科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 26 年 6月 23 日現在

機関番号: 1 3 1 0 1
研究種目: 若手研究(A)
研究期間: 2011 ~ 2013
課題番号: 2 3 6 8 4 0 2 4
研究課題名(和文)鉄オキシニクタイド超伝導体の単結晶育成と高圧下物性の研究
研究課題名(英文)Single crystal growth of iron oxypnictides and physical properties under high pressu re
研究代表者
石川 文洋(ISHIKAWA, Fumihiro)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号:5 0 3 7 7 1 8 1
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 20,500,000 円、(間接経費) 6,150,000 円

研究成果の概要(和文):新しい鉄系オキシニクタイドとしてSr2Cr2Fe2As202の合成に成功した。鉄ヒ素構造間に多層 構造を持つオキシニクタイドは高い超伝導転移温度を示すことが期待されたが、本物質においては置換によるドーピン グや13 GPaまでの圧力印加によっても超伝導を誘しなかった。この物質の単結晶育成は、高い融点を克復するためにタ ングステン金属製のるつぼを用いて行ったが電気炉のアルゴン雰囲気の純度がよくない点と化合物に含まれるヒ素の高 い反応性のために成功しなかった。この物質の合成には高圧下合成装置の利用が有望であると考えられる。多重極限化 での物性測定を可能としたことで、今後の新しい物質探査に寄与できる。

研究成果の概要(英文): New iron oxypnictide Sr2Cr2Fe2As202 successfully prepared. Higher superconducting transition temperature is expected in iron oxypnictides with the layered structures between Fe-As tetrahed rons, like Sr2Cr2Fe2As202. However, neither elemental substitution for doping careers nor applying pressur e of 13 GPa, does cause the superconductivity in Sr2Cr2Fe2As202. Suppression of the superconductivity in Sr2Cr2Fe2As202 system is probably due to magnetic order of Cr atom. We tried to prepare single crystal s amples of Sr2Cr2Fe2As202 with metal crucibles with tungsten metal. However, purity of gas in the electri cal furnace was not enough to prevent the metal crucibles from melting. As a result, we could not grow the single crystal sample of Sr2Cr2Fe2As202. Sr2Cr2Fe2As202 and some kinds of elemental substituted compound s are very weak, so that synthesizing under high pressure is suitable for this material. Measurement syste m for Hall conductivity under high pressure was established.

研究分野: 数物系科学

科研費の分科・細目:物理学・物性||

キーワード: 高温超伝導 高圧 鉄系超伝導体

1.研究開始当初の背景

2008 年に発見された鉄ニクタイド化合物 超伝導体の研究が数多くの関連物質について 盛んに行われている。これらに共通するのは、 伝導を担う FeAs 層のような鉄ニクトゲン層 を有することである。この鉄ニクトゲン層間 に挿入される構造によって、鉄ニクタイド化 合物は様々な物質系を示す。最初に報告され た LaFeAs(O, F)に代表される 1111 系、 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ に代表される 122 系などがあ る。また近年では、この層間により複雑なペ ロブスカイト的構造を有する、42622 系と呼 ばれる (Sr₄V₂O₆)(Fe₂As₂) 系のような多層構 造を持つ物質も報告されている。1111 系や 42622 系のように組成に酸素を含む物質はオ キシニクタイドと称される。

現 在 、 122 系は超伝導母物質である BaFe₂As₂などの単結晶試料を用いた電気伝導 特性の異方性、NMR、精密構造解析、高電子 分光などの様々な研究報告がなされ、鉄ニク タイド超伝導体研究の中心的な物質系となっ ている。例えば、申請者の研究グループを含む 様々な研究グループが BaFe,As,の単結晶試 料による磁気転移温度や超伝導転移温度の圧 力依存性を報告している。これらの報告では、 超伝導の出現する圧力に大きな隔たりがある。 改良ブリッジマンアンビル型高圧発生装置で の測定では、低い圧力で高い超伝導転移温度 を示している点は注目するべきことである。 この超伝導転移 温度の圧力依存性の違いは、 測定に用いられた圧力発生装置の 静水圧性 の違いを反映した、単結晶に対する一軸圧効 果の影響である可能性が高い。

鉄ニクタイド系の超伝導転移温度は、最初の報告から $1 \sim 2$ 年の間に1111系 SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}の55Kが報告された以降、より高い超伝導転移温度を物質の発見が滞っている。

2.研究の目的

本申請課題では、鉄ニクタイド系化合物に おいてより高い超伝導転移温度を誘起させる ことにある。鉄ニクタイド系の超伝導転移温 度の最高記録は1111系SmFeAsO₀₉F₀₁の55K であり、最近の報告の中で特に高い超伝導転 移温度を示す物質としては、多層構造オキシ ニクタイドCa₄(Mg_{0.25}Ti_{0.75})₃Fe₂As₂O_{7.5}における 43 K である。このように、高い超伝導転移 温度は酸化物、すなわち鉄オキシニクタイド で発現している。さらに BaFe₂As₂のように、 鉄オキシニクタイドも単結晶を用い、圧力印 加の一軸圧効果によって低い圧力でより高い 超伝導転移温度を示すことが予想される。事 実、多結晶試料であり転移がブロードになり ながらではあるが、LaFeAsO_{0.89}F_{0.11} 多結晶で は超伝導転移温 度は圧力増加とともに一旦 上昇している。これらのことから、一軸圧効 果を含めた圧力による超伝導転移温度上昇の 機構を明らかにするには、高圧下測定におい て鉄オキシニクタイド単結晶試料を用いるこ とが極めて重要である。また多層構造オキシ ニクタイド Sr₄V₂Fe₂As₂O₆ 多結晶は圧力によ り超伝導転移温度が上昇しており、単結晶試 料ではさらに転移温度の上昇が期待できる。 このように鉄オキシニクタイド 単結晶試料 と圧力効果により鉄ニクタイド系超伝導体の 超伝導転移温度の最高記録を更新することを 目指した。

3.研究の方法

本研究は、新しい多層構造オキシニクタイ ドの探査を行い、その超伝導特性を圧力効果 を含めて明らかにする。オキシニクタイドは 多層化が進むと共により高い超伝導転移温度 を示すことが期待される。しかしこれまでの 報告では、1111 系から 42622 系では転移温度 は低下している。これらの中間に相当する層 構造をもつ物質は、これらの間でより高い転 移温度を示すと予想される。このことから Sr₂Mn₃As₂O₂型に注目をして行った。

単結晶の育成をガラス二重封管法や金属 るつぼ封管法を用いて試みた。特に金属るつ ぼ封管を用いた場合では昇降機能付きの電気 炉を用いることでゾーンメルトによる育成を 目指した。タングステン製るつぼ内にはアル ミナ管に納めた試料原料を入れ、テトラアー ク炉を用いて金属製のふたを封じる。

合成された試料については、10 GPa 級の 圧力発生が可能である改良ブリッジマンアン ビル型高圧発生装置を用いて高圧下における 電気伝導特性を測定した。また圧力誘起超伝 導の機構を解明するために、圧力下でのホー ル効果測定装置の開発を行った。ホール効果 の測定は本研究経費で導入した超伝導マグネ ットを中核として、既設の³He プローブ及び 改良型ブリッジマンアンビルアンビル型高圧 発生装置を組み合わせることで、8 T、300 mK、 10 GPa の多重極限環境下での物性測定を可 能とした。

4.研究成果

(1) Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂の合成

鉄オキシニクタイド系化合物における新 しい超伝導体の候補として、Sr₂Mn₃As₂O₂型 に着目して物質探査を行った。オキシニクタ イド化合物の中でも、Mn 系化合物では超伝 導体の報告がないことや、先行研究でノンド ープで高い超伝導転移温度を示した Sr₄V₂Fe₂As₂O₆の結果などを参考にして Sr₂Fe₃As₂O₂、Sr₂V₂Fe₂As₂O₂の合成を試みたが 合成条件を見いだすことが出来なかった。し かし、焼結温度 900 において Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂の合成に成功した。この物質 は、Sr₂Mn₃As₂O₂型構造における二つある Fe サイトの内1つをCrで置換した物質である。 図1に示すように、鉄オキシニクタイド系超 伝導体に特徴的な FeAs 四面体の層と、CrO2 からなる平面状の層が存在している。この物 質はFeAs 層を含む Sr₂Mn₃As₂O₂型オキシニク タイドとして初めて合成が報告された物質で



図1Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂の結晶構造

合成された Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂は正方晶で空間 群は *I*4/*mmm* であり格子定数 *a* = 3.995 □、*c* = 18.447 □ を持つ。4 端子法による電気抵抗 の温度依存性及び SOUID 磁束計による磁化 の温度依存性を図2、3に示す。これらの図か らわかるように、低温において超伝導性をし めすことはなかった。電気抵抗率の変化は全 温度領域で半導体的で金属的な振舞は見られ なかった。また磁化の温度依存性はキュリー ワイス的な振舞も見られず、磁化等温曲線は 5K、300Kいずれの温度でもヒステリシスを ともなう明瞭な強磁性を示し、室温以上にキ ュリー温度を持つことを示唆した。この強磁 性が試料の主相である Sr2Cr2Fe2As2O2 による ものかは明らかになっていない。しかし X 線 回折測定は数%以下の Fe-Cr 合金が不純物相 として含まれていることを示しており、その 量と磁化から見積もられる磁化の大きさとお およそ一致している。







図 3 Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂の磁化率の温度依存性。 挿入図は 5 K と 300 K における磁化等温曲線。

これらの結果から、Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂は超伝導 性を示さないことがわかった。そのため、各 元素を置換することでキャリアドーピングを 施し、超伝導性を誘起させることを試みた。 Cr サイトについて V、Mo、Pd、Pt、Cu を、 Fe サイトについて Co の置換を試みた。しか しこれらの置換系物質を単相試料として合成 することがほとんどできなかった。混相とし て得られた試料も半導体的な伝導特性を示し ドーピングの効果はほとんど示されなかった。 Co 置換の場合はわずかに半導体的な温度依 存性が緩やかになったが金属的な振舞に至る まで置換量を増やすことができなかった。こ れらの置換試料は一般に焼結性が低くバルク 状での電気伝導特性を測定するのが困難であ った。高い電気抵抗率はこの低焼結性も影響 している可能性がある。これらの置換系試料 の作成には、高圧下での合成やアニールが必 要と考えられる。また Sr₂V₂Fe₂As₂O₂の合成を 試みた結果、Sr₄V₂Fe₂As₂O₂相が含む試料が得 られた。これまでの報告から多層化が進むと 焼結温度が上昇することから Sr₂V₂Fe₂As₂O₂ に必要な焼結温度が反応性の低下するより低 い温度であることが示唆された。この観点か らも高圧下での合成が有望と考えられる。

(2)オキシニクタイド単結晶の育成

金属るつぼや二重封管ガラスを用いて、 LaFeAsO、Sr₄V₂Fe₂As₂O₆、Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂の単 結晶育成を試みた。LaFeAsO、Sr₄V₂Fe₂As₂O₆ は FeAs をフラックスとした手法で合成を試 みたが、0.1 mm角以下の極小さな試料を得る ことはできたが電気伝導特性を測定可能な大 きさの試料を得ることはできなかった。

タングステン金属るつぼを用いて新物質 である Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂の単結晶育成を試みた。 自己フラックス法として原料を金属るつぼ中 に納めてテトラアーク炉を用いて封かんした。 タングステンの融点は 3422 であり、使用 した昇降機能付きモリシリ電気炉の温度範囲 では十分と安定と予想し 1200 での試料溶 解をおこなった。しかし結果としてタングス テンるつぼが融解し、試料はまったく得られ なかった。アルゴンガスフロー中であっても わずかな酸素が雰囲気に含まれている状態で はタングステンも融解する、または原料に含 まれる活性なヒ素元素が反応するなどの原因 が考えられる。

鉄オキシニクタイド系における単結晶育 成は FeAs や Sn などをフラックスにする手法 は知られているが、これらの除去が困難であ る。この点から高融点の金属を用いて自己フ ラックス法を試みたがの手法では単結晶を成 長させることが出来ないことがわかった。

(3) 圧力下における Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂ の電気抵抗の温度依存性と測定装置開発

改良ブリッジマンアンビル型高圧発生装置 を用いて 13 GPa までの圧力下における Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂ の電気抵抗の温度依存性の測 定を行った。その結果を図4に示す。常圧に おいては図2に示したように、全温度領域で 半導体的な振舞を示したが、加圧によって金 属的な、温度係数が正の領域が現れる。金属 的な振舞をする領域は圧力の増加にともなっ て低温領域に広がって行き、最高圧力の 13 GPa では 30 K 以下の低温でわずかに抵抗の 上昇が見られるが、ほぼ全温度領域において 金属的な振舞となることがわかった。しかし 3 K までの温度範囲では超伝導的振舞は確認 できなかった。抵抗率の値は数 m cmと非常 に高く、これ以上の加圧を行っても超伝導転 移が現れる可能性は非常に低いと考えられる。



図 4 Sr₂Cr₂Fe₂As₂O₂の圧力下における電気抵 抗の温度依存性。

1 GPa までの圧力下で磁化測定を行った。 この圧力範囲では磁化の値は図3に示した結 果とほとんど変わらず、低磁場にあっても超 伝導の兆候は見られなかった。

このように $Sr_2Cr_2Fe_2As_2O_2$ において圧力誘 起超伝導を観測することは出来なかった。類 似の系と考えられる $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ で超伝導 が出現する一方で、同じ結晶構造を持つ $Sr_4Cr_2Fe_2As_2O_6$ では超伝導が出現しないこと から Cr の磁気的な秩序が超伝導を阻害して いると考えられる。その一方で $Sr_2Cr_2Fe_2As_2O_2$ は高いキュリー温度を持つ明瞭な強磁性が観 測されるのみで、 $Sr_4Cr_2Fe_2As_2O_6$ で観測され るような低温での磁気的な秩序化は見らない。 現在得られている試料ではFe-Cr不純物相の 強磁性が支配的になっている可能性が高い。

圧力誘起超伝導の機構を解明するにあた って、改良ブリッジマンアンビル型高圧発生 装置を用いてファン・デル・ポー法による電 気抵抗、ホール効果測定装置の開発を行った。 ホール効果については比較的ホール係数の大 きい Bi_{1-x}Sb_x 系合金について 300 mK、8 GPa の条件で測定することができた。ホール効果 測定は、一般的な4端子法と、抵抗分を補償 する5端子法いずれでも測定可能である。ま た 4 端子ファン・デル・ポー法を用いて YBa₂Cu₄O₈単結晶の電気抵抗測定に成功した。 ほぼ正方形の単結晶試料を使うことで、ab 面 内の電気抵抗の異方性を測定することができ た。これらの測定装置とマイクロマニピュレ タを組み合わせることで、本研究課題で目的 とし達成することが出来なかった大型単結晶 試料がなくとも、小さな試料を用いて精密な 物性測定を多重極限環境下で測定でき、圧力 誘起超伝導など新しい物性探査に寄与できる

実験技術の確立ができた。 5.主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

〔雑誌論文〕(計8件)

Superconductivity in 122 antimonide SrPt₂Sb₂, M. Imai, S. Emura, M. Nishio, Y. Natsushita, S. Ibuka, N. Eguchi, F. Ishikawa, Yuh Yamada, T. Muranaka, J. Akimitsu, Supercond, Sci. Technol. 26(2013) 075001, 1-4. 査読有り、 doi:10.1088/0953-2048/26/7/075001 Synthesis of New Layered Oxypnictides Sr₂CrO₂(FeAs)₂, N. Eguchi, F. Ishikawa, M. Kodama, T. Wakabayashi, A. Nakayama, A. Ohmura, Yuh Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 045002. 1-2. 査読有り http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.045002 Pressure-induced superconductivity in Bi_{0.85}Sb_{0.15} alloy, A. Ohmura, A. Yamamura, M. Einaga, F. Ishikawa, A. Nakayama, Yuh Yamada and S. Nakano, J. Phys.: Conf. Ser. 400(2012)022088、1-4. 査読有り doi:10.1088/1742-6596/400/2/022088 Powder x-ray diffraction of BaFe₂As₂ under hydrostatic pressure, N. Eguchi, M. Kodama, F. Ishikawa, A. Nakayama, A. Ohmura, Yuh Yamada and S. Nakano, J. Phys.: Conf. Ser. 400(2012)022017, 1-4. 査読有り doi:10.1088/1742-6596/400/2/022017 Pressure effect on critical temperature for superconductivity and lattice parameters of AlB₂-type ternary silicide YbGa_{1.1}Si_{0.9}, Ayako Ohmura, Koji Fujimaki, Fumihiro Ishikawa, Yuh Yamada, Naohito Tsuiji, and Motoharu Imai, Phys. Rev. B 84(2011) 104520, 1-7. 查 読有り http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.10452 0 Pressure-induced phase transition of Bi2Te3 to

a bcc structure, Mari Einaga, <u>Fumihiro</u> <u>Ishikawa</u>, Ayako Ohmura, Atsuko Nakayama, Yuh Yamada, and Satoshi Nakano, Phys. Rev. B 83(2011) 092102, 1-4. 査読有り

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.09210 2

Effect of Substitution of Ca^{2+} for Eu^{2+} on Pressure-Induced Superconductivity in EuFe₂As₂, Akihiro Mitsuda, Tomohiro Matoba, Satoshi Seike, <u>Fumihiro Ishikawa</u>, Yuh Yamada, and Hirofumi Wada, J. Phys. Soc. Jpn. 80(2011) SA117. 査読有り

http://dx.doi.org/10.1143/JPSJS.80SA.SA117 Competition between Fe-based superconductivity and antiferromagnetism of Eu^{2+} in $Eu_{1-x}Ca_xFe_2As_2$, A. Mitsuda, S. Seike, T. Matoba, H. Wada, <u>F. Ishikawa</u> and Y. Yamada, J. Phys.: Conf. Ser. 273(2011)012100. 查読有り

doi:10.1088/1742-6596/273/1/012100

[学会発表](計10件) 鉄オキシニクタイド Sr₂CrFe₂As₂O₂の導電 性に対する置換効果、若林雄,江口直也, 三宮圭一,平田建志郎,山岸達矢,石川文 注,山田裕,中山敦子,大村彩子、日本物 理学会第69回年次会、2014年3月27日、 東海大学湘南キャンパス 21222 型構造を持つ鉄オキシニクタイド の高圧下物性、江口 直也・若林 雄・山岸 達 矢・石川 文洋・大村 彩子・中山 敦子・ 山田 裕、第 54 回高圧討論会、2013 年 11 月14日、朱鷺メッセ新潟コンベンション センター 122 系 Sb 化合物における新超伝導物質探 索、今井基晴,井深壮史,菊川直樹,西尾 満章,宇治進也,寺嶋太一,江口直也,石 川文洋,山田裕,矢島健,陰山洋、日本物 理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 28 日、徳島大学 新しい鉄オキシニクタイド Sr₂CrFe₂As₂O₂ の合成と高圧下物性、江口直也,若林雄, <u>石川文洋</u>,大村彩子,中山敦子,山田裕、 日本物理学会第68回年次会、2013年3月 27 日、広島大学 東広島キャンパス 21222 型構造をもつ新しい鉄系オキシニ クタイドの合成、石川文洋,江口直也,若 林雄,平田建志郎,菊池雅彦,三宮圭一, 児玉通大,大村彩子,中山敦子,山田裕、 日本物理学会第68回年次会、2013年3月 27 日、広島大学 東広島キャンパス 高圧下におけるEuMn₂As₂の電気伝導特性、 江口直也・石川文洋・光田暁弘・ 和田裕 文・榮永茉利・大村彩子・中山敦子・山田 裕、第 53 回高圧討論会、2012 年 11 月 7 日、大阪大学豊中キャンパス大阪大学会館 積層構造のブロック層を有する鉄オキシ ニクタイドの合成と物性、江口直也 , 若林 雄,石川文洋,大村彩子,中山敦子,山田 裕、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年9月20日、横浜国立大学 鉄オキシニクタイド Sr₄Cr₂Fe₂As₂O₆の合成 と物性、<u>石川文洋</u>, 児玉通大, 渡部琢也, 江口直也,中山敦子,大村彩子,山田裕、 日本物理学会第67回年次会、2012年3月 25 日、関西学院大学 西宮上ケ原キャンパ ス オキシニクタイドの高圧下における物性、 石川文洋・児玉通大・渡部琢也・江口直也・ 大村彩子・中山敦子・山田裕、第52回高 圧討論会、2011年11月10日、沖縄キリ スト教学院 Powder x-ray diffraction of BaFe₂As₂ under hydrostatic pressure, N. Eguchi, M. Kodama, F. Ishikawa, A. Nakayama, A. Ohmura, Yuh Yamada and S. Nakano, The 26th International Conference on Low Temperature Physics, 2011.8.15, Beijing International Convention Center, Beijing, China.

〔産業財産権〕 出願状況(計0件) 名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 出願年月日: 国内外の別: 取得状況(計0件) 名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 取得年月日: 国内外の別: 〔その他〕 ホームページ等 http://bussei.gs.niigata-u.ac.jp/~yamada/ 6.研究組織 (1)研究代表者 石川 文洋 (ISHIKAWA, Fumihiro) 新潟大学・自然科学系・准教授 研究者番号: 50377181 (2)研究分担者 () 研究者番号: (3)連携研究者) (研究者番号: