

「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究代表者

大串 研也

東京大学物性研究所・特任講師

精密物性測定による鉄系超伝導体の電子状態解明

§ 1. 研究実施の概要

本研究課題では、純良単結晶に精密物性測定を適用することで、鉄系超伝導体の電子状態解明を目指している。21 年度は 122 系の多彩な電子相に着目していたのに対し、22 年度は 122 系の研究を継続すると共に、111 系や他の高温超伝導物質へ研究対象を拡張した。

122 系は圧力印加により反強磁性相が抑制され超伝導を示すことを、前年度までに明らかにしてきた。その際、超伝導のバルク性はマイスナー効果により確認できたものの、反強磁性相については十分な情報を得られていなかった。そこで、新たに技術的に困難な 7 GPa 程度までの中性子弾性散乱技術を開発し、 SrFe_2As_2 に適用した。その結果、高圧下で現れる超伝導相において長距離反強磁性秩序は共存しない事が明らかになった。一方で、キャリア注入も反強磁性相抑制のための有効な手法であることが知られている。我々は、ホールドーブと電子ドーブを組み合わせた系 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ を新たに開発し、キャリア補償域 $y = 2x$ でも超伝導相が安定化されることを見出した¹⁾。超伝導相の出現は、物理的・化学的圧力効果ではなく、むしろ化学置換に伴うランダムネスに起因する反強磁性相の抑制に由来することが推論された。鉄系超伝導体において反強磁性と超伝導相は競合しており、ランダムネス導入は、圧力印加・キャリア注入に代わる新たな電子相制御の手段だと考えられる。

111 系は、 LiFeAs が $T_c = 17$ K の超伝導を、 NaFeAs が $T_N = 45$ K の反強磁性秩序を示すなど多彩な物性を示すことが知られている。その一方で、精密な物性測定はほとんどなされていなかった。そこで、純良単結晶を育成し NMR 測定を実施した¹⁴⁾。 NaFeAs は、常圧下で温度降下と共に、斜方晶への構造相転移、非整合スピン密度波への相転移、ストライプ型整合反強磁性秩序へのクロスオーバーを逐次的に示すことを明らかにした。また、高圧下の基礎物性測定を通して、4

GPa で $T_c = 34$ K のバルクの超伝導転移を示すことを見出した。これらの事実は、鉄系超伝導体の反強磁性-超伝導相転移近傍では、空間的に不均一な磁性が一般的に出現することを示唆している。

鉄系超伝導体・銅系超伝導体の発見以前から知られている“高温”超伝導体ファミリーとして、ヘキサゴナルブロンズが知られている。我々は、新たに Hg_xReO_3 の合成に成功し、それがファミリー最高の $T_c (= 7.7$ K) を有する超伝導体であることを明らかにした¹²⁾。 T_c は圧力下で 11.1 K に上昇し、さらなる結晶構造最適化を通して転移温度の更新が可能であることが示唆される。

§ 2. 研究実施内容

1. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の電子相図

鉄系超伝導体では、母体の反強磁性金属相を抑制したときに超伝導相が出現する。キャリア注入は反強磁性相抑制のための有効な手法であることが知られており、特に 122 系ではホールドーピング系 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 及び電子ドーピング系 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ に対する研究がなされてきた。我々は、ホールドーピングと電子ドーピングの組み合わせられた系 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ を開発し、その電子物性を調べた¹⁾。反強磁性秩序はフェルミ面のネスティングに由来するために、キャリア補償域 $y = 2x$ では反強磁性秩序が安定であることが期待された。ところが、図 1 の相図に示されているように、実際には $y = 2x$ 直線上で組成を増やしていくに従い、基底状態が反強磁性-超伝導-常磁性と変化していくことが判明した。格子定数・ホール係数の測定から、こうした基底状態の変化が物理的・化学的圧力効果に起因していないことが判明した。化学置換に伴うランダムネスが、バンド構造の特異性の平滑化や反強磁性相に付随する軌道秩序の崩壊を通じて反強磁性相を不安定化させ、拮抗する超伝導相を発現させていることが推論された。また、ランダムネスはクーパーペアの対破壊効果を引き起こしており、そのために置換の進んだ極限で常磁性相が安定になったと考えられる。

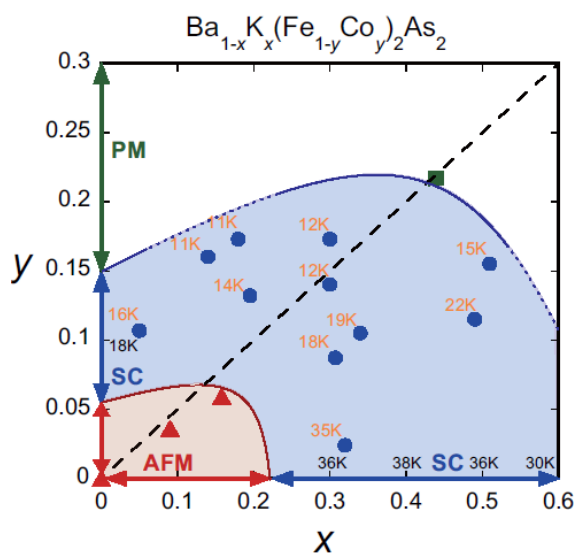


図 1. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の電子相図。

2. SrFe_2As_2 の高压下中性子散乱

鉄系超伝導体の超伝導の起源を理解する上で正確な相図の構築は不可欠である。中でも圧力温度相図は化学ドーピング等につきまとう試料の組成不均一性を避ける事が出来るため、精密な議論には欠かせない。しかしながら、実際的には圧力の不均一性という問題があり、これを克服し

た試料環境での中性子散乱を行う事が強く望まれていた。そこで、 SrFe_2As_2 の高圧下中性子散乱実験を実施した。実験には静水圧性に優れたキュービクアンビルセルを用い、低温中性子散乱としては技術的にも非常に困難な 7 GPa 程度までの弾性散乱実験を行った。図 2(左)には実験により得られた反強磁性転移温度 T_N の圧力依存性を、図 2(右)には、長距離秩序磁気モーメントの圧力依存性を示す。反強磁性転移温度の圧力依存性は松林らによる高圧下電気抵抗測定の結果を良く再現している。さらに、磁気モーメントも反強磁性相の消失圧力(5 GPa)に向かって単調に減少している。これらの結果は高圧下であられる超伝導相内には少なくとも”長距離”反強磁性秩序は共存しない事を示している。

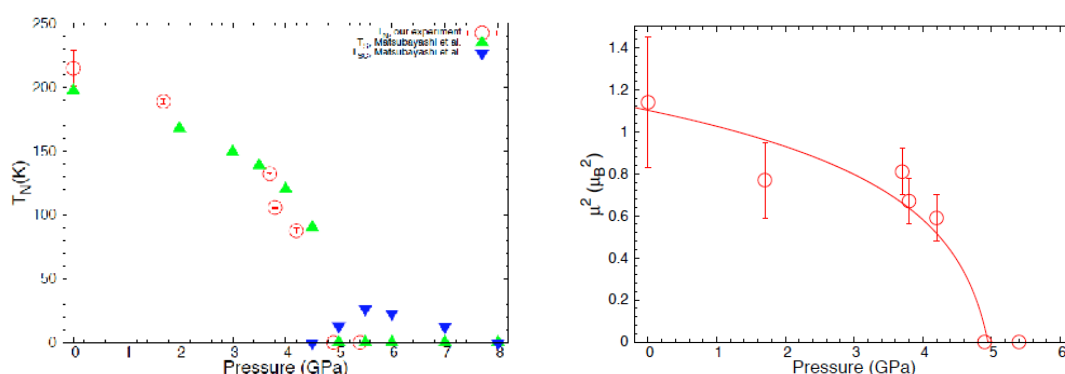


図 2(左) 反強磁性転移温度 T_N の圧力依存性。赤丸は中性子散乱から、緑三角は電気抵抗から求めたもの。青逆三角は超伝導転移温度の圧力依存性。(右) 最低温 ($T \sim 4\text{K}$) での磁気モーメントの大きさの圧力依存性。

3. 111 系の高圧下電子物性

AFeAs ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の純良単結晶試料を用いて、高い静水圧環境下における高圧物性測定を行った。 NaFeAs は常圧において構造相転移 ($T_0 = 57\text{ K}$) と反強磁性転移 ($T_N = 45\text{ K}$) が異なる一方で、高圧下では 122 系と同様に同じ温度で構造・反強磁性相転移することを見いだした。また、4 GPa 以上の圧力領域では、それらの転移は消失し、 $T_c = 34\text{ K}$ のシャープな超伝導転移を観測した(図 3)。また、超伝導の体積分率は構造・反強磁性転移が消失する臨界圧力において急激に増大し、バルク超伝導の発現を実験的に確認した。一方、常圧において既にバルク超伝導を示す LiFeAs に対しては、超伝

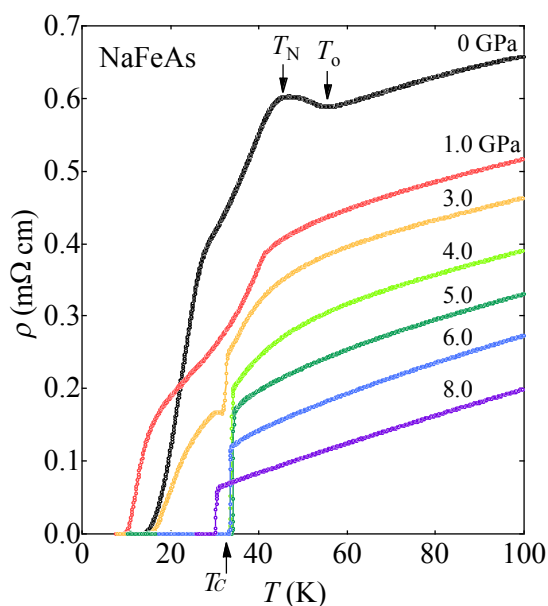


図 3. NaFeAs の高圧下電気抵抗。

導転移温度は単調に減少することを観測し、111系における包括的な相図を得ることに成功した。

4. 111系のNMR

111系化合物 $A\text{FeAs}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) は比較的最近発見された鉄系超伝導体であるが、 LiFeAs は非ドープ組成、常圧下で $T_C = 17 \text{ K}$ の超伝導を示す、また非ドープ NaFeAs は $T_N = 45 \text{ K}$ と非常に低い反強磁性転移温度を示すなど、他の系にはない特徴を持っている。我々は LiFeAs および NaFeAs の純良単結晶を育成し、 $\text{Na}, \text{Li}, \text{As}$ 核のNMR測定を行った¹⁴⁾。図4(上)に NaFeAs における Na 核のNMRスペクトルを示す。スペクトルの角度依存性より、 57 K 以下で結晶構造が斜方晶に転移し、更に 45 K 以下で反強磁性によるスペクトル分裂が生じる。注目すべきは、 T_N 直下では分裂したスペクトルが非対称かつ連続的に広がっており、非整合スピン密度波が実現していることを示している。一方、より低温ではシャープな共鳴線が現れ、他の鉄系化合物で観測されているストライプ型の整合反強磁性秩序に移行する。本実験で非整合-整合のクロスオーバーという現象が初めて見いだされた。これまで鉄系化合物において非整合磁気秩序が報告された例はあるが、いずれも不規則性の影響が強いドープされた系に限られていた。スペクトルを積分することによって得られたスピン密度波振幅のプロファイルを図4(下)に示す。高温の正弦波的なプロファイルが、温度の低下とともに整合ドメインが幅の狭いドメイン壁によって隔てられた構造に移行していく様子が再現されている。

圧力下の SrFe_2As_2 に関する以前の我々の実験では、超伝導相と反強磁性相が共存する領域で、非整合磁気秩序を示唆するスペクトルが観測されていた。 NaFeAs も圧力下で超伝導を示すことが確認されている。非整合スピン密度波のような空間的に不均一な反強磁性状態と超伝導が共存する例として、FFLO相が知られている。我々の結果は鉄系において反強磁性/超伝導転移に近い領域において、空間的に不均一な磁性が一般的に出現することを示唆している。

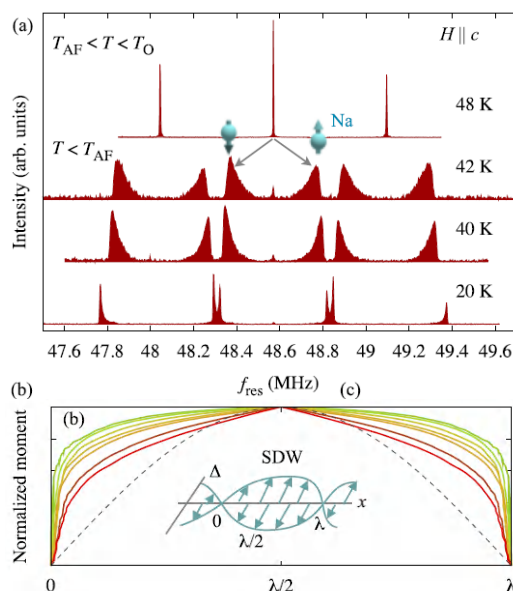


図4. (上) NaFeAs における Na 核のNMRスペクトル。(下) スペクトルを積分して得られたスピン密度波振幅プロファイル。

§ 3. 研究実施体制

(1) 「物質合成」グループ

- ① 研究分担グループ長：大串 研也（東京大学、特任講師）
- ② 研究項目
鉄系超伝導体の単結晶育成と基礎物性評価
- (2)「物質開発」グループ
 - ① 研究分担グループ長：上田 寛（東京大学、教授）
 - ② 研究項目
鉄系超伝導体の良質試料合成と新超伝導体の開発
- (3)「核磁気共鳴」グループ
 - ① 研究分担グループ長：瀧川 仁（東京大学、教授）
 - ② 研究項目
核磁気共鳴による構造・磁性・超伝導特性の評価
- (4)「超高压」グループ
 - ① 研究分担グループ長：上床 美也（東京大学、教授）
 - ② 研究項目
鉄系超伝導体の探索と圧力効果
- (5)「中性子散乱」グループ
 - ① 研究分担グループ長：佐藤 卓（東京大学、准教授）
 - ② 研究項目
鉄系超伝導体の磁気秩序と磁気励起
- (6)「強磁場」グループ
 - ① 研究分担グループ長：徳永 将史（東京大学、准教授）
 - ② 研究項目
鉄系超伝導体の強磁場磁気・輸送特性研究

§ 4. 成果発表等

原著論文発表

- ① 発表総数(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 15 件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際(欧文)0 件)
- ③ 論文詳細情報
 1. Shunpei Suzuki, Kenya Ohgushi, Yoko Kiuchi, and Yutaka Ueda, Phys. Rev. B **82**, 184510 (2010).
“Transition from antiferromagnetism to superconductivity in the compensated metallic state of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ ”
DOI:10.1103/PhysRevB.82.184510

2. M. Tokunaga, I. Katakura, N. Katayama, and K. Ohgushi, *J. Low Temp. Phys.* **159**, 601 (2010).
 “High-field Studies on Single Crystals of EuFe_2As_2 ”
 DOI: 10.1007/s10909-010-0169-4
3. K. Matsubayashi, M. Hedo, I. Umehara, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012187 (2010).
 “High-pressure ac specific heat technique with cubic anvil apparatus”
 DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012187
4. Ikuya Yamada, Yuka Takahashi, Kenya Ohgushi, Norimasa Nishiyama, Ryoji Takahashi, Kohei Wada, Takehiro Kunimoto, Hiroaki Ohfujii, Yohei Kojima, Toru Inoue, and Tetsuo Irifune, *Inorg. Chem.* **49**, 6778 (2010).
 “ $\text{CaCu}_3\text{Pt}_4\text{O}_{12}$: The First Perovskite with the B Site Fully Occupied by Pt^{4+} ”
 DOI: 10.1021/ic100474x
5. T. Sudayama, Y. Wakisaka, K. Takubo, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Mizokawa, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 177002-1-4(2010).
 “Band Structure of the Heavily Electron-doped FeAs-based $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ Superconductor Suppresses Antiferromagnetic Correlations”
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.177002
6. I. Katakura, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kawaguchi, K. Kindo, M. Hitomi, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 043701 (2010).
 “Development of the High-field Polarizing Imaging System for Operation in High Pulsed Magnetic Fields”
 DOI: 10.1063/1.3359954
7. M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 064713 (2010).
 “High-Field Study of Strong Magnetoelectric Coupling in Single-Domain Crystals of BiFeO_3 ”
 DOI: 10.1143/JPSJ.79.064713
8. K. Matan, S. Ibuka, R. Morinaga, S. Chi, J.W. Lynn, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, and T. J. Sato, *Phys. Rev. B* **82**, 054515-1-5 (2010).
 “Doping dependence of spin dynamics in electron-doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”
 DOI: 10.1103/PhysRevB.82.054515
9. T. Sudayama, Y. Wakisaka, K. Takubo, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Mizokawa, *Physica C* **470** Suppl. 1, S449-S451 (2010).
 “Evolution of Fermi surface and superconducting gap by electron doping in $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ ”
 DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.017
10. T. Mizokawa, T. Sudayama, Y. Wakisaka, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame,

- M. Taniguchi, and N. L. Saini, J. Supercond. Novel Mag. **24**, 1133–1136 (2010).
 “Electronic Structure of BaFe_{2-x}Co_xAs₂ Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”
 DOI: 10.1007/s10948-010-1095-z
11. Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Mizokawa, Physica C **470**, S435–S437 (2010).
 “Signature of excitonic effect in BaFe₂As₂ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy”
 DOI:10.1016/j.physc.2009.11.019
12. Kenya Ohgushi, Ayako Yamamoto, Yoko Kiuchi, Chandreyee Ganguli, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Hidenori Takagi, Phys. Rev. Lett. **106**, 017001 (2011).
 “Superconducting Phase at 7.7 K in the Hg_xReO₃ Compound with a Hexagonal Bronze Structure”
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.017001
13. Kenya Ohgushi, Jun-ichi Yamaura, Masaki Ichihara, Yoko Kiuchi, Takashi Tayama, Toshiro Sakakibara, Hirotada Gotou, Takehiko Yagi, and Yutaka Ueda, Phys. Rev. B **83**, 125103 (2011).
 “Structural and electronic properties of pyrochlore-type A₂Re₂O₇ (A = Ca, Cd, and Pb)”
 DOI:10.1103/PhysRevB.83.125103
14. K. Kitagawa, Y. Mezaki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 033705 (2011).
 “Crossover from Commensurate to Incommensurate Antiferromagnetism in Stoichiometric NaFeAs Revealed by Single-Crystal ²³Na, ⁷⁵As-NMR experiments”
 DOI: 10.1143/JPSJ.80.033705
15. T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, C. -T. Chen, S. Watanabe, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Chainani, and S. Shin, Science **332**, 564 (2011).
 “Orbital-Independent Superconducting Gaps in Iron-Pnictides”
 DOI: 10.1126/science.1202150

特許出願

- ① 平成 22 年度特許出願内訳 (国内 0 件、海外 0 件)
 ② TRIP 研究期間累積件数 (国内 0 件、海外 0 件)