

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600077

研究課題名(和文) BiS₂系層状超伝導体単結晶を用いた固有ジョセフソン素子の作製研究課題名(英文) Fundamental studies for fabrication of intrinsic Josephson junctions using single crystals of layered BiS₂-based superconductor

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：BiS₂系超伝導体RE(O,F)BiS₂の単結晶育成に成功した。得られた結晶の超伝導異方性を強磁場中測定で評価し、ジョセフソン素子として利用できることを確認した。また、アニールによるクロス型接合を作製するために、高温での超伝導特性変化を解明した。400℃以下のアニールでは超伝導特性が劣化しなかったため、接合を試みたが、現時点では超伝導接合実現に至っていない。クロス型接合以外のジョセフソン素子作製法を見出すため、元素置換による非超伝導相の形成を目指し、Sb置換やRE置換により実現した。元素置換効果を研究する中で、新超伝導体Sn_{1-x}Ag_xTeを発見した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in growth of RE(O,F)BiS₂ single crystals with high superconductivity anisotropy, which is suitable for fabricating Josephson junctions. We examined the annealing effects on superconductivity properties at high temperatures, in order to clarify the availability of the cross-junction method in this system. Since superconductivity survived when annealed at T < 400 degree C, we tried to fabricate cross junctions of Nd(O,F)BiS₂ crystals by annealing at 400 degree C. However, superconducting pass has not been created using this process so far. To explore another method for fabrication of RE(O,F)BiS₂ Josephson junctions, we examined the element substitution effects on superconductivity of RE(O,F)BiS₂. The non-superconducting phases were created by Sb- or RE-substitutions, which will be useful for fabricating superconducting/non-superconducting/superconducting junctions with this system. In addition, we discovered new superconductor, Sn_{1-x}Ag_xTe during this project.

研究分野：固体物理学

 キーワード：層状超伝導体 BiS₂系超伝導体 単結晶育成 ジョセフソン素子 アニール効果 基礎物性 元素置換効果 新超伝導体

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行なわれた。また、単結晶育成に成功した報告もされ始めていた。BiS₂系の層状構造(伝導層とブロック層の積層構造)は銅酸化物系と非常によく似ており、銅酸化物系で実現した固有ジョセフソン素子を作製できる可能性がある。よって、良質単結晶育成技術の確立と、その物性の解明に基づきジョセフソン素子作製を試みる事が重要な課題であった。

2. 研究の目的

本研究では、BiS₂系超伝導体RE(O,F)BiS₂(REは希土類)の良質単結晶育成法を確立することを目指す。また、ジョセフソン素子作製的手段としてクロスジャンクション法を用いるため、超伝導特性のアニール温度特性を明らかにすることを目指した。得られたアニール条件において、ジョセフソン素子作製が可能であるかを解明する。さらに、クロスジャンクション法以外のジョセフソン素子作成手法を提案するための、RE(O,F)BiS₂系超伝導体の基礎物性評価を行う。

3. 研究の方法

RE(O,F)BiS₂の単結晶育成は、CsClフラックス法により行った。得られた単結晶の結晶構造・表面評価はX線回折およびSEM-EDXにより行った。単結晶のアニール効果の検証および接合作製実験は、単結晶を石英管中に真空封入して行った。

元素置換効果を研究するために、RE(O,F)MCh₂型(MはBiおよびSb、Chはカルコゲン)多結晶試料を固相反応法により合成した。得られた試料の結晶構造評価には、実験室での粉末X線回折に加え、放射光施設を用いた粉末X線回折も用いた。

超伝導・常伝導特性評価には4端子法による電気抵抗率測定およびSQUID磁束計による磁化率測定を行った。

4. 研究成果

(1) RE(O,F)BiS₂の単結晶育成

RE = NdとしたNd(O,F)BiS₂の単結晶を得ることに成功した。図1(a)に得られた単結晶の粉末X線回折(XRD)パターンおよび写真を

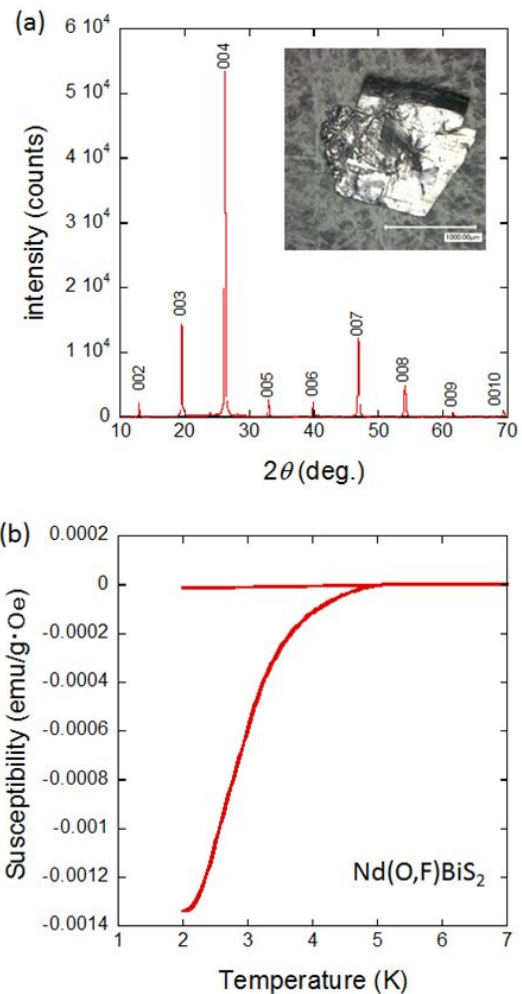


図1. (a)Nd(O,F)BiS₂単結晶のXRDパターンおよび写真。(b)磁化率の温度依存性。

示す。c軸方向に配向した単結晶が得られた。図1(b)は単結晶の磁化率の温度依存性であり、転移温度 $T_c \sim 5$ Kの超伝導転移が確認された。

(2) アニール特性評価と接合の試作

クロスジャンクション法によるジョセフソン素子作製を目指すため、2枚のNd(O,F)BiS₂単結晶の接合アニール条件を決定した。単結晶を700℃までの条件でアニールし、結晶構造および超伝導特性の変化を検証した。結晶構造に関して、c軸格子定数の大きな変化は見られなかったが、高温(600℃および700℃)アニール試料では、XRDピーク強度が大きく減少し、結晶性の低下が示唆された。また、図2(a)に示す通り、磁化率の温度依存性から高温(500℃以上)アニールでは超伝導体積分率が減少し、超伝導状態の消失につながる事がわかった。図2(b)はT_cのアニール温度依存性であり、400℃までは変化しないが、500℃以上のアニールではT_cが減少していることがわかる。

図2(a)において最もシャープな超伝導転移は200℃アニール試料で得られたため、200

および 400 °C アニールにより、2 枚の単結晶の接合を試みた。電気抵抗率測定により得られた接合試料の低温での超伝導特性を評価したところ、ゼロ抵抗状態を確認することができず、ジョセフソン接合が実現する接合は得られていないと判断された。これは、十分な電氣的結合が得られていないためであり、接合を形成するための温度が足りなかったためだと考えた。一方で、より高温のアニールにおいては、超伝導状態の消失が起こり、BiS₂系ジョセフソン素子の作製にクロスジャンクション法は適していないと結論付けた。

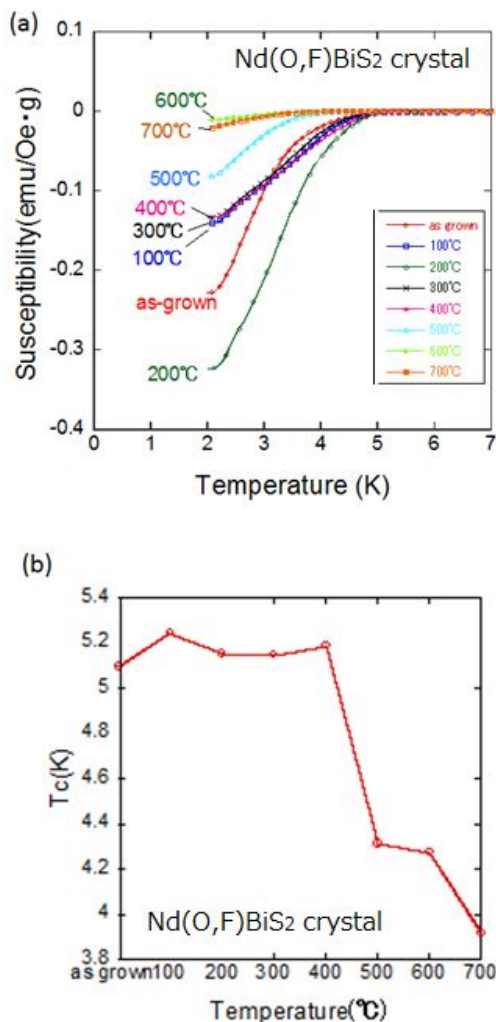


図 2. (a) 様々な条件でアニールした Nd(O,F)BiS₂ 単結晶の磁化率の温度依存性。(b) T_c のアニール温度依存性。

(3) RE(O,F)BiS₂ 超伝導体の元素置換効果
 (2) の研究結果を受け、クロスジャンクション法以外のジョセフソン素子作製戦略を得るため、RE(O,F)BiS₂ 系の元素置換効果を研究した。その結果、RE サイトのイオン半径を系統的に変化させることで、超伝導面

内の化学圧力を変化させることに成功した。図 3 に超伝導転移温度(およびそのバルク性)を RE イオン半径でプロットした相図を示す。化学圧力の増減により非超伝導状態および超伝導発現、T_c の上昇の 3 状態を自在に制御することに成功した。よって、RE(O,F)BiS₂ の RE サイト置換を局所的に行えれば、ジョセフソン素子として機能する「超伝導 非超伝導 超伝導」接合を形成できる可能性があるという結論に至った。

同様に、Bi サイトの Sb 置換効果を検討した結果、NdO_{0.5}F_{0.5}Bi_{1-x}Sb_xS₂ においては x = 0.1 で超伝導転移は消失し、電気抵抗率の値が 10 倍以上に上昇することがわかった(図 4)。さらに、20% 以上の置換では試料が絶縁体化することがわかった。また、Sb 置換は 100% まで可能であり、NdOSbS₂ は REOBiS₂ と同じ正方晶系 P4/nmm の結晶構造を有することを解明し、NdOSbS₂ も絶縁体であることがわかった。よって、RE(O,F)BiS₂ 系単結晶の Bi サイトを Sb で局所的に置換することができれば、または RE(O,F)BiS₂ 系単結晶と RE(O,F)SbS₂ 系単結晶を用いた接合を作製することができれば、ジョセフソン効果が期待できる「超伝導 絶縁体 超伝導」の接合を実現することができる。

以上の通り、RE(O,F)BiS₂ 系の元素置換効果を詳細に研究したことで、超伝導特性を化学圧力で制御できることが解明でき、絶縁体、非超伝導金属、超伝導体を自在に制御できることを解明した。今後、本研究の結果に基づき、新しい BiS₂ 系ジョセフソン素子の実現が期待される。

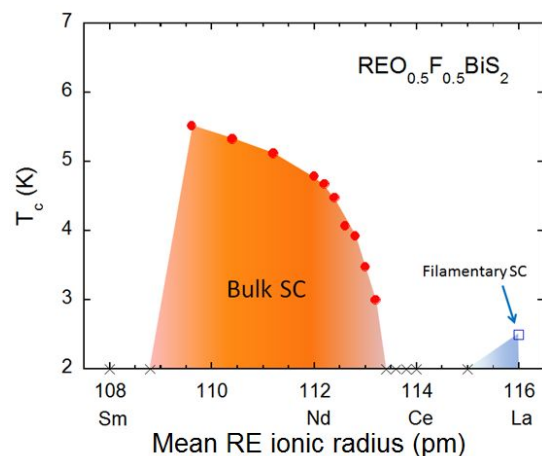


図 3. 超伝導状態の RE 平均イオン半径依存性。

元素置換効果の研究において、Sn を含む化合物について研究したところ、新超伝導体 Sn_{1-x}Ag_xTe (T_c = 2.4 K) の合成に成功した。本物質はトポロジカル結晶絶縁体である SnTe に Ag を置換した新超伝導体であり、高圧合成を用いることで、Ag 置換可能濃度の大幅上昇を実現し、T_c = 2.4 K の超伝導体発

見に至った。

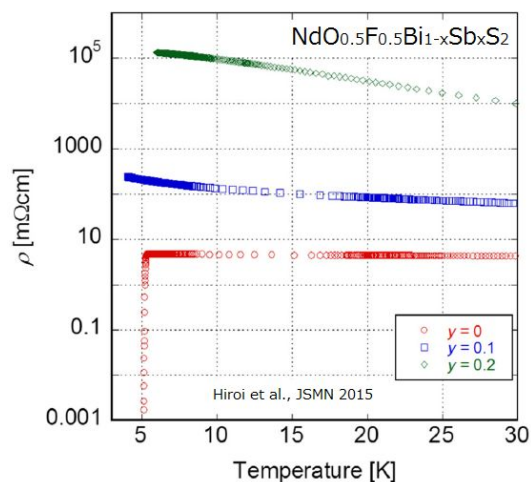


図 4. $\text{NdO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$ の電気抵抗率の温度依存性。(縦軸はログスケール)

[引用文献]

1. Y. Mizuguchi, Review of superconductivity in BiS_2 -based layered materials, *J. Phys. Chem. Solids*, 84, 34-48 (2015). (BiS₂系に関するレビュー論文として)

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 22 件)

“High-Pressure Synthesis and Superconductivity of Ag-Doped Topological Crystalline Insulator SnTe ($\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ with $x = 0-0.5$)”

Y. Mizuguchi, O. Miura
J. Phys. Soc. Jpn. 85, 053702(1-5) (2016)
査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.85.053702

“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. Kajitani, T. Hiroi, A. Omachi, O. Miura, Y. Mizuguchi
J. Phys. Soc. Jpn. 84, 044712(1-6) (2015)
査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.84.044712

“In-plane chemical pressure essential for superconductivity in BiCh_2 -based (Ch: S, Se) layered structure”

Y. Mizuguchi, A. Miura, J. Kajitani, T. Hiroi, O. Miura, K. Tadanaga, N. Kumada, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa
Sci. Rep. 5, 14968(1-8) (2015)
査読有
DOI: 10.1038/srep14968

“Element Substitution Effect on Superconductivity in BiS_2 -Based $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ”
T. Hiroi, J. Kajitani, A. Omachi, O. Miura, Y. Mizuguchi
J. Supercond. Nov. Magn. 28, 1149-1153 (2015)
査読有
DOI: 10.1007/s10948-014-2686-x

[学会発表](計 19 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 REOBiS₂-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)

[その他]

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/ceesuper/>

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