

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03718

研究課題名(和文)パルス中性子を用いた鉄系超伝導体のスピン揺らぎと超伝導の研究

研究課題名(英文) Spin fluctuations and superconductivity in iron-based superconductors using pulsed neutrons

研究代表者

堀金 和正 (Horigane, Kazumasa)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授

研究者番号：10406829

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題ではNaAsをフラックス剤として用い、フラックスの比を制御することによりこれまで報告されている結晶サイズを約100倍程度増大させ、中性子実験を実施することを可能にした。また、Na濃度 $x=0.56$ ($T_c=33.4\text{K}$)における中性子散乱実験では、過去に実施したBa系と同様に200meVにわたる磁気励起が観測されるなど多くの傾向が一致しており、交換相互作用 J と T_c との間に相関関係を示した。また、磁気励起の分散関係はL方向にも明確な分散関係を有していることが判明し、Ca系ではBa系と比較してc軸長が短いため、強い3次元相関が頑強に残っていることを示していることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでCa系の単結晶育成の報告はいくつかなされているが、その結晶サイズはミリオーダーと非常に小さく、非弾性中性子散乱実験が困難とされて来た。本研究課題ではNaAsフラックスの比を制御することによりcmオーダーの大きさの単結晶育成を成功させ、中性子実験を実施することを可能にした。また、中性子実験により明らかにした最適ドープ領域の磁気励起および磁気相図の結果から磁性と超伝導の強い相関関係を示すと共に、キャリアドープにより磁気秩序は抑制されるが最大の T_c を示す $x=0.56$ においても非常に微弱であるが磁気散乱が観測され超伝導と磁性の共存が観測された。

研究成果の概要(英文)：In this project, we used NaAs as a fluxing agent and succeeded in growing single crystals with a size on the order of cm by controlling the flux ratio. This study has increased the crystal size by about 100 times, and has made it possible to perform neutron experiments.

Neutron scattering experiments on $\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.56}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c=33.4\text{K}$) showed many consistent trends, such as magnetic excitation over 200 meV as in the previous work on $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, suggesting a correlation between the exchange interaction J and T_c . The dispersion relation of magnetic excitations was also found to have a clear dispersion relation in the L direction. This indicates that the strong 3-D correlation remains robust in the Ca system because of its shorter c-axis length compared to that of the Ba system.

研究分野：固体物理学

キーワード：超伝導 中性子回折

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまで $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のパルス中性子による非弾性散乱の研究を通してスピン波的磁気励起を記述する実効的な磁気交換相互作用 J と超伝導転移温度 T_c の間に相関があることを報告した。また、Cr 等の遍歴反強磁性体で見られる磁気励起との類似性や理論計算結果との比較から鉄系超伝導体の磁気が局在性と遍歴性の両方を併せ持った性質を示唆する結果が得られた。しかし、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ でのスピン揺動の特徴が鉄系超伝導体の磁性の普遍の特徴なのかもしくは本系固有の性質であるのかは明確ではなく、他のホールドープ系超伝導と比較検討する必要がある。また、スピン揺動の特徴に相違点がある場合、新たなパラメータを用いて鉄系超伝導体のスピン揺動を理解する必要もあった。

2. 研究の目的

本研究ではホールドープ系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ に着目し、本系のスピン揺動のホールドープ依存性と $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の結果を比較検討することにより遍歴-局在 2 面性の普遍性の有無を明らかにすることを研究目的とする。また、 FeAs_4 四面体のひずみが T_c と相関していることを指摘しており、スピン揺動も FeAs_4 四面体のひずみにより影響を受けることが予想される。これまで研究を進めてきた $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ は正四面体構造 ($T_{c\text{max}}=38\text{K}$, $\alpha=109.5^\circ$) を有するが $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ は歪んだ FeAs_4 四面体構造 ($T_{c\text{max}}=34\text{K}$, $\alpha=107.7$) を有しているため結合角 α を新たなキーワードとして鉄系超伝導体のスピン揺動との相関関係をパルス中性子による非弾性散乱実験により明らかにすることを第 2 の研究目的とする。

3. 研究の方法

最も高い超伝導転移温度が実現する最適ホールドープ領域である $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($0.5 < x < 0.7$) にターゲットを絞り、パルス中性子による磁気励起モードの測定および解析を行う。パルス中性子実験を実施するにあたり、大型かつ純良な単結晶を育成する必要がある。初年度は $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶試料を NaAs フラックスを用いたフラックス法により合成を試みた。2 年目は上記で得られた $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶試料を J-PARC 中性子非弾性散乱装置「四季」を用いて中性子非弾性散乱実験を実施した。本研究最大の特色はパルス中性子を用いることにより高エネルギーにおよぶ磁気励起の全体像と超伝導メカニズムと強く相関したレゾナンスピークを一度に捉えることが出来る点であり本測定法により超伝導メカニズムを解明する。

4. 研究成果

(1) $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶育成

パルス中性子実験を実施するにあたり、大型かつ純良な単結晶を育成する必要がある。これまで $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶育成の報告はいくつかなされているが、その結晶サイズは $0.8 \times 0.655 \times 0.042 \text{ mm}^3$ と非常に小さく、さらなる大型かつ純良な単結晶を育成する必要がある。これまで $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶育成の報告例が少ない原因として①Flux 法で一般的に用いる石英管と気化した Na が反応②NaFeAs ($T_c=10\text{K}$) が不純物として合成される等の理由が挙げられる。そこで我々は過去に実施した $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶育成の合成手法を参考に $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶育成を実施した。具体的には石英管と Na との反応を勘案し、出発原料をいれたアルミナタンマン管をステンレス管に Ar 雰囲気中で封入し合成を行った。出発原料は CaAs, Fe_2As およびフラックス剤として NaAs を使い、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の組成比で秤量した出発原料と NaAs フラックスの比を 1:2 および 1:20 で実施した。

図 1 に 1:2 および 1:20 で合成した単結晶試料の写真を示す。1:2 で合成した単結晶試料の大き

さは $5 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ 程度であり、これまでの報告された単結晶サイズよりも大きな体積を有する試料の合成に成功した。さらに 1:20 では cm サイズの結晶を合成することに成功した。次に得られた試料の Na 濃度および濃度むらの評価を行うために X 線回折測定を実施した。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ は Na 濃度と c 軸長に線形的関係性があることが分かっており、我々も c 軸長を評価することにより各条件で得られた単結晶試料の Na 濃度の決定をおこなった。図 1 下図に各条件における c 軸長の変化を示す。横軸 sample number の a,b は試料の表および裏面に対応する。1:2 では Na 濃度のむらはほとんど見られず、得られた Na 濃度の平均は $x=0.51$ となった。また、1:20 では Na 濃度が増大し、 $x=0.66$ の結晶が得られることが判明した。この結果は最初に仕込んだ NaAs の割合を増加させることにより、より Na 濃度の高い単結晶試料が得られることを示唆している。一方で、1:20 では c 軸長のばらつきが大きく Na 濃度むらがあり、かつ若干ではあるが NaFeAs の不純物が観測された。次に得られた試料の超伝導特性を評価するために直流磁化率温度依存性の測定を実施した。超伝導状態では磁化が負になるマイスナー反磁性が観測されるため、その転移温度から超伝導転移温度を決定する。図 2 に各条件における直流磁化率温度依存性のグラフを示す。1:2 および 1:20 の試料において 26.6K および 33.8K で超伝導転移を示し、かつ転移点以下でシャープに転移している。得られた転移温度は X 線回折測定で見積もった Na 濃度で期待される T_c と一致している。しかし、1:20 の試料では X 線回折測定で検出した NaFeAs の影響が観測されていた。上記の結果から、我々は純良かつ更なる大型単結晶試料を合成するため 1:5 および 1:10 の比で合成を試みた。

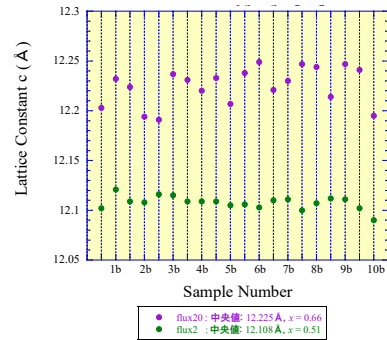
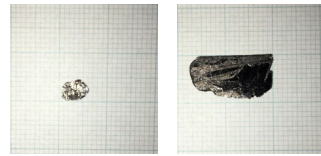


図 1 (左上)1:2 および(右上)1:20 における単結晶試料。(下図) 同一バッチの c 軸長の変化。a,b は試料の表および裏を意味する。

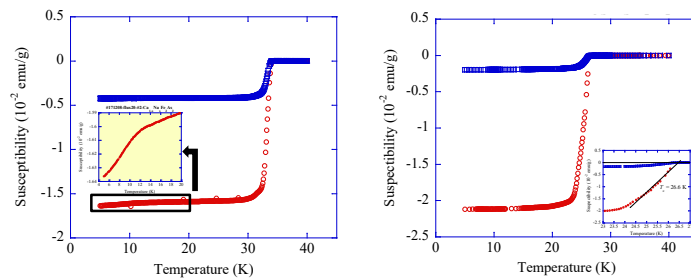


図 2(左)1:20 よび(右)1:2 単結晶試料の直流磁化率温度依存性。1:20 ではわずかに NaFeAs($T_c=10\text{K}$)の影響が現れる。

1:5 および 1:10 の合成条件で得られた単結晶試料のサイズはどちらも cm オーダーの大きさであり、1:20 の条件と同程度の大型単結晶の育成に成功した。また、X 線回折測定からどちらの結晶も Na 濃度が 0.56 程度であることが判明したが、1:5 の合成条件では Na 濃度に多少のばらつきが存在した。直流磁化率測定では超伝導転移温度がそれぞれ 33.7(1:5)および 33.4(1:10)K となり、過去の報告と一致した。上記の結果から我々は 1:10 の合成条件が最適ドープ領域の単結晶合成を行う上での最適条件であると結論づけた。これまで大型単結晶育成が困難であったため、数 g 程度の試料を必要とする中性子実験を行う事が出来なかったが、本研究成果によりこれまでに報告されている結晶サイズを約 100 倍程度増大させ、中性子実験を実施することを可能に

した。

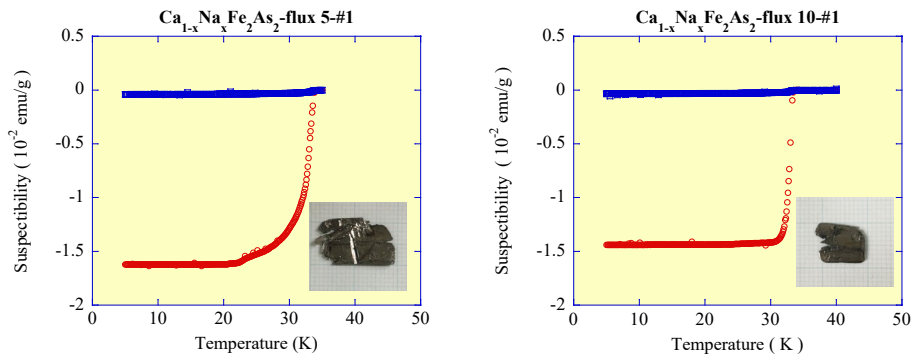


図 3(左)1:5 および(右)1:10 における単結晶試料の直流磁化率温度依存性。インセット図は得られた代表的な単結晶試料の写真。

(2) $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ のパルス中性子実験

中性子実験を実施するにあたり上記で得られた最適ホールドープ試料 $\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.56}\text{Fe}_2\text{As}_2$ をサンプルホルダーに 90 枚張り付け(図 4)を行い、J-PARC 中性子非弾性散乱装置「四季」を用いてレゾナンスピークを含む磁気励起の全体像の測定を行った。中性子実験の結果を述べる前に簡単に中性子自身の性質について述べる。中性子は①電気的に中性である事および②磁気モーメントを持つという重要な性質を有している。そのため物質内に入射された中性子は物質内の強力なクーロンポテンシャルの影響を受けず、原子核近傍で各色によって散乱される核散乱と物質中の磁気モーメントとの相互作用によって散乱される磁気散乱が生じる。これら散乱を測定することで物質中の構造および磁気的情報が得られる。本実験は物質での散乱前後で中性子のエネルギーが変化する非弾性中性子散乱実験を行うことによりエネルギー励起を伴う動的な構造(本研究ではスピン揺らぎ)を観測している。

図 5 に $\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.56}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の各エネルギーにおける磁気励起スペクトルの結果を示す。波数位置 $Q = (H, K) = (0.5, 0.5)$ においてスピン揺らぎに起因する磁気シグナルを観測した。得られた磁気シグナルはエネルギーの増大に伴いピーク幅が増大し、 $E=200\text{meV}$ まで有意な磁気シグナルを観測した。これまで我々のグループで実施した $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ では磁気励起が観測されるエネルギー幅は $0 < x < 0.5$ ではほぼ一定であり、 $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2 (T_c=38\text{K})$ では 200meV まで磁気シグナルが観測されるのに対し、 $x > 0.5$ で急激に減少し $\text{KFe}_2\text{As}_2 (T_c=3.4\text{K})$ では 80meV まで減少することが分かっている。この急激な減少に伴い超伝導転移温度も減少していることからエネルギー幅を記述する実効的な磁気交換相互作用 J と超伝導転移温度 T_c の間に相関があることを報告した。今回 $\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.56}\text{Fe}_2\text{As}_2$

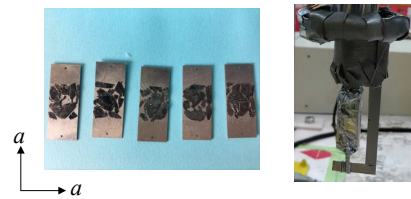


図 4 パルス中性子実験に用いた $\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.56}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶試料の様子。Al ホルダーに張り付けた試料を束ね(右図)測定を実施した。

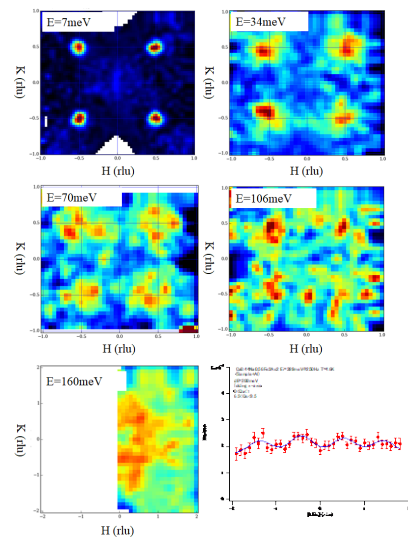


図 5 $\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.56}\text{Fe}_2\text{As}_2$ における磁気励起スペクトル。E は励起エネルギー、縦・横軸は正方晶格子の H, K 方向の運動量(逆格子単位)

($T_c=33.4\text{K}$)において得られた結果も $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ での傾向と一致しており、 J と T_c との間に相関関係があることを示唆する。また、超伝導転移温度以下において磁気シグナルが急激に増大するレゾナンスピークを $\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.56}\text{Fe}_2\text{As}_2$ においても観測した。超伝導転移温度以下の動的帯磁率 $\chi''(4\text{K})$ から超伝導転移温度以上の動的帯磁率 $\chi''(40\text{K})$ を差し引いてレゾナンスピークの成分のみをプロットすると明確なピーク構造を有し、レゾナンスピークのエネルギー $E_{\text{res}}=15.1\text{meV}$ と見積もることが出来た (図 6)。超伝導状態の磁気励起で観測されるレゾナンスピークは超伝導ギャップと強い相関が示唆されており、超伝導対称性によりピークトップのエネルギー E_{res} が S_{\pm} 対称性では $E_{\text{res}} < 2\Delta_s$ (Δ_s : 超伝導ギャップ) であり S_{++} では $E_{\text{res}} > 2\Delta_s$ であることが理論的に報告がなされている[4,5]。過去に報告された角度分解高電子分光測定から見積もられた超伝導ギャップ $2\Delta_s$ は 16meV と見積もられており、 $E_{\text{res}} < 2\Delta_s$ よりスピン揺らぎを媒介として S_{\pm} 波を支持する結果が得られた。以上の結果から $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ で報告した超伝導とスピン揺らぎの関係が類似構造である $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ においても実現しており、スピン揺らぎを媒介とする超伝導メカニズムがより一般的に起こっていることを示した。

しかし、Ba 系と Ca 系で幾つかの相違点も観測した。具体的には①Ba 系では c 軸方向の磁気相関が弱まるため 2 次元的な磁気相関である一方、Ca 系では c 軸長が短くなることに起因して c 軸方向の磁気相関が残っており、 20meV までは 3 次元相関が残っている点や②Ba 系で観測される煙突型励起 (電子の遍歴性に起因) が Ca 系では観測されないなどである。上記の相違点の原因を明らかにするには広い Na 濃度での同様の実験が必要であり、現在継続的に研究を進めているところである。

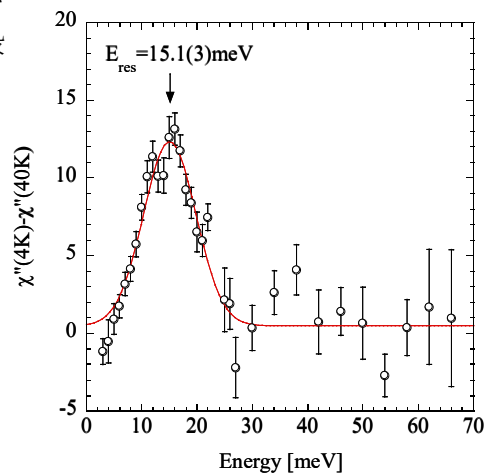


図 6 $\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.56}\text{Fe}_2\text{As}_2$ で観測されたレゾナンスピーク。 $E=15.1\text{meV}$ にピークトップを持つ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Horigane, K. Takeuchi, D. Hyakumura, R. Horie, T. Sato, T. Muranaka, K. Kawashima, H. Ishii, Y. Kubozono, S. Orimo, M. Isobe, J. Akimitsu	4. 巻 21
2. 論文標題 Superconductivity in a new layered triangular-lattice system Li ₂ IrSi ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Physics	6. 最初と最後の頁 093056-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1367-2630/ab4159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 中野将太郎、堀金和正、木方邦宏、李哲虎、秋光純
2. 発表標題 過剰ホールドーピングCa _{1-x} NaxFe ₂ As ₂ における大型単結晶育成および超伝導相図の作成
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hydrogen annealing effect of superconducting properties in FeSe _{1-x} Te _x
2. 発表標題 D. Yamane, K. Horigane, T. Sato and J. Akimitsu, Hydrogen annealing effect of superconducting properties in FeSe _{1-x} Te _x
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Horigane, M. Fujii, S. Kidokoro, H. Okabe, K. Kobayashi, R. Horie, H. Ishii, Y. F. Liao, Y. Kubozono, A. Koda, K. Simizu, R. Kadono, and J. Akimitsu
2. 発表標題 Carrier doping and high-pressure effect in Sr _{2-x} LaxIrO ₄
3. 学会等名 E-MRS 2021 fall meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------