

令和元年6月6日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04019

研究課題名(和文) はしご型鉄化合物の圧力誘起超伝導における電子状態の解明と新規超伝導体探索

研究課題名(英文) Study for electronic state of pressure-induced superconductivity in iron-based ladder-type material and search for related superconductors

研究代表者

高橋 博樹 (TAKAHASHI, Hiroki)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：80188044

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：代表者らによる新しいタイプのはしご型構造を持つ鉄化合物BaFe₂Se₃の超伝導発見をきっかけとする研究であり、その物理的性質および超伝導発現条件を明らかにすること、関連する周辺物質を開発することを目的として研究を推進した。ブロック型反強磁性秩序をもつBaFe₂Se₃とストライプ型反強磁性秩序をもつCsFe₂Se₃混晶系が高圧下で金属化することを明らかにし、論文発表を行った。また、ノンドープBaFe₂Se₃の良質単結晶の合成に成功し、キュービックアンビルによる高圧下での金属化が確認された。超伝導と思われる抵抗減少は、ダイヤモンドアンビルセルでのみ観測され、圧力発生方法について検討を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの鉄系超伝導体では、キャリアをドーブする前の母相が半金属であるのに対し、はしご型鉄系超伝導体の母相はモット絶縁体である。また、鉄系超伝導体の超伝導対称性がs波であったのに対し、はしご型鉄系超伝導体の超伝導対称性はd波である事が理論的に予測されている。銅酸化物超伝導体が、モット絶縁体を母相とし、超伝導対称性がd波であることを考えると、はしご型鉄系超伝導体の研究を進めることにより、鉄系超伝導体のみならず、銅酸化物も含めた、高温超伝導現象についての知見が得られる可能性があり、学術的に重要である。

研究成果の概要(英文)：We studied iron-based ladder-type materials showing pressure-induced superconductivity. The purpose is to elucidate the mechanism of such a novel superconductivity and to develop related superconductors. We found the pressure-induced metallization for the mixed crystal Ba_{1-x}Cs_xFe₂Se₃. The end members BaFe₂Se₃ and CsFe₂Se₃ show block-type and stripe-type antiferromagnetism, respectively. Though superconductivity could not be found for Ba_{1-x}Cs_xFe₂Se₃, resistance drop which may be related to superconductivity could be found for pristine single crystal of BaFe₂Se₃, which is successfully grown recently. For BaFe₂Se₃, metal-insulator transition was observed using both cubic anvil press and diamond anvil cell, but superconductivity was observed only in case for using diamond anvil cell. It is possible that the electronic properties under high pressure strongly depend on the quality of the pressure. We will study the relation between electrical properties and hydrostatic condition.

研究分野：物性物理学

キーワード：梯子型鉄系化合物 圧力効果 超伝導 圧力誘起超伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2次元系物質である銅酸化物超伝導体が1986年に発見され、2008年には、それに次ぐ高い超伝導転移温度 (T_c) を示す鉄系超伝導体が2008年に発見された。それぞれ母物質に反強磁性が現れ、母物質にキャリアをドーピングすることで、反強磁性近くに超伝導相が出現することから、銅酸化物と、鉄系物質の類似点が指摘されてきた。しかしながら銅酸化物の母相はモット絶縁体であるのに対し、鉄系物質の母相は半金属で、ホールと電子のフェルミ面のネスティングが良いために反強磁性が現れると考えられている。鉄系超伝導体では、磁気的な母相が現れずに超伝導が発現する物質 (FeSe) や、オーバードープ領域で反強磁性を示す物質 (Hドープ1111型物質) など銅酸化物とは異なる多彩な物性が見いだされている。超伝導の発現機構としては、磁気揺らぎや軌道揺らぎが提案されているものの解決には至っていない。

一方、鉄系超伝導物質に関連して、擬1次元物質であるはしご型構造を持つ鉄化合物の研究が進められてきた。2次元から1次元への次元性の異なる物質による磁性や超伝導研究により、大きな知見が得られることが期待された。代表者のグループでは、はしご型構造を持つ $BaFe_2S_3$ が120 K以下で鉄系超伝導体の母物質と類似のストライプ型反強磁性秩序をもつモット絶縁体であることを明らかにし、圧力下で金属化を経て超伝導を示すことを発見した。これまでの鉄系超伝導体では、キャリアをドーピング前の母相が半金属であるのに対し、はしご型鉄系超伝導体の母相はモット絶縁体である。また、鉄系超伝導体の超伝導対称性が s 波動的であったのに対し、はしご型鉄系超伝導体の超伝導対称性は d 波動的である事が理論的に予測されている。銅酸化物超伝導体が、モット絶縁体を母相とし、超伝導対称性が d 波動的であることを考えると、はしご型鉄系超伝導体の研究を進めることにより、鉄系超伝導体のみならず、銅酸化物も含めた、高温超伝導現象についての知見が得られる可能性があり、学術的に重要である。

代表者らは、はしご型鉄化合物に対し、次のような予備的な研究結果を得ていた。

- (1) $BaFe_2S_3$ について： 低温高圧 X 線回折の結果、はしご間の距離が高圧下で大きく収縮していること。キュービックアンビルを用いた静水圧下での電気・磁気測定から、反強磁性転移温度が圧力で抑制されこと。
- (2) はしご型鉄化合物混晶系について： ブロック型反強磁性秩序をもつ $BaFe_2Se_3$ とストライプ型反強磁性秩序をもつ $CsFe_2Se_3$ 混晶系が高圧下で金属化すること。 $BaFe_2Se_3$ の Ba サイトを K で置換した混晶系、Fe サイトを Co で置換した混晶系の高圧測定を行い、金属化は観測されているが、超伝導は確認されていないこと。
- (3) はしご型鉄化合物 $CsFe_2Te_3$ が高圧下で金属化することを明らかにした。低温での電気抵抗の急減少も確認。

2. 研究の目的

本研究では、高圧下の精密物性測定をさらに進め、はしご型鉄系超伝導体 $BaFe_2S_3$ の超伝導発現条件を明らかにしながら、関連する新超伝導体の開発も行うことを目的とした。具体的な内容は以下の通りである。

- (1) はしご型鉄系超伝導体 $BaFe_2S_3$ の超伝導機構を明らかにするために、低温高圧下の X 線回折実験を行い、基本情報である結晶構造の精密解析を行う。
- (2) 新超伝導体の開発を行うため、関連するはしご型鉄系化合物 $BaFe_2Se_3$ 、 $CsFe_2Se_3$ およびこれらの混晶系物質 $Ba_{1-x}Cs_xFe_2Se_3$ の高圧下の電気抵抗測定と磁気測定を行い、金属 - 絶縁体転移、超伝導転移の可能性について調べる。金属的なはしご型鉄化合物を得るために、化学圧力も利用して物質合成を行い、超伝導開発を行う。また、関連して、磁性と関連した超

伝導を示すと思われる物質を鉄系超伝導関連物質から選択し、同様の測定を進める。

3. 研究の方法

以下の方法で研究を進めた。

(1) 低温高圧下でのX線回折実験

はしご型鉄系超伝導体 BaFe_2S_3 の超伝導機構を明らかにするために、低温高圧下での構造決定を試みた。振動の影響を最小限とする冷凍機を導入し、温度 4 K、圧力 100 GPa までの実験が可能で高性能の低温高圧 X 線回折システムをすでに構築しているため、超伝導を示す低温高圧状態での結晶構造パラメータ決定を行った。DAC (ダイヤモンドアンビルセル) 高圧発生装置を冷凍機中で固定したまま、外部より発生圧力を制御するためメムブレム型 DAC を用いた。また、非静水圧性による粒子の配向などにより、構造パラメータの精度が著しく低下する問題があるため、物材機構にて最も静水圧性が高いとされているヘリウムガスを圧力媒体として充填を行った。

(2) $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の高圧物性

BaFe_2Se_3 と CsFe_2Se_3 は BaFe_2S_3 と同様に反強磁性絶縁体であり、高圧下での電気抵抗測定を行っているが超伝導は示さない。はしご型構造部分の磁気構造を図 1 に示す。一方、混晶系 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ は $x=0$ がブロック型反強磁性、 $x=1$ がストライプ型反強磁性で、中ほどの組成で磁性が抑えられており、磁性が抑制された組成での高圧下での電気抵抗測定を行った。また、この混晶系の中間組成でエネルギーギャップが最小となる組成においても測定を行った。DAC を用いて測定を行い、金属化および超伝導発現の可能性を調べる。

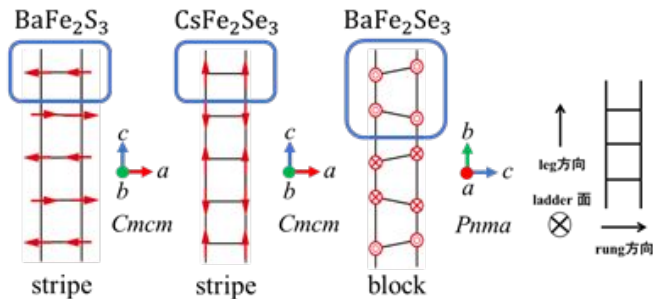


図 1 はしご型鉄系化合物の磁気構造

(3) BaFe_2Se_3 の高圧物性と過剰鉄

BaFe_2S_3 は 1 気圧で約 120 K のネール温度をもつ反強磁性モット絶縁体であり、約 11 GPa で金属 - 絶縁体転移を示し、超伝導を示す。 T_c は圧力に対しドーム型の変化を示し、約 17 K の最高 T_c を示し 17 GPa 以上では超伝導を示さない。一方、同じはしご型構造と反強磁性 (磁気構造は異なる) を示す BaFe_2Se_3 は、高圧下でも金属化せず、超伝導は報告されていなかったが、理論的に超伝導が予測されていることもあり、純良結晶の合成を行い、高圧下での電気抵抗測定を行った。

4. 研究成果

(1) 低温高圧下でのX線回折実験

低温高圧下での回折実験を行い、格子定数の圧力効果について結果を得た。しかしながら、静水圧性の制御が難しく、まだ精密解析には至っていない。

(2) $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の高圧物性

混晶系 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ は $x = 0$ がブロック型反強磁性、 $x = 1$ がストライプ型反強磁性で、中

ほどの組成で磁性が抑えられている組成($x = 0.25$)と、エネルギーギャップが最小となる組成物質(最も金属に近い組成 $x = 0.65$)の電気抵抗測定を高圧下で行ったところ金属絶縁体転移を観測することができたが、超伝導は観測できなかった。エンドメンバーの BaFe_2Se_3 について、後述のように良質の単結晶が合成されたことにより圧力誘起超伝導を示していることから混晶系 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ においても、より良質の単結晶を合成できれば、超伝導を見いだすことができるかもしれない。元素置換において Se と S を比較した場合、一般に多くの化合物では Se 化合物の方が強い共有結合性のために金属的となるが、この物質系では S が多い方が、高圧下で金属的になる傾向がある。その理由については今後明らかにしたい。また、 BaFe_2S_3 の Ba を Cs で置換することによるキャリアドーピング(ホールドーピング)を行い、電気抵抗測定を高圧下で行った。この $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{S}_3$ ($x = 0.05$)において、金属絶縁体転移、超伝導転移が観測されているが、系統的な結果はまだ得られていない。異なる組成物質などを対象に今後詳しく調べる予定である。

(3) BaFe_2Se_3 の高圧物性と過剰鉄

圧力誘起超伝導を示す BaFe_2S_3 についてのこれまでの研究から T_c が、圧力に対して最大値 17 K のドーム状に変化を示すことが示されている。S を Se で置換した BaFe_2Se_3 の磁気構造は図 1 に示した通りで、 BaFe_2S_3 は、1 気圧でストライプ型の反強磁性を示し Fe あたり $1.3 \mu_B$ の磁気モーメントを、 BaFe_2Se_3 はブロック型の反強磁性を示し Fe あたり $2.8 \mu_B$ の磁気モーメントを持つ。図 2 に示すように 11 GPa, 11 K で超伝導によると考えられる電気抵抗減少が観測された。実際のところ、以前行った BaFe_2Se_3 の電気抵抗測定では金属化および抵抗減少は観測されていなかったが、今回良質の単結晶が合成できたおかげで超伝導的振る舞いを観測できたと考えられる。両物質とも超伝導発現に鉄の d 電子による反強磁性揺らぎが関与していると思われるが、 BaFe_2Se_3 の方が低い温度で抵抗減少が観測されたのは、1 気圧の磁気モーメントの大きさに由来しているかもしれない。圧力下では、通例、磁性相が抑制される傾向があり、これらのはしご型物質では、反強磁性相が圧力下で抑制されたときの反強磁性磁気揺らぎが超伝導発現にとって重要であると考えている。また、理論計算では BaFe_2Se_3 の磁気モーメントは 11 GPa では完全に消失していないことが指摘されており、より高圧下で磁気モーメントがさらに抑制されると、より高い温度での超伝導が得られることが指摘されており、さらに高圧下での測定を進めた。40 GPa まで測定を行ったが新たな超伝導的振る舞いは見られていない。

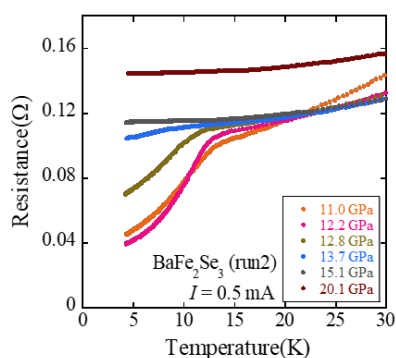


図 2 BaFe_2Se_3 の各圧力に対する電気抵抗の温度依存性

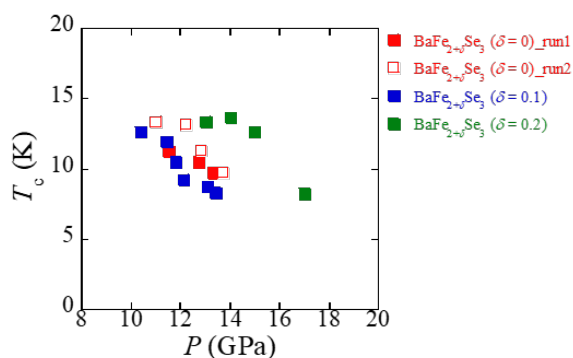


図 3 $\text{BaFe}_{2+\delta}\text{S}_3$ における温度圧力相図

一方、 BaFe_2S_3 では過剰に含まれる Fe に応じて 1 気圧での磁性相の磁気転移温度 (T_N) が異なることが報告されており、圧力で誘起される T_c への影響が報告されている。今回 BaFe_2Se_3

についても超伝導への過剰 Fe の依存性について調べた。図 3 に示すように、過剰 Fe の量に対し、 T_c の最高値への影響は少ないようであったが、過剰 Fe の多い方が電気抵抗減少の現れる圧力が高いようである。過剰 Fe の量により圧力に対する反強磁性ゆらぎの変化の割合が小さく、抵抗減少の出現する圧力に差が出ているのかもしれない。これらの抵抗減少について、超伝導との関連を確認するために、高圧下の磁気測定を進めている。

また、キュービックアンビルプレスによる電気抵抗則測定では、高圧下で金属化は観測されているものの、超伝導と思われる抵抗減少は同じ発生圧力でも観測されていない。抵抗減少が観測されているのは DAC による測定のみである。キュービックアンビルプレスの方が、静水圧性が高いため、ある程度の異方的圧縮が、超伝導発現に必要であるかもしれない。静水圧性と異方的圧縮の電子物性に与える影響の差異について現在詳しく調べている。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

S.Sekiguch, H.Takahashi (8 番目,他 7 名), “High-pressure Study of Superconductivity in Ti_4O_7 Film” J.Phys.Soc.Jpn 88 035001 (2019) (2pp) 査読有 DOI: 10.7566/JPSJ.88.035001

山内徹, 高橋博樹(3 番目), 大串研也(6 番目他 3 名), “梯子型鉄系化合物 $BaFe_2S_3$ における圧力誘起超伝導” 固体物理 54 27(2019)(16pp) 査読有

S.Katano, H.Takahashi(8 番目、他 6 名),” Exotic superconductivity in noncentrosymmetric and magnetic $CeNiC_2$ revealed under high pressure”, Phys. Rev. B99 100501 (2019) 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.99.100501

K.Kensuke, K.Ohgushi(4番目,他4名),” Crystal structure determination under high pressure in the iron-based ladder superconductor $BaFe_2S_3$ ” Supercond. Sci. Tech. 31 105002 (2018)(6pp) 査読有 DOI: 10.1088/1361-6668/aad790

T.Sonobe, K.Ohgushi(10番目他10名), “Orbital-anisotropic electronic structure in the nonmagnetic state of $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ Superconductors” Sci.Rep. 8 2169 (2018) (8pp) 査読有 DOI:10.1038/s41598-018-20332-1

N.Fujiwara & H.Takahashi, “Electric and magnetic properties of $LaFeAsO_{1-x}H_x$ under pressure” Jpn.J.Appl.Phys. 56, 05FA08 (2017) (5pp) 査読有 <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2017.01.001>

Y.Uwatoko, H.Takahashi (他 1 名), “Effect of Pressure on the Interplay Between Orbital and Magnetic Ordering, Kondo Effect, Valence Fluctuations, and Superconductivity in Rare-Earth Compounds”, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 51 1-109 (2017) 査読有 <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2017.01.001>

T.Shimajima, K.Ohgushi (12番目、他12名), “Antiferroic electronic structure in the nonmagnetic superconducting state of the iron-based “, Science Advances 3 e1700466 (2017) 査読有 DOI: 10.1126/sciadv.1700466

K.Takubo, K.Ohgushi (13番目、他11名), “Orbital order and fluctuations in the two-leg ladder materials $BaFe_2X_3$ ($X=S$ and Se) and $CsFe_2Se_3$ ”, Phys. Rev. B 96 115157 (2017) 査読有 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.115157>

C.Kawashima, H.Takahashi(3 番目), K.Ohgushi(8 番目、他 5 名), “High-pressure electrical resistivity studies for $Ba_{1-x}Cs_xFe_2Se_3$ ”, Journal of Physics: Conference Series 950 042031 (2017) 査読有 10.1088/1742-6596/950/4/042031

T.Hawai, K.Ohgushi(3 番目), H.Takahashi (8 番目、他 5 名), “Pressure-induced metallization in iron-based ladder compounds $Ba_{1-x}Cs_xFe_2Se_3$ ”, J.Phys.Soc.Jpn. 86 24701 (2017) 査読有 Doi.org/10.7566/JPSJ.86.024701

S.Chi, K.Ohgushi(7 番目、他 5 名), “Magnetic Precursor of the Pressure-induced Superconductivity in Fe-Ladder Compounds”, Phys.Rev.Lett. 117 47003 (2016) 査読有 10.1103/PhysRevLett.117.047003

〔学会発表〕(計 17 件)

高橋博樹他、日本物理学会 第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 「FeSe 単結晶の異方的圧力効果II」

高橋博樹、大串研也他、日本物理学会 2018 秋季大会 同志社大学 「梯子型鉄系化合物 $BaFe_2Se_3$ の圧力効果」

高橋博樹他、日本物理学会 2018 秋季大会 同志社大学 「FeSe 単結晶の異方的圧力効果」

高橋博樹他、日本物理学会 2018 秋季大会 同志社大学「1111 系鉄系超伝導体 $LnFeAsO_{1-x}H_x$ ($Ln = Sm, Tb$) オーバードープ領域での圧力効果

大串研也他、日本物理学会 2018 年秋季大会 同志社大学「擬一次元梯子型鉄系化合物 $BaFe_2(Se_{1-x}S_x)_3$ における基礎物性測定」

H.Takahashi, Achievement Award 受賞講演 “Pressure effect for iron-based superconductors” The 9th Asian Conference on High Pressure Research (ACHPR9 2018 Nanyang Technological University) (招待講演) (2018)

K.Ohgushi et al., “Orbital ordering in the iron-ladder material $BaFe_2S_3$ studied by elastoresistance measurements”, APS March Meeting 2018 (Los Angeles)

高橋博樹、大串研也他、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 「 $BaFe_2Se_3$ における高圧下電気抵抗測定」

高橋博樹他、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 「水素ドーブされた 1111 型 $LnFeAsO_{1-x}H_x$ ($Ln = Sm, Tb$) の圧力効果」

大串研也他、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 「梯子型鉄系化合物 $BaFe_2S_3$ の高圧構造」

H.Takahashi, K.Ohgushi et al., “Pressure effect for iron-based spin-ladder compound $Ba_{1-x}Cs_xFe_2X_3$ ”, 28th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会) 2017

H.Takahashi et al., “High-pressure studies for hydrogen doped $RFeAsO_{1-x}H_x$ ($R = Sm, Tb$)”, 28th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会) 2017

高橋博樹、大串研也他、日本物理学会 2016 年秋季大会 金沢大学 「 $Ba_{1-x}Cs_xFe_{2.1}S_3$ ($x=0.05$) における高圧下電気抵抗測定」

H.Takahashi, K.Ohgushi et al., “Pressure-induced superconductivity in iron-based spin-ladder compound $BaFe_2S_3$ ”, Superstripes 2016 International Conference (招待講演) (国際学会) 2016, Ischia (Naples), Italy

H.Takahashi, “Pressure-induced superconductivity in iron-based spin-ladder compound $BaFe_2S_3$ ”, International Workshop on Recent Progress in Superconductivity (招待講演) (国際学会), 2016, Pyeongchang, Korea

H.Takahashi, K.Ohgushi et al., “Pressure-induced superconductivity in iron-based compound $BaFe_2S_3$ ”, The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics & The Workshop on High Pressure Study on Superconducting (招待講演) (国際学会), 2016, 東京大学

H.Takahashi, K.Ohgushi et al., “Pressure-induced superconductivity in iron-based spin-ladder compound $BaFe_2S_3$ and related materials”, The 54th European High Pressure Research Group (EHPRG) International Meeting on High Pressure Science and Technology, 2016, Bayreuth, Germany

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：大串 研也

ローマ字氏名：OHGUSHI, kenya

所属研究機関名：東北大学

部局名：理学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：30455331

研究分担者氏名：山内 徹

ローマ字氏名：YAMAUCHI, toru

所属研究機関名：東京大学

部局名：物性研究所

職名：技術専門職員

研究者番号 (8 桁)：10422445

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。