

戦略的創造研究推進事業

研究領域「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究課題「固体化学と磁気科学手法による新高温超伝導材料物質の創製」

研究終了報告書

氏名 下山 淳一

所属・役職 東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻・准教授

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究課題では、“新規高機能超伝導材料物質の化学設計と合成”、“異方的電磁物性の解明と制御技術確立”、“新高温超伝導材料物質の創製”の 3 つの研究実施を計画し、鉄系超伝導体を含めて、次世代新高温超伝導材料の創製を最終的な目標としてきた。結果的に新超伝導物質開発、臨界電流特性評価、磁気異方性の定性的理解に留まり、次世代超伝導材料の創製にまでは至らなかった。

新物質探索においては、 $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ を皮切りにブロック層にペロブスカイト型酸化物層をもつ物質を次々と発見し、これらが 2 種のグループ $(\text{Fe}_2\text{Pn}_2)(\text{AE}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n-1})$ [$M22(n+1)n(3n-1)$ 相]および $(\text{Fe}_2\text{Pn}_2)(\text{AE}_{n+2}\text{M}_n\text{O}_{3n})$ [$M22(n+2)n(3n)$ 相]に分類できるホモログスシリーズであることを明らかにした。これらは、我々が 10 年ほど前に取り組んでいた層状酸化硫化物にヒントを得て開拓したものであるが、鉄ニクタイトにおいてはより大きな n 、つまりペロブスカイト層が厚いものまで生成し、結晶構造としても新規な物質を数多く発見することができた。特に、ペロブスカイト型酸化物層の B サイトに適当な比の 2 種の元素を用いる手法の採用によって、価数や格子サイズの制御が可能となったことが多くの新物質の発見に結び付いた。但し、 T_c の更新はなく、 Pn が As の物質群ではブロック層の厚さによらず T_c が 40 K 前後で FeAs 層の超伝導は本質的には 40 K 級であることが示唆された。この物質群のなかで最も高い T_c は、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Ti})_3\text{O}_8)$ の 47 K で、これは鉄系超伝導体としては 1111 相に次ぐ高い値である。なお、最初の $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ は $T_c=17$ K であるが、これは今なお FeP 層による超伝導体として最高の値である。また、最も厚いブロック層を有する 228618 相の新物質では超伝導層間距離が 3 nm におよぶなど、これら一連の物質群は結晶構造的、電子構造的に極めて 2 次元性が高いことが特徴である。これを傍証する結果として、一連の厚いブロック層を持つ新物質群の不可逆磁場、臨界電流密度がブロック層が厚くなるとともに系統的に低くなることを見出した。キャリアドープ状態が精密に制御できていないことや、ブロック層の導電性の違いを考慮に入れる必要はあるが、その低下の割合は銅酸化物超伝導体よりも緩やかであり、 CuO_2 面よりも FeAs 層の超伝導のほうがブロック層への浸み出しが大きいことが示唆する結果である。一連のブロック層にペロブスカイト型酸化物層を持つ新超伝導体では、酸化物層の元素の選択や層数の制御によって超伝導層である FePn 層の局所構造を制御できることがわかった。その結果、 a 軸長を 3.71~4.13 Å の広い範囲で制御でき、 a 軸長が 4.05 Å 以上の物質は超伝導を示さないことを見出した。このほか NiPn 層とペロブスカイト型酸化物層を有する新物質の探索も行い 4 種の新超伝導体を発見し、なかでも $(\text{Ni}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ はニッケルニクタイトとしては最も高い $T_c=4.5$ K を示した。

将来の高機能結晶配向材料作製に向けた磁場配向研究においては、鉄ニクタイト系は全て c 軸方向に磁化困難軸を有し、回転磁場を用いることによって c 軸配向体が得られることが明らかになった、構成元素に希土類(RE)を含む物質群で RE イオンの磁気異方性が支配的に磁場配向に関与する挙動を認め、またペロブスカイト型ブロック層を持つ物質群では遷移金属元素の選択により 1 T 程度の低磁場で結晶磁場配向できることが示唆された。

(2) 顕著な成果

①

概要:ペロブスカイト型類縁構造の酸化物層をブロック層に持つ 2 種のホモログスシリーズを発見し、約 20 種の物質が超伝導を示した。 T_c は最高 47 K に達し、これは鉄ニクタイト系超伝導体では 1111 相に次ぐ高い値である。構成元素の選択やブロック層の厚さの制御の柔軟性がこの新物質群の特徴である。3 nm と非常に厚いブロック層を有する層状 FeAs 化合物においても 40 K 級の超伝導が観測されたことは、FeAs 層単層の本質的な超伝導が 40 K 級であることを意味する。

②

概要:ペロブスカイト型酸化物層をブロック層に持つ一連の新超伝導体群の臨界電流特性を評価し、ブロック層が厚くなるとともに不可逆磁場が低下することおよび磁束系の次元性変化を反映した不可逆磁場の温度依存性の変化という銅酸化物超伝導体と同様な傾向を持つことを明らかにした。

③

概要:さまざまなブロック層をもつ鉄系超伝導物質における室温での磁化軸および磁気異方性決定因子を明らかにした。 c 軸方向に磁化容易軸をもつ FeTe 以外、すべての物質は c 軸方向に磁化困難軸をもつ。FeAs 層の磁気異方性が系の磁化軸を決めているが、ブロック層への d 電子系遷移金属イオンの導入が磁気異方性を増強させる手法として有効であることを明らかにした。

§ 2. 研究実施内容

1. ペロブスカイト型類縁酸化物層をブロック層に持つ新規層状上ニクタイト超伝導体の開拓

我々は銅の酸硫化物における物質探索の経験[K. Otszchi, H. Ogino, J. Shimoyama, K. Kishio, *J. low Temp. Physics*, **117** (1999) 729]に基づき、ブロック層としてペロブスカイト層を基本構造とする鉄系超伝導体の探索を試みた。様々な要素を考慮した上で探索を行った結果、 $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{O}_6)$ を発見した[論文番号 1.2]。

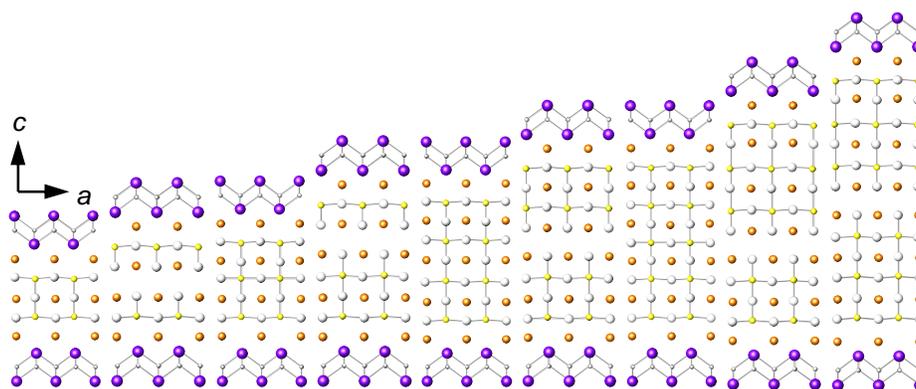


図1. ペロブスカイト系鉄ニクタイトの結晶構造

このうち $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ は元素置換なしにバルクの超伝導を発現し、 T_c は 17 K と FeP 層を超伝導発現層とする物質で最も高い。一方 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6) \cdot (\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{O}_6)$ の抵抗率は半導体的で、超伝導は示さない。更に我々は、ペロブスカイト系鉄ニクタイトの酸化物層として、二種のカチオンの組み合わせを用いることで $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Mg},\text{Ti})_2\text{O}_6)$ を発見した[8]。この物質は(Mg,Ti)サイトを Ti rich とすること、もしくは Fe サイトを Co, Ni で置換することでバルク超伝導が発現し、 T_c は最高で 39 K となっている。これらの化合物は $R\text{EFeAsO}$ 系よりも厚いブロック層を有しているが、我々は、更に厚いブロック層を有する鉄ニクタイトの合成を目指した。ペロブスカイト層の厚みを変えた場合、一般式は $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{AE}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n-1})$ となるが、この時ペロブスカイト層の M カチオンの価数は $(4n-2)/n$ となり、 $n \geq 3$ の場合価数が非整数となる。そこで異なる原子価のカチオンを混合し、価数調整を行うことによりこれらの化合物の合成を試みた。その結果、Fe-As-Ba-Sc-O, Fe-As-Sr-(Sc,Ti)-O, Fe-As-Ca-(Sc,Ti)-O[9], Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O, Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O の組成系で $n \geq 3$ の相が生成することを見出した。特に Fe-As-Ca-(Sc,Ti)-O[13], Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O[10,23], Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O[14]の三種の組成系はペロブスカイト層の厚みが一層ずつ異なるホモログス相を形成しており、鉄系超伝導体では初めての例である。結果として、ペロブスカイト系鉄ニクタイトは図 1 のように非常に多様な構造が存在することが分かった。

最初に発見したのは $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_{n+1}(\text{Sc},\text{Ti})_n\text{O}_{3n-1})$ [23]で、これまでに $n = 3 \sim 5$ に相当する、

$(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Sc},\text{Ti})_3\text{O}_8)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_5(\text{Sc},\text{Ti})_4\text{O}_{11})$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_6(\text{Sc},\text{Ti})_5\text{O}_{14})$ の三構造が生成する。 $\text{Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O}$ の組み合わせでは、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Ti})_3\text{O}_8)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_5(\text{Mg},\text{Ti})_4\text{O}_{11})$ と (Sc,Ti) 系と同一構造の化合物が二種類存在する一方で、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Ti})_6\text{O}_{18})$ のようにペロブスカイト層中に岩塩ブロックが挿入された構造が存在し、また $\text{Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O}$ 系では $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Al},\text{Ti})_2\text{O}_6)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_5(\text{Al},\text{Ti})_3\text{O}_9)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_6(\text{Al},\text{Ti})_4\text{O}_{12})$ と、ペロブスカイト層間に岩塩ブロックが挿入された三種類の構造が存在する。このような構造の違いはペロブスカイト層の Ca-O 層と MO_2 層の格子整合性に由来すると考えられる。これらの化合物は厚いペロブスカイトブロックを反映して積層周期は全般的に大きく、特に $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Ti})_6\text{O}_{18})$ は 30 \AA と非常に大きい積層周期を持つ(図2)。超伝導層間距離は Bi 系などの銅酸化物高温超伝導体よりもはるかに大きく、また層状無機化合物としても非常に異方性が高い構造である。

これら新物質の T_c は $30 \sim 40 \text{ K}$ 前後、うち最も T_c の高い $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Ti})_3\text{O}_8)$ は磁化で 42 K 、抵抗率で 47 K と、 REFeAsO 系に次ぐ高い T_c となっている。またいずれの物質も意図的なキャリア量制御なしに超伝導となっており、非超伝導の試料や FeAs 層における磁気転移、低温での構造相転移は観測されていない。この系の物質の基底状態に関しては更なる研究が必要であろう。

ペロブスカイト系鉄ニクタイトは様々な元素をブロック層に導入できることから、 a 軸・ c 軸両方向の構造的自由度が高い。そこでこれらの化合物を含め鉄系超伝導体における構造と T_c との関連を探った。ペロブスカイト系鉄ニクタイトでは、図のように a 軸長が伸びるにつれて T_c が上昇し、 $\text{Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O}$ 系で極大を取った

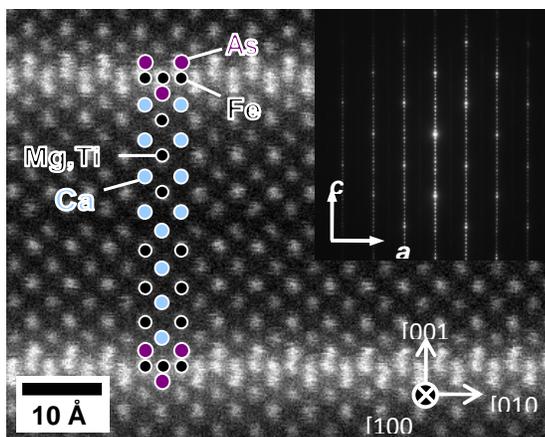


図2 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Ti})_6\text{O}_{18})$ のSTEM像及びEDパターン(東大幾原研による)

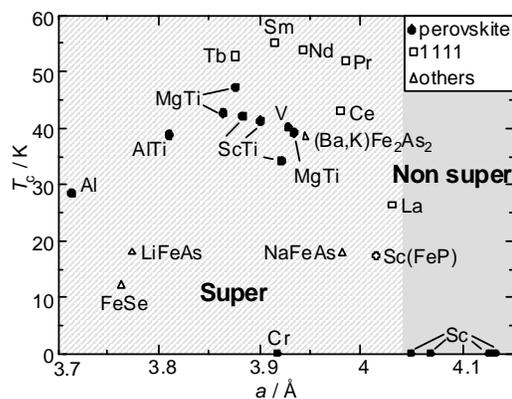


図3 鉄系超伝導体の T_c と a 軸長

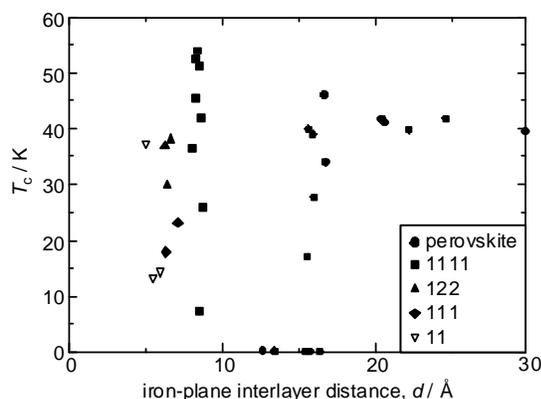


図4 鉄系超伝導体の T_c とFe-Fe面間距離 d

のち徐々に低下する。一方この図から、 a 軸長が 4.05 \AA 以上の物質がいずれも非超伝導であることが分かる。 a 軸長は面内の Fe-Fe 間距離に比例することから、長すぎる Fe-Fe 間距離が磁気秩序の形成を阻害している可能性も考えられる。また上述のように、今回の新物質の構造的な特徴の一つはブロック層が非常に厚いことである。鉄系超伝導体研究の初期には Fe 面間距離と T_c に正の相関が報告されたが、面間距離と同時に FeAs 層の局所構造も変化するため、構造的次元性と T_c との関係には結論が出ていなかった。今回の物質を含め鉄系超伝導体の T_c と Fe 面間距離についてのプロットを図 4 に示す。おおむねいずれの面間距離においても $30 \sim 40 \text{ K}$ の T_c が報告されており、鉄系超伝導体の T_c は Fe 面間距離に大きく依存することはないようである。そのため T_c 向上には h_{Pn} の最適化が第一となるが、既に h_{Pn} の最適値が報告されている[Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 054013.]ことから、構造の最適化のみでは大幅な T_c の向上は難しいと考えられる。

2. 鉄系超伝導体の臨界電流特性 — 厚いブロック層を有する物質群を中心に —

ペロブスカイト型酸化物層をブロック層に持つ新物質群について、ブロック層の厚さが異なる比較的良質な焼結体試料を選抜し、それらの不可逆温度 T_{irr} および結晶粒内の臨界電流密度 J_c を磁化測定により評価した。図 5 に本研究で調べた物質の不可逆曲線を示す。 T_c で規格化した温度で比較した場合、不可逆曲線がブロック層の厚さとともに系統的に低磁場側にシフトする傾向は 228618 相まで続くことがわかった。22438 相では $0.7 T_c$ 付近を境に不可逆曲線の傾きが変化していることに注目したい。高温域での傾き(この図では左側)は銅酸化物超伝導体や Nd1111

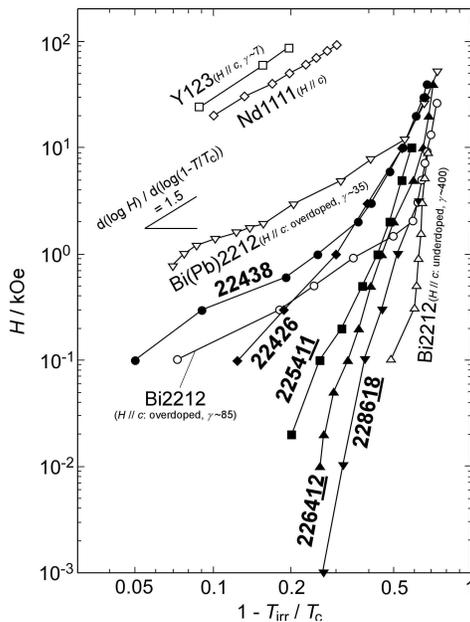


図 5. 厚いブロック層を有する鉄系超伝導体の不可逆曲線

とはほぼ同様であり、3 次元的な磁束線格子が形成されていること、一方、低温域では磁束線の超伝導層間の相関が無くなり 2 次元的な状態になっていることが示唆された。22438 相よりもブロック層が厚い物質で

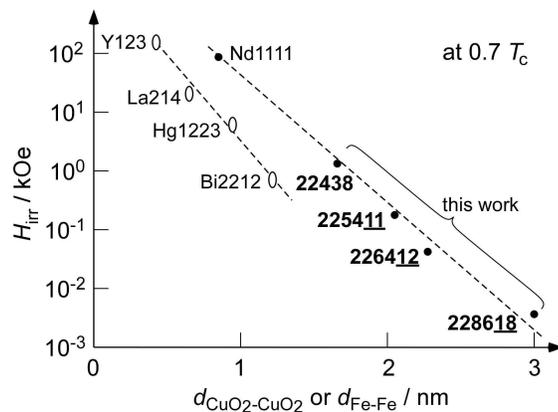


図 6. $0.7 T_c$ における不可逆磁場とブロック層の厚さの関係の銅酸化物超伝導体との比較

は高温域まで一様な大きな傾きを有していることから、これらの物質では磁束線の超伝導層間の結合があらゆる磁場で完全に切れていると考えられる。銅酸化物超伝導体の異方性を目安にするとブロック層が厚いこれらの物質群の電氣的磁氣的異方性パラメータ(= m_c^*/m_{ab}^*)^{1/2})が 100 以上であることが推察できる。しかし、228618相の超伝導層の間隔は Bi 系超伝導体より 2.5 倍も長く、これを考慮すると FeAs 層を含む超伝導体では銅酸化物超伝導体の場合よりブロック層の厚さに対する異方性(2次元性の強さ)が比較的小さいことが示唆された。この傾向は図 6 に示したブロック層の厚さと不可逆磁場の関係からもわかる。また、低磁場における J_c についてもブロック層が厚くなるとともに系統的に低下する傾向を、さらに磁場下での J_c の減衰も大きくなることを確認した。

3. 鉄系超伝導体における磁気異方性およびその起源の解明と磁場配向技術の確立

磁場配向法は磁化容易軸を整列させる静磁場配向が一般的であるが、それだけでなく磁化困難軸や三軸結晶軸の整列を可能とする回転(変調)磁場配向法がある。後者の配向法は最近開発された手法であるが、当研究プロジェクトにおいて鉄ニクタイト系超伝導体に適用する研究も進めている。しかしながら、適用できる物質側の定量的な条件はまだ明らかにされていないのが現状である。当該プロジェクトでは、各種鉄系物質の磁化軸方向を決定し、これらの磁気異方性決定因子について明らかにする。なお、当プロジェクトでは、FeAs および CuS ベースの 1111 相、FeCh 系の 11 相、厚いブロック層を有する 22426 相や 22438 相、225411 相を対象物質とし、また、磁気異方性決定因子としての希土類の役割を明らかにするための対照実験として希土類系高温超伝導体の配向効果についても明らかにした。

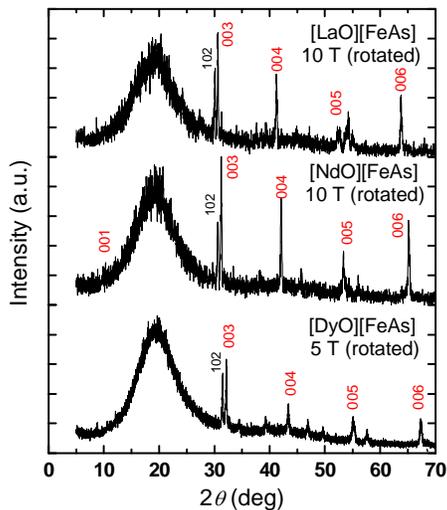


図 7 RE1111(RE=La,Nd,Dy)回転磁場配向体の XRD パターン。

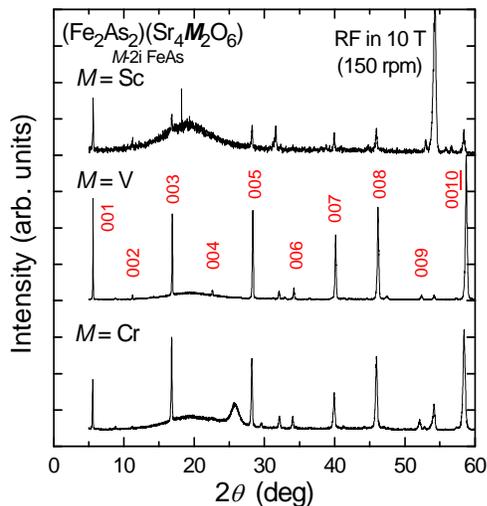


図 8 M-22426(M=Sc,V,Cr)回転磁場配向体の XRD パターン。

図 7 に RE1111-FeAs (RE=La,Nd,Dy)粉末を回転磁場中で配向した試料の XRD パターンである。なお、測定面は磁場回転面に平行であり、この測定より回転磁場により回転面に垂直に向いた磁化困難軸を決定できる。また、Dy1111 粉末については産総研・永崎グループから提供されたものである。4f 電子を含む・含まないに関わらず、00 l ピークが主たる回折ピークとなり、回転磁場による c 軸配向が実現している。すなわち、磁化容易軸は面内方向である。しかし、希土類イオンの違いによる回折ピーク強度変化はあまり見られず、FeAs 層が生み出す層内一層間磁気異方性が系の磁気異方性を決定づけている。これは、希土類の磁気異方性が系の磁気異方性を決める希土類系高温超伝導体の挙動と大きく異なる。つまり、RE1111 においては RE イオンを利用した磁化軸転換・磁気異方性制御は困難である。

一方、RE1111-CuS (RE=La,Ce,Pr,Nd)では、RE1111-FeAs と様相が大きく異なる。特に La1111-CuS 粉末試料を 10 テスラの回転磁場および回転変調磁場中で配向を試みた結果、層状構造をもつにもかかわらず磁気異方性が非常に低い物質であることがわかった。つまり、La1111 系における磁気異方性決定因子として TM-Ch 層が大きな役割を果たし、3d 軌道が半分程度埋まった Fe とすべて埋まった Cu¹⁺の磁気異方性の違いが系の磁気異方性を決定付けていることを意味する。この結果、RE1111-CuS 系では RE イオンの磁気異方性が系の磁気異方性決定因子となる。実際、RE=Ce,Pr,Nd では磁化困難軸が c 軸であり、顕著な磁場配向効果が得られなかった La1111-CuS とは明らかに異なること、REOFeAs で見られた弱い c 軸配向よりも高い配向度が実現できることがわかった。

図 8 に [Fe₂As₂][Sr₄M₂O₆](22426 相、M=Sc,V,Cr)について 10T 中で回転磁場配向(回転条件：150 rpm)させた粉末配向体試料の X 線回折パターンを示す。3d 電子を含む M= V,Cr の結果に着目すると、3d 電子を含まない M=Sc の場合よりもさらに c 軸配向化が顕著となった。このことから、FeAs の磁気異方性と 3d 電子の磁性と結晶場効果により生み出されたブロック層の磁気異方性が協奏的效果をもたらしたと考えられる。RE1111 および 22426 層における一連の結果は、厚いブロック層を有する FeAs 系超伝導体ほど、3d 電子を含む遷移金属イオンを利用したブロック層の結晶化学的制御により系の磁気異方性を制御できることを示している。

このように、Fe 系層状物質は磁化困難軸として c 軸を持つが、FeTe が当該物質系の中で唯一の c 軸方向の磁化容易軸をもつことが明らかになった。Fe が作り出す磁気異方性がニクトゲン高さなどによって変化する可能性があることがわかった。

§ 3. 研究実施体制

(1)「東大下山」グループ(研究機関別)

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	下山 淳一	東京大学	准教授	H20.10～H24.3
	岸尾 光二	東京大学	教授	H20.10～H24.3
	堀井 滋	東京大学	助教	H20.10～H21.5
	荻野 拓	東京大学	助教	H20.10～H24.3
	山本 明保	東京大学	助教	H22.1～H24.3
	桂 ゆかり	東京大学	大学院生	H20.10～H21.3
	石井 悠衣	東京大学	大学院生	H20.10～H22.3
	牛山 晃一	東京大学	大学院生	H20.10～H22.3
	松村 友多佳	東京大学	大学院生	H20.10～H22.3
	川口 直登	東京大学	大学院生	H21.4～H23.3
	佐藤 伸也	東京大学	大学院生	H21.4～H23.3
	清水 保章	東京大学	大学院生	H22.4～H24.3
	町田 健次	東京大学	大学院生	H22.4～H24.3
	焼田 裕之	東京大学	大学院生	H23.4～H24.3

② 研究項目

1. 新規高機能超伝導材料物質の化学設計と合成
2. ・異方的電磁物性の解明と制御技術確立(臨界電流特性)
3. ・新高温超伝導材料物質の創製

(2)「高知工大堀井」グループ(研究機関別)

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	堀井 滋	高知工科大学	准教授	H21.5～H24.3
	前田 敏彦	高知工科大学	教授	H21.4～H24.3
	春田 正和	高知工科大学	助教	H22.4～H24.3
	山木 桃子	高知工科大学	学生(修士1年)	H21.4～H24.3
	青木 恵祐	高知工科大学	学生(学部4年)	H22.4～H24.3

② 研究項目

1. 静磁場・回転磁場を用いた結晶配向制御
2. 鉄系物質の磁気異方性決定因子の解明
3. 超伝導物質の磁気異方性決定因子としての磁性イオン活用の可能性

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ① 発表総数(発行済:国内(和文) 1件、国際(欧文) 24件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 1件)
- ③ 論文詳細情報
 1. “Superconductivity at 17K in $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$: new superconducting layered oxypnictides with thick perovskite oxide layer” H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 075008. (SUST Highlights of 2009) doi: 10.1088/0953-2048/22/7/075008
 2. “New Iron-based oxyarsenides $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6)$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}$)” H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 085001. (SUST Highlights of 2009). doi: 10.1088/0953-2048/22/8/085001
 3. “New Series of Nickel-Based Pnictide Oxide Superconductors $(\text{Ni}_2\text{Pn}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ ($\text{Pn} = \text{P,As}$)” Y. Matsumura, H. Ogino, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 063007. doi: 10.1143/APEX.2.063007
 4. “Contrasting Pressure Effects in $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ and $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$ ” H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Tou, K. Murata, H. Ogino, K. Kishio and J. Shimoyama, *J. Phys. Soc. Jpn* **78** (2009) 123707. doi: 10.1143/JPSJ.78.123707
 5. “Evidence for Nodal superconductivity in $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$ ” K.A. Yates, I.T.M. Usman, K. Morrison, J.D. Moore, A.M. Gilbertson, A.D. Caplin, L.F. Cohen, H. Ogino, J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 022001. doi: 10.1088/0953-2048/23/2/022001
 6. “Superconductivity at 39 K in New Iron Pnictide Oxide $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Mg,Ti})_2\text{O}_6)$ ” S. Sato, H. Ogino, N. Kawaguchi, Y. Katsura, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 045001. doi: 10.1088/0953-2048/23/4/045001
 7. “Evidence for Nodal superconductivity in $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$ ”
K.A. Yates, I.T.M. Usman, K. Morrison, J.D. Moore, A.M. Gilbertson, A.D. Caplin, L.F. Cohen, H. Ogino, J. Shimoyama
Superconductor Science and Technology, vol. 23, 022001, 2010
doi:10.1088/0953-2048/23/2/022001

8. "Superconductivity in New Iron Pnictide Oxide $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Mg},\text{Ti})_2\text{O}_6)$ "
Shinya Sato, Hiraku Ogino, Naoto Kawaguchi, Yukari Katsura, Kohji Kishio,
Jun-ichi Shimoyama, Hisashi Kotegawa and Hideki Tou
Superconductor Science and Technology, vol. 23, issue 4, 045001, 1-5, 2010
doi:10.1088/0953-2048/23/4/045001
9. "New Iron Arsenide Oxides $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Sc},\text{Ti})_3\text{O}_8)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{O}_{7.5})$, and
 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ "
Naoto Kawaguchi, Hiraku Ogino, Yasuaki shimizu, Kohji Kishio, and Jun-ichi
Shimoyama
Applied Physics Express, vol. 3, issue 6, 063102, 1-3, 2010
doi:10.1143/APEX.3.063102
10. "Superconductivity Above 40 K Observed in a New Iron Arsenide Oxide
 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Ti})_3\text{O}_y)$ "
Hiraku Ogino, Yasuaki Shimizu, Koichi Ushiyama, Naoto Kawaguchi, Kohji
Kishio, and Jun-ichi Shimoyama
Applied Physics Express, vol. 3, issue 6, 063103, 2010
doi: 10.1143/APEX.3.063103
11. "鉄系超伝導多結晶体の微細組織と電流輸送特性"
亀谷文健, 山本明保, A. A. Polyanskii, D. Abraimov, P. Li, and D. C. Larbalestier
日本金属学会誌, vol. 74, number 7, pp. 444-452, 2010
12. "Structural investigation of new series of nickel-based pnictide oxide
superconductors $(\text{Ni}_2\text{Pn}_2)(\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6)$ (Pn = P, As; M = Sc, V) "
Yutaka Matsumura, Hiraku Ogino, Shigeru Horii, Yukari Katsura, Koichi
Ushiyama, Kenji Machida, Kohji Kishio and Jun-ichi Shimoyama
Journal of Physics: Conference Series, vol. 234, 012025, 2010
doi:10.1088/1742-6596/234/1/012025
- *13. "Homologous Series of Iron Pnictide Oxide Superconductors
 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_{n+1}(\text{Sc},\text{Ti})_n\text{O}_y)$ [n = 3,4,5] with Extremely Thick Blocking Layers"
Hiraku Ogino, Shinya Sato, Kohji Kishio, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuya Tohei, and
Yuichi Ikuhara
Applied Physics Letters, vol. 97, 72506, 2010
doi: 10.1063/1.3478850
(鉄系超伝導体にホモログ相が存在しうることを初めて報告し、それらの物性を明らかにした。
FeAs 層間距離と T_c との関係を明らかにした。これらの物質は結晶構造としても特異的であり、
自然超格子としての作用も期待できる)
14. "A New Homologous Series of Iron Pnictide Oxide Superconductors

- (Fe₂As₂)(Ca_{n+2}(Al,Ti)_nO_y) [*n* = 2,3,4]"
 Hiraku Ogino, Kenji Machida, Akiyasu Yamamoto, Kohji Kishio, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuya Tohei, and Yuichi Ikuhara
 Superconductor Science and Technology, vol. 23, issue 11, 115005, 2010
 doi: 10.1088/0953-2048/23/11/115005
15. "Magnetic uni- and tri-axial grain-orientation in superconductors with layered structures"
 S. Horii, M. Yamaki H. Ogino, T. Maeda, J. Shimoyama
 Physica C: Superconductivity and its applications, vol. 470, Supplement 1, S1056-S1059, 2010
 doi:10.1016/j.physc.2010.05.034
16. "Structural Features of Layered Iron Pnictide Oxides (Fe₂Pn₂)(Sr₄M₂O₆)"
 Hiraku Ogino, Shinya Sato, Yutaka Matsumura, Naoto Kawaguchi, Koichi Ushiyama, Yukari Katsura, Shigeru Horii, Kohji Kishio Jun-ichi Shimoyama
 Physica C: Superconductivity and its applications, vol. 470, Supplement 1, S280-S281, 2010
 doi:10.1016/j.physc.2009.10.099
17. "Pressure Dependence of Superconducting Transition Temperature on Perovskite-Type Fe-Based Superconductors and NMR Study of Sr₂VFeAsO₃"
 Hisashi Kotegawa, Yuuki Tao, Hideki Tou, Hiraku Ogino, Sigeru Horii, Kohji Kishio, Jun-ichi Shimoyama
 J. Phys. Soc. Jpn. vol. 80 no. 1, p.14712, 2011
 doi: 10.1143/JPSJ.80.014712
18. "Bi-axial magnetic orientation in a twinned ErBa₂Cu₃O_y superconductor by controlling grain-size"
 S. Horii, T. Tanoue, M. Yamaki, T. Maeda, J. Shimoyama
 Superconductor Science and Technology, vol. 24, 055001, 2011
 doi: 10.1088/0953-2048/24/5/055001
19. "Magnetic orientation of superconductors with layered crystal structures"
 S. Horii, H. Ogino, M. Yamaki, M. Haruta, T. Maeda, J. Shimoyama
 IEEE Transactions on Applied Superconductivity 21 (2011) 2741-2744.
 doi: 10.1109/TASC.2010.2085415
20. "Magnetic tri-axial orientation in (Y_{1-x}Er_x)₂Ba₄Cu₇O_{15-y} superconductors"
 S. Horii, S. Okuhira, M. Yamaki, M. Haruta, T. Maeda, J. Shimoyama
 Physica C 471 (2011) 867-871. doi:10.1016/j.physc.2011.05.076
21. "Synthesis under ambient pressure and tri-axial magnetic orientation in

- REBa₂Cu₄O₈ (RE=Y,Sm,Eu,Gd,Dy,Ho, and Er)"
M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, T. Maeda, J. Shimoyama
Physica C 471 (2011) 872-875. doi:10.1016/j.physc.2011.05.077
22. "Rare-earth dependent tri-axial magnetic anisotropies and growth conditions in REBa₂Cu₄O₈"
M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, J. Shimoyama
Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2011) 010107 doi: 10.1143/JJAP.51.010107
23. A new iron pnictide oxide (Fe₂As₂)(Ca₅(Mg,Ti)₄O_y) and a new phase in the Fe-As-Ca-Mg-Ti-O system, H. Ogino, Y. Shimizu, N. Kawaguchi, K. Kishio, J. Simoyama, T. Tohei, Y. Ikuhara
Supercond. Sci. Technol. **24** (2011) 085020., doi:10.1088/0953-2048/24/8/085020
24. "Evidence for electromagnetic granularity in polycrystalline Sm1111 iron-pnictides with enhanced phase purity", A. Yamamoto, J. Jiang, F. Kametani, A. Polyanskii, E. Hellstrom, D. Larbalestier, A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, and M. Putti, *Superconductor Science and Technology*, vol. 24, 045010, 2011, 10.1103/PhysRevB.84.060502
25. "Successive transition from superconducting to antiferromagnetic phases in (Fe₂As₂)(Ca₆(Al, Ti)₄O_y) studied via ⁷⁵As and ²⁷Al NMR", T. Nakano, N. Fujiwara, S. Tsutsumi, H. Ogino, K. Kishio, J. Simoyama, *Physical Review B*, vol. 84, Issue 6, 060502(R), 2011, doi:10.1088/0953-2048/24/4/045010

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 0 件、海外 0 件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

本研究では、ペロブスカイト型類縁構造を有する酸化物のブロック層を有する一連の層状ニクタイト化合物を発見したことが最大の成果である。これらの新物質には約 20 種の超伝導体が含まれ、 T_c は鉄系超伝導体としては 1111 相に次ぐ 47 K に達した。ペロブスカイト型酸化物層の化学的構造的柔軟性によってブロック層の厚さは 12~30 Å の、 a 軸長は 3.71~4.13 Å の範囲の多様な新物質群が合成でき、 T_c はブロック層の厚さに依存せず 40 K 前後であること、 a 軸長が 4.05 Å を超えると超伝導が発現しないことを明らかにした。なお、超伝導層間が 30 Å も隔てられた超伝導体は人工超格子を除いて他に例がなく、それでも 40 K の T_c を示すことは、FeAs 単層本来の超伝導が 40 K 級であることを意味している。ブロック層が特に厚い物質の多くは結晶学的にも全く新しい構造を有しており、新しい機能性層状化合物の鉱脈を拓いたと見ることができる。超伝導を示す物質は見つかっていないが、ペロブスカイト型酸化物層を含む鉄、ニッケル以外の遷移金属を含む

層状カルコゲナイドや層状ニクタイトにおいて約 60 種の新物質を発見している。

FeAs 層を含む物質について、銅酸化物超伝導体と同様なブロック層の厚さと不可逆磁場に強い相関が認められ、超伝導の 2 次元性が強いこと、但しそれは銅酸化物ほど強くないことが示唆された。結果的に本研究で発見した新物質群は異方性が大きく線材などとしては実用材料に向かないが、ブロック層の厚さが任意に変えられることから、やや大型の単結晶が合成できればテラヘルツ発振などへの応用が期待できる。また、既知物質も含め、一連の鉄系超伝導体の磁気異方性を調べ、FeAs 層を持つ物質では必ず c 軸が磁化困難軸となることが明らかになった。今後、薄膜法以外で高臨界電流密度を示す c 軸配向材料を創製するには、回転磁場の使用が不可欠であることが明らかになった。

以上、本研究を通じて、層状鉄系超伝導物質のバラエティーをさらに広げることができ、わずかではあるが材料化戦略の指針を得ることができた。但し、より高い T_c を示す物質の発見には至らず、これは今後の研究において継続的な課題としたい。

(5-2) その他

本 TRIP 研究を鉄系超伝導体に興味を持つ多様な分野の研究者からなる大きなコミュニティのなかで実施できたことは、近年、超伝導体に関わる研究において分野ごとのかい離が大きくなっていただけに、特に若手研究者、学生の研究の視点を広げた意味で大変良い機会であったと思います。また、研究費は適当なものであり、我々は試料合成設備を充実でき、多種の新物質合成実験に取り組むことができました。いつの日か、また有望な新規超伝導体が誕生した際には、TRIP のような新規プロジェクトの創設を期待しています。もちろん、材料化技術の進展を経て具体的な応用を目指した新規プロジェクトが成立することも楽しみな半面、我々がそれに責任ある立場にありますことを意識しています。鉄系超伝導研究の今後は、材料ポテンシャルの見極めと、新しい高特性超伝導体の出現にかかっていると考えています。