

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 5 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540351

研究課題名（和文）10 GPa 級高圧 NMR を用いた新規鉄系高温超伝導体の機構解明

研究課題名（英文）10 GPa high pressure NMR study of Fe based high temperature superconductor

研究代表者 小堀 洋 (Kohori Yoh)

千葉大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10153660

研究成果の概要（和文）：母物質  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Ba}$  の一部分を  $\text{K}$  に置換したホールドーピング系  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) を中心に、高品質な単結晶の物性評価、及び超伝導に関する圧力効果を調べてきた。 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  に関して残留抵抗の小さい試料を得る事に成功し ( $\text{RRR} > 500$ )、NMR/NQR、比熱測定から、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  が極端に大きさの異なる超伝導ギャップを持つマルチギャップ超伝導体である事、大きな超伝導ギャップが線状のノードを持つ可能性がある事を指摘した。中間の濃度範囲で超伝導ギャップ構造が連続的に変化していることを示した。 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  における高圧下の反強磁性の消失・超伝導相の出現の様子を 15 GPa まで調べた。 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の超伝導は、静水圧性が高い場合には 10GPa まで発生しない事が分かった。また反強磁性・超伝導の相転移が、一軸性圧力に極めて敏感であることを指摘した。

研究成果の概要（英文）：NMR/NQR and specific heat measurements of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  were performed using high quality single crystals at ambient and high pressure. The superconducting gap in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  has a multi-gap structure consisted of large and very small gaps. We found that a larger gap had a line-node structure. NMR study in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  showed that the superconducting gap structure changed very smoothly with increasing  $x$  for  $x > 0.4$ . The superconductivity appears above 15 GPa in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  associated with disappearance of anti-ferromagnetic order. The phase change is extremely sensitive to pressure inhomogeneity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：鉄系高温超伝導体, 高圧実験, NMR/NQR,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$

### 1. 研究開始当初の背景

鉄系高温超伝導は、高い超伝導転移温度  $T_C$  を持ち、鉄・ヒ素の層を有する多くの酸化物、無酸素化合物で出現している。鉄系高温超伝導体の「母物質」は反強磁性体であり、電子・ホール等のキャリアドーピング、あるいは物理的・化学的な圧力の印加により、母物質近傍に高温超伝導状態が出現する。ただし、鉄系が複数のバンドがフェルミ面近傍の電子状態に関係する多バンド系物質であり、特徴として孤立した電子・ホールポケットを持つ強電子相関金属である。新規鉄系超伝導体における、クーパー対の引力の起源を探ることは、更なる高い  $T_C$ 、できれば液体窒素温度 77 K (摂氏 -196 度) を超える  $T_C$  を持つ物質の開発のためにも重要である。

### 2. 研究の目的

化学量論的組成を厳密にコントロールでき、電子状態を厳密に探ることができる一番安定な  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  を対象として、加圧の効果、 $K$  によるホールドーピングに伴うバンド構造の変化が、結晶/磁気構造、磁気揺らぎや超伝導の対称性に及ぼす効果を微視的な立場から調べる事を目的とする。

### 3. 研究の方法

純良な単結晶を作成して、結晶を十分に評価しつつ測定をおこなう。我々は NMR 測定を目的とするが、同時に同一バッチの試料を用いてバンド構造、超伝導の性質を種々の物性を測定し、各種のデータの試料依存性の問題を取り除いた。アルカリ金属の取り扱いが難しいために、性質の良く分かった試料を用いて相互に結果を比較することは重要である。 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  を研究対象にして構造相転移を伴うストライプ状の反強磁性状態から、電子・ホールのキャリアドーピング、加圧による高温超伝導状態の発生の様子を、核磁気共鳴 (NMR)・核四重極共鳴 (NQR) を主とした手段として、超高压下も含めて調べた。特異な超伝導発現機構を微視的な立場から調べる事は、系が磁気秩序・超伝導状態の共存・競合状態にあるか、あるいは単に濃度の違いで相分離しているのか、局所的な情報が重要となる。ナイトシフト ( $K$ )、核スピン格子緩和率 ( $1/T_1$ ) から、静的・動的なスピンの揺らぎの効果、超伝導の対象性、エネルギーギャップの異方性に関する情報を集めて、超伝導エネルギーギャップ構造について研究する。

### 4. 研究成果

(1)  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  における圧力誘起超伝導  
 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  において、15 GPa までの範囲で得られた反強磁性の消失と超伝導の出現の様子を調べた。結果を図 1 示す。図の Cubic で示されるデータはキュービックアンビル

装置を用いて高い静水圧性下で得られた相図であり、Bridgman で示されるデータは、ブリッジマンアンビルセルを用いて得られた結果である。対向アンビルを持つブリッジマンアンビルセルでは、液体圧力媒体を用いても静水圧性は媒体の選択に強く依存する。圧力媒体としてフロリナートを用いると室温で 1 GPa, グリセリンでは 5 ~ 6 GPa 以上の圧力で固化し、高い圧力で静水圧性が低下する。同じバッチから取り出した単結晶  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の比較を示す。静水圧性の高い状態では 10 GPa まで反強磁性相が存在し、それ以上の圧力で初めて超伝導が発生する。圧力媒体にフロリナートを用いると、一軸性の効果が大きくなり 3 GPa 程度で超伝導相が出現している。本研究から、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  で色々なグループにより得られた混沌とした相図は、静水圧性の差に依ることが理解できた。低温高圧下で生じる斜方晶/正方晶相転移に伴って (構造解析が必要)、反強磁性状態が消失して超伝導が現れると考えられる。この系を低温まで正方晶に保つことが出来れば、広い領域にわたり 30 K 以上の高い  $T_C$  を持つ超伝導の発生が期待できる。

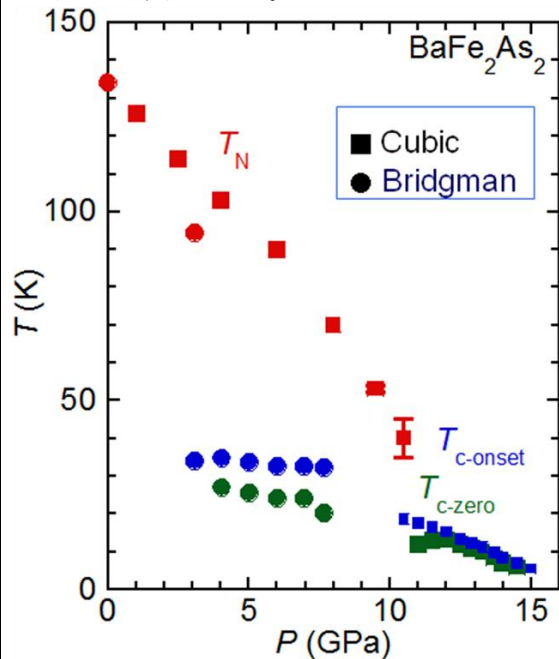


図 1  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  における静水圧下における反強磁性相の消失と超伝導相の出現の様子。10 GPa 以下の超伝導はブリッジマンアンビルセル使用時のみに生じる。

(2)  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) における NMR (NQR)

鉄ニクタイト系超伝導体におけるホールドーピングに伴うバンド構造の変化やクー

パー対の引力の起源を探るために、核磁気共鳴から得られるナイトシフト  $K$ 、スピンの揺らぎを反映する核スピン格子緩和率  $1/T_1$  を、単結晶試料を中心に測定した。

### (2-1) 常伝導相でのナイトシフト

$K$  は  $0 \leq x \leq 1$  の全ての範囲で殆ど温度変化せず、 $x$  の増加にともない  $K$  は徐々に増大する。帯磁率の温度変化は少なくパウリ磁性的であり、 $q=0$  近傍の長波長スピン揺らぎは小さい。温度変化が少ないために誤差が多いが、超微細結合定数は  $20 \text{ kOe}/\mu_B$  程度で  $x$  の値にあまり依存しない。 $K$  は磁化率の濃度変化を反映している。

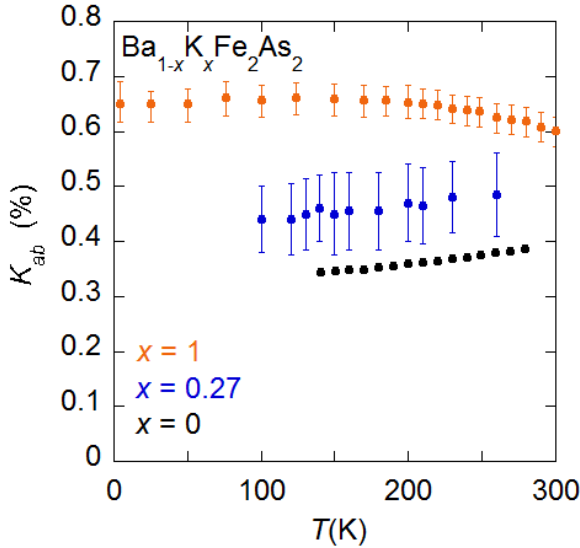


図2  $H \parallel ab$ -axis における  $K$  の温度及び  $x$  依存

### (2-2) 常伝導相でのスピン格子緩和率

図3に緩和率  $1/(T_1 T)$  の温度変化を示す。 $1/(T_1 T)$  は  $x=0 \sim 0.2$  の領域で温度変化が大きく、この領域で強い反強磁性のスピン揺らぎが存在する事を示している。 $x=0.4$  付近の単結晶作製が遅れているが、多結晶試

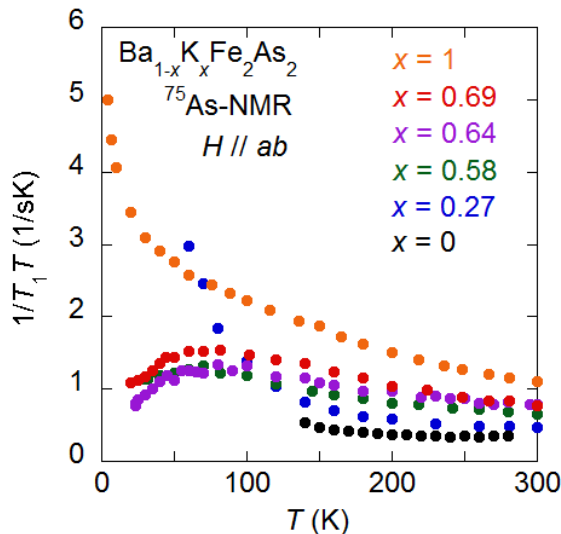


図3  $H \parallel ab$ -axis における  $1/T_1 T$  の  $x$  依存

料でも同様な傾向を持つ。更に  $x$  の値が大きい  $x=0.6 \sim 0.7$  で  $100 \text{ K}$  以下の温度でギャップ的な熱励起を反映した変化が観測される。電子面の消失に伴うバンド構造の変化がスピン系の熱励起に反映されている。 $x=1$  の  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においては、ギャップ的な振る舞いは消えて再び  $1/(T_1 T)$  が増加し、低温まで反強磁性な揺らぎが観測される。複雑な  $x$  依存は、ホールドープに伴うバンド構造の変化を反映していると考えられる。

この報告では、 $H \parallel c$  軸のデータを示していないが、 $H \parallel a, b$  軸で得られる  $1/T_1$  の値と、 $H \parallel c$  軸で得られる  $1/T_1$  の値の比は、全ての濃度範囲で  $1.5$  前後の値を持つ。この異方性

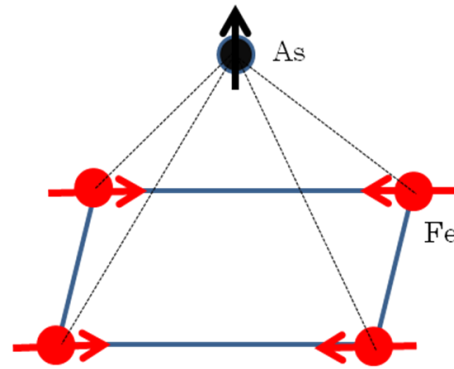


図4 Feのstripe構造 とAs位置での内部磁場

を説明するには、図4のようなFeスピンの反強磁性ストライプ構造の揺らぎが鉄の存在する面から離れた砒素の位置で作るモーメントと垂直の方向の磁場の揺らぎが必要である。 $q = (\pi, \pi)$  近傍のストライプ構造の反強磁性の揺らぎが大きい。

### (2-3) 超伝導相でのスピン格子緩和率

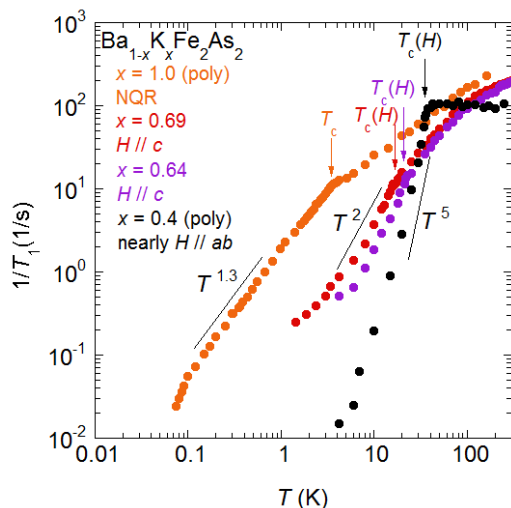


図5 超伝導状態における  $1/T_1$  の温度変化の  $x$  依存性。

超伝導状態での  $1/T_1$  の変化を図 4 に示す。  
K 濃度が  $x=0.4$  から,  $x=0.64, 0.69, 1$   
と増加すると, 超伝導状態における  $1/T_1$   
の温度変化は徐々に緩やかになっている。  
この振る舞いは, 超伝導ギャップ構造のホール  
濃度依存性が連続的に変わることを示し  
ている。(Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の全ての濃度範囲で,  
マルチギャップ超伝導が期待されているが,  
中でも  $x=0.4$  付近では, 等方的なギャップ  
の存在,  $x=1$  で線状のノードの存在が確立さ  
れている。ギャップ構造の濃度変化に興味が  
持たれる。

#### 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 5 件)

- 1.) T.Yamazaki, N.Takeshita,  
R.Kobayashi, T.Saito, Y.Yamada,  
K.Kondo, M.Hirano, H.Fukazawa,  
Y.Kohori, K.Kihou, C.H.Lee, H.Kito,  
A.Iyo and H.Eisaki, Pressure and K doping  
induced superconductivity in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>,  
J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011)  
012041-1~4.  
(査読有)
- 2.) K.Ohishi, Y.Ishii, K.Miyazawa,  
H.Fukazawa, I.Watanabe, Y.Kohori,  
P.M.Shirage, H.Kito, A.Iyo, and  
H.Eisaki, Fast Spin Fluctuation Viewed by  
Muon Spin Relaxation in Optimally Doped  
and Overdoped Iron-Based Oxypnictide  
Superconductors LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>  
J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 024703 -1~5.  
(査読有)
- 3.) H.Kawano-Furukawa, C.J.Bowell,  
J.S.White, R.W.Heslop, A.S.Cameron,  
E.M.Forgan, K.Kihou, C.H.Lee, A.Iyo,  
H.Eisaki, T.Saito, H.Fukazawa, Y.Kohori,  
R.Cubitt, C. D.Dewhurst, J.L.Gavilano and  
M.Zolliker, Gap in KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> studied by  
small-angle neutron scattering observations of  
the magnetic vortex Lattice  
Phys. Rev. B **84** (2011) 024507-1~9.  
(査読有)
- 4.) M.Kimata, T.Terashima, N.Kurita,  
H.Satsukawa, A.Harada, K.Kodama,  
K.Takehana, Y.Imanaka, T.Takamasu,  
K.Kihou, Chul-Ho Lee, H.Kito, H.Eisaki,

A.Iyo, H.Fukazawa, Y.Kohori, H.Harima  
and S.Uji, Cyclotron Resonance and Mass  
Enhancement by Electron Correlation in  
KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>  
Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 166402-1~5.  
(査読有)

- 5.) M.Hirano, Y.Yamada, T.Saito,  
R.Nagashima, T.Konishi, T.Toriyama,  
Y.Ohta, H.Fukazawa, Y.Kohori,  
Y.Furukawa, K.Kihou, C.-H.Lee, A.Iyo,  
H.Eisaki, Potential Antiferromagnetic  
Fluctuations in Hole-Doped  
Iron-Pnictide Superconductor  
Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Studied by <sup>75</sup>As Nuclear  
Magnetic Resonance Measurement  
J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012)  
054704-1-10.  
(査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- 1.) 長島亮, 深澤英人, 小堀洋,  
D. Kaczorowski  
重い電子系化合物 Ce<sub>2</sub>PdIn<sub>8</sub> の  
<sup>115</sup>In-NQR による研究  
日本物理学会 2011 年秋季大会  
2011 年 9 月 25 日 (富山大学)
- 2.) 平野将記, 山田佑自, 齊藤拓,  
村野悠一郎, 長島亮, 深澤英人, 小堀洋,  
木方邦宏, 李哲虎, 伊豫彰, 永崎洋  
Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $x=0.27-1$ ) の  
<sup>75</sup>As-NMR/NQR  
日本物理学会 2011 年秋季大会  
2011 年 9 月 22 日 (富山大学)
- 3.) M.Hirano, Y.Yamada, T.Saito,  
Y.Murano, R.Nagashima, H.Fukazawa,  
Y.Kohori, K.Kihou, C.H.Lee, A.Iyo,  
H.Eisaki,  
NMR study of hole-doped iron-pnictide  
superconductor Ba<sub>(1-x)</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>  
( $x=0.27-1$ )  
26th International Conference on  
Low Temperature Physics (LT26)  
2011 年 8 月 16 日 北京
- 4.) 國分光胤, 小牧泰大, 富沢裕樹,  
山崎岳洋, 小林良介, 齊藤拓, 深澤英人,  
小堀洋, 竹下直, 木方邦宏, 李哲虎,  
伊豫彰, 永崎洋,  
単結晶 Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $x=0-0.31$ )  
の圧力効果 II  
日本物理学会第 67 回年次大会

2012年3月 25日 (関西学院大学)

5.) 長澤洋平, 平野将記, 山田佑自, 齊藤拓, 長島亮, 深澤英人, 小堀洋, 木方邦宏, 李哲虎, 伊豫彰, 永崎洋,  
単結晶  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  の K 高濃度領域の  $^{75}As$ -NMR/NQR II  
日本物理学会第 67 回年次大会  
2012 年 3 月 25 日 (関西学院大学)

6.) 長島亮, 島谷奨, 深澤英人, 小堀洋,  
D. Kaczorowski,  
重い電子系化合物  $Ce_2PdIn_8$  の  $^{115}In$ -NQR  
による研究 II  
日本物理学会第 67 回年次大会  
2012 年 3 月 24 日 (関西学院大学)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者 小堀 洋 (Kohori Yoh)  
千葉大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：10153660

(2) 研究分担者 深澤 英人  
(Fukazawa Hideto)  
千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：90361443

(3) 連携研究者 竹下 直 (Takeshita Nao)  
産業技術総合研究所・主任研究員  
研究者番号：60292760