

ペロブスカイト型酸化物層を持つ鉄系超伝導体

東大工学系研究科^A、JST-TRIP^B

荻野拓^{A,B}、山本明保^{A,B}、岸尾光二^{A,B}、下山淳一^{A,B}

2008年にLaFeAs(O,F)において26 Kの超伝導転移[1]が報告されて以降、アンチフルオライト型のFePn層を有する鉄系超伝導体が注目を集めており、これまでにREFePnO, AFeAsF (以下1111系、RE:希土類金属、AE:アルカリ土類金属、Pn:ニクタイト)・AFeAs (A:アルカリ金属)・FeCh (Ch:カルコゲン)などが発見されている。一方最近ではFePn層間にペロブスカイト類縁の酸化物層を有する超伝導体が多数報告されており、 T_c も最高で40 K台と1111系に次ぐことが分かっている。本講演では、更なる高 T_c 化の可能性を秘めた鉄系超伝導体の物質群として、我々の研究を中心にペロブスカイト系鉄ニクタイトの現状を報告する。

過去の類似した系での物質探索の経験及び最近の実験結果から、我々はこの系の相生成においては構成元素のイオン半径・安定価数・カチオンアニオンの選択性などが重要であることを見出した。これらの指針に基づいて物質探索を進めた結果、FeAs層・FeP層とペロブスカイト層の積層構造を有する物質を多数発見した[2]。これらの物質のうち多くは超伝導転移を示し、 $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$ はLaFePOと同様に意図的なドーピングを行わなくとも超伝導を発現し、 T_c は17~19 KとFeP層を有する物質としては最も高い値であった。一方で、この物質のAs置換体である $(Fe_2As_2)(Sr_4Sc_2O_6)$ 及びScサイトを置換した $(Fe_2As_2)(Sr_4Cr_2O_6)$ は今のところ信頼性のある超伝導化の報告はない。また $(Fe_2As_2)(Sr_4V_2O_6)$ はバルクの超伝導を示し、常圧下で40 K、高圧下で46 Kまで上昇することも明らかになっている。またこの系は $(Fe_2As_2)(Sr_4(Mg,Ti)_2O_6)$ などのように、ペロブスカイト層のBサイトカチオンをダブルペロブスカイトと同様にカチオン混合をすることも可能である。なお、この物質は常圧下で40 K弱の T_c を示し、更に高圧下では43 Kまで上昇する。これらに加え、我々はごく最近鉄超伝導体として初めてのホモロガスシリーズ二系統 $(Fe_2Pn_2)(AE_{n+1}M_nO_{3n-1}) \cdot (M_2Pn_2)(AE_{n+2}M_nO_{3n})$ を見出し、AE = Ca, Sr, Ba, M = ScTi, MgTi, AlTi等の新物質を多数発見した。これらの物質のほとんどは意図的なキャリアドープを行わない状態でバルクの超伝導を示し、最高で T_c は $(Fe_2As_2)(Ca_4(Mg,Ti)_3O_y)$ の~47Kとなっている。構造的な面では、これらペロブスカイト層を有するFeニクタイトの新物質は、 c 軸長は15~25Åと1111系よりも遥かに大きい値で非常に二次元性の強い結晶構造を有している。一方 a 軸長の変化幅も3.7~4.13 Åとなっており、FeSeからLa1111までの、これまで報告されてきたペロブスカイト系以外の鉄系超伝導体すべてを合わせたより広い範囲に渡っている。またこの系のみで結晶構造が7種類報告されており、鉄系超伝導体の構造は全部で11種類であることから、構造のバリエーションもその他の系すべてを合わせたよりも多いことになる。

このようにペロブスカイト系鉄ニクタイトは、結晶構造が多様で二次元性が高く、局所構造の制御範囲が広いなど、構造的な面で高 T_c 化に有利な特徴を有しており、実際にいくつかの物質が40 K台の比較的高い T_c を示している。一方で広い構造制御範囲にも関わらず T_c は40K台にとどまっているとも言え、鉄系超伝導体の更なる高 T_c 化には次元性制御と局所構造の最適化以外の方向性も必要と考えられる。

[1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296.

[2] H. Ogino *et al.*, SUST 22 (2009) 075008., H. Ogino *et al.*, arXiv: 1006.3769 等