

## 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  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ,  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$  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。常圧における  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  は、200 K 近傍において正方晶から斜方晶への構造相転移と Fe サイトの反強磁性秩序を同時に示す。静水圧により両相転移温度は減少し、約 5 GPa(= $P_{c1}$ ) 以上 8 GPa(= $P_{c2}$ ) 以下でバルクの超伝導が発現する。ここで我々は、 $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  に対して高圧力下 X 線回折実験を行い、圧力誘起超伝導状態における結晶構造の決定を試みた。その結果 8 K における粉末 X 線プロファイルでは、 $P_{c1}$  以下では構造相転移に伴い (202) と (022) によるピークの分裂が観測されるが、超伝導を示す  $P_{c1}$  以上ではシングルピークであることが分かった。ただしそのシングルピークの幅は広がっており、興味深いことに  $P_{c2}$  以上で鋭くなる。以上の結果は、圧力誘起超伝導状態と  $P_{c2}$  以上における高圧正方晶相 (常伝導) との結晶構造は異なることを示している。今後は、圧力誘起超伝導状態、結晶構造及び磁性との相関を調べるため、核共鳴前方散乱実験を行う予定である。

次に Co 置換系  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  の  $\text{Eu}^{2+}$  イオンによる局在 4f 電子の磁性と超伝導の相関に関する研究を行った。現在までの研究により、Co 置換系  $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$  の超伝導転移温度  $T_{sc}$  は、磁場により上昇することが報告されている。磁化が飽和する前に  $T_{sc}$  が最大値を示すことから、磁場による Eu サイトの磁気構造の影響が指摘されている。ここで我々は、母物質である  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  と  $\text{EuCo}_2\text{As}_2$  を育成し、それらを原料にして Co 置換  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  の単結晶育成を試みた結果、Co 置換量が約 10% の単結晶試料を育成することができた。この結晶を用いて  $T_{sc}$  の磁場依存性を測定したところ、我々の試料においても磁場による  $T_{sc}$  の増加が観測された。ただし過去の報告と異なり、 $T_{sc}$  が最大となる磁場は磁化が飽和する磁場に一致する。従って磁場による  $T_{sc}$  の増加の起源として、Eu サイトの磁気構造の変化だけでなく、伝導電子に対する Eu サイト及び Fe サイトの分子場の異方性、または超伝導の臨界磁場の異方性等が考えられる。

現在までに我々は、鉄ヒ素系超伝導体だけでなく  $\text{K}_{0.66}\text{Fe}_{1.75}\text{S}_2$  を中心とした硫黄やセレンを含む鉄系高温超伝導体のメスバウアー分光を行い、その電子状態の研究を行っている。その結果、メスバウアー分光から見積もられるセンターシフトと電場勾配を用いれば、超伝導と非超伝導体をスケールできることが分かった。今後はこのプロットの適用性をより確認するために、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  の磁場中メスバウアー分光測定等を行う予定である。

## 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  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> ( $T_c = 80$  mK) とその類似の化合物である  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の低温・高圧力・磁場中 <sup>174</sup>Yb 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 <sup>174</sup>Yb 放射光メスバウアー分光測定及び構造解析の結果、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> 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 Yb 4*f* 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、 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> では、磁場誘起の Yb 4*f* 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。 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> での磁場誘起の Yb 4*f* 電子の四極子モーメントの変化と結晶構造の関係を実験的に明らかにするために、単結晶低温・磁場中 X 線回折測定も併せて行った。その結果、わずかな回折強度の磁場依存性を観測したが、その変化による原子位置変化だけでは、低温・磁場中 <sup>174</sup>Yb 放射光メスバウアー分光測定の結果を説明できなことを明らかにした。

## 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、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 <sup>57</sup>Fe メスバウアー・スペクトル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、単純な Fe<sup>3+</sup> 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。Co *K*-edge X 線吸収・発光分光法と <sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法の測定結果から、Co 置換サイトを決定した。

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 RNiO<sub>3</sub> 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・発光分光法の結果からは、絶縁体相では加圧とともに吸収エッジが低エネルギー

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  $Cmcm$  の結晶構造を持つ  $EuTIn_4$  ( $T: Ni, Pd$ ) は、 $Eu^{2+}$  サイトが反強磁性転移を示す。両化合物とも反強磁性転移温度  $T_N$  はほぼ同じであるが、 $T_N$  以下の磁気異方性と磁化曲線は大きく異なる。 $EuNiIn_4$  は、 $b$  軸方向が磁化容易軸の一軸異方性であり、 $T_N$  以下の  $b$  軸方向の磁化曲線は 5T までに 4 つの多段磁気転移を示す。一方  $EuPdIn_4$  は、 $ab$  軸が磁化容易軸である面内磁気異方性を持ち、両軸の磁化曲線ではスピンスリップ転移のみが観測される。ここで我々は、 $EuNi_{1-x}Pd_xIn_4$  の単結晶をインジウムを媒体としたフラックス法により育成し、磁気異方性と多段磁気転移の変化を調べた。仕込み比において Pd 置換量を  $x=0.5$  まで増加させたところ、磁気異方性は一軸異方性を保つが、4 つの多段磁気転移は 2 つの磁気転移に減少することが分かった。 $x=0.5$  における中間相における磁化容易軸と困難軸の磁化の比は、スピンスリップ転移前の  $EuPdIn_4$  の値と同じである。従って今後  $^{151}Eu$  メスバウアー分光測定から、 $x=0.5$  における中間相とスピンスリップ転移前の  $EuPdIn_4$  の磁気構造を調べ、比較する予定である。

## 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  $YbT_2Si_2$  ( $T= Co, Rh, Ir$ ) 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。 $T = \text{Co, Ir}$  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。

## 発表論文 List of Publications

- I-1** 南野良介・池田修悟・小林寿夫：「Sn フラックス法による  $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の磁性と超伝導の Co 置換量依存性」日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手大学 2017 年 9 月）
- I-2** 池田修悟・永澤延元・南野良介・大浦桃子・亀掛川卓美 (KEK-PF)・岸本俊二 (KEK-PF)・平尾直久 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・小林寿夫：「鉄系超伝導体  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  高圧力下粉末 X 線回折実験」日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手大学 2017 年 9 月）
- I-3** 池田修悟・永澤延元・南野良介・大浦桃子・亀掛川卓美 (KEK-PF)・岸本俊二 (KEK-PF)・河口沙織 (JASRI)・平尾直久 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・小林寿夫：「圧力下超伝導における  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  の磁性と構造」日本物理学会第 73 回年次大会（東京理科大 2018 年 3 月）
- I-4** 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  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$ . J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 033705-1-4.
- II-1** 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  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の低温における圧力・磁場下物性」日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手大学 2017 年 9 月）
- II-2** 大浦桃子・池田修悟・田中良和 (理研)・玉作賢治 (理研)・増田亮 (京大)・小林康浩 (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)・小林寿夫：「重い電子系化合物  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の低温における磁場下物性」日本物理学会第 73 回年次大会（東京理科大 2018 年 3 月）
- II-2** 小林寿夫・大浦桃子・池田修悟・増田亮 (京大)・小林康浩 (京大)・瀬戸誠 (京大)・玉作賢治 (理研)・依田芳卓 (JASRI)・鈴木慎太郎 (東大)・久我健太郎 (東大)・中辻知 (東大)「価数揺動物質  $\text{YbAlB}_4$  の低温・高圧力下  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスバウアー分法による研究」日本物理学会第 73 回年次大会（東京理科大 2018 年 3 月）

- II-3** H. Kobayashi, S. Yamaoka, S. Ikeda, Y. Yoda, N. Hirao(JASRI), Y. Ohishi(JASRI), and A. Ochiai(東北大): Charge ordering in  $\text{Sm}_4\text{Bi}_3$  under pressure J. Phys.: Conf. Series **950** (2017) 042035.
- II-4** M. Oura, S. Ikeda, R. Masuda(京大), Y. Kobayashi(京大), M. Seto(京大), Y. Yoda(JASRI), N. Hirao(JASRI), S.I. Kawaguchi(JASRI), Y. Ohishi(JASRI), S. Suzuki(東大), K. Kuga(東大), S. Nakatsuji(東大), and H. Kobayashi: Valence fluctuating compound  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  studied by  $^{174}\text{Yb}$ Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction using synchrotron radiation. Physica B **536** (2018) 162–164.
- III-1** 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)・浦瀬真人 (阪府大)・池野豪一 (阪府大)・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:「価数不均化を示す  $\text{RNiO}_3$  の Ni の電子状態」日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学 2017 年 9 月)
- III-2** 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)・浦瀬真人 (阪府大)・池野豪一 (阪府大)・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:「 $\text{RNiO}_3$  ( $R$ : 希土類) の圧力誘起金属 絶縁体転移と Ni の電子状態」日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大 2018 年 3 月)
- III-3** H. Kobayashi: 「Unusual magnetic ordered metallic state in  $\text{EuNiO}_3$  under pressure.」 XXIV Congress of Inter. Union of Crystallography (Hyderabad India, August 2017)
- III-4** M. Oura, N. Nagasawa, S. Ikeda, A. Shimoda(京大), T. Waki(京大), Y. Tabata(京大), H. Nakamura(京大), N. Hiraoka(JASRI), and H. Kobayashi:  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and Co  $K\beta$  x-ray emission spectroscopic investigations of La-Co and La substituted strontium hexaferrite. J. Appl. Phys. **123** (2018) 033907-1–6.
- 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)・辻 成希 (JASRI)・櫻井吉晴 (JASRI) :「コンプトン散乱二次元再構成実験による  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  の電子構造の研究」日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学 2017 年 9 月)

## 大学院物質理学研究科

### 博士後期課程

永澤 延元 元素選択的手法を用いた遷移金属酸化物における電子状態の研究

### 博士前期課程

大浦 桃子 重い電子系化合物  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の圧力下結晶構造と磁場中電子状態に関する研究  
 南野 良介  $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の単結晶育成と超伝導転移温度の特異な磁場依存性

## 科学研究費補助金等

- 1 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
  
- 2 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  $\gamma$  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