

鉄カルコゲナイド超伝導体における反強磁性揺らぎ

Antiferromagnetic Spin Fluctuations in Iron Chalcogenide Superconductors

道岡千城, 吉村一良

京都大学大学院理学研究科

C. Michioka, K. Yoshimura

Graduate School of Science, Kyoto University

Macroscopic and microscopic physical properties of $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ were investigated from magnetic susceptibility, electrical resistivity, heat capacity and nuclear magnetic resonance (NMR) measurements. The mother compound $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}$ shows an antiferromagnetic phase transition accompanied by structural change at 61.5 K. The magnetic transition temperature in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ decreases with increasing x , then a bulk superconductivity appears below $x = 0.3$. The superconductivity with clean limit occurs when δ is small. In such compounds, the temperature dependence of the nuclear spin–lattice relaxation rate and the electron contributed specific heat reveal the presence of the nodal superconducting gap structure, indicating that the superconductivity is an unconventional one. From the systematic investigations in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, the nuclear spin–lattice relaxation rate reveals that the antiferromagnetic quantum critical point lies at $x \sim 0.03$. The superconductivity occurs in the vicinity of the antiferromagnetic quantum critical point, suggesting that the superconductivity of $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ is attributed to the antiferromagnetic spin fluctuations.

1. はじめに

近年、鉄系超伝導体の発見以来[1], 多くの物質系が開拓されその物性が研究されている。実際、この京都大学低温物質科学センター誌においても第 16 号において中井氏が $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (いわゆる 1111 系), $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ (122 系) における NMR を用いた研究, 第 17 号において笠原氏が $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ における輸送物性の研究, 第 18 号において中野氏が $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高圧下における NMR 研究について紹介されており、凝縮系物理の中でひとつのホットトピックとなっている。このような盛んな研究の中で新しく発表される研究について、ブレークスルーとなるような高い超伝導転移温度をもつ物質の発見は報告されず、現在では研究の中心はその超伝導および磁性発現メカニズムが大きな割合を占めている。しかしながら多くの理論的実験的アプローチがありながら、今のところこの超伝導について統一的な解釈は得られていない。銅系高温超伝導体の研究は、超伝導メカニズムを研究する様々な手法に大きな進歩を与えてくれたにも関わらず、鉄系のメカニズムが明らかにならないのは以下のような事情による。まず、シングルバンドの描像が適切な銅系に比べて、マルチバンドであることが疑いようのない鉄系は磁性、伝導性を担うバンド構造が複雑である。また銅系同様に反強磁性が近くに寄り添っているが、同時に反強磁性転移の近くで構造相転移があることが多くそれが一次相転移になることも磁氣的相互作用と超伝導の関係を調べる上で不利である。さらに鉄を含む化合物ということで微量な鉄の不純物の混入は、X 線回折などで検出されない程度であっても巨視的な磁化の本質を隠すことが多いことも鉄系超伝導のメカニズム解明の障害となっている。しかしそのような状況は銅系

との違い、特に非常に磁性の強い"鉄"の化合物において、磁性を嫌う超伝導が発現する、という興味深い側面と表裏一体である。

2. 積層カルコゲナイド

積層カルコゲナイド, FeTe, FeSe は図 1 で示したように鉄原子がカルコゲンによって四面体配位されていて、そのユニットから出来る FeX 層 ($X =$ カルコゲン) が他の原子層の挿入なしに積層した構造を有する。従って近年発見された鉄系超伝導体の中でもっとも単純な構造を有し、超伝導発現の本質に迫る極めて理想的な物質である。Fe と Se の二元系の相図によると、Se 組成が 49% より少ないときは正方晶の α 相となり、多い場合には α 相と六方晶の β 相の混晶となる[2]。 β 相はフェリ磁性体となるが[2]、常磁性体である α 相において、 $T_c = 8$ K の超伝導が発見された[3]。 LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$ のフェルミ面がほとんど鉄の軌道のみから形成されていることから、同じような構造を有する FeSe の超伝導は As と Se の違いにあまり関わらず同様な発現機構を有していることが予想される。一方、 α 相の FeTe は図 1 に示したように、正方格子の FeTe 層が c 軸方向に積層した、FeSe と同じ構造を有し、65 K で反強磁性秩序を起こすことが知られている[4]。また興味深いことに FeTe と FeSe は全域固溶し、FeTe $_{0.6}$ Se $_{0.4}$ において FeSe より高い約 14 K で超伝導転移を示す[4]。格子定数の組成依存性から、この超伝導は FeSe の化学圧力効果ではなく、反強磁性体 FeTe の Te を Se に置換することにより、反強磁性秩序が抑えられた結果起きていると考えられる。以上のことから、FeTe $_{1-x}$ Se $_x$ の物性を明らかにし、超伝導と磁性の関係を明らかにすることは興味深いと考えられるが、FeTe $_{1-x}$ Se $_x$ の巨視的な物性、特に磁化率の温度依存性がいくつかの公開されたデータで統一されていない。それは図 1 の左図に示されるある Te 層における Te と Te の真ん中のサイト (Fe(II) サイト) に余分な鉄が挿入され、実際には Fe $_{1+\delta}$ Te $_{1-x}$ Se $_x$ という組成の化合物となり、余分な鉄は局在磁性に近い強いモーメントを発生すること、微量な不純物として混入したマグネタイト Fe $_3$ O $_4$ の 130 K 付近の Verwey 転移が磁化に強く寄与することに起因する。筆者らはこれまで、合成時において酸素が混じらないように注意することによりマグネタイトの混じらない Fe $_{1+\delta}$ Te $_{1-x}$ Se $_x$ の単結晶の育成に成功し、NMR のナイトシフトと比べることにより、余分な鉄は局在性の強いキュリー項を発生し、遍歴磁性の Fe(I) サイトに起因する磁化率は低温で減少することを明らかにした。しかしこういった非化学量論的な側面は、もっとも単純な構造を有する 11 系にその超伝導の発現機構の解明を求めた立場からは不利な事実であり、そのあたりの正しい物質の同定を行い物性を照らし合わせていくことが本研究において重要なポイントになっている。

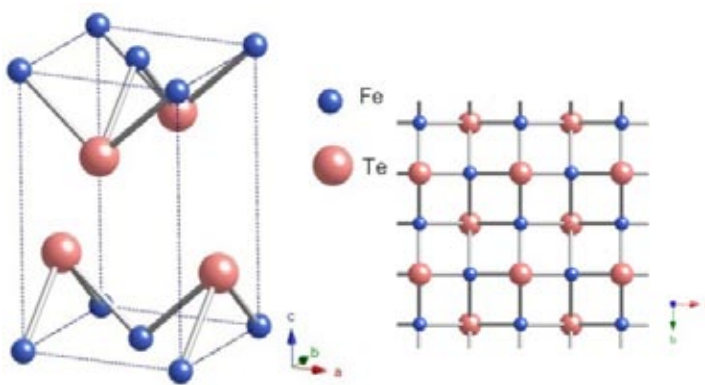


図 1 FeTe の積層構造と面内構造。

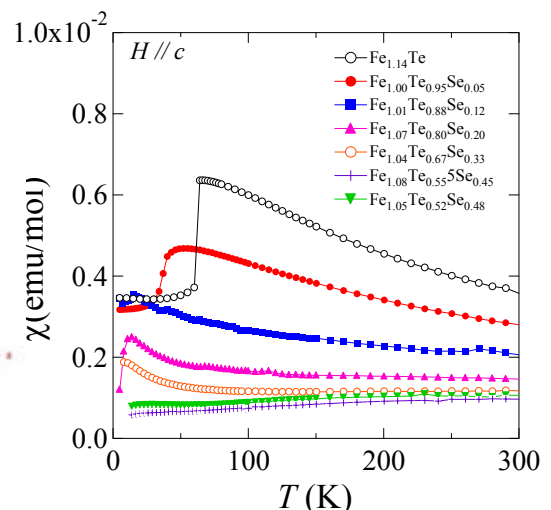


図 2 Fe $_{1+\delta}$ Te $_{1-x}$ Se $_x$ の磁化率の温度変化。

3. 巨視的物性

図2に $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の磁化率の温度変化を示す。反強磁性体, $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}$ の Te サイトに Se を置換していくと反強磁性転移温度が徐々に低くなり, 反強磁性を示さなくなり, ある濃度からバルクの超伝導が発現する[5,6]。超伝導がこのような反強磁性体の近傍で発現することは鉄系超伝導の普遍的な性質である。しかし比熱測定から明らかのように, $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}$ の反強磁性秩序は構造相転移を同時に起こし一次相転移となるため, 決して超伝導と陸続きになることはありえない。つまり帯磁率など巨視的物性に見られる反強磁性転移温度の減少は, 陸続きの物質状態になんらかの量子相転移を起こすパラメータを変えていったものではなく, 一次相転移の崖を切り崩していったもので超伝導と反強磁性を結びつけるものではない。従って筆者らは後述のように, NMR 測定からミクロスコピックなスピンドYNAMIXSを検討し, この物質系における反強磁性揺らぎと超伝導の関係を明らかにすることを試みた。次に前述の化学量論比を崩す余分な鉄について検証する。図3(a)に二つの試料の電気抵抗率の温度変化を示す。余分な鉄の量が少ない $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ は低温で金属的に電気抵抗が減少し超伝導を示すことと対照的に, 余分な鉄の量が多い $\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{0.72}\text{Se}_{0.28}$ では低温で $\log T$ に従うような(図3(b)), 緩やかな電気抵抗の増加を示した後に超伝導を発現する。これは余分な鉄が磁性不純物として伝導電子をトラップする不純物近藤効果の典型的な挙動であると考えられる。また図3(c)に示したように磁場下では超伝導転移温度の低下は余分な鉄の量が多い方が激しく, 余分な鉄は超伝導に対して磁束芯として働き, 超伝導上部臨界磁場を低下させる働きがあると考えられる。

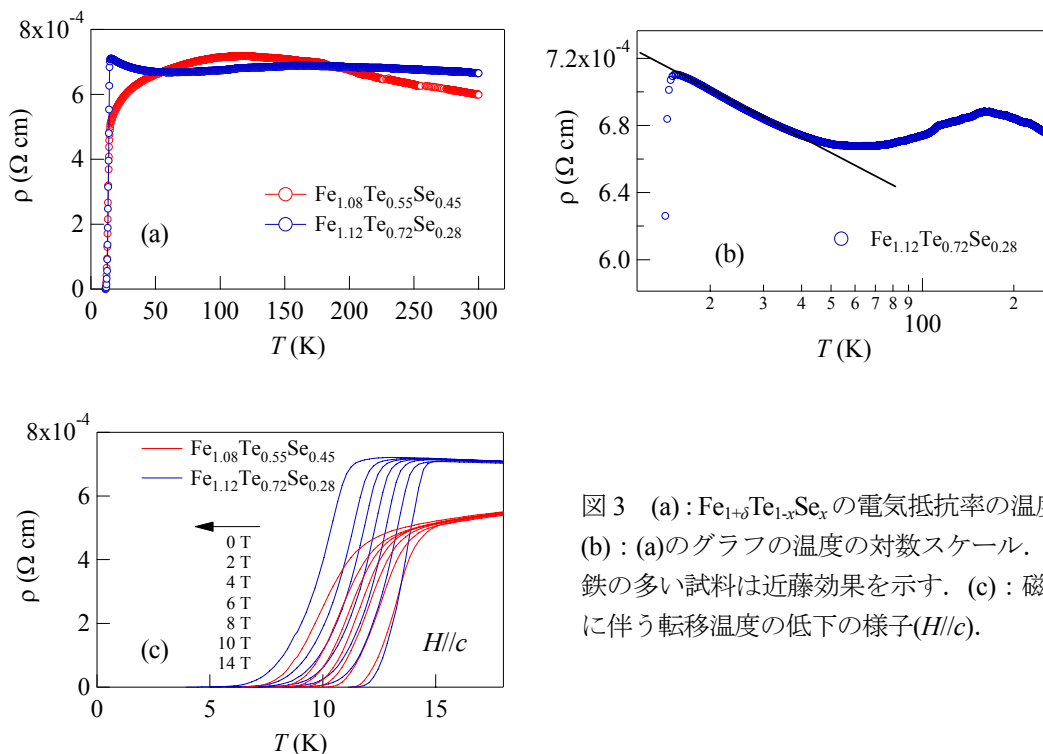


図3 (a): $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の電気抵抗率の温度変化。(b): (a)のグラフの温度の対数スケール。余分な鉄の多い試料は近藤効果を示す。(c): 磁場印加に伴う転移温度の低下の様子($H//c$)。

4. 核磁気共鳴法を用いた微視的物性研究1: ナイトシフトによる静的磁化率

図4に超伝導転移温度が14 Kである $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ のナイトシフトの温度変化を示す。磁場を積層方向である c 軸と平行に印加した場合, a 軸に印加した場合, 両方の条件で ^{125}Te NMR によるナイトシフトは温度減少とともに減少する。また ^{77}Se 核においても同様の温度変化を示す。これは後に示す, 核スピン-格子緩和率の温度変化とあわせて考えると, 遍歴反強磁性体に見られる, 有限の $\chi(\mathbf{q})$ の発達

により $\chi(0)$ が抑制された結果であると考えられる. 図5に $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ のナイトシフトを縦軸に, 横軸にその帯磁率をあてた, いわゆる K - χ プロットと呼ばれるグラフを示す. ^{125}Te 核, ^{77}Se 核どちらの場合についても K - χ プロットはよい直線性を示す. これは測定を行った 100 K 以下において, 帯磁率を決定しているバンドが主の一つであるか, 複数のバンドが寄与していたとしても, Te 核, Se 核との結合定数が似通っていることを示している. K - χ プロットの傾きから結合定数は, $H//a$, ^{125}Te 核の場合, $^{125}A = 36.3 \text{ KOe}/\mu_B$, $H//c$ の場合 ^{125}Te 核で, $^{125}A = 48.8 \text{ KOe}/\mu_B$, ^{77}Se 核で, $^{77}A = 28.5 \text{ KOe}/\mu_B$ と見積もられる. 絶縁体において経験的に同じサイトにある Te 核と Se 核のケミカルシフトはファクター2~2.5の割合にあることが知られている. 図中に示したような帯磁率に寄与する内殻の核の反磁性とそのファクターを考慮した場合, 帯磁率に寄与する温度変化をしない軌道部分は $5 \times 10^4 \text{ emu/mol}$ 程度に見積もられる. このようにして辻褃が合うように決められたケミカルシフトは Te 核と Se 核の場合それぞれ, 0.25%, 0.1%程度と見積もられる. 図4のナイトシフトの温度変化に立ち戻り, 超伝導状態を考察する. 超伝導状態ではナイトシフトはさらに減少する. そして基底状態で行きつく先は, K - χ プロットから見積もられたケミカルシフトの値に外挿されると考えられる. このことは超伝導状態の基底状態でスピン帯磁率は完全に抑えられており, スピン一重項超伝導体であることを示している. 本稿では詳しい結果は述べないが, ナイトシフトの研究に加えて, 比熱, および核スピン-格子緩和率の研究から, この物質は単純な s 波超伝導体ではなく, おそらく超伝導ギャップにノードのある非通常型超伝導体であると考えられる[5].

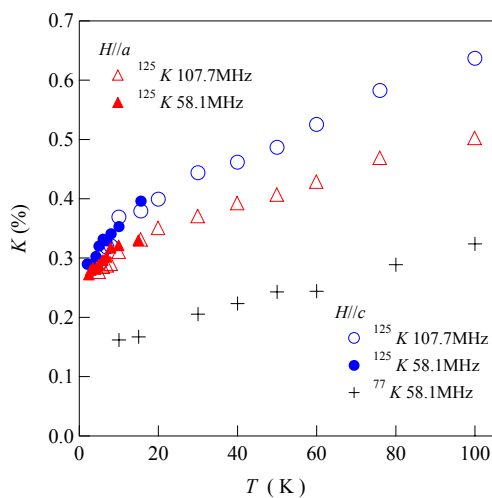


図4 $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ のナイトシフトの温度変化. ナイトシフトは帯磁率同様に温度低下とともに減少する.

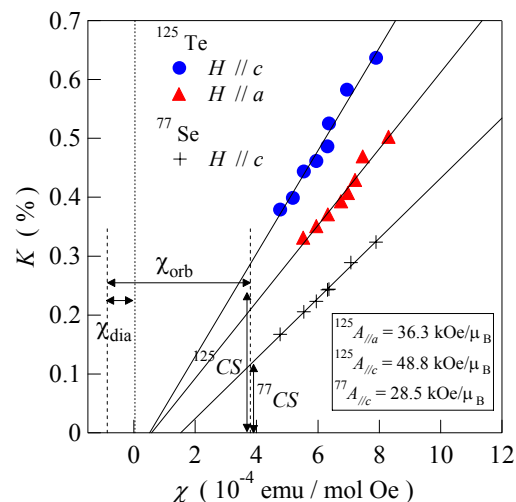


図5 $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ の K - χ プロット.

5. 核磁気共鳴法を用いた微視的物性研究2: 核スピン-格子緩和率によるスピンドायナミクスの観測

図6に $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ における核スピン-格子緩和率を温度で割った $1/T_1T$ の温度変化を示す. 緩和時間は二つの成分があり, 長い成分, 短い成分をそれぞれ図中に short, long で示した. 緩和曲線の90%以上は短い成分から説明され, 系の本質をとらえていると考えられる. 磁場印加方向に依存する異方性は, K - χ プロットから求めた超微細結合定数の異方性で定性的に説明できる. このことからスピン揺らぎそのものは, ほとんど異方性をもっていないと考えられる. $1/T_1T$ は q 空間における動的スピン帯磁率の総和をあらわしている. 常磁性状態において $1/T_1T$ が温度の低下とともに増強されるのは,

減少するナイトシフトの温度変化とは対照的であり、有限の q における動的スピン帯磁率が増加する、つまり反強磁性揺らぎが発達していることを示している。この反強磁性揺らぎは超伝導と深いかわりを持ち、高温超伝導体同様、クーパー対形成の起源となっていると考えられる。

図7に $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の $x=0, 0.05, 0.1, 0.32$ の試料における核スピン-格子緩和時間と温度をかけたものの温度変化を示す。先ほど $1/T_1T$ は q 空間における動的スピン帯磁率の総和をあらわしていることを述べた。二次元反強磁性に関するスピン揺らぎの自己無撞着(SCR)理論によると T_1T は $T_1T=C^{-1}(T-\Theta)$ (式1)とキュリーワイス的な温度変化をすることが予想されている[7]。このときのワイス温度 Θ は $-\gamma_0T_0$ というSCRパラメータに比例している。 γ_0 は量子臨界点からの相互作用空間における距離に対応し

ていて、このワイス温度が0となるところが反強磁性量子臨界点に対応している[7]。図8にこのワイス温度とキュリー一定数の x 依存性を示す。 x の小さい領域でワイス温度はほぼ x に比例し、 $x=0.02$ において0になる。このことから $x=0.02$ に反強磁性量子臨界点が存在していると考えられる。つまり一次相転移により地続きな相図ではないが、スピン揺らぎの立場からみると、 $x=0$ の物質では構造相転移がなくても低温で磁気秩序を示すであろうし、Seの置換量を増やしていくと、構造相転移を抑え、 $x=0$ の物質の相転移温度以上に見られるスピン揺らぎと地続きであろう揺らぎのパラメータを変化させ、量子臨界点を示す、と考えられる。 $x=0.05$ の試料は一樣磁化率で40 K付近から異常を示すが、これはバルクの反強磁性ではなく、またフラクショナルな超伝導を示すことはあってもバルクの超伝導は示さない。つまり巨視的な物性では、Se置換は一次相転移の壊れ方に対応したバルクの物性では

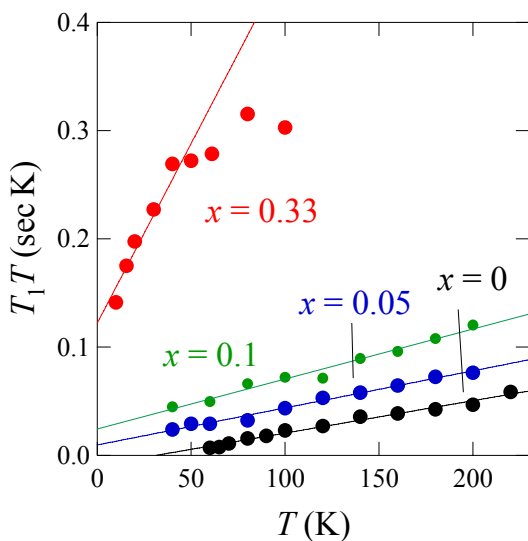


図7 $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ における T_1T の温度依存性。

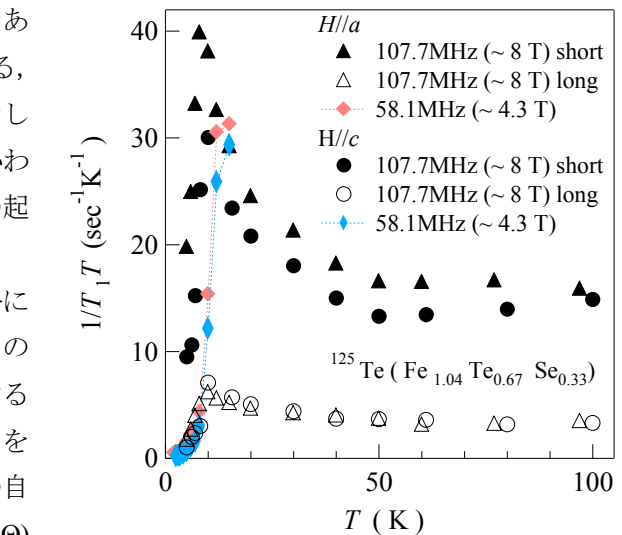


図6 $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ におけるスピン-格子緩和率を温度で割った $1/T_1T$ の温度変化。低温で増強される $1/T_1T$ は反強磁性揺らぎの発達を意味している。

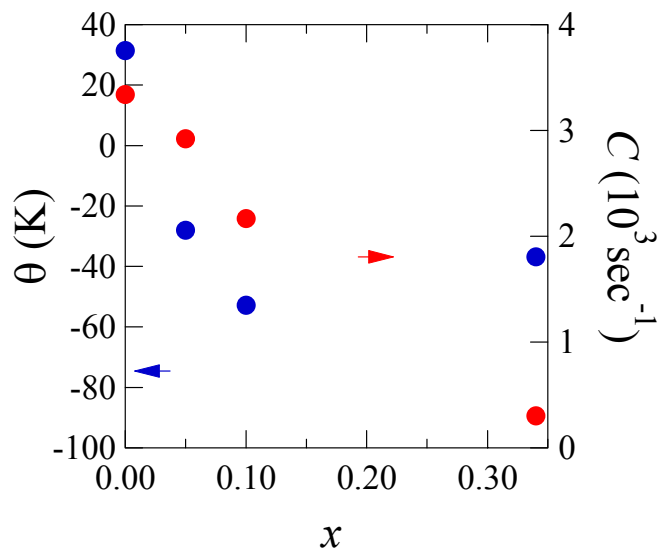


図8 図7のデータを式1から解析したもの。二次元反強磁性SCRのパラメータに対応する。

ないもの、特に母体の反強磁性の残り物に引っ張られて系の本質が見づらくなっていたが、NMR を用いた微視的な研究から、構造相転移がなかった場合に存在するであろう隠れた量子臨界点を明らかにすることが出来た。また超伝導がこのような反強磁性揺らぎを強くもつ量子臨界点近傍で起きていることが明らかになった。

6. まとめ

$\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の物性を巨視的、微視的に観測し、その超伝導が反強磁性体の近傍で起きていることを明らかにした。またスピンドYNAMIKSの観測から、超伝導の発現に反強磁性揺らぎが深く関与し、非通常型のスピン-重項超伝導体であることを明らかにした。

参考文献

- [1] Y. Kamihara, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc., **130**, 3297 (2008).
- [2] T. Hirone, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **11**, 666 (1956).
- [3] F. C. Hsu, *et. al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **105**, 14262 (2008).
- [4] M. H. Fang, *et. al.*, Phys. Rev. **B78**, 224503 (2008).
- [5] J. Yang, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 074704 (2010).
- [6] C. Michioka, *et. al.*, Phys. Rev. **B82**, 064506 (2010).
- [7] T. Moriya, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **18**, 516 (1963).

著者略歴



道岡 千城 (Chishiro MICHIOKA)
京都大学大学院理学研究科 助教

2000～2003 横浜国立大学工学研究科人工環境システム学専攻 博士課程
後期
2003～2004 京都大学大学院理学研究科 リサーチフェロー
2004～2007 京都大学大学院理学研究科 助手
2007～ 現職



吉村 一良 (Kazuyoshi YOSHIMURA)
京都大学大学院理学研究科 教授

1983～1986 京都大学大学院工学研究科 博士後期課程
1986～1988 福井大学応用物理学科 助手
1988～1993 京都大学理学部化学科 助手
1993～2002 京都大学大学院理学研究科 助教授
2002～ 現職