

整理番号	2018-J-171	報告者氏名	加瀬 直樹
------	------------	-------	-------

研究課題名

バルク超伝導で生じる超巨大臨界磁場を示す新しい超伝導体の開発

<代表研究者> 機関名： 東京理科大学 職名： 助教 氏名： 加瀬 直樹

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

1. 新超伝導体 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ の発見

異常に大きな上部臨界磁場を有する BiS_2 系超伝導体において、さらなる H_{c2} の向上を目指し新超伝導体の開発を行った。我々は NdOBiS_2 に $3+/4+$ の価数揺動を起こす Ce を置換することで新たな超伝導体の発見することに成功した。超伝導転移温度は置換量が少ない $x = 0.2$ で最大 4.7 K を示した。この超伝導体の上部臨界磁場は約 12 T ($H \parallel ab$) となり、超伝導転移温度に対して大きな値を示す。しかし、フッ素を置換した $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ と比べて 3 倍ほど抑制され、上部臨界磁場の異方性も小さくなった。

2. ホールドープ型超伝導体の探索

またこれまで報告のないホールドープ型の超伝導体の発見を試みた。これまでホール型の超伝導の報告がないのは圧力が不足していると考え、 La^{3+} に Sr^{2+} をドープした $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OBiS}_2$ に静水圧を印加して超伝導化を目指した。

静水圧を印加すると電気抵抗率はわずかな圧力で大幅に減少した。しかし、 2.5 GPa までの測定では金属化までは至らず、現状では 3 K までの測定において超伝導は発現していない。

3. $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ の圧力効果

我々は、圧力印加によって最も高い T_c を示す LaOBiS_2 に Ce をドープした $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ に対して圧力印加を行い、より高い超伝導を示す物質の発見を目指して研究を行なった。電気抵抗率の温度依存性は Ce の置換によって減少した。 3.0 K までの測定では超伝導転移は観測されなかった。

圧力を印加すると電気抵抗率は急激に減少し、 6.0 K において超伝導転移が観測された。この値はフッ素ドープをした $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ に比べて 4.0 K ほど低く、価数陽動を示す物質を用いてキャリアドープした超伝導体では圧力印加による T_c の上昇は抑えられているように見える。しかし T_c の上昇率で見ると $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ と同様に約 4 倍上昇している。この結果より、 T_c の上昇はキャリアの方法よりも、その常圧下における転移温度に依存する可能性があることがわかった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

投稿論文

1. “Hydrostatic Pressure Effect in Non-doping LaOBiS₂ and Hole-doping La_{1-x}Sr_xOBiS₂”, K. Kondo, M. Matsumoto, N. Kase, J. Gouchi, Y. Uwatoko, and N. Miyakawa, to be published in JPS Conf. Prof.
2. “Superconductivity of electron-doped NdOBiS₂ by substitution of the mixed valence Ce ions”, N. Kase, M. Matsumoto, K. Kondo, J. Gouchi, Y. Uwatoko, T. Sakakibara, and N. Miyakawa, J. Phys. Soc. Jpn., 88, (2019) 103703.
3. “Probing the superconducting ground state of ZrIrSi: A mSR study”, K. Panda, A. Bhattacharyya, D. T. Adraja, N. Kase, P. K. Biswas, S. Saha, T. Das, M. Lees, and A. D. Hillier, Phys. Rev. B, 99, (2019) 174513.

ポスター発表

1. “Hydrostatic pressure effect in the hole and non-doping LaOBiS₂”, K. Kondo, M. Matsumoto, N. Kase, J. Gouchi, Y. Uwatoko, and N. Miyakawa, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES) 2019, Poster/Th-E-55, Okayama, 26th Sep. 2019
2. “Measurements of the thermoelectric characteristics of the BiS₂-layered compounds”, T. Tsuchiya, K. Tsuchihara, K. Kondo, N. Kase, and N. Miyakawa, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES) 2019, Poster/Th-E-54, Okayama, 26th Sep. 2019
3. “Superconductivity of NdOBiS₂ by Substitution of the Mixed Valence Ce³⁺/Ce⁴⁺”, N. Kase, M. Matsumoto, K. Kondo, J. Gouchi, Y. Uwatoko, T. Sakakibara, and N. Miyakawa, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES) 2019, Poster/We-A-33, Okayama, 25th Sep. 2019
4. “BiS₂系超伝導体 Nd_{1-x}Ce_xOBiS₂の超伝導特性と圧力効果” 加瀬 直樹、松本 雅也、近藤 克夫、郷地 順、上床 美也、榊原 俊郎、宮川 宣明、日本物理学会 2019 年秋季大会、**11aPS-90**、岐阜大学柳戸キャンパス、2019 年 9 月 11 日
5. “BiS₂系の価数揺動の特性を用いたキャリアドープによる熱輸送特性” 秋山 勇二、松本 雅也、近藤 克夫、山本 周亮、加瀬 直樹、宮川 宣明、日本物理学会 2019 年秋季大会、**11aPS-88**、岐阜大学柳戸キャンパス、2019 年 9 月 11 日
6. “BiS₂系化合物のホールドープ型の静水圧効果” 近藤 克夫、松本 雅也、加瀬 直樹、郷地 順、上床 美也、宮川 宣明、日本物理学会 2019 年秋季大会、**11aPS-91**、岐阜大学柳戸キャンパス、2019 年 9 月 11 日
7. “RO_{1-x}F_xBiS₂ (R = La, Ce, Pr, Nd)における熱電物性” 津原 康輝、土屋 壮宏、加瀬 直樹、宮川 宣明、日本物理学会 2019 年秋季大会、**11aPS-86**、岐阜大学柳戸キャンパス、2019 年 9 月 11 日
8. “BiS₂系層状化合物における圧力下ゼーベック係数測定” 土屋 壮弘、津原 康輝、近藤 克夫、加瀬 直樹、宮川 宣明、日本物理学会 2019 年秋季大会、**11aPS-87**、岐阜大学柳戸キャンパス、2019 年 9 月 11 日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

1 研究目的

我々は、 BiS_2 系超伝導体で観測される異常に大きな上部臨界磁場 H_{c2} を有する新たな超伝導体の発見を目指して研究を行った。

2 研究経過

BiS_2 系超伝導体では **F** を **O** に置換することで電子ドーピングし、超伝導化させることが一般的であるが、最近価数陽動を起こす物質(**Ce**, **Eu** など)を置換することでも超伝導化することが知られている。そこで我々は NdOBiS_2 に **Ce** を置換することで $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ という新しい超伝導体を発見することに成功した。

また高 T_c の超伝導体を見つけることでさらなる H_{c2} の向上を目指し、 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ に対して圧力下における電気抵抗率測定を行った。その結果、2 GPa 程度の圧力印加によって最大 6 K での超伝導転移を観測することに成功した。

これまでに報告のないホールドーピング型の超伝導体の発見を目指して $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OBiS}_2$ の合成と圧力効果の実験を行った。圧力印加の結果、金属化には成功したが 3 K までの測定において超伝導転移は発現しなかった。

3 研究結果

3.1 新超伝導体 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ の発見

図 1(a-d)に直流磁化率および電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化率および電気抵抗率から算出した超伝導転移温度(T_c)は最大で約 4.7 K 程度となった。直流磁化率で観測したマイスナー反磁性は非常に大きいことからバルクの超伝導が実現していると判断できる。マイスナー反磁性の値から算出した超伝導体積分率は 100%を大幅に超えているがこれは試料の形状効果が原因である。また Nd/Ce の磁気モーメントが存在したが磁気秩序は観測されず逆磁化率が直線的になることからキュリー常磁性が観測された。

単結晶育成は CsCl フラックス法を用いて行った。育成に成功した単結晶は約 $1.0 \times 1.0 \times 0.2$ mm 程度の大きさになった。CsCl フラックスの除去は純水を用いた。育成した結晶の評価は XRD による回折ピークパターンの解析と XRF による組成分析によって行った。育成した結晶の組成比はほぼ仕込み値通りであった。また $x = 0.1$ の試料は合成できていない。これは NdOBiS_2 が現状では育成不可能なため置換量が少ない結晶も同様に育成できないのだと考えられる。

格子定数は単結晶を用いたため c 軸長のみを測定したが、**Ce** の値を増やすにつれて減少した。ランタノイド収縮を考えると Nd^{3+} よりも Ce^{3+} の方が大きいいため格子定数の変化と矛盾する。しかし Ce^{4+} は Nd^{3+} よりも小さいため、**Ce** の価数は単純な 3 価ではなく Ce^{3+} と Ce^{4+} の混合価数であることが推測できる。この結果は次に示す電気抵抗率の結果と一致する。

図 2(e-f)に電気抵抗率の温度依存性を示す。**Ce** の全置換物質である CeOBiS_2 では 150 K 付近から急激な電気抵抗率の上昇が見られた。この振る舞いは半導体的ではなく、また **Ce** 化合物に特徴的な近藤効果的な振る舞いとも異なる。この上昇は **Ce** 置換量を減らすにつれて抑制されたため、**Ce** がこの現象に起因していると考えられる。この起源は定かではないが **Ce** が関連しているため結晶場効果などの議論も必要である。置換量が最も少ない $x = 0.2$ に関しては電気抵抗率が最も小さくなり、金属的な振る舞いを示した。

5 K における電気抵抗率は **Ce** の置換量の増加に伴い上昇する振る舞いが見られたが、**Ce** 置換

によってキャリアが注入されているならば抵抗率は減少するはずである。これを理解するためには Ce^{3+} と Ce^{4+} の割合は置換によって一定ではなく、置換量によって価数の割合が異なると仮定する必要がある。置換量が少ないときは Ce^{4+} が多く置換量に伴い減少していくと考えられる。金属や半導体の場合はゼーベック係数 S の値はキャリアに反比例するため、キャリア量を定性的に調べるため室温でのゼーベック係数の測定を行った。 S の値は x の置換量に伴い上昇した。この振る舞いは電気抵抗率の値と一致しているため、電気抵抗率の変化はキャリア量に依存していることが分かる。以上の結果より、この物質の Ce の価数は一定ではなく、置換量によって異なることが分かった。

図 2(c-d)に示すように、新超伝導体の上部臨界磁場 H_{c2} を磁場中における電気抵抗率測定から決定した。測定は東京大学物性研究所の上床研究室のPPMSを使用して行った。 T_c の定義は電気抵抗率の落ちの50%として決めた。また誤差棒はそれぞれ抵抗の落ちの95%と5%を表している。 H_{c2} の値は弱結合におけるBCS型超伝導体で予想される理論曲線(Werthamer-Helfand-Hohenberg理論)に比べて大幅に上昇している。

それぞれの H_{c2} の値は $\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{OBiS}_2$ で ~ 0.34 T ($H \parallel c$)、 ~ 12 T ($H \parallel ab$)となり、 $\text{Nd}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ は ~ 0.78 T ($H \parallel c$)、 ~ 35 T ($H \parallel ab$)となった。 H_{c2} の値は弱結合におけるパウリリミットの値($H_{c2} \sim 1.83T_c$ テスラ)を超えており、 $T_c = 4.5$ Kの超伝導体としては非常に高い値を有している。特に面内方向は大幅に H_{c2} が増大している。しかし、Fドープでは35 Tもの値が観測されており、これと比べてCeドープの H_{c2} の値は3倍ほど小さくなった。 H_{c2} の異方性も35程度となり非常に大きな異方性を示すが、これもFドープの45には届かない。この理由は定かではないが、Ceドープの場合は c 軸長が x の値とともに変化しているため、伝導層の2次元性が弱まっている可能性があり、これが H_{c2} の減少の一因となっていることが考えられる。これについては c 軸方向の電気抵抗率を測定することである程度解決できると考えている。現状では H_{c2} の値は2 Kまでの温度範囲でしか測定できていないため今後より低温・強磁場下で測定を行い、より正確な値を算出する必要がある。

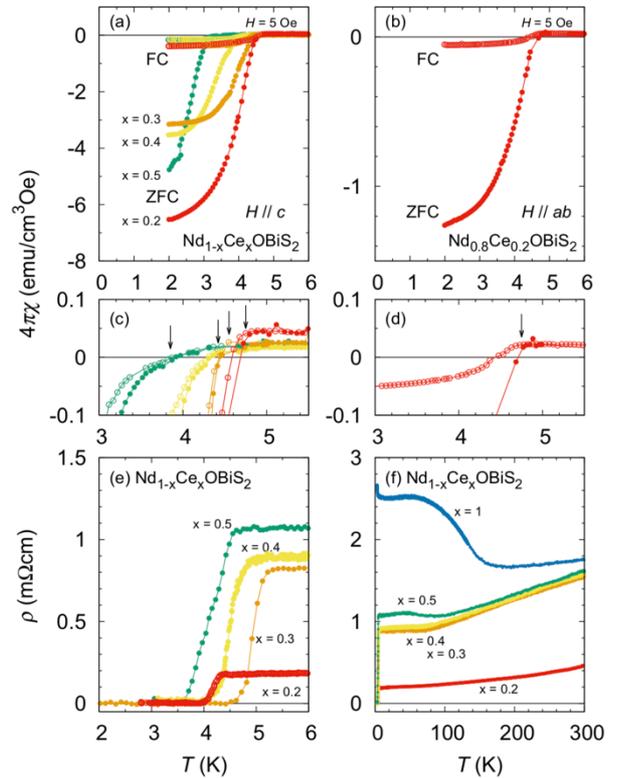


図 1, (a-d) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ の直流直率の温度依存性。(e-f) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ の直流電気抵抗率の温度依存性

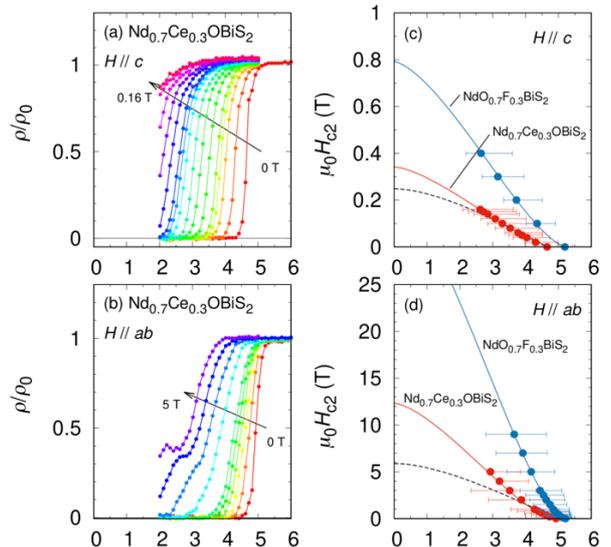


図 2, (a-b) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{OBiS}_2$ の磁場中電気抵抗率の温度依存性。(c-d) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{OBiS}_2$ および $\text{Nd}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の上部臨界磁場の温度依存性

3.2 ホールドープ型超伝導体の探索

またこれまで報告のないホールドープ型の超伝導体の発見を試みた。これまでホール型の超伝導の報告がないのは圧力が不足していると考え、 La^{3+} に Sr^{2+} をドープした $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OBiS}_2$ に静水圧を印加して超伝導化を目指した。

作成した試料は多結晶試料であり単結晶試料の育成には成功しなかった。 Sr ドープした場合は過去の報告と同様に電気抵抗率は上昇し、キャリア注入が出来ていないように思われる。ゼーベック係数を測定した結果、 Sr の量とともに値が上昇したため、この観点からも Sr によってキャリアは注入されていないと考えられる。

静水圧を印加すると電気抵抗率はわずかな圧力で大幅に減少した。しかし、**2.5 GPa** までの測定では金属化までは至らず、現状では**3 K** までの測定において超伝導は発現していない。

さらにノンドープ型である LaOBiS_2Se の研究を行った。この物質は元素置換のないノンドープ物質でありながら比較的低い電気抵抗率($\rho \sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$)を示すため、圧力印加で超伝導化する可能性が十分ある。

測定に使用した試料は多結晶試料であり単結晶試料の育成には成功しなかった。圧力下における電気抵抗率を測定した結果、**2 GPa** までは減少し金属的な振る舞いを示したが、それ以上の圧力では値が上昇した。しかし、**8 GPa** では再び電気抵抗率が減少し始めたため、これ以上の圧力印加で超伝導が発現する可能性が期待できる。現状では**2 K** までの測定で超伝導転移は見られていない。

3.3 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ の圧力効果

我々は、より高い T_c を持てばより高い H_{c2} の発見に繋がると考え、圧力印加によって最も高い T_c を示す LaOBiS_2 に Ce をドープした $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiS}_2$ に対して圧力印加を行い、高い超伝導転移を目指して研究を行なった。

単結晶育成は CsCl フラックス法を用いて成功し、単結晶のサイズは**1.0×1.0×0.1 mm**程度の大きさになった。育成した結晶の評価はXRDによる回折ピークパターンの解析およびXRFを用いた組成分析を行った。その結果、ほぼ仕込み値通りに単結晶の育成ができていた。

電気抵抗率の温度依存性は Ce の置換によって減少した。**3.0 K** までの測定では超伝導転移は観測されなかった。圧力を印加すると電気抵抗率は急激に減少し、**1.62 GPa** 以上の圧力でハンプ構造を持つ振る舞いが抑制されて金属的な振る舞いを示した。さらに**6.0 K** において超伝導転移が観測された。この値はフッ素ドープをした $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ に比べて**4.0 K** ほど低く、価数陽動を示す物質を用いてキャリアドープした超伝導体では圧力印加による T_c の上昇は抑えられているように見える。しかし T_c の上昇率で見ると $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ と同様に約**4倍**上昇している。この結果より、 T_c の上昇はキャリアの方法よりも、その常圧下における転移温度に依存する可能性があることがわかった。

またキャリア量を見積もるためにゼーベック係数の測定を行った。ゼーベック係数の測定は自ら開発し、シーソーヒーティング法を用いて測定を行った。室温におけるゼーベック係数の値は Ce ドープに伴い絶対値が上昇した。この現象は電気抵抗率の振る舞いと逆であり、キャリア量を単純に議論できないが、過去の報告ではキャリア密度はゼーベック係数に依存している。今回の物質も同様にゼーベック係数とキャリア密度が関連していると仮定すると、 Ce^{3+} と Ce^{4+} の割合は各物質において一定ではなく変化していると考えられる。

さらに興味深い結果として $x = 0.2$ の試料ではゼーベック係数の符号が反転する振る舞いが観測された。この符号反転は x の値が上昇するにつれて消失した。この符号反転の起源は不明であるが、 BiS_2 系物質を理解する上で新たな知見を与えると考えられる。