

(様式第5号)

## Fe カルコゲナイド高温超伝導体の局所構造 Local structures in Fe chalcogenide high-temperature superconductors

細川伸也・出口雄樹<sup>A</sup>  
Shinya Hosokawa, Yuki Ideguchi<sup>A</sup>

熊本大学大学院先端科学研究部・<sup>A</sup>熊本大学大学院自然科学研究科  
Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University  
<sup>A</sup>Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

### 1. 概要

FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 高温超伝導体の局所原子配列を詳細に探索するため、多結晶試料について透過法による Fe K 吸収端付近での XAFS 測定を、35 K より 300 K までの広い温度範囲で行った。得られた XAFS 信号を解析した結果、Fe 原子のまわりに、X 線回折実験では見られなかった近い距離に最近接原子が存在することを見出した。この結果は、われわれが行った蛍光 X 線ホログラフィー実験の結果と一致している。Fe-Fe 原子間距離が短いと考えられ、この試料が持つ超伝導性との関連が興味深い。

### (English)

XAFS measurements were performed on FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> high-temperature superconductor near the Fe K edge in a wide temperature range of 35 – 300 K to investigate the local structures in detail. By analyzing the obtained XAFS signals, the nearest neighboring atoms are observed around the central Fe atoms at a distance much shorter than that obtained from x-ray diffraction, which is in good agreement with the results of our previous x-ray fluorescence holography experiment. The Fe-Fe interatomic distance would be much shorter and the relation to the superionic nature in this material is interesting.

### 2. 背景と目的

FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> はもともと単純な Fe 系高温超伝導体 (超伝導転移温度 ~10 K 台) として知られ、その超伝導性と、構造的、磁気的自由度との関連性が詳しく調べられている。X 線回折 [1, 2] によれば、FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> の原子構造は、図 1 に示すように Fe (Se, Te)<sub>4</sub> ユニットが作る層が積み重なった層状構造をしている正方晶である。Fe 原子層を基準とすれば、Se 原子層の高さに比べて Te 原子層の高さはやや高い。一般的に受け入れられていることは、磁気的なゆらぎがその超伝導性に大きな役割を果たしているらしいということで、理論計算によれば、Fe 層に対するカルコゲン元素の高さが磁気モーメントに強く影響すると考えられている。したがって、Fe 元素に対して、Se や Te 元素の原子位置を個別に、また局所的に正確に決めることは、その超伝導性の理解に非常に重要である。

蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) は、蛍光 X 線を発する元素のまわりを選択的に、3 次元的な原子イメージを構築できる新しい原子構造決定手段である [3]。また、原子位置の 3 次元的なゆらぎについても詳しい情報を与える。最近われわれは、SPRING-8 のビームライン BL39XU を用いて、FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶について、Fe K $\alpha$  XFH 測定を室温で行った [4]。図 2 に Fe を含む (100) 面の原子イメージを示す。いくつか、X 線回折実験の結果とは必ずしも適合しない特徴が XFH 実験の結果に見られる。

例えば、図 2 左では、(1) Se 面と Te 面の原子イメージの位置に大きな違いは見られず、Se と Te の原子イメージ強度には大きな違いがあることを考慮すれば、Se と Te はかなりランダムに配置していることが考えられる。また、図 2 右では、(2) Fe 面上の Fe 原子の位置には格子点からの大きなシフトが見られ、原子間距離は 2 Å 程度である。またそれ以外にも (3) 他の層の原子イメージは観測さ

れず、層間のゆらぎが非常に大きいことがわかった。また、最近行った 100 K での同様な測定の結果も、あまり温度による違いを見出すことができなかった。

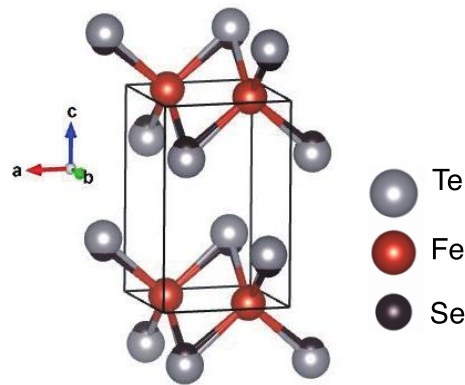


図 1 X線回折によって得られた  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  の結晶構造

これまで回折実験と、XAFS あるいは XFH で、最近接原子間距離にすら異なる結果が出ることはよく知られている [5]。それは、回折実験が長距離周期性をもとにして原子の平均位置を与えるのに対し、XAFS あるいは XFH では局所構造を直接観測しているという、観測距離の大きな違いに基づく。したがって、XAFS と XFH の組み合わせで局所構造を曖昧さなく明らかにすることは、Fe カルコゲナイドの超伝導性の理解に非常に重要である。今回の実験は、これと同様に XFH と XAFS を対比させることにより、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  高温超伝導体の局所構造を詳しく探索しようとするものである。

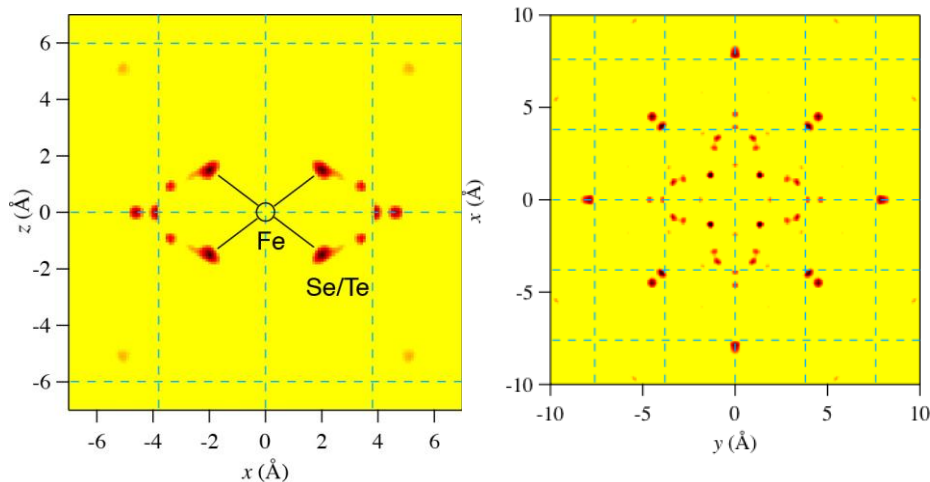


図 2 蛍光 X 線ホログラフィーによって得られた  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  の Fe のまわりの原子像

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  試料は、物質・材料研究機構の高野義彦教授の研究室より提供いただいた単結晶を粉末にし、BN で希釈して  $10\phi \times 1\text{ mm}$  程度の大きさのペレットを作製した。Fe K 吸収端 (7.122 keV) 付近で、透過法による XAFS 測定を行った。ビームライン BL11 に設置されているクライオスタットを用いて、35、100、200 および 300 K で XAFS 信号を得た。X 線強度の測定には 2 つのイオンチャンバーを用いた。得られた結果は、Artemis プログラムパッケージを用いてデータ解析を行った。

### 4. 実験結果と考察

図 3 に、得られた Fe K 吸収端付近の XAFS 信号  $\chi(k)$  に波数  $k$  の 2 乗をかけたスペクトルを示す。高  $k$  領域であっても、十分な統計精度を持つスペクトルが得られた。赤、オレンジ、緑、青の順に温度がそれぞれ 35、100、200 および 300 K を示す。一見、複雑な振動が見られ、Fe のまわりの複雑な局所構造を反映している。また、Te 原子に特有のひょうたん型の振幅の  $k$  変化ははっきりとは見られず、Fe-Te 相関はそれほど強くないように思われる。スペクトルに大きな温度変化は見られず、それ以外の原子間の相関は非常に強いのではないかと考えられる。

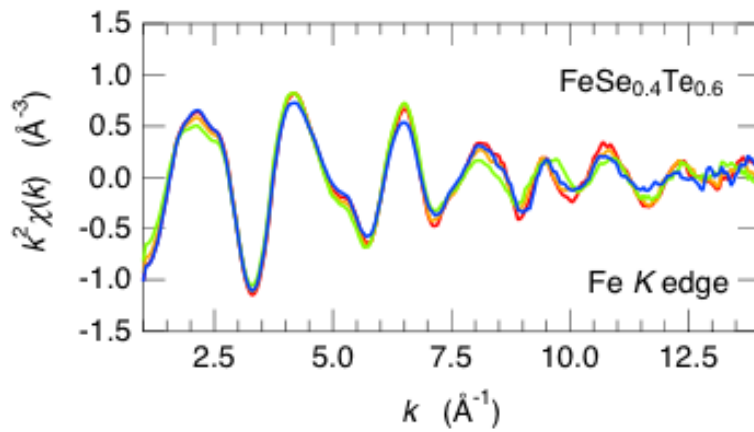


図 3 Fe K 吸収端付近の  $k^2 \chi(k)$  スペクトル

図 4 は、Fe K 吸収端付近の  $k^2 \chi(k)$  スペクトルのフーリエ変換を示す。温度の表示は図 3 と同じである。X 線回折で得られる Fe-Se および Fe-Te 原子間距離はおよそ 2.5 Å であり、位相シフトを考慮すれば、2.2 Å の小さなピークがその相関に相当すると考えられる。X 線回折の結果からはこれより短い位置に原子は存在しない。しかしながら、今回の XAFS 測定では 1.4 Å 付近を中心としたいくつかの大きなピークが観測されている。

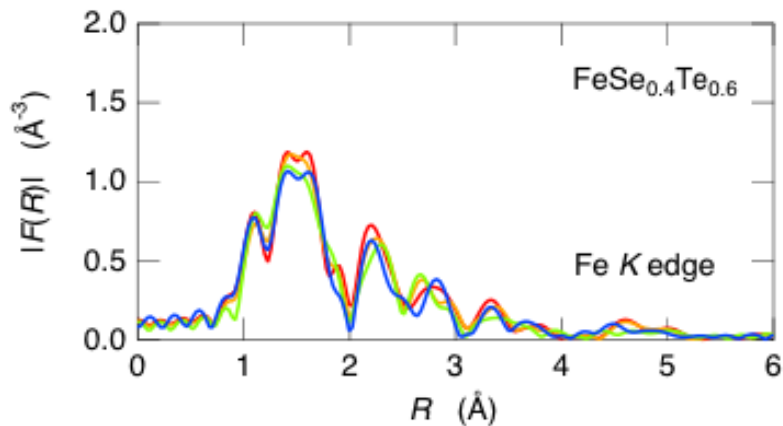


図 4 Fe K 吸収端付近の  $|F(R)|$  スペクトル

われわれが最近行った蛍光 X 線ホログラフィー実験からは、1.8 Å 付近に強いイメージが観測されており、位相シフトを考慮すれば、今回の XAFS 測定の結果と矛盾しない。さらに  $k^2 \chi(k)$  スペクトルの振幅のようすを考慮すれば、この最近接原子は Fe の可能性が非常に高い。この試料が持つ、短い Fe-Fe 原子間距離と超伝導性との関連は非常に興味深い。

## 5. 今後の課題

現在のところ、XAFS データの解析は半定量的な段階にとどまっており、当初の目標を確実に立証することはできていない。今後、 $|F(R)|$  スペクトルに現れているいくつかのピークについて詳細な検討を加えていきたい。特に、原子の位置ゆらぎの温度変化を詳しく求め、XFH の結果と対比させて、Fe 原子のまわりの局所構造とその温度変化を定量的に求めたい。

本研究は、科研費新学術領域「3D 活性サイト科学」の計画研究（課題番号 26105006）の助成を受けて行われた。

## 6. 参考文献

- [1] M. Tegel et al., *Solid State Commun.* **150**, 383 (2010).
- [2] D. Louca et al., *Phys. Rev. B* **81**, 134524 (2010).
- [3] K. Hayashi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 093201 (2012).
- [4] Y. Ideguchi et al., *Z. Phys. Chem.* **230**, 489 (2016).
- [5] S. Hosokawa et al., *Phys. Rev. B* **80**, 134123 (2009), *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 124602 (2014), and references therein.

**7. 論文発表・特許**（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

まだ未発表である。

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

高温超伝導体、XAFS

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2016年度実施課題は2018年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期：2016年 10月）