

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340088

研究課題名(和文) 低温高圧下における結晶構造決定による鉄系超伝導体の圧力効果の解明

研究課題名(英文) High-pressure studies on crystal structure for iron-based superconductors at low temperature

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) 15,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、鉄系超伝導体の低温高圧下での結晶構造を精密に測定することにより、結晶構造とTcの関係を明らかにし、超伝導のメカニズム解明に資する基礎データを得ることを目的として研究を行った。構造測定はKEKの放射光科学研究施設のビームラインBL-18Cにて行った。本科研費では、冷凍能力が十分に大きく、振動の影響を最小限とする冷凍機を導入した。冷凍機の振動の振れ幅は5 μ m程度で有り、十分な精密回折測定が可能となった。東工大の細野秀雄(連携研究者)グループが合成を行った水素ドーブされた1111型超伝導体のTcおよび構造を高圧下で決定し考察を行い、一連の物質の共通性を見いだした。

研究成果の概要(英文)：We performed high-pressure studies on crystal structure for iron-based superconductors. We installed a new refrigerator at beam line BL-18C in KEK-PF, which can realize precise x-ray diffraction measurements under high pressure and at low temperature, since we could sufficiently suppress the vibration generated by refrigerator. We measured pressure dependence of Tc for 1111-type iron-based superconductors prepared by Prof. Hideo Hosono's group. Large pressure dependences of Tc were found for these materials. We discussed these results from the structural view point.

研究分野：固体物理学

キーワード：鉄系超伝導体 圧力効果 結晶構造 水素ドーブ

1. 研究開始当初の背景

(1) 2008年、鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x=0.11$) ($T_c=26\text{K}$) 発見()の後、我々のグループでは、いち早く圧力効果を測定し、 T_c が43 Kまで上昇するという、異常に大きな圧力効果を報告し()銅酸化物に次ぐ高温超伝導体であることを最初に示したことにより、世界中での活発な研究活動の端緒が開けた。

1111系と呼ばれる鉄系超伝導体の母物質は低温で構造相転移(正方晶から斜方晶へ)と反強磁性転移を示す。これらの相転移は圧力により抑制され、消失した後に超伝導が出現する。様々な鉄系超伝導体の1気圧の結晶構造データからは、鉄元素周辺の特定のボンド角やボンド長が T_c と関連していることが報告されている()。しかしながら、このような相関はすべての鉄系超伝導体について成立しているとは限らない。このような状況で、鉄系超伝導体の理解を進めるために、物理量を連続的に変化させることができる高圧実験の特徴を生かし、高圧下での構造と T_c の関係を明らかにすることで、鉄系超伝導体の理解が進むことが期待される。

(2) 研究代表者のグループにより、以下のような鉄系超伝導体の圧力効果の研究が行われた。

1111型 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の T_c の圧力効果は、組成により異なる。 T_c の圧力効果について、反強磁性ゆらぎおよび状態密度の圧力効果が影響していることを明らかにした()。

同じ1111型 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ はCoドーブで超伝導を発現し、 T_c は圧力下で増大するが、ノンドーブの CaFeAsF が最も高い T_c をとる。これはFeAs面へのCoドーブのために超伝導FeAs面に生じたランダムネスによる影響であることを示した。()

11型 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ の T_c は圧力下で大きく増大するが、高圧下で生じる構造相転移のために T_c の増大が抑制されることを示した。()

11型 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ の T_c は圧力下で一旦減少したのち大きく増加する事を明らかにし、高圧X線回折からこの振る舞いがFe面からのアニオン高さに強く関連していることを明らかにした。

細野グループにより合成された水素ドーブされた1111型 $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$ 、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の T_c の圧力効果を測定した。水素による2次元面が存在するため大きな圧力効果が期待された。

2. 研究の目的

(1) 上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに、鉄系超伝導体の結晶構造と T_c の関係を明らかにするために、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた電気抵抗測定を行い、KEK PFのX線回折ビームライン(BL-18C)

に低振動の冷凍機を導入することで、低温高圧X線装置の整備を行い、水素ドーブされた1111型鉄系超伝導体 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ 、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ や、新しく発見された鉄カルコゲナイド超伝導体などについて低温高圧下での結晶構造研究を行う。以上の構造解析データを利用して電子状態を計算し、 T_c の圧力効果との関連について調べることを目的とした。

(2) 1気圧下で結晶構造パラメーターと T_c の相関を調べる際には、元素置換を行った物質や結晶構造の異なる物質を対象として行われているため、元素置換による格子の乱れや欠陥、不純物効果などの副次的効果を内包している。これに対し、圧力効果の実験では同一物質で、体積のみを変化させながら物性値を測定できる利点があるため、より精密な研究が遂行できる。このことから、 T_c と構造の関係について新たな知見が得られ、超伝導メカニズム解明に寄与することが期待される。

(3) KEK PFの低温高圧X線回折システムを整備することで、SPring-8と並ぶ低温高圧構造物性研究の拠点が形成されることになる。SPring-8にはすでに低温高圧X線回折装置が構築されているが、需要が多く、十分なマシンタイムを取るのには難しい。超伝導や磁性などの強相関電子系物質は、物理的性質の圧力効果が大きく、物性の理解のためには基本パラメーターとしての低温高圧下の構造データが必要不可欠である。

3. 研究の方法

(1) 鉄系超伝導体の T_c の圧力効果

ピストンシリンダー型セル、ダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置を用いて、電気抵抗測定、交流磁化率測定、直流磁化率測定を行い、 T_c の圧力効果測定を行った。測定は1111型 $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{H}$ ($R=\text{La}, \text{Sm}$)、 $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$ および11型 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ を対象とした。本研究遂行中に発見された BiS_2 系超伝導体も測定対象とした。

(2) 低温高圧X線回折装置の整備

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までの実験が可能な高性能の低温高圧X線回折システムの構築を行い、物質の超伝導状態での結晶構造パラメーター決定を行った。DAC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ンブレン型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、構造パラメーター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。

(3)低温高压 X 線回折測定
水素ドーピングされた 1111 型 $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$ 、 $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Sm}$) および 11 型 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ の低温高压 X 線回折実験を行い、 T_c の圧力効果と比較し考察を行った。また、本研究期間中に新たに発見された BiS_2 系超伝導体の測定も行った。

4. 研究成果

(1) 低温高压 X 線回折装置の整備

現在、KEK PF のビームライン BL-18C に設置されている高压粉末 X 線回折装置で、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた低温高压実験を行っているが、50K 程度の低温までしか温度を下げられないため、超伝導の研究には不十分である。さらに、冷凍機の振動が大きいと、低温高压実験ではサンプルに X 線を集光しても、圧力保持のための金属ガスケットの回折線を混入させてしまう場合があり、しばしば解析を難しくしている。振動の軽減は DAC のような微量試料を扱う場合には必要不可欠である。そこで、本研究では、振動の影響を最小限とするために、冷凍機と DAC の間の熱伝導の一部にヘリウムガスを用いることで振動を抑え、温度 4 K、圧力 100 GPa までの実験が可能な高性能の低温高压 X 線回折システムの構築をおこなった。これにより、超伝導状態での結晶構造パラメータの測定が可能となった。

(2) $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ および CaFeAsH の圧力効果

超伝導体 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ の母物質である CaFeAsF は超伝導を示さない。H 置換された $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$ は等価数の元素置換であり超伝導を示さないが、圧力誘起超伝導を示すことから、H 置換に対する超伝導への影響を圧力下で調べることができる。 CaFeAsF と CaFeAsH の T_c の圧力効果の比較では圧力で誘起された T_c の最大値はほぼ同じ値であるが、 CaFeAsH の方が大きな圧力効果を示す。(図 2)

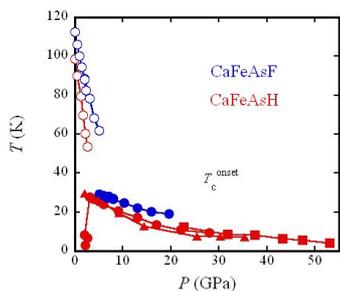


図 2 CaFeAsF と CaFeAsH の P - T 相図

水素については金属水素の高温超伝導が理論的に予測され、また SiH_4 や H_2S などの水素化物で圧力誘起超伝導が報告されていることから、H の 2 次元面を持つ CaFeAsH における高压下での水素面の役割について興味をもたれた。図 3 に圧縮曲線を示す。

CaFeAsH の方が圧力により大きく減少していることがわかった。

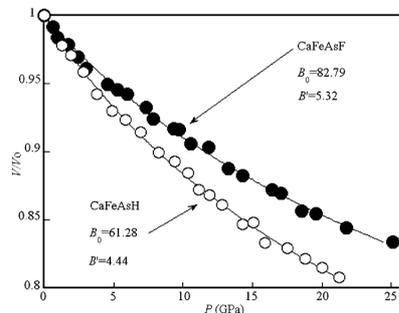


図 3 CaFeAsF と CaFeAsH の圧縮曲線

(3) 11 型 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ の圧力効果

$\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ は Te 置換によって T_c が上昇するが、10-40% の範囲では相分離を起こす。一方、 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ は、S 濃度が 10-40% の範囲でも、相分離を起こさない。本研究では $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) について圧力下の性質を調べた。 T_c の圧力効果を図 4 に示す。低压の 1 GPa 付近に T_c minimum が見られる。本研究では、 $x=0.2$ に対し高压 X 線回折実験を行い、構造を精密に調べた。リートベルト解析の結果からは、図 5 に示すように Fe 面から Se までの高さ (h_{anion}) が T_c minimum を示す圧力領域において、増加する振る舞いが見られており、 T_c minimum と関連していると考えている。また、より高压まで 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。hexagonal 相は超伝導を示さないことが知られており、10 GPa 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。

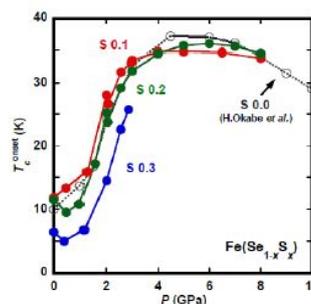


図 4 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) の T_c の圧力効果

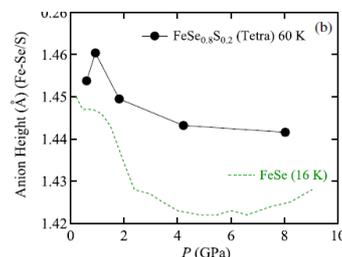


図 5 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ ($x=0.2$) の Fe 面から Se までの高さ (h_{anion}) の圧力効果

(4) $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($R=\text{La, Sm}$)の圧力効果
 $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ はすでに知られている $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の F を H で置換した超伝導体であり、F 置換の固溶限界が約 10%であったのに対し、H 置換の場合は約 50%まで固溶域が広がり、オーバードープ領域まで調べることが可能となった()。図 6 に示すように $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の $T_c(x)$ に新たにダブルピークがみられる事がわかり、これらの物質に圧力を加えたところ、図 7, 8 に示すような相図が得られた。

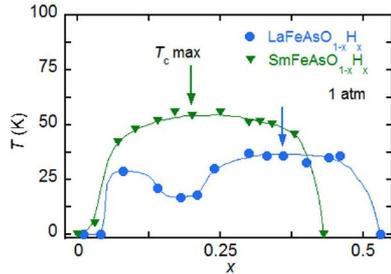


図 6 $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($R=\text{La, Sm}$)の T - x 相図

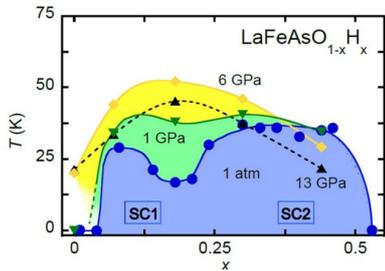


図 7 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の各圧力下での相図

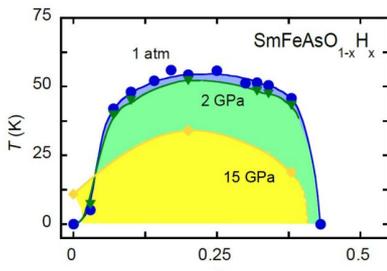


図 8 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の各圧力下での相図

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ は図 7 に示すように T_c の 2 つのドームが高圧下では 1 つになり、しかも 2 つのドームの谷の組成のところで、52K という、La をベースとする 1111 型超伝導体ではこれまで最高の T_c を示すことがわかった。また、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の T_c のドームは高圧下で最高 T_c が 50K を超える $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ のシングルドームに近づいていくようにも見て取れる。

2 つの T_c のドームに関しては、理論的に超伝導の対生成のメカニズムが異なることが提案されており()、高圧下では、両方の起源の超伝導の相乗効果で高 T_c が得られる可能性もある。より詳しく調べるために低温高圧下で X 線回折実験を行い格子定数の圧力効果を求め、これらのデータを元に、DFT 計算によ

り構造を最適化し、構造パラメータの原子座標 z_{As} とボンド角度 α の圧力依存性を求めた(図 9)。

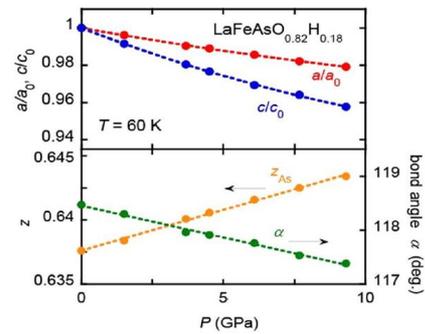


図 9 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x=0.2$, ダブルドームの谷の組成)の格子定数と構造パラメータの圧力依存性

Fe-As-Fe ボンド角度は圧力と共に減少しており、このことは、Fe-As の四面体が圧力下で正四面体近づいていくという事であり、1111 型超伝導体で経験的に知られている、Lee plot ()と整合性がよい。

(5) BiS_2 系の圧力効果

BiS_2 系超伝導体は高圧アニールや高圧下での測定により T_c が上昇することが報告されている。本研究では、約 2.5K の T_c を示す $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($x=0.5$) の T_c および結晶構造を高圧下で調べた。図 10 に示すように約 0.7GPa で T_c が 10.7K までステップ状に上昇するという結果が得られた。

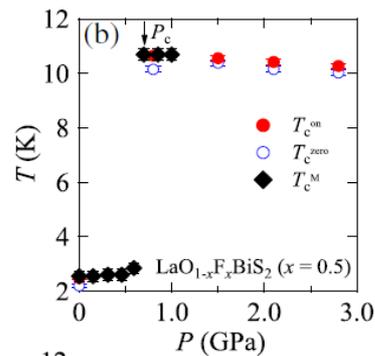


図 10 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($x=0.5$)の T_c の圧力効果

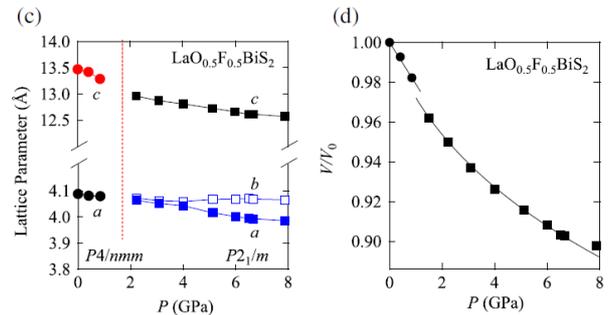


図 11 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($x=0.5$)の格子定数と規格化された体積の圧力効果

高圧X線回折実験で結晶構造を調べたところ、ほぼ同じ圧力で tetragonal($P4/nmm$)から monoclinic ($P2_1/m$)に構造相転移を示すことがわかった(図 11)。DFT からはこの相転移をシミュレーションできる事がわかった。また、構造相転移によって T_c が大きく変化することから、鉄系超伝導体の特定のボンド角度、ボンド長のように超伝導を支配する構造因子が存在する可能性があり、今後の進展が期待される。

<引用文献>

- Kamihara, Y.; Watanabe, T.; Hirano, M.; Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3296.
- Takahashi, H.; Igawa, K.; Arii, K.; Kamihara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H. *Nature* **2008**, *453*, 376.
- Fujiwara, N.; Kamihara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H.; Okada, H.; Takahashi, H., *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 172502.
- Okada, H.; Takahashi, H.; Matsuishi, S.; Hirano, M.; Hosono, H.; Matsubayashi, K.; Uwatoko, Y.; Takahashi, H., *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 054507.
- Okada, H.; Takahashi, H.; Mizuguchi, Y.; Takano, Y.; Takahashi, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009**, *79*, 083709.
- Suzuki, K et al., *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 027002.
- Lee, C.H. et al., *Solid State Commun.* **2012**, *152*, 664.
- Imura, S. et al., *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 943.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13 件)

- H.Takahashi(1 番目), H.Hosono (他 7 名), "Superconductivity at 52 K in hydrogen-substituted $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ under high pressure", *Scientific Reports* **5**, Article number: 7829 (2015) (6pp) 査読有 DOI:10.1038/srep07829
- T.Tomita(1 番目), H.Takahashi(2 番目), S.Nakano(7 番目) (他 6 名),"Correlation between T_c and Crystal Structure in S-Doped FeSe Superconductors under Pressure: Studied by X-ray Diffraction of $\text{FeSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ at Low Temperatures", *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 24713 (2015) 査読有 DOI: 10.7566/JPSJ.84.024713
- K Takemura, S Nakano(2番目) (他3名) "High-pressure structural study of solid mercury up to 200 GPa", *Mater. Res. Express* **2** (2015) 016502. 査読有 S. Nakano (1 番目,他 3 名)" Structural Analysis of Some High-Pressure Stable

and Metastable Phases in Lithium Borohydride LiBH_4 " *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 3911 (4 pp) 査読有

DOI:10.1021/jp511065h

T.Onimaru, S.Nakano(12 番目) (他 11 名) "Simultaneous Pressure-Induced Magnetic and Valence Transitions in Type-I Clathrate $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ " *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 013701 (2014) (4 pp) 査読有

H.Yamawaki, S.Nakano(4 番目) (他 2 名) "Structure of Intermediate Phase II of LiNH_2 under High Pressure" *J. Phys. Chem. B* **118** (2014) 9991 (6 pp) 査読有 DOI:10.1021/jp505133q

T.Tomita(1 番目), H.Takahashi(4 番目) (他 10 名),"Pressure-induced

enhancement of superconductivity and structural transition in BiS_2 layered $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 60704 (2014) (4 pp) 査読有

DOI: 10.7566/JPSJ.83.063704

A.Shinozaki, S.Nakano(7 番目) (他 6 名) "Formation of SiH_4 and H_2O by the dissolution of quartz in H_2 fluid under high pressure and temperature", *American Mineralogist* **99** (2014) 1265-1269, 査読有

DOI:10.2138/am2014.4798

M.Einaga, S.Nakano(6 番目) (他 6 名) "Pressure-induced superconductivity in non-stoichiometric bismuth telluride $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ " *J. Phys.: Conf Series*, (2014) printing 査読有

A. Nakayama, S. Nakano (8 番目) (他 0 名) "Collapse of CuO Double Chains and Suppression of Superconductivity in High-Pressure Phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ " *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 093601 (2014) 査読有 DOI:10.7566/JPSJ.83.093601

T.Tanaka, S.Nakano(8 番目) (他 7 名) "Phase changes of filled ice Ih methane hydrate under low temperature and high pressure", *J. Chem. Phys.*, **139** (2013).104701 (8pp) 査読有

H.Takahashi(1 番目), S.Nakano(6 番目), T.Tomita(2 番目) (他 5 名) "

High-pressure studies on T_c and crystal structure of iron chalcogenide superconductors", *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13** 054401 (2012) (7pp) 査読有 DOI:10.1088/1468-6996/13/5/054401

H.Takahashi(1 番目), T.Tomita(2 番目), H.Hosono(9 番目) (他 6 名)" High-Pressure Studies for Hydrogen Substituted $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$ and $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ", *J Supercond Nov Magn.* **25** (2012) 1293-1296 DOI

10.1007/s10948-012-1597-y

〔学会発表〕(計 11 件)

(招待講演) H.Takahashi, “High- pressure studies for iron-based ladder-type compound $BaFe_2S_3$ ” 7th Asian Conference on High Pressure Research, 2015.1.16-18 Bangkok, Thailand

S.Nakano, “High-pressure/high- temperature phase changes of ammonia borane”, 52nd European High Pressure Research Group International Meeting, 7-12 September 2014, Lyon, France

高橋博樹他、日本物理学会 2014 年秋季大会 9 月 7-10 日 中部大学「電子ドーブされた $RFeAsO$ ($R=Sm, Gd$) に対する圧力効果」

富田崇弘、高橋博樹他、日本物理学会 2014 年秋季大会 9 月 7-10 日 中部大学「 $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ における高圧下の超伝導と結晶構造」

(招待講演) H.Takahashi, “High- pressure studies for iron-based spin-ladder compound $BaFe_2S_3$ ” SUPERSTRIPES 2014, 2014.7.21- 25, Erice, Italy

(招待講演) H.Takahashi, “High- pressure studies for hydrogen substituted $RFeAsO_{1-x}H_x$ ($R=La, Sm$)”, *The International Conference on “Quantum in Complex Matter”*, 2013.5.27-6.1, Ischia, Italy

高橋博樹、富田崇弘、細野秀雄他、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 26 日 ~ 29 日、広島「 $LaFeAsO_{1-x}H_x$ の T_c の圧力依存性と結晶構造」

富田崇弘、高橋博樹、細野秀雄他、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 11 日 ~ 14 日、横浜「高圧下における 1111 型超伝導体の超伝導と結晶構造 II」

高橋博樹、富田崇弘、細野秀雄他、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 11 日 ~ 14 日、横浜「 $LaFeAsO_{1-x}H_x$ の T_c の圧力依存性と結晶構造」

高橋博樹、富田崇弘、細野秀雄他、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 11 日 ~ 14 日、横浜「低温高圧下における $CaFeAsH$ の X 線回折」

(招待講演) H.Takahashi, “Correlation between T_c and crystal structure for $Fe(Se_{1-x}S_x)$ under Pressure” 6th Asian Conference on High Pressure Research, 2012.8.8-12 Beijing, China

〔その他〕

ホームページ等

<http://w3p.phys.chs.nihon-u.ac.jp/~takahas hi/index.html>

6 . 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

富田 崇弘 (TOMITA, Takahiro)

東京大学・物性研究所・研究員

研究者番号：20437502

中野 智志 (NAKANO, Satoshi)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端

材料プロセスユニット・主幹研究員

研究者番号：50343869

(3) 連携研究者

細野 秀雄 (HOSONO, Hideo)

東京工業大学・応用セラミクス研究所・

教授

研究者番号：30157028