

博士論文

ペロブスカイト構造を有する鉄系高温 超伝導体のNMRによる研究

岡山大学大学院自然科学研究科

上島 啓司

2015年3月

概要

2008年に東工大の細野研究グループらによって鉄系高温超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (超伝導転移温度 $T_c = 26 \text{ K}$) が発見された。その後、物質探索が盛んに行われ La を Sm に置換した物質で、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ超伝導転移温度 $T_c = 55 \text{ K}$ を記録し、世界的に注目が集まった。鉄系高温超伝導体は物質を構成する組成比により、物質群が区別される。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を始めとする 1111 型に続き、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ に代表される 122 型、 LiFeAs のような 111 型、 FeSe の 11 型が発見され、精力的に研究が行われた。特に 122 型は純良大型単結晶の合成に成功していることから、研究報告数が最も多い。

鉄系高温超伝導体の特徴は Fe とニクトゲンの伝導層とブロック層が交互に重なった結晶構造を成し、銅酸化物高温超伝導体の結晶構造とよく似ている。母物質では構造相転移・反強磁性秩序を示し、キャリアをドーピングするに伴い、それらを抑制し超伝導が発現する。これまでの研究報告から、鉄系高温超伝導体の超伝導発現には構造相転移や反強磁性秩序を由来とする、量子臨界揺らぎが関係していると示唆されている。

近年、鉄系高温超伝導体の新たな物質群として、ブロック層がペロブスカイト構造の $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ が発見された。この物質の特徴は元素置換によるキャリアドーピングをしなくても高い超伝導転移温度 $T_c^p = 37 \text{ K}$ を示す。また、圧力効果が大きく、圧力下電気抵抗測定より $P = 4.15 \text{ GPa}$ において $T_c^p = 45 \text{ K}$ に上昇すると報告されている。ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体はブロック層に組み込むことの出来る元素が多く、更なる転移温度上昇を目指し研究に期待が持たれる。そこで、この物質系の物性解明が重要な課題となった。特に、従来の鉄系高温超伝導体の母物質で見られた構造相転移や Fe の磁気モーメントによる反強磁性秩序の有無を明らかにすることが重要である。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の比熱・メスバウアーの研究が行われた結果、比熱から $T = 150 \text{ K}$ にて異常な跳びが見られ、何らかの相転移が示唆された。次に鉄のメスバウアー測定結果からは 150 K 以下においても鉄のメスバウアースペクトルに変化が見られないことから、 150 K において V が磁気秩序を起こしているとの報告があった。しかし、従来の鉄系高温超伝導体のメスバウアー測定の結果と比較すると、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ は磁気秩序以上からスペクトルがすでに 2 つに分裂していることや、スペクトルの線幅がブロードであることから、 Fe が磁気秩序をしていないと明確にいうことは難しい。

そこで、本研究の目的は $T = 150 \text{ K}$ の異常が V によるものなのか、 Fe によるものかを明らかにすることである。これは従来の鉄系高温超伝導体において Fe の磁

気秩序と超伝導に相関があると示唆されていることから、この問題を明らかにすることは重要である。第二の目的は、圧力印加による超伝導転移温度が上昇する原因を明らかにすることである。

実験手段は核磁気共鳴 (NMR) 法を用いた。圧力下 NMR 実験に用いた圧力セルはピストンシリンダーセルである。圧力決定は Sn 線の超伝導転移温度から決定している。本研究では圧力 $P = 1.9\text{ GPa}$ と 2.4 GPa での実験を行った。

まず常圧下にて 150 K 付近における ^{75}As 核と ^{51}V 核の NMR スペクトルの測定、そして As 核にてスピン-スピン緩和時間率 $1/T_2$ の測定を行った。その結果、As-NMR スペクトルより $T = 165\text{ K}$ から高周波側にスペクトルがシフトする振る舞いを観測した。そして、一方の V-NMR スペクトルではシフトは見られず、 $T = 165\text{ K}$ より線幅に 0.005 T 程度の分布が見られた。As-NMR の $1/T_2$ 測定では $T = 165\text{ K}$ でピークとなる結果を得た。これらより、 $T_N = 165\text{ K}$ において鉄の磁気モーメントによる反強磁性秩序が起きていることを明らかにした。次に圧力下 NMR において、As- $1/T_2$ 及びスピン格子緩和時間率 $1/T_1$ の測定を行った。 $1/T_2$ の圧力依存性からは圧力印加に伴い、 T_N が減少する振る舞いを観測した。また、 T_c の上昇は T_N の抑制によることを明らかにした。さらに、反強磁性秩序と超伝導が共存していることを明らかにした。常伝導状態においては T_N よりも高温の $T_0 = 200\text{ K}$ で $1/T_1$ がピークとなる新たな相転移を発見した。また T_0 は圧力に鈍感な振る舞いを示した。

$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ における圧力-温度相図は従来の鉄系高温超伝導体の電子相図と比較すると、反強磁性と超伝導が広い圧力領域にわたって共存しており、独特な特徴であることを明らかにした。また、高い転移温度を示す原因の一つに T_0 における未知の相転移による可能性を提示し、鉄系高温超伝導体の電子状態に新たな知見を得た。

目 次

第 1 章	序	1
1.1	鉄系高温超伝導体	1
1.1.1	鉄系高温超伝導体の概要	1
1.1.2	結晶構造・基礎物性	1
1.1.3	鉄系高温超伝導体のフェルミ面のバンド構造	3
1.1.4	鉄系高温超伝導体の電子相図	4
1.2	超伝導ギャップ対称性	6
1.3	鉄系超伝導体の現状	6
1.4	ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体	10
1.4.1	ペロブスカイト型鉄系超伝導体の特徴	10
1.4.2	ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体の課題	11
1.5	研究目的	15
第 2 章	実験手法・原理	16
2.1	Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴)	16
2.2	スピン格子緩和時間 (T_1)	17
2.2.1	スピン格子緩和時間率 $1/T_1$ の一般的表現	18
2.2.2	電子相関が弱い系 (通常金属) の $1/T_1$	18
2.2.3	超伝導状態の $1/T_1$	18
2.2.4	超伝導ギャップ対称性と $1/T_1$ の温度依存性	19
2.3	スピンエコー法・スピンスピン緩和時間 T_2	22
2.3.1	スピンスピン時間緩和率 $1/T_2$ の一般的表現	22
2.4	圧力	23
2.4.1	圧力セル	23
2.4.2	圧力較正	24
第 3 章	実験結果	25
3.1	試料	25
3.2	常圧下 NMR	26
3.2.1	As-NMR スペクトル	27
3.2.2	As-NMR スペクトルの温度依存性	28
3.2.3	V-NMR スペクトル	29

3.3	As-NMR $1/T_2$	31
3.4	圧力下 NMR	34
3.4.1	圧力下 T_c	34
3.4.2	T_N の圧力依存性	34
3.5	圧力下における $1/T_1$ の温度依存性	37
3.5.1	超伝導状態	38
3.5.2	常伝導状態	38
第 4 章	考察・議論	39
4.1	T_0 について	40
4.2	大きい磁気モーメントと高い超伝導転移温度について	44
4.3	本研究で用いた試料と他の研究グループとの違いについて	47
4.4	鉄系高温超伝導体の反強磁性と超伝導の共存域について	50
第 5 章	結論	53
	謝辞	54
	参考文献	56
	参考論文	59

第1章 序

1.1 鉄系高温超伝導体

1.1.1 鉄系高温超伝導体の概要

2008 年、東工大の細野研究グループによって $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超伝導転移温度 $T_c = 26 \text{ K}$ [1] が発見された。その後、物質探索が盛んに行われ、La を他の希土類元素に置換した物質で銅酸化物高温超伝導体に次ぐ $T_c = 55 \text{ K}$ [2, 3] を記録し、世界的に注目を集めた。鉄系高温超伝導体は物質を構成する組成比により、物質群が区別される。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を始めとする 1111 型、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [4] に代表とされる 122 型、 LiFeAs [5] のような 111 型、 FeSe [6] の 11 型が発見され精力的に研究が行われている。特に 122 型は大型純良単結晶の合成が出来ており研究報告数が最も多い。

1.1.2 結晶構造・基礎物性

結晶構造は伝導層を担う Fe-ニクトゲン層とブロック層が交互に重なり、2 次元的な層状構造を成している。図 1.1

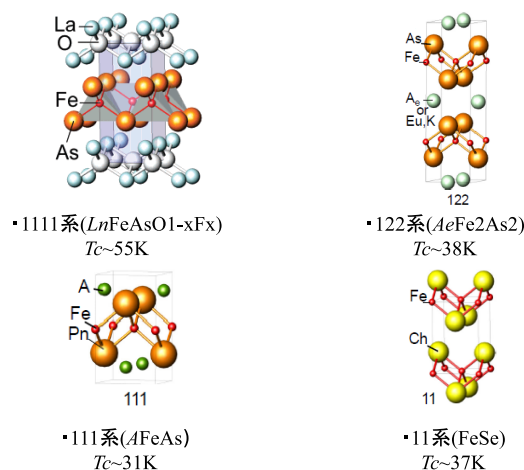


図 1.1: 鉄系高温超伝導体の代表的な結晶構造

鉄系高温超伝導体の基礎物性を発端となった $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を用い紹介する。母物質である LaFeAsO は超伝導を示さず、 $T_S = 160 \text{ K}$ で構造相転移が生じていることが中性子回折、X線回折の実験から明らかとなり [7, 8]、 $T_N = 137 \text{ K}$ で鉄の磁気モーメント ($0.36 \mu_B$) によるストライプ型反強磁性秩序が起きていることが中性子回折より判明した [8]。

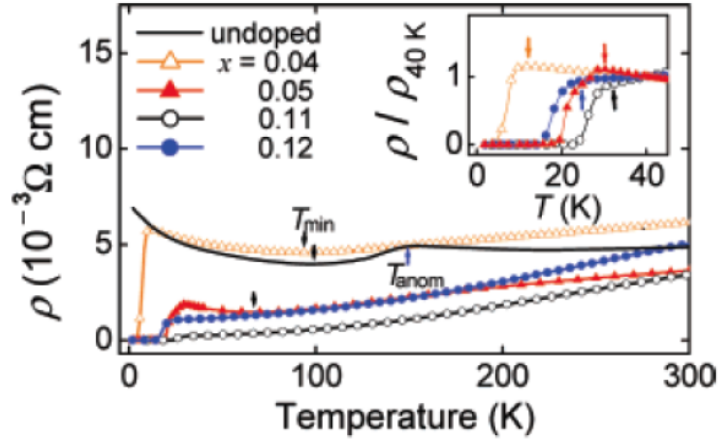


図 1.2: $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の電気抵抗 [1]

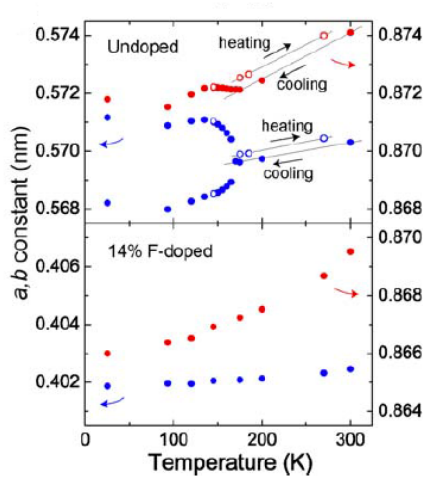


図 1.3: $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の X 線回折 [7]

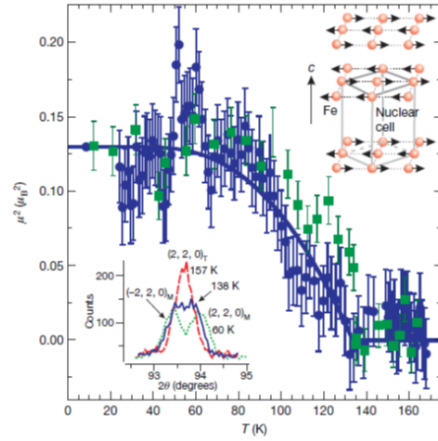


図 1.4: $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の中性子回折 [8]

母物質の O 元素を一部 F 元素に置換、すなわち電子ドーピングを行うことで超伝導が発現する。このように層状構造、キャリアドーピングによる超伝導発現は銅酸化物高温超伝導体によく似ている。

1.1.3 鉄系高温超伝導体のフェルミ面のバンド構造

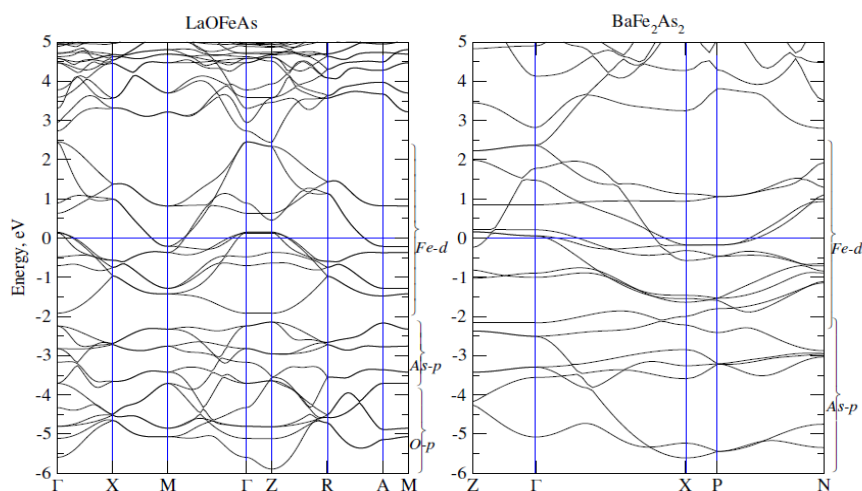


図 1.5: LaFeAsO と BaFe₂As₂ のバンド計算 [9]

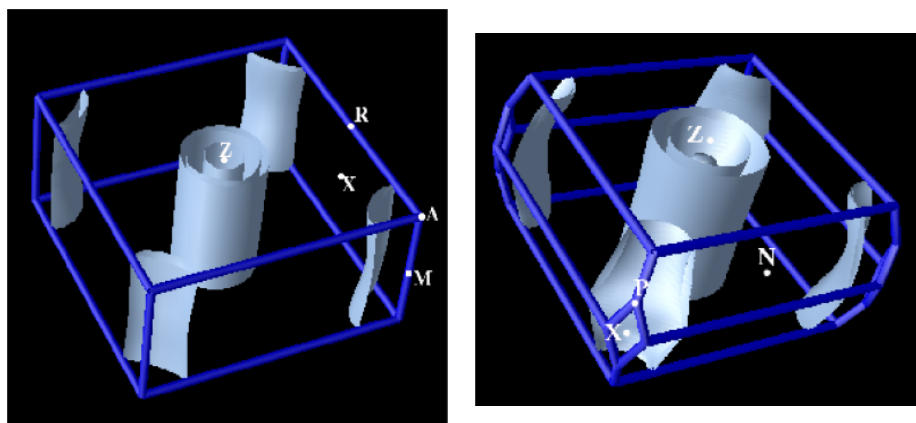


図 1.6: 左 : LaFeAsO 右 : BaFe₂As₂ のフェルミ面 [9]

第一計算原理と呼ばれるバンド計算によって得られた鉄系高温超伝導体のフェルミ面を紹介する。図 1.5 は LaFeAsO と BaFe₂As₂ のバンド計算による結果である。図 1.6 はそのフェルミ面の構造を示している。2 次元的な円筒形をしており、 Γ 点にホール型のバンド、M 点に電子型のバンドを持ち、フェルミ面に複数のバンドが存在するマルチバンドである。両者のフェルミ面の形状が類似しているため、波数ベクトル Q によってネスティングが起き、それにより SDW(スピン密度波) が起きている。

1.1.4 鉄系高温超伝導体の電子相図

ここで、まず初期の研究結果から得られた電子相図を紹介する [1, 10, 11]。

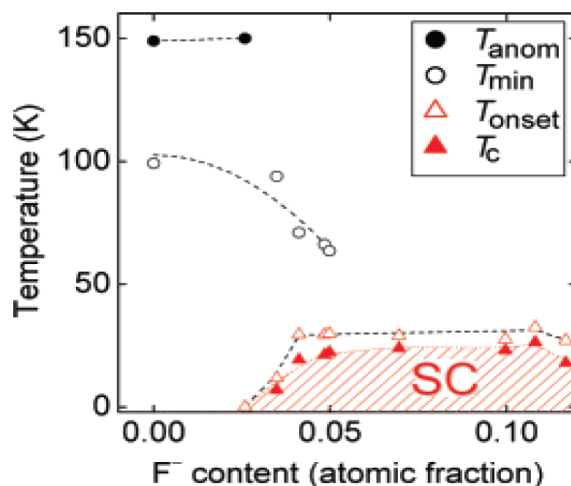


図 1.7: Y. Kamihara らの電子相図 [1]

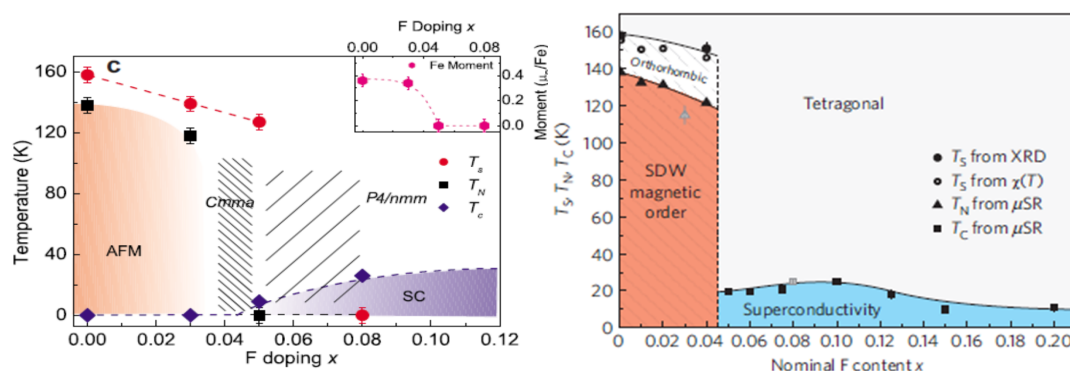


図 1.8: H. Luetkens らの電子相図 [10]

図 1.9: Q. Huang らの電子相図 [11]

母物質である LaFeAsO では構造相転移及び反強磁性秩序を示しており、F をドーピングするに伴い、それらは抑制され超伝導が発現する。構造相転移 T_s 及び反強磁性秩序 T_N の変化は非常に鈍感である。そして、あるドーピング量 x で T_s, T_N が突然消失した後に超伝導が発現した電子相図となっている。しかし、これらの相図では境界付近の実験データが得られておらず、構造相転移及び反強磁性秩序と超伝導の関係ははっきりと分かっていなかった。その後、1111 型において良質な試料合成に成功したことで得られた電子相図 [12]、そして純良単結晶の 122 型の電子相図 [14, 21] を紹介する。

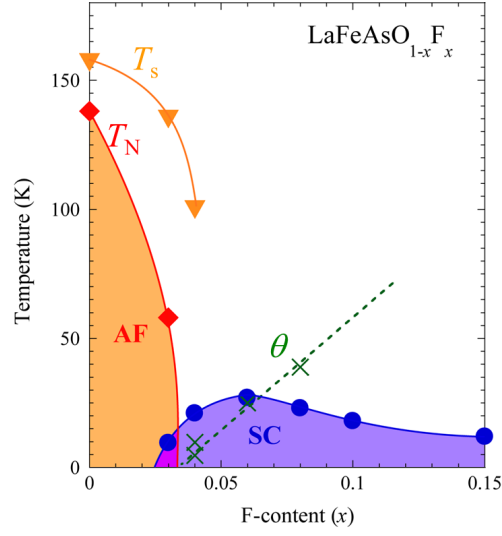


図 1.10: T. Oka らの電子相図 [12]

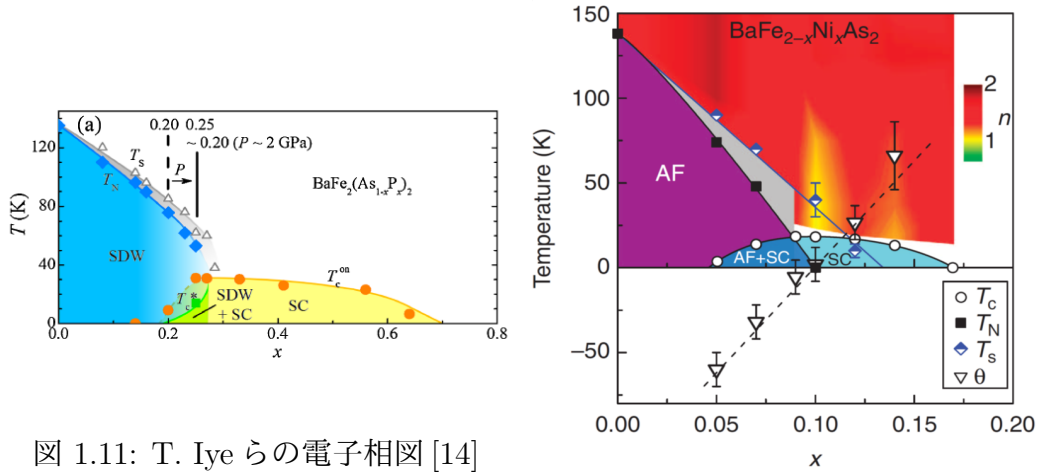


図 1.11: T. Iye らの電子相図 [14]

図 1.12: R. Zhou らの電子相図 [21]

1111型において、初期の報告と大きく異なる点が存在する。まず、ドーピング量 x を増やすと急激に T_s 及び T_N が減少する点、そして、反強磁性秩序相と超伝導層が共存している点である。また超伝導転移温度の x 依存性がドーム型をしていることも明らかとなった。この測定で用いられた試料は対象である原子核周りの電場勾配を反映している ν_Q とドーピング量 x との間に線形関係がある。すなはち、系統的に F ドーピングが行われた電子相図である。LaFeAsO_{1-x}F_x[12] 電子相図から、反強磁性スピン揺らぎと超伝導に相関が見られた。122型においては、Ba_{1-x}K_xFe₂As₂[15, 16, 17] を始め、Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂[13, 18, 19, 20]、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂[14]、BaFe_{2-x}Ni_xAs₂[21]

において反強磁性と超伝導の共存が報告されている。また $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ [21] の電子相図においては構造相転移が消える量子臨界点で超伝導転移温度が最大となり、構造/軌道揺らぎと超伝導に関係が報告された。これらより、鉄系高温超伝導体では構造相転移/反強磁性秩序を起源とした量子臨界揺らぎと超伝導が相関していると示唆される。

1.2 超伝導ギャップ対称性

鉄系高温超伝導体の超伝導ギャップ対称性として現在最有力なのが、 s^{+-} 波と s^{++} 波である。理論的には s^{+-} 波が早い段階で提唱された [22, 23]。 s^{+-} 波とは Γ 点、M 点まわりの各々のフェルミ面を開いた超伝導ギャップはフルギャップであるが、異なるフェルミ間では超伝導ギャップの符号が反転しているような超伝導状態である。この場合、NMR の $1/T_1$ では T_c 直下においてコヒーレンス因子が打ち消され、コヒーレンスピークが現れないといったことが起こり、 $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ の実験結果から s^{+-} 波を示唆する報告がなされている [24]。この s^{+-} 波はネスティングによるスピン揺らぎを媒体として実現している。一方で、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の超音波実験では弾性定数 C_{66} のソフト化が観測された [25]。そこで磁気揺らぎとは異なるメカニズムの可能性が挙げられ、符号反転のしていない s^{++} 波が提唱された。 s^{++} 波は軌道揺らぎが超伝導の媒体として提案されている [26]。 s^{++} では $1/T_1$ において T_c 直下でコヒーレンスピークが現れるが、準粒子ダンピングの効果を考慮することでコヒーレンスピークを消えることがあるとの報告がある [27, 28]。

1.3 鉄系超伝導体の現状

フルギャップ超伝導

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の NQR 測定において、超伝導転移温度 T_c 以下で指数関数的な減少が観測されており、フルギャップと明らかとなった [29]。その他にも、アンドレーエフ反射測定 [30] や磁場侵入長 [31, 32]、ARPES [33, 34] においても観測されている。

マルチギャップ超伝導

マルチギャップの振る舞いは NMR 及び NQR 測定の $1/T_1$ において、 $T_c/2$ 付近でハンプ構造を持つことより明らかとなっている [35, 36, 37]

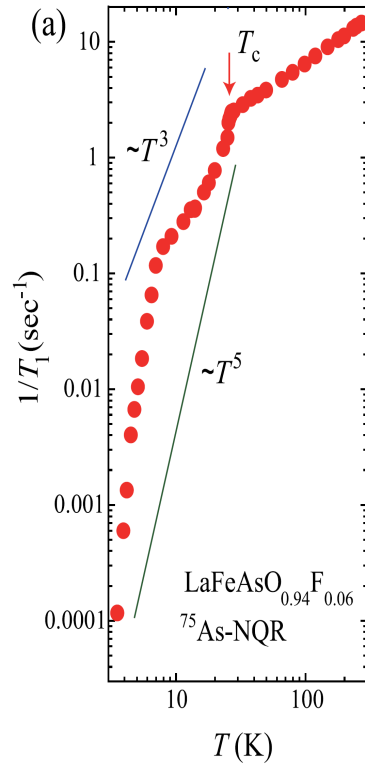


図 1.13: $\text{LaFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.06}$ の T_c 以下における $1/T_1$ の指数関数的な減少 [29]

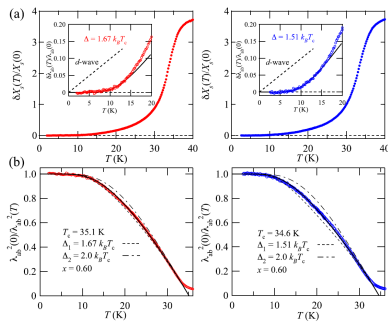


図 1.14: $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ の磁場侵入長 [32]

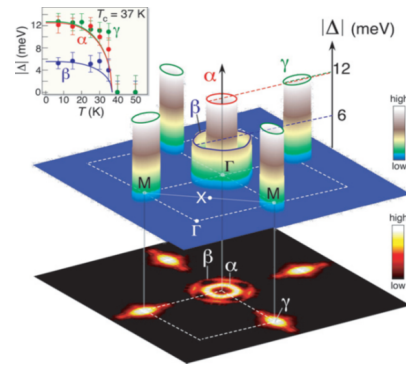


図 1.15: $\text{Ba}_{0.72}\text{K}_{0.28}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の ARPES 測定 [33]

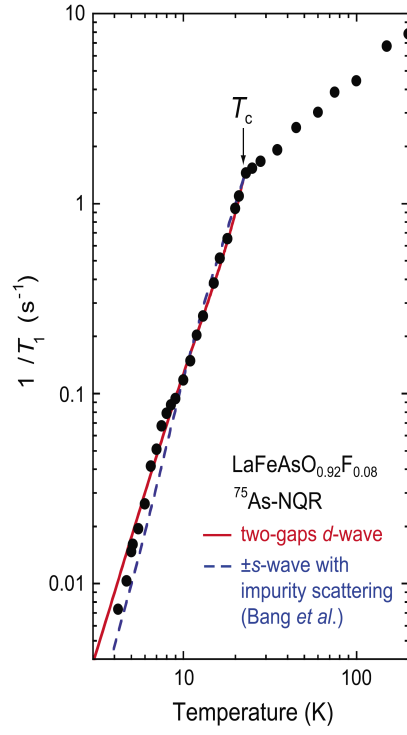


Figure 1.16: $\text{LaFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ [35]

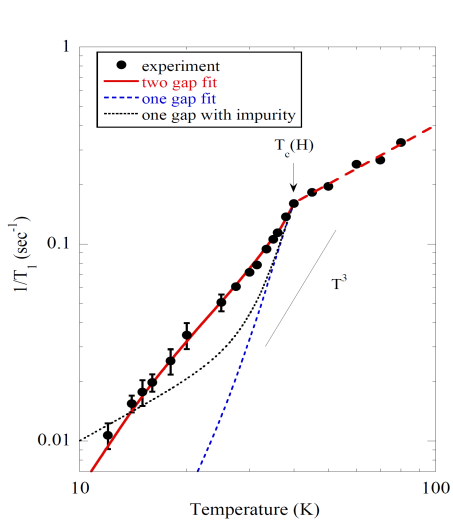


Figure 1.17: $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ [36]

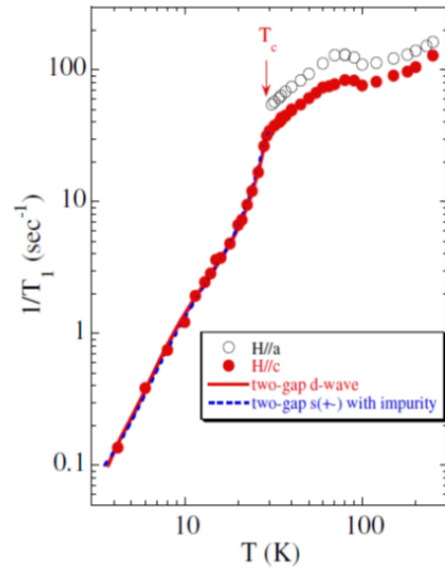


Figure 1.18: $\text{Ba}_{0.72}\text{K}_{0.28}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [37]

未解決問題

前述に述べたように、超伝導対称性は未解明である。 s^{+-} 波はフェルミ面に (π, π) のネスティングにより、スピン揺らぎが発達し、このスピン揺らぎを媒体として超伝導が生じる。このネスティングベクトル Q において、超伝導ギャップは $\delta(k)$ と $\delta(k+Q)$ との間に符号反転が起きる。これが s^{+-} 波の発現機構である。しかし、鉄系超伝導体ではスピン揺らぎが小さい系でも超伝導転移温度が高い物質があり、単純ではない。そこで、鉄系超伝導体がマルチバンド系であることを含め、5 軌道強束縛模型でクーロン斥力に電子格子相互作用を考慮した理論が提唱された。これは、鉄イオンの振動により、系の対称性を下げ、電子の軌道間散乱を起こす。それにより、軌道揺らぎが生じ、この軌道揺らぎを媒体とした s^{++} 波対称性の超伝導が提唱されている。しかし、 s^{++} 超伝導体では、超伝導秩序変数と磁気秩序変数が競合している場合、Ginzburg-Landau 方程式を解くと、磁性と超伝導の共存は出来ない。そのため、単純なスピン揺らぎ、軌道揺らぎを媒体とした超伝導対称性モデルでは、鉄系超伝導体の超伝導対称性を決定できず、現在も争点になっている。

1.4 ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体

近年、鉄系高温超伝導体において新たに発見された物質群がある [38]。それはブロック層にペロブスカイト構造を持つ鉄系高温超伝導体で、従来の鉄系高温超伝導体より鉄-ニクトゲン間の距離が長いため、より2次元的な結晶構造を持つ。ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体は物質群が多く、現在7種類存在する。また、ブロック層に組み込むことの出来る元素が多く、より高い超伝導転移温度の物質発見に期待が持たれている。

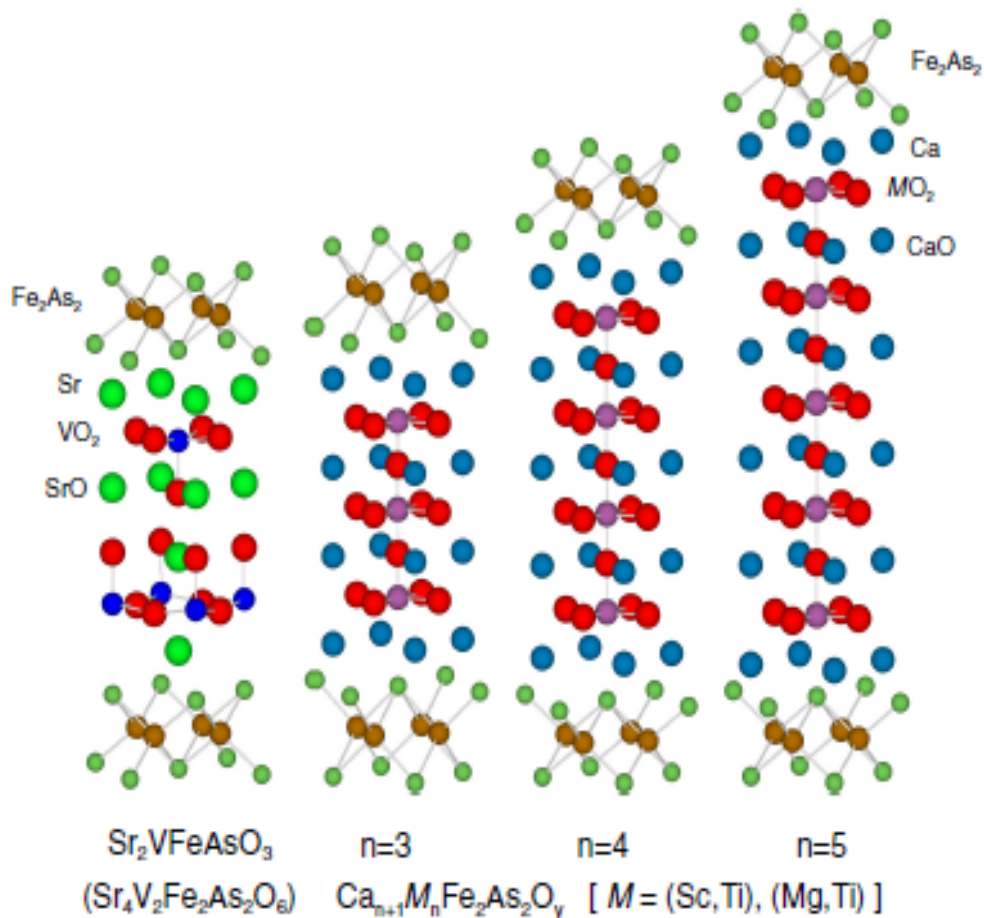


図 1.19: ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体の結晶構造

1.4.1 ペロブスカイト型鉄系超伝導体の特徴

ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体は意図的なキャリアドーピングなしで超伝導が発現し、尚且つ比較的その転移温度は高い。元素置換によるキャリアドーピング

ングや等価数の元素置換（ケミカルポテンシャル効果）といった研究は現在出来ていないが、これまでに圧力下の電気抵抗測定が行われている。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ [39] を代表とする 21113 型では圧力印加に伴い、超伝導転移温度が単調に増加している [40]。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ は $P = 4.15 \text{ GPa}$ において $T_c = 45 \text{ K}$ を示し、21113 型の中で最も圧力効果が大きい。

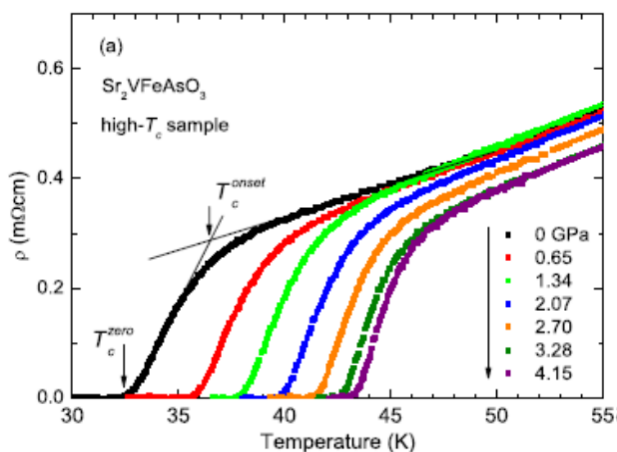
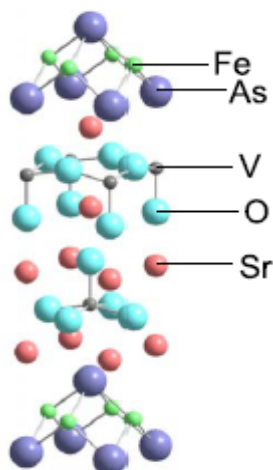


図 1.20: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の結晶構造 図 1.21: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の圧力下電気抵抗測定 [40] [39]

1.4.2 ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体の課題

従来の鉄系高温超伝導体はその単純な結晶構造ゆえに単結晶合成や純良試料作製に成功し、精力的に研究が行われてきた。しかし、ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体は、単結晶合成が難しいことから、研究報告数が少ない。そのため、従来の鉄系高温超伝導体の母物質で見られた構造相転移や反強磁性秩序の有無がはっきりとわかっていない。そこで相転移の有無を調べるために、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ において比熱・メスbauerの測定が行われた [41]。

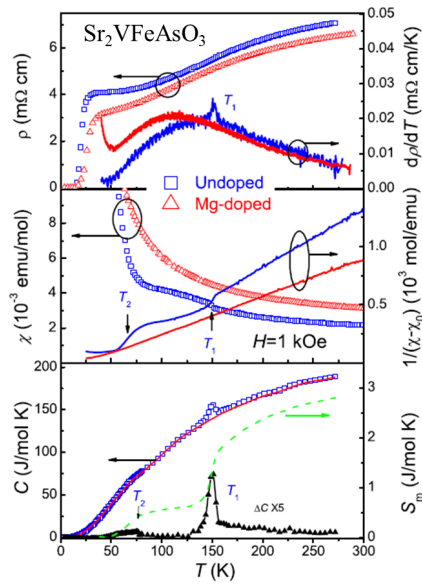


図 1.22: 上から電気抵抗・磁化率・比熱測定

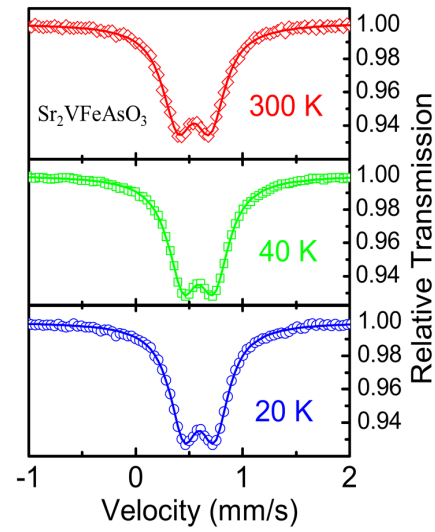


図 1.23: Fe メスバウアースペクトルの温度依存性

比熱の測定結果から、 $T = 150$ K で跳びが見られ (図 1.22、異常な振る舞いを観測したことから相転移の可能性を示唆された。メスバウアー測定結果から、Fe のメスバウアースペクトルの温度依存性において $T = 150$ K 以下でもスペクトルに変化は見られないことから、V が磁気秩序を起こしていると報告された (図 1.23)。そこで、従来の鉄系高温超伝導体における LaFeAsO [42], BaFe_2As_2 [43] のメスバウアースペクトルの温度依存性と比較を行う。

図 1.24, 図 1.25 より LaFeAsO 及び BaFe_2As_2 において T_N 以上の温度では 1 本のシャープなスペクトルが観測されている。その後、Fe の反強磁性秩序により 6 本にスペクトルが分裂していることが分かる。では、一方の $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ [41] のメスバウアースペクトルは $T = 150$ K 以上の室温においてもスペクトルが分裂している。また、スペクトル線幅がブロードであるために、Fe の磁気秩序の可能性を排除することは出来ない。

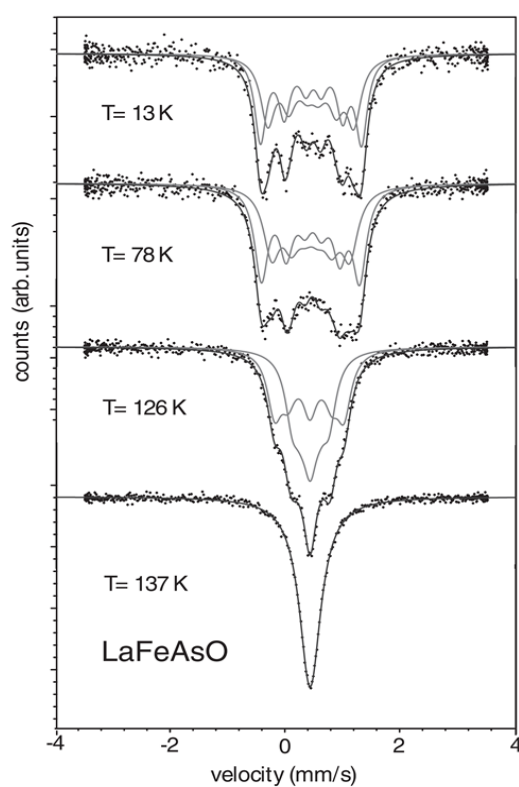


図 1.24: LaFeAsO の Fe メスバウアー
スペクトルの温度依存性 [42]

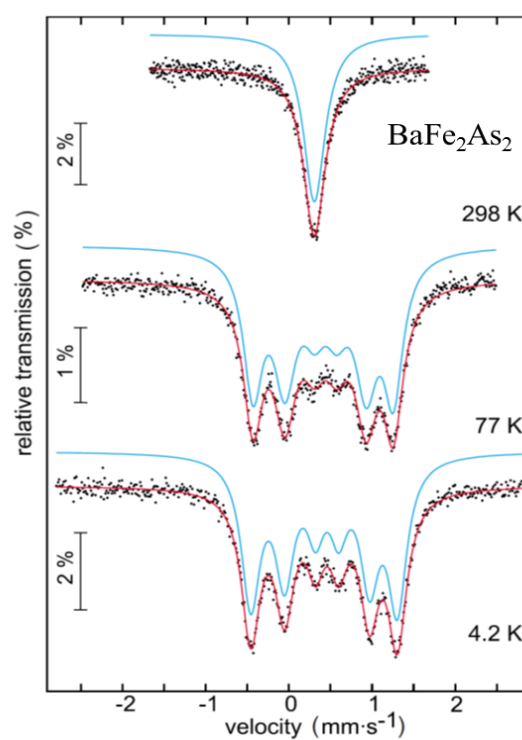


図 1.25: BaFe₂As₂ の Fe メスバウアー
スペクトルの温度依存性 [43]

また $T = 150$ K の異常を説明するために、NMR 測定が行われおり、それらを紹介する [40, 44]。図 1.26 は As-NMR の $1/T_1$ 温度依存性で、図 1.27 は As-NMR の $1/T_1 T$ の温度依存性の結果である。しかし、両者ともに $T \sim 150$ K 付近で NMR 信号を見失い、測定することが出来ていない。そのため、 $T \sim 150$ K の異常は未解明なままである。

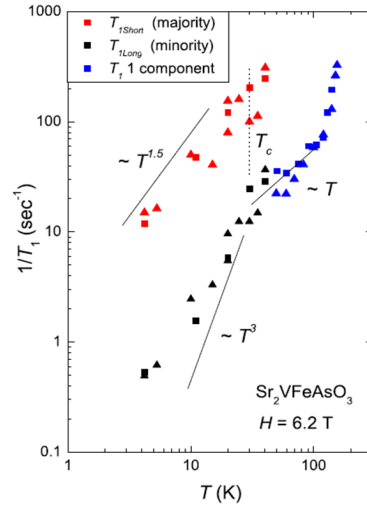


図 1.26: As-NMR の $1/T_1$ 温度依存性 [40]

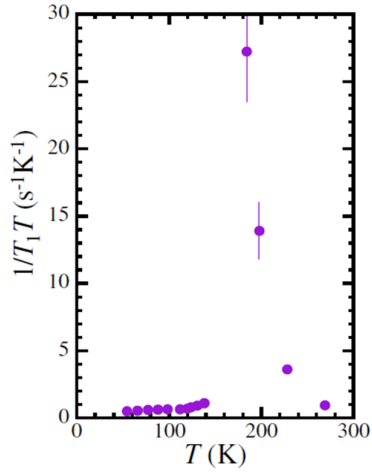


図 1.27: As-NMR の $1/T_1 T$ の温度依存性 [44]

1.5 研究目的

ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体である $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ おいて、構造相転移や反強磁性秩序があるのか、比熱の測定 [41] で見られた $T = 150 \text{ K}$ の異常は V の磁気秩序であるのか、それとも Fe の磁気秩序であるのかを明らかにしていく。これは従来の鉄系高温超伝導体において Fe の反強磁性秩序と超伝導に相関があると示唆されていることから、この問題を明らかにすることは重要である。

第二の目的は圧力印加による超伝導転移温度が上昇する原因を明らかにすることである。

これらを解決していくことで、従来の鉄系高温超伝導体との比較を行い、鉄系高温超伝導体に新たな知見を与えることを目指す。

第2章 実験手法・原理

第2章では本研究に用いた実験手法 Nuclear Magnetic Resonance(略：NMR 核磁気共鳴)法は原子核を媒体とし、微視的な電子状態を調べることが出来る研究手段である。そのため、医療・化学・生物といった多岐に渡り使用されている。物理学における超伝導研究においては、超伝導ギャップ対称性やスピン対称性の決定が出来る。スピン対称性の測定はNMRでしか測定出来ず、超伝導研究には非常に有効な手段である。

2.1 Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴)

原子核は固有のスピン角運動量 $\hbar I$ をもつ。またそれに伴い、磁気モーメント $\vec{\mu}$ をもつ。この両者の間には

$$\vec{\mu} = g_N \mu_N \vec{I} = \gamma_N \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

という式が成り立つ。ここで、 g_N は核の g 因子、 μ_N は核磁子、 γ_N は核の磁気回転比であり、磁気回転比は原子核固有である。スピン核運動量は、外部磁場 $\vec{H}_0$ 下において、ゼーマン相互作用を起こし、相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma_N \cdot \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_0 \quad (2.2)$$

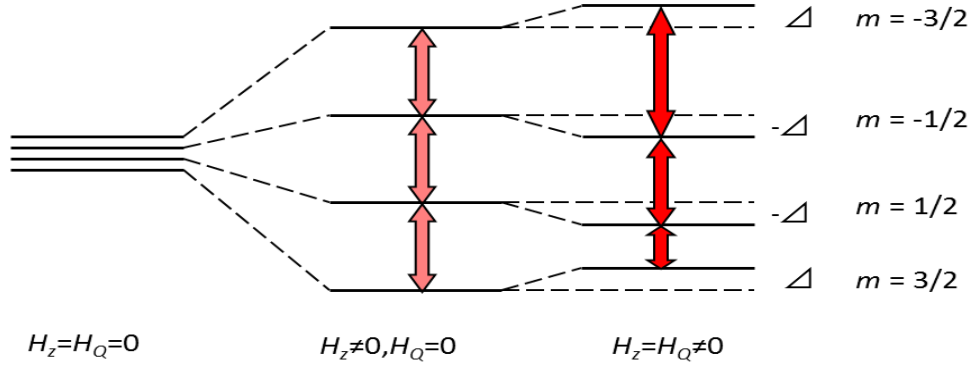
と表すことが出来、 $\vec{H}_0$ の方向を z 軸とした時のエネルギー固有値は、

$$E_m = -\gamma_N \hbar H_0 m \quad (2.3)$$

となる。この m は $\vec{I}$ の z 成分 I_z の固有値である。エネルギー準位は $m = I, I - 1, \dots, -I$ の $2I + 1$ 個に分裂することになる。今回の実験に用いた原子核 As 核を例にすると、As は核スピンの $I = 3/2$ であり、エネルギー準位は4つに分裂する。

図2.1に示すように核スピン I が1以上の場合、ゼーマン相互作用以外に電気四重極相互作用が摂動として働き、エネルギー準位が更にシフトを起こす。また、試料が粉末・多結晶の場合ではセンターピークが2次摂動で2つに分裂し、粉末パターンと呼ばれるスペクトルが得られる。これは電場勾配の主軸と外部磁場の方向のなす角 θ がランダムに分布するためである。高周波側のピークは $\theta = 90^\circ$ のピークで、低周波側のピークは $\theta = 41.8^\circ$ のピークである。鉄系高温超伝導体では電場勾配の主軸は c 方向であるため、鉄系高温超伝導体における As-NMR スペクトルの $\theta = 90^\circ$ 成分は ab 方向の成分を表している。

$^{75}\text{As } I=3/2 \ H_z \gg H_Q$ の場合



$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \hbar H_0 m \quad \mathcal{H}_Q = \frac{\hbar \nu_Q}{6} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\}$$

図 2.1: 核スピンの $I = 3/2$ の As 核におけるエネルギー分裂

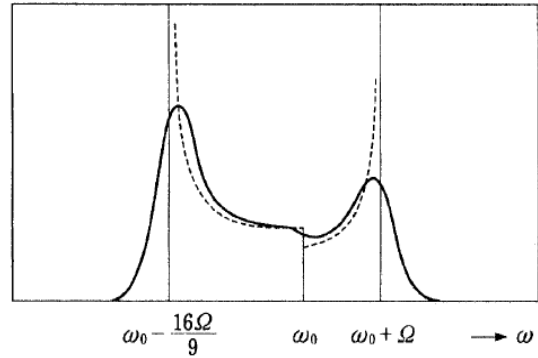
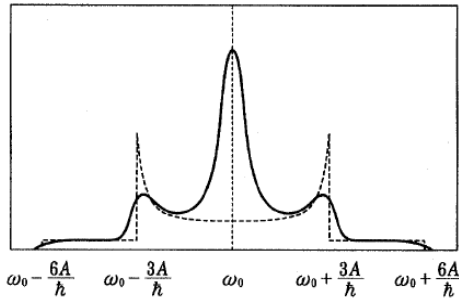


図 2.2: 1 次摂動による粉末パターン [45]

図 2.3: 2 次摂動によるセンターピークの粉末パターン [45]

2.2 スピン格子緩和時間 (T_1)

励起された原子核は周囲の格子系や電子系と相互作用し、そのエネルギーを放出し、熱平衡状態に戻る。その平衡状態に戻るまでの時間をスピン格子緩和時間 (T_1) と言う。 T_1 は周囲の格子・電子の状態に依存するため、 T_1 測定をすることで、原子核周りの格子系・電子系の情報を得ることが出来る。

2.2.1 スピン格子緩和時間率 $1/T_1$ の一般的表現

$1/T_1$ は一般的に次のように表すことが出来る。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_{loc}(0) \perp H_{loc}(t) \perp \rangle \exp(i\omega_0 t) dt \quad (2.4)$$

これはスピン格子緩和率が外部磁場に垂直な局所磁場成分の時間相関関数で表すことが出来る、正確にはNMR周波数における揺らぎの振幅によって与えられることを示している。これに局所磁場が電子スピンからの超微細磁場である場合、動的スピン相関関数の周波数 ω_0 におけるフーリエ成分として表すことが出来る。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(\vec{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (2.5)$$

この ω_0 は測定で用いられる周波数で、 $\chi''_{\perp}$ は動的磁化率の虚数部分で量子化軸に対し垂直成分を意味し、 A_q は核スピンと周りの電子系との超微細相互作用である。

2.2.2 電子相関が弱い系 (通常金属) の $1/T_1$

電子間の相互作用が弱い通常金属では伝導電子が緩和の主な役割を担う。そのときの $\chi''_{\perp}$ は

$$\chi''_{\perp}(\vec{q}, \omega_0) = 4\mu_B^2 \pi \sum_k \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k+q} - \hbar\omega) [f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)] \quad (2.6)$$

ϵ_k は電子のエネルギー、 $f(E)$ は Fermi 分布関数これを式 (2.5) に代入すると、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64}{9} \pi^2 (\gamma_n \gamma_e \hbar)^3 |u_{k_F}(0)|^4 N^2(E_F) k_B T \quad (2.7)$$

となる。これは $1/T_1$ が温度 T に比例することを意味している。

2.2.3 超伝導状態の $1/T_1$

超伝導状態においては、熱的に励起した準粒子の散乱によって緩和が起こる。その時の $1/T_1$ は以下のように表すことが出来る。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar N^2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left\{ \left(1 + \frac{\Delta^2}{EE'} \right) N_s(E) N_s(E') \right\} f(E) (1 - f(E')) \delta(E - E') dE dE' \quad (2.8)$$

$\left(1 + \frac{\Delta^2}{EE'} \right)$: コヒーレンス因子
 Δ : 超伝導オーダーパラメーター

$N_s(E)$:超伝導状態での状態密度

コヒーレンス因子から生じる異常状態密度 $M_s(E)$ を以下のように定義する。

$$\left\{ \left(1 + \frac{\Delta^2}{E^2} \right) N_s^2(E) \right\} = N_s^2(E) + M_s^2(E) \quad (2.9)$$

$$M_s(E) = \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (2.10)$$

すなはち、式 (2.8) は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar N^2} \int_0^\infty \{N_s(E)^2 + M_s(E)^2\} f(E)(1 - f(E)) dE \quad (2.11)$$

と書き直せる。

2.2.4 超伝導ギャップ対称性と $1/T_1$ の温度依存性

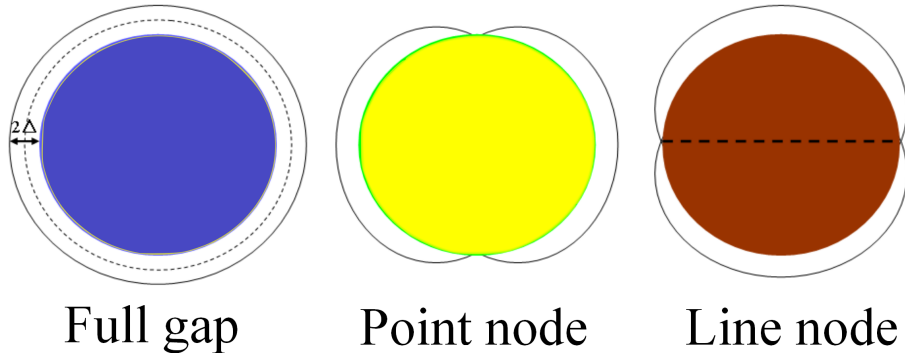


図 2.4: 超伝導ギャップ構造

ここで超伝導ギャップ構造と $1/T_1$ の温度依存性との関係について述べる。

BCS 超伝導体 (Full gap)

Full gap の BCS 超伝導体の場合、クーパーペアは $(k_\uparrow, k_\downarrow)$ か $(k_\downarrow, k_\uparrow)$ で形成されるスピンシングレット状態となる。ギャップは $\Delta(\theta, \phi) = \Delta(T)$ と表し、超伝導状態の状態密度を $N_s(E)$ 、常伝導状態の状態密度を N_0 とした場合、

$$N_s(E) = \begin{cases} N(0) \frac{E}{\sqrt{(E^2 - \Delta^2)}} & (|E| < \Delta_0) \\ 0 & (|E| \geq \Delta_0) \end{cases} \quad (2.12)$$

となり、異常状態密度は

$$M_s(E) = N(0) \frac{E}{\sqrt{(E^2 - |\Delta|^2)}} \quad (2.13)$$

となる。 $N_s(E)$ 及び $M_s(E)$ は $E = \Delta_0$ で発散する。そのため $1/T_1$ において T_c 直下でピークを持つ振る舞いをし、これをコヒーレンスピークと呼ぶ。温度を低温にすると、フェルミ分布関数の項より $1/T_1$ は指数関数的 $\propto \exp(-\Delta_0/k_B T)$ に減少する。

異方的超伝導体 (Line node)

ギャップが赤道上でゼロにである場合 (Line node)、ギャップは $\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0 \cos \theta e^{i\phi}$ と表され、この時の状態密度は

$$N_s(E) = \begin{cases} \frac{\pi}{2} \frac{N_0 E}{\Delta(T)} & (|E| < \Delta_0) \\ \frac{N_0 E}{\Delta(T)} \sin^{-1} \frac{\Delta(T)}{E} & (|E| \geq \Delta_0) \end{cases} \quad (2.14)$$

$$M_s(E) = 0 \quad (2.15)$$

となる。この場合、コヒーレンスピークは消失、もしくは非常に小さいものになる。 $E \rightarrow 0$ において $N_s \propto E$ となり、 $1/T_1$ の温度依存性は

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^\infty E^2 e^{-E/k_B T} dE = T^3 \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx \quad (2.16)$$

となり、 T_c 以下で T^3 に比例する。

異方的超伝導体 (Point node)

ギャップが極点でゼロになる場合 (Point node)、ギャップは $\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0 \sin \theta e^{i\phi}$ と表され、この時の状態密度は

$$N_s(E) = \frac{N_0 E}{2\Delta(T)} \ln \left| \frac{E + \Delta}{E - \Delta} \right| \quad (2.17)$$

$$M_s(E) = 0 \quad (2.18)$$

$E \rightarrow 0$ において $N_s \propto E^2$ となり、 $1/T_1$ の温度依存性は

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^\infty E^4 e^{-E/k_B T} dE = T^5 \int_0^\infty x^4 e^{-x} dx \quad (2.19)$$

となり、 T_c 以下で T^5 に比例する。

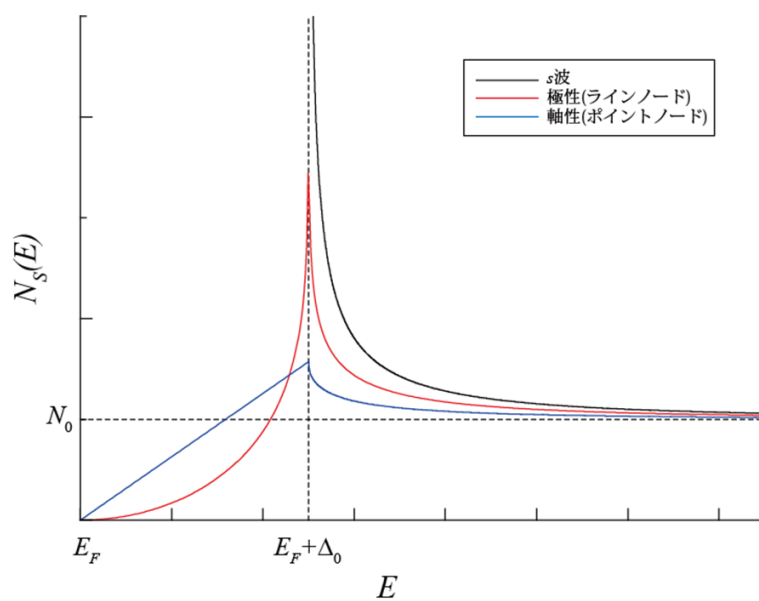


図 2.5: それぞれの超伝導ギャップにおける状態密度のエネルギー依存性

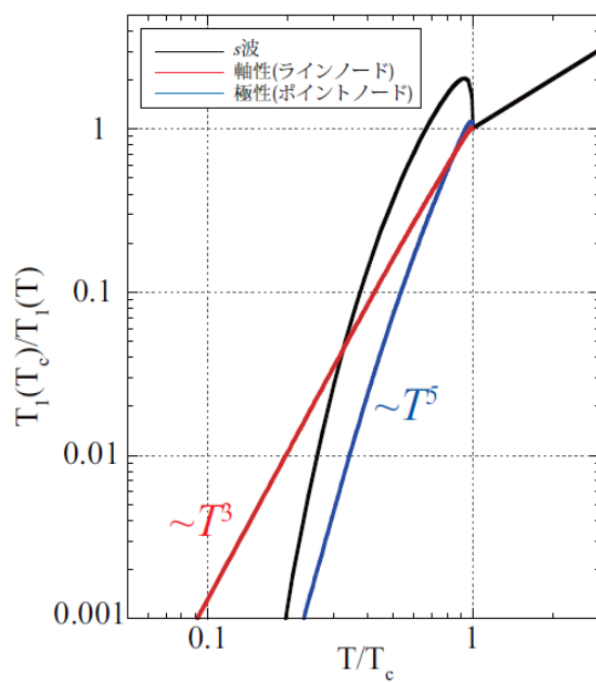


図 2.6: それぞれの超伝導ギャップにおける $1/T_1$ の温度依存性

2.3 スピンエコー法・スピンスピン緩和時間 T_2

ここでは、NMR 信号の測定手法であるスピンエコー法について述べる。スピンエコー法では、前述の T_1 測定及びスピンスピン緩和時間 T_2 を決定することが出来る。スピンエコー法はコイルに 90° パルスを与え、 τ 秒後に 180° パルスを与え、共鳴吸収を起こさせる。すると 2τ 秒後に信号が現れる、この信号をスピンエコーと呼ぶ。 τ を長くすることでスピンエコーの強度は $\exp(-2\tau/T_2)$ で減少していく。このスピンエコーが減衰する時間をスピンスピン緩和時間 T_2 と呼ぶ。

2.3.1 スピンスピン時間緩和率 $1/T_2$ の一般的表現

スピンスピン時間緩和率 $1/T_2$ は一般的な表現式は

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2}T_1 + \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_{loc}(0)zH_{loc}(t)z \rangle dt \quad (2.20)$$

と表すことが出来る。局所磁場の z 成分を得ることが出来、縦方向の揺らぎを見ることが出来、磁気的な情報を得るのに有効な測定手段である。 $1/T_2$ の方が $1/T_1$ よ

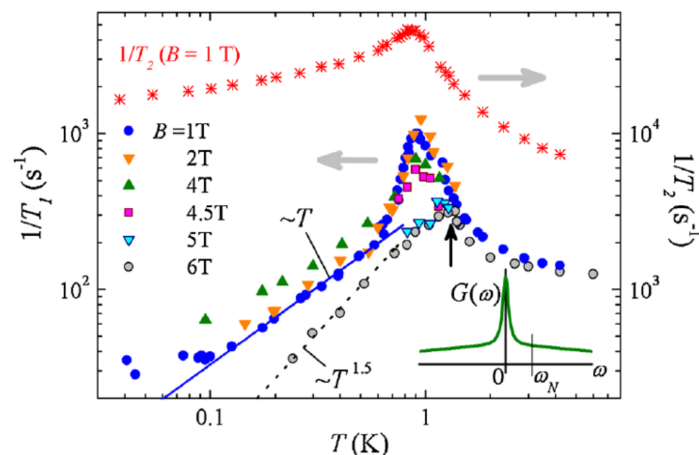


図 2.7: 磁気秩序を起こすときの $1/T_2$ の例 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [46]

りも時間スケールが早いため、測定時間が早い。そのため、信号強度が小さい物質においても非常に有効な実験手段である。図 2.7 は磁気秩序を起こすときの $1/T_2$ 及び $1/T_1$ の実験結果である。両者ともネール温度でピークを持つ振る舞いをしており、 $1/T_2$ 測定は磁気秩序を調べるのに有効な手段であることを示している。

2.4 圧力

ここでは、圧力下 NMR に用いた圧力セルについて紹介する。圧力下 NMR の実験はドーピングによる不純物効果の影響がなく、圧力変化に応じ系統的な電子状態の変化を調べることが出来る。電子相図を明らかにする手段として、非常に有効である。一方で、圧力セルのサンプルスペースが狭く、常圧下 NMR の信号強度に比べ著しく減少する。本研究においては、信号強度とノイズの強度比である Signal/Noise は常圧下と比べると約 1/20 となった。

2.4.1 圧力セル

ピストンシリンダー型圧力セルを用い、圧力下 NMR の実験を行った。シリンダーには NiCrAl-BeCu 合金で、ピストンは WC(炭化タングステン) で出来ている。ピストンシリンダー型圧力セルの最大到達圧力は約 3 GPa である。圧力媒体にはダフネ 7373 を用い、静水圧を得ている。

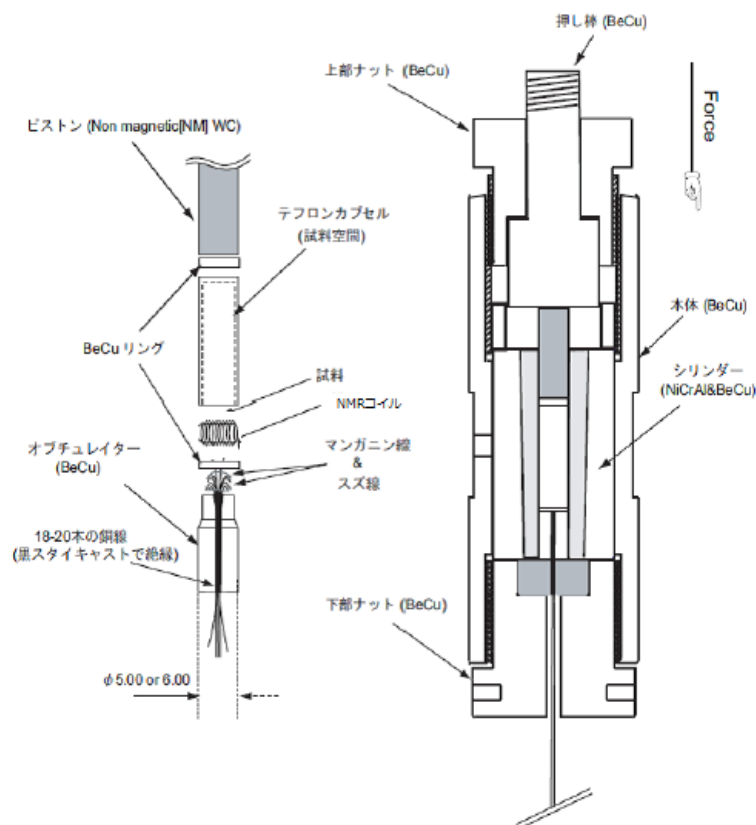


図 2.8: ピストンシリンダー型圧力セル

2.4.2 圧力較正

圧力較正は圧力セル内に Sn 線を入れ、4 端子法により超伝導転移温度を測定することで圧力決定している。Sn の超伝導転移温度の圧力依存性は

$$P = \frac{2(T_c^0 - T_c(P)^0)}{0.0463(1 + (1 - 0.40304335(T_c^0 - T_c(P)^0)^{1/2}))} \quad (2.21)$$

となっており、これをもとに決定している。

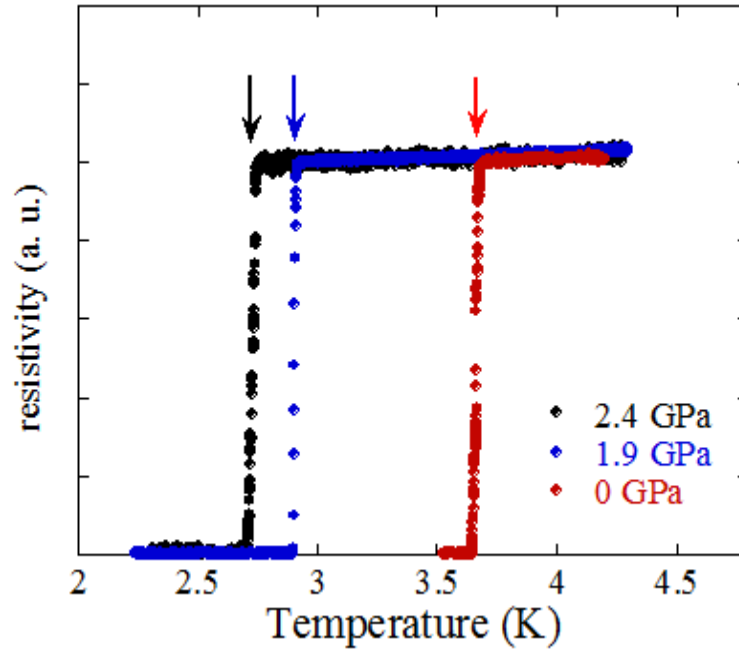


図 2.9: Sn 線の超伝導転移温度による圧力較正

第3章 実験結果

3.1 試料

本研究の測定試料は多結晶体である。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ [39] を発見した南京大学のWen教授より提供して頂いた。試料の作り方を示す [39]。2ステップ固相反応法 [47] を用い合成している。まず、 SrAs 粉末を Sr の塊と As の粒子を化学反応させ得る。その後、 SrAs 、 V_2O_5 、 SrO 、そして Sr と Fe の粉末をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックスにて混ぜて、ペレット状にプレスをする。そして、ガラス管に封入し、 1150°C で 40 時間焼結し、ゆっくりと室温まで冷ますことで得ることが出来る。NMR 測定にあたり、信号強度を得るため試料を粉末にしている。

図 3.1 は $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ のホール係数測定結果である。その結果、ホール係数は負であることから、キャリアーは電子である。 T_c は NMR コイルを用いた交流磁化率測定から決定した。その結果、常圧、ゼロ磁場下において $T_c = 32\text{ K}$ と先行研究と同じ転移温度を示した [39]。

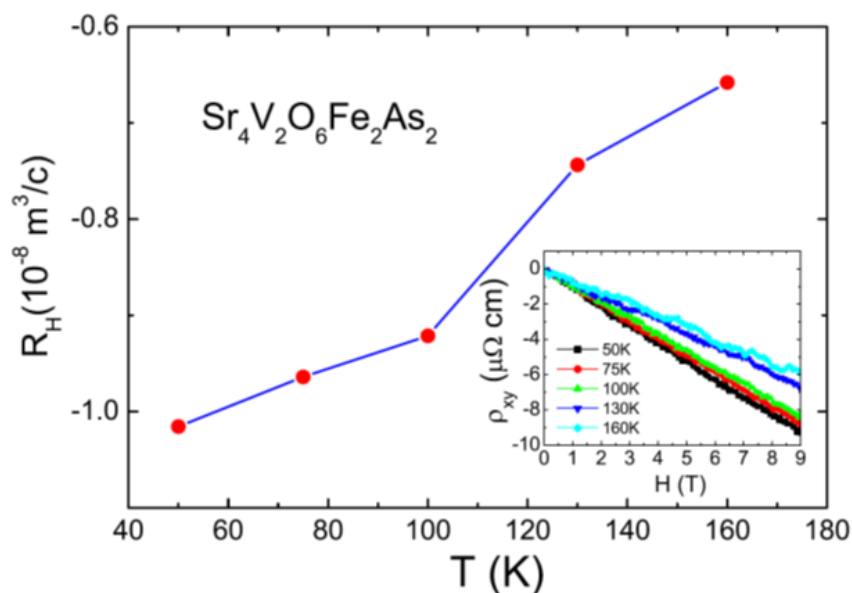


図 3.1: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ のホール係数測定 [39]

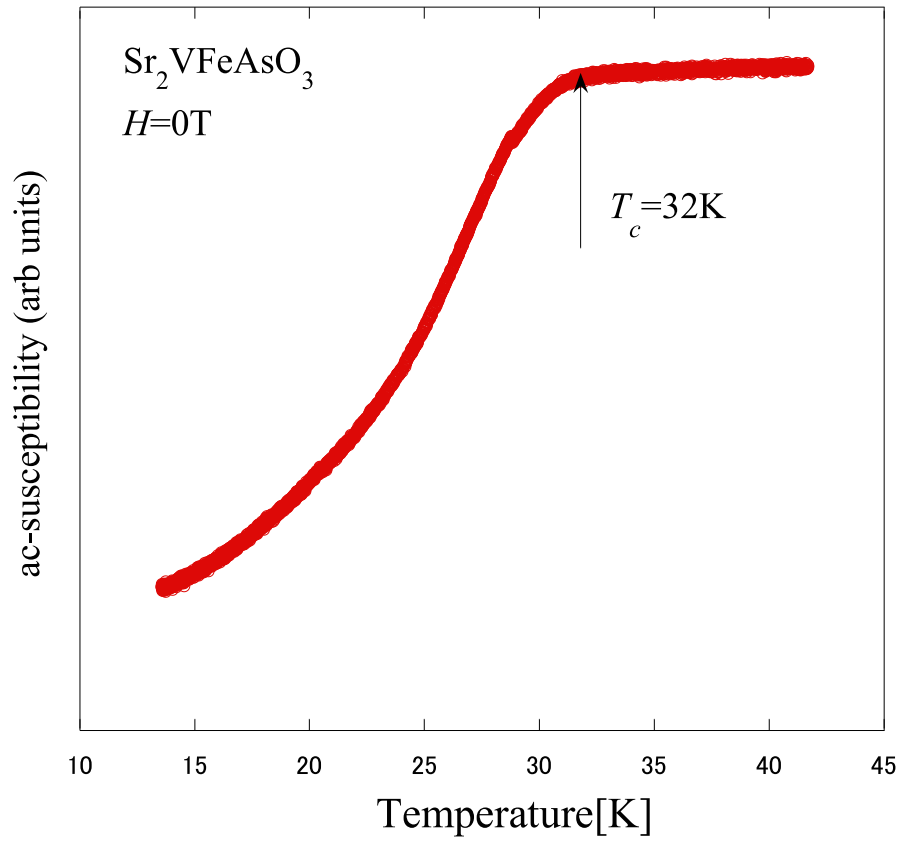


図 3.2: NMR コイルによる交流磁化率測定 $H = 0 \text{ T}$

3.2 常圧下 NMR

まず常圧下において、1つ目の研究目的である構造相転移や反強磁性秩序といった相転移の有無を明らかにするために $H = 12.951 \text{ (T)}$ 下における As-NMR、V-NMR の実験結果を示す。私の研究では、先行研究 [40, 44] では測定することの出来なかった温度の測定に成功している。

3.2.1 As-NMR スペクトル

図 3.3 は $H = 12.951$ (T)、 $T = 300$ K の As-NMR のセンターピークスペクトルである。第 2 章の NMR スペクトルの例と同じ、電気四重極相互作用の 2 次摂動によりセンターピークが 2 本に分裂する粉末パターンを観測した。As 核における電場勾配の主軸は c 軸方向のために、高周波側のピーク ($\theta = 90^\circ$) は ab 面の成分を意味している。

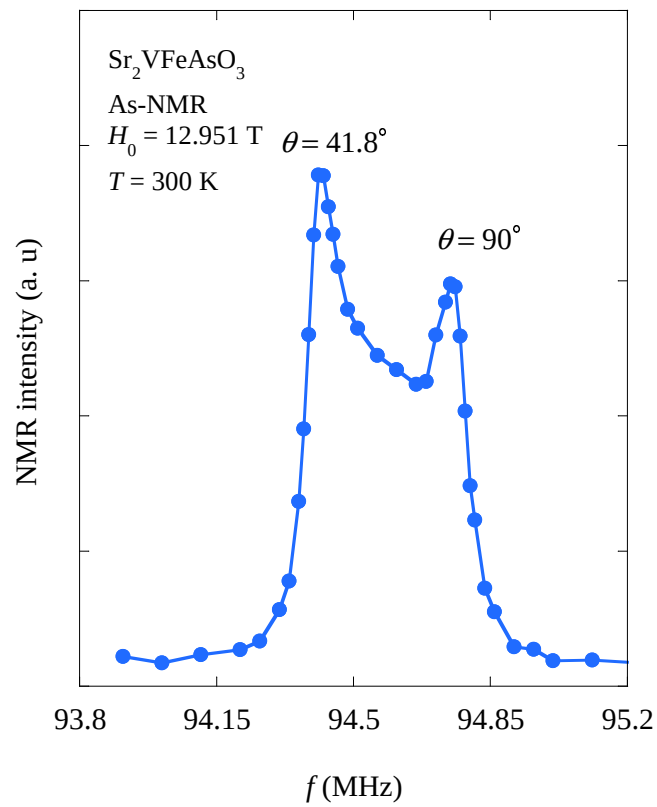


図 3.3: As-NMR スペクトルの粉末パターン

3.2.2 As-NMR スペクトルの温度依存性

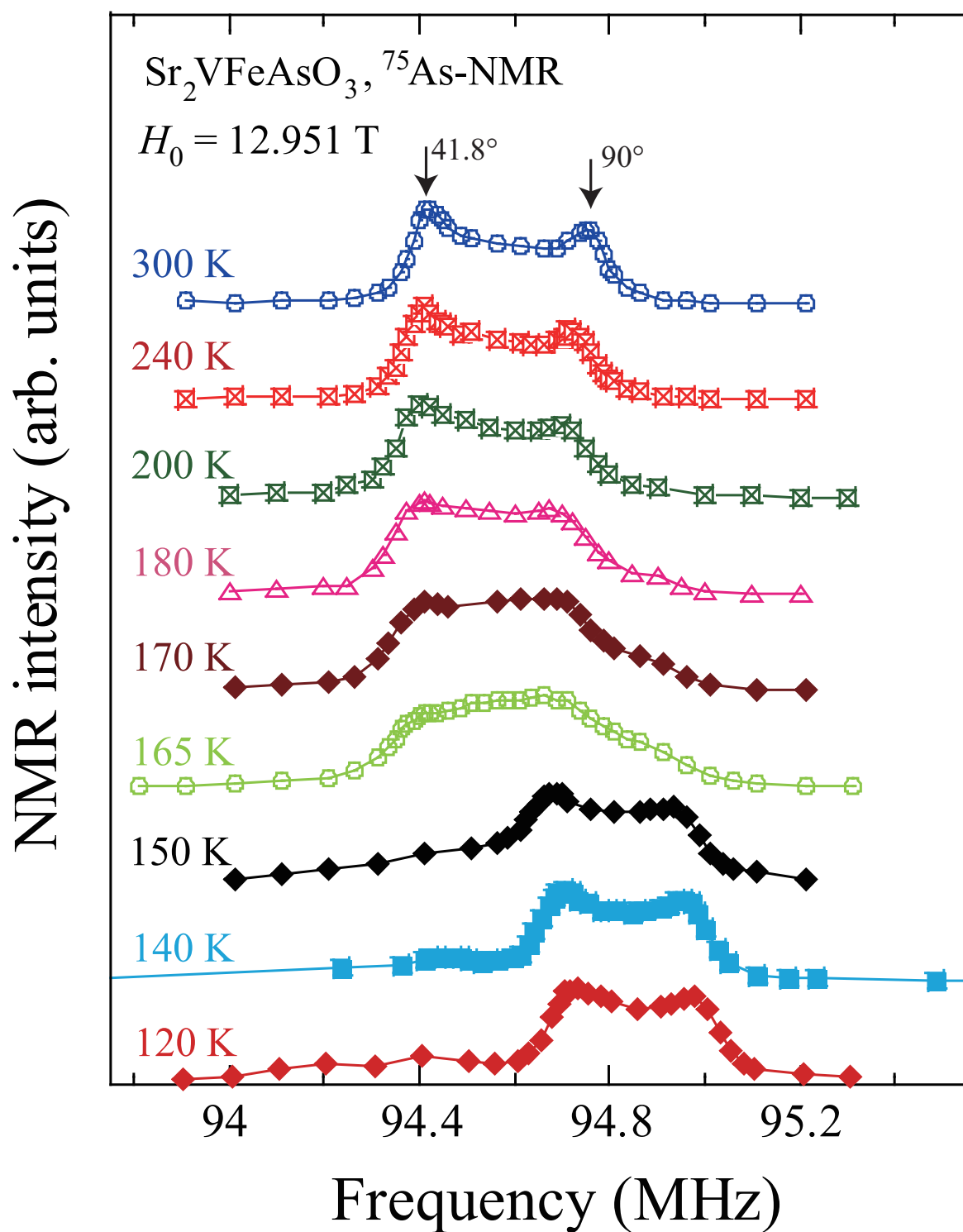


図 3.4: As-NMR スペクトルの温度依存性

図 3.4 は As-NMR のセンターピークスペクトルの温度依存性である。全ての温度で、粉末パターンのスペクトルを観測した。 $T = 165$ K 以下でスペクトルが高周波側にシフトする振る舞いを得た。 $H_0 \parallel ab$ 面が高周波側にシフトすることは内部磁場が出現していることを意味している。比熱の跳びが見られた異常 [41] を As-NMR スペクトルからも観測することが出来た。

3.2.3 V-NMR スペクトル

先行研究で磁気秩序の起源と示唆された V を NMR で測定を行った。V-NMR スペクトルは全ての温度で 1 本のピークを観測した。V は核スピン $I =$

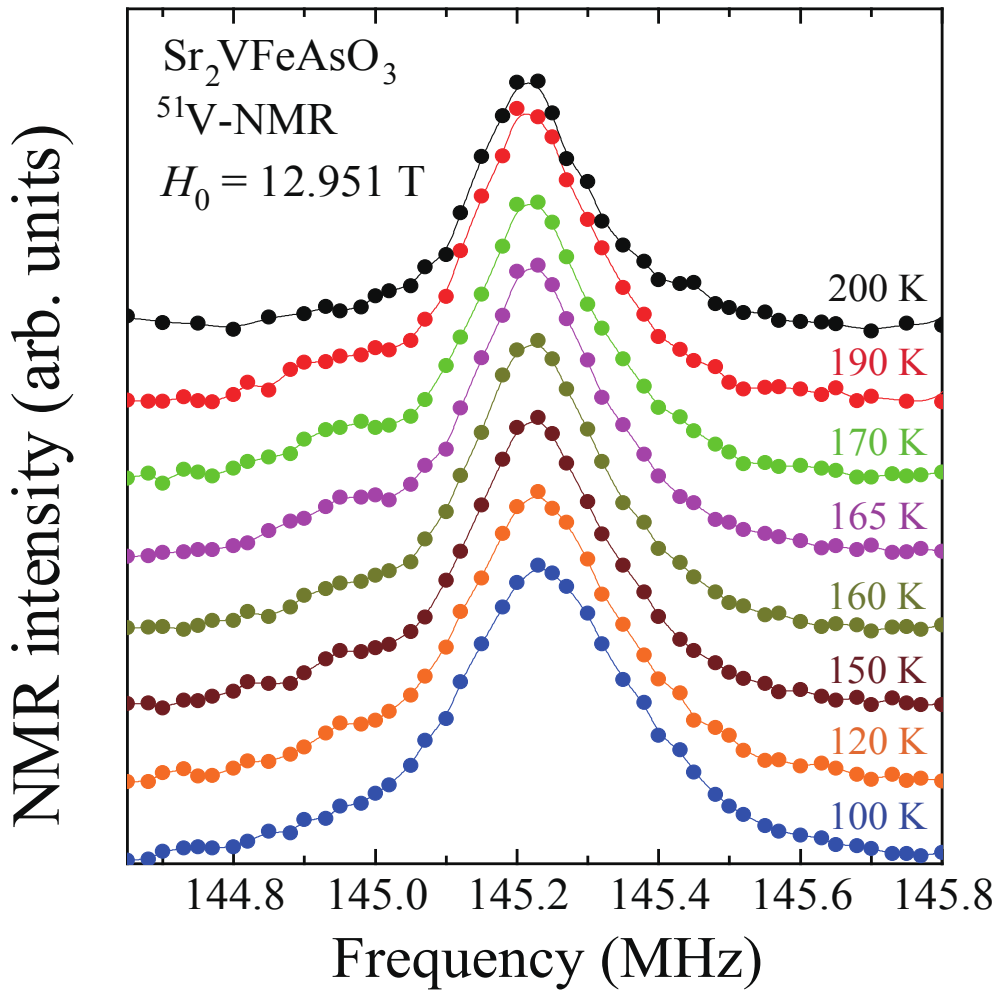


図 3.5: V-NMR スペクトルの温度依存性

7/2 であるが、このように 1 本のみということは V 核周りの電場勾配が小さいことを意味している。次に温度依存性についてだが、V-NMR スペクトルでは $T =$

165 K 以下で高周波側へのシフトは見られなかった。そこで、それぞれのスペクトルの半値幅をローレンチアンでフィッティングを行った。

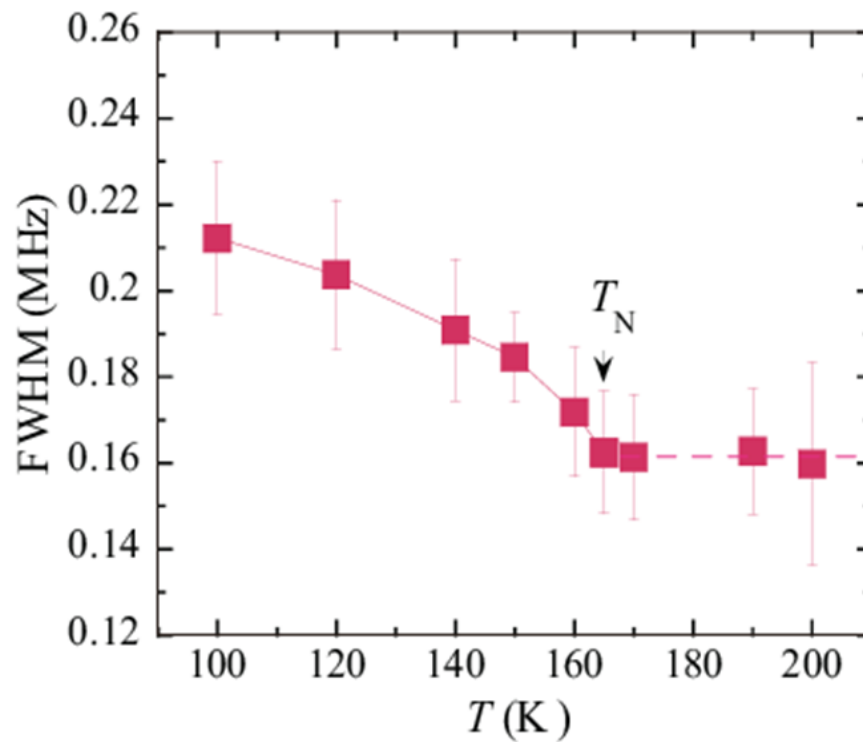


図 3.6: V-NMR スペクトルの半値幅 (FWHM) の温度依存性

その結果、V-NMR スペクトルの線幅が $T = 165$ K より増大を始め、 $T = 100$ K において約 0.005 T 程度の分布を持つことが明らかとなった。ここまでで、 $T = 165$ K 以下で As サイトではスペクトルが高周波にシフトするほどの大きな内部磁場、そして V サイトでは小さな磁氣的な分布を持ちスペクトルが広がっていることが明らかとなった。これは、磁気秩序がダイナミクスに起こっていることを示している。

3.3 As-NMR $1/T_2$

次に、磁気秩序を調べるのに適したプローブとして $1/T_2$ の測定を As 核を対象に行った。

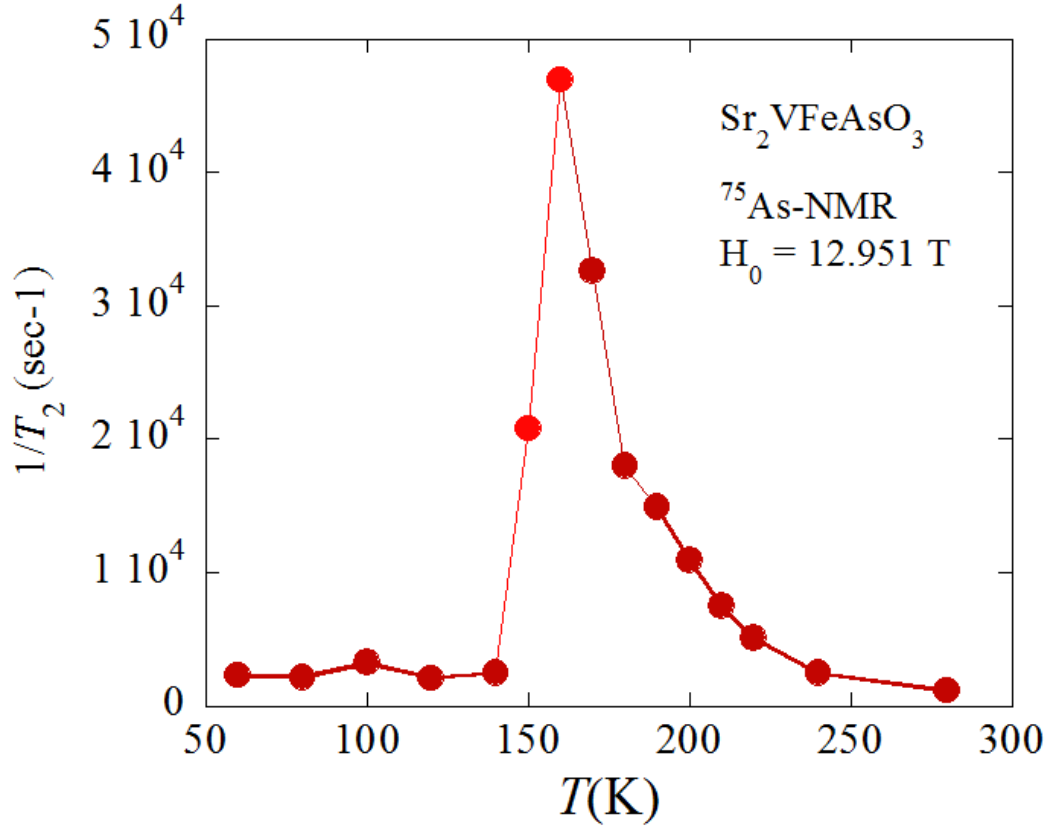


図 3.7: As-NMR $1/T_2$ の温度依存性

その結果、 $T = 165 \text{ K}$ に向かい $1/T_2$ はピークを持つ振る舞いを観測した。これは2章の磁気秩序があるときの $1/T_2$ の温度依存性の例 [46] と同じ振る舞いである。すなわち、 $T_N = 165 \text{ K}$ で Fe が反強磁性秩序を起こしており、As サイトでは Fe-3d と As-4p の混成軌道により大きな内部磁場を示し、V 原子はユニットセル内で Fe から遠いために磁氣的な分布を感じていると説明することが出来る。

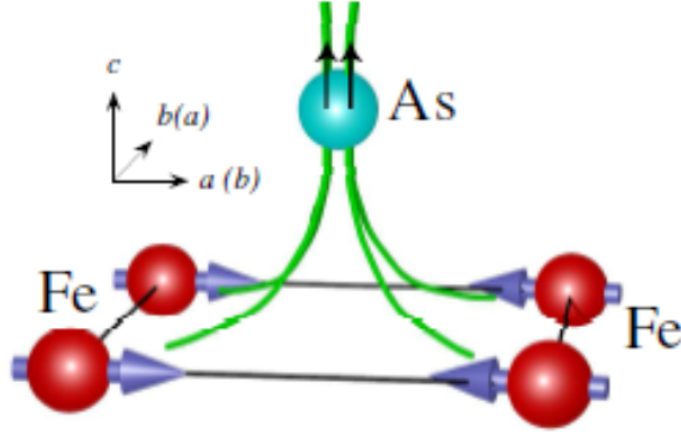


図 3.8: Fe の磁気モーメントが作る As サイトにおける内部磁場の方向

ここで Fe の磁気モーメントによる As サイトの内部磁場の向きが従来の鉄系高温超伝導体 [42] と同様とする。そのとき、As-NMR スペクトルの $H_0 \parallel ab$ ピークのシフト (H_{eff}) と内部磁場 (H_{int}) には $H_{eff} = \sqrt{H_0^2 + H_{int}^2}$ の関係がある。そして As サイトの内部磁場は、Fe の磁気モーメントと超微細相互作用係数 $^{75}A_{hf}$ と $^{75}H_{int} = ^{75}A_{hf}m_{Fe}$ の関係がある。ここで As サイトでの超微細相互作用係数を既に分かっている $^{75}A_{hf} = 2.64/\mu_B$ [48] を用いる。その結果、As サイトの内部磁場の大きさは $H_{int} \sim 1.1$ T、 $m_{Fe} \sim 0.4\mu_B$ となり、母物質の LaFeAsO [8] や BaFe₂As₂ [11] の磁気モーメントと近い値となった。

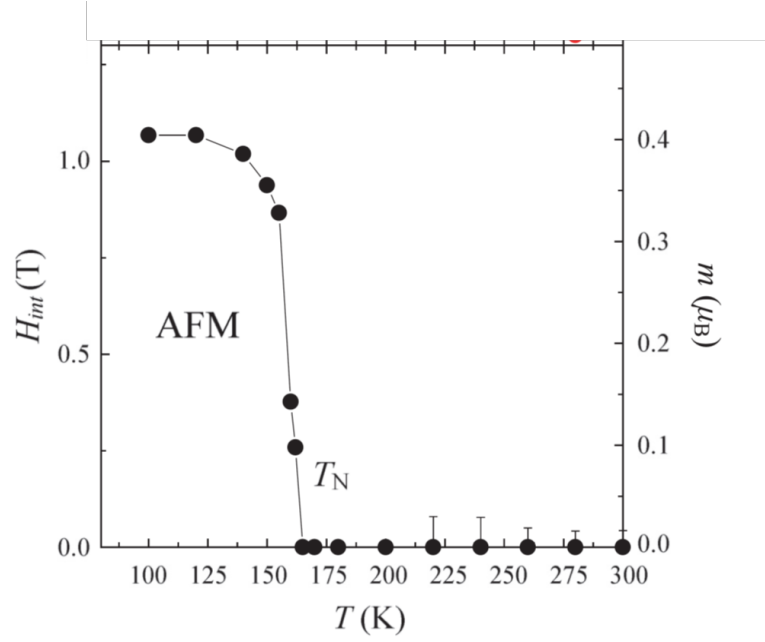


図 3.9: m_{Fe} と $^{75}H_{int}$ の温度依存性

次に Fe の磁気モーメントが V サイトに作る内部磁場の大きさを単純磁気双極子モデルによる計算で見積もった。 $\Delta H = \sum_j \left\{ \frac{3(s_j \cdot r_j)}{r_j^5} - \frac{s_j}{r_j^3} \right\}$ その結果、V サイトには約 0.004 T の内部磁場があると思われ、図 3.6 の結果と良く一致している。

以上、常圧下 NMR の実験結果より、 $Sr_2VFeAsO_3$ では $T_N = 165$ K にて磁気モーメント $m_{Fe} \sim 0.4\mu_B$ の大きさを持つ Fe の反強磁性秩序が起こっていることを明らかにした。磁気構造はこれまでの鉄系高温超伝導体と同様である。

3.4 圧力下 NMR

2つ目の実験目的である圧力印加による超伝導転移温度の上昇の原因を明らかにすべく、圧力セルを用いた NMR 測定を行った。

3.4.1 圧力下 T_c

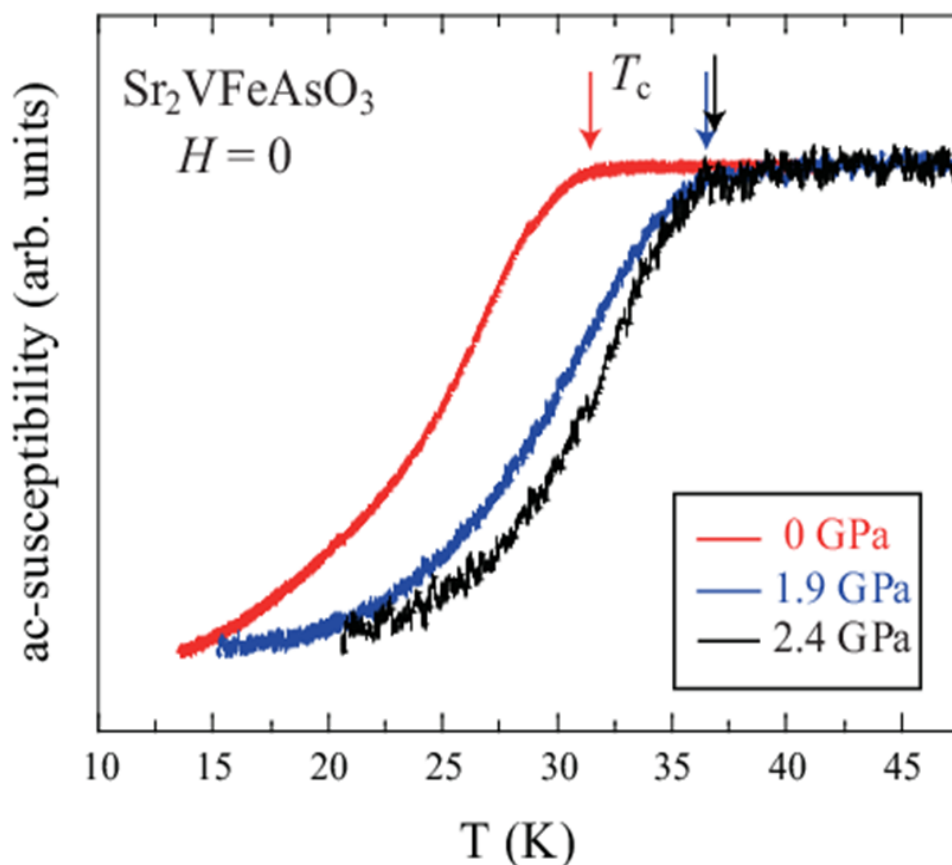


図 3.10: 超伝導転移温度 T_c の圧力依存性

圧力下における超伝導転移温度 $T_c(P)$ は $P = 0, 1.9, 2.4$ GPa において、 $T_c(P) = 32, 36, 36.5$ K である。これは先行研究 [40] と同じである。

3.4.2 T_N の圧力依存性

常圧下 NMR では、 T_N を含む全温度でスペクトルの測定することが出来たが、圧力下 NMR では圧力セルのサンプルスペースが小さいためスペクトルの測定が出来なかった。そこで、 $1/T_2$ 測定により、 T_N の圧力依存性を調べることにした。

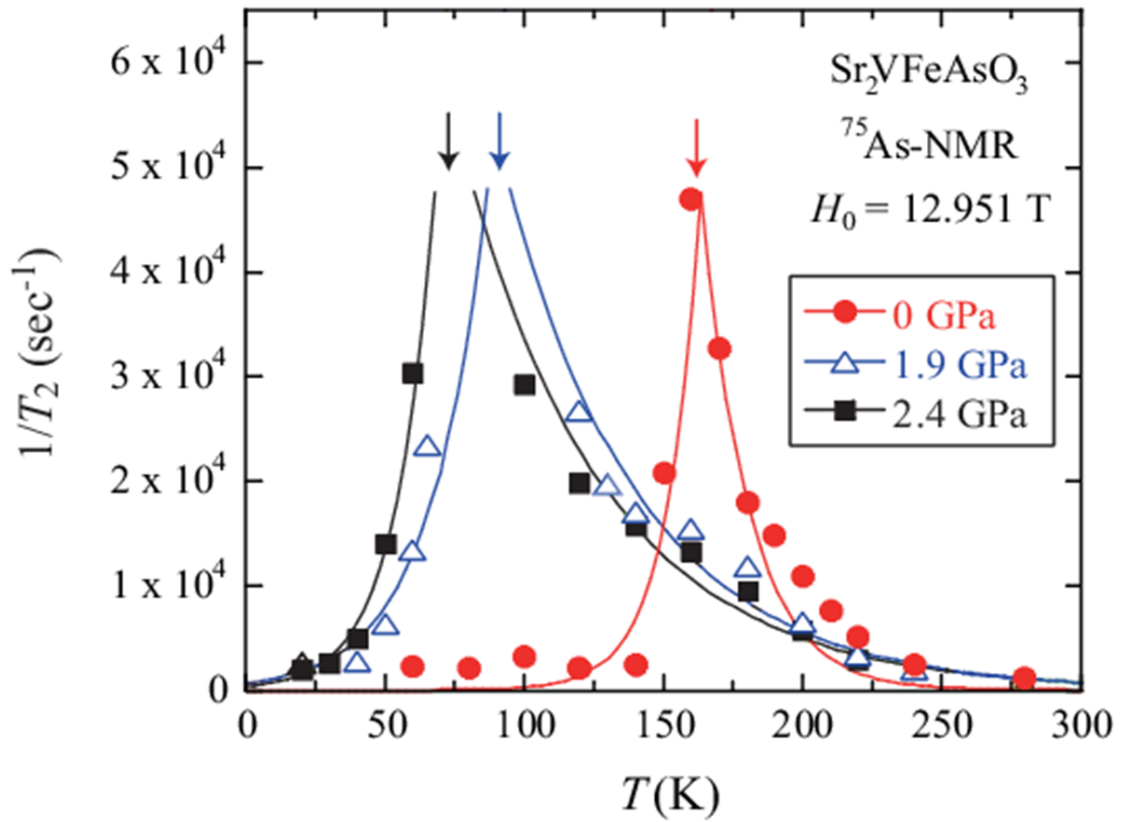


図 3.11: T_N の圧力依存性

圧力下での $1/T_2$ 測定において T_N 近傍はその緩和時間の早さと、Signal/Noise の小ささにより測定することが出来なかった。しかし、はっきりと $1/T_2$ が増大していく振る舞いは見られ、それらを外装してフィッティングをすることで圧力下における T_N を決定した。その結果 $T_N(P) = 90\text{K} \pm 15\text{ K}$ (1.9 GPa), $70\text{ K} \pm 10\text{ K}$ (2.4 GPa) となった。

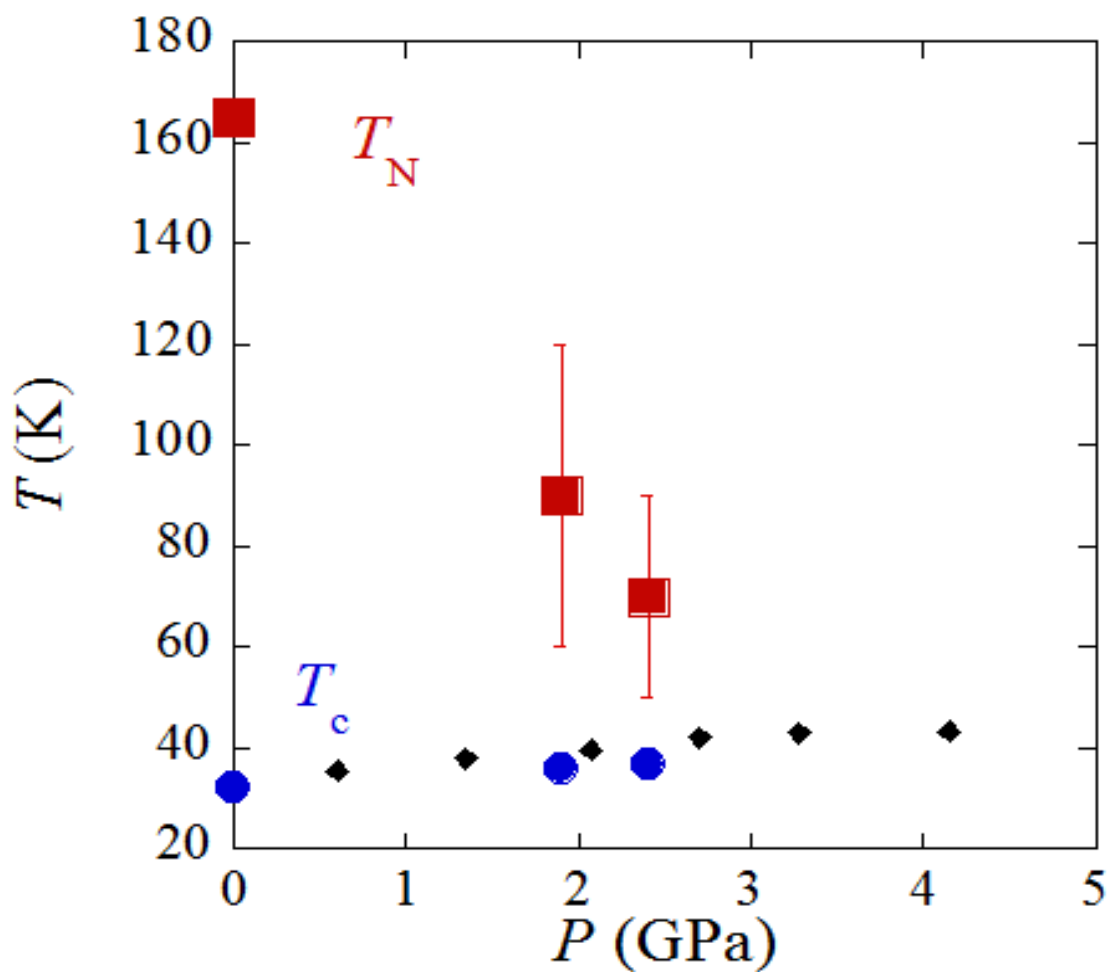


図 3.12: T_N, T_c の圧力依存性

図 3.12 は圧力と T_N 、 T_c の温度相図である。黒いダイヤは圧力下電気抵抗測定 of ゼロ抵抗を引用している [40]。この電子相図から反強磁性秩序温度 T_N を抑制することで超伝導転移温度 T_c が上昇していることが明らかとなった。圧力を印加することで T_N の抑制、超伝導転移温度 T_c が上昇する振る舞いは $\text{LaFeAsO}_{0.945}\text{F}_{0.055}$ [49] や SrFe_2As_2 [50] といったこれまでの鉄系高温超伝導体でも見られている。

3.5 圧力下における $1/T_1$ の温度依存性

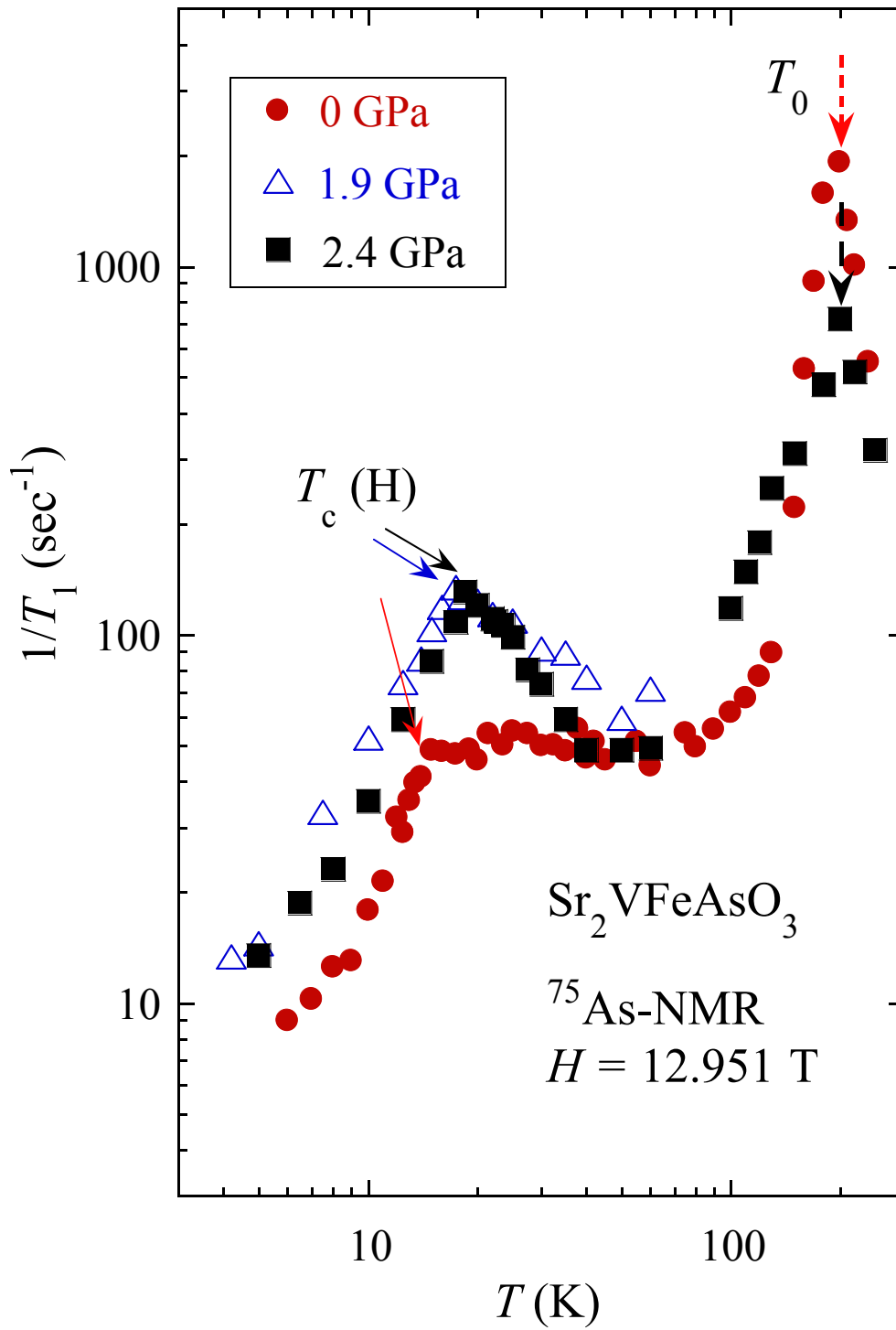


図 3.13: 圧力下における $1/T_1$ の温度依存性

3.5.1 超伝導状態

図 3.13 は $H_0 = 12.951$ (T) における圧力下 As-NMR の $1/T_1$ の温度依存性である。実践の矢印は磁場下での超伝導転移温度 $T_c(H)$ を示す。超伝導状態において、 $T_c(H)$ 直下でコヒーレンスピークなしで $1/T_1$ する振る舞いを得た。この結果はこれまでの鉄系高温超伝導体と同様である [29, 36, 51, 52, 53, 54, 55]。また、反強磁性秩序を示すピークで超伝導を観測したことから、反強磁性秩序と超伝導の共存を明らかにした。反強磁性秩序と超伝導の共存は純良試料の 1111 型 [12] や 122 型 [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] と同様であるが、驚くべきは $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ は幅広い領域で反強磁性秩序と超伝導が共存し、尚且つ高い転移温度を示す。

3.5.2 常伝導状態

常伝導状態において、常圧下及び $P = 2.4$ GPa で T_N よりも高温の $T_0 = 200$ K で $1/T_1$ がピークとなる新たな相転移を発見した。この T_0 は圧力に鈍感な振る舞いを示したが、その起源はまだ未解明である。

第4章 考察・議論

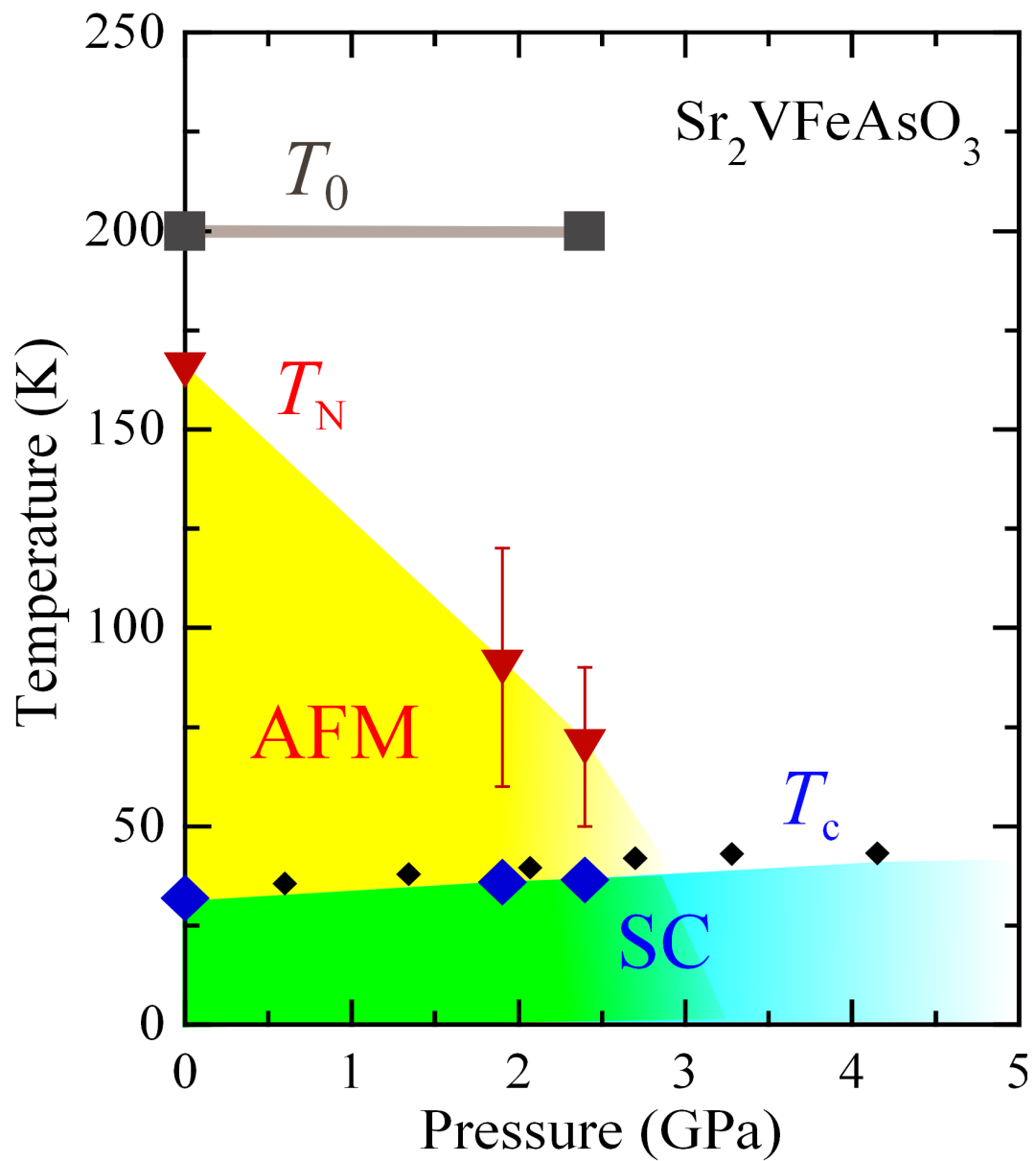


図 4.1: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の圧力－温度相図

図 4.19 は本研究で得られた圧力－温度相図である。

4.1 T_0 について

本研究で新たに発見した T_0 について、考察を行う。常圧下 As-NMR スペクトルにおいて $T_0 = 200$ K でスペクトルはシフトしていないことから、磁気的なものではないと考えられる。そこで、As-NMR スペクトルにおいて電氣的な情報を持つものについて考えるとする。第2章でセンターピークの粉末パターン例で示した

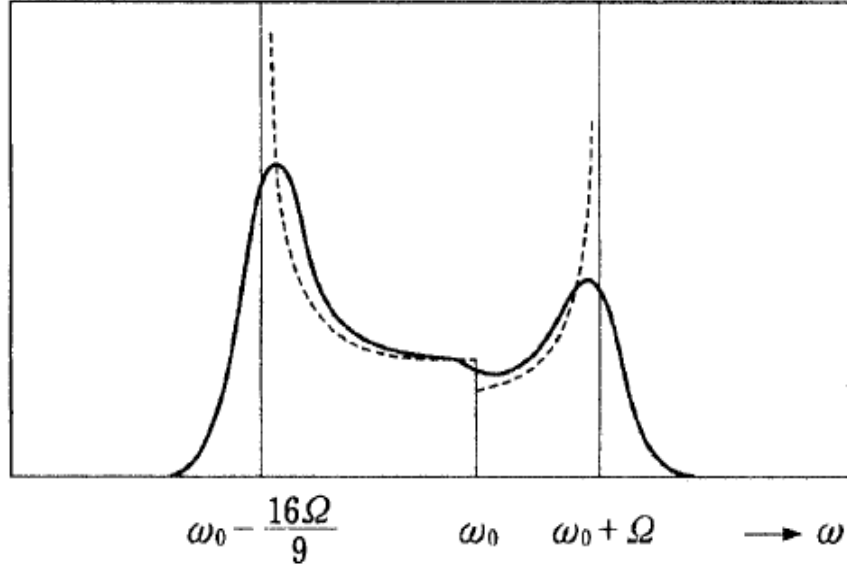


図 4.2: 2次摂動によるセンターピークの粉末パターン

図 4.2 を考える。

$\theta = 90^\circ$ は $\omega_0 + \Omega$ といった物理量で表すことが出来る。 ω_0 は γH_0 であり、 Ω は $\frac{3\omega_Q^2}{16(1+K_{ab})\omega_0} + (K_{ab}-1)\omega_0$ と表すことが出来る。ここで ω_Q は $\nu_Q\sqrt{1+\eta^2/3}$ である。 ν_Q は電場勾配、 η は非対称パラメーターである。この Ω の温度依存性をプロットしたのが図 4.3 である。その結果、 T_0 から Ω がなだらかに減少していることが分かる。 Ω は K_{ab} や ν_Q 、 η といった物理量を含んでおり、 T_0 でこれらが変化したことを意味している。

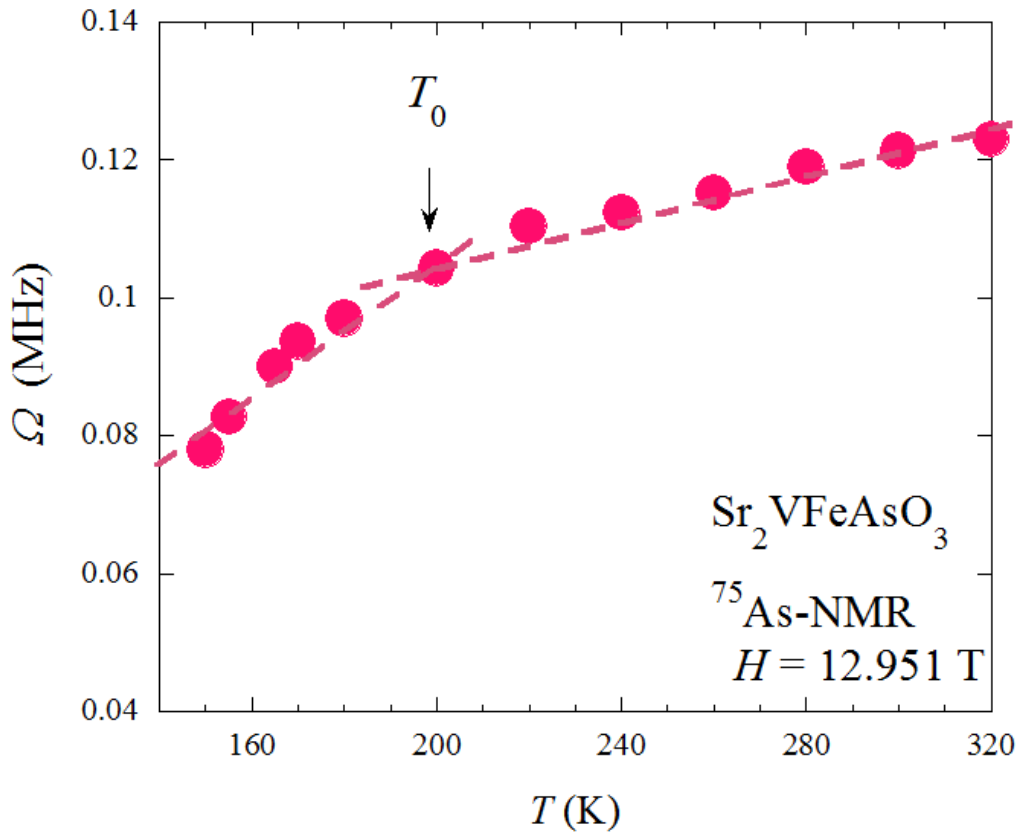


図 4.3: Ω の温度依存性

次に構造相転移における物理量の変化を示す。図 4.4 は LaFeAsO の構造相転移による ν_Q の温度依存性で、図 4.5 は $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ のサテライトピークのスペクトルにおいて構造相転移による η の変化を示す。

LaFeAsO では $T = 160 \text{ K}$ で tetragonal から orthorhombic に構造相転移を起こす。その際に ν_Q が減少することが報告されている [56]。 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ は構造相転移で非対称パラメーター η が現れることによって、サテライトピークが 2 本現れる。そういったことから $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ において T_0 における相転移の起源は構造相転移の可能性が挙げられる。

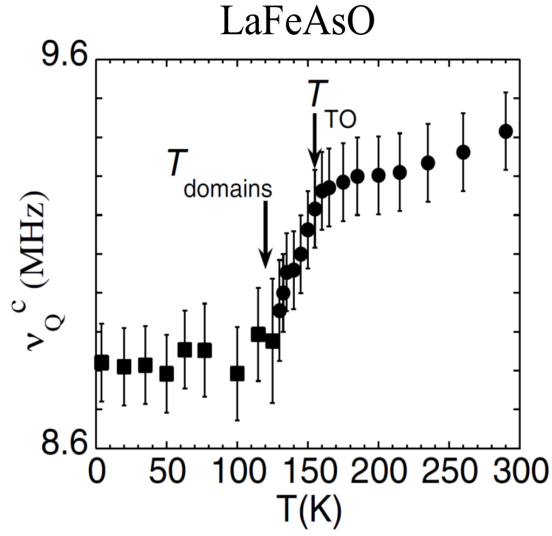


図 4.4: LaFeAsO の ν_Q の温度依存性 [56]

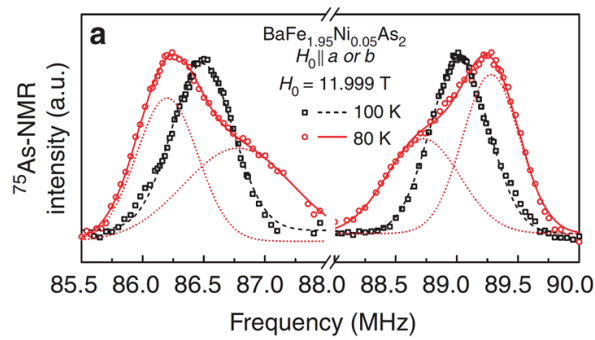


図 4.5: BaFe_{2-x}Ni_xAs₂ の構造相転移による η の変化 [21]

そこで、Sr₂VFeAsO₃ における X 線回折の温度依存性を測定した。その結果を図 4.6 に示す。X 線回折の温度依存性では tetragonal から orthorhombic への構造相転移は明確に分からなかった。しかし鉄系高温超伝導体の構造相転移は元々非常に小さな変化である。そしてペロブスカイト型鉄系超伝導体はブロック層のペロブスカイト構造は非常に安定な構造であるため変化が起きにくい。また、それ以外にも鉄系高温超伝導体において必ずしも tetragonal から orthorhombic のような構造相転移である必要はない。本研究において発見した Fe の反強磁性秩序は orthorhombic 以外の結晶構造でも発現することが出来る。そういったことから、 T_0 における未知の相転移は構造相転移の可能性が十分に考えられる。

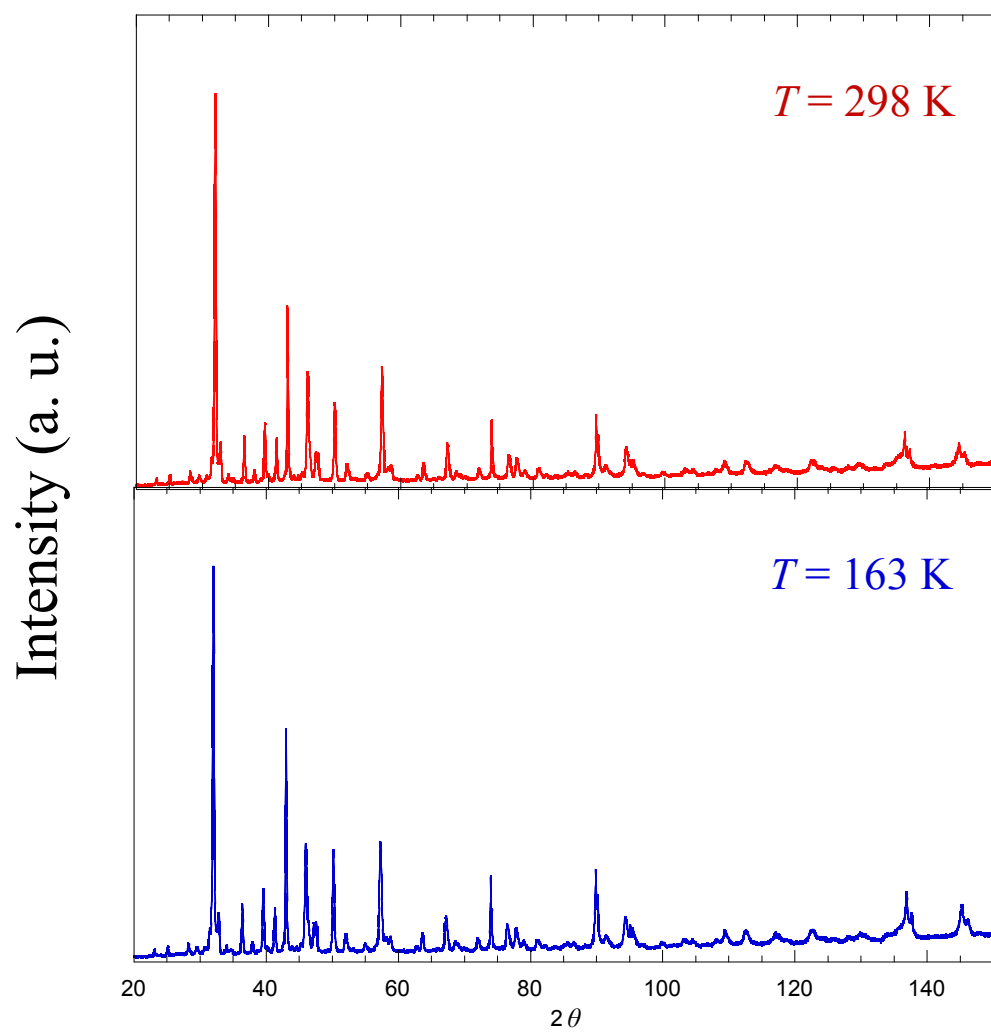


図 4.6: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ X線回折の温度依存性

4.2 大きい磁気モーメントと高い超伝導転移温度について

反強磁性と超伝導が共存する超伝導体として、重い電子系の超伝導体が知られている。CeRhIn₅[57] は圧力誘起超伝導体であり、圧力印加により反強磁性が抑制され、超伝導が発現する。また、反強磁性と超伝導が共存する領域が存在する[58, 59]。CeRhIn₅ はシングルバンド系であり、共存域の磁気モーメントは $m \sim 0.08\mu_B$ と小さい。

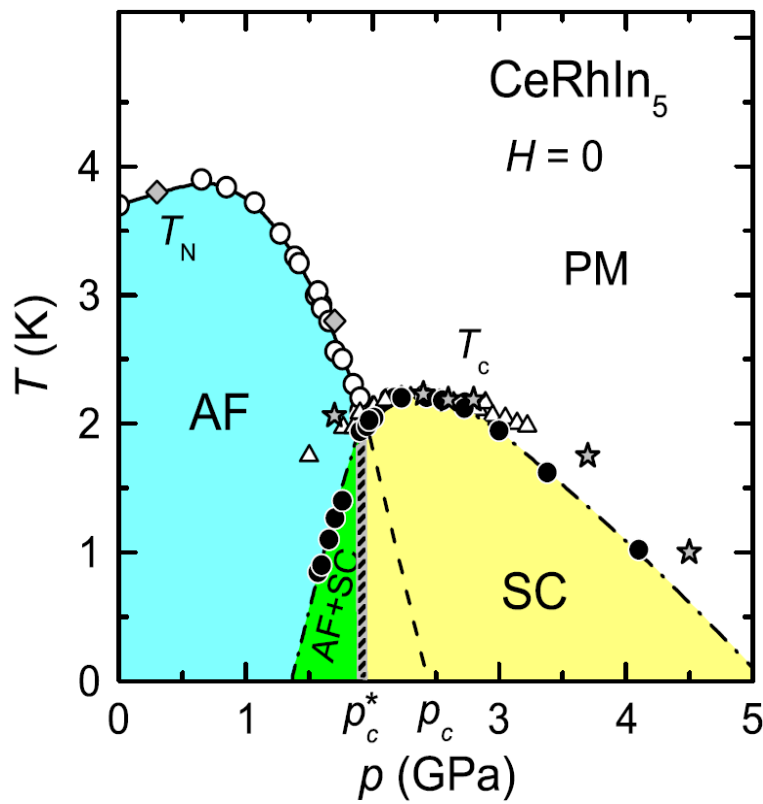


図 4.7: CeRhIn₅ の圧力温度相図 [60]

しかし、鉄系高温超伝導体は本研究のように $m_{Fe} \sim 0.4\mu_B$ という大きな磁気モーメントを持ちながら、超伝導が発現するような例は $\text{Ba}_{0.77}\text{K}_{0.23}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [17]、 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ [21] でも見られる。

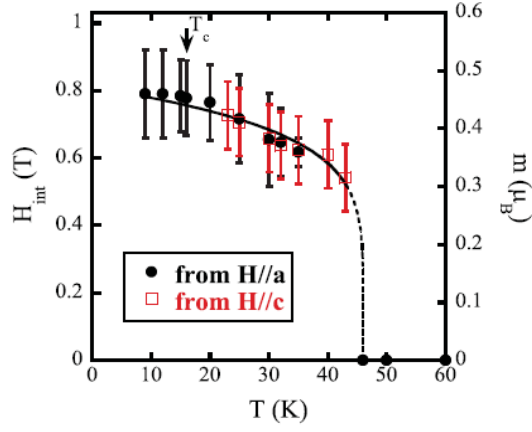


図 4.8: $\text{Ba}_{0.77}\text{K}_{0.23}\text{Fe}_2\text{As}_2$ m_{Fe} と $^{75}\text{H}_{int}$ の温度依存性 [17]

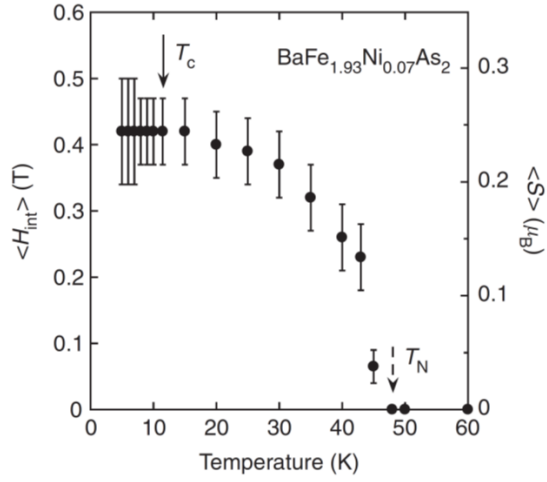


図 4.9: $\text{BaFe}_{1.93}\text{Ni}_{0.07}\text{As}_2$ m_{Fe} と $^{75}\text{H}_{int}$ の温度依存性 [21]

Ba_{0.77}K_{0.23}Fe₂As₂ では $m_{Fe} = 0.45\mu_B$ という大きなモーメントを持ちながらも、超伝導転移温度 $T_c = 16.5$ K を示す。BaFe_{1.93}Ni_{0.07}As₂ では $m_{Fe} = 0.24\mu_B$ のモーメントを持ちながら、超伝導転移温度 $T_c = 11$ K を示す。これは鉄系高温超伝導体がマルチバンド系であるから、このようなことが可能である。マルチバンド系には複数の軌道が存在し、同一軌道のクーロン相互作用 U に加えて、異なる軌道間のクーロン相互作用 U' とフント結合 J の効果を併せ持つ。強いフント結合のため局在スピンによる反強磁性秩序の中を電子が遍歴するには Fe サイト間における二重交換相互作用が支配的である。磁気モーメントは局在化しようとする軌道から生じ、そして超伝導は主に遍歴しようとする軌道から生じ、これらの軌道が混成し相関を持ちながら超伝導と反強磁性が共存する。具体的には Fe は 5 つの d 軌道で d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} は遍歴的な特徴を持ち、 $d_{3z^2-r^2}$ 、 $d_{x^2-y^2}$ は局在的な特徴を持ち、それらが相関しているという理論で説明することが出来る [61]。このように、マルチバンド系であるために、それぞれの軌道で遍歴的な役割と局在的な役割を分担しつつ、相関することで高いモーメントを持ちつつ、高い転移温度を保つことが出来ると考えられる。

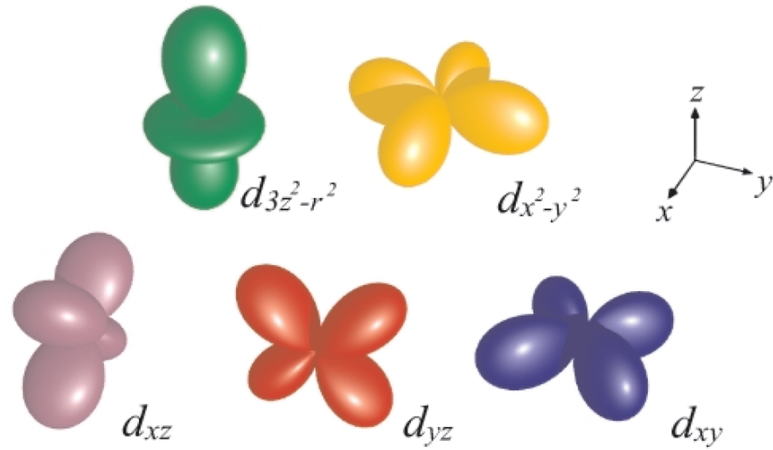


図 4.10: Fe-3d 軌道のそれぞれの役割

4.3 本研究で用いた試料と他の研究グループとの違いについて

次にこれまで先行研究で言われてきた V が磁気秩序を起こす系と本研究の系との違いについて考察する。V が磁気秩序を起こすと報告しているグループは G. H. Cao[41] だけでなく、中性子回折 [62] や μ SR[63] でも報告されている。

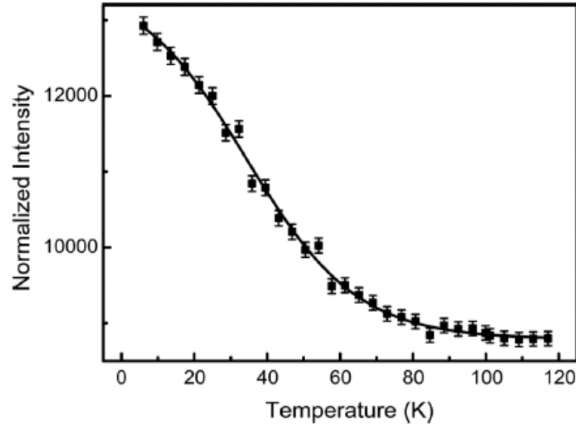


図 4.11: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の中性子回折の温度依存性 [62]

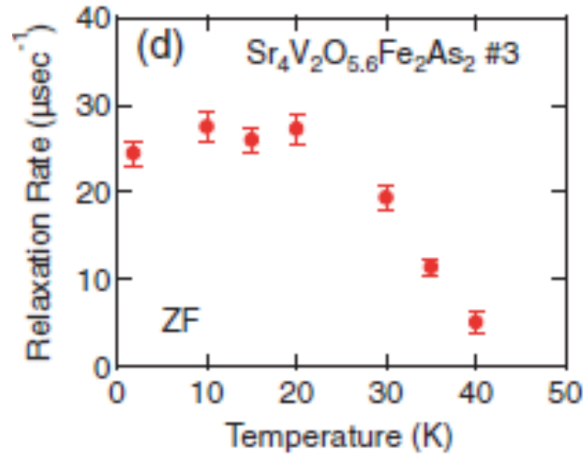


図 4.12: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の μ SR の温度依存性 [63]

両者とも V が磁気秩序を起こしていると報告し、その $T_N = 45$ K(中性子回折 [62]) 40 K(μ SR[63]) である。この T_N が非常に低いものと本研究の試料との違いを考えると、超伝導転移温度 T_c に違いが見られる。本研究の試料は $T_c = 32$ K に対

し、 T_c (中性子回折) = 25 K、 $T_c(\mu\text{SR}) = 25$ Kであった。このような超伝導転移温度 T_c の違いが現れる原因として、酸素欠損が考えられる。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ においては酸素欠損量と超伝導転移温度の相図報告されている [64]。図 4.13 に示すよう

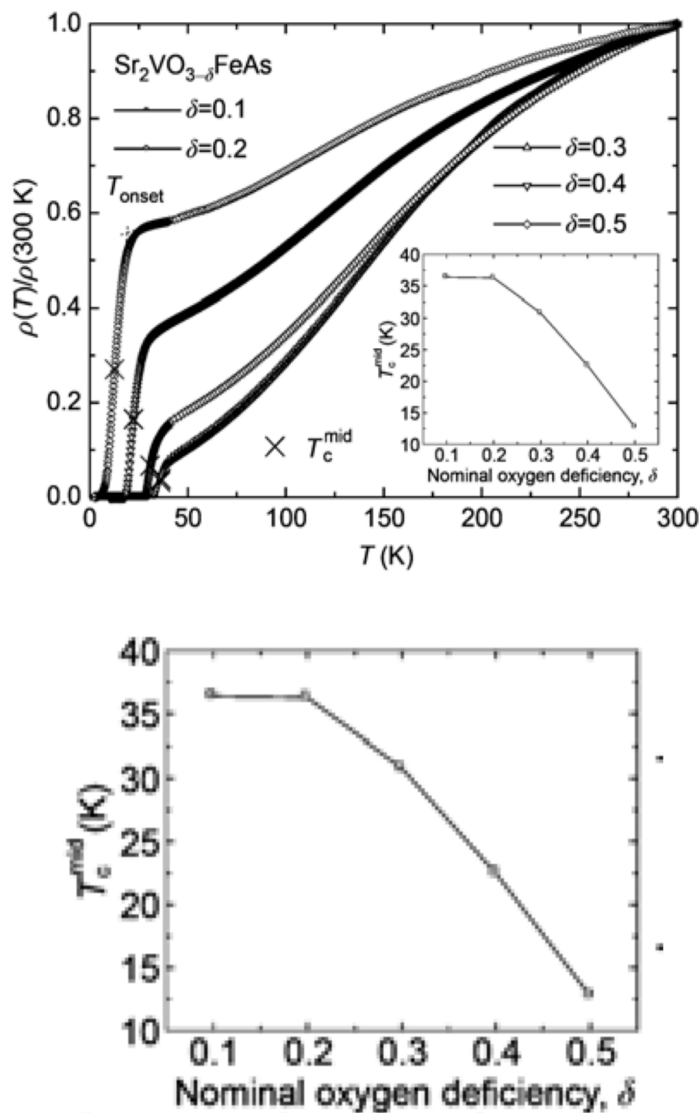


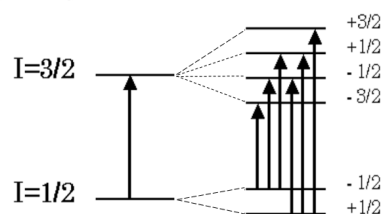
図 4.13: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ 酸素欠損量と超伝導転移温度の相図

に、酸素欠損が起きると超伝導転移温度 T_c は急激に減少する。このことから、超伝導転移温度 T_c が低いものは酸素欠損が生じていると考えられる。酸素欠損系と本研究試料 (stoichiometry) のものでは別の系であると考えられる。また G. H. Cao らが行ったメスバウアー測定 [41] の試料も酸素欠損系だと考えられる。その理由として 2 点挙げられる。まずは超伝導転移温度 $T_c = 24$ K であること。2 つ目は、室温においてメスバウアースペクトルが 2 本に分裂していることである。そこで、

(例) 内部磁場がある場合

(例) 電気四重極相互作用がある場合

励起状態



基底状態

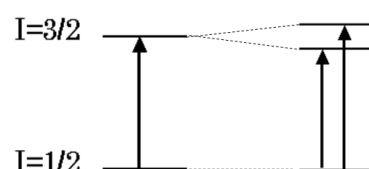


図 4.14: メスバウアースペクトルのエネルギー準位の分裂例

メスバウアースペクトルにおいて、相互作用がある場合のエネルギー準位の分裂例を図 4.14 に示す。何も相互作用がない状況だと、1 本のスペクトルが得られる。そして、鉄系高温超伝導体のように Fe が反強磁性秩序を起こすと 6 本のピークを持つスペクトルが得られる。また、四重極相互作用や格子に欠損があり電場勾配が存在すると、2 本のピークを持つスペクトルが得られる。すなはち、メスバウアー測定 [41] の試料は酸素欠損によって電場勾配が生じ、2 本のピークが現れていると考えられる。

4.4 鉄系高温超伝導体の反強磁性と超伝導の共存域について

最後にこれまでの鉄系高温超伝導体の電子相図と本研究で得られた電子相図を比較する。もう 1 度、これまでの鉄系高温超伝導体の電子相図と本研究の圧力-温度相図を示す。

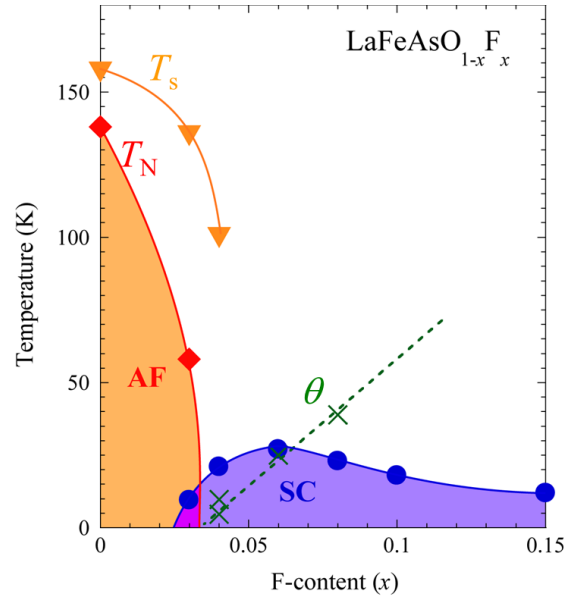


図 4.15: 1111 型の電子相図 [12]

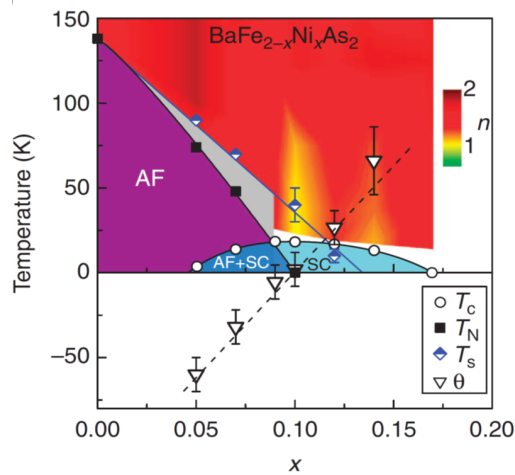


図 4.16: 122 型 (電子ドーピング) の電子相図 [21]

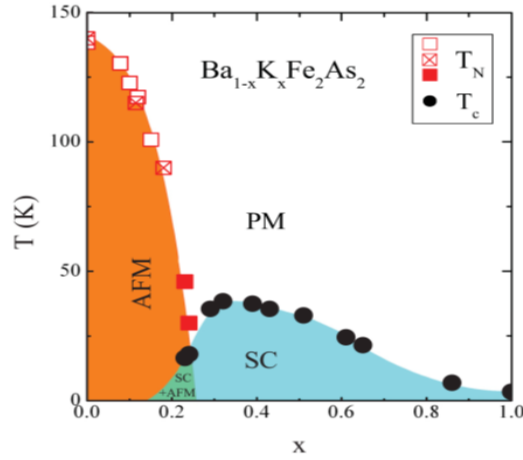


図 4.17: 122 型 (ホールドーピング系) の電子相図 [17]

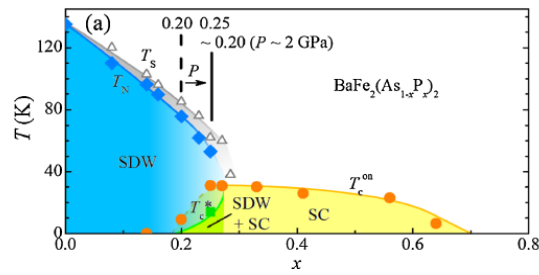


図 4.18: 122 型 (等価数置換系) の電子相図 [14]

図 4.15 及び図 4.16, 図 4.17, 図 4.18 から、鉄系高温超伝導体には反強磁性秩序と超伝導に相関があることは普遍的な現象となってきた。本研究においても、反強磁性秩序と超伝導が共存し、 T_N を抑制することで T_c が上昇といった、これまでと同様な振る舞いを得ている。しかし、反強磁性秩序と超伝導が幅広く共存し、尚且つ高い転移温度を示していることは、これまでに見られない相図となっている。そしてまた、未知の相転移 T_0 は圧力に鈍感な振る舞いを示す。これは、 T_0 が残っていることで、高い超伝導を示し続けていると考えることが出来る。本研究において、圧力温度相図より超伝導転移温度上昇の原因に、 T_N の抑制だけでなく未知の相転移 T_0 が関係している可能性を示唆する結果を得た。

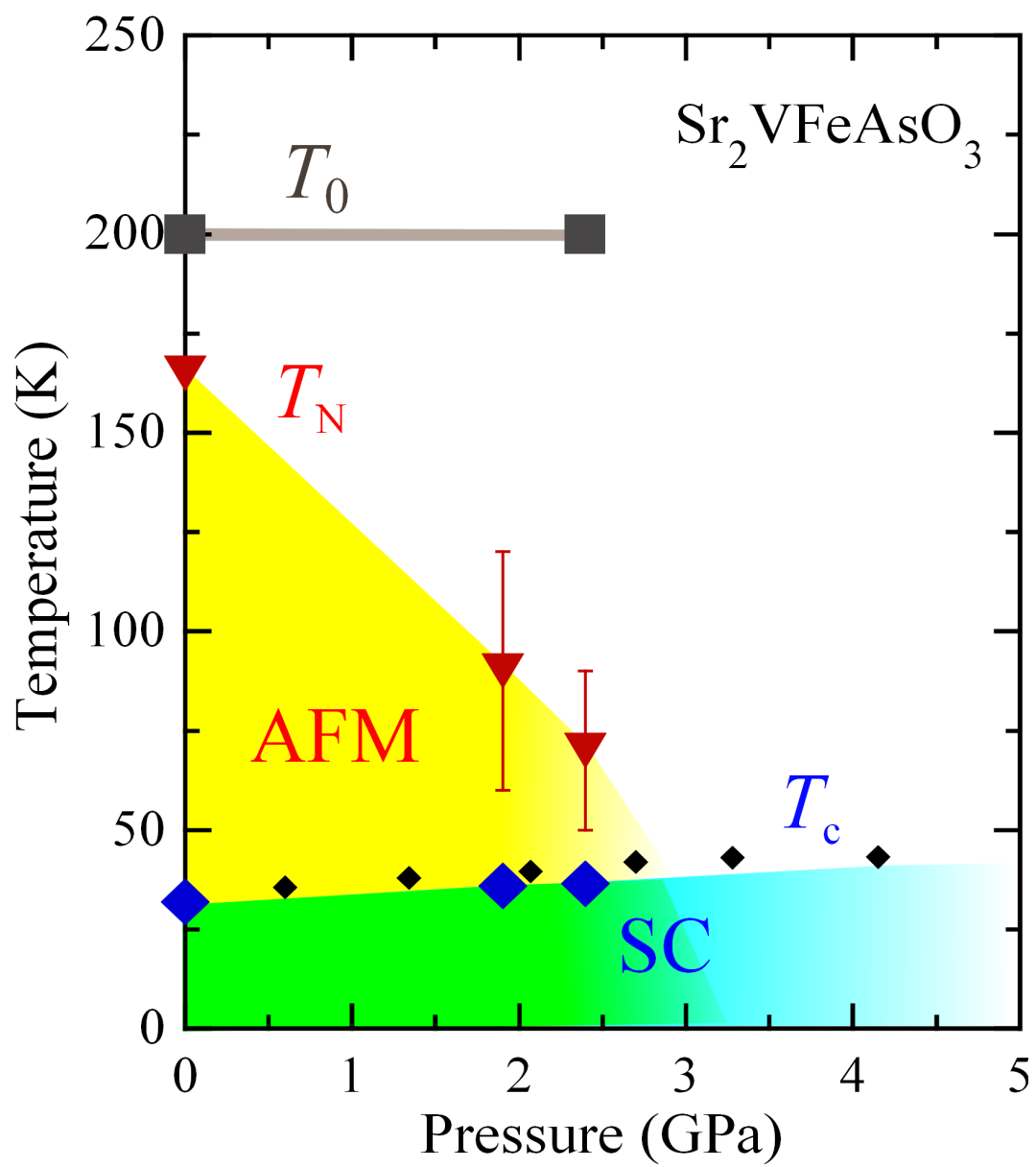


図 4.19: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の圧力－温度相図

第5章 結論

ペロブスカイト型鉄系高温超伝導体の $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ について常圧下で ^{75}As -NMR スペクトル及び ^{51}V -NMR スペクトルの温度依存性、そして As 核においてスピンスピン緩和時間率 $1/T_2$ の測定を行った。また圧力下 NMR では As 核のスピンスピン緩和時間率 $1/T_2$ 及びスピン格子緩和時間率 $1/T_1$ の測定を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ 常圧下において $T_N = 165 \text{ K}$ にて磁気モーメント $m_{\text{Fe}} \sim 0.4\mu_B$ の大きさを持つ Fe の反強磁性秩序が起こっていることを明らかにした。

- ・ 圧力－温度相図より、反強磁性と超伝導が幅広く共存し、尚且つ高い超伝導転移温度を示す、これまでには見られない相図を得た。

- ・ 反強磁性秩序 T_N よりも高温の $T_0 = 200 \text{ K}$ で未知の相転移を発見した。

本研究でペロブスカイト型鉄系高温超伝導体の電子相図を明らかにした。その中で超伝導転移温度が高い原因に反強磁性秩序 T_N の抑制だけでなく、未知の相転移である T_0 が関係している可能性を示唆し、鉄系超伝導の電子相図に新たな知見を与えた。

謝辞

本研究を行うにあたり、指導教官である岡山大学理学部の鄭国慶教授には研究について様々なご指導を賜りました。また、国内の学会のみならず、国際会議での発表、そして強磁場研究所での実験を行う機会を与えていただきました。数多くの学会出席や海外での実験は、貴重な経験となっております。プレゼンテーションの作り方、発表の仕方も丁寧に指導して頂き、心より御礼申し上げます。

岡山大学理学部の川崎慎司准教授には、実験や解析、装置の修理など、丁寧に教わりました。プレゼンテーションにおきましても、事前に確認していただきました。また、勉強会を開いていただき、私たちの勉学にも熱心に指導していただきました。心より感謝申し上げます。

岡山大学理学部の俣野和明助教には、実験や進路の助言をいただきました。特にトポロジカル絶縁体・超伝導体の研究に関するアドバイスはとても役立ちました。また、コンピュータ関係でも、大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

副査の岡山大学理学部、野原実教授、近藤隆祐准教授、大成誠一郎准教授にはお忙しい中、博士予備審査にて的確な助言・ご指導頂きました。心より感謝申し上げます。

岡山大学理学部の特任助教の岡利英博士には研究室のリーダーとして、私たちを引っ張っていただきました。鉄系高温超伝導の研究先駆者としてアドバイスを沢山いただきました。また、困ったときにも快く相談に乗っていただきました。6年間、いつも頼りきりでした。深く感謝しております。

D1年の前田君は、私が就職活動でいないとき、研究室の運営を責任もってやってくれており、とても感謝しています。最近ではバンド計算を覚えたりと、これまでにない知識も加わり、鄭研究室のエースとして活躍を期待しています。

M2年の小野君とは、良く車で美味しいご飯を食べに行きましたね。就職先も同じ名古屋ということもあり、4月からもたまにご飯食べに行きましょう。川部君とは、筋トレの話や漫画・アニメの話を良くしましたね。社会人になっても、その少年の心を持ち続け、四国で更なる活躍を期待してます。小原君は、飲み会などで私のくだらないボケに良くノってきてくれて感謝してます。高校教師として、その調子で生徒の心を掴んでください。馬淵君とは、2年間の付き合いですが、配属されてすぐに研究室にかかせない一員となりましたね。その持ち味を活かして静岡で頑張ってください。山本君は、学生部屋で席が隣ということもあり、くだらない話をよくしましたね。時々驚かされる、その発想力を活かし鳥取県の発

展を目指してください。

M1 年の上本君、北橋さん、広瀬君、八谷君、山本君には、研究室の物品購入から実験スケジュールの管理といった、運営に係る仕事を良くしてもらいました。そのおかげで、私は研究に集中することが出来ました。また、遊びを沢山知っている学年でもありました。そのおかげで充実した休日を過ごせたこともあり、感謝しています。

4 年生の足立君、本城君、森君は液体窒素・液体ヘリウムの汲み出しや装置の修理や設計をしてもらいました。1 年という短い時間ではありましたが、4 年生の皆とは、それぞれ何かしらの仕事で共に関わり、濃い時間を過ごせたと感じています。本当にありがとう。

卒業された先輩・同期や後輩方のご協力、ご支援を受けていることは言うまでもありません。皆さんの研究結果が土台となり本論文を書くことが出来ました。心より感謝申し上げます。

また、岡山大学に入学してから大学院の博士後期課程卒業までの 9 年間、両親には大変心配と迷惑をかけしましたが、無事卒業することが出来ました。これまでの 27 年間を含め本当に感謝しています。

最後に低温物性物理学研究室の益々のご発展とご活躍を祈り、謝辞とかえさせていただきます

参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [2] X. H. Chen *et al.*, Nature (London) **453**, 761 (2008).
- [3] Z. A. Ren *et al.*, Chin. Phys. Lett. **25**, 2215 (2008).
- [4] M. Rotter *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).
- [5] M. J. Pitchera *et al.*, Chem. Commun. (Cambridge), 5918 (2008).
- [6] F. -C. Hsu *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **105**, 14262 (2008).
- [7] T. Nomura *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **21**, 125028 (2008).
- [8] C. de la Cruz *et al.*, Nature. **453**, 889 (2008).
- [9] I. A. Nekrasov *et al.*, JETP Lett. **88**, 679 (2008).
- [10] H. Luetkens *et al.*, Nat. Mater. **8**, 305 (2009).
- [11] Q. Huang *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 054529 (2008).
- [12] 岡利英, 岡山大学大学院博士後期課程論文 (2014).
- [13] D. K. Pratt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 087001 (2009).
- [14] T. Iye *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 033701 (2012).
- [15] S. Avci *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 172503 (2011).
- [16] E. Wiesenmayer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 237001 (2011).
- [17] Z. Li *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 180501(R) (2012).
- [18] Y. Laplace *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 140501(R) (2009).
- [19] M.-H. Julien *et al.*, Europhys. Lett. **87**, 37001 (2009).
- [20] P. Marsik *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 057001 (2010).

- [21] R. Zhou *et al.*, Nat. Commun. **4**, 2265 (2013).
- [22] I. I. Mazin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
- [23] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [24] C.-T. Chen *et al.*, Nat. Phys. **6**, 260 (2010).
- [25] T. Goto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 073702 (2011).
- [26] H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
- [27] S. Onari *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 060504 (2010).
- [28] Y. Yamakawa *et al.*, Supercond. Sci. Technol **25**, 084006 (2012).
- [29] T. Oka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 047001 (2012).
- [30] R. S. Gonnelli *et al.*, Physica C **469**, 512 (2009).
- [31] L. Malone *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 140501(R) (2009).
- [32] K. Hashimoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 017002 (2009).
- [33] H. Ding *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 47001 (2008).
- [34] D. V. Evtushinsky *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 054517 (2009).
- [35] S. Kawasaki *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 220506(R) (2008).
- [36] K. Matano *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 57001 (2008).
- [37] K. Matano *et al.*, Europhys. Lett. **87**, 27012 (2009).
- [38] H. Ogino *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **22**, 075008 (2009).
- [39] X. Zhu *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 220512(R) (2009).
- [40] H. Kotegawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 014712 (2011).
- [41] G. H. Cao *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 104518 (2010).
- [42] H.-H. Klauss *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 077005 (2008).
- [43] M. Rotter *et al.*, Phys. Rev. B. **78**, 020503(R) (2008).
- [44] S. Tatematsu *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, (2010)123712.
- [45] 朝山邦輔著「遍歴電子系の核磁気共鳴-金属磁性と超伝導-」(裳華房, 2002 年)

- [46] M. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 077207 (2009).
- [47] X. Zhu *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 220512 (R) (2009).
- [48] K. Kitagawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114709 (2008).
- [49] R. Khasanov *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 100501(R)(2011).
- [50] K. Kitagawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 257002 (2009).
- [51] F. L. Ning *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 037001 (2010).
- [52] Y. Nakai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 107003 (2010).
- [53] Z. Li *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 140506(R) (2011).
- [54] Z. Li *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 083702 (2010).
- [55] S. Kawasaki *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **23**, 054004 (2010).
- [56] M. Fu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 247001 (2012).
- [57] C. Petrovic *et al.*, Europhys. Lett. **53**, 100503 (2001).
- [58] S. Kawasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 137001 (2003).
- [59] G.-q. Zheng *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 014551 (2004).
- [60] G. Knebel *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114704 (2008).
- [61] F.J. Ma *et al.*, Front. Phys. China. **5**, 150 (2010).
- [62] F. Hummel *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 144517 (2013).
- [63] J. Munevar *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 024527 (2011).
- [64] F. Han *et al.*, Sci. China, Ser. G **53**, 1202 (2010).

実験手法・原理に関しては朝山邦輔著「遍歴電子系の核磁気共鳴-金属磁性と超伝導-」(裳華房, 2002 年)を参考にしている。

参考論文

本研究は以下の論文として出版されている。第一著者の 1 編を巻末に添付する。

Keiji Ueshima, Fei Han, Xiyu Zhu, Hai-Hu Wen, Shinji Kawasaki, and Guo-qing Zheng, Physical Review B **89**, 184506 (2014).