

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名：黒川 穂高

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) 常圧下で反強磁性秩序を示さず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 FFLO 超伝導やネマティック量子臨界性といった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を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 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 ($\text{Te}=0.1\text{-}0.4$) 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、良質かつ大きな単結晶の合成は Fe(Se,S) と比べ困難であるとされている。

当研究室ではバルク単結晶に先行して、2015 年頃から Fe(Se,Te)薄膜で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。我々は、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。しかし、Fe(Se,Te)薄膜の測定にあたり、薄膜試料の超流体密度や準粒子の応答といった特性を評価する手法が研究室内で十分に確立されていなかったことから、Fe(Se,Te)薄膜の超伝導特性については未解明のまま残されてきた。

本研究の目的は、複素電気伝導度という観点から超伝導状態の Fe(Se,Te)薄膜の電子状態を解明することにある。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、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、あるいは超伝導ギャップ構造とネマティック秩序がどのように関連するかといった観点からの研究は未だ十分に行われていない。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を調べ、Fe(Se,Te)薄膜の電子状態の理解を深めることを目指す。

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 の測定にあたっては、coplanar 型の伝送線路を利用した手法と、相互インダクタンス法の両方を開発し、磁場侵入長 λ の測定を行った。結果として、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(図 1 (a)(b))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た。

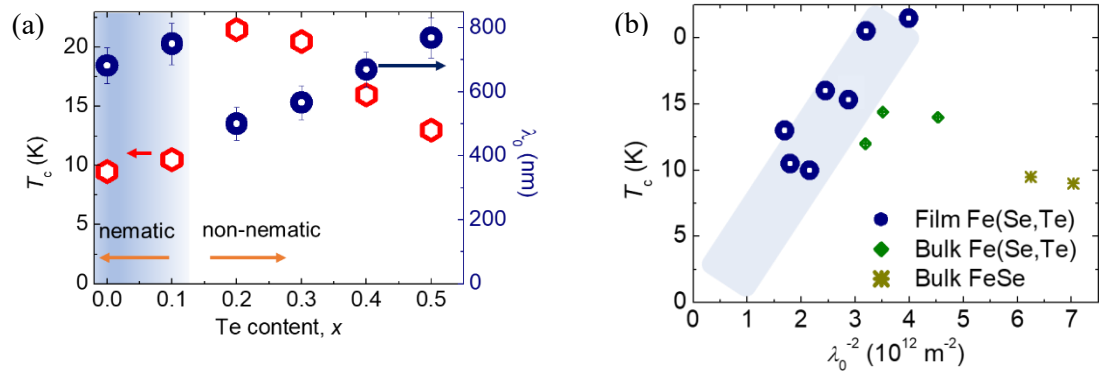


図 1. (a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の Te 量に対する T_c と絶対零度の磁場侵入長 λ_0 の変化. (b) λ_0^{-2} に対して T_c をプロットしたもの. バルク単結晶の結果も同時に示した.

σ_1 を求めるにあたっては、空洞共振器摂動法の解析を薄膜に適用する手法を新たに提案した. 加えて、coplanar 共振器を利用した σ_1 の測定も行い 2 つの独立した手法から得られる結果が定性的に一致することを確認した. 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(図 2. (a)(b)). 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.

加えて、密度汎関数法によるバンド分散の評価も行い実験結果を解釈した. 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(図 3). これは、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ものであり、実験で観測された $\text{Fe}(\text{Se,Te})$ 薄膜でのネマティック秩序の消失に伴う T_c の上昇を説明する結果といえる. 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

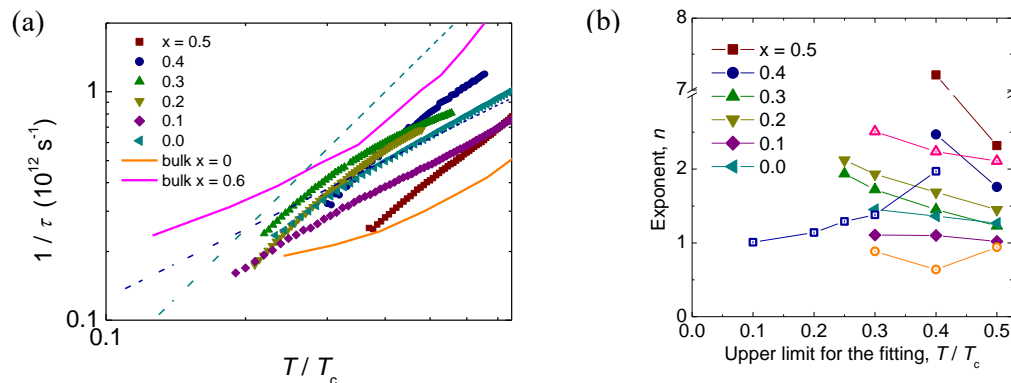


図 2. (a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜における準粒子緩和時間 τ の温度変化. (b) $1/\tau = AT^n + B$ としてフィッティングした時の n . 横軸はフィッティング範囲を指定する上限の温度.

$U < 3 \text{ eV}$ 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 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 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が示された.

以上を踏まえ, $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 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 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 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と考えられる. 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推察された.

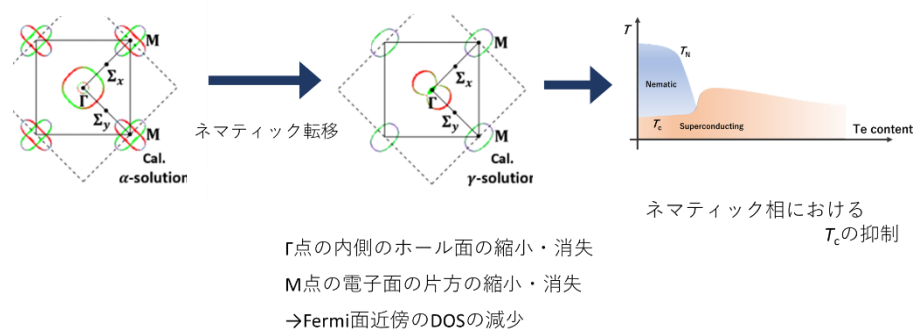


図 3. ネマティック転移に伴う Fermi 面の変化とそれが誘発する T_c の変化の模式図.