

# 鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ における磁場中熱伝導率でみた 電子相関とアニール効果

## Electron Correlation and Annealing Effects Studied by Thermal Conductivity in Magnetic Fields for the Iron-Based Superconductor $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$

川股隆行<sup>1</sup>, 大野真澄<sup>1</sup>, 野地尚<sup>1</sup>, 成瀬晃樹<sup>1</sup>, 松岡禎知<sup>1</sup>, 足立匡<sup>1</sup>, 佐々木孝彦<sup>2</sup>, 小池洋二<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> 東北大・工, <sup>2</sup> 東北大・金研.

T. Kawamata<sup>1</sup>, M. Ohno<sup>1</sup>, T. Noji<sup>1</sup>, Y. Matsuoka<sup>2</sup>, T. Adachi<sup>1</sup>, T. Sasaki<sup>1</sup>, and Y. Koike<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Tohoku University  
<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. 背景

鉄系超伝導体は、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度  $T_c$  を持つため、その超伝導の発現機構解明のために様々な研究が行われている。鉄系超伝導体は、Fe イオンの周りの4個の As イオンが作る四面体が2次的に配列した構造を持ち、この FeAs 面が伝導と超伝導を担っている。そして、多くの鉄系超伝導体では、銅酸化物超伝導体と同様に、伝導面である FeAs 面間に絶縁的なブロック層が挟まっている。しかしながら、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  は、超伝導を担う Fe(Se,Te)面のみが積層した単純な構造を持つ鉄系超伝導体であり、 $x = 0$  で  $T_c \sim 8\text{K}$  の超伝導が出現し[1]、 $x = 1.0$  では、反強磁性金属であることが知られている。

我々は、鉄系超伝導体の超伝導発現機構の知見を得るため、この最も単純な構造を持つ  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  において研究を行ってきた。そして、長時間の真空アニールによって、バルク超伝導が出ていない組成 ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ) でも、バルク超伝導が出現することを発見した[2,3]。当初、結晶育成後不均一に分布していた Se と Te が、アニールによって均一に分布することが分かっていたため、その効果によって、超伝導が出現していると考えていた。しかしながら、最近、短時間の酸素アニール[4]などによっても、バルク超伝導が出現することがわかってきた。これは、超伝導を抑制している Se/Te サイト間に存在する過剰 Fe イオンの電荷が、アニールによってインターカレートされた酸素によって中和されて、超伝導が出現すると解釈されている。

我々は、アニールの効果を調べることを第1の目的として、磁場中の熱伝導率を測定した。熱伝導率は、超伝導状態でも有限の値を持つ唯一の輸送現象である。輸送現象は、試料内の秩序状態の違いや変化、格子欠陥などに敏感に反応するため、過剰 Fe イオンを含めた試料内部の状況を捉えることが期待される。

また、従来型の超伝導体では、熱伝導率は、超伝導状態で減少することが知られている。これは、超伝導状態になると、電子が熱を運ばないクーパー対を形成するため、熱を運ぶノーマル電子(準粒子)の数が減少するためである。それに対して、強相関電子系である銅酸化物超伝導体では、一般に超伝導状態で熱伝導率は増加する。これは、常伝導状態では電子-電子散乱が強いいため電子による熱伝導は比較的小さいが、超伝導状態になると電子は散乱に寄与しないクーパー対を形

成するため、電子-電子散乱の確率が急激に減少して、ノーマル電子(準粒子)の平均自由行程が急激に伸びるためである。したがって、超伝導状態における熱伝導率の変化をみることによって、電子相関の強さを大まかに調べることができる。

鉄系超伝導体における熱伝導率は、 $\text{LaFeAs(O,F)}$ [5]、 $\text{SmFeAs(O,F)}$ [6]、 $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ [7]、 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ [8]において報告されており、いずれも超伝導状態において熱伝導率の上昇が観測されている。したがって、これらの物質は強相関電子系であると考えられている。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  の熱伝導率は、多結晶体の試料で測定されているが、超伝導状態における熱伝導率の上昇は観測されていない[9]。そこで、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  の単結晶試料を用いて、超伝導状態における熱伝導率の変化を調べることで、電子相関の強さを調べることを第2の目的として、磁場中熱伝導率の測定を行った。

以上、2つの目的のため、真空アニール後に超伝導の体積分率が最も大きくなる  $x = 0.7$  における単結晶試料を用いて、as-grown 試料とアニール時の試料の厚さを変えた2つの試料において、磁場中熱伝導率の測定を行った。

### 2. 実験方法

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x(x=0.7)$  の単結晶試料をブリッジマン法で作製した。真空アニールは、油拡散ポンプで引きながら、 $\sim 10^{-4}\text{Pa}$  の真空度で  $400^\circ\text{C}$ 、100 時間行った。磁化率を SQUID (MPMS) で測定した。熱伝導率は4端子を用いた定常熱流法により磁場中冷却で測定し、磁場の印加には超伝導磁石 (15T-SM) を用いた。熱伝導率は、Fe(Se,Te)面に平行な  $ab$  面方向の熱伝導率  $\kappa_{ab}$  を測定し、磁場  $H$  は Fe(Se,Te)面に垂直な  $c$  軸方向に印加した。

測定には、厚さ 1mm 程度の“as-grown 試料”、厚さ 1mm 程度で真空アニールを行った“厚いアニール試料”、厚さ 0.1mm 程度で真空アニールを行った“薄いアニール試料”の3種類の単結晶試料を用いた。ここで、薄いアニール試料は薄すぎて温度計をうまく取り付けることができないため、同じような平板状の7つの試料を GE ワニスで重ねるように接着したものを用いた。つまり、試料と GE ワニスは熱伝導の並列回路となっている。しかし、GE ワニスの量は、測定試料の全厚さの 5% 程度以下であり、GE ワニスの熱伝導率は非常に小さいので、GE ワニスによる熱伝導の寄与は無視することができる。

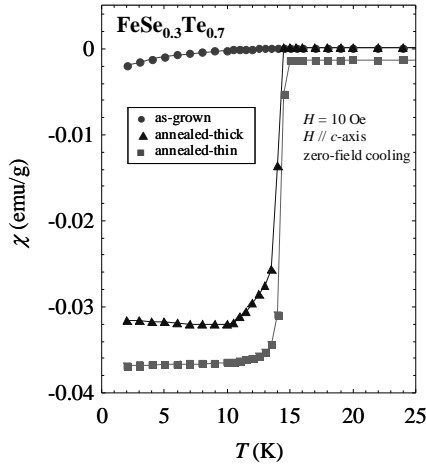


Fig. 1. Temperature dependence of the magnetic susceptibility,  $\chi$ , along the  $c$ -axis on warming after zero-field cooling for as-grown, annealed-thick and annealed-thin single-crystals of  $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ .

### 3. 結果と考察

#### 3-1. マイスナー効果

Fig. 1 に,  $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$  の as-grown 試料, 厚いアニール試料, 薄いアニール試料における  $c$  軸方向に 10G の磁場を印加したときの零磁場中冷却における磁化率の結果を示す. すべての試料は,  $T_c \sim 14\text{K}$  で超伝導転移を示すが, as-grown 試料の反磁性シグナルは非常に小さく, バルク超伝導の出現はない. つまり, as-grown 試料では, フィラメンタリーな超伝導が出現していると考えられる. 一方, 厚いアニール試料と薄いアニール試料はともに, 大きな反磁性シグナルが観測され, バルク超伝導が出現していると考えられる. しかしながら, 零磁場中冷却で得られるシールドイングの反磁性シグナルからでは, 試料全体でバルク超伝導が出現しているかどうかは分からないことに注意しなければならない.

#### 3-2. 熱伝導率

Fig. 2 に,  $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$  の as-grown 試料, 厚いアニール試料, 薄いアニール試料における  $\kappa_{ab}$  の温度依存性を示す. すべての試料の  $\kappa_{ab}$  は,  $T_c$  まで温度と共に単調に減少している. そして,  $T_c$  以下の温度で  $\kappa_{ab}$  は, as-grown 試料では変化を示さず, 厚いアニール試料ではわずかに上昇し, 薄いアニール試料では大きく上昇した. 他の鉄系超伝導体と同じような超伝導状態における  $\kappa_{ab}$  の上昇を初めて観測した. この上昇の原因が電子による熱伝導率の寄与だとすれば,  $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$  も他の鉄系超伝導体と同様に電子相関が強いと言える可能性がある. また,  $\kappa_{ab}$  の上昇の大きさがアニールした試料の厚さによって異なる結果は, 薄いアニール試料における超伝導体積分率の大きさが厚いアニール試料のそれよりも大きいことを示唆している. シールドイングの反磁性シグナルの大きさがほぼ同じであることを考えると, 薄いアニール試料は, 試料全体が超伝導となっていると考えられるのに対して, 厚いアニール試料は, 試料の表面のみが超伝導となっていると考えられる.

Fig. 3(a), (b), (c)に, それぞれ as-grown 試料, 厚いア

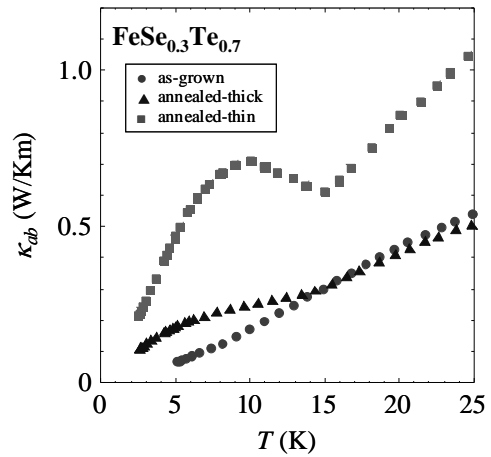


Fig. 2. Temperature dependence of the thermal conductivity in the  $ab$ -plane,  $\kappa_{ab}$ , in zero field for as-grown, annealed-thick and annealed-thin single-crystals of  $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ .

ニール試料, 薄いアニール試料において,  $c$  軸方向に磁場を印加したときの  $\kappa_{ab}$  の温度依存性を示す. as-grown 試料では, 磁場の印加によって, 熱伝導率がほとんど変化していないことが分かる. 一方, 厚いアニール試料と薄いアニール試料における  $T_c$  以下の  $\kappa_{ab}$  の上昇は, 磁場によって抑制されている. その磁場変化をはっきり見るため, as-grown 試料, 厚いアニール試料, 薄いアニール試料における磁場  $H$  による  $\kappa_{ab}$  の変化率  $\kappa_{ab}(H)/\kappa_{ab}(0)$  を Fig. 3(d), (e), (f) に示す. これを見ると, as-grown 試料では, 磁場変化していないことがはっきりわかる. そして, 厚いアニール試料と薄いアニール試料における磁場変化が, 大きく異なっていることがわかる. 薄いアニール試料の磁場変化は, すべての磁場で  $T_c$  から生じていることに対して, 厚いアニール試料では, 低磁場では  $T_c$  よりも低温で磁場変化が現れ, 磁場を大きくすると, 抑制が始まる温度が上昇している.

超伝導状態における熱伝導率の上昇が磁場によって抑制される原因は, 2つ考えられる. 1つは, 磁場によって超伝導ギャップの大きさが減少し, 準粒子の数が増加することによって, 準粒子やフォノンの散乱確率増大し, それらの熱伝導率が減少する. もう1つは, 磁場の印加によって, vortex が超伝導領域に生成され, それによって準粒子やフォノンが散乱されて, それらの熱伝導率が減少する. しかし, 前者の場合, 超伝導領域の超伝導ギャップは磁場によって必ず減少するので, 低磁場であろうと  $T_c$  から熱伝導率は減少するはずであり, 今回の実験結果と矛盾している. したがって, この磁場による熱伝導率の抑制は, 後者の vortex 散乱が原因であり, 厚いアニール試料と薄いアニール試料での磁場効果の違いは, vortex の状況が異なっているためであると推察される.

ここで, 準粒子, または, フォノンのどちらの熱伝導率が vortex 散乱によって磁場変化しているかを確かめる. まず, 超伝導状態において準粒子による熱伝導率のみが vortex によって散乱されるとしたモデル[7,8]に基づい

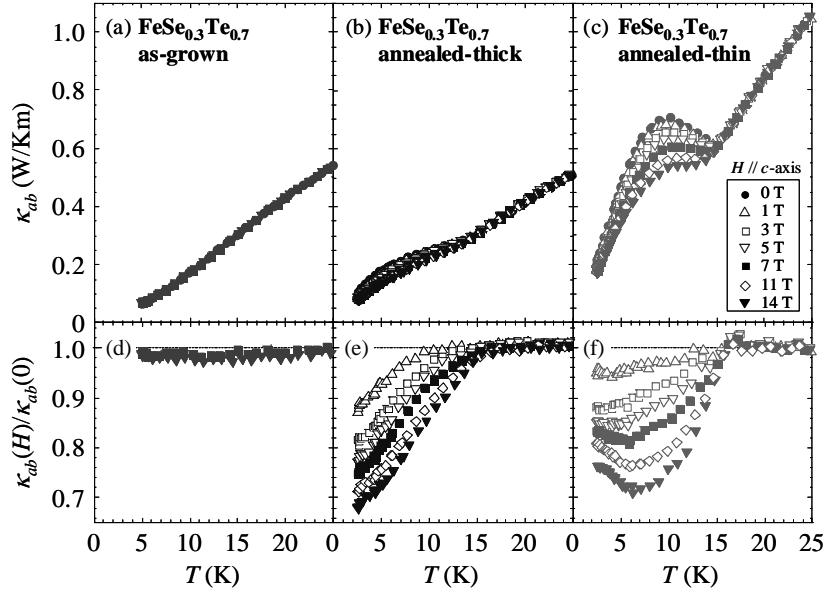


Fig. 3. (a)-(c) Temperature dependence of the thermal conductivity in the  $ab$ -plane,  $\kappa_{ab}$ , in various magnetic fields up to 14 T parallel to the  $c$ -axis on field cooling for as-grown, annealed-thick and annealed-thin single-crystals of  $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ .

(d)-(f) Temperature dependence of  $\kappa_{ab}(H)$  in magnetic field of  $H$  normalized by  $\kappa_{ab}(0)$  in zero field,  $\kappa_{ab}(H)/\kappa_{ab}(0)$ , for respective single-crystals.

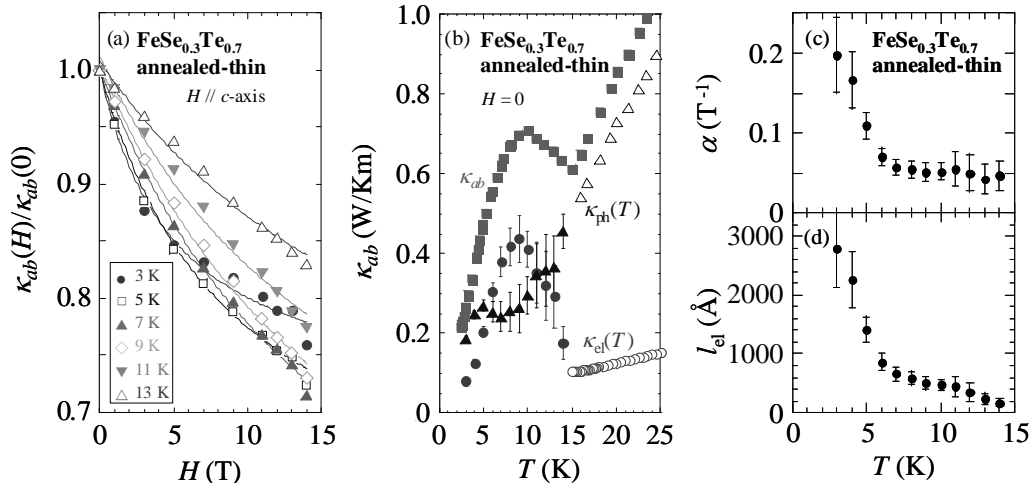


Fig. 4. (a) Magnetic-field dependence of the normalized thermal conductivity,  $\kappa_{ab}(H)$ , at various temperatures. Solid lines indicate the best-fit results using Eq. (1) based on the vortex-scattering model. (b) Temperature dependence of the fitting parameters,  $\kappa_{el}(T)$  (filled circle) and  $\kappa_{ph}(T)$  (filled triangle), in Eq.(1) obtained below  $T_c$ . Both experimental values of  $\kappa_{ab}$  in zero field (filled square), values of  $\kappa_{el}(T)$  above  $T_c$  estimated from the Wiedemann-Frans law (open circle) and values of  $\kappa_{ph}(T)$  above  $T_c$  calculated as  $\kappa_{ab} - \kappa_{el}(T)$  (open triangle) are shown also. (c) Temperature dependence of the fitting parameter,  $\alpha(T)$ , in Eq. (1) obtained below  $T_c$ . (d) Temperature dependence of the mean free path of quasiparticles,  $l_{el}$ , estimated from equation  $\alpha(T) = l_{el}(T)\sigma_{tr}(T)/\Phi_0$ .

た式

$$\kappa_{ab}(T, H) = \frac{\kappa_{el}(T)}{1 + \alpha(T)H} + \kappa_{ph}(T) \quad (1)$$

を用いて、解析を行う。ここで、 $\kappa_{el}(T)$ と $\kappa_{ph}(T)$ は零磁場における準粒子とフォノンによる熱伝導率であり、パラメータ $\alpha(T) = l_{el}(T)\sigma_{tr}(T)/\Phi_0$ で表され、 $l_{el}(T)$ は準粒子の平均自由行程、 $\sigma_{tr}(T)$ は準粒子-vortex 散乱における散乱断面積、 $\Phi_0$ は磁束量子である。式(1)を用いて、試料全体が超伝導になっていると考えられる薄いアニール試料における熱伝導率の磁場依存性を Fig. 4(a)のようにフィットした。それによって得られた $\kappa_{el}(T)$ と $\kappa_{ph}(T)$ を Fig. 4(b)に、得られた $\alpha(T)$ を Fig. 4(c)に示す。Fig. 4(b)には、さらに、Wiedemann-Franz 則から求めた、常伝導状態に

おける電子による熱伝導率 $\kappa_{el}(T)$ と $\kappa_{ab}$ からの引き算で求めた常伝導状態におけるフォノンによる熱伝導率 $\kappa_{ph}(T)$ を一緒に示す。これを見ると、フィッティングで求めた超伝導状態の熱伝導率( $\kappa_{el}(T)$ と $\kappa_{ph}(T)$ )と Wiedemann-Franz 則から求めた常伝導状態の熱伝導率( $\kappa_{el}(T)$ と $\kappa_{ph}(T)$ )が $T_c$ で綺麗に繋がることが分かる。次に、フォノンのみが vortex に散乱されると仮定しよう。この場合、式(1)において $\kappa_{el}(T)$ と $\kappa_{ph}(T)$ を入れ替えた式を用いて解析することになる。つまり、得られる結果は、Fig. 4(b)で $\kappa_{el}(T)$ と $\kappa_{ph}(T)$ を入れ替えた結果となる。この場合、 $T_c$ を境に $\kappa_{el}(T)$ と $\kappa_{ph}(T)$ は、不連続に繋がることになる。したがって、超伝導状態では、準粒子による熱伝導率が上昇し、磁場の印加によって vortex が超伝導領域に生成され、

vortex による散乱によって熱伝導率の上昇が抑制されたと考えるのが自然である。

Fig. 4(c)に示したように、フィティングで得られた $\alpha(T)$ は、 $T_c$ から低温に向かって上昇しているが、 $T_c$ の半分の温度以下で急激の増加している。ここで、 $\sigma_n(T)$ は vortex の大きさによるため、超伝導のコヒーレンス長 $\xi(T)$ と等しいと仮定して、 $\xi(2K) = 15\text{\AA}$ [10]とすると、 $l_{el}(T)$ は Fig. 4(d)のようになる。この得られた $l_{el}(T)$ の大きさは、電子-電子散乱の強い強相関電子系のものとしては大きすぎると思われるが、 $\sigma_n(T) = \xi(T)$ として $\sigma_n(T)$ を過小評価したためだろう。 $l_{el}(T)$ の温度依存性をみると、 $T_c$ の半分の温度以下から急激に上昇していることがわかる。マイクロ波伝導の測定から、低温に向かって $T_c$ の半分の温度で超伝導が dirty 極限から clean 極限に変化することが報告されており[10]、 $l_{el}(T)$ の急激な上昇は、この変化を反映したものと思われる。以上のように、超伝導状態における熱伝導率の上昇は、準粒子による熱伝導率の上昇によるものであり、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 系も他の鉄系超伝導体と同様に、強相関電子系であることが分かった。

次に、超伝導状態における熱伝導率の抑制は、vortex が超伝導領域に生成されることによって起きていることが分かったので、それぞれの試料に対して、磁場依存性の変化を考える。as-grown 試料では、Fig. 1 や Fig. 2 からフィラメンタリーな超伝導が出現していると考えられる。つまり、出現している超伝導領域が小さすぎるので、超伝導状態で $\kappa_{ab}$ は上昇しない。そして、磁場を印加しても vortex は生成されないで、 $\kappa_{ab}$ の抑制も起きない。薄いアニール試料では、試料全体のほとんどの領域で超伝導が出現していると考えられる。したがって、超伝導状態になると、電子-電子散乱が急激に抑えられて、準粒子による熱伝導率が上昇する。そして、磁場を印加すると vortex が超伝導領域に生成され、それが準粒子を散乱するため、準粒子による熱伝導の上昇は抑制されると理解することができる。

一方、厚いアニール試料では、表面周辺でのみ超伝導が出現していると考えられる。そして、内部は、おそらく、as-grown 試料と同様にフィラメンタリーな超伝導が実現していると考えられるのが自然である。7T の磁場を印加すると熱伝導率が $T_c$ から抑制されていることを考えると、表面から7Tのときの vortex 間隔程度の深さまでの領域が超伝導になっていると考えられる。つまり、超伝導状態になると、電子-電子散乱の減少によって、熱伝導率は上昇するが、超伝導の領域は狭くないので、熱伝導率の上昇は大きくはない。 $T_c$ 直下の温度で低い磁場を印加したときは、vortex 間隔が広いので、超伝導領域には vortex はほとんど生成されないで、熱伝導率の上昇は抑制されない。しかし、磁場が大きくなったときは、vortex 間隔が狭くなり、超伝導領域に vortex が生成され、それが準粒子を散乱するために、熱伝導率の上昇が抑制される。また、温度が下がると超伝導領域が広がっていき、vortex 間隔よりも大きくなると、超伝導領域に vortex が生成され、それによって、熱伝導率の上昇が抑制される。このように、厚いアニール試料における熱伝

導率の磁場変化を説明することができる。

厚いアニール試料では内部に非超伝導領域が残る、薄い試料では試料全体で超伝導になっている理由は、表面から過剰鉄の効果がなくっているためと考えることができる。真空中にわずかに残っている酸素が試料内にインターカレートされているとすると、格子間に入った酸素が格子を歪めるため、熱伝導率の低下が予測される。しかしながら、薄いアニール試料の熱伝導率の大きさは、厚いアニール試料よりも大きくなっている。したがって、過剰鉄は、アニールによって試料から抜け出していると考えられる。真空アニール後の表面には、酸化鉄が析出していることが X 線回折から分かっているため、真空アニールにおいて、真空中にわずかに残っている酸素が試料の表面で過剰鉄と反応し酸化鉄を作り、試料内部の過剰鉄は、表面に向かって熱拡散により徐々に移動していくと考えられる。このようにして、真空アニールによって過剰鉄が表面から除去されているものと推察される。

#### 4. まとめ

$\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$  において、真空アニールの効果と電子相関の強さを調べるため、 $c$  軸に印加した磁場中において、 $ab$  面内の熱伝導率 $\kappa_{ab}$ を測定した。測定した試料は、as-grown 試料、厚いアニール試料、薄いアニール試料の3種類を用意した。 $T_c$ 以下では、as-grown 試料では、 $\kappa_{ab}$ は変化せず、厚いアニール試料ではわずかに上昇し、薄いアニール試料では大きく上昇した。 $\kappa_{ab}$ の磁場変化を解析することによって、超伝導状態では、準粒子による熱伝導率が上昇していることが分かり、 $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ は強相関電子系であることが分かった。また、厚いアニール試料と薄いアニール試料では、磁場による $\kappa_{ab}$ の抑制が異なっており、これは、厚いアニール試料の内部に非超伝導領域が残っているためであることが分かった。そして、真空アニールでは、真空中にわずかに残っている酸素が試料表面で反応し酸化鉄を作ることによって、過剰鉄が表面から除去されていると結論した。

#### 参考文献

- [1] F.-C. Hsu *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105** (2008) 14262.
- [2] T. Noji *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 084711.
- [3] T. Noji *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 054708.
- [4] Y. Kawasaki *et al.*, Solid State Commun. **152** (2012) 1135.
- [5] A. S. Sefat *et al.*, Phys. Rev. B **77** (2008) 174503.
- [6] M. Tropeano *et al.*, Phys. Rev. B **78** (2008) 094518.
- [7] Y. Machida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 073705.
- [8] J. G. Checkelsky *et al.*, Phys. Rev. B **86** (2012) 180502(R).
- [9] M. Tropeano *et al.* Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 054001.
- [10] H. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. B **84** (2011) 132503.