

I Fe 系超伝導体の純良試料育成と物性研究

Single Crystalline Preparation and Study of Magnetism in iron-based superconductors

池田修悟・小林寿夫

Ikeda, S. and Kobayashi, H.

我々は、フラックス法による化合物育成環境を整えることで、鉄系超伝導体の中で EuFe_2As_2 , $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$ の単結晶を育成し、圧力・磁場・低温の多重極限環境下における電子状態の研究を行った。まず EuFe_2As_2 に関しては、圧力下 ^{151}Eu 及び ^{57}Fe 核の放射光メスバウアー分光実験から、2.5 GPa 近傍の超伝導状態において Fe サイト及び Eu サイトの磁性が超伝導と共存していることが明らかとなった。Eu²⁺ サイトの磁性は、圧力下においても常圧の磁気構造を保っているが、Fe サイトの磁性は超伝導状態と常伝導状態で大きく変化することが明らかとなった。この結果は、 EuFe_2As_2 の超伝導と磁性との強い相関を実証している。

次に EuFe_2As_2 の Fe サイトを Co 置換する (電子ドープ) ことにより、超伝導と磁性の相関の変化を調べた。母物質である EuFe_2As_2 と EuCo_2As_2 を育成し、それらを原料にして Co 置換 EuFe_2As_2 の単結晶育成を試みた結果、Co 置換量が 19% の単結晶 $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ を育成することができた。零磁場では $T_c = 3.5$ K で超伝導転移が観測された。通常 T_c は、外部磁場に対して減少するが、 $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ では 1.5 T 以上から T_c が 2.6 K から 4.5 K まで上昇する特異な磁場依存性を示すことが明らかとなった。その後さらに磁場を増加させると T_c は減少する。5 T まで T_c が存在するため、観測された超伝導がフラックス法の媒体として用いた Sn ではなく、 $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ による超伝導であることが分かる。今後は、 ^{57}Fe 及び ^{151}Eu メスバウアー分光測定から、Fe サイト及び Eu サイトの磁性が T_c に与える影響の解明を目指す。

$\text{K}_{0.66}\text{Fe}_{1.75}\text{S}_2$ は、主要母物質がモット絶縁体の本質的相分離化合物である。この $\text{K}_{0.66}\text{Fe}_{1.75}\text{S}_2$ に関して我々は、圧力下の核共鳴前方散乱、電気抵抗及び X 線構造解析から、圧力下の結晶構造と電子状態を調べた。常圧では、反強磁性体 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{S}_5$ と非磁性 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{S}_2$ に相分離している。 $P_c = 5.9$ GPa において金属絶縁体転移、磁性・非磁性転移及び Fe 欠損の秩序化の抑制が同時に現れることが明らかとなった。4 K 及び 7.5 GPa ($> P_c$) における ^{57}Fe 核共鳴前方散乱のタイムスペクトルは、分光学的に 1 サイトで解析できることから、 P_c 以上の全ての Fe の電子状態は均一な非磁性状態である可能性が高いことが明らかとなった。

II 価数揺動希土類化合物の物性研究

Study of Valence Fluctuating Phenomena in Rare-Earth Compounds

池田修悟・小林寿夫
Ikeda, S. and Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、重い電子系 Yb 化合物において初めて超伝導状態が観測された β -YbAlB₄ ($T_c = 80$ mK) とその類似の化合物である α -YbAlB₄ の低温・高圧力・磁場中 ¹⁷⁴Yb 放射光メスバウアー分光測定の研究を展開した。

低温・磁場中 ¹⁷⁴Yb 放射光メスバウアー分光測定及び構造解析の結果、 β -YbAlB₄ では外部磁場に量子臨界性の抑制に、価数揺動時間スケールの変化と Yb4f 電子と伝導電子の異方的混成効果が強く関係していることを示した。一方、 α -YbAlB₄ では、磁場誘起の Yb4f 電子の四極子モーメントの変化を直接観測することに成功した。

β -YbAlB₄ での低温・圧力下 ¹⁷⁴Yb 放射光メスバウアー分光測定の結果、圧力下電気伝導測定で観測されている磁気秩序による異常にと考えられていた臨界圧力では磁気秩序が発生しないことが明らかとなった。

III 3d 遷移金属酸化物・化合物の物性研究 Study of Magnetism in 3d Transition Metal Compounds

池田修悟・小林寿夫
Ikeda, S. and Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、科学技術振興機構・産学共創基礎基盤研究に採択されている M 型フェライト化合物に関する実験研究を行った。M 型フェライト化合物に関しては、既に基礎的、実用的な研究が多くの実験手法を用いて行われている。しかし、全ての実験結果が矛盾なく説明されているわけではない。永久磁石材料の主成分化合物である Sr サイトを La で置換した M 型フェライト化合物の ⁵⁷Fe メスバウアー分光の磁場依存性測定を行った。解析から得られた、超微細相互作用定数の磁場依存性は、結晶学的に異なる 5 つの Fe サイトのうち 3 つは、単純な Fe³⁺ イオン状態からは説明できないことが分かった。この結果を説明するためには、Fe イオンにわずかな残量軌道成分の存在が必要であり、実用磁石材料としての M 型フェライト化合物の磁気異方性を考察する上での重要な結果となった。

ドイツ及びスペインの研究機関と共同で、温度・圧力誘起の金属-絶縁体転移を示す RNiO₃ の高圧力下 X 線回折及び X 線吸収・発光分光実験を行った。高圧力下 Ni K-edge X 線吸収・発光分光の結果からは、絶縁体相では加圧とともに吸収エッジが低エネルギー側にシフトし、金属相ではその圧力依存性がほとんどないことが分かった。また、電氣的四重極遷移に関係し、3d 電子状態を直接観測していると考えられる、吸収ピークにおいても圧力誘起の金属-絶縁体転移での異常を観測した。これらの結果は、希土類イオンの置換による絶縁体-金属転移の機構と圧力誘起の絶縁体-金属転移の機構が異なることを示唆する重要な結果である。

IV 希土類化合物の磁性の研究

Study of Structure and Magnetism in Rare Earth Compounds under High Pressure

池田修悟・小林寿夫

Ikeda, S. and Kobayashi, H.

斜方晶 $Cmcm$ の EuNiIn_4 は、16 K で反強磁性転移を示す。過去の ^{151}Eu メスバウアー分光測定では、16 K 以上から内部磁場が観測されており、 EuNiIn_4 は単純な反強磁性ではないことが期待される。そこで我々は、自己フラックス法により EuNiIn_4 の単結晶を育成し、この系の磁性を詳細に調べた。まず零磁場の比熱測定から2つの逐次転移 T_{N1} 及び T_{N2} が観測された。また T_{N1} 以下の磁化曲線では、5 T までに4つの階段状の異常 H_{c1} から H_{c4} が観測される。5T 以上では、磁化が直線的に増加し、その後 20T 近傍で Eu^{2+} から期待される $7\mu_B$ で飽和する。この複雑な磁気相図の起源を明らかにするため、我々は単結晶による ^{151}Eu メスバウアー分光測定及び中性子回折実験からまず零磁場での磁気構造を調べた。ここで Eu と In は、中性子の良い吸収体であるため、磁気モーメントの向きはメスバウアー分光測定から求め、磁気伝搬ベクトル q は、中性子回折実験から求めた。まず γ 線を b 軸方向に平行に入射した 4 K の ^{151}Eu メスバウアースペクトルは、内部磁場 H_{hf} の方向を b 軸方向に平行にしたモデルで解析できる。次に中性子回折実験から、磁気伝搬ベクトル q は、 $(1/2, 1/2, 1/2)$ であることが分かった。従って零磁場の EuNiIn_4 は、一軸異方性の強い反強磁性体であることが分かる。今後は、磁場中において両測定を行うことで、 H_{c1} から H_{c4} までの磁気構造の変化を明らかにする予定である。

V (磁気) コンプトンプロファイル測定による電子状態の研究

Study of electronic states in Magnetic Material by using (magnetic) Compton profile measurement

小泉昭久

Koizumi, A.

ドイツのグループとの共同研究として、Yb 系の重い電子系化合物 YbT_2Si_2 ($T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) を対象に高分解能コンプトンプロファイルの角度依存測定を行い、その二次元再構成解析から運動量密度分布及び電子占有数密度を求め、電子構造の研究を行っている。 $T = \text{Rh}$ の試料は、量子臨界現象を示す可能性が指摘されており、多くの関心を集めている。 $T = \text{Co}, \text{Ir}$ の試料での測定結果や、各試料に対応するバンド計算の結果、また、ドイツのグループによる光電子分光実験との比較を通じて、この系のフェルミ面の変遷や量子臨界へ至る筋道を明らかにしたい。

VI レーザー逆コンプトン散乱による円偏光高エネルギー γ 線の発生と磁気コンプトン散乱測定への応用

Generation of circularly polarized high energy γ -ray by laser-Compton scattering
and its application to magnetic Compton scattering measurement

小泉昭久
Koizumi, A.

ニュースバルの BL1 において、電子ビームとレーザー光との逆コンプトン散乱による円偏光高エネルギー γ 線の生成とその応用実験についての研究を行っている。位相子を用いてレーザー光の円偏光の向きを切り替えることによって、発生する γ 線の円偏光を制御することができる。これを利用して、偏光切り替えによる磁気コンプトン散乱測定を行ない、磁気コンプトン・プロファイルの積分値からスピン磁気モーメントの磁場変化を観測している。

発表論文 List of Publications

- I-1** 土屋優・池田修悟・小林寿夫・平尾直久 (JASRI)・今田沙織 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・亀掛川卓美 (KEK-PF)・岸本俊二 (KEK-PF)・上床美也 (東大)・長崎尚子 (東大)・王柏森: 「 $K_xFe_{2-y}S_2$ の圧力誘起相転移の研究 II」 日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学 2016 年 9 月)
- I-2** 池田修悟・土屋 優・張 小威 (KEK-PF)・岸本俊二 (KEK-PF)・亀掛川卓美 (KEK-PF)・小林寿夫: 「 $EuFe_2As_2$ におけるセンタセンターシフトの圧力依存性」 日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学 2016 年 9 月)
- I-3** 小林寿夫: 「放射光を用いた高圧力下核共鳴散乱法の現状と将来展望」 第 57 高圧討論会 (筑波大学 2016 年 10 月)
- I-4** 南野良介・池田修悟・小林寿夫: 「Sn フラックス法による $Eu(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ の純良単結晶育成とその物性」 日本物理学会第 72 回年次大会 (大阪大 2017 年 3 月)
- I-5** Y. Tsuchiya, S. Ikeda, X.-W. Zhang(KEK-PF), S. Kishimoto(KEK-PF), T. Kikegawa (KEK-PF), N. Hirao(JASRI), S.I. Kawaguchi(JASRI), Y. Ohishi(JASRI), and H. Kobayashi: Pressure-induced Phase Transition in $K_xFe_{2-y}S_2$. J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 033705-1-4.
- II-1** 小林寿夫・大浦桃子・阪口友唯・池田修悟・増田亮 (京大)・瀬戸誠 (京大)・依田芳卓 (JASRI)・鈴木慎太郎 (東大)・久我健太郎 (東大)・中辻知 (東大): 「数掃動物質 $YbAlB_4$ の磁場中 ^{174}Yb 放射光メスbauer一分法による研究」 日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学 2016 年 9 月)

- II-2** 大浦桃子・池田修悟・増田亮(京大)・小林康浩(京大)・瀬戸誠(京大)・依田芳卓(JASRI)・平尾直久(JASRI)・河口沙織(JASRI)・大石泰生(JASRI)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻知(東大)・小林寿夫:「重い電子系化合物 α -YbAlB₄ の低温における圧力・磁場下物性」日本物理学会第72回年次大会(大阪大2017年3月)
- III-1** 大浦桃子・永澤延元・池田修悟・下田愛子(京大)・和氣剛(京大)・田畑吉計(京大)・中村裕之(京大)・小林寿夫:「La置換M型Srフェライトの⁵⁷Feメスバウアー分光法による研究」第40回日本磁気学会学術講演会(金沢大学2016年9月)
- III-2** 永澤延元・大浦桃子・池田修悟・平岡望(JASRI)・J.A. Alonso(マドリッド大)・M.J. Martinez-Lope(マドリッド大)・M.M. Abd-Elmeguid(ケルン大)・小林寿夫:「X線発光分光を用いたYbNiO₃のNi価数の圧力依存性」日本物理学会2016年秋季大会(金沢大学2016年9月)
- III-3** 永澤延元・池田修悟・河口沙織(JASRI)・平尾直久(JASRI)・大石泰生(JASRI)・平岡望(JASRI)・J.A. Alonso(マドリッド大)・M.J. Martinez-Lope(マドリッド大)・M.M. Abd-Elmeguid(ケルン大)・小林寿夫:「YbNiO₃における高圧下でのNiの電子状態とNi近傍の結晶構造」日本物理学会第72回年次大会(大阪大2017年3月)
- IV-1** 池田修悟・本間佳哉(東北大)・花島隆泰(原研)・中尾朗子(原研)・鬼柳亮嗣(原研)・金子耕士(原研)・小林寿夫:「反強磁性EuNiIn₄の¹⁵¹Euメスバウアー分光測定」日本物理学会第72回年次大会(大阪大2017年3月)
- V-1** 小泉昭久・M. Guttler(ドレスデン大)・D. Vyalikh(ドレスデン大)・K. Kummer(ESRF)・C. Geibel(マックス・プランク)・久保康則(日大文理)・伊藤真義(JASRI)・櫻井吉晴(JASRI):「コンプトン散乱二次元再構成実験によるYbCo₂Si₂の電子構造の研究」日本物理学会2016年秋季大会(金沢大学2016年9月)
- VI-1** 山口将志・武元亮頼・小泉昭久・天野 壮・橋本 智・堀 史説(阪府大)・宮本修治:「レーザー Compton 散乱ガンマ線ビームを用いた磁気 Compton 散乱測定」第13回日本加速器学会年会(幕張メッセ2016年8月)

大学院物質理学研究科

博士後期課程

土屋 優 鉄系超伝導体及びその関連物質の鉄の電子状態の研究

科学研究費補助金等

1 科学技術振興機構 産学共創基礎基盤研究

研究課題 遷移金属元素の価数に着目した鉄系酸化物磁石の実用材周辺の基礎
科学とその高性能化に向けた物質設計指針の提案

研究グループ代表 小林寿夫

- 2 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
研究課題 局在多極子と伝導電子の相関効果
研究分担者 小林寿夫
- 3 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (C)
研究課題 価数揺動 Y b 化合物の特異な価数揺動ダイナミックスと量子臨界性
に関する研究
研究代表者 小林寿夫
研究分担者 池田修悟