



Tokyo Tech

平成 29 年 5 月 23 日

報道機関各位

東京工業大学広報・社会連携本部長

岡 田 清

最高の超伝導転移温度 (T_c) を持った鉄系超伝導物質の 新たな特徴を発見

【要点】

- 鉄系超伝導体である砒酸水素化鉄サマリウム ($\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$) に対し Sm サイトと H サイトの同位体置換に成功
- 水素アニオンを用いることで従来法よりも 5 倍量以上の電子注入に成功
- 過剰に電子を注入すると、鉄ニクタイト中で最も大きな磁気モーメントを持つ反強磁性相が現れる

【概要】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所の飯村壮史助教、元素戦略研究センターの松石聡准教授、細野秀雄教授、岡西洋志大学院生(現デロイトトーマツコンサルティング)らの研究グループは、鉄系超伝導体中で最も高い超伝導転移温度(T_c)を示す砒酸水素化鉄サマリウム ($\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$) の Sm サイトと H サイトへの同位体置換に成功し、新たな反強磁性相を発見した。今回発見した反強磁性相が示す磁気モーメントは鉄ニクタイト中で最も大きく、より局在化したスピンの高温超伝導の発現に重要であることが明らかとなった。さらに高い T_c をもつ鉄系超伝導物質の設計指針の道が拓けてきた。

本研究は、文部科学省 元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>の一環として行われたもので、一部の実験は高エネルギー加速器研究機構とフランスのラウエ・ランジュバン研究所との共同で実施された。本成果は 5 月 15 日に「米国科学アカデミー紀要 (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America)」のオンライン速報版に掲載された。

●研究の背景

2008年に本研究グループが発見した鉄系超伝導体は、1986年に報告された銅酸化物以来の革新的な**高温超伝導物質**^[用語 1]だ。その超伝導転移温度(T_c)の高温化と発現メカニズムの解明を目指し、世界中で激しい競争が繰り広げられている。常圧下での最高 T_c は $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{A}_x$ ($A = \text{H or F}$) が示す $T_c = 58 \text{ K}$ にまで向上しており、これは銅酸化物系を除くと最も高い値となっている。

鉄は大きな**磁気モーメント**^[用語 2]を持つため、超伝導の発現には最も不向きと考えられてきた。しかし、鉄系超伝導物質が発見されて以降は、鉄の磁気モーメントの空間的な**揺らぎ**^[用語 3]がむしろ、超伝導を引き起こす起源だと考えられている。

中性子回折法^[用語 4]は磁気モーメントや磁気構造を調べるための最も強力な手段の一つだ。鉄系超伝導物質の発見当初から中性子回折法を用いて様々な鉄系化合物の**反強磁性構造**^[用語 5]が特定されてきた。しかし、サマリウム(Sm)は全元素中でガドリニウムに次いで高い**中性子吸収係数**^[用語 6]を持つため、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{A}_x$ からの回折中性子数が極端に少なく、その磁性に関しては全く研究が進んでいなかった。

本研究では、吸収の大きい天然の Sm を吸収の小さな同位体(^{154}Sm)に置換することで、 $^{154}\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{A}_x$ の中性子回折及び反強磁性構造の決定を試みた。

さらに、本グループが開発した水素置換法を適応することで、従来から用いられていたフッ素よりも 5 倍以上の電子注入した物質の作製にも成功、その磁気特性も調べた。

●研究成果

原料には、砒化鉄 (Fe_2As 、 FeAs)、脱水した酸化 ^{154}Sm サマリウム($^{154}\text{Sm}_2\text{O}_3$)、 $^{54}\text{Sm}_2\text{O}_3$ をイオン交換して得た砒化 ^{154}Sm サマリウム($^{154}\text{SmAs}$)と $^{154}\text{Sm}_2\text{O}_3$ を製錬し重水素化した重水素化 ^{154}Sm サマリウム($^{154}\text{SmD}_2$)を用いた。これら原料を混合して、成型後、5 万気圧、 1300°C 下で 30 分加熱することで砒酸重水素化鉄 ^{154}Sm サマリウム ($^{154}\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$) を得た。図 1(a)に電子を注入していない $^{154}\text{SmFeAsO}$ の反強磁性構造を示す。Fe 上の反強磁性構造は、ストライプ型をとり、かつ、鉄の磁気モーメントは $0.66(5) \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ となった。これらの特長は鉄系超伝導物質に広く見られる反強磁性相とよく一致する。

一方、重水素置換を介して電子を過剰に注入した $^{154}\text{SmFeAsO}_{0.27}\text{D}_{0.73}$ では、低温で正方晶から斜方晶への構造相転移、及び常磁性から反強磁性への磁気転移が観測された。この反強磁性相は原子の周期構造からずれた**格子非整合構造**^[用語 7]を持つことが分かり、さらに鉄の磁気モーメントは 10K 下において $2.73(6) \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ と非常に大きな値を示した。この値は鉄が欠損し絶縁体化した鉄セレナイ

ドに次いで大きく、鉄ニクタイト中では最大である。

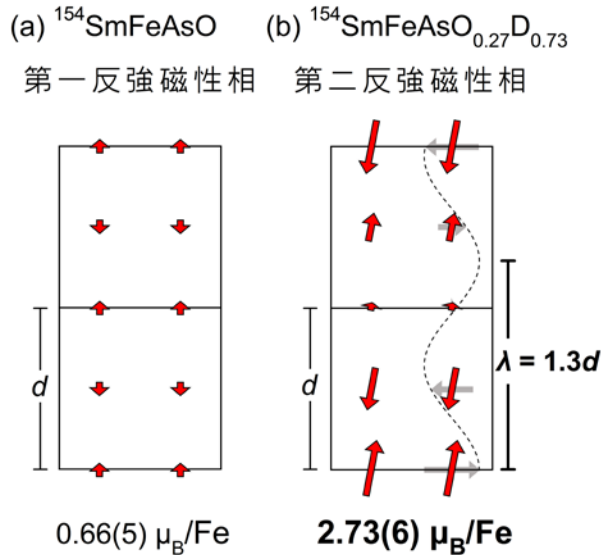


図 1: $^{154}\text{SmFeAsO}$ (a)と $^{154}\text{SmFeAsO}_{0.27}\text{D}_{0.73}$ (b)の反強磁性構

図 2 に $^{154}\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ の電子注入量(x)に対する各転移温度の依存性を示す。鉄系中で最も高い T_c を示す超伝導相は $0.05 < x \leq 0.45$ において生じる。その左右を囲むように二つの反強磁性相が発達することが本研究によって初めて明らかとなった。第一反強磁性相($0.00 \leq x \leq 0.05$)は他の鉄系超伝導体全般に見られるストライプ型の磁気構造をとる。一方で、第二反強磁性相($0.56 \leq x \leq 0.81$)は鉄ニクタイト中で最大の磁気モーメントと特異な格子非整合構造を持つ。これらの結果は、第二反強磁性相から生じる大きな磁気モーメントの揺らぎが高い温度での超伝導の発現に重要な役割を果たしていることを示唆している。

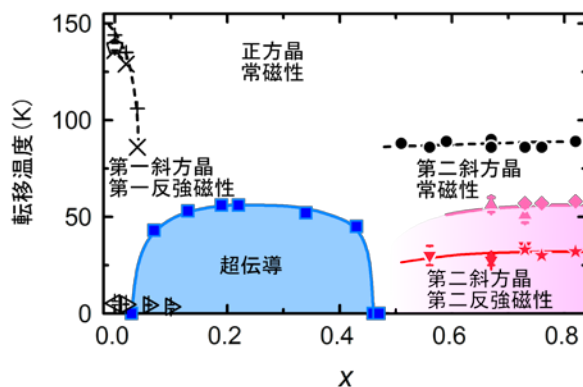


図 2: 明らかになった $^{154}\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ の電子相図

●今後の展望

今回の結果により、大きな磁気モーメントを持つ反強磁性相の近傍で、高い温度での超伝導が発現することが明らかとなった。今後、第二反強磁性相の発現機構を詳細に解析することにより、高い T_c を持つ画期的な高温超伝導物質の材料設計が可能になると考えられる。

●用語説明

[用語 1] **高温超伝導物質**: 一般に単体金属や合金に見られる超伝導転移温度(最高で~30 K ほど)よりも高い温度で超伝導を示す物質。1986年に発見された銅酸化物系と2008年に発見された鉄系超伝導体が主な代表例である。

[用語 2] **磁気モーメント**: 磁石の強さを表すベクトル量。電子の自転や原子核周りを周回する電子の軌道運動によって生じ、磁性イオンと呼ばれる鉄やコバルトの陽イオンは大きな磁気モーメントを持つ。

[用語 3] **揺らぎ**: ある測定量の空間的もしくは時間的な平均値からの変動。超伝導の発現には磁気モーメントが縦、横方向に揺らぐ空間的な揺らぎが寄与する。

[用語 4] **中性子回折法**: 物質中の原子間隔と近い波長を持つ中性子を照射し、原子核や磁気モーメントによって反射された中性子線を解析することで結晶や磁気モーメントの周期構造を決定する手法。中性子は磁気モーメントを持つため、X線では観測できない磁気構造の解析が可能になる。

[用語 5] **反強磁性構造**: 隣接する磁気モーメントが互いに反平行に整列している磁気構造。

[用語 6] **中性子吸収係数**: 中性子が原子の原子核に衝突し吸収反応を起こす確率を表す量。中性子は電荷をもたないため、物質内で容易に原子核に接近し各種の相互作用を起こす。そのうち吸収反応に起因する割合が中性子吸収係数で表される。

[用語 7] **格子非整合構造**: 磁気モーメントの周期が結晶中の原子の周期から非整数倍ずれた構造。磁気モーメントと原子配列の周期が一致した構造を格子整合構造と呼ぶ。

●論文情報

掲載誌:

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America

(和訳: 米国科学アカデミー紀要)

論文タイトル:

A large moment antiferromagnetic order in overdoped high- T_c superconductor $^{154}\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ (和訳: 過剰ドーブ高温超伝導体 $^{154}\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ における大き

なモーメントを持つ反強磁性秩序)

著者：

Soshi Iimura, Hiroshi Okanishi, Satoru Matsuishi, Haruhiro Hiraka, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Thomas C. Hansen, Toshiya Otomo, and Hideo Hosono,

(飯村 壮史、岡西 洋志、松石 聡、平賀 晴弘、本田 孝志、池田 一貴、トーマス ハンセン、大友 季哉、細野 秀雄)

【問い合わせ先】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所
助教 飯村 壮史 (いむら そうし)

Email : s_iimura@mces.titech.ac.jp

TEL : 045-924-5134

FAX : 045-924-5134

【取材申込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email : media@jim.titech.ac.jp

TEL : 03-5734-2975

FAX : 03-5734-3661