

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏 名 焼田 裕之

本論文は鉄系超伝導体の材料応用の実現を目的として行った新規超伝導体の探索、および発見した超伝導体の特性向上のための研究をまとめたものである。以下で本論文の概要についてまとめる。

鉄系超伝導体とは蛍石型構造のアニオンとカチオンの配置が入れ替わった逆蛍石型の FePn ($\text{Pn} = \text{ニクトゲン}$), FeCh ($\text{Ch} = \text{カルコゲン}$) 層内の Fe 正方格子を超伝導発現の起源とする超伝導体のことである。2008年に LaFeAsO に対して F をドーピングすることによって超伝導転移温度 $T_c = 26 \text{ K}$ の超伝導転移を示すことが報告された。磁性元素である Fe が比較的高い T_c の超伝導発現を担っていることから大きな注目を集め、様々な研究グループによる物質探索が行われ、 FeCh (11)系、 FeAs (111)系、 AEFe_2As_2 (122)系、 REFeAsO (1111)系超伝導体、および FeAs 層とペロブスカイト型のブロック層とが積層した構造の超伝導体群など多くの構造の物質が報告された。超伝導特性としては最高で 55 K と銅酸化物系超伝導体に次ぐ高い T_c や、非常に大きい上部臨界磁場 H_{c2} を有していたため、特に高磁場下で応用可能な超伝導材料として期待を持たれている。

鉄系超伝導体の T_c は FePn (FeCh) 層の局所構造、 As-Pn(Ch)-As の結合角などに依存することが知られており、1111系やペロブスカイト系超伝導体では厚いブロック層を持つために構造を最適化しやすく、高い T_c を示す超伝導体が存在する。一方でブロック層が厚いと a 軸・ c 軸方位間の電氣的磁氣的異方性が高くなる傾向にある。異方性が大きい場合は高度に配向した組織を形成しなければデバイスとして機能しないため、超伝導体のデバイス応用を考える際には T_c や臨界

電流密度 J_c だけでなく、異方性も重要なパラメータとなる。この観点からはブロック層の薄い 122 系が有利で、(Ba,K)122 は T_c は 40 K 程度と 1111 系より若干低い、異方性が 2 以下で、線材化には有利である。以上のような理由から 1111 系や 122 系の超伝導体は線材化や薄膜応用の研究が盛んに行われているが、1111 系の場合には T_c は高いが異方性が大きく、122 系の場合には異方性は小さいが T_c が低いという問題がある。これらに加え、122 系の場合は AE サイトへの K ドープ、1111 系の場合には O サイトへの F ドープがそれぞれ必要となり、化学的な安定性やドープ量制御の困難さも課題である。

このような鉄系超伝導体の材料応用の課題に対して、本研究では「高 T_c 、低異方性、高い化学的安定性」を兼ね備えた新規超伝導体を開発することによる解決を試みた。物質探索を行うにあたっては、

(1) As の共有結合性ネットワークが導入された導電性の高いブロック層の導入

(2) Ca-RE-Fe-As 系における新規超伝導体の探索

の二つを主な方針とした。

一つ目の方針は 2011 年に報告された $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ (10-3-8 相) の構造から着想を得た。10-3-8 相の Ca-Pt-As ブロック層中の PtAs 層においては Pt-As 間に結合があるだけでなく、As 原子同士の間にも結合が存在し、ダイマーを形成している。このようなアニオン間の共有結合は Zintl 相と呼ばれる一連の物質群に数多く存在し、特に結合がネットワークを形成する場合は高い導電性を示す例が多い。10-3-8 相では As 同士の結合が孤立しているためブロック層の導電性は低く、異方性は大きな値となっている。しかし、As のネットワークを持つ新たな層が導入された超伝導体を開発することができれば、ブロック層の導電性が向上し、高 T_c の超伝導と小さい電氣的磁氣的異方性を両立できる可能性があると考えた。

二つ目の方針である Ca-RE-Fe-As 系における物質探索を行うきっかけとなったのは、2011 年に報告された RE ドープによる Ca122 の 40 K を超える高 T_c の超伝導発現である。K と比較して化学的安定性に優れる RE ドープにより高い T_c の超伝導が発現していたため新たな実用材料候補として注目を集めたが、超伝導体積分率が非常に小さいなどの問題があり、(Ca,RE)122 の超伝導の起源については様々な説が提唱されていた。本研究では、Ca-RE-Fe-As で構成される未知の超伝導相が存在している可能性を考慮し物質探索を試みた。

以上の背景をもとに Ca-Pr-Fe-As 系において As の共有結合性ネットワークが導入された超伝導体の探索を行った。RE として Pr を選択したのは (Ca,RE)122 の報告で最も高い T_c を示していたためである。様々な合成条件での試料作製を行ったところ、Ca122 と比較して Fe-poor(As-rich) な組成から作製した試料中に未知の層状構造を持つ物質が生成することがわかった。さらにこの未知の相を含む試料の磁化測定や電気抵抗率測定の結果から、 $T_c = 20$ K 程度の超伝導相の存在を示唆する結果が得られた。そこで合成条件を最適化することによって未知相の単結晶試料を作製し、総合研究機構幾原研究室と協力して STEM 像の観察を、産業技術総合研究所の協力のもと単結晶 XRD 構造解析を行い未知相の構造の解析を試みた。

TEM観察やXRD回折法を用いた解析によって、未知相の構造は $(\text{Ca}_{0.73}\text{Pr}_{0.27})\text{FeAs}_2$ (Ca,Pr)112であることが明らかになった。(Ca,Pr)112はFig.1に示したような超伝導発現層であるFeAs層とCa面、および各As原子が最近接の2つのAs原子と結合してネットワークを形成している層(Asチェーン層)が積層した構造を有しており、鉄系超伝導体としては初めて室温で単斜晶(空間群 $\text{P2}_1/\text{m}$)の構造をとる物質となっている。またAsチェーン層ではAsの形式価数は-1価となっているが、-1価のAsが導入されたのも(Ca,Pr)112相が最初の例となっている。

(Ca,Pr)112の構造を同定した後に、Ca(Pr) : Fe : As = 1 : 1 : 2として様々な条件から多結晶試料の合成を行ったが、試料中に不純物が多く含まれ、 T_c や超伝導体積分率も低いという問題があった。そこで高压合成法を用いて高品質試料の合成を試みた。常圧、高压下で合成した(Ca,Pr)112多結晶試料のXRDパターン、磁化率の温度依存性をFig.2, 3に示した。高压法を用いても単相試料を得ることはできなかったが、(Ca,Pr)112相の生成量は増加し、 T_c や超伝導体積分率も大幅に改善していた。さらにFeサイトに対してCo置換を行った試料では T_c は37 Kまで上昇した。既存の超伝導体においてもCoドーピングによる超伝導特性の向上は報告されているが、超伝導発現を担うFeサイトに対して直接ドーピングを行った場合には30 Kを超える高い T_c は報告されておらず、(Ca,Pr)112超伝導体を特徴づける結果の一つである。

REとしてPrを用いた物質探索によりCa112相の発見に至ったが、高压法を用いることによりRE = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tbを用いても(Ca,RE)112相を得ることに成功している。Fig4, Fig5には様々な条件で作製した(Ca,RE)112多結晶試料の T_c とFe面間距離 $d_{\text{Fe-Fe}}$ と、 RE^{3+} イオン半径の関係を示した。REの種類によらず遷移金属置換により超伝導特性が向上しており、 T_c , $d_{\text{Fe-Fe}}$ はREイオン半径の縮小に

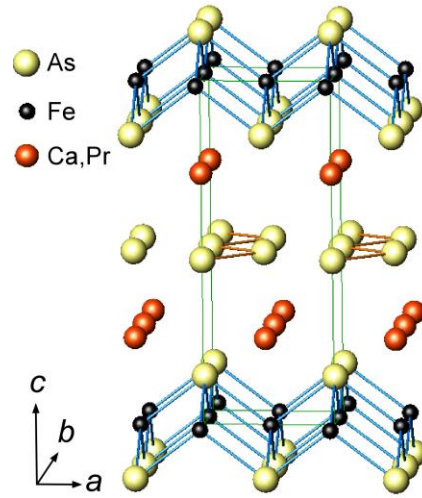


Fig.1 新規鉄系超伝導体(Ca,Pr)FeAs₂の結晶構造

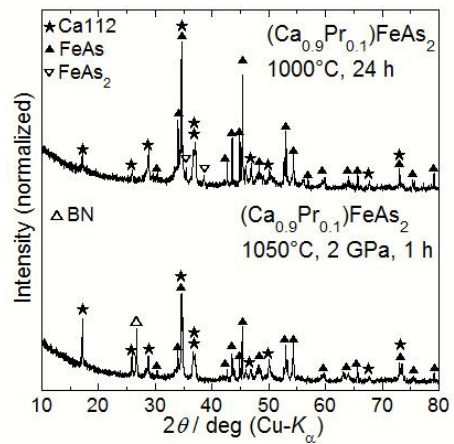


Fig.2 様々な合成条件から作製した(Ca,Pr)FeAs₂のXRDパターン

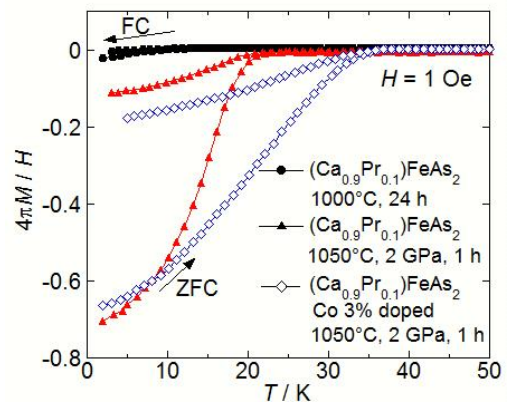


Fig.3 様々な合成条件から作製した(Ca,Pr)FeAs₂の磁化率の温度依存性

伴い系統的に変化している。Euドーピング試料のみ系統から外れているが、これはEuが三価だけでなくイオン半径の大きい二価のイオンが共存していることに由来すると考えられる(Eu^{2+} :1.25 Å, Eu^{3+} :1.07 Å, La^{3+} :1.16 Å)。Fig.5からはCoをドーピングすることで $d_{\text{Fe-Fe}}$ が0.01~0.02 Å程度短くなっていることもわかる。既存の鉄系超伝導体ではCo置換による面間隔の短縮が報告されているが、これは電子がドーピングされたことにより層間の引力が強くなるためだと考えられており、(Ca,RE)112においても遷移金属置換が電子ドーピングとして作用していることを示す結果である。

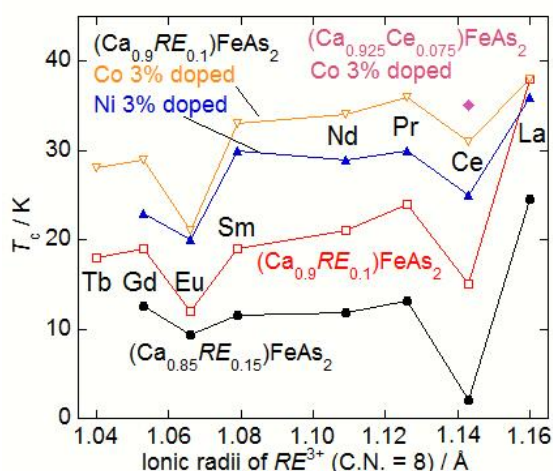


Fig.4 (Ca,RE)FeAs₂多結晶試料の T_c の
 RE^{3+} イオン半径依存性

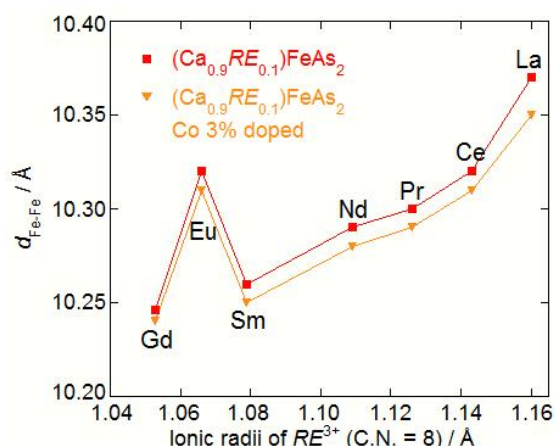


Fig.5 (Ca,RE)FeAs₂多結晶試料の $d_{\text{Fe-Fe}}$ の
 RE^{3+} イオン半径依存性

本研究で見出された新超伝導体(Ca,RE)112については、他グループからも物性についての様々な研究が行われている。岡山大の研究グループではAsサイトにSbをドーピングした(Ca,La)112において T_c が47 Kまで上昇することを報告している。(Ca,La)112単結晶の物性を調べた中国の研究グループでは、(Ca,La)112が 10^5 Acm^{-2} 以上の高い J_c を示すことや、電気抵抗率測定から得られた異方性が2.08程度であることを報告している。(Ca,La)112の異方性は $d_{\text{Fe-Fe}}$ の値からは予想できない小さな値であり、Asの共有結合性ネットワークが導入されたことによりブロック層の導電性が向上した影響を受けていると考えられる。

以上のように本研究によって高 T_c と低異方性が両立している、共有結合性ネットワークが導入された(Ca,RE)112相の開発に成功した。大気中や水中で保存しても相が安定であることも確認できており、(Ca,RE)112相は実用材料として高いポテンシャルを有していることがわかった。ただし、単相の多結晶試料が得られていないという課題もあり、実用化に向けてはこれを解決する必要がある。また、本研究により得られた知見をもとに共有結合性ネットワークを有する新たな超伝導体が開発され、鉄系超伝導体の研究が大きく進展することにも期待が持てる。