

科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金) 研究成果報告書

平成 25 年 5 月 10 日現在

機関番号 : 15301

研究種目 : 若手研究 (B)

研究期間 : 2011~2012

課題番号 : 23740274

研究課題名 (和文)

鉄系超伝導体におけるコドーピングによるドーパントの秩序化と超伝導転移温度の増強

研究課題名 (英文)

Dopant ordering and enhancement of superconducting transition temperature induced by co-doping of iron-based superconductors

研究代表者

工藤 一貴 (KUDO KAZUTAKA)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号 : 40361175

研究成果の概要 (和文) : 鉄系超伝導体は、超伝導を発現する 2 次元 Fe_2As_2 層とスペーサー層が交互に積層した層状構造を持つ。したがって、 Fe_2As_2 層の電子状態を最適化する新しいスペーサー層の開発が、より高い転移温度 T_c を持つ鉄系超伝導体の実現につながる。これまで報告されたスペーサー層は、全て、イオン結合性の化学結合により構成されていた。本研究では、共有結合性のスペーサー層 Pt_nAs_8 を持つ新しい鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ ($n = 3, 4$) を発見した。 $n = 3$ であるベータ相は $T_c = 17$ K を示す。ベータ相では、スペーサー層において Pt と原子空孔が秩序配列している。Pt と原子空孔の量を調節すると、 $n = 4$ であるアルファ相が生成する。その化合物は $T_c = 38$ K を示す。これらの化合物の発見は、多様なスペーサー層が鉄系超伝導体に入ることを示し、鉄系における物質開発の幅を広げた。

研究成果の概要 (英文) : Iron-based superconductors consist of alternating two-dimensional Fe_2As_2 layers and spacer layers. In order to realize higher transition temperature T_c , it is essential to seek novel spacer layers to optimize the electronic state in Fe_2As_2 layer. The spacer layers reported so far consist of ionic chemical bonds. In this study, we discovered iron-based superconductors $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ ($n = 3, 4$) with Pt_nAs_8 spacer layers made of covalent chemical bonds. $T_c = 17$ K was observed in the beta phase ($n = 3$), in which Pt and vacancy are ordered in the spacer layer. By adjusting the amounts of Pt and vacancy, T_c was raised up to 38 K in the alpha phase ($n = 4$). Our results demonstrated that a variety of spacer layers can be included in the iron-based superconductors.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野 : 数物系科学

科研費の分科・細目 : 物理学・物性 II

キーワード : 高温超伝導

1. 研究開始当初の背景

本研究の発端は、鉄系化合物 CaFe_2As_2 の鉄サイトに遷移金属プラチナと原子空孔をコドーピング (同時にドーピング) して生じた超伝導転移温度 $T_c = 38$ K であった。一般に、鉄サイトへの

遷移金属ドーピングや原子空孔の導入は超伝導を阻害すると考えられている。単独ではマイナス要因として働くこれらのドーピングが、コドーピングすることにより T_c 増大因子に転じているように見えた。したがって、 $T_c = 38$ K を示

す超伝導相の同定と T_c 増大因子の解明は学術的に重要と考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、 $T_c = 38$ Kを示す超伝導相 (Ca-Fe-Pt-As 4 元系) の結晶構造と化学組成を決定すること、そして、高い T_c が生じる要因を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 超伝導相の同定

① 試料合成

アルゴンガスを満たしたグローブボックス内で原料を秤量し、アルミナのるつぼに入れ、石英ガラス管に真空封入する。封管を電気炉に入れ、 1000°C - 1100°C で加熱、徐冷し、単結晶試料を育成する。

② 結晶構造解析

X線回折の結果を解析し、超伝導を示す化合物の結晶構造を明らかにする。さらに、構造パラメータを精密化し、高い T_c が生じる要因を明らかにする。

③ 化学組成分析

電子線プローブマイクロアナライザ、走査型分析電子顕微鏡を使用し、超伝導を示す化合物の化学組成を調べる。

(2) 電子相図の作成

組成を変化させた単結晶試料を育成する。磁化特性測定装置で磁化率を測定し、反強磁性転移温度 T_N と T_c を求める。その結果をもとに電子相図を作成する。

(3) 基礎物性の評価

物理特性測定装置で電気抵抗率を測定し、残留抵抗値を調べ、コドープによる乱れの効果を評価する。さらに、磁場中で電気抵抗率を測定し、上部臨界磁場 H_{c2} を求める。

4. 研究成果

(1) 主な成果

① 新鉄系超伝導体 (共有結合性スぺーサー層)

2つの超伝導相を同定した(図1, 図2)。化学組成は $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ (アルファ相)、 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ (ベータ相)であり、結晶構造は、両者とも、三斜晶、空間群P-1である。これらの化合物は、共有結合性スぺーサー層 Pt_nAs_8 を持つ。その点において、イオン結合性スぺーサー層を持つ既存の鉄系超伝導体とは一線を画する。ベータ相の Pt_3As_8 層では、Ptと原子空孔が秩序配列している。Pt量を増やすとアルファ相が生成する。

② 電子相図 (T_c の2ドーム構造)

アルファ相、ベータ相共に、Feサイトへの

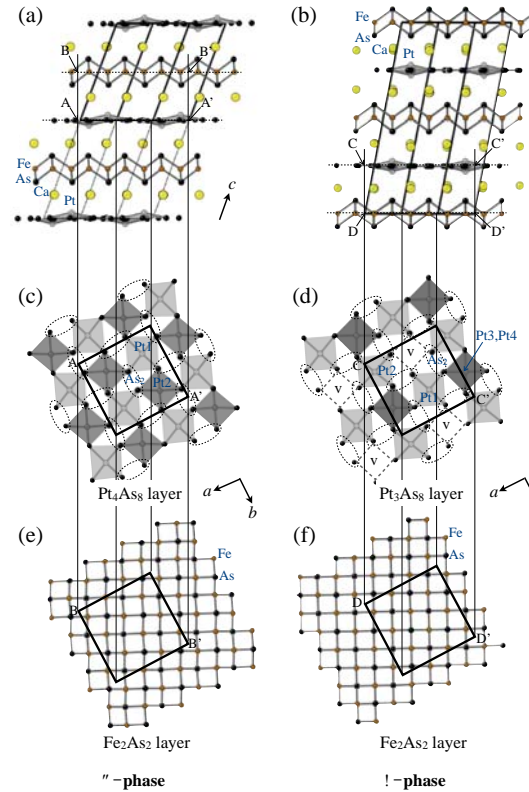


図1. (a) $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ (アルファ相)、(b) $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ (ベータ相)の結晶構造. (c) Pt_4As_8 スぺーサー層. (d) Pt_3As_8 スぺーサー層. (e) (f) Fe_2As_2 層. 実線は単位格子を示す。

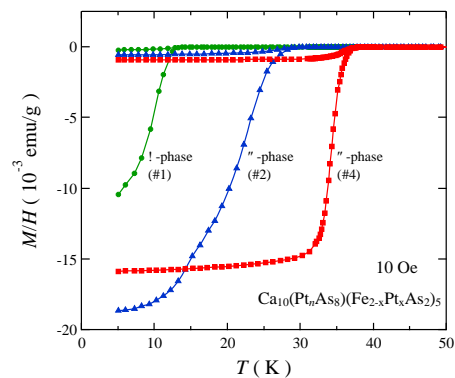


図2. アルファ相 ($n = 4$) とベータ相 ($n = 3$) における磁化の温度依存性。

Ptドーピングによって超伝導を発現する。ホール係数測定の結果、電子ドーピング系であることが分かった。

スぺーサー層 Pt_nAs_8 のPt量が $n = 3$ のベータ相は、 $0.1 < x \leq 0.47$ の範囲で超伝導を示した。最大の T_c は17 Kである。 $x = 0.1$ において、磁化の温度依存性が反強磁性転移を示した。このことは、ベータ相の超伝導相が反強磁性秩序相に隣接することを意味する。一方、 $n =$

4のアルファ相は、 $0.22 \leq x \leq 0.48$ の範囲で超伝導を示した。最大の T_c は38 Kである。アルファ相では、スペーサー層のPtがベータ相よりも1つ多いため、FeAs層に電子がセルフドープされる。スペーサー層のPtが放出する電子を10個のFeが受け取るため、アルファ相の相図は $\Delta x = 0.2$ だけシフトされる。その結果、アルファ相とベータ相の相図を組み合わせると、 T_c の組成依存性が2ドーム構造を示す。 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ では、反強磁性秩序相に近い超伝導ドームの T_c よりも遠い超伝導ドームの T_c の方が高いように見える。

③ 上部臨界磁場

磁場中電気抵抗率測定の結果を解析し、絶対零度における上部臨界磁場を推定した。その結果、アルファ相($T_c = 33$ K)とベータ相($T_c = 14$ K)に対して、それぞれ、35 T、22 Tが得られた。これらは、122型鉄系超伝導体と同じ程度の値である。

④ T_c 増大因子

遷移金属元素をFeサイトにドープした鉄系超伝導体の T_c は一般に低い。一方、アルファ相では、非常に高濃度のPtでFeサイトを置換しているにもかかわらず、38 Kという高い T_c が観測された。今のところ、 T_c 増大因子についての結論は得られていない。今後も引き続き調べる必要があるが、予備的な見解は下記の通りである。(a)アルファ相の電気抵抗率の温度依存性を見ると、残留抵抗率の値は他の鉄系超伝導体と同程度である。したがって、Ptによる不純物散乱が特別に小さいというわけではない。(b)アルファ相における FeAs_4 四面体は正四面体に近い。Leeらが提唱した構造と T_c に関する鉄系超伝導体の経験則に基づけば、このことは、アルファ相が高い T_c を示す要因の一つかもしれない。(c)アルファ相の超伝導相が反強磁性相に隣接していないように見える。この化合物では、磁気ゆらぎ以外の超伝導発現機構が効いているのかもしれない。

⑤ 配位化学を利用した鉄系超伝導体の開発

CaFe_2As_2 において、 Fe^{2+} は As^{3-} に四面体4配位されている。一方、 Pt^{2+} は平面4配位を好む。実際、 CaFe_2As_2 にPtをドープしようとしてもわずか8%しか入らない。それ以上Ptをドープしようとする、Ptは Fe_2As_2 層とは独立した Pt_3As_8 層を形成する。その結果、ベータ相が生成する。さらに、Ptを増やすとアルファ相が生成する。本研究の結果は、配位化学を利用した物質開発が鉄系超伝導体に対して有望であることを示した。

(2) 国内外における位置づけとインパクト

本研究では、共有結合性のスペーサー層を持つ鉄系超伝導体を初めて発見した。新しい

世代の鉄系超伝導体と言える。この結果は、多様なスペーサー層が鉄系超伝導体に入ること示し、鉄系における物質開発の幅を広げた。この成果のインパクトは、JPSJ Papers of Editors' Choice (JPSJ Editorial Board)の授与、さらに、JPSJ 2012 Highly Cited Article (JPSJ Editor-in-Chief)への選出という形で第三者的に評価されている。

(3) 今後の展望

Pt以外の遷移金属化合物をスペーサー層として含む新しい鉄系超伝導体を探索する。

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は下線)

[雑誌論文] (計15件)

- ① K. Kudo, K. Iba, M. Takasuga, Y. Kitahama, J. Matsumura, M. Danura, Y. Nogami, and M. Nohara, Emergence of superconductivity at 45 K by lanthanum and phosphorus co-doping of CaFe_2As_2 , *Scientific Reports* 3, 1478 (5 pages) (2013), 査読有, 10.1038/srep01478.
- ② K. Kudo, M. Takasuga, Y. Okamoto, Z. Hiroi, and M. Nohara, Giant Phonon Softening and Enhancement of Superconductivity by Phosphorus Doping of BaNi_2As_2 , *Physical Review Letters* 109, 097002 (5 pages) (2012), 査読有, 10.1103/PhysRevLett.109.097002.
- ③ M. Nohara, S. Kakiya, K. Kudo, Y. Oshiro, S. Araki, T. C. Kobayashi, K. Oku, E. Nishibori, and H. Sawa, Iron-platinum-arsenide superconductors $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$, *Solid State Communications* 152, 635-639 (2012), 査読有, 10.1016/j.ssc.2011.12.034.
- ④ K. Kudo, M. Kobayashi, S. Kakiya, M. Danura, and M. Nohara, Breakdown of chemical scaling for Pt-doped CaFe_2As_2 , *Journal of the Physical Society of Japan* 81, 035002 (2 pages), (2012), 査読有, 10.1143/JPSJ.81.035002.
- ⑤ M. Danura, K. Kudo, Y. Oshiro, S. Araki, T. C. Kobayashi, and M. Nohara, Interplay of superconductivity and Fermi-liquid transport in Rh-doped CaFe_2As_2 with lattice-collapse transition, *Journal of the Physical Society of Japan* 80, 103701 (4 pages), (2011), 査読有, 10.1143/JPSJ.80.103701.
- ⑥ S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nozaka, and M. Nohara,

Superconductivity at 38 K in iron-based compound with platinum-arsenide layers $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$, Journal of the Physical Society of Japan 80, 093704 (4 pages) (2011), 査読有, 10.1143/JPSJ.80.093704.

- ⑦ Y. Nishikubo, K. Kudo, and M. Nohara, Superconductivity in the honeycomb-lattice pnictide SrPtAs , Journal of the Physical Society of Japan 80, 055002 (2 pages) (2011), 査読有, 10.1143/JPSJ.80.055002.

[学会発表] (計16件)

- ① K. Kudo, Chemical tuning of soft-phonons and enhancement of superconductivity in BaNi_2As_2 , QSC²C Theory Forum International Symposium on “Strongly Correlated Quantum Science”, 2013年1月26日-2013年1月29日, Tokyo, Japan.
- ② K. Kudo, Electronic phase diagram of the iron-based superconductors $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ ($n = 3, 4$) with novel platinum-arsenide layers, International Symposium on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials, 2012年10月1日-2012年10月3日, Okayama, Japan.
- ③ K. Kudo, Superconductivity in the platinum-based arsenide SrPt_2As_2 with a CaBe_2Ge_2 -type structure, M2S 2012 Materials & Mechanisms of Superconductivity Conference, 2012年7月29日-2012年8月3日, Washington, D.C., USA.
- ④ K. Kudo, Electronic phase diagram of the iron-platinum-based superconductors $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ and $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$, M2S 2012 Materials & Mechanisms of Superconductivity Conference, 2012年7月29日-2012年8月03日, Washington, D.C., USA.
- ⑤ K. Kudo, Interplay of Magnetic Fluctuation and Superconductivity in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$ (TM = Ru, Rh) with Lattice Collapse Transition, 2012 MRS Spring Meeting, 2012年04月09日-2012年4月13日, San Francisco, USA.
- ⑥ K. Kudo, Superconductivity at 38 K in $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ with Novel Platinum-Arsenide Layers, 2012 MRS Spring Meeting, 2012年04月09日-2012年4月13日, San Francisco, USA.
- ⑦ 垣谷知美, 鉄白金系超伝導体

$\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ における超伝導転移温度のPt量依存性, 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月24日-27日, 関西大学.

- ⑧ K. Kudo, Discovery of Iron-Platinum based Arsenide Superconductor with Transition Temperature 38 K, UK-Japan Meeting 2012 in Tokyo, 2012年1月9日-10日, Tokyo, Japan.
- ⑨ 工藤一貴, 転移温度38Kを示す鉄白金系高温超伝導体の発見, 「対称性の破れた凝縮系におけるトポロジカル量子現象」第2回 領域研究会, 2011年12月17日-19日, 岡山大学
- ⑩ K. Kudo, Interplay of superconductivity and magnetic fluctuation in doped CaFe_2As_2 with lattice collapse transition, International Conference on Novel Superconductivity in Taiwan, 2011年8月4日-9日, Tainan, Taiwan

[その他]

○報道 (計7件)

- ① 2013年3月29日, 日刊工業新聞, 岡山大、鉄系物質で超電導転移温度を絶対温度45度に、5年ぶり最高値更新
- ② 2013年3月27日, 日経産業新聞, 安価な鉄で超電導物質 岡山大、加工容易な結晶
- ③ 2012年11月9日, 山陽新聞, 電気抵抗ゼロ 高い移行温度 化合物軟化に成功
- ④ 2012年10月1日, 日刊工業新聞, 岡山大など、ニッケル化合物がリン混合で転移温度5倍以上に上昇することを発見
- ⑤ 2012年9月27日, 日経産業新聞, 臨界温度高める新手法 岡山大など 超電導材料、軟らかく
- ⑥ 2011年10月7日, 科学新聞, 世界一複雑な原子配列を持つ高温超伝導体 岡山大、名大、東大の研究グループ発見
- ⑦ 2011年9月26日, 日経産業新聞, 超電導物質 新しい鉄系発見 岡山大

○ホームページ (計3件)

http://www.okayama-u.ac.jp/up_load_files/soumu-pdf/press23/press-110915-4.pdf
http://www.okayama-u.ac.jp/up_load_files/soumu-pdf/press24/press-0920-7.pdf
http://www.okayama-u.ac.jp/up_load_files/soumu-pdf/press24/press-0322-3.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

工藤 一貴 (KUDO KAZUTAKA)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 40361175