

## 2-5 鉄ニクタイト化合物の圧力効果

- 代表者 高橋博樹 (物理・物理生命, 教授)
- 分担者 久保康則 (物理・物理生命, 教授)
- 岡田宏成 (物理・物理生命, 助教)

### 【研究の概要および結果】

#### 1. 研究の目的と概要

2008年2月に東工大細野グループによって発見された鉄ニクタイト化合物超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $T_c=26\text{K}$ ) は、銅酸化物高温超伝導体以来の新しい高温超伝導体として世界中の物性科学者の関心を集めている。我々のグループは、超伝導転移温度  $T_c$  が  $4\text{GPa}$  ( $4$  万気圧) で、銅酸化物超伝導体を除いて最高の  $43\text{K}$  まで上昇することを発見した。この実験結果が世界に与えたインパクトは大きく、英国ネイチャー誌に発表するとともに、細野グループとプレス発表を行い、朝日、読売、日経産業、日刊工業などの一般紙に記事が掲載された。このような  $T_c$  の圧力効果は、従来の物質と比較しても非常に大きく、この起源を明らかにすることで、他の超伝導体との比較や、現在様々な議論のある超伝導発現メカニズムについての手がかりが得られることが期待される。言い換えると、物質についての「新概念」創製により基礎科学発展に寄与することが可能である。また、圧力による  $T_c$  の上昇を新しい超伝導状態を得る手段とみなせば、圧力効果は「新物質」開発と同じ成果をもたらすと考えられる。すなわち、 $T_c$  の圧力効果から、「新物質」合成の指針を得ることができる。このように、本研究では、圧力下でのさまざまな物性測定手法を駆使することで、新超伝導体の超伝導発現メカニズム解明への糸口を見つけ、また新規超伝導体開発に関する「新物質」合成の指針を得ることを目的とする。本研究では、①様々な鉄ニクタイト系超伝導体の  $T_c$  の圧力効果のデータを蓄積する、②電子状態を調べるため、X線回折による高圧下の結晶構造決定をおこなう、③超伝導を示さない周辺物質に圧力を加え、新規な圧力誘起超伝導物質を調べる、というアプローチで研究を進める。

また、鉄系超伝導体は、電子相関効果の強い物質であり、超伝導メカニズムの理論な解析を難しくしている。同様に電子相関効果の強い系である化合物  $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$  ( $T=\text{Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir}$ ) は重い電子系の振る舞いをし、Ybの配置から高濃度近藤系とみなされ注目を集めている。つまり、RKKY相互作用と近藤効果の拮抗として他に例のない特性を示すことが期待される。実際、 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  は比熱係数が  $7900\text{mJ/K}^2$  と類を見ない値をとる。また、 $T=\text{Co, Ir}$  については量子臨界点近傍の電子状態となる報告が最近なされている。これらの電子系の電子状態を第一原理計算により評価し、f-電子状態の特徴を明らかにする。

#### 2. 研究の結果

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  をはじめとする1111系鉄系超伝導体のなかでCo置換で超伝導を示す  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$  は高い  $T_c$  を期待された物質の一つである。 $\text{CaFeAsF}$  はCoをドーブすることで超伝導を示すが、圧力を加えても超伝導を示す(圧力誘起超伝導)。異なるCo濃度を持つ  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$  に対し、それぞれ  $T_c$  の圧力効果を測定したところ、それぞれ  $T_c$  はわずかに上昇し、さらに高圧で減少する結果が得られた。この  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$  の中で高圧下で最も高い  $T_c$  を示したのはCoをドーブしていない  $\text{CaFeAsF}$  であった。また、最も高い  $T_c > 50\text{K}$  をもつ

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  について、いくつかのxの物質に対し  $T_c$  の圧力効果を測定した。 $T_c$  が高い物質は圧力下で  $T_c$  は減少するが、 $T_c$  の低い物質は逆に上昇する傾向が見られた。

鉄を含まないが同じ構造を持つ周辺物質の  $\text{LaCoXO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $X=\text{P, As}$ ) は超伝導を示さず1気圧では強磁性体である。磁性の圧力効果を調べたところ強磁性転移温度は圧力で上昇することがわかった。

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  について組成比を変えながら  $T_c$  の圧力効果を測定した。 $T_c$  は圧力で大きく上昇するが、超伝導を示さない  $\text{FeTe}$  は高圧下でも  $20\text{GPa}$  という高い圧力まで超伝導を示さなかった。 $\text{FeTe}$  については低温高圧下でX線回折

実験を行い、温度－圧力相図を作成した。高圧下で結晶構造転移があることがわかった。

局所密度近似内でLMTO-ASAによる第一原理計算を $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$  ( $\text{T}=\text{Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir}$ ) について行い、次の結果を得た。1.  $J=7/2$ のf-電子状態がフェルミ準位 ( $E_F$ ) 直下に位置し、そのバンド幅から $\text{T}=\text{Fe, Ru, Os}$ 系 (Fe系) と $\text{T}=\text{Co, Rh, Ir}$ 系 (Co系) に分類できた。Co系がFe系よりバンド幅が狭く、より $E_F$ に接近し、近藤温度が低くなることを示唆し、帯磁率、電気抵抗、比熱等の実験結果とシステマティックになっている。2. フェルミ面の計算から測定されたド・ハースファン・アルフェン (dHvA) 振動が再現された。特に、 $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ については、観測されたdHvA振動の角度依存と対応が見られた。

### 3. 研究の考察・今後の課題

1111系鉄系超伝導体の中で高い $T_c$ を示す $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は、超伝導を示さない $\text{LaFeAsO}$ にCoをドーピングすることで超伝導を示すが、 $T_c$ は $\text{CaFeAsF}$ にCoをドーピングした場合に比さほど大きく上昇しない。一方、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $T_c$ は圧力に対し非常に大きく増加することから、 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ に圧力を加えることで大きな $T_c$ の増大が期待された。しかしながら、実験結果からは期待よりも $T_c$ の増大が小さかった。このことは、Coによる不純物効果の影響で $T_c$ が抑えられていたものと推察される。また、超伝導を示さない母物質の $\text{LaFeAsO}$ と $\text{CaFeAsF}$ はそれぞれ高圧下で圧力誘起超伝導を示すが、 $T_c$ はそれぞれ、21Kと29Kである。この結果から $\text{CaFeAsF}$ に元素置換 (FeAs面以外) や圧力印加を行った方が、高い $T_c$ に到達する可能性があるように思われる。

50Kを超える $T_c$ を持つ $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ については圧力で $T_c$ が低下するが、F濃度が低く、比較的低い $T_c$ を持つ物質は圧力で $T_c$ が増加した。 $T_c$ の圧力効果がF濃度により異なる原因を調べるために、高圧下での結晶構造解析実験を行う予定である。また、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $T_c$ の大きな圧力効果を調べるために、低温高圧下でX線回折実験を行った。X線回折実験から、物質内の原子間距離、ボンド角度などの結晶構造パラメータを求め、電子状態の検討を行う予定であるが、試料のクオリティが悪く、精密解析はまだ進んでいない。ノンドープの $\text{LaFeAsO}$ の構造相転移温度の決定は行うことができ、低温での構造相転移温度の圧力効果を求めることができた。

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ はTe濃度を増加させると $T_c$ が上昇する傾向があるので、Teが100%の $\text{FeTe}$ で高い $T_c$ が期待されたが、 $\text{FeTe}$ は超伝導を示さない。そこで、圧力によって電子状態を変化させ、高い $T_c$ を得ることを期待したが20GPaまでの高圧下では、超伝導を示さないことがわかった。また、 $\text{FeTe}$ の電気抵抗、帯磁率測定から、相転移に対応する異常が観測され、これらの測定と、低温高圧下でのX線回折実験から温度－圧力相図を作成した。高圧下では1111系や122系と異なり超伝導を示さず、別の結晶構造に相転移することがわかった。

以上の物質に対し、今後は、低温高圧X線回折実験から、原子間距離、ボンド角度などの結晶構造パラメータを求め、 $T_c$ の圧力効果についての機構を明らかにしていく予定である。

$\text{Yb}$ 化合物 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$  ( $\text{T}=\text{Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir}$ ) のLDA内での第一原理計算の結果、f-電子間の相互作用を評価するベースが得られたので、それらの相関効果をきちんと求め、この系の特性を明らかにしたい。

### 4. 研究発表

#### 研究発表

- (1) Study of Matter at Extreme Conditions (SMEC2009) (2009年3月28日-4月2日 : Miami-Western Caribbean) “Pressure effect of superconducting oxypnictide  $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $\text{R}=\text{La, Sm}$ ) and related materials “ (招待講演)
- (2) International Workshop on the Search for New Superconductors (5月12日-16日, 葉山, 神奈川県) “Pressure Effect of Superconducting Oxypnictide  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  and  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ ”
- (3) 第2回JST, TRIP全体会議 (7月10日-11日 富士ソフトアキバプラザ) 「Co置換型鉄ニクタイト系超伝導体

Ca (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>) AsF の圧力効果」

- (4) Joint 22th AIRAPT and 50th High Pressure Conference of Japan (AIRAPT-22 & HPCJ-50) (2009年7月26日-31日 : 国際交流会館, 東京)  
“Pressure effect for superconducting oxypnictide LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> and related materials” (招待講演)  
“Electrical resistivity in filled skutterudite La<sub>x</sub>Rh<sub>4</sub>As<sub>12</sub> at high pressures”
- (5) International Conference on Magnetism (ICM2009) (2009年7月26日-31日 : Karlsruhe, Germany)  
Pressure effect on iron-based superconductors Ca (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>) AsF  
“Electrical resistivity measurement under high pressure for FeTe<sub>0.92</sub>”
- (6) 同志社大学界面現象研究センター第8回研究講演会 (8月5日 同志社大学 京田辺キャンパス) 「鉄系超伝導体の圧力効果」(招待講演)
- (7) 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M<sup>2</sup>S2009) (2009年9月7日-12日, 京王プラザホテル, 新宿)  
“Pressure effect of superconducting oxypnictide SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> and LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>”  
“Effect of high pressure on superconductivity in Co-doped CaFeAsF”  
“Electron tunneling using STM/STS on iron-based oxypnictides”
- (8) 日本物理学会2009年秋季大会 (2009年9月25日-28日 : 熊本大学)  
26aPS-128 「FeTe<sub>0.92</sub> の高圧下粉末X線回折」  
26aPS-130 「Fe (Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>y</sub> の高圧下電気抵抗測定」  
25aRH-7 「鉄系超伝導体のSTM/STS」  
27pRH-55 「高圧下におけるLaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x=0.05) のAs核NMR」  
25aPS-105 「重い電子系YbT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> (T=Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir) の電子状態II」
- (9) 第3回JST, TRIP全体会議 (12月12日-13日 東京大学小柴ホール)  
「Fe (Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>y</sub> の圧力効果」

#### 論文発表

- (1) Pressure enhancement of superconductivity in an iron-based layered compound LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, H.Takahashi, K.Igawa, Y.Takahashi, K.Arii, H.Okada, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, K Matsubayashi, Y Uwatoko, S Nakano, T Kikegawa, J.Phys.: Conference Series 150 (2009) 052257.
- (2) Pressure effects on T<sub>c</sub> of Iron-based Layered Superconductor LaTMPO (TM = Fe, Ni), K.Igawa, K.Arii, Y.Takahashi, H.Okada, H.Takahashi, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hiramatsu, T.Watanabe, H.Yanagi, T.Kamiya, H.Hosono, K.Matsubayashi, Y.Uwatoko, J.Phys.: Conference Series 150 (2009) 052075.
- (3) Pressure studies in filled skutterudite La<sub>0.8</sub>Rh<sub>4</sub>P<sub>12</sub> and LaRh<sub>4</sub>As<sub>12</sub>, K.Arii, K.Igawa, H.Okada, H.Takahashi, M.Imai, M.Akaishi, C.Sekine, J.Hayashi, N.Hoshi, and I.Shirotni, to appear in J.Phys.: Conference Series 150 (2009) 052009.
- (4) Pressure Studies of (La, Sm) FeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> and LaFePO, H.Takahashi, H.Okada, K.Igawa, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, Physica C 469 (2009) 412-417 (1 May 2009).
- (5) High-pressure studies on superconductivity in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> and SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, H.Takahashi, H.Okada, K.Igawa, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, K.Matsubayashi, Y.Uwatoko, Journal of Superconductivity 22 (2009) 595-598. (August 2009).

- (6) High-pressure studies on superconductivity in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  and  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , H.Takahashi, H.Okada, K.Igawa, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, K.Matsubayashi, Y.Uwatoko, *Journal of Superconductivity* 22 (2009) 595-598. (August 2009).
- (7) Successive phase transitions under high pressure in  $\text{FeTe}_{0.92}$ , Hironari OKADA, Hiroyuki TAKAHASHI, Yoshikazu MIZUGUCHI, Yoshihiko TAKANO, Hiroki TAKAHASHI, *J.Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 083709 (4 pages). (August 2009).
- (8) High-Pressure  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer Spectroscopy of  $\text{LaFeAsO}$ , Takateru KAWAKAMI, Takanori KAMATANI, Hironari OKADA, Hiroki TAKAHASHI, Saburo NASU, Yoichi KAMIHARA, Masahiro HIRANO, Hideo HOSONO, *J.Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 123703. (December 2009).
- (9) Anomalous He-gas high-pressure studies on superconducting  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ , W Bi, H B Banks, J S Schilling, H Takahashi, H Okada, Y Kamihara, M Hirano and H Hosono, *New Journal of Physics* 12 (2010) 023005 (8pp).
- (10) 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  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , Hironari Okada, Hiroyuki Takahashi, Satoru Matsuishi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Hiroki Takahashi, *Phys.Rev. B* 81 (2010) 054507.
- (11) Heavy Fermion State in  $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ , S.Yoshiuchi, M.Toda, M.Matsushita, S.Yasui, Y.Hirose, M.Ohya, K.Katayama, F.Honda, K.Sugiyama, M.Hagiwara, K.Kindo, T.Takeuchi, E.Yamamoto, Y.Haga, R.Settai, T.Tanaka, Y.Kubo, Y.Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 123711 (4 pages)