

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25707031

研究課題名(和文) BiS₂伝導層を有する層状超化合物における超伝導機構解明と新奇機能の創出研究課題名(英文) Studies on superconducting properties and mechanisms of BiS₂-based compounds and exploration of new functionality in related materials

研究代表者

水口 佳一 (Mizuguchi, Yoshikazu)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：50609865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,100,000円

研究成果の概要(和文)：BiCh₂系(Chはカルコゲン)超伝導体における超伝導発現機構解明を目指し、RE(O,F)BiCh₂型(REは希土類)について詳細に研究したところ、超伝導発現および転移温度(T_c)の上昇には、電気伝導を担うBiCh₂伝導面内の化学圧力を十分に上昇させることが重要であることがわかった。REOBiCh₂型構造を持つ様々な新超伝導物質を開発するとともに、SbS₂層から成る新層状物質やトポロジカル超伝導候補物質であるSn_{1-x}Ag_xTeも発見した。また、LaOBiS₂の性質に注目し、Se置換によりキャリア移動度を上昇させることで新しい熱電材料(無次元性能指数ZT = 0.36)の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：To clarify the superconducting properties and the mechanisms of superconductivity in the BiCh₂-based (Ch: chalcogen) compounds, we have studied the physical properties and crystal structure of RE(O,F)BiCh₂-type compounds. We revealed that the enhancement of in-plane chemical pressure should be essential for the induction of superconductivity and the increase of transition temperature (T_c) in the BiCh₂-based superconductors. New superconductors with a RE(O,F)BiCh₂-type structure, new materials with SbS₂-type layers, and a Sn_{1-x}Ag_xTe superconductor, which may be related to topological superconductivity, were discovered during this project. Furthermore, we have revealed that the Se-substituted LaOBiS₂-xSex can be a promising thermoelectric material. The enhancement of in-plane chemical pressure by Se substitution resulted in large electron mobility without degradation of Seebeck coefficient; the highest dimensionless figure-of-merit (ZT) was 0.36 in LaOBiS₂Se.

研究分野：固体物理学

 キーワード：BiCh₂系層状化合物 元素置換 超伝導機構 化学圧力 新超伝導体探索 トポロジカル超伝導候補物質
 新熱電材料 バンドエンジニアリング

1. 研究開始当初の背景

BiS₂系超伝導体は2012年に発見され[1]、銅酸化物系や鉄系の高温超伝導体と類似の層状構造を有するため、世界中で基礎物性研究が活発に行われている。一方で、超伝導発現機構は未解明であり、超伝導発現および超伝導特性と相関する物理パラメータの解明と、超伝導対称性の議論が求められていた。よって、本研究では特に結晶構造と超伝導特性の相関に着目し、超伝導の発現条件・転移温度の推移の議論を行った。

また、層状構造を有し、母物質が比較的狭いバンドギャップを持つ半導体であるBiS₂系層状化合物は、超伝導以外の機能性材料としての可能性を秘めている。特に、熱電変換材料としての新物質系を開拓できると考えた。本研究では、BiCh₂系層状化合物REOBiCh₂(ChはS, Seのカルコゲン)に着目し、キャリア濃度、キャリア移動度、結晶構造を変化させることで熱電性能の向上を目指した。

2. 研究の目的

本研究の主な目的は、(1) BiCh₂系超伝導の機構解明、(2) 新超伝導体の開発、(3) 熱電材料としての機能性開拓の三点である。より具体的には、(1)の超伝導機構解明において重要となる、超伝導発現および超伝導特性と相関する物理パラメータの特定のために、結晶構造と超伝導特性(常伝導特性)の相関を解明することを目指した。(2)に関して、これまでの超伝導発現手法(ブロック層の変化)とは異なる新たな視点を生むために、

3. 研究の方法

本研究では、(1) BiCh₂系超伝導の機構解明、(2) 新超伝導体の開発、(3) 熱電材料としての機能性開拓を目指し、キャリア濃度および結晶構造を系統的に変化させたBiCh₂系層状化合物の多結晶試料を合成した。

合成した試料の結晶構造解析には、実験室での粉末X線回折に加え、放射光を用いた粉末X線回折およびX線吸収分光を用いた。

低温での超伝導・常伝導特性評価にはSQUID磁束計による磁化率測定と4端子法による電気抵抗率測定および比熱測定を用いた。また、高温での物性評価には4端子法による電気抵抗率測定、ゼーベック効果測定およびレーザーフラッシュ法による熱伝導度評価を行った。また、ホール係数測定からキャリア濃度を見積もった。

4. 研究成果

(1) BiCh₂系超伝導の機構解明

BiCh₂系の超伝導機構解明に向けた研究として、特にRE(O,F)BiS₂系超伝導体を用いた研究を推進し、以下の成果をあげることができた。

第一に、La(O,F)BiS₂超伝導体の超伝導転移温度(T_c)が高圧の効果(高圧測定または高圧合成)により大幅に上昇することを解明した[2-4](図1)。また、高圧下でのT_cの上昇は構造相転移が関係していることを解明し、高T_c相は正方晶ではなく単斜晶で実現していることを解明した[4]。さらに、高圧合成した試料においては、常圧下においても局所構造がひずんでいることを見出し、強磁場測定においては3種類の異方的な上部臨海磁場(H_{c2})が見積もれることを示した[5]。BiCh₂系超伝導体が非常に高い超伝導異方性を持つことも示した。

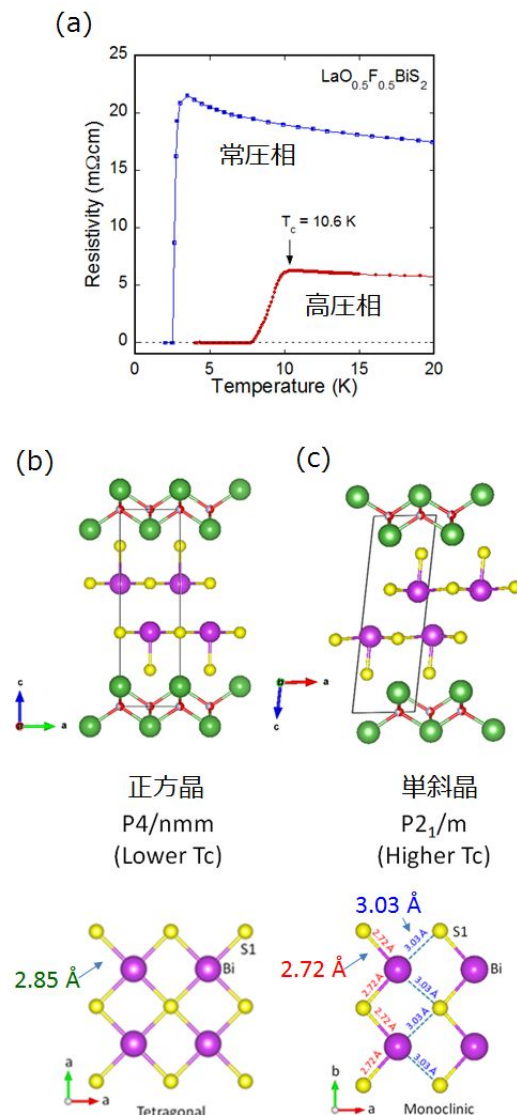


図 1. (a)LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ の常圧相と高圧相の電気抵抗率の温度依存性。(b)常圧相の結晶構造図。(c)高圧相の結晶構造図。結晶構造図の下端は BiS₂ 伝導面の結晶構造の抜粋を示す。

また、RE = Ce, Pr とした RE(O,F)BiS₂ においても高压の効果で超伝導特性が上昇することを高压合成実験から解明した[6,7]。

第二に、高压の効果により T_c が大幅に上昇することに着目し、同価数原子の元素置換による「化学圧力」の効果も検証した。RE(O,F)BiS₂系において、RE を様々なイオン半径の元素で固溶させることに成功し、RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm において系統的な結晶格子伸縮を制御することに成功し、バルク超伝導発現と T_c 上昇を観測した[8]。また、La(O,F)BiS₂ の S を Se で置換することでも化学圧力印加に成功し、T_c 上昇を観測した[9]。これらの化学圧力制御系の結晶構造を放射光 X 線回折および X 線吸収分光により評価した結果、超伝導発現および T_c 上昇には BiCh 面内の化学圧力の上昇により Bi と Ch の軌道混成が増強されることが重要であることがわかった[10]。図 2a に示す通り、元素置換により面内化学圧力が十分に印加されたところでバルクな超伝導が発現する。図 2b に示す通り、T_c は面内化学圧力の上昇に伴い上昇

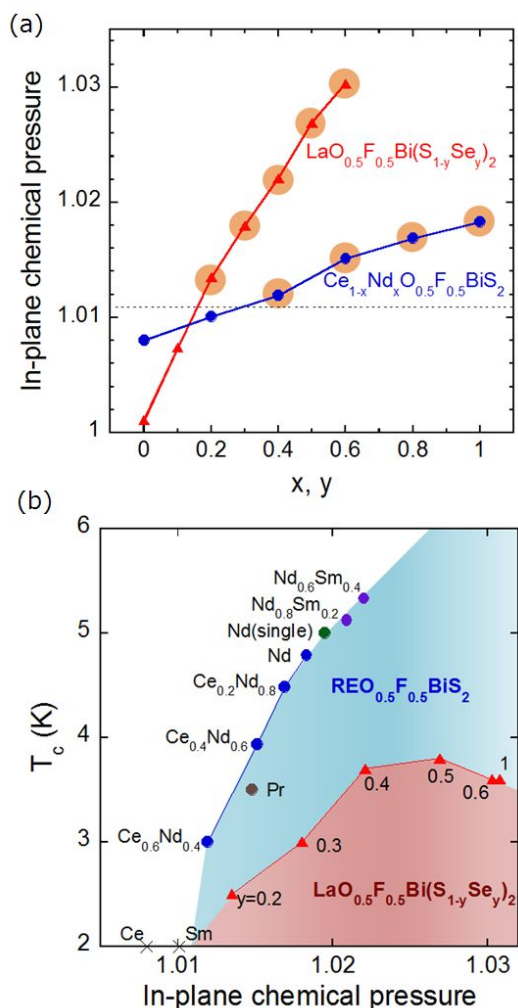


図 2. (a) 二つの化学圧力制御系 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ と $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$) の面内化学圧力の元素置換量依存性。図中のデータ点のうちオレンジの円でハイライト下試料がバルク超伝導状態を示した。(b) T_c の面内化学圧力依存性。

することを示した。また、化学圧力の上昇とともに BiCh 面内の局所的な disorder が減少し、面内 disorder と超伝導が相関することを見出した[11]

最後に、超伝導対称性に関する最終的な結論は出ていないが、本研究に関連して μSR 実験から異方的な s 波超伝導の性質を見出した[12]。この結果は最新の熱伝導度測定結果[13]とも矛盾せず、現時点では、異方的 s 波超伝導が有力な対称性である。

(2) 新超伝導体の開発

本研究において、(1) の化学圧力制御系として RE(O,F)BiS₂ および $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の合成に成功したのに加え、 $\text{Ce}(\text{O},\text{F})\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ や $\text{Nd}(\text{O},\text{F})\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ といった超伝導体も合成した[14]。また、超伝導化には至らなかったが、SbS₂ 層を有する REOSbS₂ 系層状化合物の合成にも成功した。

また、BiCh₂ 系層状化合物は NaCl 型由来の層状構造であり、本研究では NaCl 型物質の開発も行った。その結果、SnTe に Ag を高濃度ドーピングした $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の高压合成に成功し、 $x \sim 0.2$ において T_c = 2.4 K の超伝導を発見した[15]。SnTe はトポロジカル結晶絶縁体であり、これまでに In 置換で超伝導が報告されていた。高压合成により実現した Ag 置換による超伝導発現は、新しいトポロジカル超伝導体候補物質の発見としても重要である。

(3) 熱電材料としての機能性開拓

本研究は BiS₂ 系超伝導発見を機に開始したが、超伝導に関する研究を推進するとともに、層状構造を生かした新機能性材料の開拓をすることも目標にした。電子キャリアをドーピングしていない母物質 (例えば LaOBiS₂) は比較的狭いバンドギャップを持つ半導体であるため、RE サイト置換および Se 置換によるバンドエンジニアリングを行った。その結果、LaOBiS₂ において S を Se で置換した場合に熱電特性が上昇することを見出した。緻密化した LaOBiS₂ 試料の高温特性を評価したところ、450 K において無次元性能指数 ZT = 0.36 を達成した[16]。また、放射光を用いた結晶構造解析から Se 置換における Se は面内のカルコゲンサイトを選択占有することを見出した。これは、超伝導において議論した面内化学圧力の上昇につながる。また、ホール係数測定から Se 置換ではキャリア濃度は大きく変化せずにキャリア移動度が大幅に上昇することを解明した。他の BiCh₂ 系物質と比較することで、低いキャリア濃度が大きなゼーベック係数 (絶対値) を発現させることもわかった。よって、BiCh₂ 系層状化合物においては低いキャリア濃度を実現しつつ、高いキャリア移動度を生み出すことが重要であり、層状構造を生かした結晶構造制御がそのカギを握る。

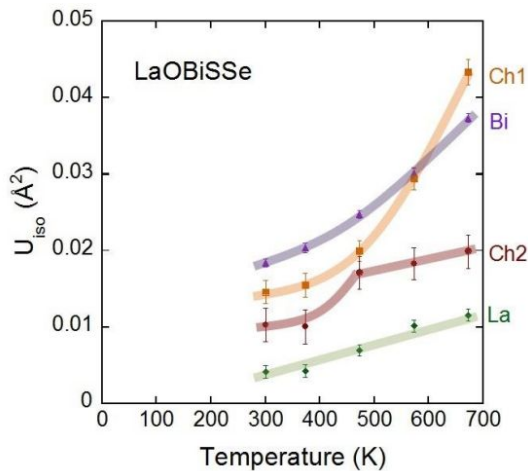


図 3. LaOBiSSe における各原子サイトの等方的温度因子の温度依存性。

LaOBiSSe 系の特徴の一つは、ガラス並みに低い格子熱伝導度である。その起源を探るために高温での結晶構造解析を行った。図 3 に LaOBiSSe の等方的温度因子の温度依存性を示す。La サイト以外は非常に大きな値をとり、特に面内 Bi および面内 Ch1 サイトが大きい。また、0 ケルビンに温度依存性カーブを外挿すると明らかに有限の値をとる。これはラットリングによる低熱伝導が実現するカゴ状物質と類似のふるまいであり、面内のラットリングのような現象が低熱伝導度寄与していることを示唆した。また、異方的リートベルト解析から、面内の Bi は c 軸方向に大振幅振動しており、面内の Ch1 は高温においてのみ大振幅振動をしており、低温では局所構造乱れの影響を顕著に示すことを提案した。

今後、本研究で得られた電子状態および結晶構造・局所構造の特徴を踏まえ、BiCh₂ 系およびその関連物質系における新熱電材料開発を推進する。

[引用文献]

1. Y. Mizuguchi, "Review of superconductivity in BiS₂-based layered materials", J. Phys. Chem. Solids, 84 (2015) 34. (BiS₂ 系に関するレビュー論文として)
2. Y. Mizuguchi et al., "Stabilization of high-T_c phase of BiS₂-based superconductor LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ using high-pressure synthesis", J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 053704.
3. K. Deguchi et al., "Evolution of superconductivity in LaO_{1-x}F_xBiS₂ prepared by high pressure technique", EPL 101 (2013) 17004.
4. T. Tomita et al., "Pressure-induced Enhancement of Superconductivity in BiS₂-layered LaO_{1-x}F_xBiS₂", J. Phys. Soc.

- Jpn. 83 (2014) 063704.
5. Y. Mizuguchi et al., "Anisotropic upper critical field of BiS₂-based superconductor LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂", Phys. Rev. B 89 (2014) 174515.
6. J. Kajitani et al., "Increase in T_c and change of crystal structure by high-pressure annealing in BiS₂-based superconductor CeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂", J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 1129.
7. J. Kajitani et al., "Enhancement of T_c by uniaxial lattice contraction in BiS₂-based superconductor PrO_{0.5}F_{0.5}BiS₂", J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 065002.
8. J. Kajitani et al., "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", J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 044712.
9. T. Hiroi et al., "Evolution of superconductivity in BiS₂-based superconductor LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(S_{1-x}Se_x)₂", J. Phys. Soc. Jpn 84 (2015) 024723.
10. Y. Mizuguchi et al., "In-plane chemical pressure essential for superconductivity in BiCh₂-based (Ch: S, Se) layered structure", Sci. Rep. 5 (2015) 14968.
11. Y. Mizuguchi et al., "The effect of RE substitution in layered REO_{0.5}F_{0.5}BiS₂: chemical pressure, local disorder and superconductivity", Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 22090.
12. G. Lamura et al., "s-wave pairing in the optimally-doped LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ superconductor", Phys. Rev. B 88 (2013) 180509.
13. T. Yamashita et al., "Conventional s-wave superconductivity in BiS₂-based NdO_{0.71}F_{0.29}BiS₂ revealed by thermal transport measurements", arXiv:1601.03502.
14. Y. Mizuguchi, T. Hiroi, O. Miura, "Superconductivity phase diagram of Se-substituted CeO_{0.5}F_{0.5}Bi(S_{1-x}Se_x)₂", J. Phys.: Conf. Ser. 683 (2016) 012001.
15. Y. Mizuguchi, O. Miura, "High-Pressure Synthesis and Superconductivity of Ag-doped Topological Crystalline Insulator SnTe (Sn_{1-x}Ag_xTe with x = 0-0.5)", J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 053702.
16. A. Nishida et al., "High thermoelectric performance and low thermal conductivity of densified LaOBiSSe", Appl. Phys. Express 8 (2015) 111801.
17. Y. Mizuguchi et al., "Compositional and temperature evolution of crystal structure of new thermoelectric compound LaOBiS_{2-x}Se_x", J. Appl. Phys. 119 (2016) 155103.

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 43 件)

Y. Mizuguchi, O. Miura,
“High-Pressure Synthesis and
Superconductivity of Ag-doped Topological
Crystalline Insulator SnTe ($\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ with
 $x = 0-0.5$)”,
J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 053702(1-5).
査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.85.053702

Y. Mizuguchi, A. Miura, J. Kajitani, T. Hiroi,
O. Miura, K. Tadanaga, N. Kumada, E.
Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa,
“In-plane chemical pressure essential for
superconductivity in BiCh_2 -based (Ch: S,
Se) layered structure”,
Sci. Rep. 5 (2015) 14968(1-8).
査読有
DOI: 10.1038/srep14968

J. Kajitani, T. Hiroi, A. Omachi, O. Miura, Y.
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
 $\text{Nd}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{1-y}\text{F}_y\text{BiS}_2$ ”,
J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 044712(1-6).
査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.84.044712

A. Nishida, O. Miura, C. H. Lee, Y.
Mizuguchi,
“High thermoelectric performance and low
thermal conductivity of densified
 LaOBiSSe ”,
Appl. Phys. Express 8 (2015) 111801(1-3).
査読有
DOI: 10.7567/APEX.8.111801

[学会発表](計 28 件)

Y. Mizuguchi
“ Superconductivity in Bi-based layered
chalcogenides ” (招待講演)
Gordon Research Conference: Unconventional
Superconductivity , 2015 年 5 月 24 日 ~ 5 月 29
日 , 香港

Y. Mizuguchi

“ Evolution of superconductivity in
 REOBiS_2 -type compounds by tuning crystal
structure ” (招待講演)
SMEC2015 , 2015 年 3 月 8 日 ~ 3 月 15 日 , マ
イアミ (アメリカ)

Y. Mizuguchi

“ Superconductivity in layered bismuth
chalcogenides ” (招待講演)
SuperFox2014 , 2014 年 9 月 24 日 ~ 9 月 26 日 ,
ローマ (イタリア)

[産業財産権](計 1 件)

○出願状況(計 1 件)
名称: 層状ビスマスカルコゲナイド系熱電
変換材料
発明者: 水口佳一, 三浦大介, 神原陽一,
的場正憲, 後藤陽介
権利者: 首都大学東京
種類: 特許
番号: 特願 2014-181827
出願年月日: 26 年 9 月 8 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等
<http://www.comp.tmu.ac.jp/eeesuper/>

6. 研究組織

(1)研究代表者
水口 佳一 (MIZUGUCHI Yoshikazu)
首都大学東京・理工学研究科・助教
研究者番号: 50609865