

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「鉄ニクタイド系化合物の高圧下における物性測定」

研究終了報告書

高橋 博樹

日本大学文理学部・教授

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

鉄系超伝導が新たに高温超伝導ファミリーのメンバーとなったことで、銅酸化物超伝導体を含む強相関電子系物質の物理学上の未解決問題の糸口が得られる可能性が増えた。すなわち物理学上の新しいパラダイムの創出が期待される。この大きな問題を解決するためには、純良の試料を合成し、超伝導特性をはじめとする電氣的磁氣的な精密測定を行い、理論的なモデルとの整合性を検証する必要がある。本研究では、この大きなテーマのうち、低温高圧下での基本物性を調べることにより、これらの手がかりを得ることである。超伝導メカニズム解明による「新概念」創製、すなわち基礎科学発展に寄与することを第一の目標とし、 T_c の圧力効果から「新超伝導物質」合成の指針を得ることを第二の目標とした。

我々のグループは、東京工業大学細野秀雄教授のグループにより発見された超伝導体 LaFePO の圧力効果の共同研究をきっかけとして、鉄系超伝導体の研究を開始した。 LaFePO の場合、層状構造を持つことから、銅酸化物超伝導体と同様に大きな圧力効果が期待できるのでないかと考え実験を行ったところ、 T_c は 2GPa の加圧で 4K から 10K まで非常に大きく上昇することがわかった。その後、2008年2月に東京工業大学細野秀雄教授のグループによって報告された鉄ニクタイト超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($T_c = 26\text{K}$) の圧力効果を測定したところ、 T_c が銅酸化物超伝導体を除く最高の 43K まで上昇することが明らかになり、超伝導メカニズムのみならずどこまで T_c が上昇するのかということに大きく関心が集まった。このようなことから、この物質系では T_c の圧力効果が大きいことが一つの特徴であると考えられ、より高い T_c を持つ超伝導体の発見をめざし、また超伝導メカニズム解明につながる基礎データ収集を目的として、試料作成グループと連携をとりながら高圧下での物性測定を進めた。

我々のグループの実験手法は、ピストンシリンダー装置およびダイヤモンドアンビルセル(DAC)高圧発生装置を用いて、高圧下での電気抵抗、磁化率測定および X 線回折測定を行うことである。低温高圧 X 線回折実験は、研究室の X 線発生装置および放射光(PF, SPring-8)で行っている。圧力効果の利点として、元素置換効果の場合によく見られる、不純物や格子欠陥などの副次的効果を排除できる点がある。圧力を変数として物理量を測定する際に、不純物や格子欠陥の量は基本的に変化しないためである。また、研究の対象とした主な物質としては「1111系」、「122系」「11系」鉄系超伝導体である。試料は東工大細野グループ、東京大学為ヶ井グループ、NIMS 高野グループから提供を受けている。1111系超伝導体の $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ に対しては、我々のグループは T_c の圧力効果を測定し、共同研究者の日本大学川上グループが高圧メスバウワースペクトル測定を、京都大学藤原グループが高圧 NMR 測定を行った。1111系超伝導体の $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ に対しては Co 濃度を変化させながら圧力効果の測定を行い、Co ドープの T_c に対する影響を調べた。122系の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では T_c の圧力効果の測定を行い、122系 Sr サイトの電子ドープに成功した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ に対しては T_c の圧力効果の測定および結晶構造の圧力効果の測定も行った。11系では $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ に対して T_c の圧力効果および結晶構造の圧力効果の測定を行った。 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ では高圧下で原子位置の決定まで行っており、 T_c の圧力効果との関連を調べた。これらの結果より、鉄系超伝導における電子状態、磁性、および結晶構造の関係について考察を進めることができた。最近細野グループでは F の代わりに H を置換元素とした、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$, $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsH}$ や、122型超伝導体 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2$ 等の新物質を作製しており、これらの高圧実験を進めている。また、中国 Zhejiang University の Minghu Fang 教授のグループと共同で $(\text{Tl,K})\text{Fe}_2\text{Se}_2$ についての高圧実験を進めている。まだ不明な点が多いが、特に磁性と超伝導の関係、構造との関係について圧力下で調べる予定である。

(2) 顕著な成果

①1111 系超伝導体 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$, CaFeAsH の圧力効果

概要: $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ は Co 置換によって T_c が上昇するが、 T_c の圧力効果からは、 CaFeAsF が高圧下で最も高い T_c を示すことがわかった。Co 置換により FeAs 層に生じる disorder により T_c の上昇が抑制されると考えられる。高い T_c を得るためには CaF 層への元素置換によるキャリアドーピングが有効であることが示唆された。

②11 系 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ の圧力効果

概要: $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ の T_c は $x=0.5$ で最も高い値を示すが、圧力下では $x=0$ が最も高い T_c を示す。FeTe は圧力下で構造相転移を示し、20GPa まで超伝導を示さない。また $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ の T_c は圧力下で一旦減少してから上昇する。これを高圧下での構造変化とともに考察した。

③122 系電子ドーピング $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の圧力効果

概要: Sr サイトへのホールドーピング超伝導体である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の T_c の圧力効果の測定を行った。 T_c は圧力で減少し 4GPa 程度で消失する。同じ圧力領域で高圧X線測定から tetragonal-collapsed tetragonal 転移が観測され、超伝導を抑制していると思われる。他の 122 系との比較をおこなった。

§ 2. 研究実施内容

(1) LaFeAsO_{1-x}F_x の圧力効果

プロジェクト発足以前より東工大細野グループと共同研究を進めていた LaFeAsO_{1-x}F_x は、圧力効果によって鉄系超伝導体で最初に 40K を超えた物質である。図 1 に各 F 濃度での T_c の圧力効果を示す^{3,4}。x=0 の母物質では圧力で超伝導が誘起されるが T_c の最大値は 20K 程度である。図 2 に 1 気圧の T_c と高圧下での T_c の最高値を各 F 濃度に対してプロットした。低ドープ側では圧力による T_c の増加が小さく、最適ドープ、高ドープ側で圧力による T_c の増加が大きいという結果である。これらの結果に対し、共同研究者の京都大学藤原直樹教授のグループは、高圧下での NMR 測定から、低ドープ側では圧力下で低エネルギー スピン揺らぎの増強により T_c の増加が抑えられること、高ドープ側では電子面のフェルミレベルの上昇によるキャリア密度増加により T_c が上昇することを主張している^{5,12,14,17}。

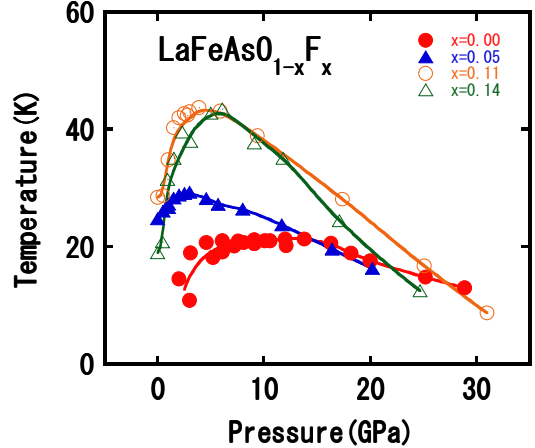


図 1 LaFeAsO_{1-x}F_x の T_c の圧力効果

LaFeAsO は 150K 付近に構造相転移、磁気転移が存在し、キャリアドープでそれらが抑制され消失し、超伝導が発現することが知られている。一方、SmFeAsO は 122 系超伝導体と同様に、キャリアドープとともに構造相転移、磁気転移が抑制され、超伝導が現れるが、超伝導相の中でこれらの転移が消失している^{4,5}。LaFeAsO に対し、KEK-PF および SPring-8 で放射光を用いた高圧 X 線回折実験を行ったところ、図 3 に示すように、1 気圧 150K 付近に見られる tetragonal-orthorhombic 転移温度が圧力で減少し、orthorhombic 相が抑制され超伝導が誘起されている。超伝導転移は電気抵抗の急減少から求めているが、ゼロ抵抗は約 10GPa 以上で観測されている。バルク超伝導が 10GPa 以上で現れると考えると、超伝導が現れる圧力と、転移が消失する圧力がほ

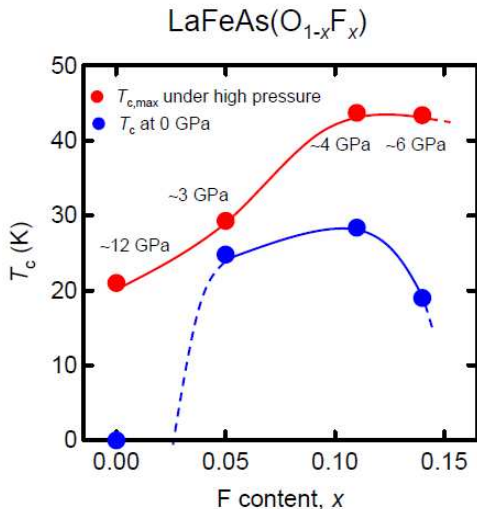


図 2 LaFeAsO_{1-x}F_x の T_c と圧力下の最高値
圧力は T_c が最高値を示す圧力を示している。

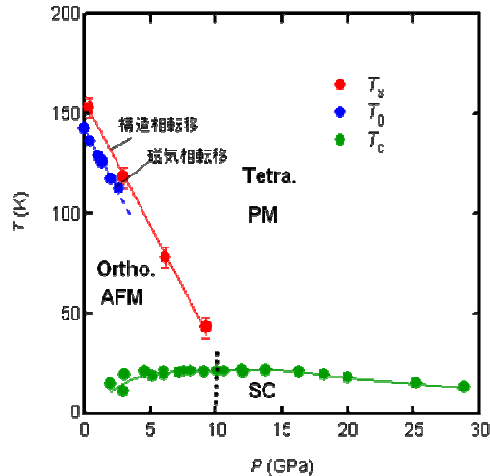


図 3 LaFeAsO の温度圧力相図

ば一致しているので、高圧測定の結果からは LaFeAsO では超伝導相と反強磁性相が分離していると考えるのが妥当と思われる。一方、 SmFeAsO は 122 系超伝導体と同様に、キャリアドーピングとともに構造相転移、磁気転移が抑制され、超伝導が現れるが、超伝導相の中でこれらの転移が消失しており、超伝導と反強磁性の共存の可能性があることがわかった。

(2) $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ の圧力効果

1111 型物質の $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ は、 CaFeAsF に Co を元素置換することで超伝導を示す電子ドーピング超伝導体と考えられている。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のノンドーピング LaFeAsO が高圧下で構造相転移、磁気転移が抑制され、超伝導が現れるのと同様に、 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ では図 4 に示すようにノンドーピングと $x=0.05$ の物質で、圧力誘起超伝導を示した。他の組成のものは、圧力に対し T_c は若干上昇した後、減少に転じている。図 5 には $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ の各組成での 1 気圧の T_c と高圧下の T_c の最高値を示した。 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ では CaFeAsF が高圧下で最も高い T_c を示すことから、 Co 置換は電子ドーピングとしては有効であるが、 FeAs 層に disorder が生じるため、高圧下での T_c の上昇が抑制されると考えられる。このことは、高い T_c を得るためには FeAs 層への元素置換よりも CaF 層への元素置換によるキャリアドーピングの方が有効であることが示唆された^{10,16)}。

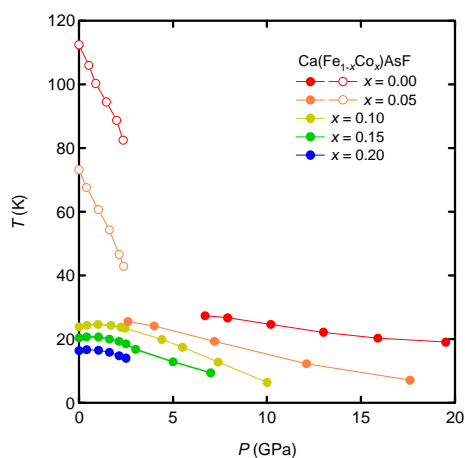


図 4 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ の $T_c(P)$

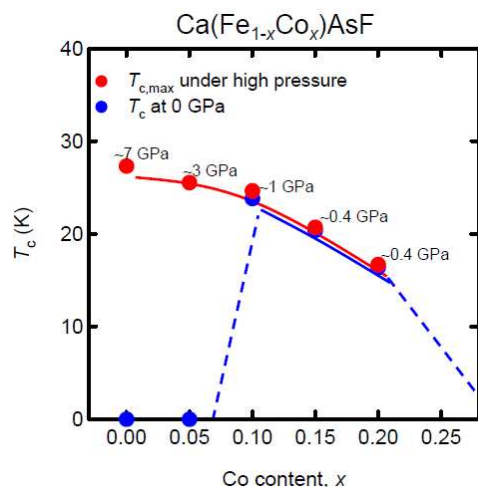


図 5 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ の T_c と高圧下の最高値。圧力は T_c が最高値を示す圧力を示している。

(3) $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ の圧力効果

122 系超伝導体 SrFe_2As_2 は Sr を 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超伝導を示し、また、 Fe を 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超伝導を示す事が示されている。122 系の圧力効果の実験からは次のことが示されている：(1) SrFe_2As_2 は圧力誘起超伝導を示し、37K まで T_c が上昇することを我々が最初に示した(2) $(\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ はアンダードーピング領域で T_c は圧力で増加し、オーバードーピング領域では圧力で 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。(3) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の圧力効果からは、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ と同様にキャリアドーピングに

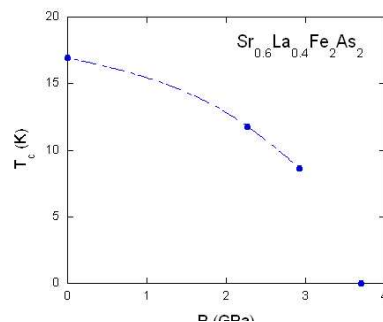


図 6 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の $T_c(P)$

関連した T_c の圧力効果が観測されたが、 T_c の増加はそれほど大きくない。Ca(Fe_{1-x}Co_x)AsF と同様に FeAs 層に元素置換を行った事によるランダムネスの導入によって T_c の増加が抑えられたことが考えられる。

本研究では、細野グループが Sr サイトの La 置換に成功した電子ドープ型(La_{1-x}Sr_x)Fe₂As₂ について、高圧下でキャリア増加による T_c の上昇を目的として実験を行った。この物質は Fe への Co 置換とは異なり、FeAs 層を乱さないで、電子ドープを行うことで超伝導を示すため、圧力下での T_c の上昇が期待された。図 6 に高圧下における磁化率測定から求めた T_c の圧力効果の結果を示す。 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。高圧下での X 線回折実験からは、図 7(a)(b)に示すような、格子定数の圧力効果が見られた。122 系超伝導体のもつ ThCr₂Si₂ 構造 (tetragonal(T)相)は高圧下で c 軸方向の面間の As-As ボンド間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。約 6 GPa を境として、 c 軸の圧縮曲線が変化し T 相から cT 相に転移している。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、本物質においても 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。

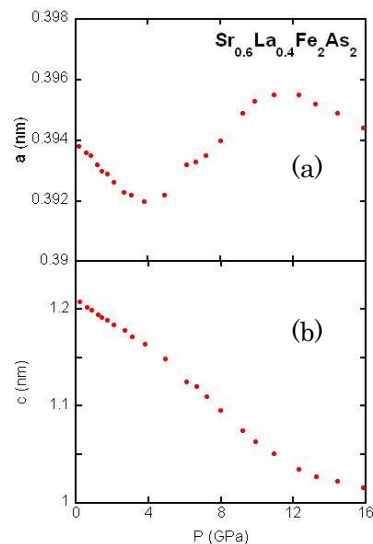


図 7 (La_{0.6}Sr_{0.4})Fe₂As₂ の格子定数の圧力に対する変化(a)は a 、(b)は c

(4) FeSe_{1-x}Te_x の圧力効果

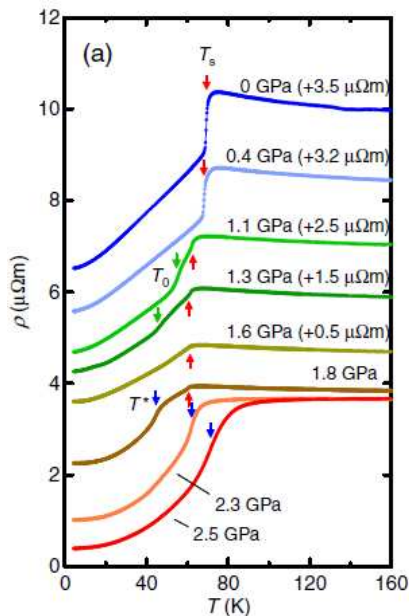


図 8 FeTe の電気抵抗の圧力効果
矢印は微分曲線から求めた抵抗異常

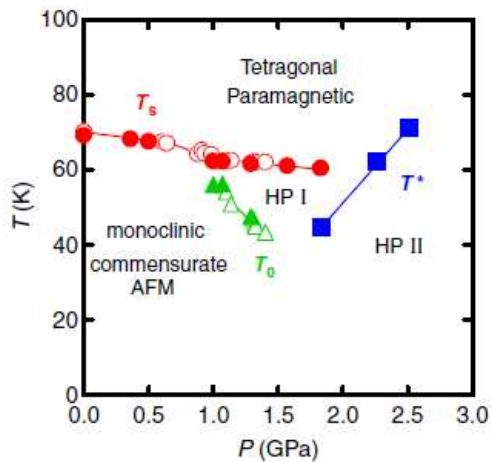


図 9 FeTe の温度圧力相図

11 型鉄系超伝導体 FeSe_x は鉄系超伝導体の中でも T_c の圧力効果が大きく 7-9GPa 程度の圧力で T_c が約 30K ほど上昇することが知られている。また、Se を Te で元素置換することにより T_c は上昇するが、高圧下で最高の T_c を示すのは FeSe である¹⁶⁾。一方、エン

ドメンバーである FeTe は超伝導転移を示さず、約 70K で反強磁性転移をともなった構造相転移を示す。11 型の超伝導発現の条件を調べ、より高い T_c の可能性を調べるために FeTe の電気抵抗測定を高圧下で行った。図 8 に結果を示す⁷⁾。さらに高い圧力(20GPa)まで測定を行ったが超伝導は観測されていない。1 気圧で観測されている 70K 付近の相転移は高圧下で相転移温度が減少するものの、高圧下で新たな相が観測されている。図 9 に電気抵抗異常から求めた相図を示す⁷⁾。SPring-8 での放射光を用いた低温高圧 X 線回折実験から、図 9 の HP I から II 相へは結晶構造転移を伴うことが観測されている。高圧相の結晶構造はまだ決定していない。

(5) Fe(Se_{1-x}S_x)の圧力効果

FeSe は Se を Te で置換した場合、 T_c は上昇するものの 10-40% の範囲では相分離を起こすため混晶が合成されておらず、十分に調べられていない。一方、FeSe の Se を S で置換した場合、10-40% の範囲で合成され、 T_c が上昇することが報告されている。そこで、本研究では Fe(Se_{1-x}S_x) ($x=0.1, 0.2, 0.3$) について圧力下の性質を調べ、大きな圧力効果を示す 11 系鉄系超伝導体 FeSe についての圧力効果における知見を得ることを目的とした。

試料は NIMS の高野グループによって固相反応法により合成されたものを用いた。図 10 に Fe(Se_{1-x}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、低圧の 1 GPa 付近に T_c minimum が見られる。この振る舞いは高圧下磁化測定においても、 T_c minimum を観測し、確認している。 $x=0.1$ の T_c は、低圧域で 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ている²²⁾。同様の振る舞いが $x=0$ の FeSe に対しても報告されている。この振る舞いに対し、FeSe に対する高圧 X 線回折測定からは、Fe 面から Se までの高さ (h_{anion}) が、低圧下で圧力に対しやや小さく変化する領域があり、 T_c の圧力効果との関連が指摘されている。また高圧 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、 $x=0.2$ に対し高圧 X 線回折実験を行い、構造を精密に調べている。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 10GPa を超える高圧まで X 線回折測定を行ったところ、約 10 GPa で hexagonal 相(NiAs 構造)への転移を観測した。FeSe において hexagonal 相は超伝導を示さないことが知られており、本研究における 10GPa を超える圧力での T_c の抑制と関係していると考えられる。

(6) H 置換物質の圧力効果

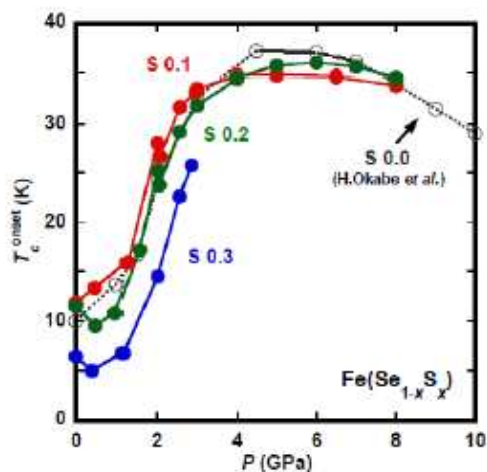


図 10 Fe(Se_{1-x}S_x) ($x=0.1, 0.2, 0.3$) の圧力に対する T_c 変化

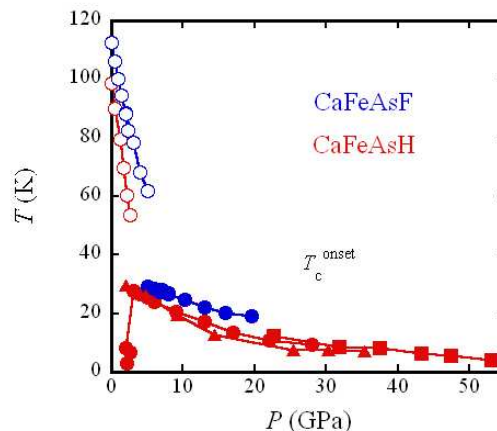


図 11 CaFeAsF(青)と CaFeAsH(赤)の T_c の圧力効果。Open circle は磁気転移温度を示す。

2011年に、細野グループにより、CaFeAsFのFサイトを完全にHで置換したCaFeAsHが合成された。最近、SiH₄による圧力誘起超伝導をはじめ、圧力下で構造相転移を示す金属水素化物研究が圧力下で活発に行われている。CaFeAsHはH層を持つ超伝導体であり、高圧下でのH層の振る舞いに興味を持たれる。CaFeAsF_{1-x}H_xにおいては、超伝導は高圧下でのみ観測されるので、超伝導特性に関して高圧下で調べた。55GPaまで電気抵抗測定を行い、T_cの圧力効果を求めた^{21,23}。結果を図11に示す。T_cの圧力効果はCaFeAsFとは大きく異ならないが、圧力に対する変化が、多少大きいようである。室温での格子定数の圧力変化を測定中であり、B₀=~89GPaである。また、細野グループではSmFeAsO_{1-x}F_xのFの代わりにHを用いたSmFeAsO_{1-x}H_xを合成している。低ドーブ、最適ドーブ、高ドーブの物質について、T_cの圧力効果の測定を行っている。現在のところ、F置換した物質と大きな相違はないが、F置換では固溶限界が約10%であるのに対し、H置換では大幅にオーバードープ側の約40%まで合成されており、高圧下の性質を調べている²¹。

§ 3. 研究実施体制

高橋グループ

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	高橋 博樹	日本大学	教授	H20.10~
	岡田 宏成	日本大学	助教	H20.10~H22.3
	富田 崇弘	日本大学	助教	H22.4~

② 研究項目

1111系 LaFeAsO_{1-x}F_xのT_cの圧力効果と高圧下における構造決定

1111系 CaFe_{1-x}Co_xAsFの圧力効果

1111系 CaFeAsF_{1-x}H_xの圧力効果

1111系 SmFeAsO_{1-x}H_xの圧力効果

電子ドーブ 112系 Sr_{1-x}La_xFe₂As₂の圧力効果

11系 FeSe_{1-x}Te_xの圧力効果

S置換 Fe(Se_{1-x}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

(4-1) 原著論文発表

① 発表総数(発行済:国内(和文) 3件、国際(欧文) 16件):

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 1件、国際(欧文) 1件)

③ 論文詳細情報

1) Pressure Study of Superconducting Oxypnictide LaFePO, K.Igawa, H.Okada, K.Arii, H.Takahashi, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, S. Nakano, T.Kikegawa, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 023701 DOI: 10.1143/JPSJ.78.023701

- 2) Pressure-induced superconductivity in Iron pnictide compound SrFe_2As_2 , K.Igawa, H.Okada, H.Takahashi, S.Matsuishi, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, K.Matsubayashi, Y.Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 025001 DOI: 10.1143/JPSJ.78.025001
- 3) Pressure enhancement of superconductivity in an iron-based layered compound $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, H.Takahashi, K.Igawa, Y.Takahashi, K.Arii, H.Okada, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, K Matsubayashi, Y Uwatoko, S Nakano, T Kikegawa, J.Phys.: Conference Series **150** (2009) 052257 DOI: 10.1088/1742-6596/150/5/052257
- 4) Pressure effects on T_c of Iron-based Layered Superconductor LaTMPO (TM = Fe, Ni), K.Igawa, K.Arii, Y.Takahashi, H.Okada, H.Takahashi, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hiramatsu, T.Watanabe, H.Yanagi, T.Kamiya, H.Hosono, K.Matsubayashi, Y.Uwatoko, J.Phys.: Conference Series **150** (2009) 052075 DOI :10.1088/1742-6596/150/5/052075
- 5) ^{75}As -NMR Studies on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x=0.14$) under a Pressure of 3 GPa, K.Tatsumi, N.Fujiwara, H.Okada, H.Takahashi, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 023709 DOI: 10.1143/JPSJ.78.023709
- 4) Pressure Studies of $(\text{La,Sm})\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and LaFePO , H.Takahashi, H.Okada, K.Igawa, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, Physica C: Superconductivity **469** (2009) 413-417 DOI:10.1016/j.physc.2009.03.051
- 5) High- pressure studies on superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, H.Takahashi, H. Okada, K. Igawa, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, K.Matsubayashi, Y.Uwatoko, J. Supercond. Nov. Magn.22 (2009) 595-598 DOI 10.1007/s10948-009-0475-8
- 6) 鉄系新高温超伝導体の電気抵抗と磁化率の圧力効果 高橋博樹、岡田宏成、日本高圧力学会誌 19 巻第2号 (2009) 123-128
- *7) Successive phase transitions under high pressure in $\text{FeTe}_{0.92}$, Hironari OKADA, Hiroyuki TAKAHASHI, Yoshikazu MIZUGUCHI, Yoshihiko TAKANO, Hiroki TAKAHASHI, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 083709 DOI:10.1143/JPSJ.78.083709
非超伝導体 FeTe の電気抵抗、磁化率、結晶構造を高圧下で調べた。他の鉄系超伝導体とは異なり、高圧下でいくつかの相転移を示す事を明らかにした。結晶構造は不明であるが、高圧で相転移した後でも磁性を示している。
- 8) High-Pressure ^{57}Fe Mossbauer Spectroscopy of LaFeAsO , Takateru KAWAKAMI, Takanori KAMATANI, Hironari OKADA, Hiroki TAKAHASHI, Saburo NASU, Yoichi KAMIHARA, Masahiro HIRANO, Hideo HOSONO, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 123703 DOI:10.1143/JPSJ.78.123703

9) Anomalous He-gas high-pressure studies on superconducting $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, W Bi, H B Banks, J S Schilling, H Takahashi, H Okada, Y Kamihara, M Hirano and H Hosono, *New Journal of Physics* **12** (2010) 023005 DOI:10.1088/1367-2630/12/2/023005

*10) Pressure dependence of the superconductor transition temperature of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ compounds: A comparison with the effect of pressure on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, Hironari Okada, Hiroyuki Takahashi, Satoru Matsuishi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Hiroki Takahashi, *Phys.Rev. B* **81** (2010) 054507

DOI:10.1103/PhysRevB.81.054507

元素置換によるキャリアドープを、FeAs 面に行った $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ と LaO 面に行った $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ について、その T_c の圧力効果の比較を行った。元素置換を行った場所により、超伝導に対する圧力効果に大きな差異が生じることを明らかにした。

*11) 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, Y Uwatoko, *Journal of Physics: Conference Series* **215** (2010) 012037 (6 pages). DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012037

元素置換を、FeAs 面に行った $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ と LaO 面に行った $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ に対し、 T_c の圧力効果に大きな差異が生じた。また、母物質の構造・磁気転移が圧力によって抑制され、超伝導が誘起されるのはこれらの物質に共通の性質である。

12) Magnetic fluctuations and superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ under pressure as seen via ^{75}As NMR, T. Nakano, N. Fujiwara, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, H. Okada, H. Takahashi, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 172502 1-4. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.172502

13) 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

14) ^{75}As -nuclear magnetic relaxation on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ under pressure, N. Fujiwara, K. Tatsumi, T. Nakano, H. Okada, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *Physica C* **470** (2010) S347-S348, DOI:10.1016/j.physc.2009.12.066

15) Enhancement of the critical temperature of the pnictide superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ studied via ^{75}As NMR under pressure, Tatsuya Nakano, Naoki Fujiwara, Kenichiro Tatsumi, Hironari Okada, Hiroki Takahashi, Yoichi Kamihara, Masahiro Hirano, Hideo Hosono: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 100510(R) (4 pages) DOI: 10.1103/PhysRevB.81.100510

16) High-Pressure Studies for Iron-Based Superconductors, Hiroki Takahashi, Hiroyuki Takahashi, Takahiro Tomita, Hironari Okada, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Satoru Matsuishi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 05FD01, DOI: 10.1143/JJAP.50.05FD01

17) NMR Study Under Pressure on the La1111 Pnictides, LaFeAsO_{1-x}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

18) 高橋博樹、富田崇弘、「高温超伝導体の圧力効果」低温工学 第 46 巻第 5 号 2011 203-211

19) 高橋博樹、富田崇弘、「低温高圧下での物性測定技術と鉄系超伝導研究への応用」セラミックス 第 46 巻第 5 号 2011 404-407

20) 「鉄系超伝導体の圧力効果」高橋博樹 熱測定 第 39 巻 accepted

21) High- pressure studies for hydrogen substituted CaFeAsF_{1-x}H_x and SmFeAsO_{1-x}H_x, Takahashi, T. Tomita, H. Soeda, M. Ebata, K.Okuma, T. Hanna, Y. Muraba, S. Matsuishi, H. Hosono, accepted in J. Supercond. Nov. Magn.

22) K.Okuma, M. Ebata, T. Tomita, H. Takahashi, T. Hanna, Y. Muraba, S.Matsuishi, H.Hosono, “High-pressure studies for hydrogen substituted CaFeAsF_{1-x}H_x”, accepted in J.Phys.: Conference Series

23) T.Tomita, H. Takahashi, H. Takahashi, H. Okada, Y. Mizuguchi, Y. Takano, Y. Matsubayashi, Y. Uwatoko, “Superconducting Transitions and Crystal Structure for FeSe_{1-x}S_x (x=0.1, 0.2, and 0.3) under Pressure”, accepted in J.Phys.: Conference Series

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 0 件、海外 0件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

最初の対象物質としてプロジェクト開始前より研究を進めていた 1111 系 LaFeAsO_{1-x}F_x について、アンダードーブからオーバードーブ領域まで T_c の圧力効果の測定を行い、最高値

が 40 K を超えたこと、ノンドープで圧力誘起超伝導を示したこと、など大きなインパクトのある成果が得られた。低ドープ側では反強磁性スピンゆらぎの影響が T_c の増加を抑制していると考えられる。ノンドープでの高圧 X 線回折実験から、磁気転移をともなう構造相転移の圧力効果を調べたところ、これらの転移が圧力で抑制され消失した後に、圧力誘起超伝導が現れることがわかった。同じ 1111 系 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ については、同様の測定からこれらの構造転移が超伝導相のなかで消失し、超伝導と磁性が共存しているように見えた。これらの違いは超伝導と磁性の関連を調べる上で重要であり、他の鉄系超伝導体も含め今後の展開が期待される。

同じ 1111 型の $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ の T_c の圧力効果からは、非超伝導体 CaFeAsF が高圧下で最も高い T_c を示すことがわかった。Co 置換した物質の場合は、FeAs 層に生じる disorder により T_c の上昇が抑制されると考えられている。物質に disorder を導入しない方法としての圧力効果が物質研究において非常に有用であることをアピールできた。また、高い T_c を得るためには CaF 層への元素置換によるキャリアドーピングが有効であることが示唆された。

Sr サイトへのホールドーピング超伝導体である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ について、高圧 X 線測定による collapsed tetragonal 相への転移と超伝導についての関連性を調べ、また、 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ においては高圧 X 線回折実験から、ボンド角度やアニオン高さなどの局所構造と T_c の関係を高圧下で調べることができた。鉄系超伝導体では Fe の周りの局所構造と T_c の関係が広く調べられているが、高圧下における精密な構造決定は難易度が高く、信頼できるデータは少ない。我々のグループでは研究室に微小焦点型 X 線装置を導入し、放射光利用と併せて高圧実験を進めている。今後、更に広い範囲で信頼できる構造データを高圧下で得ることで、鉄系超伝導研究の圧力効果に関して大きな展開が期待できる。

(5-2) その他

鉄系超伝導体の研究を進めるに当たり、最も研究費が必要な時期にサポートしていただき感謝しています。また、定期的に情報交換ができ、最新の情報を得ることができましたので、効率的に研究を進めることができました。