

鉄ニクタイド系層状超伝導体の精密構造解析 Accurate Structural Analysis of Iron-Pnictide-Based Layered Superconductors

谷垣 勝己^{a,b}, Ju Jing^a, Khuong Huynh^b, Li Zhaofei^a, Tang Jun^a, 綿引 正倫^b, 佐藤一実^b, 加藤 健一^c,
高田 昌樹^c

Katsumi Tanigaki^{a,b}, Ju Jing^a, Khuong Huynh^b, Li Zhaofei^a, Tang Jun^a, Masanori Watahiki^b,
Kazumi Sato^b Ken-ichi Kato^c and Masaki Takata^c

^a 東北大学 WPI-AIMR, ^b 東北大学大学院理学研究科, ^c (独) 理化学研究所
^a WPI-AIMR, Tohoku Univ., ^b Graduate School of Science, Tohoku Univ., ^c RIKEN

(1111)系超伝導物質 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ について、放射光 X 線回折実験から詳細な構造を明らかにし、hole-dope 超伝導発現に対する Sr 濃度依存性を構造パラメータから検討した。Sr 添加量と格子定数との間の比例関係から Sr 原子の格子中への導入が示され、精密な Sr 量が電子密度解析から得られた。Sr 濃度に基づいた $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ の構造パラメータ変化と、関連する鉄ニクタイド系超伝導体物質の構造パラメータの比較から、hole-dope(1111)系超伝導物質における超伝導転移温度は As-Fe-As 伝導層と Pr-O-Pr 絶縁体層との間の層間距離が重要なパラメータとなることがわかった。

The structural details of the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ (1111) superconducting system are analyzed using data obtained from synchrotron x-ray diffraction and the structural parameters are carefully studied as the system moves from non-superconducting to hole-doped superconducting with an increase of the Sr concentration. The linear increase of the lattice constants proves that Sr is successfully introduced into the system, and the Sr concentration can be accurately determined by electron density analyses. The evolution of structural parameters with Sr concentration in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ and comparison of them to other similar structural parameters of the related Fe-based superconductors suggest that the interlayer space between the conducting As-Fe-As layer and the insulating Pr-O-Pr layer is important for improving T_c in hole-doped (1111) superconductors.

キーワード：超伝導、層状化合物、鉄ニクタイド、X 線回折

背景と研究目的： 本研究提案は、鉄(Fe)元素を含む2次元ネットワーク構造を基本とする、階層構造の概念で設計がなされる層状化合物の精密構造解析に関するものである。特に本申請研究では、伝導キャリア種制御を目的に元素組成を精密制御した(1111)系超伝導物質 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ 試料について、類似構造を有する他の層状化合物と比較することにより、結晶構造と超伝導物性との相関を詳細に検討することを目的とした。

無機層状化合物は層状構造が電子秩序を誘起し、高温超伝導や熱電変換などの特徴的な電子物性を発現することから近年活発な物質探索がなされている。この流れの中で、2006年に最初の報告がなされた新規超伝導体である鉄ニクタイド系層状化合物は最も注目すべき成果であるといえる。2008年2月に $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ において超伝導転移温度 T_c が26 Kとなることが報告されたことを契機に、世界中の研究者の興味を引き付け爆発的に研究が進展し、関連する超伝導物質が相次いで示された。その2月の報告からわずか1カ月以

内に T_c が55 Kという銅酸化物を除いては最高の値に達したことから、その進展の速さをうかがい知ることができる。これらの新規超伝導物質は元素組成比をもとに(1111)phase (REFeAsOなど)、(122)phase (Kドープ BaFe_2As_2 など)などに分類される。これら新系統の鉄ニクタイド化合物の物性研究から多くの興味深いデータが示されているが、これらに一貫性があるとは言い難いのが現状である。

我々は今回、電子秩序により特異な電子物性を発現しうる2次元構造(1111)系超伝導物質 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ に着目した。本物質はFeとAsからなる2次元ネットワーク層からなる層状化合物であり、酸素欠損を導入することで電子を、PrをSrで部分的に置換することで正孔をドープすることができる。本研究においては、我々が合成に成功した良質な $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ 系化合物について、元素組成比を制御した一連の試料を用いた放射光X線回折実験から詳細な構造を明らかにし、hole-dope超伝導発現に対するSr濃度依存性を

構造パラメータから検討した。本実験より、鉄ニクタイト層状化合物における層間の電子的相互作用に関する詳細な情報が得られ、そして層状構造が超伝導特性にどのように影響を与えるのかを理解することができ、ナノテクノロジー分野における研究として大変重要である。

実験： 測定試料は $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ について、元素組成比の異なる多結晶試料を用いた。これらの試料は、化学量論的組成に基づき混合した粉末をアンプル中に真空封止し、それを焼結することで得られた。あらかじめ実験室系装置を用いた粉末X線回折実験により結晶構造の同定を行い、試料の合成を確認した。放射光X線回折実験は高輝度放射光施設 SPring-8 BL02B2 に設置された、標準的な多結晶用の装置レイアウトである、 2θ 軸にカメラ半径 278mm の湾曲型カメラを搭載した構成で行った。試料は粉碎により粒径を調整した後、アルゴン雰囲気下でガラスキャピラリーに封入し、粉末X線回折測定に用いた。実験は室温ならびに液体窒素およびヘリウム吹き付けによる低温条件で行った。得られた粉末回折パターンのリートベルト解析はプログラム GSAS によりおこなった。

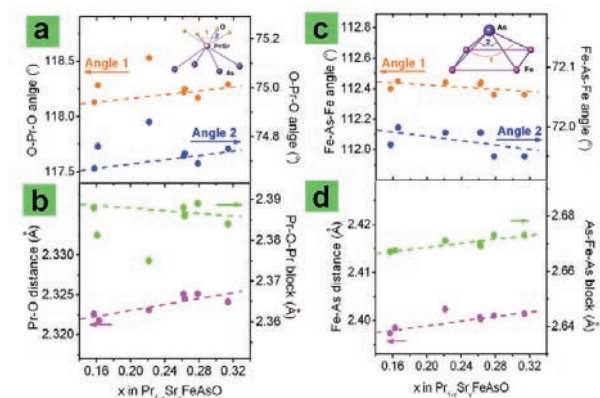


Figure 1. Structural evolution of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ as a function of Sr doping: (a) O-Pr-O bond angle; (b) Pr-O distance and Pr-O-Pr block distance; (c) Fe-As-Fe bond angle; (d) Fe-As distance and As-Fe-As block distance.

結果、および、考察： $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ における、粉末 X 線回折データのリートベルト解析から得られた、Sr 置換量に対する構造パラメータ変化を Figure 1 に示す。(Pr, Sr)O 層において、Sr 置換量に対する O-Pr-O 結合角の増加量に対して、Pr-O 結合長はわずかにしか増加しないことがわかった。また、O-Pr-O 結合角は $x=0.221$ の場合に最も増加することがわかった。この $x=0.221$ の値は、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ における超伝導を発現する組成に一致する。これらの結果を基にして Sr 濃度に基づいた $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ の構造パラメータ変化と、関連する鉄ニクタイト系超伝導体物質の構造パラメータの比較から、hole-dope(1111)系超伝導物質における超伝導転移温度は As-Fe-As 伝導層と Pr-O-Pr 絶縁体層との間の層間距離が重要なパラメータとなることが示された。またこの結果は本物質の酸素欠損による electron-dope 超伝導における傾向とは異なることもわかった。

今後の課題： 近年世界的な問題となっている環境破壊・エネルギー資源問題を解決するための有効な手段の一つとして、損失の無い高効率な電力輸送が考えられる。その線材として高温超伝導体が有望であることは言うまでもなく、新規超伝導物質開発において鉄ニクタイト層状化合物の占める位置は高いと考えている。今後、鉄ニクタイト層状化合物における層間の電子的相互作用に関してより詳細に明らかにすることで、層状構造が超伝導特性にどのように影響を与えるのかが理解できると考えている。

参考文献

- 1) J. Ju, Z. Li, G. Mu, H-H. Wen, K. Sato, M. Watahiki, G. Li and K. Tanigaki, *New Journal of Physics*, **11**, (2009) 083003.
- 2) J. Ju, “Exploring both electron- and hole-doped Fe based oxypnictides”, 15th International Symposium on Intercalation Compounds (May, 2009, Beijing, China).