

二つの超伝導ドームを持つ電子ドーピング型鉄系超伝導体 LaFeAsO_{1-x}F_x

東京工業大学 応用セラミックス研究所
飯村 壮史、松石 聡、佐藤 光
半那 拓、村場 善行
Sungkyunkwan University

金 聖雄
東京工業大学 応用セラミックス研究所
細野 秀雄

Abstract

LaFeAsO_{1-x}F_xはホール面と電子面から構成される二次元フェルミ面を持っており、それらの形状がよく似ているため、これらのポケット間に働く強いネスティング；ある波数に対するフェルミ面の重なり具合、が母相の構造および磁気相転移を誘起する。O²⁻サイトをF⁻に置換することにより電子ドーピングすると、これらの相転移が抑制され0.05 < x < 0.2において最高でT_C = 26 Kの超伝導が発現する。しかし、フッ素の酸素サイトへの固容量がLaOFの生成によって制限されるために、電子ドーピングによって超伝導が完全に消失する過剰ドーピング領域をこれまで観察できていなかった。そこで我々は新しい電子ドーパントとして水素を用い、この問題の解決を試みた。フッ素の代替として水素を用いることによりx ~ 0.5まで電子をドーピングすることに成功し、LaFeAsO_{1-x}F_xに見られていた超伝導ドーム (0.05 < x < 0.20) に加えて0.2 < x < 0.5に最高でT_C = 36 Kを示す二つ目のドームを見出した。電子構造計算によれば、xの増加に従いフェルミ面のネスティングは単調に弱くなるが、鉄の三つの3d軌道、d_{xy}、d_{yz}、d_{zx}から成るバンドがx = 0.36において縮退することが分かった。これらの結果から高いT_Cの発現にはバンド縮退が重要な寄与を果たしていると考えられる。

2008年初頭にLaFeAsO_{1-x}F_xが26 Kで超伝導転移を示すことが発見されて以降^[1]、Feの正方格子をもつ様々な物質が研究されてきた^[2-4]。現在、超伝導転移温度 (T_C) は1111系と呼ばれるLnFeAsO_{1-x}F_x (Ln = ランタノイド) において最高55 Kまで上昇している^[5]。LaFeAsO_{1-x}F_xは常温で正方晶の常磁性金属であり、150 Kで正方晶-斜方晶転移と反強磁性 (AFM) 転移を示す^[6, 7]。これらの相転移をキャリアドーピングもしくは外圧の印加によって抑制すると、超伝導が発現する。AFM秩序近傍で超伝導が生じることから、その起源としてホール面と電子面間のネスティングによって生じるスピンのゆらぎが提案されており^[8, 9]、このモデルは過剰電子ドーピングによる超伝導の消失や、各超伝導体によるT_Cの違いをフェルミ面のネスティングから説明することに成功している^[10]。

しかし、これまで報告されているLnFeAsO_{1-x}

F_x (Ln = La以外) の電子相図は酸素サイトに対するフッ素の固溶限界が低いためにドーピングによってT_Cが減少する領域が見られず不完全なものであった。最近、我々は酸素に対し高い固溶限界をもつ水素を用いて、(Ce, Sm)FeAsO_{1-x}H_xの合成とその完全な相図を報告してきた^[11, 12]。中性子回折実験とDFT計算から、水素は一価のアニオンとして排他的に酸素サイトを占有し、フッ素アニオンと同様に電子ドーパントとして働くことが分かった (O²⁻ = H⁻ + e⁻)。

LaFeAsO_{1-x}F_xと(Ce, Sm)FeAsO_{1-x}H_xの超伝導ドームを比較すると、La系は(Ce, Sm)系に比べ幅が狭く、また最高のT_Cも低い。加えてLaFeAsO_{1-x}F_xの常伝導状態における電気抵抗はフェルミ液体理論に従って温度に対し二乗で上昇するが^[13]、(Ce, Sm)FeAsO_{1-x}H_xは温度に対してリニアに抵抗が増加する非フェルミ液体的な挙動を

示す。これらの違いが生じる原因として、フッ素置換では電子量が十分ではなく、LaFeAsOの真の物性を引き出せていない可能性が考えられる。

本研究では、Ln-1111のひな形物質であるLaFeAsOに対し、フッ素の代わりに水素を用いてその電気特性および磁気特性を調べた。また、SPRING-8の高輝度放射光を用いた低温X線回折から求めた結晶構造を用いてDFT計算を行い、得られた超伝導の起源についても議論した。

Fig. 1 a, bにLaFeAsO_{1-x}H_xの電気抵抗の温度依存性を示す。x = 0.01, 0.04では150 K付近に構造、磁気相転移に起因する抵抗のキックが見られる。xが増加すると相転移は抑制されx > 0.08で超伝導に起因する零抵抗が見られる。T_Cはx = 0.08で29 Kとなり、x = 0.21では18 Kまで減少する。さらに電子をドーピングすると、T_Cはx = 0.36で36 Kまで上昇し、抵抗は温度に対してリニアに変化する。Fig. 1 e, fに各サンプルの体積磁気感受率の温度依存性を示す。金属Feの不純物があるため、すべての磁化率にはその強磁性成分がオフセットとして入っている。0.08 ≤ x ≤ 0.46ではいずれのサン

プルも遮蔽体積分率が40%を超えているが、x = 0.53になると20%以下まで減少する。

Fig. 2 a-dにρ(T)曲線の圧力依存性を示す。x = 0.08, 0.21および0.30では圧力に対しオンセットT_Cが単調に上昇するが、x = 0.46では常圧下のT_C = 33 Kが2.7 GPaにおいて32 Kに減少する。常圧下でのT_C(x)はx = 0.21周りに谷を持つが、それは高圧下で消失する。Fig. 2 eにLaFeAsO_{1-x}H_xの常圧、および3 GPa下におけるT_Cと常圧下のT_Sをまとめて示す。x = 0.08とx = 0.36を頂点として二つの超伝導ドームが見て取れる。一つ目のドームは構造相転移とAFM転移に近接し、LaFeAsO_{1-x}F_xのドームとよく一致している。一方で、二つ目のドームは一つ目のドームの高ドーピング側に隣接している。3 GPa下ではその二つのドームは合体し幅の広いドームとなり、その形状と最高T_CはCeFeAsO_{1-x}H_xとよく一致する。これはLaFeAsO_{1-x}H_xの収縮率をLaFeAsO_{1-x}F_xと同等であると仮定すると3 GPa下ではa軸長が約1%収縮するために、3 GPa下のLaFeAsO_{1-x}H_xの格子定数が常圧下のCeFeAsO_{1-x}H_xの格子定数に近づいた

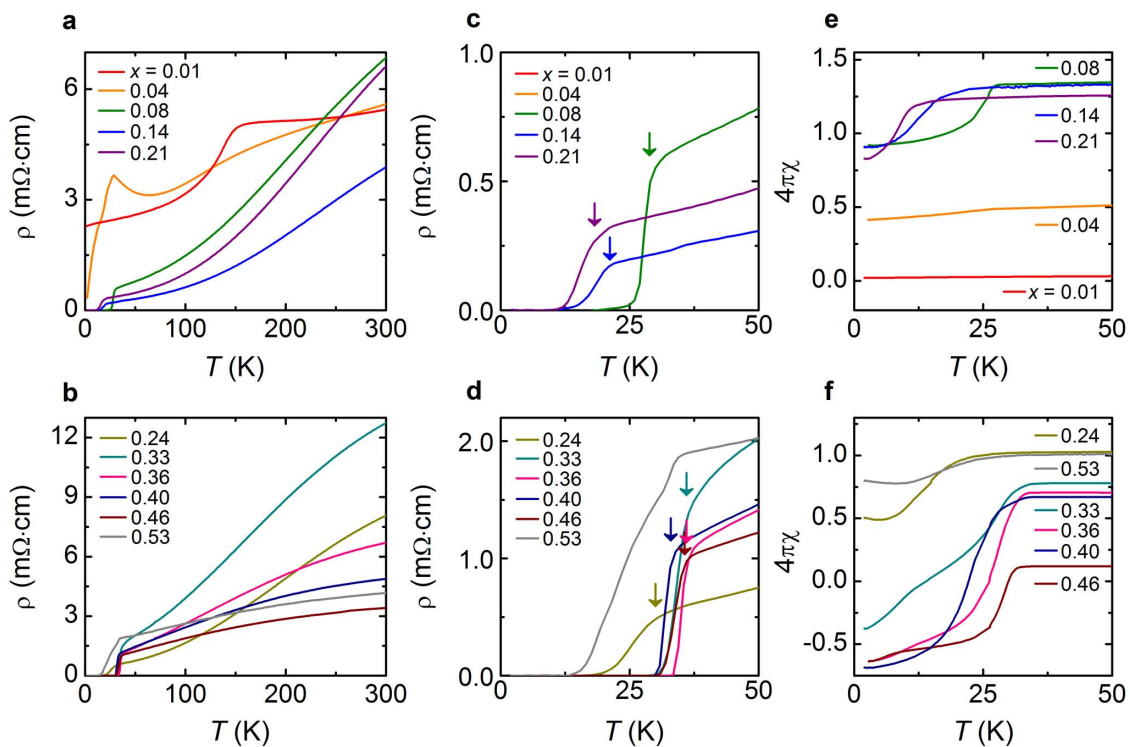


Fig. 1 LaFeAsO_{1-x}H_xの電気磁気特性

(a,b) x = 0.01-0.21 (a) および 0.24-0.53 (b) における電気抵抗の温度依存性。(c,d) x = 0.01-0.21 (c) および 0.24-0.53 (d) における T_C 近傍における ρ-T 曲線の拡大図。矢印はオンセット T_C を示している。(e,f) 零磁場冷却、10 Oe 下における x = 0.01-0.21 (e) および 0.24-0.53 (f) の磁気感受率。

ことによるものと考えられる[12, 15]。

ここでLa系と他のランタノイドを置換した1111系の物性の差異について考える。電気抵抗の温度依存性を比較するために、 $\rho = \rho_0 + AT^m$ で表されるべき乗フィッティングを行った。Fig. 3 aに水素量 x とその乗数 n の関係を示す。 $n = 2$ となるフェル

ミ液体的な振る舞いはLa系の低ドーピング領域のみに見られ、 $n < 2$ で示される非フェルミ液体的な振る舞いはLa系の高ドーピング側および、他の1111系の全ドーピング範囲で見られる。Fig. 3 bは乗数 n に対する T_C の変化を示している。どの系においても n が1に近づくにつれて、 T_C が最も高くなる。つまり、

La系の二つ目のドームにおいて見られる非フェルミ液体化に伴う T_C の上昇は1111系全般に見られる一般的な挙動であると言え、一方でLa系の一つ目のドームはLa系に特有の性質とみられる。Fig. 3 c-fにLa、Ce、SmおよびGd-1111の超伝導ドームを示す。LaからGdへと格子が収縮するにつれて最高 T_C を示す電子量が連続的に低濃度側へシフトしていることが分かる。

LaFeAsO_{1-x}H_xが示す二つの超伝導ドームを理解するために、20 Kにおける結晶構造を用いて電子状態の計算を行った。酸素サイトを水素で置換した電子ドーピングは仮想結晶近似を用いて計算した。つまり、水素は電子ドーパントとしては疑似フッ素として振る舞い電子をFeAs層に供給すると考えた[12]。つまり、酸素サイト (Z = 8) を Z = 8 + x の核電荷をもつ仮想原子に置換した (ここで x は水素量を示す)。Fig. 4 a-d に各電子量における二次元フェルミ面を示す。ここで x = 0.08 は一つ目のドームの頂点、x = 0.21 は T_C の谷、x = 0.36 は二つ目のドームの頂点、x = 0.4 は過剰電子ドーピング領域になる。x = 0.08 では Γ 点周りのホール面と M 点周りの電子面のサイズがよく似ており、 (π, π) 方向へのネスティングが強いと考えられる。x が増加すると、ホール面は単調に小さくなり、一方、電子面は単調に大きくなるために、ネスティングは弱くなる。一方、 d_{xy} 軌道から成るホール面は電子量が増加してもその大きさが変わらない。黒木らは鉄面からのニクトゲンの高さが高くなると、この d_{xy} ホール面が大きくなると指摘している[10]。今の場合、電子をドーピングするとヒ素は徐々に鉄面から離れていくため、電子ドーピングによるホール面の縮小がキャンセルアウトされているものと思われる。

鉄系超伝導体の場合、ホール面と電子面間に働く強いネスティングがスピンゆらぎの

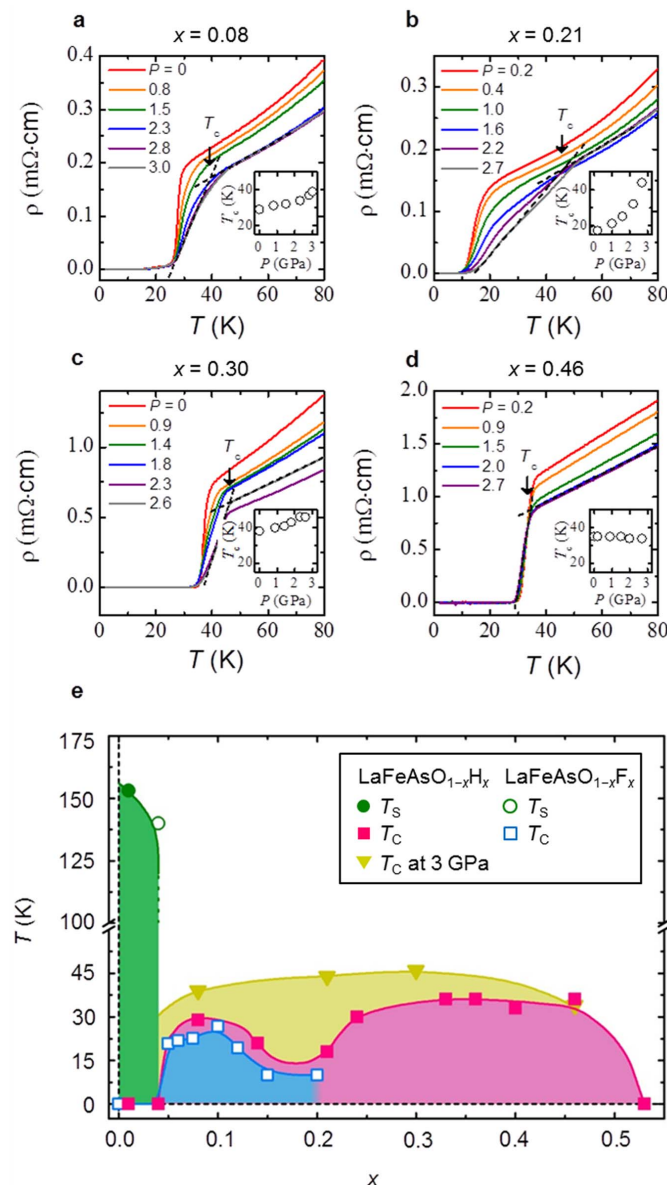


Fig. 2 3 GPa 以下における LaFeAsO_{1-x}H_x の電気抵抗の温度依存性と LaFeAsO_{1-x}(H, F)_x の相図

(a-d) 静圧下における $x = 0.08$ (a)、 0.21 (b)、 0.30 (c) および 0.46 (d) の電気抵抗の温度依存性。挿入図は T_C の圧力依存性を示している。(e) LaFeAsO_{1-x}H_x (filled symbols) および LaFeAsO_{1-x}F_x (open symbols)[14] の電子相図。 T_C は超伝導転移の前後を外挿し、その交点とした。また電気抵抗の温度依存性に見られるキックを T_S とした。

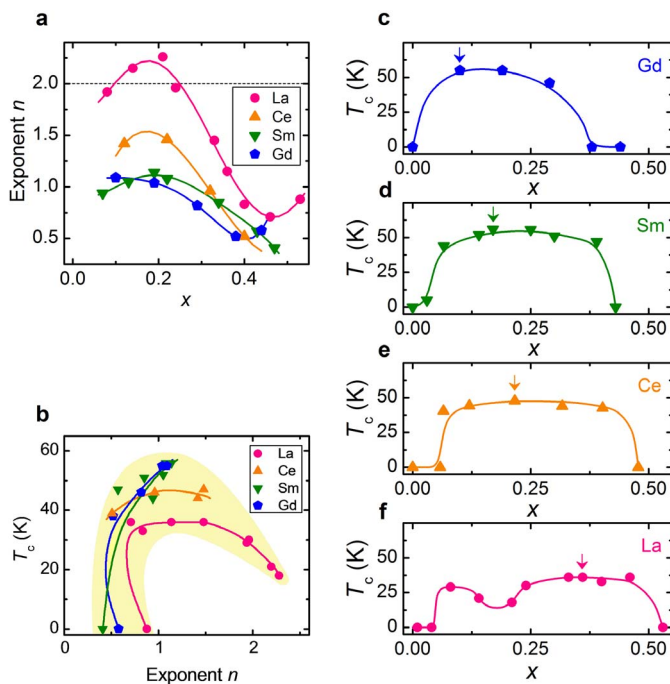


Fig. 3 ランタノイドイオンの効果

(a) $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ (pink circles)、Ce (yellow triangles)、Sm (green inverted triangles) と Gd (blue pentagons) の乗数 n とドーピング x の関係。乗数 n はべき乗則 $\rho = \rho_0 + AT^n$ のフィッティングから求めた。破線はフェルミ液体状態 ($n=2$) を示している。(b) T_c vs. n 。(c-f) $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ [Ln = La (pink circles)、Ce (yellow triangles)、Sm (green inverted triangles) と Gd (blue pentagons)] の T_c ドーム。矢印は最高 T_c を示している。

原因と考えられている^[8, 9]。 $x = 0.08$ から $x = 0.21$ にかけての T_c の減少はネスティングが弱くなったことによるスピンゆらぎの減少として理解できるかもしれないが、二つ目のドームを形成する $x < 0.21$ の T_c の上昇は同様のネスティングでは説明できない。 Fig. 4 f-i に E_F 付近のバンド構造を示す。

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ はユニットセル中に二つの鉄を含むために、 E_F 付近には鉄のバンドが計十本存在する。 d_{xy} 軌道間の反結合性軌道に由来するバンド (今後 anti- d_{xy} と呼ぶ) は電子ドーピングに対して大きくエネルギーを下げ、結合性軌道に由来するバンドと $x = 0.36$ で交差し、 Γ 点周りで鉄の $3d_{xy}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{zx}$ 軌道が三重縮退する。しかし、 $x = 0.40$ では anti- d_{xy} バンドと結合性の $d_{yz,zx}$ バンドの間で再構成が起こり新しいバンドを作る。 Fig. 4 e において Fe As_4 四面体中の As-Fe-As の角度が $x = 0.33-0.46$ の高ドーピング領域でも正四面体の 109.5° よりもかなり離れていることに注意してほしい。つまり、 Γ 点

周りのバンド縮退は鉄周りの局所構造の変化ではなく各軌道へドーピングされた電子の非対称占有によって引き起こされていると思われる。それらのバンドは Γ -Z 方向にほとんど分散を持たないために、このバンド交差は DOS (E_F) を増加させ、電子系を不安定化させる。このような場合、一般にはバンドヤーンテラーのような構造相転移が起こると考えられるが、今の場合 $0.08 \leq x \leq 0.40$ の範囲において少なくとも 20 K 以上ではそのような構造相転移は見られなかった。

Table 1 に上記で述べた超伝導ドームの特徴をまとめた。最も重要な課題は二つ目のドームの起源、つまり 1111 系の高い T_c の起源は何なのかということである。 T_c 直上の電気抵抗の温度依存性は $x = 0.36$ に向かって T^2 から T に変化する。電子量の増加に従い、ホール面と電子面間のネスティングは単調に弱くなるため二つ目のドームに対するネスティングの寄与は大きくないと思われる。加えて、 $x = 0.36$ まわりでは鉄の $3d_{xy}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{zx}$ 軌道に由来するバンドの交差により density of states が E_F 付近に肩を持つ。これらの結果からバンド縮退が二つ目のドームの発現に重要な寄与を与えているように思われる。最近、母相の構造相転移近傍でずれ弾性率のソフト化が観測

されたことをきっかけに新しいペアリングモデルが提案されている。このモデルは斜方晶への構造相転移によって $3d_{yz}$ 、 $3d_{zx}$ 軌道の縮退が溶けると鉄の d 軌道が秩序化し、その揺らぎも超伝導を誘起するというものである^[16-18]。もし、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ がこのモデルに従うとすると、電気抵抗が温度に対し

Table 1 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ が示す二つのドームの特徴

Dome	First	Second
x	$0.05 \leq x \leq 0.2$	$0.2 < x \leq 0.5$
Exponent n	$2.0 \leq n \leq 2.3$	$0.7 \leq n \leq 2.0$
T_c^{\max}	29 K	36 K
T_c -sensitivity to x	High	Low
Under high pressure	Unified	
FS nesting between hole and electron pockets	Strong	Weak
DOS (E_F)	No shoulder	Shoulder

て直線的に上昇する現象は軌道ゆらぎによるキャリアの散乱として理解できるかもしれない。

最後になぜLa系においてのみ二つのドームが見られるのかについて考えてみる。Feの三つのバンドの縮退は、FeAs₄四面体の正四面体からの歪による3d_{xy}軌道と3d_{yz,zx}軌道間のエネルギー差が、ドーパされた電子がこれらの軌道に非対称に占有されることによってキャンセルアウトされることで生じる。Laサイトをより小さなランタノイドイオンに置換すると、FeAs₄四面体はより正四面体に近づくためにこのエネルギー差は小さくなる^[19]。この正四面体からのずれはLa系が特に大きい。それ故Ce-Gd-1111ではこのバンド交差がx = 0.35よりも

より少ない電子量で起こるはずである。その結果、La系の場合はバンド縮退による二つ目のドームはより高ドーパ領域に現れるために、フェルミ面ネスティングによる一つ目のドームから分離して二つの超伝導ドームを形成したのではないと思われる。

この軌道揺らぎに対する議論はDFT計算の結果をもとに行っている。今後このアイデアを実験的に証明するには単結晶の角度分解能光電子分光実験や弾性率の測定が必要である。

謝辞

東京理科大学の福山秀敏教授には本研究を進めるに当たり有益なご議論を交わしていただいた。厚く

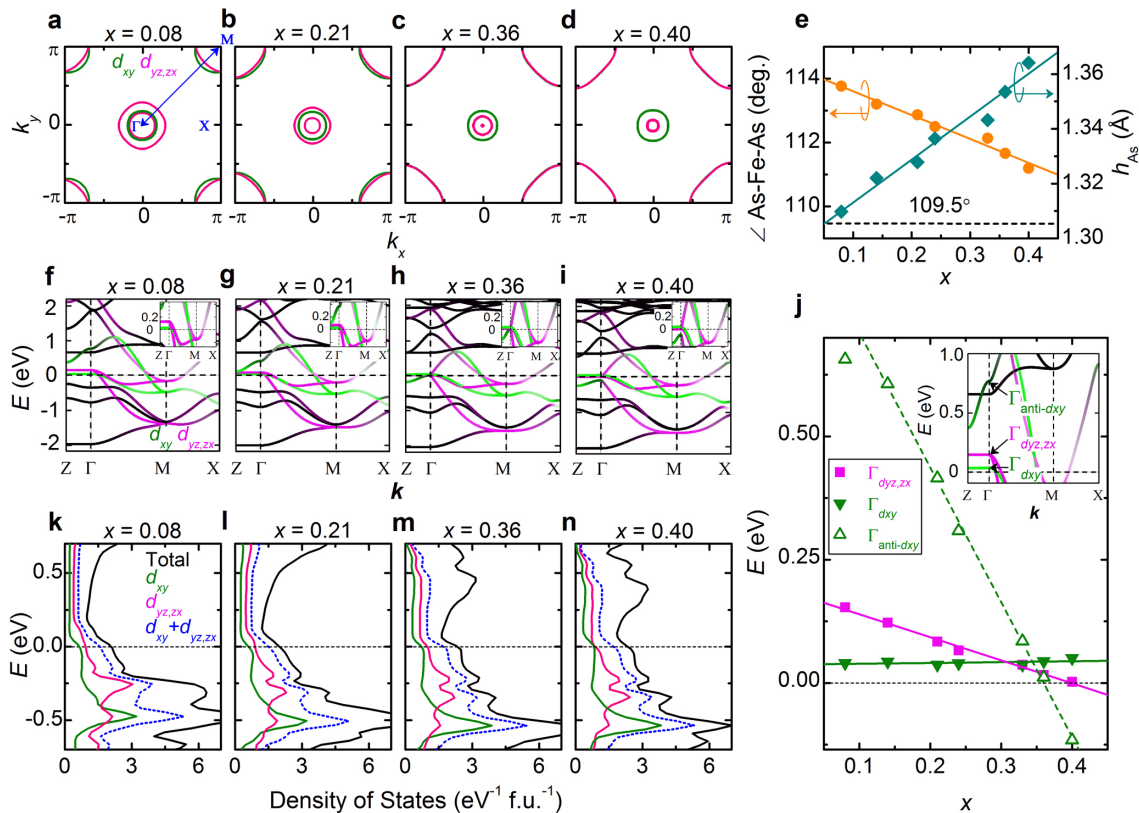


Fig. 4 LaFeAsO_{1-x}H_xの電子構造

(a-d) LaFeAsO_{1-x}H_x [x = 0.08(a)、0.21(b)、0.36(c) および 0.40(d)] の二次元フェルミ面。青矢印は(π π)方向のネスティングベクトルを示している。Feのd_{xy}軌道とd_{yz,zx}軌道の寄与はそれぞれ緑とピンクで色分けしている。(e) As-Fe-As角度とFe平面からのAsの高さ(h_{As})の電子量依存性。角度とh_{As}は20 K下の放射光X線回折により求めた。(f-i) LaFeAsO_{1-x}H_x [x = 0.08(f)、0.21(g)、0.36(h) および 0.40(i)] のバンド図^[20]。(j) Γ点におけるFeの3dバンドエネルギーの電子量依存性。挿入図はx = 0.08のバンド図を示している [Γ_{dxy} (open green triangles)、Γ_{anti-dxy} (filled green inverted triangles)、Γ_{dyz,zx} (filled pink squares) はΓ点におけるFeの各3dバンドのエネルギー]。(k-n) LaFeAsO_{1-x}H_x [x = 0.08(k)、0.21(l)、0.36(m) および 0.40(n)] のtotal-DOS(solid black line)、Feの3d_{xy}のp-DOS(solid green line)、Feの3d_{yz,zx}のp-DOS(pink green line)。Feの3d_{xy}と3d_{yz,zx}のp-DOSの和も示してある(dotted blue line)。

お礼を申し上げます。

SPring-8での実験は2011A1142のビームタイムで得られた結果をもとにしている。実験にご協力いただいたJASRIの金延恩博士、理研の高田昌樹博士に厚くお礼を申し上げます。

また、本研究は世界最先端研究 (FIRST) プログラムより補助を受けた。

参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296-3297.
- [2] M. Rotter, M. Tegel and D. Johrendt: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 107006.
- [3] X. Wang et al.: *Solid State Commun.* **148** (2008) 538-540.
- [4] X. Zhu et al.: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 220512.
- [5] Z. A. Ren et al.: *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2215-2216.
- [6] C. de la Cruz et al.: *Nature* **453** (2008) 899-902.
- [7] T. Nomura et al.: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 125028.
- [8] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes and M. H. Du: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 057003.
- [9] K. Kuroki et al.: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 087004.
- [10] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita and H. Aoki: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 224511.
- [11] T. Hanna et al.: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 024521.
- [12] S. Matsuishi et al.: *Phys. Rev. B* **85** (2012) 014514.
- [13] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: *Rev. Mod. Phys.* **70** (1998) 1039.
- [14] C. Hess et al.: *Europhys. Lett.* **87** (2009) 17005.
- [15] H. Takahashi et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 78.
- [16] M. Yoshizawa et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 024604.
- [17] H. Kontani and S. Onari: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 157001.
- [18] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, N. Adachi and Y. Ōno: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 123707.
- [19] P. Wang, Z. M. Stadnik, C. Wang, G. H. Cao and Z. A. Xu: *J. Phys.: Condens. Matter.* **22** (2010) 145701.
- [20] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky and A. Damascelli: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 026406.

飯村 壮史 IIMURA Soshi

東京工業大学 応用セラミックス研究所
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL : 045-924-5134
e-mail : s_iimura@lucid.msl.titech.ac.jp

松石 駿 MATSUISHI Satoru

東京工業大学 応用セラミックス研究所
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL : 045-924-5134
e-mail : satoru@lucid.msl.titech.ac.jp

佐藤 光 SATO Hikaru

東京工業大学 応用セラミックス研究所
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL : 045-924-5134
e-mail : h_sato@lucid.msl.titech.ac.jp

半那 拓 HANNA Taku

東京工業大学 応用セラミックス研究所
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL : 045-924-5134
e-mail : taku@lucid.msl.titech.ac.jp

村場 善行 MURABA Yoshinori

東京工業大学 応用セラミックス研究所
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL : 045-924-5134
e-mail : muraba@lucid.msl.titech.ac.jp

金 聖雄 KIM Sung Wng

Department of Energy Science, Sungkyunkwan University
300, Cheoncheon, Jangan-ku, Suwon, Korea
TEL : +81-31-299-4273
e-mail : sungwngkim@gmail.com

細野 秀雄 HOSONO Hideo

東京工業大学 応用セラミックス研究所
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL : 045-924-5134
e-mail : hosono@msl.titech.ac.jp