

平成26年度 修士学位論文

BiS₂系層状化合物の超伝導特性と結晶構造の相関に関する 研究

首都大学東京大学院理工学研究科

電気電子工学専攻

13882306 梶谷丈

指導教官

三浦 大介 准教授

水口 佳一 助 教

学位論文要旨（修士（工学））

論文著者名 梶谷 丈

論文題名：BiS₂系層状化合物の超伝導特性と結晶構造の相関に関する研究

本文

1911年にカマリング・オンネスは、水銀において電気抵抗が4Kでゼロになる超伝導現象を発見した。それ以降、数多くの超伝導物質が発見されており、より高温で超伝導状態を実現するための基礎研究やその応用研究も精力的に行われている。現在では我々の生活にも超伝導を応用した製品が少しずつ現れてきている。例えば、医療現場において超伝導マグネットを使用したMRI診断装置は今や広く使われている。また、微弱な磁化を測定できるSQUID磁化測定装置や素粒子加速器などがあり、さらに超伝導リニアモーターカーは2027年の開業に向けて着々と研究が進められている。これらの超伝導機器の性能をさらに向上させるためには、より超伝導特性の良い超伝導体が必須であり、その為にはより高い超伝導転移温度(T_c)を持った新物質の発見が望まれている。

1986年に銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、層状構造を持ついくつかの物質は高い T_c を有し、従来型（電子-フォノン相互作用）の超伝導機構とは異なる超伝導機構が報告されてきた。

さらに2006年に発見された鉄系層状超伝導体の当初の T_c は5.6Kであったが、後の研究により55Kまで上昇したため、層状構造の重要性が再認識された。2012年に我々のグループは新しい層状超伝導体としてBiS₂系超伝導体を発見した。このBiS₂系層状超伝導体は、電気伝導を担うBiS₂層とブロック層の積層構造から成っており、これまでにREO_{1-x}F_xBiS₂ (RE: La, Ce, Pr, Nd, Sm) やBi₄O₄S₃、さらにSr_{1-x}La_xFBiS₂ およびEuFBiS₂などで超伝導が発現している。 T_c は高圧アニール処理したLaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂において約11Kに達し、非従来型の超伝導機構を示唆する報告もある。

このような背景に基づき、本研究ではBiS₂系層状超伝導体の中で最もバリエーションが豊富なREO_{1-x}F_xBiS₂に着目し、その結晶構造と超伝導特性の相関を系統的に調べることで、超伝導発現機構の解明とさらなる超伝導特性の向上を目指した。

第一章は超伝導現象について述べ、層状超伝導体の性質を概観した。次に、BiS₂系超伝導体の結晶構造や電子状態について述べた。さらに、層状超伝導体

の超伝導機構を議論する上で有用であり、かつ本研究においても重要である外部圧力効果および化学圧力効果について説明した。外部圧力では、高压合成装置により物理的に等方的な圧力を加えながらアニール処理を行う。一方、化学圧力はブロック層の希土類サイトを同じイオン価数の異なる希土類で置換することにより、化学的な圧力を加える。これらの効果により超伝導特性および結晶構造を変化させることができる。

第二章は本研究で用いた BiS_2 系超伝導体の合成方法について記述し、特性評価方法および測定機器の原理についても記述した。 $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ (RE: La, Pr, Ce, $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x$, $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z$) の多結晶は各試薬を化学量論比に基づき秤量し、真空石英管中での固相反応法により合成した。さらに、高压合成装置により、固相反応法で合成した試料に高压アニール処理を施した $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ (RE: La, Pr, Ce) 試料 (高压アニール試料) も合成した。評価方法として、粉末 X 線回折および結晶構造解析、SQUID による磁化測定、および四端子法による電気抵抗率測定を行った。

第三章では $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ (RE: La, Pr, Ce) の高压アニール試料により、外部圧力効果の実験結果をまとめ、 $\text{REO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ (RE: $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x$, $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z$) の固相反応試料により、化学圧力効果についての実験結果をまとめた。固相反応法および高压アニール処理を施した $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 、 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ と $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ を比較することで、結晶構造と超伝導特性の相関を見出した。 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ および $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の固相反応試料に高压アニール処理を施すと、 T_c が大幅に上昇すると共に、 c 軸に一軸的な格子圧縮を生じることがわかった。これらの結果から、外部圧力効果においては、 c 軸の一軸的な格子圧縮が T_c の上昇に重要であることがわかった。一方、化学圧力効果を検証するために $\text{CeO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ の Ce サイトを同じイオン価数の Nd で系統的に置換した $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ および、 $\text{NdO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ の Nd サイトを同じイオン価数の Sm で系統的に置換した $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ を調べることで、結晶構造と超伝導特性の相関を見出した。さらに、F の濃度を制御することで電子キャリア量を変化させ、超伝導特性に変化があるかどうかを調べた。これらの結果、化学圧力を印加するに従い a 軸長が系統的に減少する振る舞いが見られると共に、 T_c は上昇したが外部圧力効果を超える高い T_c は観測されなかった。また、F 濃度 $y = 0.7$ の試料は全てバルクな超伝導を示さなかった。さらに結晶構造と超伝導特性の相関を調べるために、 T_c の c/a 依存性を調べたところ、 c/a が約 3.39 付近で高い T_c を示す領域があることがわかった。これらの実験結果から、化学圧力試料では最適な F 濃度と a 軸の格子圧縮がバルクな超伝導の発現に必要であることがわかった。

第四章では、本研究によって得られた BiS_2 系層状化合物の超伝導特性と結晶構造の相関についてまとめ、今後さらに高い T_c の BiS_2 系超伝導体を物質開発するための指針を述べた。

目次

第1章 序論

1.1 超伝導の発見とその歴史.	5
1.2 第一種超伝導体と第二種超伝導体.	7
1.3 層状超伝導体について.	8
1.4 BiS ₂ 系層状化合物.	10
1.5 圧力効果.	14
1.5.1 外部圧力効果.	14
1.5.2 化学圧力効果.	15
1.6 本研究の目的.	17

第2章 実験方法

2.1 試料合成の方法.	19
2.1.1 固相反応法.	19
2.1.2 高圧合成法.	22
2.2 評価方法と各測定機器の使い方.	24
2.2.1 結晶構造の解析.	24
2.2.2 SQUID による磁化測定.	25
2.2.3 四端子法による電気抵抗率の測定.	26

第3章 実験結果および考察

3.1 外部圧力試料.	29
3.1.1 LaO _{0.5} F _{0.5} BiS ₂ の測定結果および考察.	29
3.1.2 PrO _{0.5} F _{0.5} BiS ₂ の測定結果および考察.	37
3.1.3 CeO _{0.3} F _{0.7} BiS ₂ の測定結果および考察.	41
3.1.4 外部圧力試料の実験結果のまとめ.	46
3.2 化学圧力試料.	47
3.2.1 本研究における化学圧力試料と化学圧力の関係.	47
3.2.2 Ce _{1-x} Nd _x O _{1-y} F _y BiS ₂ および Nd _{1-z} Sm _z O _{1-y} F _y BiS ₂ の測定結果および考察.	48
3.2.3 相図.	56
3.2.4 外部圧力効果における結晶構造と超伝導特性の相関.	60
3.2.5 化学圧力効果における結晶構造と超伝導特性の相関.	61
3.2.6 外部圧力効果と化学圧力効果の比較.	61

第4章 まとめと今後の課題

4.1 本研究のまとめ.	64
4.2 今後の課題.	64

参考文献.	66
---------------	----

謝辞.	69
-------------	----

第一章

序論

1.1 超伝導の発見とその歴史

1908年にオランダ・ライデン大学の低温物理学者カマリン・オンネス(Kamerlingh-Onnes)はヘリウムの液化に成功した。その結果、液体ヘリウムを寒剤として、極低温下(約 4.2 K)での物理現象を研究することが可能となった。彼はこの新しい寒剤を用いて、1911年に水銀ではじめて超伝導を発見した。超伝導現象の一つの特徴は、超伝導体の温度を下げていくと、ある温度で電気抵抗が突然ゼロになることである[1]。この後、多くの単体金属で超伝導現象が確認されたが、純金属の超伝導体では、個々の金属については超伝導が壊れる磁場(臨界磁場)が存在することがわかった。これを第一種超伝導体という。

その後の研究で多くの元素、合金、化合物についても超伝導の存在が確認されており、この不思議な現象についての物理的解釈が世界中で議論されていた。

超伝導の発見後、半世紀近く経った 1957年にバーディーン(Bardeen)、クーパー(Cooper)、シュリーファー(Schrieffer)が導いた BCS 理論の劇的な成功によって理論的な決着も付けられたかに見えた[2]。この BCS 理論は、超伝導現象が電子対(クーパー対)の形成による自由エネルギーの減少によって、莫大な数の電子がボーズ凝縮を起こし、相転移が生じることを明らかにした。この理論は、ゼロ抵抗やマイスナー効果、臨界磁場の存在など超伝導の基本的な特徴のほとんどすべてを説明した。

ゼロ抵抗の存在は、超伝導現象を工学的に応用しようとする最も大きな要因であるといえる。実際、超伝導の発見者オンネスは、超伝導を発見してすぐに、超伝導線を使った高磁場用磁石の制作の可能性をひらめき、鉛においてコイル作成の実験を行っている。現在では、応用研究が進み、高磁場の超伝導電磁石や SQUID 磁化測定装置が開発され研究所などで使われている。また、超伝導磁石は MRI 診断装置に用いられ、医療機関において広く使われている。

もう一つの超伝導現象の特徴として、超伝導体に H_{c1} 以下の磁場をかけると内部での磁束密度がゼロになるマイスナー効果がある。1933年マイスナーとオクセンフェルトが発見したこの現象は、ゼロ抵抗以上に超伝導を特徴付ける現象である。超伝導転移温度(T_c)より高い温度で常伝導状態にある金属を、磁場中で温度を下げていくと、 T_c 以下の温度で磁束が超伝導体の内部から排除される。この現象は完全反磁性と呼ばれる。磁束は超伝導体の表面 $\lambda \cong 10^{-6} \sim 10^{-8} \text{m}$ 以上深く侵入せず、磁束が侵入している領域(λ : 磁場侵入長)に超伝導電流が流れている。

1930年以降は金属合金でも超伝導を示すものが発見され始め、純粋な金属超伝導体より、磁場に対してより大きな許容範囲を持つことがわかり、1957年にソ連の物理学者アブリソコフによって第一種と第二種のタイプの超伝導体が存在することがわかった。第二種超伝導体グループの物質は、磁場が高くなると完全反磁性が破れ、磁場と超伝導が共存する状態が存在する。その結果、超伝導状態が破壊されるまで、より高い磁場で超伝導が持続する。そのため、第二種超伝導体がエネルギー機器などへの応用に適しているのである。

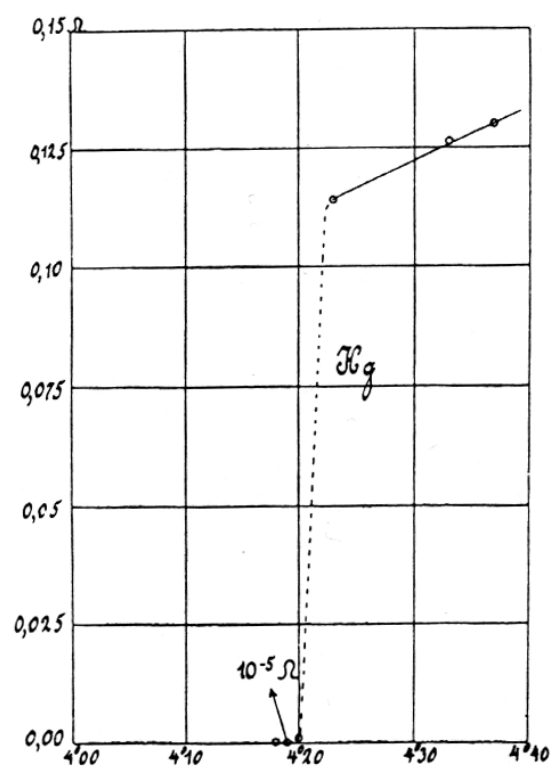


図 1-1 オンネスによる Hg の抵抗率の温度依存性

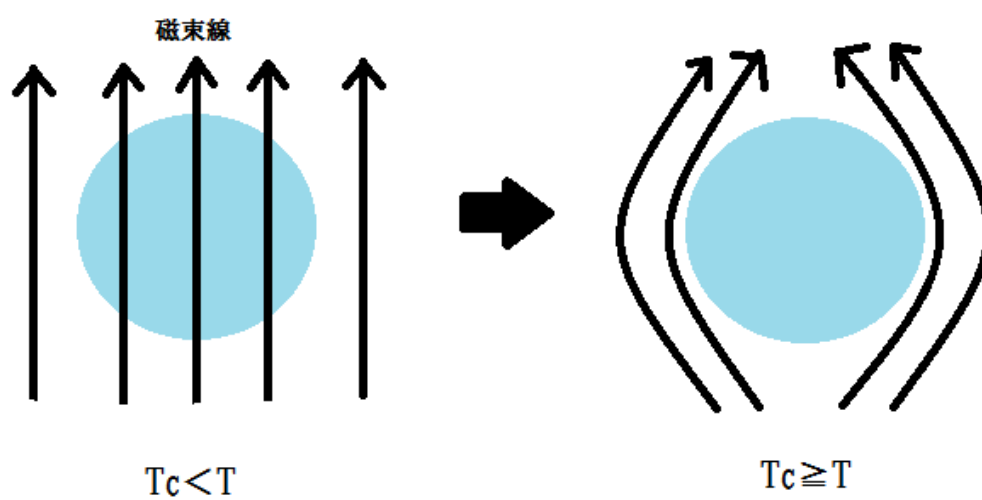


図 1-2 マイスナー効果

1.2 第一種超伝導体と第二種超伝導体

上述したように、超伝導体は大多数の純金属では第一種超伝導体となり、合金や不純物を含む物質は第二種超伝導体となることが知られている。以下にそれぞれの特徴を示す。

・第一種超伝導体

物質中の磁束密度 B は

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H \quad (1-1)$$

で表される。 H は外部磁場の強さ、 M は物質の磁化、 χ は磁化率である。第一種超伝導体では外部磁場が物質の臨界磁場 H_c に達するまでの $H < H_c$ では電気抵抗はゼロで、 $\chi = -1$ である。これは外部磁場を完全に打ち消すだけの反磁化が物質内に存在することを意味する(図 1-2)。第一種超伝導体では外部磁場が臨界磁場($H_e = H_c$)まで達するとすぐに磁束が内部まで侵入してしまうため、すぐに超伝導状態が壊れ常伝導状態へ変わる。そのため、高磁場まで超伝導状態を維持することができない。鉛やチタンの様な金属元素単体で超伝導となる物は第一種超伝導体に含まれる。例外はニオブとバナジウムのみであり、この二つは第二種超伝導体に含まれる。

・第二種超伝導体

第二種超伝導体は、下部臨界磁場 H_{c1} 、上部臨界磁場 H_{c2} の二種類の臨界磁場が存在する。磁場が $H < H_{c1}$ までは第一種超伝導体と同じ振る舞いをみせる。 $H > H_{c2}$ では試料全体が超伝導から常伝導状態へと変化しており、磁束は完全に物質内部に侵入する。 $H < H_{c1} < H_{c2}$ では新しい現象が生じている。このとき、電気抵抗はゼロであるが、少しずつ磁束の進入を許し部分的に超伝導を破壊する。この領域では、常伝導状態と超伝導状態が混じっており、混合状態と呼ばれる(図 1-3 (b))。第二種超伝導体は非常に高磁場まで超伝導状態を維持することができ、実用的である。合金・化合物超伝導体、銅酸化物超伝導体は第二種超伝導体に含まれ、有名なものとしては MgB_2 がある。

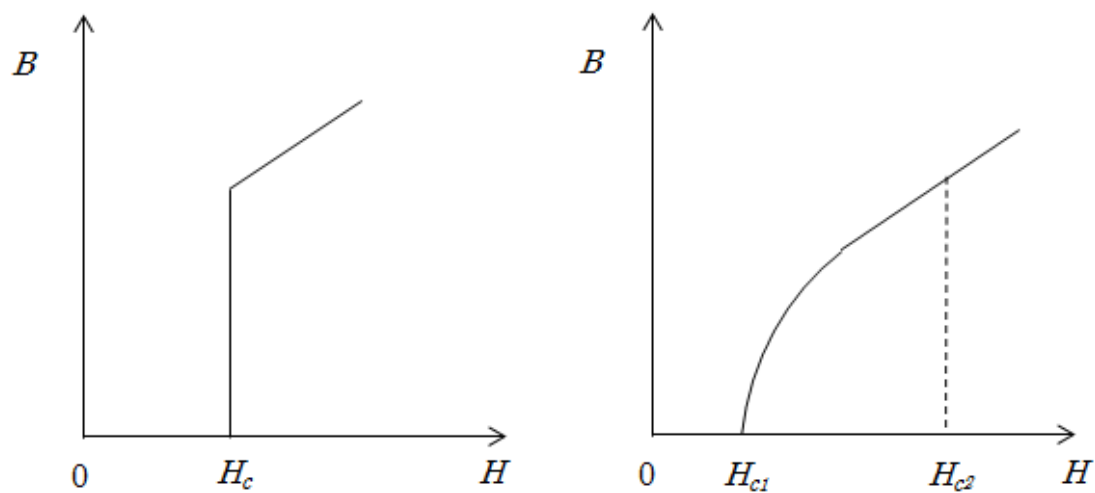


図 1-3 (a) 第一種超伝導体

(b) 第二種超伝導体

1.3 層状超伝導体

1986 年ベドノルツとミュラーにより La-Ba-Cu-O 系($T_c=35$ K)の銅酸化物層状高温超伝導体の発見が契機となり、超伝導転移温度の世界記録が更新され、ついには液体窒素の温度を超える Y-Ba-Cu-O 系が 1987 年に発見された[3]。図 1-4 に代表的な銅酸化物層状超伝導体 RE-Ba-Cu-O 系の結晶構造を示す。すべてについて、Cu と O が二次元的な正方格子の CuO_2 面を作っており、これが超伝導層を担っている。また、銅酸化物層状超伝導体ではユニットセル内の CuO_2 面の枚数を最適化すると T_c も増加する。さらに、2006 年には鉄系層状超伝導体 LaFePO ($T_c \sim 6$ K)が発見され、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が高い T_c ($T_c = 28$ K)を示すことが 2008 年に東京工業大学の細野グループにおいて発見された[4]。母相の LaFeAsO は反強磁性金属で超伝導を示さないが、F をドーピングすることで反強磁性が抑制され超伝導が発現する。さらに、La をよりイオン半径の小さい Sm で置換することで T_c は 55 K まで上昇した。図 1-5 に代表的な鉄系層状超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の結晶構造を示す。鉄系超伝導の特徴の一つは、図 1-5 に示すように鉄とヒ素、二次元的な超伝導層を持つことである。 T_c と結晶構造の間には強い相関があり、圧力を加えることにより T_c が変化することが報告されている[5]。これらの高温超伝導体と従来の金属合金の超伝導体の大きな相違点は、高温超伝導体の超伝導転移温度がこれまで万能であった BCS 理論で説明しきれないことである。鉄系層状超伝導体では、磁性元素の象徴である鉄が超伝導体の超伝導層を担っており、非従来型の超伝導機構を有していることが報告されている。これらの例に見られるように、層状物質は高温超伝導体になる可能性が大いにあり、新物質探索の指針として新たな層状超伝導体が望まれている。

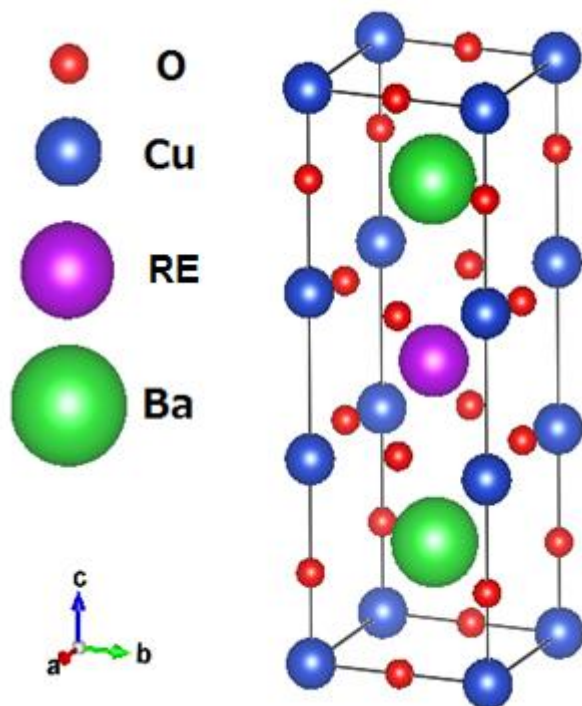


図 1-4 RE-Ba-Cu-O 系の結晶構造

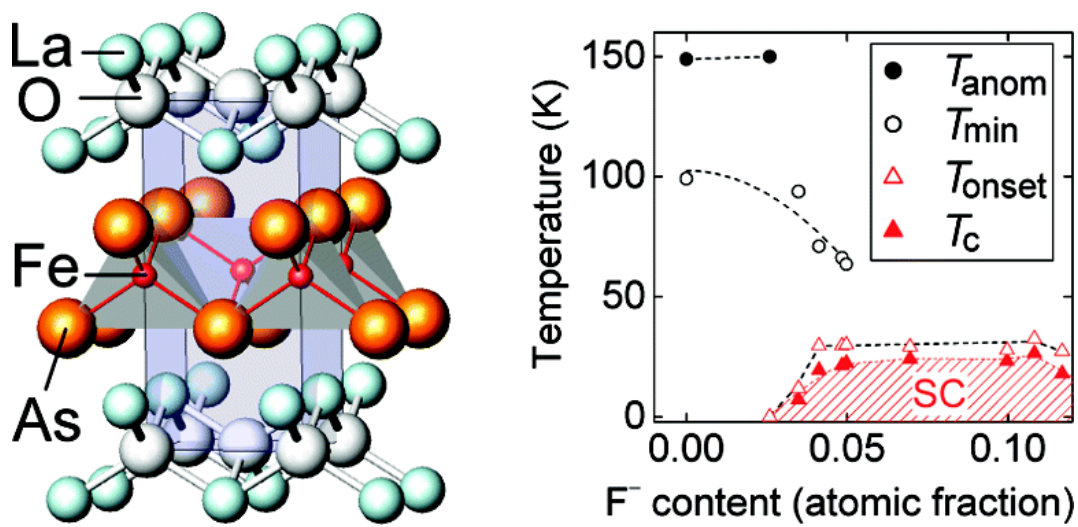


図 1.5 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の結晶構造と温度の F 濃度依存性

1.4 BiS₂系層状化合物

1.4.1 BiS₂系層状化合物の結晶構造と電子状態

我々の研究グループは2012年に、層状化合物超伝導体としてBiS₂系層状超伝導体を発見した。BiS₂層状化合物は電気伝導層を担うBiS₂層とブロック層の積層構造を有しており、これまでにREO_{1-x}F_xBiS₂ (RE: La, Ce, Pr, Nd, Yb) やBi₄O₄S₃[6-11]、さらにSr_{1-x}La_xFBiS₂[12-13] およびEuFBiS₂[14]などで超伝導が発現している(図1.6)。このブロック層と超伝導層の積層構造は先に紹介した、銅酸化物層状超伝導体および鉄系超伝導体と非常に類似性があり、高温超伝導化への期待がもたれている。これを支持する例として、T_cは高圧アニール処理したLaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂においてT_c = 11 Kに達し、また、分光測定から非従来型の超伝導機構を示唆する報告もある。このことはBiS₂層状超伝導体が局所構造の変化に敏感であることを示している。BiS₂系超伝導体は超伝導特性がキャリア濃度と結晶構造に強く依存する系であることが知られており、鉄系超伝導体および銅酸化物高温超伝導体で見られたような元素置換および物理的な圧力効果により、さらに高い超伝導特性を得られる可能性を有している。

本研究では、物質のバリエーションが豊富なREOBiS₂系に着目し研究を進めた。REOBiS₂系の結晶構造を変化せる方法として、ブロック層のREサイトを異なる元素で置換する方法および外部からの物理的な圧力を加えて結晶構造に直接的に変化を与える方法を用いた。REOBiS₂系のキャリア濃度を変化させる方法としては、ブロック層の酸素サイトにフッ素を部分的にドーピングする方法が有用であることが報告されている[15]。母相のREOBiS₂は超伝導を示さないが、フッ素をドーピングすることで超伝導を発現する。系統的にフッ素をドーピングすることでキャリア濃度をある程度制御できることが報告されており、本研究でもこの方法を用いてキャリア濃度を制御した。

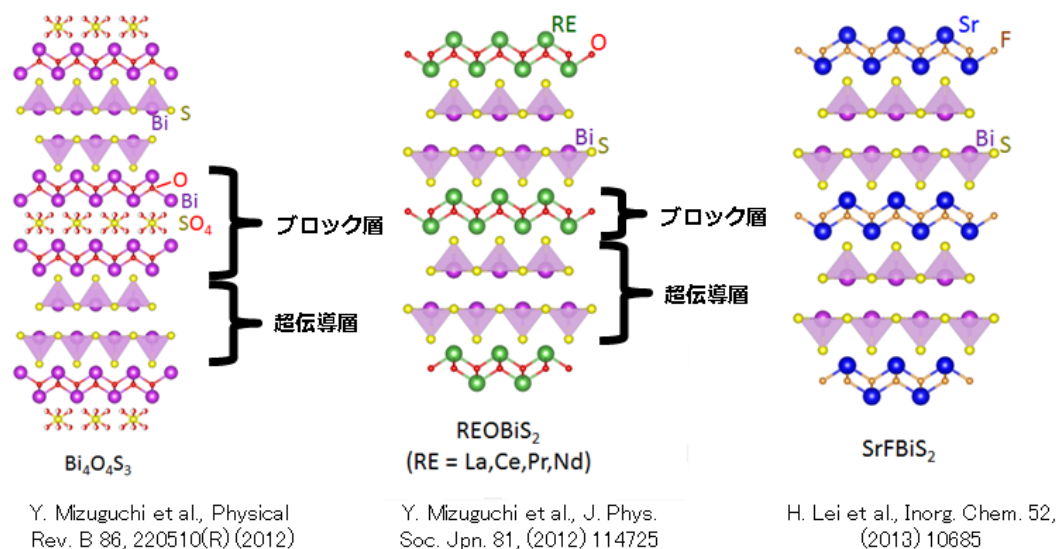


図1.6 BiS₂系層状化合物の結晶構造

次にBiS₂系層状化合物の電子状態について述べる。バンド計算により求められたLaOBiS₂(図1.7)およびLaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂(図1.8)のバンド構造を示す[16-17]。図1.9にLaOBiS₂のΓ点からΓ点までのバンド図((a)24軌道モデル(b)4軌道モデル)を示す。青の線はBi-6p_x、Bi-6p_y軌道を示しており、赤の線はS-3p_x、S-3p_y軌道を示している。フェルミエネルギーの位置からBiS₂超伝導層のBiのバンドまで約1eV程のバンドギャップがあり、半導体あるいは絶縁体のような様相を呈している。(b)の図の破線はFを50%ドーピングした場合のE_Fを示しており、FをドーピングしたLaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂は金属化し、Bi-6p軌道(6p_x、6p_y)が主に伝導を担うことを示している。Bi₄O₄S₃およびREO_{1-x}F_xBiS₂系の理論計算から、伝導に寄与するのはBiS₂層のBi-6p_x、Bi-6p_yであり、OサイトのF置換により母相に電子をドーピングすることで超伝導が発現することがわかってきた[16]。これはBiS₂系層状化合物に共通の性質であることが明らかになっている。また、LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂のバンド図の右側にある状態密度の図をみると、状態密度はピーク構造を持ち、かつフェルミエネルギーがピーク位置近傍にあることがわかる。T_cが最適化されるキャリアドーピング量と状態密度のピーク構造は相関しているように見える。これまでREO_{1-x}F_xBiS₂のバンド構造はキャリア濃度に強く依存することを述べてきた。さらに、理論計算から、バンド構造はキャリア濃度のみならず、局所的な結晶構造の変化に非常に敏感であることが予想されており、次にその詳細を述べる。

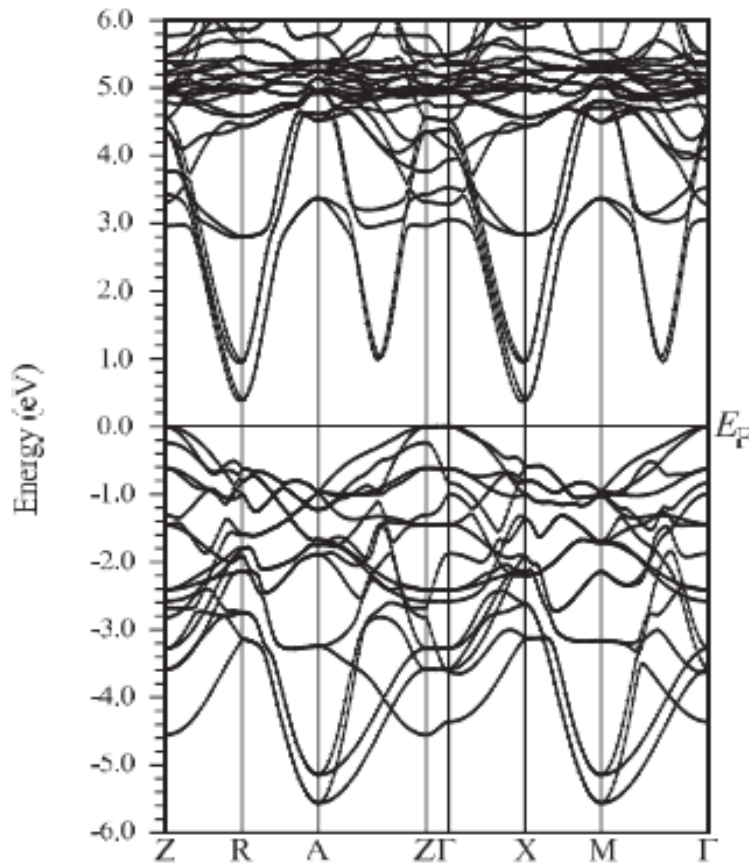


図1.7 LaOBiS₂のバンド図

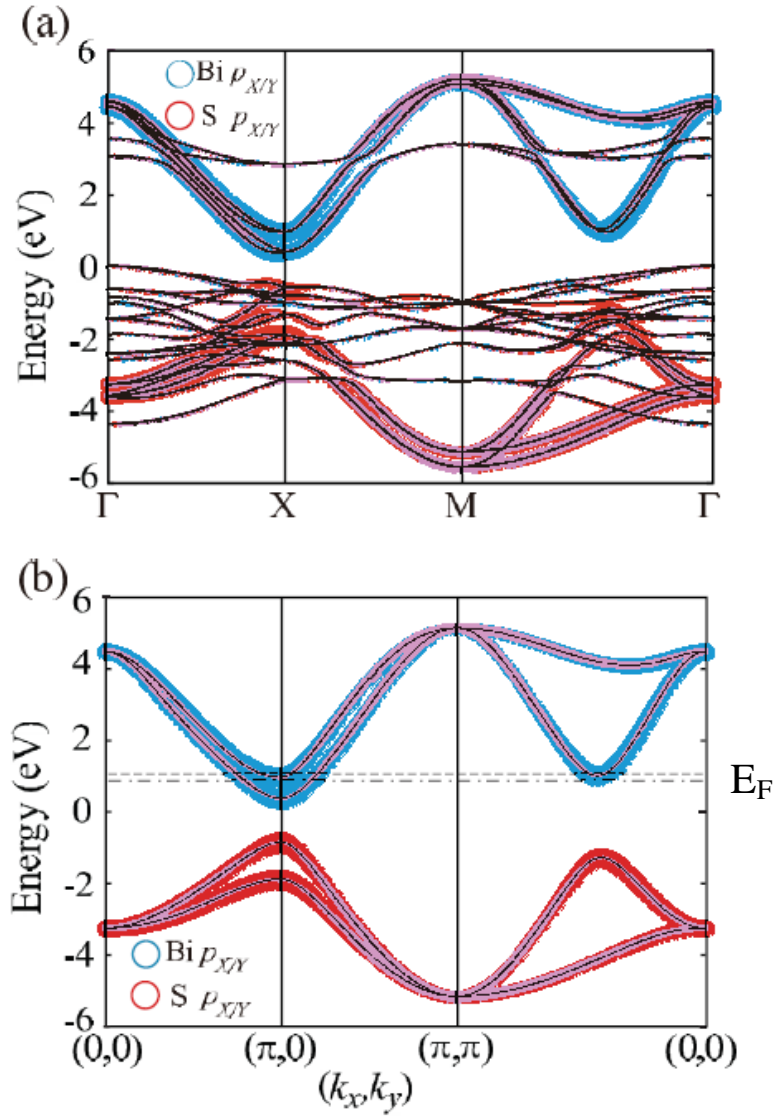


図1.8 LaOBiS₂のバンド図 (a)24軌道モデル(b)4軌道モデル

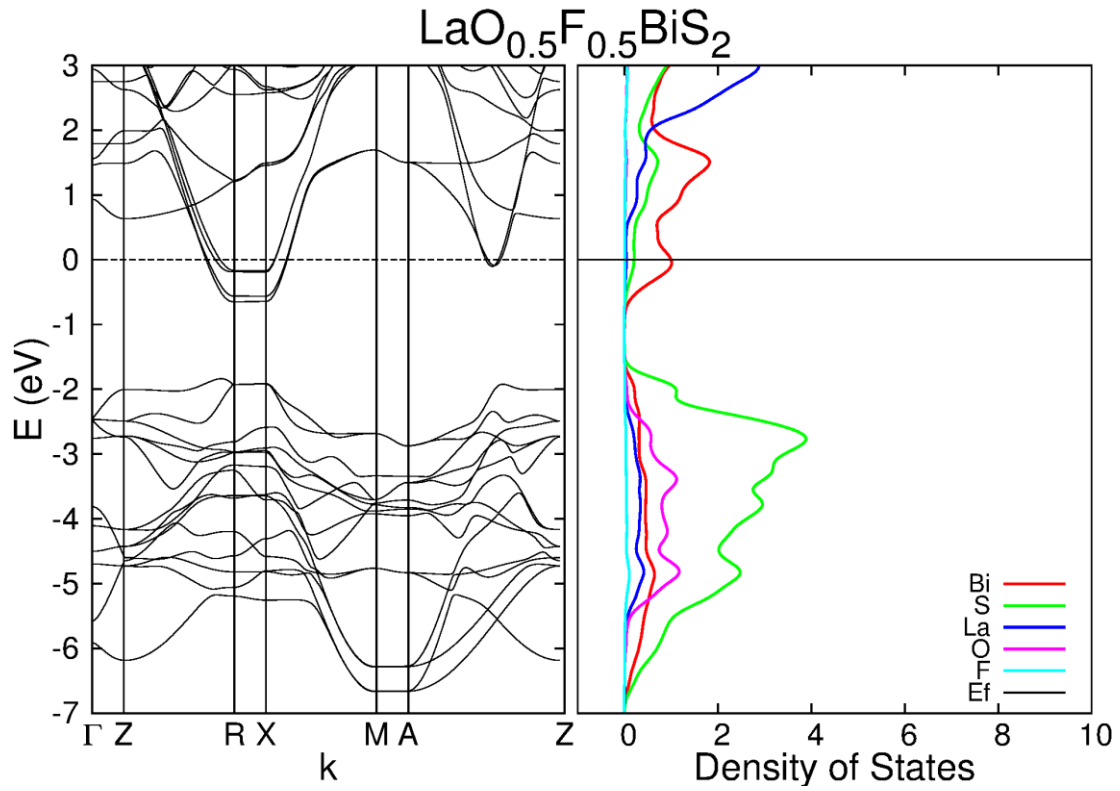


図1.9 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ のバンド図

図1.10 に LaOBiS_2 の結晶構造と、 La_2O_2 層のLaとBiS面内のSの距離($l_{\text{La-S}}$)を変化させた場合のバンド構造を示す。 $l_{\text{La-S}}$ を系統的に変化させることで、バンド構造が変化している様子がわかる。La-Sが短くなるとX点近傍でバンドギャップが閉じていくことが予想されている。この結果は、 BiS_2 系層状化合物のバンド構造はキャリア濃度のみならず、局所的な結晶構造に強く依存することを示唆している。

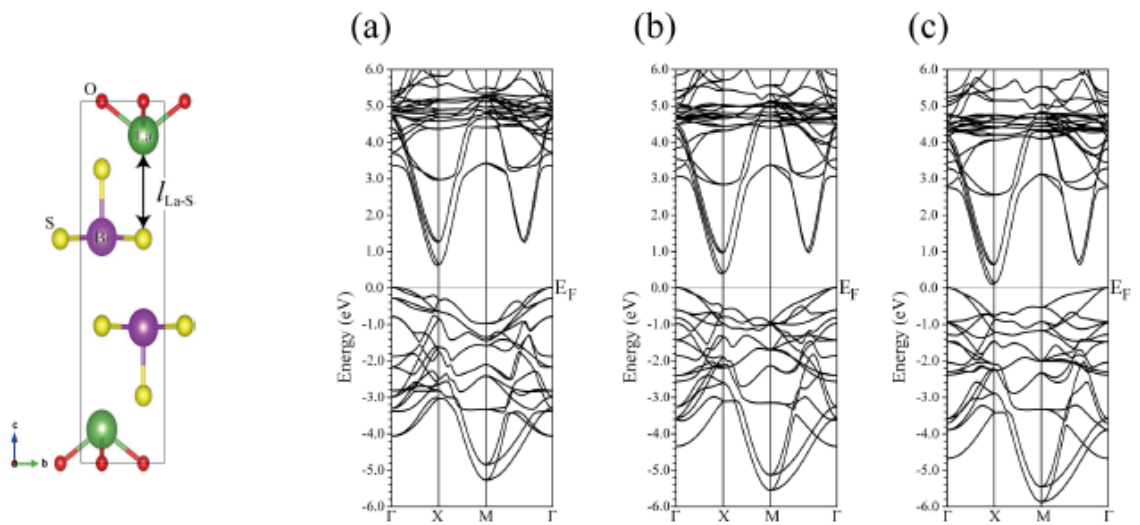


図1.10 LaOBiS_2 の結晶構造およびバンド構造の $l_{\text{La-S}}$ 依存性(a) $l_{\text{La-S}} = 4.11 \text{ \AA}$ 、(b) $l_{\text{La-S}} = 3.92 \text{ \AA}$ 、(c) $l_{\text{La-S}} = 3.83 \text{ \AA}$

1.5 圧力効果

圧力効果として外部からの物理的圧力による外部圧力効果と、ブロック層の希土類サイトを同じイオン価数の異なる元素で置換することにより生じる化学圧力効果がある。それぞれの概要を鉄系超伝導体の例をもとに以下に説明する。

1.5.1 外部圧力効果

外部圧力を印加する方法は装置や方法により様々なものがある。例として、ピストンシリンダー型の高圧セルでは、金属製のピストンとシリンダーに試料と圧力伝達液体を挟んで押すことが可能である。この方法では一般的に3-4 GPa程度までの圧力をかけることができる。また、本研究で用いたキュービックアンビル型高圧合成装置では6つのアンビルで試料を6方向から挟んで圧力を印加することが可能である。最高圧は10 GPa程度で試料空間が広く、かつ最も等方的な圧力を発生させることができる。物理的圧力の印加の利点は、原子間隔を直接縮められる点であり、この効果により、イオン半径に強く依存するパラメータ、例えば電子軌道の混成やバンド幅をコントロールできる。本研究における高圧合成装置による合成方法などは実験方法において詳しく述べる。

ここでは、鉄系超伝導体 SrFe_2As_2 において、インデンターセルを用いた外部圧力効果を紹介する。図1.11に SrFe_2As_2 の圧力化物性測定により得られた温度-圧力相図を示す。 SrFe_2As_2 は圧力を印加すると約3.6-3.7 GPaの値で反強磁性相が消滅し、超伝導相が現れ始め、最高 $T_c=34.1\text{K}$ を得る[18]。さらに圧力を印加すると T_c は徐々に下がっていく傾向が見て取れる。

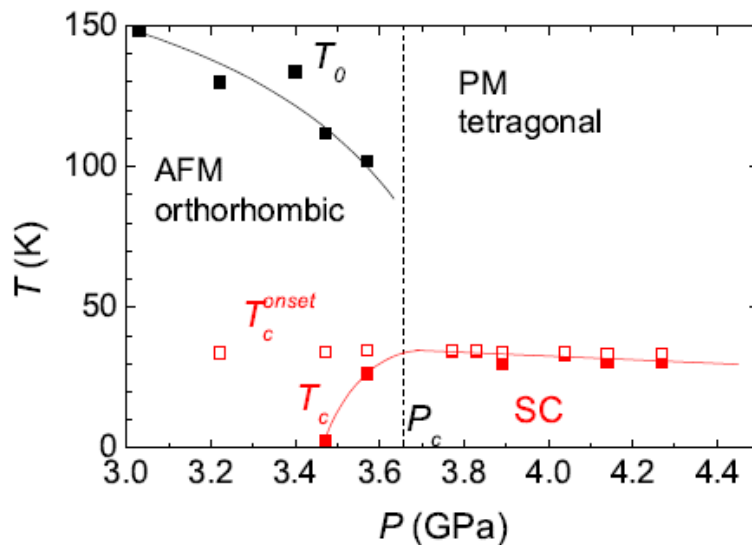


図1.11 SrFe_2As_2 の温度-圧力相図

次に、もう一つの例として鉄系超伝導体 $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の外部圧力効果を紹介する。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は超伝導層の FeAs を BiS_2 層に変えるだけで、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ と全く同様の構造となる。図1.12に $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ における超伝導特性(T_c)の外部圧力依存性を示す。1 GPa印加すると、 T_c は突如ジャンプし始め、それから圧力が上昇するに従い、 T_c も上昇する。

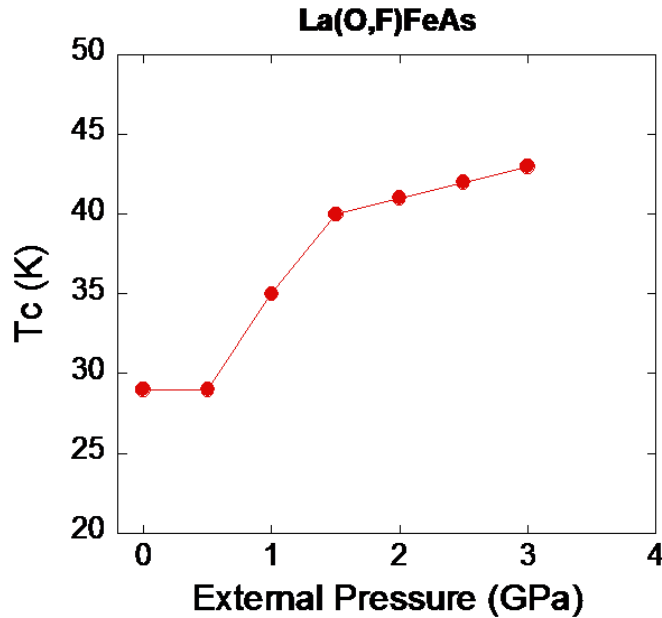


図1.12 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ における超伝導特性(T_c)の外部圧力依存性

1.5.2 化学圧力効果

ブロック層の希土類元素を同じイオン価数であるが異なるイオン半径を持つ元素で置換することでキャリア濃度を変化させることなく格子体積を変化させることが可能である。これを化学圧力効果と呼ぶ。この効果を用いることで、キャリア濃度を変化させることなく、格子定数の変化と超伝導特性の相関を調べることが可能である。

次に、鉄系超伝導体において化学圧力効果の例を $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ で紹介する。図1.13に $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ における温度- x 相図を示す。母相の SrFe_2As_2 はAsと同じイオン価数のPをドーピングすることで、反強磁性相が抑制され、ドーム状の超伝導相($T_c \leq 31$ K)が生じていることがわかる[19]。この例に見られるように、化学圧力効果により物性が大きく変化する可能性がある。

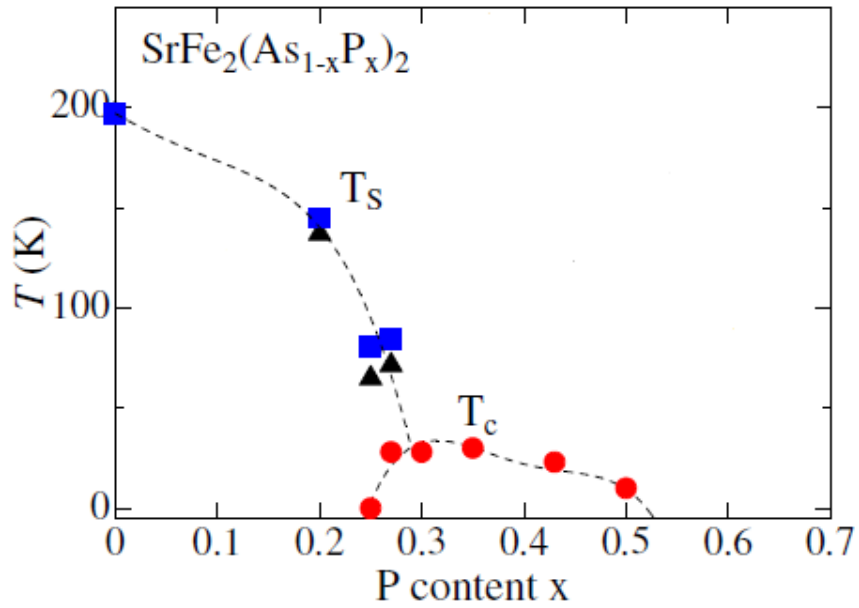


図1.13 $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ における温度-P濃度 x 相図

外部圧力効果の場合と同様に、 $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ と結晶構造が非常に類似している $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の化学圧力効果と超伝導特性の相関について述べる。図1.14に示すように、ブロック層にイオン半径の異なる同イオン価数の希土類元素で置換することで、 T_c が上昇していく振る舞いが観察されている。 $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 系ではイオン半径が小さくなるに従い T_c が上昇している。これらの例から、結晶構造の非常に類似している $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 系においても、化学圧力および外部圧力の効果を十分に調査する必要がある。

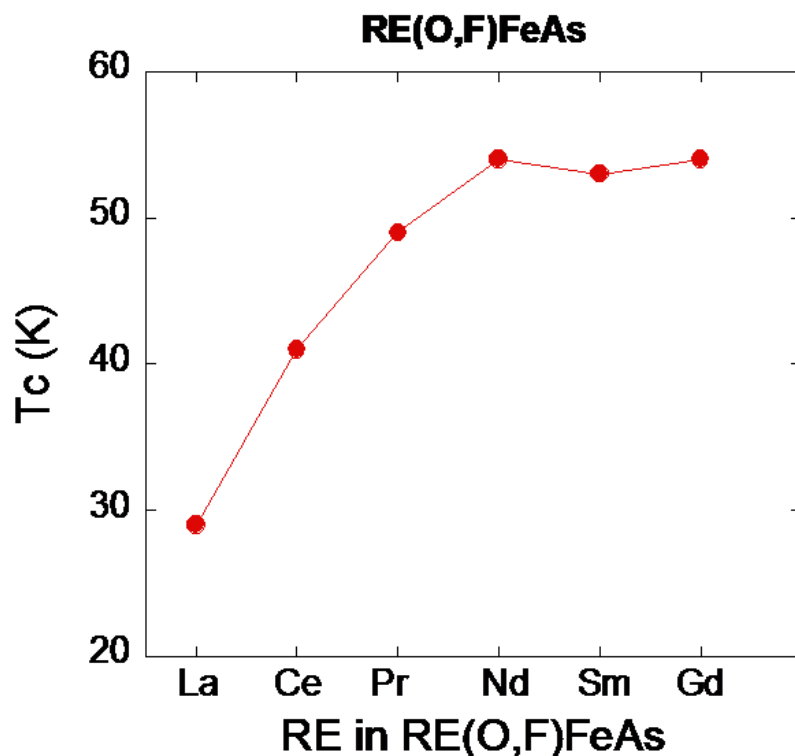


図1.14 $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における T_c のRE依存性

1.6 本研究の目的

2012年に発見された BiS_2 系層状化合物は、超伝導特性と結晶構造に強い相関があることが報告されており、バンド計算からはバンド構造はキャリア濃度および局所的な結晶構造に強く依存することが示唆されている。また、 BiS_2 系層状化合物は銅酸化物高温超伝導体および鉄系層状超伝導体と類似した超伝導層とブロック層の積層構造を有しているため、外部圧力効果および化学圧力効果が BiS_2 系層状化合物の物性に大きな影響を与える可能性がある。現在では物質探索の研究も進み、合成可能な超伝導体のバリエーションも増えてきている。それに伴い、より高い超伝導特性を持つ BiS_2 系層状化合物を探索する指針となるような最適条件を見出すための研究も可能となった。

そこで本研究では、 BiS_2 系層状化合物における外部圧力効果および化学圧力効果を調べるために、 REOBiS_2 系を系統的に合成し、外部圧力試料および化学圧力試料それぞれについて結晶構造解析、磁化測定および電気抵抗率測定を行った。これらの実験結果に基づいて、 BiS_2 系層状化合物の超伝導特性と結晶構造の相関を調べ、より高性能な超伝導特性を有した BiS_2 系層状化合物の探索の指針を提案する。

第二章

実験方法

2.1 試料合成の方法

2.1.1 固相反応法

固相反応法とは、粉末原料を所定の組成となるように 秤量し混合した後、熱処理を行って原料を合成する方法である。本研究では化学圧力試料の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ 、 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ 、および高压合成試料のAs-grown試料である、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 、 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 、 $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ を固相反応法で合成した。

上述の試料の合成方法について述べる。試料は固相反応法を用いて二段階焼成を行い合成する。下の図2.1のように、①原料(表2.1-5)を計算したモル比で乳鉢に入れ、混合する。②ペレット状に成型したのち、石英管に真空封入する。③電気炉で仮焼する。④仮焼後のペレットを再び乳鉢で混合する。⑤再度ペレット状に成型し、石英管に真空封入する。⑥電気炉で本焼する。電気炉での熱処理は③と⑥で同じシーケンスを用いた。そのシーケンスを下の図2.2に示す。焼成温度は $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 以外の試料では 700°C 、 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ のみ 800°C で焼成した。

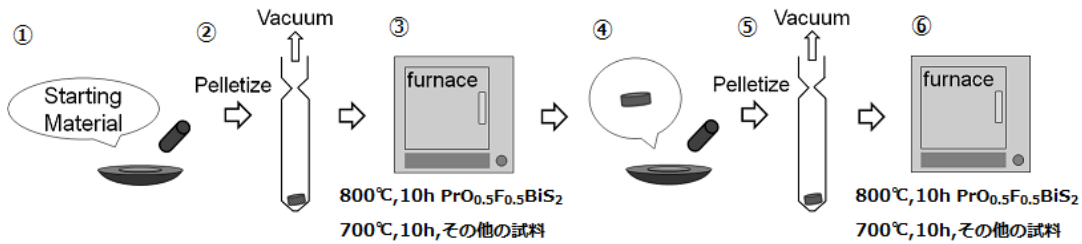


図 2.1 固相反応法を用いた試料合成方法

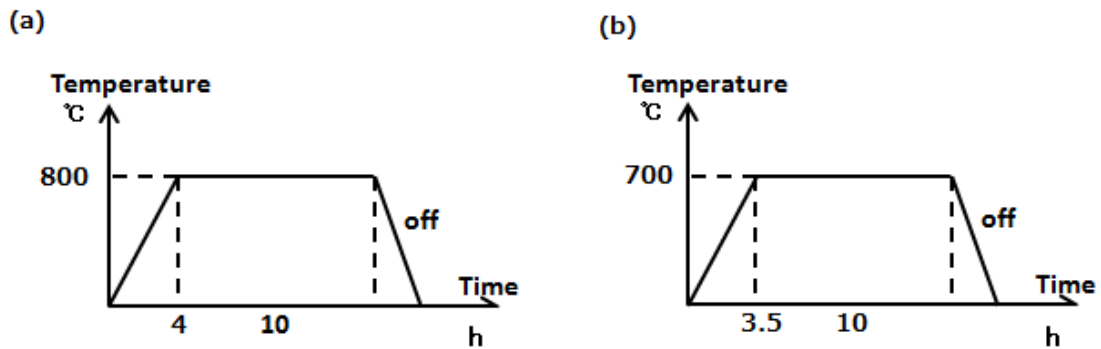


図2.2 固相反応法を用いた試料合成方法(a) $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ (b) その他全ての試料

表 2.1 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の作製に使用した原料

原料名	形状	会社名	純度(%)
Bi_2O_3	Powder	株式会社高純度化学研究所	99.99
La_2S_3	Powder	同上	99
BiF_3	Powder	同上	99.9
Bi_2S_3	Powder	自作	自作
Bi	Grain	株式会社高純度化学研究所	99.999

表 2.2 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の作製に使用した原料

原料名	形状	会社名	純度(%)
Bi_2O_3	Powder	株式会社高純度化学研究所	99.99
Pr_2S_3	Powder	自作	自作
BiF_3	Powder	同上	99.9
Bi_2S_3	Powder	自作	自作
Bi	Grain	株式会社高純度化学研究所	99.999

表 2.3 $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の作製に使用した原料

原料名	形状	会社名	純度(%)
Bi_2O_3	Powder	株式会社高純度化学研究所	99.99
Ce_2S_3	Powder	同上	同上
BiF_3	Powder	同上	99.9
Bi_2S_3	Powder	自作	自作
Bi	Grain	株式会社高純度化学研究所	99.999

表 2.4 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ の作製に使用した原料

原料名	形状	会社名	純度(%)
Bi_2O_3	Powder	株式会社高純度化学研究所	99.99
Ce_2S_3	Powder	同上	99.9
Nd_2S_3	Powder	同上	99
BiF_3	Powder	同上	99.9
Bi_2S_3	Powder	自作	自作
Bi	Grain	株式会社高純度化学研究所	99.999

表 2.5 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ の作製に使用した原料

原料名	形状	会社名	純度(%)
Bi_2O_3	Powder	株式会社高純度化学研究所	99.99
Sm_2S_3	Powder	同上	99.9
Nd_2S_3	Powder	同上	99
BiF_3	Powder	同上	99.9
Bi_2S_3	Powder	自作	自作
Bi	Grain	株式会社高純度化学研究所	99.999

Bi_2S_3 の作製方法

自作した Bi_2S_3 の作製方法を記す。図 2.3 のように①原料を計算したモル比でそのまま石英管に入れる。②石英管に真空封入する。③電気炉で焼成する。という手順で合成した。焼成温度シーケンスは図 2.4 に示す。

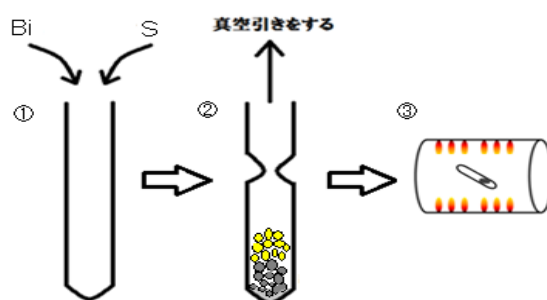


図 2.3 Bi_2S_3 の合成方法

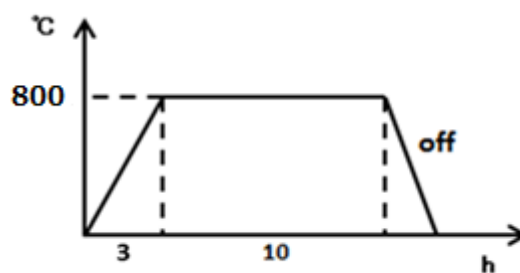


図 2.4 Bi_2S_3 の焼成温度シーケンス

図 2.5 に使用した電気炉、図 2.6 に真空封入した試料を示す。全ての固相反応法の物質は図 2.5 の電気炉で焼成し、全ての試料は図 2.6 に示すように真空封入した。



図 2.5 使用した電気炉



図 2.6 真空封入した試料

2.1.2 高圧合成法

高圧合成法とは、キュービックアンビル高圧合成装置により圧力媒体（パイロフェライト）を通して、試料に物理的に等方的な圧力を加えながらアニール処理を行う方法である。図2.7(a)にキュービックアンビル合成装置を示す。図2.7(b)の矢印のように6つのアンビルで試料を6方向から挟んで等方的な圧力を印加することができる。

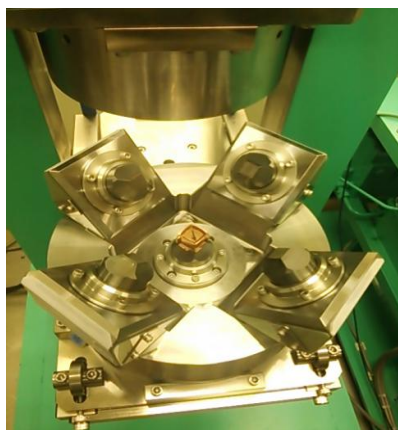
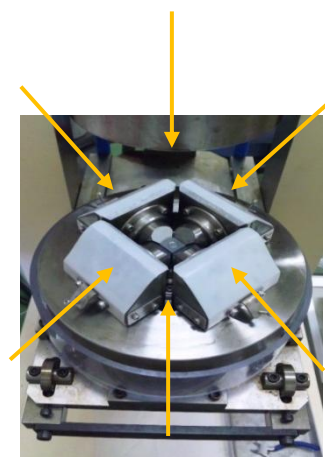


図 2.7(a) 高圧合成装置



(b) アンビルと圧力の印加方向

本研究では、固相反応法で合成した $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 、 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ と $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ をキュービックアンビル高圧合成装置で高圧アニールを行った。表2.6に外部圧力試料の合成条件を示す。

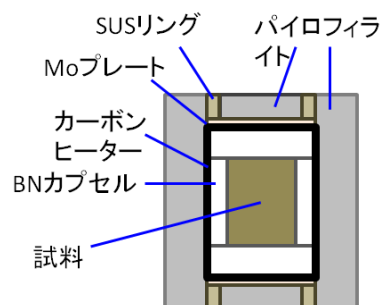
表2.6 外部圧力試料の合成条件

原料名	焼成温度	印加圧力	焼成時間
$\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$	600°C	2G Pa	1 時間
$\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$	600°C	3G Pa	1 時間
$\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$	600°C	3G Pa	1 時間

次に、キュービックアンビル高圧合成装置における高圧合成試料の組み立て方を述べる。図2.8に試料を詰めた後のパイロフェライト写真を示す。写真からわかるように、パイロフェライトはキュービック上であり、等方的な圧力が試料に印加されるようになっている。図2.9に組立てたパイロフェライトの断面図を示す。試料は絶縁体の窒化ボロンに覆われ、外側を覆っているカーボンに電流が流れ、ジュール熱により試料内部に温度を与える構造を取っている。



図2.8(a) パイロフェライト



(b)断面図

次に、高圧アニール処理を施した $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ (HP試料)にさらに様々な条件でポストアニール処理を施した試料を合成した。詳細なアニール条件を図2.9に示す。

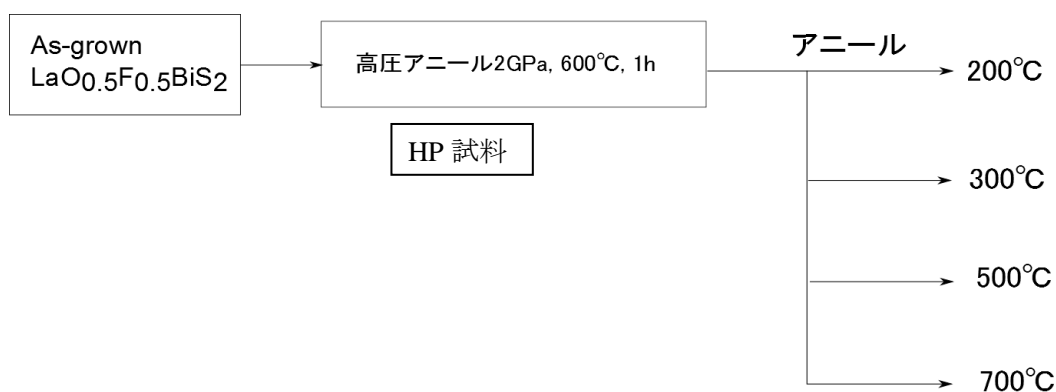


図2.9 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ におけるポストアニールの条件

2.2 評価方法と各測定機器の使い方

2.2.1 結晶構造の解析

図 2.10 に結晶構造解析を行った X-Ray Diffraction(XRD) 装置の画像を示す。本研究では、全ての試料においてこの装置を用いて結晶構造の解析を行った。



図 2.10 XRD 装置(RIGAKU : MiniFlex II)

X線は波長が 1\AA 程度の電磁波であるため、結晶に入射させると、格子定数が同じ程度であることから回折現象を生じる。これを利用して、結晶構造を決定することができる。結晶中の原子は、格子面と呼ばれる一群の面上に周期的に配列している。角度 θ で入射した波長 λ の波は、各原子から反射されて結晶から反射波として出てくる。隣り合う面からの光路差が波長の整数倍のとき干渉して強め合う。この角度 θ から、ブラッグの条件 $n\lambda = 2d \sin\theta$ (n : 整数)を適用することにより原子間隔(格子面間隔) d を求めることが出来る(図 2.11)。Miniflex では $\text{CuK}\alpha(\lambda = 1.54\text{\AA})$ を使用した。

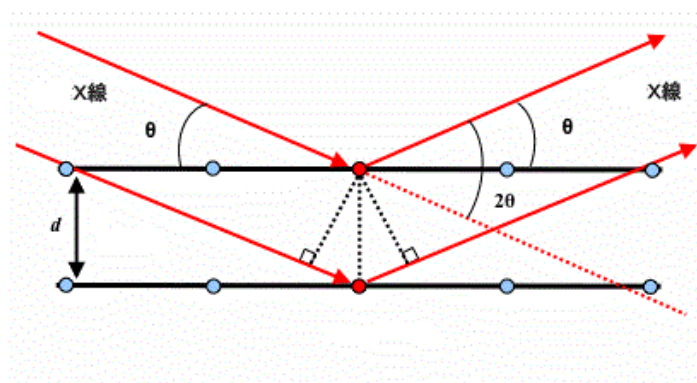


図 2.11 ブラッグの回折条件

2.2.2 SQUIDによる磁化測定

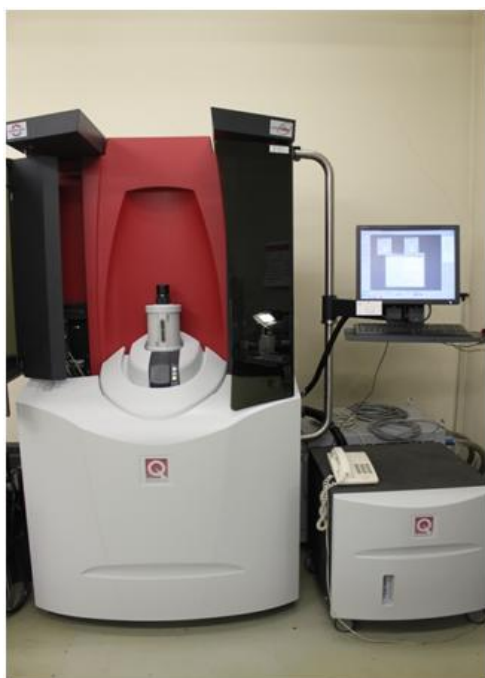


図2.12 SQUID磁化測定装置

図 2.12 に SQUID 磁化測定装置の画像を示す。図 2.13 のようなリング状の超伝導体があり、一部ごく薄い領域(図中の青い部分)を超伝導が弱い状態にしてある。ここはジョセフソン効果が働く領域となっており、リング内に磁場が侵入することによりリングには超伝導電流が流れる。ある程度大きな電流が流れると青い部分の超伝導が壊れ、抵抗が生じる。よってこの部分には電圧 V が生まれ、この V から磁化を計測する仕組みである。この磁化測定の結果から磁気転移点や T_c を読み取る。

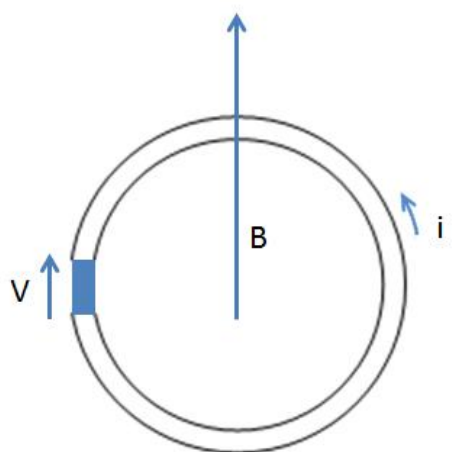


図 2.13 SQUID の原理

2.2.3 四端子法による電気抵抗率の測定

本研究では、物理特性測定装置 PPMS (Physical Properties Measurement System) およびクライオスタットを用いて、電気抵抗率を測定した。図 2.14 に PPMS の画像を示す。



図 2.14 PPMS

本研究では PPMS およびクライオスタット内にサンプルを取り付けて、電気伝導度測定(4端子法)を行った。PPMS およびクライオスタットは、液体ヘリウムを貯蔵し、測定サンプルを設置するサンプルルームと、外部から温度や電場、磁場のコントロールを行い、測定する制御系からなる。測定できる物性は、電気伝導度、磁気抵抗、ゼーベック係数、ホール特性、磁化率、I-V 特性と多岐にわたる。図 2.15 に本実験で行った I-V 測定における 4 端子法の取り付け例および、4 端子法の等価回路図を示す。4 つの端子のうち、両端の端子を直流電流源に、内側の 2 つの端子を電圧計に接続する。

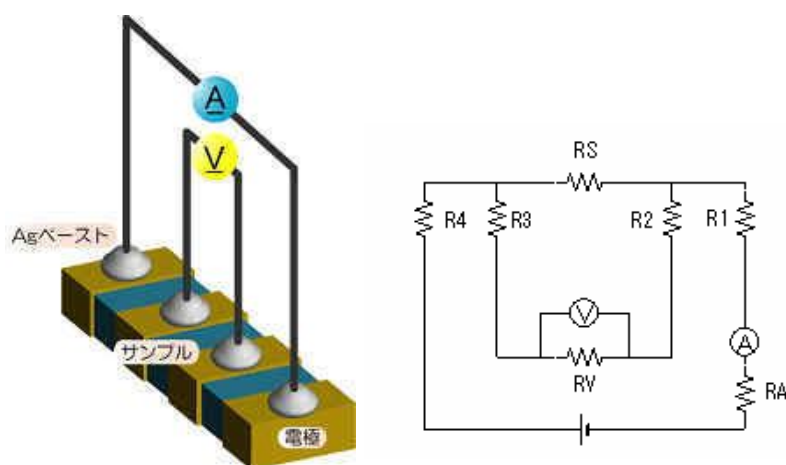


図 2.15 4 端子法サンプル取り付け例(左)および、等価回路(右)

等価回路において、R1-R4 はサンプルとリード線との間の接触抵抗、RS がサンプル抵抗、RV および RA は電圧計と電流系の内部抵抗である。ここで R1~R4 および RA はサンプルにかかる電圧を読む際の影響は限りなく小さいので無視できる。また、RS が RV に比べ十分に小さいとき、RV に流れる電流は無視できる。もし、RS が大きい場合は RV を無視できる 2 端子法を使用する。サンプルに流した電流の大きさを I、計測された電圧を V とするとオームの法則

$$V = IR$$

より RS が求められる。また、サンプルの厚さを T、幅を W、そして電圧測定端子間の長さを L とすると、RS はサンプルの長さに比例し、断面積に反比例するので、比例定数（抵抗率）を ρ として

$$R_S = \rho \frac{L}{WT} \quad [\Omega]$$

と表される。この式から、抵抗率は、

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{WT}{L} \times \frac{V}{I} \quad [\Omega \text{ cm}]$$

となる。 σ は電導率である。

第三章

実験結果および考察

3.1 外部圧力試料

3.1.1 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の測定結果

図 3.1 に $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における(a)As-grown 試料および(b)700°C試料(ポストアニール後)の XRD パターンを示す。これらの回折パターンは空間群 $P4/nmm$ でフィットされた。As-grown 試料での格子定数は $a = 4.0710(1)\text{\AA}$ 、 $c = 13.3495(3)\text{\AA}$ 、700°C 試料では $a = 4.0718(1)\text{\AA}$ 、 $c = 13.3780(3)\text{\AA}$ であった。リートベルド解析の R 因子は As-grown において $R_{\text{wp}} = 13.3\%$ 、 $R_e = 7.1\%$ ($S = 1.8$)、700°C 試料では $R_{\text{wp}} = 10.2\%$ 、 $R_e = 5.7\%$ ($S = 1.8$) であった。最も重要な R 因子は R_{wp} であり、これは重みつき残差をあらわす。統計的に予想される最少の R_{wp} を R_e として定義する。 R_{wp} と R_e とを比較する指標 $S = R_{\text{wp}} / R_e$ がフィットの良さを示す実質的な尺度である。 $S = 1$ は精密化が完璧であることを意味し、 S が 1.3 より小さければ満足すべき解析結果とみなすことができる。

表 3.1 に得られた構造パラメータの結果を示す。この結果から、As-grown 試料および 700°C 試料の大きな結晶構造の変化は見られないことがわかった。

高圧アニール試料(HP 試料)、300、500°C 試料はピークがブロードになっているため、信頼性のあるリートベルド解析が行えなかった。しかし、X 線回折パターンにおいて明らかなピーク位置のシフトが観察された。この結果は、高圧アニールによって結晶構造に歪みを及ぼしたが、ポストアニールすることによって結晶構造が可逆的に戻っていくことを示唆している。高圧アニール処理後に生じた歪みの特徴を調べるために、(004)および(200)ピーク付近の XRD パターンの拡大図を図 3.2 に示す。

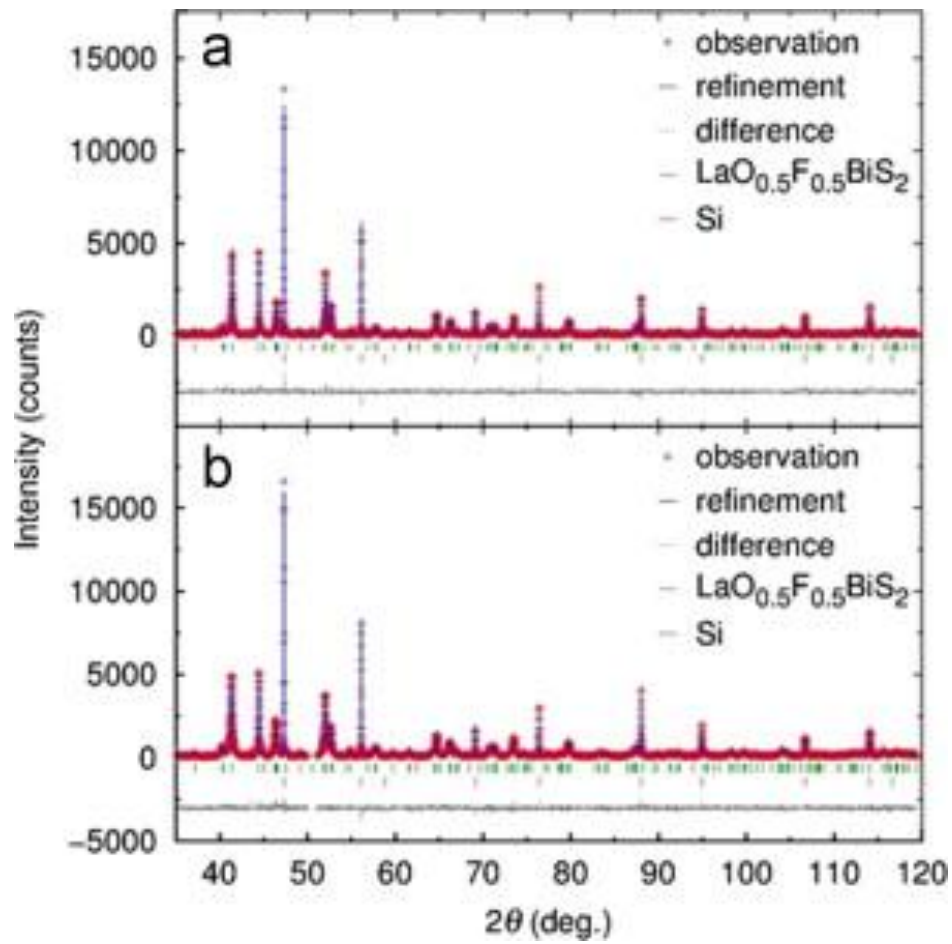


図 3.1 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における XRD パターン(a)As-grown 試料 (b)700°C試料(ポストアニール後)

表 3.1 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の結晶構造パラメータ (a) As-grown 試料 (b) 700°C 試料

(a) Crystallographic data of the As-grown samples.

Site	x	y	z	Occ.	U_{eq} (\AA^2)
La	0.5	0	0.1008(1)	1.0	3.8×10^{-3} (fixed)
Bi	0.5	0	0.6215(1)	1.0	3.8×10^{-3} (fixed)
S1	0.5	0	0.3752(4)	1.0	6.3×10^{-3} (fixed)
S2	0.5	0	0.8114(4)	1.0	6.3×10^{-3} (fixed)
O/F	0	0	0	0.5/0.5	3.8×10^{-3} (fixed)

(b) Crystallographic data of the 700 °C samples.

Site	x	y	z	Occ.	U_{eq} (\AA^2)
La	0.5	0	0.1005(1)	1.0	3.8×10^{-3} (fixed)
Bi	0.5	0	0.6218(1)	1.0	3.8×10^{-3} (fixed)
S1	0.5	0	0.3750(3)	1.0	6.3×10^{-3} (fixed)
S2	0.5	0	0.8111(4)	1.0	6.3×10^{-3} (fixed)
O/F	0	0	0	0.5/0.5	3.8×10^{-3} (fixed)

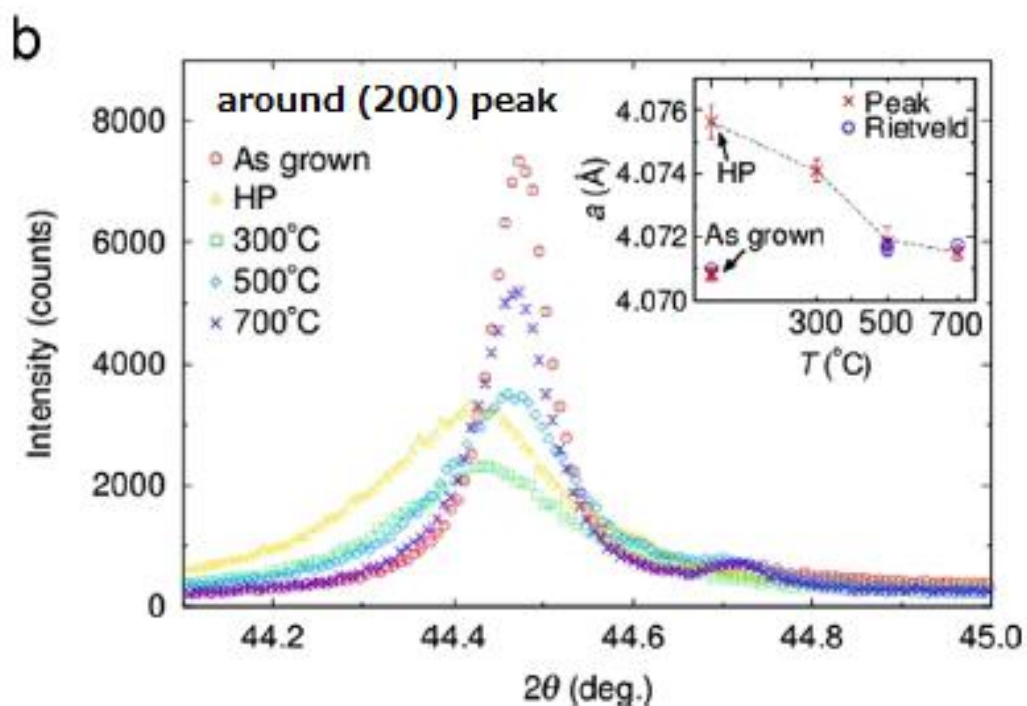
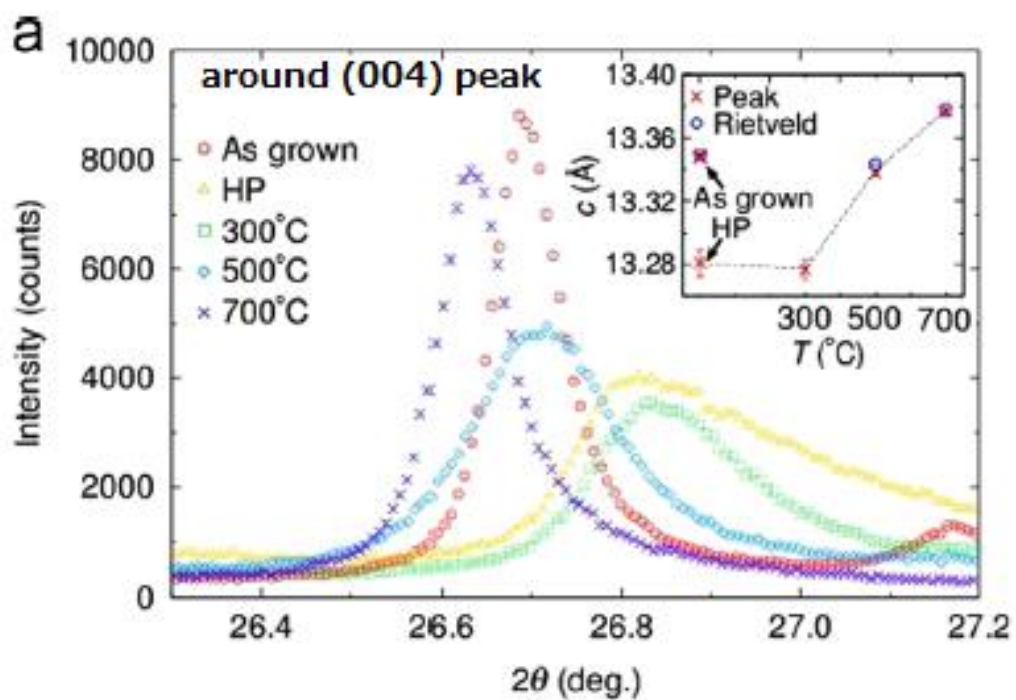


図 3.2 (a) (004)ピーク近傍の XRD パターン拡大図。インセットは(004)ピークから見積もった格子定数 c のアニール条件依存性 (b) (200)ピーク近傍の XRD パターン拡大図。インセットは(200)ピークから見積もった格子定数 a のアニール条件依存性

図 3.2 より高压アニール試料(HP 試料)は As-grown に比べてピークが非常にブロードになっていることがわかった。さらに、HP 試料を 300、500、700℃とポストアニールすることで、ピークの概形はシャープになっていくことがわかった。最終的には、700℃でポストアニールすることで As-grown のピーク概形に近づいていくことがわかった。図 3.2(a)より、高压アニール処理を施すと(004)ピークは高角度側へ大きくシフトしていることがわかる。これは c 軸の大きな格子収縮を示している。一方、(200)ピークは高压アニール後、わずかに低角側へシフトしており、これは a 軸長がわずかに伸びていることを示す。HP、300、500℃試料では、ピーク概形の非対称性のために信頼性の高い格子定数の見積もり値は出せないが、格子定数の変化を議論するために、(004)および(200)ピークにおけるピークの最大値を用いて格子定数を算出した(図 3.2(a)、(b)のインセットグラフ)。これらの図より高压アニール後 c 軸長は減少し、 a 軸長は増加していることがわかる。さらに、(00 l)ピークと(h 00)ピークではピークの対称性が異なることがわかる。(004)ピークのブロードニングは比較的大きなものであり、ピークの概形は非対称である。それに対して、(200)ピークのブロードニングは小さく、ピークの概形もほとんど対称である。これらの事実は、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 系では高压アニール処理後 c 軸が容易に圧縮されやすいことを示唆している。

次に、図 3.3(a)に全サンプルにおける電気抵抗率の温度依存性を示す。全てのサンプルについて、温度が減少するに従い、電気抵抗率が上昇していることがわかった。即ち、O サイトの F 置換により電子キャリアが伝導層にドーピングされているにもかかわらず、輸送特性は半導体的振る舞いを見せることがわかった。300 K での電気抵抗率は As-grown 試料が最も高く、高压アニール後では低くなる。さらにポストアニールすることで、300 K における 500、700℃の電気抵抗率は上昇する。

全てのサンプルにおいて T_c を比較するために、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の 15 K 以下における規格化電気抵抗率の温度依存性を図 3.3(b)に示す。HP 試料において最高値 $T_c^{\text{zero}} = 7.0$ K を得た。さらに、300、500、700℃とポストアニールすることで、 T_c は減少していき、700℃試料において T_c は As-grown 試料とほとんど一致した。この結果は、XRD パターンの結果と一致している。このことから、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 系における T_c は格子歪みのような結晶構造の変化に起因していることが示唆された。

次に、図 3.3(c)に全てのサンプルにおける磁化率の温度依存性を示す。As-grown 試料では弱い超伝導(反磁性)シグナルが $T_c^{\text{mag}} = 2.4$ K で観測された。シーリング体積分率を 2K と T_c における ZFC の磁化率の差として定義した。HP 試料では大きなシーリング体積分率を伴い、最高値 $T_c^{\text{mag}} = 6.9$ K を得た。電気抵抗率の場合と同様に、ポストアニール温度を上昇させるに従い、 T_c^{mag} も減少していく振る舞いが観察された。また、500、700℃の試料ではシーリング体積分率も減少していることがわかった。このように、高压アニールによって生じる一軸的な歪みは、 T_c のみならずシーリング特性にも影響を及ぼすことがわかった。

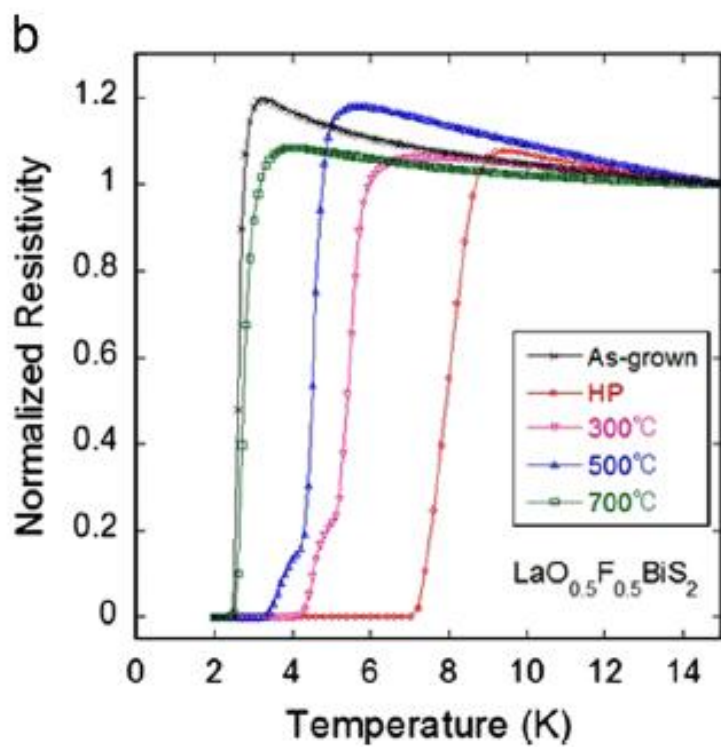
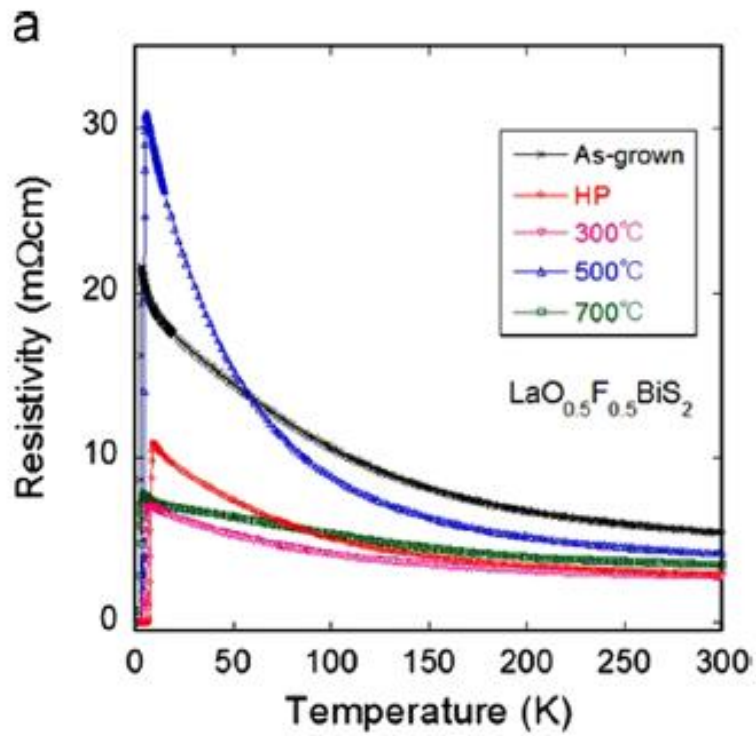


図 3.3(a)全サンプルにおける電気抵抗率の温度依存性
(b) LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ における 15 K 以下の規格化電気抵抗率の温度依存性

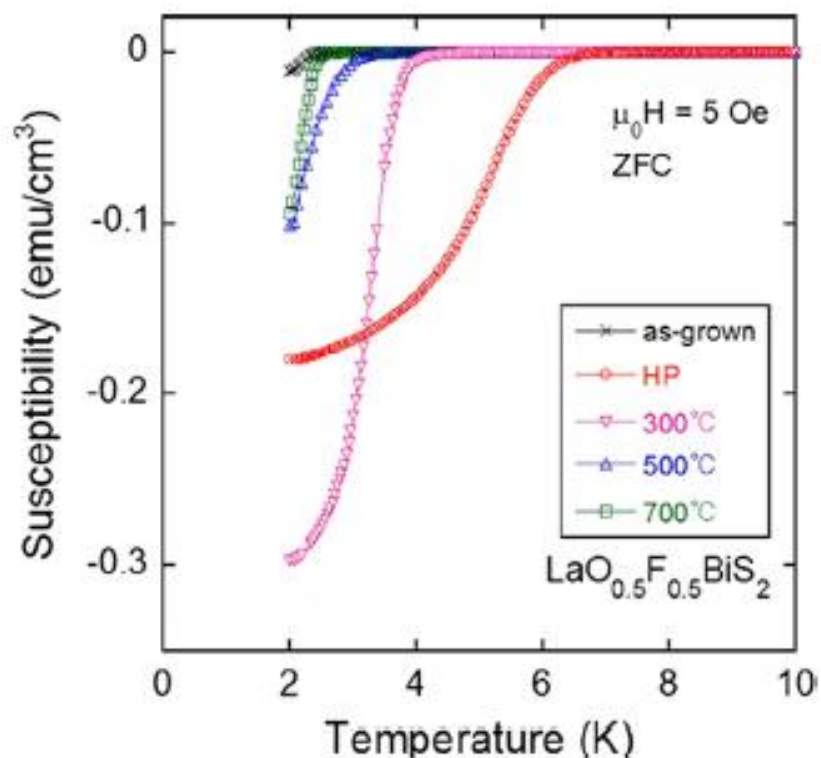


図 3.3(c)全サンプルにおける磁化率の温度依存性

次に、ひずみの発生による微細構造の変化をSEMによって測定した。図3.4に(a)As-grownn および(b)HP 試料の SEM 画像を示す。As-grown 試料では数 μm のグレインが観測された。図(b)では、HP 試料のグレインサイズは As-grown 試料よりも小さいことがわかった。さらに、HP 試料の表面はアモルファス状になっていることが観察された。これらの変化は高圧アニールに起因していると考えられる。これは、 c 軸方向に一軸的な歪みが生じていることと一致する。

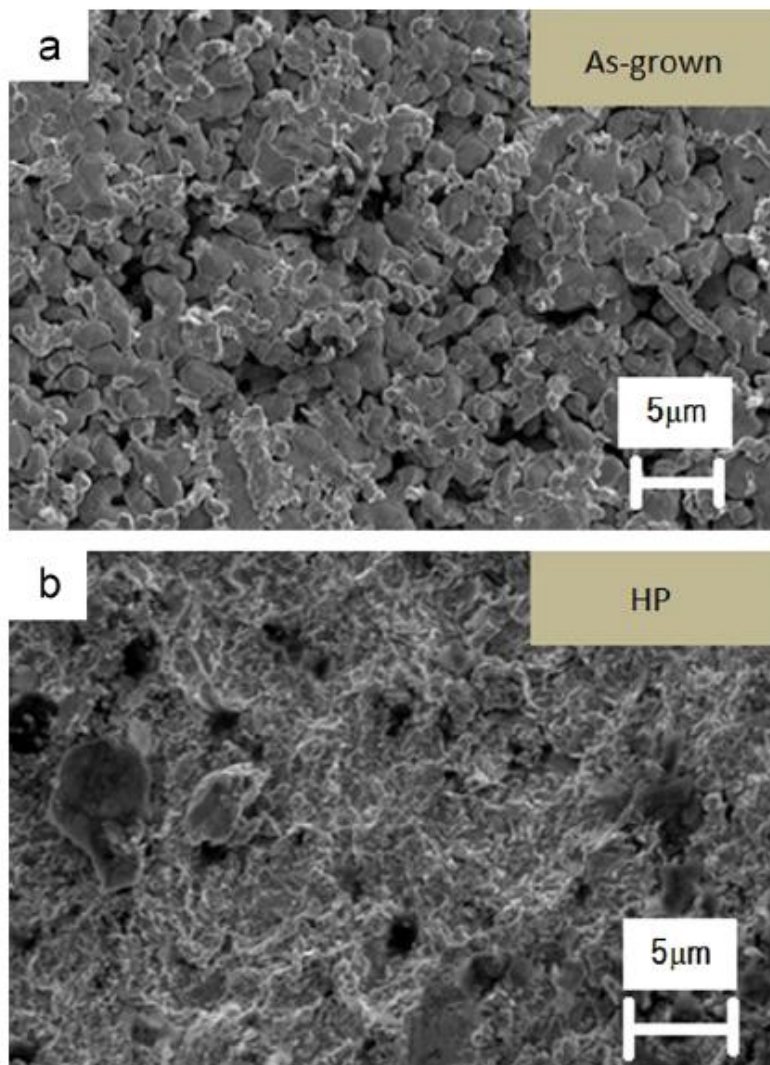


図 3.4 (a)As-grown および(b)HP 試料の SEM 画像

3.1.2 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の測定結果

図 3.5(a)に $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における As-grown 試料および HP 試料(高压アニール試料)の XRD パターンを示す。ほとんど全てのピークは $p4/nmm$ の空間群を持つことがわかった。ピークの上にある数字はミラー指数を示している。As-grown 試料の格子定数は $a = 4.0323\text{\AA}$ 、 $c = 13.5038\text{\AA}$ 、HP 試料では $a = 4.0323\text{\AA}$ 、 $c = 13.4587\text{\AA}$ であった。得られた X 線回折パターンは、As-grown および HP 試料においてほとんど同様であったが、HP 試料のピーク概形はわずかにブロードになっており、ピーク位置もわずかにシフトしていることがわかった。格子定数の変化を議論するために、(004)および(200)ピークの XRD パターン拡大図を図 3.5(b)および(c)に示す。HP 試料の(004)ピークは As-grown 試料と比べて高角度側へ大きくシフトしていることがわかる。これは c 軸の大きな格子収縮を示している。一方、(200)ピークは高压アニール後、わずかに低角側へシフトしており、これは a 軸長のわずかな伸張を示す。また、ピークの概形は HP 試料ではわずかにブロードになっていることがわかった。これらの事実から高压アニール処理により c 軸は容易に圧縮されることを示しており、一方で a 軸は高压下で安定であることがわかる。それゆえ、高压アニール処理後 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ でも観察されたように、 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ においても c 軸に一軸的に格子収縮が生じた。

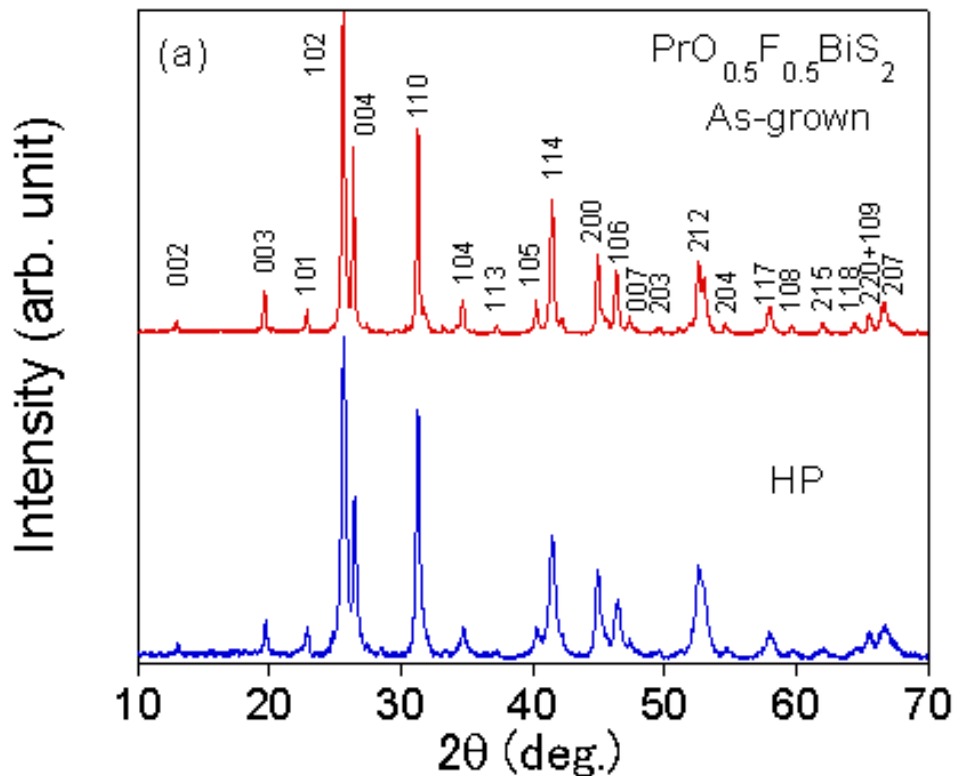


図 3.5 (a) $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における As-grown 試料および(b)HP 試料の XRD パターン

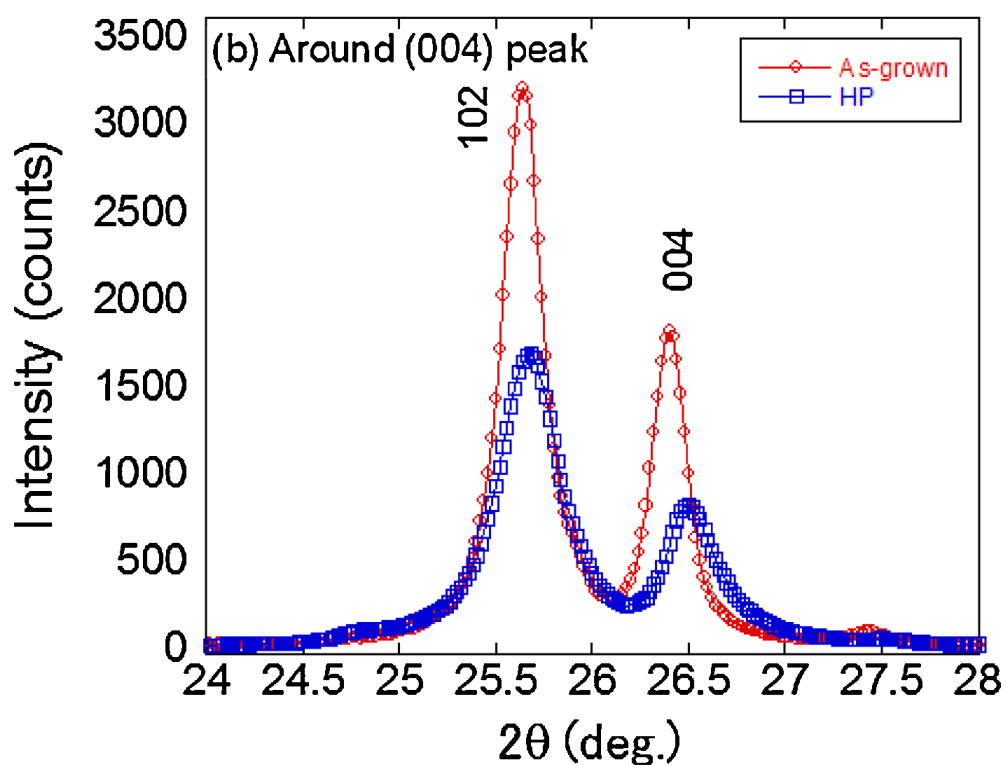


図 3.5 (b) $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の(004)ピーク近傍の XRD パターン拡大図

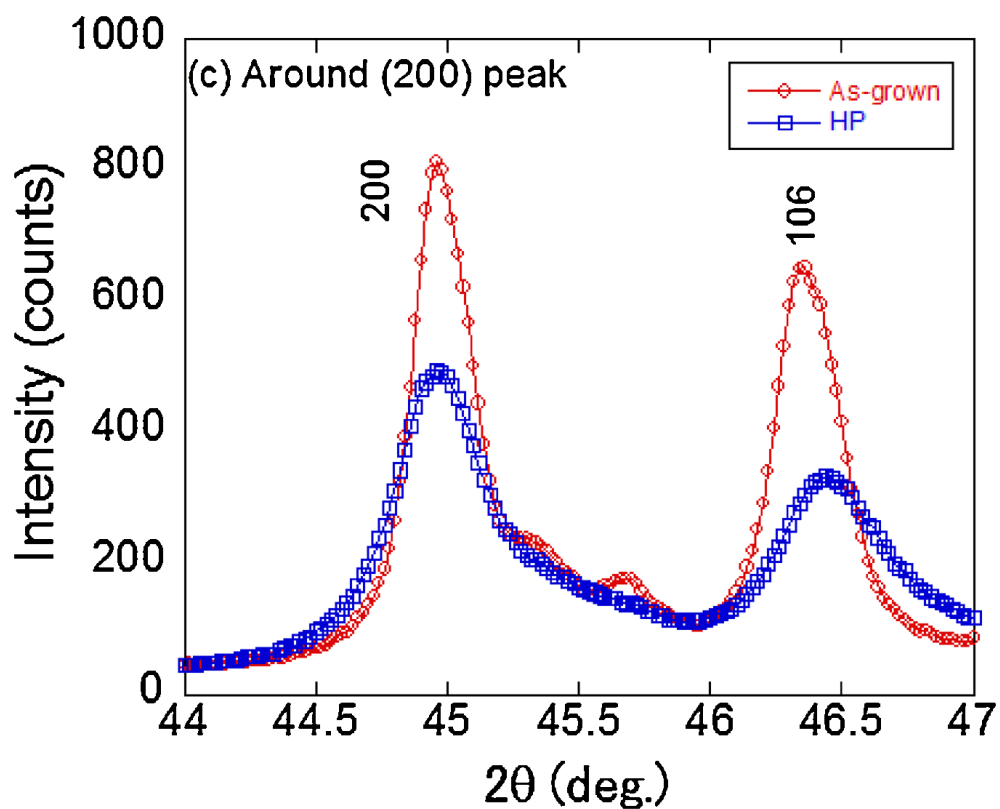


図 3.5 (c) $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の(200)ピーク近傍における XRD パターン拡大図

図 3.6 に $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の As-grown および HP 試料における 15 K 以下および 300 K 以下(インセット図)での電気抵抗率の温度依存性を示す。インセットの図より、As-grown 試料では、250 から 300 Kの間では温度の減少に従い、電気抵抗率は減少する。さらに温度を下げると、抵抗率はわずかに上昇する。HP 試料では、温度を減少させるに従い、抵抗率は上昇する。それゆえ、高圧アニール処理を施すことで、半導体的な特徴が増強されることがわかった。超伝導特性に関しては、As-grown 試料は $T_c^{\text{onset}} = 4.0$ K、 $T_c^{\text{zero}} = 3.6$ K であった。一方、HP 試料では $T_c^{\text{onset}} = 9.4$ K、 $T_c^{\text{zero}} = 5.5$ K であった。両試料とも抵抗率およそ 8 K あたりから徐々に落ち始めるため、 T_c のオンセットを定義するのは非常に難しいことがわかった。なお T_c^{onset} は図中の外挿線から抵抗率が分岐する温度(矢印で示した)として定義した。

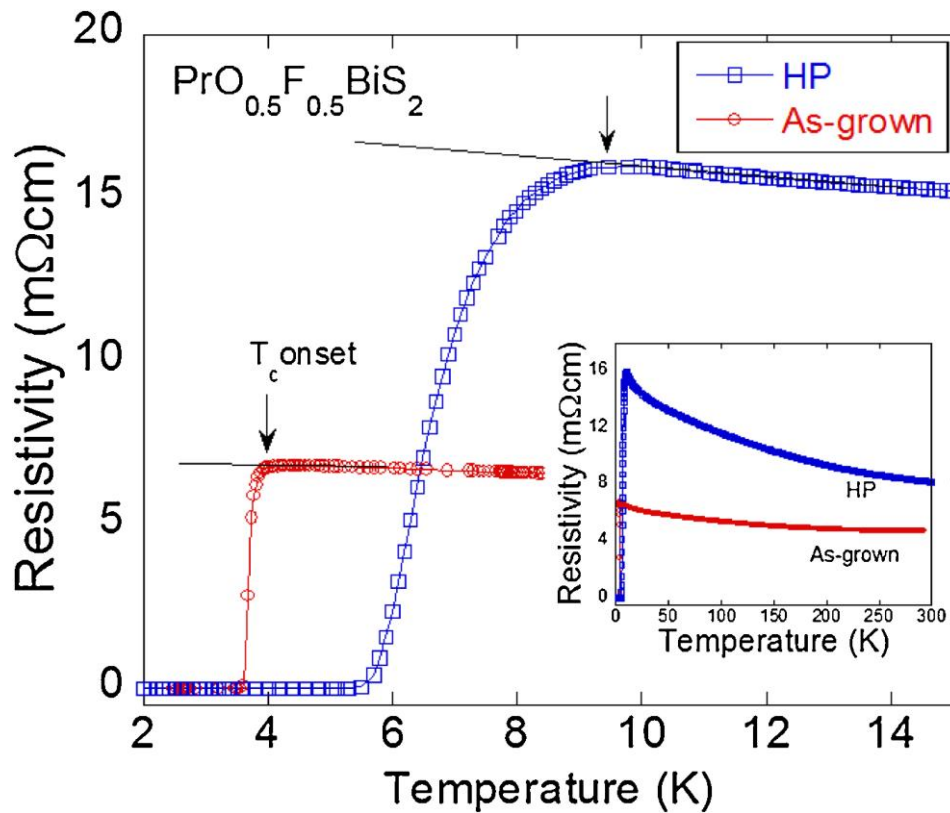


図 3.6 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の As-grown および HP 試料における 15 K および 300 K 以下(インセット図)での電気抵抗率の温度依存性

図 3.7 に $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の As-grown および HP 試料における磁化率の温度依存性を示す。As-grown 試料の磁化率から見つかった超伝導転移温度は $T_c^{\text{mag}} = 3.5$ K であった。一方、HP 試料は $T_c^{\text{mag}} = 5.0$ K を示した。また、両試料において、2 K 以下での ZFC データにおいて大きなシールドリング体積分率 $\chi < -1/4\pi$ が観察された。この結果から、両試料ともバルクな超伝導体であることがわかった。

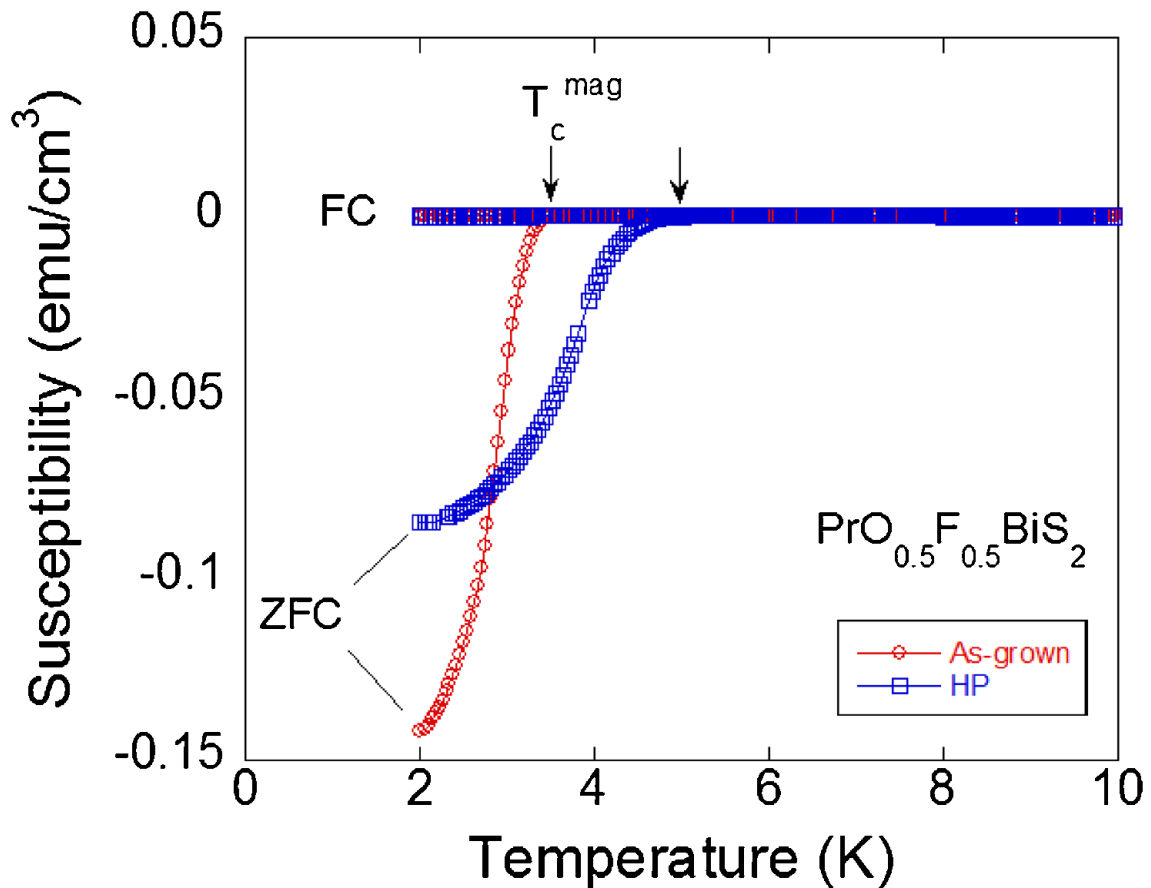


図 3.7 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の As-grown および HP 試料における磁化率の温度依存性

ここで、高压合成試料において T_c が上昇した理由について考察する。 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 系において、 T_c の上昇は、高压下でテトラゴナルからモノクリニックへ結晶構造が変化した時に観察された、という報告がある[20]。もし HP 試料の結晶構造がモノクリニックであるならば、テトラゴナルの As-grown 試料の(200)および(004)ピークにスプリットが観察されるはずである。図 3.5 より、HP 試料はわずかにブロードになっているが、両試料の(200)および(004)ピークにスプリットは観察されていない。そのため、高 T_c を有する高压アニール処理を施した $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は基本的にテトラゴナルであり、 T_c の上昇には c 軸の格子収縮が不可欠であると考えられる。また、1 章の 1.5.1 で紹介したように面内の S の z 座標の変化はバンド構造を顕著に変化させると報告されている。さらに、最近 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の単結晶解析において、 F 濃度を上昇させることで Bi-S 面のひずみが消滅することが明らかになった。これらの過去の報告から、高压アニール処理によって面内の S サイトの原子座標が最適化されているのではないかと推測される。そのため高压アニール処理を施した $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の T_c は上昇すると考えられる。

3.1.3 $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の測定結果

図 3.8 に $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における As-grown 試料および HP 試料(高圧アニール試料)の XRD パターンを示す。ほとんど全てのピークは $p4/nmm$ の空間群で現されることがわかった。ピークの上にある数字はミラー指数を示している。As-grown および HP 試料の XRD パターンはきわめて類似しているが、HP 試料のパターンの方がわずかにピーク概形がブロードになっていることがわかった。格子定数の変化を詳細に議論するために、(004)および(200)ピーク近傍の XRD パターン拡大図を図 3.8 (b)および(c)に示す。

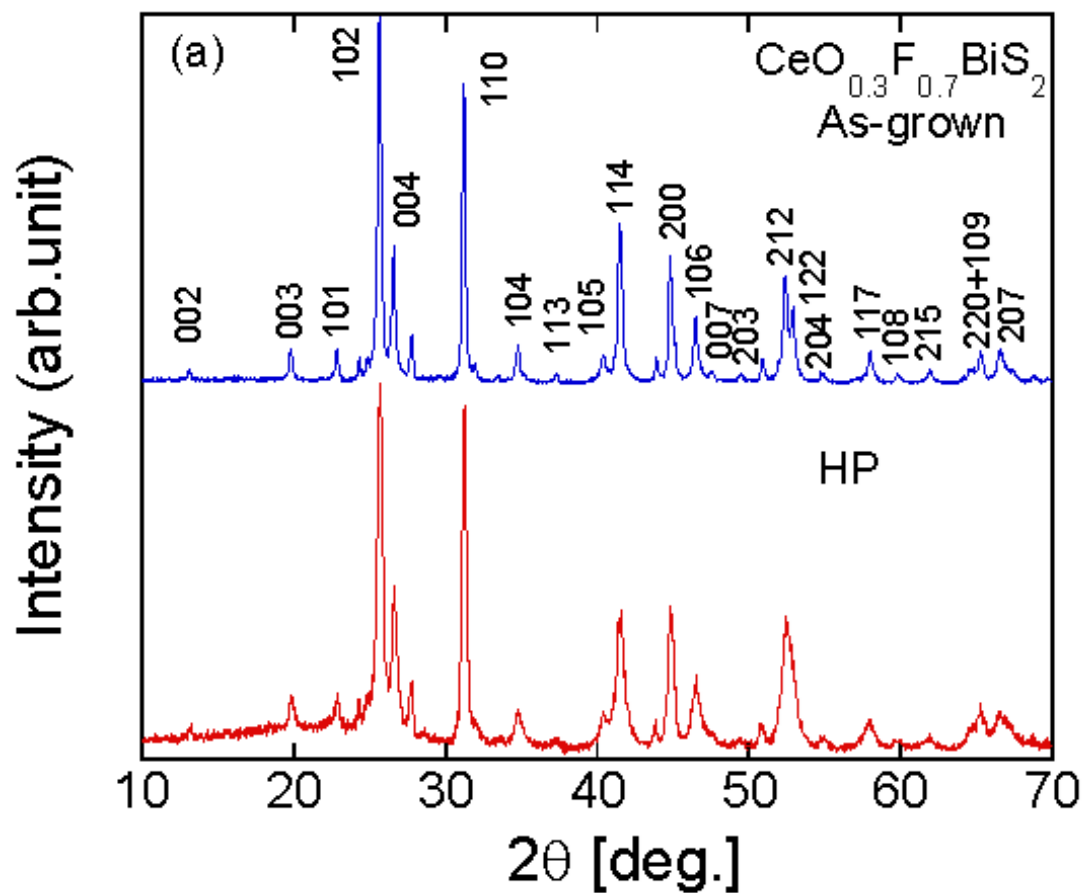


図 3.8 (a) $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における As-grown 試料および HP 試料の XRD パターン

ピーク位置の変化を明らかにするために、(b)においては(102)ピークで、(c)においては(200)ピークで規格化した。(004)ピークおよび(200)ピークにおいて、As-grown と HP 試料の間に顕著なピーク位置の差は見られなかった。ピーク位置から見積もった格子定数は As-grown では $a = 4.0477 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.429 \text{ \AA}$ 、HP 試料では $a = 4.0477 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.429 \text{ \AA}$ であった。計算した格子定数は、我々が使用した研究室の X 線回折装置の分解能では、全く同じ値となった。それにもかかわらず、As-grown 試料の(200)ピークの概形は HP 試料よりも非対称である。As-grown 試料では $2\theta = 45^\circ$ 近傍に小さなこぶが観察された。この事実は ab 面にひずみが生じていることを示唆しており、As-grown 試料は結晶構造が完全なテトラゴナルではない可能性を示している。一方、HP 試料の(200)ピークにこぶは観察されなかった。これらの事実は、As-grown 試料に高圧アニール処理を施すことで、結晶構造が変化し、より対称性の高いテトラゴナルとなっていると考えられる。さらに、(004)ピークの概形は両試料とも対称であり、このことは c 軸方向の格子ひずみおよび結晶の対称性に大きな変化はないことを示している。

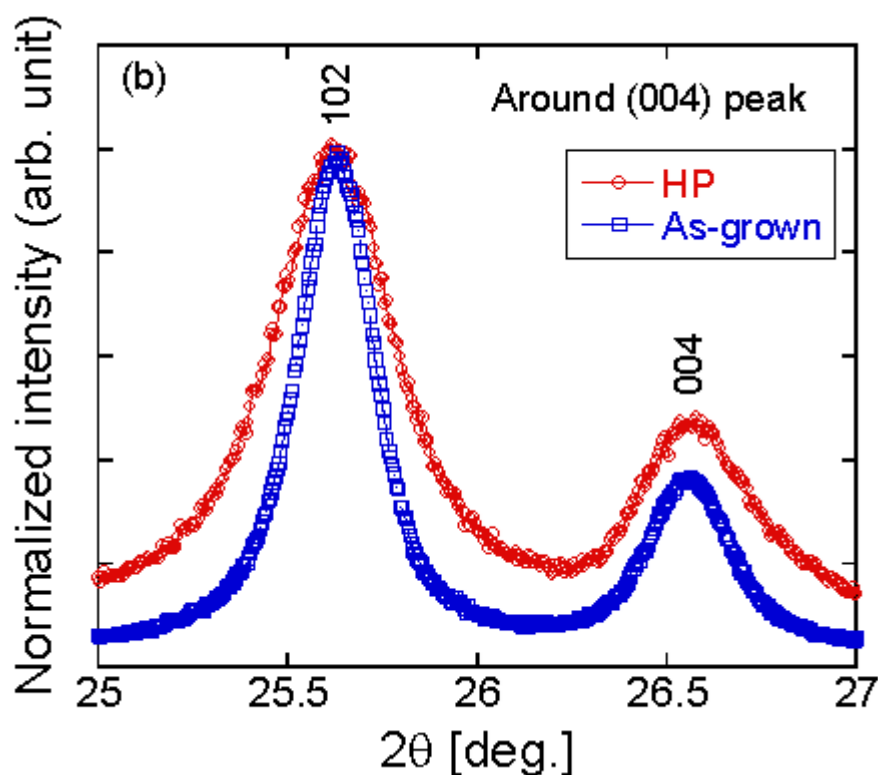


図 3.8 (b) $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における(004)ピーク近傍の As-grown 試料および HP 試料の XRD パターン拡大図

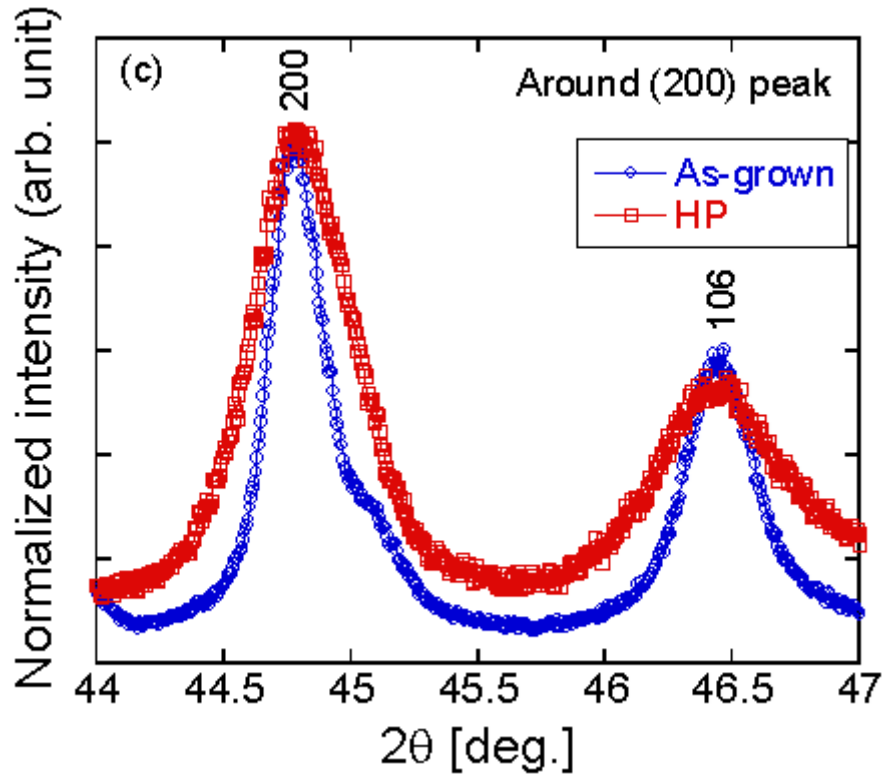


図 3.8 (c) $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における(200)ピーク近傍の As-grown 試料および HP 試料の XRD パターン拡大図

次に、図 3.9 に $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の As-grown および HP 試料における 15 K 以下での電気抵抗率の温度依存性を示す。As-grown 試料は $T_c^{\text{zero}} = 2.7 \text{ K}$ においてゼロ抵抗状態を示す。一方、HP 試料では $T_c^{\text{zero}} = 3.7 \text{ K}$ でゼロ抵抗状態を示す。両試料とも抵抗率およそ 8 K あたりから徐々に落ち始めるため、 T_c のオンセットを定義するのは非常に難しいことがわかった。

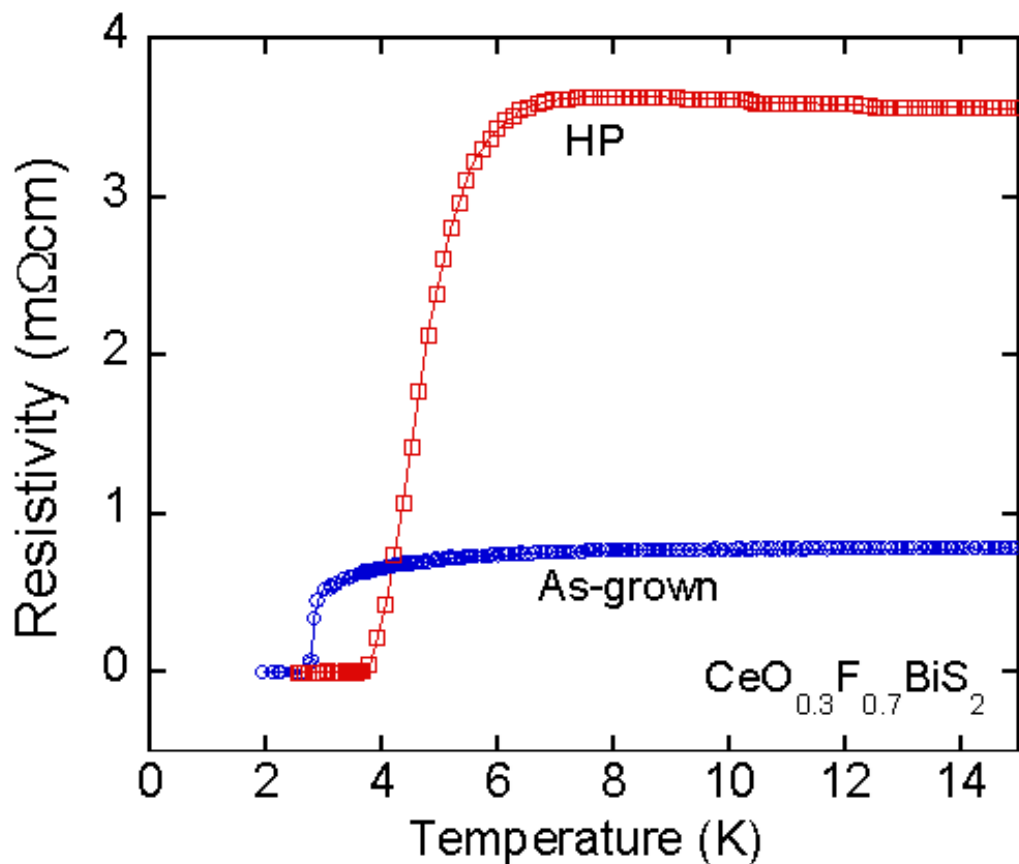


図 3.9 $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の As-grown および HP 試料における 15 K 以下での電気抵抗率の温度依存性

図 3.10 に $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の (a)As-grown および (b)HP 試料における磁化率の温度依存性を示す。両試料において、以前の研究で報告されていたように、磁気秩序が磁気転移温度 7.5 K 下で観察された[21]。磁気転移温度は高圧アニール処理を施しても変化しなかった。As-grown 試料は、磁化率における超伝導転移温度 $T_c^{\text{mag}} = 2.7$ K を観測した。一方、HP 試料では、 $T_c^{\text{mag}} = 3.5$ K を観測した。これらの結果は、電気抵抗率で測定したゼロ抵抗の温度とほとんど一致している。両サンプルとも、2 K 下の ZFC データにおいて大きなシールドイング体積分率を示した。このことは両サンプルがバルクな超伝導体であることを示している。

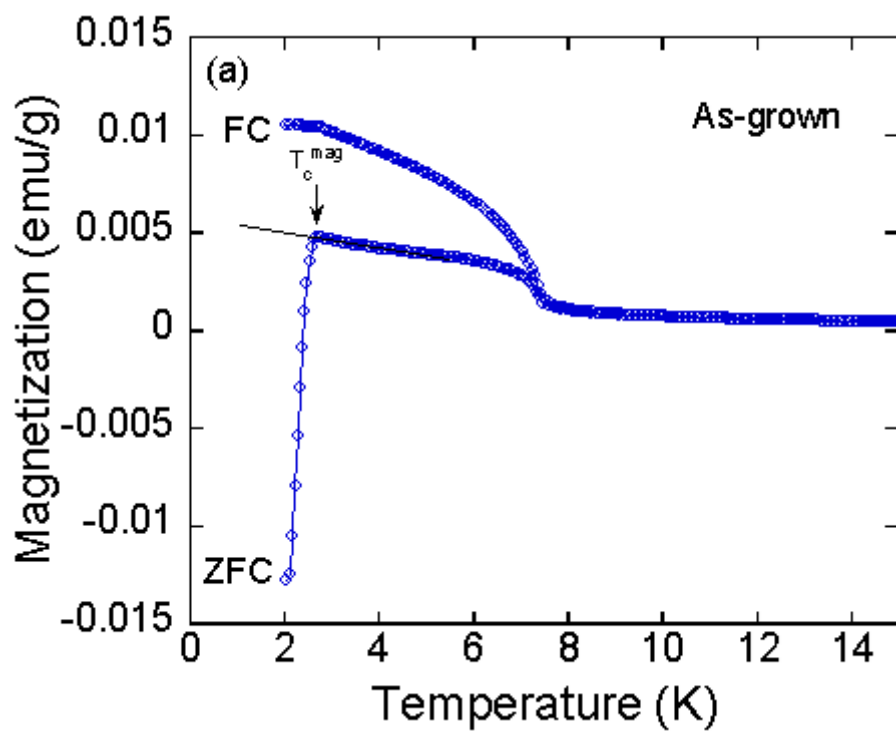


図 3.10(a) $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の As-grown 試料における磁化率の温度依存性

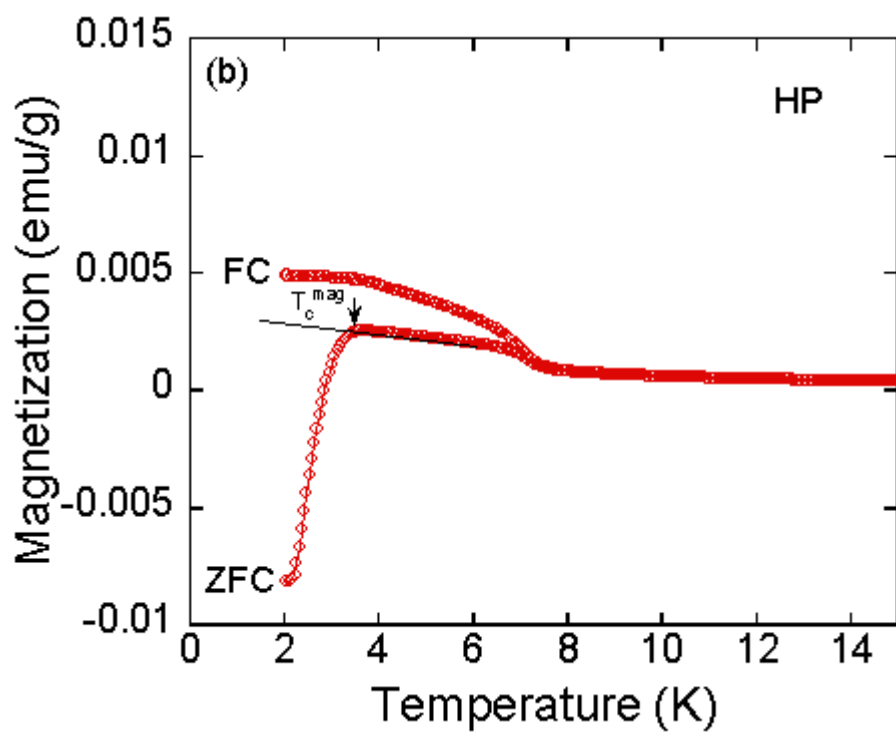


図 3.10 (b) $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の HP 試料における磁化率の温度依存性

これらの結果は、試料の合成条件が異なるため、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ および $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の同様な実験の結果とは異なっている。実際、アニール温度および印加圧力が異なっている。高圧アニール処理後、 c 軸に一軸的な格子収縮が生じた $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における XRD パターンと比べると、高圧アニール処理による $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における結晶構造の変化は明らかではない。しかし、これらの研究結果から $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ においては、結晶構造のわずかな変化により、バルクな超伝導状態を示すことがわかった。

$\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における T_c の上昇を議論するために、二つの可能性が考えられる。一つ目の可能性は、 ab 面内の格子の対称性がわずかに変化しているというものである。図 3.8(c) より、As-grown 試料の(200)ピークの概形は比較的非対称であり、高圧アニール処理後に(200)ピークは対称になっている。 $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の T_c の上昇には ab 面内の高い対称性が重要であるのかもしれない。もう一つの可能性は高圧アニール処理により、格子の変化は見られないうが、局所的に原子が移動したというものである。たとえば、 S^2 は超伝導層の Bi のみならずブロック層の Ce とも結合するため、面内の S サイトの z 座標は容易に動くことが可能である。もしこの可能性が事実なら、超伝導特性を上昇させる電子状態を格子の変化なしに制御することが可能となる。

3.1.4 外部圧力効果試料の実験結果のまとめ

表 3.2 に外部圧力試料の実験結果のまとめを示す。この表にゼロ抵抗および磁化率の落ち始めから見積もった T_c 、 a および c 軸長の変化をそれぞれ As-grown 試料と HP 試料についてまとめた。この表より、結晶ひずみの顕著であった $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ において T_c は大きく上昇し、結晶構造の変化が我々の実験器具の精度下では生じていない $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ では T_c の変化は小さかった。このことから、 T_c の上昇には結晶歪み(主に c 軸方向への一軸圧)が重要であることが示唆された。

表3.2 外部圧力試料の実験結果のまとめ

原料名	As-grown (T_c)		HP(T_c)		a 軸長		c 軸長	
	電気抵抗率	磁化率	電気抵抗率	磁化率	As-grwon	HP	As-grown	HP
$\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$	2.5 K	2.4 K	7.0 K	6.9 K	4.0710(1)Å	4.0759 Å	13.3495(3)Å	13.2800 Å
$\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$	3.6 K	3.5 K	5.5 K	5.0 K	4.0323 Å	4.0323 Å	13.5038 Å	13.4587 Å
$\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$	2.7 K	2.7 K	3.7 K	3.5 K	4.0477 Å	4.0477 Å	13.429 Å	13.429 Å

3.2 化学圧力試料

3.2.1 本研究における化学圧力試料と化学圧力の関係

本研究では、 $\text{CeO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ のCeサイトを同じイオン価数でCeよりイオン半径の小さいNdで系統的に置換した $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ および、 $\text{NdO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ のNdサイトを同じイオン価数でNdよりイオン半径の小さいSmで系統的に置換した $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ を調べることで、結晶構造と超伝導特性の相関を調べた(図3.11)。

平均イオン半径の希土類元素(RE: $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x$, $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z$)濃度依存性を図3.12に示す。これよりイオン半径の値がRE濃度に依存し系統的に変化していることがわかる。本研究では、イオン半径が小さくなるに従い化学圧力が大きくなっていると定義する。

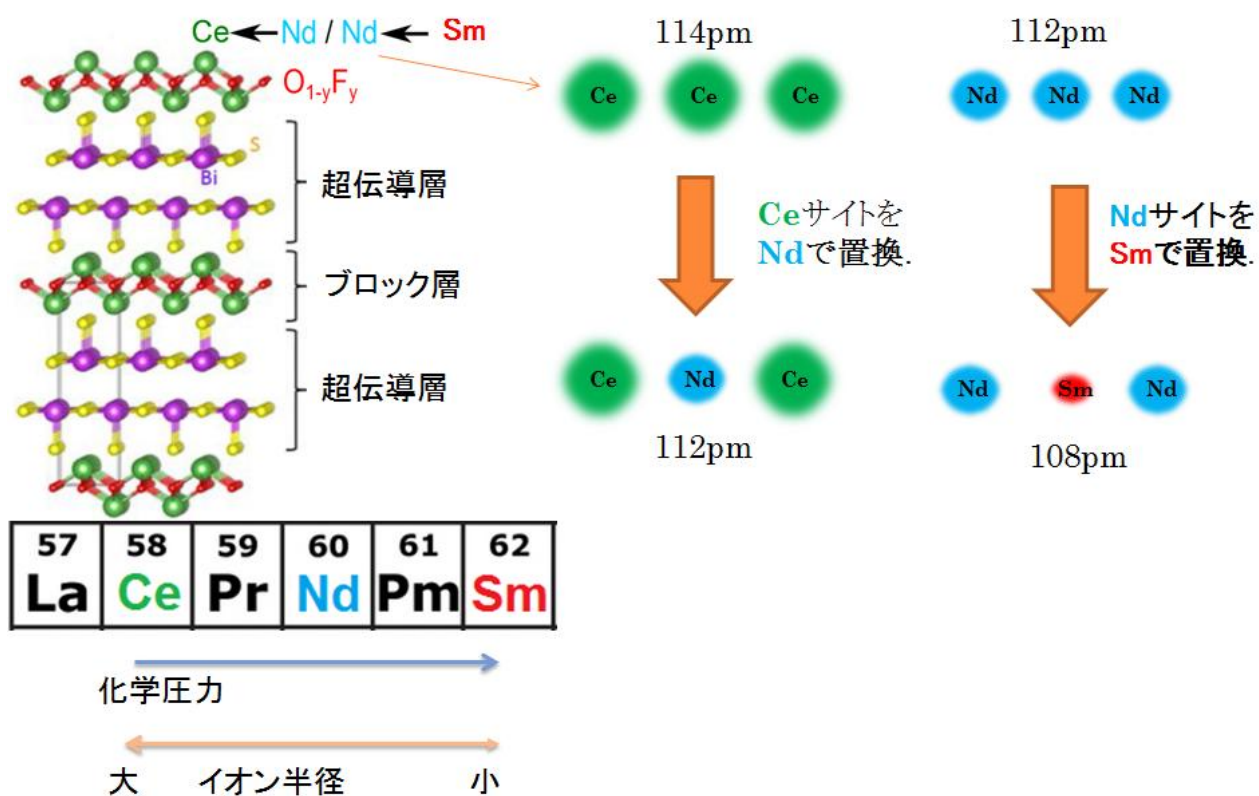


図3.11 結晶構造と化学圧力効果の模式図

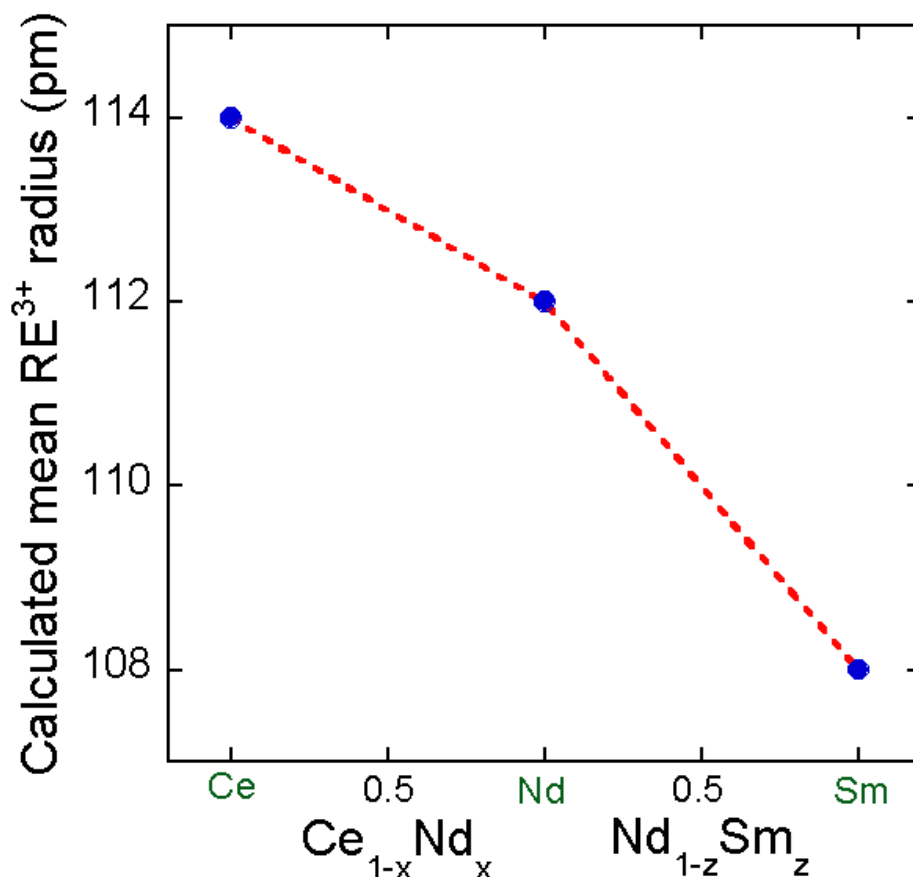


図3.12 平均イオン半径のRE(Ce_{1-x}Nd_x, Nd_{1-z}Sm_z)濃度依存性

3.2.2 Ce_{1-x}Nd_xO_{1-y}F_yBiS₂ および Nd_{1-z}Sm_zO_{1-y}F_yBiS₂ の測定結果

図 3.13 に(a) Ce_{1-x}Nd_xO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ および(b)Nd_{1-z}Sm_zO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ の XRD パターンを示す。ほとんど全てのピークは *p4/nmm* の空間群で現されることがわかった。 $x = 1.0$ のピークにそれぞれミラー指数を示した。Nd_{1-z}Sm_zO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ では単相が $z = 0-0.6$ で得られた。しかし、 $z = 0.8$ において不純物相(図中に*で示した)が観察された。また、 $z = 1.0$ において REO_{1-x}F_xBiS₂ の相は得られなかった。これらの結果は RE サイトに Sm の固溶限界があることを示している。観察された不純物は Bi₂S₃、REOF 相および酸化物であった。同様な XRD 結果が $y = 0.3$ 、 0.7 の試料でも得られた。単相試料は Ce_{1-x}Nd_xO_{1-y}F_yBiS₂ でも得られた。Nd_{1-z}Sm_zO_{0.7}F_{0.3}BiS₂ においてはわずかな不純物が $z = 0.8$ 試料で観察され、REO_{1-x}F_xBiS₂ 相である $z = 1.0$ 試料は得られなかった。Nd_{1-z}Sm_zO_{0.3}F_{0.7}BiS₂ においては、多くの量の不純物相が $z = 0.8$ で現れ、REO_{1-x}F_xBiS₂ 相である $z = 1.0$ 試料は得られなかった。

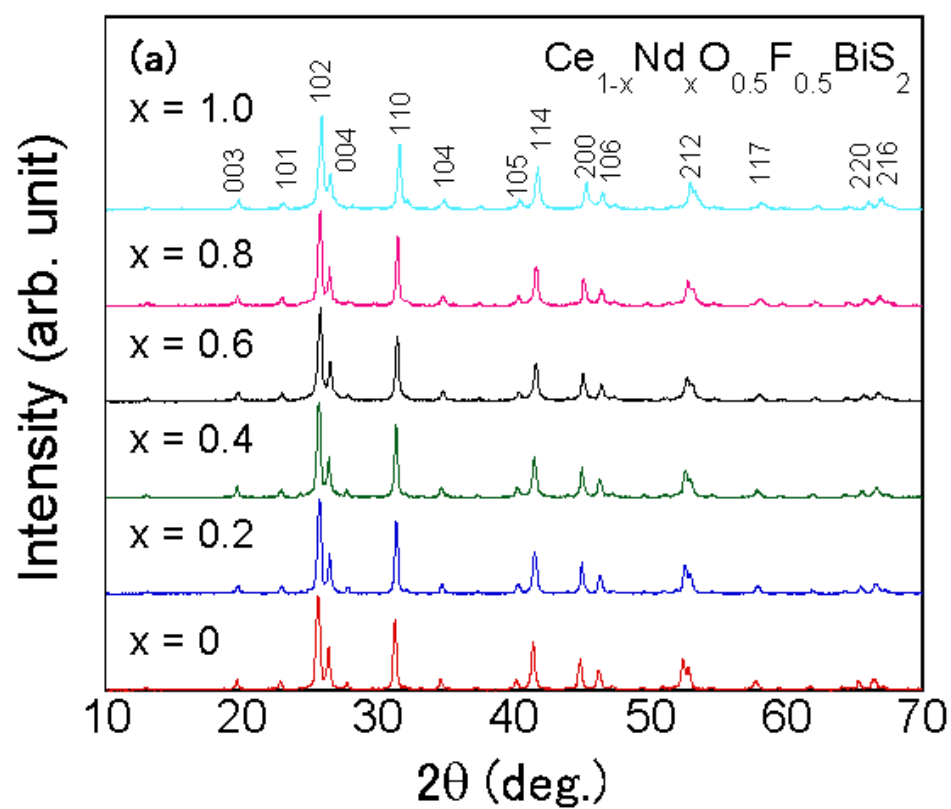


図 3.13(a) $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の XRD パターン

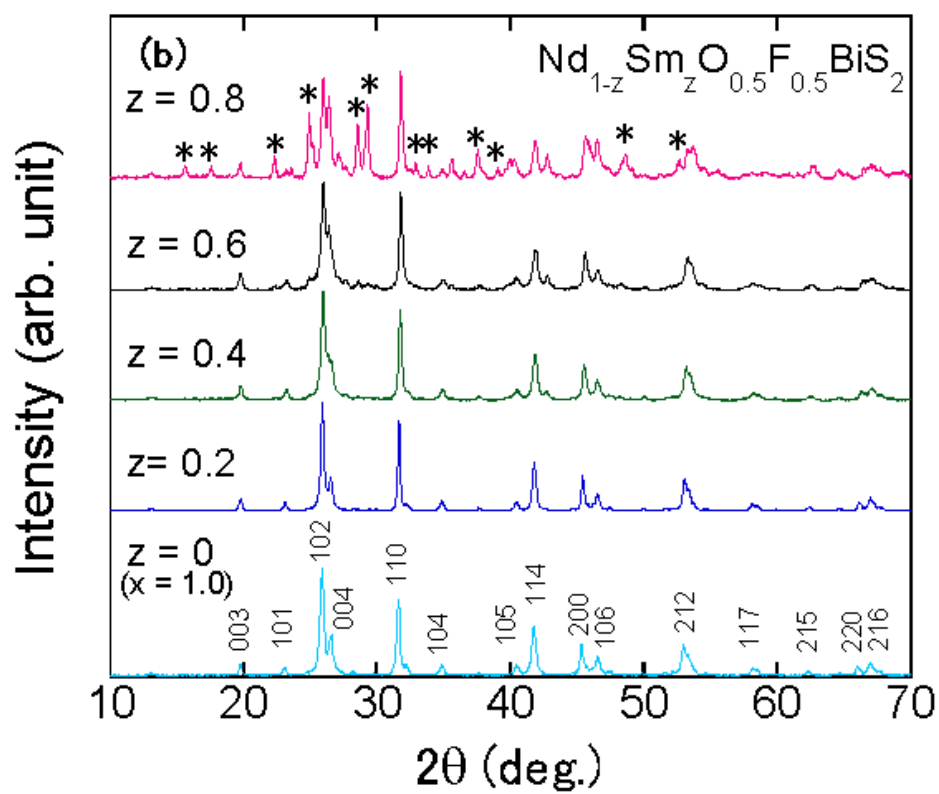


図 3.13 (b) $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の XRD パターン

次に、(200)および(004)ピークから見積もられた格子定数(a) a および(b) c をそれぞれ図 3.14 に示す。横軸の RE 濃度は、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x$ 領域と $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z$ 領域を化学圧力の強さに従い合体させた。RE 濃度が上昇するに従い化学圧力が上昇することに対応している。化学圧力が上昇するに従い、全ての F 濃度($y = 0.7, 0.5$ および 0.3) において格子定数 a は減少した。図 3.14(a)より、Ce から Sm への元素置換は a 軸の格子収縮に強く影響することが示唆された。それに対し、RE 置換は c 軸に強い影響を及ぼさなかった。その傾向は $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ において顕著に見られ、格子定数 c は F 濃度に依存するが、Nd 濃度 x が上昇しても変化しなかった。 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ では、Sm 濃度 z が上昇するに従い、格子定数 c は減少した。このことは、Sm 置換では c 軸方向の格子収縮に影響を及ぼすことを示唆している。得られた格子定数から格子収縮比 c/a を算出した。この結果は、相図の章で T_c と結晶構造の相関を議論する時に使う。

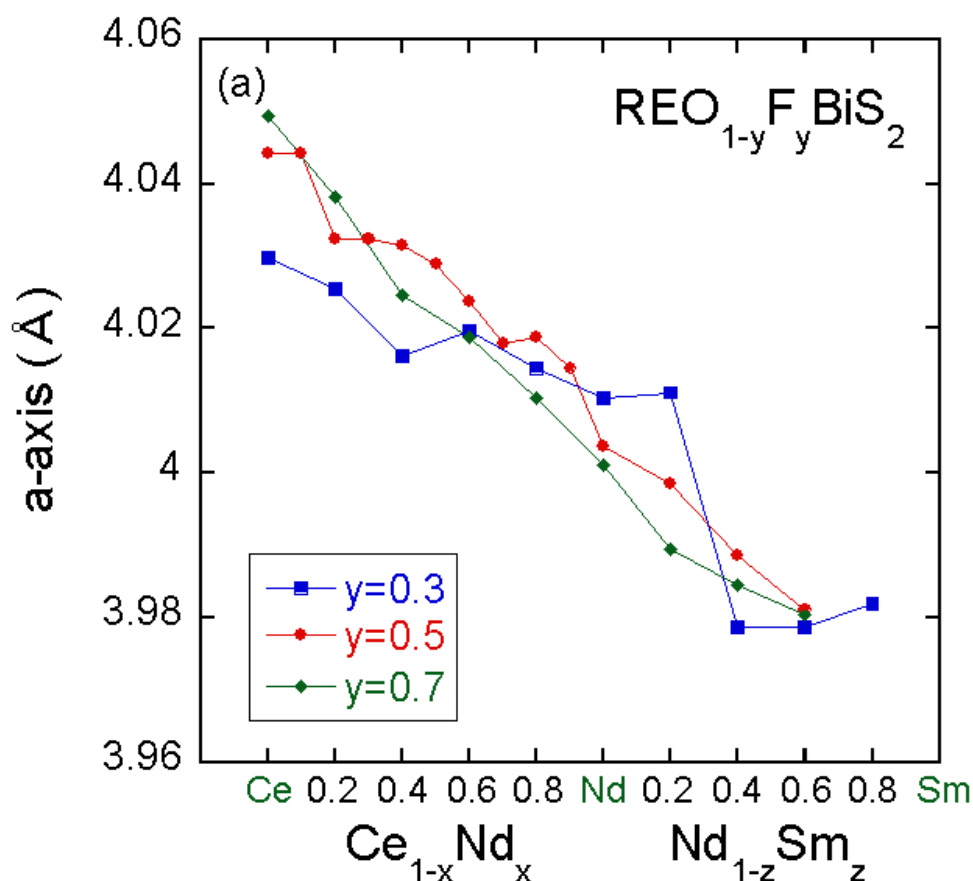


図 3.14(a) 格子定数 a の RE ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x$ および $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z$) 濃度依存性

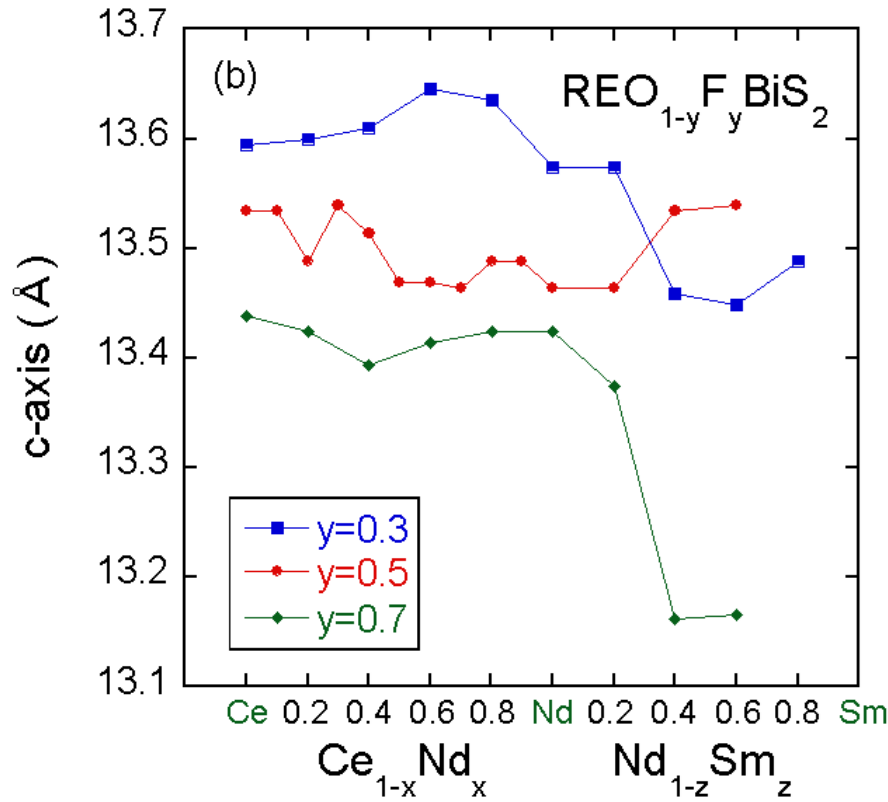


図 3.14(b) 格子定数 c の RE ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x$ および $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z$) 濃度依存性

次に T_c と磁気秩序を調べるために、磁化率の温度依存性を示す。 T_c は ZFC データにおいて、 $\frac{d\chi}{dT} < 0$ になり始める温度として定義した。はじめに、図 3.15(a) に $y = 0.7$ の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性を示す。 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ のみ、RE 濃度 $x = 0 - 0.8$ において、磁気転移が観察された。図 3.15(a) に示すように、磁気転移温度 (T^{mag}) は 7.5 K であり、RE 濃度には依存しなかった。以前の報告によると、観察された磁気転移は Ce の強磁性秩序に伴うものであると考えられる[7,8,22,23]。 T^{mag} より低い温度では、 $x = 0 - 1.0$ において、超伝導状態の発現に伴う急な磁化率の減少が観察された。 RE_2O_2 ブロック層における磁気秩序と BiS_2 伝導層における超伝導は過去の報告と一致している[5.6]。 x が上昇するに従い、 T_c は徐々に上昇し、 $x = 1.0$ で 4.8 K を得た。

図 3.15(b) に $y = 0.7$ の $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性を示す。 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ において磁気転移は観察されなかった。また、Sm 置換に伴い T_c は減少した。 $z = 0.6$ の試料では超伝導転移は観測されなかった。この事実は、 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ において、Sm 置換は基本的に超伝導を抑制することを示唆している。これらの結果は、 $\text{REO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ においては最適な化学圧力が超伝導特性を高めるが、さらに強い化学圧力は超伝導特性に悪影響を及ぼすことを示唆している。

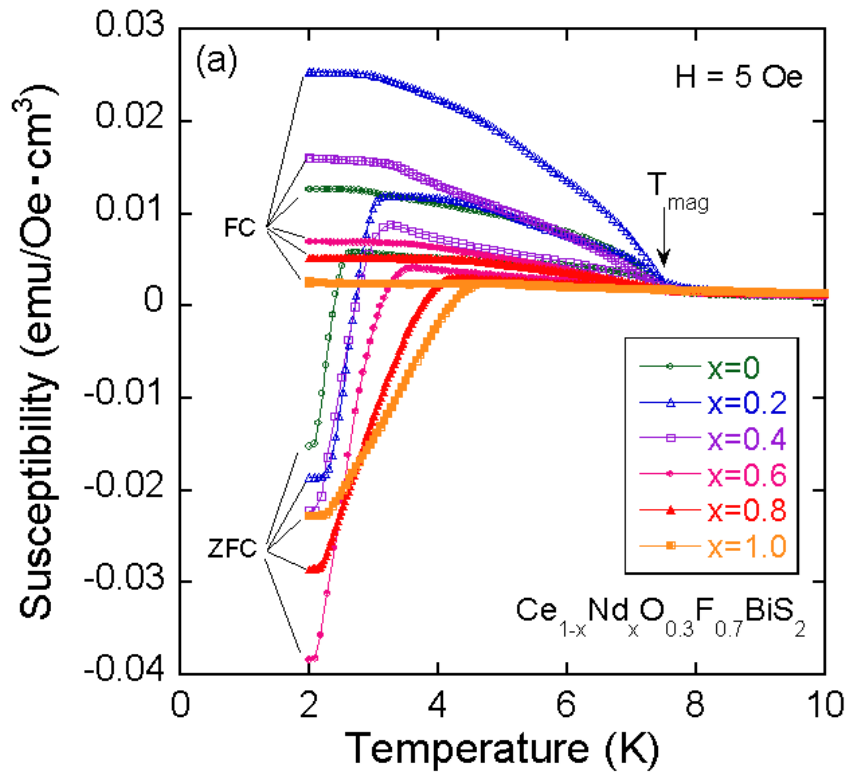


図 3.15 (a) $y = 0.7$ の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性

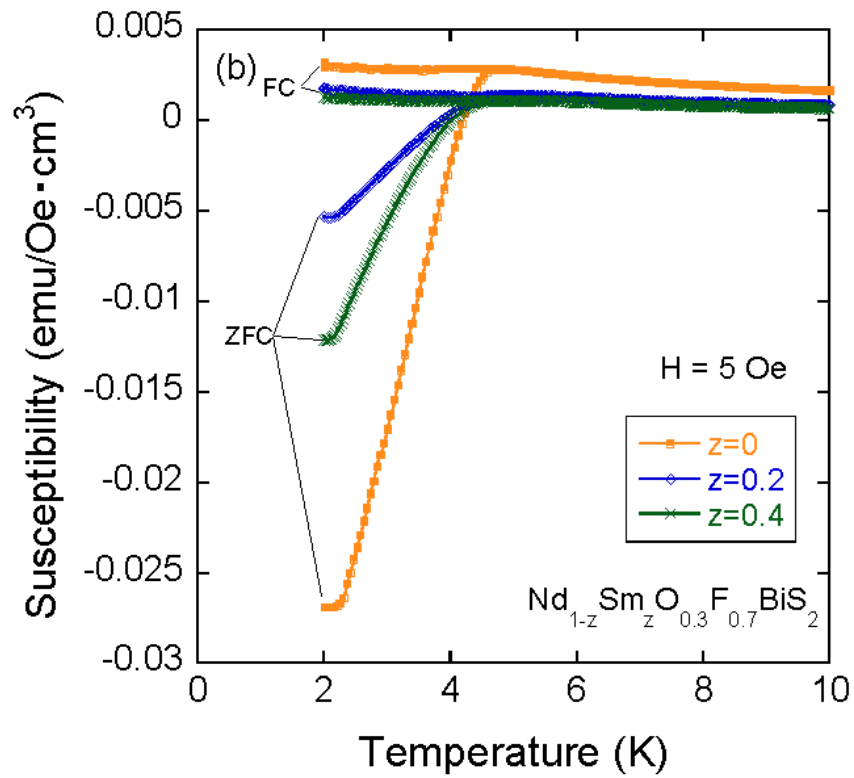


図 3.15 (b) $y = 0.7$ の $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性

二つ目として、 $y = 0.5$ の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ および $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の結果について述べる。図 3.16(a)に $y = 0.5$ の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性を示す。 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ において観察された磁気転移は、全ての $y = 0.5$ の試料において観察されなかった。超伝導転移は $x \geq 0.4$ の試料において観察された。 x の上昇に伴い、 T_c は単調に増加し、 $x = 1.0$ で T_c は 4.8 K を得た。図 3.16(b)に $y = 0.5$ の $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性を示す。超伝導転移は $z = 0 - 0.6$ において観察された。 z の上昇に伴い T_c は増加し、 $z = 0.6$ で 5.6 K に達した。 $z = 0.8$ の試料は、XRD 解析で示したように不純物が多く混入していたため磁化率を測定することができなかった。これらの結果は、 $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ においては、化学圧力が超伝導を誘起し、化学圧力の上昇に伴い T_c が上昇することを示した。

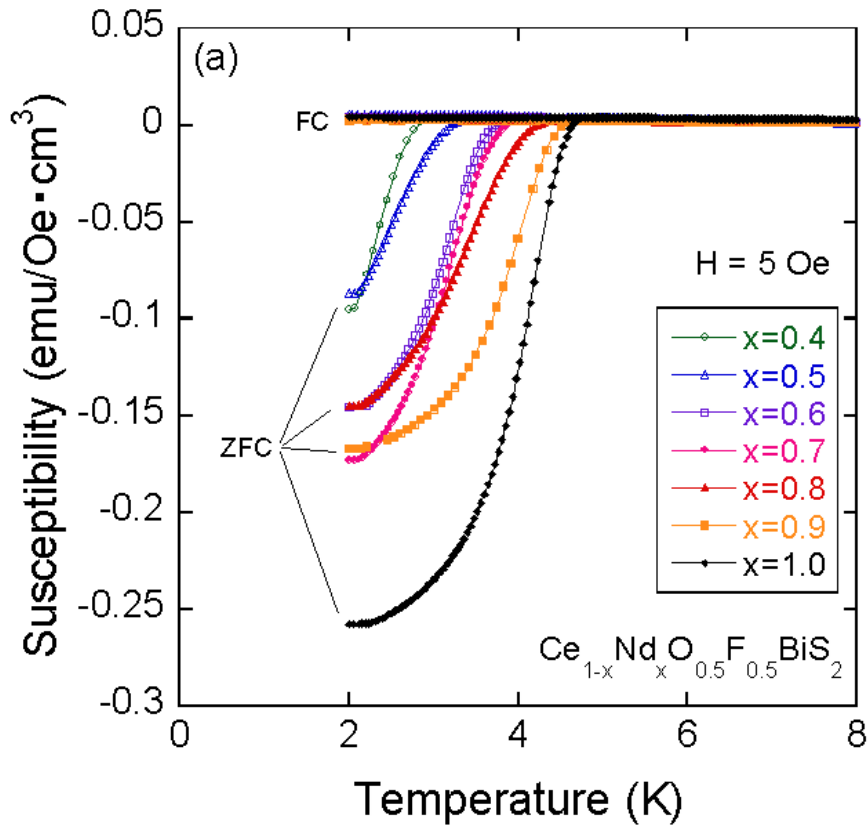


図 3.16(a) $y = 0.5$ の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性

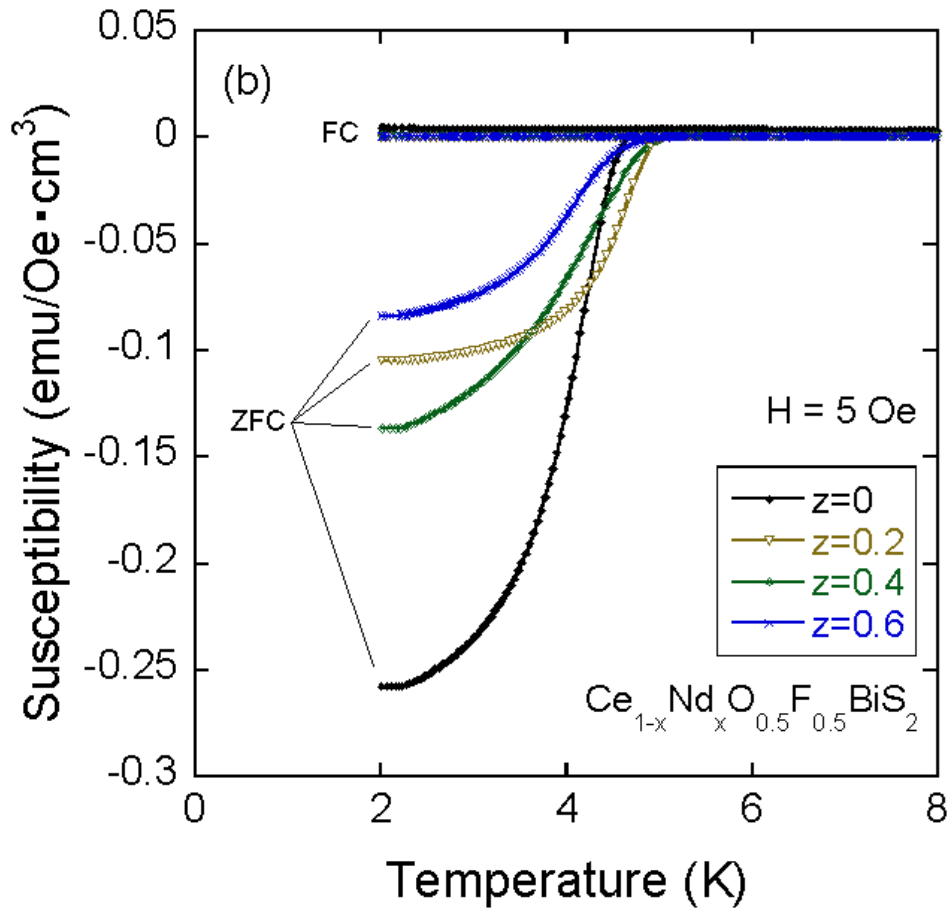


図 3.16(b) $y = 0.5$ の $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性

次に、 $y = 0.3$ の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ および $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ の結果について述べる。図 3.17(a) に $y = 0.3$ の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性を示す。 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ において観察された磁気転移は、全ての $y = 0.3$ の試料において観察されなかった。超伝導転移は $x = 0.8$ 、 1.0 の試料に観察された。 $x = 1.0$ の試料の T_c は 3.5 K であった。図 3.17(b) に $y = 0.3$ の $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性を示す。超伝導転移は $z = 0 - 0.8$ において観察された。 z の上昇に伴い T_c は増加し、 $z = 0.8$ で 5.6 K に達した。 $z = 0.8$ の試料は少量の不純物を含んでいるが、主な相は $\text{REO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ である。それゆえ、化学圧力の印加に伴い T_c は 5.6 K まで上昇したと考えられる。これらの結果は、 $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ で観察されたように、 $\text{REO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ においては、化学圧力が超伝導を誘起し、化学圧力の印加に伴い T_c が上昇することを示している。 $y = 0.3$ 、 0.5 および 0.7 の間で最も注目すべき差の一つは、化学圧力により誘起される超伝導の RE 濃度が異なることである。このことは化学圧力と F 濃度(y)に相関があることを示唆している。

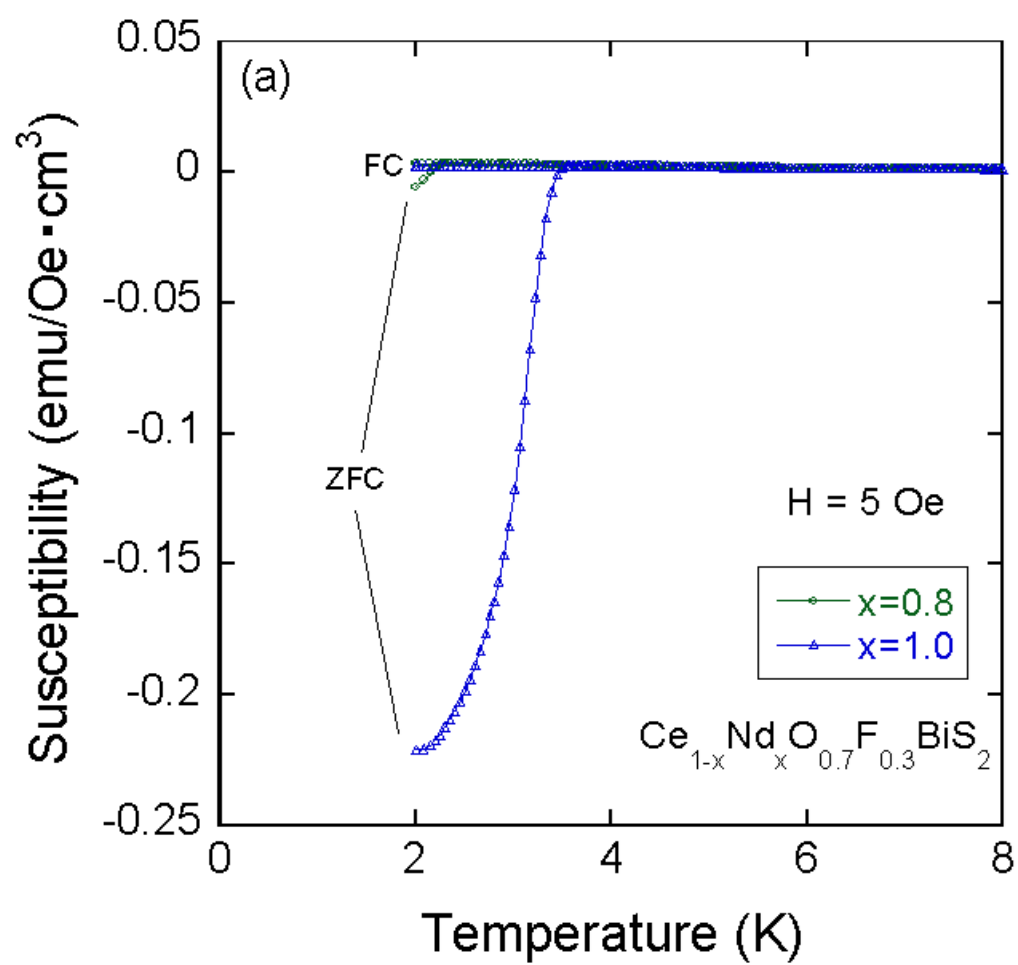


図 3.17(a) $y = 0.3$ の $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性

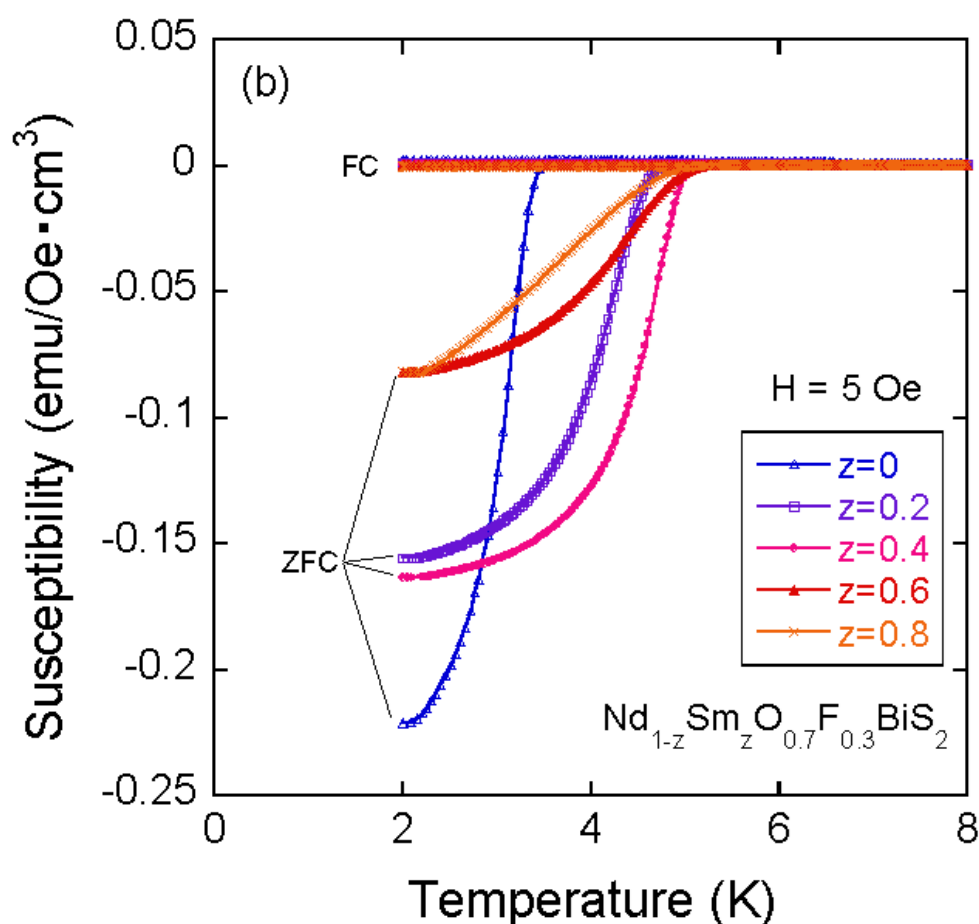


図 3.17(b) $y = 0.3$ の $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性

3.2.3 超伝導相図

これまで得られた超伝導特性および結晶構造特性に基づいて、 $\text{REO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ における超伝導相図を作製した。図 3.18 に F 濃度 $y = 0.7$ 、 0.5 および 0.3 における、 T_c - RE 濃度相図を示す。 $y = 0.7$ (緑の実線に囲まれた領域) では、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ において超伝導は $0 \leq x \leq 1.0$ で観察された。Nd 濃度 x が上昇するに従い、 T_c は上昇した。 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ 領域において、Sm 濃度 z が上昇するに従い、 T_c は減少し、超伝導転移は $z = 0.6$ において消滅した。 $y = 0.5$ (赤の実線に囲まれた領域) において、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ では $0.4 \leq x \leq 1.0$ の範囲で超伝導転移が観察され、Nd 濃度 x が上昇するに従い T_c は上昇した。 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ においては、Sm 濃度 z が上昇するに従い、RE サイトの固溶限界まで T_c は上昇した。 $y = 0.3$ (青の実線に囲まれた領域) において、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ では $x = 0.8$ 、 1.0 のみにおいて超伝導転移が観察され、Nd 濃度 x が上昇するに従い T_c は上昇した。 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ においても、Sm 濃度 z が上昇するに従い、RE サイトの固溶限界まで T_c は上昇した。これらの三つの相図は互いに類似した形を示している。これらの相図の共通の特徴の一つは、

領域における $y = 0.7$ の $T_c - c/a$ カーブは、 $y = 0.5$ のカーブとは分岐している。この分岐は $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における超伝導の抑圧を示しており、 c/a 比の減少、すなわち c 軸の大きな格子収縮で説明することができる。 $y = 0.5$ および 0.3 の間には別のオーバーラップが存在する。高 T_c 領域 ($T_c > 5 \text{ K}$) が、図中青色の長方形領域で示した $3.38 < c/a < 3.40$ の範囲内で得られた。この領域は $y = 0.5$ 、 0.3 の $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ における $z \geq 0.2$ の領域と一致しており、超伝導相図の $y = 0.5$ 、 0.3 におけるオーバーラップとほとんど同様である。図 3.18 および図 3.19 におけるオーバーラップを考えると、 T_c は格子収縮比 c/a に相関があると考えられる。

結論として、 $\text{REO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ においては超伝導の発現には少なくとも三つパラメータが必要であることがわかった。一つ目のパラメータは O サイトの F 置換であり、 BiS_2 層に電子キャリアを供給すると共に、 c 軸長を減少させる働きがある。二つ目のパラメータは化学圧力による a 軸長の減少である。三つ目のパラメータは最適な格子収縮比 c/a である。次のステップは、局所結晶構造および局所的なディスオーダーに敏感な他の技術を用いて、 $\text{REO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ の超伝導に直接寄与する局所構造パラメータを決定することである。

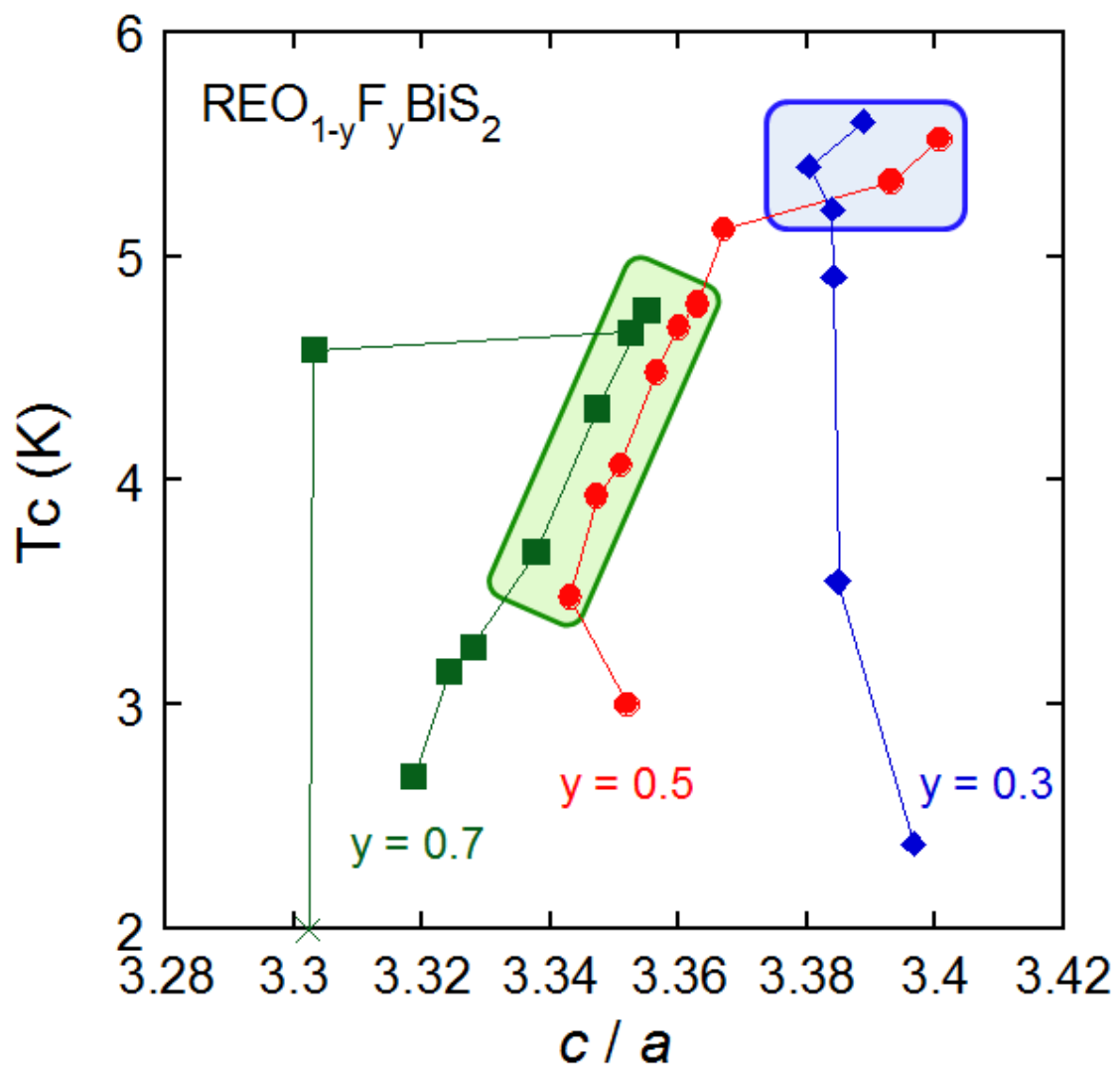


図 3.19 全ての REO_{1-y}F_yBiS₂ 試料における T_c – 格子収縮比 c/a

3.2.4 外部圧力効果における結晶構造と超伝導特性の相関

外部圧力効果では、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ および $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ に高圧アニール処理を施すことで、 c 軸に一軸的な格子収縮を生じると共に T_c が大きく上昇した(図 3.20)。また、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ はポストアニールすることで、 c 軸長が可逆的に変化し、それに伴い T_c も系統的に変化することがわかった。このことは超伝導特性と結晶構造が非常に強い相関を持つということを示唆している。一方で、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ および $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は高圧アニール処理後、XRD パターンのピークがブロードになり、結晶構造に歪みが生じていることがわかった。 $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ は高圧アニール処理を施すことで T_c が少し上昇したが、結晶構造に変化はみられなかった。

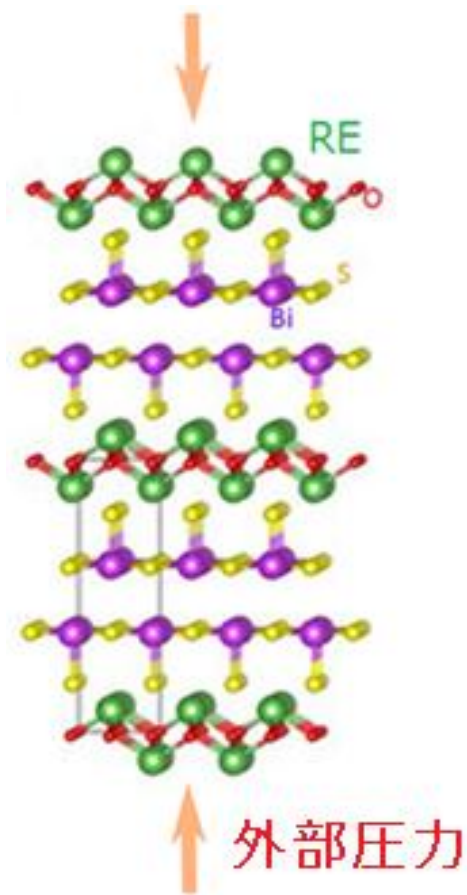


図 3.20 外部圧力の印加方向

3.2.5 化学圧力効果における結晶構造と超伝導特性の相関

化学圧力効果では、化学圧力の印加に伴い、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ および $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ に a 軸に一軸的な格子収縮が生じた(図 3.21)。化学圧力の印加に伴い、 $y = 0.5$ 、 0.3 の試料の T_c は単調に上昇したが、 $y = 0.7$ の試料は Nd サイトを Sm で置換した領域で減少した。高 T_c 領域 ($T_c > 5$ K)が、 $3.38 < c/a < 3.40$ の範囲内で得られた。 $\text{REO}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ においては超伝導の発現には O サイトの F 置換、化学圧力による a 軸長の減少および最適な格子収縮比 c/a が重要であることがわかった。

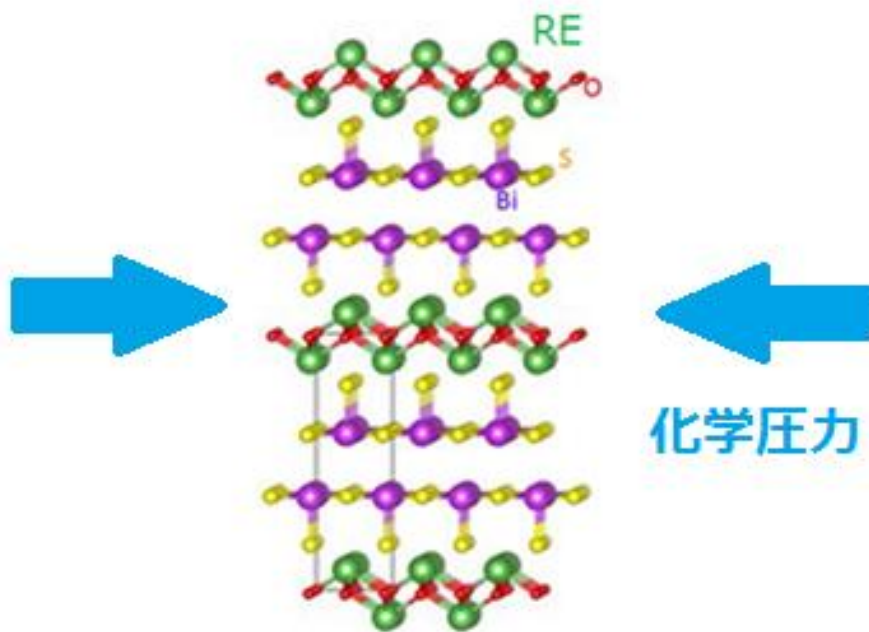


図 3.21 化学圧力の印加方向

3.2.6 外部圧力効果と化学圧力効果の比較

図 3.22 に外部圧力効果と化学圧力効果の比較を示す。 $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の代表的な物質 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ はテトラゴナルであり、超伝導体積分率および T_c は低い。この系に化学圧力を印加すると a 軸方向に格子収縮が生じ、バルクな超伝導($T_c < 6$ K)が発現する。その際、結晶構造はテトラゴナルのまま変化しない。一方、外部圧力を印加すると c 軸方向に格子収縮を生じ、バルクな超伝導($T_c > 11$ K)が発現する。外部圧力の印加に伴い結晶構造はモノクリックに変化している可能性が過去の報告から示唆されており[20]、化学圧力による超伝導状態と異なる超伝導状態が発現しているのではないかと考えられる。そのため、より精密

に超伝導特性と結晶構造の相関を調べるためには、結晶構造の変化しない化学圧力試料を用いて、より詳細な研究を試みる必要があると考えられる。

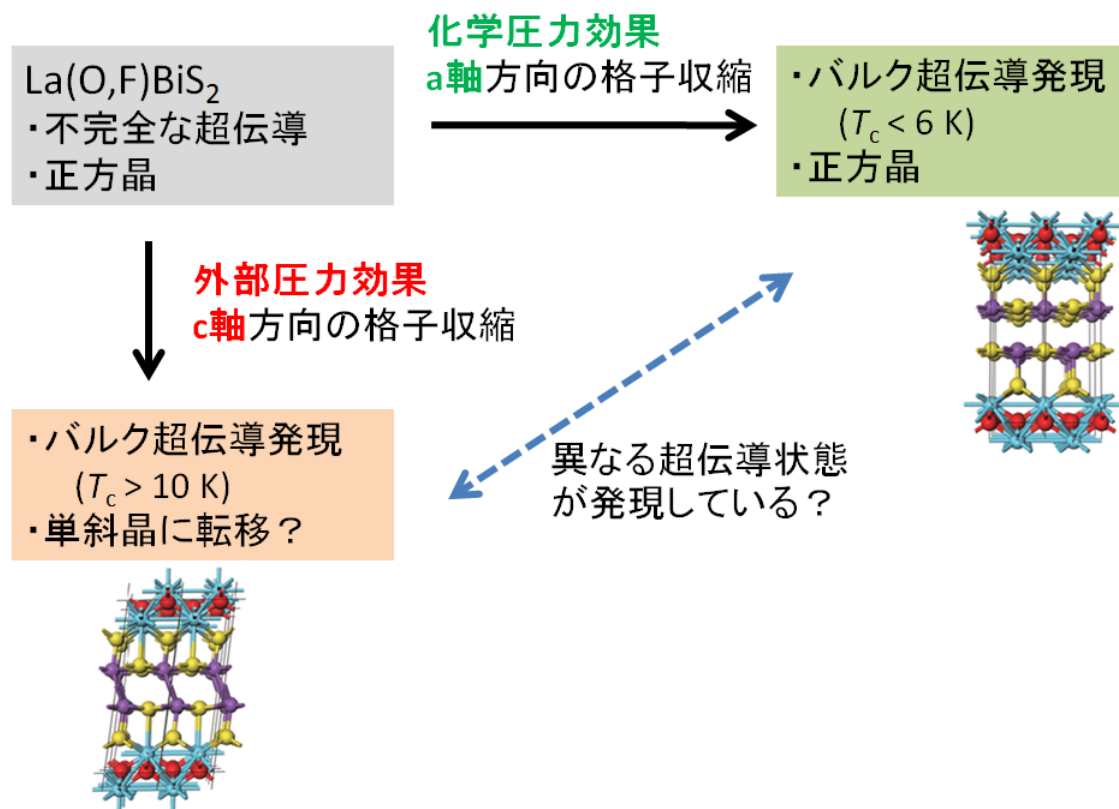


図 3.22 外部圧力効果と化学圧力効果の比較

第四章

まとめと今後の課題

4.1 本研究のまとめ

目的

本研究では、 BiS_2 系層状化合物における外部圧力効果および化学圧力効果を系統的に調べた。これらの実験結果に基づいて、 BiS_2 系層状化合物の超伝導特性と結晶構造の相関を調べ、より高性能な超伝導特性を有した BiS_2 系層状化合物の探索の指針を提案する。

4.1.1 外部圧力効果の実験結果

- ① $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ および $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は高压アニール処理を施すことで、 c 軸に一軸的な格子収縮を生じると共に T_c が大きく上昇した。
- ② $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ はポストアニールすることで、 c 軸長が可逆的に変化し、それに伴い T_c も系統的に変化することがわかった。
- ③ $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ および $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は高压アニール処理を施すことで、結晶ひずみが生じることがわかった。
- ④ $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ は高压アニール処理を施すことで T_c が少し上昇したが、結晶構造に変化はみられなかった。

4.1.2 化学圧力効果の実験結果

- ① 化学圧力の印加に伴い、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ および $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ に a 軸に一軸的な格子収縮が生じた。
- ② $y = 0.5, 0.3$ の試料は化学圧力の印加に伴い T_c が系統的に上昇する。一方、 $y = 0.7$ の試料は $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x$ 領域では T_c は上昇するが、 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z$ 領域において減少する。
- ③ 超伝導の発現する化学圧力が、 F 濃度に依存することがわかった。
- ④ 高 T_c 領域 ($T_c > 5 \text{ K}$) が、 $3.38 < c/a < 3.40$ の範囲内に存在することがわかった。

4.2 今後の課題

結晶歪みが少ない化学圧力系の試料において、結晶構造を詳細に解明し、どの構造パラメータが T_c 上昇に寄与しているかを調べることが重要である。そのために、今後は以下の事項を研究することが必要である。

① 化学圧力試料の単結晶化

質の良い試料を得ることで、これまで以上に明確にどの構造パラメータが超伝導特性に寄与しているかがわかる。そのため、単結晶試料を合成することは非常に重要だと考えられる。

② 電気抵抗および比熱測定

これらの物性測定により輸送特性および電子状態などが議論出来る。

③ 精密結晶解析および構造決定

単結晶試料により、精密結晶解析を行うことでより厳密な原子座標の位置を同定することが可能となる。そのため、構造決定においても非常に精度よく確定できると考えられる。

文献目録

- [1] Kamerlingh Onnes, H., "The Superconductivity of Mercury." Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden; Nos. 122 and 124, 1911.
- [2] J. Bardeen, L. Cooper and J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity." Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [3] Bednorz, J. G. and Miiller, K. A.: Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Z. Phys. B - Condensed Matter **64**, 189-193 (1986)
- [4] Y. Kamihara, M. Hirano, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Saitoh, E. Ikenaga, K. Kobayashi, and H. Hosono Phys. Rev. B., **77**, 214515 (2008).
- [5] Y. Kamihara, T. Watanabe, J. D. Guo, and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc., **130**, 3296 (2008).
- [6] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114725 (2012).
- [7] J. Xing, S. Li, X. Ding, H. Yang, H.H. Wen, Phys. Rev. B. **86**, 214518 (2012).
- [8] S. Demura, K. Deguchi, Y. Mizuguchi, K. Sato, R. Honjyo, A. Yamashita, T. Yamaki, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, T. Ozaki, O. Miura, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024709 (2015).
- [9] R. Jha, A. Kumar, S. K. Singh, and V. P. S. Awana, J. Sup. Novel Mag. **26**, 499 (2013).
- [10] J. Kajitani, K. Deguchi, T. Hiroi, A. Omachi, S. Demura, Y. Takano, O. Miura, and Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 065002 (2014).
- [11] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, and O. Miura, Phys. Rev. B. **86**, 220510 (2012).
- [12] X. Lin, X. Ni, B. Chen, X. Xu, X. Yang, J. Dai, Y. Li, X. Yang, Y. Luo, Q. Tao, G. Cao, and Z. Xu, Phys. Rev. B **87**, 020504 (2013).
- [13] H. Sakai, D. Kotajima, K. Saito, H. Wadati, Y. Wakisaka, M. Mizumaki, K. Nitta, Y. Tokura, and S. Ishiwata, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014709 (2014).
- [14] Hui-Fei Zhai, Zhang-Tu Tang, Hao Jiang, Kai Xu, Ke Zhang, Pan Zhang, Jin-Ke Bao, Yun-Lei Sun, Wen-He Jiao, I. Nowik, I. Felner, Yu-Ke Li, Xiao-Feng Xu, Qian Tao, Chun-Mu Feng, Zhu-An Xu, Guang-Han Cao, Phys. Rev. B. **90**, 064518 (2014).
- [15] A. Omachi, T. Hiroi, J. Kajitani, O. Miura and Y. Mizuguchi, Journal of Physics: Conference Series, 507 012033 (2014).
- [16] H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki, Phys. Rev. B, **86**, 220501(R) (2012)
- [17] C. Morice, E. Artacho, S. E. Dutton, D. Molnar, H. J. Kim and S. S. Saxena, arXiv:1312.2615 (2013).
- [18] H. Kotegawa, H. Sugawara, and H. Tou, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 013709 (2009).
- [19] T. Kobayashi, S. Miyasaka and S. Tajima, J. Phys. Soc. Jpn., **81**, SB045 (2012).
- [20] T. Tomita, M. Ebata, H. Soeda, H. Takahashi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Mizuguchi, H. Izawa, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 063704 (2014).

- [21] S. Demura, K. Deguchi, Y. Mizuguchi, K. Sato, R. Honjyo, A. Yamashita, T. Yamaki, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, T. Ozaki, O. Miura, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano, arXiv:1311.4267 (2013).
- [22] T. Sugimoto, B. Joseph, E. Paris, A. Iadecola, T. Mizokawa, S. Demura, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and N. L. Saini, Phys. Rev. B **89**, 201117 (2014).
- [23] J. Lee, S. Demura, M. B. Stone, K. Iida, G. Ehlers, C. R. dela Cruz, M. Matsuda, K. Deguchi, Y. Takano, Y. Mizuguchi, O. Miura, D. Louca, and S.-H. Lee, Phys. Rev. B **90**, 224410 (2014).

本論文に関する外部発表

(1)学術雑誌等に発表した論文、著書

[1-1]

Joe Kajitani, Keita Deguchi, Atsushi Omachi, Takafumi Hiroi, Yoshihiko Takano, Hiroshi Takatsu, Hiroaki Kadowaki, Osuke Miura, Yoshikazu Mizuguchi, “Correlation between crystal structure and superconductivity in $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ ”, Solid State Commun., **181**, 1-4 (2014).

[1-2]

Joe Kajitani, Keita Deguchi, Takafumi Hiroi, Atsushi Omachi, Satoshi Demura, Yoshihiko Takano, Osuke Miura, and Yoshikazu Mizuguchi, “Enhancement of T_c by uniaxial lattice contraction in BiS_2 -based superconductor $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ ”, J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 065002 (2014) .

[1-3]

Joe Kajitani, Takafumi Hiroi, Atsushi Omachi, Osuke Miura and Yoshikazu Mizuguchi, “Increase in T_c and change of crystal structure by high-pressure annealing in BiS_2 -based superconductor $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ ” Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. In printing.

[1-4]

Joe Kajitani, Atsushi Omachi, Takafumi Hiroi, Osuke Miura and Yoshikazu Mizuguchi, “Chemical pressure effect on T_c in BiS_2 -based $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ ”, Physica C., **504** , 33-35(2014).

[1-5]

Joe Kajitani, Takafumi Hiroi, Atsushi Omachi, Osuke Miura, and Yoshikazu Mizuguchi, “Chemical pressure effect on superconductivity of BiS_2 -based $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ and $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ ”, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

[1-6] 梶谷丈, 出口啓太, 大町篤史, 廣井貴史, 高野義彦, 高津浩, 門脇広明, 三浦大介, 水口佳一, “新奇 BiS₂ 系超伝導体における結晶構造と超伝導特性の相関”, 電気学会研究会資料, MC-13-017, (2013).

(2)国際会議における発表

(口頭発表)

[2-1] J. Kajitani, T. Hiroi, A. Omachi, O. Miura, Y. Mizuguchi, “Correlation of the crystal structure and superconducting property in BiS₂-based superconductor”, ICSM2014, 2053, Antalya (Turkey), April 2014.

[2-2] J.Kajitani,T.Hiroi,A.Omachi,O.Miura,Y.Mizuguchi, “Chemical Pressure Effect on Superconductivity of BiS₂-based Ce_{1-x}Nd_xO_{1-y}F_yBiS₂ and Nd_{1-z}Sm_zO_{1-y}F_yBiS₂”, ISS-2014, PC-8, Tokyo (Japan).

(ポスター発表)

[2-3] J. Kajitani, O.Miura and Y. Mizuguchi, “Correlation of the crystal structure and superconducting property in BiS₂-based superconductor”, ISS-2013, PCP-41, Tokyo (Japan), November 2013.

(3)国内学会・シンポジウム等における発表

(口頭発表)

[3-1] 梶谷丈, 出口啓太, 大町篤史, 廣井貴史, 高野義彦, 高津浩, 門脇広明, 三浦大介, 水口佳一, “Bi-O-S 系多結晶試料の合成と超伝導特性の評価”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 28aEC-3, 徳島, 9 月 2013 年.

[3-2] 梶谷丈, 出口啓太, 大町篤史, 廣井貴史, 高野義彦, 高津浩, 門脇広明, 三浦大介, 水口佳一, “LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ における超伝導特性と結晶構造の相関” 新超伝導研究会, 東京, 9 月 2013 年.

[3-3] 梶谷丈, 出口啓太, 大町篤史, 廣井貴史, 高野義彦, 高津浩, 門脇広明, 三浦大介, 水口佳一, “ROBiS₂ 系超伝導体の外部圧力効果と化学圧力効果” 新超伝導研究会, 東京, 12 月 2013 年.

[3-4] 梶谷丈, 出口啓太, 大町篤史, 廣井貴史, 高野義彦, 高津浩, 門脇広明, 三浦大介, 水口佳一, “Chemical and external pressure effects on superconductivity of REOBiS₂ systems ” SIS2014, 長野, 3 月 2014 年.

[3-5] 梶谷丈, 出口啓太, 大町篤史, 廣井貴史, 高野義彦, 高津浩, 門脇広明, 三浦大介, 水口佳一, “BiS₂ 系超伝導体 REO_{1-x}F_xBiS₂ の化学圧力効果” 日本物理学会 2014 年次大会, 29pCG-7, 神奈川, 3 月 2014 年.

[3-6] 梶谷丈, 三浦大介, 水口佳一, “BiS₂ 系超伝導体の結晶構造と超伝導特性の相関” 日本物理学会 2014 年秋季大会, 9pBJ-1, 愛知, 9 月 2014 年.

謝辞

本論文は筆者が、首都大学東京大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。

同専攻准教授、三浦大介先生、並びに、同専攻助教、水口佳一先生には、指導教官として本研究の実施の機会を与えて戴き、その遂行にあたって終始ご指導を戴きました。三浦先生には研究に際して常に明るい言葉をかけて頂き、よく励まされました。水口先生には研究の議論みならず、多くの点で時間を割いて頂き、面倒を見て頂きました。ここに深謝の意を表します。また、同専攻教授、須原理彦先生、並びに、同専攻准教授、中村成志先生には、副査としてご助言を戴きました。ここに感謝の意を表します。

本研究では、独立行政法人物質・材料研究機構環境・エネルギー材料部門 超伝導線材ユニット ナノフロンティア材料グループ・グループリーダー、高野義彦先生、並びに、同研究グループ、出口啓太氏に、高圧アニール試料の合成方法のご指導を戴いた。ここに謝意を表します。

最後に、超伝導応用工学研究室の同志であり、研究遂行にあたって、多数のご助言を戴いた博士後期課程の井澤宏輝氏、唯一の同期として助け合い、切磋琢磨した同課程の大町篤史氏、超伝導現象論の輪講とともに精進した博士前期課程の廣井貴史氏、同課程の久保勇人氏、同課程の松浦優也氏、博士前期課程1年から2年間ご指導を戴いた三浦大介准教授、水口佳一助教に、改めて心より深謝の意を表します。