

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550152

研究課題名(和文) 複合積層化合物における新奇物性探索

研究課題名(英文) Investigations of novel physical properties in multi-layered compounds

研究代表者

道岡 千城 (Chishiro, Michioka)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70378595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)： 新たな複合積層化合物の発展を目指し、主に二つの物質系について物質開発と物性の解明研究を行った。ひとつは新規鉄系高温超伝導体のうち、カルコゲナイド系、 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Sex}$ に着目し、単結晶を用いて125T e-NMR研究からその磁気揺らぎの詳細を明らかにした。もうひとつは SrCo_2P_2 とその周辺物質について遍歴強磁性量子臨界点近傍の物性研究を行い、 SrCo_2P_2 における強磁場磁化過程から60 Tでメタ磁性転移を発見し、またSrをCaに置換することでメタ磁性転移磁場低下する強磁性量子臨界点に近づく振る舞いを明らかにした。これらの結果は擬二次元積層化合物における遍歴電子磁性の統一的理解に大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)： In the past several decades, many layered compounds have been investigated because they show a variety of interesting physical properties. In this study, I investigated two series of layered compound systems to search for novel physical properties. First, I investigated Chalcogenide-system $\text{FeTe}_{1-x}\text{Sex}$ which is one of the Fe-based superconductors, and clarified details of their magnetic fluctuations. Next, from investigations of physical properties of SrCo_2P_2 and its family compounds, I discovered an itinerant electron- metamagnetic transition and found that the system shows a quantum critical behavior by substitution of Sr at Ca site. These results are worthy for the systematic understanding of the itinerant magnetism on the quasi two dimensional layered compounds.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：複合積層物性

1. 研究開始当初の背景

積層化合物はグラファイトをはじめとして、その二次元構造に由来した特徴的な物性が応用されてきた。電子物性においては特に銅酸化物高温超伝導体の発見がブレイクスルーとなり、国内外で精力的な研究がなされている。最近では日本で鉄系高温超伝導体が発見され、新たな積層化合物における物質科学の展開は、基礎、応用両研究においても重要な役割を担うと考えられる。

2. 研究の目的

異なる機能を有する化合物層を周期的に積層させることにより複合積層化合物における新奇物性の発現を目指した。そのため二つの積層構造を有する物質系に着目し、特に遍歴電子系の理解と超伝導の関係を明らかにすること、その研究過程において新たな物性を探索することを目的に研究を行った。

(1) 国際的に多くの研究が行われている新規鉄系高温超伝導体のうち、カルコゲナイド系、 $Fe_{1+\delta}Te_{1-x}Se_x$ に着目し、物性研究を行い、その超伝導発現機構について明らかにすることを目的とした。

(2) $SrCo_2P_2$ とその周辺物質について遍歴強磁性量子臨界点近傍の物性研究を行い、新奇物性探索と擬二次元系における遍歴電子強磁性の特性を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) $Fe_{1+\delta}Te_{1-x}Se_x$ 系に関してフラックス法を用いて純良な単結晶育成を行った。またそれらの試料について、帯磁率、電気抵抗、比熱の温度変化を測定し、巨視的な物性を明らかにした。さらに ^{77}Se -NMRから微視的な物性、特にスピン揺らぎに付いて明らかにした。

(2) $Ca_xSr_{1-x}CoP_2$ について純良な試料を合成し、磁化率の温度変化を測定した。また東大物性研、金道教授、松尾博士との共同研究で強磁場磁化過程を観測した。

4. 研究成果

(1) $FeTe$ と $FeSe$ は全域固溶し、 $FeSe_{0.4}Te_{0.6}$ において $FeSe$ より高い約14 Kで超伝導転移を示す。格子定数の組成依存性から、この超伝導は $FeSe$ の化学圧力効果ではなく、反強磁性体 $FeTe$ の Te を Se に置換することにより、反強磁性秩序が抑えられた結果起きていると考えられる。以上のことから、 $FeSe_xTe_{1-x}$ の物性を明らかにし、超伝導と磁性の関係を明らかにすることは興味深いと考えられるが、 $FeSe_xTe_{1-x}$ の巨視的な物性、特に磁化率の温度依存性がいくつかの公開されたデータで異なっている。それは Te 層と Te 層の真ん中のサイトに余分な鉄が挿入され、実際には $Fe_{1+\delta}Se_xTe_{1-x}$ という組成の化合物となり、余分な鉄は局在磁性に近い強いモーメントを発生すること、混入したマグネタイト Fe_3O_4 の

130 K付近のVerwey転移が磁化に強く寄与することに起因する。本研究では合成時において酸素が混じらないように注意することによりマグネタイトの混じらない $Fe_{1+\delta}Se_xTe_{1-x}$ の単結晶の育成に成功し、NMRのナイトシフトと比べることにより、余分な鉄は局在性の強いキュリー項を発生し、遍歴磁性の Fe サイトに起因する磁化率は低温で減少することを明らかにした。

図1に $Fe_{1+\delta}Te_{1-x}Se_x$ の磁化率の温度変化を示す。反強磁性体、 $Fe_{1.14}Te$ の Te サイトに Se を置換していくと反強磁性転移温度が徐々に低くなり、反強磁性を示さなくなり、ある濃度からバルクの超伝導が発現する。超伝導がこのように反強磁性体の近傍で発現することは鉄系超伝導の普遍的な性質である。

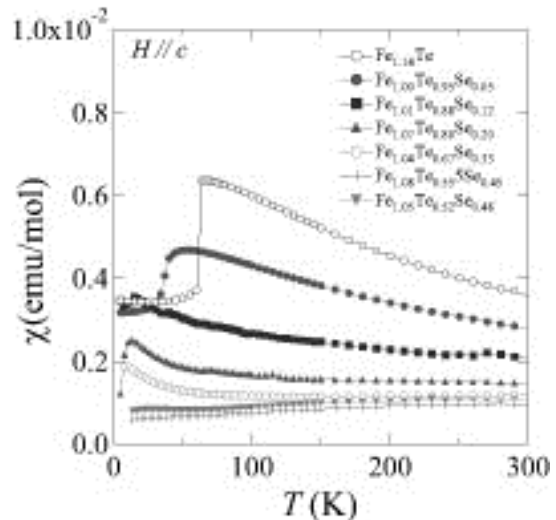


図1 $Fe_{1+\delta}Te_{1-x}Se_x$ の磁化率の温度変化。

図2に母体である $Fe_{1.14}Te$ を示す。 $Fe_{1.14}Te$ は61.5 Kで比熱に一次相転移を示す不連続点が現れる。他の測定結果とあわせて考えると、この物質は61.5 Kで構造相転移を伴う反強磁性転移を起こしていることが明らかになった。

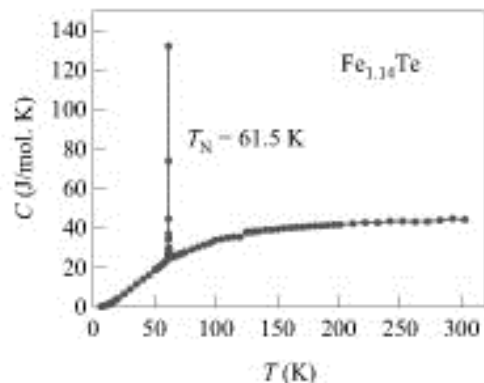


図2 $Fe_{1.14}Te$ 比熱の温度変化。

図3に示すように超伝導性の最も良い $Fe_{1.08}Te_{0.55}Se_{0.45}$ では超伝導転移に伴う比熱の異常が約14 Kに現れ、あまり外部磁場によ

り転移温度が低下していないことがわかる。比熱からの見積もりでは 0 K における上部臨界磁場は 100 T を超えて見積もられ、この物質が通常の BCS 理論であらわすことのできない非通常型超伝導体であることが示唆される。

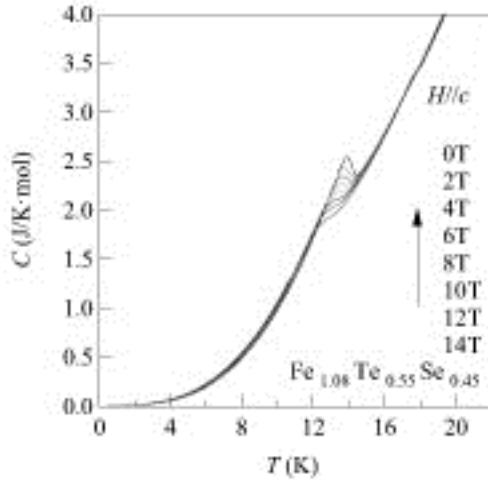


図 3 $\text{Fe}_{1.08}\text{Se}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$ の比熱の温度変化。

次に NMR を用いたスピン揺らぎに関する研究結果を示す。核スピン-格子緩和率を温度で除した $1/T_1T$ は q 空間における動的スピン帯磁率の虚数成分の総和をあらわしている。これらの物質系の常磁性状態において $1/T_1T$ は温度の低下とともに増強され、一方静的帯磁率に対応するナイトシフトが減少することと対照的であり、有限の q における動的スピン帯磁率が増加する、つまり反強磁性揺らぎが発達していることを示している。

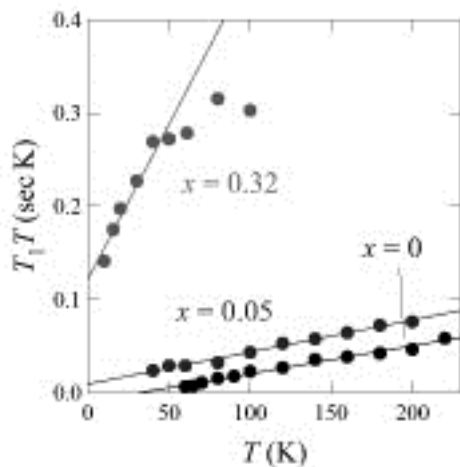


図 4 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の $x = 0, 0.05, 0.32$ の試料における (T_1T) の温度変化。

図 4 に $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の $x = 0, 0.05, 0.32$ の試料における核スピン格子緩和時間と温度をかけたもの T_1T の温度変化を示す。上述のよ

うに $1/T_1T$ は q 空間における動的スピン帯磁率の総和をあらわして二次反強磁性スピン揺らぎの SCR 理論によると $T_1T = C^{-1}(T - \Theta)$ とキュリーワイス的な温度変化をすることが予想されている。このときのワイス温度 Θ は $-y_0T_0$ という SCR パラメータに比例している。 y_0 は量子臨界点からの相互作用空間における距離に対応していて、このワイス温度が 0 となるところが反強磁性量子臨界点に対応している。 $x=0.05$ の試料は一樣磁化率で 40 K 付近から異常を示すが、これはバルクの反強磁性ではなく、またフラクショナルな超伝導しめすことはあってもバルクの超伝導は示さない。

これら 3 つの試料において、 $1/T_1T$ のキュリーワイス的な温度変化は、この系が二次反強磁性揺らぎをもつことを示している。またワイス温度が 0 になる量子臨界点は x が 0 と 0.05 の間にあり、この結果は構造相転移によりマスクされているが、もしこの構造相転移がなくても母体 x が 0 の試料はより低温で反強磁性転移を起こすであろうこと、また x が 0.05 の試料は反強磁性転移を起こさないことが予想される。これらの結果として超伝導がこのような反強磁性揺らぎを強くもつ量子臨界点近傍で起きていることが明らかになった。

(2) 積層化合物 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoP}_2$ において様々な固容量 x の試料を合成し、物性研究を行った。

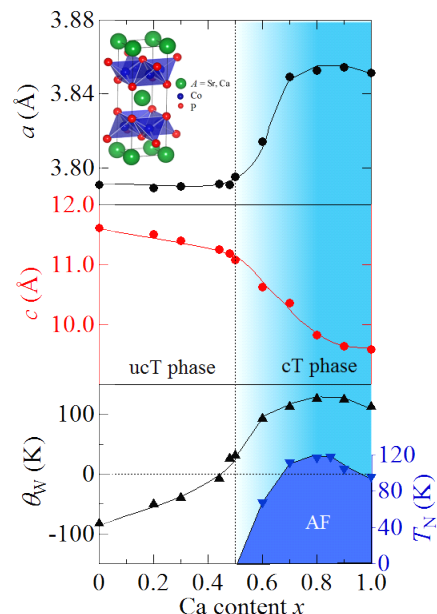


図 5 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoP}_2$ における Ca 固容量と格子定数、ワイス温度、ネール温度の相図。

図 5 に示すように x が増えるに従ってワイス

温度が負から正に変化し、 $x=0.5$ で量子臨界点を迎え、それより多いカルシウム量では反強磁性秩序が発現することを見出した。SCR理論によるとワイス温度が負であることは必ずしも磁氣的相互作用が反強磁性的であることを示しているわけではなく、ワイス温度が0になるところを量子臨界点とした強磁性に近い金属であることを示している。

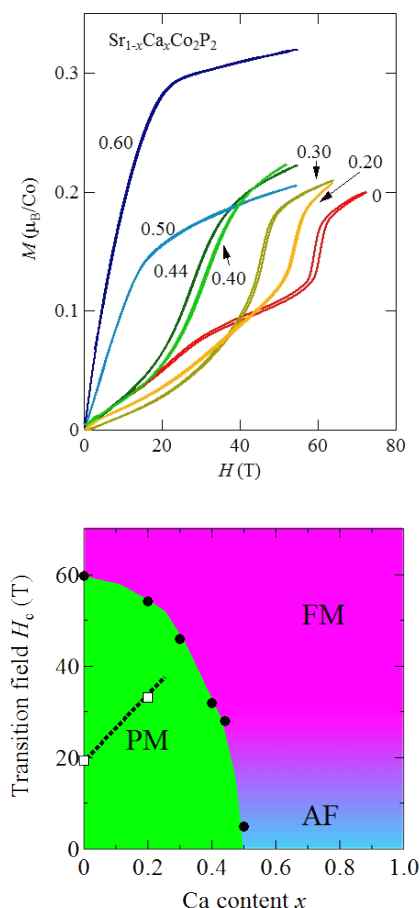


図6 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoP}_2$ における磁化曲線(上)と磁気相図(下)。点線は低磁場側の異常を示している。

図6に $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoP}_2$ の磁化曲線を示す。 $x=0.5$ 以上では0磁場においてすでに磁気秩序していて急激に磁化が増加する。 $x=0.5$ 以下では低磁場においては常磁性状態である磁場から急激に磁化が増加する。これは遍歴電子メタ磁性転移であり、磁場と強磁性相互作用の協現象により、磁場誘起の強磁性状態が発現したことを示している。このようなメタ磁性転移はいくつかの物質で知られているものの擬二次元積層化合物においてははじめてである。

以上のように二つの積層化合物系においてそれぞれ、 $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ において反強磁性揺らぎが超伝導を示すこと、 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoP}_2$ において強磁性量子臨界点近傍で遍歴デン縮めた時勢転移が現れることを明らかにした。これらの結果は擬二次元の性質をもつ積層化合物

の遍歴電子系の理解を深めると共に、新たな物性を示す物質の開拓に、ひとつの方向性を与えるものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3件)

①C. Michioka, Y. Kataoka, H. Ohta, K. Yoshimura, Possible spin singlet quadrimerization in $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ -delta, JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER,

DOI: 10.1088/0953-8984/23/44/445602,

査読有, vol.23, 2011, pp. 445602-1-5

②W. Y. Ge, H. Ohta, C. Michioka, K. Yoshimura, Magnetic properties of the novel layered compounds $\text{RE}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ (RE = La-Nd), Journal of Physics Conference Series,

DOI: 10.1088/1742-6596/344/1/012023

査読有, vol.344, 2012, pp. 012023-1-5

③S. Kobayashi, H. Ueda, D. Nichio-Hamane, K. Yoshimura, Successive phase transitions driven by orbital ordering and electron transfer in quasi-two-dimensional CrSe_2 with a triangular lattice, PHYSICAL REVIEW B, DOI:

10.1103/PhysRevB.89.054413

査読有, vol.89, 2014, pp. 054413

[学会発表] (計 4件)

①日本物理学会、2011年度年次大会、道岡他6名、鉄カルコゲナイド系化合物の反強磁性揺らぎ

②日本物理学会、2012年度年次大会、道岡他6名、鉄カルコゲナイド系超伝導体の微視的性質と反強磁性揺らぎ

③日本物理学会、2011年度年次大会、今井、道岡他2名、 AeCo_2P_2 (Ae=Ca, Sr, Ba)の合成と物性

④日本物理学会、2012年度年次大会、今井、道岡他5名、 SrCo_2P_2 とその周辺化合物における遍歴電子強磁性量子臨界点近傍の物性

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

道岡千城 (CHISHIRO, Michioka)
京都大学・理学研究科・助教
研究者番号：70378595

(2) 連携研究者

加藤将樹 (MASAKI, Kato)
京都大学・理工学部・教授
研究者番号：90271006

吉村一良 (KAZUYOSHI, Yoshimura)
京都大学・理学研究科・教授
研究者番号：70191640