

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05167

研究課題名(和文) 鉄系超伝導体における局所軌道状態の観測と電子物性への役割の解明

研究課題名(英文) Observation of local orbital states and their role for the electronic state

研究代表者

小林 義明 (Kobayashi, Yoshiaki)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60262846

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導体Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂、NaFeAs、LiFeAsに対して、⁷⁵As核の核磁気共鳴NMRより、ネマチックゆらぎを調べた。As核の電場勾配のFe面内異方性 η の温度変化や x 依存性から、ラマン散乱から得られる電気ネマチックゆらぎをモニターできることがわかった。キュリーワイス的溫度変化を示す η のワイス溫度 T_{η} は、ゼロでないネマチック秩序をもつ $x < 0.05$ の時、おおよそ $T_s - 50$ (K)の値を取る。 T_{η} は、ラマン散乱の結果と同様にCo濃度 $x \sim 0.055$ で、 $x > 0.055$ では、 T_{η} は負を取り、反強的な軌道ゆらぎや秩序が存在すること示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Nematic fluctuation was investigated from ⁷⁵As nuclear magnetic resonance for the iron based superconductors Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂, NaFeAs, and LiFeAs. We found that the electric nematic fluctuation obtained from Raman scattering can be monitored from the temperature and x dependence of the in-plane anisotropy (η) of the electric field gradient at the As nuclear position. The η for all samples shows Curie-Weiss type temperature dependence, where the fitting parameters, C_{η} and T_{η} , which correspond to Curie constant and the Weiss temperatures, respectively, systematically have x -dependences. The T_{η} 's show roughly $\sim T_s - 50$ (K) in $x < 0.05$ where the nematic order emerges (T_s is nematic ordered temperature). Similarly with the result of Raman scattering, the T_{η} becomes zero with $x \sim 0.055$. At $x > 0.055$, we found that the T_{η} 's become negative, suggesting the existence of antiferro-type orbital fluctuation.

研究分野：強相関電子系

キーワード：ネマチック状態 鉄系超伝導体 軌道秩序 核磁気共鳴 電場勾配 ナイトシフト 磁気ゆらぎ 電荷ゆらぎ

1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体では、ネマチック秩序・反強磁性(AF)秩序・超伝導(SC)秩序が現れ、温度(T)-元素置換量 (あるいは、圧力) の相図上で各相が隣り合い、密接な関連が考えられる。これらの秩序状態の関係はどのようなものなのか、特にネマチックゆらぎは、超伝導を含めた物性にどう影響するのかが、大きな興味を持って注目されてきた。これは鉄系だけではなく多軌道電子系での新奇物性の発現やその制御により、新しい電子素子開発への道が開かれる可能性もあって、研究者に多くにより研究が進められて来た。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、ネマチックゆらぎや秩序が鉄系超伝導体の局所構造や電子状態にどのような影響を与えるのかを調べることを目的とした。そのため、ネマチック秩序、それとほぼ同時に現れる AF 秩序を示す鉄系超伝導体代表物質 BaFe_2As_2 を研究対象とした。この系では、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$ などの元素置換などにより、上記秩序の抑制と SC 秩序の発現が起こり、ネマチックゆらぎの輸送特性や磁性への寄与が局所構造や電子状態にどのように現れるかを突き止めることを研究目的とした。

(2) ネマチックゆらぎの物性への寄与は、Fe 面の乱れにより局所的にネマチック秩序が現れることが引き金となるとも考えられているので、電気伝導を担う Fe 面に乱れがなくネマチックや AF 秩序の抑制、SC 秩序の誘起が実現される鉄系超伝導体 NaFeAs 、 LiFeAs を調べ、Fe 面の乱れの効果、ネマチックゆらぎが鉄系超伝導体で普遍性をどのくらい持つのかを突き止めることをさらなる目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電気伝導や磁性を担う鉄(Fe)イオンの二次元面の上下に位置するヒ素(As)核の核磁気共鳴(NMR)から、As サイトでの電場勾配(EFG)の異方性や磁気ゆらぎを調べた。 ^{75}As 核 NMR 測定は、様々な x 値の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ に対して Fe 面内で Fe-Fe ボンド方向から様々な方向に磁場をかけて、それぞれの As NMR スペクトルを測定した。そのスペクトル形状から As サイト EFG の面内角度依存性を得ることで、その EFG の Fe 面内異方性(η)を調べた。

ネマチック秩序温度 T_s 、AF 転移温度 $T_N=142$ K の $x=0$ 、 T_s (T_N) ~ 100 (95) K の $x\sim 0.02$ 、 T_s (T_N) ~ 65 (55) K の $x\sim 0.05$ 、 $T_c\sim 23$ K の超伝導転移のみを示す $x\sim 0.08$ を対象にして、この η の温度変化を調べ、その x 依存性を考察した。

(2) T_s (T_N) ~ 50 (40) K の NaFeAs や $T_c\sim 18$ K のみ持つ LiFeAs を研究対象とした。 NaFeAs (LiFeAs)は Co 濃度 $x\sim 0.05$ (~ 0.10)に対応すると考えられるので、それらの η の温度変化を $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ のそれらと比較して、

ネマチックゆらぎについて考察できると考えた。

4. 研究成果

(1) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の Fe 面に平行に磁場を掛けて測定した ^{75}As 核 NMR スペクトルの Fe-Fe ボンド方向から角度 θ 依存性は、ネマチック秩序温度 T_s を通って、高温($T>T_s$)側で正方晶構造から低温($T<T_s$)側で斜方晶構造($a\neq b$)へ相転移するため、 ^{75}As 核スピン 3/2 の三本のピークの両端の間隔 $\Delta\nu$ は、 θ に対応して、 $A\cdot\cos(2\theta + \theta_0)$ の関数で変化する。また、低温相で斜方晶 a, b が入れ替わるドメイン構造を取るため、2つのスペクトルセットが観測される。これに対して高温側では、1つのセットのみで、一見、正方晶構造と相入るような状態にあるが、三本のピークの両端ピークの幅が明瞭な θ 依存性を示した。この実験事実は、低温斜方晶構造が高温側でも局所的に Fe 面内に存在し、小さなドメインが入り組んでいるような状態にあるが、斜方晶歪みは低温相よりかなり小さく、平均構造として正方晶が回折現象には観測されていると考えることはできる。つまり、局所的にネマチック秩序状態になるが、その主軸方向が 90° 異なる2つの領域からのスペクトルセットとして観測された NMR と理解でき、この時、低温相と同様に EFG の Fe 面内異方性 η が定義できた。特に $x\neq 0$ の試料では As の最近接、第二近接まで Co がいないサイトを同定することに成功し、その As サイトの η を調べた。

(2) 各 x 値の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ に対して、 $T>T_s$ で得られた η 値の温度依存性を見ると、 $\eta(T) = C_{\text{eta}}/(T - \theta_{\text{eta}}) + \eta_0$ とキュリーワイス型の温度変化することがわかった。その様子を下の図 1 に示す。

^{75}As 核スピン格子緩和率を温度割った $1/T_1T$ の温度変化からキュリーワイス型温度変化を示す成分を抜き出して見積もられる低エネルギー磁気的なゆらぎ χ''_{spin} 、さらに電気ネマチックゆらぎに対応するラマン散乱強度

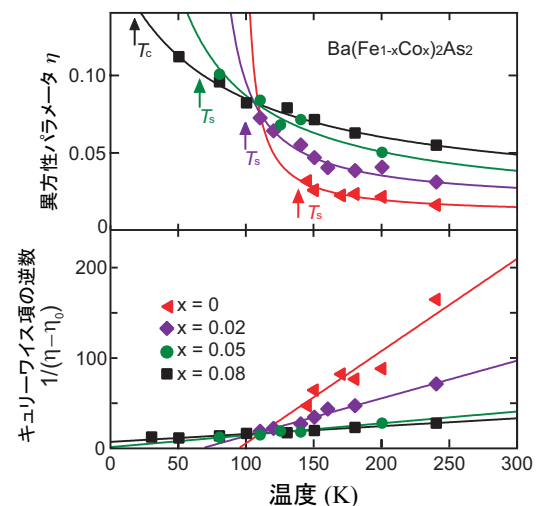


図 1

から得られた χ''^{charge} も、 $\eta(T)$ と同じキュリーワイス型を示す。 χ''^{spin} 、 χ''^{charge} において対応するそれぞれのワイス温度 Θ_{spin} 、 Θ_{charge} の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ に対する x 依存性を見ると、 Θ_{spin} とも $T_s(T_N) \neq 0$ となる x の小さい領域では良い一致を示すのに対して、 Θ_{eta} と Θ_{charge} が広い x 範囲で一致を示した。その様子を下の図2に示した。

ラマン散乱から見た電気ネマチックゆらぎは準静的とは言え、動的物理量であるのに対して、NMRから見たEFGのFe面内異方性 η は静的な量である。このことは $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 系の電気ネマチックゆらぎが強いために、Fe面内電子状態の異方性に小さいながら静的な応答が現れたものと考えられる。実際、キュリー定数に対応する C_{eta} はCo置換量 x にほぼ比例するように大きくなり、Fe面に乱れが導入されるほど、定数項以外のキュリーワイス成分 $\eta(T) - \eta_0$ が大きくなるのがわかる。一方、定数項 η_0 は $x=0$ から0.08で2倍くらいまでしか増大しておらず、Fe面置換効果が小さい。これはFeイオンの d 軌道と混成したAsイオン p 軌道からAs核位置のEFGへの寄与と1つのAsまわりのイオン配置から来る寄与へのFe面置換効果が大きく異なることを示している。

(3) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の $x \sim 0.05$, ~ 0.10 に対応する NaFeAs , LiFeAs に同様な測定を行った。それぞれの定数項以外のキュリーワイス成分 $\eta(T) - \eta_0$ はラマン散乱強度からの χ''^{charge} と非常に良い一致を示し、 $T_s(T_N)$ を持たない LiFeAs では χ''^{spin} の温度変化とは明らかに異なった。これは Θ_{eta} と Θ_{charge} の一致という形でも見ることができる。

以上のようにAs核の電場勾配はネマチックゆらぎをモニターすることができるのがわかった。またその Θ_{eta} は、系がゼロでない $T_s(T_N)$ をもつCo濃度 x が0~0.05の範囲で $\Theta_{\text{eta}} \sim T_s - 50$ Kの値を取り、ラマン散乱の結果と同様にCo濃度 $x \sim 0.055$ でゼロになる。

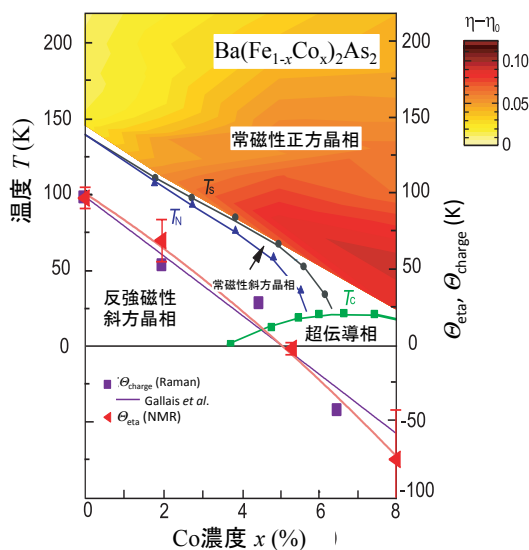


図 2

これは $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の $T-x$ 相図上で $T_s(T_N)$ がゼロとなる量子臨界点(QCP) ~ 0.06 とな異なる。これはネマチックゆらぎと格子の結合から来ると解釈されている。 $x > 0.055$ では、 Θ_{eta} は負を取り、反強磁性軌道ゆらぎの存在を示唆するものとなっている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7件)

(1) Masayuki Toyoda, Akihiro Ichikawa, Yoshiaki Kobayashi, Masatoshi Sato, and Masayuki Itoh: In-plane anisotropy of the electric field gradient in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ observed by ^{75}As NMR: Phys. Rev. B **97**, 174507-(1-9) (2018).

doi.org/10.1103/PhysRevB.97.174507

(2) Masayuki Toyoda, Yoshiaki Kobayashi, and Masayuki Itoh: Nematic fluctuations in iron arsenides NaFeAs and LiFeAs probed by ^{75}As NMR: Phys. Rev. B **97**, 094515-(1-10) (2018).

doi.org/10.1103/PhysRevB.97.094515

(3) R. Kurihara, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, Y. Kobayashi, M. Sato: Critical Slowing Down of Quadrupole and Hexadecapole Orderings in Iron Pnictide Superconductor: J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 064706 [27Pages] (2017).

doi.org/10.7566/JPSJ.86.064706

(4) M. Moroni, P. Carretta, G. Allodi, R. De Renzi, M. N. Gastiasoro, B. M. Andersen, P. Materne, H. -H. Klauss, Y. Kobayashi, M. Sato, and S. Sanna: Fast recovery of the stripe magnetic order by Mn/Fe substitution in F-doped LaFeAsO superconductors: Phys. Rev. B **95**, 180501-(1-6) (2017).

doi.org/10.1103/PhysRevB.95.180501

(5) F. Hammerath, M. Moroni, L. Bossoni, S. Sanna, R. Kappenberger, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, M. A. Afrassa, Y. Kobayashi, M. Sato, B. Büchner, and P. Carretta: Enhancement of low-frequency fluctuations and superconductivity breakdown in Mn-doped $\text{La}_{1-y}\text{Y}_y\text{FeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ superconductors: Phys. Rev. B **92**, 020505(R)-(1-5) (2015).

doi.org/10.1103/PhysRevB.92.020505

(6) K. Ikeuchi, Y. Kobayashi, K. Suzuki, M. Itoh, R. Kajimoto, P. Bourges, A. D. Christianson, H. Nakamura, M. Machida, M. Sato: Phonons of Fe-based superconductor $\text{Ca}_{10}\text{Pt}_4\text{As}_8(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}$: J. Phys.: Condens. Matter. **27**, 465701 (7pp) (2015).

doi.org/10.1088/0953-8984/27/46/465701

(7) Masahiro Saito, Hideshi Fujishita, Hiroyuki Okamoto, Yoshiaki Kobayashi, Masatoshi Sato: X-ray diffraction study of spontaneous strain in the iron-based superconductor $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{6-x}$: Physica C: Superconductivity and its

Applications **519**, 142-146 (2015).
doi.org/10.1016/j.physc.2015.08.014

〔学会発表〕（国際会議 19 件、国内 38 件。
以下には、国際会議 7 件のみ示す）

- (1) Y. Kobayashi, K. Inadomi, M. Itoh:
Low-temperature electronic state in the
titanium-oxypnictide $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$: 28th
International Conference on Low Temperature
Physics (国際学会) August 9-16, 2017.
- (2) Masayuki Toyoda, Yoshiaki Kobayashi,
Masayuki Itoh: In-plane anisotropies of
electronic and magnetic properties in nematic
ordered phase of iron-based superconductors:
28th International Conference on Low
Temperature Physics (国際学会) August 9-16,
2017.
- (3) Masayuki Toyoda, Yoshiaki Kobayashi,
Masayuki Itoh: ⁷⁵As NMR studies on the nematic
state in the iron pnictide NaFeAs : International
conference on Strongly correlated
electron systems (国際学会) May 8-13, 2016.
- (4) Yoshiaki Kobayashi, Daiki Koyanagi,
Masayuki Itoh, Masahiko Isobe, Hidenori Takagi,
Hiroya Sakurai: Magnetic order and valence
change in the A-site ordered perovskite Cr oxide
 $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ probed by ^{63,65}Cu NQR:
International conference on Strongly correlated
electron systems (国際学会) May 8-13, 2016.
- (5) Y. Kobayashi, M. Iguchi, M. Itoh, M. Isobe,
H. Takagi, H. Sakurai, H. Takagi: NMR/NQR
studies on the phase transition in A-site-ordered
perovskites $\text{ACu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ (A= La and Bi): The 20th
International Conference on Magnetism
(ICM2015) (国際学会) July 5-10, 2015.
- (6) Kaoru Okada, Yoshiaki Kobayashi, Masayuki
Itoh, Yasuyuki Hirata, Kazuki Hashizume,
Takuya Aoyama, Kenya Ohgushi: NMR study on
electronic and magnetic properties of Fe-based
ladder compounds AFe_2Se_3 (A = Ba, Cs): The
20th International Conference on Magnetism
(ICM2015) (国際学会) July 5-10, 2015.
- (7) M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, M. Sato:
NMR studies on the in-plane anisotropy of the
iron pnictide LiFeAs : The 20th International
Conference on Magnetism (ICM2015) (国際学
会) July 5-10, 2015.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林義明 (Kobayashi Yoshiaki)
名古屋大学・理学研究科・准教授
研究者番号：60262846

(2) 研究分担者

伊藤正行 (Itoh Masayuki)
名古屋大学・理学研究科・教授
研究者番号：90176363