

研究課題名 水素ドーピングによる新規高温超伝導物質の創成

研究代表者名
青山学院大学・理工学部物理数理学科・堀金和正

研究分担者名
青山学院大学・理工学研究科・藤田慧
青山学院大学・理工学研究科・安田慎吾

1. はじめに

LaFeAsO_{1-x}F_x($T_c=26\text{K}$)の超伝導体発見(2008年)を端緒として、世界中で鉄系超伝導が精力的に研究されている。鉄系超伝導体は现阶段でその T_c はSm(Nd)OFeAs系で55Kまで上昇している。このように鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体に次ぐ高温超伝導体となっており、その超伝導メカニズムの解明に加え、より高い T_c をもつ超伝導体の発見が期待される。

本物質群は元素置換による化学ドーピングにより超伝導特性が発現するが、元素置換では固溶限界が存在し必ずしも超伝導特性を最適化することは困難であった。ごく最近細野グループはLaOFeAsに対して水素原子を結晶に導入することにより固溶領域を拡大し従来の3倍以上の電子を注入することに成功し、新たな超伝導相が実現していることを報告した。この報告は水素吸蔵法が鉄系超伝導体で有効であることを示唆している。以上の研究背景を踏まえ、これまで発見された鉄系超伝導体を中心に様々な物質群に対して水素吸蔵法を行うことにより新規超伝導物質を設計し、多量キャリア注入による大幅な T_c の向上を狙う。

2. 研究経過

本研究課題では鉄系物質群のなかでMott絶縁体(強相関極限物質)とされるLa₂O₂Fe₂OSe₂およびスピン・軌道相互作用を考慮した全角運動量 $J_{\text{eff}}=1/2$ の新しい(特異な)Mott絶縁体であるSr₂IrO₄に着目して水素化処理を行ってきた。

3. 研究成果

鉄系超伝導体関連物質La₂O₂Fe₂OSe₂への水素化の試みは、水素圧の増加に伴い粉末X線回折の系統的な変化が見られている。図1-(a)に各水素化条件における(103)反射のグラフを示す。水素化処理により相の分解は起こらず、母相を保つことが明らかになった。さらに水素圧の増大に伴いピーク位置の系統的な減少がみられ、 $a \cdot c$ 軸長共に減少する傾向が観測された(図1-(b))。過去のLaFeAsO_{0.85}H_x($x=0-0.85$)での水素化実験では x の増大にともない格子定数の系統的な減少が観測されており(PRB, **86** 054523 (2012))、今回の結果もLa₂O₂Fe₂OSe₂に対して水素化が有効に行われていることが期待される。本研究成果は学士論文「La₂O₂Fe₂OSe₂に着目した新規超伝導物質探索」(五十嵐涼)として報告している。

また、特異なMott絶縁体Sr₂IrO₄への水素化については母物質、Sr_{1.85}La_{0.15}IrO_{3.6}F_{0.4}およびSr₂IrO_{3.6}F_{0.4}の3試料について水素化処理を実施している。表1にこれまで行った各種水素化条件における結果をまとめる。水素分析装置によって決定した水素含有量から、すべての各種水素化条件において水素が有意に含まれていることが明らかになった。さらに超伝導特性を明らかにするため、本研究室において磁化測定を実施した。その結果、2MPa - 200°C - 1holdの条件で水素化したSr_{1.85}La_{0.15}IrO_{3.6}F_{0.4}において、15 K付近に磁化率の異常を確認した(図2)。

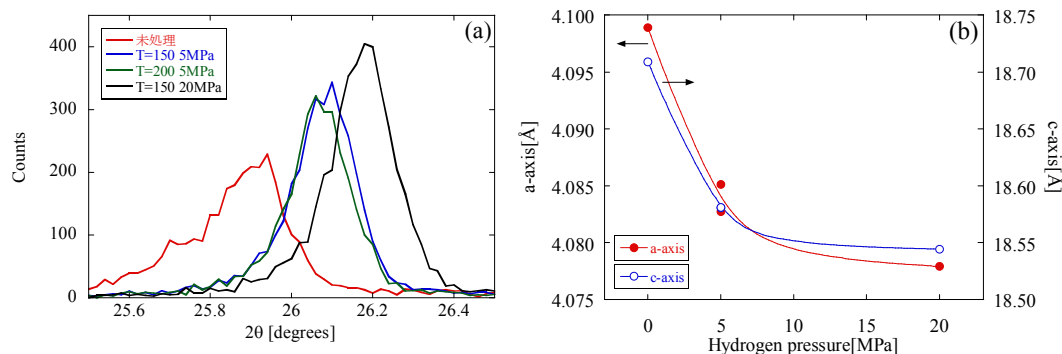


図1 La₂O₂Fe₂OSe₂の(a)各種水素化条件における(103)反射. (b)格子定数の水素圧依存性

ごく最近、 Sr_2IrO_4 に対して電子ドーピングを施すことにより $J_{\text{eff}}=1/2$ と $-1/2$ が "pseudospin singlet" を組んだ新たな超伝導相が実現することが理論計算により提案されている(PRL, **110** 027002 (2013)). 再現性を含めた更なる合成条件の最適化が必須であるが、本物質で超伝導を発見することができれば本該当分野においてインパクトのある研究成果を提供することが出来る。本研究成果は修士論文「ペロフスカイト型イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 の超伝導化」(安田慎吾)として報告している。

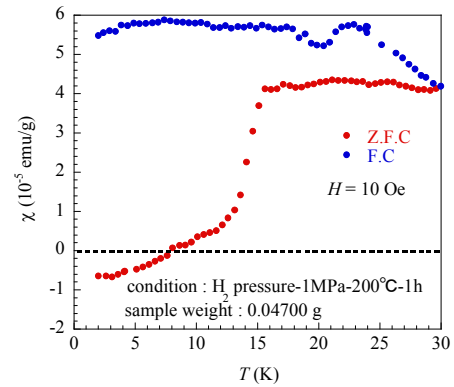


図2 水素化処理後の $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_{3.6}\text{F}_{0.4}$ における直流磁化率温度依存性

表 1 Sr_2IrO_4 の各種水素化条件における水素含有量

試料	水素ガス圧 (MPa)	温度 (K)	水素化時間 (時間)	水素含有量 (wt.%)	組成比
Sr_2IrO_4	1	383	1	0.98	$\text{Sr}_2\text{IrO}_4\text{H}_{4.1}$
			5	1.65	$\text{Sr}_2\text{IrO}_4\text{H}_{7.2}$
$\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_{3.6}\text{F}_{0.4}$	1	473	1	0.2	$\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_{3.6}\text{F}_{0.4}\text{H}_{0.9}$
			5	0.35	$\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_{3.6}\text{F}_{0.4}\text{H}_{1.5}$
$\text{Sr}_2\text{IrO}_{3.6}\text{F}_{0.4}$	1	473	1	0.94	$\text{Sr}_2\text{IrO}_{3.6}\text{F}_{0.4}\text{H}_{4.1}$
			5	1.03	$\text{Sr}_2\text{IrO}_{3.6}\text{F}_{0.4}\text{H}_{4.5}$

4. まとめ

鉄系超伝導体関連物質 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{OSe}_2$ への水素化については、水素化処理した水素圧の増加に伴い、系統的な軸長の減少が観測された。この事は本物質においても水素化が有効に行われていることが期待される。そこで今後は更なる水素圧下での合成を行うと共に、水素導入サイトの特定を行うため結晶・磁気構造を中性子回折法を用いることにより決定し、本試料合成法の有効性を示す。このことにより新規材料創成の可能性が一挙に広がり大きな波及効果が生まれると考える。

また、特異な Mott 絶縁体 Sr_2IrO_4 への水素化については水素化処理を行うことにより水素が有意に含まれていることが明らかになった。さらに、直流磁化率測定から $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_{3.6}\text{F}_{0.4}$ において、15 K 付近にマイスナー反磁性を示唆する磁化率の急激な減少を確認した。本物質については水素化による有意な水素含有量の増大は観測されているものの超伝導シグナルと思われる有意な磁化の減少がみられない試料もあり再現性が乏しいという課題がある。その原因として水素化反応の不均一性に起因していると考えている。そこで、さらなる水素化反応の向上のため遊星ボールミルによる粉末の微細化(比表面積増大にともなう反応性の向上)を今後実施する。また、これまでの結果から 5MPa で水素化処理を行った場合、X 線回折パターンは明確なピークを示さずアモルファスになってしまうため 1MPa 下において温度等の条件の最適化を実施する。