

博士論文

共有結合性ネットワークを持つ
新規鉄系超伝導体の設計と合成

焼田 裕之

内容

第 1 章 序論	4
1.1 超伝導	4
1.1.1 超伝導体の発見	4
1.1.2 超伝導特性の基礎	4
1.1.3 超伝導発現機構	6
1.1.4 超伝導の熱力学	7
1.1.5 超伝導状態の臨界点	8
1.1.6 第一種超伝導体と第二種超伝導体	9
1.1.7 磁束ピンング	9
1.2 超伝導体探索の歴史。	10
1.2.1 元素の超伝導	10
1.2.2 合金の超伝導	11
1.2.3 金属化合物・金属間化合物超伝導体	12
1.2.4 銅酸化物系超伝導体	13
1.2.5 MgB_2 超伝導体	15
1.2.6 鉄系超伝導体	16
1.2.7 有機物超伝導体	16
1.2.8 最高 T_c の記録	16
1.3 鉄系超伝導体	18
1.3.1 鉄系超伝導体発見の経緯	18
1.3.2 鉄系超伝導体の結晶構造	19
1.3.3 鉄系超伝導体母物質の物性	20
1.3.4 鉄系超伝導体の超伝導化手法	21
1.3.5 鉄系超伝導体の超伝導発現機構	24
1.3.6 1111 系超伝導体の物性	24
1.3.7 122 系超伝導体の物性	26
1.3.8 111 系超伝導体の物性	28
1.3.9 11 系(FeCh 系)超伝導体の物性	29
1.3.10 ペロブスカイト系超伝導体の物性	32
1.3.11 鉄系超伝導体の局所構造と超伝導特性の関係	35
1.3.12 層状構造を持つ新しい超伝導体	37
第 2 章 研究目的・方針	41
2.1 本研究の目的	41
2.2 研究の方針	42
2.2.1 CaFe_2As_2 に対する RE ドープによる高 T_c 超伝導の発現	42
2.2.2 As ベースのブロック層を持つ鉄系超伝導体	46

2.3 第2章まとめ.....	50
第3章 実験方法.....	51
3.1 実験の概要	51
3.2 試料合成.....	52
3.2.1 秤量・混合.....	52
3.2.2 ペレット成型.....	52
3.2.3 真空封入	52
3.2.4 焼成.....	53
3.2.5 高圧合成	53
3.3 試料の評価	54
3.3.1 X線回折法.....	54
3.3.2 電気抵抗率測定.....	55
3.3.3 磁化率測定	55
3.3.4 微細組織観察・元素分析	55
第4章 Ca-RE-Fe-As 系超伝導体の探索	56
4.1 (Ca,Pr)Fe ₂ As ₂ 単結晶の育成.....	56
4.1.1 単結晶育成法	56
4.1.2 (Ca,Pr)Fe ₂ As ₂ 単結晶の育成	56
4.2 Ca-Pr-Fe-As 多結晶試料の研究.....	59
4.2.1 多結晶試料の作製.....	59
4.3 Ca-Pr-Fe-As 未知相の構造解析.....	67
4.3.1 TEM 観察	67
4.3.2 単結晶構造解析.....	68
4.4 第4章まとめ.....	70
第5章 新規超伝導体(Ca,RE)FeAs ₂ の高特性化.....	71
5.1 (Ca,Pr)FeAs ₂ の最適な合成条件の検討	71
5.2 遷移金属ドーブ効果の検証	76
5.3 高圧合成法による(Ca,RE)FeAs ₂ 多結晶試料の作製.....	80
5.3.1 (Ca,Pr)FeAs ₂ の高圧合成	80
5.3.2 (Ca,Lu)FeAs ₂ の高圧合成.....	82
5.4 第5章まとめ	86
第6章 (Ca,RE)FeAs ₂ の超伝導特性の RE 依存性	87
6.1 様々な RE をドーブした(Ca,RE)FeAs ₂ 相の合成.....	87
6.1.1 RE = Ce.....	87
6.1.2 RE = Nd	89
6.1.3 RE = Sm.....	90
6.1.4 RE = Eu	91
6.1.5 RE = Gd	92

6.1.6 $RE = \text{Tb, Dy, Ho}$	92
6.2 $(\text{Ca}, RE)\text{FeAs}_2$ の T_c , Fe 面間隔距離の RE 依存性.....	93
6.3 第 6 章まとめ.....	97
第 7 章 $(\text{Ca}, RE)\text{FeAs}_2$ 単相試料作製法の検討	98
7.1 仕込組成の検討	98
7.1.1 Fe, As 欠損組成からの試料作製.....	98
7.1.2 Fe のみを欠損させた組成からの試料作製	99
7.2 高濃度 RE ドープ $(\text{Ca}, RE)112$ 試料の作製.....	99
7.2.1 仕込みの RE 濃度を大きくしての試料作製	99
7.2.2 高濃度 RE ドープ $(\text{Ca}, RE)112$ 相の超伝導化の試み。	103
7.3 第 7 章まとめ.....	105
第 8 章 $(\text{Ca}, RE)\text{FeAs}_2$ 周辺物質の探索	106
8.1 Fe サイト置換	106
8.2 Ca サイト置換.....	106
8.3 LaFeSb_2 の超伝導化	109
8.4 第 8 章まとめ	112
第 9 章 総括	113
参考文献	116
業績リスト	121
謝辞.....	124

第1章 序論

1.1 超伝導

1.1.1 超伝導体の発見

1908年にHeの液化に成功したオランダのオンネスは、液化Heを用いて極低温下での金属の電気抵抗測定を行った。Fig1.1にはオンネスにより調べられたHgの4K付近の電気抵抗を示した^[1]。当時の物理学では絶対零度付近での金属の電気抵抗について、熱振動がなくなるために電気抵抗はゼロになるという説や、電子も凍結してしまうため電気抵抗率は無限大になるという説があったが、実際にはFig1.1のように絶対零度よりも高い温度で電気抵抗がゼロになる超伝導現象が起きることが明らかにされた。

Fig1.1に示した結果だけでは本当に電気抵抗率がゼロなのか、測定できないほど小さい電気抵抗率となっているのか区別することはできないが、オンネスはリング状にした超伝導体に電流を流し、発生する磁場を長期間測定し減衰がないことを確認し、電気抵抗がゼロになっていることを確認している。

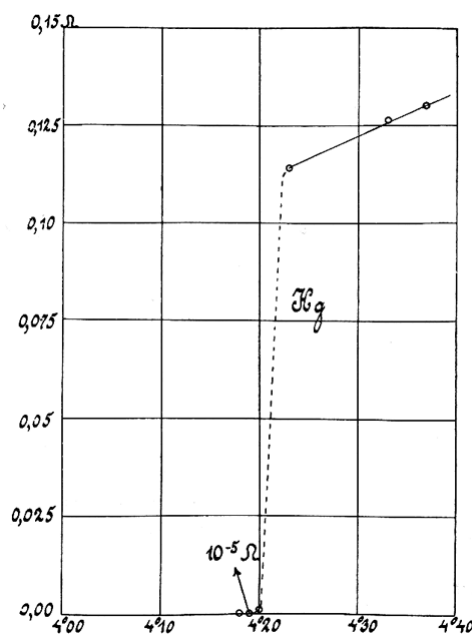


Fig1.1 液化Heを用いて測定したHgの4K付近の電気抵抗[1]

1.1.2 超伝導特性の基礎

1.1.1で述べられているように極低温まで冷却することにより、電気抵抗ゼロなどの特殊な性質が現れる現象を超伝導と呼び、超伝導を発現する物質は超伝導体と呼ばれる。超伝導状態と非超伝導状態の境界となる温度、超伝導転移温度は一般に「 T_c 」で表される。以下で、超伝導を特徴づける基本的な特性について述べる。

① ゼロ抵抗

超伝導状態を特徴づける最も重要な物性の一つが、電気抵抗がゼロになるということである。詳しい原理については後述するが、極低温まで冷却された物質中の電子が電子対を形成することにより安定な状態をとり、絶対零度よりも高い温度でゼロ抵抗状態が達成される。臨界温度 T_c は抵抗率の変化が起きる温度とされる場合が多いが、Fig1.2に示したように電気抵抗の落ち始める温度を T_c^{onset} 、電気抵抗がゼロになる温度を T_c^{zero} と表記する場合もある。

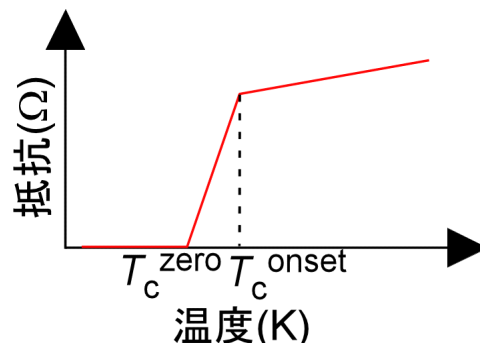


Fig1.2 超伝導体における電気抵抗の温度依存性の模式図

1.1.1 でも触れたように、電圧計を用いた抵抗測定では、電圧計の微小な抵抗が存在するためゼロ抵抗を直接測定することはできない。そのためある物質が本当にゼロ抵抗を示しているかどうかを知りたい場合には、リング状に加工した物質を冷却しつつ電流を流し、発生する磁場の減衰がないこと調べる方法が用いられる。

ゼロ抵抗を利用した応用としては、エネルギーロスのない送電網や、電気エネルギーとしてのエネルギーの貯蓄、大電流を流すことによる強力な電磁石などが挙げられる。

② マイスナー効果

ゼロ抵抗と並び超伝導体を特徴づける重要な物性として、外部磁場下に置かれた超伝導体が磁束を排除する完全反磁性が挙げられる。この性質は 1933 年にマイスナーとオクセンフェルトによって発見され^[2]、発見者の名にちなんでマイスナー・オクセンフェルト効果、もしくは簡単にマイスナー効果と呼ばれる。Fig1.3 はマイスナー効果を有する超伝導体と、マイスナー効果は持たないが極低温化で電気抵抗がゼロになる仮想的な完全導体を磁場中で冷却した場合に予想される磁場分布を示したが、定常磁場下では誘導電流が発生しないため完全導体では磁場を排除することが出来ない。このようにマイスナー効果はゼロ抵抗とは異なる、超伝導体特有の性質であることがわかる。そのため、ある物質が超伝導体であるか否かを判定する方法として磁化率測定を行い完全反磁性の有無を確認する方法があり、電気抵抗測定と併用されることが多い。マイスナー効果を直接利用した応用としては、例えば精密な測定を可能にするための磁気シールド等に利用されている。

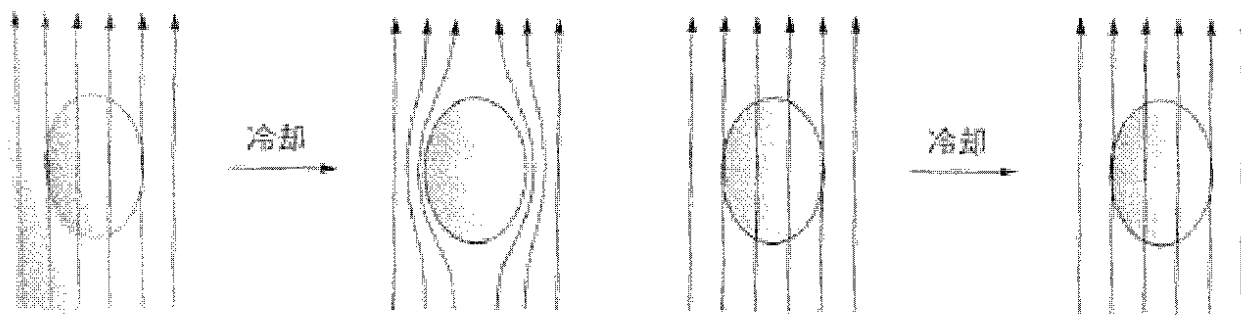


Fig1.3 超伝導体(左)と仮想的な完全導体(右)を磁場中で冷却した場合の磁場分布[3]

③ 磁束の量子化

第二種超伝導体と呼ばれる超伝導体は一定以上の強さの磁場下では、一部を常伝導状態にして磁場の侵入を許すことにより、安定なエネルギー状態をとることが出来る。その際に超伝導と常伝導領域の界面が最大になるように磁束は最小単位にわかれて侵入する。この最小単位 Φ_0 は

$$\Phi_0 = h / 2e = 2.068 \times 10^{-15} \text{ Wb} \text{ (h: プランク定数、e: 電子の電荷)}$$

で与えられる。このように磁束が量子化される理由としては侵入した磁束の周りを流れる

電流を超伝導体で作製したリングに置き換えて考えるとわかりやすい。電流がリングを一周した時点で、位相は元に戻っていなければならないが、この位相の変化は侵入した磁束に比例するため、磁束の値は量子化されていることになる。このように量子化して侵入した磁束は正三角形の格子を形成しながら規則的に分布しているが、このような格子はアブリコソフ格子^[4]と呼ばれている。アブリコソフによって見出された磁束の三角格子はその後様々な方法で実際に観測されている。例として Fig1.4 に Essmann、Träuble により初めて可視化されたアブリコソフ格子を示した^[5]。

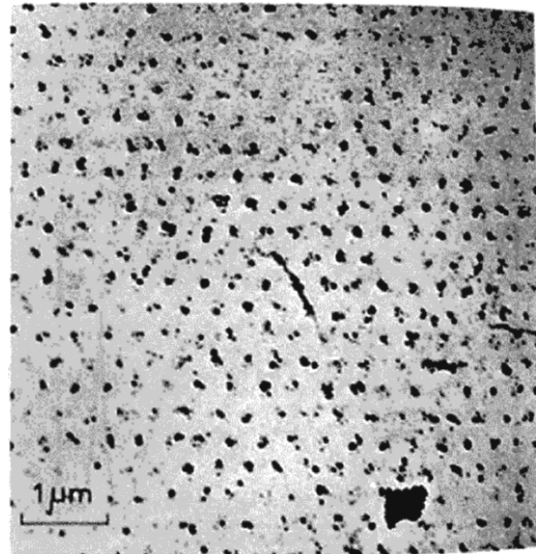


Fig1.4 In 添加 Pb, Nb 薄膜を用いて観察された磁束格子

④ ジョセフソン効果

電子対の位相が異なる超伝導体が、非常に薄い絶縁体層を介して接合された場合、両者の間に位相の差に応じた微弱な電流が流れることがジョセフソンにより提唱され、実験で確かめられた^[6]。この現象はジョセフソン効果と呼ばれる。③で述べたように位相の変化は超伝導体に侵入した磁束に比例して変化するが、侵入する磁束は量子化されているため、ジョセフソン効果により流れる電流を測定することにより正確な磁場の測定に応用することが出来る。この原理を利用した実験装置が SQUID^[7](Superconducting Quantum Interference Device: 超伝導量子干渉デバイス)であり、本研究でも試料の磁化を測定する際にも SQUID が用いられている。

1.1.3 超伝導発現機構

スピンが半整数($1/2, 3/2, 5/2 \dots$)の値を取る粒子はフェルミ粒子と呼ばれ、電子はその代表的な粒子の一つである。フェルミ粒子の場合、一つのエネルギー準位には同じ方向のスピンの粒子は一つしか存在できないため、電子はばらばらのエネルギーをとり、電気抵抗が生じてしまう(Fig1.5 左)。ところが二つの電子がフォノンを介して相互作用することによりペアを作ることによって電子は整数のスピンの持つボーズ粒子として振る舞うようになる。ボーズ粒子の場合には一つのエネルギー準位に複数の粒子が存在できるため、Fig1.5 の右に示したように、最も安定なエネルギー準位に電子を押し込むことができる。このように一部の電子がペアを作りボーズ粒子となることで安定なエネルギー準位を取り、電気抵抗がない超伝導状態を達成する。このような超伝導発現機構の理解は、Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって提唱されたため、BCS 理論とよばれ^[8]、電子対のことはクーパー対と呼ばれる。

BCS 理論は超伝導発現機構を定性的に説明しただけでなく、超伝導転移温度 T_c を予想することにも成功している。BCS 理論によると T_c は

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp\left[\frac{-1}{N(E_F)V}\right]$$

で表される(k_B :ボルツマン定数、 \hbar :プランク定数、 ω_D :デバイ周波数、 $N(E_F)$:フェルミ準位での状態密度、 V :電子 - 格子相互作用定数)。当時発見されていた超伝導体の T_c はこの式でよく表されており、 T_c が低い金属系超伝導体の超伝導発現機構に対して良い説明を与えていることがわかる。しかし、後に発見される銅酸化物系超伝導体や鉄系超伝導体などの、いわゆる高温超伝導体の T_c は BCS 理論では説明することが出来ないため、BCS 理論だけではすべての超伝導発現機構を説明できないことがわかる。

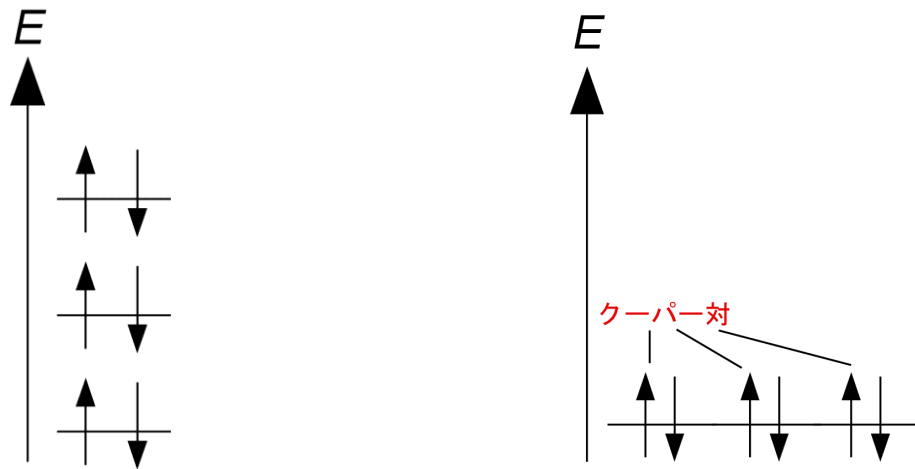


Fig1.5 フェルミ粒子(左)、およびボーズ粒子(右)としての電子のエネルギー状態

1.1.4 超伝導の熱力学

常伝導状態と超伝導状態の間の相転移も一般の相転移と同様に自由エネルギー $G(= H - TS)$ を用いて判定することが出来る。超伝導状態を添え字 s、常伝導状態を n で表すと $H_s < H_n$, $S_s < S_n$ が成立する。高温ではエントロピー項が支配的となるため $G_n < G_s$ となるため常伝導状態が安定となるが、低温下ではエンタルピー項が支配的になるため $G_s < G_n$ となるため常伝導状態が安定となる(Fig1.6)。

次に磁場中での超伝導体の自由エネルギーを考えるため、 G_s , G_n をそれぞれ温度 T 、外部磁場 H の関数 $G_s(T, H)$ 、 $G_n(T, H)$ と定義する。自由エネルギーの微分を考えると、

$$dG(T, H) = -\mu_0 M dH - S dT$$

となる。ここで、磁場をかけることによる自由エネルギーの変化を考える。常伝導状態の磁性を常磁性だと仮定すると、磁場印加によりエネルギーの変化が起きないことになる。一方超伝導状態への磁場印加を考えると、マイスナー効果により磁場を除去する分自由エネルギーが高くなり、その差分は

$$G_s(T, H) - G_s(T, 0) = \int_0^H (-\mu_0 M) dH = \int_0^H (\mu_0 H) dH = (1/2) \mu_0 H^2$$

と表される。そのため H を大きくしていくにつれて超伝導状態の自由エネルギーは大きくなり、常伝導状態の自由エネルギーよりも大きくし、超伝導状態が破壊されてしまう。この境目となる磁場の値を臨界磁場(H_c)とよび、超伝導状態と常伝導状態の自由エネルギーの差(凝集エネルギー)は

$$G_n(T, 0) - G_s(T, 0) = (1/2) \mu_0 H_c^2$$

となる。さらにこの式を T で微分することで

$$S_n - S_s = - \mu_0 H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)$$

の関係が得られる。この式から磁場がない時の超伝導から常伝導への転移における潜熱は

$$dQ = T(S_n - S_s) = - \mu_0 H_c T \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)$$

で与えられるが、 $T = T_c$ の時には $H_c = 0$ であるため潜熱はゼロになる。このことから超伝導 - 常伝導転移は虹の相転移であることがわかる。そのため転移に伴い比熱の飛びが生じることになり、超伝導の有無の確認の手法として比熱の測定を行うことがある。

1.1.5 超伝導状態の臨界点

1.1.3、1.1.4 項で超伝導状態と常伝導状態の境界となる物理量として、臨界温度 T_c と臨界磁場 H_c について解説した。これらに加えて臨界電流密度 J_c があり、超伝導体に流すことができる電流の限界値を表す。超伝導体には電気抵抗ゼロで電流を流すことができるため、原理的にはクーパー対が破壊される大きさの電流(対破壊電流)まで流せるはずであるが、実際には超伝導内を流れる電流により発生磁場の影響を受けるため、 J_c は対破壊電流よりも小さい値となる。超伝導状態は $T < T_c$, $H < H_c$, $J < J_c$ を満たす Fig1.7 に示した領域内で発現する。

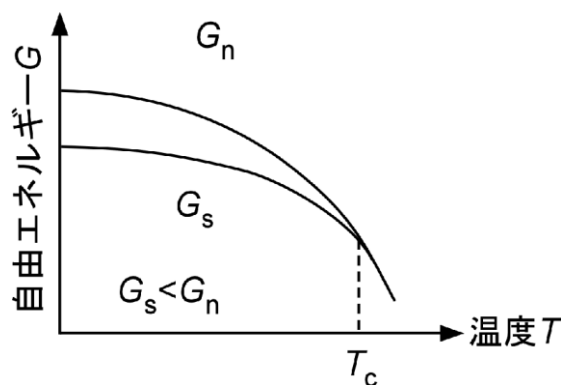


Fig1.6 超伝導、常伝導状態の自由エネルギー

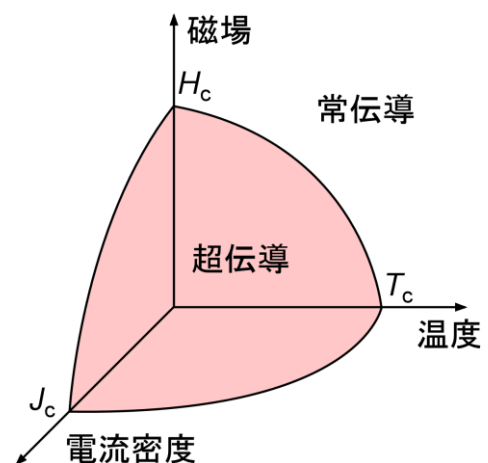


Fig1.7 超伝導領域

1.1.6 第一種超伝導体と第二種超伝導体

超伝導体はマイスナー効果により外部磁場下で磁束の侵入を排除し、 H_c 以上の磁場下に置かれると常伝導状態になり磁束を排除できなくなる。ところが、超伝導体の中には一定以上の磁場下で、部分的に超伝導状態を破壊し超伝導-常伝導の界面を作ることにより高磁場中でも物質全体としては超伝導を保つことができるものがある。前者を第一種超伝導体、後者を第二種超伝導体と呼ぶ。両者の違いは磁場侵入長 λ とコヒーレンス長 ξ の大小関係の違いに由来する。外部磁場下に置かれた超伝導体では、マイスナー効果により磁束を排除してはいるが、超伝導体の表面からはわずかに磁場が侵入しており、この長さを表すのが磁場侵入長である。一方コヒーレンス長とは電子対の空間的な広がりを表す長さのことである。 $\xi > \lambda$ の場合には第一種超伝導体 $\xi < \lambda$ の場合には超伝導-常伝導の界面を作ることができ、第二種超伝導体となる。第二種超伝導体において、磁場の侵入を許しめる磁場のことを下部臨界磁場 H_{c1} 、超伝導状態が破壊される磁場を上部臨界磁場 H_{c2} と呼ぶ。以上のような磁場と超伝導体の関係を 1950 年にギンツブルグとランダウらにより提唱された^[9]。一部を除いた単体元素は第一種超伝導体であり、それ以外の化合物超伝導体のほとんどが第二種超伝導体に属する。

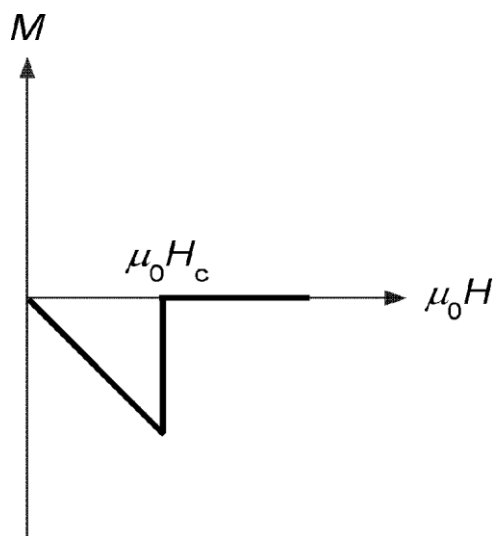


Fig1.8 第一種超伝導体の磁化率と外部磁場の関係

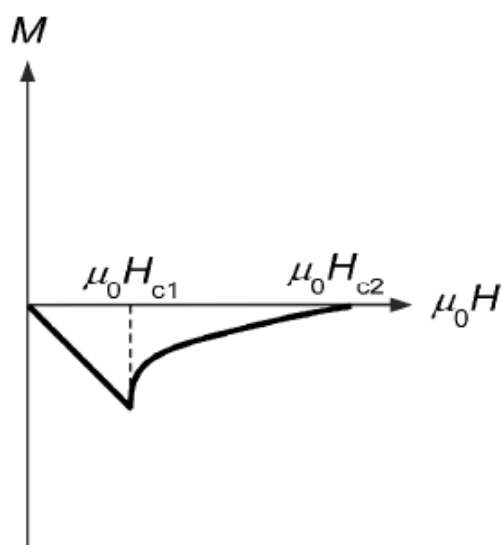


Fig1.9 第二種超伝導体の磁化率と外部磁場の関係

1.1.7 磁束ピンング

第二種超伝導体において、 $H_{c1} < H < H_{c2}$ を満たす、超伝導体中に磁場の侵入により常伝導化した部分が存在する状態のことを混合状態と呼ぶ。混合状態の超伝導体に電流を流す場合、侵入した磁束に対してローレンツ力が働き磁束格子の移動が生じる。それに伴い電気抵抗が生じてしまうため、磁場中では大きな電流を流すことができなくなる。しかし、超伝導体中に微小な不純物などの常伝導体が存在する場合、磁束は超伝導状態を壊すよりも常磁性対中に留まった場合の方がエネルギーの利得があるため、磁束の動きは常伝導部分

に固定される。このような効果はピンング効果と呼ばれ、磁束を固定する常伝導部分はピンングセンターと呼ばれる。意図的に不純物を添加しピンングセンターを導入することで高い J_c を達成することが可能となり、超伝導体の実用化に向けた研究では、ピンングセンターについての研究も盛んに行われている。また、ピンング効果を持つ物質でもある程度磁場が大きくなってしまうと、超伝導状態ではあるが磁束格子の移動のためゼロ抵抗で電流を流せなくなってしまう。このような状態になる磁場の大きさは不可逆磁場 H_{irr} と呼ばれている。

1.2 超伝導体探索の歴史。

1911 年にオネスによって Hg の超伝導が発見されて以降、様々な元素や化合物が超伝導を示すことが明らかにされた。しかししばらくの間、 T_c は最高でも 20 K 程度と低く、BCS 理論により超伝導発現機構が明かされたことにより 40 K を超えるような高い T_c は望めないと考えられていたため超伝導体の研究は現在ほど幅広く行われていなかった。ところが 1980 年代後半に銅酸化物系超伝導体が液体窒素温度(77 K)を超える高い T_c を有することが報告された。これを契機に新規超伝導体の探索が活発に行われるようになり、今日に至るまで様々な超伝導体が発見されてきた。

本節では超伝導体の歴史を振り返りながら、代表的な超伝導体についての解説を行う。

1.2.1 元素の超伝導

オネスにより Hg の超伝導が報告されて以降、最初に研究が進められたのが元素における超伝導の有無である。これまでに 31 種類の元素が常圧下での冷却により超伝導を示し、圧力を加えたり薄膜化したりすることによりさらに 24 種類の元素が超伝導を発現することが知られている。Fig1.10 には単体元素の T_c と報告された時期がまとめられた図を示した^[10]。常圧で超伝導を示す元素として T_c が高いものには Nb($T_c = 9.2$ K)、Pb(7.2 K)、Tc(テクネチウム)(7.8 K)、V(5.3 K)などがある。

Nb, Tc, V は第二種超伝導体であり、その他の単体元素は第一種超伝導体となっている。元素の中で最も高い T_c は 2006 年に報告された、160 GPa の超高压下で測定された Ca の $T_c = 25$ K である^[11](Fig1.11, Fig1.12)。今後超高压技術が進歩することで単体元素の T_c 更新や、今まで超伝導化されていなかった元素での超伝導発現が起きる可能性もある。

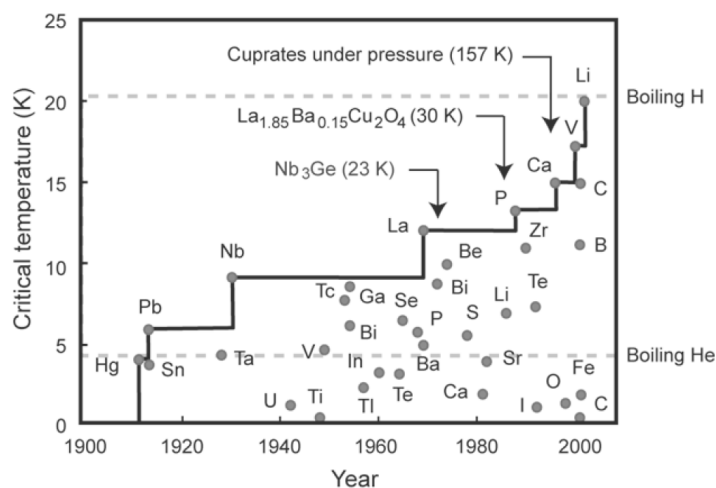


Fig1.10 単体元素の T_c の歴史^[10]

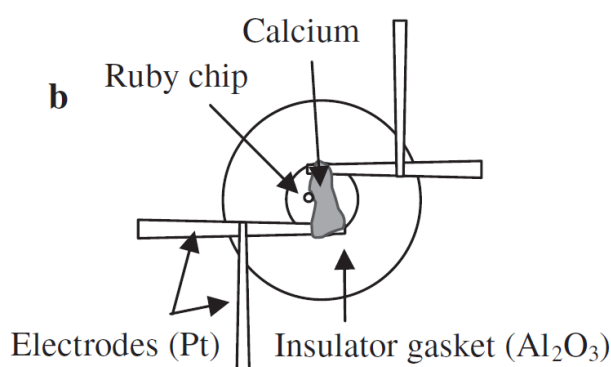
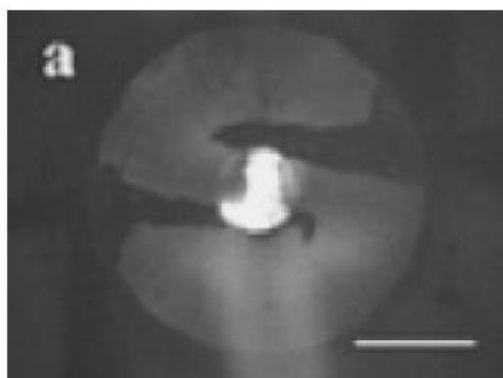


Fig1.11 高圧下での Ca の電気抵抗測定に用いられたダイヤモンドアンビルセル(DAC)[11]

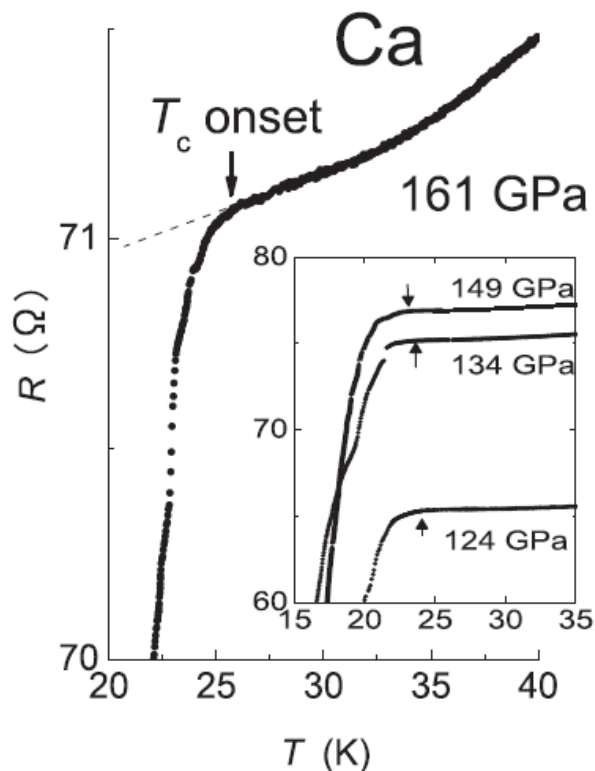


Fig1.12 超高压下での Ca の電気抵抗[11]

1.2.2 合金の超伝導

元素の研究から少し遅れて合金を対象とした研究がはじめられた。金属の種類や配合比が異なる多くの種類の合金超伝導体が開発された。合金超伝導体の特徴は第二種超伝導体であるため単体元素の超伝導体よりも臨界磁場が大きく、加工性も高いこと等が挙げられる。特に NbTi 合金($T_c = 9.9$ K)は液体 He 温度(4.2 K)での H_{c2} が 12 T 程度と高く、線材化され NMR や超電導リニアなど幅広く応用されている。幅広い物質探索を行っていたマティアスは、自身の研究から得られた経験則として、合金の 1 原子当たりの平均価電子数 $Z(Z = e/a)$ が特定の値($Z = 4.7, 6.7$)に近づくと T_c が高くなることを提唱した。この法則はマティアスルールと呼ばれ、合金以外にも金属化合物や金属間化合物の重要な探索指針となった。Fig1.13 に 4d 遷移金属について Z と T_c をプロットした図を示したように、 T_c にピークが存在していることがわかる^[12]。

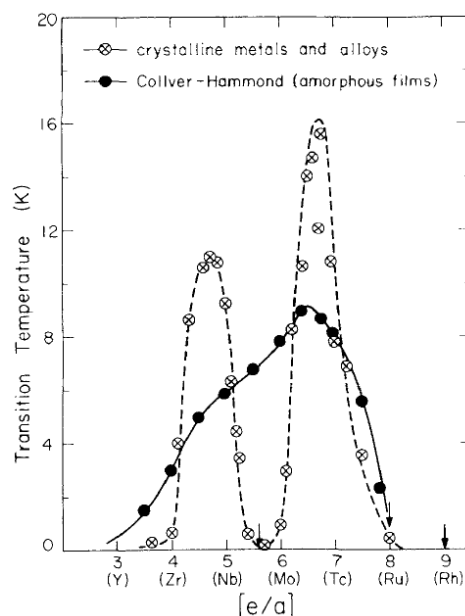


Fig1.13 4d 遷移金属の合金の T_c と 1 原子当たりの平均価電子数の関係

1.2.3 金属化合物・金属間化合物超伝導体

元素の組成比が整数比で表される金属化合物や金属間化合物は、元素や合金の超伝導体よりも優れた超伝導特性を有したことから 1930 年以降精力的に研究が進められた。

マイスナーは化学式 AB で表される NaCl 型(B1 型)の結晶構造をとる超伝導体として、1930 年に NbC を発見した^[13]。NbC は $T_c = 11.6$ K と初めて 10 K を超える転移温度を示した超伝導体であり、金属化合物超伝導体の探索が始まるきっかけとなる重要な発見であった。そのほかの例としては NbN(17.3 K)、MoC(14.3 K)などがある。

金属間化合物として特に重要なのが A_3B の化学式で表される A15 型化合物である。A15 型の超伝導体として最初に発見されたのは、1951 年に発見された V_3Si であった^[14]。 V_3Si は $T_c = 17$ K と高い値を示しており、翌年には同様の構造を取る Nb_3Sn が $T_c = 18$ K の超伝導体であることが報告された^[15]。A15 型金属間化合物の結晶構造を Fig1.14 に示した。A の原子は遷移金属で構成され、B の原子は遷移金属やその他の原子も構成元素となる。この構造は A と B の原子の原子半径が近いほど安定であり、A15 型構造は $0.87 < r_A / r_B < 1.1$ の範囲で安定に存在する。例えば Nb_3Sn の場合には $r_{Nb} / r_{Sn} = 1.04$ と 1 に近いいため Fig1.15 に状態図を示した^[16]ように広い温度領域で Nb_3Sn 相が安定して存在できる。作製が容易であり、比較的高い T_c と H_{c2} を有していることから、

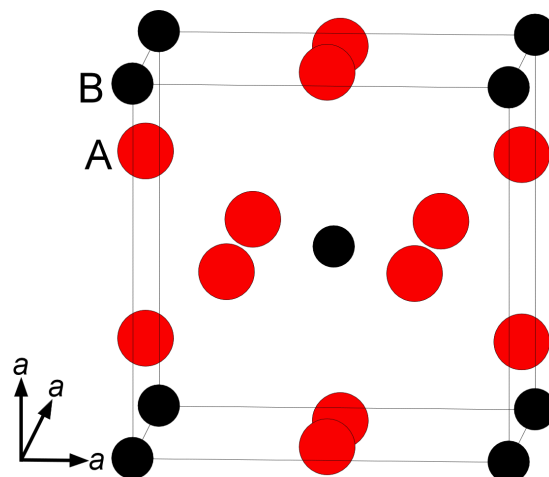


Fig1.14 A15 型(A_3B)化合物の結晶構造

現在では高磁場発生用の超伝導マグネットなどに利用されている。一方 Nb と Ge の組み合わせの場合には $r_{Nb} / r_{Ge} = 1.09$ と範囲内のぎりぎりの値をとるため Fig1.16 に状態図^[17]を示したように不定比組成を持った相が安定となってしまう。組成のずれがあるため Nb_3Ge の T_c は低い値であったが、マティアスルールやその他の経験則から定比組成の Nb_3Ge が合成できれば高い T_c の超伝導となることが予測されていたため研究が進められ、1973 年に薄膜として定比組成の Nb_3Ge が合成され $T_c = 23$ K を記録した^[18]。この値は当時では T_c の最高記録であり、金属間化合物としては後述する MgB_2 超伝導体に次ぐ高い T_c である。

これらに加えて 2 元系ではラーベス相(AB_2 型)と呼ばれる $1.1 < r_A / r_B < 1.6$ で存在する物質群が有名である。ラーベス相には面心立方の $MgCu$ 型(C15 型)、六方晶の $MgZn_2$ 型(C14 型)と $MgNi$ 型(C36 型)の 3 種類があるが、高い T_c を示すのは C15 型であり、 V_2Hf ($T_c = 9.4$ K) などがある。

またシュブレルによって 1971 年に $M_xMo_6Ch_8$ の化学式で表される 3 元系の化合物(シュブレル相と呼ばれる)の超伝導体が発見されて以降、多元系の化合物も超伝導体探索の対象となり、さらに物質探索の幅が広がっていった。

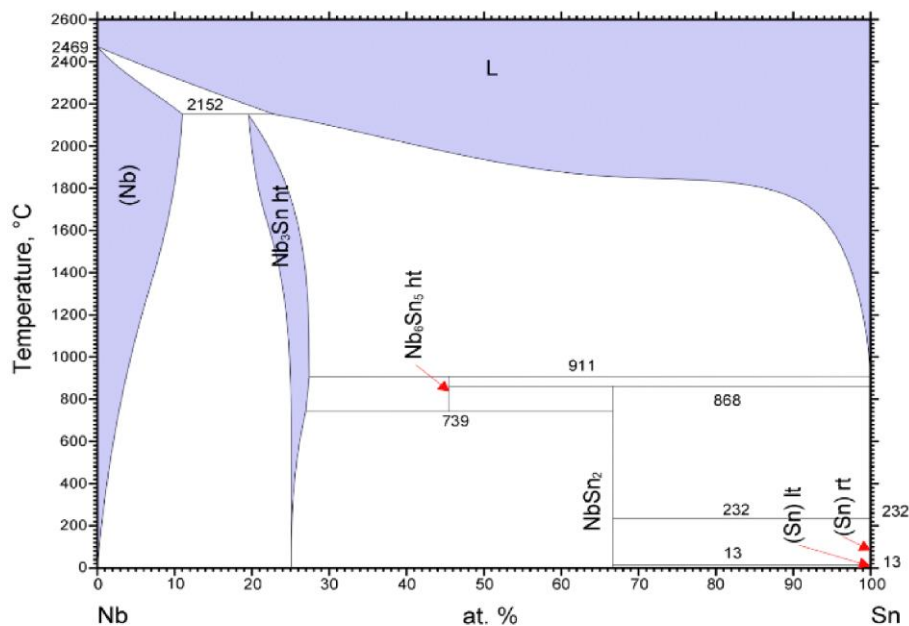


Fig1.15 Nb₃Sn の状態図[16]

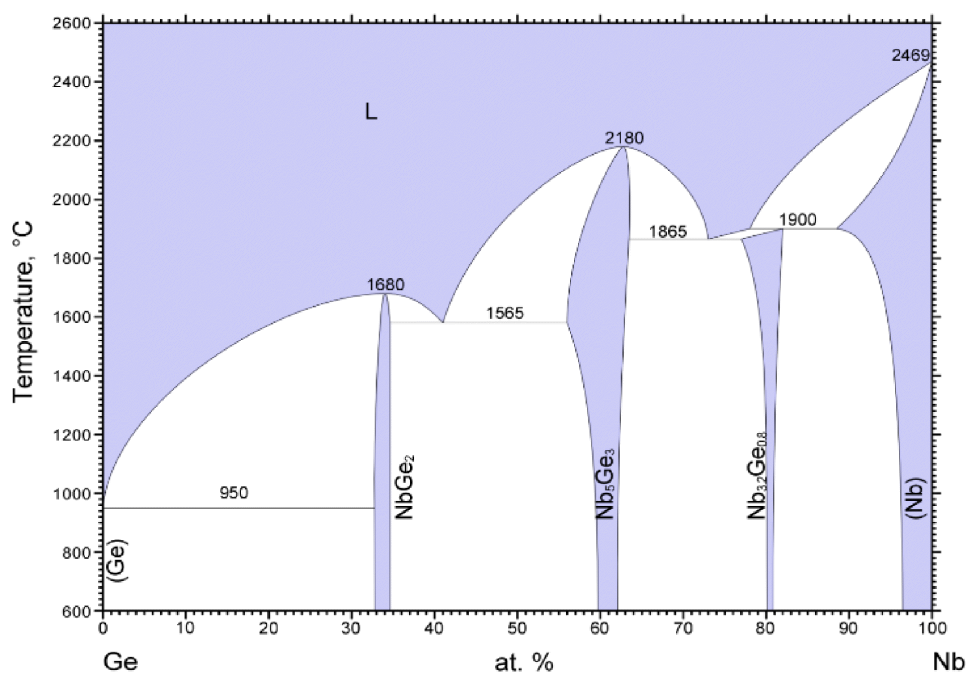


Fig1.16 Nb₃Ge の状態図[17]

(Fig1.15, Fig1.16 は ASM Alloy Phase Diagram Database より引用)

1.2.4 銅酸化物系超伝導体

シュブレル相の登場により多元系の超伝導体探索がはじめられたのを契機に酸化物超伝導体の探索も活発に行われるようになった。1973 年には $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($T_c = 13.7 \text{ K}$)^[19]、1975 年には $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($T_c = 13 \text{ K}$)^[20] のように 10 K を超える T_c のような超伝導体が報告されている。BaBiO 系の超伝導体としては後に K ドープによって 30 K 程度の T_c の超伝導体とな

ることが報告されており^[21]、重要な超伝導体である。これらの物質の母物質である BaBiO_3 の結晶構造は Fig1.17 に示したようなペロブスカイト構造である。電気的中性を考えると Bi の形式電荷は+4 価となるが、Bi は+4 価を取ることが出来ないため Bi^{+3} と Bi^{+5} が共存している。 BaBiO_3 系の超伝導体が BCS 系の酸化物超伝導体として高い T_c を示しているのは、このように価数に揺らぎがある元素の存在に由来し、Bi のような中間の価数を持たない元素を導入することによる超伝導体探索も行われている。

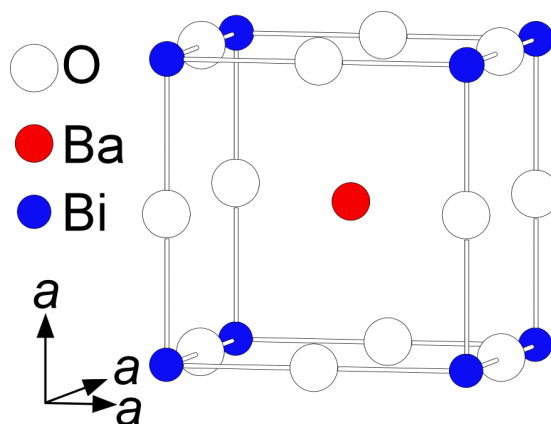


Fig1.17 BaBiO_3 の結晶構造

ここからは銅酸化物系超伝導体の話に移る。1986 年に Bednorz、Müller らによって抵抗率測定の結果から Ba-La-Cu-O 系の化合物に $T_c = 30 \text{ K}$ 程度の超伝導が存在している可能性があることが報告された^[22]。 Nb_3Ge の $T_c = 23 \text{ K}$ を更新する酸化物の超伝導の存在が明らかにされたためすぐに検証が行われ、田中氏らの研究グループにより $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ が高 T_c の超伝導相であることが報告された^[23, 24]。さらに Wu らにより Y-Ba-Cu-O 系の化合物で 90 K 級の超伝導を発現することが報告され^[25]、超伝導体の T_c の記録は液体窒素温度(77 K)を超えることになった。この超伝導体の正体は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ であり、酸素不定比性に大きな幅があり ($0 \sim \delta \sim 1$)、その値により結晶構造や超伝導発現の有無、および超伝導特性が異なる^[26]。また Y を希土類元素で置き換えても 90 K 級の T_c の超伝導体となることがわかっている ($RE = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)^[27]。YBCO 系超伝導体の報告後、 100 K を超える T_c を持つ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 系^[28]、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 系^[29]、 $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 系^[30] 超伝導体と T_c の記録が更新されていき、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Hg1223) の $T_c = 135 \text{ K}$ は現時点では常圧下での最高の T_c の記録となっている。なお、高圧をかけることにより Hg1223 はさらに高い T_c を示し、 T_c^{onset} の記録は 31 GPa 下で 164 K ^[31]、 T_c^{zero} の記録は 15 GPa 下で 153 K ^[32] となっている。

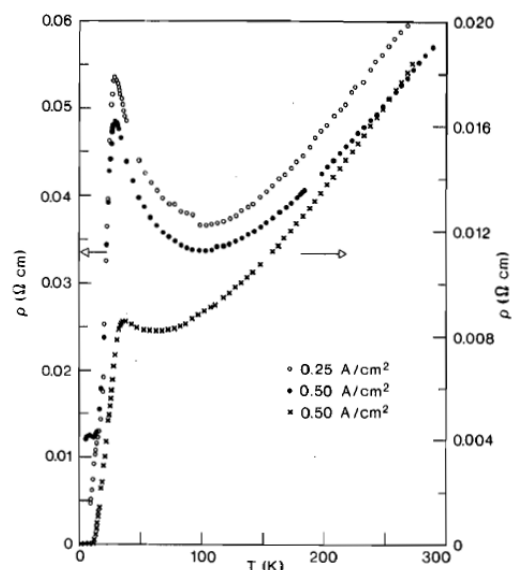


Fig1.18 Bednorz らによって報告された Ba-La-Cu-O 系試料の電気抵抗率^[22]

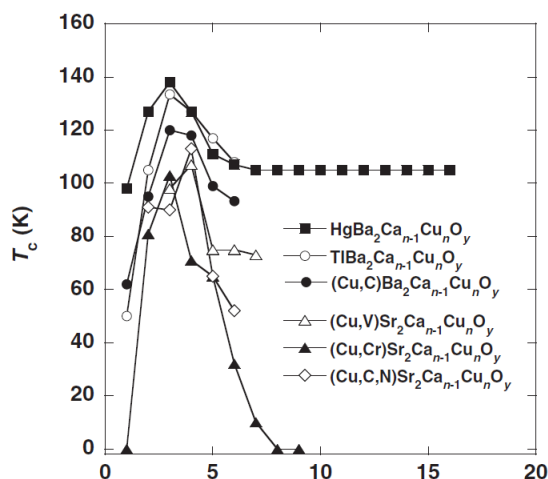


Fig1.19 CuO_2 面の枚数と T_c の関係^[33]

これらの高 T_c の超伝導体は、超伝導発現の起源が CuO_2 平面となっていることから銅酸化物系超伝導体と呼ばれる。銅酸化物系超伝導体の結晶構造は CuO_2 面を含む超伝導発現層とブロック層が積層した構造をとる。超伝導特性は CuO_2 面のキャリア量に依存するため、ブロック層へのドーピングや酸素不定比性を制御することにより超伝導特性を制御することが出来る。また Bi, Tl, Hg 系等ではブロック層の間の CuO_2 面の枚数にバリエーションがあり(組成式の n に相当)、 $n = 3$ の時に T_c は最も高くなる(Cu 系と呼ばれる超伝導体の場合 $n=4$ の場合もある)。Fig1.19 に伊豫らによってまとめられた銅酸化物系超伝導体の CuO_2 枚数と T_c の関係を示したように、 $n = 3, 4$ に T_c のピークが表れているのがわかる^[33]。さらにこの報告では、高压法を用いて作製した n の大きな $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 超伝導体の物性を調べ、一定以上の枚数になると T_c に変化がみられなくなることも示している。

1.2.5 MgB_2 超伝導体

銅酸化物系超伝導体の登場以降、高温超伝導体に対して大きな注目が集まり盛んに研究が進められた一方、 T_c の低い金属系の超伝導体の研究には大きな進展がなかった。ところが 2001 年に金属間化合物である MgB_2 が $T_c = 39 \text{ K}$ と高い転移温度の超伝導を示すことが秋光らの研究グループから報告され^[34]、再び金属系超伝導体への注目が集まった。 MgB_2 は Fig1.20 に示したような、B のハニカム構造と Mg の三角格子の層が交互に積層した構造となっており、層間にはイオン結合的な引力を持つ。 MgB_2 の超伝導の特徴としては B 面内の σ バンドと Mg-B 面間の π バンドで異なる超伝導ギャップを持つ 2 バンド超伝導体であることが挙げられる。Fig1.21 には ARPES(Angle Resolved Photoemission Spectroscopy 角度分解光電子分光)により観測された σ バンドと π バンドの超伝導ギャップを示したように、 $T_c = 39 \text{ K}$ 以下から超伝導ギャップの大きさに開きが出ていることがわかる^[35]。

NbTi 合金や Nb_3Sn などと比べると H_{c2} は低いものの、 T_c が高いことや原料が安価である、加工性が高い、軽元素のみで構成されているなどの利点から冷凍機を用いた冷却(20 K 程度)による応用にむけた材料開発が進められていて、すでに医療用 MRI などに用いられている。

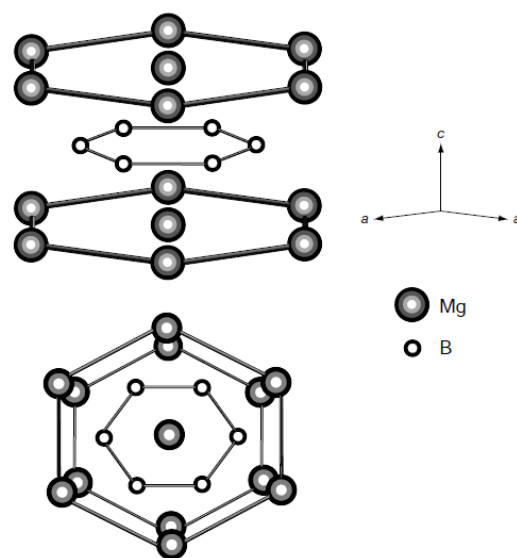


Fig1.20 MgB_2 の結晶構造[34]

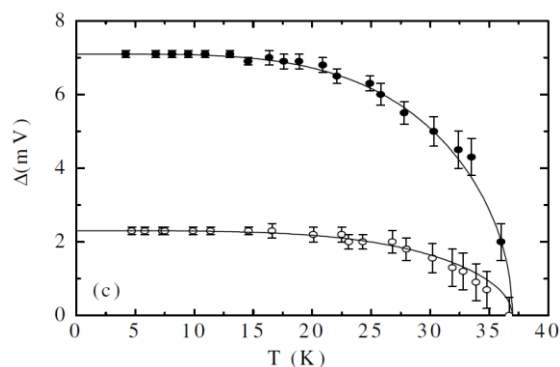


Fig1.21 MgB_2 の σ バンド(上)と π バンド(下)の超伝導ギャップ

1.2.6 鉄系超伝導体

2008 年に LaFeAsO に対してフッ素(F)をドーブした LaFeAs(O,F)が $T_c = 26$ K の超伝導体であることが報告された^[36]。この報告以前では Fe のような磁性元素を含む化合物では高 T_c の超伝導は発現しないものと思われていた。しかし LaFeAs(O,F)の $T_c = 26$ K の超伝導の発見を機に FePn(Pn:ニクトゲン)、FeCh(Ch:カルコゲン)層をもつ鉄系超伝導体の探索が行われ、 T_c の記録は 1 年もしないうちに 55 K(SmFeAs(O,F))^[37]まで更新された。鉄系超伝導体は銅酸化物系超伝導体に次ぐ高い T_c を有しているだけでなく、 H_{c2} が非常に大きいこと、線材応用などを考えた場合重要となる異方性が銅酸化物系超伝導体と比較して小さいなどの特徴があり、大きな注目を集めた。

本研究の研究対象である鉄系超伝導体については、1.3 節にて詳しく解説する。

1.2.7 有機物超伝導体

ここまでで主な超伝導体について紹介してきたように、超伝導体としては金属や無機化合物が多く知られているが、有機化合物における超伝導の報告も数多くある。有機化合物で最初に超伝導が報告されたのが 1980 年の (TMTSF)₂PF₆ (di-(tetramethyltetraselenafulvalence)-hexafluorophosphate)という物質で、12 kbar の圧力で $T_c = 0.9$ K の超伝導を示す^[38]。アルカリ金属とフラーレンから合成される A₃C₆₀ 系の化合物では比較的高い T_c の超伝導が報告されており、RbCs₂C₆₀ では $T_c = 33$ K^[39], Cs₃C₆₀ では高压下で $T_c = 40$ K^[40]を記録している。

1.2.8 最高 T_c の記録

Fig1. 22 には主要な超伝導体の発見された時期と T_c をまとめた図を示した。1911 年の Hg の超伝導発現が報告されて以降、超伝導探索が幅広く行われ、1930 年に報告された NbC が初めて 10 K 以上の T_c を記録する。1974 年の Nb₃Ge($T_c = 23$ K)以降はしばらく T_c の更新はされなかったが、銅酸化物系超伝導体の登場により T_c の記録は液体窒素温度を超えるようになり、Bi, Tl, Hg 系など 100 K 以上の T_c を持つ物質も発見された。 T_c の最高記録は 31 GPa 下で観察された Hg1223 の 164 K とされている。

ところが 2015 年にこの記録を大きく更新する記録として、硫化水素が 200 GPa の程度の超高压下で 203 K の T_c の超伝導を示すことが報告されている^[41]。Fig1.23 には電気抵抗の温度・圧力依存性を、Fig1.24 には 155 GPa で $H = 20$ Oe の条件で測定された磁化測定の結果を示した。印加圧力の増加に伴い電気抵抗の減少と T_c の上昇、Zero-Field-Cool 測定において反磁性が観測されていることがわかる。理論計算により H₂S が高压下(43~300 GPa)で $3H_2S \rightarrow 2H_3S + S$ の反応により H₃S となっていることが予想され^[42]、XRD を用いた解析により実験的にも高压下で H₃S と S が存在することが確かめられている^[43](Fig1.25)。200 GPa という特殊な条件下とはいえ実際に 200 K を超える T_c が観測されており、今後さらに高い T_c の超伝導体の発見にも期待が持てる。

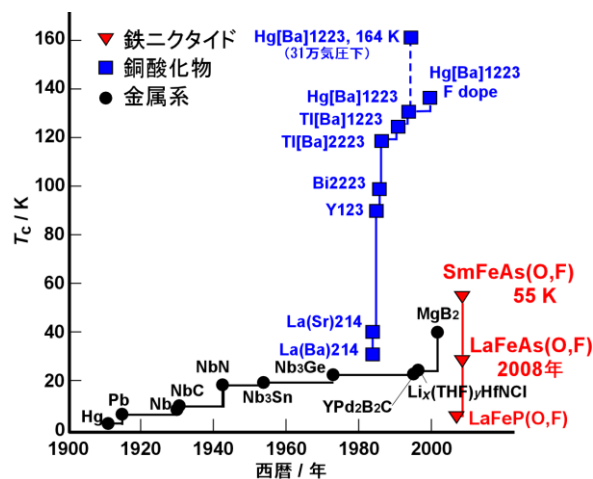


Fig1.22 超伝導体の発見の歴史と T_c

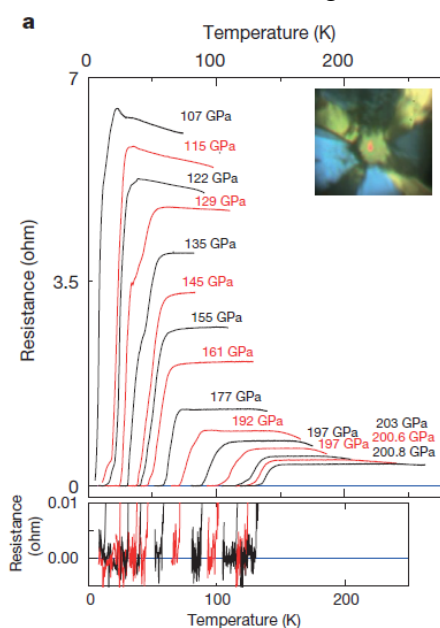


Fig1.23 硫化水素の電気抵抗の印加圧力・温度依存性[41]

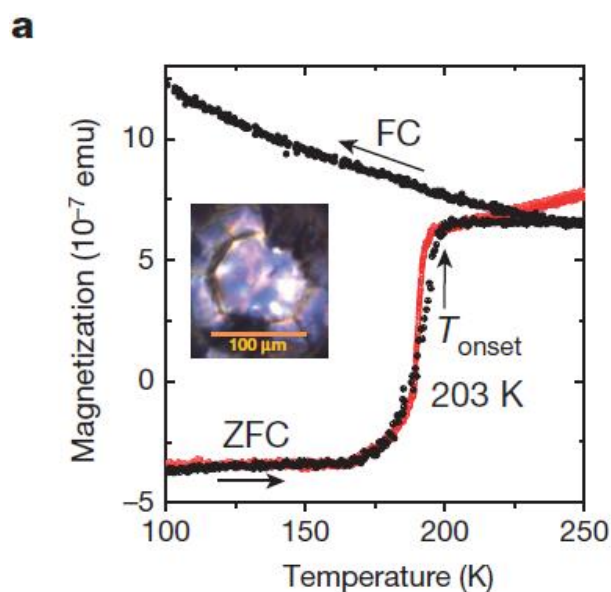


Fig1.24 155 GPa, $H=10$ Oe 下で測定された硫化水素の磁化の温度依存性[41]

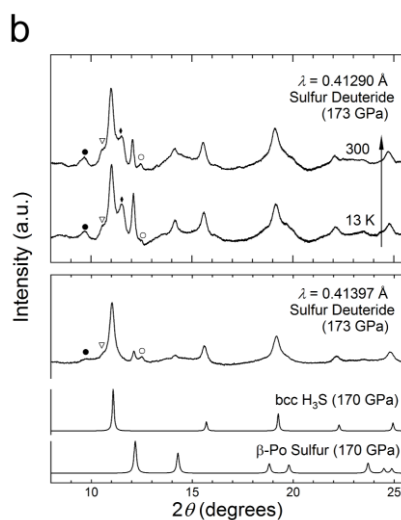


Fig1.25 173 GPa 下で測定された硫化水素の XRD パターン[43]

1.3 鉄系超伝導体

1.3.1 鉄系超伝導体発見の経緯

1.2.5 項で触れた鉄系超伝導体は東京工業大学の細野グループによって発見されたものであるが、最初にその発見の経緯について説明する。

異なる種類のアニオンを含む複数の層(例えば酸化物層と硫化物層、酸化物層と砒化物層の組み合わせ)が交互に積層した自然超格子構造を持つ物質では、様々な機能発現が期待される(当研究室ではこのような構造の物質を層状複合アニオン化合物と呼んでいる)。細野グループは 2000 年に ZrCuSiAs 型構造を持つ層状物質 LaCuSO において p 型の透明導電性を示すことを報告した^[44]。Fig1.26, Fig1.27 に LaCuOS および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuOS}$ の物性を示したように、可視光領域での 70% 程度の透過率と、 $1.2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 程度の導電率を有していることがわかる。このような物性は絶縁層と導電層の積層構造に由来するものであり、新たな機能発現を目指して LaCuSO の CuS 層を TMPn (TM : Transition Metal, Pn : Pnictogen) 層に置き換えた物質探索が行われた。合成された LaTMPnO の物性を Table1.1 に示す。 TMPn 層が MnPn の場合は反強磁性半導体^[45]、 CoPn の場合は強磁性金属^[46]、 ZnPn の場合は非磁性半導体的な挙動を示した^[47]。2006 年に最初の鉄系超伝導体として LaFePO が報告され^[48]、 NiP ^[49]、 NiAs ^[50] 層を導入した場合にも超伝導転移がみられることが報告されたが、いずれも T_c は一桁の低い値であったため大きく注目されることはなかったが、母相は非超伝導相である LaFeAsO への F ドープにより $T_c = 26 \text{ K}$ の超伝導となり、圧力下では T_c は 43 K まで上昇することも報告され^[51] 幅広い物質探索が行われるようになった。

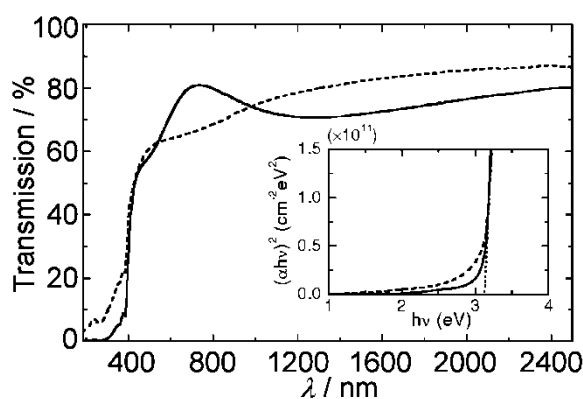


Fig1.26 LaCuOS における入射光の波長と透過率の関係^[44]

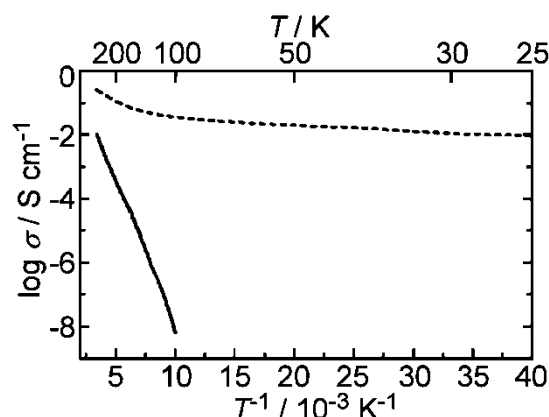


Fig1.27 LaCuOS の導電率の温度依存性^[44]

(実線: LaCuOS , 点線: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuOS}$)

Table1.1 La $TMPnO$ の物性

TM	Mn		Fe		Co		Ni		Zn	
Pn	P	As	P	As	P	As	P	As	P	As
電気的特性	半導体		超伝導	金属	金属		超伝導		半導体	
磁気的特性	反強磁性			反磁性	強磁性				非磁性	
T_c (K)			5	26 (F ドープ)			3	2.4		
参考文献	[45]		[48]	[36]	[46]		[49]	[50]	[47]	

1.3.2 鉄系超伝導体の結晶構造

LaFeAsO の発見以降の物質探索により様々な構造の鉄系超伝導体が発見された。代表的な 4 種類の鉄系超伝導体の結晶構造を Fig1.28 に示した。Fe Ch ($Ch = Se, Te$)層が積層した構造、アルカリ金属で構成されたブロック層と FeAs 層が交互に積層した構造の AFeAs、アルカリ土類金属で構成された面と FeAs 層が交互に積層した構造の AEF e_2 As $_2$ 、REO 層と FeAs 層が交互に積層した構造の REFeAsO などがあり、略称としてそれぞれ 11 系、111 系、122 系、1111 系とよばれている。Fe Pn 層や Fe Ch 層では Fe 原子は二次元正方格子を形成しており、 Pn や Ch は Fe を中心とした四面体構造となるような配置を取っている。

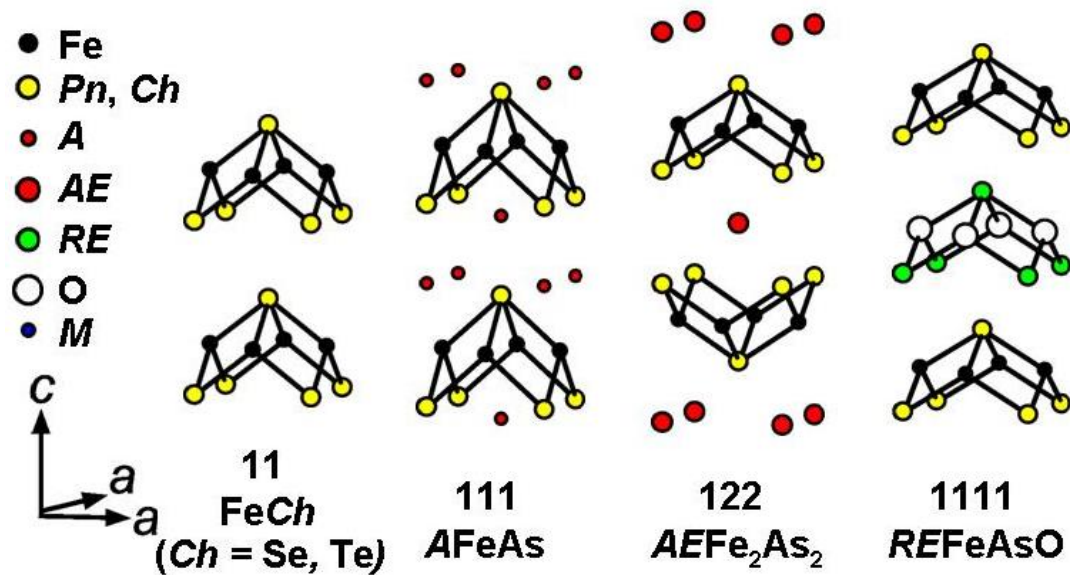


Fig1.28 代表的な鉄系超伝導体の結晶構造

1.3.3 鉄系超伝導体母物質の物性

鉄系超伝導体の母物質の大半は非超伝導体である。1111 系や 122 系の母物質を冷却していくと、正方晶から斜方晶への構造相転移が起き反強磁性秩序が生まれる。ただし斜方晶ではあるが a 軸と b 軸の長さには大きな差はないことには注意が必要である(例: Ba122(20 K), $a=5.6146 \text{ \AA}$, $b=557.42 \text{ \AA}$, $c=12.9453 \text{ \AA}$ ^[52])。Table1.2 には 1111 系、122 系鉄系超伝導体母物質の構造相転移温度 T_s 、ネール温度 T_N 、Fe 原子あたりの磁気モーメント m を示した^[53]。1111 系では $T_s > T_N$ となっているが 122 系では構造相転移と磁気転移が同時に生じることが特徴である。

Fig1.29 には LaFeAsO と BaFe₂As₂ の磁気秩序相のスピンの配列の様子を示した^[54, 55]。 a 軸方向には反強磁性的に、 b 軸方向には強磁性的にスピンの並ぶストライプ型の配列を取っている。111 系においても 1111 系と 122 系と同様な反強磁性秩序構造を有する。

Table1.2 鉄系超伝導体母物質の T_s , T_N , m [53]

	T_s / K	T_N / K	m / μ_B
LaFeAsO	155	137	0.36
CeFeAsO	155	140	0.83
PrFeAsO	153	127	0.48
NdFeAsO	150	141	0.9
CaFe ₂ As ₂	173	173	0.8
SrFe ₂ As ₂	220	220	0.94-1.0
BaFe ₂ As ₂	140	140	0.9

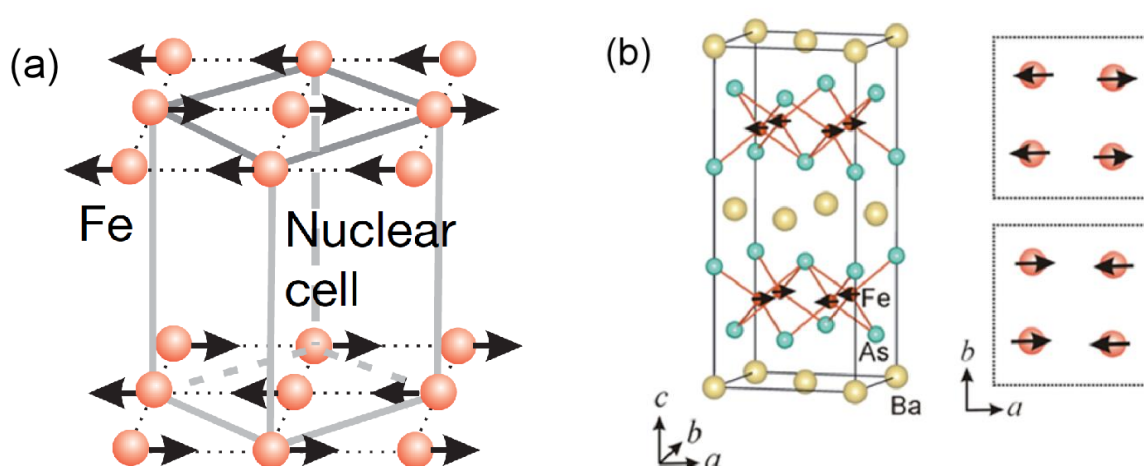


Fig1.29 鉄系超伝導体母物質の磁気秩序状態[54][55]

(a) LaFeAsO (b) BaFe₂As₂

一方11系と称される $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ においても低温で構造相転移や磁気転移が生じるが、111系、122系、1111系とは異なる変化が起きる。 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ は層間に存在する過剰鉄の量により低温での構造が異なり、過剰鉄が少ない場合には単斜晶に、多い場合には斜方晶に転移する^[56]。

Fig1.30 は 4.2 K での $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ の磁気秩序状態を表したものであるが、 a 軸方向に 2 列ごとにスピンの向きが反転するダブルストライプ型の構造となっている^[57]。

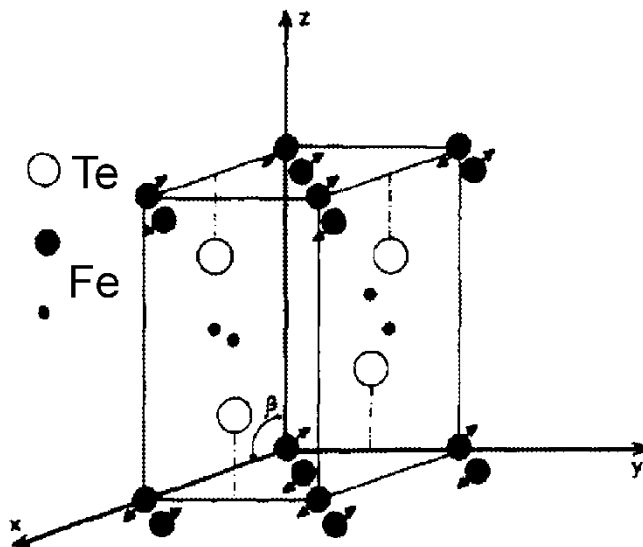


Fig1.30 $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ の磁気秩序状態^[57]

1.3.4 鉄系超伝導体の超伝導化手法

非超伝導である母物質に対して欠損の導入や元素置換によりキャリアドーピングを行うことで、構造相転移及び磁気秩序相の形成を抑制し超伝導を発現させることが出来る。

Fig1.31 は様々なフッ素ドーピング量の $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ の抵抗率の温度依存性を比較した図である。ノンドーピング試料では 150 K 付近から抵抗率の温度依存に変化がみられているが、これは正方晶から斜方晶への構造相転移するものである。F ドーピングにより転移が起きる温度が低くなり超伝導が発現するようになり、ドーピング量が多い領域では完全に相転移が抑制され高 T_c の超伝導を発現している。Fig1.32 は NdFeAsO_{1-y} の酸素欠損量と T_c の関係を示している^[58]。酸素欠損の導入により超伝導が発現し、さらに欠損量の増加に伴い T_c が 40 K 以上まで上昇しており、元素欠損によるキャリアドーピングも超伝導化に対して有効であることがわかる。

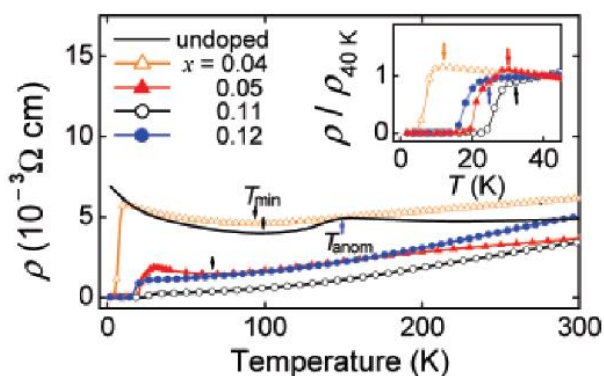


Fig1.31 $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ の抵抗率の温度・フッ素ドーピング量依存性^[36]

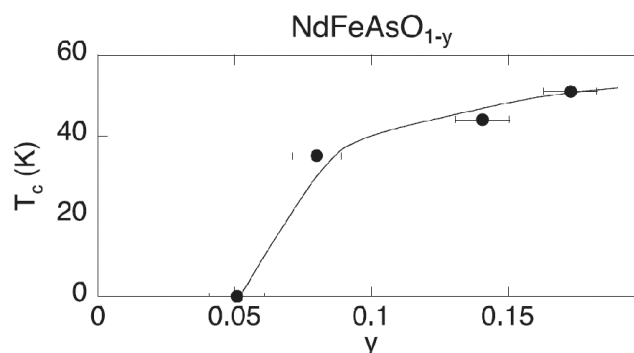


Fig1.32 NdFeAsO_{1-y} の酸素欠損量と T_c の関係^[58]

Fig1.33 には BaFe_2As_2 に Co をドーピングした場合の電子相図を示した^[59]。Co ドーピングにより電子をキャリアとして加えることで構造相転移、磁気相転移温度が低くなっていき、Co ドーピング量 x が 0.04 を超えたあたりから超伝導転移を示すようになる。ドーピング量の増加に伴い T_c が増加していくが、6~7%を超えたあたりからはドーピングを増やすと T_c が低くなっていきます。このように T_c が最高になるようなドーピング状態をオプティマルドーピング状態と呼び、ドーピング量が少なく T_c が低い領域をアンダードーピング状態、ドーピング量が過剰なため T_c が低くなっている領域をオーバードーピング状態と呼ぶ。

以上のように基本的には鉄系超伝導体の超伝導発現にはドーピングが必要となるが、ノンドープの状態でも超伝導を発現する物質も存在する。例えば Fig1.34 に示したように LaFePO では F ドーピングや酸素欠損がない場合でも超伝導転移を示している^[48]。ただ、このような物質においてもキャリアドーピングは超伝導特性の向上に対して有効であり、Fig1.34 のように LaFePO への F ドーピングによって T_c が上昇している。

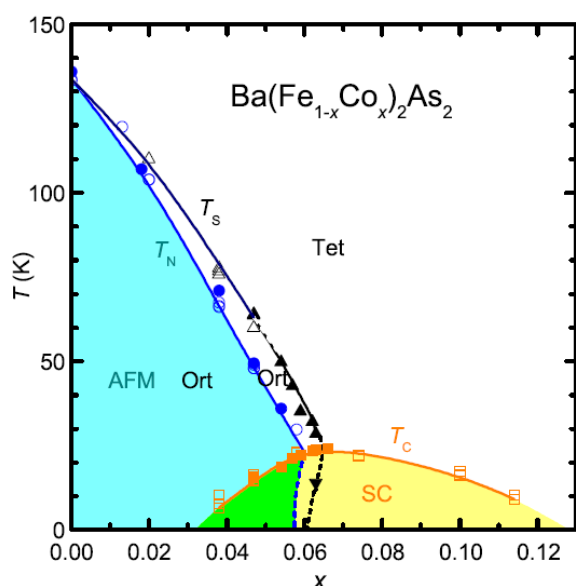


Fig1.33 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の電子相図[59]

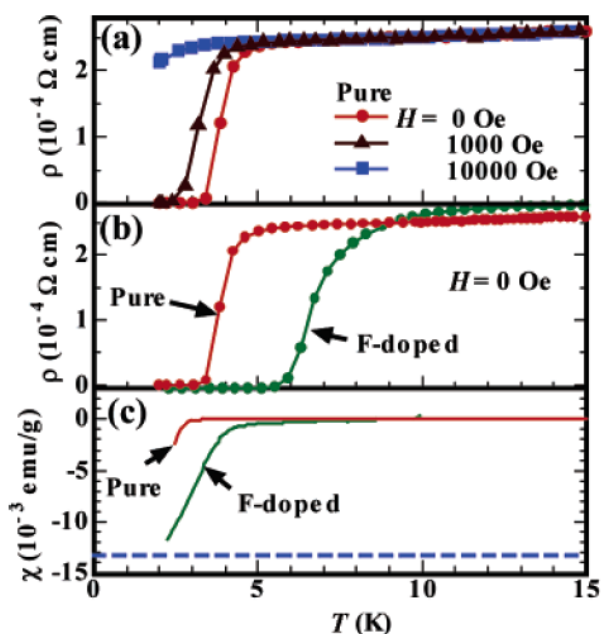


Fig1.34 LaFePO , $\text{LaFeP}(\text{O},\text{F})$ の超伝導特性[48]

キャリアドーピングは置換する元素の場所により直接(direct)ドーピング、間接(Indirect)ドーピングに分類される。直接ドーピングとは超伝導発現を担う Fe サイトを Co や Ni など置換してキャリアをドーピングする手法のことである。一方間接ドーピングとはブロック層に対する元素置換によりキャリアをドーピングする手法のことである。122 系超伝導体の AE サイトの置換や 1111 系の LaO 層へのフッ素ドーピングなどが間接ドーピングに該当する。両者の T_c を比較すると超伝導発現層である Fe サイトの構造を乱してしまうため、直接ドーピングを行った超伝導体では T_c は低くなる傾向がある。

また元素置換により、キャリアドーピングとは異なる原理で超伝導化を達成できる手法もある。Fig1.35 には BaFe_2As_2 の As サイトを P で置換した $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の磁化率測定の結果を示した^[60]。As と P は同族の元素であるため P ドープによりキャリアドーピングは起こらないが、最高で $T_c = 30 \text{ K}$ 程度の超伝導を発現している。このように超伝導が発現している理由としては As と P のイオン半径の違いにより格子にひずみが生じるためであると考えられており、このような効果を化学的圧力効果(Chemical Pressure)と呼ぶ。さらに物質に対して外部から機械的に圧力をかけることでも超伝導の発現や、超伝導特性の改善がみられる場合もある。例えば FeSe においては Fig1.36 のように印加圧力の増加に伴い T_c が上昇していき、7.6 GPa 下では T_c は 37 K まで上昇することが知られている^[61]。

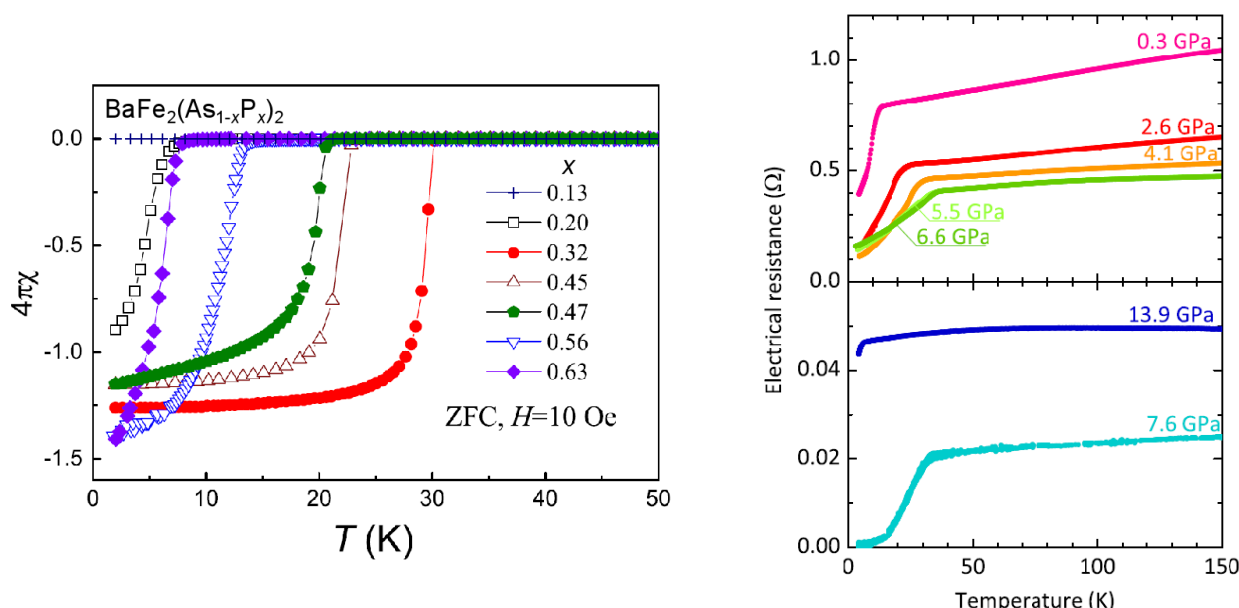


Fig1.35 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の磁化率の温度依存性^[60] Fig1.36 FeSe への外部圧力印加効果^[61]

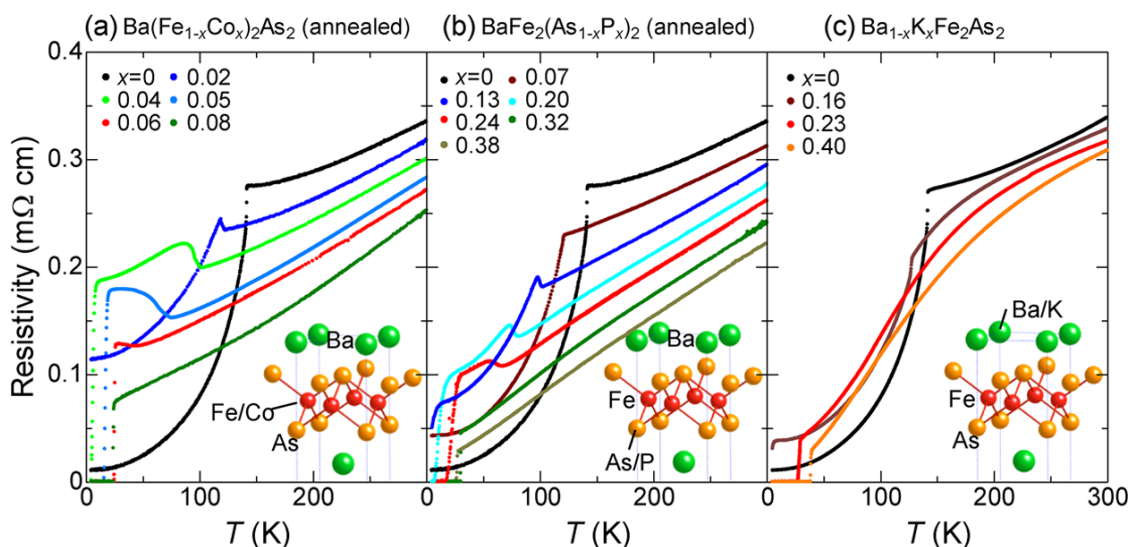


Fig1.37 Fe サイト、As サイト、Ba サイトを置換した BaFe_2As_2 の電気抵抗率の温度依存性^[62]

Fig1.37 には BaFe_2As_2 に対する、直接ドーピング、間接ドーピング、および化学的圧力効果について系統的に調べられた結果を示す^[62]。まずアンダードーピング状態の試料の 0 K 付近の電気抵抗率に注目すると、ノンドーピング試料の抵抗率との差は K ドーピング、P ドーピング、Co ドーピングの順に大きくなっており、ドーピングによる構造の乱れの影響は Fe サイトを置換した場合に最も大きく、ブロック層である Ba サイトを置換した場合には影響が小さいことがわかる。一方室温付近での電気抵抗率を比較してみると、P ドーピング、Co ドーピングの場合には抵抗率の低下がみられているが、K ドーピングの場合には大きな変化がみられていない。P、Co ドーピングによる電気抵抗率の減少は導電性を支配する FeAs 層へ化学的圧力効果が作用したためであると考えることができる。

1.3.5 鉄系超伝導体の超伝導発現機構

鉄系超伝導体は Fe の 5 種類の 3d 軌道(xy, yz, zx, x^2-y^2 , $3z^2-r^2$)がフェルミ面の形状に影響を与えるマルチバンドの超伝導体である。Fig1.38 にはバンド計算により求められた FeS, SeSe, FeTe バンド構造を示した^[63]が、*Ch* の種類によらず類似した形状となっているのがわかる。*Ch* ではなく *Pn* 系の化合物でもバンド構造には大きな違いはない。

鉄系超伝導体における超伝導発現には反強磁性的スピン揺らぎが重要な役割を担っているとされているが^[64]、ドーピングによる 3d 軌道の秩序の消失(軌道揺らぎ)を介した電子-格子相互作用にもとづく超伝導発現機構の説明もある^[65]。現時点ではどちらが本質的であるか断定することはできず、また両者とも超伝導発現に対して重要な寄与をしていることも考えられ、今後良い詳細に検討していく必要がある。

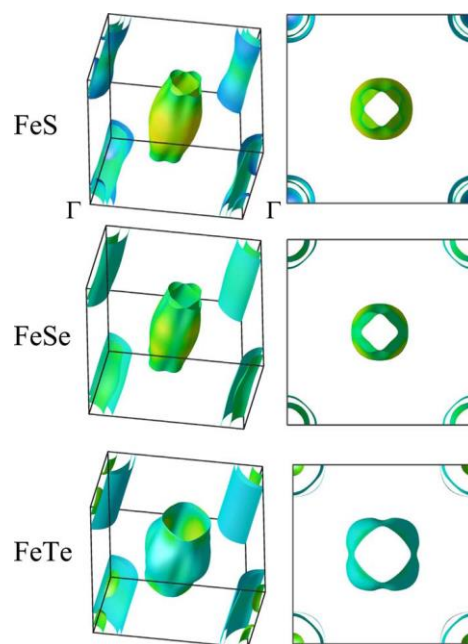


Fig1.38 FeS, FeSe, FeTe のバンド構造[63]

1.3.6 1111 系超伝導体の物性

1111 系に属する超伝導体の例として REFeAsO の結晶構造を Fig1.39 に示した。逆蛍石型の FeAs 層と蛍石型の REO 層とが交互に積層した構造を取り、空間群は $P4/nmm$ に属する。RE としては La~Ho および Y で相生成が確認されているが、Tb, Dy, Ho などの重希土類元素の導入には高圧下での合成が必要となる^[66, 67]。

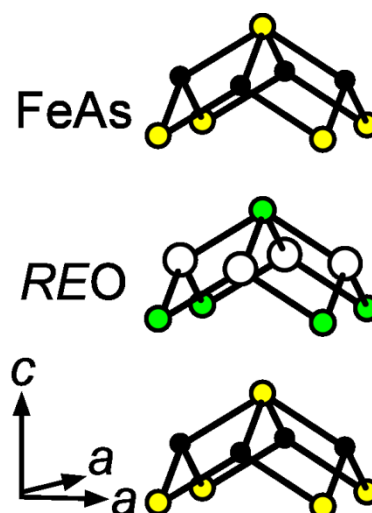


Fig1.39 REFeAsO の結晶構造

Fig1.40, Fig1.41 はそれぞれ $REFeAsO_{1-y}$ の格子定数と RE^{3+} イオン半径の関係、 a 軸長と T_c の関係を示した図である^[66]。イオン半径の収縮に伴い格子定数も小さくなり、また a 軸長が短くなると T_c が上昇している様子がわかる。しかし $NdFeAsO_{1-y}$ 以降では T_c に大きな違いはみられていない。

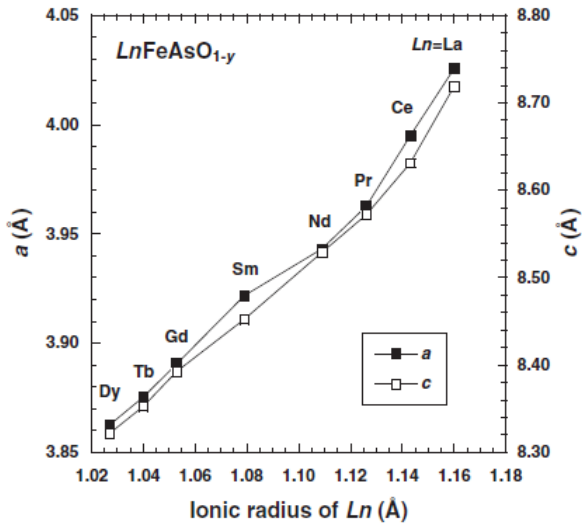


Fig1.40 $REFeAsO_{1-y}$ の格子定数と RE^{3+} イオン半径の関係^[66]

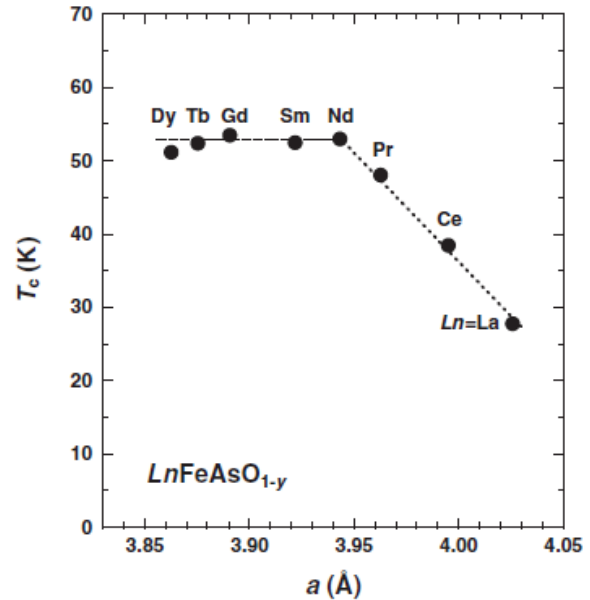


Fig1.41 $REFeAsO_{1-y}$ の a 軸長と T_c の関係^[66]

$REFeAsO$ の超伝導化については O サイトへ F ドープや酸素欠損の導入が一般的であるが、高圧法を用いて O サイトへ H を導入した試料では興味深い結果が報告されている。Fig1.42 には $LaFeAs(O_{1-x}H_x)$ の電子相図を示した^[68]。 $LaFeAs(O_{1-x}H_x)$ は低 H 濃度、高 H 濃度領域にそれぞれオプティマルドープ状態が存在する 2 ドーム型の電子相図を有しており $x > 0.4$ の反強磁性相ではノンドープ試料の反強磁性相の磁気秩序とは異なる磁気秩序を構成していることが報告されている。

ノンドープの $LaFeAsO$ への圧力印加によっても超伝導が発現することが報告されている^[51]。Fig1.43 に示したように圧力印加により抵抗率が減少していき、低温では超伝導転移に由来する抵抗率の異常がみられている。

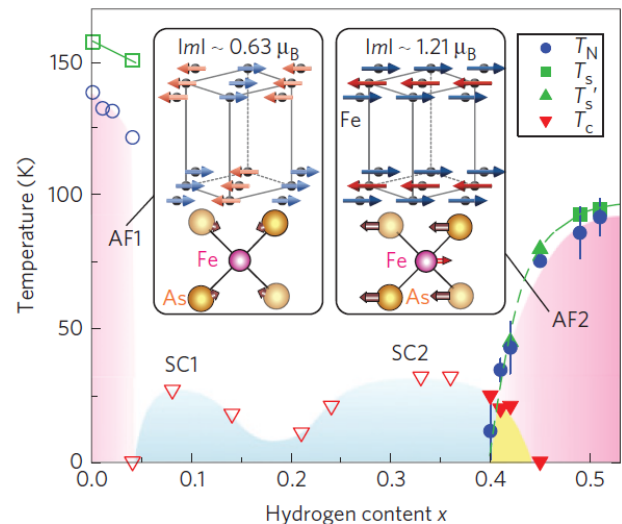


Fig1.42 $LaFeAs(O_{1-x}H_x)$ の電子相図^[68]

1111 系の超伝導体としては $AEFeAsF$ ($AE = Cs, Sr$) も知られている。これらの物質は Fe サイトへの Co ドープにより超伝導を発現し、 $Ca(Fe,Co)AsF$ では $T_c = 22\text{ K}$ が報告されている^[69]。また NaCl をフラックスとして作製された $(Ca,Na)FeAsF$ 単結晶では T_c は 35 K 程度まで上昇している^[70]。

1111 系、特に $SmFeAs(O,F)$ では鉄系超伝導体として最高の T_c を有していることから、 T_c の記録更新を目指した研究も行われている。 $SmFeAs(O,F)$ の T_c 向上のためには F の実効的な置換量を上昇させる必要があるが、singh ら重利の焼成条件よりも低温(900°C 程度)で合成を行い、さらに徐冷過程を導入することにより 58 K 付近まで T_c を上昇させることに成功している^[71]。

1.3.7 122 系超伝導体の物性

Fig1.44 には 122 系に属する物質として $AEFe_2As_2$ の結晶構造を示した。FeAs 層と AE の正方格子が積層した構造を取り、空間群 $I4/mmm$ に属する。AE としては Ca, Sr, Ba が構成元素と知られており、アルカリ土類元素以外にも、K, Rb, Cs, Eu と FeAs 層が積層した構造の物質も存在する。122 系での最も高い T_c を示しているのは $BaFe_2As_2$ に K をドープした試料で、 $T_c = 38\text{ K}$ を記録している^[72]。Fig1.45, Fig1.46 には $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の格子定数と電子相図を示した^[73]。格子定数の変化がほぼ直線的であることから Ba, K で全率固溶をしていることがわかる。またキャリアドーピングを行う場合通常はオーバードープ領域では超伝導が消失してしまうが、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の場合には $x = 1$ でも $T_c = 3.5\text{ K}$ の超伝導を保っている。 $SrFe_2As_2$, $EuFe_2As_2$ へ K をドープした場合、それぞれ最高で $T_c = 37\text{ K}$ ^[74], 32 K ^[75] の超伝導を示す。

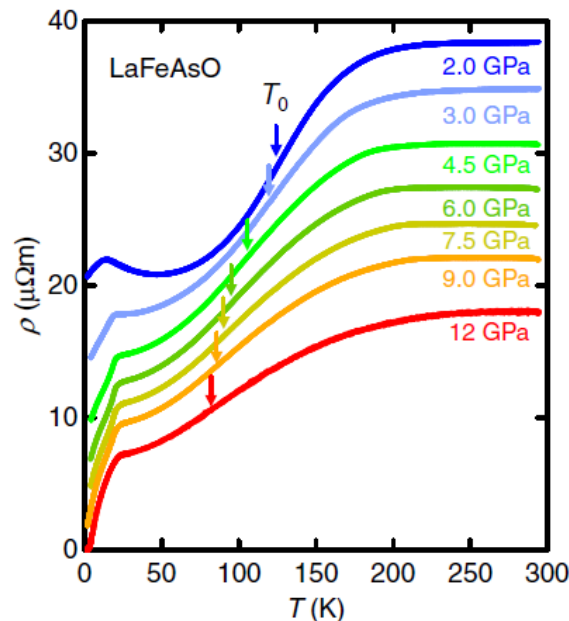


Fig1.43 圧力印加した LaFeAsO の電気抵抗率の温度依存性^[51]

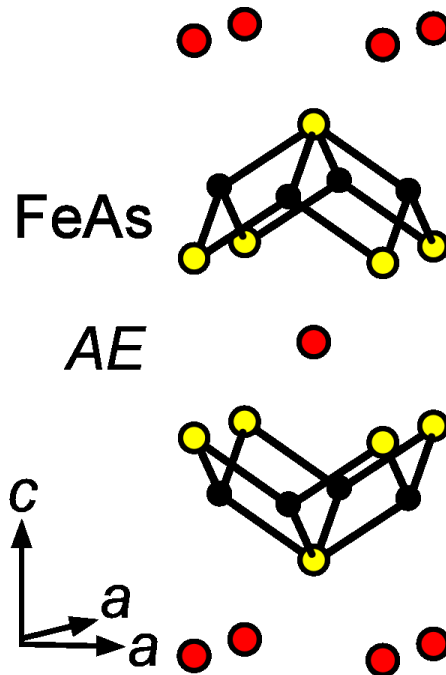


Fig1.44 $AEFe_2As_2$ の結晶構造

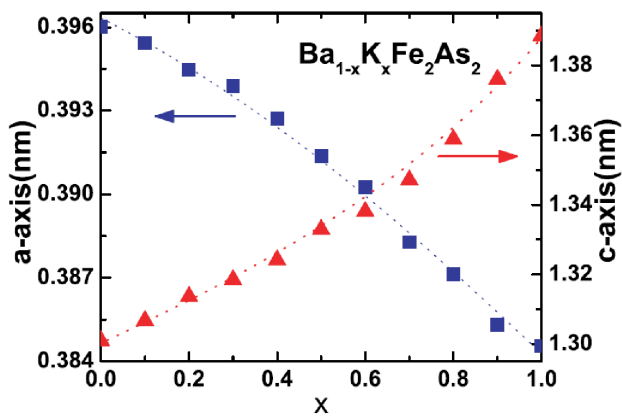


Fig1.45 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の格子定数と K 固溶量 x の関係[73]

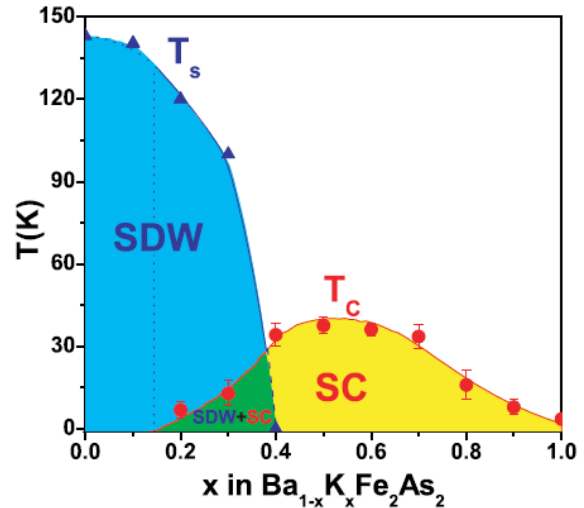


Fig1.46 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の電子相図[73]

Fig1.33 に電子相図を示したように 122 系においても Fe サイトへの遷移金属置換による超伝導化が可能である。Co 以外にも Ni, Rh, Pd, Ir, Pt ドープによる超伝導化が可能であり、さらに Fe と同族の Ru ドープによっても超伝導を発現することが報告されている[76]。

Fig1.47 には $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子相図を示した[60]。 $x = 0.3$ あたりで T_c は最高の値を取る。Co ドープの場合と比べてオプティマルドープとなる x の値が大きいのは、Co ドープの場合はキャリアドーピングによる超伝導発現、P ドープの場合は化学的圧力効果による超伝導発現であるという違いによるものである。

122 系の電子相図では K ドープ、Co ドープ、P ドープいずれの場合でも反強磁性相と超伝導相が共存しているという特徴がある。しかし Fig1.48 に示した圧力印加を行った BaFe_2As_2 の電子相図では反強磁性相と超伝導相の共存状態は確認できておらず[77]、共存状態が鉄系超伝導体の本質的な性質であるか否かは検討が必要である。

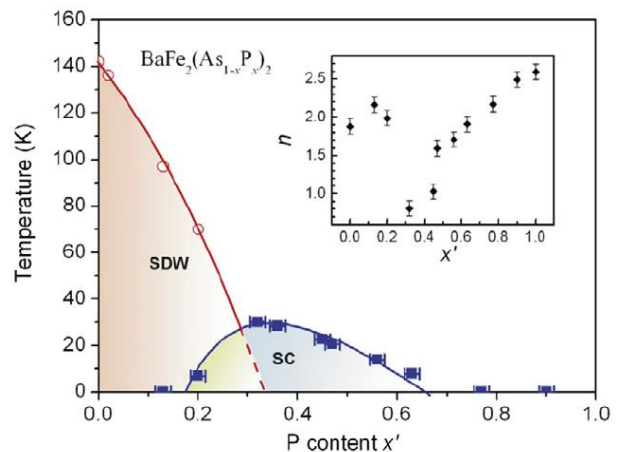


Fig1.47 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子相図

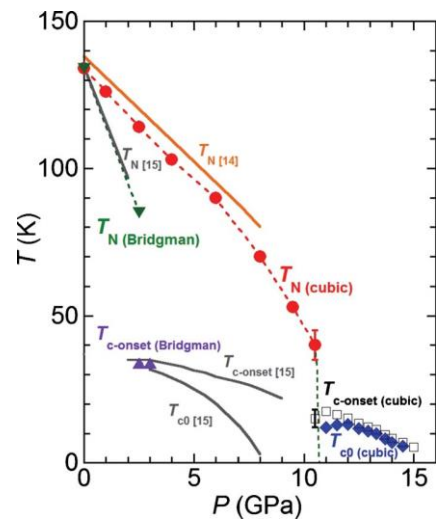


Fig1.48 圧力下での BaFe_2As_2 の電子相図 [77]

1.3.8 111 系超伝導体の物性

111 系超伝導体の構造を Fig1.49 に示した。122 系超伝導体と同様に FeAs 層とアルカリ金属層が積層した構造であるが、アルカリ金属層はでは A の二次元的正方格子が二枚になっている(空間群: $P4/nmm$)。アルカリ金属のイオン半径が小さい場合には 122 構造よりも 111 構造が安定となり、111 系超伝導体としては LiFeAs, NaFeAs が知られている^[78]。LiFeAs は定比組成でドーピングなしに T_c 18 K の超伝導を発現する。NaFeAs も定比組成で超伝導を発現するが、体積分率は非常に小さい。に示したように Na が欠損した組成では T_c および超伝導体積分率が上昇している。NaFeAs の T_c は圧力印加によっても上昇し、3 GPa 下では $T_c = 31$ K を記録している^[79]。また NaFeAs を酸化反応させることで、大気中では不安定な相であるが NaFe_2As_2 相を単相として得られることが報告されており、超伝導転移も確認されている^[80]。

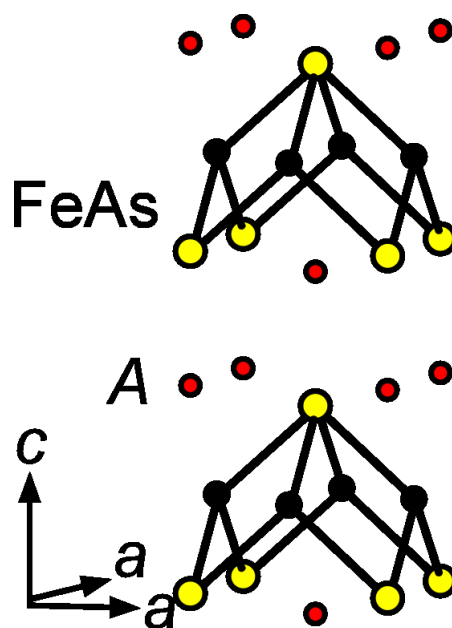


Fig1.49 AFeAs の結晶構造

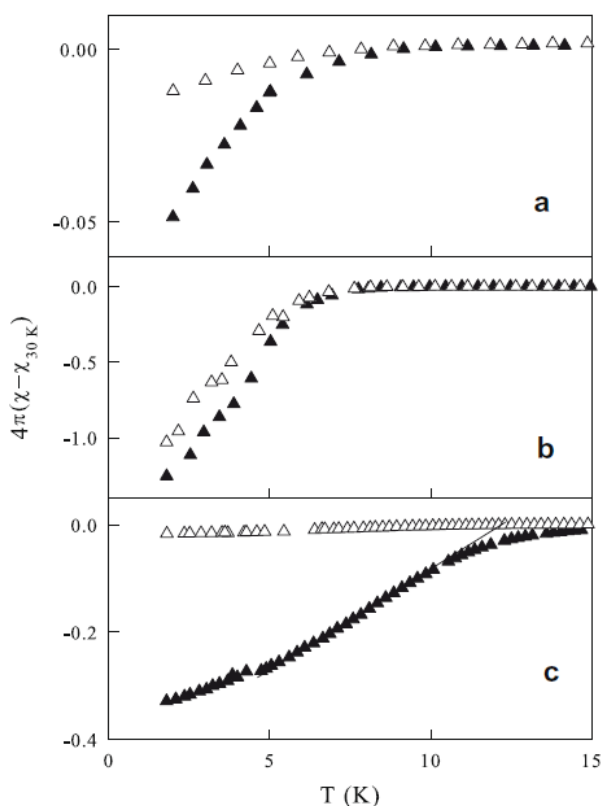


Fig1.50 Na_xFeAs の磁化率の温度依存性(a: $x = 1$, b: $x = 0.9$, c: $x = 0.5$)[78]

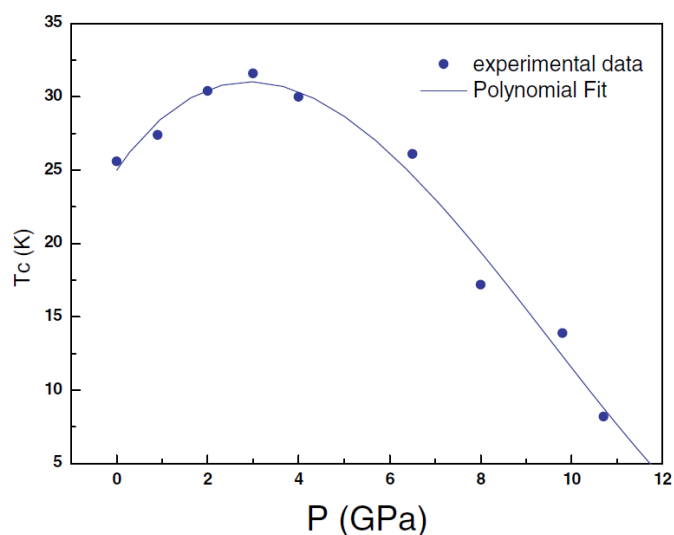


Fig1.51 圧力下での Na_xFeAs の T_c [79]

NaFeAs では Fe サイトへの遷移金属置換によっても超伝導特性を向上させることが可能で、Fig1.52 に電子相図を示したように^[81]Co 3% ドープ試料では T_c は 21 K となっている。

以上のように NaFeAs においては Na 欠損、Co ドープ、圧力印加により超伝導特性が向上するが、ノンドープ状態でバルク超伝導を示す LiFeAs では、Fig1.53 に示した電子相図^[82]のように Li 欠損の導入や、遷移金属ドープにより T_c が低下しており、圧力印加によっても T_c は低下してしまう。

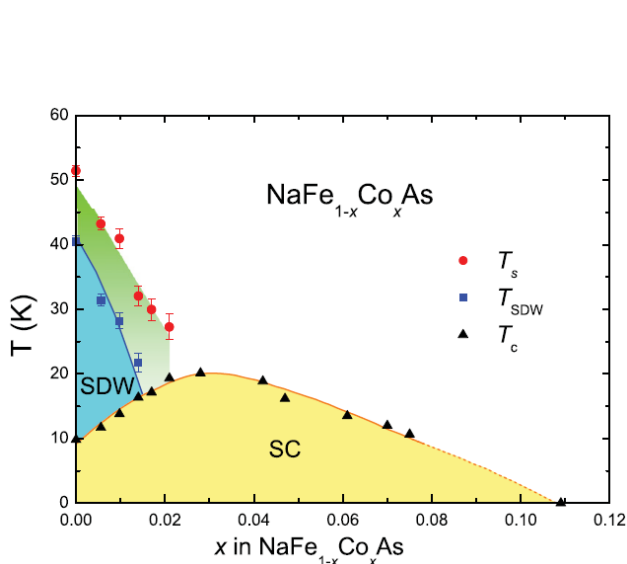


Fig1.52 NaFeAs の電子相図[81]

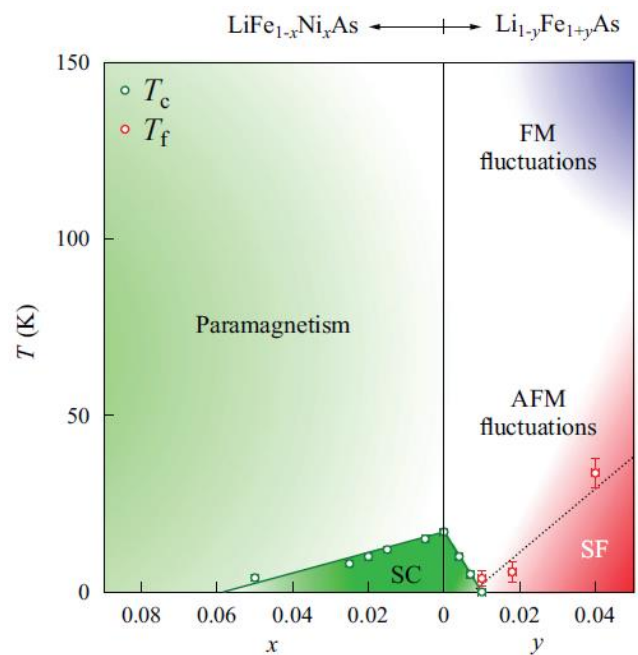


Fig1.53 LiFeAs の電子相図[82]

1.3.9 11 系(FeCh 系)超伝導体の物性

11 系超伝導体は Fig1.54 に示したような超伝導発現層である FeCh 層が積層した単純な構造を取る(空間群 $P4/nmm$)。ただし、Fig1.55 に Fe-Se の 2 元相図を示したように FeSe 化合物には多くの構造のバリエーションがあるが^[83]、超伝導を発現するのは Fig1.54 に示したような正方晶の β -FeSe 相のみである。McQueen らは β -FeSe 相が安定して存在するのは 300 ~ 450°C の温度領域であるとしており^[84]、低温では六方晶の α -FeSe 相が生成する。低温域に不純物相があるため、単結晶育成時には不純物が多く混じりやすく、固相反応法による合成を行った場合にも α -FeSe 相と β -FeSe 相が生成してしまうが、合成後に低温でのアニール処理を行うことで単相に近づけることが出来る。

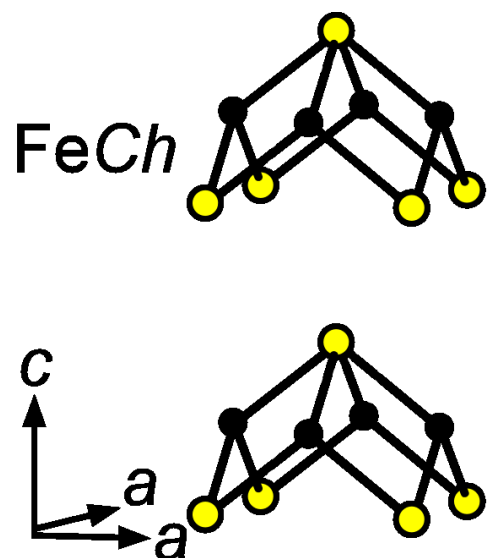


Fig1.54 11 系超伝導体の結晶構造

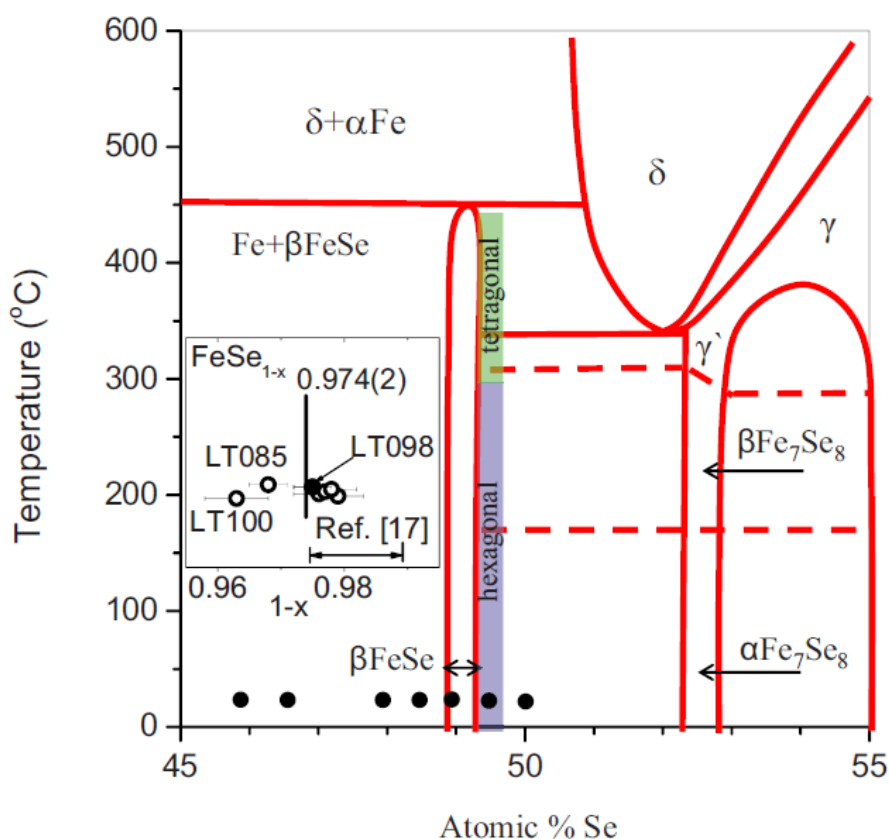


Fig1.55 Fe-Se 相図[83]

11 系で最初に超伝導が報告されたのは Se 欠損組成の FeSe_{1-x} であり、 $T_c = 8 \text{ K}$ 程度の超伝導転移が報告された^[85]。圧力印加により T_c は 37 K 程度まで上昇する(Fig1.36)^[61]。固相反応法により FeSe を合成した場合仕込組成によらず 2~3% の Se 欠損が導入される (Table1.3)^[83]。

正方晶の FeTe は 70 K 付近で構造相転移、磁気転移を起こし、他の系の鉄系超伝導体と同様に反強磁性的な磁気秩序相を形成するため超伝導は示さない。しかし Te サイトを他の *Ch* 元素で置換することにより相転移が抑制され超伝導を発現する。例えば $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$ では $T_c = 14 \text{ K}$ の超伝導を示し^[86]、S 置換による超伝導も報告されている^[87]。

11 系、特に FeTe 系の超伝導体では層間に存在する過剰鉄が超伝導特性に大きな影響を与える。Fig1.56 に $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ の as-grown 試料と酸素アニール後の試料の電子相図を示したが^[88]、酸素アニールを行った試料ではバルク超伝導を発現する組成の範囲が広がっている。これは酸素アニールにより層間の過剰鉄が除去されたためであると考えられている。酸素アニール以外に、有機酸で処理することにより層間の過剰鉄を除去することが出来ると報告されている^[89]。

Table1.3 様々な仕込組成から作製された FeSe の組成、格子定数、構成相の割合[83]

Sample name	Nominal composition	T_c (K)	Refined composition phase content (molar %)	Unit-cell parameters of the tetragonal phase (Å)
LT085a	FeSe _{0.85}		FeSe _{0.994(11)} (<i>P4/nmm</i>) 71.75 ± 1.75% Fe (<i>Im3m</i>) 26.23 ± 0.85% FeSe (<i>P6₃/mmc</i>) 2.02 ± 0.38%	$a=3.774\ 13(14)$ $c=5.521\ 41(31)$
LT085	FeSe _{0.85}	8.28	FeSe _{0.963(5)} (<i>P4/nmm</i>) 86.38 ± 0.98% Fe (<i>Im3m</i>) 12.46 ± 0.33% FeSe (<i>P6₃/mmc</i>) 1.16 ± 0.18%	$a=3.773\ 20(4)$ $c=5.524\ 96(9)$
LT087	FeSe _{0.87}	8.34	FeSe _{0.979(4)} (<i>P4/nmm</i>) 91.53 ± 0.91% Fe (<i>Im3m</i>) 7.70 ± 0.23% FeSe (<i>P6₃/mmc</i>) 0.77 ± 0.14%	$a=3.772\ 80(4)$ $c=5.523\ 03(8)$
LT092	FeSe _{0.92}	8.44	FeSe _{0.976(4)} (<i>P4/nmm</i>) 94.50 ± 0.89% Fe (<i>Im3m</i>) 4.50 ± 0.21% FeSe (<i>P6₃/mmc</i>) 1.00 ± 0.13%	$a=3.773\ 35(4)$ $c=5.523\ 68(8)$
HT094	FeSe _{0.94}	8.21	FeSe _{0.977(3)} (<i>P4/nmm</i>) 92.91 ± 0.70% Fe (<i>Im3m</i>) 6.36 ± 0.16% FeSe (<i>P6₃/mmc</i>) 0.73 ± 0.09%	$a=3.772\ 94(4)$ $c=5.524\ 21(7)$
LT096	FeSe _{0.96}	8.43	FeSe _{0.978(4)} (<i>P4/nmm</i>) 96.02 ± 1.07% Fe (<i>Im3m</i>) 1.94 ± 0.23% FeSe (<i>P6₃/mmc</i>) 2.04 ± 0.19%	$a=3.773\ 38(5)$ $c=5.524\ 15(11)$
LT098	FeSe _{0.98}	8.21	FeSe _{0.975(3)} (<i>P4/nmm</i>) 98.31 ± 0.59% Fe (<i>Im3m</i>) 0.57 ± 0.05% FeSe (<i>P6₃/mmc</i>) 1.12 ± 0.08%	$a=3.773\ 81(2)$ $c=5.523\ 30(5)$
LT100	FeSe ₁	~8	FeSe _{0.968(3)} (<i>P4/nmm</i>) 83.03 ± 0.61% Fe (<i>Im3m</i>) 0.46 ± 0.05% Fe ₇ Se ₈ (<i>P3₁21</i>) 16.51 ± 0.28%	$a=3.773\ 53(4)$ $c=5.523\ 82(7)$

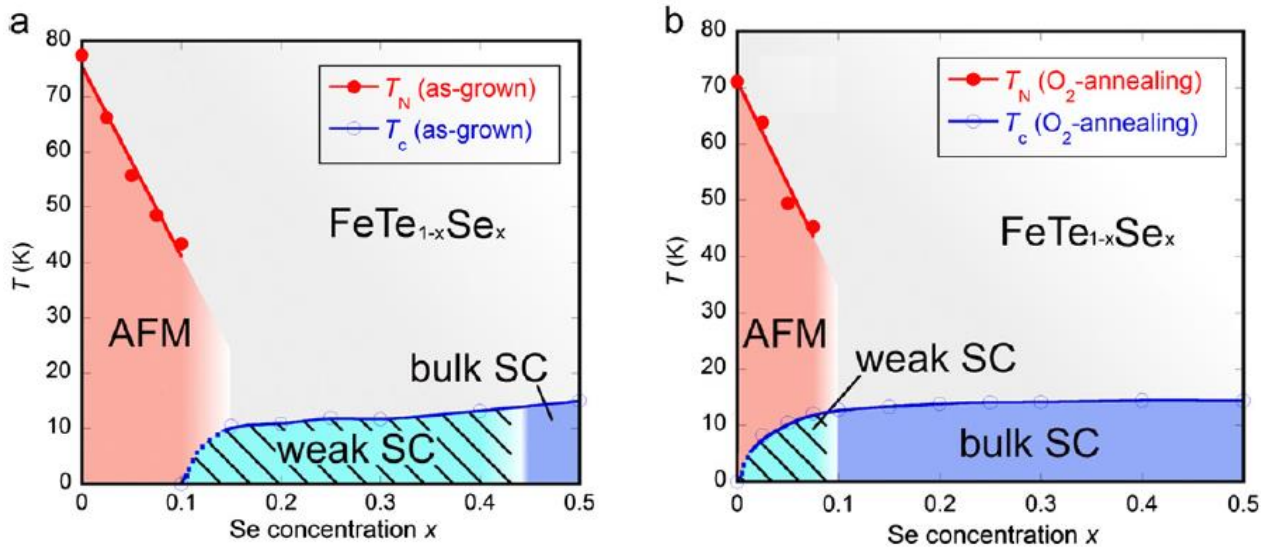


Fig1.56 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ の電子相図(a:as-grown 試料、b:酸素アニール後の試料)[88]

1.3.10 ペロブスカイト系超伝導体の物性

層状複合アニオン化合物の中には、逆蛍石型層とペロブスカイト型酸化物層が積層した構造のものが存在する。そのような化合物として最初に報告されたものは $\text{Mn}_2\text{Pn}_2\text{AE}_2\text{MnO}_2$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$, $\text{AE} = \text{Sr, Ba}$) である^[90]。この化合物ではそれぞれ異なるアニオンを含む、逆蛍石型の Mn_2Pn_2 層とペロブスカイト型の AE_2MnO_2 層とが交互に積層した構造を有している。なおこの化合物の化学式を IUPAC 命名法に従って表記した場合には陽性強さ(\equiv 電気陰性度の大きさ)に従って並べ替えられ、 $\text{AE}_2\text{Mn}_3\text{Pn}_2\text{O}_2$ となるのだが、ここでは構造を理解しやすいように、前半部分を逆蛍石型層の構成元素、後半部分をペロブスカイトの構成元素とした化学式を採用する。

1997 年にテキサス大の研究グループから、同様な構造を持つ酸硫酸化物 $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{AE}_2\text{CoO}_2$ ^[91] をはじめとして様々な構造の物質が報告され、ペロブスカイト層の厚さにバリエーションがあることが明らかになった。層状複合アニオン化合物の構造の例を Fig1. 57 に示した。ペロブスカイト層の MO_2 面の枚数を n とすると、この系の構造を取る化合物の化学式は $\text{M}'_2\text{X}_2\text{AE}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ 、もしくは $\text{M}'_2\text{X}_2\text{AE}_{n+2}\text{M}_n\text{O}_{3n}$ で表される。前者の構造は空間群 $\text{I4}/mmm$ に属し体心格子を持つのに対し、後者の構造は空間群 $\text{P4}/nmm$ に属し、ペロブスカイト層中に岩塩型層が挿入された構造となっている。

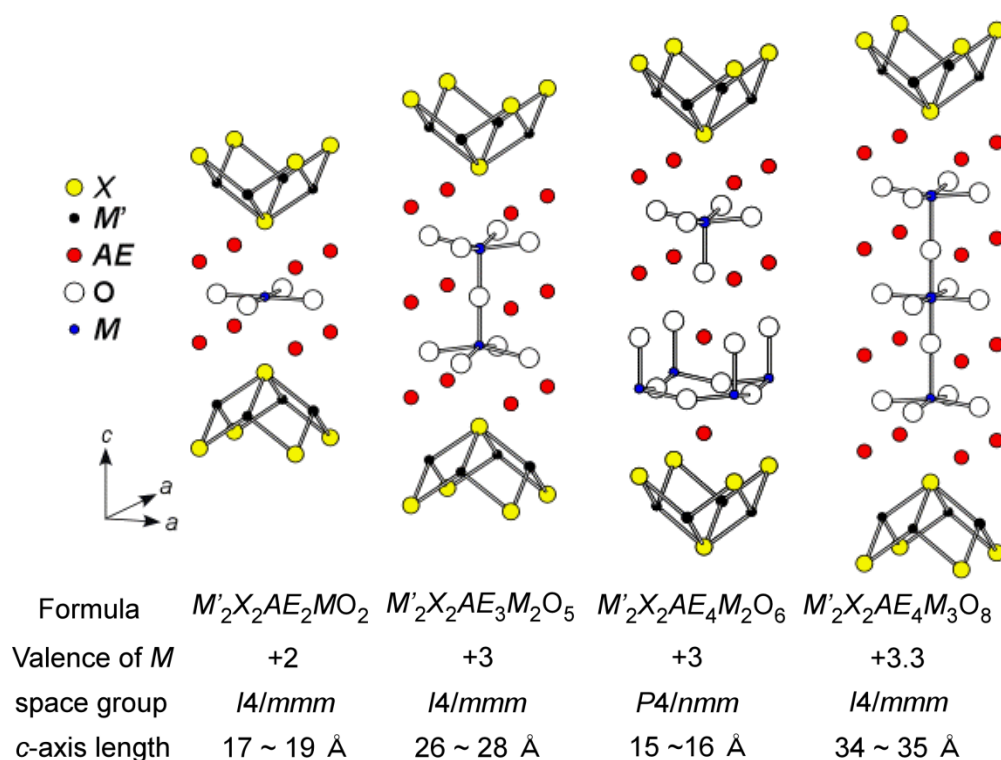


Fig1. 57 ペロブスカイト型酸化物層が導入された層状複合アニオン化合物の結晶構造

ペロブスカイト型層を持つ層状複合アニオン化合物では、 MO_2 面の枚数 n に応じた構造の多様性、及び酸素を除く 4 つの元素の組み合わせの多様性があるため、幅広い物質探索が可能である。当研究室の牛山氏は修士論文研究において、この系における物質探索の指針をまとめている^[92]。以下で牛山氏によりまとめられた 3 つの探索指針について簡単に紹介する。

一つ目はカチオンの価数に関する指針である。 $M'X_2$ 層では $[M'X_2]^2$ の形をとるため、カチオン M' の価数はアニオン X の種類に応じて決まり、 $X = Pn$ の場合は 2 価、 $X = Ch$ の場合は 1 価となる。カチオン M の価数はペロブスカイト層が全体でプラス 2 価になるように調整する必要があり、 MO_2 面の枚数 n によって決まる。 n の値が大きい場合要求される M の価数は整数でなくなってしまうが、これは複数のカチオンを混合することにより解決することが出来る。

二つ目は構造の安定性に関する指針である。ペロブスカイト酸化物においては、構造の安定性を示す指標として tolerance factor(t)が

$$t = \frac{r_{AE} + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)}$$

で定義されている。この値を本系のペロブスカイト層に当てはめた場合 t はほとんどの場合 0.9~1 の間に収まっているため、 t がこの範囲に収まるように物質選択をする必要がある。また逆蛍石型層とペロブスカイト型層との間の格子整合性も重要となる。

三つめはカチオンのサイト選択の指針である。この系でのカチオンのサイト選択が HSAB(Hard Soft Acid Base)則に従う傾向がある。そのため硬い塩基である酸素が 6 配位している M としては硬い酸が、軟らかい塩基である Pn, Ch と結合する M' としては M サイトより軟らかい酸が選択される。

この系の構造は鉄系超伝導体の超伝導発現の舞台となっている FeAs 層と同じ逆蛍石型構造を有しているため、LaFeAsO での超伝導発現の報告以降、この系での鉄系超伝導体の探索がはじめられた。FePn 層とペロブスカイト型酸化物層が積層した化合物として最初に報告された $Fe_2As_2Sr_3Sc_2O_5$ は超伝導を発現しなかったが^[93]、当研究室により $Fe_2P_2Sr_4Sc_2O_6$ が $T_c = 17$ K の超伝導を発現することが報告されている^[94](Fig1.59)。その後 FeAs 層で超伝導発現を発現する物質として $Fe_2As_2Sr_4V_2O_6$ 報告された^[95]。 $Fe_2As_2Sr_4V_2O_6$ は意図的なドーピングをせずとも 37 K と高い T_c を示しており、圧力印加によって Fig1.59 に示したように T_c は 46 K まで上昇し^[96]、1111 系に次ぐ高い T_c を有することが明らかになった。

当研究室ではペロブスカイト層の M サイトに価数が異なるカチオンを導入することにより、 MO_2 面の枚数が多い物質の合成に成功している。元素の組み合わせとしては Ca-(Sc,Ti)-O, Ca-(Mg,Ti)-O, Ca-(Al,Ti)-O 系などがあり $Fe_2As_2Ca_4(Mg,Ti)_3O_8$ では 47 K と本系では最高の T_c を示している。最も厚いペロブスカイト層が導入された物質としては $Fe_2As_2Ca_8(Mg,Ti)_6O_{18}$ があり、Fig1.60 に TEM 像を示したように Fe 面間の距離は 30 Å 程度と長い距離になっている^[97]。

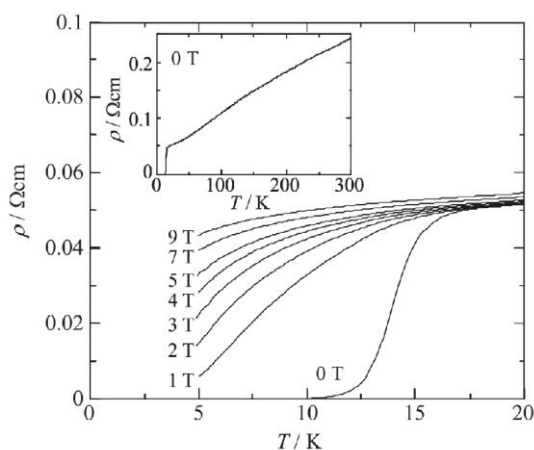


Fig1.58 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6$ の電気抵抗率[94]

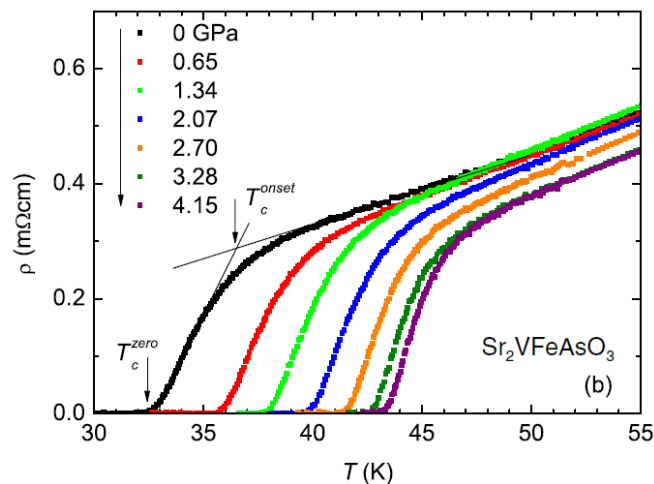


Fig1.59 $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6$ の電気抵抗率の温度・圧力依存性[96]

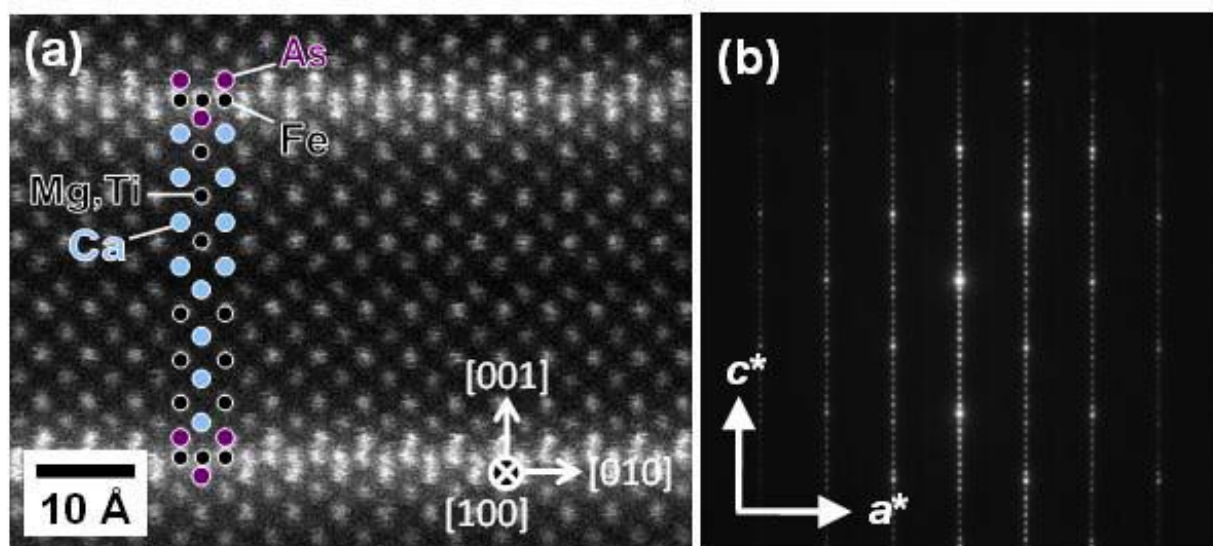


Fig1.60 $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Ca}_8(\text{Mg,Ti})_6\text{O}_{18}$ の HAADF-STEM 像及び電子線回折像[97]

厚いブロック層を持つペロブスカイト系の鉄系超伝導体は、その構造の複雑さから一見すると合成が難しいように思われるが、適切な合成条件を適用すれば単相試料を得ることが出来る。例えば、 n の数が大きい場合には定比組成よりも酸素を欠損させた組成から作製することにより質の高い試料を得られる傾向がある。

この系の超伝導体は、他の系と異なりドーピングや圧力を加えることなく超伝導を発現するものが多い。むしろドーピングにより超伝導特性が悪くなる場合の方が多い。興味深い例として $\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6$ の電子相図を Fig1.61 に示した^[98]。Pn サイトが As のみ、もしくは P のみの場合に超伝導を発現するが、P, As が混合されると反強磁性秩序層を形成するようになるという、他の系には見られない電子相図を有している。

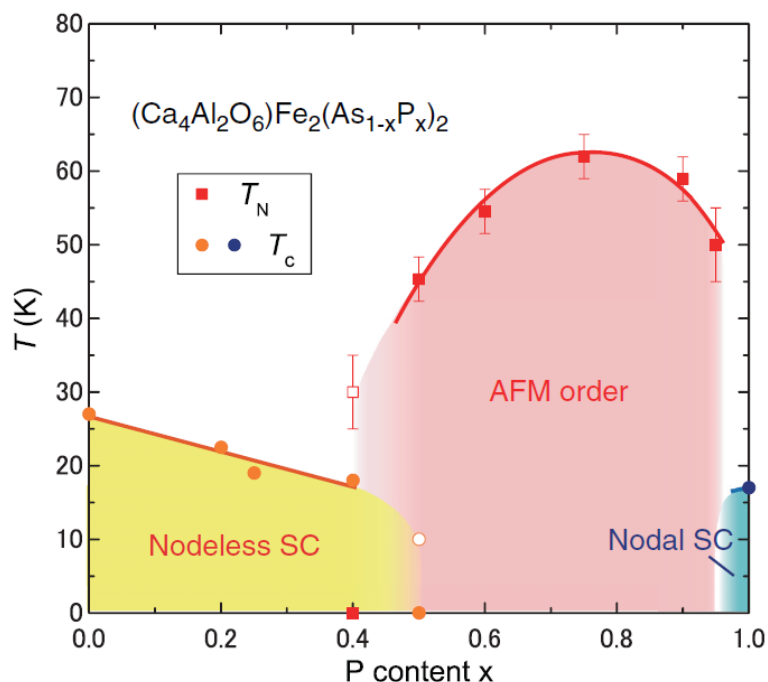


Fig1.61 $\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6$ の電子相図[98]

1.3.11 鉄系超伝導体の局所構造と超伝導特性の関係

ここまでで、キャリアドーピング以外に As サイトへの P 置換や Te サイトへの Se, S 置換による化学的圧力効果、および外部から直接圧力を加えることで超伝導特性の改善が起きる例をいくつか紹介してきたが、これは鉄系超伝導体の超伝導特性、特に T_c と FePn, FeCh 層の構造との間に相関関係があることに由来している。重要となるパラメータは Fig1.62 に示した Pn-Fe-Pn (Ch-Fe-Ch) 結合角 α 、および Fe 面からアニオンまでの距離を表す anion height である。

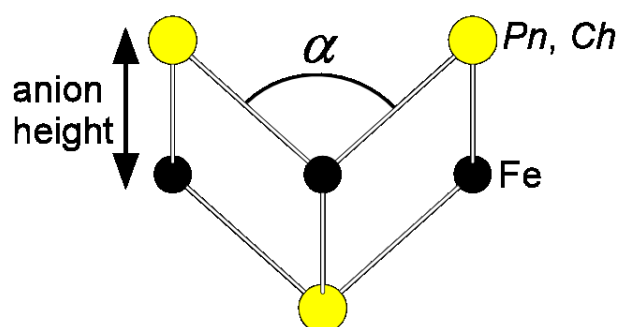


Fig1.62 FePn, FeCh 局所構造とパラメータ

① Pn-Fe-Pn (Ch-Fe-Ch) 結合角 α

Fig1.63 に鉄系超伝導体における Pn-Fe-Pn 結合角に対して T_c をプロットした図を示した^[99]。 $\alpha = 109.5^\circ$ 付近に T_c のピークが存在していることがわかる。この値はちょうど正四面体角に当たり、 Pn-Fe-Pn 結合角が正四面体角に近づくほど超伝導特性が構向上することを示唆する結果である。

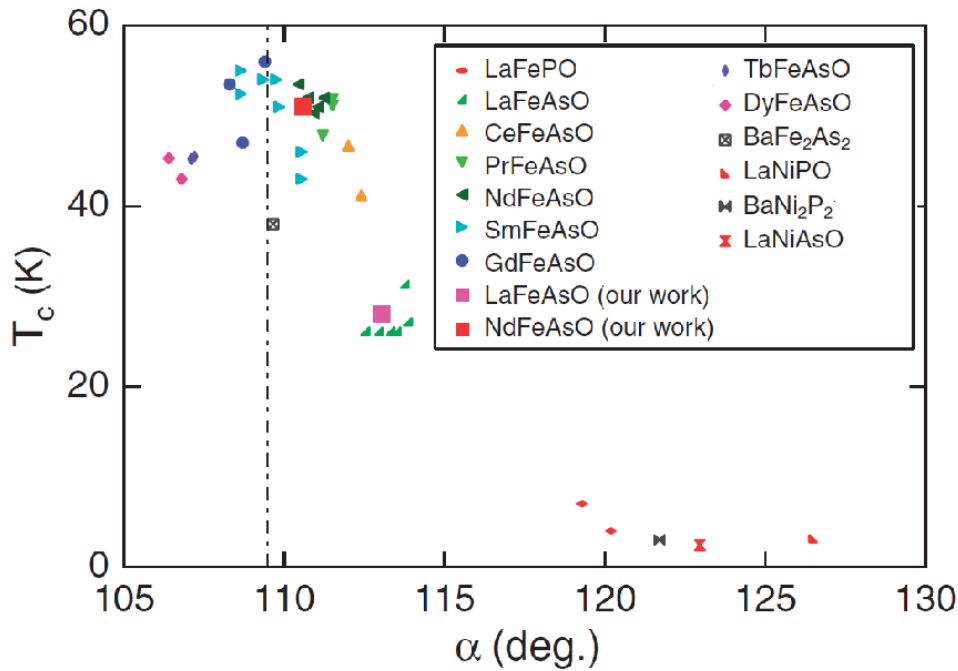


Fig1.63 鉄系超伝導体における $Pn\text{-Fe-}Pn$ 結合角 α と T_c の関係[99]

②anion height

Fe 面から Pn や Ch までの距離、anion height も T_c との間に相関があることが指摘されている。Fig1.64 に anion height に対して T_c をプロットした図を示した^[100]。 T_c は anion height 1.38 Å にピークがあるように見られる。

anion height と α の間にも相関関係があるため、一概にどちらがより本質的であると言うことはできないが、いずれにせよ $FePn$, $FeCh$ 層の局所構造は超伝導特性を決定する重要な要素である。

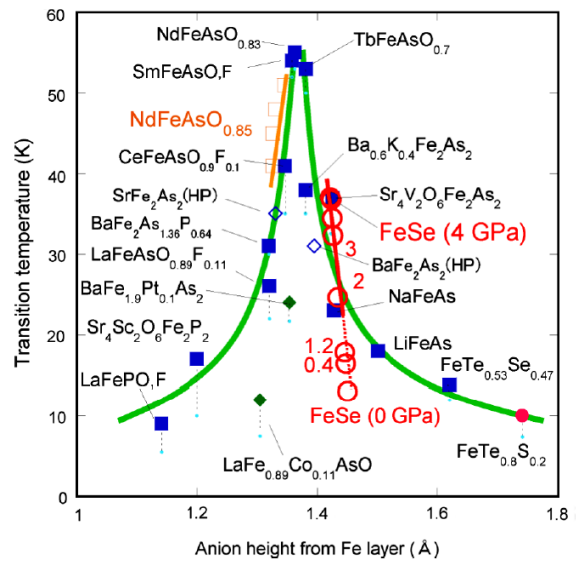


Fig1.64 T_c と anion height の関係[100]

③Fe 面間隔

鉄系超伝導体の T_c と鉄面間の距離の関係を示した図を Fig1.65 に示した^[101, 102]。11, 111, 22, 1111 系を比較した場合、鉄面間隔が長くなるにつれて T_c が高くなっているようにみえる。ところが、非常に長い鉄面間隔を有するペロブスカイト系超伝導体においても 1111 系もの T_c は超えておらず、 T_c に関しては鉄面間隔は重要なパラメータではないと考えられる。

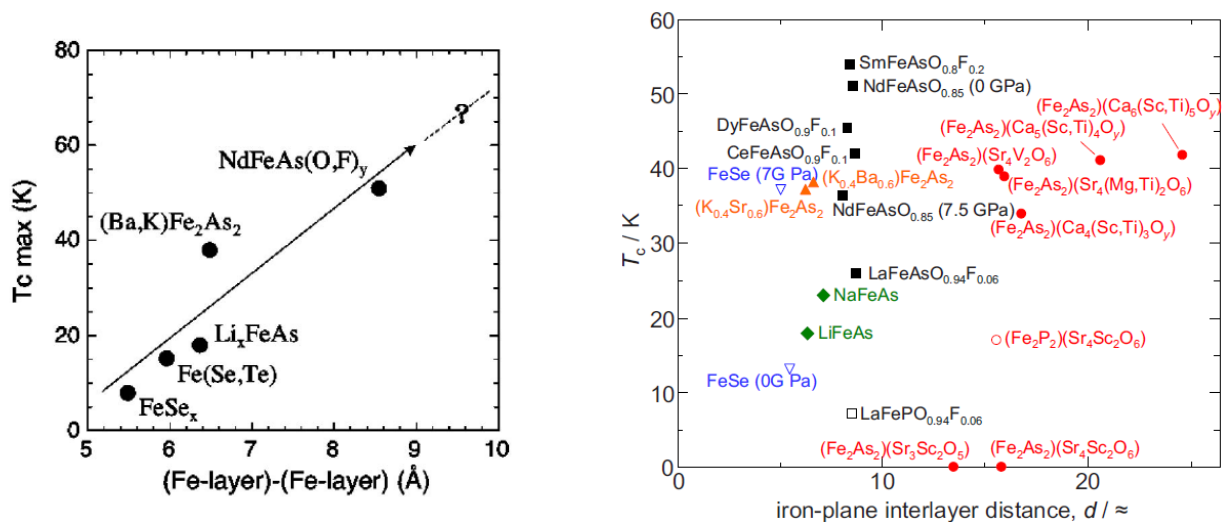


Fig1.65 Fe 面間隔と T_c の関係[101, 102]

1.3.12 層状構造を持つ新しい超伝導体

2008 年の $\text{LaFeAs}(\text{O,F})$ の超伝導が報告され 1~2 年のうちに 11, 111, 122, 1111, ペロブスカイト系と代表的な鉄系超伝導体が報告されてきたが、2010 年以降にも物質探索は続けられ、新たな構造の超伝導体が報告されている。本節では 2010 年以降に発見された、層状構造を持つ新しい超伝導体についていくつか例を挙げて紹介する。

$\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ [103]

Fig1.66 に 2012 年に報告された超伝導体、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ の結晶構造を示した。この構造は BaFe_2As_2 の構造に $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 層が挿入されたような構造となっている。この超伝導体は合成した直後では体積分率が小さいが、Fig1.67 のようにアニール処理 (500°C , 40 h, 真空中) を行うことにより $T_c = 21 \text{ K}$ のバルク超伝導を示すようになる。125 K 付近にみられている磁化率、抵抗率の挙動の変化は TiO_2 面の CDW/SDW 転移に由来するものとされている。また $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ は非超伝導体であるが、As を Sb [104] や Bi [105] で置き換えた物質では TiO_2 層を起源として $T_c = 4.5 \text{ K}$ の超伝導を示すことが報告されており、本系の超伝導特性にたいして TiO_2 層が影響を与えている可能性も考えられている。

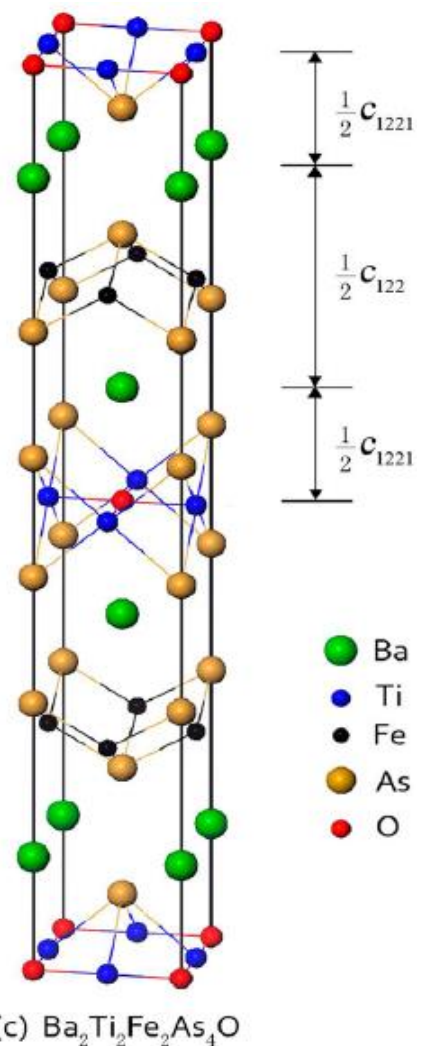


Fig1.66 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ の結晶構造 [103]

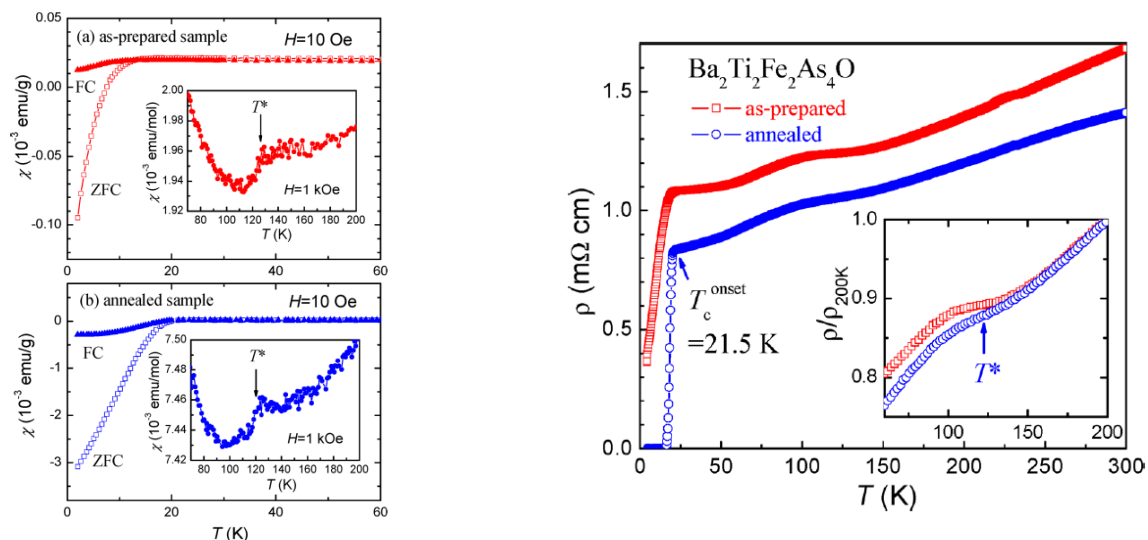


Fig1.67 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ の超伝導特性[103]

$\text{Pr}_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Te}_{1-x}\text{O}_4$ ^[106]

Fig1.68 に 2013 年に報告された $\text{Pr}_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Te}_{1-x}\text{O}_4$ の結晶構造を示した。この構造は 1111 構造と $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Te}$ 層が積層した構造となっている。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Te}_{1-x}\text{O}_4$ の超伝導特性は Fig1.69 に示した通りで、 $T_c = 25 \text{ K}$ の超伝導が確認されている。ドーピングや圧力印加をせずに超伝導を発現している理由としては、Te サイトに欠損があるためだと考えられている。

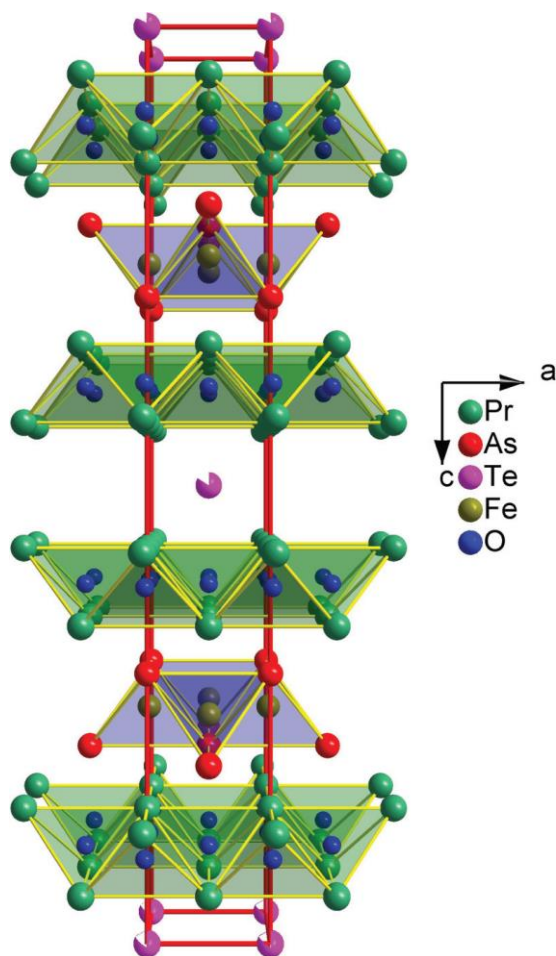


Fig1.68 $\text{Pr}_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Te}_{1-x}\text{O}_4$ の結晶構造
[106]

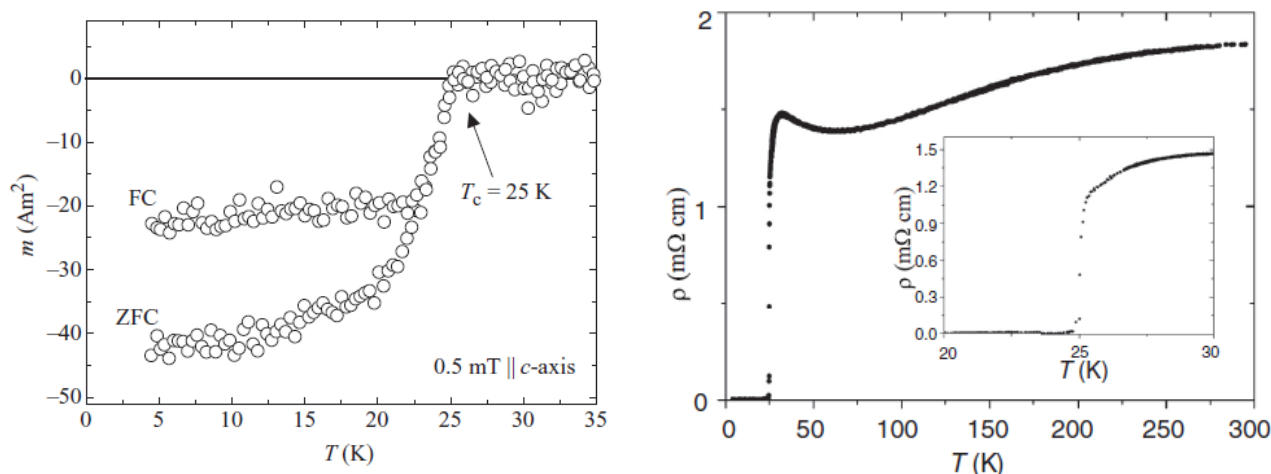


Fig1.69 $\text{Pr}_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Te}_{1-x}\text{O}_4$ の超伝導特性[106]

BiS 系超伝導体

2012 年に BiS_2 層という新しい超伝導発現層を有する超伝導体 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ が報告された^[107]。同年には Fig1.70 に示したような蛍石型の LaO 層と BiS_2 層が交互に積層した構造の LaOBiS_2 が報告された^[108]。この構造は超伝導発現層である FeAs 層と REO 層が交互に積層している 1111 系と類似した構造を有しているだけでなく O サイトを F で置換した場合に超伝導が発現する等、物性の面でも鉄系超伝導体と類似した点がみられる。2 GPa の高圧下でアニールされた $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の場合には Fig1.71 のように 10 K 程度の T_c の超伝導を示す。1111 系超伝導体と同様に、La を Ce, Pr, Nd で置き換えた物質や、 REO 層でなく AEF 層と BiS_2 層が積層した構造の物質も報告されている。

BiS_2 系超伝導体においても圧力印加による超伝導特性の向上がみられている。Fig1.72 に $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$, $\text{Ce}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ の T_c と印加圧力の関係を示したように、外部から圧力を加えることにより T_c が上昇している^[109]。

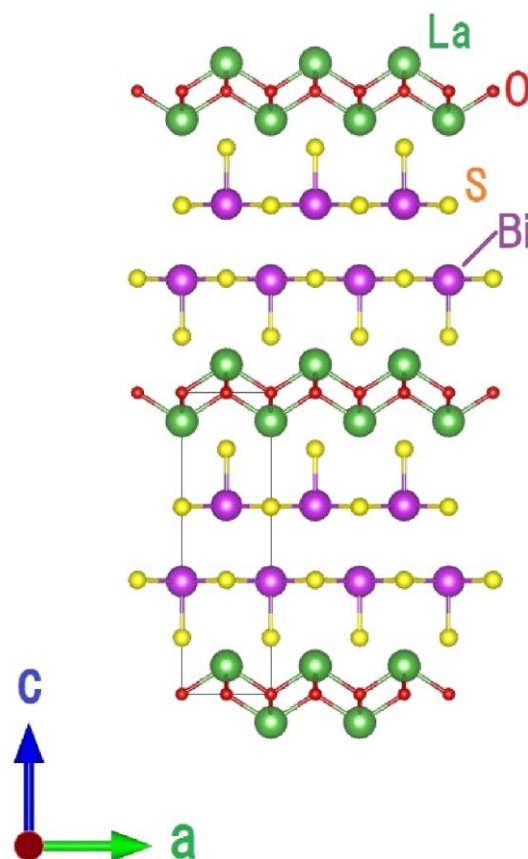


Fig1.70 LaOBiS_2 の結晶構造[108]

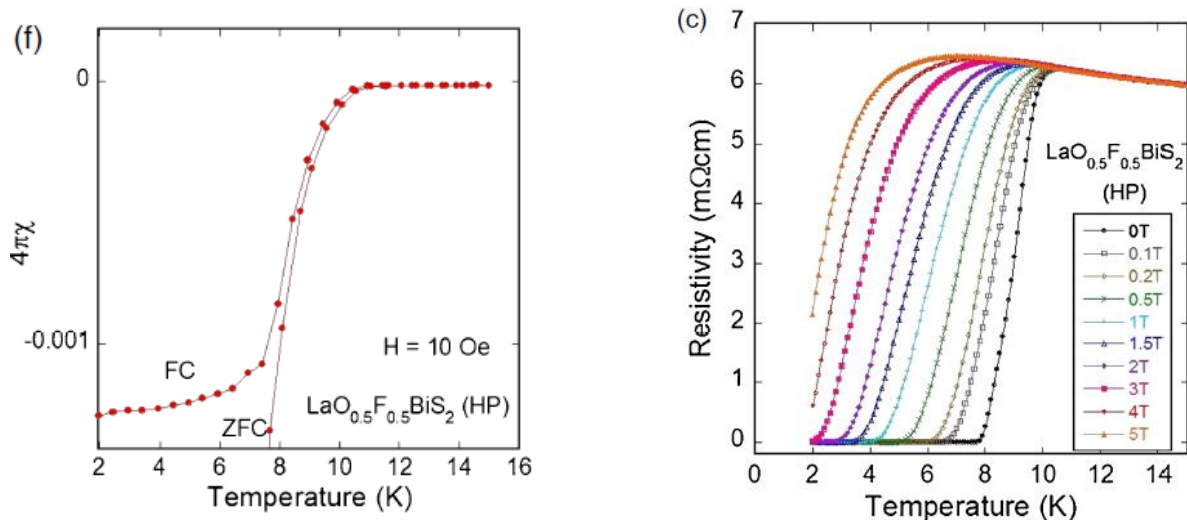


Fig1.71 高圧アニールを行った $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ の超伝導特性[108]

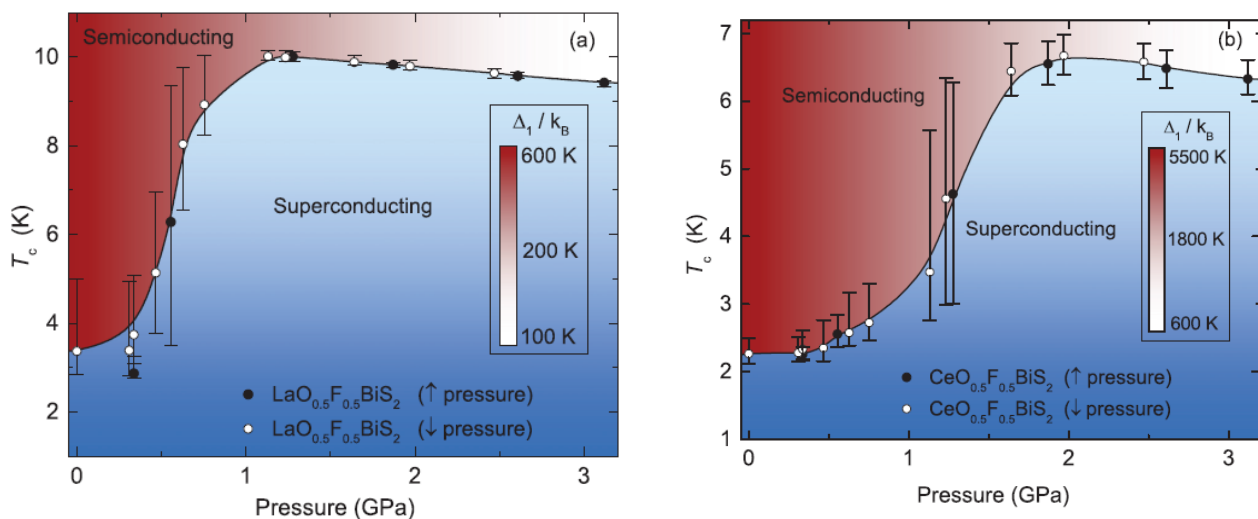


Fig1.72 $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$, $\text{Ce}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ の T_c と印加圧力の関係[109]

以上のように 2010 年以降にも層状構造を持つ新規超伝導体は数多く発見されており、鉄系超伝導体に限っても物質探索の余地は大いに残されていると考えられる。

第2章 研究目的・方針

2.1 本研究の目的

2008 年の $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ における $T_c = 26 \text{ K}$ の超伝導発現の報告を機に脚光を浴びた鉄系超伝導体は、銅酸化物系に次ぐ高い T_c 、非常に大きい H_{c2} 、小さい異方性と材料応用に適した特性を有しているため、高磁場下での応用を視野に入れた線材、薄膜材料化への研究が進められている。鉄系超伝導体の中でも、122 系と 1111 系の超伝導体は特に研究が進められている。その理由は 122 系、1111 系には以下のような長所があるためである。

122 系、1111 系超伝導体の長所

122 系: 単相試料を得やすい・異方性(γ)が 2 以下と小さい^[110]ため配向度を気にする必要がない

1111 系: 最高で 55 K と鉄系超伝導体の中で最も高い T_c を有している

しかし、111 系、1111 系超伝導体には以下のような短所もある。

122 系、1111 系超伝導体の短所

122 系: 1111 系と比較すると T_c が低い・122 系の高 T_c の発現には AE サイトへの K ドープが必要となるため化学的な安定性が低い

1111 系: 異方性が 5 程度と大きいため、デバイス化の際には配向組織を形成させる必要がある・ T_c は O サイトへの F ドープ量に左右されるが、 F ドープ量の制御が難しい。

以上のように既存の超伝導体にはいくつかの問題点があり、またその問題点はそれぞれの物質の本質的な問題であるため解決することは難しい。そのため 1111 系、122 系において長所・短所を考慮した材料開発を行うことも重要ではあるが、新たな高特性の超伝導体を開発することも重要となる。本研究では鉄系超伝導体の材料化に向けた問題の解決策として、新超伝導体の開発を選択した。新超伝導体の物性としては

- ・ 40 K 以上の高い T_c
- ・ 化学的安定性が高い
- ・ 異方性が低い

の 3 点を満たすような物質の開発を目的とした。

ここまででは材料開発の目的として材料化を中心に述べてきた。上記のような特性を有し、材料化に適した超伝導体を合成することが理想ではあるが、たとえ特性は低くても新超伝導体の発見は重要な意味を持つ。なぜなら鉄系超伝導体の超伝導発現機構については明らかになっていない部分が多く、新超伝導体の発見により新たな知見を得られる可能性や、物質探索の新たな指針が見つかる可能性がある。このような点も本研究で物質探索を行った動機の一つである。

2.2 研究の方針

本節では本研究で行った物質探索の指針について、関連の深い研究例と交えながら説明していく。

2.2.1 CaFe_2As_2 に対する RE ドープによる高 T_c 超伝導の発現

2011 年に Saha らによって CaFe_2As_2 への RE ドープにより超伝導が発現することが報告された^[111]。Saha らの研究の動機は CaFe_2As_2 が低温で斜方晶に変化する構造相転移だけではなく、特定の条件下では 2 つの FeAs 層の As 原子間がダイマーを形成し、 c 軸が短い collapsed tetragonal 相への転移を起こすことへの興味であり、 RE ドープが相転移にどのような影響を与えるかが調べられた。Fig.2.1 に常圧及び圧力印加時の CaFe_2As_2 、 $(\text{Ca},RE)\text{Fe}_2\text{As}_2$ の各種構造パラメータの温度依存性を示した。母相である CaFe_2As_2 の 170 K 付近での斜方晶への転移が圧力印加や RE ドープにより抑制されている。それだけでなく圧力印加時や、Pr, Nd ドープ試料では collapsed tetragonal 相への転移が誘起されるが、La, Ce ドープではそのような転移がみられていない。La と Ce、Pr と Nd ドープ試料でこのような差が生まれたのは、 RE^{3+} イオンのイオン半径の違いによるとみられ、イオン半径が短い RE^{3+} の導入により As 間の距離が短くなったことにより collapsed tetragonal 相への転移が生じたと考えられる。

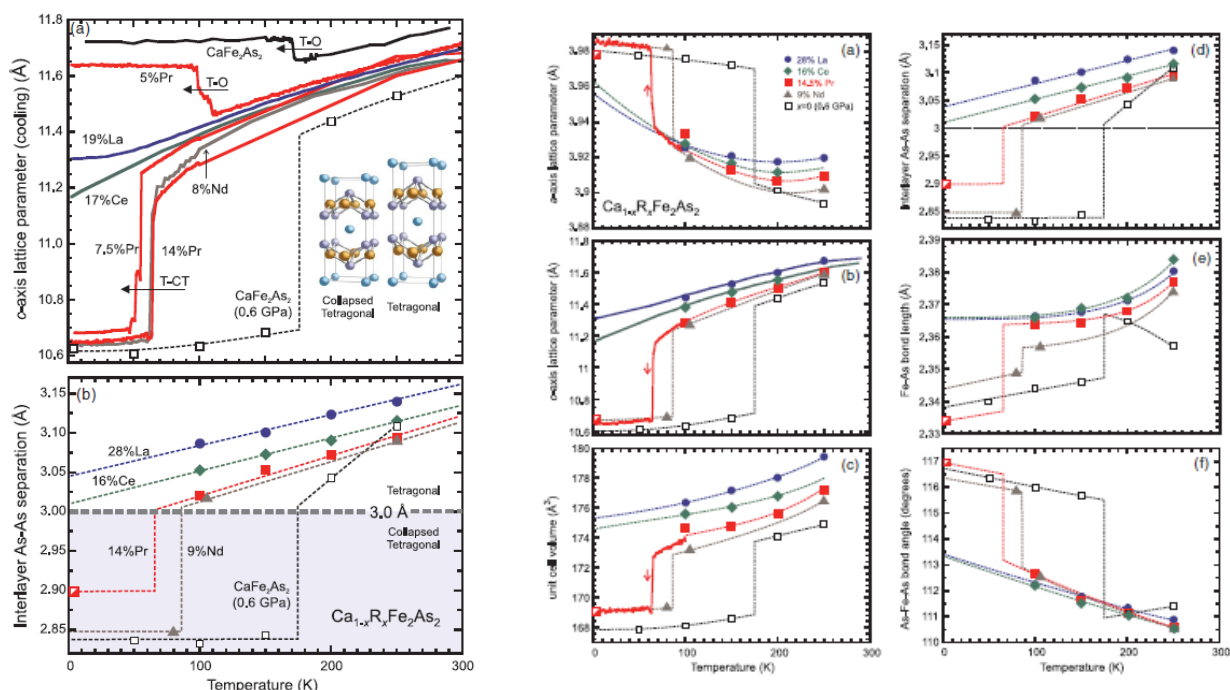


Fig.2.1 CaFe_2As_2 の構造パラメータ [111]

ところが、彼らの報告でインパクトが大きかったのは、構造パラメータの変化ではなく RE をドープした CaFe_2As_2 の超伝導特性であった。Fig.2.2 に RE ドープ試料の規格化された電気抵抗率と磁化率の温度依存性を示したがように、 $(\text{Ca},RE)\text{Fe}_2\text{As}_2$ が超伝導転移を示して

いることがわかる。Pr を 14% ドープした試料では、122 系の超伝導体では最高の T_c である (Ba,K)Fe₂As₂ の 38 K を大きく上回る $T_c = 47$ K の超伝導転移を示した。122 系超伝導体は異方性が小さいため材料応用を期待されているが、そのネックとなっていた 1111 系と比較すると低い T_c 、および K ドープによる化学的な不安定さを解消できる物質として (Ca,RE)Fe₂As₂ は大きく注目された。

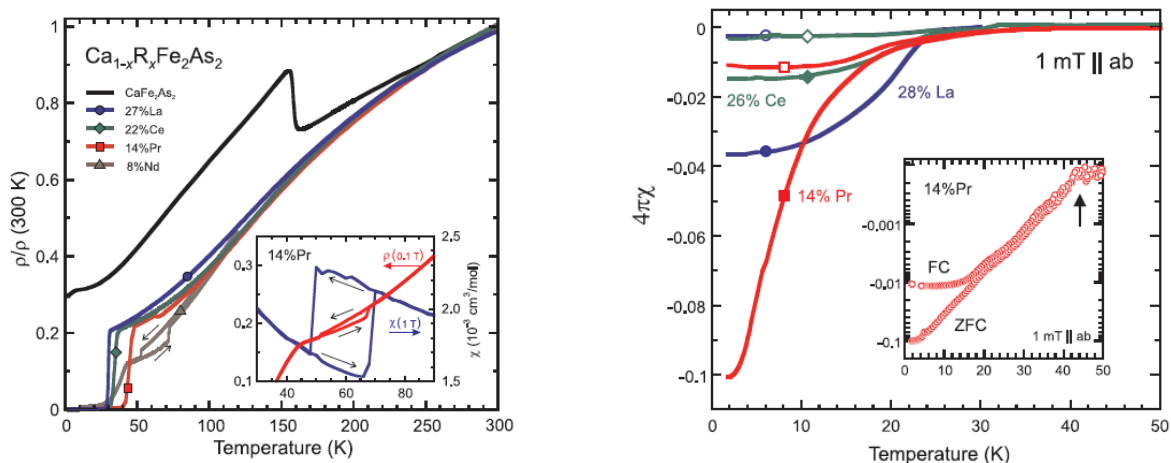


Fig2.2 (Ca,RE)Fe₂As₂ の超伝導特性[111]

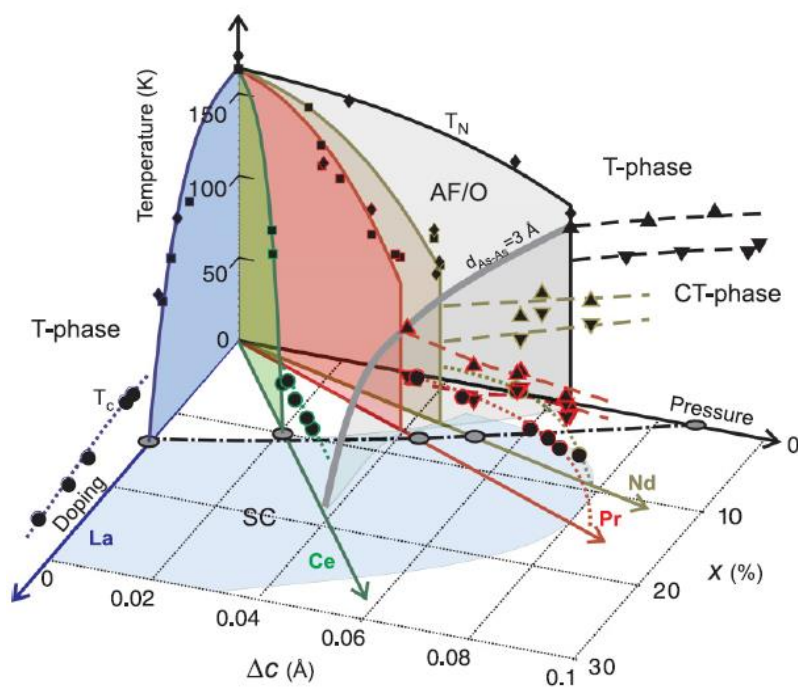


Fig2.3 (Ca,RE)Fe₂As₂ の電子・圧力相図[111]

しかしこの系の超伝導体にはいくつかの問題点があった。一つは超伝導の報告が単結晶試料に限られ、多結晶試料では超伝導の報告がないということである。さらに Fig2.2 に示したように、ゼロ抵抗は確認されてはいるが、試料中に存在する超伝導相の割合の指標となる超伝導体積分率が低く、特に 20 K 以上ではその値が非常に小さくなっている。Fig2.4

はLv らから報告された $T_c = 49\text{ K}$ の $(\text{Ca},\text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の磁化率の温度依存性であるが^[112]、Saha らの報告と同様に体積分率が小さいだけでなく、超伝導転移が2段階になっている様子がみられる。Fig2.5 は為ヶ井らから報告された $(\text{Ca},\text{La})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶の MO(Magneto-Optical)像であるが、試料全体ではなく一部が超伝導を発現しているグラニューラーな超伝導体であることも示唆されている^[113]。

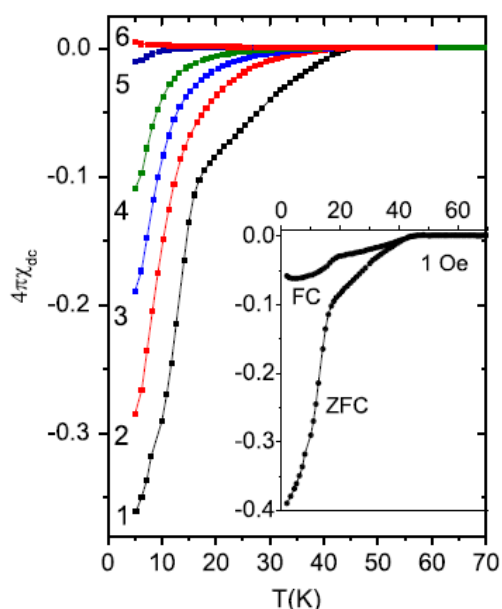


Fig2.4 $(\text{Ca},\text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の磁化率の温度依存性^[112]

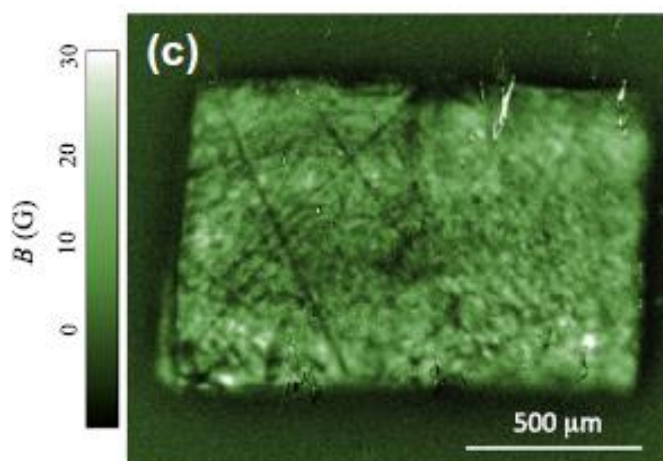


Fig2.5 $(\text{Ca},\text{La})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の MO 像^[113]

また AE122 系において $AE = \text{Sr}, \text{Ba}$ への RE ドープによる超伝導発現も報告されている^[114, 115]。しかし Fig2.6, Fig2.7 のように $(\text{Sr},\text{La})\text{Fe}_2\text{As}_2$, $(\text{Ba},\text{La})\text{Fe}_2\text{As}_2$ では $T_c = 22\text{ K}$ と $(\text{Ca},\text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ よりも 20 K 程度低い値となっている。

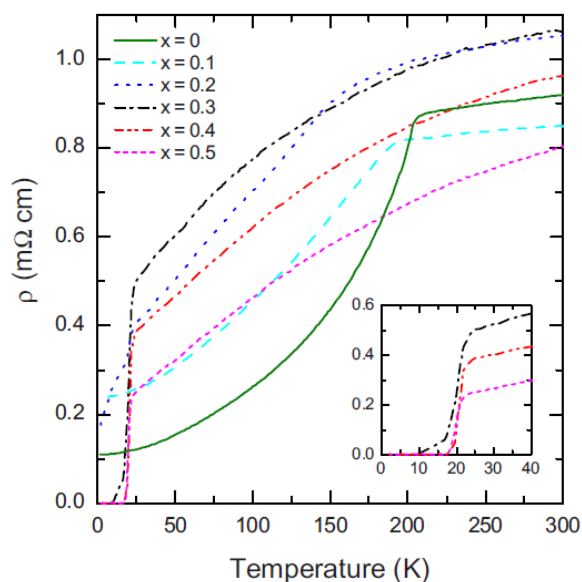


Fig2.6 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ の抵抗率の温度依存性^[114]

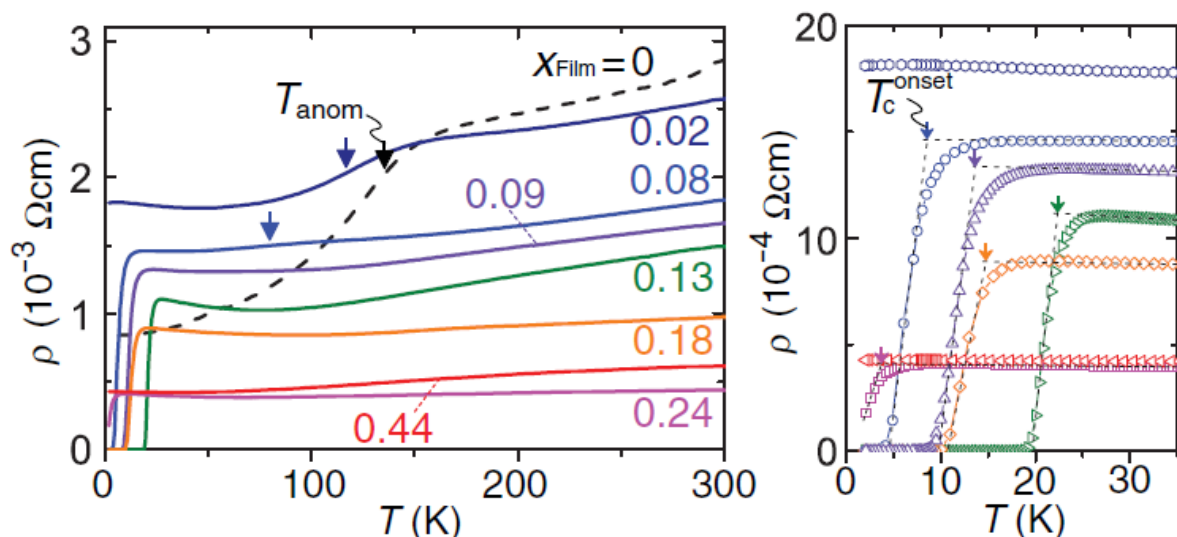


Fig2.7 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ の抵抗率の温度依存性[115]

以上のようなことから、 $(\text{Ca}, \text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導についてはバルクの超伝導である、界面で発生する超伝導である、 $(\text{Ca}, \text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 以外の不純物が超伝導を発生しているなど様々な説がある。本研究では $(\text{Ca}, \text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導が二段階の転移を示していることから、低 T_c の超伝導は $(\text{Ca}, \text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ に由来するが、20 K 以上の高 T_c の超伝導は不純物に由来するという仮説を立て、Ca-RE-Fe-As 系の新規鉄系超伝導体の探索を試みた。

補足

Ca-RE-Fe-As 系の超伝導について本研究では新超伝導体の存在を念頭に入れて研究を行ったが、本研究と並行して当研究室では岡田氏を中心として $(\text{Ca}, \text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の超伝導特性についても研究を行っている^[116]。岡田氏は $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ に対する Co 共ドーピング、および適切な条件でのアニール処理によりバルク超伝導を示す試料の作製に成功している。Fig2.8 に $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の磁化率の温度依存性を示したように、アニール処理により RE ドーピング CaFe_2As_2 が $T_c = 15$ K 程度のバルク超伝導を示していることがわかる^[117]。しかし高 T_c の超伝導の体積分率は小さいままであった。このことから、2.2.1 項で議論された Ca-RE-Fe-As 系超伝導について、少なくとも低 T_c の超伝導は $(\text{Ca}, \text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ に由来するものであるが、高 T_c の超伝導は不純物相や界面の超伝導などに由来するものだとしている。詳細については文献[116]、もしくは[117]を参考にしたい。

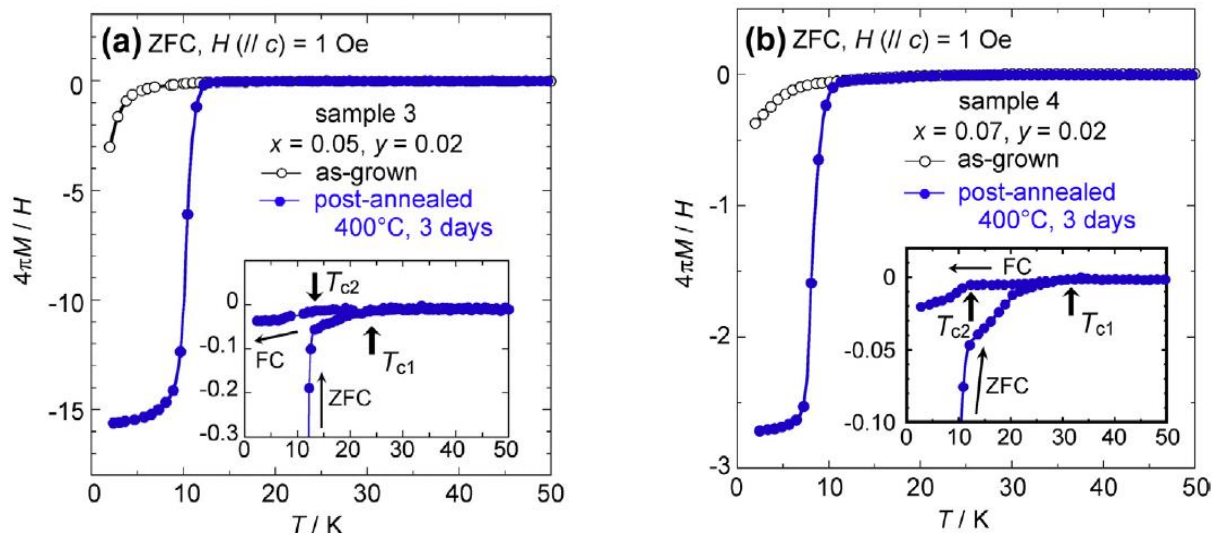


Fig2.8 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の磁化率の温度依存性[117]

2.2.2 As ベースのブロック層を持つ鉄系超伝導体

11系を除くと鉄系超伝導体は FePn , FeCh 層とブロック層が積層した構造を有しているが、ブロック層として PtAs 層が導入された新超伝導体 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ ($n = 3, 4$) が報告された^[118, 119]。 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ の結晶構造を Fig2.9 に示す。 FeAs 層と Ca 面に加え Pt_3As_8 層、または Pt_4As_8 層が積層した構造を取っている。これらの物質の略称として Pt_3As_8 層を持つ物質は 10-3-8 相、 Pt_4As_8 層を持つ物質は 10-4-8 相を使う場合があり、本研究でもこの略称を使用する。10-3-8, 10-4-8 は他の鉄系超伝導体と異なり三斜晶系の構造(triclinic, 空間群 $P\bar{1}$)を有している。鉄系超伝導体の超伝導の起源が Fe の正方格子にあることを考えると、 C_4 対称性を持たない構造の物質では超伝導を発現しないように思われるが、 Fig2.10 のように 10-3-8 相では $T_c = 13 \text{ K}$ 、10-4-8 相では $T_c = 38 \text{ K}$ の超伝導転移を示している。このことは、 FeAs 層と Ca-Pt-As ブロック層とが少しずつずれながら積層しているため三斜晶となっているが、 Fe 原子は正方格子に近い形となっているためである。また両者の T_c の差は As-Fe-As 結合角の違いに由来している。以上のように 10-3-8, 10-4-8 相での超伝導発現は、鉄系超伝導体が Fe の正方格子を維持していれば正方晶でなくても超伝導を発現することを示し、ブロック層の選択の幅をさらに広げる報告であった。

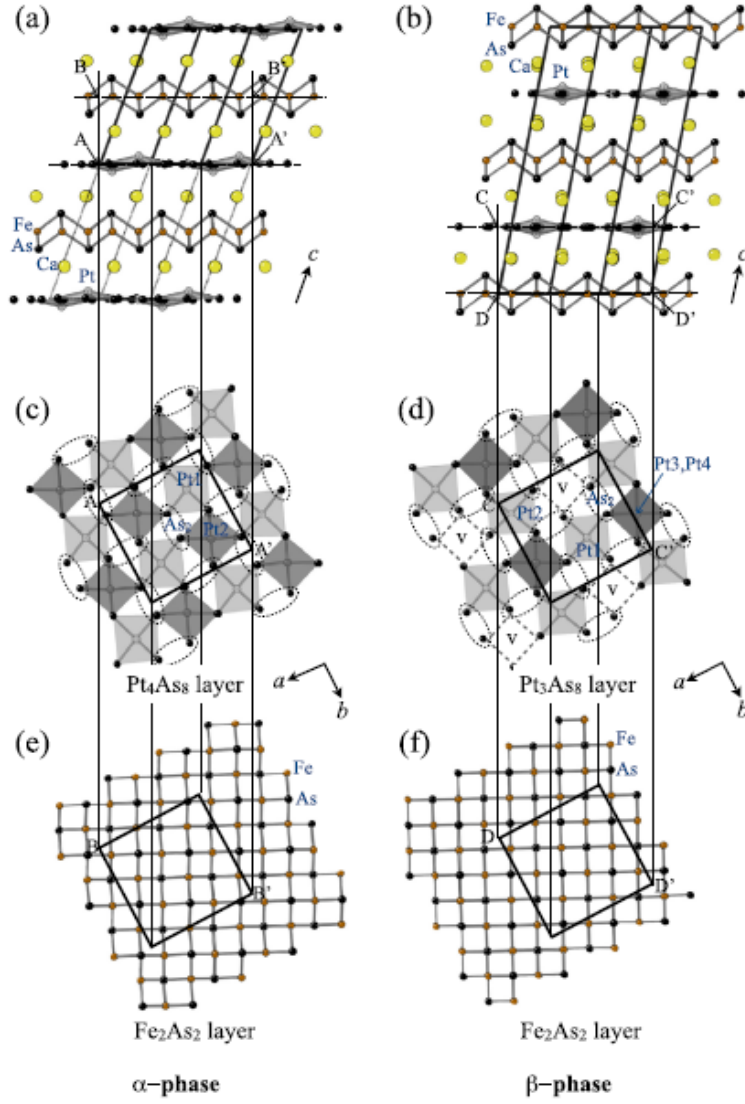


Fig2.9 $Ca_{10}(Pt_nAs_8)(Fe_2As_2)_5$ ($n = 3, 4$)の結晶構造[118]

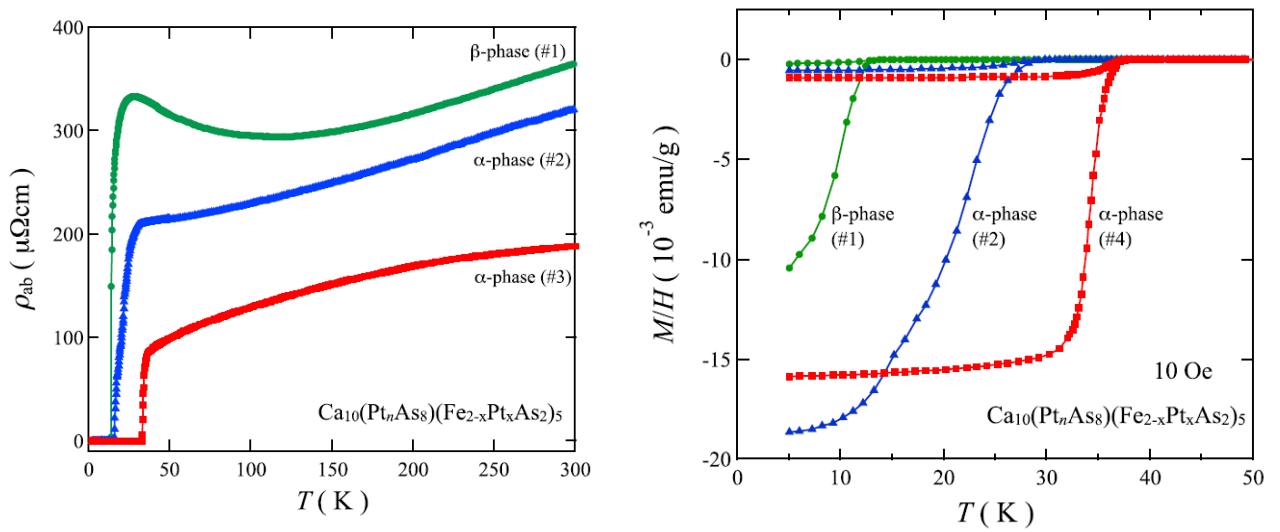


Fig2.10 $Ca_{10}(Pt_nAs_8)(Fe_2As_2)_5$ ($n = 3, 4$)の超伝導特性[118]

本研究では $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 相の PtAs 層内に As-As 間の結合が存在していることに注目した。Fig2.9 に示したように PtAs 層内では As 原子が 2 つずつ近くに並んでおり、2 つの As がダイマーを形成し $[\text{As}_2]^{4-}$ の形で存在していると考えられている。言い換えると PtAs 層内では As は 2 価のイオンとなっていることになるが、FeAs 層では As は 3 価のイオンであり、 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 相では異なる価数の As アニオンが存在することになる。このように複数の価数の As が鉄系超伝導体内で共存している例は $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 相のみであるが、As 間に結合を持つブロック層を持つ物質の探索により新たな超伝導体を合成できるのではないかと考え、本研究の研究方針とした。

また本研究ではブロック層の構造として、 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 相のような As 間の孤立した結合ではなく、共有結合で結ばれた As のネットワークを導入すること試みた。このような発想に至った経緯として Zintl 相と呼ばれる物質群の存在がある。この名前の由来は 2 元系の金属間化合物の探索結果をまとめた Zintl の名前からきている^[120]。Zintl 相 A_xX_y は Nesper のレビュー^[121]によると、A はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、X は 13, 14, 15 族の典型金属で、X 間の共有結合においては A から価電子が供給されることによりオクテット則が満たされる物質群のことである。代表的な Zintl 相化合物の例として Fig2.11 に NaSi の結晶構造を示した。黒色で示した Si 原子はすべて 3 つの Si 原子と結合を有しており、4 つの Si 原子で四面体構造を有している。このように Zintl 相では共有結合性のネットワークが結晶構造中に存在するため高い導電性を示す物質が多く、またその導電性も半導体的なものから金属的な挙動を示すものもある。例えば BaSi_2 には斜方晶、立方晶、三斜晶と 3 つの安定な構造が存在する。斜方晶の BaSi_2 は NaSi と同様に Si の四面体が形成されており、電気抵抗率は半導体的な挙動を示す。ところが、Fig2.12 に示した三斜晶の BaSi_2 では、Si が 3 つの Si と結合している点は NaSi と共通しているが、Si のネットワークは面方向に広がっている。このように大きな Si ネットワークを有しているため三斜晶の BaSi_2 の電気抵抗率は金属的な挙動を示し、Fig2.13 のように $T_c = 6.8 \text{ K}$ の超伝導を示すことも報告されている^[122]。

以上の点から、鉄系超伝導体のブロック層として As をベースとしたブロック層を導入し、かつ As の共有結合性ネットワークを導入して高い導電性を付与することにより、高特性の超伝導体の作製が期待できると考え、物質探索の指針とした。

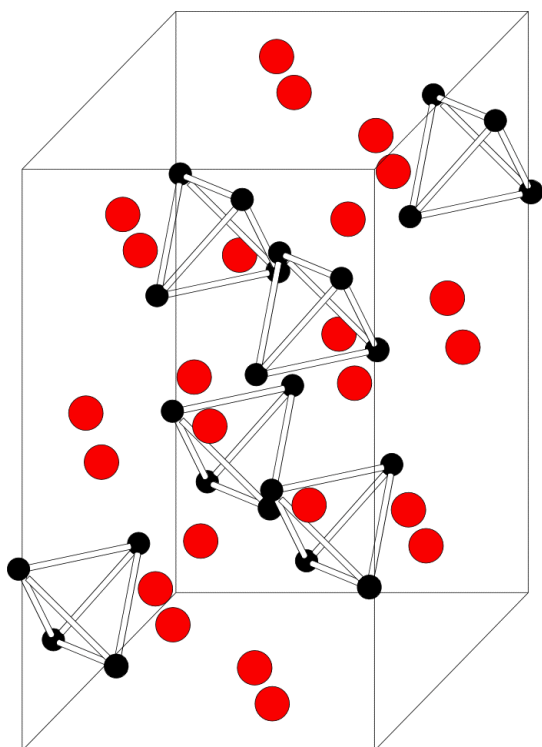


Fig2.11 NaSi の結晶構造

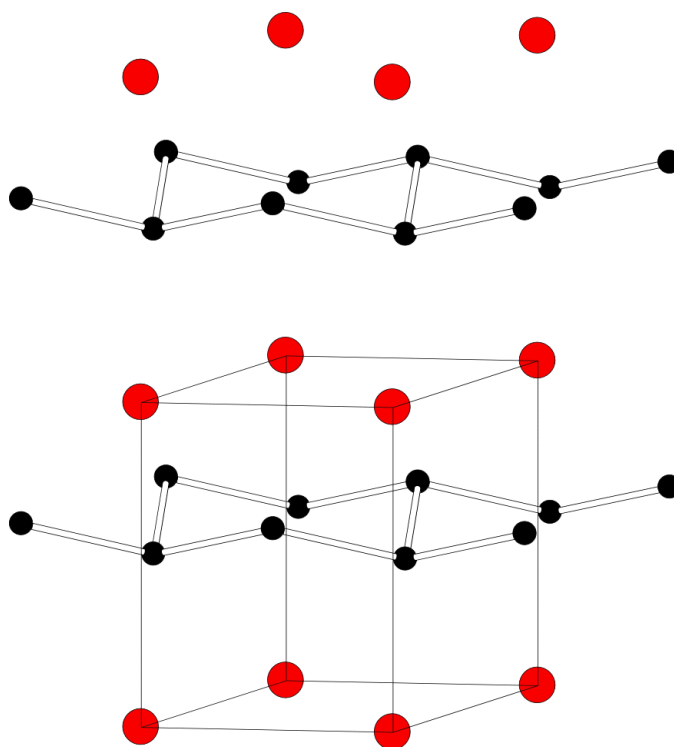


Fig2.12 BaSi₂ の結晶構造(三斜晶)

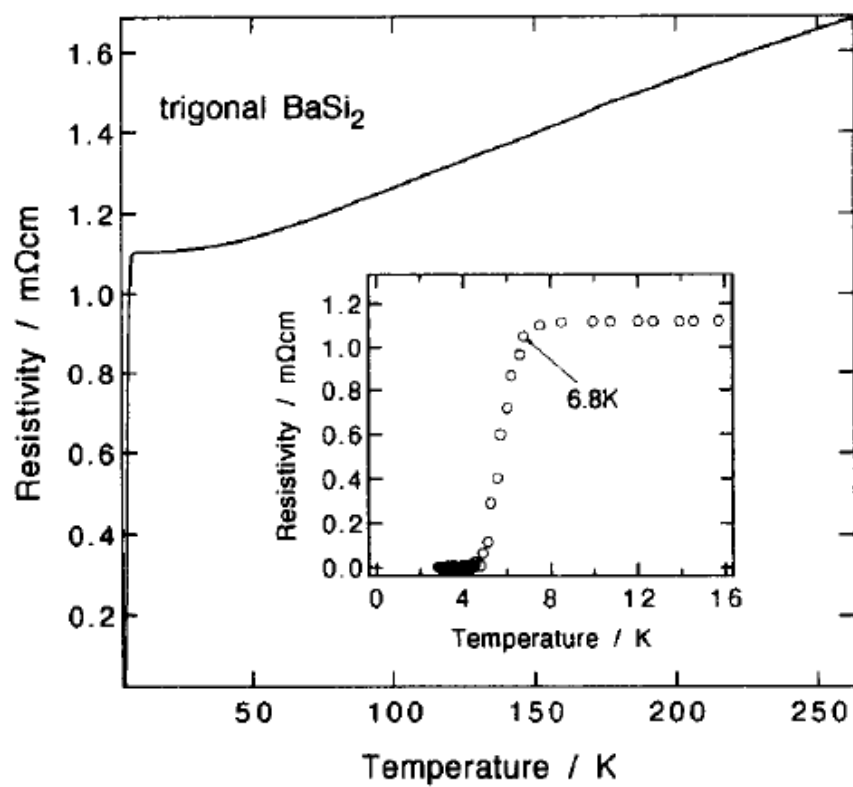


Fig2.13 BaSi₂(三斜晶)の抵抗率の温度依存性[122]

2.3 第2章まとめ

本研究の目的および方針をここにまとめる。鉄系超伝導体においてすでに材料応用に向けた研究が進められているが、その対象となっている 122, 1111 系にはそれぞれいくつかの課題がある。そのため鉄系超伝導体を材料として用いるためには、高特性の新たな超伝導体の開発が重要となる。本研究では特に化学的安定性、高 T_c 、低異方性の 3 点を達成する超伝導体の開発を目指した。もちろん上記の 3 点以外にも、 H_{c2} や J_c など材料化を考えるうえでは無視できない点であるが、高 H_{c2} は多くの鉄系超伝導体に当てはまるため、戦略に組み込まずとも高い値の H_{c2} は期待でき、 J_c についてはピニングセンターの導入や、粒間結合の改善など物質を開発した後に検討する課題である。以上のような理由から本研究では化学的安定性、高 T_c 、低異方性を焦点として物質探索の方針を決めた。

方針の一つ目は Ca-RE-Fe-As 系の超伝導体を探索することである。Saha らから報告された (Ca, RE)Fe₂As₂ の高 T_c の超伝導は、実際には (Ca, RE)Fe₂As₂ に由来するものではない可能性があり、その正体を明らかにできれば高 T_c かつ化学的安定性の高い超伝導体の開発につながる考えた。

2 つ目の方針は As の共有結合性ネットワークを持つブロック層の導入である。共有結合性ネットワークをブロック層に導入し、導電性を高めることが出来れば電氣的・磁氣的異方性が小さい物質を作製できるの可能性がある。

これらの点を踏まえ本研究では、高い化学的安定性、高 T_c 、低異方性を達成する新超伝導体として、Ca-RE-Fe-As 系において As の共有結合性ネットワークを有する物質の探索を行った。

第3章 実験方法

3.1 実験の概要

本章では試料の合成法、評価方法について説明する。Fig3.1 に本研究で行った実験手順の概要を示した。試料は固相反応法を用いて合成を行っている。最初に、Ar や N などの不活性ガスで満たしたグローブボックス内で原料粉末を秤量、混合し、ペレット状に成型する。ペレット状にした試料は、石英管に真空封入した後の電気炉を用いた焼成、もしくはマルチアンビル型装置を用いた高圧下での焼成を行った。得られた試料について相同定や、微細組織観察、抵抗率や磁化率などの測定などを行った。本研究で使用した試薬を Table3.1 に示した。原料 1 は酸素や水との反応性が低く、大気中で保存が可能なものであり、原料 2 は酸素や水との反応性が高い、もしくは毒性があるため大気中での保存は好ましくないためグローブボックス中で保存している。特にアルカリ金属、アルカリ土類金属、および希土類金属は油中で保存し、使用前にヘキサンを用いて洗浄を行っている。

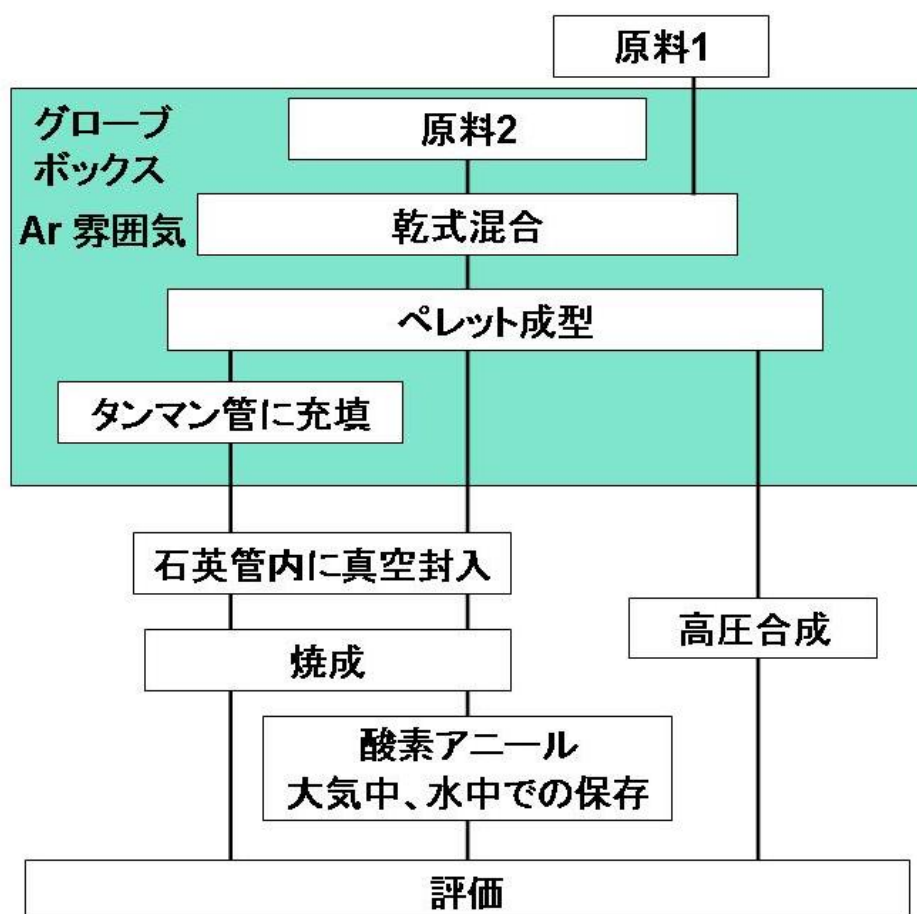


Fig3.1 実験手順の概要

Table3.1 実験に使用した試薬

原料 1	原料 2
CaO, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt	Sr, Ca, Ba, FeAs, As, Sb, LaAs, PrAs, Ce, NdAs, SmAs, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho

3.2 試料合成

3.2.1 秤量・混合

Table3.1 に示した原料粉末を電子天秤を用いて目的組成になるように秤量した。ただし、アルカリ土類金属、および希土類金属は塊状であるため、金属製のやすりを用いて粉末化している。秤量した原料粉末はメノウ製の乳鉢を用いて混合した。乳鉢を用いた混合にはエタノールなどの有機溶媒と混ぜて混合し、均一な混合粉末を作製する方法があるが、本研究で用いる材料には反応性が高いものがあること、また作業を行う Fig3.2 に示したグローブボックスに備え付けてある酸素濃度計が有機溶媒に弱いという理由があるため、乾式混合を行っている。



Fig3.2 グローブボックス

3.2.2 ペレット成型

混合した原料粉末は加圧型錠剤成型機にて $1 \text{ ton} / \text{cm}^3$ 程度の圧力をかけ直径 7 mm のペレット状に成型した。また、高圧合成用の試料については直径 5 mm のペレット状に成型した。

3.2.3 真空封入

大気中での焼成の場合、試料と酸素の反応や原料の飛散が起きてしまうため、本研究のようにアルカリ土類金属などを扱う場合には目的物質を得られない場合がほとんどである。そのため密閉空間での試料合成を行う必要があり、本研究では石英管内に試料を真空封入し合成を行っている。真空状態はロータリーポンプとつないだ封管装置を用いて作り出している。直径 7 mm のペレットは内径 8 mm の石英管を、石英管との反応を避けるため思慮をタンマン管に充てんした場合には、内径 9 mm の石英管を用いている。

3.2.4 焼成

石英管に真空封入した試料は温度パターンの簡単なプログラムを組むことが出来る電気炉で焼成した。目的温度まではヒーターの劣化を防ぐため、およそ 300°C/h で昇温した。実際には 300°C/h での昇温は目的温度より 10°C 低い温度までとし、オーバーシュート为了避免するためその後は 1°C/min で昇温している。また焼成中に石英管が破損した場合有毒ガスが放出されてしまう可能性があるため、本研究で用いる電気炉はすべてドラフト内に設置してある。

3.2.5 高圧合成

一部の試料については高圧下での合成を行った。高圧合成には産業技術総合研究所・超伝導エレクトロニクスグループが所有するマルチアンビル型高圧発生装置(RIKEN CAP-07)を使用した。Fig3.3 に示したマルチアンビルの材質は WC(タングステンカーバイド)製であり、試料を6方向から油圧により加圧して準静水圧環境を作り出す。

Fig3.4 には試料ボックスの構成を示した。パイロフィライトおよび BN(窒化ホウ素)を媒体として試料に圧力を印加し、SUS リング、Mo ディスクを介してカーボンヒーターに通電することで試料を加熱する。BN にはカーボンヒーターと試料を絶縁する役割もある。

高圧合成は Fig3.5 に示したような油圧、通電出力パターンで行った。油圧、出力と試料にかかる圧力、焼成温度の関係は Table3.2, Table3.3 にまとめた。

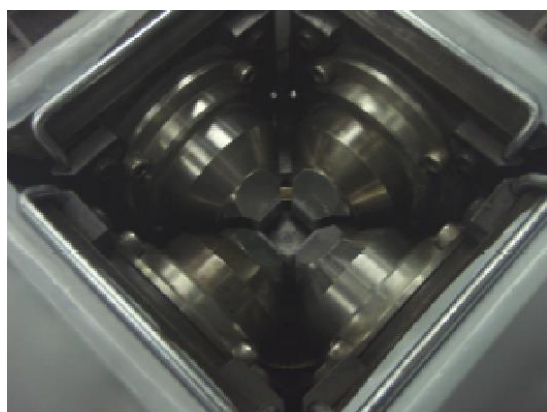


Fig3.3 高圧合成装置のマルチアンビル

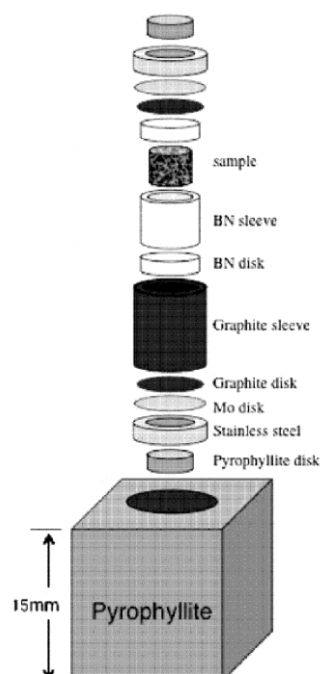


Fig3.4 高圧合成用の試料セル

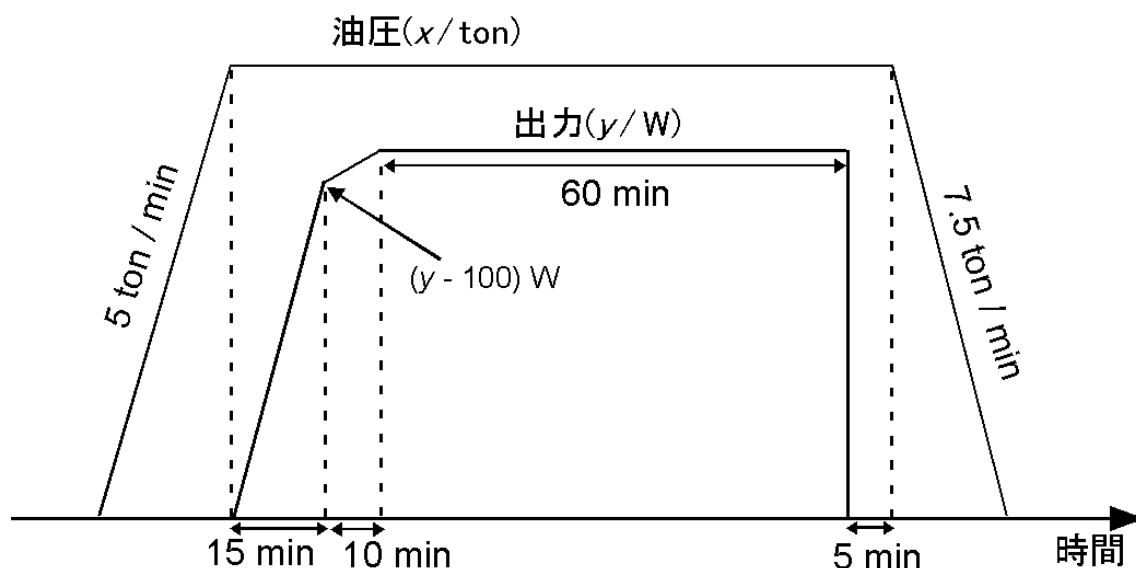


Fig3.5 高压合成における圧力・出力のパターン

Table3.2 油圧と圧力の関係

油圧 / ton	発生圧力 / GPa
50	1
100	2
200	3.5
300	4.5

Table3.3 出力と温度の関係

出力 / W	温度 / °C
900	1000
975	1100
1050	1200
1125	1300
1200	1400

3.3 試料の評価

3.3.1 X線回折法

作製した試料の相同定には粉末 X 線回折(XRD)法を用いた。測定用の試料は乳鉢を用いて粉砕し粉末状にしたものを無反射 Si 板に乗せ、コロジオンを含む有機溶媒を加えて分散させたのち、乾燥させることにより固定した。ま一部の単結晶試料については粉末にせずに、表面の回折パターンを測定した。

測定にはリガク製水平型多目的 X 線回折装置 Ultima IV を使用した。X 線源は Cu-K α 線($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)で、出力は 40 kV, 40mA とし、 $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ の範囲について 10 deg / min 程度のスキャン速度で測定を行った。得られた回折データには付属のソフトウェアによるスムージングと K α_2 線除去を行っている。

格子定数の決定には Si による内標準法を用いている。

3.3.2 電気抵抗率測定

Quantum Design 社製の PPMS(Physical Property Measurement System)を用いて交流 4 端子法により電気抵抗率を測定した。電流端子、電圧端子としては 0.05 mm ϕ の銅線を Ag ペーストにより試料に固定した。温度を室温から徐々に下げながら、外側 2 端子間に一定の電流 (0.1 mA)を流し、内側 2 端子間の電圧を測定した。電気抵抗率 $\rho(\Omega\text{cm})$ は電流 $I(\text{A})$ 、電圧 $V(\text{V})$ 、試料の断面積 $S(\text{cm}^2)$ 、電圧端子間距離 $d(\text{cm})$ から

$$\rho = SV / Id$$

のように求められる。また、一部の試料については磁場(~9 T)を印加しての電気抵抗率測定を行った。

3.3.3 磁化率測定

試料の磁化は Quantum Design 社製の MPMS(Magnetic Property Measurement System)を用いて 2~300 K の温度領域で zero field cool(ZFC)及び field cool(FC)測定を行った。試料が装置内で動かないように、バルク試料は薬包紙で包んだものを、粉末試料はカプセル内に入れ、折り曲げたストローで固定した。

3.3.4 微細組織観察・元素分析

作製した試料の一部については、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission-SEM)を用いた二次電子像や反射電子像の撮影、及び透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)を用いた原子像の撮影を行うことで微細組織について調べた。また SEM 観察時には並行してエネルギー分散型 X 線分光(EDXS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて元素分析を行った。

第4章 Ca-RE-Fe-As 系超伝導体の探索

本章では、第2章で述べた研究方針をもとに行った物質探索の結果について説明する。 $(\text{Ca}, \text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 超伝導体の RE としては La, Ce, Pr, Nd が報告されていたが、この中で最も高い T_c を示していた Pr を選択して物質探索を行った。尚、本章の結果の前半部分(未知相の存在の確認～TEM 像の観察)までは私が修士学生時に行ったものであるが、本研究の内容を理解しやすいものとするためにここであらためて説明する。

4.1 $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶の育成

4.1.1 単結晶育成法

物質探索を始める前に、 $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ における高 T_c の超伝導発現の再現性を確認するため単結晶試料の作製を試みた。鉄系超伝導体の単結晶育成には融剤(フラックス)を加えて試料を溶かし、徐冷により結晶を析出させるフラックス法が用いられている。鉄系超伝導体の場合には Sn や NaCl などの塩化物が用いられるが、FeAs をフラックスとして自己フラックス法が用いられることもある。自己フラックス法とは、物質に含まれる元素からなる化合物をフラックスとして用いる手法のことであり、意図しないドーピングや不純物の生成を抑制できるなどのメリットがある。122 系においても BaFe_2As_2 単結晶を自己フラックス法で作製した例があり^[123]、この報告を参考に $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶試料の作製を試みた。

4.1.2 $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶の育成

$(\text{Ca}, \text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶を得るため、Ca, PrAs, Fe, FeAs を仕込組成が $\text{Ca}_{0.86}\text{Pr}_{0.14}\text{Fe}_4\text{As}_4$ となるように混合し、Fig4.1 に示した温度パターンに従って単結晶育成を試みた。700°C で 3 h 保持することで $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 相を生成させ、高温で試料を溶かし、徐冷により結晶化することを狙った。Fig4.2, Fig4.3 に作製した試料の XRD パターンを示したように Ca122 相は生成していたが、単結晶の存在は確認できなかった。また Fig4.4 には低角の XRD パターンを示したが、1200°C で保持した試料においては $2\theta = 8.5^\circ$ 付近にピークが観測されており、未知の層状化合物が生成している可能性が示されている。

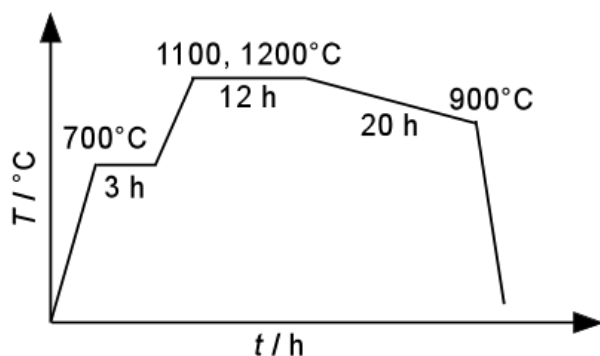


Fig4.1 単結晶育成の温度パターン

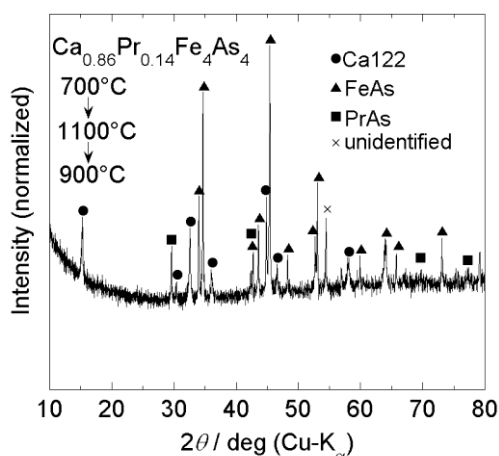


Fig4.2 1100°C から徐冷を行った $\text{Ca}_{0.86}\text{Pr}_{0.14}\text{Fe}_4\text{As}_4$ の XRD パターン

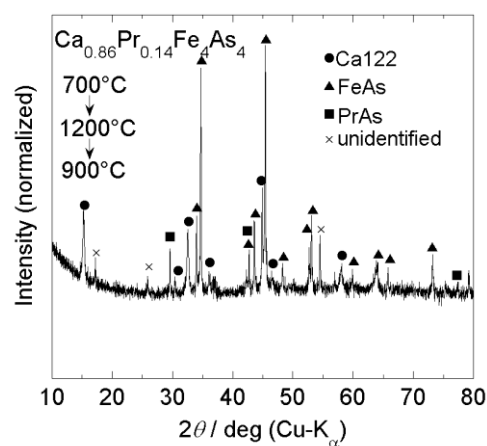


Fig4.3 1200°C から徐冷を行った $\text{Ca}_{0.86}\text{Pr}_{0.14}\text{Fe}_4\text{As}_4$ の XRD パターン

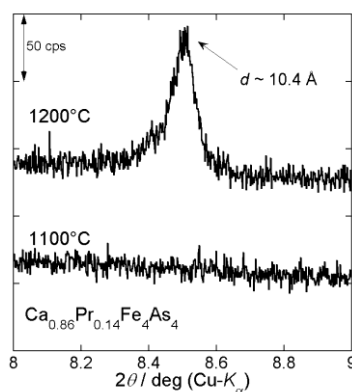


Fig4.4 単結晶育成を試みた試料の低角の XRD パターン

これらの試料の磁化測定の結果を Fig4.5 に示した。いずれの試料においても ZFC, FC 曲線に 40 K 以下でわずかに開きがあるため超伝導相が存在していることが示唆されているが、反磁性を示していないことからその割合は非常に少ないことがわかる。

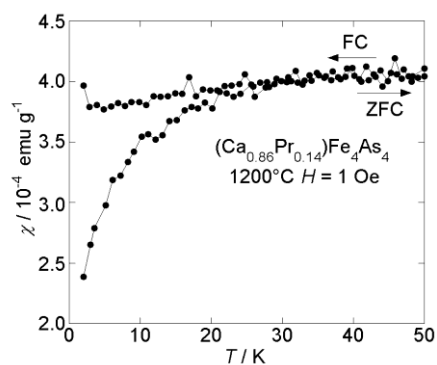
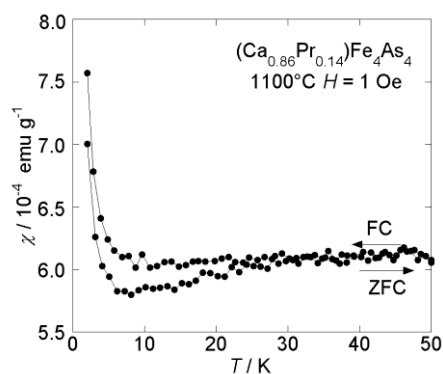


Fig4.5 単結晶育成を試みた試料の磁化率の温度依存性

単結晶試料が得られなかった理由として、徐冷過程の降温速度が速かったため結晶成長が起きなかったためだと考え、Fig4.1 の降温過程を、1200°C から 1100°C までは時間をかけず、1100°C から 900°C まで 48 h かけて徐冷を行った。その結果 Fig4.7 のような結晶を得ることに成功し、表面 XRD を測定したところ Fig4.6 に示したような Ca122 相の 00 l ピークが強く観察され、(Ca,Pr)Fe₂As₂ 単結晶の育成に成功したことがわかった。得られた単結晶試料の磁化測定を行った結果を Fig4.8 に示す。試料は反磁性を示し、 $T_c \sim 40$ K の超伝導転移を示していることがわかる。しかし超伝導体積分率はこれまで報告されてきたものと同様に小さく、(Ca,Pr)Fe₂As₂ 相以外に Ca-Pr-Fe-As 系において未知の相が超伝導を発現していることが示唆された。

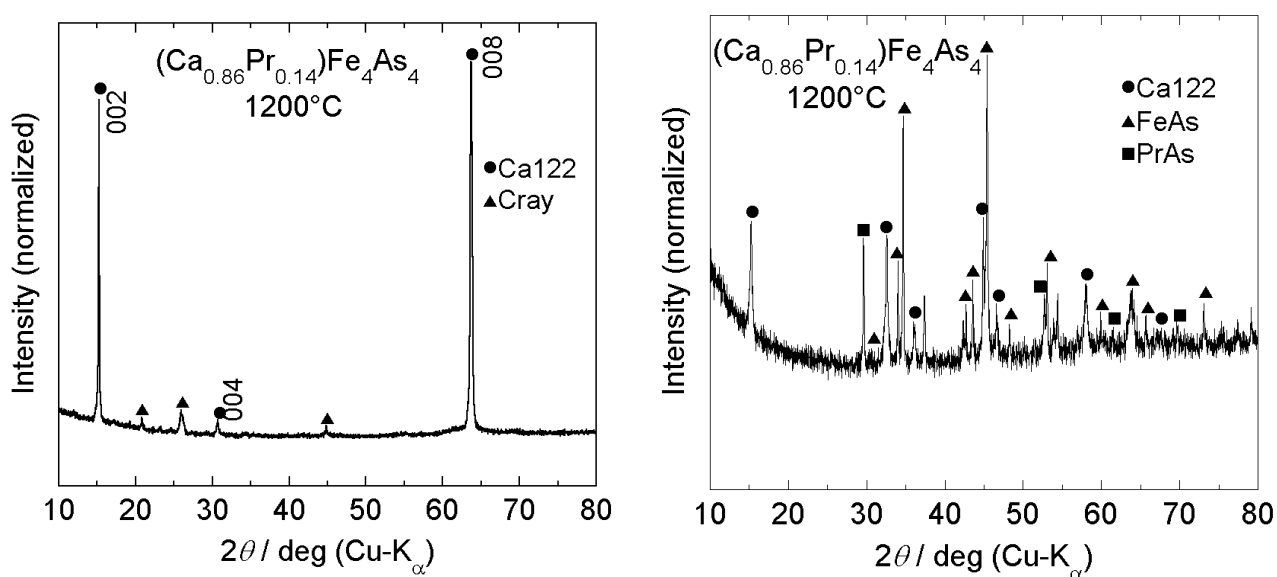


Fig4.6 徐冷時間を長くした試料の XRD パターン(左: 単結晶表面 右: 粉末)

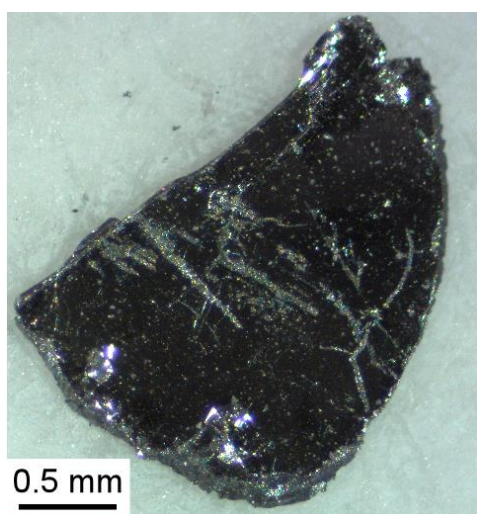


Fig4.7 作製した単結晶試料の写真

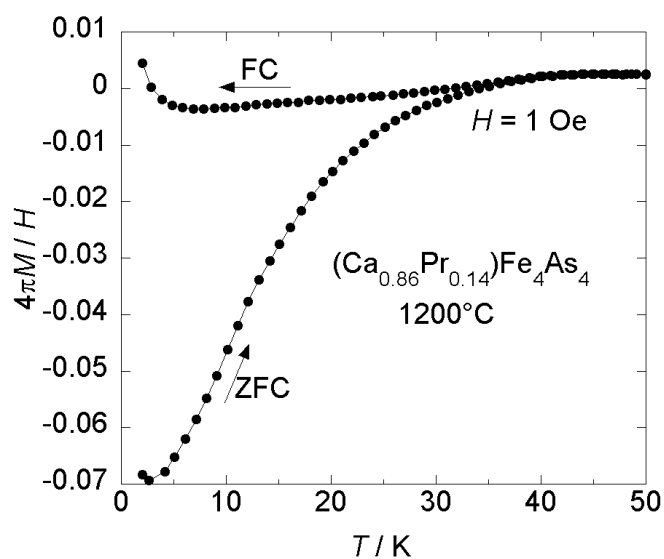


Fig4.8 単結晶試料の磁化率の温度依存性

4.2 Ca-Pr-Fe-As 多結晶試料の研究

4.2.1 多結晶試料の作製

(Ca,RE)Fe₂As₂ について単結晶試料の研究例は数多くされているが多結晶試料に関する報告はなかったことから、多結晶試料について研究を進めることで新たな知見が得られることを期待して研究を進めた。

最初に Pr をドーピングした CaFe₂As₂ 多結晶試料の合成を行い、試料特性を調べた。仕込組成を Ca_{0.86}Pr_{0.14}Fe₂As₂ とし、750°C で 24 h 焼成を行った。試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を Fig4.9, Fig4.10 に示したように Ca122 相の生成は確認できたが、超伝導転移は確認できなかった

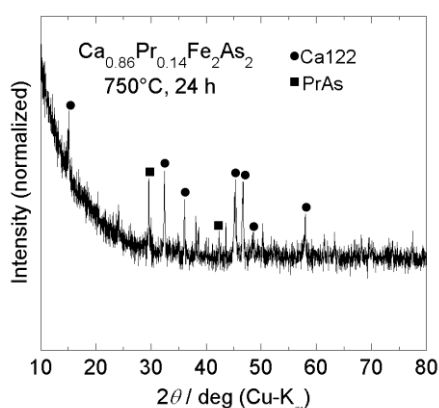


Fig4.9 750°C 焼成試料の XRD パターン

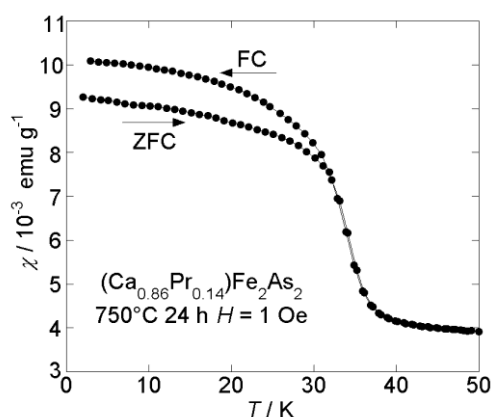


Fig4.10 750°C 焼成試料の
磁化率の温度依存性

Ca-Pr-Fe-As 系の高 T_c の超伝導相について、Fig4.4 で確認された未知の物質に由来する可能性を考え、多結晶試料での未知相の合成を目的に CaFe₂As₂ から組成をずらしての試料作製を試みた。仕込組成を (Ca_{0.8}Pr_{0.2})FeAs_x ($x = 2.1, 2.5, 3$) と As-rich な組成とし 750°C、24 h 焼成を行った試料の XRD パターンを Fig4.11 に示した。 $x = 2.1$ とした試料では CaFe₂As₂ 相と不純物相のピークのみが観測されていたが、As の仕込み量を増やした組成の試料では $2\theta = 17^\circ$ 付近 ($2\theta = 8.5^\circ$ 付近のピークを 001 ピークだと仮定すると 002 ピークに相当する) に未知相に由来するとみられるピークが観測された。さらに Fig4.12, Fig4.13, Fig4.14 に示した磁化率の温度依存性からは、未知相を含まない試料では反磁性を示していないのに対し、未知相を含む試料では超伝導転移を示すといった興味深い結果が得られた。特に $x = 2.5$ とした試料の超伝導体積分率は単結晶試料と比較して大きな値となっており、未知相が超伝導相である可能性が示唆された。

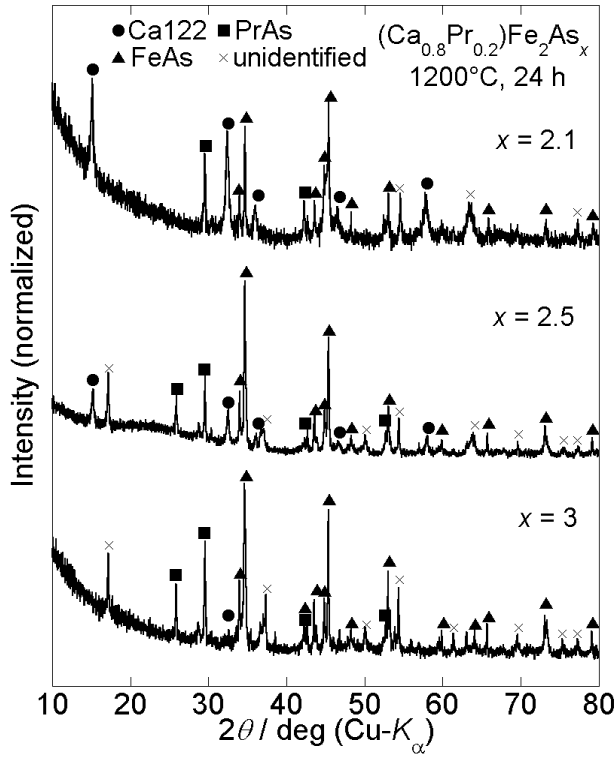


Fig4.11 仕込組成 $\text{Ca}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_2\text{As}_x$ の
試料の XRD パターン ($x = 2.1, 2.5, 3$)

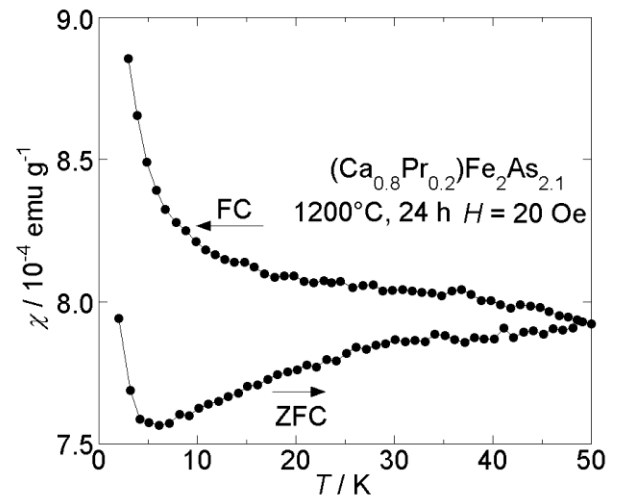


Fig4.12 $\text{Ca}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_2\text{As}_{2.1}$ の
磁化率の温度依存性

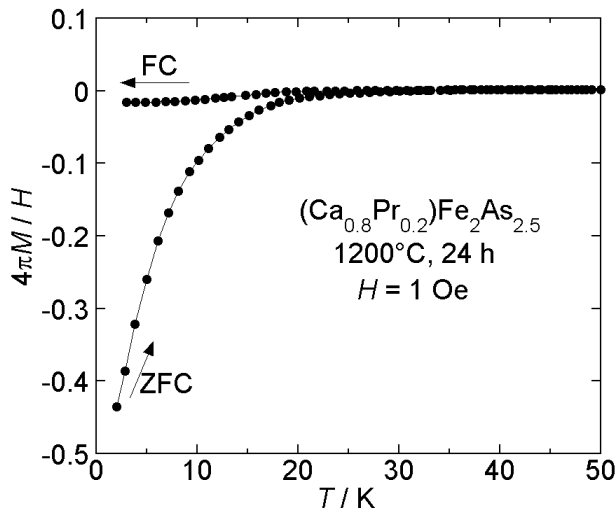


Fig4.13 $\text{Ca}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_2\text{As}_{2.5}$ の
磁化率の温度依存性

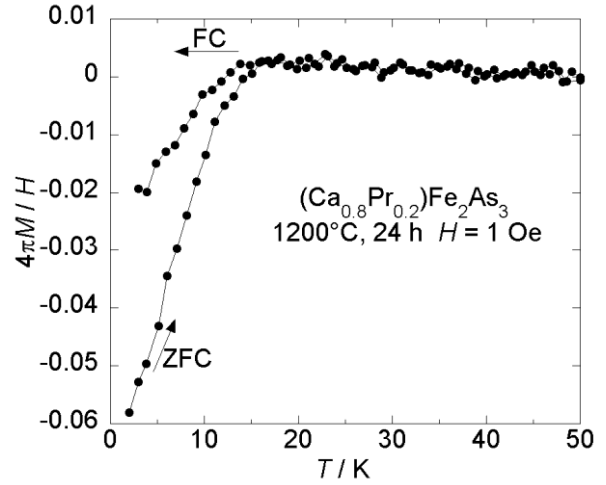


Fig4.14 $\text{Ca}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_2\text{As}_3$ の
磁化率の温度依存性

そこで Fe に対して As を過剰とした様々な組成から多結晶試料を作製し、生成相と超伝導特性について調べた。Fig4.15 に作製した試料の XRD パターンを示す。いずれの試料からも未知相の生成は確認できたが、主相は FeAs 相であり、PrAs 相のピークも強く観測されていた。

Fig4.16 には未知相のピークが強く観測されていた試料について磁化測定を行った結果を示した。どちらの試料も超伝導転移を示し、1200°C 焼成試料では CaFe_2As_2 相のピークが弱いにもかかわらず超伝導転移が比較的大きい値であった。

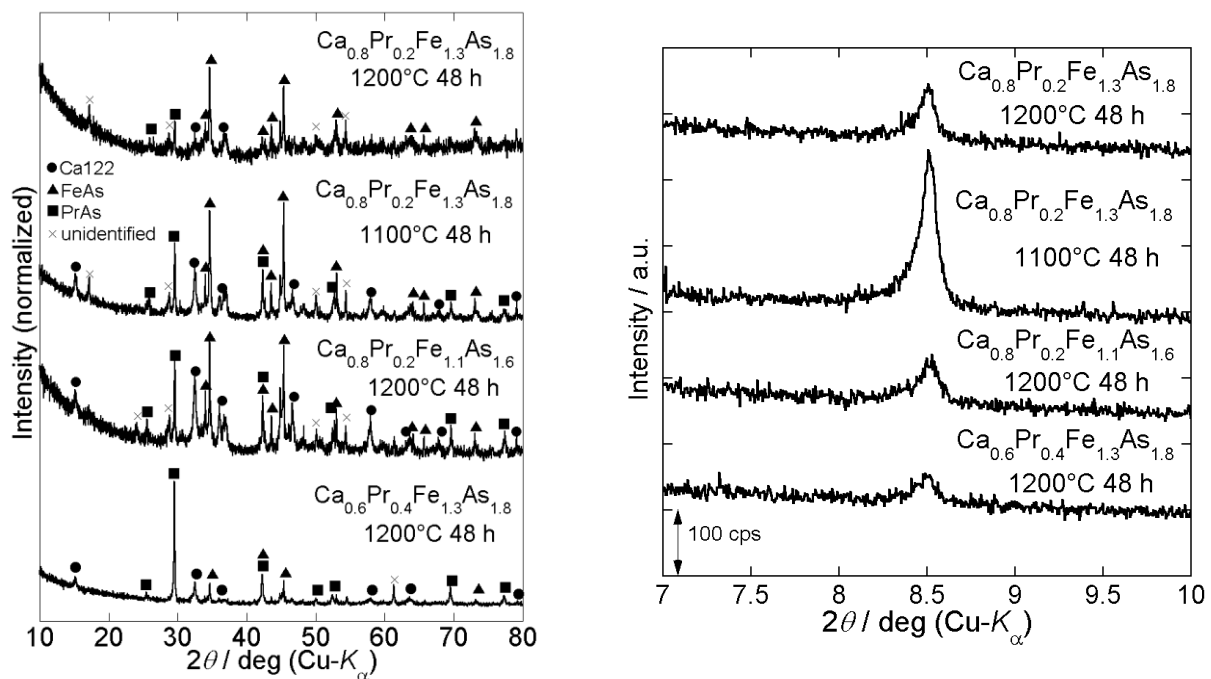


Fig4.15 As 過剰組成から作製した試料の XRD パターン

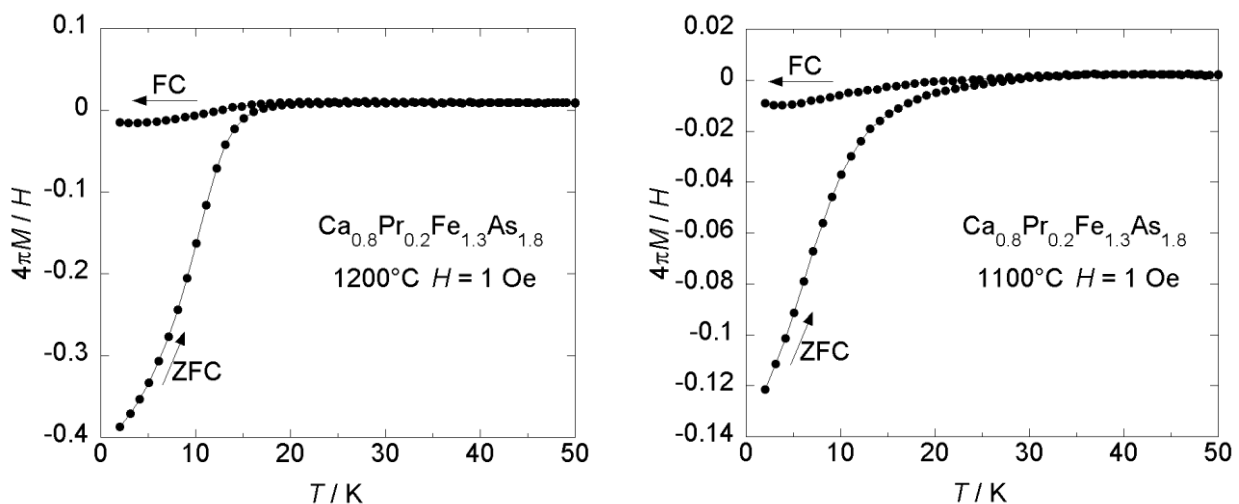


Fig4.16 As 過剰組成から作製した試料の磁化率の温度依存性

ここまでで作製した試料にはすべて不純物として PrAs が存在していた。Pr ドープ量が過剰となっていることが考えられ、これを改善することで試料の特性改善が見込めると考え、仕込みの Pr ドープ量を Ca の 10% として実験を行った。Fig4.17 に作成した試料の XRD パターンを示した。Ca122 相も同時に生成してはいるが、PrAs 相のピークが弱くなり未知相のピークも強く観察されていた。仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.3}\text{As}_{1.8}$ とした試料では Fig4.19 に磁化率の温度依存性を示したように、バルク超伝導が発現していると考えられるほど大きな超伝導体積分率を示していた。さらに磁化測定結果の拡大図や、Fig4.18 に示した電気抵抗率の温度依存性において 40 K 以下で磁場印加により挙動が変化していることから、40 K 級の超伝導相も試料中に含まれていることが示唆された。

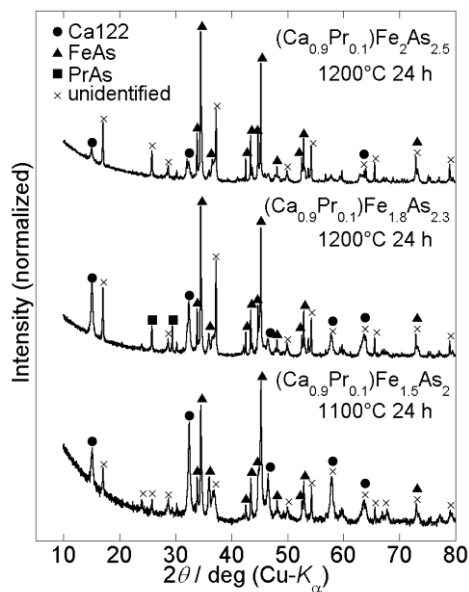


Fig4.17 Pr10% 置換試料の XRD パターン

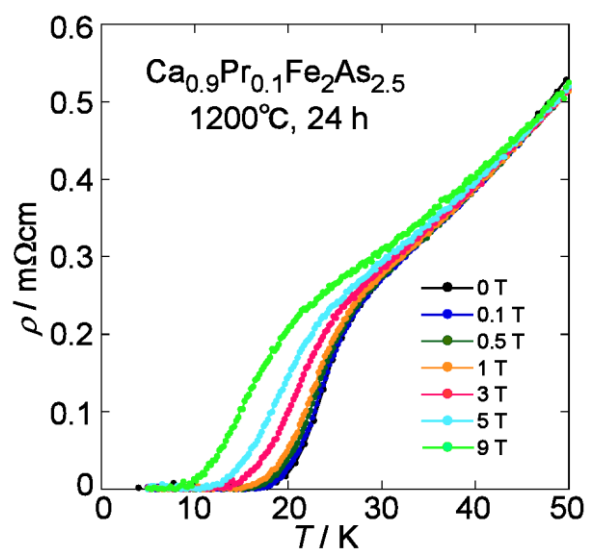


Fig4.18 Pr10% 置換試料の抵抗率の温度・磁場依存性

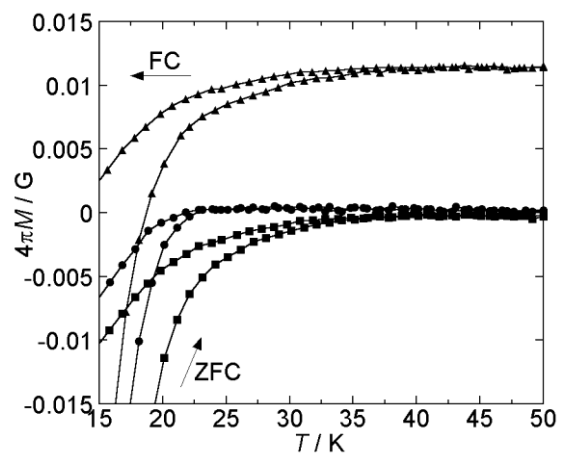
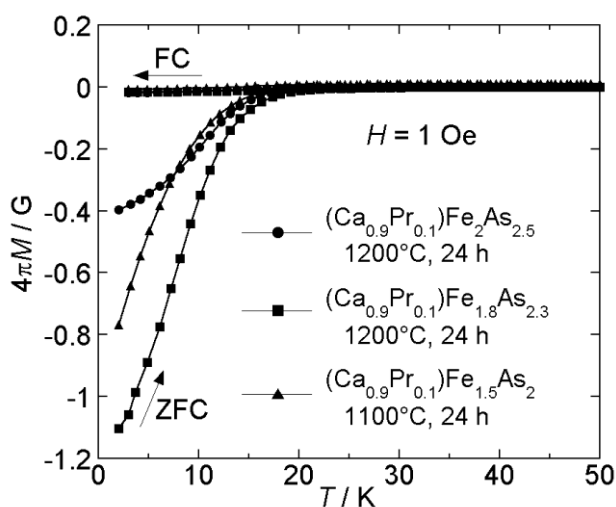


Fig4.19 Pr10% 置換試料の磁化率の温度依存性

Fig4.18 に示した電気抵抗率を測定した試料を装置から取り出した際、測定前はバルク状であった試料が粉末状となっていた。そこでこれまでの実験で最も大きい超伝導体積分率を示していた仕込組成 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.3}\text{As}_{1.8}$, 1200°C , 24 h 焼成試料を大気中において変化を観察した。バルク試料は大気中で粉末と Fig4.20 に示したような板状の結晶とに分離した。板状結晶の表面を SEM を用いて観察したところ、Fig4.21 に二次電子像を示したように平板上の粒が試料内に存在していることがわかった。XRD パターンを見てみると CaFe_2As_2 相と未知相の $00l$ ピークの強度が強くなっているのがわかり、板状結晶が CaFe_2As_2 相と未知相から構成されていることがわかる。さらに Fig4.23 に示した磁化率の温度依存性からは、40 K 付近の超伝導相の体積分率が大きくなっており、 CaFe_2As_2 単結晶試料がこのような大きな体積分率を示していなかったことを考えると、高 T_c の超伝導も未知相に由来していることが示唆される。10 K 以下では大気中に置いた試料の体積分率が小さくなっているが、これは試料がバルク体ではなく粉末になってしまったためであり、超伝導相の割合が減少したことによるものではないと考えられる。

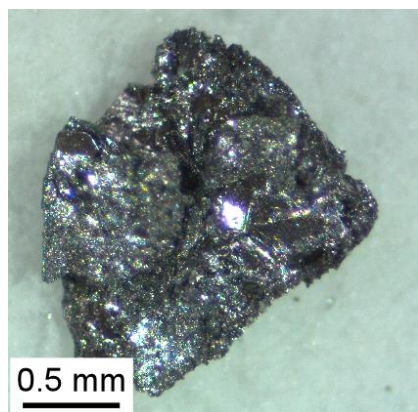


Fig4.20 分離した板状結晶の写真

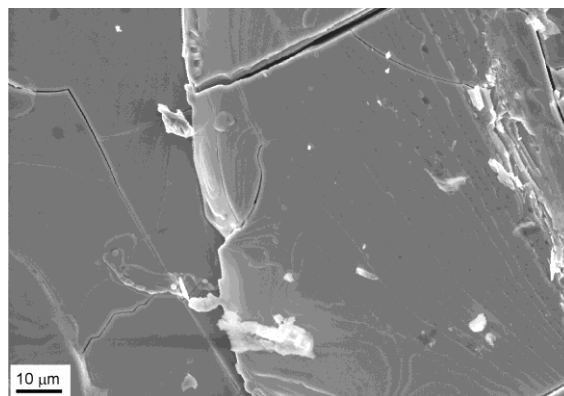


Fig4.21 分離した板状結晶表面の二次電子像

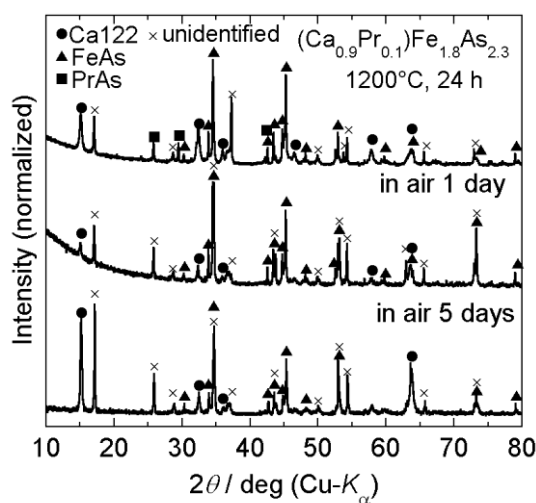


Fig4.22 大気中で保存した試料の XRD パターン

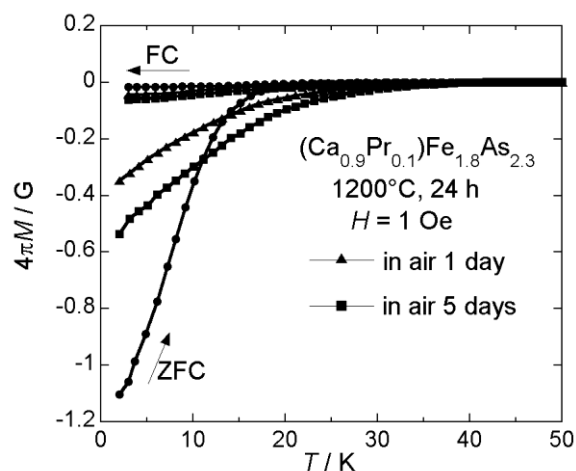


Fig4.23 大気中で保存した試料の磁化率の温度依存性

このような大気中での保存により起こる変化が起きた原因を調べるため、試料の蒸留水への浸漬、および酸素アニールを試みた。Fig4.24, Fig4.25 に試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。酸素アニールでは超伝導特性の向上はみられなかったが、蒸留水中に浸漬させた試料では、40 K 以下の体積分率が大きく向上していた。蒸留水中に浸漬させた試料では大気中で保存した場合と同様に試料が粉末と板状結晶に分離し、Fig4.26 に示したようにバルク状試料から板状の結晶を取り出すことができる。

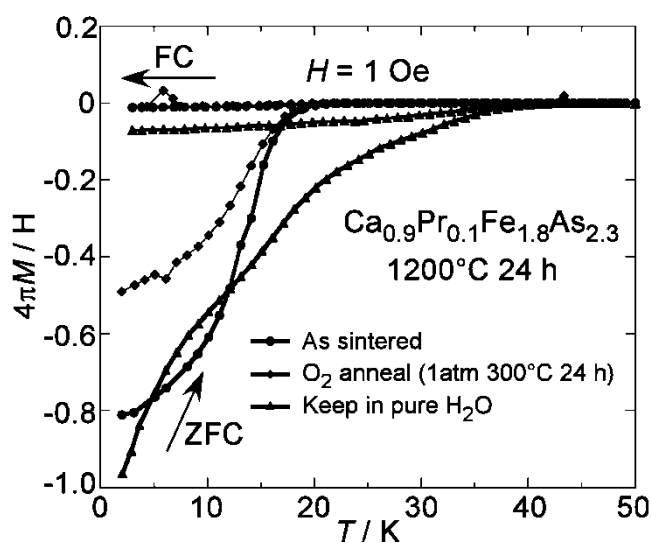
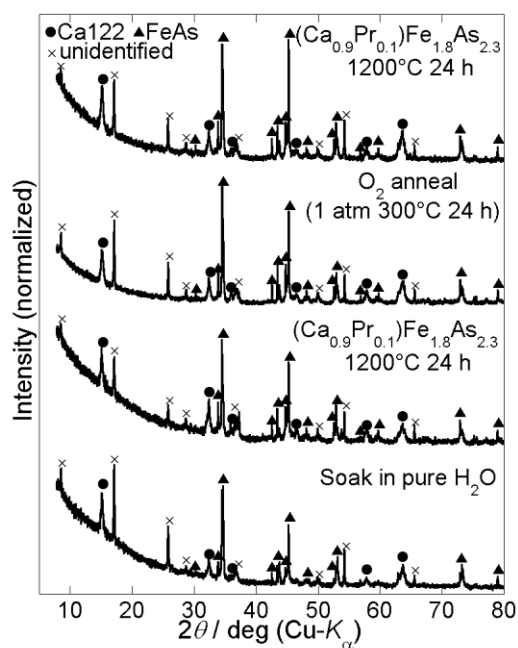


Fig4.24 酸素アニール、蒸留水への浸漬を試みた試料の XRD パターン

Fig4.25 酸素アニール、蒸留水への浸漬を試みた試料の磁化率の温度依存性

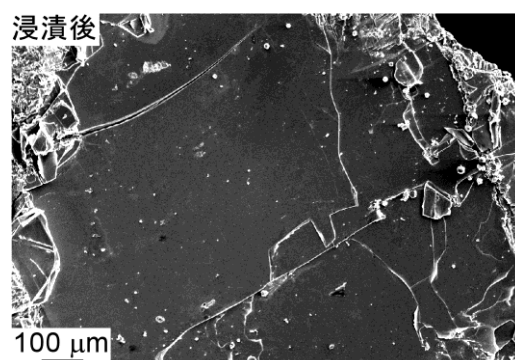
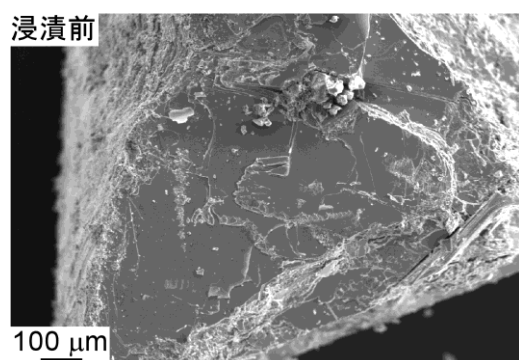


Fig4.26 蒸留水へ浸漬した試料の二次電子像

以上の結果から未知相の超伝導特性の改善に酸素や水が影響することが示唆された。そこで酸素を含む仕込組成から試料を作製することで、特性にどのような変化が表れるかについて調べた。Fig4.27, Fig4.28 に作製した試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.5}\text{As}_{2.0}\text{O}_{0.2}$ とした試料では未知相のピークが強く観測されていたが、仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.6}\text{As}_{1.8}\text{O}_{0.1}$ とした試料では未知相のピークは観測されなかった。これは Fe と As の組成比が 1:1 に近い場合には CaFe_2As_2 相が優先して生成してしまうためだと考えられる。磁化率の温度依存性からは、未知相を含む試料は $T_c = 20 \text{ K}$ のバルク超伝導、未知相を含まない試料は T_c は高いが体積分率は小さいという結果であった。このことから 40 K 級の超伝導相については起源がはっきりしていないが、未知相は少なくとも 20 K 級の超伝導を発現していることが示唆された。

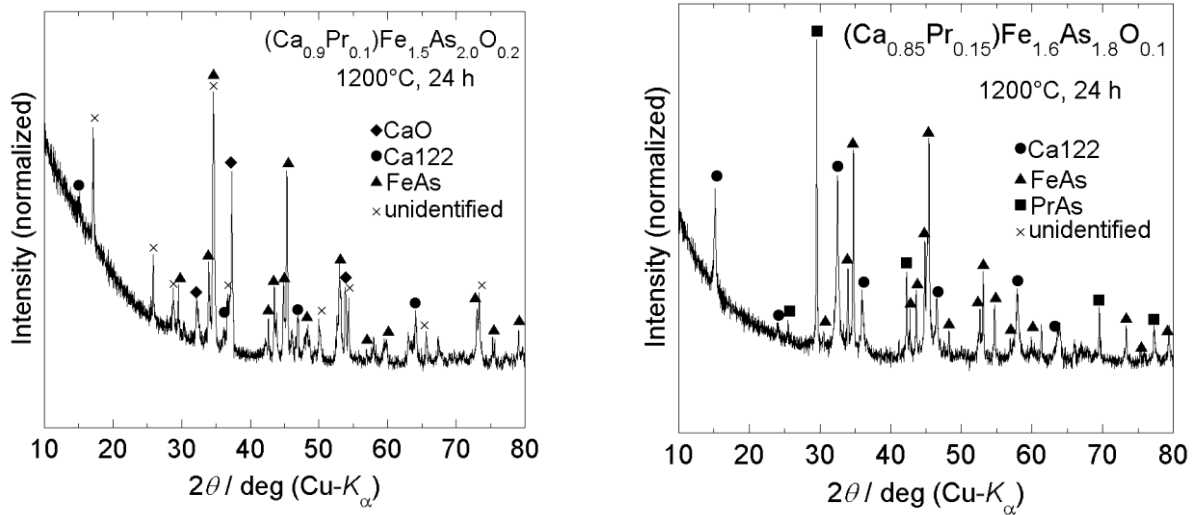


Fig4.27 酸素を含む組成から作製した試料の XRD パターン

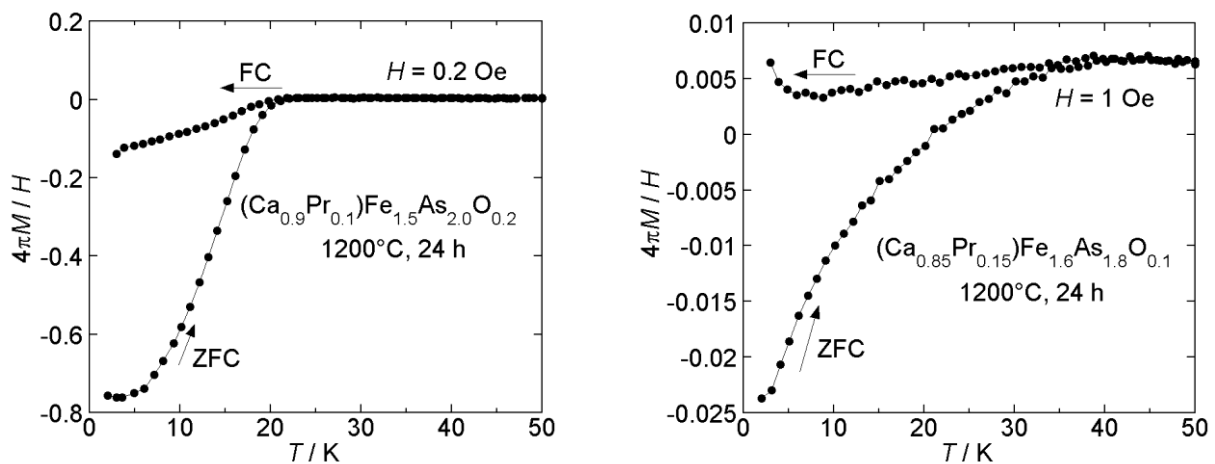


Fig4.28 酸素を含む組成から作製した試料の磁化率の温度依存性

続いて仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.3}\text{As}_{1.8}\text{O}_{0.2}$ とし 1200°C , 24 h 焼成を行った試料の XRD パターンを Fig4.29 に示す。未知相のピークが強く観測されているだけでなく、この試料からは未知相のみが配向した面を有する板状の結晶を取り出すことに成功した。この試料について抵抗率、磁化率測定を行った結果を Fig4.30, Fig4.31 に示した。転移はブロードであるがゼロ抵抗が確認でき、Fig4.18 と同様に 40 K 付近からの抵抗率の磁場依存も確認できている。磁化測定から見積もった T_c は純水に浸漬することで 20 K から 40 K 程度まで向上している。また純水につけた試料を 250°C で短時間アニールしても超伝導特性に変化はみられず、本系の超伝導相が高い化学的安定性を有していることがわかった。

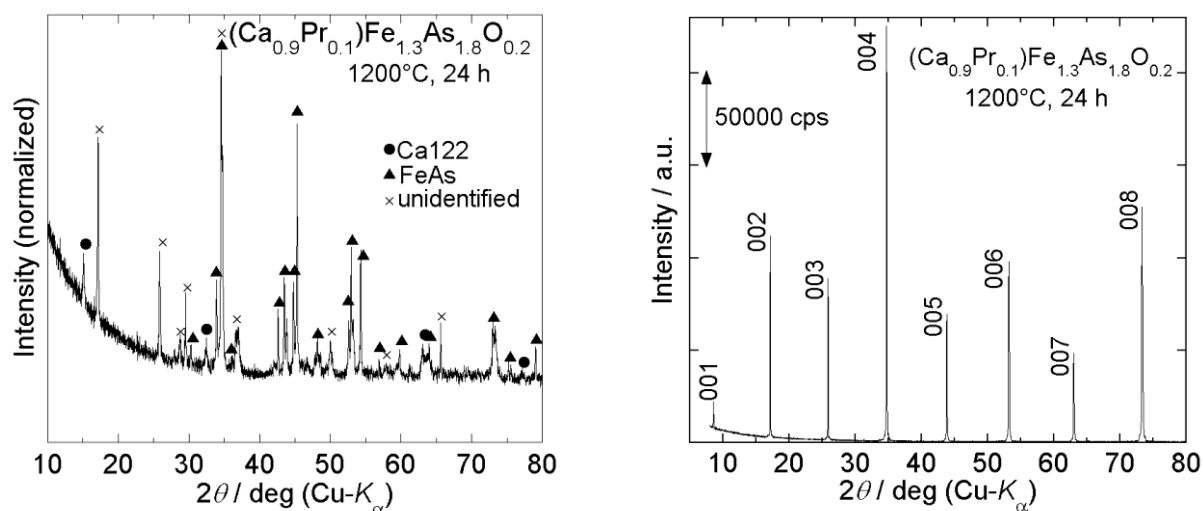


Fig4.29 $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{1.3}\text{As}_{1.8}\text{O}_{0.2}$ の XRD パターン

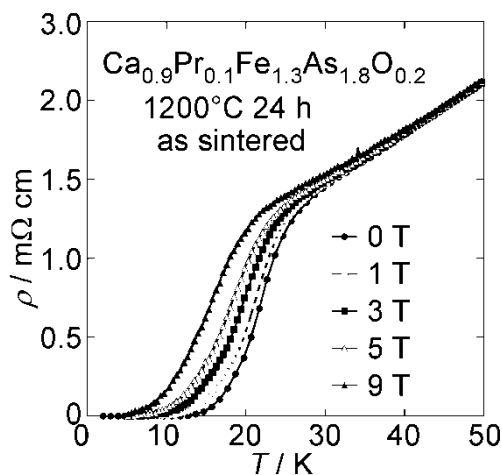


Fig4.30 $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{1.3}\text{As}_{1.8}\text{O}_{0.2}$ の抵抗率の温度依存性

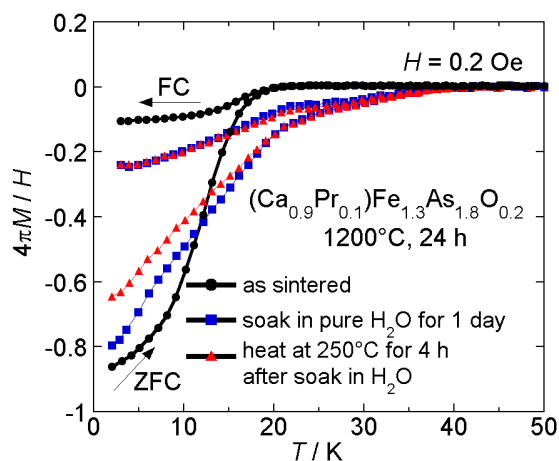


Fig4.31 $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{1.3}\text{As}_{1.8}\text{O}_{0.2}$ の磁化率の温度依存性

4.3 Ca-Pr-Fe-As 未知相の構造解析

4.3.1 TEM 観察

Fig4.29 に示したような未知相のみから構成される単結晶を得ることができたため、TEM による原子像の観察や、XRD 回折法による未知相の結晶構造の解明を試みた。TEM 観察については総合研究機構幾原研究室に依頼し、未知相の原子像を観察して頂いた。Fig4.32 は未知相を $[110]$, $[010]$ 方向から撮影していると考えられる HAADF-STEM(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM)像である。HAADF-STEM 像は試料に当たり高角に散乱された電子を検出することにより得られ、STEM 像と異なり重元素の方が明るく示される。Fig4.32 からは鉄系超伝導体の超伝導発現層である逆蛍石型の FeAs 層と、Ca 面に加え、As で構成された層が積層している様子がわかる。また STEM 像から見積もった Fe 面間隔は 10.4 \AA 程度であり、この値は XRD 測定で観測された $2\theta = 8.5^\circ$ のピークから予想される面間隔と一致している。これらのことから未知相が、FeAs 層を持つ層状化合物であることがわかった。得られた STEM 像からは酸素の存在は確認できず、Fe, Ca, As と固溶する可能性も低いため、酸素は未知相の構成元素ではないと考えられる。

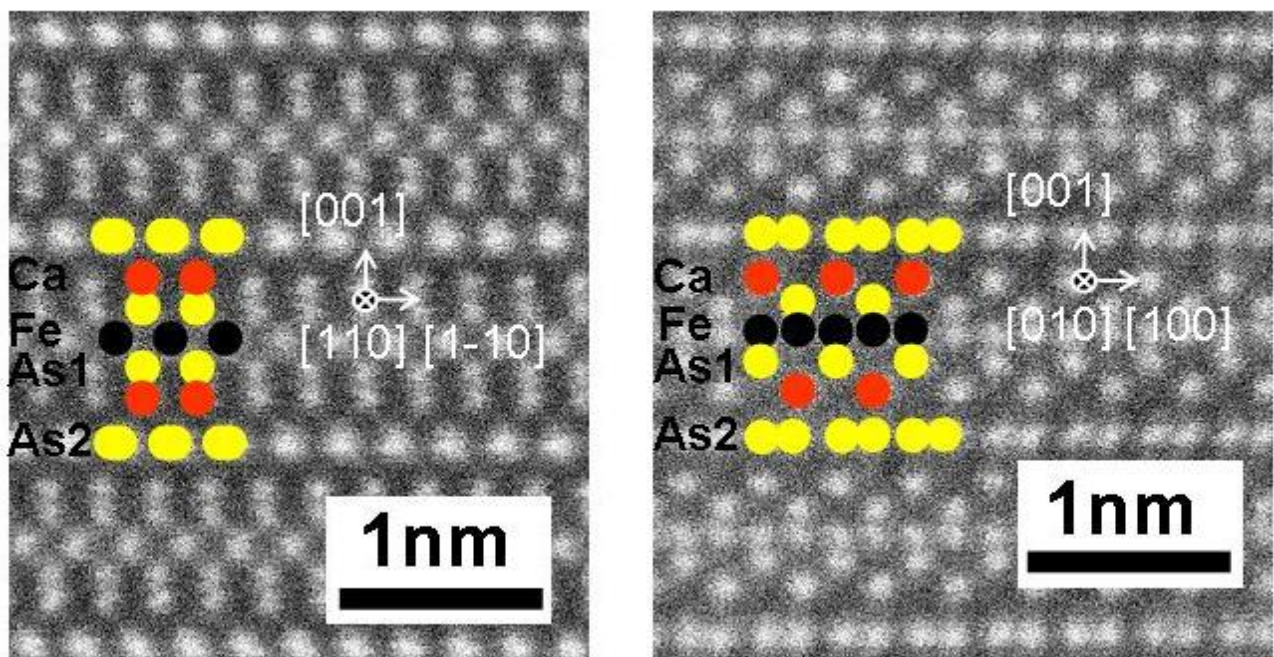


Fig4.32 未知相の HAADF-STEM 像

観察された未知相の STEM 像と類似した構造を持つ物質としては Fig4.33 に示した SrZnSb_2 がある^[124]。逆蛍石型の ZnSb 層、Sr 面、及び Sb で構成された層が積層した構造を取っている。このことから、未知相の組成式は CaFeAs_2 であることが予想される。

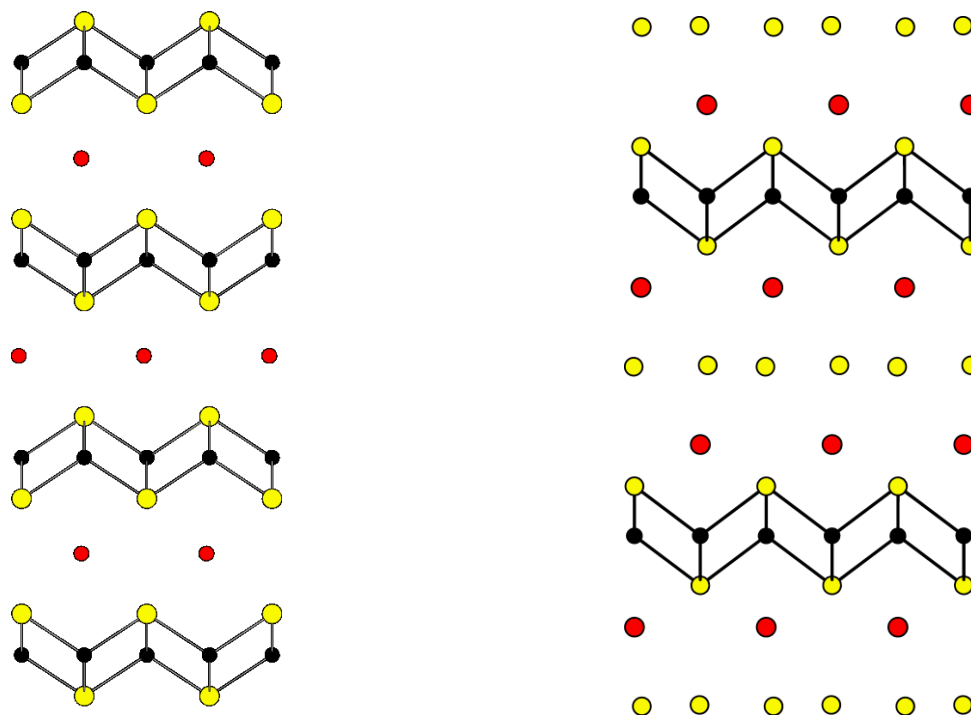


Fig4.33 CaFe_2As_2 (左)と SrZnSb_2 (右)の結晶構造

4.3.2 単結晶構造解析

単結晶 X 線回折法による結晶構造解析は産業技術総合研究所、精密結晶構造解析グループの後藤義人氏(現在はナノ移動解析研究グループ所属)に依頼して行った。Fig4.34 は測定に用いられた単結晶で、サイズは $150 \times 120 \times 5 \mu\text{m}$ であった。Fig4.35 は得られた回折データを画像化したものである。



Fig4.34 構造解析に用いた単結晶

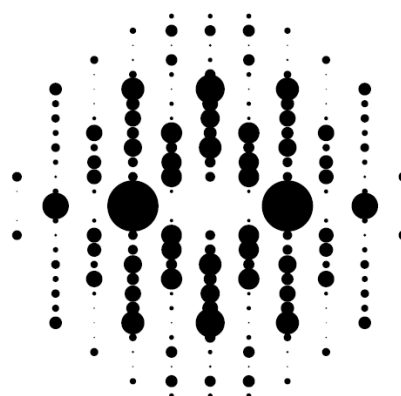


Fig4.35 単結晶 X 線回折パターン

構造解析の結果、未知相の正体は Table4.1 に原子配置を、Fig4.36 に結晶構造を示したような(Ca,Pr)FeAs₂であることがわかった。(Ca,Pr)FeAs₂は逆蛍石型 FeAs 層、Ca 面に加え、既存の鉄系超伝導体には存在しない As のみで構成された層が積層した構造となっている。また、鉄系超伝導体として初めて室温で単斜晶の構造を取っており、空間群は $P2_1/m$ に属し、構造パラメータは $a = 3.916$, $b = 3.8953$, $c = 10.311$ Å, $\beta = 109.5^\circ$ であった。Pr の固溶量は 27%と仕込組成の 10%よりも 2 倍以上大きな値となっていた。

As で構成されたブロック層を c 軸方向から見た図を Fig4.37 に示した。As 原子は正方格子を形成しておらず、各 As 原子と最近接の 2 つの As 原子との距離は 2.60 Å 程度、第二近接の 2 つの As 原子との距離は 2.94 Å 程度となっている。このことから As 層では各 As 原子が 2 つの As 原子と共有結合を形成して鎖状になっていることが予想される。そのため今後は As で構成された層のことを As チェーン層と呼ぶことにする。

Table4.1 新規鉄系超伝導体(Ca,Pr)FeAs₂の原子配置

atom	occupancy	x	y	z
Ca/Pr	0.73/0.27	0.7432	0.25	0.2297
Fe	1	0.255	0.25	0.4977
As(1)	1	0.2460	0.75	0.3598
As(2)	1	0.2193	0.25	0.0023

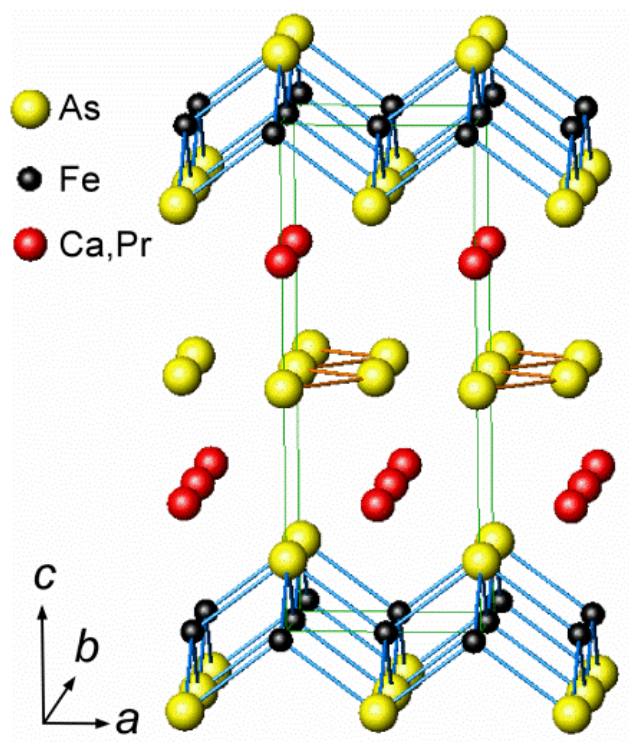


Fig4.36 (Ca,Pr)FeAs₂の結晶構造

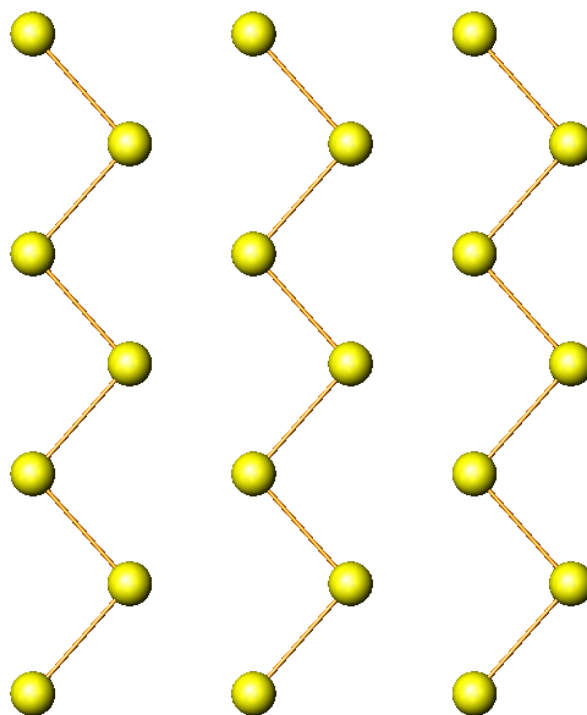


Fig4.37 As チェーン層を c 軸方向から見た図

As が二つの As と共有結合を形成しているというモデルは、Fig4.38 に示した As の電子配置により説明することができる。それぞれの As 原子が $4p_x, 4p_y$ 軌道を共有結合に用いて、 As^{-1} の状態となっていると考えるとつじつまが合う。またチェーン層の As が -1 価だとすると、 CaFeAs_2 は $\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{As}^{3-}$ (FeAs 層), As^{-1} (As チェーン層) が積層していることになるため電気的中性が成り立ち、ここに Pr^{3+} がドーピングされキャリアがドーピングされた状態となるため超伝導が発現していると考えることが出来る。以上の考察から、As チェーン層では As が 2 つの As と共有結合でつながっており、-1 価となっているという仮説は妥当なものであるといえる。

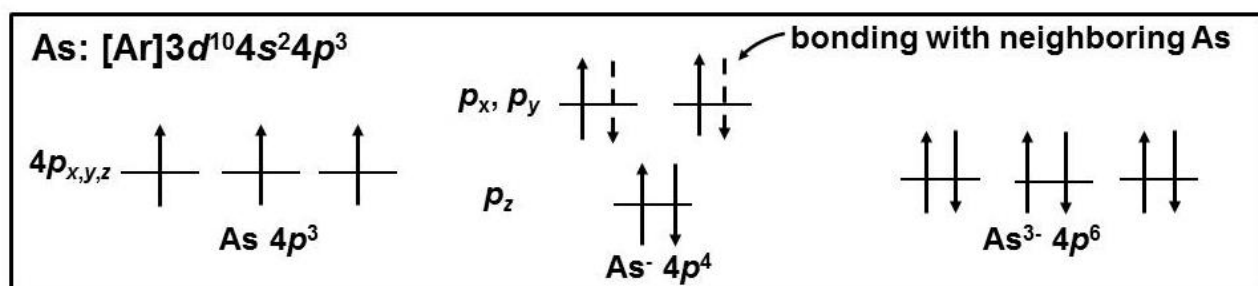


Fig4.38 As 4p 軌道の電子配置

4.4 第4章まとめ

Ca-Pr-Fe-As 系における新規超伝導体の探索を行った。 CaFe_2As_2 と比較して As 過剰な組成から試料作製を行うことにより未知の超伝導相が生成することを明らかにした。様々な条件での試料作製を行うことにより未知相の単結晶試料の作製に成功し、外部研究機関と協力し TEM 観察や構造解析を行うことで未知相の正体が、新規超伝導体 $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{FeAs}_2$ であることがわかった。 $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{FeAs}_2$ は FeAs 層、Ca 面、As チェーン層が積層した、鉄系超伝導体では初となる単斜晶の構造を有している。さらに As チェーン層では、本研究が目指した共有結合性のネットワークを形成していた。鉄系超伝導体に共有結合性ネットワークを導入した初めての例であり、既存の超伝導体とは異なる物性の発現も期待できる。次章以降ではこの新規化合物の超伝導特性について、高特性化も含めて研究を行った結果を説明する。

第5章 新規超伝導体(Ca,RE)FeAs₂の高特性化

5.1 (Ca,Pr)FeAs₂の最適な合成条件の検討

TEM 観察、構造解析により未知相の正体は(Ca,Pr)FeAs₂であることが明らかになったため、仕込組成を(Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂として試料作製を行った。1000, 1100, 1200°C, 24 h の焼成条件で作製した試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を Fig5.1、Fig5.2 に示す。Ca122 相は生成せず、Ca112 相が生成していることを確認できたが FeAs, FeAs₂, PrAs 相などの不純物が多く含まれていた。不純物が多いためか、これらの試料の T_c や超伝導体積分率は小さい値となっていた。

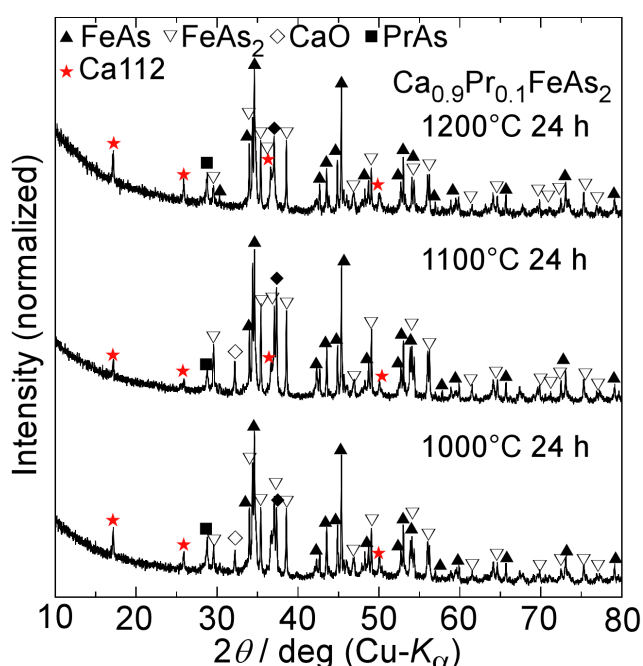


Fig5.1 仕込組成(Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂から作製した試料の XRD パターン

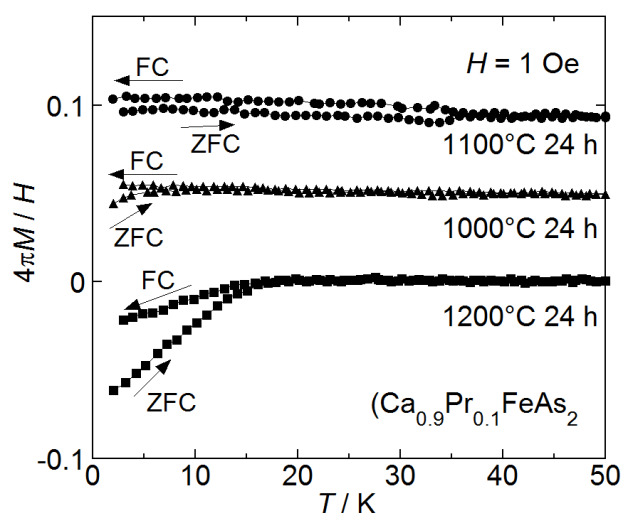


Fig5.2 仕込組成(Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂から作製した試料の XRD パターン

Fig5.1 に示したように定比組成から作製した試料は不純物を多く含んでいたため、仕込組成を定比からずらした組成としての試料作製を試みた。仕込組成を(Ca_{0.9}Pr_{0.1})Fe_{1.5}As_{2.5}, (Ca_{0.9}Pr_{0.1})Fe_{1.5}As₂, (Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs_{1.5}として 1000°C, 24 h 焼成を行った試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を Fig5.3, Fig5.4 に示す。仕込組成を(Ca_{0.9}Pr_{0.1})Fe_{1.5}As_{2.5}とした試料では Ca112 相と不純物相、(Ca_{0.9}Pr_{0.1})Fe_{1.5}As₂, (Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs_{1.5}とした試料では FeAs₂ 相の生成は抑制できたが Ca122 相も同時に生成していた。Fe と As の組成比が Fe : As = 1 : 1 に近い場合には Ca122 相が優先的に生成してしまうことが考えられる。またいずれの試料も体積分率は小さい値であったが、Ca122 相を含む試料は $T_c \sim 40$ K, Ca122 相を含まない試料は $T_c \sim 20$ K であるといった違いがみられている。

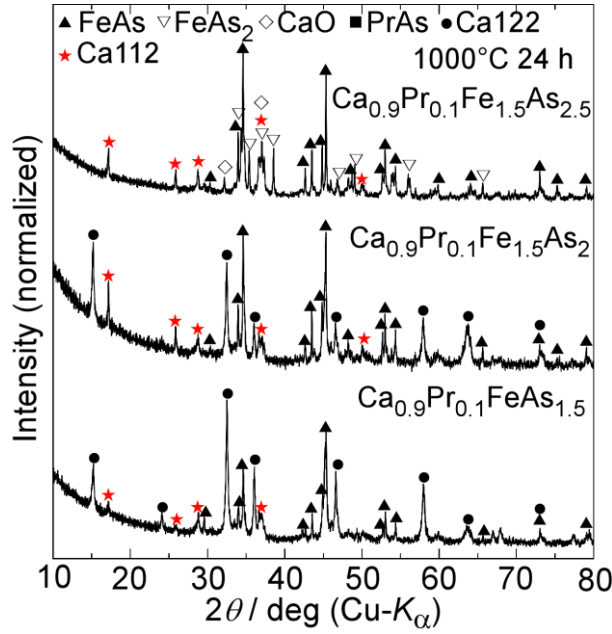


Fig5.3 仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.5}\text{As}_{2.5}$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.5}\text{As}_2$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.5}$ とした試料の XRD パターン

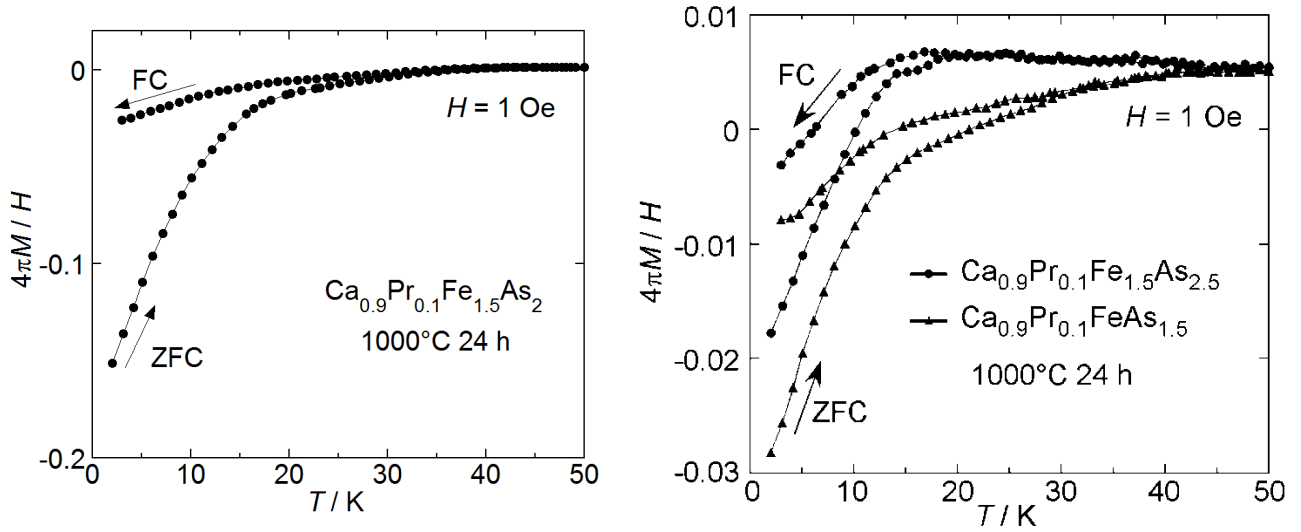


Fig5.4 仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.5}\text{As}_{2.5}$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{1.5}\text{As}_2$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.5}$ とした試料の 磁化率の温度依存性

Fig5.3 の結果を踏まえて Fe と As の組成比が 1:2 に近い組成からの試料作製を行った。Fig5.5, Fig5.6 に仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.75}$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{0.75}\text{As}_{1.5}$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.6}$ として 1000°C, 24 h 焼成を行った試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.75}$ とした試料では不純物相は FeAs 相のみとなり、体積分率も向上していた。この試料の二次電子像を観察したところ、Fig5.7 に示したように Ca112 相のものと思われる平板上の粒の存在が確認できた。

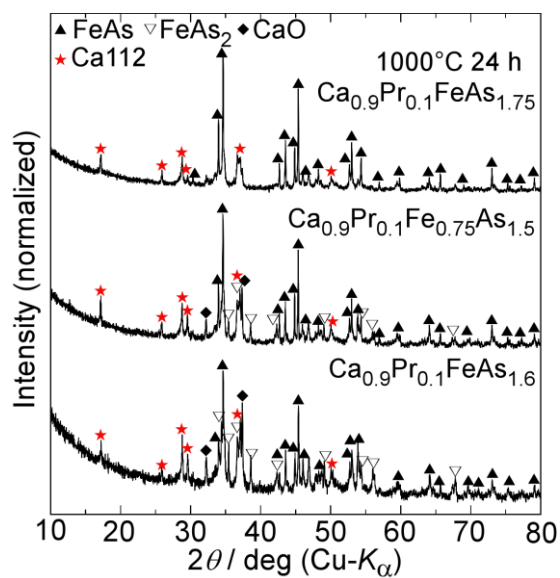


Fig5.5 仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.75}$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{0.75}\text{As}_{1.5}$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.6}$ とした試料の XRD パターン

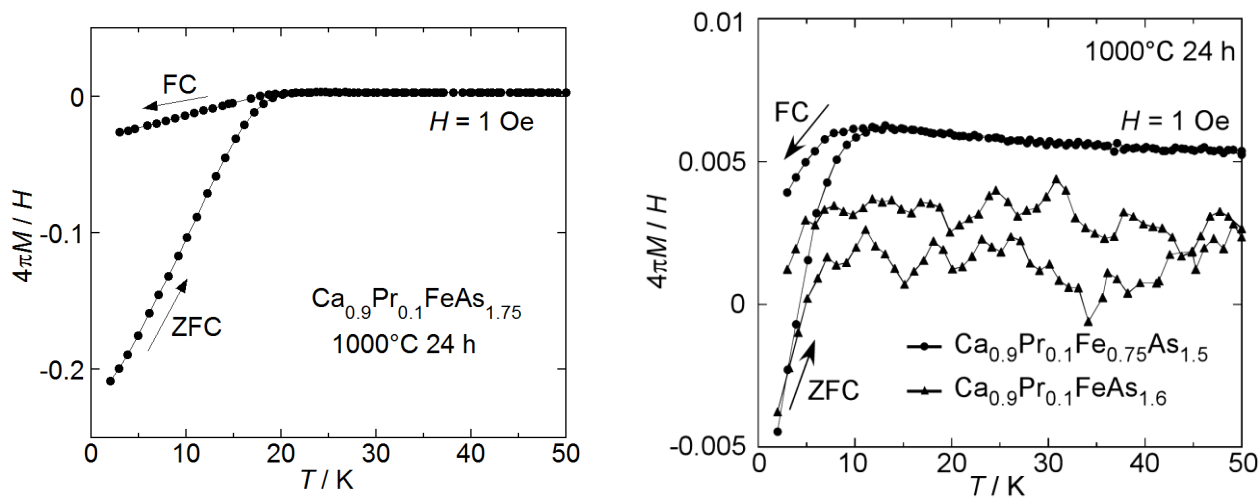


Fig5.6 仕込組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.75}$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Fe}_{0.75}\text{As}_{1.5}$, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.6}$ とした試料の 磁化率の温度依存性

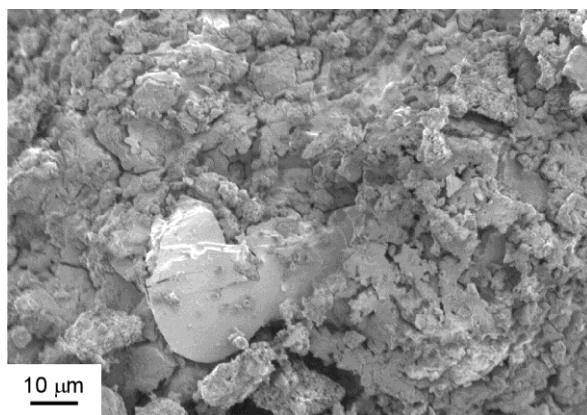


Fig5.7 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.75}$ 多結晶試料粉末の二次電子像

Ca112 相と Ca122 相が混相となっていたが体積分率が大きかった仕込組成 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.5}$ の試料、Ca122 相を含まず体積分率も大きかった仕込組成 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_{1.75}$ の試料を蒸留水に浸漬させて超伝導特性の変化を観察した。第 4 章で述べた蒸留水による超伝導特性の向上が、単純に不純物相が減った影響なのか、それとも化学的变化が起きたためであるかは不明であるが、化学的变化が起きているとすれば水温を上げることにより超伝導特性の変化が顕著になることを考え、恒温槽を用いて 80°C の蒸留水に試料を 12 h 浸漬させた。Fig5.8 に磁化測定の結果を示す。Ca112 相のみの試料では超伝導特性に大きな変化がみられなかったが、Ca122 相と Ca112 相の混相となっている試料では、 T_c 付近の超伝導体積分率が上昇していることがわかる。この実験結果だけでは超伝導特性の向上の要因を明らかにすることはできていないが、Ca112 相ではなく Ca122 相の超伝導特性が改善していると考えることが出来る。

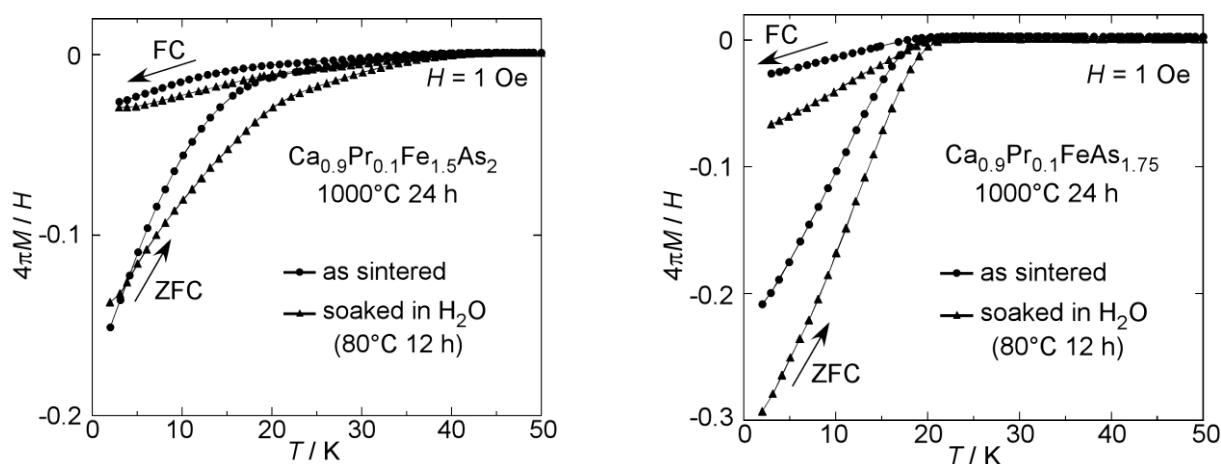


Fig5.8 蒸留水に浸漬した多結晶試料の磁化率の温度依存性

AEFe_2As_2 と水との関係については、 SrFe_2As_2 薄膜を水蒸気中でアニールすることにより Fig5.9 のように $T_c = 25 \text{ K}$ の超伝導が誘起されることが報告されている^[125]。水蒸気でアニールした試料では c 軸の短縮が確認されており、化学的圧力効果により超伝導が発現しているとか応札されている。しかし、水がどのように作用して c 軸を短縮させたかの詳細については明らかにされておらず、今後この影響について調べていくことにより新たな鉄系超伝導体の高 T_c 化の手法を確立できる可能性がある。

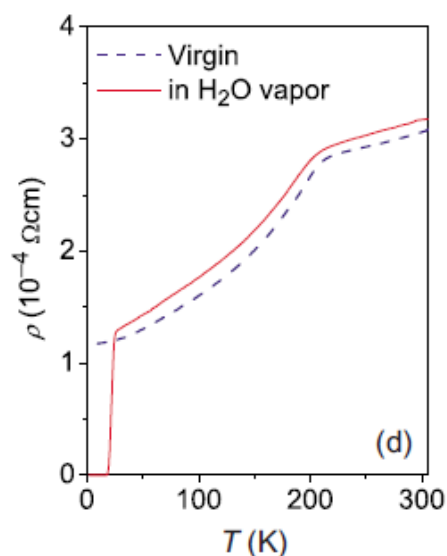


Fig5.9 SrFe_2As_2 薄膜の電気抵抗率^[125]

これまで作製してきた試料はすべて焼成終了後、炉例により室温まで温度を下げてから取り出している。 Ca112 相には-1 価、-3 価の As が共存しているため生成温度領域が狭い範囲となっていることが考えられ、降温過程で Ca112 相が分解してしまい、不純物が多くなっている可能性がある。このことについて検討するために試料の冷却法として急冷(クエンチ)を用いて試料を作製した。Fig5.10, Fig5.11 にクエンチ試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示す。800°C 焼成試料では Ca112 相の生成はみられなかったが 900, 1000°C 焼成試料では、Fig5.1 の結果と異なり、定比組成からの合成でも FeAs_2 相の生成を抑制することができている。1000°C 焼成試料は比較的大きい超伝導体積分率を示している。さらに 1000°C 焼成試料を再び石英管に真空封入し 500°C, 24 h アニールを行ったところ、Fig5.12 に XRD パターンを示したように Ca112 相が分解し、 FeAs_2 相が生成していることがわかった。これらの結果から Ca112 相が安定な領域は 900°C 以上の高温領域のみであることがわかった。

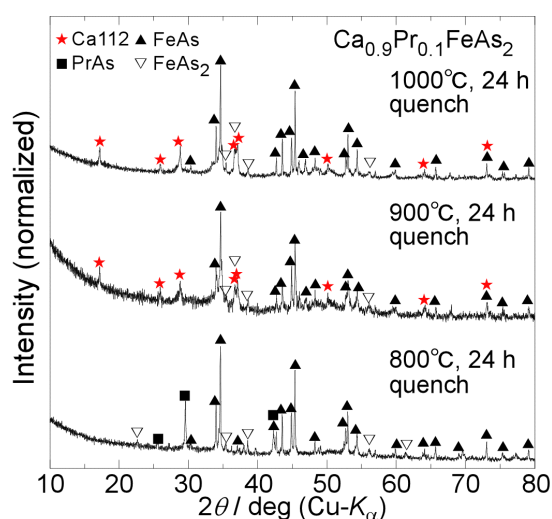


Fig5.10 800, 900, 1000°C, 24 h 焼成後クエンチした試料の XRD パターン

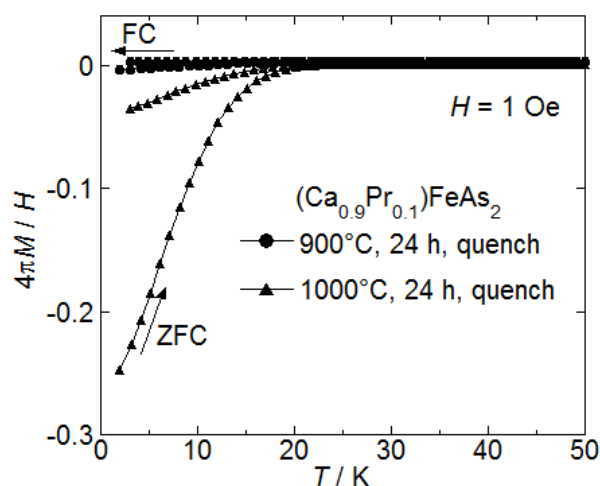


Fig5.11 900, 1000°C, 24 h 焼成後クエンチした試料の磁化率の温度依存性

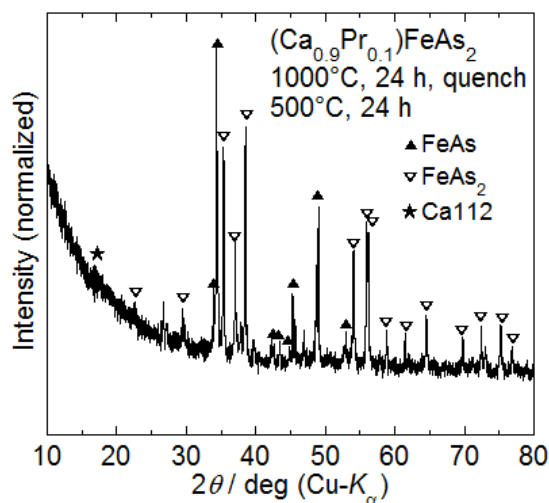


Fig5.12 1000°C 焼成後石英管中で 500°C, 24 h アニールした試料の XRD パターン

5.2 遷移金属ドーピング効果の検証

鉄系超伝導体においては母相に対して Co や Ni などの遷移金属ドーピングを行うことにより超伝導を発現することが知られている。Ca112 相においても遷移金属ドーピングにより超伝導特性の向上が起きるかについて調べた。最初に仕込組成 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{1.8}\text{As}_{2.3}$, 1200°C , 24 h 焼成試料の結果について説明する。仕込組成が定比から大きくずれているのは、この試料を作製した時期が Ca112 相の構造を特定する以前であったためである。Fig5.13 に Ni をドーピングした試料の XRD パターンを示したが、Ni を置換した試料では Ca112 相の 00 l ピーク強度が強くなっていることがわかる。 c 軸長が短縮していることから、Fe サイトに Ni が固溶していると判断でき、Fig5.14 に磁化率の温度依存性を示したように Ni 3%, 5% ドーピング試料では T_c が上昇していた。Ni10 % ドーピング試料の T_c が低いのは、オーバードープ状態となっているためだと考えられる。

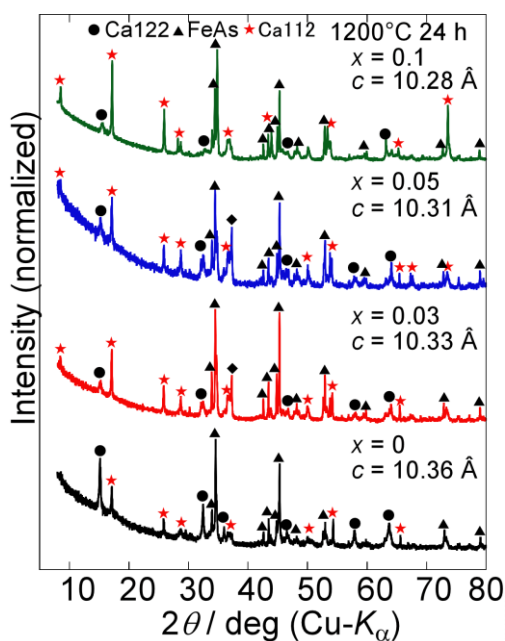


Fig5.13 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{1.8}\text{As}_{2.3}$ の XRD パターン

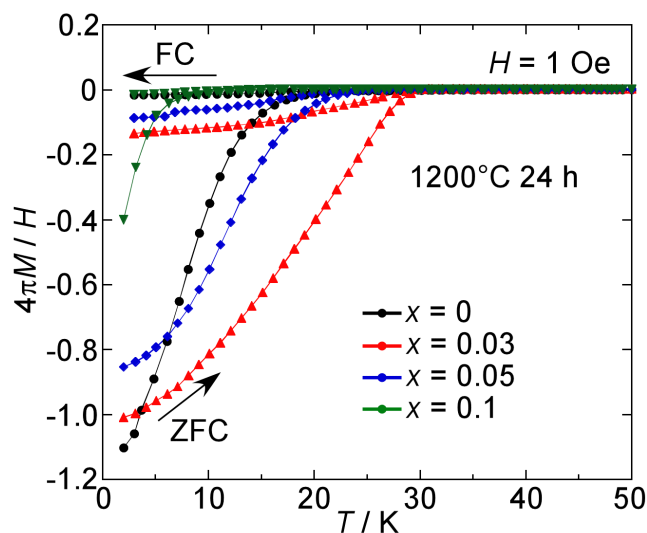


Fig5.14 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{1.8}\text{As}_{2.3}$ の 磁化率の温度依存性

Fig5.15 には電気抵抗率の温度・磁場依存性を示した。磁化率測定の結果と異なり、Ni ドーピングにより T_c^{onset} が低くなっており、超伝導特性が劣化しているようにみえる。しかし超伝導転移は鋭くなっており、電気抵抗率がゼロになる T_c^{zero} は Ni を 3% ドーピングした試料において最も高くなっている。

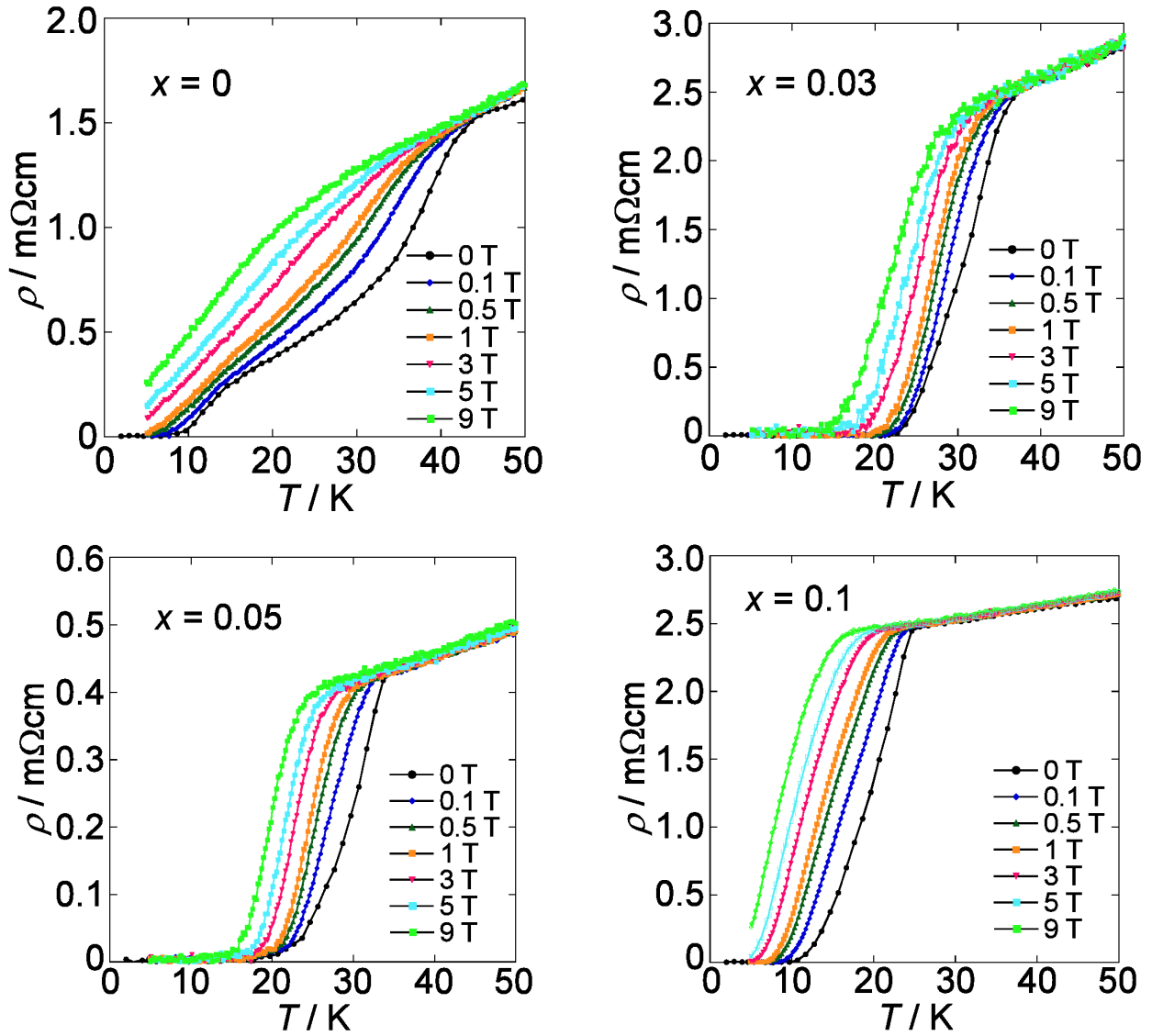


Fig5.15 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{1.8}\text{As}_{2.3}$ の
抵抗率の温度・磁場依存性

Fig5.14, Fig5.15 の結果から他の鉄系超伝導体と同様に Ni ドープにより Ca112 相の超伝導特性を向上できることが示唆された。しかし上記の試料は Ca122 相を含んでいたためこの結果だけでは Ca112 相に対して遷移金属置換が有効であるかどうかを判断することはできない。そこで定比組成からの遷移金属ドープ $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{FeAs}_2$ 試料の作製を試みた。Fig5.16, Fig5.17 に仕込組成 $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{FeAs}_2$, Mn 3%, Co 5%, Ni 3% ドープ試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。Ni, Mn ドープ試料では Ca112 相の回折ピーク強度が強くなっていたのに対して、Co をドープした試料ではピーク強度が弱くなっていた。この違いは MnAs, FeAs, CoAs, NiAs の融点の違いが影響していると考えられる。それぞれの融点を Table5.1 にまとめたように、MnAs, NiAs の融点は FeAs よりも低いのに対して、CoAs の融点は FeAs の融点よりも高い温度となっている。そのため Mn, Ni ドープ試料では液相が生成しやすい状態になり板状の粒が生成し 00 l ピークが強く観測され、Co ドープ試料では液相が生成し

にくい状態となったため板状の粒が生成せず、Ca112 相のピーク強度が弱くなったと考えられる。Co, Ni ドープ試料の破断面の 2 次電子像を Fig5.18 に示したように、Ni ドープ試料では平板上の粒が成長している様子が確認できたが、Co ドープ試料では確認できなかった。Mn ドープの場合には(Ca,Pr)FeAs₂ の超伝導は抑制されてしまったが、Co, Ni ドープの場合には T_c が上昇していた。特に Co 3% ドープ試料は $T_c \sim 30$ K の超伝導転移を示しており、遷移金属ドープによる超伝導特性の向上は Ca112 相においても有効であることがわかった。

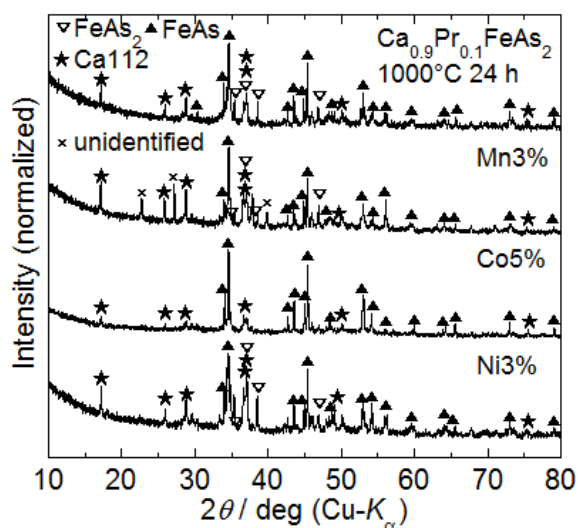


Fig5.16 Mn, Co, Ni をドープした (Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂ の XRD パターン

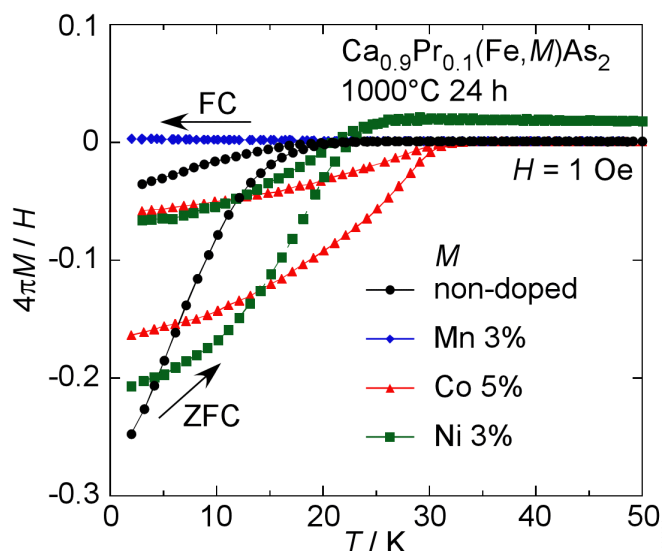


Fig5.17 Mn, Co, Ni をドープした (Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂ の磁化率の温度依存性

Table5.1 遷移金属ヒ化物の融点

MnAs	FeAs	CoAs	NiAs
937°C	1042°C	1180°C	972°C

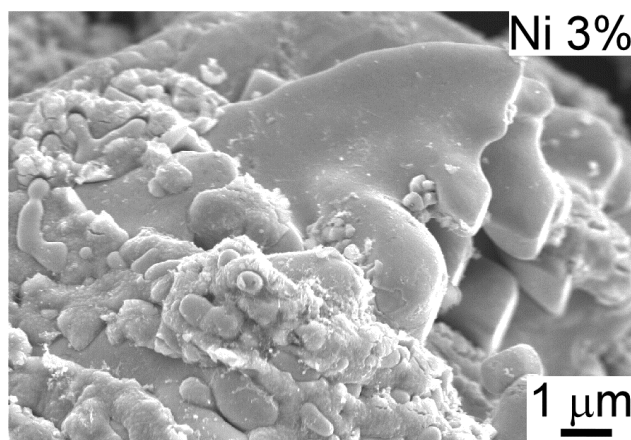
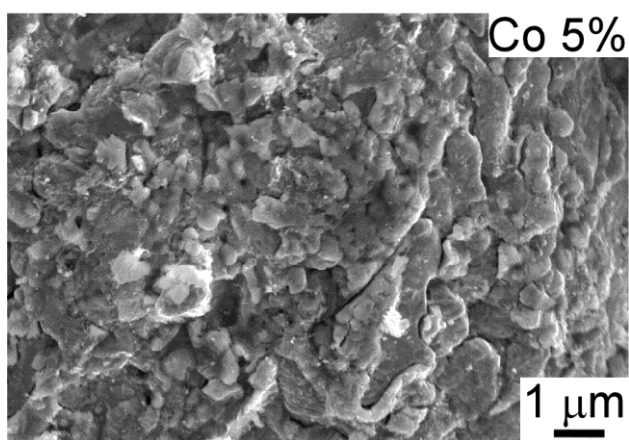


Fig5.18 Co, Ni ドープ(Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂ の破断面の 2 次電子像

Co, Ni ドープにより Ca112 相の超伝導特性を向上できることがわかったが、4d, 5d 遷移金属をドープした場合でも同様の効果が得られるかについて調べた。Ru, Rh, Pd, Ir, Pt をドープした $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_2$ の XRD パターンと磁化率の温度依存性を Fig5.19, Fig5.20 に示した。Fe と同族の Ru ドープの場合には超伝導特性にほとんど変化はみられなかったが、Rh, Pd, Ir, Pt をドープした場合には T_c が上昇し、Rh, Pd ドープ試料は Co ドープ試料と同程度の T_c となっている。Ru ドープの場合には超伝導特性が変化していないことから、Ca112 への遷移金属置換による超伝導特性の向上は化学的圧力によるものではなく、他の鉄系超伝導体と同様に電子ドープによるものであることが示唆された。

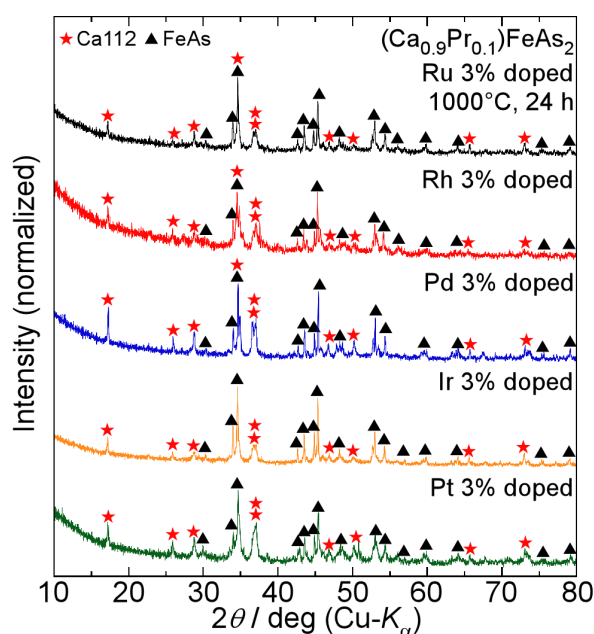


Fig5.19 Ru, Rh, Pd, Ir, Pt ドープ $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_2$ の XRD パターン

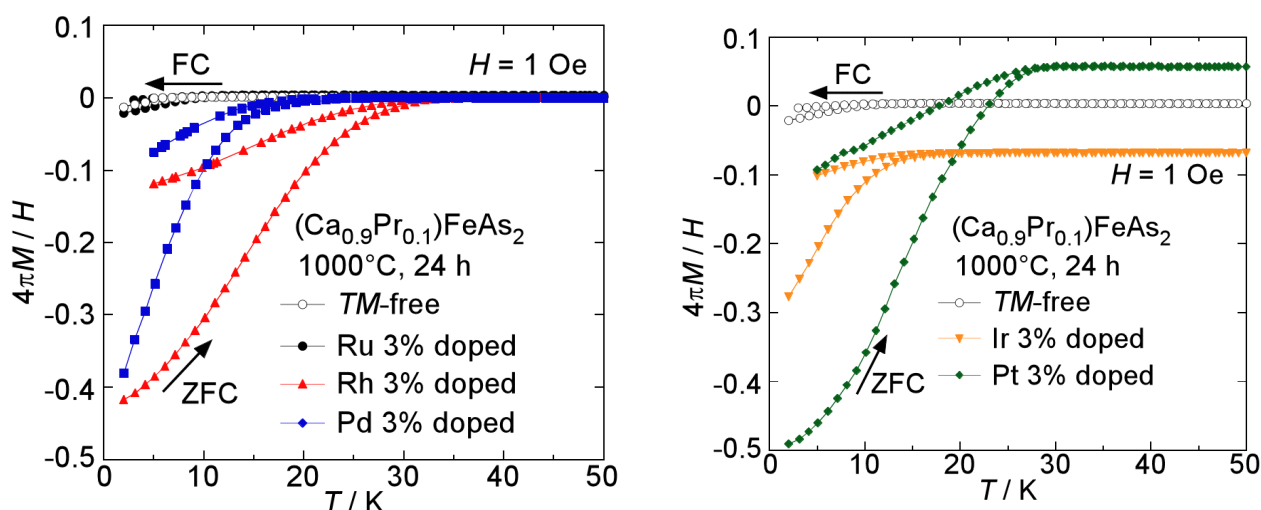


Fig5.20 Ru, Rh, Pd, Ir, Pt ドープ $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{FeAs}_2$ の磁化率の温度依存性

5.3 高压合成法による(Ca,RE)FeAs₂ 多結晶試料の作製

5.3.1 (Ca,Pr)FeAs₂ の高压合成

様々な焼成温度や仕込組成からの試料作製、遷移金属ドーピングを行い一部の条件では不純物相の生成量を減少させることができたが、いずれの試料でも FeAs 相が主相となっていた。また T_c についても Co ドープ試料の 30 K が最高であり、(Ca,Pr)112 相では 40 K 級の超伝導の発現を確認できていない。これを解決するために、通常の固相反応法では合成できないような物質でも合成できる可能性がある高压法を用いた試料作製を試みた。Fig5.21, Fig5.22 に石英管内、高压下で合成した(Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂ の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示す。高压法での試料作製により、FeAs 相の生成は抑制できなかったが FeAs₂ 相の生成を抑制し、Ca112 相の生成量が増加していた。高压合成試料中にみられる BN は、試料とカーボンヒーターの絶縁のために用いられたものであり、本質的な不純物ではないことを留意してほしい。さらに高压法で作製した試料は、 $T_c = 20$ K で体積分率が大きい超伝導転移を示していた。このように特性が高い試料が得られた理由としては、圧力印加により Pr の Ca サイトへの固溶が促進されたこととともに、試料の加熱方法が、試料を覆うカーボンヒーターへの通電であるため、試料の冷却過程がクエンチに近い状態となっていることが考えられる。

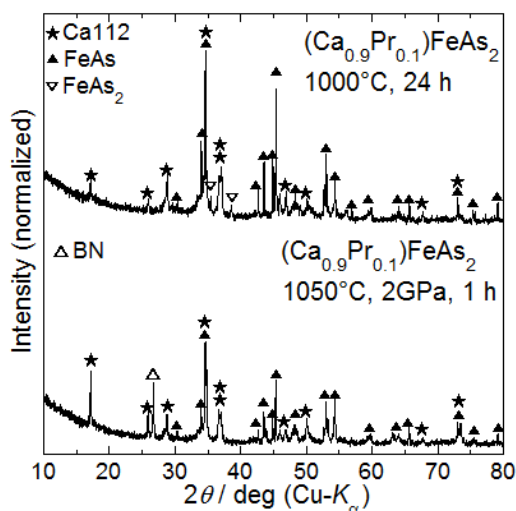


Fig5.21 石英管内、高压下で合成した (Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂ の XRD パターン

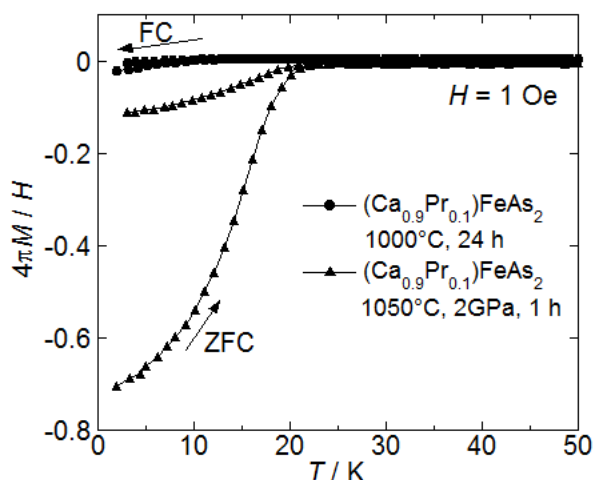


Fig5.22 石英管内、高压下で合成した (Ca_{0.9}Pr_{0.1})FeAs₂ の磁化率の温度依存性

高压合成により不純物相の低減や超伝導特性を向上できることがわかったため、高压合成試料への遷移金属ドーピングによるさらなる高特性化を目指した。Fig5.23, Fig5.24 に Ni をドーピングした高压合成試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。Ni をドーピングすることにより Ca112 相のピーク強度はさらに強くなっていた。高压合成試料においても Ni ドーピングにより T_c が向上し、Pr 10%, Ni3% ドープ試料では $T_c = 29$ K となっている。Pr のドーピング量を 20%とした試料では T_c 、体積分率が低い値であったが、これは試料がオーバードープ状態であるためだと考えられる。

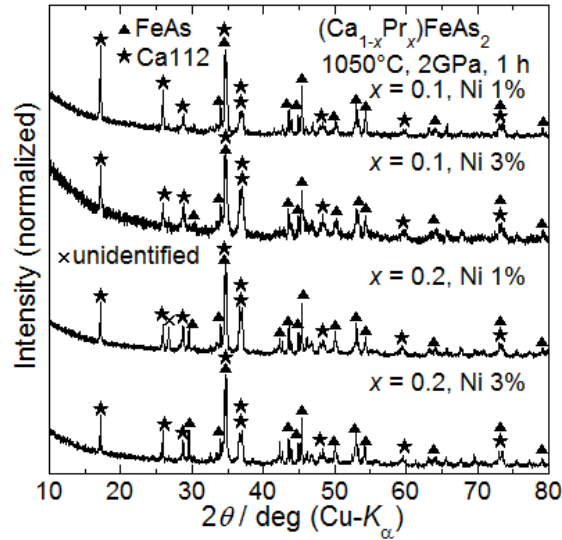


Fig5.23 Ni ドープ $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeAs}_2$ 高压合成試料の XRD パターン

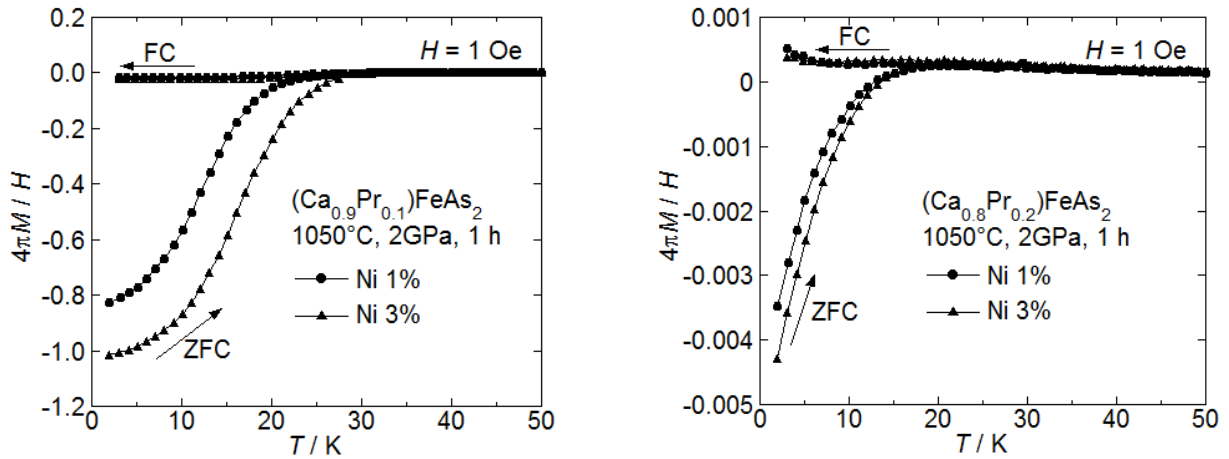


Fig5.24 Ni ドープ $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeAs}_2$ 高压合成試料の磁化率の温度依存性

Fig5.25, Fig5.26 には Co をドープした試料の特性を示した。石英管内で合成した試料と同様に、Co ドープの場合には $(\text{Ca},\text{Pr})\text{FeAs}_2$ 相のピーク強度の増加はみられていないが、 T_c は Ni ドープ使用よりも高い 37 K であった。Co ドープ試料と Ni ドープ試料の T_c の違いについては Fe サイトへの置換を考えると、Ni ドープは Co ドープの場合と比べて 1 原子当たり 1 つ電子が多くドープされること、および融点の低い NiAs の存在により液相が生じ、Ca サイトへの Pr 固溶が進みやすくなり、実効的な置換量が増加したことなどにより、オーバードープ状態に近くなっているためだと考えられる。

$(\text{Ca},\text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ で報告された 47 K の T_c までには至っていないが、ドープ状態を最適にすることで $(\text{Ca},\text{Pr})\text{FeAs}_2$ でも T_c が 40 K 近くまで上昇することが明らかとなった。今後合成条件を検討することにより、さらに T_c が上昇する余地があると考えることができ、 $(\text{Ca},\text{Pr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ での高 T_c の超伝導がわずかに存在する $(\text{Ca},\text{Pr})\text{FeAs}_2$ に由来している可能性もある。

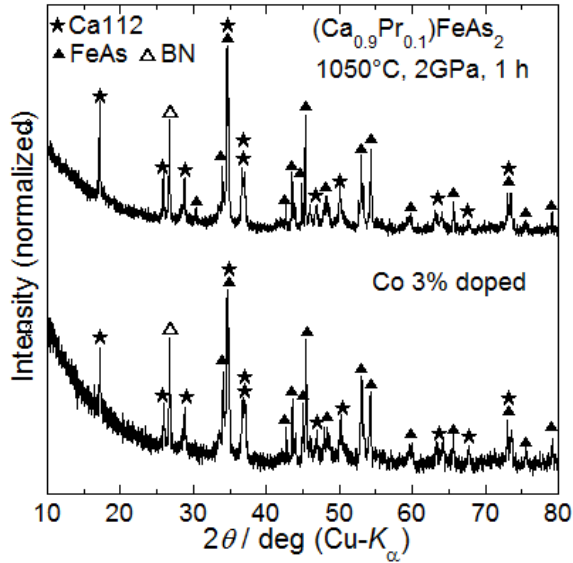


Fig5.25 Co フリー、Co ドープ($\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{FeAs}_2$) 高压合成試料の XRD パターン

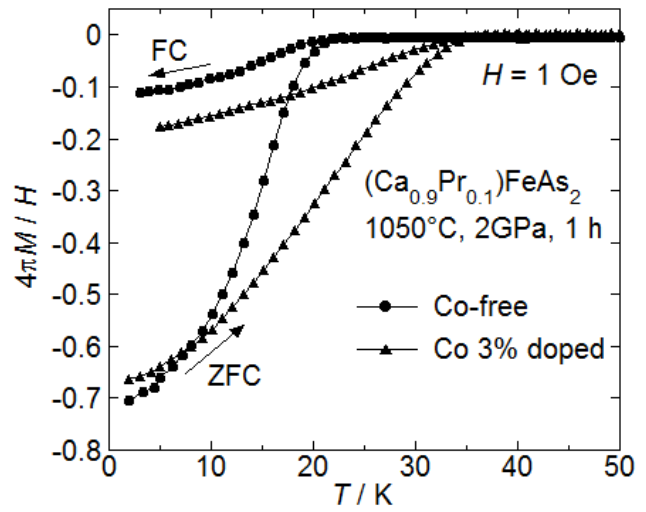


Fig5.26 Co フリー、Co ドープ($\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{FeAs}_2$) 高压合成試料の磁化率の温度依存性

5.3.2 (Ca,La)FeAs₂ の高压合成

RE として Pr ではなく La を用いても CaFeAs_2 相を合成できるか、また合成できた場合には超伝導特性は $(\text{Ca},\text{Pr})\text{FeAs}_2$ とは異なるのかについて調べるために、高压法による $(\text{Ca},\text{La})\text{FeAs}_2$ の合成を試みた。Fig5.27, Fig5.28 に様々な条件から作製した $(\text{Ca},\text{La})\text{FeAs}_2$ 多結晶試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。XRD パターンから CaFeAs_2 相のピークが観測され、 La の Ca サイトへの固溶によって $(\text{Ca},\text{La})\text{FeAs}_2$ 相が得られることがわかった。遷移金属をドープしていない試料は $T_c = 39 \text{ K}$ の超伝導転移を示していたが、 T_c 近傍の超伝導体積分率は非常に小さい値であった。 T_c の上昇を期待して $(\text{Ca},\text{La})\text{FeAs}_2$ 相への Co 3%, 5% ドープを試みたが $(\text{Ca},\text{Pr})\text{FeAs}_2$ の場合と異なり T_c は低下してしまった。ところが、 T_c 近傍の超伝導体積分率は大幅に改善しており、鋭い超伝導転移が観測されていた。 Ni をドープした場合には、Fig5.29 の XRD パターンのように $Ca112$ 相のピーク強度の増大が $(\text{Ca},\text{Pr})\text{FeAs}_2$ の場合と同様に観測されたが、Fig5.30 のように T_c は低下する代わりに超伝導転移はシャープなものとなっていた。

Fig5.28 に示したように高 T_c かつ鋭い超伝導転移を示していた Co 3% ドープ $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeAs}$ 高压合成試料を用いて、磁化測定による臨界電流密度 J_c の評価を試みた。Fig5.31 に示した磁場を変動させながら測定した磁化の値から拡張 Bean モデルを用いて

$$J_c = 20\Delta M / a(1-a/3b)$$

の式により計算した。 ΔM は磁化ヒステリシスの開きの大きさ、 a , b はそれぞれ測定に用いた試料の短辺、長辺、の長さ(cm)である。計算により得られた J_c は Fig5.32 に示した。2 K, 磁化磁場下での J_c は $2.1 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ 程度と多結晶体としては大きな値であり、 Co 3% ドープ $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeAs}$ 高压合成試料がバルク超伝導を発現していることが示唆された。

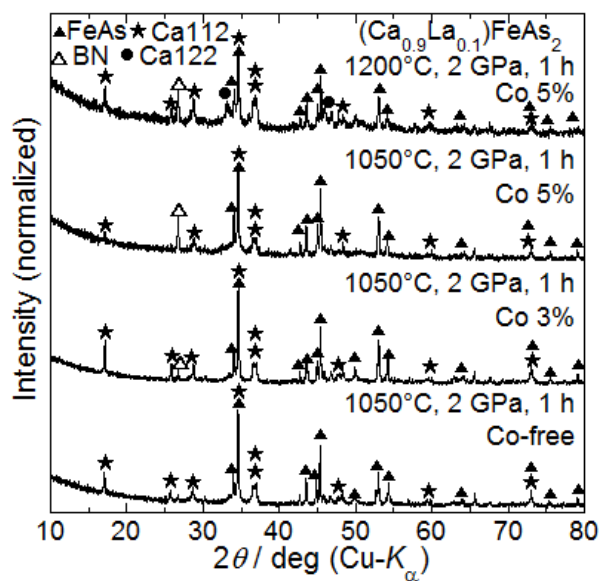


Fig5.27 様々な条件から作製した La, Co 共ドーピング CaFeAs_2 の XRD パターン

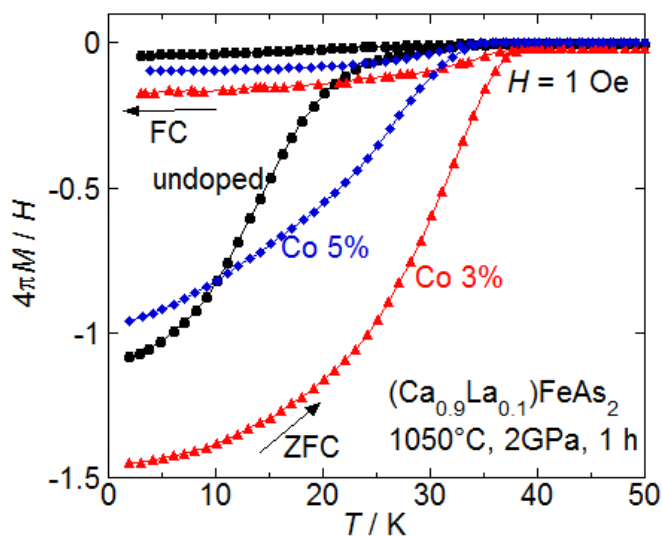


Fig5.28 様々な条件から作製した La, Co 共ドーピング CaFeAs_2 の磁化率の温度依存性

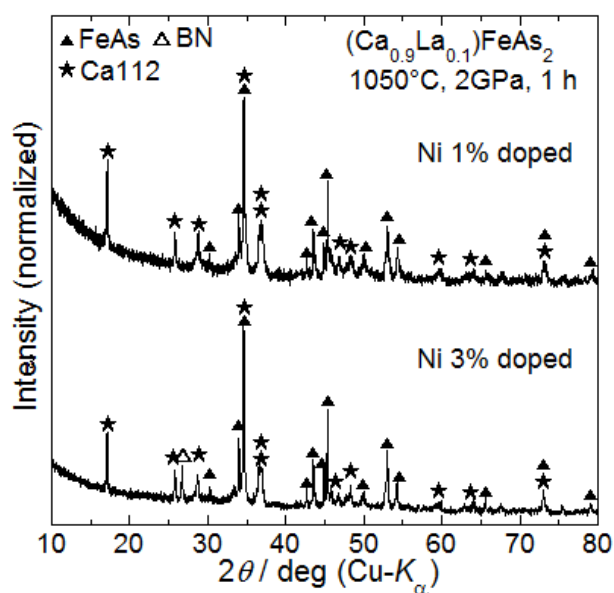


Fig5.29 Ni ドーピング $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeAs}_2$ 高压合成試料の XRD パターン

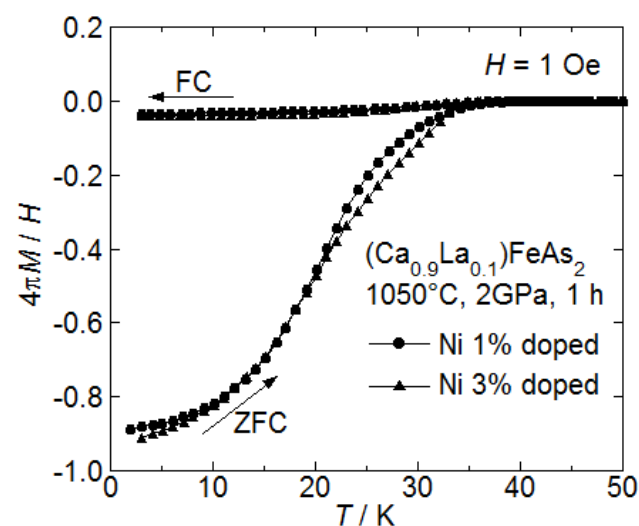


Fig5.30 Ni ドーピング $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeAs}_2$ 高压合成試料の磁化率の温度依存性

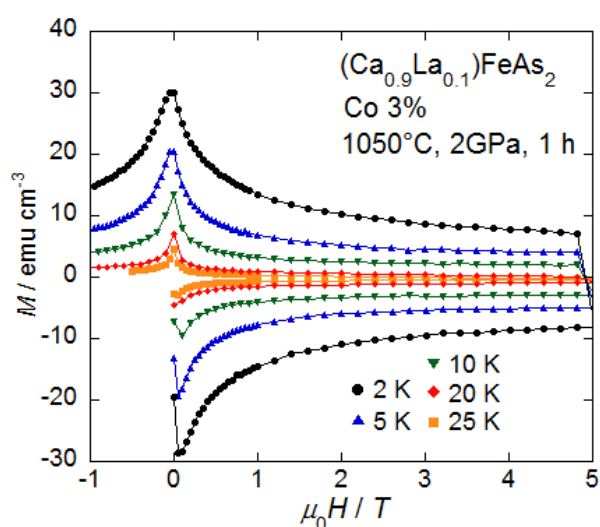


Fig5.31 Co ドープ($\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeAs}_2$) 高压合成試料の磁化の磁場・温度依存性

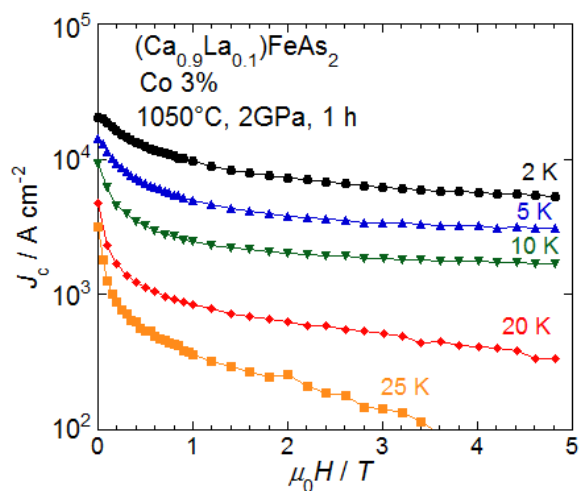


Fig5.32 Co ドープ($\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeAs}_2$) 高压合成試料の J_c の磁場・温度依存性

Fig5.33 には高压合成した($\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeAs}_2$) 試料の電気抵抗率の温度・磁場依存性を示した。 T_c^{onset} は遷移金属をドープしていない試料では 42 K であったのに対して、Co ドープ試料では 39 K と低くなっていた。しかし遷移金属をドープしていない試料では T_c^{zero} は 14 K と非常にブロードな転移をしていたものが、Co ドープにより大きく改善されて、 T_c^{zero} は 30 K となっており、遷移金属ドープにより不均一性が改善されていることが示唆されている。

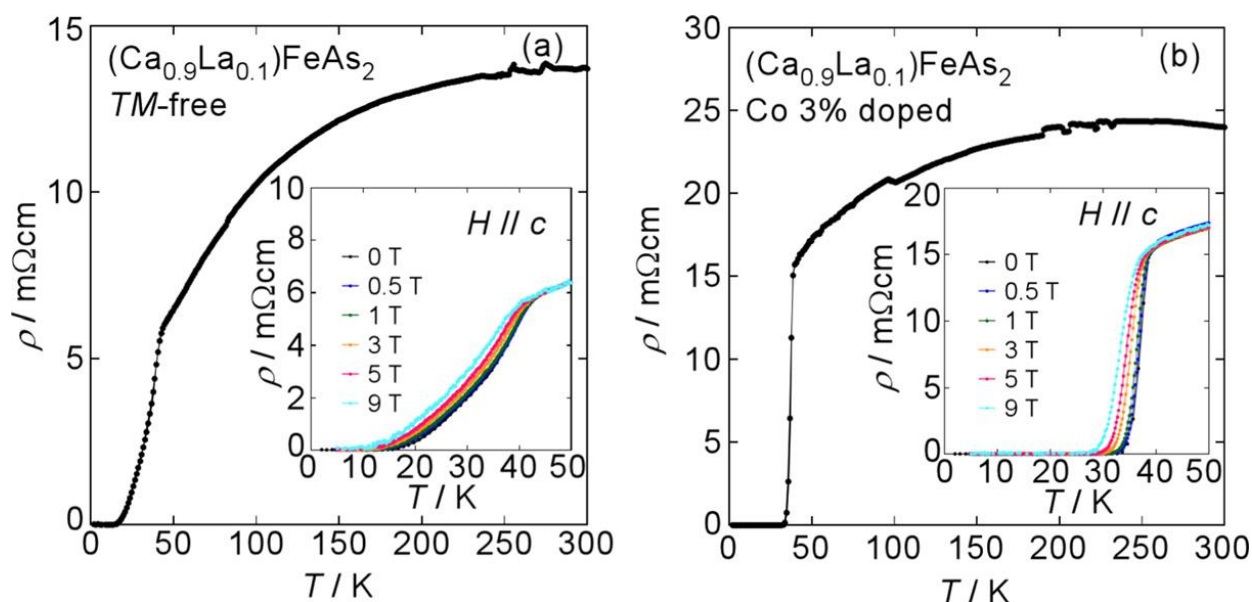


Fig5.33 (a) 遷移金属フリー (b) Co 3 % ドープ($\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeAs}_2$) 高压合成試料の電気抵抗率の磁場・温度依存性

Fig5.34 には Fig5.33 に示した電気抵抗率から求めた $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeAs}_2$ の上部臨界磁場 H_{c2} を示した。 ρ_N の 90 % から Werthamer-Helfand-Hohenberf モデル^[126]を用いて求めた $H_{c2}(0 \text{ K})$ は 92.5 T 程度であり、他の鉄系超伝導体と同様に大きい H_{c2} を Ca112 相が有していることがわかった。

Fig5.35 には Zhou らから報告された $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{FeAs}_2$ 単結晶の J_c を示した^[127]。5 K、自己磁場下では $3.6 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ 程度と非常に起きな J_c が報告されている。本研究で作製した多結晶試料が単結晶と比較して 1 桁小さい J_c であったのは、不純物層を多く含むため粒間の結合が弱くなっていることによると考えられる。Fig5.36 の H_{c2} のプロットをもとに Werthamer-Helfand-Hohenberf モデルによって求められた H_{c2} は、 c 軸方向では $H_{c2}^c(0 \text{ K}) = 39.4 \text{ T}$, ab 軸方向では $H_{c2}^{ab}(0 \text{ K}) = 166.2 \text{ T}$ となっている。本研究で計算した 92.5 T は、これらの値の中間の値となっているが、これは試料が多結晶体であるために配向した組織が形成されていないためであると考えられる。Fig5.36 において T_c 近傍の H_{c2}^c と H_{c2}^{ab} の比として求められた異方性 γ は 2.08 程度であった。Ca112 は 1111 系の超伝導体と比較すると大きい Fe 面間隔を有しているが(Ca112: 10.4 Å, 1111: 8.6 Å)、異方性は 1111 系($\gamma \sim 5$ ^[128])よりも低い値となっている。

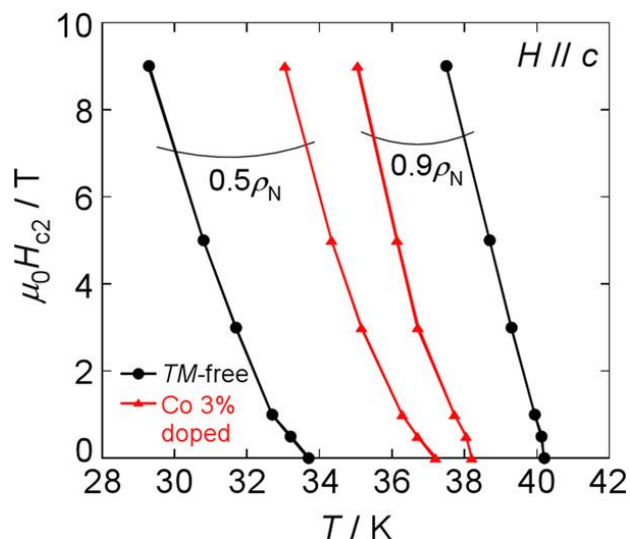


Fig5.34 常伝導状態の電気抵抗率(ρ_N)の 50%, 90 %から求めた $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeAs}_2$ の上部臨界磁場 H_{c2}

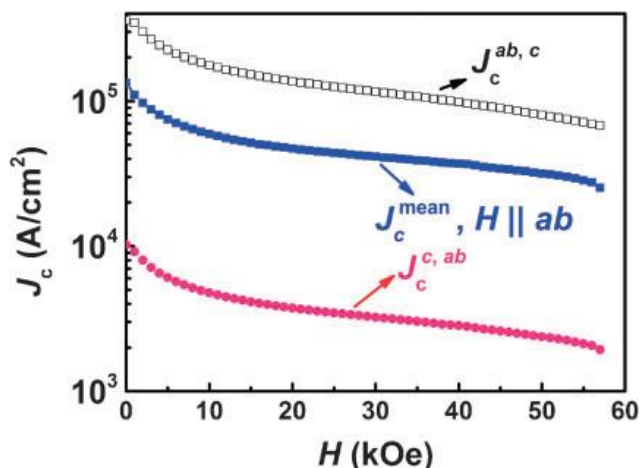


Fig5.35 $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{FeAs}_2$ 単結晶の J_c の磁場依存性(5 K)[127]

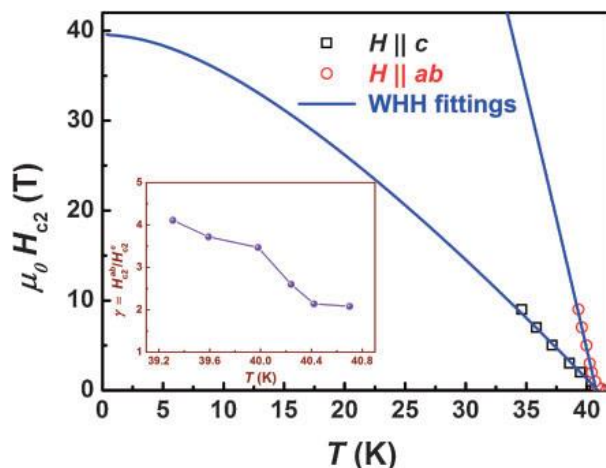


Fig5.36 $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{FeAs}_2$ 単結晶の H_{c2} の温度依存性[127]

Fig5.37, Fig5.38 には岡山大の研究グループから報告された P, Sb を微量ドーピングした (Ca,La)112 の超伝導特性を示した^[129, 130]。P, Sb ドーピングにより (Ca,La)FeAs₂ の T_c が上昇しており、Sb ドーピングの場合には最高で T_c は 47 K まで上昇している。P や Sb は As と同族の元素であるためキャリアはドーピングされておらず、化学的圧力効果により As-Fe-As 角が正四面体角に近づいたため T_c が上昇したと考察されている。

また Fig5.37 からは La のドーピング量が 15% 以下では Ca112 相が生成していないこと、および La ドーピング量の増加とともに伴い T_c が低下していることがわかる。La を増やしたことによりオーバードープ状態になるため T_c が低下したと考えることができるが、その場合本研究で行った Co ドーピングによる超伝導特性の改善に反することとなる。このことに対する説明としては、La ドーピング量の増加に伴う T_c の低下が、Ca サイトを置換することによる構造の歪みに由来している可能性や、Co ドーピングによる化学的圧力効果も T_c の上昇に寄与している可能性などが考えられる。

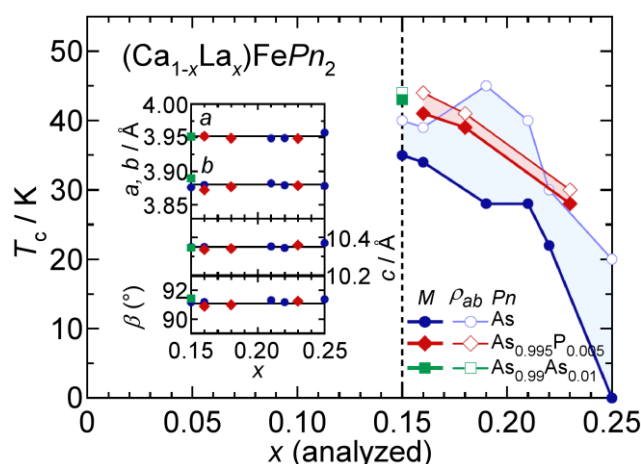


Fig5.37 (Ca,La)FeAs₂ 単結晶の電子相図^[129]

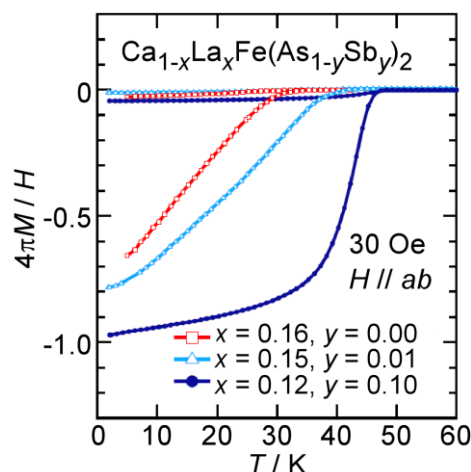


Fig5.38 (Ca_{1-x}La_x)Fe(As_{1-y}Sb_y)₂ 単結晶の磁化率の温度依存性^[130]

5.4 第5章まとめ

新規鉄系超伝導体 (Ca,Pr)FeAs₂ に対して高圧合成法を用いた試料作製や、遷移金属置換によるキャリアドーピングを行うことにより超伝導特性の改善に成功した。また Pr の代わりに La を持ちても Ca112 相を合成することに成功し、La、Co 共ドーピング試料は T_c 39 K 程度の鋭い超伝導転移を示していた。Fe サイトへのドーピングを行った鉄系超伝導体では、 T_c は低くなる傾向があるが、(Ca,RE)FeAs₂ では 30 K を超える高い T_c の超伝導を発現し、他の鉄系超伝導体とは大きく異なる物性を有していることが示唆された。

第 6 章 (Ca,RE)FeAs₂ の超伝導特性の RE 依存性

6.1 様々な RE をドーピングした(Ca,RE)FeAs₂ 相の合成

6.1.1 RE = Ce

Fig6.1, Fig6.2 に石英管内で合成した Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeAs₂ の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。RE = Ce とした場合でも Ca112 相を得ることに成功している。遷移金属をドーピングしていない試料では、ZFC, FC 曲線にわずかに開きがみられてはいるが、磁化率の挙動は常磁性的なものであった。それでも Co ドーピングにより $T_c = 32$ K, Ni ドーピングにより $T_c = 30$ K の超伝導が誘起されている。

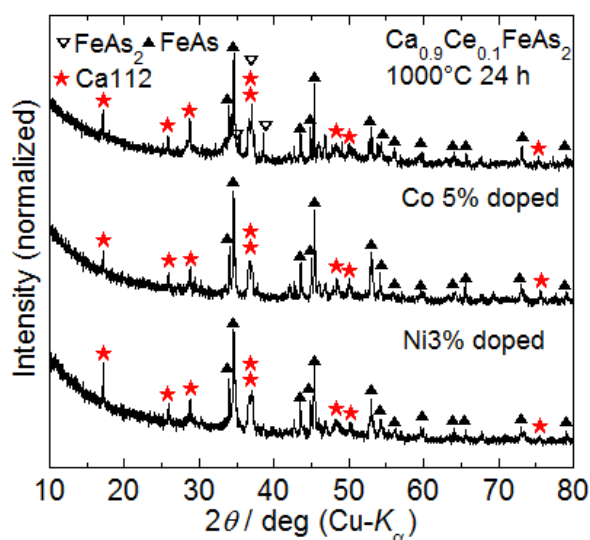


Fig6.1 石英管内で合成した Ca_{0.9}Ce_{0.1}(Fe,TM)As₂ の XRD パターン

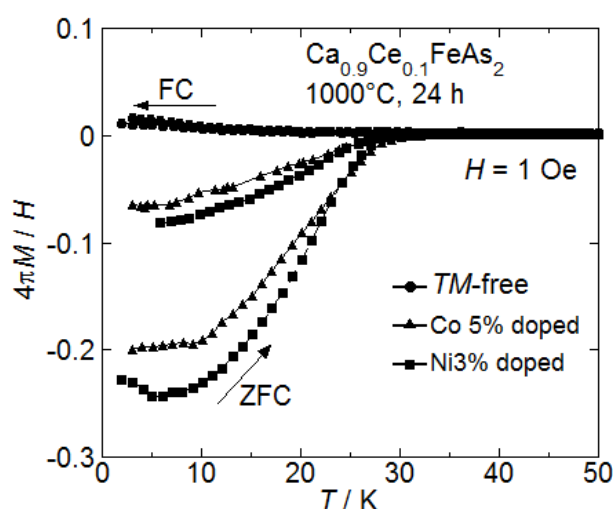


Fig6.2 石英管内で合成した Ca_{0.9}Ce_{0.1}(Fe,TM)As₂ の磁化率の温度依存性

Fig6.3, Fig6.4 には高压法により作製した Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeAs₂ の測定結果を示した。Pr ドーピング試料の場合と同様に、高压法を適用することにより、Ca112 相の XRD ピーク強度は大きくなっている。高压合成を行った試料においても Co, Ni ドーピングにより T_c が上昇していたが、Pr ドーピング試料と異なり遷移金属ドーピング試料の T_c は石英管内で合成した試料よりも低い値となっており、La, Pr ドーピング試料と比較しても低い値となっていた。

Ce ドーピング試料が低い T_c となった理由について調べるために、Fig6.5 に示した試料を用いて EDX による元素分析を行った。元素分析の結果は Table6.1 に示した。La ドーピング試料、Ce ドーピング試料ともに RE の実効置換量が仕込組成よりも大きくなっていたが、La は 14.6%, Ce の場合は 20.3% と、6% 程度濃度に違いがみられた。Ce は Ca とイオン半径が近いために固溶が進みやすくなっていたと考えられ、オーバードープ状態となってしまったために T_c が低くなってしまったと考えられる。また、Fig6.5 において dendrite (樹枝状晶) のようにみえている部分は、元素分析により FeAs 相であることがわかっている。

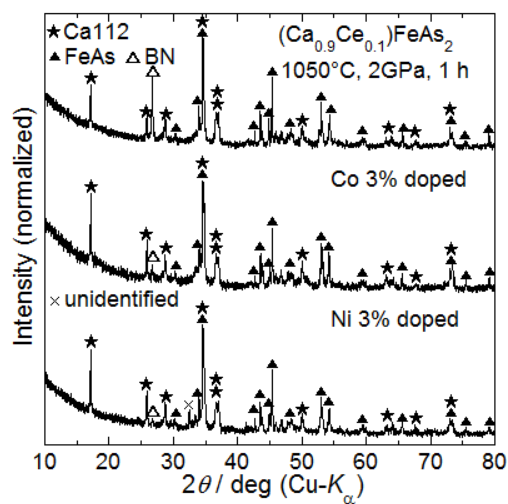


Fig6.3 高圧法により合成した $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{Fe},\text{TM})\text{As}_2$ の XRD パターン

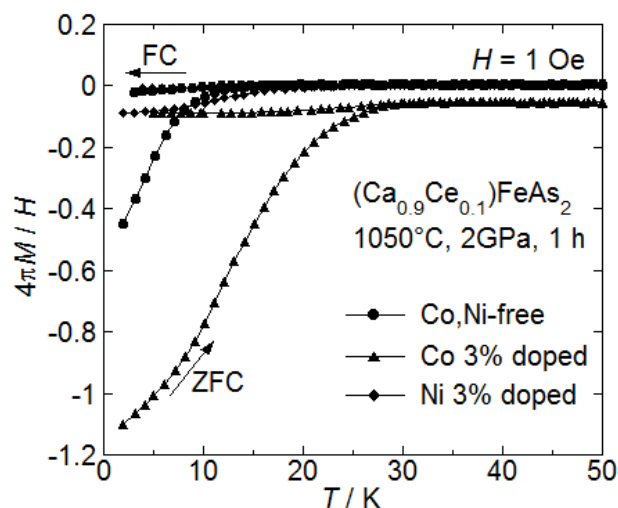


Fig6.4 高圧法により合成した $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{Fe},\text{TM})\text{As}_2$ の磁化率の温度依存性

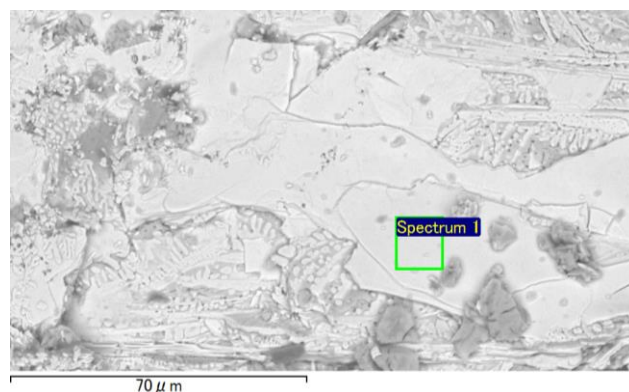
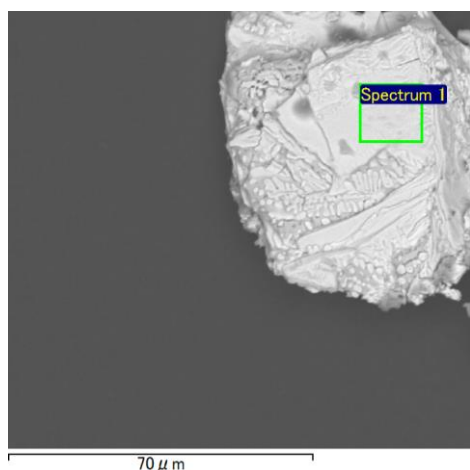


Fig6.5 EDX 測定に用いた多結晶試料の二次電子像
(左 $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{As}_2$, 右 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{As}_2$)

Table6.1 $(\text{Ca},\text{La})(\text{Fe},\text{Co})\text{As}_2$, $(\text{Ca},\text{La})(\text{Fe},\text{Co})\text{As}_2$ の元素分析の結果

Element	Atomic %	
	$(\text{Ca},\text{La})(\text{Fe},\text{Co})\text{As}_2$	$(\text{Ca},\text{Ce})(\text{Fe},\text{Co})\text{As}_2$
Ca	20.926	19.453
Fe	22.540	23.334
Co	0.651	0.961
As	52.305	51.299
La/Ce	3.577	4.954

Ce のオーバードープ状態を防ぐために、仕込みの Ce ドープ量を減らしての試料作製を行ったところ、Fig6.6 に示したように Ce 7.5% ドープ試料では T_c は 35 K まで上昇し、Pr, Co 共ドープ試料と同程度の値となっていた。なお、La, Pr ドープ試料については仕込みのドープ量を 7.5 % としても T_c の上昇はみられていない。

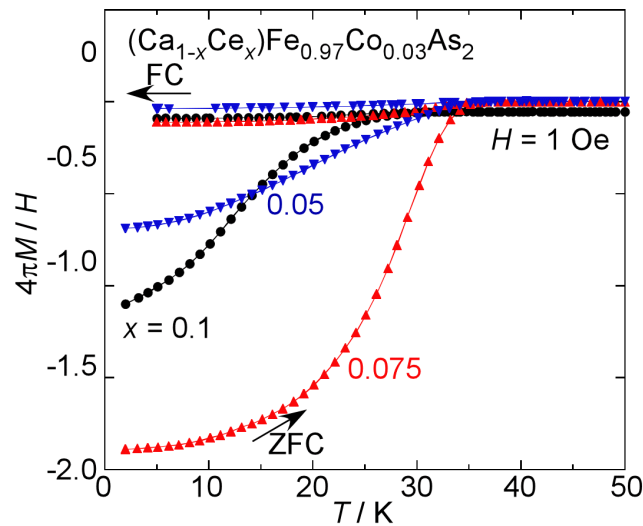


Fig6.6 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{As}_2$ の磁化率の温度依存性

6.1.2 RE = Nd

Fig6.7, Fig6.8 には仕込組成 $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeAs}_2$, 1000°C, 24 h 焼成の条件で作製した試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。 $\text{Ca}12$ 相の生成はみられてはいるが、 $\text{Ca}122$ 相も同時に生成しており、体積分率も小さい値となっていた。 $\text{Ca}122$ 相が生成してしまったのは、Nd のイオン半径は La, Ce, Pr と比べて小さく Ca サイトへの固溶が起きにくい状態となってしまったためと考えられる、

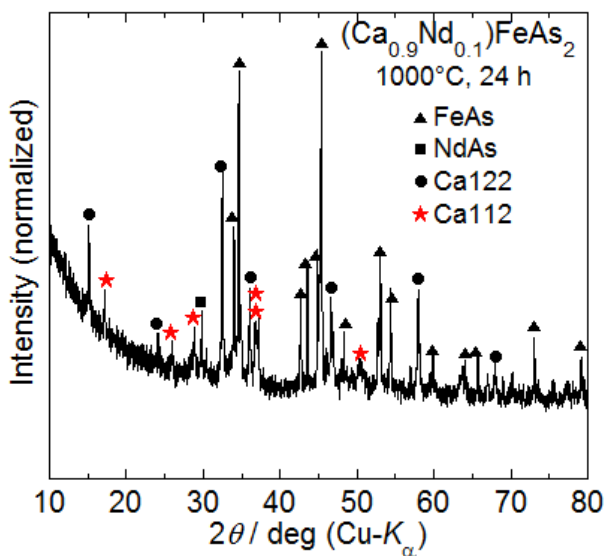


Fig6.7 $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeAs}_2$ の XRD パターン

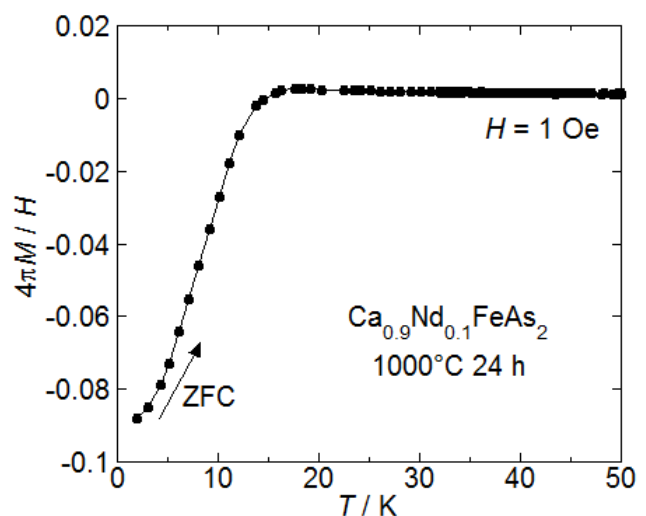


Fig6.8 $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeAs}_2$ の磁化率の温度依存性

それでも Fig6.9 に XRD パターンを示したように 2 GPa 下での合成を試みた試料では Ca112 相は生成せず、Fig6.10 のように体積分率も大きい値となっている。Co や Ni ドープによる T_c の上昇は (Ca,Nd)112 においても同様にみられている。

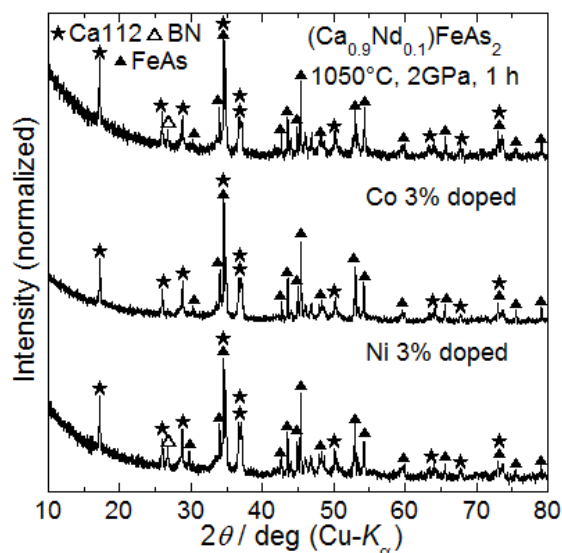


Fig6.9 高压法で作製した (Ca,Nd)112 の XRD パターン

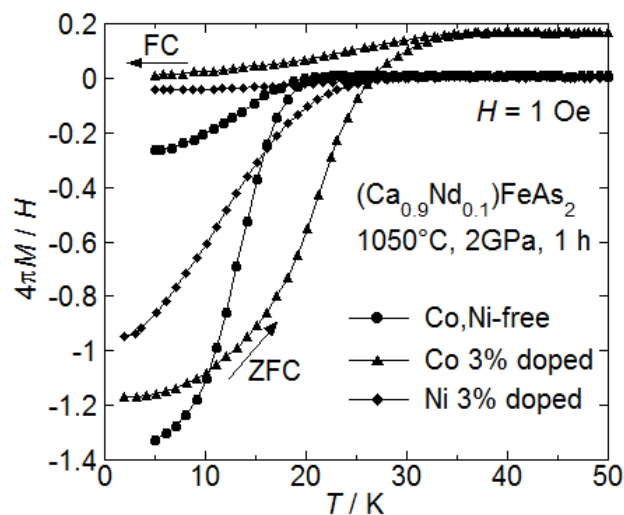


Fig6.10 高压法で作製した (Ca,Nd)112 の 磁化率の温度依存性

6.1.3 RE = Sm

Nd よりもさらにイオン半径が小さい Sm を用いた場合には、石英管内での合成では Ca112 相を得ることが出来なかったが、Fig6.11 に示したように高压法を用いることで Ca112 相を合成することに成功した。Fig6.12 に示したように超伝導転移も確認でき、 T_c は Nd ドープ試料よりもわずかに低い値であった。

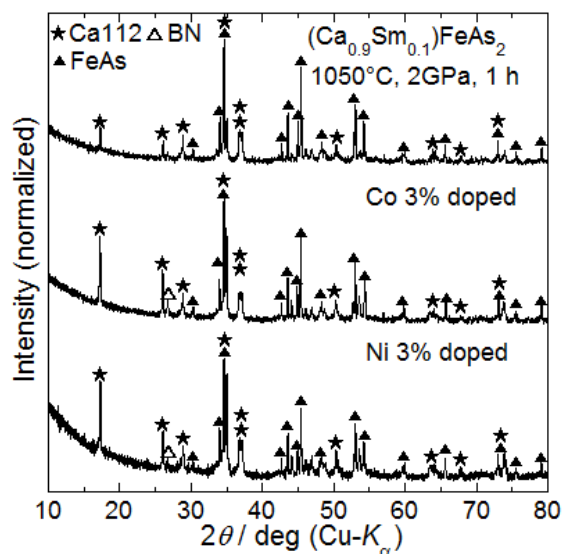


Fig6.11 高压法で作製した (Ca,Sm)112 の XRD パターン

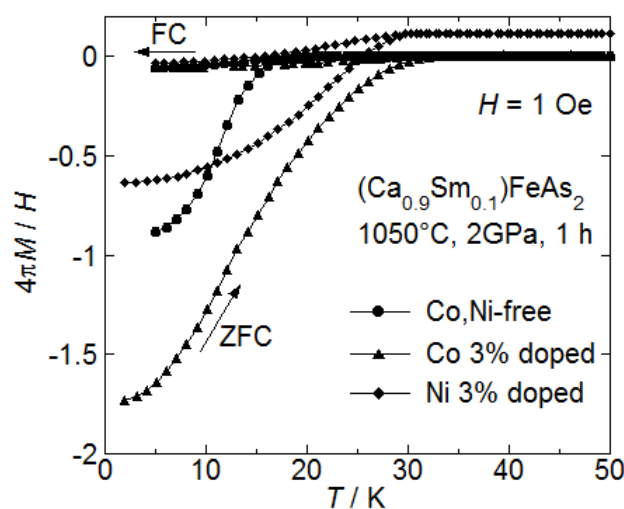


Fig6.12 高压法で作製した (Ca,Sm)112 の 磁化率の温度依存性

6.1.4 RE = Eu

Fig6.13 には高压法を用いて作製した(Ca,Eu)112 試料の XRD パターンを示す。Eu は Sm よりもさらにイオン半径が小さいことを考慮して、Ca サイトへの固溶を促進させるために 1200°C での焼成を行い、Ca112 相を合成することに成功した。Fig6.14 に磁化測定の結果を示したように Eu ドープ試料においても超伝導転移は観測されていたが、Co ドープ試料と比較してみると Sm ドープ試料の T_c よりも 10 K 程度低い値となっていた。Ce のように Ca サイトへの固溶量が他の RE よりも多くなっているとは考えにくく、Eu ドープ試料の低 T_c には別の理由があると考えられる。この考察については、6.2 節にて詳しく行う。

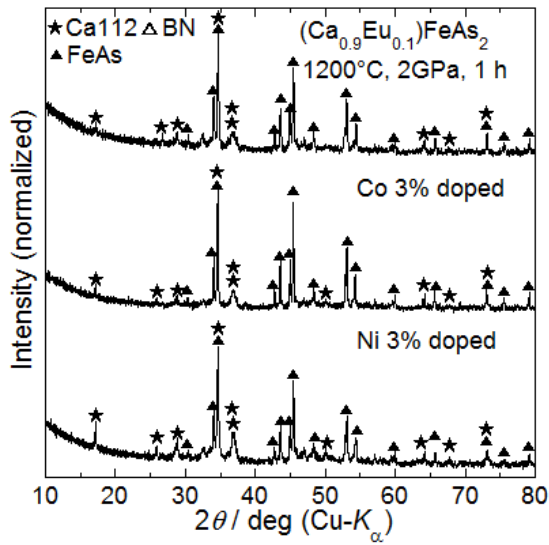


Fig6.13 高压法で作製した(Ca,Eu)112 の XRD パターン

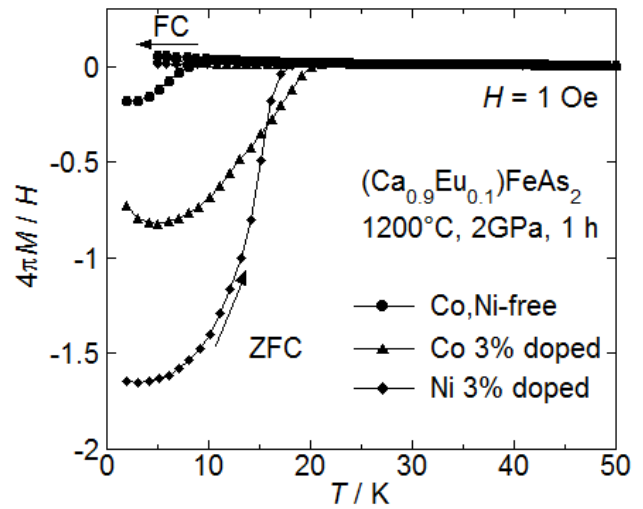


Fig6.14 高压法で作製した(Ca,Eu)112 の 磁化率の温度依存性

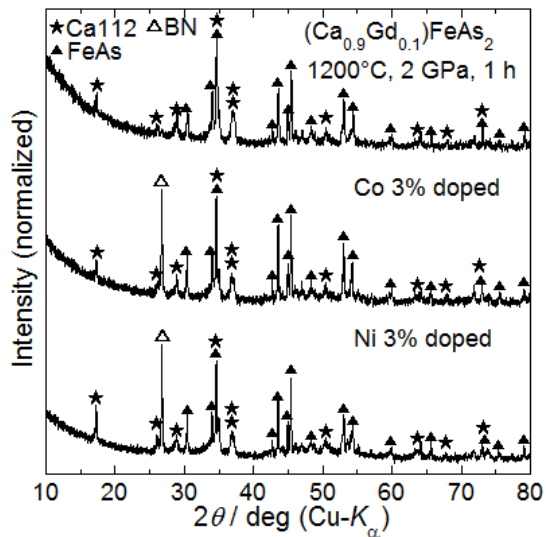


Fig6.15 高压法で作製した(Ca,Gd)112 の XRD パターン

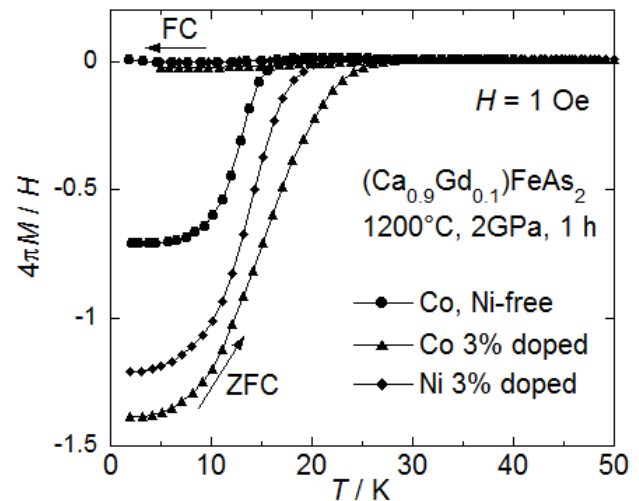


Fig6.16 高压法で作製した(Ca,Gd)112 の 磁化率の温度依存性

6.1.5 RE = Gd

Fig6.15, Fig6.16には高压下で合成した(Ca,Gd)112のXRDパターンと磁化率の温度依存性を示した。ノンドーピング試料、Co, Ni ドーピング試料いずれにおいてもCa112相のピークが観測されている。 T_c はEu ドーピング試料よりも高く、Sm ドーピングしようと比較するとわずかに低い値であった。この結果から、Eu ドーピング試料の低 T_c はRE イオン半径が小さいことに由来するのではないことがわかる。

6.1.6 RE = Tb, Dy, Ho

Fig6.17にRE = Tb, DyとしてCa112相の合成をここおみた試料のXRDパターンを示した。Tb ドーピングの場合には、2 GPa の合成ではCa112相のピークが非常に弱かったため、Co ドーピング試料は3 GPaでの合成によりCa112相を得ている。Dy ドーピングの場合には3 GPaでの合成によりCa112相のメインピーク(37°付近)とみられるピークが観測されているが、強度は非常に弱く、その他のピークも観測されていないことからCa112相はほとんど生成していないと考えられる。Fig6.18にはこれらの試料の磁化率の温度依存性を示したが、Tb ドーピング試料では超伝導転移が確認できているが、Dy ドーピング試料は常磁性的な挙動を示しており、Ca112相がほとんど存在していないことがわかる。

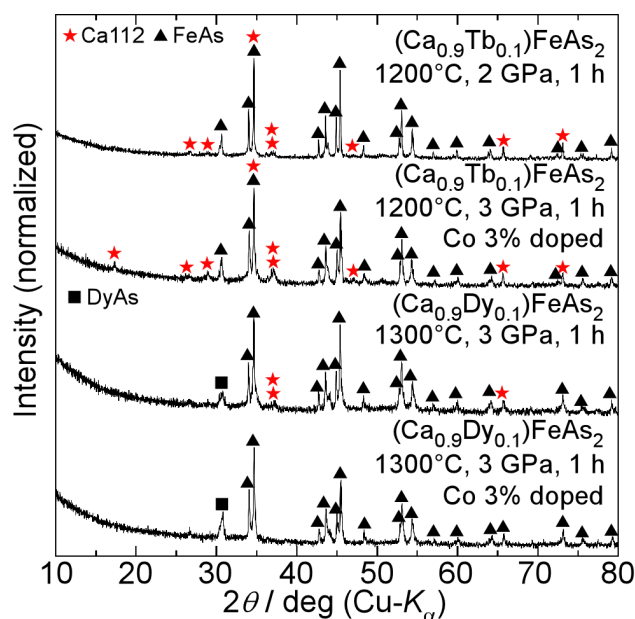


Fig6.17 高压法で作製した(Ca,Tb)112, (Ca,Dy)のXRDパターン

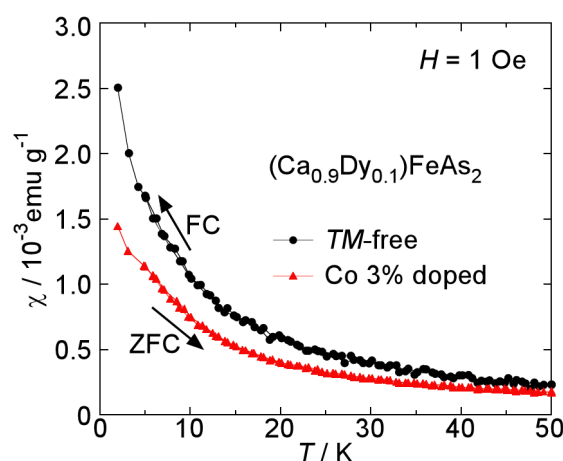
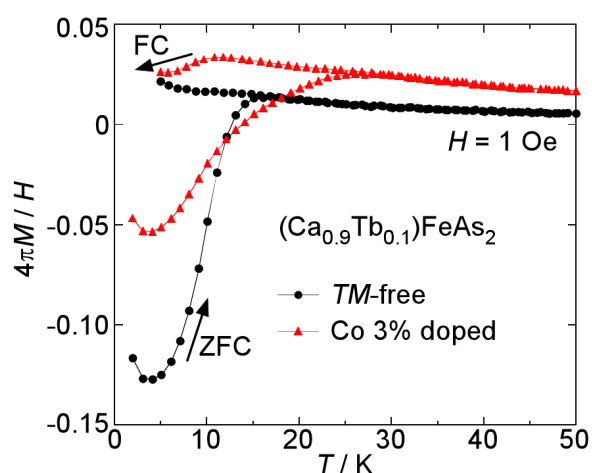


Fig6.18 高压法で作製した(Ca,Tb)112, (Ca,Dy)の磁化率の温度依存性

Fig6.19, Fig6.20 には仕込組成を $(\text{Ca}_{0.85}\text{Ho}_{0.15})\text{FeAs}_2$ とし、3 GPa, 4 GPa 下での焼成を行った多結晶試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。HoAs, FeAs, FeAs_2 相のピークのみが観測され、磁化率も常磁性的な挙動を示しており、Ca112 相が生成していないことがわかる。さらに高い圧力下での合成により Dy や Ho などの重希土類元素を用いても Ca112 相を得られる可能性は否定できないが、合成は困難であると考えられる。

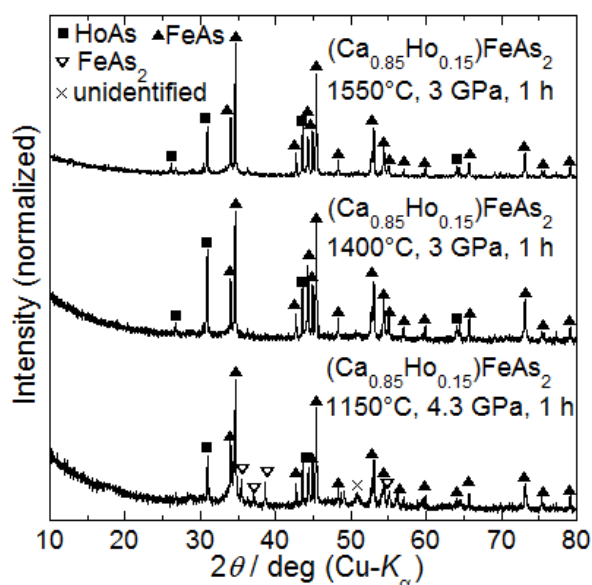


Fig6.19 (Ca,Ho)112 の合成を試みた多結晶試料の XRD パターン

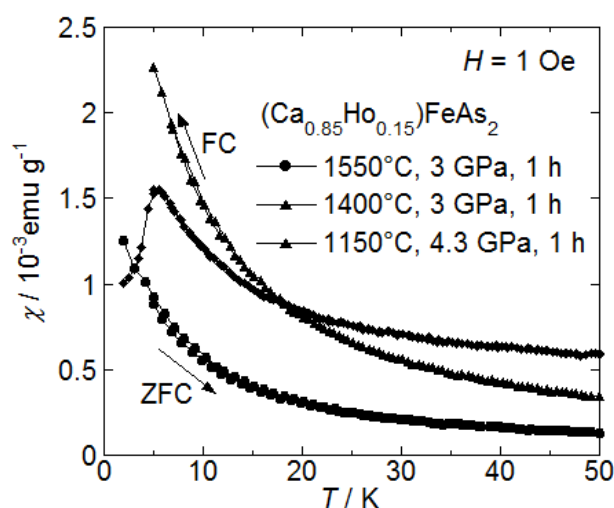


Fig6.20 (Ca,Ho)112 の合成を試みた多結晶試料の磁化率の温度依存性

6.2 (Ca,RE)FeAs₂ の T_c , Fe 面間隔距離の RE 依存性

6.1 節のように、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb を用いての (Ca,RE)112 相の合成に成功し、超伝導を発現することを確認できている。合成に成功した (Ca,RE)FeAs₂ の T_c 、及び XRD パターンから見積もった鉄面間隔距離($d_{\text{Fe-Fe}}$)をそれぞれ Fig6.21, Fig6.22 に示した。

Fig6.21 の仕込みの RE ドープ量を 15% として作製した試料の T_c は共同研究者である Alberto Sala 氏によって提供されたデータである^[131]。RE ドープ量を 10% とした試料と比較すると T_c は低い値となっている。元素分析により、RE の実効ドープ量は La の場合では 25% と仕込組成の濃度よりも高くなっていることがわかっており、RE15% ドープ試料の T_c が低いのはオーバードープ状態となっているためである。

RE の種類を問わずに、Co, Ni をドープすることにより T_c が上昇し、 T_c は RE^{3+} のイオン半径の縮小に伴い低くなる傾向がみられている。Ce ドープ試料は傾向から外れた低い T_c となっていたが、6.1.1 節で述べたように仕込みの Ce ドープ量を少なくすることで T_c は Pr ドープ試料と同程度まで上昇している。

RE は基本的には+3 価のイオンとなるが、一部の希土類元素には 3 価以外の価数を取る場合もある。例えば Ce の場合には+4 価の価数を取ることが可能となっている。 $(Ca,Ce)112$ の T_c が低い理由として 4 価の Ce がドーピングされている可能性も考えられたが、Fig6.22 から $(Ca,Ce)112$ の d_{Fe-Fe} は $(Ca,La)112$, $(Ca,Pr)112$ の中間の値をとっていることから、イオン半径が小さい Ce^{4+} としては存在していないと判断できる。一方 $(Ca,Eu)112$ の場合には T_c が低いだけでなく Fe 面間距離も、 $La \sim Sm$, Gd ドープ試料の間にみられていた RE^{3+} イオン半径の収縮に伴い d_{Fe-Fe} が短くなるという傾向から外れた大きい値となっていた。このことから $(Ca,Eu)112$ にはイオン半径の大きい Eu^{2+} がドーピングされているため T_c が低くなっていると考えられる (Eu^{2+} : 1.25 Å, Eu^{3+} : 1.07 Å)。しかし、 Eu^{3+} が存在しないとすると Ca サイトを置換してもキャリアがドーピングされないため T_c は低いが高超伝導を発現していることと矛盾してします。また La^{3+} のイオン半径は 1.16 Å と Eu^{2+} のイオン半径よりも小さいが、 $(Ca,Eu)112$ の d_{Fe-Fe} は $(Ca,La)112$ よりも小さくなっている。これらのことから $(Ca,Eu)112$ には 2 価と 3 価のイオンが共存していると考えられる。

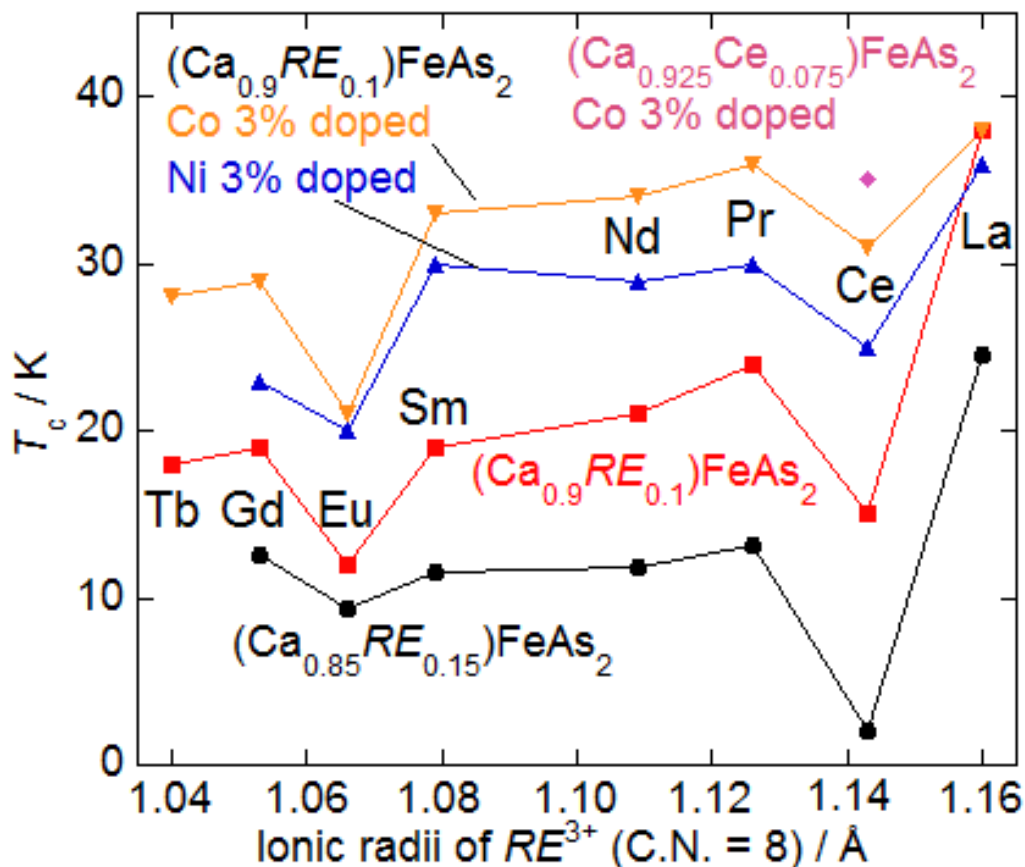


Fig6.21 様々な条件で作製した $(Ca,RE)112$ の T_c の RE^{3+} イオン半径依存性

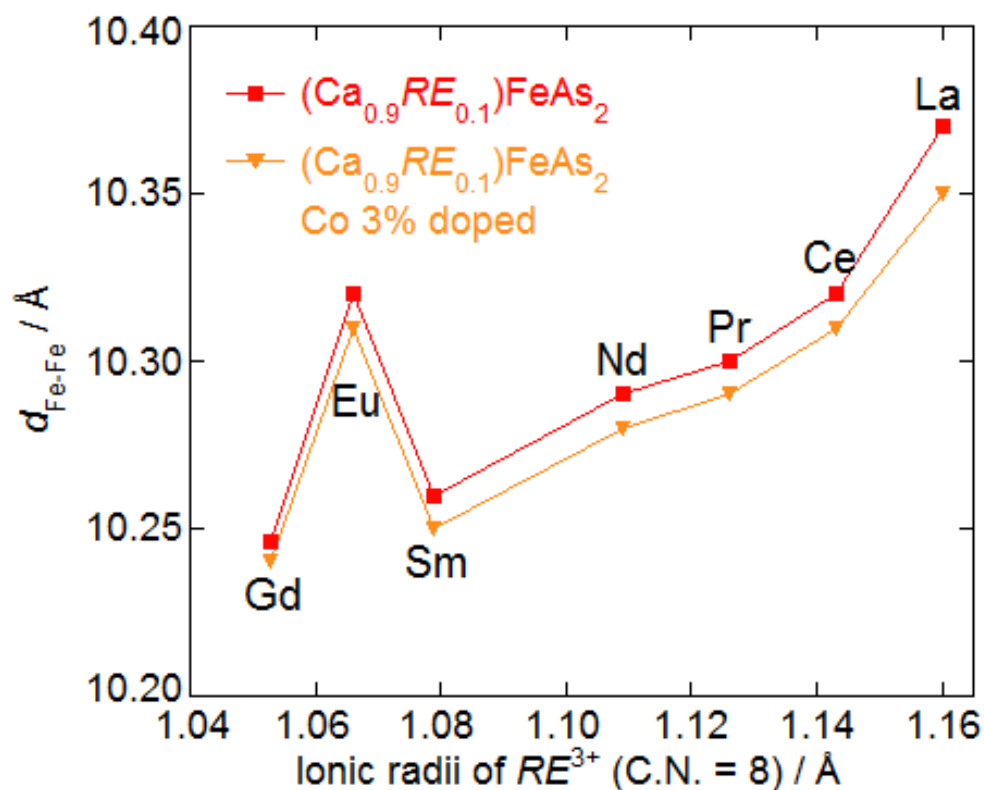


Fig6.22 様々な条件で作製した $(\text{Ca},\text{RE})\text{FeAs}_2$ の鉄面間隔距離の RE^{3+} イオン半径依存性

Eu が導入された鉄系超伝導体としては EuFe_2As_2 が存在する。 EuFe_2As_2 の存在自体は 1978 年に Marchand らが報告していたが^[132]、超伝導特性について調べられたのは鉄系超伝導体が報告されて以降であった。Fig6.23 に示したように EuFe_2As_2 は圧力印加により超伝導を発現することが報告されている^[133]。第 1 章で述べたように鉄系超伝導体では圧力印加により構造相転移を抑制することで超伝導が誘起されることが知られているが、 EuFe_2As_2 の場合には Eu の価数の変化が影響していることも考えられる。Fig6.24, Fig6.25 には共鳴非弾性 X 線散乱法 (Resonant Inelastic X-ray-Scattering: RIXS)、および部分蛍光収量法 (Partial Fluorescence Yield: PFY) により測定された、X 線吸収スペクトルと、測定結果から計算された Eu の価数の圧力依存性を示した^[134]。圧力を印加することにより Eu^{2+} が Eu^{3+} に変化していき平均価数が大きくなっていることがわかる。

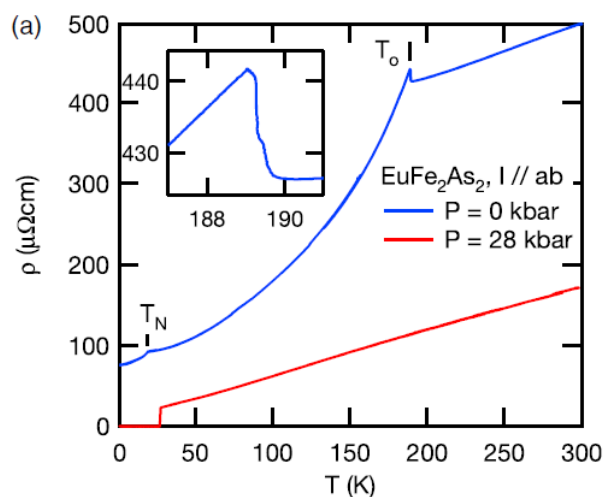


Fig6.23 EuFe_2As_2 の電気抵抗率の温度依存性
[133]

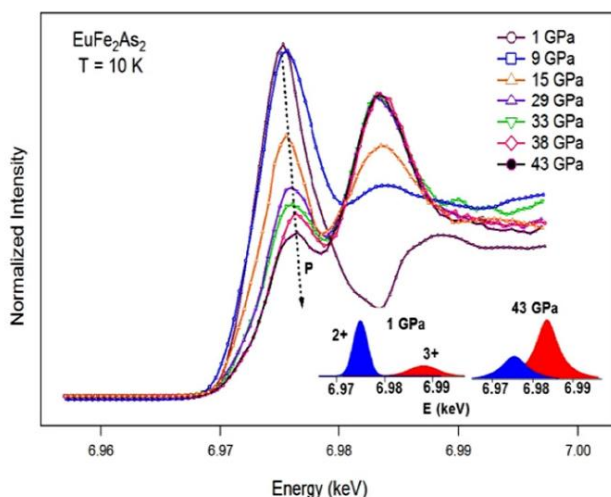


Fig6.24 PFY 法により測定された EuFe_2As_2 の X 線吸収スペクトルの圧力依存性[134]

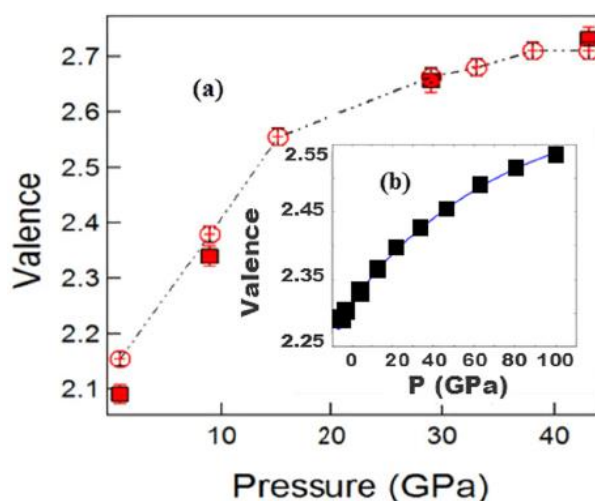


Fig6.25 EuFe_2As_2 の Eu の価数の圧力依存性[134]

Fig6.26, Fig6.27 には鉄系超伝導体の Ca サイトに RE をドーブした例として $(\text{Ca},\text{RE})_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ の T_c と格子定数の RE 依存性を示した^[135]。 $(\text{Ca},\text{RE})_{112}$ と同様に La ドープ試料が最も T_c が高く、RE イオン半径の縮小に伴い T_c と格子定数が小さくなっていることがわかる。ところが $(\text{Ca},\text{RE})_{112}$ の場合と異なり、Eu をドーブした $(\text{Ca},\text{RE})_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ では超伝導を発現しておらず、格子定数も La ドープ試料よりも Eu ドープ試料の方が大きくなっている。以上のことから $(\text{Ca},\text{RE})_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 中では Eu は 2 価のイオンのみが存在すると予想され、磁化測定によっても Eu^{3+} が存在しないことが示されている。

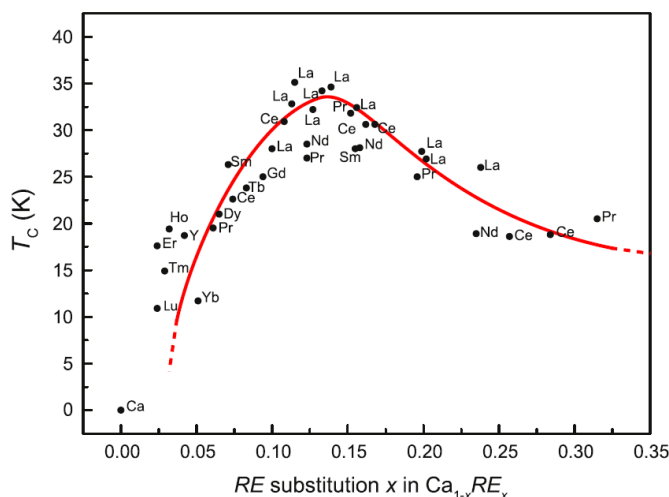


Fig6.26 $(\text{Ca},\text{RE})_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ の T_c の RE, ドープ量依存性[135]

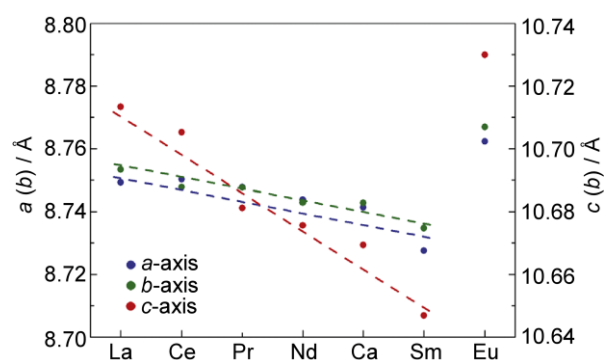


Fig6.27 $(\text{Ca},\text{RE})_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ の格子定数の RE 依存性[135]

Fig6.22 からは $d_{\text{Fe-Fe}}$ が Co ドープによって短縮していることもわかる。Fig6.28, Fig6.29 には LaFeAsO に対して Co をドープした場合の電気抵抗率、格子定数の変化の様子を示したが、Co ドープ量が増えるに従い電気抵抗率が低下し、 c 軸長も短くなっている^[136]。Co ドープによる c 軸長の短縮は、電子がドープされたために層間の引力が強くなるためだと考えられており、 $(\text{Ca},\text{RE})112$ においても同様な変化がみられていることから、他の鉄系超伝導体と同様に Co が電子ドープ源となっていると考えることが出来る。

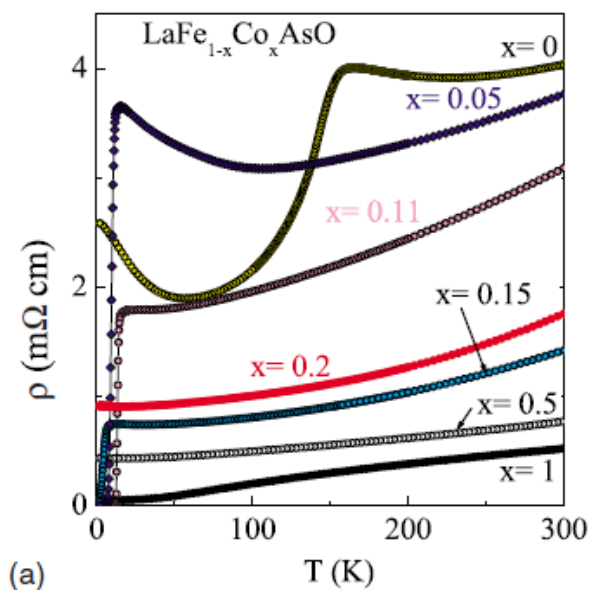


Fig6.28 LaFeAsO の電気抵抗率の Co ドープ量依存性^[136]

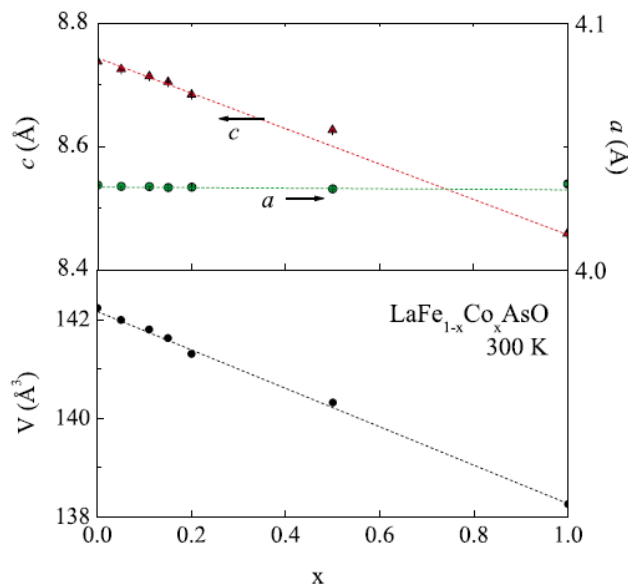


Fig6.29 LaFeAsO の格子定数の Co ドープ量依存性^[136]

6.3 第 6 章まとめ

高压法を用いることにより La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb を用いて $(\text{Ca},\text{RE})112$ 相を合成できることを明らかにした。 $(\text{Ca},\text{La})112$, $(\text{Ca},\text{Pr})112$ の場合と同様にすべての試料において Co や Ni ドープにより超伝導特性が向上することがわかった。また、鉄面間距離が短縮していることから、他の鉄系超伝導体と同様に Co ドープの効果は電子がドープされたことによるものであることが明らかになった。 RE^{3+} のイオン半径の違いにより T_c や $d_{\text{Fe-Fe}}$ は系統的に変化していたが、Eu ドープ試料は 2 価、3 価のイオンが共存するために傾向から外れた物性を示すことがわかった。

第7章 (Ca,RE)FeAs₂ 単相試料作製法の検討

7.1 仕込組成の検討

7.1.1 Fe, As 欠損組成からの試料作製

高压合成法の適用や遷移金属ドーピングにより(Ca,RE)112が高 T_c のバルク超伝導を発現することを明らかにできたが、単相の(Ca,RE)112多結晶試料を合成することはできておらず、特にFeAs相はすべての試料に含まれていた。そこでFeAs相の生成を抑制することで(Ca,RE)112相の生成量を増加させることが出来るのではないかと考え、定比組成からFe, Asを欠損させた組成からの試料作製を試みた。Fig7.1とFig7.2に仕込組成を(Ca_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.97}Co_{0.03})_{1-x}As_{2(1-x)}とし、1050°C, 2 GPa, 1 hの条件で作製した試料のXRDパターンと磁化率の温度依存性を示した。Fe, As欠損組成から作製した試料では、Ca122相の生成がみられたが、欠損量を20%とした試料では(Ca,La)112相のピーク強度が強くなっていることから、欠損組成の導入が生成量の増加に対して効果があるとわかる。Ca122の生成量が多い $x = 0.1, 0.3, 0.4$ の試料では T_c は低い値となっていたが、 $x = 0.2$ とした試料では40 Kと定比組成から作製した試料よりもわずかに高い T_c を有していた。

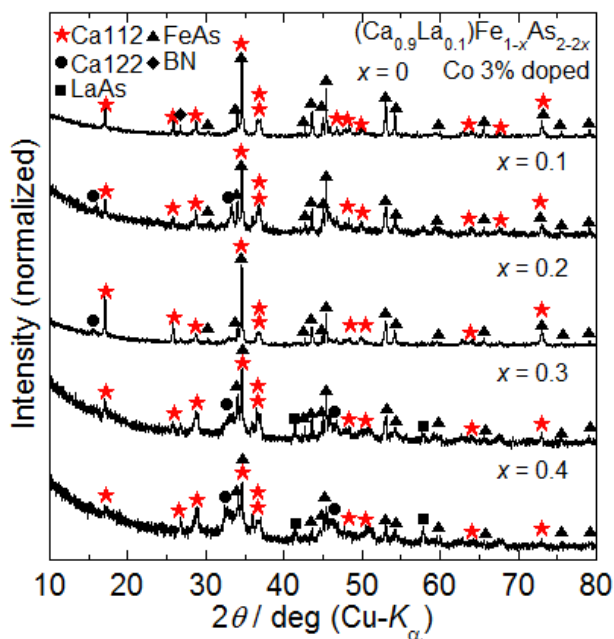


Fig7.1 Fe, As 欠損組成から作製した(Ca,La)112多結晶試料のXRDパターン

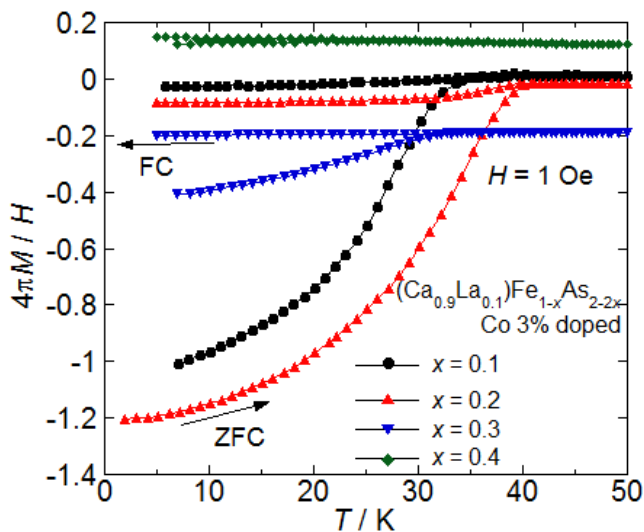


Fig7.2 Fe, As 欠損組成から作製した(Ca,La)112多結晶試料の磁化率の温度依存性

7.1.2 Fe のみを欠損させた組成からの試料作製

Fe, As を 20% 欠損させた組成から作製した試料は T_c は高いが不純物として Ca122 相を含んでいた。Ca122 相の生成を抑制することが出来ればさらなる特性の向上が見込めると考え、仕込組成を Fe のみを欠損した組成とし、Fe と As の組成比を 1:1 から大きくずらした条件での試料作製を試みた。作製した試料の XRD パターンと超伝導特性を Fig7.3, Fig7.4 に示す。意図したように Ca122 相の生成を抑制することには成功したが、新たに FeAs₂ 相が不純物として生成していた。それでも T_c は 41 K となっており、本研究で作製した試料の中で最も高い転移温度を示していた。

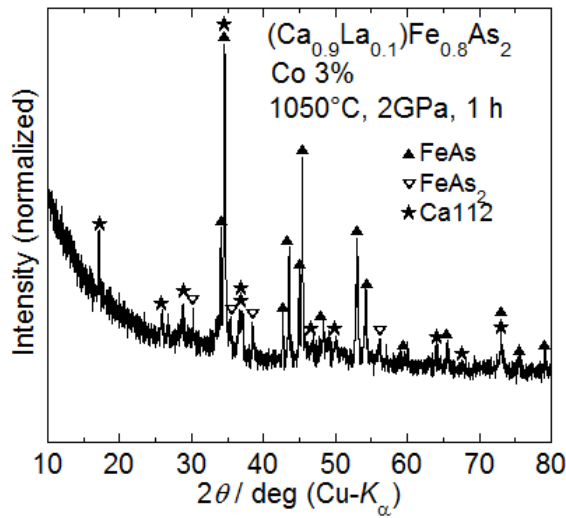


Fig7.3 Fe 欠損組成から作製した(Ca,La)112 多結晶試料の XRD パターン

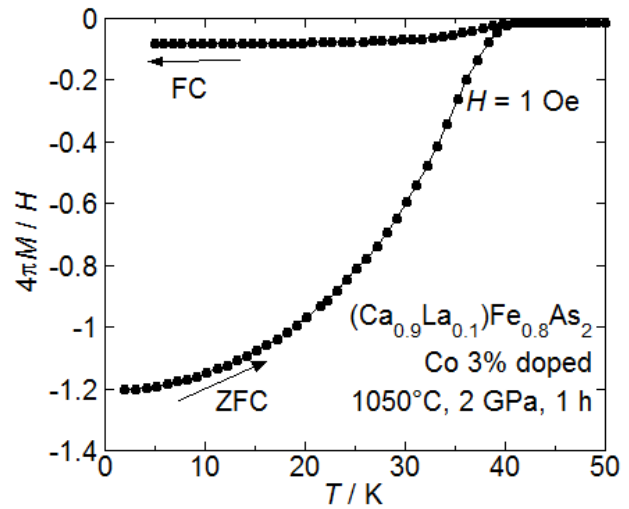


Fig7.4 Fe 欠損組成から作製した(Ca,La)112 多結晶試料の磁化率の温度依存性

7.2 高濃度 RE ドープ(Ca,RE)112 試料の作製

7.2.1 仕込みの RE 濃度を大きくしての試料作製

これまでに様々合成条件において(Ca,RE)112 多結晶試料の合成を行ってきたが、すべての試料に FeAs 相が含まれており単相試料を得ることは出来ていない。この理由としては-1 価と-3 価の As が共存しているため(Ca,RE)112 相が安定して存在できる条件が非常に狭い範囲にしかないことが考えられ、最適な合成条件を適用することにより単相試料を得られる可能性がある。しかし大気中や水中で保存しても(Ca,RE)112 相が分解していないことから、化学的な安定性は高いことはわかっており、単相試料が得られない別の理由があることも考えられる。

これまでの仮定では CaFeAs₂ の Ca²⁺ サイトに対して RE³⁺ が置換し、キャリアがドープされることによって超伝導が発現しているとしてきた。しかし CaFeAs₂ を合成するには 15% 程度以上の RE が Ca サイトに置換される必要があることがわかっており、仮想的な母物質 CaFeAs₂ を合成することが出来ていないため、この仮説が正しいものであるかについては定かでないという問題がある。

そこで新たな仮説として、 $(\text{Ca},\text{RE})\text{FeAs}_2$ 超伝導体の母相はこれまでオーバードープ領域と考えていた RE の濃度が高い相であり、 RE サイトへの Ca 置換によるキャリアドーピングにより超伝導が発現しているのではないかと考えた。 RE 濃度が 15% 以下では $(\text{Ca},\text{RE})112$ 相が得られていないことは、 RE サイトへの Ca 置換量が増加したため構造の歪みが大きくなってしまったためと考えることもできる。

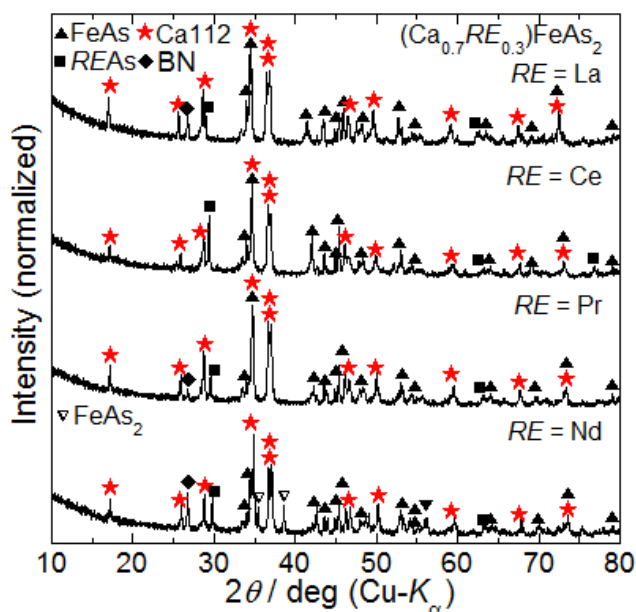


Fig7.5 仕込みの $\text{RE}(\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})$ ドープ量を 30% として作製した $(\text{Ca}, \text{RE})112$ 多結晶試料の XRD パターン

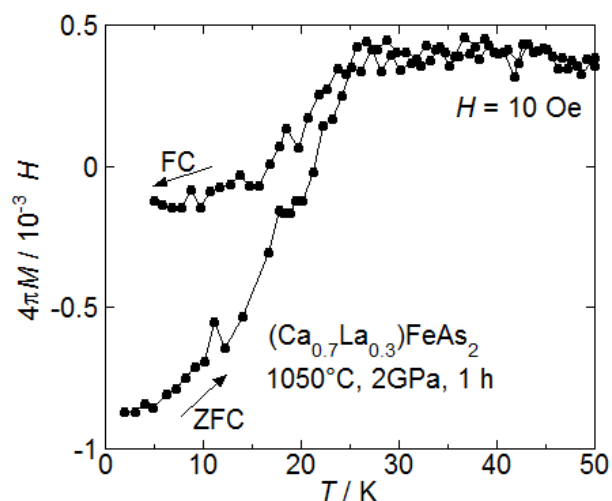


Fig7.6 $(\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3})112$ の磁化率の温度依存性

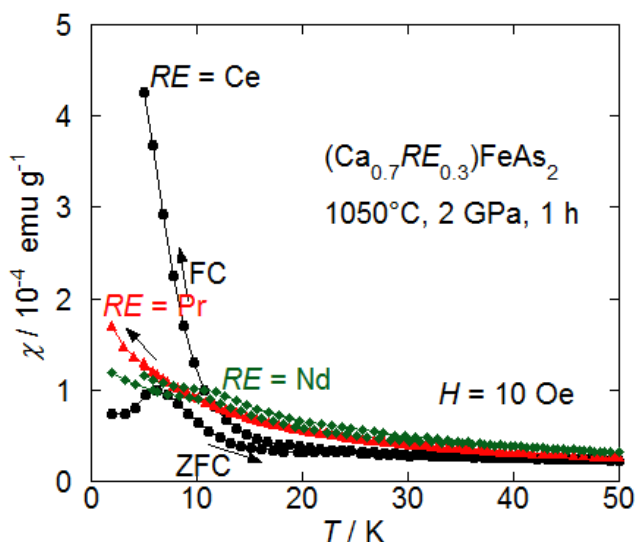


Fig7.7 $(\text{Ca}_{0.7}\text{RE}_{0.3})112$ の磁化率の温度依存性 ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

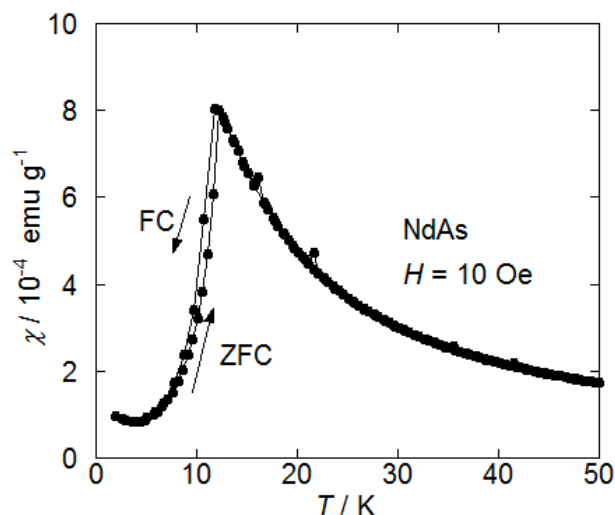


Fig7.8 NdAs の磁化率の温度依存性

上記のよう仮説の妥当性を確かめるために、仕込みの RE 濃度を Ca に対して 30% としての試料作製を行った。作製した試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を Fig7.5, Fig7.6, Fig7.7 に示した。 $2\theta = 37^\circ$ 付近の $(Ca, RE)112$ 相のメインピークが強く観測されており、 $(Ca, RE)112$ 相を主相とする多結晶試料を作製することに成功した。これらの磁気か率測定を行ったところ、La30% ドープ試料は非常に弱い反磁性を示し、Ce, Pr, Nd30% ドープ試料は常磁性的な挙動を示していた。Ce, Pr ドープ試料の $10^\circ C$ 付近の低温領域において磁化率の挙動に転移がみられているが、これは Fig7.8 に示したように $REAs$ 相の磁性を反映したものだと考えられる。

仕込みの非超伝導の $(Ca, La)112$ がどのような物性を有しているかを調べるため、仕込みの La ドープ量を 35, 40% としての試料作製を試みた。Fig7.9, Fig7.10 に作製した試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示す。いずれの試料でも $(Ca, La)112$ 相の強い回折ピークが観測され、磁化率の挙動からは超伝導相が存在していないことが示唆された。La ドープ量が 35% の試料では 130 K 付近に転移がみられていた。この転移が $(Ca, La)112$ 相のものであるかは定かではないが、仮に $(Ca, La)112$ に由来するものだとすると 130 K 付近で、構造相転移や磁気転移を起こしていることが考えられる。

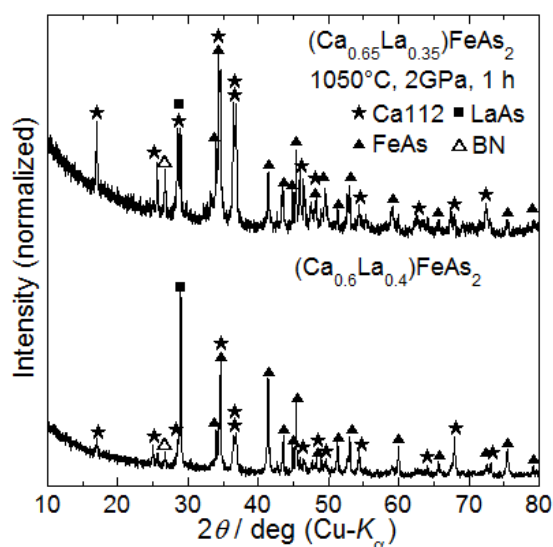


Fig7.9 $(Ca_{1-x}La_x)112$ ($x = 0.35, 0.4$) の XRD パターン

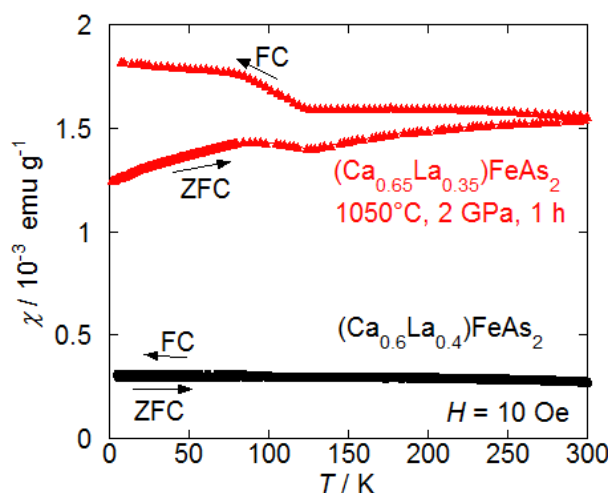


Fig7.10 $(Ca_{1-x}La_x)112$ ($x = 0.35, 0.4$) の磁化率の温度依存性

Fig7.10 に示したように仕込みの La ドープ量を増やすことによって超伝導を発現しないオーバードープ状態を達成することができたが、仕込組成では印加圧力を大きくすることで La の実効ドープ量を増加させることができる可能性も考え試料作製を行った。Fig7.11, Fig7.12 には 4.3 GPa 下で合成を行った試料の特性を示した。仕込みの La ドープ量を 20% としても、超伝導転移を示さない試料を作製することに成功しており、高い圧力を用いることで RE の実効置換量を増加させられることがわかった。

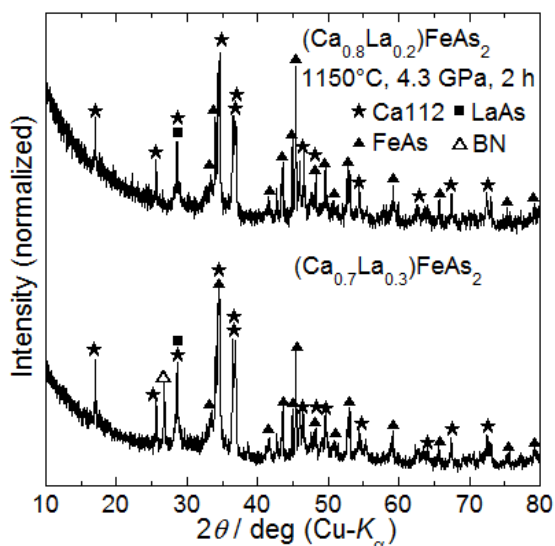


Fig7.11 4.3 GPa 下で合成した $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)112$ ($x = 0.2, 0.3$)の XRD パターン

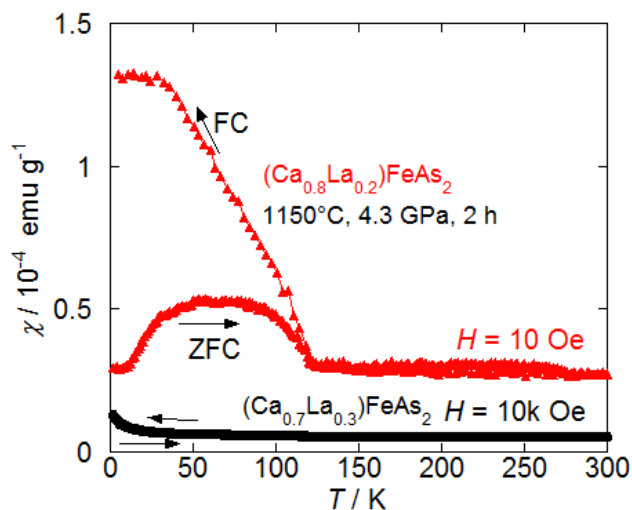


Fig7.12 4.3 GPa 下で合成した $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)112$ ($x = 0.2, 0.3$)の磁化率の温度依存性

La ドープ試料との比較のため、様々な Nd ドープ量の試料を作製した。Nd ドープ量を 40%とした試料では $(\text{Ca},\text{Nd})112$ 相の生成量は少なくなっていた。La ドープ試料とは異なり、仕込みの Nd ドープ量が 20%と少なくとも超伝導転移は示していなかった。Nd ドープ試料の場合には不純物として FeAs_2 相も生成していたが、 FeAs 欠損組成から試料作製を行うことにより、不純物相の生成量を低減することが出来ている。

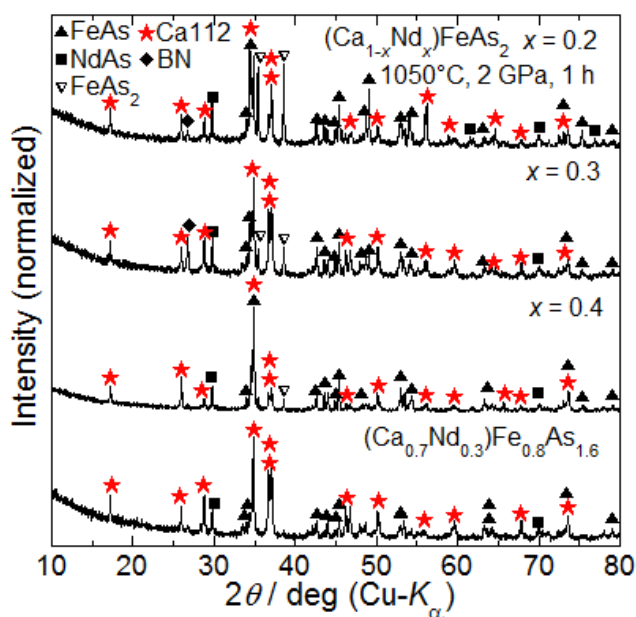


Fig7.13 様々な条件で作製した高濃度 Nd ドープ試料の XRD パターン

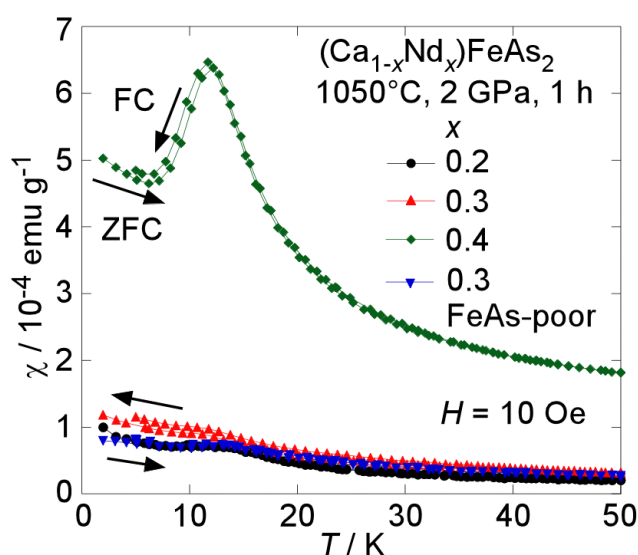


Fig7.14 様々な条件で作製した高濃度 Nd ドープ試料の磁化率の温度依存性

また、仕込みの Nd ドープ量を 30% とし、FeAs 欠損組成から作製した不純物相が少ない試料を純水に浸漬させることにより、Fig7.15 に示したように単相に近い試料を得ることに成功している。

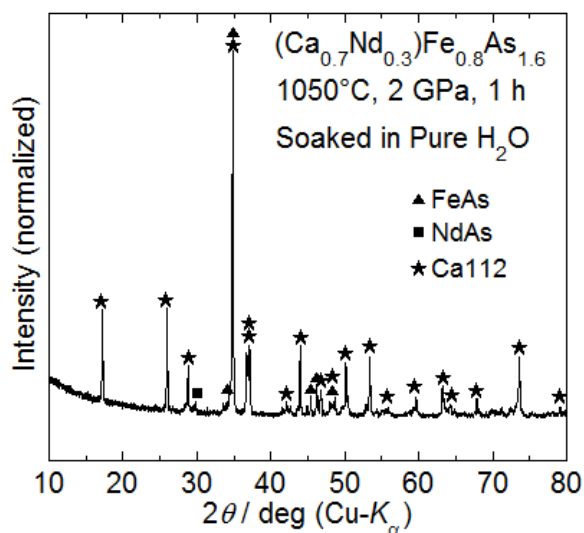


Fig7.15 純水に浸漬させた $(\text{Ca}_{0.7}\text{Nd}_{0.3})\text{FeAs}_2$ の XRD パターン

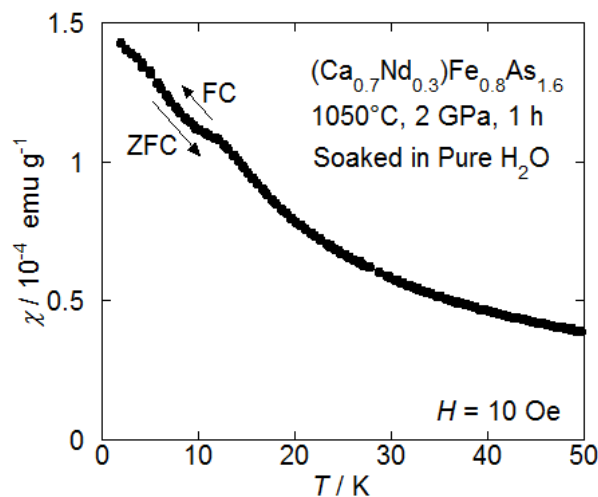


Fig7.16 純水に浸漬させた $(\text{Ca}_{0.7}\text{Nd}_{0.3})\text{FeAs}_2$ の磁化率の温度依存性

7.2.2 高濃度 RE ドープ $(\text{Ca},\text{RE})\text{112}$ 相の超伝導化の試み。

仕込みの RE 濃度を大きくすることにより $(\text{Ca},\text{RE})\text{112}$ の生成量が大きく増加したことから、RE 濃度が大きい領域が母相となっている可能性があることが示された。Fig7.17 にはカリフォルニア大学の Jiang らから報告された Co ドープ $(\text{Ca},\text{La})\text{112}$ の電子相図を示した^[137]。Jiang らは非超伝導である $(\text{Ca}_{0.73}\text{La}_{0.27})\text{FeAs}_2$ に対して Co をドープすることによっても超伝導が発現することを報告しており、27% 程度の La がドープされた Ca112 が母相となっていることを主張している。この報告を参考にし La 以外の RE においても Co ドープによる超伝導が発現するか、またホールドープによっても超伝導を有機することは可能かを調べるために高濃度 Nd ドープ Ca112 へのドーピングによる超伝導化を試みた。

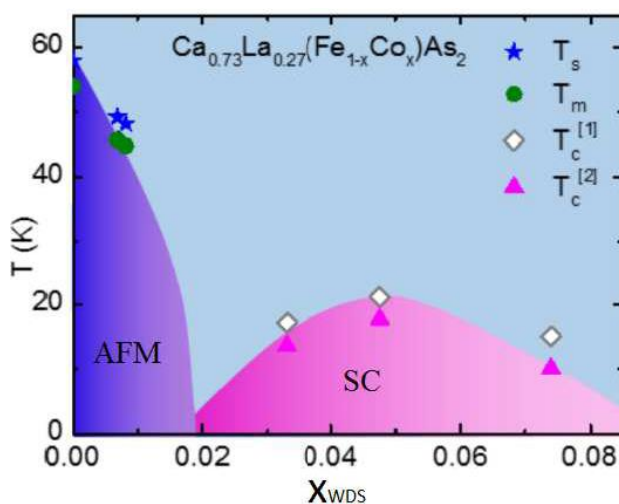


Fig7.17 Co ドープ $(\text{Ca}_{0.73}\text{La}_{0.27})\text{112}$ の電子相図 [137]

Fig7.18, Fig7.19 には Nd40% ドープ試料に Mn, Co をドープした結果を示した。磁化率は常磁性的な挙動に NdAs の磁性を反映させた挙動をしており、超伝導転移を確認することはできなかった。Nd ドープ量が過剰なため、遷移金属ドープによるキャリア量の調節を行っても超伝導が発現しなかったと考えられる。

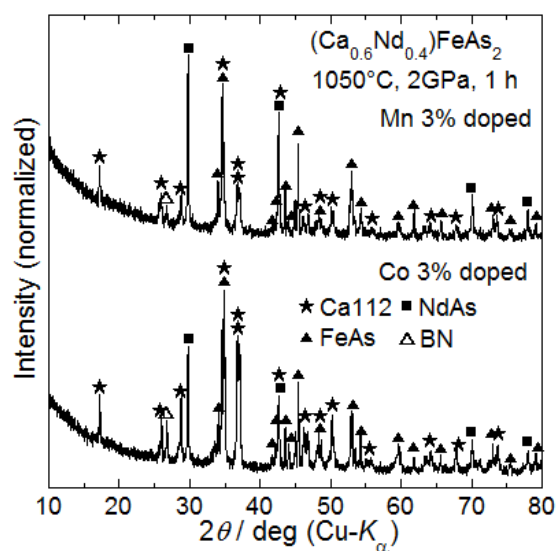


Fig7.18 Co, Mn ドープ(Ca_{0.6}Nd_{0.4})112 の XRD パターン

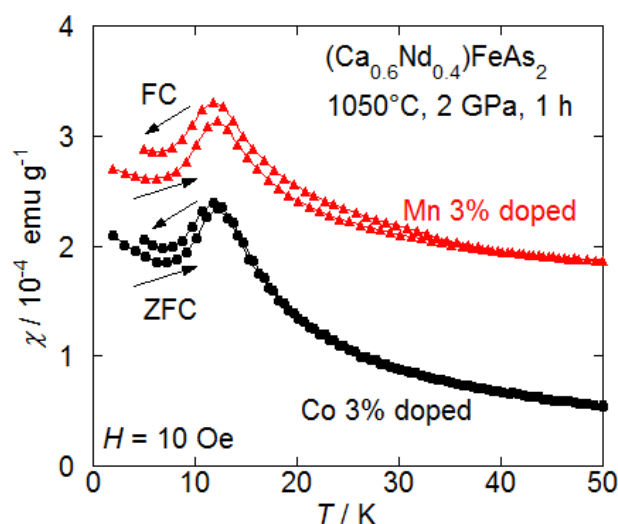


Fig7.19 Co, Mn ドープ(Ca_{0.6}Nd_{0.4})112 の磁化率の温度依存性

そこで非超伝導ではあるが Nd ドープ量が少ない(Ca_{0.8}Nd_{0.2})112 への Co ドープを試みたところ、Fig7.21 のように $T_c \sim 30$ K の超伝導転移が確認され、La ドープ試料と同様に Nd ドープ濃度が高い試料への電子ドープによっても超伝導化が可能であることがわかった。

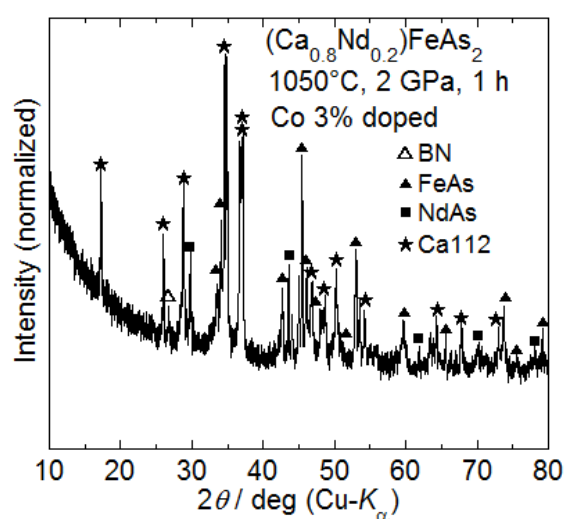


Fig7.20 Co ドープ(Ca_{0.8}Nd_{0.2})112 の XRD パターン

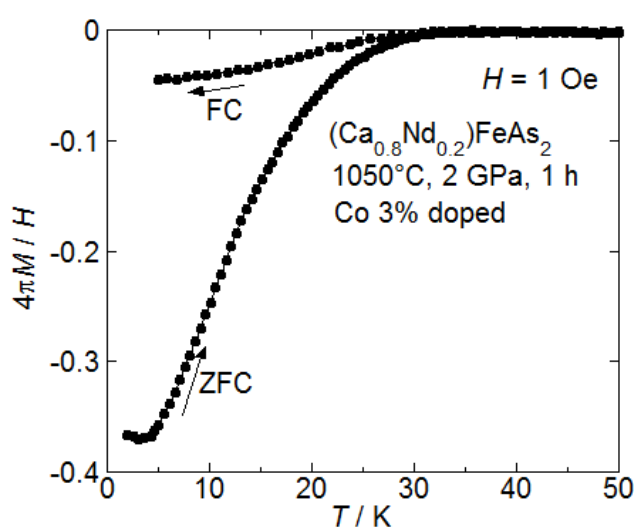


Fig7.21 Co ドープ(Ca_{0.8}Nd_{0.2})112 の磁化率の温度依存性

7.3 第7章まとめ

(Ca,RE)112 多結晶試料中に FeAs 相などの不純物が多く存在する問題を解決するために、様々な条件下での試料作製を試みた。これまで超伝導が発現する Ca サイトへの RE 置換量が 15% 程度の試料が母相から組成が大きく異なるために不純物相が多くなってしまっていると考え、母相は RE ドープ量が多い試料であると仮説を立て高濃度 RE ドープ (Ca,RE)112 試料の作製を試みた。仕込みの RE ドープ量を多くした試料においては非超伝導であるが (Ca,RE)112 相の XRD ピークが強く観察され、さらに Co をドープすることによって超伝導が発現することがわかった。これらの結果は、RE ドープ量が多い試料が母相であるとする仮説が正しいものであることを示唆するものであった。また、FeAs, あるいは Fe のみを欠損させた組成から試料を作製することによっても不純物相を減らすことに成功しており、これらを組み合わせた Nd 過剰ドープ、Fe, As 欠損組成から作製した試料では (Ca,Nd)112 相を単相に近い状態で得ることに成功している。今後第 7 章から得られた知見を基に合成条件を私的化しえ行くことで、単相の (Ca,RE)112 試料の作製法が明らかになることが期待できる。

第 8 章 (Ca,RE)FeAs₂ 周辺物質の探索

8.1 Fe サイト置換

本研究によって見出された(Ca,RE)FeAs₂ の結晶構造は類似した構造を有する物質は存在するが、鉄系超伝導体に限らず同一の構造を持つ物質は存在していなかった。そこで (Ca,RE)FeAs₂ の構成元素を他元素で置き換えることによる新物質の合成を試みた。Fig8.1 には Fe サイトを Co, Mn で置き換えた組成から作製した試料の XRD パターンを示した。石英管内で合成した Co 置換試料では CoAs, CoAs₂ 相や PrAs 相などが生成し、層状化合物の生成はみられなかった。一方高压下で合成した Mn 置換試料においては層状構造に由来するとみられるピークが観測されてはいたが、既知物質の CaMn₂As₂ が生成していることが分かり、目的とした相を合成することはできなかった。

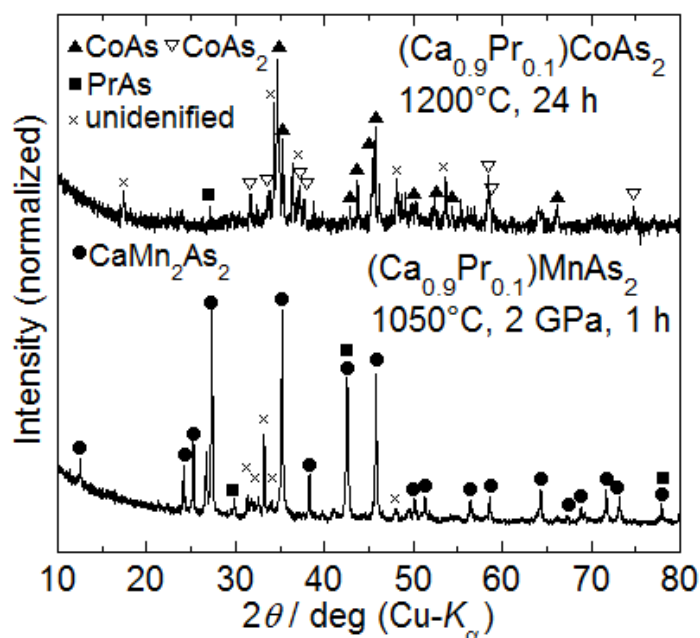


Fig8.1 (Ca,Pr)MnAs₂, (Ca,Pr)CoAs₂ の合成を試みた試料の XRD パターン

8.2 Ca サイト置換

Ca ではなく Sr を用いた(Ca,RE)112 相の合成を試みた結果を Fig8.2 に示した。Sr のイオン半径が Ca のイオン半径よりも大きいことを考慮して La ドープ試料の作製を試みたが、SrFe₂As₂, FeAs, FeAs₂ 相などが生成し目的物質は得られなかった。複数の層が積層した化合物の場合、各層間の格子整合性が物質の安定性に重要な影響を与えるが、イオン半径の大きい Sr を用いた場合には FeAs 相ではなく FeSb 層を用いることによって 112 相が生成する可能性を考え、(Sr,L a)FeSb₂ 相の合成を試みた。しかし Fig8.3 に示したように主相は FeSb 層や Sr₂Sb₃ 相であり目的とした相は得られなかった。

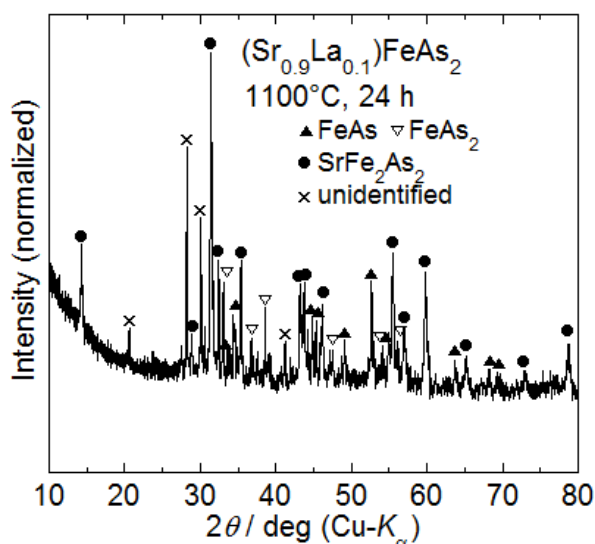


Fig8.2 (Sr,La)FeAs₂ の合成を試みた試料の XRD パターン

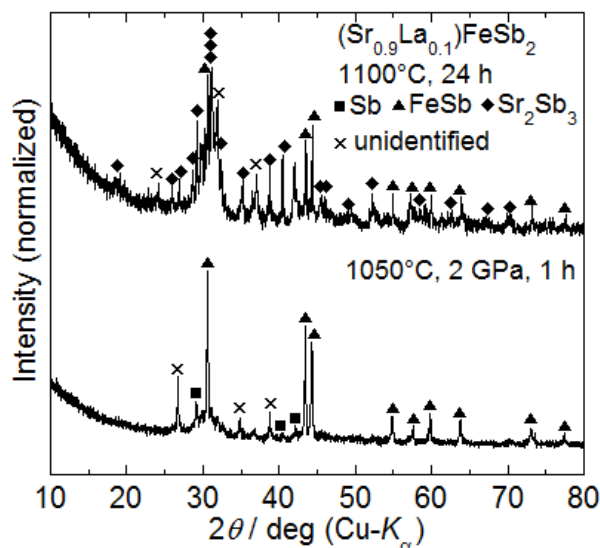


Fig8.3 (Sr,La)FeSb₂ の合成を試みた試料の XRD パターン

第 6 章で考察したように(Ca,Eu)112 においては Eu^{2+} と Eu^{3+} が共存していることが予想されているが、112 相においても 2 価の Eu が導入できるのであれば EuFe_2As_2 が存在しているように EuFeAs_2 相も合成できるのではないかと考えた。Fig8.4, Fig8.5 には仕込組成を $(\text{Eu}_{0.85}\text{La}_{0.15})\text{FeAs}_2$ として石英管内、および高圧下で作製した試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。生成相は主に Eu_5As_4 , Eu_4As_3 であり Eu112 相を得ることはできなかった。

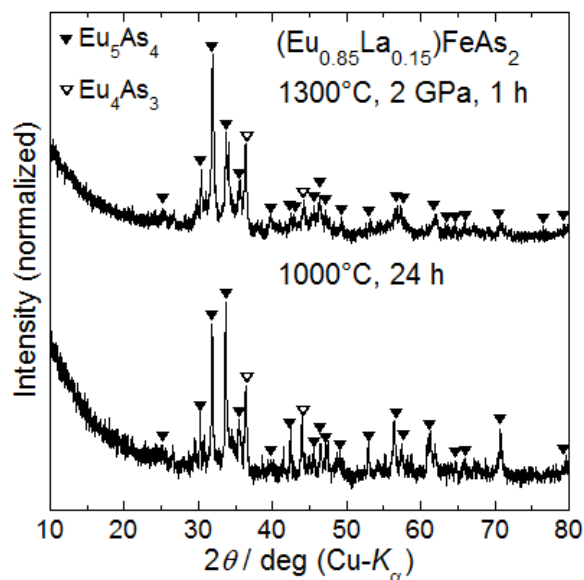


Fig8.4 仕込組成 $(\text{Eu}_{0.85}\text{La}_{0.15})\text{FeAs}_2$ から作製した試料の XRD パターン

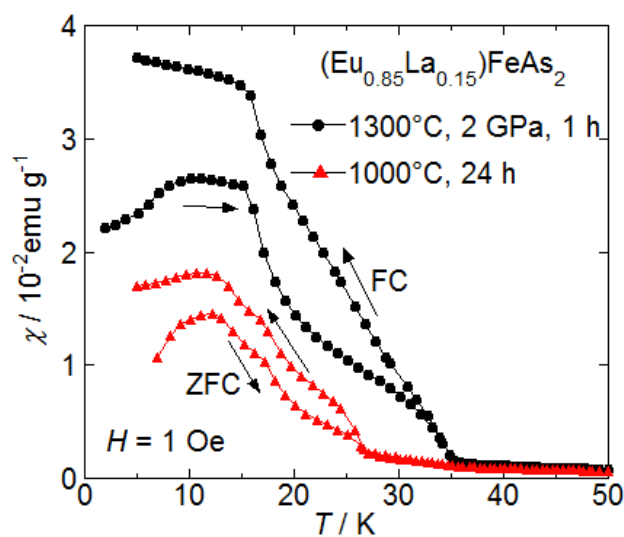


Fig8.5 仕込組成 $(\text{Eu}_{0.85}\text{La}_{0.15})\text{FeAs}_2$ から作製した試料の XRD パターン

本研究で 2 GPa 下での合成を試みても(Eu,La)112 相を得ることはできなかったが、共同研究者である Sala 氏が 4.3 GPa 下での合成を行うことによって(Eu,La)112 相が生成することが見出された。Fig8.6, Fig8.7, Fig8.8 には当研究室の田中氏が作製した Co ドープ (Eu,La)112 の測定結果を示した。FeAs 相や FeAs₂ 相は存在するものの(Eu,La)112 相由来の回折ピークも強く観測されている。電気抵抗率測定の結果ではゼロ抵抗が確認され、(Eu,La)112 においても超伝導を発現することが示されたが、磁化測定の結果では Eu を含む不純物の影響を受けたためか反磁性は観測されていなかった。

このように印加圧力を大きくすることにより(Eu,La)112 が合成されたように、これまで合成することが出来ていなかった物質についてもさらに高い圧力を用いることで合成できる可能性が示された。

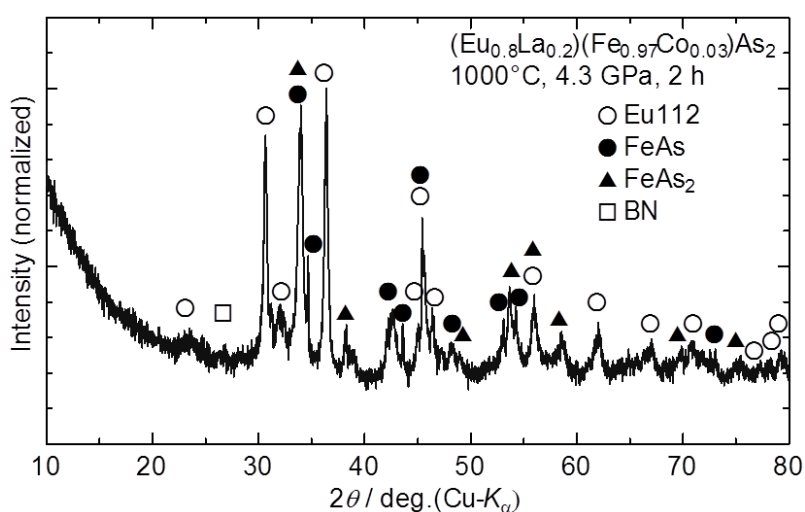


Fig8.6 田中氏が作製した(Eu,La)112 の XRD パターン

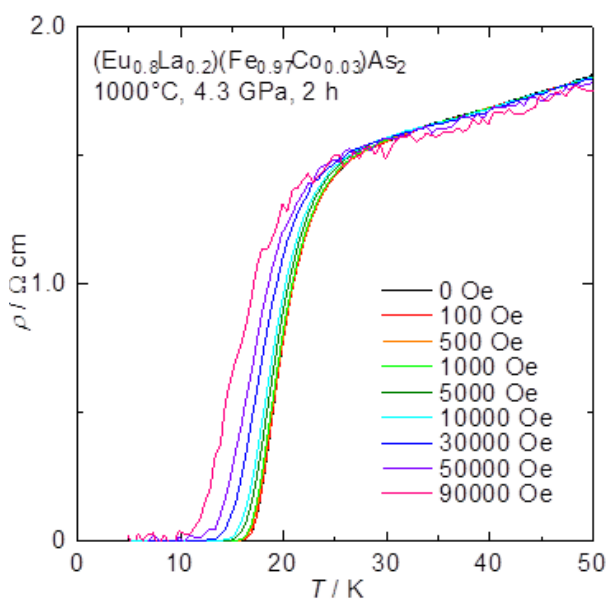


Fig8.7 田中氏が作製した(Eu,La)112 の抵抗率の温度・磁場依存性

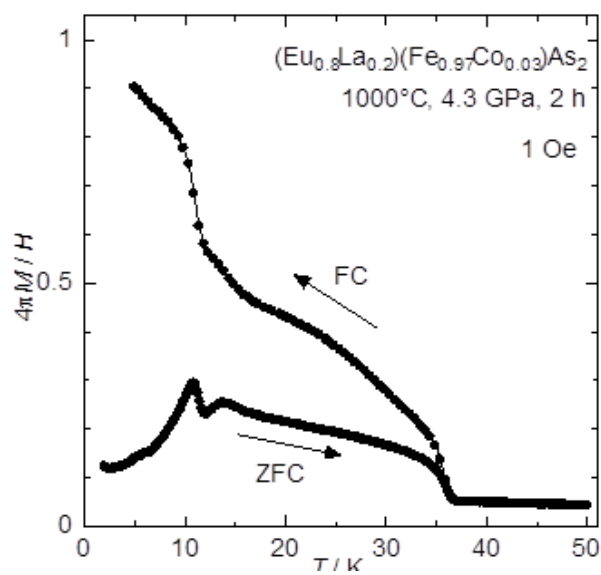


Fig8.8 田中氏が作製した(Eu,La)112 の磁化率の温度依存性

8.3 LaFeSb₂ の超伝導化

鉄系超伝導体の超伝導発現層としては FeCh 層、FeP 層および FeAs 層が知られているが FeSb 層における超伝導の発現はこれまで報告されていない。鉄系超伝導体の超伝導発現層である逆蛍石型の FeSb 層を持つ化合物としては CsFe₂Sb₂^[138]や REFeSb₂^[139, 140](RE = La-Sm) などがあるが、その数は多くないため研究例は多くない。しかし FeSb 層で超伝導を発現する物質を開発できれば既存の鉄系超伝導体と異なる物性を示すことも考えられ、本研究では REFeSb₂ に注目し超伝導化を試みた。

Fig8.9 には REFeSb₂ の結晶構造を示した。(Ca,RE)112 と類似した構造となっているが、RE 面に挟まれた Sb 層では Sb 原子はすべて等間隔に並んでいるという違いがあり、その構造は正方晶に属している。Jasper らはアルゴン雰囲気でのアーク溶解法により溶かした試料を 800°C で 168 h と長時間アニールすることで REFeSb₂ 相が得ている。また得られた REFeSb₂ の Fe サイトには 40% 程度の空孔があることも報告されていた。

最初に通常の固相反応法によっても LaFeSb₂ 相を得られるかを調べるため定比組成からの試料作製を試みた。Fig8.10 に試料の XRD パターンを示したが、1200°C と高温で作製した試料中には LaFeSb₂ 相は存在していなかったが、1000°C で焼成した試料中には不純物も含まれてはいるが、LaFeSb₂ 相を得ることが出来た。LaFeSb₂ 相の合成方法としては試料を溶かすアーク溶解法を用いた報告がほとんどであったため、相生成に高温が必要であると考えられたが、実際には 1000°C 程度での固相反応によっても相を得られることがわかった。

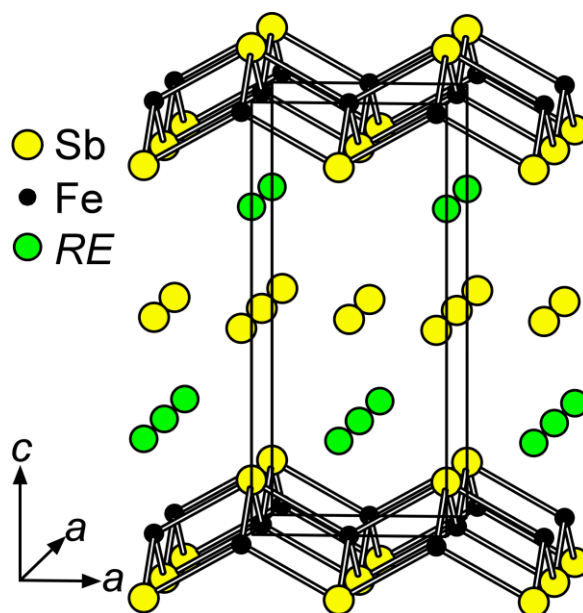


Fig8.9 REFeSb₂ の結晶構造

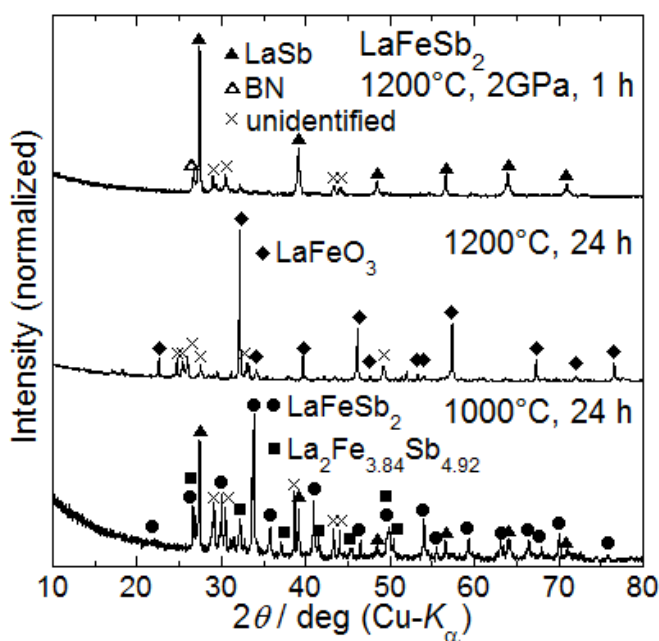


Fig8.10 定比組成から作製した LaFeSb₂ の XRD パターン

Fig8.11 には Fe を 40% 欠損させた組成から作製した試料の XRD パターンを示した。1000°C, 48 h 焼成によって LaFeSb_2 の単相試料を作製することに成功している。この結果から LaFeSb_2 の Fe 欠損は合成法によらず本質的に存在するものであることがわかった。単相で得られた LaFeSb_2 の磁化率を測定した結果を Fig8.12 に示したが、超伝導転移は示していなかった。

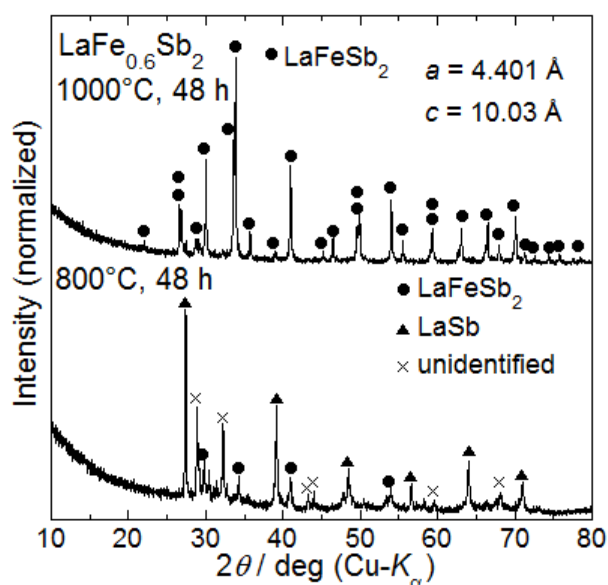


Fig8.11 Fe 欠損組成から作製した LaFeSb_2 の XRD パターン

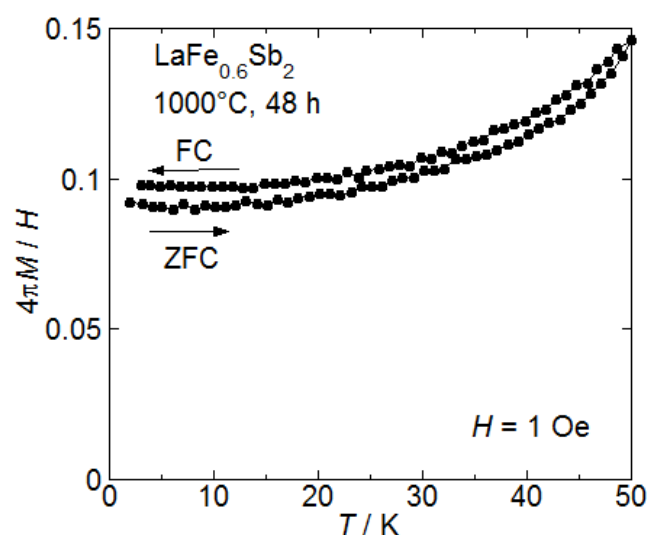


Fig8.12 Fe 欠損組成から作製した LaFeSb_2 の磁化率の温度依存性

LaFeSb_2 が非超伝導である理由の一つとして Fe 欠損量が 40% と多いことが考えられ、これを解消することによる超伝導化を試みた。最初に La サイトへアルカリ土類金属をドーピングすることで変化する電荷量を調整するために、Fe 空孔に Fe 原子が入ることを期待し Ca, Sr ドーピングを行った。仕込組成の Fe 欠損量は、La サイトへ AE をドーピングすることにより欠損が解消され、AE で完全に置換した場合に欠損がなくなると仮定して決めている。Fig8.13, Fig8.14 には試料の XRD パターンを、Fig8.15, Fig8.16 には磁化率の温度依存性をそれぞれ示した。Ca をドーピングした場合には LaFeSb_2 相は存在するが不純物相が生成し、Sr ドーピングの場合には LaFeSb_2 相の生成量が大きく減少していた。これらの結果から、AE ドーピングによる Fe 欠損量の調節は難しく、また AE ドーピングによって LaFeSb_2 相が不安定になってしまうことが示唆された。

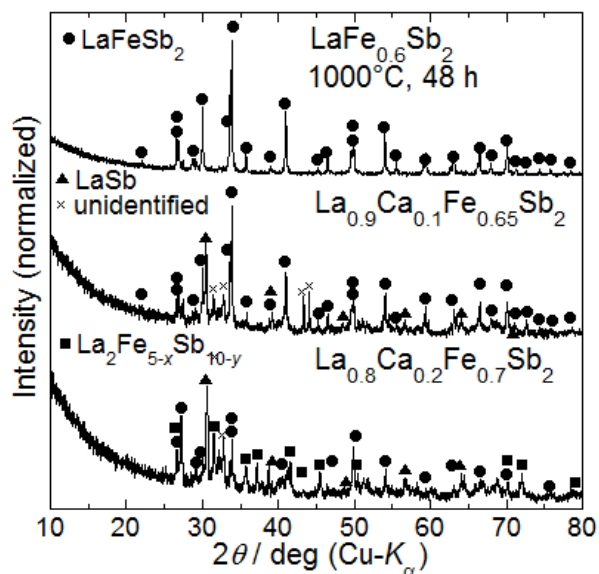


Fig8.13 Ca ドープ LaFeSb₂ の XRD パターン

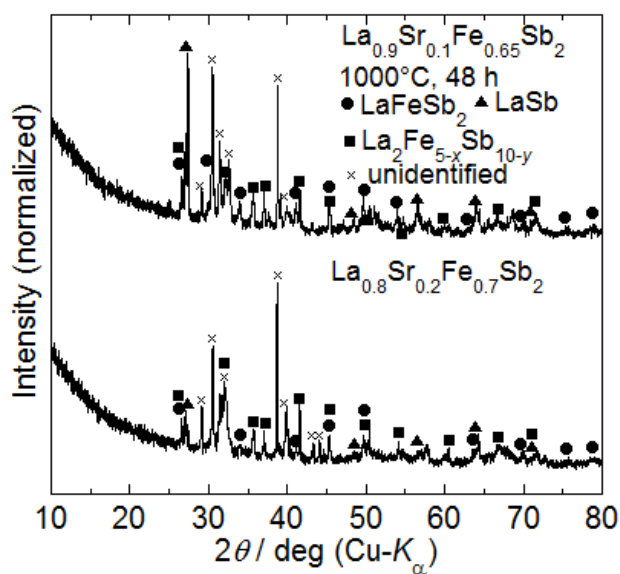


Fig8.14 Sr ドープ LaFeSb₂ の XRD パターン

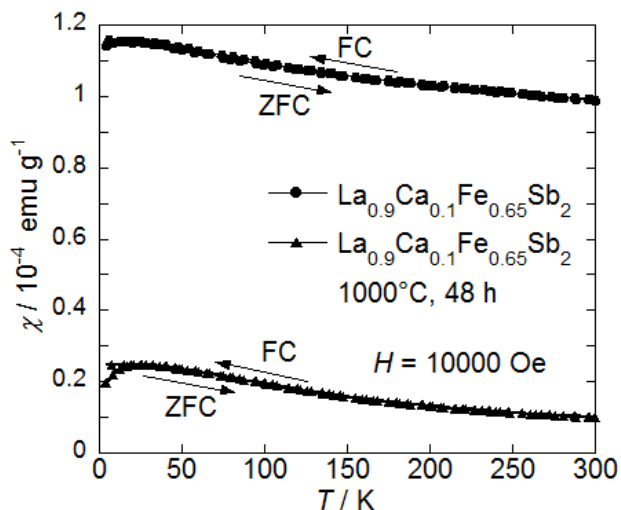


Fig8.15 Ca ドープ LaFeSb₂ の磁化率の温度依存性

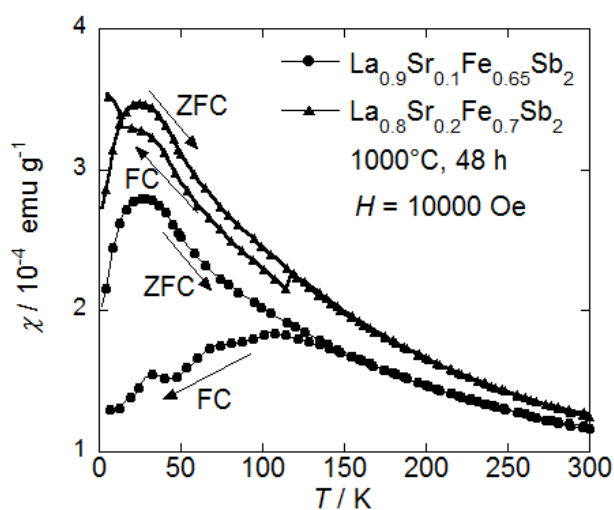


Fig8.16 Sr ドープ LaFeSb₂ の磁化率の温度依存性

キャリアドーピングによって Fe 欠損量を低減する試みが成功しなかったため、別の方針としてイオン半径の大きい Sb を As で置換し、FeSb 層中でアニオンが占める体積を減少させることで Fe 原子を導入できるかを試みた。Fig8.17, Fig8.18 に As をドーピングした LaFeSb₂ の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示した。LaSb 相に As が固溶した層が主相となっており、LaFeSb₂ 相を得ることはできなかった。As がドーピングされたことで LaSb 相がより安定な相になったと考えられる。

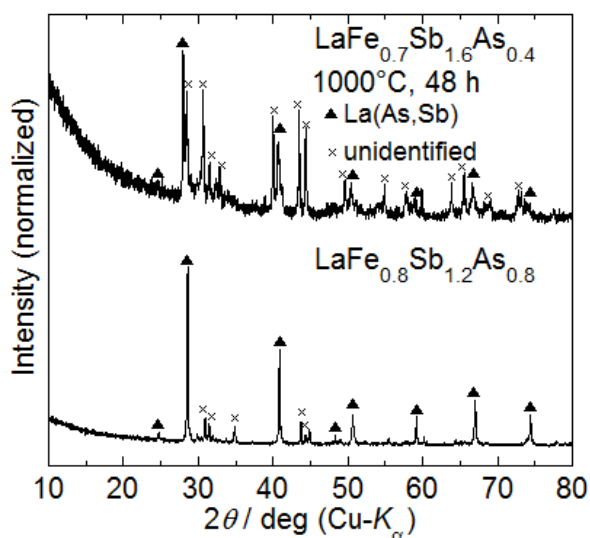


Fig8.17 As ドープ LaFeSb₂ の XRD パターン

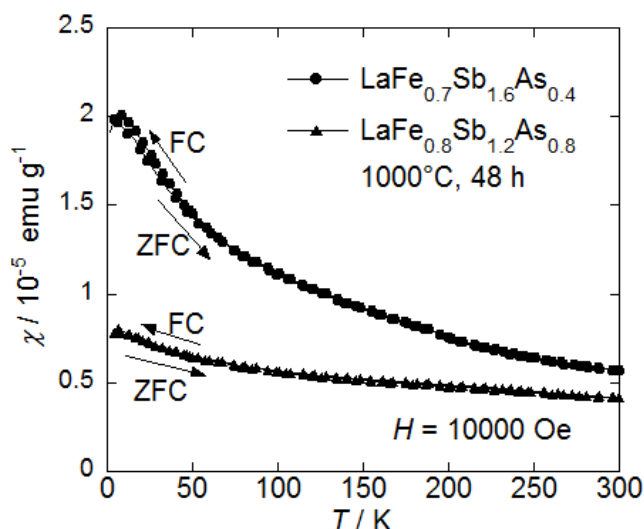


Fig8.18 As ドープ LaFeSb₂ の磁化率の温度依存性

8.4 第 8 章まとめ

(Ca,RE)FeAs₂ の元素置換による新物質の合成や LaFeSb₂ 相の超伝導化を試みた。本研究によって達成できたのは LaFeSb₂ 相の単相試料を固相反応法を用いて合成する条件を明らかにしたのみであるが、共同研究者により新規超伝導体(Eu,Lu)FeAs₂ の存在が明らかにされており、(Ca,RE)FeAs₂ の発見により新たな物質探索の指針が示されたといえる。今後、As チェーン層のような共有結合性ネットワークがブロック層として導入された物質が開発されることに期待がもてる。

第9章 総括

本研究では新たな実用材料候補となる鉄系超伝導体の開発を目的に行ったものである。超伝導材料の特性としては、高い T_c 、小さい異方性、化学的安定性が重要であると考え、これらを兼ね備えた物質開発を試みた。

高 T_c と低異方性を両立させるための指針としては導電性の高いブロック層の導入を試みた。文献[99], [100]で指摘されているように鉄系超伝導体の T_c は FeAs 層の局所構造と強い相関があることが知られている。FeAs 層の局所構造は主にブロック層の構造によって決められ、厚いブロック層を持つ超伝導体では構造の最適化を行いやすい。例えば REFeAsO 系超伝導体では $RE = \text{Sm}$ とすることで、ペロブスカイト系では最適な構成元素の組み合わせを用いることで高い T_c の超伝導体とすることが出来ている。しかしこれらの超伝導体のブロック層は絶縁層であるため異方性が大きくなっている。そこで本研究では Zintl 相^[120]に類似した共有結合性ネットワークが存在する導電性の高いブロック層を持つ超伝導体を開発することによる低異方性かつ、高 T_c の超伝導の発現を試みた。

実際に行った物質探索の方針を決めるにあたっては $(\text{Ca}, \text{RE})\text{Fe}_2\text{As}_2$ における超伝導発現である^[111]。K ではなく希土類元素のドーピングにより高い T_c の超伝導を発現しているため、化学的安定性も優れた超伝導体として注目されているが、報告された当初から小さい体積分率や二段階の超伝導転移を示すなどの問題点が指摘されていたため、本研究では異相による超伝導発現の可能性を考え Ca-RE-Fe-As 系での物質探索を行った。

以上のことを踏まえて単結晶試料と比較して研究例が少ない多結晶試料を作製し物質探索を進めたところ、超伝導を発現していると考えられる未知の相を合成することに成功し、幾原研究室や産業技術総合研究所の協力のもと行った研究により新超伝導体 $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{FeAs}_2$ を発見するに至った。

$(\text{Ca}, \text{Pr})\text{FeAs}_2$ は超伝導発現層である FeAs 層、Ca 面と As のみで構成された新しいブロック層が積層した構造を取っていた。特に As のみで構成された層は、各 As 原子が $4p_x$, $4p_y$ 軌道を用いて二つの As 原子と共有結合を作り鎖状の構造を形成しており、本研究の目的とした共有結合性ネットワークが導入された物質となっていた。As のチェーン層では形式価数は-1 価となっており、FeAs 層における-3 価の As と共存するかたちとなっている。そのためか、定比組成から $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{FeAs}_2$ 相の合成を試みても単相試料を得ることはできず、不純物が多く T_c や体積分率が低くなっていた。それでも高圧法を用いて圧力下での試料作製を行うことで、 $(\text{Ca}, \text{Pr})\text{FeAs}_2$ 相の生成量を増加させることに成功し、 T_c や超伝導体積分率も大きく改善している。

また、他の鉄系超伝導体と同様に Fe サイトへの遷移金属ドーピングを行い、キャリアドーピングを施すことにより超伝導特性が改善することも確認できている。Co, Ni ドーピング $(\text{Ca}, \text{RE})\text{FeAs}_2$ では Fe サイトへのダイレクトドーピングを行っているにも関わらず 30 K を超える T_c の超伝導を示す特異な例となっており、共有結合性ネットワークが導入されたブロック層の高い導電性が超伝導特性に影響を与えている可能性も考えられる。

本研究では RE として La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb を用いて $(Ca, RE)FeAs_2$ 相を合成することに成功している。Dy 以降のイオン半径の小さい RE の導入には最高で 4.3 GPa の圧力を印加しても成功していない。使用している装置の性能上 4.3 GPa での実験までしか行えていないが、さらに高い圧力を用いることで Dy などの重希土類元素を用いても $(Ca, RE)FeAs_2$ 相を合成できる可能性はある。合成に成功している範囲では $(Ca, RE)FeAs_2$ の T_c や Fe 面間距離 d_{Fe-Fe} は RE^{3+} のイオン半径との間に相関関係がみられている。ただし $(Ca, Eu)FeAs_2$ については Eu^{2+} と Eu^{3+} が共存しているため、他の $(Ca, RE)FeAs_2$ と比較して T_c は低く、 d_{Fe-Fe} は大きくなっている。

以下では、高い T_c 、小さい異方性、化学的安定性を求めた物質探索により見出された新規鉄系超伝導体 $(Ca, RE)FeAs_2$ の特性について評価していく。

大気中や水中で保存しても $(Ca, RE)FeAs_2$ の分解が起こらないことから、実用材料として十分な化学的安定性を有していると考えられる。

T_c については、本研究では Co をドーピングした $(Ca, La)FeAs_2$ において最高で 41 K、岡山大学の研究グループから報告された Sb ドープ $(Ca, La)FeAs_2$ では 47 K が報告されており、1111 系の超伝導体には劣るが 40 K を超える高い T_c を有しているため、冷凍機を用いた冷却により実用可能であると考えられる。 $(Ca, RE)FeAs_2$ は研究が始められて間もない系であるため、 T_c については今後さらに向上する余地も残されていると考えられる。例えば、Sb ドープにより FeAs 層の局所構造を改善し、Co ドープによりキャリア量を調整することで高い T_c の超伝導体が得られるかもしれない。

$(Ca, RE)FeAs_2$ の異方性 γ は Zhou らが行った単結晶試料の電気抵抗率測定の結果から 2.08 程度であることが報告されている^[127]。Fig9.1 には様々な鉄系超伝導体の γ^2 の二乗の値を、Fe 面間距離に対してプロットした図を示した。 d_{Fe-Fe} の大きさに比例し γ^2 が大きくなる傾向がみられているのに対し、 $(Ca, RE)FeAs_2$ は d_{Fe-Fe} からは予想できない小さい異方性を有していることがわかる。このような小さい異方性は As の共有結合性ネットワークが導入されたブロック層が高い導電性を有しているためだと考えられる、

以上のように $(Ca, RE)FeAs_2$ は目的とした高い T_c 、小さい異方性、化学的安定性を兼ね備えており、実用材料として高いポテンシャルを有しているといえる。しかし実験結果で示しているように、 $(Ca, RE)FeAs_2$ の多結晶試料を単相で作製することができていないため、現段階では材料応用の研究を始めることはできない。しかし、第 7 章で示したように RE 濃度が高い試料では $(Ca, RE)FeAs_2$ 相が主相として得られている。仮想的な母相 $CaFeAs_2$ に対する RE ドープによる超伝導発現と考えるのではなく、高濃度 RE ドープ $(Ca, RE)FeAs_2$ 相の超伝導化、および高特性化を目的とした研究を行うことで、単相かつ高 T_c の $(Ca, RE)FeAs_2$ 相を得られることが期待できる。

また、すでに共同研究者が $(Eu, La)FeAs_2$ の開発に成功しているように $(Ca, RE)FeAs_2$ の発見により新たな物質探索の指針が示されている。今後共有結合性ネットワークが導入された鉄系超伝導体の探索が進められることにより、さらに優れた特性を有する超伝導体が開発され、鉄系超伝導体の材料応用が実現されることにも期待したい。

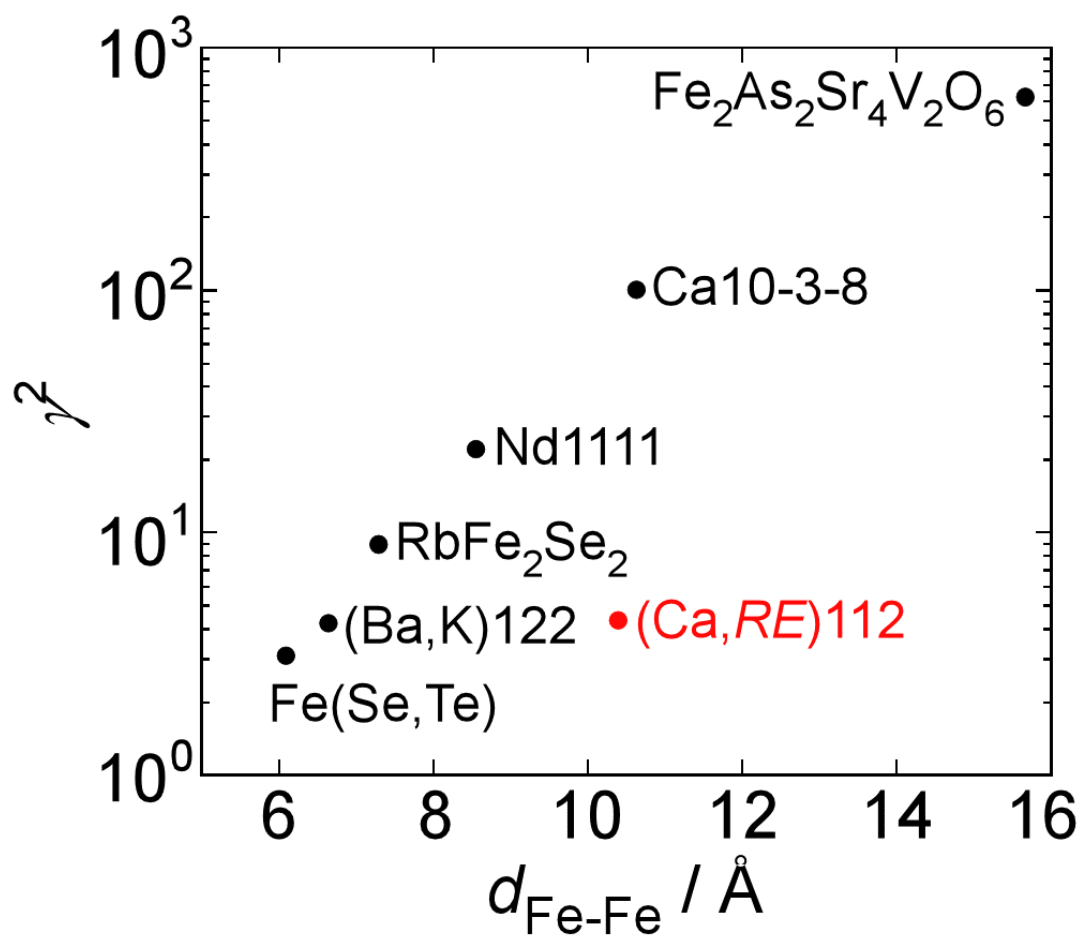


Fig9.1 Fe 系超伝導体における Fe 面間隔と異方性の関係
 ([141]中のデータを参考にプロット数を追加した)

参考文献

-
- [1] H. K. Onnnes, *Commn. Phys. Lab. Univ. Leiden* **122** (1911)
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissen* **21** (1933) 787
- [3] 日刊工業新聞社 これ一冊でわかる超伝導実用技術 (2013)
- [4] A. A. Abrikosov, *Zh. Exsper. Teor. Fiz.* **32** (1957), (翻訳 *Sov. Phys. –JETP* **5** (1957) 1174)
- [5] U. Essmann, H. Träuble, *Phys. Lett.* **24A** (1967) 526
- [6] B. D. Josepson, *Phys. Rev. Lett.* **1** (1962) 251
- [7] R. C. Jaklevic, J. Lamble, A. H. Silver, J. E. Mercereau, *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 159
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrierffer, *Phys. Rev.*, **108** (1957) 1175.
- [9] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *Zh. Exsper. Teor. Fiz.* **20** (1950) 10641
- [10] C. Buzea, K. Robbie, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) R1
- [11] T. Yabuuchi, T. Matsuoka, Y. Nakamoto, K. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 083703
- [12] W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 1557
- [13] W. Meissner, H. Franz, *Z. Physik* **65** (1930) 30
- [14] G. F. Hardy, J. K. Hulm, *Phys. Rev.* **89** (1953) 884
- [15] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, E. Corenzwit, *Phys. Rev.* **95** (1954) 1435
- [16] H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* **24** (2003) 380
- [17] H. Okamoto, *Binary Phase Diagrams, IT. Ed.* **2** (1990) 1971
- [18] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 480
- [19] D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen, R. Viswanathan, *Mater. Res. Bull.* **8** (1973) 777
- [20] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **17** (1975) 27
- [21] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kometani, *Nature* **332** (1988) 814
- [22] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B-Cond. Mat.* **64** (1986) 189
- [23] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1
- [24] H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L123
- [25] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908
- [26] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1228
- [27] J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, E. M. Vogel, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226
- [28] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209
- [29] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138
- [30] A. Chilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Nature* **363** (1993) 56
- [31] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiang, R. L. Meng, D. Ramirez, C W. Chu, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4260
- [32] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, H. Eisaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 023711
- [33] A. Iyo, Y. Tanaka, H. Kito, Y. Kodama, P. M. Shirage, D. D. Shivagan, H. Matsuhata, K. Tokiwa, T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 094711
- [34] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63
- [35] M. Iavarone, G. Karapetrov, A. E. Koshelev, W. K. Kwok, G. W. Grabtree, D. G. Hinks, W. N. Kang, E. M. Choi, H. J. Kim, H. J. Kim, S. I. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 187002
- [36] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296
- [37] Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, Z. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2215.

-
- [38] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Pibault, *J. Physique Lettres* **41** (1980) 95
- [39] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kudo, S. Kuroshima, *Nature* **352** (1991) 222
- [40] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming, B. R. Zegarski, *Solid State Commun.* **93** (1995) 327
- [41] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin
- [42] D. Duan, X. Huang, F. Tian, D. Li., H. Yu, Y. Liu, Y. Ma, B. Liu, T. Cui, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 180502
- [43] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Erements, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao, Y. Ohisi, arxiv:1509.03156v1
- [44] K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2701
- [45] K. Kayanuma, H. Hiramatsu, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 073903
- [46] H. Yanagi, R. Kawamura, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Nakamura, H. Osawa, H. Hosono, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 224431
- [47] K. Kayanuma, R. Kawamura, H. Hiramatsu, H. Yanagi, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, *Thin Solid Film* **516** (2008) 5800
- [48] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012
- [49] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, H. Hosono, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 7719
- [50] T. Watanabe, H. Yanagi, Y. Kamihara, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 2117
- [51] H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 113712
- [52] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 020503
- [53] K. Ishida, Y. Nakai, H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 062001
- [54] C. Cruzl, Q. Huang, J.W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff, J.L. Zarestky, H.A. Mook, G.F. Chen, J.L.Luo, N.L. Wang and P. Dai, *Nature* **453** (2008) 899
- [55] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M.A. Green, J.W. Lynn, Y.C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu and X.H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 257003
- [56] W. Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M. A. Green, P. Zajdel, M. R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, S. Chang, M. Fang, B. Qian, E. K. Vehstedt, J. Yang, H. M. Pham, L. Spinu, Z. Q. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 247001
- [57] D. Fruchart, P. Convert, P. Wolfers, R. Madar, J. P. Senateur, R. Fruchart, *Mat. Res. Bull.* **10** (1975) 169
- [58] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Teresa, F. Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 083704
- [59] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P.C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 057006
- [60] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C.Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu and G. Cao, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 382203
- [61] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, K. Prassides, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 064506
- [62] S. Ishida, M. Nakajima, T. Liang, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, Y. Tomioka, T. Ito, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 3158
- [63] A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh, M. H. Du, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134514
- [64] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. D. Du, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 057003
- [65] H. Kontani, S. Onari, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 157001

-
- [66] K. Miyazawa, K. Kihou, P. M. Shirage, C. H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 034712
- [67] J. A. Rodgers, G. B. S. Penny, A. Marcinkova, J. W. G. Bos, D. A. Sokolov, A. Kusmartseva, A. D. Huxley, J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 052508
- [68] M. Hiraishi, S. Iimura, K. M. Kojima, J. Yamaura, H. Hiraka, K. Ikeda, P. Miao, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Miyazaki, I. Yamauchi, A. Koda, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, R. Kadono, R. Kumai, T. Kamiyama, T. Otomo, Y. Murakami, S. Matsuishi, H. Hosono, *Nature Phys.* **10** (2014) 300
- [69] S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *New J. Phys.* **11** (2009) 025012
- [70] L. Shlyk, K. K. Wolff, M. Bischoff, E. Rose, Th. Schleid, R. Niewa, *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 044011
- [71] S. J. Singh, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 7300605
- [72] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 107006
- [73] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, Wei Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang X. H. Chen, *Europhys. Lett.* **85** (2009) 17006
- [74] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. Guloy, F. Chen, Y. Xue C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 107007
- [75] H. S. Jeevan, Z. Hossain, Deepa Kasinathan, Helge Rosner, C. Geibel P. Gegenwart, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 092406
- [76] A. Thaler, N. Ni, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 014534
- [77] T. Yamazaki, N. Takeshita, R. Kobayashi, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 224511
- [78] C. W. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. M. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. J. Tang, J. H. Tapp, Y. Y. Xue, *Physica C* **469** (2009) 326
- [79] S. J. Zhang, X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, X. H. Yu, Z. J. Lin, Y. S. Zhao, L. Wang, Y. Ding, H. K. Mao, C. Q. Jin, *Europhys. Lett.* **88** (2009) 47008
- [80] M. Gooch, B. Lv, K. Sasmal, J. H. Tapp, Z. J. Tang, A. M. Guloy, B. Lorenz, C. W. Chu, *Physica C* **470** (2010) S276
- [81] A. F. Wang, X. G. Luo, Y. J. Yan, J. J. Ying, Z. J. Xiang, G. J. Ye, P. Cheng, Z. Y. Li, W. J. Hu, X. H. Chen, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 24521
- [82] J. D. Wright, M. J. Pitcher, W. T. Thomas, T. Lancater, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Clarke, S. j> Blundell, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 060401
- [83] E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, M. Bendele, R. Khasanov, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 024517
- [84] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 014522
- [85] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, D. C. Yan, M. K. Wu, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **105** (2008) 14262
- [86] K. Horigane, H. Hiraka, K. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 074718
- [87] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 012503
- [88] Y. Kawasaki, K. Deguchi, S. Demura, T. Watanabe, H. Okazaki, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, Y. Takano, *Solid State Commun.* **152** (2012) 1135
- [89] K. Deguchi, D. Sato, M. Sugimoto, H. Hara, Y. Kawasaki, S. Demura, T. Watanabe, S. J. Denholm, H. Okazaki, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, T. Soga, M. Tomita, Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 084025
- [90] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **34 b** (1979) 777

-
- [91] W. J. Zhu, P. H. Hor, A. J. Jacobson, G. Crisci, T. A. Albright, S. H. Wang, T. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 12398
- [92] 牛山晃一 平成 21 年度工学系研究科応用化学専攻修士論文
- [93] X. Zhu, F. Han, C. Mu, B. Zeng, P. Cheng, B. Shen, H. H. Wen, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 024516
- [94] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio, J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 075008
- [95] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H. Hu. Web, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 220512
- [96] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Tou, K. Murata, H. Ogino, K. Kishio, J. Shimoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 123707
- [97] H. Ogino, Y. Shimizu, N. Kawaguchi, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei, Y. Ikuhara, *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011) 085020
- [98] H. Kinouchi, H. Mukuda, Y. Kitaoka, P. M. Shirage, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Eisaki, A. Iyo, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 121101
- [99] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 083704
- [100] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 054013
- [101] 李哲虎, 高圧力の科学と技術 **19** (2009) 119
- [102] H. Ogino, S. Sato, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei, Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506
- [103] Y. L. Sun, H. Jiang, H. F. Zhai, J. K. Bao, W. H. Jiao, Q. Tao, C. Y. Shen, Y. W. Zeng, Z. A. Xu, G. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 12893
- [104] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, T. Ono, Y. Hosokoshi, Y. Matsushita, J. Hester, Y. Kobayashi, H. Kageyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 103706
- [105] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, J. Hester, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, N. Tsuji, J. Kim, A. Fujiwara, H. Kageyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 013703
- [106] S. Katrych, K. Rogacki, A. Pisoni, S. Bosma, S. Weyeneth, R. Gaal, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, L. Forró, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 180508
- [107] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, O. Miura, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 220510
- [108] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, O. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 114725
- [109] C. T. Wolowice, D. Yazici, B. D. White, K. Huang, M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 064503
- [110] H. Q. Yuan, J. Singleton, F. F. Balakirev, S. A. Baily, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, *Nature* **457** (2009) 565
- [111] S. R. Saha, N. P. Butch, T. Drye, J. Magil, S. Ziemak, K. Kirshenbaum, P. Y. Zavalij, J. W. Lynn, J. Paglione, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 024525
- [112] B. Lv, L. Deng, M. Gooch, F. Wei, Y. Sun, J. K. Meen, Y. Y. Xue, B. Lorenz, C. W. Chu, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **108** (2011) 15705
- [113] T. Tamegai, Q. P. Ding, T. Ishibashi, Y. Nakajima, *Physica C* **484** (2013) 31
- [114] Y. Muraba, S. Matsuishi, S. W. Kim, T. Atou, O. Fukunaga, H. Hosono, *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 180512
- [115] T. Katase, S. Iimura, H. Hiramatsu, T. Kamiya, H. Hosono, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 140516
- [116] 岡田朋之 平成 26 年度工学系研究科応用化学専攻修士論文
- [117] T. Okada, H. Ogino, H. Yakita, A. Yamamoto, K. Kishio, J. Shimoyama, *Physica C* **505** (2014) 1
- [118] S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nozaka,

-
- M. Nohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2010) 093704
- [119] C. Löhnert, T. Stürzer, M. Tegel, R. Frankovsky, G. Friederichs, D. Johrendt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 9195
- [120] E. Zintle, *Angew. Chem.* **52** (1939) 1
- [121] R. Nesper, *Solid State Chem.* **20** (1990) 1
- [122] M. Imai, K. Hirata, T. Hirano, *Physica C* **245** (1995) 12
- [123] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Jiu, X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 117005
- [124] A. F. May, E. S. Toberer, G. J. Snyder, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 013706
- [125] H. Hiramatsu, T. Katase, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 052501
- [126] N. R. Werthamer, E. Helfand, P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147** (1966) 295
- [127] W. Zhou, J. Zhuang, F. Yuan, X. Li, X. Xing, Y. Sun, Z. Shi, *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 063102
- [128] Y. Jia, P. Cheng, L. Fang, H. Yang, C. Ren, L. Shan, C. Z. Gu, H. H. Wen, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 105018
- [129] K. Kudo, T. Mizukami, Y. Kitahama, D. Mitsuoka, K. Iba, K. Fujimura, N. Nishimoto, Y. Hiraoka, M. Nohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** (2014) 025001
- [130] K. Kudo, Y. Kitahama, K. Fujimura, T. Mizukami, H. ota, M. Nohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** (2014) 093705
- [131] A. Sala, H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, S. Ishida, A. Iyo, H. Eisaki, M. Fujioka, Y. Takano, M. Putti, J. Shimoyama, *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 073102
- [132] R. Marchand, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **24** (1978) 351
- [133] T. Terashima, N. Kurita, A. Kikkawa, H. S. Suzuki, T. Matsumoto, K. Murata, S. Uji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 103706
- [134] R. S. Kumar, Y. Zhang, A. Thamizhavel, A. Svane, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Y. Xiao, P. Chow, C. Chen, Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 042601
- [135] T. Sturzer, G. Derondeau, E. M. Bertschler, D. Johrent, *Solid State Commun.* **201** (2015) 36
- [136] A. S. Sefat, A. Huq, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, L. M. D. Cranswick, P. W. Stephens, K. H. Stone, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 104505
- [137] S. Jiang, C. Liu, H. Cao, T. Birol, J. M. Allred, W. Tian, L. Liu, K. Cho, M. J. Krogstad, J. Ma, K. M. Taddei, M. A. Tanatar, M. Hoesch, R. Prozorov, S. Rosenkranz, Y. J. Uemura, G. Kotliar, N. Ni, arxiv: 1505.0588
- [138] M. Noak, H. S. Schuster, *Z. Anorg. Chem.* **620** (1994) 1777
- [139] Y. V. Pankevich, V. K. Pecharskiy, O. I. Bodak, *Metally*, **5** (1983) 227
- [140] A. L. Jasper, P. Rogl, *J. Alloy. Compounds*, **204** (1994) 13
- [141] F. F. Yuan, Y. Sunm W. Zhou, X. Zhou, Q. P. Ding, K. Iida, R. Hühne, L. Schultz, T. Tamegai, Z. X. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **107** (2015) 012602

業績リスト

論文発表

主著論文

- [1] “A New Layered Iron Arsenide Superconductor: (Ca,Pr)FeAs₂”
H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, T. Tohei, Y. Ikuhara, Y. Gotoh,
H. Fujihisa, K. Kataoka, H. Eisaki, J. Shimoyama
Journal of The American Chemical Society, vol. 136 (2014) 846-849
- [2] “Co and Mn doping effect in polycrystalline (Ca,La) and (Ca,Pr)FeAs₂ superconductors”
H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, A. Iyo, H. Eisaki
J. Shimoyama,
Superconductor Science and Technology, vol. 28 (2015) 065001
- [3] “Dependence on *RE* of superconducting properties of transition metal co-doped (Ca,*RE*)FeAs₂ with *RE* = La-Gd”
H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, A. Iyo, H. Eisaki,
J. Shimoyama
Physica C, vol. 518 (2015) 14-17

共著論文

- [4] “Effects of post-annealing and cobalt co-doping on superconducting properties of (Ca,Pr)Fe₂As₂ single crystals”
T. Okada, H. Ogino, **H. Yakita**, A. Yamamoto, K. Kishio, J. Shimoyama
Physica C, vol. 505 (2014) 1-5
- [5] “Synthesis and physical properties of (Ca,*RE*)FeAs₂ with *RE* = La-Gd”
A. Sala, **H. Yakita**, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, S. Ishida, A. Iyo, H. Eisaki,
M. Fujioka, Y. Takano, M. Putti, J. Shimoyama
Applied Physics Express, vol. 7 (2014) 073102

学会発表

国際学会

- [6] “Investigation of superconductivity in Ca-*RE*-Fe-As system”
H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, J. Shimoyama
2013 MRS Spring Meeting & Exhibit, Moscone West Convention Center, 2013/04/01 ~ 04/05
- [7] “Discovery of a new iron-based superconductor (Ca,Pr)FeAs₂”
H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, Y. Ikuhara, T. Tohei,
J. Shimoyama, Y. Gotoh, H. Fujihisa, K. Kataoka, H. Eisaki
Novel Superconductors and Super Materials 2013, The Grand Hall, Shinagawa,
2013/11/21~11/22
- [8] “Discovery and physical properties of new iron-based superconductors (Ca,*RE*)FeAs₂”
H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, T. Tohei, Y. Ikuhara,
J. Shimoyama, Y. Gotoh, H. Fujihisa, K. Kataoka, H. Eisaki
APS March Meeting 2014, Colorado Convention Center, 2014/03/03~03/07
- [9] “Superconducting Properties of Transition Metal co-doped (Ca,*RE*)FeAs₂”
H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, A. Iyo, H. Eisaki,
J. Shimoyama
The 27th International Symposium on Superconductivity, Tower Hall Funabori
- [10] “Doping effects of transition metals on superconducting properties of (Ca,*RE*)FeAs₂”
H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, J. Shimoyama, A. Iyo, H. Eisaki,
A. Sala
APS March Meeting 2015, Henry B. Gonzalez Convention Center, 2015/03/02~03/06
- [11] “*RE* dependence of superconducting properties of transition metals co-doped (Ca,*RE*)FeAs₂”
H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, K. Kishio, J. Shimoyama, A. Iyo, H. Eisaki
12th European Conference on Applied Superconductivity, Lyon Convention Center,
2015/09/06~09/10

シンポジウム

- [12] “New Phase in Ca-Pr-Fe-As System”

H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kihsio, J. Shimoyama
Super-Iron Student Workshop, Bad Schndau, 2013/05/05~05/06

- [13] “Structure analysis and transition metals co-doping effect of new iron based superconductors (Ca,RE)FeAs₂”

H. Yakita, H. Ogino, A. Sala, T. Okada, A. Yamamoto, T. Tohei, Y. Ikuhara, K. Kihsio, J. Shimoyama, Y. Gotoh, H. Fujihisa, K. Kataoka, A. Iyo, H. Eisaki
Super-Iron 2nd Student Workshop, Tsukuba Grand Hotel, 2014/04/06~2014/04/08

国内学会

- [14] 「(Ca,RE)-Fe-As 系新規層状化合物の合成と超伝導特性」

焼田裕之 荻野拓 岡田朋之 シブジーシン サラアルベルト 山本明保 岸尾光二
藤平哲也 幾原雄一 藤久裕司 後藤義人 永崎洋 下山淳一
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 同志社大学 2013/09/16 ~ 09/20

- [15] 「(Ca,RE)FeAs₂ に対する遷移金属ドーピング効果」

焼田裕之 荻野拓 岡田朋之 サラアルベルト 山本明保 岸尾光二 伊豫彰
竹下直 永崎洋 下山淳一
第 61 回応用物理学会春季学術講演会 2014/03/17~2014/03/20

- [16] 「(Ca,RE)FeAs₂ の超伝導特性に及ぼす遷移金属ドーピング効果」

焼田裕之 荻野拓 岡田朋之 山本明保 岸尾光二 伊豫彰 永崎洋 下山淳一
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学 2014/09/17~09/20

- [17] 「(Ca,RE)FeAs₂ の超伝導特性の RE 依存性」

焼田裕之 荻野拓 サラアルベルト 岡田朋之 山本明保 岸尾光二 伊豫彰
永崎洋 下山淳一
第 62 回応用物理学会春季学術講演会 東海大学 2015/03/11~03/14

- [18] 「高濃度 RE ドーピング(Ca,RE)FeAs₂ の磁気特性」

焼田裕之 荻野拓 サラアルベルト 岸尾光二 伊豫彰 永崎洋 下山淳一
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 名古屋国際会議場 2015/09/13~09/16

謝辞

本研究は東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 岸尾研究室において、平成 23 年 4 月からの 2 年間の修士課程、平成 25 年 4 月からの 3 年間の博士課程を通じて行ったものです。研究の遂行にあたっては様々な方にお世話になりました。ここに感謝の意を表したいと思います。

岸尾光二教授には学部生時代も含めた 6 年間大変お世話になりました。先生には研究を行う最高の環境や、会食でのディスカッションを通じてたくさんの助言を与えていただきました。研究に直接関係すること以外に、奨学金や学振特別研究員への申請時などにも親身に相談に乗っていただき、6 年間不自由なく研究を全うするための大きな助けとなりました。本当にありがとうございました。

岸尾研究室の准教授を務めていらした青山学院大学の下山淳一教授からは、豊富な知識・経験に基づいた的確なアドバイスを頂くことが多々あり、研究を進めるうえで大きな助けとなりました。また、**Super-Iron** のプロジェクトを通じてミュンヘン大学への留学や、様々な国際会議での発表の機会などを与えていただき、貴重な経験を積むことができました。本当にありがとうございました。

応用化学専攻講師の荻野拓氏には研究や資料作成において手厚い指導をして頂きました。研究室関連の事務作業と研究活動とで多忙な中でも、学生への指導を疎かにしなかった荻野氏のご活躍は私を含めた新物質班の学生にとっての大きな支えとなっていました。本当にありがとうございました。

東京農工大学の准教授に就任された元岸尾研究室助教の山本明保氏にも、実験や研究生活について多くのアドバイスを頂きました。ありがとうございました。

岸尾研究室の秘書として勤務されていた、中林美枝子氏、竹村由美子氏、渡邊彩子氏には様々な面で研究生生活をサポートしていただきました。ありがとうございました。

産業技術総合研究所、超伝導エレクトロニクスグループの永崎洋先生、伊豫彰先生、竹下直先生には高圧合成や高圧下電気抵抗測定などにおいて大変お世話になりました。産総研での実験を行えたことにより研究活動の幅を大きく広げることが出来ました。また、精密結晶構造解析グループの後藤義人先生には、新規超伝導体の結晶構造解析に協力していただきました。本当にありがとうございました。

幾原研究室の藤平哲也氏には TEM 観察を行っていただきました。藤平氏に観察していただいた原子像からは新規超伝導体の構造について大きなヒントを得ることができ、本研究が大きく進行するきっかけとなりました。本当にありがとうございました。

海外の研究グループから岸尾研究室に加わり、鉄系超伝導体の研究を行っていた Shiv Jee Singh 氏、Alberto Sala 氏とは議論を交わす機会が多くとても参考になりました。Sala 氏には私と共同して $(\text{Ca}, \text{RE})\text{FeAs}_2$ 相の研究に取り組んでいただき、より多くの知見を得ることが出来ました。本当にありがとうございました。

6 年間の研究生活においては先輩、同期、後輩の皆様と多くの時間を共にし、おかげさまで楽しく過ごすことが出来ました。本当にありがとうございました。

最後に、金銭的な面も含め長い間大学生活を応援してくれた両親をはじめとする家族に感謝の意を表したいと思います。本当にありがとうございました。

平成 27 年 12 月
焼田裕之