

鉄ニクタイトにおける置換とドーピングの興味深い例

元素の“置換”は電荷のキャリアーの“ドーピング”をもたらし、それは翻って超伝導を誘起する -- この原理は、新奇超伝導体の多くの仲間において成功を収めてきた。しかしながら、鉄ニクタイトの BaFe_2As_2 のファミリーでは、この素朴な期待に反する振る舞いが見られることが見いだされた。すなわち、この系における電氣的、磁氣的構造に対するドーピング効果は置換による構造への直接的な影響ほどには重要な効果を持たないことを示唆している。

2008 年に発見された鉄系超伝導体[1]は凝縮系物理学全般における最も興味深い問題を提供している。それらは色々な意味で新奇である。一例を挙げると、それらの物質は“強相関”であると同時に“弱相関”の特性を示すことが見いだされた最初の系である。その特性は、これらの物質が“フント結合した金属”であることの反映である。“フント結合した金属”では、鉄の 5 個の 3d 軌道全てに対して相関効果は同時に、しかしながら軌道に依存したやり方で影響を与える。

最近、カールスルーエ工科大学のグループは、鉄ニクタイトの重要なファミリーである BaFe_2As_2 における置換の多様な効果を詳細に調べた。電子構造と空間構造からドーピング効果の手掛かりを得るために、X 線吸収 (XAS) と X 線散乱 (XRD) を併用した。XAS の元素選択性は置換によって導入された電荷キャリアーを追跡するのに有効であり、鉄サイト、ヒ素サイト、そして置換した元素そのものにどれほど分布しているかを知ることが出来る。図 1 の例は、鉄サイトにおけるドーピングの効果を示している。バリウムを部分的にカリウムで置換したとき、分光におけるエネルギーシフトから決定される鉄サイトに導入されたホールの数は灰色の記号で示されている。しかしながら、鉄サイトを遷移金属で置換したときは、導入した遷移金属の電子数が鉄に比べて多かろうと少なかろうと、鉄サイトへのドーピングは起こらない (赤い記号)。関連した、相補的な情報がヒ素および遷移金属サイトから得られる。これまでにない広範な範囲を調べることにより、次のような、いままで予期していなかった一般的な傾向が明らかになってきた。

- 1) 鉄サイトをコバルトやニッケルで置換することによって電子をドープすることは可能であるが、効率的ではない。電子の変化分の約 3 分の 1 のみが置換した原子から移動する。
- 2) 鉄サイトの置換は鉄サイトへのドーピングにはつながらず(図 1 参照)、ヒ素サイトのみがドープされる。逆に、バリウムサイトの置換では鉄サイトのみがドープされる。これらはドーピング効果の完全なサイト独立性ということが出来る。この事実は、文献中にしばしば見られるリジッドバンドモデルに基づくドーピングに対するこれまでの描像に変更を迫るものである。置換によって構造に及ぼす変化が働いていることは間違いない。
- 3) XRD から決定される完全な空間構造と XAS から決められる正しい局所価数を用いて、鉄の 3d および遷移金属の 3d 軌道のエネルギー準位構造が“常識的”な構造[2]とは非常に異なっていることがわかる。たとえば、 t_2 および e 軌道の順序が置換系では変わり、レベル交差が起こりうるということがわかる。この事実は置換された原子の散乱傾向に影響があるばかりでなくネマティシティや軌道選択モット転移などの軌道概念に基づく理論にも大きな影響を与えるであろう。

これらをまとめると、以上の事実は、少なくとも鉄サイトの置換が電子構造と磁氣的構造に及ぼす影響については、構造と散乱による効果がドーピング効果が直接及ぼす影響に比べてより重要であることを示唆している。これらの結果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2016 年 4 月号に掲載された

[1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).

[2] L. de' Medici, in *Iron-Based Superconductivity*, ed. P. D. Johnson, G. Xu, and W.-G. Yin (Springer International Publishing, Cham, 2015), Springer Series in Materials Science, Vol. 211, Chap. 11.

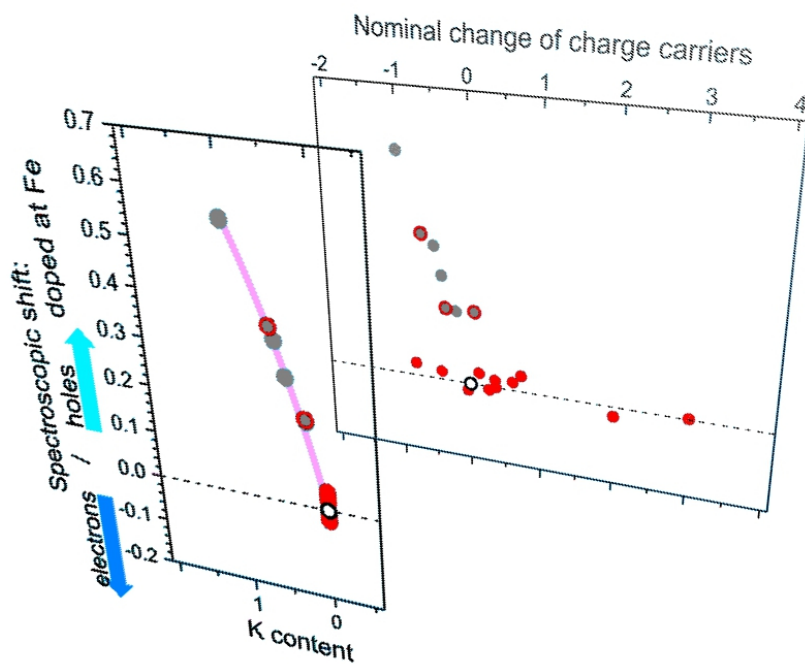


図 1 バリウムをカリウムで置換(灰色の記号)したり，鉄を遷移金属で置換(赤い記号)したときの分子式あたりのキャリアー数の変化(背景の図)．黒丸印は置換しない母物質の値である．置換の仕方によっては，鉄サイトへのドーピングによる吸収スペクトルの変化が観測される．前景の図はバリウムサイトのカリウムによる置換のみがドーピングに有効で，ホールをドーピングするのに対し，遷移金属による置換は鉄サイトにドーピングする効果はなく、電子もホールも導入されないことを示している．

原論文

[Of Substitution and Doping: Spatial and Electronic Structure in Fe Pnictides](#)

Michael Merz, Peter Schweiss, Peter Nagel, Meng-Jie Huang, Robert Eder, Thomas Wolf, Hilbert von Lohneysen, Stefan Schuppler: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016) 044707.