

学位論文題名

Impurity and Grain Boundary Effects on
Superconductivity of the Fe-Based Family

(鉄系超伝導体の超伝導に対する不純物効果と粒界効果)

学位論文内容の要旨

Discovery of the Fe-based superconducting family has attracted much attention. It is a high-critical temperature (T_c) superconducting family (with the highest T_c of 56 K) as the famous cuprate one is. Many researchers believe that its superconductivity is of unconventional type and detailed studies on it compared with the cuprates will open new doors for the mechanism of the high- T_c superconductivity which has been one of the most mysterious enigmas for the condensed-matter physicists throughout the last three decades.

Many questions, however, remain to be answered for the Fe-based family. In particular, the order-parameter (or gap) symmetry of the superconductivity is the most controversial issue, for which various models have been proposed since the discovery of the family. Among them, the multi-gaped sign-reversal s-wave (s_{\pm}) model is considered a promising model which is derived from the pairing mechanism based on the magnetic fluctuations. Meanwhile, the non-sign-reversal s-wave (s_{++}) model and even d-wave model survive as rival candidates without the decisive experimental verification.

The major aim of this thesis is to present experimental data to elucidate the symmetry of the order parameter of the Fe-based superconductors, for which I carried out two kinds of studies: (i) impurity effects on the superconductivity of the 122-type Fe-based superconductors and (ii) grain boundary effects in the Fe-based superconducting whiskers.

(i) Impurity effects on the superconductivity of the 122-type Fe-based superconductors

To comprehensively investigate the T_c suppression effects by magnetic and nonmagnetic impurities, I studied p -type $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ and n -type $\text{Ba}(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$ doped with impurities. Magnetic and nonmagnetic elements around Fe in the periodic table were selected as the dopants, *i.e.*, 3d metals of Mn, Co, Ni, Cu and Zn, and Ru from 4d. Since previous investigations often confronted the technical difficulties in the Zn doping caused by the low melting point and the high volatility of Zn, I utilized the high-pressure (HP) and high-temperature technique, with the conventional ambient-pressure (AP) method at the same time for comparison. My samples were in poly-crystalline and single-crystalline forms, where the single crystals were mainly utilized for the physical property measurements after the composition analyses. Therefore, the data obtained can be considered to reflect the intrinsic nature of the sample.

The impurities of Zn and Mn were successfully doped into the lattices forming the n -type $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ ($M=\text{Zn}$ and Mn) and $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.9-x}\text{Zn}_x\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ superconductors under the HP condition. Compared with the samples prepared under AP, Zn was found to have substantial effects on superconductivity in the HP samples, suggesting that the Zn-doping is hard to be carried out under AP. The superconductivity was suppressed by the Zn (and Mn) atoms not only in the optimally doped region but also in the under- and over-doped regions. The rate for the T_c decrease by Zn in $\text{BaFe}_{2-2x-2y}\text{Zn}_{2x}\text{Co}_{2y}\text{As}_2$ was much smaller than what was expected for the s_{\pm} -wave model (25 K/%); the

rates observed were 2.31, 3.63 and 2.45 K/% for under- ($y = 0.045$), optimal- ($y = 0.055$) and over-doped ($y = 0.11$) states, respectively. The Mn doping study showed the rate of 6.32 K/%, which was still far below the theoretical value.

Similar impurity-doping experiments were performed for the p-type $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{As}_2$ superconductors since the p-type compound is simple from the viewpoint that its Fe_2As_2 layer is free from the Co-doping. The $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{As}_2$ ($M = \text{Mn, Ru, Co, Ni, Cu, and Zn}$) single crystals were prepared under HP and investigated. The superconductivity was robust against the impurity of Ru, while weakly suppressed by the impurities of Mn, Co, Ni, Cu, and Zn, whose T_c suppression rates were 6.98, 1.73, 2.21, 2.68, and 2.22 K/%, respectively. These rates were much lower than what was expected for the s_{\pm} -wave model, as in the case of the n-type 122-system.

(ii) Grain boundary effect in the Fe-based superconducting whisker

I fabricated $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{1.8}\text{Pt}_{0.2}\text{As}_2)_5$ superconducting whiskers by a flux method under an applied stress. Magnetic and electrical properties measurements demonstrated that the whiskers had excellent crystallinity with critical temperature up to 33 K, upper critical field up to 52.8 T, and critical current density up to $6.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (at 26 K). Since cuprate high- T_c superconducting whiskers are ceramics and quite fragile, the present pnictide whiskers may have better opportunities for device applications.

The relatively large whisker with the width of $\sim 2 \mu\text{m}$ consisted of several grains, which were connected with each other forming grain boundaries with misorientation angles less than 5° . The current vs. voltage characteristics of the large whisker showed the Josephson tunnel junction effect with the obvious hysteresis. The temperature dependence of the critical current observed for the large whisker with the junctions was clearly different from that calculated assuming the s-wave or the s_{\pm} -wave model.

In conclusion, my experimental results cast serious doubt for the s_{\pm} -wave model, suggesting other type of order-parameter symmetry for the Fe-based superconducting family, such as d -state, mixed $s+id$ state with a dominant d -wave component and a very small s -wave one, or multi-gap s_{++} wave, etc.

学位論文審査の要旨

主 査	客員教授	室 町 英 治(連携分野)
副 査	教 授	日 夏 幸 雄
副 査	教 授	武 田 定
副 査	教 授	鈴 木 孝 紀
副 査	客員准教授	山 浦 一 成(連携分野)

学 位 論 文 題 名

Impurity and Grain Boundary Effects on Superconductivity of the Fe-Based Family

(鉄系超伝導体の超伝導に対する不純物効果と粒界効果)

最近発見された鉄系超伝導体群は超伝導研究者の大きな注目の的となっている。現在までに超伝導臨界温度 (T_c) は 56K まで達しており、20 年以上前に発見された銅系超伝導体と共に、高温超伝導体と呼ぶにふさわしい特性を示すからである。その超伝導は非従来型であると考えられ、鉄系、銅系を合わせて研究することで、高温超伝導のメカニズムの解明に何らかのブレークスルーがもたらされるのでは、という期待が高まっている。しかし、鉄系超伝導体については未解明な部分が少なくない。特に、超伝導ギャップ関数の対称性は、それが超伝導のメカニズムに直結するために極めて重要であるにもかかわらず、様々なモデルが提案されており、決着がついていない。現在、有力視されているモデルは $s \pm$ 波であり、鉄系超伝導体のマルチバンドに対応して、ホール面、電子面それぞれでフルにギャップが開いて (s 波)、かつギャップ関数の符号が異なるような対称性を有している。一方、符号が同一の $s +$ 波モデルや、 d 波モデルも提案されており、実験的検証が希求されている状況である。

本学位論文ではこうした学術的背景をもとに、122 型鉄系物質における非磁性不純物の超伝導抑止効果、及び鉄系超伝導ナノウィスカーにおける超伝導への粒界効果を明らかにし、ギャップ関数の対称性を実験的に検証することを目的としている。

第一のテーマである、122 型鉄系超伝導体における非磁性不純物効果を明らかにするため、 n -型 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$ 及び p -型 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ について、種々の遷移金属をドーブし、 T_c の変化を観測した。試料の合成には高压合成法が使われた。 Zn などのドーブは常圧下では困難であり、信頼できる不純物効果の取得には高压合成法が不可欠であった。さらに、超伝導特性は多くの場合単結晶試料について測定されており、高压合成法の活用と相まって、信頼性の高いデータが提示されている。

具体的な実験結果の例をあげると、 Zn (非磁性不純物) 及び Mn (磁性不純物) をドーブした n -型 122 系、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における T_c の低下は、 $x=0.045, 0.055, 0.11$ について、それぞれ、2.31, 3.63, 2.45 K/%-Zn であり、 $s \pm$ モデルに期待される 25K/%-Zn と比べると、桁違いに小さな値を示した。一方、 p 型 122 系の $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_x\text{As}_2$ における T_c の降下は、 $M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ について、それぞれ、6.98, 1.73, 2.21, 2.68, 2.22 K/%-M であり、やはり $s \pm$ モデルに期待される値からはかけ離れて小さかった。また、 $M=\text{Ru}$ の場合は、 T_c の低下がほとんど認められなかった。

第二のテーマである、粒界効果は $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{1.8}\text{Pt}_{0.2}\text{As}_2)_5$ で示される超伝導ナノウィスカーについて測定された。数百 nm の径と数 μm の長さを有するこのナノウィスカーは、 $T_c=33\text{K}$ 、上部臨界磁場 52.8T、臨界電流密度 $6.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (26K) で代表されるような超伝導特性を示す。これ自体が、鉄系超伝導体では初めて発見された超伝導ウィスカー材料であることから、学術的価値が高いものである。

径が小さなウィスカーは単一グレインの単結晶であるのに対して、径が $\sim 2 \mu\text{m}$ 程度の比較的大きなウィスカーは

複数のグレインから構成されている。グレイン間のミスオリエンテーション角は 5° 以内である。このような大型ウィスカーは明白なヒステリシスを伴うジョセフソンジャンクション効果を示すことが明らかになった。このジャンクションに関して、臨界電流の温度依存性を測定したところ、その結果は明らかに s -波や s_{\pm} -波から期待される依存性とは異なっていた。

結論として、本研究の結果は不純物効果、粒界効果共に、 s_{\pm} -波モデルに強い疑問を投げかけるものであり、 s_{++} -波や d -波など他の可能性を強く示唆している。

これを要するに、著者は鉄系超伝導体において焦眉の課題となっている、ギャップ関数の対称性を検証する上で、非常に有用かつ信頼性の高い新知見を得たものであり、超伝導科学の進展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。