

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	飯村 荘史	
	氏 名	職 名	氏 名	職 名
論文審査員	主査 細野 秀雄	教授	平松 秀典	准教授
	森 健彦	教授	松石 聡	准教授
	神谷 利夫	教授		
	東 正樹	教授		

本論文は、2008年に発見された鉄系高温超伝導体の中で、バルクで最も臨界温度 (T_c) が高い 1111 型構造を有する $REFeAsO$ を対象に、酸素サイトを水素で置換することで電子ドーピングを行い、鉄系超伝導体の電子相図を明らかにすることで、その高い T_c の起源に迫ることを目的に実施されたものである。

Chapter 1: “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、および構成を述べている。

Chapter 2: “Structural effects on superconductivity of $REFeAsO_{1-x}H_x$ ” ($REFeAsO_{1-x}H_x$ の超伝導に対する結晶構造の影響)では、高圧合成法を用いて(La, Gd, Tb, Dy) $FeAsO$ の酸素サイトに水素を $x=0.5-0.6$ まで置換し従来のフッ素による置換による上限を遥かに超える電子ドーピングに成功したことを述べている。La系では既報の超伝導相(最高 $T_c = 26K$)に加え、高電子ドーピング域に最高 $T_c = 36K$ をもつ新高温超伝導相を発見している。また、この二山超伝導相は、他の RE 系では最高 $T_c = 43-56 K$ を示す一山超伝導相に変化すること、さらに電子濃度と構造を独立に制御可能な $SmFeAs_{1-y}PyO_{1-x}H_x$ を選択し、一山超伝導相の Sm 系でも最高 T_c が $35K$ 以下になると La 系と同様の二山超伝導相が出現することを見出している。

Chapter 3: “Inelastic neutron scattering on $LaFeAsO_{1-x}D_x$ ” ($LaFeAsO_{1-x}D_x$ の中性子非弾性散乱)では、二山超伝導相の起源を探るため、中性子非弾性散乱法により磁気励起を調査している。 $x = 0.1$ の試料では、AFM1 相と同じ波数($Q = 1.1\text{\AA}^{-1}$)の磁気励起が観測され、一旦 T_c が極小となる $x = 0.2$ ではこの磁気励起は消失し、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($Q = 1.25-1.38\text{\AA}^{-1}$)を持った磁気励起が発達することを見出している。そして、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、実測された後者の磁気励起が説明可能であることを述べている。

Chapter 4: “Bipartite parent phases in $LaFeAsO_{1-x}H_x$ ” ($LaFeAsO_{1-x}H_x$ が示す二つの母相)では二山目の超伝導相下で発達する磁気励起が秩序化する可能性を中性子回折、放射光 X 線回折、ミュオンスピン緩和法を用いて磁気・結晶構造を調べて結果を述べている。その結果、 $0.40 \leq x \leq 0.51$ に反強磁性の長距離秩序(AFM2)を見出し、磁気転移温度の直上で正方晶から斜方晶(Orth.2)への構造転移が生じることを明らかにしている。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 倍の大きな値となった。また Orth.2 相では Fe が As 四面体の中心からずれ反転中心が消失していることを見出している。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、両者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ている。

Chapter 5: “Neutron diffraction on electron-overdoped $^{154}SmFeAsO_{1-x}D_x$ ” (電子を過剰にドーピングした

$^{154}\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ の中性子回折)では、高電子ドーパ領域の低温での結晶構造と磁気構造を調べている。天然 Sm の中性子吸収断面積は極めて大きいので、 ^{154}Sm に同位体置換し水素を重水素に置換した試料を合成し測定を行い、La 系と同様に過剰ドーパ領域($0.56 \leq x \leq 0.82$)に構造転移を伴う反強磁性相が存在することを発見している。本結果から、二山超伝導相をもつ La 系だけでなく、バルクで最高の T_c を示す $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ も一山超伝導相の両端に斜方晶反強磁性秩序が存在することが明らかにしている。

Chapter 6: “Hall coefficient measurement on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ” ($\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の Hall 係数測定)

では、常伝導状態の輸送特性と水素置換時のキャリア濃度を調査している。低ドーパ試料($0.01 \leq x < 0.30$)の Hall 係数から算出された Fe 当たりの電子数は、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($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{H} + e^-$)を確認している。 $x = 0.01$ 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、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。これは前者では 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し、後者は AFM2 で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ている。

Chapter 7: “Transport properties of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ single crystal” (単結晶 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の輸送特性)

では、単結晶試料においてもキャリア濃度と異方性を見積もるため、単結晶育成とその電気抵抗と Hall 係数測定を行った。いろいろな結晶育成条件を探索し、 Na_3As をフラックスとして用いた場合、3GPa、1200°C 下 30min 保持した条件で 200-400 μm ほどの大きな結晶を得ている。しかし得られた単結晶は $\text{SmFeAsO}_{0.9}\text{H}_{0.10}$ が最大の水素量で、オンセット T_c と電気抵抗の異方性(ρ_c/ρ_{ab})は、それぞれ 43 K と 7.4($T = 50$ K)であった。Hall 測定から見積もったキャリア密度は低温で $0.11e^-/\text{Fe}$ 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。

Chapter 8: “Origin of AFM2 in the electron-overdoped $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ” (電子過剰ドーパ $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ における AFM2 の起源)

では、AFM2 相の起源を調べるため、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電子状態を解析している。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。一方、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_{1dxy})が $x \sim 0.5$ で 0 となり、そのバンド幅も大きく狭まっていた。得られた t_{1dxy} 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)とに分解したところ、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_{1dxy} が小さくなることを見出している。これは、電子ドーピングによって Fe の 3d 軌道のエネルギー準位が浅くなり、Fe-As 間の化学結合がよりイオン性になったことによるものと結論している。

Chapter 9: “General conclusion” (結論)では、本研究における主な結果を総括した。

以上を要するに本論文は、酸素イオンサイトを従来のフッ素イオンではなく水素マイナスイオンで置換することで、過剰ドーパ領域までの電子ドーピングに初めて成功し、電子相図の全貌を解明し、希土類イオンの種類に依らず、超伝導ドームの両サイドに反強磁性の母相が共通に存在することを明らかにしている。これらの成果は、鉄系超伝導体の高い T_c の起源の理解にキーとなる実験事実と新たな視点を与えるものであり、その大部分がトップジャーナル (Nature 姉妹誌, PNAS, Phys. Rev.) に掲載されている。よって、博士 (工学) の学位に十分値するものと判断される。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。