

「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究代表者

高橋 博樹

日本大学文理学部・教授

## 鉄ニクタイト系化合物の高圧下における物性測定

### § 1. 研究実施の概要

我々のグループは、圧力効果を利用することで、新しく開発された物質についての超伝導機構について詳しく調べている。昨年度は東工大細野グループ、NIMS 高野グループと協力して以下の物質系について調べた。

(1) 122 型  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  は Sr サイトの K 置換によるホールドーブで 37K の  $T_c$  を、Fe サイトの Co 置換による電子ドーブで 19K の超伝導を示す。新しく合成された鉄系超伝導体  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  は FeAs 面に置換を行わず、Sr サイトの La 置換により電子ドーブに成功した 22K の超伝導体である。本研究では  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  の  $T_c$  と構造を高圧下で調べることにより、ホールドーブと電子ドーブの比較および構造と超伝導性の関連について調べた。

(2) 最近、1111 型  $\text{CaFeAsF}$  の F サイトを H で置換した物質  $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$  が合成された。H は全域固溶でマイナスイオンとして取り込まれている。 $\text{CaFeAsF}$  は絶縁体であり、Co 置換した  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$  は電子ドーブにより 22K の超伝導を示す。絶縁体の  $\text{CaFeAsF}$  は圧力誘起超伝導を示し、この物質系では最大の、28K の超伝導を示す。 $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$  は全域で絶縁体であることから、超伝導性を調べるために高圧下でこれらの物質の電気抵抗を測定し、 $\text{CaFeAsH}$  の温度圧力相図を決定した。圧力誘起超伝導は少し低めの圧力で観測された。現在、高圧下での構造決定を進めている。

(3) 11 型の  $\text{FeSe}$  は大きな圧力効果を示すことが知られている。Se サイトを Te で置換することで  $T_c$  が上昇するが、低濃度領域での置換ができない。しかしながら、Se を S で置換する場合には低濃度領域でも置換が可能である。本研究では、 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  の低濃度置換領域について  $T_c$  の圧力効果を調べた。 $T_c$  は  $\text{FeSe}$  と同様に圧力下で大きく上昇するが、低圧領域で  $T_c$  が圧力に対して一度

減少してから増加するという振る舞いが見られた。高圧下での構造と  $T_c$  の関連を調べている。

## § 2. 研究実施内容

(1) 最初に発見された 1111 系鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  は  $\text{LaO}$  層の  $\text{O}$  を  $\text{F}$  で置換することで  $\text{FeAs}$  層に電子がキャリアとしてドーピングされ超伝導を示す。一方、122 系超伝導体  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  は  $\text{Sr}$  を  $\text{K}$  などの 1 価金属で置換することで、ホールがキャリアとしてドーピングされ最大 37K の超伝導を示し、 $\text{Fe}$  を  $\text{Co}$  で置換することで電子がキャリアとしてドーピングされ 19K の超伝導を示す。122 型  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  は  $\text{FeAs}$  面に直接置換を行わず、電子ドーピングにより  $x=0.4$  で  $T_c$  の最大値 22K を示す。ホールドーピングより電子ドーピングの方が低い  $T_c$  を示す傾向にあるが、理論計算からは電子ドーピングでホールポケットに電子が満たされネ스팅条件が抑制されるのに対し、ホールドーピングでは電子ポケットの変化が少ないことが指摘されている。圧力効果の実験からは  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  は圧力誘起超伝導を示し、我々のグループで 37K まで  $T_c$  が上昇することを示した。また、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  に対する圧力効果は、アンダードーピング領域で  $T_c$  は増加し、オーバードーピング領域で  $T_c$  は減少することが示され、圧力効果とキャリアドーピングの関連性が指摘されている。

本研究では、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  について、 $T_c$  の圧力効果を調べた。ホールドーピングにより 37K まで  $T_c$  が増加したことから、 $\text{Fe}$  サイトへの  $\text{Co}$  置換とは異なり、 $\text{FeAs}$  層を乱さないで、電子ドーピングが行われていることから、圧力下での  $T_c$  の増加が期待された。しかしながら、図 1 に示すように、高圧下における磁化率測定からは、 $T_c$  は圧力により減少し、3.8 GPa では超伝導が消失することがわかった。この高圧下での振る舞いを詳しく調べるために、高圧下での X 線回折実験を行った。122 系超伝導体は  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  構造(tetragonal(T)相)をとり、この構造を持つ物質は高圧下で  $c$  軸方向の面間の結合が突然大きくなり、格子定数  $c$  が減少するという、collapsed tetragonal(cT)相に転移することが知られている。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  では、約 6 GPa を境として、圧縮曲線が変化し T 相から cT 相に転移しているように思われる。これまでの 122 系鉄系超伝導体の研究では、cT 相は超伝導を示さないことが知られており、本物質でも cT 相に転移するために高圧で  $T_c$  が減少し消失するものと考えられる。

(2) 1111 型物質の電子ドーピング型  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$  は、最高 22K の超伝導を示す。母物質の  $\text{CaFeAsF}$  は圧力誘起超伝導を示し、 $\text{Co}$  をドーピング

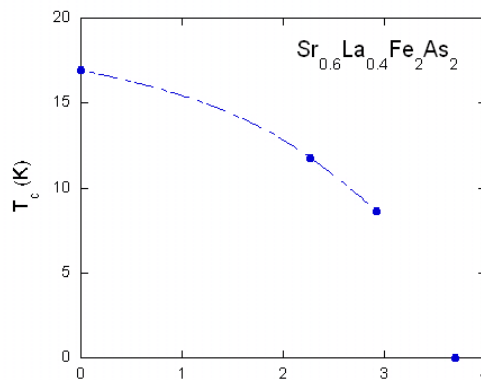


図 1  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$  の  $T_c(P)$

した超伝導体の  $T_c$  は、圧力に対し若干上昇した後、減少に転じている。高压下では  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$  のなかで  $\text{CaFeAsF}$  が最も高い  $T_c$  を示すことから、 $\text{FeAs}$  層への Co ドープは電子ドープとしては有効であるが、disorder の導入によって、 $T_c$  の上昇が抑えられている。すなわち、高い  $T_c$  を得るためには  $\text{FeAs}$  層への元素置換よりも  $\text{CaF}$  層への元素置換によるキャリアドープの方が有効であることが示唆された[1]。

最近、細野グループにより 1111 型  $\text{CaFeAsF}$  の F サイトを H のマイナスイオンで置換した物質  $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$  が合成された。 $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$  は全域で絶縁体であることから、超伝導性を調べるために高压下で超伝導を誘起し、 $\text{CaFeAsH}$  の温度圧力相図を決定した。圧力誘起超伝導は  $\text{CaFeAsF}$  より少し低めの圧力で観測され、圧縮率の違いが影響していると考えられる。元素置換の効果を詳しく調べるために、高压下での構造決定を進めている。

### (3) $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ の圧力効果

11 系鉄系超伝導体  $\text{FeSe}$  ( $T_c = 8 \text{ K}$ ) は、大きな圧力効果を示すことが知られており、高压下 ( $P = 6\text{--}8 \text{ GPa}$ ) で  $37 \text{ K}$  まで増加することが知られている。また、 $\text{FeSe}$  は  $\text{Se}$  を  $\text{Te}$  で置換することで  $T_c$  が上昇し、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  ( $T_c = 14 \text{ K}$ ) に対し  $6 \text{ GPa}$  の高压下で約  $30 \text{ K}$  まで  $T_c$  が上昇することが報告されている。しかしながら、 $\text{Te}$  置換については  $10\text{--}40\%$  の範囲では相分離を起こすため、十分に調べられていない。一方、 $\text{FeSe}$  の  $\text{Se}$  を  $\text{S}$  で置換した場合にも  $T_c$  が上昇することが報告されており、 $\text{S}$  濃度が  $10\text{--}40\%$  の範囲で合成可能である。そこで、本研究では圧力により  $T_c$  が大きく増大する  $\text{FeSe}$  の近傍の組成である  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) について圧力下の性質を調べた。

図 2 に  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) に対し電気抵抗測定から得られた  $T_c$  の圧力効果を示す。 $x = 0.2, 0.3$  では、低压の  $1 \text{ GPa}$  付近に  $T_c$  minimum が見られる。高压下磁化測定においても、 $x = 0.2$  に対して  $T_c$  が圧力下で減少し、増加に転じる振る舞いが観測されている。 $x = 0.1$  では、低压域で  $T_c$  minimum は観測されていないが、 $T_c$  の増加率が小さくなる振る舞いが見られた。同様の振る舞いが  $x = 0$  の  $\text{FeSe}$  に対しても報告されている。 $\text{FeSe}$  に対する高压 X 線回折測定からは、 $\text{Fe}$  面から  $\text{Se}$  までの高さ ( $h_{\text{anion}}$ ) が、低压下で圧力に対しやや小さく変化する領域があり、関連が指摘されている。また高压 NMR 測定から磁気揺らぎの関与も示唆されている。本研究では  $T_c$  minimum について調べるために、 $x = 0.2$  に対し高压 X 線回折実験を行った。現在構造解析を進めている段階である。また、 $x = 0.2$  に対しより高压まで X 線回折測定を行ったところ、約  $10 \text{ GPa}$  で hexagonal 相に転移することがわかった。この構造相転

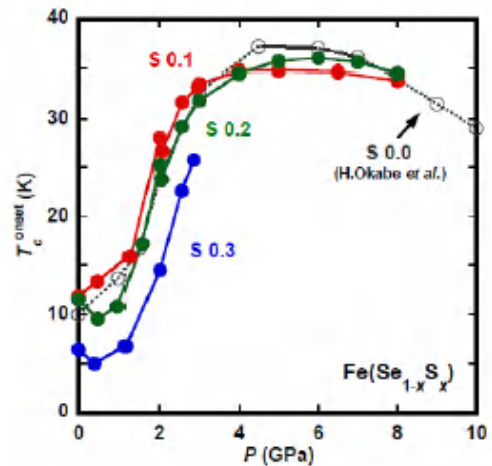


図 2  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) の圧力に対する  $T_c$  変化

移は FeSe に対しても観測されており、10GPa を超える圧力での  $T_c$  の減少と関係していると考えられる。

### § 3. 研究実施体制

#### (1)「高橋」グループ

① 研究分担グループ長： 高橋 博樹（日本大学、教授）

② 研究項目

- ・電子ドープ 112 系  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の圧力効果
- ・マイナスイオンとしての H 置換  $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$  の圧力効果
- ・S 置換  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$  の圧力効果
- ・実験手法は高圧下の電気抵抗、帯磁率、X線回折

### § 4. 成果発表等

#### 原著論文発表

① 発表総数(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 5 件) :

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際(欧文)0 件)

③ 論文詳細情報

- 1) Pressure effect of superconducting oxypnictide  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  and related materials H Takahashi, H Okada, Y Kamihara, S Matsuishi, M Hirano, H Hosono, K Matsubayashi and Y Uwatoko, Journal of Physics: Conference Series 215 (2010) 012037 (6 pages). DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012037
- 2) Magnetic fluctuations and superconductivity in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  under pressure as seen via  $^{75}\text{As}$  NMR, T. Nakano, N. Fujiwara, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, H. Okada, H. Takahashi, Phys. Rev. B82 (2010) 172502 1-4. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.172502
- 3) Electron tunneling using STM/STS on iron-based oxypnictides, Yuuki Kawashima, Koichi Ichimura, Toru Kurosawa, Migaku Oda, Satoshi Tanda, Hiroki Takahashi, Hironari Okada, Yoichi Kamihara, Hideo Hosono, Physica C 470 (2010) S315-S316. DOI:10.1016/j.physc.2009.12.066
- 4)  $^{75}\text{As}$ -nuclear magnetic relaxation on  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  under pressure, N. Fujiwara a, K. Tatsumi, T. Nakano, H. Okada, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, Physica C470 (2010) S347-S348. DOI:10.1016/j.physc.2009.12.066
- 5) NMR Study Under Pressure on the  $\text{La}_{1111}$  Pnictides,  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , N. Fujiwara, T. Nakano, H. Okada, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, J Supercond Nov

Magn 24 (2011) 1145-1148. DOI: 10.1007/s10948-010-1097-x

#### 特許出願

- ① 平成 22 年度特許出願内訳(国内 0 件、海外 0 件)
- ② TRIP 研究期間累積件数(国内 0 件、海外 0 件)