特集 —— 高温超伝導体の新潮流——鉄系新超伝導体 ——

鉄系新超伝導体の高圧合成

High-Pressure Synthesis of New Fe-based Superconductors

伊豫 彰

Akira IYO

In this article, availability of high-pressure technique to synthesize oxygen-deficient $LnFeAsO_{1-y}$ (Ln : lanthanide elements) and $(Ba, K)Fe_2As_2$ samples is demonstrated. It is found out that the synthesis pressure is an important parameter for synthesizing single-phase samples, in particular for the heavier Ln 's, such as Tb and Dy. The lattice parameters systematically decrease with the atomic number of Ln , reflecting the shrinkage of Ln ionic radius. For the lighter Ln 's (La, Ce, Pr, Nd), T_c increases monotonously with decreasing the lattice parameters from 26 K for $Ln=La$ to 54 K for $Ln=Nd$, then stays at the constant value around 53 K for the heavier counterpart (Nd, Sm, Gd, Tb and Dy).

[Fe-based superconductors, high-pressure synthesis, oxygen deficiency, $LnFeAsO_{1-y}$ (Ln : lanthanide elements), $(Ba, K)Fe_2As_2$, lattice parameters, superconducting transition temperature]

1. はじめに

数万気圧という圧力下で試料が作製できる高圧合成法は、銅酸化物超伝導体やスカッテルダイトなどの合成および新物質探索でその威力を発揮してきた。2008 年の 2 月に東京工業大学の細野グループによって発見された鉄系の高温超伝導体[1]でも、高圧下での試料合成の有効性が明らかになってきた。鉄系新超伝導体 $LaFeAsO_{1-x}F_x$ が報告されてから、わずか一ヶ月あまり後の 3 月下旬に、鉄系超伝導体 $PrFeAsO_{1-x}F_x$ (超伝導転移温度 $T_c = 52$ K) の高圧合成の成功が Ren *et al.* によって報告された[2]。彼らは、そのすぐ後に $SmFeAsO_{1-x}F_x$ において 55 K という T_c の最高記録を更新している[3]。4 月の中旬には、我々のグループと Ren *et al.* のグループが、酸素欠損型の超伝導体 $LnFeAsO_{1-y}$ (Ln : ランタノイド) を高圧合成により独立に見いだした[4,5]。その後も、 $CeFeSi$ 型結晶構造を有する $Li_{1-x}FeAs$ ($T_c = 18$ K) が高圧下で合成された[6]。

高圧合成法による鉄系超伝導体の試料作製には、以下のような常圧での合成法にはない利点がある。まず、蒸発しやすい As や K を圧力で封じ込められることから爆発の恐れが無く安全性が高い。また、圧力の加減時間を考慮しても、一回の合成時間が 3~4 時間 (反応時間は 1~2 時間) と短くてすむことから、試料の生産性が高い。この特徴は新物質探索において速いフィードバックがかかることから特に有効である。また、高圧下では比較的良質な高密度焼結体が得られることから、輸送特性などの物性測定に有利である。また、単結晶育成にも威力を発揮している。本稿では、Fig. 1(a)に示す $LnFeAsO$ をベースにした超伝導体 $LnFeAsO_{1-y}$ について、我々が実際に行っている高圧合成法による試料作製とその基本的な物性について述べる。また、Fig. 1(b)に示す $BaFe_2As_2$ をベースにした $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ [7]の試料合成についても最後に触れる。

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 産業技術総合研究所 エレクトロニクス研究部門
Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

〒102-0075 東京都千代田区 3 番町 5 科学技術振興機構 戦略的創造事業本部
JST, Transformative Research-Project on Iron Pnictides (TRIP), 5 Sanbancho, Chiyoda, Tokyo 102-0075

Electronic address: iyo-akira@aist.go.jp

Fig. 1. Crystal structure of (a) LnFeAsO and (b) BaFe_2As_2 . Both crystals have two-dimensional layers of edge-sheared FeAs_4 tetrahedrons.

Fig. 2. Photograph of cubic-anvil high-pressure apparatus and a schematic illustration of the sample cell assembly.

2. 高圧合成装置について

Fig. 2 に我々のグループが実際に使用しているキュービックアンビル型の装置と圧力媒体内に組み込む試料など部品の配置を示してある。我々は、一辺の長さが 15 mm のパイロフェライトを圧力媒体として使い、12 mm 角の WC 製のアンビルで加圧している。200 トンの加重を加えることによって、試料に約 3.5 GPa の圧力を発生させることができる。銅酸化物超伝導体の合成には、試料反応容器として

金カプセルなどが用いられているが、鉄ヒ素系ではヒ素と金や白金の反応が激しいため使えない。そのため、窒化ホウ素 (BN) を反応容器として用いている。BN 丸棒を加工して用いる方法もあるが、我々は経費削減のため BN 粉を金型に入れて、板状あるいはスリーブ状に加圧整形して用いている。高圧合成では、試料に温度勾配が生じやすく、試料の不均一性の原因となる。そのため、一度に多くの試料を詰め込みすぎないように注意した。ちなみに、我々は一度に約 0.3~0.4 g の鉄ヒ素系試料を合成し

ている。

3. 試料作製

3.1 酸素欠損型 LnFeAsO_{1-y} の高压合成

酸素欠損型 LnFeAsO_{1-y} の高压合成に必要な原料は、 LnAs 前駆体、 Fe 粉（フルウチ化学，99.9%，100 mesh）， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （レアメタリック，99.9%）のみである。試料を再現性よく得るために良質な LnAs 前駆体が不可欠である。この前駆体の合成については、他の解説書に詳しく述べているので、そちらを参考にしてほしい[8]。均質な試料を得るために、 Fe 粉は目開き 53 ミクロンのふるいを通った粉を使用した。原料は、 $\text{Ln} : \text{Fe} : \text{As} : \text{O} = 1 : 1 : 1 : 1-y$ の組成比になるように秤量する。酸素量は、 Fe と Fe_2O_3 の混合比により調節できる。我々の場合、酸素量 $1-y$ は約 0.70 となるように秤量（ LnAs 、 Fe が酸化されていないと考えたとき）したときに、超伝導を示す良質な試料が得られた。ところが、中性子散乱実験で見積もった試料の実際の酸素量は、仕込みの値より多いことがわかった[9]。原料（ LnAs 、 Fe ）の酸化が、ずれの主因と考えている（本稿では試料を仕込み組成（nominal composition）で表記しており、実際の酸素量と仕込み酸素量は必ずしも一致しないことに注意してほしい。）。後ほど述べるように、試料の酸素欠損量は合成圧力にも依存しているようである。

試料は、約 2～5.5 GPa の压力下、25 分で約 1050～1150℃ まで昇温させた。その温度を 2 時間保った後に、ヒーターの加熱を切り温度をクエンチした。後ほど示すように、 Sm より原子番号が大きなランタノイドでは、 T_c などの合成圧力依存性が大きいものの、 $\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Nd}$ までは 2 GPa 程度の圧力で合成できるので、より小型で簡便な高压装置でも試料合成は可能であると思われる。

3.2 酸素欠損型 LnFeAsO_{1-y} における合成圧力依存性

当初、我々はすべての Ln において、約 2 GPa の圧力で合成していた。この圧力では、 $\text{Ln} = \text{Nd}$ までは、 T_c が高く良質な試料が得られたものの、それ以上の原子番号の（イオン半径の小さな） Ln を用いた試料の T_c は低く、試料の質もあまり良いものが得られなかった。その後、合成圧力を約 5.5 GPa まで高めることで、 T_c が高く良質な試料が得られ

Fig. 3. Synthesis pressure dependence of powder X-ray diffraction pattern for samples with a nominal composition of $\text{DyFeAsO}_{0.7}$.

Fig. 4. Synthesis pressure dependence of lattice parameters for samples with a nominal composition of $\text{DyFeAsO}_{0.7}$.

ることがわかった[10]。Fig. 3 に $\text{DyFeAsO}_{0.7}$ の仕込み組成で合成した試料の粉末 X 線回折パターン合成圧力依存性を示してある。合成圧力が高くなると異相である DyAs が減少していることがわかる。Fig. 4 に、 $\text{DyFeAsO}_{0.7}$ 試料の a および c 軸長の合成圧力依存性を示してある。合成圧力が高くなるに

つれ試料の格子定数が小さくなっている。Fig. 5 に $\text{DyFeAsO}_{0.7}$ 試料の帯磁率の温度依存性を示す。合成圧力が高くなるに従い T_c が上昇し、5.5 GPa で合成した試料のオンセット T_c は 50 K を超えている。なお、合成圧力が 2 GPa の試料は超伝導を 5 K 以上で示さなかった。Fig. 6 に $\text{LnFeAsO}_{0.7}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) 試料の、 a 軸長と T_c の合成圧力

Fig. 5. Temperature dependence of susceptibility for samples with a nominal composition of $\text{DyFeAsO}_{0.7}$.

Fig. 6. a -parameter dependence of T_c for samples with a nominal composition of $\text{LnFeAsO}_{0.7}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) as a parameter of synthesis pressure.

依存性を示す。それぞれの Ln において、合成圧力が高くなるにつれ、 a 軸長が縮み T_c が上昇している。前述の中性子散乱実験の結果から、合成圧力が高いほど酸素欠損の大きな試料(格子定数も小さい)ができていと解釈している。密度の高い相は、より高い圧力で安定化できるという典型的な例であろう。以上のように、 LnFeAsO_{1-y} 試料の作製において、合成圧力は重要なパラメータになっている。なお、Ho 以降のランタノイドの良質な試料合成には、さらに高い圧力が必要であると考えられる。我々の装置では圧力の限界のため、Ho 以降の良質な試料は合成できていない。

4. LnFeAsO_{1-y} の物性

4.1 酸素欠損型 NdFeAsO_{1-y} の物性

Fig. 7 に約 2 GPa で合成した NdFeAsO_{1-y} (仕込み酸素量 $1-y=0.70\sim 0.85$) の粉末 X 線回折 (XRD) パターンを示す。酸素量が多めの試料 ($1-y=0.85, 0.80$) はほぼ単一相であるが、酸素量を減らすと異相である NdAs のピークが現れる傾向にある。電子顕微鏡による観察によると酸素欠損はランダムに存在し、酸素欠損型の結晶の空間群はフッ素置換型と同じ P4/nmm である[12]。Fig. 8 に試料の帯磁率の温度依存性を示す。最もドーピング量が少ない $1-y =$

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the samples with nominal compositions of NdFeAsO_{1-y} ($1-y = 0.70, 0.75, 0.80$ and 0.85). The samples were synthesized at a pressure of 2 GPa.

Fig. 8. Temperature dependence of susceptibility for the samples with nominal compositions of NdFeAsO_{1-y} ($1-y = 0.70, 0.75, 0.80$ and 0.85).

Fig. 9. a -parameter dependence of T_c for the oxygen-deficient NdFeAsO_{1-y} .

0.85 試料は 5 K 以上で超伝導を示さなかったが、その他の試料 ($1-y = 0.80, 0.75, 0.70$) はそれぞれ $T_c = 32, 48, 51$ K の超伝導を示した。Fig. 9 に合成した試料の a 軸長と T_c の関係を示す。中性子散乱により、 a 軸長が短いほど酸素欠損量が多いことがわかっている。酸素欠損量が多くなるにつれて a 軸長は減少し、 $a \sim 3.964$ Å 以下で急激に T_c が上昇し、 $T_c \sim 53$ K で飽和するように見える。

Fig. 10. Powder x-ray diffraction patterns for LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy).

Fig. 11. Ionic radius of Ln dependence of lattice parameters for LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy) having the maximum T_c obtained so far.

4.2 酸素欠損型 LnFeAsO_{1-y} の特性

フッ素置換型 $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 試料では、 $\text{Ln} = \text{La}$ の時にその T_c は 26 K と最も低く、 $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ 付近で最大約 55 K となることが知られている。その傾向は酸素置換型 LnFeAsO_{1-y} でも同様であり、その T_c もほぼ同じ値をとるが、高圧合成法ではよりイオン半径の小さな Ln を有する物質の合成が可能である[12,13,14]。我々は、 $\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Dy}$ までの

Fig. 12. a -parameter dependence of the maximum T_c obtained so far for LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy).

LnFeAsO_{1-y} の高压合成を行い、ほぼ単一相の試料を得た [10]。Fig. 11 に最高 T_c を示した LnFeAsO_{1-y} 試料の格子定数を Ln のイオン半径に対してプロットした。 Ln のイオン半径が小さくなるに従い、格子定数は単調に減少している。Fig. 12 に今までに合成した LnFeAsO_{1-y} 試料の最高 T_c を a 軸長に対してプロットした。 T_c は $\text{Ln} = \text{La}$ における約 26 K から a 軸長が小さくなるに従い上昇し、 $a = \text{約 } 3.95 \text{ \AA}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$) で約 53 K になり、それ以上格子を縮めても T_c は約 53 K ではほぼ一定となった。この結果は、本系の T_c が結晶構造パラメータに大きく依存していることを示している。Nd 以降の Ln の T_c の振る舞いが本質的なものか、あるいは合成圧力を高めるなどして結晶構造やドーピング量を最適化することで、 T_c はさらに上昇するのかは今後研究を重ねて明らかにすべき課題である。

5. $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ の高压合成

最後に、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ の高压合成について簡単に説明する。通常、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ は石英管などを使い常圧で合成されているものの、高压下でも合成可能である。原料として BaAs , KAs , Fe , As を用いた。 LnFeAsO_{1-y} の合成と同様に、前駆体となる BaAs および KAs を予め合成しておくことで良質な試料の合成が可能となる。 Ba や K 金属は、酸

Fig. 13. Powder X-ray diffraction patterns for $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ samples synthesized under high pressure.

Fig. 14. Temperature dependence of susceptibility for $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. K concentration of the sample estimated from lattice parameters is about $x = 0.4$.

素との反応性が極めて高いため、脱酸素装置のついたグローブボックスでの取り扱いが不可欠である。反応性を高める為に薄くした Ba または K を As と共にアルミナ製タンマン管に入れ、さらに石英管に真空封入する。それらを電気炉で約 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の間で段階的に升温し、 BaAs および KAs を得た。原料はグローブボックス中で混合・加圧整形し、BN 反応容器を用いて高压合成を行った。 Ba , K は反応中に失われやすいので、20~50%程度過剰に仕込んだ。試料は、約 1 GPa の圧力下、25 分で約 850°C まで升温させ、その温度を保ったまま約 1 時間反応

させた後、ヒーターの加熱を切ることにより温度をクエンチした。Fig. 13 に BaFe_2As_2 および $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の粉末 X 線回折パターンを示す。後者は仕込み組成 $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.75})\text{Fe}_2\text{As}_2$ で合成した。格子定数から見積もった K 置換量 x は約 0.4 である[15]。Fig. 14 に $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の帯磁率の温度依存性を示す。 T_c は約 37.5 K で、常圧で合成した試料とほぼ同じである。超伝導転移が鋭いことから試料の均一性も良いことがわかる。

6. おわりに

本稿では、鉄ヒ素系超伝導体 LnFeAsO_{1-y} を中心に、我々が行っている高圧合成法を説明するとともに、その基本的な物性を紹介した。鉄系超伝導体の大きな特徴は、その物質群の豊富さにある。今後、多くの研究者が参加し、様々なアプローチから新しい物質を合成・開発することによって新超伝導体の研究は飛躍的に発展するであろう。この新超伝導体関連の研究に、高圧合成技術が大きく貢献できると思われる。高い T_c を持った新超伝導体が高圧下で合成されることを期待したい。

謝 辞

本稿は、宮沢喜一, Parasharam. M. Shirage, 木方邦宏, 永崎洋, 鬼頭聖, 李哲虎, 石角元志の各氏との研究成果をまとめたものです。また、この研究は、科研費特定領域研究 (19014011), 特別推進研究 (20001004), 戦略的創造研究推進事業 (JST-TRIP) の支援により行われました。深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono: J. Am. Chem. Soc., **130**, 3296 (2008).
- [2] Z.A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.L. Shen,

- Z.C. Li, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X. Zhao: Europhys. Lett., **82**, 57002 (2008).
- [3] Z.A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X. Zhao: Chinese Phys. Lett., **25**, 2215 (2008).
- [4] Z.A. Ren, G.C. Che, X.L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X. Zhao: Europhys. Lett., **83**, 17002 (2008).
- [5] H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo: J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 063707 (2008).
- [6] X.C. Wang, Q.Q. Liu, Y.X. Lv, W.B. Gao, L.X. Yang, R.C. Yu, F.Y. Li, C.Q. Jin: cond-mat, arXiv: 0806.4688.
- [7] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt: Phys. Rev. Lett., **101**, 107006 (2008).
- [8] 伊藤利充, 伊豫彰, 永崎洋, 鬼頭聖, 木方邦宏, 熊井玲児, 竹下直, 富岡泰秀, 松畑洋文, 宮沢喜一, 李哲虎, Parasharam M. Shirage, 石角元志: 固体物理, **43**, 651 (2008).
- [9] C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M.T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 083704 (2008).
- [10] K. Miyazawa, K. Kihou, Parasharam M. Shirage, C.H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo: J. Phys. Soc. Jpn., in press.
- [11] H. Matsuhata, C.H. Lee, K. Kihou, H. Eisaki, H. Kito, P.M. Shirage, K. Miyazawa, A. Iyo: J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 105003 (2008).
- [12] Jan-Willem G. Bos, George B. S. Penny, Jennifer A. Rodgers, Dmitry A. Sokolov, Andrew D. Huxley, J. Paul Attfield: Chem. Commun., **31**, 3634 (2008).
- [13] Y.G. Shi, S. Yu, A.A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Kobayashi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi: J. Phys. Soc. Jpn., **77**, Suppl. C, 155 (2008).
- [14] J. Yang, X.L. Shen, W. Lu, W. Yi, Z.C. Li, Z.A. Ren, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X. Zhao: cond-mat., arXiv: 0809.3582.
- [15] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt: Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 7949 (2008).

[2009 年 1 月 20 日受付, 2009 年 2 月 13 日受理]
© 2009 日本高圧力学会