鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の水素高ドーピング域における反強磁性相

平賀 晴弘¹, 山浦 淳一¹, 飯村 壮史², 松石 聡¹, 村上 洋一, 細野 秀雄^{1,2,3}
 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 東京工業大学 元素戦略研究センター¹,
 東京工業大学 応用セラミックス研究所², 東京工業大学 フロンティア研究機構³)

Antiferromagnetic Phase in Heavily H-doped Superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$

Haruhiro Hiraka, Junichi Yamaura¹, Soshi Iimura², Satoru Matsuishi¹,
 Youichi Murakami and Hideo Hosono^{1,2,3}

Institute of Materials Structure Science, KEK,
 Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology¹,
 Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology² and
 Frontier Research Center, Tokyo Institute of Technology³

ABSTRACT

Antiferromagnetic phase in the highly H-doped LaFeAsO has been investigated by neutron powder diffraction at J-PARC MLF. The characteristic antiferromagnetic structure, the structural phase transition immediately above T_N , and the established phase diagram are discussed. Measurements with multiprobe of muon, neutron, and synchrotron X-ray promoted present study.

Keywords: *H-doped LaFeAsO, Antiferromagnetic order, Multi probe.*

1. はじめに

2008 年, 東工大・細野グループにより, ランタン鉄酸ヒ素化合物 LaFeAsO へのフッ素置換により $T_c = 26 \text{ K}$ の超伝導が発見された[1]. 超伝導と磁性は相容れない性質が多いとされていたが, 磁性元素の代表である「鉄」元素が物性の骨格を担う鉄系超伝導は, 固体物理に新たな局面をもたらした. 母物質 LaFeAsO はスピン密度波を示す反強磁性金属であり [2], 反強磁性モット絶縁体を母物質とする銅酸化物超伝導体[3]と出発点が質的に異なる. このように, 鉄系超伝導体は新しいクラスの高温超伝導体を形成している.

2012 年, 東工大グループは更に, フッ素に替えて水素を置換することで母物質への電子ドーピング量を格段に広げること成功し, 銅酸化物超伝導体には見られなかった第二超伝導ドームを $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x = 0.2 \sim 0.4$) で発見するに至った (Fig. 1) [4]. したがって, 「第二超伝導ドームより更に先 ($x \geq 0.4$) には何が在るだろうか?」と考えて研究を進めたのは, 自然の成り行きである.

2. KEK のマルチプローブと元素戦略プロジェクト

KEK では, つくばキャンパスの放射光科学研究施設 Photon Factory (PF) に多彩な放射光実験装置群を保有するのみならず, 微視的・動的磁性研究に最適な二つの量子ビーム, ミュオンと中性子の

実験装置を東海村の J-PARC MLF 施設内に設置している. それら量子ビームプローブを相補的に用いて迅速に物性研究を展開できることが, KEK 物構研の特色の一つである.

一方, KEK 物構研は「元素戦略プロジェクト」

Fig. 1 Phase diagram of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ [4] before present study. The highly H-doped region of $x \geq 0.4$ was investigated by muon, neutron, and synchrotron X-ray beams.

電子材料領域（東工大拠点）に 2012 年から研究副拠点として参画を始めた。ちょうど $x \geq 0.4$ の高ドーピング組成に対する NMR の先行研究[5]により反強磁性相の存在が示唆されていた時でもあり、マルチプローブを活用する第一のテーマとして鉄系超伝導を選んだ。結果、高ドーピング側に二番目の反強磁性相 (AF2) が現れること、そして、 $x \sim 0.5$ が第二超伝導相 (SC2) を産み出す第二の母物質である可能性を示すに至った[6]。本稿では、特に中性子散乱により得られた結果を中心に解説する。

3. 中性子回折実験

試料は高圧下で作製された粉末多結晶 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x = 0.45, 0.51$) であり、同一試料をミュオン、中性子、放射光 X 線実験にそれぞれ用いた。中性子実験前の状況は次であった。

NMR の先行報告を受けて間もなく、KEK 物構研の平石・小嶋・門野等によって μSR 測定が行われ[6]、低温で磁気相関が発達することを確認。磁気体積分率 (MVF) の温度変化から T_N を評価し、ドーピング量が増えるにつれ T_N と MVF が共に大きく

Fig. 2 Neutron powder diffraction for (a) $x = 0.45$ and 0.51 measured on NOVA and S-HRPD, respectively. (c) Normalized integrated intensity of antiferromagnetic Bragg reflection at $d \sim 5.7$ Å, which corresponds to $(1/2, 1/2, 0)_{T,M}$ in the pseudo-tetragonal notation as shown later. For reference, the magnetic order parameter estimated by μSR is also plotted. The magnetic structure in the ab plane is shown in the inset.

なること、ついには $x \sim 0.5$ で MVF $\sim 100\%$, $T_N \sim 90$ K に到達することが判明していた。一方、東工大の山浦等は KEK-PF の BL8A/8B にて放射光 X 線回折を測定し、詳細な結晶構造解析を行った[6]。結果、 $x = 0.51$ では高温正方晶から低温斜方晶へ構造相転移し、その構造相転移温度 ($T_s \sim 95$ K) がミュオンで決めた T_N と近いことを明らかにしていた。

そこで、中性子回折実験では、長距離磁気秩序の直接観測と磁気構造の決定、及び、 T_N と T_s が一致しているか否かの検証を目的とした。

3.1. 高ドーピング域における反強磁性磁気秩序

中性子粉末回折実験は、J-PARC MLF 内の KEK パルス中性子粉末回折装置である NOVA と S-HRPD にて行われた。Figs. 2(a, b)に、 $x = 0.45$ と 0.51 の粉末回折パターンの温度変化を示す。両者とも、核ブラッグ反射とは異なる格子面間隔 d において明瞭なピークが低温で出現する。図から分かるように、使用した分解能の範囲内では、この磁気秩序は長距離にわたる格子整合な磁気相関と見なせる。これにより、高ドーピング域においては三次元長距離反強磁性磁気秩序が基底状態となることを確認した。 μSR から推定した $x = 0.45$ の磁気秩序変数と併せて、磁気ブラッグ反射 ($d \sim 5.7$ Å) の温度変化を Fig. 2(c)に示す。 $x = 0.45$ と 0.51 に対しそれぞれ、 $T_N \sim 75$ K と 89(1) K を得た。ミュオンから決めた T_N とよく一致し、ドーピングが進むにつれ確かに T_N は上昇する。

Fig. 3 Magnetic diffraction patterns. (a) Observation for $x = 0.51$. (b-d) Simulation for three types of magnetic structure. The assumptions of magnetic propagation vector and relative moment direction are noted in the right side. For simplicity, τ and magnetic reflections are expressed in the tetragonal notation.

3.2. AF2 における磁気構造

次に、得られた磁気回折パターンを説明し得る反強磁性磁気構造モデルを考えてみる。まず、Figs. 2(a, b)を見て分かるように、 $x=0.45$ と 0.51 では、磁気ブラッグ反射の現れる三つの d 値に変化はない。また、 $(0, 0, 2)$ 核反射を参照強度とした時に $x=0.51$ の方が磁気反射は強いものの、三つの磁気反射の強度パターンという点では $x=0.45$ と 0.51 に大きな差は無い。これらの実験事実を踏まえ、 $x=0.45$ と 0.51 では同一の反強磁性磁気構造が実現し、磁気モーメントサイズは $x=0.51$ の方が大きいと推測できる。

Fig. 3(a)に、 $x=0.51$ の最低温度と T_N 以上のプロファイルにおける強度差の実測データを示す。これは磁気反射強度に相当し、これより大きい d 範囲 ($> 6 \text{ \AA}$) に磁気ブラッグ反射は無かった。母物質 LaFeAsO の磁気構造に基づいて計算した d プロファイルを Fig. 3(b)に示す。図中の d 範囲では磁気反射が二つしか現れず、その d 値も実測値と大きくかけ離れている。CeFeAsO と PrFeAsO に対する磁気構造モデルでも、この d 範囲に磁気反射が二つだけという状況に変りはない。ただし、その二つの d 値 ($\sim 3.4 \text{ \AA}$ と $\sim 4.7 \text{ \AA}$) が実測値と一致しており [Fig. 3(c)], 磁気モーメント m の向きと磁気伝播ベクトル τ が平行であるために三番目の磁気反射 ($d \sim 5.7 \text{ \AA}$) が消えている可能性がある。強度の点で計算値と実測値が食い違っているだけならば、磁気モーメントの向きを修正することで実測値を再現し得る。実際に (Ce/Pr)FeAsO と同じ磁気伝播ベクトルを選び、磁気モーメントの向きを ab 面内で 90° 回転させた磁気構造 (後述する Fig. 5 の挿入図右) を仮定してモデル計算したところ、Fig. 3(d)に示すように観測したプロファイルを良く再現する。この磁気構造を基に Rietveld 解析した結果、最低温度における磁気モーメントの大きさとして $0.8\mu_B/\text{Fe}$ ($x=0.45$) と $1.21\mu_B/\text{Fe}$ ($x=0.51$) を得た。ドーピングが進むにつれ、 T_N だけでなく磁気モーメントサイズも大きくなることが分かる。

Table 1 に、これまで報告されている鉄系超伝導

体の反強磁性母物質における磁気構造を整理する。後述するように AF2 相は斜方晶下で実現するが、簡便のため τ に関しては正方晶に合わせて表示してある。第一反強磁性相 (AF1) の母物質 LaFeAsO に比べ、 $x=0.51$ では c 軸方向の変調が逆位相から同位相に変わり、 τ_{ab} (τ を ab 面上へ射影した成分) に対する m の向きも平行 (縦偏極) だったものが 90° 回転する (横偏極)。また、今回見出した AF2 の磁気構造は他のどの母物質の磁気構造とも異なっており、モーメントサイズも FeTe 系を除けば最大の値を持つことが分かる。

3.3. $T_N = T_s$ or not?

鉄系超伝導体では、母物質において磁気相転移と構造相転移が密接しており (Fig. 1)、磁性と結晶構造/軌道の間の強い相関が鉄系超伝導の key と考えられている。したがって、新たに見出された AF2 における T_N と T_s の相対関係は興味深い。中性子回折では、磁気反射と核反射の両方を同時に測定するため、二つの相転移温度を相対的に精度良く決めることが出来る。放射光 X 線回折により、構造相転移前後での格子定数の変化が $\Delta a_T/a_T \sim 0.4\%$ と小さいことがあらかじめ分かっていたので、S-HRPD の高分解能背面バンク ($\Delta d/d \sim 0.1\%$) のデータを用いて解析した。Fig. 4(a)に $x=0.51$ の $(2, 2, 0)_T$ 核ブラッグ反射の温度変化を示す。100 K のシングルピークが最低温度 10 K で二つに分裂しており、高温正方晶から低温斜方晶への転移温度が 100 K 以下であることがわかる。詳細に T_s を決めるため、低温域のプロファイルを二つのガウス関数の和でフィッティングし、そのピーク位置の温度依存性を調査した。得られた d 値の温度変化を Fig. 4(b)に、また、 $OP = (d_H - d_L) / (d_H + d_L)$ と定義した構造秩序変数を Fig. 4(c)に示す。併せて、放射光 X 線から決めた OP と中性子で測定した磁気反射強度 (磁気秩序変数の二乗) も載せている。このデータから、 T_N と T_s における相転移はどちらも二次転移であり、両者は非常に隣接しているものの一致はしておらず、 $T_N < T_s$ であると言える。

Table 1 Magnetic structures for representative parent compounds among Fe-based superconductors [15]. τ and m express the magnetic propagation vector and the magnetic moment, respectively. τ_{ab} means the ab -plane component of τ .

Material	τ (正方晶表示)	m : direction	m : size /Fe	Reference
LaFeAsO	$[1/2, 1/2, 1/2]$	$m \parallel \tau_{ab}$	$0.63 \mu_B$	Qureshi ⁷
CeFeAsO	$[1/2, 1/2, 0]$	$m \parallel \tau$	$0.8 \mu_B$	Zhao ⁸
PrFeAsO	$[1/2, 1/2, 0]$	"	$0.48 \mu_B$	Zhao ⁹
NdFeAsO	$[1/2, 1/2, 1/2]$	$m \parallel \tau_{ab}$	$0.25 \mu_B$	Chen ¹⁰
CaFe ₂ As ₂	$[1/2, 1/2, 1]$	"	$0.8 \mu_B$	Goldman ¹¹
SrFe ₂ As ₂	$[1/2, 1/2, 1]$	"	$0.94 \mu_B$	Zhao ¹²
BaFe ₂ As ₂	$[1/2, 1/2, 1]$	"	$0.87 \mu_B$	Huang ¹³
Fe _{1.068} Te	$[1/2, 0, 1/2]$	$m \perp \tau_{ab}$	$2.25 \mu_B$	Li ¹⁴
LaFeAsO _{0.49} H _{0.51}	$[1/2, 1/2, 0]$	$m \perp \tau$	$1.21 \mu_B$	Present work ⁶

Fig. 4 (a) High-resolution neutron powder diffraction for $x = 0.51$ measured on S-HRPD using the back-scattering bank. The horizontal bar shows the instrumental resolution. (b) Extracted peak positions by Gaussian fits. (c) Structural and magnetic order parameters determined by neutron and synchrotron X-ray.

ただし、両者のずれはせいぜい 5 K 程度であり、母物質 LaFeAsO におけるずれ (~ 20 K) よりもずっと小さい。

4. まとめ

以上の結果を Fig. 5 に相図として纏めた。AF2 に対して T_N の点が多く打たれているのは、ミュオン測定によるものである。この相図を眺めると、SC2 を越えた高ドーピング域に反強磁性相が再度出現し、あたかも $x \sim 0.2$ を境に、反強磁性相と超伝導相のペアが対称的に出現するように見える。実際、 T_N が $x = 0.51$ で飽和傾向を示し、 $x = 0$ の母物質と同様に T_N 直上で構造相転移を起こすことから、 $x = 0.51$ が SC2 を産み出す第二の母物質と予測している。ただし、放射光 X 線回折で明らかになったように、 $x = 0.51$ の結晶構造 (斜方晶 $Aem2$; 反転対称性無し[6]) は SC1 をもたらす第一母物質 $x = 0$ のそれ (斜方晶 $P4/nmm$) とは異なる。また、 $x = 0.51$ の磁気モーメントの大きさは $x = 0$ のその 2 倍に伸びて $1\mu_B$ を越えている。遍歴電子に起因するスピン密度波秩序が基底状態となる $x = 0$ とは対照的に、 $x = 0.51$ では電子相関の強い局在ス

ピン性が色濃く出ていそうである。親 (反強磁性相) が異なる性格ならば、その子 (超伝導相) の性質も違っていることは十分にあり得る。その結果、 $x \sim 0.2$ では性質の異なる二つの超伝導相 SC1 と SC2 が競合するために T_c が低下しているとも読み取れる。興味深いことに $x \sim 0.2$ の T_c は高压下で 40 K を超え、圧力印加による T_c 上昇率が最大となる[4]。 T_c を更に上昇させるためのヒントがこの辺りに在るのかもしれない。

良く知られているように、銅酸化物高温超伝導体ではキャリアドーピングにつれて磁気相関が単調に弱まり、超伝導相を越えたオーバードープ領域では電子相関の弱い金属状態に変遷する[3]。高ドーピングにより電子相関が強まっていく LaFeAsO_{1-x}H_x 系とは対照的である。SC2 と AF2 の出現、そして $x \sim 0.5$ における第二母物質の可能性は、鉄系超伝導体の多バンド性を如実に反映した結果であろう。

本研究では KEK 物質研が保有するミュオン・中性子・放射光 X 線の実験プローブを迅速に、そして効果的に活用して新たな秩序相を見出すことに成功した。その後、 $x = 0.51$ の磁気構造について詳細な解析が進んだ。斜方晶での面内長軸と短軸を区別して τ と m の方向を決定し、反転対称性の無い特徴的な結晶構造との関連を見出すことが出来た[16]。他方、 $x \sim 0.4$ の相境界近傍における超伝導相と反強磁性相の共存の問題はいまだ解決していない。X 線・中性子回折による平均構造の情報に加え、XAFS や PDF といった局所構造の知見との組み合わせが有効と考えられる。また、 μ SR で観測されている振動スペクトルの早いダンピング[6] (不均一な局所磁場を示唆) と中性子回折の格子整合位置に現れるシャープなブラッグピーク (Fig. 1) の相互関係をまだ説明できていない。こ

Fig. 5 Magnetic, structural, and superconducting phase diagram of LaFeAsO_{1-x}H_x [6]. Two types of magnetic structure in AF1 and AF2 are shown in the inset.

れに残された問題を頭に入れつつ、現在はスピン・格子・電荷・軌道ダイナミクスの調査、そして AF2 よりももっと先に何が在るのかを探っている。今後、鉄系超伝導に限らず、より多くのテーマにマルチプローブ手法を展開していく計画である。

謝辞

平石雅俊、小嶋健児、門野良典、山田和芳氏には、水素ドープ鉄系超伝導に関し議論して戴いた。J-PARC MLF での中性子実験（課題番号 2009S05, 06）においては、鳥居周輝、石川善久、Ping Miao、池田一貴、神山崇、大友季哉氏にご協力戴いた。本研究は文部科学省「元素戦略プロジェクト」研究拠点形成型から補助を受けたものである。

参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [2] C. de la Cruz *et al.*, Nature **453**, 899 (2008).
- [3] M. A. Kastner *et al.*, Rev. Mod. Phys. **70**, 897 (1998).
- [4] S. Iimura *et al.*, Nat. Commun. **3**, 943 (2012).
- [5] N. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 097002 (2013).
- [6] M. Hiraishi *et al.*, Nat. Phys. **10**, 300 (2014).
- [7] N. Qureshi *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 184521 (2010).
- [8] J. Zhao *et al.*, Nat. Mater. **7**, 953 (2008).
- [9] J. Zhao *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 132504 (2008).
- [10] Y. Chen *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 064515 (2008).
- [11] A. I. Goldman *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 100506(R) (2008).
- [12] J. Zhao *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 140504(R) (2008).
- [13] Q. Huang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 257003 (2008).
- [14] S. Li *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 054503 (2009).
- [15] J. W. Lynn and P. Dai, Physica C **469**, 469 (2009).
- [16] 平賀晴弘 他, 日本物理学会 2014 年年会（東海大）, 2014 年 3 月.