

氏 名 平石 雅俊

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1493 号

学位授与の日付 平成 24 年 3 月 23 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 ミュオンスピン回転緩和法による鉄砒素系超伝導体の超伝導と磁性の研究

論文審査委員 主 査 教授 村上 洋一  
教授 門野 良典  
教授 熊井 玲児  
教授 組頭 広志  
准教授 小嶋 健児  
教授 青木 秀夫 東京大学

## 論文内容の要旨

磁性と超伝導は競合関係にあるため、磁性元素の典型である鉄やニッケルを含む化合物の超伝導は珍しいとされてきた。2008年2月、東工大の細野グループにより鉄を含む化合物である $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が26Kで超伝導転移を示すことを報告して依頼、世界中で鉄砒素系超伝導体をめぐる研究が行われてきた。その結果様々な構造を持つ鉄砒素系超伝導体 [1111系 ( $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ 等)、122系 ( $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 等)、111系 ( $\text{LiFeAs}$ 等)] が明らかとなり、 $\text{LaFeAsO}$ のLaを他の希土類で置換した物質において、銅酸化物超伝導体を除く物質群で最も高い55Kの超伝導転移温度が実現されている。また、理論の面からも研究は進んでおり、バンド計算から複数のホール型円筒状のフェルミ面と電子型2次元フェルミ面が存在することが示された。現在では、多バンドの電子状態に基づいて物性を理解する流れが研究の主流となっている。その中で本論文は、1111系 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (多結晶試料)および122系 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (単結晶試料)における超伝導と磁性に関する知見を得るために、磁気敏感なプローブであるミュオンスピン回転緩和法を用いて研究を行い、それらがドーピングの方法や物質群に対してどのような関係にあるのか、また、超伝導相と磁性相の相境界付近における両相の関係を明らかにすることを目的として実験を行った。本論文はその成果をまとめたもので、全編6章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景および、本研究の目的について述べている。

第2章は鉄砒素系超伝導体の物性等について記述している。また自ら作成を行った試料合成等についても記述している。

第3章は本研究で用いたミュオンスピン回転緩和法について記述している。

第4章は実験結果について記述している。以下、今回明らかになったことについて述べる。零磁場での実験の結果、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ および $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の両物質において、 $x=0.06$ 付近の濃度で、非磁性相と磁性相が相分離状態として共存することが明らかになった。この非磁性相は、外部磁場の導入により超伝導転移温度 ( $T_c$ ) 以下で磁束格子の形成による磁場の乱れにより緩和を生じることから超伝導相であることが明らかになった。最低温における磁性相の体積分率は $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x=0.057$ でおよそ25%、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の $x=0.06$ 、 $0.065$ でそれぞれ60%、40%である。また、磁性相が現れ始める温度、および磁性相の体積分率は $x$ の増大によって減少し、 $x=0.08$ 程度で磁性相は完全に消失する。1111系の $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ では超伝導相と磁性相の共存領域がより広い範囲で存在し ( $x=0.15$ で磁性相がおおよそ30%存在している)、しかも超伝導相の体積分率が $x$ に比例する振る舞いが報告されている。同じFe→Co置換によってドーピングを行っている $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 及び、同じ1111系に属する $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の結果とかなり異なるため、超伝導相と磁性相の共存関係はドーピングの方法や物質群によって定まっているのではないことが示唆される。また、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ では先行研究により、母物質の持つ磁性がキャリアドーピングによって消失した

のちに超伝導相が現れるという相図が報告されているが、本研究では超伝導相と磁性相の相境界付近に両相の共存領域が存在することを見いだした。

次に $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x=0.057$ において横磁場を印加し超伝導と磁性がどのように関連しているかを調べた。その結果、100K以下で見られる磁性相からの信号について、1)  $T_c$ 以上ではほぼ一定値をとっていた回転周波数が $T_c$ 以下で急激に減少する、また、その減少した値は外部磁場の大きさにほとんどよらない、2) 内部磁場分布の乱れが $T_c$ 以下で急激に増大する、ということが明らかになった。これらは磁性相が超伝導相と密接に関連していることを示唆している。1)のように、周波数の減少分が外部磁場に依存しないことから、この巨大な負のシフトは磁束格子形成に伴う反磁場の効果によるものではないと考えられ、磁性相自体が特異な変化を生じた新たな状態となっていると考えられることを明らかにした。

第5章は得られた実験結果に対する考察である。上述した磁性相の特異な振る舞いを理解するために、多バンドの電子状態に基づき、磁性相と超伝導相のハミルトニアンによって両相の関係について議論している理論計算の結果を引用して考察を行った。この理論計算によると、特定のフェルミ面のネスティング条件下において、磁性相（スピン密度波）がパラメータの変化（ドーピングの増加に相当）によって抑制され、超伝導相が発現する、というバルクの実験によって報告されている相図と定性的に同等の相図が報告されているが、ある特定のパラメータ下で、超伝導相と磁性相の相境界付近で $T_c$ 以下における両相の共存領域が存在することが示されている。また、この領域の大小はフェルミ面のネスティング条件だけでなく、磁性相（スピン密度波）の転移温度 $T_s$ と $T_c$ の比の値でも変化することが報告されている。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の実験結果は、理論計算で報告されている共存領域の磁性相が $T_c$ 以下において反磁性を示す新たな状態であることを示唆している。このことから $T_c$ 以下における磁性相が、超伝導相とオーダーパラメータを共有していることを示唆していると結論づけた。

第6章は総括であり、本論文で得られた知見をまとめている。 \_

## 博士論文の審査結果の要旨

本論文は、電子ドーピングされた鉄砒素系超伝導体である1111系 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ と122系 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ を研究対象として、ミュオン回転緩和法を用いた超伝導と磁性に関する研究結果をまとめたものである。その結果、両物質とも $x = 0.06$ 付近の濃度において、非磁性相と磁性相が相分離状態として共存していることが分かった。この非磁性相は、ある温度以下で、外部磁場の導入により磁束格子からの磁場によると考えられる緩和を生じることから、超伝導相であると考えられる。一方の磁性相は、母物質 ( $x = 0$ ) におけるような格子に整合したスピン密度波状態とは異なる緩和を示す相であるということが分かった。本論文ではこれらの結果より、上記物質系において、ある狭いドーピング量領域ではあるが、超伝導相と磁性相が確かに共存していることを見出した。これらの実験結果は、多バンドの電子状態に基づいた理論の結果と比較して考察が行われた。

本論文審査会では、本論文の科学的意義、実験方法、実験結果、それらに基づく議論は、ある一定のレベル以上であると判断はできるが、下記の点を考慮して書き直しを行った後、その結果を見て可否を判断することにした。

1. 論旨を十分に明快に述べる。何が新しいか明記する。
2. これまでの研究に関する記述をより充実させる。
3. 実験結果と比較する理論モデルはより適切なものを選ぶ。
4. 実験手法や測定装置に関してはより詳細に記述する。
5. その他、論文中の不適切な表現を改める。

出願者は、上記の点に関して論文の書き直しを行い、その改訂論文を各審査員に示し、改善点を中心に説明を行った。この改訂論文に関して持ち回りで審査を行った結果、上記の点に関して修正が適切に行われていることが確認された。その結果、本論文は学位論文としてふさわしいものとして、審査委員会全員一致で合格と判断した。