

二段超伝導転移を持つ $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ における圧力相図の解明Investigation for the phase diagram of $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$
showing two Step Superconducting transitions富田崇弘^{1,2}, 高橋博樹², 水口佳一³, 高野義彦^{3,4}, 上床美也¹¹ 東京大学物性研究所 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5² 日本大学文理学部、〒156-8550 世田谷区桜上水 3-25-40³ 首都大学、〒192-0397, 八王子市南大沢 1-1⁴ 物質・材料研究機構 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1Takahiro Tomita^{1,2*}, Hiroki Takahashi², Yoshikazu Mizuguchi³, Yoshihiko Takano^{3,4}Yoshiya Uwatoko¹¹ University of Tokyo, Institute of Solid State Physics, Kashiwanoha 5-1-5, Kashiwa, 277-8581, Japan² Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University, Setagaya, 156-8550, Japan³ Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Metropolitan University, Hachioji, 192-0397, Japan⁴ National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

1 はじめに

鉄系超伝導物質の中で最も単純な結晶構造を持つ FeSe 系 (11 系) は、外部圧力パラメータにより超伝導転移温度 T_c が敏感に変化し、常圧 $T_c = 8$ K から 6 GPa で最大 37 K に達する。[1] この Se 原子の一部をより小さな元素である硫黄 S で置換すると、化学的な圧力を印加することが可能で T_c が上昇する。常圧では $\text{FeSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ ($T_c = 11$ K) が最適組成となる。[2, 3] ここで同組成において、外部圧力制御により更に高い T_c が実現するかが重要な課題となる。

今回、我々は固相反応法により合成された多結晶試料 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) を用いて研究を行った。圧力実験装置はピストンシリンダー型圧力セルとキュービックアンビルを利用して 8 GPa まで静圧下にて電気抵抗測定を行い、圧力温度相図を作成した。[2, 4, 5] 各組成 x の 5~6 GPa で T_c は最大値に達するが FeSe の最大 T_c には及ばない。図 1 で示した $\text{FeSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ の T_c が FeSe に及ばなかった原因は、Se 原子への S 置換により超伝導層に供給されたキャリアによる利得よりも超伝導相の乱れによる損失が上回ったためと考えられる。一方、磁化と電気抵抗測定から低圧領域 ($0 \leq P \leq 2$ GPa) で T_c の圧力変化は一度下降し再度上昇する振る舞いを示し、FeSe で見られない奇妙な圧力変化が現れた。この低圧力側に見られた不思議な U 字型超伝導転移の変化に加えて、2 GPa 以上の高圧で超伝導転移がもう一段階伸びるような変化は過去、他の超伝導物質では確認されていない。我々はこの不思議な圧力下の二段超伝導転移の謎を解明するため、超伝導転移温度と結晶構造の相関に関する研究を低温下での放射光 X 線実験を用いて行った。

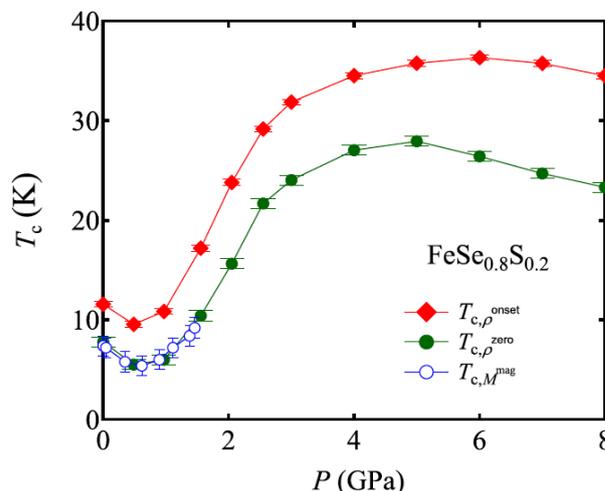


図 1: $\text{FeSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ での圧力の関数の超伝導温度の相図。[2, 4, 5]

2 実験

この低圧力領域にてどのような構造の変化が見られるかを確認するため、今回放射光科学研究施設 (PF) にて冷凍機を用い DAC (Diamond Anvil Cell) による低温高圧 X 線回折実験を行った。今回は、8 GPa にて Daphne7474 を使用して実験を行った。[3]

3 結果および考察

図 1 の相図の二段超伝導転移においては、2 GPa 以上と以下では明確な構造相転移は見られなかった。これは電気抵抗に一次転移のような振る舞いが観測されていないことと一致する。2 GPa から圧力に対して連続的に上昇する超伝導転移温度は、本質的に 2 つ以上の構造パラメータが存在していると考えられる。図 2(a) に今回低温 X 線回折実験からリートベルト解析で得られた構造パラメータの結果を示す。

Fe 面からのアニオンの高さ ($c \times z$) は、 c 軸の格子定数と単位格子で考えた Se の z 位置 から決定した。図 2(b) は Fe 面からの距離「アニオン Se/S の高さ」と T_c との関係を示す。超伝導転移温度の圧力相図を確認すると、低圧領域の U 字型の T_c と、図 2(b) の Fe 面からのアニオン $Se_{1-x}S_x$ の高さと同じ振る舞いを示しており「アニオン Se/S の高さ」と超伝導転移温度」に相関関係がある事を示唆している。特に、このアニオンの高さは c と z の 2 つのコントロールパラメータにより決定されており、これが独立に変化することで今回の不思議な超伝導転移温度の圧力変化が現れていると考えられる。

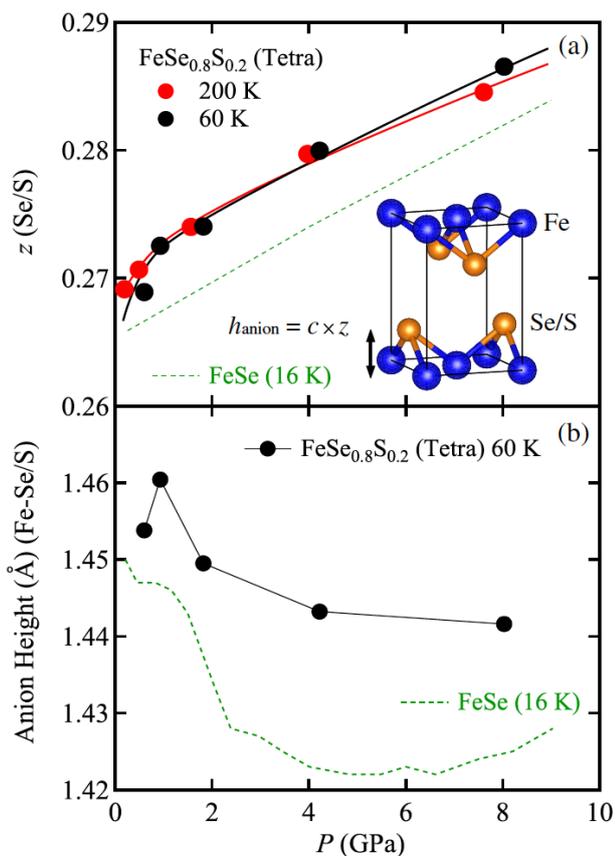


図 2 : P4/nmm 構造を持つ $FeSe_{1-x}S_x$ でのアニオン S/Se の Fe 面からの高さ と Unit Cell での原子位置 z の圧力関数。[2]

4 まとめ

$FeSe_{1-x}S_x$ で見られる不思議な二段超伝導転移を持つ相図を解明するため、高圧中の結晶構造を放射光 X 線回折実験から調べた。本研究ではアニオン原子 Se/S の役割を調査することで超伝導転移と結晶構造の相関関係に関する研究を行った。この結果、1111 系で知られている従来の Fe-As-Fe ボンド角と超伝導転移の相関 [6] は、11 系の圧力実験では適応できない。(図 3) 更に図 2 から Fe 面からの距離「アニオン S/Se の高さ」が良く超伝導転移の振る舞いと

酷似しているため、11 系では、アニオンの高さ と超伝導転移温度に相関がある事が予想される。

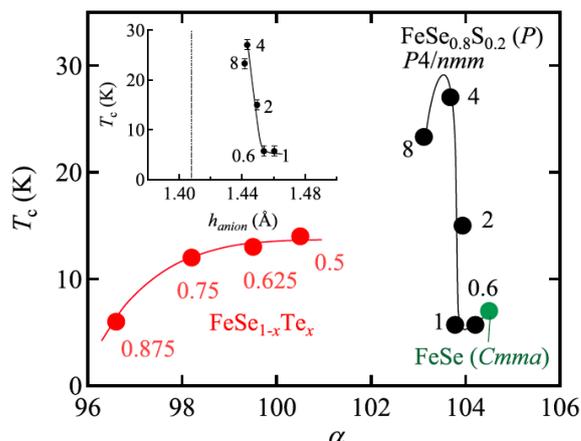


図 3: P4/nmm 構造を持つ 11 系 ($FeSe_{1-x}Te_x$, $FeSe_{0.8}S_{0.2}$) における角度依存性の効果。 $FeSe_{1-x}Te_x$ と $FeSe_{0.8}S_{0.2}$ のデータ点の添字はドーピング量 x と印可圧力。挿入図は圧力とアニオンの高さ。[2]

謝辞

中野正志博士には、放射光での X 線使用に関してご指導頂きました。ここに深く感謝致します。

参考文献

- [1] Y. Mizuguchi and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 102001 (2010).
- [2] T. Tomita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024713 (2015).
- [3] 富田崇弘、江畑雅哉、高橋博樹, 高圧力の科学と技術「高圧力下の低温 X 線回折実験」 **22**, 222 (2012).
- [4] T. Tomita *et al.*, Journal of Physics: Conference Series **400**, 022125 (2012).
- [5] H. Takahashi, T. Tomita *et al.*, Science and Technology of Advanced Materials, **13**, 054401 (2012).
- [6] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 083704 (2008).

成果

1. 2015 の JPSJ の引用数 TOP10 になりました。掲載済み報文 1 報 [3]、投稿済み報文 2 報 [2,4]

* ttomita@issp.u-tokyo.ac.jp