# 博士論文

# NMR/NQR 法を用いた 鉄砒素系超伝導体 $LaFeAsO_{1-x}F_x$ の 研究

# 岡山大学大学院自然科学研究科 岡 利英

2014年3月

# 概要

1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体は液体窒素温度  $(77\mathrm{K})$  を超える高い超伝導転移温度  $T_c$  を示し、世界中に超伝導ブームを巻き起こした。しかし発見から四半世紀を経た現在、その最高  $T_c$  は高圧下で  $160\mathrm{K}$  程度と、室温超伝導は実現していない。そのような状況で、2008年に鉄砒化物に高温超伝導体が発見された。最初に報告された  $\mathrm{LaFeAsO}_{1-x}\mathrm{F}_x$  は  $T_c$ = $26\mathrm{K}$  であったが、その後半年のうちに  $\mathrm{La}$  を他の希土類元素に置換した系で  $T_c$   $\sim 55\mathrm{K}$  を示すことが報告された。これは銅酸化物に次ぐ高い  $T_c$  であり、鉄砒素系超伝導体は新たな高温超伝導体として世界的な注目を集めている。

鉄砒素系超伝導体には  ${\rm LaFeAsO}_{1-x}{\rm F}_x$  のように組成比が 1:1:1:1 である 1111 系の他に、 ${\rm Ba}_{1-x}{\rm K}_x{\rm Fe}_2{\rm As}_2(122)$  系や  ${\rm LiFeAs}(111)$  系、 ${\rm FeSe}$  (11) 系と いった多くの類縁物質が存在する。これらに共通する特徴として、鉄を含む 二次元的な伝導層を持つことが挙げられる。そして、鉄砒素系超伝導体の母物質は構造相転移 ( $T_s\sim 160{\rm K}$ ) を示す反強磁性体 ( $T_N\sim 140{\rm K}$ ) であり、元素 置換等で伝導層に電子 (あるいは正孔) をドープすると  $T_s$ ,  $T_N$  は抑制され量 子臨界点付近で超伝導が発現する。このような電子相図は銅酸化物高温超伝導体と非常に類似しており、鉄砒素系超伝導体の発現機構解明は、銅酸化物 も含めた高温超伝導現象に対する理解を促すものとしても期待されている。

鉄砒素系超伝導体のうち 122 系や 11 系は早くから単結晶が合成され、精力的な研究が行われてきた。一方で 1111 系は単結晶の合成が難しいことから実験結果そのものが少なく、未解明の課題が以下のようにいくつか存在する。

- 1. 超伝導ギャップ対称性:一般に超伝導転移に伴いフェルミ面上には超伝 導ギャップが形成されるが、このギャップはクーパー対を媒介する引力相互作 用と直接関連するため、超伝導発現機構解明にはギャップ対称性を明らかに することが最も重要な課題である。1111系では、異なる実験手段で矛盾する 結果が報告されており、ギャップ対称性について共通理解は得られていなかっ た。
- 2. 反強磁性スピン揺らぎの役割:スピン揺らぎは銅酸化物やコバルト系超伝導体において、超伝導発現に大きく関わっていると考えられている。しかしながら鉄砒素系では 122 系でスピン揺らぎと  $T_c$  の相関が示唆されている一方、La1111 系では、スピン揺らぎと超伝導に関連は見られないとの報告があり、スピン揺らぎと超伝導の関連が明らかではなかった。
- 3. 電子相図: 1111 系では特に低キャリアドープ域の試料合成が困難なため、その領域で生じる磁気秩序や構造相転移に関する電子相図の詳細が未だ明らかではなかった。これまでに、1111 系における  $T_s$ ,  $T_N$  はあるキャリア濃度で一次転移的に消失し、超伝導が発現するという相図が提案されている

が、これは反強磁性量子臨界点を持ち、幅広い領域で磁性と超伝導が共存する 122 系と大きく異なる。

このように 1111 系については不明な点が多い。しかし鉄砒素系超伝導体における最高  $T_c\sim55{
m K}$  は 1111 系で実現していることから、鉄砒素系における超伝導発現機構解明及びさらなる高温超伝導の実現には、この系の理解が必要不可欠である。以上を踏まえて本研究では、1111 系  ${
m LaFeAsO}_{1-x}{
m F}_x$  (x=0.03-0.15) に着目し、 ${
m ^{75}As}$  核を対象とした核磁気共鳴  $({
m NMR})/{
m KD}$  運極共鳴  $({
m NQR})$  測定を行った。 ${
m NMR}/{
m NQR}$  法は、 ${
m As}$  サイトにおける四重極相互作用やナイトシフトの異方性を利用して多結晶においても単結晶と同様の情報を得ることが出来るという、他の実験手法では決して出来ない大きな強みがある。単結晶が得られない 1111 系にとっては、特に有効な実験手法である。

As-NQR 測定の結果、最高  $T_c=27K$  を示した x=0.06 の超伝導状態においてスピン格子緩和率  $1/T_1$  が指数関数的に減少することを明らかにした。これは超伝導ギャップがフルギャップであることを強く示唆している。このような温度依存性を 1111 系で観測したのは本研究が初めてである。

As-NMR/NQR スペクトルにおける半値幅の温度依存性から  $x=0.03(T_s-135K,T_N=58K)$  及び  $0.04(T_s-100K)$  において  $T_s,T_N$  を同定することに成功した。その結果、1111 系においても  $T_s,T_N$  が電子ドープにより超伝導相に向かって減少していくことを初めて見出した。

 $1/T_1$  の温度依存性から  $x \le 0.08$  の常伝導状態には反強磁性スピンゆらぎが観測され、 $x=0.03\sim0.04$  に量子臨界点を示唆する結果を得た。一方  $T_c$  は量子臨界点から離れた x=0.06 で最大となるドーム型の x 依存性を示している。このような揺らぎと  $T_c$  の相関関係は銅酸化物高温超伝導体  $\mathrm{La}_{2-x}\mathrm{Sr}_x\mathrm{CuO}_4$  と極めて類似しており、鉄砒素系超伝導体においても反強磁性スピンゆらぎが超伝導発現に大きく寄与していることがわかった。

量子臨界点近傍に位置する x=0.03 では反強磁性  $(T_N\sim58\mathrm{K})$  と超伝導  $(T_c\sim9.5\mathrm{K})$  が微視的に共存していることを明らかにした。さらに、反強磁性 と共存した超伝導状態では  $1/T_1$  は他の組成と比べて非常に緩やかな温度依存性を示した。これは超伝導ギャップ内における大きな残留状態密度の存在を示唆している。このような残留状態密度の原因としてはまず不純物散乱が疑われるが、本研究で見出した残留状態密度の大きさは、既知の不純物効果では全く理解出来ないものであった。この結果は、x=0.03 において磁性と超伝導の共存が起因となり、全く新しい特異な超伝導状態が実現していることを示唆している。

本研究によってこれまではっきりしていなかった 1111 系の電子相図及び反強磁性スピンゆらぎの重要性が明らかとなった。特に電子相図については、これまで 1111 系で提案されていたものと異なり、むしろ 122 系に似たものであった。このことは、本研究で得られた電子相図こそが鉄系超伝導体にとっ

て普遍的なものであることを示唆している。

以上、本研究で得られた結果は、記念すべき最初の鉄砒素系超伝導体に残された未解決問題を解決するものであり、同時に鉄砒素系超伝導発現機構を理解する上で、基盤的情報となるものである。

目次 目次

	\ <i>\</i> -
	, 'K'
ш	//\

1	序		7
	1.1	超伝導	7
		1.1.1 超伝導の発見	7
		1.1.2 銅酸化物高温超伝導体	7
	1.2	鉄砒素系超伝導体	10
		1.2.1 鉄砒素系超伝導体の発見	10
		1.2.2 1111 系 LaFeAsO <sub>1-<math>x</math></sub> F $_x$	11
		1.2.3 鉄砒素系超伝導体における課題	15
	1.3	研究目的	25
2	実験	手法	<b>26</b>
	2.1	核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance)	26
		2.1.1 共鳴条件	27
	2.2	核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance)	28
		2.2.1 原理	28
		2.2.2 NMR スペクトル	29
	2.3	スピン格子緩和時間 $(T_1)$	31
		$2.3.1$ スピン格子緩和率 $1/T_1$ の一般表現 $\dots$	31
		$2.3.2$ 電子相関の弱い系 (通常金属) における $1/T_1$	31
		$2.3.3$ SCR 理論における $1/T_1$	31
		2.3.4    超伝導状態における 1/T1	33
		$2.3.5$ $T_1$ の温度依存性と超伝導ギャップ対称性 $\dots$	33
		$2.3.6$ $T_1$ の測定方法	37
3	実験	結果	38
	3.1	試料	38
	3.2	$T_c$ 測定	38
	3.3	<sup>75</sup> As-NQR 測定	40
		3.3.1 NQR スペクトル	40
		3.3.2 $x$ = $0.03$ における磁気秩序	43
		$3.3.3$ スピン格子緩和時間 $T_1$	49
	3.4	<sup>75</sup> As-NMR <b>測定</b>	62
4	考察		66
5	結論		68
6	謝辞		70

# 1 序

# 1.1 超伝導

# 1.1.1 超伝導の発見

1911年カマリン・オネスは液体ヘリウムを用いた冷却実験の最中、水銀の電気抵抗が 4.2K で突然ゼロになることを発見した [1]。この不思議な現象は超伝導と呼ばれ、現在に至るも盛んに研究されている。電気抵抗ゼロとともに超伝導に固有の現象として挙げられるのが完全反磁性(マイスナー効果)である。これは常伝導状態において超伝導体を貫いていた磁束が超伝導状態になると内部から排除される現象であり、1933年にヴァルター・マイスナーによって発見された。精力的な探索により多くの単体及び金属間化合物で超伝導が確認されるも、理論研究は現象論的なアプローチに留まり、超伝導発現機構の解明は量子力学の発展を待たねばならなかった。時は降り 1957年、バーディーン、クーパー、シュリーファーによる所謂 BCS 理論が発表され、超伝導発現のメカニズムが明らかとなった [2]。BCS 理論の基本は以下の 2 点である。

- (1) 超伝導状態とは、電子が対 (クーパー対) を組み、ボース・アインシュタイン凝縮した状態である。
- (2) クーパー対を組むには電子間に引力が働かねばならないが、それは格子振動により誘起される。

つまり電子格子相互作用が電子同士を媒介しているわけだが、格子は熱振動しており、これが激しくなりすぎると超伝導発現に寄与できなくなる。かといって電子格子相互作用が強くなりすぎると電子は格子に捉われてしまい系は絶縁体となってしまう。このような状況から電子格子相互作用に基づく超伝導の超伝導転移温度  $(T_c)$  には限界が存在し、それは「BCS の壁」と呼ばれ 30-40K とされている。

#### 1.1.2 銅酸化物高温超伝導体

BCS 理論によって、超伝導はその限界を示されたかに見えた。しかし 1986年、ドイツのベドノルツとミューラーによってそれまでの単体金属及び金属間化合物とは大きく異なる銅酸化物を含む超伝導体が発見された [3]。しかもこの系において「BCS の壁」である  $40{\rm K}$  はおろか液体窒素温度  $77{\rm K}$  を超える  $T_c$  を示す超伝導体が見つかったことにより超伝導研究は新たな局面を迎えた。それまでの超伝導体では冷却のために高価な液体へリウムが必要であったが、この新しい超伝導体はヘリウムよりもずっと安価な液体窒素で超伝導を発現させることができるため、産業への応用という大きな可能性を超伝導にもたらしたのである。そして更なる  $T_c$  上昇、常温超伝導実現への期待もあって銅酸化物高温超伝導体は爆発的なブームを巻き起こすこととなった。

1.1 超伝導 1 序

銅酸化物系超伝導体は層状ペロブスカイト構造をなしており、系に共通する特徴として 2 次元的な  $\mathrm{CuO}_2$  面を有する (図 1.1)。

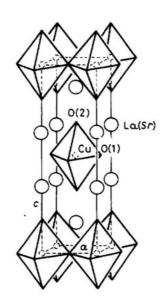


図 1.1 銅酸化物系超伝導体  $\mathrm{La}_{2-x}\mathrm{Sr}_x\mathrm{CuO}_4$  の結晶構造 [4]

この系の超伝導はキャリアドープによって発現する。母物質はモット絶縁体であり、3次元的な長距離反強磁性秩序を示すが、 $CuO_2$  面に電子あるいはホールをドープすることで電気伝導が良くなるとともに反強磁性が抑制され、超伝導が現れる。図 1.2 は電子ドープ、ホールドープ系それぞれにおける一般的な相図である。いずれの系においてもキャリア濃度が濃くなりすぎると  $T_c$  が減少していることがわかる。つまり反強磁性秩序は消失したものの反強磁性的なスピンゆらぎが強く残っている領域で高い  $T_c$  は実現しており、この系においてはスピンゆらぎが超伝導発現に深く関連しているものと考えられる。

精力的な研究によって銅酸化物系超伝度体の  $T_c$  はみるみる上昇し、1993、94年には  ${
m HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}}$ において常圧下で  $T_c$ 134 ${
m K}[5]$ 、高圧下で 164 ${
m K}[6]$ が記録された。しかしそれ以後、同系の超伝導転移温度は上昇しておらず、またその超伝度発現機構についても未だ完全解明には至っていない。

そのような状況の中、2008年に鉄砒素化合物からなる新たな超伝導が発見された[7]。

1.1 超伝導 1 序

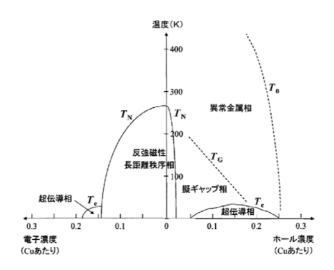


図 1.2 銅酸化物系超伝導体における一般的な相図 [8]

# 1.2 鉄砒素系超伝導体

#### 1.2.1 鉄砒素系超伝導体の発見

2008 年 2 月、東工大の細野グループは  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  が  $T_c$ =26K という比較的高い温度で超伝導を示すことを報告した [7]。この  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  は 絶縁層である LaO(F) 層と電気伝導を担う FeAs 層からなり、それぞれの層では、 $O(F)La_4$  四面体と  $FeAs_4$  四面体が辺を共有しながら 2 次元構造を形成している (図 1.3)。そして母物質である LaFeAsO は超伝導を示さないが、Oの一部を F に置換し電子ドープすることで超伝導を示すようになる。このような層状構造及びキャリアドープによる超伝導発現といった特徴は先に述べた銅酸化物系超伝導体と非常によく似ている。

この発見から間もなくして中国のグループにより La を他の希土類元素に置換することで超伝導転移温度が 55K まで上昇することが報告され [9, 10]、銅酸化物系に匹敵する一大ムーブメントが巻き起こったことは記憶に新しN。

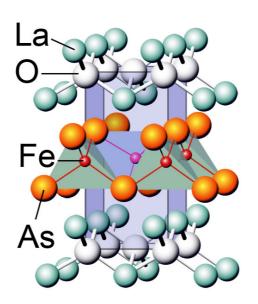


図  $1.3 \text{ LaFeAsO}_{1-x}F_x$  の結晶構造 [7]

鉄砒素系超伝導体には様々な類縁物質が存在する。最初に発見された  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  に類する物質群は構成する元素の組成比から 1111 系と呼ばれている。1111 系の発見以後、同じく鉄を含む 2 次元的な伝導層を持つ 122 系と呼ばれる  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2(T_c=38\text{K})[11]$  や 111 系の  $\text{Li}_x\text{FeAs}[12]$ 、11 系の  $\text{FeSe}_{1-x}[13]$  が発見された (図 1.4)。また、FeAs 層の間にペロブスカイトを挟み込むこと でより 2 次元性の高くなった  $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$  など [14] でも超伝導が報告されている。

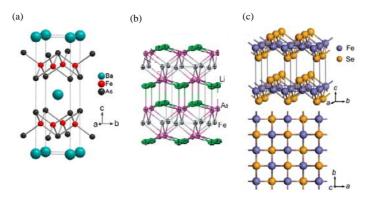


図 1.4 代表的な鉄系超伝導体の結晶構造 ((a)122 系、(b)111 系、(c)11 系)

# 1.2.2 1111 系 LaFeAs $O_{1-x}F_x$

我々のグループは最初に発見された ${\it LaFeAsO}_{1-x}{\it F}_x$ について研究を続けてきた。

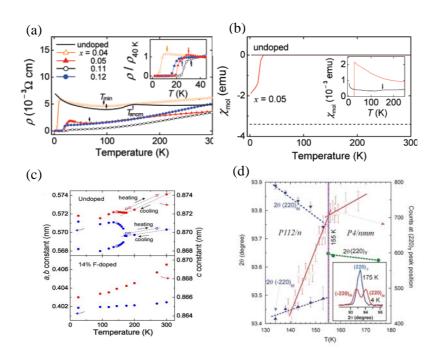


図 1.5 LaFeAsO の (a) 電気抵抗、(b)DC 帯磁率、 (c)x 線回折、(d) 中性子 回折

図 1.5 に母物質である LaFeAsO についての電気抵抗、DC 帯磁率 [7]、x 線回折 [15]、中性子回折 [16] 測定のデータを示す。電気抵抗と DC 帯磁率の両方で  $T=150\mathrm{K}$  付近に異常が見られる。この異常について密度汎関数理論  $(\mathrm{DFT})$ 

に基づく理論計算からはスピン密度波  $(\mathrm{SDW})$  型の反強磁性秩序が提案され [17,18,19]、中性子回折によって  $T_N=140\mathrm{K}$  で  $\mathrm{SDW}$  型の反強磁性秩序して いることが確認された [16]。このとき鉄の磁気モーメントは  $\mathrm{a}$  軸方向に整列 したストライプ型の磁気構造をとっている。さらに中性子回折と  $\mathrm{x}$  線回折から  $T\sim160\mathrm{K}$  で正方晶から斜方晶への構造相転移が生じていることが判明した [15,16]。

図 1.6 に  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  の光電子分光測定の結果を示した。フェルミエネルギー近傍では Fe の 3d 軌道由来の状態密度 (DOS) が支配的である [20]。

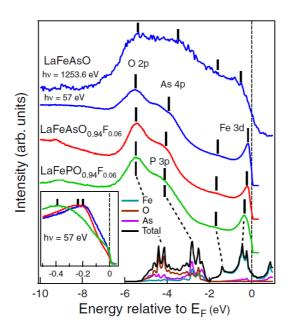


図  $1.6 \text{ LaFeAsO}_{1-x}$ F $_x(x=0,0.06)$  及び  $LaFePO_{0.94}$ F $_{0.06}$  に対する光電子分光測定の結果 [20]

バンド計算によると LaOFeAs のフェルミ面は円筒形をしており、 $\Gamma$  点周りにホール型、M 点周りに電子型を持つ [18] (図 1.7)。ホール面と電子面は形状が類似しており、両者はネスティングベクトル  $\vec{Q}$ = $(\pi,0)$  によって重ね合わせることができ、このフェルミ面のネスティングによりスピンが変調されてしまうのである。

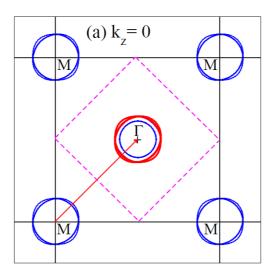


図 1.7 バンド計算で得られた LaFeAsO のフェルミ面 [18]

鉄系超伝導体の磁性に関してはこのような遍歴描像が成り立っているものと考えられていたが、一方で遍歴磁性のみを考えるだけでは不十分との議論が存在する。例えば、 $BaFe_{1.9}Ni_{0.1}As_2$ ,  $BaFe_2As_2$  における磁気励起測定 [21]、 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  や  $EuFe_2As_2$  における光学伝導度測定 [22, 23]、 $CaFe_2As_2$ [24] における非弾性中性子散乱測定などでは、遍歴あるいは局在のみでは再現できない結果が得られており、遍歴と局在の複合モデルが提案されている [25, 26]。

母物質における O の一部を F に置換していくと磁気秩序と構造相転移は抑制され、その消失と前後して超伝導が発現する。図 1.8 は最初の報告における  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  の相図である [7]。母物質は  $(La)^{3+}O^{2-}Fe^{2+}As^{3-}$  と書くことができ、 $O^{2-}$  を  $F^{1-}$  に置換すると電子が余る。そして余った電子は FeAs 面に供給されて電子ドープが生じているものと考えられる。磁性相に 隣接した超伝導相は鉄砒素系超伝導体に広く見られており、銅酸化物系や重い電子系超伝導体などの非従来型超伝導体とも共通する特徴である。

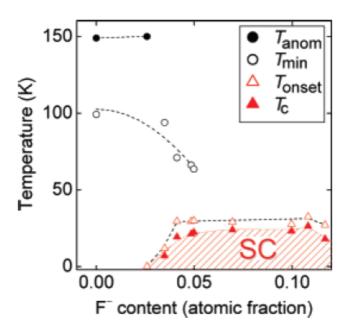


図 1.8 Y. Kamihara らの相図 [7]

# 1.2.3 鉄砒素系超伝導体における課題

鉄砒素系超伝導体の中でも 122 系や 11 系は比較的早い段階から単結晶の合成に成功し、精力的に研究が行われてきた。その一方、最初に発見された 1111 系は単結晶の合成が非常に難しいことから、他系に比べて研究の進展が非常に遅い。以下では、1111 系における残る課題について他系と比較しながら紹介する。

#### (1) 超伝導ギャップ対称性

超伝導状態ではフェルミ面上にギャップが開いている。この超伝導ギャップの対称性の理解は、その系における超伝導発現機構の解明に不可欠である。何故ならば、超伝導ギャップはクーパー対を媒介する引力の性質を直接反映するからである。例えば、電子格子相互作用をクーパー対の媒介とする BCS 超伝導体の超伝導ギャップは運動量に依存せず、フェルミ面上で等方的に開いている。一方、電子格子相互作用以外の作用で実現する非従来型超伝導体では相互作用の異方性に伴ってフェルミ面上のある領域で超伝導ギャップが閉じている箇所 (ノード) が存在する場合がある。つまり、従来型超伝導か非従来型超伝導かを判断する第一歩として超伝導ギャップにノードがあるかないか調べる必要がある。

ノード位置では準粒子がギャップレスに励起されるので、ノードがある場合と無い場合とで、あるいはノードの入り方によって物理量の振る舞いは定性的に異なってくる。ノードの有無を調べる方法としては、例えば以下のような実験手法が挙げられる。

- ・比熱の温度依存性
- ・µSR による超流動密度の温度依存性
- ・磁場進入長による超流動密度の温度度依存性
- ・核磁気共鳴  $({
  m NMR})/$ 核四重極共鳴  $({
  m NQR})$  によるスピン格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性
  - ・角度分解光電子分光 (ARPES) による超伝導ギャップの波数依存性
- ・Scanning tunneling microscopy/spectroscopy(STM/STS) による  $d{\rm I}/d{\rm V}$  の電圧依存性

最初に発見された LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$  について初期 NMR 測定では、スピン格子緩和率  $(1/T_1)$  は s 波超伝導体に特徴的な  $T_c$  直下でのコヒーレンスピークを示さず、 $T^3$  に比例する温度依存性が観測された [27, 28] (図 1.9)。同様の結果は酸素欠損系 LaFeAsO $_{0.6}$  の  $^{75}$ As-NQR 測定でも得られている [29]。コヒーレンスピークの欠如と  $T^3$  の温度依存性は銅酸化物高温超伝導体で実現している超伝導ギャップに線状の節 (ラインノード) を有する d 波超伝導を想起させる [29]。一方我々のグループは、 $1/T_1$  において  $T_c/2$  付近にハンプが見られることからマルチギャップであることをはやくから提案していた [30]。

因みに同様のハンプは  $\Pr{\text{FeAsO}_{1-x}}{\text{F}_x}$  や  $\text{Ba}_{1-x}{\text{K}_x}{\text{Fe}_2}{\text{As}_2}$  でも観測している [31, 32](図 1.10)。

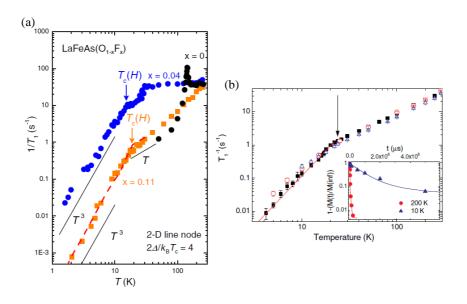


図 1.9 LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$  の超伝導状態における  $1/T_1T((a)Y.$  Nakai ら [27]、 (b)H.-J. Grafe らによる [28])

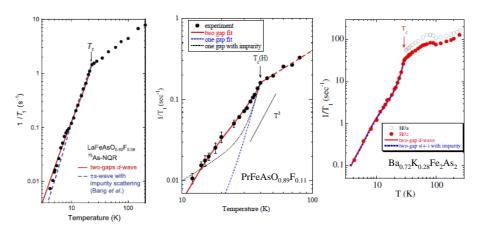


図 1.10 超伝導状態の  $1/T_1$  におけるハンプ構造 (LaFeAsO $_{0.92}$ F $_{0.08}$ [30]、  $PrFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ [31]、  $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ [32])

他の測定では、例えばアンドレーエフ反射測定ではフルギャップを示唆する結果 [33]、微小単結晶を用いた磁場進入長測定からはノードの存在及び2ギャップを示す結果が報告されている [34]。また、AsをPに置換した超伝導体 LaFePO

の磁場侵入長からはノードを示唆する結果が報告されている [35]。他の 1111 系についても同様で、例えば  $\operatorname{NdFeAsO}_{1-x}F_x$  で磁場侵入長と  $\operatorname{ARPES}$  測定が行われているが、磁場侵入長はノードの存在 (且つ 2 ギャップ) を示唆している一方、 $\operatorname{ARPES}$  では  $\Gamma$  点まわりのホール面でノードレスギャップが観測されている [34, 36]。また磁場侵入長測定は  $\operatorname{SmFeAsO}_{1-x}F_x$ 、  $\operatorname{PrFeAsO}_{1-y}$  でも行われており、両者ともフルギャップを示唆する結果が得られている [37, 38]。一方 122 系では単結晶を用いた測定が数多くなされている。ホールドープ  $\operatorname{Ba}_x K_{1-x}\operatorname{Fe}_2\operatorname{As}_2$  の  $\operatorname{ARPES}$  実験ではフルギャップが観測されている [39, 40] (図 1.11)。

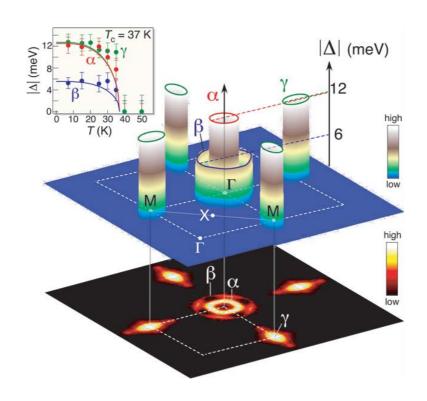


図 1.11 Ba<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> における ARPES 測定の結果 [39]

さらに磁場侵入長測定からは、同じ組成の試料でもその品質によって超流動密度の温度依存性に変化が現れるとの報告がある [41]。具体的には、超伝導転移に伴う電気抵抗率の変化がシャープな即ち良質な試料ではフルギャップ的な振る舞いが観測されたが、転移がブロードで品質の悪い試料ではギャップにノードがある場合に見られるべき的な温度依存性が観測されている。この結果から彼らは  $\mathrm{Ba}_x\mathrm{K}_{1-x}\mathrm{Fe}_2\mathrm{As}_2$  はフルギャップ超伝導体だが、不純物によってノード的な振る舞いが現れると結論付けている。 $\mathrm{NMR}$  測定から得られた  $\mathrm{Ba}_{0.68}\mathrm{K}_{0.32}\mathrm{Fe}_2\mathrm{As}_2$  の  $1/T_1$  も低温で指数関数的な減少を示しており、フル

ギャップを示している [42]。その一方、K エンドにあたる  $KFe_2As_2$  では良質 な単結晶を用いたにも関わらず、磁場侵入長の結果はノードの存在を示唆した [43]。その後 ARPES によって  $\Gamma$  点周りにある 3 枚のフェルミ面のうち 1 枚にノードが観測された [44] (図 1.12)。このように  $Ba_xK_{1-x}Fe_2As_2$  ではキャリア濃度によってギャップ構造が変化すると考えられる。

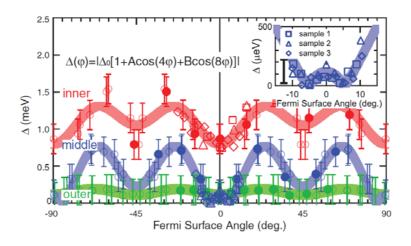


図 1.12 KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> における ARPES 測定の結果 [44]

一方電子ドープを施した  $\mathrm{Ba}(\mathrm{Fe}_{1-x}\mathrm{Co}_x)_2\mathrm{As}_2$  ではノードレスギャップが観測されているが、等価数置換である  $\mathrm{BaFe}_2(\mathrm{As}_{1-x}\mathrm{P}_x)_2$  においてはノードが ARPES によって観測されている [45]。このように鉄砒素系超伝導体と一口言ってもその超伝導ギャップ構造は非常に複雑である。特に 1111 系では用いる実験手段によって異なる結果が報告されており、ギャップ対称性について共通理解は得られていない。

理論的には  $s^{+-}$  波対称性が早い段階から提唱されていた [19,46]。 鉄砒素 系超伝度体の殆どは  $\Gamma$  点まわりにホール型フェルミ面、M 点まわりに電子的 フェルミ面を持つが、 $s^{+-}$  波とは個々のフェルミ面に開いた超伝導ギャップは フルギャップであるが、異なるフェルミ面間では超伝導ギャップ関数の符号が 異なるような超伝導状態である。この  $s^{+-}$  波超伝導は電子-ホールフェルミ面間のネスティングに起因するスピンゆらぎを媒介として実現する。 $s^{+-}$  波と いう観点に立つと、先に述べた鉄砒素系超伝導体の  $1/T_1$  におけるコヒーレンスピークの欠如は符号反転によって実現され、 $T_c$  以下での  $T^3$  の温度依存性は 非磁性不純物による散乱で説明可能である [47]。実験的には例えば Fe(Se,Te) や  $NdFeAsO_{0.88}F_{0.12}$  で符号反転を示唆する結果が得られている [48,49]。

その一方、 ${
m s}^{+-}$  波に対して疑問を呈している研究者も存在する。その根拠として示されているのが、鉄砒素系超伝導体の  $T_c$  における不純物効果である。 ${
m s}^{+-}$  波波超伝導は符号反転を伴うため少量の非磁性不純物でも  $T_c$  が劇的に抑制されると考えられる [50]。しかし、伝導面に位置する  ${
m Fe}$  サイトの一部

を他元素に置き換えた  $\text{La}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{AsO}_{1-x}\text{F}_x$  や  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-y}\text{Ru}_y)\text{AsO}_{1-x}\text{F}_x$  では  $T_c$  の低下が  $\mathbf{s}^{+-}$  波の場合よりもずっと緩やかであることが報告されて おり [51]、同様の結果は  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{As}_2(\text{M}=\text{Co},\text{Ni},\text{Cu})$  でも得られている [52]。さらに超音波実験で弾性定数  $\mathbf{C}_{66}$  モードの巨大なソフト化が観測されたことから [53]、磁気ゆらぎとは異なる超伝導メカニズムの可能性が指摘された。これらの実験結果を受けて符号反転していない  $\mathbf{s}^{++}$  波対称性が候補として浮上している。勿論、通常の電子格子相互作用で鉄砒素系における高温超伝導を説明することは不可能であることから、鉄砒素系における  $\mathbf{s}^{++}$  波超伝導を媒介するものとして「軌道ゆらぎ」が提案されている [54]。

 $\mathrm{s}^{+-}$  波と  $\mathrm{s}^{++}$  波のどちらの対称性が実現しているかを明らかにすることは 超伝導発現機構解明に繋がる重要な命題である。符号反転の有無が関係する 量としては、動的磁化率  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  が挙げられる。この  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  はフェルミ 面間のネスティングベクトルに対応した q 近傍で大きな値を持つ。さらに両 フェルミ面における超伝導ギャップ  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  の積  $\Delta_1 \times \Delta_2$  を含むことから、 両者が同符号か異符号かによって大きく異なってくる。この  $\chi$ " ( $\mathbf{q}, \omega$ ) を観測 する手段として、中性子磁気非弾性散乱と NMR/NQR によるスピン格子緩 和率  $1/T_1$  測定が挙げられる。中性子散乱について計算によれば、 $\mathrm{s}^{+-}$  波の場 合反強磁性波数近傍の特定のエネルギー領域に鋭いピーク(レゾナンスピー ク) が現れ、 $s^{++}$  波ではピークは現れない。また、 $1/T_1$  については先に述べ たように  $s^{+-}$  波の場合  $T_c$  直下にコヒーレンスピークは現れないが、 $s^{++}$  波 では現れる。そして例えば FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub>[55] や BaFe<sub>1.85</sub>Co<sub>0.15</sub>As<sub>2</sub>[56] の中性 子散乱実験においてピークが観測されており、また多くの鉄砒素系超伝導体 における  $1/T_1$  においてコヒーレンスピークは観測されていない。これらの 実験結果は  $s^{+-}$  波を支持するように思えるが、レゾナンスピークと  $1/T_1$  に おけるコヒーレンスピークの欠如は準粒子ダンピングの効果を考えることで s<sup>++</sup> 波でも説明可能との報告も存在する [57, 58]。

一方、 ${
m s}^{++}$  波を支持すると考えられていた  $T_c$  に対する不純物効果に関しても問題がある。 ${
m FeAs}$  面に  ${
m Zn}$  を導入した  ${
m La}({
m Fe}_{1-x}{
m Zn}_x){
m AsO}_{0.85}$  の場合においては僅か 3 %で超伝導が完全に抑制されており、この結果は  ${
m s}^{+-}$  波を支持するように思われる [59]。

このように  $s^{+-}$  波と  $s^{++}$  波のどちらが実現しているかについては今なお議論が続いている。 $s^{+-}$  波と  $s^{++}$  波を区別する方法としては、ネスティングベクトル以外の波数において磁気励起スペクトルにピークがあるかを調べる方法 [60] や超伝導相と反強磁性相の関係を利用する方法 [61] が提案されている。後者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の GL 方程式を解くことで、 $s^{++}$  波超伝導と磁性は共存することはできず、 $s^{+-}$  波は磁性と共存が生じ得ることが示されている。

## (2) 反強磁性スピンゆらぎの役割

我々のグループが行った LaFeAsO $_{0.92}$ F $_{0.08}(T_c$ =23K) に対する NMR/NQR 測定では、 $1/T_1T$  の高温から  $T_c$  に向かっての増大を観測した (図 1.13)[30]。

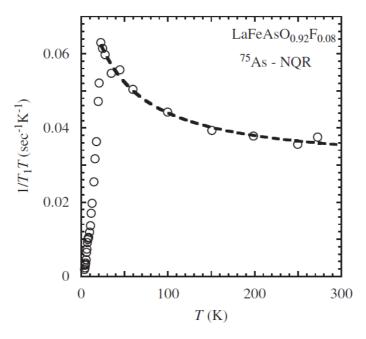


図  $1.13 \text{ LaFeAsO}_{0.92}$ F $_{0.08}$  における  $1/T_1T$  の温度依存性

図中の点線は遍歴電子系におけるスピンゆらぎを扱う SCR 理論によるフィッティングである。非常によくフィットしていることから、LaFeAsO $_{0.92}$ F $_{0.08}$  の常伝導状態には反強磁性スピンゆらぎが存在していることがわかる。スピンゆらぎは銅酸化系超伝導体や重い電子系超伝導体、コバルト系超伝導体で超伝導発現に深く関与しているものと考えられているが、LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$  の初期 NMR 実験では最適ドープ付近でスピンゆらぎは観測されておらず、また酸素欠損系 LaFeAsO $_{1-y}$  においては低ドープから過剰ドープまでどの組成においてもスピンゆらぎは観測されていない。このことから La-1111 系ではスピンゆらぎと超伝導に関連はないものと考えられていた [62, 28, 63, 64, 65, 66, 29]。その一方、122 系の  $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ , $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  では反強磁性量子臨界点近傍で  $T_c$  が最大となり、スピンゆらぎと超伝導に強い相関が見られる [67, 68, 69, 70, 71]。このように、鉄砒素系超伝導体におけるスピンゆらぎと超伝導の関係については議論が分かれている。

# (3) 電子相図

前節で述べたように LaFeAsO は構造相転移と磁気秩序を示し、F ドープ に伴いそれらは抑制され超伝導が発現する。ここで興味が持たれるのは反強 磁性相と超伝導相の関係である。

図 1.14(a) は 1111 系 LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$  について X 線回折、 $\mu$ SR、メスバウワー測定及び中性子散乱によって得られた電子相図である [72, 73]。

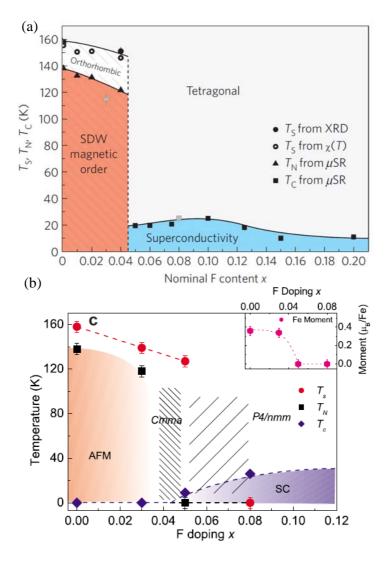


図 1.14 LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$  の相図 ((a)H. Luetkens らによる [72]、(b)Q. Huang らによる [73])

これを見ると構造相転移点  $T_s$  及びネール点  $T_N$  はドープによって僅かに減少した後ある x で急激に抑制され、それらが消失した後超伝導が発現しているように見える。つまり超伝導相と磁性相は分離している。同様の相図は中性

子散乱からも得られている (図 1.14(b))[73]。しかしどちらの相図も境界付近にデータが無く、反強磁性と超伝導の関係は良くわかっていない。超伝導と反強磁性の共存を報告するグループがある一方 [74,75]、LaFeAsO $_{1-x}F_x$ にはそもそも反強磁性相と常磁性相が存在しており、超伝導は後者で生じているため反強磁磁性とは関係ないとの報告も挙がっている [76]。

他の 1111 系では、例えば  $CeFeAsO_{1-x}F_x$  では  $T_s$  及び  $T_N$  は La-1111 に比べて F ドープに対して緩やかに変化しているが、やはり超伝導相は反強磁性相が消失した後現れている(図 1.15)[77]。一方、 $SmFeAsO_{1-x}F_x$  の  $\mu$ SR 測定では  $0.10 \le x \le 0.15$  で磁性と超伝導相の共存が観測されている(図 1.16)[78]。このように 1111 系の中でも、その電子相図には違いが見られる。しかし、特に低ドープ試料の合成が非常に難しいことからこれらの違いが本質的なものかどうか今なおはっきりしていない。

因みに 122 系においては、 $\mathrm{Ba}(\mathrm{Fe}_{1-x}\mathrm{Co}_x)_2\mathrm{As}_2[79,80,81,82]$ 、  $\mathrm{BaFe}_{2-x}\mathrm{Ni}_x\mathrm{As}_2[83]$ 、  $\mathrm{BaFe}_2(\mathrm{As}_{1-x}\mathrm{P}_x)_2[84]$ 、  $(\mathrm{Ba}_{1-x}\mathrm{K}_x)\mathrm{Fe}_2\mathrm{As}_2[85,86,87]$  といった多くの物質において反強磁性と超伝導の微視的な共存が報告されている。図 1.17 に  $\mathrm{Ba}(\mathrm{Fe}_{1-x}\mathrm{Co}_x)_2\mathrm{As}_2$  及び  $\mathrm{BaFe}_{2-x}\mathrm{Ni}_x\mathrm{As}_2$  そして  $\mathrm{BaFe}_2(\mathrm{As}_{1-x}\mathrm{P}_x)_2$  の相図をまとめて示したが、いずれも非常に良く似ていることがわかる。

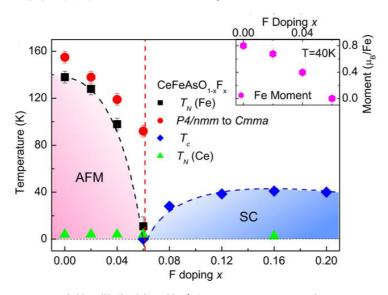


図 1.15 中性子散乱測定に基づく  $CeFeAsO_{1-x}F_x$  の相図 [77]

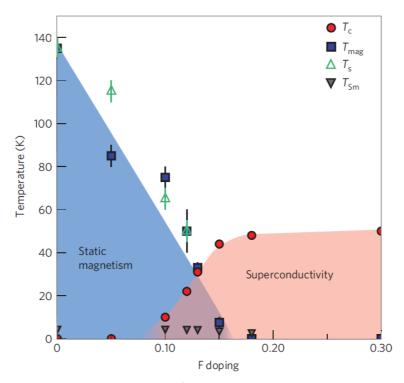


図  $1.16~\mu {\rm SR}$  測定に基づく  ${\rm SmFeAsO}_{1-x}{\rm F}_x$  の相図 [78]

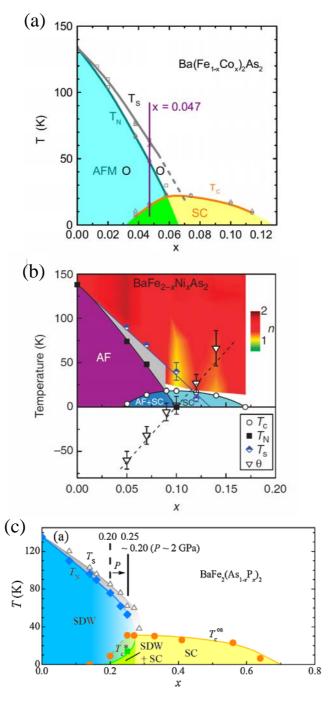


図 1.17 Ba-122 系における相図  $((a)Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2[81],$   $(b)BaFe_{2-x}Ni_xAs_2[83],$   $(c)BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2[84]$ 

1.3 研究目的 1 序

# 1.3 研究目的

先にも述べたように、鉄砒素系超伝導体のうち 122 系や 11 系は早くから単結晶が合成され精力的な研究が行われてきた。その一方、1111 系は試料合成が難しさから他系に比べると研究は進んでいなかった。しかし鉄砒素系超伝導体における最高  $T_c\sim55$ K は 1111 系で実現しており、鉄砒素系における超伝導発現機構の解明には 1111 系の理解が必要不可欠である。

そこで本研究では、1111 系鉄砒素系超伝導体  ${\it LaFeAsO}_{1-x}{\it F}_x$  に今なお残る未解決問題、

- 1. 超伝導ギャップ対称性
- 2. 反強磁性スピンゆらぎの役割
- 3. 電子相図

を解決するとともに、鉄砒素系における超伝導発現機構についての知見を得ることを目的として核磁気共鳴 (NMR)/核四重極共鳴 (NQR) 測定を行った。

# 2 実験手法

本研究では  $^{75}$  As 核に対して NMR/NQR 測定を行った。NMR/NQR 法は サイト選択性が高く、四重極相互作用やナイトシフトの異方性を利用して多 結晶においても単結晶と同等の情報を得ることが出来るため、単結晶が得られない 1111 系を調べるにあたって特に有効な実験手法と言える。

具体的には超伝導状態における  $T_1$  から超伝導ギャップ対称性を、常伝導状態における  $T_1$  から反強磁性スピンゆらぎの性質を明らかにし、NQR スペクトルから磁気秩序、NMR スペクトルから構造相転移を観測した。以下でその原理について述べる。

# 2.1 核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance)

核スピンが I=1 の原子核は電気四重極モーメントをもつ。この電気四重極モーメントは原子核の楕円性に起因する量であり、

$$eQ = e \int_{V} (3z^2 - r^2)dv \tag{1}$$

と定義される。z は回転軸つまりスピンの方向であり、V は原子核の体積である。回転軸が楕円対の長軸の場合 Q>0、短軸の場合には Q<0 となる。図 2.1 のように、原子核近傍に電荷がある場合、配置によってクーロンエネルギーに差が生じる。具体的には電荷から遠い右の方がエネルギーは下がる。このことによりスピンの縮退が解けて、分離したエネルギー間隔に等しい振動磁場を量子化軸に垂直に加えることで遷移が起こる。これを純四重極共鳴 (PQR) あるいは核四重極共鳴 (NQR) という。

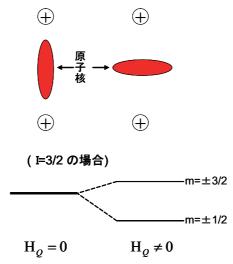


図 2.1 原子核の電荷分布と周囲の陽電荷の配置と  $^{75}\mathrm{As}$  核 (I=3/2) における電気四重極相互作用によるエネルギー準位の分裂

#### 2.1.1 共鳴条件

NQR の共鳴条件、即ち共鳴周波数 v  $_Q$  は周囲の電荷が原子核の位置に作る電場勾配の強さで決まる。

電場勾配の原因としては、主として当該原子核の電子と周囲のイオンが挙げられ、その和として記述される。特に当該原子核の電子からの寄与は p, d, f などの等方的でない電荷分布のときに生じ、軌道の電子の詰まり方によって変化する。従って、v Q から当該原子核における電子やホールの濃度といった微視的な情報を得ることができる。

電場勾配との電気四重極相互作用のハミルトニアンは次のように書ける。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 qQ}{4I(I-1)} ((3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2))$$
 (2)

$$eq \equiv V_{zz}, \quad \eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$
 (3)

 $V_{zz}$  は電場勾配の主軸であり、 $\eta$  は非対称パラメータと呼ばれ電場勾配が非対称なとき値を持つ。

電場勾配が対称的である  $\eta=0$  の場合、エネルギー固有値は

$$E_m = A(3m^2 - I(I+1)) (4)$$

$$A \equiv \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} \tag{5}$$

と書ける。 ${\rm LaFeAsO_{1-x}F_x}$  の実験において対象とした  $^{75}{\rm As}$  核は I=3/2 であるので、エネルギー準位は図 2.1 のように 2 準位に分裂する。 ${\rm z}$  軸に対して垂直に振動磁場をかけると

$$\omega_m = \frac{E_m - E_{m-1}}{\hbar}$$

$$= \frac{3A}{\hbar} (2m - 1) \tag{6}$$

の角周波数で共鳴吸収が起こる。

# 2.2 核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance)

#### 2.2.1 原理

原子核は固有のスピン角運動量  $\hbar$   $\overrightarrow{I}$  を有し、それに伴い磁気モーメント  $\overrightarrow{\mu}$  を持つ。  $\overrightarrow{I}$  と  $\overrightarrow{\mu}$  の間には

$$\overrightarrow{\mu} = g_N \mu_N \overrightarrow{I} 
= \gamma \hbar \overrightarrow{I}$$
(7)

の関係がある。ここで  $\mathbf{g}_N$  は原子核の  $\mathbf{g}$  因子、 $\mu_N=0.5\times 10^{24}\mathrm{ergOe^{-1}}$  は核磁子、 $\gamma$  は磁気回転比である。

原子核のスピン角運動量は、磁場 $\overrightarrow{H_0}$ の下においてゼーマン相互作用を生じる。この相互作用によるハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -\overrightarrow{\mu} \cdot \overrightarrow{H_0}$$

$$= \gamma \hbar \overrightarrow{I} \cdot \overrightarrow{H_0}$$
(8)

のように書くことができ、系のエネルギー固有値は $\overrightarrow{H_0}$ の方向をZ軸として

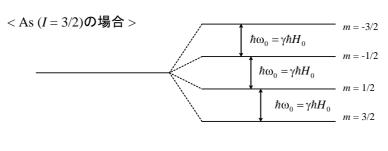
$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m \tag{9}$$

となる。ここで m は  $\overrightarrow{I}$  の Z 軸成分  $I_z$  の固有値であり、この相互作用により縮退していたエネルギー準位は (2I+1) 個に等間隔に分離する。

今回、LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$  については As 核対象に NMR を実施した。As の核スピンは I=3/2 なので、図 2.2 のようにエネルギー準位は分裂する。そして、分裂した準位の差

$$\hbar\omega_0 = \gamma\hbar H_0 \tag{10}$$

だけのエネルギーを与えることで NQR と同じく共鳴吸収が生じる。



 $H_0 = 0 H_0 \neq 0$ 

図  $2.2^{75}$ As 核 (I=3/2)、 $^{125}$ Te 核 (I=1/2) におけるゼーマン相互作用によるエネルギー準位の分裂

# 2.2.2 NMR スペクトル

外部磁場  $H_0$  の下でのゼーマン相互作用のみを考えた場合、角周波数  $\omega_0$  の位置に 1 本のピークが現れる。しかし、核スピン I が 1 以上の場合には核四重極相互作用による摂動によってスペクトルは形を変える。一次摂動によるエネルギーシフトは、

$$E_m^{(1)} = A\left[\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)[3m^2 - I(I+1)]\right]$$
 (11)

と書くことができ、I=3/2 の場合には図 2.3 のようなスペクトルが描かれる。ここで  $(\Delta=3A(3\cos^2\,\theta-1)/2)$  であり、 $\theta$  は電場勾配の主軸と静磁場  $H_0$  のなす角である。中心線  $(1/2\leftrightarrow -1/2)$  の遷移は一次摂動ではシフトしない。

二次摂動のよって中心線はシフトし、そのシフト量は

$$\Delta\omega = \frac{\omega_Q^2 [I(I+1) - \frac{3}{4}] sin^2 \theta (1-9) cos^2 \theta}{16\gamma H_0}$$
 (12)

と表される。ここで  $\hbar\omega_Q$ =6A である。

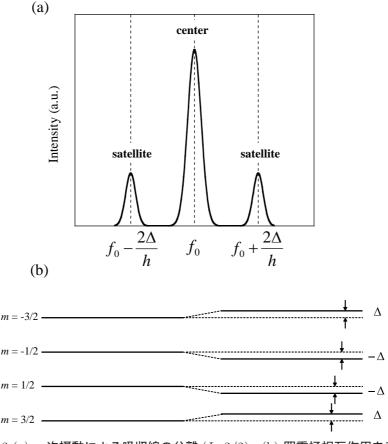


図 2.3 (a) 一次摂動による吸収線の分離 (I=3/2)、(b) 四重極相互作用を考慮したエネルギー準位 (I=3/2)

試料が多結晶や粉末の場合  $\theta$  はランダムになるため、より複雑で特徴的な形 (粉末パターン) を描くことになる。図 2.4、図 2.5 に一次摂動、二次摂動による粉末パターンを示す。

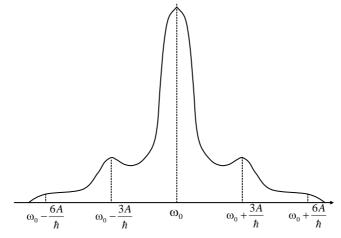


図 2.4 一次摂動による粉末パターン

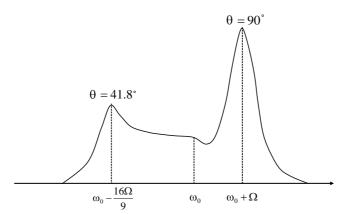


図 2.5 二次摂動による粉末パターン  $(\Omega {=} \frac{[I(I+1) - \frac{3}{4}]\omega_Q^2}{16\omega_0})$ 

# 2.3 スピン格子緩和時間 (T<sub>1</sub>)

NQR あるいは NMR (核磁気共鳴)によって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することで元の平衡状態へと戻る。平衡状態に戻るまでの時間のことをスピン格子緩和時間  $(T_1)$  という。 $T_1$  は周囲の電子系や格子系の状態に依存するので、これを測定することにより当該原子核周辺の電子系、格子系の情報を得ることができる。

## 2.3.1 スピン格子緩和率 $1/T_1$ の一般表現

スピン格子緩和率  $1/T_1$  は金属非金属にかかわらず、一般的に次のように表すことができる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi_{\perp}''(q, \omega_0)}{\omega_0}$$
 (13)

ここで、 $\omega_0$  は測定で用いられている周波数、 $\chi$  "  $(q,\omega_0)$  は動的帯磁率の虚部における量子化軸に垂直な成分、 $A_q$  は核スピンと周りの電子系との超微細相互作用定数である。問題はどのような近似の下で  $\chi$  "  $(q,\omega_0)$  を計算するかである。

#### 2.3.2 電子相関の弱い系 (通常金属) における $1/T_1$

非磁性金属のように電子間の相互作用が弱い場合、伝導電子が緩和の主な担い手である。そのときの  $1/T_1$  は次のように書くことができる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64}{9} \pi^2 (\gamma_n \gamma_e \hbar)^3 |u_{kF}(0)|^4 N^2(E_F) k_B T \tag{14}$$

即ち、電子相関が弱いときには  $1/T_1T$  は温度によらず一定となる。

# 2.3.3 SCR 理論における $1/T_1$

SCR 理論とはスピンゆらぎの効果を考慮した遍歴電子磁性体の理論であり、磁気モーメントの小さい弱い強磁性体や反強磁性体、強磁性及び反強磁性体に近い物質の様々な熱力学的性質の説明において成功を収めた。(13) 式のように  $1/T_1$  は動的帯磁率の波数空間での総和として表される。SCR 理論においては、ゆらぎの振幅に寄与する波数成分は発生する磁気的秩序に関係する波数の近傍のみであり、しかも波数空間のごく一部の狭い領域のゆらぎの振幅だけが大きな温度依存性を示すものと考える。つまり反強磁性秩序ベクトル  $\vec{q}=\vec{Q}$  を有する弱い反強磁性体あるいは反強磁性に近い物質の  $1/T_1$  の場合には、 $\vec{q}=\vec{Q}$  近傍のスピンゆらぎの寄与が主であると考えるのである。このような考えの下では、二次元遍歴反強磁性体における  $1/T_1T$  は交番磁化率

 $\chi(ec{Q})$  に比例することになり、そして  $\chi(ec{Q})$  はキュリーワイス則に従うので、結局スピン格子緩和率は

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{T}{T+\theta} \tag{15}$$

と書くことができる [88]。ここで  $\theta$  は量子臨界点 (Quantum Critical Point;QCP( $\theta=0))$  からの距離を表している。

# 2.3.4 超伝導状態における $1/T_1$

超伝導状態では、熱的に励起した準粒子の散乱によって緩和が生じる。コヒーレンス効果とフェルミ面に現れるエネルギーギャップにより、超伝導状態における  $1/T_1$  は以下のように記述できる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar N^2} \int_0^\infty \int_0^\infty ((1 + \frac{\Delta^2}{EE'}) N_s(E) N_s(E')) f(E) (1 - f(E')) \delta(E - E') dE dE'$$
(16)

ここで、N(E) は電子の状態密度、f(E) はフェルミ分布関数、 $\Delta(T)$  は超伝導オーダーパラメータである。

また、(13) 式の  $(1+\Delta^2/\text{EE'})$  はコヒーレンス効果から生じる異常状態密度  $M_s(E)$  を定義することで次のように変形することができる。

$$M_s(E) = \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \tag{17}$$

$$(1 + \frac{\Delta^2}{E^2})N_s^2(E) = N_s^2(E) + M_s^2(E)$$
(18)

つまり (13) 式は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar N^2} \int_0^\infty ((N_s^2(E) + M_s^2(E))f(E)(1 - f(E))dE \tag{19}$$

と書き直すことができる。

以下では代表的な超伝導ギャップ対称性において  $1/T_1$  がどのような温度依存性を示すのか簡単に紹介する。

#### 2.3.5 $T_1$ の温度依存性と超伝導ギャップ対称性

#### ・BCS 超伝導体

BCS 超伝導体では電子格子相互作用によってクーパーペアが形成される。ほとんどの単体金属や金属間化合物、強相関や磁気秩序を示さない超伝導体はこれに分類される。このタイプの超伝導体は超伝導ギャップがフェルミ面上で等方的に開き、クーパーペアは(k-,k-) あるいは(k-,k-) の反平行なスピン対、即ちスピンシングレット状態をとる。このとき、超伝導状態における状態密度を  $N_s(E)$ 、常伝導状態におけるフェルミ面上での状態密度を  $N_0$  とすると

$$N_s(E) = \frac{N_0 E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}}$$
  $(|E| \ge \Delta_0)$   
= 0  $(|E| < \Delta_0)$  (20)

となる。また、異常状態密度  $M_s(E)$  は

$$M_s(E) = \frac{N_0 \Delta_0}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} \tag{21}$$

となる。これらは両方とも  $E=\Delta_0$  で発散するため、 $1/T_1$  も  $T_c$  直下で発散する。しかし実際は、結晶構造を反映したフェルミ面の異方性に伴うギャップの異方性や、準粒子の寿命のために状態密度の発散は抑えられる。そのため、 $1/T_1$  の発散も抑えられるが、常伝導状態の  $1/T_1$  よりかは大きくなる。  $T_c$  直下に現れるピークはコヒーレンスピークと呼ばれている。温度が低下するとスピンの緩和は励起した準粒子によって引き起こされるので、 $1/T_1$  はフェルミ分布関数に従い指数関数的  $(1/T_1 \exp(-\Delta/k_BT))$  に減少していく。

#### ·p 波超伝導体

・ABM(Anderson-Brinkman-Morell) 状態 (軸性状態)

この状態ではクーパーペアが (k-,-k-)、(k-,-k-) の平行なスピン対を形成している。エネルギーギャップは  $\Delta(\theta,\Phi)=\Delta_0\sin\theta^*\exp(\mathrm{i}\Phi)$  と表され、 $\theta=0$  においてギャップはゼロになる (ポイントノード)。

#### このときの状態密度は

$$N_{s}(E) = \frac{N_{0}E}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} \frac{\sin\theta}{\sqrt{E^{2} - \Delta_{0}^{2} \sin^{2}\theta}} d\theta d\phi$$

$$= \frac{N_{0}E}{2\Delta_{0}} ln \left| \frac{E + \Delta_{0}}{E - \Delta_{0}} \right|$$

$$\propto E^{2} \quad (E \longrightarrow 0)$$
(22)

$$M_s(E) = 0 (23)$$

となる。これらを (16) 式に代入すると、低温で

$$\frac{1}{T_1} \quad T^5 \tag{24}$$

が得られる。またこのとき、 $N_s(E)$  の  $E=\Delta_0$  での発散は BCS に比べて弱いので、コヒーレンスピークは消失するかとても小さいものになる。

# ・極性状態

クーパーペアは軸性状態と同じく平行スピン対を形成するが、エネルギーギャップが  $\Delta(\theta,\,\Phi)$ = $\Delta_0\cos\theta^*\exp(\mathrm{i}\Phi)$  となるため、 $\theta$ = /2 の赤道上で線状にギャップがゼロとなる (ラインノード)。

## このときの状態密度は

$$N_{s}(E) = \frac{N_{0}E}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} \frac{\sin\theta}{\sqrt{E^{2} - \Delta_{0}^{2} \sin^{2}\theta}} d\theta d\phi$$

$$= \frac{\pi N_{0}E}{2\Delta_{0}} \qquad (|E| < \Delta_{0})$$

$$\frac{N_{0}E}{\Delta_{0}} \sin^{-1}\frac{\Delta_{0}}{E} \qquad (|E| < \Delta_{0})$$

$$\propto E \quad (E \longrightarrow 0) \qquad (25)$$

$$M_s(E) = 0 (26)$$

となる。これらを (16) 式に代入すると、低温で

$$\frac{1}{T_1} \quad T^3 \tag{27}$$

が得られる。このときも、コヒーレンスピークは消失するかとても小さいも のになる。

## ・BW(Balian-Werthamer) 状態

この状態では、(k-,-k-)、(k-,-k-)、(k-,-k-)のクーパーペアが生じる。超伝導ギャップは等方的に開き、低温において  $1/T_1$  は指数関数的な温度依存性を示す。コヒーレンス因子は 1 でコヒーレンスピークは BCS超伝導体のそれよりもかなり小さいものになる。

## ·d 波超伝導体

d 波超伝導体のギャップは p 波のものより複雑である。立方対称性を持つ結晶の場合 6 つのポイントノードを持ち、状態密度は低エネルギーで  $E^2$  に比例するので、 $1/T_1$  は  $T^5$  に比例する。六方対称性を持つ結晶ではポイントノードとラインノードの両方を持ち、 $N_s$  は E に比例するので、 $1/T_1$  は  $T^3$  に比例する。これらのとき  $E=\Delta_0$  における状態密度の発散は存在しないか、存在しても弱いためコヒーレンスピークはない。

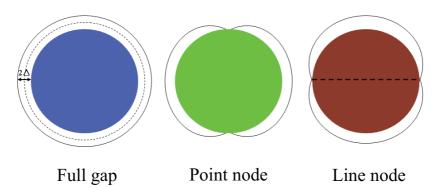


図 2.6 超伝導ギャップ構造 左から等方的ギャップ、ポイントノード、ライン ノード

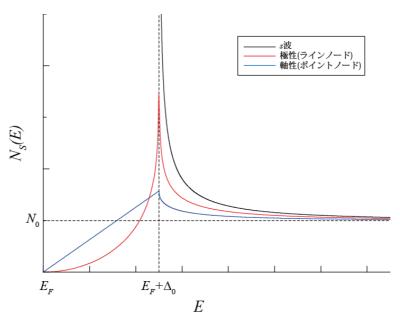


図 2.7 それぞれの超伝導ギャップ構造における状態密度及び  $1/T_1$  の温度依存性

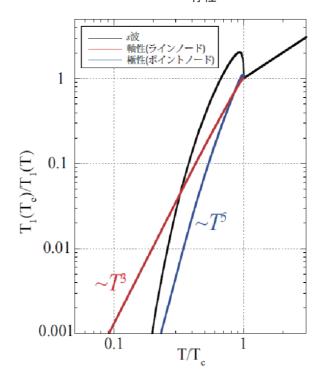


図 2.8 それぞれの超伝導ギャップ構造における  $1/T_1$  の温度依存性

以上から、超伝導状態での  $1/T_1$  の温度依存性を見ることで超伝導ギャップの対称性についての情報を得ることができる。

$$1/T_1 \propto \exp(-\Delta_0/\mathrm{k}_B T)$$
 フルギャップ  $1/T_1 \propto T^3$  ラインノード  $1/T_1 \propto T^5$  ポイントノード

#### 2.3.6 $T_1$ の測定方法

スピンエコーと呼ばれる信号を観測して  $T_1$  を決定した。

コイルに 90 °パルス及び 180 °パルスという 2 つのパルスを  $\tau$  秒間隔で与え、共鳴吸収を起こさせる。すると、励起された原子核が緩和し、  $2\tau$  秒後に信号が観測される。この信号のことをスピンエコーと呼ぶ。

 $T_1$  を測定するには、90 °パルスと 180 °パルスを加える前に、もう一つパルス (コムパルス) を加え予め原子核を励起させた後、緩和が終わってしまう  $T_1$  秒以内に共鳴吸収エネルギーを与える。するとコムパルスにより原子核 は励起されている状態のため共鳴エネルギーの吸収量 (信号強度) は小さくなる。こうして、コムパルスと 90 °パルスを与える間の時間を変えて信号強度 を見ていくことにより、 $T_1$  を見積もることができる。

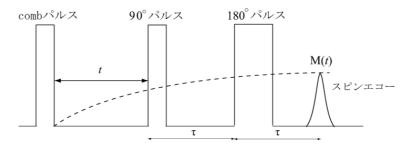


図 2.9 スピンエコーを用いた  $T_1$  の測定

ここで、熱平衡状態で 90 °パルス、180 °パルスをかけた時のスピンエコーの強度を  $M_0$  とし、90 °パルスをうつ t 秒前にコムパルスをかけた時の信号強度を M(t) とすると、縦軸は  $(M_0$ - $M(t))/M_0$  で表される量である。

今回行った  $^{75}{\rm As}(I=3/2)$  に対する  ${\rm NQR}$  によって得られる緩和曲線は以下のように書くことができる。

$$\frac{(M_0 - M(t))}{M_0} = exp(-\frac{3t}{T_1}) \tag{28}$$

## 3 実験結果

### 3.1 試料

測定に用いたのは多結晶の LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$ であり、F 量は仕込み値でx=0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15 である。これらの試料は中国科学院の G. F. Chen 氏、N. L. Wang 氏らに提供していただいた。

試料の作り方を簡単に記す [89]。高純度の LaAs, Fe $_2$ O $_3$ , Fe, LaF $_3$  を原料として用いた。酸素の供給源として Fe $_2$ O $_3$  を使った点が Y. kamihara 氏ら [7] とは異なる。また、LaAs は La と As を混ぜ合わせ、 $500\,^\circ$ C で 12 時間その後  $850\,^\circ$ C で 2 時間反応させて作成した。これら 4 つを作りたい x になるよう混ぜ、磨り潰した後ペレット状にプレスする。そしてこれを Ta 坩堝に入れ、坩堝ごと石英管でシールした後  $1150\,^\circ$ C で 50 時間焼結すると試料が得られる。

NQR/NMR 測定にあたり粉末にし、薬包紙で作った円筒状のサンプルケースに封入した。

## 3.2 $T_c$ 測定

 $T_c$  は  $\mathrm{NQR}$  コイルを用いた交流帯磁率測定とスピン格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性から決定した。

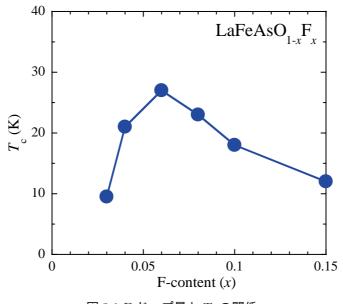


図 3.1 F ドープ量と  $T_c$  の関係

図 3.1 が  $T_c$  の F ドープ量 x 依存性である。 $T_c$  はそれぞれ  $T_c$ =9.5K(x=0.03)、21K(x=0.04)、27K(x=0.06)、23K(x=0.08) 18K(x=0.10)、12K(x=0.15) であ

3.2  $T_c$  測定 3 実験結果

リ、x=0.06 で頂点をとるドーム状の x 依存性を示した。一見してわかるように最初の報告 [7] における台形型の x 依存性とは大きく異なる。この理由については後で述べる。

## 3.3 $^{75}$ As-NQR 測定

## 3.3.1 NQR スペクトル

図 3.2 は全ての試料における常伝導状態での NQR スペクトルである。

 $0.06 \le x \le 0.15$  ではピークは 1 本だが、 $x=0.03,\,0.04$  では 2 本のピークが観測された。以下では便宜上低周波成分を Low、高周波成分を High と呼ぶことにする。低ドープ試料における 2 本の NQR ピークは他のグループでも観測されている  $[90,\,91]$ 。

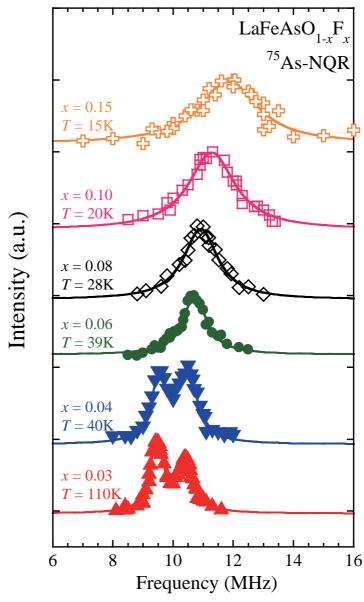
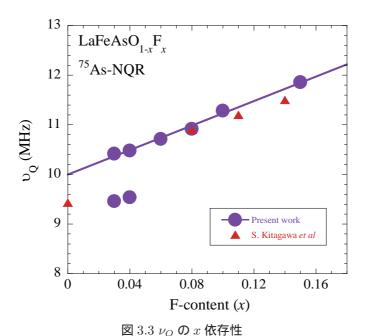


図 3.2 各組成の常伝導状態における NQR スペクトル



NQR におけるピークの周波数  $u_Q$  は対象核の周辺のキャリアや格子による 電場勾配によって決定される。図 3.3 は  $\nu_Q$  の組成依存のグラフである。比 較のため S. Kitagawa 氏らの  $\nu_Q$  も合わせて載せている [90]。これを見ると、 x=0.03, 0.04 における  $\nu_Q^{High}$  と  $0.06 \le x \le 0.15$  の  $\nu_Q$  は x に対して線形に 増大している。このことから  $x=0.03({\rm High}), 0.04({\rm High})$  そして  $0.06 \le x \le$ 0.15 は系統的に F 置換が行われているものと考えられる。一方 x=0.03, 0.04における $u_Q^{Low}$ はこの線形関係から大きく外れ、母物質の $u_Q$ に近い値を示し ている。先に述べたように同様の特徴は他のグループでも見られていること から、これは Low は F 量が少ないがための局所的な電荷環境のムラによるも のだと考えられる。図3.4に模式図を示した。白い四角が○サイトを表して いる。(a) は母物質に対応し、電場勾配は一様である。(b) はわずかに F 置換 を施した状態である。Fに置き換わったことでその周辺の電場勾配は変調を 受け、これに対応して NQR スペクトルに High が現れる。しかし F 置換に 伴う変調はF位置から離れることで次第に減衰するため、置換量が少ないと 電場勾配の変調が殆ど現れない領域が生じてしまう。このような領域を反映 して Low が現れるのである。そして F 置換量を増やすと変調は試料全体に伝 播するので、Low は消失するのである。

シングルピークである  $0.06 \le x \le 0.15$  の中では x=0.06 が最もシャープであり、ドープとともに線幅が増大している。これは F ドープ量の増加に伴い電場勾配の乱れが増大したものとして理解できる。ローレンチアンによるフィットから x=0.06 の半値幅 (FWHM:Full Width at Half Maximun) は  $0.97 \mathrm{MHz}$  である。これは今まで報告されている  $\mathrm{LaFeAsO}_{1-x}F_x$  の  $\mathrm{NQR}$  スペクトルの中で最も小さく、即ち最も良質であると言える。

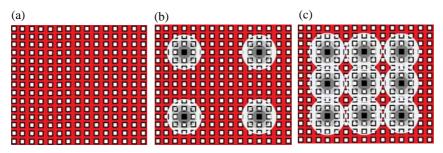


図 3.4 電荷環境の模式図 ((a) ドープなし, (b) 低ドープ, (c) 高ドープ)

先に述べたように  $\nu_Q$  は x に対して線形に増大している。このことは  $\nu_Q$  が実際にドープされている F 量の尺度になることを意味している。これを用いて先に触れた  $T_c$  の x 依存性が最初の報告と異なる点について考える。図 3.4 に載せている F F0 F0 F1 F1 F2 を発見した細野グループから提供された試料のものである。我々の試料における F2 F3 を発見した細野グループから提供された試料のものである。我々の試料における F3 とF4 の線形関係から彼らの F6 は大きくずれている。彼らの高ドープ試料の F9 は仕込み量よりも小さい F8 に対応することがわかる。つまり彼らの高ドープ試料における実際 F8 量は仕込み量よりもずっと少ない。F9 をもとに F9 量を補正すると図 3.5 のようなドープ依存性になり、我々のデータと概ね一致していることがわかる。このことは F9 が組成変化の良いパラメータであること、そして本研究に用いた試料には系統的にドープがなされていることを意味している。

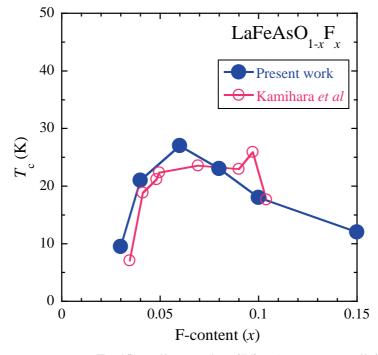


図  $3.5~\nu_Q$  による  ${
m F}$  量の補正を施した最初の報告における  $T_c$  の x 依存性

## 

 $0.04 \le x \le 0.15$  の NQR スペクトルは温度によらないが、x=0.03 では低温での線幅の増大が観測された。図 3.6 が x=0.03 の NQR スペクトルの温度変化の様子である。この線幅の増大を定量的に評価するため 2 ローレンチアンによるフィッテイング (図 3.6 点線) を行った。

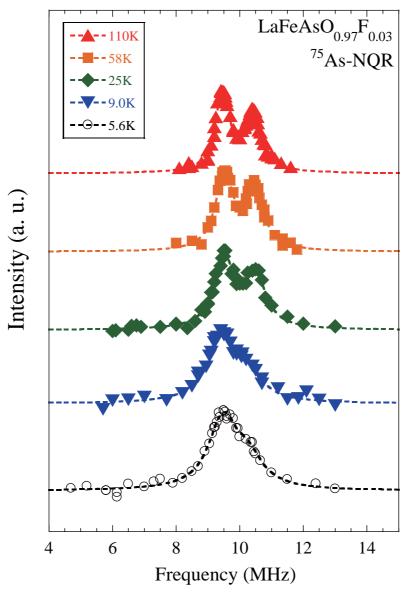


図 3.6 x=0.03 における NQR スペクトルの温度変化

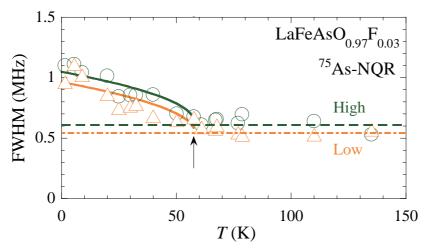


図 3.7 x=0.03 における半値幅の温度依存性

図 3.7 がフィッテイングによって得られた半値幅の温度依存性である。Low、 High ともに  $T\sim58K$  から半値幅が増大し始めている。但し  $nu_Q$  は全温度域で ほぼ一定である。この半値幅の増大は反強磁性秩序によるものと考えられる。 測定手法の章でも述べたが、電気四重極相互作用によるハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(I-1)} ((3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2))$$

と書くことができる。そして、今測定している  $^{75}{\rm As}$  は核スピンが I=3/2 なので、 $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 2/3$  の遷移によって

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{2h} \sqrt{1 + \eta^2/3}$$

にピークが現れる。

このとき磁気秩序が生じると、内部磁場によるゼーマン相互作用が摂動と して加わる。その摂動ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_{int}$$

のように与えられる。ここで  $\gamma$  は核の磁気回転比であり、 $\vec{H}_{int}$  は核の感じる内部磁場である。鉄系超伝導体において秩序する Fe の磁気モーメントは ab 面内を向いており、As サイトでは c 軸に平行な向きに内部磁場が生じるので (図 3.8)、結局摂動ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar \hat{I}_z H_{int}$$

と書き下せる。

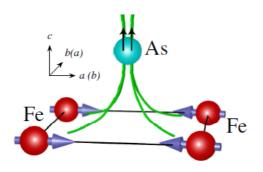


図 3.8 Fe の磁気モーメントと As サイトにおける内部磁場の向き

この摂動によってエネルギー準位の縮退は解け、 $-3/2\leftrightarrow -1/2$ 、 $-1/2\leftrightarrow 1/2$ 、 $1/2\leftrightarrow 3/2$  の 3 つの遷移に起因する 3 本のピークが現れることになる。この 3 本のピークのうち- $3/2\leftrightarrow -1/2$  と  $1/2\leftrightarrow 3/2$  に依る 2 本のピークはそれぞれ  $\nu_Q+\frac{\gamma}{2\pi}H_{int}$  及び  $\nu_Q-\frac{\gamma}{2\pi}H_{int}$  に現れる (図 3.9)。そのため内部磁場が小さくそれぞれのピークのシフトが小さい場合にはスペクトルの幅に埋もれてしまって、磁気秩序温度以下でスペクトルの線幅が増大するように見えるのである。つまり x=0.03 では Low、High ともに磁気秩序していると考えられる。

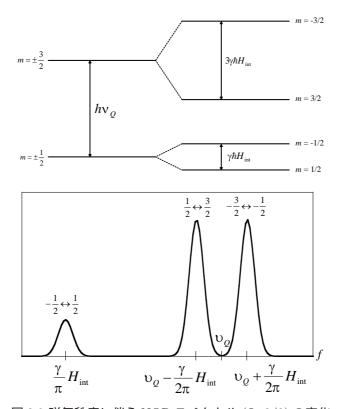


図 3.9 磁気秩序に伴う NQR スペクトル (I=3/2) の変化

次に、Low と High での内部磁場  $H^L_{int}$ ,  $H^H_{int}$  の見積もりを行った。具体的には、図 3.10 のように Low と High はそれぞれ内部磁場  $H^L_{int}$ ,  $H^H_{int}$  によって  $\nu_Q$  を中心にそれぞれ  $\frac{\gamma}{2\pi}H_{int}$  だけシフトした 2 本のスペクトルから構成されているものと仮定した。

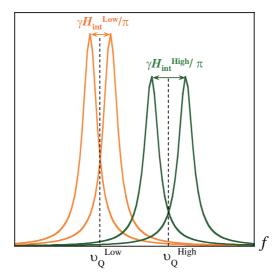


図 3.10 内部磁場  $(H^L_{int},\,H^H_{int})$  の見積もり

元となるスペクトルについては、半値幅は $T_iT_N$ での平均値  $\mathrm{FWHM}^L$ =0.549 $\mathrm{MHz}$ 、  $\mathrm{FWHM}^H$ =0.615 $\mathrm{MHz}$ を使用した。図 3.11 が T=5.6 $\mathrm{K}$  におけるシミュレーションの結果である。このときの内部磁場は、 $H_{int}^{Low}$ =0.028 $\mathrm{T}$ 、 $H_{int}^{High}$ =0.027 $\mathrm{T}$  となった。

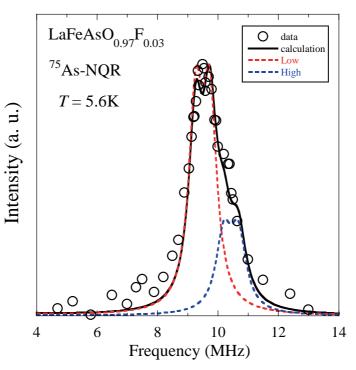


図  $3.11\ T=5.6 \mathrm{K}$  でのシミュレーション結果

図 3.12 はこのシミュレーションから得られた内部磁場  $H_{int}^L$ ,  $H_{int}^H$  の温度依存性である。Low と High とで同じ温度で磁気秩序し、両サイトがほぼ同じ内部磁場を感じていることから、Low と High とで電子状態は一様であると考えられる。また  $T_c=9.5{
m K}$  以下において内部磁場に変化は見られないことから、BaFe $_2({
m As}_{1-x}{
m P}_x)_2$  で報告されているような磁気秩序と超伝導の競合 [84] は無いものと考えられる。

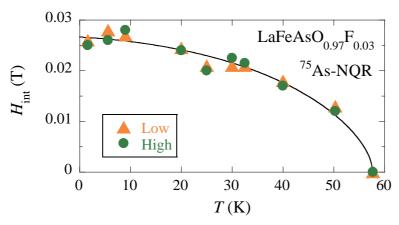


図  $3.12~H_{int}^L, H_{int}^H$  の温度依存性

最後に、T= $5.6{
m K}$  での内部磁場  $H_{int}^{Low}$ = $0.028{
m T}$  を用いて鉄の磁気モーメントの大きさを見積った。 ${
m As}$  サイトでの内部磁場は、鉄の磁気モーメント  $m_{Fe}$  と超微細相互作用係数  $^{75}A_{hf}$  を用いて以下のように書くことができる。

$$H_{int}(^{75}As) = ^{75}A_{hf}m_{Fe}$$

As サイトでの超微細相互作用係数は既に得られており  $^{75}A_{hf}$ =25 kOe/ $\mu_B$  である [92]。計算してみると LaFeAsO $_{0.97}$ F $_{0.03}$  における鉄の磁気モーメントは  $m_{Fe}=0.011~\mu_B$  となった。母物質 LaFeAsO における鉄の磁気モーメントは  $^{75}$ La-NMR[92]、メスバウワー [93]、中性子散乱 [16] からそれぞれ  $m_{Fe}$ =0.58 $\mu_B$ , 0.25 $\mu_B$ , 0.36 $\mu_B$  と得られているが、いずれにせよ x=0.03 ではかなり抑制されていることがわかる。また磁気モーメントがこのように非常に小さいことから、この系の磁性については遍歴性が強いと考えられる。

### **3.3.3** スピン格子緩和時間 $T_1$

NQR スペクトルのピーク位置 (x=0.03, 0.04 では Low と High の両方) で スピン格子緩和時間  $T_1$  の測定を行った。

図 3.13 が全ての組成におけるスピン格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性である。 いずれの試料においても帯磁率測定で得られた  $T_c$  で、超伝導ギャップが開くことによる  $1/T_1$  の減少が観測された。それに加えて x=0.03 では Low, High ともに  $T_N$ =58K で磁気秩序に伴う臨界発散が観測されており、磁性と超伝導が微視的に共存していることがわかった (詳しくは後述)。

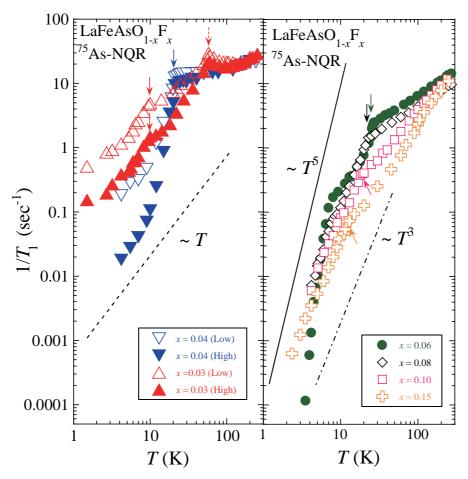


図 3.13 x=0.03-0.15 における  $1/T_1$  の温度依存性

#### ・超伝導ギャップ対称性

次に超伝導状態について見ていく。

図 3.14 は x=0.06 におけるスピン格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性である。

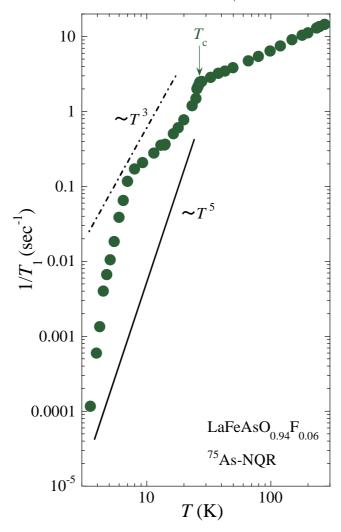
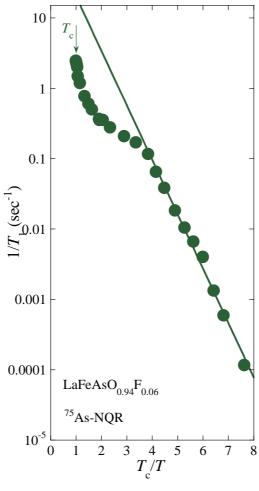


図  $3.14 \text{ LaFeAsO}_{0.94}\text{F}_{0.06}$  における  $1/T_1$  の温度依存性

 $T_c$  直下にコヒーレンスピークは見られず、x=0.08 と同じくマルチギャップを反映したハンプ [30] が x=0.08 よりも顕著に現れている。そして最も注目すべきはハンプ以下での  $1/T_1$  の急激な減少である。 $T^3$  はおろか  $T^5$  よりも急な温度依存性を示している。

図 3.15 は x=0.06 の  $T_c$  以下での  $T_1$  を縦軸  $\log(1/T_1)$ 、横軸  $T_c/T$  でプロットし直したグラフである。低温域のデータは一直線上に乗っており、これは指数関数的に温度依存していることを表している。超伝導状態における  $1/T_1$  の指数関数的温度依存性は超伝導ギャップがフルギャップである明確な証拠

である。 $1/T_1\sim exp(-\Delta_0/k_BT)$ ( $\Delta_0$ :絶対零度での超伝導ギャップの大きさ、 $k_B$ :ボルツマン定数) として低温域でのデータをフィットすると、超伝導ギャップの大きさは  $\Delta_0/k_BT_c$ =1.78 となった。



 $\boxtimes 3.15 \ 1/T_1 \ {\rm vs} \ T_c/T$ 

図 3.16 は x=0.04-0.15 の  $1/T_1$  の温度依存性である。x=0.04 では Low, High 両方のピークで測定を行った。x=0.06 で見られた指数関数的温度依存性は他のいずれの試料においても観測されなかった。x=0.15 では  $1/T_1$  は  $T^3$  に比例しており、これは初期報告と一致する [27, 28, 29]。

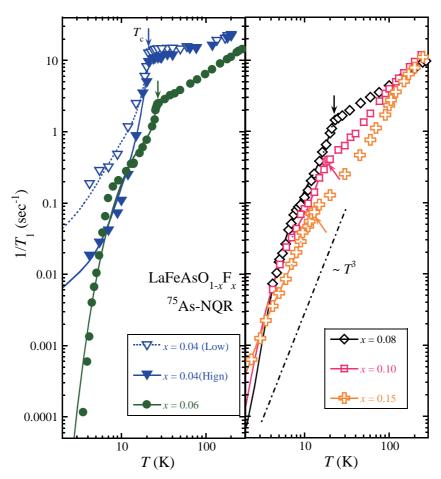


図  $3.16 \ x$ =0.04-0.15 における  $1/T_1$  の温度依存性

これらの実験結果は、 $s^{+-}$  波対称性に不純物散乱の効果を加味することで系統的に理解することが可能である。理論計算において、 $s^{+-}$  波超伝導状態では不純物散乱の効果を導入することで緩和率の指数関数的な温度依存性が鈍ってしまうことが示されている [47]。NQR スペクトルは x=0.06 で最もシャープであり、x の増加とともにその線幅は増大している。一方、低ドープ域はそもそも異なる電場勾配を感じているサイトが存在する。つまり指数関数的な温度依存性が観測されている x=0.06 と比較すると、 $x=0.03,\,0.04,\,0.08$   $\sim$  0.15 の試料では電場勾配の乱れに伴うポテンシャル散乱が大きいと考えられる。これは先の理論計算と定性的に一致している。

そこで不純物効果を含む  ${f s}^{+-}$  波モデルを用いて  $1/T_1$  のシミュレーションを行った。このモデルではスピン格子緩和率  $1/T_1$  は以下のように書くことができる [94]。

$$\frac{T_1(T_c)T_c}{T_1(T)T} = \frac{1}{4T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\cosh^2 \frac{\omega}{2T}} (W_{GG} + W_{FF})$$
 (29)

$$W_{GG} = \left[ \langle Re(\frac{\omega + i\eta}{\sqrt{(\omega + i\eta)^2 + |\Delta(k_F)|^2}}) \rangle_{k_F} \right]^2$$
(30)

$$W_{FF} = \left[ \langle Re(\frac{1}{\sqrt{(\omega + i\eta)^2 + |\Delta(k_F)|^2}}) \Delta(k_F) \rangle_{k_F} \right]^2$$
 (31)

ここで、 $\Delta$  はギャップパラメータ、 $\eta$  は不純物散乱の度合いを表すパラメータである。 < ... > はフェルミ面全体での平均操作をあらわしており、例えば

< F(
$$\Delta(\mathbf{k}_F)$$
) >=( $N_1F(\Delta_1)+N_2F(\Delta_2)+N_3F(\Delta_3)$ )/( $N_1+N_2+N_3$ ) となる。

計算に当たっては 3 つのバンド (i=1,2,3) を考え、それぞれのバンドに対応する超伝導ギャップについて  $\Delta_1$  は正符号、 $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  は負符号を持つものとした。そしてギャップの大きさに関しては H. Ding 氏らによる  $\mathrm{Ba}_{0.6}\mathrm{K}_{0.4}\mathrm{Fe}_2\mathrm{As}_2$ の  $\mathrm{ARPES}[39]$  を参考にし、 $\Delta_2^-$  <  $\Delta_1^+$  =  $\Delta_3^-$  と仮定した。

図 3.20 中の実線がその結果である。この計算で用いたパラメータは下表の通りである。

x	$\Delta_1/k_BT_c$	$\Delta_2/\mathrm{k}_BT_c$	$\eta/\mathrm{k}_BT_c$	$N_{1}:N_{2}:N_{3}$
0.04(Low)	4.50	0.93	0.39	0.335:0.330:0.335
0.04(High)	4.58	1.63	0.27	0.38:0.24:0.38
0.06	5.62	1.11	0.006	0.25:0.40:0.35
0.08	3.37	0.92	0.03	0.28:0.395:0.325
0.10	3.00	0.83	0.035	0.30:0.39:0.31
0.15	2.62	0.79	0.15	0.32:0.38:0.30

確かに x=0.06 で不純物散乱パラメータ  $\eta$  の値は x=0.06 で最も小さく、0.06  $\leq x$  では NQR スペクトルの半値幅と対応して大きくなっていく。また、2 サイト存在する x=0.04 でも  $\eta$  は大きな値を示している。つまり、今回得られた  $1/T_1$  の温度依存性のドープに伴う変化は  $\mathbf{s}^{+-}$  波の対称性に不純物効果を導入することで系統的に理解できる。

 $1/T_1$  における指数関数的温度依存性は単結晶  $(\mathrm{Ba}_{0.68}\mathrm{K}_{0.32})\mathrm{Fe}_2\mathrm{As}_2$  でも観測されているが [42]、1111 系では我々の x=0.06 でしか観測できていない。  $\mathrm{NQR}$  スペクトルの節で述べたように、x=0.06 は我々の試料のみならず他のグループの  $\mathrm{LaFeAsO}_{1-x}\mathrm{F}_x$  と比べて最も良質な試料である。だからこそ不純物散乱に邪魔されずに x=0.06 では系の本質を反映した  $1/T_1$  の指数関数的温度依存性を捉えることができたものと考えられる。

またコヒーレンスピークの欠如は  ${f s}^{++}$  波でも再現可能ではあるが [57]、今回得られた  $1/T_1$  のドープ依存性は  ${f s}^{++}$  波対称性では理解が困難であることを申し添えておく。

#### ・x=0.03 における超伝導状態

x=0.03 も x=0.04 と同じく NQR スペクトルに 2 本のピーク (Low, High) を持つことから、両ピークで  $T_1$  測定を行った。図 3.17 は x=0.03 の緩和曲線である。

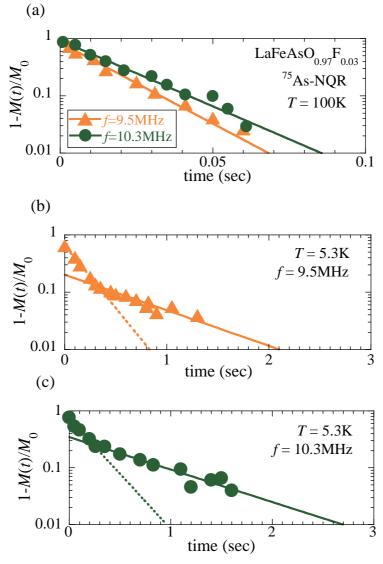


図 3.17 x=0.03 における緩和曲線

高温では  $\operatorname{Low}(f \sim 9.5 \operatorname{MHz})$ , $\operatorname{High}(f \sim 10.3 \operatorname{MHz})$  それぞれ一成分の緩和曲線が得られた (図 3.17(a))。一方低温ではそれぞれ二成分を示した (図 3.17(b),(c))。しかし長い成分と短い成分の比率は周波数で異なるものの、それぞれのスピン格子緩和時間  $T_1^{short}$ , $T_1^{long}$  は周波数によらず一致している。そして  $T_1^{short}$  は高温域での  $\operatorname{Low}$  の  $T_1$  と、 $T_1^{long}$  は  $\operatorname{High}$  の  $T_1$  とそれぞれ繋がることから、

低温における緩和曲線の二成分化は、磁気秩序によって Low と High それぞれ のスペクトルの線幅が増大し互いにクロスオーバーしたためだと考えられる。

図 3.18 が x=0.03 における Low と High の  $1/T_1$  の温度依存性である。Low と High ともに  $T_N=58$ K で明確なピークを持ち、 $T_c=9.5$ K で  $1/T_1$  は傾きを変えている。前者は反強磁性秩序に伴う臨界減速、後者は超伝導ギャップの形成によるものである。Low と High の両方で磁気秩序及び超伝導転移が観測されていることから、x=0.03 では反強磁性と超伝導が微視的に共存していると言える。

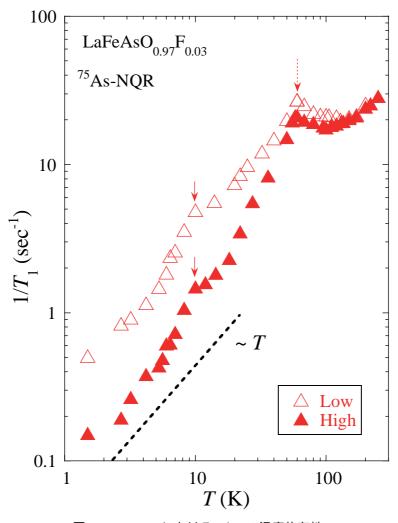


図 3.18~x=0.03 における  $1/T_1$  の温度依存性

図 3.19 は x=0.03, 0.04, 0.06 の超伝導状態における  $1/T_1$  の温度依存性である。一見してわかるように x=0.03 では Low, High ともに非常に緩やかな温度依存性を示している。まずはこの温度依存性が、 $0.04 \le x \le 0.15$  と同じく不純物効果を含む s<sup>+-</sup> 波モデルで再現できるか確かめた。図 3.19 の点線



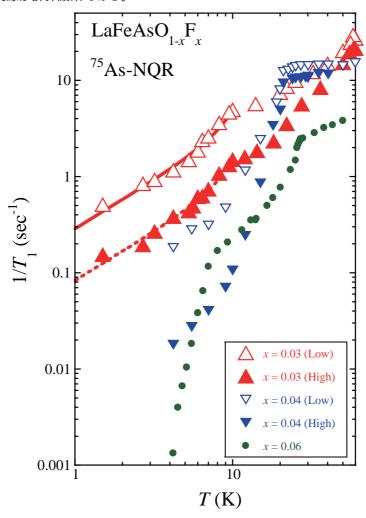


図 3.19 x=0.03 の  $1/T_1$  と不純物効果を加味した  $\mathrm{s}^{+-}$  波モデルによる計算

不純物効果を加味した  ${
m s}^{+-}$  モデルで x=0.03 の  $1/T_1$  の温度依存性は再現されている。しかしこの温度依存性を再現するには不純物パラメータ $\eta$  を異常に大きくしなければならない (下表)。x=0.04 で用いた  $\eta$  と比べると一桁大きい。一方 x=0.03, 0.04 における常伝導状態での NQR スペクトル (図 3.3) を見てみると半値幅に大差が無いことから、両者における電場勾配の乱れは同程度であると考えられる。即ち x=0.03 の不純物散乱が x=0.04 よりも図抜けて強いとは考えにくい。

x	$\Delta_1/k_BT_c$	$\Delta_2/\mathrm{k}_B T_c$	$\eta/\mathrm{k}_BT_c$	$N_{1}:N_{2}:N_{3}$
0.03(Low)	3.825	1.184	3.38	0.32:0.36:0.32
0.03(High)	3.90	1.10	3.20	0.32:0.36:0.32

つまり x=0.03 における  $1/T_1$  の非常に緩やかな温度依存性は不純物散乱の

せいではないと考えられる。このように磁性と超伝導が共存する試料において  $1/T_1$  が緩やかになる現象は 122 系  $\mathrm{Ba}_{1-x}\mathrm{K}_x\mathrm{Fe}_2\mathrm{As}_2$  でも報告されており [42,87]、鉄砒素系超伝導体における磁性と超伝導の共存域では特異な超伝導状態が生じている可能性が存在する。

さらに図 3.20 は重い電子系反強磁性超伝導体  $CeRh_{0.5}Ir_{0.5}In_5$  の圧力相図 と様々な圧力下での  $1/T_1$  の温度依存性である。この物質においても QCP 直上に位置する P=1.24GPa で x=0.03 と似たような  $1/T_1$  が殆ど T に比例する振る舞いを観測した。このことから x=0.03 で見られるギャップレスな振る舞いは鉄系のみならず QCP に起因する普遍的な現象なのかもしれない。

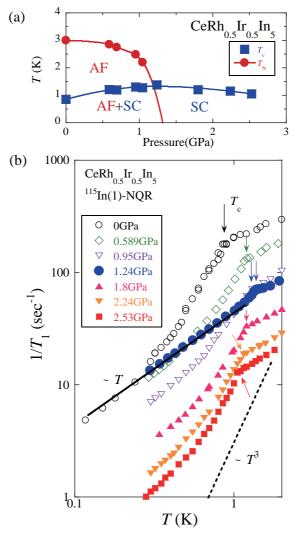


図  $3.20~{
m CeRh_{0.5}Ir_{0.5}In_5}$  の  ${
m (a)}$  圧力相図と  ${
m (b)}$  様々な圧力下における  $1/T_1$  の 温度依存性

## ・反強磁性スピンゆらぎ

図 3.21 は全ての組成における  $1/T_1T$  の温度依存性である。

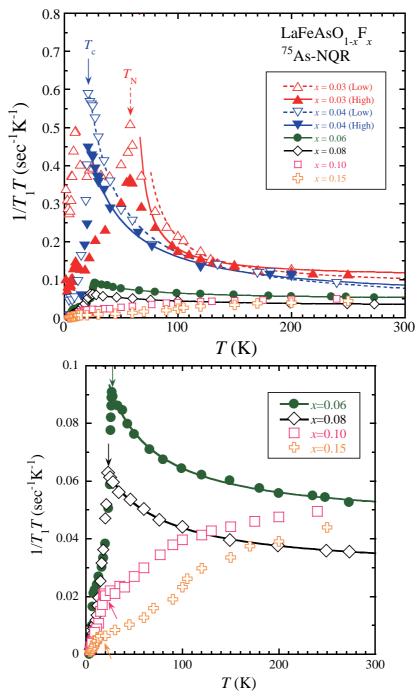


図 3.21~x=0.03-0.15 における  $1/T_1T$  の温度依存性

 $0.03 \le x \le 0.08$  では  $1/T_1T$  は高温から  $T_c$  あるいは  $T_N$  に向かって増大しており、これは反強磁性スピンゆらぎの存在を示唆している。そこでスピンゆらぎを扱う SCR 理論に基づいて解析を行った。改めて SCR 理論の下での二次元反強磁性体における  $1/T_1$  の表式を記しておくと、

$$\frac{1}{T_1 T} = (\frac{1}{T_1 T})_0 + \frac{C}{T + \theta} \tag{32}$$

である。ここで第一項はフェルミ面の状態密度からの寄与であり、第二項が反強磁性スピンゆらぎからの寄与である。そして  $\theta$  は QCP( $\theta$ =0) からの距離を表しており、 $\theta$  が小さいほど系は QCP に近くスピンゆらぎは強くなる。但し、磁気秩序する場合、 $\theta$  は- $T_N$  に置き換わる。図 3.21 の実線及び点線がフィットの結果である。このフィッティングから  $\theta$ =5K(x=0.04(L)),10K(x=0.04(H)),25K(x=0.06),39K(x=0.08) が得られた。つまり、x=0.04 が最も量子臨界点に近くスピンゆらぎが最も強い。そしてドープによって QCP から遠ざかることでゆらぎは抑制され、x=0.10,0.15 ではゆらぎを示す振る舞いは観測されていない。

図 3.22 は  $T_N$ ,  $T_s$ ,  $T_c$  及び  $\theta$  の x 依存性である。このような  $T_c$  と  $\theta$  の関係は、銅酸化物高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  を思い起こさせる [95]。図 3.23 が  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における  $T_c$  と  $\theta$  の関係である。このようなスピンゆらぎ と超伝導の関係は、反強磁性スピンゆらぎが超伝導発現に大きく関与していることを意味している。反強磁性スピンゆらぎがクーパー対を媒介している場合、スピンゆらぎが弱くなればクーパー対を組むのは当然難しくなる。故に磁気量子臨界点から遠ざかリスピンゆらぎそのものが弱くなった高ドープ域において  $T_c$  は低下する。一方、スピンゆらぎは対の媒介と同時に電子を散乱する効果も持つため、単純にスピンゆらぎが強くなるほど  $T_c$  は上昇するというシナリオは成り立たない。低ドープ域で  $T_c$  が減少するのは、電子の散乱効果が優位になった為である。このようにして、量子臨界点から程よい距離に位置し適度なスピンゆらぎ有する x=0.06 において最高  $T_c$  が実現しているのである [96]。また今回得られたような  $x(\theta=0)$  と  $x(T_c^{max})$  の不一致は  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  でも見られている [71]。

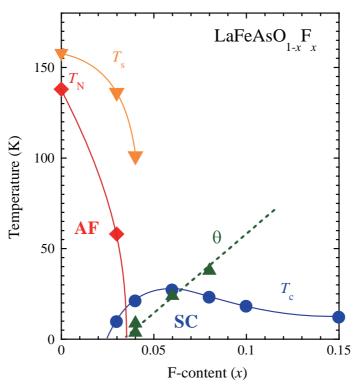


図  $3.22~T_N,~T_s,~T_c$  及び  $\theta$  の x 依存性

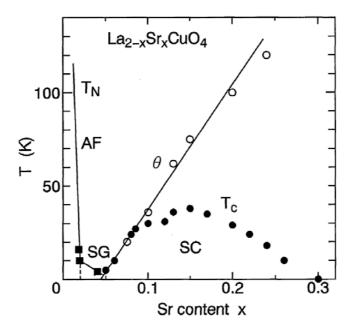


図  $3.23 \operatorname{La}_{2-x} \operatorname{Sr}_x \operatorname{CuO}_4$  の相図 [95]

x=0.10, 0.15 における温度上昇に伴う  $1/T_1T$  の増大は  $\text{LaNiAsO}_{1-x}F_x$  でも観測されており [97]、フェルミ面近傍のバンド構造で説明できる。図 3.24 はフェルミ面近傍のバンドの簡略図である。低ドープ試料では電子ポケットとホールポケットの両方がフェルミ準位にかかっているが、F ドープに伴いフェルミ準位は上昇、オーバードープになるとホールポケットはフェルミ準位の下に沈み込んでしまう [98, 99]。低温では  $E_F$  にかかっていないホールポケットは  $1/T_1T$  に寄与しない。しかし温度の上昇に伴う熱活性によってホールポケットは  $E_F$  顔を出し始め、フェルミ面の状態密度  $E_F$  が増大する。そのため  $E_F$  17 は温度上昇とともに増大するのである。

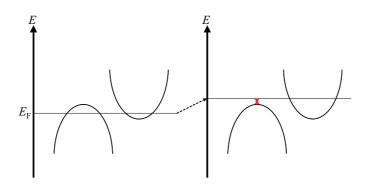


図 3.24 フェルミ面近傍のバンド構造 (左:低ドープ, 右:高ドープ)

## 3.4 <sup>75</sup>As-NMR 測定

高磁場  $(H_0=12.951\mathrm{T})$  の下、全組成について NMR スペクトル測定を  $30 \le T \le 230\mathrm{K}$  の範囲で行った。

図 3.25~3.30 は各組成、各温度でのスペクトルのセンターピークである。

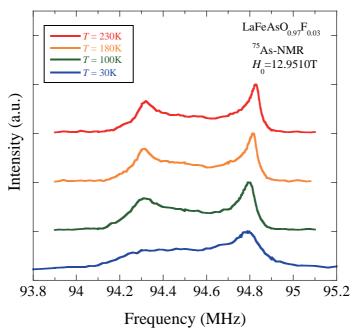


図 3.25~x=0.03 における NMR スペクトルの温度依存性

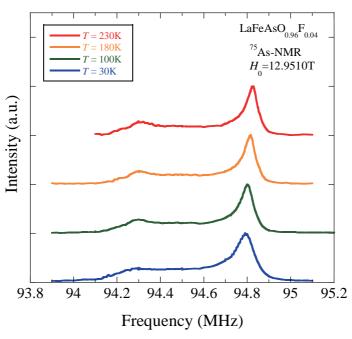


図 3.26 x=0.04 における NMR スペクトルの温度依存性

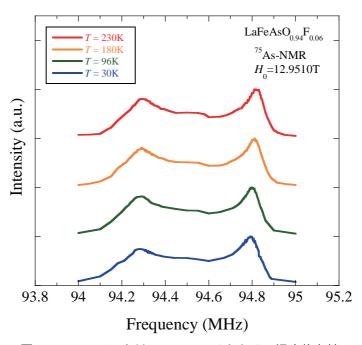


図 3.27 x=0.06 における NMR スペクトルの温度依存性

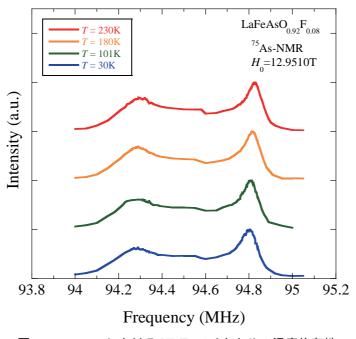


図 3.28~x=0.08 における NMR スペクトルの温度依存性

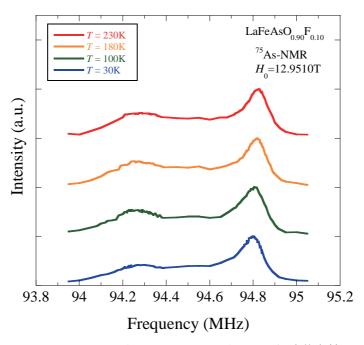


図 3.29 x=0.10 における NMR スペクトルの温度依存性

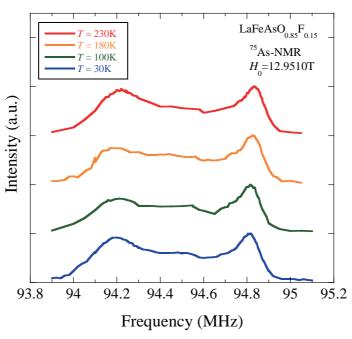


図 3.30 x=0.15 における NMR スペクトルの温度依存性

いずれのスペクトルについても粉末パターンが観測された。

図 3.31 はこれらのスペクトルの  $90^\circ$  ピークに対してガウシアンでフィットを行い得られた半値幅の温度依存性である。 $0.06 \le x \le 0.15$  では  $T = 30 \mathrm{K}$  から  $230 \mathrm{K}$  の間で半値幅は変化していない。一方 x = 0.03 では  $T = 58 \mathrm{K}$  及び  $135 \mathrm{K}$ 、

x=0.04 では T=100K 以下で半値幅が増大している。x=0.03 における 58K からの増大は反強磁性磁気秩序に伴う内部磁場によるものと考えられる。それに対して x=0.03 での 135K、x=0.04 での 100K からの増大は構造相転移によるものと考えられる。単結晶の LaFeAsO を用いた As-NMR As

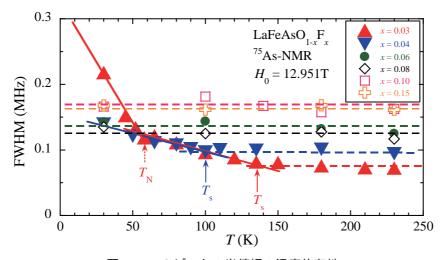


図 3.31 90° ピークの半値幅の温度依存性

# 4 考察



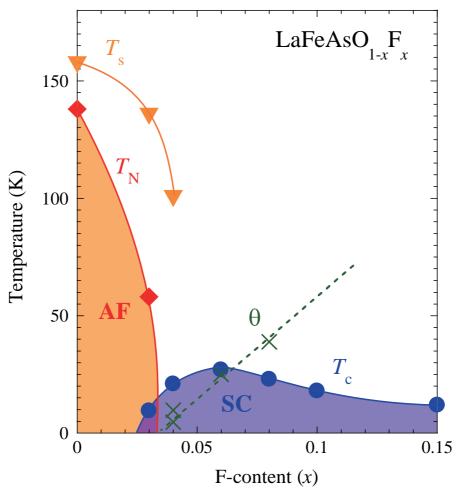


図 4.1 LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の電子相図

図 1.16 に示したこれまでに報告されている相図とは次の点が大きく異なる。まず、反強磁性相と超伝導相が共存している点。そして、構造相転移点  $T_s$  が超伝導相に向かって減少している点。これらの違いは F ドープ量の違いで理解できる。つまり、先の相図を描いた試料においては反強磁性と超伝導の相境界の組成で実際の F ドープ量が仕込み量よりも少なかったのである。一方、本研究で用いた試料は  $\nu_Q$  が x に対して線形に増加していることから系統的に F ドープが行われている。このことから今回得られた電子相図こそが  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  の本質を捉えていると言える。

さらに上で挙げた特徴は122系の電子相図と類似している。このことから 1111系、122系といった組成の違いに関わらず鉄砒素系超伝導体においては 今回得たような電子相図が普遍的に成立していると考えられる。

## 5 結論

1111 系鉄砒素超伝導体 LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x(x=0.03,\ 0.04,\ 0.06,\ 0.08,\ 0.10,\ 0.15)$  について  $^{75}$ As-NQR/NMR によるスペクトル及びスピン格子緩和時間  $T_1$  測定を行った。そして以下の結果を得た。

- 1. NQR スペクトル及び  $T_1$  の測定から、x=0.03 において反強磁性磁気秩序  $(T_N$ =58K) と超伝導  $(T_c$ =9.5K) が微視的に共存していることを明らかにした。 また、NMR スペクトルの半値幅の温度依存性から x=0.03 $(T_s \sim 135 K)$ ,  $0.04(T_s \sim 100 K)$  における構造相転移を観測した。 そして、 $T_N$ ,  $T_s$  ともに超伝導相に向かって大きく減少していくことを見出した。
- 2. 最高  $T_c$ =27K を示した x=0.06 の超伝導状態において  $1/T_1$  の指数関数 的温度依存性を観測した。これは超伝導ギャップがフルギャップであることの 明確な証拠であり、このような温度依存性を 1111 系で観測したのは本研究が 初めてである。また、 $0.04 \le x \le 0.15$  における  $1/T_1$  の温度依存性は  $s^{+-}$  波 対称性に不純物散乱の効果を加味することで系統的に理解できる。
- 3. 磁性と超伝導の共存が見られる x=0.03 の  $1/T_1$  は  $T_c$  以下で殆ど T に比例する振る舞いを見せた。これは超伝導ギャップ内に大きな残留状態密度が存在していることを意味している。このような残留状態密度の原因としてはまず不純物散乱が考えられるが、本研究で見出した残留状態密度の大きさは、既知の不純物効果では全く理解出来ない。つまり x=0.03 では磁性と超伝導の共存に起因して、未知の超伝導状態が実現していることを示唆している。
- $4.~x \le 0.08$  の試料において反強磁性スピンゆらぎを観測した。 $0.03 \le x_c \le 0.04$  に量子臨界点の存在が示唆され、ドープに伴いスピンゆらぎは弱くなっていく。その一方、 $T_c$  は量子臨界点から離れた x=0.06 で最大となるドーム型の x 依存性を示している。このようなゆらぎと  $T_c$  の関係は銅酸化物系超伝導体  $\mathrm{La}_{2-x}\mathrm{Sr}_x\mathrm{CuO}_4$  と類似しており、 $\mathrm{LaFeAsO}_{1-x}\mathrm{F}_x$  においても反強磁性スピンゆらぎが超伝導発現に大きく寄与しているものと考えられる。

本研究によりこれまではっきりしていなかった  $\text{LaFeAsO}_{1-x} F_x$  の電子相図と超伝導発現に対する反強磁性スピンゆらぎの重要性が明らかとなった。特に電子相図はこれまで提案されていたものとは大きく異なる。しかし、本研究で用いた試料は  $\nu_Q$  から系統的な F ドープが行われていることが確認でき、今回得られた電子相図こそが  $\text{LaFeAsO}_{1-x} F_x$  の本質を表していると言える。さらにその電子相図は 122 系のものと類似しており、このことから組成比に関係なく鉄砒素系系超伝導体においてはこのたような相図が普遍的に成立しているものと考えられる。

また、磁性と超伝導の共存相における特異な超伝導状態は重い電子系超伝

導体との類似性を示しており、鉄砒素系超伝導体のみならず量子臨界点に由来する普遍的な現象の可能性がある。

## 6 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・鄭国慶教授には研究について多大なるご指導を賜るとともに、国内学会のみならず国際会議での発表の機会を与えていただきました。研究室に入るまで日本はおろか岡山から殆ど出たことがなく、人前での発表経験もなかった私には自らの蒙を啓く貴重な経験となりました。またその発表に関しても一から熱心に指導していただきました。その結果今では後輩に助言できるまでになりました。心より御礼申し上げます。

岡山大学理学部・川崎慎司准教授には、コイルやプローブの作り方、実験 装置の原理及び作り方・直し方、測定・解析方法など実験に関する技能を教 わりました。さらに学振などの書類や論文の書き方についても丁寧に指導し ていただきました。また、私自身見逃していた実験事実を度々指摘していた だき、そのことにより私の研究は深みを増しました。心よりの感謝いたして おります。

岡山大学理学部・俣野和明助教には、日々の実験のみならずサマーサイエンスキャンプやオープンキャンパスでのコンピュータ関係のトラブルにおいて毎回助けていただきました。大変感謝いたしております。

現理研・岩瀬文達博士には、博士後期課程で行ったもう一つの研究である  ${
m Ir}_{1-x}{
m Pt}_x{
m Te}_2$  について、所属が変わられてからも質問に丁寧に答えていただきました。大変感謝しています。

岡山大学理学部・市岡優教授には、 ${\rm LaFeAsO_{1-x}F_x}$  の超伝導状態における スピン格子緩和率の解析で用いた不純物効果を加味した  ${\rm s^{+-}}$  波モデルの計算 について数多くの御助言、御指導をいただきました。深く感謝いたしております。

岡山大学理学部・横谷尚睦教授、岡田耕三教授、工藤一貴准教授にはお忙しい中博士予備審査をしていただきました。NMRとは異なる視点からの御助言・御指導によって自らの視野が狭くなっていることに気づかされました。ありがとうございます。

そして研究室の現メンバーそして既に卒業したメンバーの皆には、液体窒素・液体ヘリウムの汲み出しやプローブの修理、備品調達、スケジュールの管理といった研究室運営に係る仕事で力を貸してもらいました。私が研究に集中することができたのも皆の働きあってこそです。ありがとう。

研究室に配属されてから 6 年間、本当に楽しい毎日を過ごすことができました。そのことに心から感謝しています。

最後に、低温物性物理学研究室が今後益々発展を祈り謝辞を終えたいと思います。

2014年3月 岡利英

# 参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes et al., Amsterdam 14, 113, 818 (1911).
- [2] J. Bardeen, L. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [3] J. G. Bednortz, and K. A. Müller, Phys. B 64, 189-193 (1986).
- [4] M. Decroux et al., Europhys. Lett. 3, 1035 (1987).
- [5] A. Schilling et al., Nature **363**, 56 (1993).
- [6] L. Gao et al., Phys. Rev. B 50, 4260 (1994).
- [7] Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc 130, 3296 (2008).
- [8] 小池洋二, 日本金属学会会報まてりあ, 45(7), 527-534 (2006).
- [9] X. H. Chen et al., Nature (London) 453, 761 (2008).
- [10] Z. A. Ren et al., Chin. Phys. Lett 25, 2215 (2008).
- [11] M. Rotter et al., Phys. Rev. Lett. 101, 107006 (2008).
- [12] M. J. Pitchera et al., Chem. Commun. (Cambridge), 5918 (2008).
- [13] F.-C. Hsu et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 105, 14262 (2008).
- [14] X. Y. Zhu et al., Phys. Rev. B 79, 220512 (2009).
- [15] T. Nomura et al., Supercond. Sci. Technol. 21, 125028 (2008).
- [16] C. de la Cruz et al., Nature. 453, 889 (2008).
- [17] D. J. Singh et al., Phys. Rev. Lett. 100, 237003 (2008).
- [18] J. Dong et al., Europhys. Lett. 83, 27006 (2008).
- [19] I. I. Mazin et al., Phys. Rev. Lett. 101, 057003 (2008).
- [20] W. Malaeb et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 093714 (2008).
- [21] M. Liu et al., Nat. Phys. 8, 376 (2012).
- [22] N. L. Wang et al., J. Phys.: Condens. Matter 24, 294202 (2012).
- [23] S. J. Moon et al., Phys. Rev. B 81, 205114 (2010).
- [24] J. Zhao et al., Nat. Phys. 5, 555 (2009).

参考文献 参考文献

- [25] Y.-Z. You et al., Phys. Rev. B 84, 054527 (2011).
- [26] W.-G. Yin et al., Phys. Rev. Lett. 105, 107004 (2010).
- [27] Y. Nakai et al., J. Phys. Soc. Jpn 77, 073701 (2008).
- [28] H.-J. Grafe et al., Phys. Rev. Lett. 101, 047003 (2008).
- [29] H. Mukuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 093704 (2008).
- [30] S. Kawasaki et al., Phys. Rev. B 78, 220506(R) (2008).
- [31] K. Matano et al., Europhys. Lett. 83, 57001 (2008).
- [32] K. Matano et al., Europhys. Lett. 87, 27012 (2009).
- [33] R. S. Gonnelli et al., Physica C 469, 512 (2009).
- [34] C. Martin et al., Phys. Rev. Lett. 102, 247002 (2009).
- [35] J. D. Fletcher et al., Phys. Rev. Lett. 102, 147001 (2009).
- [36] T. Kondo et al., Phys. Rev. Lett. 101, 147003 (2008).
- [37] L. Malone et al., Phys. Rev. B 79, 140501(R) (2009).
- [38] K. Hashimoto et al., Phys. Rev. Lett. 102, 017002 (2009).
- [39] H. Ding et al., Europhys. Lett. 83, 47001 (2008).
- [40] D. V. Evtushinsky et al., Phys. Rev. B 79, 054517 (2009).
- [41] K. Hashimoto et al., Phys. Rev. Lett. 102, 207001 (2009).
- [42] Z. Li et al., Phys. Rev. B 83, 140506(R) (2011).
- [43] K. Hashimoto et al., Phys. Rev. B 82, 014526 (2010).
- [44] K. Okazaki et al., Science **337**, 1314 (2012).
- [45] Y. Zhang et al., Nat. Phys. 8, 371-375 (2012).
- [46] K. Kuroki et al., Phys. Rev. Lett. 101, 087004 (2008).
- [47] Y. Bang et al., Phys. Rev. B 79, 054529 (2009).
- [48] H. Hanaguri et al., Science 328, 474-476 (2010).
- [49] C.-T. Chen et al., Nat. Phys. 6, 260 (2010).
- [50] S. Onari *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 177001 (2009).

参考文献 参考文献

- [51] M. Sato et al., J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 014710 (2009).
- [52] P. C. Canfield et al., Phys. Rev. B 80, 060501(R) (2009).
- [53] T. Goto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 80, 073702 (2011).
- [54] H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. 104, 157001 (2010).
- [55] Y. Qiu et al., Phys. Rev. Lett. 103, 067008 (2009).
- [56] D. Inosov Nat. Phys. 6, 178-181 (2010).
- [57] Y. Yamakawa et al., Supercond. Sci. Technol 25, 084006 (2012).
- [58] S. Onari et al., Phys. Rev. B 81, 060504 (2010).
- [59] S. Kitagawa et al., Phys. Rev. B 83, 180501(R) (2011).
- [60] Y. Nagai et al., Phys. Rev. B 83, 220516(R) (2011).
- [61] R. M. Fernandes and J. Schmalian, Phys. Rev. B 82, 014521 (2010).
- [62] Y. Nakai et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 073701 (2008).
- [63] Y. Nakai et al., New J. Phys. 11, 045004 (2009).
- [64] S. Kitagawa et al., Phys. Rev. B 81, 212502 (2010).
- [65] T. Nakano et al., Phys. Rev. B 81, 100510 (2010).
- [66] Y. Kobayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 093709 (2010).
- [67] Y. Nakai et al., Phys. Rev. B 87, 174507 (2013).
- [68] T. Iye et al., Phys. Rev. B 85, 184505 (2012).
- [69] Y. Nakai et al., Phys. Rev. Lett. 105, 107003 (2010).
- [70] S. Jiang et al., Condens. Matter 21, 382203 (2009).
- [71] F. L. Ning et al., Phys. Rev. Lett. 104, 037001 (2010).
- [72] H. Luetkens et al., Nat. Mater. 8, 305 (2009).
- [73] Q. Huang et al., Phys. Rev. B 78, 054529 (2008).
- [74] S. Takeshita et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 103703 (2008).
- [75] Y. Nakai et al., Phys. Rev. B 85, 134408 (2012).
- [76] N. Fujiwara et al., Phys. Rev. B 85, 094501 (2012).

参考文献 参考文献

- [77] J. Zhao et al., Nat. Mater. 7, 953 (2008).
- [78] A. J. Drew et al., Nat. Mater. 8, 310-314 (2009).
- [79] Y. Laplace et al., Phys. Rev. B 80, 140501(R) (2009).
- [80] M.-H. Julien et al., Europhys. Lett. 87, 37001 (2009).
- [81] D. K. Pratt et al., Phys. Rev. Lett. 103, 087001 (2009).
- [82] P. Marsik et al., Phys. Rev. Lett. 105, 057001 (2010).
- [83] R. Zhou et al., Nat. Commun. 4, 2265 (2013).
- [84] T. Iye et al., J. Phys. Soc. Jpn. 81, 033701 (2012).
- [85] S. Avci et al., Phys. Rev. B 83, 172503 (2011).
- [86] E. Wiesenmayer et al., Phys. Rev. Lett. 107, 237001 (2011).
- [87] Z. Li et al., Phys. Rev. B 86, 180501(R) (2012).
- [88] T. Moriya, Spin fluctuations in itinerant magnetism, Springer, 1985, Berlin.
- [89] G. F. Chen et al., Phys. Rev. Lett. 101, 057007 (2008).
- [90] S. Kitagawa et al., Physica C 470, S282-S283 (2010).
- [91] G. Lang et al., Phys. Rev. Lett. 104, 097001 (2010).
- [92] H.-J. Grafe et al., New. J. Phys. 11 035002 (2009).
- [93] H.-H. Klauss et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 077005 (2008).
- [94] Z. Li et al., J. Phys. Soc. Jpn 79, 083702 (2010).
- [95] S. Ohsugi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 63, 700 (1994).
- [96] T. Moriya and K. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 1871 (1994).
- [97] T. Tabuchi et al., Phys. Rev. B 81, 140509(R) (2010).
- [98] H. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 123707 (2008).
- [99] H. Ikeda et al., Phys. Rev. B 82,024508 (2010).
- [100] M. Fu et al., Phys. Rev. Lett. 109, 247001 (2012).

なお実験手法に関しては、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) を参考にした。

参考文献 参考文献

## 参考論文

本研究は以下の論文として出版されている。2編とも巻末に添付する。

[1] T. Oka, Z. Li, S. Kawasaki, G. F. Chen, N. L. Wang, G.-q. Zheng, Physical Review Letters ,  ${\bf 108}$  , 047001 (2012).

[2] T. Oka, T. Tabuchi, Z. Li, S. Kawasaki, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, G.-q. Zheng, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **72**, 5, pp 497-500 (2011).

# Antiferromagnetic Spin Fluctuations above the Dome-Shaped and Full-Gap Superconducting States of LaFeAs $O_{1-x}F_x$ Revealed by <sup>75</sup>As-Nuclear Quadrupole Resonance

T. Oka, <sup>1</sup> Z. Li, <sup>2</sup> S. Kawasaki, <sup>1</sup> G. F. Chen, <sup>2</sup> N. L. Wang, <sup>2</sup> and Guo-qing Zheng <sup>1</sup>Department of Physics, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan <sup>2</sup>Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

(Received 3 March 2011; revised manuscript received 9 July 2011; published 26 January 2012)

We report a systematic study by <sup>75</sup>As nuclear-quadrupole resonance in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>. The antiferromagnetic spin fluctuation found above the magnetic ordering temperature  $T_N = 58$  K for x = 0.03 persists in the regime  $0.04 \le x \le 0.08$ , where superconductivity sets in. A dome-shaped x dependence of the superconducting transition temperature  $T_c$  is found, with the highest  $T_c = 27$  K at x = 0.06, which is realized under significant antiferromagnetic spin fluctuation. With increasing x further, the antiferromagnetic spin fluctuation decreases, and so does  $T_c$ . These features resemble closely the cuprates La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. In x = 0.06, the spin-lattice relaxation rate  $(1/T_1)$  below  $T_c$  decreases exponentially down to  $0.13T_c$ , which unambiguously indicates that the energy gaps are fully opened. The temperature variation of  $1/T_1$  below  $T_c$  is rendered nonexponential for other x by impurity scattering.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.047001 PACS numbers: 74.25.nj, 74.25.Ha, 74.70.Xa

The discovery of superconductivity in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> at the transition temperature  $T_c = 26 \text{ K}$  [1] has gained much attention in the condensed-matter physics community. The electron doping (F doping) suppresses the antiferromagnetic ordering at  $T_N = 140 \text{ K}$  in LaFeAsO, and high- $T_c$ superconductivity appears [1]. The  $T_c$  significantly increases up to 55 K in RFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  (R: Ce, Pr, Nd, Sm) [2,3]. To elucidate the mechanism of Cooper pairs formation in these arsenides, it is essential to know the superconducting gap symmetry and the normal-state properties. Previous nuclear-magnetic resonance (NMR) and nuclearquadrupole resonance (NQR) measurements have found that the superconductivity is in the spin-singlet state with multiple gaps [4-6]. Recent systematic measurements on  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  [7],  $CaFe_2As_2$  under pressure [8],  $LaNiAsO_{1-x}F_x$  [9], and  $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$  [10] have suggested that the antiferromagnetic spin fluctuation (AFSF) originated from their multiple electronic bands correlates with the appearance of the pertinent superconducting properties. On the other hand, there are also reports suggesting that AFSF is not important to realize high  $T_c$  [11].

For prototypical LaFeAsO $_{1-x}F_x$ , several issues remain elusive. One is the role of AFSF. In cuprates, it has been believed that AFSF plays a crucial role to induce high- $T_c$  superconductivity, but the situation in LaFeAsO $_{1-x}F_x$  is still unclear [5,12–16]. Some previous studies by NMR found no AFSF [12–15].

The second issue is the doping dependence of  $T_c$ . It was initially reported that  $T_c$  forms a wide plateau at  $0.04 \le x \le 0.12$  [1], which raises a question about the effect of doping. The third unresolved issue is the superconducting gap symmetry. The spin-lattice relaxation rate  $(1/T_1)$  decreases sharply below  $T_c$ , but the data were insufficient for distinguishing between d-wave from sign-reversal

s-wave [5,12–16]. From other experimental probes, some measurements suggested the existence of a node [17], but the photoemission spectroscopy and the point contact Andreev reflection measurement suggested a nodeless gap [18,19].

Here we report results of systematic <sup>75</sup>As NQR studies on LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  (x = 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, and0.15). An antiferromagnetic order with  $T_N = 58 \text{ K}$  is found for x = 0.03. Bulk superconductivity sets in at  $T_c = 21 \text{ K}$  for x = 0.04, with strong AFSF. A domeshaped x dependence of  $T_c$  is found, with the highest  $T_c = 27 \text{ K}$  at x = 0.06, which is realized under significant AFSF. With further doping, the AFSF is weakened and disappears for  $x \ge 0.10$ . Concomitantly,  $T_c$  decreases. These features resemble closely the case of cuprates La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> and suggests that the AFSF is important in producing the superconductivity in LaFeAsO $_{1-x}F_x$  as well. The systematic observation of the AFSF in the lowdoping regime is unprecedented, and the high quality samples enable us to reveal a dome shape of the  $T_c$  which has a maximum at quite low x. In the superconducting state,  $1/T_1$  for x = 0.06 decreases exponentially down to  $0.13T_c$ , which is clear and direct evidence for a fully gapped superconducting state. The T variation of  $1/T_1$ below  $T_c$  is rendered nonexponential for x either smaller or larger than 0.06, showing a seemingly  $T^3$  behavior for x = 0.10, which is accounted for by impurity scattering.

The polycrystalline samples of LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x = 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, and 0.15) were synthesized by the solid state reaction method [20,21]. Here, x indicates the nominal composition of the starting material. Quite often, resistivity measurements give a higher  $T_c$  than magnetic susceptibility or NQR. We define  $T_c$  by the latter methods. ac susceptibility measurements using

the *in situ* NQR coil indicate  $T_c = 21, 27, 23, 18$ , and 12 K for x = 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, and 0.15, respectively. The  $1/T_1$  decreases exactly below such-determined  $T_c$ . The  $T_1$  is determined by an excellent fit to the single exponential curve  $1 - \frac{M(t)}{M_0} = \exp(\frac{-3t}{T_1})$  [21], where  $M_0$  and M(t) are the nuclear magnetization in the thermal equilibrium and at a time t after the saturating pulse, respectively.

Figure 1(a) shows the  $^{75}$ As-NQR spectrum for  $0.04 \le$  $x \le 0.15$  measured above  $T_c$ . As seen in the figure, a clear single peak, which can be fitted by a single Lorentzian curve, is observed for  $x \ge 0.06$ . The spectra do not change below  $T_c$ . However, we observed two peaks for x = 0.03[Fig. 1(b)] and 0.04. This indicates that there are two As sites which are in different surroundings. The NQR frequency  $\nu_O$  increases with increasing x, as seen in Fig. 1(c). Here,  $\nu_Q$  probes the electric-field gradient generated by the carrier distribution and the lattice contribution surrounding the As nucleus. The doping evolution of  $\nu_O$ , the spectral shapes, and the single component of  $T_1$  indicate that the electron carriers were homogeneously doped for  $x \ge 0.06$ , but phase separation occurs in x = 0.03 and 0.04. We speculate that this may be due to the local distribution of the F ion around the As nucleus, which is inevitable in a quite low-doping region. Remarkably, the T dependences of  $1/T_1$  measured at each peak of x = 0.03 and 0.04 indicate that each phase is homogeneous. The same behavior was found in Ref. [22], where the  $\nu_O$  is quite similar to ours although the nominal x there is larger than ours by  $\sim$ 0.02 [21]. Figure 1(b) shows the T evolution of the NQR spectra for x = 0.03. Below  $T_N = 58$  K, the spectra are broadened due to an antiferromagnetic order.

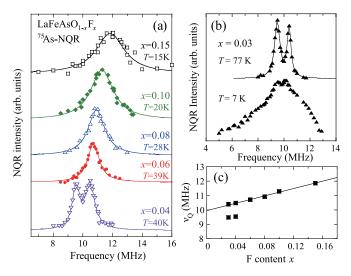


FIG. 1 (color online). (a) Doping dependence of the <sup>75</sup>As-NQR spectrum for LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> measured above  $T_c$ . Data for x=0.08 are from Ref. [5]. Solid curves are Lorentzian fittings which give a FWHM of ~0.95, 1.2, 1.8, and 2.3 MHz for x=0.06, 0.08, 0.10, and 0.15, respectively. (b) The spectra above and below  $T_N=58$  K for x=0.03. (c) The x dependence of  $\nu_Q$ .

Figures 2(a) and 2(b) show the T dependence of  $1/T_1$  for all samples. For x = 0.03,  $1/T_1$  shows a small upturn right above  $T_N$  and then decreases below, leaving a tiny peak at  $T_N$ . For  $x \ge 0.04$ ,  $1/T_1$  decreases rapidly below  $T_c$  due to the opening of the superconducting energy gaps.

Before going into the details of the superconducting state, we first discuss the normal-state property. For this purpose, we plot  $1/T_1T$  vs T in Fig. 3. None of the samples shows a Korringa relation  $1/T_1T = \text{const}$  expected for a conventional metal. Above  $T_N$  of x = 0.03,  $1/T_1T$  increases with decreasing T due to the AFSF. Such AFSF persists in x = 0.04, 0.06, and 0.08, where  $1/T_1T$  increases with decreasing T down to  $T_c$ . To model the  $1/T_1T$  above  $T_N$  or  $T_c$ , we employed the theory for a weakly antiferromagnetically correlated metal [23],  $1/T_1T = (1/T_1T)_{AF} +$  $(1/T_1T)_0 = C/(T+\theta) + (1/T_1T)_0$ . Here, the first term described the contribution from the antiferromagnetic wave vector, and the second term is the contribution from the density of states (DOS) at the Fermi level. For x = 0.03,  $\theta$  is simply  $-T_N$ , where the data can be well fitted except around  $T_N$  [24]. As seen in Fig. 3,  $1/T_1T$  for x = 0.04, 0.06, and 0.08 are well reproduced by this model with  $\theta \sim 10$ , 25, and 39 K, respectively. The lowfrequency NQR peak for x = 0.04 gives a smaller

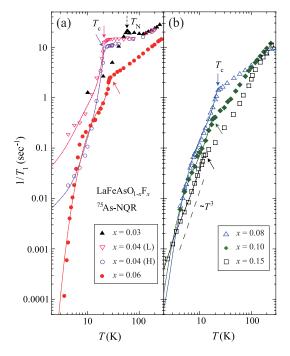


FIG. 2 (color online). The T dependences of  $1/T_1$  for x=0.03, 0.04, and 0.06 (a) and for x=0.08, 0.10, and 0.15 (b). Data for x=0.03 were collected at the high-frequency (H) NQR peak. For  $x=0.04, 1/T_1$  was measured at both the low-frequency (L) and the H peaks. Solid curves below  $T_c$  for  $x\geq 0.04$  are the simulations based on a  $s^\pm$  wave superconducting gap model with impurity scattering (see the text). The dashed line indicates the relation  $1/T_1 \propto T^3$ . The dotted and solid arrows indicate  $T_N$  and  $T_c$ , respectively.

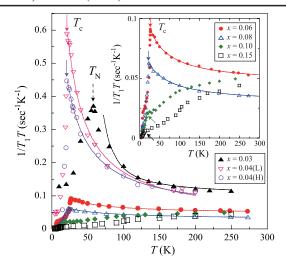


FIG. 3 (color online). T dependence of  $1/T_1T$  for various x. The curves above  $T_N$  or  $T_c$  are fits to the AFSF theory (see the text). The inset is the enlarged part for  $0.06 \le x \le 0.15$ .

 $\theta \sim 5$  K. The increase of  $\theta$  with increasing x means that the system moves away from the magnetic instability (MI) where  $\theta = 0$  K. With further doping, for x = 0.10 and 0.15, no enhancement of  $1/T_1T$  is seen. Instead,  $1/T_1T$  decreases with decreasing T, which was recently explained by the loss of the DOS due to a topological change of the Fermi surface [9,25]. The results in previous reports of the lack of the AFSF for  $x \geq 0.10$  [12,13,15] are consistent with our results for x = 0.10 and 0.15.

The remarkable finding is that the highest  $T_c = 27$  K is realized at x = 0.06, which is away from the MI. This situation is quite similar to the cuprates  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [26]. In the scenario of spin fluctuation-mediated superconductivity, this can be understood as follows. At high doping levels, the decrease of  $T_c$  is due to the weakening of the AFSF. In the vicinity of the MI, on the other hand, the too strong low-energy fluctuation acts as pair breaking [27]. Therefore, a maximal  $T_c$  is realized at some point away from the MI with moderate AFSF.

Figure 4 shows the phase diagram for LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$ obtained in the present study. The most important finding is that the highest  $T_c$  is found in the low-doping regime, which makes our  $T_c$  vs x relation look like a dome shape. In the previous study [1,28], the failure of obtaining higher  $T_c$  in the low-doping regime is probably due to sample inhomogeneity as evidenced by the broader (in fact, two-peak-featured) NQR spectrum [29]. The present phase diagram is consistent with that for  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  [7] but is somewhat different from that for BaFe<sub>2</sub> $(As_{1-x}P_x)_2$ [10], whose  $T_c$  shows a maximum around  $\theta = 0$ . This slight difference may originate from the difference of the tuning parameter for their ground states. The ground states for both LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  and Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> are tuned by electron doping. On the other hand, isovalent P doping acts as chemical pressure on BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub>. In any case,

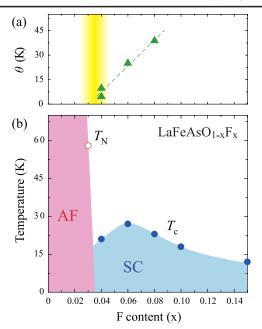


FIG. 4 (color online). Phase diagram obtained in this study. AF and SC denote the antiferromagnetically ordered and superconducting states, respectively. (a) x dependence of  $\theta$ . The dotted line is a guide to the eyes. The shade indicates the region of phase separation. (b) x dependence of  $T_N$  and  $T_c$  determined by NQR measurements.

these phase diagrams support the intimate relationship between AFSF and superconductivity in iron arsenides. Furthermore, such a phase diagram has consistently been found in high- $T_c$  cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [26] and heavy fermion compounds [30], indicating that the AFSF plays a significant role to induce superconductivity in strongly correlated electron systems in general.

Next, we turn to the superconducting state. Figure 5(a) shows the T dependence of  $1/T_1$  for x=0.06. Below  $T_c$ ,  $1/T_1$  decreases steeply due to the opening of the superconducting gaps. The hump structure at  $T\sim 0.4T_c$  is due to the multiple-gap character as reported for other compounds [4–6,8]. The T variation at low T is much stronger than  $T^3$  and even stronger than  $T^5$ , as can be clearly seen in the figure. In fact,  $1/T_1$  decreases exponentially below  $0.4T_c$ . In Fig. 5(b), we plotted  $1/T_1$  against  $T_c/T$  in a semilogarithmic scale. As indicated by the solid line, the  $1/T_1$  below  $T\sim 0.4T_c$  clearly follows the relation  $1/T_1 \propto \exp(-\Delta_0/k_BT)$  with  $\Delta_0/k_BT_c=1.8$ , where  $\Delta_0$  and  $k_B$  denote the gap size at T=0 and the Boltzmann constant, respectively. This is clear and direct evidence that the superconducting state is fully gapped in LaFeAsO<sub>0.94</sub>F<sub>0.06</sub>.

The evolution of the superconducting-state properties can be seen in Fig. 2. For x = 0.06–0.10,  $1/T_1$  shows a marked hump structure around  $T \sim 0.4T_c$  and is followed by a still sharper decrease below. However, the low-T behavior of  $1/T_1$  changes gradually, as to decrease less and less steeply as x increases. Eventually, for x = 0.15,

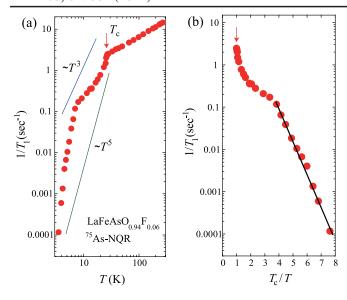


FIG. 5 (color online). (a) The T dependence of  $1/T_1$  for x=0.06. (b) Semilogarithmic plot of  $1/T_1$  vs  $T_c/T$ . The solid line represents the relation  $1/T_1 \propto \exp(-\frac{\Delta_0}{k_BT})$ .

the hump structure disappears completely. Instead, a simple T dependence emerges which is close to  $T^3$ . Such  $T^3$  behavior has been reported previously [12–14] and was taken as evidence for line nodes. Below, we show that it is a consequence of impurity scattering. Namely, the  $T^3$  is an accidental one rather than an intrinsic one. In fact, in  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ , the low-T behavior of  $1/T_1$  also changes when the sample purity differs [6,31].

Assuming sign reversing s-wave symmetry [32,33] with impurity scattering, one can reproduce the evolution of the  $1/T_1$  below  $T_c$ . By introducing the impurity scattering parameter  $\eta$  in the energy spectrum in the form of  $E = \omega + i\eta$ , the  $1/T_1$  in the superconducting state is given by  $\frac{T_1(T_c)}{T_1(T)} \frac{T_c}{T} = \frac{1}{4T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\cosh^2 \frac{\omega}{2T}} (W_{GG} + W_{FF})$  [34], where  $W_{\rm GG} = [\langle \operatorname{Re}\{(\omega + i\eta)/\sqrt{(\omega + i\eta)^2 + |\Delta(k_F)|^2}\}\rangle_{k_F}]^2 \text{ and}$  $W_{\text{FF}} = \left[ \langle \text{Re} \{ 1/\sqrt{(\omega + i\eta)^2 + |\Delta(k_F)|^2} \} \Delta(k_F) \rangle_{k_F} \right]^2$ . Here the  $\Delta$  is the gap parameter, and  $\langle \ldots \rangle$  is the average over the entire Fermi surface and runs over three bands consisting of two hole pockets at the  $\Gamma$  point and an electron pocket at the M point, respectively [35]. Namely, for a quantity F,  $\langle F[\Delta(\mathbf{k}_F)] \rangle_{\mathbf{k}_F} = [N_1 F(\Delta_1^+) + N_2 F(\Delta_2^-) +$  $N_3F(\Delta_3^-)]/(N_1+N_2+N_3)$ , where  $N_i$  is the DOS coming from band i (i = 1, 2, 3). Here, it is tempting to assign bands 1, 2, and 3 to the  $\gamma$ ,  $\beta$ , and  $\alpha$  bands found in angle-resolved photoemission spectroscopy measurement [36]. It is noted that the weaker T dependence in the x = 0.15 sample can be understood as due to the impurity scattering that brings about a finite DOS. For x = 0.04, where two As sites were found,  $1/T_1$  for each site can also be fitted by the same model, with an additional feature that a large  $\eta$  is needed to explain the low-T behavior. This can be understood if the two phases coexist in the nanoscale

TABLE I. The fitting parameters  $\Delta_1^+ (= \Delta_3^-), \Delta_2^-, \eta$  in the unit of  $k_B T_c$ , and  $N_1: N_2: N_3$ .

x	$T_c$ (K)	$\Delta_1^+$	$\Delta_2^-$	η	$N_1:N_2:N_3$
0.04(L)	21	4.50	0.93	0.39	0.335:0.330:0.335
0.04(H)	21	4.58	1.63	0.27	0.38:0.24:0.38
0.06	27	5.62	1.11	0.006	0.30:0.40:0.30
0.08	23	3.37	0.92	0.03	0.303:0.394:0.303
0.10	18	3.00	0.83	0.035	0.305:0.39:0.305
0.15	12	2.62	0.79	0.15	0.31:0.38:0.31

[22], where one phase acts as an impurity scatterer for the other. The obtained fitting parameters are summarized in Table I. Finally, we note that an  $s^{++}$  wave [37] seems difficult to explain the lack of the coherence peak just below  $T_c$  and the x evolution of low-T behavior of  $1/T_1$ .

In conclusion, we have presented the results of systematic NQR measurements on high quality samples of LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  (x = 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, and0.15). The AFSF seen above  $T_N = 58 \text{ K}$  of x = 0.03persists in the  $0.04 \le x \le 0.08$  regime. The highest  $T_c =$ 27 K is realized for x = 0.06, which is away from the magnetic instability but with significant AFSF. The phase diagram closely resembles those of the cuprates La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> and other iron arsenides, which suggests that the AFSF is also important to produce the superconductivity in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>. In x = 0.06,  $1/T_1$  below  $T_c$ decreases exponentially down to  $0.13T_c$ , which unambiguously indicates that the superconducting gaps are fully opened. The T variation of  $1/T_1$  below  $T_c$  is rendered nonexponential for x either smaller or larger than 0.06, which is accounted for by impurity scattering.

We thank M. Ichioka for help in the calculation and K. Ishida for useful communication. Work in Okayama was supported in part by research grants from MEXT (No. 22103004 and No. 23102717). Work in Beijing was supported by CAS and NSFC.

Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008).

<sup>[2]</sup> X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, and D. F. Fang, Nature (London) **453**, 761 (2008).

<sup>[3]</sup> Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, Chin. Phys. Lett. 25, 2215 (2008).

<sup>[4]</sup> K. Matano, Z. A. Ren, X. L. Dong, L. L. Sun, Z. X. Zhao, and G.-q. Zheng, Europhys. Lett. 83, 57 001 (2008).

<sup>[5]</sup> S. Kawasaki, K. Shimada, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, and G.-q. Zheng, Phys. Rev. B 78, 220506(R) (2008).

<sup>[6]</sup> K. Matano, Z. Li, G. L. Sun, D. L. Sun, C. T. Lin, M. Ichioka, and G.-q. Zheng, Europhys. Lett. 87, 27012 (2009).

- [7] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, P. Cheng, B. Shen, and H.-H. Wen, Phys. Rev. Lett. **104**, 037001 (2010).
- [8] S. Kawasaki, T. Tabuchi, X. F. Wang, X. H. Chen, and G.-q. Zheng, Supercond. Sci. Technol. 23, 054004 (2010).
- [9] T. Tabuchi, Z. Li, T. Oka, G.F. Chen, S. Kawasaki, J. L. Luo, N. L. Wang, and G.-q. Zheng, Phys. Rev. B 81, 140509(R) (2010).
- [10] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, H. Ikeda, S. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, Phys. Rev. Lett. 105, 107003 (2010).
- [11] H. Kinouchi, H. Mukuda, M. Yashima, Y. Kitaoka, P.M. Shirage, H. Eisaki, and A. Iyo, Phys. Rev. Lett. 107, 047002 (2011).
- [12] Y. Nakai, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 073701 (2008).
- [13] H.-J. Grafe, D. Paar, G. Lang, N. J. Curro, G. Behr, J. Werner, J. Hamann-Borrero, C. Hess, N. Leps, R. Klingeler, and B. Büchner, Phys. Rev. Lett. 101, 047003 (2008).
- [14] H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, K. Miyazawa, P. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 093704 (2008).
- [15] Y. Nakai, S. Kitagawa, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, New J. Phys. 11, 045004 (2009).
- [16] Y. Kobayashi, E. Satomi, S. C. Lee, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 093709 (2010).
- [17] C. Martin, M. E. Tillman, H. Kim, M. A. Tanatar, S. K. Kim, A. Kreyssig, R. T. Gordon, M. D. Vannette, S. Nandi, V. G. Kogan, S. L. Budko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. Prozorov, Phys. Rev. Lett. 102, 247002 (2009).
- [18] T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, K. Terashima, K. Sugawara, T. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 063708 (2008).
- [19] R. S. Gonnelli, D. Daghero, M. Tortello, G. A. Ummarino, V. A. Stepanov, R. K. Kremer, J. S. Kim, N. D. Zhigadlo, and J. Karpinski, Physica (Amsterdam) 469C, 512 (2009).
- [20] G. F. Chen, Z. Li, G. Li, J. Zhou, D. Wu, J. Dong, W. Z. Hu, P. Zheng, Z. J. Chen, H. Q. Yuan, J. Singleton, J. L. Luo, and N. L. Wang, Phys. Rev. Lett. 101, 057007 (2008).
- [21] See Supplemental Material at http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.108.047001 for details on sample quality and x dependence of  $\nu_Q$ .

- [22] G. Lang, H.-J. Grafe, D. Paar, F. Hammerath, K. Manthey, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, Phys. Rev. Lett. 104, 097001 (2010).
- [23] T. Moriya, Spin Fluctuations in Itinerant Magnetism (Springer, Berlin, 1985).
- [24] The deviation may be understood as due to impurity scattering by another phase that coexists in the nanoscale [22].
- [25] H. Ikeda, R. Arita, and J. Kuneš, Phys. Rev. B 82, 024508 (2010).
- [26] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, G.-q. Zheng, and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 700 (1994).
- [27] T. Moriya and K. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 1871 (1994).
- [28] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F.J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O.J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, Nature Mater. 8, 305 (2009).
- [29] S. Kitagawa, Y. Nakai, T. Iye, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Physica (Amsterdam) 470C, S282 (2010).
- [30] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich, Nature (London) 394, 39 (1998).
- [31] Z. Li, D. L. Sun, C. T. Lin, Y. H. Su, J. P. Hu, and G.-q. Zheng, Phys. Rev. B 83, 140506(R) (2011).
- [32] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, Phys. Rev. Lett. 101, 057003 (2008).
- [33] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, Phys. Rev. Lett. 101, 087004 (2008).
- [34] Z. Li, Y. Ooe, X.C. Wang, Q.Q. Liu, C.Q. Jin, M. Ichioka, and G.-q. Zheng, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 083702 (2010).
- [35] D. J. Singh and M. H. Du, Phys. Rev. Lett. 100, 237003 (2008).
- [36] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G.F. Chen, J.L. Luo, and N.L. Wang, Europhys. Lett. 83, 47 001 (2008).
- [37] H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).

ELSEVIER

#### Contents lists available at ScienceDirect

### Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcs



### As-NQR study of superconductivity in LaRAsO<sub>1-x</sub> $F_x$ (R=Fe and Ni)

T. Oka <sup>a,\*</sup>, T. Tabuchi <sup>a</sup>, Z. Li <sup>a</sup>, S. Kawasaki <sup>a</sup>, G.F. Chen <sup>b,c</sup>, J.L. Luo <sup>b</sup>, N.L. Wang <sup>b</sup>, Guo-qing Zheng <sup>a,b</sup>

- <sup>a</sup> Department of Physics, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan
- b Institute of Physics and Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China
- <sup>c</sup> Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China

#### ARTICLE INFO

Available online 16 October 2010

Keywords:

- D. Nuclear quadrupole resonance
- D. Superconductivity

#### ABSTRACT

We report <sup>75</sup>As nuclear quadrupole resonance (NQR) studies on oxypnictide superconductors LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x=0.08, 0.15) and LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x=0, 0.06, 0.10, 0.12). In LaFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub> ( $T_c$ =23 K), nuclear spin-lattice relaxation rate  $1/T_1$  shows no coherence peak just below  $T_c$  and decreases with decreasing temperature accompanied by a hump structure at  $T \sim 0.4T_c$ , which is a characteristic of the multigap superconductivity. In the normal state, the quantity  $1/T_1T$  increases with decreasing temperature to  $T_c$  indicating that the existence of antiferromagnetic correlation originating from its multiple electronic band structure. On the other hand, LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> shows a clear Hebel–Slichter (coherence) peak just below  $T_c$ , evidencing that the LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> is a BCS superconductor. In the normal state,  $1/T_1T$  is constant in the temperature range  $4 \le T \le 10$  K for all LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, which indicates electron correlations are weak. We suggest that the contrasting behavior of both superconductivity and electron correlations in LaFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub> and LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> between them relate to the difference of electronic band structure configuration. We also provide a possible interpretation for the pseudogap-like behavior in the normal state observed in both compounds.

 $\ensuremath{\text{@}}$  2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Recently, superconductivity in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> at  $T_c$ =26 K was discovered [1]. And soon after the superconducting transition temperature  $(T_c)$  becomes as high as 55 K [2,3] to replace La with other rare-earth elements. LaFeAsO has a ZrCuSiAs-type structure (P4/nmm) in which FeAs forms a two-dimensional network similar to the  $CuO_2$  plane in the case of cuprate high- $T_c$ superconductors. LaFeAsO shows a structural phase transition from tetragonal to orthorhombic structure at  $T \sim 170$  K accompanied by a striped antiferromagnetic order. It has been suggested that the origin of these phase transitions is the nesting between the different Fermi surfaces, which consists of two hole pockets centered at (0, 0) ( $\Gamma$  point) of the unfolded Brillouin zone, and two electron pockets around  $(\pi, 0)$  (M point). When F is doped at O site as electron doping to LaFeAsO, these phase transitions are suppressed and high  $T_c$  superconductivity emerges at the border of these phases.

Although many experiments have tried so far, the superconducting gap symmetry and the mechanism of the superconductivity are still unclear. In previous nuclear magnetic resonance (NMR) measurements for PrFeAsOF and LaFeAsOF, the spin-lattice relaxation rate  $1/T_1$  shows neither a coherence peak just below  $T_c$  nor an exponential decay at low temperature [4–6]. These features show

that this system is unconventional superconductor. In addition, NMR measurement in PrFeAsO $_{0.89}$ F $_{0.11}$  suggests that two gap superconductivity [4]. NMR and nuclear quadrupole resonance (NQR) measurements on Ba $_{0.72}$ K $_{0.28}$ Fe $_{2}$ As $_{2}$  and Li $_{x}$ FeAs also found multiple gap superconductivity [7,8]. Superconducting gap symmetry of this system is experimentally still controversial.

In this paper, we report nuclear quadrupole resonance (NQR) studies on LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x(x=0.08, 0.15)$  and LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x(x=0.0-$ 0.12). Both compounds have the same crystal structures, but the  $T_c$ of LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  ( $T_c^{max} \sim 4$  K) is one order of magnitude lower than LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> ( $T_c^{max} \sim 27$  K). And LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> have multiple Fermi surfaces along  $\Gamma$ -M direction, so it has been expected that several nesting vectors are possible to emerge in LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$ [9]. On the other hand, from band structure calculation, it is suggested that the configuration of Fermi surface for  $LaNiAsO_{1-x}F_x$  is different from  $LaFeAsO_{1-x}F_x$ , namely, the energy band at  $\Gamma$  point is below the Fermi energy, so it has no nesting between  $\Gamma$ -M direction. Notably, the non-doped LaNiAsO has no structural and antiferromagnetic phase transitions and it becomes superconductor without doping. Thus, LaNiAsO<sub>1 v</sub>F<sub>v</sub> is suitable to study the mechanism of superconductivity in LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  to compare the electronic band structure configuration in both compounds.

NQR has some advantages over NMR. NQR is performed at zero magnetic field, so superconductivity is not affected by magnetic field. And As nucleus has a nucleus spin I=3/2, so the recovery curve of the nuclear magnetization is determined by a single exponential function;  $(1-M(t))/M_0=\exp(-3t/T_1)$ , where  $M_0$  and

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: gsc421115@s.okayama-u.ac.jp (T. Oka).

M(t) are the nuclear magnetization in the thermal equilibrium and at a time t after the saturation pulse, respectively. Therefore we can evaluate  $T_1$  definitely.

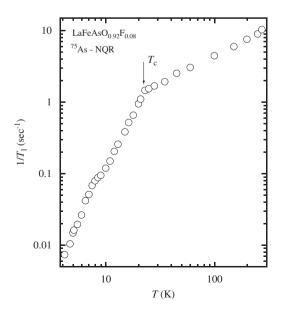
#### 2. Experimental procedure

The polycrystalline samples of LaFeAsO $_{1-x}F_x$  and LaNiAsO $_{1-x}F_x$  were synthesized by the solid-state reaction method [10,11]. For LaFeAsO $_{1-x}F_x$  (LaNiAsO $_{1-x}F_x$ ), LaAs, Fe, Fe $_2$ O $_3$ , LaF $_3$  (LaAs, NiO, Ni and LaF $_3$ ) were used as starting materials. They were mixed and pressed into small pellets. These pellets were sintered at temperature of 1150 for 50 h. For NOR measurements, the pellets were crushed into coarse powder.  $T_c$  for each sample was determined by ac-susceptibility measurement using the  $in\ situ\ NQR\ coil.\ NQR\ measurements\ were\ carried\ out\ by\ using\ a\ phase-coherent\ spectrometer. <math>T_1$  was measured by using a single saturation pulse.  $T_1$  below 1 K is measured using  $^3He/^4He\ dilution\ refrigerator$ .

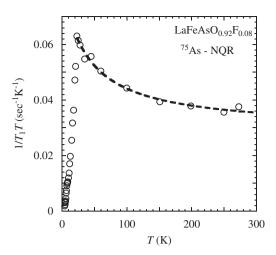
## 3. As-NQR study of superconductivity and electron correlations in LaFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub>

Fig. 1 shows the temperature dependence of  $^{75}(1/T_1)$  for LaFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub> [12]. The onset of superconducting transition is clearly observed in temperature dependence of  $1/T_1$  below  $T_c$ =23 K.  $1/T_1$  decreases with no coherence peak just below  $T_c$ , which is in contrast with conventional BCS superconductor. Furthermore, the temperature dependence below  $T_c$  is not a simple power law  $(1/T_1 \propto T^3)$  or  $T^5$ 0 as seen in heavy fermion compounds [13–15] or high- $T_c$  cuprates [16], nor exponential as seen in conventional BCS superconductors [17].

The most peculiar feature is that  $1/T_1$  shows a step-wise decrease below  $T_c$ . Namely, the steep drop of  $1/T_1$  just below  $T_c$  is gradually replaced by a slower change below  $T \sim 10$  K, then followed by a still steeper drop below. Such unusual decreases of  $1/T_1$  leaves a broad hump-like feature around 8 K. This behavior is clearly different from the case of usual superconductors that have a single superconducting gap. These two-steps feature in the T-dependence of  $1/T_1$  appears to be universal in PrFeAsO<sub>0.89</sub>F<sub>0.11</sub> [4], Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>s</sub> [18], and CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [19]. And this may be originated from their multiple electronic band structure. Fig. 2 shows the temperature



**Fig. 1.** The temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate  $1/T_1$ , at zero field for LaFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub> ( $T_c$ =23 K).

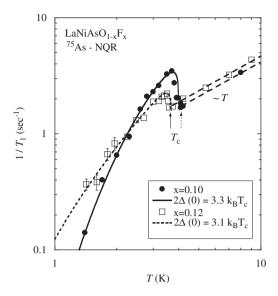


**Fig. 2.** The temperature dependence of  $1/T_1T$  for LaFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub>. The dotted curve indicates relation,  $1/T_1T = 0.03 + 1.8/(T + 39)$  in the unit of s<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (see text).

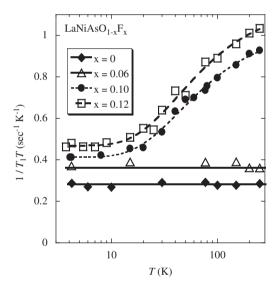
dependence of  $1/T_1T$  for LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>. The temperature dependence of  $1/T_1T$  above  $T_c$  in LaFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub> is well fitted by the relation for a weakly antiferromagnetically correlated metal,  $1/T_1T = C/(T+\theta) + \text{const}$  [20]. Here, the first term described the contribution from the antiferromagnetic wave vector Q, and the second term describes the contribution from the density of states at the Fermi level. As shown by the dotted curve in Fig. 2, the temperature dependence of  $^{75}(1/T_1T)$  for LaFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub> is well represented by this model with  $\theta \sim 39$  K. Qualitatively similar behavior was also seen in underdoped high- $T_c$  cuprates [21] or cobaltate superconductors [22], but  $1/T_1T$  increases much more steeply there with smaller  $\theta$ . The result indicates that the spin correlations are much weaker in the present case.

#### 4. As-NQR study of superconductivity in LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$

In addition, we have studied LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  [23]. Fig. 3 shows the temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate,  $1/T_1$ , at zero magnetic field, for LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$ (x=0.10, 0.12). As seen in the figure,  $1/T_1$  shows a well-defined coherence (Hebel–Slichter) peak just below  $T_c$ , which is a characteristic of superconductors with an isotropic gaps. This is in sharp contrast to various Fe pnictides reported so far. At low temperature,  $1/T_1$  decreases as an exponential function of temperature. The dotted and solid curves below  $T_c$  in Fig. 3 are calculations using the BCS model. The  $1/T_{1S}$  in the superconducting state is expressed as  $T_{1N}/T_{1S} = 2/k_BT$  $\int (1 + (\Delta^2/EE'))N_s(E)N_s(E')f(E)[1-f(E')]\delta(E-E')dEdE'$ , where  $1/T_{1N}$ is the relaxation rate in the normal state,  $N_s(E)$  is the superconducting density of states (DOS), f(E) is the Fermi distribution function, and  $C = 1 + (\Delta^2/EE')$  is the "coherence" factor". Following Hebel, we convolute  $N_s(E)$  with a broadening function B(E) which is approximated with a rectangular function centered at E with a height of  $1/2\delta$ . The dotted and solid curves below  $T_c$  for the two samples shown in Fig. 3 are calculations with  $2\delta(0) = 3.2k_BT_c$  and  $r \equiv \delta(0)/\delta = 5$  for LaNiAsO<sub>0.90</sub>F<sub>0.10</sub> and  $2\delta(0) = 3.1k_BT_c$  and r = 1.5 for LaNiAsO<sub>0.88</sub>F<sub>0.12</sub>. Such temperature dependence of  $1/T_1$  in the superconducting state is in striking contrast to that for Fe pnictides, where no coherence peak was observed and the temperature dependence at low temperature does not show an exponential behavior. The distinctive difference may be ascribed to the different topology of the Fermi surfaces. For Fe pnictides, it has been proposed that d-wave [24,25] or sign reversal s-wave gap [26,9] can be stabilized due to nesting by the connecting wave vector  $Q = (\pi, 0)$ . In LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, however, there is no such Fermi-surface nesting [27], and thus the mechanism for



**Fig. 3.** The temperature dependences of the spin-lattice relaxation rate  $1/T_1$  obtained through As-NQR for LaNiAsO $_{1-x}F_x$  (x=0.10, 0.12). Arrows indicate  $T_c$ . The solid and dotted curves below  $T_c$  are the fitting curves assuming the BCS model with the parameters as indicated in the figure. The dashed curves above  $T_c$  indicate the relation of  $1/T_1T$ =constant.

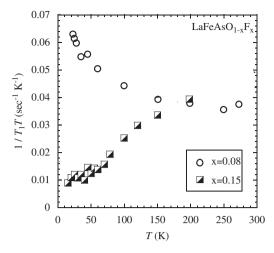


**Fig. 4.** The *T* dependence of  $1/T_1T$  for LaNiAsO $_{1-x}F_x$  above  $T_c$ .  $1/T_1T$  is constant for all samples below T=10 K. The curves for x=0.10 and 0.12 are fits to  $1/T_1T=(1/T_1T_0)+b$  exp $(-2E_g/k_BT)$  with  $(1/T_1T)_0=0.41$  s $^{-1}$  K $^{-1}$ , b=0.61 s $^{-1}$  K $^{-1}$ , and  $E_g/k_B=22.5$  K for x=0.10 and  $(1/T_1T)_0=0.46$  s $^{-1}$  K $^{-1}$ , b=0.67 s $^{-1}$  K $^{-1}$ , and  $E_g/k_B=22$  K for x=0.12.

the proposed gap symmetry does not exist. Our result therefore highlights the important role of the Fermi-surface topology in the superconductivity of Fe pnictides.

## 5. "Pseudogap"-like behavior in LaFeAsO $_{1-x}F_x$ and LaNiAsO $_{1-x}F_x$

Fig. 4 shows the quantity  $1/T_1T$  as a function of temperature for LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>. For x=0 and 0.06,  $1/T_1T$  is a constant, which indicates that the electron correlations are weak as in conventional metals. This feature is also in striking contrast to the Fe analog. As discussed in former section, in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, a magnetically ordered state is realized below  $T_N$ =140 K for x=0 [28]. For x=0.08,  $1/T_1T$  increases with decreasing temperature [12], indicating electron correlations as seen in high- $T_c$  cuprates. The

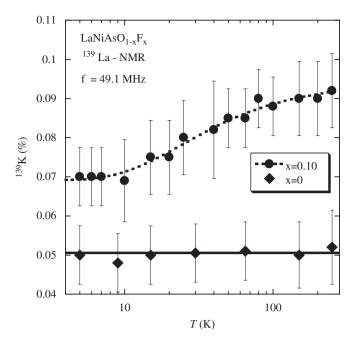


**Fig. 5.** The *T* dependence of  $1/T_1T$  for LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> above  $T_c$ .

explanation based on Fermi-surface nesting is a promising scenario to account for the magnetic order [26,29]. Fermi-surface nesting is also proposed to be responsible for the spin fluctuations with  $Q = (\pi, 0)$  [26,9]. In LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, however, such Fermi-surface nesting does not exist, therefore the spin fluctuations are not expected. Thus, the striking difference in the normal state between  $LaNiAsO_{1-x}F_x$  and  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  can also be understood by the different topology of the Fermi surfaces. On the other hand, for LaNiAsO<sub>0.90</sub>F<sub>0.10</sub> and LaNiAsO<sub>0.88</sub>F<sub>0.12</sub>,  $1/T_1T$  increases with increasing temperature. A similar feature was also seen in highly doped LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  with x=0.15 as seen in Fig. 5 (and [5,30]) and BaFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.12</sub>As<sub>2</sub>. Clearly, such behavior cannot be ascribed to electron correlations which are believed to be responsible for a similar phenomenon in high- $T_c$  cuprates called pseudogap [31]. It was proposed that such pseudogap behavior in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> is due to the band structure [32]. In LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  with larger electron doping of  $x \ge 0.1$ , the large DOS due to the hole pocket around the  $\Gamma'$ point, namely  $(\pi, \pi)$ , sinks to below the Fermi level [32,33]. At low temperature, this part of DOS does not contribute to  $1/T_1$ . Upon increasing temperature, however, the thermal activation associated with such DOS will contribute to  $1/T_1$ , giving rise to the pseudogap behavior. At present, the origin for the pseudogap behavior in LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  is unclear. But there is a good possibility that the same mechanism [32] also applies. Upon doping, the bands around X and R points in LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$ [27] could sink to below the Fermi level, resulting in a pseudogap behavior similar to LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  ( $x \ge 0.1$ ). The <sup>139</sup>La Knight shift (K) shown in Fig. 6 supports such speculation since the spin part of K is proportional to the DOS at the Fermi level  $N(E_F)$  while  $1/T_1T \propto (N(E_F)^2)$ . The curves for x=0.10 and 0.12 in Fig. 4 are fits to  $1/T_1T=(1/T_1)$  $T_1T_{10}+b\exp(-2E_g/k_BT)$ . The first term is proportional to  $N(E_F)^2$  at low temperature and the second term comes from the thermal activation effect of the DOS beneath the Fermi level. The obtained  $E_g/k_B$  is 22.5 and 22 K for x=0.10 and 0.12, respectively. The curve in Fig. 5 is a fit to  $K=K_0+K_1 \exp(-E_g/k_BT)$  with resulting  $E_g/k_B=23$  K, in good agreement with the  $1/T_1T$  result. To conclude, the pseudogap-like behavior commonly seen in nickel and iron pnictides, in spite of strikingly different  $T_c$ , suggests that this feature is unrelated to the mechanism of the superconductivity.

#### 6. Conclusion

In summary, we have presented the NQR result on low- $T_c$  nickel pnictides LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x=0, 0.06, 0.10 and 0.12) and high- $T_c$  iron pnictide superconductors LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x=0.08, 0.15). From the



**Fig. 6.** The <sup>139</sup>La Knight shift in the *ab* plane of LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  (x=0,0.10) above  $T_c$ . The curve for x = 0.10 is a fit to  $K = K_0 + K_1 \exp(-E_g/k_BT)$  with  $K_0 = 0.07\%$ ,  $K_1 = 0.025\%$ , and  $E_g/k_B=23$  K. The straight line for x=0 is a guide to the eyes.

 $1/T_1$  measurements, we find that LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> are BCS-superconductors, LaFeAsO $_{1-x}F_x$  are unconventional superconductors. And in normal state, we observed the antiferromagnetic spin fluctuations in LaFeAsO<sub>0.92</sub> $F_{0.08}$ . However, LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  has weak electron correlations. Therefore we suggest that electron correlations play an important role for copper pair formation and its high  $T_c$  in iron pnictide superconductors.  $T_c$  is smaller by nearly an order of magnitude compared to LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$ . If the superconductivity in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> is promoted by the spin fluctuations with  $Q = (\Pi, 0)$  as proposed [9,26], then the much lower  $T_c$  in  $LaNiAsO_{1-x}F_x$  can be naturally understood such spin fluctuation is not expected due to the different Fermi surface topology and indeed is not observed experimentally. And we find pseudogap-like

behavior in both LaNiAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  and LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$ . Because it is a common characteristic of them, pseudogap-like behavior does not relate to superconductivity. We think the increase of  $1/T_1T$  with increasing T is contribution from another band which sinks to below the Fermi level at low temperature.

#### Acknowledgements

This work was supported in part by research Grants from MEXT and JSPS, Japan, NSFC of China, and the ITSNEM program of CAS.

#### References

- [1] Y. Kamihara, et al., J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296.
- X.H. Chen, et al., Nature (London) 453 (2008) 761.
- [3] Z.A. Ren, et al., Chin. Phys. Lett. 25 (2008) 2215.
- [4] K. Matano, et al., Europhys. Lett. 83 (2008) 57001.
- [5] Y. Nakai, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 073701.
- [6] H.-J. Grafe, et al., Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 047003.
   [7] K. Matano, et al., Europhys. Lett. 87 (2009) 27012.
- [8] Z. Li. et al., arXiv:1004.1688.
- [9] K. Kuroki, et al., Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 087004.
- [10] G.F. Chen, et al., Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 057007.
- [11] Z. Li, et al., Phys. Rev. B 78 (2008) 060504(R).
- [12] S. Kawasaki, et al., Phys. Rev. B 78 (2008) 220506(R).
- [13] For example, see, G.-q. Zheng, et al., Phys. Rev. B 86 (2001) 4664.
  [14] K. Katayama, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 023701.
  [15] S. Kawasaki, et al., Phys. Rev. B 78 (2008) 064510.

- [16] K. Asayama, et al., Physica C 178 (1991) 281. [17] Y. Masuda, et al., Phys. Rev. 125 (1962) 159.
- [18] K. Matano, et al., Europhys. Lett. 87 (2009) 27012.
- [19] S. Kawasaki, et al., Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 054004.
- [20] T. Moriya, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 2905.[21] S. Ohsugi, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 700.
- [22] T. Fujimoto, et al., Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 047004; G.-q. Zheng, et al., J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) L63.
- [23] T. Tabuchi, et al., Phys. Rev. B 81 (2010) 140509(R).
- [24] S. Graser, et al., New J. Phys. 11 (2009) 025016.
- [25] K. Kuroki, et al., Phys. Rev. B 79 (2009) 224511.
- [26] I.I. Mazin, et al., Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 057003.
- [27] G. Xu, et al., Europhys. Lett. 82 (2008) 67002.
- [28] C. de la Cruz, et al., Nature (London) 453 (2008) 899.
- [29] J. Dong, et al., Europhys. Lett. 83 (2008) 27006.
- [30] K. Ahilan, et al., Phys. Rev. B 78 (2008) 100501(R).
- [31] T. Timusk, B. Statt, et al., Rep. Prog. Phys. 62 (1999) 61.
- [32] H. Ikeda, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 123707.
- [33] H. Ikeda, et al., Phys. Rev. B 82 (2010) 024508.