

鉄系スピンラダーの物性研究

A study on the Fe-based ladder compounds

(日本物理学会推薦)

代表研究者 東北大学 大串 研也 Tohoku University Kenya OHGUSHI
共同研究者 東京大学 平田 靖透 University of Tokyo Yasuyuki HIRATA

We have investigated electronic properties of Fe-based ladder compounds, BaFe_2S_3 , BaFe_2Se_3 , and CsFe_2Se_3 . These compounds show an insulating behavior due to the prominent strong correlation effect in the low-dimensional structure. The variation of charge gap is well understood according to the chalcogen height from the ladder plane and the electron filling of Fe $3d$ bands; the former controls the hybridization between Fe $3d$ and chalcogen p orbitals. The compounds undergo the antiferromagnetic transition into the stripe- and block-type magnetic structure at low temperatures. The details of magnetic properties including the magnetic transition temperature, the magnetic moment direction, and the magnetic moment size are determined by the delicate balance among relevant energy scales of internal degrees of freedoms (bandwidth, Coulomb energy, electron-phonon coupling, and so on). Our study gives a good platform to pin down the role of electron correlation effect and elucidate the microscopic mechanism of high temperature superconductivity in Fe-based chalcogenide and pnictides.

研究目的

2008年の鉄系高温超伝導体の発見以降、関連研究が爆発的になされてきた。これまでに膨大な量のデータが蓄積され、超伝導発現機構の解明が進みつつある。多くの鉄系超伝導体ファミリーにおいて、超伝導相はストライプ型反強磁性相に隣接している。従って、超伝導発現機構の解明のためには反強磁性相の電子論的理解が不可欠であるが、未だに万人の納得する理解が得られていない。

鉄系超伝導体の発見当初においては、フェルミ面のネスティングに起源を求める遍歴描像と、最近接と次近接のスピン間相互作用の拮抗に起源を求める局在描像の間で論争があった。前者は、鉄系超伝導体は金属であるという事実に支持されており、後者は反強磁性モーメントが比較的大きいことに支持されている。こうした遍歴と局在の拮抗という古くからの問題に加えて、軌道の自由度の重要性も指摘されている。反強磁性相で観測される斜方晶歪は軌道秩序に対応しており、これがスピン間相互作用にも異方性を生み出しストライプ型反強磁性相を安定化

しているというシナリオである。

ストライプ型反強磁性相の微視的起源は、超伝導発現機構と直接関わっている。反強磁性相が遍歴描像で理解されるのであるならば、反強磁性揺らぎが媒介となってクーパーペアが形成され、 $s+$ 波の超伝導相が誘起されているという比較的単純な理解が可能である。一方で、反強磁性相が軌道秩序に基づき理解されるのであるならば、軌道揺らぎが媒介となってクーパーペアが形成され、 $s++$ 波の超伝導相が誘起されている可能性も考慮する必要がある。さらに、反強磁性相が局在描像で理解されるのであるならば、電子相関効果が顕著であることを示唆しており、電荷揺らぎがクーパーペア形成に重要な役割を果たしている可能性がある。

これまで発見された鉄系超伝導体は、全てFeの正方格子を構成ユニットとして含んでいる。銅酸化物高温超伝導体の研究において、1次元鎖系・梯子系・多層系など多彩な格子を有する物質の電子物性を調べ比較することで、包括的な知見が得られたことを考慮に入れると、様々な格子トポロジーを有する鉄

系化合物の物性に興味を持たれる。こうした観点から、本研究課題では、梯子型格子を有する鉄系化合物 BaFe_2S_3 , BaFe_2Se_3 , CsFe_2Se_3 に着目した。梯子型格子のような 1 次元構造では、バンド幅が狭くなり遍歴性が抑制されることで強相関効果が顕在する。従って、梯子型鉄系化合物の物性を、正方格子を有する鉄系化合物の物性と比較することで、遍歴描像と局在描像のいずれかが適切であるかについて有用な情報が得られることが期待される。

研究経過

本研究では、物質合成と物性測定を相乗的に実施することで、梯子型鉄系化合物 BaFe_2S_3 , BaFe_2Se_3 , CsFe_2Se_3 の物性を解明した。その具体的な研究内容は下記の通りである。

梯子型鉄系化合物の単結晶を、セルフフラックス法を用いて育成した。出発原料は Ba, Fe, S, Se, CsSe_x であり、定比に混合した原料をカーボン坩堝に入れ、石英管中で 1000°C から徐冷することで、最大 $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ の針状の形状を有する単結晶を得た。得られた単結晶を多結晶/単結晶 X 線回折により評価した。

基礎物性測定装置を利用し、電気抵抗率を評価した。赤外領域から紫外領域の反射スペクトルを測定し、Kramers-Kronig 変換を施すことで光学伝導度を得た。また、共同研究者に光電子分光実験を依頼し、微視的視点から電子構造の解明に取り組んだ。

SQUID・基礎物性測定装置を利用し、磁化率・比熱を評価した。また、熱伝導率を測定し、スピンによる熱輸送について調べた。さらに、共同研究者にメスbauer分光および中性子回折実験を依頼し、微視的観点から磁性の解明に取り組んだ。

元素置換と圧力印加の二つの手法を用いることで、電荷ギャップと反強磁性秩序を崩壊させ、金属化・超伝導化することを目指した。圧力下の物性研究は、複数の研究グループとの共同研究により実施した。

考察

始めに電氣的性質について述べる。 BaFe_2S_3 , BaFe_2Se_3 , CsFe_2Se_3 のいずれの物質も、絶縁体的挙動を示すことが分った。これは正方格子を有する鉄系超伝導体が金属的であると対照的であり、低次元系において電子の運動が制約され電子相関効果が増大したためだと考えられる。より仔細に物質依存性

に着目すると、1. BaFe_2S_3 の方が BaFe_2Se_3 より電荷ギャップが小さく、硫化物がセレン化物より絶縁体的であるという通常の配位子依存性とは異なること、2. 混合原子価状態にある CsFe_2Se_3 は電荷秩序の兆候を示さないにも関わらず、 BaFe_2Se_3 より大きな電荷ギャップを有する、という二つの非自明な事実が明らかになった。こうした特徴は、より明瞭に光学伝導度の物質依存性に観察された。光学伝導度は、0-1.2 eV 以下のモット遷移と 1.2-3.0 eV の電荷移動遷移で特徴付けられるが、 BaFe_2S_3 ではモット遷移に温度低下に伴い重みが増すコヒーレント成分が存在するが、 BaFe_2Se_3 ではモット遷移は顕著な温度依存を示さず、また CsFe_2Se_3 においてはそもそもモット遷移の重みが小さく電荷移動遷移が最低エネルギー励起となっている。

こうした電氣的性質の物質依存性は、カルコゲンの梯子面からの高さ $\text{Fe } 3d$ バンドのキャリア数に基づき、統一的に理解することができる。 BaFe_2S_3 と BaFe_2Se_3 では、Fe の $3d$ 軌道からなるバンドがフェルミ面付近にあるが、そのバンド幅はカルコゲンの p 軌道との混成の度合いに依存している。 BaFe_2S_3 における S と比較して、 BaFe_2Se_3 における Se はイオン半径が大きいため、カルコゲンの梯子面からの位置が高くなる。これにより Fe の $3d$ 軌道とカルコゲンの p 軌道の混成が弱まり、結果的にバンド幅が小さくなり、より絶縁体的になる（電荷ギャップが大きくなる）。 CsFe_2Se_3 は BaFe_2Se_3 へホールを注入した系と見做せるが、これにより元々存在した Fe の $3d$ 電子が失われ、過剰なホールが Se の $4p$ 軌道に収容されることになる。この p ホールは Se サイトに強く局在するため電気伝導への寄与が小さいとすれば、 CsFe_2Se_3 で最も大きな電荷ギャップが観測されたことが理解される。上記の描像では暗黙のうちに、Fe の $3d$ 電子に遍歴的な成分と局在的な成分が混在していることを仮定しているが、これは共同研究者による光電子分光実験からも明らかになった。電子相関効果が顕著な Fe の $3d$ 軌道の存在は、鉄系超伝導体の理論研究で指摘されてきたことであり、そうした観点からは 1 次元と 2 次元の鉄系化合物は類似していると言える。

次に磁氣的性質について述べる。 BaFe_2S_3 , BaFe_2Se_3 , CsFe_2Se_3 のいずれの物質も低温で磁気秩序を示すが、磁気転移に伴う磁化率・比熱の異常は小さいことが判明した。これは、磁気転移温度以下で常磁性成分

と反強磁性成分が共存することを示唆するメスバウワー分光の結果と調和的である。こうした通常の 2 次相転移と異なる挙動は、1 次元系における磁気秩序が微量な不純物に敏感で、磁気転移がぼやけて観測されることに起因していると理解される。

磁氣的性質は、多彩なバリエーションを示すことが分かった。磁気転移温度は、 BaFe_2S_3 , BaFe_2Se_3 , CsFe_2Se_3 で、それぞれ 110, 255, 175 K であり、これは後述する磁気モーメントの長さとおおよそスケールする。 BaFe_2S_3 と CsFe_2Se_3 の磁気構造はストライプ型である。ラング方向に強磁性的なスピン間相互作用が働く起源に興味をもたれるが、 BaFe_2S_3 では 200 K 付近の軌道整列と思われる転移が関与していることが考えられ、 CsFe_2Se_3 では Se サイトの p ホールが強磁性的なスピン間相互作用を媒介している可能性が高いと思われる。一方で、 BaFe_2Se_3 の磁気構造はブロック型である。ブロック型スピン構造の安定化に対しては、結晶構造が理想的な梯子格子から歪んでいることが重要であることが、中性子回折実験により判明した。磁気モーメントの長さは、 BaFe_2S_3 , BaFe_2Se_3 , CsFe_2Se_3 で、それぞれ 1.3, 2.8, 1.8 μB であり、これは Fe の高スピン状態で期待される値よりはるかに小さい。こうした磁気モーメントの収縮には、低次元系における量子揺らぎやモット転移近傍における遍歴性が関与していると考えられる。

BaFe_2S_3 と BaFe_2Se_3 における熱伝導率には、10 K 付近にピーク構造を有するフォノンの寄与に加えて、磁気転移温度付近にピーク構造を有するスピンの寄与があることを発見した。こうしたスピンの熱輸送は 1 次元系の特徴であることが量子スピン系の研究から知られており、梯子型鉄系化合物は低次元磁性体であることを物語っている。ただし、熱伝導率の大きさは量子スピン系における値より小さく、バリスティック伝導領域には属していないと考えられる。

以上の電気的および磁氣的性質に基づき、梯子型鉄系化合物と鉄系超伝導体を比較すると、類似点が浮かび上がってくる。最も重要なのは、ストライプ型・ブロック型という鉄系超伝導体の母物質で見出されている磁気構造が、1 次元系でも実現しているという点である。梯子型鉄系化合物は絶縁体であることから、磁性は局在描像で理解できるという結論を導きたくなる。しかしながら実際にはそう単純ではなく、磁気モーメントの収縮には遍歴性が関わっている可能性が高い。反射スペクトルと光電子分光

スペクトルが、遍歴性の高い電子と局在性の高い電子が共存していることを示していることを考え合わせると、遍歴と局在の二面性が存在することこそが鉄系化合物の本質なのだと理解される。また、軌道秩序や p ホールの重要性が本研究で明らかになったが、こうした概念は鉄系超伝導体でも議論がなされており、スピン・電荷・軌道の複合自由度が絡みあっていることも、鉄系化合物の本質なのだと理解される。以上のように、本研究により鉄系化合物の相図に新たに次元性という軸を加え、鉄系化合物の電子状態を議論するより確固たる基盤を築くことができた結論できる。

末尾に、梯子型鉄系化合物を金属化・超伝導化しようとした試みについて触れる。元素置換効果として、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Se}_3$ の物性研究を進めたところ、磁気転移温度を抑制することに成功したが、残念ながら金属状態の実現には至らなかった。しかしながら、導入された Co がキャリアドーパントとしてのみならず局在スピンとしても振る舞っていることを見出すことに成功し、鉄系超伝導体における不純物効果の興味深い側面を解明することができた。また、 BaFe_2S_3 に対して高圧実験を遂行したところ、11GPa で金属化することを見出した。低次元無機化合物におけるバンド幅制御のモット転移系として新たな成果であると捉えている。圧力下で反強磁性秩序は抑えられているのか、さらには量子臨界点近傍において超伝導は発現するのかに関しては、現在さらなる研究を進めているところである。

研究の発表

口頭発表

1. 大串 研也、鉄系超伝導研究の発展、依頼講演、産業技術総合研究所、2014 年 8 月。
2. 大串 研也、鉄系超伝導研究の展開、依頼講演、名古屋大学、2014 年 9 月。
3. 大串 研也、梯子型鉄系化合物の電子物性、基研研究会「多自由度電子状態と電子相関が生み出す新奇超伝導の物理」、京都大学、2014 年 10 月。
4. Kenya Ohgushi, Electronic properties of Fe-based ladder compounds, APS March meeting, San Antonio, 2015 年 3 月。
5. 大串 研也、梯子型鉄系化合物の研究、基研研究会「実験と計算科学の協奏が拓く物質科学・物

質開発のフロンティア、超伝導とトポロジカル物質の新展開」、京都大学、2015年3月。

誌上発表

1. Fei Du, Yasuyuki Hirata, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Yutaka Ueda, and Kenya Ohgushi, *Phys. Rev. B* **90**, 085143 (2014). "Doping- and pressure-induced change of electrical and magnetic properties in the Fe-based spin-ladder compound BaFe_2Se_3 "
2. Hiroki Takahashi, Akira Sugimoto, Yusuke Nambu, Touru Yamauchi, Yasuyuki Hirata, Takateru Kawakami, Maxim Avdeev, Kazuyuki Matsubayashi, Fei Du, Chizuru Kawashima, Hideto Soeda, Satoshi Nakano, Yoshiya Uwatoko, Yutaka Ueda, Taku J. Sato, and Kenya Ohgushi, submitted.
3. Yasuyuki Hirata, Sachiko Maki, Jun-ichi Yamaura, Touru Yamauchi, and Kenya Ohgushi, to be submitted.