

(様式第 5 号)

XAFS による Fe カルコゲナイド高温超伝導体単結晶の局所構造 Local structures in single crystal of an Fe chalcogenide high-temperature superconductor by XAFS

細川伸也・Jens R. Stelhorn・Benedict Paulus・赤星諒
S. Hosokawa・J. R. Stelhorn・B. Paulus・R. Akaboshi

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、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶試料について蛍光法によって Fe K 吸収端付近での XAFS 測定を、30 K から 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、以前われわれが行った多結晶試料の透過法による結果と全く異なり、短い Fe-Fe 原子間相関はみられず、X 線回折の結果と矛盾しないことがわかった。

(English)

XAFS measurements were performed on a single crystal high-temperature superconductor $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ near the Fe K edge in a wide temperature range of 30-300 K to investigate the local structures of Fe chalcogenide alloys in detail. By analyzing the obtained XAFS signals, the local structures are found to be very different from those of polycrystalline $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ measured by a transmission XAFS, and do not contradict the x-ray diffraction results.

2. 背景と目的

$\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 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、 $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ の原子構造は正方晶であり、図 1 に示すような $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})_4$ ユニットで構成される層が c 軸方向に積み重なった層状構造をしている。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。一般的な解釈では、構造中の磁気的なゆらぎがその超伝導性に大きく寄与しており、理論計算によれば、Fe 層に対するカルコゲン元素位置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 元素に対する、Se や Te 元素の原子位置を個別に、また局所的に精度よく決定することは、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細な情報を与える。われわれは、SPring-8 のビームライン BL39XU あるいは BL12B2 を用いて、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶について、Fe および Se $K\alpha$ XFH 測定を 300 [4] および 100 K [5] で行った。

図 2 に Fe（左図）および Se（右図）を含む(001)面の原子イメージを示す。結果はこれまでの X 線回折実験の結果とは全く整合しない。図 2 左では、Fe 面上の隣接 Fe 原子は、破線で示した単位格子

の中心に本来は位置するべきであるが、XFH イメージではかなり中心の Fe に近い位置 (矢印) にシフトしている。また、図 2 右では、Se 面上の隣接 Se/Te 原子は本来単位格子の中心にあるべきはずが、XFH イメージではかなり遠い位置にシフトしている。

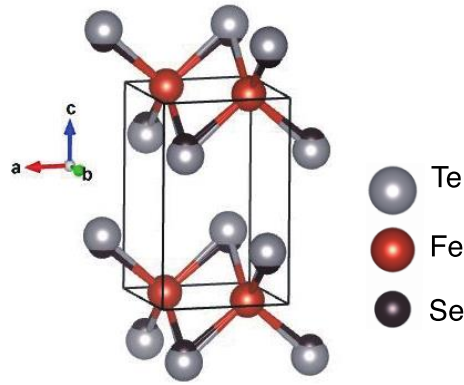


図 1 X 線回折によって得られた $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ の結晶構造

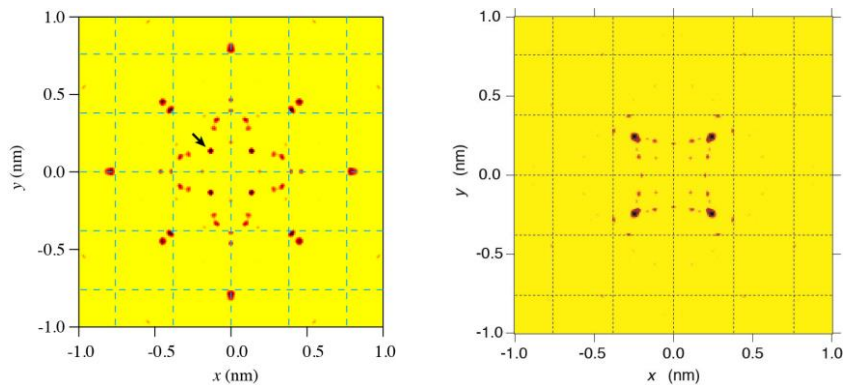


図 2 蛍光 X 線ホログラフィーによって得られた $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ の Fe (左) および Se (右) のまわりの (001) 面の原子像。破線は単位格子を示す。

これまでに、回折実験と XAFS あるいは XFH とで、最近接原子間距離ですら異なる結果が得られることがよく知られている[6]。それは、回折実験では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起因する。したがって、同一試料に対する XAFS と XFH の組み合わせで局所構造をあいま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。

昨年 4 月および本年 1 月に申請者らは、多結晶 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ について、透過法 XAFS による局所構造の解明を、室温から 30 K までの広い温度範囲において Fe および Se K 吸収端付近で行った。図 3 に k^2 をかけた Fe K 吸収端 XAFS 振動のフーリエ変換を示す。2.2 Å に見られるピークは、およそ 2.5 Å にある Fe-Se/Te 結合によると思われる。ところが、1.5-1.6 Å に見られるピークは回折実験では観測されず、XFH で観測される Fe-Fe 結合の存在を支持するかもしれない。一方で、その結合長は常識的にはあまりにも短い。この極端に短い結合長の原因として、透過法測定のために行った BN 希釈ペレット試料作成時に、試料が酸化した結果、近接酸素原子を観察している可能性もある。

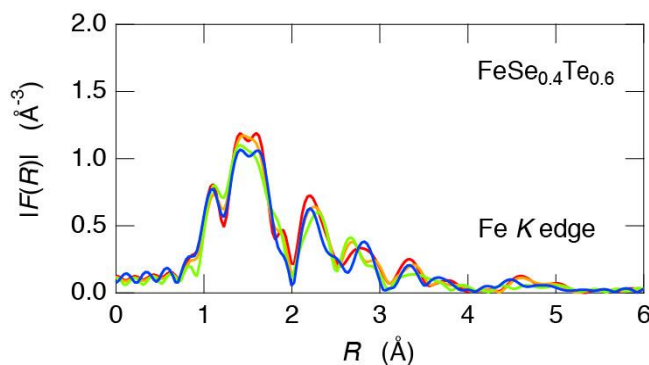


図 3 Fe K 吸収端付近で求めた $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ の k^2 をかけた XAFS 振動のフーリエ変換[5]。

今回の申請では、XFH 実験に用いた単結晶試料を使って XAFS 測定を蛍光法で行い、同じ試料での両方の実験結果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。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶試料は、物質・材料研究機構の高野義彦教授の研究室より提供していただいた。その結晶性や組成比はそれぞれ、ラウエやEPMAによって確認した。XAFS測定はFe K 吸収端 (7.122 keV) 付近で、19素子Ge半導体検出器を用いて蛍光法で行った。入射X線強度の測定は、窒素ガスをフローさせたイオンチャンバーを用いた。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、30、100および300 KでXAFS信号を測定した。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4左に、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 領域ではややノイズがみられるが、十分に解析が可能なスペクトルが得られた。青、緑、赤の順に温度がそれぞれ35、100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。スペクトルには100 Kと300 Kの間に大きな差が見られた。組成は少し異なるが、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ のXAFSの結果[7]と極めてよく似ている。

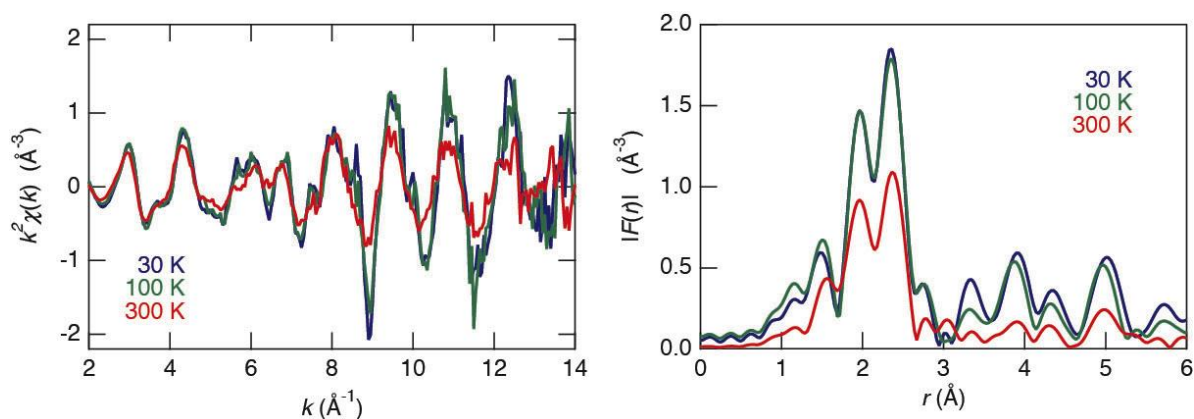


図4 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶試料のFe K XAFS測定から得られた、 k^2 をかけたXAFS振動(左)およびそのフーリエ変換(右)

図4右に、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4左と同じである。図3と比較すると、以前に透過法で測定した多結晶試料の $|F(r)|$ とは全く様相を異にしている。組成は少し異なるが、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の結果[7]と極めてよく似ている。X線回折[1,2]で得られるFe-Se原子間距離はおよそ2.4 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-TeおよびFe-Feの原子間距離はそれぞれ、およそ2.57および2.67 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、以前のXAFSの結果[8]と異なり、これより短い位置に明白なピークは存在しない。しかしながら、 $|F(r)|$ には1.4 Åくらいに小さなピークは存在するので、その起源をもう少し詳しく検討する必要がある。

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**, 489-498 (2016).
[5] Y. Ideguchi et al., *Phys. Rev. B*, in preparation.
[6] S. Hosokawa et al., *Phys. Rev. B* **80**, 134123 (2009), *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 124602 (2014), and references therein.
[7] B. Joseph et al., *Phys. Rev B* **82**, 020502(R) (2010).

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)

未だ未発表である。

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)