

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340097

研究課題名(和文) 鉄系超伝導体のスピン・軌道揺らぎと超伝導機構解明

研究課題名(英文) Spin and orbital fluctuations and pairing mechanism in the Fe-based superconductors

研究代表者

佐藤 卓 (Sato, Taku J)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：70354214

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円、(間接経費) 3,420,000円

研究成果の概要(和文)：2008年に我が国において発見された鉄を含む超伝導体物質群(鉄系超伝導体)は、最高転移温度が56Kと極めて高く、その超伝導の起源に大きな興味を持たれていた。鉄系超伝導体の多くでは超伝導相に近接して反強磁性相が存在するため、初期にはスピン揺動媒介の超伝導と考えられていたが、軌道の自由度が本質的な可能性も示唆されていた。本研究で我々は軌道自由度の役割を明らかにすることを目的とした。結果として、常磁性スピンの揺動の異方性は乱雑位相近似で説明が出来る一方で、結晶構造相転移温度以上で格子の局所的な歪みが観測された。この事はこの系の軌道自由度と密接な関係があると考えられる。その他123系等でも進展を見た。

研究成果の概要(英文)：Superconductivity in the Fe-based compounds, first reported by Japanese researchers in 2008, have attracted tremendous interests of researchers because of its very high transition temperature up to 56K. Since there exists antiferromagnetically ordered phase adjacent to the superconducting phase, it was argued in the beginning that the superconductivity is due to the spin fluctuations. On the other hand, it was also suggested from the multi-band character of the Fe 3d electrons that orbital degree of freedom may also play an essential role. In this work, we have tried to clarify the role of the orbital degree of freedom in the Fe-based superconductors. We showed that the anisotropic spin correlation observed in the paramagnetic phase can be explained by the random phase approximation, whereas, slight structural distortion was observed by X-ray and neutron diffraction in the paramagnetic phase, which may be related to the orbital degree of freedom. We also worked on the 123 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：中性子散乱 鉄系超伝導 X線回折 局所構造 スピン揺らぎ 軌道揺らぎ

### 1. 研究開始当初の背景

2008年に我が国において鉄を含む化合物  $\text{LaFeAsO}_F$  中に  $T_c = 26 \text{ K}$  の超伝導が発見された。鉄が通常超伝導とは相反する大きな磁気モーメントを持つ元素である事はきわめて良く知られていたため、鉄を含む化合物の超伝導は大きな驚きを持って迎えられた。発見の報告からすぐに世界中で物質開発研究が行われ、2010年までに  $\text{FeAs}$  の2次元層状構造を持つ物質群を中心に、 $\text{RFeAsO}$ 系(1111系,  $\text{R} = \text{希土類元素}$ ),  $\text{AFe}_2\text{As}_2$ 系(122系,  $\text{A} = \text{Sr, Ca, Ba}$ ),  $\text{AFeAs}$ 系(111系,  $\text{A} = \text{Na, Li}$ ) や  $\text{Fe}(\text{Se, Te})$ 系(11系)等の多くの超伝導体が報告されていた。最高超伝導転移温度も  $T_c = 56 \text{ K}$  と、銅酸化物超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度が達成されていた。これら鉄系超伝導体の温度-組成相図もかなり早い段階から報告がなされ、超伝導相は反強磁性金属相と隣接していることが知られていた。このため初期の段階では、鉄系超伝導体も、銅酸化物高温超伝導体と同様、磁気揺らぎ媒介超伝導体であると考えられた。一方、相図研究からはもう1つの重要な事実が示唆されていた。すなわち、超伝導があらわれる組成付近で正方晶-斜法晶構造相転移が消えるという事実である。2010年頃から、構造相転移に伴う様々な電子系の異常が報告され始めた。例えば、ARPES等の電子構造実験では構造相転移に伴う  $\text{Fe}$  の3d軌道自由度の秩序化が観測された。このことは構造相転移消失組成近傍での強い軌道揺らぎを示唆する。超音波実験でも、このような強い軌道揺らぎの効果が報告された。理論的にも、本研究が開始された2011年頃は、鉄系超伝導の超伝導機構に関して、スピン揺らぎ、軌道揺らぎのどちらの可能性も否定されていないという、極めて混沌とした時期であった。さて、中性子散乱に関しては、この時期多くのグループが面内相互作用の異方性、更には常磁性領域でのスピン揺動の4回対称性を破る異方性を示唆し始めていた。しかしながら、これらの異方性と軌道揺らぎ等との関連は議論のある時期であった。

### 2. 研究の目的

上述のような状況を踏まえると、鉄系超伝導体研究の最終達成目的が鉄系超伝導体の超伝導機構の解明であることは明らかであった。しかし、この最終目標は極めて野心的であるので、本研究の目的としては、いくつかの鉄系超伝導体化合物における軌道揺らぎおよびスピン揺らぎの詳細の解明、および関連する鉄系化合物における新規物性探索とおいた。具体的な到達点としては以下の目的を設定した。

(1) 単結晶  $\text{Ba-122}$ 系  $[\text{Ba}(\text{Fe, Co})_2\text{As}_2]$  や  $\text{BaFe}_2(\text{As, P})_2$  を用いた中性子非弾性散乱測定を詳細に行うことにより磁気励起に見られる異方性と軌道揺らぎの関連を明らかにする。

(2) X線や中性子核散乱実験(局所構造およびフォノン)を行うことにより、結晶構造相転移近傍でのマクロおよび局所原子構造に関する情報を得ることで、この系の軌道揺らぎの可能性を追求する。

(3) 異なる結晶格子構造を持つ鉄系化合物の合成とその物性測定、および磁気構造測定を行うことにより、2次元正方晶構造以外の局所構造での超伝導発現の可能性を追求する。

このような研究の達成には良質の試料の育成が必須である。特に中性子非弾性散乱実験には巨大な単結晶が必要になる。従って、以下の目標も設定した。

(4) 中性子非弾性散乱が可能なサイズの単結晶育成条件の決定および必要な結晶育成装置の開発。

(5) 組成均一な多結晶試料の作成条件の決定及びそれに必要な作成装置の開発。

### 3. 研究の方法

試料原料の調製に関しては、研究室に既に整備されていたグローブボックスや真空封入装置等を駆使することで、酸素や水分等の影響の無いクリーンな環境下での試料調製を行った。Ba-112系に関しては、本研究で作成した全ての試料に関して、その原料の調製は酸素・水分共に1ppm程度以下の環境で行われている。

多結晶試料の合成に関しては原料元素をアルミナるつぼに挿入したのち、石英管に封入し適当な温度・時間プロファイルの元で固相反応することにより得た。この過程は比較的オーソドックスなものであるが、最適な温度・時間プロファイルの決定には多数の試行実験を行った。

単結晶試料の育成に関しては、種々の異なる手法が試されたが、最終的には試料原料をカーボンるつぼに挿入し、さらにタンタル等の金属るつぼにAr雰囲気下で溶接封入した後に、石英管中に封入し、それを特製ブリッジマン炉で一方向凝固することで大型単結晶を得た。ブリッジマン炉は本研究費により整備したものであり、水冷強制冷却帯を持つもので、結晶育成場所での温度勾配は約75 deg/cmと極めて急峻な温度勾配が達成できている。

本研究の主な実験である中性子非弾性散乱に関しては、まこと残念なことに本研究費が採択された2011年の初めに未曾有の東日本大震災が発生し、国内の中性子施設が軒並み停止するという事態が発生した。このため、当初利用を予定していた研究用原子炉JRR-3は研究期間中全く使用できないという事態が発生した。一方で、国内に存在するもう一つの中性子施設J-PARCは2011年終わりには災害からの復旧を果たしたが、2013年にはまた放射能漏れのため停止するという極めて不安定な状態にあった。そこで、我々は海外施設での実験に研究計画を切り替え、本研

究を遂行した。具体的には物性研究所の日米協力事業を通して米国オークリッジ国立研究所の HFIR 原子炉を多く利用し、非弾性散乱実験を行った。加えて米国標準技術研究所、米国ロスアラモス国立研究所、オーストラリア原子力機構、韓国原子力研究所等の中性子散乱装置も使用することで、国内の中性子施設停止の影響を最小限にとどめた。

X 線回折実験に関しては、研究室が所持していた回転陰極型 4 軸回折計を利用した。本研究に必要な低温環境に関しては、本研究費により 4K 冷凍機を設計製作し、低温 X 線回折実験を行った。

物性実験に関しては、研究室所有の MPMS SQUID 帯磁率計を中心に幅広い物性測定装置を使用し、帯磁率、電気抵抗、比熱等の実験を行った。

#### 4. 研究成果

(1)  $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$  における常磁性磁気励起の異方性と軌道揺らぎの関連

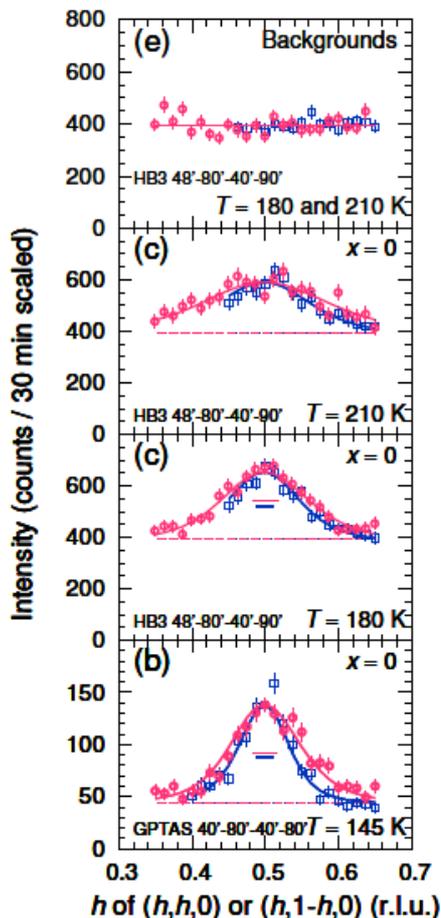


図 1: 母物質における常磁性相の面内磁気揺動異方性。赤が transverse 方向、青が longitudinal 方向への Q スキャン結果

電子 (Co) ドープ、およびホール (K) ドープされた  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の常磁性相における磁気散乱の面内異方性の研究に関しては、これまで極限定されたドープ量の試料に対する実験の

みが行われていた。このため、電子構造に基づいた磁気散乱強度の理論計算との比較は限定的であった。そこで、我々は電子ドープ

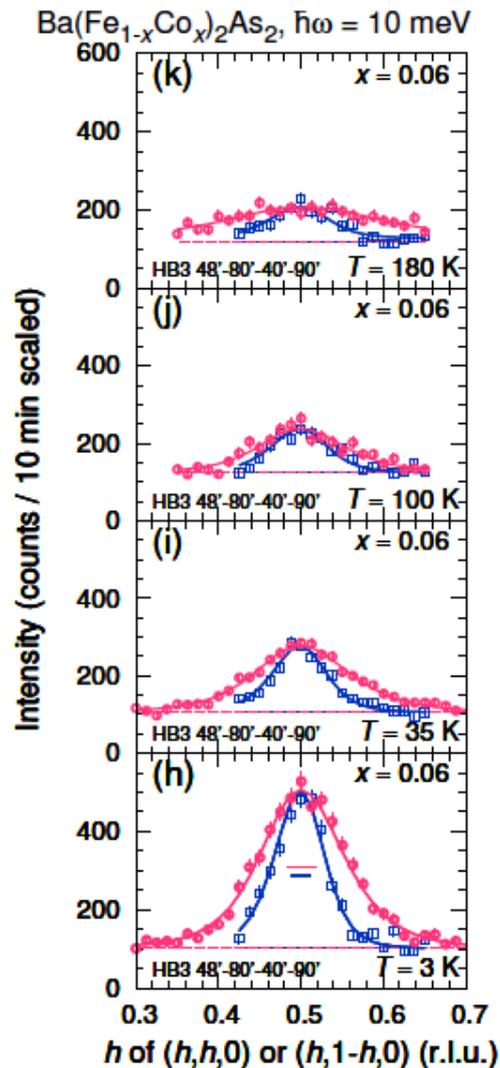


図 2: 最適ドープ組成試料の常磁性相における磁気揺動の異方性。[(h) は超伝導相] 赤は transverse 方向、青は longitudinal 方向の Q スキャン結果

系に関してアンダードープからオプティマムドープまでの広いドープ量範囲で常磁性散乱の面内異方性を測定し、その結果を RPA 計算結果と比較した。用意した試料は  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$   $x = 0$ ,  $x = 0.04$  (2 種類),  $x = 0.06$  である。これらの試料の  $T_N/T_C$  はそれぞれ、 $T_N(x = 0) = 140$  K,  $T_N(x = 0.04 \text{ #1}) = 70$  K,  $T_N(x = 0.04 \text{ #2}) = 70$  K,  $T_C(x = 0.04 \text{ #1}) = 13$  K,  $T_C(x = 0.04 \text{ #2}) = 16$  K,  $T_C(x = 0.06) = 24$  K であった。代表的な実験結果として母物質およびオプティマムドープでの常磁性散乱の面内 2 方向における Q スキャンの結果を図 1, 2 に示す。母物質では  $T = 210$  K から  $T_N$  に向かって徐々にピークがシャープになり、面内の相関が伸びることが分かる。転移点直上の  $T = 145$  K では longitudinal 方向のピークがよりシャープであり、この方向に相関距離が異方的に伸び

ていることが分かる。オプティマムドープ試料に対してもこの傾向は同じであるが、ピーク幅には大きな差が見られており、ドープ量が増えることにより異方性が增大していることが分かった。このことは最近の RPA 計算結果と完全な一致を示しており、中性子非弾性散乱に見られる常磁性領域の磁気揺動の異方性がバンドのキャラクターを考慮した RPA 計算で説明できること、即ち軌道の短距離秩序を考える必要がないことを示唆している。この結果は日本物理学会で発表すると共に論文として現在投稿中である。

#### (2) BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> における構造相転移温度近傍での詳細な回折実験

電子(Co)ドープ系においては構造相転移温度( $T_s$ )近傍での結晶相転移および磁気相転移の様子が詳しく調べられている。一方で、同族置換である P 置換系では、構造相転移はそれほど詳しく調べられている訳ではなかった。P 置換系では正方晶温度領域( $T > T_s$ )で電子系が 4 回対称性を破るといふ、いわゆる電子ネマティック相が報告され大きな話題となっていたが、このことと構造変化の関係は系統的には調べられていなかった。そこで、我々は研究室 X 線回折計を用いて、P ドープ系の構造相転移温度近傍での回折ピークの温度依存性を詳細に調べることを試みた。例としてアンダードープ試料 BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> ( $x = 0.05$ ) に対する測定結果を図 3 に示す。正方晶のピーク 3 3 22 は温度降下に伴い 116 K 程度で幅を広げ始め、僅かな斜方晶歪みがこの温度以下で発生することが分かる。他方、ドラスティックなピークのスプリットは 114 K 程度から始まる。113 K では、残存する比較的正方晶的な成分が消失し、完全に斜方晶へと転移する。この相転移の様子は結晶構造相転移の前にプレカーサとしての僅かな斜方晶歪みが存在することを示しているであろう。この結果は日本物理学会で報告され、また当時大学院生であった井深壮史氏の学位論文に報告された。

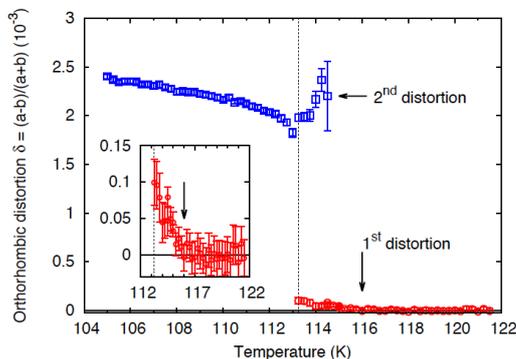


図 3: X 線回折で測定された正方晶 3 3 22 ピークの斜方晶分裂の温度依存性。赤はピーク幅の広がりとして観測される成分、一方青は独立のサテライトピークとして観測される成分。

#### (3) BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> における局所構造の温度変化

X 線回折におけるピークの広がりや分裂はマクロな対称性の破れに対応する。一方で、短距離の軌道秩序等が起こっているならば、その影響は局所的な原子配列に影響を与えるであろう。このような観点から我々は中性子 Pair-distribution analysis を行った。実験は米国ロスアラモス国立研究所の NPDF 回折計で行われた。試料としては純良化を施した BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.24, 0.32$ ) 粉末試料を用いた。回折線からの情報も得る為、同じデータをリートベルト解析することで原子変位因子の温度変化も詳細に評価した。これらの結果は、構造相転移温度以上の温度領域で系の局所的な歪みが增大することを示唆しており、短距離軌道秩序等の可能性を示唆する。本結果は本研究期間の最終年度に得られたものであり、現在論文にまとめているところである。

#### (4) Ba-123 系の磁気構造と物性研究

これまでに述べた Ba-122 系の研究からは、鉄系超伝導体の超伝導が正方晶結晶構造中の斜方晶歪みに強く関連することが示唆さ

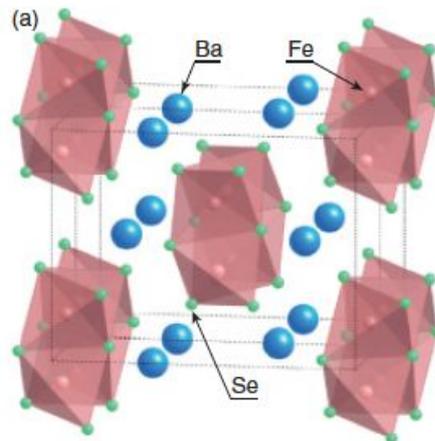


図 4: BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の結晶構造。Nambu *et al.*, Phys. Rev. B 85, 064413 (2012) より転載。

れる。一方で、そもそも正方晶の対称性を大きく破った格子、更には次元性の異なる格子等で超伝導が見られるかどうかは極めて興味深い問題と考えられる。そこで我々は梯子型の Fe 原子配列を内在する BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 等のいわゆる 123 系の試料合成とその物性及び磁気構造の評価を行った。(典型的な 123 系の結晶構造を図 4 に示す。)

磁気構造解析は高分解能粉末中性子回折計である、オーストラリア原子力機構の ECHIDNA を用いて行われた。一方で、磁気散乱強度の温度変化測定等には分解能はそれほど必要は無いが多数の温度点の測定を可能にする為に大強度が要求されるので、オー

クリッジ国立研究所の WAND 回折計を用いた。図 5 に得られた磁気構造を示す。この構造は、梯子格子中に存在する Fe の四角形上の磁気モーメントがすべて同じ方向を向いた、いわゆるブロック型の磁気構造であり、極めて興味深い構造である。加えて、この磁気構造が鉄系超伝導体の一つである  $K_2Fe_4As_5$  に見られる構造と同種であることも興味深い結果と言える。

123 系の母物質は絶縁体であり、他の鉄系超伝導体の母物質が金属であることは対照的である。超伝導発現を探る為には先ず金属化の必要があるが、Ba- $\rightarrow$ Cs 置換や高圧印加等様々な手法でこの系の金属化の可能性を探った。現在のところ、まだ完全な金属化はなされていないが、variable-range-hopping モデルで解析した場合の局在長は置換および高圧印加によりかなり長くなっており、今後の研究の進展に大きく期待できることが明らかになった。この研究は日本物理学会での報告、ならびに Phys. Rev. B に 2 本の論文として出版され、更に現在も論文を準備中である。

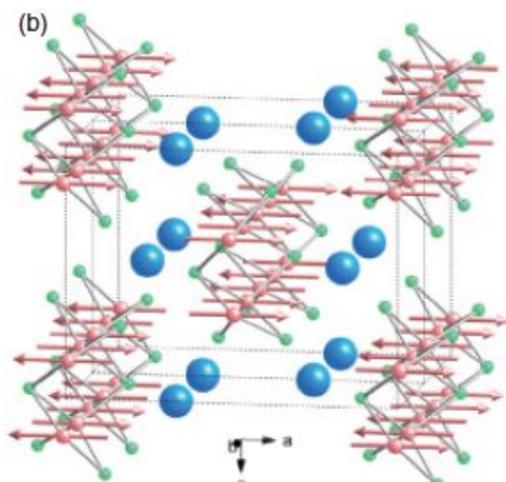


図 5:  $BaFe_2Se_3$  の磁気構造 Nambu *et al.* Phys. Rev. B 85, 064413 (2012) より転載。

#### (5) 関連する化合物の低温物性研究

関連する物質群での超伝導の可能性やその原理の解明は本研究の一つの目的であった為、我々は種々の関連物質の研究も行った。例として、 $PrTi_2Al_{20}$  の四極子秩序の研究がある。この系は  $T = 2$  K で非磁性の異常が比熱に見られていたが、その起源は正確な意味では明らかではなかった。そこで我々は中性子非弾性散乱、および磁場中中性子弾性散乱を駆使してこの系の秩序変数を確定した。この結果、この系では立方晶中に残る  $Pr^{3+}$  の非磁性基底状態の縮退（即ち四極子自由度）が秩序変数であることが判明した。秩序化としては強四極子秩序と考えられる。関連する  $AT_2X_{20}$  系の多くではより低温で超伝導転移を

示すことが最近見いだされ、四極子自由度と超伝導の関連が示唆される。鉄系における軌道自由度と超伝導の関連を考える上で興味深い類似性であると考えている。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Taku J. Sato, Soshi Ibuka, Yusuke Nambu, Teruo Yamazaki, Tao Hong, Akito Sakai, Satoru Nakatsuji, Ferroquadrupolar ordering in  $PrTi_2Al_{20}$ , 査読有, Phys. Rev. B, 86(18), 184419(1-8) (2012) DOI: 10.1103/PhysRevB.86.184419  
Fei Du, Kenya Ohgushi, Yusuke Nambu, Takateru Kawakami, Maxim Avdeev, Yasuyuki Hirata, Yoshitaka Watanabe, Taku J Sato, Yutaka Ueda, Stripelike magnetism in a mixed-valence insulating state of the Fe-based ladder compound  $CsFe_2Se_3$ , 査読有, Phys. Rev. B, 85(21), 214436(1-5) (2012)

DOI: 10.1103/PhysRevB.85.214436

Y. Nambu, K. Ohgushi, S. Suzuki, F. Du, M. Avdeev, Y. Uwatoko, K. Munakata, H. Fukazawa, S. Chi, Y. Ueda, T. J. Sato: Block magnetism coupled with local distortion in the iron-based spin-ladder, compound  $BaFe_2Se_3$ , 査読有, Phys. Rev. B 85 064413(1-5) (2012)

DOI: 10.1103/PhysRevB.85.064413

T. Sudayama, Y. Wakisaka, T. Mizokawa, S. Ibuka, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, M. L.: Doping-dependent and orbital-dependent band renormalization in  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  superconductors, 査読有, J. Phys. Soc. Jpn. 80. 113707(1-4) (2011) DOI: 10.1143/JPSJ.80.113707

〔学会発表〕(計 15 件)

羽合孝文, 松林和幸, 大串研也, 南部雄亮, Jinguang CHENG, 上床美也, 佐藤卓, 吉澤英樹:  $Ba_{1-x}Cs_xFe_2Se_3$  に対する圧力効果, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014.3.27, 東海大学 平塚市

羽合孝文, 南部雄亮, 大串研也, Fei Du, 平田靖透, Maxim Avdeev, 上床美也, 関根由莉奈, 深澤裕, Jie Ma, Songxue Chi, 上田寛, 吉澤英樹, 佐藤卓: 梯子型鉄系化合物  $Ba_{(1-x)}Cs_xFe_2Se_3$  に見られる磁性と物性, 日本中性子科学会第 13 回年会, 2013.12.12. 柏市

Taku J Sato: Role of neutron scattering in materials investigation, Seminar nasional &

workshop hamburan neutron dan sinar X, 2013.11.6, BATAN, Indonesia  
羽合孝文, 南部雄亮, 大串研也, Fei Du, 平田靖透, Maxim Avdeev, 上床美也, 関根由莉奈, 深澤裕, Jie Ma, Songxue Chi, 上田寛, 吉澤英樹, 佐藤卓: 梯子型鉄系化合物  $Ba_{1-x}Cs_xFe_2Se_3$  における結晶構造と磁性の関係, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013.9.25, 徳島大学  
南部雄亮, 羽合孝文, 大串研也, Fei Du, 横尾哲也, 伊藤晋一, 上田寛, 吉澤英樹, 佐藤卓: 鉄系梯子型化合物  $BaFe_2Se_3$  の磁気励起, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013.9.25, 徳島大学  
Y. Nambu, T. Hawaii, T.J. Sato, Y. Ueda, K. Ohgushi: Magnetism of iron-based ladder compounds, Light and Particle Beams in Materials Science 2013, 2013.8.29, Tsukuba, Japan  
Fei Du, Kenya Ohgushi, Yusuke Nambu, Yoshiya Uwatoko, Taku J Sato, Takateru Kawakami, Yutaka Ueda: Magnetic phase diagram of  $BaFe_2(Se,S)_3$  with the spin-ladder structure, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013.3.27, 広島大学  
羽合孝文, 南部雄亮, 大串研也, Fei Du, 平田靖透, Maxim Avdeev, 上床美也, 関根由莉奈, 深澤裕, Jie Ma, Songxue Chi, 上田寛, 吉澤英樹, 佐藤卓: 梯子型鉄系化合物  $Ba_{(1-x)}Cs_xFe_2Se_3$  の粉末中性子回折による研究, 日本物理学会 第 68 回年次大会, 2013.3.27, 広島大学  
羽合孝文, 南部雄亮, 大串研也, Fei Du, Maxim Avdeev, 上床美也, 関根由莉奈, 深澤裕, Jie Ma, Songxue Chi, 上田寛, 吉澤英樹, 佐藤卓: 梯子型鉄系化合物  $Ba_{(1-x)}Cs_xFe_2Se_3$  の粉末中性子回折による研究, 日本中性子科学会第 12 回年会, 2012.12.11, 京都大学  
山崎照夫, 井深壯史, 南部雄亮, 佐藤卓: 鉄カルコケナイト超伝導体  $K_2Fe_2Se_2$  の熱処理効果, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012.3.25, 関西学院大学 兵庫県  
南部雄亮, 大串研也, Fei Du, Maxim Avdeev, 上床美也, 宗像孝司: 鉄系スピンラター  $BaFe_2Se_3$  の磁性, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012.3.25, 関西学院大学 兵庫県  
平石雅俊, 宮崎正範, 幸田章宏, 小嶋健児, 門野良典, 井深壯史, 南部雄亮:  $\mu$ SR から見た鉄ヒ素系超伝導体  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  の超伝導と磁性の共存・競合, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012.3.25, 関西学院大学 兵庫県  
S. Ibuka, Y. Nambu, T. Yamazaki, M. Rahn, M.D. Lumsden, T.J. Sato: The origin of in-plane spin fluctuation anisotropy in  $Ba(Fe,Co)_2As_2$ , 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering,

2011.11.21, Tsukuba, Japan  
井深壯史, 佐藤卓: X 線回折による  $BaFe_2(As,P)_2$  の斜方晶歪みの研究, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011.9.24, 富山大学  
南部雄亮, Emilia Morosan, 木村宏之, 野田幸男, 佐藤卓:  $CaFe_4As_3$  の複雑な磁気構造の群論的解析と Co 置換, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011.9.21, 富山大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/modules/laboratory/index.php?laboid=80>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 卓 (TAKU J SATO)

東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号: 70354214

### (2) 研究分担者

南部 雄亮 (YUSUKE NAMBU)

東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号: 60579803