

(様式第5号)

## XAFS による Fe カルコゲナイド高温超伝導体の局所構造 Local structure of Fe chalcogenide high-temperature superconductors investigated by XAFS

細川伸也・Jens R. Stelhorn・中島陽一  
Shinya Hosokawa, Jens R. Stelhorn, Yoichi Nakajima

熊本大学  
Kumamoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Fe カルコゲン系高温超伝導体の局所原子配列を詳細に探索するため、FeSe 多結晶試料について透過法による Fe および Se *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、X 線回折実験とほぼ一致する結果が得られた。この結果は、われわれが FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> について行った XAFS 実験の結果と異なり、短い Fe-Fe 原子間相関が見られなかった。

### (English)

XAFS measurements were performed on the high-temperature superconductor FeSe near the Fe and Se *K* edges in a wide temperature range of 35 – 300 K to investigate the local structures of Fe chalcogenide alloys in detail. By analyzing the obtained XAFS signals, the obtained local structures are similar to x-ray diffraction data. This is different from our previous results on FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub>, where a short Fe-Fe correlation was realized.

### 2. 背景と目的

FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> はもっとも単純な 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 *Kα* 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。

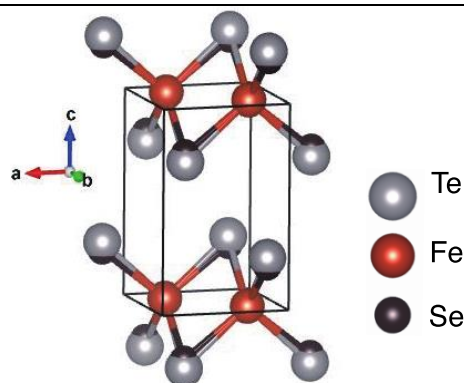


図1 X線回折によって得られた  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  の結晶構造

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。

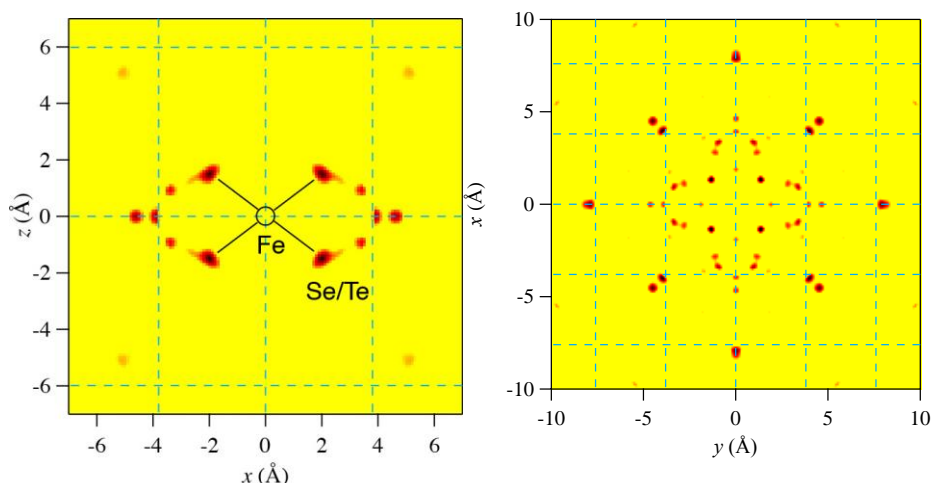


図2 蛍光X線ホログラフィーによって得られた  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  のFeのまわりの原子像

前回行った  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  多結晶についてのFe *K*吸収端付近でのXAFS実験では、XFHの結果とは矛盾のない結果を得ており、回折実験の結果とは異なる結果を得ている。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、FeSe高温超伝導体の局所構造を詳しく探索することを目的として、FeおよびSe *K*吸収端付近でのXAFS実験を行い、Feカルコゲナイド高温超伝導体の局所原子構造を系統的に観測することを試みた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

FeSe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10φ×1mm程度の大きさのペレットを作製した。Fe (7.122 keV) およびSe (12.658 keV) *K*吸収端付近で、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。青、緑、オレンジ、赤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。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。組成は少し異なるが、FeSe<sub>0.88</sub> の XAFS の結果[6]と極めてよく似ている。

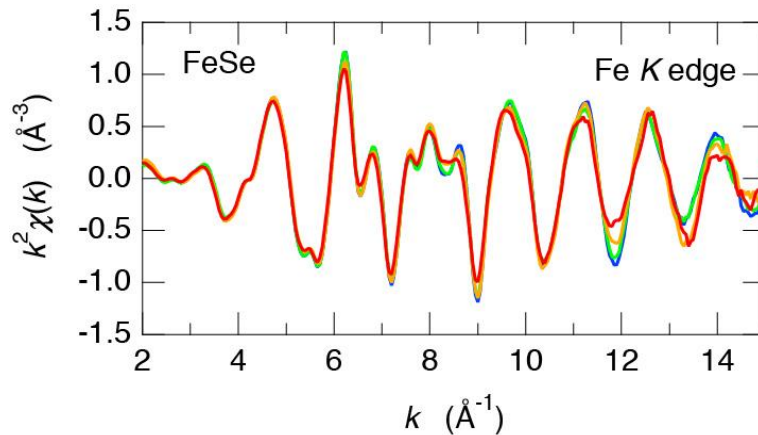


図3 Fe K 吸収端付近の  $k^2 \chi(k)$  スペクトル

図4に、得られた Se 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。温度の表示は図3と同じである。Fe K 吸収端付近と比較すると、単純な振動構造を持っている。組成は少し異なるが、FeSe<sub>0.88</sub> の XAFS の結果[6]と極めてよく似ている。

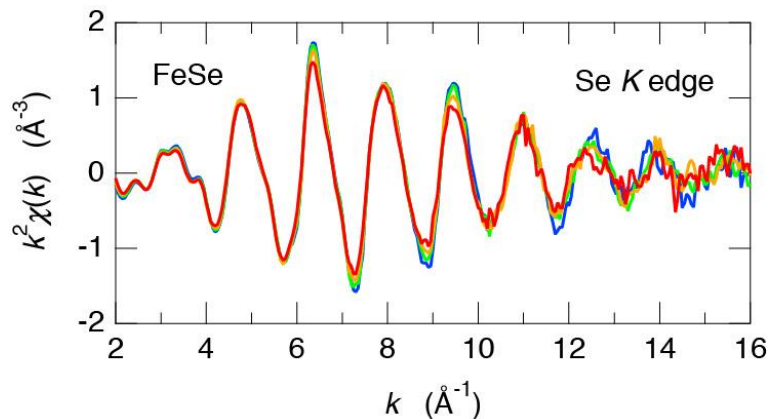


図4 Se K 吸収端付近の  $k^2 \chi(k)$  スペクトル

図5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  $|F(r)|$  を示す。温度の表示は図3と同じである。組成は少し異なるが、FeSe<sub>0.88</sub> の XAFS の結果[6]と極めてよく似ている。X線回折[7]で得られる Fe-Se 原子間距離はおよそ 2.39 Å であり、位相シフトを考慮すれば、2.0 Å のピークがその相関に相当すると考えられる。また、X線回折で得られる Fe-Fe 原子間距離はおよそ 2.66 Å であるが、これは 2.3 Å のピークがその相関に相当すると考えられる。また、90 K 以下の温度範囲で、正方晶-斜方晶相転移が報告[7]されており、Fe-Fe 原子間距離の分離が低温で観測されるはずであるが、分離が小さいせいか、明白には見られていない。FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> の XAFS の結果[8]と異なり、これより短い位置に原子は存在しない。

図6は、Se K 吸収端付近の  $|F(r)|$  を示す。温度の表示は図3と同じである。組成は少し異なるが、FeSe<sub>0.88</sub> の XAFS の結果[6]と極めてよく似ている。X線回折[7]で得られる Fe-Se 原子間距離はおよそ 2.39 Å であり、位相シフトを考慮すれば、2.0 Å のピークがその相関に相当すると考えられる。

これらの結果をまとめると、今回の FeSe の XAFS の結果は、以前に報告されている X線回折の結果と矛盾がないことが示されており、FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> の XFH あるいは XAFS の結果で見られた、2.0 Å 程度の短い Fe-Fe 結合は存在しなかった。今後、FeSe の XFH 測定を試みて、Fe カルコゲナイド系高温超伝導体の局所構造について、系統的に観測することを試みる。

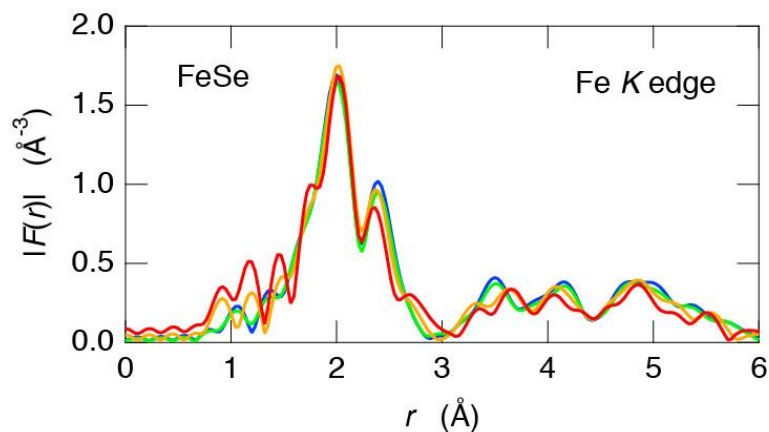


図 5 Fe K 吸収端付近の $|F(R)|$ スペクトル

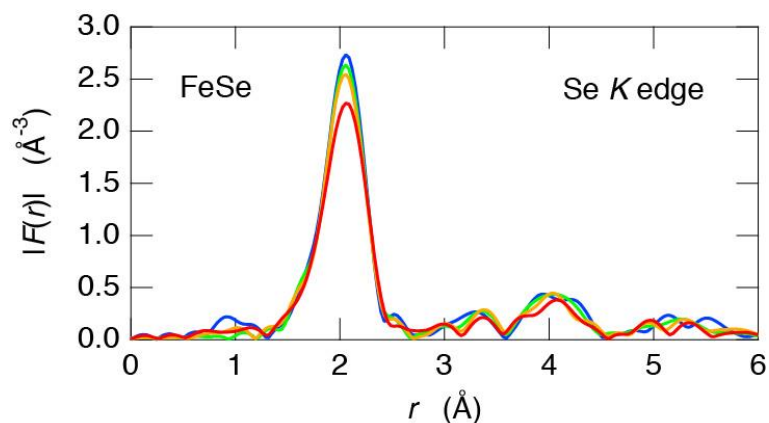


図 6 Se K 吸収端付近の $|F(R)|$ スペクトル

## 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、Fe および Se 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.
- [6] B. Joseph et al., *Phys. Rev. B* **82**, 020502(R) (2010).
- [7] T. M. McQueen et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 057002 (2009).
- [8] 細川伸也ほか、九州シンクロトロン光研究センター県有ビームライン利用報告書、課題番号:1602001F (2016).

## 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（2017年度実施課題は2019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： 2018年 3月）