

戦略的創造研究推進事業

研究領域「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究課題「FeSe 系超伝導体の機構解明と新物質探索」

研究終了報告書

高野 義彦

物質・材料研究機構・グループリーダー

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

研究のねらい

鉄系超伝導体の出現は、銅酸化物以外の材料でも高温超伝導が可能であることを証明する素晴らしい発見である。しかし、この鉄系超伝導体が、銅酸化物超伝導体を越える高温超伝導体へ進化するためには、超伝導の発現メカニズムを理解し、現在の $T_c=55\text{K}$ を上回る高い超伝導転移温度を実現することが不可欠であるといえよう。そこで我々は、この鉄系超伝導体の中で最も結晶構造がシンプルな FeSe 系に注目し、NMR 測定、角度分解光電子分光、メスバウアー効果、圧力下結晶構造解析や超伝導特性評価などにより、超伝導と磁性、超伝導と構造相転移の関係を検討することによって、超伝導発現メカニズムやより高い超伝導を実現するための指針を得ることが、本研究のねらいである。さらに、鉄系超伝導体の基礎特性は、酸化物に比べむしろ金属的であり、線材等への加工性が優れている可能性が高い。FeSe 系超伝導体は、比較的高い T_c と非常に高い上部臨界磁場 H_{c2} を示すことから、応用上優れた物質であることを示唆している。我々は、FeSe 系の特性を詳しく解明し、さらに優れた関連新物質を見だし、本物質系が超伝導線材材料等として応用され、地球のエネルギー問題等を解決していく一端を担うことも本研究の更なるねらいである。

研究全体概要

鉄系超伝導体の中で最もシンプルな結晶構造を持つ FeSe 系超伝導体に着目し、その低温での構造相転移や磁気転移にかかわる超伝導特性や電子構造の変化を測定し、さらに、圧力下における振る舞いを詳しく観測することにより、鉄系超伝導の発現メカニズムの解明に挑戦するものである。具体的には、単結晶試料を含めたより良質な試料の合成、新物質の探索、圧力下における電気抵抗測定、磁化測定、結晶構造解析などを行い、超伝導の基礎特性を評価した。また、電子状態を理解するために、多結晶および単結晶試料を用いた光電子分光を放射光を用いて測定した。さらに、圧力下の NMR 測定、メスバウアー測定や中性子解析により、磁性と超伝導の関係に新たな知見を得た。

我々のグループでは、FeSe に 4-6GPa の圧力を加えることにより、超伝導転移温度が約 10K から 37K へ急上昇することをいち早く明らかにした。最初の圧力効果の論文は、短い期間に200回以上も引用され、アニオン高さの関係を見いだす良い契機となった。このような劇的な T_c の変化は大変珍しく、背景に磁性と超伝導、構造相転移と超伝導の相関があるものと考えている。放射光による低温構造解析により 60K 付近に構造相転移が存在することが明らかになったが、この構造相転移と超伝導は強い相関があるものと思われる。磁性と超伝導の相関は、圧力下 NMR、圧力下中性子回折、メスバウアー効果などにより検討した。特に興味深い点は、圧力下の NMR 測定か

ら、圧力の増加に伴い、反強磁性相関が強まり超伝導転移温度も上昇することが明らかになった。また、電子状態は、光電子分光や X 線吸収発光スペクトル等で検討し、電子相関が強い系であることが、理論計算によるフィッティングで明らかになった。最後に、新物質として毒物指定された元素を含まない唯一の鉄系超伝導体として FeTeS 系を発見した。大変不思議なことに、この材料の超伝導発現には酒中でアニールすることが効果的であることも明らかになった。

(2) 顕著な成果

①超伝導発現と結晶構造の相関、様々なアニール効果を発見

良質な FeSe 系超伝導試料の合成に成功し、鉄系超伝導体の線材として世界で初めて通電 J_c の測定に成功した。FeSe の高い圧力効果を発見し、鉄系超伝導体の T_c がアニオン高さに相関することを見出した。さらに、新超伝導体 FeTeS を発見し、酸素や水、酒が超伝導発現の鍵となることを発見した。

②FeSe における反磁性ゆらぎと超伝導転移温度の相関を解明

NMR 測定により FeSe 超伝導体が非 BCS 超伝導であることを明らかにし、加圧による反強磁性相関と超伝導転移温度の相関を見いだした。一方、 $T_c=32\text{K}$ の $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ の Se-NMR から磁気揺らぎよりも高い状態密度が重要であることを明らかにした。

③鉄系超伝導体における電子相関の重要性を示唆

鉄系超伝導体で最も単純な構造を持つ FeSe 系に対して、光電子分光を用いてバルク電子構造の直接観測を行い、電子相関効果を取り入れた理論計算から予想される構造と良い一致を示すことがわかった。この結果は、鉄系超伝導体における電子相関効果の重要性を示唆する。

§ 2. 研究実施内容

研究目的

高野グループでは、鉄カルコゲナイド系超伝導体に着目し、高品質な試料合成と超伝導物性の評価、新物質の探索などを行った。FeSe 系を代表とする 11 系超伝導体は、結晶構造が超伝導を示す鉄面のみで構成されており、鉄系超伝導体の中で最もシンプルであり、超伝導発現メカニズムを解明する上で大変重要な試料群であると考えられる。そこで、この試料を FeSe のみならず鉄カルコゲナイド系と広くとらえて、FeSe から FeTe 及び S を含めたそのドーパ系を広く研究し、これら試料の物性を詳しく検討し、鉄系超伝導体に共通する超伝導発現メカニズムを解明することを目的とする。本研究遂行のために、母物質である FeSe、FeTe およびドーパ系の Fe(Se,S)、Fe(Se,Te)、Fe(Te,S) の高品質な多結晶、単結晶試料を作製し、基礎超伝導特性を評価すると共に、NMR 班や光電子分光班に試料を提供し、さらに詳しい電子状態や磁性を評価し、より詳しく超伝導メカニズムに迫ることが目的である。原子レベルで薄い薄膜を作製する新しい試みとして、スコッチテープを用いた単結晶剥離法で薄膜の作製に成功し、トランスポートによる物性評価を行う。さらに、鉄系超伝導体を応用可能な材料とするため、鉄系超伝導体を用いて超伝導線材の試作を行う。

藤グループでは、NMR 測定が原子核をプローブとするために不純物相からの信号と本質的な信号を分離して調べることができるという NMR の特長を生かし、FeSe 超伝導体及び関連する Fe 系超伝導体の超伝導特性を用いミクロな観点から 4 点について明らかにすることを目的とする。

- 1) 常伝導状態と超伝導状態の電子相関
- 2) 高温での SDW の有無の確認
- 3) 超伝導状態での超伝導秩序変数に関する情報
- 4) 4.5GPa までの圧力下のマクロ測定・NMR を相補的に行い状態密度の変化や磁気相関の変化についての情報

横谷グループでは、放射光施設などを用いて角度分解光電子分光測定を行い、鉄系超伝導体において最も単純な結晶構造を持つ FeSe とその関連物質に対して、バルク電子状態の直接観測と理論との比較から、鉄系超伝導体の電子状態の特徴を明らかにすることを目的とする。

実験方法

単結晶および多結晶試料は、真空封かんした石英管および金属管などを用いた固相反応法や熔融法、ブリッジマン法などを用いて作製した。FeSe は相図近傍に相分離相が近接するため単結晶試料を得ることは難しい。一方、FeTe を中心として、Se ドーピング、および S ドーピングした試料、FeTeSe、FeTeS それぞれのドーパ系は、高品質で大型の単結晶試料および多結晶試料を得るこ

とができた。この際、石英管を2重に真空封かんして慎重に合成することが、良質な大型単結晶を得るためには不可欠である。電気抵抗率の温度依存性は室温から2Kまで、最高7Tの磁場中で評価した。また、磁化率の温度依存性は、SQUID磁束計を用いて室温から2Kまで評価した。

広帯域フーリエ変換核磁気共鳴装置、および高均一超伝導磁石(7テスラ、および 9テスラ)を用い、約 250K から 1.5K の温度範囲で NMR 測定を行った。また、高磁場は 17 テスラ超伝導磁石を利用した。高圧力下 NMR は、3GPa まで対応したピストンシリンダー型圧力セルを用いた。3GPa 以上の高圧では、インデンター型圧力セルを用いて、約 4.5GPa までの静水圧を実現させた。電気抵抗測定は、直流4端子法を用い、圧力モニターとして鉛の超伝導転移を利用した。また、圧力媒体としては、主としてダフニーオイル 7373 を用いた。

FeSe および Fe(Se,Te)に対して、電子状態を直接観測することのできるバルク敏感な軟 X 線光電子分光を用い、占有電子状態を研究した。鉄系超伝導体の電子構造を観測するために用いられている真空紫外線角度分解光電子分光は、バンド構造を得ることができる点では優れているが表面敏感な手法であるという点に問題がある。加えて、FeSe 系においては FeSe において単結晶が得られていないため、バンド構造における Se/Te 比依存性は相図上の限られた領域のみの研究となる。軟 X 線を用いた角度積分光電子分光研究は、バルクの電子状態対密度を FeSe から FeTe に至るすべての領域で得ることができるため、電子状態の Se/Te 比依存性を観測する上では重要な手法となる。得られた結果と、バンド計算および電子相関効果を取り込んだ理論との比較を行うことにより、電子相関効果についての知見を得ることができる。加えて、非占有電子状態を直接観測する逆光電子分光も行うことにより、伝導帯の電子状態も研究した。

最近発見された KFe_2Se_2 については、プリカーサーとして FeSe を合成しそこへ K を後からドーブする手法を用い、大型の単結晶を植えることができた。バルクの価電子帯電子構造を明らかにする為に軟 X 線光電子分光を行った。

結論

FeSe 試料にピストンシリンダーセル、インデンターセル、ダイヤモンドアンビルセルなどを用いて圧力を印加することにより、超伝導転移温度が急激に上昇し、4-6GPa の圧力下で超伝導転移温度が 37K まで上昇することを見出した(図1参照)。常圧の超伝導転移温度が 10K 程度であることから、極めて高い圧力効果である。さらに高い圧力を加えると結晶構造が変化し超伝導が消失することも明らかになり、何らかの方法で結晶をより安定化することが出来れば、さらに高い超伝導転移温度も期待できると思われる(S. Masaki et al.,

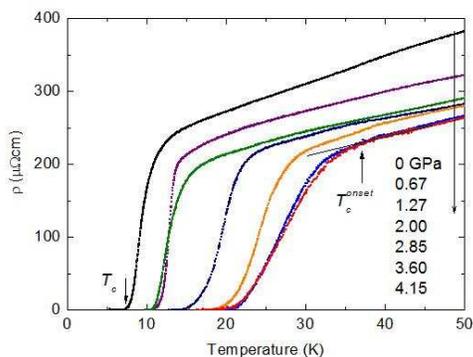


図 1. FeSe の圧力下抵抗測定

JPSJ 78, 063704 (2009), S. Margadonna et al., PRB 80, 64506 (2009))。

ここで得られた FeSe の圧力効果や他の鉄系超伝導体の超伝導転移温度やその圧力効果の結果および詳細な結晶構造解析より、鉄系超伝導体の超伝導転移温度は、鉄面からのアニオンの高さと同関があることを見出した(図1参照)。この相関は、鉄が2価のもので、アニオンが複数混ざらないものであることを前提にする。このように、1111系、122系、111系、11系に加えてペロブスカイトブロック層型も含めて全ての鉄系超伝導全体に当てはまる超伝導転移温度の相関図を作成したのはこれが初めてである(Y.Mizuguchi et al., SUST 23, 054013 (2010))。

我々は、より詳しく超伝導と磁性および電子状態の関係を明らかにするために、石英管二重封かん法により、良質で大型の FeTeSe 系単結晶試料を作製することに成功した。得られた試料は、NMR 測定、角度分解光電子分光測定などに用いられていることはもとより、スコッチテープ劈開法による超薄膜の作製や STM 測定や超薄膜の測定にも応用し、バルクのみならず原子レベルでの解析も行った。その結果、STS 測定で超伝導ギャップ構造を観測し強結合型超伝導であることを明らかにした。さらに、表面観察において層間に存在すると言われていた層間鉄を直接観測することにも成功した。この層間鉄は 11 系において超伝導発現の鍵を握る存在であることが明らかになってきた(T. Kato, et al., PRB 80, 180507(R) (2009))。

我々は、将来の応用を目指した基礎研究も進めている。鉄系超伝導体を実用材料として応用するために線材化が求められている。中でも FeTeSe 系は構成元素が少なく鉄系の中では扱いやすい合成条件であるため、簡便な手法による線材化が可能であると考え 11 系をベースにした線材化に取り組んだ。まず、鉄シースを用意し中へ Se と Te、もしくは SeTe 合金を充填し、溝ロール及びダイス線引き装置、平ロールなどを用いて、線上加工した。得られた試験片を熱処理することにより、シースと反応して鉄系超伝導体を得られる。このようなシース材を原料の一部として用いた例は珍しく、このことによりシースと超伝導材料の間に良好なコンタクトが得られた。作製した線材を通電評価したところ、線材として世界で初めてゼロ抵抗状態の通電に成功した。この成功を契機に、FeSe の二元素のみで多芯線の作製にも成功し臨界電流密度は 1kA/cm^2 (自己磁場) を上回り、11系線材の最高値を示している。今後さらに、改良を

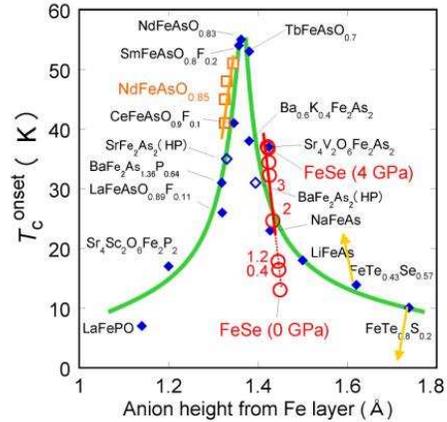


図2. Tc のアニオン高さ依存性



図3. 多芯線線材の断面写真(SUST誌の表紙に採用された)

施し、より高い臨界電流密度を目指す(図 3 参照)。

我々は、新しい超伝導体発見 **FeTeS** を発見した。これまで見出されている鉄系超伝導体は、全て毒劇物指定された元素を含んでおり、扱いが大変難しい。そこで、毒劇物指定されていない元素のみを用いて新超伝導材料の探索を行ったところ、**FeTeS** 系を発見した。本新超伝導体の母相に当たる**FeTe**は、結晶構造が 11 系とほぼ等しいが、反強磁性体転移を示し超伝導は示さない。我々は、磁気秩序を抑制すれば超伝導が発現すると考え、**S** を 20%ドープした **FeTe_{0.8}S_{0.2}** を作製したところ、超伝導転移温度約 10K の超伝導体になることを発見した。さらに面白いことに、固相反応法で作製した同試料は、実際の **S** のドープ量が若干少なく、**as-grown** では磁気転移は消失するものの超伝導は示さない。この試料を空气中に数週間曝露すると、なんと超伝導が徐々に発現してくるのである。このように、空气中に放置することにより現れる超伝導はとても珍しい。さらに、この試料を酒に浸し、約 70 度で 24 時間アニールしたところ、たった一日で大きな超伝導体積率が現れ、酒が超伝導を効率よく誘発するという不思議な現象を見出した。現在そのメカニズムを解明中であるが、リンゴ酸、クエン酸といった有機酸が関与している可能性が示唆されており、無機化合物と有機化合物の境界領域に大変興味深い科学が潜んでいるものと思われ、今後新しい分野が拓けるかもしれない。

FeSe の NMR 測定においては、常圧下での核磁気緩和率が超伝導転移温度以下でコヒーレンスピークを示さず、霧温度依存性を示すことから非 BCS 超伝導体であることを明らかにした。(H. Kotegawa et al., JPSJ 77, 113703 (2008))。高圧下 **Se-NMR** 実験および高圧下電気抵抗測定より超伝導転移温度圧力依存性と NMR 緩和率に相関があることを明らかとし、転移温度には反強磁性相関が重要であることを示唆する(図 4 参照)。(S. Masaki et al., JPSJ 78, 063704/1-4, (2009))

Fe(Te_{1-x}Se_x) で電子状態密度の増大を観測し **T_c** の上昇に関係していることを明らかにした。**Te80%**ドープの試料では、反強磁性スピン揺らぎは増大するが **T_c** は減少することから **Te** リッチ側でのスピン揺らぎは超伝導とは関係ないことが明らかとなった。

SrFe₂As₂ 単結晶試料について加圧下の電気抵抗の測定を行ったところ、3.7GPa 付近で反強磁性が突然消失するとともに、超伝導を示すことが明らかとなり、磁気揺らぎと超伝導の相関を明らかにした。(H. Kotegawa et al., JPSJ 77, 013709 (2009))。圧力媒体による 1 軸圧性と圧力誘起超伝導との関係は静水圧性が高くなるにつれ超伝導誘起圧力が高くなることが明らかとなった。c 軸方向のストレスが反強磁性を抑制していることを示唆する。(H. Kotegawa et al., JPSJ 78,

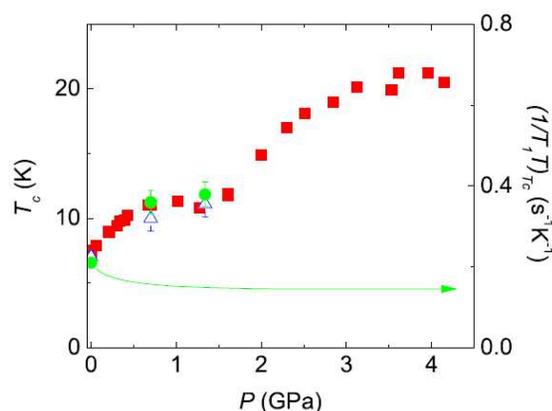


図 4. **T_c** および $1/T_1T$ の圧力依存性

083702/1-4 (2009).)

新しいペロブスカイトを含みFe層間隔が広い物質である $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ と $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$ の高压電気抵抗測定を行ったところ、4GPaの加圧下で $T_c=46.0\text{K}$ を記録した。一方 $T_c=16\text{K}$ の $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$ では、4GPaで5Kまで転移温度が減少した。この振る舞いの違いはFe面からのプニクトゲンの高さに関係していることを明らかにした。(H. Kotegawa et al., JPSJ 78, 123707/1-4, (2009))。ペロブスカイトを含みFe層間隔が広い $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ のAs-NMRよりV-3dによる磁気秩序が生じることを明らかにした。このVは理論からの予測とはことなり、フェルミ面に寄与していないことを明らかにした。(H. Kotegawa et al., JPSJ 80, 014712/1-7, (2011))

図5にFeSeの軟X線光電子分光スペクトルと、バンド計算に光電子イオン化断面積と装置分解能および光ホールの寿命を考慮した計算結果を示す。電子構造Bについては、バンド計算ではフェルミ準位極近傍のピークの肩構造であるのに対して実験結果ではフェルミ準位極近傍のピークとは別の独立した構造として観測される(R. Yoshida et al., JPSJ 78, 034708 (2009).)。電子相関効果を考慮した計算から、構造Bは下部ハバードバンドに対応するインコヒーレントバンドと対応させられることが報告された。この結果は、FeSeが、Fe系超伝導体の電子相関効果を考える上でモデル的な系であることを示唆する。一方、Fe(Se,Te)における研究から、構造Bの強度は、Te量の増加に伴い減少することがわかった。

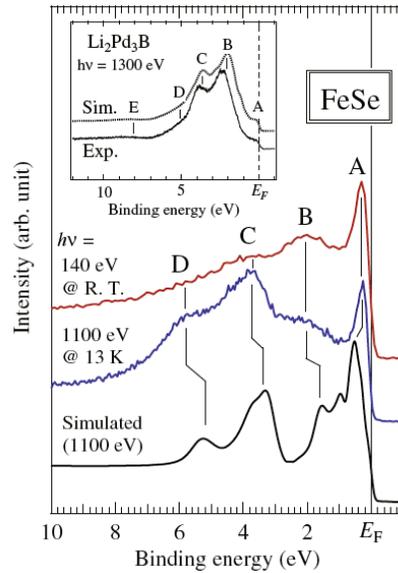


図5. FeSe の軟 X 線光電子分光スペクトルとバンド計算との比較

§ 3. 研究実施体制

(1)「物質材料研究機構 高野」グループ(研究機関別)

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	高野 義彦	物質材料研究機構	グループリーダー	2008/10/01-2012/3/31
	山口 尚秀	物質材料研究機構	主任研究員	2008/10/01-2012/3/31
	津田 俊輔	物質材料研究機構	研究員	2008/10/01-2012/3/31
	水口 佳一	物質材料研究機構	客員研究員	2008/10/01-2012/3/31
	北澤 英明	物質材料研究機構	グループリーダー	2008/10/01-2012/3/31
	竹屋 浩幸	物質材料研究機構	主席研究員	2008/10/01-2012/3/31
	山瀬 博之	物質材料研究機構	主任研究員	2008/10/01-2012/3/31

② 研究項目

- (1) 多結晶および単結晶試料合成
- (2) 超伝導特性の評価
- (3) 圧力下の物性評価
- (4) 中性子とメスバウアー効果による磁性と超伝導の相関の検討
- (5) 新超伝導体の探索

(2)「神戸大学 藤」グループ(研究機関別)

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	藤 秀樹	大学院理学研究科	教授	2008/10/1-2012/3/31
	小手川 恒	大学院理学研究科	准教授	2008/10/1-2012/3/31

② 研究項目

- (1) 常伝導状態のNMRスペクトル測定による磁気状態解明
- (2) 常伝導状態のスピン格子緩和率による磁気相関解明
- (3) 超伝導状態での超伝導秩序変数解明
- (4) 圧力下測定による超伝導機構に関する情報収集

(3)「岡山大学 横谷」グループ(研究機関別)

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	横谷尚睦	岡山大学 自然科学研究科	教授	2008年10月-2012/3/31
	村岡祐治	岡山大学 自然科学研究科	准教授	2008年10月-2012/3/31
	脇田徳高	岡山大学 自然科学研究科	非常勤研究員	2008年10月-2012/3/31

② 研究項目

- (1) Fe(Se,Te)の軟 X 線光電子分光および逆光電子分光
- (2) KxFe_{2-y}Se₂ の軟 X 線光電子分光および角度分解光電子分光

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ① 発表総数(発行済:国内(和文) 0件、国際(欧文) 52件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) X件、国際(欧文) 0件)
- ③ 論文詳細情報

1. Superconductivity in S-substituted FeTe

Yoshikazu Mizuguchi, Fumiaki Tomioka, Shunsuke Tsuda, Takahide Yamaguchi, Yoshihiko Takano

APPLIED PHYSICS LETTERS, 94 巻 1 号, P. 012503-1~012503-3, 2009/01/01
DOI: 10.1063/1.3058720

2. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure

Yoshikazu Mizuguchi, Fumiaki Tomioka, Shunsuke Tsuda, Takahide Yamaguchi, Yoshihiko Takano

APPLIED PHYSICS LETTERS, 93 巻 15 号 P. 152505-1~152505-3, 2008/10/1
DOI: 10.1063/1.3000616

3. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor

Serena Margadonna, Yasuhiro Takabayashi, Martin T. McDonald, Karolina Kasperkiewicz, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Andrew N. Fitch, Emmanuelle Suard, Kosmas Prassides

CHEMICAL COMMUNICATIONS, 43 巻 43 号, P.5607~5609, 2008/9/1
DOI: 10.1039/b813076k

4. Evidence for Unconventional Superconductivity in Arsenic-Free Iron-Based Superconductor FeSe: A ⁷⁷Se-NMR Study

Hisashi Kotegawa, Satoru Masaki, Yoshiki Awai, Hidehki Tou, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano

JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, 77 巻 11 号, P. 113703-1~113703-4, 2008/11/1

DOI: 10.1143/JPSJ.77.113703

5. Abrupt Emergence of Pressure-Induced Superconductivity of 34K in SrFe₂As₂: A Resistivity

Study under Pressure

Hisashi KOTEGAWA, Hitoshi SUGAWARA, and Hideki TOU,

Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 78 (2009) 013709.

DOI: 10.1143/JPSJ.78.013709

6. Electronic Structure of Superconducting FeSe Studied by High-Resolution Photoemission Spectroscopy

R. Yoshida, T. Wakita, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, S. Tsuda, Y. Takano, H. Takeya, K. Hirata, T.

Muro, M. Okawa, K. Ishizaka, S. Shin, H. Harima, M. Hirai, Y. Muraoka, and T. Yokoya

J. Phys. Soc. Jpn. 78, 034708 (2009).

DOI: 10.1143/JPSJ.78.034708

7. Study of the optical gap in novel superconductors by coherent THz radiation

P Calvani, S Lupi, M. Ortolani, L. Baldassarre, C. Mirri, R. Sopracase, U. Schade, Yoshihiko Takano,

Tsuyoshi Tamegai

INFRARED PHYSICS & TECHNOLOGY, Vol.51, P. 429~432

DOI: 10.1016/j.infrared.2007.12.022

8. Yoshikazu Mizuguchi, Fumiaki Tomioka, Shunsuke Tsuda, Takahide Yamaguchi, Yoshihiko Takano

Substitution Effects on FeSe Superconductor

JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, Vol.78, No.7, pp.074712-1~074712-5,

Jul 2009

DOI: 10.1143/JPSJ.78.074712

9. Yoshikazu Mizuguchi, Keita Deguchi, Shunsuke Tsuda, Takahide Yamaguchi, Hiroyuki Takeya, Hiroaki Kumakura, Yoshihiko Takano

Fabrication of the Iron-Based Superconducting Wire Using Fe(Se,Te)

APPLIED PHYSICS EXPRESS, Vo.2, No.8, pp. 083004-1~083004-3, Aug 2009

DOI: 10.1143/APEX.2.083004

10. Yoshikazu Mizuguchi, Fumiaki Tomioka, Shunsuke Tsuda, Takahide Yamaguchi, Yoshihiko Takano

FeTe as a candidate material for new iron-based superconductor

PHYSICA C-SUPERCONDUCTIVITY AND ITS APPLICATIONS, Vol.469, No.15-20, pp. 1027

~1029, Oct 2009

DOI: 10.1016/j.physc.2009.05.177

11. Hironari Okada, Hiroyuki Takahashi, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Hiroki Takahashi
Successive Phase Transitions under High Pressure in FeTe_{0.92}
JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, Vol.78, No.8, pp.083709-1~083709-4,
Aug 2009
DOI: 10.1143/JPSJ.78.083709
12. S. Margadonna, Yasuhiro Takabayashi, Yasuo Ohishi, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Tomoko Kagayama, T Nakagawa, Masaki Takata, Kosmas Prassides
Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe (T_c=37 K)
PHYSICAL REVIEW B, Vol.80, No.6, pp.064506-1~064506-6, Aug 2009
DOI: 10.1103/PhysRevB.80.064506
13. Takanori Kida, Takahiro Matsunaga, Masayuki Hagiwara, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Koichi Kido
Upper Critical Fields of the 11-System Iron-Chalcogenide Superconductor FeSe_{0.25}Te_{0.75}
JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, Vol.78, No.11, pp. 113701-1~113701-4,
Nov 2009
DOI: 10.1143/JPSJ.78.113701
14. Nathalie C. Gresty, Yasuhiro Takabayashi, Alexey Y. Ganin, Martin T. McDonald, John B. Claridge, Duong Giap, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Tomoko Kagayama, Yasuo Ohishi, Masaki Takata, Matthew J. Rosseinsky, Serena Margadonna, Kosmas Prassides
Structural Phase Transitions and Superconductivity in Fe_{1+δ}Se_{0.57}Te_{0.43} at Ambient and Elevated Pressures
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Vol.131, No. 46, pp. 16944~16952,
Nov 2009
DOI: 10.1021/ja907345x
15. Takuya Kato, Yoshikazu Mizuguchi, Hiroshi Nakamura, Tadashi Machida, Hideaki Sakata, Yoshihiko Takano
Local density of states and superconducting gap in the iron chalcogenide superconductor FeSe_{1-x}Te_x observed by scanning tunneling spectroscopy
PHYSICAL REVIEW B, Vol.80, No.18, pp. 180507-1~180507-4, Nov 2009
DOI: 10.1103/PhysRevB.80.180507
16. Precise Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of FeSe: Resistivity and ⁷⁷Se-NMR Study,

S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, H. Tou, J. Phys. Soc. Jpn. Vol.78,(2009), 063704/1-4

DOI: 10.1143/JPSJ.78.063704

17.Effect of Uniaxial Stress for Pressure-Induced Superconductor SrFe_2As_2 ,

H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Sugawara, K. Murata, H. Tou, J. Phys. Soc. Jpn. Vol.78,(2009),

083702/1-4.

DOI :10.1143/JPSJ.78.083702

18.Contrasting Pressure Effects in $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ and $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$,

H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Tou, K. Murata, H. Ogino, K. Kishio, J. Shimoyama, J. Phys. Soc.

Jpn. Vol.78,(2009), 123707/1-4

DOI: 10.1143/JPSJ.78.123707

19.Analysis on Photoemission Spectrum of Superconducting FeSe

R. Yoshida, T. Wakita, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, S. Tsuda, Y. Takano, H. Takeya, K. Hirata, T.

Muro, M. Okawa, K. Ishizaka, S. Shin, H. Harima, M. Hirai, Y. Muraoka, and T. Yokoya

Physica C, in press.

DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.172

20. A study of the electronic structure of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ chalcogenides by Fe and Se K-edge x-ray absorption near edge structure measurements

Author(s): Joseph, B., Iadecola A , Simonelli L , Mizuguchi Y , Takano Y , Mizokawa T , Saini NL

Source: JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER Volume: 22 Issue: 48

Article Number: 485702 Published: DEC 8 2010

DOI: 10.1088/0953-8984/22/48/485702

21. Determination of the local structure in $\text{FeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ single crystal by polarized EXAFS

Author(s): Iadecola A , Joseph B , Simonelli L , Mizuguchi Y , Takano Y , Saini NL

Source: EPL Volume: 90 Issue: 6 Article Number: 67008 Published: JUN 2010

DOI: 10.1209/0295-5075/90/67008

22. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor

Author(s): Mizuguchi Y, Takano Y

Source: JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN Volume: 79 Issue:

10 Article Number: 102001 Published: OCT 2010

DOI: 10.1143/JPSJ.79.102001

23. Weak Superconducting Fluctuations and Small Anisotropy of the Upper Critical Fields in an Fe_{1.05}Te_{0.85}Se_{0.15} Single Crystal

Author(s): Kida T, Kotani M, Mizuguchi Y, Takano Y, Hagiwara M

Source: JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN Volume: 79 Issue: 7

Article Number: 074706 Published: JUL 2010

DOI: 10.1143/JPSJ.79.074706

24. Evolution of superconductivity by oxygen annealing in FeTe_{0.8}S_{0.2}

Author(s): Mizuguchi Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y

Source: EPL Volume: 90 Issue: 5 Article Number: 57002 Published: JUN 2010

DOI: 10.1209/0295-5075/90/57002

25. Evidence of local structural inhomogeneity in FeSe_{1-x}Te_x from extended x-ray absorption fine structure

Author(s): Joseph B, Iadecola A, Puri A, Simonelli L, Mizuguchi Y, Takano Y, Saini NL

Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 82 Issue: 2 Article Number: 020502

Published: JUL 8 2010

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.020502

26. Moisture-induced superconductivity in FeTe_{0.8}S_{0.2}

Author(s): Mizuguchi Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y

Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 81 Issue: 21 Article Number: 214510

Published: JUN 9 2010

DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214510

27. Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor

Author(s): Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y

Source: SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY Volume: 23 Issue: 5

Article Number: 054013 Published: MAY 2010

DOI: 10.1088/0953-2048/23/5/054013

28. ⁷⁷Se-NMR study of Co-substituted FeSe: H. Kotegawa, Y. Hara, S. Masaki, H. Tou H, Y.

Mizuguchi, Y. Takano, *Physica C* Vol.470, (2010) S426–S427.

DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.166

29. ^{15}N NMR studies of layered nitride superconductor Li_xZrNCl : H. Tou, S. Oshiro, H. Kotegawa, Y. Taguchi, Y. Kishiume, Y. Kasahara, Y. Iwasa, *Physica C* Vol.470, (2010) S658–S659.

DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.118

30. Pressure Dependence of Superconducting Transition Temperature on Perovskite-Type Fe-Based Superconductors and NMR Study of $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$: H. Kotegawa, Y. Tao, H. Tou, H. Ogino, S. Horii, K. Kishio, J. Shimoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol.80 (2011) 014712.

DOI: 10.1143/JPSJ.80.014712

31. Superconductivity in a new iron pnictide oxide $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}-4(\text{Mg}, \text{Ti})(2)\text{O}-6)$: S. Sato, H. Ogino, N. Kawaguchi, Y. Katsura, K. Kishio, J. Shimoyama, H. Kotegawa, H. Tou, *SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY* Vol.23 (2010) 045001.

DOI: 10.1088/0953-2048/23/4/045001

32. Analysis on Photoemission Spectrum of Superconducting FeSe

R. Yoshida, T. Wakita, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, S. Tsuda, Y. Takano, H. Takeya, K. Hirata, T. Muro, M. Okawa, K. Ishizaka, S. Shin, H. Harima, M. Hirai, Y. Muraoka, and T. Yokoya
PHYSICA C-SUPERCONDUCTIVITY AND ITS APPLICATIONS 470, S389–S390 (2010).

Doi:10.1016/j.physc.2009.11.172

33. Title: Transport properties and microstructure of mono- and seven-core wires of $\text{FeSe}(1-x)\text{Te}(x)$ superconductor produced by the Fe-diffusion powder-in-tube method

Author(s): Ozaki T, Deguchi K, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, Tanaka I, Yamaguchi T, Tsuda, S, Kumakura H, Takano Y

Source: *SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY* Volume: 24 Issue: 10

Article Number: 105002 DOI: 10.1088/0953-2048/24/10/105002 Published: OCT 2011

34. Title: Nanoscale phase separation in the iron chalcogenide superconductor $\text{K}(0.8)\text{Fe}(1.6)\text{Se}(2)$ as seen via scanning nanofocused x-ray diffraction

Author(s): Ricci A, Poccia N, Campi G, Joseph B; Arrighetti G; Barba L, Reynolds M, Burghammer M, Takeya H, Mizuguchi Y; Takano Y; Colapietro M, Saini NL, Bianconi A

Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 84 Issue: 6 Article Number: 060511
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.060511 Published: AUG 23 2011

35. Title: Preparation of Thin Crystals of FeTe(1-x)S(x) Using the Scotch-Tape Method

Author(s): Mizuguchi Y; Watanabe T; Okazaki H, Yamaguchi T, Takano Y, Miura O

Source: JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Volume: 50 Issue: 8
Article Number: 088003 DOI: 10.1143/JJAP.50.088003 Part: 1 Published: AUG 2011

36. Title: Intrinsic phase separation in superconducting K(0.8)Fe(1.6)Se(2) (T(c)=31.8 K) single crystals

Author(s): Ricci A, Poccia N, Joseph B, Arrighetti G, Barba L, Plaisier J, Campi G; Mizuguchi Y, Takeya H, Takano Y, Saini NL, Bianconi A

Source: SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY Volume: 24 Issue: 8
Article Number: 082002 DOI: 10.1088/0953-2048/24/8/082002 Published: AUG 2011

37. Title: Pressure Study of the New Iron-Based Superconductor K(0.8)Fe(2)Se(2)

Author(s): Kawasaki Y; Mizuguchi Y; Deguchi K, Watanabe T, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y

Source: JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN Volume: 80 Issue: 7
Article Number: 075002 DOI: 10.1143/JPSJ.80.075002 Published: JUL 2011

38. Title: Raman Spectroscopic Study of K(0.8)Fe(2)Se(2)

Author(s): Tsuda S, Mizuguchi Y, Takeya H, Yamaguchi T, Takano, Y

Source: JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN Volume: 80 Issue: 7
Article Number: 075003 DOI: 10.1143/JPSJ.80.075003 Published: JUL 2011

39. Title: Analysis of interdiffusion between SmFeAsO(0.92)F(0.08) and metals for ex situ fabrication of superconducting wire

Author(s): Fujioka M, Matoba M, Ozaki T, Takano Y, Kumakura H, Kamihara, Y

Source: SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY Volume: 24 Issue: 7
Article Number: 075024 DOI: 10.1088/0953-2048/24/7/075024 Published: JUL
2011

40. Title: Effective Ex-situ Fabrication of F-Doped SmFeAsO Wire for High Transport
Critical Current Density

Author(s): Fujioka M, Kota T, Matoba M, Ozaki T, Takano Y, Kumakura H, Kamihara
Y

Source: APPLIED PHYSICS EXPRESS Volume: 4 Issue: 6 Article Number:
063102 DOI: 10.1143/APEX.4.063102 Published: JUN 2011

41 Title.: Transport Properties of Iron-Based FeTe(0.5)Se(0.5) Superconducting Wire

Author(s): Ozaki T, Deguchi K, Mizuguchi Y, Kumakura H, Takano Y

Source: IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY Volume: 21
Issue: 3 Page: 2858-2861 DOI: 10.1109/TASC.2010.2086031 Part: 3
Published: JUN 2011

42 Title Single Crystal Growth and Structural Characterization of FeTe(1-x)S(x)

Author(s): Mizuguchi Y, Deguchi K, Ozaki T, Nagao M, Tsuda S, Yamaguchi T,
Takano, Y

Source: IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY Volume: 21
Issue: 3 Page: 2866-2869 DOI: 10.1109/TASC.2010.2087307 Part: 3
Published: JUN 2011

43. Title: Photoemission study of electronic structure evolution across the
metal-insulator transition of heavily B-doped diamond

Author(s): Okazaki H, Arakane T, Sugawara K, Sato T, Takahashi T, Wakita T; Hirai
M, Muraoka Y, Takano Y, Ishii S, Iriyama S, Kawarada H, Yokoya T

Source: JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS Volume: 72
Issue: 5 Special Number: SI Page: 582-584 DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.10.052
Published: MAY 2011

44. Title: High-Pressure Studies for Iron-Based Superconductors

Author(s): Takahashi H, Takahashi H, Tomita T, Okada H, Mizuguchi Y, Takano Y,
Matsuishi S, Hirano M, Hosono H

Source: JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Volume: 50 Issue: 5

Special Number: SI Article Number: 05FD01 DOI: 10.1143/JJAP.50.05FD01
Part: 3 Published: MAY 2011

45.Title: Alcoholic beverages induce superconductivity in FeTe(1-x)S(x)
Author(s): Deguchi K, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T,
Takano Y
Source: SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY Volume: 24 Issue: 5
Article Number: 055008 DOI: 10.1088/0953-2048/24/5/055008 Published: MAY
2011

46.Title: Possible Superconducting Symmetry and Magnetic Correlations in
K(0.8)Fe(2)Se(2): A (77)Se-NMR Study
Author(s):: Kotegawa H, Hara Y, Nohara H, Tou H, Mizuguchi Y, Takeya H, Takano Y
Source: JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN Volume: 80 Issue:
4 Article Number: 043708 DOI: 10.1143/JPSJ.80.043708 Published: APR
2011

47.Title: Electronic structure of FeSe(1-x)Te(x) studied by Fe L(2,3)-edge x-ray
absorption spectroscopy
Author(s): Saini NL, Wakisaka Y, Joseph B, Iadecola A, Dalela S, Srivastava P,
Magnano E, Malvestuto M, Mizuguchi Y, Takano Y, Mizokawa T, Garg KB
Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 83 Issue: 5 Article Number: 052502
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.052502 Published: FEB 11 2011

48.Title: Fabrication of submicron La(2-x)Sr(x)CuO(4) intrinsic Josephson junction
stacks
Author(s): Kubo Y, Takahide Y, Tanaka T, Ueda S, Ishii S, Tsuda S, Islam ATMN,
Tanaka I, Takano, Y
Source: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Volume: 109 Issue: 3 Article
Number: 033912 DOI: 10.1063/1.3544037 Published: FEB 1 2011

49.Title: Transport properties of the new Fe-based superconductor K(x)Fe(2)Se(2)
(T(c)=33 K)
Author(s): Mizuguchi Y, Takeya H, Kawasaki Y, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T,
Takano Y
Source: APPLIED PHYSICS LETTERS Volume: 98 Issue: 4 Article Number:

042511 DOI: 10.1063/1.3549702 Published: JAN 24 2011

50. Title: Superconductivity in PbO-type Fe chalcogenides

Author(s): Mizuguchi Yoshikazu; Takano Yoshihiko

Source: ZEITSCHRIFT FUR KRISTALLOGRAPHIE Volume: 226 Issue: 4

Page: 417-434 DOI: 10.1524/zkri.2011.1360 Published: 2011

51. Title: Superconductivity in oxygen-annealed FeTe(1-x)S(x) single crystal

Author(s): Mizuguchi Y, Deguchi K, Kawasaki Y, Ozaki T, Nagao M, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y

Source: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Volume: 109 Issue: 1 Article

Number: 013914 DOI: 10.1063/1.3531554 Published: JAN 1 2011

52. Title: A New Noncentrosymmetric Superconducting Phase in the Li-Rh-B System

Author(s): Takeya Hiroyuki, Fujii, Hiroki, ElMassalami, Mohammed, Chaves, Francisco, Ooi, Shuuichi, Mochiku, Takashi, Takano, Yoshihiko, Hirata, Kazuto, Togano, Kazumasa

Source: JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN Volume: 80

Issue: 1 Article Number: 013702 DOI: 10.1143/JPSJ.80.013702 Published: JAN 2011

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 3件、海外 1件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

本研究では、研究代表者が率いる試料合成グループと NMR グループ、光電子グループが密接に連携し、多角的に鉄系超伝導体の物性を解析することが出来た。微視的な観点から、高圧強磁場中で FeSe、SrFe₂As₂、多層構造をもつ FeAs 系、KFeSe 超伝導体について調べた結果、これらの研究から磁気相関が超伝導発現に密接に関係していることだけでなく、アニオン高さやフェルミ準位での状態密度が密接に関係していることも明らかにし、FeSe 系のみならず Fe 系超伝導体を考える上で重要な情報を引き出した。

FeSe 系において電子相関効果と関連する電子構造を直接観測したことは、鉄系超伝導体の超伝導機構を考える上で重要な成果と考えられる。モット絶縁相近傍で超伝導が発現すると考えられている KxFe_{2-y}Se 超伝導体との比較により、鉄系超伝導に対する電子相関効果の重要性がより明瞭になる可能性がある。また、SrFe₂As₂ における加圧下による反強磁性相の消失と超伝導相

の出現は、磁気相関と超伝導の密接な関係を示す実験成果として科学新聞などにも掲載され大きなインパクトを与えた。

これまでの研究は、主に多結晶で行われることが多かったが、今後の研究の展開としては試料の純良化につとめるとともに、精密微視的測定から定量的な議論をおこない、超伝導を特徴付ける基本パラメータを明らかにし、さらなる高温超伝導体を作成するに当たっての指針を見いだすことである。

(5-2) その他

TRIP は多くのチームが共同で行う大型の研究グループであり、チーム間の連携が重要であると考えられる。例えば、超高压力実験や逆光電子分光実験は TRIP の他のチームとの共同研究である。本プロジェクトは、異なる実験手法を専門とする研究者間の交流にも一役買っていると思う。

終わりに、JST のプロジェクトは予算の繰り越しが出来るため、予算が効率的に運用できとても助かっている。