

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800182

研究課題名(和文) 鉄系超伝導体におけるマルチオービタルを利用した新規高温超伝導体設計指針の提案

研究課題名(英文) Material-design-concept for new high-Tc iron-based superconductors utilizing the multi-orbital nature

研究代表者

飯村 壮史 (IIMURA, SOSHI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号：80717934

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導体LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>は、二つの超伝導相(SC)と二つの反強磁性相(AFM)を持つ。申請者は輸送特性と第一原理計算による電子状態の評価から、電子ドーピングによってFeの3dxy軌道が半充填に近づくことを見出し、この軌道を占有する電子スピンの常伝導状態や、より高い臨界温度(Tc)をもつSC相近傍のAFM2相の出現に大きく寄与することを示した。これらの結果は、高Tcを持つ超伝導が3dxy軌道が半充填になる近傍で発現することを示しており、高温超伝導体の新規設計指針を提案することができた。

研究成果の概要(英文)：Iron-based superconductors, LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>, has the two superconducting (SC) phases and two anti-ferromagnetic (AFM) phases. From the transport properties and first-principle calculations, it was shown that the half-filled state of Fe-3dxy orbital strongly affects the normal-conduction properties, and contributes the appearance of AFM in the proximity of the higher critical temperature (Tc) SC phase. These results indicate that the high-Tc superconductivity may emerge in the proximity of the half-filled state of Fe-3dxy, which provides a new design concept for the high-Tc superconductor.

研究分野：固体化学、高压合成、超伝導

キーワード：鉄系超伝導体 輸送特性 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体は超伝導転移温度( $T_c$ )が銅系に次いで高いことから、新規超伝導物質の探索とその機構解明に高い関心が集まっている。 $LnFeAsO_{1-x}F_x$  ( $Ln$  = ランタノイド)は鉄系中で最も高い  $T_c$  (55 K)を示す。 $LnFeAsO$  の Fermi レベルは Fe の  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz-zx}$  軌道より構成されており、 $3d_{yz-zx}$  軌道間のスピン揺らぎ、もしくは四重極揺らぎが超伝導を誘発すると考えられている。最近申請者らは、F<sup>-</sup>に代わる電子ドープントとして「水素アニオン: H<sup>-</sup>」を提案した。これにより、従来の限界ドープ量( $x \sim 0.2$  程度)を  $x > 0.5$  まで向上させることに成功し、すでに得られていた反強磁性相(AFM-1)、超伝導相(SC1)に加えて、高電子ドープ域に二つ目の超伝導相(SC2)と、二つ目の反強磁性相(AFM2)を発見した(図 1)。この中で最も重要な点は、

- (i) La 系の高ドープ域では、Fe の “ $3d_{xy}$ ” から生じるスピン揺らぎ、四重極揺らぎの発達が予想される点。
- (ii) La サイトへの Ce, Sm 置換により、SC-1 と SC-2 が合体し鉄系最高  $T_c$  (55 K)を示す点

である。そこで申請者は、La 系に見られる“二つの異なる軌道から生じる”超伝導相が合体することで鉄系の最高  $T_c$  が実現しているのではないかと考えた。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では上記の仮説の足掛かりとして、 $LaFeAsO_{1-x}H_x$  の電気伝導特性と電子構造を明らかにし、鉄系においてマルチオービタルを生かした新たな高温超伝導体設計指針を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### 1) 試料合成

原料には LaAs, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaH<sub>2</sub>, FeAs, Fe<sub>2</sub>As を用い、ベルト型高圧合成装置を用いて 2-5GPa, 1200 の条件下で合成した。

### 2) 物性評価

輸送特性は電気抵抗とホール効果を用いて評価した。

### 3) 電子構造評価

密度汎関数理論に基づく第一原理計算コード Wien2k を用いて電子状態を計算した。さらに Wannier90 を用いて得られたバンド構造からタイトバインディングモデルを作成しワニエ軌道間のホッピング積分を評価した。

## 4. 研究成果

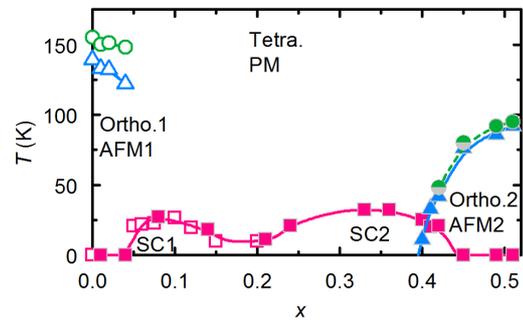


図 1:  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  の電子状態図

## (1) 主な成果

### (1-1) $LaFeAsO_{1-x}H_x$ の輸送特性の評価

図 2 に  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $x=0-0.66$  の広いドープ領域で金属的な振る舞いが見られる。低温において超伝導を占めず組成、 $0.05 \leq x \leq 0.41$ 、において、電気抵抗率の温度微分に変曲点( $T_{CO}$ )が見られた。この変曲点は  $x$  を増加するにつれ徐々に減少した。既報の電子ドープ型  $LnFeAsO$  における理論によれば、低温では局在スピンの伝導電子によって遮蔽を受けるためフェルミ液体的な振る舞いが見えるが、高温ではこのスピンによるキャリアの散乱が優勢になりインコヒーレントな振る舞いにクロスオーバーしているものと考えられる。

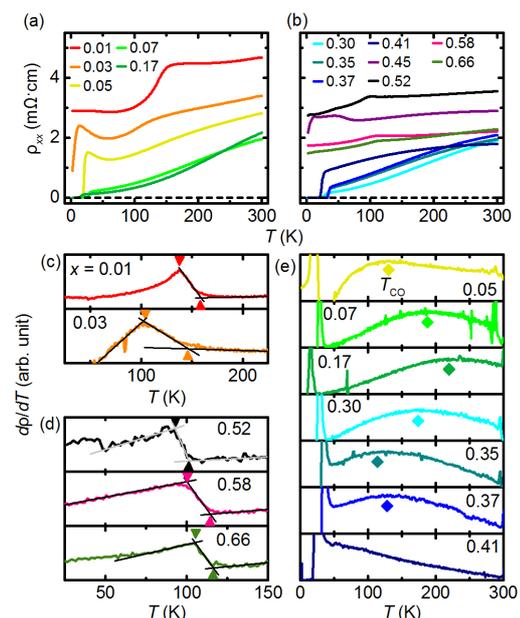


図 2:  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  の電気抵抗率の温度依存性

### (1-2)AFM2 相の電子状態解析

AFM2 相の近傍では、より転移温度の高い SC2 相が出現する。AFM2 相の発現機構を理解することはその近傍の超伝導相の理解に直結すると考え、電子を過剰に注入した際の  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の電子構造を DFT 計算から調べた。

ユニットセル中にある二つの鉄から形成されるバンドを忠実に考察するため、各バンドを位相が同じ分子軌道から生成するもの(in-phase)と逆位相(out-of-phase)から生成するものに分けて考察した。本計算から水素アニオンからドーパされた電子のほとんどは図 3 中に示した  $dp^*$  と呼ばれる分子軌道(鉄の逆位相の  $3d_{xy}$  軌道と砒素の同位相の  $4p_z$  から構成される)を占有することが分かった。電子量が増加すると図中の青色の矢印に示すように軌道エネルギーが安定化するため、純粋に鉄の  $3d_{xy}$  軌道から成る  $dd^*$  軌道は  $x$  が増加するにもかかわらず電子の占有率が減少することが分かった。この効果により、 $x=0.5$  以上では鉄の  $3d_{xy}$  軌道から成る  $dd^*$  軌道は徐々に半充填状態になることが分かった。軌道の占有率が半充填状態に近づくると実効的なクーロン相互作用が増加すると予想できることから、上記の  $x$  の増加に伴うクロスオーバー温度の低下ともコンシステントであり、AFM2 相の起源や超伝導組成の常伝導状態には鉄の  $3d_{xy}$  軌道のスピンの重要な役割を果たしていることが予想される。

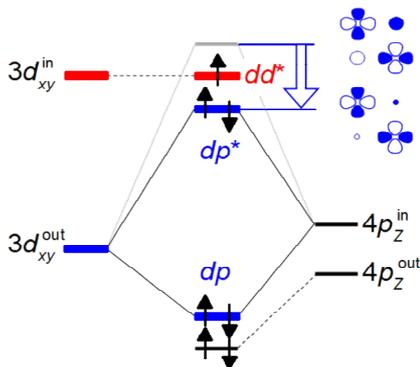


図 3:  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の分子軌道図

### (2) 国内外における位置づけとインパクト

本研究では鉄系超伝導体中で最も高い臨界温度を示す結晶構造である  $\text{LnFeAsO}$  系に着目し、この系に特徴的な反強磁性相の起源に迫ることができた。良いドーパントと単結晶育成が困難なことから、物性が魅力的なのにもかかわらず、この系の研究は未解明な部分が多い。このような状況にお

いて申請者のこの系に関する研究は世界的にも他の追従を許すことなく、独創的なものと考えている。

### (3) 今後の展望

本研究から得られた知見をもとに、鉄の  $3d_{xy}$  軌道の占有率が低い鉄系超伝導体や磁気モーメントの大きな系に着目し、キャリアドーピングや圧力印加などによる新規高温超伝導体の探索を行う。

## 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4件)

Yoshinori Muraba, Soshi Iimura, Satoru Matsuishi, and Hideo Hosono, Hydrogen-Substituted Superconductors  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  Misidentified As Oxygen-Deficient  $\text{SmFeAsO}_{1-x}$ , Inorganic Chemistry 54, 11567 (8 ページ) (2015), 査読有、10.1021/acs.inorgchem.5b02248

H. Takahashi, H. Soeda, M. Nukii, C. Kawashima, T. Nakanishi, S. Iimura, Y. Muraba, S. Matsuishi, H. Hosono, Superconductivity at 52K in hydrogen-substituted  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  under high pressure, Scientific Reports 5 7829 (6 ページ) (2015), 査読有、10.1038/srep07829

R. Sakurai, N. Fujiwara, N. Kawaguchi, Y. Yamakawa, H. Kontani, S. Iimura, S. Matsuishi, and H. Hosono, Quantum critical behavior in heavily doped  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  pnictide superconductors analyzed using nuclear magnetic resonance, Physical Review B 91 64509 (4 ページ) (2015), 査読有、10.1103/PhysRevB.91.064509

N. Fujiwara, N. Kawaguchi, S. Iimura, S. Matsuishi, and H. Hosono, Enhancement of  $T_c$  due to pressure application in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  studied by NMR, Physics Procedia 75 70-76 (7 ページ) (2015), 査読有、10.1016/j.phpro.2015.12.011

[学会発表](計15件)

Soshi Iimura, M. Hiraishi, K. Kojima, J. Yamaura, H. Hiraka, Y. Murakami, S. Matsuishi, and Hideo Hosono, Phase Diagram of  $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ , BIT's 4th Annual World Congress of Advanced Materials 2015, 2015年05月27日~2015年05月29日, Chongqing, China

Soshi Iimura, Hiroshi Okanishi, Masatoshi Hiraishi, Kenji Kojima, Junichi Yamaura,

Haruhiro Hiraka, Yoichi Murakami, Satoru Matsuishi, and Hideo Hosono, High pressure syntheses and physical properties of iron-oxyarsenide superconductors  $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$ , Euro-MRS 2015 Fall Meeting, 2015年09月15日~2015年09月18日, Warszawa, Poland

Soshi Iimura, Hiroshi Okanishi, Satoru Matsuishi, Haruhiro Hiraka, Kazutaka Ikeda, Thomas C. Hansen, Toshiya Otomo, and Hideo Hosono, Neutron diffraction study of  $154\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Dx}$ , American Physical Society March Meeting, 2016年03月14日~2016年03月18日, Baltimore, US

Yoshinori Muraba, Soshi Iimura, Satoru Matsuishi, and Hideo Hosono, Can oxygen deficient  $\text{SmFeAsO}_{1-x}$  be synthesized?: Unintentional incorporation of hydride ion at oxygen vacancy site, American Physical Society March Meeting, 2016年03月14日~2016年03月18日, Baltimore, US

岡西洋志, 小林敏洋, 飯村壮史, 山浦淳一, 真木祥千子, 松石聡, 細野秀雄, 高電子ドーブした  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$  の相転移, 日本物理学会 2014年秋季大会, 8aBD-10, 2014年09月07日~2014年09月10日, 中部大学

岡西洋志, 飯村壮史, 松石聡, 細野秀雄, 高電子ドーブ  $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$  の相図に対する化学圧力効果, 日本物理学会第70回年次大会, 23pBA-1, 2015年03月21日~2015年03月24日, 早稲田大学

新里拓巳, 添田英人, 高橋博樹, 岡西洋志, 飯村壮史, 松石聡, 細野秀雄, 真木祥千子, 山浦淳一,  $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$  (R=La, Sm) の圧力効果, 日本物理学会 2015年秋季大会, 2015年09月16日~2015年09月19日, 関西大学, 千里山キャンパス

平石雅俊, 小嶋健児, 山内一宏, 岡部博孝, 竹下聡史, 幸田章宏, 門野良典, 飯村壮史, 松石聡, 細野秀雄, muSR 測定による  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$  の高ドーブ域における超伝導特性の研究, 日本物理学会 2015年秋季大会, 2015年09月16日~2015年09月19日, 関西大学, 千里山キャンパス

山本義哉, 山岡人志, 吉田雅洋, 太田雄, 石井啓文, 平岡望, Ku-Ding Tsuei, Jung-Fu Lin, 石井賢司, 山浦淳一, 飯村壮史, 松石聡, 細野秀雄, 水木純一郎, 鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$  の高圧下での X 線回折と共鳴 X 線発光分光測定, 日本物理学会 2015年秋季大会, 2015年09月16日~2015年09月19日, 関西大学, 千里山キャンパス

小林賢介, 山浦淳一, 真木祥千子, 飯村壮史, 佐賀山基, 熊井玲児, 村上洋一, 松石聡, 細野秀雄, 水素置換型鉄系超伝導体の結晶構造と物性の相関, 日本物理学会 2015

年秋季大会, 2015年09月16日~2015年09月19日, 関西大学, 千里山キャンパス

真木祥千子, 山浦淳一, 飯村壮史, 熊井玲児, 村上洋一, 松石聡, 細野秀雄, 高濃度水素置換鉄系超伝導体の構造物性研究, 日本物理学会 2015年秋季大会, 2015年09月16日~2015年09月19日, 関西大学, 千里山キャンパス

岡西洋志, 飯村壮史, 平賀晴弘, 池田一貴, 大友季哉, Thomas C. Hansen, 松石聡, 細野秀雄, 同位体置換物質  $154\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$  の中性子回折, 日本物理学会 第71回年次大会, 2016年03月19日~2016年03月22日, 東北学院大学

平石雅俊, 小嶋健児, 山内一宏, 岡部博孝, 竹下聡史, 幸田章宏, 門野良典, 飯村壮史, 松石聡, 細野秀雄, muSR 測定から見た  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$  の超高ドーブ域における磁気基底状態, 日本物理学会 第71回年次大会, 2016年03月19日~2016年03月22日, 東北学院大学

真木祥千子, 山浦淳一, 飯村壮史, 熊井玲児, 平賀晴弘, 村上洋一, 松石聡, 細野秀雄, 高濃度水素置換鉄系超伝導体の結晶構造と磁気構造, 日本物理学会 第71回年次大会, 2016年03月19日~2016年03月22日, 東北学院大学

河口尚登, 藤原直樹, 飯村壮史, 松石聡, 細野秀雄,  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Hx}$  の第二反強磁性相における高圧(3.0MPa)下 NMR, 日本物理学会 第71回年次大会, 2016年03月19日~2016年03月22日, 東北学院大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飯村 壮史 (IIMURA SOSHI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号: 80717934