

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540355

研究課題名(和文)

10GPa級高圧下磁化測定を中心にした

強相関化合物の圧力誘起物性の研究と探索

研究課題名(英文)

Exploration for Exotic Superconductivity and novel electronic state in Some Strongly Correlated Electron Compounds by DC Magnetic Measurements under 10 GPa Class High Pressure

研究代表者

三好 清貴 (MIYOSHI KIYOTAKA)

島根大学・総合理工学部・准教授

研究者番号：10294365

研究成果の概要(和文)：

小型ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下磁化測定により  $\beta$  型パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ), 鉄系超伝導体  $\text{FeSe}_x$  および  $\text{LiFeAs}$  の圧力下超伝導を調べた。それぞれの系において非常に特徴的な  $T_c$  の圧力依存性を見出すことに成功した。また層状酸化物  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系において  $\text{Li}$  の拡散開始温度  $T_F$  と  $\text{Li}$  量  $x$  の関係を見出し、 $0.46 \leq x \leq 0.71$  で見られた  $T_s=155\text{ K}$  における一次相転移は  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  の電荷整列相の発現に対応することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：

Characteristic pressure dependences of  $T_c$  have been successfully revealed by DC magnetic measurements under high pressure up to 10 GPa for  $\beta$  pyrochlore oxide  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ), iron pnictide superconductor  $\text{FeSe}_x$  and  $\text{LiFeAs}$  using miniature diamond anvil cell combined with commercial SQUID magnetometer. It has been also found that the first order transition at  $T_s=155\text{ K}$  for  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.46 \leq x \leq 0.71$ ) strongly correlates with the ordering of  $\text{Li}$  ions below  $T_F=130\text{ K}$ , suggesting the possible charge ordering in  $\text{CoO}_2$  layers below  $T_s=155\text{ K}$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：強相関電子系、鉄系超伝導、高圧力、パイロクロア

## 1. 研究開始当初の背景

パイロクロアやスピネル型酸化物、層状コバルト酸化物等の強相関係物質において近年興味深い物性が多く発見されてきた。具体例を挙げれば、スピネル型  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の重い電子系

的挙動[1]、層状酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  における電荷秩序相( $x=0.5$ )[2]、スピン密度波( $x \geq 0.75$ )[3]、重い電子系の挙動( $x=0.7 \sim 0.75$ )[4]、さらに層間に水分子が挿入された  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  における超伝導( $T_c=5\text{ K}$ )[5]、 $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ )

Rb, Cs)パイロクロアにおける超伝導( $T_c=3.3\sim 9.6$  K) [6]などである。また、最近では FeAs 層を舞台とする超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $T_c=26$  K) [7]と  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $T_c=55$  K) [8]の発見が相次いで報告され、それを皮切りに (Ba, K) $\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c=38$  K) [9]、 $\text{LiFeAs}$  ( $T_c=18$  K) [10]、 $\text{FeSe}$  ( $T_c=8$  K) [11]などの鉄系超伝導体が短期間のうちに発見・報告され、一大ブームを巻き起こしつつある。これらの系は、 $T_c$ が高いだけでなく本来強磁性で超伝導を壊すはずの鉄が含まれている点が興味深い。銅酸化物高温超伝導の場合と類似して、鉄の磁気状態が高い  $T_c$  をもつ超伝導の発現に関係している可能性がある。研究はまだ始まったばかりであり、今後さらなる  $T_c$  の上昇や新しい物理の発見が期待される。

- [1] S. Kondo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3729.
- [2] M. L. Foo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 247001.
- [3] T. Motohashi *et al.*, Phys. Rev. B **67** (2003) 064406.
- [4] K. Miyoshi *et al.*, Phys. Rev. B **69** (2004) 132412.
- [5] K. Takeda *et al.*, Nature (London) **424** (2003) 53.
- [6] S. Yonezawa *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **16** (2004) L9.
- [7] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128** (2008) 10012.
- [8] X. H. Chen *et al.*, Nature **453** (2008) 761.
- [9] M. Rotter *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 107006.
- [10] X. C. Wang *et al.*, arXiv: 0806. 4688.
- [11] F. C. Hsu *et al.*, arXiv: 0807. 2369.

## 2. 研究の目的

本研究の主な目的はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた 10 GPa 程度を上限とする高圧力下磁化測定を手段として、新奇超伝導状態の圧力効果に関する研究を行うことである。具体的には、①  $\beta$  型パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A=K, Rb, Cs) に対して  $T_c$  の圧力依存性を精密に調べ、ラットリングと超伝導の関係を考察すること②  $\text{FeSe}$  と  $\text{LiFeAs}$  を中心として、 $T_c$  の圧力依存性を確立し、各系の振舞を相互に比較して超伝導のメカニズムを探ることである。また、物性の宝庫である層状酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系と類似した構造を持つ  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系について純良単結晶試料を作

製し新規物性を開拓することにも取り組む。

## 3. 研究の方法

### ① 圧力下磁化測定

圧力下磁化測定は小型ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を MPMS 磁気測定システム (Quantum Design 社) のサンプルロードに取り付けて DAC ごと磁化を測定することにより実行する。DAC では 2 つの対向したダイヤモンドアンビルにより、CuBe 製ガasket の穴 (直径 0.2 mm) の中の試料を加圧する。圧力校正は試料とともにセットされた鉛の  $T_c$  の変化を基に行う。本研究では、加圧変形処理した強化型ガasket を用いるので 10 GPa までの測定も十分可能である。また、試料空間が非常に小さいが超伝導や強磁性的な系など磁化が比較的大きな試料であれば問題なく測定できる。

### ② $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 単結晶試料の作製方法

フローティングゾーン法により  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  単結晶を作製し、炭酸リチウム等とのイオン交換反応により  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を得る。さらに酸化剤  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  と反応させて Li 脱離を行い、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  を作製する。

## 4. 研究成果

(1)  $\beta$  型パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A=K, Rb, Cs) の圧力下超伝導

図 1 に  $\text{KO}_2\text{O}_6$  の圧力下磁化測定の結果を示す。 $T_c$  (反磁性の出始め) は 0.5 GPa で極大 ( $\sim 10$  K) となり、さらなる加圧で単調に減少している。一方 A=Rb ( $T_c\sim 6.3$  K) や Cs ( $T_c\sim 3.3$  K) の系では、 $T_c$  は加圧ともに上昇するが共通して最大値  $\sim 8.8$  K で頭打ちとなることがわかった[1]。これらの系の  $T_c$  の圧力変化を図 2 にまとめる。特に A=K 系では、 $\text{K}^+$  イオンのラットリングによるフォノンが超伝導に大きな影響を与えていると考えられている。図 2 の振舞は Os パイロクロア超伝導体において本来可能な  $T_c$  が 8.8 K である一方、K 系ではラットリングのために  $T_c$  が 1 K ほど限界値 (8.8 K) よりも増大していることを示唆している[1]。また、同様のことが最近のマイクロ波表面インピーダンスの測定からも示唆されている[2]。

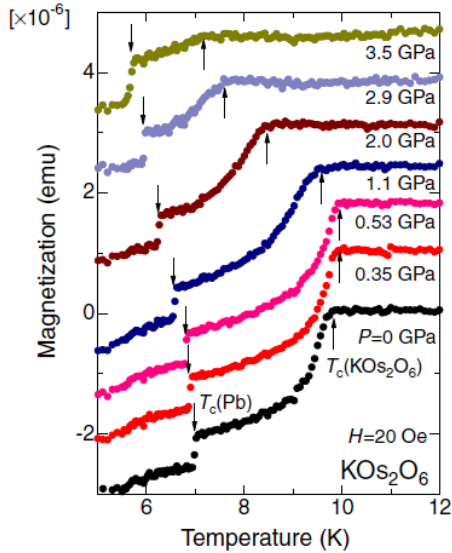


図1 KOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub>における各圧力での磁化の温度変化

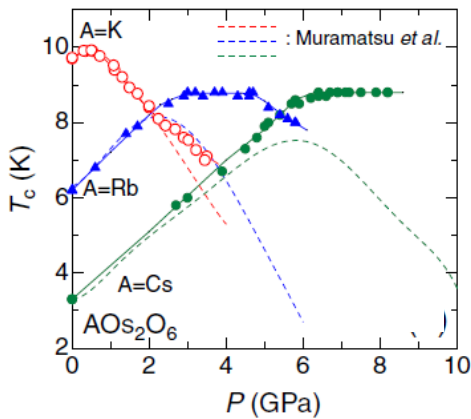


図2 AOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub>系の  $T_c$  の圧力変化

### (2) FeSe<sub>x</sub>系における圧力下超伝導

図3に FeSe<sub>1.0</sub> における各圧力下における磁化の温度変化を示す。図において加圧による  $T_c$  の上昇は 1 GPa 付近までは停滞しているが、2 GPa 以上で急上昇に転ずるのがわかる。より詳細な測定により図4のように  $T_c$  が加圧とともに特徴的な2段階上昇を示し、最大値  $T_c^{\max}$  は 25 K であることが明らかとなった[3]。また、2 GPa 以上における  $T_c$  の急上昇とともに超伝導体積率が急降下しており（挿入図）、高圧下において磁気相と超伝導相が共存している可能性が示唆されている[3]。このような可能性は NMR 測定からも指摘されている[4]。最近では、新しい試料作製法により、異相である hexagonal 相をほぼ完全に除去した FeSe<sub>x</sub> 試料を仕込み組成  $0.80 \leq x \leq 1.00$  で作製し  $T_c$  の圧力依存の真の振舞を調べている。その結果、どの試料においても  $T_c^{\max}$

は 15-20 K と以前の試料よりも低くなり、 $x=0.99-1.00$  の試料では 1 GPa 付近の極大が消失することが明らかとなった。他の文献では  $T_c^{\max}=30$  K と報告するものもあり[5]、 $T_c$  と圧力の関係の試料依存の起源を明らかにすることが今後の課題であり、この系の超伝導機構の解明につながると考えている。

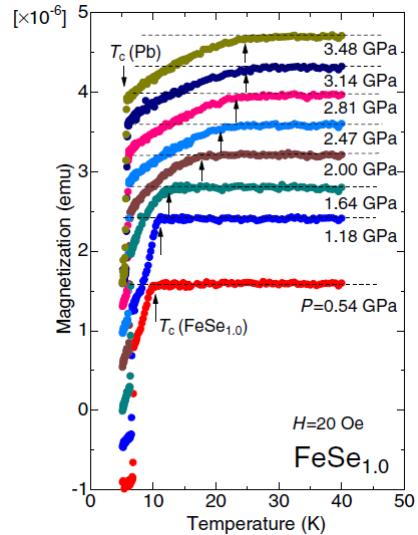


図3 FeSe<sub>1.0</sub> における高圧力下磁化測定

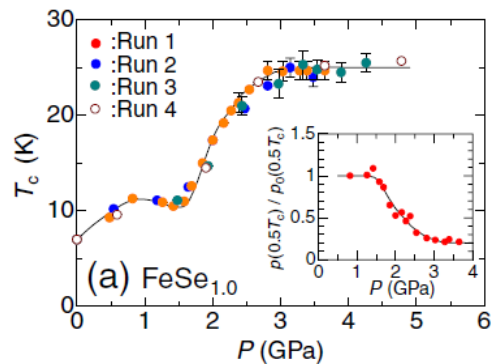


図4 FeSe<sub>1.0</sub> における  $T_c$  の圧力変化

### (3) LiFeAs における圧力下超伝導

LiFeAs においては図5に示すように  $T_c$  が加圧とともに減少し、5-6 GPa 以上で減少が止まり一定値に収束する傾向があることがわかった。FeSe 系においては最近 Fe 層と Se 層の層間距離  $h_{Se}$  と  $T_c$  の圧力変化が定性的に類似しており両者の間に強い相関があることが報告されている[5]。LiFeAs 系においては、最近の高圧下構造解析から Fe 層-As 層の層間距離  $h_{As}$  の圧力変化が 5-6 GPa 以上で飽和する傾向が示唆されており[6]、図5の  $T_c$  の圧

力変化と定性的に類似しているといえる。以上のようにLiFeAsにおいても $T_c$ と $h_{As}$ の間に強い相関があることが明らかになりつつあり、今後さらに測定を繰り返し行い $h_{As}$ の重要性を確立したい。

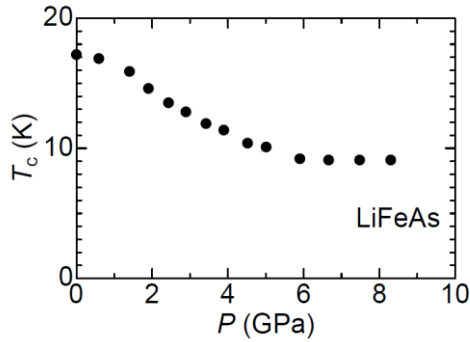


図5 LiFeAsにおける $T_c$ の圧力変化

#### (4) $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の低温物性

本研究では、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の単結晶試料を $0.25 \leq x \leq 1$ の範囲のLi濃度で作製し物性測定を行った[7]。図6、図7に磁化および電気抵抗の温度変化の測定結果をそれぞれ示す。この系ではLi脱離によって $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^6)$ が $\text{Co}^{4+} (t_{2g}^5)$ に置換されホールドープがなされる。その結果として図7で見られるように絶縁体から金属( $x \leq 0.9$ )への転移が起こる。また、 $0.46 \leq x \leq 0.71$ の範囲において、 $T_S \sim 155$  K以下で磁化が鋭く減少し、抵抗が上昇する異常が見られる。この $T_S$ の異常は以前から観測されていたが詳細は謎のままであった。一方、同じく $0.46 \leq x \leq 0.71$ の範囲において $T_F \sim 130$  K以下で徐冷後と急冷後に測定した磁化の大きさに差が見られた。このような異常は $x=0.90$ ,  $0.99$ の試料においては $300 \leq T \leq 400$  Kの温度範囲で見られ、 $^7\text{Li-NMR}$ の線幅が急変(する温度 $T_{MN}$ [8]との比較や $\mu\text{SR}$ による研究[9]との比較からLiイオンの拡散開始温度に対応することがわかった。図8に $T_F$ とLi濃度 $x$ の関係をプロットした。 $T_S$ の転移は $T_F$ の異常(Liイオンの秩序化)を伴っており両者の間には強い相関があるように見える。このことから $T_S$ では何らかの $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の電荷整列相が形成されているのではないかと考えている。今後、 $x$ の変化をもっと小刻みにして詳しく物性を調べつつマイクロな視点から $T_S$ での転移の詳細を解明していく必要がある。

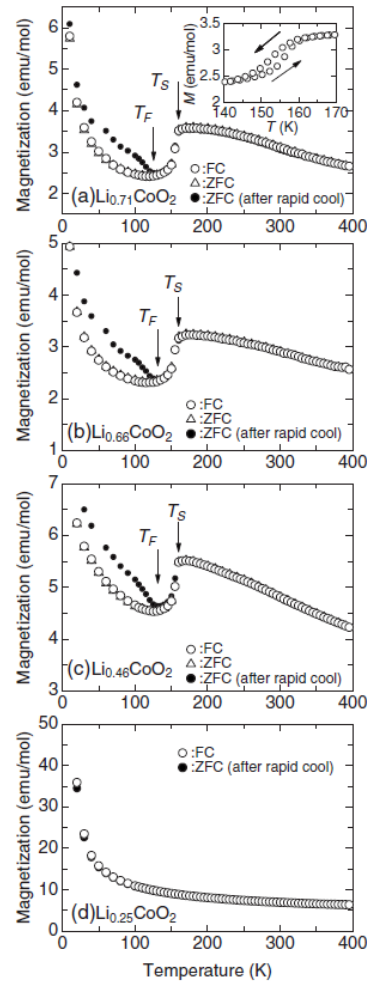


図6  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ における磁化の温度変化

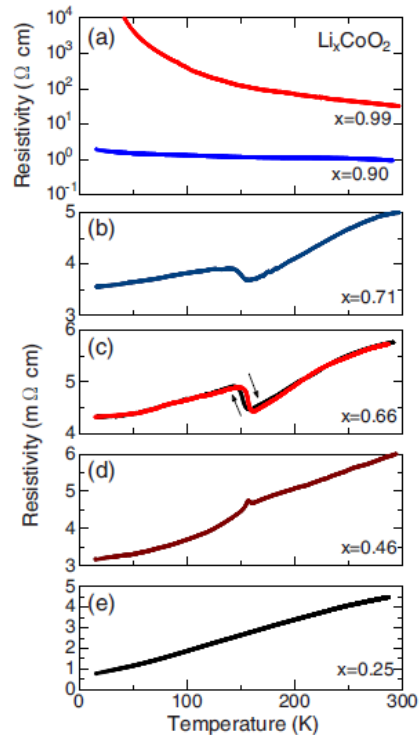


図7  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ における電気抵抗の温度変化

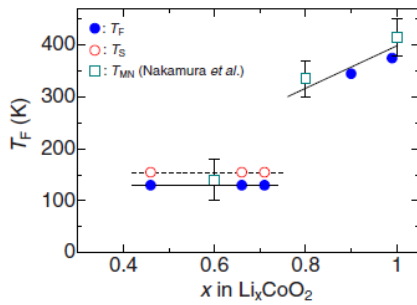


図8  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ における  $T_F$  と  $x$  の関係

- [1] K. Miyoshi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 043704 (2008).
- [2] Y. Shimono *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 257004 (2007).
- [3] K. Miyoshi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **78**, 093703 (2009).
- [4] T. Imai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 177005 (2009).
- [5] H. Okabe *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 205119 (2010).
- [6] M. Mito *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 2986 (2009).
- [7] K. Miyoshi *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 075113 (2010).
- [8] K. Nakamura *et al.*, Solid State Ionics **177**, 821 (2006).
- [9] J. Sugiyama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 147601 (2009).

## 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 7 件)

- ① K. Miyoshi, C. Iwai, H. Kondo, M. Miura, S. Nishigori, and J. Takeuchi, Magnetic and Electronic Properties of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Single Crystals, Physical Review B, **82**, 075113-1-075113-7, 2010, 査読有
- ② K. Ikedo, Y. Wakisaka, T. Mizokawa, C. Iwai, K. Miyoshi, and J. Takeuchi, Electronic structure of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  studied by photoemission spectroscopy and unrestricted Hartree-Fock calculations, Physical Review B, **82**, 075126-1-075126-6, 査読有
- ③ K. Miyoshi, Y. Takaichi, E. Mutou, K. Fujiwara, and J. Takeuchi, Magnetic measurements of FeSe superconductor under high pressure, Journal of Physics, Conference Series, **200**, 012126-012129, 査読有
- ④ K. Miyoshi, Y. Takaichi, E. Mutou, K. Fujiwara, and J. Takeuchi, Anomalous Pressure Dependence of the

Superconducting Transition Temperature in  $\text{FeSe}_{1-x}$  Studied by DC Magnetic Measurements, Journal of the Physical Society of Japan, **78**, 093703-093706, 2009, 査読有

- ⑤ K. Miyoshi, H. Kondo, M. Miura, C. Iwai, K. Fujiwara, and J. Takeuchi, Magnetic and Transport Properties of Layered  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Single Crystals, Journal of Physics, Conference Series, **150**, 042129-042132, 2009, 査読有
- ⑥ K. Miyoshi, Y. Takaichi, and J. Takeuchi, Anomalous Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature in the  $\beta$ -pyrochlore  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ , Journal of Physics, Conference Series, **150**, 052165-052168, 2009, 査読有
- ⑦ K. Miyoshi, Y. Takaichi, Y. Takamatsu, M. Miura, and J. Takeuchi, Superconducting Transition in the  $\beta$ -Pyrochlore  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A = Cs, Rb, K) under Pressure, Journal of Physical Society of Japan, **77**, 043704-043707, 2008, 査読有

[学会発表] (計 17 件)

- ① K. Miyoshi, S. Ogawa, K. Fujiwara, J. Takeuchi, DC Magnetization Measurements of Iron-Based layered Superconductor  $\text{Li}_x\text{FeAs}$  under High Pressure, 5<sup>th</sup> Asian Conference on High Pressure Research, 2010年11月8日, 松江市くにびきメッセ
- ② E. Mutou, Y. Takaichi, K. Miyoshi, K. Fujiwara, J. Takeuchi, DC Magnetization Measurements of  $\text{FeSe}_x$  under High Pressure, 5<sup>th</sup> Asian Conference on High Pressure Research, 2010年11月8日, 松江市くにびきメッセ
- ③ 武藤絵里子、三好清貴、藤原賢二、竹内潤, FeSe系およびFe(Se, Te)系超伝導体の高圧下磁化測定II, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月23日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
- ④ 池戸一道, 須田山貴亮, 脇坂祐輝, 溝川貴司A, 岩井千佳, 三好清貴, 竹内潤, N.L.Saini, 有田将司, 生天目博文, 谷口

- 雅樹、池戸一道、三好清貴、竹内潤、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 単結晶の電子状態2, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月26日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
- ⑤ 岩井千佳, 三好清貴, 藤原賢二, 竹内潤, 西郡至誠,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 単結晶の低温物性, 日本物理学会 第65回年次大会, 2010年3月22日, 岡山大学 (岡山市)
- ⑥ 武藤絵里子, 三好清貴, 藤原賢二, 竹内潤, FeSe系およびFe (Se, Te) 系超伝導体の高圧下磁化測定, 日本物理学会 第65回年次大会, 2010年3月20日, 岡山大学 (岡山市)
- ⑦ 小川紗季, 三好清貴, 藤原賢二, 竹内潤,  $\text{Li}_x\text{FeAs}$ の高圧下磁化測定, 日本物理学会 第65回年次大会, 2010年3月20日, 岡山大学 (岡山市)
- ⑧ 池戸一道, 須田山貴亮, 脇坂祐輝, 溝川貴司, 岩井千佳, 三好清貴, 竹内潤, H.Wadati, G.A.Sawatzky, D.G.Hawthorn, T.Z.Regier,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 単結晶の電子状態, 日本物理学会 第65回年次大会, 2010年3月22日, 岡山大学 (岡山市)
- ⑨ 池戸一道, 脇坂祐輝, 溝川貴司, 岩井千佳, 三好清貴, 竹内潤,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 単結晶の光電子分光, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月26日, 熊本大学 (熊本市)
- ⑩ 武藤絵里子, 高市裕大, 三好清貴, 藤原賢二, 竹内潤, FeSe系超伝導体の高圧下磁化測定, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月26日, 熊本大学 (熊本市)
- ⑪ 小川紗季, 三好清貴, 藤原賢二, 竹内潤,  $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  (R=La, Sm)の高圧下磁化測定, 日本物理学会 2009年秋季大会, 2009年9月26日, 熊本大学 (熊本市)
- ⑫ 岩井千佳, 三好清貴, 藤原賢二, 竹内潤, 西郡至誠,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 単結晶の低温物性III, 日本物理学会 2009年秋季大会, 2009年9月26日, 熊本大学 (熊本市)
- ⑬ K. Miyoshi, Y. Takaichi, E. Mutou, K. Fujiwara and J. Takeuchi, Magnetic measurements of FeSe superconductor under high pressure, International Conference on Magnetism, 2009年7月30日, カールスルーエ (ドイツ)
- ⑭ 岩井千佳, 三好清貴, 藤原賢二, 竹内潤,

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 単結晶の低温物性II, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009年3月27日, 立教大学

- ⑮ 高市裕大, 三好清貴, 藤原賢二, 竹内潤, 高圧下帯磁率測定による $\beta$ 型パイロクロア酸化物超伝導体 $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A=K, Rb, Cs)の $T_c$ の圧力依存性III, 日本物理学会2008年秋季大会, 2008年9月21日, 岩手大学
- ⑯ K. Miyoshi, Y. Takaichi, and J. Takeuchi, Anomalous Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature in the  $\beta$ -pyrochlore  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ , 25th International conference on Low Temperature Physics, 2008年8月8日, アムステルダム (オランダ)
- ⑰ K. Miyoshi, H. Kondo, M. Miura, C. Iwai, K. Fujiwara, and J. Takeuchi, Magnetic and Transport Properties of Layered  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Single Crystals, 25th International conference on Low Temperature Physics, 2008年8月8日, アムステルダム (オランダ)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三好 清貴 (MIYOSHI KIYOTAKA)  
島根大学・総合理工学部・准教授  
研究者番号: 10294365

### (2) 連携研究者

竹内 潤 (TAKEUCHI JUN)  
島根大学・総合理工学部・教授  
研究者番号: 00135899