

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540371

研究課題名(和文) 鉄テルルセレン超伝導体の鉄とテルル双方のメスバウアー効果による磁性と超伝導の関係

研究課題名(英文) Magnetism and superconductivity in FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> superconductor studied by Fe and Te Mossbauer spectroscopy

研究代表者

北尾 真司 (Kitao, Shinji)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：00314295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は鉄系超伝導体のうち最も単純な構造をもつ鉄テルルセレン系を対象として、鉄とテルルの双方のメスバウアー効果を測定することで、その複雑な磁気秩序の起源を解明し、超伝導機構の理解を目指すものである。本研究の主要な成果の一つは、鉄とテルルの双方のメスバウアー効果を測定することで、鉄が磁気秩序を持つ際に、鉄のみならずテルルにも内部磁場が生じていることを見出したことである。このことは、鉄とテルルの混成により鉄の電子状態がテルルの電子状態に影響を及ぼしていることを示す重要な結果である。

研究成果の概要(英文)：In this study, Fe- and Te- Mossbauer spectroscopies were applied to a Fe-based superconductor, FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>. One of the main results was that we have observed internal magnetic field not only for Fe but also for Te when it has the antiferromagnetic order. This fact implies that the magnetic order in Fe affects the electronic state of Te through hybridization between Fe and Te orbitals.

研究分野：物性物理学

キーワード：鉄系超伝導 メスバウアー効果 テルル 磁気秩序 内部磁場

## 1. 研究開始当初の背景

2008年2月に鉄オキシブニクタイト化合物  $\text{LaFeAsO}$  にフッ素をドーピングすることで、約 26K の転移温度にて超伝導を示すことが発見されたことにより、超伝導物質探索の方向付けが一転し、未解明の超伝導メカニズムの解明に向け急速に研究が進展してきた。研究代表者は、鉄オキシブニクタイト化合物  $\text{LaFeAsO}$  の超伝導の発見者のグループと協力し、この種の鉄系超伝導体において重要な役割を示す鉄の磁性について研究を行い、非超伝導体の母物質では鉄の磁気秩序が生じるが、フッ素をドーピングした超伝導体では鉄の磁性が抑制されていることを明確にし、超伝導のメカニズム解明の鍵となる情報を提供することができた(S. Kitao et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77(2008)103706)。さらに、外部から磁場を印加することにより、鉄の磁気秩序が反強磁性的であることを明確にするなどの多くの成果が得られた(S. Kitao et al. J. Phys. Conf. Ser. 217(2010)012120)。これらの研究の主な手段として鉄 57 メスバウアー効果を用いたが、メスバウアー効果は鉄の電子状態や磁気モーメントに関しての格好の研究手段であり、特に鉄系超伝導体においては鉄が重要な役割をしていることをすでに明らかにすることができた。これらの鉄系超伝導体の関連化合物として、鉄のまわりの局所構造が似ているいくつかの異なる構造をもつものも発見された。なかでも“11系”とよばれる鉄セレン化合物  $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}$  は、鉄系超伝導体のなかで最も単純な構造をしており、超伝導の本質を解明する上でその磁性を明らかにすることは大変重要であると考えられている。またセレンをテルルに置換した鉄テルルセレン化合物  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  ではテルル置換により一旦、超伝導転移温度が向上するが、完全にテルルに置換した物質では超伝導が生じなくなり、複雑な磁気構造をもつことが知られている。これらの“11系”超伝導体は、 $\text{LaFeAsO}$  系と異なる特徴をもつことから超伝導機構自体も共通のメカニズムで議論ができるかどうかなど多くの疑問がもたれており、さらなる研究の進展が期待されている。特に、磁性と超伝導という相容れない相が共存する状態が存在するということや、磁気モーメントの大きさが理論計算や中性子散乱による実験値とメスバウアー効果による実験値が一致しないなど、単純な結晶構造にもかかわらず、未解決の問題がいくつも存在しており、“11系”の超伝導機構の解明は鉄系超伝導メカニズム解明の突破口となる可能性も大きい。したがって、一般的な鉄 57 メスバウアー効果だけでなく、テルル 125 メスバウアー効果を組み合わせることで双方の情報を得ることや、強磁場下メスバウアー測定により磁性についてのより詳細な情報を得ることにより、超伝導機構の解明が進展する可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、鉄とテルルの双方のメスバウアー効果からそれぞれのメスバウアーパラメータを抽出する。メスバウアーパラメータには、アイソマーシフト、四極子分裂、内部磁場があるが、いずれも超伝導との関連性に重要な意味をもつ。アイソマーシフトは原子核位置の s 電子密度の指標であるが、周囲の原子へ電子を供与している程度が判明し、結合の共有結合性すなわち遍歴性の程度が判明する。四極子分裂は原子核位置の電場勾配の指標であるが、超伝導転移温度と密接に関係する正四面体構造からの歪みとも関連する。内部磁場は磁気モーメントの大きさの直接的な指標であることから、鉄とテルルの磁気モーメントの大きさをそれぞれ別々に直接評価できる。特にテルルのメスバウアーデータはこれまで測定例がないことから、磁気構造と超伝導との関連性を理解する上で重要な情報である。

また、強磁場を印加したメスバウアー効果の測定を行う。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が、反強磁性相作用と異方性相互作用の大きさにより、その磁場依存性の振舞いが異なってくる。これを利用して反強磁性相互作用の大きさを評価することができる。反強磁性相互作用の大きさは、超伝導の理論的なアプローチでは不可欠のパラメータであるが、これまで測定例がほとんどないことから、定量的な数値を示すことの意義は大きい。

## 3. 研究の方法

(1) 鉄 57 およびテルル 125 同位体でエンリッチした鉄テルルセレン化合物単結晶の合成。

本研究の測定には測定データを効率よく収集するために鉄 57 およびテルル 125 でエンリッチした試料を作成する。本研究の対象となる鉄テルルセレン化合物については、予備的な試行によりすでに良質な単結晶を作成することに成功しているが、同位体は少量しか使用できないため、収率のよい単結晶の合成手法を確立する必要がある。また、テルルとセレンの組成を変化させた場合に単結晶が生成しにくい組成が存在するため、確実に良質な単結晶を合成できる条件を確立するための予備的な試料作製を十分に行った後、同位体にて本研究に用いる試料の作成を行うことが必要である。

本研究で使用する試料の評価は、以下の既存の装置および共同利用実験装置において行う。

- ・ X線回折測定：不純物の有無や単結晶性の程度について評価を行う。
- ・ 電気伝導率測定：試料の質の評価と超伝導転移温度の確認を行う。
- ・ SQUID による磁化測定：試料の質の評価と

超伝導転移温度の確認を行う。

・鉄 57 メスbauer効果：鉄のメスbauerパラメータの評価を行い、鉄の磁気転移の生じる温度、鉄の電子状態および磁気モーメントについての情報を取得する。

(2) テルル 125 メスbauer分光の効率化の開発とその解析手法の確立。

テルル 125 メスbauer分光では、テルル 124 を用いて合成した線源化合物を原子炉にて中性子照射を行って線源を作成し、固化作業等の物理的操作を行うことが必要である。高い線量の非密封放射性同位元素の取扱が必要であるため、安全性に十分留意した実験方法を確立する必要がある。また、より多くの測定データを得るためには、測定手法の効率化を行う必要がある。そのための検出器の改良や測定系の開発を行い、効率よく測定が可能な手法を確立する。

テルル 125 メスbauer分光の解析手法が十分確立していない。それは鉄に比べて分解能が悪いため、いくつかのパラメータがスペクトル上区別できないことがあり、詳細な決定が難しいことがある。しかし、条件の異なる測定データを合わせて用い、またスペクトル形状の少しの違いからそれらを区別して解析することは可能である。これをもとにいくつかのスペクトルを同時にフィットしてメスbauerパラメータを無矛盾に抽出するためのプログラムを開発し、その解析手法を確立する。

(3) 強磁場下メスbauer測定解析手法の確立。

強磁場下メスbauer分光は既存の装置にて測定が可能であるが、その解析手法は必ずしも確立していない。反強磁性体の強磁場下での磁気モーメントの振舞いを記述する理論的モデルからメスbauerスペクトルを再現し、それを実験データにフィットさせて反強磁性相互作用の大きさを評価するための解析ソフトウェアを作成し、解析手法を確立する。また、内部磁場と四極子分裂が同時に存在する場合に、強磁場下で磁気モーメントの方向が変化するが、それにより磁気モーメントの方向と電場勾配の方向の関係を明確にすることができる。

鉄とテルル双方について、強磁場下での測定を行い、それらの結果をもとに、反強磁性相互作用と、磁気モーメントの大きさや向きに関する情報についての議論を行い、超伝導と磁気秩序の関係性について、鉄とテルル双方の情報を合わせて総合的に理解をすることを目指す。

#### 4. 研究成果

本研究の目的における当初の手法としては原子炉で生成した線源によるテルルのメスbauer分光であったが、福島第一原子力発電所の事故の影響で、使用予定の研究用原子炉の運転計画についても大幅な変更があ

ったため、当初の予定していた原子炉によるテルルのメスbauerの実験は限定的なものとなった。しかしながら、放射光施設を用いたテルルのメスbauer分光を実用化し、それを用いた実験を行うことができたことで、本研究の目的の一つである鉄のみでなく

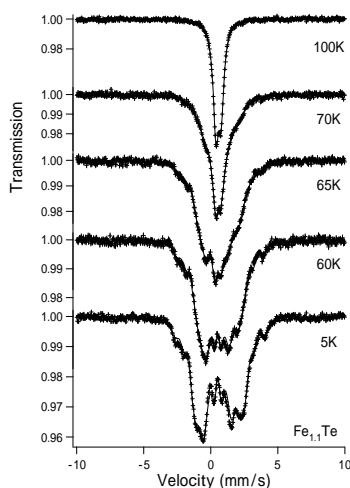


図 1.  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$  の  $^{57}\text{Fe}$  メスbauerスペクトルの温度変化

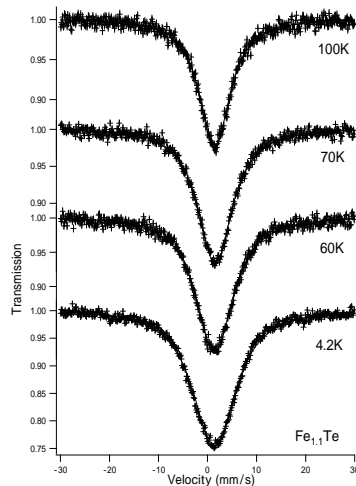


図 2.  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$  の  $^{125}\text{Te}$  メスbauerスペクトルの温度変化

テルルのメスbauer分光を行うことが実現することができた。図 1 および図 2 にそれぞれ、鉄およびテルルの代表的なメスbauerスペクトルを示した。本研究においては、鉄とテルルの双方のメスbauer分光を行い、両者の結果から新しい知見を得ると言う意味で、多くの知見が得られた。特に重要な成果としては以下の結果が挙げられる。

(1) 鉄とテルルのメスbauer分光の双方を行うことにより、鉄の磁気秩序に伴い、鉄の内部磁場が生じると同時に、テルルにおいても内部磁場が生じていることを発見した。鉄とテルルから構成される  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$  中で、テルルの内部磁場を直接観測したことは大きな

意義があり、この系の複雑な磁気構造を解明する鍵となる重要な成果と位置付けられる。(2) テルルの内部磁場の温度依存性が、鉄の内部磁場の温度依存性とほぼ一致していることを見出した。その結果、テルルの内部磁場が鉄の磁気秩序によって生じている確証が得られた。このことは、鉄とテルルの電子状態に混成が生じており、鉄の電子状態がテルルの電子状態に影響を与えているということを示す重要な結果である。

そのほか、強磁場下メスバウアー効果を鉄およびテルルの双方の実験を行い、複雑な磁気構造の解明に向けた情報を提供することができたほか、核共鳴前方散乱からメスバウアーパラメータの異方性の研究など多くの成果が得られている。

一方、本研究を開始した後に、ある種の鉄系超伝導体において、磁気秩序の生じる温度より高温側に置いて、電子ネマティック秩序と呼ばれる相が存在することが発見された。(S. Kasahara, et al., Nature **486** (2012) 382.) この発見を受け、本研究の目的を進展させ、電子ネマティック相の電子状態についても、研究内容を進展させることにした。その結果、電子ネマティック相の電子状態についての数多くの知見が得られ、本研究から派生した大きな成果と言える。得られた主な知見は以下のものである。

(3) 鉄系超伝導体、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  において、磁気転移点より高温に存在するとされる電子ネマティック相の生じる領域において、メスバウアー効果の線幅の増大が確認された。電子ネマティック相では微小な構造異方性が生じることが示唆されているが、メスバウアー効果の線幅の広がり、構造異方性による小さな四極子分裂が生じていると考えられ、矛盾しない結果が得られた。

(4) 鉄テルルセレン化合物  $FeTe_{1-x}Se_x$  においても、磁気秩序より高温でメスバウアー効果の線幅の増大が観測された。これは電子ネマティック相によるものと考えられ、電子ネマティック相が鉄系超伝導体の“11系”においても存在していることを明らかにした。

#### 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 1件)

Masayuki Kurokuzu, Shinji Kitao, Yasuhiro Kobayashi, Makina Saito, Ryo Masuda, Takaya Mitsui, Yoshitaka Yoda, and Makoto Seto  
125Te-Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy of Fe<sub>1.1</sub>Te and FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>  
J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 044708 (4

pages)、査読有  
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.044708>

[学会発表](計 6件)

S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, M. Saito, M. Seto, X.W. Zhang, and S. Kishimoto  
Magnetism of Fe<sub>1.1</sub>Te Studied by 125Te- and 57Fe-Mössbauer Spectroscopy and 57Fe-Nuclear Resonant Forward Scattering International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME-2015)  
Hamburg, Germany  
2015/9/13-18

北尾真司, 黒葛真行, 小林康浩, 増田亮, 齋藤真器名, 瀬戸誠, 張小威, 岸本俊二  
125Te および 57Fe メスバウアー分光と 57Fe 核共鳴前方散乱による Fe<sub>1.1</sub>Te の磁気秩序  
日本物理学会第 70 回年次大会  
2015/3/21-24

北尾真司, 黒葛真行, 小林康浩, 増田亮, 瀬戸誠  
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メスバウアー効果  
日本物理学会 第 69 回年次大会  
東海大学湘南キャンパス  
2014/3/27-30

北尾真司, 黒葛真行, 小林康浩, 齋藤真器名, 瀬戸誠  
磁場下メスバウアー分光および核共鳴前方散乱による FeTe の磁性  
日本物理学会 2013 年秋季大会  
徳島大学  
2013/9/25-28

S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, M. Saito, M. Seto, T. Mitsui, X. W. Zhang, and S. Kishimoto  
Magnetism of FeTe Studied by Applied-Field 57Fe-Mössbauer Spectroscopy and Nuclear Resonant Forward Scattering International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME-2013)  
Opatija, Croatia  
2013/9/1-6

北尾真司, 黒葛真行, 小林康浩, 増田亮, 三井隆也, 瀬戸誠  
鉄系超伝導体母物質のネマティック秩序とメスバウアー分光  
日本物理学会 第 68 回年次大会  
広島大学  
2013/3/26-29

6. 研究組織

(1)研究代表者

北尾真司 (KITA0, Shinji)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号： 0 0 3 1 4 2 9 5

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

黒葛真行 (KUROKUZU, Masayuki)

京都大学・原子炉実験所・非常勤研究員