

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2008 年

課題番号：19204036

研究課題名（和文） 層状窒化物超伝導体におけるキャリア数制御と  
電荷・スピンダイナミクス研究課題名（英文） Carrier density control and charge/spin dynamics in  
layered nitride superconductors

研究代表者 田口 康二郎（TAGUCHI YASUJIRO）

独立行政法人理化学研究所・交差相関物質研究チーム・チームリーダー

研究者番号：70301132

## 研究成果の概要：

金属原子と窒素原子が蜂の巣状に並び、さらにそれが層状に積み重なった構造を有する超伝導体において、電気伝導を担うキャリアの数や、蜂の巣格子面の面間隔を系統的に制御した一連の試料を作製し、超伝導転移温度やその他の物理的特性の、キャリア数に対する振る舞いを明らかにした。その結果、超伝導になるよりも高温では通常の金属とよく似た振る舞いを見せるが、その超伝導特性のうちのいくつかは、通常の超伝導体とは違った振る舞いを示すことがわかった。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	20,000,000	6,000,000	26,000,000
平成 20 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
年度			
年度			
年度			
総計	27,300,000	8,190,000	35,490,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：超低温・超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、この物質系  $\text{Li}_x\text{Zr}(\text{Hf})\text{NCl}$  は通常の超伝導体とはやや異なった、いくつかの性質を示すことが知られていた。例えば、電子比熱係数やパウリ磁化率が小さく、状態密度が大変小さいことがわかっていった。さらに、電子格子相互作用も強くないことが、複数の実験および理論計算から示唆されており、通常の電子格子相互作用のみを考慮した枠組

みではこの系の比較的高い超伝導転移温度を再現することは難しいと考えられていた。そのため、通常の電子格子相互作用に加えて、電荷またはスピンの揺らぎが超伝導を媒介し、超伝導転移温度を高めているのではないかとの提案がなされていた。しかしながら、この物質系は単相試料合成が困難であることや、空気中で不安定なため取扱が難しく、系統的な研究はあまりなされていなかった。

## 2. 研究の目的

上述のような背景のもと、本研究の目的は、キャリア数と面間距離を制御した一連の単相試料を合成し、その超伝導転移温度を決定して、この物質系の全体像を明らかにすることである。また、それらの試料に対して、電気抵抗率、光反射率、電子比熱、磁化率などのマクロな測定を行い、電子状態に関する知見を得て、超伝導発現の舞台の様子を明らかにすることを目指した。また、核磁気共鳴法により微視的な観点から超伝導対称性ならびに超伝導ギャップに関する情報を得て、超伝導発現機構を明らかにすることを目的とした。さらに、本物質系は非連結な2つのフェルミ面を有するという点において、昨年発見されたFeAs化合物における超伝導体と共通点を有している。そこで、両者の比較実験として、FeSeやAF<sub>2</sub>As<sub>2</sub>における核磁気共鳴実験も行った。

## 3. 研究の方法

実験に用いたZrNClおよびHfNClの粉末試料は全て、化学輸送法で作製した。これらの母物質にアルカリ金属をインターカレーションするのは、アルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。得られた試料は全て、SPRING-8, BL02-B2にて単相であることを確認し、またLiの量はICP発光分析により決定した。c軸配向したペレットをグローブボックス中で作製し、4端子をつけて、電気抵抗測定を行った。また、比熱測定はPPMSを、磁化率測定はMPMSを用いて行った。また、光反射率の測定は、グローブボックス中に2台の分光器を設置し、試料を大気に触れることなく行った。

核磁気共鳴実験では、窒素核のNMR実験を行うため磁場均一度が1ppm程度の高分解能NMR磁石を導入した。これに、温度が辺極低温クライオスタット、広帯域フーリエ変換NMR装置を組み合わせ、1ケルビンから300ケルビンまでの温度範囲で、NMRスペクトル、NMRシフト、NMRスピン格子緩和時間の測定を行った。観測対象はLi<sub>x</sub>ZrNClのx=0.08および0.20について、自然に存在する<sup>14</sup>N窒素核を同位体窒素核<sup>15</sup>Nに置換し物を用いた。

## 4. 研究成果

Li<sub>x</sub>ZrNCl系の面内の電気抵抗率測定によってc軸に磁場を印加した際の上臨界磁場を見積もった。低ドーピング域ではH<sub>c2</sub>=5 T程度であるが、ドーピングを増やすとともにH<sub>c2</sub>

は急速に減少し、1T程度になることがわかった。この上臨界磁場を現象論的な式を用いて解析したところ、キャリアの移動度はキャリア数にほぼよらず一定の値をとることが分かった。このような振る舞いは、変調ドーピングの半導体の系に見られる振る舞いと同様であり、この系のT<sub>c</sub>が比較的高い理由の一つはこの点にあるものと考えられる。すなわち、ドーパントが伝導層のZrN面から離れたところであって、伝導面を直接に乱していないことである。また、これらの実験から、電気抵抗率の真の値が推測され、これによるとペレットを用いて測られた値より2桁程度小さい値であると考えられる。

また、Zrの系において、電子格子相互作用がどの程度超伝導に効いているのかを明らかにする目的で、窒素の同位体効果を調べた。この時、個々の試料によって乱れの度合いが異なっている可能性があることから、<sup>14</sup>N, <sup>15</sup>Nの試料とも10個以上の試料を合成した。得られた試料はラマン散乱測定によって、格子振動の周波数を測定した。その結果、600cm<sup>-1</sup>付近の振動モード以外のモードはほとんど周波数に変化はなく、600cm<sup>-1</sup>付近の主に窒素の振動に関係する2つのモードのみが、<sup>15</sup>N置換によって3.3%程度のソフト化を示した。このことは、<sup>15</sup>N置換が確かに行われていることを示している。電子格子相互作用のみによって高い超伝導転移温度が実現していると仮定すると、高い周波数の窒素の振動モードを使っていることが考えられ、もしそうだとすれば転移温度も3.3%程度の低下が見られるはずであるが、現実には転移温度の低下は1%以下というわずかなものであった。このことは、超伝導にフォノン以外の揺らぎが寄与している可能性を示唆するものである。

また、単相試料作製がより困難とされていたHf系の試料合成に成功し、キャリア数に対する相図を確定した。Zr系に比べてx=0.15という高いキャリア濃度でT<sub>c</sub>=20Kの超伝導転移が出現し、それ以上の濃度ではキャリア数を変化させても、転移温度はほとんど変化しないことが明らかになった。また、有機分子をコインターカレーションして層間距離を広げると、T<sub>c</sub>が20Kから25Kへと増大することを見出した。このことはフェルミ面の形状、特に2次元性が、超伝導転移温度を決めるのに重要な役割を果たしていることを示唆している。

さらにこれらのZr系およびHf系の一連の試料に対して、光反射率の測定を行った。キャリアドーピングとともに明瞭なプラズマ端が現れ、キャリア濃度の増大とともにプラズマ周波数も増大することがわかった。さらに、プラズマ周波数の2乗をキャリア濃度に対してプロットすると、ほぼ直線関係にあり、自由電子モデルで成り立つ関係がこの物質

系で成り立っていることを意味している。このことは、この系の電子状態を考えるうえで、バンド計算を出発点として、リジッドバンド的に考えてよいことを意味しており、銅酸化物高温超伝導体やその他の強相関電子系の振る舞いとは対照的であることがわかった。しかしながら、バンド計算によれば、Zr系とHf系でキャリアの有効質量はほぼ同じであるとされているが、実験で観測された値はHf系がZr系に比べて1.7倍程度大きくなっている。このことの起源は未だ不明であるが、両者で観測される $T_c$ の違いはこのことに起因している可能性がある。

さらに、Zr系の試料に対して、電子比熱と磁化率の測定を行った。超伝導側からキャリア数を減少させて絶縁体に近づくと、電子比熱係数はわずかに減少するもののほぼ同じ大きさであり、状態密度はキャリア数にほとんど依存しないというバンド計算の結果と合致している。一方、 $T_c$ で規格化した超伝導ギャップ比はキャリア数の減少とともに、顕著な増大を見せ、ペアリング相互作用が強まっていることが明らかになった。このとき、スピン磁化率もキャリア数の減少とともに増大する振る舞いを示し、スピン揺らぎが発達している可能性を示している。この磁化率の振る舞いは、黒木によるモデル計算の結果とも合致するものである。さらに、磁場印加に伴う電子比熱係数の回復の早さが、キャリア数を増大させると急速に早くなることを見出され、高ドープ域では超伝導ギャップが異方的になっていることを示唆する。この結果は、下記のNMRの結果や、門野らのグループによる $\mu$ SRの結果とも一致するものである。

$^{15}\text{N}$ -NMRスペクトルの測定から、窒素核のシフトは主にケミカルシフトで決まっていることを明らかにし、非ドープZrNClとの比較から電子状態密度に関係したナイトシフトを見積もった。このナイトシフトが超伝導転移温度以下で減少することを明らかにし、超伝導状態はスピン1重項超伝導であることを明らかにした。また、窒素核のNMR緩和率測定から、高温では金属特有のコリン八則を観測し、電子相関が弱いことを明らかにした。超伝導状態については、通常のBCS超伝導体特有のコヒーレンスピークは観測されず、温度のべき乗則的な振る舞いを示した後、磁束格子の運動が関係したピークが観測された。これは、2次元的な超伝導の特徴を捉えた物であると言える。

$\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ 非磁気的な絶縁体状態から僅かなドープで超伝導を示すが、同じような層状構造をとるFe系では反強磁性状態から超伝導となり、相図は異なる。この違いを調べるために、類似の層状超伝導体であるFeSe、 $\text{AFe}_2\text{As}_2$ について、相補的な実験を行った。

FeSeにおいても、Se核のNMR緩和率はコヒーレンスピークを示さず、温度のべき乗則を示す。磁束格子の運動を反映した緩和率の異常は見られない。また、Fe系超伝導では磁気秩序相が壊れると超伝導が発現していることが明らかとなった。このことは、 $\text{Li-ZrNCl}$ の電子状態はFe系超伝導体に比べより2次元的な超伝導状態であり、電子間相互作用が弱いと考えられる。

## 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 7 件)

T. Takano, A. Kitora, Y. Taguchi, and Y. Iwasa, "Modulation-doped-semiconductor-like behavior manifested in magnetotransport measurements of  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  layered superconductors", *Physical Review B*, 77, 104508-1—104508-6 (2008) 査読有

Y. Taguchi, T. Kawabata, T. Takano, A. Kitora, K. Kato, M. Takata, and Y. Iwasa, "Isotope effect in  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  superconductors", *Physical Review B*, 76, 064508-1 -- 064508-4 (2007). 査読有

T. Takano, T. Kishiume, Y. Taguchi, Y. Iwasa, "Interlayer-spacing dependence of  $T_c$  in  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{HfNCl}$  ( $M$ : molecule) superconductors", *Physical Review Letters*, 100, 247005, (2008) 査読有

T. Takano, A. Kitora, Y. Taguchi, Y. Iwasa, "Optical properties of layered superconductor  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ ", *Journal of physics and chemistry of solids* 69, 3089-3092 (2008) 査読有

H. Kotegawa, H. Sugawara, H. Tou, "Abrupt Emergence of Pressure-Induced Superconductivity of 34 K in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ : A Resistivity Study under Pressure", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (2009) 013709-1-013709-4 査読有

H. Kotegawa, S. Masaki, Y. Awai, H. Tou, Y. Mizuguchi, Y. Takano, "Evidence for Unconventional Superconductivity in Arsenic-Free Iron-Based Superconductor FeSe: A Se-77-NMR Study", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77 (2008) 113703-1-113703-4 査読有

H. Tou, M. Sera, Y. Maniwa, S. Yamanaka, "NMR studies of layered nitride superconductors", *Int. J. Mod. Phys. B*, 21 (2007) 3340-3342 査読有

[学会発表](計 20 件)

Y. Taguchi, “Synthesis and Physical Properties of Nitride-chloride Superconductors with Layer Structure” (Invited talk), Materials Research Society 2007 Fall Meeting, 2007/11/27, Boston, MA, USA

Y. Taguchi, “Controlling physical parameters of layer-structured nitride-halide superconductors” (Invited talk), American Physical Society 2008 March Meeting, 2008/3/11, New Orleans, USA

T. Takano, A. Kitora, Y. Taguchi, and Y. Iwasa, “Optical Properties of Layered Superconductor  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ ”, Spectroscopy in Novel Superconductors, 2007/8/23, Sendai, Japan

高野琢、田口康二郎、岩佐義宏、“層状超伝導体  $\text{Li}_x\text{HfNCl}$  のキャリア数・面間距離制御と  $T_c$  相図”、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 22 日、北海道大学

高野琢、田口康二郎、岩佐義宏、“キャリア数および層間距離を制御した層状超伝導体  $\text{Li}_x\text{HfNCl}$  における光反射率” 日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学

岸梅工、高野琢、田口康二郎、岩佐義宏、“キャリア数を制御した層状超伝導体  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  における比熱測定” 日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学

平石雅俊、門野良典、宮崎正範、竹下聡史、幸田章宏、田口康二郎、高野琢、岩佐義宏、“ $\mu\text{SR}$  から見た層状窒素化合物  $\text{Li}_x\text{HfNCl}$  の超伝導状態”、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学

T. Takano, T. Kishiume, Y. Taguchi, and Y. Iwasa, “Superconductivity of electron doped (Zr, Hf)NCl with independently controlled carrier concentration and interlayer distance” International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials (IWSDRM2008) 2008/7/9, Tsukuba, Japan

Y. Kasahara, T. Kishiume, T. Takano, Y. Taguchi and Y. Iwasa, “Evolution of specific heat via electron doping in the layered nitride  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ ”, 25th international conference on Low Temperature Physics, 2008/8/8, Amsterdam, Netherlands

T. Kishiume, Y. Kasahara, T. Takano, Y. Taguchi and Y. Iwasa, “Effects of molecule intercalation in the layered nitride  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  superconductor”, 25th international conference on Low Temperature Physics, 2008/8/8, Amsterdam, Netherlands

T. Takano, T. Kishiume, Y. Taguchi and Y. Iwasa, “Superconductivity of electron doped (Zr, Hf)NCl with independently controlled carrier concentration and interlayer distance”, 25th international conference on Low Temperature Physics, 2008/8/12, Amsterdam, Netherlands

笠原裕一、岸梅工、高野琢、小林克樹、松岡英一、小野寺英也、田口康二郎、岩佐義宏、“層状超伝導体  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  の低温比熱” 日本物理学会 2008 年秋季大会、岩手大学、平成 20 年 9 月 23 日

岸梅工、高野琢、笠原裕一、田口康二郎、岩佐義宏、“層状超伝導体  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  におけるキャリア数および層間距離制御” 日本物理学会 2008 年秋季大会、岩手大学、平成 20 年 9 月 23 日

笠原裕一、岸梅工、高野琢、小林克樹、田口康二郎、岩佐義宏、“層状窒化物超伝導体  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  における磁化率測定”、日本物理学会第 64 回年次大会、立教学院池袋キャンパス、平成 21 年 3 月 30 日

岩佐義宏、笠原裕一、岸梅工、高野琢、小林克樹、田口康二郎、“キャリア数および面間距離を制御した  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  における比熱・光反射率測定”、日本物理学会 第 64 回年次大会、立教学院池袋キャンパス、平成 21 年 3 月 30 日

平石雅俊、門野良典、宮崎正範、竹下聡史、幸田章宏、田口康二郎、笠原裕一、高野琢、岸梅工、岩佐義宏、“ $\mu\text{SR}$  測定から見た層状窒化物  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  の超伝導特性の  $x$  依存性”、日本物理学会 第 64 回年次大会、立教学院池袋キャンパス、平成 21 年 3 月 30 日

小手川恒、川添隆行、原悠大、藤秀樹、菅原仁、“単結晶  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  における圧力誘起超伝導の研究”、日本物理学会第 64 回年次大会・立教大学・3 月 28 日

正木了、小手川恒、藤秀樹、水口佳一、高野義彦、“鉄系超伝導体  $\text{FeSe}$  の圧力下  $\text{Se-NMR}$  による研究”、日本物理学会第 64 回年次大会・立教大学・3 月 28 日

大城理、正木了、小手川恒、藤秀樹、岸梅工、

高野琢，笠原裕一，岩佐義宏，田口康二郎，  
“層状窒化物Li<sub>x</sub>ZrNClの超伝導・常伝導状態  
の<sup>15</sup>N-NMRによる研究”，日本物理学会第6  
4回年次大会・立教大学・3月30日

大城理，正木了，小手川恒，藤秀樹，高野琢，  
田口康二郎，岩佐義宏，“<sup>15</sup>N-NMRによる層  
状超伝導物質Li<sub>x</sub>ZrNClの研究”，日本物理  
学会 2008年秋季大会・岩手大学・9月  
23日

〔図書〕(計 1 件)

田口康二郎、高野琢、岩佐義宏、“層状窒化  
物におけるキャリアドーピングと超伝導、固  
体物理(アグネ技術センター) 43, 599-615  
(2008)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田口 康二郎(TAGUCHI YASUJIRO)  
独立行政法人理化学研究所・交差相関物質研  
究チーム・チームリーダー  
研究者番号：70301132

### (2) 研究分担者

藤 秀樹(TOU HIDEKI)  
神戸大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：60295467

岩佐 義宏(IWASA YOSHIHIRO)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号：20184864