

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654120

研究課題名（和文） 一軸圧力下核磁気共鳴技術の開発

研究課題名（英文） Development of nuclear magnetic resonance under uniaxial pressure

研究代表者

中井 祐介 (NAKAI YUSUKE)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：90596842

研究成果の概要（和文）：

異方的物質の物性解明には、相互作用を異方的に変化させる一軸性圧力実験が有用であると期待できる。層状構造をもつ鉄系超伝導体に適用することを目的に一軸性圧力下核磁気共鳴技術の開発を行った。鉄系超伝導体に対して試料破損を伴わずに一軸性圧力印加が困難なことが判明したため一軸性圧力下 NMR 技術の適用には至っていないが、一軸性圧力実験との比較で重要となる常圧および静水圧力下 NMR 測定から、鉄系超伝導の超伝導機構を考える上で重要な結果を得た。

研究成果の概要（英文）：

Uniaxial pressure is a plausible technique for the revealing of intriguing physical properties in anisotropic materials by the tuning of their interactions anisotropically. In order to investigate the anisotropic nature of the iron-pnictide superconductors, we carried out the development of an NMR technique under uniaxial pressure. We have not clarified the anisotropic nature via the technique due to the breakage of thin single crystals, but obtained important results for the understanding of the iron pnictide superconductivity via NMR under atmospheric and hydrostatic pressure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

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：核磁気共鳴、一軸性圧力、鉄系超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

近年、物性物理学で重要な概念の多くが、異方的結晶構造をもつ物質から生まれている。層状構造をもつ鉄系超伝導体で見られる非従来型超伝導、空間反転対称性の破れた超伝導などの新奇物性研究が大きな展開を見せ、物性物理学研究の重要な流れをなしている。

る。静水圧力実験は、等方的な圧縮による体積変化を通じて物質の相互作用を変化させる有効な手法である。一方、一軸性圧力は体積効果に加え、格子を特定方向に歪ませて結晶の対称性を変化させるため静水圧とは質的に異なる。特に異方的構造をもつ物質では、構造に由来する異方的相互作用が格子歪み

と強く結合するため、一軸性圧力が物性に大きな変化をもたらすことが期待できる。しかし均一な一軸性圧力印加は困難なため、柔軟かく一軸性圧印加が比較的容易な有機物以外では実験報告は多くない。特に、異方的相互作用の変化を反映する磁気ゆらぎを検出できる核磁気共鳴(NMR)実験に関しては、ほとんど報告がない。我々はこれまでに、層状構造をもつ鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  [1] に対して NMR 測定を行い、この系の非従来型超伝導の転移温度と異方的磁気ゆらぎが密接に関係することを報告した。[2, 3]しかし、鉄系超伝導は多バンド系のため多くの相互作用が複雑に結びつき、超伝導機構の同定には至っていない。一軸性圧力下 NMR 測定ならば異方的相互作用の変化を検出し理論結果と比較することで、鉄系超伝導の理解がさらに深化すると期待できる。

## 2. 研究の目的

異方的構造をもつ物質が示す新奇物性の解明には、結晶を異方的に歪ませて相互作用を異方的に変える一軸圧力実験が有用であると期待できる。しかしバルク測定では、一軸圧力の不均一の影響を大きく受けること、一軸性圧力による相互作用の変化に対する情報も乏しいなど欠点が多い。本研究目的は、一軸性圧力による異方的相互作用の変化を反映する磁気ゆらぎを測定できる測定手法である、一軸性圧力下核磁気共鳴(NMR)測定技術を開発し、層状構造をもつ鉄系超伝導体に適用して超伝導発現機構に迫ることである。さらに常圧・静水圧力実験との比較も行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 一軸性圧力下 NMR 測定技術の開発

NMR 用セルでは、NMR 信号強度を増大させるために、セル内に NMR コイルを配置し、試料の充填率を上げる必要がある。そのため、セルボディに穴を開け、コイルの配線を行えるようにする。また NMR コイルの中に押し棒を入れて試料を押す必要がある。そのため押し棒は、NMR 信号をブロードにしない非磁性のもので、NMR パルスを入れても渦電流による発熱が問題にならない非金属の

$\text{ZrO}_2$  にイットリウムを数%加えて強度を上げたものを用いる。

異方的結晶構造をもつ物質への一軸性圧力印加では、試料のへき開性への対策が重要である。一軸性圧力実験では、基本的に圧力媒体を用いず、単結晶試料を押し棒で直接加圧するため、試料の破損が実験を行う上で問題になる。鉄系超伝導体などの層状構造をもつ物質では、へき開性が強いいため、加圧方法に工夫が必要である。そこで、試料をスタイクキャスト等で覆い研磨等の試料成型を行うことで、試料の破損を回避する。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においてスタイクキャストで試料の周りを固めて研磨を行えば、スタイクキャストのない場合よりも高い圧力までへき開が起こらないことが予備実験からわかっている。一軸圧力下 NMR 実験でもこの試料成型方式を採用する。

### (2) 鉄系超伝導体の常圧および静水圧力下 NMR 測定

相互作用を異方的に変化させる一軸性圧力に対して、東方的圧縮を行う静水圧力は一軸性圧力実験と比較する上で重要となる、常圧下およびピストンシリンダー型圧力セルを用いた静水圧力下  $^{31}\text{P}$ -NMR 測定を  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  に対して行う。

## 4. 研究成果

### (1) 一軸性圧力下 NMR 測定技術の開発

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  微小単結晶に対して一軸性圧力印加を試みた。しかし、この系に対して試料破損を伴わずに一軸性圧力を印加するのが困難であることがわかった。そのため、鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  に対して一軸性圧力下 NMR 技術を適用することは現状できていないが、劈開しにくい試料を選ぶなどして本研究で得られた実験環境を活かしたい。

### (2) 磁性と超伝導の微視的共存の観測

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の磁性相と超伝導相の境界領域の  $x = 0.25$  において NMR 測定を行った。 $^{31}\text{P}$ -NMR 測定から、シャープなピークと反強磁性温度以下で現れるブロードなスペクトルが観測された(図 1)。

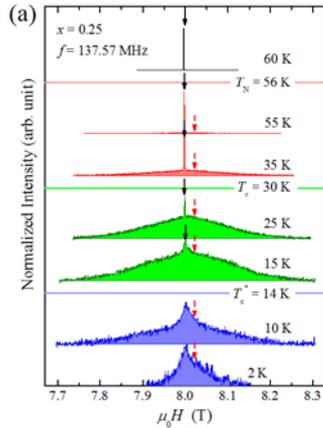


図 1:  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルが反強磁性磁気モーメントにより広がったあと、さらに低温の  $T_c$  以下でスペクトルがシャープになる振る舞いが見られる。

反強磁性磁気秩序によって広がったスペクトルにおいて核磁気緩和率測定を行ったところ、低温で超伝導転移を示し、磁性と超伝導の微視的な共存状態になることを明らかにした(図 2(c))。さらに、 $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの温度変化から磁気秩序温度以下で発達した磁気モーメントが、超伝導転移温度以下で抑制される振る舞いが見られた(図 2(b))。これは磁性と超伝導が空間的に共存しながらも秩序変数同士が競合関係にあることを示しており、鉄系超伝導の対形成機構に理論的制約を課す重要な結果である。

常圧下での実験で見られた P 濃度不均一の影響を排除するために、静水圧力約 2 GPa を加えた  $x = 0.20$  についても NMR 測定を行った。その結果、 $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル全体が反強磁性秩序する均一な状態であることがわかった。さらに低温ですべての部分が超伝導になり磁性と超伝導が微視的に共存することがわかり、常圧下での測定と同様の結果を得た。

### (3)反強磁性モーメントの量子臨界点へ向けた消失

我々はこれまで、核磁気緩和率測定から、 $x \sim 0.33$  付近が反強磁性量子臨界点である可能性が高いことを報告してきた[2]。量子臨界点の存在をより明確にするために、反強磁性

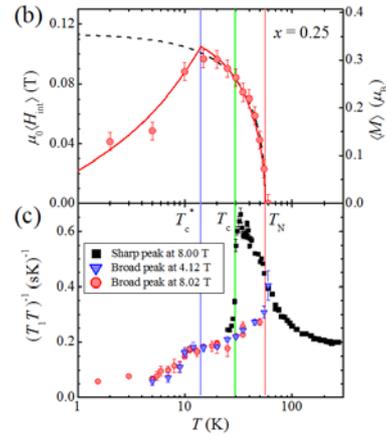


図 2: (c)反強磁性秩序したサイトが超伝導転移を起こすことが  $T_1$  測定からわかり、(b)磁気モーメントが  $T_c$  以下で減少することが微視的に明らかとなった。

磁気モーメントの P 濃度に対する振る舞いを調べた。P 濃度を系統的に変化させた  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の反強磁性秩序状態での  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル測定から、P 濃度増加に伴い反強磁性モーメントが  $x \sim 0.33$  に向けて二次転移的にゼロに近づく振る舞いを観測した(図 3)。これは  $x \sim 0.33$  が反強磁性の量子臨界点であることを、さらに直接的に示す結果である。

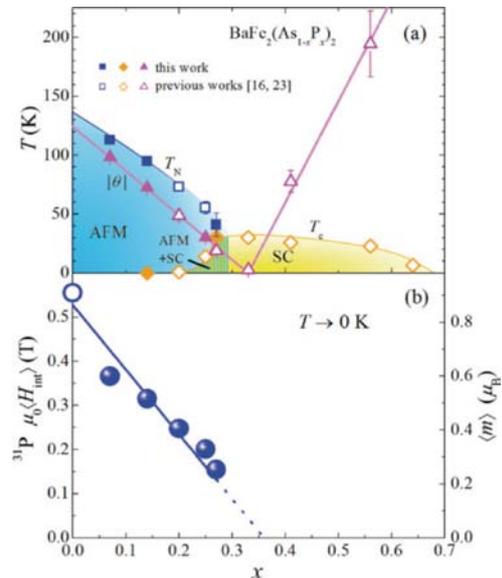


図 3: (a)相図と(b)NMR スペクトルから見積もった反強磁性磁気モーメントの濃度依存性。核磁気緩和率から決めた量子臨界点  $x \sim 0.33$  に向けて磁気モーメントがゼロに向かうことがわかる。

(4) 常伝導状態に見られる反強磁性スピンゆらぎの SCR 理論による解析

超伝導メカニズムを考える上で常伝導状態を理解することは重要である。鉄系超伝導において、その常伝導状態が遍歴電子系であるか局在電子系であるかについて盛んに議論されている。我々は、遍歴磁性体モデルの妥当性を調べるために、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  および  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  における NMR および電気抵抗の実験結果に対して、Self-consistent renormalization (SCR)理論を用いた解析を行った。その結果、実験データは SCR 理論を用いて非常によく再現でき(図 4)、少なくとも低エネルギー領域では鉄系超伝導体は遍歴電子系とみなせることを明らかにした。

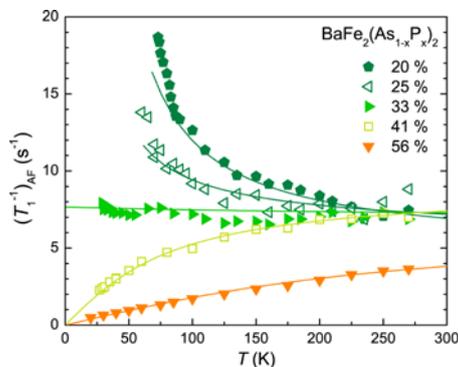


図 4: NMR 緩和率温度依存性の実験結果(シンボル)と SCR 理論結果(実線)との比較。両者はよく一致し、この系が遍歴磁性体モデルでよく記述できることがわかった。

また、解析の結果、超伝導転移温度  $T_c$  が最大になる温度が量子臨界点に対応していること、鉄系超伝導体のスピン揺らぎのエネルギーが銅酸化物超伝導体と重い電子系超伝導体の中間に位置しておりこれらの系で反強磁性スピン揺らぎのエネルギーと  $T_c$  に強い相関があることがわかった(図 5)。

参考文献

- [1] Y. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. B **81** (2010) 184519.
- [2] Y. Nakai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 107003.
- [3] Y. Nakai *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 020503(R) (2010).

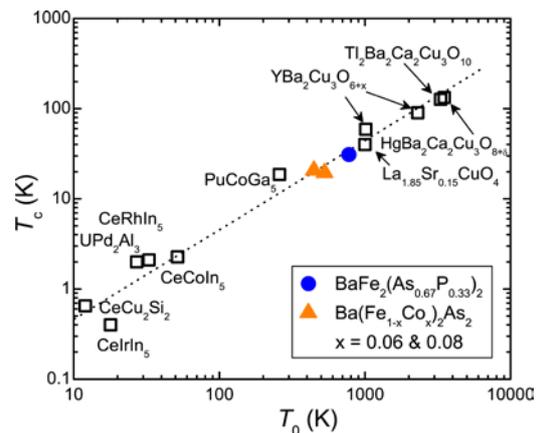


図 5: 様々な超伝導体のスピンゆらぎのエネルギー  $T_0$  と超伝導転移温度  $T_c$  の関係。122 型鉄系超伝導体は、銅酸化物と重い電子系超伝導の中間に位置するエネルギースケールを持つことがわかった。

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 6 件)

- (1) Y. Nakai, 他, “Normal state spin dynamics in the iron-pnictide superconductors  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  and  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  probed with NMR measurements”, Physical Review B, 査読有, 87, 2013 年, 174507, DOI:10.1103/PhysRevB.87.174507
- (2) T. Iye, Y. Nakai, 他, “Gradual suppression of antiferromagnetism in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ : Zero-temperature evidence for a quantum critical point”, Physical Review B, 査読有, 85, 2012 年, 184505, DOI:10.1103/PhysRevB.85.184505
- (3) Y. Nakai, 他, “Enhanced anisotropic spin fluctuations below tetragonal-to-orthorhombic transition in  $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$  probed by  $^{75}\text{As}$  and  $^{139}\text{La}$  NMR”, Physical Review B, 査読有, 85, 2012 年, 134408, DOI:10.1103/PhysRevB.85.134408
- (4) T. Iye, Y. Nakai, 他, “Microscopic Evidence of Direct Coupling between Magnetic and Superconducting Order Parameters in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 81, 2012 年, 033701, DOI:10.1143/JPSJ.81.033701

(5) T. Iye, Y. Nakai, 他, “P-concentration dependence of the quasiparticle density of states in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 391, 2012 年, 012127, doi:10.1088/1742-6596/391/1/012127

(6) K. Ishida, Y. Nakai, 他, “NMR Studies on Iron-Pnictide Superconductors :  $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$  &  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, Comptes Rendus Physique, 査読有, 12, 2011 年, 515, DOI: 10.1016/j.crhy.2011.04.004

[学会発表] (計 2 件)

(1) Y. Nakai, 他, “Unconventional Superconductivity Around a Quantum Critical Point in the Iron-Based Superconductor  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2011), 2011 年 9 月 2 日, Cambridge, UK

(2) 家哲也, 中井祐介, 他, “ $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  における磁性-超伝導共存/競合相の磁気応答”, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 21 日, 横浜国立大学

[図書] (計 1 件)

(1) Kenji Ishida and Yusuke Nakai, Pan Stanford Publishing, “Iron-based Superconductors: Materials, Properties and Mechanisms”, 7 章担当, 2013 年, 522 ページ

[その他]

○ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/nanotube/member/nakai/index.html>

○アウトリーチ活動状況

1. 2012 年 11 月 3 日、首都大学東京オープンラボに研究室として参加。核磁気共鳴法を用いたデモ実験を担当。

2. 2012 年 8 月 4 日に首都大学東京で行われた、オープンユニバーシティ講座「ノーベル賞の物質科学」において講師を担当。

3. 2011 年 11 月 3 日に首都大学東京で行われた、小中高生のための科研費プログラムひらめき☆ときめきサイエンス「試してみようサイエンス-ナノを探り、操る物理と化学-」において、研究内容の紹介やデ

モ実験担当。

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
中井 祐介 (NAKAI YUSUKE)  
首都大学東京・理工学研究科・助教  
研究者番号：90596842

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし