

特異な超伝導状態を示すペロブスカイト型構造を含む 層状遷移金属酸化物の開拓

理化学研究所 創発物性科学研究センター 中島正道

Exploration of Novel Superconducting State in Layered Transition-Metal Oxides with Perovskite-Type Structure

Masamichi Nakajima
RIKEN Center for Emergent Matter Science

ペロブスカイト型構造のバナジウム酸化物層を有する鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ に対して、大型単結晶育成手法を開発した。フラックスとして SrAs_2 を添加することにより異常粒成長が促進され、世界最大級である 1 mm 超の単結晶を得ることができた。フラックスの存在が粒成長を手助けしていると考えられ、液相から単結晶が析出する通常のフラックス法とは異なる手法である。仕込み時の酸素量を調整することで、酸素欠損量の指標となる c 軸長を広範囲に変化させ、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ 単結晶における酸素欠損量の制御に成功した。 c 軸長が約 15.695 Å のときに超伝導転移温度が飛びを見せており、超伝導と競合する電子秩序の存在が示唆される。

Sizable single crystals of iron-based superconductor $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$, which possesses a perovskite-type vanadium-oxide layer, have been successfully grown. Abnormal grain growth was facilitated under the presence of SrAs_2 as a flux, resulting in large single crystals exceeding 1 mm in size. The flux is considered to act to assist grain growth, distinguishing this approach from the typical flux growth process where crystals emerge from the melt. By tuning the nominal oxygen content, the oxygen deficiency in the $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ single crystals was successfully controlled, evidenced by a wide-range variation in the c -axis length as an effective indicator. The superconducting transition temperature abruptly changes at $c \approx 15.695$ Å, implying that an electronic order competing with superconductivity is present.

1. はじめに

電子格子相互作用に基づく標準的な超伝導の枠組みを越えた、風変わりな超伝導は「非従来型超伝導」と呼ばれている。その特異な超伝導状態や付随して現れる新奇な電子秩序は、将来の低消費電力デバイスや量子演算を支える次世代エレクトロニクスの基盤として、極めて重要な機能となりうる。非従来型超伝導が現れる格好の舞台として、層状遷移金属化合物が挙げられる。例えば、銅酸化物高温超伝導体はペロブスカイト型構造の銅酸化物層を、鉄系高温超伝導体は逆蛍石型構造の鉄砒化物層を有している。こうした物質の本質的な理解には単結晶を用いた物性測定が不可欠であり、実際に、単結晶育成技術の発展が研究を進める大きな原動力となってきた。

$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ は、30 K を超える超伝導転移温度 T_c を示す鉄系超伝導体である¹⁾。Fig. 1 に示すように、超伝導を担う逆蛍石型の鉄砒化物層とペロブスカイト型のバナジウム酸化物層が交互に積層した結

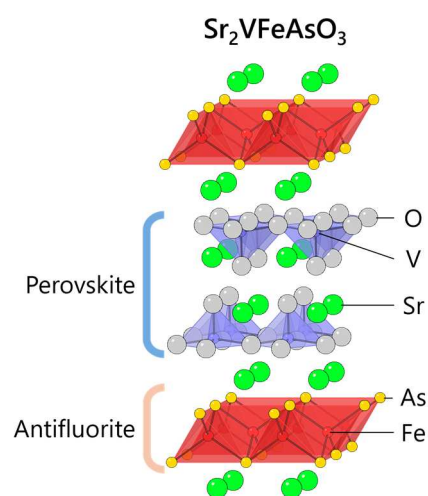


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$.

晶構造を取っている。詳細は不明なものの、V サイトにおいて何らかの電子秩序が発現している可能性があり²⁾、FeAs 層に発現する超伝導との相互作用による新奇な量子現象も期待される物質である。電子状態の理解を阻んでいる理由には、大型単結晶が得られていないことが挙げられる。これまでに報告されている単結晶の大きさは 0.2–0.3 mm であり^{3,4)}、様々な手法による多角的な測定を行うためには十分ではない。酸素欠損が入りやすい物質であることも問題であり、物性が大きく変化してしまうことが知られている⁵⁻⁸⁾。

小さいながらも $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の単結晶試料は得られており、大型化する余地は十分にある。本研究では、単結晶育成手法を開発し、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の大型単結晶を得ることを目的とした。また、この物質でほとんど行われていない系統的研究の基盤を築くべく、単結晶試料における酸素欠損量の制御を目指した。

2. 実験方法

2.1 フラックス添加異常粒成長による $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ 単結晶育成

$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の単結晶作製を報告している先行研究では、FeAs を使った自己フラックス法を用いたと述べられている^{3,4)}。仕込みはモル比で $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3 : \text{FeAs} = 1 : 1.5\text{--}2$ と書かれているが、この組成では合成時の最高温度 (1250°C) でもフラックス中に原料すべてを溶かし込むことはできない。つまり、単結晶は得られているものの、液相から析出させる方法であるフラックス法による育成ではなさそうである。どちらかと言えば、フラックス存在下で異常粒成長が起こっていると考えるのが自然であろう。このような例は他の鉄系超伝導体でも報告されており、例えば、NaAs の添加により LaFeAsO 単結晶の成長を促進できることが明らかになっている⁹⁾。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の場合も、このメカニズムによる結晶成長が起こっていると考えて条件を詰めることが、単結晶の大型化の鍵となる。

まずは効果的なフラックスを探す必要がある。粗く砕いた $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の多結晶試料を粉末にしたフラックスと混ぜてアルミナるつぼに入れ、石英管に真空封入した (Fig. 2(a))。試したフラックスは、 Fe_2As 、 FeAs 、 FeAs_2 、 SrAs_2 の 4 種類である。不純物の生成を抑えるため、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ に含まれる元素から構成されている物質を候補とした。 SrAs_2 は大気中で不安定なため、高純度の Ar ガスを循環させたグローブボックス内で取り扱った。原料を封入した石英管を、フラックスの融点より高温の 1050–1250°C で 100 時間保持し、内容物を反応させた。Cu K α 線を用いた粉末 X 線回折により、生成物を同定した。フラックスの割合や温度条件を変えて合成し、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ 単結晶が成長する条件を調べた。

2.2 単結晶の大型化と酸素欠損量の制御

後述するように、 SrAs_2 が効果的に異常粒成長を促進するフラックスであることが分かったため、フラックスを SrAs_2 に固定して大型単結晶ができる条件を探した。試行錯誤の過程で、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の多結晶試料を使わなくても、仕込み組成が同じであればほぼ同じ結果が得られることが分かった。そのため、Fig. 2(b)に示すように、秤量・混合した原料 (SrO、V、Fe、As) をペレット状に押し固めてアルミナるつぼに入れ、石英管に真空封入して合成した。原料の取り扱い、グローブボックス内で行った。Sr : V : Fe : As : O = 3 : 1 : 1 : 3 : 3 ($\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3 : \text{SrAs}_2 = 1 : 1$) の組成で仕込み、1250°C から 950°C まで 3°C/h の速度で徐冷をした時に、大きな単結晶が得られた。

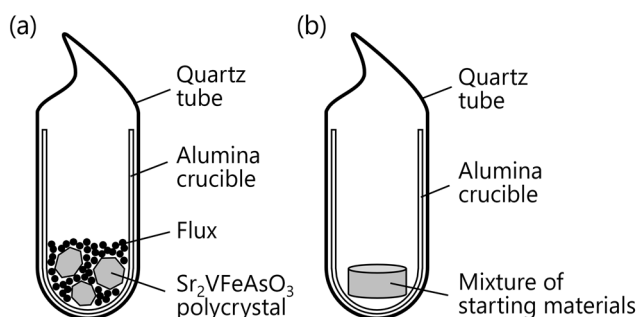


Fig. 2 Loading methods for single-crystal growth: (a) coarsely crushed $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ polycrystals mixed with flux and (b) a pressed pellet of starting materials, both placed in an alumina crucible and sealed in an evacuated quartz tube.

酸素量の制御は、仕込み酸素量を変化させることによって行った。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3+x}$ の組成となるように原料 (SrO 、 V_2O_3 、 V 、 Fe 、 As) を混ぜてペレットにし、 1250°C から 950°C まで 3°C/h で徐冷することにより単結晶を作製した。酸素量の定量的な評価は難しいが、酸素欠損に伴って c 軸長が伸びることが分かっている²⁾ため、 c 軸長を酸素欠損量の指標として利用できる。X 線回折で $00l$ 反射が観測されるように単結晶をセットし、 c 軸長を見積もった。様々な c 軸長の試料に対して、Quantum Design 社の Magnetic Property Measurement System (MPMS) を用いた磁化率測定から T_c を見積もった。

3. 結果と考察

3.1 異常粒成長を促進するフラックスの選定

$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の単結晶育成に適したフラックスを選定するために試した合成条件について、代表的な結果を Table 1 に示す。これらは、Fig. 2(a)に示したように、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ 多結晶を用いた合成である。 Fe_2As は $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ 多結晶の中にほとんど浸み込まず、封入した物質が反応しないままであった。 FeAs と FeAs_2 は多結晶に浸み込んで反応を起こすが、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ がすべて消費されてしまい、バナジウム酸化物と鉄砒化物に分解してしまった。そのため、これらの物質は単結晶育成のためのフラックスとして適していないと判断した。

SrAs_2 をフラックスとして使用した合成で、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の単結晶が得られた。反応させる温度が重要であり、ピックアップできる大きさの単結晶が得られたのは、 1200°C 近傍のみであった。 1200°C の合成で得られた単結晶の写真を Fig. 3(a)に示す。この単結晶で測定した X 線回折パターンからは $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の $00l$ 反射が確認でき、この成長面が ab 面

Table 1. Typical result of the single-crystal growth using $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ polycrystals. Loaded materials were heated at T for 100 h.

Flux	Molar ratio to $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$	T ($^\circ\text{C}$)	Main products
Fe_2As	3.5	1150	$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$, Fe_2As (not reacted)
FeAs	4.5	1100	$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$, SrFe_2As_2 , FeAs
FeAs	4.5	1150	$\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{10}$, SrFe_2As_2 , FeAs
FeAs	1.5	1150	$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$, SrFe_2As_2 , FeAs
FeAs_2	3	1150	Sr_2VO_4 , SrFe_2As_2 , FeAs_2 , FeAs
FeAs_2	1	1150	$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{10}$, FeAs
SrAs_2	1	1150	$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$, $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$, SrFe_2As_2 , FeAs_2
SrAs_2	1	1200	$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ (single crystals), $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$, SrFe_2As_2 , FeAs_2
SrAs_2	1	1250	$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$, $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{10}$, SrFe_2As_2 , FeAs_2

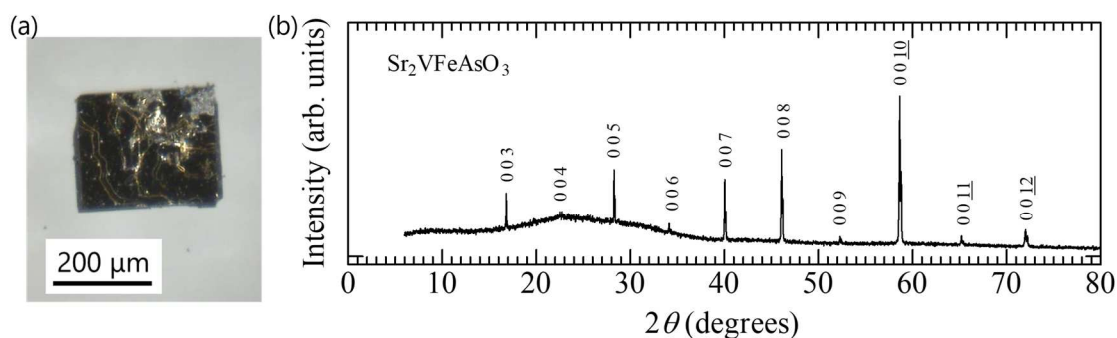


Fig. 3 (a) Photograph of the $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ single crystal using the SrAs_2 flux grown at 1200°C for 100 h. (b) X-ray diffraction pattern of the $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ single crystal.

に対応していることが分かる (Fig. 3(b))。1150°C や 1250°C の合成では、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の相はあっても顕著な粒成長は観測できなかった。高温側の $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{10}$ から低温側の $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ へと生成物が変化していることから、生成物が切り替わる温度での合成が重要であることが示唆される。

3.2 酸素量を制御した大型単結晶の育成

上述したように、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の多結晶試料を使わなくても、組成が同じになるように原料を混合して作ったペレットを用いることで同様の結果が得られた。最終的には、生成物が切り替わる温度を通過するように徐冷することで (1250°C から 950°C まで 3°C/h)、単結晶の大型化に成功した。この方法を基に、酸素欠損量の制御を試みた。

仕込み組成 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3+x}$ の酸素量 (3+x) を変えた合成により、様々な c 軸長を持つ、すなわち幅広い酸素欠損量の単結晶を得ることができた。得られた単結晶の写真を Fig. 4(a)に示す。1 mm を超える大きさの単結晶が得られたのは初めてである。広い範囲の酸素欠損量の試料が揃っており、単結晶を用いた系統的な研究を遂行するための基盤を築くことができたと言える。Fig. 4(b)に示しているのは、 c 軸長の x 依存性である。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ に酸素欠損を導入すると、 c 軸長が伸びることが知られている^{7,8)}。0.1 ≤ x ≤ 0.3 の範囲で c 軸長が短くなることは、仕込み酸素量が多いほど酸素欠損の少ない単結晶ができることを示している。 x が 0.3 を超えると、酸素欠損量は頭打ちとなる。生成物に占める $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ の割合が増えていたことが、関係していると考えている。 $x = 0$ の場合も酸素欠損が比較的少ない試料が得られている。出発原料における V_2O_3 の有無が、単結晶の酸素欠損量に影響している可能性がある。本研究では、15.68 Å より短い c 軸長の単結晶試料は得られ

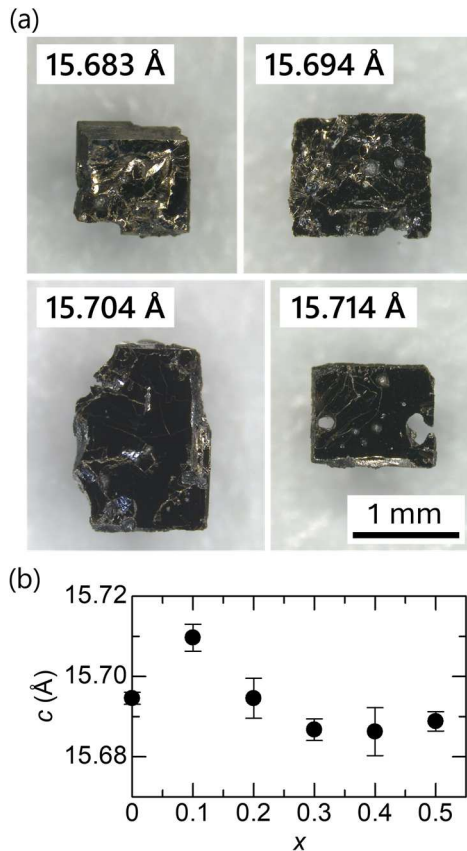


Fig. 4 (a) Photographs of sizable $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ single crystals with various c -axis length. (b) Plot of c -axis length as a function of nominal excess oxygen content x .

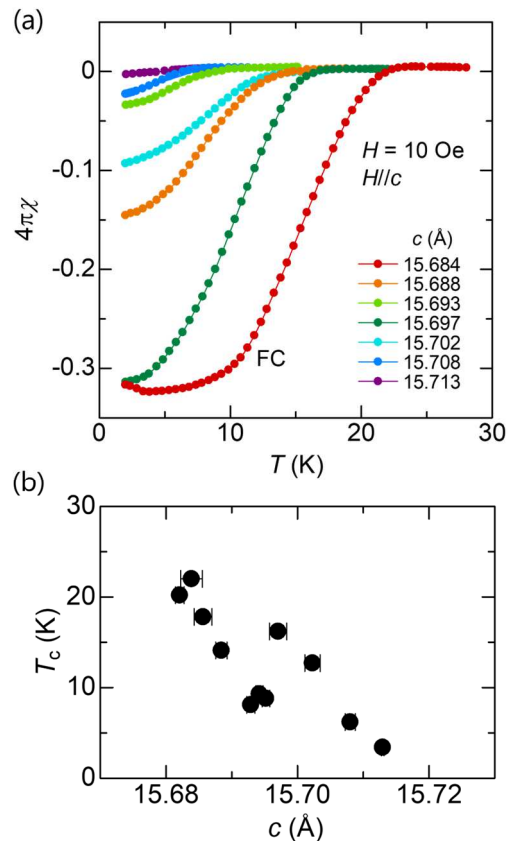


Fig. 5 (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility of $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ single crystals under field-cooled (FC) conditions. (b) Plot of T_c as a function of c -axis length.

なかった。酸素欠損の少ない多結晶試料の c 軸長はおよそ $15.67 \text{ \AA}$ である^{1,10)}。より酸素欠損の少ない単結晶育成が今後の課題である。

様々な c 軸長を持つ試料に対して測定した磁化率の温度依存性を Fig. 5(a)に示す。10 Oe の磁場を c 軸方向に印加し、磁場中冷却 (field cooled; FC) にて測定した結果である。磁化率のオンセットから T_c を決定し、 c 軸長に対してプロットしたものが Fig. 5(b)である。酸素欠損量が多くなる (c 軸長が長くなる) と T_c が減少する傾向が見えており、多結晶試料に対する結果と一致している²⁾。特筆すべきは、 $c \approx 15.695 \text{ \AA}$ で T_c の飛びが観測されたことである。この振る舞いは、単結晶試料に対する系統的な測定により初めて明らかになった。V サイトにおける電子秩序が影響している可能性があるが、現時点では起源は不明である。本研究で育成した単結晶試料を用いた多角的な測定により、詳細を明らかにすることができると考えている。

4. 結論

ペロブスカイト型構造のバナジウム酸化物層を有する鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の大型単結晶試料を、フラックス添加異常粒成長によって作製した。 SrAs_2 が効果的なフラックスであることを突き止め、1 mm を超える世界最大級の単結晶育成に成功した。仕込みの酸素量を振ることで、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ 単結晶の酸素欠損量を制御できた。 T_c の c 軸長依存性は単調ではなく、 $c \approx 15.695 \text{ \AA}$ で飛びが観測された。超伝導と競合する何らかの電子秩序が、 $c < 15.695 \text{ \AA}$ で存在している可能性を示唆する結果である。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H.-H. Wen, Phys. Rev. B **79**, 220512(R) (2009).
- 2) M. Nakajima, H. Yokota, T. Wakimura, T. Takeuchi, K. Nakamura, M. Yashima, H. Mukuda, S. Miyasaka, and S. Tajima, J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 054711 (2024).
- 3) T. Katagiri and T. Sasagawa, Physica C **484**, 16 (2013).
- 4) J. M. Ok, S.-H. Baek, C. Hoch, R. K. Kremer, S. Y. Park, S. Ji, B. Büchner, J.-H. Park, S. I. Hyun, J. H. Shim, Y. Bang, E. G. Moon, I. I. Mazin, and J. S. Kim, Nat. Commun. **8**, 2167 (2017).
- 5) F. Han, X. Zhu, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H. Wan, Sci. China Phys. Mech. Astron. **53**, 1202 (2010).
- 6) A. S. Sefat, D. J. Singh, V. Ovidiu Garlea, Y. L. Zuev, M. A. McGuire, and B. C. Sales, Physica C **471**, 143 (2011).
- 7) R. C. Che, F. Han, C. Y. Liang, X. B. Zhao, and H. H. Wen, Phys. Rev. B **90**, 104503 (2014).
- 8) Y. Tojo, T. Shibuya, T. Nakamura, K. Shoji, H. Fujioka, M. Matoba, S. Yasui, M. Itoh, S. Iimura, H. Hiramatsu, H. Hosono, S. Hirai, W. Mao, S. Kitao, M. Seto, and Y. Kamihara, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 115801 (2019).
- 9) R. Kappenberger, S. Aswartham, F. Scaravaggi, C. G. F. Blum, M. I. Sturza, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl, B. Büchner, J. Cryst. Growth **483**, 9 (2018).
- 10) T. Wakimura, H. Yokota, M. Nakajima, S. Miyasaka, and S. Tajima, Supercond. Sci. Technol. **32**, 064003 (2019).