

## 新超伝導体の母物質 LaOFeAs の結晶構造と磁気秩序を理論的に予測

今年2月の転移温度 26 K の新超伝導体  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  のわが国での発見は、1985 年後半での銅酸化物高温超伝導体の発見に次ぐ、第二の超伝導フィーバーを世界的に引き起こしつつある。その後の進展により、La を Sm にした物質で転移温度 55 K が実現された。

銅酸化物超伝導体の特色は、イオン結晶的な層の組成を制御して、超伝導に関わる銅-酸素層のキャリアを制御するという、役割を分担する層が積層している点にある。また、キャリアのない母物質は反強磁性秩序を持った絶縁体であって、そこにキャリアを導入して超伝導が発生する。これは、それ以前に知られていた、通常金属における、BCS 機構による超伝導とは異質のもの考えられている。新超伝導体においても、キャリアの数を制御する  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]$  層と、超伝導に関わる FeAs 層のように役割分担する層が積層しており、銅酸化物との類似性が強い。しかし、結晶構造としては遷移金属の周りの陰イオン配置の対称性が違っており、また、これまで超伝導とは縁がないと思われていた鉄が超伝導に関わっており、高温超伝導材料探索の可能性を大幅に広げた。

銅酸化物の研究の経緯からも明らかなように、キャリアの導入が微妙に影響する超伝導発現機構を理論的に解明するための必要不可欠な第一歩は、フッ素をドーピングする前の母物質  $\text{LaOFeAs}$  の電子状態をきちんと把握することにある。新超伝導体の発見後直ちに、産業技術総合研究所の石橋章司氏、北陸先端科学技術大学院大学の寺倉清之氏、東京工業大学の細野秀雄氏は経験的なパラメータによらない第一原理計算を行い、 $\text{LaOFeAs}$  の結晶構造と磁気秩序を理論的に予測した。この研究は、日本物理学会発行の英文学術誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2008 年 5 月号に掲載される。

本研究では、まず、実験結果として報告されている室温の正方晶の格子定数を用いて、常磁性(NM)状態・強磁性(FM)状態の他に図 1 に示したような 4 通りの反強磁性(AFM)状態について全エネルギーを計算して比較を行なった。その結果、上向き・下向きスピンの交互にストライプ状に並んでいる AFM-S 状態 (図 1 の b) が最も安定であることがわかった。なお、本研究とは独立に、中国のグループによっても同様の予想がなされている。

本研究では、さらに、結晶構造最適化を含む (但し、磁気配列は固定した) 第一原理計算を行った結果、エネルギー的には AFM-S 状態が NM 状態より安定であることを確認するとともに、AFM-S 状態の結晶構造は斜方晶となり、格子定数は、 $a = 5.686 \text{ \AA}$  (ストライプに平行)、 $b = 5.758 \text{ \AA}$  (ストライプに垂直)、 $c = 8.707 \text{ \AA}$ 、La 原子・As 原子の z 座標はそれぞれ、0.142、0.646 と決定された (c 軸長を単位として、この方向での原子座標を表わしたもので、この 2 つの値以外の原子座標パラメータは、結晶の対称性から一意的に決まる)。また、このときの電子状態密度は、Fermi 準位での値が小さく、bad metal (導電性の悪い金属) であることが予想される。

一方、本研究では、類似物質  $\text{LaOFeP}$  についても結晶構造最適化を行ないながら、その基底状態を調べた。この物質では、転移温度が 4 K と低いながらも、ドーピングを行なわない状態でも超伝導が発現する。 $\text{LaOFeAs}$  と  $\text{LaOFeP}$  を詳細に比較することは、超伝導発現機構の解明

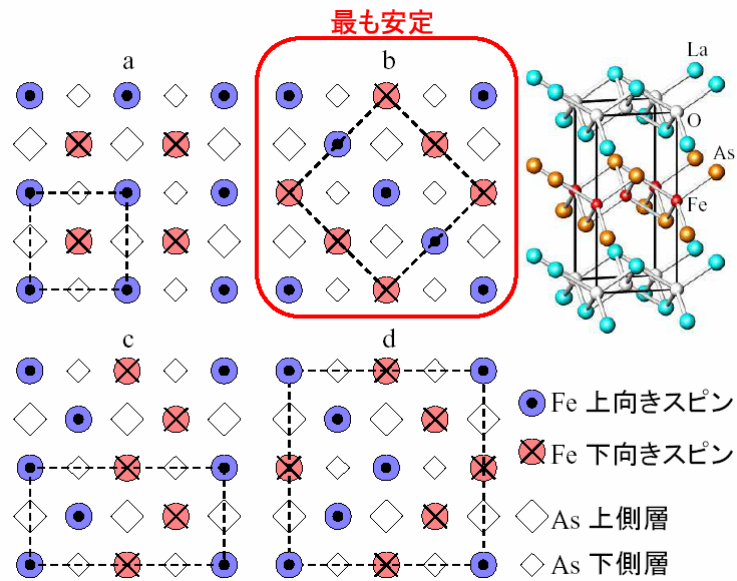


図1 本研究で調べた LaOFeAs の反強磁性秩序のパターン  
 それぞれ、a: AFM-G、b: AFM-S、c: AFM-CE1、d: AFM-CE2 と呼ぶ  
 ことにする。a b 方向について 2×2 の領域が示されている。破線はそれぞ  
 れの場合の結晶単位胞。

に迫る近道の一つと考えられる。計算結果は、実験結果が示すとおり、LaOFeP は非磁性で良好な金属である状態が安定となった。銅酸化物の場合と同様、反強磁性状態をどう抑制するかが超伝導発現の鍵と考えられる。

LaOFeAs に対して、La を Sm などのランタン系列元素と、Fe を Ni などの遷移金属元素と、As を P、Sb の VB 族元素と様々な組み合わせで入れ替えた物質の作成が比較的容易なことが知られており、新超伝導体 La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs の発見により、高温超伝導体探索の対象は格段に増大した。今後、元素置換の効果、フッ素や酸素空孔導入の影響(特に反強磁性の安定性への)、また、電子相関の効果など、調べていかなければならない多くの課題が本研究の次に待ち構えており、高温超伝導体探索のさらなる展開が大いに期待される。

論文掲載誌: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) No. 5, p. 053709

電子版: <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/77/053709> (5月12日公開)

<情報提供: 石橋章司 (産業技術総合研究所)>