に対して指数的に減少するため，非弾性散乱もラインノードに比べ急速に抑制されると考えられる．これは $x \geq 0.2$ で A が相対的に小さい値をとること，すなわち電子－電子散乱が抑制されやすいことと整合する．以上から A の組成依存性も，前述の n の組成依存性から推察した超伝導ギャップ構造を支持するものであると考えられる．

以上を簡潔にまとめると， $1/\tau$ の温度変化のべき n と係数 A の組成依存性の比較から，ネマティック相の $x = 0, 0.1$ ではラインノードまたは極めて小さい極小を持つ超伝導ギャップ，非ネマティック相の $x \geq 0.2$ ではノードレスの超伝導ギャップを支持する結果が得られた．この超伝導ギャップの組成依存性は，ネマティック秩序が超伝導ギャップにおけるノード（極小）の形成あるいは異方性の増大に主要な寄与をしていることを示唆するも

のである．この結果は，バルク FeSe がラインノードまたはギャップの極小を持つ一方で [34, 36]，バルク $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ がノードレスの超伝導ギャップを示す [40] というバルクの既報と整合するものであるが，なおかつ超伝導ギャップ構造が変化する Te 量を明らかにし，超伝導ギャップ構造とネマティック秩序との関連性を実験的に指摘したという点に新規性がある．

4.3 coplanar 共振器による準粒子ダイナミクスの測定

3.2 節で薄膜試料の磁場侵入長測定に利用した coplanar 共振器だが，この共振器の Q 値から，原理上は複素伝導度の実部 σ_1 を求めることも可能である．本節では，まず Q 値から σ_1 を求める解析の手続きについて述べた後， $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の各組成について coplanar 共振器の測定から得られた σ_1 についての結果を紹介する．coplanar 伝送線路の基本的性質については 3.2 節で触れたためそちらも参照．

4.3.1 解析の原理

一般的な並列共振器の Q 値は，等価回路による解析から，

$$Q = \frac{\omega L}{R} \quad (4.22)$$

と表すことができる [62]．ここで， ω は共振時の角周波数， L は共振回路のインダクタンス， R は共振回路の抵抗である．ただ，これは理想的な共振器の場合であり，例えば coplanar 共振器の場合，実際には

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{回路}}} + \frac{1}{Q_{\text{カップリング}}} + \frac{1}{Q_{\text{放射}}} + \frac{1}{Q_{\text{基板}}} \quad (4.23)$$

のように，回路以外の部分での散逸や回路外への電磁場の放射も測定される Q 値には入ってくる [69, 123]． Q 値を直接解析に利用する際は，これらの寄与が $1/Q_{\text{回路}}$ に比べ十分に小さく無視できるか，無視できない場合はどのようにその大きさを評価するかについてもよく検討する必要がある．以下では，式 (4.23) の各項の寄与について順に検討した後， Q 値と σ_1 の関係式について述べる．

Q 値についての考察

まず， $1/Q_{\text{放射}}$ について考える．この項は想定している入出力端子以外への電磁場の放射に伴うエネルギーの損失を表すが，Sage らによってサファイヤ上に成膜された Re 薄膜共振器の幅とギャップの変化に伴う Q 値の変化が調べられており，

$$\frac{1}{Q_{\text{放射}}} = \frac{(s+w)^{2.3}}{2.8} \times 10^{-8} \quad (4.24)$$

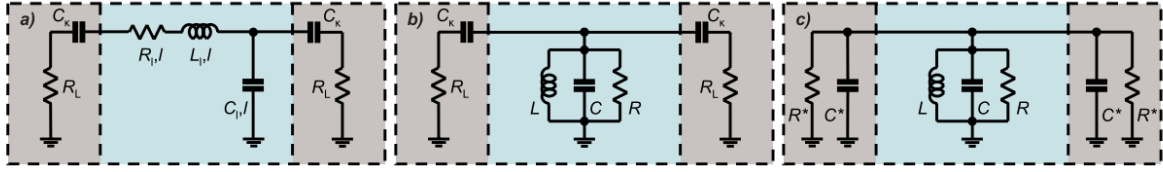


図 4.18 (a) 分散定数回路として記述した coplanar 共振器. (b) 共振周波数近傍での (a) は並列 LCR 共振器と等価となる. (c) (b) に Norton の定理を適用し書き直した回路. 共振器と外部回路間のカップリングキャパシタンス C_k を抵抗と並列なキャパシタンス C^* として書き直している. [69].

(s は共振器とグラウンド間のギャップ, w は共振器幅) という経験的な関係式が得られている [123]. 式 (4.24) を適用すると, 本研究の coplanar 共振器では $1/Q_{\text{放射}} = 3.6 \times 10^{-4}$ と見積もられる. ただ, Sage らの実験は $w = 3, 10 \mu\text{m}$, $s = 5, 15, 30, 50 \mu\text{m}$, $s + w < 60 \mu\text{m}$ の共振器についてのもので, 本研究のパラメータ $w = 120 \mu\text{m}$, $s = 30 \mu\text{m}$, $s + w = 150 \mu\text{m}$ とはオーダーこそ同程度だが厳密には異なるため, その適用の正当性には注意する必要がある.

$1/Q_{\text{基板}}$ については, 典型的には基板の誘電率を ϵ とした時の誘電正接 $\tan\delta = \text{Im}(\epsilon)/\text{Re}(\epsilon)$ が $1/Q_{\text{基板}} \propto \tan\delta$ として Q 値に影響を及ぼすとされている [124, 123]. 単結晶基板の誘電正接は典型的に 1×10^{-5} のオーダーであり [123], CaF_2 基板の場合も低温で $1 \times 10^{-6} < \tan\delta < 1 \times 10^{-5}$ となるため [125], $1/Q_{\text{基板}}$ もその程度のオーダーとすると, これが問題になるのは Q 値が数万を超えた段階であり, 本研究で典型的な数百程度の Q 値ではほとんど問題にならないと推測される.

$1/Q_{\text{カップリング}}$ は外部回路との結合に伴って, 外部回路の抵抗やカップリングのキャパシタンスが Q 値に及ぼす影響を表す. 具体的には, 図 4.18 のような等価回路的な考察から,

$$\frac{1}{Q_{\text{カップリング}}} = \frac{2}{\omega R^* C} \quad (4.25)$$

$$R^* = \frac{1 + \omega^2 C_k^2 R_L^2}{\omega^2 C_k^2 R_L} \quad (4.26)$$

という表式が得られる. ここでの記号は図 4.18 中の回路素子と対応しており, ω は共振角周波数, C は共振器のキャパシタンス, C_k は共振器と外部回路のカップリングキャパシタンス, R_L は外部回路の入力インピーダンスである. 式の導出については参考文献 [69] を参照.

$1/Q_{\text{カップリング}}$ の推定には C_k が必要だが, C_k を直接測定することはほとんど不可能なため, C_k の推定には電磁界シミュレーションや C_k の異なる複数の共振器での実験が必要となる [69]. 本研究では電磁界シミュレーションによりおよそその C_k を見積もることと

した．まず，図 4.18 より，外部回路とのカップリングを考慮した現実的な回路の共振周波数は

$$\omega^* = \frac{1}{\sqrt{L(C + 2C^*)}} \quad (4.27)$$

$$C^* = \frac{C_\kappa}{1 + \omega^2 C_\kappa^2 R_L^2} \quad (4.28)$$

と表される [69]．入力インピーダンス R_L が 50Ω ，共振周波数が $\sim \text{GHz}$ ，カップリングキャパシタンス C_κ が典型的に fF のオーダーであること [69] から， $\omega^2 C_\kappa^2 R_L^2 \ll 1$ であり，大抵の場合 $C^* \sim C_\kappa$ が成り立つ．したがって，共振器本体とグラウンドのキャパシタンス C に比べ， C_κ が十分に小さければ外部回路との結合の影響は無視してよいと言える．

qcoplanar 共振器で C_κ を小さくするというのは，共振器と入出力ポート間のギャップ幅を大きくすることに対応する．そこで，図 4.19 (a) のような電磁界シミュレーション用のモデルを作成し，入出力ポートと共振器間のギャップ幅を変えて共振周波数と透過ピークの強度変化を求めた．図 4.19 (b) がギャップ幅を変えた時の透過スペクトルの変化であり，こうして得られた共振ピークの等価パワーと共振周波数を図 4.20 (a) にまとめた．ギャップ幅が大きくなるにつれて，共振周波数が一定値に近づくとともに透過パワーの強度は減少する傾向が見て取れる．この傾向はギャップ幅の拡大に伴い C_κ が小さくなることで期待されるものと一致する．ギャップ幅が $100 \mu\text{m}$ を超えたあたりから共振周波数はほとんど一定となり，外部回路の寄与をほとんど無視できる領域にあることが推察される．また，こうして得られた共振周波数の変化から， C_κ を求めた結果を図 4.20 (b) に示す． C_κ を得るにあたっては，式 (4.27) において， $C^* \simeq C_\kappa$ ， $\omega^*(C_\kappa \rightarrow 0) \simeq \omega(\text{gap} = 150 \mu\text{m}) = 1/\sqrt{LC}$ ， $L = 1.98 \times 10^{-9} \text{H}$ ^{*11} を利用した．ここで得られた C_κ の値を見ると， fF オーダーである．これを参考に式 (4.25) に， $R_L = 50 \Omega$ ， $C_\kappa = 1 \text{ fF}$ ， $\omega = 2\pi \times 6 \text{ GHz}$ を代入すると， $R^* = 14 \text{ M}\Omega$ ， $1/Q_{\text{カップリング}} = 6.3 \times 10^{-6}$ となり，測定される Q 値が数百程度の領域ではこちらもほとんど無視してよいことがわかる．

本研究で利用した共振器のパラメータにおいては，式 (4.23) において $1/Q_{\text{試料}}$ 以外の項の寄与は最も大きい $1/Q_{\text{放射}}$ で 3.6×10^{-4} であるが，それも実際に測定される典型的な $1/Q \sim 2 \times 10^{-3}$ に比べると一桁近く小さい．以上の考察から， Q 値への主要な寄与は $1/Q_{\text{試料}}$ としても悪い近似ではないと考えられるが，以降では $1/Q_{\text{放射}} = 3.6 \times 10^{-4}$ を得られた生の $1/Q$ から差し引いた値を解析に用いることとする．

^{*11} 式 (3.10)，共振器長さ 6 mm より．

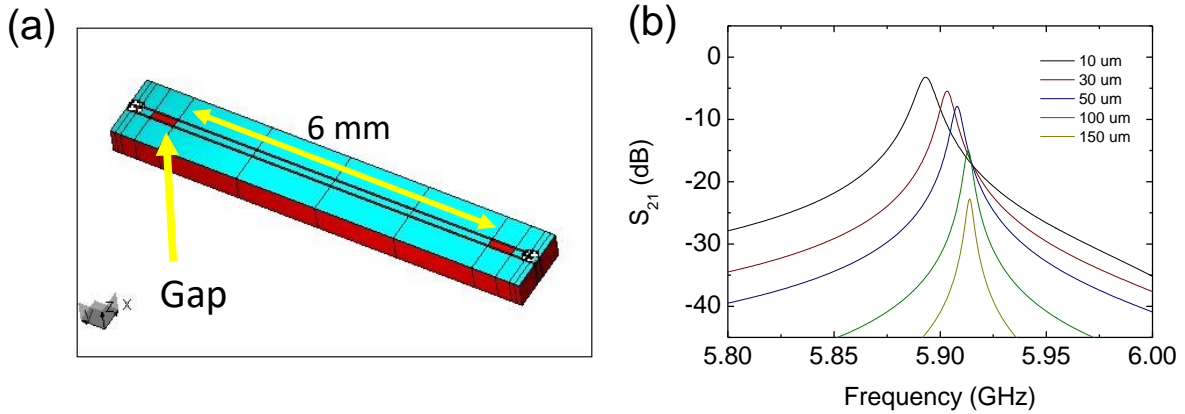


図 4.19 (a) 電磁界シミュレーター WIPL-D で作成した coplanar 共振器のモデル. (b) (a) のモデルでギャップ幅を変えた際の透過スペクトルの変化.

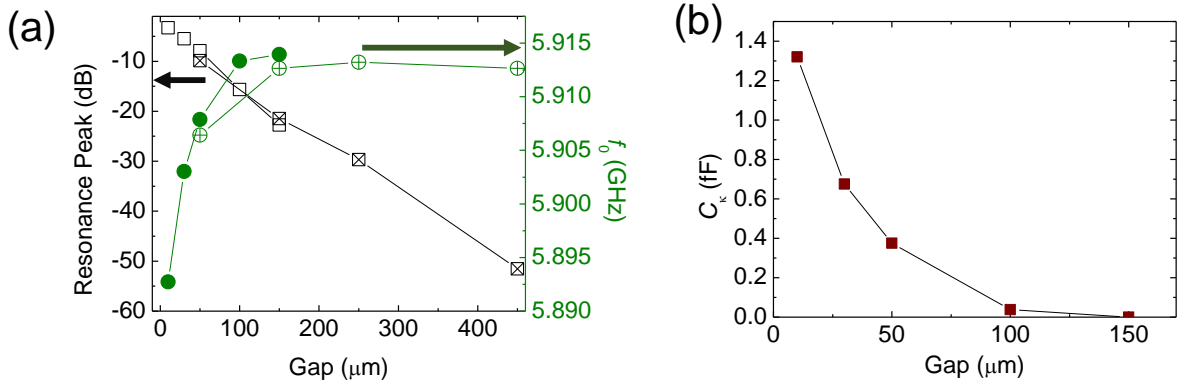


図 4.20 (a) 図 4.19 (a) のモデルで入出力ポートと共振器間のカップリングギャップを変えた時の共振ピークの透過パワーと共振周波数の変化. 異なる形状のシンボルは入出力ポート周辺の構造が異なるモデルを区別するものであるが, 両者が重なっているギャップの領域を見るとシンボルの違い (= 入出力ポートの違い) による影響はほとんどないように見受けられる. (b) (a) の共振周波数から求めたカップリングキャパシタンスのギャップ幅依存性.

Q 値と σ_1 の関係

coplanar 共振器のインピーダンスで, 超伝導体由来の成分のみ $Z = R + i\omega L_k$ を考える. ここで, 比例係数を g として $R + i\omega L_k = g(\rho_1 + i\rho_2)$ が成立しているとする [126] と

$$\frac{R}{\omega L_k} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad (4.29)$$

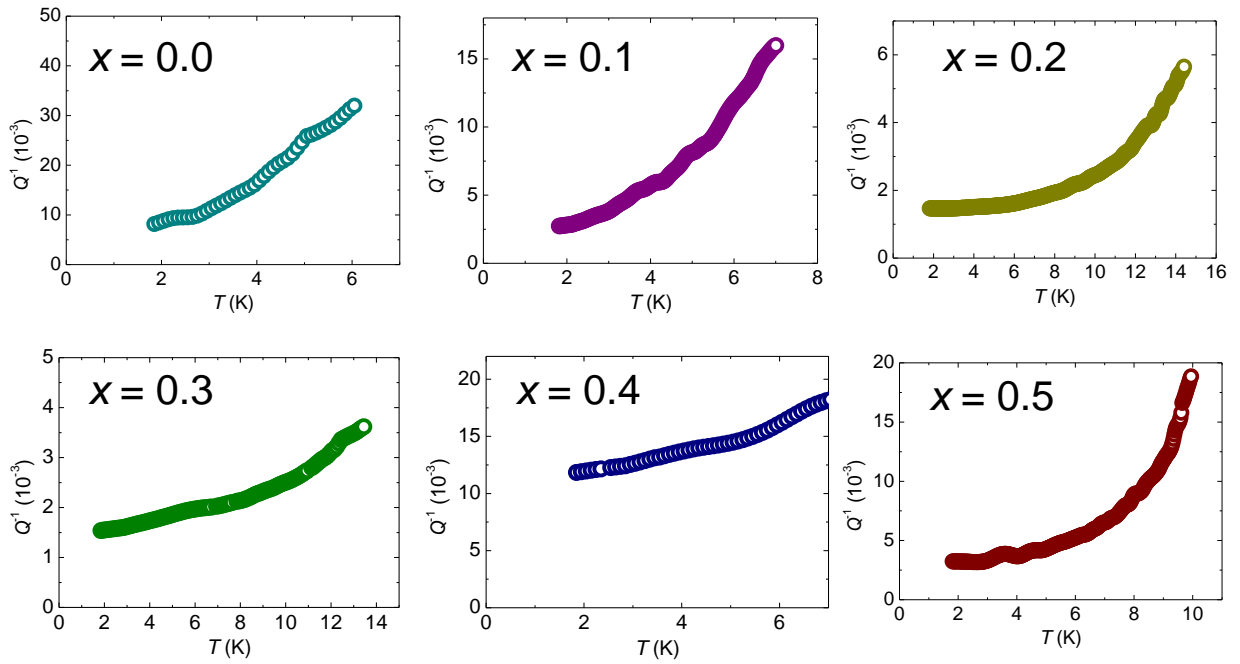


図 4.21 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の coplanar 共振器の Q^{-1} の温度変化.

という表式が得られる．ここで， $\rho_1 = \sigma_1/(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)$ ， $\rho_2 = \sigma_2/(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)$ を利用した．これと，式 (4.22)， $\sigma_2 = 1/\mu_0\omega\lambda^2$ から，

$$\sigma_1 = \frac{L}{\omega\mu_0\lambda^2 QL_k} \quad (4.30)$$

が導かれる． L_k は式 (3.10) の力学的インダクタンスである．

4.3.2 実験結果

Q^{-1} の温度変化

図 4.21 に，3.2 節で作製，測定した coplanar 共振器の Q^{-1} の温度変化を示した．典型的な Q 値は $1e-3$ から $10e-3$ のオーダーであり，これは 2 K で Q 値数千～数万を示す従来型超伝導体の共振器に比べると低い値である． Q^{-1} はどの組成でも温度を下げるとともに低下するが，これは準粒子によるエネルギーの散逸が温度の低下とともに減っていることを反映したものである．測定された Q^{-1} の温度依存性には振動がみられるが，これは共振ピークの温度変化に伴い，共振ピーク上に観測したい共振ピーク以外の透過スペクトルの寄与がのってきってしまうためだと考えられる．共振ピーク周辺の構造によりスペクトルが歪む様子を定性的に図 4.22 に示した．共振ピーク周辺の透過スペクトルの形状については，ワイヤボンディングなど端子付けの状態にも依存し，再現性良く制御することは現段階では困難であったため，ここでは 0.1 K 間隔で平均処理をした 20 点の温度点に対して移

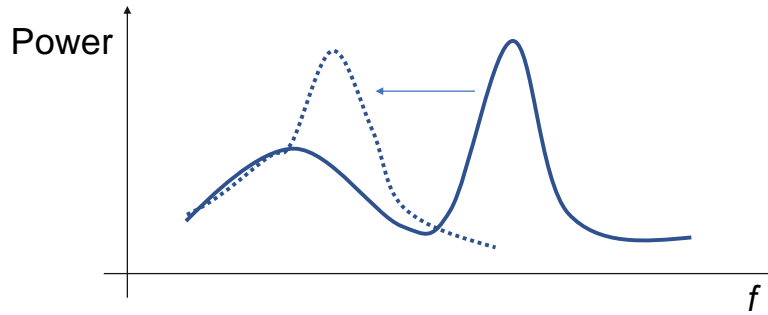


図 4.22 共振ピーク周辺の透過スペクトルの構造によって共振ピークがゆがむ様子を模式的に表したもの。

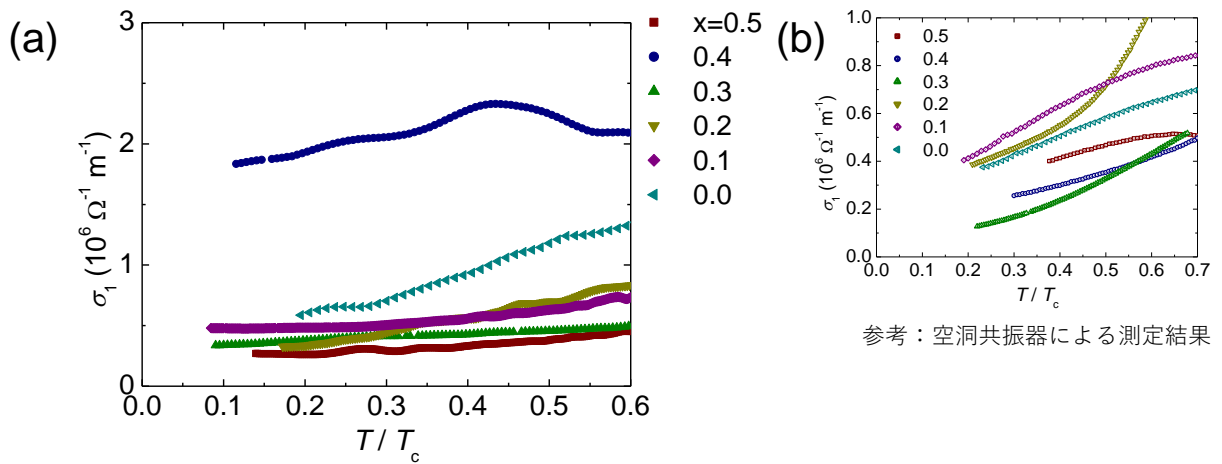


図 4.23 (a) coplanar 共振器の測定から得られた FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の σ_1 の温度変化。

(b) (参考) 空洞共振器の測定で得られた結果。

動平均をとった上でデータを示している。また、移動平均処理の有無に伴い、以降で紹介するフィッティングなどの定量的な解析結果が本質的な変更を受けないことは確認済みである。

各組成における σ_1 , τ の温度依存性

図 4.23 (a) に式 (4.30) から求めた FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の σ_1 の温度変化を示した。どの組成でも温度の低下とともに σ_1 が減少する傾向がみられ、これは空洞共振器の測定から得られた結果 (図 4.30 (b)) と定性的に一致するものである。 σ_1 の絶対値についても $x = 0.4$ 以外は最低温度で $0.3\text{--}0.6 \mu\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ と空洞共振器の測定から得られた結果と同程度の値を示した。 $x = 0.4$ における coplanar 共振器の結果と空洞共振器の結果のかい離については、coplanar 共振器の加工時にグラウンドが一部狭くなってしまったことによる放射損失の増大などが原因として考えられる。ただ、仮に放射損失が想定より大きくなっていてとして

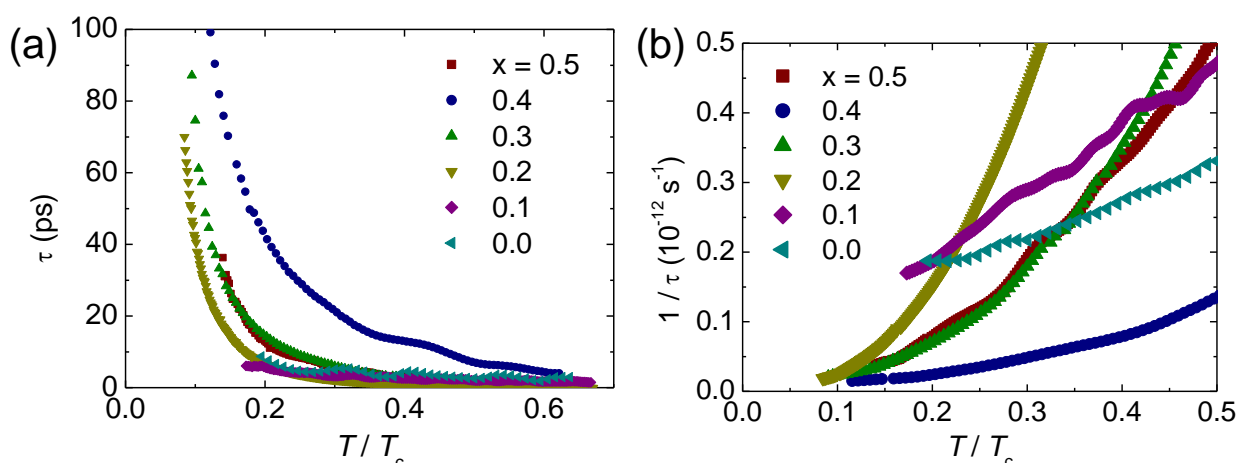


図 4.24 coplanar 共振器の測定から得られた $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の各組成の (a) τ と (b) $1/\tau$ の温度変化.

も，放射損失は温度にほとんど依存しないと考えられる．したがって，以降の τ の温度依存性の議論には致命的な影響はないものと考え， $x = 0.4$ の結果を含めて解析を進めることとした．

空洞共振器での測定と同様，式 (4.20) と得られた σ_1 から，準粒子緩和時間 τ の温度依存性を求め図 4.24 (a) に示した．低温での τ の急激な増大については，空洞共振器の測定で得られた結果と一致するものである．一方 τ の絶対値については，空洞共振器の測定で得られた数 ps に比べ数倍から数十倍と非常に大きくなっているが，これは測定周波数が異なることに起因すると考えられる．空洞共振器で測定に用いた周波数は 44 GHz である一方で，coplanar 共振器での測定周波数は 6-10 GHz 程度と，周波数が 5-7 倍程度異なっている．もちろん，単純な Drude モデルでは τ は周波数に依存しないが，バルクの $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ では得られる τ が強く周波数に依存することが報告されており [79, 35]，Fermi 面近傍の状態密度の構造によるものではないかと考えられている [79]．今回観測された τ の周波数依存性の原因としても，バルク試料の測定で提案されているような Fermi 面近傍の状態密度の構造を反映したものではないかと考えられる．

また，空洞共振器での測定同様， $1/\tau$ の温度依存性から超伝導ギャップ構造を調べるため，図 4.24 (b) に $1/\tau$ の温度変化をプロットした．明らかに $x = 0, 0.1$ と $x \geq 0.2$ の試料とで温度依存性が異なっている様子が見て取れる．定量的に比較するため， $1/\tau = AT^n + B$ (A, B, n はフィッティングパラメータ) としてフィッティングした時の定数を図 4.25 にまとめた．図 4.25 (a)(b) はそれぞれフィッティングに用いる温度範囲の上限を $0.3 T_c$ とした時の n, A だが，ネマティック相と非ネマティック相とで明瞭な差が表れていることが確認できる．空洞共振器による測定の際の議論の繰り返しになるが，ネマティック相にある $x = 0, 0.1$ で $n \sim 1$ となるのは，超伝導ギャップにラインノードまたは極めて小さな極小が

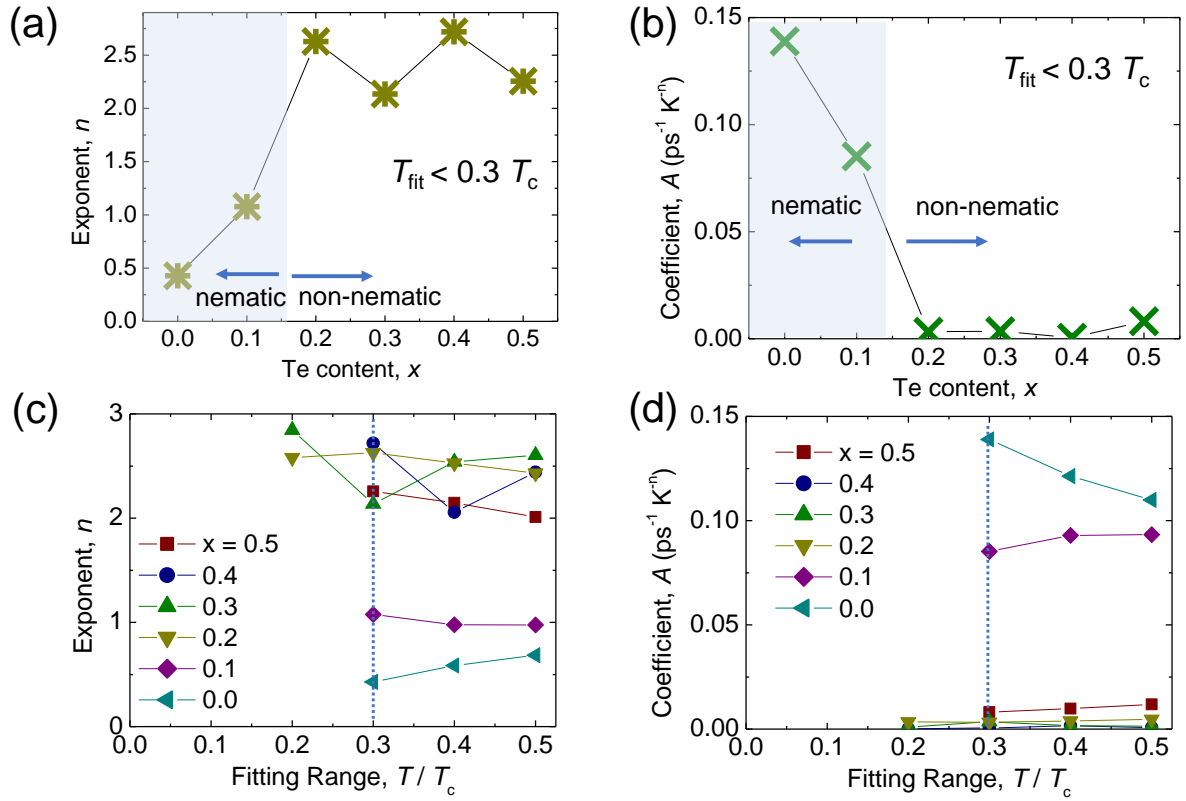


図 4.25 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の各組成の準粒子緩和時間の逆数を $1/\tau = AT^n + B$ としてフィッティングした時の定数 (a) n と (b) A を, Te 置換量に対しプロットしたもの. フィッティングに用いた温度の上限は $0.3 T_c$. フィッティングに用いる温度の上限を変えた際の (a) n と (b) A の変化.

存在することを示唆する一方で, $x \geq 0.2$ で $n > 2$ となるのはノードレスの超伝導ギャップの存在を示唆するものである. 一方で, A についてもネマティック相と非ネマティック相で明確な違いが表れる. A の組成依存性も空洞共振器の結果の考察と同様なので詳細は前節に譲るが, $x = 0, 0.1$ でのラインノードまたはギャップの極小, $x \geq 0.2$ でのノードレスの超伝導ギャップを支持する結果といえる. 最後に, フィッティングに用いる温度範囲の上限を変化させた時の n, A の変化をそれぞれ図 4.25 (c)(d) に示したが, フィット温度範囲を多少変化させても前述の傾向は大きな変更を受けない様子が確認できる.

以上を簡潔にまとめると, coplanar 共振器を用いて σ_1 を測定し τ の温度依存性を求めたところ, ネマティック相にある $x = 0, 0.1$ の試料では超伝導ギャップ中のラインノードまたはギャップの極小の存在を, 非ネマティック相にある $x \geq 0.2$ の試料ではノードレスの超伝導ギャップを示唆する結果が得られた. ネマティック秩序の有無による超伝導ギャップ構造の変化は, ネマティック秩序が超伝導ギャップにおけるノードまたは極小の形成に重要な役割を果たすことを示唆するものであり, 空洞共振器の測定から得られた結果とも

よく一致するものである．

4.4 第4章のまとめ

Fe(Se,Te) 薄膜の準粒子ダイナミクスを調べるため，独立した2つの手法でFe(Se,Te) 薄膜の複素電気伝導度の実部 σ_1 を評価した．空洞共振器摂動法の解析にあたっては，バルク試料に対する手法を薄膜試料に適用できないため，薄膜試料に対して提案された解析手法を応用した．ただし，提案された手法の中では，解析式中の定数項 G を電磁界シミュレーションで決定する必要があるが，微小にカットした試料を電磁界シミュレーションで完全に再現することは一般に困難という課題があった．そのため解析の際に，実験的に測定した磁場侵入長を利用することで，実験的に G を決める手法を提案した．実験的に決定した G を用いて解析を行ったところ，バルク試料(FeSe,FeSe_{0.4}Te_{0.6})での既報と同程度の準粒子緩和時間 τ を得ることに成功した． τ の温度依存性も定性的にバルク試料の報告を再現し，温度の低下に伴う τ の急激な増大が確認された．

τ の組成依存性を定量的に比較するため， $1/\tau(T) = AT^n + B$ として曲線フィットを行い，定数 A, B, n を決定した． n はネマティック相にある $n = 0, 0.1$ の試料で $n \sim 1$ を示し，非ネマティック相の $x \geq 0.2$ の試料では $n > 2$ に近い振る舞いを示した．ラインノードの場合は $n = 1$ となり，ノードレスの場合は指数的な温度変化がみられると理論的に予想されていることを踏まえると，ネマティック相の試料はラインノードのために $n \sim 1$ ，非ネマティック相の試料はノードレスの指数的な変化な兆候として $n > 2$ が観測されたのではないかと考えられる．ただし，測定温度領域は $T/T_c > 0.1$ であるため，ラインノードと極めて小さな極小を持つ異方的な超伝導ギャップは区別ができないことに留意する必要がある．

また， A の組成依存性を見ると，ネマティック相にある試料の方が非ネマティック相の試料に比べ大きい値を示した． A が小さい方が温度低下に伴う τ の上昇は大きい，すなわち電子-電子の非弾性散乱が抑制されやすくなると考えられる．非弾性散乱が温度の低下で抑制されやすいということは，準粒子が温度の低下とともに速やかに減少することを示唆する．超伝導ギャップ構造の観点から考えると，ノードレスの方がラインノード（または極小を持つ異方的なギャップ）よりも急速に準粒子が減少するはずであるから， A はラインノードに比べ小さくなると予想される．つまり，ネマティック相でみられた相対的に大きな A はラインノード（または極小を持つ異方的なギャップ）を，非ネマティック相の小さな A はノードレスを支持する結果といえ，これは前述の n の考察と整合する．

上述の結果は空洞共振器摂動法のものだが，coplanar 共振器による測定でも A, n の組成依存性には同様の傾向が確認された．以上から，ネマティック相ではラインノードもしくは極小を持つ異方的なギャップ，非ネマティック相ではノードレスの超伝導ギャップが実現していると考えられる．したがって，ネマティック秩序は超伝導相における超伝導

ギャップの極小の形成に重要な役割を果たしているものと考えられる.

第 5 章

Fe(Se,Te) のバンド構造計算

これまでの実験から、Fe(Se,Te) のキャリア密度と T_c に正の相関があることが明らかになってきている．そこで、キャリア密度を決定する Fermi 面近傍のバンド分散と状態密度について、第一原理計算の観点からも調べることにした．第 5 章では、Fe(Se,Te) のバンド構造についての先行研究を紹介したのち、DFT 計算で実際に得られたバンド構造について述べる．

5.1 Fe(Se,Te) のバンド構造

FeSe と FeSe_{1-x}Te_x ($x \sim 0.5$) のバンド構造について、特に Fermi 面近傍の状態を中心に現時点での理解を紹介する．

5.1.1 FeSe の Fermi 面

FeSe のバンド構造についてはその発見以来議論が続けられているが、Fermi 面の形状という基本的な事柄についても未だに完全な合意が得られたとは言えない状況である．歴史的な経緯については、次のレビューを参照 [2, 4, 3, 50, 127].

図 5.1 に各種実験から提案されている Fermi 面を示す [50]. この中で、(d) を示唆する実験は FeSe の構造相転移由来の双晶の影響下で行われているため、その解釈には注意が必要である [50]^{*1}. 一般的には、最近まで Γ 点にホール面が 1 つ、 M_x 点と M_y 点に形状の異なる電子面が 1 つずつ、という (a)(c) のような Fermi 面が期待されていた [34, 36]. ところが、ARPES や準粒子干渉といった分光学的な実験で、(b) のように M_y 点に電子面が観測されないという報告が複数のグループからされている [36, 37, 128]. 更に、 M_y 点における電子面の不在を考慮することで、FeSe で観測されている極めて異方的な超伝導ギャップはよく

^{*1} detwin をしない場合、構造相転移によって生じた 2 種類のドメイン（双晶）が両方とも観測されてしまい、本質的な Fermi 面を観測しているとは解釈しにくい．筆者の理解では、(a)(b)(c) のいずれかとするのが現時点での主流の解釈である．

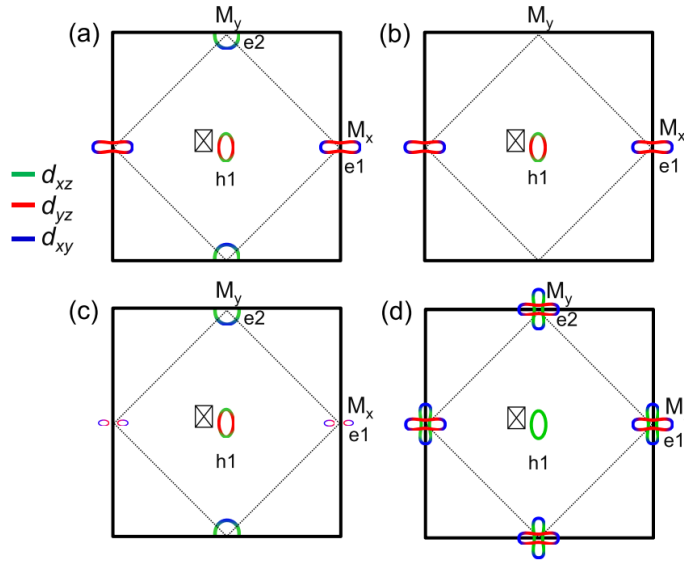


図 5.1 ARPES や量子振動から提案されている FeSe の Fermi 面の候補 4 種．実線は 1-Fe のブリルアンゾーン．破線は 2-Fe (単位胞) のブリルアンゾーンに対応する．いずれの場合においても， Γ 点にはホール面が 1 つ存在する．(a)(c) では形は異なるものの， M_x 点と M_y 点に 1 つずつ電子面が存在する．一方で (b) では M_y 点に電子面は存在しない．また (d) の場合には，petal-like な電子面が M_x 点と M_y 点に存在する [50])

説明される [37]. ただし， M_y 点の電子面が観測されない実験事実の解釈については，軌道選択的な電子相関による incoherence [36] に原因をもとめるものや，バンド混成によるバンド位置のシフトで説明できるとする立場 [128, 129] がある．

5.1.2 FeSe の M_y 点の電子面の不在を支持する実験結果／DFT 計算

以下では， M_y 点の電子面の不在が複数の実験手法／実験グループで報告されている [36, 37, 128] こと， M_y 点の電子面の不在を考慮することで超伝導ギャップの異方性がよく説明される [37] ことから，bulk の FeSe の Fermi 面は図 5.1 (b) である可能性が最も高いと考え，それを支持する実験結果と理論について紹介する．

Yi らによる FeSe の ARPES

Yi らは図 5.2 (a) のように FeSe の単結晶を detwin した上で $\Gamma-M_x$ ， $\Gamma-M_y$ 方向のバンド分散を測定し，結果として FeSe のバンド分散が図 5.3 のように表せることを示した [128]. ネマティック転移前 (図 5.3 (a)(d)) では $\Gamma-M_x$ ， $\Gamma-M_y$ で Γ 点を中心に対称だったバンドが，ネマティック転移後 (図 5.3 (b)(e)) は非対称になっていることがわかる．加えて Yi らは，ネマティック相においては d_{xy} 軌道と d_{xz} 軌道の混成によって図 5.3 (c) のように M_y 点にギャップが開き，これが M_y 点における電子面の不在の原因であるとしている．更に

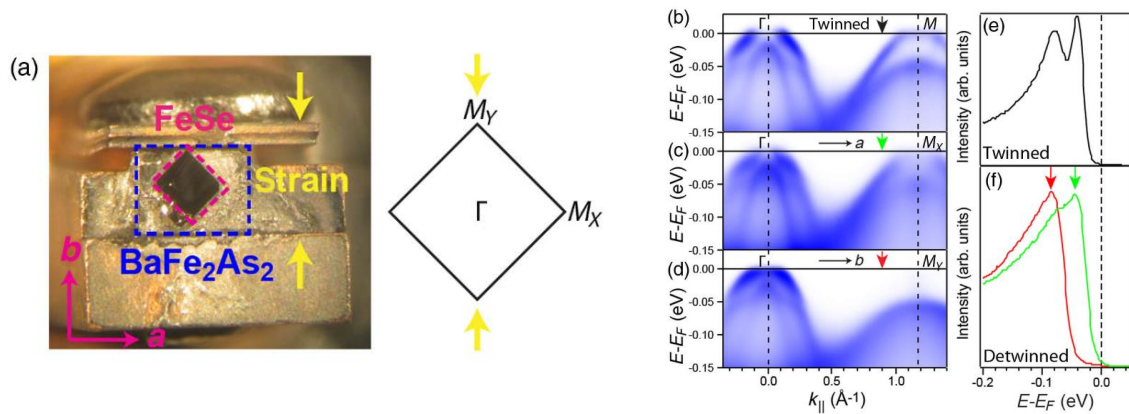


図 5.2 一軸歪みによる detwin の効果について [128]. (a) detwin 用のセットアップ. (b) twinned の試料と detwin した試料における光電子スペクトルの違い.

彼らは図 5.4 のように FeSe に K^+ をのせ電子をドーピングした FeSe の ARPES 測定を行い、隠れていた電子面が M_y 点に現れることを示した. これは d_{xy}/d_{xz} 軌道のバンド混成によって M_y 点にギャップが開き M_y 点から電子面が消失するというシナリオを強く支持する結果である.

Long らによる FeSe の DFT

Yi らの ARPES の実験結果 [128] をもとに, Long らは実験的に得られたバンド分散の傾向が DFT 計算でも定性的に再現されることを示した [129] ^{*2}. 図 5.5 (a)(b) は Yi らによって実験的に得られた非ネマティック相のバンド分散, 図 5.5 (c)(d) が非ネマティック相の DFT 計算結果だが, エネルギースケールの差を除けば定性的な各軌道の振る舞いには実験と DFT 計算とで比較的良好な一致がみられる. 一方ネマティック相についても, Yi らの実験(図 5.6(a)(b)) と, DFT 計算 (図 5.6(c)(d)) とで定性的な一致が確認できる. 特に注目すべき点として, ARPES の実験で示された M_y 点における有限のギャップが DFT 計算でも再現されていることがあげられる. これも Yi らの d_{xy}/d_{xz} 軌道のバンド混成によって M_y 点にギャップが開き M_y 点から電子面が消失するというシナリオを強く支持する結果といえる.

^{*2} 磁性を仮定せずとも, ネマティック相が DFT で再現可能であることを示したのは筆者の知る限り Long らが最初である. それまでは (本来観測はされない) 反強磁性などを仮定した上で計算し, ネマティック秩序を基底状態として得ていた [130]

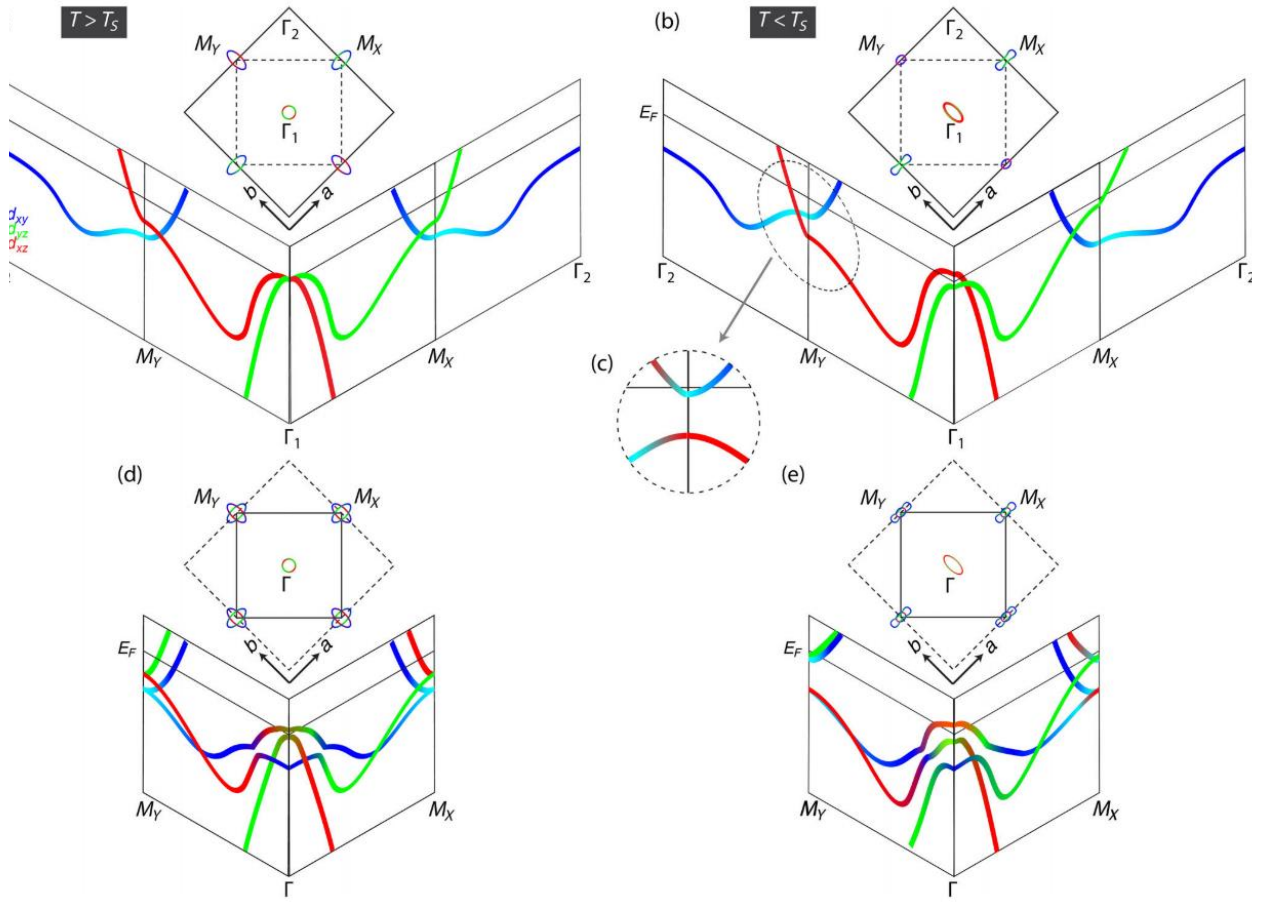


図 5.3 (a) 非ネマティック相と (b) ネマティック相のバンド分散の模式図 (1-Fe ブリルアンゾーン). (c) d_{xy}/d_{xz} 軌道のバンド混成による M_Y 点でのギャップの出現. (d) 非ネマティック相と (e) ネマティック相のバンド分散の模式図 (2-Fe ブリルアンゾーン) [128]

5.1.3 Fe(Se,Te) の Fermi 面

図 5.7 に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x > 0.5$) の典型的なバンド分散を示す [2]. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x > 0.5$) の場合, 図 5.7 (b)(d) に示されるように, Γ 点に α, β, γ の 3 枚のホール面が存在する. 一方, 図 5.7 (b)(e) に示されるように, M 点には δ, δ' の 2 枚の電子面が存在する. また ARPES の偏光への応答から, α バンドは d_{xz}, d_{yz} 軌道, β バンドは d_{xz}, d_{yz} 軌道とわずかな d_{xy} 軌道からの寄与, γ バンドは $d_{x^2-y^2}$ 軌道からの寄与によって構成されることが明らかになっている [2]. Fermi 面の大きさも FeSe 同様非常に小さく, バンド質量のくりこみも他の鉄系超伝導体に比べ大きい点が特徴である [2]

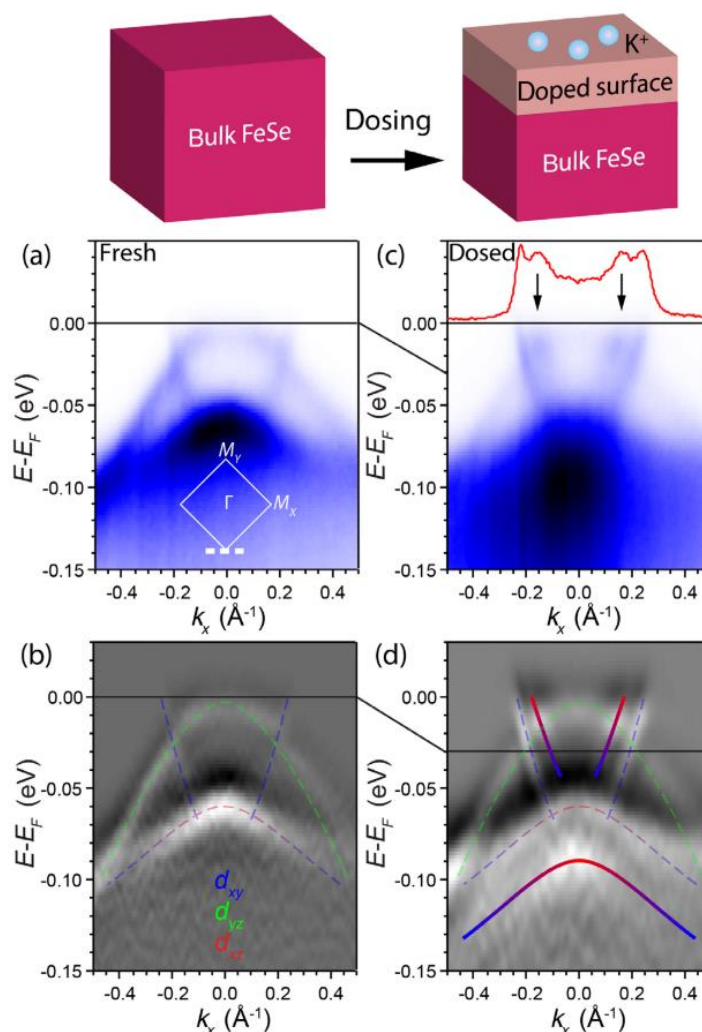


図 5.4 FeSe 表面に電子ドーピングのため K^+ をのせ、光電子スペクトルの変化を観測した実験。(a) へき開し, detwin した FeSe の M_y 点での光電子スペクトル. ブリルアンゾーンのカット方向は図中のインセットに記載. (b) (a) のエネルギーについての二階微分. (c) K ドーピング後のスペクトル. 図中の赤線は E_F で運動量方向に微分したもの. 矢印はドーピングによって新しく出現した電子面に対応する. (d) (c) にエネルギーについての二階微分. ドープされていないバルク由来のスペクトルは点線で, ドープによって新しく出現した表面のバンドは実線で示されている.

5.2 Fe(Se,Te) のバンド計算結果

5.2.1 計算の条件

DFT 計算には第一原理計算ソフト FPLO18 を用いた. 交換汎関数は GGA+U, +U の projection は gross projection を選択した^{*3}. k 点メッシュ数については, 図 5.8 を参考に, 単位胞については $12 \times 12 \times 6$ の k 点, Te 置換効果について計算するための $3 \times 3 \times 1$ のスー

^{*3} その他ソフト特有のパラメータとして, LCiterat, mixing=0.1 を選択した.

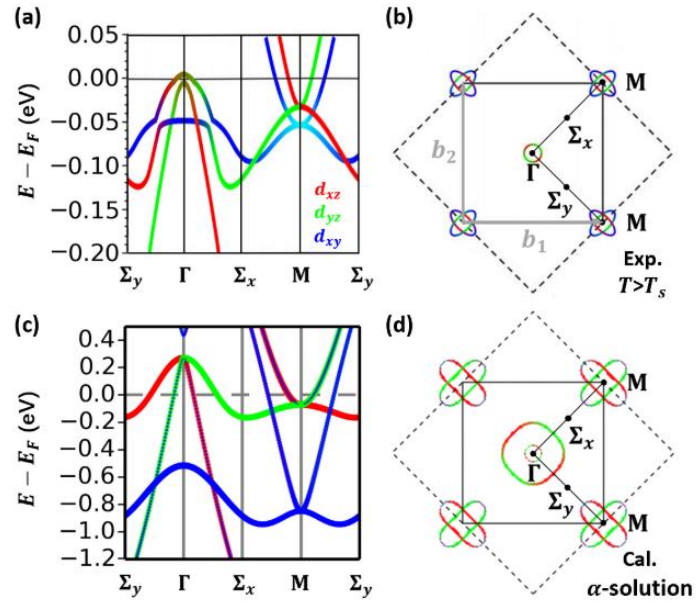


図 5.5 (a)(b) ARPES で得られた非ネマティック相のバンド分散 [128]. (c)(d) DFT 計算で得られた非ネマティック相のバンド分散 [129]

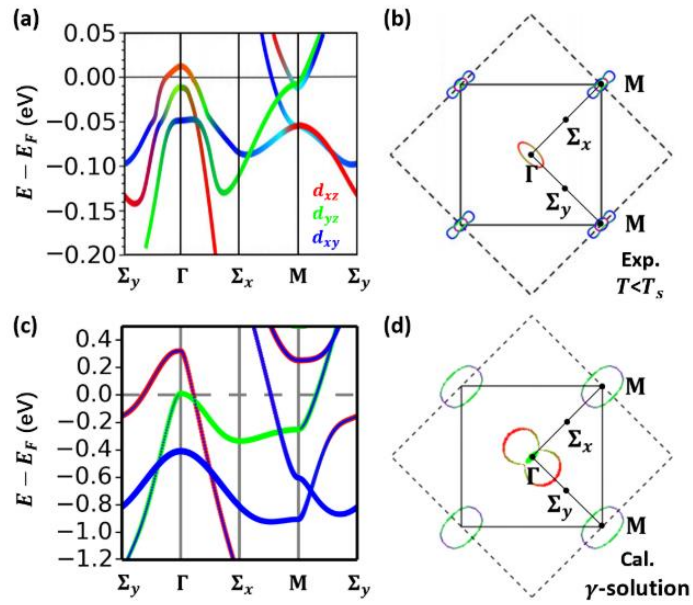


図 5.6 (a)(b)ARPES で得られたネマティック相のバンド分散 [128]. (c)(d) DFT 計算で得られたネマティック相のバンド分散 [129]

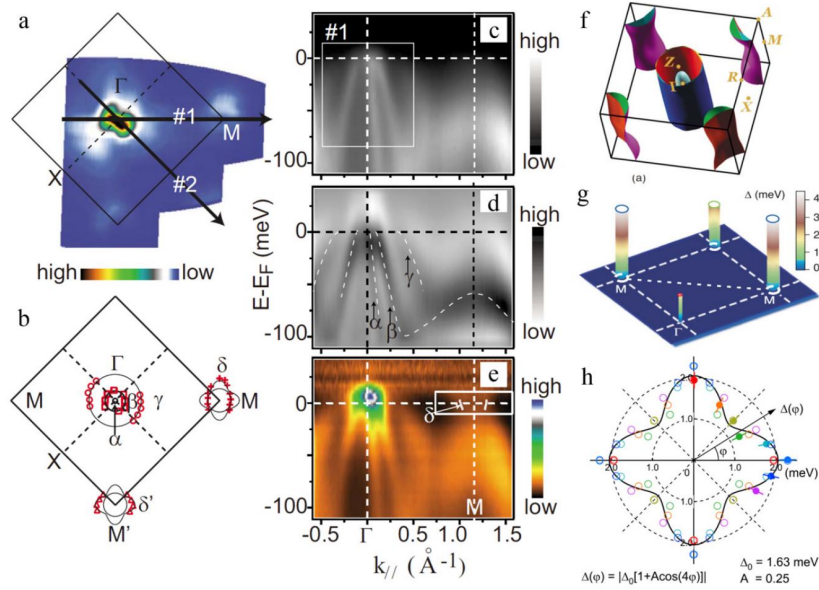


図 5.7 (a) $\text{Fe}_{1.06}\text{Te}_{0.66}\text{Se}_{0.34}$ の Fermi 面. (b) 測定された Fermi crossings から再構成された Fermi 面. (c) (a) の $\Gamma - M$ 方向の光電子強度と (d) そのエネルギーについての二階微分. (e) 角度方向に積分したエネルギー分布曲線で除算した (c) の図. (f) バンド計算で得られた $\text{Fe}_{1.06}\text{Te}_{0.66}\text{Se}_{0.34}$ の Fermi 面. (g) $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ の超伝導ギャップの 3 次元表示. (h) $\text{FeTe}_{0.60.4}$ の超伝導ギャップの角度依存性. [2]

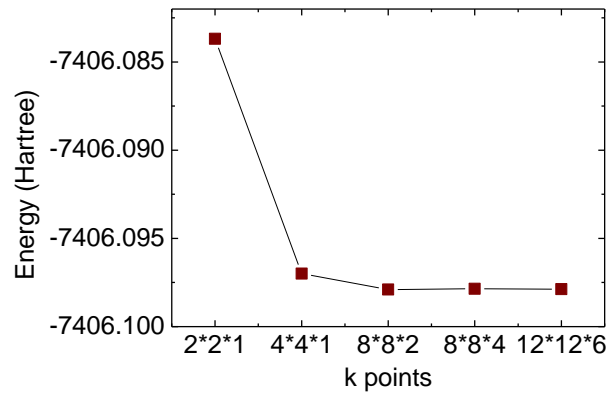


図 5.8 FeSe(GGA, $U=0$) のエネルギーの k 点依存性.

パーセルについては $4 \times 4 \times 2$ の k 点で計算した*4.

相対論的補正については, scalar-relativistic (スピン軌道相互作用以外の相対論効果まで取り入れたもの) で計算を行った. スピン軌道相互作用は図 5.9 (d) のようにバンドの各所

*4 $n \times n \times 1$ のスーパーセルの場合ブリルアンゾーンが $1/n \times 1/n \times 1$ に折り返される (ブリルアンゾーン内のバンドの本数が n^2 倍になる) ため, $3 \times 3 \times 1$ のスーパーセルでの k 点が $4 \times 4 \times 2$ というのは, 単位胞の k 点を $12 \times 12 \times 2$ ととると概ね同等である.

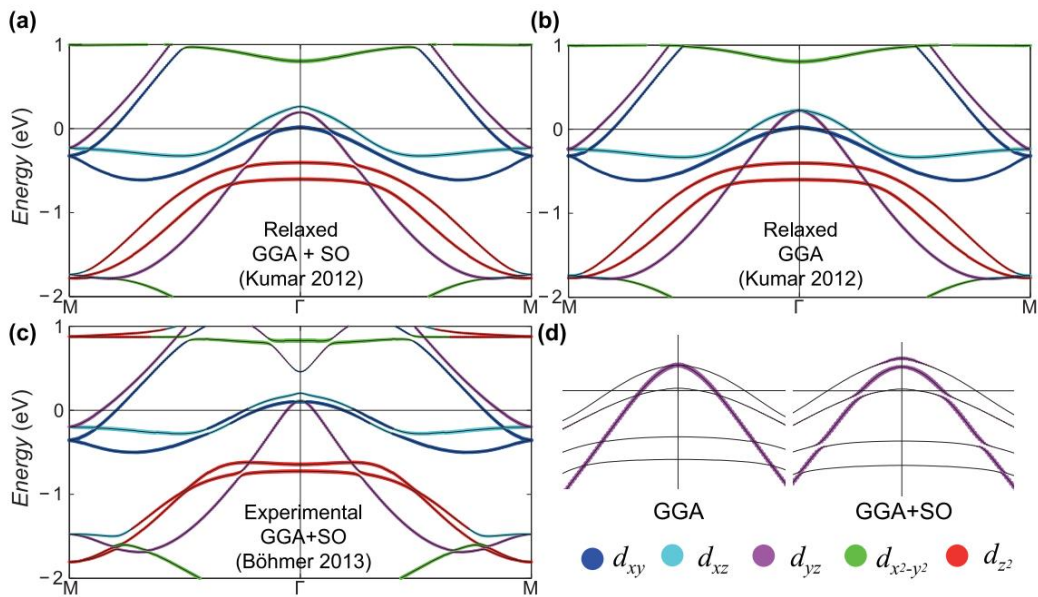


図 5.9 FeSe のバンド分散 [131]. (a) 緩和した結晶構造でのスピン軌道相互作用を取り入れたバンド計算結果. (b) 緩和した結晶構造でのスピン軌道相互作用を考慮しないバンド計算結果. (c) 実験的な格子定数を用い、スピン軌道相互作用を考慮したバンド計算結果. (d) スピン軌道相互作用を考慮しない (GGA) と考慮した (GGA+SOC) 場合のバンド分散の模式図.

表 5.1 計算に利用した Fe カルコゲナイドの格子定数, アニオン高さ.

	a 軸 (\AA)	c 軸 (\AA)	アニオン位置 z
FeSe	3.769	5.521	0.2688
FeTe	3.813	6.253	0.2829

にギャップを開ける一方でバンド分散の形状に与える影響は小さいこと、今回の計算の主な目的は Fermi 面近傍の状態密度の変化を探ることであるから、ここではひとまず考慮しないこととした。

また、ネマティック相を基底状態として得るにあたっては、Long [129] らによって提案された波動関数の preconditioning を行った。具体的には、Fe の層を最近接の Fe を結ぶベクトルにそって $1/16^{*5}$ ずらした結晶構造で計算した電荷密度ファイル (FPLO では=.dense ファイル) を本来の結晶構造で計算を行う際の初期入力値として計算を行った。計算を行う際、空間群は P1(番号 1, 対称性なし) を指定した。これは正方晶の FeSe の空間群である P4/nmm(番号 129) を指定してしまうと、波動関数の対称性も空間群の対称性の影響を受け(結晶の対称性よりも対称性の低い)ネマティック相が得られないためである。以下では、波動関数の preconditioning を行って得た基底状態についても、実験で観測されるバンド構

*5 $1/32-1/8$ の範囲では同じ結果が得られることは確認している。

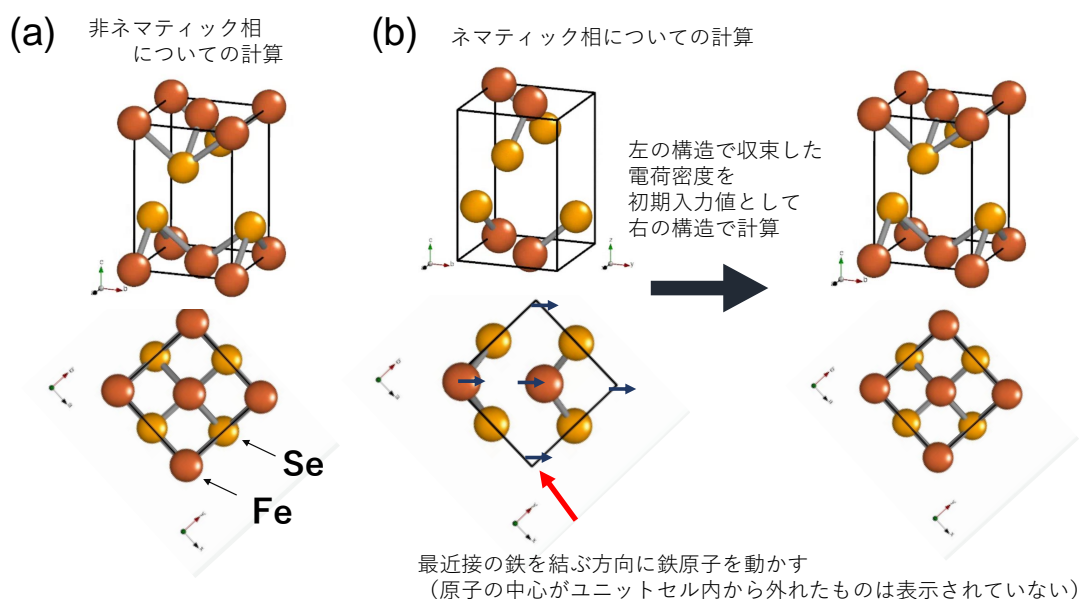


図 5.10 (a) 非ネマティック相を計算する際、(b) ネマティック相を計算する際の手順.

造との類似性からネマティック相と呼称する．非ネマティック相の計算をする際の空間群は， $P4/nmm$ (番号 129)を指定している．磁性は Bulk の FeSe 同様，非磁性として計算した．計算の際の結晶構造と，上述した計算の流れを図 5.10 にまとめた．

計算に利用した格子定数は表 5.2.1 に示す．ここでは結晶構造の最適化は行わず，実験的に得られた値をそのまま利用した [130, 132]．また Fe(Se,Te) の計算を行う際は，表 5.2.1 の値の加重平均をとって格子定数を決定した．

5.2.2 ネマティック相／非ネマティック相のエネルギーと状態密度の $+U$ 依存性

図 5.11 に $+U$ を変化させ，空間群 $P4/nmm$ で計算した非ネマティック相の FeSe のバンド分散を示す．特殊点は図 5.5 にならぬ Γ 点と M 点まわりでとっている． Γ 点と M 点に対して対称な分散が得られており， d_{xy} 軌道が $+U$ の増加に伴って低エネルギー側にシフトしているのが見て取れる． Γ 点に 2 枚のホール面， M 点に 2 枚の電子面が存在し，その形状と軌道は図 5.5 と定性的に一致することが確認できる．

一方，図 5.12 は preconditioning した電荷密度で計算したネマティック相のバンド分散である． $+U = 2.5$ eV のバンド分散はほとんど非ネマティック相と変わらないが， $+U$ の増大に伴って Γ 点， M 点まわりの対称性の破れが増大する傾向が見て取れる．特に Γ 点では 2 枚あったホール面が 1 枚に， M 点も 2 枚あった電子面が 1 枚になるという大きな変化が確認できる．この中では $+U = 3 \sim 3.5$ eV で先行研究で示された図 5.6 に近づく傾向が見られた．また，図 5.13 に $+U = 3$ eV の時の非ネマティック相とネマティック相の Fermi 面を示

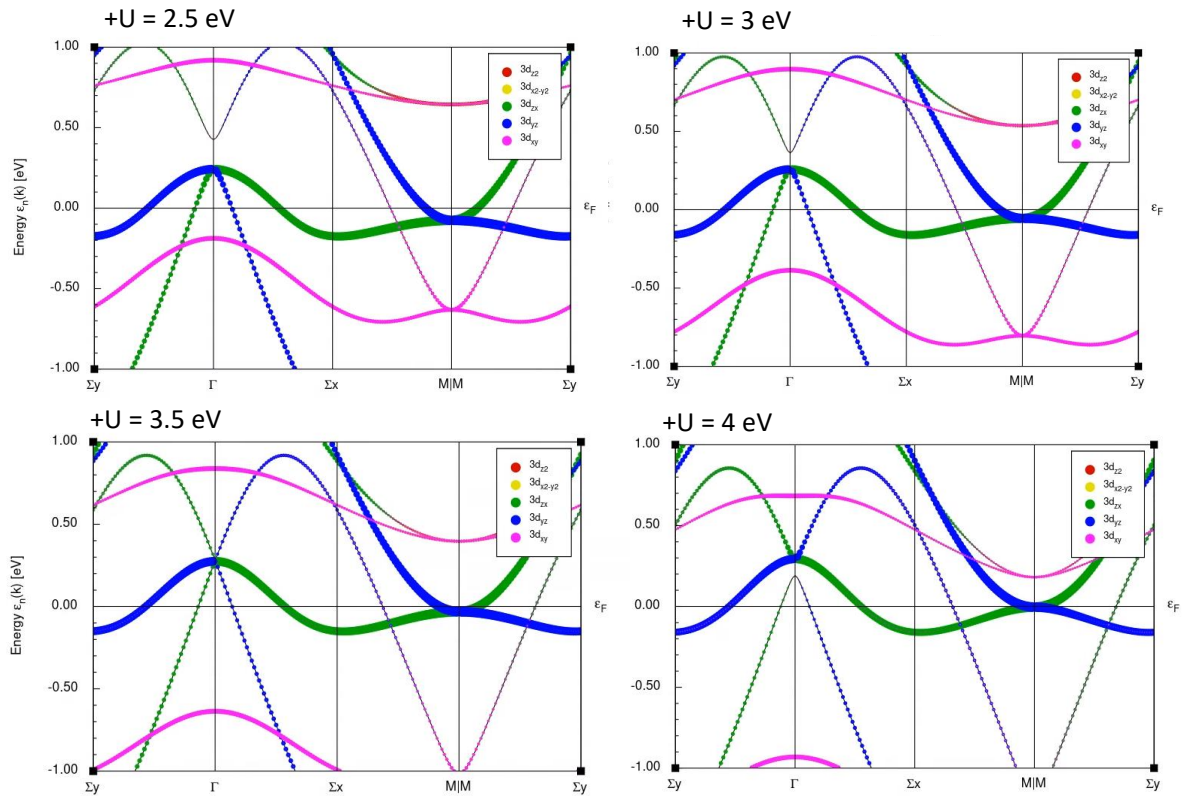


図 5.11 $+U = 2.5, 3, 3.5, 4$ eV とした場合の非ネマティック相の FeSe のバンド分散．特殊点のとり方は図 5.5 にならった．

した．こちらを見ると，非ネマティック相では Γ 点にはホール面が 2 枚， M 点に電子面が 2 枚あることが明瞭に確認できる．一方で，ネマティック相では Γ 点のホール面がブリルアンゾーンの対角線方向にひずみ，また内側のホール面が縮小しているのが見て取れる． M 点の電子面は非ネマティック相で 2 枚あったものが 1 枚になっていることもわかる．以上の変化は，Long [129] らの計算結果（図 5.5，図 5.6）とも概ね整合する^{*6}．

得られたネマティック相が非ネマティック相よりもエネルギー的に安定か確認するため，図 5.14 (a) に各相の基底状態のエネルギーの $+U$ 依存性をプロットした．ネマティック相のエネルギーと非ネマティック相のエネルギーの差分（図 5.14 (b)）を見ると $+U$ が 3 eV を超えた付近からエネルギー差が負となり，ネマティック相がエネルギー的に安定となっていることが確認できる．

また，ネマティック転移にともなう状態密度の変化を調べるため，各相の状態密度をプロットした．図 5.15 が $+U = 3$ eV の，図 5.15 が $+U = 3.5$ eV における各相の状態密度

^{*6} 厳密には，Long [129] らの計算結果には Γ 点のホール面が外側の 1 枚しかみられない．ただ， Γ 点の内側のホール面は非常に小さいため $+U$ の値に敏感で， $+U$ の値を変えることでエネルギーは下がり Fermi 準位の下に移動するため，定性的な Fermi 面の形状はほとんど再現できていると考えた．

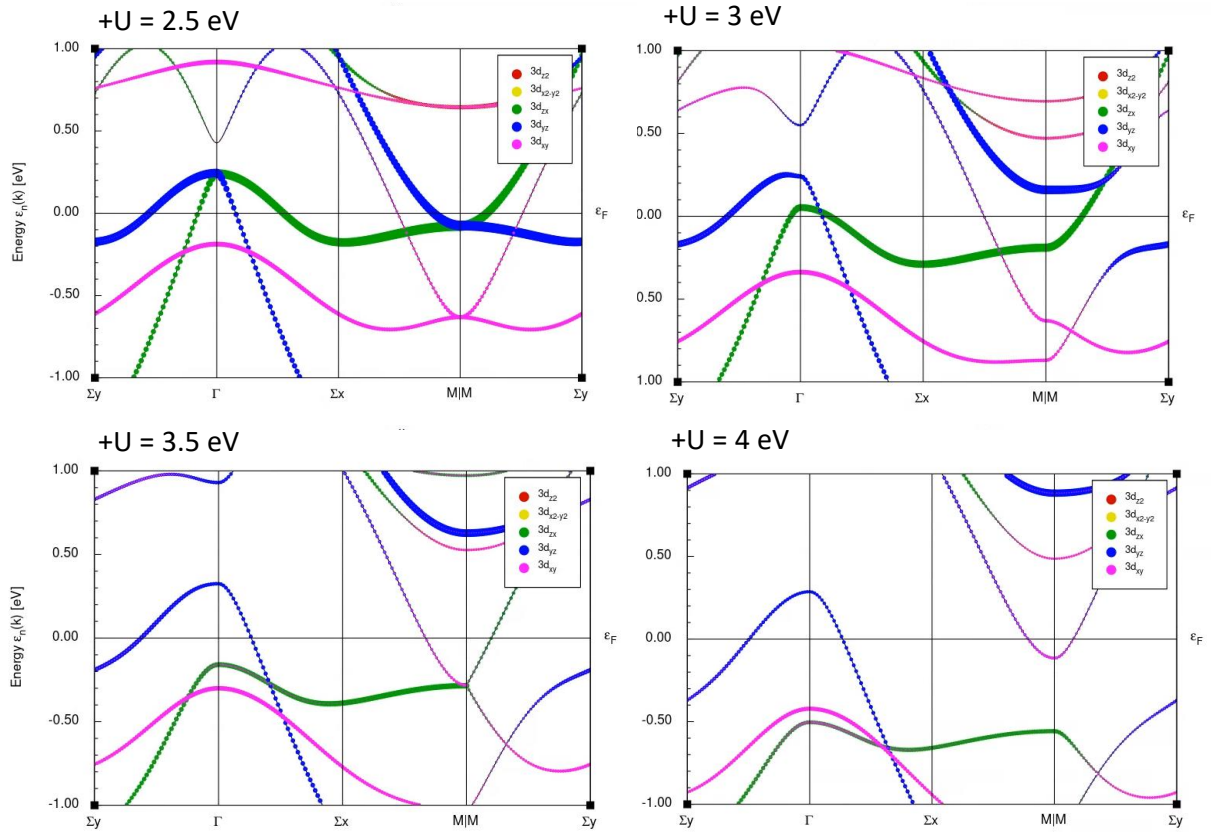


図 5.12 $+U = 2.5, 3, 3.5, 4$ eV とし、事前準備した電荷密度で計算した時（ネマティック相）の FeSe のバンド分散．特殊点のとり方は図 5.6 になった．

である．図 5.15(b), 図 5.15(b) をみると, $+U=3, 3.5$ eV のどちらの場合においても, ネマティック相の方が Fermi 面近傍の状態密度が小さくなっているのが見て取れる．また定量的な比較をするため, 図 5.17 に Fermi 面近傍で平均した状態密度の $+U$ 依存性を示した．図 5.17(a)(b)(c) のいずれにおいても, 一定の $+U$ 以上で, ネマティック相の方が非ネマティック相よりも状態密度が小さくなる傾向があることは明らかである．この状態密度の減少は, 図 5.13 を見れば明らかなように, Γ 点の内側のホール面が縮小または消失し, M 点の電子面も片方が縮小または消失することに由来すると考えられる． M 点の電子面の消失の原因は, 5.1.2 節で述べたが, ネマティック転移に伴う対称性の低下による d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道の混成によって M 点にギャップが開くことによると考えられている．以上の結果は, ネマティック転移が Fermi 面近傍の状態密度を抑制し, 結果として状態密度と相関のある T_c を抑制するというシナリオを支持する結果である．

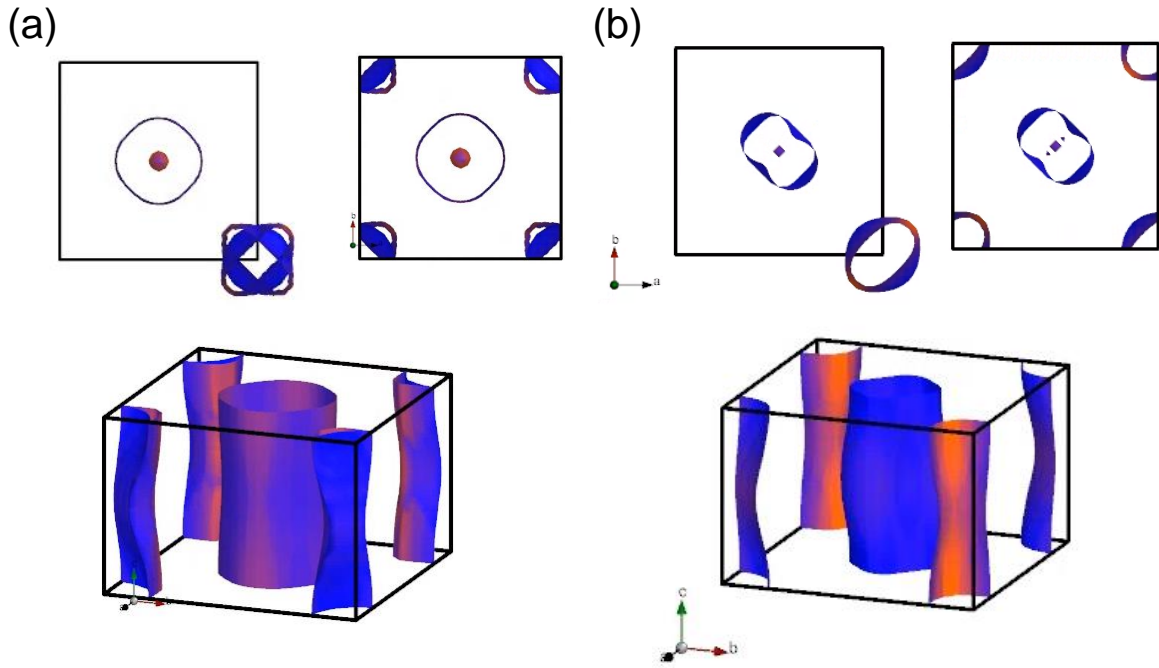


図 5.13 $+U = 3$ eV の時の (a) 非ネマティック相の Fermi 面. (b) ネマティック相の Fermi 面.

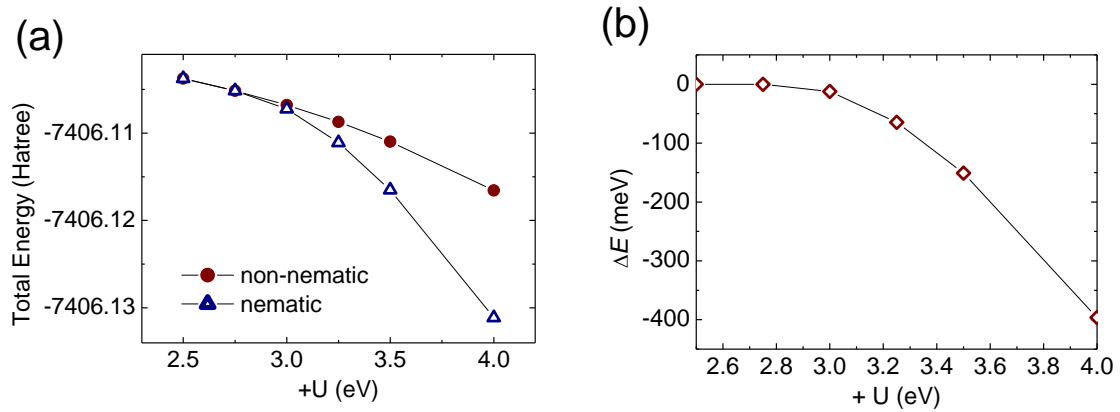


図 5.14 (a) ネマティック相と非ネマティック相のエネルギーの $+U$ 依存性. (b) ネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差の $+U$ 依存性.

5.2.3 結晶構造の変化の影響

FeSe の Fermi 面やネマティック相の安定性は結晶構造に大きな影響を受ける．そこで，FeSe の a 軸，Se 高さを独立に変化させ，エネルギーと状態密度の変化を計算した．図 5.18 に a 軸と Se 高さを -0.03% – $+0.03\%$ まで変化させた時のネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差，図 5.19 に a 軸と Se 高さを同様の割合で変化させた時の状態密度をプロットした．図 5.18 より， a 軸が縮むほど，Se が低くなるほどネマティック相のエネルギーが，

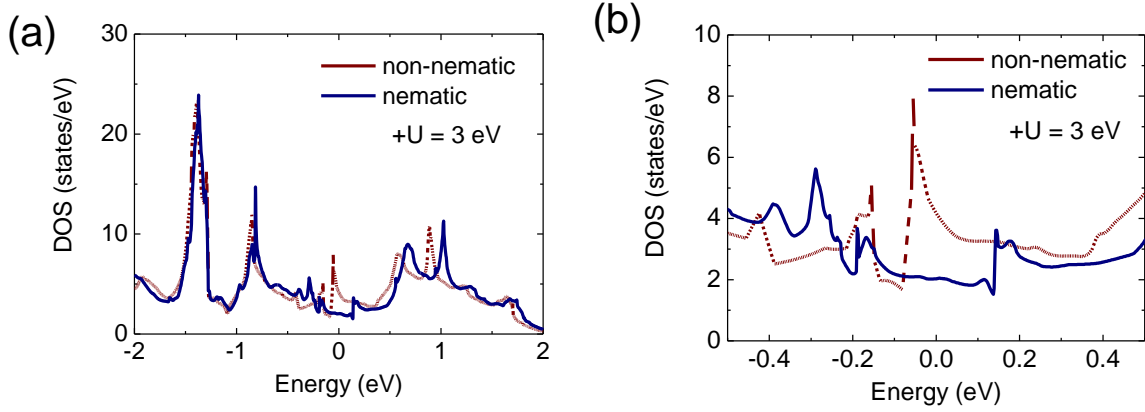


図 5.15 (a) $+U = 3$ eV としたときの Fermi 面近傍の状態密度. (b) (a) の拡大図.

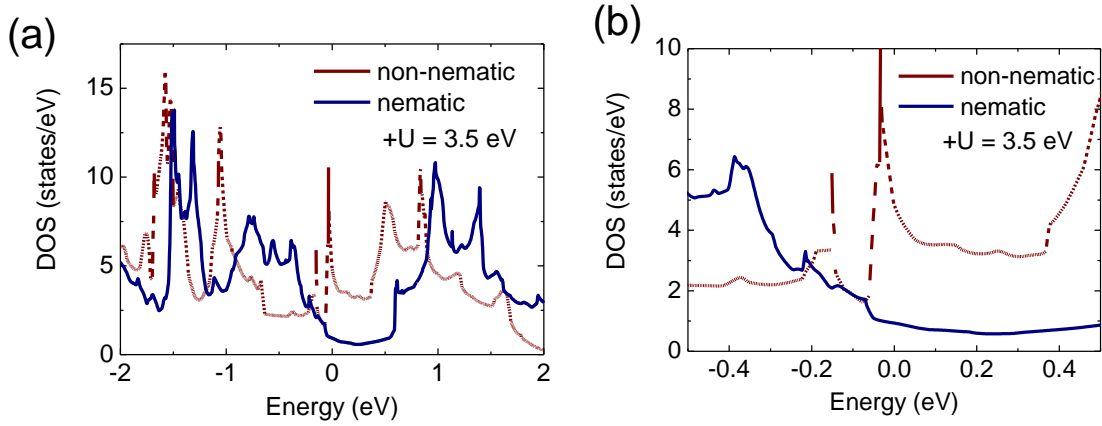


図 5.16 (a) $+U = 3.5$ eV としたときの Fermi 面近傍の状態密度. (b) (a) の拡大図.

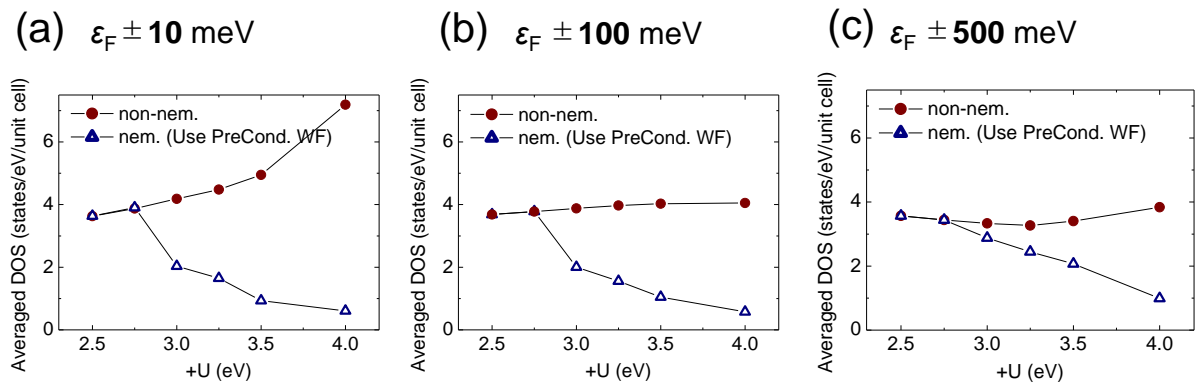


図 5.17 ϵ_F (a) ± 10 meV, (b) ± 100 meV, (c) ± 500 meV で平均した状態密度の $+U$ 依存性.

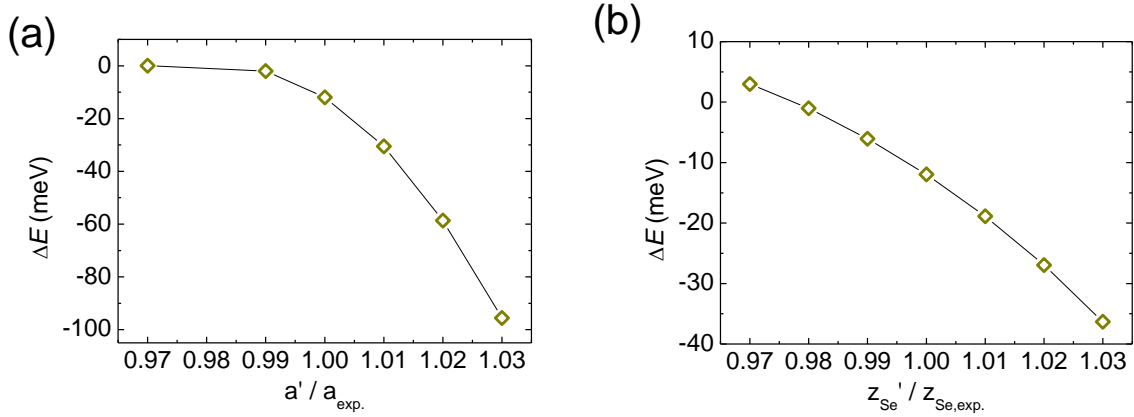


図 5.18 (a) a 軸長さ (a') のみを実験値から一定割合変化させた際のネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差. (b) Se 高さ (z'_{Se}) のみを実験値から一定割合変化させた際のネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差.

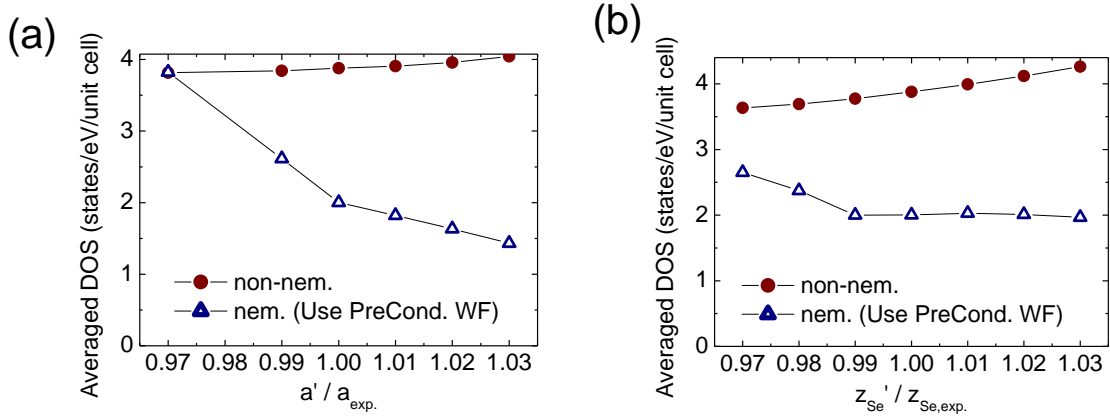


図 5.19 (a) a 軸長さ (a') のみを実験値から一定割合変化させた際のネマティック相と非ネマティック相の状態密度の平均値 ($\epsilon_F \pm 100 \text{ meV}$). (b) Se 高さ (z'_{Se}) のみを実験値から一定割合変化させた際のネマティック相と非ネマティック相の状態密度の平均値 ($\epsilon_F \pm 100 \text{ meV}$).

非ネマティック相に比べ高くなる(=ネマティック相が不安定化する)ことが見て取れる。また、ネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差が小さくなる(逆転する)につれて、状態密度の差も小さくなる様子が確認できる。これは Long らによる計算 [129] の傾向ともよく一致する。

a 軸長のみの変化, Se 位置のみの変化について計算してきたが, より実験に近い条件で計算するため, $n\%$ の面内歪みを印加し, それに伴って c 軸長と Se 位置を $-n\%$ 変化させた構造でも計算を行った。a 軸長の変化と c 軸長の変化率を等しくした点については, 参考文献 [75] の Fe(Se,Te) 薄膜の実験結果を参考にしている。Se 位置の変化についてはデータがないため, c 軸長の変化に追従すると仮定した。図 5.20 にネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差を示した。面内圧縮歪みの場合, ネマティック相のエネルギーはほと

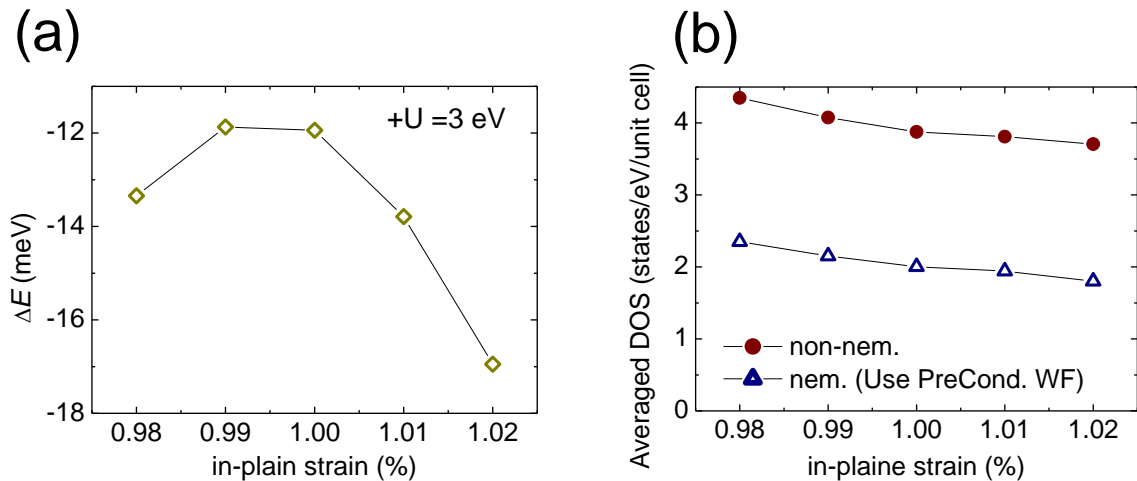


図 5.20 (a) $n\%$ の面内歪みを印加し、それに伴って c 軸長と Se 位置を $-n\%$ 変化させた時のネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差. (b) 各相の状態密度 ($\epsilon_F \pm 100$ meV).

んど歪なしと変わらないか、やや安定化する．一方で、面内伸長歪みの場合はネマティック相が安定化する傾向がみられた．また、状態密度については常にネマティック転移によって抑制される傾向と、ネマティック相／非ネマティック相の両方で圧縮するほど状態密度が上昇する傾向が確認できる．

図 5.21 は、FeSe 薄膜の面内歪みを各種基板によってコントロールした実験で得られたネマティック転移温度と T_c の関係である．面内圧縮歪みをかけるほど、ネマティック転移温度は下がり、 T_c は上昇する一方で、伸長歪みはネマティック転移温度を上昇させる一方で T_c を低下させるといった、ネマティック転移温度と T_c の負の相関が確認できる． T_c と Fermi 面近傍の状態密度に相関があると仮定すると、この実験結果から、圧縮歪みはネマティック相を不安定化させ状態密度を増大させる一方で、伸長歪みはネマティック相を安定化させ状態密度を減少させる効果を持つと推察される．この傾向は計算によって得られた傾向 (図 5.20) と定性的に一致していることが確認できる．

5.2.4 Te 置換によるエネルギーと状態密度の変化

$U = 3$ eV の場合

Te 置換がバンド分散に与える影響を調べるため、FeTe と Fe(Se,Te) の計算を行った．まず、図 5.22 に $+U=3$ eV の時の FeTe の計算結果を、比較のための FeSe の結果とともに示した．上段が非ネマティック相、下段がネマティック相についての結果だが、バンド分散の形状は概ね似通っていることが見て取れる．相違点としては、 Γ 点の内側のホール面が Fermi 準位より下に下がり、ホール面が 1 枚になっていること、 M 点の Fermi 準位より上の xy 軌道由来のバンドが下がり、Fermi 準位に近づいていることなどがあげられる．

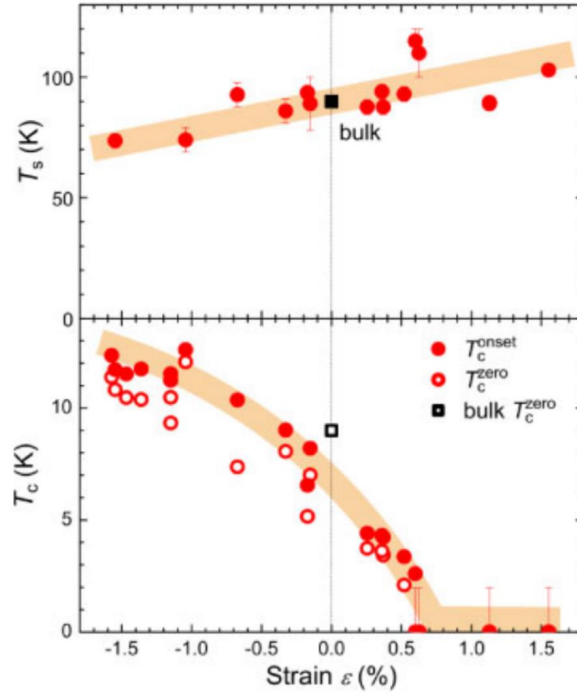


図 5.21 FeSe 薄膜の面内歪みパラメータ $\epsilon \equiv (a' - a_0)/a_0$ を変化させた際の構造相転移温度 T_s と T_c の振る舞い [47].

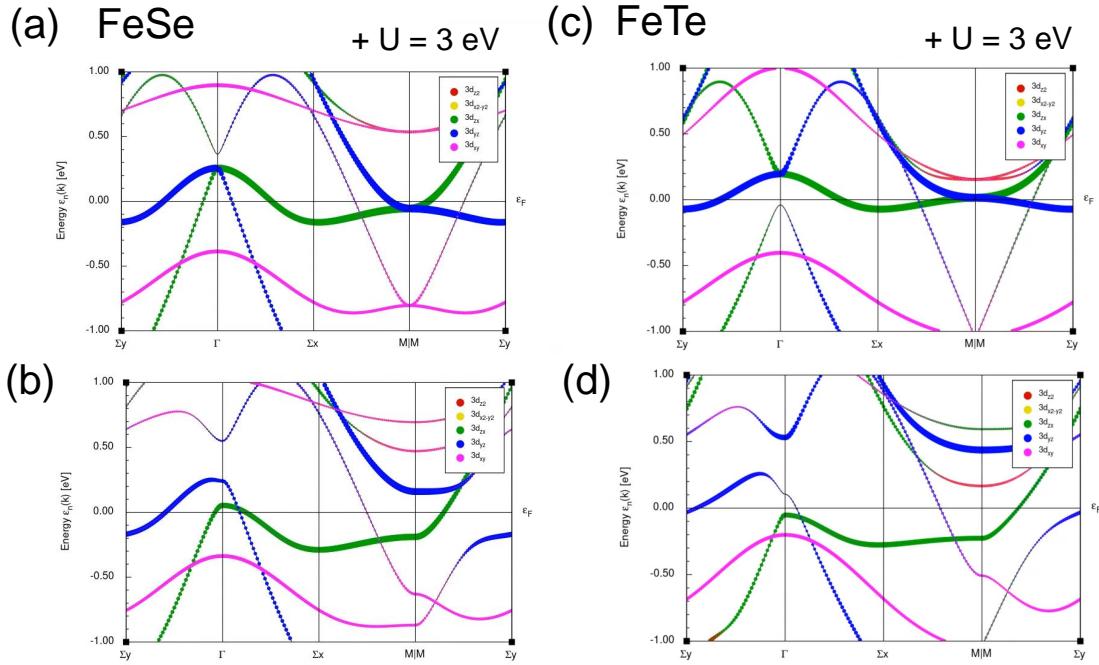


図 5.22 $+U=3$ eV とした時の (a) 非ネマティック相と (b) ネマティック相の FeSe のバンド分散. $+U=3$ eV とした時の (a) 非ネマティック相と (b) ネマティック相の FeTe のバンド分散.

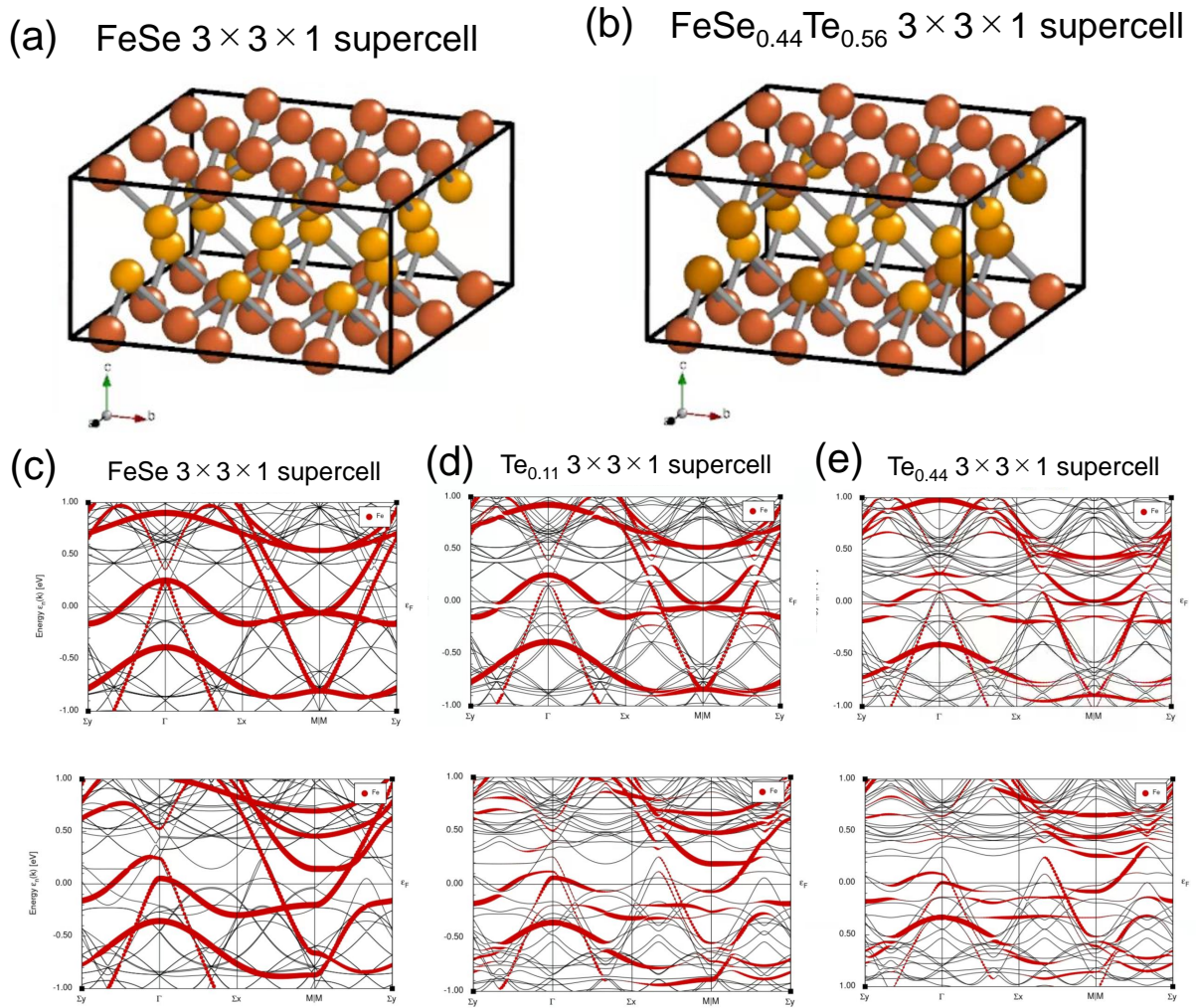


図 5.23 (a) (b) 計算に用いた $3 \times 3 \times 1$ のスーパーセル. (c) FeSe (d) FeSe_{0.89}Te_{0.11} (e) FeSe_{0.56}Te_{0.44} についての (上段) 非ネマティック相と (下段) ネマティック相のバンド計算結果.

Fe(Se,Te) については, 図 5.23 (a)(b) に示したような $3 \times 3 \times 1$ のスーパーセルを用いて FeSe_{0.11}Te_{0.89}, FeSe_{0.56}Te_{0.44} の計算を行った. $2 \times 2 \times 1$ のスーパーセルを用いた予備実験 (付録 C 参照) から, ランダムに Te を配置すると系の対称性が低下し対称性の高い (4 回対称の) バンド分散が得られないことが判明していたため, Te の置換位置は, FeSe の空間群 P4/nmm (129) を保つような位置とした^{*7}. そして対称性の高い非ネマティック相の計算では空間群 129 を指定し, ネマティック相の計算には今まで通り Fe 層を $1/16a$ シフトさせ波動関数の preconditioning をした上で, 空間群 1 とし本来の構造のバンド計算を行った. $+U = 3$ eV として計算した結果を図 5.23 (c)(d)(e) に示した. 上段が非ネマティック相,

*7 この制約から, 可能な Te 置換位置は 3 種類 (対称操作で移り変わる 2 サイトの組, 8 サイトの組, 8 サイトの組) となり, Te 置換量としては 11%, 44%, 56%, 89% と定まる.

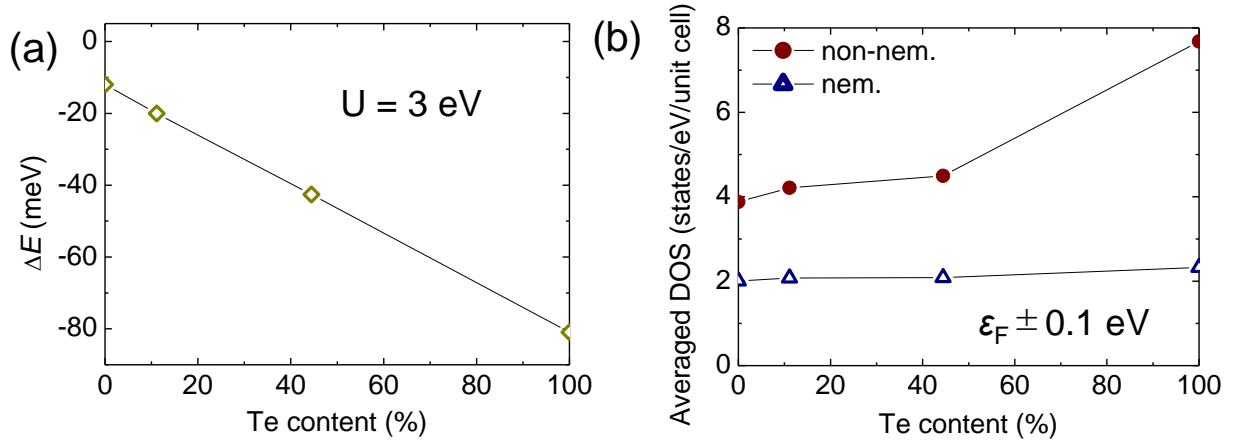


図 5.24 (a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ におけるネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差. 計算の際は $U=3$ eV で固定している. (b) Fermi 面近傍の状態密度の平均値. $\epsilon_F \pm 0.1$ eV で平均している.

下段がネマティック相である. また, スーパーセルを用いて計算した場合, 結晶の繰り返し周期が大きくなることによってブリルアンゾーンの折返し (folding) が生じる [133]. ここで示しているバンド分散は, 今回利用しているバンド計算ソフト FPLO18 の unfolding 機能を用いて unfold し, もとの FeSe と同じブリルアンゾーンへと折り返したものである. 赤線が unfold したものの, 黒線は unfold する前の折り返されたままのバンド分散に対応する. また, スーパーセルのバンド分散は各所でバンドギャップが開いているが, これはスーパーセル内での Te 置換によって対称性が破れるためである [133].

図 5.23 (c)(d)(e) を比較すると, 前述した対称性の破れに伴うバンドギャップによって局所的な形状は変化しているものの, 全体としては FeSe のバンド分散を保ちつつ, 図 5.22 (c)(d) の FeTe が示す特徴 (Γ 点の内側のホール面のエネルギーの低下, M 点の 0.5 eV 付近のバンド位置の低下) を獲得している様子が見て取れる. ただし, このスーパーセルの計算では電荷密度の収束は単位胞のものに比べ悪い傾向がみられた. 単位胞の収束基準が $1e-6$ であるのに対し, スーパーセルの計算では, 非ネマティック相で $4e-4$ 程度, ネマティック相で $1e-3$ 程度とした. 自己無撞着計算のサイクルは 200~800 回程度回しているため, 単に計算の収束が遅い, 計算回数が足りないというよりは, Long らが指摘するように [129] エネルギーと電荷密度の関係が複雑で準安定状態が多数存在するため, そもそも収束しにくい計算なのではないかと考えられる. ただ, 得られたバンド分散は単位胞の結果と比べても遜色ないことから, 以下では, 単位法の結果に加えて, このスーパーセルの計算結果も含めてデータを比較していくことにする.

図 5.24 (a) に, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ のネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差を示した. Te 置換した場合でもネマティック相が安定であり, また Te 置換量が増えるほどネマティック相が安定化する傾向が見て取れる. これは, Te 置換によって Fe-Fe 間距離がのび,

表 5.2 Miyake らによって第一原理的に求められた FeSe と FeTe の電子相関パラメータ [134].
これらは全ての軌道について平均をとった値である.

	+U (eV)	+J (eV)
FeSe	4.24	0.51
FeTe	3.41	0.47

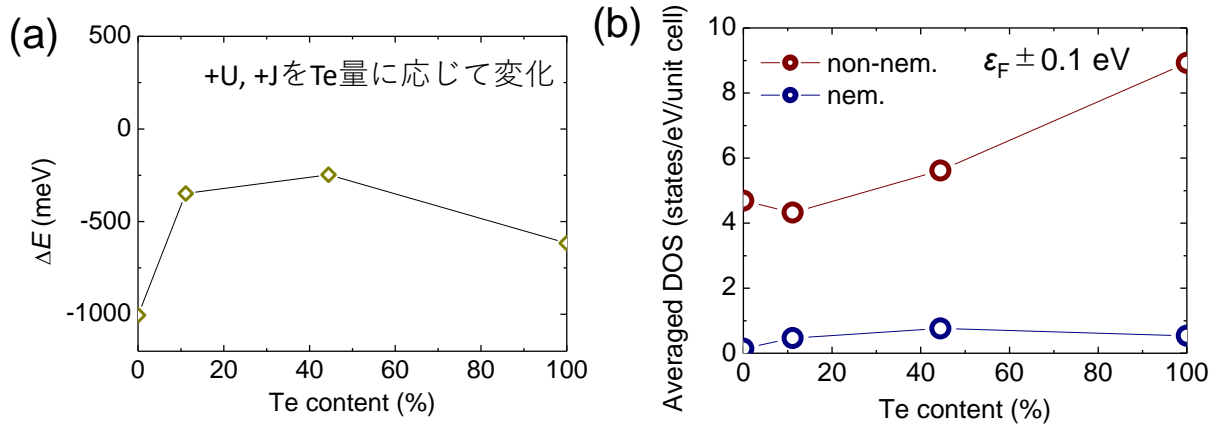


図 5.25 (a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ におけるネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差. 計算の際は $U=3$ eV で固定している. (b) Fermi 面近傍の状態密度の平均値. $\epsilon_F \pm 0.1$ eV で平均している.

Fe-Fe 間の波動関数の重なりが小さくなった結果, Fe-Fe 間の電子の飛び移り (ホッピング t) が抑制され, 実効的に on-site の斥力 U の寄与が t に対し大きくなったためではないかと考えられる. 今回のバンド計算では, U が大きいほどネマティック相が安定になるというのは 5.2.2 節で確認済みである. また図 5.24 (b) には Fermi 面近傍の状態密度の平均値を示したが, ネマティック相で状態密度が小さくなるという 5.2.2 節で見られたのと同様の傾向がここでも Te 量に関係なく見られる.

Miyake らによって求められた電子相関パラメータを用いる場合

ただ, Te 置換によってネマティック相が安定化するという計算結果は実験結果とは矛盾する. その原因として, $+U = 3$ eV と固定して計算していることが考えられる. Miyake らによって第一原理的に計算された FeSe と FeTe の電子相関パラメータを表 5.2 にまとめたが, Se を Te に置き換えることで, on-site の斥力 U も Hund 相互作用 J も弱くなることが示されている. このような Te 置換に伴う (DFT 計算では取り込みきれない) 電子相関の減少を考慮して計算を行った結果を次に示す. また以下の計算にあたって, Miyake らは任意の組成の Fe(Se,Te) については $+U$, $+J$ を求めていないため, 中間の組成の計算の際は表 5.2 の加重平均をとることにした.

図 5.25 (a) はネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差だが, 図 5.24 (a) と異な

り、Te置換に伴ってネマティック相のエネルギーが上昇（不安定化）している様子が見て取れる．これは、格子定数の変化に伴うFe-Fe間のホッピングの減少よりも、人の手で与える電子相関パラメータ $+U$, $+J$ の減少の影響の方が大きいことを意味する．Te置換にもなってネマティック相と非ネマティック相のエネルギー差が小さくなるという計算結果は、実験から得られている相図とも整合する．一方、図5.25 (b)のFermi面近傍の状態密度については、今回計算に用いたパラメータではネマティック相で状態密度が大きく減少する傾向がどのTe置換量においても見られた．

Miyakeらの求めたパラメータを利用することで、Te置換に伴うネマティック相の不安定化という実験結果が再現された．ここで取り入れたTe置換に伴う電子相関の減少だが、実験においてもその兆候が確認されている．図5.26 (a)は $+U$ を変えた際の非ネマティック相のFeSeのバンド計算結果のまとめだが、 $+U$ を減少させると d_{xy} 軌道が上昇していく傾向が見られる．また、図5.26 (b)は $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜のARPESの結果だが、こちらはTe置換量が増えるにつれて d_{xy} 軌道が上昇する．バンド計算結果との比較から、実験で観測されるTe置換に伴う d_{xy} 軌道の上昇は、Te置換による電子相関の減少を示唆しているのではないかと考えられる．ただし、バンドの有効質量の解析から、FeTeの方が電子相関が強いといった主張も存在する[135, 136]．電子相関の強さの程度は、ARPESによるバンド分散の測定から求めた有効質量 m^* とバンド計算から得られた有効質量 $m_{\text{calc.}}$ の比をとることによっても見積もられる．様々なグループの測定結果を図5.27にまとめたが、こちらを見ると $m^*/m_{\text{calc.}}$ にはグループごとにばらつきも大きく、ここからではFeSeとFeTeの電子相関の強さについて決定的な主張は困難と考えられる．熱伝導や量子振動の測定による系統的かつ定量的な有効質量の見積もり、そこからの電子相関の強さの推定が今後期待される．

5.3 第5章のまとめ

本章では、DFT計算を用いてネマティック転移や格子歪、Te置換がFeSeのバンド分散に与える影響を評価した．まず、ARPESの結果を定性的に再現するバンド分散を基底状態として得ることに成功し、その状態密度を評価したところ、ネマティック相では状態密度が大きく減少することが確認された．3章で示された超流体密度と T_c の正の相関、また常伝導キャリア密度と T_c の正の相関[45]を踏まえると、Fermi面近傍の状態密度と T_c には強い相関があると考えられる．したがって、状態密度を抑制する作用を持つネマティック転移は T_c に対しても抑制する方向に作用すると推測される．そのようにネマティック秩序が T_c を抑制していると考ええると、Fe(Se,Te)薄膜で確認されたネマティック秩序の消失前後での急な T_c の変化が説明できる．以上を図5.28にまとめた．

一方で、バルク試料の場合では薄膜試料と異なり、ネマティック転移の有無による T_c

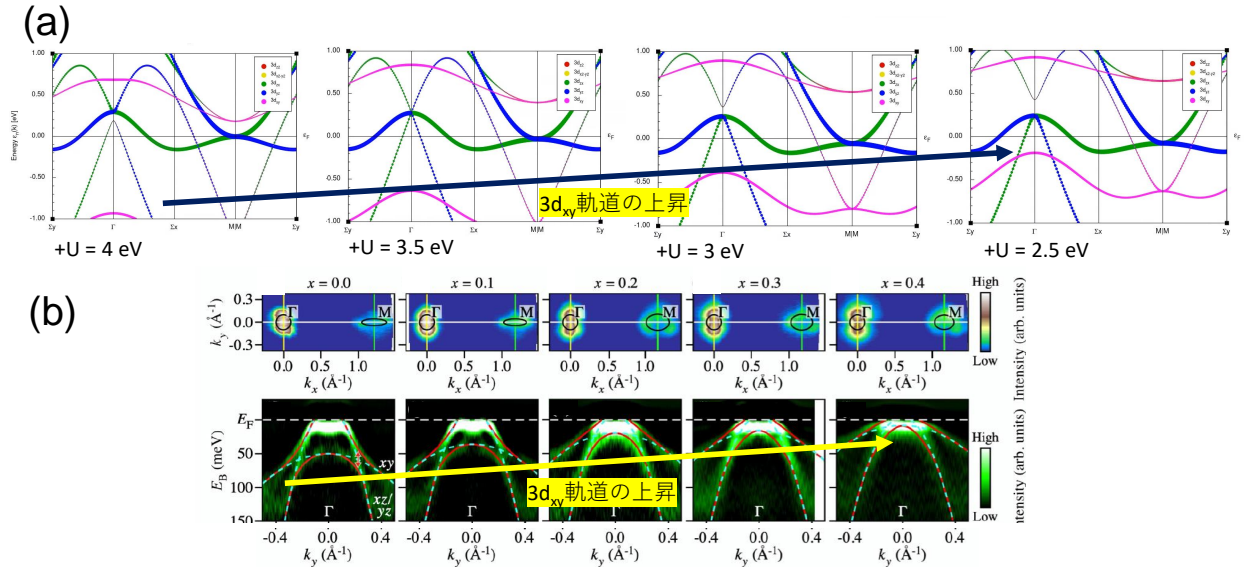


図 5.26 (a) 非ネマティック相の FeSe のバンド計算結果のまとめ. $+U$ を減少させると, d_{xy} 軌道 (ピンク) が上昇してくる. (b) FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の ARPES. (上段) Fermi 面. (下段) Γ 点のバンド分散. Te 置換量が増えるほど, d_{xy} 軌道が Fermi 準位に近づく.

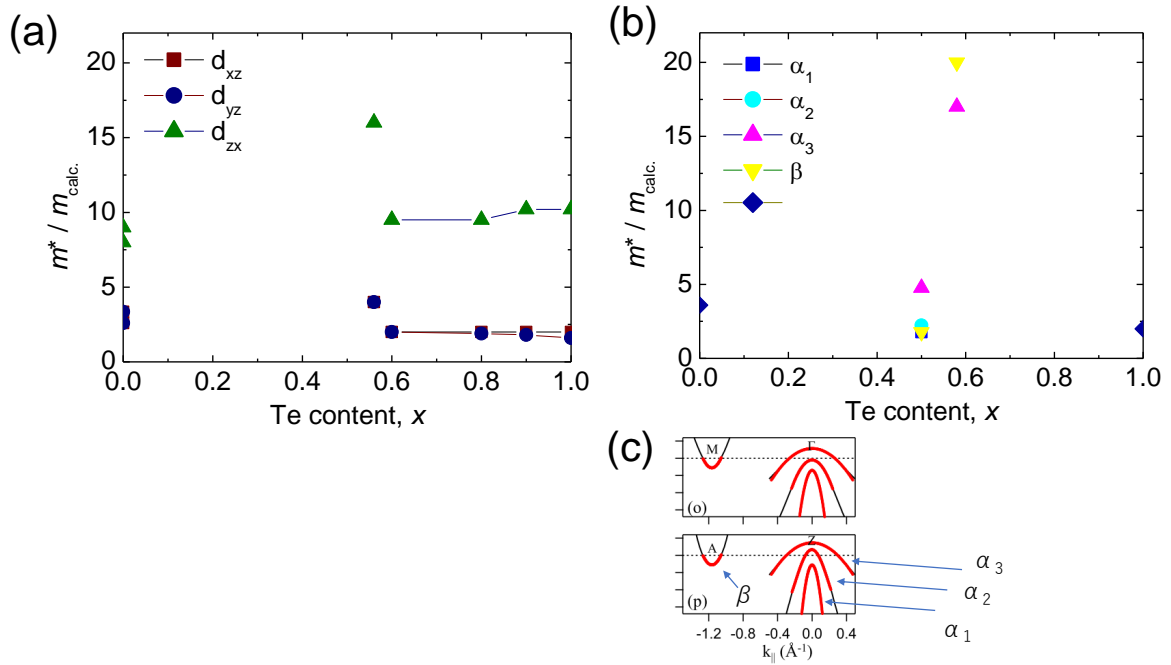
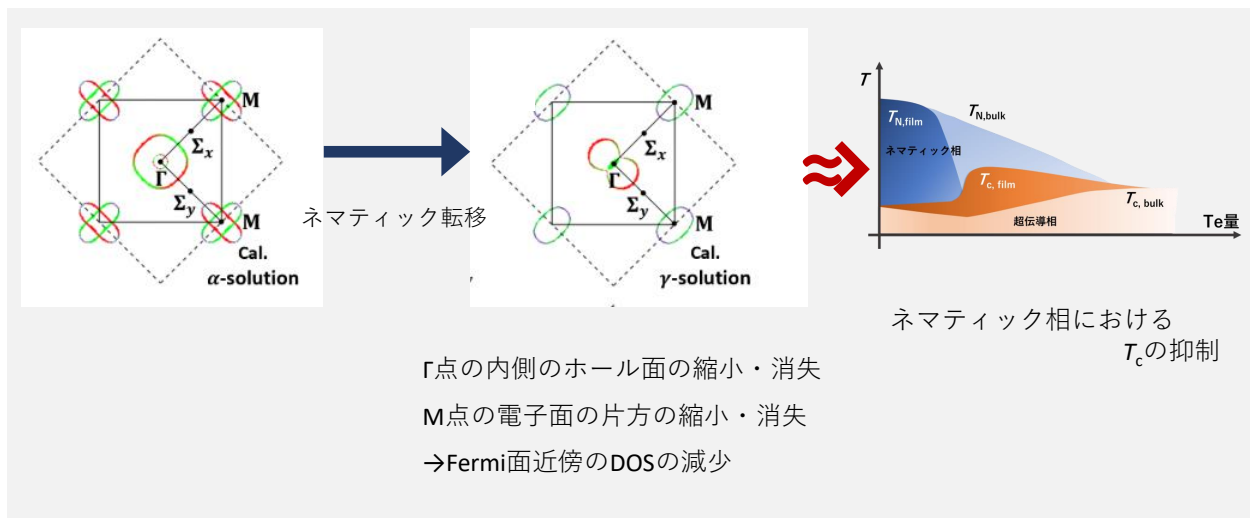
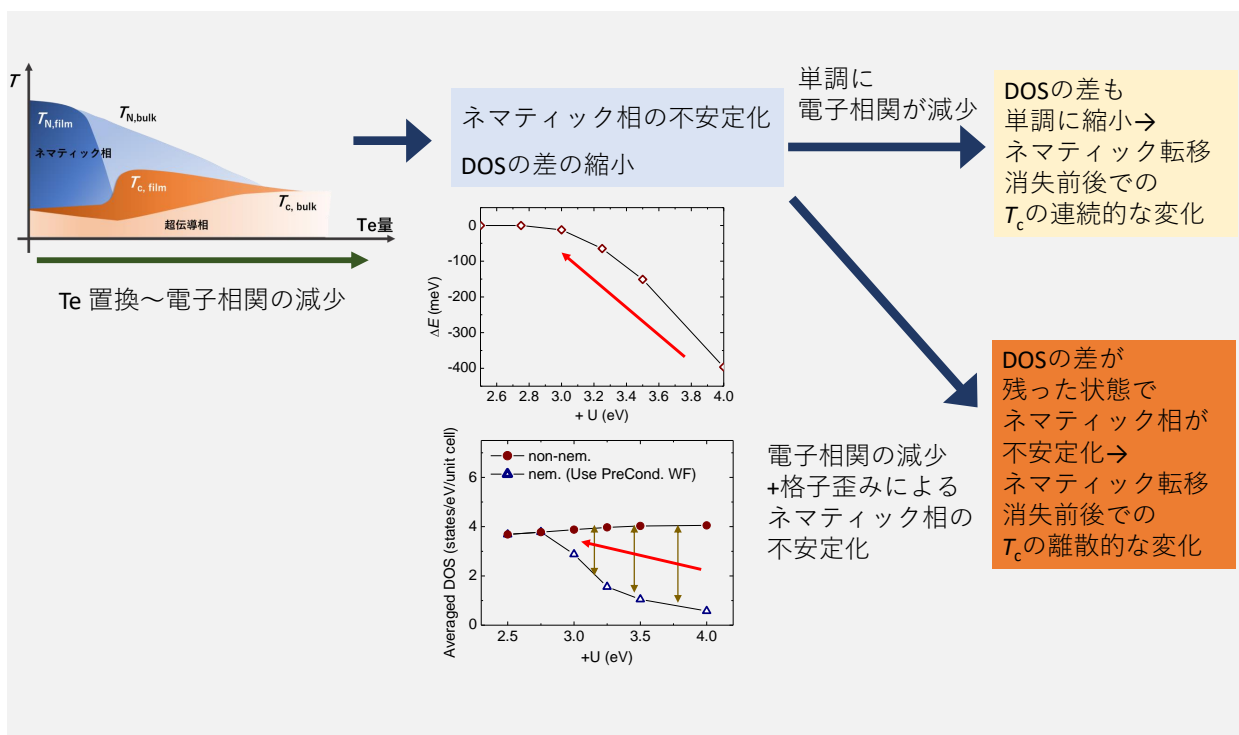


図 5.27 (a) d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} 軌道の $m^*/m_{\text{calc.}}$. [137, 138, 139, 135]. (b) 軌道を (c) のように分類した際の $m^*/m_{\text{calc.}}$. 軌道に言及のないものは青ダイヤで示した [140, 141, 142].

図 5.28 ネマティック転移が T_c に与える影響の模式図.図 5.29 Te 置換が T_c に与える影響の模式図.

の大きな変化は確認されていない．これについては次のように考えることで説明できる．Miyake らの第一原理計算 [134]，また Fe(Se,Te) 薄膜の ARPES と DFT の比較から，Te 置換によって電子相関（DFT 計算でパラメータとして用いられる U, J ）が減少していることが示唆される．電子相関の減少は，5.2.2 節で見たように，ネマティック相の不安定化ならびにネマティック相と非ネマティック相の状態密度の差を連続的に縮小させる作用を持つ．したがって，Te 置換量の増加とともに連続的に電子相関が減少していくと仮定すると，ネマティック相と非ネマティック相のエネルギー・状態密度の差も連続的に小さくなると予想される．ネマティック秩序が消える点で2相間の状態密度の差がほとんどなくなっているとすれば，ネマティック秩序の消失前後での T_c の変化もほとんどないと考えられ，バルクの T_c の Te 量依存性を説明する．対して，薄膜の場合は電子相関の減少 $+\alpha$ として基板に由来する結晶構造の変化が存在する．5.2.3 節で見たように，格子歪みの場合はネマティック相のエネルギーを不安定化させる一方で，2相間の状態密度の差については大きな影響を与えないということが起こりうる．仮にネマティック相・非ネマティック相の状態密度の差が一定程度残っていた状態で格子歪みによってネマティック相が不安定化するようなことがあれば，ネマティック秩序の不安定化の前後で状態密度が離散的に変化し，結果として T_c も不連続に変化することが予想される．

第 6 章

結論

本研究では、Te 置換量やネマティック秩序の有無による Fe(Se,Te) 薄膜の超伝導特性の変化を解明すべく、超伝導薄膜に適用可能な複素電気伝導度 σ の測定系を立ち上げ、超伝導状態の電荷ダイナミクスを測定した。複素電気伝導度の虚部 σ_2 と対応する磁場侵入長の測定にあたっては、coplanar 共振器を用いた手法と相互インダクタンス法を、複素電気伝導度の実部 σ_1 の測定にあたっては空洞共振器摂動法と coplanar 共振器を利用した。温度依存性の測定結果は空洞共振器と coplanar 共振器による独立した 2 つの測定で同一の傾向を示すことが確認できている。加えて、密度汎関数法 (DFT) によるバンド計算を利用することで、ネマティック相と非ネマティック相のバンド分散や状態密度を計算し実験結果を解釈した。その結果として Fe(Se,Te) 薄膜の以下の性質を明らかにした。

(1) 磁場侵入長から見積もられる超流体密度 $n_s/m^* \propto \lambda^{-2}$ と T_c の間に比例関係が成立することを明らかにした。この関係はネマティック秩序の有無に関わらず成立したことから、Fe(Se,Te) 薄膜の T_c を決定する主要な要因はネマティック秩序やそのゆらぎではなく、超流体 (キャリア) 密度であることが示唆される。一方で、Fe(Se,Te) 薄膜においては、ネマティック相の T_c は非ネマティック相よりも小さいことから、ネマティック転移が超伝導状態に影響を及ぼしていることもおそらく事実である。一つの可能性として、ネマティック転移により Fermi 面近傍の状態密度が減少し、それによってキャリア数が減少することでネマティック相における相対的に低い T_c が実現しているというシナリオが考えられる。

(2) σ_1 から求めた τ を $1/\tau = AT^n + B$ として曲線フィットしたところ、ネマティック相では $n \sim 1$ 、非ネマティック相では $n > 2$ となった。また、フィッティングパラメータの A はネマティック相の方が非ネマティック相よりも大きい値を示した。これらの事実は、ネマティック相では超伝導ギャップにラインノードまたはギャップの極小が存在することを、非ネマティック相ではノードが存在しないノードレスの超伝導ギャップをとることを示唆する。ここから、ネマティック秩序は超伝導ギャップ中のノードまたはギャップの極小の形成に重要な役割を果たしていることが推察された。このノードの形成には、M 点における 2 枚の電子面のうち 1 枚がネマティック相で不在となり、対形成に関わる相互作用

が異方的になったことが寄与しているのではないかと考えられる。

(3) DFT 計算により, FeSe のネマティック相, 非ネマティック相のバンド分散を計算したところ, ネマティック相では Fermi 面近傍の状態密度が非ネマティック相に比べ減少する傾向が確認された。これは (1) で述べた, ネマティック転移による状態密度の減少と, それに伴う T_c の抑制というシナリオを支持する結果である。またネマティック転移による状態密度の減少は on-site の Coulomb 斥力 U を小さくすると小さくなり, $U < 3$ eV では 2 相間の状態密度の差はほとんどなくなった。その事実を踏まえた上で, スーパーセルを用いて Te 置換を行った系の計算を行ったところ, Te 置換とネマティック秩序の有無に伴う Fe(Se,Te) 薄膜の T_c の振る舞いは Te 置換に伴う U の減少と格子ひずみの効果の複合で説明できる可能性を示した。

以上を踏まえ, Fe(Se,Te) 薄膜における Te 置換とネマティック秩序が超伝導に与える影響をまとめる。ネマティック秩序の形成は Fermi 面の形状を大きく変化させ, それに伴い Fe(Se,Te) の超伝導ギャップ構造と Fermi 面近傍の状態密度に影響を与えるものとみられる。一方で, T_c を決定する主要な要因は Fermi 面近傍の状態密度から決まる超流体の密度であることが示唆された。ネマティック秩序の有無や, ネマティック秩序が消失する際に増大するネマティックゆらぎの大きさと T_c には強い関連は伺えず, あくまでネマティック秩序またはそのゆらぎは T_c の決定に際しては副次的な影響しか持たないものと考えられる。

今後の展望としては, (1) 超伝導ギャップ構造の推定の際のフィッティングをより確かなものにするための数百 mK-2 K での磁場侵入長の計測, (2) 電界の印加などによってより高い T_c (> 25 K) を示す試料においても T_c と n_s の比例関係が成り立つかについての検証, (3) LaAlO₃ 基板など, 異なる基板においても今回実験を行った CaF₂ 基板と同様のネマティック秩序と超伝導の関係が観測されるかの確認, (4) 基板を変えるなどして格子歪みを制御することで, 「格子歪み」と「Te 置換による化学圧力」の 2 軸相図を作成し, その相図中での超伝導相とネマティック相の関係を調べるといったことが挙げられる。(1) に対しては, ³He を利用した $T \gtrsim 300$ mK での相互インダクタンス測定法の開発, (2) に対しては電界の印加下で磁場侵入長の絶対値, あるいはその相対変化を観測可能な測定系の開発, (4) に対しては Te 置換した試料における格子歪みの系統的なコントロールが課題となる。そうした実験を通して, Fe(Se,Te) において T_c と n_s の比例関係は 25 K 以上の T_c を示す試料でも成立しているのか, そして格子歪みが異なる, すなわち異なる電子相図を示す試料では, ネマティック秩序と超伝導の関係が CaF₂ 基板と同様か, それとも異なるのかについての解明に期待したい。

付録 A

coplanar 共振器

A-1 従来の解析手法とその問題点

伝送線共振器を用いた λ の測定は 1990 年代から 2000 年代前半にかけて複数のグループで行われている．例をあげると，Porch らによる YBCO 薄膜の測定 [143, 68] と，Watanabe らによる NbN 薄膜の測定 [65] がある．どちらも伝送線路の形状は coplanar 型である．大まかな解析の方針だが，まず coplanar 共振器の最低次の共振周波数 f_c は，共振器長さを l ，coplanar 導波路の単位長さあたりのインダクタンスを L ，単位長さあたりのキャパシタンスを C として

$$f_c = \frac{1}{2l\sqrt{LC}} \quad (\text{A.1})$$

と表される．この時の

更に超伝導体の場合， L を

$$L = L_m + L_k(\lambda) \quad (\text{A.2})$$

として伝送線路の形状に由来するインダクタンス L_m と超流体の応答に由来するインダクタンス L_k の和として書くことができる [65]. *1これを次のように規格化することで C を消去する.*2

$$\frac{f_c(T) - f_c(T_0)}{f_c(T_0)} = -\frac{L(T) - L(T_0)}{2L(T_0)} = -\frac{L_k(\lambda(T)) - L_k(\lambda(T_0))}{2(L_m + L_k(\lambda(T_0)))} \quad (\text{A.3})$$

ここで， T_0 は適当に決定した基準の温度（最低温度など）である．更に， A ， n を適当な定

*1 L_k は力学的インダクタンス (kinetic inductance) と呼ばれ，このインダクタンスの変化を利用した粒子線検出器 (Kinetic Inductance Detector : KID) など存在する．

*2 形状のみから決定される L_m と異なり， C は基板の誘電率に依存するため，このように適当に消去するか，別途何らかの方法で決定しなくてはならない．

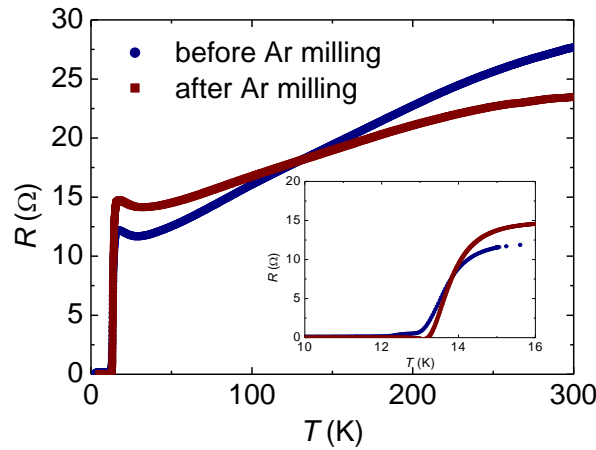


図 A.1 Ar イオンミリング前後での CaF_2 基板上的 FeSe 薄膜の抵抗の温度依存性の変化.

数として

$$\lambda(T) \equiv \lambda(0) + \Delta\lambda(T) \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta\lambda(T) = \begin{cases} \exp(-\Delta_0/k_B T) & (\text{ノードレス}) \\ AT & (\text{ラインノード}) \\ AT^2 & (\text{ポイントノード}) \\ AT^n & (\text{一般の場合}) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

などと表し各温度の値を式 (A.3) に代入することで、式 (A.3) を 2 または 3 変数のフィッティングの問題として取り扱うことが可能となる．参考文献 [143, 68, 65] などで述べられている手法も詳細は異なるが基本的な考え方は同じである．この手法は従来型超伝導体のように温度依存性が明確に決定できる場合には参考文献 [65] で示されているように比較的妥当な結果を与えられとされる．

一方、鉄系超伝導体などの n が非整数の値を取りうる物質に対しては $(\lambda(0), A, n)$ の 3 変数のフィッティングとなり、式 (A.3) のような非線形関数のフィッティングでそれらのパラメータを無理なく決めることができるかは非自明である．事実、適当な鉄系薄膜でフィッティングすると、式 (A.3) は極小値が多数存在し、 $(\lambda(0), A, n)$ をフィッティングパラメータとした際に得られる結果は $(\lambda(0), A, n)$ の初期値にも依存した．そのような場合、最も二乗和が小さい（大域的な最適解）を解として選ぶべきか、物理的な考察からもっともらしい解を選ぶべきかも自明でない．そういった問題を回避するため、我々は 3 章で紹介した解析手法を用いることにした．

A-2 加工による T_c の変化

加工による T_c への影響を確認するため, Ar イオンミリングの前後で CaF_2 基板上的の FeSe 薄膜の抵抗を測定した. 図 A.1 に Ar イオンミリング前後での抵抗の温度変化を示した. Ar イオンミリングを行うにあたって, 完全に薄膜を削りきってしまうと RT 測定ができなくなってしまうため, Ar イオンミリングを行った時間はのべ 10 分と加工を行う場合の 3 分の 1 とした. 加工に利用したパターンは coplanar 共振器のものである. 図 A.1 より, 試料形状あるいは端子付けの状態の変化のためか, 加工の前後で $T_{c, \text{zero}}$ は 1 K 近く加工後の方が高くなっているが, $T_{c, \text{onset}}$ にはほとんど変化がない. また, 加工前にみられる超伝導転移のテールを無視すれば $T_{c, \text{zero}}$ の変化も高々 0.2 K 以下と見積もられる. したがって, Ar イオンミリングに伴う試料の加熱による T_c の劣化はほとんど無視してよいと考えた.

付録 B

空洞共振器摂動法

B-1 基板の影響

空洞共振器での測定において薄膜を共振器中に配置する際、必然的に基板も共振器内に挿入されることになる。表面インピーダンスの解析の際には、試料を挿入した状態の測定結果から試料も基板も挿入しない状態 (blank) の結果を差し引く操作をするが、そこでは基板の影響が十分に小さく無視できることを前提としている。その前提の正当性を確認するため、 CaF_2 基板のみを挿入した場合と blank の場合を測定、比較した。図 B.1 (a) には複数回の blank の測定（測定と測定の間数ヶ月間経過している）と CaF_2 基板のみの場合 Q^{-1} の温度依存性を示したが、測定ごとに 10^{-7} オーダーのばらつきは存在し、 CaF_2 基板の Q^{-1} の結果も測定ごとのばらつきの範囲内にあるように見受けられる。 Q^{-1} のばらつきの解析への影響を定量的に評価するため、図 B.2 に、 $\text{FeSe}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ 薄膜の解析に用いた blank の Q^{-1} に $\pm 3 \times 10^{-7}$ のオフセットを加えて解析した結果を、オフセットを加えない場合の

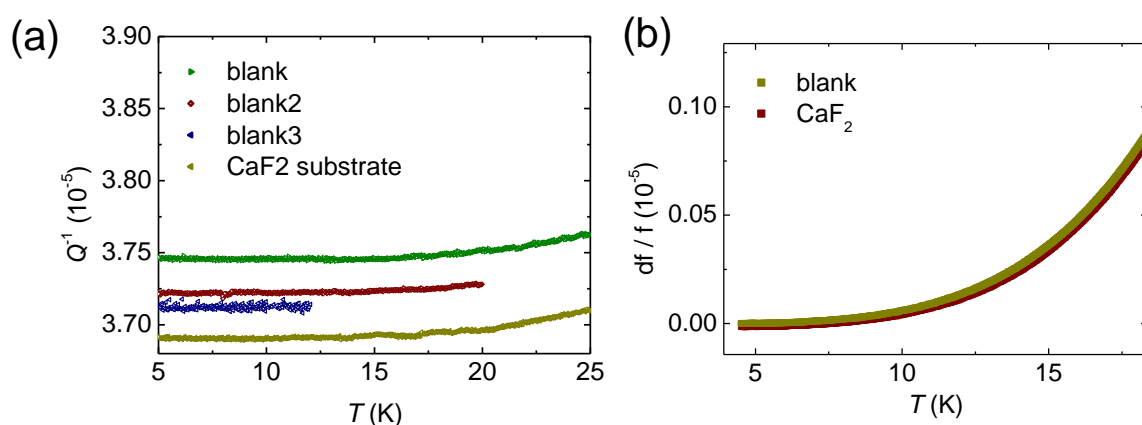


図 B.1 空洞共振器中に CaF_2 基板のみを挿入した場合と blank の場合の (a) Q^{-1} と (b) 共振周波数の最低温度からのシフト量。

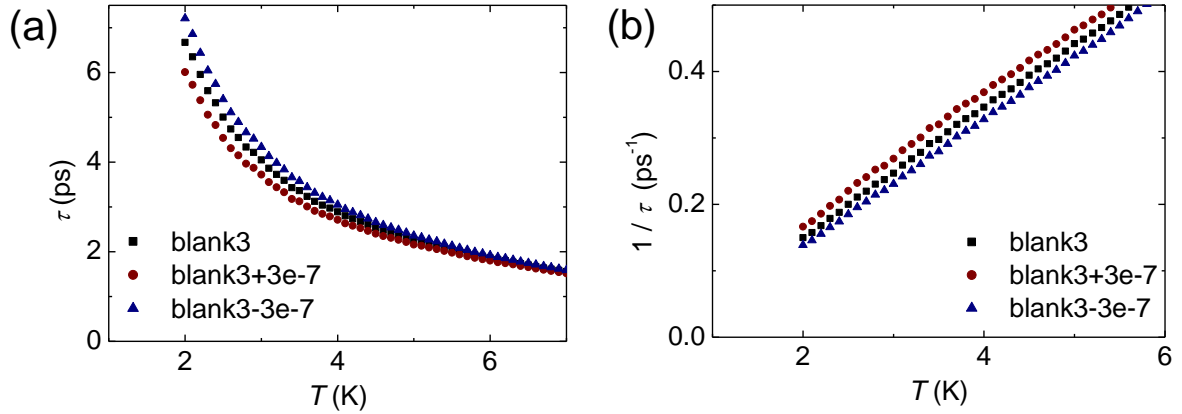


図 B.2 図 B.1 (a) の blank3 とその Q^{-1} に $\pm 3 \times 10^{-7}$ のオフセットを加えて解析した $\text{FeSe}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ の (a) τ と (b) $1/\tau$ の温度変化.

解析とまとめて示した．図をみると，blank の値が変化することで τ の絶対値は変化するものの，温度依存性はほとんど影響を受けないことがわかる． $1/\tau = AT^n + B$ としてフィッティングを行い， T のべき n を求めても，どれも ~ 1 程度の値とほとんど変わらない値を示した．また，図 B.1 (b) に示した共振周波数の相対変化は基板の有無でほとんど影響を受けないことがわかる．以上から， CaF_2 基板が存在することの測定，解析への影響は無視してよいと考えた．

B-2 残留抵抗の影響

準粒子緩和時間 τ の解析などで用いる二流体モデルでは，基本的に $T = 0$ K で常流体密度 $n_n = 0$ と考えるため，必然的に $\sigma_1 = 0$ が導かれるが，実際の測定ではしばしば絶対零度付近でも $\sigma_1 > 0$ となる．その原因として，試料中の欠陥や表面の荒れなどからくる残留表面抵抗 R_s^{res} の存在が提案されている [106, 144]．そのため，物性とは無関係と考えられる R_s^{res} の寄与を差し引く解析がしばしば採用されてきた．解析の例として，図 B.3 (a)(b) に YBCO [106] と $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ [144] で R_s^{res} を差し引く前と後の複素電気伝導度の実部 σ_1 を示した．ここで，

$$\sigma_1 = 2\mu_0\omega \frac{(R_s - R_s^{\text{res}})X_s}{((R_s - R_s^{\text{res}})^2 + X_s^2)^2} \quad (\text{B.1})$$

である． R_s, X_s は測定された表面インピーダンス， μ_0 は真空の透磁率， ω は電磁場の角周波数である．

ただし， R_s^{res} を差し引くにあたってその値を見積もる必要があるが，図 B.3 (a) のように T_c に対して十分に低温，可能であれば絶対零度付近まで測定しなければ R_s^{res} を精度よく見積もることは難しい．本研究で用いた空洞共振器の最低到達温度は 2 K であり，絶対零

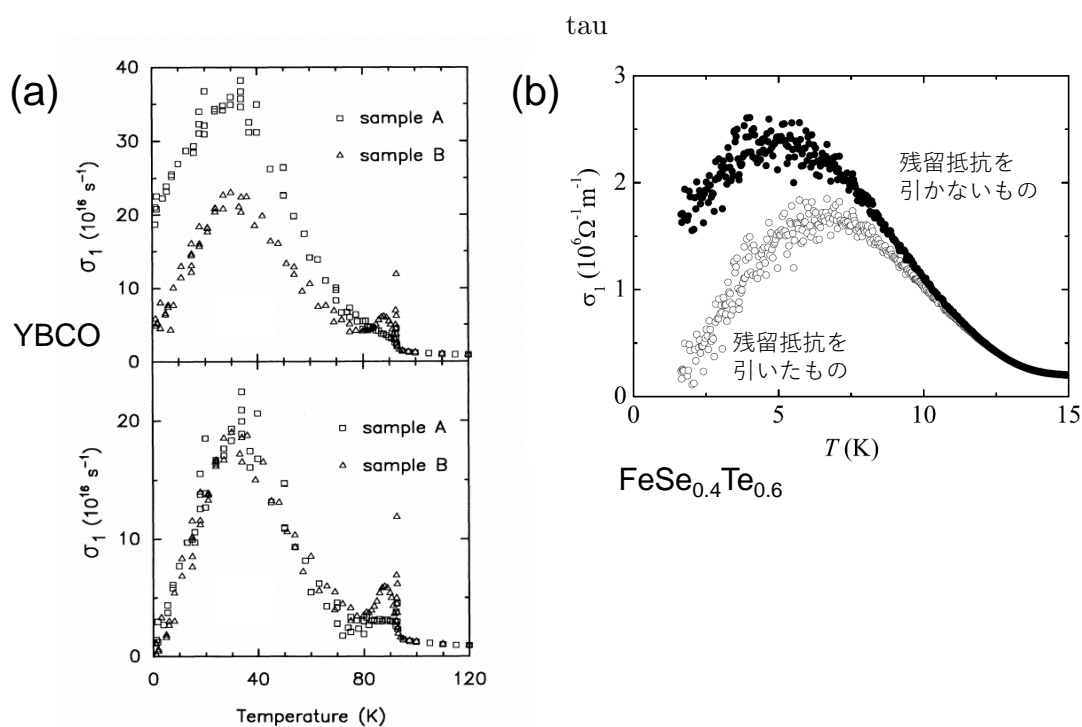


図 B.3 (a) (上) 残留抵抗を差し引く前の YBCO の複素電気伝導度の実部の温度変化. (下) 残留抵抗を差し引いたもの. [106]. (b) $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ の複素電気伝導度の実部の温度変化. 黒点は残留抵抗を差し引く前, 白抜き点は残留抵抗を差し引いた後 [144].

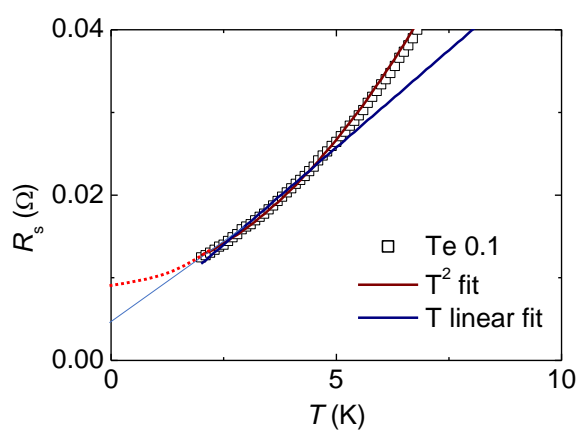


図 B.4 $\text{FeSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ 薄膜の低温での表面抵抗の温度依存性. 青線は R_s を T -linear で外挿した曲線, 赤点線は T^2 で外挿した曲線.

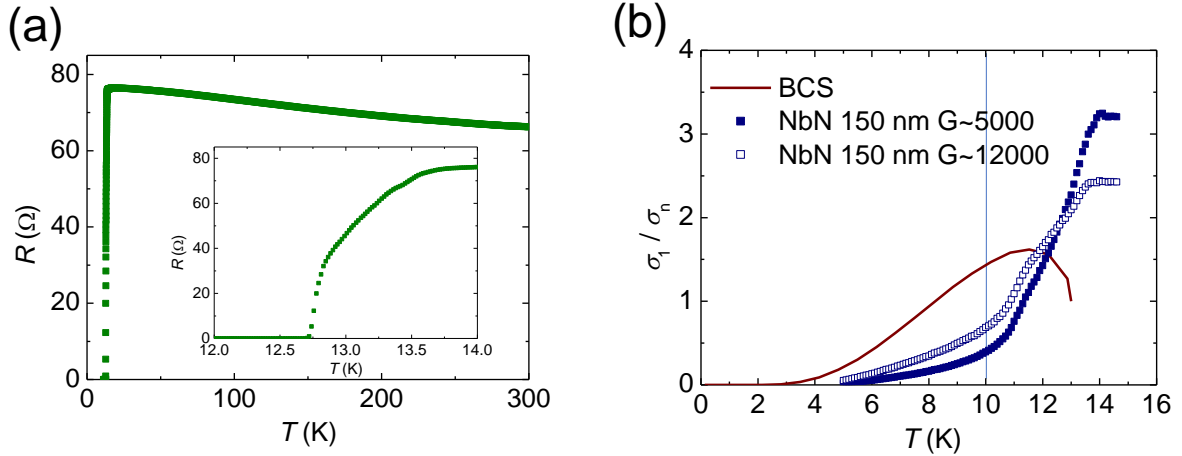


図 B.5 (a) 測定した NbN 薄膜 (150 nm) の抵抗の温度依存性. インセットは T_c 付近の拡大図. 3.3 節で測定したものと同じである. (b) 常伝導状態の抵抗率で規格化した複素電気伝導度の実部の温度依存性. 青点は幾何因子 5000 として計算した結果, 紫点は幾何因子 2000 として計算した結果. 赤線は BCS 理論で予測される伝導度の温度変化.

度付近までの測定は不可能だったため, 本研究では暫定的な処置として, 図 B.4 に示したように, 低温の R_s を温度のべき乗の関数で外挿し, 絶対零度での R_s^{res} を評価した. T^2 で外挿した場合, R_s^{res} を大きく見積もり過ぎてしまうためか, 低温での τ の非物理的な減少が確認されたため, 本論文では全て T -linear で外挿して得られた R_s^{res} を解析に用いている. このようにして R_s^{res} を見積もった場合, 実際の R_s^{res} と同程度か, それより小さい値を得ることになると考えられる. R_s^{res} の値は τ の温度依存性にも影響するため, このような手続きを経て得られた結果の考察は慎重に行う必要がある. しかし, このようにして得られた τ の温度依存性と, 4.3 節の coplanar 共振器での測定から別途得られた τ の温度依存性がそれぞれ類似した傾向, 組成依存性を示したことから, 本研究の結果の考察部分に対しては重大な変更を与えないものと考えた.

B-3 NbN 薄膜の測定による測定の適用温度範囲の検討

図 B.5 (b) に, 空洞共振器振動法で測定した 150 nm の NbN 薄膜の複素電気伝導度の実部 σ_1 の温度依存性を示した. 解析は 4.2 節で紹介した手法を利用し, 解析に必要な磁場侵入長には相互インダクタンス法 (3.3 節) で測定した値を用いている. 幾何因子は X_{eff} のフィッティングによって決定しているため, フィッティング範囲の上限によっても値が変化する. そのため, フィッティング温度の上限を 6.5 K とした場合の幾何因子 $G \sim 5000$ と, 8 K とした場合の幾何因子 $G \sim 12000$ の両方について結果を示している. どちらの場合も 10 K 以下での温度変化は概ね BCS 理論から予測される曲線に近い振る舞いを示している

ことが確認できる^{*1}。また、温度依存性をみても 10 K 付近から伝導度の温度依存性の傾きが大きくなり、BCS 理論の曲線からかい離する傾向がどちらの場合においても確認される。この $10\text{ K} \sim 0.75T_c$ を、伝導度の解析が適用可能な上限の温度とみなし、4.2 節では解析結果をプロットしている。ただし、Fe(Se,Te) 薄膜と NbN 薄膜は厚みや磁場侵入長が異なるため、必ずしも $\sim 0.75T_c$ 付近の解析結果が物理的に意味を持つとは限らない。解析式の厳密な適用条件については、 T_c をまたいだ全領域の伝導度を測定可能な手法との比較によるより詳細な検討が今後期待される。

^{*1} NbN はやや強結合の超伝導体であるとされており、その伝導度は 4.2 節で Nb や Pb の測定例を紹介したように BCS 理論の予測から減少する方向にずれると考えられる。したがって、 $G \sim 5000, 12000$ のどちらが正しく NbN 薄膜の伝導度を反映するかについては単純に BCS 理論曲線との類似性だけで判断することはできない。

付録 C

バンド計算

C-1 $2 \times 2 \times 1$ スーパーセルの計算結果

図 C.1 に、 $2 \times 2 \times 1$ スーパーセルを用いて計算した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ のバンド分散を示した。波動関数の preconditioning をしないもの（理想的には非ネマティック相，4 回対称なバンド分散を得ることが期待される）と preconditioning したもの（理想的にはネマティック相，2 回対称なバンド分散を得ることが期待される）両方について計算を行った。Te の置換位置は対称性などを考慮せず適当に配置しており，計算の際の空間群も対称性を仮定しない P1 としている。 $x = 0$ の場合は，どちらの場合も問題なく単位胞とほとんど同一の形状のバンド分散が得られている。一方， $x=0.25 \sim 0.375$ を超えると， $x = 0$ の時のバンド分散からのかい離が非常に大きくなり，かつバンド分散の対称性も大きく崩れる傾向が確認できる。これは Te 置換によってセル内の対称性が低下した結果，得られる解の対称性も変化してしまったためと考えられる。この原因としては，Long らが指摘するように， $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ の電子状態には準安定状態が多数存在するためではないかと考えられる [129]。こうしたランダムな Te 原子の置換による対称性の破れとそれによるバンド構造の変化を回避するため，5 章では単位胞の FeSe と同一の空間群のスーパーセルで計算を行うことにした。そして波動関数の preconditioning をしない場合については空間群を P4/nmm で指定し，preconditioning をする場合は空間群 P1 として計算した。

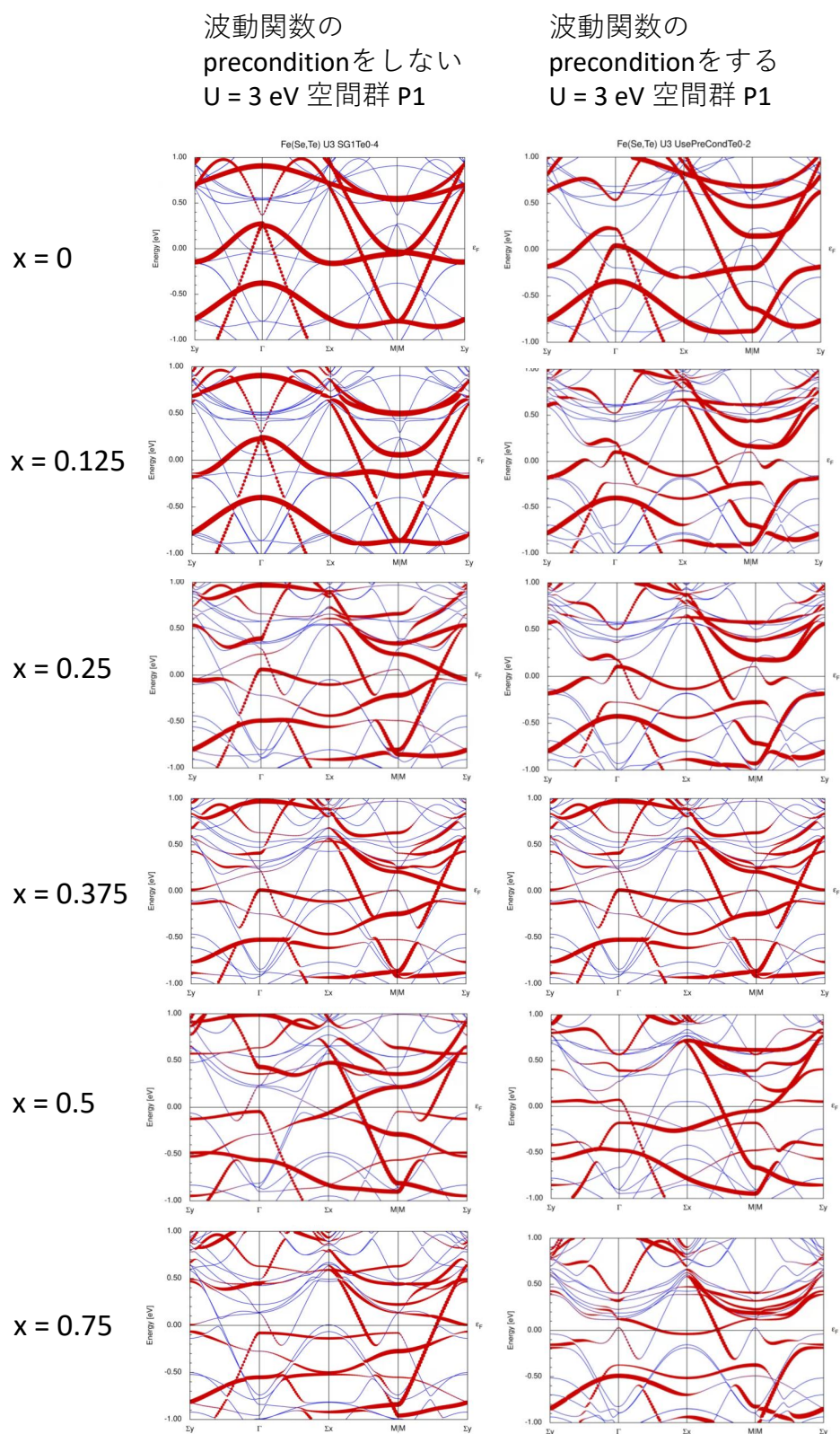


図 C.1 FeSe_{1-x}Te_x ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75$) について, 波動関数の preconditioning をしない時と, preconditioning した時のバンド分散. U = 3 eV, 空間群は P1.

謝辞

本研究の遂行に際し、東京大学大学院総合文化研究科の前田京剛教授には、指導教官として手厚いご指導を賜りました。研究室に所属したのは修士課程からの5年間ですが、その間に研究とはどういったものであるか、そして得られた結果をいかにして発表するか、他者へと伝えるか、について極めて多くのことを勉強させて頂きました。一日一日で見れば遅々として進まないように見える研究が、5年間でどれだけ進むものなのか。科学的知見がいかにして蓄積され、議論され—またその中で間違った説は棄却されつつ—成立していくものなのか。そうした教科書からは見えてこない科学の最前線の現場を体験できたことは、物理学における実験の意義、そして自然科学そのものの理解を一段と深めるこの上なく貴重な経験でした。ご指導頂いた事で実践できていない部分はまだまだありますが、一步一步改善していければと考えています。また、東京大学大学院総合文化研究科の深津晋教授、加藤雄介教授、上野和紀准教授、塩見雄毅准教授の各氏には、本論文の審査過程において数々のご助言とご指導を賜り、感謝いたします。

本研究の遂行過程において、多くの方々からご協力・ご助言を賜りました。ここに簡単に紹介させて頂き、感謝の意を表したいと思います。

まず、前田研究室助教の鍋島冬樹博士にはFe(Se,Te)薄膜合成・研究のプロフェッショナルとして低温実験のトラブルから結果の議論に至るまで多様な相談にのって頂きました。そもそも本研究は、鍋島冬樹博士、東北大学講師の今井吉宗博士、前田研究室OBの澤田雄一氏らによるFe(Se,Te)薄膜の合成の成功の上に成り立っています。そのことに改めて感謝を申し上げます。そして実験に用いた薄膜は、主に研究室の後輩である石川智也、色摩直樹、崎下雄稀、小林友輝、各氏が自身の実験の合間に成膜してくれたものです。また、Fe(Se,Te)薄膜加工にあたっては、青山学院大学の北野晴久教授からイオンシャワー装置、FIBをお借りしました。また、青山学院大学の孫悦助教にはFIBでの実際の加工をして頂きました。

低温サブセンターの松葉健博士には、実験に欠かせない液体He, N₂の安定供給を、鈴木智子女史には前田研の秘書として、自分たちが研究に専念できるようサポートして頂きました。工作室の中島教雄氏には、機械工作だけでなく、工作に関する知識などを教えて頂きました。また研究を進めるにあたって、研究室の後輩各氏は大きな力となってくれまし

た．誘電体共振器・空洞共振器による複素伝導度測定手法の開発にあたっては，中島直哉，趙嘉輝の両氏とともに実験を進めました．coplanar 共振器の実験でイオンミリングの利用が最適であると実験で示したのは中村奏太氏です．相互インダクタンス法の実験では，大庭千慧，中村奏太両氏の実験が確かな基盤となっています．後輩の指導は難しい面もありましたが，後輩の言行の中には自分がかつて注意を受けたことがしばしば見いだされ，そこで注意する側に立つことで，改めて過去自分が受けた指導の内容や意図を理解するというよい機会にもなりました．研究室の先輩である小川亮 博士は，同時期に在籍した唯一の先輩ということで博士課程の流れや手続きなどについてお伺いでき参考になりました．また後輩の斎藤純氏とは研究する上での直接の関わりは少なかったですが，開発するマイクロ波顕微鏡についての発表はとても興味深く勉強になりました．

本研究の一部は日本学術振興会の研究課題「実空間・時間分解観測手法の確立による超伝導体中の量子渦の非平衡ダイナミクスの研究」として助成を受けたものです．科研費・研究奨励費のおかげでより一層研究に取り組むことができました．また，研究に公的な税金を利用している自覚を持つことで，社会の中での研究のあり方，あるべき姿についても意識する端緒となりました．

最後に，博士課程への進学を止めることなく許可してくれた両親と，生活を支えてくれた二人の兄に感謝いたします．

参考文献

- [1] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu. *Proceedings of the National Academy of Sciences* Vol. 105, pp. 14262–14264, 2008.
- [2] X. Liu, L. Zhao, S. He, J. He, D. Liu, D. Mou, B. Shen, Y. Hu, J. Huang, and X. J. Zhou. *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol. 27, p. 183201, 2015.
- [3] A. E. Böhmer and A. Kreisel. *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol. 30, p. 023001, 2018.
- [4] A. I. Coldea and M. D. Watson. *Annual Review of Condensed Matter Physics* Vol. 9, pp. 125–146, 2018.
- [5] T. Shibauchi, T. Hanaguri, and Y. Matsuda. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 89, p. 102002, 2020.
- [6] A. Kreisel, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen. *Symmetry* Vol. 12, p. 1402, 2020.
- [7] S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V. J. Emery. *Nature* Vol. 393, pp. 550–553, 1998.
- [8] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong. *Nature* Vol. 392, pp. 473–476, 1998.
- [9] E. Fradkin and S. A. Kivelson. *Physical Review B* Vol. 59, pp. 8065–8072, 1999.
- [10] H.-Y. Kee, E. H. Kim, and C.-H. Chung. *Physical Review B* Vol. 68, p. 245109, 2003.
- [11] I. Khavkine, C.-H. Chung, V. Oganessian, and H.-Y. Kee. *Physical Review B* Vol. 70, p. 155110, 2004.
- [12] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian. *Nature Physics* Vol. 10, pp. 97–104, 2014.
- [13] S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, and K. Prassides. *Chemical Communications*, p. 5607, 2008.
- [14] T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, and R. J. Cava. *Physical Review Letters* Vol. 103, p. 057002, 2009.
- [15] K. Kothapalli, A. E. Böhmer, W. T. Jayasekara, B. G. Ueland, P. Das, A. Sapkota, V. Taufour, Y. Xiao, E. Alp, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, A. Kreyssig, and A. I. Goldman.

- Nature Communications* Vol. 7, p. 12728, 2016.
- [16] A. E. Böhmer, T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida, and C. Meingast. *Physical Review Letters* Vol. 114, p. 027001, 2015.
 - [17] M. A. Tanatar, A. E. Böhmer, E. I. Timmons, M. Schütt, G. Drachuck, V. Taufour, K. Kothapalli, A. Kreyssig, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. M. Fernandes, and R. Prozorov. *Physical Review Letters* Vol. 117, p. 127001, 2016.
 - [18] S. H. Baek, D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. Van Den Brink, and B. Büchner. *Nature Materials* Vol. 14, pp. 210–214, 2015.
 - [19] F. Wang, S. A. Kivelson, and D. H. Lee. *Nature Physics* Vol. 11, pp. 959–963, 2015.
 - [20] R. M. Fernandes and J. Schmalian. *Superconductor Science and Technology* Vol. 25, p. 084005, 2012.
 - [21] Q. Wang, Y. Shen, B. Pan, Y. Hao, M. Ma, F. Zhou, P. Steffens, K. Schmalzl, T. R. Forrest, M. Abdel-Hafiez, X. Chen, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, P. Bourges, Y. Sidis, H. Cao, and J. Zhao. *Nature Materials* Vol. 15, pp. 159–163, 2016.
 - [22] A. V. Chubukov, M. Khodas, and R. M. Fernandes. *Physical Review X* Vol. 6, p. 041045, 2016.
 - [23] H. Kontani and Y. Yamakawa. *Physical Review Letters* Vol. 113, p. 047001, 2014.
 - [24] K. Terao, T. Kashiwagi, T. Shizu, R. A. Klemm, and K. Kadowaki. *Physical Review B* Vol. 100, p. 224516, 2019.
 - [25] T. Watashige, Y. Tsutsumi, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, S. Kasahara, A. Furusaki, M. Sigrist, C. Meingast, T. Wolf, H. v. Löhneysen, T. Shibauchi, and Y. Matsuda. *Physical Review X* Vol. 5, p. 031022, 2015.
 - [26] T. Hashimoto, Y. Ota, H. Q. Yamamoto, Y. Suzuki, T. Shimojima, S. Watanabe, C. Chen, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, K. Okazaki, and S. Shin. *Nature Communications* Vol. 9, p. 282, 2018.
 - [27] L. Jiao, C.-L. Huang, S. Rößler, C. Koz, U. K. Rößler, U. Schwarz, and S. Wirth. *Scientific Reports* Vol. 7, p. 44024, 2017.
 - [28] P. Bourgeois-Hope, S. Chi, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer. *Physical Review Letters* Vol. 117, p. 097003, 2016.
 - [29] S. Teknowijoyo, K. Cho, M. A. Tanatar, J. Gonzales, A. E. Böhmer, O. Cavani, V. Mishra, P. J. Hirschfeld, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and R. Prozorov. *Physical Review B* Vol. 94, p. 064521, 2016.
 - [30] M. Li, N. R. Lee-Hone, S. Chi, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, E. Girt, and D. M. Broun. *New Journal of Physics* Vol. 18, p. 082001, 2016.
 - [31] F. Hardy, M. He, L. Wang, T. Wolf, P. Schweiss, M. Merz, M. Barth, P. Adelmann,

- R. Eder, A.-A. Haghighirad, and C. Meingast. *arXiv*, Vol. 1807.07907, pp. 1–6, 2018.
- [32] P. K. Biswas, A. Kreisel, Q. Wang, D. T. Adroja, A. D. Hillier, J. Zhao, R. Khasanov, J.-C. Orain, A. Amato, and E. Morenzoni. *Physical Review B* Vol. 98, p. 180501, 2018.
- [33] Y. Sun, A. Park, S. Pyon, T. Tamegai, and H. Kitamura. *Physical Review B* Vol. 96, p. 140505, 2017.
- [34] 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. Wolf, H. Von Löhneysen, T. Shibauchi, and Y. Matsuda. *Proceedings of the National Academy of Sciences* Vol. 111, pp. 16309–16313, 2014.
- [35] T. Okada, Y. Imai, T. Urata, Y. Tanabe, K. Tanigaki, and A. Maeda. *arXiv:1801.00262*.
- [36] P. O. Sprau, A. Kostin, A. Kreisel, A. E. Böhmer, V. Taufour, P. C. Canfield, S. Mukherjee, P. J. Hirschfeld, B. M. Andersen, and J. C. Davis. *Science* Vol. 357, pp. 75–80, 2017.
- [37] L. C. Rhodes, M. D. Watson, A. A. Haghighirad, D. V. Evtushinsky, M. Eschrig, and T. K. Kim. *Physical Review B* Vol. 98, p. 180503, 2018.
- [38] B. Zeng, G. Mu, H. Luo, T. Xiang, I. Mazin, H. Yang, L. Shan, C. Ren, P. Dai, and H.-H. Wen. *Nature Communications* Vol. 1, p. 112, 2010.
- [39] K. Okazaki, Y. Ito, Y. Ota, Y. Kotani, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C. T. Chen, S. Niitaka, T. Hanaguri, H. Takagi, A. Chainani, and S. Shin. *Physical Review Letters* Vol. 109, p. 237011, 2012.
- [40] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi. *Science* Vol. 328, pp. 474–476, 2010.
- [41] M. Chen, X. Chen, H. Yang, Z. Du, X. Zhu, E. Wang, and H.-H. Wen. *Nature Communications* Vol. 9, p. 970, 2018.
- [42] T. Konno, T. Adachi, M. Imaizumi, T. Noji, T. Kawamata, and Y. Koike. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 83, p. 094721, 2014.
- [43] I. Fridman, K.-W. Yeh, M.-K. Wu, and J. Wei. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 72, pp. 483–485, 2011.
- [44] Y. Imai, Y. Sawada, F. Nabeshima, D. Asami, M. Kawai, and A. Maeda. *Scientific Reports* Vol. 7, p. 46653, 2017.
- [45] F. Nabeshima, T. Ishikawa, N. Shikama, and A. Maeda. *Physical Review B* Vol. 101, p. 184517, 2020.
- [46] Y. Sawada, F. Nabeshima, Y. Imai, and A. Maeda. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 85, p. 073703, 2016.
- [47] F. Nabeshima, M. Kawai, T. Ishikawa, N. Shikama, and A. Maeda. *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 57, p. 120314, 2018.
- [48] G. N. Phan, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Sato, T. Urata, Y. Tanabe, K. Tanigaki,

- F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, and T. Takahashi. *Physical Review B* Vol. 95, p. 224507, 2017.
- [49] A. D. Hillier and R. Cywinski. The classification of superconductors using muon spin rotation, 2005.
- [50] T. Shibauchi, T. Hanaguri, and Y. Matsuda. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 89, p. 102002, 2020.
- [51] Y. J. Uemura, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, P. Mulhern, T. M. Riseman, D. L. Williams, B. X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, C. L. Chien, M. Z. Cieplak, G. Xiao, V. Y. Lee, B. W. Statt, C. E. Stronach, W. J. Kossler, and X. H. Yu. *Physical Review Letters* Vol. 62, pp. 2317–2320, 1989.
- [52] S. P. Chockalingam, M. Chand, J. Jesudasan, V. Tripathi, and P. Raychaudhuri. *Physical Review B* Vol. 77, p. 214503, 2008.
- [53] 高田康民. 第一原理からの超伝導理論. 物性研究・電子版 3(1): 031203 (2014).
- [54] R. Prozorov and V. G. Kogan. *Reports on Progress in Physics* Vol. 74, p. 124505, 2011.
- [55] 芝内孝禎. バルク測定で見る強相関電子系における対称性の破れ. 物性研究 97(4): 875-897, 2012.
- [56] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity: Second Edition (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, 2 edition, 2004.
- [57] R. Khasanov, K. Conder, E. Pomjakushina, A. Amato, C. Baines, Z. Bukowski, J. Karpinski, S. Katrych, H.-H. Klauss, H. Luetkens, A. Shengelaya, and N. D. Zhigadlo. *Physical Review B* Vol. 78, p. 220510, 2008.
- [58] V. G. Kogan, C. Martin, and R. Prozorov. *Physical Review B* Vol. 80, p. 014507, 2009.
- [59] M. Li, N. R. Lee-Hone, S. Chi, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, E. Girt, and D. M. Broun. *New Journal of Physics* Vol. 18, p. 082001, 2016.
- [60] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎. 高温超伝導体の物性. 1995.
- [61] 岡田達典. 多バンド超伝導体における磁束量子の解明と超伝導ギャップ構造に関する研究. PhD thesis, 東京大学, 2016.
- [62] D. M. Pozar. *Microwave engineering; 3rd ed.* Wiley, Hoboken, NJ, 2005.
- [63] J. Gao. *The Physics of Superconducting Microwave Resonators*. PhD thesis, 2008.
- [64] R. N. SIMONS. *Coplanar Waveguide Circuits, Components, and Systems*. Wiley, 2001.
- [65] K. Watanabe, K. Yoshida, T. Aoki, and S. Kohjiro. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 33, p. 5708, 1994.
- [66] O. G. Vendik, I. B. Vendik, and D. I. Kaparkov. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* Vol. 46, pp. 469–478, 1998.

- [67] J. R. Clem. *Journal of Applied Physics* Vol. 113, p. 013910, 2013.
- [68] A. Porch, M. Lancaster, and R. Humphreys. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* Vol. 43, pp. 306–314, 1995.
- [69] M. Göppl, A. Fragner, M. Baur, R. Bianchetti, S. Filipp, J. M. Fink, P. J. Leek, G. Puebla, L. Steffen, and A. Wallraff. *Journal of Applied Physics* Vol. 104, p. 113904, 2008.
- [70] 鍋島冬樹. 鉄系超伝導体のエピタキシャル薄膜及び人工超格子の作製とその輸送特性に関する研究. PhD thesis, 東京大学, 2015.
- [71] Y. Imai, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, A. Maeda, T. Hikage, T. Kawaguchi, and H. Ikuta. *Applied Physics Express* Vol. 3, p. 043102, 2010.
- [72] Y. Imai, R. Tanaka, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, and A. Maeda. *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 49, p. 023101, 2010.
- [73] 川合将敬. 面内格子歪みを受けた FeSe 薄膜の作製および輸送特性評価. Master's thesis, 東京大学, 2018.
- [74] 石川智也. 同族元素置換した鉄カルコゲナイド超伝導体薄膜の作製および輸送特性. Master's thesis, 東京大学, 2019.
- [75] Y. Imai, Y. Sawada, F. Nabeshima, and A. Maeda. *Proceedings of the National Academy of Sciences* Vol. 112, pp. 1937–1940, 2015.
- [76] 河野駿介. 電気化学的手法による鉄カルコゲナイド超伝導体極薄膜の作製と物性制御. Master's thesis, 東京大学, 2017.
- [77] 中村奏太. 超伝導体共振器による $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の磁場侵入長測定. Master's thesis, 東京大学, 2020.
- [78] V. Mishra, S. Graser, and P. J. Hirschfeld. *Physical Review B* Vol. 84, p. 014524, 2011.
- [79] H. Takahashi, Y. Imai, S. Komiya, I. Tsukada, and A. Maeda. *Physical Review B* Vol. 84, p. 132503, 2011.
- [80] P. K. Biswas, G. Balakrishnan, D. M. Paul, C. V. Tomy, M. R. Lees, and A. D. Hillier. *Physical Review B* Vol. 81, p. 092510, 2010.
- [81] H. Kim, C. Martin, R. T. Gordon, M. A. Tanatar, J. Hu, B. Qian, Z. Q. Mao, R. Hu, C. Petrovic, N. Salovich, R. Giannetta, and R. Prozorov. *Physical Review B* Vol. 81, p. 180503, 2010.
- [82] H. Lei, D. Graf, R. Hu, H. Ryu, E. S. Choi, S. W. Tozer, and C. Petrovic. *Physical Review B* Vol. 85, p. 094515, 2012.
- [83] M. Bendele, S. Weyeneth, R. Puzniak, A. Maisuradze, E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, H. Luetkens, S. Katrych, A. Wisniewski, R. Khasanov, and H. Keller. *Physical Review B* Vol. 81, p. 224520, 2010.
- [84] M. Burrard-Lucas, D. G. Free, S. J. Sedlmaier, J. D. Wright, S. J. Cassidy, Y. Hara, A. J.

-
- Corkett, T. Lancaster, P. J. Baker, S. J. Blundell, and S. J. Clarke. *Nature Materials* Vol. 12, pp. 15–19, 2013.
- [85] A. T. Fiory, A. F. Hebard, P. M. Mankiewich, and R. E. Howard. *Applied Physics Letters* Vol. 52, pp. 2165–2167, 1988.
- [86] A. T. Fiory, A. F. Hebard, P. M. Mankiewich, and R. E. Howard. *Physical Review Letters* Vol. 61, pp. 1419–1422, 1988.
- [87] J. H. Claassen, M. L. Wilson, J. M. Byers, and S. Adrian. *Journal of Applied Physics* Vol. 82, pp. 3028–3034, 1997.
- [88] S. J. Turneaure, E. R. Ulm, and T. R. Lemberger. *Journal of Applied Physics* Vol. 79, pp. 4221–4227, 1996.
- [89] S. J. Turneaure, A. A. Pesetski, and T. R. Lemberger. *Journal of Applied Physics* Vol. 83, pp. 4334–4343, 1998.
- [90] M. W. Coffey. *Journal of Applied Physics* Vol. 87, pp. 4344–4351, 2000.
- [91] M. W. Coffey. *Journal of Applied Physics* Vol. 89, pp. 5570–5577, 2001.
- [92] X. He, A. Gozar, R. Sundling, and I. Božović. *Review of Scientific Instruments* Vol. 87, p. 113903, 2016.
- [93] M. W. Coffey and J. R. Clem. *Physical Review B* Vol. 46, pp. 11757–11764, 1992.
- [94] R. F. Wang, S. P. Zhao, G. H. Chen, and Q. S. Yang. *Applied Physics Letters* Vol. 75, pp. 3865–3867, 1999.
- [95] R. Prozorov and R. W. Giannetta. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 19, , 2006.
- [96] R. Hu, G. L. Kerber, J. Luine, E. Ladizinsky, and J. Bulman. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* Vol. 13, pp. 3288–3291, 2003.
- [97] A. Kamlapure, M. Mondal, M. Chand, A. Mishra, J. Jesudasan, V. Bagwe, L. Benfatto, V. Tripathi, and P. Raychaudhuri. *Applied Physics Letters* Vol. 96, p. 072509, 2010.
- [98] S. Kubo, M. Asahi, M. Hikita, and M. Igarashi. *Applied Physics Letters* Vol. 44, pp. 258–260, 1984.
- [99] B. Komiyama, Z. Wang, and M. Tonouchi. *Applied Physics Letters* Vol. 68, pp. 562–563, 1996.
- [100] M. S. Pambianchi, S. M. Anlage, E. S. Hellman, E. H. Hartford, M. Bruns, and S. Y. Lee. *Applied Physics Letters* Vol. 64, pp. 244–246, 1994.
- [101] R. E. Treece, J. S. Horwitz, J. H. Claassen, and D. B. Chrissey. *Applied Physics Letters* Vol. 65, pp. 2860–2862, 1994.
- [102] G. Lamura, J.-C. Villégier, A. Gauzzi, J. Le Cochec, J.-Y. Laval, B. Plaçais, N. Hadacek, and J. Bok. *Physical Review B* Vol. 65, p. 104507, 2002.

- [103] M. Tinkham. *Physical Review Letters* Vol. 13, pp. 804–807, 1964.
- [104] K. Holczer, O. Klein, and G. Gruner. Summary for Policymakers. In Intergovernmental Panel on Climate Change, editor, *Solid State Communications*, Vol. 78, pp. 875–877. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [105] O. Klein, E. J. Nicol, K. Holczer, and G. Grüner. *Physical Review B* Vol. 50, pp. 6307–6316, 1994.
- [106] D. A. Bonn, R. Liang, T. M. Riseman, D. J. Baar, D. C. Morgan, K. Zhang, P. Dosanjh, T. L. Duty, A. MacFarlane, G. D. Morris, J. H. Brewer, W. N. Hardy, C. Kallin, and A. J. Berlinsky. *Physical Review B* Vol. 47, pp. 11314–11328, 1993.
- [107] R. J. Ormeno, A. Sibley, C. E. Gough, S. Sebastian, and I. R. Fisher. *Physical Review Letters* Vol. 88, p. 047005, 2002.
- [108] D. A. Bonn, P. Dosanjh, R. Liang, and W. N. Hardy. *Physical Review Letters* Vol. 68, pp. 2390–2393, 1992.
- [109] 増田啓介. 多バンド超伝導体におけるコヒーレンス効果. 物性研究 96-6 (2011-9).
- [110] Y. Yamakawa, S. Onari, and H. Kontani. *Superconductor Science and Technology* Vol. 25, p. 084006, 2012.
- [111] D.-N. Peligrad, B. Nebendahl, C. Kessler, M. Mehring, A. Dulčić, M. Požek, and D. Paar. *Physical Review B* Vol. 58, pp. 11652–11671, 1998.
- [112] D.-N. Peligrad, B. Nebendahl, M. Mehring, A. Dulčić, M. Požek, and D. Paar. *Physical Review B* Vol. 64, p. 224504, 2001.
- [113] O. Klein and S. Donovan. *Millimeter*, Vol. 14, , 1993.
- [114] S. Donovan, O. Klein, M. Dressel, K. Holczer, and G. Grüner. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves* Vol. 14, pp. 2459–2487, 1993.
- [115] A. A. Barannik, N. T. Cherpak, M. S. Kharchenko, Y. Wu, S. Luo, Y. He, and A. Porch. *Low Temperature Physics* Vol. 40, pp. 492–499, 2014.
- [116] 岡田文明. マイクロ波工学 基礎と応用 第4版. 学献社, 2002.
- [117] P. J. Hirschfeld, W. O. Putikka, and D. J. Scalapino. *Physical Review Letters* Vol. 71, pp. 3705–3708, 1993.
- [118] S. Özcan, P. J. Turner, J. R. Waldram, R. J. Drost, P. H. Kes, and D. M. Broun. *Physical Review B* Vol. 73, p. 064506, 2006.
- [119] S. M. Quinlan, D. J. Scalapino, and N. Bulut. *Physical Review B* Vol. 49, pp. 1470–1473, 1994.
- [120] K. Hashimoto, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Ikada, S. Tonegawa, T. Kato, R. Okazaki, C. J. Van Der Beek, M. Konczykowski, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda. *Physical Review Letters* Vol. 102, p. 207001, 2009.

-
- [121] T. P. Devereaux and D. Belitz. *Physical Review B* Vol. 43, pp. 3736–3739, 1991.
- [122] D. S. Pyun and T. R. Lemberger. *Physical Review B* Vol. 43, pp. 3732–3735, 1991.
- [123] J. M. Sage, V. Bolkhovsky, W. D. Oliver, B. Turek, and P. B. Welander. *Journal of Applied Physics* Vol. 109, p. 063915, 2011.
- [124] J. M. Martinis, K. B. Cooper, R. McDermott, M. Steffen, M. Ansmann, K. D. Osborn, K. Cicak, S. Oh, D. P. Pappas, R. W. Simmonds, and C. C. Yu. *Physical Review Letters* Vol. 95, p. 210503, 2005.
- [125] M. V. Jacob, J. Mazierska, D. Ledenyov, and J. Krupka. *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 23, pp. 2617–2622, 2003.
- [126] K. Yoshida, M. S. Hossain, T. Kisu, K. Enpuku, and K. Yamafuji. *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 31, pp. 3844–3850, 1992.
- [127] A. Kreisel, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen. pp. 1–56, 2020.
- [128] M. Yi, H. Pfau, Y. Zhang, Y. He, H. Wu, T. Chen, Z. R. Ye, M. Hashimoto, R. Yu, Q. Si, D.-H. Lee, P. Dai, Z.-X. Shen, D. H. Lu, and R. J. Birgeneau. *Physical Review X* Vol. 9, p. 041049, 2019.
- [129] X. Long, S. Zhang, F. Wang, and Z. Liu. *npj Quantum Materials* Vol. 5, p. 50, 2020.
- [130] J. K. Glasbrenner, I. I. Mazin, H. O. Jeschke, P. J. Hirschfeld, R. M. Fernandes, and R. Valentí. *Nature Physics* Vol. 11, pp. 953–958, 2015.
- [131] 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. *Physical Review B* Vol. 91, p. 155106, 2015.
- [132] K. D. Kwon, K. Refson, and G. Sposito. *American Mineralogist* Vol. 100, pp. 1509–1517, 2015.
- [133] W. Ku, T. Berlijn, and C.-C. Lee. *Physical Review Letters* Vol. 104, p. 216401, 2010.
- [134] T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita, and M. Imada. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 79, p. 044705, 2010.
- [135] L. C. C. Ambolode, K. Okazaki, M. Horio, H. Suzuki, L. Liu, S. Ideta, T. Yoshida, T. Mikami, T. Kakeshita, S. Uchida, K. Ono, H. Kumigashira, M. Hashimoto, D.-H. Lu, Z.-X. Shen, and A. Fujimori. *Physical Review B* Vol. 92, p. 035104, 2015.
- [136] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar. *Nature Materials* Vol. 10, pp. 932–935, 2011.
- [137] J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. Thirupathaiah, A. U. B. Wolter, L. Harnagea, A. N. Yaresko, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, E. D. L. Rienks, B. Büchner, and S. V. Borisenko. *Physical Review B* Vol. 89, p. 220506, 2014.
- [138] M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, S. F. Blake, N. R. Davies, M. Hoesch,

- T. Wolf, and A. I. Coldea. *Physical Review B* Vol. 92, p. 121108, 2015.
- [139] M. Yi, Z.-K. Liu, Y. Zhang, R. Yu, J.-X. Zhu, J. Lee, R. Moore, F. Schmitt, W. Li, S. Riggs, J.-H. Chu, B. Lv, J. Hu, M. Hashimoto, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z. Mao, C. Chu, I. Fisher, Q. Si, Z.-X. Shen, and D. Lu. *Nature Communications* Vol. 6, p. 7777, 2015.
- [140] A. Yamasaki, Y. Matsui, S. Imada, K. Takase, H. Azuma, T. Muro, Y. Kato, A. Higashiya, A. Sekiyama, S. Suga, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Terashima, H. Kobori, A. Sugimura, N. Umeyama, H. Sato, Y. Hara, N. Miyagawa, and S. I. Ikeda. *Physical Review B* Vol. 82, p. 184511, 2010.
- [141] Y. Xia, D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and M. Z. Hasan. *Physical Review Letters* Vol. 103, p. 037002, 2009.
- [142] A. Tamai, A. Y. Ganin, E. Rozbicki, J. Bacsá, W. Meevasana, P. D. C. King, M. Caffio, R. Schaub, S. Margadonna, K. Prassides, M. J. Rosseinsky, and F. Baumberger. *Physical Review Letters* Vol. 104, p. 097002, 2010.
- [143] A. Porch, M. Lancaster, R. Humphreys, and N. Chew. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* Vol. 3, pp. 1719–1722, 1993.
- [144] 高橋英幸. マイクロ波表面インピーダンス測定による鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造の研究. Master's thesis, 東京大学, 2011.