

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20840037

研究課題名（和文）超高压力技術を用いた鉄系新高温超伝導体の異常な圧力効果に関する研究

研究課題名（英文）High Pressure Studies on Iron-based Superconductors

研究代表者

岡田 宏成（OKADA HIRONARI）

日本大学・文理学部・助教

研究者番号：40508751

研究成果の概要（和文）：新たに発見された鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ およびその関連物質 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ 、 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ について、超伝導転移の圧力効果を系統的に調査した。 LaFeAsO と CaFeAsF は共に圧力下で超伝導転移を示し、 CaFeAsF (29K) の方が LaFeAsO (21K) よりも超伝導転移が高いことから、 CaFeAsF は更なる高温超伝導体を目指す上での有効な母物質であることがわかった。 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ は Te 濃度が増すにつれ圧力による超伝導転移温度の上昇が抑えられることがわかった。これは、 Te 置換による構造不安定性が起因していると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We have performed systematic investigation of pressure effect on superconductivity of iron-based compounds $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and related compounds $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ and $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$. We found that LaFeAsO and CaFeAsF show superconducting transition under high pressure. The transition temperature in CaFeAsF (29K) is higher than that in LaFeAsO (21K), suggesting that CaFeAsF is considered as a candidate parent compound for realizing higher transition temperature. Pressure effect on superconducting transition temperature in $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ is suppressed with increasing Te concentration. This result suggests that the structural instability in $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ is enhanced by Te substitution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,280,000	384,000	1,664,000
2009年度	1,090,000	327,000	1,417,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,370,000	711,000	3,081,000

研究分野：超伝導、高圧物性

科研費の分科・細目：数物系科学、物性Ⅱ

キーワード：鉄系超伝導、圧力効果、圧力誘起超伝導

1. 研究開始当初の背景

2008年初めに発見された鉄を含む層状化合物 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は、 $x=0.11$ で超伝導転移 $T_c = 26 \text{ K}$ に達する。この物質は、 LaO 層と FeAs

層が c 軸方向に積み重なった構造をとり、 O の一部を F で置換することで、電子ドーピングにより超伝導が出現する。これらの特性は、銅酸化物高温超伝導体と類似しているが、磁性

元素である Fe を含むことや、Fe は As が作る四面体サイトを占めることなど、銅酸化物高温超伝導体との相違性も持ち合わせている。この $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ に圧力を印加すると、超伝導転移温度は 4GPa で 43K にまで上昇することが、その発見後すぐに報告された。この圧力効果は銅酸化物高温超伝導体と比較しても極めて大きく、鉄系超伝導体が圧力に非常に敏感であることを示唆した。また、F 濃度、すなわち電子ドープ量によっても圧力効果の大きさが全く異なる。これらの結果は、銅酸化物系で考えられているような、圧力によるキャリア濃度の変化のみでは理解できない現象であり、鉄系超伝導体の圧力効果は、これまでとは全く異なる支配因子に起因している可能性がある。しかしながら、研究開始当初は、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のみならず、その物質群という意味でもほとんど物性研究が行われた例がなく、外部圧力に対する結晶構造の変化など、圧縮に対する基本的データすらない状況であった。

2. 研究の目的

上記の研究背景からもわかるように、鉄系超伝導体は圧力に非常に敏感であり、その圧力効果の起源を解明することは、鉄系超伝導の発現メカニズムを理解する上でも重要な情報を与えるだけでなく、更に高い T_c を示す物質開発への指針を与えると期待できる。物理現象としての学術的興味のみならず、更なる高 T_c の可能性から応用面においても、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の発見は世界的にインパクトを与え、多くの研究者がその研究に着手し始めた。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ および関連物質に対する物性研究への関心が世界中で高まる中、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のみならず、その関連物質を含めた圧力効果に関する系統的かつ詳細な研究は急務であり、鉄系超伝導体を示す異常な圧力効果の起源を明らかにすることは、世界的研究競争に打ち勝つ上でも極めて重要であると考え、この研究を計画した。

3. 研究の方法

主な着目物質として、鉄系超伝導体として最初に発見された $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 、およびその関連物質として、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と同じ結晶構造を有する $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ 、鉄系超伝導体の中で最もシンプルな結晶構造をとる $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ を取り上げた。

測定方法は主に電気抵抗測定を、ピストンシリンダー型圧力セル、ダイヤモンドアンビルセルを用いて、それぞれ 3GPa まで、30GPa までの圧力で行った。また、必要に応じて、東京大学物性研究所のキュービックアンビルプレスを使用して、12GPa までの圧力下で電気抵抗および交流磁化率の測定を行った。

圧力の印加に伴う結晶構造の変化に対す

る情報を得るために、放射光を用いた高圧低温下における粉末 X 線回折実験を、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL18C および SPring-8 の BL10UX を使用して行った。

4. 研究成果

(1) LaFeAsO の圧力誘起超伝導

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の母物質である LaFeAsO は 160K 付近で正方晶から単斜晶への構造相転移を示し、その少し低温で反強磁性転移を示すため、超伝導転移を示さない。図 1 に示すように、この物質に圧力を印加すると、構造相転移に伴う抵抗異常は低温側にシフトし、圧力により構造相転移が抑制されることがわかった。また、低温では電気抵抗の急激な減少を示し、12GPa でゼロ抵抗を観測した。圧力下における電気抵抗の減少は、通常の超伝導転移のそれよりもブロードであったが、その抵抗減少は磁場効果、電流効果を示すことを確認し、さらに交流磁化率では反磁性シグナルを観測したことから、圧力誘起超伝導転移による抵抗減少であると結論付けた。この圧力誘起超伝導転移の発見は、1111 系と呼ばれる物質群のなかで初めての発見である。

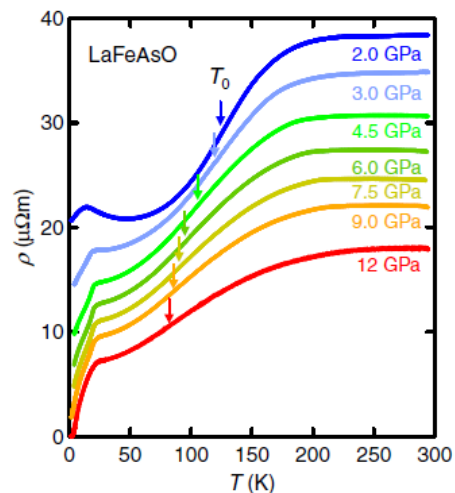


図 1 圧力下における LaFeAsO の電気抵抗の圧力依存性④

放射光を用いた高圧低温粉末 X 線回折実験の結果、正方晶から単斜晶への構造相転移は圧力により直線的に低温側にシフトし、10GPa 以上では、低温まで正方晶を保つことがわかった。10GPa では、圧力誘起超伝導転移温度が最大の 21K を示すことから、 LaFeAsO の構造相転移の消失と圧力誘起超伝導の出現が関連していることが明らかとなった。

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

$\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ は、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を同種の物質であり、 LaO 層が CaF 層に入れ替わった結晶構造をとる。 CaFeAsF は、120K 付近で正方晶から斜方晶への構造相転移を示し、わずか

に低温で反強磁性転移を示す。圧力を印加すると、LaFeAsO と同様に、構造相転移は抑制され、5GPa で消失する。構造相転移の消失は、圧力に対して不連続であり、一次転移的に消失していると考えられる。また、5GPa 以上では、急峻な抵抗減少を示し、ゼロ抵抗を観測した。これにより、CaFeAsF においても圧力誘起超伝導転移が起こることを発見した (図 2)。CaFeAsF の圧力誘起超伝導転移温度は 5GPa で 29K を示し、LaFeAsO の 21K よりも高い。この結果は、CaFeAsF は更に高い超伝導転移温度を実現するための母物質と成りえることを示唆している。

CaFeAsF に Co を置換し、常圧下で超伝導転移を示す $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ は、圧力による転移

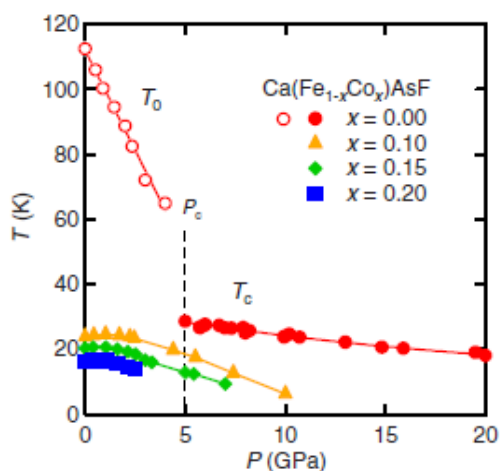


図 2 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ の温度-圧力相図①

温度の上昇は観測されたが、1GPa 以下の低圧領域でかつ、その上昇幅は 1K 以下と非常に小さい (図 2)。さらに、その上昇幅は Co 濃度と共に減少する。同じ結晶構造で、同じ電子ドーピングによる超伝導である $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は、F 濃度が増すにつれ、圧力による転移温度の上昇幅は大きくなり、 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ とは全く異なる圧力効果を示す。この原因は、元素置換の位置によると考えられる。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の場合、LaO 層の元素置換によって電子をドーピングしているが、 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ の場合は、超伝導を担っている FeAs 層の元素置換によって電子をドーピングしている。そのため、伝導層に結晶歪が生じ、それが超伝導を不安定化していると考えられる。実際に、他の物質をみても、Co 置換による超伝導転移温度は低い。従って、 CaFeAsF の CaF 層からの間接的なドーピングに成功すれば、更に高い転移温度が実現するものと期待される。

(3) $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ の圧力効果と FeTe の圧力誘起逐次相転移

現在発見されている鉄系超伝導体の中で、最もシンプルな結晶構造をもち、最も圧力に敏感である "11" 型鉄系超伝導体 FeSe の関

連物質である $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ の圧力効果を系統的に調査した。この系では、FeTe を除き超伝導転移を示す。これらの超伝導転移は、 $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ では 2.5GPa で 14K から 26K と大きな上昇を示す。しかしながら、Te 濃度の高い $\text{Fe}(\text{Se}_{0.25}\text{Te}_{0.75})$ では、超伝導転移は 0.5GPa でわずかに上昇するものの、それ以上では超伝導転移は単調に低下した。また、更に Te 濃度の高い $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})$ では 1GPa まで超伝導転移は圧力変化を示さず、それ以上で低下した。 $\text{Fe}(\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.9})$ においては、超伝導転移は低下するのみで 1GPa 以上では超伝導転移が観測されなくなった。このように、 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ では、圧力により超伝導転移は上昇するものの、Te 濃度によって超伝導転移の正の圧力効果は抑制されることがわかった。鉄系超伝導体の転移温度は、プニクトゲンもしくはカルコゲンの Fe 面からの高さ大きく影響すると考えられている。このような結晶構造パラメータが $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ の超伝導転移の圧力効果に起因していると考えられる。一方、 $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ の高压低温 X 線回折の結果では、超伝導転移が低下を示す 3GPa 以上では斜方晶から単斜晶へと変化することが報告されている。この結果を考慮すると、斜方晶では超伝導転移は圧力により上昇するが、単斜晶では低下することになる。従って、本研究の結果とあわせると、Te 濃度の増加によって単斜晶をとる高压相が低压側にシフトすることで、その超伝導転移の圧力効果を抑制していると考えられる。実際に、常圧下での低温 X 線回折実験によって、FeTe は低温で単斜晶を示すことが報告されている。

常圧低温下で単斜晶へと転移する FeTe は、単斜晶への構造相転移と同時に反強磁性転移も誘発するため、超伝導転移を示さない。圧力の印加により、構造相転移・反強磁性転移はわずかに抑制されるが、完全に消失する前に、新たな抵抗異常が複数観測された。抵抗測定で見られた複数の抵抗異常を示す温度では、磁化測定においても異常が見られ、圧力誘起相転移を示していると考えられる。これらの抵抗異常を温度-圧力相図にまとめると、1~2GPa、60K 以下で一番目の高压相が現れ、2GPa 以上で 2 番目の高压相が出現していると考えられる (図 3)。2 番目の高压相が出現すると思われる温度は 10GPa 以上では室温以上になっていることが、ダイヤモンドアンビルセルを用いた測定によって明らかとなった。2 つの高压相の出現に関しては、その原因は明らかとなっていないが、"11" 型が構造不安定性をもっていることを考えると、構造相転移に起因していると考えられる。また、磁化測定においても異常がみられることから磁気転移も関連していると考えられる。20GPa までの測定を行ったが、圧力誘起超伝導転移は観測されなかった。この結

果も、高压における相転移が超伝導の出現を抑制しているものと考えられる。

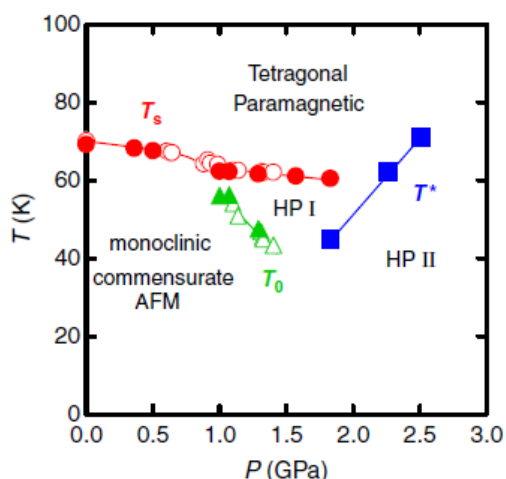


図3 FeTeの温度-圧力相図②

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 14 件) 全て査読有り

- ① H. Okada, H. Takahashi, S. Matsuishi, M. Hirano, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Takahashi, Pressure dependence of the superconductor transition temperature of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ compounds: A comparison with the effect of pressure on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. B* 81 (2010) 054507.
- ② H. Okada, H. Takahashi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, H. Takahashi, Successive phase transitions under high pressure in $\text{FeTe}_{0.92}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 083709.
- ③ H. Okada, Y. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, H. Takahashi, T. Watanabe, H. Yanagi, Y. Kamihara, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, S. Nakano, T. Kikegawa, Pressure effects on superconducting and structural properties for nickel-based superconductors LaNiXO ($X = \text{P}, \text{As}$), *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) Sppl. C 119-120.
- ④ H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. kamihara, M. Hirano, M. Hosono, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Superconductivity under high pressure in LaFeAsO , *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 113712.

[学会発表] (計 22 件)

- ① 岡田宏成ら、 $\text{FeTe}_{0.92}$ の圧力下粉末 X 線回折、日本物理学会、2009 年 9 月 26 日、熊本大学
- ② H. Okada et al., Effect of high pressure on superconductivity in Co-doped CaFeAsF , International Conference on Materials and Mechanisms of superconductivity, Sep. 9, 2009, Shinjuku, Tokyo
- ③ H. Okada et al., Pressure effect on iron-based superconductor $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$, International Conference on Magnetism, July 28, 2009, Karlsruhe, Germany
- ④ 岡田宏成ら、Co 置換型 FeAs 系超伝導体 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ の圧力効果、日本物理学会、2009 年 3 月 28 日、立教大学
- ⑤ 岡田宏成ら、オキシニクタイト化合物 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と SmFeAsO の圧力効果、高压討論会、2008 年 11 月 13 日、姫路商工会議所
- ⑥ 岡田宏成ら、Ni 系オキシニクタイト超伝導体 LaNiXO ($X = \text{P}, \text{As}$) の圧力効果、2008 年 9 月 21 日、岩手大学
- ⑦ 岡田宏成ら、Fe 系オキシニクタイト LaFeAsO の高压物性、日本物理学会、2008 年 9 月 20 日、岩手大学

[その他]

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 宏成 (OKADA HIRONARI)

日本大学・文理学部・助教

研究者番号：40508751

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし