

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K13996

研究課題名（和文）異常な磁気輸送特性を示すカゴメ格子金属の物質開発と物性解明

研究課題名（英文）Development and investigation of kagome metal materials with unconventional magnetotransport properties

研究代表者

石川 孟 (Ishikawa, Hajime)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：70843192

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）：二次元のカゴメ格子や八ニカム格子を持つ金属では、電子のバンド構造に線形な分散関係や平坦な領域が現れ、一般的な金属とは大きく異なる電子物性を示すことが期待されているが、そのような物質の例は限られている。本研究では、3d遷移金属である鉄のカゴメ格子を有する金属として YxFe6Sn6 の物性を解明し、鉄のスピン、格子、伝導電子が強く結びついた物質であることを明らかにした。また、5d遷移金属であるオスミウムの八ニカム格子を有する La21Os2 という新たな超伝導物質を発見し、電子相転移と超伝導が競合する新しい物質として提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次元のカゴメ格子や八ニカム格子を持つ金属では、格子の対称性に起因して一般的な金属とは大きく異なる性質を示すと考えられています。本研究では、遷移金属のカゴメ格子や八ニカム格子をもつ新しい物質を合成して性質を明らかにし、磁性と電気伝導性の強い結びつきや、超伝導といった特異な電子物性を観測しました。以上の成果は、物性物理分野の中心的な課題の一つである、電子自由度の秩序と電気伝導性の相関に関する研究に新たな舞台を提示しました。

研究成果の概要（英文）：Metallic materials with two-dimensional kagome or honeycomb lattices are expected to exhibit linear dispersion or flat region in the electronic band structure and show electronic properties that are significantly different from those of ordinary metals, however, such examples are limited. In this study, we have investigated the physical properties of a 3d transition metal kagome system YxFe6Sn6 and revealed that it is a material where the spin, lattice, and the conduction electrons of iron are strongly coupled. We also discovered a new superconductor La21Os2 , which has a honeycomb lattice of the 5d transition metal osmium. We have proposed it is a new material that exhibits a competition between the electronic phase transition and superconductivity

研究分野：物性物理学

キーワード：カゴメ格子金属 八ニカム格子金属 磁性 超伝導 パルス強磁場

1. 研究開始当初の背景

三角形が頂点を共有して連なった二次元格子であるカゴメ格子に元素が並んだ金属では、線形のバンドが交差するディラック点や分散のないフラットなバンドがバンド構造に現れることが知られており、電子物性を担うと考えられている。近年、遷移金属のカゴメ格子を有する金属において、電荷密度波、超伝導、磁性と電気伝導性の結合といった、興味深い物理現象が報告されている。特に、3d 遷移金属の一つであるバナジウムがカゴメ格子を持つ金属間化合物が集中的に研究されている。しかしながら、物質のバリエーションが限られていることから、バンド構造と電子物性の関連の系統的な研究が困難であった。このため、同じバナジウムのカゴメ格子を持つが、既存の物質とは異なる結晶構造を持つ物質や、異なる遷移金属のカゴメ格子をもつ物質といった、新たな研究の対象となる物質の開発が望まれている。

また、ディラック点やフラットバンドといったカゴメ格子に特徴的なバンド構造は、カゴメ格子と同様に六方晶の対称性を有する八ニカム格子においても現れることが知られている。八ニカム格子を有する物質や超伝導体は、主に p 軌道が電子物性を担う物質における研究が盛んであり、遷移金属の八ニカム格子を持つ物質の例はほとんど知られていない。このため、特異なバンド構造に由来する電子物性の探索、および、カゴメ格子を持つ物質の物性解明のための比較対象として、遷移金属の八ニカム格子を有する物質の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属のカゴメ格子を持つ物質として、 RM_6Sn_6 (R = 希土類元素, M = 遷移金属元素) という化学組成を有する物質群に着目した。特に、詳細な電子物性が未知である M = バナジウム、および、 M = 鉄のカゴメ格子を有する物質の単結晶試料を育成し、物性を評価することによって、カゴメ格子を持つ金属の新たな研究対象を開拓することを目的とした。さらに、これらの新しい物質と既存の物質の物性を比較することにより、カゴメ格子をもつ金属に特有な電子物性を明らかにすることを目的とした。

また、カゴメ格子と類似したバンド構造を有することが期待される物質として、遷移金属の八ニカム格子を有する La_2IM_2 (M = 遷移金属元素) という化学組成をもつ化合物に着目した。この化学組成をもつ物質の物性はほとんど知られていないため、純良な試料を育成し、基礎的な電子物性を評価することを目的とした。

さらに、特異なバンド構造に起因した電子物性は、例えば線形磁気抵抗や異常ホール効果といったように、磁場中でその特徴が現れやすいことが知られている。そこで、60 テスラ程度の高い磁場領域までの物性評価を行い、電子物性を観測することを目的とした。

3. 研究の方法

RM_6Sn_6 の単結晶試料は溶融金属中でのフラックス法で育成した。 La_2IM_2 の粉末、および、単結晶試料は密閉容器内での固相反応により合成した。

合成した試料に対して、X 線回折実験、SEM-EDX による結晶構造、化学組成の評価を行った。得られた純良な試料に対して、幅広い温度、磁場領域において、磁化、電気抵抗、比熱といった基礎的な物性評価を実施し、電子物性を評価した。 RM_6Sn_6 型の化合物に対しては、パルス磁場中で、60 テスラ程度の磁場領域までの磁化、磁歪、電気抵抗の測定を実施した。

4. 研究成果

(1) 試料の育成、評価

RM_6Sn_6 型の化合物に関しては、Sn をフラックスとすることにより数ミリメートルの大きさを持つ単結晶を得ることに成功した。 M = バナジウムのカゴメ格子を持つ物質では六角形の平板状の単結晶が得られた。(下図参照。)

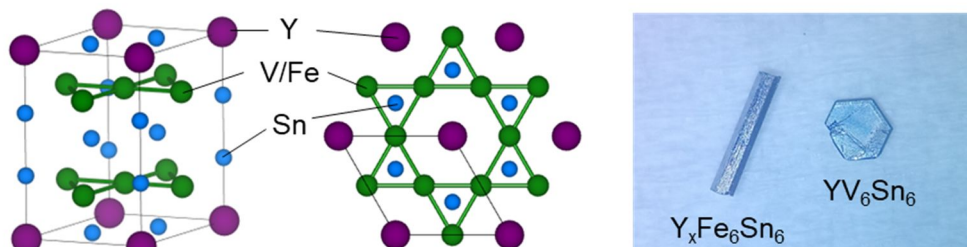


図: RM_6Sn_6 の結晶構造(左)と合成した単結晶(右)。

本研究ではパルス磁場中での電気抵抗測定を念頭に置いていた。パルス磁場中での測定は、大きな電磁ノイズのために電気抵抗の大きな試料が必要であるが、質の良い単結晶では低温での電気抵抗の大きさがマイクロオーム程度まで小さくなることが分かった。このため、育成した結晶をそのまま物性測定に用いることはできなかった。様々な微細加工技術を用いて結晶をより薄

い短冊状に加工することを試みたが、加工の最中に結晶が割れることが分かり、十分な物性測定を行うことができなかった。しかしながら、平板状の結晶はバンド構造を直接観測する光電子分光の測定に適しているため、共同研究者に提供した。

$M =$ 鉄の化合物に関しては細長い棒状の単結晶が得られた。この形状によって電気抵抗が比較的大きな試料が得られ、種々な物性測定を実施することができた。

La_2M_2 に関しては、 $M = \text{Os}$ 、および、 Ru の物質について、物性研究に適した純良な粉末試料、および、100 マイクロメートル程度の大きさの平板上の単結晶が得られた。

(2) $\text{Y}_x\text{Fe}_6\text{Sn}_6$ の電子物性の解明

試料評価の結果、文献では YFe_6Sn_6 という化学組成が報告されていたが、得られた単結晶では Y が 20% 程度欠損していることが分かった。また、他の RM_6Sn_6 型の化合物は六方晶の空間群に属するのに対し、合成した試料は直方晶系に属することが分かった。以上の知見はバンド構造や電子数に可変性があることを示しており、物質開発の観点からは重要な知見である。

物性測定の結果、およそ 550 K において反強磁性秩序を示すことが明らかになった。また、パルス強磁場中での物性測定の結果、20 テスラ程度の磁場でスピントロップ転移を示すことが明らかになった。スピントロップ転移に伴い、電気抵抗が急激に減少する振る舞いや、金属としては比較的大きな磁歪を示すことが明らかとなった。(下図参照。)

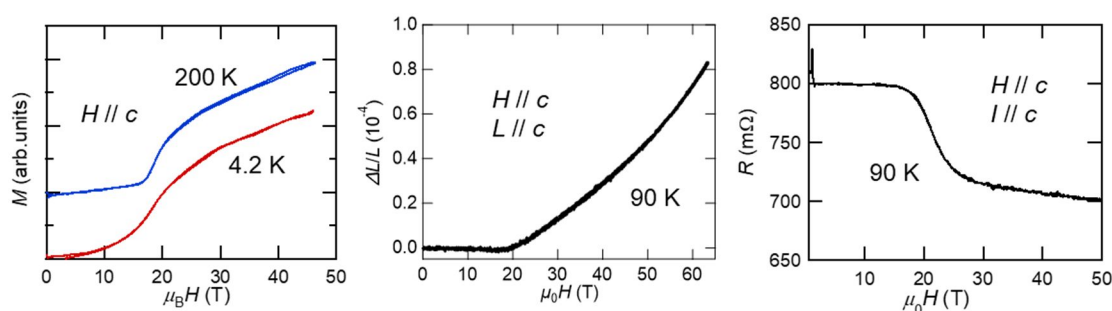


図: $\text{Y}_x\text{Fe}_6\text{Sn}_6$ の磁化(左)、磁歪(中央)、電気抵抗(右)の磁場依存性。

一般にスピントロップ転移は温度が上昇すると熱揺らぎの効果によって転移がブロード化することが期待されるが、本物質では低温で高温よりもスピントロップがブロードに生じるという特異な振る舞いが観測された。これは、おそらく低温で何らかの磁気揺らぎが発達しているためと思われる。また、本物質は自発磁化を示さないが、低温で異常ホール効果とよく似たホール抵抗が観測された。低温で発達した磁気揺らぎが異常なホール効果を生じさせる一因と考えられる。以上のように、 $\text{Y}_x\text{Fe}_6\text{Sn}_6$ ($x \sim 0.8$) という、カゴメ格子を組む鉄のスピ、伝導電子、格子が強く結びついた新たなカゴメ格子金属系を提示することができた。

(3) La_2Os_2 における超伝導と前駆相転移の発見

Os のハニカム格子を有する La_2Os_2 の多結晶試料に対して電気抵抗、磁化、比熱の測定を実施し、12 K という比較的高い温度においてバルク超伝導を示すことを発見した。また、配向試料に対する電気抵抗測定、および、微小な単結晶に対するトルク測定を用いて上部臨界磁場を評価したところ、ハニカム格子面に平行に磁場を印加した場合に、少なくとも 12 テスラを超える高い上部臨界磁場を有することが明らかとなった。(下図参照。)

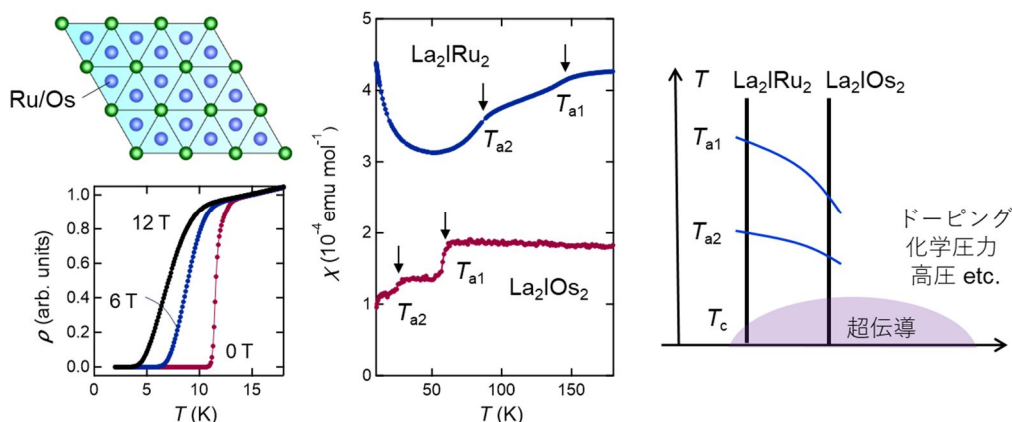


図: La_2M_2 の結晶構造(左上)、電気抵抗の温度依存性(左下)、磁化率の温度依存性(中央)と、今後解明が期待される電子相図(右)。

また、超伝導に先立ち、60 K と 30 K に磁化の減少を伴う何らかの相転移が存在することを見出

した。我々は Os と同族の遷移金属元素である Ru のハニカム格子を持つ La_2IRu_2 においても、超伝導とそれに先立つ相転移を報告しており、 La_2IOs_2 において観測された物性とよく類似している。Os と Ru の物質を比較すると、高温に存在する相転移を抑制すると超伝導が増強されている。高温に何らかの電子的な相転移が存在し、それを抑制するとその揺らぎによって超伝導が増強される振る舞いは、銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体、電荷密度波を示すカゴメ格子系など、様々な系において見出されている。過去に調べられてきた系と本系が異なる点として、磁性を伴わず、スピン軌道相互作用の強い $5d$ 、および、 $4d$ 電子が主な電子物性を担うといった特徴があり、超伝導と相転移の相関を示す新たな系を発見することができたといえる。今後の研究として、超伝導の対称性の解明、相転移によるバンド構造の変化の解明、関連する超伝導物質の開発があげられる。物性物理、および、無機化学の様々な方向への展開が期待される興味深い物質系を発見することができたといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hajime Ishikawa, Takeshi Yajima, Daisuke Nishio-Hamane, Shusaku Imajo, Koichi Kindo, Mitsuaki Kawamura	4. 巻 7
2. 論文標題 Superconductivity at 12 K in La210s2: A 5d metal with osmium honeycomb layer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 54804
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.7.054804	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 -

1. 著者名 Daigorou Hirai, Takahito Anbai, Takako Konoike, Shinya Uji, Yuya Hattori, Taichi Terashima, Hajime Ishikawa, Koichi Kindo, Naoyuki Katayama, Tamio Oguchi, Zenji Hiroi	4. 巻 35
2. 論文標題 Fermi surface and light quasi particles in hourglass nodal chain metal -Re02	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 405503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ace22c	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2件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石川孟
2. 発表標題 アニオン遷移金属八ニカム層を有するLa210s2における12 Kでの超伝導
3. 学会等名 第33回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石川孟
2. 発表標題 5dアニオン遷移金属八ニカム格子をもつLa210s2におけるTc = 12 Kの超伝導
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------