

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 2 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654106

研究課題名(和文) 固体中の化学結合の生成と切断を利用した格子コラプス型アクチュエータの創製

研究課題名(英文) Development of solid-state actuator using the arsenic bond making and breaking

研究代表者

野原 実 (Nohara, Minoru)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：70272531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導の基本物質CaFe₂As₂における格子コラプス転移、すなわち結晶のc軸方向へのヒ素の化学結合形成に伴う急激かつ巨大な軸長の収縮を利用したアクチュエータの創製に取り組んだ。様々な化学種をドーピングした単結晶試料における格子コラプス転移を調べた結果、Rhをドーピングした場合に300 Kで格子コラプス転移が生じ、温度を制御パラメータとしたアクチュエータ動作が可能であることが明らかになった。

副産物として3つの超伝導体を発見した。LaとPをコドーピングしたCaFe₂As₂、Ca₁₀(Ir₄As₈)(Fe₂As₂)₅、LaをドーピングしたCaFeAs₂である。

研究成果の概要(英文)：We developed a solid-state actuator by using a discontinuous and gigantic change in c-axis length at the lattice collapse transition of CaFe₂As₂. We demonstrated that lattice collapse transition occurs at 300 K by substituting Rh for Fe of CaFe₂As₂, indicating that the lattice collapse can be used for actuator. During the course of the research, we discovered superconductors of doped Ca-Fe-As systems, which include La and P co-doped CaFe₂As₂, Ca₁₀(Ir₄As₈)(Fe₂As₂)₅, and La-doped CaFeAs₂.

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：アクチュエータ 超伝導

1. 研究開始当初の背景

アクチュエータとは、制御信号に応じてなんらかの稼働エネルギーを物理的運動(変位、速度、応力など)に変換するものである。固体材料では、圧電や磁気歪効果、形状記憶合金や水素吸蔵合金を利用したアクチュエータがある。しかし変位量が小さいという問題があった。例えば強誘電体 PZT では 1 kV/cm の電場で生じる変位は 0.01% 以下である。

本研究は固体中の化学結合の生成・切断に伴う巨大な変位をアクチュエータに利用しようというものである。固体中における化学結合の生成・切断は 1985 年に理論化学者の R. Hoffmann らが提案している。2008 年の鉄系超伝導体の発見後、この効果が再び着目された。静水圧下における CaFe_2As_2 の格子コラプス転移である。 CaFe_2As_2 は超伝導を担う FeAs 層と Ca 層が交互に積層した結晶構造を持ち、格子コラプス転移に伴って FeAs 層間の As-As 結合が生成する。この結果、結晶の c 軸長が約 10% の巨大な収縮を示す。化学ドーピングによっても格子コラプス転移が生じることが明らかになり、この効果を利用したアクチュエータの創製の実現性が高まってきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、固体中のヒ素分子の化学結合の形成と切断を利用した格子コラプス型アクチュエータの創製することである。 ThCr_2Si_2 型構造を持つ遷移金属ニクタイトは As-As 間の化学結合の生成・切断を伴う格子コラプス転移を示す。格子コラプス転移に伴い c 軸長が約 10% 伸縮する。温度変化や化学ドーピングで格子コラプス転移が生じる。この格子コラプス転移に伴う格子の巨大伸縮(変位)を利用したアクチュエータを創製する。この方法は、伸縮が 0.01% 以下である従来の圧電(ピエゾ)効果を利用したアクチュエータとは異なり、固体中の分子の化学結合の生成と切断を直接利用した化学的手法である。

同時に、As-As 間の化学結合の生成・切断を利用した電子状態制御、新規超伝導物質の創製も狙う。

3. 研究の方法

固体中の化学結合の生成と切断を利用した格子コラプス型アクチュエータを創製するための方法は、(1) 格子コラプス転移を示すように化学的に調製(ドーピング)された CaFe_2As_2 単結晶の育成、(2) 格子コラプス転移を制御(on/off)する最適な外場(制御パラメータ)の発掘と最適化、(3) それを制御信号としたアクチュエータ動作実証試験、からなる。制御パラメータとして、最も簡単な温度変化を試みる。また(4) 光電子分光実験による化学結合の生成・切断に伴う電子

状態変化の観測を行う。(5) 得られた試料について磁化と電気抵抗測定を行い、鉄系超伝導物質の開拓にも取り組む。

4. 研究成果

CaFe_2As_2 への Rh ドープ:

様々な化学種をドーピングした CaFe_2As_2 の単結晶を育成し、格子コラプス転移を示す温度を調べた結果、Fe サイトへ Rh をドーピングした場合に格子コラプス転移が室温まで上昇することが明らかになった。

図 1 に $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ の格子定数の組成依存性を示す。Rh 量 $x = 0.2$ において c 軸長が不連続に減少し、格子コラプス転移が生じた。また、電気抵抗率と磁化率の温度変化からも格子コラプス転移が確認できた。この事は、温度を制御パラメータとして格子コラプスの on/off が可能であること、すなわちアクチュエータとして動作することが確認できた。

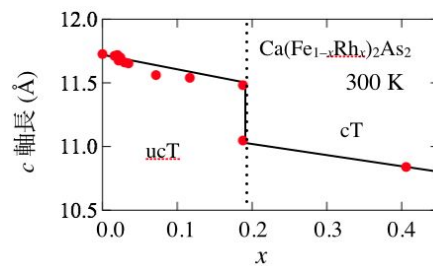


図 1. Rh をドーピングした CaFe_2As_2 の格子定数の Rh 量依存性

CaFe_2As_2 への La および P ドープ:

CaFe_2As_2 に P をドーピングすると反強磁性相が抑制され、4%以上のドーピングで格子コラプス転移が生じた。格子コラプス転移の最高温度は P を 7%ドーピングした時の 100 K であった。P に加えて La をドーピングすると、格子コラプス転移の温度は減少し、La 量 10%で一次転移の終端点に到達した。

ここで 45 K の超伝導が現れることが明らかになった。従来 122 型における転移温度の最高値は K をドーピングした BaFe_2As_2 の 38 K であった。一方、同じ 122 型構造をもつ CaFe_2As_2 に希土類元素をドーピングすると最高で 49 K の超伝導が発現することが報告されていた。しかし、超伝導体積分率が 0.1%以下と極めて小さいという問題があった。本研究では、Ca サイトを La で、As サイトを P で部分置換することで電子数と化学圧力を独立に最適化し、 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ において 45 K のバルク超伝導を実現した。この成果は Scientific Reports 誌に発表、また日刊工業新聞社の「次代を拓く - 工業材料キーワード 32」に選出された。

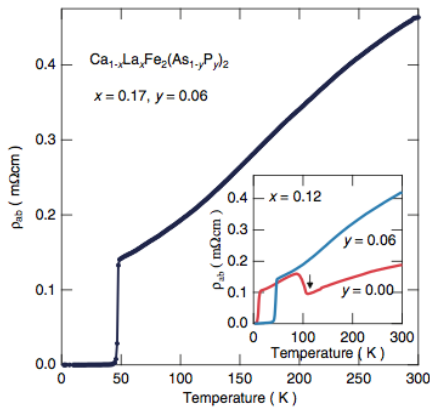


図 2. La と P をコドープした CaFe_2As_2 の電気抵抗率の温度依存性

$\text{Ca}_{10}(\text{Ir}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ の発見

新しい層間物質 Ir_4As_8 を持つ鉄系超電導物質を開発した。超電導転移温度は 16 K であった。X 線光電子分光とバンド計算より層間物質 Ir_4As_8 は金属的な伝導を示すことが示唆された。既存の鉄系超電導物質が持つ層間物質が絶縁性であることと対照的である。金属的なスペーサー層は、超電導を担う FeAs 層間の結合を強めることが理論的に指摘されており、鉄系における超電導転移温度を高める新しいルートに繋がる成果といえる。この成果は Scientific Reports 誌に公表した。

112 型鉄系超伝導体の発見

CaFe_2As_2 に希土類元素 RE をドープする研究の過程で、組成式 $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeAs}_2$ (RE = La, Ce, Pr, Nd) で表される鉄系超伝導体を発見し、鉄系超伝導物質の一群に 112 型と呼ばれる新たな基本構造を付け加えた。超電導転移温度は RE = La の場合に最高 34 K を示し、さらに As を Sb で部分置換することで 45 K まで上昇した。放射光を用いた単結晶 X 線回折から、超伝導を担う FeAs 層と As ズグザク鎖からなる層が Ca を挟んで積層した結晶構造を持つことが明らかになった。ありふれた安価な元素からなる CaFeAs_2 に、希土類の中で最も安価な La と典型金属の Sb を僅かに添加することで 47 K という高い温度での超伝導を実現できた。

角度分解光電子分光

格子コラプス転移を示す $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ の角度分解光電子分光により、格子コラプスに伴って点における円柱状ホール面が消失し、その結果、フェルミエネルギーにおける電子状態密度が減少することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

(1) K. Kudo, M. Takasuga, Y. Okamoto, Z.

Hiroi, M. Nohara, Giant Phonon Softening and Enhancement of Superconductivity by Phosphorus Doping of BaNi_2As_2 , Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 097002 (5 pages), 査読有り, DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.097002

- (2) 野原実、工藤一貴、ヒ素の化学を利用した鉄系超伝導体の物質開発、日本物理学会誌、査読有、68 巻、2013 年、226-231
- (3) K. Kudo, K. Iba, M. Takasuga, Y. Kitahama, J. Matsumura, M. Danura, Y. Nogami, M. Nohara, Emergence of superconductivity at 45 K by lanthanum and phosphorus co-doping of CaFe_2As_2 , Scientific Reports, **3** (2013) 1478 (5 pages), 査読有り, DOI: 10.1038/srep01478
- (4) K. Tsubota, T. Wakita, H. Nagao, C. Hiramatsu, T. Ishiga, M. Sunagawa, K. Ono, H. Kumigashira, M. Danura, K. Kudo, M. Nohara, Y. Muraoka, T. Yokoya, Collapsed Tetragonal Phase Transition of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ Studied by Photoemission Spectroscopy, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 073705 (5 pages) (2013), 査読有り, DOI: 10.7566/JPSJ.82.073705
- (5) K. Kudo, D. Mitsuoka, M. Takasuga, Y. Sugiyama, K. Sugawara, N. Katayama, H. Sawa, H. S. Kubo, K. Takamori, M. Ichioka, T. Fujii, T. Mizokawa, and M. Nohara, Superconductivity in $\text{Ca}_{10}(\text{Ir}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ with Square-Planar Coordination of Iridium, Scientific Reports **3**, 3101 (5 pages) (2013), 査読あり, DOI: 10.1038/srep03101
- (6) N. Katayama, K. Kudo, S. Onari, T. Mizukami, K. Sugawara, Y. Sugiyama, Y. Kitahama, K. Iba, K. Fujimura, N. Nishimoto, M. Nohara, and H. Sawa, Superconductivity in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$: A Novel 112-Type Iron Pnictide with Arsenic Zigzag Bonds, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 123702 (4 pages) (2013), 査読有り, DOI: 10.7566/JPSJ.82.123702
- (7) K. Kudo, T. Mizukami, Y. Kitahama, D. Mitsuoka, K. Iba, K. Fujimura, N. Nishimoto, Y. Hiraoka, M. Nohara, Enhanced superconductivity up to 43 K by P/Sb doping of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 025001 (2 pages) (2014), 査読有り, DOI: 10.7566/JPSJ.83.025001

〔学会発表〕(計 11 件)

- (1) 野原実、軌道と格子の自由度を使った超伝導体の物質開発、京都大学基礎物理学研究所研究会「鉄系高温超伝導体の物理～スピン・軌道・格子～」(招待講演)、京都大学、2012 年 6 月 21 日～6 月 22 日
- (2) 野原実、複合カチオン化合物としての新規超伝導体の物質設計と今後の展望、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム(招待講演)、名古屋大学、2012 年 9 月 19 日～21 日

- (3) M. Nohara, Superconductivity Induced by Pt Doping of IrTe₂ with Triangular Lattice, International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012) (招待講演), Yokohama, Japan, 2012年9月23日~28日
- (4) M. Nohara, Development of new superconductors using arsenic chemistry, Quantum Materials Symposium 2013(招待講演), Korea, 2013年1月28日~2月2日
- (5) 野原実, d 電子系物質の超伝導と「ジグザク」構造、日本物理学科第 68 会年次大会(シンポジウム講演)、広島大学、2013年3月26日~3月29日
- (6) M. Nohara, Superconductivity at 45 K by lanthanum and phosphorus co-doping of CaFe₂As₂ (招待講演), The 16th US-Japan Workshop on Advanced Superconductors, University of Dayton Research Institute, OH, USA, 2013年7月10日~12日.
- (7) M. Nohara, Exploration of novel superconductors using arsenic chemistry (招待講演), ICTP LEMSUPER Conference on Mechanisms and Developments in Light-Elements Based and Other Novel Superconductors, Trieste, Italy, 2013年9月24日~26日
- (8) M. Nohara, Novel Superconductors with Polyatomic Zintl Anions, International Workshop on Novel Superconductors and Super Materials 2013 (NS2), The Grand Hall, Tokyo, Japan, 2013年11月21日~22日
- (9) M. Nohara, Superconductivity in CaFeAs₂ (112) and CaFe₂As₂ (122) with RE doping, International Workshop on Interface Science for Novel Physical Properties and Electronics, Okayama University, Okayama, Japan. 2013年12月9日~11日
- (10) M. Nohara, Superconductivity at 45 K in CaFeAs₂ and CaFe₂As₂, Quantum Materials Symposium 2014 (招待講演), Muju Deogyusan Resort, Korea, 2014年2月22日~26日
- (11) M. Nohara, Superconductivity in Doped CaFeAs₂ and CaFe₂As₂, 2014 MRS Spring Meeting (招待講演), San Francisco, USA, 2014年4月21日~25日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

野原 実 (NOHARA, Minoru)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：70272531

(2)連携研究者

工藤 一貴 (KUDO, Kazutaka)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：40361175

(3)連携研究者

横谷 尚睦 (YOKOYA, Takayoshi)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：90311646