

非弾性 X 線散乱で見る鉄系超伝導体の格子ダイナミクスと磁性の関係

村井直樹

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 J-PARC センター 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

福田竜生

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

田島節子

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

Alfred Q. R. Baron

理化学研究所 放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

鉄系超伝導体は2008年に国内で発見された新しいタイプの高温超伝導体である。我々は、SPring-8の高分解能非弾性 X 線散乱を用いたフォノン分散測定から、同物質で実現されるスピン・フォノン結合の存在を明らかにした。特に、構造・磁気秩序相で形成されるマルチドメイン構造を抑制するために、一軸圧力下でのフォノン測定を行い、4 回回転対称性を破る磁気秩序によって誘発されるフォノン分散構造の異方性の観測に初めて成功した。第一原理フォノン計算を組み合わせた解析を用いることで、鉄系超伝導体のフォノン構造におけるスピン揺らぎの重要性が示された。

1. はじめに

2008年の鉄系超伝導体の発見¹⁾以来、その超伝導発現機構と特異な電子状態の解明に向けて精力的な研究が行われてきた。新しいタイプの超伝導体が発見された場合にまず検討すべき点は、電子格子相互作用に基づく従来の超伝導機構の範囲で、実験的に観測される超伝導転移温度 (T_c) が説明されるか否かという点である。このセオリー通り、鉄系超伝導体の発見後速やかに第一原理計算による電子格子相互作用の評価が行われた。その結果、鉄系超伝導体における電子格子相互作用の大きさは、実験的に観測される非常に高い T_c を実現するには不十分であるという指摘がなされた²⁾。これは、鉄系超伝導体におけるフォノンを媒介とした従来型超伝導機構の可能性が否定された事を意味する。実際、鉄系超伝導体における超伝導発現機構はスピン揺らぎを媒介とした非従来型超伝導発現機構の枠組みで解釈されることが多く^{3,4)}、従来型超伝導体とは本質的に異なる物質群であると認識されている。

このような状況を考慮すると、鉄系超伝導体の超伝導発現機構や電子状態を理解する上で、フォノンのような格子自由度に関する情報はそれほど重要な意味を持たないと思われるかもしれない。しかし、鉄系超伝導体の格子自由度には奇妙な特徴が多数存在する。それは、結晶構造の詳細

が磁性に極めて敏感だという点である。鉄系超伝導体における結晶構造と磁性との関係は元々、密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) を用いた理論的研究から指摘されたものであるが⁵⁾、実験の見地からも、その重要性は様々な場面で指摘されている。例えば、典型的な鉄系超伝導体の母物質 CaFe_2As_2 で観測される格子コラプス転移(鉄サイトの磁気モーメントの消失を伴う構造転移)は鉄サイトのスピン状態と結晶構造との結合を示す代表的な例である^{6,7)}。このような格子・スピン結合系としての鉄系超伝導体の特徴を考慮すると、「フォノン測定を通じた電子格子相互作用の探索」という従来からの超伝導研究の視点ではなく、「フォノン測定を通じた磁気弾性結合の探索」という新しい視点からのフォノン研究の可能性が生まれるはずである。

実際、磁性とフォノンとの相互作用は近年に物質科学の研究における重要なトピックの1つである。例えば、フォノン分散スペクトル現れるエレクトロマグノン⁸⁾、強いスピン・フォノン結合に起因するフォノン寿命やマグノン分散構造の変化^{9,10)}は、磁気弾性結合の重要性をフォノン分散測定の観点から示した最近の研究例である。フォノンの実験研究と同じように、格子ダイナミクスの理論的取り扱いも近年大きな進歩を遂げ、非常に洗練された計算手法が開発されている。しかしながら、強相関電子系における

フォノンの第一原理的扱い、特にスピン・フォノン結合の議論において重要となる常磁性相のフォノン計算は、解決すべき課題として残されたままである¹¹⁾。

上記のような磁気弾性結合の研究は、局在磁性体においては古くから議論されてきたものであるが、鉄系超伝導体のような遍歴磁性体の研究ではこれまでほとんど議論される事がなかった。本解説記事では、鉄系超伝導体における磁気弾性結合の存在をフォノン分散測定の観点から紹介したい。特に、典型的な鉄系超伝導体母物質の SrFe_2As_2 で我々が発見したフォノン異常とその微視的起源を、スピン・フォノン結合の観点から議論する¹²⁾。磁気秩序や磁気揺らぎといった磁性の静的および動的側面がフォノン分散構造に与える影響を、非弾性 X 線散乱測定と第一原理計算結果に基づいて解説する。

2. 構造・磁気秩序相における 4 回回転対称性の破れ

まず最初に、鉄系超伝導体の電子相図や結晶構造といった一般的特徴についての概略から始めたい。Fig. 1 に鉄系超伝導体の典型的な電子相図を示す。鉄系超伝導体の電子相図は銅酸化物や重い電子系化合物などの非従来型超伝導体と同様に、磁性相と超伝導相が隣接した構造を持つ。電子相図の多くの部分が構造・磁気秩序相に覆われており、キャリアドーピングや元素置換等によってそれらの相を抑制する事で超伝導相が出現する。構造・磁気秩序相はそれぞれ、正方晶から斜方晶への構造転移と、常磁性からストライプ型の反強磁性相への磁気転移で特徴付けられる。これらの相転移の大きな特徴は、高温領域の結晶構造が持つ 4 回回転対称性 (C_4 対称性) を破る 2 回回転対称性 (C_2 対称性) でその秩序が特徴付けられるという点である。この

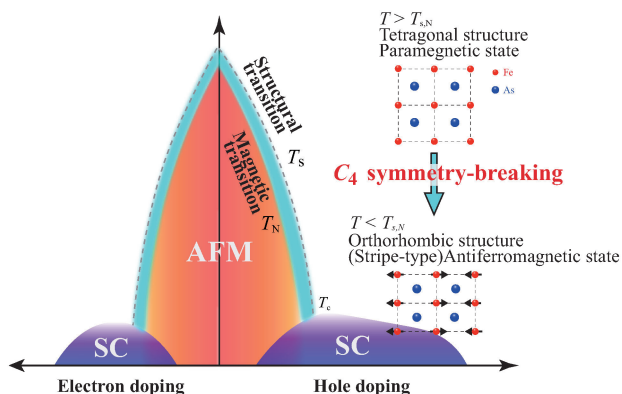


Fig. 1 (Color online) Schematic phase diagram of iron-based superconductors (FeSCs). In the underdoped regime, FeSCs exhibit a tetragonal to orthorhombic structural phase transition followed by a magnetic phase transition into a collinear antiferromagnetic (AFM) ordered phase, both of which break the 90° rotational C_4 symmetry of the underlying tetragonal lattice.

ような対称性の破れた低温秩序相への転移は、一見、何の変哲も無い相転移に見えるが、他の物質にはない非常に興味深い物性が数多く現れる。それは、対称性の破れた低温秩序相近傍において、極めて異方的な電子状態の存在が電気抵抗率測定¹³⁾や光学伝導度¹⁴⁾、角度分解光電子分光 (ARPES)¹⁵⁾等の様々な実験から報告されているという点である。構造転移による結晶構造の異方性 ($(a-b)/(a+b)$) が高々0.5%程度である事を考慮すると、観測される異方性の起源は結晶構造に起因したものではなく、むしろ電子論的起源だと考えるのが妥当である。

3. 非弾性 X 線散乱によるフォノン異方性の検出

構造・磁気秩序相における対称性の破れた異方的電子状態の研究は鉄系超伝導体における中心的なテーマの一つであり、特に ARPES や光学測定を用いた電子状態測定の観点から盛んに研究が行われてきた。本研究における我々の狙いは、こうした異方的電子状態をフォノン分散測定という構造物性寄りの立場から調べることである。スピン・格子結合現象の探索という意味でも、こうした磁気秩序相におけるフォノン異常の探索は非常に興味深い。実は、フォノン分散測定の立場からも構造・磁気秩序相における異方性を検出しようとする試みはこれまでも行われてきたが、他の測定プローブとは対照的に、異方的な電子状態を示唆する結果は全く得られることはなかった¹⁶⁻¹⁸⁾。その原因として考えられる理由は、鉄系超伝導体の構造・磁気秩序相における双晶化 (twinning) 構造である。Fig. 2(a) に模式的に示すように、構造転移に伴い、面内の軸方向が互いに 90° 反転したマルチドメイン構造が現れる。ドメイン領域の典型的なサイズは $10\text{--}50\ \mu\text{m}$ 程度であり、それと同程度の空間分解能を持たない測定プローブでは、複数のドメインの平均構造しか観測できない。そのような状況では、 C_4 対称性の破れによる異方性の出現が予想される非等価な 2 つの $[1\ 1\ 0]$ 方向を実験的に区別することは非常に困難である。そのため、異方性の検出には、結晶の非双晶化 (detwinning) が不可欠である。実際、構造・磁気秩序相における異方的電子状態の存在を示唆する実験のほとんどが、弱い一軸圧を用いて非双晶化された単結晶を用いて行われたものである。

そこで我々は、非双晶化単結晶を用いたフォノン測定を行うために、一軸加圧用の治具を用意した (Fig. 2(b) 参照)。この治具を用いて、典型的な鉄系超伝導体母物質 SrFe_2As_2 に室温で一軸圧を加え、その状態で構造・磁気転移温度の $200\ \text{K}$ 以下まで冷却することで単結晶試料の非双晶化を行なった。 SrFe_2As_2 は所謂、122型に分類される典型的な鉄系超伝導体の母物質であり、 $200\ \text{K}$ において、ストライプ型の反強磁性相への磁気転移を伴う、正方晶から射方晶 ($I4/mmm \rightarrow Fmmm$) への構造転移を示す¹⁹⁾

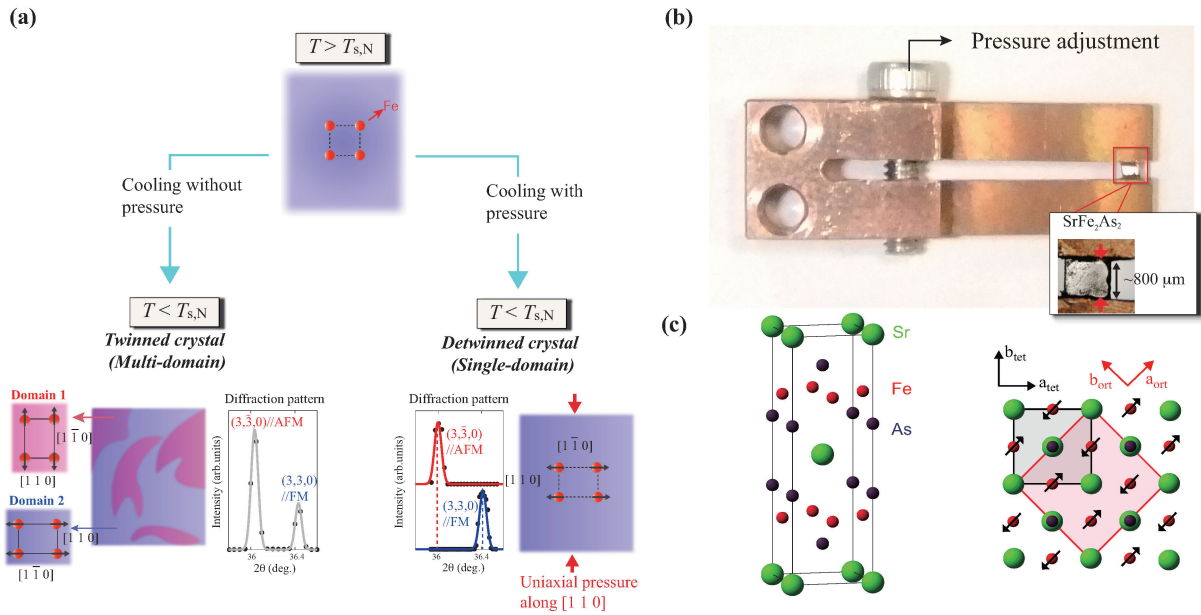


Fig. 2 (Color online) (a) The experimental methods to mechanically detwin single crystals *in situ*. In the AFM phase, iron-pnictides materials form small twin domains. The arrows mark the moment directions of iron. Application of the uniaxial pressure favors one domain orientation (blue) over the other (red), with the shorter orthorhombic b -axis along the applied pressure. Typical 2θ scans of the tetragonal $(3\ 3\ 0)$ and $(3\ \bar{3}\ 0)$ reflections are shown for twinned and detwinned crystals, respectively. (b) The mechanical device used to detwin single crystals *in situ*. The crystal was glued between two copper prongs (similar to a tuning fork) with a screw used to carefully adjust the pressure parallel to one $[1\ 1\ 0]$ direction. (c) Crystallographic and magnetic structure of SrFe_2As_2 . (left) The schematic view of the crystal structures of SrFe_2As_2 with the body-centered tetragonal ThCr_2Si_2 -type structure (space group $I4/mmm$). (right) The schematic top view of the crystal structure and definition of the unit cells for the high-temperature tetragonal (black line) and the low-temperature orthorhombic (red line) structures. The lattice parameters are related to each other by $a_{\text{tet}} = b_{\text{tet}}$, $a_{\text{ort}} \sim b_{\text{ort}} \sim \sqrt{2} a_{\text{tet}}$. The directions of iron magnetic moments are indicated by arrows.

(結晶・磁気構造の模式図は **Fig. 2(c)** を参照)。まず、一軸加圧用の治具の効果を確認するため、我々は放射光 X 線回折によるドメイン構造の確認を行った。**Fig. 2(a)** に、双晶単結晶と非双晶単結晶のそれぞれから得られた X 線回折のパターンを示す。非加圧下の SrFe_2As_2 単結晶で観測される $[1\ 1\ 0]$ 方向の回折パターンには、マルチドメイン構造を反映した明確なブラッグピークの分裂が見られる。その一方、一軸加圧下の単結晶試料から得られた同一方向の回折パターンには、ダブル・ピーク構造は全く観測されず、 $(3\ 3\ 0)$ と $(3\ \bar{3}\ 0)$ の反射が単一のピークとしてそれぞれ観測出来ている事が分かる。これは、一軸圧力の印加によって試料がほぼ100%非双晶化されている事を意味する。

フォノン分散測定は、著者の一人である A.Q.R. Baron らが SPring-8 に建設した高分解能非弾性 X 線散乱分光器、BL35XU²⁰⁾ 及び BL43LXU^{21,22)} を用いて行なった。フォノン分散測定は歴史的には非弾性中性子散乱技術によって始まった実験技術であるが、SPring-8 などの所謂、第3世代放射光施設の登場によって、meV 分解能でのフォノン分散測定が X 線を用いても可能となった。特に微小結晶での測定が可能である点は、非弾性中性子散乱と比較した

場合の最大の利点である。(非共鳴型の非弾性 X 線散乱手法の技術的詳細や最近の進展については文献²²⁾ に詳しい。) 本研究では、 $\text{Si}(11\ 11\ 11)$ 反射 (21.747 keV) の入射 X 線を用い、約 1.5 meV のエネルギー分解能の条件で実験を行なった。特に、 C_4 対称性の破れた構造・磁気秩序を反映したフォノン分散の変化を捉えるために、(i) : $\mathbf{Q} = (3, 3, 0) + (-q, q, 0)$, (ii) : $\mathbf{Q} = (3, -3, 0) + (-q, -q, 0)$ という 2 つの Γ - M 対称方向 ($[1\ 1\ 0]$) のスキャンを行なった。 $\mathbf{q} = (-q, q, 0)$ と $\mathbf{q} = (-q, -q, 0)$ は還元 Brillouin Zone 中の運動量遷移であり、構造・磁気秩序下においては、前者は反強磁性的スピン配列方向と、後者は強磁性的スピン配列方向と平行になる (**Fig. 3(a)**, (**b**) 参照)。この 2 方向は高温相では等価であるが、構造・磁気転移点以下では C_4 対称性の破れにより縮退が解け、非等価な方向となる。以下、非弾性 X 線散乱手法により得られた SrFe_2As_2 のフォノン分散構造について紹介する。特に、一軸圧力の印加による非双晶化の効果を見るために、マルチドメイン単結晶から得られた結果と比較しながら議論を進める。

Fig. 3(c) はマルチドメイン単結晶から得られたフォノンスペクトルのエネルギー依存性である。 $\mathbf{Q} = (2.50, 3.50,$

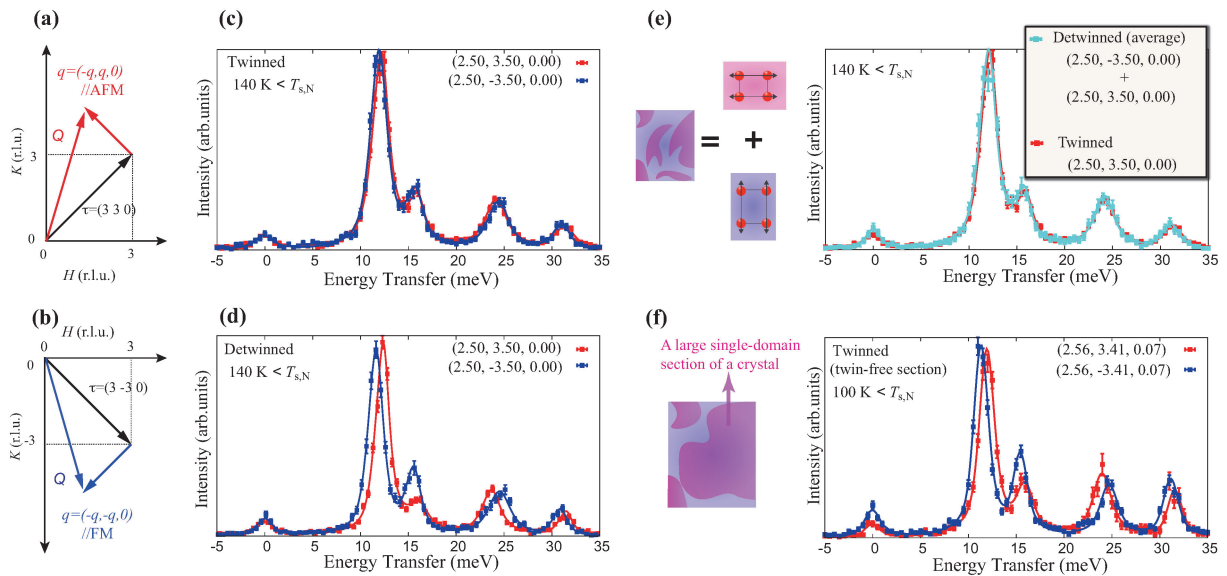


Fig. 3 (Color online) (a), (b) Schematics showing the directions in reciprocal space where the IXS scans were measured. (c), (d) IXS spectra for twinned and detwinned crystals at $(q = (-0.5, \pm 0.5, 0))$ measured below $T_{s,N}$. Solid lines are fits to the data. (e) Comparison of IXS spectra measured on the twinned crystal and a superposition of two IXS spectra measured on the detwinned crystal. (f) IXS spectra measured at twin-free section of twinned crystal.

0.00) と $Q = (2.50, -3.50, 0.00)$ という運動量空間上の2点は、構造・磁気秩序相においては非等価なゾーン境界上の点となる。しかしながら、フォノン構造にはこれら2点間の違いは全く現れていない事が分かる。しかし、一軸圧力の印加によって結晶の非双晶化を行うと、その状況は一変する。**Fig. 3(d)**に示すように、非双晶化されたシングルドメイン単結晶から得られたスペクトルには、フォノンのエネルギーや散乱強度に顕著な異方性が現れる事が分かる。このようなフォノン構造の異方性の存在は、過去の鉄系超伝導体のフォノン研究^{16,17)}では指摘されなかった新しい結果である。それでは何故、マルチドメイン単結晶を用いた過去の測定では、フォノン構造の異方性の検出に至らなかったのでしょうか？ その疑問に答えるため、**Fig. 3(e)**に示すように、単ドメイン単結晶から得られた非等価な2方向のフォノンスペクトルの平均化を行ってみる。すると、この平均化操作によって、マルチドメイン単結晶から得られたスペクトルがほぼ完全に再現される事が分かる。これは、非等価な2方向間のフォノンエネルギーの差をモード分裂としてマルチドメイン単結晶の測定から検出する事は、実験分解能の範囲内では不可能であることを意味する。そのため、構造・磁気秩序相でのフォノン構造の異方性を調べる場合、一軸圧力の印加など、何らかの方法で試料を非双晶化する事が不可欠であると言える。その一方、一軸圧力という外場中での測定を行う以上、その影響でフォノン構造そのものが影響を受けてしまうという可能性も否定は出来ない。そこで我々は、非圧力下のマルチドメイン単結晶を放射光X線で走査する事

で、比較的大きな単ドメイン領域(約70%以上が単ドメイン配向)を探し出し、その領域でのフォノン測定を行った。その結果、**Fig. 3(f)**に示すように、非加圧下の測定においてもフォノン構造の異方性を観測する事に成功した。よって、**Fig. 3(d)**に見られる2方向間のフォノン構造の変化は、一軸圧力の印加によって生じた外因的なものではなく、構造・磁気秩序相における内因的なフォノン構造の異方性を反映したものであると結論される。マルチドメイン試料から比較的大きな単ドメイン領域を探し出すのは一般的には難しく、また時間を要する作業であるため、効率性の観点からは一軸圧力印加による非双晶化を試みる事が望ましい。以下に示すデータは全て一軸圧力の印加によって非双晶化した単結晶の測定から得られたものである。

Fig. 4に、構造・磁気相転移温度($T_{s,N}$)前後に見られるフォノン分散の変化を示す。結晶が C_4 対称性に従う $T_{s,N}$ 以上の温度域においては、赤・青で示す2つの $[1\ 1\ 0]$ 方向は等価な方向となるため、フォノン構造に異方性は見られない(**Fig. 4(a)**)。しかし、結晶・磁気構造が C_4 対称性を破る $T_{s,N}$ 以下の温度域においては、2つの $[1\ 1\ 0]$ 方向の縮退が解けるため、フォノン構造に顕著な異方性が出現する(**Fig. 4(b)**)。構造転移による結晶構造の異方性 $((a-b)/(a+b))$ が高々0.5%程度である事を考慮すると、 $T_{s,N}$ 以下で現れるフォノン異方性が、 C_4 対称性を破る斜方晶への構造転移に起因するとは考え難い。実際、過去のDFT計算から指摘されたように、斜方晶構造のみに由来する $[1\ 1\ 0]$ 方向間のフォノンエネルギーの違いを検出することは、たとえ非双晶化結晶で実験

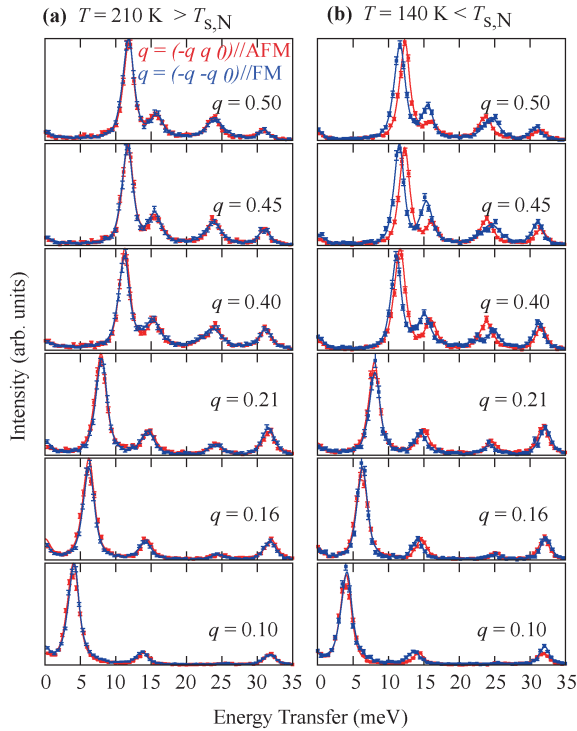


Fig. 4 (Color online) (a), (b) Temperature dependence of IXS spectra of detwinned SrFe_2As_2 at $\mathbf{Q} = (3-q, 3+q, 0)$ (red) and $\mathbf{Q} = (3-q, -3-q, 0)$ (blue) corresponding to the two Γ - M directions.

を行ったとしても、実験分解能の範囲では困難である¹⁷⁾。よって、観測されたフォノン分散の分裂・異方性は、(斜方晶構造ではなく)むしろ C_4 対称性を破る磁気構造に起因すると考えるのが自然である。

4. 第一原理計算との比較 磁気秩序相のフォノン分散

それでは鉄系超伝導体に特有のストライプ型の磁気秩序の出現によって、実際にフォノン分散構造に変調が現れるのであろうか？ 磁気構造とフォノン分散との関係を理解するために、実験結果と DFT 計算との比較を行う。磁性の効果に注目した議論を行うため、結晶構造としては正方晶 $I4/mmm$ を想定する。交換相関汎関数としては一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) を採用した。これらの計算は第一原理計算プログラムパッケージである Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)²³⁻²⁵⁾ を用いた行われたものである。フォノン計算には、結晶中の原子間相互作用を記述する原子間力定数 (Interatomic Force Constant, IFC) の評価が不可欠であり、本稿で示すフォノン計算結果は直接法²⁶⁾ によって得られたものである。Fig. 5(a) は、 $T_{s,N}$ 以下の温度域で観測された Γ - M 対称方向のフォノン分散と、ストライプ型の磁気秩序を想定した DFT フォノン計算との比較図であ

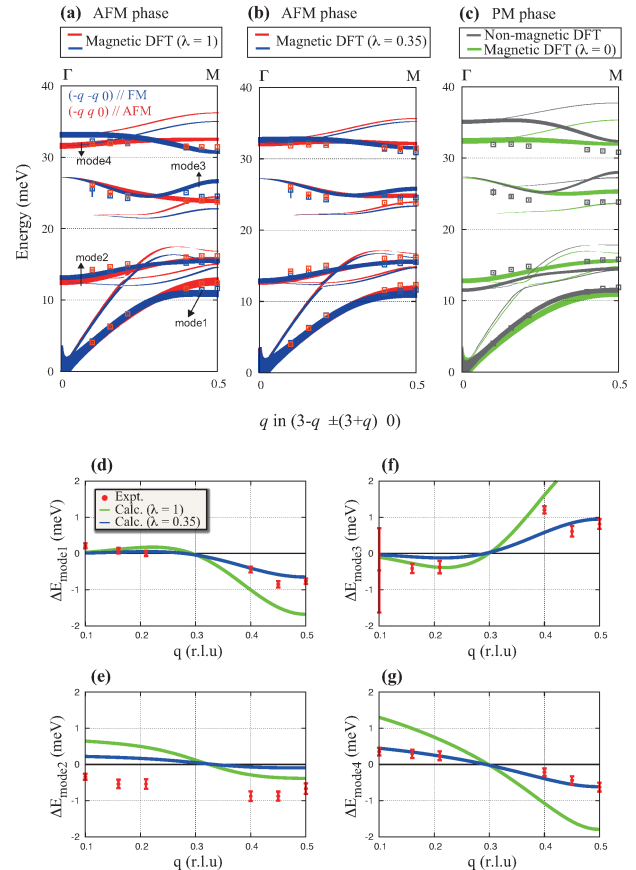


Fig. 5 (Color online) (a)–(c) Comparison of the measured dispersion for detwinned SrFe_2As_2 and various DFT calculations at $\mathbf{Q} = (3-q, \pm(3+q), 0)$. In (a) magnetic and (b) rescaled magnetic calculations, there are two inequivalent Γ - M directions pointing along the AFM and the FM ordered directions, shown in red and blue, respectively. Lines represent calculated phonon dispersions weighted by the structure factor, whereas the data points represent experimental phonon energies. (d)–(g) Comparison of the measured mode splitting for detwinned SrFe_2As_2 and DFT calculations at $\mathbf{Q} = (3-q, \pm(3+q), 0)$.

る。各モードのエネルギー値や 2 つの $[1\ 1\ 0]$ 方向間のフォノン分散の分裂 (異方性) の特徴が DFT 計算によって再現されている事が分かる。計算自体は正方晶の結晶構造を想定して行われているが、 C_4 対称性を破るストライプ型の磁気秩序の存在によって、スピンの配列が異なる 2 つの $[1\ 1\ 0]$ 方向間のフォノン分散の縮退が解かれ分散構造に異方性が生じるという点は非常に興味深い。フォノン分散対称性を低下させるこのような機構は、結晶構造の対称性の低下を必要とせず、むしろ磁気構造の対称性が重要な要素となる。この結果は、過去のフォノン研究ではほとんど議論されることがなかったスピン・フォノン結合の新しい側面であり、他の類似物質系での今後の研究が期待される。

その一方、実験結果と計算結果との間には不一致も存在する。それは、DFT 計算は各モードの分裂の大きさを過

大評価している点である。例えば、Fig. 5(a)のモード3に着目すると、ゾーン境界 ($q=0.5$) において実験結果が示す分裂幅は約1 meV であるが、DFT 計算では3 meV 以上の分裂を予測する。このように、観測されたフォノン分散異方性は磁気秩序下の DFT 計算により概ね再現されるものの、若干の不一致が残る。そこで、実験とシミュレーション結果とのより良い一致を得るために、第一原理計算から得られたフォノン計算結果への修正を考える。最も一般性の高い方法は、IFC パラメータの値を実験結果のフィッティングから決定する事である。例えば、DFT フォノン計算から得られた IFC 行列を初期値として採用する事で、実験データに対するフィッティングによって IFC を最適化する方法が提案されている²²⁾。本研究では対称性に着目したシンプルな方法を用いることで、IFC 行列の最適化を試みる。まず、非等価な $[1\ 1\ 0]$ 方向のフォノン異方性を生む IFC を抽出するために、磁気秩序相における IFC 行列を $\phi_{d\alpha,d\beta} = \phi_{d\alpha,d\beta}^{C_4} + \phi_{d\alpha,d\beta}^{C_2}$ と分解する。 $\phi_{d\alpha,d\beta}^{C_4}$ は C_4 対称性に従う成分、 $\phi_{d\alpha,d\beta}^{C_2}$ はストライプ型の磁気構造を反映した C_2 対称性に従う成分を表す。 d, d' は原子のインデックス、 α, β は x, y, z 成分を表す。4 対称性成分 $\phi_{d\alpha,d\beta}^{C_4}$ は、磁気秩序相の DFT 計算から得られた IFC を出発点として、結晶学的に等価な成分を平均化することによって得られる。次に、実数 λ ($0 < \lambda < 1$) を用いて、有効的な IFC 行列を下のように再定義する。

$$\phi_{d\alpha,d\beta}^{\text{eff}} = \phi_{d\alpha,d\beta}^{C_4} + \lambda \phi_{d\alpha,d\beta}^{C_2} \quad (1)$$

C_2 対称性成分に対する繰り込み因子である λ を数値的に最適化を行うことで、DFT で過大評価された磁気異方性成分の補正が可能となる。そこで我々は、逆格子空間内における実験と計算の誤差の二乗の和、

$$\chi^2 = \sum_{q,i} \frac{(\omega_{q,i}^{\text{calc.}} - \omega_{q,i}^{\text{expt.}})^2}{\sigma^2} \quad (2)$$

を最小二乗法により最小化する事で λ の値を決定した。 $\omega_{q,i}^{\text{calc.}}$, $\omega_{q,i}^{\text{expt.}}$ はそれぞれ、同一の q 位置における i 番目のフォノン周波数の計算値と実測値である。フォノンの振動数は、IFC 行列から構築される Dynamical 行列の固有値問題を解く事で得られる。式(2)の数値最適化から算出された λ の値は 0.35 ± 0.05 である。 $(\lambda=1$ は元々の DFT 計算の結果に対応する。)

このような解析により得られた λ の値を用いて再計算した $[1\ 1\ 0]$ 方向のフォノン分散が Fig. 5(b) である。各モード分裂幅の大きさが劇的に改善された事がわかる。IFC の修正に伴う変化をより詳しく見るため、Fig. 5(d)–(g) に各モードの分裂幅の運動量依存性をプロットした。IFC の C_2 対称性成分の再スケーリングで、各モードの実験結果との整合性が大きく向上している事が分かる。モー

ド2 (Fig. 5(e)) については、実験結果の再現には至らなかった。これは、DFT 計算や IFC の修正では捉えきれていない他の要素の重要性を示唆するものかもしれないが、その詳細は現段階では不明である。とはいえ、式(1)は非常に単純なモデルでありながら、非弾性 X 線散乱から得られた磁気秩序相のフォノン構造を極めて精度良く再現するという点は特筆すべきものである。

ここで、Fig. 5(b) に示すように、DFT 計算の予想の僅か35%しか反強磁性秩序に起因するフォノン分散異方性が現れていない理由を考察したい。まず、フォノン分散異方性は磁気秩序に起因する IFC 異方性を反映する式(1)の第2項 $\lambda \phi_{d\alpha,d\beta}^{C_2}$ により決定される。そのため、磁気秩序相におけるフォノン分散異方性が DFT 計算に比べて抑制されているという事実は、実際の磁気秩序の強さが DFT と比較して大きく抑制されている事を意味する。鉄系超伝導体の発見当初から、DFT 計算から得られた磁気モーメントの大きさが実験と比較して2倍以上も過大評価されてしまう事が知られており、その起源に関しては様々な議論がなされてきた⁵⁾。通常の DFT 計算では電子相関が過小評価されることから、磁気秩序が過大に評価される傾向は稀なことである。今回のフォノン測定結果との比較で明らかになった、DFT 計算によるモード分裂幅の過大評価傾向は、DFT による磁気モーメント過大評価傾向と密接にリンクしていると言える。こういった実験・理論間の不一致は、常磁性相に存在するスピン揺らぎのほんの僅かな部分しか秩序モーメントの獲得に至っていない状況を、DFT の範疇では正確に取り扱われていない事を意味する²⁷⁾。しかし近年、動的平均場近似によって多体効果を考慮した強相関物質の電子状態計算法、所謂、DFT + DMFT が急速な発展を見せ、鉄系超伝導体の電子状態や磁気モーメントの計算を劇的に改善しつつある^{27,28)}。今後、こういった計算手法の発達によって、今回紹介したような現象論的な取り扱いではなく、純粋な「第一原理」計算として鉄系超伝導体の格子ダイナミクスを取り扱える日も近いかもしれない。

5. 常磁性相のフォノン分散：スピン揺らぎとの関係

磁気秩序が存在する場合、スピンの配列に依存してフォノン構造に違いが生じるという事を明らかにした。それでは、静的磁気秩序の存在しない常磁性相のフォノン分散は、非磁性相の DFT 計算で再現されるのであろうか？ その疑問に答えるため、 $T > T_{s,N}$ 、つまり常磁性相のフォノン構造に注目したい。Fig. 5(c) に、 $T=210\text{ K}$ ($> T_{s,N}$) で得られた実験データと非磁性相の DFT フォノン計算結果 (灰色実線) をプロットした。この図を見ると、非磁性相の DFT 計算は30 meV 以上のフォノン分散データを全く再現出来ていない事が分かる。常磁性のフォノン分散と

DFT 計算との不一致は、反強磁性磁気秩序相のフォノン分散が DFT 計算によって精度良く再現される点と極めて対照的である。ここで注目すべき点は以下の2点である。まず1点目は、磁気秩序の消失に伴うモード分裂の消失という特徴的な変化が $T > T_{s,N}$ で現れるものの、フォノン分散の大まかなエネルギー位置自体は磁気転移温度前後で大きな変化を見せないという点である。これは、常磁性相のフォノン分散構造は基本的には磁気秩序相のそれと似たものである事を意味する。(逆にこれが原因となり、これまでのマルチドメイン単結晶の測定では磁気秩序のフォノンへの影響を観測出来ていなかった。) 2点目は、実験結果とは対照的に、DFT フォノン計算は磁気秩序の有無によってエネルギー値に劇的な変化を示すという点である。これら2点から予想される可能性は、磁気秩序が消失した常磁性相であっても、磁性のフォノンへの影響が継続しているというものである。実は鉄系超伝導体においては、磁気秩序が存在しないドープ・温度領域においても顕著な反強磁性スピン揺らぎが存在する事が非弾性中性子散乱実験で観測されている²⁹⁾。この事実は、鉄系超伝導体の常磁性相を単純な非磁性相と捉えるべきではなく、スピン揺らぎの寄与を考慮した議論が不可欠である事を意味する。しかしながら、スピン揺らぎ等の動的磁性の側面を DFT の範疇で捉える事は一般には困難である。本稿では簡易的な方法を用いることで鉄系超伝導体の常磁性相のフォノン分散のモデル化を試みたい。まず、スピン揺らぎに起因する速い時間スケールでの力定数の揺らぎは、実質的には磁気秩序下で観測される異方的フォノン構造の平均と見なせるという点に着目する(文献¹²⁾参照)。このような視点に立つと、磁気秩序相の IFC の平均構造を反映した $\phi_{\alpha\beta}^{C_d, \alpha\beta}$ を用いる事で、スピン揺らぎの影響を受けた常磁性相のフォノン分散のモデル化が可能となる。(これは、式(1)で $\lambda=0$ とすることに対応する。) Fig. 5(c) の緑色の実線が、得られたフォノン分散曲線に対応する。常磁性相のフォノン構造が非常に良く再現されている事が分かる。注意したい点は、ここで行った常磁性相のフォノンのモデル化は、基本的には磁気秩序相における DFT フォノン計算に基づくという点である。常磁性相で観測されるフォノン分散が、非磁性相における DFT 計算よりもむしろ磁性を考慮した DFT 計算で良く再現されるという点は、スピン揺らぎの寄与がフォノン構造に現れているという事を強く示唆するものである。

鉄系超伝導体の発見当初から、第一原理計算による構造最適化を行うと砒素位置が他の結晶格子パラメータと比べて大きく乖離する事が知られている。その傾向は磁気秩序を考慮することによって大きく改善されることから、鉄系超伝導体における磁気弾性結合の重要性を示唆する結果と考えられてきた^{5,7)}。非弾性 X 線散乱実験と DFT 計算との比較によって明らかとなった鉄系超伝導体のフォノンと磁性の関係もこれと根は同じではあるが、フォノンとい

う、いわば格子の動的構造にもスピンの静的・動的側面が反映されるという点は、過去の研究では議論されることのなかった磁気弾性結合の新しい側面だと言える。

6. おわりに

本稿では、典型的な鉄系超伝導体の母物質である SrFe₂As₂ の磁気転移前後におけるフォノン分散測定及び第一原理計算との比較から、

1. C₄ 対称性を破るストライプ型の反強磁性秩序の存在によって、[1 1 0] 方向のフォノン分散の縮退が解かれ、モード分裂が出現する。
2. 磁気秩序が消失した常磁性相であっても、スピン揺らぎの寄与として磁性のフォノンへの影響は生き残る。

という2点を指摘した。これらの結果は、磁気秩序や磁気揺らぎといった磁性の静的・動的側面を考量することが、鉄系超伝導体の格子ダイナミクスの理解には不可欠であるという事を示したものである。超伝導研究において、「スピン・フォノン結合」というフレーズは多くの場面で目にするものであるが、それを明確な形で観測に成功したという例は意外と少ない。今回観測に成功したスピン・フォノン結合は鉄系超伝導体に限ったものではなく、他物質群においても同様の効果の観測が期待される。今後、放射光 X 線や中性子散乱による精密なフォノン分散測定や第一原理計算手法が更に発展し、非従来型超伝導体等の強相関電子系のフォノン物性の新たな側面が解明される事を期待しつつ本稿を終える。

謝辞

本研究は著者の他、中島正道助教(大阪大学)、宮坂茂樹准教授(大阪大学)、小林達也博士(大阪大学、現、東芝)、内山裕士博士(JASRI)、石川大介博士(JASRI)、筒井智嗣博士(JASRI)、中村博樹博士(原子力機構)、町田昌彦博士(原子力機構)各氏との共同研究に基づく成果である。この紙面を借りて感謝を申し上げたい。Spring-8 での非弾性 X 線散乱実験は共同利用実験課題(2013A1467, 2013B1361, 2014A1207, 2014B1760, および2015A1813)として行なったものである。

参考文献

- 1) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- 2) L. Boeri, O. V. Dolgov and A. A. Golubov: Phys. Rev. Lett. **101**, 026403 (2008).
- 3) K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani and H. Aoki: Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- 4) I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes and M. H. Du: Phys.

- Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
- 5) I. I. Mazin and M. D. Johannes: *Nature Physics* **5**, 141 EP (2008).
 - 6) A. Kreyssig, M. A. Green, Y. Lee, G. D. Samolyuk, P. Zajdel, J. W. Lynn, S. L. Bud'ko, M. S. Torikachvili, N. Ni, S. Nandi, J. B. Leão, S. J. Poulton, D. N. Argyriou, B. N. Harmon, R. J. McQueeney, P. C. Canfield and A. I. Goldman: *Phys. Rev. B* **78**, 184517 (2008).
 - 7) T. Yildirim: *Physica C* **469**, 425 (2009).
 - 8) S. Tóth, B. Wehinger, K. Rolfs, T. Birol, U. Stuhr, H. Takatsu, K. Kimura, T. Kimura, H. M. Rønnow and C. Rüegg: *Nature Communications* **7**, 13547 EP (2016).
 - 9) R. Pradip, P. Piekarczyk, A. Bosak, D. G. Merkel, O. Waller, A. Seiler, A. I. Chumakov, R. Rüffer, A. M. Oleś, K. Parlinski, M. Krisch, T. Baumbach and S. Stankov: *Phys. Rev. Lett.* **116**, 185501 (2016).
 - 10) J. Oh, M. D. Le, H.-H. Nahm, H. Sim, J. Jeong, T. G. Perring, H. Woo, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, Z. Yamani, Y. Yoshida, H. Eisaki, S. W. Cheong, A. L. Chernyshev and J.-G. Park: *Nature Communications* **7**, 13146 EP (2016).
 - 11) I. Abrikosov, A. Ponomareva, P. Steneteg, S. Baran-nikova and B. Alling: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **20**, 85 (2016).
 - 12) N. Murai, T. Fukuda, T. Kobayashi, M. Nakajima, H. Uchiyama, D. Ishikawa, S. Tsutsui, H. Nakamura, M. Machida, S. Miyasaka, S. Tajima and A. Q. R. Baron: *Phys. Rev. B* **93**, 020301 (2016).
 - 13) J.-H. Chu, J. G. Analytis, K. De Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto and I. R. Fisher: *Science* **329**, 824 (2010).
 - 14) M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito and S. Uchida: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 12238 (2011).
 - 15) M. Yi, D. Lu, J.-H. Chu, J. G. Analytis, A. P. Sorini, A. F. Kemper, B. Moritz, S.-K. Mo, R. G. Moore, M. Hashimoto, W.-S. Lee, Z. Hussain, T. P. Devereaux, I. R. Fisher and Z.-X. Shen: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 6878 (2011).
 - 16) T. Fukuda, A. Q. R. Baron, H. Nakamura, S. Shamoto, M. Ishikado, M. Machida, H. Uchiyama, A. Iyo, H. Kito, J. Mizuki, M. Arai and H. Eisaki: *Phys. Rev. B* **84**, 064504 (2011).
 - 17) D. Reznik, K. Lokshin, D. C. Mitchell, D. Parshall, W. Dmowski, D. Lamago, R. Heid, K.-P. Bohnen, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. G. Mandrus, A. Subedi, D. J. Singh, A. Alatas, M. H. Upton, A. H. Said, A. Cunsolo, Y. Shvyd'ko and T. Egami: *Phys. Rev. B* **80**, 214534 (2009).
 - 18) D. Parshall, R. Heid, J. L. Niedziela, T. Wolf, M. B. Stone, D. L. Abernathy and D. Reznik: *Phys. Rev. B* **89**, 064310 (2014).
 - 19) J. Zhao, W. Ratcliff, J. W. Lynn, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, J. Hu and P. Dai: *Phys. Rev. B* **78**, 140504 (2008).
 - 20) A. Q. R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita and T. Ishikawa: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 461 (2000).
 - 21) A. Q. R. Baron: *SPRING-8 Inf. Newsl.* **15**, 14 (2010).
 - 22) A. Q. R. Baron, in *Synchrotron Light Sources Free. Lasers Accel. Physics, Instrum. Sci.*, edited by E. Jaeschke, S. Khan, J. R. Schneider and J. B. Hastings (Springer International Publishing, Cham, 2016), p. 1643–1757 (See also arXiv 1504.01098.).
 - 23) G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
 - 24) G. Kresse and J. Furthmüller: *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
 - 25) G. Kresse and J. Furthmüller: *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
 - 26) K. Parlinski, Z. Q. Li and Y. Kawazoe: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4063 (1997).
 - 27) Z. P. Yin, K. Haule and G. Kotliar: *Nature Materials* **10**, 932 (2011).
 - 28) Z. P. Yin, K. Haule and G. Kotliar: *Nature Physics* **7**, 294 (2011).
 - 29) P. Dai: *Rev. Mod. Phys.* **87**, 855 (2015).

著者紹介



村井直樹

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究
部門 J-PARC センター

博士研究員

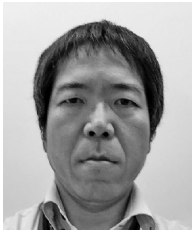
E-mail: naoki.murai@j-parc.jp

専門：固体物理学，特に非従来型超伝導体
のスピン・格子の動的構造の研究

【略歴】

2016年3月，大阪大学大学院理学研究科
博士課程修了，博士（理学）。

2016年4月より現職。



福田竜生

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究
部門 原子力科学研究所

物質科学研究センター 研究副主幹

E-mail: fukuda@spring8.or.jp

専門：固体物理学

【略歴】

1998年4月，東北大学大学院理学研究科
博士課程修了，博士（理学）。

1999年4月より日本原子力研究所（現 日
本原子力研究開発機構）博士研究員/研究
員。2012年7月より現職。



田島節子

大阪大学理学研究科 教授

E-mail: tajima@phys.sci.osaka-u.ac.jp

専門：固体物理学

【略歴】

1977年東京大学工学部卒，1977-79年日本
電気株式会社，1979-80年ドイツ Karlsruhe
大学研究生，1981-85年東京大学工学部
・技術補佐員，1985-89年同助手を経て講
師，1989-2004年(財)国際超電導産業技術
研究センター・超電導工学研究所・第3研
究室長代理を経て材料物性研究部長，
2004年10月より大阪大学理学研究科・教
授



Alfred O. R. Baron

理化学研究所 放射光科学研究センター物
質ダイナミクス研究グループ グループデ
ィレクター

E-mail: baron@spring8.or.jp

専門：固体物理学 X 線装置，新計測手法
の研究開発

【略歴】

スタンフォード大学にて Ph.D. 取得
(Department of Applied Physics ; 放射光
を用いた核共鳴散乱及び装置開発)。欧州
シンクロトロン放射光施設 (ESRF) を経
て，SPring-8 にて 2 台の高分解能非弾性
X 線散乱ビームライン (BL35XU 及び
BL43LXU) の建設・運営を主導する。現
在，理研・放射光科学研究センターにて独
立研究室を運営し，非弾性 X 線散乱手法
を用いた物質ダイナミクスの研究に従事す
る。装置開発や新計測手法の開発を通し
て，非弾性 X 線散乱技術の更なる向上を
目指している。

Effect of magnetism on lattice dynamics in iron-based superconductors as seen via high-resolution inelastic X-ray scattering

Naoki MURAI,¹ Tatsuo FUKUDA,² Setsuko TAJIMA³ and Alfred Q. R. BARON⁴

¹Materials and Life Science Division, J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

²Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency (SPring-8/JAEA), Sayo, Hyogo, 679-5148, Japan

³Department of Physics, Osaka University, 1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

⁴Materials Dynamics Laboratory, RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract Phonon spectra of detwinned SrFe₂As₂ crystals, as measured by high-resolution inelastic x-ray scattering, show clear anisotropy accompanying the magnetostructural transition. We model the mode splitting using magnetic DFT calculations, including a phenomenological reduction in force-constant anisotropy that can be attributed to magnetic fluctuations. This serves as a starting point for a general model of phonons in this material applicable to both the antiferromagnetically ordered phase and the paramagnetic phase. The implications of these results will be discussed in relation to the underlying magnetic state of iron-based superconductors.