

Quantum Magnetism

量子物性学

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

河智史朗・池田修悟・小林寿夫

Kawachi, S., Ikeda, S., and Kobayashi, H.

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 , SrFe_2As_2 などの単結晶を育成し、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てきた。ここでは、 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法を用いて、さらに入射・散乱光子の偏光特性を活用することで、超微細相互作用の対称性を議論している。特に、今年度は国内他研究機関と協力して BaFe_2X_3 ($X=\text{S,Se}$) における軌道秩序と誘電特性及び圧力下超伝導発現機構についての研究を展開した。

最初に発見された鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ より高濃度の電子ドーピングが可能となった $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ における研究も進めている。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の基底状態は、水素置換量の増加（電子ドーピング）により第一反強磁性相 $x \sim 0$ 、第一超伝導相 $0.04 < x < 0.2$ 、第二超伝導相 $0.2 < x < 0.42$ 、第二反強磁性相 $x \sim 0.5$ と多様な変化を示す。このように、電子ドーピング量の単一変化に伴い二種類の超伝導相とその母相が発現する物質は稀有である。そのため、電子ドーピング量に依存した $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の系統的な実験研究は、鉄系超伝導体における超伝導機構の理解に新たな手がかりを提供する。特に、二つの反強磁性相の磁気構造や結晶構造は全く異なるため、それぞれに隣接する超伝導相の超伝導機構も異なる可能性がある。

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の第一超伝導相と第二超伝導相を基底状態に持つ二つの組成 ($x = 0.12$ と 0.32) について、100 T を超える強磁場下での電気抵抗測定技術の開発とその測定を行い、それぞれの組成における上部臨界磁場の温度依存性を調査した。その結果、二つの超伝導相における上部臨界磁場の温度依存性が全く異なっていることが分かった。この違いを明らかにするため、我々は既存の two-band model に基づく上部臨界磁場の理論モデルを非従来型ペ어링機構に拡張し、その温度依存性を解析した。その結果、第一超伝導相では電子のバンド間結合が重要な s 波のモデルが実験結果に良く一致する一方で、第二超伝導相では電子のバンド間結合が極めて小さく、バンド内の強い引力的な結合を考慮することでのみ実験結果が再現された。これは、強いクーロン斥力の描像では非 s 波の電子対機構であることを示唆している。更に、これら二つの超伝導相における磁場による超伝導破壊効果も異なっており、第一超伝導相では軌道対破壊効果が顕著であるのに対し、第二超伝導相ではパウリ常磁性効果（スピン一重項の破壊）が顕著であることが分かった。

第二超伝導相 ($x = 0.35$) と第二反強磁性相 ($x = 0.51$) の鉄のフォノンダイナミクスを明らかにするための研究も行った。SPring-8 で取得した核共鳴非弾性 X 線散乱の結果の

解析から、両者のフォノンの状態密度の温度変化には顕著な違いがあることが分かった。現在、得られた結果の究明に取り組んでいる。

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

小林寿夫
Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、価数揺動物質である β -YbAlB₄ とその異性体化合物である α -YbAlB₄, α -Yb(AlFe)B₄ の低温・高圧力・磁場中 ¹⁷⁴Yb 放射光メスbauer分光測定の研究を展開している。

今年度は、Yb 価数揺動系準結晶の 1/1 近似結晶での圧力誘起量子臨界性の原因を探るために、低温・高圧力下 ¹⁷⁴Yb 放射光メスbauer分光測定による研究も展開した。その結果から、常圧力下で量子臨界性を示す Yb 価数揺動系準結晶の Yb イオンの基底状態と Yb 価数揺動系 1/1 近似結晶の Yb イオンの基底状態に大きな違いがあることが、実験的に明らかとなった。さらに、高圧力下の電子軌道の混成状態変化を構造物性の立場から議論するために、放射光を用いた低温高圧力下 X 線回折測定を行った。

また、本研究では、1K 以下の極低温環境が必要となる。そこで、国内他研究機関の協力を得て、高エネルギー放射光を用いる分光手法として 300 mK での測定に初めて成功した。この新たな実験環境で価数揺動 Yb トポロジカル化合物の研究の展開を始めた。

また、国内他機関と協力して Eu 系化合物の研究も展開した。

III 3d 遷移金属酸化物・化合物・合金の物性研究

Study of Magnetism in 3d Transition Metal Compounds

河智史朗・小林寿夫
Kawachi, S. and Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、酸化物永久磁石材料の主組成材料である M 型フェライト化合物に関する実験研究を行っている。特に、La-Co 置換による保持力向上の機構を Co 置換サイトを能動的に変えることにより明らかにすることを目指している。同一 La-Co 置換量 Sr M 型フェライトにより試料作製での熱処理過程の違いにより室温での磁気異性が変化することを磁化測定により確認した。その原因は Co 置換サイトの変化によると

考えて、 ^{57}Fe メスバウアー分光法により Co 置換サイトを推定するための詳細な測定を継続している。

マルチフェロイック物質におけるスピンと強誘電分極の微視的メカニズムの解明に向けた研究を行っている。マルチフェロイック物質は、スピンと強誘電分極を用いた高密度多値メモリーや、電流を用いない省電力メモリーへの応用が期待されている。我々が現在着目している BiFeO_3 では、室温環境下でも、磁場による磁気ドメイン制御 (~ 10 T) や逐次磁気相転移 ($\sim 12 - 15$ T) に伴って巨大電気磁気効果を示す。この巨大電気磁気効果を生み出すスピンと強誘電分極の結合には、鉄原子 $3d$ と酸素原子 $2p$ の軌道の混成が深く関わっていることが示唆されている。この微視的な電気磁気結合を追究するためには、巨視的な磁場応答だけでなく、外場に対して磁気構造や FeO_6 八面体における鉄原子が感じる静電ポテンシャルの大きさとその対称性がどのように変化するかを紐解く必要がある。そこで、我々は放射光の直線偏光特性を活用した ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法で、単一ドメイン化した単結晶 BiFeO_3 に対する磁場、電場、及び圧力変化を、鉄原子の超微細相互作用の大きさと対称性から調査している。また、実験室で整いつつある 25 T パルス強磁場下での物性測定環境を活用しつつ、研究を展開している。

IV 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.

放射光 X 線を用いたコンプトン散乱によるイメージング測定の開発を行っている。従来の測定方法では、空間分解能の向上と観測されるコンプトン散乱強度の増強は、両立しない問題であったが、符号化開口マスクを適用することで、問題の解決を図っている。平方剰余で計算される数学的な 0 と 1 の配列を二次元に拡張し、0 を遮閉部、1 を開口部としたパターンのマスクを、パルス・レーザー加工により作製した。また、測定データからイメージ像を求めるにあたって、逐次近似画像解析法によるプログラムを作成している。

発表論文 List of Publications

- I-1 S. Kawachi, J. Yamaura(東工大), Y. Kuramoto(KEK), S. Iimura(東工大), T. Nomura(東大), Y. Kohama(東大), T. Sasaki(東工大), M. Tokunaga(東大), Y. Murakami(KEK), and H. Hosono(東工大): Distinctive doping dependence of upper critical field in iron-based superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$. *Phys. Rev. B* **108** (2023) L100503.

- I-2** T. Shitaokoshi(東大), S. Kawachi, T. Nomura(東大), F. F. Balakirev(ロシアラモス国立研究所), and Y. Kohama(東大): Radio frequency electrical resistance measurement under destructive pulsed magnetic fields. *Rev. Sci. Instrum.* **94** (2023) 094706.
- I-3** 池田修悟・神田智弘・河智史朗・青山拓也(東北大)・大串研也(東北大)・小林寿夫「圧力下核共鳴前方散乱実験による梯子型鉄系化合物 BaFe_2Se_3 の磁性」日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大学)
- I-4** 下起敬史(東大)・河智史朗・野村肇宏(東京電機大)・小濱芳允(東大)「極限磁場中での高周波を用いた電気抵抗測定手法の開発」日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大学)
- II-1** Y. Kinoshita, H. Kobayashi, N. Nagasawa(JASRI), Y. Yoda(JASRI), R. Masuda(弘大), Y. Nakamura(名大), Y. Sakakibara(名大), Y. Yoneyama(名大), and K. Deguchi(名大): Synchrotron-radiation-based ^{174}Yb Mössbauer spectroscopy of the 1/1 Au-Al-Yb approximant. *New Physics: Sae Mulli.* **73** (2023) 1145-1148.
- II-2** T. Onimaru(広大), S. Yamamoto(広大), M.A. Avila(広大), K. Suekuni(広大), S. Tsutsui(JASRI), S. Ikeda, H. Kobayashi, Y. Yoda(JASRI), and T. Takabatake(広大): Effects of Si substitution on ferromagnetic order and off-center rattling of Eu ions in the type-I clathrate $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ *J. Magn. Magn. Mater.* **588** (2023) 171379-1-8.
- II-3** 木下勇海・永澤延元(JASRI)・池田修悟・河智史朗・増田 亮(弘大)・依田芳卓(JASRI)・中村優貴(名大)・榊原祐弥(名大)・米山祐樹(名大)・金井辰也(名大)・出口和彦(名大)・小林寿夫「価数揺動物質 Au-Al-Yb 1/1 近似結晶の高圧力下放射光 ^{174}Yb メスバウアー分光」日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大学)
- III-1** 瀧端真恩・河智史朗・河口沙織(JASRI)・門林宏和(JASRI)・伊藤利充(産総研)・小林寿夫 「 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法で探る単結晶 BiFeO_3 の電子状態」、日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大学)
- IV-1** 小泉昭久「Review, 高分解能コンプトン散乱および磁気コンプトン散乱を用いた研究」日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大)

物質科学専攻

博士前期課程

- 木下 勇海 放射光 ^{174}Yb メスバウアー分光法を用いた価数揺動 Au-Al-Yb 準結晶
・1/1 近似結晶の圧力下電子状態の解明
- 田村 春樹 圧力誘起超伝導体 BaFe_2Se_3 の圧力下の磁性と構造
- 瀧端 真恩 強磁場・高圧力環境を活用したマルチフェロイック物質 BiFeO_3 の磁気及び結晶構造の探索

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (A)
研究課題 多層化合物六方晶フェライトにおける能動的サイト選択置換による革新的磁性材料開発
研究分担者 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 (公募研究)
研究課題 放射光メスbauer分光法を用いた価数不安定性を持つ準結晶の基底状態の研究
研究代表者 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 低温・高圧力下鉄系超伝導体の軌道・スピン秩序の直接観測による超伝導発現機構の研究
研究代表者 小林寿夫
- 4 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (C)
研究課題 コンプトン散乱測定による重い電子系 Ce 化合物における電子構造の研究
研究代表者 小泉昭久
- 5 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (B)
研究課題 コンプトン散乱と角度分解光電子分光の相補利用で検証する銅酸化物のフェルミ面
研究分担者 小泉昭久
- 6 ひょうご科学技術協会 学術研究助成金 【特別枠】
研究課題 放射光を用いた精密物質科学的実験手法による低摩擦材料開発の基礎研究
研究代表者 小林寿夫
- 7 JFE21 世紀財団 技術研究助成
研究課題 符号化開口マスクを用いた (磁気) コンプトン散乱イメージング測定法の開発
研究代表者 小泉昭久