

梯子格子化合物 $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$ の構造解析

Structural analysis of ladder compound $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$

太田寛人^{1,*}, 足立貴弘¹, 香取浩子¹, 佐賀山基², 熊井玲児², 村上洋一²

¹ 東京農工大院工 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

² KEK 物構研 PF/CMRC 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

鉄系超伝導体の発見以来、 FePn_4 ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$) 四面体や FeX_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 四面体を基本とする化合物に注目が集まっている。中でも Ba/Fe/X 三元系では FeX_4 四面体の連なった梯子構造や鎖状構造をもつ物質が幾つか知られており、その中の一つにねじれた梯子格子構造を有する $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$ がある [1]。 $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$ の結晶構造を図 1 に示す。空間群は $I4/m$ であり、Fe は $16i$ サイトのみを占有する。一方で、化学式から予想される Fe の平均価数は +2.25 であり、また半導体であることから、4 つ以上の Fe にまたがった $3d$ 電子の非局在化が起きていると考えられる。

鉄のメスバウアー分光測定の結果から、 $T_N = 115$ K 以下で反強磁性秩序が発生することがわかった。一方で、反強磁性状態では、同じ強度の 2 種類の内部磁場が観測された。 Fe^{2+} と Fe^{3+} への電荷秩序の場合、強度比が 3:1 になりべきであるため、単純な電荷秩序ではなく何らかの構造相転移が起きている可能性が考えられる。

以上のように、 $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$ において、 T_N 近傍における構造相転移の有無を調べるために、放射光を用いた X 線回折測定を行い、精密な構造解析を行った。

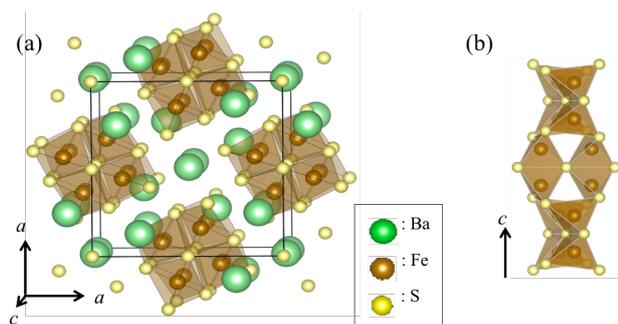


図 1 : (a) $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$ の結晶構造。(b) FeS_4 四面体の連なった 2 本足梯子構造。

2 実験

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-8A, 8B において、 $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$ の単結晶試料の X 線回折実験を行った。

3 結果および考察

試料の中から純良な単結晶を選別し、室温で IP 測定を行った。観測された反射点を用いて構造解析

を行ったところ、過去の $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$ の報告と格子定数、各原子座標ともに一致した [1]。この結晶を用いて温度を変えながら IP 測定を行った。各反射点の形は T_N 以下でも新たな反射点の発生も見られなかった。これより、反強磁性秩序にともなった超格子構造や大きな結晶の歪みの発生は起きないことがわかった。

得られたデータを基に、室温と同様に構造解析を行い格子定数を見積もった。格子定数の温度依存性を図 2 に示す。格子定数 a , c および単位胞の体積 V は温度の低下とともに単調に減少しており、また a よりも c の温度変化率がより大きいことがわかった。また、 T_N の上下でこれらのパラメータに大きな変化や異常は見られなかった。このことから、反強磁性転移点近傍における明確な構造相転移は発生しないことがわかった。ただし、微小な構造の変化や同じラウエ群に属する構造への転移の可能性も残されており、物性測定の結果と照らし合わせて、総合的に判断する必要がある。特に、メスバウアースペクトルの最近の解析より、反強磁性転移とともに電荷不均一化が起きている可能性が考えられることがわかってきた。この点も考慮した解析が今後重要である。

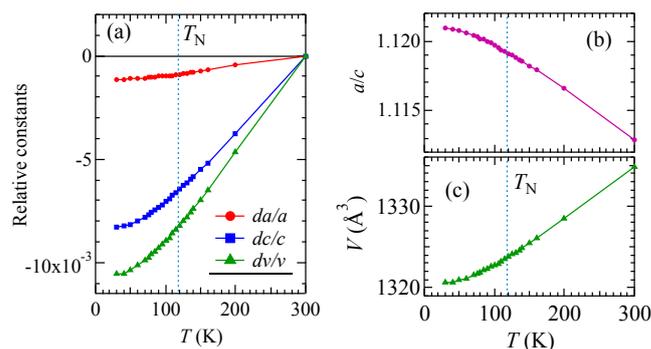


図 2 : 格子定数の温度依存性。(a) a , c , V の変化率。(b) a/c および (c) V の温度変化。

参考文献

[1] W. M. Reiff *et al.*, *J. Solid State Chem.* **13**, 32 (1975).

* h-ohta@cc.tuat.ac.jp