

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800187

研究課題名(和文) 鉄系超伝導体におけるc軸電荷ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) c-axis charge dynamics in iron-based superconductors

研究代表者

中島 正道 (NAKAJIMA, Masamichi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20724347

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：多岐に渡る結晶構造を持つ鉄系超伝導体の統一的理解に迫るべく、122系のBa(Fe,Co)2As2と42622系のSr4V206Fe2As2を対象に、三次元的な電子状態を調べることを目指して研究を行った。Ba(Fe,Co)2As2は、作製した大型単結晶育成を用いてc軸光学スペクトル測定を行い、過剰ドーピング領域のc軸方向にのみ現れる半導体的な振る舞いが電荷ギャップによるものではないことを明らかにした。また、Sr4V206Fe2As2については、1mmに迫る大きさの単結晶育成に初めて成功し、物性が酸素欠損に対して敏感に変化することを突き止めた。

研究成果の概要(英文)：In order to extract the universal properties of FeAs layers in various iron-based superconductors, we have studied the three dimensional electronic structure using single crystals of Ba(Fe,Co)2As2 and Sr4V206Fe2As2. From the c-axis optical spectrum of overdoped Ba(Fe,Co)2As2, it is turned out that the semiconducting c-axis behavior in low-temperature resistivity does not arise from the charge-gap opening. We succeeded in growing almost millimeter-sized single crystals of Sr4V206Fe2As2 for the first time, and revealed that the physical properties is sensitive to the amount of oxygen deficiency.

研究分野：高温超伝導

キーワード：鉄系超伝導体 単結晶育成 光学スペクトル

1. 研究開始当初の背景

鉄系高温超伝導体は、超伝導発現の舞台となる鉄砒素層とブロック層が交互に積層した層状構造をとるが、ブロック層の種類には数多くのバリエーションが存在し、結晶構造も多岐に渡る。基本的に、鉄系超伝導体の母物質は反強磁性を示す非超伝導体であり、ドーピング(化学置換)を施すことにより超伝導が発現する。中にはドーピングを行わずして超伝導を示す物質もあるが、この違いを生み出している原因は未だに分かっていない。

事態を複雑にしている主な要因の一つに、単結晶育成が比較的容易である物質群が限定されており、詳細な物性測定が一部の物質に対してしか行われていないことが挙げられる。鉄系超伝導体の本質に迫るためには、ブロック層の種類に依らない鉄砒素面の物理を知る必要があるが、実際の物質では二次元的な鉄砒素面間の相互作用に起因する三次元性が少なからず存在しているため、話はそう単純ではない。これを解決するには、様々な結晶構造を持つ系に対して単結晶試料を用いた物質横断的な研究を行い、鉄砒素面に平行な面内(*ab*面)方向と垂直な面間(*c*軸)方向の物性を調べる必要がある。単結晶試料が利用できる物質の範囲を広げていくことが、強く望まれる。

単結晶試料が比較的容易に得られることから最も研究が進んでいたのが、122系と呼ばれる、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ に代表される物質群である。面間方向の興味深い現象として、Co 過剰ドープ領域において、電気抵抗率が異方的な温度依存性を示すことから、*c* 軸方向にのみ電荷ギャップが開いている可能性が指摘されていた。三次元性が強い122系とは対照的に、ブロック層が非常に厚く二次元的な強い42622系と呼ばれる $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ などの物質も重要な位置を占めている。 $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ はドーピングなしで超伝導を示すため、超伝導発現の条件を探るのにも最適な物質と言えるが、単結晶試料育成の報告例はほとんどなかった。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では、三次元的な強い122系の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ と二次元的である42622系の $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ を対象として、大型単結晶育成技術を開発し、*c* 軸方向の物性測定を行うことを目的とした。物性測定最終目標は*c* 軸光学スペクトル測定である。

光学スペクトル測定は、物質の電荷ダイナミクスを調べることのできる強力な手法である。複数のキャリアによる寄与の分離が可能であり、しかもキャリア数と散乱率が別々に得られるため、鉄系超伝導体のようなマルチキャリア系に対して特に威力を発揮する。実際、面内の光学スペクトル測定は数多く行

われており、一定の成果を上げている。しかし、*c* 軸の光学スペクトルについては、得られる単結晶試料の大きさの制約から、測定された例は非常に少なかった。本研究は、単結晶育成手法の発展を足掛かりに、*c* 軸光学スペクトル測定への挑戦を目指すものである。

3. 研究の方法

(1) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の単結晶育成と光学スペクトル測定

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ については、早くからFeAs フラックス法による単結晶育成手法が確立していた。従来よりも原料を多めに仕込むことにより、*c* 軸方向に電荷ギャップが開いている可能性が指摘されている過剰ドープ領域の大型単結晶の作製を目指した。十分な大きさの試料が得られたため、*c* 軸方向に変更した光を用いて光学測定を行い、電荷ギャップの有無を検証した。

(2) $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ に対するドーピング制御手法の開発

$\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ はそれ自身が超伝導体であるが、元素置換効果についてはほとんど調べられていない。本研究では、VサイトとOサイトに対して元素置換を施した多結晶試料を作製し、物性の変化を調べた。

(3) $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶育成技術の開発

この物質は強い二次元的な性質を持つが、鉄砒素面内と面間でそれぞれどのような状況が実現しているかを調べるためには、単結晶を育成して精密な物性測定を行う必要がある。本研究では、フラックス法を用いて1mmを超える大きさの単結晶を育成することを目指した。これまで、FeAs フラックスを用いて微小な単結晶が得られたという報告はあるが、大きさが不十分であったため、フラックスとしてより適当な別の物質を探索した。

4. 研究成果

(1) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の *c* 軸電荷ダイナミクス

c 軸光学スペクトル測定に耐え得る大型単結晶を、FeAs フラックス法を用いて作製した。組成分析の結果、作製した試料のCo濃度は15%であった。この組成は、*c* 軸電気抵抗率に半導体な振る舞いが観測されていることから、この方向に電荷ギャップが開いている可能性が指摘されていた組成である。実際に、電気抵抗率を測定し、低温で電気抵抗率が増加していることを確認した。

得られた試料を *ac* 面が出るように切り出

し、*c* 軸光学スペクトル測定を行った。光学伝導度スペクトルの温度依存性を見ると、ある温度を境に急激に変化するというのではなく、低エネルギー領域の振動子強度が抑制されて高エネルギー領域に移動するというギャップが開く振る舞いは観測されなかった。すなわち、低温で電荷ギャップが開いている可能性は否定されたことになる。低温で電気抵抗率が上昇する原因としては、キャリア数の減少、もしくは、散乱率の増加が考えられるが、今回の測定精度ではどちらが主な原因かを判別するまでは至らなかった。

(2) Sr₄V₂O₆Fe₂As₂ の V サイト、O サイト置換効果

多結晶を用いて Sr₄V₂O₆Fe₂As₂ における V サイトの元素置換効果を調べた。Ti や Cr 置換を試みたところ、置換された試料の合成にはうまくいくものの、ホール係数には置換に伴う変化が見られなかった。この結果は、フェルミ面の形成に V の軌道の寄与はほとんどないこと、そして、V 3d 軌道と Fe 3d 軌道の混成は強くないことを示唆しており、V サイトの元素置換では鉄砒素面のキャリア制御は難しいことが分かった。

次に、O サイトへの F 置換を試みた。これは電子ドーピングに対応しているはずであるが、置換に伴いホール係数は負から正へと変化するという結果を得た。このことは、この物質が酸素欠損を含んでおり、試料によって欠損量がまちまちであることを示唆している。したがって、元素置換による物性の変化を追うためには、酸素欠損量を精密に制御しなければならないことが分かった。

(3) Sr₄V₂O₆Fe₂As₂ の単結晶育成と物性評価

様々な育成条件を試した結果、SrAs をフラックスとして採用することにより、フラックス法による単結晶育成に成功した。得られた単結晶試料は従来報告されていたものよりは大きいものの、その大きさは 1 mm 弱であり、光学測定、特に *c* 軸方向の測定を行うにはまだ小さい。引き続き育成条件の最適化を進めていく必要がある。

この物質は化学量論組成で 30 K を超える *T_c* を示すとされていたが、作製した単結晶試料の *T_c* は 20 K 以下であり、さらに、大気中で扱っているうちに超伝導が消失してしまうことが判明した。このことは、この物質の性質が酸素欠損量に対して敏感であり、もしかしたら化学量論組成では非超伝導体である可能性を示唆している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 11 件)

K. Kihou, T. Saito, K. Fujita, S. Ishida, M. Nakajima, K. Horigane, H. Fukazawa, Y. Kohori, S. Uchida, J. Akimitsu, A. Iyo, C. H. Lee, and H. Eisaki, “Single-Crystal Growth of Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ by KAS Self-Flux Method”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016) 034718. 【査読有り】
DOI: 10.7566/JPSJ.85.034718

N. Murai, T. Fukuda, T. Kobayashi, M. Nakajima, H. Uchiyama, D. Ishikawa, S. Tsutsui, H. Nakamura, M. Machida, S. Miyasaka, S. Tajima, and A. Q. R. Baron, “Effect of magnetism on lattice dynamics in SrFe₂As₂ using high-resolution inelastic x-ray scattering”, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 020301. 【査読有り】
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.020301

A. Maeda, T. Okada, H. Takahashi, F. Nabeshima, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, M. Nakajima, A. Iyo, and H. Eisaki, “Gap Structure Seen in Magnetic Penetration Depth and Flux-Flow Resistivity of 122 Fe-Based Superconductors”, *Quantum Matter* **4** (2015) 308–313. 【査読有り】
DOI: 10.1166/qm.2015.1197

L. Liu, T. Mikami, S. Ishida, K. Koshiishi, K. Okazaki, T. Yoshida, H. Suzuki, M. Horio, L. C. C. Ambolode II, J. Xu, H. Kumigashira, K. Ono, M. Nakajima, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, S. Uchida, and A. Fujimori, “In-plane electronic anisotropy in the antiferromagnetic orthorhombic phase of isovalent-substituted Ba(Fe_{1-x}Ru_x)₂As₂”, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 094503. 【査読有り】
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.094503

T. Okada, Y. Imai, H. Takahashi, M. Nakajima, A. Iyo, H. Eisaki, and A. Maeda, “Penetration depth and flux-flow resistivity measurements of BaFe₂(As_{0.55}Po_{0.45})₂ single crystals”, *Physica C* **504** (2014) 24-27. 【査読有り】
DOI: 10.1016/j.physc.2014.03.025

T. Yoshida, S. Ideta, T. Shimojima, W. Malaeb, K. Shinada, H. Suzuki, I. Nishi, A. Fujimori, K. Ishizaka, S. Shin, Y. Nakashima, H. Anzai, M. Arita, A. Ino, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Kumigashira, K. Ono, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, M. Nakajima, S. Uchida, Y. Tomioka, T. Ito, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H.

Ikeda, R. Arita, T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, “Anisotropy of the superconducting gap in the iron-based superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *Scientific Reports* **4** (2014) 7292. 【査読有り】
DOI: 10.1038/srep07292

W. Malaeb, T. Shimojima, Y. Ishida, T. Kondo, K. Okazaki, Y. Ota, K. Ohgushi, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, S. Ishida, M. Nakajima, S. Uchida, H. Fukazawa, T. Saito, Y. Kohori, and S. Shin, “Evidence of a universal relation between electron-mode coupling and T_c in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductor from laser angle-resolved photoemission spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 195124. 【査読有り】
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.195124

R. Morisaki-Ishii, H. Kawano-Furukawa, A. S. Cameron, L. Lemberger, E. Blackburn, A. T. Holmes, E. M. Forgan, L. M. De Beer-Schmitt, K. Littrell, M. Nakajima, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, S. Uchida, J. S. White, C. D. Dewhurst, J. L. Gavilano, and M. Zolliker, “Vortex lattice structure in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ by the small-angle neutron scattering technique”, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 125116. 【査読有り】
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.125116

M. Nakajima, S. Ishida, T. Tanaka, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Saito, C. H. Lee, H. Fukazawa, Y. Kohori, T. Kakeshita, A. Iyo, T. Ito, H. Eisaki, and S. Uchida, “Strong electronic correlations in iron pnictides: Comparison of the optical spectra for BaFe_2As_2 -related compounds”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** (2014) 104703. 【査読有り】
DOI: 10.7566/JPSJ.83.104703

M. Nakajima, S. Ishida, T. Tanaka, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Saito, C. H. Lee, H. Fukazawa, Y. Kohori, T. Kakeshita, A. Iyo, T. Ito, H. Eisaki, and S. Uchida, “Normal-state charge dynamics in doped BaFe_2As_2 : Roles of doping and necessary ingredients for superconductivity”, *Sci. Rep.* **4** (2014) 5873. 【査読有り】
DOI: 10.1038/srep05873

S. Ideta, T. Yoshida, M. Nakajima, W. Malaeb, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, Y. Tomioka, T. Ito, K. Kihou, C. H. Lee, Y. Kotani, K. Ono, S. K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, H. Harima, S. Uchida, and A.

Fujimori, “Electronic structure of BaNi_2P_2 observed by angle-resolved photoemission spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 195138. 【査読有り】
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.195138

[学会発表](計3件)

中島正道、迫田将仁、内藤方夫、宮坂茂樹、田島節子、「 $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ 薄膜の赤外分光測定 II」, 日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16 日、関西大学

中島正道、菅原弘晃、内藤方夫、宮坂茂樹、田島節子、「 $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ 薄膜の赤外分光測定」, 日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 9 日、中部大学

中島正道、「122 相超伝導体に関する最新の話と理解」, 未踏科学技術協会 超伝導科学技術研究会 第 84 回ワークショップ「新しい超伝導体のホットな話題、最新の理解」, 2014 年 7 月 22 日、全日通霞が関ビルディング。(招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 正道 (NAKAJIMA Masamichi)
大阪大学・理学研究科・助教
研究者番号：20724347

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし