

博士論文

梯子型鉄系化合物における  
結晶及び磁気構造と輸送現象に関する研究

羽合 孝文





# 目次

第 1 章	序論	7
1.1	鉄系超伝導体	7
1.1.1	1111 系	7
1.1.2	122 系	9
1.1.3	11 系	9
1.1.4	245 系	10
1.1.5	超伝導発現機構に対する理論的アプローチ	12
1.2	梯子型鉄系化合物	13
1.2.1	BaFe <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	14
1.2.2	CsFe <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	20
1.2.3	BaFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	21
1.2.4	梯子型鉄系化合物の物性まとめ	23
1.2.5	置換混晶系	23
1.2.6	関連する理論計算	28
1.3	本研究の目的	30
1.4	本論文の構成	31
第 2 章	試料作成と実験方法	33
2.1	試料作成	33
2.2	実験方法	33
2.2.1	単結晶 X 線回折	33
2.2.2	磁化測定	33
2.2.3	比熱測定	34
2.2.4	電気抵抗測定	34
2.2.5	粉末中性子回折実験	34
2.2.6	高圧下での電気抵抗測定	35
2.3	中性子回折の原理	36
2.4	Izyumov による群論を用いた磁気構造解析の方法	38
2.4.1	空間群	38
2.4.2	磁気構造が単一の既約表現で表せることの正当性	40
2.4.3	Izyumov の方法	41
2.4.4	Izyumov の方法の処方箋	45

2.5	アンダーソン局在 . . . . .	46
第 3 章	$\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の温度組成相図の作成	49
3.1	空間群の変化する組成の決定 . . . . .	49
3.2	室温における格子定数及び平均化された局所構造の組成依存性 . . . . .	50
3.3	粉末中性子回折の結果: 磁気構造解析 . . . . .	57
3.3.1	$x = 0.05, 0.15$ . . . . .	57
3.3.2	$x = 0.4$ から $0.75$ . . . . .	57
3.3.3	$x = 0.65$ 及び $0.75$ に対する磁気構造解析 . . . . .	59
3.3.4	$x = 0.25$ . . . . .	60
3.3.5	磁気モーメントと磁気構造 . . . . .	61
3.4	粉末中性子回折の結果: 温度による結晶構造の変化 . . . . .	67
3.4.1	$x = 0.05$ . . . . .	67
3.4.2	$x = 0.75$ . . . . .	68
3.4.3	$x = 0.65$ . . . . .	68
3.5	磁化測定によるバルク磁性の確認 . . . . .	72
3.6	輸送特性 . . . . .	72
3.6.1	電気抵抗 . . . . .	72
3.6.2	比熱 . . . . .	74
3.7	相図 . . . . .	75
第 4 章	高圧下での電気抵抗測定実験	77
4.1	関連研究 . . . . .	77
4.2	実験結果 . . . . .	79
第 5 章	議論	85
5.1	本研究で明らかになった $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の特徴 . . . . .	85
5.2	$\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ におけるキャリアドーピング効果 . . . . .	86
5.3	$T \rightarrow 0$ で残る $C/T$ 項 . . . . .	87
5.4	母物質と混晶系における電気抵抗の振る舞いの違い . . . . .	88
5.5	$\text{BaFe}_2\text{S}_3$ との比較 . . . . .	89
5.6	結晶構造と磁気構造とキャリアドーピングの関係 . . . . .	89
5.6.1	ブロック磁性に対する考察 . . . . .	89
5.6.2	ストライプ-I 磁性に対する考察 . . . . .	89
5.7	鉄系超伝導体の磁性との関係 . . . . .	90
5.7.1	ブロック 磁性及びストライプ 磁性 . . . . .	90
5.7.2	ストライプ-I 磁性とストライプ-II 磁性 . . . . .	91
5.8	数値計算による相図との比較 . . . . .	92
第 6 章	結論	93
付録 A	補遺	95
A.1	室温での粉末中性子回折パターンに見られる不純物相 . . . . .	95

---

A.2	単結晶 X 線回折の全結果 . . . . .	97
A.3	$x = 0.05, 0.65, 0.75$ に対する粉末中性子回折及びリートベルト解析の結果 . . . . .	111
A.3.1	$x = 0.05$ の結果 . . . . .	111
A.3.2	$x = 0.65$ の結果 . . . . .	112
A.3.3	$x = 0.75$ の結果 . . . . .	112
A.4	磁化に対する磁性不純物 $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ の影響 . . . . .	123
参考文献		125
謝辞		131



# 第 1 章

## 序論

本研究は梯子型鉄系化合物における結晶及び磁気構造と輸送現象に関する研究である。我々は梯子型鉄系化合物は鉄系超伝導体の関連物質という位置づけで研究を進めている。そのため、序論として鉄系超伝導体に関して説明を行い、その後関連研究として現在までの梯子が鉄系化合物に対する研究を述べる。

### 1.1 鉄系超伝導体

2008 年 2 月、Kamihara らによって、 $\text{LaFeAsO}$  に F をドーピングした系において  $T_c = 26 \text{ K}$  の超伝導が確認された [1]。  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  は伝導を担う FeAs 層と電荷供給を担う LaOF 層からなる (図 1.1 左)。 F のドーピング量が 0.025 から超伝導が発現し、超伝導相は温度組成相図上にドーム状に広がっている (図 1.1 右)。 FeAs 層の構造は Fe が 2 次元正方格子を形成し、その Fe の周囲に As が四面体的に配位している。 FeAs<sub>4</sub> 四面体は辺共有している。基本的に鉄系超伝導体は母物質で金属である。 FeAs 層の間のキャリア供給層に多くのバリエーションが確認され、キャリア供給層を構成する内容によって鉄系超伝導体は分類される。一方で FeAs 層は種類によらずほぼ同様の形状をしている。ここでは特に主に研究されている 1111 系、122 系、11 系、245 系について紹介していく。

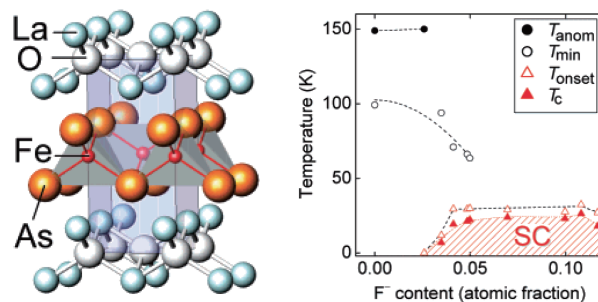


図 1.1 (左) $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の結晶構造。(右) 電気抵抗測定から作製された相図。[1]

#### 1.1.1 1111 系

1111 系鉄系超伝導体は最初に発見された  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  と同様の結晶構造を持つ系である (図 1.1 左)。基本的に  $\text{REFePnO}$  であらわされ、RE に Sm [2], Nd [3], Ce [4] などの希土類が、Pn に P, As が確認されている。各サイトを置換することで電子、ホールドーピングを行う [5,6]。

この物質は空間群  $P4/nmm$  でテトラゴナルな構造を持つ。LaFeAsO について粉末中性子回折から磁気構造が解析されており、図 1.2 の右上のインセットの磁気構造を持つ [7]。他の鉄系超伝導体グループと比べて、この磁気構造はシングルスライプ構造と呼ばれる。モーメントの大きさは  $0.6 \mu_B$  程度と報告されている [8]。この時  $T_N$  は 137 K であると報告されているが、その少し上の 138 K から  $a, b$  軸長に差が現れ結晶構造がゆがんでいる様子が、 $220_{tetra}$  ピークの温度変化から明らかになった (図 1.2 の左下のインセット)。

この構造相転移と磁気相転移は電子、ホールドープを行うと徐々に転移温度を下げていく。それら完全に抑えられたところに超伝導が現れることが明らかになった。その様子を示した LaFeAsO 系の温度組成相図を示す [9]。この振る舞いはほかの 1111 系や鉄系超伝導体にも見られる [4]。

金属であるためフェルミ面が存在し、その形状に関して計算が行われている。図 1.3 (左) に示したフェルミ面は LaFeAsO について第一原理計算から求められたものである [10]。この時  $\gamma$  点の電子フェルミ面と M 点のホールフェルミ面がネスティングベクトル  $(\pi, \pi)$  でネスティングし、そのネスティングによってシングルスライプ磁気構造が実現していると考えられている。その様子を実験的に確かめるため、角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES) が行われた。図 1.3 (右) に LaFeAsO に対する ARPES の結果を示す [11]。計算により求められた結果とは異なり、 $\gamma$  点を中心とした大きいフェルミ面が確認された。これは、劈開の際に変化した表面状態によるものと考えられており、ARPES では試料表面を観測しているためこのような不一致が起こると考えられている [10, 11]。

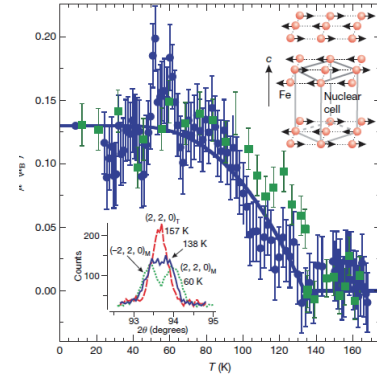


図 1.2 LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> 系の磁気構造及び磁気散乱の温度変化 [7]。

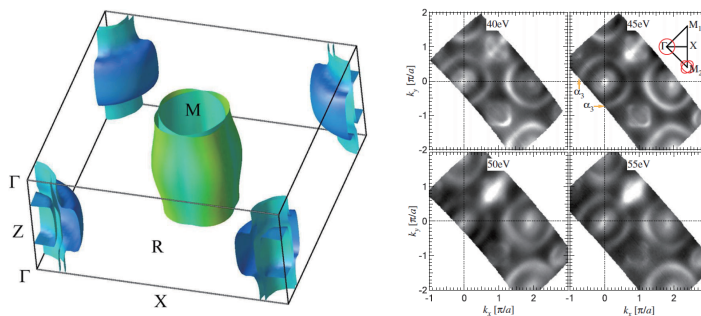


図 1.3 (左) 計算により求められた LaFeAsO のフェルミ面 [10]。(右) LaFeAsO に対する ARPES の結果 [11]。

最近、LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> において、F ドープでは作成できなかった高電子ドープ領域  $0.2 \leq x \leq 0.5$  の作成が可能になった。この化合物では高ドープ領域  $0.2 \leq x < 0.5$  に二つ目の超伝導ドームが現れ [12]、 $x \sim 0.5$  の領域では新たな反強磁性相が存在することが報告されている [13]。この反強磁性相は LaFeAsO に見られるものとは異なり、モーメントサイズは  $1.2 \mu_B$  程度と大きく、層間のスピン構造とスピンの向きが異なる。

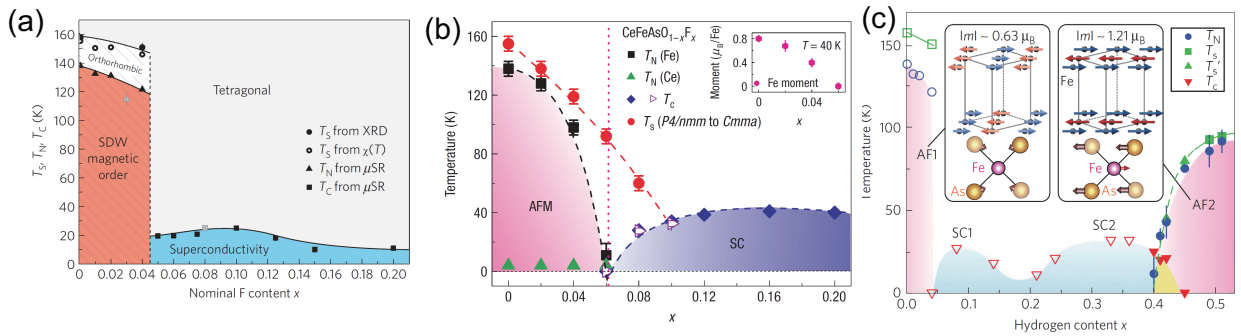


図 1.4 (a)  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の相図 [9]。 (b) 粉末中性子回折によって決定された  $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の相図 [4]。 (c)  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の相図及び  $x = 0$  と  $0.5$  に見られる磁気構造 [13]。

### 1.1.2 122 系

122 系は  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ ) がこれまでに報告されている。122 系は単結晶を作成しやすい [14]、盛んに研究がおこなわれている。図 1.5 (a) に示すように、 $\text{FeAs}$  層の間に  $A$  原子が配位している構造である [15]。図 1.5 (b) は報告されている  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  に対して、(左)  $\text{K}$  置換によるホールドーピング [16] (右)  $\text{Co}$  置換による電子ドーピング [17] した場合の温度組成相図である [18]。  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の相図は粉末中性子回折及び帯磁率測定を用いて決定され [16]、  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の相図は X 線回折及び磁化測定から決定されている [17]。1111 系同様、構造相転移及び磁気相転移が抑えられ超伝導が発現している様子が見られる。この時の磁気構造は図 1.5 (c) に報告されているように粉末中性子回折によって求められ、1111 系と同様のシングルスライプ型の磁気構造である [19]。

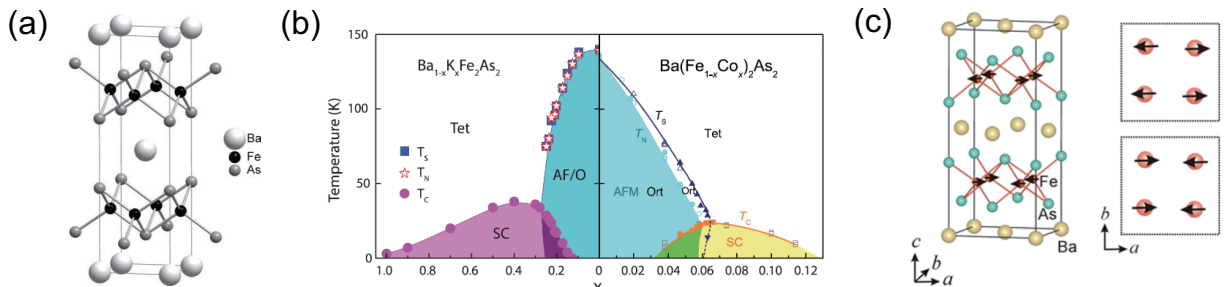


図 1.5 (a)  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の結晶構造 [15]。 (b)  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  及び  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の温度組成相図 [16–18]。 (c) 粉末中性子回折によって決定された  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の磁気構造 [19]。

フェルミ面については 1111 系と同様  $\gamma$  点にホールフェルミ面が、 $M$  点に電子フェルミ面が存在する [20]。ただ 1111 系と比較して電荷供給層が  $A$  原子のみで、1111 系より小さいため、 $z$  軸方向に電子が移動しやすく、フェルミ面の 3 次元性が高くなっていると言われている。

### 1.1.3 11 系

11 系はニクトゲンではなくカルコゲンが  $\text{Fe}$  に配位している鉄系超伝導体で、 $\text{Fe}_{1+y}\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) の形で知られている。この系は電荷供給層を持たず、 $\text{FeX}$  層のみが積み重なった最も単純な構造である (図 1.6 (a)) [21]。  $\text{FeTe}$  の磁気構造は粉末中性子回折の結果から図 1.6 (b) 右の構造をすることが知られている。これは 122 系や 1111 系に見られる磁気構造と異なり、ダブルスライプ構造と呼ばれ

ている [22]。モーメントサイズは非常に大きく、 $\sim 2\mu_B$  程になる [22, 23]。1111 系などに見られる様な構造相転移も確認されており、磁気転移温度  $T_N = 70$  K とほぼ同じ温度で構造相転移する [22, 23]。図 1.6 (c) は FeTe に対する粉末中性子の結果で、縦軸温度、横軸  $2\theta$  (deg.) で強度を色の濃淡で示したものである [23]。70 K 付近から低角側にある磁気散乱が発生し、同時に 70 K で核散乱に異常が見られる。

カルコゲンは負の価数を持つので、正の価数を持つ Fe を過剰鉄として FeX 層間にとり込みやすく、 $y$  は過剰鉄をあらわす。この過剰鉄は物性に影響を与え [24]、アニール等を行い取り除くと超伝導状態が安定する事から過剰鉄は超伝導を妨げると考えられている [25]。

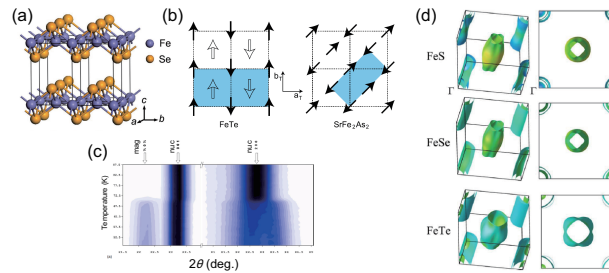


図 1.6 (a) FeSe の結晶構造 [21]。 (b) FeTe の磁気構造と 122 系の磁気構造との比較 [22]。 (c) FeTe に対する粉末中性子回折の結果の温度依存性 [23]。 (d) 計算により求められた FeX のフェルミ面 [26]。

他の鉄系超伝導体同様 FeTe もフェルミ面ネスティングによって磁気秩序が安定化すると考えられた。実際計算により求められたフェルミ面 (図 1.6 (d)) からネスティングは  $(\pi, \pi)$  である [26]。しかし、実験的には磁気構造は  $(\pi, 0)$  のダブルストライプ構造を示す。そこで局在スピン描像が採用され、11 系においてダブルストライプ構造が安定である理由が密度汎関数法を用いた第一原理計算から示されている [27]。それによると、カルコゲンの Fe 平面からの高さが原因である。カルコゲン高さが変わると最近接、次最近接、次々最近接の交換相互作用  $J_1, J_2, J_3$  が変化を受ける。 $J_1, J_2$  に関しては Fe-Se-Fe 間角度の変化による超交換相互作用の変化と考えることができるため、カルコゲン高さが下がると増加する。 $J_3$  に関しては、比較的長距離の相互作用のため、遍歴電子と局在電子間の相互作用によるものと考えられ、カルコゲン高さが低くなるとフェルミレベルの状態密度が減り  $J_3$  が減少する。このため、カルコゲンが Fe 平面から遠くにあると  $J_3$  の影響によりダブルストライプ構造を取り、Fe 平面に近づくると  $J_1, J_2$  の影響が強くなりシングルスライプ構造を取る。

#### 1.1.4 245 系

245 系は  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs, Tl}$ ) からなる鉄系超伝導体で、FeSe 伝導層の間にアルカリ金属  $A$  が配位している (図 1.7 (a))。この 245 系は他の鉄系超伝導体と異なる点が多い。まず、Fe の二次元正方格子は周期的な欠損を持ち [28]、その欠損に応じて異なる磁気構造を取り得る。図 1.7 (b) は  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  型欠損とよばれ、この時ブロック型の磁気構造と呼ばれる特徴的な磁気構造を取る [23]。この磁気構造は 4 つの Fe のスピンの強磁性的に並んだブロックが、チェッカーボードのように反強磁性的に並んだ構造を持つ。モーメントサイズは  $3.3\mu_B$  と他の鉄系超伝導体の磁性と比較して大きい。図 1.7 (b) では茶色と水色の四角形がそれぞれ逆位相の Fe スピンのブロックを示す。  $2 \times 4$  型欠損では (図) シングルスライプ型のような磁気構造を取る [29]。この磁気構造においてもモーメントサイズは  $2.8\mu_B$  と大きな値を取る。



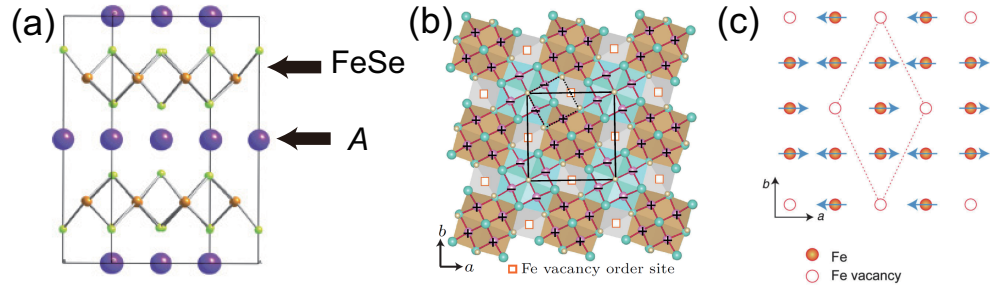


図 1.7 (a) AFeSe の結晶構造 [30]。 (b)  $2 \times 4$  型の Fe 欠損格子とその時の磁気構造 [29]。 (c)  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  型 Fe 欠損格子とその時の磁気構造 [23]。

他の鉄系超伝導体ではキャリアドーピングに伴い反強磁性転移、構造相転移が抑えられ超伝導が発現する。しかし、245 系ではそのような振る舞いは見られず、Fe の形式価数を変える事によって超伝導が発現することが知られている。加えて Fe の形式価数が母物質の電気伝導状態を決める。図 1.8 (a) に報告されている 245 系  $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  の温度-Fe の形式価数相図を示す [31]。どの組成においても、540 K 付近でまず鉄欠損の秩序化が起こり、その後磁気転移が起きる。 $2.00 < V_{\text{Fe}}$  の領域では電気抵抗が絶縁体的振る舞いを見せ、超伝導化しない。この時、変調ベクトル  $q_1 = (1/5, 3/5, 0)$  の超構造が透過型電子顕微鏡 (TEM) による回折像の測定から確認されているが (図 1.8 (b) 左上)、これは  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  型欠損と考えられる。 $V_{\text{Fe}} < 1.935$  領域も同様に電気抵抗が絶縁体的振る舞いを見せるが、この時  $q_2 = (1/4, 3/4, 0)$  の超構造が観測されており (図 1.8 (b) 右上)、これは  $2 \times 4$  型欠損と考えられる。超伝導相は Fe の形式価数  $V_{\text{Fe}}$  が  $1.935 < V_{\text{Fe}} < 2.00$  の領域において現れる。この領域では電気抵抗は室温では半導体的だが温度の減少と共に金属化を引き起こし、30 K 付近で超伝導化する。この時系は相分離を引き起こしており、Fe 欠損のある相と無い相が確認されている (図 1.8 (b) 下)。

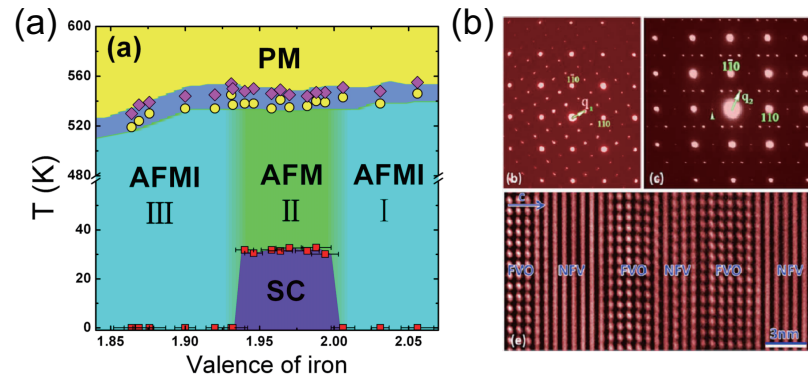


図 1.8 (a)  $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  の温度-Fe の形式価数相図 (b)  $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  に対する TEM による回折像。左上は AFM I, 右上は AFM III, 下は超伝導の発現する AFM II の領域における結果 [31]。

単結晶を用いた中性子回折実験から、超伝導相において  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  相と  $2 \times 4$  相が共存していることが示されている。この時、超伝導化する温度領域では  $2 \times 4$  ストライプ型の磁気モーメントがほぼ 0 に抑えられていると報告されている [29]。

245 系のフェルミ面に関して、ARPES の実験を紹介する [32]。30 K で超伝導を示す  $K_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$  に対して行われた ARPES の結果を図 1.9 に示す。図 1.9 (a) にはフェルミレベルから  $\pm 20$  meV の範囲で積分した強度が示されている。他の鉄系超伝導体同様 M 点周りの電子フェルミ面は観測されているが、 $\Gamma$  点周りのホールフェルミ面が全く確認できない。図 1.9 (b) に  $\Gamma$  点におけるバンドの分散関

係を示す。興味深いことに、245 系では  $\Gamma$  点のホールバンドがフェルミレベルより 90 meV 程度下に沈んでおり、ホールフェルミ面が存在しない (図 1.9 (c))。これは他の鉄系超伝導体と大きく異なる点であり、電子フェルミ面とホールフェルミ面間のネスティングが存在しない。この  $\Gamma$  点でのホールフェルミ面の消失はほかの 245 系に対する ARPES 実験においても確認されている [33, 34]。

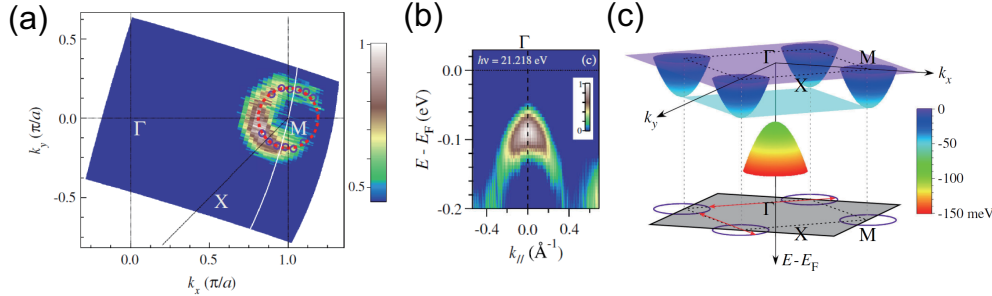


図 1.9 (左)  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  の ARPES 強度。フェルミレベル  $\pm 20$  meV で積分した結果。  
(右) ARPES の結果を基にした  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  のフェルミ面付近のバンド構造。[32]

### 1.1.5 超伝導発現機構に対する理論的アプローチ

鉄系超伝導体の超伝導発現機構に対する理論的アプローチについて紹介しておく [35]。歴史的にみると、Mazin らのグループと Kuroki らのグループによる反強磁性的揺らぎ期限の超伝導機構ではないかという提案が為された [36, 37]。この機構では  $\Gamma$  点にあるホールフェルミ面と M 点にある電子フェルミ面間のネスティングによって反強磁性的揺らぎが引き起こされ、それによって超伝導ペアが形成されるのではないかと考えられた。スピン揺らぎによるペアリングの場合、ネスティングしているフェルミ面間のギャップ関数は符号を変えたがため、これは  $s_{\pm}$  波超伝導と呼ばれている。また、 $\Gamma$  点のホールフェルミ面が存在しない場合 M 点の電子フェルミ面間のネスティングが重要となり、これらの電子フェルミ面間でギャップ関数が符号を変えるため  $d$  波超伝導が実現すると報告されている [37]。

ギャップ関数がスピン波揺らぎ由来の  $s_{\pm}$  の場合、ネスティングベクトルに対応する波数において非弾性中性子散乱スペクトルにレゾナンスピークが存在する事が理論的に示された (図 1.10 (a)) [38]。この予測を確認するため非弾性中性子散乱が行われ、その結果レゾナンスピークに対応すると考えられる散乱が確認された [39, 40]。図 1.10 (b), (c) は  $BaFe_2(As_{0.65}P_{0.35})_2$ 、(d), (e) は  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  に対する非弾性中性子散乱の結果である。共に  $T_C$  以下でネスティングに対応する波数において非弾性散乱スペクトルの強度が増加している様子が報告されている。その一方で、Onari らによると鉄系超伝導体では軌道揺らぎも超伝導発現機構の候補であり、その場合ギャップ関数が符号を変えない  $s_{++}$  波超伝導が実現するという事が示された [42]。また図 1.10 (f) のように  $s_{++}$  波超伝導においても非弾性中性子散乱にピークが確認されることを示した [41]。そして不純物に対する超伝導の安定性から、鉄系超伝導体においては  $s_{++}$  波超伝導が実現していると主張された [43]。また局在スピン描像を用いた次近接相互作用による超伝導発現機構も提案されている [44]。245 系においてはホールフェルミ面が欠如しているため、ネスティングによる揺らぎは期待されないことから、この発現機構の可能性が考えられる。また帯磁率の虚部にレゾナンスピークが現れることが示されている [45]。

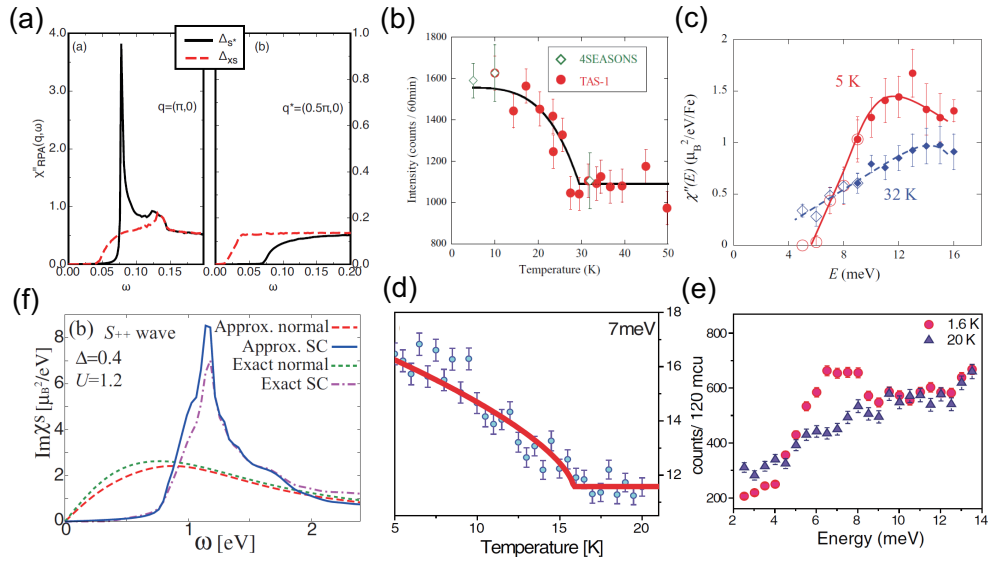


図 1.10 (a)  $s_{\pm}$  波超伝導の場合の帯磁率の虚部 [38]。BaFe<sub>2</sub>(As<sub>0.65</sub>P<sub>0.35</sub>)<sub>2</sub> に対する (b) レゾナンスピークの現れる波数で測定された非弾性中性子散乱強度の温度変化。 (c) 非弾性中性子散乱スペクトルの増強の様子。[39]。FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> に対する (d) レゾナンスピークの現れる波数で測定された非弾性中性子散乱強度の温度変化。 (e) 非弾性中性子散乱スペクトルの増強の様子。[40] (f)  $s_{++}$  波超伝導の場合の帯磁率の虚部 [41]。

## 1.2 梯子型鉄系化合物

鉄系超伝導体の発現機構の候補は Fe の 2 次元正方格子に強く影響を受ける。例えば Fe 格子の次元性を減らすとフェルミ面のネスティングは向上し、軌道自由度が減少することが考えられる。また最近接、次最近接原子の数も変化する。そのため、異なる次元の Fe 格子をもつ物質を研究する事で、これらの要因が超伝導与える影響を明らかにできうと考えられる。ただ、Fe が一次元鎖を形成する場合、それらは強い絶縁体であろうと考えられる。そこで我々は、Fe 原子が 2 次元格子と 1 次元格子の橋渡し的な擬一次元的な二本足の梯子格子に着目した。そして、梯子格子を持つ鉄系化合物を探すことにより文献 [46,47] に報告されていた AFe<sub>2</sub>X<sub>3</sub> 型梯子型鉄系化合物を見出した。

図 1.11 に AFe<sub>2</sub>X<sub>3</sub> 型梯子型鉄系化合物の基本的な構造を示す。鉄系超伝導体同様 Fe 原子に対してカルコゲン X が四面体的に配位しており X<sub>4</sub> 四面体は辺共有している。Fe 原子は二本足の梯子型格子を形成し、図 1.11 では赤実線で示すように紙面奥に向かって梯子が伸びている。同一平面に梯子が並んでいる層が重なっており、その層の間にアルカリ金属、アルカリ土類金属 A が配位している。また、Fe の 2 次元正方格子と二本足梯子型格子の違いを図 1.12 に示す。図の左が Fe の 2 次元正方格子であるが、その中から Fe を一列抜き出して隣り合う梯子の間の距離を広げたものが梯子型鉄系化合物の構造に相当する。

これまでに梯子型鉄系化合物の空間群として *Cmcm* (RbFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [47] 等) 及び *Pnma* (BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [46]) が報告されている。これらの空間群による結晶構造の違いを図 1.13 に示す。図 1.13 (a) は *Cmcm* の結晶構造を、(b) は *Cmcm* の梯子の構造を示す。一方で図 1.13 (c) は *Pnma* の結晶構造を、(d) は *Pnma* の梯子の構造を示す。図 1.13 (a), (c) から、対称性の高い *Cmcm* と比較して、*Pnma* では梯子は平行からずれて並んでいることが分かる。図 1.13 (c) の黒い矢印は *Pnma* において、*Cmcm* からどのように原子が動いたかを示している。図 1.13 (b), (d) から *Pnma* では梯子内

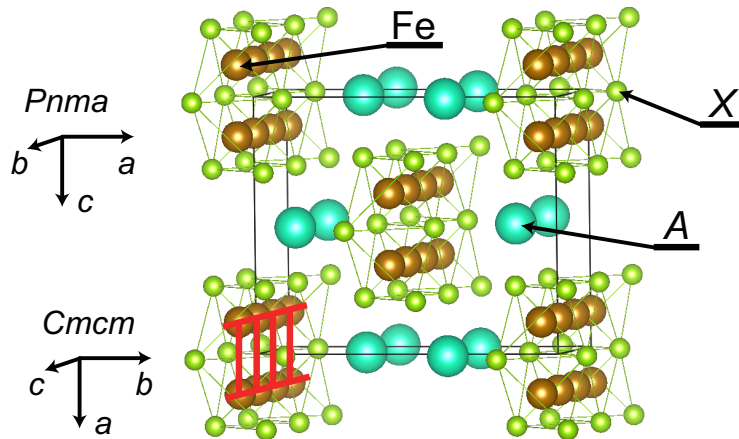


図 1.11 梯子型鉄系化合物の基本的な構造。

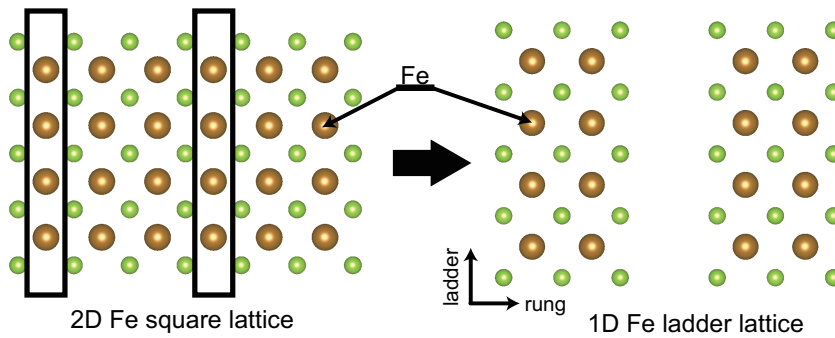


図 1.12 Fe の (左)2 次元正方格子と (右) 二本足梯子型格子の違い

部の構造も横棧が平行でない歪んだ梯子構造となっている。また、Fe の周囲の Se の対称性も下がり、 $Cmcm$  では 2 サイトしかなかった Se のサイトが  $Pnma$  では 3 サイト存在する。

鉄系超伝導体は 245 系を除いて基本的に金属であったが、梯子型鉄系化合物はその低次元性を反映してか絶縁体である。鉄系超伝導体との比較を行うために、金属化や超伝導化が期待されている。この章では、これまでに報告されている梯子型鉄系化合物の物性について述べる。まず現在までに明らかになっている梯子型鉄系化合物の物性を紹介する。次に金属化や超伝導化の可能性、また系統的に物性を掘り下げるために行われた混晶、置換系について説明する。また関連する理論についても紹介する。

### 1.2.1 $BaFe_2Se_3$

$BaFe_2Se_3$  は室温における単結晶 X 線回折から  $Pnma$  の空間群を持つことが知られており [46]、その結晶構造は図 1.13 (b), (d) のようになる。

バルク物性に関してはいくつかの論文から報告があるが [48, 49]、ここでは代表的なものとして図 1.14(a) に抵抗、(b) に各軸方向の磁化、(c) に比熱を示す [48]。図 1.14(a) より電気抵抗は絶縁体的で、磁場中においてもその振る舞いは変わらない。また、抵抗の温度依存性をアレニウス型関数  $\propto e^{\frac{\Delta}{T}}$  でフィッティングすることで熱活性化エネルギー  $\Delta$  は  $\sim 0.2$  eV と見積もられる。一方で 1 次元可変領域ホッピング (variable range hopping, VRH) 型関数  $\propto e^{(\frac{T_0}{T})^{1/2}}$  の方がよくフィットできるという報告もなされている。図 1.14(b) に示されている帯磁率測定の結果では  $a$  軸において 255 K 以下で磁化



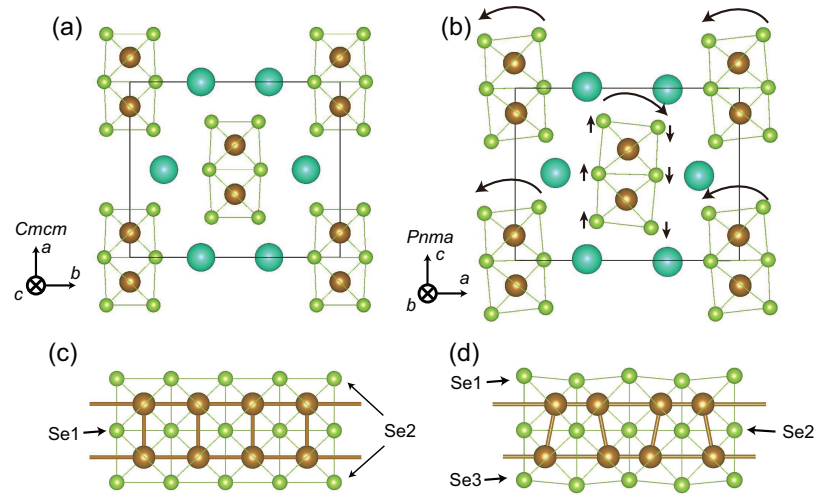


図 1.13 梯子型鉄系化合物における (a) $Cmcmm$  の結晶構造 (b) $Pnma$  の結晶構造 (c) $Cmcmm$  の梯子格子構造 (d)  $Pnma$  の梯子格子構造。

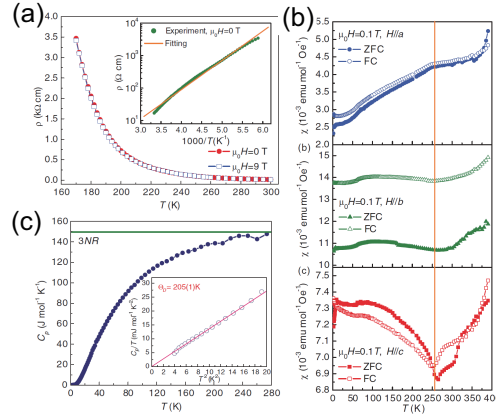


図 1.14  $BaFe_2Se_3$  の (a) 0 T 及び 9 T 下での電気抵抗、(b) 比熱、(c) 各軸方向の帯磁率。[48]

が減少し、反強磁性的と考えられる。室温から磁化が減少しており、逆帯磁率をキュリーワイスフィットすることはできない。図 1.14(c) では、長距離磁気秩序を見せるにもかかわらず比熱に異常が見られない。また低温比熱としてインセットに  $C/T$  の  $T$  依存性が示されているが、0 K で  $C/T$  は 0 と外装できる。

$BaFe_2Se_3$  の磁気構造解明のため多くの粉末中性子回折の結果が報告されている [49–51]。図 1.15 (a) に代表的な粉末中性子回折の結果を示す。粉末中性子回折の結果に対するリートベルト解析から、ブロック磁性と呼ばれる特徴的な磁気構造を持つことが明らかになった。この磁気構造は 4 つのスピンの強磁性的に揃ったブロックが梯子の脚方向に反強磁性的に並んだものである。図 1.16 にその構造を示す。磁気波数は  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ 、モーメントサイズは最低温で  $2.1 \sim 2.8\mu_B$  で  $T_N$  は  $240 \sim 255$  K である [49–51]。鉄系超伝導体の  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  型 Fe 欠損を持つ 245 系において見られる磁気構造と類似している。図 1.15 (a) のインセットに示すように  $T_N$  より上で、最も強い磁気反射  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ,  $Q \sim 0.72 \text{ \AA}^{-1}$  付近に短距離相関的な磁気散漫散乱が存在する事が報告されている。この相関長は  $20 \sim 35 \text{ \AA}$  程度で、数ユニットセル程度の長さである。

$BaFe_2Se_3$  では、磁気秩序が発達するとともに結晶構造に歪みが生じることがリートベルト解析から報告されている [49]。図 1.15 (b) に示したように、 $T_N$  より下の 200 K において局所構造の Fe-Fe 間距

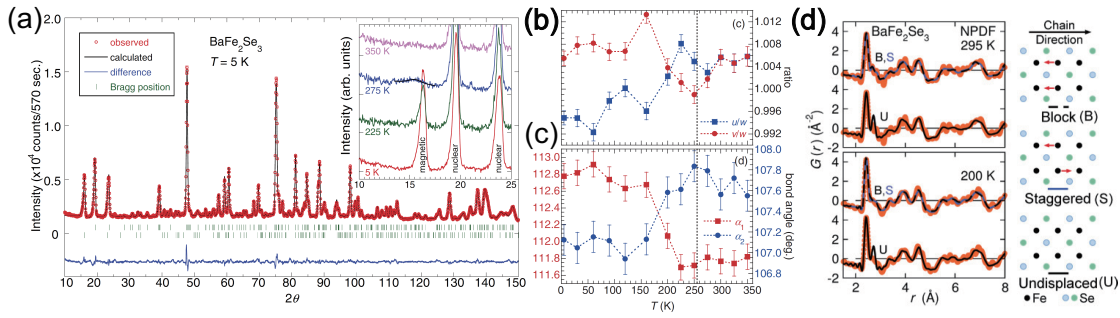


図 1.15  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  に対する (a) 5 K での中性子粉末回折の結果。インセットは最も強い磁気散乱付近の様子。リートベルト解析から求めた (b) Fe-Fe 間距離の (脚方向  $u, v$ )/(横方向,  $w$ ) の比及び (c)  $\text{Se}_2\text{-Fe-Se}_3$  間角度  $\alpha_1, \alpha_2$  [49]。 (d) は粉末中性子回折から求めた二体分布関数及び考えられる Fe 原子のずれ [50]。

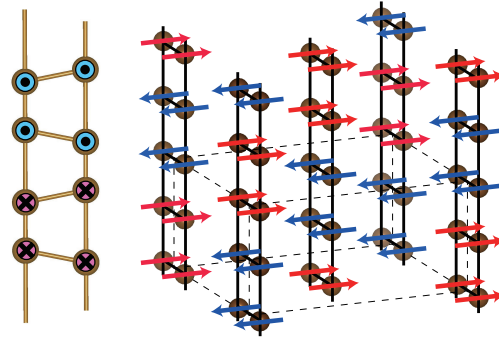


図 1.16 ブロック磁性の磁気構造。(左) 梯子内部の構造 (右) 梯子間の構造。

離及び  $\text{Se}_2\text{-Fe-Se}_3$  間角度に大きな変化が見られる。粉末中性子回折の結果から得られた二体分布関数 (Pair Distribution Function, PDF) からは  $Pnma$  の Fe 梯子格子は室温においても、リートベルト解析で  $T_N$  以下で見られるような歪みがおきていることが Caron らによって報告されている [50]。図 1.15 (d) に PDF から考え得る Fe 原子のずれ方を示す。図 1.15 (d) 中の Staggered タイプのずれが  $Pnma$  の空間群に対応するが、PDF の結果では  $Pnma$  より対称性の低い  $Pmc2_1$  である Block タイプのずれと区別をつけることができない。また、Fe 原子のずれが室温から確認された。粉末中性子回折に対するリートベルト解析の結果は平均化された構造を見ている一方で、PDF からは局所的な Fe-Fe 間距離が分かる。そのため、室温で既に Fe 原子位置はずれているがそのずれに相関はなく、 $T_N$  より温度が下がるとそのずれが秩序化することが考えられる。

粉末中性子回折に用いる典型的な中性子のエネルギーはおおよそ  $\sim 40$  meV 程度である。それに対応して、中性子回折による磁気反射は  $10^{-13}$  sec のタイムスケールより遅いスピン相関成分に対応する。従って中性子回折からはスピン秩序が本質的に静的か、それとも  $10^{-13}$  sec 以下の速さで揺らいでいるのかは区別がつかない。一方で比熱の異常は実験室的時間スケール  $\sim 1$  sec での秩序化に対応する。このため比熱の結果に  $T_N$  で異常が見られないことから、磁気秩序は  $10^{-13}$  sec より遅く  $\sim 1$  sec より早いタイムスケールでゆっくりと秩序化していることが考えられる。そこで、中性子より遅い  $10^{-7}$  sec 程度のタイムスケールを持ち原子核位置の内部磁場を測定することができるメスbauer測定が行われた [52]。図 1.17 に室温から最低温までのメスbauer測定の結果を示す。メスbauer測定では光源を回転させ試料との相対速度を変化させることで二次のドップラー効果を用いて  $\gamma$  線のエネルギーを変化させるため、横軸の速度はエネルギーに相当する。図 1.17 (a) は室温と最低温のメスbauerスペク

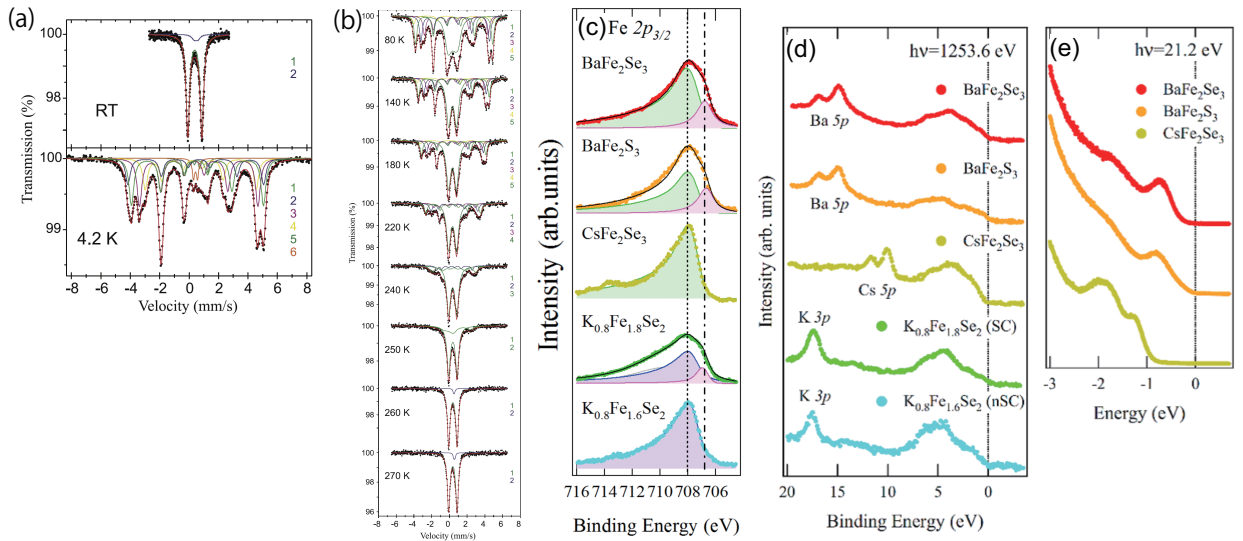


図 1.17 BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の (a) 室温と最低温でのメスbauer測定の結果 (b)  $T_N$  を横切った際のメスbauerスペクトルの温度変化 [52]。梯子型鉄系化合物及び 245 系鉄系超伝導体に対する (c) X 線光電子分光の結果 (d), (e) 紫外線光電子分光の結果 [53]。

トルの結果である。図 1.17 (b) は 270 K から 80 K までのスペクトルの温度変化である。室温付近では二本のピークが現れるが、これは磁気的なものではなく Fe 原子核周囲の電荷分布が立方対称でないことから、核四極子の向きによって Fe 原子核のエネルギーが異なる事による (図 1.17 (a) 上)。常磁性状態では原子核の感じる内部磁場は  $10^{-7}$  sec. のタイムスケールから見て十分に平均化されるため 0 とみなせる。 $T_N$  より下では  $10^{-7}$  sec のタイムスケールよりもゆっくりと運動するスピンの現れ、そのスピン相関がなす内部磁場と Fe 原子核のスピンとの相互作用により各順位が分裂した結果、6 つのピークが発達し始める (図 1.17 (a) 下)。この時スペクトルは  $T_N$  直下ですぐには変化しない。図 1.17 (b) にスペクトルの温度変化の様子を表す。250 K から温度を下げてても常磁性的な二本のピークは残っており、180 K で 50 % 程度、80 K でも 32 % 程度の常磁性的な成分が存在する。またこの時、メスbauerスペクトルは異なる 4 種類の内部磁場の存在を示唆する。つまり、Fe は 4 サイト存在することになるが、 $Pnma$  の空間群では Fe は 1 サイトしか存在しない。

また BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は絶縁体である一方で、モーメントサイズは  $2.8\mu_B$  と高スピン状態のフルモーメント  $4\mu_B$  が出ていない。このことから、遍歴的な成分の存在が考えられる。電子状態を観察するため、光電子分光が行われた [53]。光電子分光は内殻や価電子帯の電子を叩き出しその分布を調べる。図 1.17 (c) に X 線光電子分光の結果を、図 1.17 (d), (e) に紫外光電子分光の結果を示す。図 1.17 (c) は内殻の 2p 電子の様子を調べており、BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> のスペクトルは局在成分 (図中青) と遍歴成分 (図中赤) に分離できる。BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> には両方の成分が確認でき、これは超伝導化する  $K_xFe_{2-y}Se_2$  のスペクトルと非常に似ている。価電子帯に関しては図 1.17 (d), (e) のようになっており、エネルギーギャップは 0.4 eV より大きいことが予想される。

光電子分光の結果において、遍歴的、局在的電子が存在する場合に現れるピーク位置は、図 1.18 の結果から考察されている [54]。FeS<sub>2</sub> は絶縁体で低スピン状態の Fe<sup>2+</sup> であることが知られており、S は Fe の周囲に 8 面体的に配位し 8 面体は変共有している。一方 FeS は金属で室温において反強磁性秩序を持ち、FeS<sub>2</sub> 同様 S は Fe の周囲に 8 面体的に配位しているが、8 面体は頂点共有である。図 1.19 に示されているように、金属である FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> は 707 eV のところにピークを持ち、絶縁体である FeS<sub>2</sub> は 708 eV のところにピークを持つ。なお、710 eV は Fe<sup>3+</sup> が存在する場合にピークが現れるエ

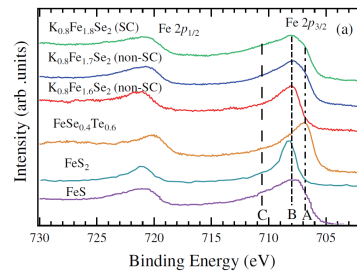


図 1.18 室温における超伝導相を見せる  $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 、絶縁相にある  $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 、 $\text{FeS}_2$  及び  $\text{FeS}$  に対する X 線光電子分光の結果 [54]。

エネルギーである。

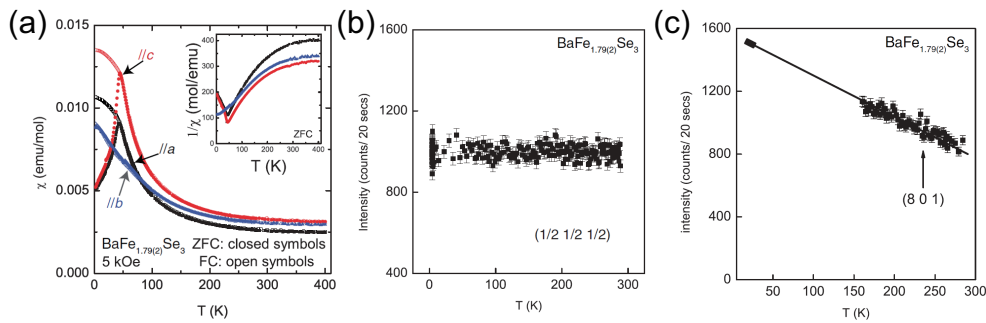


図 1.19  $\text{BaFe}_{2-\delta}\text{Se}_3$  の (a) 磁化の温度変化 (b) 逆格子点  $(1/2, 1/2, 1/2)$  における単結晶中性子回折強度の温度変化 (c) 801 核散乱の温度変化 [55]。

Fe 欠損した  $\text{BaFe}_{2-\delta}\text{Se}_3$  ( $\delta \sim 0.2$ ) では長距離磁気秩序がなくなり、スピングラス的振る舞いが報告されている [55]。Fe 欠損はホールドーブに相当し、この場合 Fe の形式価数は  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{2.22+}$  へと変化している。図 1.19 (a), (b) にその様子を示す。図 1.19 (a) は  $\text{BaFe}_{2-\delta}\text{Se}_3$  に対する磁化測定の結果である。 $a, c$  軸方向に異方的なスピングラス的異常が見られる。梯子の脚方向である  $b$  軸方向にはそのような異常が見られない。このときの単結晶中性子回折の結果が図 1.19 (b) のように報告されている。ブロック磁性の長距離磁気秩序が存在すれば、 $T_N = 250\text{K}$  以下で磁気散乱が発達するはずである。しかし  $T_N$  より十分下の  $4\text{K}$  までの結果にはそのような散乱は全く存在せず、長距離秩序は Fe 欠損により破壊されている様子が分かる。この時の結晶構造であるが、801 核散乱の温度変化が報告されている。801 核散乱は  $Pnma$  では許されているが、 $Cmcm$  では禁制反射である。その温度変化は図 1.19 (c) のようになっており、温度の増加と共に大きく減少している。高温での  $Pnma$  から  $Cmcm$  への相転移を示唆している。

$\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  では高圧、高温における  $Pnma$  から  $Cmcm$  への構造相転移も報告されている [56]。高圧下の結晶構造の変化を探るため、粉末試料をダイヤモンドアンビルセル (Diamond Anvil Cell, DAC) に入れ圧力を印加し、放射光を用いた散乱実験が行われている。その結果、 $6\text{GPa}$  の高圧下で  $Pnma$  の空間群が  $Cmcm$  の空間群へと相転移する事が明らかになった。図 1.20 (a), (b) にその様子を示す。図 1.20 (a) は 112 反射の積分強度の圧力変化で、(b) は体積の圧力変化である。112 反射は  $Pnma$  では許されているが、 $Cmcm$  では禁制反射である。112 反射の積分強度は圧力の増加に対して線形的に減少し、 $6\text{GPa}$  で 0 になる。この 0 になるところで  $Pnma$  が  $Cmcm$  へと変化していると考えられる。401 や 013 反射についても  $Pnma$  では許容されているが、 $Cmcm$  では禁制反射だが、これらも  $6\text{GPa}$  より高い圧力で消えることが報告されている。また 112 反射から決定した  $6\text{GPa}$  において体積の



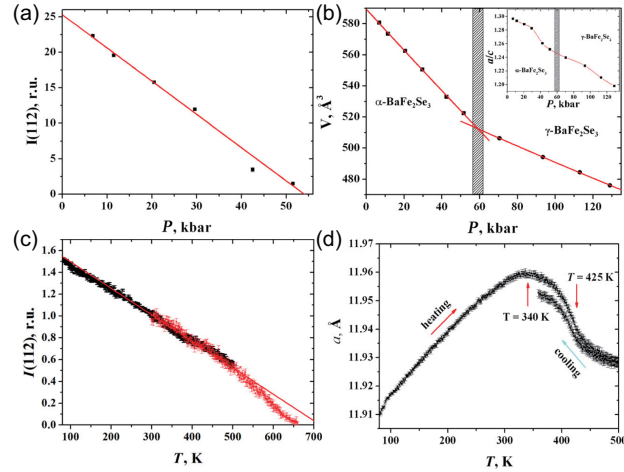


図 1.20 BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の (a) (112) 散乱の積分強度の圧力変化 (b) 体積の圧力変化 (c) (112) 散乱の積分強度の温度変化 (d)  $a$  軸長の温度変化 [56]。

圧力依存性が変化している。高温においても、 $Pnma$  から  $Cmcm$  への構造相転移が観測されている。図 1.20 (c) にその様子を示す。図 1.20 (a) は 112 反射の積分強度の温度変化である。温度の増加と共に 112 反射の積分強度は減少し、660 K で 0 になり、 $Cmcm$  へ相転移している。異なる空間群への構造相転移だけでなく、BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> では 425 K 付近で  $a$  軸長にヒステリシスが見られる。図 1.20 (d) にその様子を示す。図 1.20 (d) は  $a$  軸長の温度変化である。この時何らかの 1 次相転移が期待されるが、詳しいことはわかっていない。

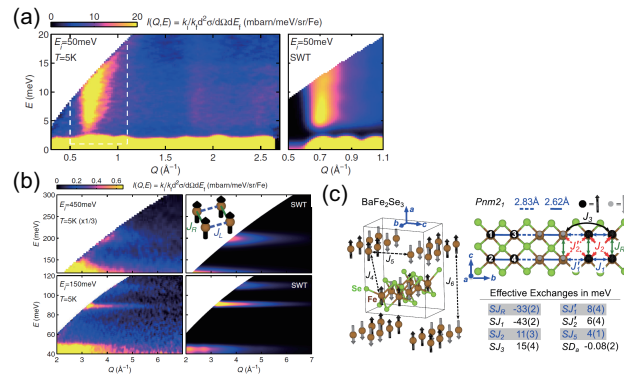


図 1.21 BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の (a) 低エネルギー磁気励起 (b) 高エネルギーに見られる磁気励起 (c) 得られた磁気励起をマグノンとした場合の交換相互作用 [57]。

BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> に見られるブロック磁性は非常にユニークな磁気構造であり、その微視的な起源に興味を持たれる。それを明らかにするため、我々の研究と並行して BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の粉末試料に対する非弾性中性子散乱実験が行われている [57]。図 1.21 (a) (左) が報告されている低エネルギーの磁気励起である。～5 meV 程度のギャップが確認できる。図 1.21 (b) (左) が高エネルギーに見られる磁気励起である。散乱の  $Q$  依存性は磁気形状因子によって説明がつく。低エネルギーと高エネルギーの磁気励起を線形スピン波理論を用いてマグノンの分散としてフィッティングした場合に得られる交換相互作用定数が図 1.21 (c) に示されている。それによると梯子の層方向には交換相互作用は無視できる程度の強さしかなく、となりあう梯子間の交換相互作用は梯子内の相互作用と比較して一桁程度小さい、擬一次元的であることが報告されている。この場合低エネルギー磁気励起は、4 つの強磁性的なスピンのブロック

が同じ位相で揺らぐマグノンの音響モード、高エネルギーの磁気励起はスピンのブロック内部で異なる位相で揺らぐマグノンの工学モードに相当すると考えられる。フィッティングの結果から得られた交換相互作用定数で再現した磁気励起が図 1.21 (a), (b) (右) に示されている。得られた散乱強度から散乱ベクトルと各周波数に依存する帯磁率の虚部が得られる。観測された全てのエネルギー領域での帯磁率の虚部の和から、動的に揺らいでいる分も考慮に入れたモーメントサイズが求まる。それによると 300 meV までにモーメントは  $m_{\text{tot}} = 16(3)\mu_B$  と得られた。これは  $16 = g^2 S(S+1)\mu_B$  から  $S$  に焼き直すと  $S \sim 3/2$  で、Fe が高スピン状態にある場合の  $S = 2$  より  $1/2$  ほど小さい。

BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> では 11 K において超伝導化するという報告が為された [51]。しかしこれは  $\beta$ -FeSe 不純物相によるものだと考えられている [48]。

### 1.2.2 CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は室温における単結晶 X 線回折から  $Cmcm$  の空間群を持つことが知られており [47]、その結晶構造は図 1.13 (a), (c) のようになる。CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> のバルク物性は図 1.22 (a), (b), (c) のように報

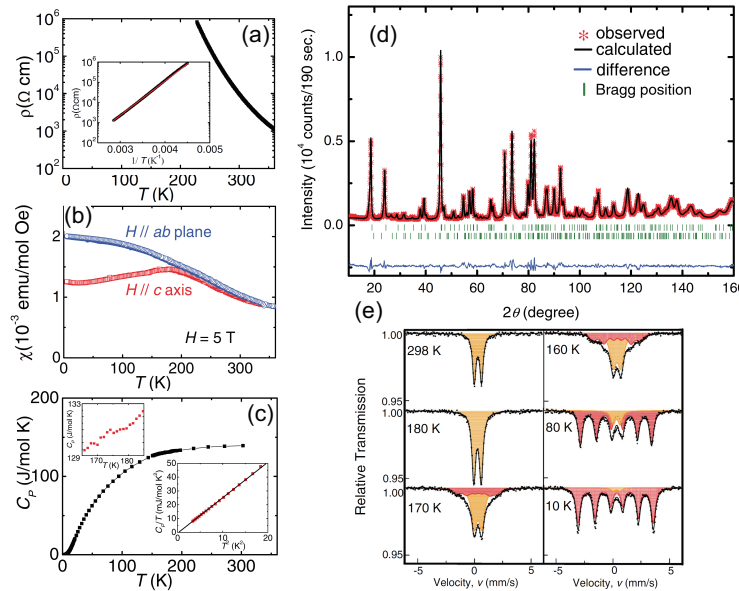


図 1.22 CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の (a) 電気抵抗、(b) 比熱、(c) 帯磁率 (d) 5 K での中性子粉末回折の結果 (e) メスバウアースペクトル [58]。

告されている [58]。図 1.22 (a) に電気抵抗を示す。Fe の形式価数が Fe<sup>2.5+</sup> の中間価数であるにもかかわらず、電気抵抗は絶縁体的な振る舞いを示す。温度依存性はアレニウスタイプの関数  $\propto e^{\frac{\Delta}{kT}}$  でよくフィッティングできて、 $\Delta = 0.34$  eV と BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> より大きな値を取ることが分かっている。図 1.22 (b) に 5 T の磁場中における帯磁率測定の結果を示す。梯子の脚に平行な方向とそれに垂直な方向で温度依存性が異なり、梯子の脚方向にスピンの向いた反強磁性構造を持つと考えられる。帯磁率の折れ曲がりから  $T_N$  は 175 K と見積もられる。強磁性的の不純物の影響からか、キュリーワイス則は用いることができない。図 1.22 (c) に比熱測定の結果を示す。BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と同様に、 $T_N$  において異常が見られなかった。 $T \rightarrow 0$  で  $C/T \rightarrow 0$  へ向かって減少し、デバイ温度は 164 K と報告されている。

CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の磁気構造を明らかにするため粉末中性子回折が行われた。図 1.22 (d) にその結果を示す。BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と異なり強い磁気散乱は存在しない。磁気波数は  $(1/2, 1/2, 0)$  であり、磁気構造は図 1.23 に示すようなストライプ磁性が報告されている。モーメントサイズは  $1.8 \mu_B$  である。磁気散乱が

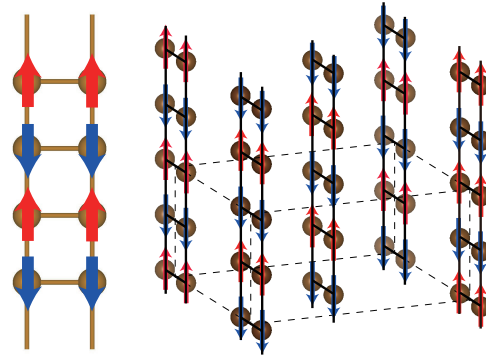


図 1.23 ストライプ磁性の磁気構造。(左) 梯子内部の構造 (右) 梯子間の構造。

発達を始める温度は磁化測定で決定した  $T_N$  と矛盾しない。

$\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  においても比熱の結果に  $T_N$  で異常が見られないことから、この原因を探るためメスbauer測定が行われている [58]。図 1.22 (e) は室温から 10 K までのメスbauerスペクトルである。やはりスペクトルは  $T_N$  直下ですぐには変化せず、低温まで常磁性成分が存在する。また一貫して Fe は 1 サイトである。形式価数が  $\text{Fe}^{2.5+}$  であるが、メスbauerのタイムスケールでは電荷秩序の兆候は見られない。

$\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  は  $\text{Fe}^{2.5+}$  の形式価数を取るにもかかわらず  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  より大きい熱活性化エネルギーを持つ絶縁体である。その電子状態を明らかにすべく光電子分光が行われている [53]。図 1.17 (c) に  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  に対する X 線光電子分光の結果を載せる。708 eV 付近に単一のピークが現れることから、Fe は  $\text{Fe}^{2+}$  に対応する単一のサイトのみが存在する事が示される。 $\text{Fe}^{3+}$  が存在する場合、711 eV 付近にもピークが現れることが知られているが、図 1.17 (c) にそのようなピークは見られない。配位子のバンド幅を無視する  $\text{FeSe}_4$  クラスターモデル [54, 59] を用いたフィッティングでは、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  では電荷移動エネルギー  $\Delta$ 、Fe 3d 電子間のクーロン斥力  $U$  として  $\Delta = 2.0 \text{ eV} < U = 3.5 \text{ eV}$  が実験結果を再現している。この事から  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  は Se による電荷移動型絶縁体である可能性が示唆されている。図 1.17 (d), (e) に紫外光電子分光の結果を示す。図 1.17 (d) から価電子帯において Ba 5p 軌道と Cs 5p 軌道のエネルギーが 5 eV 程異なっていることが分かる。また図 1.17 (e) からフェルミ準位からのギャップは  $\sim 0.8 \text{ eV}$  と見積もられる。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  において 0.8 eV の位置にあるピークが低エネルギー側にシフトしているためにギャップが開いているように見えるが詳細は分からない。 $\text{Fe}^{2+}$  とみられる単一ピークしか存在しないため、有効価数とのずれに相当するホールは Se 原子にリガンドホールとして局在するのではないかと考えられている [53]。

### 1.2.3 $\text{BaFe}_2\text{S}_3$

$\text{BaFe}_2\text{S}_3$  は室温における単結晶 X 線回折から  $Cmcm$  の空間群を持つことが知られており [46]、その結晶構造は図 1.13 (a), (c) のようになる。

$\text{BaFe}_2\text{S}_3$  のバルク物性は図 1.22 (a), (b), (c) のように報告されている [60]。図 1.24 (a) に電気抵抗を示す。電気抵抗は絶縁体的な振る舞いを示す。梯子の脚方向とそれに垂直な方向の電気抵抗の異方性も測定されており [61]、梯子の脚方向の方が垂直方向より一桁小さい電気抵抗を示す一方で、温度依存性は同じである。この時低温で熱活性化エネルギーは 0.07 eV 程度と報告されている。図 1.24 (b) に 5 T の磁場中における帯磁率測定の結果を示す。梯子の横棧方向に平行な方向とそれに垂直な方向で温度依存性が異なり、梯子の横棧方向にスピンの向いた反強磁性構造を持つと考えられる。帯磁率

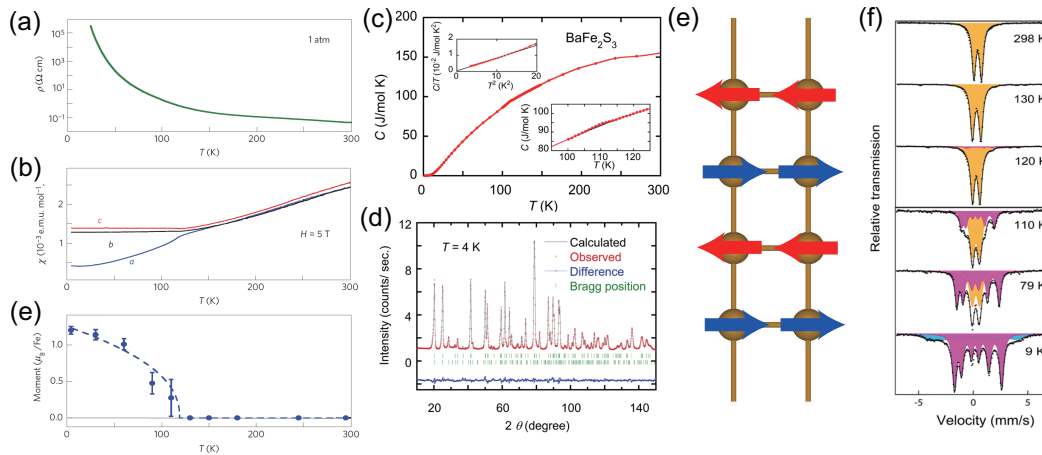


図 1.24 BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の (a) 電気抵抗、(b) 比熱、(c) 帯磁率 (d) 5 K での中性子粉末回折の結果 (e) 磁気モーメントの温度変化 (f) 梯子内部の磁気構造 (g) メスバウアースペクトル [60]。

の異方性から  $T_N$  は 120 K と見積もられる。BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> においてもキュリーワイス則は有効でない。図 1.24 (c) に比熱測定の結果を示す。BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と異なり、 $T_N$  において異常が見られた。図 1.24 (c) 右下のインセットにその様子が示されている。しかし異常に伴うエントロピーの放出は  $2R \ln 2$  ( $R$  は気体定数) の 0.44 % 程度と非常に小さい。モーメントが小さいにもかかわらず他の梯子型鉄系化合物とことなり BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> においてのみ異常が見られる原因はまだはっきりしていない。 $T \rightarrow 0$  で  $C/T \rightarrow 0$  へ向かって減少し、デバイ温度は 244 K と報告されている。CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の磁気構造を明らかにするための粉末中性子回折も報告されている。図 1.24 (d) にその結果を示す。CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と同じ磁気波数  $(1/2, 1/2, 0)$  を持つが、磁気構造は図 1.23 に示すようにスピンの方向は CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と異なり梯子の横棧方向を向いたストライプ磁性が報告されている。モーメントサイズは図 1.24 (e) の通り  $1.2 \mu_B$  である。この図から磁気散乱が発達を始める温度は磁化測定で決定した  $T_N$  と矛盾しないことが分かる。BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> においてもメスバウアー測定が報告されており、図 1.24 (f) が報告されているメスバウアースペクトルである。スペクトルは  $T_N$  直下ですぐには変化せず、低温まで常磁性成分が存在し、Fe は 1 サイトである。図中の青い成分は不純物由来とされている。光電子分光の結果は図 1.17 (c) に室温での X 線光電子分光の結果を示す [53]。Fe<sup>2+</sup> に相当する局在的な成分と遍歴的な成分が確認されたが、BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と比較して局在的な成分は少ない。図 1.17 (e) の結果から BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> のギャップは確認できない程小さいことが明らかになった。

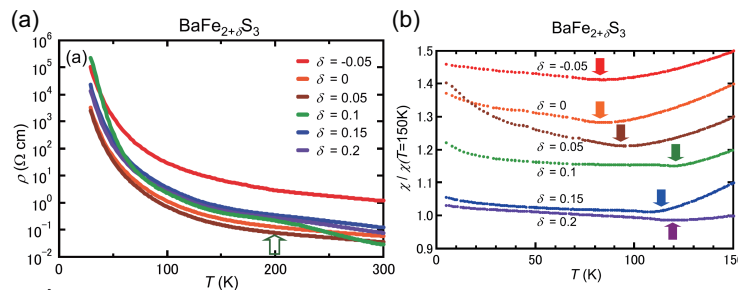


図 1.25 各仕込み組成 BaFe<sub>2+δ</sub>S<sub>3</sub> に対する (a) 電気抵抗、(b) 帯磁率の温度変化 [62]。

BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は仕込み組成を変化させることで電気抵抗、 $T_N$  が変化することが報告されている [62]。図 1.25 (a) に各仕込み組成に対する電気抵抗の温度依存性を示す。図中の矢印が示すように 200 K にお

いて電気抵抗に異常が見られ、 $\text{Fe}_{2.1}$  の組成において最も大きくなる。この  $\text{BaFe}_{2.1}\text{S}_3$  では電気抵抗の温度変化はアレニウス型関数でよくフィットできる事が報告されている。この時の熱活性化エネルギーは 0.047 eV であり、 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  や  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  と比べて非常に小さい。これは光電子分光の結果と矛盾しない。一方で他の組成においては 1D-VRH 型関数が良く温度変化を説明している。この組成依存性は帯磁率にも現れており、図 1.25 (b) には各組成における帯磁率の温度変化を載せる。帯磁率の折れ曲がり (図中矢印) が  $T_N$  を示しているが、 $\text{BaFe}_{2.1}\text{S}_3$  の仕込み組成において最も高い 120 K が報告されている。

#### 1.2.4 梯子型鉄系化合物の物性まとめ

これまでに梯子型鉄系化合物について述べてきたが、ここでその物性をまとめておく。 $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  に関しては後ほど詳しく説明するが、ここにまとめておく。

$\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  は形式価数が  $\text{Fe}^{2.5+}$  であるにもかかわらずチャージギャップは他の梯子型鉄系化合物より大きい。加えて、Fe が中間組成ならば光電子分光の結果に  $\text{Fe}^{3+}$  に対応するピークが現れ、またメスバウアー測定においても価数の異なる Fe サイト数に対応してピークが分裂するはずである。にもかかわらず、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  は単一の Fe サイトを示している。これらの結果から、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  においては Fe は  $\text{Fe}^{2+}$  のままで、梯子の真ん中の Se1 サイトにホールが局在しているのではないかと提案された [54]。図 1.26 にその模式図を示す。Se1 サイトはユニットセル内に 4 つ存在し、 $\text{Fe}^{2+}$  とした場合の余剰ホールと同じ個数である。そして、 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  や  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  において遍歴的な成分が見られたのは Se サイトと Fe サイト間で共有結合的に分子起動を形成し電子をやり取りしているためではないかと提案されている。 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  ではホールが Se サイトに入り、遍歴的な電子を埋めてしまっているのではないかと考えられる。

もし  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  においても Fe が  $\text{Fe}^{2+}$  であるのならば、梯子型鉄系化合物では梯子の脚方向の Fe-Fe 最近接距離も (leg) と熱活性化エネルギーの間に相関がみられる。そこでこの表にその長さも同時に示しておく。なお rung は梯子の横棧方向の Fe-Fe 最近接距離である。

表 1.1 梯子型鉄系化合物の物性のまとめ

	$\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ [49]	$\text{CsFe}_2\text{Se}_3$ [58]	$\text{BaFe}_2\text{S}_3$ [60]	$\text{KFe}_2\text{Se}_3$ [63]
空間群	$Pnma$	$Cmcm$	$Cmcm$	$Cmcm$
磁気構造	ブロック	ストライプ	ストライプ	ストライプ
$T_N$	~ 250 K	~ 175 K	~ 120 K	~ 250 K
鉄の形式価数	2+	2.5+	2+	2.5+
デバイ温度	183 K	164 K	264 K	-
熱活性化エネルギー	0.13 eV	0.34 eV	0.047 eV	-
leg	2.72 Å	2.85 Å	2.64 Å	2.80 Å
rung	2.70 Å	2.75 Å	2.70 Å	2.75 Å

#### 1.2.5 置換混晶系

梯子型鉄系化合物の物性を系統的に調べるため、また金属化、超伝導化の可能性を探るため、いくつかの置換・混晶系に対する研究がおこなわれている。



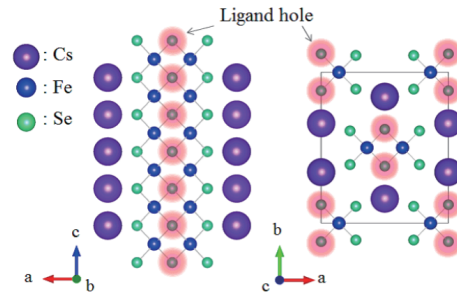


図 1.26  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  においてホールが Se1 サイトに局在している模式図 [54]。

### $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$

本研究の先駆的研究として、Caron らによる  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の研究が存在する [63]。これは  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と  $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  の混晶系である。 $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  は  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  と同じ空間群  $Cmcm$ 、ストライプ磁性、鉄の形式価数  $\text{Fe}^{2.5+}$  を持つことが知られている [63](表 1.1)。

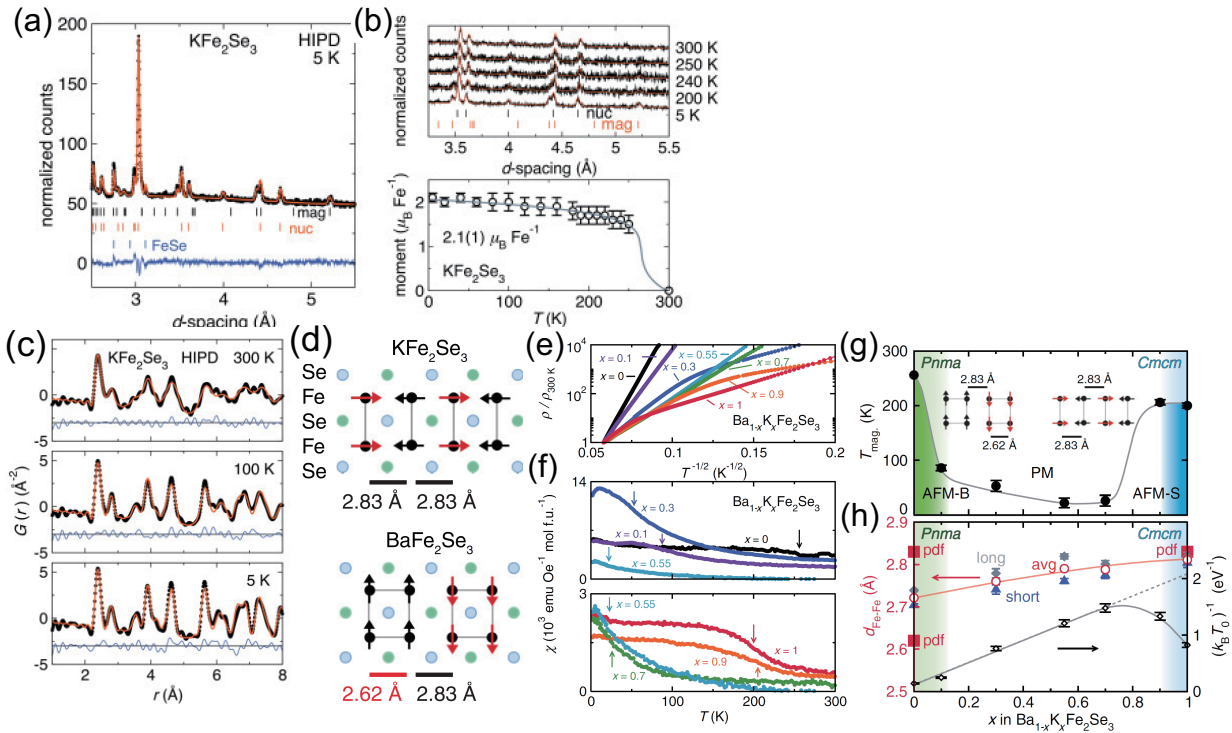


図 1.27  $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  の (a) 5 K における粉末中性子回折及びリートベルト解析の結果。 (b) 磁気反射及び得られたモーメントサイズの温度依存性。 (c) PDF。 (d) PDF から得られた Fe の局所構造。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の (e) 電気抵抗の温度依存性。 (f) 帯磁率の温度依存性。 (g) 温度組成相図。 (h) Fe-Fe 間距離及び  $(k_B T_0)^{-1}$  の組成依存性。 [63]

図 1.27 (a) が報告されている  $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  に対する 5 K における粉末中性子回折及びリートベルト解析の結果である。図 1.27 (b) には 300 K から 200 K にかけて磁気反射の成長していく様子が示されている。これによると  $T_N$  は 250 K 程度と見積もられている。またモーメントサイズは  $2.1(1) \mu_B$  である。彼らは得られた粉末中性子回折から PDF を求めており、それが図 1.27 (c) である。それによると  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と異なり Fe 原子はリートベルトの結果からずれている様子は得られていない。 $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  の

磁気構造と Fe 原子の位置は合わせて図 1.27 (d) に示されている。磁気波数が  $(1/2, 1/2, 0)$  と得られているため、 $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  の磁気構造は  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  と同様図 1.23 である。

電気抵抗、帯磁率はペレットにした粉末試料を用いて測定されている。図 1.27 (e) が室温で規格化された電気抵抗の温度変化を 1D-VRH 型プロットしたものである。温度の減少 (図 1.27 (e) では横軸右方向) に伴い抵抗が増加していることから絶縁体的振る舞いを示していることが分かる。図 1.27 (f) は各組成に対する帯磁率である。彼らは強磁性的不純物の影響を減らすために 2 T の磁化から 1 T の磁化を差し引いたものを磁場 1 T で割ったものを帯磁率として採用している。ペレットに対する帯磁率測定であり、帯磁率の折れ曲がりを  $T_N$  としている。

図 1.27 (g) が報告されている帯磁率から得られた  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  温度組成相図である。中間組成で大きく  $T_N$  が減少している様子が分かる。両母物質で磁気構造が異なるため、いずれかの中間組成で磁気構造が変化していると考えられるが、詳細な磁気構造の変化に関してはペレットに対する帯磁率測定でははっきりとわからない。図 1.27 (h) は最近接 Fe-Fe 間距離と 1D-VRH 型フィッティング  $\propto e^{(T_0/T)^{1/2}}$  における  $T_0$  の組成依存性である。

また Bao らによる  $x = 0.4$ , つまり  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_3$  に対する研究がおこなわれている。 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_3$  に対する電気抵抗、帯磁率の異方性、比熱測定が報告されている。図 1.28 (a) が電気抵抗の温度依存性である。梯子の脚方向とそれに垂直な方向が測定されているが、梯子の脚方向の方がおよそ一桁ほど電気抵抗が低く、擬一次元的な梯子格子を反映している。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と異なり [61]、温度依存性は異なるように見える。図 1.28 (b) が帯磁率の異方性である。帯磁率が異方的なスピングラス的振る舞いを示しており、梯子の脚方向は 30 K, それに垂直な方向は 40 K が転移温度である。図 1.28 (c) が比熱測定である。低温比熱に異常はなく、デバイ温度は 138 K である。

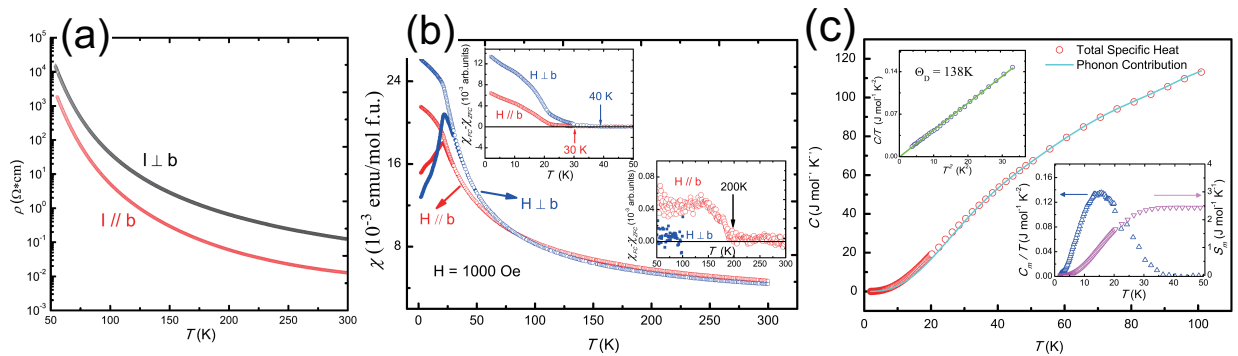


図 1.28  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の (a) 電気抵抗の異方性 (b) 帯磁率の異方性 (c) 比熱の温度依存性。[64]

### $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Se}_3$

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Se}_3$  [65] は Co 置換による電子ドーピング系である。図 1.29 (a) には混晶系の格子定数の組成依存性が示されている。Co ドープにより梯子の層方向に対応する  $a$  軸長が変化している一方で、他の軸はほとんど変化していない。体積も  $a$  軸長の変化に対応するように減少しており、これは  $\text{Co}^{2+}$  イオン半径  $0.58 \text{ \AA}$  は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの  $0.63 \text{ \AA}$  より小さいこととコンシステントである。なおこの時空間群は  $Pnma$  のまま変化しないことが単結晶 X 線回折の結果から得られていると報告されている。図 1.29 (b) に報告されている各組成での電気抵抗を示す。キャリアドーピングによる金属化が期待されたが絶縁体的振る舞いを示す。組成量に対して抵抗が減少していく振る舞いが見られる。高温での熱活性化エネルギーの組成変化は図 1.29 (c) に示されている。 $x = 0$  では  $0.2 \text{ eV}$  あった熱活性エネルギーが  $x =$

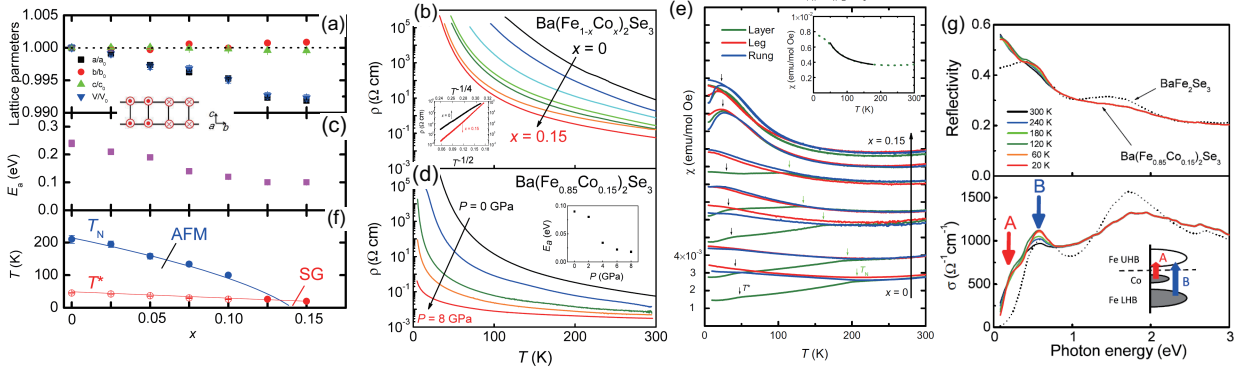


図 1.29  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Se}_3$  の (a) 格子定数の組成依存性 (b) 各組成  $x$  における電気抵抗の温度変化 (c) 熱活性化エネルギーの組成依存性 (d)  $x = 0.15$  の組成に対し圧力印加した際の電気抵抗の温度変化。インセットは熱活性化エネルギーの圧力依存性 (e) 各組成の 5 T の磁場中での帯磁率の異方性 (f) 磁気転移温度の組成依存性 (g) 光学測定の結果 [65]。

0.1 では 0.1 eV まで減少しているが、そこからほとんど変化がなくなっており、Co ドープによる金属化は難しいと考えられる。そのため高压下での電気抵抗測定が報告されており、図 1.29 (d) に示されている。常圧から圧力を 8 GPa まで印加することで電気抵抗の減少が見られるが、金属化は起こっていない。熱活性エネルギーの圧力変化は図 1.29 (d) のインセットに示されているが、4-8 GPa で変化は頭打ちになっている。5 T の磁場中での帯磁率の軸異方性を図 1.29 (e) に示す。各データは見やすさのためにシフトされているが、反強磁性的な異方性が  $x = 0$  から 0.1 まで現れている。このとき低温においてスピングラス的な折れ曲がり確認された。 $x = 0.125, 0.15$  に関しては反強磁性的な異方性は見られずスピングラス的な振る舞いのみが見られる。また図 1.29 (f) にあるように  $T_N$  は  $x$  の増加に伴い減少している様子がわかる。長距離的なブロック磁性は  $x = 0.125$  ではほとんど抑えられているように見える。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_2\text{Se}_3$  の光学測定および、それに対するクラマラスクローニツヒの変換から得られた光学伝導度が図 1.29 (g) のように報告されている。図 1.29 (g) には  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  の結果があるが、それと比較して  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_2\text{Se}_3$  では 1.7 eV 付近の強度が減少し代わりに低エネルギー側の 0.2 eV 付近の強度が増加している。また温度の低下と共に 0.2 eV 付近の強度が減少するとともに 0.6 eV 付近のモードの強度が増加している。図 1.29 (g) に示されているように、Co による電子ドープでは電子はフェルミレベル以下に Co の不純物準位を形成するため電気抵抗や熱活性エネルギーは減少するものの依然として絶縁体的であるという考察が為されている。

### $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$  [65] は K 置換によるホールドープ系である。図 1.30 (a) に各組成に対する電気抵抗の温度変化が報告されている。ホールドープにもかかわらず、電気抵抗にほとんど変化がない。 $x = 0$  から 0.1 にかけて少し減少するものの、 $x = 0.15, 0.2$  と再度増加する様子が分かる。図 1.30 (b) には電気抵抗を 1D-VRH 型にプロットしたものが示されている。この時の温度依存性はアレニウス型ではなく 1D-VRH 型であることが分かり、その傾きに大きな変化はない。図 1.30 (c) には帯磁率の軸異方性が示されている。 $x = 0$  では 90 K 付近にストライプ磁性への転移による折れ曲がり確認される。 $x = 0.05$  で  $T_N$  は 60 K まで下がり、 $x = 0.1$  で完全に抑えられる。図 1.30 (d) が低温における帯磁率のゼロ磁場冷却 (ZFC) 及び磁場中冷却 (FC) である。ストライプ磁性が抑えられた組成では低温でスピングラス的な振る舞いが報告されている。図 1.30 (h) の左側が  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$  の磁性に関する温度



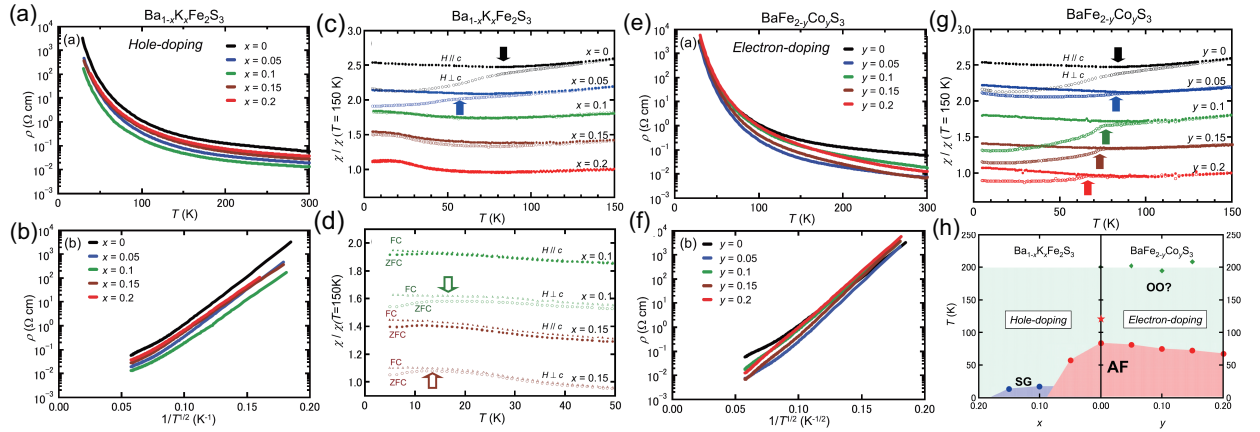


図 1.30  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$  の (a) 各組成  $x$  における電気抵抗の温度変化 (b) 電気抵抗の 1D-VRH 型プロット (c) 5 T の磁場中での帯磁率の異方性 (d) 帯磁率の低温における振る舞い。  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{S}_3$  の (e) 各組成  $y$  における電気抵抗の温度変化 (f) 電気抵抗の 1D-VRH 型プロット (g) 5 T の磁場中での帯磁率の異方性 (h)  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  へのホールドーピング、電子ドーピングにより得られる温度組成相図。 [62]

組成相図である。

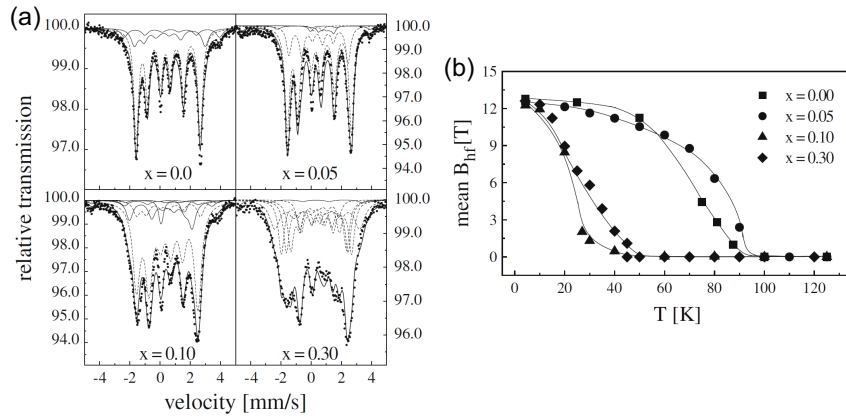


図 1.31  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$  に対する (a) 4.2 K におけるメスバウースペクトル (b) 内部磁場の温度変化 [66]。

ストライプ磁性が残っている  $x = 0, 0.05$  と、ストライプ磁性が抑えられたと考えられる  $x = 0.1$  の組成に対してメスバウー測定が行われている [66]。図 1.31 (a) が報告されている 4.2 K でのメスバウースペクトルである。 $x = 0$  ではストライプ磁性を反映し 6 つのピークが現れ、これは図 1.24 (g) [60] と一致する。 $x = 0.05$  では帯磁率からはストライプ磁性の長距離秩序は残っていると考えられるが、メスバウーではスペクトルに二つの Fe サイトの成分が含まれているように見える。スピングラスの確認された  $x = 0.1$  ではスペクトルを説明するのに多くの Fe サイトが必要になり、 $x = 0.3$  でははっきりとしたスペクトルは得られない。この時の内部磁場の発達の様子が図 1.31 (b) に報告されている。 $x = 0$  では  $T_N$  とおおよそ一致するが  $x = 0.05$  では  $T_N = 60\text{K}$  より高い温度  $\sim 80\text{K}$  で内部磁場の発生が確認されている。 $x = 0.1$  ではスピングラス的振る舞いは 5 T 中の帯磁率では 17 K 付近から確認されるが、メスバウーの内部磁場は 40 K 付近から発達している。なお、この時デバイ温度が見積もられており、比熱の結果より大きい 400 K 前後の値である。

### $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{S}_3$

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{S}_3$  [65] は Co 置換による電子ドーピング系である。図 1.30 (e) に各組成に対する電気抵抗の温度変化が報告されている。電子ドーピングにもかかわらず、ホールドーピング同様電気抵抗にほとんど変化がない。この物質と比較して図 1.29 (b) にあるように  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{Se}_3$  の抵抗の方が高いが、組成変化による抵抗の減少率は  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{Se}_3$  の方が非常に大きい。図 1.30 (f) には電気抵抗を 1D-VRH 型にプロットしたものが示されている。この時の温度依存性はアレニウス型ではなく 1D-VRH 型であることが分かり、その傾きはホールドーピング同様大きな変化はない。ただし、ホールドーピングのときと比較して、200 K 付近の抵抗の折れ曲がり電子ドーピング系でははっきりとみられる。図 1.30 (g) には帯磁率の軸異方性が示されている。Co ドーピング量  $y = 0$  では 90 K 付近にストライプ磁性への転移による折れ曲がり確認され、 $y$  が増加するにしたがってその転移温度が減少していく様子が分かる。ホールドーピングと異なり、 $y = 0.2$  においても磁気転移を示す折れ曲がり存在している。また  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{Se}_3$  より多い Co ドーピング量においてもストライプ磁性は残っている。

### 1.2.6 関連する理論計算

梯子型鉄系化合物に対して分かっている実験的事実を述べてきた。ここでは、関連する理論計算について紹介する。

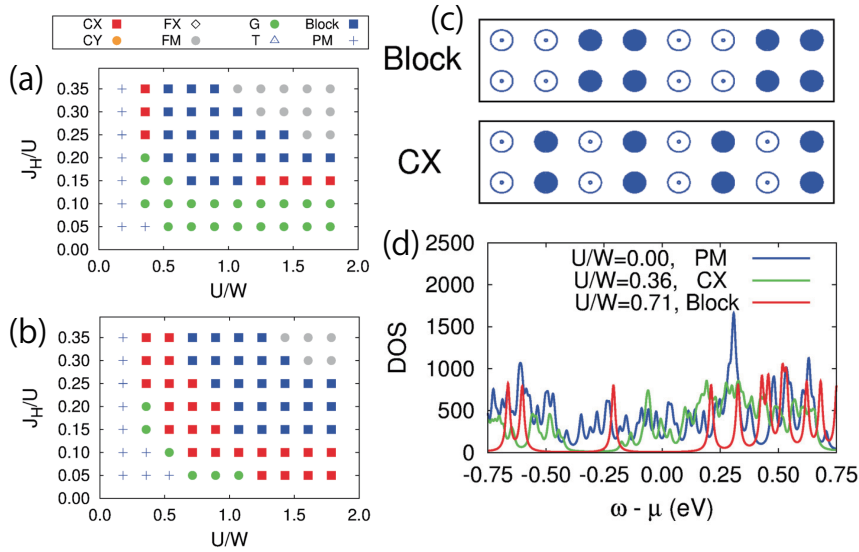


図 1.32 [67]。

Luo らによって、 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  及び混晶系における最も安定な磁気構造が計算されている [67]。密度汎関数法を用いた第一原理計算によって求めた、Se を考慮した Fe-Fe 間ホッピングパラメータを用いて、Fe 3d の 5 軌道ハバードモデルがハートリーフォック近似を用いて計算されている。系は横棧の歪んだ梯子構造、つまり  $Pnma$  の空間群を仮定しており、格子の歪みはホッピングパラメータの異方性として取り入れられている。2 × 8 個の Fe 原子からなる単一の梯子格子に対して計算が為されている。オンサイトの軌道内クーロンポテンシャル  $U$ 、バンド幅  $W$ 、フロントカップリング  $J_H$  の微視的なパラメータを変化させて、各パラメータにおける最も安定な磁気構造を求めている。図 1.32 (a), (b) に報告された磁気構造の相図を示す。図 1.32 (a) は  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  に対応する電子数  $n = 6$ 、図 1.32 (b) には  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{Se}_3$  に対応する  $n = 5.75$  (b) について計算されている。相図中の磁気構造のうち、ブ

ロック磁性、ストライプ磁性に対応するものは図 1.32 (c) に示すようにそれぞれ Block と Cx である。BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ではブロック磁性が実現することが実験からわかっているが、Ba<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> でどのような磁気構造が実現するかはわかっていない。電子数  $n = 5.75$  に対応する組成の磁気構造を明らかにすることができれば、図 1.32 (a), (b) と比較し、梯子型鉄系化合物における微視的パラメーター  $U, W, J_H$  を見積もることができるだろう。計算ではモーメントはブロック磁性では  $4\mu_B$  のモーメントが確認されている。中性子回折では  $2.8\mu_B$  程度しか確認されていないため、ハートリーフォック近似で無視している揺らぎの影響が考えられる。また  $n = 6$  のときの状態密度が異なる磁気構造を実現するパラメーターで計算されている。図 1.32 (d) が報告されている状態密度の結果である。ブロック磁性では 0.4 eV 程度のギャップが開くことが確認されており、[55] の結果と同程度である。一方ストライプ磁性ではほとんどギャップが開かないと報告されている。

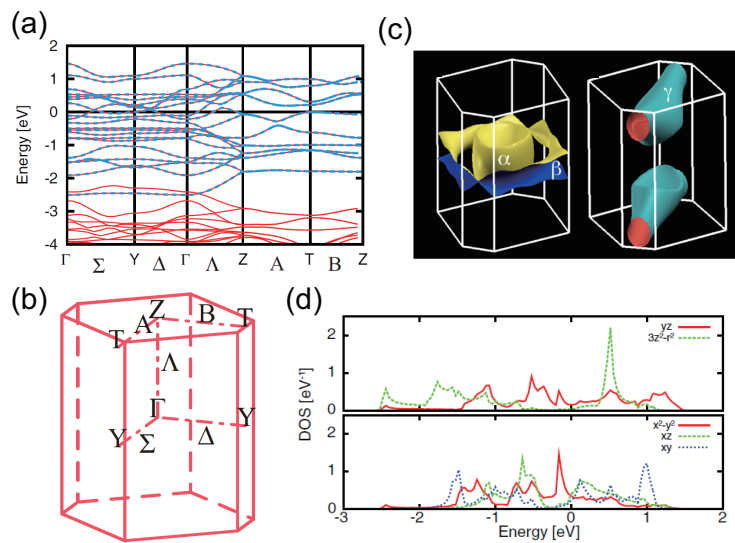


図 1.33 BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の (a) バンド構造 (b) ブリュアンゾーンと対称性の高い点 (c) フェルミ面 (d) Fe の 5 つの  $d$  軌道の状態密度。[68]

梯子型鉄系化合物において金属化が起こった場合、フェルミ面はどのような形をしていてどの軌道が強い影響を与えるかを明らかにするため BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> に関して密度汎関数法を用いた第一原理計算が行われており、フェルミレベル付近のバンド構造が調べられている [68]。図 1.33 (a) に報告されている BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> のバンド構造を、(b) にブリュアンゾーンを示す。擬一次元的な梯子格子を反映して、バンド構造は梯子の脚方向 (図中  $\Gamma - Z$  方向) には分散的であるが、それ以外の方向にはバンドは広がっていない。この時梯子の脚方向に延びる最近接 Fe の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道間の飛び移り積分が最も大きくなり、鉄系超伝導体における値 [69] より大きくなると報告されている。図 1.33 (c) 左が電子的フェルミ面、右がホールのフェルミ面である。図 1.33 (d) に各軌道に射影された状態密度が計算されている。図 1.33 (d) 上に示されている軌道はフェルミレベルにおける状態密度の小さい軌道で、下はフェルミレベルに多くの状態密度を持つ軌道である。鉄系超伝導体では  $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$  がフェルミ面に主な寄与を与えていたが、梯子型鉄系化合物では  $d_{xz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$  と異なる。特に Fe の二次元正方格子を持つ鉄系超伝導体では軌道揺らぎによる超伝導が実現している場合  $d_{xz}, d_{yz}$  の縮退が重要である。それに対応する擬一次元の梯子型鉄系化合物の軌道  $d_{xy}, d_{yz}$  はフェルミレベルへの寄与が異なる。またフェルミ面のネスティングにより磁気秩序が起きた場合、梯子内のスピン構造は (スピンの向きは別として) ストライプ磁性と同じ構造になることが報告されている。さらに、BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ではフロントカップリングとクー

ロンポテンシャルが求められており、その比  $J_H/U$  は  $\sim 0.2$  である。特に  $U$  を鉄系超伝導体の値 [69] と比較すると  $\text{LiFeAs}$ 、 $\text{FeTe}$  と同程度で、 $\text{FeSe}$  より小さく、 $\text{LiFeAsO}$ 、 $\text{LiFePO}$  よりも大きい。

密度汎関数法 (GGA) を用いた第一原理計算によって  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  の安定な磁気構造が求められており [70]、それによるとストライプ磁性がモーメント  $\sim 2\mu_B$  を持ち最も安定になる。ストライプ磁性は実験的にも得られているが、モーメントの大きさは  $1.3\mu_B$  と小さい値である。この時  $0.07\text{ eV}$  程度のエネルギーギャップが得られ、実験値と一致する。

$\text{BaFe}_2\text{S}_3$  に関しては圧力実験の章において再度触れる。

### 1.3 本研究の目的

鉄系超伝導体においては、反強磁性秩序が抑えられたところで超伝導が発現することが経験的に知られている。そのため、何らかの方法で金属化することが必要ではあるが、梯子型鉄系化合物においても反強磁性秩序の抑制によって超伝導化を引き起こす可能性がある。Caron らの先行研究 [63] から、 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と  $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  の混晶系  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  において磁気転移温度が大きく減少することが明らかになった。そのため、 $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  より低い磁気転移温度を持つ物質を用いれば磁気転移を抑えられる可能性がある。この混晶系は  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と  $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  の価電子数の違いからホールドープ系と考えられるが、ペレットと単結晶の電気抵抗は絶縁体であった。しかし異なる物質を用いることで金属化の可能性が考えられる。

さらに、梯子型鉄系化合物において、結晶構造と磁気構造の関係はこれまであまりはっきりしていない。先行研究 [63] においては結晶構造、磁気構造の異なる  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と  $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  の混晶系の温度組成相図が作成された。しかし、ペレットに対する帯磁率の情報しかないため、 $Pnma$  から  $Cmcm$  への構造変化や、ブロック磁性からストライプ磁性への変化については分からない。それを明らかにするために、異なる結晶及び磁気構造を持つ物質において混晶系を作成し、結晶及び磁気構造の連続的な変化を調べる事が重要だと考えた。

また、本研究と並行して  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{S}_3$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$  に対する研究がおこなわれてきたが、これらの研究では金属化は報告されていない。加えてこれらの研究は帯磁率測定、電気抵抗測定、メスバウアー測定のみが行われており、結晶構造や磁気構造の連続的な変化に関しては議論されていない。

これらの研究を受け、我々は梯子型鉄系化合物の金属化及び超伝導化の可能性を探り、かつ梯子型鉄系化合物の物性に対する理解をより深める事を目的とした。この目的を達成するために、我々は  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  に着目した。 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  は  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と結晶構造及び磁気構造が異なり磁気転移温度が  $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  より低い。Caron らの先行研究 [63] よりさらに磁気転移温度が抑えられ、反強磁性秩序が抑制される可能性を考えた。K ドープでは金属化しないことが報告されているが、Cs ドープでは金属化の可能性も考えられる。合わせて、両母物質で結晶構造及び磁気構造が異なるため、その変化を連続的に追う事ができる。構造の変化を明らかにするため、我々は粉末中性子回折を用いることを考えた。中性子回折では X 線と異なり、結晶構造と同時に磁気構造を反射として観測することができる。我々は組成を変化させ物性を系統的に調べ、温度組成相図にまとめる事で、もし実現したならば金属化や超伝導化の条件が明らかになり、また結晶構造と磁気構造の関係も明らかになると考えた。梯子型鉄系化合物の物性に対する理解を深めることで、鉄系超伝導体との比較による物性への次元性の影響を議論することができるかと期待される。

本研究と並行して、最近  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  において高圧下で金属化及び超伝導化が実現された [60]。そのた

め、 $T_N$  が減少するであろう  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  においても高圧下で金属化や超伝導化が実現し、目的が達成される可能性が考えられる。そのため梯子型鉄系化合物において様々な化合物で超伝導の発現が確認できれば、その超伝導発現機構の解明へと大きく近づき、延いては鉄系超伝導体の理解へ大きな寄与を与えるだろうと期待される。

## 1.4 本論文の構成

この論文は、6 章立てとなっている。第 1 章では鉄系超伝導体の関連物質であるという本研究の立場に基づいて梯子型鉄系化合物の現状について紹介した。第 2 章では実験で用いた試料の作成方法や手法について説明する。第 3 章では、梯子型鉄系化合物の結晶構造、磁気構造及び輸送特性に対する理解を深め、また金属化および超伝導化の可能性を探るために  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の温度組成相図の作成を行ったのでそれについて述べる。第 4 章では金属化および超伝導化を実現するため、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の温度組成相図から得られた結果を基に高圧下での電気抵抗測定を行った。第 5 章では本研究で得られた結果をまとめ、関連研究と比較を行いながら議論を行う。第 6 章において、本研究のまとめと今後の課題について述べる。



## 第 2 章

# 試料作成と実験方法

ここでは試料作成と実験方法の詳細を述べる。なお、全ての試料の組成は仕込み組成を示してある。

### 2.1 試料作成

試料作成はアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。本研究で用いた試料は母物質を含め  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ ,  $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.4, 0.5, 0.55, 0.65, 0.75, 1$  の 10 組成である。母物質である  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  および  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  はそれぞれ組成比通りに原材料を混ぜ、徐冷法で作成した。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  は Fe 粉末と Se 粉末をよく混ぜ、そこに Ba チャンクを小さく切ったものを入れ炭素るつぼに入れた。炭素るつぼは石英管に入れ、0.3 気圧の Ar と共に封入した。 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  は  $\text{Cs}_2\text{Se}$  粉末、Fe 粉末と Se 粉末をよく混ぜ、炭素るつぼに入れ、0.3 気圧の Ar と共に石英管に封入した。中間組成は得られた母物質を組成比通りに混ぜ、炭素るつぼに入れ 0.3 気圧の Ar と共に封入した。多結晶体及び中間組成作成用の母物質は 900 度で 24 時間反応させ、室温まで 6 時間で冷却させた。単結晶体は 1100 度で 24 時間反応させ、750 度まで 60 時間で冷却させ、その後 6 時間で室温まで冷やした。得られた多結晶体及び単結晶体は一部を砕いて実験室系粉末 X 線回折装置 ( $\text{Cu-K}_\alpha$  線,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) を用いて不純物相が見られないことを確認した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 単結晶 X 線回折

単結晶 X 線回折実験は Rigaku 社製 R-Axis RAPID II を用いて行った。線源は  $\text{Mo-K}_\alpha$  線,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$  である。実験は室温にて行った。回折像は試料を  $\omega$  方向に回転させ、その積分強度を測定する振動写真法により得た。ディテクターは二次元湾曲イメージングプレートである。

#### 2.2.2 磁化測定

磁化測定はカンタムデザイン社製 MPMS-XL5 を用いた。単結晶を用いて  $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸それぞれの方向の磁化を、SQUID 磁束計による引き抜き法で測定した。実験室系粉末 X 線回折装置を用いて単結晶の劈開面の方位を調べることで各軸方向を決定した。磁場中冷却時及びゼロ磁場冷却時の磁化を測定した。5 T の磁場中で測定を行った。測定温度は 1.8 から 300 K の間である。

### 2.2.3 比熱測定

比熱測定はカンタムデザイン社製 Physical Property Measurement System, PPMS を用いた。PPMS 用比熱パック (アルミナプレート) に整形した試料を載せ、熱緩和法によって測定を行った。試料の固定には、熱接触を兼ねてアピエゾングリース N を用いた。測定温度は 2 から 300 K の範囲である。まずパックにグリースを塗り、測定温度範囲で試料を載せずに比熱を測定しこれをアデンダとした。その後  $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$  程度の大きさに削り出した試料をパックに載せ比熱測定を行い、得られた結果からアデンダを差し引いたものを試料の比熱とした。

### 2.2.4 電気抵抗測定

比熱測定はカンタムデザイン社製 PPMS を用いた。試料については顕微鏡を用いた目視により結晶が一次的に成長している方向を確認し、梯子方向とした。試料はの大きさに砕き、紙やすりとアセトンを用いて表面を磨き  $0.2 \times 0.8 \times 2 \text{ mm}^3$  程度の大きさに整形し、金線を金ペーストである徳力シルベルト # 8560 によって試料に端子付けした。この時端子間距離は 0.8 mm 程度である。試料の大きさは顕微鏡を用いて目視で測定した。電流は梯子方向に流し、寝つき電力の影響を取り除くため交流である。測定温度は 30 から 350 K の範囲で行った。

### 2.2.5 粉末中性子回折実験

粉末中性子回折実験は、オークリッジ国立研究所にある Wide-Angle Neutron Diffractometer WAND 及び、オーストラリア原子力科学技術機構にある ECHIDNA - High-Resolution Powder Diffractometer を用いて行った。共に時間的に定常な中性子を供給する原子炉である。WAND において用いたモノクロメーターは Ge(113) で、中性子の波長は  $1.4827(1) \text{ \AA}$  である。ディテクターの  $2\theta$  は  $5.025$  から  $129.625$  度までをカバーしており、 $2\theta$  ステップは  $0.2$  度である。クローズドサイクル冷凍機 (CCR) を用いて 5 から 300 K の温度範囲で実験を行った。ECHIDNA ではモノクロメーターは Ge(335) で、中性子の波長は  $2.4395(2) \text{ \AA}$  である。ディテクターの  $2\theta$  は  $2.75$  から  $163.875$  度までをカバーしており、 $2\theta$  ステップは  $0.125$  度である。クローズドサイクル冷凍機 (CCR) を用いて 3 から 300 K の温度範囲で実験を行った。

WAND での実験は試料は劣化を防ぐためアルゴン雰囲気グローブボックス内で砕き、各組成で 5 g ずつ用意し現地へ瓶に詰め密閉し持参した。直径 8 mm, 高さ 55 mm, 厚さ 0.2mm の円筒状バナジウム性のサンプルセルにヘリウム雰囲気中で試料をうつした。この時試料はサンプルセルの高さ 35 mm 程度まで詰まる。測定中にパウダーが動くことを防ぐためアルミニウム箔を上から詰め、その部分は中性子吸収体である酸化ガドリニウムの粉末を上から塗りアルミニウムの測定結果への影響を取り除いた。測定時間はカウント数によって規格化した。1 分の測定に相当するカウントとして入射側の 218500 counts を採用、実際に 218500 counts 測定するのに必要な時間は約 67 秒であった。梯子型鉄系化合物の混晶系に対する中性子回折実験は初めてであったため、回折パターンの温度変化を調べるために各試料、温度点で 1 時間ずつ  $\approx 218500 \times 60$  counts の測定を行った。カウントは原子炉の出力に依存するため実際の測定時間は日によって変化し、実際は 3800 ~ 4000 秒ほど測定している。WAND のディテクタは固定されており、動かす必要はない。ディテクタは 640 ch あり、 $0.2^\circ$  ごとに設置されている。それぞれの ch は一本のワイヤーからなっており、ワイヤーは  $3\text{He}$  で満たされたチャンバーに



入っている。各ディテクタ毎の検出効率には差があるため、測定データにはバナジウムの非干渉性散乱強度を用いた補正を行った。この補正は標準試料としてバナジウムロッドを測定し、測定時に得られる散乱が  $2\theta$  に依存しないように係数をかける。バナジウムロッドはサンプルセル内部の試料位置を想定しており、直径 6 mm 高さ 5.5 mm の円柱である。

ECHIDNA での実験は WAND において設定したサンプルセルをオーストラリアへ輸送して行った。そのためサンプルセルのセットアップは同じである。バックグラウンドを減らすためサンプルセル以外はカドミウムの板で覆った。測定時間はカウント数によって規格化した。ECHIDNA ではディテクタは  $2\theta$  で  $1.25^\circ$  ごとに 128 個用意されている。最も低角にあるディテクタは  $2.75^\circ$  から  $5.125^\circ$  まで 20 step で動き、 $0.11^\circ$  に 1 点データが取れ、 $2\theta$  で  $2.75^\circ$  から  $163.875^\circ$  までカバーする。この時、異なるディテクターで同じデータ点を測定することになるが、その点でのカウント数をそろえることで、標準試料無しにディテクターの効率の規格化を行っている。ECHIDNA では割り当てられたビームタイム内に測定すべき温度点及び組成をあらかじめ決めていたため、各温度点での測定はカウント数で規格化せずに時間で規格化した。この時各組成に対し室温で 3 時間測定を行い室温での結晶構造の組成依存性を調べた。また、 $x = 0.05, 0.65, 0.75$  の試料についてはその温度変化も調べた。最低温では  $x = 0.05$  では強度の低い散漫散乱の統計を上げるため 9 時間測定を行った。 $x = 0.65$  では磁気構造決定のため最低温の 3 K で 3 時間測定を行った。 $x = 0.75$  も磁気構造決定のため 90 K と 3 K で 6 時間測定を行った。これら以外の温度点は全て 1.5 時間ずつ測定を行った。

得られた回折パターンに対するリートベルト解析は FULLPROF suite [71] を用いて行った。リートベルト解析に用いたピークの形状は Thompson-Cox-Hastings の擬フォークト関数を用いた [72]。これはガウシアンとローレンチアンを線形結合した関数であり、その係数は等方性温度因子を用いた。バックグラウンドは散漫散乱による影響があるため、良く用いられる 12 次の多項式ではうまくフィットができないため、3 次のスプライン補正を用いた。また梯子型鉄系化合物はその一次元性を反映してか、試料を砕いた際に針状になりやすく、選択配向が生じる。そのため、その補正として March-Dollase 関数を用いた [73]。リートベルト解析の結果得られた結晶構造及び磁気構造の描写には VESTA software [74] を用いた。

### 2.2.6 高圧下での電気抵抗測定

キュービックアンビルセル (CAC) を用いた高圧下での電気抵抗測定は、東京大学物性研究所上床研究室にて行った。試料は目視で梯子方向を確認し、梯子方向に長い  $0.3 \times 0.4 \times 1 \text{ mm}^3$  程度の大きさに削り出した。その試料に徳力シルベルト # 8560 を用いて金線を端子付けした。端子間距離は 0.3 mm 程度である。通常機械強度の問題で銀ペーストが用いられるが、梯子型鉄系化合物では銀ペーストによる端子付けでは得られる電圧が不安定になる。これはカルコゲンが銀と反応するためと考えられるため、金ペーストを用いている。実際、金ペーストを用いた場合電圧は安定した。端子付けした試料をテフロンセルにいれ、パイロフェライトのガスケットにセッティングした。圧力媒体は 3M Company 社製のフロリナート FC70 と FC77 を 1:1 の比で混ぜたものを持ちいた。励起電流は絶縁体のため抵抗値によって変化させ、試料にかかる電圧が 1 V を超えないように調節した。経験的に試料に  $\sim 5 \text{ V}$  程度の電圧が印加されると試料の劣化のためか、電気抵抗が不可逆な変化を示す。また電流は熱起電力の影響を打ち消すため、電流を流す方向を反転させ電圧を測定しその平均値を取った試料の冷却には液体窒素及び液体ヘリウムを用いた。

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧下での電気抵抗測定は、日本大学文理学部物理学科

高橋博樹研究室にて行われた。我々が試料を提供し、川島千鶴氏に測定を行っていただいた。試料は目視で梯子方向を確認し、梯子方向に長い  $0.03 \times 0.03 \times 0.1 \text{ mm}^3$  程度の針状に砕き、端子はプラチナリボンを押着させた。圧力媒体は粉末 NaCl である。これらをレニウムガasket内にてセッティングし、端子とガasket間は薄い BN によって絶縁性が保たれた。

## 2.3 中性子回折の原理

本研究は中性子回折実験を行っているため、その原理について少し述べる。中性子が試料に入射し、試料内部の一つの原子による静的なポテンシャル  $V$  で散乱されるとき、その散乱断面積はフェルミの黄金律とボルン近似から

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle f|V|i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.1)$$

とあらわされる。この時  $|i \rangle, |f \rangle$  は中性子の始状態と終状態である。始状態は散乱される前、終状態は散乱された後である。 $\sigma$  は散乱断面積、 $d\Omega$  は微小立体角、 $E_i, E_f$  はそれぞれ中性子の始状態、終状態でのエネルギーである。また  $k_i, k_f$  は入射中性子と散乱中性子の波数、 $m$  は中性子の質量である。これはエネルギーをやり取りしない弾性中性子散乱の場合に相当する。なおポテンシャル  $V$  が時間変化する場合は、 $V(t)$  を周波数にフーリエ変換することで得られ、ある周波数  $\omega$  に対して

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)' = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle f|V'|i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (2.2)$$

の形になる。この時エネルギーをやり取りする非弾性中性子散乱で、 $\hbar\omega$  は中性子が試料から受け取るエネルギーである。 $\hbar\omega$  は中性子が受け取るエネルギーで、式 2.1 中のエネルギー保存則を示す  $\delta$  関数から

$$E_f - E_i = \hbar\omega \quad (2.3)$$

を満たす。

中性子が原子に散乱される際には、原子核による核散乱と、不対電子による磁気双極子相互作用による磁気散乱が考えられる。核散乱に関しては経験的にフェルミの擬ポテンシャルが用いられており、

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(r) \quad (2.4)$$

の形で書ける。この  $b$  は核散乱振幅と呼ばれる。これを式 2.1 に代入すると

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{k_f}{k_i} b^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.5)$$

を得る。これは一つの原子による散乱であるため、結晶の場合を考えると、 $N$  個のユニットセルが試料に存在し、ユニットセル内の原子を  $j$  とすると

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{nuc} = N \frac{2\pi^3}{v_0} \sum_{\mathbf{G}} |F_{nuc}(\mathbf{Q})|^2 \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) \quad (2.6)$$

$$F_{nuc}(\mathbf{Q}) = \sum_j b_j e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.7)$$

の形に表せる。 $\mathbf{Q}$  は散乱ベクトルである。 $F_{nuc}(\mathbf{Q})$  は構造因子である。

一方磁気散乱では、相互作用ポテンシャルは磁気双極子相互作用であるので

$$V = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{B}_e \quad (2.8)$$

$$\mathbf{B}_e = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \nabla \times \left( \frac{\boldsymbol{\mu}_e \times \mathbf{R}}{R^2} - \frac{e}{c} \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{R}}{R^3} \right) \right\} \quad (2.9)$$

と書ける。 $\boldsymbol{\mu}_N$  は中性子の磁気モーメント、 $\mathbf{B}_e$  は不対電子による内部磁場、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $\boldsymbol{\mu}_e$  とは電子の磁気モーメント、 $e, c$  はそれぞれ電子の電荷と光速である。このポテンシャルを式 2.1 に代入すると、複雑な計算の後

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{mag} = \left( \frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 \left| \sum_{lm} \left[ \boldsymbol{\mu}_{lm} - \hat{\mathbf{Q}} \left( \hat{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{lm} \right) \right] f(\mathbf{Q})_{lm} \cdot e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{lm}} \right|^2 \quad (2.10)$$

の形に表せる。 $\gamma$  は中性子の磁気回転比、 $r_0$  は電子の古典半径である。 $\sum_{lm}$  は  $l$  番目のユニットセルの  $m$  番目の原子を示す。また  $f(\mathbf{Q})_{lm}$  は磁気形状因子である。これは双極子相互作用ポテンシャルが電子位置に依存するためであり、電子雲の分布のフーリエ変換に相当する。この項は  $\mathbf{Q}$  が大きくなると減衰するため、磁気散乱は大きな  $\mathbf{Q}$  領域では強度が弱くなる。考える磁気波数によって磁気ユニットセルの大きさが変化するためこのように記す。大多数の磁気構造の場合、単一の磁気波数で記述できる。つまり、磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu}$  をフーリエ変換し波数表示にし

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{t}_l + \mathbf{d}_m) = \sum_{\mathbf{k}} \left[ \mathbf{a}_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_l} + \mathbf{a}_m^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_l} \right] \quad (2.11)$$

となる。大多数の磁気構造の場合、多くても数個の  $\mathbf{k}$  の項のみが有限で、特に single- $\mathbf{k}$  型の磁気構造では 1 項のみとなり

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{t}_l + \mathbf{d}_m) = \mathbf{a}_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_l} + \mathbf{a}_m^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_l} \quad (2.12)$$

と表記できる。ここで  $\mathbf{a}_m$  は、位置  $\mathbf{r}_{lm} = \mathbf{t}_l + \mathbf{d}_m$  に存在する  $l$  番目のユニットセル内の、 $m$  番目の磁性原子の磁気モーメントの大きさと方向を与える複素ベクトルである。

計算を見通し良くするため散乱断面積の格子和部分を次のように  $\mathbf{A}$  と置く。

$$\mathbf{A} \equiv \sum_{lm} \left[ \boldsymbol{\mu}_{lm} - \hat{\mathbf{Q}} \left( \hat{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{lm} \right) \right] \cdot f(\mathbf{Q})_{lm} \cdot e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{lm}} \quad (2.13)$$

$\boldsymbol{\mu}$  に式 2.12 を代入し整理すると

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{t}_l} \left\{ \mathbf{F}(\mathbf{Q}) e^{-i(\mathbf{Q}-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{t}_l} + \mathbf{F}^*(-\mathbf{Q}) e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{t}_l} \right\} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{Q}) \equiv \sum_{\mathbf{d}_m} \left\{ \mathbf{a}_m - \hat{\mathbf{Q}} \left( \hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{a}_m \right) \right\} f(\mathbf{Q})_m \cdot e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_m} \quad (2.15)$$

の形に書き直すことができる。この  $\mathbf{F}(\mathbf{Q})$  を磁気構造因子と呼ぶ。よって、磁気散乱断面積は

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{mag} = \left( \frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 |\mathbf{A}|^2 \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} &= \left( \frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \left\{ |\mathbf{F}(\mathbf{Q})|^2 \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{k} - \mathbf{G}) + |\mathbf{F}(-\mathbf{Q})|^2 \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{k} - \mathbf{G}') \right. \\ &\quad + \mathbf{F}(\mathbf{Q}) \mathbf{F}(-\mathbf{Q}) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{k} - \mathbf{G}) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{k} - \mathbf{G}') \\ &\quad \left. + \mathbf{F}^*(\mathbf{Q}) \mathbf{F}^*(-\mathbf{Q}) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{k} - \mathbf{G}) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{k} - \mathbf{G}') \right\} \end{aligned} \quad (2.17)$$

係数はフーリエ変換による。式 2.17 の  $\delta$  関数の積の項は一般には残らないが、 $\mathbf{Q} - \mathbf{k} = \mathbf{G}$  かつ  $\mathbf{Q} + \mathbf{k} = \mathbf{G}'$  を満たす場合、つまり

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{G}' - \mathbf{G}}{2} \equiv \frac{\mathbf{G}''}{2} \quad (2.18)$$

の場合、式 2.17 の第 3 項及び第 4 項は消えずに残る。これは磁気波数が  $(1/2, 1/2, 1/2)$  等の場合で、梯子型鉄系化合物は当てはまるため  $\delta$  関数の積の項を考慮する必要がある。

## 2.4 Izyumov による群論を用いた磁気構造解析の方法

未知の磁気構造を回折実験から決定することは、力技で押し切るのとは不可能である。式 2.12 にあるように、一つの磁性イオン上のモーメントは 6 つの変数からなる。梯子型鉄系化合物では、例えば  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  では磁気ユニットセルに Fe イオンは  $8 \times 4 = 32$  個存在し、合わせて  $32 \times 6 = 192$  個の変数を決定する必要がある。これだけの変数を決定する磁気散乱は粉末中性子回折では観測できないし、各変数が  $\pm 1$  の値を取るとしてもその組み合わせは莫大な数になる。

そこで、結晶の対称性を利用する。対称操作の下で結晶はそのエネルギーを変えないはずである。その束縛条件を用いることで、莫大な数の磁気構造の候補を現実的な数に絞り込むことができる。本研究では、我々は Izyumov による群論を用いた方法で磁気構造解析を行った。この方法によって建てたモデルの中から実験結果を説明できるものを選ぶことで、磁気構造を推定した。

この方法で必要なものは結晶の空間群、磁気波数ベクトル、磁性イオンの原子内位置である。この節の内容は [75–77] を参考にした。

### 2.4.1 空間群

Izyumov による方法では空間群の考え方が必要になる。ここでその概要を述べておく。

群の定義を記しておく。群  $G$  の元  $g_i, g_j$  に対して、

1. 群  $G$  が積に関して閉じている。つまり、元の積  $g_i g_j$  は群  $G$  の元である。
2.  $g_i(g_j g_k) = (g_i g_j)g_k$
3. 単位元  $E$  が存在する。つまり  $g_i E = E g_i = g_i$  となる  $E$  が存在する。
4. 逆元が存在する。つまり  $g_i g_i^{-1} = g_i^{-1} g_i = E$  となる  $g_i^{-1}$  が存在する。

例えば、 $2\pi/3$  回転操作の  $C_3$  を含む、 $\{E, C_3, C_3^2\}$  からなる集合は群である。一方  $\pi/2$  回転操作の  $C_4$  を含む  $\{E, C_4, C_4^2\}$  からなる集合は群ではない。この場合  $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$  が群となる。

空間群とは、結晶を不変に保つ対称操作の集まりである。これらの対称操作は回転操作と並進操作に分けることができる。これらの操作をまとめて、対称操作  $g = \{\text{Rot.} | \text{Trans.}\}$  と表記する。特に、結晶をユニットセルの整数倍ずらす並進を基本並進と呼ぶ。これは  $T = \{\varepsilon | n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2 + n_3 \tau_3\}$  と書ける。 $\varepsilon$  は恒等操作を意味し、回転させないことを表す。 $\tau$  が各軸方向へ単位ユニットセルだけずらす基本並進操作を示す。ここでは、 $x, y, z$  軸方向に  $N$  個ずつ、 $N^3$  このユニットセルが存在するとする、 $N^3$  個の基本並進が結晶を不変に保つのは自明である。一方で自明でない回転操作と並進操作が存在するが、これらが結晶の対称性を決める。

### 既約表現

群論を用いて物理的な議論をするとき、既約表現を用いると便利である。群をなす対称操作を行列で表現する。全ての対称操作の表現行列が同様にブロック対角化できたとき、得られた行列を群の既約表現と呼ぶ。既約表現を用いれば、対称操作によってどの基底ベクトル同士がまざり、どの基底ベクトル同士が絶対に混ざらないかが分かる。例えば、3次元空間で  $x = y = z$  の直線周りに  $2\pi/3$  回転を考える。基底ベクトルを  $(x, y, z)$  とすると  $(1, 0, 0) \rightarrow (0, 1, 0)$ ,  $(0, 1, 0) \rightarrow (0, 0, 1)$ ,  $(0, 0, 1) \rightarrow (1, 0, 0)$  と変換されるので

$$R(2\pi/3)\mathbf{x} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

$R(2\pi/3)$  が  $(2\pi/3)$  回転の表現行列となる。しかしこのままでは回転によってどの点とどの点が決してまざらないかはっきりしない。そこで  $x = y = z$  の直線方向を  $z'$  軸、それに垂直な面を  $x'y'$  面と取り直す。すると  $z'$  軸周りの  $x'y'$  平面内の  $2\pi/3$  回転に書き直すことができ、

$$R'(2\pi/3)\mathbf{x}' = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

となる。式 2.20 から、この回転によって  $x', y'$  が混ざり線形結合を形成し、 $z'$  は  $x', y'$  と決して混ざらないことが分かる。この表現の

$$R'(2\pi/3) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D'_1 & 0 \\ 0 & D'_2 \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

$D'_1, D'_2$  が現在考えている軸周りの回転の  $(x', y', z')$  に対する既約表現で、この表現に対する基底  $(x', y', z')$  は既約基底と呼ばれる。また  $z'$  軸周りの任意の回転も式 2.21 の形にブロック対角化できるため、式 2.21 は  $z'$  軸周りの任意の回転操作からなる群の既約表現でもある。

### 基本並進操作

周期的境界条件を適用した場合、基本並進操作が為す群は巡回群となる。巡回群の既約表現は1次元であることが知られている。周期的境界条件より各軸方向のどのような基本並進操作でも、 $N$  回繰り返すと元のユニットセルに戻ってくる。例えば  $x$  軸方向への基本並進操作  $\{\varepsilon|\boldsymbol{\tau}_1\}$  の既約表現を  $\chi(\{\varepsilon|\boldsymbol{\tau}_1\})$  すると  $\chi(\{\varepsilon|\boldsymbol{\tau}_1\})^N = 1$  を満たす必要がある。よって、

$$\chi(\{\varepsilon|\boldsymbol{\tau}_1\}) = \exp\left(\frac{2\pi i p_1}{N}\right) \quad (2.22)$$

の形を取る。この  $p_1$  が、既約表現を指定するラベルの役割を果たす。 $p_1$  は1から  $N$  までの値を取り得る。 $y, z$  軸方向についても同様に議論出来て、任意の基本並進ベクトルの既約表現はこれらの積で表すことができる。ここで、

$$\exp\left(\frac{2\pi i p_1}{N}\right) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_n) \quad (2.23)$$

と書きなおす事ができる。 $\mathbf{k} \equiv (p_1\mathbf{K}_1/N + p_2\mathbf{K}_2/N + p_3\mathbf{K}_3/N)$  で  $\boldsymbol{\tau}_n = n_1\boldsymbol{\tau}_1 + n_2\boldsymbol{\tau}_2 + n_3\boldsymbol{\tau}_3$  である。基本並進ベクトル  $\boldsymbol{\tau}_{1,2,3}$  と逆格子ベクトル  $\mathbf{K}_{1,2,3}$  の積が  $2\pi$  である事を用いた。この  $\mathbf{k}$  は波数ベクトルと等価であり、既約表現のラベルとなる。基本並進操作の既約表現が得られたのでその既約基底

を考える。位置の関数である基底関数  $\psi(\mathbf{r})$  に基本並進操作を作用させ、位置が  $\boldsymbol{\tau}_n$  だけずれる。また式 2.23 の既約表現が基本並進操作を表すような基底であればよい。結局

$$(\{\varepsilon|\boldsymbol{\tau}_n\})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_n) \quad (2.24)$$

$$= \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_n)\psi(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

が既約基底関数の満たす関係式である。この関係式はブロッホの定理として知られており、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_n)u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

と書ける。 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は格子の周期を持った周期関数である。また、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_n)a(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_n) \quad (2.27)$$

という形にもとれる。

### $k$ 群

基本並進操作に対する既約表現と既約基底関数が分かった。そこで、基本並進の既約基底関数  $\psi_{\mathbf{k}}$  に、空間群の対称操作  $\{\alpha|\beta\}$  を作用させることを考える。この基底関数を用いるのは結晶中の現象はほとんどが基本並進対称性を持つから波数でラベルすることができるためである。空間群の対称操作を施された既約基底関数  $\phi_{\mathbf{k}} = (\{\alpha|\beta\})\psi_{\mathbf{k}}$  がどのような基本並進対称性を持つか調べる。

$$\begin{aligned} (\{\varepsilon|\boldsymbol{\tau}_n\})\phi_{\mathbf{k}} &= (\{\varepsilon|\boldsymbol{\tau}_n\})(\{\alpha|\beta\})\psi_{\mathbf{k}} \\ &= (\{\alpha|\beta\})(\{\varepsilon|\alpha^{-1}\boldsymbol{\tau}_n\})\psi_{\mathbf{k}} \\ &= (\{\alpha|\beta\})\exp\{i\mathbf{k} \cdot (\alpha^{-1}\boldsymbol{\tau}_n)\}\psi_{\mathbf{k}} \\ &= \exp\{i(\alpha\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\tau}_n\}\phi_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

3 行目と 4 行目の間で、回転行列  $\alpha$  が直交行列で  $\alpha\alpha^T = E$  を満たすこと、 $\mathbf{k}\alpha^T = \alpha\mathbf{k}$  を用いた。式 2.28 から、基本並進操作の際の既約表現のラベル  $\mathbf{k}$  が  $\alpha\mathbf{k}$  へと変化しているとみなせる。結晶の回転に伴い、 $\mathbf{k}$  も回転しているのである。このとき、一般的な位置にある  $\mathbf{k}$  は回転により異なる  $\mathbf{k}'$  へと変化する。しかし、対称性の高い位置にある  $\mathbf{k}$  は回転によって元の  $\mathbf{k}$  から変化しないことがある。逆格子ベクトル分ずれた  $\mathbf{k}$  は既約表現が同じであるので、その場合も変化しないとみなせる。全ての空間群の対称操作による回転によって、一つの  $\mathbf{k}$  が幾つかの異なる  $\mathbf{k}''$  へと変換される。このとき、元の  $\mathbf{k}$  と一致するような  $\mathbf{k}''$  へと変換する対称操作の集まりを  $k$  群と呼ぶ。そして、変換によって得られる異なる  $\mathbf{k}''$  の組を、 $\mathbf{k}$  の星と呼ぶ。

### 2.4.2 磁気構造が単一の既約表現で表せることの正当性

ランダウによると二次相転移直下では、自由エネルギーにおける秩序変数が 0 から連続的に有限になる。転移点で自由エネルギー  $\Phi$  は相転移前の対称性  $G_0$  と相転移後の対称性  $G$  の両方をもつ。つまり  $G_0$  と  $G$  の対称操作に対して不変である。一般的に相転移で対称性が下がるので、 $G$  は  $G_0$  の部分群となる。磁気相転移の場合、秩序変数は磁気モーメントベクトル  $\mathbf{M}$  に対応する。 $\mathbf{M}$  は系の対称性の既約表現の基底関数で展開することができるので、

$$\mathbf{M} = \sum_{(\alpha)} \sum_i c_i^{(\alpha)} \phi_i^{(\alpha)} \quad (2.29)$$

と書ける。 $(\alpha)$  は既約表現のラベルで、 $i$  番目の既約基底ベクトル  $\phi_i^{(\alpha)}$  を、各既約表現の次元まで  $i$  の和を取る。 $c_i^{(\alpha)}$  は展開係数である。転移点で系は  $G_0$  と  $G$  の両方の対称性を持つため、 $\mathbf{M}$  は  $G_0$  の全ての対称操作に対して変化しない成分を持っている。それを  $\mathbf{M}_0$  とすると、

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \sum_{(\alpha)} \sum_i c_i^{(\alpha)} \phi_i^{(\alpha)} \quad (2.30)$$

$$\Phi(P, T, \mathbf{M}) = \Phi_0(P, T) + \Phi'(P, T, c_i^{(\alpha)}) \quad (2.31)$$

上式中の  $'$  は  $G_0$  の恒等表現  $\mathbf{M}_0$  を含まないことを示す。なお、 $\mathbf{M}$  は実であるので、 $c_i^{(\alpha)}$  と  $\phi_i^{(\alpha)}$  は実である必要がある。実な表現に対してこれらは共に実であるが、複素表現に対しては実であるとは限らない。そのような場合は複素表現  $D^{(\alpha)}$  とその複素共役な表現  $D^{(\alpha)*}$  の二つを合わせて、基底関数を実にする。

$$\begin{pmatrix} D^{(\alpha)} & O \\ O & D^{(\alpha)*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^{(\alpha)} \\ \vdots \\ \phi_1^{(\alpha)*} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D'(\alpha) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\phi_1^{(\alpha)} + \phi_1^{(\alpha)*}) \\ \vdots \\ \frac{1}{2i}(\phi_1^{(\alpha)} - \phi_1^{(\alpha)*}) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

この実になった基底を用いると、係数は実にとることができる。

$G$  は  $G_0$  の部分群なので、 $G$  の恒等表現も  $G_0$  の対称操作に対して不変なので  $\mathbf{M}_0$  に含める。また、対称操作は既約基底を線形結合で混ぜることに対応するため、展開係数が変化するとみなすことができる。そのため式 2.31 のように自由エネルギー  $\Phi$  を  $c_i^{(\alpha)}$  の関数とみなす。転移点近傍で秩序変数が十分小さいのは係数  $c_i^{(\alpha)}$  が十分小さいことによるので、 $\Phi$  を  $c_i^{(\alpha)}$  で展開して

$$\Phi(P, T, \mathbf{M}) = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \cdots \quad (2.33)$$

$\Phi_n$  はそれぞれ  $c$  の  $n$  次の項をあらわす。 $n$  の奇数次はスピンを反転させても自由エネルギーが変わらないことから、0 である必要がある。1 次の恒等表現は  $\mathbf{M}_0$  として取り除いてあるため、常に 0 である。3 次の項が 0 である条件はランダウ条件と言われる。よって式 2.33 は 2 次の項を考えるとよく、

$$\Phi_2 = \sum_{(\alpha)} A^{(\alpha)}(P, T) \sum_i [c_i^{(\alpha)}]^2 \quad (2.34)$$

と書ける。自由エネルギー  $\Phi$  は相転移前では全ての  $c_i^{(\alpha)} = 0$  で最低値を取り、相転移後はある  $c_i^{(\alpha)} \neq 0$  で最低値を取る。よって相転移前では全ての  $A^{(\alpha)} > 0$  でなければならない、相転移後は一部の  $A^{(\alpha)} < 0$  でなければならない。相転移点で  $A^{(\alpha)} = 0$  となる既約表現の秩序変数が相転移後に有限となり、その既約表現に対応する対称性の変化が起こる。 $A^{(\alpha)}(P, T) = 0$  は  $PT$  相図上で曲線を描く。2 つ以上の既約表現が選ばれるのは、 $A^{(\alpha)}(P, T) = 0$ ,  $A^{(\beta)}(P, T) = 0$ ,  $A^{(\gamma)}(P, T) = 0$  といった 2 本以上の曲線の交点に限られる。そのため二次相転移で選ばれる既約表現は 1 つに限られる。

なお、 $c_i^{(\alpha)}$  を決定するには  $\Phi_4$  の項を考える必要がある。また、基本並進操作の既約表現  $\mathbf{k}$  に対する条件 (リフシッツ条件) が存在するが、ここでは実験的に  $\mathbf{k}$  を与えているため考えない。

### 2.4.3 Izyumov の方法

手順としては次のようになる。格子上のスピンは軸性ベクトルである。この格子上のスピンのベクトル成分を基底関数とする。この基底関数に対して、磁気波数を不変にする常磁性状態の結晶の空間群の部分群、 $k$  群の表現を得る。その表現を常磁性状態の結晶の空間群の既約表現で分解し、それに対する既約基底関数を求める。この規約基底関数の実現しているであろう磁気構造の候補となる。

### 磁気表現行列の導出

結晶中に  $N$  個のユニットセルがあり、各ユニットセルに  $A$  個の等価なサイトにある磁性イオンを仮定する。はじめに試行関数として、 $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  を考える。 $\beta$  はスピンの方向 ( $\beta = x, y, z$ ),  $j$  は磁性イオンのラベルである ( $j = 1 \sim A$ )。  $\mathbf{k}$  は磁気波数ベクトルで、これは実験的に得られる。ここでは単一の磁気波数ベクトルの場合を考える。 $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  は  $3NA$  次元のベクトルであり、次のように定義される。

$$\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta} = \sum_n^{\oplus} \sigma_0^{j\beta} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \quad (2.35)$$

和の  $\oplus$  はベクトルの直和を意味し、 $N$  個全てのユニットセルについて和を取る。 $\sigma_0^{j\beta}$  は、 $3A$  次元のベクトルで、 $j$  番目の磁性イオンの  $\beta$  成分が 1, それ以外が全て 0 の成分を持つ。添え字の 0 は 0 番目のユニットセルを考えていることを示す。 $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  は基本並進操作の既約基底関数である。

この  $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  に対して、 $k$  群の対称操作を施す。この  $k$  群は、常磁性状態における結晶の空間群の対称操作の中で、 $\mathbf{k}$  を不変に保つ対称操作からなる部分群である。なお  $\mathbf{k}$  と逆格子ベクトル分だけ異なる波数は同じものとみなされ、不変とされる。スピンベクトルは磁性イオン上にあるため、 $k$  群の対称操作  $g$  をまずイオン位置に作用させ、その後スピンベクトルに作用させる。 $g$  は回転操作  $h$  と並進操作  $\tau_h$  からなるため  $j$  番目の磁性イオン位置  $\mathbf{x}_j$  は

$$g\mathbf{x}_j = h\mathbf{x}_j + \tau_h = \mathbf{x}_i + \mathbf{a}_p(g, j) \quad (2.36)$$

と変化する。これは、 $j$  番目の磁性イオンが、基本並進操作  $\mathbf{a}_p(g, j)$  分だけ離れたユニットセル内の  $i$  番目の磁性イオン位置へと変換されることを意味する。また、スピンベクトル自身も  $g$  の回転操作  $h$  によって変換を受ける。軸性ベクトルは空間反転操作に対して不変であるため、まずスピンベクトルを極性ベクトルとして変換し、その後  $h$  が空間反転操作を含んでいるなら -1 を、含んでいないなら 1 を補正として掛ける。これは回転操作の表現行列の行列式に相当する。以上を踏まえ  $g$  を  $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  に作用させると、

$$g\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_p(g, j)} \Delta_h \sum_{\alpha} \psi_{\mathbf{k}}^{i\alpha} R_{\alpha\beta}^h \quad (2.37)$$

が得られる、 $R^h$  は回転操作  $h$  の表現行列、 $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_p}$  は基本並進操作に対する位相の変化である。また  $\Delta_h$  は空間反転対称操作に対する  $\pm 1$  の補正である。式 2.36 より、左辺で  $j$  番目のイオンを考えているのに対して右辺では  $i$  番目のイオンを考えている。この式 2.37 は、対称操作に対するスピンの変換を示しているため、磁気表現行列を定義することができる。

$$g\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta} = \sum_{i\alpha} \{D_M^{\mathbf{k}}(g)\}_{i\alpha, j\beta} \psi_{\mathbf{k}}^{i\alpha} \quad (2.38)$$

$$\{D_M^{\mathbf{k}}(g)\}_{i\alpha, j\beta} \equiv e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_p(g, j)} \Delta_h R_{\alpha\beta}^h \delta_{\mathbf{x}_i, g\mathbf{x}_j} \quad (2.39)$$

$D_M^{\mathbf{k}}(g)$  が、磁気波数  $\mathbf{k}$  に対する対称操作  $g$  の、 $3\sigma \times 3\sigma$  次元磁気表現行列である。 $\delta_{\mathbf{x}_i, g\mathbf{x}_j}$  はクロネッカーの  $\delta$  で、 $j$  番目のイオン位置が  $g$  によって  $i$  番目のイオン位置へと変換されるときのみ値を持つことを示す。



### 磁気表現行列の簡約

磁気表現行列が得られたため、これを既約表現に簡約する。ここで用いる既約表現は結晶の空間群の  $k$  群の既約表現としておく。つまり、

$$D_M^{\mathbf{k}} = \sum_{(\nu)}^{\oplus} C_{(\nu)} D^{\mathbf{k}(\nu)} \quad (2.40)$$

$$C_{(\nu)} = \frac{1}{n(G_{\mathbf{k}})} \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(g) \chi^{\mathbf{k}(\nu)}(g)^* \quad (2.41)$$

$\nu$  は既約表現のラベル、例えば  $A_{1g}$  や  $\Gamma_1$  といったものである。 $C_{(\nu)}$  は簡約の際に同じ既約表現が何回現れるかを示す。この  $C_{(\nu)}$  は式 2.41 の既約指標の直交性から求められる。 $\chi_M^{\mathbf{k}}$  が磁気表現行列の指標、 $\chi^{\mathbf{k}(\nu)}$  が結晶空間群行列の既約指標である。なお指標とは表現行列の対角和のことである。ブロック対角行列への変換は対角和が変化しないため、式 2.41 の関係式を用いることができる。

簡約に用いた既約表現であるが、実際はスピンの自由度が増えたため、系の対称操作は結晶の対称操作とスピン反転操作の直積  $G_{\mathbf{k}} \times R$  であらわされる。 $G_{\mathbf{k}} \times R$  の既約表現は、 $G_{\mathbf{k}}$  の既約表現のちょうど倍になる。これはスピン反転操作に対して偶か奇かの対称性を持つためである。そのため本来ならば  $G_{\mathbf{k}} \times R$  の既約表現で簡約すべきである。しかし、ここでは磁気表現行列を結晶の空間群の既約表現で簡約した。これは次のような理由による。スピン反転操作に対して、磁気表現は奇に対応してその符号を変え

$$\chi_M^{\mathbf{K}}(gR) = -\chi_M^{\mathbf{K}}(g) \quad (2.42)$$

となる。一方  $G_{\mathbf{k}} \times R$  の表現は、スピン反転操作に対して偶と奇の場合が考えられ、 $\chi_+^{\mathbf{K}(\nu)}(gR) = +\chi_+^{\mathbf{K}(\nu)}(g)$  と  $\chi_-^{\mathbf{K}}(gR) = -\chi_-^{\mathbf{K}}(g)$  の二種類の指標  $\chi_{\pm}^{\mathbf{K}}$  がそれぞれ同数存在する。磁気表現行列を  $G_{\mathbf{k}} \times R$  の既約表現で簡約するには、式 2.41 の  $\chi^{\mathbf{k}(\nu)}$  を  $\chi_{\pm}^{\mathbf{k}(\nu)}$  で置き換える。特に式 2.41 において  $R$  の偶奇に分けて  $C_{(\nu)\pm}$  を考えると

$$\begin{aligned} C_{(\nu)+} &= \frac{1}{n(G_{\mathbf{k}} \times R)} \left\{ \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(g) \chi_+^{\mathbf{k}(\nu)}(g) + \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(gR) \chi_+^{\mathbf{k}(\nu)}(gR) \right\} \\ &= \frac{1}{2n(G_{\mathbf{k}})} \left\{ \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(g) \chi_+^{\mathbf{k}(\nu)}(g) - \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(g) \chi_+^{\mathbf{k}(\nu)}(g) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} C_{(\nu)-} &= \frac{1}{n(G_{\mathbf{k}} \times R)} \left\{ \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(g) \chi_-^{\mathbf{k}(\nu)}(g) + \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(gR) \chi_-^{\mathbf{k}(\nu)}(gR) \right\} \\ &= \frac{1}{2n(G_{\mathbf{k}})} \left\{ \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(g) \chi_-^{\mathbf{k}(\nu)}(g) + \sum_g \chi_M^{\mathbf{k}}(g) \chi_-^{\mathbf{k}(\nu)}(g) \right\} \\ &= C_{(\nu)} \end{aligned} \quad (2.44)$$

が得られる。式 2.43, 2.44 の表記から、スピン反転操作を含めた対称操作の既約表現による簡約は式 2.41 と同じ形になることが分かる。 $\chi_-^{\mathbf{k}(\nu)}(g)$  はスピン反転に対し奇であるが、結晶の空間群の対称操作に関しては式 2.41 の  $\chi^{\mathbf{k}(\nu)}(g)$  と同じである。結晶の  $k$  群の既約表現を考えることが、スピン反転に対して奇な表現のみを考えていることとなる。ちなみにスピン反転操作に対して偶の  $C_{(\nu)+}$  は原子位置のずれなどの構造相転移に対応する表現を扱う際有限になる。

### 磁気既約表現に対する既約基底

磁気既約表現が得られたため、射影演算子を用いて既約基底を求めることができる。試行基底として磁性イオン上のスピンの一つの方向を取った。そのため得られる既約基底は、試行基底の線形結合、つまり磁性イオン上のスピンの向きを示すものとなり、各既約表現に対応する磁気構造を表す。

射影演算子は次のように定義される。

$$P_{l,m}^{(\beta)} = \frac{d_{(\beta)}}{n(G)} \sum_g D_{l,m}^{(\beta)}(g)^* g \quad (2.45)$$

これは、任意の関数  $f$  に作用させることで、既約表現  $\beta$  の基底の  $l$  番目の成分を、 $m$  番目の成分の係数と共に抜き出す演算子である。 $d_{(\beta)}$  は選んだ既約表現  $\beta$  の次元であり、 $n(G)$  は考えている対称操作  $g$  の元の数である。具体的には、 $f$  は既約表現  $\alpha$  の基底の和でかけるので、

$$P_{l,m}^{(\beta)} f = \frac{d_{\beta}}{n(G_{\mathbf{k}})} \sum_g D_{l,m}^{(\beta)}(g)^* g \sum_{\alpha} \sum_i c_i^{\alpha} \phi_i^{\alpha} \quad (2.46)$$

$\sum_{\alpha}$  は全ての既約表現について和を取ることを意味する。 $c_i^{\alpha}$  は展開係数であり、 $i$  は各既約表現の次元の数だけ存在する。 $\phi_i^{\alpha}$  は既約基底で、操作  $g$  に対して既約表現  $D^{(\alpha)}$  を用いて

$$g\phi_i^{\alpha} = \sum_j \phi_j^{\alpha} D_{j,i}^{(\alpha)}(g) \quad (2.47)$$

と表すことができる。式 2.48 に代入して既約表現行列の直交性を用いると

$$\begin{aligned} P_{l,m}^{(\beta)} f &= \frac{d_{\beta}}{g} \sum_g D_{l,m}^{(\beta)}(g)^* \sum_{\alpha} \sum_i c_i^{\alpha} \sum_j \phi_j^{\alpha} D_{j,i}^{(\alpha)}(g) \\ &= \sum_{\alpha} \sum_i c_i^{\alpha} \sum_j \phi_j^{\alpha} \left( \frac{d_{\beta}}{g} \sum_g D_{l,m}^{(\beta)}(g)^* D_{j,i}^{(\alpha)}(g) \right) \\ &= \sum_{\alpha} \sum_i c_i^{\alpha} \sum_j \phi_j^{\alpha} \delta_{\alpha,\beta} \delta_{j,l} \delta_{i,m} \\ &= c_m^{(\beta)} \phi_l^{(\beta)} \end{aligned} \quad (2.48)$$

となり、関数  $f$  の中から既約表現  $\beta$  の基底の  $l$  番目の成分を、 $m$  番目の成分の係数と共に抜き出すことができる。

この射影演算子を式 2.35 の試行関数  $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  に作用させる。射影演算子に含める表現は結晶の  $k$  群の既約表現である。一方で、 $g$  を  $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  に作用させると、 $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  は既約基底でないので式 2.47 とは異なり、式 2.37 より

$$\begin{aligned} P_{l,m}^{(\nu)} \psi_{\mathbf{k}}^{j\beta} &= \frac{d_{\nu}}{g} \sum_g D_{l,m}^{(\nu)}(g)^* g \psi_{\mathbf{k}}^{j\beta} \\ &= \frac{d_{\nu}}{g} \sum_R D_{l,m}^{(\nu)}(R)^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_p(g,j)} \Delta_h \sum_{i\alpha} \delta_{x_i, gx_j} \psi_{\mathbf{k}}^{i\alpha} R_{\alpha\beta}^h \\ &= \frac{d_{\nu}}{g} \sum_R D_{l,m}^{(\nu)}(R)^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_p(g,j)} \Delta_h \sum_{i\alpha} \delta_{x_i, gx_j} R_{\alpha\beta}^h \sum_n^{\oplus} \sigma_0^{i\alpha} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \\ &= \sum_n^{\oplus} \sigma_{l,m}^{k\nu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} = c_m^{(\nu)} \phi_l^{(\nu)} \end{aligned} \quad (2.49)$$

式 2.49 の 3 つ目の等号は式 2.35 を代入し、4 つ目の等号で整理した。5 つ目の等号は式 2.48 を用いた。射影演算子を試行関数  $\psi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$  に作用させると、既約基底  $\phi_l^{(\nu)}$  の定数倍が得られる。3A 次元のベクトル  $\sigma_{l,m}^{k\nu}$  の定義は以下のとおりである。

$$\sigma_{l,m}^{k\nu} = \sum_{i=1}^{A \oplus} \mathbf{S}_0^{k\nu}(l, m; i) \quad (2.50)$$

$\mathbf{S}_0^{k\nu}(l, m; i)$  は 3 次元のベクトルで、0 番目の基準となるユニットセル内の磁性イオン上にあるスピンの向きに対応する。 $\mathbf{S}_0^{k\nu}(l, m; i)$  は次のような量である。

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_0^{k\nu}(l, m; i) &= \frac{d_\nu}{g} \sum_R D_{l,m}^{(\nu)}(R)^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_p(g,j)} \Delta_h \sum_{i\alpha} \delta_{x_i, gx_j} \sigma_0^{i\alpha} R_{\alpha\beta}^h \\ &= \frac{d_\nu}{g} \sum_R D_{l,m}^{(\nu)}(R)^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_p(g,j)} \Delta_h \sum_i \delta_{x_i, gx_j} \begin{pmatrix} R_{x\beta}^h \\ R_{y\beta}^h \\ R_{z\beta}^h \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.51)$$

ここで注意することは、式 2.51 中に現れる  $m, x_j, \beta$  は射影演算子を作用させる際に自由に選ぶことができる。 $l$  はどの基底関数を抜き出すかを定める添え字である。式 2.48 から、 $n$  番目のユニットセルの、同じ ( $i$  番目の) イオンにあるスピンは

$$\mathbf{S}_n^{k\nu}(l, m; i) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \mathbf{S}_0^{k\nu}(l, m; i) \quad (2.52)$$

であらわされる。

#### 2.4.4 Izyumov の方法の処方箋

これまで Izyumov の方法を紹介したが、ここではその計算手順をまとめておく。必要な情報は、結晶の空間群  $G_0$ 、磁気波数  $\mathbf{k}$ 、磁性イオンの位置  $\mathbf{x}_j$  である。

- Step 1. まず  $k$  群  $G_{\mathbf{k}}$  を決める。結晶の空間群  $G_0$  の対称操作の中で、 $\mathbf{k}$  を不変、あるいは逆格子ベクトル分ずれた  $\mathbf{k} + \mathbf{K}$  へと変換する対称操作を探す。この対称操作の集まりが  $G_{\mathbf{k}}$  である。
- Step 2. 次に、 $G_{\mathbf{k}}$  の対称操作  $g^{\mathbf{k}}$  を全ての  $x_j$  に作用させ、どの  $x_j$  がどの  $x_i$  へと変化するかを調べる。 $g^{\mathbf{k}}$  によって  $x_j$  が別のユニットセルへと移動した場合は、基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_p(g, j)$  を考慮して考えているユニットセルのイオン位置であらわす。これを、 $G_{\mathbf{k}}$  の元すべてに対して行う。この作業は式 2.36 であり、 $\mathbf{a}_p(g, j)$  と  $\delta_{x_i, gx_j}$  を求める事になる。
- Step 3. 得られた  $\mathbf{a}_p(g, j)$  と  $\delta_{x_i, gx_j}$  から磁気表現行列を求める。これは式 2.39 から求まる。 $\Delta_h$  の符号に注意する。ただ、実際に次のステップで必要となるのは指標であるので、それさえ求まればよい。
- Step 4.  $G_{\mathbf{k}}$  の既約表現を求める。射線表現の理論、ヘリングの方法が挙げられる [75]。あるいは、表にまとめられているものを用いる [78]。求めた既約表現の指標と Step 3. で求めた磁気表現の指標から、式 2.41 を用いて磁気表現を簡約する。
- Step 5. 磁気表現を簡約して得られた既約表現の中から一つを選んで、既約基底を計算する。式 2.49 に得られた量を代入する。この時  $m, x_j$  を選んで、既約基底が 0 にならないものを探す。この既約基底が、ある既約表現に対応する磁気構造を示す。

以上のようにして、結晶の対称性の元で許される磁気構造の候補が求まる。

## 2.5 アンダーソン局在

梯子型鉄系化合物の電気抵抗の温度依存性は、アレニウス型関数  $\propto e^{\frac{\Delta}{T}}$  よりも 1 次元可変領域ホッピング (variable range hopping, VRH) 型関数  $\propto e^{(\frac{T_0}{T})^{1/2}}$  の方がよくフィットできることが多い。ここでは電気抵抗の温度依存性が 1D-VRH 型関数になる場合として、アンダーソン局在について説明をする。

系が不均一で、電子が感じるポテンシャルのランダムネスが大きくなると、フェルミレベルの状態密度が有限であるにもかかわらず、電子は局在することになる。このような状態にある系をアンダーソン絶縁体という [79–81]。

アンダーソン絶縁体は、次のような原理で実現する。様々なエネルギー準位を一つ持つ原子サイトがランダムに配置されており、その間を一定の飛び移り積分で移動する事を考える。ポテンシャルのランダムネスは飛び移りではなく原子サイトによって考慮されている。電子が隣り合う準位間を飛び移りによって移動する場合を考える。この時、隣り合うサイトのエネルギー準位が等しければ、二つの原子サイトで電子の波動関数は各サイト上で同程度の広がりを見せる。隣り合うサイトのエネルギー準位の差  $\Delta E$  が飛び移り積分  $|V|$  より大きければ、電子の波動関数の広がり小さくなる。準位の分布の幅、つまり準位のランダムネスを  $W$  とするとき、準位は  $W$  の範囲内で一様に分布しているとする。電子が波動関数の広がりにより隣のサイトへと飛び移れる確率は、 $\Delta E < |V|$  である準位が隣にいる確率で表すことができる。この確立は  $W$  と  $|V|$  に依存し、例えば  $W \gg |V|$  のとき  $\frac{2|V|}{W}$  である。この時、系が絶縁体かどうかを調べるために、 $t = 0$  であるサイトに電子を置くことを考える。時間と共に電子は様々に飛び移っていくが、 $t \rightarrow \infty$  においてそのサイトでの電子の存在確率で判断する。存在確率が有限に残った場合、電子はそのサイト周りで局在していることになり、0 ならば電子は系全体に広がっていると考えられる。また、隣あうサイト数が多ければ多いほどエネルギーの近いサイトを見つけやすい。そのため、次元性に依存する実効隣接サイト数  $K$  が小さければ電子は局在し、大きければ電子は遍歴する傾向がある。

### 電気抵抗の温度依存性

系がアンダーソン絶縁体にある場合、低温での電気伝導は 1 次元可変領域ホッピング (1D-VRH) と呼ばれる機構が考えられる。1D-VRH では前提として、フェルミレベル付近で状態密度が一定であるという条件が必要である。この時、電子がフォノンなどによって、フェルミレベルより下の状態から少し上の状態位へと飛び移る。このとき飛び移る先として最近接サイトだけではなく、少し離れていても最もエネルギーの差が小さい状態へ飛ぶことを考える。半径  $R$  の領域にある準位の中で最もエネルギー差  $\Delta E$  が小さい準位を探してくると、そのエネルギー差は次のように考えることができる。

$$\Delta E \sim \{V(R)N(E_F)\}^{-1} \quad (2.53)$$

$R$  を大きくとり遠くのサイトまで考えると、その体積に含まれる状態は多くなり、よりエネルギーの近い状態が見つかることを示している。 $V(R)$  は次元性によって異なる。3 次元物質では半径  $R$  の球、2 次元物質では半径  $R$  の円柱、1 次元物質では高さ  $R$  の円柱が、飛び移る先のサイトを探す範囲になる。一方で電子は今いるサイトに局在しているので、この二つの要素は競合する。最も飛び移りが起こり得るのは

$$\exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E(R)}{k_B T}\right) \quad (2.54)$$

を最大にする  $R$  で、1次元の場合  $V(R) = AR$  を用いて  $R = \frac{1}{\sqrt{2\alpha N(E_F) Ak_B T}}$  となる。電気伝導度は電子がどれだけ遠くへ飛び移りやすいかに依存し、式 2.54 に比例すると考えられるため、その逆数である電気抵抗率を考えると、

$$\rho_{1DVRH} = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \quad (2.55)$$

$$T_0 = \frac{8\alpha}{Ak_B N(E_F)} \quad (2.56)$$

が得られる。 $\alpha$  は電子の局在長の逆数に相当するため、 $(k_B T_0)^{-1}$  は電子の局在長とフェルミレベルでの状態密度に比例する。

ここまでの議論は電子間相互作用を無視したものであった。実際は電子間にクーロンポテンシャルが存在するため、それを考慮したものが Efros らによって提案されている [82]。電子は各サイトに強く局在しており、隣り合うサイトの電子間で波動関数の重なりがないものとする。系のハミルトニアンを

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} e_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j \quad (2.57)$$

とする。なお  $e_{ij} = e^2/\kappa|r_i - r_j|$  でクーロンポテンシャルを表す。 $\kappa$  は誘電率である。電子がフェルミレベルより下の準位  $l$  から上の準位  $u$  へと飛び移ることを考える。これは系に準位  $u$  の電子を付け加え、準位  $l$  の電子を取り除くことに相当するため、

$$\Delta E(l \rightarrow u) = E_u - E_l - e_{lu} > 0 \quad (2.58)$$

と書ける。 $E_u, E_l$  はそれぞれ準位  $u, l$  に電子を付け加えるのに必要なエネルギーであり、 $e_{lu}$  は準位  $l$  のホールと準位  $u$  の電子間のクーロン相互作用による。フェルミレベルで状態密度  $g_0$  が一定であった場合を考える。するとフェルミレベルを挟んで  $\varepsilon = E_u - E_l$  程度の幅の励起を考える。準位  $l$  と準位  $u$  間の実効距離  $R$  は  $g_0 R^d \varepsilon \sim 1$  を満たす。ここで  $d$  は系の次元性である。そのため  $d \geq 2$  の場合、 $\varepsilon$  を十分小さくしたとしても、 $R$  は  $1/d$  乗の速度でしか小さくならない。励起幅  $\varepsilon$  よりクーロンエネルギー  $e_{lu}$  が大きくなり式 2.58 が破綻する。つまり系が2次元以上の場合フェルミレベルに状態が存在すると、クーロンポテンシャルによって系のエネルギーが高くなってしまうため、フェルミレベルにおける状態密度は0であることが求められる。このとき飛び移り距離  $R$  は式 2.54 と同様に考えることができ、電子は局在化しているが遠くの状態に飛んだ方がクーロンポテンシャルを低く抑えられるため競合が起きる。

$$\exp\left(-2\alpha R - \frac{e^2}{k_B T \kappa R}\right) \quad (2.59)$$

を最大にする  $R$  で飛び移る。これは系の次元によらず  $R = \sqrt{\frac{e^2}{2\alpha \kappa k_B T}}$  となり、電気抵抗率は

$$\rho_{1DVRH} = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \quad (2.60)$$

$$T_0 = \frac{8e^2 \alpha}{\kappa k_B} \quad (2.61)$$

が得られる。つまり  $k_B T_0^{-1}$  は電子の局在長と誘電率に比例する。



## 第 3 章

# Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の温度組成相図の作成

ここでは本研究で行った Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の温度組成相図の作成について説明する。置換量に対する結晶構造、磁気構造の変化を明らかにするため、単結晶 X 線回折、粉末中性子回折、磁化測定を行い空間群と磁気構造の決定を行った。またもう一つの目標である金属化、超伝導化の可能性を探るために電気抵抗測定、比熱測定を行い、Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の温度-組成 ( $T$ - $x$ ) 相図を作成した。

### 3.1 空間群の変化する組成の決定

BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 及び CsFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> はそれぞれ  $Pnma$  と  $Cmcm$  という異なる空間群を持つ。そのため混晶系 Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> では、どこかの中間組成で空間群が変化している。そこで、単結晶 X 線回折実験によって空間群の変化を確認した。 $Pnma$  及び  $Cmcm$  の空間群は、 $Pnma$  の表記法で  $112_{Pnma}$  核反射の有無で判断した。 $112_{Pnma}$  反射は  $Pnma$  では許された反射だが、 $Cmcm$  では禁制反射である。また、 $Pnma$  は  $Cmcm$  の最大同型サブグループであるため、 $Pnma$  と  $Cmcm$  以外の空間群が中間組成で現れることは考えにくい。この  $112_{Pnma}$  反射の強度は弱く、粉末回折実験ではバックグラウンドに埋もれてしまいどの組成で空間群が変化したのかをはっきりさせることは難しい。そのため、バックグラウンドと回折像の強度の比が粉末回折実験より良い単結晶回折実験を行った。

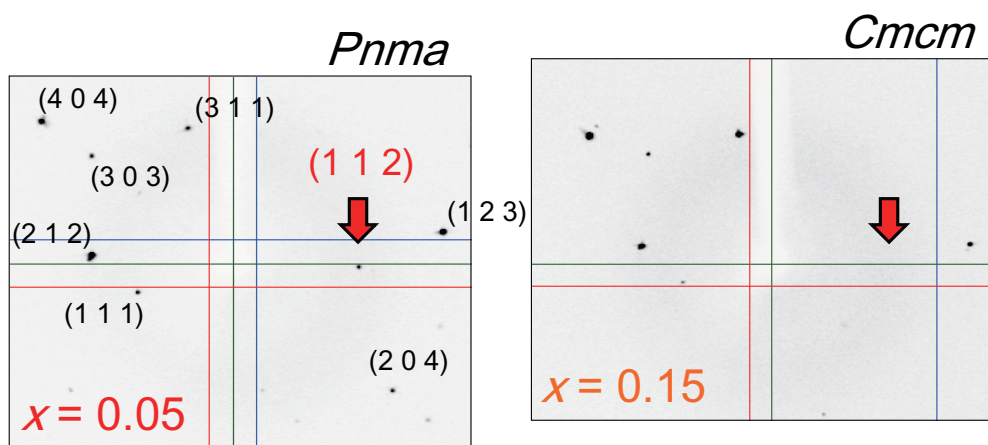


図 3.1 振動写真法による Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 単結晶 X 線回折像。(左)  $x = 0.05$  (右)  $x = 0.15$  の結果を示す。図中の指数は  $Pnma$  の表記法による。

図 3.1 に、 $112_{Pnma}$  核反射の消える前後の組成における回折像を示す。これらの写真は  $\omega$  方向に 10 度回転させて撮影したものである。 $x = 0.05$  に見られる  $112_{Pnma}$  核反射が  $x = 0.15$  において消えて

いることが分かる。室温では空間群は Cs を 15 % ドープすることで変化することが分かった。なお、 $x = 0.15$  から 0.75 までの試料に関して、 $112_{Pnma}$  核反射の有無を試料を 10 度ごとに 180 度回転させて確認した。補遺に全てのデータを示してある。

### 3.2 室温における格子定数及び平均化された局所構造の組成依存性

単結晶 X 線回折により室温での空間群の変化が分かったため、その結果を踏まえ粉末中性子回折実験により得られた室温での回折パターンをリートベルト解析し、結晶構造の決定を行った。リートベルト解析に用いた回折パターンは全て ECHIDNA で測定した。得られた解析パターン及びリートベルト解析の結果を図 3.2, 3.3 に載せる。

表 3.1 にリートベルト解析により得られた結晶学的データを示す。全ての組成で、単位格子あたりの化学単位の数  $Z = 4$  である。 $Pnma$  と  $Cmcm$  で軸の取り方が異なる。指数付できない不純物由来と考えられる散乱に対して、定量的に見積もった (A.1 参照) ところ影響は十分低いと考えられたが、念のためその部分を取り除いてリートベルト解析を行った。 $x = 0.65, 0.75$  に見られる  $2\theta$  が 42 deg. 付近の反射はるつぼに用いた炭素によるものであった。 $x = 0.75$  に見られる  $2\theta$  が 25 deg. 付近と 48 deg. 付近の散乱は不明な不純物由来である。なお、 $R_p = \sum_i |y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}| / \sum_i y_{\text{obs}}$ 、 $R_{wp} = \left[ \sum_i w_i |y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}|^2 / \sum_i w_i y_{\text{obs}}^2 \right]^{1/2}$  である。 $R_{\text{exp}}$  は、全ての測定値が計算結果より標準偏差程度のずれしか持たない理想的な場合の  $R_{wp}$  で、 $R_{wp}$  値の下限を示す。

また、表 3.2 にリートベルト解析の結果得られた原子位置及び熱因子を示す。

表 3.1 300 K における結晶学的データ。

Formula	$x = 0.05$	$x = 0.15$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.55$	$x = 0.65$	$x = 0.75$
Molar mass (g/mol)	485.7	485.2	484.1	483.7	483.5	483.0	482.6
Space group	<i>Pnma</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>
$a$ (Å)	11.8648(3)	9.2028(4)	9.3242(3)	9.3870(4)	9.4083(3)	9.4738(2)	9.5885(2)
$b$ (Å)	5.47187(9)	11.7954(5)	11.8173(5)	11.8152(5)	11.8342(4)	11.8412(3)	11.8475(3)
$c$ (Å)	9.1775(2)	5.5238(2)	5.6091(2)	5.6320(2)	5.6413(1)	5.6579(1)	5.6785(1)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	595.83(2)	599.62(4)	618.04(4)	624.64(4)	628.09(3)	634.71(2)	645.07(2)
$F(000)$	191.65	191.79	192.14	192.28	192.35	192.49	192.63
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	5.415	5.375	5.203	5.144	5.113	5.055	4.969
Number of parameters	30	23	23	23	23	23	23
Excluded regions in $2\theta$ (deg.)	—	—	—	—	—	41.9-43.2	24.5-25.3; 42.2-42.9; 47.8-48.7
No. of observed reflections	199	110	112	115	115	117	118
$R_p$ (%)	14.2	15.4	15.0	14.7	15.2	13.2	12.7
$R_{wp}$ (%)	15.4	17.4	16.4	15.5	15.8	14.0	14.1
$R_{\text{exp}}$ (%)	3.72	3.78	4.13	4.42	3.89	3.96	4.53
$\chi^2$	17.1	21.2	15.8	12.3	16.5	12.4	9.75

得られた格子定数及び体積の組成依存性を図 3.4 に示す。格子定数は *Cmcm* の表記法に統一してあり、 $a, b, c$  軸はそれぞれ 梯子の横棧、梯子からなる面間、梯子の足方向である。体積はおおよそベガード則に従っており、組成は仕込み組成に近いと考えられる。格子定数は  $a, c$  でおおよそベガード則が成



り立っているが、 $b$  に関しては特に  $x = 0.15$  に関してベガード則からのずれが見られる。このずれは梯子面の間隔が縮んでいることに相当する。空間群の変化が  $x = 0.05$  と  $0.15$  の間にあることから何らかの関係があると考えられる。

また、リートベルト解析の結果得られた平均化された局所構造の組成依存性を以下に示す。

図 3.5 は Fe-Fe 間距離の組成依存性である。このパラメータは飛び移り積分の変化により交換相互作用を通して磁性に影響を与える一方、一次元的な結晶構造であるため、梯子の足間距離は電気伝導性にも影響を与えると考え得る。梯子の足間 Fe-Fe 距離は組成の変化に対して系統的に変化しており、電気伝導性は  $x = 0$  から  $1$  まで連続的に変化すると考えられる。一方、横棧方向に関しては  $x = 0.05$  において異常が見られる。 $Pnma$  から  $Cmcm$  への構造相転移近傍であることから何らかの関係が考えられる。また、 $x = 0.4$  から  $1$  までほとんど同じ値を取っており、横棧方向のスピンの関係は大きく変化しないことが考えられる。これらの結果を反映して、梯子の足方向と横棧方向の Fe-Fe 間距離の比は  $x = 0.05$  に異常を持つがそれ以外では系統的に変化している。次最近接間距離  $L$  は  $x = 0.05$  での横棧方向の Fe-Fe 間距離が短いことから、 $Pnma$  の空間群である  $x = 0$  と  $0.05$  でほぼ同じ値を取っているため、次最近接の間のスピンの関係は  $x = 0$  と  $0.05$  でほぼ同じである可能性が考えられる。 $x = 0.15$  から  $1$  までは系統的に変化している。

図 3.6 は Fe-Se-Fe 間角度  $\beta$  の組成依存性であり、超交換相互作用により磁性に影響を与えるパラメータである。 $x = 0.05$  及び  $0.15$  では  $Pnma$  の空間群に対応して  $\beta_1$  と  $\beta_2$  で二つの値を取る。図 3.6 に示した  $\beta_1$  から  $\beta_4$  の角度はそれぞれ同様の振る舞いを見せるため、どの角度が磁気構造の決定に対し支配的な影響を与えるかははっきりしないが、 $x = 0.05$  から  $0.5$  にかけて単調に増加し、 $x = 0.5$  から  $1$  までの間でほぼ変わらないため、磁気構造は  $x = 0.05$  から  $0.5$  の間で変化することが考えられる。また、 $x = 0.15$  付近に明確な異常は見られなかった。

図 3.7 は鉄系超伝導体において議論されるパラメータを示した。Se-Fe-Se 間角度  $\alpha$  は組成に対して異常は見られず、 $x = 0.4$  まで単調に変化し、 $x = 0.4$  からほとんど変化を見せない。一方で Fe 梯子面からの Se 高さに関しては  $x = 0.5$  まで減少を見せ、その後  $x = 1$  まで増加している。Se の Fe 梯子面からの高さは特に Fe-Se-Fe 間角度  $\beta$  と関係がある。図 3.6 の  $\beta$  と図 3.7 の Se 高さの関係は Se が Fe 梯子面から離れると  $\beta$  は小さく、Fe 梯子面に近づくと  $\beta$  は大きくなることを示している。しかし、 $\beta$  では  $x = 0.5$  以降の値が大きく変わらないのに対して、Se 高さでは  $x = 0.55$  で最小値を取った後増加に転じている。これは  $x$  の増加と共に Se 高さの増加と共に Fe 梯子自体が大きくなっている (図 3.5) ため、 $\beta$  を考える際に互いの変化が打ち消しあってほとんど組成依存しないことが考えられる。

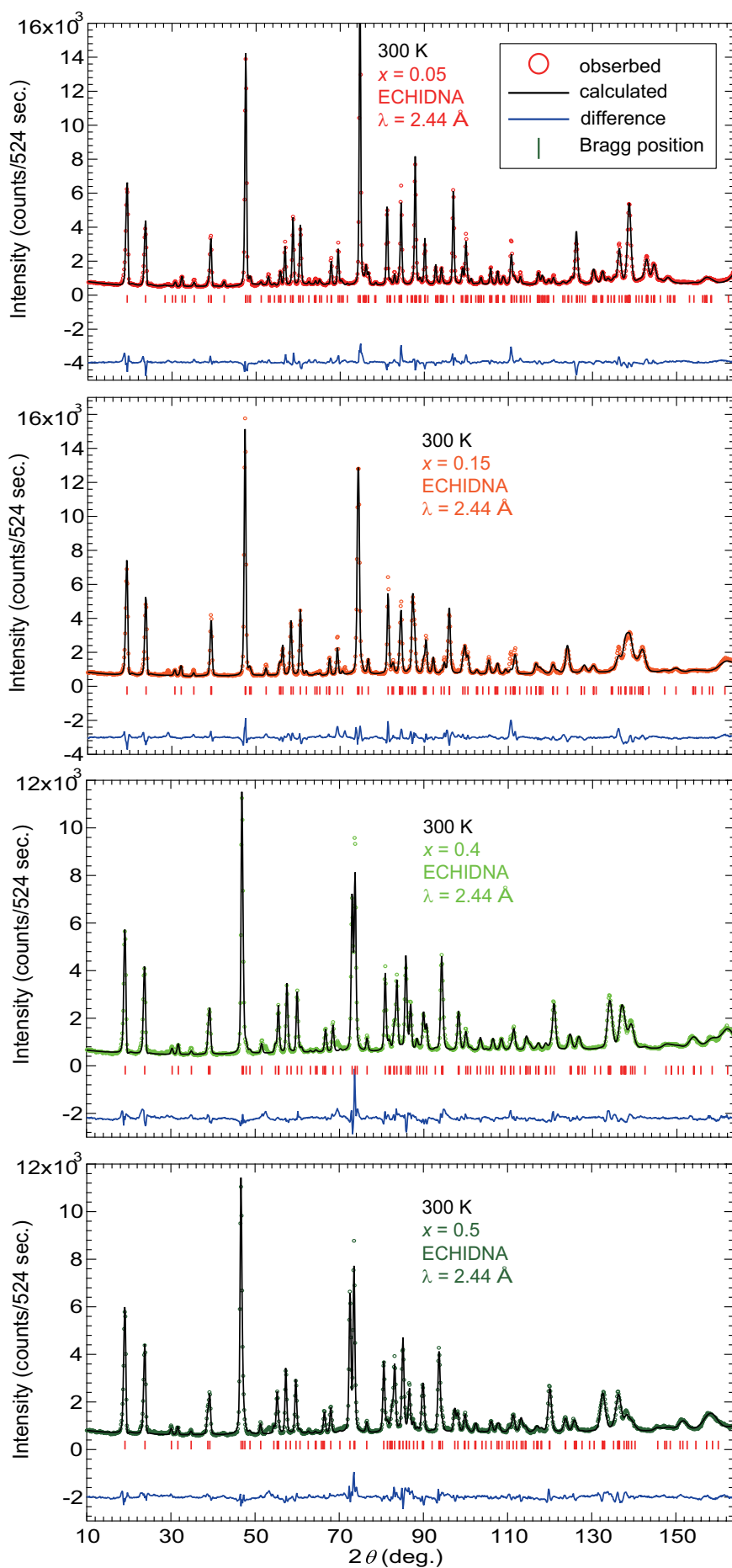


図 3.2 ECHIDNA にて得られた室温での粉末中性子回折パターン。

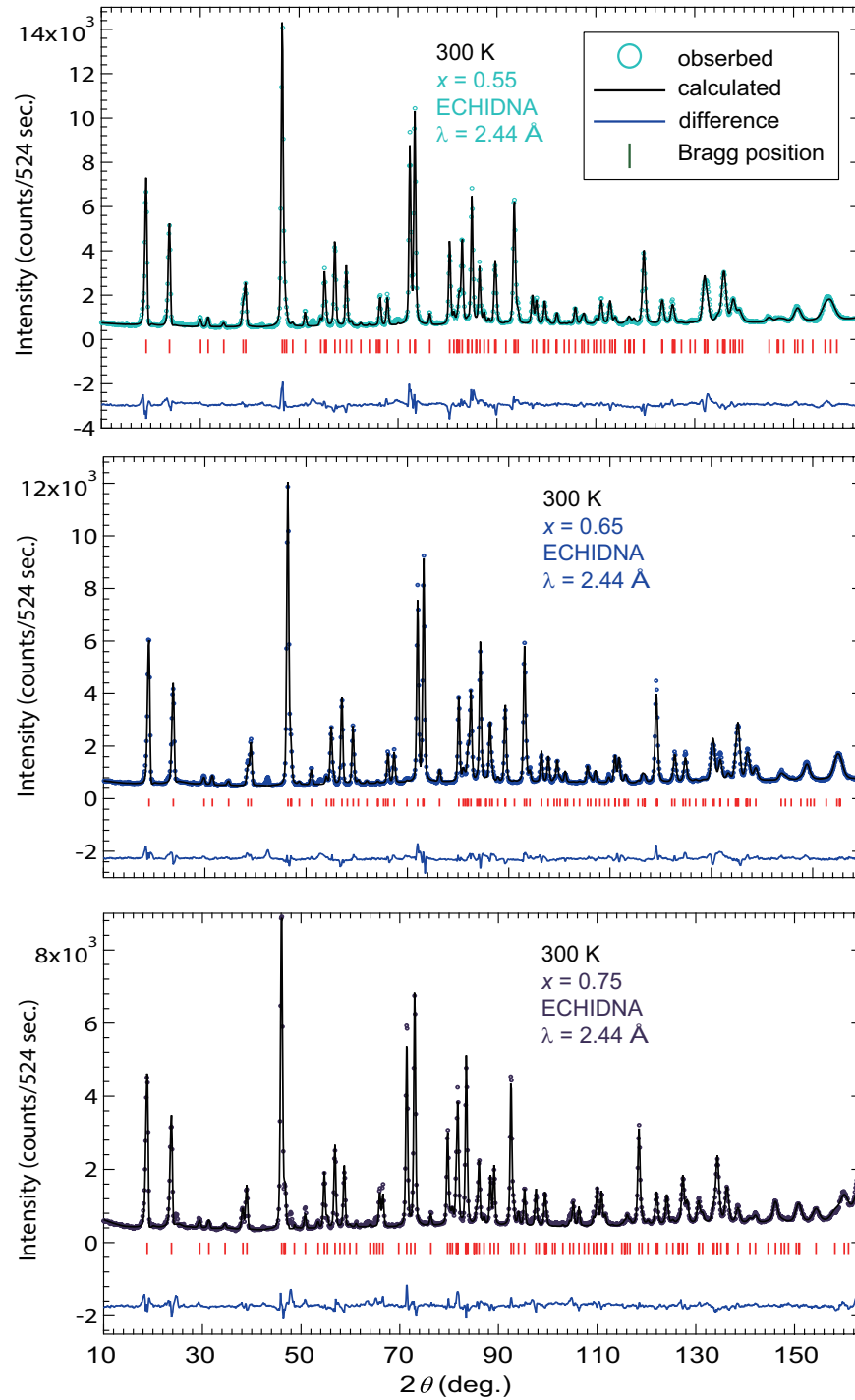


図 3.3 ECHIDNA にて得られた室温での粉末中性子回折パターン。

表 3.2 リートベルト解析により得られた室温における原子位置及び等方的温度因子。

Atom	site	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
$x = 0.05$					
Ba/Cs	4c	0.1798(8)	1/4	0.508(2)	0.020(3)
Fe	8d	0.4960(4)	0.0008(10)	0.3544(4)	0.0120(9)
Se1	4c	0.3632(6)	1/4	0.2265(8)	0.022(3)
Se2	4c	0.6281(6)	1/4	0.4959(11)	0.0131(19)
Se3	4c	0.3938(6)	1/4	0.8100(7)	0.007(2)
$x = 0.15$					
Ba/Cs	4c	1/2	0.1788(8)	1/4	0.011(3)
Fe	8e	0.3518(5)	1/2	0	0.0223(11)
Se1	4c	0	0.1245(6)	1/4	0.011(2)
Se2	8g	0.2073(6)	0.3804(5)	1/4	0.040(2)
$x = 0.4$					
Ba/Cs	4c	1/2	0.1725(8)	1/4	0.025(3)
Fe	8e	0.3527(5)	1/2	0	0.0185(10)
Se1	4c	0	0.1215(5)	1/4	0.0099(19)
Se2	8g	0.2120(5)	0.3818(5)	1/4	0.0429(19)
$x = 0.5$					
Ba/Cs	4c	1/2	0.1732(7)	1/4	0.023(3)
Fe	8e	0.3540(5)	1/2	0	0.0247(10)
Se1	4c	0	0.1195(5)	1/4	0.0163(19)
Se2	8g	0.2153(5)	0.3833(5)	1/4	0.0467(19)
$x = 0.55$					
Ba/Cs	4c	1/2	0.1720(7)	1/4	0.028(3)
Fe	8e	0.3539(4)	1/2	0	0.0286(10)
Se1	4c	0	0.1209(5)	1/4	0.0149(17)
Se2	8g	0.2177(5)	0.3837(5)	1/4	0.0522(19)
$x = 0.65$					
Ba/Cs	4c	1/2	0.1729(6)	1/4	0.028(2)
Fe	8e	0.3552(4)	1/2	0	0.0214(8)
Se1	4c	0	0.1200(4)	1/4	0.0175(15)
Se2	8g	0.2180(4)	0.3840(4)	1/4	0.0404(14)
$x = 0.75$					
Ba/Cs	4c	1/2	0.1714(7)	1/4	0.031(2)
Fe	8e	0.3563(3)	1/2	0	0.0123(8)
Se1	4c	0	0.1205(4)	1/4	0.0103(16)
Se2	8g	0.2208(4)	0.3867(3)	1/4	0.0244(13)

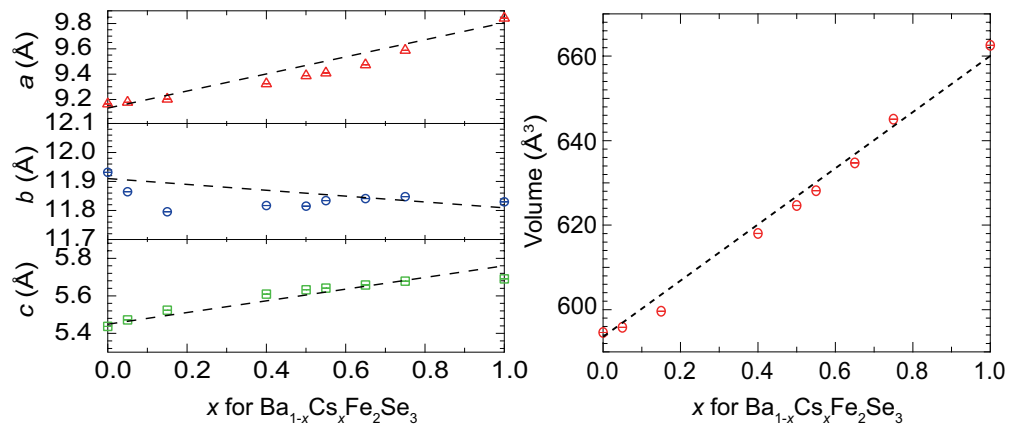


図 3.4 (左) 格子定数及び(右) 体積の組成依存性。図中の点線は線形フィッティングの結果を示す。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  及び  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  の結果はそれぞれ [49] 及び [58] の結果を用いた。

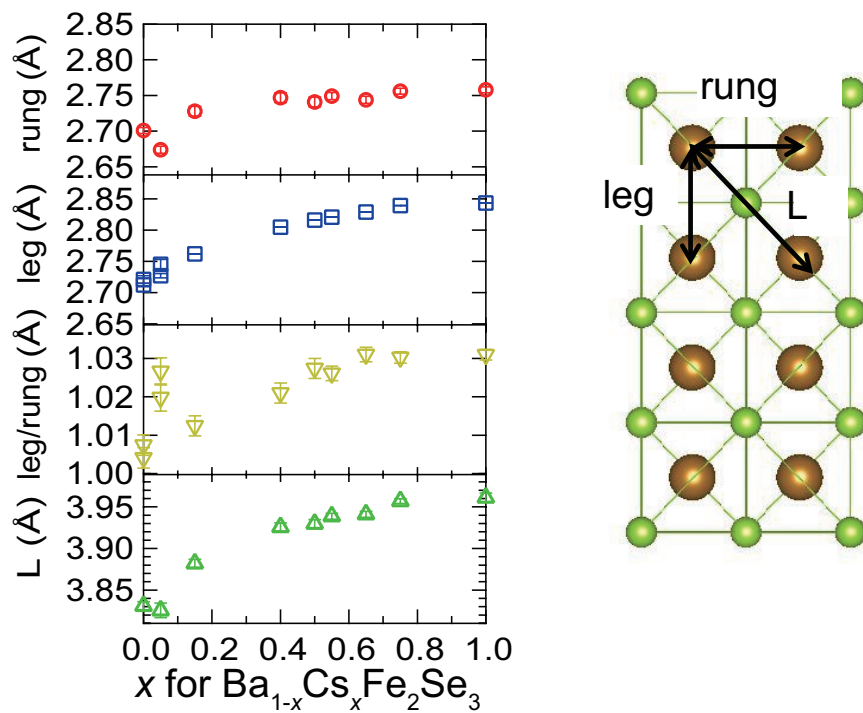


図 3.5 室温での (左) Fe-Fe 間距離の組成依存性。(右) 左図に対応する Fe-Fe 間距離。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  及び  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  の結果はそれぞれ [49] 及び [58] の結果を用いた。

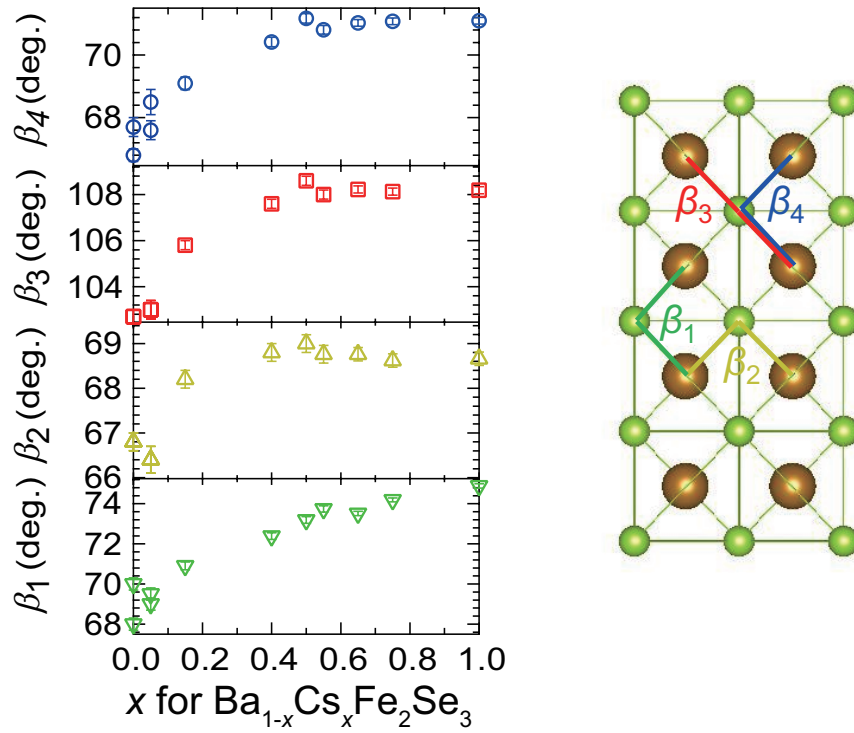


図 3.6 室温での (左)Fe-Se-Fe 間角度の組成依存性。(右) 左図に対応する Fe-Se-Fe 間角度。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  及び  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  の結果はそれぞれ [49] 及び [58] の結果を用いた。

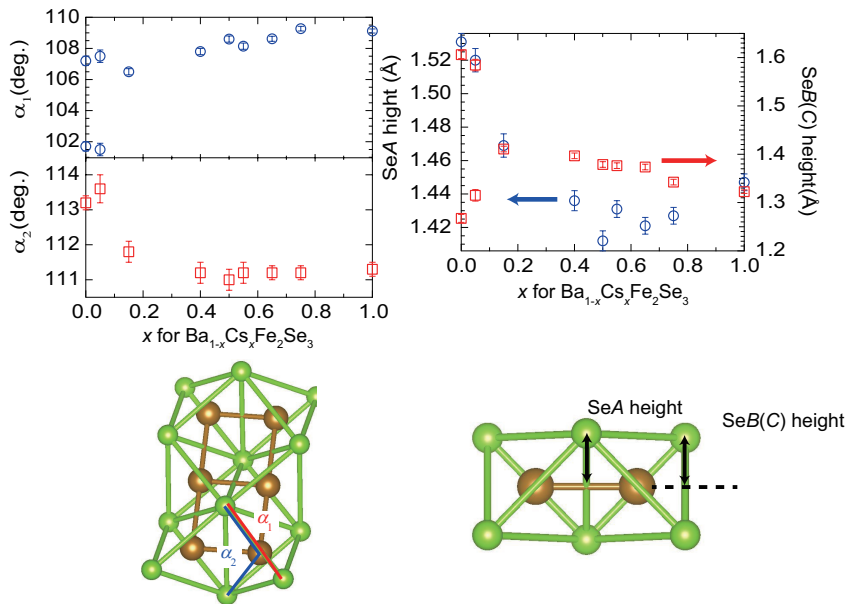


図 3.7 室温での (左上)Se-Fe-Se 間角度の組成依存性。(右上)Se 高さの組成依存性。(下) 対応する結晶構造。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  及び  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  の結果はそれぞれ [49] 及び [58] の結果を用いた。

### 3.3 粉末中性子回折の結果: 磁気構造解析

磁気構造の連続的な変化を調べるため、中間組成に対して低温での粉末中性子回折を行い、 $x = 0.65$ ,  $0.75$  については群論的考察を用いて磁気構造のモデルを仮定し、リートベルト解析を行う事により磁気構造の決定を行った。まずブロック型磁気構造を持つ  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  ( $x = 0$ ) に近い組成  $x = 0.05$  及び  $0.15$  について詳細を述べ、次に  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  ( $x = 1$ ) 側である  $x = 0.4, 0.5, 0.55, 0.65$ , 及び  $0.75$  について述べる。最後にその間の  $x = 0.25$  について述べる。

#### 3.3.1 $x = 0.05, 0.15$

図 3.8 に  $x = 0.05$  及び  $0.15$  の粉末中性子回折の結果を示す。温度と共に変化する磁気散乱が  $Q \sim 0.72\text{\AA}^{-1}$  付近に現れていることが分かる。 $x = 0.05$  では  $290(10)$  K,  $x = 0.15$  では  $215(15)$  K から磁気散乱が成長する様子が確認できた。これらの組成では、この散乱以外に温度変化している散乱が確認できなかった。そのため、同様の位置に最も強い磁気散乱が現れることから、これらの磁気散乱はブロック型の磁気構造由来と判断した。この磁気散乱は、隣の  $101_{Pnma}$  核散乱と比較して散乱の半値全幅が広く、短距離相関的な散漫散乱となっており、5 % の Cs ドープがブロック型の長距離秩序を破壊していることが分かる。また、ローレンチアンフィットの半値半幅から相関長さを見積もった。図 3.9 にフィッティングの結果を示す。装置の分解能による相関長さへの影響は  $101_{Pnma}$  核反射をガウシアンフィットすることで見積もり、エラーバーとして考慮した。 $x = 0.05$  では相関長さは  $16(4)$  Å で散乱中心位置は  $Q \sim 0.73\text{\AA}^{-1}$ ,  $x = 0.15$  では相関長さは  $9(5)$  Å で散乱中心位置は  $Q \sim 0.82\text{\AA}^{-1}$  であった。散乱中心は核散乱にかぶっているが、 $x = 0.05$  と比較して高  $Q$  側へシフトしているように見える。なお、 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$   $x = 0$  の WAND の結果も載せるか

#### 3.3.2 $x = 0.4$ から $0.75$

図 3.10 に  $x = 0.4$  から  $0.75$  の粉末中性子回折の結果を示す。

まず、 $x = 0.75$  であるが、 $300$  K から温度を下げていくと、 $250(5)$  K 以下で  $Q \sim 1.2\text{\AA}^{-1}$  に核反射と比較して散乱幅の広い磁気散漫散乱が現れる。その後、 $130(5)$  K で核反射と散乱幅の変わらない分解能限界の磁気反射が現れ、温度を下げていくと  $80(5)$  K で磁気散乱の現れる位置が変化し、逐次相転移を見せた。

図 3.11 に  $x = 0.75$  の回折パターンを拡大したものを示す。 $130$  K から  $80$  K までの温度領域で見られた磁気反射は強度が弱く、二つの反射しか確認できなかったが、両母物質の磁気波数ベクトル  $q_m = (0.5, 0.5, 0)$  及び  $(0.5, 0.5, 0.5)$  では指数付けすることができなかった。一方で  $80$  K 以下の磁気反射は磁気波数ベクトル  $q_m = (0.5, 0.5, 0)$  で指数付けすることができた。この  $x = 0.75$  の中間温度で見られた磁気反射であるが、より Ba 濃度の高い ( $x$  の小さい) 組成においても同様の位置に磁気反射が現れることがわかった。この磁気反射は  $x = 0.65, 0.55$ , 及び  $0.5$  において観測された。そのうち最も磁気反射の強度が強い  $x = 0.65$  の組成を用いて磁気反射の指数付けを行った。図 3.12 に  $x = 0.65$  の回折パターンと、比較のための  $x = 0.75$  の回折パターンを拡大したものを示す。図中の赤の矢印が磁気反射を示しており、 $x = 0.65$  の  $3$  K と  $x = 0.75$  の  $90$  K で見られた磁気反射の位置が同等の位置にあることが分かる。これらの位置は磁気波数ベクトル  $q_m = (0.5, 0, 0)$  で説明できた。これは、両母物質とは異なる磁気構造を持つことを意味する。詳細な解析は 3.3.3 で説明する。

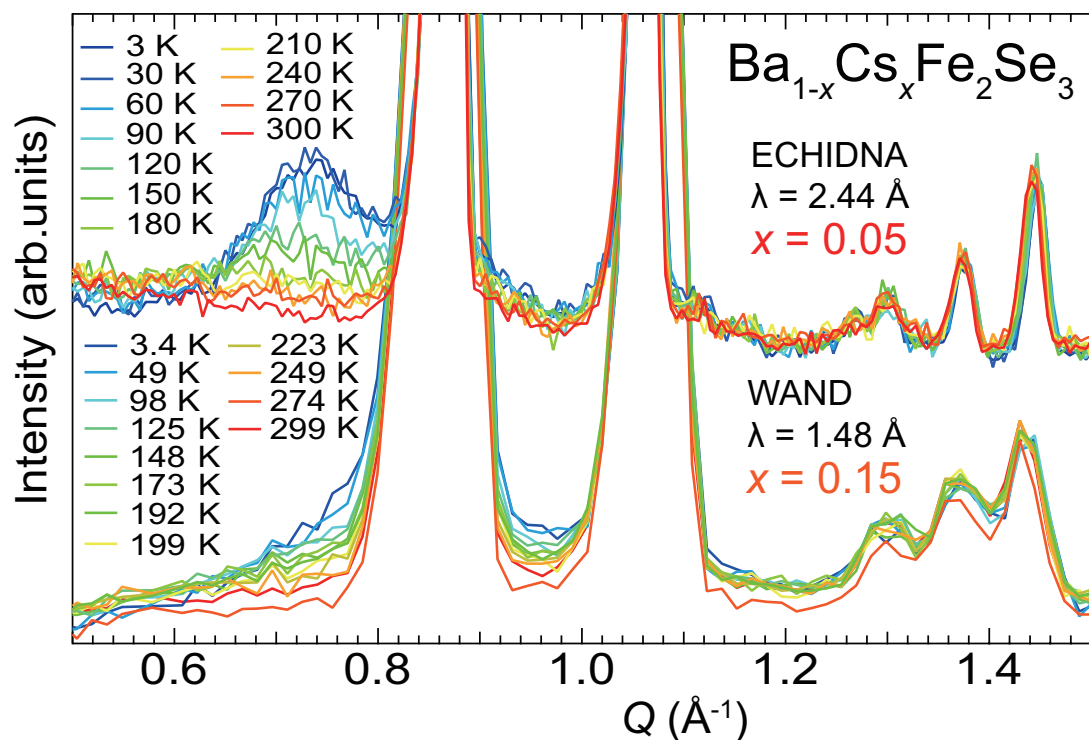


図 3.8 低温までの粉末中性子回折の結果。 $x = 0.05$  と  $0.15$  で、異なる回折計を用いて測定したため、横軸は  $Q$  に統一してある。特徴的な磁気散乱の現れる場所を拡大して示してある。

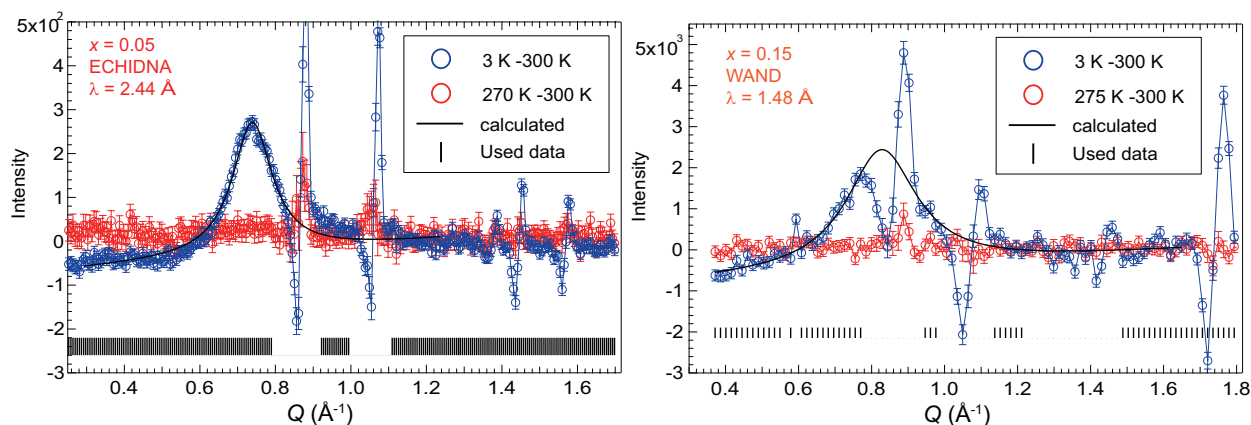


図 3.9 (左) $x = 0.05$  及び (右) $0.15$  に対するローレンチアンフィッティングの様子。3 K での回折パターンから 300 K での回折パターンを差し引いたものをフィッティングに用いた。フィッティングは核反射の影響をなるべく抑えるため、核反射の差分の大きいところは省いて行った。比較用にそれぞれ 270 K, 275 K での回折パターンから 300 K での回折パターンを差し引いたものを示してある。図中の実線はフィットしたローレンチアンを示す。図中の黒い印はフィットに用いたデータ点を示す。

また、 $x = 0.75$  に確認された磁気散漫散乱であるが、これは  $x = 0.75$  から  $0.4$  までの組成で確認された。これらの組成では同様の場所に散漫散乱が現れているが、この散漫散乱は  $\frac{1}{2}01$  の磁気反射の近くに現れており、また  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  に近くブロック型の磁気構造を持つと考えられる  $x = 0.05$  及び  $0.15$  と異なる  $Q$  に現れていることから、磁気構造を反映していると考えられる。この散漫散乱は核反射の近くにありほぼ磁気反射と重なるように現れるため、定量的な解析は行えない。



3.3.3  $x = 0.65$  及び  $0.75$  に対する磁気構造解析

ここでは、 $x = 0.65$  及び  $0.75$  に対する、第 2.4 章にて説明した群論的考察に基づいた磁気構造解析の結果を説明する。なお、磁気既約表現及びその基底ベクトルを求める際に SARA $h$  [83] ソフトウェアを用いた。

 $x = 0.75$  の最低温で安定な磁気構造; ストライプ-I

結晶の空間群は  $Cmcm$  で、磁気波数ベクトルは  $q_m = (0.5, 0.5, 0)$  である。得られた磁気既約表現と基底ベクトルを表 3.3 に示す。解析に用いるのは粉末回折の結果であり、解析に用いることのできる強度を持つ磁気反射の数が多いたため、磁気反射強度に依存するスピンの詳細な方向はここでは決定できない。そのため、12 個の、基底ベクトルのみの構造を仮定、12 個の磁気構造に対してリートベルト解析を行った。その結果、 $\psi_2$  の磁気構造のとき  $R_p = 11.7\%$  と最もよい結果を示した (なお、次により結果は  $12.8\%$  であった)。リートベルト解析の結果を図 3.13 の上段に示す。磁気モーメントの大きさは最低温で  $2.00(4) \mu_B$  であった。この時の磁気構造は、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  に見られる磁気構造 (図 1.23) とスピンの向きも含めて同じである。これからは、この磁気構造のことをストライプ-I 型磁気構造と呼ぶことにする。

表 3.3  $x = 0.75$ , 3 K での磁気構造の候補。空間群  $Cmcm$  の結晶における、磁気波数ベクトル  $q_m = (0.5, 0.5, 0)$  の場合の既約表現 (irreps) 及び基底ベクトル (BV) である。表中の No. 1 から 4 は Fe の位置を示しており、次のように対応する ; No.1:  $(x, 1/2, 0)$ , No. 2:  $(x, 1/2, 1/2)$ , No. 3:  $(1-x, 1/2, 0)$  and No. 4:  $(1-x, 1/2, 1/2)$ 。添え字はスピンの向きを示す。

Irreps	BV	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
$\Gamma_1$	$\psi_1$	$1_a$	$-1_a$	$1_a$	$-1_a$
	$\psi_2$	$1_b$	$-1_b$	$1_b$	$-1_b$
	$\psi_3$	$1_c$	$1_c$	$1_c$	$1_c$
$\Gamma_2$	$\psi_4$	$1_a$	$-1_a$	$-1_a$	$1_a$
	$\psi_5$	$1_b$	$-1_b$	$-1_b$	$1_b$
	$\psi_6$	$1_c$	$1_c$	$-1_c$	$-1_c$
$\Gamma_3$	$\psi_7$	$1_a$	$1_a$	$1_a$	$1_a$
	$\psi_8$	$1_b$	$1_b$	$1_b$	$1_b$
	$\psi_9$	$1_c$	$-1_c$	$1_c$	$-1_c$
$\Gamma_4$	$\psi_{10}$	$1_a$	$1_a$	$-1_a$	$-1_a$
	$\psi_{11}$	$1_b$	$1_b$	$-1_b$	$-1_b$
	$\psi_{12}$	$1_c$	$-1_c$	$1_c$	$-1_c$

 $x = 0.65$  の最低温で安定な磁気構造; ストライプ-II

結晶の空間群は  $Cmcm$  で、磁気波数ベクトルは  $q_m = (0.5, 0, 0)$  である。SARA $h$  を用いた解析から、得られた磁気既約表現と基底ベクトルを表 3.4 に示す。表 3.4 中に現れる Orbit とは、磁気波数ベクトルを不変とする  $k$  群に含まれる対称操作によって、決して混ざらない Fe の原子位置の組を示す。この場合、 $q_m = (0.5, 0, 0)$  を不変に保つ対称操作では、 $(x, 1/2, 0)$ ,  $(x, 1/2, 1/2)$  及びこれらを

$(1/2, 1/2, 0)$  だけずらした位置にある 4 つの Fe 原子の組と、 $(1-x, 1/2, 1/2)$ ,  $(1-x, 1/2, 0)$  とこれらを  $(1/2, 1/2, 0)$  だけずらした位置にある 4 つの Fe 原子の組が異なる Orbit に属する。これらの Orbit は対称操作で混ざらないために、それぞれ異なる規約表現に属する基底ベクトルを考えることができる。群論的に許される磁気構造の候補が得られたので、リートベルト解析を行いその妥当性を確かめた。ここではそれぞれの Orbit が同じ規約表現を取ったとして解析を進めた。 $x = 0.75$  同様、スピンの向きの詳細には踏み込まず、各基底ベクトルについて解析を行った。その結果、Orbit 1, 2 共に  $\psi_1$  の基底ベクトルを採用し、Orbit 1 の磁気構造の位相を  $\phi_1 = 5\pi/4$  に、Orbit 2 の磁気構造の位相を  $\phi_2 = \pi/4$  とした場合に最も  $R_p$  値が下がり、12.0 % であった。これは、梯子の中でスピンの向きが横方向に向いていることに対応する。この構造を用いて行った 3 K のデータに対するリートベルト解析の結果を図 3.13 の中段に示す。なお、スピンの向きがほかの方向に向いている場合は、梯子の足方向に向いている場合 ( $\psi_4$ ),  $R_p = 12.6\%$ , 梯子面に垂直な方向に向いている場合 ( $\psi_5$ ),  $R_p = 12.2\%$  と大きく変わらず、スピンの向きについて結論を出すためには単結晶中性子回折実験が必要である。この時の磁気モーメントの大きさは  $0.60(2) \mu_B$  であった。

また、 $x = 0.75$  の中間温度に見られた磁気反射も、この磁気構造と同様の位置に現れるため、同じ磁気波数ベクトルと仮定して同様に磁気構造解析を行った。その結果、最も  $R_p$  値が良くなったのは  $\psi_1$  の線形結合で  $R_p = 11.7\%$ ,  $\psi_4$ , で  $R_p = 11.8\%$ ,  $\psi_5$ , で  $R_p = 11.8\%$  とこの 3 つの構造であった。スピンの向きは決められないため、ここではスピンは  $x = 0.65$  と同じ方向に向いている、つまり  $\psi_1$  の構造を仮定した。その時のリートベルト解析の結果を図 3.13 の下段に示す。

この構造は、梯子内部のスピンの配置は、スピンの向きを除いて、ストライプ-I 構造と同じである。しかし、磁気波数ベクトルの違いから、梯子間のスピンの関係はストライプ-I 構造と異なる。そのため、この磁気構造をストライプ-II 型磁気構造と呼ぶことにする。その違いを図 3.14 に示しておく。

表 3.4  $x = 0.65$ , 3 K での磁気構造の候補。空間群  $Cmcm$  の結晶における、磁気波数ベクトル  $q_m = (0.5, 0, 0)$  の場合の規約表現 (irreps) 及び基底ベクトル (BV) である。表中の No. 1 から 4 は Fe の位置を示しており、次のように対応する ; No.1:  $(x, 1/2, 0)$ , No. 2:  $(x, 1/2, 1/2)$ , No. 3:  $(1-x, 1/2, 1/2)$  and No. 4:  $(1-x, 1/2, 0)$ 。添え字はスピンの向きを示す。

Irreps	BV	Orbit 1		Orbit 2	
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
$\Gamma_1$	$\psi_1$	$2_a$	$-2_a$	$2_a$	$-2_a$
$\Gamma_2$	$\psi_2$	$2_a$	$2_a$	$2_a$	$2_a$
$\Gamma_3$	$\psi_3$	$2_b$	$2_b$	$2_b$	$2_b$
	$\psi_4$	$2_c$	$-2_c$	$2_c$	$-2_c$
$\Gamma_4$	$\psi_5$	$2_b$	$-2_b$	$2_b$	$-2_b$
	$\psi_6$	$2_c$	$2_c$	$2_c$	$2_c$

### 3.3.4 $x = 0.25$

$x = 0.25$  に対する粉末中性子回折の結果を図 3.15 に示す。300 K から 7 K まで温度を下げたところ、温度変化と共に現れ成長する磁気散乱が確認できなかった。WAND の中性子のエネルギーは  $\sim 37$  meV であり、おおよそこの程度のエネルギースケールのスピンドYNAMICS も存在しないことになる。 $x = 0.25$  におけるスピンドYNAMICS がどのようなになっているかを調べるためには、高エネルギーの

中性子を用いた非弾性散乱を行うことが強く望まれる。

### 3.3.5 磁気モーメントと磁気構造

ここでは、解析から得られた、弾性散乱に寄与している磁気モーメントについてまとめる。

$x = 0.05$  に関して、ECHIDNA のデータにおける  $Q \sim 0.72 \text{ \AA}^{-1}$  の散漫散乱を  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  の磁気散乱とみ無しガウシアンフィットし、 $200Pnma$  の核反射の強度と比較することにより求めた。この二つの散乱は  $2\theta$  でおよそ  $7.4 \text{ deg.}$  ほど離れているが、最も近い  $101Pnma$  核反射は散漫散乱と重なっているため  $200Pnma$  核散乱を採用した。

$x = 0.65$  及び  $x = 0.75$  の組成については、全ての温度点での回折パターンに対しリートベルト解析を行い、磁気モーメントを得た。

$x = 0.5$  及び  $0.55$  については WAND で得た回折パターンしかなく、リートベルト解析に耐えうる分解能のデータが得られていないので、核反射  $021$  と磁気反射  $\frac{1}{2}21$  の散乱強度をガウシアンフィットから求め、その比を構造因子の計算結果と比較することで磁気モーメントを見積もった。磁気反射  $\frac{1}{2}21$  の近くには  $\frac{3}{2}11$  磁気反射があるが、構造因子から求まるこの反射の強度は  $\frac{1}{2}21$  の  $3\%$  程度であり最終的なエラーバーである  $10\%$  に埋もれてしまうため無視して解析した。また、確認の意味も込めて、 $x = 0.65$  の WAND で得た回折パターンを用いて、同様に磁気モーメントを見積もった。これら二つの反射はほとんど重なっているため、ガウシアンフィッティングの様子を図 3.16 に示す。核反射の強度 (A1) と幅 (beta1) は、磁気反射の無い温度でのガウシアンフィッティングの結果を加重平均した値を用いた。また、核反射と磁気反射の中心 (m1, m2) が  $2\theta$  で  $0.5 \text{ deg.}$  程度しか変わらないため、磁気反射の幅 (beta2) も核反射のものと同じであると仮定してフィッティングした。計算に用いた格子定数、原子位置、選択配向の値は、ECHIDNA で得られた室温での回折パターンに対するリートベルト解析の結果を用いた。

以上より求めた各組成の磁気モーメントを図 3.17 に示す。

ブロック型磁気構造をもつ  $x = 0$  ではモーメントは  $3 \mu_B$  に近い  $2.8 \mu_B$  であり、短距離相関になりつつある  $x = 0.05$  においても、最低温で  $2.2 \mu_B$  程が磁気散乱に寄与している。一方、ストライプ-I 型磁気構造は最低温で  $x = 1$ ,  $x = 0.75$  共に  $2 \mu_B$  のモーメントを持つ。ストライプ-II 型に関してはモーメントは  $1 \mu_B$  より小さく、 $0.5 \mu_B$  程度である。各磁気構造と、モーメントについて相関があることが分かる。

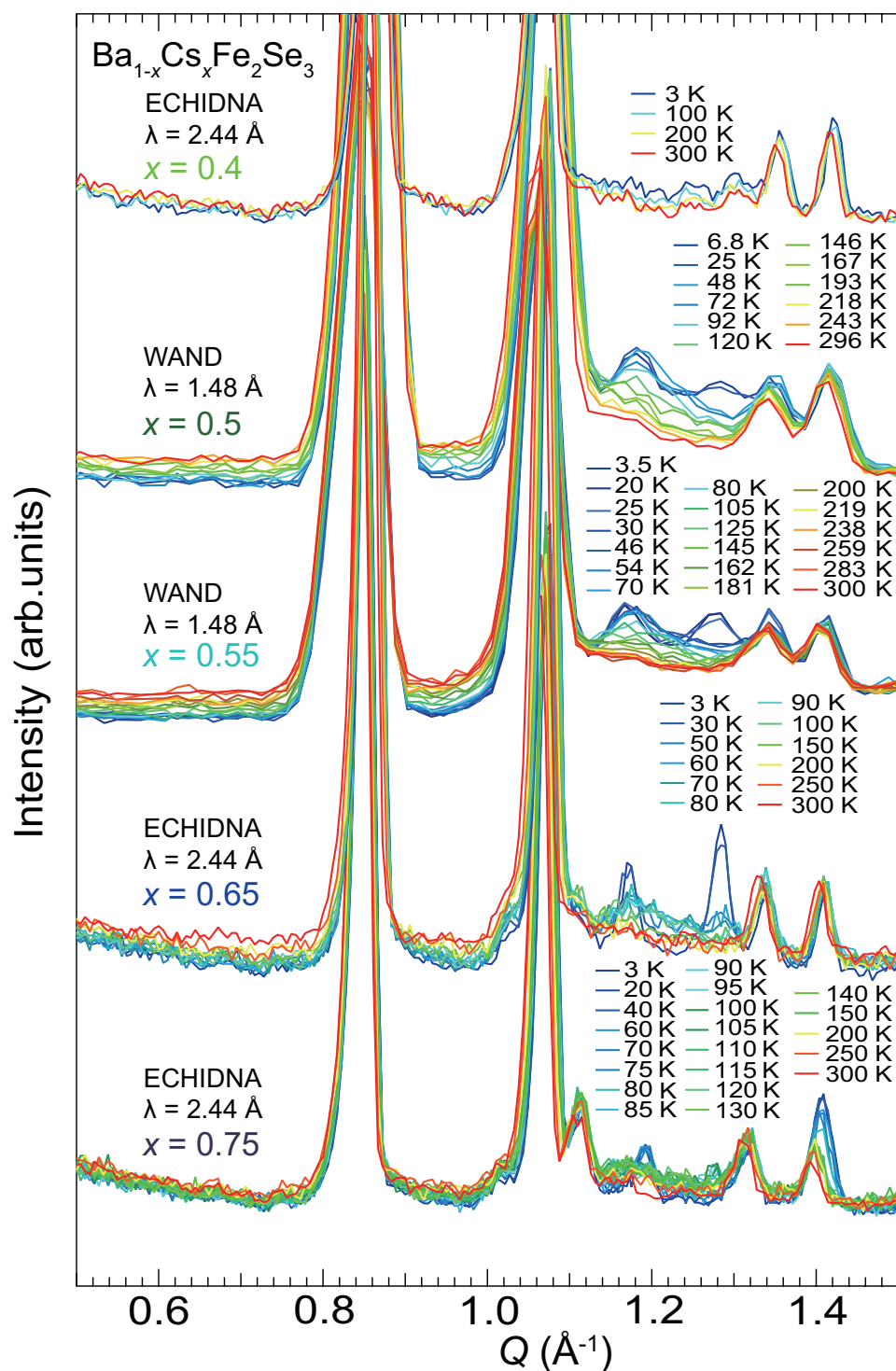


図 3.10 低温までの粉末中性子回折の結果。 $x = 0.4, 0.65, 0.75$  と、 $0.5, 0.55$  で異なる回折計を用いて測定したため、横軸は  $Q$  に統一してある。特徴的な磁気反射の現れる場所を拡大して示してある。

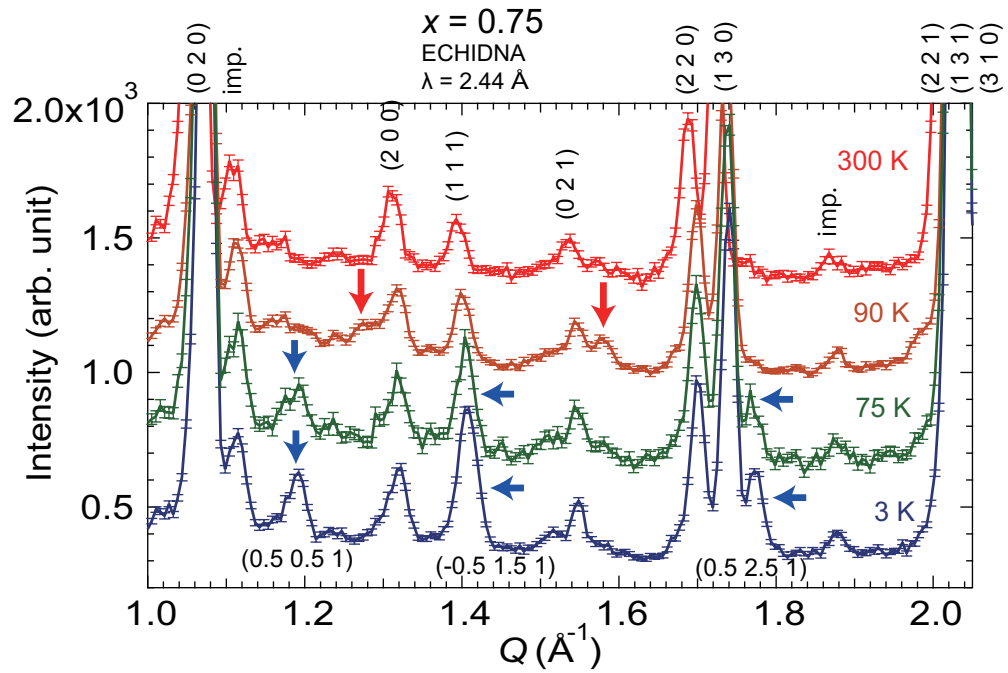


図 3.11  $x = 0.75$  の 300 K(常磁性), 90 K(新たな磁気構造), 75 K(ストライプ型磁性), 及び 3 K(ストライプ型磁性) での粉末中性子回折パターン。特徴的な磁気反射の見られる領域を拡大してある。

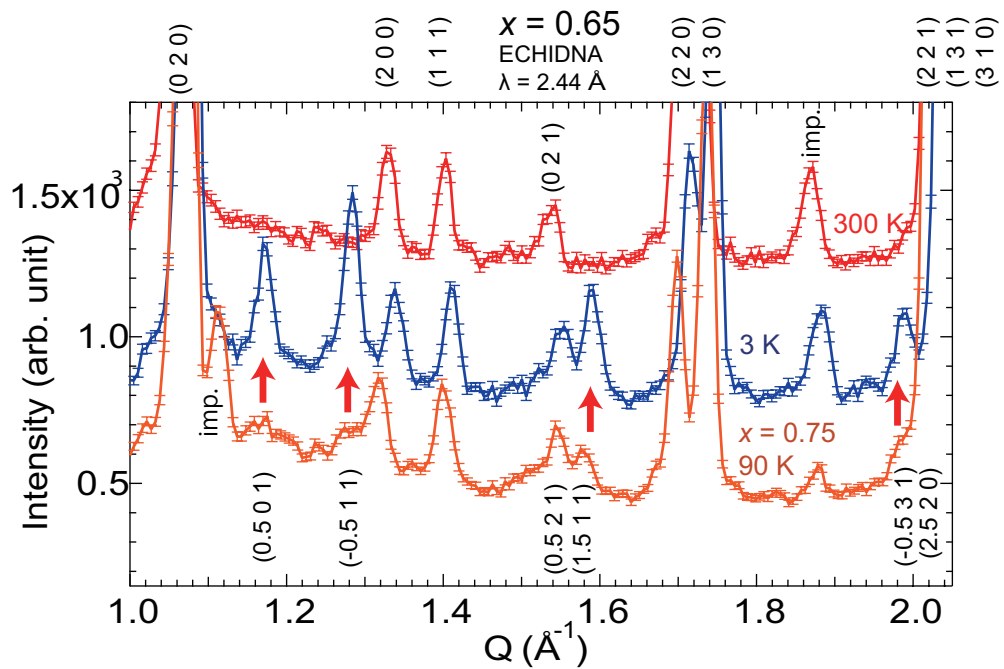


図 3.12  $x = 0.75$  の 300 K(常磁性), 3 K(新たな磁気構造), 及び比較のための  $x = 0.75$ , 90 K(新たな磁気構造) での粉末中性子回折パターン。特徴的な磁気反射の見られる領域を拡大してある。

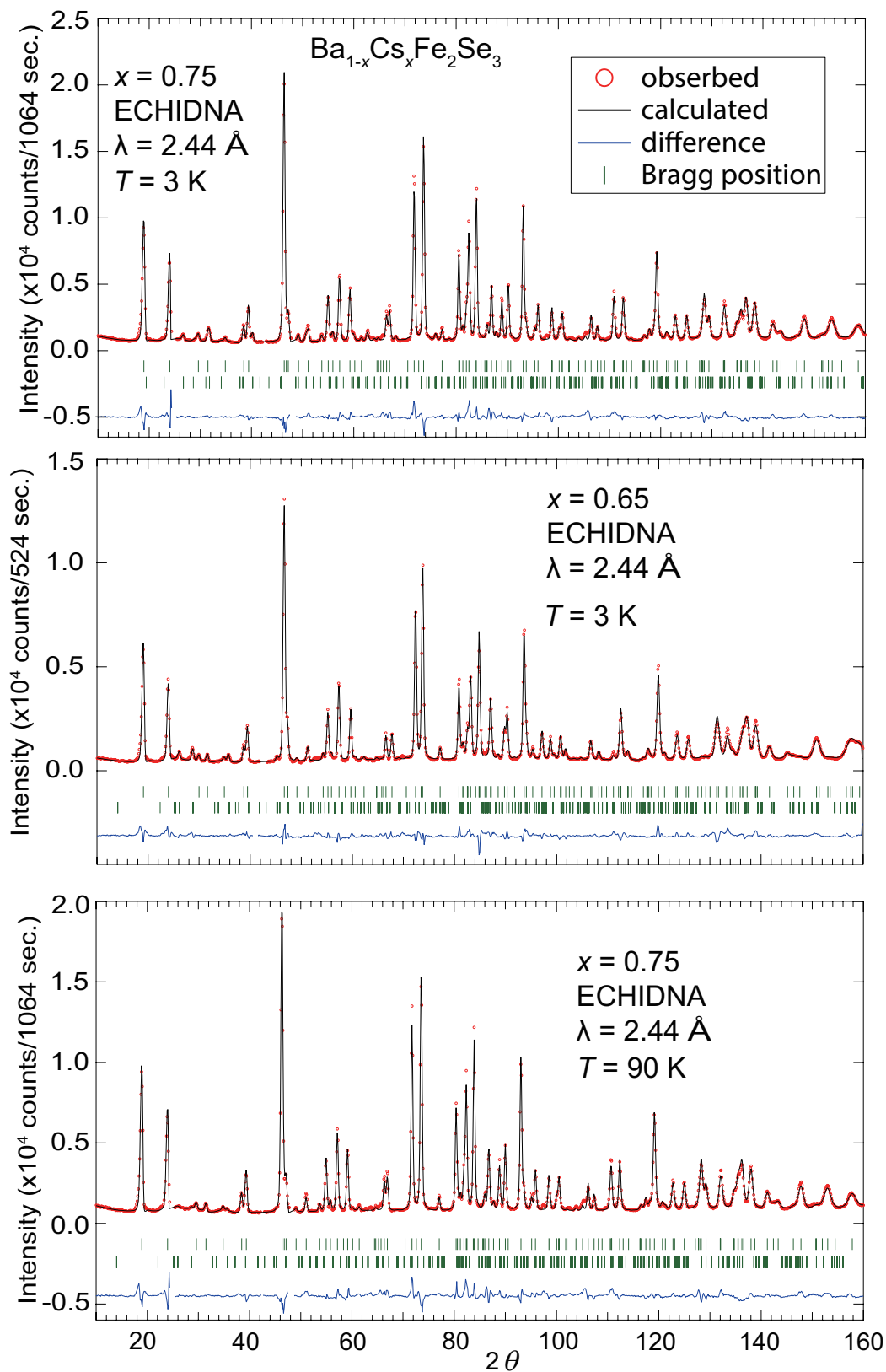


図 3.13 最も  $R_p$  値の低くなる磁気モデルを用いた場合のリートベルト解析の結果。(上) $x = 0.75$ , 3 K の結果。(中) $x = 0.65$ , 3 K の結果。(下) $x = 0.75$ , 90 K の結果。

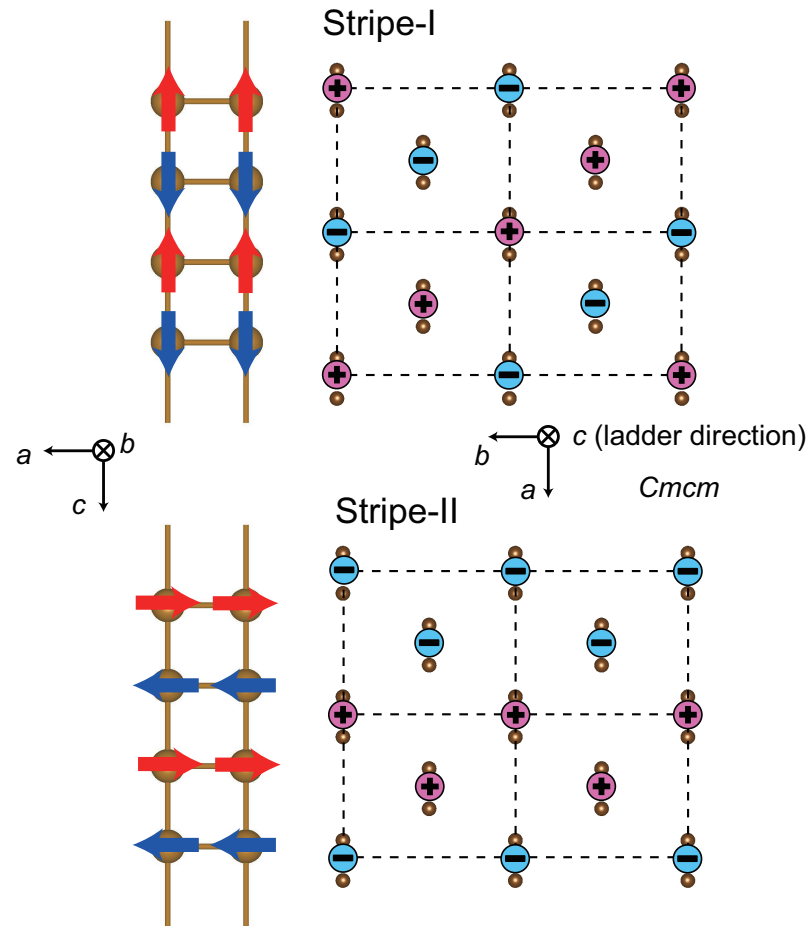


図 3.14 (上)Stripe-I 構造における梯子内のスピンの構造及び梯子間のスピンの関係。(下)Stripe-II 構造における梯子内のスピンの構造及び梯子間のスピンの関係。梯子間のスピンの関係については画面奥に向かって梯子が伸びており、茶色の球は Fe 原子を表す。 $a$  軸方向が横方向である。梯子の上の  $+$ ,  $-$  は梯子間でのスピンの位相の相対的な関係を示す。 $+$  は同じ位相、 $-$  は位相が反転した状態を表す。

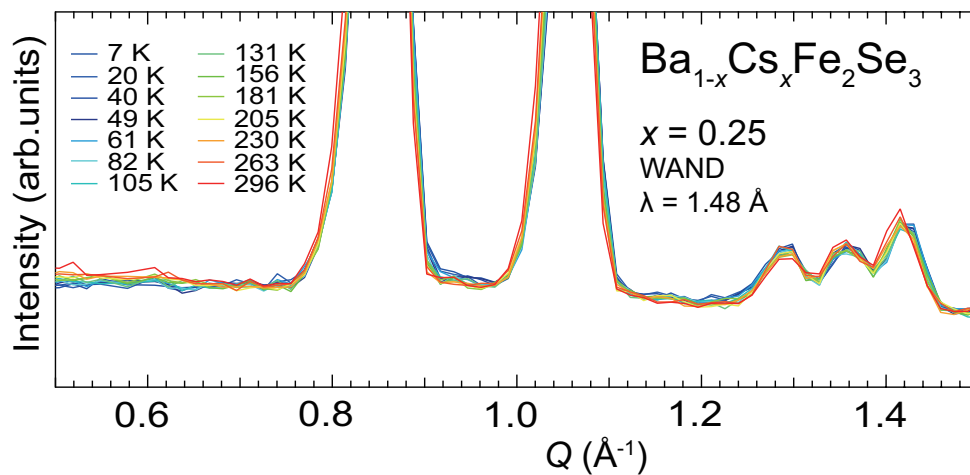


図 3.15  $x = 0.25$  に対する粉末中性子回折の結果。

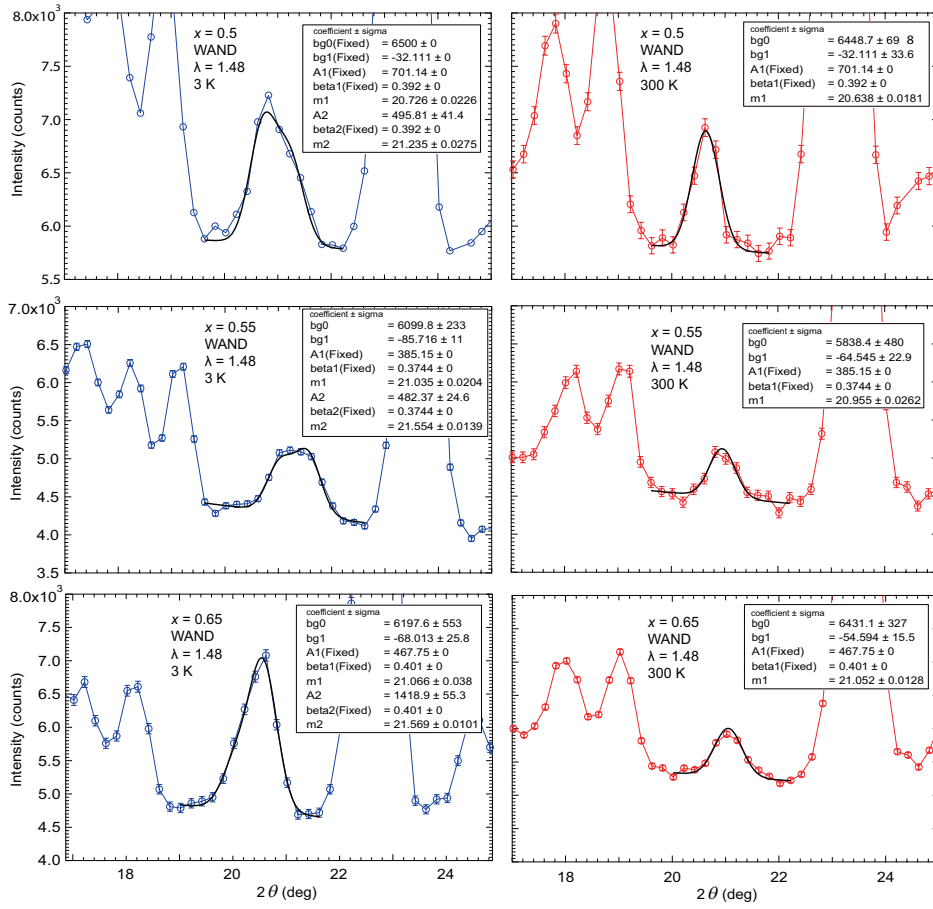


図 3.16 (左) $x = 0.5$  の 3 K と 300 K のガウシアンフィッティングの結果。(中) $x = 0.55$  の 3 K と 300 K のガウシアンフィッティングの結果。(右) $x = 0.65$  の 3 K と 300 K のガウシアンフィッティングの結果。

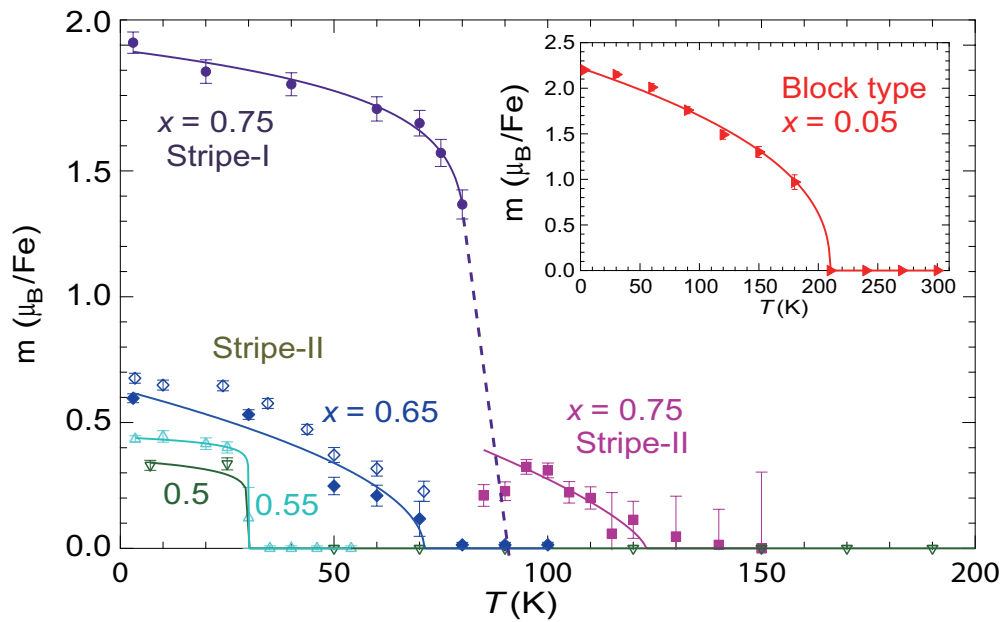


図 3.17 各組成における磁気モーメントの温度変化。白抜きの記号は WAND のデータを、黒塗りの記号は ECHIDNA のデータを示す。



### 3.4 粉末中性子回折の結果: 温度による結晶構造の変化

$x = 0.05, 0.65, 0.75$  の最低温までの粉末中性子回折結果に対するリートベルト解析から、結晶構造の温度変化についても得られた。 $x = 0.05, 0.65, 0.75$  の粉末中性子回折のデータ及びリートベルト解析の結果は数が多いため補遺に載せてある。

#### 3.4.1 $x = 0.05$

$x = 0.05$  ではブロック磁性は長距離秩序をもたず、短距離相関のみが存在する。 $x = 0.05$  について得られた結晶構造のパラメータの温度変化について述べる。図 3.18 に格子定数及び体積の温度変化を示す。格子定数、体積共に温度が下がるにしたがって単調に減少している様子がわかる。ところが  $Pnma$  で梯子の層間方向に相当する  $a$  軸長については 300 K から 240 K にかけてほとんど温度変化していない。これは  $x = 0.65, 0.75$  の組成では見られ無い振る舞いである。ちょうど  $a$  軸長が減少を始める 240 K 付近からブロック磁性による散漫散乱が成長を始めている。 $BaFe_2Se_3$  においても 350 K 付近で  $a$  軸長があまり温度変化していない様子が見られる [49] が、この時 350 K 付近では短距離相関的な散漫散乱が報告されていない。これらのことから、 $a$  軸長とブロック磁性の間に何らかの関係があることが期待される。

図 3.19 には平均化された局所構造の温度依存性を示す。 $BaFe_2Se_3$  においては  $T_N$  以下で局所構造が大きく変化することが報告されているが、 $x = 0.05$  においてはそのような急激な変化は見られない。Fe-Fe 間距離 (図 3.19 左上)、Fe-Se-Fe 間角度 (図 3.19 右上) においては変化はエラーバーの範囲内と考えられる。その一方で Se-Fe-Se 間角度  $\alpha_1$  (図 3.19 左下) 及び梯子の真ん中に位置する Se2 高さ (図 3.19 右下) はエラーバーを越えて変化しているように見える。Se2-Fe-Se1(3) 間角度  $\alpha_1$  の変化は、Se1(3) 高さが温度に対して変化していないことから Se2 高さが温度が下がるにしたがって高くなっている事に由来すると考えられる。

温度が下がるにしたがって散漫散乱が成長しブロック磁性的短距離相関が発達している。このため層間距離に対応する  $a$  軸長が縮み Se2 の高さが高くなることで 3 次元的な相互作用が強くなり、ブロック磁性が安定化しているように考えられる。ただ梯子内部の磁気構造を決定している構造についてははっきりとした結果は得られていない。

また、粉末中性子回折の結果から  $(112)_{Pnma}$  核反射が温度因子を超えて温度変化していることが分かった。その様子を図?? (左) に示す。この  $(112)_{Pnma}$  核反射が 0 になるところが  $Cmcm$  への構造相転移と考えられる。この核反射をガウシアンフィットし、積分強度を求めた。その結果を図?? (右) に示す。最低温付近では積分強度が変化していないため、60 K 以上で積分強度が温度に対して線形に変化するとしてフィッティングしたところ、強度が 0 になる温度を外挿から求めると 612 K であった。 $BaFe_2Se_3$  の高圧下での X 線回折の結果 [56] では、同じ温度範囲の線形フィッティングから相転移温度はおよそ 720 K 程度と見積もられるが、実際は 500 K 付近で傾きが急になり 660 K で相転移していることが報告されている。このことから、 $x = 0.05$  においても 615 K より低温で相転移を起こす可能性がある。Cs ドープにより 660 K にあった  $Cmcm$  と  $Pnma$  の構造相転移が低温へと降りてきていると考えられる。

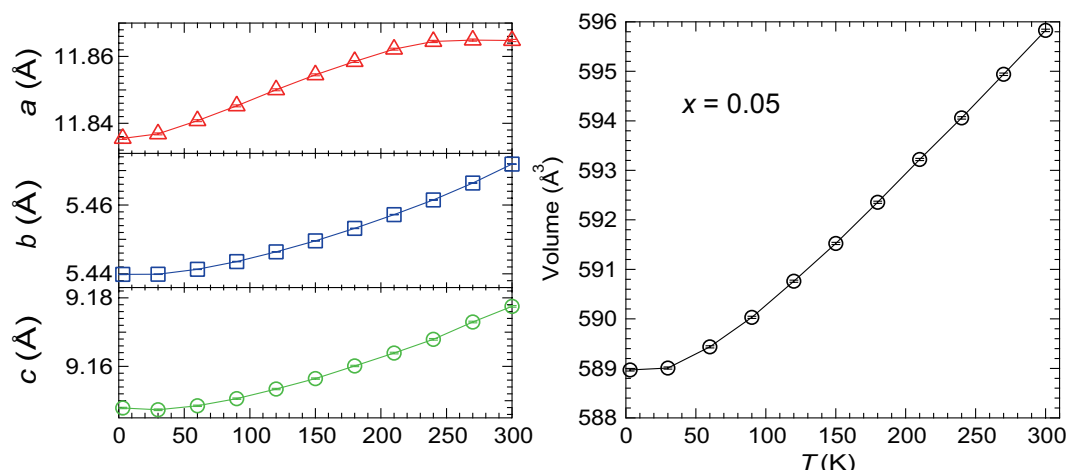


図 3.18  $x = 0.05$  の (左) 格子定数 (右) 体積の温度変化。

### 3.4.2 $x = 0.75$

$x = 0.75$  ではストライプ-II 磁性からストライプ-I 磁性への逐次相転移を引き起こす。図 3.21 に格子定数及び体積の温度依存性を示す。格子定数及び体積共に温度と共に単調減少している様子が分かる。図 3.22 に平均化された局所構造の温度依存性を示す。図 3.22 (左上) において、梯子の横棧方向の長さが 80 K 以下で縮んでいる様子が分かる。この縮みは Fe-Se-Fe 間角度 (図 3.22 右上) に反映され、 $\beta_2$  及び  $\beta_3$  が 80 K 以下で角度が減少している。この 80 K はストライプ-II 磁性からストライプ-I 磁性への逐次相転移温度である。また  $\beta_2$  及び  $\beta_3$  に関しては、常磁性からストライプ-II 磁性への相転移温度である 130 K 付近においても変化が見られる。Se-Fe-Se 間角度 (図 3.22 左下) には温度による変化は見られなかった。Se 高さ (図 3.22 左下) に関しては梯子の真ん中に位置する Se1 に関しては 130 K 付近に変化が見られるが、梯子の脇にある Se2 に関してはほとんど温度変化が確認できなかった。 $\beta_2$  及び  $\beta_3$  130 K 付近の変化は Se1 高さによると考えられる。これらから、ストライプ-II 磁性とストライプ-I 磁性は  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  及び Se1 高さに関係していると考えられる。 $\beta_2$ ,  $\beta_3$  は梯子内部の磁気構造の変化を示していると考えられる。しかしストライプ-I と II の間で梯子内部のスピン構造は変わらず、スピンの向きとモーメントが異なるだけである。 $\beta_2$ ,  $\beta_3$  とスピンの向きとモーメントの関係ははっきりしない。Se1 高さは特にストライプ-I と II の磁気波数の違いを説明すると考えられる。

### 3.4.3 $x = 0.65$

図 3.23 に格子定数及び体積の温度依存性を示す。格子定数及び体積は温度の低下と共に減少していく様子が見られ、異常は確認できなかった。図 3.24 に平均化された局所構造の温度依存性を示す。 $x = 0.75$  においてストライプ-II 磁性への相転移温度で見られる様な構造の変化は見られなかった。この原因ははっきりしないが、 $x = 0.75$  と 0.65 では電子数が異なるため、その影響があるかもしれない。

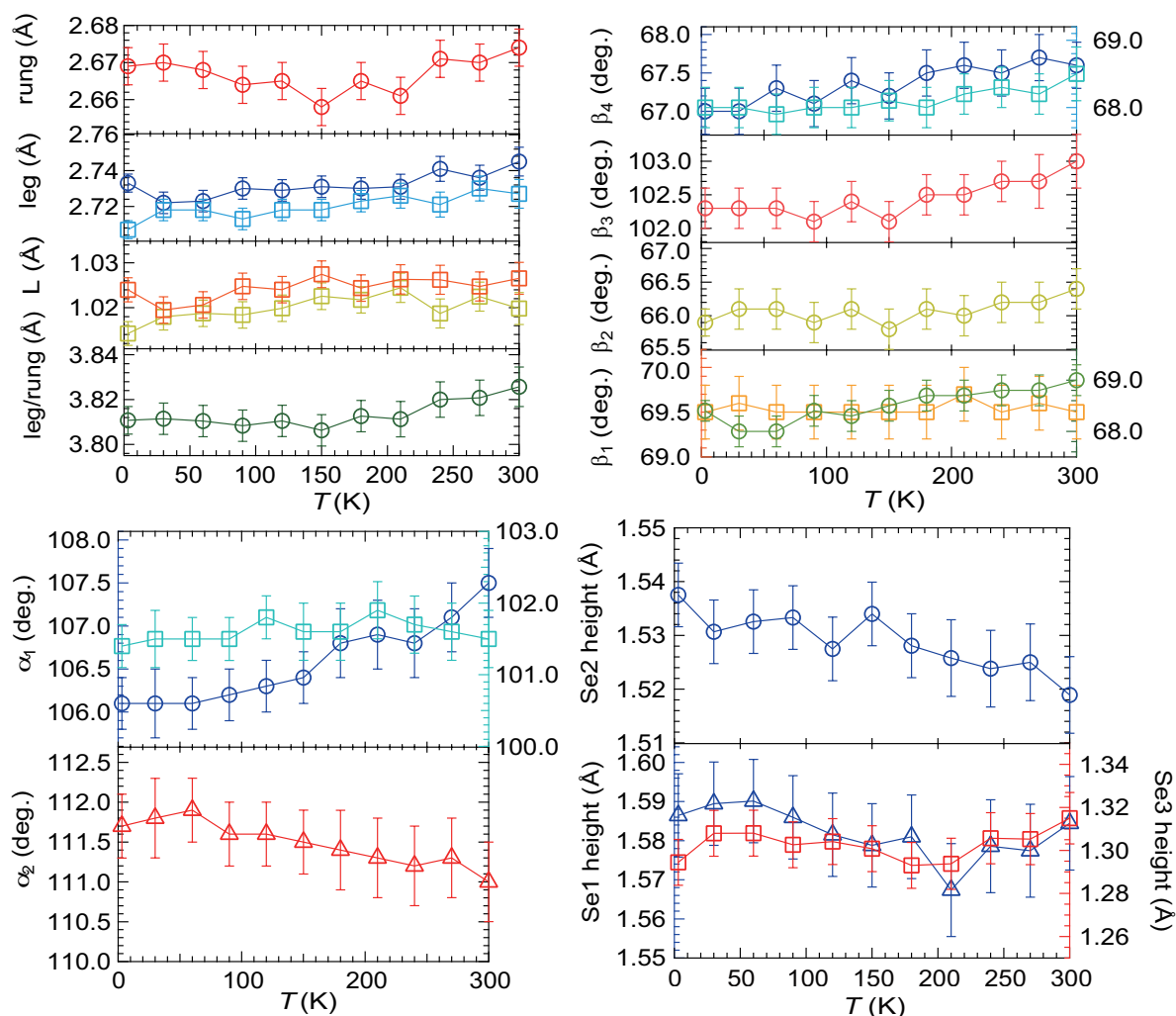


図 3.19  $x = 0.05$  の (左上) Fe-Fe 間距離 (右上) Fe-Se-Fe 間角度 (左下) Se-Fe-Se 間角度 (右下) Fe 格子からの Se 高さの温度依存性

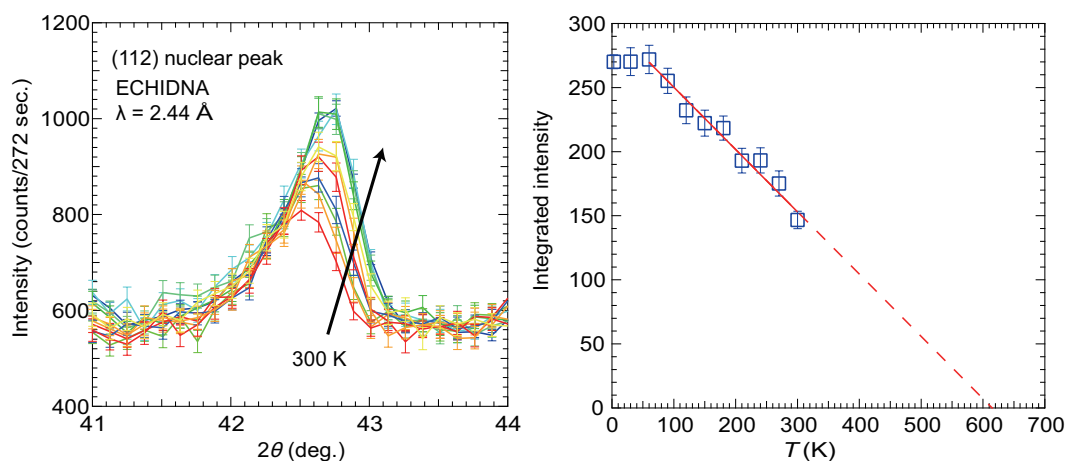
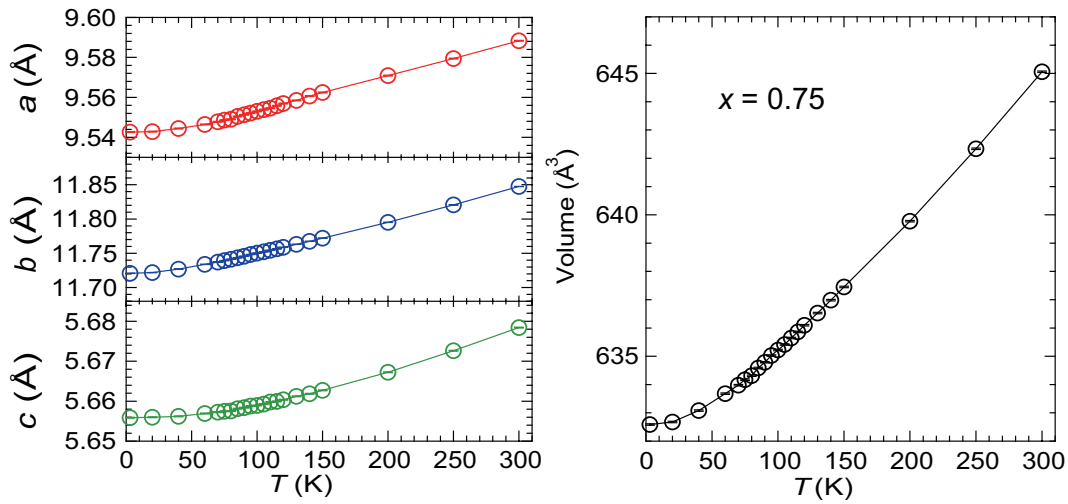
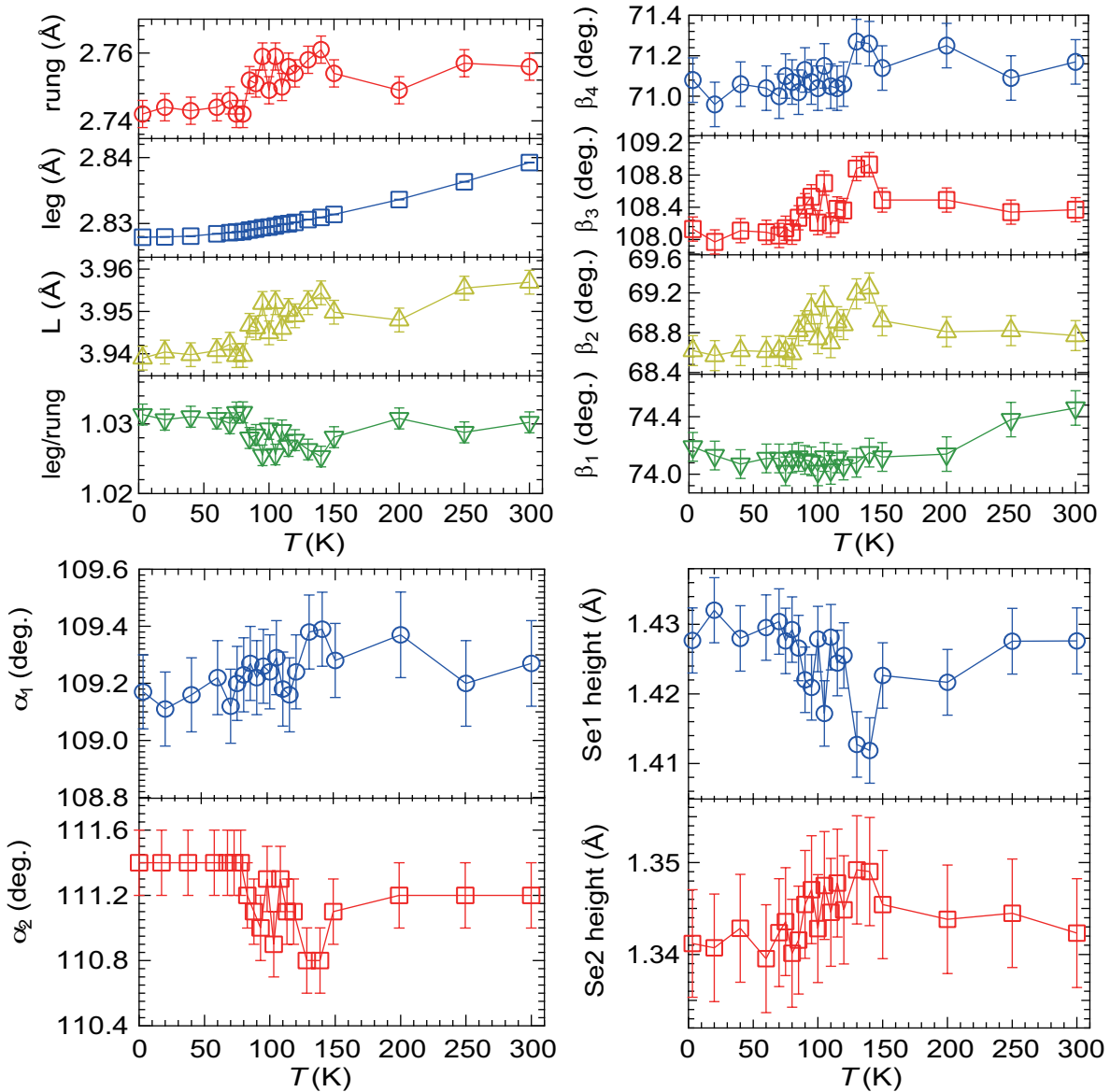
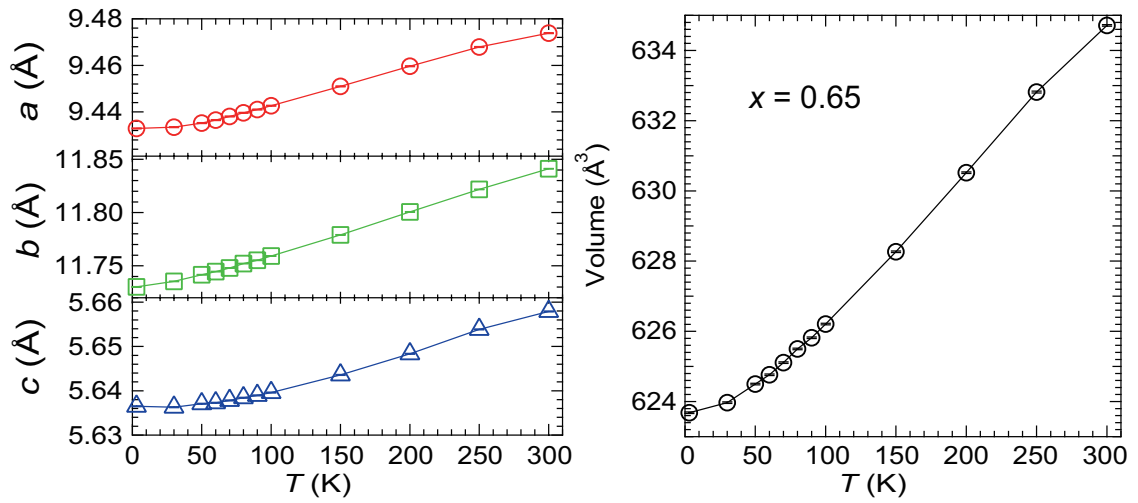
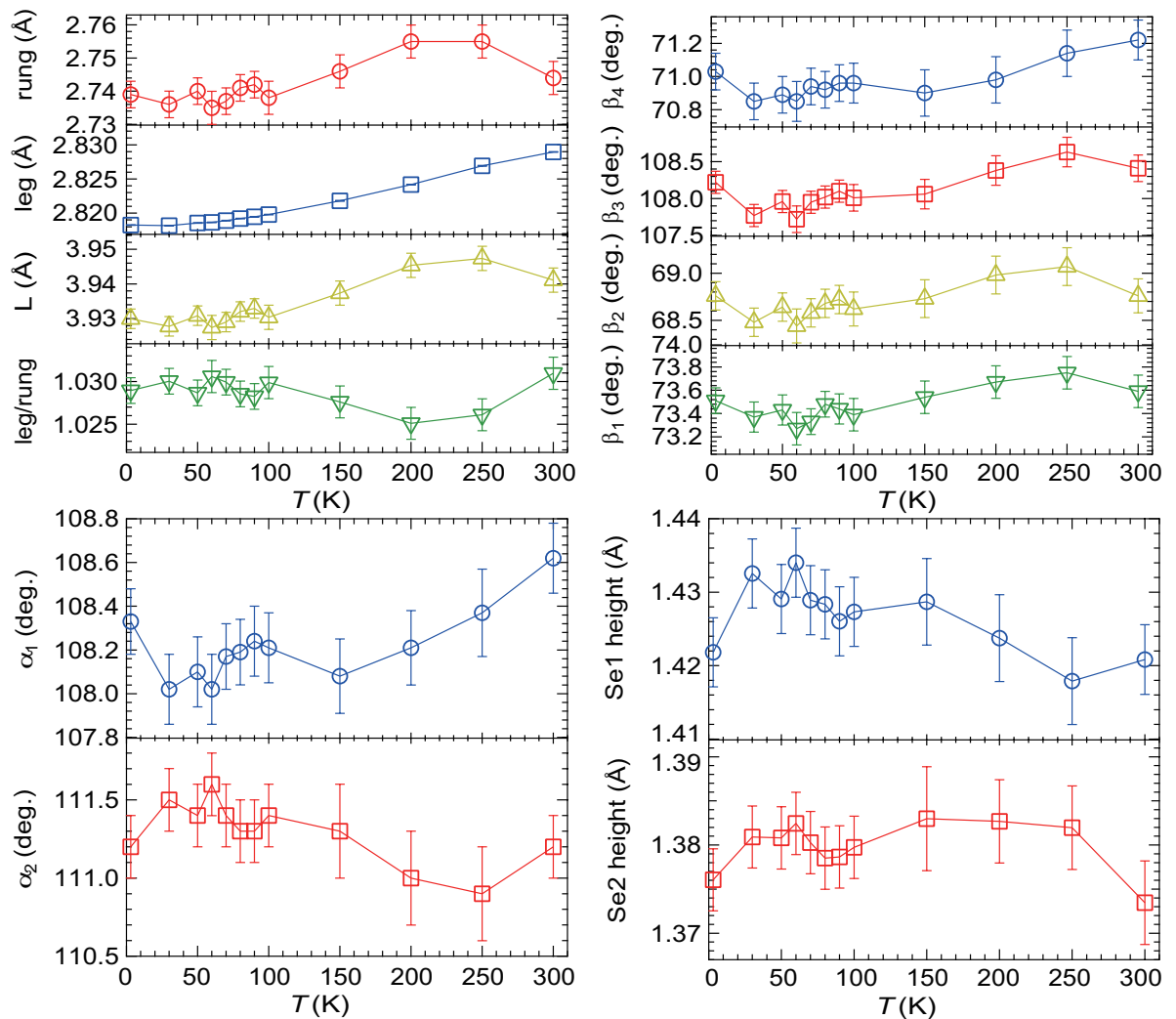


図 3.20 (左)  $x = 0.05$  の (112) 核散乱の温度変化。 (右) ガウシアンフィッティングにより求めた  $x = 0.05$  の 112 核反射の積分強度の温度変化。

図 3.21  $x = 0.75$  の (左) 格子定数 (右) 体積の温度変化。図 3.22  $x = 0.75$  の (左上) Fe-Fe 間距離 (右上) Fe-Se-Fe 間角度 (左下) Se-Fe-Se 間角度 (右下) Fe 格子からの Se 高さの温度依存性

図 3.23  $x = 0.65$  の (左) 格子定数 (右) 体積の温度変化。図 3.24  $x = 0.65$  の (左上) Fe-Fe 間距離 (右上) Fe-Se-Fe 間角度 (左下) Se-Fe-Se 間角度 (右下) Fe 格子からの Se 高さの温度依存性

### 3.5 磁化測定によるバルク磁性の確認

中性子回折による微視的な磁気構造の測定に加え、磁化のバルク異方性がどうなっているのかを調べた。図 3.6 に磁化と磁場の比として磁化率  $\chi \equiv M/H$  の磁場中冷却 (FC) とゼロ磁場冷却 (ZFC) の結果を示す。微量の磁性不純物  $\text{Fe}_8\text{Se}_7$  の影響が確認されたが、その影響を見積もり差し引いてある。全ての組成で温度が下がるにつれて磁化率が増加する振る舞いがみられた。反強磁性的な振る舞いが期待されるが、磁化測定からは大きな磁化異方性は確認できず、磁気構造の変化についての有力な証拠は得られなかった。その一方で、 $x = 0.05$  から 0.4 で、低温ではっきりとした ZFC と FC の結果のずれが確認できた。系統的に変化していることから、この振る舞いは不純物では無く、試料由来であると考えられる。そのカスプ的变化から、スピングラス的と考えられる。表 3.5 に、カスプの生じる温度  $T_f$  及び 2 K での磁化の ZFC と FC の結果のずれ  $\frac{M_{ZFC}-M_{FC}}{M_{FC}}$  を示す。カスプは異方的に生じており、それぞれの転移温度も異なる事から、異方的なスピングラス状態である可能性がある。

キュリーワイス則については、逆帯磁率が直線的な振る舞いを見せなかった。磁性不純物による影響が完全に取り除けていない可能性があり、ここには示していない。

表 3.5  $T_f$  及び 2 K での  $M_{diff} \equiv \frac{M_{ZFC}-M_{FC}}{M_{FC}}$  の値。

$x$	0.05	0.15	0.25	0.4
$T_f//a$	51 K	52 K	39 K	27 K
$M_{diff}$	23.6 %	18.9 %	23.6 %	8.5 %
$T_f//b$	54 K	56 K	42 K	27 K
$M_{diff}$	46.8 %	46.5 %	22.2 %	8.8 %
$T_f//c$	44 K	50 K	36 K	21 K
$M_{diff}$	4.6 %	7.4 %	7.9 %	6.3 %

### 3.6 輸送特性

$\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の電子状態について調べるため、電気抵抗及び比熱といった輸送特性の測定を行った。

#### 3.6.1 電気抵抗

図 3.26 左に電気抵抗測定の結果を示す。全ての組成で金属化せず絶縁体的な振る舞いを見せたが、中間組成で電気抵抗が大きく抑えられた。特に、 $x = 0.55$  においては、室温 (300 K) における抵抗率が  $1.9 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  と、 $x = 0$  の  $10^2$  倍、 $x = 1$  との比較においては  $10^5$  倍ほど小さくなった。経験的に抵抗率が  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  を下回ると金属化するという事が知られており、金属絶縁体転移に近い状態にあることが期待される。

どのような絶縁体状態にあるかを調べるため、その温度依存性をフィッティングから調べた。バンドギャップによる絶縁体に見られるアレニウスの式  $\rho \propto \exp(T_0/T)$  でフィッティングを試みたところ、 $x = 1$  を除いてフィッティングが合わなかった。そこで、1 次元可変領域ホッピングタイプの  $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$  の温度依存性を用いてフィッティングを行ったところ、低温での温度変化の振る舞

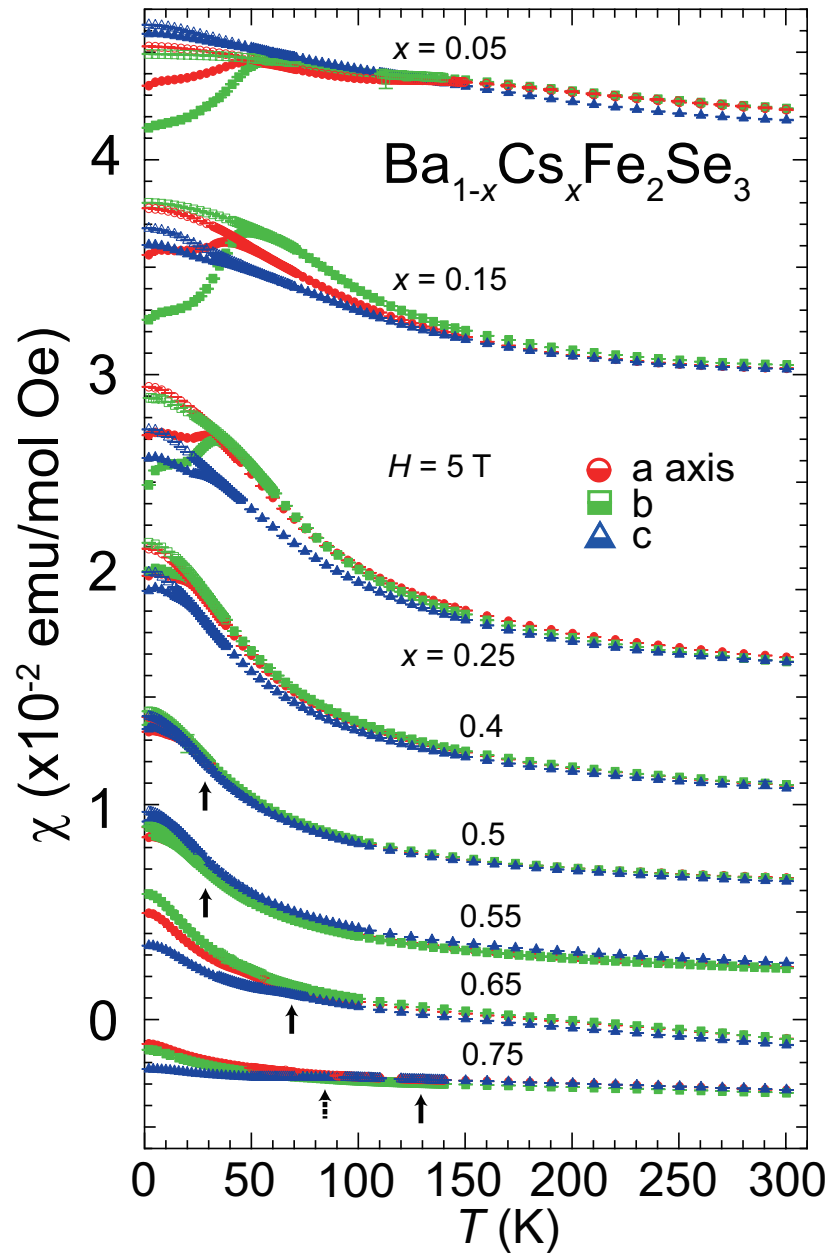


図 3.25 磁化測定の結果を帯磁率  $\chi \equiv M/H$ 。データは見やすさのためシフトしてある。白抜き記号は磁場中冷却、黒塗りの記号はゼロ磁場冷却の結果である。図中の矢印は粉末中性子回折から決めた  $T_N$  である。

いを比較的良好に表すことができた。フィッティングの様子を図 3.26 右に示す。第 2.5 章にあるようにこの 1D-VRH 的関数は系がアンダーソン局在的になっている場合に見られる温度依存性である。なおフィッティングの範囲であるが、1D-VRH では (i)  $k_B T$  のエネルギー幅で状態密度が一定 (ii) バンド幅と比べて  $k_B T$  が十分小さい という条件が必要である [ ]。また、ホッピングはフォノンなどによって引き起こされるため、余りに低温では起こらない。今回のフィッティング範囲は  $T < 150$  K の範囲で行っており、温度スケールでは問題ないと考えられる。クーロンポテンシャルを考慮した場合には、波動関数の重なりを無視するため電子の局在長さが原子サイトより十分小さいことが求められる。



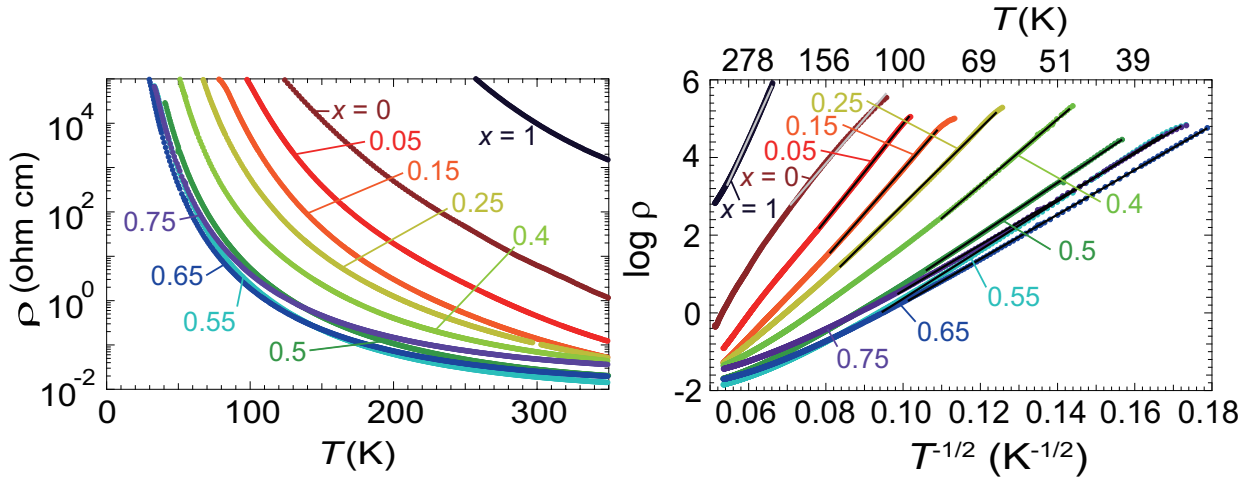


図 3.26 (左) 電気抵抗測定の結果。(右) 得られた抵抗値を 1D-VRH プロットしたもの。図中の実線はフィッティングの結果。

### 3.6.2 比熱

図 3.27 左に比熱測定の結果を示す。図中の矢印は粉末中性子回折の結果得られた  $T_N$  を示す。母物質同様、磁気相転移付近に比熱の異常は見られなかった。低温における比熱の温度依存性は図 3.27 右に示す。低温における比熱の近似式  $C_p \simeq \gamma T + \beta T^3$  を用いてフィッティングを行ったところ、有限の  $\gamma$  が得られた。この  $\gamma$  は組成に対し系統的に変化しており、また  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  の比熱の  $\gamma$  は  $8, 4.4 \text{ mJ/mol K}^2$  であり [84, 85]、磁化測定の結果から 1 % モル比のオーダーでしか影響を与えないため、この  $\gamma$  は試料由来と考えられる。このときの  $\beta$  の値とデバイ温度  $\Theta_D$  を表にまとめておく。デバイ温度は  $\Theta_D = \left( \frac{12\pi^4 NR}{5\beta} \right)^{1/3}$  から求めた。デバイ温度は  $x = 0$  から 0.65 へ向けて減少し、その後  $x = 1$  へ増加する。構造相転移を反映してか、 $x = 0.15$  においてデバイ温度が  $x = 0.05, 0.25$  と比べ小さな値を取る。最小値は  $x = 0.65$  で取るが、その原因ははっきりとわかっていない。 $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Se}_3$  (本研究の  $x = 0.6$  に相当) において  $\beta$  が  $4.44 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ ,  $\Theta_D$  が  $138 \text{ K}$  という値が報告されており [64]、これは本研究の  $x = 0.65$  の結果と近い値を取っている。 $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Se}_3$  はこの組成において磁化測定の結果からスピングラスであることが報告されており、長距離秩序を持つ本研究の  $x = 0.65$  とは磁気的な性質が異なるが、同様の  $\Theta_D$  が得られていることから、小さい  $\Theta_D$  は構造由来であることが考えられる。なおフィッティングで得られたデバイ温度は  $100 \text{ K}$  を超える温度スケールであるため、フィッティング範囲である  $T^2 \leq 10$  は妥当であると考えられる。

表 3.6 フィッティングにより得られた  $\beta$  およびデバイ温度  $\Theta_D$ 。

$x$	0	0.05	0.15	0.25	0.4	0.5	0.55	0.65	0.75	1
$\beta \text{ (mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4})$	1.96	1.96	3.16	2.88	3.37	3.71	3.98	4.14	3.57	2.51
$\Theta_D \text{ (K)}$	181	181	155	159	151	146	143	141	148	167

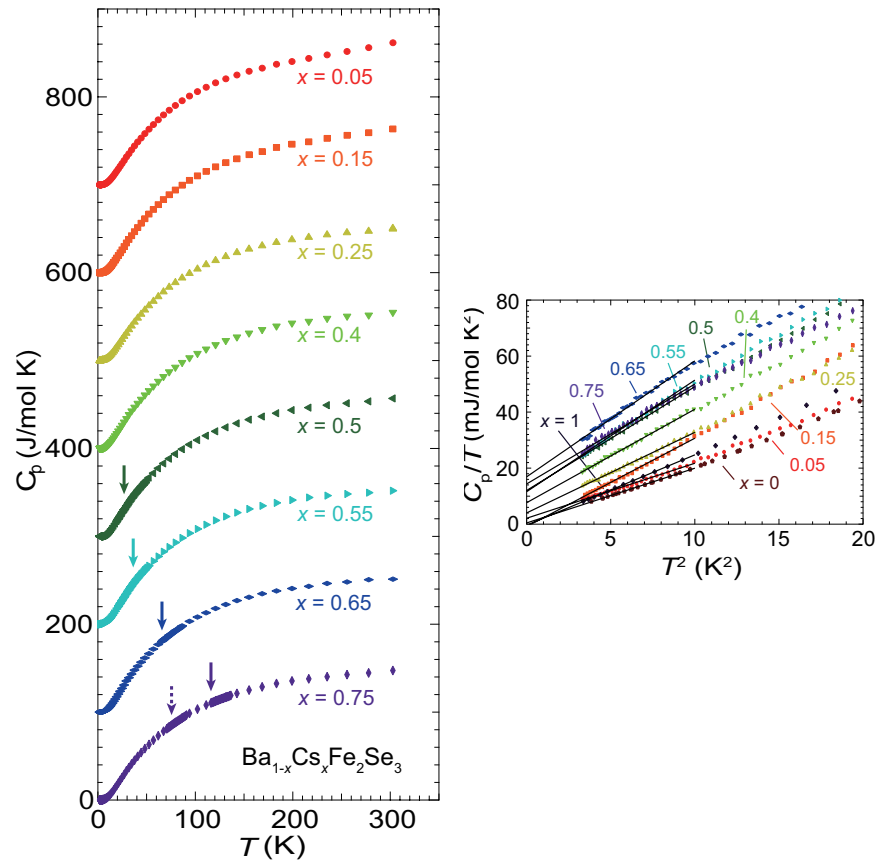


図 3.27 (左) 比熱測定の結果。データは見やすさのためシフトしてある。(右) 低温での各組成の比熱の温度変化。参考用に母物質の結果も表示してある。実線はフィッティングの結果を示す。

### 3.7 相図

これまでの結果を踏まえて得られた相図が図 3.28 である。結晶構造、磁気構造の組成と温度依存性及び、輸送特性に関しては電気抵抗に対する 1D-VRH タイプのフィッティングにおける  $T_0$  の逆数をエネルギーの次元に直したものと、比熱の  $\gamma$  を組成に対してプロットしたものを載せる。この図からわかる結晶構造、磁気構造及び輸送特性の関係をまとめる。

まず  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  側であるが、ブロック型磁気構造は、5 % の Cs ドープにより長距離秩序が破壊される。また、 $Pnma$  の空間群は梯子の歪んだ状態に対応するが、15 % の Cs ドープにより  $Cmcm$  の歪んでいない梯子に変化する。これらの  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  に特徴的な結晶構造、磁気構造は Cs ドープに対し不安定であることが分かった。また、ブロック型磁気構造の長距離磁気秩序が破壊されると共に、異方的なスピングラス相が現れていることが分かる。一方  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  側で見られるストライプ-I 及びストライプ-II 型磁気構造はそれぞれ相図の 1/4 の領域で長距離秩序が確認され、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  への Ba ドープに対して安定であることが分かった。 $x = 0.25$  は  $Pnma$  と  $Cmcm$  の構造相転移及びブロック型とストライプ-II 型の磁気構造の競合する領域の近くであるが、WAND における粉末中性子回折の結果磁気散乱は得られなかった。このことから、何らかの臨界点の近くにあると考えられる。輸送特性については  $k_B T_0^{-1}$  と  $\gamma$  が同様の組成依存性を示すことが分かった。この時系が 1D-VRH で、 $k_B T_0^{-1}$  が局在長さとフェルミレベルの状態密度に比例し、 $\gamma$  がフェルミレベルの状態密度に比例すると仮定すると、局在長さは組成によらず 2 Å 程度でほぼ一定となる。電気抵抗が抑えられるのはホールドープによるフェル

ミレベルの状態密度の変化によると考えられる。また  $k_B T_0^{-1}$  と  $\gamma$  が最大になる組成においては、最低温で磁気モーメント  $< 1\mu_B$  であるストライプ-II が安定な組成と一致する。

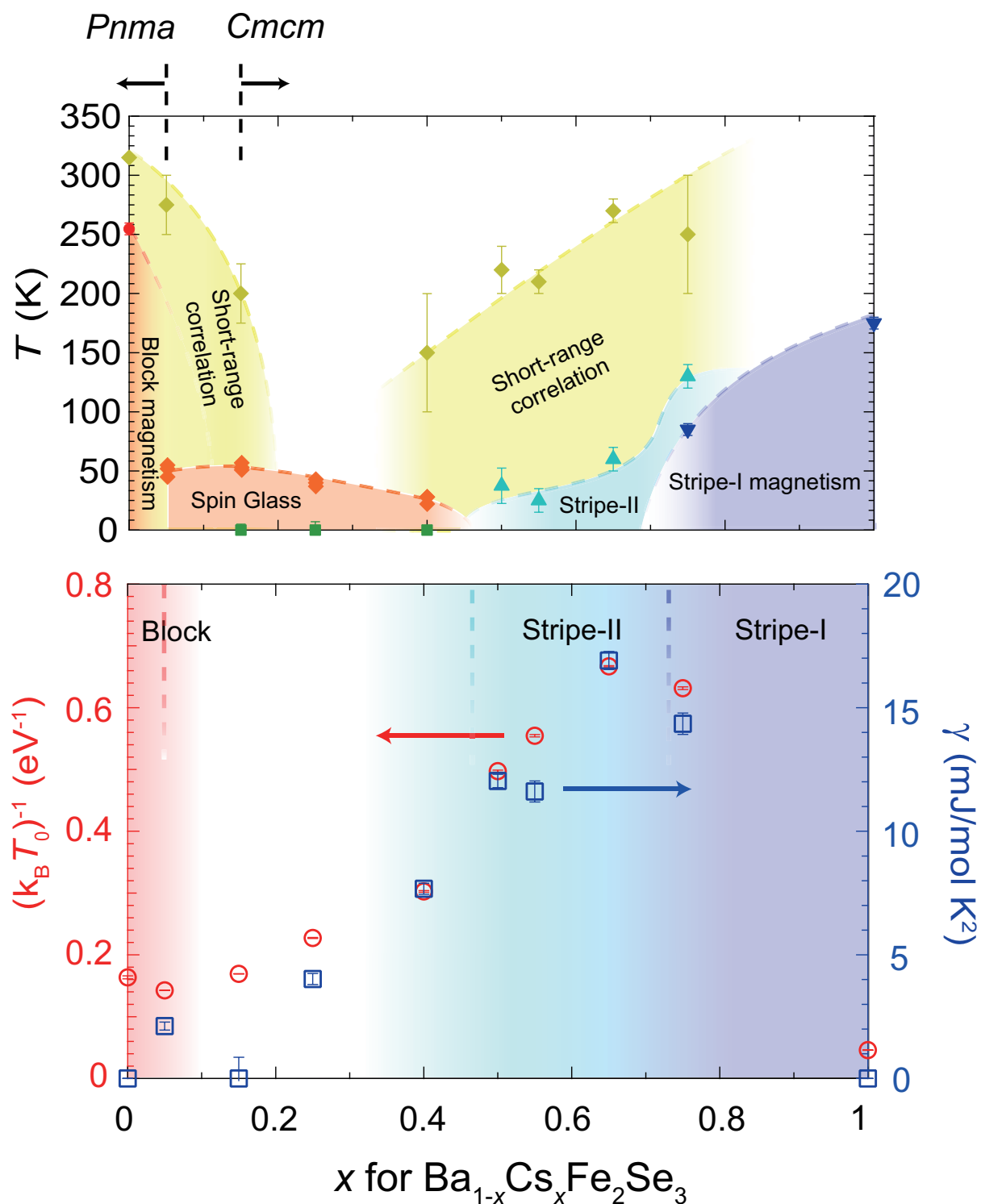


図 3.28 本研究で得られた  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の相図。(上) 組成と温度変化に対する磁気相図及び空間群の変化。(下) 電気抵抗から得られた  $k_B T_0^{-1}$  と比熱から得られた  $\gamma$  の組成に対する変化

## 第 4 章

# 高圧下での電気抵抗測定実験

$\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の混晶系において金属化、超伝導化の可能性を探索したが、実現には至らなかった。そこで、 $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  同様圧力印加による金属化、超伝導化の可能性を探索した。ここではまず関連研究である  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  の高圧実験に関して述べる。そして本研究で行った  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  に対する高圧下での電気抵抗測定について説明する。

### 4.1 関連研究

梯子型鉄系化合物に対する圧力印加による金属化、超伝導化へのアプローチは、本研究と並行して、我々のグループの Takahashi らにより  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  において行われた [60]。図 4.1 (a) にダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて測定が行われた各圧力での電気抵抗の温度依存性報告されている。圧力を加えることで電気抵抗は徐々に抑えられ、11 GPa において温度の現象と共に電気抵抗が減少する金属的振る舞いを見せる。その後 100 K 付近において一度抵抗は絶縁体的に上昇を始めるが、13 K において急激に減少を始める。さらに圧力を印加すると 100 K 付近の絶縁体的な電気抵抗の上昇が抑えられる。図 4.1 (b) にキュービックアンビルセル (CAC) を用いて測定された 14.5 GPa での A.C. 帯磁率が報告されている。13 K 以下で大きな反磁性シグナルが確認された。この時の体積分率は、5 K 以下の Pb のシグナルとの比較より 64 % と見積もられ、バルク超伝導であることが分かる。図 4.1 (c) に報告されている温度圧力相図を示す。超伝導ドームが 10 GPa から 17 GPa 付近まで広がっている様子が分かる。

また CAC を用いて  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  に対し 15 GPa の圧力下で電気抵抗測定及び ac 帯磁率測定が行われている [86]。図 4.2 (a) が報告されている電気抵抗であるが、図中矢印が  $T_N$  と考えられている異常、米印が軌道秩序ではないか考えられている異常である。図 4.2 (b) には ac 帯磁率が示されており、5 K 以下の急激な帯磁率の現象は参照用の Pb の超伝導化による。9.8 GPa から体積分率は小さいものの超伝導化が確認されている。10.6 GPa では超伝導相の体積分率が最大となり、Pb との比較から 80 % 程度と示されている。図 4.2 (c) 上 がこれらの測定から得られている温度圧力相図で、反強磁性相が抑えられ超伝導相が発現しているように見られる。また反強磁性相が抑えられたところで金属-絶縁体転移が起こっていると考えられている。図 4.2 (a) の 10.9 GPa において絶縁体-超伝導転移が確認されているが、その付近の最低温での as 帯磁率の圧力依存性が図 4.2 (c) 下 に示されている。圧力に対して 1 次相転移的なヒステリシスが確認されている。

圧力下における  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  の微視的な状態は理論によって計算されている [68, 70]。バンド構造は図 4.3 (a) に示されているように、高圧下でバンド構造は梯子の脚でない方向にもバンド幅が広がる [68]。

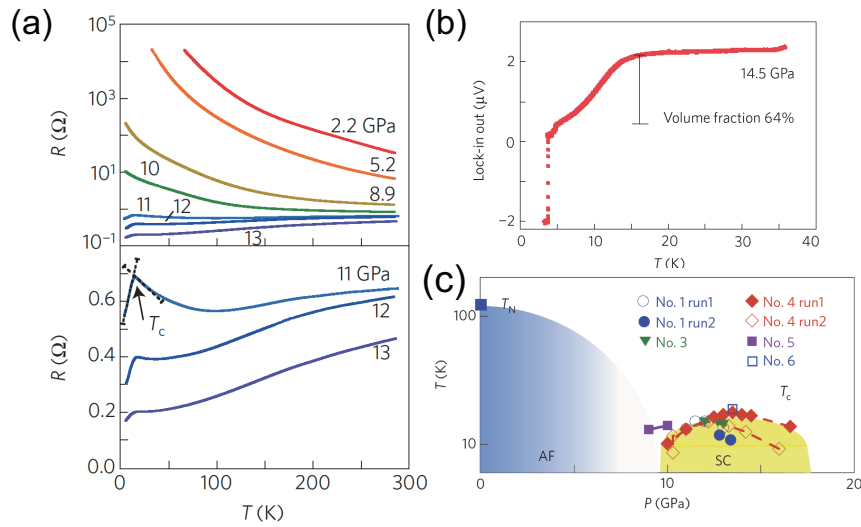
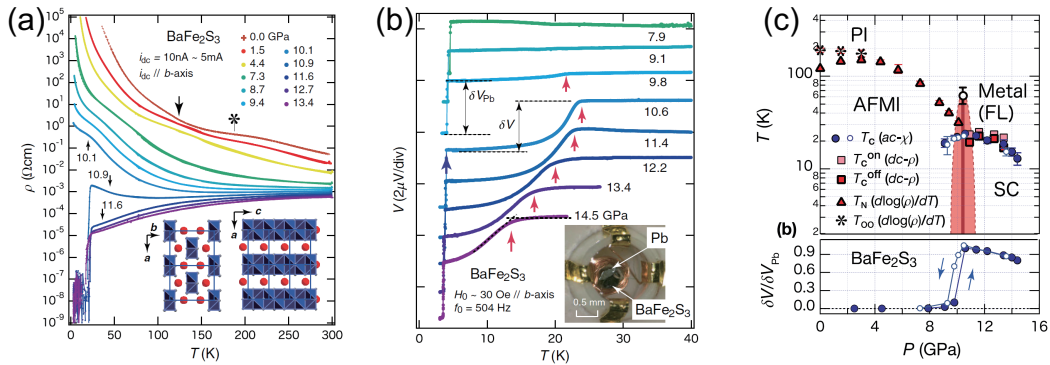
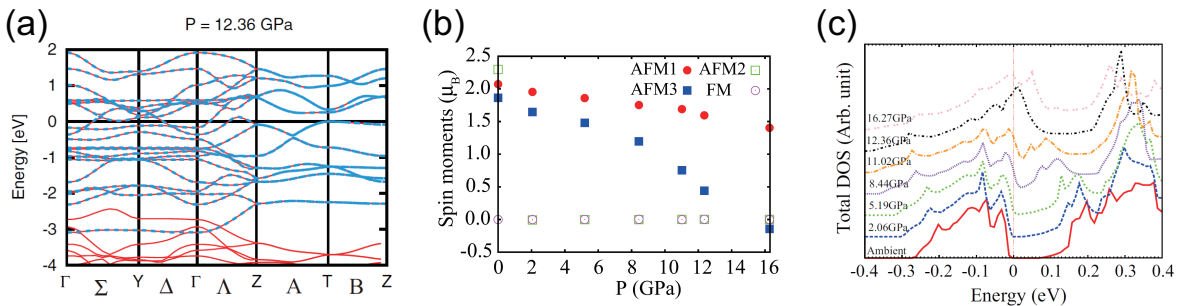


図 4.1 [60]

図 4.2 BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の CAC を用いた圧力下での (a) 電気抵抗 (b) ac 帯磁率 (c) 温度圧力相図. [86]

このとき大気圧下での結果 (図 1.33 (a)) と比較してバンド幅は 25 % 程増加していると報告されている。図 4.3 (b) は磁気モーメントの圧力依存性である [70]。BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> において実験的に確認されている磁気構造は AFM1 に相当する。圧力に対しモーメントはほとんどその大きさを変えない事が報告されている。AFM1 におけるフェルミレベル付近の状態密度の圧力は図 4.3 (c) のように示されており、圧力によってギャップが潰されフェルミレベルに状態を持つ様子が示されている。

図 4.3 BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の (a) 12.6 GPa 下でのバンド構造 [68] (b) モーメントサイズの圧力依存性 (c) 各圧力下での状態密度. [70]

## 4.2 実験結果

$\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の混晶系において金属化、超伝導化の実現を狙うため高圧下での電気抵抗測定を行った。8 GPa までの圧力実験は CAC を用いて行った。また  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  において 11 GPa 異常の圧力で共に実現したため、それを踏まえ DAC を用いて 30 GPa までの加圧を行った。

実験に用いた試料は  $x = 0, 0.25, 0.65, 1$  である。特に  $x = 0.25, 0.65$  については  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の温度組成相図作成によって得られた情報を基に決定した。 $x = 0.25$  に関しては中性子散乱の結果磁気散乱が得られなかった。この組成では反強磁性が抑えられており、また構造相転移点の近くにあることから何らかの臨界状態にある可能性がある。一方  $x = 0.65$  では低温比熱に  $T$  線形な項が確認された。また 1D-VRH の結果  $(k_B T_0)^{-1}$  が最も大きく、金属に近い状態にある可能性がある。そこで  $x = 0.25, 0.65$  に対して圧力印加を行った。

図 4.4 に、キュービックアンビルセルを用いた  $x = 0, 0.25, 0.65, 1$  に対する高圧下電気抵抗測定の結果を示す。全ての組成で 8 GPa までの電気抵抗測定を行った。全ての組成で金属化や超伝導の発現は見られなかったが、電気抵抗が減少することが明らかになった。表 4.1 に 300 K での、8 GPa 下の抵抗率  $\rho_{8\text{GPa}}$  と、減少率と定義した 2 GPa と 8 GPa の抵抗率の比  $\rho_{2\text{GPa}}/\rho_{8\text{GPa}}$  を示す。室温の  $\rho_{8\text{GPa}}$  に関して、 $x = 0, 0.25$ , 及び  $0.65$  は  $10^{-3}$  のオーダーを示し、経験則から金属に近い状態であることが考えられる。一方  $x = 1$  は  $10^1$  のオーダーであり、高圧下でも強い絶縁体であることが分かる。電気抵抗の圧力による減少率は、 $x = 0$  と  $1$  の母物質でそれぞれ 33 倍と 17 倍であるのに対し、混晶系である  $x = 0.25$  と  $0.65$  はそれぞれ 7 倍と 4 倍程度にとどまった。

$x = 0$  及び  $0.25$  においては、4 GPa の圧力において、200 K 付近に広い温度領域に渡る異常が確認できた。同じ組成の他の圧力での結果には見られない。また、以上の前後で電気抵抗の増加の仕方が減少しているように見えるが、この異常が不純物由来ならば試料内部で不純物のパスがつながっていることになる。相図作成の研究において試料に不純物は  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  が 1 % 程度しか含まれていないことが分かっているため、試料由来の異常と考えられる。 $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  において常圧の電気抵抗測定の結果に 200 K 付近でキンクが確認されており [62]、何らかの関係が期待される。

また、 $x = 0$  では、6 GPa で 300 K で横棧が歪んだ梯子構造の  $Pnma$  から横棧の平行な  $Cmcm$  への構造相転移が報告されているが [56]、本研究の結果には 6 から 8 GPa において異常が見られなかった。このことから、 $Pnma$  及び  $Cmcm$  の構造は電気抵抗に大きな影響を与えないことが分かる。

表 4.1 各組成に対する 8 GPa における 300 K の電気抵抗率及び、300 K における 2 GPa と 8 GPa の電気抵抗の比により定義される減少率。

Formula	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.65$	$x = 1$
$\rho_{8\text{ GPa at R.T.}} (\Omega\text{cm})$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^1$
$\rho_{2\text{GPa}}/\rho_{8\text{GPa at R.T.}}$	33	7	4	17

金属化の実現のため、更なる圧力下での電気抵抗測定をダイヤモンドアンビルセルを用いて  $x = 0.25$  及び  $0.65$  に対して行った。その結果を図 4.6 に示す。

$x = 0.25$  のサンプルにおいて、11.3 GPa の 180 K において電気抵抗が絶縁体的振る舞いから温度と共に減少を始める金属的振る舞いへ変化する様子が確認された。12 GPa においては転移温度は実験誤差に埋もれはつきりとわからなかったが、180 K より高いと考えられる。18.2 GPa まで圧力と共に

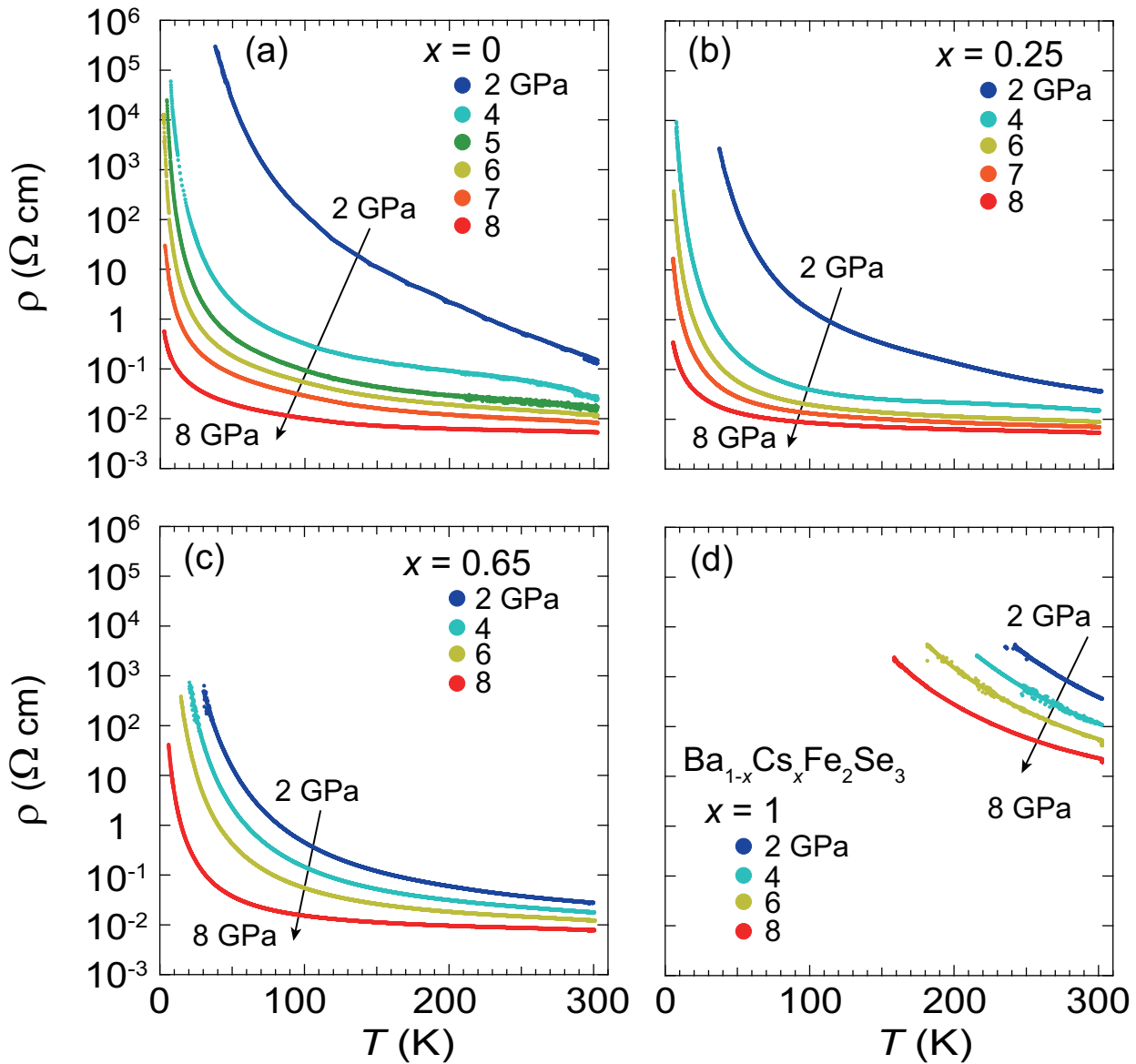


図 4.4 キュービックアンビルセルを用いて測定した電気抵抗の結果。

抵抗が減少していく様子が分かる。その一方で 11.3 GPa から低温に絶縁相が存在している。11.3 GPa では 90 K で電気抵抗が極小値を取り、その後絶縁体的振る舞いを示す。この金属から絶縁体への転移温度  $T_{MI}$  を電気抵抗の温度微分が 0 になる点として求めた。その様子を図 4.7 に示す。 $T_{MI}$  は 13 GPa で 40(5) K まで減少するが、その後圧力と共に増加に転じ 15.6 から 18.2 GPa において 60 K で一定となってしまっている。 $x = 0.65$  では、12.8 GPa まで全ての温度領域で絶縁体であったものが、14.4 GPa では少なくとも 280 K 付近から抵抗が金属的振る舞いを示した。この時低温での絶縁相は 30(5) K から現れ、圧力を加えていくと  $T_{MI}$  は単調に減少し、23.8 GPa で 4.5 K まで完全に金属化していることが明らかになった (図 4.7)。

$x = 0.65$  において全ての温度で金属化が達成されたため、その温度変化をべき乗則  $R = R_0 + AT^\alpha$  を用いてフィッティングした。その結果を図 4.8 に示す。23.8 GPa から 27.9 GPa までの結果全てで、50 K 以下の温度領域で  $\alpha \sim 2$  でフィッティングすることができた。 $\alpha \sim 2$  は 3 次元的なフェルミ液体において実現することが知られており、 $x = 0.65$  では高圧下で次元性が上昇していることが考えられる。なお、低温に絶縁相が残る組成はべき乗則ではうまくフィットすることができなかった。



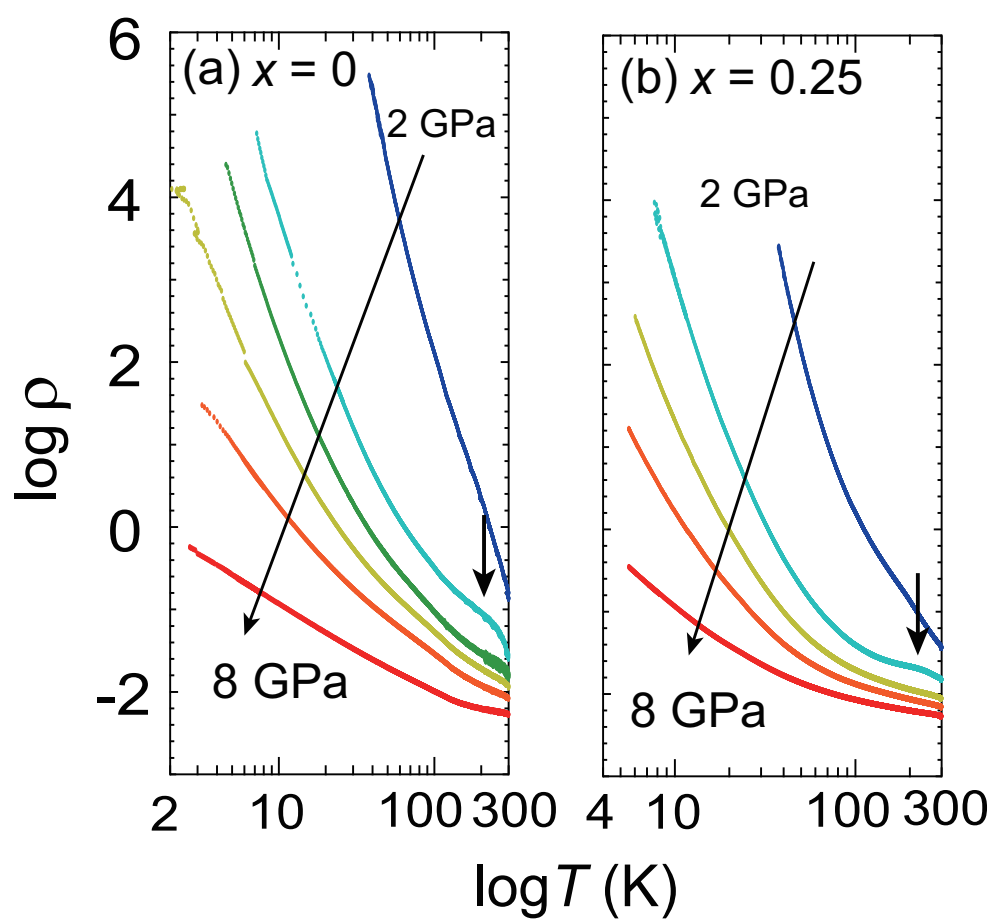


図 4.5 温度軸を対数スケールにしてプロットした  $x = 0$  及び 0.25 の電気抵抗測定の結果。

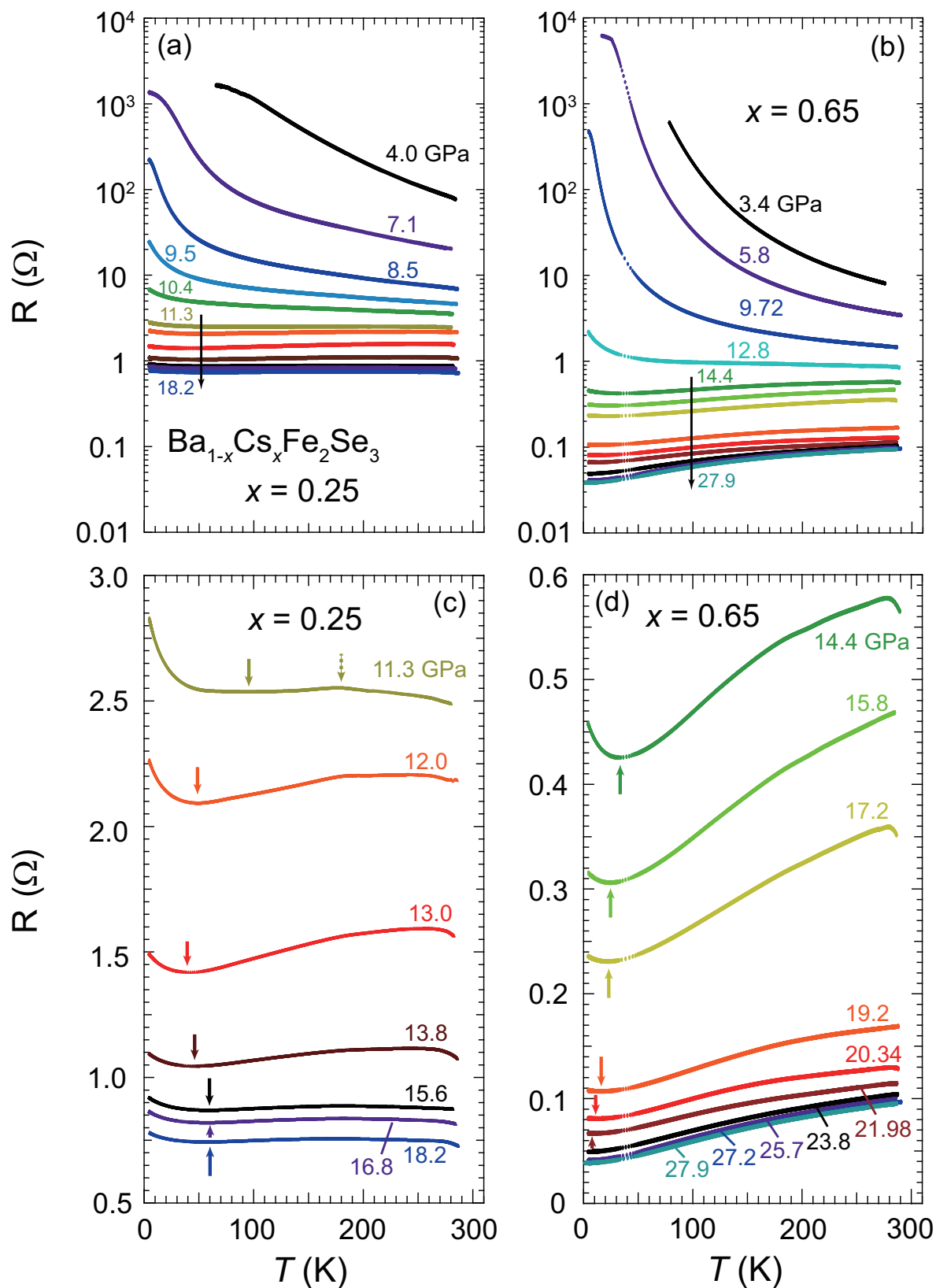


図 4.6 ダイヤモンドアンビルセルを用いた電気抵抗測定の結果。上段は抵抗は全ての結果を対数スケールで、下段は金属化が見られた圧力より高い圧力での抵抗を線形スケールで示してある。

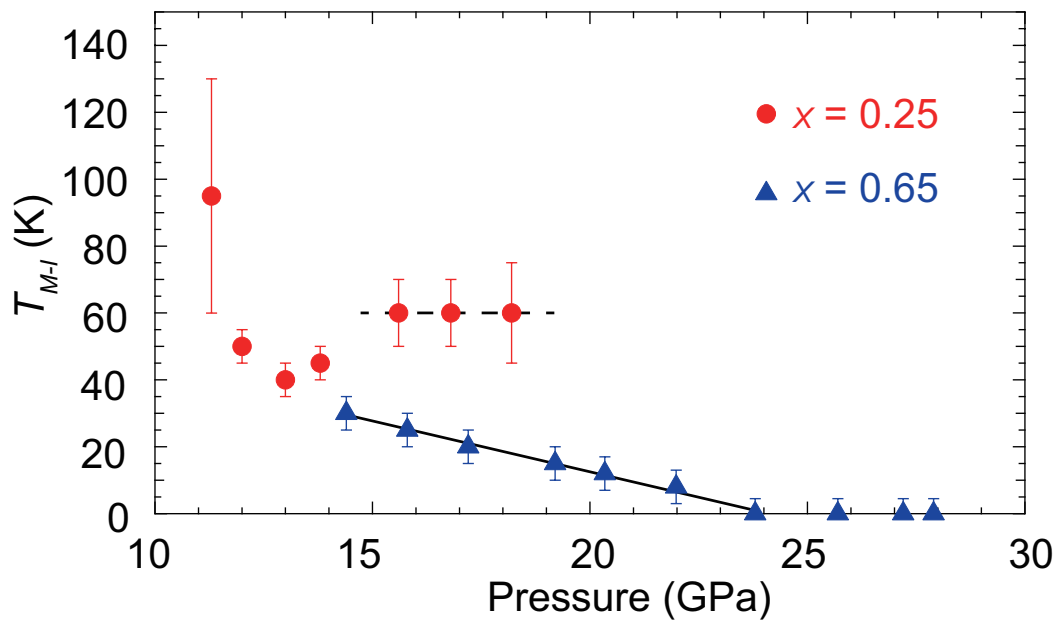


図 4.7 低温での金属絶縁体転移温度  $T_{MI}$  の圧力依存性。図中の線はアイガイドを示す。

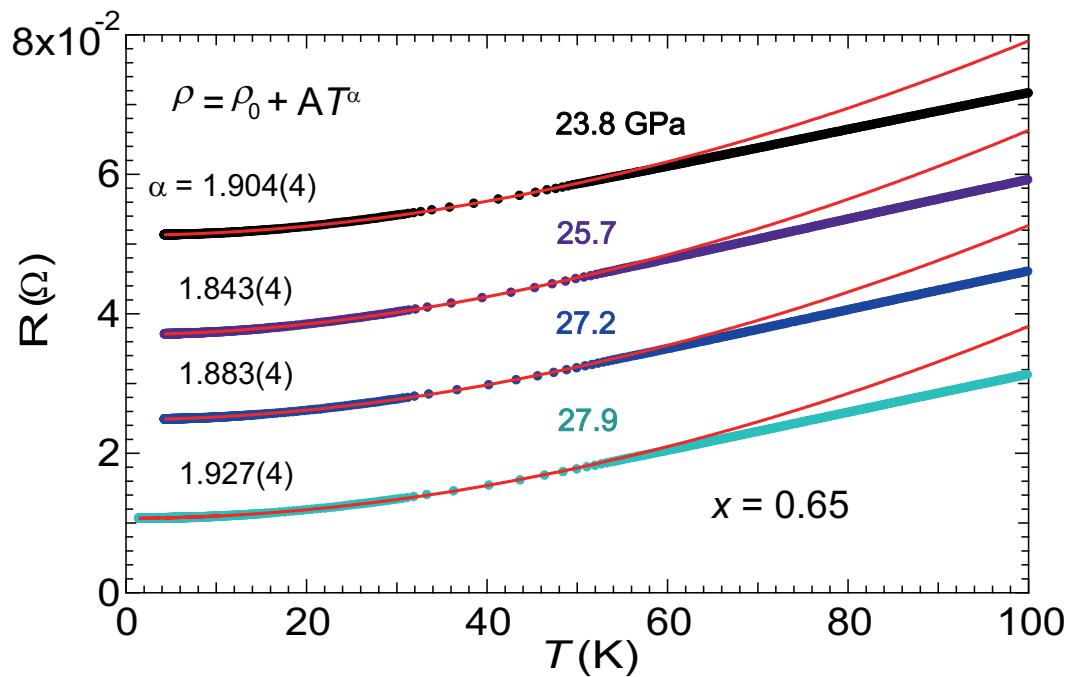


図 4.8  $x = 0.65$  におけるべき乗則フィッティングの結果。データは見やすいようシフトしてある。図中の赤線がフィッティングの結果を示す。



## 第 5 章

# 議論

$\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  は当初の目的の一つであった超伝導化は確認されなかった。しかし、温度組成相図の作成及び高圧下での電気抵抗測定を通して、当初の予想を良い意味で裏切る豊かな物理現象が現れた。この章では、実験から得られた結果を基に  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の結晶構造、磁気構造及び輸送特性について議論を行う。

### 5.1 本研究で明らかになった $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の特徴

まずは、本研究で明らかになった  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  の特徴について述べる。

- 室温において  $Pnma$  の空間群は  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  に対する 15 % の Cs ドープで  $Cmcm$  へと変化した。ブロック磁性は 5 % の Cs ドープによって長距離秩序が破壊され、短距離相関のみが確認された。
- $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  に対する 25 % の Ba ドープともみなせる  $x = 0.75$  では、最低温で  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  に見られるストライプ-I 磁性が確認された。しかし、この組成では中間温度で  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  の両母物質と異なる磁気構造ストライプ-II 磁性を持っていることが明らかになった。この磁気構造は梯子内のスピン構造はストライプ-I と同様であるが、梯子間のスピンの関係は異なっている。ストライプ-II 磁性はさらに Ba ドープを行う事で最低温で安定になる。
- ブロック磁性は  $\sim 3\mu_B$ 、ストライプ-I 磁性は  $\sim 2\mu_B$ 、ストライプ-II 磁性は  $< 1\mu_B$  のモーメントを持ち、磁気構造とモーメントサイズに相関が見られた。
- $x = 0.25$  では 7 K までで中性子回折の結果に磁気散乱が確認されなかった。この領域は、ブロック磁性とストライプ-II 磁性の両方が抑えられており、 $Pnma$  と  $Cmcm$  の構造相転移の近くである。この時帯磁率は温度の現象と共に増加する様子が見られている。
- 電気抵抗は中間組成で母物質と比較して大幅に減少したが、金属化には至らなかった。中間組成で抵抗の温度依存性は 1D-VRH 型を示す。低温での抵抗の発散が最も抑えられていたのは  $x = 0.65$  であった。
- 比熱には全温度、全組成で異常が見られなかった。低温比熱には絶縁体にもかかわらず  $T \rightarrow 0$  の外挿に対し  $C/T$  が有限に残る。この  $C/T$  は  $x = 0.65$  において最大値を示す。 $x = 0.65$  はストライプ-II 磁性が最低温で最も安定になる組成である。
- CAC を用いた圧力下では、母物質と中間組成において電気抵抗の圧力に対する減少率が大きく異なった。
- DAC を用いた実験から  $x = 0.25, 0.65$  がそれぞれ 11.3 GPa, 14.4 GPa の圧力下で電気抵抗が

金属的振る舞いをみせることがわかった。 $x = 0.65$  は 23.8 GPa で完全に金属化し、電気抵抗の温度依存性をべき乗則でフィットするとおおよそ 2 になり 3 次元フェルミ液体的な振る舞いを見せた。

本研究により、梯子型鉄系化合物における物性の系統的な変化に対して、かなり詳細な情報を得ることができた。次節から、得られた結果を基に梯子型鉄系化合物の物性に対する理解を深めるべく次のような議論を行う。

- $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  におけるキャリアドーピング効果
- $T \rightarrow 0$  で残る  $C/T$  項
- 母物質と大きく異なる中間組成の電気抵抗の振る舞い。
- 超伝導の発現する  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  との違い
- 結晶構造、磁気構造と置換量  $x$  の関係
- 磁気構造とモーメントサイズ間の相関

## 5.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ におけるキャリアドーピング効果

序論でもふれたように、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  では Fe は  $\text{Fe}^{2+}$  であり、余剰ホールは Se サイトに局在している可能性が挙げられた [53]。もしそうなら、Cs 置換によって Fe サイトにキャリアはドーピングされないことになる。しかし、中間組成で電気抵抗が大幅に減少する様子が見られた。Fe サイトにキャリアがドーピングされないのなら、これは Se サイトをキャリアがホップし電気抵抗が減少していることになる。しかし、Se-Se 間距離は最も短くて 3.5 Å 程度と、Fe-Fe 間距離よりはるかに長く、Se サイトのホッピングは現実的でない。この矛盾を説明するため、次のようなモデルを考えた。図 (a) に考え得る  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  における電子状態を示す。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  から説明をする。ここで述べる Se1, Se2 は図 (b) にある通りである。このモデルでは、梯子の中心に存在する Se1 と梯子の脇にある Se2 がそれぞれがエネルギー的に離れているとする。この時、Se1 の電子はフェルミ面より下にあり、そこから  $\Delta_{Ba} \sim 0.4$  eV 程度のギャップを隔てて、Fe の  $3d^7$  が存在する。そして、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  ではその Se1 の  $4p^6$  が Fe の  $3d^7$  より上に移動したと仮定する。すると  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と比較して系にホールが増えるため、その分のホールは Se1 へと入る。 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  では、 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と比較してホールの数は Se1 サイトの数と同じであるため、ホールは全て Se1 バンドに入り、Se1 と Fe のバンドは完全に空になると考えられる。これがリガンドホールに相当する。このとき電気抵抗に寄与するのは Se2  $4p^6$  軌道からなるバンドであり、Se1 の軌道より深いところにあるため、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  においてはチャージギャップが大幅に増加する実験事実を説明できる。

この時、中間組成ではどうなるか？ Se1  $4p^6$  は、Fe の  $3d^7$  をまたぐため、中間組成では必ず Fe の  $3d^7$  と同じエネルギーを取ることが期待される。すると Fe の  $3d^7$  に部分的に電子が入ることが考えられる。Cs ドープにより Se1 バンドは上に上がり、電子数は下がることから、中間組成のどこかで Se1 の  $4p^6$  が Fe の  $3d^7$  に最も多く電子を供給する組成が存在するだろう。この組成が、 $x = 0.65$  ではないかと考えられる。

注意すべきは、ここでのモデルでは、Fe の  $3d^7$  軌道に入っているのはホールではなく電子になる。そして、中間組成では金属化することが期待される。しかし実験的に中間組成は絶縁体であるため、Fe の  $3d^7$  に供給された電子がなぜ絶縁体的振る舞いを示すかについては、次節で議論する。

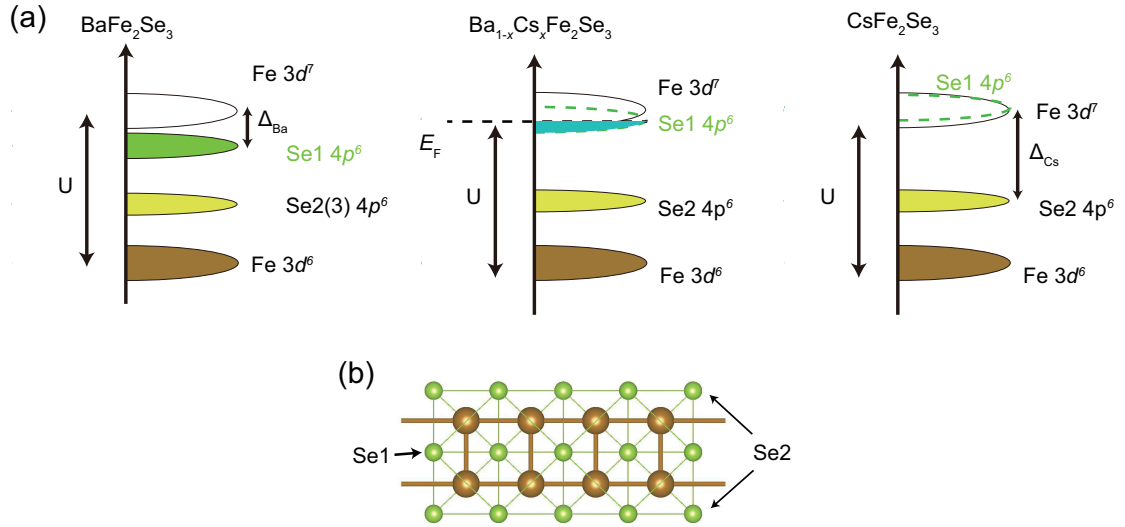


図 5.1 (a)  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  における電子状態の予想図。(b) 梯子中の Se 原子の位置。

### 5.3 $T \rightarrow 0$ で残る $C/T$ 項

$\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  は電気抵抗が絶縁体的振る舞いを示すにもかかわらず、比熱に  $T \rightarrow 0$  で  $C/T$  項 ( $\gamma$ ) 項が残る。ここでは、その可能性についてスピングラスからの寄与、マグノンからの寄与、フェルミレベルの状態密度による寄与の 3 つの場合について考察する。

帯磁率の結果 (図 3.25) から、帯磁率にスピングラス的な振る舞いが見られた。もしこれが本当にスピングラスであった場合、 $C/T$  項に寄与を与えることが考えられる。しかし、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  ではスピングラス的振る舞いは  $0 \leq x \leq 0.4$  のときにのみあらわれており、 $x = 0.65$  において最大値を取る  $\gamma$  項と整合性が取れない。また、電気抵抗から得られた  $(k_B T_0)^{-1}$  が  $\gamma$  項と同様の振る舞いを示すことが説明できない。そのため、 $C/T$  項は仮にスピングラスが実現していたとしても、スピングラス由来ではないことが考えられる。

低温では低エネルギーの磁気励起のみが実現し、マグノンは波数が十分小さいとみなせる。マグノン励起による比熱への寄与  $C_{\text{mag}}$  は、マグノンの単位体積当たりのエネルギー  $E_{\text{mag}}$  の温度微分であらわせるため、

$$C_{\text{mag}} = \frac{\partial E_{\text{mag}}}{\partial T}, E_{\text{mag}} = \sum_q n_q \hbar \omega_q \quad (5.1)$$

となる。なお、 $n_q$  は単位体積当たりのボーズ分布関数である。ここで、系は 1 次元的な結晶構造を持ち半強磁性磁気秩序を持つので、反強磁性マグノン  $\hbar \omega_q \simeq D' q^2$  の場合を考えればよい。現実的な大きさの系では波数の和は積分に置き換えることができる。積分は次元性に依存し、ここでは一次元的な場合を考えているので

$$E_{\text{mag}} = \left( \frac{1}{2\pi} \right) \int_0^\infty \frac{\hbar \omega_q}{e^{\hbar \omega_q / k_B T} - 1} dq \quad (5.2)$$

$$= \left( \frac{1}{2\pi} \right) \frac{k_B^2 T^2}{D'} \int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1} dx \quad (5.3)$$

となり、温度微分から  $C_{\text{mag}} \propto T$  が得られる。磁性体の場合、マグノンも比熱に  $T$  線形の寄与を与える。比熱の  $\gamma$  項がマグノンからの寄与である場合、モーメントの小さいストライプ-II 磁気構造が見

られる領域において  $\gamma$  項が大きくなっていることは、揺らいでいるスピンの大きさが大きく、マグノンの寄与が大きくなっていると考えられる。母物質において  $\gamma$  項が 0 であるのは、磁気励起にギャップが存在するためであると考えられる。ただし、この場合、最低温でストライプ-I 型構造が安定で  $2\mu_B$  のモーメントを持つ  $x = 0.75$  の  $\gamma$  項が大きい理由がはっきりしない。 $x = 0.25$  においては、WAND での粉末中性子回折で磁気散乱が得られなかったが、これは磁気励起が 10 meV のオーダーでギャップが開いていることを示唆する。にもかかわらず、比熱の  $\gamma$  項は有限となっている。また、電気抵抗から得られた  $(k_B T_0)^{-1}$  が  $\gamma$  項と同様の振る舞いを示すことが説明できない。

最後に、比熱の  $\gamma$  項がフェルミレベルの状態密度由来である可能性を考える。これは、電子がランダムネスにより局在化を引き起こしている場合で、アンダーソン絶縁体状態にあると言える。クーロンポテンシャルを考慮した場合、 $(k_B T_0)^{-1}$  は局在長さと誘電率の積の形に書ける。一方でクーロンポテンシャルを考えない 1D-VRH の場合  $(k_B T_0)^{-1}$  は局在長と状態密度の積であらわされる。 $\gamma$  がフェルミレベルの状態密度由来する場合、 $(k_B T_0)^{-1}$  と  $\gamma$  の振る舞いの類似性から、系はクーロンポテンシャルを考慮しない場合に近い。これは、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  ではランダムポテンシャルの幅がクーロンポテンシャルより大きく、実効的にクーロンポテンシャルの影響が弱くなっているのではないかと考えている。3次元のアンダーソンハバードモデルを用いてクーロンポテンシャル  $U$  とランダムネスの幅  $W$  を変化させた際の相図が報告されているが [87]、それによるとランダムネスの強い状態では常磁性絶縁体時であるが、フェルミレベルに状態密度を持つ。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  におけるランダムポテンシャルの原因は Ba と Cs のイオン半径の差による有効ポテンシャルの違いと考えられる。イオン半径は Ba は 1.35 Å, Cs は 1.67 Å であり、それを反映するように価電子帯の紫外光電子分光の結果から Ba と Cs の軌道はエネルギーが 5 eV も違うことが報告されている図 1.17 (d)。一方で  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_3$  において比熱の  $\gamma$  項が確認されないのは、K のイオン半径が 1.37 Å と、Ba とほとんど変わらないことによると考えられる。K を含む梯子型鉄系化合物に対する光電子分光の結果は得られていないが、図 1.17 (d) の  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  の結果を見る限り Ba と K の最外殻起動は同程度のエネルギーを持つ。この Ba と K の有効ポテンシャルの違いが物性の差ではないかと考えられる。なお Fe 欠損の場合は直接梯子格子にホールドーピングしていることに相当する。このため、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Se}_3$  と同様、 $\text{BaFe}_{2-\delta}\text{Se}_3$  においては欠損による不純物準位に相当するものが形成されているのではないかと考えられる。またフェルミレベルの状態密度は、第 5.2 章にて議論した内容に依ると考えられる。

## 5.4 母物質と混晶系における電気抵抗の振る舞いの違い

表 1.1 に示したように、梯子型鉄系化合物は梯子の脚方向の最近接 Fe-Fe 間距離 (leg) と電気抵抗がおおよそスケールする。しかし、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  において電気抵抗は中間組成で大幅に減少する (図 3.26) 一方で、leg は図 3.5 (左) のような組成依存性を持ち、 $x$  の増加に対して単調に増加する。また、高圧下での電気抵抗測定より、母物質は 2 GPa から 8 GPa までの圧力印加で電気抵抗は一桁以上減少するが中間組成は 5 倍程度しか減少しない。圧力による構造の変化は主に梯子の層間方向であることが、 $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  において確認されている。それが  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  においても変わらないとすると、母物質と混晶系で圧力により leg の距離は大きく変わらないと考えられる。そのためこの振る舞いの違いは、母物質と混晶系における絶縁体化の機構が異なることを示唆していると考えられる。



## 5.5 BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> との比較

本研究では  $x = 0.25$  及び  $0.65$  において高圧下で金属化することが分かったが、超伝導化は見られなかった。そこで高圧下で超伝導化を見せた BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> との比較を行いその原因を議論する。BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、 $x = 0.25$  及び  $0.65$  の物性でそれぞれ異なるのは梯子の大きさ、磁気構造及びキャリアドーピングである。特に影響が考えられるのは梯子の大きさとキャリアドーピングである。梯子の大きさが問題ならば、更なる圧力印加によって超伝導が発現することが期待される。キャリアドーピングが問題ならば、第 5.2 節にて述べたように、Cs ドーピングによりバンド構造は大きく変化することが予測される。そして Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> では超伝導がその変化を好まない可能性が考えられる。この場合更なる高圧印加では超伝導の発現が期待できないと考えられる。

## 5.6 結晶構造と磁気構造とキャリアドーピングの関係

ここでは関連研究及び本研究から得られた相図を比較することにより、結晶構造磁気構造とキャリアドーピングの関係を考察する。

### 5.6.1 ブロック磁性に対する考察

Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> では BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> に対する 5 % の Cs ドーピングでブロック型構造の長距離秩序は壊れ短距離相関へと変化することが中性子回折から明らかになった。この時帯磁率にはスピングラス的振る舞いが見られるものの、反強磁性的長距離秩序を示すような折れ曲がりでは確認できない。空間群は *Pnma* である。一方で Ba(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> では Co ドーピングに伴い  $T_N$  が抑えられ、12.5 % の Co 置換により電子がドーピングされている時に帯磁率の折れ曲がりが消え、ブロック磁性が抑えられているように見える。この時結晶は空間群が変化せず *Pnma* のままである。このように電子ドーピングとホールドーピングではブロック磁性の抑えられ方が大きく異なる。この非対称性は、第 5.2 節の考え方で説明できる。Cs 置換では第 5.2 節で述べたように梯子格子に直接電子が入り交換相互作用を変える。一方 Co 置換では電子は Co サイトの作る不純物準位に局在してしまい Fe サイトへの交換相互作用への影響は大きくない事が考えられる。

また BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の直接的な比較から、ブロック磁性については *Pnma* の空間群が重要であることが期待される。加えて Cs 置換によりブロック磁性が急速に抑えられることから、 $Fe^{2+}$  の価数も重要であると考えられる。実際 BaFe<sub>2-δ</sub>Se<sub>3</sub> は *Pnma* の空間群を持つが、 $Fe^{2.22+}$  の有効価数を持つためにブロック磁性が完全に抑えられスピングラス的振る舞いを見せていると考えられる。

### 5.6.2 ストライプ-I 磁性に対する考察

BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と同じ鉄の形式価数を持つ一方で、*Cmcm* の空間群を持ちストライプ-I 磁性の BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の温度組成相図では図 1.30 (h) [62] に示されたように K 置換では 10 % の置換でストライプ磁性が抑えられ、スピングラス的振る舞いが確認されるのに対して、Co 置換による電子ドーピングでは 20 % ほどドーピングを行っても安定的にストライプ磁性が確認されている。KFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は *Cmcm* であることが知られているため、K 置換による空間群の変化は起こらないと考えられる。この非対称性も Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と同様の理由で起きている可能性がある。

また、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  では  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  に対する Ba 置換による電子ドーピングを考える事ができるだろう。  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  では  $T_N$  は 0.125 個/Fe の電子ドーピングを Cs サイトに行っており、175 K から 80 K (ストライプ-II への転移なら 130 K) へと大きく減少する。一方で  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  では 0.2 個/Fe の電子ドーピングで 82 K の転移温度が 67 K 程度までしか下がらない。この 2 つの系では  $Fe$  の形式価数のみが異なるため、 $T_N$  の組成依存性の差は電子状態に由来すると考えられる。

## 5.7 鉄系超伝導体の磁性との関係

3.3.5 にて述べたように、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  では磁気構造とモーメントサイズの間に相関がみられる。ブロック磁性ではモーメントは  $\sim 3\mu_B$ , ストライプ-I 磁性では  $\sim 2\mu_B$ , ストライプ-II 磁性では  $< 1\mu_B$  である。一方で、鉄系超伝導体においても、磁気構造とモーメントの間に相関がみられる。1111 系、111 系、122 系に見られるシングルストライプ磁性は  $< 1\mu_B$ , 11 系に見られるダブルストライプ磁性は  $\sim 2\mu_B$ , 245 系などに見られる様なブロック磁性は  $\sim 3\mu_B$  のモーメントサイズを持つ??。  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  では鉄系超伝導体に見られる磁気構造のモーメントサイズをカバーしていることになる。鉄系超伝導体においてモーメントサイズの異なる系は、Fe に配位しているアニオンが異なり、Fe-アニオン層間の構造も同じではない。一方で  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  ではホールドーピングが行われているが、Fe には常に Se が配位しており、構造も連続的に変化している。そのため  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  では系統的に磁気構造の由来を考えることができるだろう。以下にその考察を述べる。

### 5.7.1 ブロック 磁性及びストライプ 磁性

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  は他の鉄系超伝導と異なり、フェルミ面ネスティングから期待される  $(\pi\pi 0)$  と異なる磁気波数をもつダブルストライプ構造をとる。このダブルストライプ構造が安定化する理由を Fe 平面からのカルコゲン高さで説明できることを Moon らが示した [27]。この時局在描像として交換相互作用  $J_1, J_2, J_3$  のカルコゲン高さ依存性を調べている。序論でも紹介したように、傾向としてカルコゲン高さが上がると最近接、次最近接の  $J_1, J_2$  が小さくなり、次々最近接の  $J_3$  が増加し影響が大きくなる。またこの時モーメントサイズが大きくなり、シングルストライプ構造からダブルストライプ構造へと変化し磁気波数が小さくなる。 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  と同様の Fe-カルコゲン四面体構造を持つ鉄系超伝導体においてカルコゲン高さと磁気構造、モーメントはどのような関係にあるのかを考える。梯子型鉄系化合物においては次のように考えられる。ブロック磁性とストライプ磁性は欠損の必要な 245 系と異なり、連続的な構造の変化で入れ替わる。そのため、 $J_1, J_2, J_3$  は全て反強磁性的で、その強弱関係が入れ替わることでブロック磁性が現れることが考えられる。

ブロック磁性を実現するためには、 $J_1, J_2 < J_3$  であればよい (図 5.2 (左))。ブロック磁性が実現する  $x = 0$  や、短距離相関が残っている  $x = 0.05$  の Se 高さは図 3.7 にあるように、ストライプ磁性と比較して高いところにある。これは  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  の結果と同様の傾向である。ブロック磁性の交換相互作用から連続的にストライプ磁性を作るには  $J_1, J_2 > J_3$  とすればよい。 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  ではそのときカルコゲン高さは低くなる必要があり、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  においても同様の振る舞いを示す。このことから  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  のブロック磁性とストライプ磁性の入れ替わりはカルコゲン高さの変化による  $J_1, J_2, J_3$  の強弱関係の変化である可能性が高い。 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  において、比較的長距離な次々最近接の  $J_3$  は Moon らによると局在電子と遍歴電子の相互作用によるものだという。しかし、梯子型鉄系化合物ではブロック磁性を示す  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  は絶縁体であり、 $J_3$  が大きくなるという事は興味深い。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  の

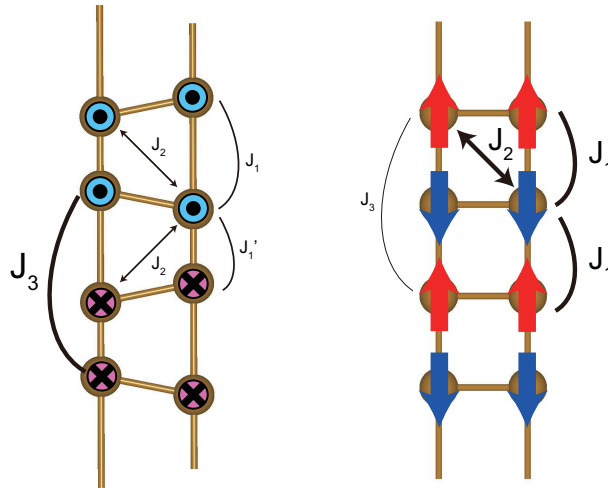


図 5.2 (左) ブロック磁性が現れる際の交換相互作用の予想。(右) ストライプ磁性が現れる際の交換相互作用の予想。文字の大きさは交換相互作用の大きさを意味する。

粉末に対する非弾性中性子散乱では、 $J_1$ ,  $J_2$  は強磁性的と得られている [?]。しかし、粉末試料ではスピン波の分散が散乱ベクトルで平均化されてしまい、本当の分散関係は分からない。この  $J_1$ ,  $J_2$  が反強磁性的か強磁性的かは単結晶非弾性中性子散乱の結果の解析を行う事で明らかになると考えられる。

ただし、カルコゲン高さと磁気波数の関係は逆で、梯子型鉄系化合物ではカルコゲン高さが高くなると磁気波数が増えるが、この差はおそらく次元性によると考えられる。

### 5.7.2 ストライプ-I 磁性とストライプ-II 磁性

ストライプ-I 磁性とストライプ-II 磁性であるが、これらの磁性は梯子内のスピン構造は同様である一方で、スピンの向き、磁気波数及びモーメントサイズが異なる。これらの磁性の関係は、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  に見られる AFM1 と AFM2 磁性 [13] の関係に類似しているように考えられる。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  では、 $x = 0$  で AFM1 磁性が、 $x = 0.5$  の過剰ドーピング領域で AFM2 磁性が確認されている。これらの磁気構造は層間のスピン構造、面内のスピンの向き、モーメントサイズが異なる。これらの磁性の由来であるが、AFM1 はフェルミ面のネスティングによるもの、AFM2 は局在描像的な次最近接 Fe-Fe 間の電子の移動が重要な役割を果たすと考えられている [88]。AFM1 と AFM2 の関係との類似性から、ストライプ-I 磁性とストライプ-II 磁性の間にもこの関係が成り立つのではないかと考えた。 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  において磁気秩序がフェルミ面ネスティングによる場合でも梯子内のスピン構造はストライプ磁性と同じものが得られることが報告されている [68]。そのため  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ ,  $x = 0.5 - 0.75$  に見られるストライプ磁性-II がフェルミ面ネスティングによるものであった場合でも、梯子内部のスピン構造はストライプ-I 磁性と同じであるだろうと考えられる。梯子間の関係の変化については分かっていないが、ストライプ-II 磁性における小さなモーメントサイズはこの考え方で説明できる。つまり、ストライプ-II 磁性が現れる組成においては電子は遍歴的であるが、ランダムネスの影響によりアンダーソン局在している可能性がある。これはストライプ-II 磁性の現れる領域において比熱の  $\gamma$  項と  $(k_B T_0)^{-1}$  が大きくなる傾向とも矛盾しない。最低温で遍歴電子の最も多い  $x = 0.65$  においてストライプ-II 磁性が最も大きいモーメントを示し、比熱の  $\gamma$  項と  $(k_B T_0)^{-1}$  が最大になると考えられる。

## 5.8 数値計算による相図との比較

序論にて紹介したように、 $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  に対応する電子数  $n = 6$  及び  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{Fe}_2\text{Se}_3$  に対応する  $n = 5.75$  における磁気構造と微視的パラメーターの関係が計算されている [67]。この計算は  $Cmcm$  の空間群であるはずの  $n = 5.75$  においても  $Pnma$  の空間群、つまり歪んだ梯子格子で行われている。しかし、このとき微視的パラメーターが鉄系超伝導体と同程度の  $J_H/U = 0.25$ ,  $U/W = 0.5$  周辺において  $n = 5.75$  ( $x = 0.5$ ) に見られるおけるストライプ-II 磁性の梯子内のスピン構造を再現している。これは  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  において計算されている値 [68] と同程度であり、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  においても鉄系超伝導体と同程度の値を取る。これらのことから梯子型鉄系化合物と鉄系超伝導体の物性の違いは例えばオンサイトのクーロンポテンシャルが大きく違うといった微視的な理由ではなく、次元性の違いによるものである可能性が示唆される。

## 第 6 章

# 結論

本研究では、梯子型鉄系化合物の金属化、超伝導体化の可能性を探るため、また結晶構造と磁気構造の関係をはっきりさせることで物性の理解を深めるため、結晶構造、磁気構造、Fe の形式価数の異なる  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  と  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  の混晶系  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  に着目した。金属化超伝導体化の可能性を明らかにさせる意味も込めてバルク物性を測定した。また結晶構造と磁気構造の関係を理解するには、回折実験が必須である。そのため結晶構造と磁気構造の両方を同時に決定できる粉末中性子回折実験を行い、それらのデータを合わせて温度組成相図を作成した。加えて金属化超伝導体化を実現させるべく高圧下での電気抵抗測定を行った。その結果、超伝導化は果たされなかったものの、梯子型鉄系化合物に隠された非常に豊かな物理現象を明らかにすることができた。特に梯子型鉄系化合物の擬一次元性によると考えられるランダムネスの問題や、鉄系超伝導体と微視的に類似点の多い磁気構造の起源や磁気励起が確認できた。

今後の課題としては、梯子型鉄系化合物における超伝導の発現である。様々な組成で超伝導が発現すれば梯子型鉄系化合物の超伝導の発現機構の理解ができ、それを通して鉄系超伝導体における超伝導発現機構の解明に大きな寄与を与えると期待される。特に中間組成において電気抵抗が大きく減少することから、混晶系に対する積極的な圧力実験が望まれる。 $(\text{Ba,Cs})\text{Fe}_2\text{S}_3$  系が最も超伝導に近い混晶系であると考えられるが、 $\text{CsFe}_2\text{S}_3$  [89] は高温で分解する様子を見せ、湿度に非常に弱いなど純良な試料を得ることが難しい。

また本研究で明らかになった物性に対する微視的な裏付けも重要である。まずはキャリアドーピングに対する課題であるが、Se1 の状態が Cs ドーピングにより大きく変化することを確認する必要がある。この変化を確認するためには Ba と同じイオン半径をもち、Cs と同じ価数を持つ  $\text{KFe}_2\text{Se}_3$  と  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  の混晶系に対して研究を進めることが望まれる。同族置換であるためホールドーピングによる電子数の減少がなく、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  よりも電気抵抗が減少する可能性もある。またこの系において低温比熱に  $C/T$  が残るかどうかを調べる事でアンダーソン局在的振る舞いが A サイトのアルカリ金属の有効ポテンシャルによるかどうかを確認できる。

ストライプ磁性を示す  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  や  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  に対する単結晶非弾性散乱も、梯子型鉄系化合物の磁性を理解するうえで強く望まれる。

以上のことは純良な試料合成及び単結晶作成という高い技術が必要であるが、非常に興味深い課題である。



## 付録 A

## 補遺

### A.1 室温での粉末中性子回折パターンに見られる不純物相

$x = 0.65$  及び  $0.75$  では、室温での粉末中性子回折パターンに不純物相が確認された。図 A.1 にその様子を示す。この不純物散乱のうち、 $2\theta = 42$  deg. 付近の散乱は試料合成に用いた炭素るつぼの破片が混入にしたものであった。不純物が特定できたため、リートベルト解析から得られたスケール因子から、混入した炭素の量を推定した [90,91]。ある物質相  $j$  の重量比  $W_j$  は、次のように求められる。

$$W_j = \frac{S_j Z_j M_j V_j / t_j}{\sum_i S_i Z_i M_i V_i / t_i} \quad (\text{A.1})$$

$$t_j = (1/V_j) \int_{V_j} \exp\{-(\mu_j - \mu_{avg})x\} dx$$

ここで  $W_j$  中の  $S_j$  は  $j$  相のスケール因子、 $M_j$  は分子量、 $V_j$  はユニットセルの体積である。また  $t_j$  は Brindley の粒子吸収コントラスト因子と呼ばれ、 $\mu_j$  は  $j$  相の線吸収係数、 $\mu_{avg}$  は測定した試料の平均線吸収係数、 $x$  は粉末粒子の内部座標である。中性子回折の場合、炭素相の  $\mu_C = 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 、試料相の  $\mu_{\text{sample}} \simeq 0.37 \text{ cm}^{-1}$  となっている [92]。Brindley らは粉末粒子径  $R_j$  を用いて、 $(\mu_j - \mu_{avg})R_j$  と  $t_j$  の間の関係を求めた [91]。炭素は微量しか含まれておらず、 $\mu_C \ll \mu_{\text{sample}}$  であるため、 $R_C = 0.1 \text{ cm}$  として、 $(-\mu_{avg})R_C \simeq -0.037$  を考えればよいが、この時  $t_C = 1.059$  となる。これを踏まえ  $W_C$  を計算すると  $x = 0.65$  で  $0.52(1) \%$ 、 $0.75$  で  $0.025(1) \%$ 、物質質量比で  $x = 0.65$  で  $0.013 \%$ 、 $x = 0.75$  で  $6 \times 10^{-4} \%$  程度であった。

また、 $x = 0.75$  では指数付できない不明な不純物散乱が確認された。この不明な不純物がどの程度  $x = 0.75$  の試料に混入しているかをおおよそ見積もるため、 $x = 0.75$  と不純物の最強線のピークトップを比較した。バックグラウンドを考慮して、 $x = 0.75$  は 8400(図 3.3)、不純物は 400 カウントであったため、およそ 5 % 程度と考えられる。

本文に記載した通り、不純物のリートベルト解析への影響を抑えるため、これらの不純物散乱は解析範囲から除いた。

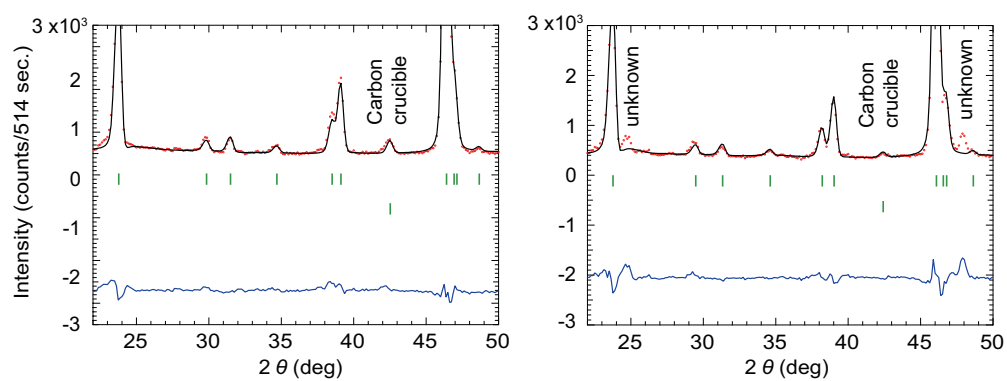


図 A.1  $x = 0.65$  及び  $0.75$  の室温での粉末中性子回折パターン。



## A.2 単結晶 X 線回折の全結果

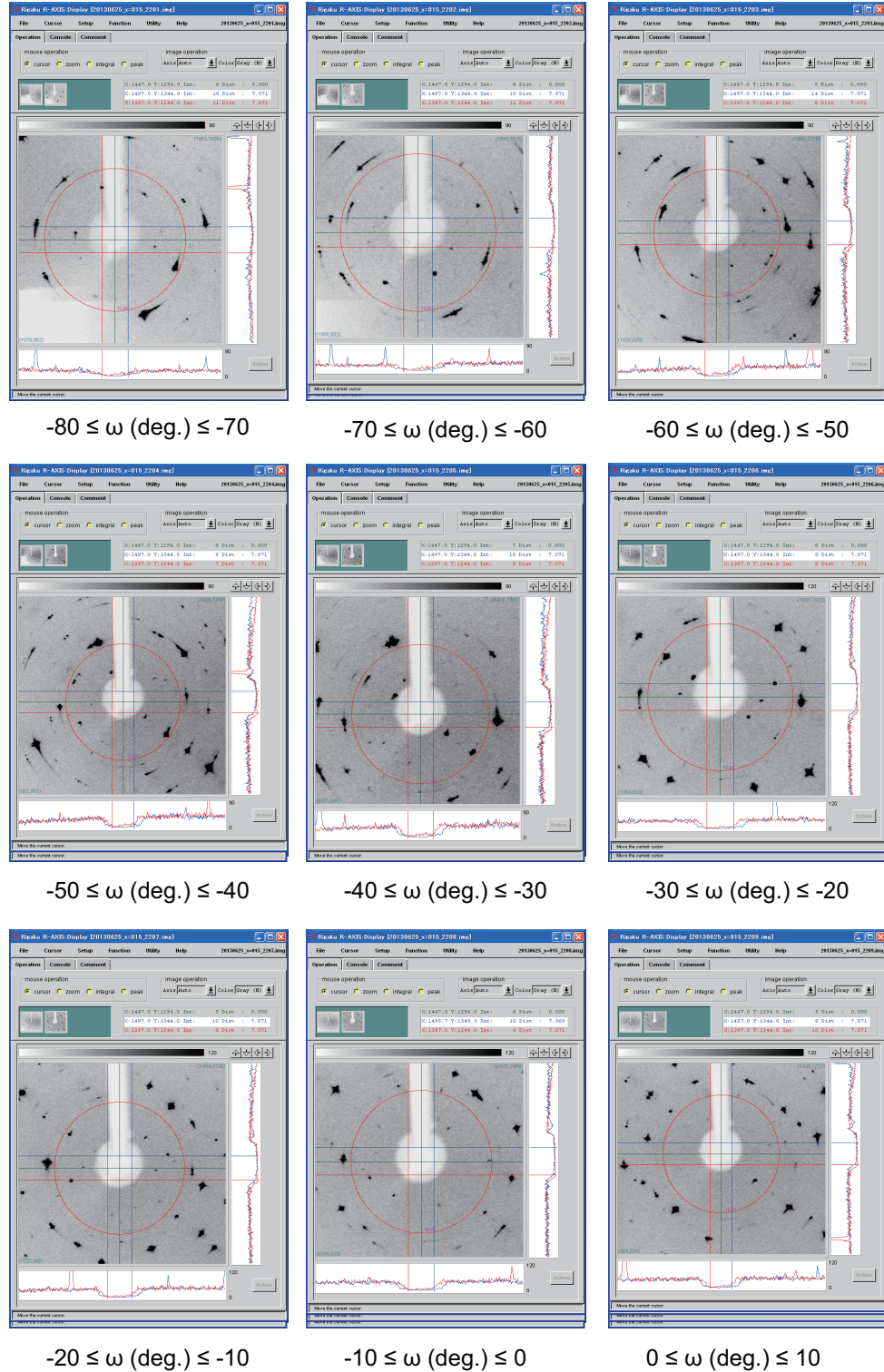
 $x = 0.15$ 

図 A.2  $x = 0.15$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

$x = 0.15$

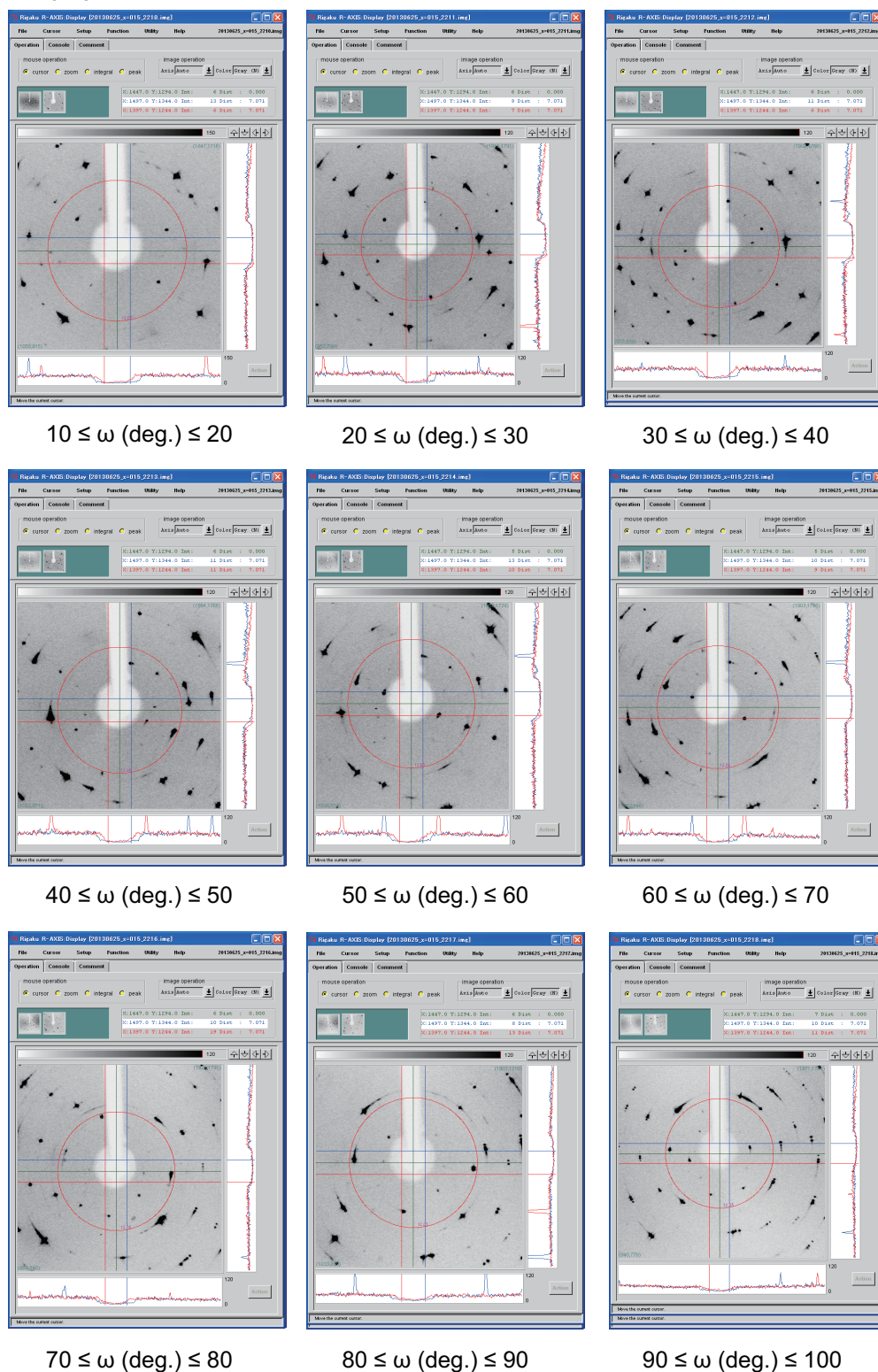


図 A.3  $x = 0.15$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

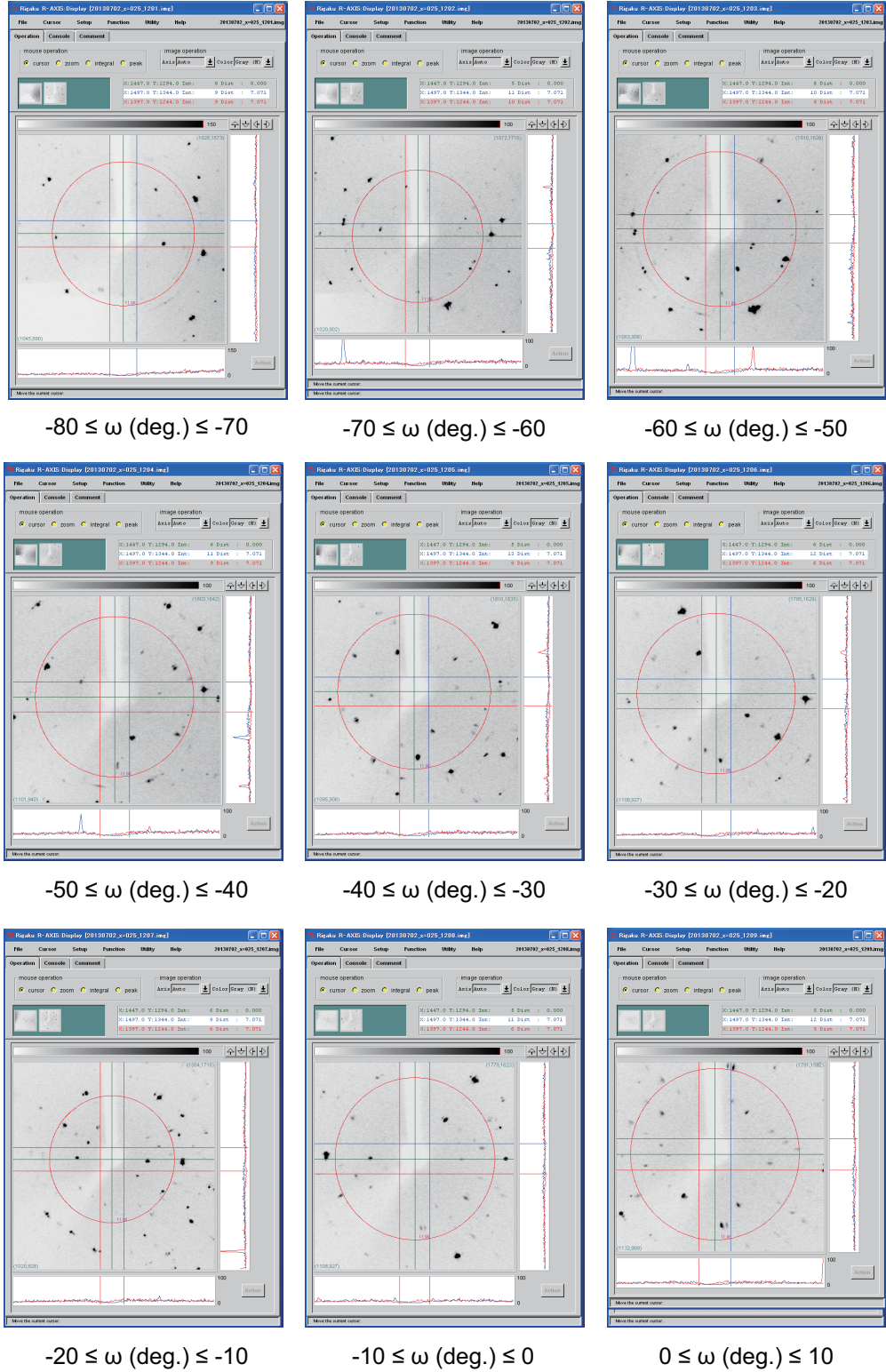
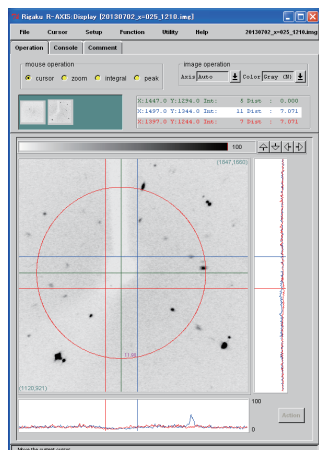
$x = 0.25$ 

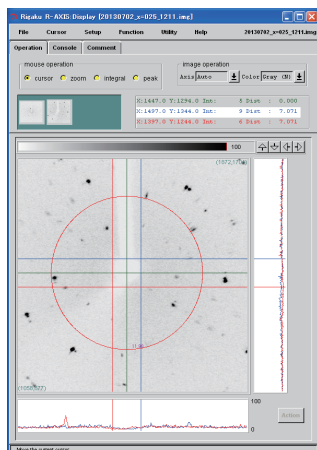
図 A.4  $x = 0.25$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。



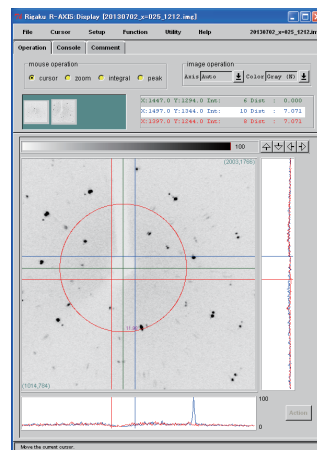
$x = 0.25$



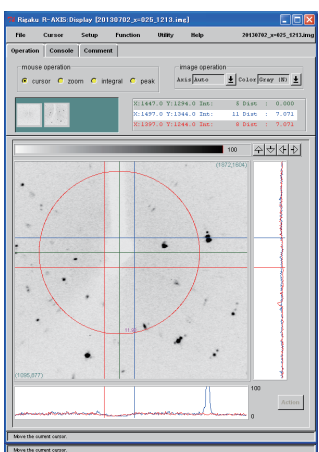
$10 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 20$



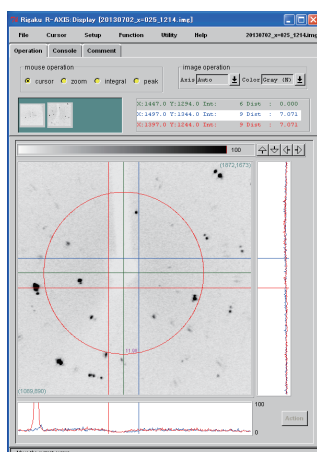
$20 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 30$



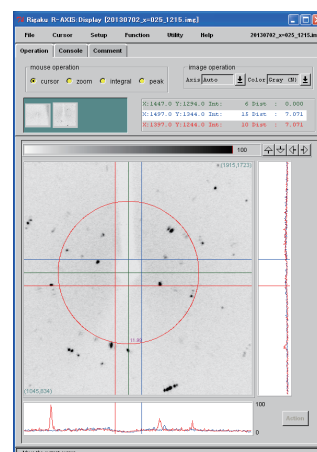
$30 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 40$



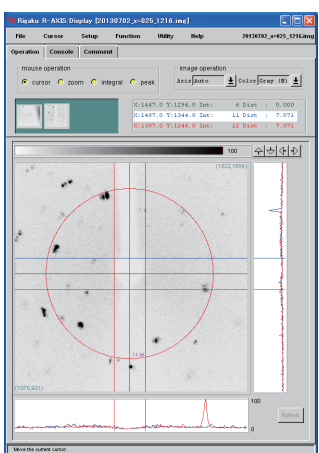
$40 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 50$



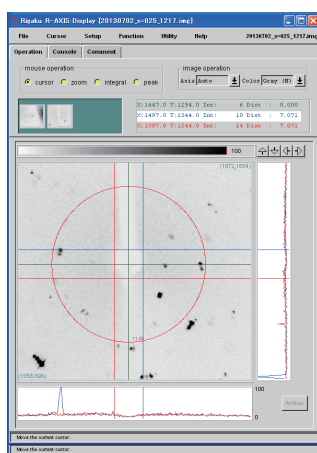
$50 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 60$



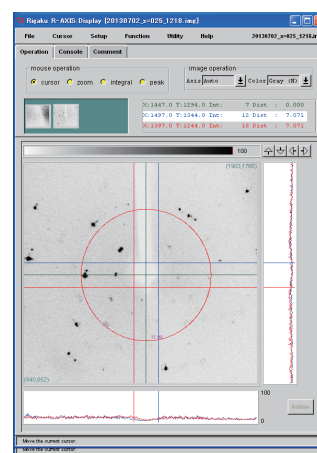
$60 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 70$



$70 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 80$



$80 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 90$



$90 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 100$

図 A.5  $x = 0.25$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

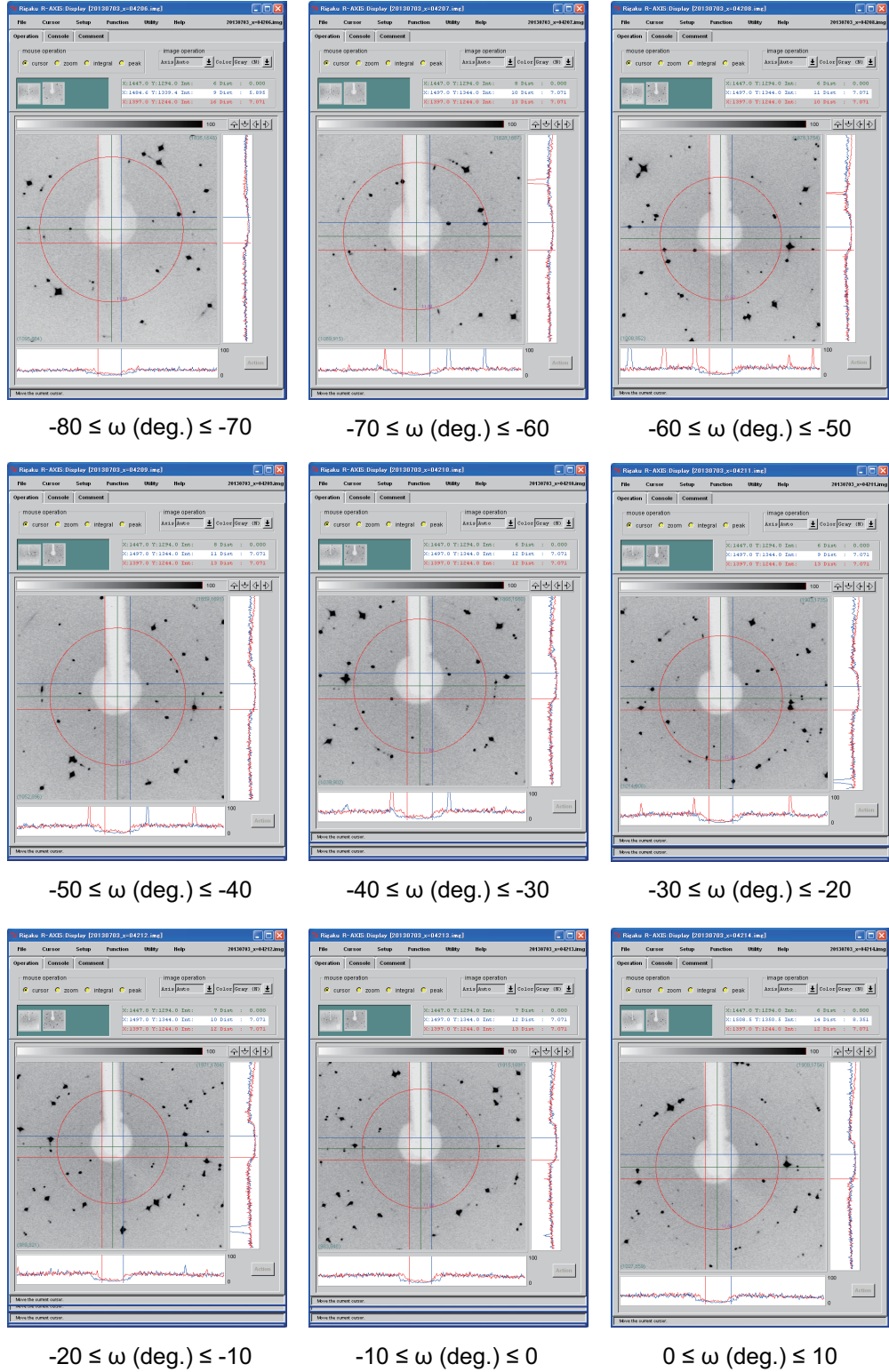
$x = 0.4$ 

図 A.6  $x = 0.4$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

$x = 0.4$

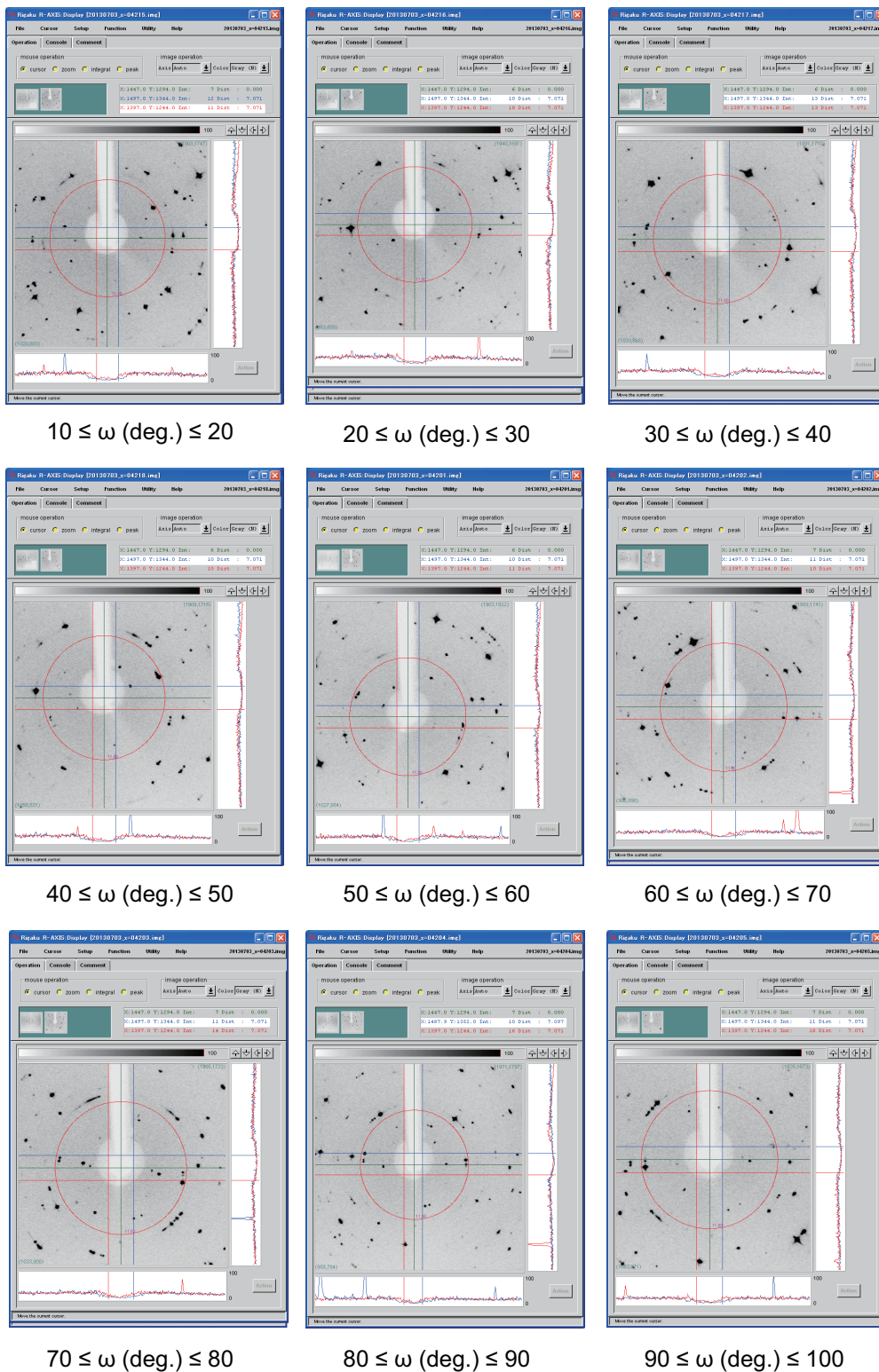


図 A.7  $x = 0.4$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。



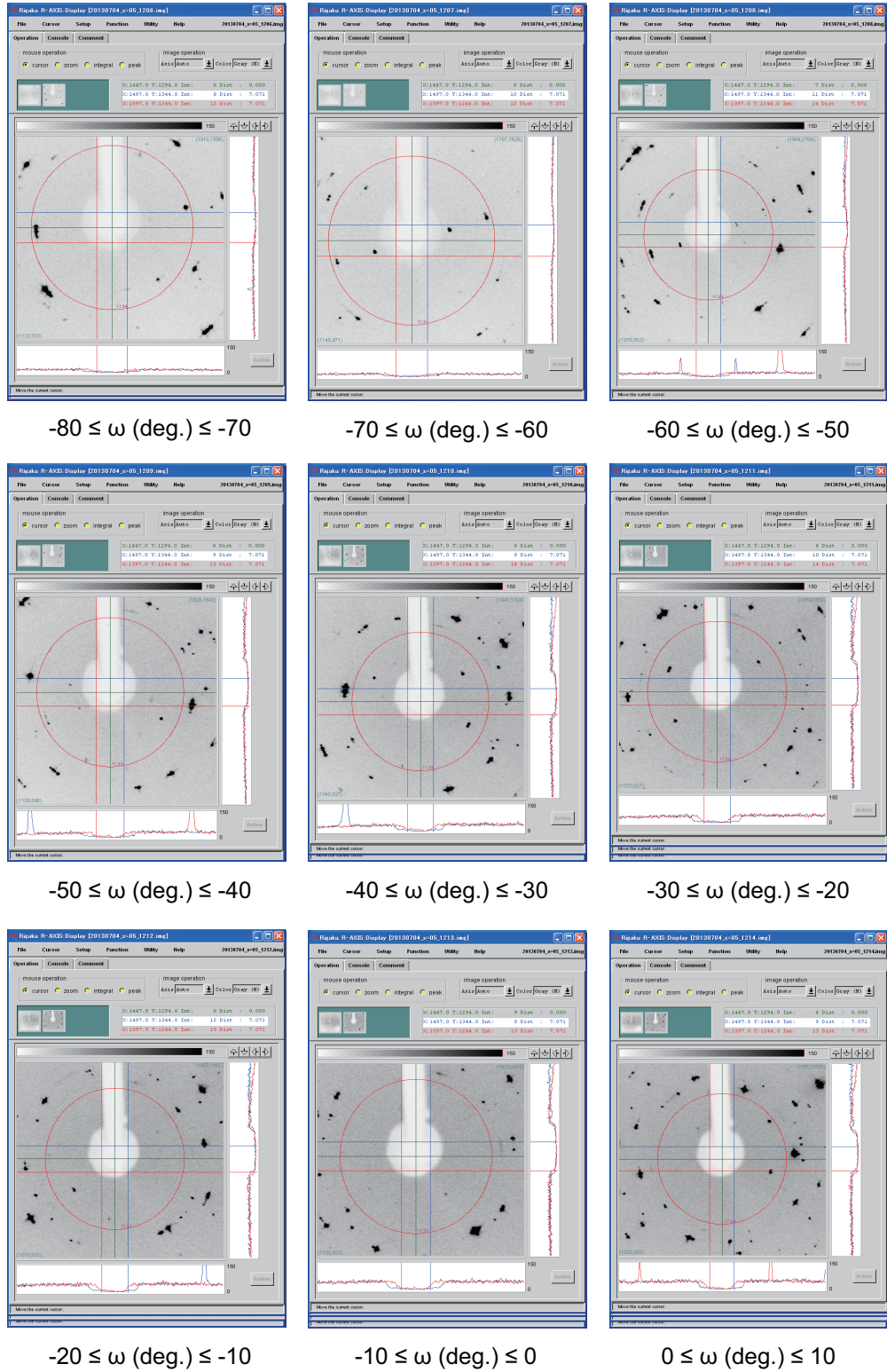
$x = 0.5$ 

図 A.8  $x = 0.5$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

$x = 0.5$

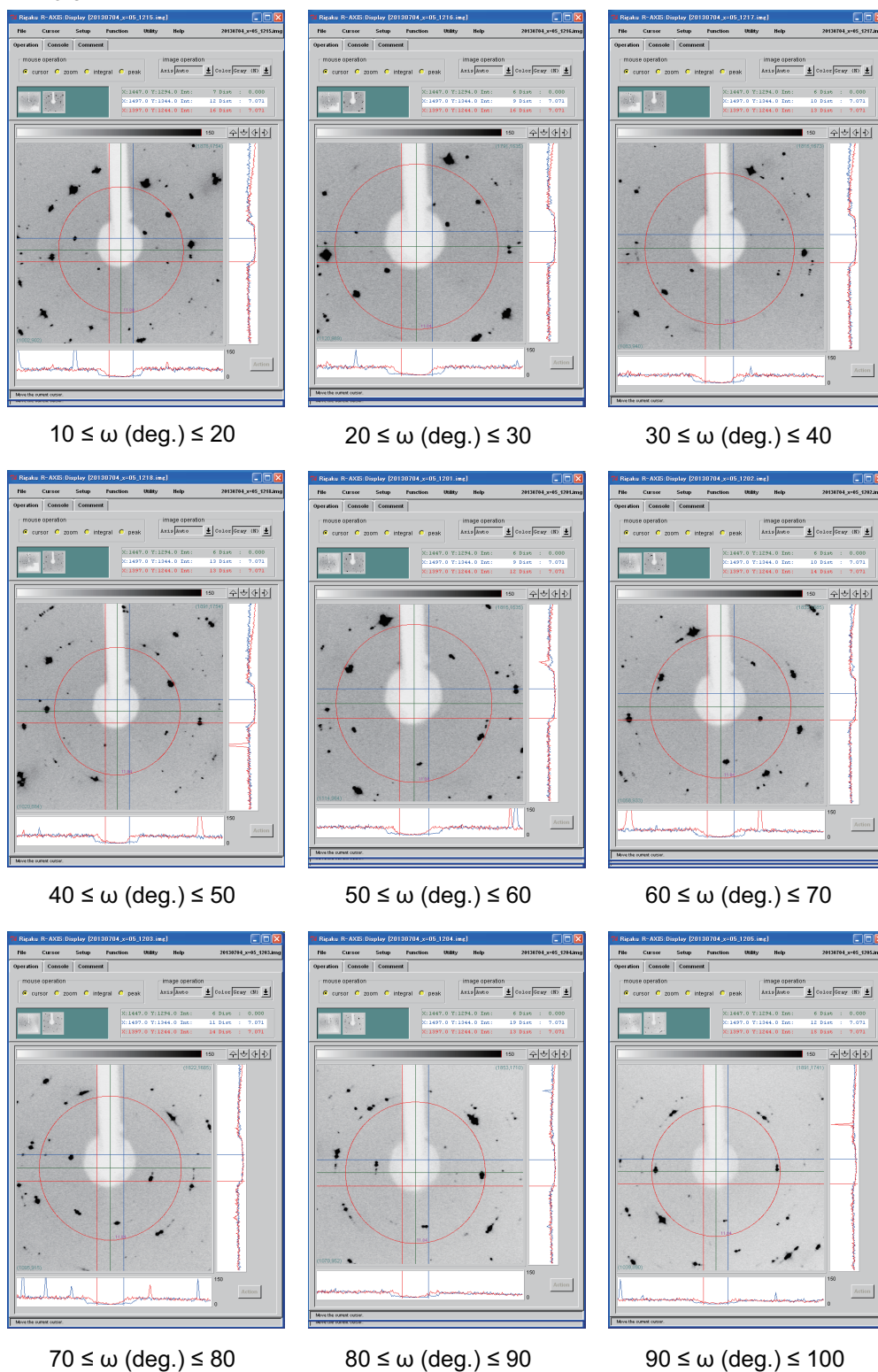


図 A.9  $x = 0.5$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。



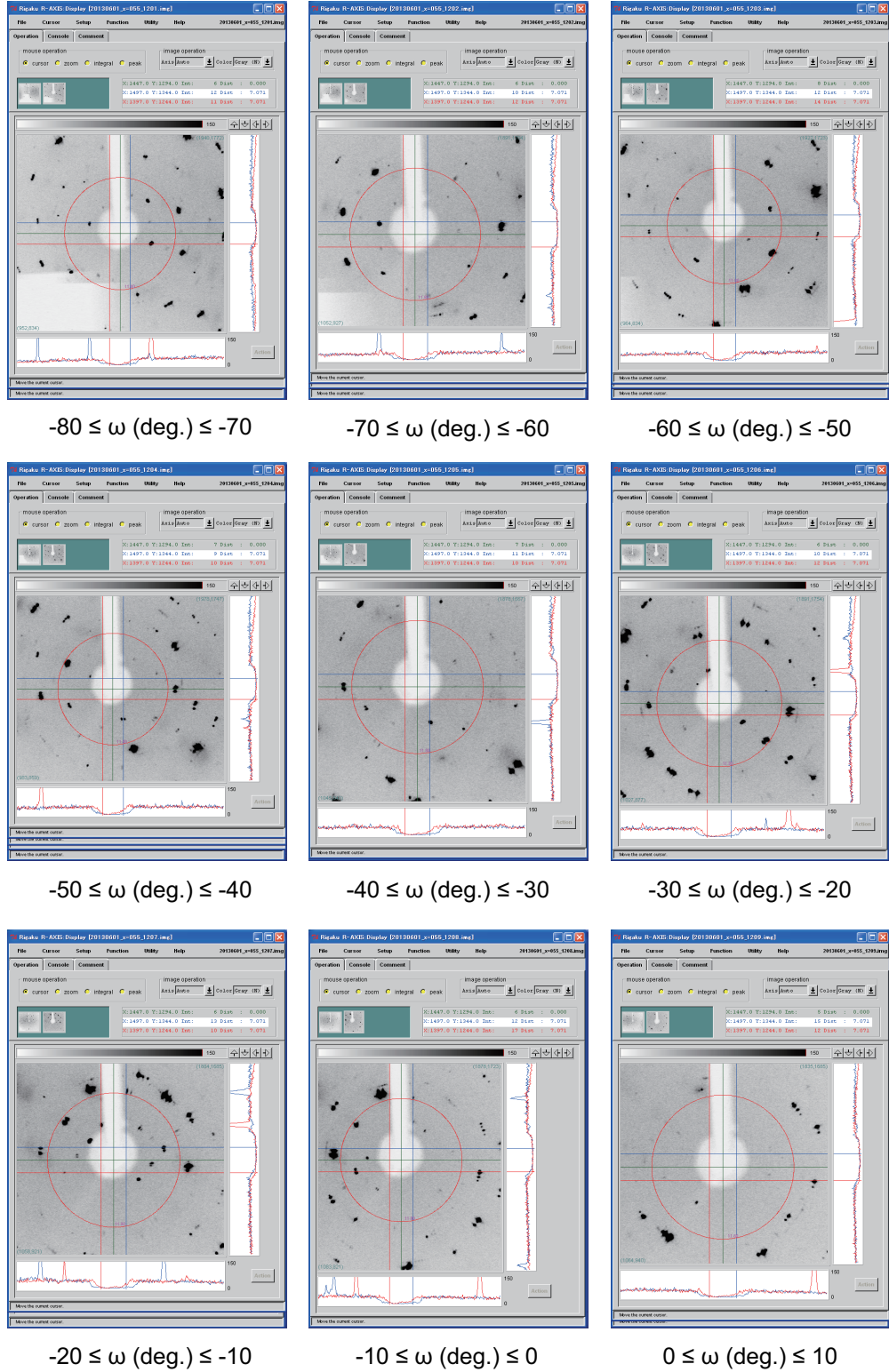
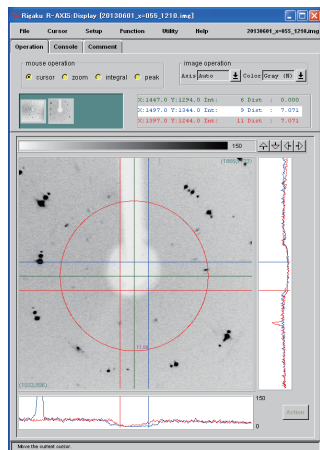
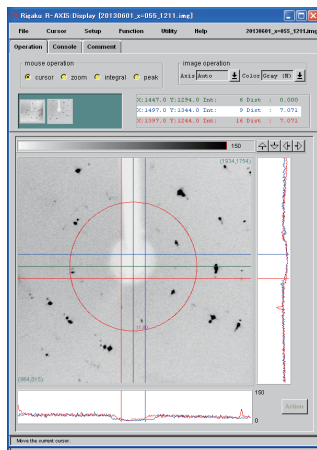
$x = 0.55$ 

図 A.10  $x = 0.55$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

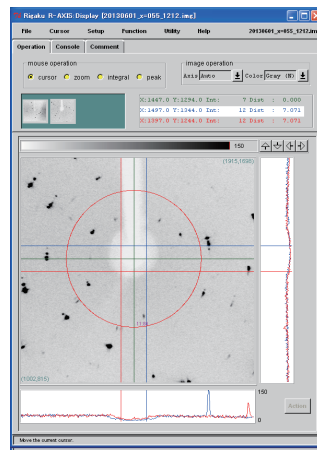
$x = 0.55$



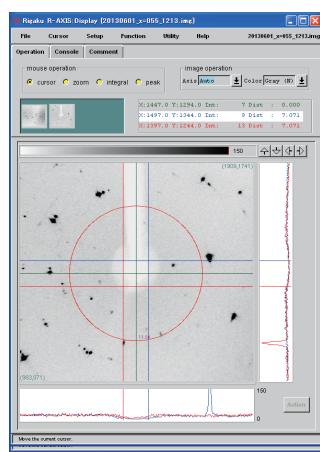
$10 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 20$



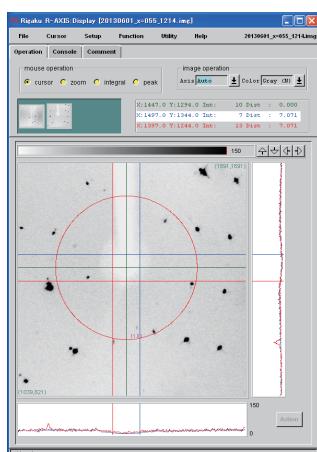
$20 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 30$



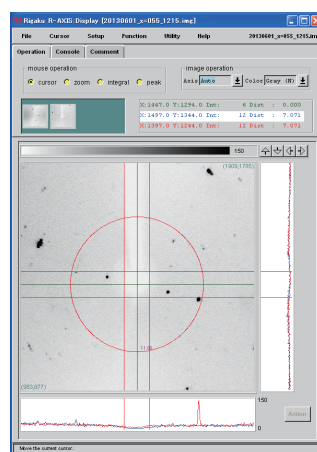
$30 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 40$



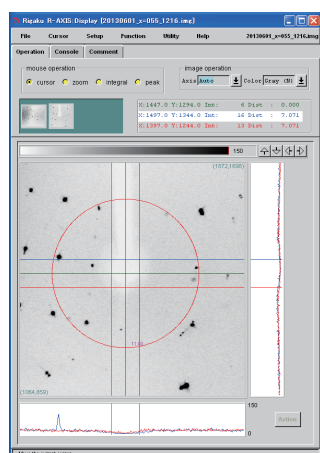
$40 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 50$



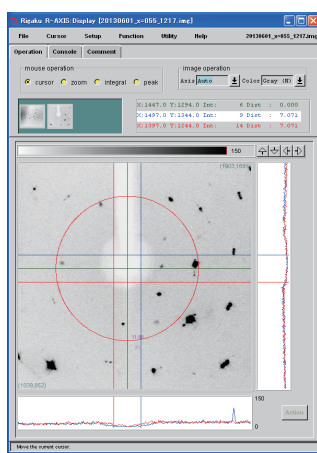
$50 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 60$



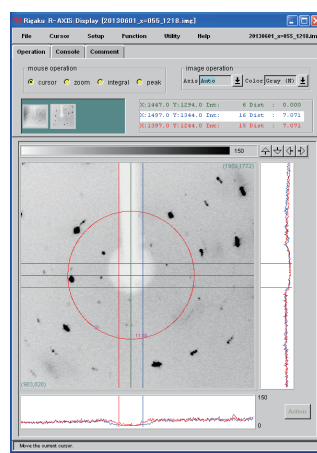
$60 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 70$



$70 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 80$



$80 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 90$



$90 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 100$

図 A.11  $x = 0.55$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)Pnma$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

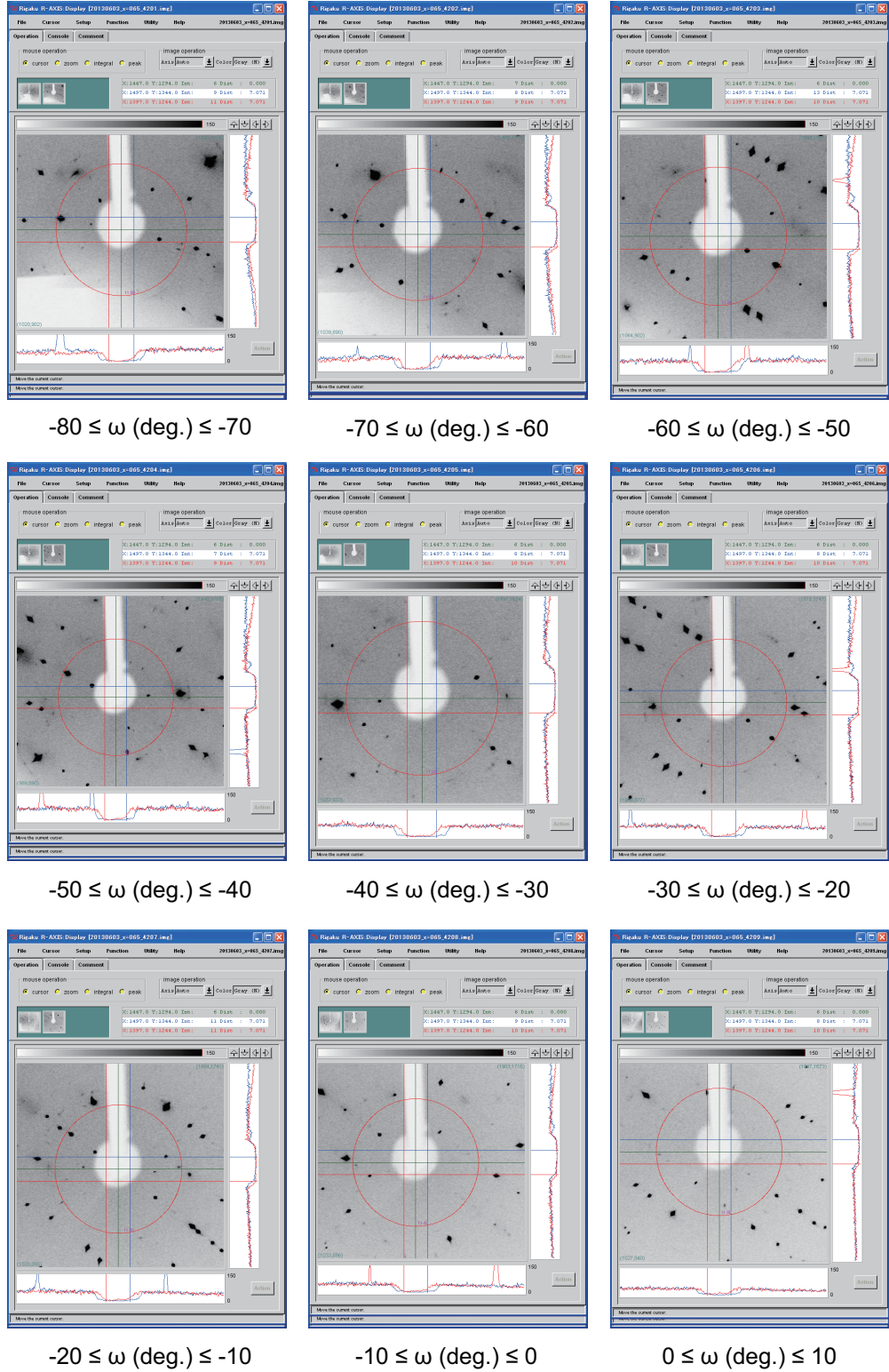
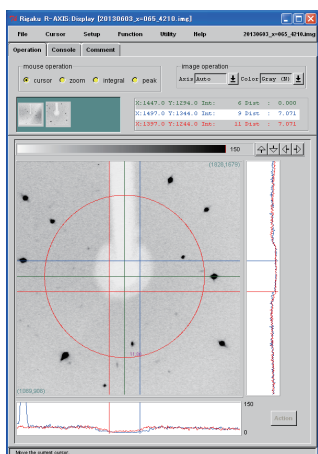
$x = 0.65$ 

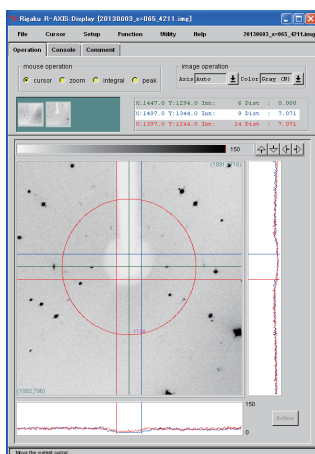
図 A.12  $x = 0.65$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。



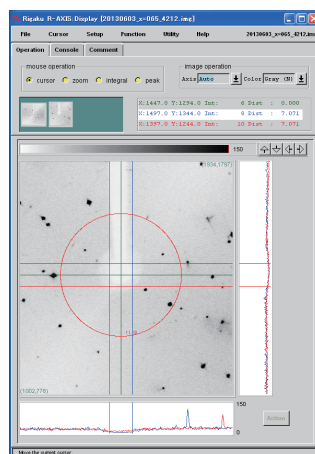
$x = 0.65$



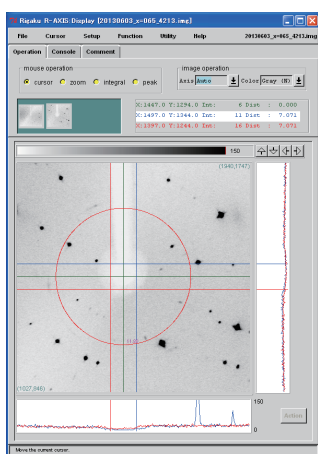
$10 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 20$



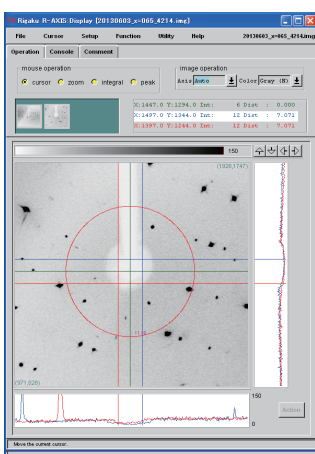
$20 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 30$



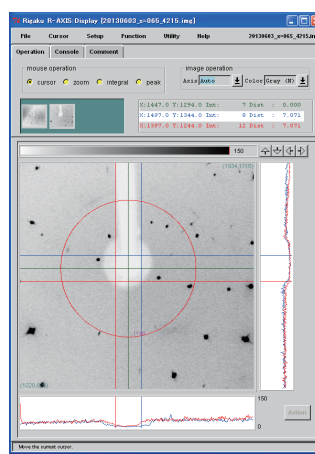
$30 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 40$



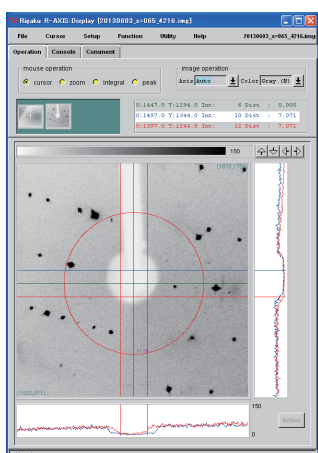
$40 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 50$



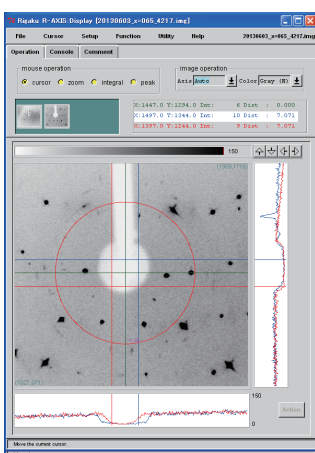
$50 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 60$



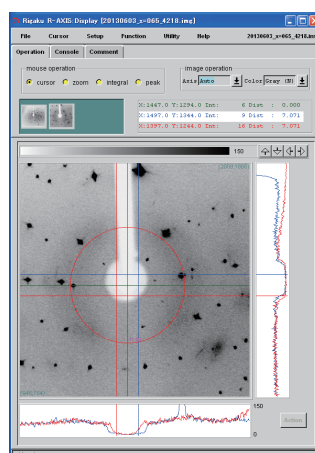
$60 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 70$



$70 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 80$



$80 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 90$



$90 \leq \omega \text{ (deg.)} \leq 100$

図 A.13  $x = 0.65$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

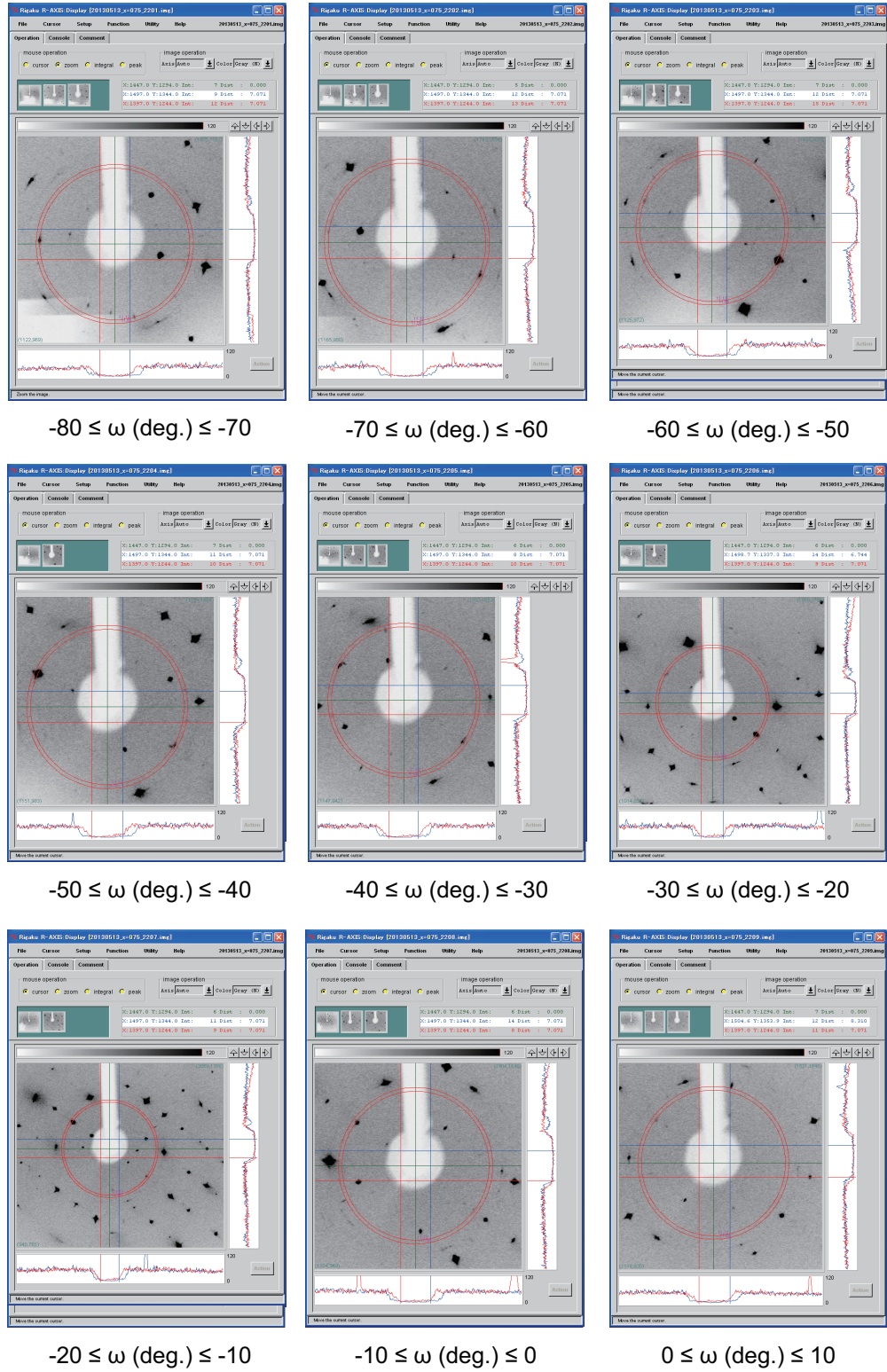
$x = 0.75$ 

図 A.14  $x = 0.75$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の外側の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。内側の円は許された  $(301)_{Pnma}$  反射を示す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

$x = 0.75$

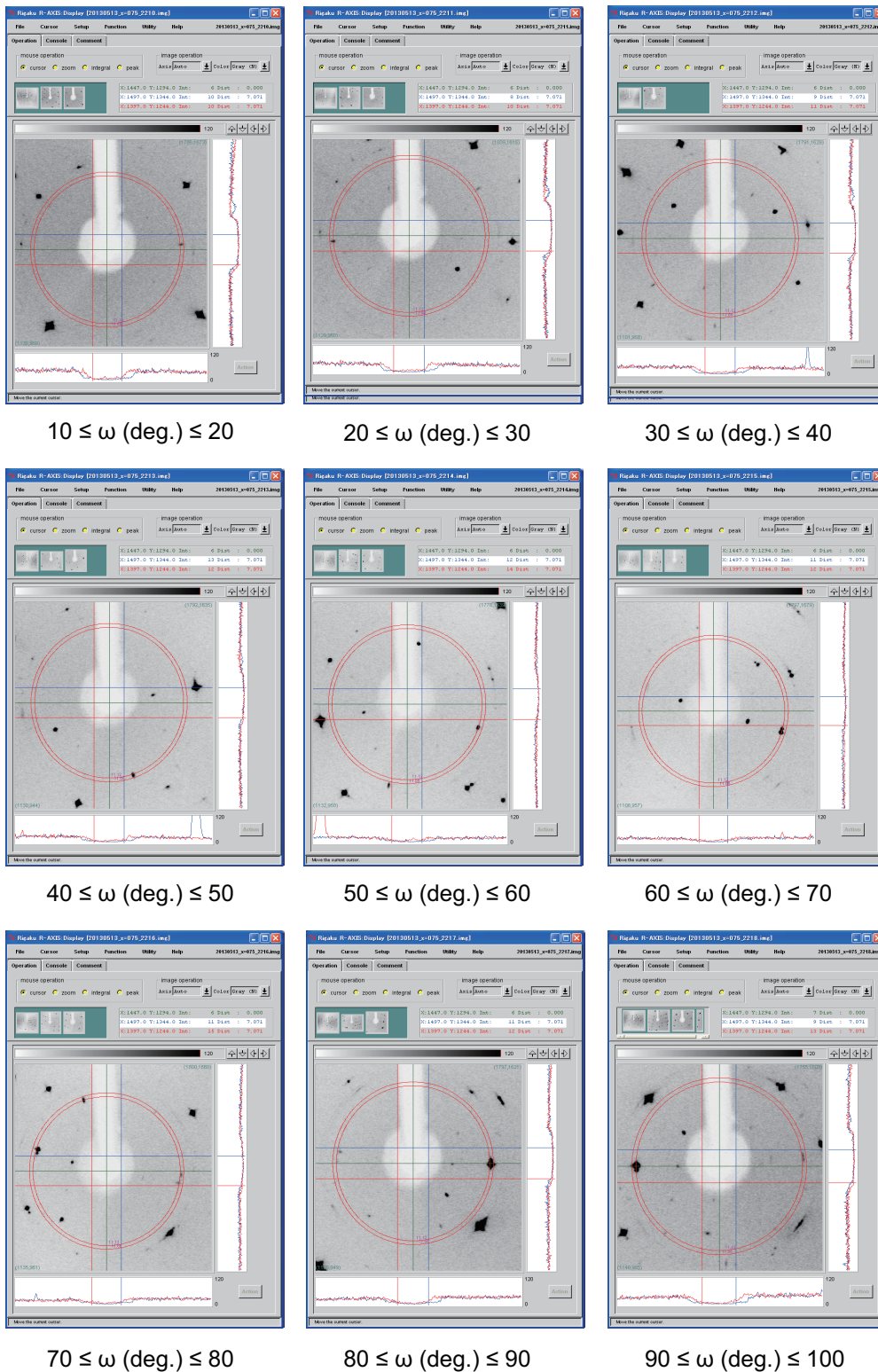


図 A.15  $x = 0.75$  に対する単結晶 X 線回折の結果。図中の外側の円が  $(112)_{Pnma}$  散乱の現れる  $2\theta$  を表す。内側の円は許された  $(301)_{Pnma}$  反射を示す。図中の直線はソフトウェアによるものである。

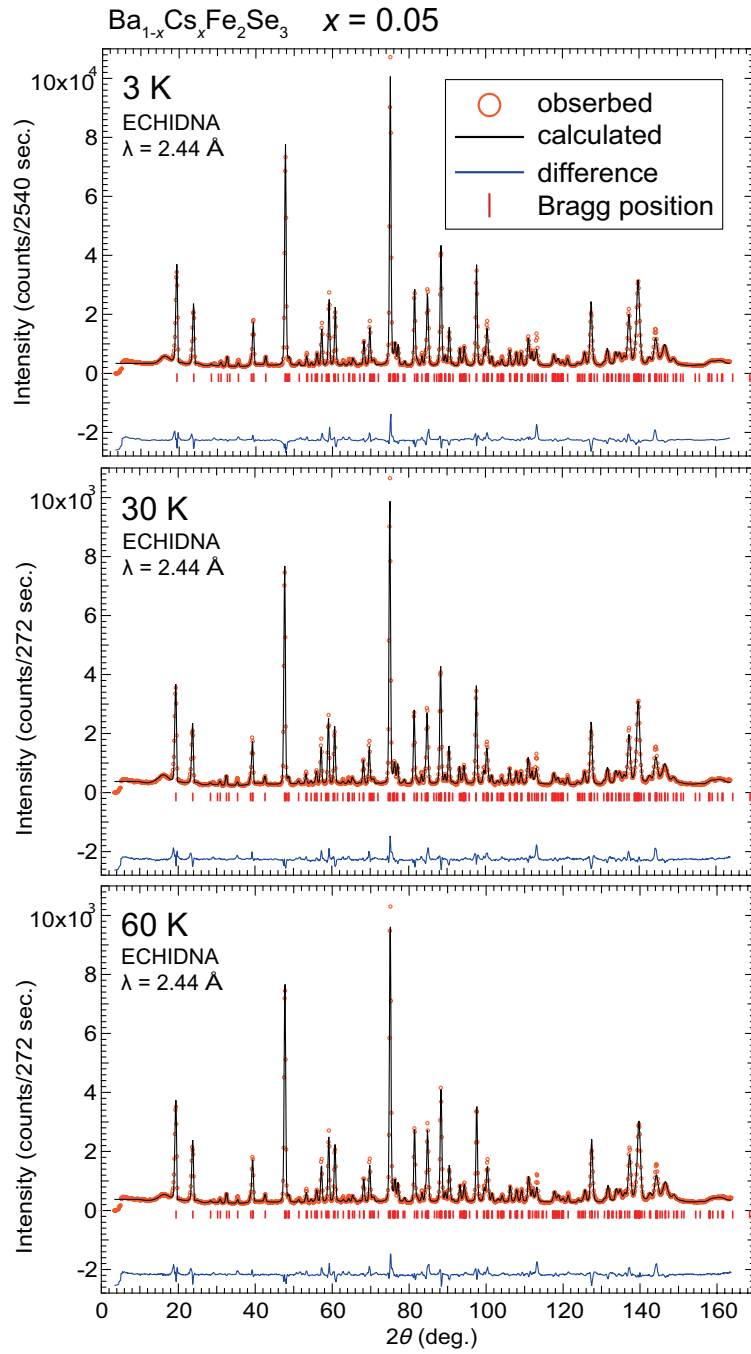
A.3  $x = 0.05, 0.65, 0.75$  に対する粉末中性子回折及びリートベルト解析の結果A.3.1  $x = 0.05$  の結果

図 A.16

A.3.2  $x = 0.65$  の結果

A.3.3  $x = 0.75$  の結果



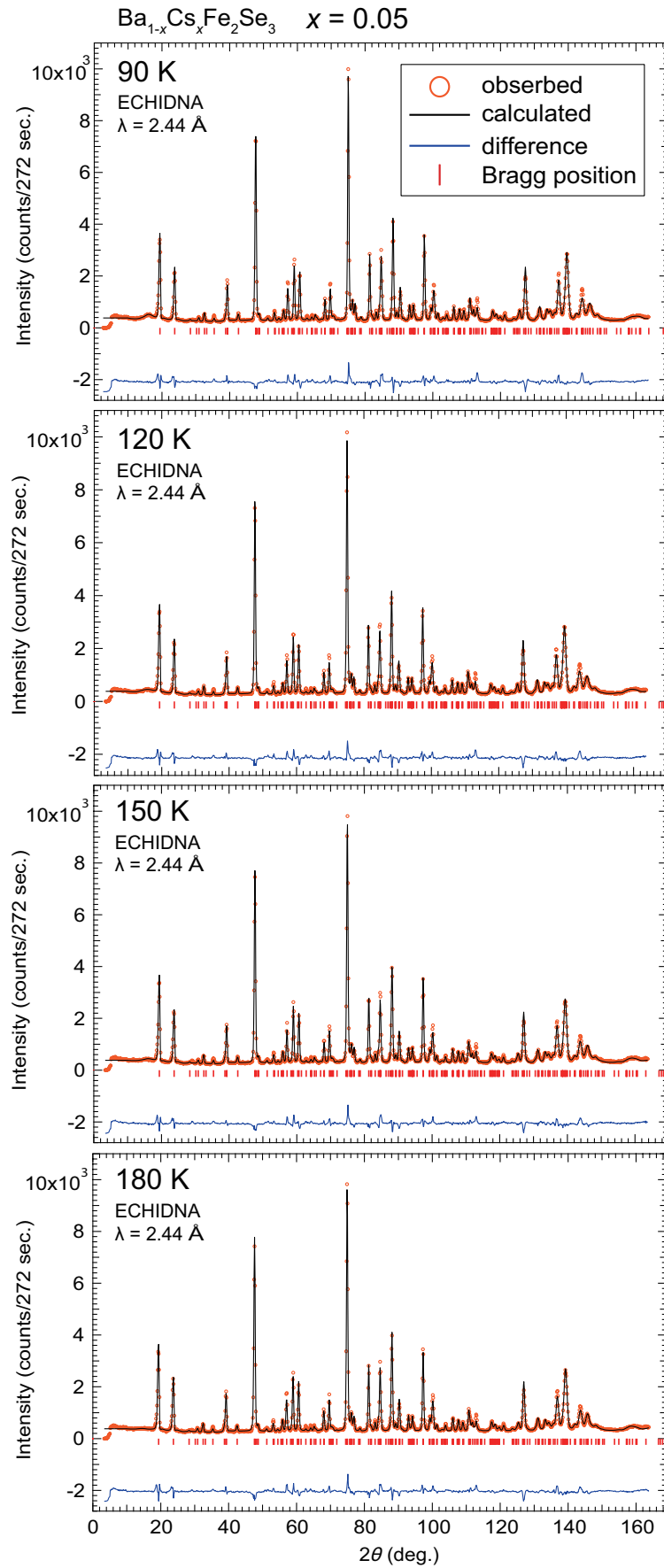


図 A.17

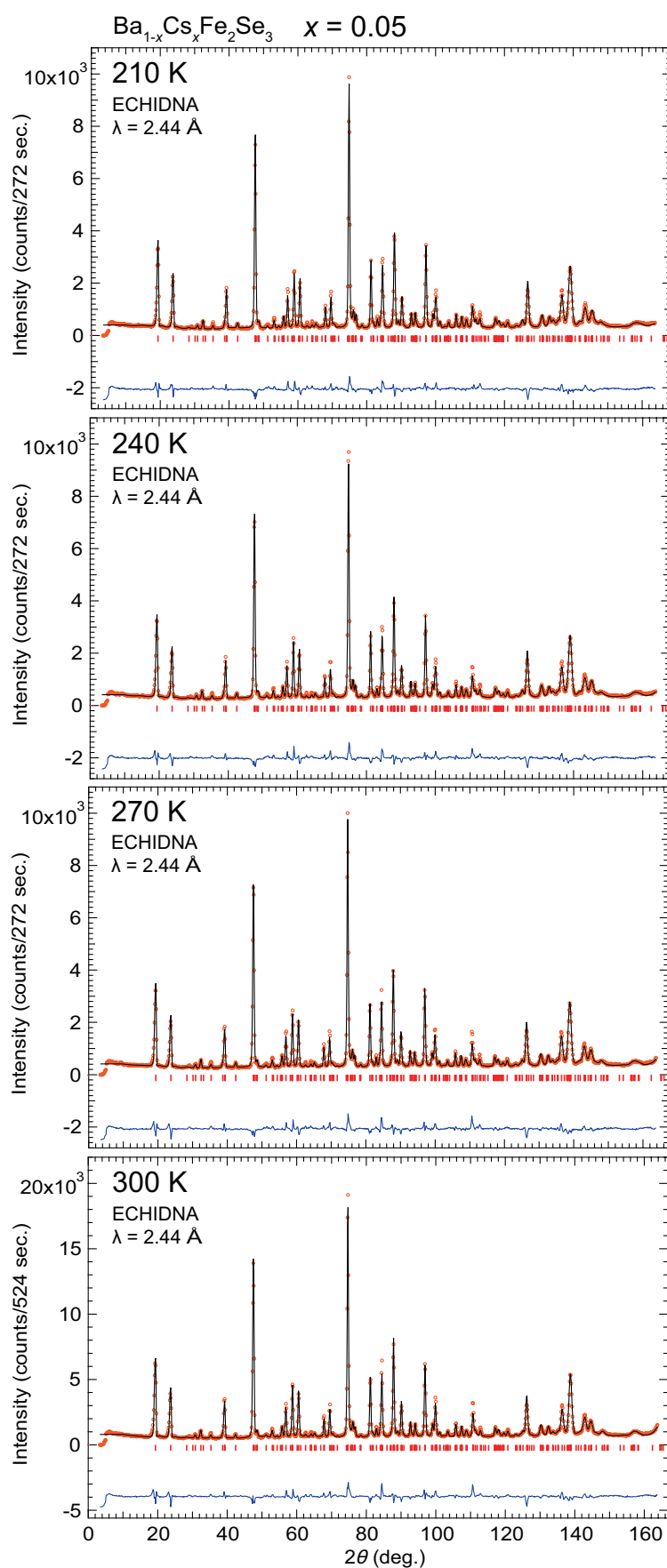


図 A.18

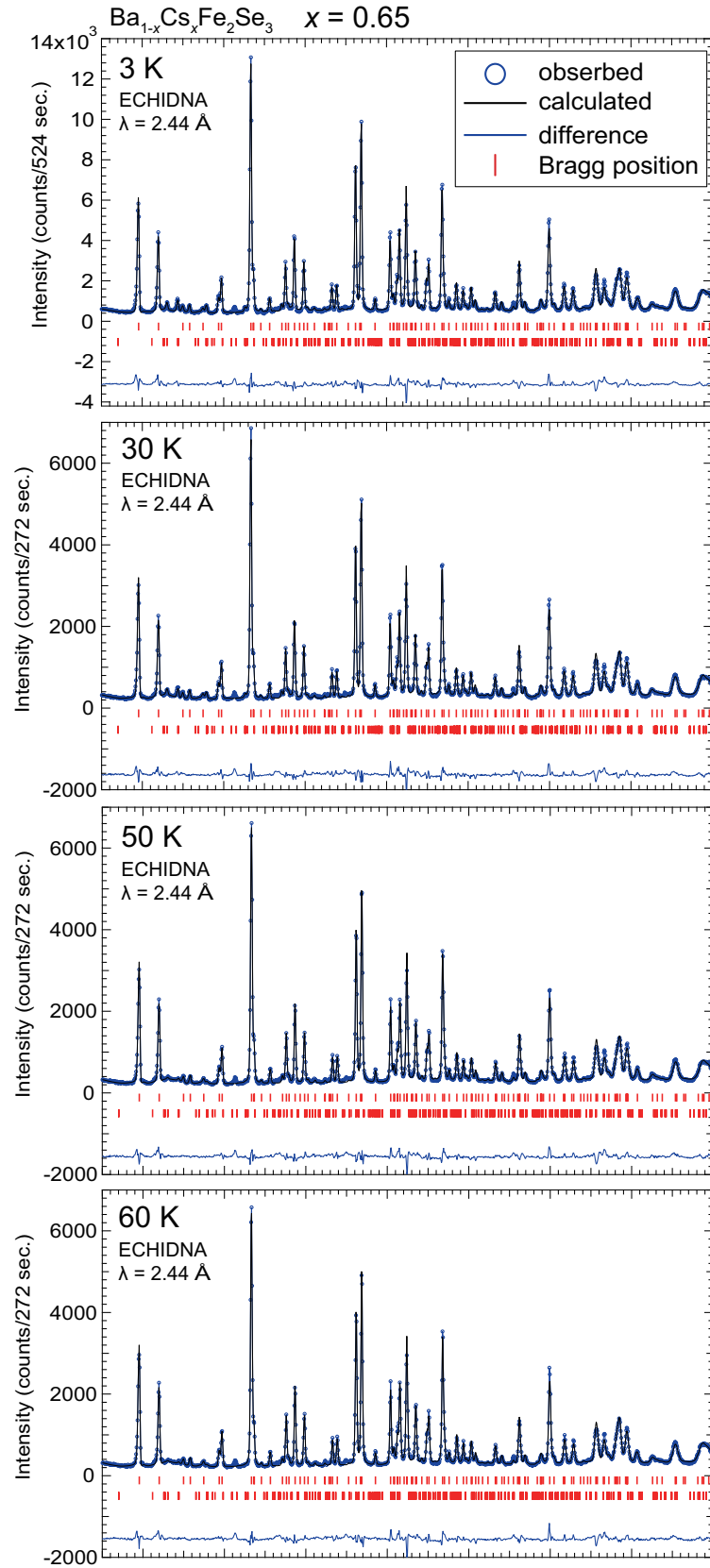


図 A.19

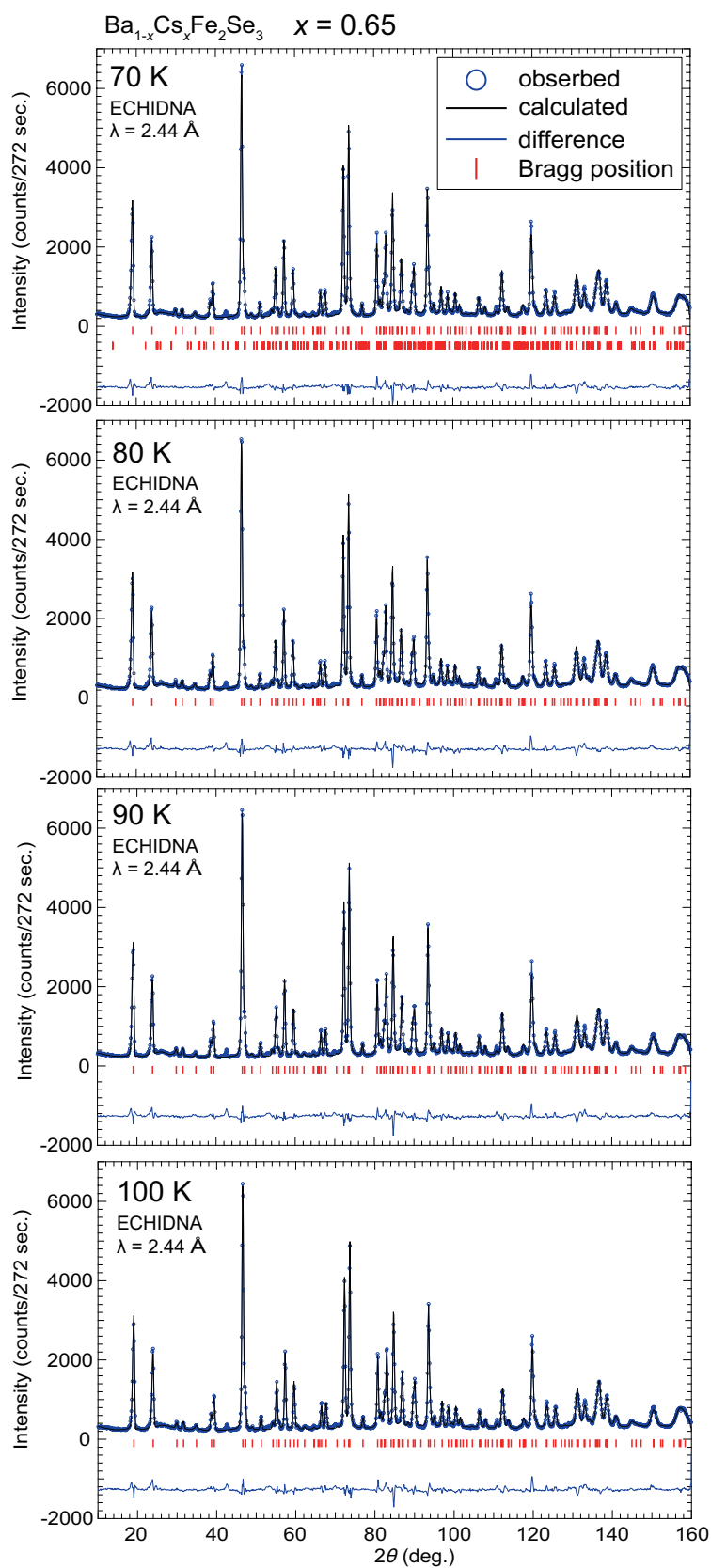


図 A.20

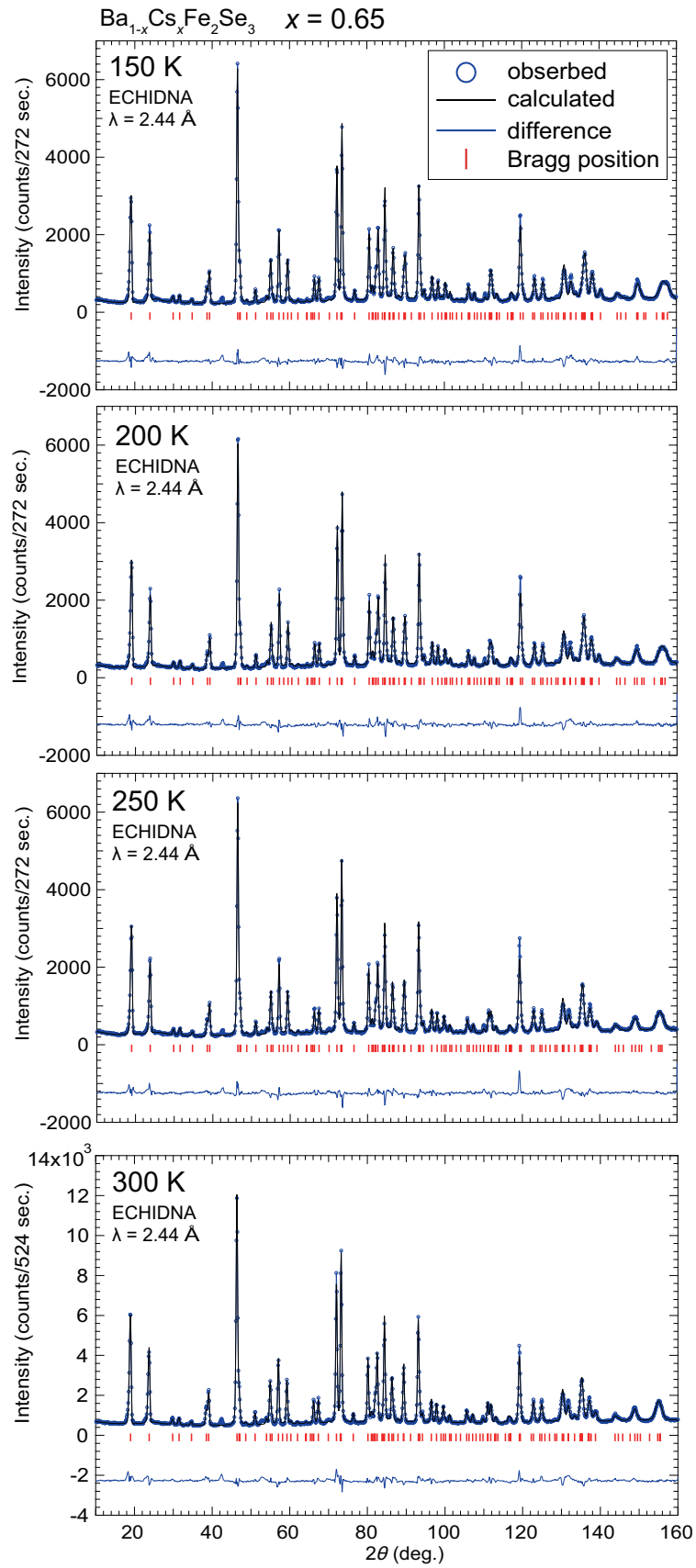


図 A.21

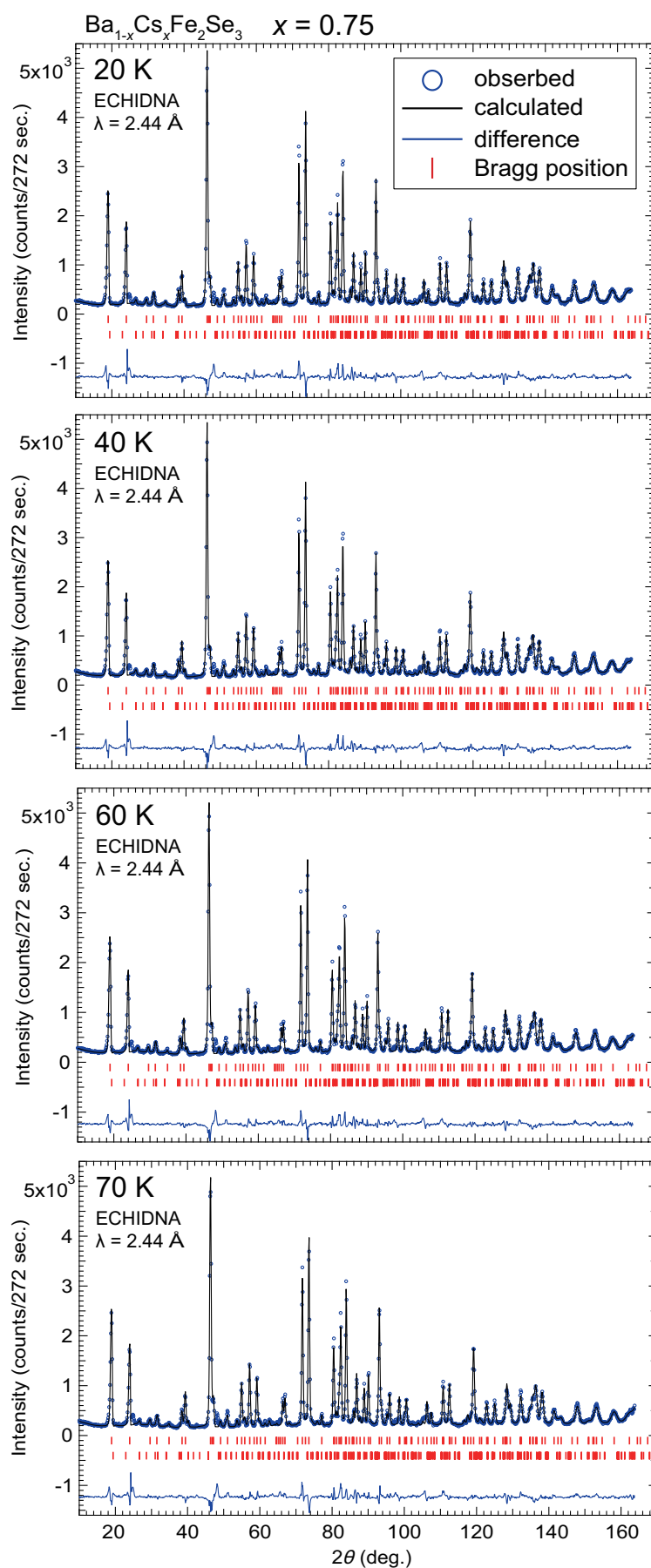


図 A.22

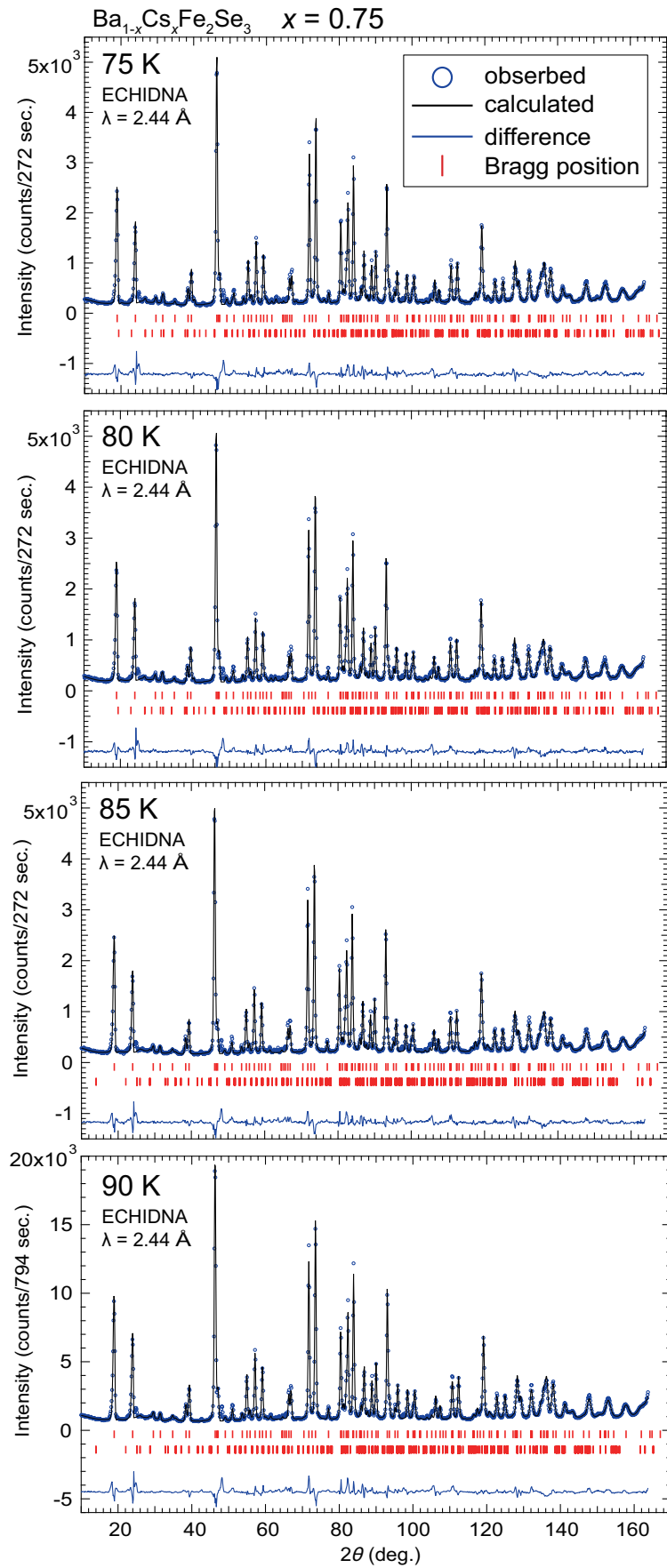


図 A.23

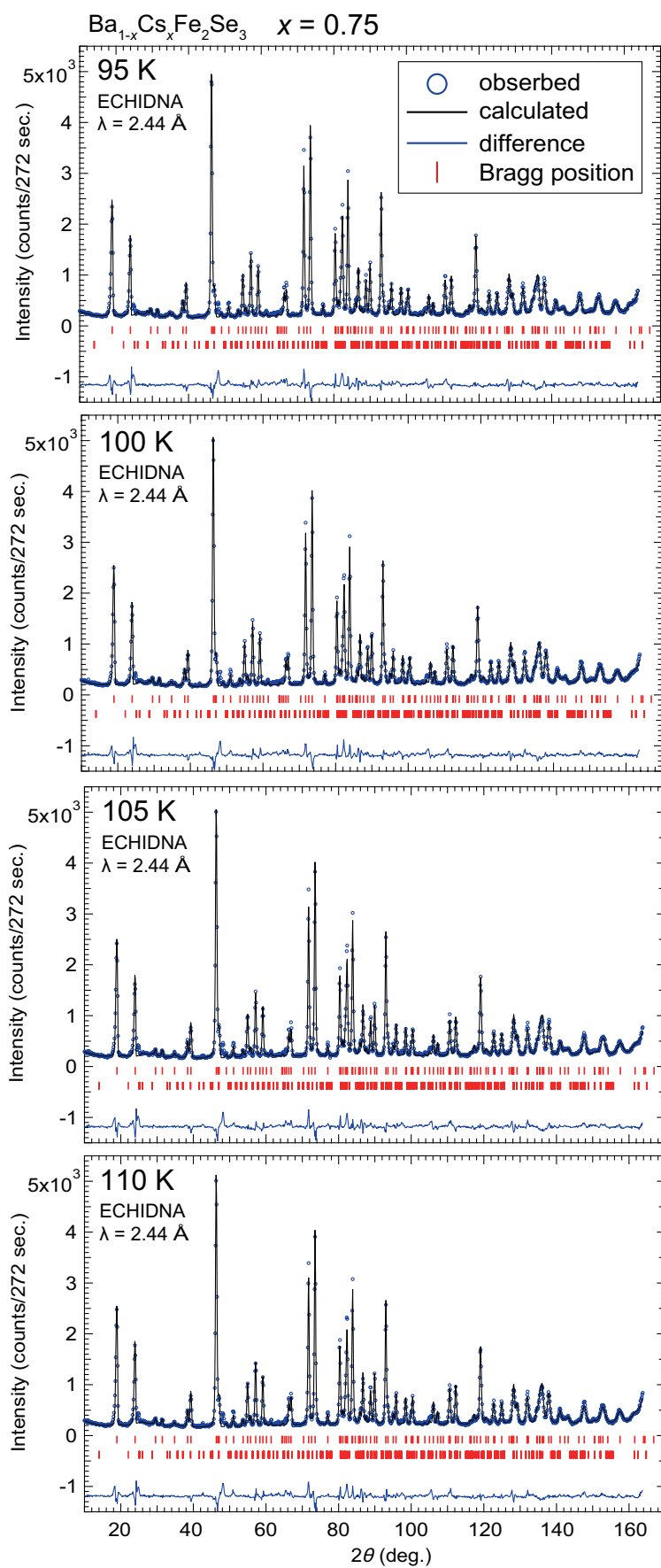


図 A.24



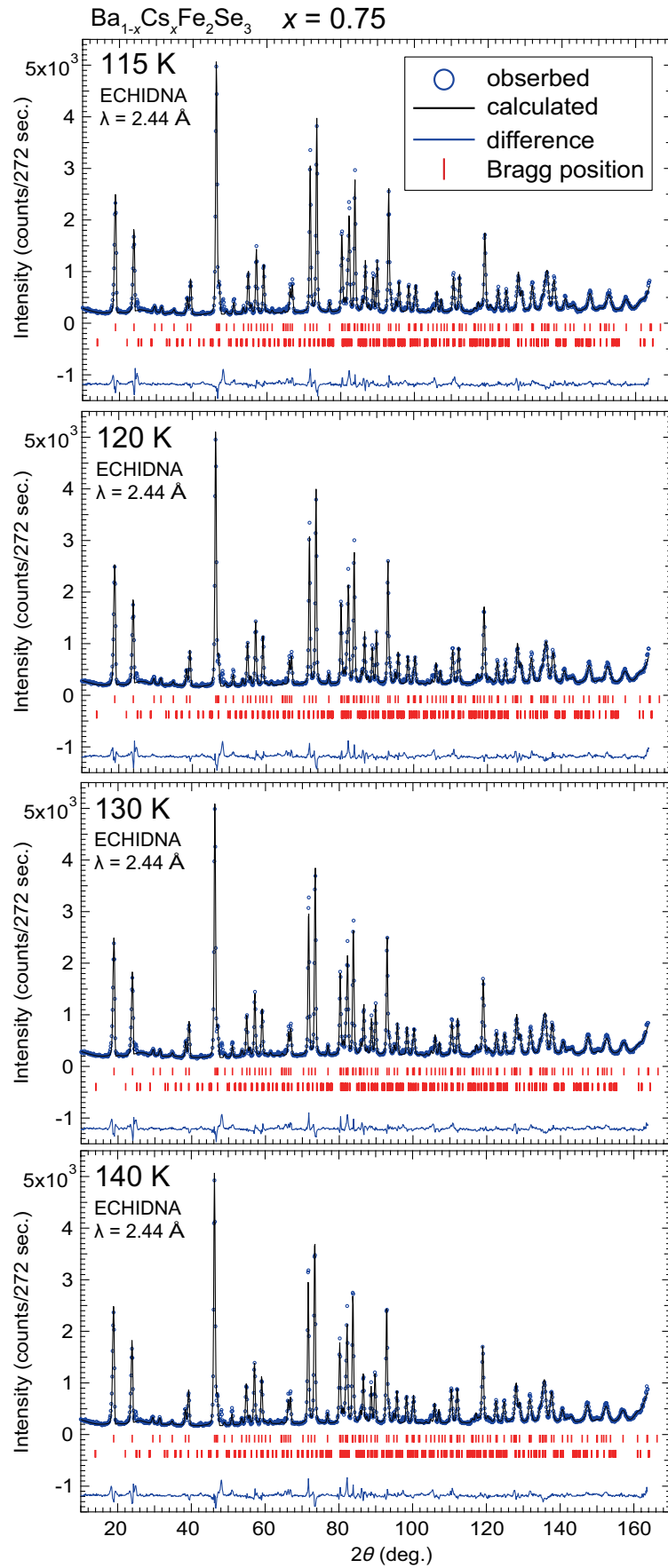


図 A.25

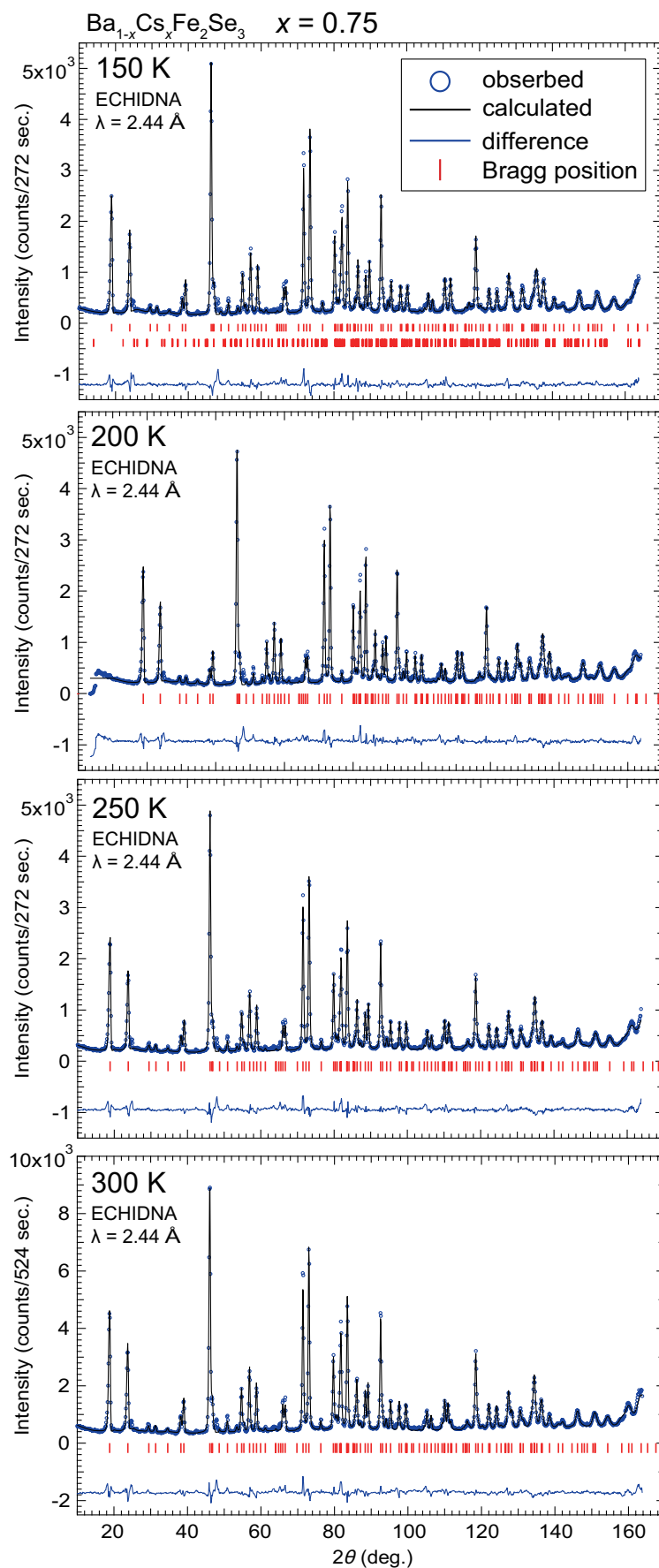


図 A.26

## A.4 磁化に対する磁性不純物 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> の影響

Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> には、経験的にフェリ磁性である Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> が不純物として含まれやすい。本研究では散乱実験でわかるほどの Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> は試料には含まれていなかったが、磁化測定においてはその影響が微量ながら存在するため実験結果から差し引いた。Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は室温で常磁性であるため、室温で磁場変化に対する磁化を測定したところ、ヒステリシスカーブがえられた。このヒステリシスカーブの寄与は Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> のみからくるとして、Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> についても室温でヒステリシスカーブを測定し、Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> から得られた値との比から、Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> の混入量を求めた。

Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> であるが、この物質は二つの超構造 4c と 3c を取り得る [84] が、冷却の仕方によってどちらの構造を取るか決まる。磁化の振る舞いはこの二つの構造で異なる。そのため、Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> において不純物として混入しているであろう構造を再現するため、Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> を作成する際に、Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の単結晶作成に用いたのと同じ反応時間を用いた。試料は組成比通りの Fe 粉末と Se 粉末を炭素のつばに入れ、0.3 atm の Ar ガスと共に石英管に封入した。得られた Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> は X 線回折で単層であることを確認し、ペレットにして磁化測定を行った。

図 A.27 に Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> の得られた磁場に対するヒステリシスカーブと磁化の温度変化を示す。また、図 A.28 に Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の磁場に対するヒステリシスカーブを示すヒステリシスカーブは  $M = A|H| + M_R$  の式を用いてフィッティングした。Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> における  $M_R$  の影響は全て Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> によるものと仮定して、Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> における  $M_R$  と Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> における  $M_R$  の比から Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> の混入量を求め、物質質量比を求めた。その結果を表 A.1 にまとめる。

物質質量比が得られたため、図 A.27 にある温度変化に物質質量比をかけて得られた Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の磁化率の温度変化から差し引いた。

表 A.1 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> と Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の磁場に対するヒステリシス測定から得られたパラメータ。

	Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	$x = 0.05$	$x = 0.15$	$x = 0.25$
測定に用いた mol 数	$4.40 \times 10^{-5}$	$3.85 \times 10^{-5}$	$7.21 \times 10^{-5}$	$4.54 \times 10^{-5}$
$H = 0$ での残留磁化 (emu)	0.1244	$3.48 \times 10^{-3}$	$7.84 \times 10^{-4}$	$1.77 \times 10^{-3}$
Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub> の mol 分率 (%)	-	3.10	0.383	1.36
$x = 0.4$	$x = 0.55$	$x = 0.5$	$x = 0.65$	$x = 0.75$
$5.70 \times 10^{-5}$	$1.96 \times 10^{-5}$	$2.15 \times 10^{-5}$	$1.84 \times 10^{-5}$	$4.60 \times 10^{-5}$
$1.34 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-4}$	$1.91 \times 10^{-4}$	$4.57 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-3}$
0.823	0.342	0.312	0.870	0.820

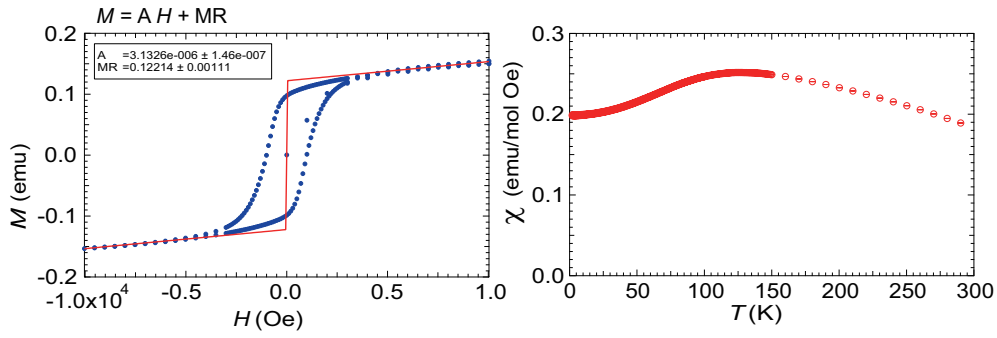


図 A.27 (左)Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> の磁場に対するヒステリシスカーブ。図中の実線はフィッティングの結果を示す。(右)Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> の磁化率の温度変化。

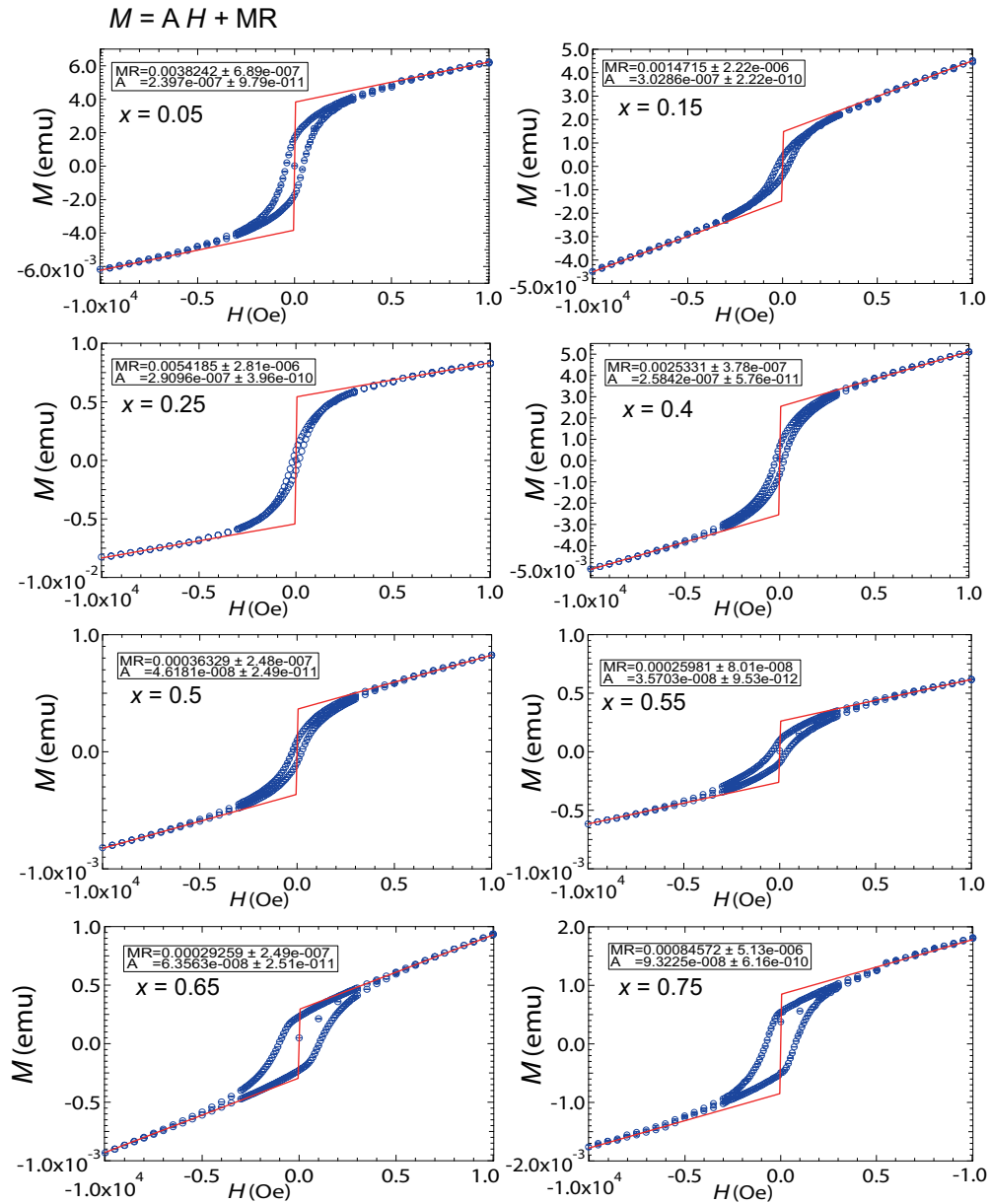


図 A.28 Ba<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の磁化に対するヒステリシスカーブの結果。図中の実線はフィッティングの結果を示す。

## 参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11):3296–3297, 2008.
- [2] Dong Xiao-Li Sun Li-Ling Zhou Fang Zheng-Cai, Che Guang-Can, Ren Zhao Zhong-Xian, Zhi-An, Lu Wei, Yang Jie, and Yi Wei. *Chinese Phys. Lett*, 25:2215, 2008.
- [3] Hijiri Kito, Hiroshi Eisaki, and Akira Iyo. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(6):063707, 2008.
- [4] Jun Zhao, Q Huang, Clarina de La Cruz, Shiliang Li, JW Lynn, Ying Chen, MA Green, GF Chen, G Li, Z Li, et al. *Nat. Mater.*, 7(12):953–959, 2008.
- [5] Gang Mu, Bin Zeng, Xiyu Zhu, Fei Han, Peng Cheng, Bing Shen, and Hai-Hu Wen. *Phys. Rev. B*, 79:104501, 2009.
- [6] Satoru Matsuishi, Yasunori Inoue, Takatoshi Nomura, Hiroshi Yanagi, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. *Journal of the American Chemical Society*, 130(44):14428–14429, 2008. PMID: 18842039.
- [7] Clarina de La Cruz, Q Huang, JW Lynn, Jiying Li, W Ratcliff II, Jerel L Zarestky, HA Mook, GF Chen, JL Luo, NL Wang, et al. *Nature*, 453(7197):899–902, 2008.
- [8] N. Qureshi, Y. Drees, J. Werner, S. Wurmehl, C. Hess, R. Klingeler, B. Büchner, M. T. Fernández-Díaz, and M. Braden. *Phys. Rev. B*, 82:184521, 2010.
- [9] H Luetkens, H-H Klauss, M Kraken, FJ Litterst, T Dellmann, R Klingeler, C Hess, R Khasanov, A Amato, C Baines, et al. *Nat. Mater.*, 8(4):305–309, 2009.
- [10] Helmut Eschrig, Alexander Lankau, and Klaus Koepernik. *Phys. Rev. B*, 81:155447, 2010.
- [11] Chang Liu, Yongbin Lee, A. D. Palczewski, J.-Q. Yan, Takeshi Kondo, B. N. Harmon, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, and A. Kaminski. *Phys. Rev. B*, 82:075135, 2010.
- [12] Soshi Iimura, Satoru Matuishi, Hikaru Sato, Taku Hanna, Yoshinori Muraba, Sung Wng Kim, Jung Eun Kim, Masaki Takata, and Hideo Hosono. *Nat. commun.*, 3:943, 2012.
- [13] Masatoshi Hiraishi, Soshi Iimura, Kenji M Kojima, Jun-ichi Yamaura, Haruhiro Hiraka, Kazutaka Ikeda, Ping Miao, Yoshihisa Ishikawa, Shuki Torii, Masanori Miyazaki, et al. *Nature Physics*, 10(4):300–303, 2014.
- [14] Rei Morinaga, Kittiwit Matan, Hiroyuki S. Suzuki, and Taku J. Sato. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(1R):013004, 2009.
- [15] Marianne Rotter, Marcus Tegel, Dirk Johrendt, Inga Schellenberg, Wilfried Hermes, and Rainer Pöttgen. *Phys. Rev. B*, 78:020503, 2008.
- [16] S. Avci, O. Chmaissem, D. Y. Chung, S. Rosenkranz, E. A. Goremychkin, J. P. Castellan, I. S. Todorov, J. A. Schlueter, H. Claus, A. Daoud-Aladine, D. D. Khalyavin, M. G. Kanatzidis,

- and R. Osborn. *Phys. Rev. B*, 85:184507, 2012.
- [17] 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.*, 104:057006, 2010.
- [18] Pengcheng Dai. *Rev. Mod. Phys.*, 87:855–896, 2015.
- [19] Q. Huang, Y. Qiu, Wei Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen. *Phys. Rev. Lett.*, 101:257003, 2008.
- [20] Gang Xu, Haijun Zhang, Xi Dai, and Zhong Fang. *EPL (Europhysics Letters)*, 84(6):67015, 2008.
- [21] Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Phillip M Wu, Yong-Chi Lee, Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(38):14262–14264, 2008.
- [22] Shiliang Li, Clarina de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J. W. Lynn, Jiangping Hu, Yi-Lin Huang, Fong-Chi Hsu, Kuo-Wei Yeh, Maw-Kuen Wu, and Pengcheng Dai. *Phys. Rev. B*, 79:054503, 2009.
- [23] A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, C. Ferdeghini, M. Putti, M. R. Cimberle, T. D. Nguyen, M. Affronte, and C. Ritter. *Phys. Rev. B*, 81:094115, 2010.
- [24] Wei Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M. A. Green, P. Zajdel, M. R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, S. Chang, Minghu Fang, B. Qian, E. K. Vehstedt, Jinhu Yang, H. M. Pham, L. Spinu, and Z. Q. Mao. *Phys. Rev. Lett.*, 102:247001, 2009.
- [25] Yasuna Kawasaki, Keita Deguchi, Satoshi Demura, Tohru Watanabe, Hiroyuki Okazaki, Toshi-nori Ozaki, Takahide Yamaguchi, Hiroyuki Takeya, and Yoshihiko Takano. *Solid State Communications*, 152(13):1135 – 1138, 2012.
- [26] Alaska Subedi, Lijun Zhang, D. J. Singh, and M. H. Du. *Phys. Rev. B*, 78:134514, 2008.
- [27] Chang-Youn Moon and Hyoung Joon Choi. *Phys. Rev. Lett.*, 104:057003, 2010.
- [28] Ming-Hu Fang, Hang-Dong Wang, Chi-Heng Dong, Zu-Juan Li, Chun-Mu Feng, Jian Chen, and HQ Yuan. *EPL (Europhysics Letters)*, 94(2):27009, 2011.
- [29] Jun Zhao, Huibo Cao, E. Bourret-Courchesne, D.-H. Lee, and R. J. Birgeneau. *Phys. Rev. Lett.*, 109:267003, 2012.
- [30] Bao Wei, Huang Qing-Zhen, Chen Gen-Fu, M. A. Green, Wang Du-Ming, He Jun-Bao, and Qiu Yi-Ming. *Chinese Physics Letters*, 28(8):086104, 2011.
- [31] YJ Yan, M Zhang, AF Wang, JJ Ying, ZY Li, W Qin, XG Luo, JQ Li, Jiangping Hu, and XH Chen. *Scientific reports*, 2, 2012.
- [32] T. Qian, X.-P. Wang, W.-C. Jin, P. Zhang, P. Richard, G. Xu, X. Dai, Z. Fang, J.-G. Guo, X.-L. Chen, and H. Ding. *Phys. Rev. Lett.*, 106:187001, 2011.
- [33] Daixiang Mou, Shanyu Liu, Xiaowen Jia, Junfeng He, Yingying Peng, Lin Zhao, Li Yu, Guodong Liu, Shaolong He, Xiaoli Dong, Jun Zhang, Hangdong Wang, Chiheng Dong, Minghu Fang, Xiaoyang Wang, Qinjun Peng, Zhimin Wang, Shenjin Zhang, Feng Yang, Zuyan Xu, Chuangtian Chen, and X. J. Zhou. *Phys. Rev. Lett.*, 106:107001, 2011.
- [34] Y Zhang, LX Yang, M Xu, ZR Ye, F Chen, C He, HC Xu, J Jiang, BP Xie, JJ Ying, et al. *Nature materials*, 10(4):273–277, 2011.

- 
- [35] Hideo Hosono and Kazuhiko Kuroki. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514:399 – 422, 2015.
  - [36] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du. *Phys. Rev. Lett.*, 101:057003, 2008.
  - [37] Kazuhiko Kuroki, Seiichiro Onari, Ryotaro Arita, Hidetomo Usui, Yukio Tanaka, Hiroshi Kontani, and Hideo Aoki. *Phys. Rev. Lett.*, 101:087004, 2008.
  - [38] T. A. Maier and D. J. Scalapino. *Phys. Rev. B*, 78:020514, 2008.
  - [39] Motoyuki Ishikado, Yuki Nagai, Katsuaki Kodama, Ryoichi Kajimoto, Mitsutaka Nakamura, Yasuhiro Inamura, Shuichi Wakimoto, Hiroki Nakamura, Masahiko Machida, Katsuhiro Suzuki, Hidetomo Usui, Kazuhiko Kuroki, Akira Iyo, Hiroshi Eisaki, Masatoshi Arai, and Shin-ichi Shamoto. *Phys. Rev. B*, 84:144517, 2011.
  - [40] H. A. Mook, M. D. Lumsden, A. D. Christianson, S. E. Nagler, Brian C. Sales, Rongying Jin, Michael A. McGuire, Athena S. Sefat, D. Mandrus, T. Egami, and Clarina dela Cruz. *Phys. Rev. Lett.*, 104:187002, 2010.
  - [41] Seiichiro Onari, Hiroshi Kontani, and Masatoshi Sato. *Phys. Rev. B*, 81:060504, 2010.
  - [42] Hiroshi Kontani and Seiichiro Onari. *Phys. Rev. Lett.*, 104:157001, 2010.
  - [43] Seiichiro Onari and Hiroshi Kontani. Violation of anderson’s theorem for the sign-reversing *s*-wave state of iron-pnictide superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 103:177001, Oct 2009.
  - [44] Chen Fang, Yang-Le Wu, Ronny Thomale, B. Andrei Bernevig, and Jiangping Hu. *Phys. Rev. X*, 1:011009, 2011.
  - [45] Rong Yu, Jian-Xin Zhu, and Qimiao Si. *Phys. Rev. B*, 89:024509, 2014.
  - [46] H.Y. Hong and H. Steinfink. *J. Solid State Chem.*, 5(1):93 – 104, 1972.
  - [47] K.O. Klepp, W. Sparlinek, and H. Boller. *J. Alloys Compd.*, 238(1?2):1 – 5, 1996.
  - [48] Hechang Lei, Hyejin Ryu, Anatoly I. Frenkel, and C. Petrovic. *Phys. Rev. B*, 84:214511, 2011.
  - [49] Yusuke Nambu, Kenya Ohgushi, Shunpei Suzuki, Fei Du, Maxim Avdeev, Yoshiya Uwatoko, Koji Munakata, Hiroshi Fukazawa, Songxue Chi, Yutaka Ueda, and Taku J. Sato. *Phys. Rev. B*, 85:064413, 2012.
  - [50] J. M. Caron, J. R. Neilson, D. C. Miller, A. Llobet, and T. M. McQueen. *Phys. Rev. B*, 84:180409, 2011.
  - [51] A Krzton-Maziopa, E Pomjakushina, V Pomjakushin, D Sheptyakov, D Chernyshov, V Svitlyk, and K Conder. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(40):402201, 2011.
  - [52] K. Komadera, A.K. Jasek, A. Błachowski, K. Ruebenbauer, M. Piskorz, J. Żukrowski, A. Krztoń-Maziopa, E. Pomjakushina, and K. Conder. *Solid State Communications*, 207:5 – 8, 2015.
  - [53] D. Ootsuki, N. L. Saini, F. Du, Y. Hirata, K. Ohgushi, Y. Ueda, and T. Mizokawa. *Phys. Rev. B*, 91:014505, 2015.
  - [54] M. Oiwake, D. Ootsuki, T. Noji, T. Hatakeda, Y. Koike, M. Horio, A. Fujimori, N. L. Saini, and T. Mizokawa. *Phys. Rev. B*, 88:224517, 2013.
  - [55] Bayrammurad Saparov, Stuart Calder, Balazs Sipos, Huibo Cao, Songxue Chi, David J. Singh, Andrew D. Christianson, Mark D. Lumsden, and Athena S. Sefat. *Phys. Rev. B*, 84:245132, 2011.
  - [56] V Svitlyk, D Chernyshov, E Pomjakushina, A Krzton-Maziopa, K Conder, V Pomjakushin,

- R Pottgen, and V Dmitriev. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25(31):315403, 2013.
- [57] M. Mourigal, Shan Wu, M. B. Stone, J. R. Neilson, J. M. Caron, T. M. McQueen, and C. L. Broholm. *Phys. Rev. Lett.*, 115:047401, 2015.
- [58] Fei Du, Kenya Ohgushi, Yusuke Nambu, Takateru Kawakami, Maxim Avdeev, Yasuyuki Hirata, Yoshitaka Watanabe, Taku J Sato, and Yutaka Ueda. *Phys. Rev. B*, 85:214436, 2012.
- [59] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori. *Phys. Rev. B*, 46:3771–3784, 1992.
- [60] Hiroki Takahashi, Akira Sugimoto, Yusuke Nambu, Touru Yamauchi, Yasuyuki Hirata, Takateru Kawakami, Maxim Avdeev, Kazuyuki Matsubayashi, Fei Du, Chizuru Kawashima, et al. *Nature materials*, 14(10):1008–1012, 2015.
- [61] W.M. Reiff, I.E. Grey, A. Fan, Z. Eliezer, and H. Steinfink. *Journal of Solid State Chemistry*, 13(1-2):32 – 40, 1975.
- [62] Yasuyuki Hirata, Sachiko Maki, Jun-ichi Yamaura, Touru Yamauchi, and Kenya Ohgushi. *Phys. Rev. B*, 92:205109, 2015.
- [63] J. M. Caron, J. R. Neilson, D. C. Miller, K. Arpino, A. Llobet, and T. M. McQueen. *Phys. Rev. B*, 85:180405, 2012.
- [64] Jin-Ke Bao, Chun-Mu Feng, Yong-Kang Luo, Hao Jiang, Yun-Lei Sun, Wen-He Jiao, Chen-Yi Shen, Zhu-An Xu, and Guang-Han Cao. *J. Phys.: Condens. Matter*, 26(2):026002, 2014.
- [65] Fei Du, Yasuyuki Hirata, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Yutaka Ueda, and Kenya Ohgushi. *Phys. Rev. B*, 90:085143, 2014.
- [66] M. Reissner, W. Steiner, J. Wernisch, and H. Boller. *Hyperfine Interactions*, 169(1-3):1301–1304, 2006.
- [67] Qinlong Luo, Andrew Nicholson, Julián Rincón, Shuhua Liang, José Riera, Gonzalo Alvarez, Limin Wang, Wei Ku, German D. Samolyuk, Adriana Moreo, and Elbio Dagotto. *Phys. Rev. B*, 87:024404, 2013.
- [68] Ryotaro Arita, Hiroaki Ikeda, Shiro Sakai, and Michi-To Suzuki. *Phys. Rev. B*, 92:054515, 2015.
- [69] Takashi Miyake, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, and Masatoshi Imada. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(4):044705, 2010.
- [70] Michi-To Suzuki, Ryotaro Arita, and Hiroaki Ikeda. *Phys. Rev. B*, 92:085116, 2015.
- [71] Juan Rodríguez-Carvajal. *Physica B*, 192(1):55–69, 1993.
- [72] L. W. Finger, D. E. Cox, and A. P. Jephcoat. *Journal of Applied Crystallography*, 27(6):892–900, 1994.
- [73] W. A. Dollase. *Journal of Applied Crystallography*, 19(4):267–272, 1986.
- [74] Koichi Momma and Fujio Izumi. *J. Appl. Crystallogr.*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [75] 犬井 鉄郎・田辺 行人・小野寺 嘉孝 (2013 年) 『応用群論 群表現と物理学』裳華房.
- [76] L D Landau and E.M. Lifshitz. Butterworth-Heinemann, 1970.
- [77] Yu.A. Izyumov and V.E. Naish. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 12(3):239 – 248, 1979.
- [78] C.J. ブラッドレー・A.P. クラックネル (1975) 『点群と空間群の表現』(大森啓一訳) 内田老鶴圃新社.



- 
- [79] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, 109:1492–1505, 1958.
- [80] N. F. Mott. Clarendon Press Oxford, 2nd edition, 1993.
- [81] 米沢富美子 (2012 年) 『金属 非金属転移の物理』 朝倉書店.
- [82] A L Efros and B I Shklovskii. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(4):L49, 1975.
- [83] A.S Wills. *Physica B*, 276-278(0):680 – 681, 2000.
- [84] Atsushi Okazaki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 16(6):1162–1170, 1961.
- [85] K. Shimada, T. Mizokawa, K. Mamiya, T. Saitoh, A. Fujimori, K. Ono, A. Kakizaki, T. Ishii, M. Shirai, and T. Kamimura. *Phys. Rev. B*, 57:8845–8853, 1998.
- [86] Touru Yamauchi, Yasuyuki Hirata, Yutaka Ueda, and Kenya Ohgushi. *Phys. Rev. Lett.*, 115:246402, 2015.
- [87] Hiroshi Shinaoka and Masatoshi Imada. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(9):094708, 2009.
- [88] Katsuhiko Suzuki, Hidetomo Usui, Soshi Iimura, Yoshiyasu Sato, Satoru Matsuishi, Hideo Hosono, and Kazuhiko Kuroki. *Phys. Rev. Lett.*, 113:027002, 2014.
- [89] Roger H Mitchell, Kirk C Ross, and Eric G Potter. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(6):1867–1872, 2004.
- [90] RJ Hill and CJ Howard. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6):467–474, 1987.
- [91] GW Brindley. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 36(256):347–369, 1945.
- [92] V.F. Sears. *Neutron News*, 3(3):29–37, 1992.



# 謝辞

本研究を行うに当たり、非常に多くの方々に多大なご協力を頂きました。本当にありがとうございます。指導教官である吉澤英樹教授にはこれまで寛容な心で見守って頂き、本当に感謝しております。私の将来を案じてくださり、研究についてのみならず多くのことについて助言や議論をしてくださいました。

修士過程 1 年から 5 年間直接指導して頂いている東北大学多元物質科学研究所佐藤卓教授には、おらかな心で常に丁寧なご助言をしてくださいました。その根気強い指導が今回の博士論文に繋がったと、深く感謝しております。

東北大学金属材料研究所南部雄亮准教授には実験についての細かなご指導から議論に至るまで多くのことをして頂きました。特に中性子実験に関して多くの丁寧なご指導を頂き、本当に感謝しております。

東北大学理学部物理学科の大串研也教授には共同研究者として以上のご指導をしていただきました。特に試料合成からバルク測定まで幅広くご指導いただき、また議論にも付き合ってくださいました。

学位審査をしていただいた嶽山正二郎教授、鹿野田一司教授、有田亮太郎チームリーダーの先生方には貴重な多くのご助言を頂きました。審査員の先生方のご助言がなければ本論文は完成しなかったと考えております。深く感謝しております。

井深壮史博士と山崎照夫博士には物性実験に慣れていない私に多くのことを教えてくださいました。

吉澤研究室技術補佐員の井倉あゆみさんには事務手続きはもちろん、生活面でも本当にお世話になりました。佐藤研究室秘書の田崎亜希子さんには事務手続きと慣れない仙台での生活を助けて頂きました。

また、共同研究者の方々にも大変お世話になりました。この場を借りて深く御礼申し上げます。上床美也教授には、オークリッジ国立研究所で中性子散乱実験を行う機会を設けて頂き、またキュービックアンビルプレスの使用を快く受け入れて頂きました。松林和幸准教授にはキュービックアンビルプレスを用いた実験について、丁寧に教えて頂きました。日本大学文理学部物理学科高橋博樹教授には、ダイヤモンドアンビルプレスをを用いた高圧実験の共同研究を快く引き受けてくださいました。高橋博樹研究室の川島千鶴氏には、実際に実験を行っていただきました。Fei Du 博士には梯子型鉄系化合物の作成方法を教えてくださいました。平田靖透博士には実験データについて多くの議論をさせて頂きました。オークリッジ国立研究所では、Dr. Songxue Chi、Dr. Jie Ma には実験装置の整備の面で大変お世話になり、また実験の際にも協力していただきました。

中性子科学研究施設の皆様にもお世話になりました。同期の白椽大氏、本間勇紀氏、橋本慧氏、後輩の東大樹氏、キム サンドヴィック氏、高橋孝輔氏、牧野晃也氏、黒澤優仁氏、植田大地氏、柴田浩貴氏、林田翔平氏にもお世話になりました。

最後に、これまで私を支えてくださった私の家族に、深く感謝いたします。