

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17705

研究課題名(和文) 三次元鉄ヒ化物超伝導体の創成

研究課題名(英文) Development of iron based materials with three dimensional network structures toward the realization of high Tc superconductivity

研究代表者

片山 尚幸 (Katayama, Naoyuki)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50623758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導体の新しい物質系開発を目指して物質探索を行った。従来の鉄系超伝導体は二次元構造が特徴だが、申請者が先行研究で発見した物質は鉄系超伝導体の特徴を色濃く持ちつつも三次元的なネットワーク構造を有する。対応する電子構造にも違いが現れると期待されることから、鉄系超伝導の謎を解く鍵となりうると期待し、物質・物性探索を行った。研究の結果、6-3-11-10系と名付けた三次元鉄ヒ化物が非バルクの超伝導転移を示すことを突き止めた。バルク性が現れない原因はドーブ量に由来すると考えている。また、物質探索の過程で、申請者が開発した112型 $\text{Ca}_{1-x}\text{LaxFeAs}_2$ の2種の類縁物質を発見することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We explored novel iron based superconductors with three dimensional network structures, which sharply differs from the precedented iron based superconductors with two dimensional network structures. The candidate materials $\text{Ca}_{n(n+1)/2}(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)_{2+3n}\text{Pt}_n(n-1)/2\text{As}_{(n+1)(n+2)/2}$ ($n = 2, 3$) did not show bulk superconductivity in the present works, however, $n = 3$ system exhibited the non-bulk superconductivity with $T_c \sim 30$ K. Our further experimental studies have clarified two unprecedented 112-type iron arsenides with the chemical composition of $\text{Ca}_{1-x}\text{LaxFe}_y\text{PdyAs}_2$, which are the isostructural materials with $\text{Ca}_{1-x}\text{LaxFeAs}_2$ with $T_c = 34$ K. From the comprehensive studies between the synchrotron X-ray diffraction and the XAFS experiments, we clarified that they are the parent materials with the potential toward the realization of high Tc superconductivity.

研究分野：固体化学

キーワード：鉄系超伝導 次元性 構造解析 112型 放射光X線 新構造

1. 研究開始当初の背景

LaFeAsO 超伝導体の発見以降、多くの鉄系超伝導母系が発見されてきたが、ここ 2-3 年は新超伝導体発見の報告が少なく、物質開発の手詰まり感が否めない状況にあった。鉄系超伝導体の基本構造は超伝導を担う『FeAs/FeSe 層』とその間をつなぐ『スペーサー層』のサンドイッチ構造であり、一般には新しい『スペーサー層』の開発 新超伝導体の探索と認識される。しかし、スペーサー層にアルカリ金属や希土類酸化物を用いた『常識的な』探索指針に基づく超伝導体は発見しつくされており、物質探索の新たな指針が求められていた。

こうした状況において、申請者は『アニオン(Se,As)量の制御』という探索指針を打ち出し、ここ 1-2 年で新しい鉄系母系を次々に発見した。以下ではアニオンを増やした場合、鉄を過剰にした場合の各々で実現する物質系について図 1 に基づいて説明する。

[アニオン量過剰]

超伝導を担う FeAs/FeSe 層は鉄とアニオン(Se,As)が 1:1 で結合している。アニオンの割合を 1:1 よりも増やすと、過剰アニオンがスペーサー層の一部となる、超伝導層を一次元梯子型に変形させ、鉄に対する実質的なアニオンの比率を増やす、などの特徴を持つ物質が実現できる(図 1)。この方針で、に属する 2 つの新超伝導体、112 型 $Ca_{1-x}La_xFeAs_2$ ($T_c = 34$ K) と $Ca_{10}(Ir_4As_8)(Fe_{2-x}Ir_xAs_2)_5$ ($T_c = 16$ K) を発見した。112 型は鉄系超伝導の新しい母体であり、東工大の細野教授と共同で特許申請を行った。また、11 月の国際超伝導学会 (ISS) で招待講演を行う予定である。最近、Sb の少量ドーピングで超伝導転移温度が 47 K まで向上すると報告され、基礎・応用両面から注目を集めている。

[鉄過剰]

鉄に対するアニオンの割合を減少させると、鉄過剰の状況が生まれる。過剰鉄がスペーサー層を形成する化合物や、鉄ヒ

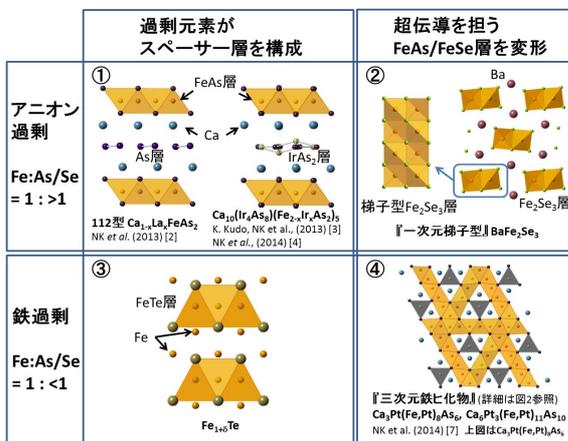


図 1 アニオン量の制御で実現する物質例。

素層が三次元的に結合することで不足分のヒ素を共有して補い合う三次元鉄ヒ化物を実現できる(図 1)。に属する、鉄ヒ素層を持ちながら三次元的な構造を持つ初めての物質例である $Ca_3Pt(Fe,Pt)_8As_6$ および $Ca_6Pt_3(Fe,Pt)_{11}As_{10}$ を発見した。FeAs 層を持つため『三次元鉄ヒ化物超伝導』実現の基本構造となりうる。

2. 研究の目的

以上のように、『アニオン(Se,As)量の制御』という探索指針は単純だが、新しい鉄系化合物の探索に極めて有効である。従来の二次元構造に対して、図 1 では一次元構造、図 1 では三次元構造が実現しており、次元性制御の有力な手法ともなり得る。図 1 の と に属する物質の大半が申請者を中心としたグループにより報告されている点も強調したい。

本研究では、で得られた『三次元鉄ヒ化物』 $Ca_3Pt(Fe,Pt)_8As_6$ および $Ca_6Pt_3(Fe,Pt)_{11}As_{10}$ をベースとした物質開発を行い、初めての『三次元鉄ヒ化物超伝導体』の実現を目指す。図 2 に示すように、本物質群は、FeAs 層の三次元ネットワークと、間を繋ぐ $PtAs_3$ 面で構成されたホモロガス系であり、多彩な構造制御が可能である。例えば $PtAs_3$ が 6 枚、10 枚の新物質の実現が期待できる。また、先行研究として Pt を Pd に変えた $Ca_3Pd(Fe,Pd)_8As_6$ の実現を既に確認しており、Pt の代わりに様々な元素を利用できる(未発表)。また、 $PtAs_3$ 面をイオン性の高い元素で置き換えたり、空洞にしたりすることで、鉄ヒ素面の電子状態を制御できると思われる。以上のような構造制御のアイデアを駆使し、超伝導に最適な格子条件の探索から『三次元鉄ヒ化物超伝導体』という新しい研究の舞台を創出するのが目的である。

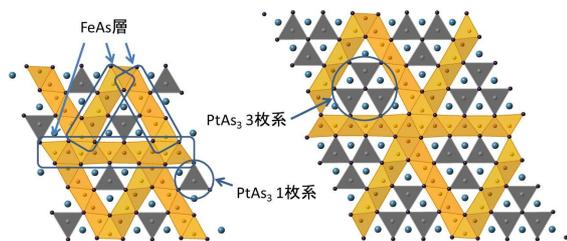


図 2 $Ca_3Pt(Fe,Pt)_8As_6$ (左)と $Ca_6Pt_3(Fe,Pt)_{11}As_{10}$ (右)の構造

3. 研究の方法

三次元鉄ヒ化物 $Ca_3Pt(Fe,Pt)_8As_6$ および $Ca_6Pt_3(Fe,Pt)_{11}As_{10}$ を基本構造とした三次元鉄ヒ化物超伝導体の探索を行った。初年度で上記二物質の物性開拓に注力した。次年度においては、本物質群が FeAs 層の三次元ネットワークと、間を繋ぐ $PtAs_3$ 面で

構成されたホモロガス系であり、多彩な構造制御が可能である点に着目し、上記二物質を出発物質とした更なる物質探索から新規超伝導体の探索を行った。

4. 研究成果

出発物質となる $\text{Ca}_3\text{Pt}(\text{Fe},\text{Pt})_8\text{As}_6$ および $\text{Ca}_6\text{Pt}_3(\text{Fe},\text{Pt})_{11}\text{As}_{10}$ の物性開拓やバンド計算を行い、両物質ともにフェルミ面は3次元的な形状を有しており、Feのdバンドが主構成要素であることを明らかにした。即ち、従来の鉄系超伝導体と同様の特徴を有した電子構造を持つことが明らかになった。また、 $\text{Ca}_6\text{Pt}_3(\text{Fe},\text{Pt})_{11}\text{As}_{10}$ において約30 Kで超伝導を示唆する電気抵抗率の減少を観測した(図3)。バルク化には至っていないが、超伝導近傍に位置することを示唆している。抵抗率の温度依存性には強い試料依存性が存在することから、FeサイトへのPt置換量がサンプルに依存して大きく異なっている可能性を考えている。静水圧効果も合わせて調べているが、1.4 GPaまでの圧力でバルク超伝導化は現れていない。

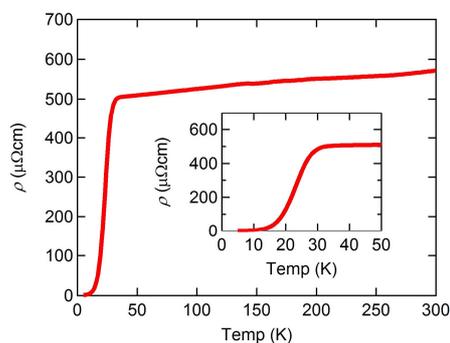


図3 $\text{Ca}_6\text{Pt}_3(\text{Fe},\text{Pt})_{11}\text{As}_{10}$ の電気抵抗率温度依存性。

周辺物質にも展開し、Pt/Pd置換を中心とした物質探索から、 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Pd}_y\text{As}_2$ の組成を持つ2種類の新しい鉄ヒ化物を得ることに成功した(図4)。置換の影響のために、従来のX線回折法では構造を一意的に同定できないという問題が生じ、構造解析の難度の高い物質であったが、KEK PFにおける放射光単結晶X線回折実験を駆使して、As吸収端近傍における原子散乱因子異常分散項の不連続な変化を利用して、結晶構造を突き止めることに成功した。得られた構造は、図1に描いた112型鉄ヒ化物 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ ($T_c = 34$ K)の類縁物質であり、112型鉄ヒ化物が多様な類縁呼応像を持つ物質系であることを示す結果となった。また、両物質の電子状態が超伝導を示す112型鉄ヒ化物 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ と似通っていることをXAFS測定から明らかにしており、112型構造の化学的柔軟性を利用した新超伝導体実現の可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

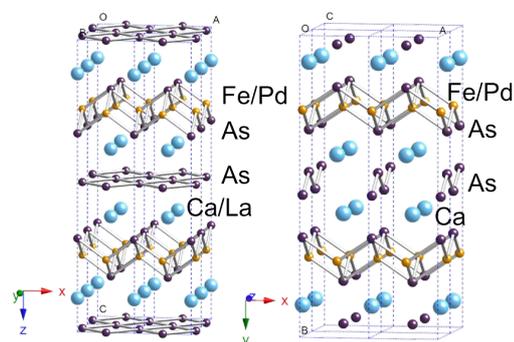


図4 二種類の新しい112型鉄ヒ化物の結晶構造

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

1. S. Tamura, N. Katayama*, Y. Yamada, Y. Sugiyama, K. Sugawara and H. Sawa, "Various Arsenic Network Structures in 112-Type $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Pd}_y\text{As}_2$ Revealed by Synchrotron X-ray Diffraction Experiments" *Inorganic Chemistry*, 56, (2017) 3033-3035.
2. N. Katayama*, S. Onari, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and H. Sawa "Iron arsenides with three-dimensional FeAs layer networks: $\text{Ca}_n(n+1)/2(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)_{2+3n}\text{Pt}_n(n-1)/2\text{As}_{(n+1)(n+2)/2}$ ($n = 2, 3$)" *Scientific Reports*, 6, (2016) 39280.
3. K. Takenaka, Y. Okamoto, T. Shinoda, N. Katayama, and Y. Sakai "Colossal Negative Thermal Expansion in Reduced Layered Ruthenate" *Nature Communications* 8 (2017) 14102.

[学会発表](計16件)

1. Session 4-4 "Various Arsenic Network Structures in 112-type $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Pd}_y\text{As}_2$ Revealed by Synchrotron X-ray Diffraction Experiments" Naoyuki Katayama BIT's 5th Annual Congress of AnalytiX-2017 (invite talk)
2. 17pC36-8 『放射光 X 線回折によるスピン 1/2 ハニカム格子系 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の構造解析』菅原健人, 片山尚幸, 奥谷顕, 木田孝則, 鳴海康雄, 萩原政幸, 本多善太郎, 佐賀山基, 熊井玲児, 澤博 日本物理学会 2017 年春季大会 (大阪大学) 2016.3.17-20
3. 18aK-PS-18 『多彩なヒ素ネットワーク構造を持つ 112 型鉄ヒ化物の構造物性研究』片山尚幸, 田村慎也, 山田悠人, 澤博 日本物理学会 2017 年春季大会 (大阪大学) 2016.3.17-20
4. 18pL22-12 『Mo 二量体を持つルチル

- 型 Li_xMoO_2 の構造相転移と物性』山田悠人, 田村慎也, 片山尚幸, 澤博 日本物理学会 2017 年春季大会 (大阪大学) 2016.3.17-20
5. 19pL22-7 『放射光単結晶 X 線回折による β -パイロクロア型 CsW_2O_6 の構造物性研究』天野春樹, 二木健太, 岡本佳比古, 竹中康司, 片山尚幸, 澤博 日本物理学会 2017 年春季大会 (大阪大学) 2016.3.17-20
 6. 20pL22-6 『二次元三角格子系 Li_xVS_2 の電子相制御と巨大エントロピー変化』田村慎也, 山田悠人, 片山尚幸, 澤博 日本物理学会 2017 年春季大会 (大阪大学) 2016.3.17-20
 7. 17aL21-10 『励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の放射光 X 線非弾性散乱』中埜彰俊, 田村慎也, 片山尚幸, 筒井智嗣, 松石聡, 澤博 日本物理学会 2017 年春季大会 (大阪大学) 2016.3.17-20
 8. "Organization of the novel electric dipole arrangements in the excitonic insulator compounds" A. Nakano, S. Kito, K. Sugawara, S. Tamura, N. Katayama, H. Sagayama, R. Kumai, S. Tsutsui, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, and H. Sawa CEMS-QPEC Symposium on "Emergent Quantum Materials" (Ito International Research Center, The University of Tokyo) 2017.01
 9. P2 『励起子絶縁体における電気的トロイダルモーメントの形成』中埜彰俊, 鬼頭俊介, 菅原健人, 片山尚幸, 佐賀山基, 熊井玲児, 筒井智嗣, 前島尚行, 町田晃彦, 綿貫徹, 筒井智嗣, 澤博
 10. 14pJA-11 『励起子相候補物質 TiSe_2 における低温相の渦型反強誘電配列』鬼頭俊介, 中埜彰俊, 片山尚幸, 丹田聡, 澤博 日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学) 2016.9.13-16
 11. 13aJC-13 『放射光 X 線散乱による励起子絶縁体 Ta_2NiSe_5 の構造物性研究』中埜彰俊, 鬼頭俊介, 菅原健人, 田村慎也, 片山尚幸, 澤博, 佐賀山基, 熊井玲児, 筒井智嗣, 前島尚行, 町田晃彦, 綿貫徹 日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学) 2016.9.13-16
 12. "Synchrotron x-ray diffraction study on excitonic insulator candidate compound Ta_2NiSe_5 " A. Nakano, S. Kito, K. Sugawara, T. Higuchi, N. Katayama, H. Sagayama, R. Kumai, K. Matsubayashi, T. Okada, Y. Uwatoko, K. Munakata, A. Nakao, H. Takagi, and H. Sawa 9th International Conference on the Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids

(Kobe International Conference Center) 2016.8

13. PS20 『励起子絶縁体 Ta_2NiSe_5 の構造物性研究』中埜彰俊, 鬼頭俊介, 菅原健人, 片山尚幸, 澤博, 佐賀山基, 熊井玲児, 松林和幸, 岡田卓, 上床美也, 宗像孝司, 中尾朗子, 筒井智嗣, 高木英典 第 1 回固体化学フォーラム研究会 2016.6.14-15
14. 21aPS-70 励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の化学置換効果 田村慎也, 中埜彰俊, 片山尚幸, 澤博 日本物理学会 第 71 回年次大会 2016.3
15. エキシトニック絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の高圧下放射光 X 線構造解析 (Invite Talk) 片山尚幸 Workshop: CROSSroads of Users and J-PARC 第 16 回「電子物性研究とその将来」2015.10.14-15
16. B12 "Development of novel iron arsenides with arsenic network structures: 112-type $\text{Ca}_{1-x}\text{LaxFeAs}_2$ and its related materials" Naoyuki Katayama EMN Qingdao Meeting 2015.06.14-17 (Invite Talk)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp/profile/katayama.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片山 尚幸 (KATAYAMA NAOYUKI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50623758

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし