

平成 29 年 4 月 21 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26287082

研究課題名(和文) Ca-Fe-As三元系における新規鉄系超伝導体の開発と転移温度上昇機構の解明

研究課題名(英文) Superconductivity in Ca-Fe-As ternary systems

研究代表者

野原 実 (Nohara, Minoru)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授

研究者番号：70272531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：112型鉄系超伝導体CaFeAs₂の研究を進め、LaとSbのコドーピングにより超伝導転移温度が34 Kから47 Kに上昇することを明らかにした。さらに単結晶構造解析から、Sbは超伝導を担うFeAs層ではなく、層間にあるAsジグザグ鎖を置換することを突き止めた。また、Laドーピングによって反強磁性秩序が現れ、超伝導が消失することを明らかにした。イリジウム10-4-8型鉄系超伝導体においては、約100 Kにおける構造相転移を見出し、0.5 GPaの静水圧で構造相転移が抑制され、同時に16 Kの超伝導が消失することを明らかにした。またIr 5d軌道が電気伝導に寄与することを見出した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the 112-type CaFeAs₂ and experimentally demonstrated: (1) superconducting transition temperature is increased up to 47 K by the La and Sb simultaneous doping, (2) the doped Sb does not substitute for As at superconducting FeAs layers, but for As at interlayer substances, and (3) antiferromagnetic ordering appears by heavy La doping of CaFeAs₂. We also have investigated the 10-4-8-type Ca₁₀(Ir₄As₈)(Fe₂As₂)₅ and demonstrated: (4) the compound experiences a structural phase transition (SPT) at approximately 100 K, (5) the SPT is suppressed under a hydrostatic pressure of 0.5 GPa, which is associated with disappearance of superconductivity, and (6) Ir 5d orbitals contribute to charge transport.

研究分野：固体物理

キーワード：鉄系超伝導体 物質開発 ヒ素の化学

1. 研究開始当初の背景

筆者らは、これまでに Ca-Fe-As 三元系における鉄系超伝導体の物質開発を進め、この系が多彩な物質相を含むことを明らかにしてきた。122 型と呼ばれる鉄系超伝導体の基本構造を持つ CaFe_2As_2 では、Rh をドーピングすると As_2 分子形成を伴う 1 次の格子コラプス転移が生じ、鉄の磁気モーメントが消失すると同時に、超伝導が消失することを示した(2011 年)。また CaFe_2As_2 に La と P をコドーピングすると超伝導転移温度が 45 K まで上昇することを示し、鉄系 122 型における超伝導転移温度の最高値 38 K を 5 年ぶりに更新した(2013 年)。さらに Ca-Fe-As 三元系に Pt を添加すると 10-3-8 型や 10-4-8 型と呼ばれる $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ などの新物質が生成し、超伝導転移温度が最高で 38 K に達することを明らかにした(2011 年)。また Pt の代わりに Ir を用いると急冷により 10-4-8 型の準安定相が得られ、16 K の超伝導が発現した(2013 年)。

10-4-8 型の層間物質は Pt_4As_8 や Ir_4As_8 のように共有結合性である。このため、層間物質に電気伝導性などの機能を付与することが可能になった。この性質を利用して超伝導を担う FeAs 層間の結合を増強し、超伝導転移温度を上昇させることができるという理論予想など、Ca-Fe-As 三元系は、超伝導転移温度を上昇させるための物質開発のアイデアを試みる格好の物質系であるといえる。

鉄系超伝導体の基礎物性研究は 122 型構造の BaFe_2As_2 を中心に行われていた。これは Ba-Fe-As 三元系が 122 型の単一相しか含まず、純良な BaFe_2As_2 結晶が得られるからであった。一方で、Ca-Fe-As 三元系は準安定相を含む多くの物質相を内包するので、物質合成は複雑になるが、筆者らは Ca-Fe-As 系に特有の合成ノウハウを蓄積し、この系が包含する多様な物質相、特に 112 型と呼ばれる新物質相 $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeAs}_2$ を取り出すことに成功しつつあった。

2. 研究の目的

本研究では、Ca-Fe-As 三元系の物質相を開発し、ヒ素の化学を利用した転移温度上昇のアイデアを試み、超伝導転移温度の上昇を司る物質パラメータを明らかにするための基盤となる物質の基礎研究を行う。

3. 研究の方法

化学ドーピングと熱処理を駆使した物質開発を行い、化学組成に対する超伝導相図を完成させる。特に 112 型鉄系超伝導体 CaFeAs_2 の単結晶を育成し、超伝導転移温度のドーピング依存性を調べ、コドーピングによる超伝導転移温度の上昇を試み、反強磁性と超伝導の関係を明らかにする。さらに超伝導臨界電流密度や異方性を調査し、線材応用への基礎データを得る。

10-4-8 型 $\text{Ca}_{10}(\text{Ir}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ においては、

結晶構造の詳細を明らかにし、光電子分光実験によって、電気伝導性を示すことが予想される層間物質 Ir_4As_8 層の電子状態を観察する。

4. 研究成果

○ 112 型鉄系超伝導体において $T_c = 47$ K

筆者らが開発した 112 型鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ に Sb ドーピングを行い、超伝導転移温度を 34 K から 47 K まで引き上げた。格子定数の解析から、Sb ドープにより格子体積が 158.5 \AA^3 から 160 \AA^3 に増大する負の化学圧力効果があることが明らかになった。さらに、希土類元素 $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ を用いた 112 型においても、Sb ドープにより T_c が 43 K まで上昇することが明らかになった。この成果は J. Phys. Soc. Jpn. 誌に掲載され、2015 年の高被引用論文として表彰された。

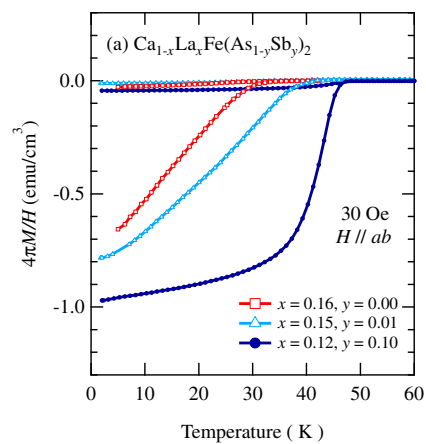


図 1. La と Sb をドーピングした CaFeAs_2 における超伝導転移温度の上昇

○ 112 型における Sb ドーピングサイト決定

La と Sb をコドーピングした 112 型鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2$ において、ドーピングした Sb が、超伝導を担う FeAs 層の As を置換せず、層間物質にある As ジグザグ鎖の As を選択的に置換することを、単結晶構造解析から明らかにした。この選択性のため、ドーピングされた Sb は超伝導を担う FeAs 層を乱さず、従って 47 K という高い超伝導転移温度が実現できたと考えられた。

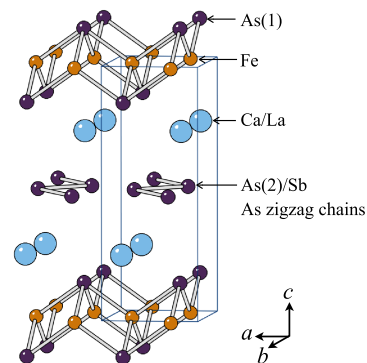


図 2. 112 型鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2$ の結晶構造。

○ 112 型鉄系超伝導体の電子相図

112 型鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ の核磁気共鳴実験を進め、超伝導転移温度および反強磁性転移温度のドーピング量 x 依存性を明らかにした。通常、鉄系においては化学ドーピングをしない母物質が反強磁性秩序を示し、化学ドーピングによって反強磁性秩序を抑制することで超伝導が発現する。これとは逆に 112 型では化学ドーピングによって反強磁性秩序が増強し、超伝導が消失することが明らかになった。

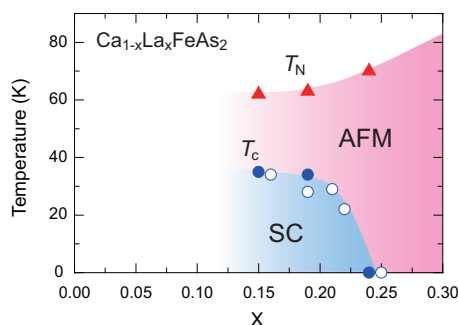


図 3. 112 型鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ の物性相図。

○ 112 型の臨界電流密度

47 K で超伝導を示す $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2$ の単結晶試料において、2 K における超伝導臨界電流密度 J_c が $2.2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ に達することを明らかにした。さらにプロトン照射によって人工的にピンニングセンターを導入すると、 J_c が $6.2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ に増強された。この結果は 112 型鉄系超伝導体が、超伝導線材に応用可能であることを示している。

○ イリジウム 10-4-8 型鉄系超伝導体

筆者らは 2011 年に白金 10-4-8 型と呼ばれる新しい鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_{10}$ を発見した。超伝導を担う FeAs 層と、層間物質である Pt_4As_8 層が交互に積層した特徴的な結晶構造を取る。 Pt_4As_8 層は PtAs_4 平面四角形からなるが、これは平面四配位を好む白金の化学から理解することができた。さらに筆者らは 2013 年にイリジウム 10-4-8 型鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{10}(\text{Ir}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_{10}$ を発見した。一般的に Ir は四面体配位を好むので、 IrAs_4 平面四角形を含む化合物の発見は驚きであった。本研究では、イリジウム 10-4-8 型の良質単結晶試料を育成し、以下のような様々な物性を明らかにした。

第一に、放射光単結晶 X 線構造解析を実施し、約 100 K において、結晶の対称性の変化を伴わない構造相転移が生じることを明らかにした。 IrAs_4 平面四角形の結晶化学的な不安定性に起因した相転移であると考えられた。第二に、静水圧実験により、上述の構造相転移が約 0.5 GPa の圧力によって消失し、同時に $T_c = 16 \text{ K}$ の超伝導も消失することを明らかにした。この構造相転移は磁気転移を伴わない。第三に、角度分解光電子分光実験

を進め、多くの鉄系超伝導体と同様に、イリジウム 10-4-8 型においても、Fe 3d 軌道がブリルアンゾーン中心にホール面を、ゾーン境界に電子面を形成することを確認した。さらに、層間物質 Ir_4As_8 層の Ir 5d 軌道も電気伝導に寄与するが、プロコホ状態を形成せず、ガラス的に振る舞うことを明らかにした。これは Ir 5d 軌道の不安定性に伴う乱れの効果であると考えられた。Ir の乱れは EXAFS 実験によって確認された。これらの成果は、J. Phys. Soc. Jpn. や Phys. Rev. B 誌に 4 編の論文として公表されている。

○ 新超伝導体の発見

本研究の過程において、2 つの新しい超伝導物質を発見した。第一は Li_2IrSi_3 であり、空間反転対称性が破れた三方晶 (空間群 $P31c$) 構造を取り、超伝導転移温度は 3.8 K であった。この成果は J. Phys. Soc. Jpn. において発表した。第二は MgPtSi であり、斜方晶 (空間群 $Pnma$) の構造を取り、超伝導転移温度は 2.5 K であった。 MgB_2 が歪んだ構造である。この成果は Phys. Rev. B において公表した。

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は下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- (1) M. Nohara and K. Kudo, Arsenic chemistry of iron-based superconductors and strategy for novel superconducting materials, *Advances in Physics: X* **2**, 450-461 (2017). 査読有, DOI: 10.1080/23746149.2017.1317024
- (2) K. Kudo, Y. Kitahama, K. Iba, M. Takasuga, and M. Nohara, Enhanced Superconductivity in Close Proximity to the Structural Phase Transition of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{P}_2$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 035001 (2 pages) (2017). 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.86.035001
- (3) H. Ota, K. Kudo, T. Kimura, Y. Kitahama, T. Mizukami, S. Ioka, and M. Nohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 025002 (2 pages) (2017). 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.86.025002
- (4) 野原実, 超伝導物質探索-化学の知見に基づくアプローチ, 固体物理 (超伝導の新しい潮流) 特集号, **51**, 681-691 (2016). 査読有
- (5) E. Paris, L. Simonelli, T. Wakita, C. Marini, J.-H. Lee, W. Olszewski, K. Terashima, T. Kakuto, N. Nishimoto, T. Kimura, K. Kudo, T. Kambe, M. Nohara, T. Yokoya, and N. Saini, Temperature dependent local atomic displacements in ammonia intercalated iron selenide superconductor, *Scientific Reports* **6**, 27646 (8 pages) (2016). 査読有, DOI: 10.1038/srep27646
- (6) A. Park, A. Mine, T. Yamada, F. Ohtake, H. Akiyama, Y. Sun, S. Pyon, T. Tamegai, Y.

- Kitahama, T. Mizukami, K. Kudo, M. Nohara, H. Kitamura, Enhancement of critical current density in $\text{Ca}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}(\text{As}_{0.92}\text{Sb}_{0.08})_2$ superconductor with $T_c = 47$ K through 3 MeV proton irradiation, *Supercond. Sci. Technol.* **29**, 055006 (6 pages) (2016). 査読有, DOI: 10.1088/0953-2048/29/5/055006]
- (7) Y. Takahei, K. Tomita, Y. Itoh, K. Ashida, Ji-Hyun Lee, N. Nishimoto, T. Kimura, K. Kudo, M. Nohara, Y. Kubozono, and T. Kambe, A new way to synthesize superconducting metal-intercalated C60 and FeSe, *Scientific Reports* **6**, 18931 (7 pages) (2016). 査読有, DOI: 10.1038/srep18931
- (8) S. Kawasaki, T. Mabuchi, S. Maeda, T. Adachi, T. Mizukami, K. Kudo, M. Nohara, and G.-q. Zheng, Doping-enhanced antiferromagnetism in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$, *Phys. Rev. B* **92**, 180508(R) (5 pages) (2015). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.92.180508
- (9) K. Kudo, K. Fujimura, S. Onari, H. Ota, and M. Nohara, Superconductivity in MgPtSi: an orthorhombic variant of MgB_2 , *Phys. Rev. B* **91**, 174514 (5 pages) (2015). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.91.174514
- (10) H. Hosono, K. Tanabe, E. Takayama-Muromachi, H. Kageyama, S. Yamanaka, H. Kumakura, M. Nohara, H. Hiramatsu, and S. Fujitsu, Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 033503 (87 pages) (2015). 査読有, DOI: 10.1088/1468-6996/16/3/033503
- (11) M. Sunagawa, R. Yoshida, T. Ishiga, K. Tsubota, T. Jabuchi, J. Sonoyama, S. Kakiya, D. Mitsuoka, K. Kudo, M. Nohara, K. Ono, H. Kumigashira, T. Oguchi, T. Wakita, Y. Muraoka, and T. Yokoya, Comparative ARPES study on iron-platinum-arsenide superconductor $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ ($x = 0.25$ and 0.42), *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 055001 (2 pages) (2015). 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.84.055001
- (12) S. Kitagawa, S. Araki, T. C. Kobayashi, H. Ishii, K. Fujimura, D. Mitsuoka, K. Kudo, and M. Nohara, Simultaneous suppression of superconductivity and structural phase transition against pressure in $\text{Ca}_{10}(\text{Ir}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Ir}_x\text{As}_2)_5$, *Phys. Rev. B* **90**, 224513 (2014). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.90.224513
- (13) N. Katayama, K. Sugawara, Y. Sugiyama, T. Higuchi, K. Kudo, D. Mitsuoka, T. Mizokawa, M. Nohara, and H. Sawa, Synchrotron X-ray diffraction study of the Structural Phase Transition in $\text{Ca}_{10}(\text{Ir}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Ir}_x\text{As}_2)_5$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 113707 (5 pages) (2014). 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.83.113707
- (14) E. Paris, B. Joseph, A. Iadecola, C. Marini, K. Kudo, D. Mitsuoka, M. Nohara, T. Mizokawa, and N. L. Saini, Determination of temperature-dependent atomic displacements in the $\text{Ca}_{10}\text{Ir}_4\text{As}_8(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ superconductor with a metallic spacer layer, *Phys. Rev. B* **90**, 094508 (6 pages) (2014). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.90.094508
- (15) S. Pyon, K. Kudo, J. Matsumura, H. Ishii, G. Matsuo, M. Nohara, H. Hojo, K. Oka, M. Azuma, V. O. Garlea, K. Kodama, S. Shamoto, Superconductivity in Noncentrosymmetric Iridium Silicide Li_2IrSi_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 093706 (5 Pages) (2014). 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.83.093706
- (16) K. Kudo, Y. Kitahama, K. Fujimura, T. Mizukami, H. Ota, and M. Nohara, Superconducting Transition Temperatures of up to 47 K from Simultaneous Rare-Earth Element and Antimony Doping of 112-Type CaFeAs_2 , *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 093705 (4 Pages) (2014). 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.83.093705
- (17) K. Sawada, D. Ootsuki, K. Kudo, D. Mitsuoka, M. Nohara, T. Noda, K. Horiba, M. Kobayashi, K. Ono, H. Kumigashira, N. L. Saini, and T. Mizokawa, Coexistence of Bloch electrons and glassy electrons in $\text{Ca}_{10}(\text{Ir}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Ir}_x\text{As}_2)_5$ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **89**, 220508(R) (4 pages) (2014). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.89.220508
- [学会発表] (計 23 件)
- (1) M. Nohara, Strategy for new superconductors (招待講演), Common Threads in the Electronic Phase Diagram of Unconventional Superconductors, Lorentz Center, Leiden, The Netherlands, 27 Feb to 3 Mar 2017.
- (2) 野原実, 岡山大学における新超電導体の開発, 低温工学・超電導学会関西支部講演会, 大阪市立大学文化交流センター, 2017年1月27日.
- (3) 野原実, 室温超伝導の物理 --今後5年で真に取り組むべき課題は何か, 第9回凝縮系理論勉強会、東京理科大学神楽坂キャンパス、2016年11月5日.
- (4) M. Nohara, Enhancement of superconductivity by La and Sb simultaneous doping of 112-type iron pnictide CaFeAs_2 (招待講演), eMRS 2016 Fall Meeting, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland, Sep. 19 to 22, 2016.
- (5) 野原実, 化学結合の切断によって発現する IrTe_2 と AuTe_2 の超伝導 (企画講演), 日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大

- 学角間キャンパス, 2016年9月13日~9月16日.
- (6) 野原実, 鉄系超伝導体の開発-化学の知見に基づくアプローチ-, 豊田理研ワークショップ「高温超伝導をめぐる最近の発展と展望」、トヨタ産業技術記念館、名古屋市, 2016年7月30, 31日.
- (7) 野原実, 化学のアイデアに基づく超伝導物質開発, 物性研究所短期研究会「第1回固体化学フォーラム研究会: 固体物質・材料研究の現在と未来」東京大学物性研究所, 2016年6月14日, 15日.
- (8) 野原実, ヒ素の化学を利用した超伝導物質開発 (特別講演), 物性研短期研究会「Spring-8 BL07LSUの現状-X線分光と回折の協奏へー」東京大学物性研究所, 2016年3月1日.
- (9) M. Nohara, Exploration of novel pnictides and their superconducting properties (招待講演), Asia-Pacific Workshop (APW)-CEMS Joint Workshop, "Highlight of modern condensed matter physics", RIKEN, Japan, Jan. 25-27, 2016.
- (10) M. Nohara, Y. Kitahama, K. Fujimura, T. Mizukami, and K. Kudo, Enhancement of superconductivity by La and Sb double doping of 112-type iron pnictide CaFeAs_2 , The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015.
- (11) 野原実, 化学を活用した量子物質開発, 物性研究所短期研究会「量子物質研究の最前線」東京大学物性研究所, 2015年12月8日, 9日.
- (12) 野原実, ヒ素の化学を活用した鉄系超伝導物質の開発, 物性研究所短期研究会「低次元電子系におけるエキシトニック相の新展開」東京大学物性研究所, 2015年11月26日~28日.
- (13) M. Nohara, Enhancement of superconductivity by rare-earth elements and antimony double doping of 112-type CaFeAs_2 (招待講演), The 11th International Conference on Materials & Mechanisms of Superconductivity, M²S 2015, Geneva, Switzerland, August 23-28, 2015.
- (14) M. Nohara, Superconductivity in the 112-type iron pnictides (招待講演), EMN (Energy Materials and Nanotechnology) Qingdao Meeting, June 14-17, 2015, Qingdao, China.
- (15) M. Nohara, Material design of iron-based superconductors using arsenic chemistry (招待講演), SMEC2015 (Study of Matter at Extreme Conditions), Miami and Western Caribbean, 8-15 March, 2015.
- (16) 野原実, ヒ素の化学を利用した高温超伝導物質の開発 (依頼講演), 24th CEMS Colloquium, 理化学研究所創発物性科学研究センター, 2015年1月28日.
- (17) M. Nohara, Development of high- T_c superconductivity using arsenic chemistry, Ushimado International Workshop on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials, Okayama, Japan, 8-10 Nov. 2014.
- (18) 野原実, 新しい層状物質超伝導体開発の現状と展望 (依頼講演), 日本物理学会 2014年秋期大会, JPSJ フレンドシップミーティング, 中部大学 (名古屋) 2014年9月7-10日.
- (19) M. Nohara, Material design of iron-based superconductors using chemistry of arsenic (招待講演), 13th Bilateral German-Japanese Symposium "Interplay of Spin- and Orbital Degrees of Freedom in Strongly Correlated Electron Systems", Ringberg Castle, Germany, July 13-16, 2014.
- (20) M. Nohara, Design of Iron-based Superconductors using the Arsenic Bond Making and Breaking (招待講演), EMN (Energy Materials Nanotechnology) Summer Meeting, The Westin Resort & Spa, Cancun, Mexico, June 9-12, 2014.
- (21) M. Nohara, Material design of iron-based superconductors using arsenic chemistry (招待講演), International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy, Osaka University, Osaka, Japan, June 1-3, 2014.
- (22) M. Nohara, Development of high- T_c superconductivity using the chemistry of arsenic (招待講演), OIST International Workshop on Novel Quantum Materials and Phases, Okinawa, Japan. May 14-17, 2014.
- (23) M. Nohara, Superconductivity in Doped CaFeAs_2 and CaFe_2As_2 (招待講演), 2014 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, April 21-25, 2014.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野原 実 (NOHARA, Minoru)
岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授
研究者番号: 70272531

(2) 連携研究者

工藤 一貴 (KUDO, Kazutaka)
岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授
研究者番号: 40361175