

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05446

研究課題名(和文) 磁気秩序と超伝導が共存する鉄系超伝導体の核共鳴小角散乱と磁場下メスbauer分光

研究課題名(英文) Coexistence of magnetic order and superconductivity in iron-based superconductor studied by nuclear resonant small-angle scattering and Mossbauer Spectroscopy under magnetic fields

研究代表者

北尾 真司 (Kitao, Shinji)

京都大学・複合原子力科学研究所・准教授

研究者番号：00314295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導体においては相図の一部の領域において、磁気秩序と超伝導が共存する領域が存在することが知られているが、一般に、超伝導は磁場により消失する性質があるため、その共存状態の描像に興味をもたれていた。本研究では、新たに開発した核共鳴小角散乱の手法と、メスbauer分光を用いて、その描像の解明を行った。本研究により、共存状態において、数～数十ナノメートルのサイズの領域において、特徴的なサイズの微細構造が観測されなかった。このことから、ミクロな相分離が生じているとしても、ある特定のサイズの相分離が生じているわけではなく、複雑なサイズの共存状態が実現していることを示唆する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新たに開発した核共鳴小角散乱の手法を用いて、一部の鉄系超伝導体の相図の一部の領域において生じている磁気秩序と超伝導の共存状態について、その描像を明らかにすることができた。これにより鉄系超伝導体のメカニズムの解明に向けた研究が進展がすると期待できる。また、核共鳴小角散乱は磁気状態の微細組織の研究に応用できることが実証され、これまでに研究が難しかった磁気状態の微細組織のさまざまな研究への波及した展開が期待できる。

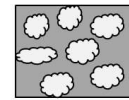
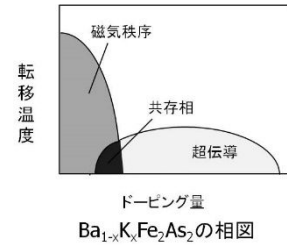
研究成果の概要(英文)：Coexistence of magnetic order and superconductivity in iron-based superconductor was studied by nuclear resonant small-angle scattering and Mossbauer Spectroscopy. Some iron-based superconductors have coexistence region in their phase diagram. The nuclear resonant small-angle scattering is newly-developed method suitable for the investigation of microstructure with magnetic states. The results suggested the coexistence state has complicated microstructure without specific size in the regions of a few to few tens of nanometers.

研究分野：物性物理学

キーワード：鉄系超伝導 メスbauer分光 小角散乱 微細組織 磁気秩序

## 1. 研究開始当初の背景

2008年に鉄オキシブニクタイト化合物  $\text{LaFeAsO}$  にフッ素を添加することで、約 26K の転移温度での超伝導を示すことが発見されたことを契機として、超伝導物性研究においては鉄系超伝導体における高温超伝導メカニズムの解明が最も大きなテーマの一つとなり、高温超伝導メカニズムの解明に向けて、研究が急速に進展してきた。この種の鉄系超伝導体においては、鉄が重要な役割をもち、非超伝導体の母物質では鉄の磁気秩序が生じるが、超伝導体では鉄の磁性が抑制されていることが明らかになり、超伝導のメカニズムの鍵となっていることがわかってきた。ところが、鉄系超伝導体の関連化合物の中には、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  など磁気秩序と超伝導の共存相が存在するものも発見されており、鉄の磁性が抑制されることによって超伝導が発現するという現象と相反することから、このような相ではどのようなことが生じているのか大きな議論となっており、十分な解釈がなされていない。共存相では、磁気秩序相と超伝導相がそれぞれ分離して存在しているという考え方が自然ではあるが、ミュオンスピン共鳴( $\mu\text{SR}$ )などの測定から、磁気秩序と超伝導がほぼ同じ相で実現し、顕著な二相分離はしていないという実験結果も得られており、仮に相分離をしているとしても非常に小さい領域で混在していることが示唆されている。しかしながら、一般的な鉄系超伝導体の超伝導コヒーレンス長は nm のオーダーであるため、もし nm 程度の小さい領域で共存すれば、磁気秩序相に超伝導相が影響を及ぼすことや、超伝導自体も磁気秩序の影響で消失しかねないと予想され、超伝導機構自体の理論的な考察にも影響を与えることになる。したがって、磁気秩序と超伝導がどのような空間的描像で共存を実現しているかを明らかにすることは、超伝導メカニズムを考える上で非常に重要な課題となっていた。



磁気秩序と超伝導の共存のイメージ

## 2. 研究の目的

本研究では、磁気秩序と超伝導の共存相が存在する  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  などの鉄系超伝導体を対象に、(A)核共鳴小角散乱と(B)磁場下メスパワー分光を用いて、それぞれ以下の点について明らかにし、両分光法をもとに磁性と超伝導の共存関係の詳細な描像を明らかにすることを旨とするものであった。

(A) 核共鳴小角散乱は、X線や中性子では一般的な小角散乱と、放射光を用いたメスパワー分光法(核共鳴散乱)とを組み合わせた手法である。通常の小角散乱法では、電子密度や組成の異なる微小領域のサイズや、界面の形状、ラフネス(どの程度複雑に入り組んでいるか)などを、微小な散乱角の角度プロファイル測定から評価し、対象物質中の微小析出物などのサイズや形状の評価に用いられるが、本研究では、電子密度や組成は同一だが、電子状態のみの違いにより生じる核共鳴小角散乱の角度プロファイルから、磁気秩序相と超伝導相のサイズ、界面の形状やラフネスを評価することにより、電子状態のみが異なる各相の共存状態の空間的な描像を明らかにすることを目的とするものである。

(B) 磁場下メスパワー分光は、従来のメスパワー分光を強磁場下で行う手法であるが、磁気秩序相(反強磁性)では強磁場により磁気モーメントが印加磁場の方向を向こうとする振る舞いが観測される。一方、超伝導相(常磁性)においては、印加磁場と同じ大きさの磁場が内部磁場として観測される。それぞれの磁気応答を観測することにより、両者を分離して扱うことが可能となり、また詳細な解析により、お互いの相がどのように影響を及ぼしているかの評価が可能に

なる。たとえば、超伝導相において、わずかな磁気モーメントが生じていれば、内部磁場と印加磁場の差として観測され、また逆に、磁気秩序相における磁気モーメントの大きさを評価し、通常の磁気秩序相と異なっていれば、超伝導相の存在による磁性への影響として評価が可能である。

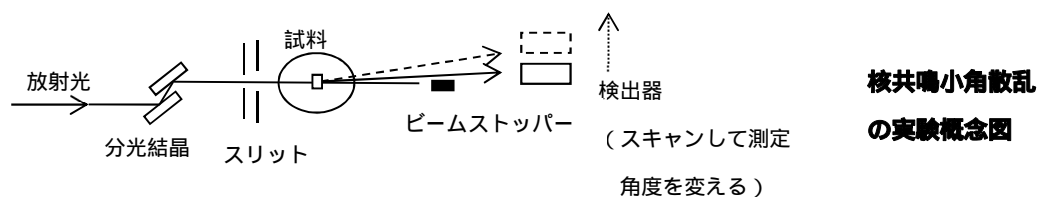
これらの両分光法のみスバウアーパラメータを総合的に解釈することにより、磁気秩序と超伝導の共存相の空間的描像を明らかにすることを目的とするものであった。

しかしながら、(B)磁場下メスバウアー分光については、当初の計画を変更する必要が生じた。磁場下メスバウアー分光を行うために、磁場を発生させるのに用いる超伝導マグネットには、液体ヘリウムを大量に使用する必要があるが、世界的なヘリウムの供給減少が急激に進み、価格の高騰や供給先の制限があり、入手が非常に難しくなるという当初予想しなかった事態が生じた。そのため、磁場を印加しない通常のメスバウアー分光を用いる研究のみで研究を行った。本研究課題としては、メスバウアー分光は補助的な評価に使用し、(A)核共鳴小角散乱を中心に研究を行うこととなった。

### 3. 研究の方法

核共鳴小角散乱の実験手法は、既存の測定装置が存在しないため、測定装置を構築する必要があった。放射光をシリコン単結晶の分光結晶により分光し、鉄 57 の共鳴エネルギー(14.4keV)に調整して、高い時間分解能を持つアバランシュフォトダイオード (APD) 検出器にて核共鳴散乱による時間遅れ成分の核共鳴時間スペクトルを測定する。小角散乱の角度プロファイル測定は、試料を通過した散乱光の角度を、検出器の位置をスキャンすることで行えるよう測定系を構築した。

核共鳴小角散乱の角度プロファイルは、微小領域の形状や界面のラフネスなどについての情報を持っているため、その情報を抽出して評価する必要がある。角度プロファイルの評価の方法は通常の一般的な小角散乱の解析手法を応用して行うことが可能であるが、これを核共鳴小角散乱に応用して解析を行う既存のソフトウェアは存在しなかった。本研究では、核共鳴小角散乱を解析するプログラムを作成し、微細組織のサイズや形状などの評価を行うためのソフトウェアの確立を行った。構築された装置にて測定を行って、スペクトルの解析を行い、本研究の目的を遂行するため、総合的に解析結果の考察を行った。



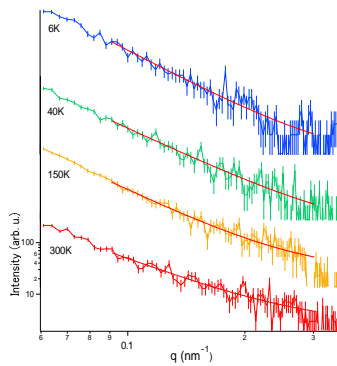
### 4. 研究成果

本研究により、核共鳴小角散乱の手法を開発し、それを実用化することに成功した。これを用いて、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  における超伝導と磁気秩序の共存状態の描像についての研究を進展させることができた。核共鳴小角散乱は、これまでに測定が難しかった電子状態の異なる微細組織の研究に応用することが可能であることから、さまざまな鉄化合物に対して核共鳴小角散乱を応用した研究へと波及させた応用実験が可能であることを実証することができた。

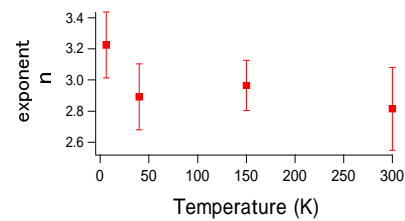
鉄系超伝導体  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  の磁気秩序と超伝導の共存する相についての研究においては、そ

の共存領域の、 $x=0.2$  の試料を作成して実験を行った。この試料のメスbauer効果の実験と磁化率測定の実験から、磁気秩序を 90K 以下で示し、超伝導は 40K 以下で示すことを測定から評価し、共存する相が存在することを確認した。

核共鳴小角散乱は散乱ベクトルの大きさ  $q$  としておよそ  $0.06$  から  $0.3\text{nm}^{-1}$  の領域で実験を行った。核共鳴小角散乱の角度プロファイルの温度変化の測定に成功し、このスペクトルから、磁気秩序と超伝導の共存状態に関する描像に関する情報を得ることができた。もし、共存状態において、ある特定のサイズをもって相分離を生じている場合、そのサイズに特徴的な角度プロファイルの変化を生じると予想された。しかしながら、核共鳴小角散乱の角度プロファイルの温度変化において、共存領域においても、角度プロファイルのスペクトルに大きな変化が生じていないことがわかった。測定された散乱ベクトルの大きさは特徴的なサイズと対応付けられるが、 $0.06$  から  $0.3\text{nm}^{-1}$  の領域はその逆数の数 nm から数十 nm の大きさのサイズに相当する。すなわち、数 nm から数十 nm の大きさの特徴的なサイズの相分離が生じるという描像では、解釈できないということを示唆する結果が得られた。このことから、共存状態において、磁気秩序相と超伝導相があるサイズをもって明らかな相分離をしているわけではなく、2つの相は複雑な構造をしてさまざまなサイズを持っていることを示唆する結果が得られた。



(a)



(b)

図. (a)  $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の核共鳴小角散乱のプロファイルの温度変化と (b) 指数関数のべき指数の温度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda, and S. Kishimoto	4. 巻 2054
2. 論文標題 Nuclear Resonant Small-Angle Scattering for Investigation of Microstructures in Electronic States	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 50013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5084631	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shinji Kitao, Masayuki Kurokuzu, Yasuhiro Kobayashi, Makoto Seto	4. 巻 240
2. 論文標題 125Te-Mossbauer study of Fe <sub>1.1</sub> Te and FeTe <sub>0.5</sub> Se <sub>0.5</sub> superconductor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Hyperfine Interactions	6. 最初と最後の頁 112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-019-1652-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda, and S. Kishimoto
2. 発表標題 Nuclear Resonant Small-Angle Scattering for Investigation of Microstructures in Electronic States
3. 学会等名 The 13th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北尾真司, 黒葛真行, 小林康浩, 瀬戸誠, 依田芳卓, 岸本俊二
2. 発表標題 核共鳴小角散乱による電子状態の微細構造観測手法の開発
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda, and S. Kishimoto
2. 発表標題 Coexistence of Superconductivity and Magnetic Order in Under-Doped Fe-Based Superconductor Ba <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> Studied by Nuclear Resonant Small-Angle Scattering
3. 学会等名 The International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect(ICAME2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 北尾真司, 黒葛真行, 小林康浩, 瀬戸誠, 依田芳卓, 岸本俊二
2. 発表標題 核共鳴小角散乱によるアンダードーブ鉄系超伝導体Ba <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> の磁気秩序と超伝導の共存
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 北尾真司, 黒葛真行, 小林康浩, 瀬戸誠
2. 発表標題 Ba <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> のネマティック秩序相の強磁場下メスバウアー分光
3. 学会等名 日本物理学会 2016年秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, and M. Seto
2. 発表標題 125Te-Mossbauer Study of Fe <sub>1.1</sub> Te and FeTe <sub>0.5</sub> Se <sub>0.5</sub> Superconductor
3. 学会等名 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mossbauer Effect(MECAME2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, M. Seto, Y. Yoda, and S. Kishimoto
2. 発表標題 Magnetic Microstructures in Fe-Ni-C Alloy Studied by Nuclear Resonant Small-Angle Scattering
3. 学会等名 The International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect(ICAME2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北尾真司, 小林康浩, 黒葛真行, 瀬戸誠, 依田芳卓, 岸本俊二
2. 発表標題 核共鳴小角散乱によるFe-Ni-Cの磁氣的微細組織の観測
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考