

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26887049

研究課題名(和文)クロム化合物をターゲットとした新超伝導体探索

研究課題名(英文)Search for new superconducting chromium compounds

研究代表者

石田 茂之(Ishida, Shigeyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究員

研究者番号：90738064

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、クロム化合物を中心とした層状結晶構造を有する物質群をターゲットに新超伝導体探索を行った。クロム化合物 $KxCrSe_2$  ( $x = 0, 0.5$ )に着目し、キャリアドーピングおよび圧力印加による超伝導化を試みた。常圧で絶縁体的な $K0.5CrSe_2$ は圧力印加により電気抵抗は小さくなるが、10GPa以下では金属化しないことがわかった。また、超伝導化には至らないものの、 $CrSe_2$ にLiインターカレーションによるキャリアドーピングが可能であることを見出した。加えて、層状構造を持つ超伝導体 $ZrP_2-xSex$ について詳細な物性測定および電子状態計算を行い、超伝導機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We searched for new superconductors with layered crystal structures, especially, chromium compounds. We focused on  $KxCrSe_2$  ( $x = 0$  and  $0.5$ ) and applied carrier doping and high pressure in order to induce superconductivity. We found that  $KxCrSe_2$  is insulating at ambient pressure. The resistivity decreases with pressure but it does not show metallic behavior up to 10 GPa. We also found that Li intercalation provides carrier to  $CrSe_2$ , while it does not show superconductivity. In addition, we performed physical property measurements and electronic structure calculations on layered superconductor  $ZrP_2-xSex$  and revealed the mechanism of superconductivity.

研究分野：超伝導

キーワード：新超伝導体探索 クロム化合物 ドーピング 圧力効果

1. 研究開始当初の背景

① 2008年の鉄系超伝導体の発見により、銅酸化物超伝導体以外でも高温超伝導が発見することが示された。また、Fe等の遷移金属磁性元素を含む化合物が超伝導体の有力候補であるという指針を与えた。超伝導体探索の対象は大きく拡張され、第三の高温超伝導体の発見が期待されていた。

② 元素の選択にあたっては、強い電子相関が期待される3d遷移金属が有望である。中でも、CrやMnは非常に磁性との親和性が強い。従来ならばこれらの元素は超伝導体探索の対象から外されるが、視点を変えれば、残されたフロンティアと期待された。

③ 銅酸化物や鉄系化合物をはじめとした非従来型超伝導体の多くは層状の結晶構造を有する。これは、二次元的な電子状態が揺らぎを増強することと関連している。この経験則に基づき、層状化合物が有望であると考えられた。

④ 探索対象元素や結晶構造の選択肢に加え、物質合成手法について、高压合成法を導入することで従来の合成条件を越えた領域まで探索の範囲を広げることができると期待された。

2. 研究の目的

① 遷移金属磁性元素のうち主にCrに着目し、層状化合物を想定した物質探索を行い、新超伝導体を発見することが第一の目的であった。

② 新物質について、超伝導体であればその超伝導機構や応用ポテンシャルの評価、超伝導体でない場合は磁性材料や熱電材料としての可能性の評価など、物性を明らかにすることが第二の目的であった。

3. 研究の方法

① 新しい元素の組合せや既存物質の類縁物質を抽出し、高压合成法を活用して物質合成を行った。

② 合成した物質について、磁化測定により超伝導の有無を判別した。また、X線回折測定およびエネルギー分散型X線分光測定により、合成した物質を特定した。

③ 合成した物質について、磁化、電気抵抗、ホール効果、比熱といった基礎物性を明らかにした。

④ 合成した物質に対する電子状態計算を行い、実験結果との整合性を評価した。また得られた結果を次の物質設計の指針とした。

⑤ 元素置換(キャリアドーピング)や圧力

印加による超伝導発現の有無を調べた。

4. 研究成果

① 層状クロム化合物  $K_xCrSe_2$  に着目した。これは既知物質であるが、低温物性の報告がなく、探索の余地がある。本研究では、セルフフラックス法を適用することで、大型の  $K_xCrSe_2$  単結晶の合成方法を確立した。組成分析により、 $x = 0.5$  程度であることが分かった。合成した  $K_{0.5}CrSe_2$  単結晶の電気抵抗測定を行い、絶縁体的な振る舞いを示すことを明らかにした。

②  $K_xCrSe_2$  の圧力印加超伝導の有無を調べるため、圧力下での電気抵抗測定を行った。測定結果を図1に示す。常圧では、80 K 近傍に異常が見られる。5 GPa までは、圧力の印加とともに電気抵抗が小さくなる。また、80 K に見られた異常も抑制されている。しかしさらに圧力を印加すると、再び電気抵抗が大きくなるという結果が得られた。圧力の印加によって、何らかの相転移が起こった可能性が示唆される。

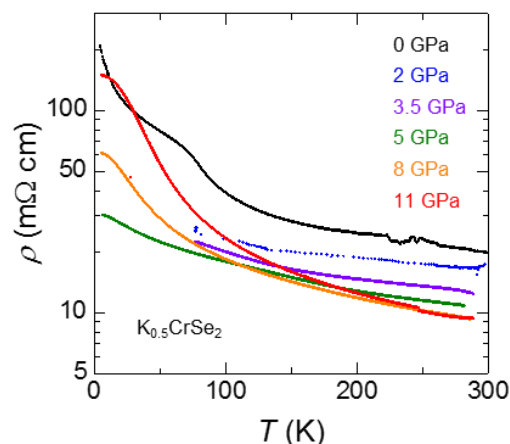


図1  $K_{0.5}CrSe_2$  の圧力下電気抵抗

③  $K_xCrSe_2$  は、ヨウ素を溶かしたエタノール溶液中で80℃程度に加熱することでKがデインターカレーションされる。この方法により、 $CrSe_2$  単結晶を得た。電気抵抗測定の結果を図2に示した。 $CrSe_2$  の電気抵抗には複数の異常が見られる。180 K 近傍での相転移は昇温プロセスと降温プロセスでヒステリシスが見られ、一次相転移であることが示唆される。これは、構造相転移に対応している。また、電化秩序を起こすとも報告されている。ただし、図2に示すように、電気抵抗の振舞いは試料の詳細に依存することが明らかになった。結晶性の違いや、層間にKが残っていることが原因であると推測される。

$CrSe_2$  のこれらの秩序を抑制すれば超伝導化すると期待できるので、キャリアドーピングを試みた。本研究では、キャリアドーピングの方法としては、Li インターカレーションを用いた。ここで、K と Li はともにアルカリ

金属元素であり、K をデインターカレーションして Li を入れることは一見、キャリア数を元の状態に戻すだけのように思われる。しかし、K と Li はイオン半径が大きく異なり、大きな K が層間にある状態は結晶構造にひずみが生じている。一方で Li は小さく、結晶構造をゆがめることなく容易に層間に入る。キャリア制御の観点からは Li インターカレーションの方が適している。Li インターカレーションは電気化学的方法で行った。実験結果からは Li が試料内に入っていると考えられるが、Li インターカレーション前後の磁化測定の結果からは、2 K 以上では超伝導転移は観測されなかった。今後、圧力印加による超伝導化が可能であるかを調べる必要がある。

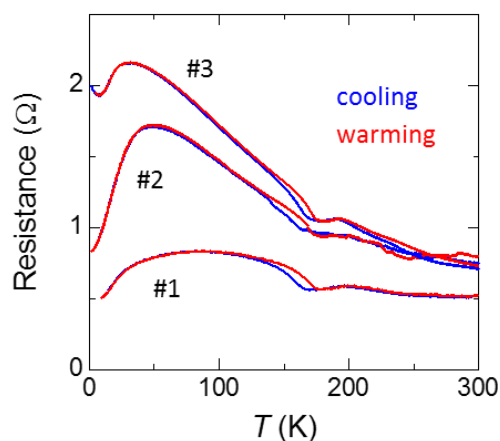


図2 CrSe<sub>2</sub>の電気抵抗

④ 層状結晶構造を持つ ZrP<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> 超伝導体について詳細な物性測定を行った。この物質は鉄系超伝導体 LiFeAs と同じ PbFCl 型の結晶構造を持つ。また、Se 置換量  $x$  によって超伝導転移温度  $T_c$  が変化するという特徴を持つ。

電気抵抗測定の結果を図2に示す。その温度依存性は電子・格子相互作用により決定されている (図の破線は Bloch-Grüneisen の式によるフィッティング)。また、Se 置換量  $x$  に伴い残留抵抗が増大している。 $x$  が 0.3 から 0.7 の範囲では  $T_c$  が上昇することから、不純物効果の小さい s 波超伝導対称性が示唆される。

ホール効果測定からは、ホール係数の符号が負であることから主キャリアは電子であることが明らかになった。また Se 置換とともに電子数が増える結果を得た。これは P<sup>3-</sup> を Se<sup>2-</sup> で置換すると電子がドーピングされるという予測と一致する。

比熱測定によって、Se 置換とともに状態密度が増大することが明らかになった。これは、 $x$  が 0.3 から 0.7 の範囲で  $T_c$  が上昇することを説明する結果である。しかし、 $x = 0.8$  と 0.9 では状態密度は増大するが  $T_c$  は下がっている。この要因として、結晶構造の不安定性やマルチバンドの効果が挙げられる。

電子状態計算の結果によると、状態密度に最も寄与しているのは Zr である。実験から見積もられた状態密度と定量的に良く合うことが分かった。また、主キャリアが電子であると予想され、実験結果と一致している。さらに、この物質がマルチバンド系であることも示された。超伝導発現に重要なバンドとそうでないバンドに分かれている可能性があり、全バンドの合計の状態密度と  $T_c$  との相関が  $x = 0.8$  と 0.9 では成り立たないことを説明することができる。

上記の結果をまとめると、ZrP<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> は弱結合 BCS 超伝導機構により超伝導発現する物質であると結論付けられた。本物質は、ZrP<sub>2</sub> に Se を置換することで異なる結晶構造が安定化し、超伝導を発現するユニークな物質である。これは、新超伝導体探索を行う上で重要な指針となる成果である。

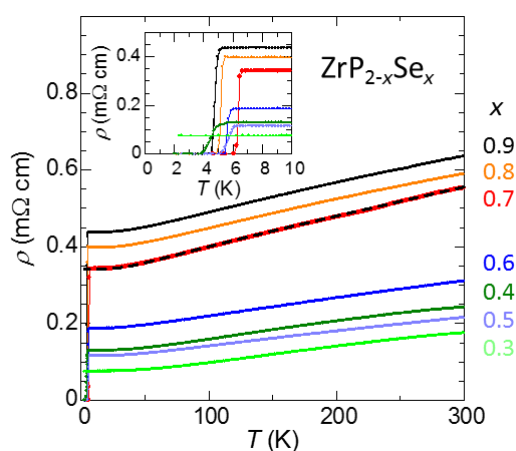


図2 ZrP<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>の電気抵抗

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① Shigeyuki Ishida, Hiroshi Fujihisa, Izumi Hase, Yousuke Yanagi, Kenji Kawashima, Kunihiro Oka, Yoshito Gotoh, Yoshiyuki Yoshida, Akira Iyo, Hiroshi Eisaki and Hijiri Kito,

“Superconductivity in layered ZrP<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> with PbFCl-type structure”,  
Supercond. Sci. Technol. **29** (2016) 0554004  
(査読有)

DOI:10.1088/0953-2048/29/5/055004

[学会発表] (計2件)

① Shigeyuki Ishida,  
“New superconductors with layered crystal structures: Ba-Ir-Ge and A-P-X (A = Zr, Hf; X = S, Se) ternary compounds”,  
Study of Matter at Extreme Conditions (SMEC2015), Florida, USA, March 2015. (招待講演)

② 石田茂之, 藤久裕司, 長谷泉, 柳陽介, 岡邦宏, 後藤義人, 吉田良行, 伊豫彰, 永崎洋, 鬼頭聖,  
“PbFCI 型構造を持つ超伝導体  $ZrP_{2-x}Se_x$  の物性”,  
日本物理学会 2015 年秋季大会, 16pCD-5 (関西大学, 2015 年 9 月)

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石田 茂之 (ISHIDA, Shigeyuki)  
産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究員  
研究者番号: 90738064

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし