

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2012

課題番号：21540375

研究課題名（和文） 圧力反応場を利用した超伝導体をはじめとする新規機能性材料の物質設計と実験的検証

研究課題名（英文） New material research and evaluation including the superconducting materials using the high pressure technique

研究代表者

鬼頭 聖（KITO HIJIRI）

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30356886

研究成果の概要（和文）：

圧力場を利用し、NdFeAsO_{1-y}系新超伝導体に匹敵する、仮に匹敵しないまでも NdFeAsO_{1-y}系新超伝導体と同等の性能を有する新超伝導体や LaCuOS，SrCuSF 化合物等と同等な特性をもつ新規透明電極材料の物質設計を実証する。

本研究では、これまでに鉄砒素系新超伝導体の研究の中で得られた知見、経験を基に、超伝導に適するような物質設計を行い、合成・評価による実証研究を行う。

研究成果の概要（英文）：

Using high pressure technique, we demonstrate the new material design for new superconducting materials which has the performance that is equal to a NdFeAsO_{1-y} superconductor and new transparent electrode materials having the characteristic for LaCuOS and SrCuSF compounds.

In this project, based on knowledge, experience provided for the iron based superconducting materials research, we design the new superconducting material and research the proof by materials synthesis and evaluation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	300,000	90,000	390,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性2

キーワード：高圧合成・ZrCuSiAs型結晶構造・SrCrAsF・ThCr₂Si₂型結晶構造・(Ca,K)Fe₂As₂

1. 研究開始当初の背景

2008年2月に報告された LaFeAs(O, F)系超伝導体の発見、報告以降、超伝導転移温度

(T_c)が 50 K を超える LnFeAs(O, F)系、NdFeAsO_{1-y}系が見出されたことから銅酸化物高温超伝導体には劣るものの新規超伝導体

開発の期待が高まり、この発見以降、 Fe_2X_2 層 ($\text{X}=\text{pnictogen, chalcogen}$) を有する多くの Fe 系新超伝導体が合成されるとともに、この鉄系の超伝導発現機構の解明の為、多くの研究報告がなされてきている。

本研究では圧力反応場を利用し、 NdFeAsO_{1-y} 系新超伝導体に匹敵する、仮に匹敵しないまでも NdFeAsO_{1-y} 系新超伝導体と同等の性能を有する新超伝導体や LaCuOS , SrCuSF 化合物等と同等な特性をもつ新規透明電極材料の物質設計を実証する。

本研究では、これまでに鉄砒素系新超伝導体の研究の中で得られた知見、経験を基に、鉄と砒素以外の元素の組み合わせについて系統的な物性の理解を進め、例えば超伝導に適するような物質設計を行い、合わせて合成・評価による実証研究を行う。

2. 研究の目的

本研究の一つの目的として、元素の組み合わせを拡張することにより、鉄砒素系超伝導体と同じメカニズムによる超伝導の可能性を探る。

例えば NdFeAsO_{1-y} 系超伝導体をとる ZrCuSiAs 型結晶構造、類縁構造として ThCr_2Si_2 型、 Cu_2Sb 型、 Fe_2P 型、 Co_2Si 型結晶構造等に注目し、3d, 4d 遷移金属原子等に注目し、超伝導体をはじめとする新規化合物の開発を目指した材料開発を行う。

3. 研究の方法

LnFeAsO_{1-y} 超伝導体をとる ZrCuSiAs 型結晶構造をとる化合物を中心に、データベース構築を進めた。またこれと並行して ZrCuSiAs 型結晶構造をとる化合物の系統性をまとめた

この系統性を基に、 LnFeAsO_{1-y} 超伝導体の超伝導特性を担う重要な役割であると考えられる Fe_2X_2 層 ($\text{X}=\text{pnictogen, chalcogen}$) のとる擬二次元ネットワークに着目し、 ZrCuSiAs 型結晶構造をとる化合物の他、この擬二次元ネットワークを結晶構造中に有する類縁構造の ThCr_2Si_2 型結晶構造、類似のネットワークを有する Fe_2P 型、 Co_2Si 型結晶構造をとる化合物にも注目し、3d 遷移金属のみならず 4d 遷移金属にも視野を広げて、新化合物探索を行った。

4. 研究成果

試料合成手法として、短時間で試料合成が可能な高压合成法に着目しこの手法を用い、

効率よく試料合成を行うとともに、得られた試料を粉末 X 線回折法により相を同定し、単相化を行った。

また単相化を行った試料は、磁化測定、電気抵抗測定により物性特性評価を行った

これまで我々は、Y-Ni-B-C 系金属間化合物超伝導体が $[\text{Y}(\text{N, C})]_m[\text{B}_2\text{C}_2]_n$ で表記されるのと同様に、鉄系超伝導体は $A_m(\text{Fe}_2\text{X}_2)_n$ ($A=\text{アルカリ金属, アルカリ土類金属, (希土類元素, O)}$), $\text{X}=\text{pnictogen, chalcogen}$) で表記できることに着目し、新物質探索を行い $m=1$, $n=1$ に対応する ThCr_2Si_2 型結晶構造を有する $(\text{Ca, Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 超伝導体を見出し出てきた経緯がある。

銅酸化物高温超伝導体では、超伝導を担う CuO_2 平面の枚数を増やした $\text{Hg-1201, 1212, 1223}$ 系のように超伝導転移温度 (T_c) の向上がみられる。

鉄砒素系超伝導体においても同様なことを期待し Fe_2X_2 層の多層化(積層化)を目論み、 $m=1, m=3$ に対応する $(\text{CaFe}_2\text{As}_2)(\text{FeTe})$, $(\text{SrFe}_2\text{P}_2)(\text{FeTe})$ 等の合成を試みた。これらは格子定数の a -軸長の違いが CaFe_2As_2 ($a=3.887(4)\text{\AA}$), FeTe ($a=3.829(2)\text{\AA}$) では僅か 1.5 %, 一方の SrFe_2P_2 ($a=3.825(1)\text{\AA}$), FeTe では 0.10% 程度の違いであるが、現状ではこれらの合成には成功せず、バルク試料での Fe_2X_2 層の多層化は容易ではないと考えた。

Fe と同じ 8 族の 4d 遷移元素 Ru においても同様な多層化を目論み、 Ru_2Si_2 層の二次元ネットワークを有する ThCr_2Si_2 型結晶構造をとる LaRu_2Si_2 、 CeFeSi 型結晶構造をとる LaRuSi の周辺化合物の探索を試みた。銅酸化物高温超伝導体、Y-Ni-B-C 系の結晶構造との比較類推から、この Ru 系においても、例えば $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Si}_4$ 等の折衷型構造が存在することが十分に期待でき新化合物探索を試みたものの LaRuSi 相、 LaRu_2Si_2 相が共存し、残念ながら $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Si}_4$ 相等の期待された相は合成できなかった。

ThCr_2Si_2 型結晶構造を有する $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 超伝導体では、母物質とみなせる BaFe_2As_2 、 KFe_2As_2 が存在する。結晶構造の安定性から類推すると、これらは金属間化合物でありながら Fe_2As_2 層にキャリア注入を施すフレーム層 A ($A=\text{Ba, K}$) に対し、 FeAs 四面体配位が理想型からずれ、電荷のバランスを調整し構造を安定化していることが考えられる。

そこでフレーム層 A を K 原子に固定し、 Fe_2As_2 層の Fe 原子を 3d 遷移金属 ($M=\text{Co, Ni}$) で置換した KM_2As_2 系の存在を期待し、高压合成を試みた。その結果、 KCo_2As_2 化合物合成の追試に成功するとともに、 KNi_2As_2 新化合物が得られた。これらの化合物は 2K 以上室温までの温度領域での磁化測定では反磁性に対応した超伝導転移は観測されなかった。

Fe 系超伝導体の比較類縁物質として Ni 系超伝導体が挙げられる。Ni 系超伝導体の T_c は、Fe 系超伝導体の T_c と比較すると極めて低い。Fe 系超伝導体では、超伝導を担う FeX_4 ($X=\text{pnictogen, chalcogen}$) 四面体の形状と T_c とに相関がみられ重要であると考えられている。なかでも A. Kreyssig 等のグループによると Fe_2X_2 層が歪むことに伴い T_c が消失することについて触れている。Ni 系超伝導体においても、同様なことを期待され ThCr_2Si_2 型結晶構造を有する Ni_2X_2 層を含む物性探索を試みた。ここでは格子定数の比 1) c/a が BaNi_2P_2 超伝導体のように 3 以上であるもの、2) 結合長 d_{X-X} が長く Ni_2X_2 層がより擬二次元的になると考えられるものを中心に、 NiX_4 ($X=\text{pnictogen, chalcogen}$) 四面体の形状が理想型に近いと思われ、かつ物性報告のなされていない化合物に絞り、高压合成による試料合成を試みた。その結果、2K 以上室温までの温度領域での磁化測定では Pauli 常磁性的な振る舞いをする TlNi_2Se_2 ($a=3.866(1) \text{ \AA}$, $c=13.41(1) \text{ \AA}$) の類縁化合物として、 KNi_2S_2 , KNi_2Se_2 合成を試みたが、2K 以上室温までの温度領域での磁化測定での超伝導転移は観測されなかった。

Fe と同族元素である 4d 遷移元素 Ru に注目し、比較参照物質となりうる新物質探索を行った結果、 ZrCuSiAs 型結晶構造をとる SrFeAsF 系の同型置換体 SrRuAsF 系の合成に成功した。この化合物は 10K 以上で金属的な伝導を示した。2K 以上室温までの温度領域での磁化測定では、超伝導転移に対応する反磁性は観測されなかった。また 3d 遷移元素 Cr に注目し、 ZrCuSiAs 型、 ThCr_2Si_2 型結晶構造をとる新物質探索を行った。鉄砒素系超伝導体においては ThCr_2Si_2 型結晶構造として、 AFe_2As_2 ($A=\text{Ba, Sr}$) 等の報告がなされている。Cr 系においては現在のところ ThCr_2Si_2 型結晶構造を有する新化合物合成には成功していない。

ZrCuSiAs 型での探索においては、3d 遷移元素 Cr に注目し、 ZrCuSiAs 型をとる新物質探索を行った結果、 SrFeAsF 系の同型置換体 SrCrAsF 系の合成に成功した。 SrCrAsF 系の磁化の温度依存性は、2K 以上室温までの温度領域での磁化測定では、超伝導転移は観測されていない。

ZrCuSiAs 型での探索においては SrFeAsF 系の同型置換体 SrRuAsF の合成にも成功した。磁化の温度依存性は $\sim 200\text{K}$ でブロードな山を描き、 $\text{LaRuAsO}_{1-\delta}$ 系化合物と同様、2K 以上で室温までの温度領域での磁化測定では、超伝導転移は観測されていない。

昨年度(平成 23 年度)後半～今年度(平成 24 年度)前半にかけて改めて ThCr_2Si_2 型型結晶構造をとる鉄砒素系超伝導体の関連物質を中心に超伝導探索を行った際に、超伝導

転移温度 $\sim 30\text{K}$ 級の $(\text{Ca, K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 系において超伝導の兆候を見い出した。

鉄砒素系超伝導体の比較類縁物質には、 Fe_2P 型、 Co_2Si 型、 TiFeSi 型等をとる化合物が挙げられる。なかでも鉄砒素系超伝導体の化合物と並び、4d 遷移元素 Ru が含まれている Ru 系超伝導体の T_c は、鉄砒素系超伝導体の T_c と比較すると極めて低いものの金属間化合物としては比較的高い T_c をとる。 ZrRuP , MoRuP 系超伝導体の周辺化合物として Mg-Ru-P 系を中心に Ru 元素を含む化合物探索を行った。 Co_2Si 型結晶構造をとる MgRuP 化合物の合成に成功した。この MgRuP 化合物は、2K 以上室温までの温度領域での磁化測定では、超伝導転移は観測されなかった。

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 1 件)

- ① 鬼頭 聖, 伊豫彰, 和田敏美: Journal of Physics: Conference Series, 273 巻 2011 年 012095-1 頁～012095-4 頁

[学会発表] (計 8 件)

- ① 鬼頭 聖, P. M. Shirage, 伊豫彰, 永崎洋: (社)日本物理学会 第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日(日), 関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス
- ② 鬼頭 聖, P. M. Shirage, 木方邦宏, 李哲虎, 伊豫彰, 永崎洋: (社)日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日(木), 富山大学 五福キャンパス
- ③ 鬼頭 聖, P. M. Shirage, 木方邦宏, 李哲虎, 伊豫彰, 永崎洋: (社)日本物理学会 2011 年第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日(金), 新潟大学
- ④ 鬼頭 聖, P. M. Shirage, 木方邦宏, 李哲虎, 伊豫彰, 永崎洋: (社)日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 23 日(木), 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス
- ⑤ 鬼頭 聖, 伊豫彰, 和田敏美: EHPRG Conference 2010, 2010 年 7 月 27 日(火), Sweden Uppsala 大学
- ⑥ 鬼頭 聖, 伊豫彰, 和田敏美: SCES2010 (The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems), 2010 年 6 月 29 日(火), アメリカ合衆国 New Mexico 州, Santa Fe Convention

Center

- ⑦ 鬼頭 聖, P.M. Shirage, 宮沢喜一, 伊豫彰, 永崎洋: (社)日本物理学会 2010 年第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日(土), 岡山大学津島キャンパス
- ⑧ 鬼頭 聖, P.M. Shirage, 宮沢喜一, 伊豫彰, 永崎洋: (社)日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日(土), 熊本大学 黒髪キャンパス

[その他]

ホームページ等

(Ca, K)Fe₂As₂は、今回の科研費基盤研究による探索により見出された新化合物故、現在、Data のとりまとめを行っている状況で特許申請準備、ならびに国際会議を含む学会発表を計画しています。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鬼頭 聖 (KITO HIJIRI)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30356886