

論文の内容の要旨

論文題目

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

氏 名 羽合 孝文

鉄系超伝導体の発見以来、その発現機構に関する研究が精力的に行われてきた。実験理論両面からのアプローチにより、スピン揺らぎ、軌道揺らぎが超伝導発現の主要な起源であると考えられている。これらの揺らぎはフェルミ面のトポロジー、軌道選択性といった形で鉄格子の次元性から大きな影響を受ける。そのため異なる次元の鉄格子を持つ物質を研究することで、鉄系超伝導体に対する理解を深めることができると考えられる。

近年、鉄系超伝導体の一次元的なアナロジーとして、鉄が二本足梯子格子を形成している梯子型鉄系化合物が注目を集めている。図 1 に結晶構造と磁気構造の模式図を示す。梯子型鉄系化合物は絶縁体であり、245 系鉄系超伝導体に見られる磁気構造に類似のブロック型磁気構造を持つ BaFe_2Se_3 (空間群 $Pnma$) や、122 系などに見られる磁気構造に類似のストライプ型磁気構造を持つ BaFe_2S_3 , CsFe_2Se_3 , KFe_2Se_3 等(空間群 $Cmcm$) が存在することが知られている。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。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。

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[1]から、 BaFe_2Se_3 と KFe_2Se_3 の混晶系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、 KFe_2Se_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 BaFe_2Se_3 と KFe_2Se_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、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。

本研究では、それらを踏まえ BaFe_2Se_3 及び KFe_2Se_3 より低い磁気転移温を持つ CsFe_2Se_3 の混晶系に着目した。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、超伝導化を確認するために電気抵抗測定、比熱測定を行い、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の温度-組成(T - x)相図を作成した。

得られた $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の T - x 相図を図 2 に示す。まず結晶構造、磁気構造から述べる。室温での単結晶 X 線回折から、 $x=0.05$ と 0.15 の間で空間群が $Pnma$ から $Cmcm$ へと変化していることが分かった。粉末中性子回折の結果からブロック型の長距離磁気秩序は $x=0.05$ において既に消失しており、短距離相関へと変化していることが分かった。結晶構造、磁気構造共に Cs ドープに対して不安定と言える。磁化測定から、 $x=0.05$ においてブロック型の長距離磁気秩序が抑えられると同時にスピングラス的な振る舞いが現れることが明らかになった。このスピングラス的な振る舞いは $x=0.4$ まで見られた。

母物質 CsFe_2Se_3 に近い $x=0.75$ においては、室温から温度を冷やしていくと、まず両母物質と異なる磁気構造に相転移し、その後 CsFe_2Se_3 と同様の磁気構造(ストライプ-I 型と呼ぶ)へと逐次相転移する事が確認された。高温側に現れた新たな磁気構造は、 x の減少に従い $x=0.65, 0.55, 0.5$ の組成においては最低温で安定となる。磁気構造解析

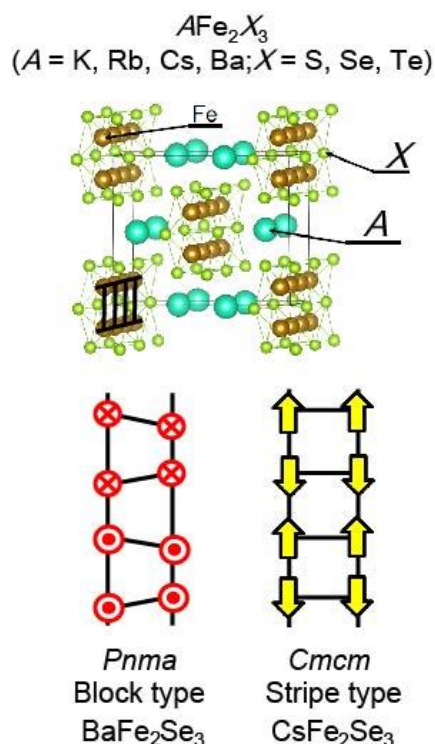


図 1: (上)梯子型鉄系化合物の結晶構造。図中左下の黒線は二本足梯子を強調したもの。(下)母物質の結晶構造と磁気構造

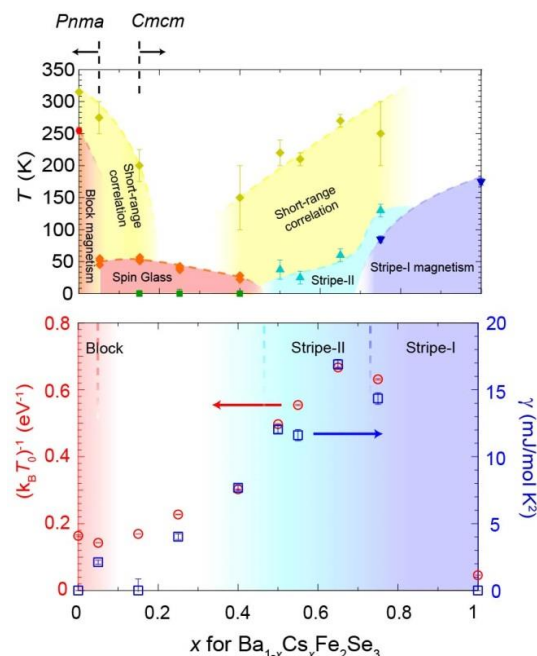


図 2: $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の相図。(上)結晶構造と磁気構造の T - x 依存性。(下)電気抵抗から得られた $(k_B T_0)^{-1}$ と比熱から得られた γ 項の組成に対する変化。

からこの磁気構造では梯子内のスピンの関係は CsFe_2Se_3 と同じであるが、梯子間のスピンの関係が異なることが明らかになった(ストライプ-II 型と呼ぶ)。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の相図上に三種類の磁気構造、ブロック型、ストライプ-I 型、ストライプ-II 型が確認されたが、それぞれの磁気構造はモーメントサイズがおよそ $3 \mu_B$, $2 \mu_B$, $1 \mu_B$ であり磁気構造とモーメントサイズに相関がみられることが分かった。

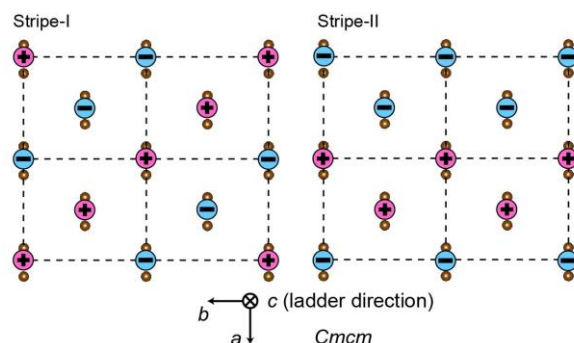


図 3: (左) CsFe_2Se_3 に見られる Stripe-I 型 (右)混晶系で得られた Stripe-II 型磁気構造。+, -は梯子の間にスピンの向きが反転している様子を示す。

$x = 0.25$ においては粉末中性子回折の結果、磁気散乱が室温から 7 K までの間で観測されなかった。これは、長距離磁気秩序及び短距離相関が抑えられ、磁気励起に数十 meV の大きなギャップが存在することを示唆している。

電気抵抗は絶縁体的振る舞いを示し、測定を行った全ての組成、温度領域で異常は見られなかった。室温で最も電気抵抗の低い $x = 0.55$ では BaFe_2Se_3 より 2 桁、 CsFe_2Se_3 より 5 桁ほどの電気抵抗の減少が見られた。全ての中間組成で、低温の電気抵抗は一次元の可変領域ホッピング型の関数でフィッティングすることができた。この時 $(k_B T_0)^{-1}$ というパラメータが得られるが、この値が大きいと金属に近いと言える。低温での比熱の振る舞いから、絶縁体にもかかわらず T 線形な項(γ 項)が残っていることが分かった。さらに、 $(k_B T_0)^{-1}$ と γ 項の組成依存性がほぼ同じであることが明らかになった。これらの値はストライプ-II 型磁気構造を示す組成 $x = 0.65$ で最も大きくなる。

常圧での金属化、超伝導化は実現されなかったため、 $x = 0, 0.25, 0.65$, 及び 1 の組成に対して高圧下での電気抵抗測定を行った。圧力印加による金属化、超伝導化へのアプローチは Takahashi ら[2]のグループにより BaFe_2S_3 において行われており、11 GPa の圧力下で金属化及び超伝導化が報告されている。そのため $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ においても圧力印加が有効であると考えた。

$x = 0.25$ の組成は長距離磁気秩序、短距離磁気相関がみられない組成で、 $x = 0.65$ は最も金属に近いと考えられる組成である。キュービクアンビルセルを用い圧力を加えていくと電気抵抗は圧力と共に減少する。室温において 2 GPa から 8 GPa への圧力増加に対する電気抵抗の減少率は $x = 0, 1$ の母物質では 10 倍を超えたが、混晶系では数倍程度と差が見られた。ダイヤモンドアンビルセルを用いさらに圧力を印加していくと、 $x = 0.25$ に

においては 11.3 GPa で、 $x = 0.65$ においては 14.4 GPa で電気抵抗に金属的な振る舞いが確認できた(図 4)。低温で電気抵抗が絶縁体的振る舞いに転じているが、 $x = 0.65$ の 23.8 GPa から 27.9 GPa においては低温の絶縁相は測定温度範囲外に抑えられた。 $x = 0.65$ のこの圧力領域では電気抵抗は 50 K 以下で三次元的フェルミ液体的温度依存性を示しているが、この領域以外ではべき乗則では温度依存性はうまく説明できなかった。

単一梯子を用いた Luo ら[3]の計算が、 $x = 0$ 及び 0.5 に相当する電子数において梯子内

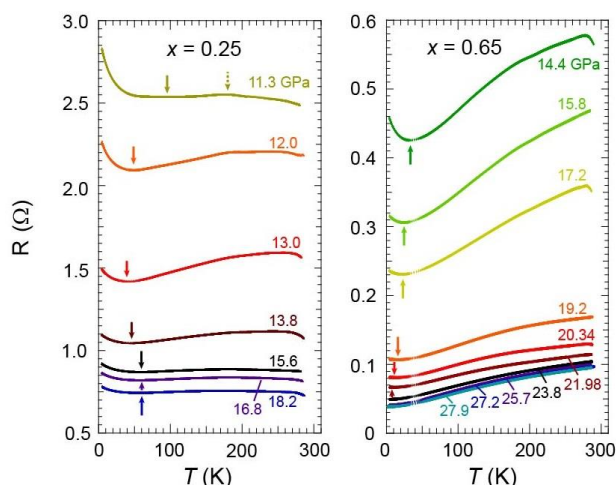


図 4: DAC を用いて測定した、(左) $x = 0.25$ 及び(右) $x = 0.65$ における高圧下での電気抵抗の温度変化。

のスピ構造を再現しており、その結果から $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ は鉄系超伝導体と同程度の強さの電子相間を持つ事が示唆されている。この事から鉄系超伝導体との物性の違いは次元性によるところが大きいと考えられる。 Cmcm である $x = 0.15$ においてブロック型磁気構造の長距離秩序は破壊されているため、ブロック型磁気構造は Pnma 構造特有の梯子の横棧の歪みによって安定化している可能性がある。モーメントと磁気構造の相関は鉄系超伝導体にも見られる。Moon ら[4]による第一原理計算によって得られた $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 系におけるカルコゲン高さとモーメントの関係と比べ梯子型鉄系化合物は同様な傾向を見せる一方で、カルコゲン高さと磁気波数の関係は逆の傾向を見せる。また、系が一次元的であることから Ba と Cs の有効ポテンシャルの違いに起因するであろうランダムネスの影響が大きく、アンダーソン局在状態にある可能性が考えられる。この場合 $(k_B T_0)^{-1}$ と γ 項の振る舞いは共にフェルミレベル付近の状態密度に依存しているという説明ができる。高圧下における母物質と混晶系の電気抵抗の減少率の差は、絶縁性の由来が異なる事を示唆していると説明できる。 $x = 0.65$ で高圧低温において三次元金属的な振る舞いを見せているが、これは次元性の上昇と飛び移り積分の増加が実効的にランダムネスを弱めた結果、局在が弱まり金属化するというアンダーソン局在による説明が可能である。

[1]J.M.Caron et. al., PRB 85, 180405 (2012).[2]H.Takahashi et. al., Nature Mater. 14, 1008 (2015).[3]Q.Luo et. al., PRB 87, 024404 (2013).[4]C.Y.Moon et. al., PRL 104, 057003 (2010).