

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21840008

研究課題名(和文) 層状窒化物超伝導体における超伝導対称性の解明と秩序状態の探索

研究課題名(英文) Clarifying superconducting gap symmetry and ordered states in the layered nitride superconductors

## 研究代表者

笠原 裕一 (KASAHARA YUICHI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：10511941

## 研究成果の概要(和文)：

大型単結晶を用いて層状窒化物超伝導体の詳細な物性研究を目指したが、十分な大きさの結晶を得ることは極めて困難であった。そこで、多結晶試料を用いながらも、嫌気性物質専用の比熱セルを開発し、系統的な比熱測定を可能とした。結果、銅酸化物高温超伝導体と類似して磁気ゆらぎが超伝導の発現に寄与していることが示唆された。開発した測定法は他の嫌気性物質にも有用であることも示された。さらに、電界誘起超伝導の新しい探索手法の開発にも成功した。

## 研究成果の概要(英文)：

Aiming at detailed studies of layered nitride superconductors using the single crystals, the synthesis of the crystals that have enough size for the experiments was found to be very difficult. Then we changed the plan, and developed a heat capacity cell for air-sensitive materials that makes systematic heat capacity measurements available, even using polycrystalline specimens. Using this method, we found a contribution of magnetic fluctuations to realize superconductivity, similar to high-transition temperature cuprate superconductors. The developed method can be useful in other material systems with air-sensitivity. Furthermore, we succeeded in developing a new method for searching electric-field-induced superconductivity.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,090,000	327,000	1,417,000
2010年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,008,000	624,000	2,704,000

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：層状窒化物超伝導体、超伝導対称性

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 層状窒化物超伝導体は層状窒化物超伝導体が発見されるまではフラーレン超伝導体について高い超伝導転移温度を持つ物質系であったが、フラーレン超伝導体と同様、

その強い嫌気性のために、超伝導状態のみならず常伝導状態の理解は他の物質系に比べて極めて低い状況であった。

(2) 多結晶を用いた研究が行われてきてはおり、① 超伝導状態が従来型の超伝導状態

ではないこと、② 超伝導-絶縁体転移を示すこと、③ 転移温度がキャリア密度の減少とともに増加すること、といったバンド絶縁体をベースにした超伝導体には見られなかった特異な現象が観測されていた。

(3) これらの実験的研究と理論的研究により、従来のフォノン機構とは異なる機構、具体的には、銅酸化物や鉄ニクタイトといった高温超伝導体に共通の機構である、磁気ゆらぎを媒介とした超伝導発現機構が強く示唆されてきた。

(4) しかしながら、単結晶をもちいた物性研究は行われてこず、層状窒化物超伝導体の理解の上で最も重要な超伝導発現機構および超伝導-絶縁体転移の起源を明らかにすることは極めて困難な状況であった。

(5) 一方で、以上の成果は応募者らの精力的な研究が大部分を占めており、国内外の追従を許さない状況にあった。

## 2. 研究の目的

本研究で目的としたのは、層状窒化物の単結晶試料を用いた研究による超伝導発現機構の解明である。これは今後の高温超伝導体の物質設計の指針を与える上でも重要と考えられるためである。主に目的としたのは、以下の2点である。

(1) 超伝導対称性に敏感なバルク手法および微細加工を施したサブミクロンスケールの手法を用いることによって超伝導対称性を解明する。

超伝導対称性は発現機構と密接に関係する。したがって、超伝導対称性を明らかとすることは発現機構を解明する上での必要条件であるからである。

(2) 常伝導状態の基底状態（秩序状態の有無）を明らかとする。

超伝導-絶縁体転移近傍において電荷秩序または磁気秩序の存在が期待されていた。超伝導相に隣接する絶縁体相における秩序状態の存在は、そのゆらぎを媒介として超伝導が発現していることを強く示唆するものである。しかしながら、秩序状態の観測例はなかった。

## 3. 研究の方法

### (1) 超伝導対称性の解明

超伝導対称性を明らかとするためには、まず超伝導ギャップ構造を詳細に知る必要がある。ギャップ構造の異方性は対称性を反映するためである。さらに決定的なのは超伝導波動関数を同定することである

#### ① バルク手法

熱伝導率、比熱、磁化などの超伝導ギャップに敏感なプローブを用い、その磁場方向依存性を明らかにすることで、超伝導ギャップ

の異方性を明らかにする。

#### ② サブミクロン手法

微細加工による接合を作製し、 $\pi$ ジャンクションなどの位相敏感な手法を行うことで、超伝導波動関数の位相の異方性を明らかとする。

### (2) 絶縁体相における秩序状態の探索

#### ① 電荷秩序の探索

大型放射光施設における高輝度放射光を利用したX線回折測定により、電荷秩序の探索を行う。

#### ② 磁気秩序の探索

中性子回折をプローブとして磁気秩序の探索を行う。中性子回折では電荷秩序を観測することも可能である。

## 4. 研究成果

(1) 本研究の提案開始当初には比較的大型（数百マイクロメートル）の単結晶が得られており（図1）、さらに巨大化を目指したが、詳細な物性研究を行うに十分な大きさの結晶を得ることは極めて困難であった。結晶の大きさは研究開始から際立った進展が得られなかった。



図1：本研究で得られた層状窒化物超伝導体の母物質の単結晶。

(2) 結晶の大きさが不十分であるため、微視的な超伝導機構解明に必要な実験を行うには至らなかった。そこで、以下のように方針を転換した。

① 多結晶試料を用いてさらに詳細な超伝導状態の研究をおこなう。そのために新たな測定手法の開発をおこなう。

② 常伝導状態においては現状の結晶サイズで測定が可能な高輝度放射光を用いた回折測定のみを行う。

③ 研究発案当初は発見されていなかった、電界誘起超伝導について、新しい手法を開発するとともに、層状窒化物に適用する。

(3) 比熱・磁化率をプローブとして、ともに超伝導発現機構と密接に関係する超伝導ギャップ構造および常伝導状態のキャリア密度依存性の詳細な研究を行った。その結果、超伝導転移温度・ペアリングの強さ・磁気ゆらぎ

が協力的に連動してキャリア数の減少と共に増大することが明らかとなり、超伝導と磁気ゆらぎに強い相関が見出された。電子ドーパされたバンド絶縁体における超伝導では通常予期されない、磁気ゆらぎ機構による超伝導発現機構が示唆され、少数キャリア系においても強相関電子系と同様に電子相関の重要性が指摘された（図2）。

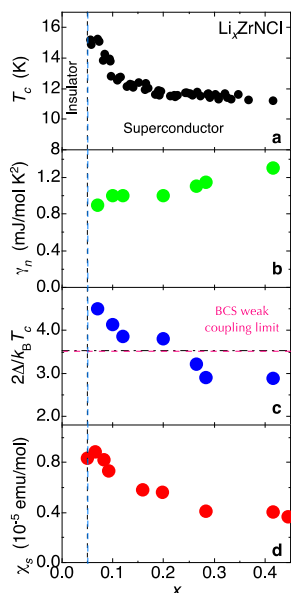


図2：層状窒化物における(a) 超伝導転移温度 $T_c$ 度、(b) 電子比熱係数 $\gamma_n$ 、(c) 超伝導ギャップ $2\Delta/kBT_c$ 、および(d) 磁化率のキャリア濃度 $x$ 依存性。超伝導ギャップは結合の強さに関係。

(4) 大気暴露を防ぎかつ汎用測定装置（PPMS）に組み込むことができる比熱セルを開発することで従来の困難さを克服し、嫌気性物質でも比熱測定を可能とするシステムを開発した（図3）。



図3：（左）従来の比熱測定セルと（右）新たに開発された嫌気性物質専用の比熱セル。

(5) 層状窒化物超伝導体のなかでも極めて嫌気性であるがために、 $ZrNiCl_2$ に比べて研究が進んでこなかった $HfNiCl_2$ 超伝導体の比熱による研究を、上記の開発システムを用いて行った。これまで明らかになっていなかったZr系

と10 K以上異なる転移温度の原因が状態密度にあることを明らかとした。

(6) アルカリドーパフラレン $Cs_3C_60$ の比熱測定にも成功し、フラレン化合物における反磁性転移の比熱による証拠を世界で初めて得ることができた。あらゆる嫌気性物質に開発されたシステムが適用できることが実証された。

(7) 母物質においては、多結晶・単結晶放射光X線回折を行ったが、電荷秩序や構造相転移は4 Kの低温まで観測されなかった。

(8) 層状窒化物の光物性を詳細に調べることによって、層状窒化物超伝導体の電子構造をフェルミ準位より数 eV の範囲で明らかにした。すると、バンド理論と非常によい一致が見られた。

(9) 層間距離制御を精密に行った試料を製作することにより、2次元性との関係性を調べた。その結果、2次元性の向上とともに転移温度は上昇し、他の高温超伝導体と類似のふるまいを示した。本成果は層状窒化物超伝導体为非従来型の超伝導体であることを裏付けるものである。

(10) 以上の多結晶を用いた研究により、層状窒化物超伝導体の発現機構については、磁気ゆらぎ機構である可能性が高まった。これらは発現機構解明に対して他の可能性を排除する意味でも一定の成果を上げたと言える。一方で、やはり大型単結晶を用いた研究は今後の課題であり、とりわけ常伝導状態の基底状態を明らかにする必要がある。

(11) すでに電界誘起超伝導は報告されていたが、これまでは種々の困難さ、例えば、大型単結晶が必須であることなどから、スループットが極めて低い状況であった。当研究グループでは、粉末試料を用いて迅速に電界誘起超伝導を観測する手法、「電気化学セルのその場磁化測定」（図3）を開発し、電界誘起超伝導を層状窒化物において観測することに成功した（図4）。電界誘起超伝導の初めての磁気的観測であるだけでなく、薄膜などの作製を必要としないため、物質選択に制限のない方法であるため、今後スループットは飛躍的に高まると期待される。

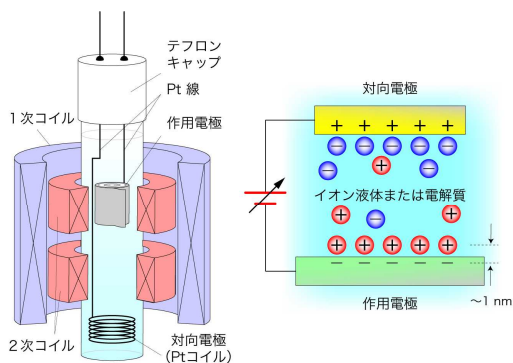


図4：電気化学セルのその場磁化測定の概略図。(左)測定の設定アップ、および(右)電気化学セルの動作原理。

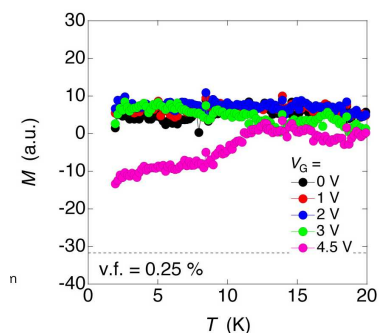


図5：層状窒化物における電界誘起超伝導の磁化による観測。

## 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12件)

- ① 高野琢、笠原裕一、小口多美夫、長谷泉、田口康二郎、岩佐義宏、Doping Variation of Optical Properties in ZrNCl Superconductors、Journal of the Physical Society of Japan、査読有、第80巻、2011、023702-1-3
- ② 笠原裕一、西島崇裕、佐藤達哉、竹内裕紀、袁洪涛、叶劍挺、下谷秀和、岩佐義宏、Electric-field-induced superconductivity detected by magnetization measurements of an electric-double-layer capacitor、Journal of the Physical Society of Japan、査読有、第80巻、2011、023708-1-4
- ③ 笠原裕一、岸梅工、小林克樹、田口康二郎、岩佐義宏、Superconductivity in molecule-intercalated LixZrNCl with variable interlayer spacing、Physical Review B、査読有、82、054504-1-6

- ④ 平石正俊、門野良典、宮崎正範、竹内聡史、田口康二郎、笠原裕一、高野琢、岸梅工、岩佐義宏、Anisotropic superconducting order parameter in Li-intercalated layered superconductor LixZrNCl、Physical Review B、81、2011、014525-1-4
- ⑤ 叶劍挺、井上誠之、小林克樹、笠原裕一、袁洪涛、下谷秀和、岩佐義宏、Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film、Nature Materials、9、査読有、2011、125-128
- ⑥ 笠原裕一、岸梅工、高野琢、小林克樹、松岡英一、小野寺英也、黒木和彦、田口康二郎、岩佐義宏、Enhancement of Pairing Interaction and Magnetic Fluctuations toward a Band Insulator in an Electron-Doped LixZrNCl Superconductor、Physical Review Letters、査読有、103、2010、077004-1-3

[学会発表] (計11件)

- ① 笠原裕一、竹内裕紀、Kosmas Prassides、岩佐義宏、アルカリドープフラレン A3C60 の比熱、日本物理学会第66回年次大会、2011年3月26日、新潟大学(新潟大学)
- ② 笠原裕一、叶劍挺、袁洪涛、下谷秀和、岩佐義宏、電場によって誘起される超伝導状態とその場磁化測定、日本物理学会2010年秋季大会、2010年9月24日、大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス(大阪府)
- ③ 笠原裕一、小林克樹、田口康二郎、岩佐義宏、嫌気性物質の比熱測定：電子ドープ HfNCl 超伝導体および Cs3C60、日本物理学会、平成22年3月23日、岡山大学
- ④ 笠原裕一、小林克樹、高野琢、田口康二郎、岩佐義宏、LixHfNCl における比熱測定、日本物理学会、平成21年9月27日、熊本
- ⑤ 笠原裕一、岸梅工、高野琢、小林克樹、松岡英一、小野寺英一、黒木和彦、田口康二郎、岩佐義宏、Thermodynamic Measurements of LixZrNCl: Enhancement of Pairing and Magnetic Fluctuations in a Doped Band Insulator、9th international conference on material and mechanism of superconductivity、平成21年9月9日、東京、新宿

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：

番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://iwasa.t.u-tokyo.ac.jp/kasahara/kasahara.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

笠原 裕一 (KASAHARA YUICHI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：10511941

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：