

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13499

研究課題名(和文)鉄系最高温超伝導体中の反強磁性スピン揺らぎの観測

研究課題名(英文)Observation of AFM spin fluctuations in iron-based highest-Tc superconductor

研究代表者

飯村 壮史 (Soshi, Imura)

東京工業大学・元素戦略研究センター・特定講師

研究者番号：80717934

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では中性子非弾性散乱測定を用いて高い超伝導転移温度を有する電子ドーピング型1111型鉄系超伝導体 $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ (RE = 希土類元素)のスピン揺らぎを観測し、鉄系高温超伝導の起源を明らかにすることを目的とした。まず低温で反強磁性を示す $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ ($x = 0, 0.5$)中のスピン散乱を観測することで電子ドーピングによってスピン揺らぎが增強されること、またFeのab面内の異方性が小さくなることに起因してスピングャップが消失することが明らかにした。また、希土類位置を小さくすると、1111構造が徐々に不安定になり電子ドーピングで構造を安定化できることも新たに明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ (RE = 希土類元素)中のスピンの動的挙動が明らかとなった。超伝導発現下における動的スピンの観測を通じた超伝導機構の解明まで至ることが出来なかったが、高濃度電子ドーピング1111型鉄系超伝導体中のスピンダイナミクスはこの系ならではの電子状態を反映していることが分かった。これらの結果は本系が鉄系中でもより電子相関が強く、スピンの局在した部類に入ることを示している。また、小さい希土類元素を置換した1111系の相安定性に関する知見はこれら高Tc系のさらなる物性解明に向けた試料調製にインサイトを与える結果となっている。

研究成果の概要(英文)：In this study, the spin dynamics in electron-doped high-Tc 1111-type iron-based superconductors, $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$, have been investigated by using inelastic neutron scattering (INS). It is revealed that the spin excitation in the AFM phase at $x = 0.5$ is gapless and it may originate from quasimagnetic isotropy within the Fe-ab plane. Moreover, the stronger magnetic excitations at $x = 0.5$ than those at $x = 0$ is observed and survive even at much higher temperature than the Neel temperature. In addition, it is also found that a slightly electron-doped $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ phase with a smaller RE has an intrinsic instability and a heavy electron-doping can stabilize this phase.

研究分野：固体化学

キーワード：鉄系超伝導体 磁気散乱 中性子 ヒドリドイオン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体は低温で反強磁性(AFM)を示す半金属であり、電子ドーピングを施すと AFM が消失し超伝導(SC)が発現する。111, 122 型と呼ばれる低 T_c 鉄系超伝導体の電子相図は他のスピン揺らぎ媒介の超伝導体の相図と酷似していることから、AFM 相近傍に生じるスピン揺らぎが電子対形成の引力相互作用として有力視されている。

一方、申請者は高い超伝導転移温度(T_c)を有する 1111 型鉄系超伝導体 $REFeAsO$ に着目し、超伝導相を囲むように二つの AFM 相が発達すること、及び、 $RE = Sm$ では鉄系最高 T_c (56 K) を有する超伝導が生じる事を明らかにしてきた。現在、クーパーペアを作る引力相互作用としてはスピン揺らぎの他に軌道ゆらぎが提案されており、それぞれ s_{+-} , s_{++} と異なる超伝導ギャップ対称性を示すことが分かっている。 Sm 系などの鉄系高温超伝導相下でのスピン揺らぎのエネルギー・波数を同定することは、超伝導状態の電子構造のみならず超伝導ギャップ対称性の理解さらにはその対称性からクーパーペアを作る引力相互作用の同定にも繋がる重要な知見である。

2. 研究の目的

1111 型鉄系超伝導体 $REFeAsO$ ($RE =$ 希土類元素)の超伝導転移温度(T_c)は 56K を示し、銅酸化物系を除くと常圧下で最も高い値となる。申請者は水素アニオンを電子ドーパントとして用いた $LaFeAsO$ と $SmFeAsO$ の電子相図を初めて明らかにし、各超伝導相の両端に二つの反強磁性 (AFM) 秩序相が発達することを見出した。La 系は電子濃度に対し低 T_c の二山超伝導相を有し、Sm 系は鉄系最高 T_c を持つ一山超伝導相を示す。本研究では中性子非弾性散乱測定を用いて鉄系最高 T_c を有する一山高温超伝導相下におけるスピン揺らぎのエネルギー・波数・温度依存性を観測し、鉄系最高温超伝導の起源を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では 1111 型への電子ドーパントとしてフッ素ではなく水素のアニオンを用いる ($O^{2-} \rightarrow H^- + e^-$)。図 1 に $LaFeAsO_{1-x}H_x$ と $SmFeAsO_{1-x}H_x$ の電子相図を示す。高圧合成法を用いることで最大 $x=0.8$ まで水素を置換でき、フッ素よりも 2-4 倍量以上の電子ドーピングが可能になる。これにより、これまで知られていたノンドープ時の AFM 相 (AFM1) とそれに隣接した超伝導相 (SC1) に加え、 $0.20 < x < 0.45$ により高い T_c を持つ第二超伝導相 (SC2) が発現する。さらに過剰ドーパ域 ($x > 0.40$) においては第二 AFM 相 (AFM2) が発達することも分かっている (図 1 (a))。また、 $SmFeAsO_{1-x}H_x$ においても同様の合成、測定を行い図 1(b) に示した相図を得ることも成功しており、鉄系中で最も高い T_c を有する一山超伝導相が二つの AFM 相の相境界において生じることを見出している。

現在、鉄系最高 T_c は $SmFeAsO_{1-x}H_x$ と $GdFeAsO_{1-x}H_x$ が示す 56 K である。しかし、Sm と Gd は極端に高い中性子吸収係数を持つため、磁気揺らぎの観測は非常に困難である。そこで、La サイトに Y を部分固溶させた試料を準備する。La よりもイオン半径の小さい Y を置換した

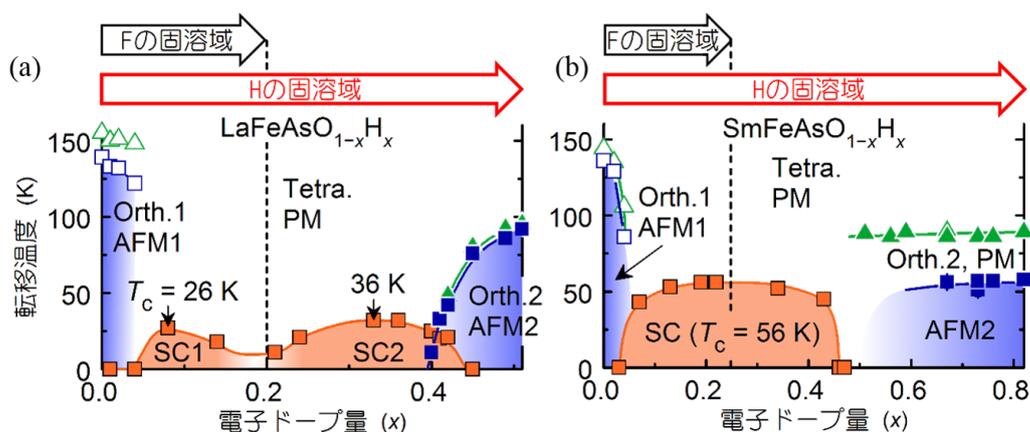


図 1: $REFeAsO_{1-x}H_x$ の電子相図 ($RE = La$ (a), Sm (b)) (S. Imura *et al.*, *Nat. Commun.*, (2012), M.

Hiraishi, S. Imura *et al.*, *Nat. Phys.*, (2014)., S. Imura *et al.*, *PNAS*, (2017).)

$La_{1-y}Y_yFeAsO_{1-x}D_x$ は $y = 0.8-0.9$ において $SmFeAsO_{1-x}H_x$ と同様の結晶構造と 50 K 以上の高い T_c を示し、かつ、中性子吸収係数も小さいため、本測定に最も適した系と考えられる。

$LaFeAsO_{1-x}D_x$ の SC1 と SC2 相下のスピン揺らぎは、隣接する AFM 相の磁気構造を反映し異なるエネルギー・波数分布を持つ可能性がある。本研究では一山超伝導相を有する $La_{1-y}Y_y$ 系に対して中性子非弾性散乱測定 (INS) を行い、 T_c 以下でのスピン揺らぎのエネルギー・波数構造を

同定する。また、スピン揺らぎ強度($\chi''(E, Q)$)の温度依存性から T_c 以下で起こる超伝導とスピン揺らぎの共鳴現象を観測する。現在提案されている超伝導ギャップの対称性(s_{++} , s_{+-})においても χ'' は T_c において共鳴ピークを生じる(Maier *et al.*, *PRB*, Onari *et al.*, *PRB*)。本測定から高温超伝導発現に対するスピン揺らぎの寄与を確認する。また、既報の理論に基づき、共鳴ピークのエネルギー位置と超伝導ギャップとの比較から超伝導ギャップの対称性(s_{+-} , s_{++})の判別を行う。

具体的にはまず、高圧合成法を用いて異なる電子濃度を持つ $\text{La}_{1-y}\text{Y}_y\text{FeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ ($(x, y) = (0, 0.85)$, $(0.2, 0.85)$, $(0.6, 0.85)$) を 10g, 20g, 10g ずつ準備する。次に AFM1 を示す $(x, y) = (0, 0.85)$ と AFM2 を示す $(0.6, 0.85)$ の低温 INS 測定および低温中性子回折測定を行い AFM 構造とスピン揺らぎのエネルギー、波数構造を同定する。最後に高温超伝導を示す $(x, y) = (0.2, 0.85)$ の温度可変 INS 測定を行い、スピン揺らぎのエネルギー、波数構造の同定と T_c 直下での共鳴ピークの有無を調べる。

4. 研究成果

まず JAEA の玉造博士らとの共同研究として $\text{La}_{1-y}\text{Y}_y\text{FeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ の $y=0$ 時のスピン散乱挙動を調べた。水素ノンドープ試料は常圧固相合成法, $x=0.5$ は高圧合成法 (5GPa) にて 10g 作成した。それらを J-PARC の BL01 の四季に持ち込み、入射中性子エネルギー 150meV で INS を測定した。

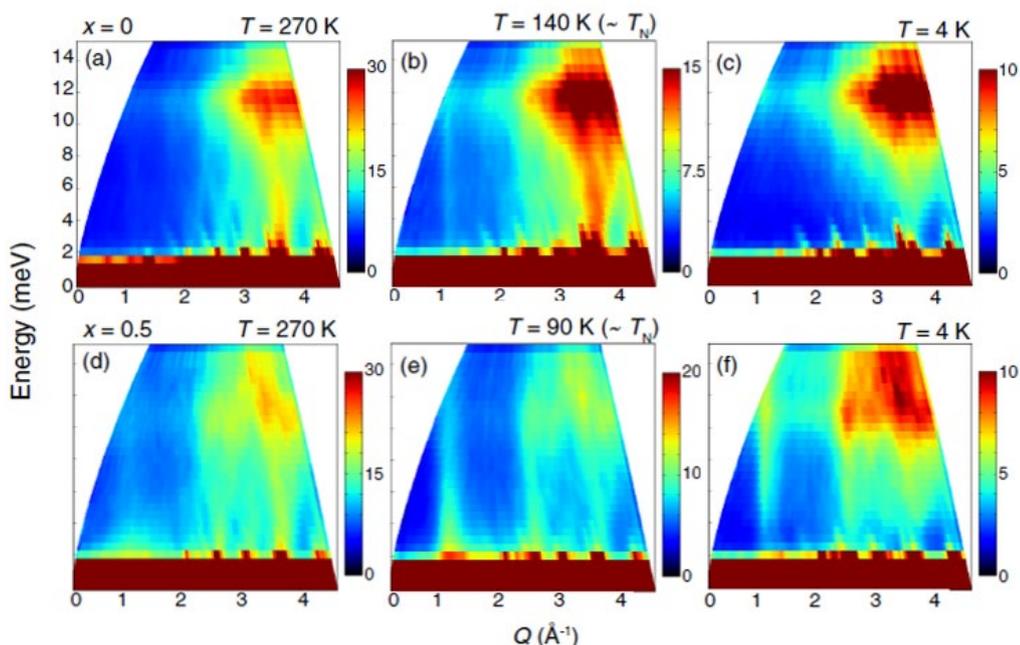


図 2: $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ ($x=0, 0.5$) の中性子散乱スペクトル(a-c: $x=0$, d-f: $x=0.5$) ($E_i=21.5$ meV) (H. Tamatsukuri *et al.*, *Phys. Rev.B*, **98**, 174415 (2018).)

図 2 に $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ ($x=0, 0.5$) の中性子散乱スペクトルを示す。まず、 $x=0$ の T_N 直下において AFM1 に帰属される磁気散乱が 1.15\AA に現れる。このピークは低温下では完全に消失する。一方、 $x=0.5$ の試料は約 90K に T_N を持つ。AFM2 に由来する磁気散乱は $Q \sim 1.2\text{\AA}$ 付近に現れ、これは AFM2 の磁気構造の伝搬ベクトルに一致する。AFM1 は低温では完全に磁気散乱が消失しているのに対し、AFM2 に由来する磁気散乱は 4K でも強いピークが観測される。AFM2 の磁気散乱を $E_i=6.4\text{meV}$ を用いて測定しても分解能(0.6meV)以上のエネルギーでは磁気散乱の抑制は観測されなかった。

この低温下でのふるまいをより詳細に調べるために、動的磁気感受率の虚数成分のエネルギー依存性を測定した。結果を図 3 に示す。AFM1 は低温下において 10meV 以下に明瞭なスピンギャップが現れるのに対し、AFM2 では全くギャップが観測されないことが分かる。また、AFM2 は T_N よりもずっと高い温度下においても散乱強度が残っている。

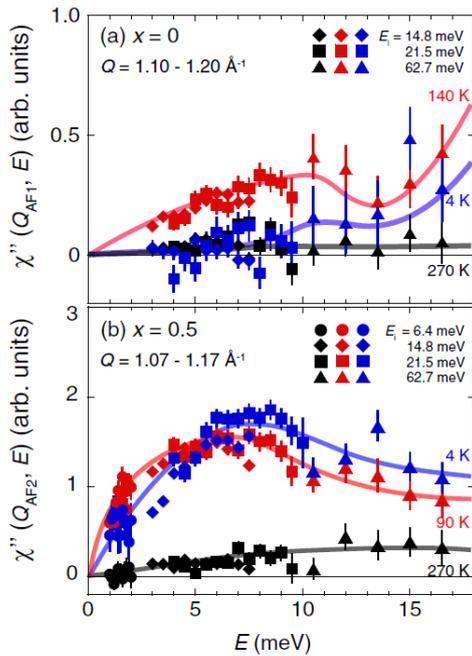


図 3: 動的磁気感受率の虚数部のエネルギー依存性

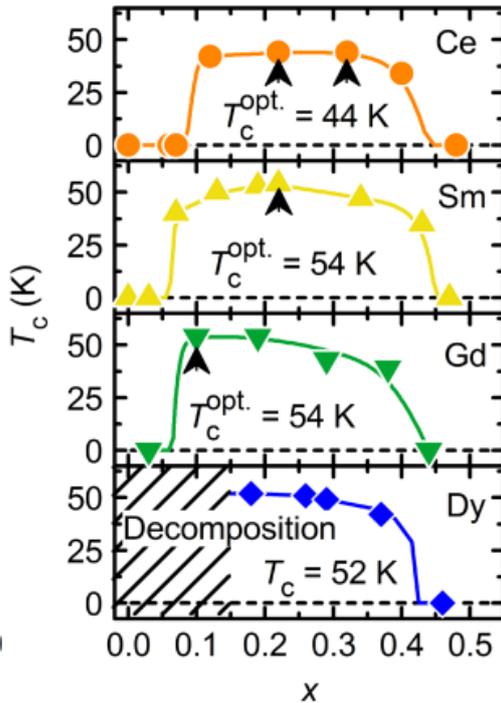


図 4: $REFeAsO_{1-x}H_x$ の T_c の x 依存性

物質材料研究機構にてより合成圧力を上げての合成等を試みたが、イットリウム(ジスプロシウム)リッチ、水素プアー相を得ることができなかった。これらイオン半径の小さい希土類を置換した 1111 型の構造安定性と最適合成条件に関する結果は論文にまとめ JPSJ に投稿、受理された。

この AFM2 のギャップレスな励起は、 ab 平面内の異方性の欠如に起因すると考えられる。 $x = 0$ に対する理論計算によれば、鉄の dyz 軌道と dxy 軌道のスペクトル関数にスピン偏極を持つが、 dxz 軌道のスピン偏極は小さいことが分かっている (C.-Y. Moon, H. Park, K. Haule, and J. H. Shim, *Phys. Rev. B* **94**, 224511 (2016)). この dxz 軌道と dyz 軌道間のスピン偏極のこの違いにより、 ab 平面内に異方性が生じる。一方、 $x = 0.5$ の場合、電子ドーピングにより、主に dxy 軌道がフェルミレベルおよび AFM2 相の静的磁気モーメントを支配するようになる。対照的に、 dxz / yz 軌道はもはや有意なスピン偏極を持たない。その結果、AFM2 相ではほぼギャップのない励起が実現される。スピンギャップレスな AFM は鉄系においては $Fe_{1.141}Te$ の不整合な磁気相を除けば、AFM2 が唯一のものである。FeTe が持つ AFM もネステイングと整合しない AFM を示し、かつ、高い Te 高さに起因して dxy 軌道がフェルミに大きく寄与することが分かっている。今回のデータは、DFT 計算により示唆されていた高ドーピング試料における dxy 軌道の支配的寄与と強い電子相関効果によるスピン揺らぎの増強を裏付ける結果となった。

次に La 位置を部分的に Y で置換することによって一山超伝導相を作り出し、その高温超伝導下における動的スピン状態を明らかにすることを考えた。La サイトが小さくなると合成圧力が高くなることはこれまでの研究によって分かっている (S. Iimura *et al.*, *Nat. Commun.*, (2012)). そこで実験室で実現できる最も高い圧力 5.5 GPa 下で温度条件の最適化を行った。1050°C において 1111 相が最も高い分率 (52wt%) で得られたが、YAs や Y_2O_3 , FeAs などの不純物が 40wt% 以上含まれており、これ以上純度の高い試料を得ることが出来なかった。Y 量を減らし、合成を試みたところ、不純物量は減少したものの、単相を得ることはできなかった。また得られた試料の電気抵抗、磁化率から超伝導転移は確認できたが、非常にブロードな超伝導転移を示すことが分かった。特にイットリウムリッチ組成 ($y > 0.5$) かつ水素プアー ($x > 0.2$) では、さらに 1111 相の分率が低く、電子線マイクロプローブアナライザを用いて化学組成の分析を行ったところ組成の不均一が大きいことがわかった。そこで比較としてイットリウムとほぼ同等のイオン半径を持つジスプロシウムを La サイトに全置換させた $DyFeAsO_{1-x}H_x$ を合成してみたところ、同様の結果が得られ、1111 型鉄系超伝導体はこの組成域に構造不安定性を抱えていることが明らかになった (図 4)。その後、物

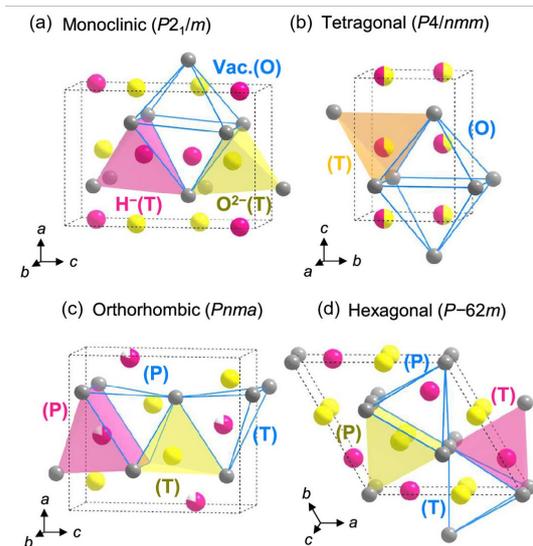


図 5:LaHO の 4 つの多形構造

る動的スピンの観測を通して超伝導機構の解明までは至ることが出来なかったが、高濃度に電子をドーピングした 1111 型鉄系超伝導体中のスピンドYNAMIXはこの系ならではの電子状態を反映していることが分かった。これらのデータは、本系が鉄系中でもより電子相関が強く、スピンの局在した部類に入ること示す結果となっている。また、希土類位置を小さくしていくと、1111 構造が徐々に不安定になり電子をドーピングしないと構造が安定化されないことも新たに明らかになった。これらの結果は、重希土類を置換した高 T_c 系のさらなる物性解明に向けて試料調製にインサイトを与える結果となっている。

最後に La-1111 の高圧合成中に不純物として得られた LaHO 相の構造解析の結果を示す。LaHO は 1982 年に合成された最初の酸水素化物である。当初構造は LaFeAsO と同じ空間群を持つ正方晶が提案されていた。しかし、高濃度に水素を置換した LaFeAsO_{1-x}H_x を 5GPa 下で合成している際に不純物として得られたのは図 5(c)に示した斜方晶相であった。これを機に常圧下で再度 LaHO を合成したところ図 5(a)に示す単斜晶構造の LaHO も新たに発見することができた。また La と H と O を 1:1:1 の比となるよう混合し、1-5GPa 下で高圧合成したところ、斜方晶相は約 2-4GPa で安定、図 5(d)に示した六方晶相は 4GPa 以上で安定であることも分かった。これらの相については Chem. Matt.誌に、また正方晶相の隙間に過剰の水素をドーピングした LaH_{3-2x}O_x は高いイオン伝導度を示したことから、それらをまとめ、Nat. Commun.誌に投稿し受理された。

本研究によって、1111 型鉄系超伝導体 REFeAsO (RE = 希土類元素)中のスピンの動的挙動が明らかとなった。超伝導発現下における

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Jun-ichi Yamaura, Haruhiro Hiraka, Soshi Iimura, Yoshinori Muraba, Joonho Bang, Kazuhiko Ikeuchi, Mitsutaka Nakamura, Yasuhiro Inamura, Takashi Honda, Masatoshi Hiraishi, Kenji M. Kojima, Ryosuke Kadono, Yoshio Kuramoto, Youichi Murakami, Satoru Matsuishi, and Hideo Hosono	4. 巻 99
2. 論文標題 Quantum dynamics of hydrogen in the iron-based superconductor LaFeAsO _{0.9} DO _{0.1} measured with inelastic neutron spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 220505-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.220505	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keiga Fukui, Soshi Iimura, Tomofumi Tada, Satoru Fujitsu, Masato Sasase, Hiromu Tamatsukuri, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, and Hideo Hosono	4. 巻 10
2. 論文標題 Characteristic fast H ⁻ ion conduction in oxygen-substituted lanthanum hydride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2578-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-10492-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Soshi Iimura and Hideo Hosono	4. 巻 89
2. 論文標題 Heavily Hydride-ion-doped 1111-type Iron-based Superconductors: Synthesis, Physical Properties and Electronic Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 journal of physical society of japan	6. 最初と最後の頁 051006-1-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.051006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiromu Tamatsukuri, Haruhiro Hiraka, Kazuhiko Ikeuchi, Soshi Iimura, Yoshinori Muraba, Mitsutaka Nakamura, Hajime Sagayama, Jun-ichi Yamaura, Youichi Murakami, Yoshio Kuramoto, and Hideo Hosono	4. 巻 98
2. 論文標題 Gapless magnetic excitation in a heavily electron-doped antiferromagnetic phase of LaFeAsO _{0.5} DO _{0.5}	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 174415-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.174415	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshinori Muraba, Soshi Iimura, Satoru Matsuishi, Hidenori Hiramatsu, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, and Hideo Hosono	4. 巻 47
2. 論文標題 Phase transition in CaFeAsH: bridging 1111 and 122 iron-based superconductors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12964-12971
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt02387e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Junichi Ishida, Soshi Iimura, and Hideo Hosono	4. 巻 57
2. 論文標題 Structural Series in the Ternary A-Mn-As System (A = Alkali Metal): Double-Layer-Type CsMn4As3 and RbMn4As3 and Tunnel-Type KMn4As3	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 4997-5003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計3件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Soshi Iimura, Hiroshi Okanishi, Satoru Matsuishi, Haruhiro Hiraka, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Thomas C. Hansen, Toshiya Otomo, Hideo Hosono
2. 発表標題 Hidden Antiferromagnetic Phase in Electron over-doped SmFeAsO
3. 学会等名 The 14th European Conference on Applied Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Soshi Iimura and Hideo Hosono
2. 発表標題 Two Antiferromagnetic Phases Surrounding Highest-Tc Superconductivity of SmFeAsO _{1-x} H _x
3. 学会等名 6th International Conference on Superconductors and relevant functional materials (ICSM2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Soshi Iimura and Hideo Hosono
2. 発表標題 Electronic and Magnetic Structures of H-doped 1111-type High Tc Superconductors
3. 学会等名 8th Forum on New Materials, CIMTEC 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------