

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25400360

研究課題名(和文)銅酸化物および鉄系超伝導体におけるノイズ測定による電荷秩序の観測

研究課題名(英文)Observation of a charge order by noise measurement in High-Tc superconductor

研究代表者

藤井 武則 (Fujii, Takenori)

東京大学・低温センター・助教

研究者番号：80361666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、銅酸化物および鉄系超伝導体に報告されているネマティック秩序の起源を明らかにすることを目的として、ノイズ測定など電子輸送特性を測定した。ノイズ測定では明らかな電荷秩序は観測できなかったが、このことはネマティック秩序が電荷密度波のような状態とは異なることを意味する。また、Ba(Fe_{1-x}Cox)₂As₂とFeSeの抵抗率・熱起電力の異方性の測定より、ネマティック相が鉄系超伝導体に普遍的な電子状態で、その起源は軌道揺らぎであることが明らかになった。一方、Ba(Fe_{1-x}Cox)₂As₂では、局所的な磁気秩序による異方的スピン散乱によってネマティック秩序が隠されていることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We investigated the in-plane anisotropy of the thermopower and electrical resistivity on detwinned single crystals of Iron based superconductor. In the case of BaFe₂As₂, the in-plane anisotropy of the resistivity was clearly observed far above the magnetostructural transition temperature T_{AF0} . While, the thermopower showed the in-plane anisotropy only below T_{AF0} . These results are associated with the different origin of the anisotropy above and below T_{AF0} . Since the thermopower does not depend on the scattering time, the anisotropy of the resistivity above T_{AF0} is considered to be due to the anisotropic scattering. On the other hand, the anisotropy in the thermopower below T_{AF0} is ascribed to the reconstructed Fermi surface.

研究分野：固体物理

キーワード：鉄系超伝導体 ネマティック 熱起電力 異方性 ノイズ測定

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体では、様々なプローブによって、密度波の存在が示されている。例えば、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ における STM/STS の実験では、結晶格子のほぼ 4 倍周期の超構造がアンダードープ領域において観測されている。また、擬ギャップ相には回転対称性の破れが観測され、ネマティック相と呼ばれる電子状態の存在が議論されている。

一方、鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の磁気トルクの測定においては、構造相転移温より遥かに高温から二回対称性が観測され、結晶格子から期待される回転対称性を電子系が自発的に破る電子ネマティック秩序状態が実現されているという報告がある。

また、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においては反強磁性転移温度より遥かに高温から抵抗率に異常な異方性がみられ、その異方性の起原が、磁気揺らぎによる非弾性散乱や、格子欠陥や不純物の周りの局所的な磁気秩序による弾性散乱など、スピン散乱に関連して議論されている。一方、構造変化に結合した軌道揺らぎが電子状態の異方性に寄与しているとも考えられ、異方性の起原については、未だ解決していない。

このように、自発的な対称性の破れ（電荷秩序）の研究は、超伝導機構の解明に重要である。このような電荷秩序を直接観測する手段としては STM/STS などのマイクロなプローブが必要であるが、これらの結果は当然輸送特性などのマクロな物性に結び付けられなければならない。そこで、本研究の目的であるノイズ測定などのマクロなプローブで電荷秩序を観測し、様々な角度からネマティック秩序の起原を明らかにすることは非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、銅酸化物高温超伝導体および鉄系超伝導体において報告されている、ネマティック相の起原を明らかにするため、ノイズ測定などの輸送特性の測定から電荷秩序(ネマティック秩序)の観測を行う方法を確立することである。

ノイズ測定により、電荷秩序のスライディングと呼ばれる電子系全体が動くモード(集団励起モード)が、電荷密度の周期に対応する交流成分として観測される。一方、熱起電力やネルンスト効果の測定は、状態密度およびその緩和時間のエネルギー微分についての情報を与えるため、状態密度の小さな変化を観測するには敏感なプローブだと考えられる。これらの測定を行うことによって、ネマティック秩序の起原を考察すると同時に、超伝導発現機構との関係を明らかにする。

3. 研究の方法

ノイズ測定を行うための予備実験として、これまでに電荷密度波 (CDW) によるスライディングが観測されているモリブデン・ブル

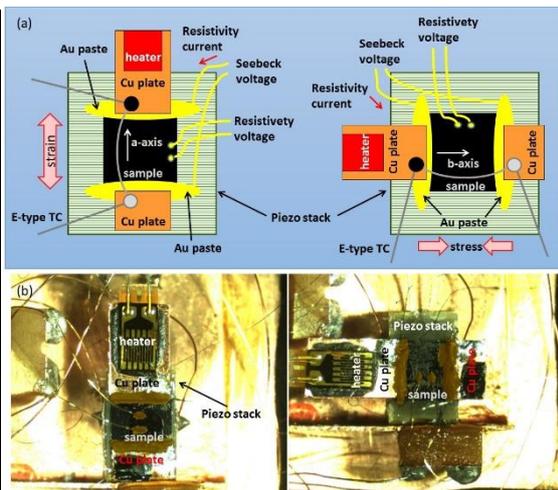


図 1. 一軸圧下での熱起電力および抵抗率測定の設定アップ (a): 模式図 (b): 写真

ープロンズ $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の単結晶を育成しその輸送特性を測定した。過去の文献どおり 182K において金属-絶縁体転移を確認し、転移温度以下において非線形な I-V 特性を観測した。ノイズ測定は、サンプルに直流電流を印加し、プリアンプ (Stanford Research Systems SR560) を用いて電圧を増幅した上でスペクトラム・アナライザ (ROHDE & SCHWARZ FSV) でスペクトル解析を行った。 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の CDW によるノイズは 10kHz から 100kHz に見られているが、その他の電気ノイズ(主に電源によるノイズ)が大きく、CDW によると思われるノイズは観測できなかった。サンプルにかかる直流電流として電池を用い、直列に繋いだ抵抗を変化させることによって電流を制御して測定すると、電源ノイズは大きく減少し、CDW によると思われるノイズが観測された。

鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においては、一軸圧を印加する事によって非双晶化することが出来、抵抗率は a 軸方向に金属的、b 軸方向に絶縁体的な面内異方性が観測されている。通常、非双晶化にはクランプで試料を挟んで面内方向に圧縮圧力をかける方法が用いられるが、ここではピエゾ素子に試料を貼り付けることで引っ張り圧力をかける手法を確立し、非双晶化を行った。

図 1 に一軸圧印加時の熱起電力と抵抗率測定の設定アップを示す。正方晶の (110) 方向に切り出したサンプルをピエゾ素子に貼り付け、ピエゾ素子に電圧をかけるとピエゾ素子のスタック方向に伸張する。この方向がサンプルの a 軸(長軸)方向となる。a 軸方向の測定は、図の左側の配置の様に銅板をサンプルの両端に金ペーストで付け、銅板に付けたヒーター(ストレインゲージ)で温度勾配を付けた。サンプルの温度差は銅板につけた熱電対で (E-type) 測定し、サンプルの電位差は銅板間の電位差を測定した。b 軸方向の測定は、図の右側の様に 90 度回転させた設定アップに付け直して測定を行った。

4. 研究成果

鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ において、
 ピエゾ素子を用いて非双晶化した試料を用
 いて、絶縁体的振る舞いを示す \mathbf{b} -軸方向に電
 流を流し、ノイズ測定を行った。しかし密度
 波による明確なノイズは観測できなかった。
 その理由としては、試料の問題が一番に考え
 られる。ノイズ測定には十分に一次元化した
 試料が必要になる。しかし、ピエゾ素子の変
 位 $\Delta L/L$ は室温で 0.00092 であり、 BaFe_2As_2
 における正方晶-斜方晶転移による歪 0.0025
 より小さい。そこで、十分に一次元化でき
 ない可能性がある。しかし、抵抗率の異方
 性の大きさはクランプで非双晶化したもの
 と同じぐらい大きいので、この物質は本質
 的にノイズが観測されるほど絶縁体にはなら
 ないと考えられる。さらなる実験の改善が必
 要ではあるが、本質的にスライディングによ
 るノイズが見られないのであれば、ネマテ
 ィック秩序は、電荷密度波のような状態とは
 異なるということを示唆する。

次に、ネマティック秩序の起源を更に調べ
 るために、鉄系超伝導体における熱起電力の
 異方性の測定を行った。

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においては、反強磁性転
 移温度より遥かに高温から抵抗率に大きな
 異方性が報告されている。その起源としては、

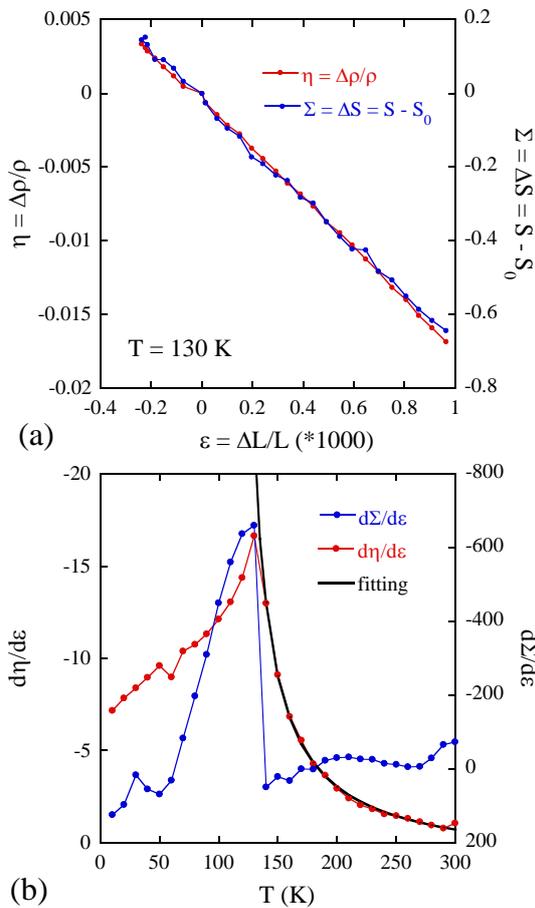


図 2. (a): BaFe_2As_2 の 130K におけるピエゾ素子
 の変位に対する抵抗率および熱起電力の変化
 量 (b): 感受率(その傾き)の温度依存性

磁気揺らぎによる非弾性散乱や、格子欠陥や
 不純物の周りの局所的な磁気秩序による弾
 性散乱など、スピン散乱に関連して議論さ
 れてきた。一方、構造変化に結合した軌道揺
 らぎが電子状態の異方性に寄与しているとも
 報告されており、異方性の起源を解明は重要
 である。

図 2(a)に 130K におけるピエゾ素子の変位
 ($\varepsilon = \Delta L/L$) に対する抵抗率($\eta = \Delta\rho/\rho$)と熱起
 電力($\Sigma = \Delta S = S - S_0$)の変化量を示す。抵抗
 率、熱起電力ともに変位に対して線形に変化
 する。抵抗率の負の傾きは、 \mathbf{a} -軸(長軸)方向
 に抵抗率が低いことに対応する。抵抗率の変
 化率は、変形に対するネマティック感受率を
 示していると報告されており、その温度依存
 性は構造相転移温度に向けてキュリーワ
 イスの的に発散する。実際に図 2(b)の様
 に抵抗率の感受率はキュリーワイスの式でよ
 くフィッティング出来る。一方、熱起電力の
 変化量は、その物理的意味は明らかでないが、
 転移温度以上ではほぼゼロで、転移温度以
 下で急激に増大する。キュリーワイス的な温
 度依存性は示さず、この物理量はネマテ
 ィック秩序とは無関係のものと考えられる。

図 3 に \mathbf{a} および \mathbf{b} -軸方向に測定した抵抗率
 と熱起電力の温度依存性を示す。 $x=0$ は 300K
 で規格化し、 $x=0.05, 0.08$ は 200K で規格化
 してある。これまでに報告されているように
 $x=0$ と 0.05 の抵抗率には転移温度よりも遥
 かに高温 T^* から面内異方性が観測されたが、
 熱起電力にはこの温度領域では異方性が
 見られず、転移温度 T_{AFO} 以下にのみ異方性
 が見られた。また、 $x=0.08$ においては、抵抗率、
 熱起電力ともに異方性は見られない。このこ
 とは、 \mathbf{a} -および \mathbf{b} -軸方向の測定で端子を付け
 直しているにもかかわらず正確に異方性が
 測定できていることを示している。

熱起電力はボルツマン方程式を用いて

$$Q = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left\{ \frac{d \ln \sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right\}_{\varepsilon=\mu}$$

と書ける。ここで電気伝導率 $\sigma(\varepsilon)$ は、状態密
 度 $D(\varepsilon)$ 、群速度 $v(\varepsilon)$ 、散乱時間 $\tau(\varepsilon)$ を用いて

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{3} D(\varepsilon) v(\varepsilon)^2 \tau(\varepsilon)$$

と書けるので、最終的に熱起電力は

$$Q = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left\{ \frac{d \ln D(\varepsilon)}{d\varepsilon} + \frac{d \ln v^2(\varepsilon)}{d\varepsilon} + \frac{d \ln \tau(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right\}$$

と表される。この式から、散乱時間にエネル
 ギー依存性がない場合、熱起電力は散乱時
 間に依存しないことが分かる。通常
 の金属では散乱時間のエネルギー依存性は無
 視できるほど小さく、2次元系における熱起
 電力は

$$S = \frac{\pi k_B^2}{2e\hbar^2 c_0} \frac{m^*}{n} T$$

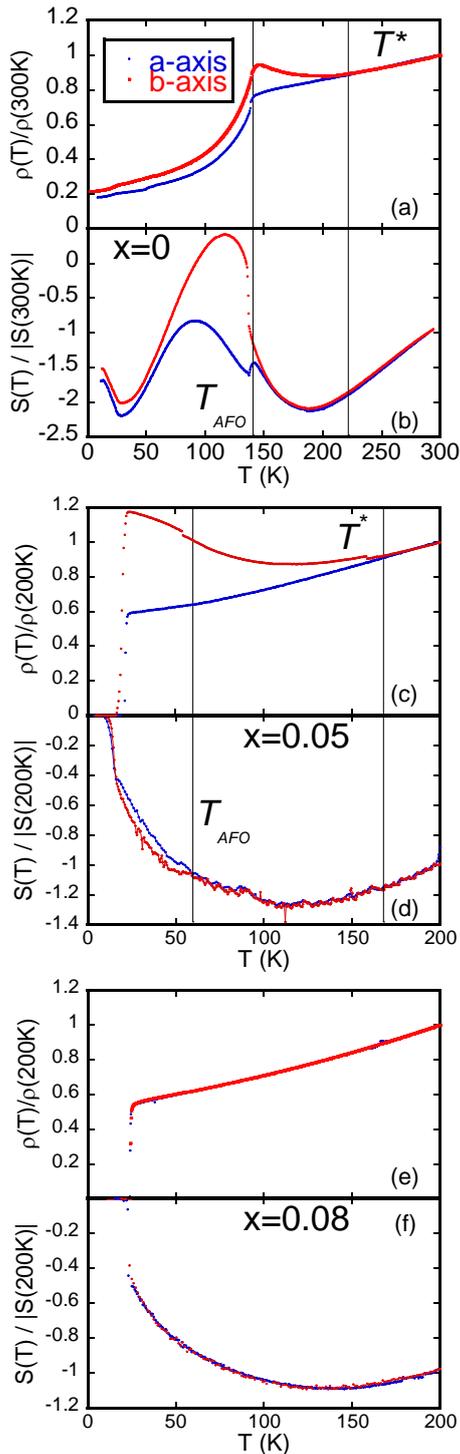


図 3. (a): $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の抵抗率および熱起電力の異方性。 (a)(b): $x=0$, (c)(d): $x=0.05$, (e)(f): $x=0.08$.

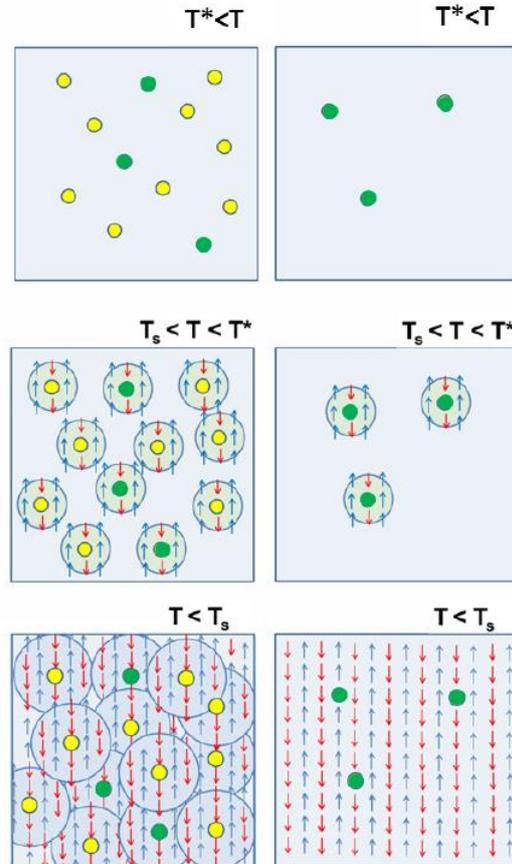
で表される。

これらの結果から、抵抗率に見られる転移温度以上の異方性は異方的な不純物散乱によるものと考えられる。一方、転移温度以下では、反強磁性相転移によるフェルミ面の再構築によって熱起電力に異方性が現れると考えられる。

図 4 に各温度領域での磁気秩序の模式図を示す。 $x=0$ においては格子欠陥や不純物が少ないのでその周りできる局所的な磁気秩序による散乱が少なく、抵抗率に見られる異方性は小さい。 Co をドーピングしていくとこのスピン散乱が多くなるために抵抗率の異方性は大きくなる。一方、 T_{AFO} 以下ではストライプ的な磁気秩序が起きるが、 Co をドーピングしていくと秩序形成が阻害され、 T_{AFO} が大きく減少し、熱起電力に見られる異方性も小さくなると考えられる。

このように $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においては、異方性の起源が不純物による異方的スピン散乱によるものと考えられるが、ARPES の実験においては電子構造に異方性が報告されている。そのため、軌道秩序(軌道揺らぎ)の存在も否定できず、ネマティック相の起源については明らかにすることが出来ない。近年良質の単結晶が出来るようになった FeSe は、構造相転移に磁気相転移を伴わないために、本質的な電子ネマティック秩序状態を観測するのに適した物質である。そこで、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 同様、抵抗率および熱起電力の異方性の測定を行った。

図 5 に FeSe の抵抗率と熱起電力の異方性を示す。先に述べた $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ とは異なり、 FeSe の熱起電力の異方性は非常に小



Co dope 多い ← 少ない

図 4. 各温度領域での磁気秩序の模式図。黄色い丸が Co 原子、緑の丸が格子欠陥を表す。

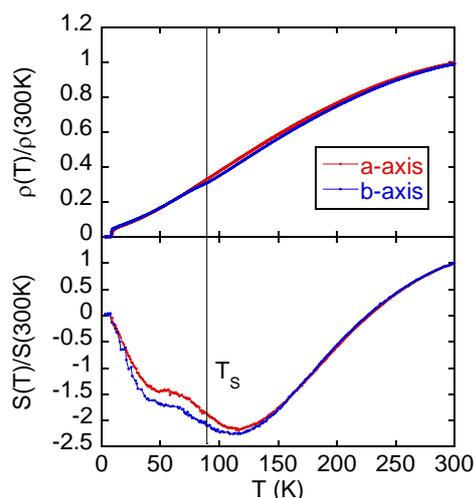


図 5. FeSe の抵抗率(a)と熱起電力(b)の異方性。

さく、構造相転移温度において明瞭な異方性の変化は見られない。また、相転移温度よりも高温からわずかな異方性が現れ、連続的に異方性が大きくなっている。このことより、FeSe においては構造相転移温度以上から軌道揺らぎによると思われるネマティック秩序が発達しており、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においては、非常に大きな異方的不純物散乱に、本質的な電子ネマティックによる異方性が隠されていると考えられる。

本研究課題においては、研究目的である、ノイズ測定によって、銅酸化物および鉄系超伝導体の電荷秩序を観測することは出来なかった。しかし、これが実験的な問題でなく、本質的にノイズが見られないとすると、これらの物質におけるネマティック秩序相というのが、電荷密度波のような状態ではないことを意味する。

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ と FeSe の抵抗率、および熱起電力の異方性の測定からも結論されたように、本研究においては、ネマティック相が鉄系超伝導体に普遍的な電子状態で、その起源は、格子の変形に結合した軌道揺らぎであることが明らかになった。一方、構造相転移に磁気相転移を伴う $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においては、格子欠陥や不純物の周りの局所的な磁気秩序による巨大なスピン散乱によって、本質的なネマティック秩序が隠されていることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① S. Adachi, T. Usui, Y. Ito, H. Kudo, H. Kushibiki, K. Murata, T. Watanabe, K. Kudo, T. Nishizaki, N. Kobayashi, S. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, T. Noji, Y. Koike, and T. Fujii
Unscaling Superconducting Parameters

with T_c for Bi-2212 and Bi-2223: A Magnetotransport Study in the Superconductive Fluctuation Regime. *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024706 (2015). 査読あり

- ② T. Fujii, T. Shirachi, and A. Asamitsu
Measurement of the thermopower anisotropy in iron arsenide
Physica C **530**, 31-34 (2016). 査読あり

[学会発表] (計 7 件)

- ① 石井健太郎、藤井武則、朝光敦
鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Ru}, \text{Co}$) および $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ のネルンスト係数による電荷秩序の観測
日本物理学会、平成 25 年 9 月 26 日、徳島大学
- ② 藤井武則、石井健太郎、朝光敦
鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ のネルンスト効果による電荷秩序の観測
日本物理学会、平成 26 年 3 月 30 日、東海大学
- ③ 白地貴一、藤井武則、朝光敦
 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ におけるネルンスト効果の異方性
日本物理学会、平成 26 年 9 月 9 日、中部大学
- ④ 藤井武則、白地貴一、朝光敦
鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における熱輸送特性の異方性
日本物理学会、平成 26 年 9 月 9 日、中部大学
- ⑤ T. Fujii, T. Shirachi and A. Asamitsu
Anisotropy of the Thermopower in Iron Arsenide.
28th International Symposium on Superconductivity、平成 27 年 11 月 17 日、東京
- ⑥ 藤井武則、白地貴一、朝光敦
鉄系超伝導体における熱起電力の異方性
日本物理学会、平成 28 年 3 月 21 日、東北学院大学
- ⑦ 藤井武則、白地貴一、朝光敦
鉄系超伝導体における熱起電力の異方性 II
日本物理学会、平成 28 年 9 月 15 日、金沢大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/fujii/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 武則 (FUJII, Takenori)
東京大学・低温センター・助教
研究者番号：80361666

(2) 研究分担者

朝光 敦 (ASAMITSU, Atsushi)

足利工業大学・工学部・教授

研究者番号： 80311645