

# MERIT 自発融合研究: テラヘルツ分光法による新奇ネマティック秩序を示す鉄系超伝導体の超伝導対称性の研究

磯山 和基<sup>1</sup>, 大西 朝登<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻 島野研究室

<sup>2</sup> 東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻 芝内・橋本研究室

2022年10月12日

## 1 背景

鉄系超伝導体は2006年に発見された非従来型超伝導体の1つである。常圧下では銅酸化物系に次いで高い超伝導転移温度 ( $T_c$ ) を示し、また(電子)ネマティック秩序と呼ばれる電子応答が異方的な状態を示すなど他の非従来型超伝導体の研究にとっても重要な性質を示すことから、その超伝導発現機構の解明のために精力的な研究が行われている。典型的な鉄系超伝導体の母物質である  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  は、電子ドープやホールドープ等で超伝導性を示し、低ドープ領域では  $B_{2g}$  の対称性をもつネマティック秩序を示す。一方で、電子相関の増大が考えられるホールドープ系  $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) では、 $x = 1$  のエンド物質で  $B_{1g}$  の対称性をもつネマティック揺らぎが報告されている [1, 2]。さらに  $0 < x < 1$  の過剰ドープ領域では、弾性抵抗率測定におけるネマティック感受率の対称性から、 $B_{2g}, B_{1g}$  とは異なる非 Ising 的なネマティック揺らぎを示す新奇ネマティック秩序 (XY ネマティック) の実現が示唆されている [3]。これらのホールドープ系では、ネマティックな対称性とは異なる等方的な  $A_{1g}$  の感受率の増大も報告されており [4]、電子相関や超伝導との関連からも新奇ネマティック秩序の性質のさらなる研究が求められている。

本研究ではホールドープ系  $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の中でも特に  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  を対象に、ポンププローブ分光を用いてその新奇ネマティック秩序と超伝導秩序の相関を探ることを目指した。ポンププローブ分光はポンプ光により系を励起し、プローブ光によりその励起および緩和のダイナミクスを測定する手法であり、さまざまなエネルギーを持つ複数の秩序を(時に選択的に)励起し、またその励起状態が基底状態や準安定状態に緩和する様子を異なる時定数によって分離して観測することができる。ポンププローブ分光法を用いた鉄系超伝導体におけるネマティック秩序の研究としては、電子ドープ系において先行研究がある [5, 6]。特に先行研究 [6] においては、ネマティック転移温度 ( $T_{\text{nem}}$ ) 以下の温度領域で観測されたポンプ光によって誘起されたプローブ光の反射率変化(ポンププローブ信号)の符号が  $T \sim T_c$  を境に変化することが報告され、超伝導転移によるネマティック秩序変数の抑制が示唆されている。

なお当初本研究では、テラヘルツ (THz) 波と呼ばれる超伝導ギャップエネルギーと同程度の光子エネルギー ( $\sim$  数 meV) を持つ光を用いて、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の超伝導秩序変数の対称性とそのネマティック秩序の相関を明らかにすることを目指していた [7, 8]。しかし実際に THz 波を用いた測定を行ったところ、観測された信号が先行研究から見積もられたものよりも1桁程度小さく、当初目的としていた超伝導秩序変数の対称性を議論することが出来なかった。そのため方針を変更し、ポンププローブ分光法を用いて  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  におけるネマティック秩序と超伝導秩序が競合もしくは共存関係にあるかといった秩序間の相関を明らかにすることを目指した。

組成	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$T_c$ (K)	$T_{nem}$ (K)
0.19	3.9436	13.218	15.6	101.5
0.67	3.8962	13.938	15	-
0.87	3.8762	14.239	6.2	40

表 1. 試料の組成と各特性.

## 2 実験手法

まずセルフフラックス法により  $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$  単結晶の育成を行った. セルフフラックス法とは, プリカーサのうちの 1 つを高温で融解させ他のプリカーサの溶剤 (フラックス) とする手法である. ここではフラックスとして FeAs, プリカーサとして BaAs および RbAs を用い, 先行研究 [3] をもとにこれらの混合比を変化させて各組成の単結晶の合成を行った.

その後, 合成した試料について X 線回折測定による軸長および軸方位の測定を行い, さらに電気抵抗率測定により  $T_c$  を評価した.  $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$  の軸長は Vegard 則に従って線形に変化するため [9], 得られた  $a$  軸長から試料の組成  $x$  を決定した<sup>1</sup>. 測定した試料の軸長および  $T_c$ ,  $T_{nem}$  を表 1 にまとめる. 図 1b に  $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$  の相図を示した通り, 本研究で用いた 3 つの試料はそれぞれ組成  $x = 0.19$  が  $B_{2g}$  ネマティック, 組成  $x = 0.87$  が  $B_{1g}$  ネマティック秩序を示し, また組成  $x = 0.67$  においては XY 的なネマティック揺らぎが観測されている [3].

この 3 種類の組成の  $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$  単結晶について, 可視光ポンプ-近赤外光プローブ分光法を行い, 可視光パルス照射による過渡的な反射率変化の時間発展を測定した. 市販の Ti:sapphire 再生増幅器レーザー (Coherent 社製 Libra) から取り出した波長 800 nm (= 1.55 eV) の超短パルス (パルス幅 100 fs) をプローブ光とし, その 2 倍波 (波長 400 nm = 3.10 eV) をポンプ光とした. ポンプ光およびプローブ光のスポットサイズは,  $x = 0.19$  試料の測定においてはそれぞれ直径 112  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$  であり,  $x = 0.67$  および 0.87 試料の測定においては 123  $\mu\text{m}$ , 62  $\mu\text{m}$  であった. またポンプ光のエネルギー密度は  $x = 0.19$  試料の測定においては 260  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $x = 0.67$  および 0.87 試料の測定においては 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  とした.

$Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$  が複数の対称性成分の励起チャンネルを持つことに由来して, 測定で得られる反射率変化はポンプ光とプローブ光の偏光方向に依存することが期待される. 具体的には, ポンプ光とプローブ光をその  $ab$  面にたいして垂直に入射させた場合には, その反射率変化  $\Delta R/R$  は

$$\frac{\Delta R}{R}(\theta_{\text{pump}}, \theta_{\text{probe}}) \propto \chi_{A_{1g}}^{(3)} + \chi_{B_{2g}}^{(3)} \sin 2\theta_{\text{pump}} \sin 2\theta_{\text{probe}} + \chi_{B_{1g}}^{(3)} \cos 2\theta_{\text{pump}} \cos 2\theta_{\text{probe}} \quad (1)$$

と分解することができる [12]. ここで  $\chi_{A_{1g}}^{(3)}$ ,  $\chi_{B_{2g}}^{(3)}$ ,  $\chi_{B_{1g}}^{(3)}$  はそれぞれ 3 次の非線形感受率のうち  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{1g}$  対称性をもつ項であり,  $\theta_{\text{pump}}$  および  $\theta_{\text{probe}}$  はポンプ光およびプローブ光の偏光が結晶の  $a$  軸となす角である (図 1a 参照). これら複数の対称性成分を分解して測定するため, ポンプ光とプローブ光の光路にそれぞれの波長に対応する半波長板を挿入し, ポンプ光とプローブ光の偏光を変えて反射率変化の測定を行った.

## 3 結果と考察

典型的な実験結果として, 図 2 に  $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$  ( $x = 0.19$ ) 試料における反射率変化のダイナミクスと, それを式 (1) に基づいて  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$ , および  $B_{1g}$  の各対称性を持つ非線形感受率のダイナミクスに分解した結果を示す. 図 2 に見られるように, 非線形感受率のダイナミクスは可視光照射後 1 ps のスケールで減衰する早い成分と, それに続いて数 10 ps 以上残る遅い成分からなり, これはいずれの組成, いずれの温度にお

<sup>1</sup>  $BaFe_2As_2$ ,  $RbFe_2As_2$  の  $a$  軸長としてはそれぞれ 3.9625, 3.863 Å を用いた [10, 11].

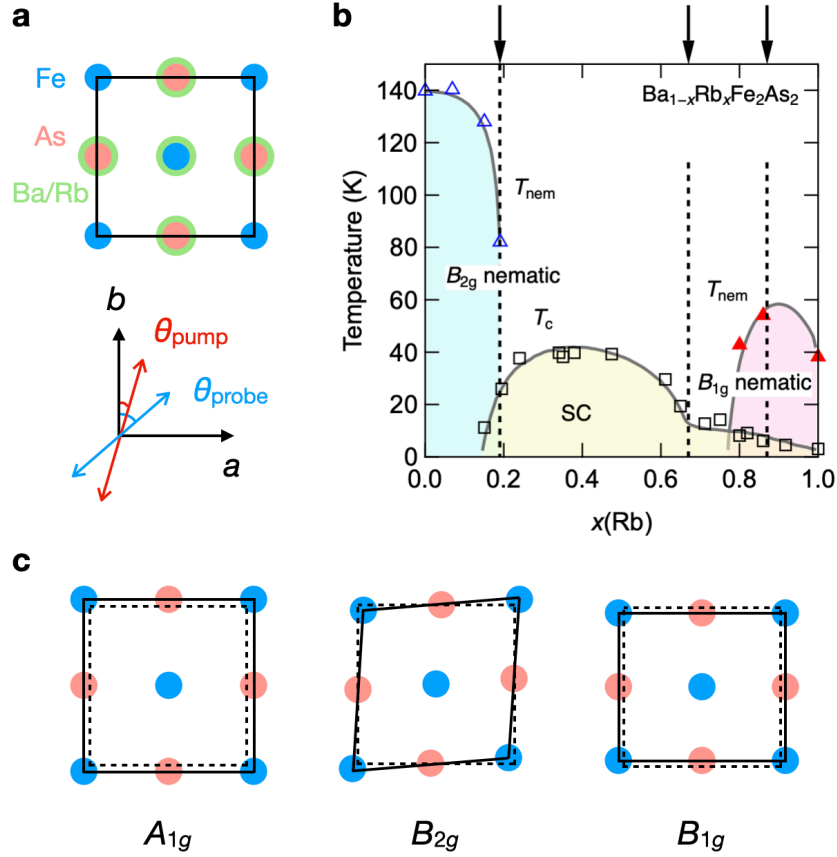


図 1. **a**:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の結晶構造 (青丸: Fe, 赤丸: As, 緑丸: Ba もしくは Rb で、紙面に対して奥側もしくは手前側に位置) と反射率変化測定におけるポンプ光・プローブ光の偏光配置. **b**:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の相図 [3]. 測定に用いた 3 つの組成を黒矢印で示した. **c**:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の反射率変化に現れる 3 つの対称性成分. それぞれの対称性の反射率変化をもたらす原因の 1 つとして、それぞれの対称性を持つ結晶の歪みを示した.

いても同様であった. 1 ps スケールの早い成分は電子格子相互作用を通じた電子系から格子系へのエネルギーの緩和に対応し、遅い成分は格子系から熱浴へのエネルギーの放出に対応すると考えられるが、両者共にネマティック秩序の光励起ダイナミクスを反映すると考えられる. 特に数 ps 程度で緩和する早い成分にはネマティック秩序に由来する成分が顕著に現れることが知られており [5], 各組成・各温度において非線形感受率の大きさを抽出することで図 3 に示す温度依存性を得た<sup>2</sup>.

### 3.1 組成 $x = 0.19$ の結果

まず  $B_{2g}$  ネマティックを示す組成  $x = 0.19$  においては、図 3a に示したように、 $\chi_{A_{1g}}^{(3)}$  に  $T < T_{\text{nem}}$  で立ち上がる、ネマティック秩序の光励起ダイナミクスに対応するポンププローブ信号が観測された. さらに  $B_{2g}$  ネマティック秩序の光励起ダイナミクスが主要な寄与を与えると予想される  $B_{2g}$  チャンネル  $\chi_{B_{2g}}^{(3)}$  においては、 $T > T_c$  でおおよそ一定であった信号が  $T < T_c$  で減少に転じる振る舞いが観測され、これは先行研究 [6] で見られたのと同様の、超伝導転移によるネマティック秩序変数の減少、すなわち超伝導とネマティック秩序の競合を反映していると考えられる. なお今回得られたポンププローブ信号は、全ての対称性成分において  $T > T_{\text{nem}}$  であってもノンゼロであった. これはポンプ光の強度が数百  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  程度と先行研究における励起強度よりもおよそ 1 桁強いために、ネマティック秩序の光励起ダイナミクス以外の信号、たとえばキャリアのバンド間遷移などの信号も捉えてしまったからであると考えられる.

<sup>2</sup> 非線形感受率のダイナミクスの大きさは、遅い成分についてはダイナミクスの 10-15 ps を平均し、早い成分についてはダイナミクスの 0-1 ps を平均したものの遅い成分の大きさを差し引くことによって抽出した.

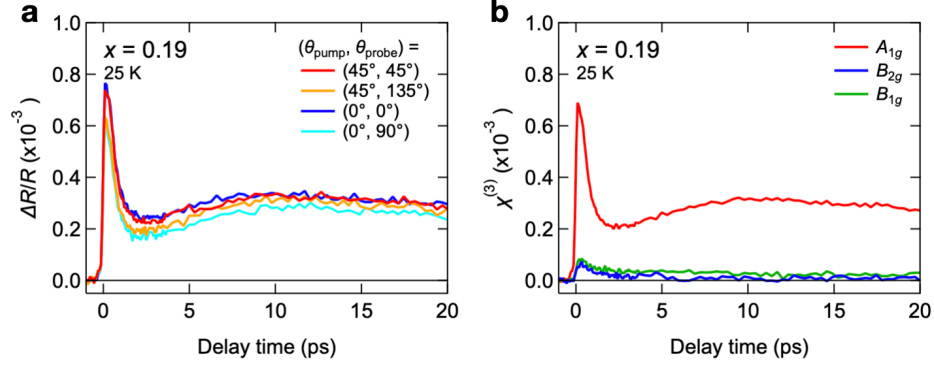


図 2. **a**: 25 K において測定した,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x = 0.19$ ) の反射率変化のダイナミクス. ポンプ光およびプローブ光の偏光が結晶軸となす角をそれぞれ変えて測定した. **b**: 式 (1) に基づいて **a** の結果を  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$ , および  $B_{1g}$  対称性を持つ非線形感受率のダイナミクスに分解したもの.

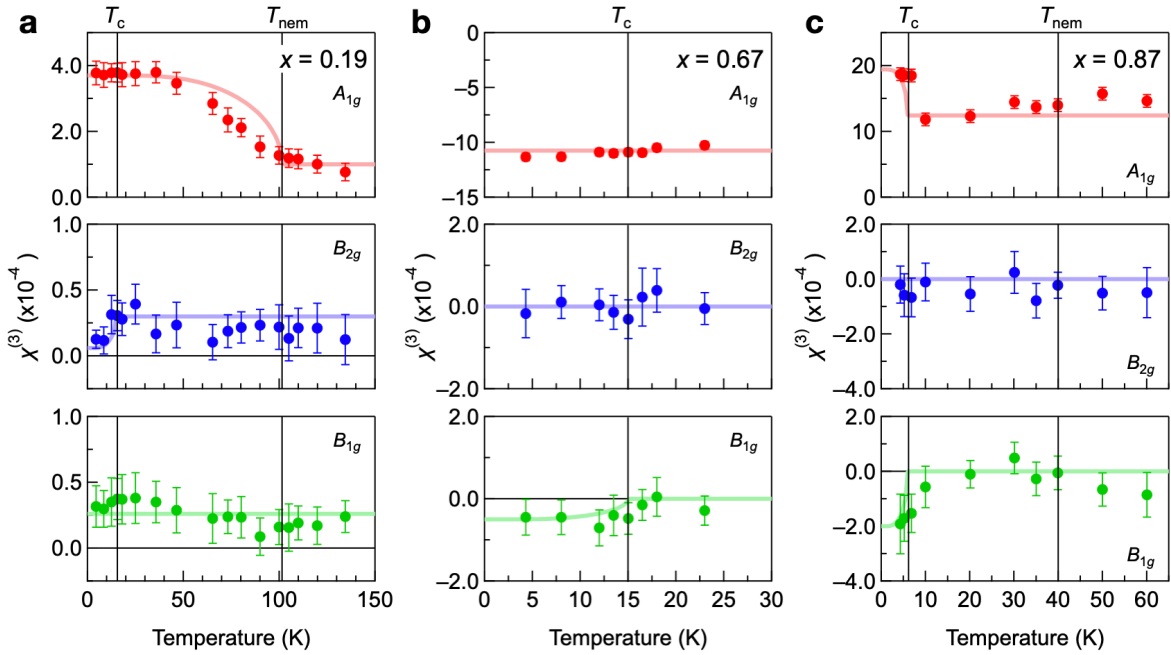


図 3. 非線形感受率の温度依存性. **a**:  $x = 0.19$ , **b**:  $x = 0.67$ , そして **c**:  $x = 0.87$ . ただし  $x = 0.19, 0.87$  においてはダイナミクスの早い成分を,  $x = 0.67$  においては遅い成分を示した. なお垂直の線は  $T_c = 15.6$  K および  $T_{\text{nem}} = 101.5$  K ( $x = 0.19$ ),  $T_c = 15.0$  K ( $x = 0.67$ ), また  $T_c = 6.2$  K および  $T_{\text{nem}} = 40$  K ( $x = 0.87$ ) を表し, 誤差棒は標準偏差を表す. 実線はアイガイド.

### 3.2 組成 $x = 0.67$ の結果

導入でも述べたが, 組成  $x = 0.67$  は長距離ネマティック秩序を示さず, XY ネマティック揺らぎと呼ばれる非 Ising 的な短距離ネマティック揺らぎを示すと考えられる [3]. そのため単純には  $B_{2g}$  チャンネルおよび  $B_{1g}$  チャンネルのポンププローブ信号は温度に依存しないと予想されるが, 実際には  $B_{1g}$  チャンネルにおいて  $T < T_c$  を境にノンゼロとなる信号が観測された (図 3b 下段). また  $B_{1g}$  チャンネルとは対照的に  $B_{2g}$  チャンネルの信号は全温度にわたってノイズレベルでゼロであった. この結果は  $T < T_c$  においては  $B_{2g}$  的な状態より  $B_{1g}$  ネマティック的な状態の方が好まれるということを示唆している. 直流弾性抵抗測定の結果からは常伝導相においてはネマティック感受率が低温に向けて発散する Curie-Weiss 的な振る舞いが  $B_{2g}$  チャンネルと  $B_{1g}$  チャンネルの両方において確認されており, これが XY ネマティック揺らぎとされている

が [3], 直流抵抗測定では原理的に常伝導相における性質しか測定できないため,  $T > T_c$  の結果と, 今回の測定で得られた  $T < T_c$  で  $B_{1g}$  ネマティック相が選択的に実現する可能性は矛盾するものではない. すなわち,  $T > T_c$  では短距離的に (ネマティックの向きが特定方向を向かない) XY ネマティック状態が実現しているが, 超伝導転移に伴って  $B_{1g}$  ネマティック相が成長している可能性がある.

### 3.3 組成 $x = 0.87$ の結果

組成  $x = 0.87$  においては, ネマティックの向きが  $B_{2g}$  ネマティック相のそれから  $45^\circ$  傾いた,  $B_{1g}$  ネマティック秩序 [3] に由来する信号が  $B_{1g}$  チャンネルに  $T < T_{nem}$  の温度領域で見られるとの予想に対して,  $T > T_c$  でほとんどゼロだった  $B_{1g}$  チャンネルの信号が  $T < T_c$  でノンゼロに転じる振る舞いが見られた (図 3c 下段).  $B_{1g}$  チャンネルの信号が  $T_c < T < T_{nem}$  の温度領域で観測されなかったことについては, その原因の 1 つとしてネマティックドメインの大きさの問題が考えられる. ネマティック相においてはネマティックの向きが  $a$  軸方向となるドメインと  $b$  軸方向となるドメインが双晶として存在する. 本測定においてはプローブ光のスポットサイズは直径  $62 \mu\text{m}$  であったため,  $B_{1g}$  ネマティック相の平均的なドメインサイズがこれよりも小さい場合には, 双晶からのポンププローブ信号が打ち消しあってしまう. 実際  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  系の  $B_{2g}$  ネマティック相の典型的なドメインサイズは  $10\text{-}100 \mu\text{m}$  程度であり [6, 13, 14],  $B_{1g}$  ネマティック相のドメインサイズが今回の測定のプローブ光のスポットサイズより小さいことはこれらの結果と矛盾しない.

対して  $T < T_c$  においては,  $B_{1g}$  チャンネルのポンププローブ信号が明瞭に観測された. この結果は,  $T < T_c$  において超伝導秩序の発現によりネマティック秩序が増強したか, もしくは先に述べた双晶に由来する信号の打ち消しあいが解消されたことを示唆している. 前者に関しては,  $B_{1g}$  ネマティック秩序が現れる  $x > 0.8$  の領域で  $T_c$  が減少する振る舞いが見られており [3], この系でも従来から提唱されている超伝導秩序とネマティック秩序の競合が示唆されている. しかし最近では鉄系超伝導体においてネマティック揺らぎによる  $T_c$  の増強も提案されており [15], 超伝導転移によって  $B_{1g}$  ネマティック秩序が増強される可能性も否定できない. 一方, 後者は超伝導転移に伴ってドメインのサイズが大きくなることを意味する.  $B_{2g}$  ネマティック相における先行研究ではドメインサイズのこのような振る舞いは観測されていないが, 超伝導転移に伴い出現する巨視的波動関数の  $B_{1g}$  成分はネマティック相の向きと結合していると考えられるため, この結合が強い場合には超伝導転移に伴うドメインの再形成やそれに伴うドメインサイズの増加が起こる可能性がある. 超伝導転移に伴うドメインの再形成は組成  $x = 0.67$  の結果でも示唆されており,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系の新奇ネマティック相において広く見られる可能性がある.

## 4 総括

本研究では新奇ネマティック秩序を示す鉄系超伝導体  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  において, 超伝導秩序とネマティック秩序の相関をポンププローブ分光を用いて調べた. セルフフラックス法を用いて合成した 3 種類の異なるネマティック秩序を示す試料に対して測定を行い, 鉄系超伝導体に一般的に見られる  $B_{2g}$  ネマティック相を示す組成  $x = 0.19$  においては超伝導転移に伴うネマティック秩序変数の抑制を観測した. 一方  $B_{2g}$  ネマティック相とはネマティックの向きが  $45^\circ$  異なる  $B_{1g}$  ネマティック秩序を示す組成  $x = 0.87$  や, ネマティックの向きが特定方向を向かない XY ネマティック揺らぎを示す  $x = 0.67$  の試料においては, 超伝導転移に伴い  $B_{1g}$  チャンネルの信号が光励起によって発現することを明らかにした. この結果は, 過剰にホールドープした  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  系の常伝導状態では, 不足ドープ領域で広く見られる  $B_{2g}$  ネマティック秩序と異なった電子ネマティック状態が見られるというだけでなく, 超伝導転移に伴って  $B_{1g}$  ネマティック秩序が成長し, 超伝導相と共存している可能性を示唆している.

超伝導相・常伝導相を問わず, ネマティック秩序の観測においては (角度分解) 光電子分光などの手法が強力である. たとえば先行研究 [14] においてはレーザーベースの光電子顕微鏡を用いることで, 鉄系超伝導体における通常のネマティックドメインサイズ ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) より遥かに小さい  $0.5 \mu\text{m}$  オーダーのネマティッ

ク波を観測している。この手法を用いれば、本研究で示唆された超伝導転移に伴うネマティックドメインの変化などを捉えられる可能性がある。また本研究においては  $T > T_{\text{nem}}$  でもポンププローブ信号が観測され、ネマティック秩序の光励起ダイナミクスとそれ以外の応答を分離できないケースがあった。また組成  $x = 0.87$  では逆に、おそらくスポットサイズとドメインサイズが同程度であったために、 $T_c < T < T_{\text{nem}}$  でネマティック秩序に由来する信号が観測されなかった。この問題を解決するには、高繰り返しでかつ安定性の高いレーザー発振器を用いて、低励起強度・小さいスポットサイズの条件で同様の測定を行うことが有効であると考えられる。

## 参考文献

- [1] Li, J. *et al.* Reemerging electronic nematicity in heavily hole-doped Fe-based superconductors. *arXiv preprint arXiv:1611.04694* (2016).
- [2] Liu, X. *et al.* Evidence of nematic order and nodal superconducting gap along [110] direction in  $\text{RbFe}_2\text{As}_2$ . *Nature communications* **10**, 1–12 (2019).
- [3] Ishida, K. *et al.* Novel electronic nematicity in heavily hole-doped iron pnictide superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**, 6424–6429 (2020).
- [4] Wiecki, P. *et al.* Emerging symmetric strain response and weakening nematic fluctuations in strongly hole-doped iron-based superconductors. *Nature communications* **12**, 1–9 (2021).
- [5] Stojchevska, L., Mertelj, T., Chu, J.-H., Fisher, I. R. & Mihailovic, D. Doping dependence of femtosecond quasiparticle relaxation dynamics in  $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$  single crystals: Evidence for normal-state nematic fluctuations. *Physical Review B* **86**, 024519 (2012).
- [6] Thewalt, E. *et al.* Imaging Anomalous Nematic Order and Strain in Optimally Doped  $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ . *Physical Review Letters* **121**, 027001 (2018).
- [7] Katsumi, K. *et al.* Higgs Mode in the  $d$ -Wave Superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  Driven by an Intense Terahertz Pulse. *Physical Review Letters* **120**, 117001 (2018).
- [8] Grasset, R. *et al.* Terahertz pulse-driven collective mode in the nematic superconducting state of  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *npj Quantum Materials* **7**, 4 (2022).
- [9] Peschke, S., Stürzer, T. & Johrendt, D.  $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  and Generic Phase Behavior of Hole-doped 122-Type Superconductors. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **640**, 830–835 (2014).
- [10] Rotter, M. *et al.* Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review B* **78**, 020503 (2008).
- [11] Bukowski, Z., Weyeneth, S., Puzniak, R., Karpinski, J. & Batlogg, B. Bulk superconductivity at 2.6 K in undoped  $\text{RbFe}_2\text{As}_2$ . *Physica C: Superconductivity and its applications* **470**, S328–S329 (2010).
- [12] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics* (Academic Press, 2008), third edn.
- [13] Tanatar, M. A. *et al.* Direct imaging of the structural domains in the iron pnictides  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). *Physical Review B* **79**, 180508 (2009).
- [14] Shimojima, T. *et al.* Discovery of mesoscopic nematicity wave in iron-based superconductors. *Science* **373**, 1122–1125 (2021).
- [15] Mukasa, K. *et al.* High-pressure Phase Diagrams of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ : Correlation between Suppressed Nematicity and Enhanced Superconductivity. *Nature Communications* **12**, 381 (2021).

## 謝辞

本研究を行うにあたり、指導教官の島野亮教授と芝内孝禎教授には多大なご支援・ご協力をいただきました。MERIT プログラムの副指導教官である小形正男教授と有田亮太郎教授には本研究の提案を快くご許可いただきました。この場をお借りして感謝申し上げます。加えて、試料育成は産業技術総合研究所にて石田茂之研究員の指導のもとで行い、試料合成について詳しく相談に乗っていただきました。また新型コロナウイルスの影響による入所制限中は石田氏に合成を依頼しました。大変感謝しております。