

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05194

研究課題名(和文) 高圧下 X線回折・分光法による鉄系超伝導体の電子状態、結晶構造と超伝導特性との関係

研究課題名(英文) Study of correlation between the electronic and crystal structures and the superconductivity in iron-based superconductors under pressure by x-ray diffraction and x-ray emission spectroscopy

研究代表者

山岡 人志 (Yamaoka, Hitoshi)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員

研究者番号：30239850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、圧力やドーピングにより二つの超伝導相が現れる鉄系超伝導体に着目し、この二つの超伝導の発現機構解明のために、放射光を利用して、高圧下で、X線回折により結晶構造を、発光分光法により電子状態を明らかにすることを目的とした実験的研究を主としてFeSeに対して行った。高圧下では、第二の超伝導相の発現には、tetragonalからcollapsed tetragonalへの構造の変化、および、電子相関が重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、電子ドーピングにより2つの超伝導相が現れる系として LnFeAsO_{1-x}Hx (Ln=La, Sm)に対しても測定を行った。

研究成果の概要(英文)：Recently, in iron-based superconductors two superconducting (SC) domes, which are induced by pressure or doping, have been found and attracts many interests because of the origin of the two SC regions are possibly different. In this study we clarified the crystal and electronic structures of KxFe_{2-y}Se, (NH₃)_yCs_{0.4}FeSe, LnFeAsO_{1-x}Hx, which have two SC domes. The results show that tetragonal to collapsed tetragonal phase transition and electron correlation play key roles for the emergence of the SC2 and the superconductor type of SC2 may be different from that of SC1. In LaFeAsO_{1-x}Hx the superconductivity emerged in the region far from the tetrahedral crystal structure, while in SmFeAsO_{1-x}Hx it was observed near the tetrahedral crystal structure.

研究分野：数物系科学

キーワード：高温超伝導 高圧 X線発光分光 X線回折

1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体において、加圧や電子ドーブにより、二つの超伝導相が現れることが、最近報告されており、それぞれの超伝導相の起源が何であるのかが議論されている。鉄系超伝導体は、銅酸化物超伝導体と違い、理論的には多バンド・多軌道性と超伝導が関係していると言われてきており、Fe 3d 電子が本質的な役割を果たしている、この3d 電子状態を知ることが機構解明のカギとなる。これまで、電子状態の測定には光電子分光法が主な役割を果たしてきた。しかし、特に高圧下では、光電子分光が使えないため、我々が行おうとしている共鳴非弾性X線散乱・共鳴発光(吸収)分光が電子状態を測定できる唯一の手段となる。一方、鉄系超伝導体は、結晶構造も超伝導転移温度 T_c に大きく影響することが知られており、超伝導の機構解明には、電子状態と結晶構造の両方の解明が必要であるが、これまで、高圧下でこの両方を系統的に明らかにした例はほとんどなかった。

2. 研究の目的

本研究は、放射光を利用して、圧力や組成変化によって二つの超伝導相を発現する鉄系超伝導体に対して、結晶構造と電子状態の両方を系統的に調べることにより、超伝導の起源が何であるのか、そして、第二の超伝導相発現のトリガーが何であるのかを明らかにすることを目的とした研究を行った。

3. 研究の方法

次に述べる(1)~(4)の課題に取り組んだ。

- (1) 高圧下の発光分光測定では、高圧の発生に Diamond anvil cell (DAC) と Be gasket を使うが、この Be に含まれる鉄不純物からのバックグラウンドが問題となる。これを低減するシンプルな方法を考える。
- (2) 圧力誘起による二つの超伝導相を示す $K_xFe_{2-y}Se_2$ と $(NH_3)_yCs_{0.4}FeSe$ に対して、高圧下での X 線回折と X 線非弾性散乱(発光分光)を行う。
- (3) 水素置換による電子ドーブによって二つの超伝導相を示す $LaFeAsO_{1-x}H_x$ 、及び、示さない $SmFeAsO_{1-x}H_x$ に対して、結晶構造と電子状態の組成依存性と圧力依存性を調べる。
- (4) さらに、上記の試料との比較のために、 $BaFe_2As_2$ 、 $SrFe_2As_2$ やこれらに電子、ホールドーブした系に対しても、系統的な測定を行い電子状態の組成依存性を明らかにする。

4. 研究成果

主に以下の成果を得た。

- (1) Be gasket からのバックグラウンドの低減
鉄系化合物の発光分光では、Be gasket に 0.15% 含まれる鉄不純物からバックグラウンド

が問題となる。このため試料だけを見込むようなスリット系の設置が不可欠となる。こ我々は、Be gasket をカバーするような小さなスリット系を作成して大きく低減することができた。(論文 3) この方法は、スリット系を DAC の外に置くシステムと比べて、特に、低温高圧実験で有効となる。

(2) $K_xFe_{2-y}Se_2$ と $(NH_3)_yCs_{0.4}FeSe$ に対する高圧下での測定。どちらも嫌気性の試料であるためグローブボックス内で DAC 試料を準備した。(論文 2, 8)

① 高圧下での XRD 測定の結果から、tetragonal から collapsed tetragonal (T cT 転移) への変化を明らかにし、これが、第二の超伝導相 SC2 出現のトリガーになっている可能性を示した。

② Fe K β 発光分光(XES)測定から、SC2 で電子状態が大きく変わっていることを明らかにした。このことから、SC2 の超伝導の起源は SC1 と違うことを明らかにした。

③ $(NH_3)_yCs_{0.4}FeSe$ の XRD 測定において、従来、室温では T cT 転移は観測されてなかった。しかし、超伝導が起きる極低温で、この転移が起きていることを新たに見出した。これは、 $K_xFe_{2-y}Se_2$ と同じく、T cT 転移が SC2 に寄与しており、SC2 の出現に普遍的な現象であることを示唆している。

(3) $LnFeAsO_{1-x}H_x$

結晶構造と電子状態の組成依存性と圧力依存性を系統的に調べた。(論文投稿予定)

① $LaFeAsO_{1-x}H_x$ において、従来よりもより広い圧力範囲に渡って、これまで鉄系超伝導体で言われてきた tetrahedral crystal structure から大きくずれたところで、超伝導が出現していることを明らかにした。

② 一方、 $SmAsO_{1-x}H_x$ においては、これまで鉄系超伝導体で言われてきた tetrahedral crystal structure から大きくはずれないところで、超伝導が出現していることを明らかにした。

(4) Fe122 系の測定(論文 6)

$BaFe_2As_2$ に電子およびホールドーブした系に対して結晶構造と電子状態の変化を調べた。(論文 6)

① Fe の電子状態の変化は小さいが、As の電子状態は、加圧により低圧側で大きく変化することを見出した。

② Fe 3d と As 4p の混成が磁気オーダーを抑制し、超伝導の出現には電子相関が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

(5) その他の成果

本研究で発展させた高圧技術を、他の超伝導体や重い電子系にも適用し、論文で示すよ

うな多くの成果を得た。(論文 1, 4, 5, 7)

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 8 件)

1) Y. Yamamoto, H. Yamaoka, S. Onari, M. Yoshida, N. Hirao, S. Kawaguchi, Y. Oishi, X. Miao, Y. Kubozono, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, Y.-F. Liao, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki, Origin of the pressure-induced second superconducting phase of $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ with double-dome superconductivity,

(投稿中)(査読あり)

2) H. Yamaoka, P. Thunström, N. Tsujii, K. Katoh, Y. Yamamoto, E. F. Schwier, K. Shimada, H. Iwasawa, M. Arita, I. Jarrige, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki, Electronic structure of ferromagnetic heavy fermion, YbPdSi , YbPdGe , and YbPtGe studied by photoelectron spectroscopy, x-ray emission spectroscopy, and DFT + DMFT calculations,

J. Phys.: Condens. Matter **29**, 475502 (2017).

(査読あり)

3) H. Yamaoka, Y. Yamamoto, J.-F. Lin, J. J. Wu, X. Wang, C. Jin, M. Yoshida, S. Onari, S. Ishida, Y. Tsuchiya, N. Takeshita, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, P. Chow, Y. Xiao, and J. Mizuki,

Electronic structures and spin states of BaFe_2As_2 and SrFe_2As_2 probed by x-ray emission spectroscopy at Fe and As K-absorption edges,

Phys. Rev. B **96**, 085129 (2017).

(査読あり)

4) H. Yamaoka, N. Tsujii, M.-T. Suzuki, Y. Yamamoto, I. Jarrige, H. Sato, J.-F. Lin, T. Mito, J. Mizuki, H. Sakurai, O. Sakai, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, M. Giovannini, and E. Bauer,

Pressure-induced anomalous valence crossover in cubic YbCu_5 -based compounds, Scientific Reports **7**, 5846 (2017).

(査読あり)

5) H. Yamaoka, Y. Yamamoto, E. F. Schwier, N. Tsujii, M. Yoshida, Y. Ohta, H. Sakurai, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, M. Arita, K. Shimada, and J. Mizuki,

Pressure-induced phase transition in LaCo_5 studied by x-ray emission spectroscopy, x-ray diffraction and density functional theory,

Phys. Rev. B **94**, 165156 (2016).

(査読あり)

6) H. Yamaoka,

Pressure dependence of the electronic structure of $4f$ and $3d$ electron systems studied by X-ray emission spectroscopy,

High Pressure Research **36**, 262-274 (2016).

(査読あり)

7) Y. Yamamoto, H. Yamaoka, M. Tanaka, H. Okazaki, T. Ozaki, Y. Takano, J.-F. Lin, H. Fujita, T. Kagayama, K. Shimizu, N. Hiraoka, H. Ishii, Y.-F. Liao, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki, Origin of pressure-induced superconducting phase in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ studied by synchrotron x-ray diffraction and spectroscopy,

Sci. Rep. **6**, 30946/1-7 (2016).

(査読あり)

8) H. Yamaoka, Y. Yamamoto, E. F. Schwier, F. Honda, Y. Zekko, Y. Ohta, J.-F. Lin, M. Nakatake, H. Iwasawa, M. Arita, K. Shimada, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki,

Pressure and temperature dependence of the Ce valence and c-f hybridization gap in CeT_2In_5 ($T=\text{Co, Rh, Ir}$) heavy-fermion superconductors, Phys. Rev. B **92**, 235110 (2015).

(査読あり)

[学会発表](計 10 件)

1) 川井拓真, 山本義哉, 山岡人志, 吉田雅洋, 石井啓文, 平岡望, Ku-Ding Tsuei, Jung-Fu Lin, 山浦淳一, 飯村壮史, 松村聡, 細野秀雄, 水木純一郎,

“鉄系超伝導体 $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の高圧下での X 線発光分光、吸収分光、X 線回折測定”, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2018 年 1 月 8 日-10 日 つくば国際会議場

2) 山本義哉, 三井隆也, 北尾真司, 瀬戸誠, 溝畑尚幸, 尾崎壽紀, 山岡人志, 水木純一郎,

“鉄系超伝導体 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ の高圧下メスbauer 分光測定”,

日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 21 日(木) ~ 24 日(日) 岩手大学

3) 山本義哉, 山岡人志, 庄内星加, Lu Zheng, 久保園芳博, 平尾直久, 今田沙織, 大石泰生, 水木純一郎

“鉄系超伝導体 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の低温高圧下の XRD 測定”,

日本物理学会第 72 回年次大会 大阪大学 豊中キャンパス 2017 年 3 月 17 日(金)

-20 日(月)

4) 山岡人志, 山本義哉, 吉田雅, 石田茂之, 土屋佳則, 竹下直, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 水木純一郎, “電子及びホールドープされた BaFe₂As₂ の電子状態: X 線発光分光による測定”, 日本物理学会第 71 回年次大会 東北学院大学泉キャンパス 2016 年 3 月 19-22 日

5) 山岡人志, “高圧下の発光分光測定: 重い電子化合物から鉄系超伝導体まで”, 日本放射光学会年会 招待講演 柏の葉カンファレンスセンター 2016 年 1 月 9 日~11 日 招待講演

6) Y. Yamamoto, H. Yamaoka, Y. Ohta, J.-F. Lin, H. Ishii, N. Hiraoka, K.-D. Tsuei, H. Fujita, T. Kagayama, K. Shimizu, M. Tanaka, H. Okazaki, Y. Ozaki, Y. Takano, and J. Mizuki, “Electronic and crystal structures of KxFe_{2-y}Se₂ under high pressure studied by x-ray emission spectroscopy and x-ray diffraction”, The 9th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, November 22-26 2015, National Synchrotron Radiation Center, Hsinchu, Taiwan

7) H. Yamaoka, N. Tsujii, Y. Yamamoto, and J. Mizuki, “Pressure-induced anomalous valence transition in YbCu₅-based compounds probed by resonant x-ray emission spectroscopy”, The 9th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, November 22-26 2015, National Synchrotron Radiation Center, Hsinchu, Taiwan

8) H. Yamaoka, Y. Yamamoto, and J. Mizuki, “Role of valence fluctuation on the Ce-based heavy fermion superconductors studied by resonant x-ray emission spectroscopy”, The 9th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, E1, November 22-26 2015, National Synchrotron Radiation Center, Hsinchu, Taiwan

9) 山本義哉, 山岡人志, 吉田雅洋, 太田雄, 石井啓文, 平岡望, Ku-Ding Tsuei, Jung-Fu Lin, 石井賢司, 山浦淳一, 飯村壮史, 松石聡, 細野秀雄, 水木純一郎, “鉄系超伝導体 LaFeAsO_{1-x}H_x の高圧下での X 線回折と Fe Kβ X 線発光分光測定”, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16-19 日, 関西大学千里山キャンパス

〔図書〕(計 0 件)
〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
研究成果が、SPring-8 のホームページで発表された。

SPring-8 Press Release

2016 年 08 月 09 日

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2016/160809/

博士論文

本研究の主要な部分は、関西学院大学大学院生だった山本義哉が主体となって行ったものであり、博士論文としてまとめられた。
山本義哉「放射光 X 線による高圧下 FeSe 系超伝導体の研究」関西学院大学理工学研究科 2018 年 3 月。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山岡 人志 (YAMAOKA HITOSHI)
国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員
研究者番号: 30239850

(2) 研究分担者

水木純一郎 (JUNICHIRO MIZUKI)
関西学院大学理工学研究科・教授
研究者番号: 90354977

(3) 研究分担者

佐藤 仁 (HITOSHI SATO)
広島大学・放射光科学研究センター・准教授

研究者番号：90243550

(4)連携研究者

加賀山朋子 (TOMOKO KAGAYAMA)

大阪大学・極限量子科学研究センター・准教授

研究者番号：40274675

(5)連携研究者

竹下 直 (NAO TAKESHITA)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：60292760

(6)連携研究者

島田賢也 (KENYA SHIMADA)

広島大学・放射光科学研究センター・教授

研究者番号：10284225