

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 2 日現在

機関番号：11301
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560006
 研究課題名（和文） 新しい層状超伝導体の創製（インターカレーションとイオン交換を駆使して）
 研究課題名（英文） The invention of the new layered superconductor by intercalation and the ion exchange.
 研究代表者
 野地 尚 (NOJI TAKASHI)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：50180740

研究成果の概要（和文）：我々は、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) の as-grown と真空アニールした単結晶を用いて比熱測定を行い、電子比熱を見積もった。アニールを施した $0.6 \leq x \leq 0.9$ の単結晶は、超伝導転移温度: T_c で明瞭な比熱のトビが観測されたことから、バルク超伝導がアニールによって誘起されることが分かった。これらの単結晶の $T=0\text{K}$ における超伝導凝縮エネルギー: U_0 , 熱力学的上部臨界磁場: $H_c(0)$, 超伝導ギャップ: Δ_0 そして $\Delta C/(\gamma_n-\gamma_0)T_c$ [ΔC : 転移温度における比熱のトビ、 γ_n : 常伝導状態の電子比熱係数、 γ_0 : 超伝導状態の 0K における残留電子比熱係数] を見積もった。これらより、 $x=0.7$ において超伝導が最も強く、シングルバンドを仮定した BCS 理論で見積もられた $2\Delta_0/k_B T_c$ と $\Delta C/(\gamma_n-\gamma_0)T_c$ の値は、4.29 と 2.76 になり、強結合超伝導が実現していることが分かった。

研究成果の概要（英文）： We have investigated the electronic specific heat of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) single crystals as-grown and annealed at 400°C for 100 - 200 h in vacuum. The appearance of bulk superconductivity with a clear specific-heat jump at the superconducting (SC) transition temperature, T_c has been confirmed in annealed single-crystals of $x = 0.6 - 0.9$. For annealed single-crystals of $x = 0.6 - 0.9$, values of the SC condensation energy at 0 K, U_0 , the thermodynamic critical field, $H_c(0)$, the SC gap at 0 K, Δ_0 and $\Delta C/(\gamma_n-\gamma_0)T_c$ [ΔC : the specific-heat jump at T_c , γ_n : the electronic specific-heat coefficient in the normal state, γ_0 : the residual electronic specific-heat coefficient at 0 K in the SC state] have been estimated. It has been found the superconductivity is strongest in the 200h-annealed single-crystal of $x = 0.7$, where $2\Delta_0/k_B T_c$ estimated using the single-band BCS s-wave model and $\Delta C/(\gamma_n-\gamma_0)T_c$ are 4.29 and 2.76, respectively, indicating that the superconductivity is strong-coupling.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：超伝導、鉄系超伝導体、単結晶、比熱

1. 研究開始当初の背景

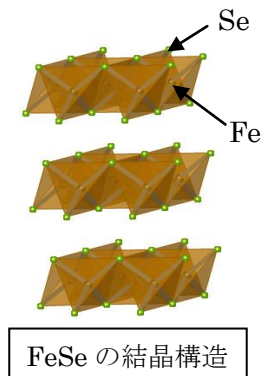
2008年2月に高温超伝導体発見以来、最大の注目を集めている鉄系超伝導体 LaOFeAs (超伝導臨界温度: $T_c \sim 50\text{K}$) が発見された。その後、多くの鉄を含む超伝導体が発見され、 T_c が高いことと、磁性元素は超伝導と競合関係にあるといった一般常識を覆したことから、超伝導研究者の大きな研究対象となっている。本研究は、2009年度から開始されたもので、丁度この鉄系超伝導体が発見された時期であった。我々は、鉄系超伝導体の中で一番単純な結晶構造を有する FeSe 超伝導体 ($T_c \sim 10\text{K}$) を研究対象とし多方面にわたり研究を行った。

2. 研究の目的

(1) はじめに、 FeSe 多結晶試料に Li をインターカレーションした新しい層状物質 Li_xFeSe を合成し、その物性測定からこの物質の超伝導を明らかにすることを目指した。
(2) 次に、この物質は鉄系超伝導体の中でも最も単純な構造を持つことから、鉄系超伝導体の発現機構解明を目指し $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の単結晶を育成し、この物質の超伝導を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

FeSe 超伝導体は、右に示すように FeSe 層が連続して積層した結晶構造を有し、層間がファンデルワールス的な弱い結合力によって繋がっていることに着目し、この層間にインターカレーションを用いて Li を導入することを試みた。
 Li インターカレーションは、ブロック層がない FeSe 系超伝導体に対して有効なキャリアドーピングの手法である。本研究では、固相反応法で多結晶試料を作製し、電気化学法で Li のインターカレーションを試みた。インターカレーションの可否は x 線回折による構造変化や ICP 組成分析によって判定した。



他方、 FeSe 系超伝導体は、 Se サイトに Te を置換すると T_c が上昇することから、我々は、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の固有の物性を測定するために単結晶育成を行った。育成は、二重真空封入したブリッジマン法で行い、種々の育成条件を変化させて、育成法を確立した。得られた単結晶は、構造解析と組成分析を行い結晶性を判定し、磁化と比熱を測定し、超伝導特性を調べた。

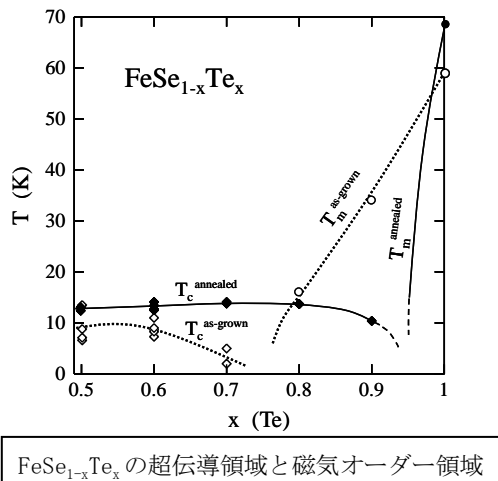
4. 研究成果

(1) Li インターカレーション

Li インターカレーションは、通常他元素置換等でキャリア供給がなされるブロック層を持たない FeSe 系超伝導体に対して、有効なキャリアドーピングの手法である。本研究では、固相反応法で多結晶試料を作製し、電気化学法で Li のインターカレーションを試み、成功した。構造解析の結果、 Li が導入されても格子定数はほとんど変化していないことから、構造を変えることなく、キャリア濃度を増加させることができた。しかし、磁化率を測定したところ $\text{FeCh}_x\text{Te}_{1-x}$ ($\text{Ch} = \text{Se}: x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, \text{Ch} = \text{S}: x = 0.1, 0.2$) の T_c はインターカレーションの前後で変化しなかった。また、 $\text{Fe}_{1.09}\text{Te}$ の磁気転移温度 T_{SDW} も変化しなかった。したがって、今回 Li インターカレーションによって変化させたキャリア濃度の範囲では、超伝導特性も磁性も変化しないと結論した。 T_c が変化しない理由は、キャリアドーピングによって状態密度が変化していないことが考えられる。したがって、この系はキャリアドーピングによる物性の変化が少ないと考えられる。

(2) 単結晶育成とアニール効果、比熱測定

目的とする $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 単結晶は、ブリッジマン法で育成を行った。純度 3N の Fe 、 Se 、 Te の粉末原料をグローブボックス中で秤量、混合し、石英管に二重真空封入したものをマッフル炉に立てた状態で固定し、電気炉の温度勾配を利用して育成を行った。種々の x の値で単結晶育成を行った結果、 $x = 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5$ で劈開性のある単結晶を得ることに成功した。as-grown の単結晶の電気抵抗率を測定すると、 $x = 1$ の FeTe は常伝導であり、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ で超伝導を示すことが分かった。 $x = 0.6$ の単結晶の T_c は 14K で、多結晶試料と同じ値となった。また、as-grown の単結晶の磁化を SQUID で測定した結果、超伝導体積分率が $x = 0.5$ と 0.6 においてのみ大きく、 $0.8 \leq x \leq 0.9$ では反磁性シグナルを観測することはできなかった。次に、単結晶をアニール (400°C 、真空中、100h) すると、 $x = 0.8$ と 0.9 においてもバルクの超伝導を確認することができた。つまり、アニールを施すことにより、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ においてバルク超伝導が発現し、磁気オーダーによる常伝導領域は FeTe 近傍のわずかな領域であることを見出した。このアニール効果は、単結晶の格子の歪みや Se と Te の不均一が改善されるために起こると思われる。これら as-grown とアニール処理した単結晶を用いて、磁化測定により T_c と磁気オーダー温度: T_m を求めた。結果を次に示す。



次に、種々の温度と時間でアニールを施した試料について、比熱測定及びSR測定を行なった。x = 0.6 のアニール前後の試料における比熱の結果を示す。アニール前には見られなかった比熱のとびが、アニールによって明確に現れているのが分かる。この変化は x = 0.6 - 0.9 において観測され、アニールによってバルクの超伝導が発現したことを意味している。Fig. 2 は、T = 0K における電子比熱係数 γ_0 と常伝導状態における電子比熱係数 γ_n の x 依存性である。 γ_n を見ると x の増加と共に上昇しており、バンド計算から求められる値より非常に大きい値を示す。これは、スピンゆらぎや軌道ゆらぎの影響と考えられる。また、比熱のとびがあるにもかかわらず、x = 0.8, 0.9 では γ_0 が有限な値を持ち、これは超伝導が現れているにもかかわらず、常伝導状態の電子が多数存在することを表す。また、x = 0.6 - 0.8 での超伝導ギャップ Δ_0 の値を求めたところ $\Delta_0 \approx 2.5\text{meV}$ となった。この値から $2\Delta_0/k_B T_c$ の値を求めたところ、 $2\Delta_0/k_B T_c \approx 4.2$ となり、BCS 理論から導かれる値 3.52 と比べてやや大きい値になり、強結合的な超伝導が実現していることが示唆される。

μ SR 測定からは x = 0.8, 0.9 において、磁気相関の発達が観測された。この結果と比熱測定の結果より、x = 0.8, 0.9 の試料では、一つの試料内に超伝導と磁気相関が同時に存在していると推察される。

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 10 件)

1. Takashi Noji, Masato Imaizumi, Takumi Suzuki, Tadashi Adachi, Masatsune Kato, and Yoji Koike, Specific-Heat Study of Superconducting and Normal States in

- FeSe_{1-x}Te_x (0.6 ≤ x ≤ 1) Single Crystals: Strong-Coupling Superconductivity, Strong Electron-Correlation, and Inhomogeneity. 査読有、J. Phys. Soc. Jpn., **81** (2012) 054708-1 - 7
- Masatsune Kato, Tomohisa Takamatsu, Hotaka Yagyu, Takashi Noji and Yoji Koike. Search for New Superconductors by Soft-Chemical Techniques. 査読有、Key Engineering Materials, **508** (2012) 203-206
- Shin-ya Ayukawa, Kazutaka Ikeda, Masatsune Kato, Takashi Noji, Shin-ichi Orimo, and Yoji Koike. Synthesis and Specific Heat of CaPdH_{3-δ} with the Perovskite Structure. 査読有、J. Phys. Soc. Jpn., **81** (2012) 034704-1 - 5
- T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji, Y. Koike. Low-temperature synthesis of T⁺-La₂CuO₄ using CaH₂ as reductant. 査読有、Physica C, **471** (2011) 679-681
- M. Imaizumi, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike. Annealing effects on the crystal structure and physical properties of FeSe_{1-x}Te_x (0.6 ≤ x ≤ 1) single crystals. 査読有、Physica C, **471** (2011) 614-617
- Takashi Noji, Takumi Suzuki, Haruki Abe, Tadashi Adachi, Masatsune Kato, Yoji Koike. Growth, Annealing Effects on Superconducting and Magnetic Properties, and Anisotropy of FeSe_{1-x}Te_x (0.5 ≤ x ≤ 1) Single Crystals. 査読有、J. Phys. Soc. Jpn., **79** (2010) 084711-1 - 5
- Hotaka Yagyu, Masatsune Kato, Hiroto Tezuka, Takashi Noji, Shoji Yamanaka, Yoji Koike. A new family of superconducting intercalation compound of Mg_xMnCl (M = Zr, Hf). 査読有、Physica C, **470** (2010) S760-S761
- Shota Hamada, Masatsune Kato, Takashi Noji, Yoji Koike. Superconductivity and electrochemistry of the spinel Li_{1+x}Ti₂O₄. 査読有、Physica C, **470** (2010) S766-S767
- H. Tezuka, M. Kato, T. Noji, S. Yamanaka, and Y. Koike. A New Intercalation Superconductor Mg_x(PC)_yZrNCl. 査読有、Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010)020210-1 - 2
- M. Kato, S. Shitara, T. Minakawa, T. Noji, and Y. Koike. Rapid low-temperature synthesis of superconducting (Ba,Ru)BiO₃ using molten RbOH. 査読有、Journal of Physics, **150** (2009) 052100-1 - 4

[学会発表] (計 52 件)

1. 今泉真人、足立匡、野地尚、川股隆行、小池洋二「 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) 単結晶の磁場中比熱」日本物理学会 2012 年 3 月 26 日(西宮市)
2. 足立匡、今泉真人、鈴木謙介、野地尚、大石一城、渡邊功雄、小池洋二「 μ SR からみた $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) 単結晶における ab 面内磁場侵入」日本物理学会 2012 年 3 月 25 日(西宮市)
3. 高松智寿、加藤雅恒、野地尚、小池洋二「還元剤 CaH_2 を用いたホールドーブ型 $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ のバルク試料の合成」日本物理学会 2012 年 3 月 25 日(西宮市)
4. 鮎川晋也、池田一貴、加藤雅恒、野地尚、折茂慎一、小池洋二「ペロブスカイト型水素化合物 $\text{APdH}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr) における超伝導発現の可能性」応用物理学会 2012 年 3 月 15 日(東京都)
5. Masatsune Kato, Tomohisa Takamatsu, Takashi Noji and Yoji Koike 「Search for New Superconductors by Soft-Chemical Techniques」The 2nd International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Matertials 2011 年 12 月 1 日(仙台市)
6. 若吉一輝、加藤雅恒、野地尚、小池洋二「新規ビスマス層状物質 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Se}$ の発見と超伝導化を目指した Li インターカレーションによるキャリアドーブ」応用物理学会東北支部学術講演会 2011 年 12 月 1 日(盛岡市)
7. 野地尚、今泉真人、足立匡、小池洋二「アニール処理した 11 相鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) 単結晶の比熱」第 5 回物性科学領域横断研究会 2011 年 11 月 20 日(仙台市)
8. 今泉真人、野地尚、足立匡、大石一城、渡邊功雄、小池洋二「 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) 単結晶の超伝導と磁気相関の x 依存性」日本物理学会 2011 年 9 月 22 日(富山市)
9. 今泉真人、野地尚、足立匡、川股隆行、大石一城、渡邊功雄、小池洋二「比熱と μ SR から見た $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) 単結晶の超伝導と電子状態」応用物理学会 2011 年 9 月 1 日(山形市)
10. 柳生穂高、加藤雅恒、野地尚、小池洋二「Cl 部分欠損による MOCl (M=Y, La) への電子キャリアドーブ」応用物理学会 2011 年 9 月 1 日(山形市)
11. M. Imaizumi, T. Noji, T. Adachi, K. Ohishi, I. Watanabe, and Y. Koike 「Superconductivity and electronic state of annealed single-crystals of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) studied by specific heat」International Conference of Low Temperature Physics (LT26) 2011 年 8 月 10 日(北京「中国」)
12. Y. Koike, M. Imaizumi and T. Noji 「Specific-heat of the superconductivity and electronic state in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ single crystals」The International Conference on Novel Superconductivity (ICNSCT2011) 2011 年 8 月 5 日(台南「台湾」)
13. H. Yagyu, M. Kato, T. Noji and Y. Koike 「Search for new superconductors in layered oxychlorides MOCl (M=Y, La) by soft-chemical techniques」The International Conference on Novel Superconductivity (ICNSCT2011) 2011 年 8 月 4 日(台南「台湾」)
14. 今泉真人、野地尚、足立匡、小池洋二、大石一城、渡邊功雄「比熱と μ SR から見たアニール処理した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.5 \leq x \leq 1$) 単結晶の超伝導特性と磁性」日本物理学会 2011 年 3 月 27 日(新潟市)
15. Takashi Noji, Masao Imaizumi, Tadashi Adachi, Yoji Koike 「Electronic Specific-Heat of Annealed Single-Crystals of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$)」International Workshop on Superconductors and Super Materials 2011. 2011 年 3 月 7 日(東京)
16. 柳生穂高、加藤雅恒、野地尚、小池洋二「ソフト化学法を用いた MOCl (M=Y, La, Yb) における新超伝導物質探索」応用物理学会東北支部学術講演会 2010 年 11 月 25 日(仙台市)
17. T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji, Y. Koike 「Low-temperature synthesis of $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ using CaH_2 as reductant」23th International Symposium on Superconductivity (ISS) 2010 年 11 月 1 日(つくば市)
18. M. Imaizumi, T. Noji, T. Suzuki, T. Adachi, M. Kato, Y. Koike 「Annealing effects on crystal structure and physical properties of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.5 \leq x \leq 1$) single crystals」23th International Symposium on Superconductivity (ISS) 2010 年 11 月 1 日(つくば市)
19. 柳生穂高、加藤雅恒、野地尚、小池洋二「層状塩化酸化物 MOCl (M=Y, La) における新超伝導物質探索」日本物理学会 2010 年 9 月 25 日(大阪府)
20. 今泉真人、野地尚、鈴木匠、足立匡、小池洋二「 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.5 \leq x \leq 1$) 単結晶のアニール処理による結晶構造と物性の変化」日本物理学会 2010 年 9 月 25 日(大阪府)
21. 若吉一輝、加藤雅恒、野地尚、小池洋二「 Bi_2Se_3 へのインターカレーションによる新超伝導物質の探索」応用物理学会 2010 年 9 月 25 日(大阪府)
22. 濱田翔太、加藤雅恒、野地尚、小池洋二「 BiOX (X=Cl, I) への Li インターカレーションによる新超伝導物質の探索」応用物理学会 2010 年 9 月 14 日(長崎市)

23. 加藤雅恒、柳生穂高、高松智寿、野地尚、小池洋二 「ソフト化学法を用いた α -MOCl (M=Y, La) における新超伝導物質探索」 日本セラミックス協会 2010年3月23日 (小金井市)
24. 鈴木匠、野地尚、阿部晴幾、足立匡、小池洋二 「FeSe_{1-x}Te_x (0.5 ≤ x ≤ 1) 単結晶のアニール効果と H_{c2} の異方性」 日本物理学会 2010年3月21日 (岡山市)
25. 野地尚、鈴木匠、阿部晴幾、足立匡、小池洋二 「FeSe_{1-x}Te_x 単結晶育成と上部臨界磁場の異方性」 応用物理学会 2010年3月18日 (平塚市)
26. 鈴木匠、野地尚、阿部晴幾、足立匡、小池洋二 「FeSe 系超伝導体への Li インターカレーション効果」 応用物理学会東北支部学術講演会 2009年12月3日 (郡山市)
27. 阿部晴幾、野地尚、加藤雅恒、鈴木匠、小池洋二 「FeTe_{1-x}M_x (M=Se, S) への Li インターカレーション効果」 日本物理学会 2009年9月26日 (熊本市)
28. 濱田翔太、加藤雅恒、野地尚、小池洋二 「Li インターカレーション・デインタカレーションによる Li_{1+x}Ti₂O₄ の超伝導」 日本物理学会 2009年9月26日 (熊本市)
29. S. Hamada, M. Kato, T. Noji, and Y. Koike 「Superconductivity and Electrochemistry of Spinel Li_{1+x}Ti₂O₄」 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity 2009年9月9日 (東京都)
30. M. Kato, H. Tezuka, T. Noji, S. Yamanaka, and Y. Koike 「A New Family of Superconducting Intercalation Compound Of Mg_xZrNCl」 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity 2009年9月9日 (東京都)
31. H. Abe, T. Noji, M. Kato, and Y. Koike 「Electrochemical Li-Intercalation into the Fe-Based Superconductor FeSe_{1-x}Te_x」 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity 2009年9月9日 (東京都)

他 21 件 総件数 52 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/low-temp-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野地 尚 (NOJI TAKASHI)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：50180740

(2) 研究分担者

小池 洋二 (KOIKE YOJI)
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：70134038

(3) 連携研究者

なし