

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340101

研究課題名(和文) 高压下NMR：軌道揺らぎを介した超伝導、反強磁性スピン秩序を伴った超伝導の探究

研究課題名(英文) NMR study under high pressure: investigation of superconductivity induced by orbital fluctuations and superconductivity accompanied by antiferromagnetic ordering

研究代表者

藤原 直樹 (FUJIWARA, Naoki)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60272530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円、(間接経費) 4,230,000円

研究成果の概要(和文)：軌道揺らぎを介した超伝導の実現可能性を探索する目的で、鉄砒素系超伝導体LaFeAsO_{1-x}H_xにおいて、スピン揺らぎが消滅すると期待される過剰電子ドーピング領域において核磁気共鳴(NMR)法を行った。実際に測定を行ったところ、過剰電子ドーピング領域において従来から信じられている常識に反して、反強磁性が現れることを偶然発見し、新しい電子相図を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：To investigate the possibility of superconductivity induced by orbital fluctuations, we performed nuclear-magnetic-resonance measurements on LaFeAsO_{1-x}H_x in a heavily electron-doped regime where spin fluctuations are supposed to be fairly small. We unexpectedly discovered antiferromagnetic ordering in this regime and obtained a brand-new electronic phase diagram, contrary to the commonly-believed expectation in the field of strongly electron systems.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

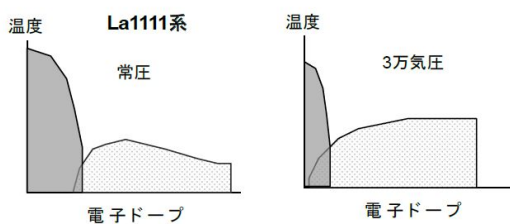
キーワード：高温超伝導 核磁気共鳴 高压技術 相転移 鉄砒素系化合物 スピン密度波

1. 研究開始当初の背景

申請者等は 2008 年に発見された鉄砒素高温超伝導体の核磁気共鳴測定に携わってきた。この物質の超伝導の引力の起源については、通常の格子振動では高すぎるため、銅酸化物と同様、スピン揺らぎが重要であるという説が支配的であったが、最近では軌道揺らぎを介した超伝導の可能性も指摘されている。この理論によると、超伝導に鉄の全軌道が関与するため、電子格子相互作用による電子の多重散乱の結果、軌道揺らぎの臨界発散が可能となり、高い超伝導転移点(T_c)が現われる。二つの発現機構が指摘されていることからわかるように、現在のところ、引力の起源が確定している状況とはいえない。

2. 研究の目的

下図は、鉄砒素系超伝導体の代表である $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (La1111 系)の常圧と高圧下での電子相図であり、低電子ドープ領域で反強磁性、高電子ドープ領域で超電導が実現している。申請者は過剰 F 置換 (過剰電子ドープ) 領域でヒ素核の磁気緩和率を測定し、圧力下で磁気ゆらぎが消滅しているにもかかわらず超伝導点転移点が高くなることを明らかにした。

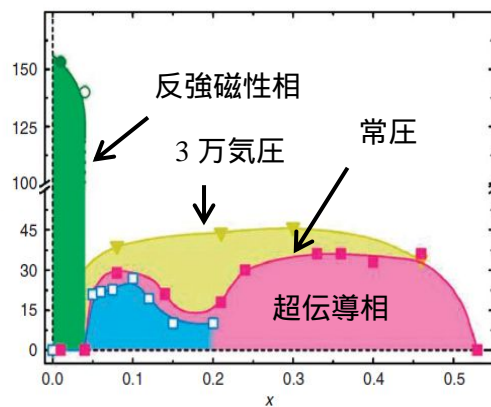


この実験事実は、スピン揺らぎは実は重要ではなく、軌道ゆらぎを介した超伝導の可能性を示唆しているように見える。当初の目的は、La1111 系でスピン揺らぎが消滅していると考えられる過剰電子ドープ領域において、磁気共鳴信号のシフトを測定することにより、軌道揺らぎを引力とする理論で予想される状態密度の増大を検証することであった。

当初は、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高圧下での磁気共

鳴シフトを測定する予定であったが、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の姉妹物質である $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の過剰 H 置換 (電子ドープ) 領域において、広い範囲にわたって超伝導相が出現することが発見された。特に常圧では、相図上二つの超伝導ドームが存在するように見える。過剰電子ドープ領域での超伝導転移点は低電子ドープ領域での値よりも高い。しかも、反強磁性相から一層離れて出現するため、スピン揺らぐも小さいと考えられ、軌道揺らぎによる超伝導機構が一層期待される。

温度(K)



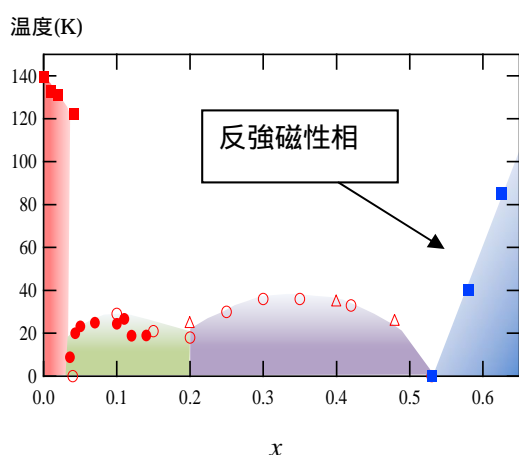
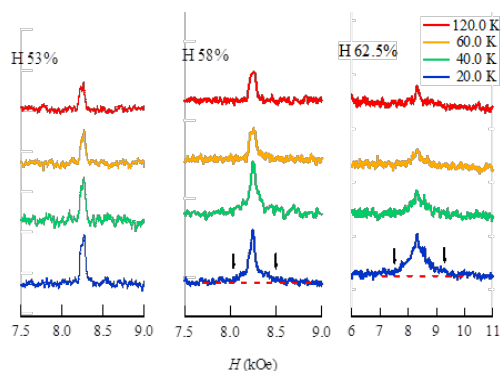
3. 研究の方法

以上の背景のもと、過剰電子ドープ領域におけるミクロな電子状態について調べるため、水素とヒ素の核磁気共鳴を行った。水素核では共鳴スペクトルを、ヒ素核では共鳴スペクトルと緩和率測定を行った。ヒ素核は、鉄ヒ素平面内の電場勾配に敏感であり、一方、水素核は磁気秩序に敏感であるため、二つの核での測定から、電荷と磁化両方について精査することが可能である。

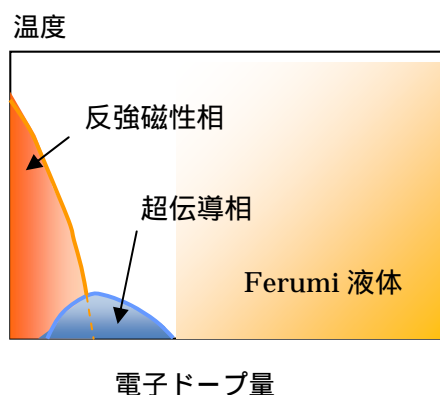
4. 研究成果

次項の図は水素核のスペクトルである。過剰電子ドープ領域のスペクトルは、低温で線幅が広がっていることがわかる。このことは、過剰電子ドープ領域において磁気秩序が発生していることを示す。線幅の温度依存性より磁気秩序転移温度を求めることができる。スペクトルの下の図は、この物質の電子相図

である。過剰電子ドーピング領域において、反強磁性相転移点が、過剰に電子をドーピングすると単調に高くなるのがわかる。

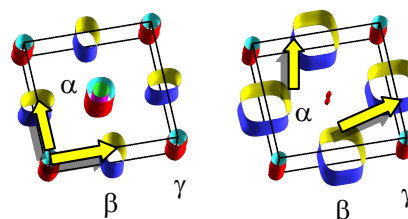


この過剰電子ドーピング領域での反強磁性相の発達は、強相関電子系一般において全く予想せぬ結果であった。通常、下図に示すように過剰に電子をドーピングすると、超伝導相が消滅し、よく知られている通常の金属状態(フェルミ液体)になると信じられている。



問題は、何故このような磁気秩序が現れる

のか?である。この疑問に対しては、フェルミ面のネスティングが、重要であると考えられる。この物質は半金属であり、鉄の5つのd電子軌道から生じるフェルミ面は、電子ポケットとホールポケットで構成される。低電子ドーピング領域では、電子ポケット面とホールポケット面のネスティングが、磁気秩序発生機構であると一般に考えられている。過剰電子ドーピング領域では、ホールポケットが小さくなるのが理論計算により示されている。申請者らの研究グループは、電子ポケット間のネスティングによって、第二の磁気秩序が発生しうること示唆した。しかし、最近磁気弾性散乱実験の結果から空間的に均一な磁気モーメントが発生していることが発見され、その結果をもとにネスティング以外の機構も提唱されている。しかし、本研究の結果は、空間的に変調された磁気モーメントの発生を示唆しており、大局において磁気秩序相が存在することでは一致しているが、詳細では一致せず、今後の理論的、実験的発展が望まれる。



本研究で明らかになった現象は、強相関電子系では初めての新奇現象である。もし、その磁気秩序相が存在しなければ、軌道揺らぎによる発現機構が決定的になったかもしれないが、過剰電子ドーピング領域での磁気秩序相に隣接して超伝導相が発達しているとも考えられ、軌道揺らぎとスピン揺らぎ、いずれが重要であるのかという問題に関しても、今後の課題である。

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 12 件)

- (査読有) N. Fujiwara, S. Iimura, S. Matsuishi, H. Hosono, Y. Yamakawa, and H. Kontani, NMR Study on a Pnictide Superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ in a H- Overdoped Regime: Revival of Antiferro- magnetic Fluctuations, J. Supercond. Nov. Magn., **27** (2014) 933-936 DOI 10.1007/s10948-013-2413-z
- (査読有) N. Fujiwara, Y. Uwatoko, and T. Matsumoto, A NiCrAl pressure cell up to 4.6 GPa and its application to cuprate and pnictide superconductors, Journal of Physics: Conf. Ser. **500** (2014) 032008
- (査読有) N. Fujiwara, S. Tsutsumi, S. Iimura, S. Matsuishi, H. Hosono, Y. Yamakawa, and H. Kontani, Detection of antiferromagnetic ordering in heavily doped $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ pnictide superconductors using nuclear-magnetic-resonance techniques, Physical Review Letters, **111** (2013) 097002 1-5 DOI:10.1103/PhysRevLett.111.097002
- (査読有) Y. Yamakawa, S. Onari, H. Kontani, N. Fujiwara, S. Iimura, and H. Hosono, Phase diagram and super- conducting states in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ based on the multiorbital extended Hubbard model, Physical Review B, **88** (2013) 041106 1-5 DOI: 10.1103/PhysRevB.88.041106
- (査読有) N. Fujiwara, S. Matsuishi, Y. Kamihara, and H. Hosono, Homogeneous Coexistence in $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ and Phase Segregation in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ Studied via NMR, J. Supercond. Nov. Magn., **26** (2013) 2689-2692 DOI 10.1007/s10948-013-2161-0
- (査読有) N. Fujiwara, Y. Kamihara, S. Matsuishi, and H. Hosono, Homogeneous Coexistence and Phase Segregation in 1111 Iron-based Pnictides Studied via NMR, Journal of the Korean Physical Society, **62** (2013) 2004-2006
- (査読有) A. Hisada, N. Fujiwara, Y. Uwatoko, H. Ogino, K. Kishio and J. Shimoyama, Electric property of the iron pnictide oxide superconductor $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_6(\text{Al}, \text{Ti})_4\text{O}_y)$ under hydrostatic pressure, Journal of Physics: Conf. Ser. **391** (2012)

012126

- (査読有) S. Tsutsumi, N. Fujiwara, S. Matsuishi, and H. Hosono, Spin density wave and superconductivity in $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ studied by nuclear magnetic resonance, Phys. Rev. B **86** (2012) 060515 1-4 (R) DOI: 10.1103/PhysRevB.86.060515
- (査読有) N. Fujiwara, T. Nakano, Y. Kamihara, and H. Hosono, ^{75}As NMR study of the growth of paramagnetic domains due to electron doping near the superconducting phase in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, Physical Review B, **85** (2012) 94501 1-5 DOI: 10.1103/PhysRevB.85.094501
- (査読有) T. Nakano, N. Fujiwara, S. Tsutsumi, H. Ogino, K. Kishio, and J. Shimoyama, Successive phase transition from superconducting and spin-density-wave states in $(\text{Ca}_6(\text{Al}, \text{Ti})_4\text{O}_y\text{Fe}_2\text{As}_2)$ studied via ^{75}As and ^{27}Al NMR, Physical Review B **84** (2011) 060502 1-5 (R) DOI: 10.1103/PhysRevB.84.060502
- (査読有) T. Nakano, S. Tsutsumi, N. Fujiwara, S. Matsuishi, and H. Hosono, Homogeneous coexistence of super- conducting and spin-density-wave states in $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ as seen via nuclear magnetic resonance, Physical Review B, **83** (2011) 180508 1-4 DOI: 10.1103/PhysRevB.83.180508
- (査読有) N. Fujiwara, T. Nakano, H. Okada, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, NMR study under pressure on the La1111 pnictides, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, J. Supercond. Nov. Magn., **24** (2011) 1145-1148 DOI: 10.1007/s10948-010-1097-x

〔学会発表〕(計 16 件)

[国際会議]

- 藤原直樹、NMR study of the AF-SC-SC-AF phased transition in a pnictide superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$, アメリカ物理学会、2014年3月6日、合衆国デンバー
- 藤原直樹、A NiCrAl pressure cell up to 4.6 GPa and its application to cuprate and pnictide superconductors, International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology (AIRAPT) 2013, 2013年7月11日、合衆国 シアトル
- 藤原直樹、NMR study on a pnictide superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ in a H-overdoped regime: revival of antiferromagnetic fluctuations, Superstripes 2013,

2013年5月30日, イタリア
藤原直樹、Detection of new AF phase in heavily H-doped $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ by NMR techniques, International Workshop on Novel Superconductors and Super Materials (NS²-2013), 2013年11月21日、東京

[国内学会]

藤原直樹、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の NMR から見た過剰 H ドープ領域の相転移近傍の電子状態、日本物理学会、2014年3月28日、東海大学

櫻井亮介、藤原直樹、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の NMR, 日本物理学会、2013年9月27日、徳島大学

[国際会議]

藤原直樹、NMR study of spin fluctuations and superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$, アメリカ物理学会、2013年3月18日、合衆国ボルチモア

藤原直樹、Homogeneous coexistence or phase segregation between AF and SC states in iron-based pnictides studied via NMR, Superstripes 2012, 2012年7月15日、イタリア

藤原直樹、Homogeneous coexistence and phase segregation in 1111 iron-based pnictides studied via NMR, The international Conference on Magnetism (ICM) 19, 2012年7月10日、韓国

[国内学会]

櫻井亮介、藤原直樹、鉄砒素系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の ⁷⁵As NMR II, 日本物理学会、2012年9月21日、横浜国立大学
堤俊二、藤原直樹、鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ (x=0.2, 0.4) の ⁷⁵As-NMR, 日本物理学会、2012年3月25日、関西学院大学

藤原直樹、NMR による $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の電子相図の再考: 電子ドープによる常磁性ドメインの発達、日本物理学会、2012年3月25日、関西学院大学

[国際会議]

藤原直樹、Homogeneous coexistence of AF and SC states in the 1111 series studied by NMR, International Workshop on Novel Superconductors and Super Materials (NS²-2011), 2011年3月7日、東京

[国内学会]

堤俊二、藤原直樹、Co 置換型鉄系超伝導体 Ca1111 系 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ (x=0, 0.06, 0.12, 0.2) の ⁷⁵As-NMR, 日本物理学会、2011年9月21日、弘前大学

藤原直樹、鉄系超伝導体 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_6(\text{Al}, \text{Ti})_4\text{O}_y)$ の NMR, 日本物理学会、2011年9月21日、弘前大学

久田旭彦、藤原直樹、鉄ニクトイド超伝導体 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_6(\text{Al}, \text{Ti})_4\text{O}_y)$ の圧力効

果(2), 日本物理学会、2011年9月21日、弘前大学

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

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 0 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://www.fujiwara.h.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原直樹 (FUJIWARA, Naoki)
京都大学大学院人間・環境学研究科、准教授
研究者番号: 60272530

(2) 研究分担者

上床美也 (UWATOKO, Yoshiya)
東京大学物性研究所・教授
研究者番号: 40213524

(3) 連携研究者

細野秀雄 (HOSONO, Hideo)
東京工業大学フロンティアリサーチセンター・教授
研究者番号: 30157028

高橋博樹 (TAKAHASHI, Hiroki)

日本大学文理学部・教授

研究者番号: 80188044