

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800175

研究課題名(和文) 二次元以外の異なる次元性物質から理解する鉄系超伝導

研究課題名(英文) Understand iron-based superconductivity through materials with a separate spatial dimensionality

研究代表者

南部 雄亮 (NAMBU, Yusuke)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60579803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：新しい発現機構の可能性から鉄系超伝導が注目を集めている。本研究では鉄系超伝導の発現機構の解明に向けて、空間次元性の異なる物質からのアプローチを基に研究を行った。その結果、一次元梯子型物質 AFe_2X_3 ($A = K, Rb, Cs, Ba; X = S, Se, Te$) において磁気構造を群論的解析により求め、 $BaFe_2S_3$ に対する圧力印加により世界で初めて鉄系梯子型物質で超伝導状態を誘起することに成功した。また、低次元物質に特徴的な磁気揺らぎの温度依存性や磁気励起を観測し、希釈によって磁気秩序が完全に抑えられることを発見した。

研究成果の概要(英文)：Iron-based superconductivity has attracted a lot of interest due to a possibly novel pairing mechanism. To elucidate the mechanism of the iron-based superconductivity, we performed research on systems with a separate spatial dimensionality. Magnetic structures of AFe_2X_3 ($A = K, Rb, Cs, Ba; X = S, Se, Te$) have been determined through representation analysis to neutron powder diffraction data. We successfully induced first superconducting state in $BaFe_2S_3$ by applying hydrostatic pressures. In addition, we succeeded in observing characteristic to low-dimensional systems such as magnetic fluctuations over a wide temperature regime and magnetic excitations, and finding that the dilution in $(Ba,Cs)Fe_2Se_3$ can completely suppress the magnetic ordering.

研究分野：物性物理学

キーワード：鉄系超伝導 次元性 中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

2008年の発見以来、鉄系超伝導体が銅酸化物に次ぐ高い超伝導臨界温度を持つ系として盛んに研究されている。単一の電子軌道で記述される銅に対し、超伝導に寄与する鉄は多軌道自由度を持つ。実際、 BaFe_2As_2 では反強磁性相に軌道秩序の存在が観測されており、磁性と超伝導の理解には軌道自由度を考慮する必要がある。また、鉄系超伝導の母物質の磁性について、磁気構造と磁気励起は単純な局在描像と遍歴描像のいずれでも説明できていない。超伝導については、その発現機構としてこれまでにスピン揺らぎと軌道揺らぎに基づく機構が提案され、現在も多くの議論がある。鉄系超伝導の更なる特色として、軌道自由度を反映して磁気弾性効果が強いことが知られている。結晶格子の持つ回転対称性を電子が自発的に破る電子ネマティック状態がその好例であろう。複雑に絡み合う格子とスピンを舞台にした超伝導の発現機構がこのような新奇な状態とどのように関連するのか、など解決すべき問題が数多く残されている。

振り返って銅酸化物超伝導体に目を向けると、二次元面上での超伝導をより簡単な格子上で理解するため、銅の作る一次元鎖が二本並行に並んだ梯子型化合物が研究されてきた。例えば $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ では少量ホール置換系に圧力印加することで超伝導状態が実現する。梯子型銅酸化物の研究がスピンギャップ形成など二次元面での銅酸化物超伝導の理解に貢献してきた。鉄系超伝導の発現機構理解のためには、異なる空間次元を持つ物質からのアプローチも有用である。

最近、研究代表者らは鉄系梯子型物質 AFe_2Se_3 ($A = \text{Ba}, \text{Cs}$)の開発に成功した。これらは四面体配位の鉄がそれぞれ梯子状に連なる構造を持ち、鉄系物質の一次元版類似化合物であると理解できる。他の鉄系超伝導母物質と同様、梯子型物質も磁気長距離秩序を示す。加えてすべての母物質は絶縁体である。鉄系化合物は電子相関の強さが決める三つの磁気構造の型が報告されているが、梯子型物質は二種類の異なる磁気構造を持つ。系ごとに磁気構造が決まっている二次元物質とは異なり、梯子型物質では電子相関をパラメータとした研究が可能であることを意味している。

2. 研究の目的

本研究の目的は鉄系超伝導の一次元版類似化合物である梯子型物質を対象に、超伝導の誘起を目指す。また、主に中性子散乱を通してその発現機構解明を行い、次元性を跨いだ鉄系超伝導の理解を目標とする。

まずは合成に成功している鉄系梯子型物質 AFe_2X_3 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ba}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)について磁気構造を決定し、金属化および超伝導に有利な結晶/磁気構造を探る。

母物質の磁性に関しては、 BaFe_2Se_3 と

CsFe_2Se_3 において、結晶構造を反映した低次元系特有の物性が存在する。バルク物性、中性子回折、メスbauer効果から磁気秩序への転移が非常に緩やかであることがわかっており、これは磁気転移が幅広い温度域に渡ることを示唆している。この定量的解明のため、種々の中性子散乱とミュオン測定を用いて $10^{-13} \sim 10^{-6}$ 秒に渡る磁気揺動を調べる必要がある。

二次元の鉄系超伝導では母物質の磁性が完全に抑えられたのちに超伝導が誘起されることが知られている。希釈効果、あるいは圧力印加によって磁気秩序の抑制と超伝導相の誘起を目指す。

3. 研究の方法

鉄系梯子型物質 AFe_2X_3 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ba}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)について、粉末、単結晶試料を合成し、x線回折などを用いて評価した。また磁化率測定などで試料の純度を評価した。

中性子散乱実験はJ-PARC、オークリッジ国立研究所、オーストラリアANSTOなど国内外の施設において、粉末回折計、チョッパー分光器などを用いて行った。

ミュオン実験はJ-PARCのD1装置を用いて行った。

4. 研究成果

以下に本研究で得られた成果を物質ごとにまとめる。

(1) BaFe_2S_3 における圧力誘起超伝導

鉄系梯子型物質では一般にバルク物性測定から磁気転移の異常を発見することが困難である。磁気秩序の有無も含めて磁性の微視的情報を得るため、オーストラリアにある高分解能粉末回折装置ECHIDNAを用いて中性子粉末回折実験を行った。磁気構造解析が目的であったため波長は長めの2.44 Åを用いた。

ここでは例として BaFe_2S_3 の磁気構造解析について述べる。この物質は空間群 $Cmcm$ に属している。 BaFe_2S_3 では磁気反射は110 Kより低い温度で現われ始め、その磁気波数は $(1/2, 1/2, 0)$ で表されることがわかった。ブラベー格子であれば、磁気波数ベクトルによりスピンの向きを自由度を除いて一意に磁気構造が決定されるが、この物質の場合、鉄は $8e$ 位置にいるため8個のワイコフ多重度が存在し、磁気構造は自明ではない。そこで群論的解析を用い磁気構造解析を行った。群論から許される全ての磁気構造について解析を試し、最良のフィットは磁気モーメントが a 軸方向を向いたストライプ型であることがわかった。単結晶を用いた磁化率の温度変化もモーメントが a 軸を向いていることを示唆しており、 BaFe_2S_3 の磁気構造は a 軸方向に並行なストライプ型であると結論できた。

BaFe_2S_3 は4 Kで $1.20(6) \mu_B$ の磁気モーメ

ントを持ち、その磁気構造は積方向に並行な磁気モーメントが積方向には強磁性的に、梯子方向には反強磁性的に積み上がるストライプ型磁気構造である。このストライプ型磁気構造は単ストライプとも呼ばれ、鉄系では1111系や122系、111系などで広く見られる。また、 $A\text{Fe}_2\text{Se}_3$ ($A = \text{K}, \text{Cs}$) もまたストライプ型磁気構造を持ち、これらは磁気モーメントが梯子方向に並行であることがわかった。今後、磁気モーメント方向を決定している要因を探ることが重要となる。

静水圧力印加を行ったところ、11 GPaにおいてバンド幅制御型の絶縁体・金属転移を引き起こすことに成功し、さらに低温では超伝導状態への転移を確認した(図1)。鉄系梯子型物質における超伝導状態の観測は世界で初めてである。理論的に梯子型物質における超伝導対称性は d 波動的であると予測されており、今後二次元正方格子における鉄系超伝導との比較により、研究に大きな進展が見込まれる。これらの成果については[雑誌論文]の、 に出版済である。

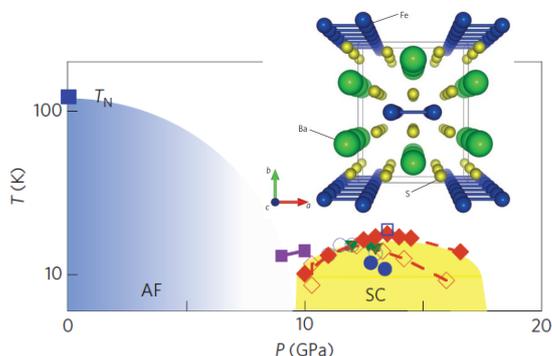


図1: BaFe_2Se_3 の温度圧力相図とその結晶構造

(2) BaFe_2Se_3 における低次元由来の磁性

BaFe_2Se_3 では中性子散乱から磁気転移温度は255 Kであることがわかっている。一方、メスバウアー測定では230 K以下から10 Kまで徐々にシグナルが変化する振る舞いが観測されており、また比熱に磁気転移の異常が観測されないことから幅広い温度領域にわたった磁気秩序状態の形成が考えられる。そこで、中性子やメスバウアー効果よりも時間領域が遅いプローブである μSR を使って磁気転移の様子を観測した。その結果ミュオン緩和率は200 Kから最低温まで広い温度スケールに渡って変化し、ミュオンの時間スケールではおよそ36 Kで磁気転移することがわかった。今後、中性子散乱のエネルギー分解能を変化させ、磁気揺らぎ時間の定量的な観測を試みる。2016年夏には中性子スピンエコー実験も予定している。

BaFe_2Se_3 について単結晶合成を行い、それらを複数軸立て(1.4 g)することで非弾性中性子散乱実験を行った。実験はアメリカオークリッジ国立研究所核破砕中性子源のHYSPEC分光器を用いて行った。測定の結果、室温に置いても磁気散漫散乱由来の磁気励起が高エネルギーまで存在すること、低温で

は急峻なスピン波励起が見られること、磁気励起の波数依存性から高い低次元性が存在していることが分かった。これらの成果については現在解析を進めており、投稿準備中である。

(3) 希釈系 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$

鉄系梯子型物質のうち、 BaFe_2Se_3 はブロック型の磁気構造を、 CsFe_2Se_3 はストライプ型の磁気構造を取ることが分かっている。これら二つの希釈効果を調べることにより、磁性の変化を系統的に追跡する事を目指した。その結果、新たな二段転移を経て新たな磁気構造を取る濃度領域が存在すること、低温まで完全に磁性を抑制することができることを発見した。これらの成果については[雑誌論文]の に出版済である。

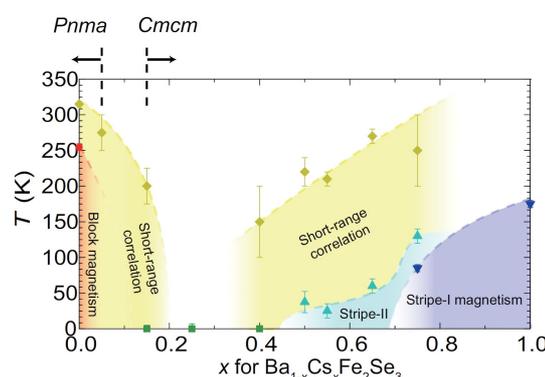


図2: $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の磁気相図。

また、希釈系 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ について圧力効果による金属化、超伝導誘起を目指した。20 GPa程度まで印加しても両母物質は絶縁体のままであるが、中間濃度領域の試料において絶縁体・金属転移の誘起に成功した。特に $x=0.25$ の試料は中性子散乱で磁気反射が見られず、磁性が完全に抑えられているので、今後中性子非弾性散乱により磁気励起を調べていく。

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 7 件)

S. Itoh, T. Yokoo, T. Masuda, H. Yoshizawa, M. Soda, Y. Ikeda, S. Ibuka, D. Kawana, T.J. Sato, Y. Nambu, K. Kuwahara, S. Yano, J. Akimitsu, Y. Kaneko, Y. Tokura, M. Fujita, M. Hase, K. Iwasa, H. Hiraka, T. Fukuda, K. Ikeuchi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, K. Ono, Y. Endoh, "Science from the initial operation of HRC" J. Phys. Soc. Jpn. Conf. Proc. **8**, 034001/1-6 (2015). DOI: 10.7566/JPSCP.8.034001 査読有

Y. Nambu, J.S. Gardner, D.E.

MacLaughlin, C. Stock, H. Endo, S. Jonas, T.J. Sato, S. Nakatsuj, C. Broholm, "Spin Fluctuations from Hertz to Terahertz on a Triangular Lattice" Phys. Rev. Lett. **115**, 127202/1-5 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.127202 査読有

H. Takahashi, A. Sugimoto, Y. Nambu, T. Yamauchi, Y. Hirata, T. Kawakami, M. Avdeev, K. Matsubayashi, F. Du, C. Kawashima, H. Soeda, S. Nakano, Y. Uwatoko, Y. Ueda, T.J. Sato, K. Ohgushi, "Pressure-induced Superconductivity in the Iron-based Ladder Material BaFe₂S₃" Nature Mat. **14**, 1008-1012 (2015). DOI:10.1038/nmat4351 査読有

T. Hawai, Y. Nambu, K. Ohgushi, F. Du, Y. Hirata, M. Avdeev, Y. Uwatoko, Y. Sekine, H. Fukazawa, J. Ma, S. Chi, Y. Ueda, H. Yoshizawa, T.J. Sato, "Temperature and composition phase diagram in the iron-based ladder compounds Ba_{1-x}Cs_xFe₂Se₃" Phys. Rev. B **91**, 184416/1-11 (2015). DOI:10.1103/PhysRevB.91.184416 査読有

南部雄亮, "中性子散乱を用いた次元性の異なる物質からの鉄系超伝導へのアプローチ" 波紋 **25**, 141-144 (2015). 査読有

小野俊雄, Kittiwit Matan, 南部雄亮, 佐藤卓, 田中秀数, "籠目格子反強磁性体での特異な量子効果 磁気励起に現れる負の量子規格化" 固体物理 **49**, 671-679 (2014). 査読有

S. Ibuka, Y. Nambu, T. Yamazaki, M.D. Lumsden, T.J. Sato, "Anisotropic in-plane spin correlation in the parent and Co-doped BaFe₂As₂: a neutron scattering study" Phys. C **507**, 25-30 (2014). DOI: 10.1016/j.physc.2014.09.012 査読有

[学会発表](計 17 件)

(招待講演) 南部雄亮, "POLANO で展開するこれからのサイエンス" 中性子プラットフォームによる物質材料科学の進展, 2015年11月12日, 「東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市)」

(招待講演) 南部雄亮, "空間次元の異なる物質を用いた鉄系超伝導の研究" 東北特殊鋼交流会, 2015年10月28日,

「東北特殊鋼株式会社(宮城県柴田郡村田町)」

(招待講演) 南部雄亮, "d次元(d=2)における鉄系超伝導を目指して" 大型施設を利用したこれからのサイエンス, 2015年2月20日, 「東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市)」

(招待講演) 南部雄亮, "中性子散乱を用いた次元性の異なる物質からの鉄系超伝導へのアプローチ" 日本中性子科学会第14回年会, 2014年12月12日, 「札幌かでる2・7(北海道札幌市)」

(招待講演) Y. Nambu, "Electric-field driven motion of skyrmion lattices in the chiral magnet Cu₂OSeO₃" Research Frontier of Transition-metal Compounds Opened by Advanced Spectroscopies, 2014年10月2日, 「東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市)」

(招待講演) 南部雄亮, "中性子散乱を用いた磁性研究" 第59回物性若手夏の学校, 2014年7月31日, 「浜名湖口イールホテル(静岡県浜松市)」

[その他]

ホームページ等

<http://www.nihon-u.ac.jp/wp/wp-content/uploads/2015/07/0cbcf70303190933e5de90ca559bfca6.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南部 雄亮 (NAMBU, Yusuke)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 60579803