

整理番号	H - J -	報告者氏名	荻野 拓
------	---------	-------	------

研究課題名

混合価数アニオンを有する鉄系超伝導体開発

<代表研究者> 機関名：東京大学 職名：講師 氏名：荻野 拓
(現職：産業技術総合研究所 エレクトロニクス・製造領域 電子光技術研究部門 主任研究員)

<共同研究者> 機関名：東京大学 職名：教授 氏名：岸尾光二
機関名：青山学院大学 職名：教授 氏名：下山淳一
機関名：東京大学 職名：博士過程 氏名：焼田裕之
機関名：産業技術総合研究所 職名：首席研究員 氏名：永崎洋
機関名：産業技術総合研究所 職名：上級研究員 氏名：伊豫彰

<研究内容・成果等の要約>

2008年に鉄系超伝導体が報告され、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度(T_c)と非常に高い上部臨界磁場(H_{c2})を持つことから物理的な興味だけでなく、線材や薄膜応用に向けた研究が盛んに行われているが、異方性は低いものの T_c が高くない、あるいは T_c は高いものの異方性が高く不可逆磁場や臨界電流密度(J_c)が低いなどいずれの化合物も一長一短で、広範な応用への障害となっていた。一方我々は近年、新しい鉄系超伝導体の系統に属する(Ca,RE)FeAs(以下 CaRE112)を発見した。この化合物は最高で47 K の T_c を示し、また As の価数が-1 価と-3 価が共存した化学的に珍しい化合物である。本研究では、CaRE112 の高品質試料を作製して鉄系超伝導体としてのポテンシャルを明らかにすること、様々なドーピングにより特性向上を試みるほか、関連する新超伝導体の探索を目的とした。

合成に高圧合成法を適用し、合成条件の最適化を行ったところ、常圧合成よりも不純物の低減に成功したほか、新たに RE = Sm ~ Tb の化合物を発見した。また Fe サイトへ Co・Ni などの遷移金属を共ドーピングすることで T_c などの超伝導特性が改善することが分かった。これは RE のドーピングだけでは最適化できなかったキャリアドーピング量が Co の共ドーピングにより適正になったためと考えられる。Co ドーピング CaLa112 多結晶では、5 K での自己磁場下で 10^4A/cm^2 と、鉄系超伝導体最高の T_c を持つ SmFeAs(O,F)多結晶より高い臨界電流密度(J_c)を示した。これまでの鉄系超伝導体は、電気的磁気的異方性は Fe 面間距離($d_{\text{Fe-Fe}}$)と強い相関を持っており、これが T_c と異方性が相反する大きな原因となっていた。ところが CaRE112 の異方性は結晶構造から予想されるよりはるかに低く、高 T_c ・低異方性が共存しうる初めての鉄系超伝導体であることが明らかになった。これはブロック層中の As が -1 価で、As 同士が共有結合のネットワーク構造を取っているため、ブロック層の導電性が非常に高いことに由来するものであることが分かった。CaLa112 の高い J_c も、この低い異方性によるものと考えられる。この他、CaRE112 と類似した共有結合ネットワークを持つ関連化合物の探索を進めた結果、ブロック層に-1 価の As を持ちながら新しい結晶構造を有する化合物(Eu,Lu)FeAs₂(EuLu112)を発見し、20 K 程度で超伝導を発現することを明らかにした。本研究を元に今後も共有結合性ネットワークが導入された鉄系超伝導体の探索を進めることで、高 T_c ・低異方性が両立した優れた特性を有する超伝導体の開発が期待できる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- 1) “高濃度 RE ドープ(Ca,RE)FeAs₂の磁気特性”、焼田裕之、荻野拓、サラアルベルト、岡田朋之、岸尾光二、伊豫彰、永崎洋、下山淳一、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、東海大学湘南キャンパス、2015 3/12
- 2) "Superconducting properties and doping effects of (Ca,RE)FeAs₂", H. Ogino, Superstripes 2015, Ischia, Italy, 2015/6/13-18 招待講演
- 3) “(Ca,RE)FeAs₂の超伝導特性の RE 依存性”、焼田裕之、荻野拓、サラアルベルト、岡田朋之、山本明保、岸尾光二、伊豫彰、永崎洋、下山淳一、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、名古屋国際会議場、2015 9/13-16
- 4) "New iron-based superconductor (Ca,RE)FeAs₂", H. Ogino, The 27th International Symposium on Superconductivity (ISS 2014), Tokyo, 2014 11/26 招待講演
- 5) "Superconducting Properties of Transition metal co-doped (Ca,RE)FeAs₂", H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, A. Iyo, H. Eisaki, J. Shimoyama The 27th International Symposium on Superconductivity (ISS 2014), Tokyo, 2014 11/26

ポスター発表

- 1) “RE dependence of superconducting properties of transition metals co-doped (Ca,RE)FeAs₂”, H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, K. Kishio, J. Shimoyama, A. Iyo, H. Eisaki, EUCAS 2015, Lyon, France, 2015 9/6-10
- 2) "Doping effects of transition metals on superconducting properties of (Ca,RE)FeAs₂", H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, J. Shimoyama, A. Iyo, H. Eisaki, A. Sala, American Physical Society March Meeting 2015, San Antonio, USA, 2015 3/2-6
- 3) “Physical properties of transition metal co-doped (Ca,RE)FeAs₂”, H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, K. Kishio, J. Shimoyama, A. Iyo, H. Eisaki, ISS2014, Tokyo, Japan, 2014 11/25-27

誌上発表

- 1) “Dependences on RE of Superconducting Properties of Transition Metal co-doped (Ca,RE)FeAs₂ with RE = La-Gd”, H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, A. Iyo, H. Eisaki, J. Shimoyama, *Physica C*, **518** (2015) 14–17
- 2) “Co and Mn doping effect in polycrystalline (Ca,La) and (Ca,Pr)FeAs₂ superconductors”, H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, A. Iyo, H. Eisaki, J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 065001
- 3) “Electronic structure of (Ca_{0.85}La_{0.15})FeAs₂“, Z.-H. Liu, T.K. Kim, A. Sala, H. Ogino, J. Shimoyama, B. Büchner, S. V. Borisenko, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 052602

その他

- 1) 超伝導磁束状態の物理 “その他の鉄系超伝導体”, 荻野拓、裳華房, 2016 年出版予定
- 2) “新構造鉄系超伝導物質群の発見”, 荻野拓、下山淳一、野原実、工藤一貴、第 20 回超伝導科学技術賞

研究の目的

超伝導体とは超伝導転移温度(T_c)以下の極低温下において電気抵抗ゼロ、完全反磁性などの性質を示す物質であり、物性の特異性及び有用性から、学問上のみならず産業上も幅広い注目を集めている。NMR や MRI において強磁場発生用コイルとして実用化されているほか、銅酸化物高温超伝導体など高 T_c の超伝導体を用いた線材は、送電エネルギー損失を大幅に低減させる将来材料として活発に研究開発が行われている。2008 年には東工大細野グループにより鉄系超伝導体が報告され[1]、最高で 58 K (SmFeAs(O,F)) [2]と銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い T_c を有していること、かつ非常に高い上部臨界磁場(H_{c2})を持つことから物理的な興味だけでなく高磁場発生磁石などの応用が期待されており、国内外の様々な研究機関による幅広い関連研究が行われて来た。特に AEF₂As₂ (AE:アルカリ土類金属)や REFeAs(O,F)(RE: 希土類元素)の化学式で表される物質に対し、線材や薄膜応用に向けた研究が盛んに行われているが、前者は T_c が 40 K 以下であることや組成によっては化学的に不安定であること、後者は組成が複雑で合成が難しいこと、電気的磁氣的異方性がやや高く不可逆磁場 (抵抗がゼロとなる磁場) や多結晶体の臨界電流密度(J_c)が低いことが欠点として挙げられる。鉄系超伝導体は超伝導発現層である FeAs 層と金属層や酸化物層などからなるブロック層が積層した構造を有しており、化合物としても従来型の金属・金属間化合物超伝導体とも、銅酸化物高温超伝導体とも異なる物質群である。この化合物系において、我々は最近新しい鉄系超伝導体の系統に属する(Ca,RE)FeAs(以下 CaRE112)を発見した[研究論文欄 1,2]。この化合物は図 1 のような従来にない結晶構造を持つ鉄系超伝導体で、最高で T_c は 47 K を示し、また As の価数が-1 価と-3 価が共存した化学的にも珍しい化合物である。そこで本研究では、この CaRE112 の高品質試料を作製して鉄系超伝導体としてのポテンシャルを明らかにすること、様々なドーピングを試み超伝導特性を向上させるほか、-1 価と-3 価の As が共存するような化合物の生成条件を検討し、関連する新超伝導体の探索を目的とした。

[1] Y. Kamihara et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296. [2] S. J. Singh, H. Ogino et al., *IEEE Trans. Appl. Supercon.* **23** (2013) 7300605

実験方法

試料は主に高圧合成法により合成した。Ar 雰囲気中で原料粉末を秤量、混合、ペレット成型後、キュービクアンビル型の高圧発生装置を用いて 2~4GPa、800-1600℃で焼成することで試料を作製した。得られた試料に対し、構成相や格子定数は粉末 X 線回折測定、超伝導特性は SQUID 磁束計による磁化測定と交流 4 端子法による抵抗率測定を行い評価した。

実験結果

高圧合成法の適用: これまで CaRE112 は石英封管中で常圧の固相反応法にて作製して来たが、不純物が多く、詳細な物性測定やドーピングによる特性改善を試みるのに適していなかった。そこで圧力下で試料の焼成を行う高圧合成法を採用し、様々な温度・圧力条件で試料の合成を行ったところ、2GPa 程度の圧力を加えることで不純物の低減に成功した。そこで、以降は主として高圧合成を用いて試料を合成し、研究を行った。また、これまでの研究では CaRE112 の RE が La~Nd のものしか合成できなかったが、高圧合成を用いることで、RE としてよりイオン半径の小さい Sm ~ Tb を用いた場合でも高圧力の効果により CaRE112 が生成することが分かった。

遷移金属共添加による特性向上: 鉄系超伝導体が超伝導を発現するには、通常は何らかのドーピングによりキャリアドーピングが必要である。CaRE112 は、+2 価の Ca サイトに+3 価の RE をドーピングすることで、既にキャリアがドーピングされた状態にあるが、これに加えて更に Fe サイトに Co や Ni をドーピングすることで特性の向上を試みた。その結果、図 2 に示すように、遷移金属をドーピングした試料の T_c が向上し、超伝導転移が鋭くなることが分かった。特に Co を 3%程度置換した場合には大きな T_c の向上が見られた。これは RE のドーピングだけでは最適化できなかったキャリアドーピング量が Co の共ドーピングにより適正になったためと考えられる。また鉄系超伝導体では、Fe サイトへの Co などの直接ドーピングは超伝導面に欠陥を導入していることによるため通常 T_c は 25 K 程度が上限となっているが、CaRE112 では例外的に高い T_c を示すことが分かった。この原因は現在までのところ不明である。

Co ドーピングにより超伝導特性が改善されることが分かったため、RE として Pr だけでなく、様々な RE を用いた場合について、Co 及び Ni のドーピング効果を検証した。RE が La の場合 (CaLa112) には、 T_c の向上はそ

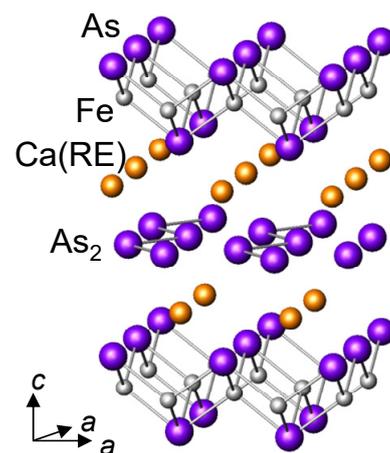


図1 CaRE112の結晶構造

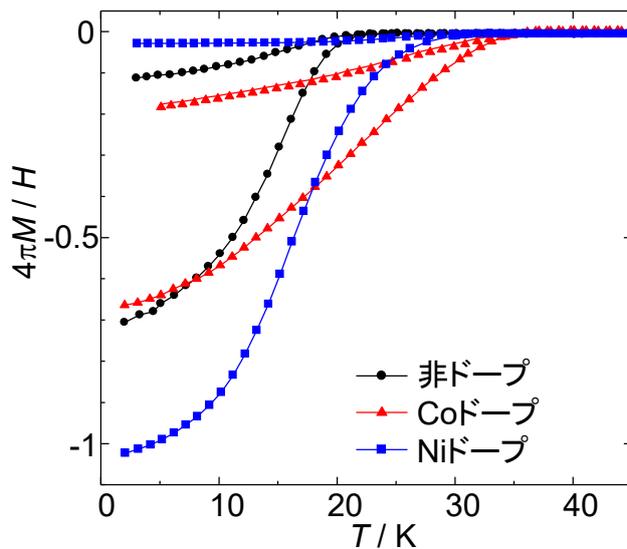


図2 非ドープ及びCoドープ、NiドープCaPr112の磁化率の温度依存性

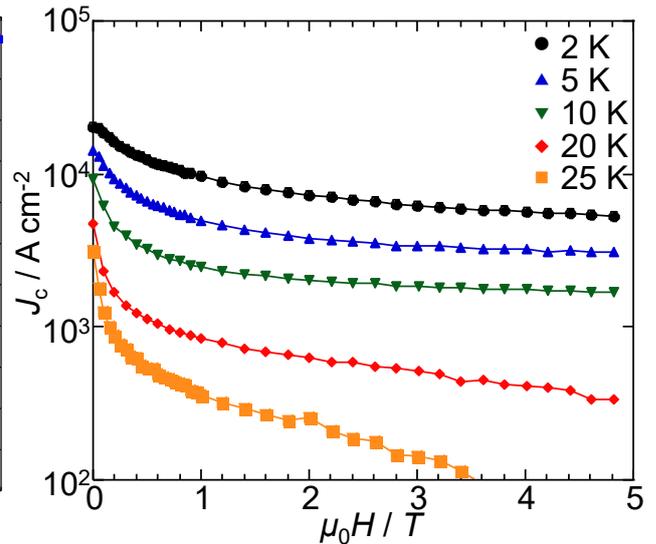


図3 CoドープCaLa112多結晶体の臨界電流密度(J_c)の温度依存性

れほど大きくないものの、CaPr112と同様に超伝導転移が鋭くなることが分かった。これは超伝導粒間の結合が高いことを示している。CoドープCaLa112多結晶体の臨界電流密度(J_c)の温度依存性を図3に示す。試料は比較的高温まで高い J_c を示したほか、5 Kでの自己磁場下では、 10^4 A/cm^2 と高い J_c を持つことが分かった。多結晶同士での値を比較すると、CaLa112は鉄系超伝導体で最高の T_c を持つSmFeAs(O,F)よりも高い J_c を持つことになる。一方遷移金属としてMnを共ドープした際には、他の鉄系超伝導体と同様に超伝導が大きく抑制された。

RE³⁺のイオン半径が超伝導特性に与える影響：遷移金属を共ドープした上で、REをLa~Tbまで変えてCaRE112を合成した。図4に非ドープ及びCo・Niドープ試料の T_c のRE³⁺イオン半径への依存性を示す。いずれのREの場合でも、CoやNiを共ドープすることにより T_c が上昇し、またCoドープの方がより効果が顕著であった。一方REを変えた際の T_c はRE=Laの39 KからRE=Tbの29 Kまで、RE³⁺のイオン半径の減少と共に徐々に減少した。これはRE³⁺のイオン半径の減少と共にFeAs層の局所構造が徐々に最適値から外れていくためと考えられる。またRE=Euの T_c は、本来イオン半径に近いはずのRE=Sm、Gdと比較して有意に低いものであった。CaRE112の格子定数とRE³⁺のイオン半径との関係でも、RE=Euの場合のみ異常に大きいことから、通常はCaRE112のREは+3価である一方で、CaEu112中のEuはすべてEu²⁺になっているわけではなく、一部はよりイオン半径の大きいEu²⁺となっていることが明らかとなった。このためキャリアドープ状態も他のCaRE112と異なることが低い T_c の原因だと推測される。

CaRE112の異方性：

鉄系超伝導体では、図5のように超伝導層であるFe面間距離($d_{\text{Fe-Fe}}$)が大きくなるほど磁束のピン止め力が弱くなり、 a 軸・ c 軸方向の物性(異方性パラメータ： ρ)が低くなる。高い異方性は不可逆磁場の低下に繋がることから、従来は应用到に適した鉄系超伝導体としては異方性の低い、BaFe₂As₂などが挙げられていた。しかし、必然的にFe面間距離が短いことから、FeAs層の局所構造を最

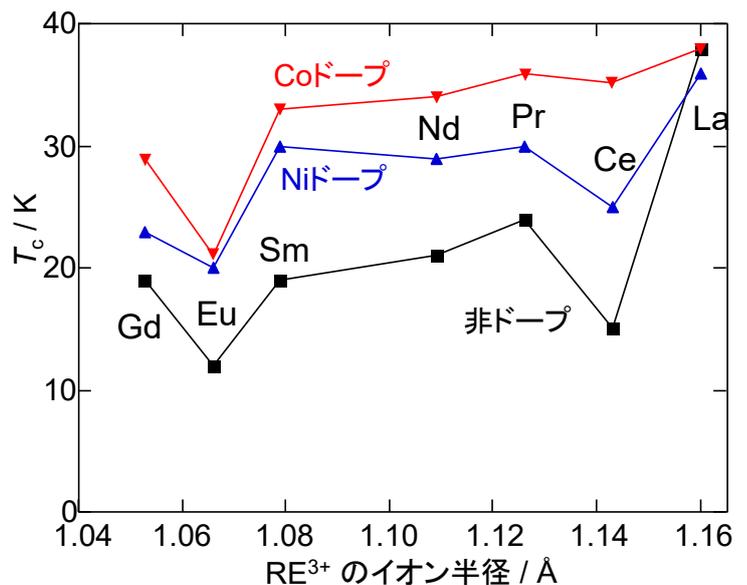


図4 非ドープ及びCoドープ、NiドープCaRE112のREのイオン半径と超伝導転移温度の関係

適化する手段に乏しく、結果として T_c は 40 K 以下に留まっていた。しかしながら、CaRE112 の異方性は、図 5 に赤で示すように、 $d_{\text{Fe-Fe}}$ が大きいにも関わらず、BaFe₂As₂ 並みの値であることが分かる。 $d_{\text{Fe-Fe}}$ が大きいために T_c の最適化手段が多く、 T_c は最高で 47 K に達している。上述の CaLa112 多結晶体の高い J_c も、この低い異方性に由来していると考えられる。このように CaRE112 は、高い T_c を持ちながら異方性が低いという応用に適した特性を持っていることが分かった。他の鉄系超伝導体と CaRE112 との違いとして、ヒ素の結合状態が挙げられる。ヒ素は価電子が 5 個あり、鉄系超伝導体では 3 個の電子を受け入れ、-3 価となって閉殻構造を取っている。一方で CaRE112 では、FeAs 層のヒ素が 3 価である一方、ブロック層のヒ素は、電子を 1 個のみ受け入れて -1 価となり、他方ヒ素同士が二個の共有結合を作り、結果として -3 価の時と同様に閉殻構造を作っている。このヒ素同士の 2 個の共有結合は図 1 の As₂ 層部分のようにジグザクにネットワーク構造を作り、構造中に広がっている。このような共有結合のネットワーク構造は、グラフェンを始めとして電気伝導性が高い構造として知られており、CaRE112 は鉄系超伝導体で初めて電気伝導性の高いブロック層を持っていることから、図 5 で例外的な位置を占めていると考えられる。

関連化合物の探索： 前述のように CaRE112 は超伝導体として望ましい物性を兼ね備えているため、類似の構造を持つ関連化合物の探索も行った。様々な元素でサイト置換を試みた結果、Ca サイトを Eu で全置換した、(Eu,La)FeAs₂ (EuLa112) を発見した。この化合物も CaRE112 と同様にブロック層の As は -1 で共有結合のネットワーク構造を持っているが、*c* 軸方向の積層様式が CaRE112 とは半周期ずれた新しい構造を持っている。この化合物では Eu はほぼすべて +2 価であると考えられるほか、Fe サイトに Co をドーピングすることで約 20 K で超伝導を示すことが分かっているが、まだ合成条件の最適化に成功しておらず試料は不純物を多く含む状態であるため、超伝導を発現する組成や最高の T_c などいくつか不明な点が残っており、現在更に研究を進めているところである。

結論

本研究では、鉄系超伝導体で初めてブロック層に -1 価の As を持つ CaRE112 に着目し、合成条件の最適化及び特性向上、関連化合物の探索を行った。CaRE112 の合成に高圧合成法が適していることを見出し、不純物の低減に成功したほか、新たに RE = Sm ~ Tb の化合物を発見した。また Fe サイトへ Co・Ni などの遷移金属を共ドーピングすることでキャリア量が最適化され、 T_c などの超伝導特性が改善することが分かった。Co ドープ CaLa112 多結晶体は、鉄系超伝導体最高の T_c を持つ SmFeAs(O,F) 多結晶体より高い J_c を示した。一方電気的磁気的異方性については、CaRE112 は結晶構造から予想されるよりはるかに低い異方性を持ち、高 T_c ・低異方性が共存する初めての鉄系超伝導体であることが明らかになった。これはブロック層中の As が -1 価で、共有結合のネットワーク構造を取っていることに由来するものであることが分かった。また関連化合物として、-1 価の As を持ちながら新しい結晶構造を有する EuLa112 相を発見し、20 K 程度で超伝導を発現することを明らかにした。

このように本研究では、CaRE112 の特性向上と関連化合物の発見に成功した。本研究を元に今後も共有結合性ネットワークが導入された鉄系超伝導体の探索を進めることで、高 T_c ・低異方性が両立したさらに優れた特性を有する超伝導体の開発が期待できる。

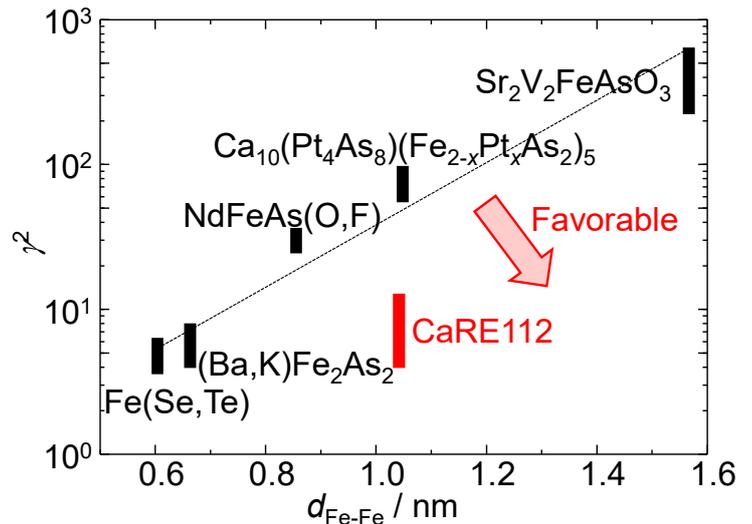


図5 鉄系超伝導体のFe面間距離($d_{\text{Fe-Fe}}$)と異方性パラメータ(γ^2)の関係

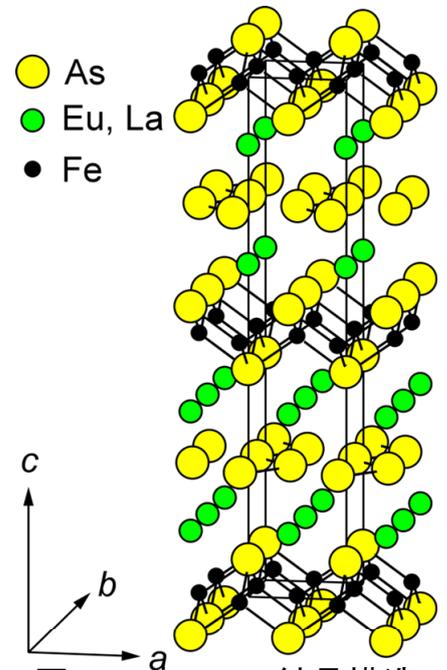


図6 EuLa112の結晶構造