

■受領No.1299

超巨大上部臨界磁場を有する新超伝導体の開発

代表研究者

加瀬直樹

東京理科大学 理学部応用物理学科 助教



1. 研究目的

超伝導を特徴付ける三つの臨界点があり、それは転移温度(T_c)、臨界磁場(H_c)、臨界電流(J_c)である。この中で J_c は不純物添加などで大幅に向上させることが出来るが、このような方法では T_c 、 H_c の大幅な上昇は見込めない。つまり応用化に適した大きな T_c 、 H_c を有する超伝導体を作成するには真新しい超伝導体を発見することが不可欠である。

我々は、硫化ビスマス化合物 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の超伝導が本質(バルク)であることを超精密比熱測定から明らかにする過程で上部臨界磁場を決定した。その結果極めて大きな上部臨界磁場をもち、超伝導転移温度(T_c)に対する上部臨界磁場 $H_{c2}(0)$ の値 $H_{c2}(0)/T_c$ が20を越える可能性を示すことを発見した。

本研究では、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の周辺物質における物質開発を行うことで新たな超伝導体を発見し、さらなる $H_{c2}(0)/T_c$ の向上を目指す。フッ素置換による電子ドーピング以外の様々なキャリアドーピングを試みることで新規超伝導体の開発を行う。さらにそれがバルク(本質)の超伝導として存在することを精密比熱測定から明らかにする。

2. 研究概要

2.1 物質合成

2.1.1 遷移金属ドーピング

上部臨界磁場が大きな新しい超伝導体を発見するために、キャリアドーピングの手法を変更し新

物質開発を行った。この系では通常行われているフッ素(F+)の酸素サイトへの置換ではなく、遷移金属(Ti^{4+})の希土類サイトへの置換でもキャリアがドーピングされることが知られている。そこでキャリアを4価の遷移金属に変更することで新しい超伝導体の開発を行った。しかし、遷移金属によるキャリアドーピングは過去の報告とは異なり、2Kまでの測定で超伝導転移を確認することができなかった。 BiS_2 系化合物ではバルク超伝導の発現にはキャリアドーピングだけでなく、適度な圧力が必要であることが知られている。そのため、遷移金属置換した物質にさらにSe置換を行うことで超伝導化を試みた。しかし、大幅な電気抵抗率の減少は見られたが2Kまでの測定では超伝導化には至らなかった(図1)。

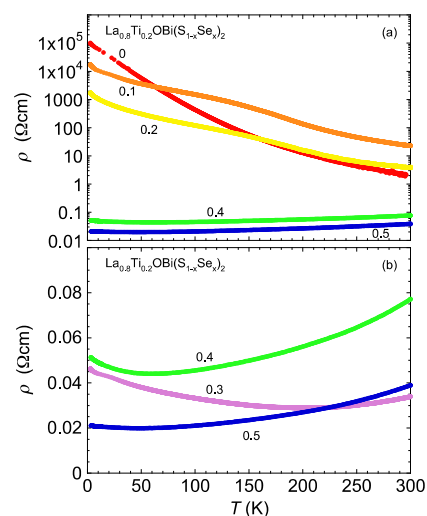


図1. $\text{La}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{OBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の電気抵抗率の温度依存性

この物質では熱電効果に関する実験も行い、その結果については2018年7月にICM2018 (サンフランシスコ)において発表を行い、国際学会議事録として投稿中である。

2.1.2 価数揺動物質置換

セリウムは3価もしくは4価を取ることが知られており、CeOBiS₂のセリウムの価数は完全な3価ではなくわずかに4価にずれている。このわずかなずれによってキャリアが供給され、超伝導が発現することが知られている。我々はこの特性を利用して新超伝導体の開発を行った。その結果、3.5Kにおいて超伝導転移する物質を発見することに成功した(図2)。しかし現状ではバルクではなく超伝導体積分率の小さいフィラメンタリな超伝導である可能性が高い。作成した試料には僅かな不純物が混在しているためどの相が超伝導を出しているのかを検証し、体積分率の上昇を試みている段階である。キャリア置換の手法を変更することで上部臨界磁場がどのように変化するかは明確ではない。そのため、この手法によるキャリアドーピングによって上部臨界磁場がどのように変化するかを、単結晶を育成することで今後明らかにしていきたい。

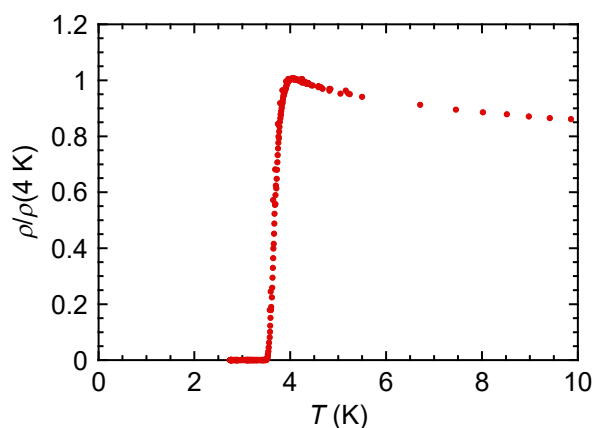


図2. Ce置換によってキャリアドーピングした超伝導体の電気抵抗率の温度依存性

2.1.3 ホールドープ

BiS₂系化合物では電子ドーピングによる超伝導が知られているがホールドーピング型は報告がない。そこで、遷移金属置換の場合と同様に、SrによるキャリアドーピングだけでなくSe置換による化学圧力印加による超伝導化を試みた。その結果、温度降下に伴い電気抵抗率が減少する振る舞いが見られ、ある程度の金属化には成功したものの3Kまでの測定において超伝導転移は見られなかった。

2.2 圧力下物性

BiS₂系化合物は1 GPa程度の静水圧によって、超伝導物性が大きく変化することが知られている。ブロック層であるLaO層によりイオン半径の小さい元素を置換することで超伝導温度が大きく変化する。一方で、伝導層にSeを置換した場合の転移温度の変化は明らかではなかった。そこで伝導層へSe置換した物質の圧力下の振る舞いを調べるためにピストンシリンダーセルを用いて圧力下物性を調べた。

圧力を印加した際、Se置換に伴い転移に必要な圧力の値は増大したが、圧力誘起超伝導相の転移温度は減少した。これは希土類元素を置換した物質に圧力を印加した場合と同様の振る舞いである。異なる点は転移の圧力幅が非常にブロードになることであり、これはSe置換による結晶不均一性が原因ではないかと考えられる。この成果については、現在論文を投稿準備中である。また圧力下における上部臨界磁場の振る舞いがどうなるかは全く知られておらず、今後に行う研究課題の一つである。

2.3 高磁場測定

これまでの研究において、LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂へのSe置換によってH_{c2}が上昇することを明らかにしたが、この系で最大の転移温度をもつLaO_{0.5}F_{0.5}BiSSeが最も大きい訳ではないため、どの置換量で上部臨界磁場が最大になるかを調べた。またH_{c2}には大き

な異方性があるため、磁場の方向制御は可能な限り正確に面内方向に印加して値を算出した。超伝導転移温度はSe置換に伴い上昇し H_{c2} も徐々に上昇した。そして、 $x = 0.3$ 付近の物質で最も大きくなり、それ以上の置換量では減少していくことが判明した。この起源については未解明である。

3. 発表(研究成果の発表)

3.1 学会発表

- (1) BiS₂系超伝導体LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(S,Se)₂化合物の圧力効果
近藤 克夫、渡邊 重文、加瀬 直樹、宮川 宣明
日本物理学会第73回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2018年3月22日
- (2) LaOBiS₂化合物の遷移金属ドーブによる超伝導化と熱電物性
加瀬 直樹、渡邊 重文、近藤 克夫、小池 真生、宮川 宣明
日本物理学会第73回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2018年3月22日
- (3) LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(S_{1-x}Se_x)₂系の化合物の熱及び輸送特性
近藤 克夫、渡邊 重文、加瀬 直樹、宮川 宣明
日本物理学会2017年秋季大会, 岩手大学上田キャンパス, 2017年9月23日
- (4) La_{1-x}Tr_xOBiS₂ ($Tr =$ 遷移金属)の熱物性
加瀬 直樹、近藤 克夫、渡邊 重文、宮川 宣明
日本物理学会2017年秋季大会, 岩手大学上田キャンパス, 2017年9月23日