T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Electronic and magnetic structures of hydrogen-doped high-Tc iron-based superconductors
著者(和文)	飯村壮史
Author(English)	Soshi Iimura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4147号, 授与年月日:2017年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:細野 秀雄,神谷 利夫,森 健彦,東 正樹,平松 秀典,松石 聡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4147号, Conferred date:2017/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（論文博士）

論　文　要　旨　（和文2000字程度）

報告番号	乙 第　　号	氏　名	飯村　壮史

（ 要　旨 ）

2008年に$LaFeAsO_{1-x}F_x$において臨界温度26Kの超伝導が報告されて以降、T_cの高温化と超伝導発現機構の解明を目指し、世界中で活発な研究が展開されている。*RE*FeAsO(*RE* = 希土類元素)は低温で反強磁性(AFM1)を示す半金属で、その酸素サイトをフッ素で置換し電子をドーピングしていくと、AFM1が消失し超伝導が発現する。常圧下でのT_cはLaサイトをSmに置換することで56 Kまで向上し、これは銅酸化物系を除くとバルクで最も高い値となっている。本論文では、新規鉄系高温超伝導相の創出と超伝導発現機構のモデル提案を目的とし、最高T_cを有する1111型鉄系超伝導体*RE*$FeAsO_{1-x}H_x$を対象に電子・磁気特性を調査した。

第一章“General introduction” (緒言)では鉄系超伝導体の特徴を概観し、本研究の背景、目的と構成を述べた。

第二章“Structural effects on superconductivity of *RE*$FeAsO_{1-x}H_x$” (*RE*$FeAsO_{1-x}H_x$の超伝導に対する結晶構造の影響)では(La, Gd, Tb, Dy)$FeAsO_{1-x}H_x$の合成とその超伝導特性について述べた。高圧合成法を用いて(La, Gd, Tb, Dy)FeAsO の酸素サイトに水素を置換し、フッ素の場合の上限 x = 0.1-0.2 を遥かに超えた x = 0.5-0.6 まで電子をドーピングすることに成功した。$LaFeAsO_{1-x}H_x$においては、これまで知られていた超伝導相(最高 T_c = 26K)に加え、高電子ドーピング域に T_c = 36K を持つ新規高温超伝導相を発見した。また、この二山超伝導相は、La サイトに他の希土類元素を置換することで最高 T_c = 56 K を示す一山超伝導相に変化することを見出した。さらに、一山超伝導相を示す $SmFeAsO_{1-x}H_x$の As サイトに P を置換した系($SmFeAs_{1-y}P_yO_{1-x}H_x$)においても La 系と同様の二山超伝導相を確認し、1111 型は二つの超伝導相を有することを明らかにした。

第三章“Inelastic neutron scattering on $LaFeAsO_{1-x}D_x$” ($LaFeAsO_{1-x}H_x$の中性子非弾性散乱)では中性子非弾性散乱法を用いて観測した $LaFeAsO_{1-x}H_x$の磁気励起と二山超伝導相の起源について述べた。x = 0.1 では、AFM1 相と同じ波数(Q = 1.1Å^{-1})を持った磁気励起が観測され、一旦 T_cが下がる x = 0.2 まで電子をドーピングすると磁気励起は消失した。一方、二山目の超伝導相が出現する x = 0.4 ではより大きな波数(Q = 1.25-1.38Å^{-1})を持った磁気励起が発達することを見出した。仮想結晶近似を用いてドーピング効果を取り入れたバンド計算を行い、大きく広がった電子面と従来消失するとされていたホール面間の格子不整合なネスティングを考えることで実験から得た磁気励起および二山目の超伝導の発現が説明可能であることを述べた。

第四章“Bipartite parent phases in $LaFeAsO_{1-x}H_x$” ($LaFeAsO_{1-x}H_x$が示す二つの母相)では過剰に電子をドープした $LaFeAsO_{1-x}H_x$ ($x \geq 0.4$)の低温磁気・結晶構造について述べた。中性子回折およびミューオンスピン緩和から、$0.40 \leq x \leq 0.51$ に反強磁性の長距離秩序(AFM2)を観測した。また X 線回折から、磁気転移温度の直上において正方晶から斜方晶(Orth.2)への構造転移を確認した。AFM2 相中の鉄の磁気

モーメントは $x = 0.51$ において $1.21\mu_B$/Fe となり、$x = 0$ の反強磁性相(AFM1)が示すモーメントよりも 2 倍大きな値となった。局所構造を見ると Orth.2 相では Fe が As 四面体の中心からずれ反転中心を失った構造となった。本結果から、二つの斜方晶反強磁性秩序は超伝導の母相として働き、両母相から生じるスピンや電荷、軌道の揺らぎを介して二山超伝導相が発現する、というモデルを提案した。

第五章“Neutron diffraction on electron-overdoped $^{154}SmFeAsO_{1-x}D_x$” (電子を過剰にドーピングした $^{154}SmFeAsO_{1-x}D_x$ の中性子回折)では一山超伝導相を示す $SmFeAsO_{1-x}H_x$ の過剰電子ドープ域における低温結晶・磁気構造について述べた。天然 Sm の中性子吸収断面積は極めて大きいため、^{154}Sm に同位体置換し、水素は重水素に置換して測定を行った。La 系と同様に一山超伝導相を示す Sm 系においても過剰ドープ域($0.56 \le x \le 0.82$)に構造転移を伴う反強磁性相を発見した。特に、$x = 0.73$ の試料は鉄の磁気モーメントが $2.73\mu_B$/Fe に達し、鉄が多量に欠損し Mott 絶縁体化した 245 系鉄カルコゲナイドを除けば、鉄系超伝導体中で最も大きな値となった。本結果から、二山超伝導相を持つ La 系だけでなく、バルク最高 T_c を示す $SmFeAsO_{1-x}H_x$ も一山超伝導相の両端に斜方晶反強磁性秩序を持つことを明らかにした。

第六章“Hall coefficient measurement on $LaFeAsO_{1-x}H_x$” ($LaFeAsO_{1-x}H_x$ の Hall 係数測定)では広範囲に電子をドーピングした $LaFeAsO_{1-x}H_x$ ($0.01 \le x \le 0.66$)の電気抵抗と Hall 係数測定結果を示し、水素化物イオンの電子ドーパント能について述べた。低ドープ試料($0.01 \le x < 0.30$)の Hall 係数から Fe 当たりの電子数を算出したところ、水素置換量 x とよく一致し、酸素サイトに置換された水素が電子ドーパントとして機能することを確認した($O^{2-} \rightarrow H^- + e^-$)。$x = 0.01$ の試料では AFM1 のネール温度以下で Hall 係数の急激な増大が見られ、磁気転移時に Fermi 準位の状態密度が減少するスピン密度波モデルと整合する結果を得た。一方、AFM2 への転移時には Hall 係数の絶対値に大きな変化は見られなかったことから、AFM2 はスピン密度波ではなく、より局在化した電子スピンによる反強磁性相であると結論した。

第七章“Transport properties of $SmFeAsO_{1-x}H_x$ single crystal” (単結晶 $SmFeAsO_{1-x}H_x$ の輸送特性)では $SmFeAsO_{1-x}H_x$ の単結晶育成とその電気抵抗と Hall 係数測定結果について述べた。合成圧力と仕込み組成、育成時間、フラックスとしてアルカリ金属ヒ化物や塩化物を検討し、結晶育成条件を探索した。金属水素化物フラックス、$Na_3As + 3NaH + As$、を用いたところ、$SmFeAsO_{0.9}H_{0.10}$ から成る 100μm ほどの結晶が得られた。電気抵抗から求めたオンセット T_c と異方性(ρ^c/ρ^{ab})は、それぞれ 43 K と 7.4($T = 50$ K)となり、多結晶体 $SmFeAsO_{0.93}H_{0.07}$ の T_c (= 44 K, $x = 0.07$)、及び単結晶 $SmFeAsO_{0.7}F_{0.25}$ の異方性($\rho^c/\rho^{ab} = 8.4$)とよく一致した。Hall 測定から見積もったキャリア密度は低温で $0.11e^-$/Fe となり、水素は一原子当たり電子一つを供給していると結論した。

第八章“Origin of AFM2 in the electron-overdoped $REFeAsO_{1-x}H_x$” (電子過剰ドープ $REFeAsO_{1-x}H_x$ における AFM2 の起源)では密度汎関数法に基づくバンド計算と最局在ワニエ軌道を用いて $SmFeAsO_{1-x}H_x$ の電子状態を解析し、過剰ドープ域に現れる AFM2 相の起源について述べた。水素もしくはフッ素を電子ドーパントに用いて過剰ドープ域の Fermi 面を計算した。その結果、AFM2 相の波数と一致するネスティングは見られなかったが、Fermi 準位を占有する Fe の $3d_{xy}$ 及び $3d_{yz,\ zx}$ 軌道のホッピング積分は電子ドーピング量の増加に伴い大きく減少した。特に $3d_{xy}$ 軌道では、第一近接 Fe 間のホッピング積分(t_1^{dxy})が $x \sim 0.5$ で 0 となり、そのバンド幅も顕著に狭まっていた。得られた t_1^{dxy} を Fe-Fe 間の直接成分(< 0)と、As を介して Fe に飛び移る間接成分(> 0)に分解したところ、As を介する間接成分が電子ドーピングによって大きく減少し、異符号の直接成分と打ち消し合ったために正味の t_1^{dxy} が小さくなった

ことが分かった。間接成分の減少は、電子ドーピングによって Fe の 3*d* 軌道のエネルギー準位が浅くることで、Fe-As 間の化学結合がよりイオン的になったことによるものと結論した。

第九章“General conclusion” (結論)では本研究における主な結果を総括した。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（論文博士）

論　文　要　旨（英文）　（300語程度）

（Summary）

報告番号	乙 第　　号	氏　名	飯村　壮史

（要　旨）

Electron-doped *RE*FeAsO (*RE* = rare earth element) exhibits the highest critical-temperature (T_c)-superconductivity over 50 K among all the iron-based superconductors. This thesis investigates the superconducting property and crystallographic, magnetic, and electronic structures of the electron-doped *RE*FeAsO system to reveal the mechanism of superconductivity occurring in this system and explore a new superconducting phase.

For various *RE*FeAsO$_{1-x}$H$_x$ systems at *RE* = La, Gd, Tb and Dy, a large extent of electron doping over x = 0.5 was accomplished via the hydride-ion-substitution for the oxygen site, which was three times higher than the previous doping content using fluoride ion as the dopant. The LaFeAsO$_{1-x}$H$_x$ showed a new superconducting phase (SC2) with an optimum T_c of 36 K for the x range of $0.20 \leq x \leq 0.45$, adjacent to the conventional superconducting phase (SC1, the optimum T_c is 29 K) for the x ranging 0.05 to 0.20. Moreover, it was found that the two superconducting phases in the La-system merge into a single high-T_c superconducting phase with T_c > 50 K by replacing the La with Sm or applying pressure at 6 GPa. In the overdoped regime of La- and Sm-systems (x > 0.4-0.5), a new antiferromagnetic (AFM) phase was discovered. This AFM phase showed a twice larger magnetic moment on Fe than that of conventional AFM phase at x = 0 and a unique structural transition from tetragonal to orthorhombic above the Neel temperature. It was concluded based on these results that the highest-T_c superconductivity of SmFeAsO$_{1-x}$H$_x$ was mediated by the non-competitive, concerted fluctuations derived from the two orthorhombic AFM phases sandwiching the single dome superconducting phase.

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).