



平成 28 年 12 月 22 日

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構  
日本大学

## 鉄系超伝導体における結晶構造と超伝導の特異な関係を発見

### 本研究成果のポイント

- 鉄系超伝導体の高圧力下による超伝導転移が、歪みの大きい結晶構造でも起こることを発見
- この系特有の超伝導母相が転移点上昇の鍵であることを示唆
- 高い超伝導転移温度を持つ物質開発に新たな設計指針

### 【概 要】

高エネルギー加速器研究機構（KEK）物質構造科学研究所（以下、物構研）の小林賢介（こばやし けんすけ）特任助教、熊井玲児（くまい れいじ）教授、村上洋一（むらかみ よういち）教授らは、東京工業大学（以下、東工大）の山浦淳一（やまうら じゅんいち）特任准教授、飯村壮史（いいむら そうし）助教、細野秀雄（ほその ひでお）教授、日本大学の高橋博樹（たかはし ひろき）教授らと共同で、鉄系超伝導体の圧力下における超伝導転移温度 ( $T_c$ ) と結晶構造の関係を放射光 X 線を用いて明らかにしました。その結果、鉄系超伝導体で広く知られてきた  $T_c$  上昇則に反し、歪みの大きい構造でありながら高い  $T_c$  を示すことを発見しました。これは高い  $T_c$  を生み出す起源について新たな示唆を与えるものであります。これにより、高温超伝導体の開発に対する新たな設計指針が期待されます。

本成果は、2016 年 12 月 22 日 10 時（現地時間）にネイチャー誌の姉妹誌である学術誌「*Scientific Reports*」のオンライン版で公開されました。

### 【背 景】

超伝導は、ある温度（超伝導転移温度： $T_c$ ）以下で電気抵抗がゼロとなる現象です。超伝導体は、核磁気共鳴画像法（MRI）や磁気浮上式リニアモーターカーなどに応用されており、エネルギー損失なしの送電線としても期待されています。しかし、現在一般に言われる高温超伝導体でも約  $-200^{\circ}\text{C}$ （73K）もの低温が  $T_c$  を実現するのに必要であり、応用材料として広く用いるには、 $T_c$  を室温に近づけることが重要な課題となっています。その候補となる高温超伝導体には、1986 年に発見された銅酸化物超伝導体<sup>\*1</sup>、2008 年に発見された鉄系超伝導体<sup>\*2</sup> の 2 大ファミリーが存在します。

$T_c$  を上げる手段として用いられているのが、物質に圧力を加えることです。これにより物質の結晶構造が変化し、元素置換などの手段では実現できない状態が結晶にもたらされます。

本研究では、鉄系超伝導体の中でも 1111 型と呼ばれる結晶構造を持つ  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  を対象としました。この物質は、2008 年に発見された鉄系超伝導体 ( $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ) のフッ素を水素で置き換えたものです。鉄ヒ素 ( $\text{FeAs}_4$ ) 四面体で構成される層と、酸素とランタン ( $0\text{La}_4$ ) の四面体で構成される層が交互に積層した構造を持ち(図 1 参照)、 $0\text{La}_4$  層に水素を含まない状態では、低温で母相と呼ばれる鉄のスピンの揃った(磁気秩序)状態が現れます。水素置換量を増やしていくと、 $\text{FeAs}_4$  層内で電気がよく流れ始め、低温で超伝導を示すようになります。このような電子状態の変化を温度と水素置換量で示したのが、図 2 になります。この物質の興味深い特徴は、超伝導相が 2 つ、母相が 2 つあるということです<sup>※3</sup>。高温超伝導体では、母相の性質そのものが超伝導の起源に深く関わっています。この 2 つの母相は性質が異なるので、2 種類の超伝導を内包していると推測されています。

この物質に圧力を加えると、大気圧下で  $-255^\circ\text{C}$  (18 K) であった  $T_c$  は、6 万気圧下で  $-221^\circ\text{C}$  (52 K) へと急上昇することが、日本大学の高橋教授のグループによって 2015 年に報告されています(図 2 参照)。しかし、その劇的な変化の起源はよくわかっていませんでした。

### 【研究内容と成果】

今回研究グループは、圧力下で精密に結晶構造を解析することで  $T_c$  上昇の起源を探ることを目的としました。圧力による  $T_c$  上昇と結晶構造変化の関係を見いだすには精密な実験データが必要です。今回の実験では、広い空間で X 線回折データが取得できるスリット型ダイヤモンドアンビルセル(DAC)<sup>※4</sup>、湾曲イメージングプレート、KEK 放射光科学研究施設(PF-AR)の高エネルギー放射光 X 線を用いました。その結果、加圧に伴って  $\text{FeAs}_4$  四面体が上下に押し潰されるように変形していることがわかりました。鉄系超伝導体では、 $\text{FeAs}_4$  四面体が正四面体に近い結晶構造を持つ物質ほど高い  $T_c$  を示すことが広く知られており、この経験則と逆行する結果が得られました(図 3 参照)。

また、KEK 放射光科学研究施設(PF)の BL-8B にて圧力下低温実験を行い、第二母相が 1 万 5 千気圧で消失していることを見いだしました(図 2 参照)。この結果は、第一母相が 20 万気圧近い高圧力下でも存在していることと対照的です。従って、第二母相の磁気秩序は圧力に対して脆弱な相であり、第二母相の磁気秩序を起源とする超伝導もわずかな加圧で増強されることを示唆します。これにより、 $T_c$  が劇的に上昇している可能性が考えられます。第二母相は 1111 型に特有であり、かつ、鉄系超伝導体のバルク体の最高  $T_c$  は 1111 型で実現されているので、この第二母相が高い  $T_c$  の鍵を握っていることが明瞭になりました。このような重要な性質が、鉄系超伝導体のオリジナル物質で見いだされたことは非常に驚くべき結果であると言えます。

### 【本研究の意義、今後の展開】

今回、鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の圧力下結晶構造を高精度で決定しました。その結果、圧力印加による  $T_c$  上昇がこれまでの経験則とは異なり、歪んだ構造でも高い  $T_c$  を示すことを見出しました。また、1111 型に特有の第二母相は圧力の変化に対して非常に敏感であり、第二母相を起源とする超伝導が高圧力下で大きく相全体に広がっていることを示唆します。このことは、鉄系超伝導体の中でも  $-223^\circ\text{C}$  (50 K) 以上の高い  $T_c$  を持つ 1111 型において、第二母相の存在が重要な役割を担っていることを表しています。今後、本研究成果を踏まえて超伝導メカニズムの理解が進展し、新たな超伝導体設計指針が得られることが期待されます。

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>電子材料領域「東工大元素戦略拠点」、日本学術振興会の科学研究費助成事業の一環として行われました。

雑誌名 : *Scientific Reports* (オンライン公開日時 : 2016 年 12 月 22 日 10 時【現地時間】)

論文タイトル : Pressure effect on iron-based superconductor  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ : Peculiar response of 1111-type structure.

(和訳 : 鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  における圧力効果 : 1111 型構造の特異な応答)

著者 : Kensuke Kobayashi, Jun-ichi Yamaura, Soshi Iimura, Sachiko Maki, Hajime Sagayama, Reiji Kumai, Youichi Murakami, Hiroki Takahashi, Satoru Matsuishi, and Hideo Hosono

DOI : 10.1038/srep39646 (2016).

【参考図】

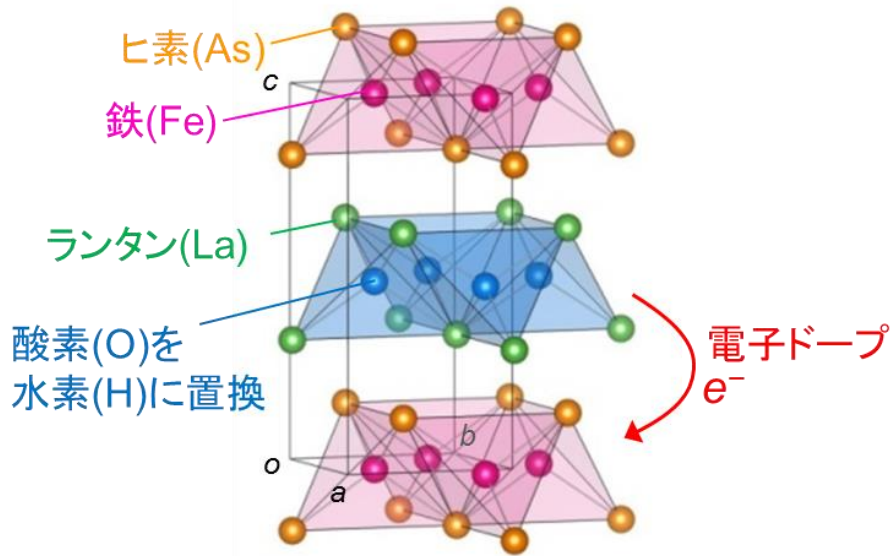


図1. 1111型鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の結晶構造。鉄とヒ素から成る伝導層と、ランタンと酸素から成る層で構成される。酸素を水素で置換することで電子が伝導層に導入される。

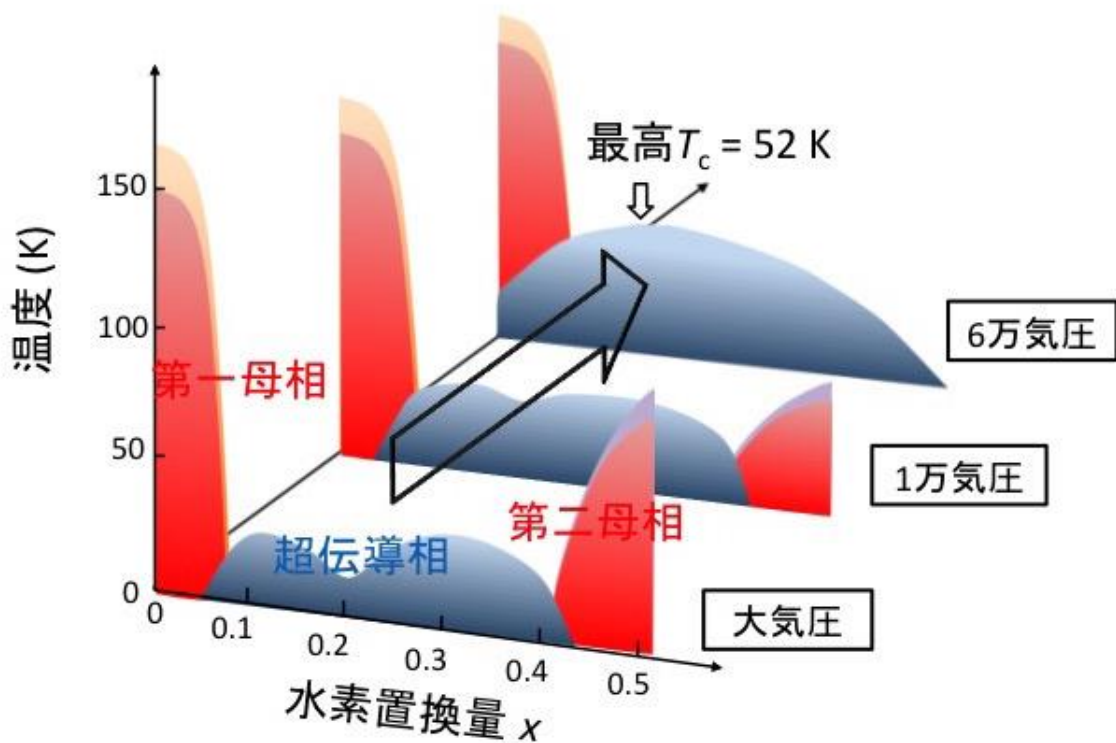


図2. 大気圧から6万気圧まで圧力を増したときの電子状態図。大気圧では2つの超伝導相と2つの母相が存在する。

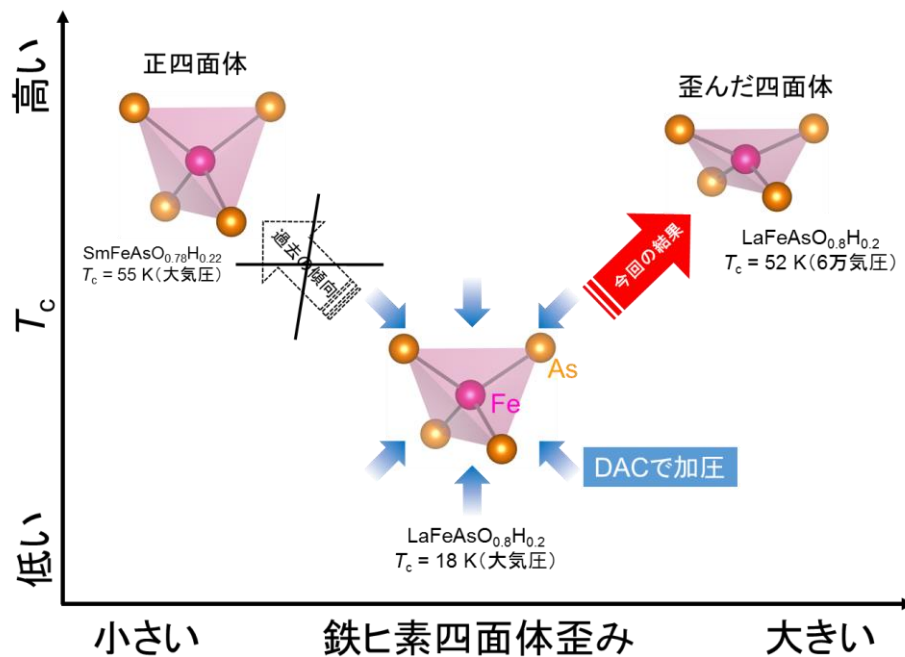


図 3. 圧力による鉄ヒ素四面体の変化。鉄系超伝導体では、鉄ヒ素四面体が正四面体に近い物質ほど高い  $T_c$  を示すことが知られている。

**【お問い合わせ先】**

<研究に関すること>

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

教授 熊井 玲児 (くまい れいじ)

Tel: 029-879-6024

Fax: 029-864-3202

E-mail: reiji.kumai@kek.jp

東京工業大学 元素戦略研究センター

特任准教授 山浦 淳一 (やまうら じゅんいち)

Tel: 029-864-5633

Fax: 029-864-3202

E-mail: jyamaura@lucid.msl.titech.ac.jp

<報道担当>

高エネルギー加速器研究機構 広報室

Tel: 029-879-6046

Fax: 029-879-6049

E-mail: press@kek.jp

## 【用語の説明】

### ※1：銅酸化物超伝導体

1986年にベドノルツとミュラーによって発見された超伝導体（1987年ノーベル物理学賞）。共通する特徴として、結晶構造に銅と酸素から成る  $\text{CuO}_2$  面を持つことから銅酸化物超伝導体と呼ばれる。最高  $T_c$  は、大気圧でマイナス 139°C、圧力下（15 万気圧）でマイナス 120°C。

### ※2：鉄系超伝導体

2008年に東工大の細野教授らによって発見された鉄を含む超伝導体。鉄の正方格子を共通する特徴として、11型、122型、1111型と呼ばれる結晶構造が存在する。最高  $T_c$  はマイナス 218°C。大気圧下では、銅酸化物に次いで高い  $T_c$  を示す。

### ※3：2014年3月17日 KEK プレスリリース「鉄系超伝導体で新しい型の磁気秩序相を発見」

<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/20140317100000/>

### ※4：ダイヤモンドアンビルセル

向かい合ったおおよそ円錐状のダイヤモンドで挟み込むことによって試料に高圧力を印加する実験装置。手のひらに乗るぐらいの大きさだが、最高で地球内部に相当する圧力（数百万気圧）を試料に加えることができる。