



梯子型鉄系化合物BaFe₂Se₃における 奇パリティ多極子秩序

大串 研也

東北大学大学院理学研究科 教授

今泉 聖司

東北大学大学院理学研究科
修士課程2年

青山 拓也

東北大学大学院理学研究科
助教

松原 正和

東北大学大学院理学研究科
准教授

私たちは、奇パリティ多極子秩序に興味をもって研究を進めています。奇パリティ多極子秩序の典型例としては、電気双極子の強制的秩序に対応する強誘電秩序が挙げられます。その研究の蓄積は膨大であり、強誘電秩序を安定化させる微視的機構はよく理解されています。では、思考実験として絶縁体である強誘電体へキャリアを注入した場合を考えてみましょう。伝導電子が電気双極子を遮蔽することで、強誘電秩序が失われることが想像されます。しかしながら実際には金属においても強誘電秩序が生じることが、最近の研究により分かっています[1]。私たちの研究目的は、比較的伝導性の大きな物質において強誘電秩序を探索すること、そしてその発現機構を微視的に解明することです。

私たちの着目した物質は、梯子型鉄系化合物BaFe₂Se₃です。そもそもの研究の動機付けは、新超伝導相の探索にありました。今日まで多数の鉄系超伝導体が発見されてきましたが、その全ての物質はFeの正方格子を含むという共通点がありました。そうした状況に風穴をあけるべく、Feが梯子格子を組む硫化BaFe₂Se₃の物性解明を進めてきました。試行錯誤を重ねた結果、圧力下で超伝導相を発見するに至りました[2, 3]。その後、セレン化合物BaFe₂Se₃に

研究を展開しました。BaFe₂Se₃も高压下で超伝導を示すことがわかっていますが[4]、常圧では250 K以下で図1に示すようなブロック型の反強磁性秩序を示します。なぜバイパータイトの梯子格子で、複雑なブロック型反強磁性秩序が生じるのかということに興味もたれる所です。これは、多軌道ハバード模型の範疇で理解できることが理論的に解明されています[5]。むしろ私たちが不思議に感じたのは、ブロック型反強磁性秩序が当時知られていた結晶構造の空間群Pnmaにおける単一の規約表現で記述できないことでした。これは、反強磁性相転移が2次であることと整合しません。そこで疑ったのは、実は結晶構造はより低い対称性をもっているのではないかということです。先行研究によるとDSC信号の400 K付近にアノマリーがあり[6]、これが構造相転移に対応すると考えました。

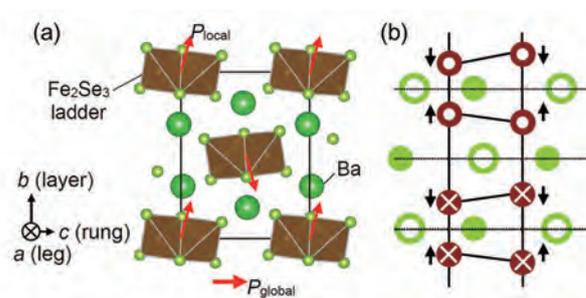


図1. BaFe₂Se₃の結晶構造と磁気構造。

[1] Y. Shi *et al.*, Nat. Mater. **12**, 1024 (2013).

[2] H. Takahashi *et al.*, Nat. Mater. **14**, 1008 (2015).

[3] 山内徹, 高橋博樹, 南部雄亮, 佐藤卓, 平田靖透, 大串研也, 固体物理, **54**, 27 (2019).

[4] J. Ying, *et al.*, Phys. Rev. B **95** 241109(R) (2017).

通常なら構造解析をやり直せばよいということになりますが、X線回折実験の範疇では空間群 $Pnma$ から逸脱している証拠は得られませんでした。そこで、400 Kにおける相転移において、電子系の不安定性により僅かな構造歪が誘起されていると考えました。また、理論的に $BaFe_2Se_3$ のブロック型反強磁性相において空間反転対称性が破れている可能性が指摘されていることにも注目しました[7]。これらのことを考慮して、空間反転対称性の破れを検知する有力な手法である非線形光学応答の一種である第二高調波発生強度の測定を行いました[8]。実験の詳細は省きますが、図2に示すように400 K以下で第二高調波発生強度のシグナルを観測しました。第二高調波発生強度の偏光依存性を詳細に解析することで点群が $mm2$ であることが求まり、また中性子回折データを再検討することで室温における結晶構造が空間群 $Pmn2_1$ に属することを明らかにしました。

得られた結晶構造は図1のようなものであり、低温におけるブロック型磁気秩序を安定化させるような構造歪が導入されています。その結果、ブロック型磁気構造は、空間群 $Pmn2_1$ の単一の規約表現で表せることになり、2次元的な反強磁性相転移と整合することがわかりました。結晶構造の最大の特徴は、空間群 $Pmn2_1$ においては空間反転対称性が破れていることであり、対称性の観点からは電気双極子がマクロに有限になることが期待されることです。つまり $BaFe_2Se_3$ は強誘電秩序を示すことになります。残念ながら $BaFe_2Se_3$ は電気抵抗率の小さな絶縁体であり、秩序化した電気双極子の大きさを実験的に見積もることができません。しかし、逆に言えば比較的伝導性の

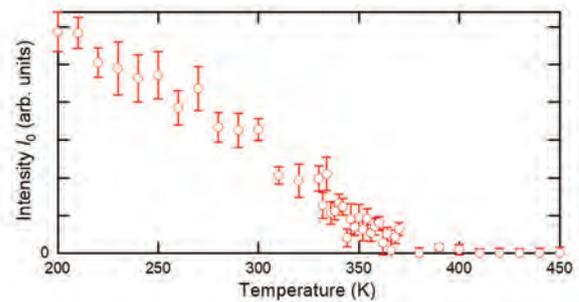


図2. $BaFe_2Se_3$ における第二高調波発生強度の温度依存性。

大きな物質において強誘電秩序が生じているわけで興味深い現象といえます。なぜこうした強誘電秩序が生じているのかという微視的機構に関しては、低温の磁気構造がブロック型であることを反映してマルチフェロイックス分野で知られるmagnetostriction機構を通して結晶構造が歪んでいると考えています。しかしながら、本来ならば250 Kの反強磁性相転移とともに構造が歪めばよいのに、400 Kというはるかに高温で構造相転移が生じていることはとても不思議な点です。低次元系におけるスピン系と格子系の分離を示唆しているのかもしれませんが。

梯子型鉄系化合物 $BaFe_2Se_3$ は新しい奇パリティ多極子秩序系であり、その比較的高い伝導性から新奇な輸送現象発現の格好の舞台であると考えています。低次元系ではドメイン壁に相当するソリトンが伝導を担うことがあり、それが風変りな輸送現象を導く可能性があるのです。その観測のためにも、奇パリティ多極子ドメインの観察は重要な課題です。また、高圧下で発現する超伝導相との関連も興味深く、奇パリティ多極子揺らぎが超伝導相にどのような影響を与えているのかに興味を持っています。これらの課題に関して、本新学術領域の皆様と議論できることを期待しています。

[5] Q. Luo *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 024404 (2013).

[6] V. Svitlyk *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 315403 (2013).

[7] S. Dong *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 187204 (2014).

[8] T. Aoyama *et al.*, submitted.