

ミュオンスピン回転緩和法による 鉄砒素系超伝導体の超伝導と磁性の研究

平石 雅俊

博士 (理学)

総合研究大学院大学
高エネルギー加速器科学研究科
物質構造科学専攻

平成 23 年度
(2011)

論文要旨

本論文は鉄砒素系超伝導体における、1111系電子ドーパの $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (多結晶試料)、及び122系電子ドーパの $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (単結晶試料) の超伝導と磁性に関する知見を得るために、磁気敏感なプローブであるミュオンスピン回転緩和法を用いた研究により得られた知見をまとめたものである。本研究は、鉄砒素系超伝導体における超伝導相と磁性相の相境界付近における両相の関係を明らかにし、超伝導と磁性におけるドーピング手法や結晶構造に対する知見を得ること、及び理論計算や他の実験手法による結果をもとに、各物質における電子相図における違いの原因を明らかにし、超伝導と磁性についての知見を得ることを目的としている。

零磁場ミュオンスピン回転緩和実験の結果、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 及び $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の両物質において、 $x = 0.06$ 付近の濃度で、非磁性相と磁性相が相分離状態として共存することが明らかになった。この非磁性相は、外部磁場の導入により超伝導転移温度 (T_c) 以下で磁束格子の形成による磁場の乱れにより緩和を生じることから超伝導相であることが明らかになった。また、キャリアドーパした試料において観測された磁性相は、母物質で見られるような格子に整合なスピン密度波 (SDW) ではなく、格子に非整合な SDW によるものと考えられ、磁気秩序を伴わない乱れた磁性相である。最低温における乱れた磁性相の体積分率は $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x = 0.057(3)$ でおよそ 25 %、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の $x = 0.051(3)$, $0.052(3)$ でそれぞれ 60 %、40 % である。また、両物質において乱れた磁性相が現れ始める温度、体積分率は x の増大によって減少し、 $x = 0.07$ 程度でその磁性相は完全に消失する。1111系電子ドーパの $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ では超伝導相と乱れた磁性相の共存領域がより広い範囲で存在し ($x = 0.15$ で乱れた磁性相がおよそ 30 % 存在している)、しかも $x > 0.05$ において超伝導相の体積分率が x に比例する振る舞いが報告されている。Fe を Co で置換するという、同じ手法でキャリアドーパを行っている $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 、及び同じ 1111 系に属する $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の結果とかなり異なるため、超伝導相と乱れた磁性相の共存関係はドーピング手法や結晶構造によって定まっているのではないことが示唆される。また、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ では先行研究により、母物質の持つ磁性がキャリアドーパによって消失したのちに超伝導相が現れるという相図が報告されているが、本研究では超伝導相と磁性相の相境界付近に両相の共存領域が存在することを見いだした。

このような実験事実から、多バンドの電子状態に基づき磁性相と超伝導相の現象論的なハミルトニアンによって両相の関係について議論している理論計算の結果をもとに考察を行った。この理論モデルによると、フェルミ面のネスティング条件をもとに、キャリアドーパに伴うパラメータの変化によって磁性相 (スピン密度波) が抑制され超伝導相が発現する、という実験的に報告されているものと定性的に同等の相図が報

告されている。しかしながら、ある特定のパラメータ下で、超伝導相と磁性相の相境界付近において T_c 以下で両相が共存して存在することが示されている。また、この共存領域の大小はフェルミ面のネスティング条件だけでなく、磁性相 (スピン密度波) の転移温度 T_s と T_c の比の値でも変化することが報告されている。Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ のフェルミ面の詳細を報告している角度分解光電子分光実験 (ARPES) による文献をもとに、ミュオン・ARPES での実験的に得られている情報から、理論モデルにおける諸条件と合致する相図と今回得られた実験結果を比較し、両者で定性的な一致を見た。このことは、磁性と超伝導の共存・競合関係に対してフェルミ面のネスティングが強い影響を与えていることを示唆している。また、バンド計算によって LaFeAsO_{1-x}F_x と Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ におけるフェルミ面の 3 次元的構造の違いが報告されているが、本研究の実験結果から両物質におけるキャリアドーピングに対する相図上での違いがほとんど認められなかったため、フェルミ面の 3 次元的構造の違いは両相の共存・競合関係に対してほとんど影響を及ぼしていないことを示唆している。

次に LaFeAsO_{1-x}F_x の $x = 0.057$ において横磁場ミュオンスピン回転緩和実験を行い、超伝導と磁性がどのように関連しているかを調べた。その結果、100 K 以下で見られる乱れた磁性相からの信号について、(1) T_c 以上ではほぼ一定値をとっていた回転周波数が T_c 以下で急激に減少する、また、その一定値からの減少値は外部磁場の大きさにほとんどよらない、(2) 内部磁場分布の乱れが T_c 以下で急激に増大する、ということが明らかになった。これらは乱れた磁性相が超伝導相と密接に関連していることを示唆している。(1) のように、周波数の減少分が外部磁場に依存しないことから、この負のシフトは磁束格子形成に伴う反磁場の効果によるものではないと考えられる。また、乱れた磁性相が中心磁場に対して負のシフトを示すことは、反強磁性転移や、強磁性転移による現象では説明できず、乱れた磁性相自身が反磁性を示す状態に移したと考えることによって矛盾無く説明できる。この結果は、理論計算で報告されている共存領域の磁性相が T_c 以下において反磁性の有無によって明確に区別できる状態であることを意味している。このような現象は、 T_c 以下における乱れた磁性相が超伝導相と秩序変数を共有していることを示唆していると結論づけた。

このように、本論文では鉄砒素系超伝導体における超伝導と磁性に着目し、1111 系電子ドーピングの LaFeAsO_{1-x}F_x 及び 122 系電子ドーピングの Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ において、両相の相境界付近において相分離状態で共存していること、及びその共存領域が非常に狭い領域に限られることを明らかにした。この共存領域の大小はフェルミ面のネスティングによって強い影響を受けるものの、フェルミ面の 3 次元的な構造の影響は少ないと考えられることを明らかにした。また、LaFeAsO_{1-x}F_x においては、乱れた磁性相が超伝導転移温度以下において超伝導秩序変数を共有しているとする、今までにない知見を得ることに成功した。

目次

1	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的	4
1.3	本論文の構成	5
2	鉄砒素系超伝導体	6
2.1	鉄砒素系超伝導体の種類	6
2.1.1	1111系	6
2.1.2	122系	6
2.2	1111系、122系の物質群の物性	7
2.2.1	構造相転移、磁気転移	7
2.2.2	キャリアドーピング	7
2.2.3	相図	8
2.2.4	局所構造と超伝導転移温度	8
2.2.5	電子構造とフェルミ面	9
2.2.6	超伝導	10
2.2.7	超伝導相と磁性相への相分離	12
2.3	$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$	14
2.4	$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 試料合成及び評価	15
2.4.1	試料合成について	15
2.4.2	試料合成	15
2.4.3	試料評価	17
3	ミュオンスピン回転緩和法	23
3.1	ミュオンの生成、崩壊	23
3.2	零磁場・縦磁場ミュオンスピン回転緩和法	25
3.3	緩和関数 $G(t)$	26
3.3.1	等方的で大きさ一定の内部磁場が存在する場合の ZF- μSR	27
3.3.2	縦磁場によるミュオンスピンの内部磁場からのデカップリング	27
3.3.3	Gauss 分布する内部磁場が存在する時の ZF-LF- μSR	29
3.3.4	Lorentz 分布する等方的な内部磁場が存在する時の ZF-LF- μSR	30
3.3.5	物質中に局所磁場がある時の TF- μSR	31
3.3.6	時間的に変動する内部磁場が存在する場合の緩和関数	33
3.3.7	動的に揺らぐ内部磁場が存在する時の LF- μSR	35

3.4	TF- μ SR による第 2 種超伝導体の研究	37
3.5	解析方法	39
3.6	実験施設	39
4	実験結果	44
4.1	LaFeAsO _{1-x} F _x ZF- μ SR	44
4.1.1	LaFeAsO _{1-x} F _x ($x = 0.0$)	44
4.1.2	LaFeAsO _{1-x} F _x ($x = 0.057$)	47
4.2	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ ZF- μ SR	51
4.2.1	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ ($x = 0.06$)	51
4.2.2	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ ($x = 0.065$)	54
4.2.3	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As _s ($x = 0.08$)	57
4.2.4	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ まとめ	60
4.3	LaFeAsO _{1-x} F _x $x = 0.057$ TF- μ SR	61
4.4	ZF- μ SR から求められた相図	66
5	議論	68
5.1	LaFeAsO _{1-x} F _x における先行研究の相図と実験結果の比較	68
5.2	各物質における超伝導相と磁性相の共存領域の違い	69
5.3	超伝導相と磁性相の共存関係に関する考察	70
5.4	LaFeAsO _{1-x} F _x $x = 0.057$ TF- μ SR の結果の考察	76
6	結論	78

1 序論

1.1 研究背景

超伝導は、物性物理学の中で盛んに研究が行われている分野であり、銅酸化物超伝導体などのような高い超伝導転移温度 T_c を持つものは実験、理論の両面からも様々なアプローチがなされている。銅酸化物超伝導体の研究は 1986 年に Bednorz、Müller による $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($T_c \sim 30$ K) の発見 [1] を端に発し、発見からわずか数か月で T_c は飛躍的に上昇し、物性分野の研究者達に深い衝撃を与えた。現在では $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ で 130 K を超える T_c が報告されている [2]。それまでに知られていた金属での超伝導は、格子振動の量子フォノンを媒介として電子に引力相互作用をもたらすために起こるということが Bardeen、Cooper、Schrieffer (BCS) らによって明らかにされたものの [3]、銅酸化物超伝導体の超伝導メカニズムは発見から 25 年経過した現在でも完全に解明されたとは言いがたい状況にある。現在のところ、クーロン相互作用によって多数の電子が互いを避けながら運動するという、電子相関の効果が重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。

2006 年、東工大の Hosono グループによって $T_c \simeq 4$ K をもつ LaFePO が報告され [4]、2007 年には LaNiPO が $T_c \simeq 3$ K を持つことが報告された [5]。この時点では興味を持った研究グループはごくわずかであったが、2008 年 2 月の同グループによる $T_c \simeq 26$ K をもつ $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の報告以降、鉄砒素系超伝導体の研究が盛んに行われるようになった [6]。磁性と超伝導は競合関係にあるため、磁性元素の代表である鉄を含む物質で高い T_c をもつ物質が現れたことが研究者達の高い関心を集めたためである。類似物質の開発・研究や、理論の研究は爆発的に進み、発見からわずか 3 か月で T_c は BCS の壁と言われる 40 K を超え、50 K 以上の T_c をもつ類似物質が報告されている。図 1.1 に超伝導転移温度の年推移を示す。黒色、紫色、黄緑色、赤色のシンボルはそれぞれ、合金系物質、銅酸化物超伝導体、有機超伝導体、そして鉄砒素系超伝導体である。鉄砒素系超伝導体の T_c は銅酸化物超伝導体と同じような勢いで上昇し、金属系超伝導物質で最高の MgB_2 ($T_c = 39$ K) [7] を凌いだが、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ で 56 K の T_c が報告されて以降記録は更新されていない [8]。しかしながら、より高い T_c の実現を目指した物質開発の研究は今もなお盛んに行われている。

現在報告されている鉄砒素系超伝導体のうち、代表的な 4 つの結晶構造を図 1.2 に示す。各物質群は組成式中の各構成元素の比をとって 1111 系や 122 系などと呼ばれる。いずれも鉄と砒素から成る 2 次元の層を含んでいて (11 系では砒素ではなくセレン)、この層がキャリアドープをしない状態でも金属的な伝導性を示す。この点は母物質が絶縁体である銅酸化物超伝導体とは対照的である。その他の特徴については、超伝導面にドープするキャリア量を変化させることでその T_c が変化すること、 T_c がドープ量

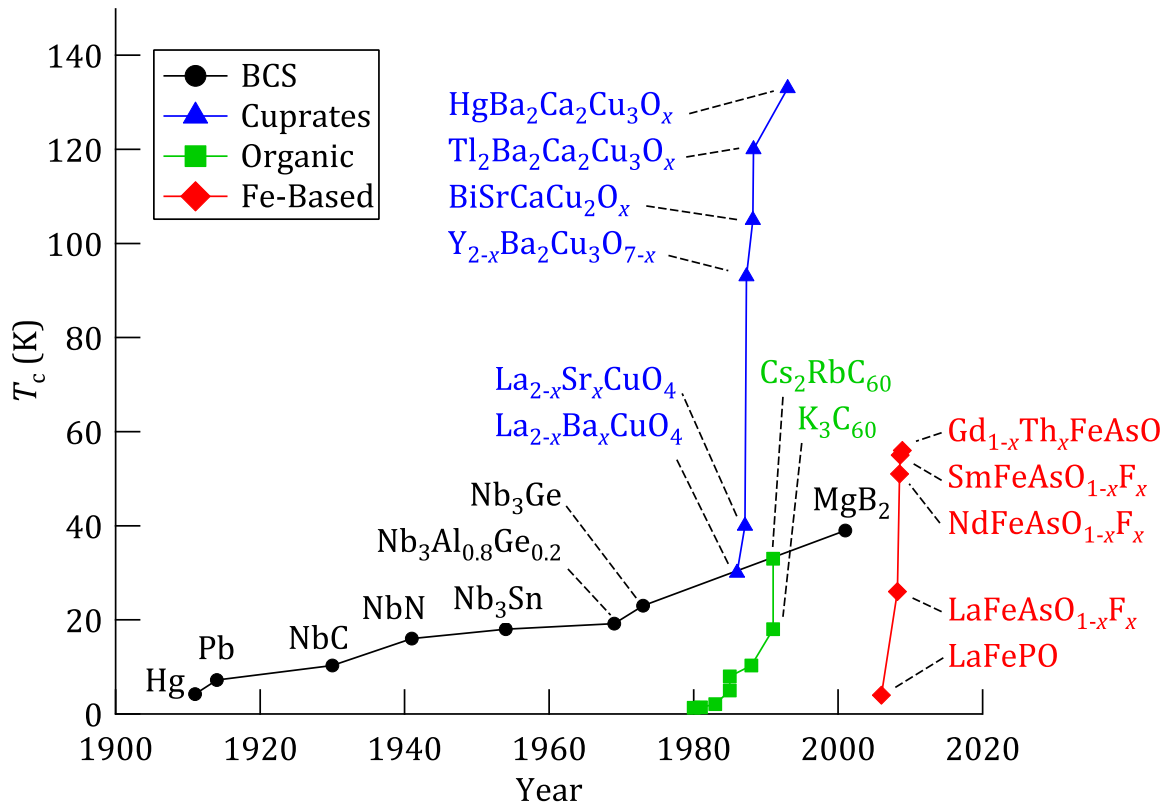


図 1.1: 超伝導転移温度の年推移。

に対して最適値を持つこと (いわゆる Bell-shape)、圧力を加えることで T_c が変化すること、電子・ホール対称性については否定的な実験結果が報告されていることなど、銅酸化物超伝導体との類似点が多く見られることが分かってきている。その一方、クーパー対の対称性が銅酸化物超伝導体では一般的に d 波であるのに対して鉄砒素系超伝導体では s 波かつマルチギャップ構造と考えられていることや、銅酸化物超伝導体が d 電子 1 個のシングルバンドであるのに対し、鉄砒素系超伝導体では d 電子複数個のマルチバンド描像であることなど、相違点もいくつか報告されてきている。

鉄砒素系超伝導体においては、構成元素の一部を他の元素で置換する、または欠陥させることによってキャリアをドーピングすることができる。銅酸化物超伝導体とは異なり、超伝導面である FeAs 相の Fe を Co や Ni で置換することでもキャリアドーピングが可能であることが知られている。これらのキャリアドーピングによって物性が著しく変化する。図 1.3 に鉄砒素系超伝導体における典型的な電子相図を示す。(a) は 1111 系の $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 等に見られるもので、母物質に見られる反強磁性転移 (転移温度 T_N)、構造相転移 (転移温度 T_s) がドーピング量の増加によって抑えられ、低温側にシフトする。これらの転移が消滅した時点もしくは直後に超伝導が現れる。超伝導転移温度 (T_c) はドーピング量の増加によって緩やかに増大し、ある値で最大値をとったのちに緩やかに減少する。図 1.3 (b) は 122 系などで見られるもので、基本的な振る舞いは (a) と同じであるが、斜方晶へ

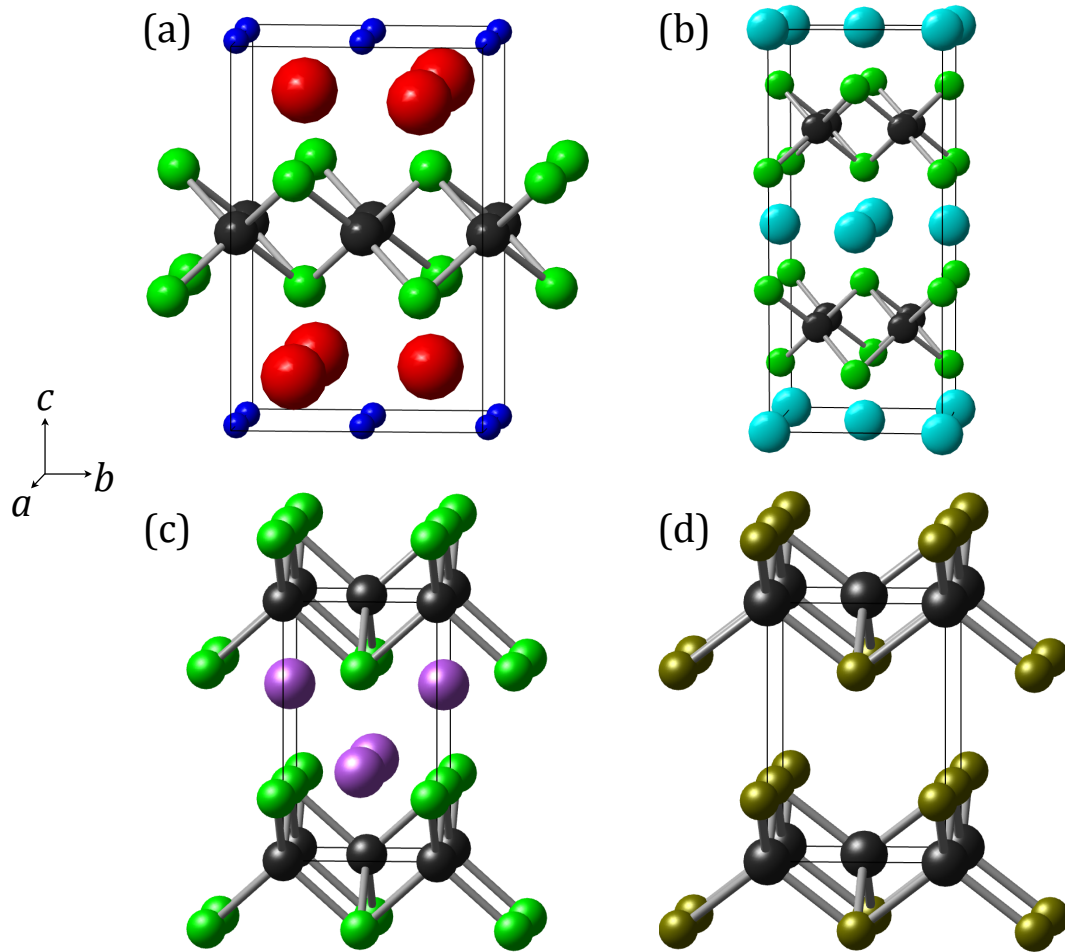


図 1.2: 鉄砒素系超伝導体の代表的な結晶構造。黄緑、黒色はそれぞれ As、Fe を表している。(a) 1111 系。赤、青色はそれぞれ La と O。(b) 122 系。水色は Ba。(c) 111 系。紫色は Li。(d) 11 系。濃緑色は Se。

の転移が見られるドーピング濃度でも超伝導転移が見られ、超伝導相と磁性相が共存している領域が存在している。しかしながら、試料中における濃度分布の可能性などが考えられ、純良な試料が必要となるため実際に共存しているかどうか判断することは難しい。

1.2 研究目的

磁性相と超伝導相の相境界付近における両相の関係を調べることは、鉄砒素系超伝導体の物性、及び超伝導特性を理解する上で非常に有益な情報をもたらすと期待される。LaFeAsO_{1-x}F_xについては図 1.4 に示すように、母物質の持つ磁性がキャリアドーピングによって弱められ、磁性が消失するとともに超伝導が発現するという相図がLuetkensらによるミュオンスピン回転緩和 (μ SR) 実験によって報告されている [9]。しかし、両相の相境界付近における濃度 $x = 0.06$ において超伝導と磁性相が共存することが、Takeshitaらによる μ SR 実験で報告されている [10]。このように、LaFeAsO_{1-x}F_x において相境界付近における磁性相と超伝導相の関係は明らかにされているとはいえない。

また、122系 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ についても、バルク測定やX線回折を用いた実験によって図 1.3 (b) のような相図が報告されている [11, 12]。その特徴として、超伝導と磁性が共存する領域が存在することがあげられるが、その領域をミクロなプローブによって研究した報告は少なく、特に相境界付近を詳細に調べた報告例はない。そこで本研究では鉄砒素系超伝導体における磁性相と超伝導相の相境界に着目し、1111系電子ドーピングのLaFeAsO_{1-x}F_xと122系電子ドーピングのBa(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂において、両相がどのような関係にあるのかをミュオンスピン回転緩和法によって明らかにすることを目的とする。また、得られた結果からLaFeAsO_{1-x}F_xにおける磁性相-超伝導相の相境界における両相の共存関係を明らかにすること、及び理論計算や他の実験手法の結果を引用し、各物質における相図上の違いの原因を明らかにし、超伝導と磁性についての知見を得ることを目的とする。

ミュオンスピン回転緩和法は後述するように、磁性相の検出に非常に有効な実験手法

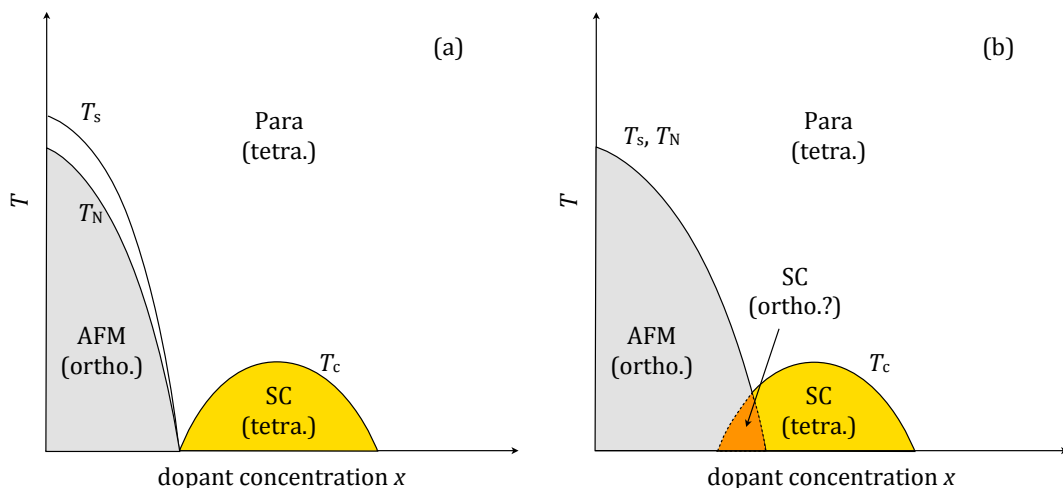


図 1.3: 鉄砒素系超伝導体における典型的な電子相図。Para は常磁性金属相、AFM は反強磁性相、SC は超伝導相、 T_c は超伝導転移温度、 T_s は構造転移温度、 T_N は反強磁性転移温度、tetra は正方晶、ortho. は斜方晶を意味する。

であり、相分離状態においても各相のパラメータを独立に評価することが出来るため、鉄砒素系超伝導体における超伝導相と磁性相を研究する上で非常に重要な情報をもたらしてくれると期待される。また、今回着目した $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ は、Nd、Sm、Ceなどの磁性を持つ希土類元素を含まないため、FeAs面由来の磁性を正確に評価することができる。

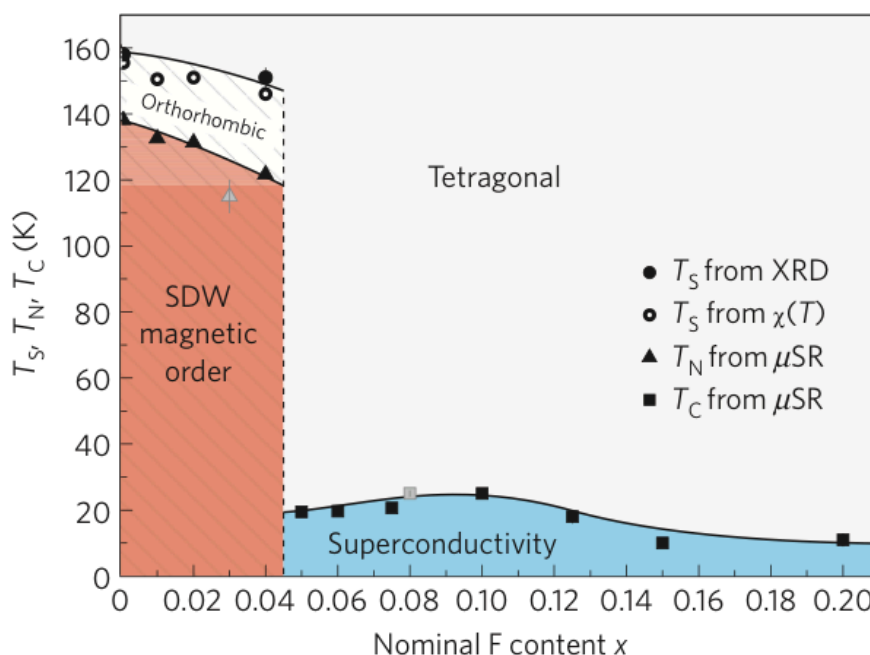


図 1.4: Luetkens らによって報告されている $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の相図 [9]。磁性相が消失すると同時に超伝導相が発現する形となっている。

1.3 本論文の構成

本論文は、鉄砒素系超伝導体の 1111 系電子ドープの $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 及び 122 系電子ドープの $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の研究内容をまとめたものである。第 1 章は序論であり、研究の背景、及び本研究の目的についても述べている。第 2 章は鉄砒素系超伝導体の現在明らかになっている物性についてまとめた。また、自ら合成を行った $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における単結晶試料の合成や試料評価等についても記述した。第 3 章は本研究で用いたミュオンスピン回転緩和法や実験施設の特徴等について記述している。第 4 章はミュオンスピン回転緩和実験の結果について記述している。第 5 章は得られた実験結果に対する考察であり、理論モデルによる研究結果をもとに考察を行っている。第 6 章は総括であり、本論文で明らかになったこと、及び得られた知見をまとめている。

2 鉄砒素系超伝導体

2.1 鉄砒素系超伝導体の種類

2.1.1 1111系

LaFePnO ($Pn=P, As$) で表される結晶系で、その構造は正方晶 ($P4/nmm$) であり、 a 軸長 0.4 nm、 c 軸長 0.8 nm の単位格子中に各元素が 2 個ずつ収容されている (図 1.2 (a))。LaO と FeAs 層が交互に積層する構造で、各相は La₄O 四面体、FeAs₄ 四面体がそれぞれ稜共有してつながっている。各元素の形式電荷は La³⁺Fe²⁺As³⁻O²⁻ であり、鉄は $3d^6$ が基本となる。この d 電子が超伝導等の物性を担う。鉄砒素系超伝導体においてもっとも高い T_c が出現するのがこの 1111 系である。La は他の希土類元素で置換することが可能であり、Sm に置換した Sm_{1-x}FeAsO_{1-x}F_x で $T_c = 55$ K [13]、Gd で置換した Gd_{1-x}Th_xFeAsO で 56 K の T_c が報告されている [8]。また、O²⁻ を F⁻ に置換する、または O²⁻ 欠陥を導入することによってもキャリアドーピングが可能である。ただしこの系は試料の合成が容易ではない。酸素と砒素の 2 種類のアニオンが含まれているためであると考えられている。単結晶試料は高压合成によって報告されている例があるが 0.5 mm 角ぐらいの大きさであり、後述の 122 系と比較するとかなり小さいものしか得られていない [14, 15, 16, 17]。1111 系の超伝導転移温度 T_c は圧力に依存して変化する [18, 19, 20]。LaFeAsO_{1-x}F_x の $x = 0.11$ 及び 0.14 では常圧で $T_c \sim 24$ K 程度だが、およそ 7 GPa で 43 K 程度まで上昇し、より高压では減少する [18, 19]。また、常圧では超伝導の発現しない母物質の LaFeAsO や SmFeAsO でも圧力によって超伝導が生じることが報告されている [18, 20]。一方で常圧での T_c が元々高い CeFeAsO_{1-x}F_x ($T_c \sim 44$ K) では、圧力を加えることによって T_c が単調に減少することが報告されている [21]。

2.1.2 122系

2008 年の 5 月に Rotter らによって報告された、AeFe₂As₂ (Ae=Ca, Sr, Ba, Eu, K) で表される結晶系で、1111 系と同じく正方晶で、FeAs 層と Ae イオン層が交互に積層する構造になっている [22]。FeAs₄ 四面体の向きが隣接する面間で反転するので、 c 軸長が面間距離の 2 倍となるため、1111 系よりもやや長く 1.0-1.3 nm となっている (図 1.2 (b))。BaFe₂As₂ の場合、Ba を K で置換することによりホールドーピングが可能である。また、Fe を Co で置換することによって電子をドーピングすることが可能である。このように、ホール・電子のキャリアドーピングが可能であることから、銅酸化物超伝導体と同様に、超伝導におけるホール・電子対称性を探ることができるとして注目を集めている (次節で詳述する)。また、122 系物質はフラックスとして Sn もしくは FeAs を用いることで容易

に膜片状の単結晶試料を得ることが出来るため、鉄砒素系超伝導体の中でも最も物性研究が進んでいると言える [23, 24]。なお、122系における最も高い T_c は 38 K で、Ba の一部を K で置換したホールドーピング系の $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ で報告されている [22]。この系でも常圧において超伝導を発現しない母物質が圧力によって超伝導が現れることが報告されている [25]。BaFe₂As₂ の場合、およそ 4 GPa で $T_c \sim 29$ K、SrFe₂As₂ の場合もほぼ同じ 4 GPa で T_c がおよそ 27 K まで上昇する。

2.2 1111 系、122 系の物質群の物性

2.2.1 構造相転移、磁気転移

LaFeAsO 多結晶試料の電気抵抗率の温度依存性によると、室温から温度を下げていくと 160 K 付近で急激に抵抗が下がるという異常な振る舞いを見せる [6]。同様の振る舞いが、FeAs 層をもつ 1111 系、122 系化合物の全てに共通しており、X 線及び中性子回折によって正方晶から斜方晶への結晶構造相転移であることが明らかになっている [26, 27]。結晶構造の転移温度 (T_s) は物質によって若干異なるが、120-200 K の間に収まっている。また、 T_s の下で、反強磁性転移 (スピン密度波 SDW) が生じていることも分かっている [27, 28]。この磁気転移も 1111 系、122 系に共通であり、2 つの相転移の起こる温度は非常に近いのか、もしくは一致している。

この反強磁性相では、ホール面と電子面を結ぶネスティングベクトルが反強磁性の波数ベクトルと等しいことから [27]、ホールフェルミ面と電子フェルミ面のネスティングが反強磁性 (SDW) の原因であると考えられている。ただし、11 系では角度分解光電子分光により 1111 系や 122 系と同じ位置にホールフェルミ面と電子フェルミ面が観測されているが、反強磁性の波数ベクトルは全く異なる [29]。

2.2.2 キャリアドーピング

FeAs 層に電子またはホールをドーピングすることにより、母物質のもつ磁気秩序が破壊され超伝導が発現する。電子ドーピングの方法については酸素をフッ素で置換する方法があげられるが、そのほかにも酸素欠損の導入 [30]、希土類元素を Th で置換 [8]、Fe を Co または Ni で置換する方法が知られている [31, 32]。いずれの方法でも、超伝導転移温度が最も高くなる最適な電子ドーピング量は Fe1 個につき 0.1~0.15 個程度である。超伝導を担う層の構成元素である Fe を直接他の元素で置換することによって超伝導が生じる点は、銅酸化物超伝導体には見られない特徴である。銅酸化物超伝導体では Zn などの非磁性元素で Cu を置換することで超伝導が破壊されることが知られている [33]。しかしながら、超伝導相を担っている Fe を Co、Ni で置換する方法では、F 置換もしく

は酸素欠損の導入により実現される T_c よりも得られる T_c が低く半分程度になってしまう。このため、Fe の置換は他のキャリアの導入法よりも超伝導に対する破壊効果が大きいと考えられている。

122 系におけるホールドープは結晶中のアルカリ金属を他のアルカリ金属で置換することによって行われる。超伝導転移温度が最も高くなる最適なホールドープ量は 20-30 % で、Fe1 個につき 0.1~0.15 個程度となり、1111 系と一致する。前述の Fe の Co、Ni 置換と合わせて、122 系では電子ドープ、ホールドープの両方で超伝導を示す系である。ホールドープ系では超伝導を示すドーピング領域が広く、Ba を全て K で置換した KFe_2As_2 でさえ超伝導が発現する ($T_c \sim 3$ K) ことが知られている [34]。電子ドープの $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では $x = 0.15$ 程度のキャリアドープで超伝導が消失するため、銅酸化物超伝導体と同様に、ホール・電子対称性についても注目を集めている。また、122 系は As を P で置換することによっても超伝導が出現することが報告されている [35]。この置換による電荷の変化は起きていないため、P 置換による化学的圧力が超伝導発現の要因と考えられている。実際に化学的圧力ではなく静水圧印加による超伝導誘起が 1111 系 [20]、122 系 [36] で報告されている。

2.2.3 相図

図 1.3 に示したように、鉄砒素系超伝導体における典型的な電子相図は 2 つに分類される。(a) は $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ などでは報告されているもので、母物質に見られる反強磁性転移 (転移温度 T_N)、構造転移 (転移温度 T_s) がドーピング量の増大によって抑えられ、低温側にシフトする。これらの転移が消滅した時点もしくは直後に超伝導が現れる [9]。それに対して 122 系や $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ では、(b) のように斜方晶への転移が見られるドーピング量でも超伝導転移が見られ [8, 12, 37]、超伝導相と磁性相が共存している領域が存在している。しかしながら、共存か相分離かの判断は純良な試料が必要であることから注意を要する。母物質及びその過小ドーピング領域において磁気秩序がある点、及び T_c がキャリアドープに対してドーム状の形をとることは銅酸化物超伝導体と共通している。

各物質ごとにおける超伝導相と磁性相への共存領域の有無についてはのちに詳述する。

2.2.4 局所構造と超伝導転移温度

局所的な構造と T_c の関係について Lee らによる興味深い報告がある [39]。FeAs 層の As-Fe-As 結合角と T_c の関係をまとめたもので、正四面体に相当する結合角 109.47 度付近で T_c が最大値となる、というものである。このプロットでは 106 度程度から 109.47 度に向かって T_c は上昇し、その後 125 度程度までの範囲で単調に減少する。1111 系に

において高い T_c を持つ GdFeAsO や SmFeAsO が 109.47 度付近にあることから、Lee らは FeAs_4 四面体の形状が正四面体に近いほど超伝導転移温度が高くなることを提唱している。122 系においても $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ で最も高い T_c を示す $x = 0.4$ 付近で As-Fe-As 結合角が 109.47 度に近い [22]。しかし、この傾向に当てはまらない物質も存在する。例えば、111 系は As-Fe-As 結合角が 108.5 度と正四面体に近いものの、その T_c は 10 K 以下である。しかしながら、Lee らの主張が正しいならば、鉄砒素系超伝導体の超伝導転移温度の最大値がおおよそ 60 K 程度であることを示唆しているが、 FeAs_4 四面体の形が正四面体に近いことが超伝導に対してどのような意味を持つのかははっきりと解明されていない。

他にも、As 原子の Fe 格子面からの高さ (h_{As}) による電子構造の変化を理論的に計算した報告が Kuroki らによってなされている [40]。それによると、 h_{As} が大きくなると Eliashberg 方程式の固有値 λ (この値が大きいくほど T_c が上昇) が増大する傾向となっている。 h_{As} のみを変数としたこの理論においては、角度 α の減少とともに T_c が単調に増加するため、Lee らの提唱と一致しないが、Kuroki らは、角度 α の減少とともに格子定数が減少している可能性があり、そのためにある角度において T_c が最大となりうることを報告している。 h_{As} と T_c の関係をプロットした図 [41] によると、必ずしも h_{As} が高い物質ほど T_c が高いという傾向にある訳ではないものの、1111 系や 122 系などの物質群でみると、 h_{As} に対して正の相関を持つような傾向にある。しかし、必ずしも全ての物質群に当てはまる訳ではなく、例えば KFe_2As_2 は 122 系において h_{As} が最も高いが T_c は低い。このように、鉄砒素系超伝導体の超伝導転移温度を矛盾無く特徴づける構造のパラメータは未だに存在しない。

2.2.5 電子構造とフェルミ面

第一原理計算に基づいたバンド計算によって鉄砒素系超伝導体のバンド構造やフェルミ面が報告されている [42, 43]。それらの結果によると $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ においては、フェルミエネルギー近傍では Fe の d 軌道からの 5 本のバンドが複雑に絡み合っており、この系がマルチバンドであることを示している。また、 Γ 点から Z 点 (k_z 方向に相当する) への分散が平坦であることから、フェルミ面が二次元的な円筒形となっている。 Γ 点周りはホールのフェルミ面、 M 点周りは電子的フェルミ面となっている。 BaFe_2As_2 のバンド計算は Nekrasov らによって報告されている [43]。その結果によると、フェルミエネルギー付近において Fe の d 軌道が支配的であるのは $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と同様であるが、 Γ 点から Z 点において平坦ではないバンドが存在しており、それを反映して Z 点周りのフェルミ面が 3 次元的となっている。また、 M 点周りの電子的フェルミ面が $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ よりも 3 次元性が高くなっている。図 2.1 に Nekrasov らによるバンド計算の結果を示す。 BaFe_2As_2 におけるフェルミ面の 3 次元性は結晶構造に起因する

と考えられ、1111系の絶縁層であるLaO層に対してBaFe₂As₂ではBa層を挟む形でFeAs層が存在しているため、*z*方向への電子の移動が1111系よりも起こりやすいためであると考えられている。図2.2にSinghによるバンド計算の結果を示す。

なお、122系試料については単結晶の合成が容易であり、きれいな表面が得られやすいことから角度分解光電子分光 (ARPES) 実験が盛んに行われている [44, 45, 46, 47, 48, 49]。その中でMalaebらがBaFe₂As₂及びBa(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂の*x* = 0.07の3次元的なフェルミ面を観測している [44]。それによると、バンド計算によって予言されていた3次元的なフェルミ面がBaFe₂As₂で観測されており、 Γ -Z方向に対して分散を示す形状となっている。この3次元性はCo置換による電子ドーピングをした試料においても保たれたままであり、*x* = 0.07においても Γ -Z方向に対して分散を示したままである。

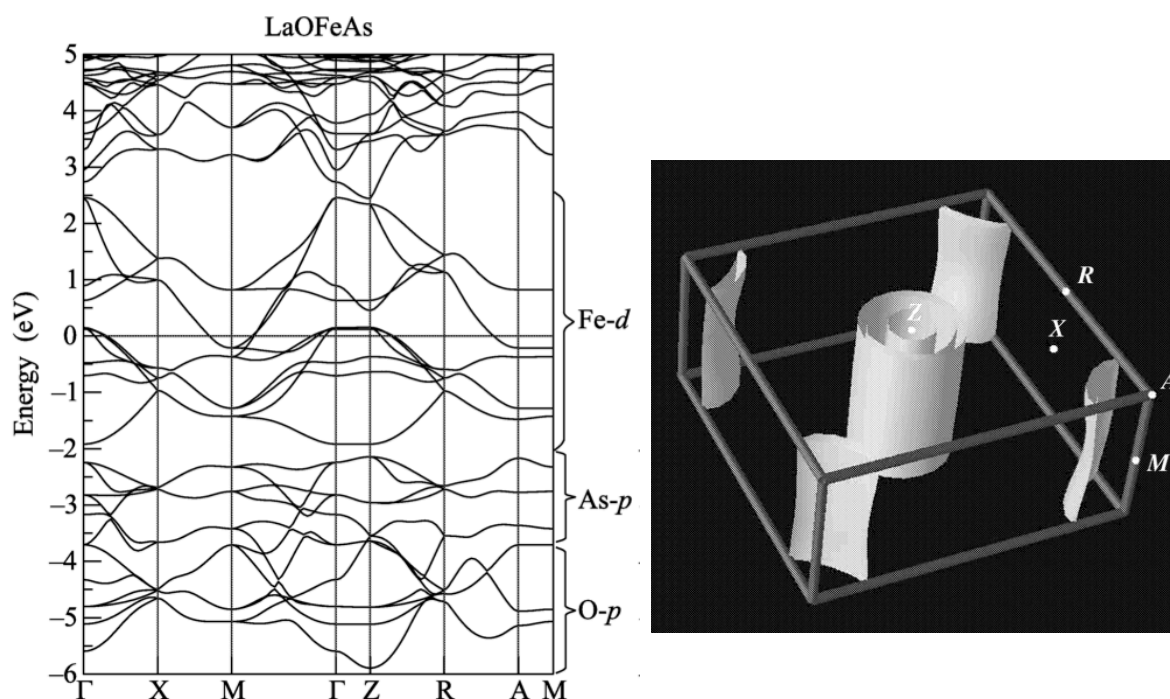


図 2.1: Nekrasov らによるバンド計算で示されたバンド構造 (左図)、およびフェルミ面の構造 (右図)[43]。

2.2.6 超伝導

鉄砒素系超伝導体の超伝導そのものについても様々な手法により研究が進んでいる。その中で超伝導ギャップ構造に着目する。フォノンの振動を媒介したBCS超伝導体では運動量空間で等方的にギャップが開く。このため準粒子励起が指数関数的に抑えられ、超流体密度は低温でほとんど温度依存性を示さなくなる。それに対して銅酸化物超伝導体などのような非従来型の超伝導体では電子相関によって電子間の引力相互作用

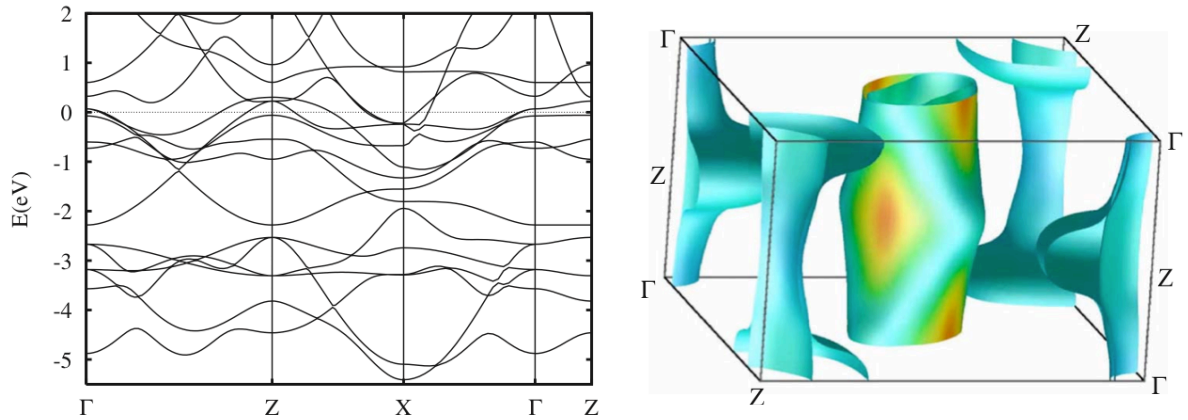


図 2.2: Singh によるバンド計算で示されたバンド構造 (左図)、およびフェルミ面の構造 (右図)[42]。

用が異方的となり、ギャップに節が生じる。そのため低温での準粒子励起が生じ、超流体密度の温度依存性において低温で温度依存性を示すようになる。

鉄砒素系超伝導体についても、準粒子励起に敏感な磁場侵入長測定 [50, 51] や熱伝導率測定 [52, 53] によって、1111 系や 122 系においては、超伝導ギャップにノードを持たないことが報告されてきた。これらは d 波超伝導が実現していると考えられている銅酸化物超伝導体とは異なる結果であり、 s 波超伝導体であることを示唆している。また、ギャップの形状を観測可能な角度分解光電子分光 (ARPES) でも、同様の結果が $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の $x = 0.4$ において報告されている [54]。しかしながら同じ 122 系である $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ ($T_c \sim 30$ K) の単結晶試料において、超伝導ギャップにノードを持つことが報告されている [55]。同じ母物質の似た構造を持ち、ほぼ同じ T_c を持つのにも関わらず、ノードのある物質とノードの無い物質が存在していることは非常に興味深い。また、 LaFePO ($T_c \sim 7$ K) においても磁場侵入長測定によってノードが存在していることが報告されている [56]。この他に、クーパー対形成におけるフォノンの振動の寄与を調べる実験として同位体効果があげられ、鉄砒素系超伝導体においても鉄の同位体効果が Shirage らによって調べられている。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [57]、及び SmFeAsO_{1-y} [58] において負の同位体効果が現れることが報告されているが、Fe の同位体置換による効果を示す係数 α_{Fe} の違いから、Shirage らは両物質で電子-格子相互作用が大きく異なっていることを報告している。

多バンドの特徴を考慮した理論によるアプローチも、盛んに行われており、超伝導対称性の候補として s^\pm 波対称性が現在のところ最も有力であるとされている。 s^\pm 波対称性は、ギャップに節がなく、異なるバンドからなるフェルミ面におけるギャップ関数の符号が異なる超伝導対称性である。Mazin らや Kuroki らは、反強磁性スピンゆらぎのベクトルが異なるフェルミ面を結ぶネスティングベクトルに等しくなることで超伝導を実現していると指摘した [59, 60]。超伝導のギャップ方程式に解が存在するためには、

ネスティングベクトルで結ばれる2つのギャップ関数が逆符号である必要があるために s^\pm 波超伝導が実現している、とする考え方である。特に、Kuroki らは鉄の d 軌道5つのバンド分散を考慮し、LaFeAsO の5バンド模型に対する乱雑位相近似 (RPA) による計算結果を報告している [60]。それによると、ホール-電子フェルミ面間のネスティングベクトルによる反強磁性揺らぎが支配的な場合、Mazin らの結果と同じく s^\pm 波対称性が期待されるが、電子-電子フェルミ面間やホール-ホールフェルミ面間のネスティングベクトルによる反強磁性揺らぎが大きくなって来ると、ノードを持つ d 波対称性となりうることを報告されている。他にも、摂動論 [61]、FLEX (Fluctuation Exchange) 近似 [62, 63]、汎関数繰り込み群 [64] による計算で s^\pm 波による超伝導を報告している。

2.2.7 超伝導相と磁性相への相分離

本研究で着目した LaFeAsO_{1-x}F_x に関する超伝導と磁性相の電子相図は Luetkens らによる μ SR 実験によって詳細に報告されている。図 1.4 に示したように、 $x = 0.04$ 以下の領域においてはスピン密度波による磁気秩序が見られる [9]。この領域における磁気秩序は文献 [65] でも報告されている。キャリアドーピングによって磁気秩序への転移温度 (T_N) は緩やかに減少し、 $x = 0.05$ 程度でその磁性相が完全に消失したのちに超伝導が発現する。この相図によると、超伝導と磁性相が共存する領域は見られない。しかしながら Takeshita らによる μ SR 実験では $x = 0.06$ の試料において超伝導相と磁性相への相分離が報告されている。磁性相は格子に非整合なスピン密度波によるものと考えられ、母物質で見られるような一様な内部磁場によるものではなく、乱れた磁性相であると考えられている。乱れた磁性相の体積分率はおよそ 25 % であり、不純物由来の可能性は極めて低いと考えられる。このように LaFeAsO_{1-x}F_x において超伝導相と磁性相の相境界付近における両相の共存関係ははっきりしていない。

同じ 1111 系に属する CeFeAsO_{1-x}F_x については中性子散乱によって相図が報告されている [66]。低ドーピング側で現れる磁気秩序相が消失してから超伝導相が現れる点は LaFeAsO_{1-x}F_x と同様であり、この物質においては超伝導と磁性相の共存領域は見られないようである。しかし、キャリアドーピングに対する T_N の減少が LaFeAsO_{1-x}F_x に比べて急峻であることや、超伝導を示す領域でも正方晶から斜方晶への転移が見られる点は異なっている。

同じく 1111 系に属する SmFeAsO_{1-x}F_x については μ SR による相図が Drew らによって報告されている [67]。母物質及び低ドーピング側で磁性相が見られることは共通であるが、磁性相を示す領域が広く、およそ $x = 0.1$ 程度まで広がっている。そして $0.1 \leq x \leq 0.15$ 付近の濃度において超伝導相と磁性相の共存領域の存在が報告されている。なお、この物質には磁性をもつ Sm が含まれているが、Sm の転移温度が 5 K 程度であることから、FeAs 面との磁性を区別できているとしている。CeFeAsO_{1-x}F_x と SmFeAsO_{1-x}F_x

では T_c が 40 K を超えており、超伝導相と磁性相の共存領域の有無が高い T_c の発現に関してどのような影響を与えているのか、非常に興味深い点である。

BaFe₂As₂ にホールドープした Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ の多結晶試料における輸送特性、X線、中性子回折による相図が Chen らによって報告されている [37]。それによると母物質及び $x = 0.2$ 以下においては 1111 系と同様にスピン密度波による磁気秩序を示す。また、 $0.2 \leq x \leq 0.4$ の領域において超伝導相と磁性相の共存領域が見られる。ホールドープ系は後述の電子ドープ系よりも超伝導を示す領域が広く、Ikeda らによる理論モデルの結果と一致している [63]。また、X線回折及び μ SR によって $x = 0.19, 0.23, 0.25$ の試料における超伝導相と磁性相の共存が Wiesenmayer らによって報告されている [68]。それによると、帯磁率測定では体積分率がほぼ 100 % の超伝導が実現しているが、横磁場 μ SR によって磁性相の体積分率が低温では 100 % に達することから、両相が微視的に共存していることを報告している。X線回折の結果から、斜方晶歪みに関連した構造秩序変数が T_c 以下において減少することを報告しており、微視的に超伝導と磁性が共存しているものの、両相が T_c 以下において競合していると述べている。

本研究の対象物質である、BaFe₂As₂ に電子ドープした Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ については単結晶試料の X線回折による相図が Nandi らによって報告されている [12]。それによるとキャリアドープ依存性は Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ とほぼ同様の傾向を示し、 $0 \leq x \leq 0.03$ の領域で斜方晶転移ののちに磁気秩序相がみられ、かつ $0.03 \leq x \leq 0.06$ 付近において斜方晶転移を示す組成でも帯磁率測定によって超伝導が確認されている。マイクロなプローブによる報告例として、⁷⁵As を用いた核磁気共鳴 (NMR) 実験によって $x = 0.06$ の単結晶試料において磁性と超伝導相の共存を Laplace らが報告している [69]。その磁性相は格子に非整合な乱れた磁性相であり 31 K 以下において発現する。さらに低温で T_c である 21.8 K 以下で両相の微視的な共存状態を報告している。なお、帯磁率測定によって超伝導の体積分率は 95 % 以上であると報告しており、全ての Fe サイトにおける磁性相の発達を主張している。なお、ほぼ同様のことが Julien らによる $x = 0.05$ の NMR 測定によって報告されている [70]。同じくマイクロなプローブである μ SR による $x = 0.074$ の単結晶試料での超伝導特性に関する報告が Williams らによってなされており、磁性相由来の信号は観測されず、試料全体が 100 % 超伝導相であることを報告している [71]。この他に、同じく μ SR による $x = 0.1$ の単結晶試料での報告が Bernhard らによってなされており [72]、Williams らが用いた試料よりも高ドープの $x = 0.1$ において磁性相による信号を検出しているが、試料中における濃度分布の可能性を考慮して明確な結論は出していない。以上のように、Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ においては超伝導と磁性相の相境界に着目したマイクロなプローブによる詳細な研究の報告例は現在のところ存在しない。

2.3 LaFeAsO_{1-x}F_x

本研究で用いた LaFeAsO_{1-x}F_x 多結晶試料の $x = 0.0$ 及び 0057 は日本原子力研究開発機構の量子ビーム物質創製研究グループの社本研究室から提供していただいたものである。以下にその合成法及び磁化率測定の結果を示す。

試料合成は固相反応法を用いて行われた [73, 74]。原料の Fe₂O₃、Fe、LaAs を仕込み値が LaFeAsO_{0.9} となるように秤量する。酸素が過少な状態からスタートするのは、LaAs が一部酸化しているためである。なお LaAs は La と As を 500 °C で反応させた後、850 °C で 5 時間焼成した物を用いている。秤量した原料は乳鉢で粉末状にした後ペレット化し、Ta フォイルで包み石英ガラスで封じる。その後 1050 °C で 10 時間アニーリング処理した。

試料評価については母物質の X 線回折を行い、空間群 $P4/nmm$ の正方晶で a 軸、c 軸それぞれ 0.403 nm、0.874 nm と求められた。また、明確な不純物ピークは無く、単相であることが確認されている。

超伝導転移温度を測定するため磁化率測定装置 (PPMS) を用いて帯磁率測定を行った。測定は、2 K まで冷却したのち 1 mT の磁場を印加したあと、昇温過程で帯磁率 (χ) を測定した。図 2.3 に $x = 0.057$ で測定された帯磁率の結果を示す。およそ 25 K 以下からマイスナー反磁性を示す超伝導が発現している。転移幅はかなり広がっているものの、 T_c はオンセット温度として 25.5 K と決定した。なお、ドーピング量であるフッ素の濃度は二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて、 $x = 0.057(3)$ と見積もられた。

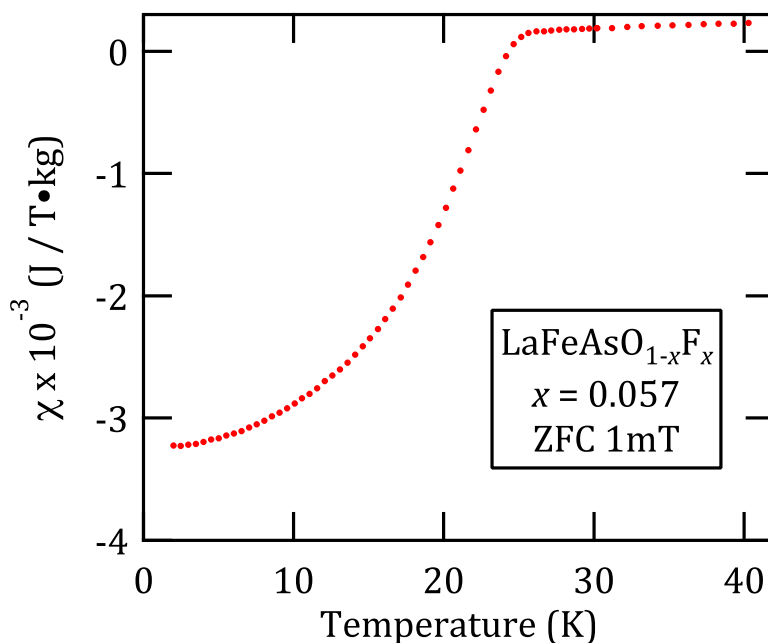


図 2.3: LaFeAsO_{1-x}F_x の $x = 0.057$ の帯磁率。2 K まで冷却したのち、1 mT の磁場を印加したあと、昇温過程で測定した。 T_c はオンセット温度として 25.5 K と決定した。

2.4 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 試料合成及び評価

2.4.1 試料合成について

本研究で用いた Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 試料は、1111 系と異なり容易に単結晶試料を合成することが可能である。良質な単結晶試料で実験を行うため、以下に記す self-flux 法とよばれる方法で、東京大学物性研究所中性子科学研究施設の佐藤卓研究室の協力の下、同研究室の装置を用いて c 軸配向の単結晶試料合成を行った。

2.4.2 試料合成

アルゴン置換されたグローブボックス中で、原料である Ba、Fe、Co、As を所定の比 (表 2.1) になるように電子天秤を用いて精密に秤量した。なお、モル比から期待される Ba の割合は本来 20 % であるが、共晶点である 9 % に近い 10.0 及び 11.0 % で合成を行った。共晶点に近いほど結晶成長が起こりやすくなるためである (しかしながら、結晶とならずにフラックスのまま残る割合が多くなってしまう)。Ba は板状になっており、表面が酸化しているため金属やすりで研磨したものを用いる。Ba は粉末状にできないため、秤量した後にニッパーでおよそ 2 mm 角程度にする。今回は焼成時間を短縮するため FeAs の粉末試料を用い、不足分の As を追加する方法で行った。不足分として使用した As は直径 3~5 mm 程度の球状となっているため、メノウ乳鉢を用いて粉末にした。Co は粉末状のものを使用した。なお、Co は経験則として目標値に対して 20 % 増量した値を用いる。また、As も容器のアルミナ (カーボン) るつぼとわずかながら反応すること、蒸発してしまう成分があること、粉末状にする際にわずかに飛びちってしまうことを考慮して、所定の値よりも若干多め (0.1~0.2 g) に入れてある。

秤量した原料を図 2.4 のように Al₂O₃ またはカーボン製のるつぼに入れ、ふたをしたのち、窒化ホウ素もしくはタンタル、チタン製の金属管に入れ封入する。ふたの溶接を行うアーク炉に移動するために一旦大気中に暴露することになり、その際に酸素が混入すると考えられる。この酸素が Ba と反応することを防ぐため、アーク炉において、 1.0×10^{-2} Pa 以下まで真空引きをしたのち Ar ガスを約 1/2 気圧導入する行程を 3

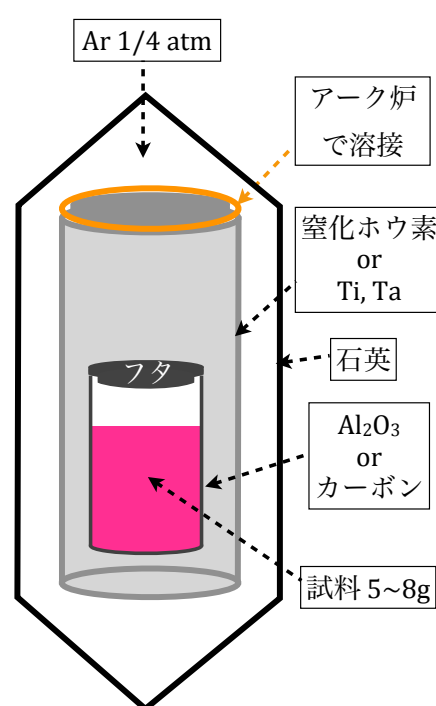


図 2.4: 秤量した原料を焼結するための金属管による封入の模式図。

表 2.1: Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 試料の合成で使用した各原料の割合 (%), 及び重量 (g)。Fe (FeAs)、及び As (FeAs) の項は FeAs から得られる各原料の重量で、As のみの項が追加した不足分である。なお、作業中や焼成中にわずかながら不足する As を補足する量は含まれていない。Co は目標値に対して 20 % 増量している。結晶成長が起こりやすい条件にするため、Ba の共晶点 (9 %) に近い 10.0 及び 11.0 % で試料を合成した。

		Ba	Fe (FeAs)	Co	As (FeAs)	As	Sum
$x = 0.06$	atom (%)	11.0	40.93	3.572	40.93	3.572	100.0 %
	mass (g)	1.645	2.512	0.215	3.370	0.258	8.0 g
$x = 0.065$	atom (%)	10.0	41.49	3.51	41.49	3.51	100.0 %
	mass (g)	0.944	1.593	0.142	2.138	0.183	5.0 g
$x = 0.08$	atom (%)	11.0	39.74	4.762	39.74	4.762	100.0 %
	mass (g)	1.645	2.417	0.305	3.242	0.388	8.0 g

回以上行った。その後 1 時間以上真空引きを行い、 $10^{-5\sim 6}$ Pa 以下まで減圧したのち、Ar ガスを約 1/4 気圧導入して溶接を行った。溶接後は、真空引きをしたのち Ar を 1/4 気圧程度入れた石英管で封入した後、図 2.5 のシーケンスを用いて焼結した。図 2.5 (a) はブリッジマン炉を使用した $x = 0.065$ で用いたシーケンス、図 2.5 (b) は通常の電気炉を使用した $x = 0.08$ で用いたシーケンスである。As の昇華点が 615 °C なので、爆発を防ぐために 400 °C で Fe と As を固相反応させてから緩やかに昇温し、結晶成長が進む 1150 (1140) °C から 990 (970) °C の行程に進む。 $x = 0.08$ で使用したシーケンスでは 400 °C から 1140 °C に昇温する前に、600 °C を 24 時間キープする行程を経ているが、これは Ba の融点 (727 °C) より下で試料全体の温度を均一にするために行っている。なお、 $x = 0.065$ で使用したシーケンスでは 400 °C から 1150 °C まで緩やかに昇温したので、この行程を省略した。今回使用した FeAs は、Fe、As を所定の比になるよう秤量し、上述の方法で封入した後、400 °C で 48 時間、その後 850 °C まで 48 時間で昇温したあと、850 °C で 100 時間程度反応させたものを使用した。

なお、Ishida らによると、self-flux 法を用いた試料に対して無双晶化 (デツイン) 処理やアニーリング処理を施すことにより結晶中の欠陥等が取り除かれ、試料の質 (残留抵抗比 RRR などの輸送特性) を改善できることが報告されているが [75]、今回合成した試料に対してアニーリングやデツイン処理は行っていない。

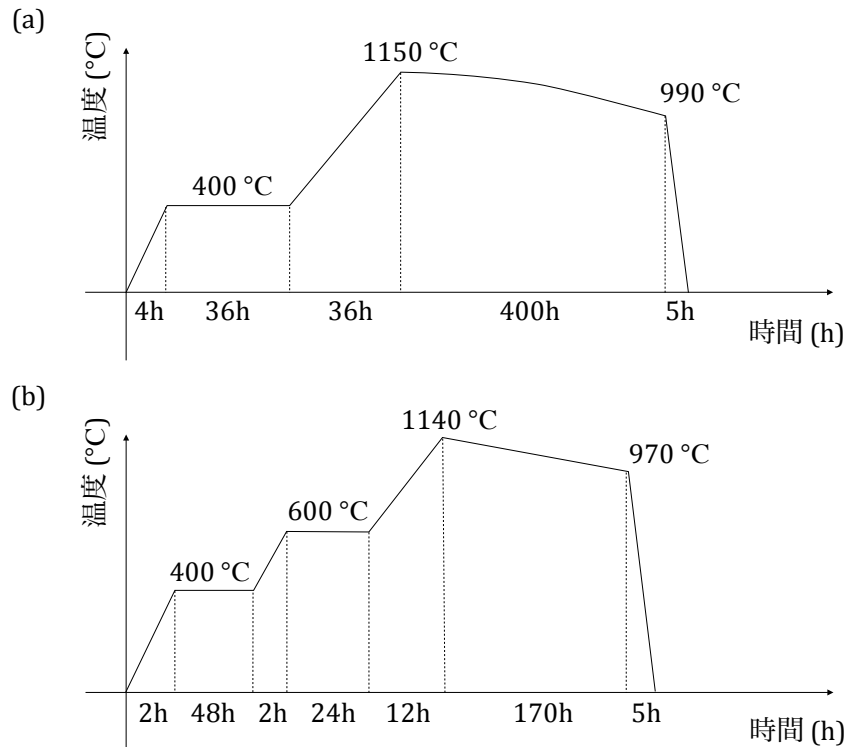


図 2.5: 電気炉で用いた焼結シーケンス。(a) はブリッジマン法を使用した $x = 0.065$ 、(b) は通常の電気炉を使用した $x = 0.08$ で用いたシーケンスである。

2.4.3 試料評価

合成した試料の超伝導転移温度 (T_c) を測定するため、SQUID 磁束計 (カンタム・デザイン社製 MPMS)、及び磁化率測定装置 (カンタム・デザイン社製 PPMS) を用いて帯磁率測定を行った。測定は、2 K まで冷却したのち 1 mT の磁場を印加したあと、昇温過程で帯磁率 (χ) を測定した。図 2.6 にその結果を示す。合成した試料全てで、およそ 25 K 以下でマイスナー反磁性を示し、超伝導が発現している。転移幅はおよそ $x = 0.065$ でやや大きいものの、反磁性が出始める温度付近での傾き $\partial\chi/\partial T$ はどの試料でも同程度となっている。 T_c は $\partial\chi/\partial T$ と帯磁率 $\chi = 0$ の交点から、オンセットの温度で決定した (表 2.2)。 $x = 0.06, 0.065, 0.08$ でそれぞれ 23.0、20.6、22.8 K である。

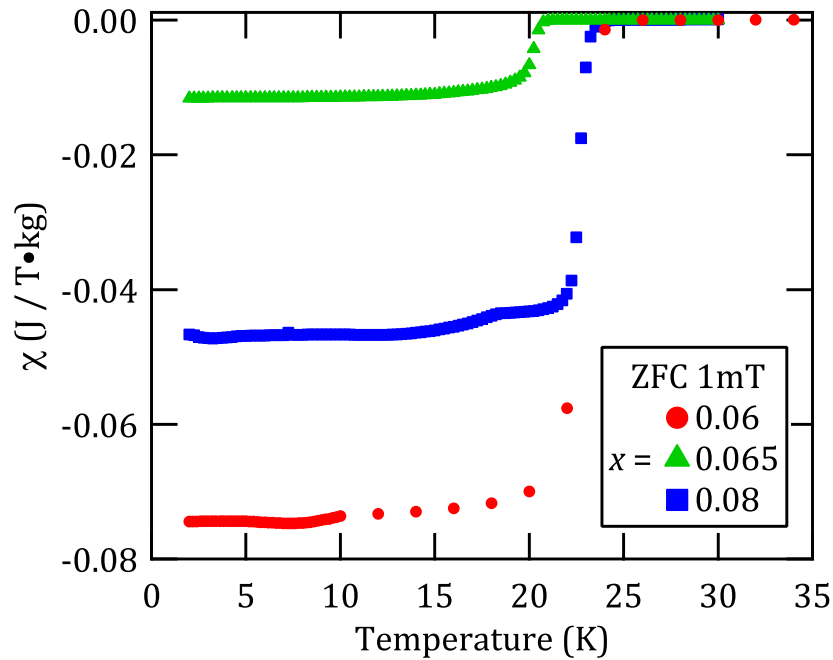


図 2.6: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06, 0.065, 0.08$) の帯磁率。2 K まで冷却したのち 1 mT の磁場を印加したあと、昇温過程で測定した。 T_c はオンセット温度として決定し、 $x = 0.06, 0.065, 0.08$ でそれぞれ 23.0、20.6、22.8 K である。

表 2.2: 合成した試料の T_c 。図 2.6 の帯磁率測定によるオンセット温度から決定した。

x	0.06	0.065	0.08
T_c	23.0 K	20.6 K	22.8 K

次に、東京大学物性研究所の走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試料中における Co 濃度を測定した。実験は、定量分析で用いられる元素スタンダード (元素ごとの特性 X 線のキャリブレーションデータ) の測定時と同条件である、15 kV の加速電圧、0.4 nA の電流量で行われた。図 2.7、2.8、2.9 に測定の結果得られた二次電子像 (SEI、図中 (a)) と反射電子像 (BEC、図中 (b)) を示す。SEI 像の明暗のコントラストは試料表面の凹凸に対応し、BEC 像では重い元素を多く含む箇所が明るく表示される。ただし、BEC 像では反射電子が鏡面方向に強く反射されるので、試料の凹凸に対応する濃淡も含んだ情報となっている。また、どちらの像も電子のエネルギーが 15 keV であるため、試料表面の情報である。BEC 像において、しわ状にコントラストの濃淡が観測されているが、これは μSR 実験の際に使用したグリスが除去しきれていない可能性が考えられる (測定は μSR 実験の後に行われた)。黒く示された (電子密度が少ない) 領域で組成分析を行うと As が多めに検出される (理想的には 40 % 程度であるが 45 % 程度検出される) ため、組成分析を行う際は 5000 倍まで拡大した BEC の像において、濃淡が白い

領域 (電子密度が大きい領域) で一様な箇所を選んで5~6点測定した。ビーム径はおよそ $1\sim 2\ \mu\text{m}$ であるので、実際の測定点は図中の記号よりも遥かに小さい。測定の結果を表 2.3、2.4、2.5 に示す。元素名の列における数字の単位は%、Co 濃度 x は Co 及び Fe の含有率をそれぞれ f_{Co} 、 f_{Fe} とし、 $f_{\text{Co}}/(f_{\text{Fe}} + f_{\text{Co}})$ (Fe に対する Co の置換量) として決定した。なお、表中において理想的には Ba は 20 %、Fe と Co の和は 40 %、As は 40 % である。どの試料においても、Co 濃度の高い領域と低い領域が見られるが、おおむね誤差の範囲内 (表示は標準誤差= 1σ) で一致している。また、この誤差の大きさを考量すると、0.06 と 0.065 の相対的な違いを比べることは 1σ の精度でさえも実験的に厳しかったことが分かる¹。各測定点における平均を取ることで目標の組成値 x が 0.06、0.065、0.08 の試料において、実際の x はそれぞれ 0.051(3)、0.052(3)、0.069(4) であった。目標の組成値が 0.06 と 0.065 の試料における実際の x が誤差の範囲内で一致しているため、以降では混同を避けるため、試料の区別においては目標値を用い、SEM 実験で得られた組成値 x は電子相図や実験結果を議論する際のみ使用することとする。

¹BEC 像で見た表面が一様な試料で行った測定でも同程度の誤差が得られている。

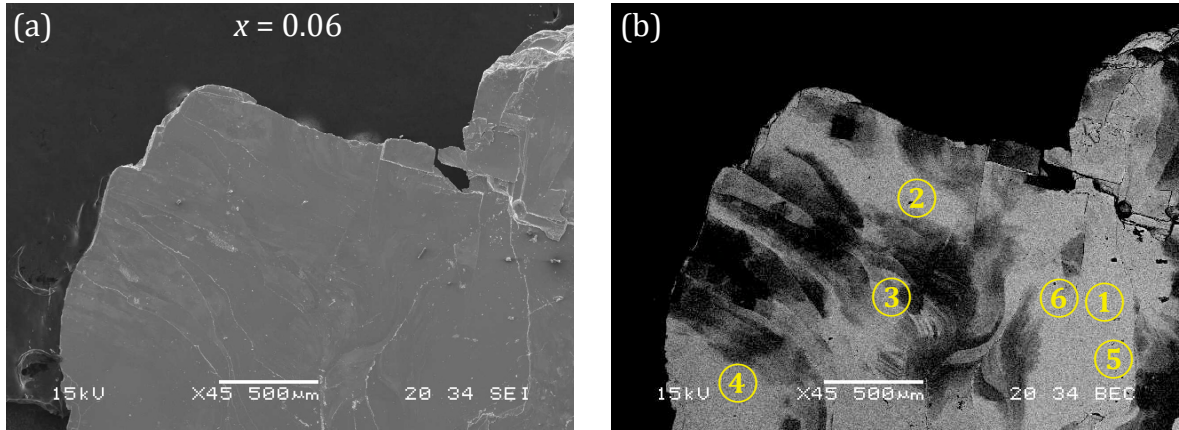


図 2.7: 走査型電子顕微鏡によって得られた $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の目標組成値 $x = 0.06$ 試料の表面の様子 (45 倍)。(a) 二次電子像 (SEI)。コントラストは試料表面の凹凸に由来する。(b) 反射電子像 (BEC)。明るい箇所ほど重い元素を多く含んでいる。図中の数字は表 2.3 に示した組成分析を行った点を示す。ビーム径は $1\sim 2 \mu\text{m}$ であるので測定点は図中の記号よりはるかに小さい。

表 2.3: 図 2.7 (b) に示した箇所における組成。元素の項における単位は%。Co 濃度 x は Co 及び Fe の含有率をそれぞれ f_{Co} 、 f_{Fe} とし、 $f_{\text{Co}}/(f_{\text{Fe}} + f_{\text{Co}})$ (Fe に対する Co の置換量) として決定した。

	Ba	Fe	Co	As	x
①	21.23(52)	38.22(49)	2.21(33)	38.34(34)	0.0547(77)
②	20.92(51)	37.61(48)	1.93(33)	39.54(34)	0.0488(80)
③	21.39(52)	37.19(48)	2.15(32)	39.27(34)	0.0546(77)
④	20.87(51)	39.12(49)	1.97(33)	38.04(34)	0.0479(77)
⑤	21.60(52)	38.69(49)	1.85(33)	37.86(34)	0.0456(78)
⑥	21.16(52)	38.50(49)	2.30(33)	38.04(34)	0.0563(77)

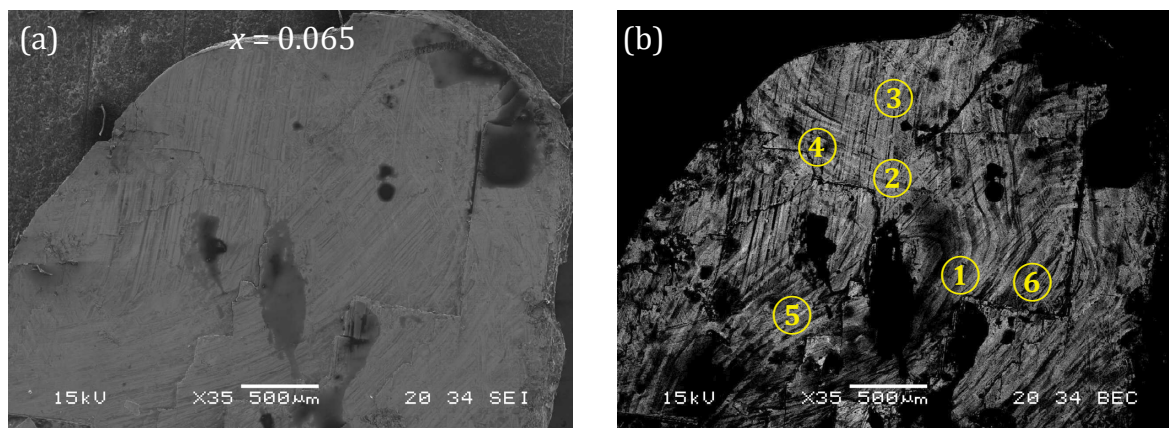


図 2.8: 走査型電子顕微鏡によって得られた $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の目標組成値 $x = 0.065$ 試料の表面の様子 (35 倍)。(a) 二次電子像 (SEI)。(b) 反射電子像 (BEC)。図中の数字は表 2.4 に示した組成分析を行った点を示す。

表 2.4: 図 2.8 (b) に示した箇所における組成。表中の単位、 x の定義は表 2.3 と同じ。

	Ba	Fe	Co	As	x
①	20.28(51)	35.74(48)	1.52(32)	42.46(35)	0.0408(83)
②	19.88(51)	36.36(48)	2.39(32)	41.36(35)	0.0617(78)
③	19.89(52)	36.19(49)	2.26(33)	41.66(36)	0.0588(81)
④	20.16(52)	36.11(49)	2.11(33)	41.62(36)	0.0552(82)
⑤	20.08(52)	35.90(48)	1.77(33)	42.25(36)	0.0470(84)
⑥	20.21(53)	36.61(49)	1.89(32)	41.29(36)	0.0491(79)

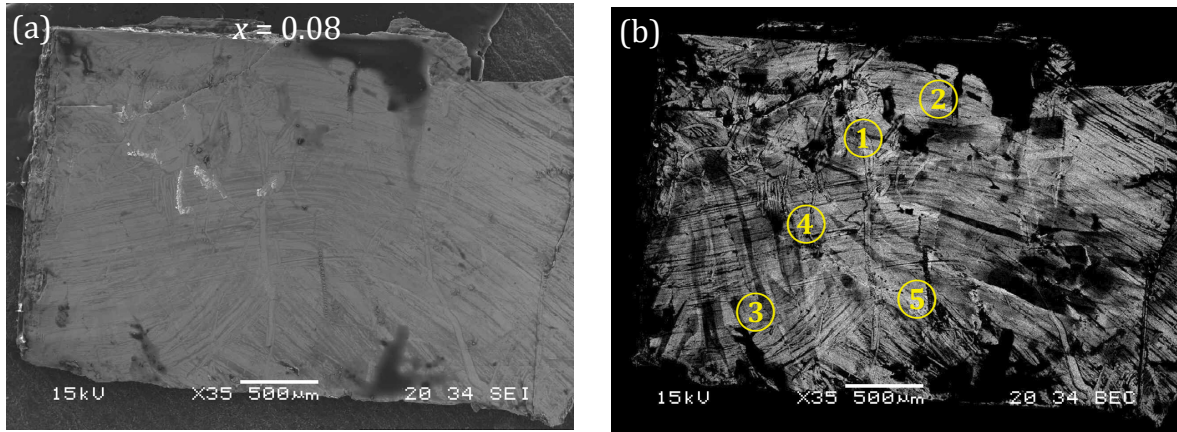


図 2.9: 走査型電子顕微鏡によって得られた $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の目標組成値 $x = 0.08$ 試料の表面の様子 (35 倍)。(a) 二次電子像 (SEI)。(b) 反射電子像 (BEC)。図中の数字は表 2.3 に示した組成分析を行った点を示す。

表 2.5: 図 2.9 (b) に示した箇所における組成。表中の単位、 x の定義は表 2.3 と同じ。

	Ba	Fe	Co	As	x
①	20.28(51)	35.59(47)	2.71(33)	41.42(35)	0.0706(81)
②	19.91(52)	35.84(49)	2.84(34)	41.42(36)	0.0734(82)
③	19.88(52)	35.74(48)	2.86(34)	41.52(36)	0.0741(82)
④	20.37(52)	35.97(49)	2.17(34)	41.49(36)	0.0569(84)
⑤	20.25(52)	35.37(48)	2.74(33)	41.65(36)	0.0719(81)

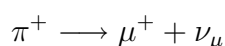
3 ミュオンスピン回転緩和法

本研究では実験手法としてミュオンスピン回転緩和法 (μSR) を用いる。 μSR は 100 % スピン偏極した正ミュオンビームを試料中に止め、ミュオンスピンと物質中の磁氣的相互作用によって、その後ミュオンスピンのどのように運動するかを測定することでその物質の磁氣的性質を研究する手法である。 μSR の特徴としては、局所磁場に敏感な手法であり、スピン偏極したミュオンを用いるため外部磁場をかけない零磁場下での測定が可能であること、相分離状態でも測定が可能であり、各相のパラメータを独立に決定可能である等が挙げられる。また、ミュオンは試料中数百 nm まで打ち込まれるため、トンネル分光や光電子分光等のように表面に依存しないという利点もある。またミュオンが結晶格子の隙間の同一のサイトに止まるために、多結晶、粉末状の試料でも測定が可能で、単結晶が得られない物質開発の初期段階でも測定が可能である。

この章ではミュオンの生成法に始まり、本研究で用いた零磁場、横磁場 μSR 法について述べる。

3.1 ミュオンの生成、崩壊

正ミュオンはレプトンに分類される内部構造を持たない (と考えられている) 素粒子である。スピン $1/2$ 、電子のおよそ 200 倍の質量、磁気モーメントは $4.84 \times 10^{-3} \mu_B$ を持つ ($\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} [\text{J/T}]$)。正ミュオンの生成は、シンクロトロンやサイクロトロンの加速器で得られる高エネルギーの陽子を生成標的 (ベリリウムやグラファイト) に衝突させて得られるパイオン (π^+) の崩壊 (平均寿命 $\sim 26 \text{ ns}$)



によって得られる。ニュートリノはスピン $1/2$ の粒子で、そのヘリシティ $h = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{P}}{P}$ は -1 である。ここで \mathbf{J} はスピン角運動量、 \mathbf{P} は運動量である。これはパイオンの崩壊がパリティ非保存の弱い相互作用により生じることに由来する。パイオンはスピン 0 の粒子であるので、角運動量保存則より、放出されるミュオンのスピンは進行方向と逆向きに偏極することになる。

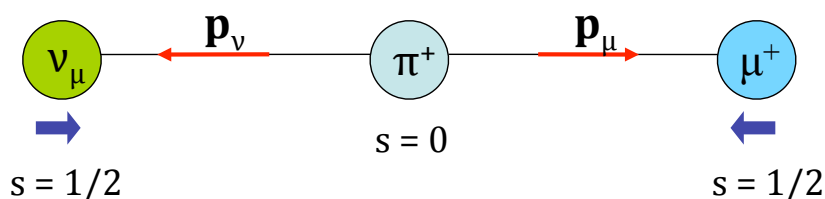


図 3.1: パイオンの崩壊図式。図中の赤、紫色の矢印はそれぞれ運動量ベクトル、スピンの向きを表している。

静止したパイオンの崩壊で得られるミュオンの運動量 $|\mathbf{P}_\mu|$ 、運動エネルギー E_μ はそれぞれ 29.79 MeV/c、4.12 MeV で、その時の速さは $0.28c$ である。ここで c は光速である。ビームラインを通してターゲットの試料まで到達したミュオンはスピン偏極を保ったまま物質中の結晶格子の隙間のサイトに止まる。静止したミュオンは物質中の内部磁場を感じてラーモア歳差運動を行い、その後平均寿命 $\tau_\mu = 2.2 \mu\text{s}$ で次のように崩壊する。



この崩壊で放出される陽電子の最大エネルギーは、陽電子と2つのニュートリノが互いに逆向きに放出される時で、そのエネルギー E_{max} は 52.32 MeV にも及ぶ。このエネルギーの銅に対する飛程はおおよそ 5 cm である。

式 (3.1) の崩壊も弱い相互作用によるものであり、そのため放出される陽電子の方向には空間異方性が存在している。この角度分布 $W(\theta)$ は、 $\epsilon = E/E_{\text{max}}$ として、

$$W(\theta) = 1 + A(\epsilon) \cos(\theta)$$

$$A(\epsilon) = \frac{2\epsilon - 1}{3 - 2\epsilon}$$

と表される。放出される陽電子の平均エネルギー \bar{E} は、エネルギー密度関数 $N(\epsilon) = \epsilon^2(3 - 2\epsilon)$ を用いて

$$\bar{E} = E_{\text{max}} \times \frac{\int_0^1 \epsilon N(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^1 N(\epsilon) d\epsilon}$$

$$= \frac{7}{10} E_{\text{max}} = 35.6 \text{ MeV}$$

である。このエネルギーの銅に対する飛程はおおよそ 2 cm である。また、エネルギーが E_c 以上の電子を観測するとき、 $A(\epsilon)$ の平均 $\bar{A}(\epsilon_c)$ は、 $\epsilon_c \equiv E_c/E_{\text{max}}$ として

$$\bar{A}(\epsilon_c) = \frac{\int_{\epsilon_c}^1 A(\epsilon) N(\epsilon) d\epsilon}{\int_{\epsilon_c}^1 N(\epsilon) d\epsilon}$$

$$= \frac{1}{3} \times \frac{1 - 3\epsilon_c^4 + 2\epsilon_c^3}{1 - 2\epsilon_c^3 + \epsilon_c^4}$$

となる。 $E_c = 0$ の時は $\bar{A}(0) = 1/3$ となるので、陽電子はスピン偏極方向に高確率で放出されることがわかる。また陽電子の平均エネルギーに対する $A(\bar{\epsilon} \equiv \bar{E}/E_{\text{max}})$ はおおよそ 0.62 である。

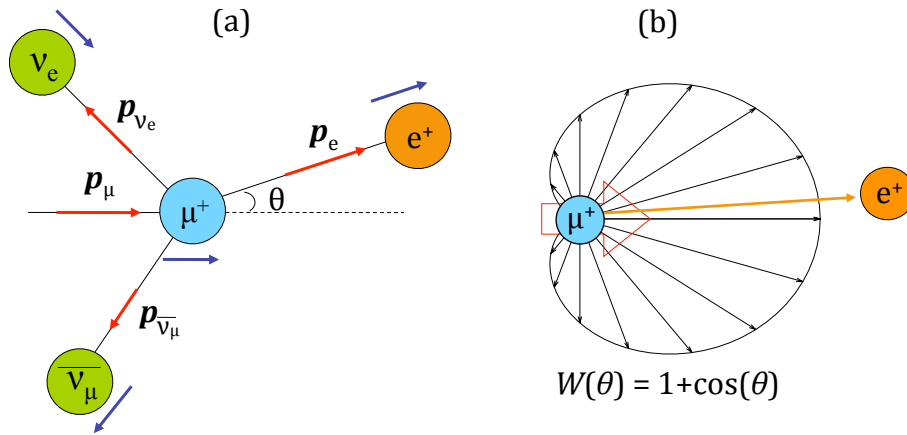


図 3.2: (a): ミュオンの崩壊図式。青い矢印はその粒子のスピン方向を表している。(b): ミュオンの崩壊で放出される陽電子 ($E = E_{\max}$) の角度分布。

3.2 零磁場・縦磁場ミュオンスピン回転緩和法

μ SR はスピン偏極したミュオンビームを用いるので、零磁場 (ZF) 下でも測定を行うことができる。零磁場下での μ SR や、ミュオンスピン方向に平行な縦磁場 (LF) をかけて行う測定は共通のカウンター配置で行うことができる。以下に ZF・LF- μ SR で用いられるカウンター配置の模式図を示す。

ビームラインを通って試料に打ち込まれたミュオンは物質中の局所磁場 H_{local} を感じて角速度 $\omega = \gamma_{\mu} H_{\text{local}}$ のラーモア歳差運動を行い、ミュオンスピン $I(t)$ が時間とともに変化する。ここで $\gamma_{\mu} = 2\pi \times 135.53$ [MHz/T] はミュオン磁気回転比である。静止したミュオンは $\tau_{\mu} = 2.2 \mu\text{s}$ の平均寿命で崩壊し、その時のスピン方向に高確率で陽電子を放出する。その陽電子は試料の前後にあるカウンターで検出される。検出された信号

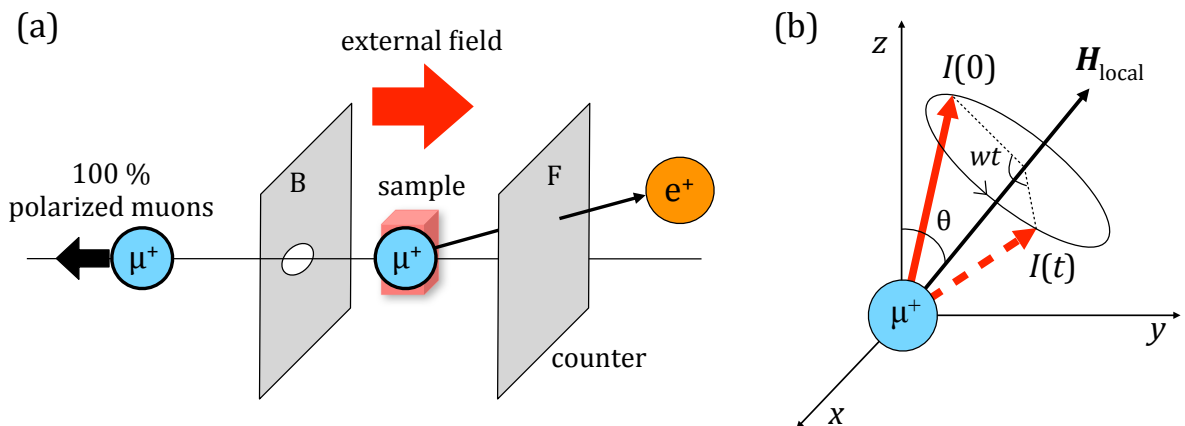


図 3.3: (a): ZF・LF- μ SR の陽電子カウンター配置の模式図。ミュオンスピンはビーム方向とは逆向きである。ミュオンの崩壊によって放出される陽電子は試料の前後に配置されたシンチレーションカウンターで検出される。LF- μ SR を行う場合は、 $t = 0$ におけるミュオンスピンと平行な方向に磁場をかけて測定を行う。(b): 磁場中におけるミュオンのラーモア歳差運動の様子。

は試料に入射した時刻を $t = 0$ として、陽電子を検出した時間に対するスペクトルが記録される。図 3.3 (b) でのミュオンスピン $I = (I_x(t), I_y(t), I_z(t))$ の z 成分は

$$I_z(t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\omega t) \quad (3.2)$$

と表される。ここで θ は z 軸が H_{local} となす角度である。

ここで、ミュオンスピン偏極ベクトル $P(t) = (P_x(t), P_y(t), P_z(t))$ を次式で定義する。

$$P_x(t) = \frac{\langle I_x \rangle}{I}, \quad P_y(t) = \frac{\langle I_y \rangle}{I}, \quad P_z(t) = \frac{\langle I_z \rangle}{I}$$

ここで、 $\langle I_x \rangle$ は量子力学的期待値、 $\overline{\langle I_x \rangle}$ は多粒子についての平均を表す。ZF-LF- μ SR において観測される陽電子の時間スペクトルは

$$\begin{aligned} N_B(t) &= N_B(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) [1 + AP(t)], \\ N_F(t) &= N_F(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) [1 - AP(t)], \end{aligned}$$

と表される。ここで添字の B、F はそれぞれ Backward、Forward を意味している。A は陽電子の $t = 0$ における非対称度である。上式を用いてアシンメトリー $A(t)$ 及び緩和関数 $G(t)$ を

$$A(t) \equiv \frac{N_B(t) - \alpha N_F(t)}{N_B(t) + \alpha N_F(t)} = AP(t) \equiv AP(0)G(t) \quad (3.3)$$

で定義する。ここで $\alpha \equiv N_B(0)/N_F(0)$ は2つのカウンターの立体角の差や検出効率などを補正するための係数である。このようにして、ミュオンスピンのどのように時間発展するのかを記述する緩和関数 $G(t)$ を引き出すことが出来る。

3.3 緩和関数 $G(t)$

試料に打ち込まれたミュオンが物質内の磁場 $\mathbf{B} = (B_x, B_y, B_z)$ の磁場を感じているとき、ミュオンスピン $I(t) = (I_x, I_y, I_z)$ の z 成分 I_z は、式 (3.2) で表される時間変化をする。これは1個のミュオンについてであるから、全てのミュオンについての平均を考えればある時間 t における $P_z(t)$ が求められる。この平均は、磁場 \mathbf{B} の密度分布 $n(\mathbf{B})$ で平均をとることで表される。

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \frac{\overline{\langle I_z(t) \rangle}}{I(t)} = \int \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I(t)} n(\mathbf{B}) d\mathbf{B} \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty B^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu B t)) n(\mathbf{B}) dB \quad (3.4) \end{aligned}$$

3.3.1 等方的で大きさ一定の内部磁場が存在する場合の ZF- μ SR

このような状況は多結晶の強磁性体や、反強磁性体で見られる。 $t = 0$ でミュオンスピンの z 軸方向に平行であるとして $P_z(t)$ を求める。磁場の密度分布関数 $n(B) = \delta(B - B_{\text{local}})$ を式 (3.4) に代入して

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I(t)} \\ &= \frac{2\pi}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta (\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos\omega t) d\theta \\ &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos\omega t \end{aligned} \quad (3.5)$$

ここで $\omega = \gamma_\mu B_{\text{local}}$ である。第1項は磁場に平行な z 成分 (つまり、ラーモア歳差運動の成分が0である)、第2項が磁場を感じて回転を示す x 、 y 成分である。式 (3.5) を図 3.4 に示す。

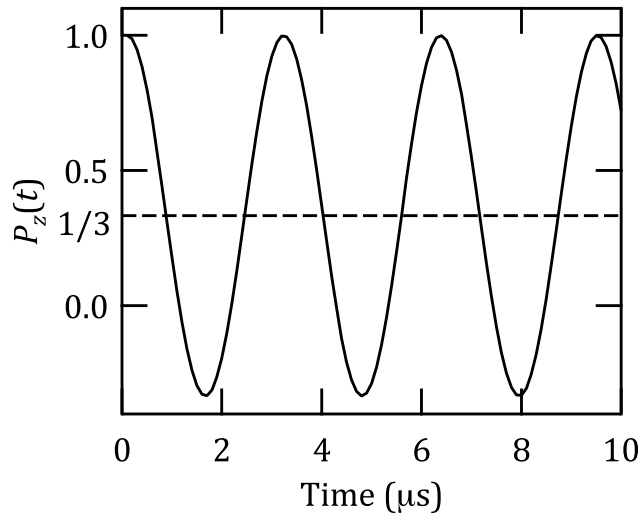


図 3.4: 等方的で大きさ一定の内部磁場が存在する場合の緩和関数。磁場に平行な成分を中心 ($1/3$) に振動するスペクトルとなる。

3.3.2 縦磁場によるミュオンスピンの内部磁場からのデカップリング

ミュオンスピン方向に対して平行な縦磁場 (LF) をかける LF- μ SR を行うことで、内部磁場のおおよその大きさを知ることができる。ミュオンスピンの回転しない時、図 3.5 より z 成分は $\cos^2\Phi = \frac{B_{\text{LF}} + B_{\text{local}} \cos\theta}{\sqrt{(B_{\text{LF}} + B_{\text{local}} \cos\theta)^2 + (B_{\text{local}} \sin\theta)^2}}$ である。縦磁場下でミュオンスピ

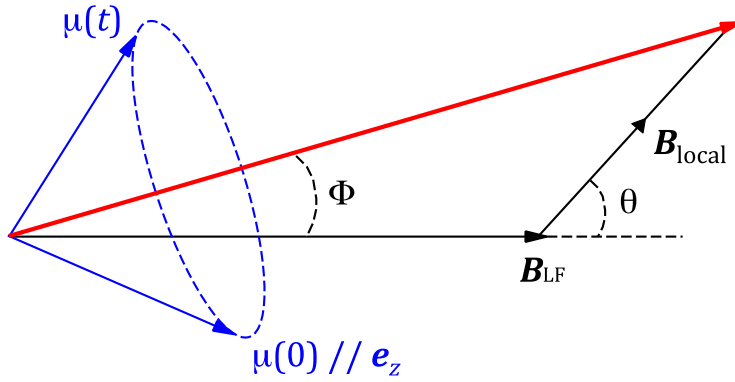


図 3.5: 縦磁場によるデカップリングの概念図。ミュオンが感じる磁場は、局所磁場 B_{local} と外部磁場 B_{LF} の合成磁場になる。

ンは内部磁場の向きについて平均を取ること、

$$\begin{aligned}
 P_z(t \rightarrow \infty) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \cos^2\Phi \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin\theta \left(\frac{B_{\text{LF}}^2 + 2B_{\text{LF}}B_{\text{local}}\cos\theta + B_{\text{local}}^2\cos^2\theta}{B_{\text{LF}}^2 + 2B_{\text{LF}}B_{\text{local}}\cos\theta + B_{\text{local}}^2} \right) d\theta \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin\theta \left(\frac{x^2 + 2x\sin\theta + \cos^2\theta}{x^2 + 2x\cos\theta + 1} \right) d\theta \quad : \text{for } x \equiv \frac{B_{\text{LF}}}{B_{\text{local}}} \\
 &= \frac{3}{4} - \frac{1}{4x^2} + \frac{(x^2 - 1)^2}{16x^3} \ln \frac{(x + 1)^2}{(x - 1)^2}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

となる [76]。式 (3.6) を図 3.6 に示す。

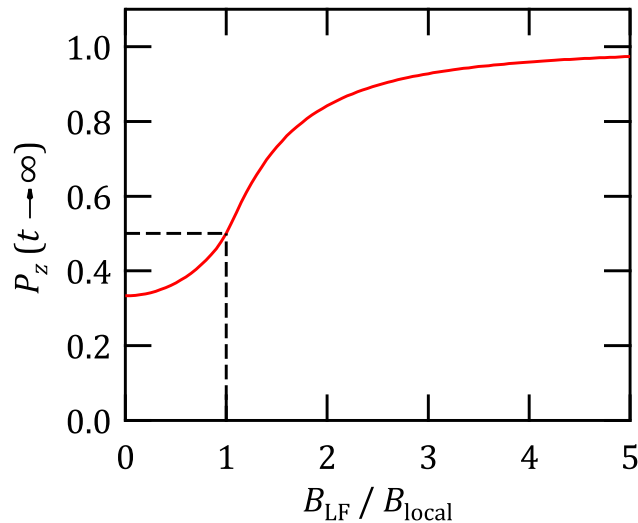


図 3.6: 方向はランダムで、大きさ一定の内部磁場 B_{local} が存在する時の LF- μ SR[76]。外部磁場の大きさが内部磁場と同程度になると、 $t \rightarrow \infty$ でのミュオン spin 偏極は 0.5 となる。外部磁場 B_{LF} が内部磁場の大きさより大きくなるにつれ、 $t \rightarrow \infty$ のミュオン spin 偏極は 1 に近づくのが分かる。

図 3.6 から分かるように、 $B_{\text{LF}} = 0$ の時は $1/3$ であった $P_z(t \rightarrow \infty)$ は、 $B_{\text{LF}} = B_{\text{local}}$ の時は約 0.5 、 B_{LF} が内部磁場より十分大きくなると 1 に近づく。これはミュオンスピンの回転が外部磁場の増大により、ほとんど e_z 方向に平行となった合成磁場の周りを回るからである。内部磁場が静的な場合は、LF- μ SR を行うことで、内部磁場の大きさを知ることが出来る。

3.3.3 Gauss 分布する内部磁場が存在する時の ZF-LF- μ SR

$B = 0$ を中心に Gauss 分布する等方的な内部磁場

$$n(B_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B} \exp\left(-\frac{B_i^2}{2\sigma_B^2}\right) \quad (i = x, y, z) \quad (3.7)$$

$$\sigma_B^2 = \overline{B_i^2}$$

が存在するときを考える。式 (3.4) に代入して緩和関数を求めると、

$$P(B_i) = \int_{-\infty}^{\infty} dB_x \int_{-\infty}^{\infty} dB_y \int_{-\infty}^{\infty} dB_z p(B_x)p(B_y)p(B_z) \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I(t)} \quad (3.8)$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B}\right)^3 \int_0^{\infty} B^2 dB \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta (\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos\gamma_{\mu} B t) \exp\left(-\frac{B^2}{2\sigma_B^2}\right) d\theta$$

$$= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} [1 - \gamma_{\mu}^2 \sigma_B^2 t^2] \exp\left(-\frac{1}{2} \gamma_{\mu}^2 \sigma_B^2 t^2\right) \quad (3.9)$$

となる。この式は Kubo-Toyabe 関数と呼ばれるもので、通常 $G_{\text{KT}}(t)$ と表される。 $\gamma_{\mu}\sigma_B = \Delta$ とすると、 $t < 1/\Delta$ で

$$G_{\text{KT}}(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} [1 - \Delta^2 t^2] \left(1 - \frac{\Delta^2 t^2}{2}\right) + O(\Delta^4 t^4)$$

$$\simeq 1 - \Delta^2 t^2$$

$$\simeq \exp(-\Delta^2 t^2)$$

となり、 $t < 1/\Delta$ では Gauss 関数のように振る舞うのが特徴である。また、図 3.7 に示すように、 $G_{\text{KT}}(t)$ は一旦 0 近くまで緩和したあと、 $1/3$ まで回復する。この $1/3$ は z 軸に平行な回転に寄与しない成分と解釈できる。 $2/3$ が乗じられている項が、磁場により回転を示す x, y 成分である。

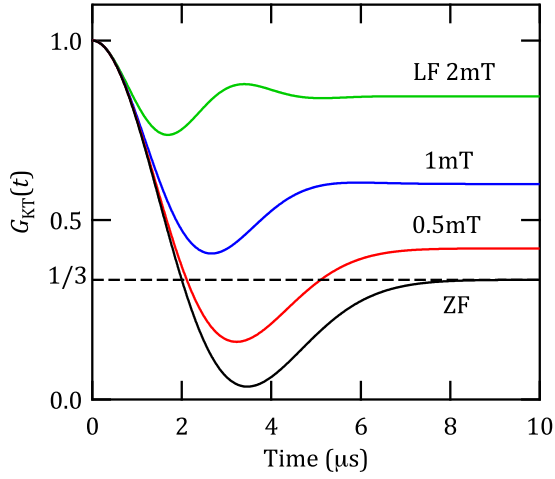


図 3.7: Gauss 分布する等方的な内部磁場が存在する時の ZF·LF- μ SR の緩和関数 $G_{KT}(t)$ 。図は $\gamma_\mu \sigma_B = \Delta = 0.5$ MHz の時の計算結果である。ZF において $t \rightarrow \infty$ で $1/3$ だった $G_{KT}(t)$ は縦磁場の増大によって徐々に 1 に近づく。

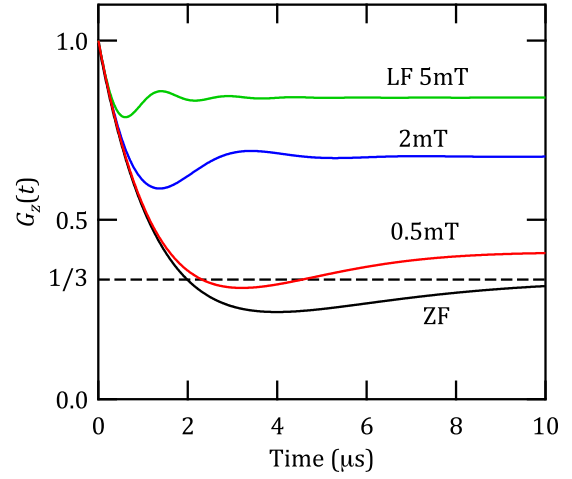


図 3.8: Lorentz 分布する等方的な内部磁場が存在する時の ZF·LF- μ SR の緩和関数。図は $\gamma_\mu \alpha = a = 0.5$ MHz の時の計算結果である。 $G_{KT}(t)$ と同様に、 $t \rightarrow \infty$ で $1/3$ だった $G_z(t)$ は縦磁場の増大によって徐々に 1 に近づく。

LF- μ SR は式 (3.8) で、 $B_z \rightarrow B_z - B_0$ とすればよく

$$\begin{aligned}
 G_z(t) &\equiv G_{KT,LF}(t, B_0) \\
 &= 1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 t^2\right) \cos \omega_0 t \right] + \frac{2\Delta^4}{\omega_0^3} \int_0^t \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 \tau^2\right) \sin \omega_0 \tau d\tau
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

となる。ここで $\omega_0 = \gamma_\mu H_0$ である。 $\Delta = 0.5$ MHz とした時の式 (3.9, 3.10) を図 3.7 に示す。

3.3.4 Lorentz 分布する等方的な内部磁場が存在する時の ZF·LF- μ SR

方向が等方的で、その大きさが Lorentz 分布している場合を考える。このような系は、希釈スピングラスなどのような系で見られる。Lorentz 分布と緩和関数は

$$n(B_i) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + B_i^2} \quad (i = x, y, z) \tag{3.11}$$

$$\begin{aligned}
 G_z(t) &= \frac{\alpha^3}{\pi^3} \int_0^\infty B^2 dB \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta \frac{(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \gamma_\mu B t)}{(\alpha^2 + B^2)^3} d\theta \\
 &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - at) \exp(-at)
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

となる。ここで $a = \gamma_\mu \alpha$ である。 $G_{\text{KT}}(t)$ と同様に、緩和を示さない磁場に平行な成分 $1/3$ と、指数関数的な緩和を示す x, y 成分の和になっている。

LF- μ SR では式 (3.11) で、 $B_z \rightarrow B_z - B_0$ とすればよく、同様に計算すると

$$\begin{aligned} G_z(t) &\equiv G_{\text{LF}}(t) \\ &= 1 - \frac{a}{B_0} j_1(B_0 t) e^{-at} - \left(\frac{a}{B_0} \right)^2 [j_0(B_0 t) e^{-at} - 1] \\ &\quad - [1 + (a/B_0)^2] a \int_0^t j_0(B_0 \tau) e^{-a\tau} d\tau \end{aligned} \quad (3.13)$$

となる。ここで $j_i(x)$ は i 次の球ベッセル関数を表す。 $a = 0.5$ とした時の式 (3.12, 3.13) を図 3.8 に示す。

3.3.5 物質中に局所磁場がある時の TF- μ SR

図 3.9 に横磁場での μ SR を行う際のカウンター配置の模式図を示した。ミュオンは荷電粒子であり、磁場中で Lorentz 力によりその軌道が曲げられてしまうため、強い磁場を印加すると試料にビームを照射することが困難になる。これを回避するために、スピンローテータと呼ばれる装置を用いる。スピンローテータはミュオン軌道上の磁場によってミュオンスピンと軌道を 90 度まげ、電場によりビーム軌道のみを元の方向に保つようにする働きを持っている。これにより進行方向に対して垂直にスピン偏極したミュオンが得られる。このためミュオンビームと平行方向に横磁場を印加することが可能になり、高磁場下での測定が可能となる。ミュオンの崩壊で放出される陽電子は印加した横磁場により軌道が曲げられてしまうので、その影響 (らせん運動により 1 つの陽電子が 2 つ以上のカウンターで検出されるなど) をできる限り減らすため、4 つのカウンターは試料の近くに配置される。このとき、L, R で観測する成分を $P_x(t)$ 、U, D で観測する成分を $P_y(t)$ とすると、位相が 90 度ずれていることを考慮して

$$\begin{aligned} P_x(t) &= \frac{\overline{\langle I_x(t) \rangle}}{I(t)} = \int \frac{\langle I_x(t) \rangle}{I(t)} \cos(\gamma_\mu B t) n(\mathbf{B}) d\mathbf{B} \\ P_y(t) &= \frac{\overline{\langle I_y(t) \rangle}}{I(t)} = \int \frac{\langle I_y(t) \rangle}{I(t)} \cos(\gamma_\mu B t - \pi/2) n(\mathbf{B}) d\mathbf{B} \\ &= \int \frac{\langle I_y(t) \rangle}{I(t)} \sin(\gamma_\mu B t) n(\mathbf{B}) d\mathbf{B} \end{aligned}$$

となる。これを用いて複素アシンメトリーを以下のように定義できる。

$$P(t) = P_x(t) + iP_y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} n(\mathbf{B}) \exp(-i\gamma_\mu B t) d\mathbf{B} \quad (3.14)$$

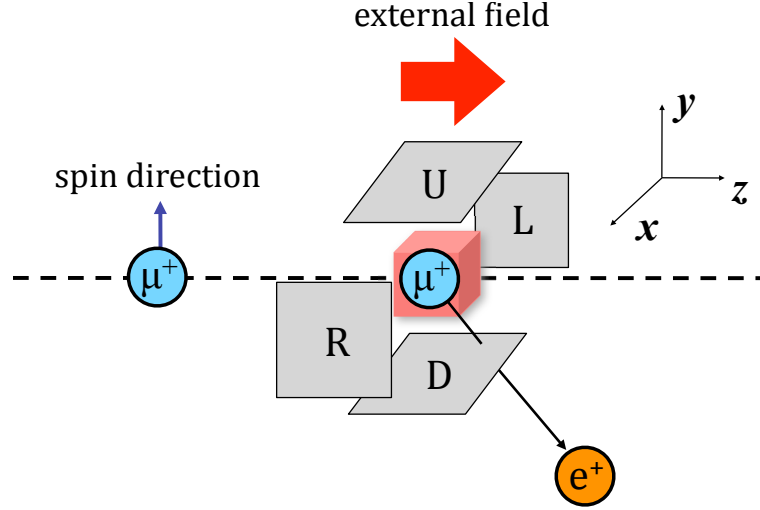


図 3.9: TF- μ SR のカウンター配置の模式図。スピンローテータと呼ばれる装置で、ミュオンのスピン方向を変えて物質に入射する。

式 (3.14) をフーリエ変換することによって磁場密度関数 $n(\mathbf{B})$ を得ることができる。

$$n(\mathbf{B}) = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \exp(-i\gamma_{\mu} B t) dt$$

場所によって異なる内部磁場が存在する物質に、横磁場 $\text{TF} = \mathbf{B}_0$ をかけた場合、ミュオンが感じる磁場は場所ごとにより異なり、 \mathbf{B}_0 の周りにある分布をとることになる。すると各ミュオンスピンの回転の位相がずれ、回転振幅が時間とともに減少する。以下では \mathbf{B}_0 は x 軸に平行で、ミュオンの $t=0$ におけるスピンは z 軸に平行とする。

まず、内部磁場の大きさが B_0 よりも十分小さく、その分布が Gauss 分布 (式 3.7) をしている時の緩和関数を考える。このときスピンは y 軸周りに歳差運動するので、式 (3.2) において $\theta \sim \pi/2$ としてよいので、 $I_z(t) = I \cos(\gamma_{\mu} B t)$ とできる。ここで $B = \sqrt{(B_x - B_0)^2 + B_y^2 + B_z^2}$ である。式 (3.4) に代入して磁場の平均を取ることで、

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_B}} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{B} \cos(\gamma_{\mu} B t) \exp \left[-\frac{(B_x - B_0)^2 + B_y^2 + B_z^2}{2\sigma_B^2} \right] \\ &= \exp \left(-\frac{\gamma_{\mu}^2 \sigma_B^2 t^2}{2} \right) \cos(\gamma_{\mu} B_0 t) \end{aligned}$$

となる。外部磁場 B_0 に相当する周波数でミュオンは回転し、Gauss 型関数でその偏極を失う。つまり Gauss 分布する内部磁場が存在するときの横緩和関数 $G_x(t)$ は

$$G_x(t) = \exp \left(-\frac{\gamma_{\mu}^2 \sigma_B^2 t^2}{2} \right) \quad (3.15)$$

となる。

内部磁場分布が Lorentz 分布 (式 3.11) しているときも同様に計算すると、

$$G_x(t) = \exp(-at) \quad (3.16)$$

となり、指数関数型でスピン偏極が失われる。

3.3.6 時間的に変動する内部磁場が存在する場合の緩和関数

今までは、内部磁場が時間に依存せず、その強さが一定であるとしてきた。ここでは磁場の強さが時間に依存して変化する場合を考える。まずは磁場の揺らぎを「強衝突模型」と呼ばれるもので考える。このモデルは、ミュオンスピンが感じる内部磁場が毎秒 ν 回変化しているものとし、変化していないとき、その分布は Gauss 分布、または Lorentz 分布をしているとする。また、変化の前後でミュオンの感じる内部磁場に相関が無いとする。

時刻 t までに磁場変化を $0, 1, 2, \dots$ 回感じたミュオンの緩和関数を $g_0(t), g_1(t), g_2(t), \dots$ とする。全体の緩和関数 $G_a(t, \nu)$ は

$$G_a(t, \nu) = \Sigma g_i(t) \quad (a = x, z) \quad (3.17)$$

である。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N(t) &= -\nu N(t) \\ \Rightarrow N(t) &= N_0 \exp(-\nu t) \end{aligned}$$

より、時刻 t までに磁場の変化を感じないミュオンの割合は $\exp(-\nu t)$ である。よって

$$g_0(t) = \exp(-\nu t) G_a^{\text{stat}}(t)$$

となる。ここで $G_a^{\text{stat}}(t)$ は静磁場における緩和関数である。 $g_1(t)$ は、時刻 τ までに変化なし、時刻 $\tau \sim \tau + d\tau$ の間に変化を感じ、時刻 $\tau + d\tau \sim t$ の間に変化を感じない関数の、 τ の平均をとったものである。 $d\tau$ の間に変化を感じる確率は $\nu d\tau$ であるので

$$\begin{aligned} g_1(t) &= \int_0^t g_0(\tau) g_0(t - \tau) \nu d\tau \\ &= \int_0^t \exp(-\nu t) G_a^{\text{stat}}(\tau) G_a^{\text{stat}}(t - \tau) \nu d\tau \end{aligned}$$

となる。同様に考えると $g_2(t)$ は

$$g_2(t) = \int_0^t g_0(\tau)g_1(t-\tau)\nu d\tau$$

となる。式 (3.17) より、

$$\begin{aligned} G_a(t, \nu) &= g_0(t) + \int_0^t g_0(\tau) \{g_0(t-\tau) + g_1(t-\tau) + g_2(t-\tau) + \dots\} \nu d\tau \\ &= g_0(t) + \int_0^t g_0(\tau)G_a(t-\tau, \nu)\nu d\tau \end{aligned} \quad (3.18)$$

の積分方程式となる。 $G_a(t, \nu)$ 、 $g_0(t)$ の Laplace 変換をそれぞれ $\mathcal{L}(G_a) = F_a(s, \nu)$ 、 $\mathcal{L}(g_0) = f_a(s)$ として、上式を Laplace 変換すると

$$\mathcal{L}(G_a) = \mathcal{L}(g_0) + \mathcal{L} \left\{ \int_0^t g_0(\tau)G_a(t-\tau, \nu)\nu d\tau \right\}$$

となるが、下線部は畳み込み積分 $\int f(\tau)g(t-\tau) d\tau = \mathcal{L}(f)\mathcal{L}(g)$ なので、

$$F_a(s, \nu) = f_a(s) + \nu f_a(s)F_a(s, \nu) \quad (3.19)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} f_a(s) &\equiv \int_0^\infty e^{-st} g_0(t) dt \\ &= \int_0^\infty e^{-(s+\nu)t} G_a^{\text{stat}}(t) dt \\ &= F_a^{\text{stat}}(s + \nu) \end{aligned} \quad (3.20)$$

である。これを式 (3.19) に代入することで、

$$F_a(s, \nu) = \frac{F_a^{\text{stat}}(s + \nu)}{1 - \nu F_a^{\text{stat}}(s + \nu)} \quad (3.21)$$

となる。つまり、静磁場における緩和関数 $G_a^{\text{stat}}(t)$ を用いて $F_a^{\text{stat}}(s + \nu)$ を求めて式 (3.21) に代入し、逆 Laplace 変換をすれば揺らぎが存在する場合の緩和関数 $G_a(t, \nu)$ が求まる。

例として緩和関数が式 (3.9) で表される Kubo-Toyabe 関数で考える。 $F_z^{\text{stat}}(s)$ は

$$F_z^{\text{stat}}(s) = \frac{1}{3s} + \frac{2s}{3\Delta^2} \left[1 - s \int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 t^2 - st\right) dt \right]$$

と求められる。これを式 (3.21) に代入して逆ラプラス変換を施すことで $G_z(t, \nu)$ が求まる。図 3.10 にその結果を示す。

$G_z(t, \nu)$ は、揺らぎが遅いとき ($\Delta/\nu > 1$)、 $t = 0$ 近辺は、静的な時とほとんど変わらず Gauss 型の関数で表される。

$$\Delta/\nu > 1, \quad G_z(t) \simeq \exp(-\Delta^2 t^2) \quad (t < 3/\Delta) \quad (3.22)$$

また、十分時間が経過した領域で一定値 $1/3$ を保っていた部分は $G_z(t, \nu) \sim 1/3$ と近似すると $F_z^{\text{stat}} \sim 1/3s$ なので、 $F_a(s, \nu) = 1/(3s + 2\nu)$ となる。逆ラプラス変換をすると

$$\Delta/\nu > 1, \quad G_z(t) \simeq \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2}{3}\nu t\right) \quad (t < 3/\Delta)$$

となり、指数関数的な緩和を生じるようになる。これは、静的な時はスピンの平行な磁場を感じていた成分が、揺らぎのせいでスピンの垂直な成分を感じるようになったことにより生じる緩和である。

次に揺らぎ ν が速い時を考える。 $1/\nu$ の時間が経過すると $\exp(-\Delta^2/\nu^2)$ で減少してきたスピン偏極は、その時点の偏極度から新たに $\exp(-\Delta^2 t^2)$ で偏極を失っていく。つまり時刻 t の緩和関数は $\exp(-\Delta/\nu^2)$ を $\nu \times t$ 乗したものであるので、

$$\frac{\Delta}{\nu} \ll 1, \quad G_z(t) = \exp\left(-\frac{\Delta^2}{\nu} t\right)$$

と表され、指数関数型の緩和となる。これは「運動による先鋭化 (motional narrowing)」とよばれる現象である。

3.3.7 動的に揺らぐ内部磁場が存在する時の LF- μ SR

縦磁場下の関数、式 (3.10) を使用する。内部磁場より十分強い磁場をかけたとき、 $t \rightarrow \infty$ の漸近値

$$\frac{\Delta}{\omega_0} \ll 1 \quad G_{\text{KT, LF}}(\infty, B_0) \sim 1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}$$

を Laplace 変換すると

$$\begin{aligned} F_z^{\text{stat}}(s) &= \int_0^\infty e^{-st} \left(1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}\right) dt \\ &= \frac{1}{s} \left(1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}\right) \end{aligned}$$

となるので、これを式 (3.21) に代入すると

$$F_a(s, \nu) = \frac{\frac{1}{s + \nu} \left(1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}\right)}{1 - \nu \times \frac{1}{s + \nu} \left(1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}\right)} = \frac{1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}}{s + \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}\nu}$$

となり、これを逆 Laplace 変換すると

$$\begin{aligned} G_z(t : \nu, B_0) &= \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}}{s + \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}\nu} e^{st} ds \\ &= \left(1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2}\right) \exp\left(-\frac{2\Delta^2\nu}{\omega_0^2}t\right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

となる。式 (3.23) で、 $\Delta = 0.5 [\mu\text{s}^{-1}]$ 、 $\nu = 10 [\text{MHz}]$ とした時、 $\omega_0 = \gamma_\mu B_0$ において B_0 を変化させて計算したものを図 3.11 に示す。外部磁場が大きくなるほど緩和が緩やかになっていることが分かる。この式を相関関数が

$$\overline{B_a(t)B_a(t+\tau)} = \frac{\Delta^2}{\gamma_\mu^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$$

で与えられ、揺らぎが速いときに導出されている Redfield の式

$$\begin{aligned} G_z(t) &= \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \\ \frac{1}{T_1} &= \gamma_\mu^2 \frac{(\overline{B_x^2} + \overline{B_y^2})\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} = \frac{2\Delta^2\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} \\ G_x(t) &= \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \\ \frac{1}{T_2} &= \gamma_\mu^2 \left(\overline{B_z^2}\tau_c + \overline{B_y^2} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2}\right) = \Delta^2\tau_c \left(1 + \frac{1}{1 + \omega_0^2\tau_c^2}\right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

と比較すると、 $G_z(t : \nu, B_0)$ は B_0 が大きい時の極限 ($\omega_0\tau_c \gg 1$) では

$$(\omega_0\tau_c \gg 1) \quad G_z(t) \simeq \exp\left(-\frac{2\Delta^2}{\omega_0^2\tau_c}t\right) = \exp\left(-\frac{2\Delta^2\nu}{\omega_0^2}t\right) = (3.24)$$

となり、式 (3.24) と一致していることが分かる。

以上、 μSR における様々な緩和関数について説明してきた。ここで紹介した以外にも様々な場合における緩和関数が存在するが、本書では特に使用しないため割愛させていただく。

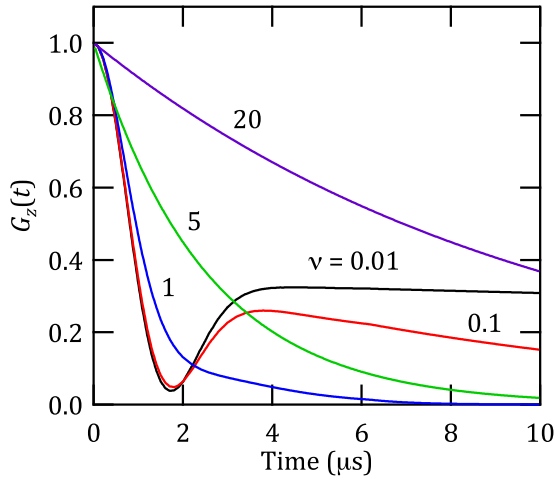


図 3.10: 揺らぎを伴った内部磁場が存在する場合の零磁場緩和関数 $G_z(t)$ [77]。 $\Delta = 1.0$ とした時の計算結果である。スピンに平行な磁場を感じていたミュオンは、磁場の揺らぎによって磁場に垂直な成分を感じるようになるため、緩和が生じるようになる。揺らぎが速くなって来ると Gauss 型の緩和から指数関数的な緩和となる。

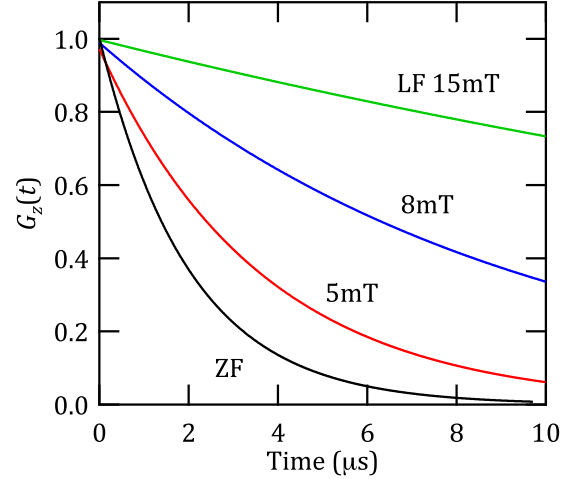


図 3.11: 揺らぎを伴った内部磁場が存在する場合の縦磁場緩和関数 $G_z(t)$ 。 $\Delta = 0.5 [\mu\text{s}^{-1}]$ 、 $v = 10 [\text{MHz}]$ とした時の計算結果である。外部磁場を大きくするほど緩和は緩やかになる。

3.4 TF- μ SR による第 2 種超伝導体の研究

本研究での対象である鉄砒素系超伝導体は第 2 種超伝導体に分類されるもので、下部臨界磁場 H_{c1} 以上の磁場を印加すると超伝導体の中に磁束が侵入する。この磁束は $\Phi_0 = h/2e$ の単位で量子化されて侵入する。この磁束間には相互作用が存在しているため規則正しい格子を作る。これを磁束格子 (Flux Line Lattice) 状態と呼ぶ。試料中の格子間位置 (\sim 数Å 間隔) で止まったミュオンはこの混合状態の磁場分布をランダムにサンプリングする。

磁束コアの磁場分布を再現する最も単純なモデルとして、磁束の中心から指数関数的に減少する近似 $B_0 \exp(-r/\lambda)$ で表される磁場分布の線形結合で表される London モデルというものが知られており、近接磁束同士の相互作用が弱い低磁場 (H/H_{c2}) で良い近似となる [78]。磁場分布は

$$B(\mathbf{r}) = B_0 \sum_{\mathbf{K}} \frac{\exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})}{1 + K^2 \lambda_L^2} F(\mathbf{K}, \xi_c)$$

で与えられる。ここで \mathbf{K} は磁束格子の逆格子ベクトル、 B_0 は平均内部磁場、 λ_L は London の磁場侵入長、 $F(\mathbf{K}, \xi_c)$ は非局所効果を補正する項であり、 ξ_c は磁場分布のカットオフ長である。カットオフ項を導入しない場合、 $r \rightarrow 0$ で磁場は磁束中心で発

散してしまうが、実際には超伝導の秩序変数が中心に向かって減少するため超伝導電流が減少し、有限の大きさとなる。このときの ξ_c はGinzburg-Landau理論[79]での、超伝導秩序変数の空間的变化を特徴づけるコヒーレンス長 ξ_{GL} とは別物である。

常伝導状態では試料内に一定の外部磁場 B が侵入することで一定の磁場分布を作る。この μ SRスペクトルをフーリエ変換すると、核磁気モーメントによる磁場分布やミュオンの寿命に由来する影響等によってGauss型のスペクトルとなる(前節参照)。磁束格子状態におけるスペクトルのフーリエ変換では低磁場側にウェイトが大きく、 ω_0 に対して非対称なスペクトルとなる。磁場分布の線幅は磁場侵入長によって決まり、低磁場側のカットオフが3つの磁束の中心部分、ピーク位置となる鞍点の部分は2つの磁束の間位置、高磁場側の長い裾をもつ分布は磁束周辺の磁場分布を反映している。図3.12に常伝導状態と磁束格子状態の内部磁場密度分布を模式的に示す。図3.12の(b)に示

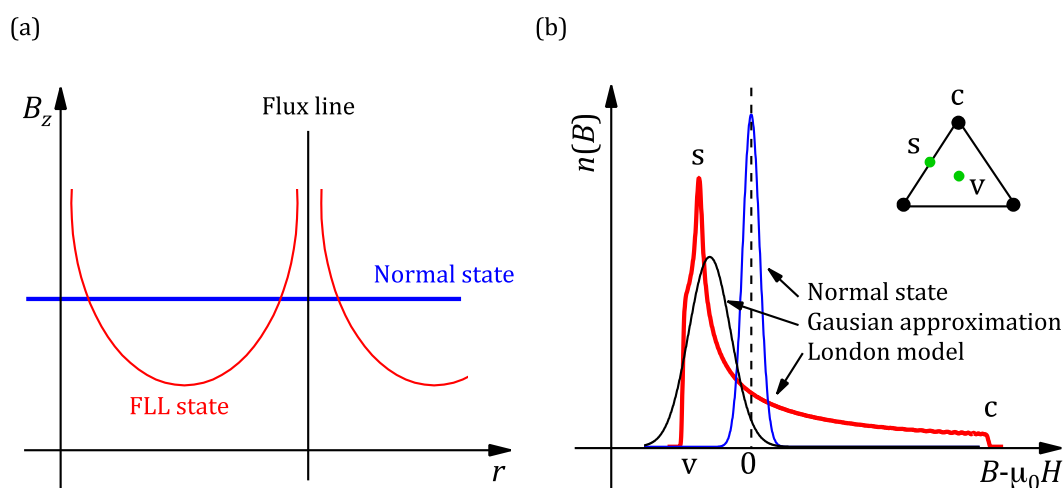


図 3.12: (a) 常伝導状態と、磁束格子状態における磁場密度分布。(b) 常伝導状態と磁束格子状態の内部磁場密度分布。 c 、 v 、 s はそれぞれ磁束中心、3つの磁束の中心、van Hove 特異点である鞍点を示している。右上の図は、黒丸が磁束コアに対応する三角格子を示している。

されているように、磁束格子状態では磁束の中心で最も磁場が大きくなり(図中 c 点)、格子間の中心で最小(v 点)となる。 s 点は周波数のピークとなる鞍点での van Hove 特異点を示している。

しかし、実際の μ SRスペクトルでは、非対称な周波数スペクトルが得られることはまれであり、 λ が長い場合 [$\lambda \geq 300$ (nm)] や、多結晶試料や不純物相の混じった粉末試料を用いる場合には、磁場密度分布を Gauss 分布で近似できることが知られている。磁場密度分布が Gauss 分布で表される場合の横磁場緩和関数もまた Gauss 分布で表されることは 3.3.5 節で述べた通りである。

3.5 解析方法

μ SR のデータ解析は、TRIUMF 国立研究所・British Columbia 大学の J. H. Brewer 氏らによる μ SR 専用解析プログラム「MSRFIT」を用いて行われた。MSRFIT は Linux 及び MacOSX 上で動作するコマンドラインプログラムで、入力ファイルを読み込ませる形で μ SR スペクトルの解析を行う。入力ファイルは、主に変数の初期値を指定する部分と、その変数を使って緩和関数を定義する部分からなる。緩和関数は簡単なコマンドを用いて 3.3 節で述べた関数の和や積を定義することができる。MSRFIT の内部には欧州合同素粒子原子核研究機構 (CERN) で公開されている MINUIT と呼ばれる変数の最適値を見いだすプログラムが組み込まれており、入力ファイルで指定した緩和率 Δ や周波数 f 等の値を変化させることで、 μ SR スペクトルと理論曲線のずれ、すなわち χ^2 が細小になるような値を返す。以下で述べる時間スペクトルの解析結果はこの MSRFIT を用いて行われたものである。

3.6 実験施設

μ SR 実験は、サイクロトロンによって直流ミュオンビームを供給することができるカナダ・バンクーバーにある TRIUMF 国立研究所の M15 [$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0.057$)]、M20 [$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0.0, 0.057$)、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$)] ビームライン、及びシンクロトロンによってパルス状ミュオンビームを供給することの出来る大強度陽子加速器施設 J-PARC の MUSE [$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0.057$)]、そして Rutherford Appleton Laboratory (RAL) 実験施設の RIKEN ビームライン [$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.065, 0.08$)] で行われた。

直流状のミュオンビームでは、1つ1つのミュオンを区別することが出来るため、高い時間分解能で実験を行うことが出来る。このため、高磁場下における横磁場 μ SR 実験が可能となる。TRIUMF 国立研究所の M15 ビームラインでは最高 7 T (回転周波数 ~ 940 MHz、回転周期 ~ 1 ns) の横磁場での測定を可能にする HiTime とよばれるスペクトロメータを用いて測定を行った。図 3.13 に HiTime スペクトロメータで使ったサンプルホルダーの概念図を示す。同施設の M20 ビームラインに設置された LAMPF スペクトロメータでは、最大 0.2 T の磁場を印加可能なヘルムホルツコイルを用いて、零磁場・縦磁場、及び横磁場 μ SR を行うことが出来る。LAMPF スペクトロメータで使われるサンプルホルダーを図 3.14 に示す。1つ1つのミュオンを区別しているため、試料に当たらなかったミュオンを試料後方の Veto カウンターで検出することができ、低バックグラウンドの測定が可能となる。

一方、パルス状のミュオンビームでは、シンクロトロンによってバンチ状に加速された陽子を用いる。このため、1度に大量のミュオン ($10^{4\sim 5}$ 個 / パルス) を試料に当

てること、高統計の測定が可能である。また、1パルス間の間隔がミュオンの平均寿命よりもはるかに長いため、長時間窓の測定も可能にする。ただし、同時に大量の陽電子が放出されるため、陽電子検出器を細分化する必要がある。また、バンチ状のミュオンの時間構造に起因する時間分解能の制限が存在するため、直流状のミュオンビームよりも時間分解能が劣るといふ欠点が存在する(後に詳述する)。パルス状ミュオン施設で用いられる試料ホルダーは、一般に熱伝導により温度コントロールをするものが用いられる。また、Vetoカウンターが存在しないために構造は単純で、通常では銀製のプレートに試料を貼付けて専用のクライオスタットに装着するタイプの物が用いられる。ただし、サンプルホルダーに止まるミュオンからの信号がバックグラウンドとして観測されるため、解析の際は注意を要する。

J-PARCではD1エリアに設置されたDΩ1スペクトロメータを用いて実験を行った。なお、J-PARCのMUSEビームラインは、陽子ビーム強度が設計上の1/10の時点で既に世界最高強度のパルスミュオン源である[80]。図3.16にDΩ1スペクトロメータの写真を示す。DΩ1スペクトロメータはミュオンビーム方向に対して前後各64チャンネルに細分化された検出器と、最大0.2 Tの縦磁場及び、3 mTの横磁場を印加可能なコイルからなる。バンチ状のミュオンはおよそ100 nsの時間分布を伴って試料中に止まるため、100 nsが時間分解能の目安となる。

DΩ1スペクトロメータは、試料方向に対して2個の検出器を並べるテレスコープ型と呼ばれる設置方法で、2つの対となった検出器で同時に信号が検出されることをもって試料からの信号と定義される。検出器はビーム方向に対して前後各64チャンネル(=128個の検出器)に分割されており、全部で256個の検出器が組み込まれている。パルスミュオンビームでは、一度に多量の陽電子が放出されるため、1つの検出器に同時に2個以上の陽電子が入射する可能性がある。そのような事象をなるべく減らすため、各検出器は小さく細分化されている。また、熱電子などのノイズを削除するため、256個の検出器(光電子増倍管PMT)に対して印加する高電圧(HV)の値と、波高分別器(Discriminator)の敷居電圧(V_{th})は、ミュオン崩壊に由来する高エネルギーの陽電子を効率よく検出できるように最適化されている。このような最適化は、放出される陽電子の波高分布(エネルギー分布)を電荷測定器(QDC)で取り込み、低波高側のノイズを切るようなHVと V_{th} を決めることで行われた。ミュオンの崩壊で得られる陽電子や電荷を有する宇宙線などのような、ある一定以上のエネルギーを持つ粒子が物質中で失うエネルギーはほとんど一定のため、波高分布においてミニマムイオン化ピークを示す。このため低波高側に生ずるノイズと区別することが容易であり、 V_{th} やHVの値を調整することでノイズを落とすことが出来る。

RAL実験施設ではRIKENビームラインに設置されたARGUSスペクトロメータを用いて実験を行った。ARGUSスペクトロメータはミュオンビーム方向に対して前後各

96チャンネルに細分化された検出器と、最大0.4 Tの縦磁場を印加可能なコイルからなる。RAL実験施設でも、J-PARCと同様に100 ns程度のバンチ状のミュオンビームが用いられている。

ARGUSスペクトロメータで用いたサンプルホルダーを図 3.15 に示す。試料のサイズや形状によって適したサンプルホルダーを選び、専用のクライオスタットに取り付ける。ホルダーに固定された試料を落下防止のためアルミホイルで覆い、さらに放射シールドとして銅製の円筒(ミュオンを通すためにビーム方向に対しては開いており、薄いアルミナイズドマイラーで覆われている)をホルダー部分に装着する。温度コントロールは熱伝導によって行われる。なお、試料に当たらなかった一部のミュオンが銀に止まり、バックグラウンド信号として検出されるため信号を解析する際は注意を要する(銀自体は磁性や核磁気モーメントを持たないため、時間に依存しないスペクトルとなる)。なお、J-PARCにおける実験も、ほぼ同様の構造をもつサンプルホルダーを用いて行われた。

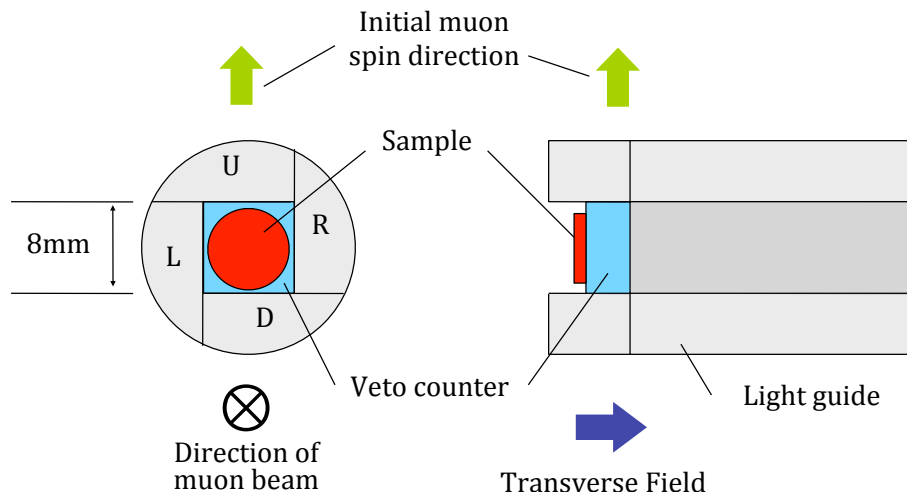


図 3.13: TRIUMF 国立研究所の M15 ビームラインに設置された HiTime とよばれるスペクトロメータのサンプルホルダーとシンチレーションカウンターの正面図 (左) と側面図 (右)。U,D,L,R はそれぞれミュオンビームの上流方向からみたカウンターで上下左右に対応する。試料に止まらなかったミュオンは Veto カウンターに当たり、電気回路的に取り除かれるため低ノイズのデータを得ることが可能となる。それぞれのカウンターの後方にライトガイドが接続されており、カウンターからの光は光電子増倍管へと運ばれる。

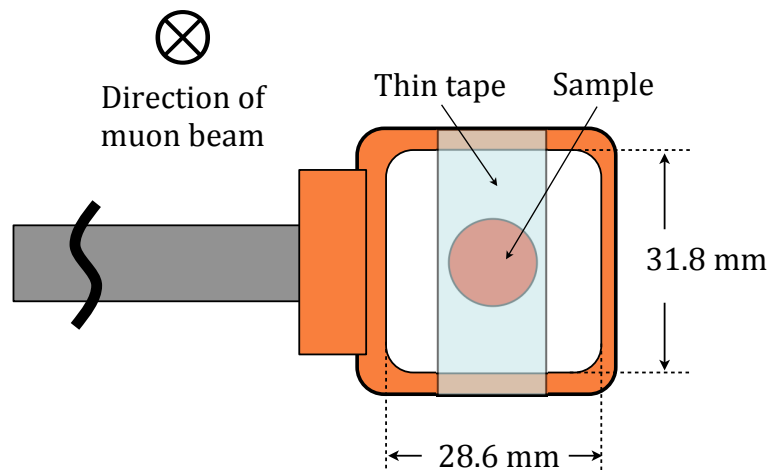


図 3.14: TRIUMF 国立研究所で使用されている LAMPF とよばれるスペクトロメータで使用されるサンプルホルダー。薄いテープ (アルミナイズドマイラー) で試料を固定するため、試料に当たらなかったミュオンによる信号は Veto カウンターによって取り除かれ、低バックグラウンドのデータが得られる。

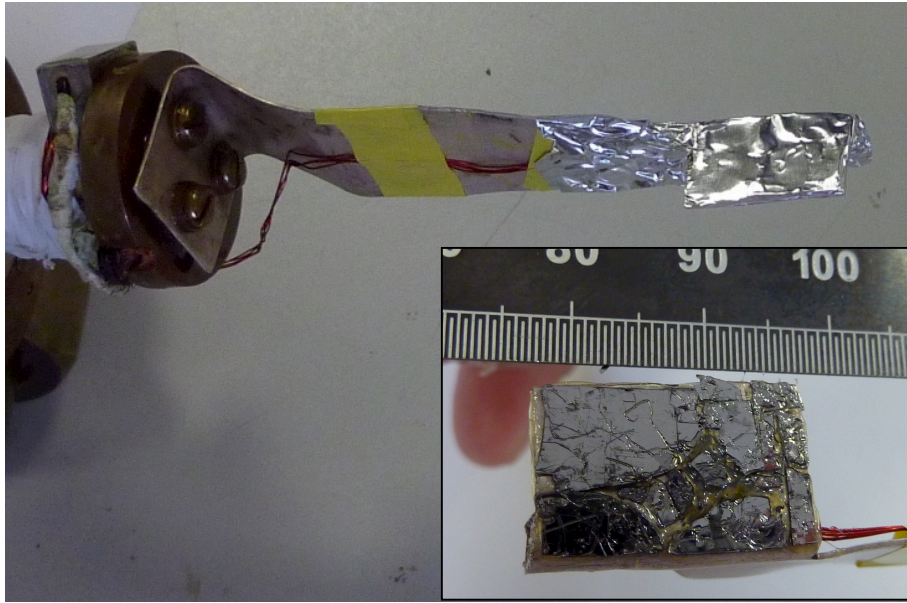


図 3.15: RAL 実験施設において使用したサンプルホルダー。右下に示したように N グリスで固定した膜片状の試料を落下防止のためアルミホイルで包んでいる。ホルダーはクライオスタットに接続され熱伝導で冷却される。ホルダーを伝う赤いリード線はホルダー裏側に接続された温度計から伸びている。写真右下の試料は $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の $x = 0.08$ 。

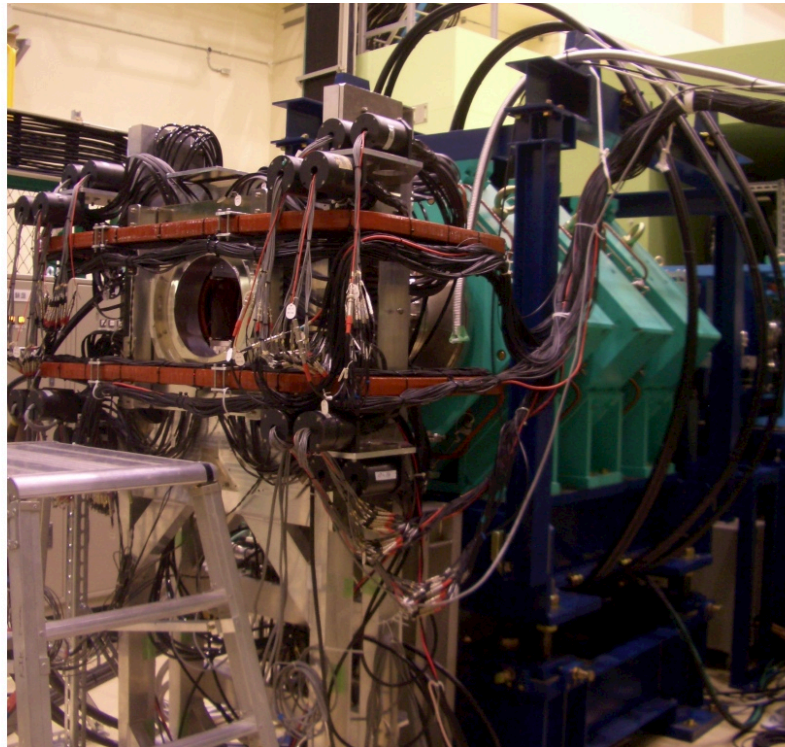


図 3.16: J-PARC で使用した $D\Omega 1$ スペクトロメータ。ミュオンビーム方向に対して前後各 64 チャンネルに細分化された検出器と、最大 0.2 T の縦磁場、及び最大 3 mT の横磁場を印加可能なコイルが設置されている。

4 実験結果

4.1 LaFeAsO_{1-x}F_x ZF- μ SR

4.1.1 LaFeAsO_{1-x}F_x ($x = 0.0$)

TRIUMF 国立研究所の LAMPF スペクトロメータで測定された ZF- μ SR の結果を図 4.1 に示す。200 K から温度を下げていくに従い、時刻 $0 \leq t \leq 0.6 \mu\text{s}$ 付近でのスペクトルが指数関数的な緩和から振動スペクトルへと変化していく様子が分かる。このことから、およそ 140 K 以下において長距離磁気秩序が存在していることが分かる。また、最低温 2 K でのスペクトルでは速い振動成分の他に、それよりも遅い周波数による振動がスペクトルに現れていることがわかる。これはスペクトルにフーリエ変換を施し、内部磁場分布を表示することでより明らかとなる。フーリエスペクトルの温度依存性を図 4.2 に示す。およそ 2.5 MHz (図中で黒矢印) の周波数にわずかながらピークが存在していることがわかる。以上のように、低温では 2 種類の振動成分があるため、時間スペクトルの解析は式 (3.5) で、磁場の分布に伴う緩和を考慮した、以下の緩和関数を用いて行われた。

$$A(t) = \sum_1^2 A_i \left[\frac{1}{3} \exp(-\lambda_i^1 t) + \frac{2}{3} \exp(-\lambda_i^2 t) \cos(2\pi f_i t + \phi) \right] + A_3 \exp\{-(\sigma t)^\beta\} \quad (4.1)$$

ここで λ_i , σ はそれぞれミュオンスピン緩和率、 A_i は時刻 $t = 0$ におけるアシンメトリー、 f_1 , f_2 は振動の周波数、 ϕ はミュオンスピンの初期位相である。 λ_i^1 , λ_i^2 の 1 及び t はそれぞれ発達した内部磁場に水平及び垂直であることを意味する。解析結果の温度依存性を図 4.3 に示す。図 4.3 (a) のアシンメトリーを見るとおよそ 140 K 付近から磁性領域 (A_1) が発達して来ることが分かる。また、それに伴って回転の周波数も 140 K 付近から急激に増大し低温で飽和する振る舞いを見せる。遅い振動を示す成分のアシンメトリー、及び回転の周波数はそれよりも若干低温の 100 K 付近から発達し始める。2つの回転周波数は低温で飽和し、それぞれ 24 MHz、2.5 MHz 程度となる。このように母物質の LaFeAsO は低温では試料全体が磁気相になっている。これらの結果は先行研究である Luetkens らや Carlo らの結果と一致している [9, 65]。また、高周波数の 24 MHz については、同程度の値が 122 系も含めて他の系でも報告されており [72, 38, 84, 82, 83]、この信号が各物質に共通である FeAs 層に止まったミュオンからの信号であることを示唆している。

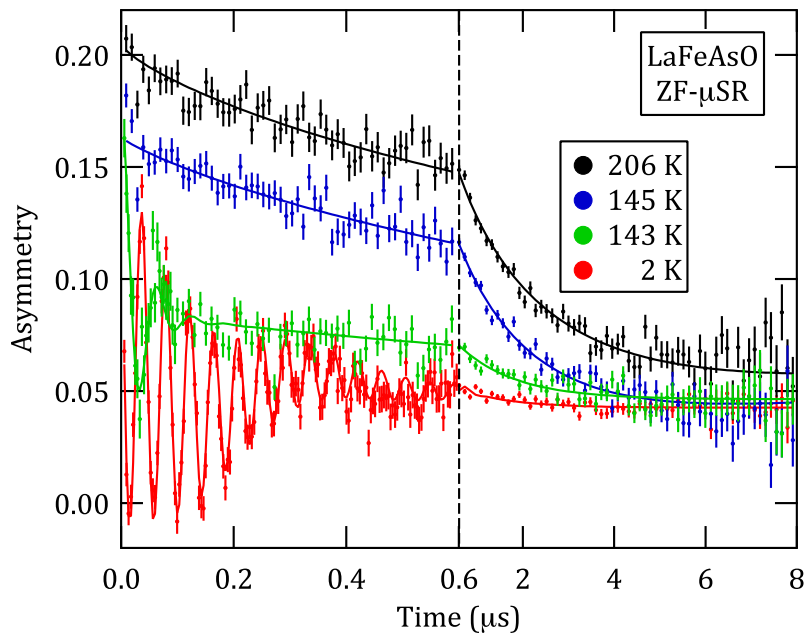


図 4.1: LaFeAsO の零磁場 μ SR スペクトル。

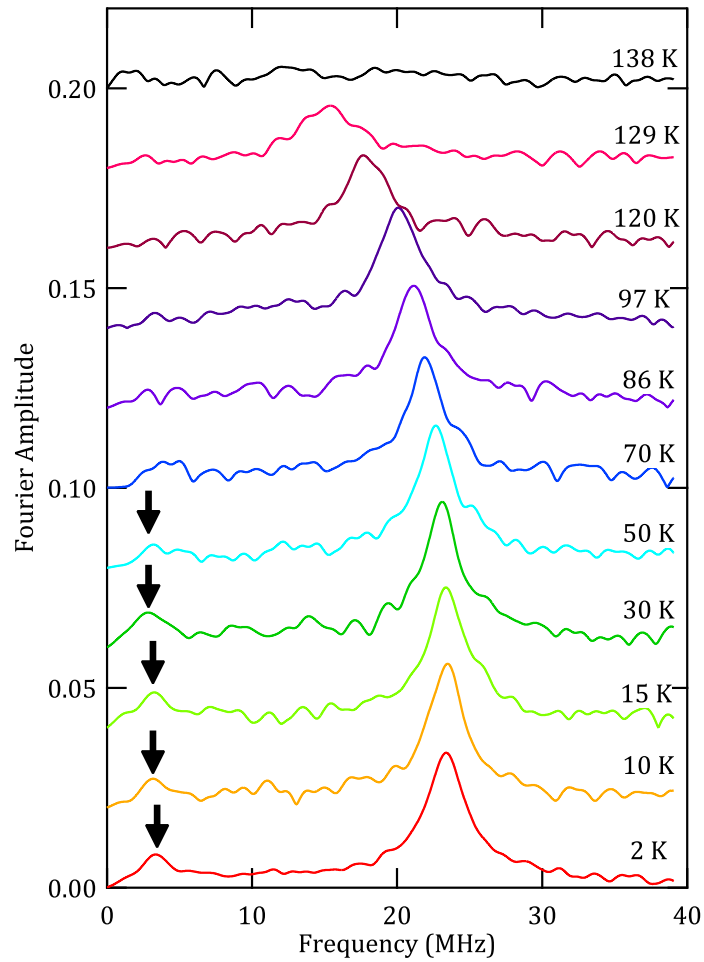


図 4.2: LaFeAsO における ZF- μ SR の FFT スペクトル。低温ではおよそ 2.5 MHz 周辺 (黒矢印付近) にわずかなピークが存在していることが分かる。10 K 以上のスペクトルは y 軸に 0.02 ずつオフセットを挿入している。

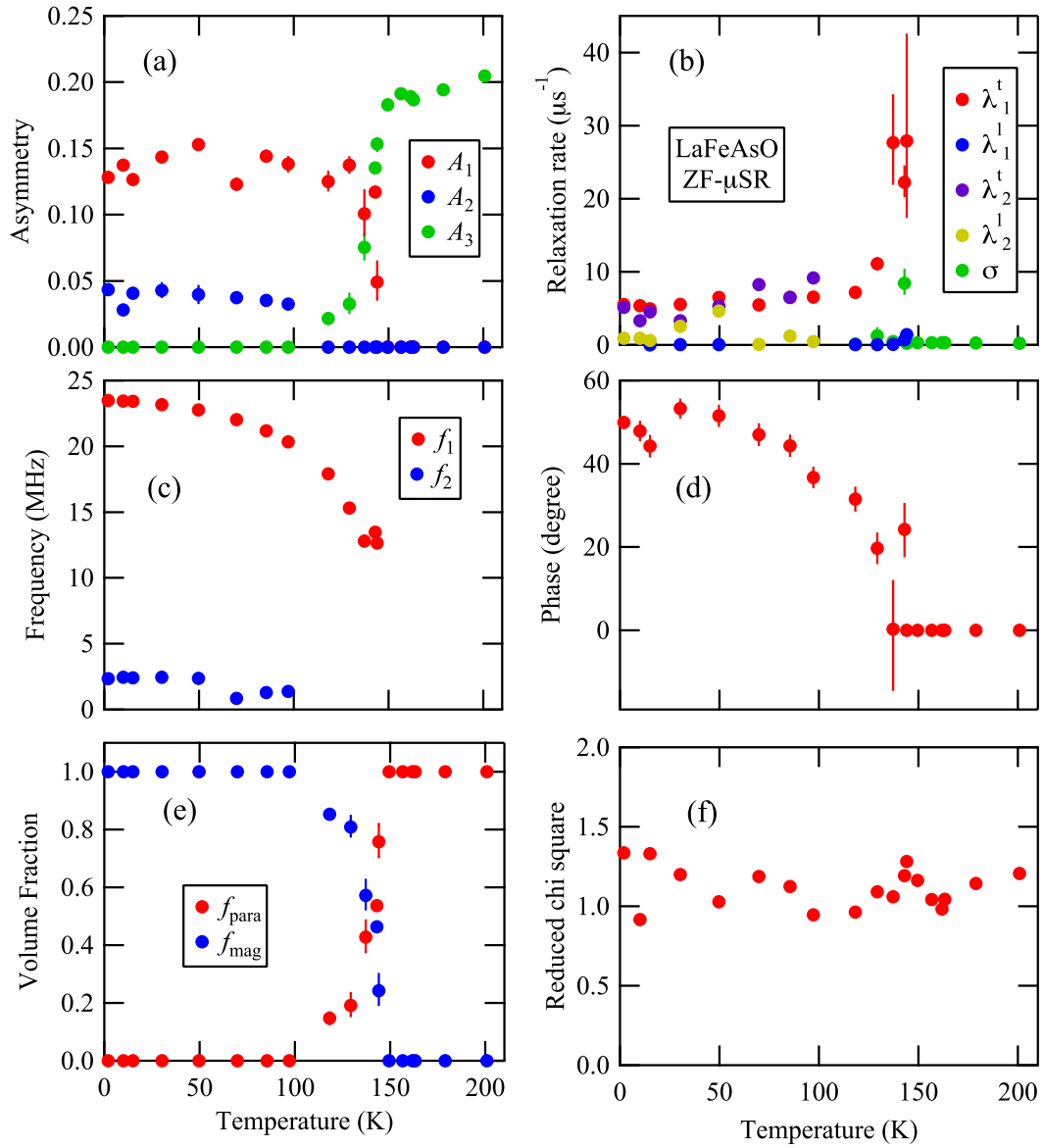


図 4.3: LaFeAsO の ZF- μ SR スペクトルの解析結果の温度依存性。(a) 磁性領域と非磁性領域のアシメトリー。(b) ミュオンスピン緩和率 λ 。(c) 磁性相の周波数。(d) ミュオンスピンの初期位相。(e) $f_{\text{para}} \equiv A_3/(A_1 + A_2 + A_3)$, $f_{\text{mag}} \equiv (A_1 + A_2)/(A_1 + A_2 + A_3)$ により定義した各相の体積分率。(f) カイ二乗を自由度で割った値。

4.1.2 LaFeAsO_{1-x}F_x ($x = 0.057$)

TRIUMF 国立研究所の LAMPF スペクトロメータで測定された ZF- μ SR の結果を図 4.4 に示す。230 K では試料全体が常磁性状態のため Gauss 関数型の緩和を示すのみであるが、低温ではわずかながら指数関数型の緩和を示す成分が発達し、常磁性相と磁性相の成分に相分離していることが示唆される。この磁性相は最低温の 2 K でも回転を示さず緩和のみであることから、分布幅の大きな内部磁場を持つ乱れた磁性相が発達しているものと考えられる。TF 2K のスペクトルは HiTime スペクトロメータで測定された 0.1 T 中の横磁場 μ SR スペクトルである。回転座標系を用いて包絡線を表示している。零磁場で緩やかな緩和を示していた常磁性成分は、磁場の印加によって超伝導状態に転移し、磁束格子を形成したことにより生じた内部磁場分布により付加的な緩和を示していることが分かる。また、横磁場の時間スペクトルは時刻 $t \rightarrow \infty$ で 0 まで緩和しているため、常磁性成分全体が超伝導状態へ転移していることがわかる。

乱れた磁性相の体積分率の温度依存性を詳細に測定するため、J-PARC の D Ω 1 スペクトロメータを用いて行われた ZF- μ SR の結果を図 4.5 に示す。200 K 及び 140 K のスペクトルは時刻 $t = 0$ におけるアシンメトリーの値が変わらず、その緩和率が増加しているのみである。200 K ではミュオンがサイト間を飛び移るミュオンホッピングによって緩和は緩やかであるが、140 K では単位時間あたりのホッピング率が減少したため、緩和率が増大していると考えられる。さらに低温に冷やすと 100 K 以下では時刻 $t = 0$ におけるアシンメトリーの値が減少していることが分かる。これは図 4.4 における速い緩和成分が、時間分解能 (~ 100 ns) の不足によりアシンメトリーの消失として現れていると考えられる。さらに低温に冷やすとこの時刻 $t = 0$ におけるアシンメトリーはさらに減少する。また、スペクトルも Gauss 型関数から指数関数的な緩和へと変化していることが分かる。また、今回使用したサンプルホルダーでは試料以外からの信号が混入すると考えられるため、最低温において縦磁場 μ SR を行い、以下の関数により S/N を求めた。

$$G_z(t) = f_{\text{para}} G_{\text{LF}}(\Delta, t) + \frac{1}{3} f_{\text{mag}} + f_{\text{BG}} \quad (4.2)$$

ここで $G_{\text{LF}}(\Delta, t)$ は Lorentz 分布している系における縦磁場緩和関数、 f_{para} 、 f_{mag} 、 f_{BG} はそれぞれ常磁性相、乱れた磁性相、及び試料ホルダーに止まったミュオンの体積分率である。 f_{mag} は 200 K での時刻 $t = 0$ における値から f_{para} を差し引くことによって得た値を使用した。 f_{mag} に 1/3 が乗じられているのは、発達した内部磁場に平行な成分であり、残りの 2/3 が速い緩和を持つためにその信号が消失していたとした (第 3 章参照)。縦磁場 μ SR スペクトルを図 4.6 に示す。解析の結果、 f_{BG} はほぼ 0 となった

め、零磁場の解析では $f_{\text{BG}} = 0$ とし、以下の関数で解析を行った。

$$G_z(t) = f_{\text{para}} \exp\{-(\lambda t)^\beta\} + \frac{1}{3}f_{\text{mag}} \quad (4.3)$$

ここで λ は非磁性成分の緩和率、 β は緩和関数が Gauss 型の緩和から低温に向けて指数関数型へ変化しているために導入した変数である。その解析結果を図 4.7 に示す。ここで体積分率は $f_i/(f_{\text{para}} + f_{\text{mag}})$ として見積もった。図 4.7 (a) にある体積分率の温度依存性を見ると、100 K 付近から温度の低下とともに常磁性相の体積分率が単調に減少し、乱れた磁性相の体積分率が緩やかに上昇してくる、という結果が得られた。最低温における乱れた磁性相の体積分率はおよそ 25 % である。このように、 $x = 0.057$ では超伝導相と乱れた磁性相に相分離していることが明らかになった。

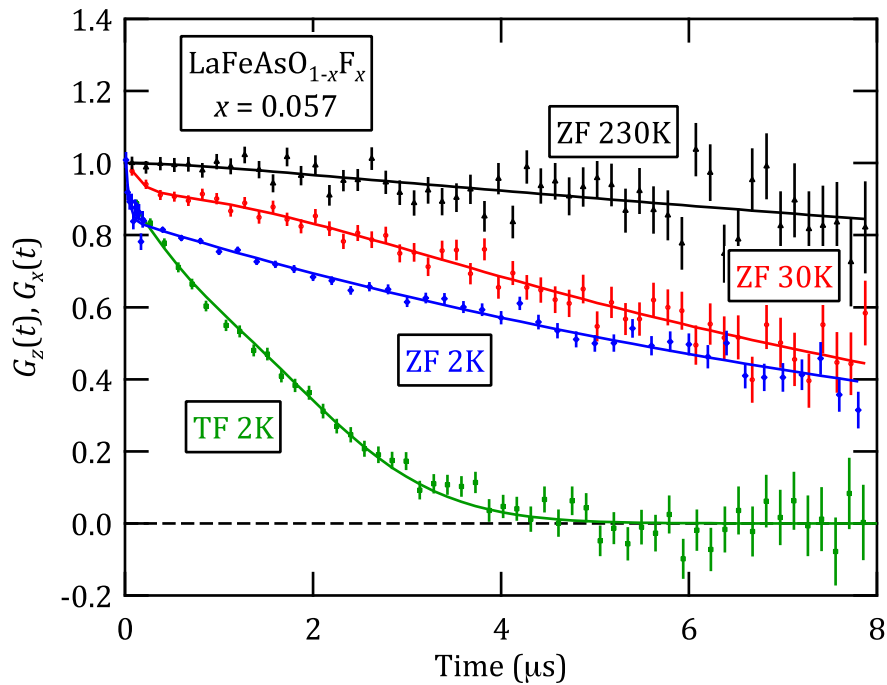


図 4.4: TRIUMF 国立研究所において測定された $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0.057$) の μSR スペクトル。TF 2K のスペクトルは回転座標系を用いて包絡線のみを抜き出してある。

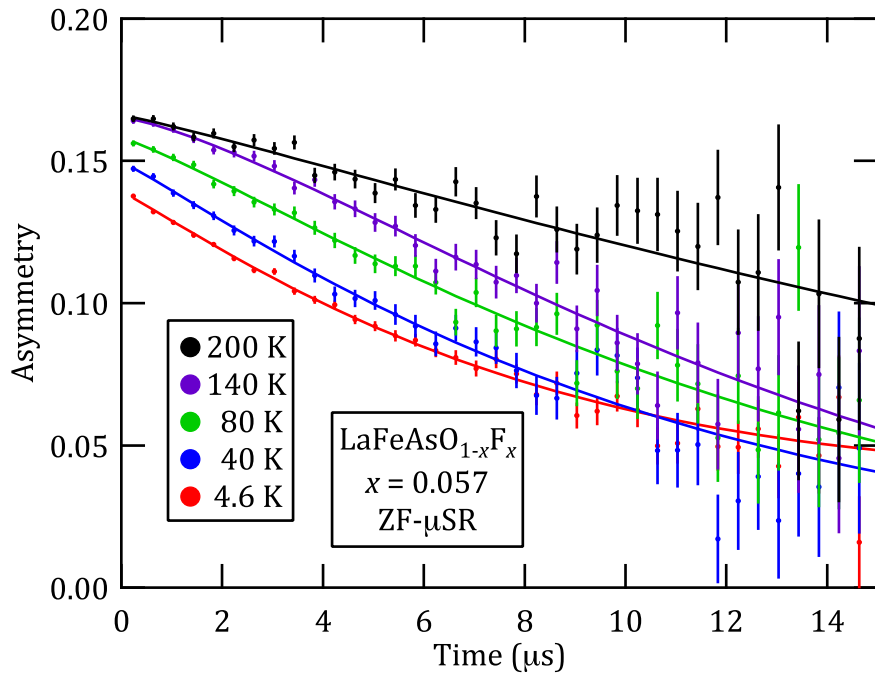


図 4.5: J-PARC の D Ω 1 スペクトロメータを用いて測定された $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x = 0.057$ の ZF- μSR スペクトル。

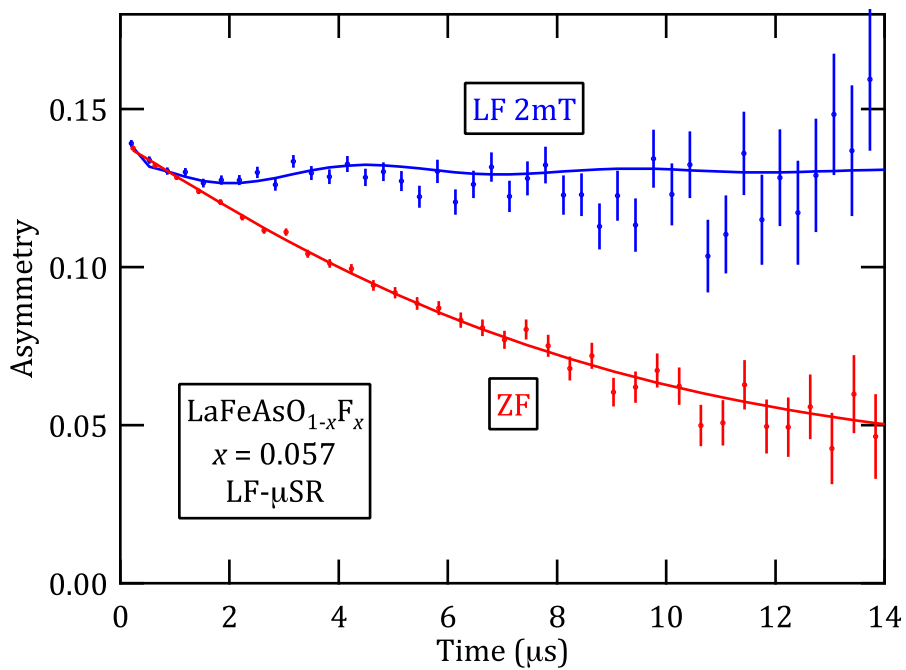


図 4.6: 最低温 4.6 K における ZF-LF- μSR スペクトル。

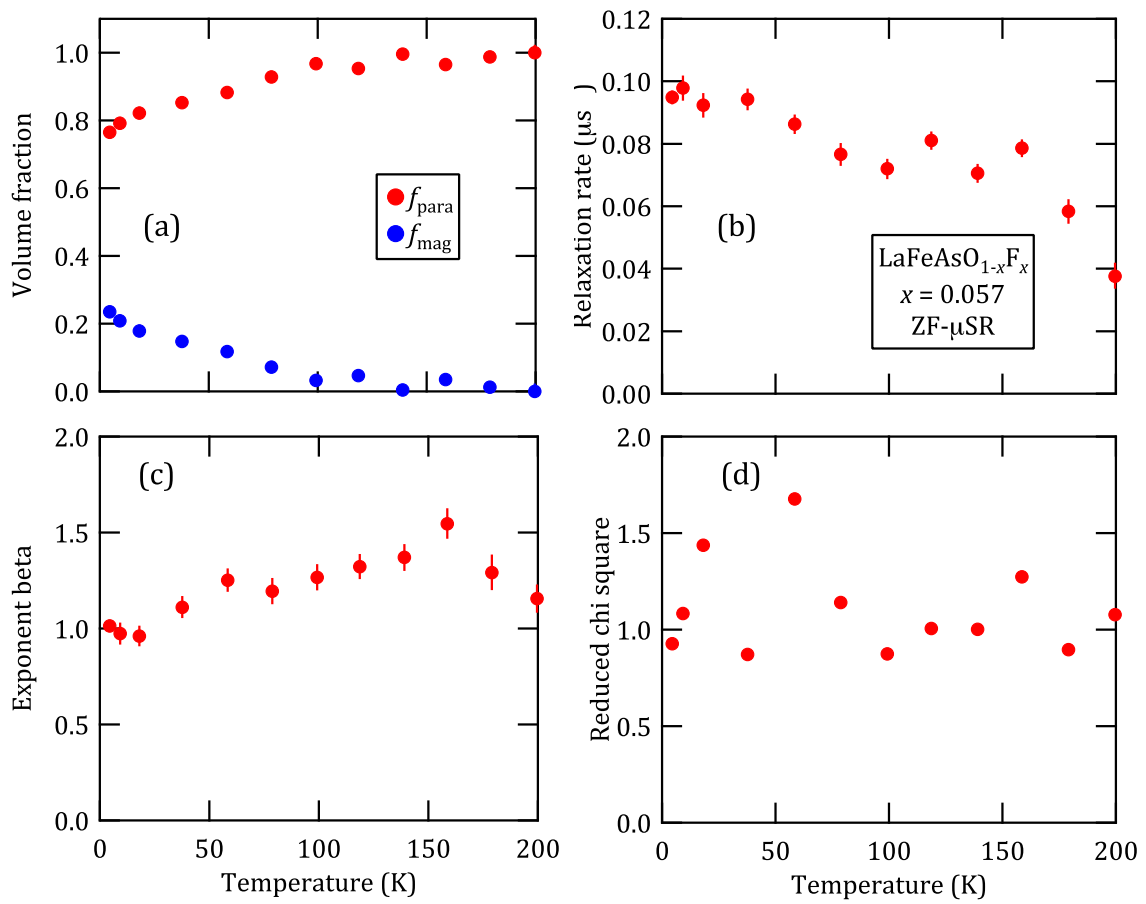


図 4.7: $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x = 0.057$ の ZF- μSR スペクトルの解析結果の温度依存性。(a) 乱れた磁性領域と非磁性領域の体積分率。(b) ミュオンスピン緩和率 λ 。(c) 指数の冪 β 。(d) カイ二乗を自由度で割った値。

4.2 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ ZF- μ SR

4.2.1 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ ($x = 0.06$)

TRIUMF 国立研究所の LAMPF スペクトロメータで測定された Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の $x = 0.06$ [組成分析では 0.051(3)] の ZF- μ SR の結果を図 4.8 に示す。140 K では Gauss 型関数で緩やかに緩和するだけであるが、温度の低下とともに徐々に指数関数型の緩和成分が発達して行く様子が観測された。この緩和成分は最低温においても回転を示さず、緩和のみであるため、LaFeAsO_{1-x}F_x の $x = 0.057$ と同様に乱れた磁性相が発達しているものと考えられる。また、高温では Gauss 型関数で緩和していた非磁性成分は低温では指数関数型の緩和へと変化している。この非磁性成分は、最低温における LF- μ SR によって 7 mT の縦磁場でほぼ完全に緩和を示さなくなることから静的な磁場分布であることが分かる。また、この非磁性成分は、磁場中冷却によって T_c 以下に冷却した状態で横磁場 μ SR を行うと、緩和率が增大していることが図 4.9 より分かる。これは磁束格子の形成により生じた付加的な内部磁場分布によって生じていると考えられるため、非磁性成分が超伝導成分を担っていることを示唆している。このように 2 種類の内部磁場分布を感じているミュオンがいることから、時間スペクトルの解析を以下の関数を用いて行った。

$$A(t) = \sum_i^2 f_i \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \exp \left\{ -(\lambda_i t)^{\beta_i} \right\} \right] \quad (4.4)$$

式 (4.4) による解析結果を図 4.10 に示す。ここで、 $i = 1, 2$ はそれぞれ超伝導相、乱れた磁性相を意味する添字である。図 4.10 (a) の体積分率の温度依存性を見ると、110 K 付近 (図中の緑矢印) から温度の低下とともに超伝導相の体積分率が単調に減少し、乱れた磁性相の体積分率が上昇してくる、という結果が得られた。この振る舞いは LaFeAsO_{1-x}F_x とほぼ同様の傾向であるが、さらに低温まで冷やすとおよそこの試料の $T_c \sim 23.0$ K 付近 (図中、黒矢印) で温度依存性に飛びが見られる。また、この温度における異常は図 4.10 (b) の緩和率にも現れている。ちょうどこの温度以下において緩和率が增大していることが分かる。この試料ではおよそ 25 K 以下において、内部磁場の乱れが増大するという、2 つ目の転移があることを示唆している (後に詳しく考察を行う)。さらに低温に冷やすと乱れた磁性相の体積分率は単調に増大し、最低温においてはおよそ 60 % 程度まで増大する。このように Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の $x = 0.06$ においても超伝導相と乱れた磁性相に相分離していることが明らかになった。

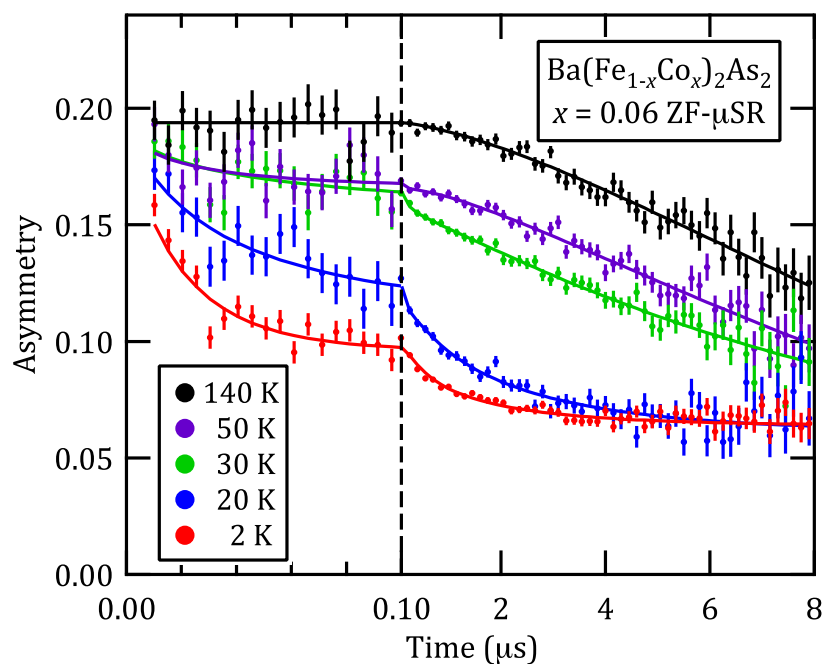


図 4.8: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$) における ZF- μSR スペクトル。低温では非常に速い緩和成分が存在するため、2種類の時間領域に分けて表示している。

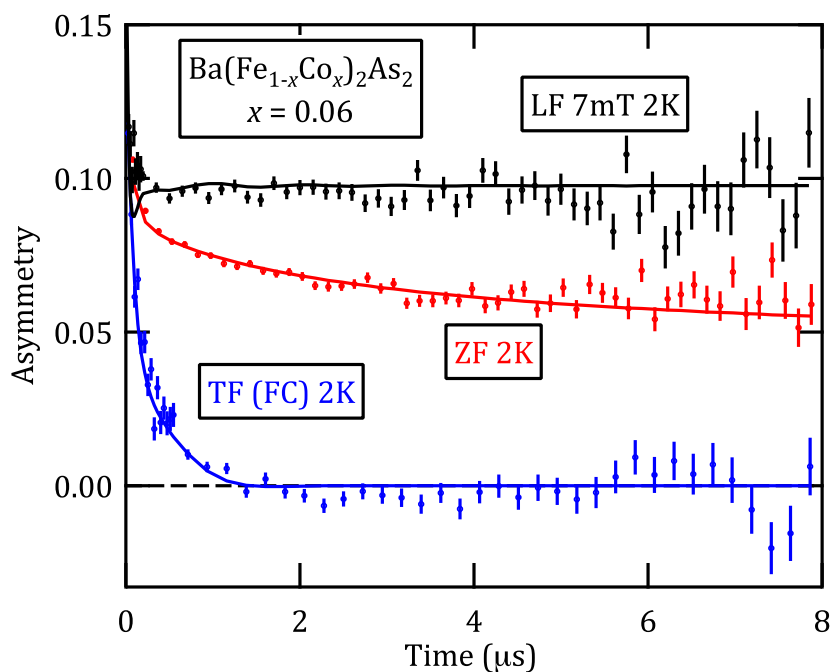


図 4.9: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$) における μSR スペクトル。横磁場のスペクトルは回転座標系を用いて包絡線のみを抜き出している。磁束格子状態による付加的な内部磁場分布によって非磁性成分の緩和率が増大していることが分かる。

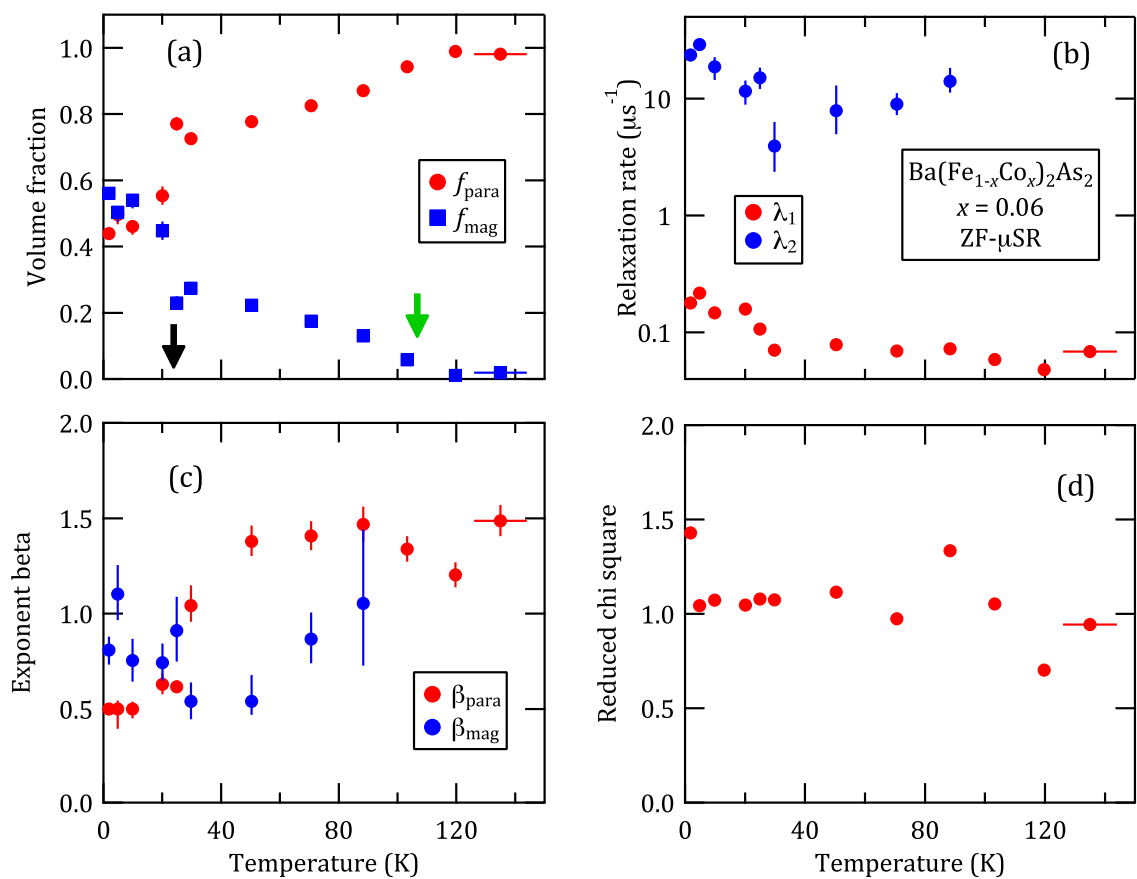


図 4.10: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$) の ZF- μSR スペクトルの解析結果の温度依存性。(a) 乱れた磁性領域と非磁性領域の体積分率。(b) ミュオンスピン緩和率 λ 。(c) 指数の冪 β 。(d) カイ二乗を自由度で割った値。

4.2.2 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ ($x = 0.065$)

Rutherford Appleton Laboratory (RAL) 実験施設の ARGUS スペクトロメータで測定された Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の $x = 0.065$ [組成分析では 0.052(3)] の ZF- μ SR の結果を図 4.8 に示す。 $x = 0.06$ と同様に、室温から 100 K までは核磁気モーメントを感じて Gauss 型関数による緩和を示しているが、それよりも低温領域においては時刻 $t = 0$ におけるアシンメトリーが消失している。RAL 実験施設は J-PARC と同様に、パルス状ミュオンビームのため時間分解能 (~ 100 ns) の不足で速い緩和成分がアシンメトリーの消失として現れていると考えられる。この速い緩和成分は $x = 0.06$ と同様に、乱れた磁性相の発達と考えられる。スペクトルを注意深く見ると、アシンメトリーの消失として現れている成分の他におよそ $2 \mu\text{s}$ で緩和する指数関数型の緩和成分と、Gauss 型で緩和する成分が存在しているため、計 3 種類の成分が存在していることが分かる。また、 $x = 0.06$ と同様に、この Gauss 型で緩和する非磁性成分は最低温における LF- μ SR によって 1 mT の縦磁場でほぼ完全に緩和を示さなくなる (図 4.12 参照) ことから静的な磁場分布であることが分かる。また、低温においても Gauss 型の緩和のみであるため、ミュオンは核磁気モーメントのみを感じていると考えられる。この非磁性成分は、50 mT の磁場中冷却によって T_c 以下に冷却した状態で横磁場 μ SR を行うと、緩和率が增大していることが図 4.12 より分かる。これは磁束格子の形成により生じた付加的な内部磁場分布によって生じていると考えられるため、非磁性成分が超伝導成分を担っていることを示唆している。以上、3 成分存在していること、及び試料ホルダーから来るバックグラウンドを考慮して以下の関数を用いて時間スペクトルの解析を行った。

$$G_z(t) = f_{\text{para}} G_{\text{KT}}(\Delta, t, \nu) + f_{\text{mag}} \exp(-\lambda t) + f_{\text{BG}} \quad (4.5)$$

ここで $G_{\text{KT}}(\Delta, t, \nu)$ は磁場の揺らぎ (ν) が存在する (ミュオンがホッピングしている) ときの Kubo-Toyabe 関数である。式 (4.5) による解析結果を図 4.13 に示す。図 4.13 (a) のアシンメトリーの温度依存性を見ると、45 K 付近 (図中の黒矢印) から温度の低下とともに超伝導相の体積分率が単調に減少し、乱れた磁性相の体積分率が上昇してくる、という $x = 0.06$ と同様の結果が得られた。 $x = 0.06$ とは異なり、磁性領域はおよそ 45 K から発達し始め、30 K よりも低温ではほとんど温度依存性を示さず、 T_c 付近におけるアシンメトリーの飛びは見られない。図 4.13 (b) の緩和率は、超伝導成分は乱れた磁性相が開始する温度でわずかに減少し、その後ほぼ一定の値に落ち着く振る舞いを見せている。図 4.13 (c) は常磁性成分の磁場の揺らぎの周波数である。高温ではミュオンがサイト間をホッピングするため磁場の揺らぎとして解析を行った。低温ではホッピングが止まると考えられるため、100 K よりも低温における解析では 0 とした。図 4.13 (d) が各成分の温度依存性である。 f_{para} は各温度における A_{para} を 45 K よ

りも上の温度でのアシンメトリーの平均値で割ることによって算出し、 f_{mag} は $1 - f_{\text{para}}$ とした。この図から、最低温では試料全体のうち、およそ 40 % が乱れた磁性相となっていることが分かる。このように $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の $x = 0.06$ においても超伝導相と乱れた磁性相に相分離していることが明らかになった。

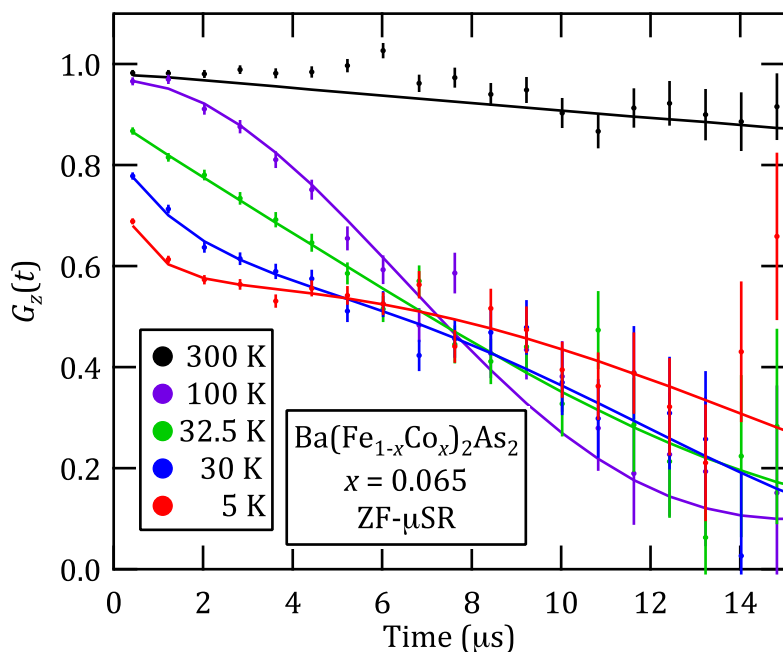


図 4.11: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.065$) の ZF- μSR スペクトル。

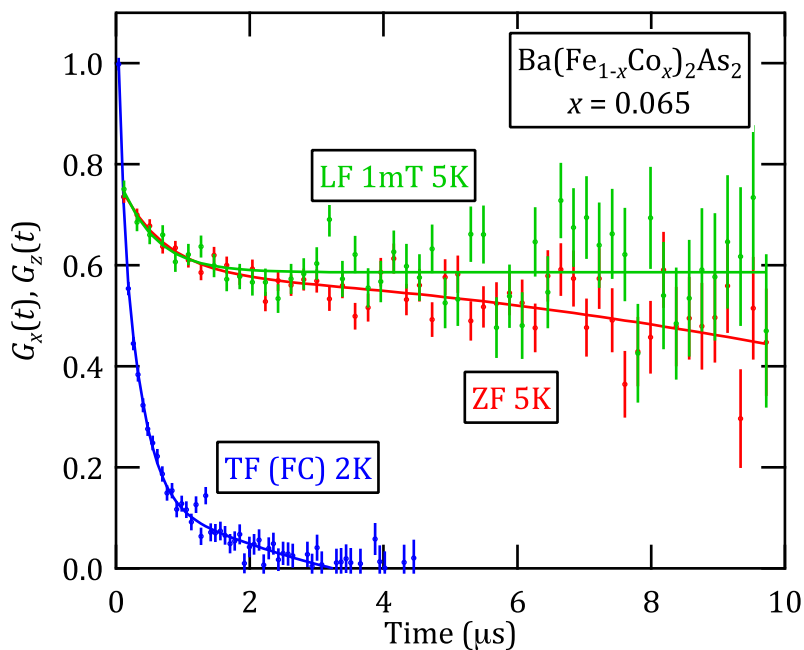


図 4.12: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.065$) の μSR スペクトル。ZF 及び LF スペクトルは 4.6 K における測定である。TF スペクトル (2 K) は回転座標系を用いて包絡線のみを抜き出している。また、実験データは時刻 $t = 4.8 \mu\text{s}$ までとなっている。

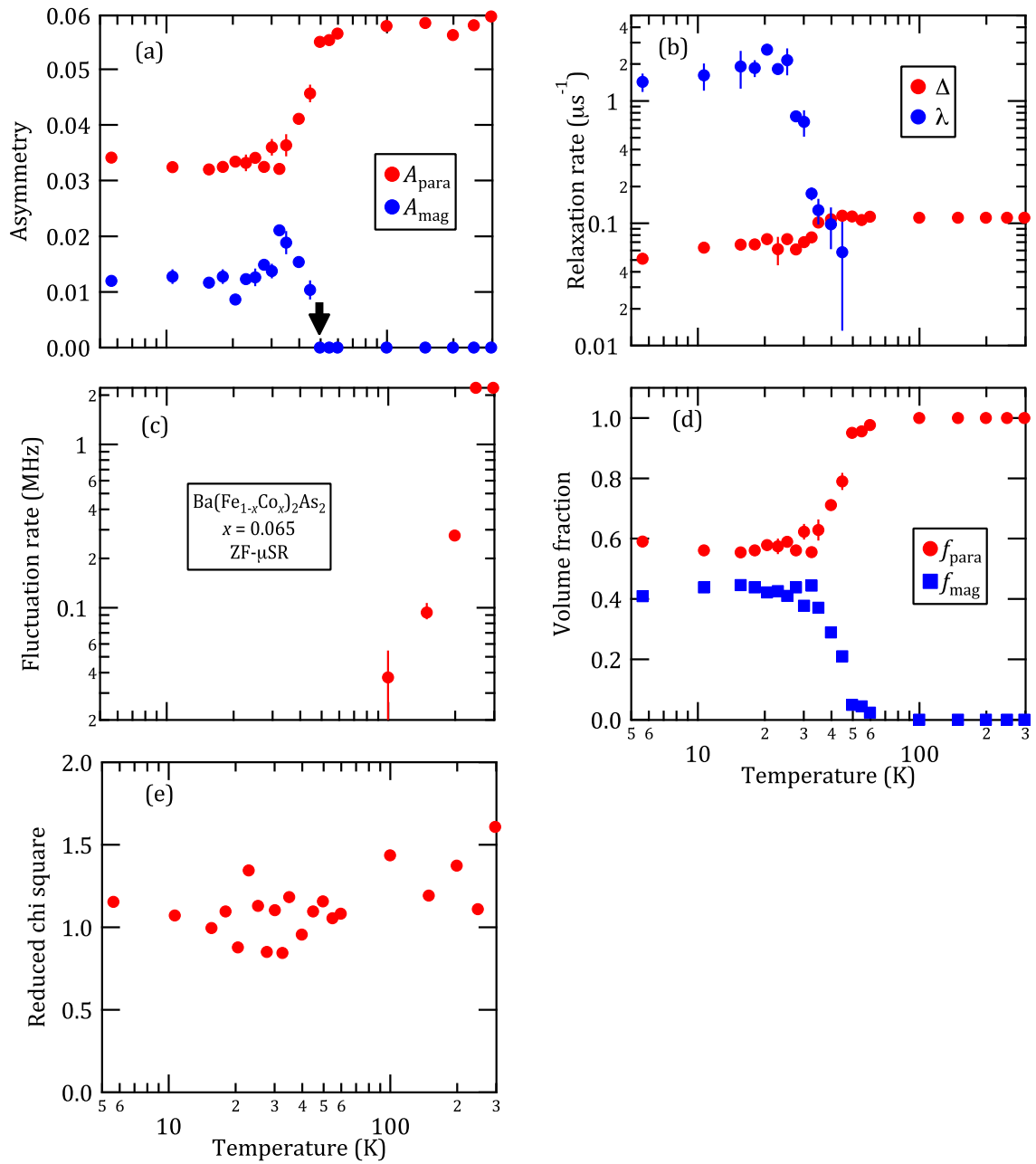


図 4.13: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.065$) の ZF- μSR スペクトルの解析結果の温度依存性。(a) 乱れた磁性領域と非磁性領域のアシメトリー。(b) ミュオンスピン緩和率 λ 。(c) 常磁性成分の磁場の揺らぎ ν 。(d) 磁性領域と非磁性領域の体積分率。(e) カイ二乗を自由度で割った値。

4.2.3 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As_s ($x = 0.08$)

Rutherford Appleton Laboratory (RAL) 実験施設の ARGUS スペクトロメータで測定された Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の $x = 0.08$ [組成分析では 0.069(4)] の ZF- μ SR の結果を図 4.14 に示す。 $x = 0.06, 0.065$ と異なり、測定した全ての温度領域 (290~5 K) において、時刻 $t = 0$ における $A(t = 0)$ に明確な変化は無く、Gauss 型緩和の緩和率が変化しているのみである。これは高温でのミュオンホッピングが温度の低下によって抑えられたためと考えられる。図 4.15 に示したようにスペクトルは 3 mT の縦磁場によって完全に緩和を示さなくなることから、核磁気モーメントによる緩和と考えられる。図 4.15 に示したように、この常磁性成分は、 $x = 0.06$ や 0.065 の場合と同様に、磁場中冷却によって T_c 以下に冷却した状態で横磁場 μ SR を行うと、緩和率が增大していること、及びアシンメトリーが 0 まで緩和していることから、試料全体が超伝導状態へ転移しているものと考えられる。以上のことから、常磁性成分及び試料ホルダーから来るバックグラウンドを考慮して以下の関数を用いて時間スペクトルの解析を行った。

$$A_z(t) = f_{\text{para}} \exp\{-(\lambda t)^\beta\} + f_{\text{BG}} \quad (4.6)$$

ここで f_{para} と f_{BG} の値は、図 4.15 の縦磁場スペクトルを同時に解析することにより得た値 $f_{\text{para}} = 0.319(3)$ 、 $f_{\text{BG}} = 0.680(3)$ を固定して行った [核磁気モーメントのみを感じる場合は本来、Kubo・Toyabe 関数 $G_{\text{KT}}(t)$ が正しい緩和関数であるが、スペクトルが $G_{\text{KT}}(t)$ で表現しきれない形をとっていたため指数関数の冪を使用した]。式 (4.6) による解析結果を図 4.16 に示す。(a) は緩和率 λ である。室温から 150 K にかけて増大しているが、これはミュオンのホッピングに対応するもので、150 K でほぼ一定値をとるのはホッピングが止まってミュオンが核磁気モーメントのみを感じるようになったためと考えられる。(b) は指数関数の冪である。全温度領域でほぼ 1.5 に近い値をとっている。測定した全温度領域において磁性相は現れないため、 $x = 0.08$ では超伝導相が 100 % ということになる。

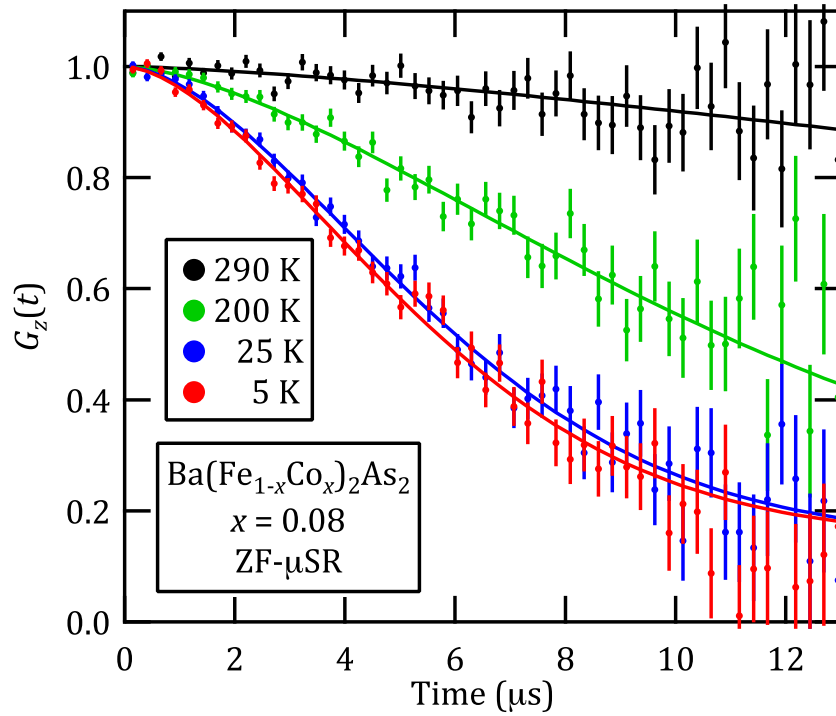


図 4.14: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.08$) の ZF- μSR スペクトル。

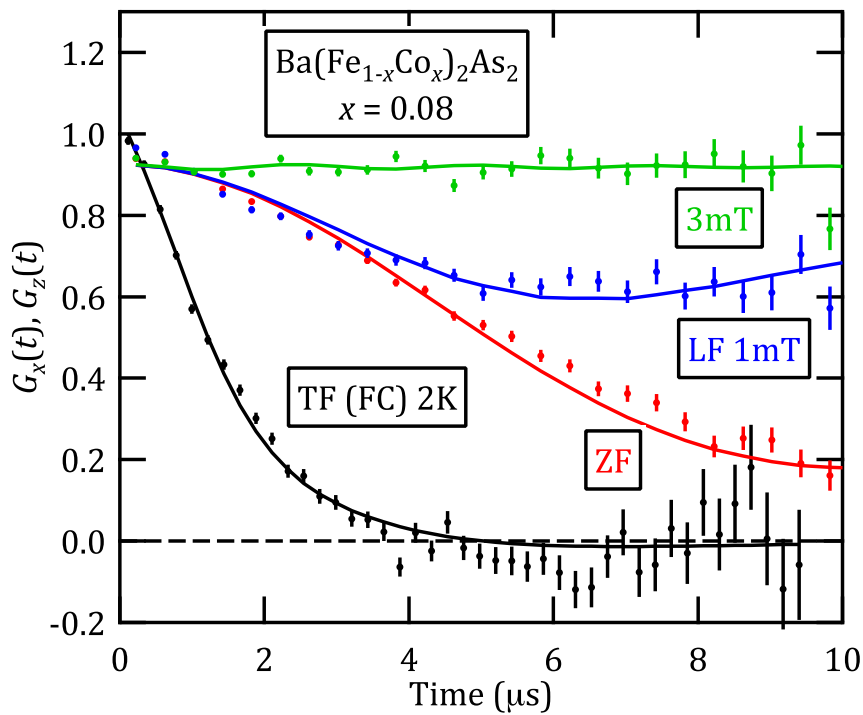


図 4.15: 4.6 K における $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.08$) の TF·LF- μSR スペクトル。ZF、LF スペクトルは 4.6 K における測定である。TF スペクトルは回転座標系を用いて包絡線のみを抜き出してある。

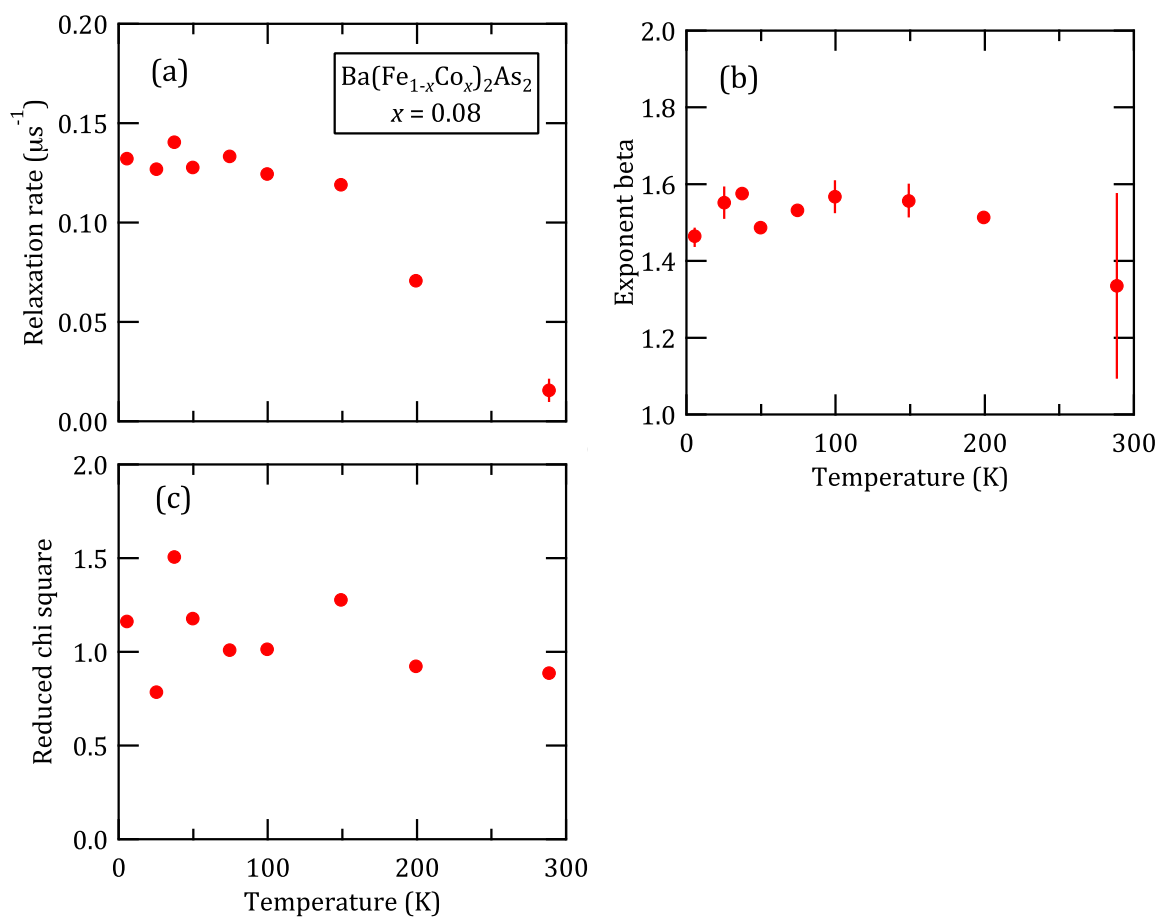


図 4.16: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.08$) の ZF- μSR スペクトルの解析結果の温度依存性。(a) ミュオンスピン緩和率 λ 。(b) 指数関数の冪。(c) カイ二乗を自由度で割った値。

4.2.4 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ まとめ

Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の ZF- μ SR の結果について、ここで簡単にまとめておく。

$x = 0.06$ [組成分析では 0.051(3)] ではおよそ 110 K 付近から乱れた磁性相が発達し始め、最低温では試料全体の 60 % が乱れた磁性相となる。この乱れた磁性相は、母物質の持つ格子に整合したスピン密度波がキャリアドープの影響によって格子に非整合なスピン密度波に変化したためと考えられる。また、 T_c 付近 (~ 25 K) を境に乱れた磁性相、超伝導相の緩和率が增大する 2 つ目の何らかの転移も見られた。鉄砒素系超伝導体においては、構造相転移点と磁気転移点は非常に近いが、もしくは一致していることが多いため、2 つ目の転移が何に由来するものであるか、現時点ではっきりしたことは分かっていない。バルク測定によると $x = 0.06$ 付近の構造相転移の温度はおよそ 30 K 程度であり [12]、 T_c と同程度である。 T_c 付近で見られた 2 つ目の転移が構造相転移に伴うものであるならば、110 K 付近以下で見られた磁性相の発達の起源の説明がつかない。可能性の 1 つとして試料中に Co の濃度分布が存在していることがあげられるが、今回使用した試料合成法において、濃度分布が出ることはほとんどないと考えられている²。また、Co の濃度分布が存在し、Co の濃度が平均よりも少ない箇所があったとすると、磁気秩序に伴う回転スペクトルが観測されるはずであるが、そのようなスペクトルが観測されていないことから、濃度分布の可能性を排除できる。

$x = 0.065$ [組成分析では 0.052(3)] ではおよそ 45 K 付近から乱れた磁性相が発達し始め、30 K より低温で体積分率はほとんど温度依存性を示さなくなる。最低温では試料全体のおよそ 40 % が乱れた磁性相となる。 $x = 0.06$ の場合とは異なり、乱れた磁性相の体積分率はおよそ 45 K から 30 K の範囲でのみ温度依存性を示し、110 K から 2 K まで緩やかに変化していた $x = 0.06$ とは温度依存性が異なる。また、 $x = 0.06$ の 25 K 付近で見られた 2 つ目の転移と考えられるものは $x = 0.065$ では観測されなかった。

$x = 0.08$ [組成分析では 0.069(4)] では測定した全温度領域 300 K から 5 K にかけて、乱れた磁性相による信号は観測されず、超伝導相のままであった。

なお、ここで核磁気共鳴実験 (As-NMR) における報告との差異 [69, 70] について触れておく。NMR 実験及び帯磁率測定から $x = 0.05$ 、及び 0.06 において超伝導体積分率 100 % の超伝導が発現しており、かつ全ての Fe サイトで空間に対して一様に磁性相が発達していると報告されている。本研究の μ SR 実験による結果は両相への微視的な相分離を明らかにしたが、NMR の結果とは異なっている。これは ⁷⁵As-NMR が FeAs 面のみを観測していること、 μ SR では試料中で 2 つの異なるミュオンサイトが存在し、FeAs 面以外からの情報を観測していることに起因しているためと考えられる。

²self-flux 法により作成した試料での走査型電子顕微鏡 / エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM / EDS) による濃度分布 (約 2mm 角の試料を 4~5 カ所測定) が装置の分解能の範囲内で均一であることや、超伝導転移時の帯磁率の変化がシャープであることがその理由である。

4.3 LaFeAsO_{1-x}F_x $x = 0.057$ TF- μ SR

4.1.2 節において述べたように、超伝導相と乱れた磁性相への相分離が認められた LaFeAsO_{1-x}F_x の $x = 0.057$ 試料において、超伝導と磁性がどのように関連しているかを調べるため横磁場ミュオンスピン回転緩和実験を行った。高い磁場中ではミュオンスピンの歳差運動の周期が短くなるため、高時間分解能を持つ装置が必要となる。このため、実験は直流ミュオンビームを供給している TRIUMF 国立研究所の HiTime スペクトロメータで行った。

図 4.17 に 50 mT の横磁場中における時間スペクトルのフーリエ変換を示す。40 K ではピーク位置に対してほぼ対称な分布をとっている。この温度では超伝導転移温度 T_c の上なので核磁気モーメントによる内部磁場分布と乱れた磁性相が感じる磁場分布の重ね合わせと考えられる。 T_c 以下に冷やすと、超伝導転移によって生じた磁束格子による付加的な内部磁場分布によって線幅が増大する。それと同時に、低周波数側にブロードな成分 (図中、水色で示した領域) が発達していく様子が観測された。零磁場 μ SR によって超伝導相と乱れた磁性相への相分離が明らかになっているので、横磁場 μ SR の時間スペクトルを以下の 2 成分の関数を用いて解析した。

$$A(t) = \exp(-\sigma_n^2 t^2) [A_{SC} \exp(-\sigma_{SC}^2 t^2 / 2) \cos(2\pi f_{SC} t + \phi) + A_{mag} \exp(-\lambda t) \cos(2\pi f_{mag} t + \phi)] \quad (4.7)$$

ここで σ_n , σ_s はそれぞれ核磁気モーメント、磁束格子形成による磁場分布によって生じるミュオンスピン緩和率、 λ は乱れた磁性相の緩和率、 A_{SC} , A_{mag} 及び、 f_{SC} , f_{mag} はそれぞれ超伝導相、乱れた磁性相のアシンメトリーと回転周波数、 ϕ はミュオンスピン回転の初期位相である。解析では、ZF- μ SR によって得られた各相の各温度における体積分率を用いて解析を行った。なお、ZF- μ SR の測定点にない温度では、磁性相の体積分率の温度依存性を指数関数型の関数を仮定して補完する形をとった。また、温度に依存しない σ_n は、 T_c 以上におけるスペクトルでの平均値 $0.128(2) [\mu s^{-1}]$ で固定した。式 (4.7) による解析結果を図 4.18 に示す。図 4.18 (b) は中心磁場 $\gamma_\mu B$ から f_{SC} , f_{mag} を引くことにより、周波数を中心磁場からのずれとして表示したものである。 $T_c = 25.5$ K 付近から f_{SC} がわずかに減少しているが、これは磁束格子状態を形成したことによって生じた反磁場の効果である。そして驚くべきことに、25.5 K 以下から f_{mag} も急激に減少していることが分かる。 f_{mag} は T_c 以上における 3 つの測定点では誤差の範囲内でほぼ一定値をとっており、その一定値から最低温における周波数の減少値はおよそ -0.15 MHz である。これはおよそ 1.1 mT の内部磁場に相当している。超伝導を示す成分の周波数の減少値はおよそ -0.015 MHz であるので、ほぼ 10 倍の大きさの周波数シフトを示していることになる。図 4.18 (c) はミュオンスピン緩和率 σ_{SC} , λ を

示したものである。 σ_{SC} が T_c 以下から増大しているが、これは磁束格子の形成により生じた付加的な内部磁場分布によって生じた緩和である。そして、 f_{mag} と同様に乱れた磁性相の緩和率 λ も T_c 以下から増大していることが分かる。また、ZF- μ SR では T_c を境に特に明確な変化はなかったため、これらの振る舞いは超伝導が何らかの形で関わっているものと考えられる。なお、同じく超伝導相と乱れた磁性相への相分離が報告されている $x = 0.06$ において、上述の振る舞いと同様のことが Takeshita らによる μ SR 実験で報告されている [10]。

同様の実験を高磁場の 7 T で行い、乱れた磁性相の振る舞いの磁場依存性を調べた。その結果を図 4.19 に示す。50 mT 中での結果とほぼ同様に T_c 以下において乱れた磁性相の周波数 f_{mag} の減少と緩和率 λ の増大が観測された。なお、高磁場中のため T_c は若干下がっておよそ 20 K (図中黄緑色の矢印) となる [81]。7 T における乱れた磁性相の周波数 f_{mag} の、 T_c 以下における減少値はおよそ -0.12 MHz であり、これはおよそ 0.8 mT の内部磁場に相当する。50 mT 中ではおよそ 1.1 mT であったので、乱れた磁性相の T_c 以下におけるシフトの大きさは外部磁場にほとんど依存しないということが明らかになった。このことは、乱れた磁性相の負のシフトが超伝導による磁束格子形成に伴う反磁場によるものではないことを示唆している。これらの実験結果については次章で詳しく考察を行う。

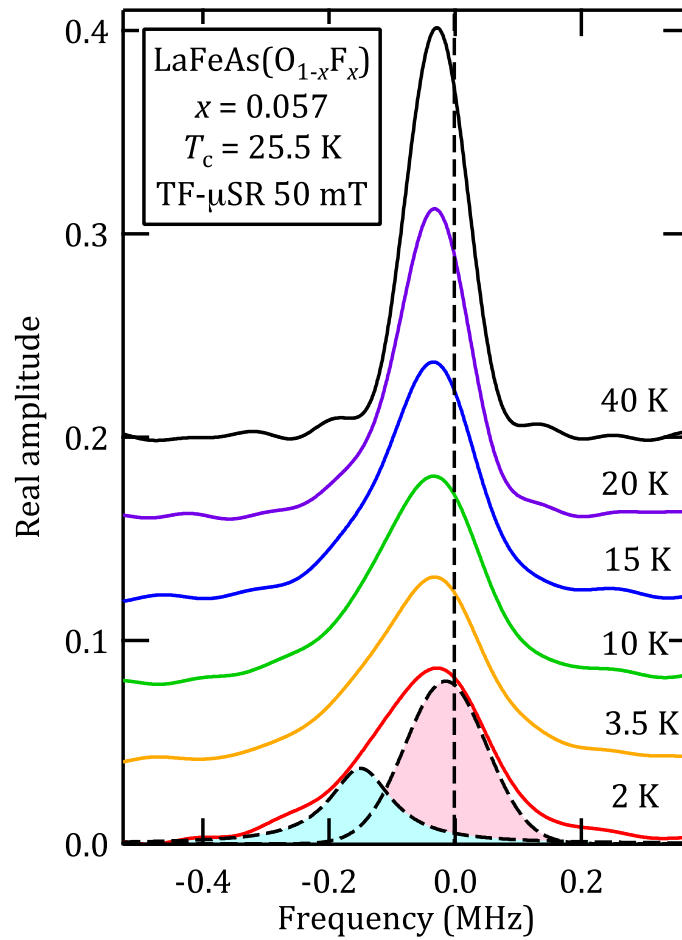


図 4.17: 50 mT 中の横磁場- μ SR スペクトルのフーリエ変換。内部磁場分布に相当し、横軸は外部磁場中心 (50 mT) の周波数からのずれに相当している。低温ではピークに対して非対称な形となり、外部磁場よりも低い磁場を感じているミュオンが存在している。3.5 K 以上のスペクトルは y 軸に 0.04 ずつオフセットを挿入している。

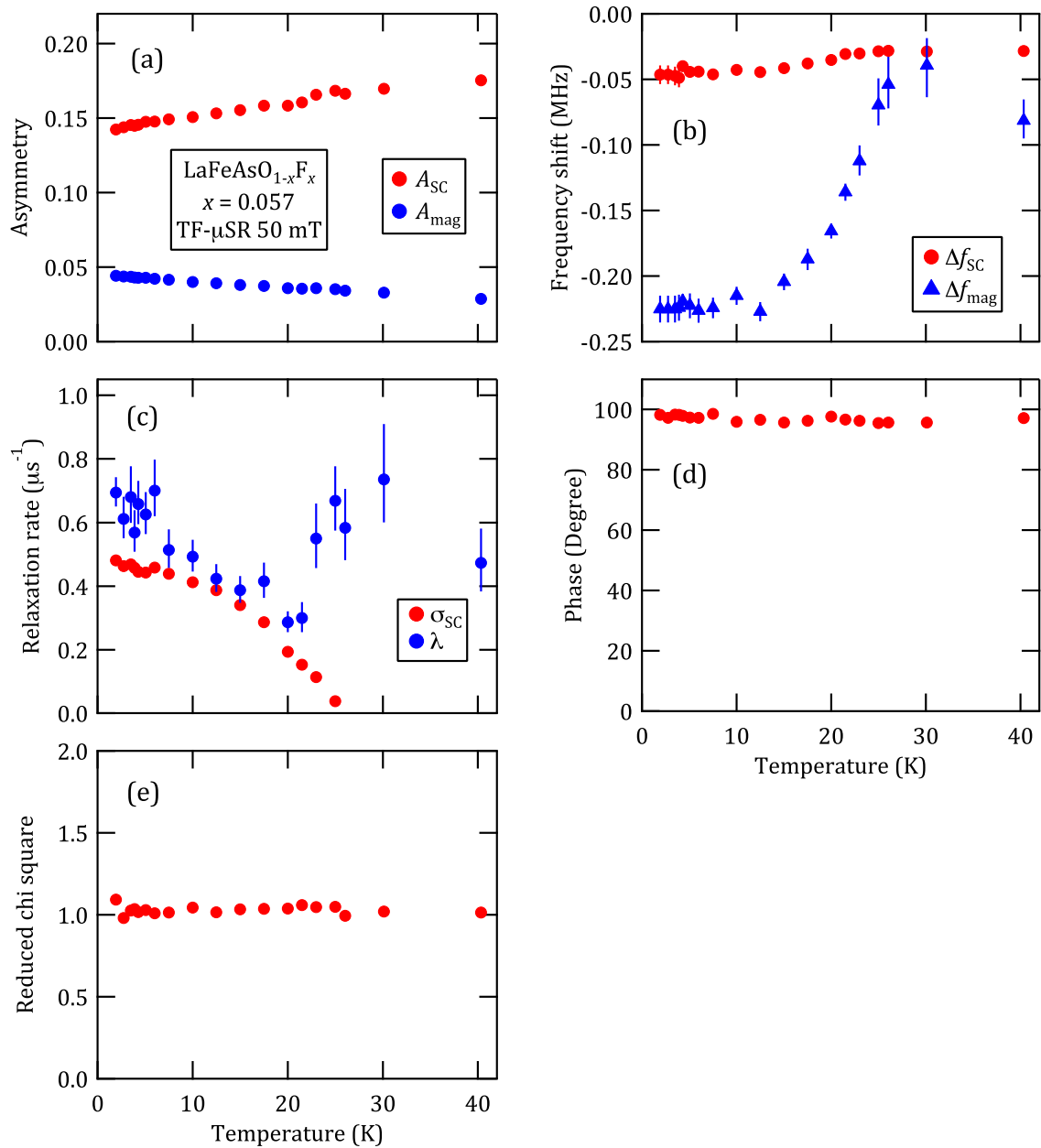


図 4.18: 50 mT の横磁場 μ SR スペクトルを式 (4.7) によって解析した結果。(a) 各相のアシメトリー。(b) 各相の周波数の中心磁場 $\gamma_{\mu}B$ からのずれ。(c) 各相の緩和率。(d) ミュオンスピンの初期位相 ϕ 。(e) カイ二乗を自由度で割った値。

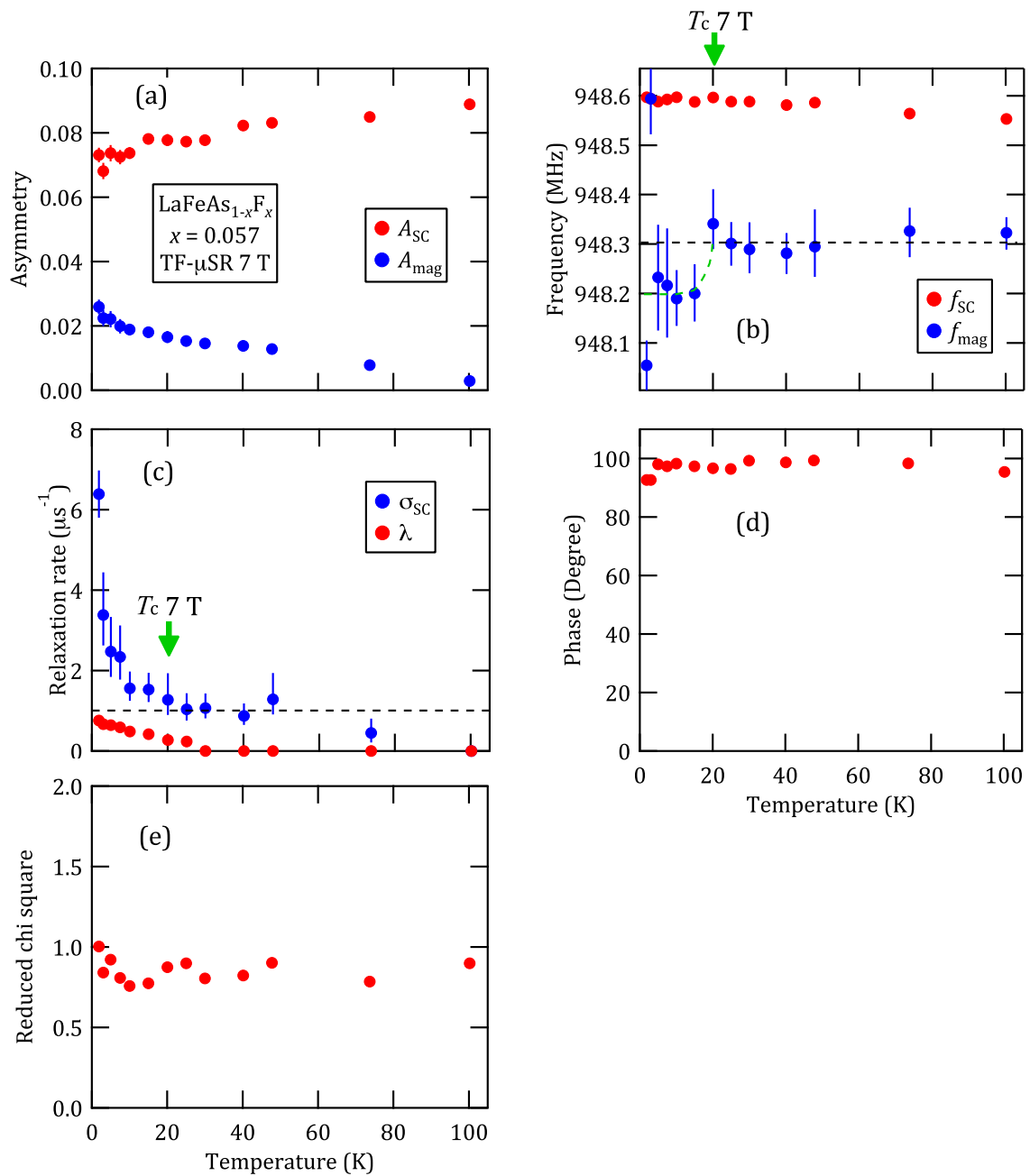


図 4.19: 7 T の横磁場 μ SR スペクトルを式 (4.7) によって解析した結果。(a) 各相のアシメトリー。(b) 各相の周波数 f_{SC} , f_{mag} 。図中、黄緑色の曲線は目安である。(c) 各相の緩和率。(d) ミュオンスピンの初期位相 ϕ 。(e) カイ二乗を自由度で割った値。

4.4 ZF- μ SR から求められた相図

前節で、各物質において超伝導相と乱れた磁性相への相分離が見られることを明らかにした。なお、この乱れた磁性相は、母物質の持つ格子に整合したスピン密度波がキャリアドーピングの影響によって格子に非整合なスピン密度波に変化したためと考えられる。そこで、他のグループによる μ SR 実験の結果も引用して、キャリアドーピング量 x (Fe1 個あたりの電子数) に対して磁性相の体積分率、及び (μ SR で見た) 磁性相が現れ始める温度がどのように振る舞うかを図 4.20、4.21 にまとめた。図中で横軸の誤差は標準誤差を σ とした時、 3σ まで考慮した値である。白抜き記号で記したデータは参考文献から引用したもので、それぞれ、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が [9, 65]、 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ が [38]、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ が [65, 72, 84] から引用した。なお、FeAs 面以外に磁性をもつ、希土類元素を含んだ物質群 ($\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ など) は、FeAs 面の磁性を評価する際に大きなバックグラウンドを含んでいる可能性を考慮して図からは除外した。

今回測定した $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x = 0.057(3)$ では相分離が確認されたが、同様の相分離が $x = 0.06$ [10] においても観測されている。乱れた磁性相の体積分率は両者でほぼ同じ 20~25 % であるが (図 4.20、青色シンボル)、乱れた磁性相が発達し始める温度はかなり異なり、 $x = 0.06$ ($T_c \sim 18$ K) でおよそ 25 K、 $x = 0.057$ ではおよそ 100 K 程度である。しかしながら、これらの結果は異なる試料で行った実験によるものであるため、両相の共存はこの $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ における本質と考えられる。また、 $x = 0.03, 0.04$ では試料全体で一様な内部磁場を伴う磁性相となっていること [9, 65]、 $x = 0.08$ では $x = 0.057$ で見られた乱れた磁性相が完全に消失する [65] ことから、超伝導と乱れた磁性相が共存する領域は $0.04 < x < 0.07$ という狭い領域に限られているものと推察される。同様の傾向は $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ にも当てはまる。 $x = 0.051(3), 0.052(3)$ では乱れた磁性相がそれぞれ 60, 40 % 程度存在していたが $x = 0.069(4)$ では完全に消失してしまう。また、乱れた磁性相が発現する温度は $x = 0.051(3)$ でおよそ 110 K であったものが $x = 0.052(3)$ では 45 K と急激に減少する。いずれにせよ $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における乱れた磁性相は、超伝導が出現し始めるドーピング領域で急激に消失すると考えられる。

しかしながら、 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ では大きく様相が異なり、はるかに高ドーピングの領域まで乱れた磁性相が存在することが報告されている [38]。しかも乱れた磁性相の体積分率が $x = 0.05$ よりも高ドーピング領域において x に比例するような振る舞いを示している。また、乱れた磁性相が発現し始める温度も母物質を除いてほぼ一定で濃度依存性が見られない等、他の物質群と振る舞いは全く異なる。

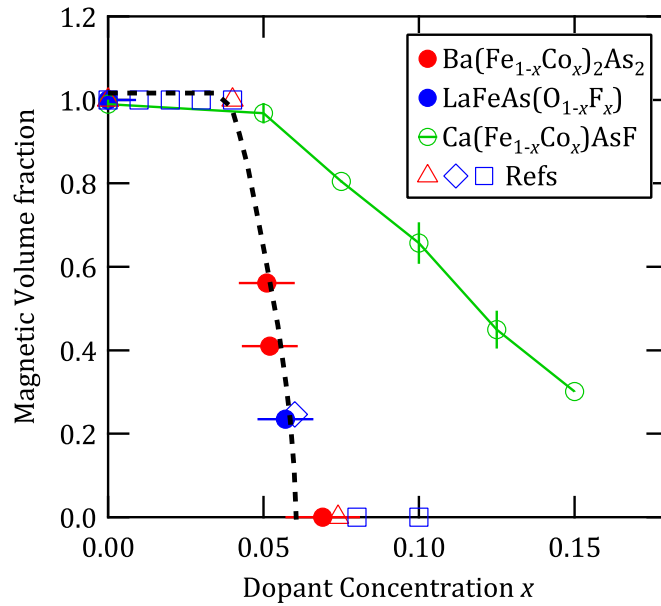


図 4.20: μSR 実験で得られた磁性相の体積分率の濃度依存性。横軸の誤差は標準誤差を σ とした時、 3σ まで考慮した値。白抜き記号で記したデータは参考文献から引用したもので、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (青四角及び青菱形) が [9, 65]、 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ が [38]、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (赤三角) が [65, 72, 84] である。図中の破線は目安である。

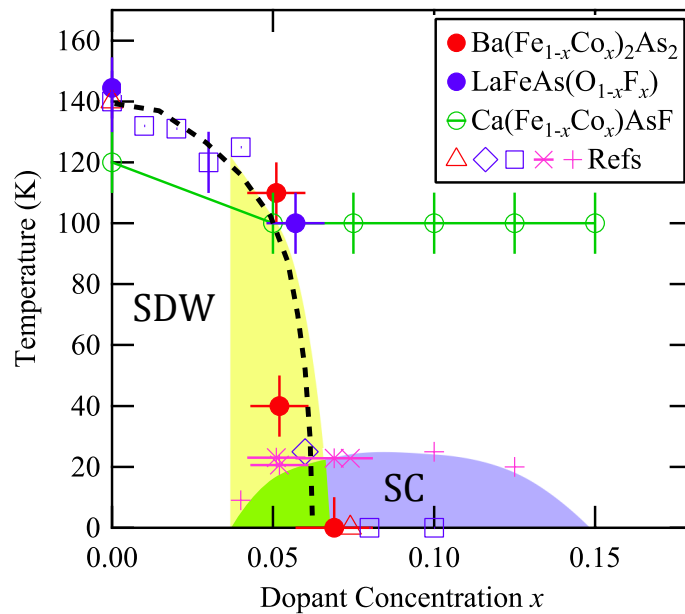


図 4.21: μSR 実験で得られた磁性相が発達し始める温度の濃度依存性。白抜き記号で記したデータの参考文献は図 4.20 と同じである。図中の破線は目安である。薄紫色の領域は超伝導相、黄緑色で示した領域は超伝導と磁性が共存していると考えられる領域である。

5 議論

5.1 LaFeAsO_{1-x}F_x における先行研究の相図と実験結果の比較

本節では、 μ SR による先行研究で詳細な相図が報告されている LaFeAsO_{1-x}F_x についての比較を行う。第 1 章で示したように (図 1.4)、Luetkens らによって報告されている LaFeAsO_{1-x}F_x の相図は、母物質の持つ磁性がキャリアドーピングによって弱められ、 $x = 0.05$ 付近で完全に消失すると同時に超伝導相が発現する形となっている。今回 $x = 0.057(3)$ で超伝導相と乱れた磁性相への相分離が確認されたこと、及び Takeshita らも同様の結果を報告している [10] ことから、図 5.1 の相図を作成した。Luetkens らや Carlo らによると、一様な内部磁場を伴う磁性相 (スピン密度波 SDW) は $x = 0.04$ 付近まで体積分率 100 % で存在している [9, 65] (図 5.1 において灰色で示した領域)。本研究で明らかになった $x = 0.057(3)$ における乱れた磁性相の体積分率はおよそ 25 % であり、Takeshita らも $x = 0.06$ でほぼ同じ 20 % の値を報告している。このように μ SR 実験では、母物質、及び $x = 0.03$ [65] や $x = 0.04$ [9] で見られた格子に整合した SDW による磁気秩序は、 $x = 0.04$ 以上の領域において格子に非整合な SDW による乱れた磁性相へと変化し、体積分率の濃度依存性は 0.04 から 0.06 にかけて急激に減少すると考えられる (Luetkens らや Carlo らによるデータを見ると、ドーピングした試料における緩和率が母物質よりも増大しているため、SDW の乱れはドーピングにより徐々に増大していると考えられる)。同様の傾向は乱れた磁性相が現れ始める温度にも当てはまる。 $x = 0.057(3)$ ではおよそ 100 K から出現した乱れた磁性相は、 $x = 0.06$ ではさらに低温のおよそ 25 K から発達し始める。このように乱れた磁性相の体積分率、及びその磁性が出現し始める温度はごくわずかなドーピング量によって大幅に減少するものの、超伝導相と乱れた磁性相の共存は本質と考えられる³。図 5.1 において、破線内に黄色で示した領域は超伝導相と乱れた磁性相が共存していると考えられる領域である。この領域では 4.3 節で述べたように、超伝導転移温度以下において、TF- μ SR によって明らかとなった乱れた磁性相の特異な振る舞いが見られると考えられ、超伝導と磁性が密接に関連していることを示唆している。

³なお、Takeshita らの実験で用いている試料のフッ素量 x は仕込み値であり、真の値とは異なっている可能性がある。

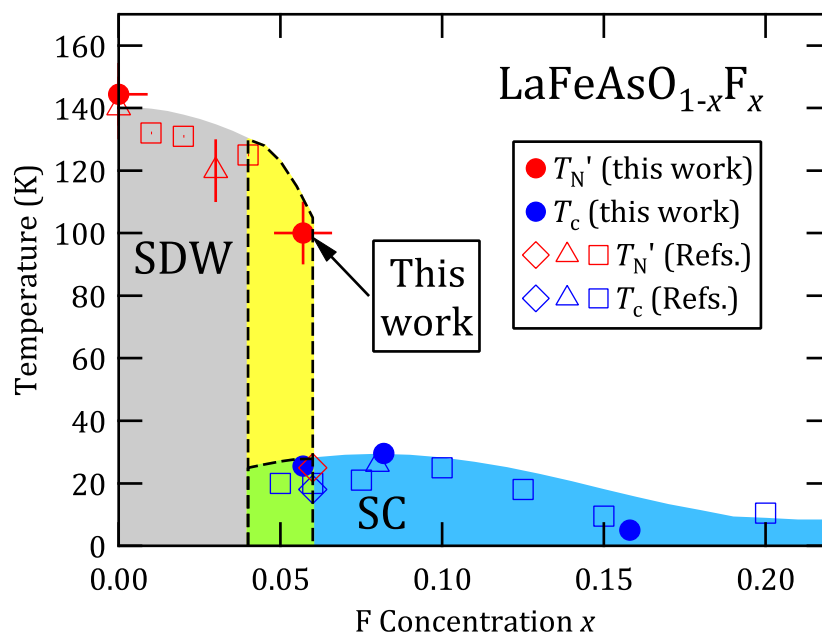


図 5.1: 今回得られた実験結果を踏まえて作成した $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の電子相図。横軸の誤差は標準誤差を σ とした時、 3σ まで考慮した値。白抜きの記号は文献 [9, 10, 65] のデータを引用したものである。赤及び青色の記号はそれぞれ μSR 実験による磁気転移点 (T_N')、及び超伝導転移温度 (T_c) に対応する。灰色及び青色の領域はそれぞれ μSR において一様な内部磁場を伴うスピン密度波による磁気秩序相と、超伝導が発現する領域に相当する。破線内に黄色で示した領域は超伝導相と乱れた磁性相が共存していると考えられる領域をガイドとして示したものである。

5.2 各物質における超伝導相と磁性相の共存領域の違い

図 4.20、4.21 に示したように、キャリアドーピング x に対する乱れた磁性相の振る舞いは 1111 系の $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 及び 122 系 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 間と 1111 系 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ で極めて異なる。前者は超伝導相と乱れた磁性相の共存領域が $0.04 < x < 0.07$ 付近の領域に限られ、この領域における乱れた磁性相の体積分率、及びその磁性相が出現し始める温度は急峻に変化する。一方、後者の $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ は両相の共存領域が極めて広く、両相の体積分率は $x > 0.05$ の領域においてドーピング量 x に対して線形な振る舞いを示す。このように $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ の共存領域の x に対する振る舞いが、同じ 1111 系に属する $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 、及び同じドーピング手法でキャリアドーピングが実現される $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ と極めて異なっていることから、超伝導相と乱れた磁性相の共存関係は物質構造やドーピング手法によって定まっているのではないことを示唆している。

なお、Fe を Co で置換した系においてはドーピングされた電子が Co の 1 \AA 周辺に局在する、という理論計算による報告が存在しており、この系における x がドーピングに対応しているとは限らないとする考え方が存在する [85]。もしこの理論モデルが現実実現しているとするならば、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ と $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ で異なった振る舞

いを示す原因は不明であるが、どちらか一方、もしくは両者において、ドーピングされた電子の一部しか伝導面に供給されない等の理由により x が実効的なドーピングに対応していない可能性は考えられる。

5.3 超伝導相と磁性相の共存関係に関する考察

前章で述べた、物質毎における相図上での違いは何に由来するのであろうか。ドーピング手法や 1111 系や 122 系などの結晶構造等に由来するものではないことを示唆する今回の結果と理論モデルを比較することにより考察を行う。2.2.6 節で述べたように、鉄砒素系超伝導体における理論研究は様々な理論モデルによるものがあげられるが [59, 60, 61, 62, 63, 64]、いずれも超伝導の対称性に主眼をおいたものであり、今回の μ SR 実験で見られたような超伝導相と乱れた磁性相への相分離を議論している理論研究は数少ない。そこで、超伝導相と磁性相への相分離を議論している Vorontsov らによる興味深いシミュレーション結果 [86] をもとにして話を進める。Vorontsov らは以下の現象論的なハミルトニアンを出発点として、鉄砒素系超伝導体の相図を報告している。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_\Delta + \mathcal{H}_m$$

ここで \mathcal{H}_0 は自由電子、 \mathcal{H}_Δ 及び \mathcal{H}_m はそれぞれ超伝導及び磁性 (スピン密度波 SDW) による電子間の相互作用を記述するハミルトニアンである。ここで \mathcal{H}_m は、SDW が $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0 + \mathbf{q}$ で表される波数ベクトルを持つ。ここで $\mathbf{Q}_0 = (0, \pi)$ はホールポケットから電子ポケットを結ぶ波数ベクトルで、鉄砒素系超伝導体ではストライプ型反強磁性 (SDW) の波数ベクトルと一致する (図 5.2 参照)。 \mathbf{q} はその非整合さを表すベクトルである。下記のような条件において、 \mathbf{q} が有限の値を持つ場合では自由エネルギーを細小にするような値をとる変数である。その条件の 1 つがフェルミ面の形状に関する条件であり、 $\delta_{\mathbf{kq}} = \delta_0 + \delta_2 \cos(2\phi) + 1/2v_F \mathbf{q} \cos(\phi - \phi_0)$ で表される。ここで $\delta_{\mathbf{kq}}$ は電子・ホールの完全なネスティング条件からのずれを記述するパラメータ、 δ_0 はホールのフェルミ面と電子的フェルミ面の面積の差を示すパラメータ、 δ_2 は電子のバンド構造に由来するフェルミ面の楕円形を示すパラメータ、 ϕ_0 及び ϕ はフェルミ速度 v_F 、 \mathbf{q} への方向である。なお、Ikeda らによる Fluctuation Exchange を用いた理論モデル [63] では、電子ドーピングの増大に対してホールのフェルミ面が縮小し、電子的フェルミ面が拡大しているが、これは当該理論における δ_0 の増大に対応している。もう 1 つの条件が、SDW 相の発現温度 T_s ($\delta_{\mathbf{kq}} = 0$ の完全にネスティングした際の転移温度として定義されている) 及びハミルトニアンにより導かれる超伝導転移温度 T_c の比 T_s/T_c であり、両相の相互作用の大小を記述するパラメータである。これら 3 つのパラメータ δ_0 , δ_2 , T_s/T_c を変

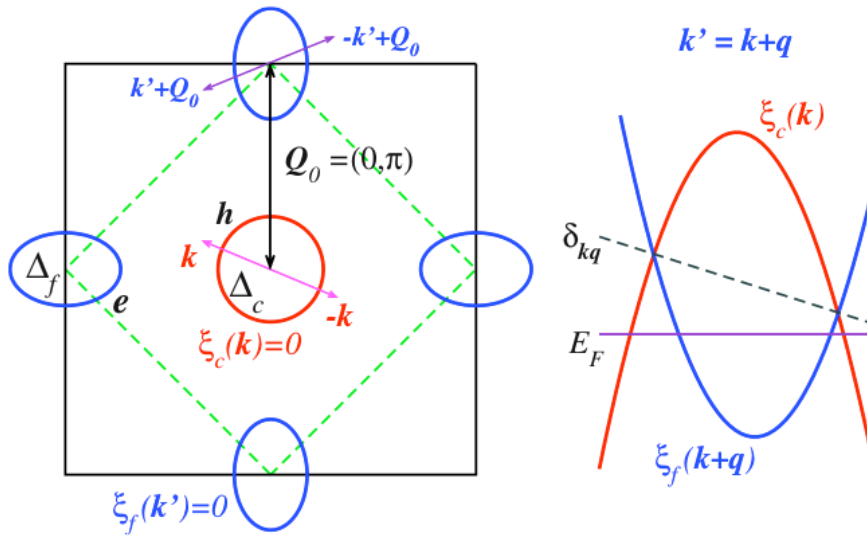


図 5.2: Vorontsov らによる計算で使用されているフェルミ面と反強磁性ベクトル [86]。左図: 赤い円が超伝導秩序変数 Δ_c を持つホール面、 $(0, \pi)$ と $(\pi, 0)$ にある青い円が超伝導秩序変数 Δ_f を持つ電子のフェルミ面である。 $Q_0 = (\pi, 0)$ は反強磁性ベクトル。右図: キャリアドーピングや圧力によりホール及び電子のバンドの大きさや形を変えることによって SDW の反強磁性ベクトルは $Q_0 + q$ と、非整合となる。

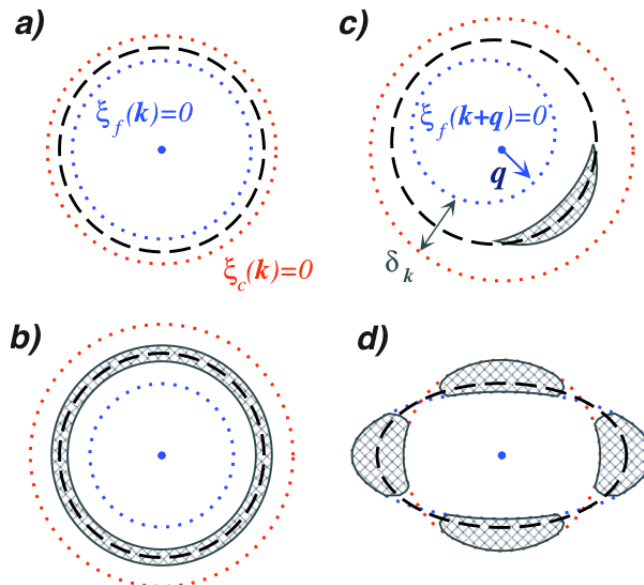


図 5.3: Vorontsov らによる計算で想定されているフェルミ面の形状 [86]。フェルミオンの分散 $\xi_{k,q}$ 、ホールと電子のフェルミ面の完全なネスティングからのずれを表す $\delta_{k,q}$ 、系のエネルギー E の変数である m を用いて、以下 (a)~(d)4 つの場合が考えられている。赤、青い点線はそれぞれホール、電子のフェルミ面、破線は実効的なフェルミ面 ($\xi_{k,q} = 0$) を表している。(a): $q = 0$ かつ $m > \delta_{k,0}$ の場合。励起にギャップが存在する (灰色で塗られた部分)。(b): m が小さい場合、 $\xi_{k,0} = \pm(\delta_{k,0} - m^2)^{1/2}$ の領域にギャップの無い状態が存在する。(c): $q \neq 0$ で反強磁性ベクトルが非整合の場合。電子とホールのフェルミのネスティングが一部で改善するが、反対側で励起にギャップの無い部分が存在する。(d): 電子とホールのフェルミ面の形が異なる場合。

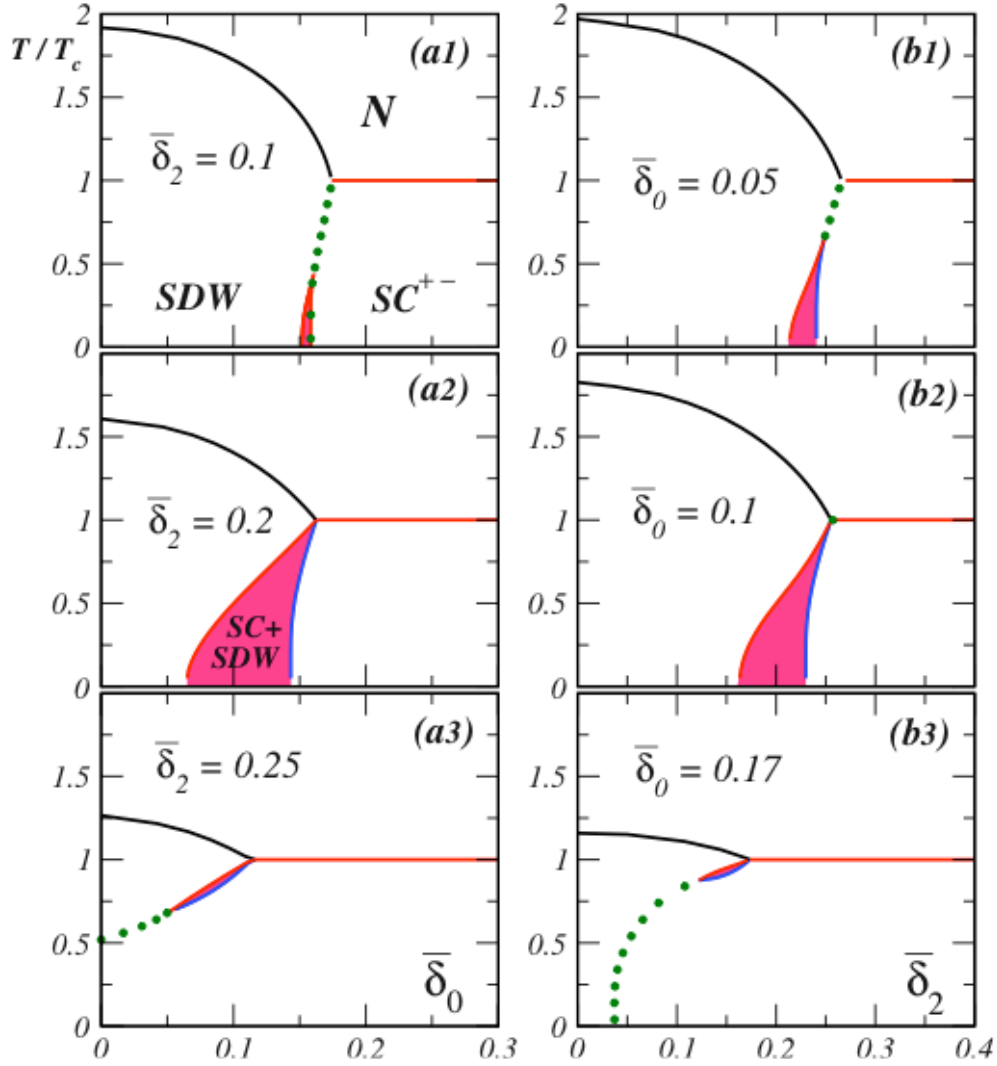


図 5.4: Vorontsov らによる理論相図の一例 [86]。 $T_s/T_c = 2$ かつ、反強磁性ベクトルが格子に整合な場合である $\mathbf{q} = 0$ の時の計算結果。左側は $\bar{\delta}_2 = \delta_2/2\pi T_s$ を固定した時の $\bar{\delta}_0 = \delta_0/2\pi T_s$ 依存性。右側は $\bar{\delta}_0$ を固定した時の $\bar{\delta}_2$ 依存性。パラメータの違いにより、 T_c 以下における超伝導と SDW 磁性相の共存領域が様々に変化することがわかる。

化させたときの温度相図がシミュレーションにより報告されている (図 5.4 参照)。それによると、基本的にどの相図も SDW 転移温度 T_s がキャリアドーピングに伴うパラメータの増加によって減少し、超伝導相が発達するという実験的に得られている相図と似た結果が得られているが、興味深いことに、ある特定のパラメータでは T_c 以下において超伝導相と磁性相の共存領域が存在する相図が描かれている (これは、両相が共存することによって超伝導または磁性相のみの状態よりも系の自由エネルギーが減少することに基づいている)。また、 $\delta_2 = 0$ とし δ_0 を変数として T_s/T_c の依存性を見ると、 $T_s/T_c = 2$ のときはこの共存領域が狭くなり、 $T_s/T_c = 5$ が広くなることが報告されている (図は引用していない)。この共存領域の大きさ (もしくは有無) は先の 3 つのパラメータによって変化するため、現実の物質で考えた際には、 μSR で見た相分離状態の違

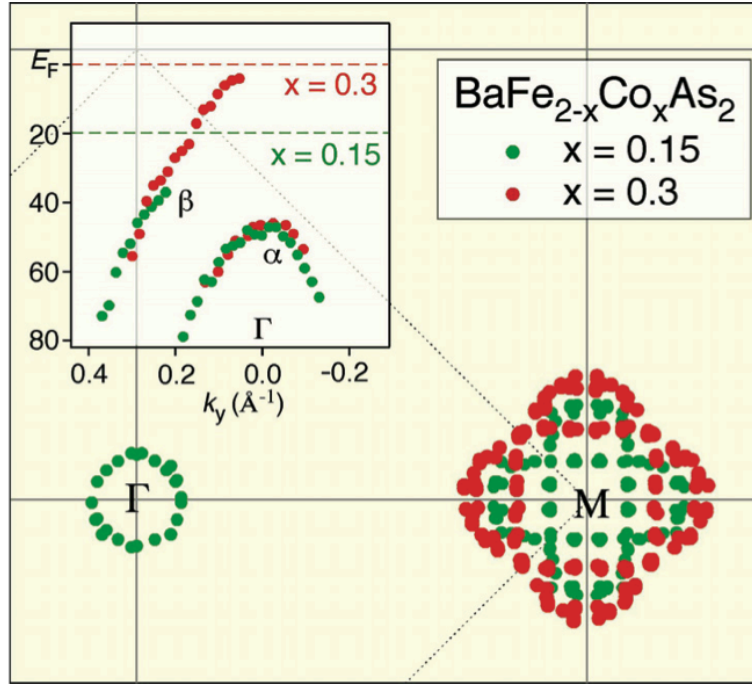


図 5.5: Sekiba らによる $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の $x = 0.075$ と 0.15 の ARPES 測定 [46] (図では $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ 表記である)。緑、赤丸はそれぞれ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 表記で $x = 0.075$ と 0.15 のデータ。M 点に楕円形の電子的フェルミ面が存在していることが分かる。挿入図は Γ 点付近のフェルミエネルギー近傍のバンド分散。

いはこの3つのパラメータの違いを反映しているのではないかと考えられる。高ドーブまで磁性相が存在していた $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ 系では、この共存領域が大きくなるようなパラメータに対応し、キャリアドーブによって急激に磁性相が消失した $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ や $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ は共存領域が小さくなるようなパラメータに対応していることが示唆される。

フェルミ面を観測できる実験手法は角度分解光電子分光 (ARPES) があげられるが、現在のところ APRES 測定の大部分が単結晶の育成が容易な 122 系について行われている [45, 46, 47, 48, 49]。図 5.5 に Sekiba らによる ARPES 測定の結果を示す [46]。図 5.5 によると測定された2種類の試料において、M 点の電子フェルミ面は基本的に楕円形の形状をしている。また、 x の増大によって M 点の電子フェルミ面のアーク長が増大していることから、Vorontsov らの理論モデルにおける δ_0 がキャリアドーブによって増大していることが ARPES の実験からも確認できる。電子的フェルミ面の形状が楕円形であることは、先に挙げた条件のうち $\delta_2 \neq 0$ の場合に該当し、 μSR 実験では格子に非整合な SDW 相が観測されたことから $\mathbf{q} \neq 0$ である。なお、 T_s/T_c については今回着目している $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ とともに母物質の T_s は 140 K 程度、 T_c はそれぞれ 25 K 程度であり ($\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ は T_s が 120 K、 T_c は 21 K)、 T_s/T_c の値はほぼ同程度であると言える。このような条件下における Vorontsov らによる相図

($\mathbf{q} \neq 0$, $\bar{\delta}_0 = \delta_0/2\pi T_s = 0.2$, $T_s/T_c = 5$, 図 5.6 に示す) では、確かに超伝導相と磁性相の共存領域が存在する。Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ におけるケースで考えると、温度に対して $\bar{\delta}_0$ が一定であると仮定のもと、 x を固定したときの温度変化は図 5.6 において縦軸の変化に相当する。 $x = 0.08$ では乱れた磁性相が確認されず超伝導相のみであったことから、 $x = 0.08$ の $\bar{\delta}_0$ は 0.25 以上の領域に相当し、 $x = 0.06$ および $x = 0.065$ が共存領域をまたぐような $\bar{\delta}_0$ の領域に存在していることに対応していると考えられる。

このように、 μ SR 実験で得られた相分離に関する情報は、フェルミ面のネスティングによって磁性・超伝導が共存する領域の存在を予言する理論モデルと定性的に一致している。このことは、超伝導相と磁性相の共存関係にフェルミ面のネスティング条件が強い影響を及ぼしていることを示唆している。また、2.2.5 節で述べたように、LaFeAsO_{1-x}F_x においてはフェルミ面は 2 次元的であるが (図 2.1 参照)、Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ (図 2.2 参照) においてはフェルミ面が 3 次元構造を有する [42, 43]。 μ SR 実験の結果から、LaFeAsO_{1-x}F_x と Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ においては共存領域に関しては大きな差が認められなかったため、両相の共存関係に対するフェルミ面の 3 次元性の寄与が少ない可能性を示唆している。なお、Vorontsov らは超伝導の対称性についてはエネルギーの利得から、 s^{++} 波よりも s^{\pm} 波の方が好ましいとしている。これは現在ある他の理論モデル [59, 60, 61, 63, 64] と矛盾しない。

しかしながら、この理論モデルは鉄砒素系超伝導体を単純化したものであり、現実の系を忠実に再現しているとは言い難い。また、対応する相図中における磁性相は全ての領域において格子に整合した磁性相のままであり、共存領域付近において非整合な磁性相へと変化しない点 (対応する相図では $\mathbf{q} \neq 0$ であるが、格子に整合な SDW が発現している)、 $T_c < T < T_s$ の温度領域で見られた非磁性相と乱れた磁性相への相分離が当該理論では見られない点、また CaFe_{1-x}Co_xAsF のような広い共存領域をもつ場合に対してはうまく説明できないように見えることなど、必ずしも今回の実験データを全て再現するモデルにはなっていないように見える。また、この理論モデルでは磁性相が T_c の上下でその性質を変えることはないため、LaFeAsO_{1-x}F_x の $x = 0.057$ で観測された横磁場中における磁性相の特異な振る舞いはこの理論モデルから理解することが出来ない。

いずれにせよ、フェルミ面のネスティング条件によって超伝導と磁性の共存領域が存在することを予言する理論モデルと、今回の μ SR 実験の結果の定性的な一致は、両相の共存・競合にはフェルミ面のネスティング条件が強く関わっていることを示唆している。

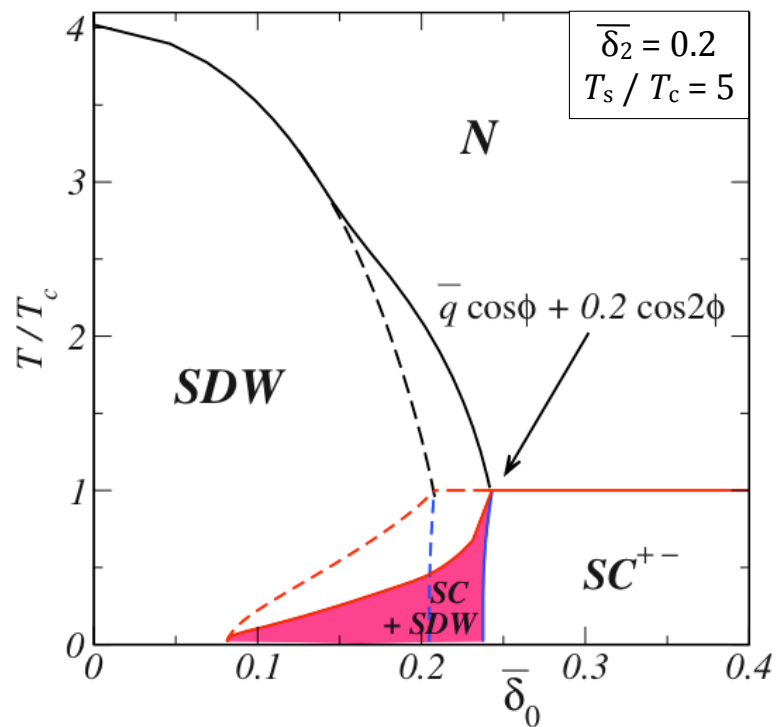


図 5.6: Vorontsov らによる理論相図のうち、本研究及び ARPES 実験から導かれる諸条件に合致した相図 [86]。格子に非整合な SDW 相が存在し ($\mathbf{q} \neq 0$)、電子的フェルミ面の形状が楕円形 ($\bar{\delta}_2 \neq 0$) をしている条件であり、計算は $\bar{\delta}_2 = 0.2$ かつ $T_s/T_c = 5$ の時の結果。 T_c 以下において確かに磁性相と超伝導相の共存する領域が示されている。なお破線は $\mathbf{q} = 0$ の場合の相図。

5.4 LaFeAsO_{1-x}F_x $x = 0.057$ TF- μ SR の結果の考察

4.3節で述べた LaFeAsO_{1-x}F_x の $x = 0.057$ の横磁場中での乱れた磁性相の振る舞いに関していくつかの推測が可能である。横磁場 μ SR によって明らかとなった内部磁場分布に関する結果を図 5.7 に模式図で示す。ここで B_0 は外部磁場、 T_N は μ SR 実験で得られた磁性相の発現し始める温度である。(a) は $T > T_N$ の場合である。この温度領域では常磁性成分のみが観測される。常磁性成分は核磁気モーメントによる内部磁場分布を感じ、わずかな線幅 (緩和率) を持つ。(b) は $T_c < T < T_N$ の場合である。この温度領域では乱れた磁性相が出現するため、2成分の信号が観測される。このとき、乱れた磁性相の周波数は外部磁場とほぼ等しい状態である。(c) はさらに低温の $T < T_c$ の場合である。 T_c 以下では超伝導相が磁束格子形成に伴う反磁性によって外部磁場中心からシフトを起し、付加的な内部磁場分布により線幅が増大 (緩和率の増大) する。

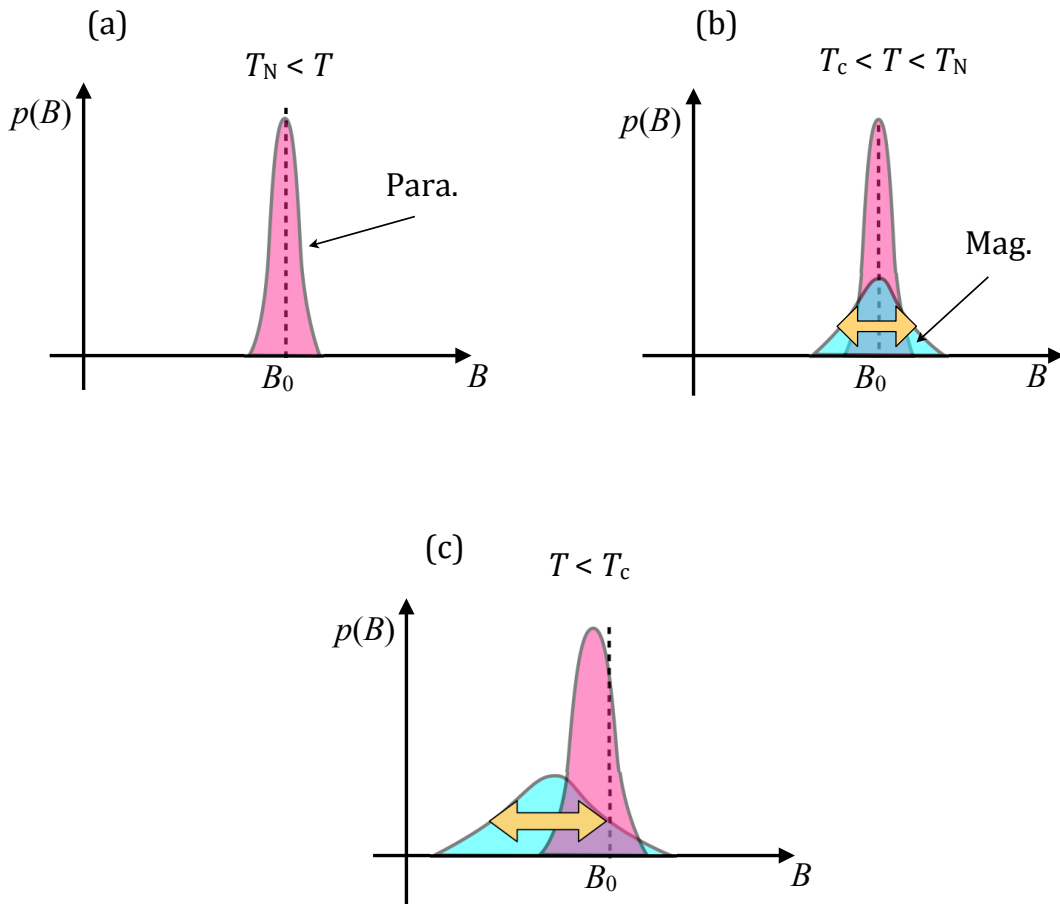


図 5.7: LaFeAsO_{1-x}F_x の $x = 0.057$ における TF- μ SR 実験で得られた結果から導かれる内部磁場分布の模式図。ここで B_0 は外部磁場である。(a) $T_N < T$ の場合。常磁性成分のみが観測される。(b) $T_c < T < T_N$ の場合。磁性相が出現する。(c) $T < T_c$ の場合。 T_c 以下では磁性相の周波数が負の方向にシフトするため、反磁性を示す状態へ転移した可能性があることを示している。ここで T_N はミュオン実験で得られた磁性相の発現し始める温度である。

そして乱れた磁性相の周波数がさらに巨大な負のシフト、及び内部磁場分布の増大を示す。ZF- μ SR では T_c の上下で明確な変化が無いこと、及び 50 mT と 7 T の TF- μ SR では T_c 以下における乱れた磁性相の周波数の減少値が外部磁場の大きさに依存しないことから、 T_c 以下での新たな状態は 50 mT 以下の比較的弱い磁場で誘起されて飽和するような状態であることが示唆される。

このような乱れた磁性相の T_c 以下における変化について、次のようなケースが考えられる。乱れた磁性相をプローブするミュオンの超微細相互作用定数の正負に関わらず、 T_c より低温において乱れた磁性相が反強磁性 (強磁性) 転移を示している可能性である。このような場合では、本実験で使用した試料が多結晶試料であることから、鉄スピン方向が磁場方向に対してランダムとなり、核磁気共鳴実験 (NMR) で観測されるような、中心周波数を対称に、負のピークと正のピークを持つようなスペクトル (いわゆるパウダーパターン) が観測されるはずである。しかしながら、図 4.17 に示すように、パウダーパターンと見られるスペクトルは観測されず、中心磁場から負の方向にシフトしたスペクトルである。このことから、試料全体が磁場を打ち消す作用を持つ状態、すなわち反磁性を示す状態に転移していることが示唆される。なお、この反磁性を示す状態は前章で説明したように、 T_c 以下におけるシフトの絶対値が外部磁場にほとんど依存していないため、磁束格子形成に伴う反磁場の影響ではないと考えられるものの、 T_c を境に誘起される現象であるため、何らかの形で超伝導が関与していることを示唆している。先述の理論で報告されている相図に戻ると、ミュオンから見た場合、 T_c 以上における乱れた磁性相と、 T_c 以下における乱れた磁性相と超伝導相の共存領域が、磁場中においては反磁性の有無によって明確に区別できる状態にある。このような T_c 以下における乱れた磁性相の特異な振る舞いは、鉄砒素系超伝導体における超伝導と磁性の密接な関係を示唆するものである。反磁性を示す原因として乱れた磁性相中におけるクーパー対の形成が考えられるが、これは両相が互いに独立な状態ではなく、乱れた磁性相が超伝導相の秩序変数を共有していると考え、このような振る舞いについては無理なく理解される。

6 結論

鉄砒素系超伝導体における超伝導相と磁性相の相境界に着目し、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 及び $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における両相の関係を調べる目的で零磁場ミュオンスピン回転緩和実験を行った。その結果、両物質の $x = 0.06$ 付近の濃度で、非磁性相と磁性相が相分離状態として共存することを明らかにした。この非磁性相は、外部磁場の導入によって超伝導転移温度 (T_c) 以下で磁束格子の形成に伴う磁場の乱れによるミュオンスピン緩和を生じることから超伝導相であることが明らかになった。また、キャリアドーブした試料において観測された磁性相は、母物質で見られるような格子に整合したスピン密度波 (SDW) ではなく、格子に非整合な SDW によるものと考えられ、磁気秩序を伴わない乱れた磁性相である。最低温における乱れた磁性相の体積分率は $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x = 0.057(3)$ でおよそ 25 %、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の $x = 0.051(3)$, $0.052(3)$ でそれぞれ 60 %、40 % である。また、乱れた磁性相が現れ始める温度と体積分率は x の増大によって急激に減少し、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 及び $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ においては、 $x = 0.07$ 程度で乱れた磁性相は完全に消失する。このことから、超伝導相と乱れた磁性相の共存領域が $0.04 < x < 0.07$ の狭い領域にしか存在しないことを明らかにした。また、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ では先行研究により、母物質の持つ磁性がキャリアドーブによって消失したのちに超伝導相が現れるという相図が報告されているが、本研究では超伝導相と磁性相の相境界付近に両相の共存領域が存在することを見いだした。また、1111 系の $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ では上述の 2 つの物質群と比較して、超伝導相と乱れた磁性相の共存領域がより広いドーピング領域で存在し ($x = 0.15$ で乱れた磁性相がおよそ 30 % 存在している)、しかも $x > 0.05$ において超伝導相の体積分率が x に比例する振る舞いが報告されている。同一のドーピング手法 (Fe を Co で置換) によってキャリア導入がなされる $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 、及び同じ 1111 系に属する $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の結果と相図上での振る舞いが極めて異なるため、超伝導相と乱れた磁性相の共存関係はドーピング手法や結晶構造によって定まっているのではないことを明らかにした。

次に $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x = 0.057$ において横磁場を印加し超伝導と磁性がどのように関連しているかを調べた。その結果、100 K 以下で見られる乱れた磁性相からの信号について、(1) T_c 以上ではほぼ一定値をとっていた回転周波数が T_c を境に急激に減少し、また、その一定値からの減少値は外部磁場の大きさにほとんどよらない、(2) 内部磁場分布の乱れ (ミュオンスピン緩和率) が T_c 以下で急激に増大する、ということを示唆している。これらの結果は磁性相が超伝導相と密接に関連していることを示唆している。(1) のように、周波数の減少分が外部磁場に依存しないことから、乱れた磁性相の負のシフトは磁束格子形成に伴う反磁場の効果によるものではないことを示唆している。また中心磁場に対して負のシフトが見られることは、乱れた磁性相の反強磁性転移や強磁性転移では説明ができず、乱れた磁性相全体が反磁性を示す状態へ転

移したことによることを示唆している。

物質毎における磁性相のキャリアドーピング依存性、及び横磁場ミュオンスピン回転緩和実験により明らかになった $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ における乱れた磁性相の特異な振る舞いを理解するために、Vorontsov らによる、多バンドの電子状態に基づき、磁性相と超伝導相の現象論的ハミルトニアンによって両相の関係について議論している理論計算の結果をもとに考察を行った。この理論モデルではフェルミ面のネスティング条件をさまざまに変化させたときにおける相図が報告されており、どの相図においてもキャリアドーピングに対応するパラメータの増加によって SDW 転移温度 T_s が減少し、超伝導相が発達するという、実験的に得られている相図と定性的に似た結果が得られている。その中で、ある特定のパラメータでは T_c 以下において超伝導相と磁性相の共存領域が存在する相図が報告されている。また、この両相の共存領域の大小はフェルミ面のネスティング条件だけでなく、磁性相 (SDW) の転移温度 T_s と T_c の比の値でも変化することが報告されている。フェルミ面の詳細を報告している角度分解光電子分光実験 (ARPES) による文献をもとに、ミュオン・ARPES での実験的に得られている情報から理論モデルにおける諸条件と合致する相図を導き、今回の実験結果が定性的に一致していることを確認した。このことは、磁性と超伝導の共存・競合関係に対してフェルミ面のネスティングが強い影響を与えていることを示唆している。また、本研究から $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においては、磁性相と超伝導相の共存関係の違いがほとんど認められなかったため、バンド計算により報告されている $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ でのフェルミ面の 3 次元的な構造の違いが、両相の共存関係にほとんど寄与していないことを示唆していることを明らかにした。

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ における横磁場ミュオンスピン回転緩和実験の結果明らかになった乱れた磁性相の T_c 以下における特異な振る舞いは、理論モデルで報告されている両相の共存領域における磁性相が、ミュオンから見ると T_c 以下において反磁性の有無で明確に区別できる状態である。このような T_c 以下における乱れた磁性相の特異な振る舞いは、超伝導相と秩序変数を共有していることを強く示唆していることを明らかにした。

このように、本論文では鉄砒素系超伝導体における超伝導と磁性に着目し、1111 系電子ドーピングの $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 及び 122 系電子ドーピングの $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ において、両相の相境界付近において相分離状態で共存していること、及びその共存領域が非常に狭い領域に限られることを明らかにした。この共存領域の大小はフェルミ面のネスティングによって強い影響を受けるものの、フェルミ面の 3 次元的な構造の影響は少ないと考えられることを明らかにした。また、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ においては、乱れた磁性相が超伝導転移温度以下において超伝導秩序変数を共有しているとする、今までにない知見を得ることに成功した。

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64**, (1986) 189.
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: *Nature* **363**, (1993) 56.
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* **108**, (1957) 1175.
- [4] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, (2006) 10012.
- [5] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano and H. Hosono: *Inorg. Chem.* **46**, (2007) 7719.
- [6] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, (2008) 3296.
- [7] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature* **410**, (2001) 63.
- [8] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao and Z. Xu: *Europhys. Lett.* **83**, (2008) 67006.
- [9] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner and B. Bchner: *Nat. Mater.* **85**, (2009) 305.
- [10] S. Takeshita, R. Kadono, M. Hiraishi, M. Miyazaki, A. Koda, Y. Kamihara and H. Hosono: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008) 103703.
- [11] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie and X. H. Chen: *New J. Phys.* **11**, (2009) 045003.
- [12] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney and A. I. Goldman: *Phys. Rev. Lett.* **104**, (2010) 057006.
- [13] Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao: *Chin. Phys. Lett.* **25**, (2008) 2215.
- [14] R. Prozorov, M. E. Tillman, E. D. Mun and P. C. Canfield: *New J. Phys.* **11**, (2009) 035004.

- [15] N. D Zhigadlo, S. Katrych, Z. Bukowski, S. Weyeneth, R. Puzniak and J. Karpinski: *J. Phys. Condens. Matter* **20**, (2008) 342202.
- [16] Y. Jia, P. Cheng, L. Fang, H. Luo, H. Yang, C. Ren, L. Shan, C. Gu and Hai-Hu Wen: *Appl. Phys. Lett.* **93**, (2008) 032503.
- [17] M. Ishikado, S. Shamoto, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, T. Ito and Y. Tomioka: *Physica C* **469**, (2009) 901.
- [18] H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsumabayashi and Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008) 113712.
- [19] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono: *Nature* **453**, (2008) 376.
- [20] H. Takahashi, H. Okada, K. Igawa, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsumabayashi and Y. Uwatoko: *J. Supercond. Nov. Magn.* **22**, (2009) 595.
- [21] D. A. Zocco, J. J. Hamlin, R. E. Baumbach, M. B. Maple, M. A. McGuire, A. S. Sefat, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, J. R. Jeffries, S. T. Weir and Y. K. Vohra: *Physica C* **468**, (2008) 2229.
- [22] M. Rotter, M. Tegel and D. Johrendt: *Phys. Rev. Lett.* **101**, (2008) 107006.
- [23] N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kreyssig, S. Nandi, G. E. Rustan, A. I. Goldman, S. Gupta, J. D. Corbett, A. Kracher and P. C. Canfield: *Phys. Rev. B* **78**, (2008) 014507.
- [24] Y. Nakajima, T. Taen and T. Tamegai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, (2009) 023702.
- [25] P. L. Alireza, Y. T. C. Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, S. E. Sebastian and G. G. Lonzarich: *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, (2008) 012208.
- [26] T. Nomura, S. W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger and H. Hosono: *Supercond. Sci. Technol.* **21**, (2008) 125028.
- [27] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang and P. Dai: *Nature* **453**, (2008) 899.
- [28] Y. Nakai, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008) 073701.

- [29] Y. Xia, D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang and M. Z. Hasan: *Phys. Rev. Lett.* **103**, (2009) 037002.
- [30] H. Kito, H. Eisaki and A. Iyo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008) 063707.
- [31] A. S. Sefat, A. Huq, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, L. M. D. Cranswick, P. W. Stephens and K. H. Stone: *Phys. Rev. B* **78**, (2008) 104505.
- [32] Y. K. Li, X. Lin, T. Zhou, J. Q. Shen, Q. Tao, G. H. Cao and Z. A. Xu: *J. Phys. Condens. Matter* **21**, (2009) 355702.
- [33] J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, W. R. McKinnon, G. W. Hull, T. P. Orlando, K. A. Delin, S. Foner and E. J. McNiA, Jr.: *Phys. Rev. B* **36**, (1987) 8393.
- [34] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel and D. Johrendt: *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, (2008) 7949.
- [35] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu and G. Cao: *J. Phys. Condens. Matter* **21**, (2009) 382203.
- [36] K. Matsubayashi, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto and Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, (2009) 073706.
- [37] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, Wei Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang and X. H. Chen: *Europhys. Lett.* **85**, (2009) 17006.
- [38] S. Takeshita, R. Kadono, M. Hiraishi, M. Miyazaki, A. Koda, S. Matsuishi and H. Hosono: *Phys. Rev. Lett.* **103**, (2009) 027002.
- [39] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Teresa, F. Diaz, Toshimitsu Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden and K. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008) 083704.
- [40] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita and H. Aoki: *Phys. Rev. B* **79**, (2009) 224511.
- [41] 細野秀雄、松石聡、野村尚利、平松秀典: 「鉄系超伝導物質」、日本物理学会誌 第64巻 807 (2009)
- [42] D. J. Singh and M.-H. Du: *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008) 237003.
- [43] I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina and M. V. Sadovskii: *JETP Lett.* **88**, (2008) 679.

- [44] W. Malaeb, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, K. Kihou, P. M. Shirage, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, Y. Nakajima, T. Tamegai and R. Arita: [J. Phys. Soc. Jpn.](#) **78**, (2009) 123706.
- [45] G. Liu, H. Liu, L. Zhao, W. Zhang, X. Jia, J. Meng, X. Dong, J. Zhang, G. F. Chen, G. Wang, Y. Zhou, Y. Zhu, X. Wang, Z. Xu, C. Chen and X. J. Zhou: [Phys. Rev. B](#) **80**, (2009) 134519.
- [46] Y. Sekiba, T. Sato, K. Nakayama, K. Terashima, P. Richard, J. H. Bowen, H. Ding, Y.-M. Xu, L. J. Li, G. H. Cao, Z.-A. Xu and T. Takahashi: [New J. Phys.](#) **11**, (2009) 025020.
- [47] X. Zhou, G. Liu, J. Meng, W. Zhang, H. Liu, L. Zhao and X. Jia: [Phys. Stat. Solidi A](#) **207**, (2010) 2674.
- [48] T. Kawahara, K. Terashima, Y. Sekiba, J. H. Bowen, K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, L. J. Li, G. H. Cao Z.-A. Xu, H. Ding and T. Takahashi: [Physica C](#) **470**, (2010) S440.
- [49] T. Mizokawa, T. Sudayama, Y. Wakisaka, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi and N. L. Saini: [J. Supercond. Nov. Magn.](#) **24**, (2011) 1133.
- [50] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto and Y. Matsuda: [Phys. Rev. Lett.](#) **102**, (2009) 017002.
- [51] K. Hashimoto, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Ikada, S. Tonegawa, T. Kato, R. Okazaki, C. J. van der Beek, M. Konczykowski, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima and Y. Matsuda: [Phys. Rev. Lett.](#) **102**, (2009) 207001.
- [52] X. G. Luo, M. A. Tanatar, J.-Ph. Reid, H. Shakeripour, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, Huiqian Luo, Zhaosheng Wang, Hai-Hu Wen, R. Prozorov and Louis Taillefer: [Phys. Rev. B](#) **80**, (2009) 140503(R).
- [53] M. A. Tanatar, J.-Ph. Reid, H. Shakeripour, X. G. Luo, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. Prozorov and Louis Taillefer: [Phys. Rev. Lett.](#) **104**, (2010) 067002.

- [54] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo and N. L. Wang: [Europhys. Lett.](#) **83**, (2008) 47001.
- [55] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda and T. Terashima: [Phys. Rev. B](#) **81**, (2010) 020503(R).
- [56] J. D. Fletcher, A. Serafin, L. Malone, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher and A. Carrington: [Phys. Rev. Lett.](#) **102**, (2009) 147001.
- [57] P. M. Shirage, K. Kihou, K. Miyazawa, Chul-Ho Lee, H. Kito, H. Eisaki, T. Yanagisawa, Y. Tanaka and A. Iyo: [Phys. Rev. Lett.](#) **103**, (2009) 257003.
- [58] P. M. Shirage, K. Miyazawa, K. Kihou, H. Kito, Y. Yoshida, Y. Tanaka, H. Eisaki and A. Iyo: [Phys. Rev. Lett.](#) **105**, (2010) 037004.
- [59] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes and M. H. Du: [Phys. Rev. Lett.](#) **101**, (2008) 057003.
- [60] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani and H. Aoki: [Phys. Rev. Lett.](#) **101**, (2008) 087004.
- [61] T. Nomura: [J. Phys. Soc. Jpn.](#) **78**, (2009) 034716.
- [62] H. Ikeda: [J. Phys. Soc. Jpn.](#) **77**, (2008) 123707.
- [63] H. Ikeda, R. Arita and J. Kuneš: [Phys. Rev. B](#) **81**, (2010) 054502.
- [64] F. Wang, H. Zhai, Y. Ran, A. Vishwanath and Dung-Hai Lee: [Phys. Rev. Lett.](#) **102**, (2009) 047005.
- [65] J. P. Carlo, Y. J. Uemura, T. Goko, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, W. Yu, G. M. Luke, Pengcheng Dai, N. Shannon, S. Miyasaka, S. Suzuki, S. Tajima, G. F. Chen, W. Z. Hu, J. L. Luo and N. L. Wang: [Phys. Rev. Lett.](#) **102**, (2009) 087001.
- [66] J. Zhao, Q. Huang, Clarina de la Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. C. Li, J. L. Luo, N. L. Wang and P. Dai: [Nature Materials](#) **7**, (2008) 953.
- [67] A. J. Drew, Ch. Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Rössle, K. W. Kim, C. Baines and C. Bernhard: [Nature Materials](#) **8**, (2009) 310.

- [68] E. Wiesenmayer, H. Luetkens, G. Pascua, R. Khasanov, A. Amato, H. Potts, B. Banusch, H.-H. Klauss and D. Johrendt: [Phys. Rev. Lett. **107** \(2011\) 237001](#).
- [69] Y. Laplace, J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson and A. Forget: [Phys. Rev. B **80**, \(2009\) 140501\(R\)](#).
- [70] M.-H. Julien, H. Mayaffre, M. Horvatic, C. Berthier, X. D. Zhang, W. Wu, G. F. Chen, N. L. Wang and J. L. Luo: [Europhys. Lett. **87**, \(2009\) 37001](#).
- [71] T. J. Williams, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, T. Goko, J. Munevar, N. Ni, Y. J. Uemura, W. Yu and G. M. Luke: [Phys. Rev. B **80**, \(2009\) 094501](#).
- [72] C. Bernhard, A. J. Drew, L. Schulz, V. K. Malik, M. Rössle, Ch Niedermayer, Th. Wolf, G. D. Varma, G. Mu, H-H. Wen, H. Liu, G. Wu and X. H. Chen: [New J. Phys. **11**, \(2009\) 055050](#).
- [73] M. Ishikado, R. Kajimoto, S. Shamoto, M. Arai, A. Iyo, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, S. Kim, H. Hosono, T. Guidi, R. Bewley and S. M. Bennington: [J. Phys. Soc. Jpn. **78**, \(2009\) 043705](#).
- [74] S. Wakimoto, K. Kodama, M. Ishikado, M. Matsuda, R. Kajimoto, M. Arai, K. Kakurai, F. Esaka, A. Iyo, H. Kito, H. Eisaki and S. Shamoto: [J. Phys. Soc. Jpn. **79**, \(2010\) 074715](#).
- [75] S. Ishida, T. Liang, M. Nakajima, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Kida, M. Hagiwara, Y. Tomioka, T. Ito and S. Uchida: [Phys. Rev. B **84**, \(2011\) 184514](#).
- [76] 小林俊一 編 「物性測定の進歩 I」 NMR, μ SR, STM (1997) 丸善
- [77] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki and R. Kubo: [Phys. Rev. B **20**, \(1979\) 850](#).
- [78] F. London and H. London: [Proc. R. Soc. London Ser. A **149**, \(1935\) 71](#).
- [79] A. A. Abrikosov: [Zh. Eksp. Teor. Fiz. **32**, \(1957\) 1442](#).
- [80] 読売新聞 茨城県版 2010年3月16日版
- [81] M. Shahbazi, X. L. Wang, C. Shekhar, O. N. Srivastava, Z. W. Lin, J. G. Zhu and S. X. Dou: [J. Appl. Phys. **109**, \(2011\) 07E162](#).

- [82] M. Hiraishi, R. Kadono, S. Takeshita, M. Miyazaki, A. Koda, H. Okabe and J. Akimitsu: [J. Phys. Soc. Jpn. **78**, \(2009\) 023710.](#)
- [83] H. Maeter, H. Luetkens, Yu. G. Pashkevich, A. Kwadrin, R. Khasanov, A. Amato, A. A. Gusev, K. V. Lamonova, D. A. Chervinskii, R. Klingeler, C. Hess, G. Behr, B. Behner and H.-H. Klauss: [Phys. Rev. B **80**, \(2009\) 094524.](#)
- [84] A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Budko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, G. F. Chen, Pengcheng Dai, T. Goko, W. Z. Hu, G. M. Luke, J. L. Luo, N. Ni, D. R. Sanchez-Candela, F. F. Tafti, N. L. Wang, T. J. Williams, W. Yu and Y. J. Uemura: [Phys. Rev. B **78**, \(2008\) 214503.](#)
- [85] H. Wadati, I. Elfimov and G. A. Sawatzky: [Phys. Rev. Lett. **105**, \(2010\) 157004.](#)
- [86] A. B. Vorontsov, M. G. Vavilov and A. V. Chubukov: [Phys. Rev. Lett. **81**, \(2010\) 174538.](#)

謝辞

本論文は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所ミュオン科学研究施設兼、総合研究大学院大学 (総研大) 高エネルギー加速器科学研究科の門野良典教授の御指導の元に作成されました。門野先生には、ミュオン科学や固体物理学の基礎から、 μ SR 法についての原理や、解析方法、実験結果の考察等、細部にわたる御指導を頂きました。ここに御礼申し上げます。また、本論文の内容についてご検討して頂いた KEK 物質構造科学研究所兼、総研大高エネルギー加速器科学研究科の小嶋健児准教授、幸田章宏研究機関講師に心から感謝致します。また、本論文をまとめるにあたって、KEK 物質構造科学研究所構造物性研究センターの村上洋一教授、熊井玲児教授、組頭広志教授、伊藤晋一准教授、東京大学大学院理学系研究科の青木秀雄教授に大変有益なご助言を頂きました。ここに御礼申し上げます。

本研究は日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 物質・材料科学研究ユニット量子ビーム物質創製研究グループの社本真一研究室、及び東京大学物性研究所中性子科学研究施設の佐藤卓研究室との共同研究で行われました。LaFeAsO_{1-x}F_x については社本真一研究室から提供していただきました。バルク測定を行っていただき、非常に有益な助言をいただきました。ここに御礼申し上げます。また、Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 試料の合成、評価では、装置をお借りした佐藤卓准教授、南部雄亮助教、井深壮史さんには大変お世話になりました。特に井深さんには、ガラス管の封入がうまくできない自分につきあって深夜まで残って面倒を見ていただき、不慣れな実験装置の使用をスムーズに行うことが出来ました。また、休日に工作室での金属管の開封作業をしていただくなど、大変お世話になりました。ここに御礼を申し上げます。また、門野研究室の宮崎正範君とは、同じ学生として共に励まし合い、昼夜を共にし、研究に関する相談などにもものっていただきました。ここに御礼を申し上げます。 μ SR 測定を行ったカナダの TRIUMF 国立研究所の Syd Kreitzman 氏、Bassam Hitti 氏、Donald Arseneau 氏、Rahim Abasalti 氏、Gerald D. Morris 氏には、実験装置のセットアップや、深夜に渡るトラブル等に対処して頂きました。ここに御礼申し上げます。

また、2011年3月の東日本大震災により延期されていた J-PARC での実験の振替として Rutherford Appleton Laboratory 実験施設を利用させていただきました。RAL 実験施設の Francis Pratt 氏、松崎禎市郎氏には、初めての実験施設ということもあり、細かなトラブルも含め、様々なトラブルに対処していただきました。ここに御礼申し上げます。最後に、陰ながら私を支えてくれた家族や知人、そして友人に心より感謝致します。