

# 学位論文

## 核磁気共鳴法を用いた鉄系超伝導体の 電子ネマティックゆらぎとその秩序についての研究

2017 年度

名古屋大学理学研究科物質理学専攻 (物理系)

固体核磁気共鳴研究室

豊田 真幸

# 目次

1	序論	1
1.1	背景	1
1.2	鉄系超伝導体	1
1.2.1	構造と物性	1
1.2.2	フェルミ面と磁気ゆらぎの波数依存性	3
1.2.3	超伝導電子対形成のメカニズム	4
1.2.4	ネマティック状態	5
1.3	研究目的	5
2	NMR の原理	6
2.1	NMR とは	6
2.2	スピンエコー	6
2.3	超微細相互作用	7
2.3.1	核四重極相互作用	7
2.3.2	磁氣的相互作用とナイトシフト	9
2.4	核スピン格子緩和率	10
3	実験方法	15
3.1	試料作成	15
3.2	NMR 実験	16
3.2.1	NMR 用試料と測定法	16
3.2.2	NMR 測定装置	17
4	$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	20
4.1	$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 系における電荷勾配の Fe 面内異方性	20
4.1.1	背景	20
4.1.2	実験結果	22
4.1.2.1	線幅で見られた Fe 面内異方性	22
4.1.2.2	不純物 Co の寄与	27
4.1.2.3	As00 サイトの電場勾配の温度と Co 濃度依存性	32
4.1.3	議論	33

4.2	BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> の局所的な結晶構造と磁気構造 . . . . .	35
4.2.1	背景 . . . . .	35
4.2.2	実験結果 . . . . .	37
4.2.3	議論 . . . . .	38
4.3	まとめ . . . . .	40
5	NaFeAs、LiFeAs . . . . .	41
5.1	NaFeAs と LiFeAs における電荷勾配の Fe 面内異方性 . . . . .	41
5.1.1	背景 . . . . .	41
5.1.1.1	NaFeAs の結晶構造と物性 . . . . .	41
5.1.1.2	LiFeAs の結晶構造と物性 . . . . .	42
5.1.2	実験結果 . . . . .	43
5.1.2.1	NaFeAs の電荷勾配の Fe 面内異方性 . . . . .	43
5.1.2.2	LiFeAs の電荷勾配の Fe 面内異方性 . . . . .	46
5.1.3	議論 . . . . .	47
5.1.3.1	キュリーワイス則 . . . . .	47
5.1.3.2	電子ラマン・ネマティック感受率との比較 . . . . .	51
5.1.3.3	核スピン格子緩和率との比較 . . . . .	54
5.2	NaFeAs の核スピン格子緩和率 . . . . .	56
5.2.1	背景 . . . . .	56
5.2.2	実験結果 . . . . .	56
5.2.3	議論 . . . . .	60
5.3	まとめ . . . . .	62
6	まとめ . . . . .	64
7	謝辞 . . . . .	66

# 1 序論

## 1.1 背景

2008年、東工大・細野グループによって、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  鉄系超伝導体（超伝導転移温度  $T_c = 26 \text{ K}$ ）[1]が発見されて以来、これまでに、様々な鉄系超伝導体の物質開発、物性解明などの研究が行われてきた。その結果、 $T_c$  は、鉄砒素系超伝導体  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  で  $T_c = 55 \text{ K}$  まで上昇し、鉄系超伝導体は、銅酸化物超伝導体に次ぐ高い  $T_c$  を持つ物質系となった [2]。近年、バルク状態で、 $T_c = 8 \text{ K}$  [3] しか示さない鉄系超伝導体  $\text{FeSe}$  が、 $\text{SrTiO}_3$  基盤上で  $1 \text{ nm}$  程度の極薄膜状態、もしくは、単相膜にして電荷を与えると  $T_c$  が  $65 \text{ K}$  以上に上昇することが報告された [4]。磁性元素の典型である鉄を含む化合物でありながら、高い  $T_c$  を示し、銅酸化物高温超伝導体と比べて、臨界電流密度  $j_c$  や臨界磁場  $H_{c2}$  といった超伝導特性が等方的であることから [5]、銅酸化物高温超伝導体に代わる新しい超伝導材料としても期待が寄せられている。基礎研究の関点においても、新しいタイプの超伝導電子対の形成が期待され、多くの研究者の注目を集めた。その機構は、多軌道/多バンド系での軌道ゆらぎと秩序という軌道占有率のゆらぎや秩序化と密接に関連していると考えられている。この軌道ゆらぎと秩序による新奇な物性は、超伝導以外にも現れており、多くの研究が進められている [6, 7, 8, 9]。中でも、正方晶相で現れるネマティック状態は、その最たる物性である。この状態は、結晶の並進対称性を破らずに、回転対称性を破った状態で、液晶との類推からネマティック状態と呼ばれている [10]。

このネマティック状態の研究は、巨視的物性測定による研究は、これまで多くの報告されているが、微視的プローブによる研究はあまり行われていない。鉄系超伝導体に現れる各電子相図において、結晶構造、電荷状態、磁気状態を微視的な側面から理解することは、ネマティック状態の研究を行ううえで重要である。本研究では、このような観点から、微視的なプローブである核磁気共鳴法を用いて、ネマティックゆらぎとその秩序を観測することを目指す。

## 1.2 鉄系超伝導体

### 1.2.1 構造と物性

鉄砒素系超伝導体は、その組成や結晶構造より、11系（例、 $\text{FeSe}$ 、 $\text{FeTe}$ ）、111系（例、 $\text{AFeAs}$  ( $A = \text{Li}$ ,  $\text{Na}$ )）、122系（例、 $\text{AeFe}_2\text{As}_2$  ( $\text{Ae} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ )）、1111系（例、 $\text{LnFeAsO}$  ( $\text{Ln}$ : ランタノイド)、あるいは  $\text{AeFeAsF}$ ) とペロブスカイト型ブロック層を含む化合物

系に大きく分けられる [11]。全ての系で共通している特徴は、Fe の正方格子面と、それを挟む 2 枚の As や P の面 (Se や Te の面) から成る  $FePn(FeCh)$  層 ( $Pn$ : ニクトゲン元素、 $Ch$ : カルコゲン元素) をもつことである。この層は、中心に Fe と頂点に  $Pn$  ( $Ch$ ) が配置された  $FePn_4$  ( $FeCh_4$ ) 四面体が辺共有して、形成されている。層間物質の元素種や構造、 $FePn$  ( $FeCh$ ) 層と層間物質の積層様式の違いにより、上記のような分類がなされている。

鉄系超伝導体は、少なくとも高温域で、Fe の正方格子面に垂直方向が、 $c$  軸となる正方晶 (Tetragonal) の結晶構造をとり、Fe はパウリ常磁性となる。鉄の形式価数が 2 価を取り、 $FePn$  ( $FeCh$ ) 層内の元素が他の元素で置換されていない場合、母物質と呼ばれる。この系は、温度降下で、正方晶 (Tetragonal) から斜方晶 (Orthorhombic) や単斜晶 (Monoclinic) への構造相転移を起こす。正方晶からのズレ (例えば、斜方晶歪) が小さいため、隣り合う Fe の電子スピン間の相互作用あるいは電子軌道間の相互作用により、電子軌道などの電子状態が変化して、結晶構造の変化が起こると考えられる [12, 13]。この時、電子状態が、高温正方晶相の対称性から低下し、並進対称性を破らないが、回転対称性を破るようなネマティック状態になる特徴を持つ。電子状態のネマティック秩序の結果、斜方晶への構造相転移が起こるというものである。1111、122、LiFeAs を除く 111、11 系の母物質で、ネマティック秩序が起こり、さらに、FeSe を除いて、ネマティック秩序温度の直下、またはそれ以下の温度で、斜方晶や単斜晶の構造に対応した反強磁性磁気秩序を起こす [14, 15]。FeSe では、常圧から  $\sim 2$  GPa までの圧力域で、磁気転移は起こさず、ネマティック秩序のみを起こす [16]。ペロブスカイト型ブロック層を含む化合物系では、構造相転移を示さず、正方晶の構造のままで磁気秩序を示す [17]。

1111 系、122 系、NaFeAs 系での磁気秩序構造は、ストライプ型と呼ばれる Fe 長方形格子上で、短辺上の一次元強磁性鎖が、その鎖に垂直方向に反強磁性的な配列を示す。また、構造相転移や磁気秩序により、電気抵抗率は急激な減少を示し、銅酸化物高温超伝導体のような絶縁体化は示さない [18]。このような物性をもつ 1111、122、NaFeAs、FeTe の母物質に、Fe や  $Pn$ ,  $Ch$  のサイトの元素置換 ( $Fe \rightarrow Co, Ni, Cu, As \rightarrow P, Se \rightarrow Te$ )、圧力印加、あるいは  $FePn(FeCh)$  層を隔てるブロック層の形式価数を変えるような元素置換 ( $Ba \rightarrow K, O \rightarrow F, La \rightarrow Sr$ ) を行うことにより、構造相転移 (ネマティック秩序相への転移) および反強磁性秩序は抑制され、低温まで正方晶構造をもつ常磁性状態が安定化し、超伝導が出現する。代表的な鉄系超伝導体である  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  に対して描いた温度  $T$  と Co 置換量  $x$  の状態相図を図 1 に示す [19]。

多くの鉄系超伝導体では、ネマティック秩序や反強磁性などの磁気秩序がなくなる元素置換量  $x$ 、あるいは、圧力  $p$  値の領域で超伝導転移温度  $T_c$  が最大となる。図 1 に示すよ

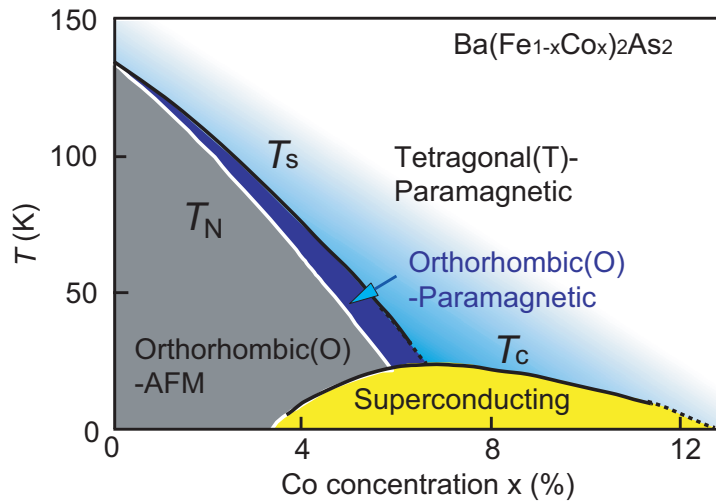


図1  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  における温度  $T$  と Co 置換量  $x$  の状態造図 [19]

うに、鉄系超伝導体では超伝導相が、構造相転移 (軌道秩序相) や反強磁性相と隣接しているため、超伝導の発現機構と軌道ゆらぎや反強磁性などスピンのゆらぎが超伝導電子対形成に関与すると考えられ、様々な実験的理論的研究が行われている。鉄系超伝導体の超伝導の起源を考える上で重要なのは、正方晶の構造をもつ常磁性相の電子状態である。最近注目されている物性は、結晶構造の Fe 面内の 4 回対称性 ( $C_4$  対称性) を破る 2 回対称性 ( $C_2$  対称性) の異方性をもつ物性である [6]。この異方性は、ネマティック状態と関係しており、本研究では、ネマティックゆらぎや局所的軌道秩序が正方晶構造をもつ常磁性相でどのように現れているのかを明らかにすることを目的に、微視的プローブである NMR を用いて、FeAs 層構造の局所的対称性を調べ、その電子状態について議論した。

### 1.2.2 フェルミ面と磁気ゆらぎの波数依存性

鉄系超伝導体の物性に寄与するフェルミ面やバンド構造は、基本的に、FeAs 層が担うことが、第一原理的に計算されたバンド計算より示されている [20]。フェルミレベル近傍は、ほとんど、Fe の  $3d$  によるバンドで構成され、5 つ  $3d$  軌道がこの系では重要となる。Fe $3d$  の 5 軌道モデルによるバンド計算結果によると、ユニットセルに 1 つの Fe と 1 つの As を含む第 1 ブリルアンゾーン内で、 $\Gamma$  点 [(0, 0) 点] 周りにホール型フェルミ面と M 点 [(0,  $\pi$ ) or ( $\pi$ , 0) 点] まわりに電子型フェルミ面を持つ。また、各フェルミ面は、それぞれ、少なくとも  $3d$  の  $xy, yz, zx$  軌道のバンドで構成される。

これらホール型と電子型フェルミ面が、部分的に、同じ軌道間のネスティング条件が良いため、母物質の反強磁性状態は、ほぼ 2 つのフェルミ面を結ぶネスティングベクトル

$\mathbf{Q} \sim (\pi, 0)$  または  $(0, \pi)$  に対応したスピン密度波 (SDW) と考えられている。実際、角度分解電子分光法 (ARPES) によるバンド構造、フェルミ面の測定により、 $T_s, T_N$  上下のフェルミ面の変化が捉えられ、上記の考えを支持する結果が得られている。

### 1.2.3 超伝導電子対形成のメカニズム

超伝導相では、相図上で反強磁性相近傍にあるので、反強磁性スピンゆらぎが発達していると考えられ、中性子散乱実験からも確かめられている [20]。ただし、 $\sim \mathbf{Q}$  の波数をもつスピン間相互作用が有効なのは、2つのフェルミ面間で、同じ軌道を結ぶベクトルである。Mazin らや Kuroki らは、反強磁性相の近傍に超伝導相があることから、鉄系超伝導発見からすぐに、 $\sim \mathbf{Q}$  の波数をもつスピンゆらぎを媒介とした超伝導電子対形成を提案した [21, 22]。 $\Gamma$  点と M 点の各フェルミ面上で超伝導秩序パラメータ (超伝導ギャップ) 彼らは、 $\Delta$  がゼロではなく有限であるが、これらフェルミ面間では符号が反転する  $S_{\pm}$  波対称性、あるいは  $\Gamma$  点まわりのフェルミ面でノードを持つ  $d$  波、M 点まわりでは  $\Delta$  がゼロではないが、隣り合うフェルミポケット間で符号が異なる拡張  $d$  波対称性について議論した。

少なくとも、 $\Delta$  の符号を考慮せずに、フルギャップであるという対称性は、次のような、幾つかの実験結果と整合している。1つは、ARPES による超伝導状態で得られたバンド構造、フェルミ面の測定である。 $\Gamma$  点、M 点まわりのフェルミ面両方に、多くの系で、超伝導秩序パラメータ  $\Delta$  がゼロとなる波数空間での点が存在しない  $s$  波型の超伝導であることが確認された [23, 24]。また、これは、磁場侵入長や熱伝導率の結果 [25, 26] や核磁気共鳴によるナイトシフト測定から得た、超伝導転移後のスピン帯磁率の減少によるスピン-重項電子対と矛盾がない [27]。この時点では、従来のフォノンを媒介とした BCS 型の可能性もあるが、鉄系で電子フォノン相互作用が小さいことが指摘され [28, 29]、スピンゆらぎによる超伝導機構の可能性が議論された。

しかしながら、高い  $T_c$  を持つ鉄系超伝導体の多くは、不純物ドーピングに対して鈍感であることが、指摘された [30, 31]。Kontani らは、この実験事実を説明できる軌道ゆらぎを軌道ゆらぎによる対形成が起こることを示した [32]。さらに、 $s_{\pm}$  対称の証拠とされた中性子非弾性散乱から得られた特徴的な磁気励起スペクトル、および、核磁気緩和率  $1/T_1$  において見られた  $T_c$  以下でコヒーレンスピークがないことについても、 $s_{++}$  波でも説明できることを示した [33]。彼らは、異なる  $3d$  軌道間のネスティングと電子-フォノン相互作用により生じた軌道ゆらぎ以外に、電子間のクーロン相互作用による軌道ゆらぎによる超伝導発現機構を議論した。彼らは非局所的バーテックス補正で記述されるスピンと軌道の結合から、スピンゆらぎ媒介により軌道ゆらぎが増大をすることを明らかにした。この場

合、軌道とスピンのゆらぎの協調によって、様々な鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造が説明されている。

#### 1.2.4 ネマティック状態

鉄系超伝導体の多軌道、多バンド性由来の軌道ゆらぎや秩序が、鉄系の電子状態に重要であることが指摘された実験は、弾性定数  $C_{66}$  の測定である [34, 35]。Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 単結晶に対して、 $C_{66}$  の大きなソフト化 (Fe の 2 次元格子を形成するユニットが正方形から長方形へ変わるゆらぎ) が観測された。この実験結果も、格子と電子軌道の結合を取り入れたモデルを用いて軌道のゆらぎが増大することで理論的に説明できることが示された [36]。本研究の主題とするネマティック現象が、軌道ゆらぎやスピンゆらぎと、ネマティックゆらぎとどのように関連するのかを調べことは、ネマティックゆらぎの起源と、常磁性、反強磁性、超伝導相やその転移や構造相転移との関連を明らかにする上で重要である。

### 1.3 研究目的

鉄系超伝導体の研究において、軌道の自由度が重要と指摘される様々な報告がなされているが、その多くは、巨視的物性測定による研究がほとんどである。また、核磁気共鳴法を用いた鉄系超伝導体の研究は、局所磁性、磁気秩序、磁気ゆらぎ、量子臨界などの研究が主で、ネマティック秩序やそのゆらぎがについて系統だった研究は、これまでほとんど行われてこなかった。本研究では、様々な Co 濃度をもつ Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> および NaFeAs、LiFeAs を研究対象とし、核磁気共鳴法を用いて、微視的に FeAs 面を観測し、ネマティック状態に関する電子状態を捉えることを目的とする研究を行う。



## 2 NMR の原理

### 2.1 NMR とは

固体内の局所的な電子状態と磁気構造を調べる有効な手段の 1 つとして核磁気共鳴 (NMR) 法がある。原子核は、一般に複数個の陽子と中性子から成り、それらの軌道角運動量とスピン角運動量を合成したスピン角運動量  $\hbar I$  を持ち、 $I$  は核スピンと呼ばれる。この核スピンに由来する核磁気モーメント  $\mu$  は、以下の関係を持つ。

$$\mu = g_n \mu_n I \quad (1)$$

$$= \gamma_n \hbar I \quad (2)$$

ここで、 $g_n$  は核の  $g$  因子、 $\mu_n$  は核磁子、 $\gamma_n$  は核磁気回転比である。静磁場  $\mathbf{H}_0$  中で、核磁気モーメントは、ゼーマン相互作用

$$\mathcal{H}_z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (3)$$

$$= \gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (4)$$

により、エネルギー固有値  $E_m$  は、 $E_m = -\gamma_n \hbar m H_0$  ( $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ ) と表現され、 $2I+1$  個の準位に分裂する。このエネルギー準位差  $\Delta E$  は、

$$\Delta E = \hbar \gamma_n H_0 \quad (5)$$

となり、これに対応した角周波数  $\omega$

$$\omega = \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0 / h \quad (6)$$

を持った振動磁場  $H_1 \cos \omega t$  を、 $\mathbf{H}_0$  に垂直に印加すると、エネルギー準位間で遷移が起こる。これが、核磁気共鳴である。物質中では、核スピンは周囲の電子やイオンとの間に電氣的、磁氣的な超微細相互作用が働く。NMR 測定では、これらの相互作用を通じて、物質中の特定の原子核に対し、局所的な電子状態についての情報を得ることができる。

### 2.2 スピンエコー

本研究では、パルス法を用いたフーリエ変換 NMR 測定を行った。まず、スピンエコーの形成過程について説明する。磁化  $\mathbf{M} = \sum \boldsymbol{\mu}_i$  が、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  の方向を向いた熱平衡

状態を考える。この時、座標系は  $\omega_0$  で回転する回転座標系  $x' y' z'$  とする。この磁化  $\mathbf{M}$  に対して高周波磁場  $\mathbf{H}_1$  を  $x'$  軸方向に印加すると、磁化  $\mathbf{M}$  は  $x'$  軸の周りを角速度  $\gamma\mathbf{H}_1$  で回転する。そのため、 $\gamma\mathbf{H}_1 t_W = \pi/2$  となるまでの時間  $t_W$  だけ  $\mathbf{H}_1$  を印加すると、磁化  $\mathbf{M}$  は  $x' y'$  面内に倒れる。この高周波磁場パルスを  $\pi/2$  パルスという。さらに、この  $\pi/2$  パルスの時間  $\tau$  後に、 $\gamma\mathbf{H}_1 t_W = \pi$  となる  $\pi$  パルスを  $x'$  軸方向に印加すると、 $\mu_i$  は  $x'$  軸回りを  $180^\circ$  回転し、個々の  $\mu_i$  の回転速度が保存されていれば、 $\pi$  パルスの  $\tau$  秒後に  $-y'$  方向で各スピン  $\mu_i$  がそろい、実験室座標の  $y$  軸方向にコイルを置くと、誘導起電力が生じる。この誘導起電力の時間変動はスピネコー信号として観測される。そして、この時間変動信号に対してフーリエ変換を行うことにより、NMR 周波数スペクトルを得る事が出来る。

## 2.3 超微細相互作用

原子核と周囲の電子との間には、超微細相互作用が働いている。この相互作用には、電気的な核四重極相互作用と磁気的な超微細相互作用が存在する。NMR 測定では、この相互作用を介して、電子系の静的および動的な情報を得ることができる。ここでは、この超微細相互作用について概説する。

### 2.3.1 核四重極相互作用

原子核は  $I \geq 1$  の場合、その電荷分布が球対称からずれることにより、電気四重極モーメント  $eQ$  を持つ。この電気四重極モーメントは、核の周りの電荷分布が作る電荷勾配と静電的な相互作用をもち、この相互作用  $\mathcal{H}_Q$  は以下のように書かれる。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (7)$$

このとき、 $eq \equiv V_{zz}$ 、 $I_\pm = I_x \pm iI_y$  である。ここで、 $V_{zz}$ 、 $V_{xx}$ 、 $V_{yy}$  は、電場勾配テンソル  $V_{ij}$  ( $i, j = a, b, c$ ) の主値であり、絶対値の大きい順に  $V_{zz}$ 、 $V_{xx}$ 、 $V_{yy}$  とし、 $V_{zz} + V_{xx} + V_{yy} = 0$  を満たす。また、 $\eta \equiv |(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}|$  は、異方性パラメータと呼ばれ、その値は、 $0 \leq \eta \leq 1$  となる。

ゼーマン相互作用が電気四重極相互作用  $\mathcal{H}_Q$  に対し十分大きい場合、摂動計算によって、共鳴周波数を計算できる。電気四重極相互作用の主軸系で、以下に1次の摂動と2次の摂動による共鳴線の周波数シフトは、それぞれ以下のように書かれる。

1次摂動では、

$$\nu_m^{(1)} = -\frac{\nu_Q}{2} \left( m - \frac{1}{2} \right) [3 \cos^2 \theta + \eta \cos 2\phi \sin^2 \phi - 1] \quad (8)$$

となる。

また、2次摂動では、

$$\begin{aligned} \nu_m^{(2)} = & \frac{\nu_Q^2}{12\nu_L} \left[ \left\{ m(m-1) - \frac{I(I+1)}{6} + \frac{3}{8} \right\} \right. \\ & \times \{ 3 \sin 2\theta - \eta (\cos 2\phi \sin 2\theta - i2 \sin 2\phi \sin \theta) \} \\ & \times \{ 3 \sin 2\theta - \eta (\cos 2\phi \sin 2\theta + i2 \sin 2\phi \sin \theta) \} \\ & - \left\{ \frac{m(m-1)}{4} - \frac{I(I+1)}{12} + \frac{1}{8} \right\} \\ & \times \{ 3 \sin^2 \theta + \eta (\cos 2\phi (\cos^2 \theta + 1) - i2 \sin 2\phi \cos \theta) \} \\ & \left. \times \{ 3 \sin^2 \theta + \eta (\cos 2\phi (\cos^2 \theta + 1) + i2 \sin 2\phi \cos \theta) \} \right] \quad (9) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\nu_Q \equiv \frac{3e^2qQ}{2I\hbar(2I-1)}$ 、 $\theta$  は電荷勾配の主軸の  $z$  軸と外部磁場のなす角、 $\phi$  は  $xy$  平面内 ( $\perp z$  軸) で外部磁場を回した時の電荷勾配の主軸の  $x$  軸と外部磁場のなす角である。共鳴周波数  $\nu$  は、 $\nu = \nu_0 + \nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)}$  となる。核電気四重極相互作用による磁場角度変化の式は、ほかにも Volkoff による表式がある [37]。これは、結晶軸の周りに外部磁場を回転させたときの共鳴周波数の角度変化を記述することができる。以下に  $z$  軸周りの式を示す。電気四重極相互作用の1次摂動のみ考えると、

$$\delta\nu_{m \leftrightarrow m-1} = \frac{1}{2}(2m-1)(a_z + b_z + c_z \sin 2\theta_z) \quad (10)$$

となる。ここで、 $\theta_z$  は  $z$  軸周りの回転角で、 $x$  軸と外部磁場との角度である。また、核電気四重極相互作用の2次の寄与から、センターラインの場合は、

$$\begin{aligned} \nu_{1/2 \leftrightarrow -1/2} = & \nu_0(1 + K) \\ & + \frac{\nu_Q^2}{\nu_0 e^2 q^2} (n_z + p_z \cos 2\theta_z + r_z \sin 2\theta_z + u_z \cos 4\theta_z + v_z \sin 4\theta_z), \\ n_z = & \frac{1}{192} \left\{ 9V_{zz}^2 - 14 \left[ \left( \frac{V_{zz} - V_{yy}}{2} \right)^2 + V_{xy}^2 \right] - 8(V_{xy}^2 + V_{yz}^2) \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
p_z &= \frac{1}{32} \{V_{zz} (V_{xx} - V_{yy}) + 4 (V_{yz}^2 - V_{xz}^2)\}, \\
r_z &= \frac{1}{16} (-V_{zz} V_{xy} + 4V_{zz} V_{yz}), \\
u_z &= \frac{3}{32} \left\{ \frac{(V_{xx} - V_{yy})^2}{4} - V_{xy}^2 \right\}, \\
v_z &= -\frac{3}{32} (V_{xx} - V_{yy}) V_{xy}. \tag{11}
\end{aligned}$$

$x$ 、 $y$  軸周りの表式は、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  をサイクリックに回すことにより得られる。

### 2.3.2 磁氣的相互作用とナイトシフト

核四重極相互作用以外にも、原子核と電子の間には磁氣的な超微細相互作用が存在する。この相互作用によって、原子核は、外部磁場  $H_0$  以外に超微細磁場  $H_{\text{hf}}$  を感じる。その結果、共鳴周波数  $\nu$  は、

$$\nu = \gamma(H_0 + H_{\text{hf}})/(2\pi) = \gamma H_0(1 + K)/(2\pi), \quad K = \frac{H_{\text{hf}}}{H_0} \tag{12}$$

となり、外部磁場  $H_0$  による共鳴周波数  $\nu_0 = \gamma H_0/(2\pi)$  からシフトし、ナイトシフト  $K$  を与える。

超微細相互作用により作られる超微細磁場には以下のような種類がある。核スピンと電子の軌道角運動量との相互作用による磁場  $H_{\text{hf}}^{\text{orb}}$ 、核スピンと電子スピン間に働く磁気双極子相互作用による双極子磁場  $H_{\text{hf}}^{\text{dip}}$ 、フェルミ接触相互作用による磁場  $H_{\text{hf}}^{\text{F}}$ 、そして、間接的な相互作用である内殻偏極による磁場  $H_{\text{hf}}^{\text{CP}}$  がある。フェルミ接触相互作用は、 $s$  電子のみに働く相互作用である。内殻偏極は、 $d$  電子スピンの分極すると、交換相互作用によって内殻の  $s$  電子の空間分布が変化するため、核位置における  $s$  電子の密度が変化するために生じる。遷移金属では、 $d$  バンドが高い状態密度を持ち、大きいスピン帯磁率を持つが、 $d$  電子と核の間には直接フェルミ接触相互作用は生じない。しかし、内殻偏極による相互作用が生じる。

上で述べた超微細磁場によって、一般に、 $3d$  遍歴電子系のナイトシフト  $K$  は、ナイトシフト  $K$  は以下のように書かれる。

$$K = K_s + K_d + K_{\text{orb}} + K_{\text{chem}} \tag{13}$$

ここで、 $K_s$  は  $s$  電子のスピン帯磁率  $\chi_s$  による項、 $K_d$  は内殻偏極を介した  $d$  電子のスピン帯磁率  $\chi_d$  による項、 $K_{\text{orb}}$  は  $d$  電子の軌道帯磁率  $\chi_{\text{orb}}$  による項、また、 $K_{\text{chem}}$  は化学シフトである。一方、帯磁率は、

$$\chi = \chi_s + \chi_d + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{dia}} \quad (14)$$

と書かれる。最後の  $\chi_{\text{dia}}$  は、内殻電子による反磁性帯磁率である。

各ナイトシフト  $K_\alpha$  ( $\alpha = s, d, \text{orb}$ ) は、それぞれの帯磁率  $\chi_\alpha$  に比例し、

$$K = \sum \frac{A_{\text{hf}}^\alpha \chi_\alpha}{N \mu_B} \quad (15)$$

と書かれる。ここで、 $A_{\text{hf}}^\alpha$  は超微細結合定数、 $N$  はアボガドロ定数、 $\mu_B$  はボーア磁子である。化学シフトは小さいので無視されることが多い。3d 電子系では、3d 電子のスピン帯磁率  $\chi_d(T)$  は、温度変化することが多く、温度を内部パラメータとして、 $K - \chi$  プロットを行うと、線形関係が成り立ち、その直線の勾配から、 $A_d^{\text{hf}}$  の値を得ることができる。また、このプロットから、各帯磁率を分離することも可能である。

## 2.4 核スピン格子緩和率

核スピン格子緩和率と核スピンスピン緩和率は、電子系の動的な情報を含んでいる。ここでは、特に、核スピン格子緩和率について、概説する。

ゼーマン効果や核電気四重極相互作用によって分裂したエネルギー準位の核スピン占有率はボルツマン分布に従う。電磁波で励起され、エネルギー準位の占有数分布が非平衡状態(励起状態)にある核スピン系は、核スピン系と格子系との相互作用  $\mathcal{H}_{\text{SL}}$  により、熱平衡状態へと緩和する。核スピン系のエネルギーが格子系に緩和されるときの特徴的な時間を核スピン格子緩和時間  $T_1$  といい、 $1/T_1$  を核スピン格子緩和率という。また、核スピン間の相互作用などによって、スピンの横成分が緩和するときの特徴的な時間をスピンスピン緩和時間  $T_2$  といい、 $1/T_2$  をスピンスピン緩和率という。

摂動  $\mathcal{H}'$  による状態  $a$  から  $b$  への遷移確率は

$$W_{a,b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a | \mathcal{H}' | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b) \quad (16)$$

である。ここで、電子系が核スピンにおよぼす磁場を  $\delta\mathbf{H}$  とすると

$$\mathcal{H}' = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta\mathbf{H} \quad (17)$$

よって、核スピンの \$m\$ から \$m+1\$ へ、電子系が \$\nu\$ から \$\nu'\$ へ遷移する確率は、

$$W_{m,\mu \rightarrow m+1,\mu'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{\gamma_n \hbar}{2} \right)^2 |\langle m | \mathbf{I}_- | m+1 \rangle \langle \nu | \delta \mathbf{H}_- | \nu' \rangle|^2 \delta(E_{\mu'} - E_\mu - \hbar\omega_0) \quad (18)$$

と書ける。デルタ関数 \$\delta(E\_{\mu'} - E\_\mu - \hbar\omega\_0)\$ は、

$$\delta(E_{\mu'} - E_\mu - \hbar\omega_0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\{(E_{\mu'} - E_\mu)/\hbar - \omega_0\}t) dt \quad (19)$$

と変換されるので、\$\mathcal{H}\_e\$ を電子系のハミルトニアンとして、

$$W_{m,\mu \rightarrow m+1,\mu'} = \frac{\gamma_n^2}{2} [I(I-1) - m(m-1)] \times \int_{-\infty}^{\infty} \langle \nu | (e^{iH_0 t/\hbar} \delta \mathbf{H}_+ e^{-iH_0 t/\hbar}) \delta \mathbf{H}_- | \nu' \rangle e^{iH_0 t/\hbar} dt \quad (20)$$

となる。従って、\$1/T\_1\$ は、

$$\frac{1}{T_1} = \sum \frac{2W_{m,\mu \rightarrow m+1,\mu'}}{(I-m)(I-m+1)} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \frac{\delta H_+(t)\delta H_-(0) + \delta H_-(t)\delta H_+(0)}{2} \right\rangle \cos \omega_0 t dt \quad (21)$$

となる。ここで、

$$\delta H_+(t) = e^{i\mathcal{H}_e t/\hbar} \delta \mathbf{H}_+ e^{-i\mathcal{H}_e t/\hbar} \quad (22)$$

$$\langle Q \rangle = \frac{\mathbf{Tr}[e^{-(\mathcal{H}_e/k_B T)} Q]}{\mathbf{Tr}[e^{-(\mathcal{H}_e/k_B T)}]} \quad (23)$$

である。また、\$k\_B\$ はボルツマン定数である。さらに、\$\mathbf{A}\mathbf{I} \cdot \mathbf{s} = -\gamma\_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H}\$ とおくと、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{A^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [S_+(\tau)S_-(0)] \rangle \cos \omega_0 \tau d\tau \quad (24)$$

と書ける。ここで、

$$[S_+(\tau)S_-(0)] = \frac{\delta H_+(\tau)\delta H_-(0) + \delta H_-(\tau)\delta H_+(0)}{2} \quad (25)$$

である。したがって、核スピンは電子スピンの  $x, y$  成分のゆらぎによって  $z$  方向に緩和する。このことから、この緩和は縦緩和とも呼ばれる。同様にして、スピン-スピン緩和率  $1/T_2$  は、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{2} \frac{A^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [S_z(\tau)S_z(0)] \rangle d\tau \quad (26)$$

となる。式 (26) の第 1 項は、スピン格子緩和率と同様のプロセスを示す。また、第 2 項は、電子スピンの  $z$  方向ゆらぎにより、核スピンの横成分が  $x, y$  方向に緩和していることを示す。

また、 $\delta\mathbf{H}_+$  は、生成・消失演算子  $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}^*$ ,  $c_{\mathbf{k},\downarrow}$  により以下のようにも展開される。

$$\delta\mathbf{H}_+ = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}^* c_{\mathbf{k},\downarrow} \quad (27)$$

ここで、

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}} = - \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} \left| \frac{\mathbf{A}(\mathbf{r})}{\gamma_n \hbar} \right| \mathbf{k} \right\rangle \quad (28)$$

となる。 $\mathbf{A}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}$  が  $\mathbf{q}$  のみによると仮定して、スピン密度のフーリエ成分  $s_{\mathbf{q}}^+$ ,  $S_{\mathbf{q}}^-$  を用いると、 $\delta\mathbf{H}_+$  は、 $\delta\mathbf{H}_+ = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} S_{\mathbf{q}}^+$  と書き直すことが出来る。ここで、フーリエ成分  $s_{\mathbf{q}}^+$ ,  $S_{\mathbf{q}}^-$  は、それぞれ

$$S_{\mathbf{q}}^+ = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}^* c_{\mathbf{k},\downarrow} \quad S_{\mathbf{q}}^- = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\downarrow}^* c_{\mathbf{k},\uparrow} \quad (29)$$

である。よって、 $1/T_1$  は以下のように書き直すことが出来る。

$$1/T_1 = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{-\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [S_{\mathbf{q}}^+(t), S_{\mathbf{q}}^-(0)] \rangle \cos \omega_0 t dt \quad (30)$$

また、揺動散逸定理を使うと、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle [S_{\mathbf{q}}^+(t), S_{\mathbf{q}}^-(0)] \rangle \cos \omega_0 t dt = \frac{4\hbar \chi_{\perp}''}{\gamma_e^2 \hbar^2} \frac{1}{1 - e^{-(\hbar\omega_0/k_B T)}} \quad (31)$$

となるので、 $\hbar\omega_0 \ll k_B T$  として、 $1/T_1$  は以下のように書き直すことが出来る。

$$1/T_1 = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{\gamma_e^2 \hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{-\mathbf{q}} \frac{\chi_{\perp}''(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (32)$$

ここで、 $\mathbf{A}_q$  は超微細相互作用のフーリエ  $q$  成分である。また、 $\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)$  は動的帯磁率の虚数項の量子軸に対する垂直成分である。従って、核スピン格子緩和率  $1/T_1$  を測定することによって、局所的な磁気ゆらぎを調べることが出来る。

核スピン-格子緩和時間  $T_1$  は、前述の通り、核スピン系を飽和させてから、熱平衡状態までの核磁化の緩和過程を測定することにより得られる。ゼーマン相互作用のみの場合には、核磁化の緩和過程は、単一の指数関数に従う。しかし、ゼーマン相互作用に電気四重極相互作用が摂動として付け加わった場合には、NMR スペクトルが分裂し、この分裂した共鳴線に対しては、単一の指数関数では表現できない。以下では、この核磁化の緩和過程について述べる。

エネルギー準位  $m$  がボルツマン分布に従っているとして、熱平衡状態と時間  $t$  後のエネルギー準位  $m$  の占有率は、それぞれ  $N_m^0$ 、 $N_m(t)$  とする。ある時間  $t$  におけるエネルギー準位  $m$  での熱平衡状態  $N_m^0$  からの相対偏差  $n_m(t)$  は以下のように書ける。

$$n_m(t) = [N_m(t) - N_m^0] / \sum_m N_m^0 \quad (33)$$

また、 $\alpha_m(t) = [n_m(t) - n_{m-1}(t)]$  と定義すると、 $\alpha_m(t)$  の時間微分は、隣接するエネルギー準位のみ考えればいいので、

$$\frac{d\alpha_m(t)}{dt} = W \sum_{m'} A_{m,m'} \alpha_{m'}(t)$$

$$A_{m,m+1} = [I(I+1) - m(m+1)]$$

$$A_{m,m} = -2[I(I+1) - m(m-1)]$$

$$A_{m,m-1} = [I(I+1) - m(m-1)] \quad (34)$$

と書くことが出来る。よって、緩和曲線は次のような形となる。

$$1 - \frac{M(t)}{M(\infty)} = \alpha_m(t) = \sum_{m'} \alpha_{m,m'} \exp(-\lambda_{m'} t) \quad (35)$$

このとき、 $m = i \leftrightarrow i-1$  の遷移を飽和させた場合には、初期条件は、 $\alpha_i(0) = \epsilon$ 、 $\alpha_{i-1}(0) = \epsilon$ 、 $\alpha_i(0) = \epsilon$  となる。よって、これらの初期値を用いて、 $\alpha_{m,m'}$  と  $\lambda_{m'}$  の値を計算すれば、緩和曲線の解析に使用する理論式が得られる。また、 $\epsilon = [N_{(i-1)}^0 - N_i^0] / (\sum_m N_m^0)$



である。例えば、 $I=3/2$  で、 $m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$  の遷移を考えた時には、緩和曲線の理論式は以下のようなになる。

$$1 - \frac{M(t)}{M(\infty)} = 0.1\exp(-t/T_1) + 0.9\exp(-6t/T_1) \quad (36)$$

この様に計算した式を用いてフィッティングを行うことにより、核スピン格子緩和時間  $T_1$  を求めることが出来る。

## 3 実験方法

### 3.1 試料作成

実験に使用した  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  系と  $\text{LiFeAs}$ 、 $\text{NaFeAs}$  の単結晶試料は、全てフลักス法を用いて合成した。また、それぞれの作製法については、以下にその手順を示す。また、原材料である As や Ba、Li、Na などは酸化しやすいため、秤量や混合などの作業は、Ar 雰囲気グローブボックス中で行った。

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  系では、Co をドーピングしていない試料 (0%) と 2%、5%、8% ドープした単結晶試料を、文献 [18, 38] を参考にして以下のように作成した。

- (1) 初めに、 $x=0$  では、Fe と As を化学量論比 (モル比) 1 : 1 で混ぜ合わせる。 $x = 0.02 \sim 0.08$  では、Fe と Co を  $1-x : x + 0.02$  で乳ばちで混ぜ合わせ、焼結させる。Ba, (Fe,Co), As の熔融状態からの結晶成長過程において、Co が溶液に残されるため、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  単結晶作成では Co を 0.02 多くしたものが仕込み値となる。混合物は約 48 MPa 加圧してペレット状にし、これを石英管に真空封入した。As が気化する前に、(Fe,Co) と化合させるために  $300^\circ\text{C}$  で 3 時間キープした。その後、電気炉において  $900^\circ\text{C}$  で 24 時間加熱作成した。以下では、得られたものを (Fe,Co)As と表記することとする。
- (2) Ba は、単体で板状のものを使用した。流動パラフィン中に保存されているので、ヘキサンにより 30 分ほど洗浄を行った。その後、酸化した表面部分を削り取り、この Ba と (1) で作成した (Fe,Co)As を化学量論比  $\text{Ba}:\text{FeAs} = 1:4$  で、アルミナるつぼ (タンマン管) に入れ、さらに石英管内に真空封入した。この石英管を電気炉で  $1200^\circ\text{C}$  で 10 時間保持して Ba と FeAs を熔解させた。その後、 $900^\circ\text{C}$  まで  $1.5^\circ\text{C}/\text{h}$  の速度で温度を下げて単結晶を成長させた。

$\text{LiFeAs}$  単結晶の作成には、Morozov *et al.* の報告 [39] を参考にした。Li、Fe、As をモル比 2 : 3 : 2 の割合で、原材料のまま坩堝に入れ、さらに石英管内に真空封入した。この時、Li が石英 ( $\text{SiO}_2$ ) を侵食するので窒化ホウ素 (BN) 管内とタンマン管で 2 重封入した。この石英管を電気炉に入れ、 $1100^\circ\text{C}$  で 15 時間加熱した。その後  $900^\circ\text{C}$  まで  $4.6^\circ\text{C}/\text{h}$ 、 $900^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  まで  $1.16^\circ\text{C}/\text{h}$ 、さらに、 $800^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  まで  $2.5^\circ\text{C}/\text{h}$  の速度で温度を下げ、 $600^\circ\text{C}$  で 2 時間保持して単結晶を成長させた。

$\text{NaFeAs}$  単結晶の作成には、 $\text{LiFeAs}$  の時と同様に、Na、Fe、As をモル比 2 : 3 : 2 と

して、粉碎せず原材料のまま、坩堝に入れ、さらに石英管内に真空封入した。Na も石英 ( $\text{SiO}_2$ ) を侵食するので窒化ホウ素 (BN) 管内とタンマン管で 2 重封入した。電気炉中で  $900^\circ\text{C}$  で 30 時間加熱した後、 $900^\circ\text{C}$  まで  $5.5^\circ\text{C}/\text{h}$  の速度で温度を下げて単結晶を成長させた。

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  単結晶は、約 3mm 四方の板状の結晶が得られた。X 線回折パターンから FeAs 層間長の 2 倍となる  $c$  軸長を求めた。この  $c$  軸長とベガーズ則 (ドーブ量に対して、結晶の  $c$  軸長の大きさをプロットすると直線上に乗るという関係) を用いて、得られた試料の Co ドープ濃度の見積もりを行った。LiFeAs 単結晶試料に対しても、X 線回折パターンから試料の評価を行った。一方、NaFeAs 単結晶試料は、試料の空気による劣化が激しく、X 線回折パターンを測定することが出来なかったため、電気抵抗率を測定し、文献 [38] と比べることにより試料評価を行った。

## 3.2 NMR 実験

### 3.2.1 NMR 用試料と測定法

NMR 測定では、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 、LiFeAs、および NaFeAs の単結晶試料を用いた。試料サイズは、 $3\times 3\times 0.5\text{mm}$  程度である。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の試料では、空気中でも試料の劣化がほとんど見られないので、パラフィン紙の楕円筒のまわりにコイルを巻き、その外側からワニス (GE7031) で固めた。この筒の内部に単結晶試料を入れた。この時、筒の内壁と試料の間にわずかな隙間が生じるが、筒の内部で単結晶が回転しないように、筒の形状や大きさを調節した。筒の内部では接着剤などは使用していない。これは結晶表面に付いた接着剤などと試料の熱膨張の温度変化の違いから発生する応力を避けるためである。一方、LiFeAs と NaFeAs の試料は、空気中で非常に劣化しやすい。そこで、酸素が 1 ppm 以下、水分が 5 ppm 以下の Ar で満たされたグローブボックス内で、スタイクキャスト 1266 で固めたコイルの中に単結晶試料を挿入後、スタイクキャストが試料に付着しないように封入した。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の試料と同様に、結晶表面に外部から力が働かないようにコイルにセットした。

本研究では、スピンエコー法により  $^{75}\text{As}$  核の NMR 測定を行った。固定磁場中で測定したスピンエコー信号をフーリエ変換し、周波数スペクトルを得た。 $^{75}\text{As}$  核は、核スピン  $I = 3/2$  持ち、また、核磁気回転比  $\gamma = 2\pi \times 7.292 \text{ MHz/T}$  である。コイルと共に単結晶試料は、図 2 に示す 2 軸回転機構を用いて磁場中で回転させ、NMR スペクトルの角度依存性を測定した。外部磁場は、Li 核の NMR 信号を用いて校正し、さらに、上記の核磁気回転比の値を使って、ナイトシフトを導出した。核スピン格子緩和率は、反転回復

法を用いて測定した。また、温度はセルノックス温度計で測定し、温度コントロールは、Cryogenic Control Systems 社製の 32B モデルを使用した。

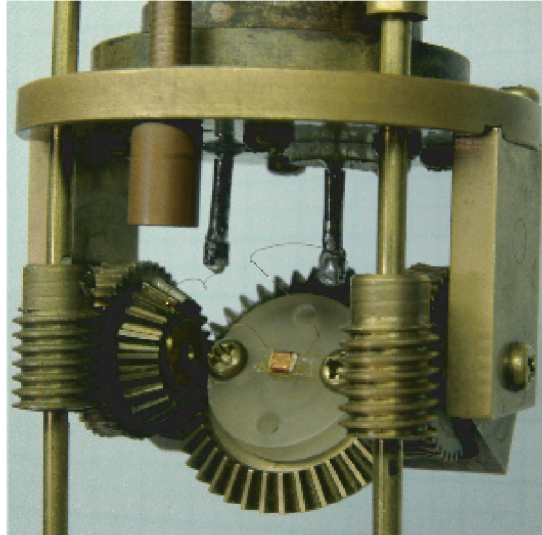


図 2 NMR プロブの 2 軸回転機構。

### 3.2.2 NMR 測定装置

図 3 に、実験で用いた NMR スペクトロメーター（サムウェイ社製）のブロックダイアグラムを示す。NMR スペクトロメーターは、送信装置と受信装置に大別され、図 3 の左側と右側にそれぞれ対応する。NMR 信号の観測に用いる送受信装置には、ともにスーパーヘテロダイン方式を採用している。標準信号としては、安定度の高い 10MHz の基準信号を用いて発生させた 700 MHz, 750 MHz,  $750+f$  MHz の標準信号を使用している。ここで  $f$  は NMR 測定周波数である。750 MHz,  $750+f$  MHz の標準信号は送受信装置どちらにも入力され、信号のコヒーレンスを保っている。パルス発生器から出力させた 2 ビットの信号 00, 01, 10, 11 は、四位相偏移変調器 (QPSK) に入力され、50 MHz の標準信号を  $90^\circ$  ずつ位相が異なる位相変調を行う。この 50 MHz の標準信号と 700 MHz の標準信号を混合させ、バンドパスフィルター (BPF) を経由させて 750 MHz の信号を得る。さらに、 $750+f$  MHz の標準信号と混合させることにより NMR 測定周波数  $f$  MHz の標準信号を得ている。この信号は高周波スイッチによりパルス変調が行われ、アテネータ（減衰器）、高周波増幅器、クロスダイオード、デュプレクサーを経て NMR プロブへと入力される。図 3 に示されたプロブの共振回路を用いて、同調とインピーダンスマッチングがとれる。プロブのコイルに数 100V 程の振幅を持つ高周波パルスが発生する。

この入力に対応した応答として、プローブのコイルに NMR 信号が生じる。プリアンプにより増幅された後、 $750+f$  MHz の標準信号と混合され、BPF を介して 750 MHz に変換される。さらに、700 MHz の標準信号と混合し、フェイズシフターにより位相調節された 50 MHz の標準信号とともに位相検波器に入力される。信号は sin 成分と cos 成分に分けて位相検波される。カットオフ周波数が  $2f$  より十分低いローパスフィルターを通し、最大 25 MHz の取り込み速度で、信号が A/D 変換ボードに取り込まれる。これをコンピュータに取り込み、フーリエ変換などの信号処理が行われる。

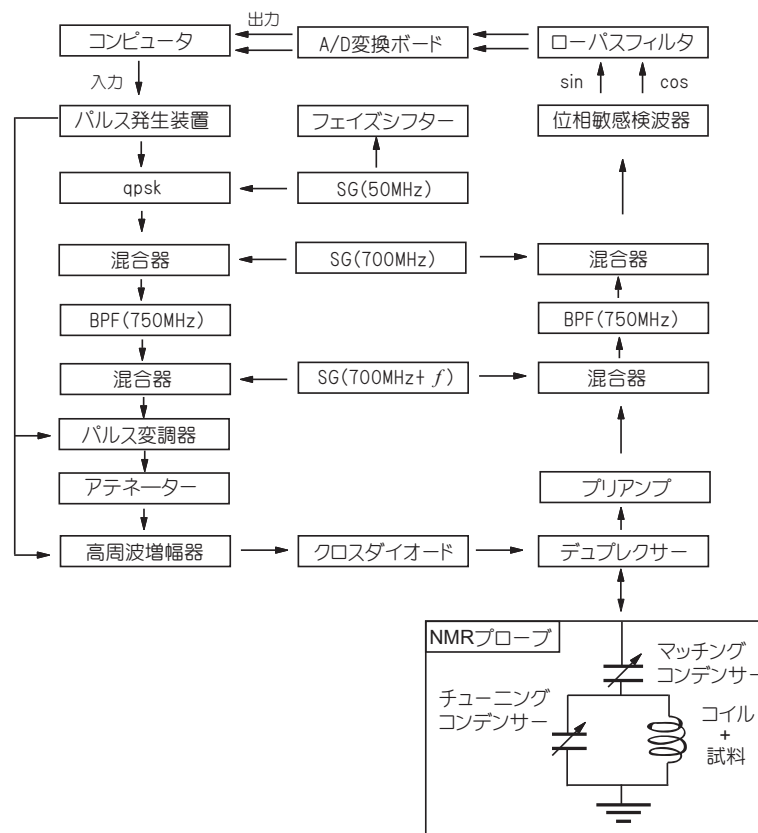


図 3 ハイパーヘテロダイン方式による NMR スペクトルメーターのブロックダイアグラム

本実験では、スピンエコー測定時に、表 1 に示したように、QPSK を用いて、 $\pi/2$  パルスと  $\pi$  パルスの位相を変える。測定に用いたパルス系列は、(A) から (D) の 4 通りで、これを 1 セットとして測定を繰り返し行った。そして、測定したスピンエコーに合わせて信号処理を行い、データの積算を行った。ここで、 $+x'$ ,  $-x'$ ,  $+y'$ ,  $-y'$  はそれぞれ、 $0^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $270^\circ$  の位相シフトを意味する。SE:+ と SE:- は、実験室座標系の  $y$  軸方向で観測されるスピンエコーの符号について、A/D : + は A/D ボードで電圧そのまま読み

表 1 測定に用いた QPSK 系列 (A) から (D)

	1 <sup>st</sup> パルス	2 <sup>nd</sup> パルス	SE:	符号	A/D	符号
(A)	$\pi/2_{-x'}$	$\pi_{+x'}$	SE:	+	A/D	+
(B)	$\pi/2_{+x'}$	$\pi_{+x'}$	SE:	-	A/D	-
(C)	$\pi/2_{+x'}$	$\pi_{+y'}$	SE:	+	A/D	+
(D)	$\pi/2_{-x'}$	$\pi_{-y'}$	SE:	-	A/D	-

込むこと、A/D: - は符号を反転させて読み込むことを意味している。この積算を行うことで、スピネコー信号のみを足し上げ、ノイズやリングング、FID そして、送信装置から受信装置にもれた  $\pi/2$  や  $\pi$  の高周波パルスを除去できる。

## 4 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

### 4.1 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 系における電荷勾配の Fe 面内異方性

#### 4.1.1 背景

Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は、伝導層である FeAs 層と絶縁層の Ba 層を交互に重ねた層状構造を持つ。室温・常圧では、空間群  $I4/mmm$  の結晶構造を取り、正方晶の対称性を持つ常磁性金属である。また、 $x=0$  の母物質は、温度降下により、正方晶から、空間群  $Fmmm$  の結晶構造となる斜方晶へ転移温度  $T_s \sim 140$  K で転移する。この低温相である斜方晶での結晶軸  $a_0, b_0$  は、最近接の Fe-Fe ボンド方向となる。これに対して、正方晶の結晶軸  $a_T, b_T, (a_T = b_T)$  は、Fe 面内で、 $45^\circ$  回転した方向となる。そのため、 $a_0, b_0$  方向を Fe-Fe 方向と表記し、Fe-As ボンドを Fe 面上に射影した方向が  $a_T, b_T$  方向となるので、この方向を Fe-As 方向と表記することとする。構造相転移や反強磁性転移が起こる温度 (それぞれ、 $T_s, T_N$  と表記) 直下で、巨視的物理量である電気抵抗率と帯磁率に異常を示す。また、構造相転移温度以下では、斜方晶の主軸方向  $a$  軸と  $b$  軸が入れ替わった 2 つの斜方晶相を持つ双晶構造を示す [40, 41]。

Chu らは、Co ドープ量  $x$  の異なる Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の単結晶に対して FeAs 面の斜方晶軸の短軸方向に加圧することで非双晶化した試料により電気抵抗率を測定した。そこで、構造相転移温度  $T_s$  以上の温度領域でも 2 つの斜方晶軸方向、 $a_0$  軸方向と  $b_0$  軸方向とで電気抵抗率が異なることを報告した [6]。様々な Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に対する電気抵抗率の振舞いから、非双晶化した電気抵抗率の異方性  $\rho_b/\rho_a$  の温度  $T$  と  $x$  依存性を明らかにした。斜方晶相で、この比は 1 でないが、 $T_s$  以上の正方晶相でも、この値が 1 でないと温度領域が現れた。このような異方性は、Ni ドープ系でも現れることが報告されている。さらに、Yi らは、非双晶化した Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料による ARPES の測定においても、 $T_s$  より高い温度領域で、 $d_{zx}$  と  $d_{yz}$  軌道由来のバンドが分裂していることを報告した [7]。 $yz, zx$  軌道由来のバンドは  $a_0$  軸と  $b_0$  軸方向に非対称であり、FeAs 面内の電気抵抗に現れる異方性と関連していると考えられる。つまり、 $T_s$  以上では 2 つの斜方晶軸方向に、結晶構造の対称性より低い 2 回対称性を持つ様な電子状態が形成されると考えられる。このように、バンドの分裂が観測されることは、2 回対称性の電子状態がある程度広い領域で発生しており、格子定数の 2 3 倍程度といった非常に小さな領域のみで起こるものではないことを意味している。これらの低対称な電子状態は弾性定数  $C_{66}$  のソフト化と関連した対称性を持つ [34, 35]。また、Gallais らにより、ラマン散乱実験にお

いて、Fe-Fe 方向を主軸とした Fe 面内 2 回対称的な電荷分布が生じ、その割合が、温度降下により徐々に大きくなることが報告された [42]。この異方的電荷分布の温度減少時の増大傾向は、キュリーワイス的であることが報告され、不純物ドーピング量  $x$  の増加により、増大傾向は小さくなり、一定の値に収束する。

一方、母物質である  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  をアニールした試料では、アニール前に比べて電気抵抗の異方性が減少することが報告された [43]。このため、結晶において、伝導を担う FeAs 層の欠陥（空孔や不純物）が電気抵抗で出現する 2 回対称性に重要であることも指摘されている。このことは、ドーピングに伴い電気抵抗の異方性が大きくなる点や  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  のように Fe サイト以外の元素置換では異方性が出現しないことから支持される。このような面内異方性に対して、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の磁気トルク測定により、4 回対称性が破れている電子ネマティック相が出現していることが報告された [12]。Co ドープ系もこの系と共通の母物質を持つので、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  でも同様のネマティック相が現れると提案されている。このような 4 回対称性の破れは、スピンネマティック状態が起源であるという提案がされている [44, 45, 46]。磁気やスピンを 2 回対称性の起源としたものとして、理論的には、磁気秩序状態で不純物まわりに 2 回対称性を持つ状態密度の出現によるものや、格子と相互作用により反強磁性秩序の前兆として 2 回対称性が出現するものなどがある。Kontani らは正方晶の状態でも、不純物まわりの状態密度が低下し、2 回対称性を持つ軌道秩序領域が形成されることを、軌道ゆらぎを取り入れた理論を用いて指摘した [47, 48, 49]。その領域の大きさは、最小の Fe-Fe 結合距離を単位として  $16 \times 8$  程度である。この 2 回対称性の現れにより、電気抵抗の異方性が現れると考えられる。また、このような局所的な 2 回対称領域は、 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  における STM の測定でも確認されており、Co（不純物）まわりに誘起されたものと解釈されている [50]。

本研究の初期段階で、FeAs 面内に現れる異方性について、NMR を用いた微視的測定を行い、図 4 のように、FeAs 面に水平に磁場を印加した場合の  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_2\text{As}_2$  の  $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルでの Fe-As(正方晶軸) 方向と Fe-Fe(斜方晶軸) 方向におけるサテライトラインの形状に違いがあることを報告した。ここからわかるように、サテライトライン半値全幅は、FeAs 面で印加する磁場の方向により、その大きさが異なる。本研究では、鉄系超伝導体の試料状態や測定のセッティング状態を吟味し、外部からの応力印加のない状態で、NMR スペクトルの測定を行い、そのデータの解析を進めた。これにより、観測している As サイトの正確な同定が可能となり、Fe 面内の電子状態の対称性の正確な議論を行うことができた。また、Co ドープ量  $x=0, 0.02, 0.05, 0.08$  と幅広い Co 濃度域で、データを取得して、これらの結果から、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  系全体の電子状態の議論を行うことに成功した。



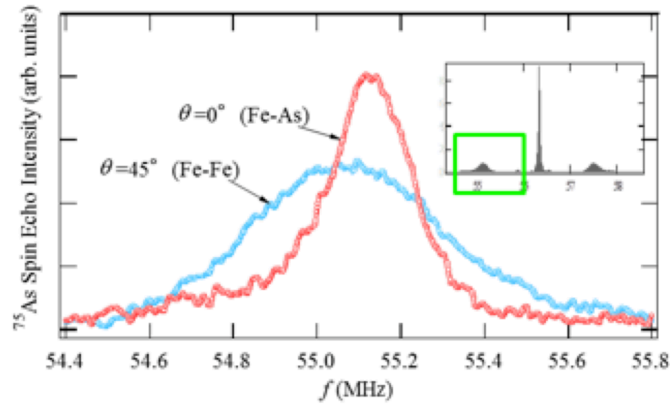


図4 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の <sup>75</sup>As 核サイトの Fe-As 方向と Fe-Fe 方向でのサテライトライン形状

#### 4.1.2 実験結果

Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 系で、 $x=0, 0.02, 0.05, 0.08$  の単結晶試料を作成し、それぞれに対して、<sup>75</sup>As 核の NMR 測定を行った。測定には、大きさが  $2 \times 2 \times 0.1$  mm の単結晶試料を使用した。また、パラフィン紙で作った筒のまわりに被覆銅線を巻き、それをワニス (GE7031) で固めて試料を入れるためのコイル付き容器とした。そして、その容器中に単結晶試料を収めることにより、接着材などの外部圧力を極力排除して実験を行った。<sup>75</sup>As-NMR 測定は、Fe 面内に平行に印加した外部磁場  $H_0$  をその面に垂直軸に対して回転させることで、 $H_0$  を Fe 面内の様々な方向に印加した。

##### 4.1.2.1 線幅で見られた Fe 面内異方性

構造相転移温度  $T_s$  以上の温度領域における Fe 面内異方性の温度依存性と Co ドープ量依存性を調べるために、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の Co ドープ量  $x = 0, 0.02, 0.05, 0.08$  の試料を用いて、外部磁場  $H_0$  を Fe-As 方向と Fe-Fe 方向に向けた時の <sup>75</sup>As 核の NMR 測定を行った。図 5 には、 $x = 0.08$  の試料で、 $T = 180$  K に外部磁場  $H_0$  を Fe-As 方向に向けた時の <sup>75</sup>As 核の NMR スペクトルを示す。第 2 章で記述したように、核スピンの大きさが 1 以上の時、エネルギー準位にゼーマン相互作用だけでなく電気四重極相互作用の寄与により、準位間のエネルギー差が同じではなく、違いが生じる。As 核の場合、核ス

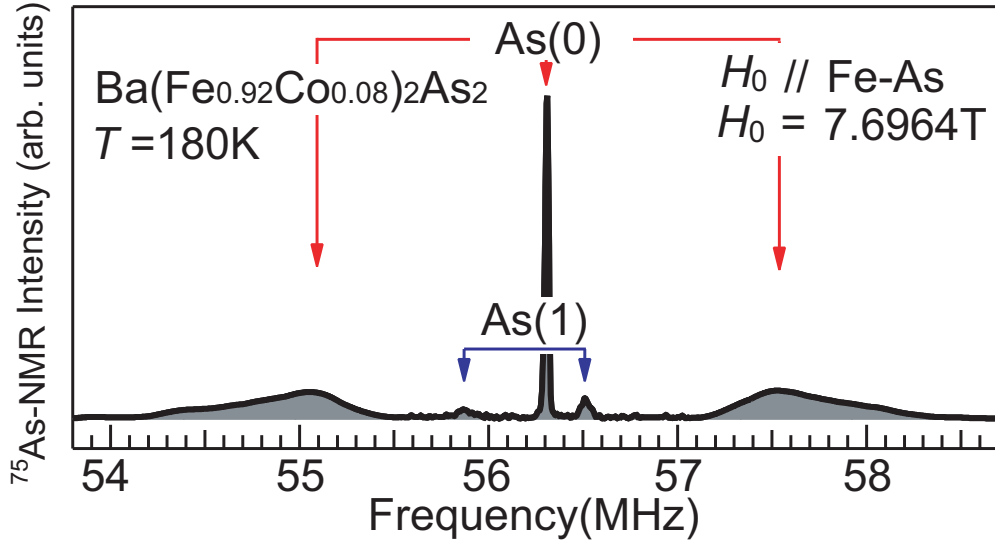


図5 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $x = 0.02$ ) の <sup>75</sup>As 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル。磁場  $H$  は Fe-As 方向に平行に印加した。

ピン  $I = 3/2$  なので、 $m = -3/2 \leftrightarrow -1/2$ 、 $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ 、 $1/2 \leftrightarrow 3/2$  の3つの準位間の遷移エネルギーが生じるので、図5の赤い矢印で示したように、スペクトルは1本のセンターラインと2本のサテライトラインの3本のピークに分裂する。外部磁場  $H_0$  が大きくゼーマン相互作用の方が電気四重極相互作用より十分に大きい場合 (少なくとも、 $\gamma H_0 > \omega_Q$ )、電気四重極相互作用はゼーマンエネルギーに対する摂動として働く。このサテライトラインと呼ぶ  $m = -3/2 \leftrightarrow -1/2$  と  $m = 1/2 \leftrightarrow 3/2$  の遷移に対応する NMR スペクトルの間隔、つまり、電気四重極相互作用1次の項によるサテライトラインの分裂幅  $\delta\nu$  は以下のように書かれる。

$$\delta\nu = \frac{\nu_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (37)$$

この時、核サイトの電場勾配の3つの主軸方向を  $x, y, z$  とすると、 $\theta$  は  $z$  軸方向、 $\phi$  は  $x$  または  $y$  軸方向の電荷勾配の主軸と外部磁場とがなす角度にとる。 $\eta$  は、電場勾配の  $xy$  面内での異方性パラメータである。 $(\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz})$ . それぞれのラインの共鳴周波数  $\nu_{m \leftrightarrow m-1}$  は分裂幅  $\delta\nu$  を含めた形で以下のように書くことができる。

$$\nu_{m \leftrightarrow m-1} = \frac{\gamma}{2\pi} H_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \left(m - \frac{1}{2}\right) \nu_Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (38)$$

この時、 $H_{\text{eff}}$  は有効磁場であり、As サイトが感じる実際の磁場である。内部磁場  $H_{\text{in}}$  が生じている場合、Fe 面内での有効磁場  $H_{\text{eff}}$  は  $H_{\text{eff}} = \sqrt{H_0^2 + H_{\text{in}}^2}$  となる。

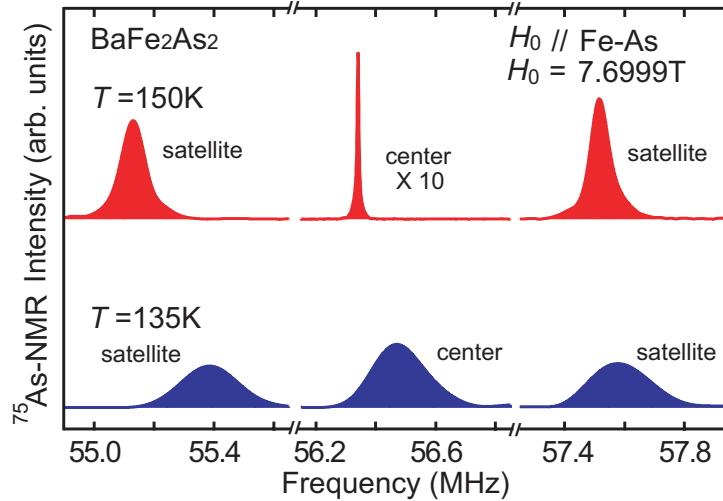


図 6 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料における  $T = 150$  K と  $135$  K での <sup>75</sup>As-NMR スペクトル。外部磁場  $H_0$  方向は Fe-As 方向である。 $T = 150$  K のスペクトルは赤色、 $135$  K のスペクトルは青色で示している。

図 6 に BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料で  $T = 150$  K と  $T = 135$  K における <sup>75</sup>As 核の NMR スペクトルを示す。外部磁場は Fe-As 方向に印加した。BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の構造相転移温度  $T_s$  と反強磁性転移温度  $T_N$  は  $140$  K であるので、 $T = 135$  K では斜方晶反強磁性状態にあり、 $T = 150$  K は正方晶常磁性状態にある。 $T = 150$  K で電気四重極相互作用により分裂した 3 つの NMR ラインが生じている。一方、反強磁性状態にある  $T = 135$  K ではこれらが高周波数側にシフトしている。さらに、図 7(a) に示したように、サテライトラインのそれぞれは、Fe 面内の磁場方向に依存して 2 つのスペクトル A、B に分裂する。外部磁場の方向が Fe 面内で Fe-As 方向から  $45^\circ$  傾いた Fe-Fe 方向に向いた時、この分裂は最大となる。図 7(b) に、Fe 面内で Fe-Fe 方向から外部磁場方向の傾き角  $\phi$  の関数として、A と B のサテライトラインの分裂幅  $\delta\nu$  を示す。 $T_s$  以下の斜方晶反強磁性相において、その局所対称性から As 核位置の電場勾配の主軸方向は、斜方晶結晶軸  $a_0, b_0, c_0$  方向を向いている。この結果は、Kitagawa らの報告と矛盾がなく、また、その報告にあるように、 $a_0$  に向いた、反強磁性秩序した 4 つの Fe 磁気モーメントが As 核位置に作る超微細場内部磁場が  $c$  軸方向に向いているとして、説明できる [51]。従って、図 7(b) の実験結果と式 (38) から、 $H_{in} = 0.52$  T、 $\nu_Q = 2.2032$  MHz、 $\eta = 0.824$ 、そして電場勾配の  $z$  方向の主軸は斜方晶の  $c$  軸を向くことがわかる。

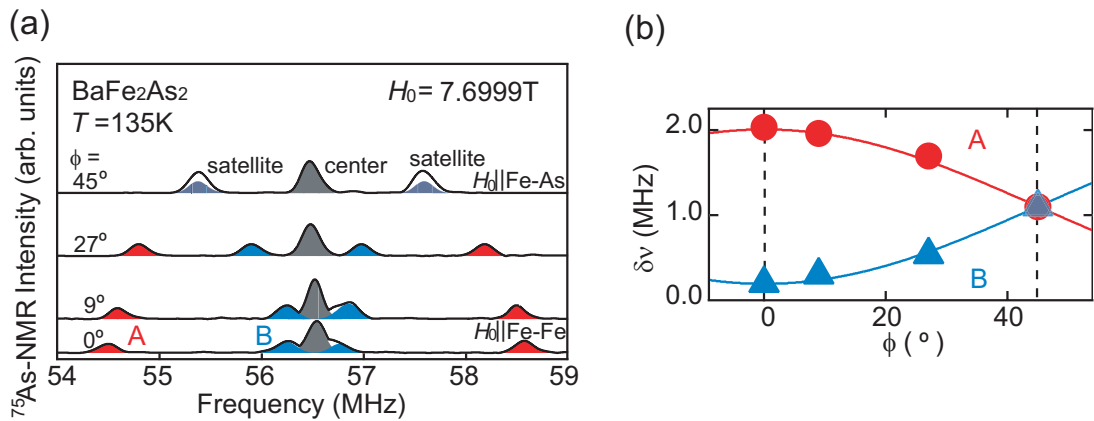


図7 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料における  $T = 135$  K での (a) <sup>75</sup>As-NMR スペクトルの外部磁場  $H_0$  方向依存性と (b) サテライトライン A、B の分裂幅  $\delta\nu$  の角度  $\phi$  依存性。角度  $\phi$  は、Fe 面内で外部磁場と Fe-Fe 方向とがなす角である。この温度は、図 6 中の青色のスペクトルの斜方晶-AFM 相にあたる。

これに対して、 $T_s$  以上の正方晶常磁性相において、As 原子の局所対称性から、その電場勾配の  $z$  方向の主軸は正方晶の  $c$  軸を向き、非対称性パラメータ  $\eta=0$  と期待できる。しかしながら、図 8(a) に示したように、<sup>75</sup>As NMR サテライトスペクトルの幅は、外部磁場  $H_0$  の Fe 面内方向依存性して、 $H_0 \parallel \text{Fe-Fe}$  方向で最大となる。これは 135 K の斜方晶反強磁性相でのように、サテライトラインが A、B 2 つ存在し、その位置の周波数差が、磁場の Fe 面内方向依存性を持つとして理解できる。2 つのサテライトライン A、B が同じ強度で、ガウス関数の形状を取るとし、 $H_0 \parallel \text{Fe-As}$  方向でほぼ 1 つに重なると仮定すると、実験的に得られたサテライトスペクトルそれぞれを赤のガウスの関数 A と青のガウスの関数 B の和で再現できる。この時、それぞれの位置のみがフィティングパラメータである。得られた周波数位置からサテライト A、B の周波数差  $\delta\nu$  を Fe 面内 Fe-Fe 方向からの外部磁場の向きを示す角度  $\phi$  の関数としてプロットすると、図 8(b) のようになる。従って、式 (38) から、 $\nu_Q = 2.39$  MHz、 $\eta = 0.025$  が得られた。また、A、B それぞれの電場勾配の主軸は互いに直交することが分かる。このゼロでない  $\eta$  値は、 $T_s$  以上で、As 原子まわりの局所対称性は、斜方晶の対称性を持つと考えることができる。これは、ARPES で外部応力を加えない時に見られる Fe の  $yz$  軌道のバンドと  $xz$  軌道のバンドの分裂と対応したものである [7]。

また、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に Co をドーブした Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 系の試料についても <sup>75</sup>As 核の NMR 測定を行った。図 9 に、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 系で Co ドープ量  $x = 0, 0.02, 0.08$  の試料における  $T = 150$  K での外部磁場  $H_0$  を Fe-As 方向に向けて測定した <sup>75</sup>As-NMR

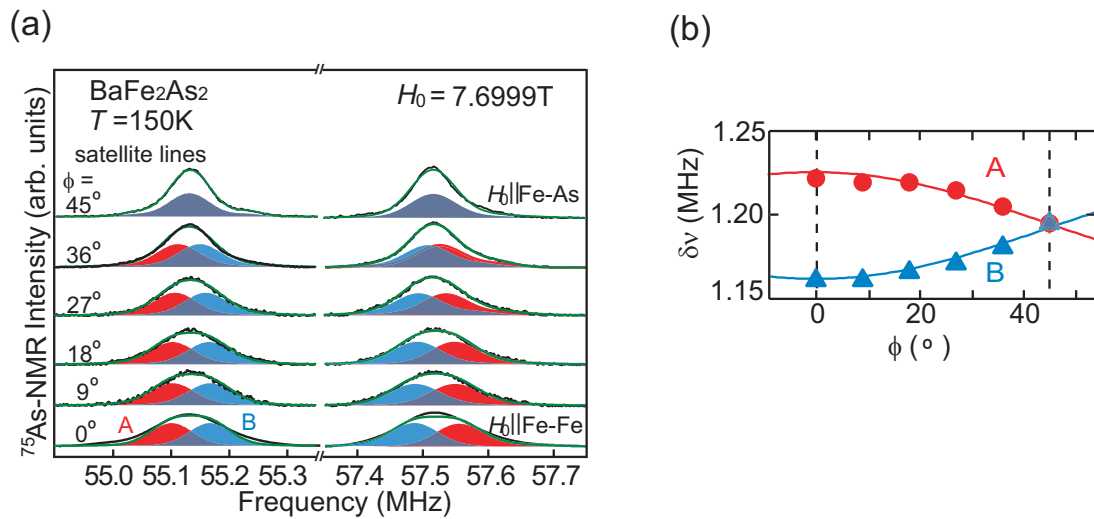


図8  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の試料における  $T=150\text{K}$  での (a)  $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルの Fe 面内外部磁場  $H_0$  方向依存性と (b) サテライトライン A、B の分裂幅  $\delta\nu$  の角度  $\phi$  依存性。角度  $\phi$  は、Fe 面内で外部磁場と Fe-Fe 方向とがなす角である。この温度は、図 6 での赤色のスペクトルの正方晶相にあたる。

スペクトルを示す。いずれも、常磁性正方晶相のデータである。

図 9 から分かる様に、センターラインを中心としてサテライトラインの形状が外側の周波数に向かってテールを引く様になっていることが分かる。母物質と Co をドーピングした試料を比較すると、このようなテールは Co をドーピングしていない試料では見られない。そして、Co ドーピング量が増えることによってテール部分の全体の強度面積に対する割合が大きくなる事が分かる。これは、As まわりの Fe が Co と置換されていることにより生じる As サイトのスペクトルであり、このテール部分の強度面積と Co ドーピング量とを対比させることが出来る。後に説明するが、このテール部分に含まれるピークは、構造相転移温度以上で見られる電荷の対称性の破れとは異なる原因によると考えられる。そのため、電荷勾配の面内異方性を見積もるためにはこの部分を取り除く必要がある。

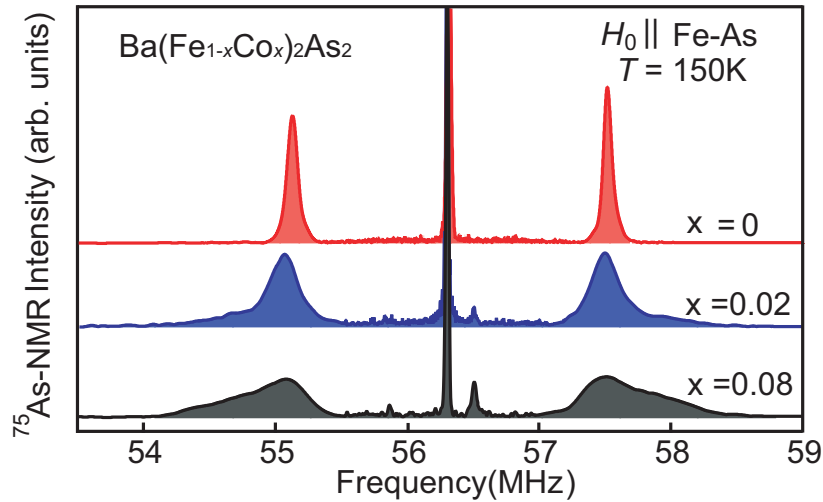


図 9 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $x = 0, \sim 0.02, \sim 0.08$ ) の試料における  $T=150$  K での <sup>75</sup>As NMR スペクトル。外部磁場  $H_0$  は Fe-As 方向 (正方晶の結晶軸方向) を向いている。

#### 4.1.2.2 不純物 Co の寄与

図 9 に示されたように、56.3 MHz 付近のセンターラインに加えて、 $\sim 55.9$  MHz と  $\sim 56.5$  MHz に 2 つの弱いセンターラインを見つけることができる。Ning らによって指摘されているように [52]、その強度  $x$  依存性から、これは As サイトまわりの最近接 4 つの Fe サイトの 1 つに Co がある場合の As 核のセンターラインである。これを As1 と呼び、メインのセンターラインがこの最近接 Fe サイトが Fe のみである時のものに対応し、As0 サイトと呼ぶ。実際、As0 と As1 センターラインの強度比は、二項分布  ${}_4C_n x^n (1-x)^{4-n}$  の  $n=0$  と  $n=1$  の比によって再現される。

Co ドープされた BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> において、As 核のまわりにある 4 つの最近接 Fe のうち一つが Co である As1 サイトでは、置換された Co の影響で、母物質の BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> で観測された結晶構造や電子構造の 4 回対称性が破れるのとは別の異方性を、局所的に生じさせる。特に、Fe<sup>2+</sup> を Co<sup>2+</sup> に置換したと単純に考えても、イオン半径、3d 軌道電子数 (前者は 3d<sup>6</sup>、後者は 3d<sup>7</sup>) と異なるので、As 核位置では、電荷勾配の大きさや対称性が変化すると期待される。図 10(a) は、センターライン付近のスペクトルの Fe 面内の外部磁場  $H_0$  の方向依存性、つまり  $\phi$  依存性を示す。ここに示したように、 $H_0 \parallel$  Fe-As 方向の場合、As1 サイトのセンターラインは、2 本に分裂し、その間隔は最大となることがわかつ

た。一方、 $H_0 \parallel \text{Fe-Fe}$  方向の場合、1 本になる。図 10(a) 中の赤と青の曲線は、 $T=110\text{ K}$  で、 $x = 0.02$  の試料のセンターラインの角度  $\phi$  依存性の実験データに対して、電気四重極相互作用の 2 次の効果を考慮して計算された式 (9) と式 (11) を用いてフィットした結果を示している。

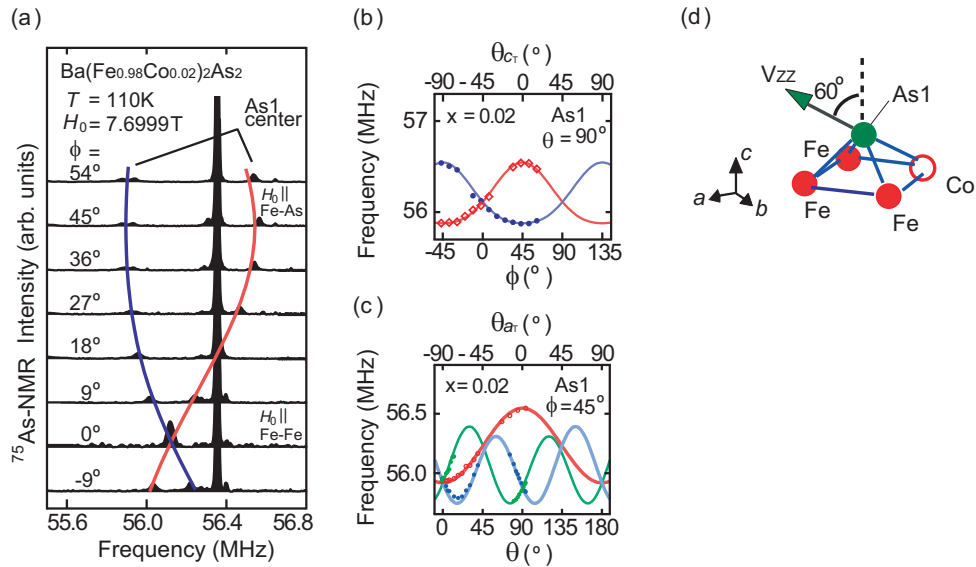


図 10 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $x = 0.02$ ) の試料における  $T=110\text{ K}$  での As1 サイトによるセンターラインの外部磁場  $H_0$  方向依存性。(a) 外部磁場  $H_0$  を Fe 面内で回転させた時の 2 つのセンターラインの共鳴周波数の角度依存性。(b) 外部磁場  $H_0$  を Fe 面内で回転させた時、(c)  $c$  軸方向から Fe-As 方向へ回転させた時の As1 サイトのセンターラインの共鳴周波数の角度依存性とフィット結果。(d) As1 サイトの電場勾配  $V_{zz}$  の主軸方向。また、図内の角度  $\theta_{c_T}$  ( $\theta_{a_T}$ ) は、外部磁場  $H_0$  を  $c_T$  ( $a_T$ ) 面内で回転させた時の正方晶の結晶軸  $a_T$  ( $c_T$ ) 軸となす角度である。

図 10(b) と図 10(c) に、As1 サイトの  $^{75}\text{As}$  NMR 共鳴周波数の  $c$  面内 ( $a_T b_T$  面内) での  $\phi$  依存性、 $b$  面内 ( $a_T c_T$  面内) での  $\theta$  依存性をそれぞれ示した。図 10(a) に見られるように、55.8~55.0 MHz にある青のライン上に、わずかに分裂したラインが見られるが、これは外部磁場  $H_0$  が Fe 面内からわずかにずれているためであり、図 10(b) のプロットでは、ピーク周波数の平均値をプロットしている。核スピン  $I = 3/2$  のセンターラインの共鳴周波数は、外部磁場  $H_0$  を  $c$  面内で回転させている時、電場勾配相互作用の 2 次の効果で、式 (11) により表現される。この式の中で、 $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$ 、 $x, y, z = a_T, b_T, c_T$  として、図 10(d) にあるように、正方晶の  $a_T b_T c_T$  座標系を用いる。これは As0 サイトの電場勾配の Fe 面内の主軸が  $a_0, b_0, c_0$  の斜方晶系とは異なり、As1 サイト位置では、

Co-As ボンドを含む  $b_T$  面 ( $a_T c_T$  面) に平行な面がミラー面となるため、局所対称性をできるだけ簡単に表現するためである。また、 $\theta_z = \theta_{c_T}$  となり、これは  $a_T$  と  $H_0$  のなす角である。 $a_T, b_T$  軸まわりの回転を示す式は、 $a_T, b_T, c_T$  をサイクリックに回転置換することにより、得ることができる。実験データから、式 (11) のパラメータは、 $K = 0.237\%$ 、 $\nu_Q = 14.9$  MHz、 $\eta = 0.63$  と得られた。そして、図 10(d) に示しように、As1 サイトの  $Z$  方向の主軸は Fe 面に垂直の  $c$  軸から Fe 面内へ  $\sim 60$  傾いた方向となる。これは、ほぼ Co-As ボンド方向となっている。

As1 サイトの  $\nu_Q$  値は、As0 サイトの  $\nu_Q$  値 2~3 MHz と比べかなり大きい。これは Co- $3d_7$  を Fe- $d_6$  の中に置換した際に、電子数の違いとそのイオン半径の違いに起因する局所構造歪みが原因と考えられる。光電子分光 (ARPES) から示された Co ドープ量に対する化学ポテンシャルの変化は、Co 1 個あたり 1 個の電子がキャリアとして、Fe 面に導入されることを示しているので [53]、As0 サイトに対して、As1 サイトの  $\nu_Q$  値が増大する起源は、電子数の違いよりも、局所構造歪みの寄与が大きいと考えられる。

図 11 は、(a), (b)  $x = 0.02$  の試料における  $T = 150$  K での  $^{75}\text{As}$  核の高周波数側のサテライトスペクトル、および、(c), (d)  $x = 0.08$  の試料における  $T = 30$  K でのサテライトスペクトルである。それぞれ、左側が外部磁場  $H_0$  を Fe-As 方向に印加したスペクトル、右側が Fe-Fe 方向のスペクトルである。

どの As0 サイトのサテライトスペクトルも、As から最近接 (NN-)Fe サイトに Fe のみで、次近接 (NNN-)Fe サイトに  $n$  個 Co がある As0 $n$  サイトに分かれると考えられる。図 12 に示したように、NNN-Fe サイトは 8 つあるので、 $n = 1 \sim 8$  それぞれの強度比が NN-サイトの時と同様に、二項分布  ${}_8C_n x^n (1-x)^{8-n}$  で表すことができる。As00, As01, As02, As0 $n$  ( $n \geq 3$ ) の強度比は、 $x = 0.02$  に対して 85:14:1:0 となり、 $x = 0.08$  に対して 51:36:11:2 となる。さらに、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の場合のように、正方晶温度域 ( $T > T_s$ ) であっても、局所的に斜方晶的格子ひずみがあるとすると、 $H_0 \parallel \text{Fe-As}$  方向の時に As00 ラインは重なり、 $H_0 \parallel \text{Fe-Fe}$  方向の時に As00 ラインの位置は 2 つに分かれることが期待される。そこで、 $x = 0.02$  に対しては、 $H_0 \parallel \text{Fe-As}$  方向の時は、As00:(As01+As02)=85:15 の強度比で、合計強度と各ライン幅をフィティングパラメータとしてサテライトスペクトルを 2 つのガウス関数で再現することを試み、次に  $H_0 \parallel \text{Fe-Fe}$  方向の時は、2 つの As00 ラインと As01 ラインを導入して、As00 ラインの幅は Fe-As 時のものに固定して、(2 つの As00 の合計):(As01+As02)=85:15 の強度に固定して、As01+As02 の幅、2 つの As00 のそれぞれ位置、As1 の位置をフィティングパラメータとして、サテライトスペクトルを 3 つのガウス関数で再現することを行った。 $x = 0.08$  に対しても、同様なフィティングを行った。その結果が図 11 のいくつかのガウス関数で示されている。この結果は NNN



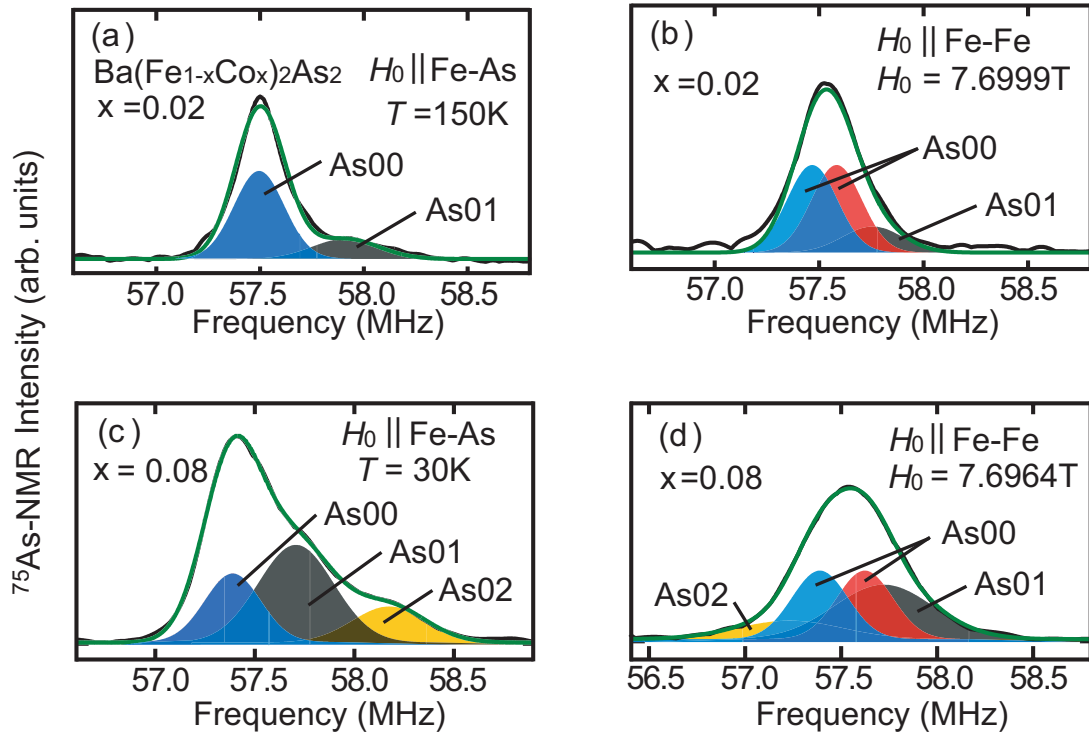


図 11  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  において、(a), (b)  $x = 0.02$  の試料における  $T=150\text{ K}$ 、(c), (d)  $x = 0.08$  の試料における  $T=30\text{ K}$  での  $^{75}\text{As}$ -NMR スペクトル。それぞれ、左側が外部磁場  $H_0$  方向を Fe-As 方向でのスペクトル、右側が外部磁場  $H_0$  方向を Fe-Fe 方向でのスペクトルである。各ガウシアンは As00 から As02 までの成分に分離したものの。

に Co がいない As サイトでは、その局所構造は、高温相であっても、低温相と同様に、斜方晶的対称性を示し、結晶構造の対称性で保たれず、対称性の破れが、Co ドープされた  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  にも表れていることを示している。このような状況は Co ドープされた  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の ARPES による  $yz, xz$  バンドの分裂でも確認されている。しかし、バンドの分裂は、バンドのエネルギー幅や ARPES のエネルギー分解能により、どのような高温域まで表れているのかははっきりしない [7]。

図 13(a) に、 $x=0.02$  試料での外部磁場  $H_0$  を Fe 面内で回転させたときの磁場方向  $\phi$  依存性を示した。2つのサテライトラインを青で外側を赤で示した。図 13(b) に、そのピーク周波数差  $\delta\nu$  を  $\phi$  の関数として、プロットした。As00 サテライトラインの結果、つまり  $\delta\nu$  の  $\phi$  依存性を、式 (38) で  $H_{\text{eff}} = (1 + K)H_0$  とした。その結果が図 13(b) の赤と青の曲線である。この結果から、 $\nu_Q = 2.31\text{ MHz}$ 、 $\eta = 0.071$  が得られた。13(b) に黒四角で As01 サテライトラインの  $\delta\nu$  の  $\phi$  依存性をプロットした。As00 に対して、 $\delta\nu = 1.46$

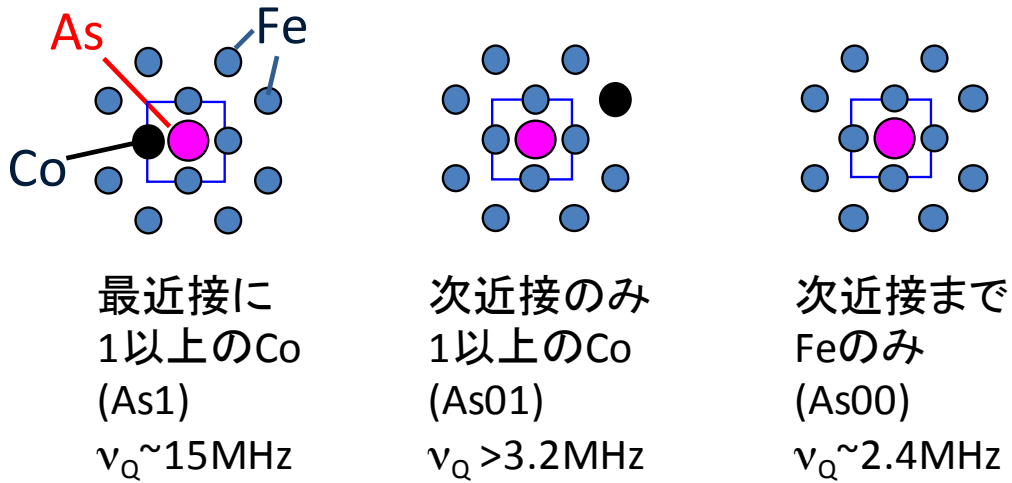


図 12 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に対する FeAs 面内の Co 周りの局所配置。As1 サイト (左)、As01 サイト (中央)、As00 サイト (As00) の模式図である。

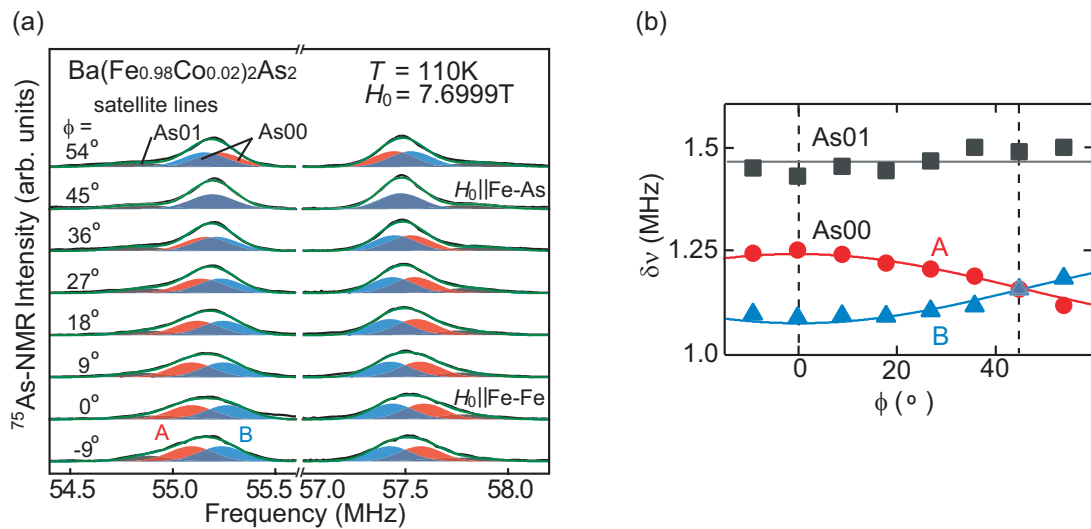


図 13 (a) Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $x = 0.02$ ) に対する 110 K での <sup>75</sup>As 核の低周波数と高周波数側のサテライトスペクトルの Fe 面内角度  $\phi$  依存性。As まわりの 4 つの最近接 Fe サイトに Co がいない As0 サイトのサテライトスペクトルは、2 つのガウシアンに分解され、これを赤いスペクトルと、青いスペクトルで表示した。(b) そのピーク周波数の差  $\delta\nu$  の角度  $\phi$  依存性を示した。As まわりの 4 つの最近接 Fe サイトに Co が 1 ついる As1 サテライトスペクトルを (a) に、そしてその  $\delta\nu$  値を (b) に示した。

MHz であり  $\phi$  に依存しない。これは図 12 に示したように、Fe 面内の外部磁場  $H_0$  に対して Co-As01 ボンド方向が最大 8 つ存在するので、この 8 つの重ね合わせで As01 ラインが構成されている。この重ね合わせのために明瞭な  $\phi$  依存性が観測されない。さらに同様な解析から  $x = 0.08$ 、 $T = 30$  K で、As00 に対して、 $\nu_Q = 2.29$  MHz、 $\eta = 0.103$  が得られる。この結果も、正方晶相での局所的対称性が斜方晶的になり、対称性の破れを示している。

#### 4.1.2.3 As00 サイトの電場勾配の温度と Co 濃度依存性

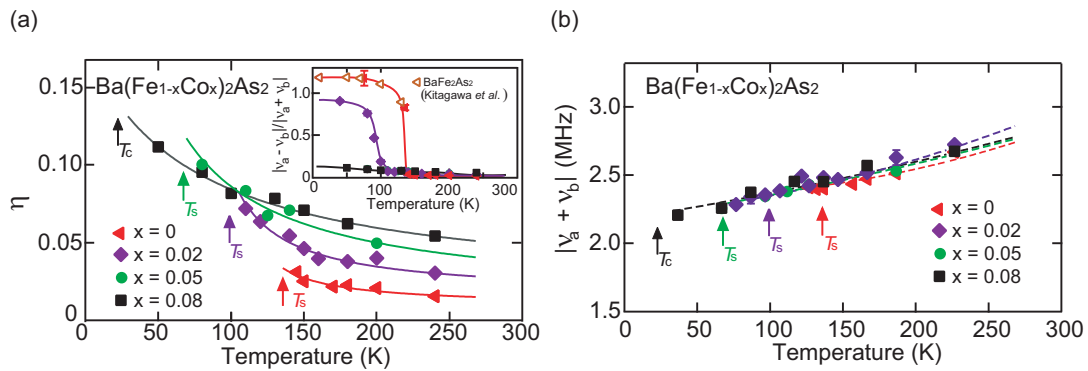


図 14 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に対する FeAs 面内の (a) 電場勾配の非対称性パラメータ  $\eta$  (a) の温度変化と、(b) 電気四重極周波数の温度変化。挿入図は、 $|\nu_a - \nu_b|/|\nu_a + \nu_b|$  の温度変化である。Kitagawa らの  $T_s$  のデータ [51] も載せてある。

以上の解析から得られた As00 サイトの電場勾配の非対称性パラメータ  $\eta$  と電気四重極周波数  $\nu_Q$  の温度変化とその Co 濃度  $x$  依存性を、図 14 に示す。 $x = 0$  の試料では、 $\eta$  は、室温付近でも有限の値を持ち、構造相転移温度に向かって温度を下げると徐々に大きくなる。さらに、 $x = 0.02$  の試料の  $\eta$  の値は、 $x = 0$  の  $\eta$  より大きく、さらに Co をドーピングした試料では、さらに大きな値をもち、温度をさげると増大する振る舞いを示す。この振る舞いは、構造相転移がなく超伝導を示す  $x = 0.08$  の試料でも同様で、 $\eta$  は室温から低温に向かって増大している。一方、 $T_s$  以下では、 $\eta$  は急激に大きくなる。図 14(a) の挿入図に、 $|\nu_a - \nu_b|/|\nu_a + \nu_b|$  の温度変化を示す。この内挿図には、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料に対して Kitagawa らにより報告された結果 [51] も含めてプロットしてある。 $|\nu_a - \nu_b|/|\nu_a + \nu_b|$  は、 $c$  軸が、電場勾配の  $z$  軸である場合には、 $\eta$  に等しく、 $0 \leq \eta \leq 1$  の値をとる。14(a) の

挿入図を見て分かるように、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  では、 $T_s$  直下で急激に増加し、 $T \sim 50$  K 以下で  $\eta \sim 1.2$  の値に飽和する振舞いを示した。 $|\nu_a - \nu_b|/|\nu_a + \nu_b|$  が 1 を超える低温では、電荷勾配テンソルの  $z$  主軸が結晶軸  $c$  軸方向から  $a$  軸あるいは  $b$  軸に移動しているため、この量が 1 以上の値になっている。 $x=0.02$  の試料でも、 $T_s$  以下で増大するが、1 を越さない。一方、 $\nu_Q$  は、正方晶相で温度が低下するとゆるやかに減少するが、Co 組成を変えてもほとんど変わらない。

#### 4.1.3 議論

正方晶相で、As00 サイトの  $\eta$  がゼロでないこと、および、その Fe 面内の主軸が Fe-Fe 方向であるという実験事実は、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  に現れる斜方晶領域が正方晶相で存在し、結晶全体の対称性である Fe 面内  $C_4$  対称性が破れて、局所的に  $C_2$  対称性に低下していることを示している。この  $C_2$  対称性は、外部応力印加に依存した電気抵抗の異方性 [6, 8]、微小な試料での磁化の Fe 面内異方性 [12]、Fe 面内応力歪み、ずれ弾性率  $C_{66}$  [34, 35]、ラマン散乱での斜方晶対称性の電荷分布 [42] など様々な実験で報告されている。また、中性子散乱による精密構造解析からも、Co 濃度  $x=0, 0.02$  において斜方晶歪みが正方晶相でさえも現れていることが示されている [13]。さらに、Inoue らによって、理論的に、不純物まわりの広い範囲 (Fe-Fe ボンド長を単位として  $7 \times 15$  の範囲) で、局所的な軌道ゆらぎの増大が現れることが明らかにされている。軌道ゆらぎは、静的な物理量である電場勾配の異方性  $\eta$  には寄与しない。一つの解釈として、ネマティック秩序が起きていれば、 $\eta$  は有限の値をとり得る。しかし、 $\eta$  の温度変化には、ネマティック秩序を起しているような異常は現れていない。別の解釈として、格子の不完全性や試料の端などによって内部応力が発生し、大きなネマティック感受率を持つ鉄系超伝導体では、この感受率によってネマティック分極が発生している可能性があると考えられる。この解釈は、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{As}_2$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}$ ) の核磁気緩和率  $1/T_1$  が分布を持つことから、議論されている [54]。ネマティック分極が起きている可能性については、後で詳細に議論する。

上で述べたように、超伝導を発現する Co ドープ域であっても、室温から低温に向かって  $\eta$  は大きく変化している。この Co ドープ域では、構造相転移が抑制され、系全体としては  $C_4$  対称性がより安定となっており、誘起された局所的なネマティック分極は抑制されることなく、むしろ大きくなることを意味しているように思われる。この結果は、構造相転移温度  $T_s$  以上で見られる FeAs 面内異方性の起源が、不純物誘起によるネマティック分極によるものとするモデルを支持している。

図 15 に、状態相図上での異方性パラメータ  $\eta$  のカラープロットを示す。この図から分かるように、超伝導相が出現する組成域で、 $\eta$  が大きくなる特徴を持っている。

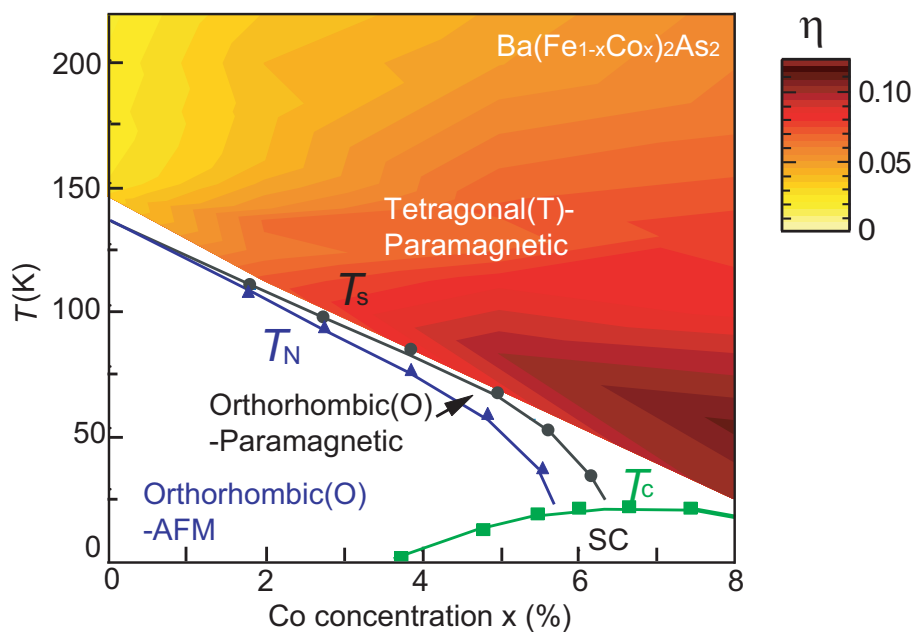


図 15 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> における状態相図上での電場勾配の異方性パラメータ  $\eta$  の温度  $T$  と Co 濃度  $x$  依存性。

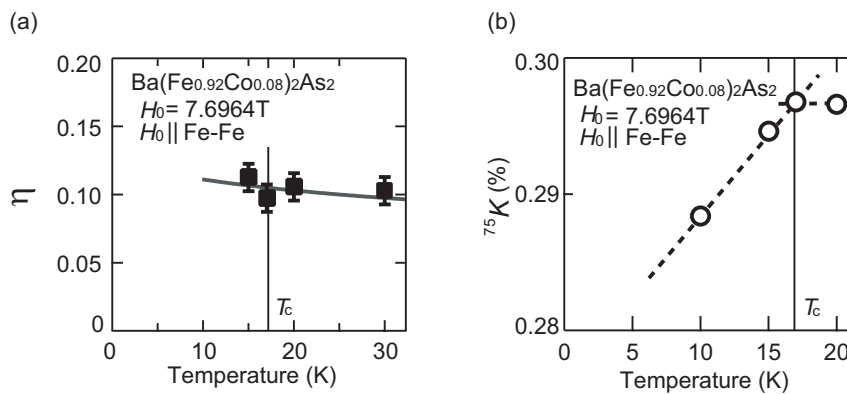


図 16 Ba(Fe<sub>0.92</sub>Co<sub>0.08</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の超伝導転移温度近傍における (a) 電場勾配の非対称性パラメータ  $\eta$ (a) の温度変化と、(b) ナイトシフトの温度変化。

超伝導相での  $\eta$  の Fe 面内異方性の振る舞いを調べるために、 $x = 0.08$  の試料に対して、超伝導転移温度  $T_c$  付近で測定を行った。図 16(a) に示すように、 $T_c$  の上下で、急激な変化は見られなかった。このことは、超伝導転移によって、不純物まわりに誘起された局所的なネマティック分極は変化しないことを意味している。このことが、超伝導の発現とどの様に関係しているかについては、まだわかっていない。一方、ナイトシフトは、図

16(b) に  $T_c$  以下で、芳田関数に従ってスピン帯磁率が減少することに伴い、減少する。

## 4.2 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の局所的な結晶構造と磁気構造

### 4.2.1 背景

鉄系超伝導体 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は、磁気相転移温度  $T_N \sim 140\text{K}$  以下では、斜方晶の結晶構造を持ち、ストライプ型の反強磁性秩序を示す。このとき、Fe 原子のスピンは、斜方晶の結晶軸  $a, b$  方向に沿って、一軸方向に反強磁性的に、直行するもう一軸方向では強磁性的に配列する。このスピン構造を 1 つの副格子単位で見ると、As サイトを囲む 4 つの Fe のスピンの、図 17 内の AFM1 モデルの様に、 $a$  軸方向では反強磁性的な、 $b$  軸方向では強磁性的な対を形成する。そのため、Fe 面内で見た場合には各スピン同士がそれぞれの作る内部磁場の  $a$  軸方向と  $b$  軸方向の成分を打ち消しあうので、As サイトが感じる内部磁場は 0 になると考えることが出来る。ただし、実際には、As 原子は Fe 面から見て上下に位置しているため、Fe のスピンによる内部磁場の  $c$  軸方向の成分は打ち消されず、As サイト上に内部磁場が発生する。この内部磁場は <sup>75</sup>As-NMR 測定で調べることが出来る。内部磁場がない場合の NMR 周波数は  $\nu = \gamma H_0 / (2\pi)$  となる。しかし、内部磁場が生じている場合には、As サイトが感じる磁場は、内部磁場  $\mathbf{H}_{in}$  と外部磁場  $\mathbf{H}_0 / (2\pi)$  の足し合わせた有効磁場は  $H_{eff} = |\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{in}|$  と書かれる。この時の NMR 周波数は  $\nu = \gamma H_{eff}$  となる。従って、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  を  $ab$  平面内から  $c$  軸方向へと変化させて <sup>75</sup>As-NMR 測定すると、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  が  $ab$  平面内にある場合では 1 組だったスペクトルが、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  を  $c$  軸に近づけていくとスペクトルは 2 組に分裂する。また、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  が  $c$  軸方向に向いた時には、この 2 組のスペクトルの分裂が最大となる。このとき、有効磁場の値が  $H_{eff} = H_0 \pm H_{in}$  となり、この分裂したスペクトルの間隔は  $2\gamma H_{in} / (2\pi)$  で与えられる。こぼスペクトル間隔から、内部磁場  $H_{in}$  の大きさを求めることが出来る。また、図 17 内の AF2 モデルのような内部磁場が生じている場合でも NMR 周波数は変化する。Fe スピンのうちの 1 つが反転している様な場合を考えた場合、Fe スピンからの内部磁場の Fe 面内での成分は打ち消し合うことなく残る。そのため、Fe 面内で外部磁場  $\mathbf{H}_0$  を回転させた場合でも <sup>75</sup>As-NMR スペクトルは、磁場の回転に合わせたシフトを示す。

この AFM2 モデルは、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料を用いた X 線による pair distribution function (PDF) 解析から提案されたモデルであり、磁気相転移温度  $T_N$  以下で、一部の反強磁性副格子が局所的に歪んだ結果現れる可能性が指摘された [55]。リートベルト解析により得られた系全体における平均的な結晶構造と PDF 解析により得られた局所的な結晶構造を比較した時に、PDF 解析による結果では、斜方晶の 2 つの結晶軸長の差が大きくなった。この 2

つの結晶軸長をそれぞれ、 $R_{\text{Fe-Fe},a}$ 、 $R_{\text{Fe-Fe},b}$  として、 $O = (R_{\text{Fe-Fe},a} - R_{\text{Fe-Fe},b}) / R_{\text{Fe-Fe},a}$  の関係式を用いて結晶軸長における異方性の大きさを見積もると、リートベルト解析では  $O = 0.78\%$  となる。しかし、PDF 解析の場合これよりも大きくなり、 $2.0\text{-}4.2\text{\AA}$  の局所的な範囲で  $O = 1.38\%$  となる。つまり、平均構造に対して局所的な結晶構造では 60% 程度も大きく歪んでいることを意味している。この実験結果を説明するために、図 17 中の AFM2 モデルのように、As サイト周りにある 4 つある Fe のスピンのうち、どれかが反転し、反強磁性的スピン対を壊すモデルが提案された。これは、格子上の Fe で反強磁性的な対を作っているスピンのどちらかが反転することにより強磁性的な対を作るため、反強磁性副格子が歪むというモデルである。系全体の 20% の反強磁性的なスピンの対がスピンの反転により強磁性的になった場合、全体の 40% の反強磁性副格子にひずみが生じる。このことから、磁気相転移温度  $T_N$  より十分低温の温度領域では局所的に様々な方向に向いた内部磁場が存在していることになり、結晶構造や磁気構造の乱れが生じている可能性が指摘された。この局所的に生じる異常な磁気構造を調べるた

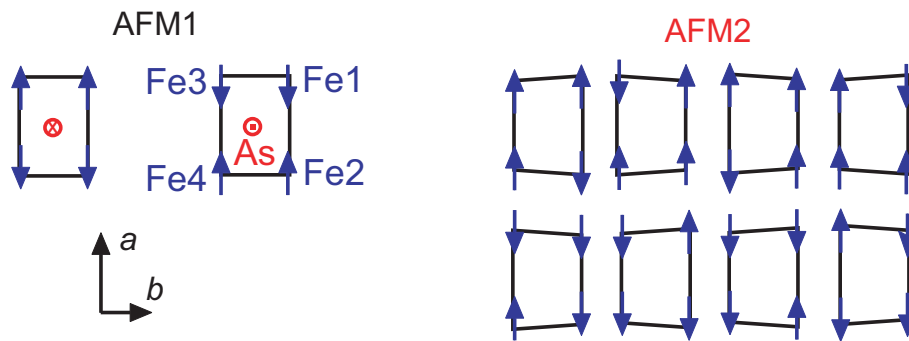


図 17 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の反強磁性相における局所的な反強磁性副格子の歪み。通常、ストライプ型反強磁性秩序では AFM1 モデルのようなスピン対を作る。この反強磁性的スピン対の一方が反転することにより、AFM2 モデルのように反強磁性副格子が歪むと考えられる。[55]

めに、この磁気構造により生じる As サイトでの内部磁場について考える。As サイトでの内部磁場  $\mathbf{H}_{\text{in}}$  は、周りの 4 つの Fe のスピンの作る超微細磁場の足し合わせとして、 $\mathbf{H}_{\text{in}} = \sum_{j=1}^4 \mathbf{A}_j^{\text{hf}} \cdot \mathbf{m}_j$  と書かれる。このとき、 $\mathbf{A}_j^{\text{hf}}$  は超微細結合テンソル、 $\mathbf{m}_j$  は反強磁性秩序化した時の 4 つの Fe 原子での磁気モーメントである [51]。それぞれの超微細結合テンソルの成分は参考文献から参照した。また、AFM1 モデルでは、Fe 原子での磁気モーメントはすべて  $a$  軸方向の成分しか考えない。その場合、内部磁場  $\mathbf{H}_{\text{in}}$  は、AFM1 モデルにおける Fe1 から Fe4 までのそれぞれの磁気モーメントの方向に従い符号を付け

ていけば  $\mathbf{H}_{in} = (\mathbf{A}_1^{hf} - \mathbf{A}_2^{hf} + \mathbf{A}_3^{hf} - \mathbf{A}_4^{hf}) \cdot \mathbf{M}_a$  の形に書き直すことが出来る。 $\mathbf{M}_a$  は、磁気モーメントの  $a$  軸方向の成分のベクトルであり、 $\mathbf{M}_a = (M, 0, 0)$  である。この計算により、内部磁場  $\mathbf{H}_{in}$  は、 $\mathbf{H}_{in} = 4M(0, 0, A_{ac}^{hf})$  と書かれる。この様に、内部磁場  $\mathbf{H}_{in}$  は超微細結合テンソルと磁場モーメントから計算することが出来き、図 17 内の AFM2 モデルのように、Fe スピンのうちの 1 つが反転している様な場合でも、対応する超微細結合テンソルの符号を反転させることで計算することが可能である。AFM2 モデルでは、Fe1 から Fe4 のスピンの内どれかが反転していると考え。例えば、Fe3 のスピンの反転している場合には、内部磁場は  $\mathbf{H}_{in} = (\mathbf{A}_1^{hf} - \mathbf{A}_2^{hf} - \mathbf{A}_3^{hf} - \mathbf{A}_4^{hf}) \cdot \mathbf{M}_a$  と書かれる。このとき、磁気モーメントは  $\mathbf{M}_a$  であるが、AFM1 モデルでは消えた非対角成分が残り、内部磁場は、 $\mathbf{H}_{in} = 2M(A_{aa}^{hf}, A_{ab}^{hf}, A_{ac}^{hf})$  となる。このとき、報告されている  $A_{ac}^{hf}$  は  $0.43\text{T}/\mu_B$ 、 $A_{aa}^{hf}$  は  $0.66\text{T}/\mu_B$  を用いた。そして、有効磁場の大きさは内部磁場  $\mathbf{H}_{in}$  と外部磁場  $\mathbf{H}_0$  により、 $H_{\text{eff}} = \sqrt{(\mathbf{H}_0^2 + \mathbf{H}_{in}^2)}$  と書かれることから、このモデルでの NMR 周波数は  $2\pi\nu = \gamma\sqrt{(H_0 \cos \phi + 1.32M_a)^2 + (H_0 \cos \phi + 2A_{ab}^{hf} \times M_a)^2 + (0.86)^2}$  となる。 $\phi$  は外部磁場  $\mathbf{H}_0$  と斜方晶の結晶軸の  $a$  軸方向となす角である。非対角項  $A_{ab}^{hf}$  は分かっていないので、 $A_{ab}^{hf} = 0$  もしくは  $0.43\text{T}/\mu_B$  と仮定した。さらに、 $M_a$  は  $1.04\mu_B/\text{Fe}$  として NMR 周波数の計算を行った。図 18 に角度  $\phi$  に対する NMR 周波数位置の計算結果を示す。もし、AFM2 モデルで示した様な磁気構造が生じている場合、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  が Fe 面内にあるときには、NMR 共鳴周波数は、図 18 で示したような角度  $\phi$  依存性を持つことが計算される。つまり、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  を  $\phi = 45^\circ$  となる Fe-As 方向に向けた時には、68.2MHz から 63.8MHz の間の周波数領域でスペクトルが見られるはずである。

#### 4.2.2 実験結果

先述の通り、仮に Fe サイトでのスピンの一つ反転した場合、内部磁場  $\mathbf{H}_{in}$  により  $^{75}\text{As}$ -NMR スペクトルのセンターラインは図 18 の様な角度  $\phi$  依存性を示す。外部磁場  $\mathbf{H}_0$  を Fe-As 方向に向けた時には、68.2MHz から 63.8MHz の間の周波数領域でこの内部磁場によるスペクトルは測定されると考えられる。そこで、 $^{75}\text{As}$  核の NMR 測定を、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  を Fe-As 方向に向けて、53 ~ 78MHz の周波数領域で行った。特に、先述のスペクトルが見られると考えられる周波数領域を重点的に測定した。測定時の試料温度は、軌道秩序領域が十分成長していて、かつ、磁気モーメントが十分に大きくなる  $T = 50\text{K}$  で行った。また、実験には、外部磁場は  $\mathbf{H}_0 = 7.70232\text{T}$  とした。

図 19 に、 $T = 50\text{K}$  で、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  を Fe-As 方向に向けて行った  $^{75}\text{As}$  核の NMR 測



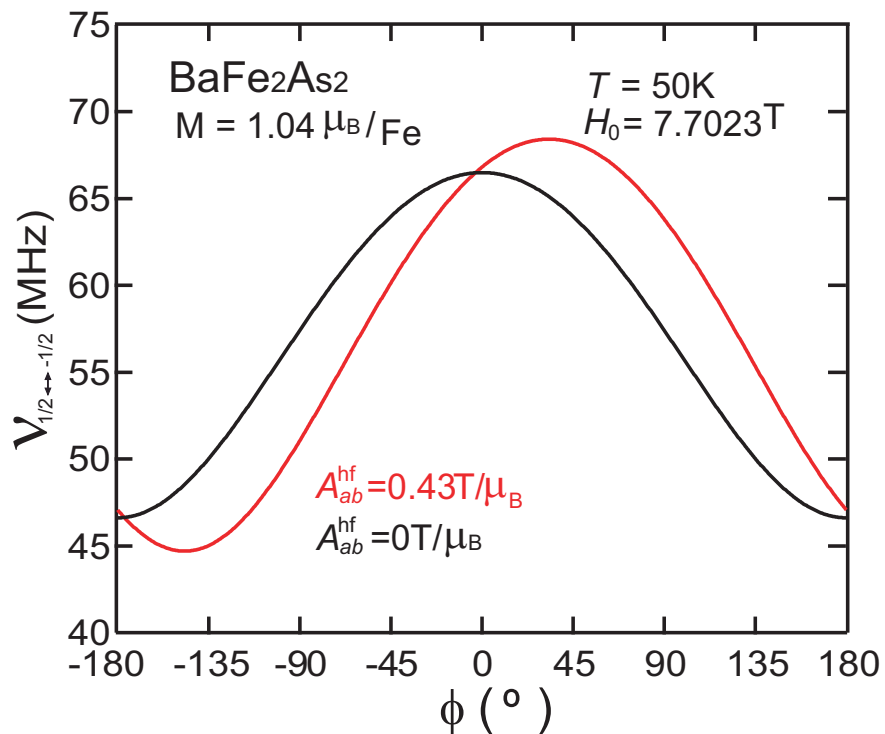


図 18 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の反強磁性相のスピ構造に対して、AFM2 モデルを仮定して計算した NMR 周波数の外部磁場  $\mathbf{H}_0$  方向依存性。外部磁場は  $ab$  面に印加し、黒線は  $A_{ab}^{hf}=0$ 、赤線は  $A_{ab}^{hf}=0.43 \text{ T}/\mu_B$  を仮定して計算した結果である。

定の結果を示す。もし、AFM2 モデルの様な異常な磁気構造があるのならば、期待される周波数領域にスペクトルが見られるはずである。しかし、実験結果からは、通常の反強磁性的な磁気構造による <sup>75</sup>As-NMR スペクトルが見られる周波数以外の周波数領域ではスペクトルは測定されなかった。このことから、AFM2 の出るようなスピン反転により生じた内部磁場によりシフトしたと考えられるスペクトルは観測されなかった。

#### 4.2.3 議論

本研究で行った <sup>75</sup>As 核の NMR 測定では、AFM2 モデルによる内部磁場が生じている様な結果は見られなかった。このことから、少なくとも静的には局所的に磁気構造の乱れは生じていないことが分かった。また、今回、測定を行った周波数領域では、本来測定される反強磁性相における <sup>75</sup>As 核の NMR スペクトル以外に目立ったピークは見られなかった。以上の結果から、低温領域において静的な磁気構造の乱れは存在しないと考えられる。特に、反強磁性副格子内での Fe 原子位置でのスピンの反転による内部磁場が存在

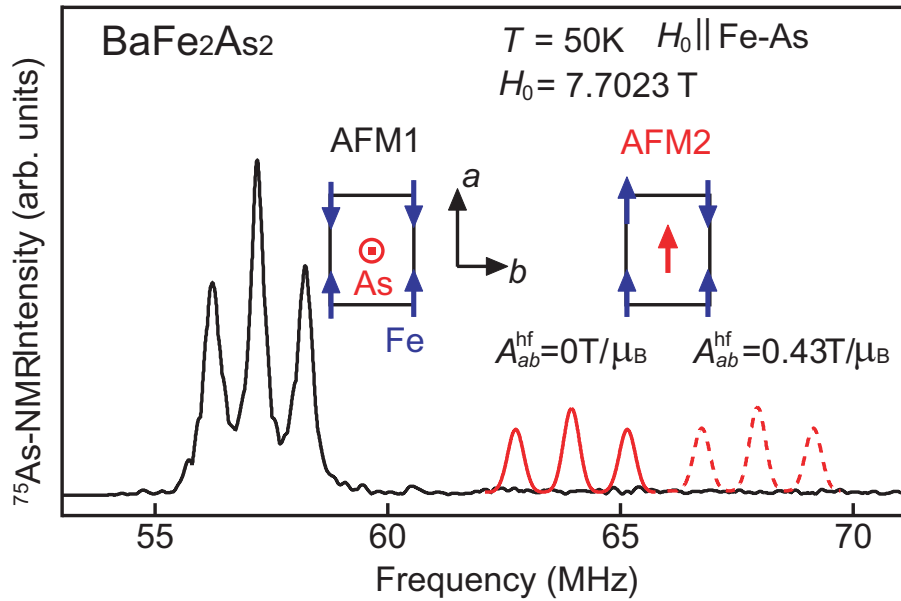


図 19 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に対して  $T=50\text{K}$  で外部磁場  $\mathbf{H}_0$  を Fe-As 方向に印加して測定した <sup>75</sup>As-NMR スペクトル。黒線のスペクトルは通常の反強磁性的な磁気構造（AFM1 モデル）によるスペクトル、赤線のスペクトルは、AFM2 モデルに対して計算したスペクトルであり、実線は  $A_{ab}^{\text{hf}}=0$ 、破線は  $A_{ab}^{\text{hf}}=0.43\text{ T}/\mu_{\text{B}}$  を仮定した。

しない。しかし、PDF 解析とリートベルト解析の結果では、その  $a_{\text{ortho}}$ 、 $b_{\text{ortho}}$  間での異方性の大きさに明らかな違いが生じている。この解析に用いる系の範囲によって異方性に違いが生じる理由としては、局所構造と系全体を平均化した場合の構造では、隣接した異なる構造からの寄与の有無がある。つまり、局所的には斜方晶の結晶構造で  $a$  軸方向ならば  $a$  軸方向の構造だけが並んでいる場合と一部に  $a$  軸方向だが  $b$  軸方向の構造を含んでいる場合とでは、その異方性の大きさが解析に用いる範囲の採り方によって異なる。特に、どんな粉末結晶であっても隣接したバルクの結晶構造がそれぞれ  $90^\circ$  回転した構造である可能性は十分にある。例えば、斜方晶相での軸が交互に並んでいたとすれば、PDF 解析とリートベルト解析の結果には差が生じない。このような構造の不均一性がある場合には、内部磁場の分布が大きいとすると、NMR のスペクトルが広がり、観測されない可能性がある。しかし、AFM1 モデルに対応するスペクトルは観測できており、そのような可能性は低いと思われる。

### 4.3 まとめ

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の試料において、構造相転移温度  $T_s$  より高温の正方晶相において、 $^{75}\text{As}$  核の NMR 測定を行った。NMR スペクトルの Fe 面内の角度依存性から、As まわりの電荷分布が本来持つはずの 4 回対称性が破れ、2 回対称性をもっていることを見出した。この 2 回対称性は、斜方晶相での結晶構造と同じ対称性を持つ。このことは、電気抵抗率測定、ARPES やラマン散乱実験で見られた 2 回対称性と同じである。この異方性は、室温までの広い温度領域で存在しており、温度降下により徐々に増大する振る舞いを示す。また、この異方性は、Co ドープにより強くなることが分かった。また、超伝導を発現する Co ドープ域であっても、室温から低温に向かって大きく変化している。このことは、構造相転移が起こらないドープ域であっても、不足ドープ域と同様の不純物誘起軌道秩序領域が存在してことを示唆している。以上の結果から、電荷勾配の異方性は、Co ドープ増加により増大し、室温でも有限の値を示すことが分かった。

$\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の単結晶試料において、反強磁性相に対して、X 線による PDF 解析から提案された磁気構造 (AFM2 モデル) に起因する NMR スペクトルは、観測されなかった。このことから、X 線による PDF 解析で観測された構造の歪みは、反強磁性秩序に影響していないと結論づけられる。

## 5 NaFeAs、LiFeAs

### 5.1 NaFeAs と LiFeAs における電荷勾配の Fe 面内異方性

#### 5.1.1 背景

##### 5.1.1.1 NaFeAs の結晶構造と物性

NaFeAs は、FeAs 層とその間のキャリア層に Na を持つ鉄砒素超伝導体の母物質である。室温では、正方晶の結晶構造 (空間群:  $P4/nmm$ ) を持つ。先述の  $BaFe_2As_2$  と同様に、約 54 K で構造相転移を示し、斜方晶の結晶構造に転移する。さらに、約 42 K で磁気相転移を起こし、ストライプ型の反強磁性秩序を示す。また、他の鉄系超伝導体と同様に Co などの非磁性不純物と Fe 原子との置換や圧力印加などにより超伝導転移を示す [56, 57]。  $BaFe_2As_2$  と比較すると、  $BaFe_2As_2$  の試料が  $T_s = T_N = 140K$  であるのに対し、NaFeAs の試料では  $T_s = 54K$ 、  $T_N = 42K$  と構造相転移温度と磁気相転移温度が約 10K 離れている [58]。  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  の相図と比較した場合、  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  で Co 組成が 4-5 % ドープした場合に対応する。したがって、NaFeAs では、Fe 面内にドープされた Co の効果を考える必要がなく、明瞭に解析することが出来る。さらに、NaFeAs の単結晶試料の構造相転移温度  $T_s$  以上で、  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  と同様に、斜方晶相での結晶軸方向に単軸加圧を行い非双晶化した単結晶試料の電気抵抗率  $\rho$  は、2つの斜方晶軸方向でその値に差が見られた [59]。  $T_s = 53 K$  より高い  $T'_s \sim 75 K$  以下から、2つの斜方晶軸方向で  $\rho$  の値に、明瞭な差が生じている。同じく非双晶化した単結晶試料を用いた ARPES 実験においても、M 点近傍で  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  バンドの分散が  $T'_s$  以上の温度から見られることが報告されている [59]。NaFeAs では、  $T_s$  と  $T_N$  が約 10K の差を持ち、この温度領域では、構造相転移で軌道秩序によるネマティック秩序が起きるが、常磁性状態である。そのため、NaFeAs でも、  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  と同じような電荷勾配の Fe 面内異方性の存在が期待される。また、同じ結晶構造を持つ LiFeAs や結晶構造は異なるが構造相転移と磁気相転移を示す  $BaFe_2As_2$  との比較により、軌道ゆらぎ、もしくは軌道秩序領域と鉄系超伝導体の物性との関係を議論することが出来る。

### 5.1.1.2 LiFeAs の結晶構造と物性

LiFeAs は、Fe と As から成る FeAs 層の間に Li が位置する構造を持ち、室温では、正方晶の結晶構造 (空間群:  $P4/nmm$ ) を持つ。また、 $BaFe_2As_2$  などの鉄系超伝導体とは異なり、構造相転移や磁気相転移を示さず、 $T_c = 18K$  の超伝導を示す [60]。従って、複雑な物性を示す一般的な鉄系超伝導体と比べ、LiFeAs は、超伝導相と軌道ゆらぎとの関係を明瞭に議論することが出来る。特に、FeAs 面への非磁性不純物をドーピングしなくても超伝導を示すため、不純物効果を考慮する必要がない。LiFeAs に Co などの非磁性不純物をドーピングした系や P をドーピングした系では、超伝導転移温度  $T_c$  は低下することが報告されている [61, 62, 63]。また、物理圧力によっても  $T_c$  は減少することが分かっている [64]。通常の鉄系超伝導体では、ドーピングや加圧により、母物質の構造相転移温度と反強磁性転移温度が低下し、超伝導相が出現する。このとき、超伝導が出現して  $T_c$  が最大となる最適ドーピング量までの不足ドーピング領域では、ドーピング量を増やすと  $T_c$  が上昇する。一方、最適ドーピング量よりも高い過剰ドーピング領域では、ドーピング量が増加すると  $T_c$  が低下する。 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  では、Co ドーピング量が 3 % から超伝導を示し、6 % までは  $T_c$  の上昇がみられ、ドーピング量が 6 % を超えると  $T_c$  の低下がみられる。この  $T_c$  の Co ドーピング量依存性を LiFeAs の  $T_c$  と比較すると、LiFeAs は、 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  で Co を 8 % 程度ドーピングした試料に対応する。このことから、LiFeAs は、FeAs 面内へ Co をドーピングしなくても過剰ドーピング領域のキャリア数になっており、この領域の物性を議論するのに有効である。また、残留抵抗率 (RRR) は約 46 であり、鉄系超伝導体の中では高く、FeAs 面内の欠損などが少ないと考えられる [65]。

LiFeAs は、正方晶の結晶構造を持ち、構造相転移も反強磁性転移も起こさずに、超伝導転移を起こす。正方晶相では、Fe 面内異方性は存在ように思われる。しかし、LiFeAs の単結晶試料を用いた ARPES の実験から、 $\Gamma$  点で  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  バンドの分裂が存在することが報告された [66]。このバンド分裂は、約 180K 以上の高い温度域から存在し、温度を下げると増大し、超伝導転移温度以下でも存在する。この異方性と超伝導と深く関係していると考えられ、Ba 系の Fe 面内異方性と同様に、この  $\Gamma$  点で  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  バンド分裂がどのような要因によって引き起こされたかを調べることは、鉄系超伝導体の超伝導機構の解明に重要である。まず、初めに、スピン軌道相互作用によってこのバンド分裂が生じているとの理論が提案された。スピン軌道相互作用を使えば、正方晶の結晶構造であっても  $\Gamma$  点での  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  バンドの縮退を解き、バンドの分裂を生じさせることが出来るためである [67]。しかし、スピン相互作用は、温度に依存しないと考えられるので、LiFeAs で見られ

た温度依存性を、スピン軌道相互作用によって生じたとは考えにくい。これに対し、このバンド分散が軌道ゆらぎにより生じているとの理論も提案されている [68]。M 点近傍で 8meV 程度の分散が見られることも報告された [66]。この結果も、このバンド分散の原因が軌道ゆらぎであることを支持している。LiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>As の As 核の核格子緩和率測定により、Co をドーピングしていない試料に対して、Co を  $x \sim 0.17$  ドープした試料の方が、反強磁性スピンゆらぎが大きくなることが分かった [69]。スピンゆらぎの増大に対して、前述の通りに、 $T_c$  は Co ドープ量が増えることにより低下するため、超伝導発現に対してスピンゆらぎが支配的でないと考えられる [69, 66]。このバンド分裂も Co ドープ量の増加によって減少するため、超伝導発現には軌道ゆらぎが強く関係していると考えられる。また、理論的にも、超伝導発現は軌道ゆらぎが支配的であり、軌道ゆらぎとスピンゆらぎとの競合により、高い  $T_c$  を示す超伝導が出現することが指摘されている [68]。

構造相転移や磁気相転移を示さない LiFeAs の試料であっても、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と同じような電荷勾配の Fe 面内異方性の存在が予想される。特に、同じく構造相転移や磁気相転移を示さない超伝導試料である  $x = 0.08$  の Ba 系の試料の結果と比較は、ネマティックゆらぎについての情報を深めることに役立つ。また、LiFeAs の試料を用いた As 核の NMR と NQR 測定の先行研究から、電気四重極周波数  $\nu_Q$  が約 20MHz と、非常に大きいことが分かっている [70]。このことは、電場勾配の異方性パラメータ  $\eta$  の測定が精度よくできることを意味しており、Ba 系、NaFeAs、LiFeAs と系統だった  $\eta$  の研究を可能にする。

### 5.1.2 実験結果

LiFeAs と NaFeAs の単結晶試料において <sup>75</sup>As 核の NMR 測定を行った。使用した単結晶は第 2 章で説明した通り、空気中で非常に劣化しやすいため、Ar ガス雰囲気中で試料を入れたコイル全体をスタイキャストで密封した。NMR 測定は、2 軸回転台を使用し、Fe 面内で外部磁場  $H_0$  を回転させて行った。

#### 5.1.2.1 NaFeAs の電荷勾配の Fe 面内異方性

NaFeAs の単結晶試料を用いて <sup>75</sup>As 核の NMR 測定を行った。NaFeAs は約 54K で構造相転移を、約 42K で磁気相転移を示す。従って、室温から温度を下げたとき、構造相転移温度  $T_s$  以上は正方晶相、 $T_s$  以下  $T_N$  以上の温度領域では斜方晶常磁性相、 $T_N$  以下では斜方晶 AFM 相へと変化していく。以下では、これらを高温相、低温中間相、低温相

と呼ぶ。このような相転移は、 $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルにも顕著に表れる。図 20 は、 $H_0$  を Fe-Fe 方向に印加して測定した  $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルの温度依存性を示している。各相のスペクトルが分かりやすいように温度の高い順から赤色、緑色、青色で彩色している。

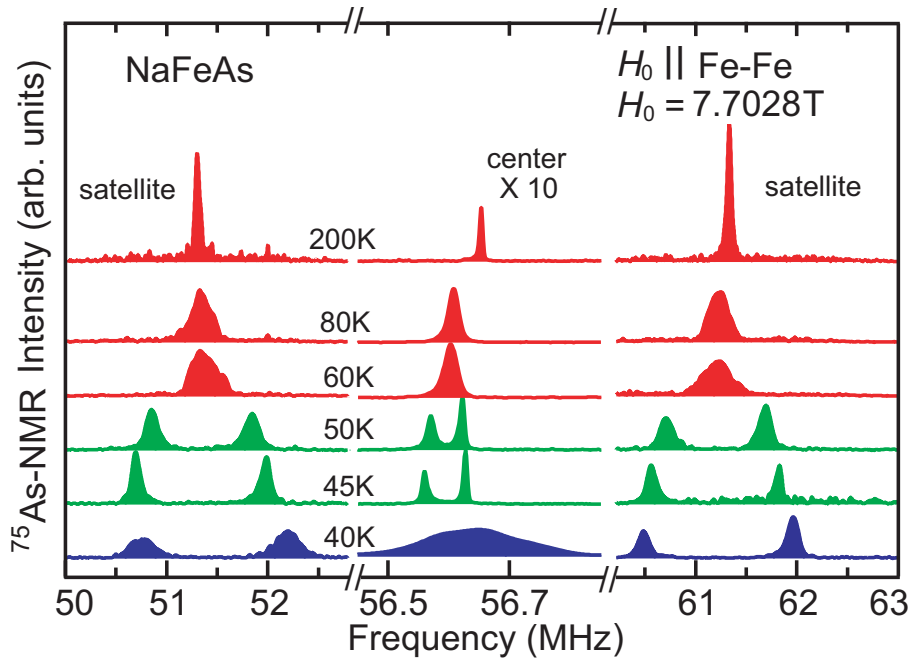


図 20 NaFeAs 単結晶試料に対して外部磁場  $H_0$  を Fe-Fe 方向に印加して測定した  $^{75}\text{As}$ -NMR スペクトルの温度依存性。赤色のスペクトルが正方晶相、緑色のスペクトルが斜方晶常磁性相、青色のスペクトルが斜方晶 AFM 相を示している。

NaFeAs の試料でも、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の場合と同様に、高温相では  $^{75}\text{As}$ -NMR スペクトルは 1 本のセンターラインと 2 本のサテライトラインからなる。 $T_s$  以下の温度域では、構造相転移により As サイト周りの電荷の対称性は 4 回対称性から 2 回対称性へと変化し、これにより、それぞれが  $90^\circ$  回転させると一致するような 2 つの As サイトが生じる。高温相から低温中間相、低温相へと温度を下げていくと、一組のセンターラインとサテライトラインが二つに分裂する。そのため、サテライトラインは、図 20 の緑色と青色のスペクトルの様に 2 本に分かれる。式 (38) においては、異方性パラメータ  $\eta$  が有限の値を持つことを意味している。

図 21(a) では  $T=50\text{ K}$  で外部磁場を面内で回転させ測定した  $^{75}\text{As}$  核のサテライトラインの角度変化を示している。図内の角度  $\phi$  は、Fe 面内で外部磁場と Fe-Fe 方向、つまり、斜方晶の結晶軸と成す角である。このとき、低温中間相では、電荷勾配の主軸  $V_{zz}$  の方向

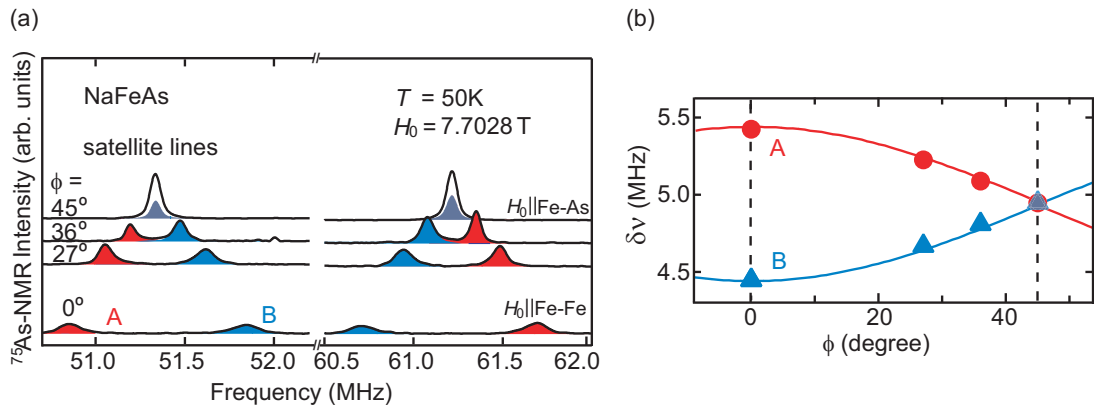


図 21 NaFeAs 単結晶試料における  $T = 50\text{K}$  での (a)  $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルの外部磁場  $H_0$  方向依存性と (b) サテライトライン A、B の分裂幅  $\delta\nu$  の角度  $\phi$  依存性。角度  $\phi$  は、Fe 面内で外部磁場と Fe-Fe 方向とがなす角である。この温度は、図 20 での緑色のスペクトルの斜方晶常磁性相にあたる。

は結晶軸の  $c$  軸方向である。また、図 21(a) から分るように、 $\phi = 0^\circ$  の時にサテライトラインの分裂は最大となる。これは、電荷勾配の主軸である  $x, y$  軸が斜方晶の結晶軸と平行であることを示しており、それぞれのサテライトラインのピーク位置から得られる電気四重極周波数は、 $\nu_a, \nu_b = 4.438\text{MHz}, 5.416\text{MHz}$  となる。このとき、 $\nu_a, \nu_b$  は、斜方晶の  $a, b$  軸方向の値であるが、どちらが  $a, b$  軸の値なのか区別することは出来ない。そこで、これらの 2 組のサテライトラインで図に示すように A、B とする。A と B のサテライトラインの角度変化から、電気四重極相互作用による分裂幅  $\delta\nu$  を評価すると、図 21(b) の様に  $\delta\nu$  は角度  $\phi$  依存性を示すことが分かる。図 21(b) の 2 つ実線は式 (38) を用い、A と B のそれぞれの  $\delta\nu$  についてフィットした結果である。このフィットから、電気四重極周波数  $\nu_Q$  は  $9.850\text{MHz}$ 、異方性パラメータ  $\eta$  の値は  $0.0990$  と見積もることが出来る。

一方、 $T_s$  以上の正方晶相（空間群は  $P4/nmm$ ）では、 $\eta$  は  $0$  となるはずである。しかし、図 22(a) から分かる通り、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の場合と同様にサテライトラインの線幅は外部磁場の方向により変化する。

図 22(a) は、 $T_s$  以上の  $T = 180\text{K}$  で測定した  $^{75}\text{As}$  核のサテライトラインの磁場方向依存性を示している。磁場は、Fe 面内で、Fe-Fe 方向から回転させ、Fe-Fe 方向と磁場の間の角度を  $\phi$  としている。これらのサテライトラインは、強度と線幅が等しい 2 つのガウシアン A、B で構成されている見なすことが出来る。このとき、ガウシアン半値全幅 (FWHM) は  $0.089\text{MHz}$  である。これらのガウシアンのピーク位置から、2 つの As サイトによるサテライトラインの  $\delta\nu$  の値を決めることができ、その  $\phi$  依存性が、図 22(b) に



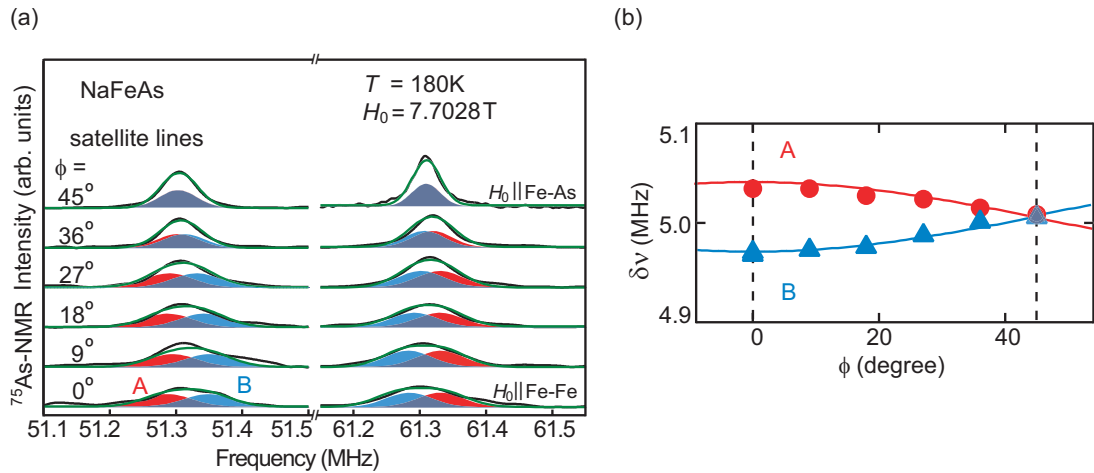


図 22 NaFeAs 単結晶試料における  $T = 180\text{K}$  での (a)  $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルの外部磁場  $H_0$  方向依存性と (b) サテライトライン A、B の分裂幅  $\delta\nu$  の角度  $\phi$  依存性を示す。角度  $\phi$  は、Fe 面内で外部磁場と Fe-Fe 方向とがなす角である。この温度は、図 20 での赤色のスペクトルの正方晶相にあたる。

示されている。図 22(b) の実線は、式 (38) によるフィットの結果であり、2 つのサテライト A、B の電場勾配の  $x$ 、 $y$  主軸は斜方晶の結晶軸方向と平行であることが分かった。また、それぞれの  $\delta\nu$  は 2 回対称性を示している。以上のことから、NaFeAs においても、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  と同様に、構造相転移温度  $T_s$  以上の正方晶相でも局所的には  $C_4$  対称性が破れた領域が存在していると結論づけられる。

次に、 $\eta$  の温度依存性について調べた。図 23(a) は、NaFeAs 単結晶試料における電気四重極周波数  $\nu_a$ 、 $\nu_b$  の温度変化を示しており、図 23(b) は、 $\eta$  の温度依存性を示している。 $\eta$  は、室温付近の 240K であっても有限の値を持ち、温度降下とともに徐々に増大しており、 $T_s$  まで秩序化などによる大きな変化を示さない。構造相転移に伴って、 $T_s$  から大きく増大している。このように、NaFeAs で見られた Fe 面内異方性も  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  で観測されたと同様の振る舞いを示していると思われる。

### 5.1.2.2 LiFeAs の電場勾配の Fe 面内異方性

LiFeAs 単結晶試料についても  $^{75}\text{As}$  核の NMR 測定を行った。LiFeAs は、構造相転移と磁気相転移は示さず、 $T_c = 18\text{K}$  で超伝導転移を示す。図 24(a) は、 $T = 180\text{K}$  で外部磁場を Fe 面内で回転して測定した  $^{75}\text{As}$  核のサテライトラインの角度  $\phi$  依存性を示している。図 24(a) から分かる様に、サテライトラインの線幅は、外部磁場の方向により変化

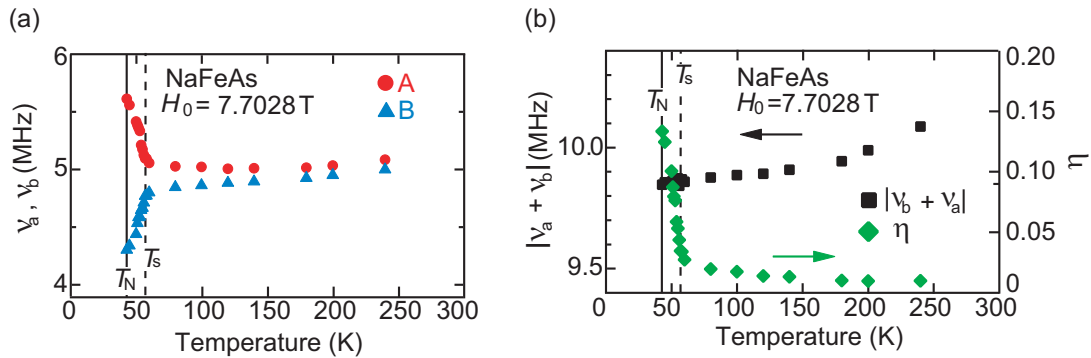


図 23 (a)NaFeAs 単結晶試料に対して外部磁場  $H_0$  を Fe-Fe 方向に印加して測定したサテライトライン A、B の電気四重極周波数  $\nu_a$ 、 $\nu_b$  と (b) 電荷勾配の異方性パラメータ  $\eta$  と  $|\nu_a + \nu_b|$  の温度依存性。

する。すなわち、 $\phi = 0^\circ$  の時に線幅は最大となる。これらのサテライトラインについても、NaFeAs と同様に、強度と線幅が等しい 2 つのガウシアンを用いてフィットを行った。そして、ガウシアンピーク位置から、2 つのサテライトライン A、B の電気四重極分裂  $\delta\nu$  を決め、図 24(b) に、 $\delta\nu$  の角度  $\phi$  依存性を示す。図 24(b) から分かるように、この  $\delta\nu$  は  $\phi = 0^\circ$  でその差が最大になる。図中の実線は、式 (38) によるフィットの結果であり、2 つの As サイト A、B における電場勾配の  $x$ 、 $y$  主軸の方向は Fe-Fe 方向と平行であり、電場勾配は 2 回対称性を示す。以上の結果は、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  や NaFeAs と同様であり、LiFeAs においても正方晶相で局所的に正方晶の対称性が破れた領域が存在していると考えられる。

この電荷勾配の異方性パラメータ  $\eta$  の温度依存性を測定した。図 25(a) に、LiFeAs の電気四重極周波数  $\nu_a$ 、 $\nu_b$  の温度変化を、図 25(b) に、電荷勾配の異方性パラメータ  $\eta$  の温度依存性を示す。 $\eta$  は、室温付近の 240K であっても有限の値を持ち、温度降下とともに徐々に増大している。さらに、この室温から  $T_c$  までの温度領域では、軌道の秩序化などによる大きな変化を示す異常はない。これらの結果から、LiFeAs で見られた Fe 面内異方性についても、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  や NaFeAs の Fe 面内異方性と同じ起源を持つと考えられる。

### 5.1.3 議論

#### 5.1.3.1 キュリーワイス則

NMR 測定によって得られた結果をもとに、異方性パラメータ  $\eta$  の温度依存性について議論する。第 2 章で議論した  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の結果も含め、NaFeAs や LiFeAs に

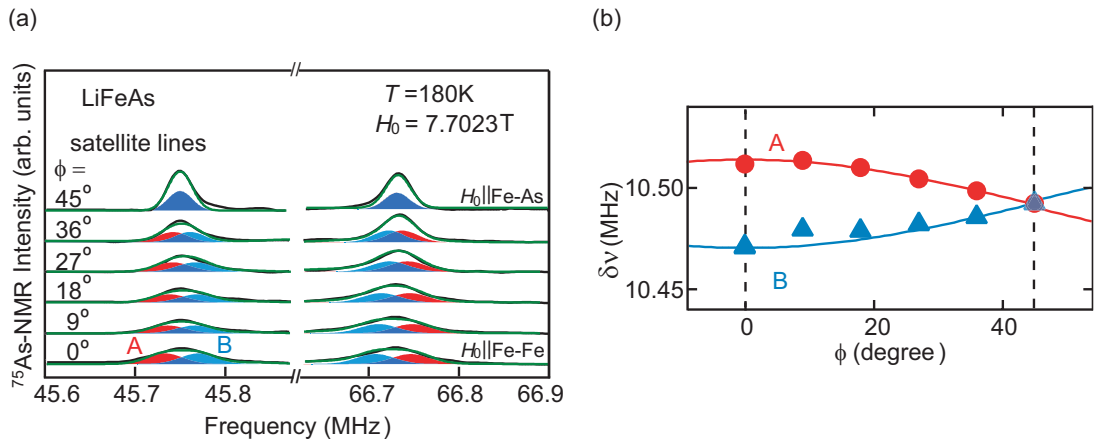


図 24 (a) LiFeAs 単結晶試料に対して、 $T=180\text{K}$  で、外部磁場  $H_0$  を Fe 面内で回転させて測定した  $^{75}\text{As}$  核のサテライトラインと、(b) サテライトライン A、B の四重極分裂  $\delta\nu$  の角度  $\phi$  依存性。角度  $\phi$  は、Fe 面内で外部磁場と Fe-Fe 方向とがなす角である。

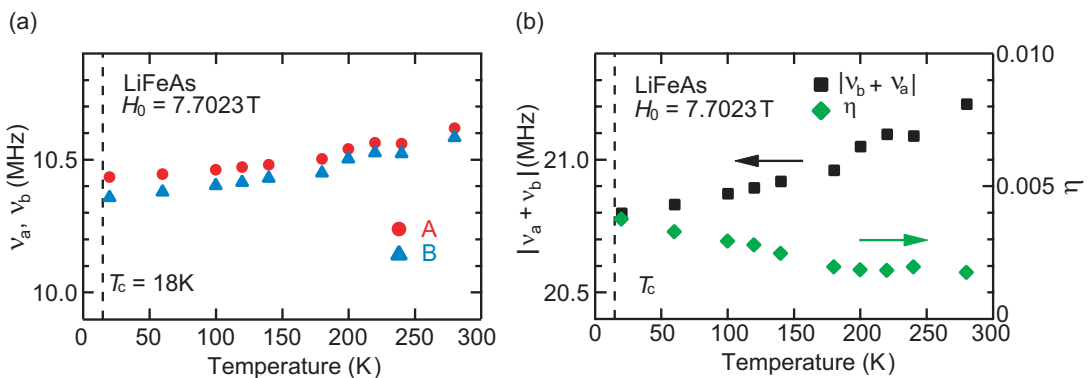


図 25 (a) LiFeAs 単結晶試料で外部磁場  $H_0$  を Fe-Fe 方向に印加して測定したサテライトライン A、B の電気四重極周波数  $\nu_a$ 、 $\nu_b$  (b) 電荷勾配の異方性パラメータ  $\eta$  と  $|\nu_a + \nu_b|$  の温度依存性。

において、その As 核の NMR スペクトルは、電場勾配テンソルの  $x$ 、 $y$  主軸の向きが  $90^\circ$  異なる 2 つの As サイトによるスペクトルから成ると考えられる。電気四重極相互作用は As サイト周りの電荷分布の対称性を反映しており、この結果は、室温付近でも正方晶の結晶構造より低い対称性を持つ領域が存在していることを意味している。本節では、この電子構造の低対称化の原因について議論する。これまで、このような局所的な電荷分布の異方性の原因として、上述の様な軌道ゆらぎが原因とするモデルとスピンゆらぎにより軌道が歪むモデルが考えられてきた。NMR における電場勾配の異方性パラメータ  $\eta$  は静的

な電荷分布の異方性を反映している。従って、本来、 $T_s$  以上の正方晶相においては、結晶構造が 4 回対称性を有し、異方性パラメータ  $\eta$  の値は 0 でなければならない。現実の試料には欠損や不純物などが入り、局所的には結晶構造が歪むが、この様な局所的な歪みは  $\eta$  は観測された様な大きな異方性を持たない。次に、構造相転移温度以上の温度で、ネマティック秩序が起きている場合について考える。この場合、 $T_s$  以上で転移温度  $T^*$  が存在し、局所的に軌道が秩序化する。しかし、この場合も  $T^*$  以上の温度域では  $\eta$  の異方性は現れない。つまり、局所的な軌道秩序領域、または、短周期の電荷秩序が Fe 面内に生じる場合、 $T^*$  から異方性パラメータ  $\eta$  の値は有限の値を示すが、 $T^*$  以上の温度域では、その値は 0 となる。従って、本研究の結果のように、 $\eta$  が室温近傍の温度域でも有限の値を示し、さらに、温度降下によりその値が徐々に増大していくことを、説明することはできない。

この問題を理解するために、この静的な電荷分布の異方性が電子ネマティックゆらぎにより誘起されている場合を考える。例えば、静的な電子ネマティック秩序領域が結晶内の格子欠陥や不純物などによって非常に小さな領域だけで誘起され、その周りに静的な電荷の異方性が生じる場合を考える。この時、この静的な電子ネマティック秩序領域は、前述の様な軌道秩序によって生じる。そして、この秩序領域の周りの As サイト周りの異方的な電荷分布は、完全に秩序化するのではなく分極することにより生じるとする。従って、電荷の異方性は、電子ネマティック感受率つまり、ゆらぎの大きさに比例して大きくなる。この静的な電子ネマティック分極は、外部応力がない状態であっても格子欠陥や不純物、サンプルエッジなどによる内部応力によって誘起されると考える。電気四重極相互作用の異方性もこの電子ネマティック分極によって生じるので、本論文の様な温度依存性を示すと考えられる。この電子ネマティック分極は、FeSe の試料を用いた正方晶相における  $^{77}\text{Se}$  核の NMR スペクトルの線幅の広がりや短距離秩序ネマシティについての議論により支持されている [71]。

このことを確かめる為に、それぞれの試料での異方性パラメータ  $\eta$  について CW 則によるフィットを行った。もし、 $\eta$  が電子ネマティックゆらぎを反映しているのならば、電子ラマンのネマティック感受率  $\chi_0^{x^2-y^2}$  や弾性定数  $C_{66}$  と同じ CW 則に従った温度依存性を示すはずである。図 26 は、各試料の  $\eta$  の温度依存性と CW 則によるフィットの結果を示している。図 26(a) には  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{NaFeAs}$ 、と  $\text{LiFeAs}$  の試料、図 26(b) には  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の試料の結果である。それぞれの試料におけるフィットは、正方晶相の温度域のみを対象とした。表 2 は、CW 則によるフィットから得られた Weiss 温度  $T_\eta$  と CW 定数  $C_\eta$ 、そして、 $T = \infty$  での  $\eta$  の値  $\eta_0$  を示す。この時、 $\eta$  の温度依存性は  $\eta = \eta_0 + C_\eta / (T - T_\eta)$  と表される。図 26(a) と図 26(b) から分かる様に、 $\eta$  の温度依存

性は CW 則によく合っている。

表 2 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と NaFeAs、LiFeAs の試料の Weiss 温度  $T_\eta$  と CW 定数  $C_\eta$ 、 $\eta_0$  の値。それぞれの値は、各試料での電場勾配の非対称性パラメータ  $\eta$  のデータを、CW 則でフィットすることによって得られた。

Material	$C_\eta$	$T_\eta$ (K)	$\eta_0$
BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	0.98±0.18	97±8	0.0096±0.0020
NaFeAs	0.68±0.17	32±8	0.0048±0.0009
LiFeAs	0.98±0.18	97±8	0.0002±0.002
Ba(Fe <sub>0.98</sub> Co <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	2.4±0.8	69±14	0.016±0.004
Ba(Fe <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	7.6±1.0	-3.6±4.0	0.013±0.006
Ba(Fe <sub>0.92</sub> Co <sub>0.08</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	12±4	-72±33	0.017±0.009

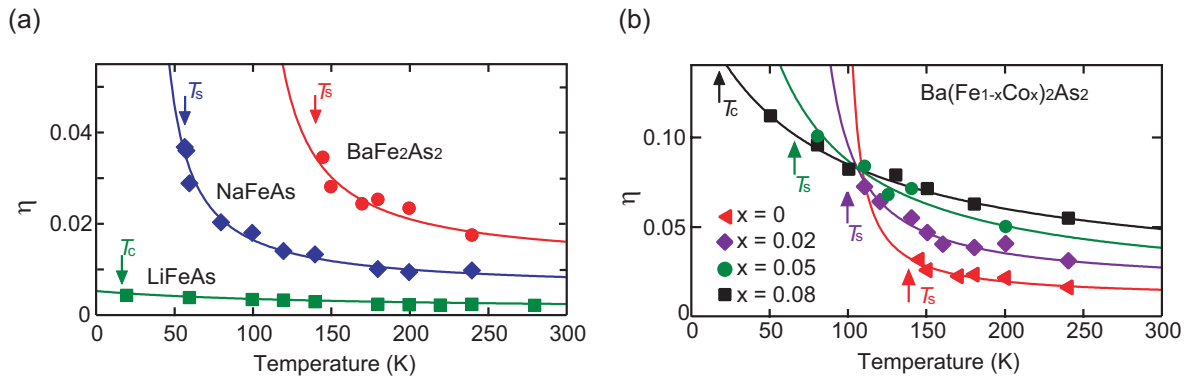


図 26 (a) BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、NaFeAs と LiFeAs の単結晶試料と (b) Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の単結晶試料の  $\eta$  の温度依存性。また、図内の曲線は CW 則により、 $\eta = \eta_0 + C_\eta / (T - T_\eta)$  の式を用いてフィットを行った結果である。また、このフィットにより得られた  $T_\eta$ 、 $C_\eta$  と  $\eta_0$  の値を表 2 に示す。

また、異方性パラメータ  $\eta$  が CW 則に従うのであれば、 $1/(\eta - \eta_0)$  は温度  $T$  に対して線型の依存性を示すので、逆数に表示することにより、CW 則をもっと明瞭に比較することが出来る。図 27 には、各試料の  $1/(\eta - \eta_0)$  の温度依存性と CW 則によるフィットの結果を示している。図 27(a) に、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、NaFeAs と LiFeAs の試料、図 27(b) には Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料の結果である。図 27(a) と図 27(b) から、すべての試料で、 $1/(\eta - \eta_0)$  が温度  $T$  に対して線型性を示し、CW 則に従っていることが分かる。

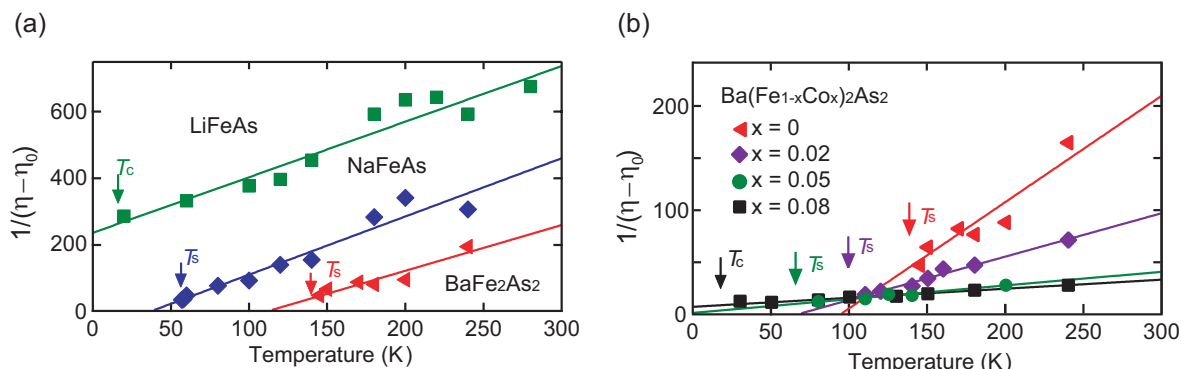


図 27 (a) BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、NaFeAs と LiFeAs の単結晶試料と (b) Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料での  $1/(\eta - \eta_0)$  の温度依存性。また、図内の直線は CW 則によるフィットの結果である。

一般的に異方性パラメータ  $\eta$  の値は、As サイト上の電荷の寄与  $\eta_{\text{on}}$  と周りの電荷による寄与  $\eta_{\text{lattice}}$  の足し合わせにより  $\eta = \eta_{\text{on}} + \eta_{\text{lattice}}$  と書かれる。この時、 $\eta_{\text{on}}$  は、As の 4p 軌道と Fe の 3d 軌道の混成により有限の値を持つため、電子ネマティックゆらぎによる CW 則に支配される項である。一方、 $\eta_{\text{lattice}}$  は、As 周囲の長距離の電荷分布を反映し、主に  $\eta_0$  に関係していると考えられる。一方、 $T_s$  以下での  $\eta$  の温度依存性はネマティック秩序の秩序パラメータに従う。

### 5.1.3.2 電子ラマン・ネマティック感受率との比較

ここまでは  $\eta$  の温度依存性、特に CW 特性について考えてきたが、他のパラメータと比較を行う。まずは、電子ラマン・ネマティック感受率  $\chi_0^{x^2-y^2}$  との比較を行う。電子ラマン応答の実験では、電子ネマティックゆらぎで決まる電荷の相関関数を調べることができる。したがって、電子ラマン・ネマティック感受率  $\chi_0^{x^2-y^2}$  と NMR の  $\eta$  を比較することにより、 $\eta$  が電子ネマティックゆらぎによって誘起されているかどうかを調べることが出来る。

図 28 は、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と NaFeAs の試料の電子ラマン・ネマティック感受率  $\chi_0^{x^2-y^2}$  と  $\eta$  の比較を示している [42, 73, 72]。  $\chi_0^{x^2-y^2}$  のデータは、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料は [42, 73]、NaFeAs の試料は [72] の論文から参照した。ただし、この論文では、電子ラマン・ネマティック感受率は、 $\chi_0^{XY}$  と表記してあるが本論文の  $\chi_0^{x^2-y^2}$  と同じである。BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と NaFeAs の 2 つの試料ともに、 $\chi_0^{x^2-y^2}$  と  $\eta$  の温度依存性は非常に良く似た振る舞いをしていいる。実際に、ラマン・ネマティック感受性  $\chi_0^{x^2-y^2}$  の Weiss 温度  $T_0$  は、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> では

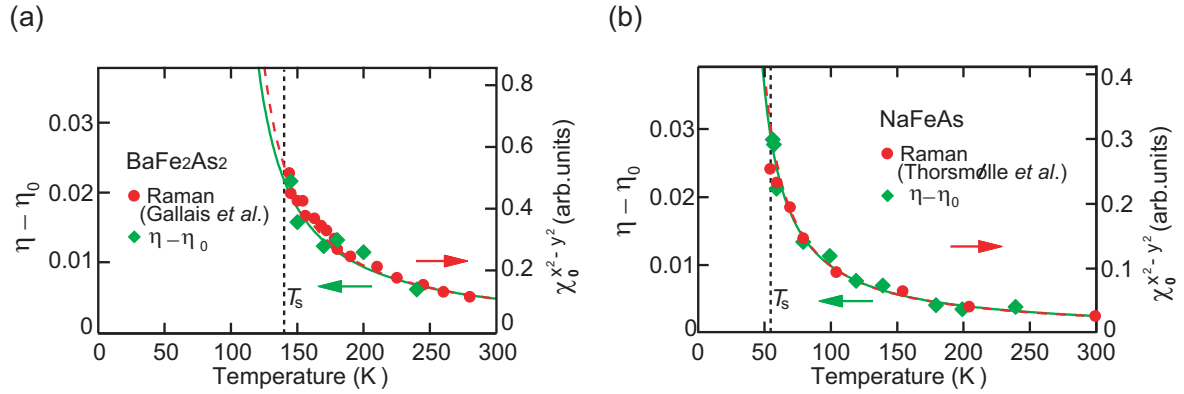


図 28 (a)BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と (b)NaFeAs の試料における電子ラマン・ネマティック感受率  $\chi_0^{x^2-y^2}$  (破線) と電場勾配の異方性パラメータ  $\eta - \eta_0$  (実線) の比較。BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と NaFeAs の電子ラマンのデータは参考文献 [42, 72] から引用している。図内の 実線と破線の曲線は、実験データを CW 則によるフィットした結果である。

100 K [42]、NaFeAs では 33 K [72] と報告されており、 $\eta$  の Weiss 温度  $T_\eta$  は、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> では 97K、NaFeAs では 32 K と近い値を持っている。さらに、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料についても同様の比較を行った。図 29 では、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に対して描いた温度  $T$  と Co ドープ量  $x$  に対する相図上に、 $\eta$  の Weiss 温度  $T_\eta$  と、 $\chi_0^{x^2-y^2}$  の Weiss 温度  $T_0$ 、それらに加えて  $1/T_1T$  の Weiss 温度  $T_m$  の Co 濃度依存性をプロットしてある。図 29 で分かるように、 $T_\eta$  と  $T_0$  の Co ドープ量  $x$  依存性は非常に良く一致している。したがって、NMR の実験で得られた正方晶相での  $\eta$  が、電子ネマティックゆらぎを反映していると結論づけることが出来る。

また、表 2 に見られるように、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と NaFeAs の試料での  $\eta$  の Weiss 温度  $T_\eta$  は、それぞれ正の値になるが、LiFeAs 試料の  $T_\eta$  は負の値となる。これらの  $\eta$  が示す特徴的な振る舞いは、構造相転移の有無に関係している。すなわち、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と NaFeAs の試料は、それぞれ、140K および 54K で構造相転移を示すが、LiFeAs の試料では構造相遷移を示さない。この  $T_\eta$  が負の値を持つ特徴は、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料でも見られる。LiFeAs の試料と同様に構造相転移を示さない  $x = 0.08$  の試料では、 $T_\eta$  が負の値を持つ。

さらに、NaFeAs と LiFeAs の試料の  $T_\eta$ 、以下に述べるように、図 29 の Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の相図上に有効的にプロットすることができる。Na(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)As では、Co ドープ量が  $x \sim 0.02$  で最高の  $T_c = 21K$  を示し、 $x \sim 0.07$  まで超伝導相を有する [56]。しかし、Li(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)As では、 $x \sim 0.02$  より上の Co ドープ量の試料では超伝

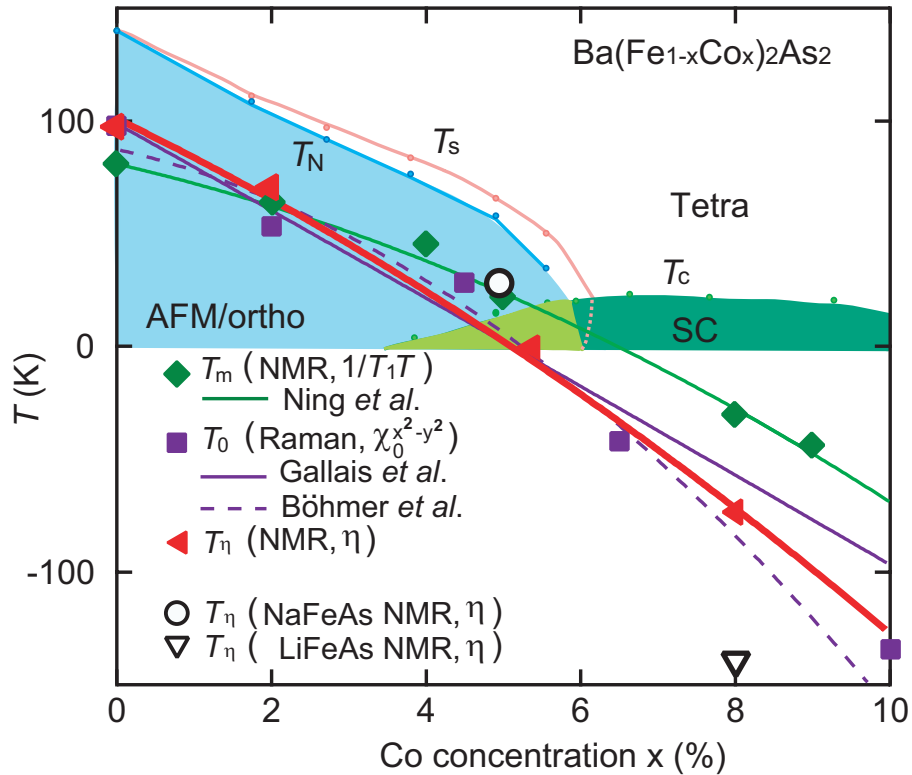


図 29 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の  $T$ - $x$  相図上に示した電荷勾配の異方性パラメータ  $\eta$  の Weiss 温度  $T_\eta$  の Co ドープ量依存性。また、電子ラマン・ネマティック感受率  $\chi_0^{x^2-y^2}$  および  $1/T_1T$  の Weiss 温度  $T_m$  [42, 52] も比較のために示している。また、相図内の曲線は、[42] および [73] の論文を参考にした。  $T_s$  は正方晶相から斜方晶相への構造転移温度であり、  $T_N$  はネール温度、  $T_c$  は超伝導 (SC) 転移温度である。 NaFeAs および LiFeAs の  $T_\eta$  も、比較の為に相図上にプロットしている [19]。

導相がなくなる [57]。 Na(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)As と Li(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)As の Co ドープ量と温度に対する状態相図を Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の状態相図と比較すると、図 29 で示す様に、相図上では NaFeAs と LiFeAs の試料は、それぞれ Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の Co 組成  $x \sim 0.05$  と  $0.08$  に対応している。これら 3 つの系を比較すると、  $T_\eta$  は、キャリア濃度に対して系統的に変化していることが分かる。また、 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> や NaFeAs と LiFeAs の試料の  $T_\eta$  は、すべて、実際の  $T_s$  よりも低い。このことは、 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> におけるラマン・ネマティック感受率 [42] や  $C_{66}$  弾性定数などの他の Weiss 温度でも同様に見られる。この Weiss 温度の低下は、  $C_{66}$  に対して、二次転移のランダウ理論により、ネマティック秩序パラメータと弾性歪みとの間の双一次的結合を導入することによって説明されている [73]。このとき、Weiss 温度と  $T_s$  との差は、双一次的結合のエネルギースケール



ルを与える。また、 $x \sim 0.05$  で  $T_\eta$  が 0 になることは、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  での量子臨界点 (QCP) の存在を示唆する。また、この電子ネマティックゆらぎの起源については、スピンネマティックと軌道ネマティックの 2 つのモデルから議論されている。スピンネマティック起源のモデルでは、 $\mathbf{Q}_X$  および  $\mathbf{Q}_Y$  の 2 つの反強磁性ゆらぎが誘起する不安定性に由来する。一方、Onari らは、Aslamazov-Larkin バーテックス補正からネマティック型軌道ゆらぎを導入し、強軌道感受率の増強がラマン・ネマティック感受性と  $C_{66}$  弾性定数の増強とを統一的に説明できることを示した [74]。従って、電子ネマティックゆらぎに起因する  $\eta$  とスピンゆらぎを調べる事が出来る核スピン格子緩和率  $1/T_1$  との関係を議論することは有効である。

### 5.1.3.3 核スピン格子緩和率との比較

本節では、 $\eta$  と核スピン格子緩和率  $1/T_1$  との比較を行い、電子ネマティックゆらぎの起源について議論する。

図 28 は、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の試料の  $1/T_1T$  と  $\eta$  の比較を示している。この時、論文 [52] で報告された Fe 面内での  $1/T_1T$  の温度依存性のデータを参照した。また、 $\eta$  と  $1/T_1T$  の CW 的振る舞いを比較するために、CW 項  $(1/T_1T)_{\text{CW}}$  を以下のように求めた。一般に、鉄系超伝導体の正方晶相での  $1/T_1T$  は、 $1/T_1T = (1/T_1T)_{\text{CW}} + (1/T_1T)_{\text{nonCW}}$  と書かれる。ここで、CW 項  $(1/T_1T)_{\text{CW}}$  は、反強磁性ゆらぎによって支配される。一方、非 CW 項は、それぞれの試料において、現象論的に導入された。例えば、参考文献 [52, 72] では、バンド内の寄与を CW 定数  $C_m$  と Weiss 温度  $T_m$  をもつ CW 項  $(1/T_1T)_{\text{CW}} = C_m/(T - T_m)$  として、バンド間の寄与を非 CW 項として  $(1/T_1T)_{\text{nonCW}} = \alpha_0 + \beta_0 \exp(-\Delta/k_B T)$  として導入している。ここで、 $\alpha_0$  と  $\beta_0$  は定数、 $\Delta$  はバンド間の励起によるギャップ、 $k_B$  はボルツマン定数である。このモデルを用いると、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の試料において、CW 項  $(1/T_1T)_{\text{CW}}$  は、図 30(a) の赤い破線で示される温度依存性を示し、Weiss 温度は  $T_m = 78 \text{ K}$  の値を持つ [52]。この値は、NMR 測定での  $T_\eta = 97 \text{ K}$  とは異なる。そのため、図が示すように、 $(1/T_1T)_{\text{CW}}$  と  $\eta - \eta_0$  の差は低温では大きくなる。しかし、図 28 に見られるように、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の  $T_m$  の  $x$  依存性は  $T_\eta$  や  $T_0$  と一致する。それゆえ、電子ネマティックとスピンゆらぎのスケーリングを用いた解析から、電子ネマティックゆらぎに対し、主にスピンゆらぎが寄与していると結論付けられている [73]。

また、 $\text{NaFeAs}$  と  $\text{LiFeAs}$  の試料を用いた  $^{75}\text{As}$  核の Fe 面内での  $1/T_1T$  の温度依存性について報告されており、これらの試料についても  $1/T_1T$  と  $\eta$  の比較を行った。図 30(b) と図 30(c) は、それぞれ  $\text{NaFeAs}$  [75] と  $\text{LiFeAs}$  [77] の試料での Fe 面内での  $1/T_1T$  と

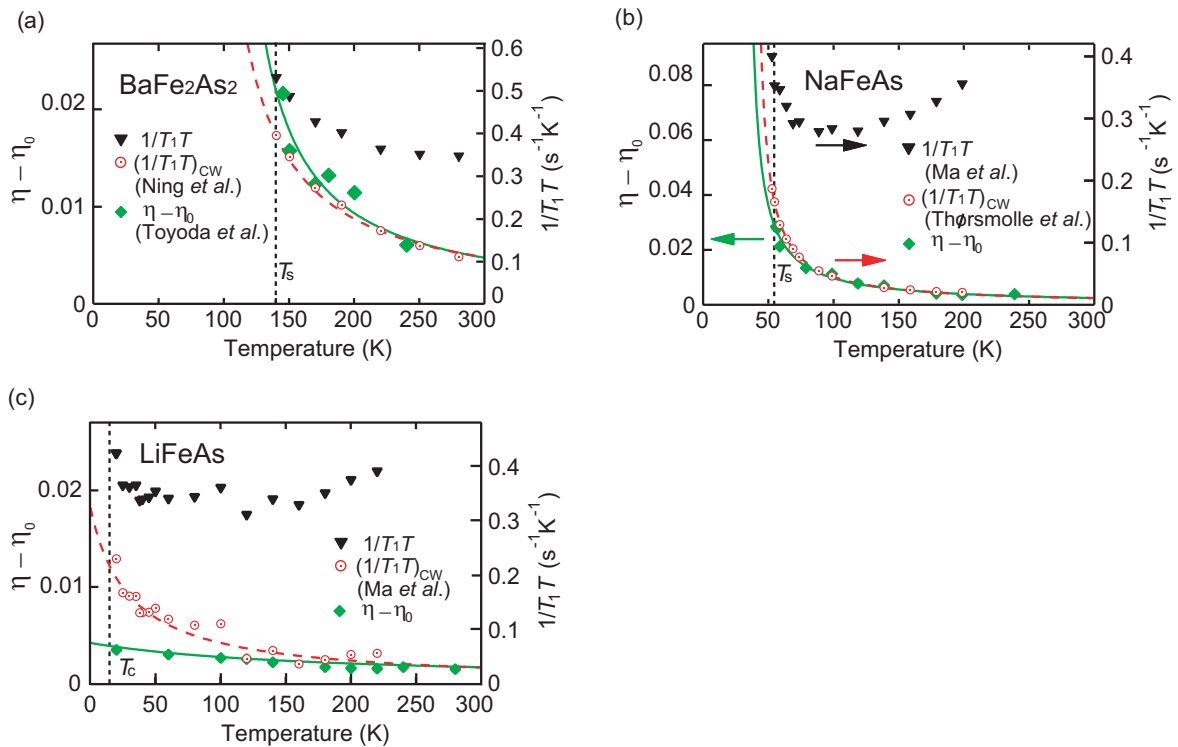


図 30 (a)BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、(b)NaFeAs と (c)LiFeAs の試料における核スピン格子緩和率  $1/T_1T$  (破線) と電場勾配の異方性パラメータ  $\eta-\eta_0$  (実線) の比較。BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、NaFeAs と LiFeAs の試料での  $1/T_1T$  のデータは参考文献 [52]、[75] そして [76] から引用している。図内の 実線と破線の曲線は、実験データを CW 則による fitting の結果である。

$\eta$  の比較した結果である。この時、NaFeAs の試料では、CW 項  $(1/T_1T)_{CW}$  の Weiss 温度  $T_m$  は 39K となる。この時、CW 項  $(1/T_1T)_{CW}$  の値は、 $1/T_1T$  のデータに対し、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の試料の場合と同様に、上記の  $(1/T_1T)_{CW}$  と  $(1/T_1T)_{nonCW}$  にそれぞれの係数を入れて計算することによって得られる [77]。この  $(1/T_1T)_{CW}$  の温度依存性は、Weiss 温度  $T_\eta = 32K$  を示す  $\eta$  とよく一致している。[77] また、LiFeAs の試料では、非 CW 項  $(1/T_1T)_{nonCW}$  は  $(1/T_1T)_{nonCW} = A_0 + B_0T$  と描かれる。このとき、 $A_0$  と  $B_0$  は定数である [75]。そして、計算した結果、LiFeAs の試料での CW 項  $(1/T_1T)_{CW}$  の Weiss 温度  $T_m$  は  $-30K$  となる。この値は、 $\eta$  の Weiss 温度  $T_\eta = -142K$  のから大きく外れている。このように、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、NaFeAs と LiFeAs の試料を用いた <sup>75</sup>As-NMR 測定による結果から、電子ネマティックゆらぎに対する磁気ゆらぎの寄与が試料依存性を持つことが分かる。さらに、磁気相転移を示さず  $T_s = 90K$  で構造相転移が起こる FeSe の試料で、<sup>77</sup>Se-NMR による  $1/T_1T$  測定の結果から、 $T_s$  以上では  $1/T_1T$  に対するスピン

ゆらぎの寄与が存在しないことが報告された [73]。これは、反強磁性的スピンゆらぎが構造相転移を誘起するような要因なることが出来ない意味する。しかし、Yamakawa らは、Aslamazov-Larkin バートックス補正を用いたモデルにより、非常に弱いスピンゆらぎにもかかわらず、スピンゆらぎを媒介とした軌道秩序が  $T_s$  以下で起こることを示した。[78] したがって、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{NaFeAs}$  と  $\text{LiFeAs}$  の試料におけ  $\eta$  と  $1/T_1T$  の CW 特性の差は、Aslamazov-Larkin バートックス補正を導入することにより説明することができる。

## 5.2 $\text{NaFeAs}$ の核スピン格子緩和率

### 5.2.1 背景

鉄系超伝導体  $\text{NaFeAs}$  は構造相転移温度  $T_s \sim 57\text{K}$  を磁気相転移温度  $T_N \sim 42\text{K}$  を持つ。 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  では、両転移点はほとんど同じであるが、 $\text{NaFeAs}$  では  $10\text{K}$  程度離れており、この斜方晶常磁性相で、ネマティック秩序下の物性を調べることができる。この温度域で、 $\text{NaFeAs}$  の非弾性中性子弾性散乱実験が行われ、低エネルギースピン励起に、Fe 面内異方性が存在することが報告された [79]。この異方性は、斜方晶常磁性相では大きく、 $T_s$  以上でも存在するが、その大きさは非常に小さいことが明らかになっている。そこで、本研究では、核スピン格子緩和率の測定から、この低エネルギー領域のスピンダイナミクスを調べた。

### 5.2.2 実験結果

核スピン格子緩和率  $1/T_1$  の測定を、 $\text{NaFeAs}$  の  $^{75}\text{As}$  核に対して行った。 $\text{NaFeAs}$  は、 $T_s \sim 57\text{K}$  と  $T_N \sim 42\text{K}$  の間の温度領域で斜方晶常磁性相である。このことは、NMR 測定でも確認できる。図 31 に  $60\text{K}$ 、 $50\text{K}$ 、 $40\text{K}$  で、外部磁場  $H_0$  を Fe-Fe 方向にかけて測定した  $^{75}\text{As}$ -NMR スペクトルのセンターラインと高周波側のサテライトラインを示す。 $T_s$  以上の  $60\text{K}$  では、センターラインとサテライトラインは一つのピークのままである。しかし、 $T_s$  以下では、電荷勾配は、4 回対称性が完全に破れ、Fe-Fe 方向に局所軸を持つ 2 回対称性を示す。そのため、外部磁場を Fe-Fe 方向に印加したときに、 $^{75}\text{As}$ -NMR スペクトルのセンターラインと 2 組のサテライトラインは、それぞれ 2 つピークに分かれる。この分裂については、サテライトラインは、電気四重極相互作用の 1 次の効果によって、センターラインは 2 次の効果による。この時、 $50\text{K}$  の常磁性相では、センターラインの線幅の広がりは見られない。しかし、 $T_N$  以下の  $40\text{K}$  では、反強磁性磁気秩序による内部磁場により、その線幅が広がる。そのため、センターラインに生じた電気四重極分裂による  $0.05\text{MHz}$  程度の差は埋まってしまい、分裂が隠されている。しかし、センターラインに

対して約 20 倍の 0.973 MHz 程度の分裂を示すサテライトラインは 2 つに分かれたままである。核スピン格子緩和率は、この分裂が大きいサテライトラインに対して測定した。

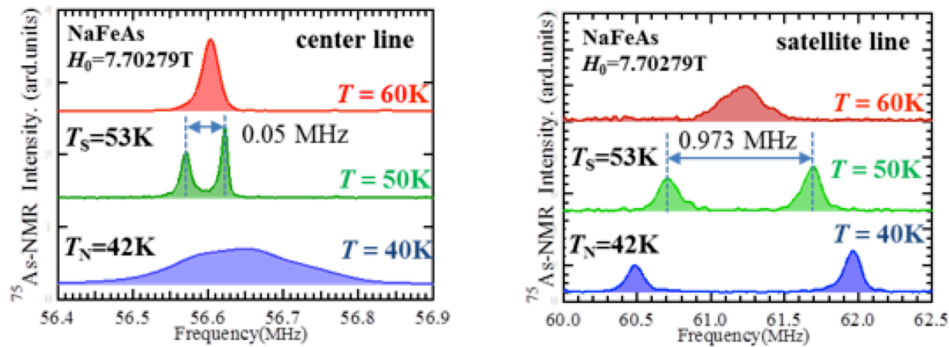


図 31 NaFeAs 単結晶試料に対して  $T=60\text{K}$ 、 $50\text{K}$ 、 $40\text{K}$  で外部磁場  $H_0$  を Fe-Fe 方向に印加して測定した  $^{75}\text{As}$  核の (a) センターラインと (b) サテライトラインの NMR スペクトル。構造相転移温度  $T_s \sim 53\text{K}$  以下の温度では、センターラインは  $0.05\text{ MHz}$ 、サテライトラインは  $0.973\text{ MHz}$  程度の分裂を示す。

この時、高周波側のサテライトラインで電気四重極周波数  $\nu_Q$  の大きいスペクトルを A、小さいスペクトルを B として、この二つのサテライトラインのそれぞれに対して  $1/T_1$  の測定を行った。

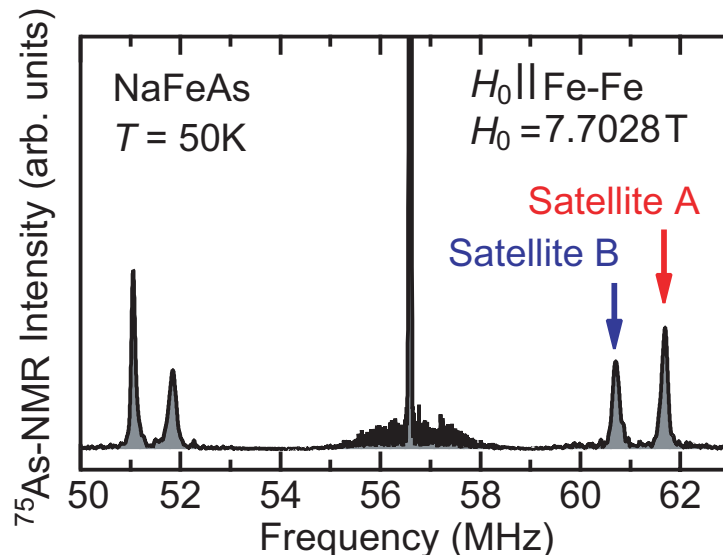


図 32 NaFeAs 単結晶試料に対して、 $50\text{K}$  で外部磁場  $H_0$  を Fe-Fe 方向に印加して測定した  $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトル。赤い矢印はサテライトライン A、青い矢印はサテライトライン B である。

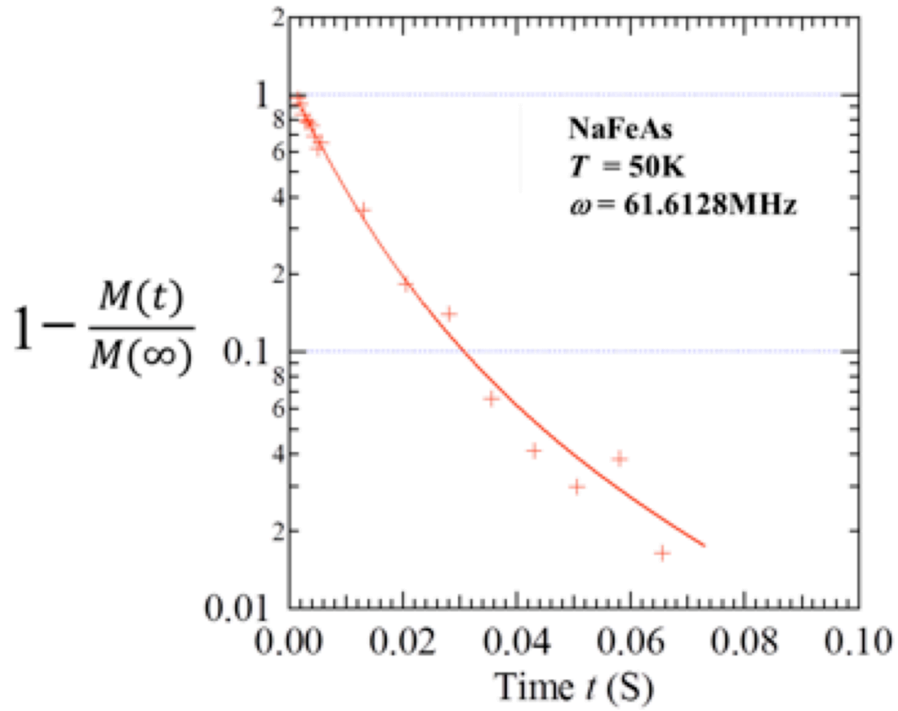


図 33 NaFeAs 単結晶試料に対して  $T=50\text{ K}$  で測定したサテライトライン A ( $61.6128\text{ MHz}$ ) の  $^{75}\text{As}$  核の緩和曲線。マーカーは実際に測定した値、実線はフィッティングによる結果である。

また、核スピン格子緩和率  $1/T_1$  の測定には、飽和回復法を使用した。これは、コムパルスによって  $m \leftrightarrow m + 1$  の遷移を一度飽和させた後、エコーが回復するまでの時間を測定する方法である。図 33 に、 $50\text{ K}$  において、 $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルのサテライトライン B で測定した緩和曲線を示す。サテライトラインである  $m = \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  の遷移を飽和させた時、核磁化の緩和曲線は、2.2 節で述べた方程式を解くことによって、

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} = 0.1\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + 0.5\exp\left(-\frac{3t}{T_1}\right) + 0.4\exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) \quad (39)$$

と与えられる。

まず、帯磁率測定と  $^{75}\text{As}$  核の核スピン格子緩和率  $1/T_1$  測定の結果について示す。そして、それぞれの温度依存性から構造相転移温度  $T_s$  と磁気相転移温度  $T_N$  を調べた。斜方晶相において、ネマティック転移は  $1/T_1$  の面内異方性を与える為、その異方性を観測

することにより、どの温度で転移するかを調べることが出来る。図 34(a) には、NaFeAs の試料における帯磁率  $\chi$  と帯磁率を温度  $T$  で微分した  $d\chi/dT$  の温度依存性、図 34(b) には 2 つのサテライトライン A、B に対して測定した  $1/T_1$  を温度で割った量  $1/T_1T$  の温度依存性を示す。帯磁率  $\chi$  の温度依存性からは、 $T_s$  と  $T_N$  を判定することが困難であったため、 $d\chi/dT$  の温度依存性の変化から判定した。図 34(a) から、 $d\chi/dT$  が、温度を下げていくと 57K 近傍から大きくなるのが分かる。さらに、ピークを作ったあと、42K 近傍で  $d\chi/dT$  が急激に小さくなっていることが分かる。これらの結果から、 $T_s \sim 57\text{K}$  であると判断した。また、2 つのサテライトライン A、B の  $1/T_1T$  は、共に、 $T^* \sim 49\text{K}$  近傍から CW 的な温度依存性を示す。これは、反強磁性的スピンゆらぎによるものと考えられる。さらに、反強磁性秩序の出現とともに、 $1/T_1T$  の値は急激に小さくなる。 $1/T_1T$  は、 $T_N$  で反強磁性秩序に伴う臨界発散を示すと考えられるので、このことから  $T_N \sim 42\text{K}$  であると判断した。

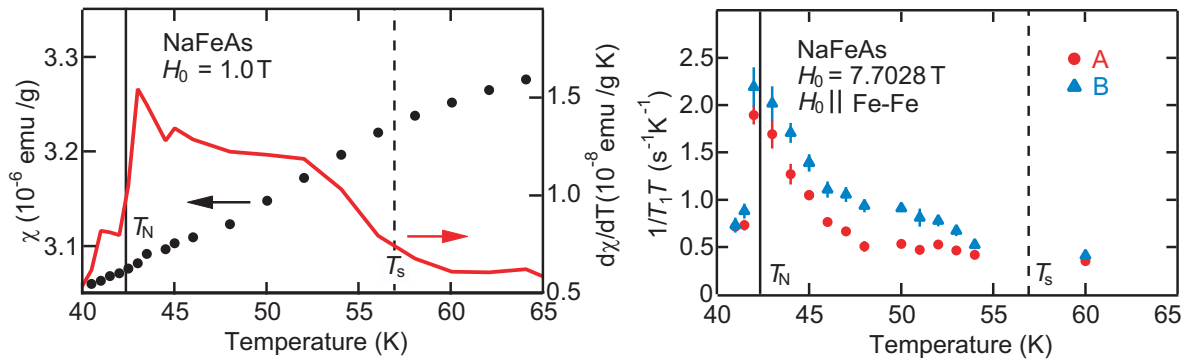


図 34 (a) NaFeAs 単結晶試料の帯磁率  $\chi$  と  $d\chi/dT$  の温度依存性。(b)  $^{75}\text{As}$  核のサテライトライン A、サテライトライン B で測定した  $1/T_1T$  の温度依存性。 $T_s \sim 57\text{K}$ 、 $T_N \sim 42\text{K}$  である。 $T^* \sim 48\text{K}$  近傍から  $1/T_1T$  は反強磁性ゆらぎによる増大を示す。

また、ネマティック転移と  $1/T_1$  の面内異方性の関係を調べる為に、 $T_s$  以下で電場勾配の異方性パラメータ  $\eta$  とサテライトライン A、B の  $1/T_1T$  の比をとった  $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a$  との比較を図 35 で行った。前章で説明した様に、異方性パラメータ  $\eta$  は、 $T_s$  以下で、ネマティック秩序の秩序変数となり、 $\eta$  の温度依存性は平均場近似から  $\eta \propto \sqrt{1 - T/T_s}$  となる。図中の破線は、 $\eta$  の実験データに対して  $\sqrt{1 - T/T_s}$  でフィットを行った結果である。フィットにより  $T_s \sim 57\text{K}$  と得られた。また、この温度で  $\eta$  の温度依存性は CW 則から  $\sqrt{1 - T/T_s}$  へと変化する。 $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a$  の温度依存性を見ると、 $\eta$  の温度依存性の変化に従って増大している。このことは、核スピン格子緩和率

$1/T_1$  の面内異方性はネマティック秩序の増大に伴って大きくなることを意味している。また、 $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a$  は、温度降下により増大し、 $\sim 49\text{K}$  で最大値をとり、 $\sim 49\text{K}$  以下の温度領域では温度降下とともに減少する。この温度は、 $1/T_1T$  の値が反強磁性的スピンゆらぎにより増大し始める温度でもある。

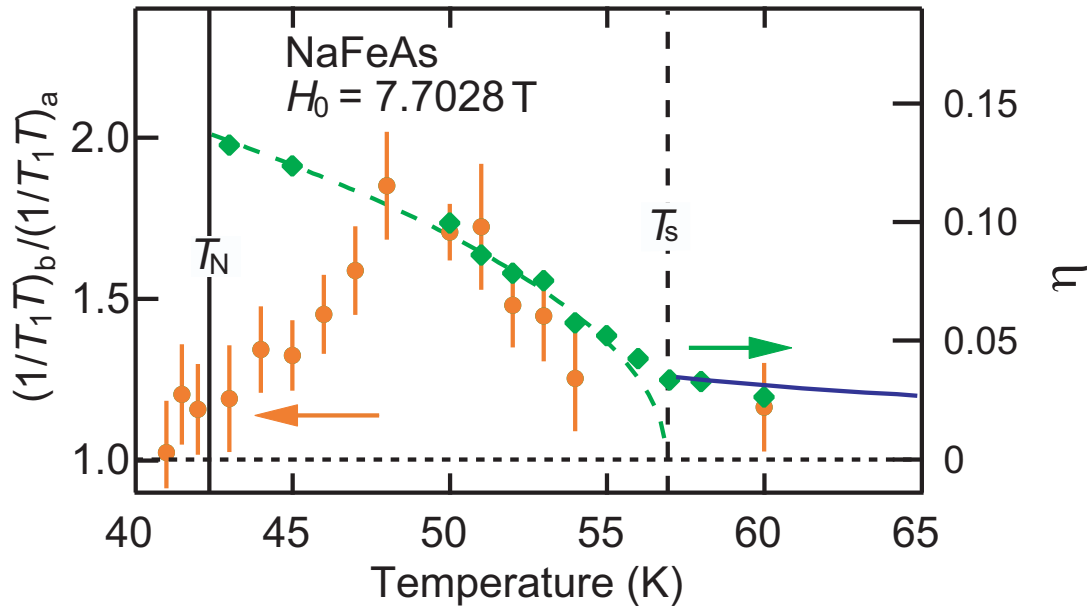


図 35 NaFeAs の  $T_s$  以下での電場勾配の異方性パラメータ  $\eta$  と  $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a$  の温度依存性。実線は CW 則で、破線は  $\eta \propto \sqrt{1 - T/T_s}$  の式を用いてフィットを行った結果である。

### 5.2.3 議論

構造相転移温度  $T_s$  以下の温度域において電荷勾配の 4 回対称性が破れている状態では、外部磁場  $H_0$  を Fe-Fe 方向に加えたとき、2つのサテライトラインで  $1/T_1T$  の値に差があることから、2つの Fe-Fe 方向 (斜方晶の  $a$  軸と  $b$  軸方向) によって As サイトが感じる磁気ゆらぎの大きさに差が生じていることが分かる。4つの隣接する Fe によって形成される四角形の中心の上または下に As サイトが位置するため、As サイトが感じるトランスファー超微細磁場は、隣接する Fe の磁気モーメントのゆらぎにより支配される。従って、As 核の  $1/T_1$  の測定から、スピンのゆらぎについて情報を得ることが出来る。

核スピン格子緩和率  $1/T_1$  は、印加された磁場に対して垂直方向のスピンのゆらぎの成分によって決まり、以下のように書ける。

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{2\gamma_n^2 k_B}{\gamma_e^2 \hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{-\mathbf{q}} \frac{\chi_{\perp}''(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (40)$$

ここで、 $\chi_{\perp}''(\mathbf{q}, \omega_0)$  は動的帯磁率の虚数項で量子化軸に垂直な成分であり、 $\omega_n$  は原子核のラモア周波数、 $\mathbf{A}_{\mathbf{q}}$  は、超微細相互作用の波数  $\mathbf{q}$  成分である。

常磁性相では、 $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_X$  と  $\mathbf{Q}_Y$  のスピンゆらぎが存在する。外部磁場を  $a$  軸と  $b$  軸方向に印加したとき、 $1/T_1 T$  は、以下のように表現される [80]。

$\mathbf{q} = \mathbf{Q}_X$  に対しては、

$$\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_a^{\mathbf{Q}_X} \propto |A_{ac}^{\text{hf}}|^2 \chi_a''(\mathbf{Q}_X, \omega_n),$$

$$\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_b^{\mathbf{Q}_X} \propto |A_{ac}^{\text{hf}}|^2 \chi_a''(\mathbf{Q}_X, \omega_n) + |A_{ac}^{\text{hf}}|^2 \chi_c''(\mathbf{Q}_X, \omega_n) \quad (41)$$

$\mathbf{q} = \mathbf{Q}_Y$  に対しては、

$$\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_a^{\mathbf{Q}_Y} \propto |A_{bc}^{\text{hf}}|^2 \chi_b''(\mathbf{Q}_Y, \omega_n) + |A_{bc}^{\text{hf}}|^2 \chi_c''(\mathbf{Q}_Y, \omega_n),$$

$$\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_b^{\mathbf{Q}_Y} \propto |A_{bc}^{\text{hf}}|^2 \chi_b''(\mathbf{Q}_Y, \omega_n) \quad (42)$$

となる。 $T_N$  以上の温度領域ではどちらのスピンゆらぎの成分も存在しており、斜方晶相の結晶軸  $a$ 、 $b$  方向の  $1/T_1 T$  の値はそれぞれ式 (41) と式 (42) の足し合わせとなる。したがって、

$$\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_a = N_X \left(\frac{1}{T_1 T}\right)_a^{\mathbf{Q}_X} + N_Y \left(\frac{1}{T_1 T}\right)_a^{\mathbf{Q}_Y} \quad (43)$$

と書くことができる。この時、 $N_X + N_Y = 1$  を満たし、 $N_X, N_Y$  は、波数  $\mathbf{Q}_X$ 、 $\mathbf{Q}_Y$  それぞれのスピンゆらぎの  $1/T_1 T$  への寄与の割合である。この式 (43) を用いて、さらに、 $A_{ac}^{\text{hf}} = A_{bc}^{\text{hf}}$  および  $\chi_{\alpha}''(\mathbf{Q}_j, \omega_n) = \chi_{\alpha}''$  ( $j = X, Y$ ) を仮定すると、 $(1/T_1 T)_b / (1/T_1 T)_a$  は、いかのようになる。



$$\frac{(1/T_1T)_b}{(1/T_1T)_a} = \frac{\chi_c'' + \chi_a'' + f\chi_b''}{\chi_a'' + f(\chi_b'' + \chi_c'')} \quad (44)$$

このとき、 $f = N_Y/N_X$  であり、 $N_Y = N_X$  の時には、 $f = 1$  となるので、 $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a = 1$  となる。そして、 $Q = Q_X, Q_Y$  での反強磁性ゆらぎの比重がどちらかに寄る、つまり、 $N_Y = 0, N_X = 1$  で、 $f = 0$  となったときは、 $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a$  は以下のように書ける。

$$\frac{(1/T_1T)_b}{(1/T_1T)_a} = \frac{\chi_c'' + \chi_a''}{\chi_a''} \quad (45)$$

この場合、もし  $\chi_a'' = \chi_c''$  となるのであれば、式 (45) から  $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a \sim 2$  となる。図 35 からわかるように、 $T \sim 49\text{K}$  で  $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a$  の値は 2 に近づく。そして、 $T \sim 49\text{K}$  以下の温度領域では、 $T_N$  に向かって、 $(1/T_1T)_b/(1/T_1T)_a$  の値は 1 へ近づくように減少する。このことは、式 (45) から、 $T \sim 49\text{K}$  以下の温度域では、 $\chi_a'' \gg \chi_c''$  となることを意味する。これは、 $T_N$  以下で、Fe 面内でのストライプ型反強磁性秩序が起きることと整合している。

これらの  $1/T_1T$  の面内異方性は、中性子非弾性散乱で観測されている FeAs 面内のスピン励起が、 $T_N < T < T_s$  の温度域では異方性を示し、 $T_s$  以上では等方的になる実験結果と一致する [79]。一方、文献 [80] では、NaFeAs における  $1/T_1T$  の面内異方性は、 $T^* \sim 90\text{K} (> T_s)$  より上の温度領域では 0 であり、この異方性は、温度降下に対して  $T^*$  以下の温度領域から増大を示し、 $T_s$  以下の温度域で減少することが報告されている。しかし、この報告は、 $T_s$  でネマティック秩序を持たない本研究の結果とは異なっており、このことは正方晶相でネマティック秩序があるか否かに依存しているようである。

以上のように、本研究の結果は、電場勾配の面内異方性パラメータ  $\eta$  は、ラマン軌道感受率や  $C_{66}$  弾性定数と同様に鉄系超伝導体のネマティックゆらぎをモニターすることができるプローブであることを示している。

### 5.3 まとめ

NaFeAs と LiFeAs の試料でも、構造相転移温度  $T_s$  より高温の正方晶相において、外部磁場を Fe 面内で回転させて  $^{75}\text{As}$  核の NMR 測定を行い、As 周りの電荷分布が 2 回対称性をもっていることを見出した。この 2 回対称性は、斜方晶相での結晶構造と同じ対称性を持ち、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の試料でみられたものと同じである。この電荷勾配の Fe 面内異方性は、室温までの広い温度領域で存在しており、その温度依存性

も  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  における異方性と同様の振る舞いを示す。従って、 $\text{NaFeAs}$  と  $\text{LiFeAs}$  の試料でみられた Fe 面内異方性も、結晶の不完全性などによる内部応力が誘起したネマティック分極によるものと考えられる。この結果は、鉄系超伝導体において、構造相転移温度  $T_s$ 、磁気相転移温度  $T_N$  以上の温度領域であっても共通して存在すると考えられる。

さらに、 $\text{NaFeAs}$ 、 $\text{LiFeAs}$ 、および、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の正方晶相では、電荷勾配の Fe 面内異方性パラメータ  $\eta$  の温度依存性は、キュリーワイス則に従うことが分かった。この  $\eta$  と電子ラマン・ネマティック感受率の温度依存性とスケールしており、 $\eta$  がネマティック感受率をモニターしていることが明らかになった。 $\eta$  は静的な電場勾配で決まる物理量であり、ネマティックゆらぎは観測にかからないはずであるが、結晶の不完全性などの効果で内部応力が生まれ、この内部応力によってネマティック分極が誘起されると考えられる。また、スピンゆらぎで決まる核スピン格子緩和率は、物質によっては、必ずしもスケールしないことを見出した。このことは、ネマティックゆらぎの起源が、スピンゆらぎのみでは決まらないことを意味している。

$\text{NaFeAs}$  では、構造相転移温度  $T_s \sim 57\text{K}$  と磁気相転移温度  $T_N \sim 42\text{K}$  の間の斜方晶常磁性相において、核スピン格子緩和率  $1/T_1$  に Fe 面内異方性が観測された。この磁気ゆらぎの面内異方性は、 $T_s$  から約  $49\text{K}$  の温度範囲で、電荷勾配の面内異方性パラメータ  $\eta$  に従い、それよりも低温で  $T_N$  までの温度範囲では、徐々に消失することが明らかになった。

## 6 まとめ

本研究では、鉄系超伝導体  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 、 $\text{NaFeAs}$ 、および、 $\text{LiFeAs}$  を研究対象とし、核磁気共鳴法を用いて、ネマティック状態に関する電子状態をマイクロに捉えることを目的とする研究を行った。

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の正方晶相で、 $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルの Fe 面内の角度依存性の測定を行い、電場勾配が、斜方晶相と同じ 2 回対称性を持つことを見出した。これは、As まわりの電荷分布が本来持つはずの 4 回対称性が破れており、局所的に斜方晶領域が存在していることを意味する。この 2 回対称性、電気抵抗率、ARPES やラマン散乱実験で見られたそれと同じである。さらに、この電荷勾配の異方性は、Co ドープ増加とともに増大し、室温でも有限の値を示すことが分かった。同様に、 $\text{NaFeAs}$  と  $\text{LiFeAs}$  においても、 $^{75}\text{As}$  核の NMR スペクトルの Fe 面内の角度依存性の測定を行い、正方晶相の電場勾配が 2 回対称性を持つことを見出した。このように、正方晶相における 4 回対称性の局所的な破れは、これら 3 系列の鉄系超伝導体において、共通して起きており、本研究において、電場勾配の測定を介してマイクロな立場からそれを観測したと言える。

さらに、 $\text{NaFeAs}$ 、 $\text{LiFeAs}$ 、および、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の正方晶相では、電荷勾配の Fe 面内異方性パラメータ  $\eta$  が、キュリーワイス則に従って温度変化することを見出した。この  $\eta$  と電子ラマン・ネマティック感受率の温度依存性とスケールしており、 $\eta$  がネマティック感受率をモニターしていることが明らかになった。 $\eta$  は静的な電場勾配で決まる物理量であり、ネマティックゆらぎそのものは観測にかからないはずであるが、結晶の不完全性などの効果で内部応力が生まれ、この内部応力によってネマティック分極が誘起されると考えられる。このネマティック分極は静的な電場勾配の起源となっている。また、スピンゆらぎで決まる核スピン格子緩和率と  $\eta$  のスケーリングでは、物質によっては、必ずしもスケールしないことを見出した。このことは、必ずしも、ネマティックゆらぎの起源が、スピンゆらぎのみでは決まらないことを意味している。

また、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の反強磁性相に対して、X 線による PDF 解析から提案された磁気構造 (AFM2 モデル) に起因する NMR スペクトルは、観測されなかった。このことから、X 線による PDF 解析で観測された構造の歪みは、反強磁性秩序に影響していないと結論づけられる。

一方、 $\text{NaFeAs}$  に対しては、 $^{75}\text{As}$  核の NMR による核スピン格子緩和率  $1/T_1$  の測定も行った。その結果、構造相転移温度  $T_s \sim 57\text{K}$  と磁気相転移温度  $T_N \sim 42\text{K}$  の間の常磁性斜方晶相において、 $1/T_1$  に Fe 面内異方性が存在することが分かった。 $T_s$  から約 49K ま

では、磁気ゆらぎの面内異方性の振る舞いは、電荷勾配の面内異方性パラメータ $\eta$ の温度依存性にスケールしており、磁気ゆらぎの面内異方性が軌道秩序の成長と共に増大していることを示している。一方、49K から  $T_N$  に向かって、 $1/T_1$  の異方性がなくなることを見出した。このことは、反強磁性相で現れるストライプ型の短距離秩序が発達することに対応して、面内の帯磁率が増大するためと考えられる。

以上のように、NMR は、鉄系超伝導体において、ネマティック秩序とネマティックゆらぎを観測することができる有効なプローブであると言える。

## 7 謝辞

本研究を行う上で、大変お世話になりました。教授の伊藤正行先生には、NMR の基礎を一からご指導いただきました。また、実験での重要なアドバイスを多くいただき、セミナーの際に数多くの議論をしていただきました。厚く御礼申し上げます。准教授の小林義明先生には、実験手法から解析方法、研究のまとめ方まで十分理解できるまで辛抱強く教えていただきました。また、超伝導に関する重要となる研究テーマなど数多く与えていただきました。深く感謝いたします。講師の清水康弘先生には、NMR に対する技術的なことや実験手法、解析手法についてアドバイスをいただきました。深く感謝いたします。J-PARC の佐藤正俊先生には、実験結果や解析に対する的確なアドバイスをいただき、大変感謝いたします。

極低温実験室の黒川俊和技術職員、松岡博技術職員、福田高弘技術職員には液体ヘリウムを提供していただきました。技官の井上晶次さんには、研究を進めるうえで重要となるプローブを設計・製作していただき、金工室の伊藤有男さんにはローブの製作の際お世話になりました。香月真澄さんには、金工実習で大変お世話になりました。また、プローブの修復や、タンタル管の電気溶接に取り組んでいただきました。大変感謝いたします。

PD の武田晃先輩には実験装置の扱い方、解析方法など、研究を進めていく上でのサポートや重要なアドバイスを頂きました。平成 23 年度卒業の市川晃先輩には、本研究を進める上で重要なデータを頂きました。平成 24 年度修士課程卒業生の先輩方にも、実験装置の使い方や試料作製、解析方法など、大変お世話になりました。また、同学年の琴谷昇平君、高橋拓也君には、研究だけでなく、普段の生活でも大変助けていただきました。後輩の方には、試料作製や装置の寒剤管理などで様々な面でお世話になりました。大変ありがとうございます。

## 参考文献

- [1] Y. Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05\text{--}0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 11, pp. 3296–3297, 2008.
- [2] Ren Zhi-An, Lu Wei, Yang Jie, Yi Wei, Shen Xiao-Li, Zheng-Cai, Che Guang-Can, Dong Xiao-Li, Sun Li-Ling, Zhou Fang, and Zhao Zhong-Xian. Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound  $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ . *Chinese Physics Letters*, Vol. 25, No. 6, p. 2215, 2008.
- [3] Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Phillip M. Wu, Yong-Chi Lee, Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu. Superconductivity in the pbo-type structure  $\alpha\text{-FeSe}$ . *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 105, No. 38, pp. 14262–14264, 2008.
- [4] Shiyong Tan, Yan Zhang, Miao Xia, Zirong Ye, Fei Chen, Xin Xie, Rui Peng, Difei Xu, Qin Fan, Haichao Xu, Juan Jiang, Tong Zhang, Xinchun Lai, Tao Xiang, Jiangping Hu, Binping Xie, and Donglai Feng. Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  thin films. *Nature Materials*, Vol. 12, pp. 634–640, 2013.
- [5] Ilaria Pallecchi, Michael Eisterer, Andrea Malagoli, and Marina Putti. Application potential of Fe-based superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 28, No. 11, p. 114005, 2015.
- [6] J. H. Chu, J. G. Analytis, K. De Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto, and I. R. Fisher. In-plane resistivity anisotropy in an underdoped iron arsenide superconductor. *Science*, Vol. 329, p. 824, 2010.
- [7] Ming Yi, Donghui Lu, Jiun-Haw Chu, James G. Analytis, Adam P. Sorini, Alexander F. Kemper, Brian Moritz, Sung-Kwan Mo, Rob G. Moore, Makoto Hashimoto, Wei-Sheng Lee, Zahid Hussain, Thomas P. Devereaux, Ian R. Fisher, and Zhi-Xun Shen. Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  above the spin density wave transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 108, No. 17, pp. 6878–6883, 2011.
- [8] Jiun-Haw Chu, Hsueh-Hui Kuo, James G. Analytis, and Ian R. Fisher. Divergent

- nematic susceptibility in an iron arsenide superconductor. *Science*, Vol. 337, No. 6095, pp. 710–712, 2012.
- [9] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nature Physics*, Vol. 10, p. 97, 2014.
- [10] Cenke Xu, Yang Qi, and Subir Sachdev. Experimental observables near a nematic quantum critical point in the pnictide and cuprate superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 134507, Oct 2008.
- [11] Kenji Ishida, Yusuke Nakai, and Hideo Hosono. To what extent iron-pnictide new superconductors have been clarified: A progress report. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 78, No. 6, p. 062001, 2009.
- [12] S. Kasahara, H. J. Shi, K. Hashimoto, S. Tonegawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, Andriy H. Nevidomskyy, and Y. Matsuda. Electronic nematicity above the structural and superconducting transition in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ . *Nature*, Vol. 486, p. 382, 2012.
- [13] K Ikeuchi, M Sato, S Li, M Toyoda, Y Kobayashi, M Itoh, P Miao, S Torii, Y Ishikawa, and T Kamiyama. Detailed study of the phase diagram of fe-based superconductor  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  by super high-resolution neutron diffraction measurements. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 592, No. 1, p. 012071, 2015.
- [14] Q. Huang, Jun Zhao, J. W. Lynn, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and Pengcheng Dai. Doping evolution of antiferromagnetic order and structural distortion in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 054529, Aug 2008.
- [15] Y. Su, P. Link, A. Schneidewind, Th. Wolf, P. Adelman, Y. Xiao, M. Meven, R. Mittal, M. Rotter, D. Johrendt, Th. Brueckel, and M. Loewenhaupt. Antiferromagnetic ordering and structural phase transition in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  with sn incorporated from the growth flux. *Phys. Rev. B*, Vol. 79, p. 064504, Feb 2009.
- [16] J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Shimosawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J. Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J. G. Cheng, and T. Shibauchi. Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe. *Nature Communications*, Vol. 7, p. 12146, 2016.
- [17] Shunichi Tatematsu, Erika Satomi, Yoshiaki Kobayashi, and Masatoshi Sato. Magnetic ordering in v-layers of the superconducting system of  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ .

- Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 79, No. 12, p. 123712, 2010.
- [18] Marianne Rotter, Marcus Tegel, Dirk Johrendt, Inga Schellenberg, Wilfried Hermes, and Rainer Pöttgen. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review B*, Vol. 78, p. 020503, 2008.
- [19] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman. Anomalous suppression of the orthorhombic lattice distortion in superconducting  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 104, p. 057006, Feb 2010.
- [20] Kazuhiko Kuroki, Seiichiro Onari, Ryotaro Arita, Hidetomo Usui, Yukio Tanaka, Hiroshi Kontani, and Hideo Aoki. Unconventional pairing originating from disconnected fermi surfaces in the iron-based superconductor. *New Journal of Physics*, Vol. 11, No. 2, p. 025017, 2009.
- [21] Kazuhiko Kuroki, Seiichiro Onari, Ryotaro Arita, Hidetomo Usui, Yukio Tanaka, Hiroshi Kontani, and Hideo Aoki. Unconventional pairing originating from the disconnected fermi surfaces of superconducting  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, p. 087004, Aug 2008.
- [22] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du. Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, p. 057003, Jul 2008.
- [23] 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. Observation of fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *EPL (Europhysics Letters)*, Vol. 83, No. 4, p. 47001, 2008.
- [24] T. Yoshida, I. Nishi, S. Ideta, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, H. Ikeda, and R. Arita. Two-dimensional and three-dimensional fermi surfaces of superconducting  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  and their nesting properties revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 106, p. 117001, Mar 2011.
- [25] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, and Y. Matsuda. Microwave penetration depth and quasiparticle conductivity of  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  single



- crystals: Evidence for a full-gap superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 102, p. 017002, Jan 2009.
- [26] X. G. Luo, M. A. Tanatar, J.-Ph. Reid, H. Shakeripour, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, Huiqian Luo, Zhaosheng Wang, Hai-Hu Wen, R. Prozorov, and Louis Taillefer. Quasiparticle heat transport in single-crystalline  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  : Evidence for a  $k$ -dependent superconducting gap without nodes. *Phys. Rev. B*, Vol. 80, p. 140503, Oct 2009.
- [27] Ayaka Kawabata, Sang Chul Lee, Taketo Moyoshi, Yoshiaki Kobayashi, and Masatoshi Sato. Superconductivity of  $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{AsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 77, No. 10, p. 103704, 2008.
- [28] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov. Is  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  an electron-phonon superconductor? *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, p. 026403, Jul 2008.
- [29] Zhang An-Min and Zhang Qing-Ming. Electron—phonon coupling in cuprate and iron-based superconductors revealed by raman scattering. *Chinese Physics B*, Vol. 22, No. 8, p. 087103, 2013.
- [30] M. Sato and Y. Kobayashi. On the superconducting pairing mechanism of Fe-based systems-is it new or well-known ? *Solid State Communications*, Vol. 152, No. 8, pp. 688 – 694, 2012. Special Issue on Iron-based Superconductors.
- [31] Takayuki Kawamata, Erika Satomi, Yoshiaki Kobayashi, Masayuki Itoh, and Masatoshi Sato. Study of ni-doping effect of specific heat and transport properties for  $\text{LaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{AsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 80, No. 8, p. 084720, 2011.
- [32] Seiichiro Onari and Hiroshi Kontani. Violation of anderson's theorem for the sign-reversing  $s$ -wave state of iron-pnictide superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 103, p. 177001, Oct 2009.
- [33] Seiichiro Onari, Hiroshi Kontani, and Masatoshi Sato. Structure of neutron-scattering peaks in both  $s_{++}$ -wave and  $s_{\pm}$ -wave states of an iron pnictide superconductor. *Phys. Rev. B*, Vol. 81, p. 060504, Feb 2010.
- [34] Terutaka Goto, Ryosuke Kurihara, Koji Araki, Keisuke Mitsumoto, Mitsuhiro Akatsu, Yuichi Nemoto, Shunichi Tatematsu, and Masatoshi Sato. Quadrupole effects of layered iron pnictide superconductor  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 80, No. 7, p. 073702, 2011.
- [35] Masahito Yoshizawa, Daichi Kimura, Taiji Chiba, Shalamujiang Simayi, Yoshiki

- Nakanishi, Kunihiro Kihou, Chul-Ho Lee, Akira Iyo, Hiroshi Eisaki, Masamichi Nakajima, and Shin ichi Uchida. Structural quantum criticality and superconductivity in iron-based superconductor  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 81, No. 2, p. 024604, 2012.
- [36] Hiroshi Kontani and Youichi Yamakawa. Linear response theory for shear modulus  $C_{66}$  and raman quadrupole susceptibility: Evidence for nematic orbital fluctuations in fe-based superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 113, p. 047001, Jul 2014.
- [37] G. M. Volkoff. Second order nuclear quadrupole effects in single crystals: Part i. theoretical. *Can. J. Phys.*, Vol. 8, p. 820, 1953.
- [38] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield. Effects of co substitution on thermodynamic and transport properties and anisotropic  $H_{c2}$  in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  single crystals. *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 214515, Dec 2008.
- [39] Igor Morozov, Alexander Boltalin, Olga Volkova, Alexander Vasiliev, Olga Kataeva, Ulrike Stockert, Mahmoud Abdel-Hafiez, Dirk Bombor, Anne Bachmann, Luminita Harnagea, Madeleine Fuchs, Hans-Joachim Grafe, Günter Behr, Rüdiger Klingeler, Sergey Borisenko, Christian Hess, Sabine Wurmehl, and Bernd Büchner. Single crystal growth and characterization of superconducting  $\text{LiFeAs}$ . *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 10, pp. 4428–4432, 2010.
- [40] M. A. Tanatar, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. Prozorov. Direct imaging of the structural domains in the iron pnictides  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). *Phys. Rev. B*, Vol. 79, p. 180508, May 2009.
- [41] D. K. Pratt, M. G. Kim, A. Kreyssig, Y. B. Lee, G. S. Tucker, A. Thaler, W. Tian, J. L. Zarestky, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, B. N. Harmon, A. I. Goldman, R. J. McQueeney. Incommensurate spin-density wave order in electron-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  superconductors. *Physical Review Letters*, Vol. 106, p. 257001, 2011.
- [42] Y. Gallais, R. M. Fernandes, I. Paul, L. Chauvière, Y.-X. Yang, M.-A. Méasson, M. Cazayous, A. Sacuto, D. Colson, and A. Forget. Observation of incipient charge nematicity in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . *Physical Review Letters*, Vol. 111, p. 267001, 2013.
- [43] M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, and S. Uchida. Unprecedented anisotropic metal-

- lic state in undoped iron arsenide  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  revealed by optical spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 108, No. 30, pp. 12238–12242, 2011.
- [44] R. M. Fernandes, L. H. Van Bebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat, and J. Schmalian. Effects of nematic fluctuations on the elastic properties of iron arsenide superconductors. *Physical Review Letters*, Vol. 105, p. 157003, 2013.
- [45] Rafael M. Fernandes, Elihu Abrahams, and Jörg Schmalian. Anisotropic in-plane resistivity in the nematic phase of the iron pnictides. *Physical Review Letters*, Vol. 107, p. 217002, 2011.
- [46] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin, and J. Schmalian. Preemptive nematic order, pseudogap, and orbital order in the iron pnictides. *Physical Review B*, Vol. 85, p. 024534, 2012.
- [47] Hiroshi Kontani and Seiichiro Onari. Orbital-fluctuation-mediated superconductivity in iron pnictides: Analysis of the five-orbital Hubbard-Holstein model. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 104, p. 157001, Apr 2010.
- [48] Yoshio Inoue, Youichi Yamakawa, and Hiroshi Kontani. Impurity-induced electronic nematic state and  $C_2$ -symmetric nanostructures in iron pnictide superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 85, p. 224506, Jun 2012.
- [49] Seiichiro Onari and Hiroshi Kontani. In-plane anisotropy of transport coefficients in electronic nematic states: Universal origin of nematicity in Fe-based superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 96, p. 094527, Sep 2017.
- [50] M. P. Allan, T-M. Chuang, F. Masee, Yang Xie, Ni Ni, S. L. Bud'ko, G. S. Boebinger, Q. Wang, D. S. Dessau, P. C. Canfield, M. S. Golden, J. C. Davis. Anisotropic impurity states, quasiparticle scattering and nematic transport in underdoped  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . *Nature Physics*, Vol. 9, p. 220, 2013.
- [51] K. Kitagawa, K. Katayama, N. and ohgushi, M. Yoshida, and M. Takigawa. Anisotropic impurity states, quasiparticle scattering and nematic transport in underdoped  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 77, p. 114709, 2008.
- [52] 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. Contrasting spin dynamics between underdoped and overdoped  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 104, p.

037001, Jan 2010.

- [53] S. Ideta, T. Yoshida, I. Nishi, A. Fujimori, Y. Kotani, K. Ono, Y. Nakashima, S. Yamaichi, T. Sasagawa, M. Nakajima, K. Kihou, Y. Tomioka, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Ito, S. Uchida, and R. Arita. Dependence of carrier doping on the impurity potential in transition-metal-substituted FeAs-based superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 110, p. 107007, Mar 2013.
- [54] A. P. Dioguardi, M. M. Lawson, B. T. Bush, J. Crocker, K. R. Shirer, D. M. Nisson, T. Kissikov, S. Ran, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, S. Yuan, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, H.-J. Grafe, and N. J. Curro. Nmr evidence for inhomogeneous glassy behavior driven by nematic fluctuations in iron arsenide superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 92, p. 165116, Oct 2015.
- [55] J. L. Niedziela, M. A. McGuire, and T. Egami. Local structural variation as source of magnetic moment reduction in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review B*, Vol. 86, p. 174113, 2012.
- [56] A. F. Wang, X. G. Luo, Y. J. Yan, J. J. Ying, Z. J. Xiang, G. J. Ye, P. Cheng, Z. Y. Li, W. J. Hu, and X. H. Chen. Phase diagram and calorimetric properties of  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 85, p. 224521, Jun 2012.
- [57] Dinah R. Parker, Matthew J. P. Smith, Tom Lancaster, Andrew J. Steele, Isabel Franke, Peter J. Baker, Francis L. Pratt, Michael J. Pitcher, Stephen J. Blundell, and Simon J. Clarke. Control of the competition between a magnetic phase and a superconducting phase in Cobalt-doped and Nickel-doped NaFeAs using electron count. *Physical Review Letters*, Vol. 104, p. 057007, 2010.
- [58] Shiliang Li, Clarina de la Cruz, Q. Huang, G. F. Chen, T.-L. Xia, J. L. Luo, N. L. Wang, and Pengcheng Dai. Structural and magnetic phase transitions in  $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 80, p. 020504, Jul 2009.
- [59] X. Zhang, Y. Wang, and Y. Ma. High pressure structures of “111” type iron-based superconductors predicted from first-principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 14, p. 15029, 2012.
- [60] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, and C. Q. Jin. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications*, Vol. 148, pp. 538–540, 2008.
- [61] Z. Deng, X. C. Wang, Q. Q. Liu, S. J. Zhang, Y. X. Lv, J. L. Zhu, R. C. Yu, and C. Q. Jin. A new “111” type iron pnictide superconductor LiFeP. *EPL*

- (*Europhysics Letters*), Vol. 87, No. 3, p. 37004, 2009.
- [62] S. Aswartham, L. Harnagea, G. Behr, D. Bombor, A. Bachmann, I. V. Morozov, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, T. K. Kim, D. V. Evtushinsky, S. V. Borisenko, A. U. B. Wolter, C. Hess, S. Wurmehl, and B. Büchner. Suppressed superconductivity in charge-doped  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  single crystals. *Phys. Rev. B*, Vol. 84, p. 054534, 2011.
- [63] J. D. Wright, M. J. Pitcher, W. Trevelyan-Thomas, T. Lancaster, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Clarke, and S. J. Blundell. Magnetic fluctuations and spin freezing in nonsuperconducting  $\text{LiFeAs}$  derivatives. *Phys. Rev. B*, Vol. 88, p. 060401, Aug 2013.
- [64] Y. Zhang, C. He, Z. R. Ye, J. Jiang, F. Chen, M. Xu, Q. Q. Ge, B. P. Xie, J. Wei, M. Aeschlimann, X. Y. Cui, M. Shi, J. P. Hu, and D. L. Feng. Symmetry breaking via orbital-dependent reconstruction of electronic structure in detwinned  $\text{NaFeAs}$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 85, p. 085121, Feb 2012.
- [65] Yoo Jang Song, Jin Soo Ghim, Byeong Hun Min, Yong Seung Kwon, Myung Hwa Jung, and Jong-Soo Rhyee. Synthesis, anisotropy, and superconducting properties of  $\text{LiFeAs}$  single crystal. *Applied Physics Letters*, Vol. 96, No. 21, p. 212508, 2010.
- [66] H. Miao, L.-M. Wang, P. Richard, S.-F. Wu, J. Ma, T. Qian, L.-Y. Xing, X.-C. Wang, C.-Q. Jin, C.-P. Chou, Z. Wang, W. Ku, and H. Ding. Coexistence of orbital degeneracy lifting and superconductivity in iron-based superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 89, p. 220503, Jun 2014.
- [67] Vladimir Cvetkovic and Oskar Vafek. Space group symmetry, spin-orbit coupling, and the low-energy effective hamiltonian for iron-based superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 88, p. 134510, Oct 2013.
- [68] Tetsuro Saito, Youichi Yamakawa, Seiichiro Onari, and Hiroshi Kontani. Revisiting orbital-fluctuation-mediated superconductivity in  $\text{LiFeAs}$ : Nontrivial spin-orbit interaction effects on the band structure and superconducting gap function. *Phys. Rev. B*, Vol. 92, p. 134522, Oct 2015.
- [69] Z.-Y. Ye, M. Xu, Q. Q. Ge, Q. Fan, F. Chen, J. Jiang, P. S. Wang, J. Dai, W. Yu, B. P. Xie, and D. L. Feng. Orbital selective correlations between nesting/scattering/Lifshitz transition and the superconductivity in  $\text{AFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  (A=Li, Na). *arXiv:1303.0682*, 2013.

- [70] S. H. Baek, H. J. Grafe, F. Hammerath, M. Fuchs, C. Rudisch, L. Harnagea, S. Aswartham, S. Wurmehl, J. van den Brink, and B. Büchner.  $^{75}\text{As}$  NMR-NQR study in superconducting  $\text{LiFeAs}$ . *The European Physical Journal B*, Vol. 85, No. 5, p. 159, May 2012.
- [71] P. S. Wang, P. Zhou, S. S. Sun, Y. Cui, T. R. Li, Hechang Lei, Ziqiang Wang, and Weiqiang Yu. Robust short-range-ordered nematicity in  $\text{FeSe}$  evidenced by high-pressure NMR. *Phys. Rev. B*, Vol. 96, p. 094528, Sep 2017.
- [72] V. K. Thorsmølle, M. Khodas, Z. P. Yin, Chenglin Zhang, S. V. Carr, Pengcheng Dai, and G. Blumberg. Critical quadrupole fluctuations and collective modes in iron pnictide superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 93, p. 054515, Feb 2016.
- [73] Anna E. Böhmer and Christoph Meingast. Electronic nematic susceptibility of iron-based superconductors. *Comptes Rendus Physique*, Vol. 17, pp. 90–112, 2016.
- [74] Seiichiro Onari and Hiroshi Kontani. Self-consistent vertex correction analysis for iron-based superconductors: Mechanism of Coulomb interaction-driven orbital fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 109, p. 137001, Sep 2012.
- [75] L. Ma, G. F. Chen, Dao-Xin Yao, J. Zhang, S. Zhang, T.-L. Xia, and Weiqiang Yu.  $^{23}\text{Na}$  and  $^{75}\text{As}$  NMR study of antiferromagnetism and spin fluctuations in  $\text{NaFeAs}$  single crystals. *Phys. Rev. B*, Vol. 83, p. 132501, Apr 2011.
- [76] L. Ma, J. Zhang, G. F. Chen, and Weiqiang Yu. NMR evidence of strongly correlated superconductivity in  $\text{LiFeAs}$ : Tuning toward a spin-density-wave ordering. *Phys. Rev. B*, Vol. 82, p. 180501, Nov 2010.
- [77] Long Ma, J. Dai, P. S. Wang, X. R. Lu, Yu Song, Chenglin Zhang, G. T. Tan, Pengcheng Dai, D. Hu, S. L. Li, B. Normand, and Weiqiang Yu. Phase separation, competition, and volume-fraction control in  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 90, p. 144502, Oct 2014.
- [78] Youichi Yamakawa, Seiichiro Onari, and Hiroshi Kontani. Nematicity and magnetism in  $\text{FeSe}$  and other Families of Fe-based superconductors. *Phys. Rev. X*, Vol. 6, p. 021032, Jun 2016.
- [79] Yu Song, Louis-Pierre Regnault, Chenglin Zhang, Guotai Tan, Scott V. Carr, Songxue Chi, A. D. Christianson, Tao Xiang, and Pengcheng Dai. In-plane spin excitation anisotropy in the paramagnetic state of  $\text{NaFeAs}$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 88, p. 134512, Oct 2013.

- [80] R. Zhou, L. Y. Xing, X. C. Wang, C. Q. Jin, and Guo-qing Zheng. Orbital order and spin nematicity in the tetragonal phase of the electron-doped iron pnictides  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 93, p. 060502, Feb 2016.