

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士 (工学)

層状カルコゲナイド化合物の合成と
超伝導特性に関する研究

出口 啓太
物質・材料工学専攻

はじめに

2011年、超伝導研究は100年を迎えた。長い歴史の中で莫大な数の超伝導体が発見されてきたが、室温超伝導という一つのゴールに向けて多くの研究者が挑戦し続けた結果であることは容易に想像できる。科学の進歩は連続的ではなく、思いがけないブレークスルーによってもたらされるという話はよく聞かすが、超伝導分野も二度の大フィーバーを経験している。

1986年に見つかった銅酸化物系高温超伝導ではその余りに高い T_c が猫も杓子も超伝導と呼べる研究合戦を引き起こした。電気炉・液体窒素があれば分野外のにわか研究者でも合成・確認ができるほど極めて参入障壁が低かったこともフィーバーの原因らしい。熾烈な研究競争は T_c のレコードを次々と塗り替えていき、ついには室温付近での超伝導が報告されるに至った。その物質はUnidentified Superconducting Object: USOと呼ばれている。 T_c 競争の果てに登場したUSOは高い T_c を実現しているものの、非常に残念なことに報告者以外には合成できないようだ。今となっては冗談のような話であるが当時の研究者らは、その報告に一喜一憂していたことだろう。

二度目の超伝導フィーバーは2008年に現れた。東京工業大学細野グループの神原博士らが報告した鉄系超伝導体は超伝導とは相性が悪いと考えられていた磁性元素を含んでいるにも関わらず高い T_c を実現していた。銅酸化物系に次ぐ第二の高温超伝導体として注目を集め、世界中で鉄系フィーバーが巻き起こっている。我々は鉄系超伝導体の超伝導化の手法として机の上での放置や酒に漬けるなど前代未聞の奇抜な研究結果を報告してきた。超伝導の研究に酒を用いるのはアカデミックではないと思われるかもしれないが、本論文を読めばそのメカニズムを科学的に解釈できることがわかって頂けるだろう。

最近、知る人ぞ知る新たな超伝導フィーバーが起こっている。グループのOBである水口博士が報告した硫化ビスマス系超伝導体はその主役である。銅酸化物系・鉄系と同様に層状構造を持っており、物質の多様性も知られつつある。現在、より高い温度での T_c 発現を目指して、実験からのアプローチと理論的なアプローチが同時進行している。我々も室温超伝導化を最終目標に物質探索および T_c と関連する要素の解明に着目し研究を進めている。

要旨

本論文では近年発見された層状構造を持つ超伝導である鉄カルコゲナイド系超伝導体および硫化ビスマス系超伝導体に着目し、その超伝導特性の向上に関する研究を行った。

鉄カルコゲナイド系超伝導体は母物質が二元系でブロック層が無いという特徴から鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造だといえる。これは実験と理論の比較を容易にするため、鉄カルコゲナイド系は鉄系超伝導の発現メカニズムを議論するうえで最適な物質として注目されている。ところが、鉄カルコゲナイド系を実際に合成すると層間に過剰鉄が現れることが知られている。これまでの理論計算および実験結果から、過剰鉄は伝導層に電子を供給しフェルミ面の構造を変化させることで、超伝導発現を阻害することが明らかとなっている。そのため、過剰鉄量の多い $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ 超伝導体はフィラメンタリーな超伝導しか現れない。過剰鉄による超伝導阻害効果を抑制出来れば、バルク超伝導が現れるのではないかと考え、超伝導特性を向上させる手法の開発を試みた。

合成直後は超伝導が発現しない $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 試料を用いて研究を行った結果、酸素アニール、酒アニール、硫黄アニールというメカニズムの異なる3つのアニール効果を発見し、バルク超伝導化に成功した。はじめに見出したのが酸素アニール効果である。試料を大気中に置くと超伝導特性が徐々に向上していく現象を発見し、その原因が酸素にあることを突き止めた。これは酸素が層間にインターカレートすることで、過剰鉄による電子ドーピングを抑制した結果、超伝導特性が向上していた。このメカニズムは酸素アニールした試料から酸素を取り除くと過剰鉄効果が再び現れたことから明らかになった。次に我々は試料をワインやビール等の酒に漬け、70°Cで24時間加温すると超伝導特性が向上する効果を発見した。酒アニール効果の原因物質の解明に取り組んだところ、酒の中に含まれているリンゴ酸などの有機酸が寄与していることがわかった。更に、アニール後の溶液に着目し分析を行ったところ、過剰鉄が試料から溶出していることが明らかになった。つまり酒・有機酸アニールによる超伝導特性の向上は過剰鉄のデインターカレーションによって発現したといえる。硫黄アニールでは、試料の一部に FeS_2 相が新たに形成されていることが確認された。このとき、鉄カルコゲナイド相では過剰鉄の量が減少していることがわかった。これは、 FeS_2 を形成する際に、鉄カルコゲナイド相の過剰鉄がデインターカレーションされたために、バルク超伝導が発現するというメカニズムを示している。

これまでの報告から鉄カルコゲナイド系は層間に存在する過剰鉄によって超伝導が抑制されていると示唆されていたが、本研究によって過剰鉄効果を抑制

すると実際に超伝導特性の向上が行えることが明らかとなった。バルク超伝導が発現した鉄カルコゲナイド系を用いることで、過剰鉄によって抑制されていたこの系本来の性質を理解することができるため、今後更なる知見が得られるとともに応用化に向けた研究が進展することが期待できる。

近年発見された新規層状超伝導である硫化ビスマス系は我々のグループが発見し、積極的に研究を進めている超伝導体である。硫化ビスマス系で見られるブロック層と超伝導層の積層による結晶構造は、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体と非常に似ており、優れた超伝導特性が期待できる。本研究では硫化ビスマス系のなかでも $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ 超伝導体に着目し研究を進めた。 $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ は、ブロック層の Ln_2O_2 構造が鉄系超伝導体と非常に類似していることから、 Ln サイトの置換が可能ではないかと考えられ、実際に多くの類似超伝導体の開発が成功している。我々は $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ 系試料に高圧アニールを施すと T_c が 2.7 K から 10 K まで上昇することを発見したが、最適な F ドープ量や高圧アニールによる結晶構造の変化に関して詳細は明らかになっていなかった。そこで、様々な F ドープ量の試料を作製し、高圧アニール処理によって超伝導特性や結晶構造がどのように変わるか研究を行った。その結果、高圧アニール処理した $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ の超伝導転移温度は F ドープ量の増加に伴い高くなっていき、 $x = 0.5$ において最大値 10.7 K を示す事を見出した。結晶構造の変化を追う為、粉末 X 線回折測定を行ったところ、高圧アニールによって c 軸長は顕著に短縮するが、 a 軸長は大きな変化を示さないことがわかった。これは試料に不均一な圧力がかかっていることを示唆しており、これが超伝導特性の向上に寄与している可能性がある。理論計算からも硫化ビスマス系の超伝導転移温度は局所構造と関係していると示唆されていることから、今後、単結晶試料による 1 軸圧での測定を行うことで、更なる詳細が明らかになると考えられる。

目次

第 1 章 序章	9
1. 1. 本論文の構成	9
1. 2. 超伝導現象	9
1. 3. 超伝導の歴史	12
1. 4. 近年発見された超伝導体.....	15
1. 4. 1. 鉄系超伝導体.....	15
1. 4. 2. 硫化ビスマス系超伝導体	19
1. 5. 本研究の目的	20
第 2 章 実験方法	22
2. 1. 真空封入.....	22
2. 2. 鉄カルコゲナイド系超伝導体の試料合成.....	23
2. 2. 1. 鉄カルコゲナイド系多結晶試料の合成.....	23
2. 2. 2. 鉄カルコゲナイド系単結晶試料の合成.....	25
2. 3. 硫化ビスマス系の試料合成	27
2. 3. 1. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 多結晶試料の合成.....	27
2. 3. 2. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 多結晶試料の合成.....	28
2. 3. 3. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 単結晶試料の合成.....	29
2. 4. 実験に使用した機器と測定条件	30
2. 4. 1. 磁化率の測定	30
2. 4. 2. 電気抵抗率の測定	31
2. 4. 3. 結晶構造の解析	33
2. 4. 4. アニール溶液に含まれている元素の定量分析.....	33
2. 4. 5. 酒に含まれている成分の定量分析.....	34
2. 4. 6. 試料表面の観察および元素分析	35

第3章 鉄カルコゲナイド系超伝導体	36
3.1. はじめに	36
3.2. 鉄カルコゲナイド系超伝導体の特徴	36
3.2.1. FeSe	37
3.2.2. FeTe	40
3.2.3. FeTe _{1-x} Se _x	42
3.2.4. FeTe _{1-x} S _x	43
3.3. 過剰鉄による超伝導の阻害効果	45
3.3.1. 過剰鉄による試料の不均一性	45
3.3.2. 過剰鉄が与える影響	47
3.4. 鉄カルコゲナイド系超伝導体における目的	53
3.5. 大気曝露による超伝導特性向上効果	53
3.5.1. 合成直後の試料の特性	54
3.5.2. 大気曝露後の試料の特性	55
3.5.3. 大気曝露効果の原因探索	59
3.6. 酸素アニールによる電子ドーピングの抑制	61
3.6.1. 酸素アニール効果のメカニズム	62
3.6.2. 他の鉄カルコゲナイドに対する酸素アニール効果	66
3.7. 酒による過剰鉄のデインターカレーション	69
3.7.1. 様々な溶液による超伝導発現効果	69
3.7.2. 酒アニールの原因物質とメカニズム	78
3.8. 硫黄アニールによる過剰鉄のデインターカレーション	83
3.8.1. 硫黄アニール効果	84
3.8.2. 硫黄アニールのメカニズム	85
3.9. 結論	89
3.10. 今後の展望	89

第 4 章 硫化ビスマス系超伝導体	92
4. 1. 硫化ビスマス系超伝導体の発見	92
4. 2. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 超伝導体	93
4. 3. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 系超伝導体	97
4. 3. 1. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の特徴	97
4. 3. 2. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}$) 超伝導体	100
4. 3. 3. その他の硫化ビスマス系超伝導体	104
4. 4. 硫化ビスマス系超伝導体における目的	105
4. 5. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の高圧アニール	106
4. 6. 高圧アニールした試料の特性	107
4. 7. 結論	113
4. 8. 今後の展望	113
 第 5 章 総括	 114
謝辞	116
研究業績	117
参考文献	126

第 1 章 序章

1. 1. 本論文の構成

本論文は近年発見された二つの超伝導体，すなわち鉄カルコゲナイド系超伝導体と硫化ビスマス系超伝導体に関する研究成果を報告する。本編は主に四つの章から構成されており，第 1 章では超伝導に関する諸現象，歴史，そして近年報告された新規超伝導体の特徴を述べる。第 2 章では実験方法として試料の合成手順と実験に用いた装置，測定条件に関して記述する。第 3 章では，鉄カルコゲナイド系超伝導体に関して，この系に属する物質の種類を取り上げ，特有の問題点を詳細に議論し，本研究の成果である超伝導特性の向上手法およびそのメカニズムを取り上げる。第 4 章では硫化ビスマス系に関して，特徴を紹介した後，我々が取り組んだ超伝導特性向上への取り組みを報告する。最後に全体を総括し，今後の展望を述べたい。

1. 2. 超伝導現象

特定の物質をある温度（超伝導転移温度 T_c ）以下に冷却するとゼロ抵抗状態や完全反磁性など特異な性質を示すことが知られている。これらの現象を示す物質は超伝導体と呼ばれ，盛んに研究が進められている。

超伝導のなかで最も代表的といえる現象が電気抵抗の消失である。金属など一般的な良導体の場合，冷却すると電気抵抗率が徐々に低下していくが，絶対零度付近でも完全なゼロにはならない。一方で超伝導体では T_c 以下で電気抵抗が完全に消失することが知られている。図 1-1 に超伝導体における電気抵抗率の温度依存性を示す。83 K 付近で電気抵抗率が急激に減少し，電気抵抗は完全にゼロを示している。電気抵抗が完全にゼロであることは，一度流れ始めた電流は電源が無くても全く減衰しないことを意味している。超伝導体のこのような減衰しない電流は永久電流と呼ばれ，核磁気共鳴測定から少なくとも十万年以上は流れつづける事を示す結果が得られている¹。しかし，超伝導体に流せる電流には限界が存在し，電流を大きくしていくと，ある値（臨界電流 I_c ）で超伝

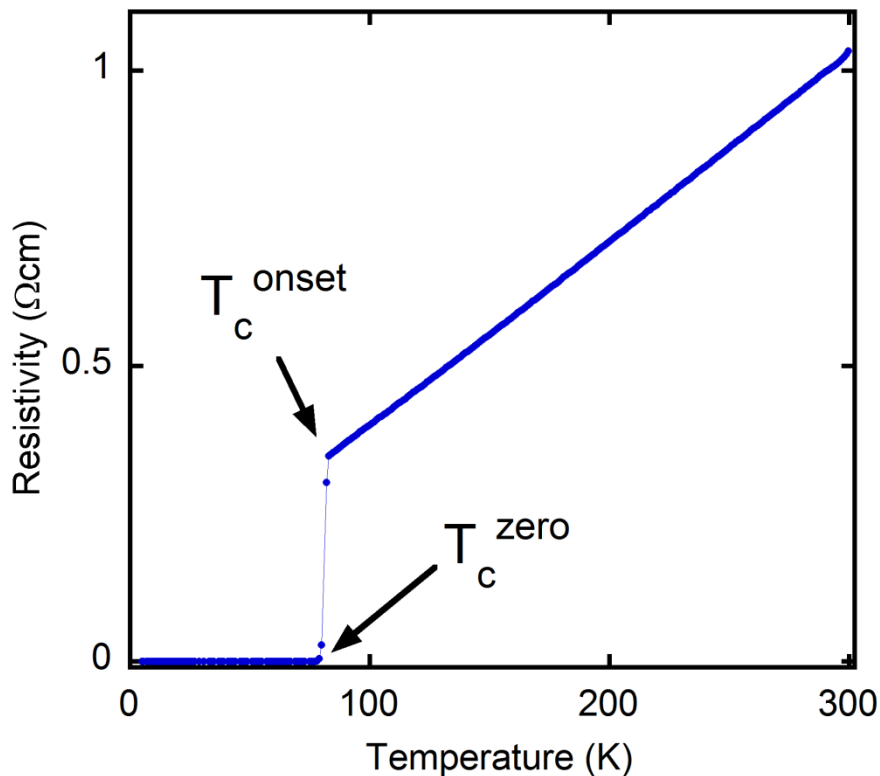


図 1-1. 超伝導体における電気抵抗率の温度依存性. 測定した試料は我々が合成した銅酸化物高温超伝導体 $\text{LuCa}_{1.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. 電気抵抗率が落ち始める温度は T_c^{onset} , ゼロ抵抗状態を示す温度は T_c^{zero} と呼ばれており, その差が小さいほど組成比が均一で良質な試料であるといえる.

導状態が壊れ電気抵抗が生じる. 特に臨界電流密度 J_c は従来の送電線と比較するうえで非常に重要な値である.

電気抵抗の消失と並び超伝導現象を特徴付けるのがマイスナー効果 (完全反磁性) である. 超伝導体は発見当初, 電気抵抗がゼロの完全導体と同じものとして考えられていたが, 1933年に *Meissner* と *Ochsenfeld* により超伝導体の完全反磁性が報告され, 超伝導状態は完全導体の状態とは異なることがわかった. 単なる完全導体である場合, 常伝導状態で磁場をかけてから, ゼロ抵抗状態にしても磁場は導体中に残る. ところが, 超伝導体は常伝導状態の磁場の有無にかかわらず, 超伝導状態になると磁束が排除される. 図 1-2 に超伝導体における磁化率の温度依存性を示す. 超伝導体が外部磁場を排除したことにより大きなマイナスのシグナルが出現している. また, このときの磁束への応答の違いから

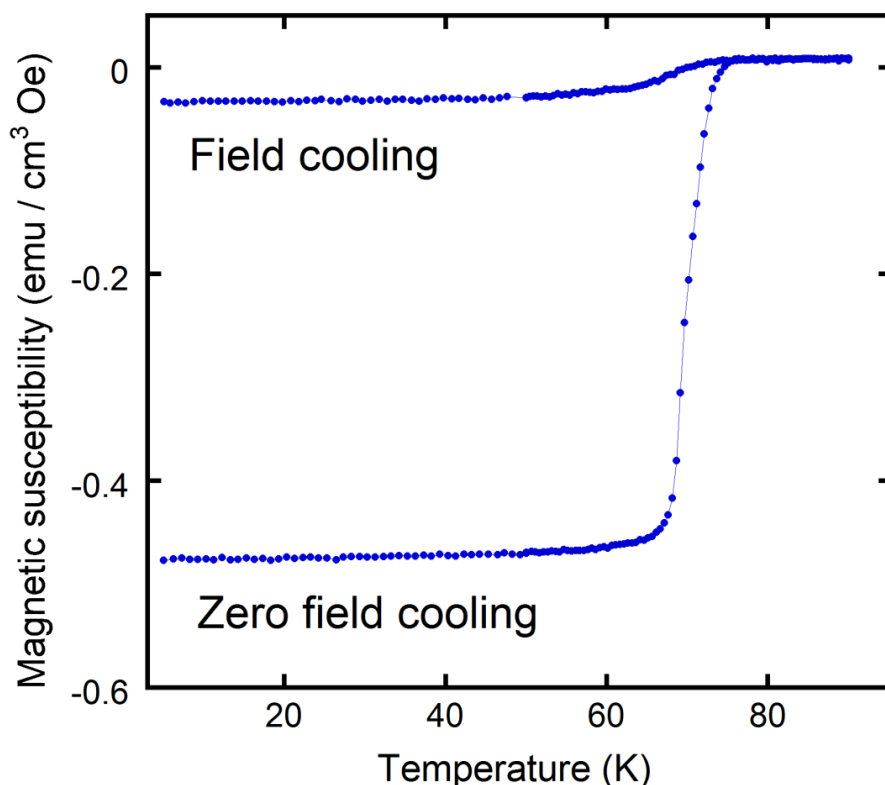


図 1-2. 超伝導体における磁化率の温度依存性. 試料は我々が合成した銅酸化物高温超伝導体 $\text{LuCa}_{1.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. 無磁場冷却 (Zero field cooling) の測定後, 磁場中冷却 (Field cooling) の測定を行っている.

超伝導体は第一種超伝導体と第二種超伝導体とに分類される. 外部磁場がある臨界値 H_c に達したときマイスナー状態から常伝導状態へ一次相転移を起こすものを第一種超伝導体とよぶ. これに対し, 第二種超伝導体の場合, 下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} という二つの臨界磁場で特徴づけられる. 磁場が H_{c1} 以下のときはマイスナー状態であるが, H_{c1} を超えると超伝導状態を保ったまま磁場が試料内部に侵入する. 最終的に超伝導状態が壊れて常伝導に転移するのは H_{c2} においてである. 第一種超伝導体に属するものはその多くが単体元素金属であるが, 典型的な第一種超伝導体の H_c の値は数 10 mT 程度と低く, 超伝導磁石のコイルとしての利用には適さない. 最初に超伝導現象が見つかった水銀も第一種超伝導体に属し H_c は低い. そのため, 超伝導現象発見者の Onnes は性急な技術的応用を断念している. 一方で, 多くの合金や化合物超伝導体は第二種超伝導体に分類され, H_{c2} の値は物質によって大きく異なるが, 数 10 T を超えるも

のもあるため技術的応用がなされている。

巨視的量子状態としての超伝導の特徴が現れた代表例がジョセフソン効果である。これは1962年に *Josephson* により理論的に予見された現象で、1973年実験的に検証がされた²。極めて薄い絶縁層を挟んで弱く結合した2つの超伝導体の間に電子の位相差に応じた電流がトンネル効果により流れる現象である。このとき流れる電流はジョセフソン電流と呼ばれ、直流ジョセフソン効果、交流ジョセフソン効果および巨視的量子干渉効果を示し、これらを称してジョセフソン効果と呼んでいる。ジョセフソン効果を示すトンネル接合の絶縁層としては、2 nm 程度の絶縁体や 10 nm 程度の常伝導金属または半導体が使用される。また、銅酸化物高温超伝導体などの層状超伝導体においては、超伝導層と非超伝導層が交互に積み重なった構造を取るため、ジョセフソン接合が結晶中に自然に形成されており、固有ジョセフソン接合と呼ばれる。ジョセフソン効果を利用した超伝導量子干渉素子 (SQUID) は、高感度磁束センサーとして広く応用されている。

1. 3. 超伝導の歴史

超伝導研究は1911年、*K. Onnes* によるゼロ抵抗状態の発見からはじまった。ヘリウムの液化に世界で初めて成功した *Onnes* は、当時最も純度が高い金属であった水銀を冷却したところ、4.19 K で電気抵抗が突然ゼロになることを発見した³。この電気抵抗がゼロになる状態は水銀の純度が低くてもほとんど変わらず、この現象が物質の本質的なものであることが分かった。1933年には *W. Meissner* と *R. Ochsenfeld* によってマイスナー効果が発見され、超伝導はゼロ抵抗の他にも特徴的な現象を示すことが見出された⁴。冷却過程の磁場の状況によらず超伝導体内部には磁場が侵入しないというマイスナー効果は、超伝導体が完全導体とは本質的に異なることを意味している。同年には、超伝導の最初の理論の一つであるロンドン方程式も報告され、超伝導研究が実験・理論の両面から積極的に進められていたことが分かる⁵。1950年には超伝導を現象論的に記述したギンツブルグ・ランダウ理論が発表された⁶。更に1957年には *Bardeen*,

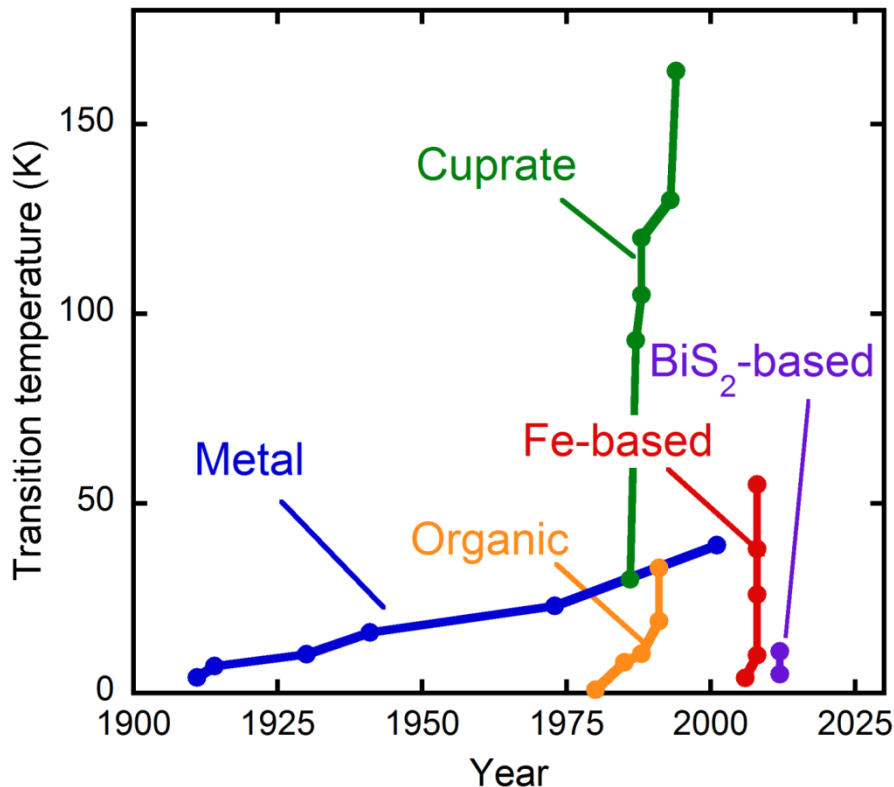


図 1-3. 新超伝導体発見の歴史.

Cooper, Schrieffer によって BCS 理論が提案され⁷, 様々な実験事実を定量的に説明することに成功した. また同年には, A. A. Abrikosov によって第二種超伝導体理論⁸も報告されている. 超伝導特有の性質の一つであるジョセフソン効果は 1962 年 Josephson によって, 理論的に導かれている⁹.

理論的な研究が進む傍ら新奇超伝導体の探索も積極的に進められてきた. 図 1-3 にこれまでに発見された超伝導体の超伝導転移温度 T_c をまとめた. 水銀における超伝導が発見された直後から, 多くの金属元素が超伝導性を示すことが見出され, ついには合金や A15 型化合物と呼ばれる金属間化合物による超伝導も報告された (Metal). 1979 年には F. Steglich らによる重い電子系超伝導 $CeCu_2Si_2$ の発見¹⁰, 1980 年には K. Bechgaard らによる有機超伝導体 $(TMTSF)_2PF_6$ の発見と特徴的な超伝導体が報告されている (Organic)¹¹. そして 1986 年, Bednorz と Müller から, 銅酸化物である $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ において, 30 K で超伝導が発現したと発表がなされた (Cuprate)¹². この発表は当初, 数ある怪

しげな報告の一つと見なされていたようで、それほど注目されなかった。しかし、東京大学の田中グループによって追試験がなされ超伝導であることが確認されると¹³、世界中で銅酸化物を中心とした物質探索が始まった。驚くことに、翌年 1987 年には *M. K. Wu* らから $T_c \sim 90$ K を示す $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) が報告された¹⁴。BCS 理論から予想された T_c の上限 ~ 40 K を超え、その超伝導メカニズムに注目が集まっただけでなく、液体窒素温度 77 K という応用化への一つの壁を越えたことから超伝導研究は新たな領域に突入したといえる。1988 年も T_c が大幅に更新され、前田らが見出した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223) は 100 K を越える T_c を示した¹⁵。現在最高の $T_c \sim 164$ K も銅酸化物系である $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ の高圧測定から得られている¹⁶。

銅酸化物高温超伝導体の登場後も新規超伝導体の探索は盛んに行われており、1991 年には C60 化合物における超伝導¹⁷、2001 年には金属系最高の $T_c = 39$ K を示す MgB_2 が報告された¹⁸。そんな中、2006 年に鉄を基本とした $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeP}$ 超伝導体が神原らによって発表された¹⁹。この物質は最初に報告された鉄系超伝導体であるが、 T_c は 5 K 程度とそれほど高くなく、大きな注目を集めなかった。ところが $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeP}$ の P を As に置き換えたところ、26 K で超伝導を示すことが明らかとなり²⁰、さらには、La を Sm に置き換えた $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ が $T_c = 55$ K を示したことから²¹、第二の高温超伝導体の鉱脈と期待され、鉄系超伝導フィーバーが巻き起こった (Fe-based)。

銅酸化物系と鉄系の経験から高温超伝導発現には層状構造が鍵であるという認識が強まる中、2012 年に首都大学東京の水口佳一 助教を中心とした我々の共同研究グループは新規層状超伝導体として硫化ビスマス系を見出した (BiS_2 -based)²²。現在、いくつかの類似超伝導体が報告されているが、共通の特徴として BiS_2 層が伝導を担い、ブロック層と交互に積層した構造を持つことが挙げられる。 BiS_2 系は良質な試料合成条件の解明や類似超伝導体の探索が始まったばかりであり、今後、より高い T_c を持つ超伝導体発見が期待できる。

1. 4. 近年発見された超伝導体

従来の超伝導研究といえば銅酸化物系高温超伝導体や MgB_2 超伝導体が主流であったが 2008 年の $LaOFeAs$ 超伝導体発見以降、大きく様変わりし現在では鉄系超伝導体の報告が殆どである。本研究対象である鉄カルコゲナイド系も鉄系超伝導体の一種であり、非常に類似した特性を有する。本項では、鉄カルコゲナイド系の詳細に触れる前に、これまでに報告されている鉄系超伝導体の特徴を述べる。鉄カルコゲナイド系に関しては第 3 章にて具体的に議論する。また、硫化ビスマス系超伝導体も近年発見された超伝導体であるため取り上げるが、詳細は第 4 章にて行う。

1. 4. 1. 鉄系超伝導体

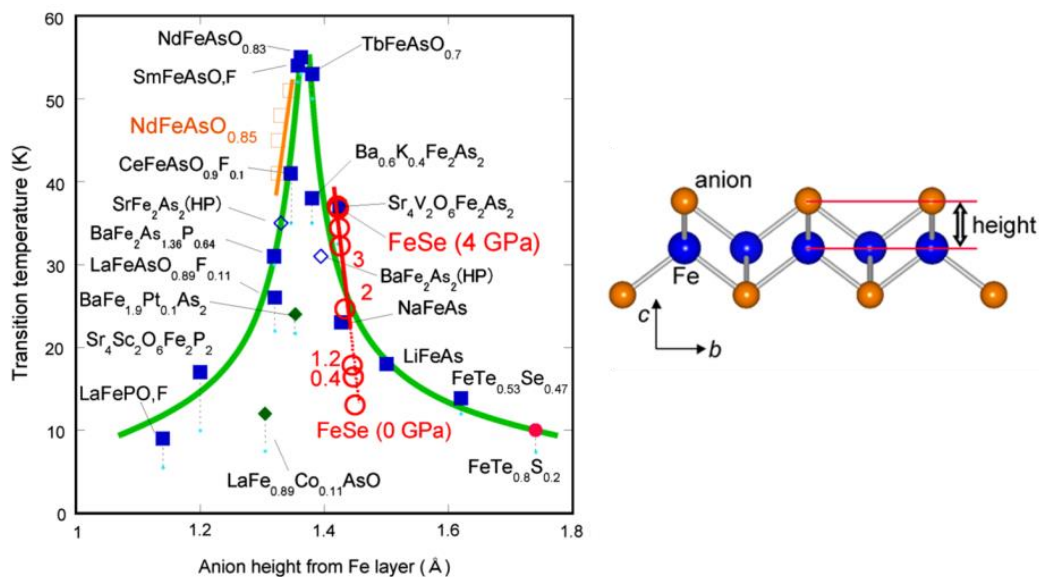


図 1-4. 鉄系超伝導体における T_c のアニオンハイト依存性.

2008 年、神原らは $LaOFeAs$ 化合物が $T_c \sim 26$ K の超伝導体であることを報告した。超伝導に不利だと考えられていた磁性元素である鉄を含んだこの化合物は、発見直後に圧力を印加することで $T_c \sim 43$ K まで上昇することがわかり、世界中の注目を集めた²³。更に、La を Sm に置換することで、 $T_c \sim 55$ K まで急上昇することが報告され、本格的な鉄系超伝導体フィーバーが巻き起こった。鉄系超伝導体の探索・物性評価が世界規模で進展した結果、数ヶ月で多くの類似化合

物に超伝導が見出されている。典型的な鉄系超伝導体の T_c を超伝導層における鉄面とアニオン面の高さでまとめると、図 1-4 に示したように 1.38 \AA を中心とした対照的なカーブを描くことが明らかとなっている²⁴。これは鉄系超伝導体の T_c が局所構造と強く相関していることを示唆する結果であり大変興味深い。鉄系超伝導体はその構造から主に四つの系に大別されており、ここではそれぞれの系に関する特徴を述べる。

・ 1111 系

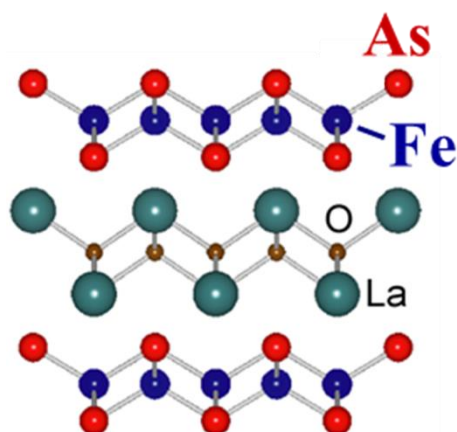


図 1-5. LaOFeAs の結晶構造.

鉄系超伝導フィーバーのきっかけを作ったのが LaOFeAs である。結晶構造は ZrCuSiAs 系に属し、組成式中の構成元素比 LaOFeAs から 1111 系と呼ばれている (図 1-5)。結晶系は正方晶 (空間群 $P4/nmm$) であり、 a 軸長は 0.4 \AA 、 c 軸長は $0.8 - 0.9 \text{ \AA}$ 程度で、単位格子の中には各元素が二個ずつ収容されている。伝導を担う $FePn$ 層とブロック層である LaO 層が交互に積層することで構成されており、各層はそれぞれ $FePn_4$ 四面体あるいは LaO_4 四面体が稜共有してつながっている。 $FePn$ 層内の鉄原子は二次元正方格子を形成している。結晶を構成する各原子の価数は La^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Pn^{3-} 、 O^{2-} となっており、鉄の電子状態は $3d^6$ 配置が基本である。この d 電子がこの物質の電子物性の主役を担っている。

母物質の LaOFeAs は超伝導にならないものの、 160 K で電気抵抗が減少する振る舞いを見せる。これは正方晶から斜方晶 $Cmma$ への構造相転移によるものであることがわかっており、Jahn-Teller 効果が相転移を引き起こす原因として考えられている。また、構造相転移温度より低温で鉄のスピン整列による反強磁性転移が生じていることも知られている。正方晶の単位格子には二個の鉄原子が含まれるが、低温での斜方晶構造では単位格子の取り方が変わり、単位格

子中の鉄原子が四個となる。磁気構造は、FeAs 面内では a 軸方向に磁気モーメントが整列することで SDW が生じており、面内でも反転しているため、磁気格子の c 軸長は結晶格子の二倍になっている。

1111 系は FeAs 層に電子またはホールをドーブし、この磁気秩序を破壊することで初めて超伝導が生じる。キャリアドーブを施すと 160 K 付近にあった異常が消失して超伝導を出現する。電子ドーブは、O サイトの F 部分置換の他に、高圧合成による酸素欠損の導入、Ln サイトへの Th 置換²⁵、Fe サイトへの Co, Ni 置換挙げられる^{26, 27}。最適な電子ドーブ量は、いずれの手法でも Fe 原子一個当たり 0.1 ~ 0.15 個程度である。超伝導層を構成する Fe サイトの置換でも超伝導が生じることは、伝導層の置換を施すと超伝導が破壊される銅酸化物系とは大きく異なる。しかしながら、F 置換あるいは酸素欠損の導入によって実現できる T_c に比べ、Co, Ni 置換での T_c は半分以下になることから、Fe サイトに対する置換は超伝導状態の維持という点では効果的ではないといえる。また、La サイトは FePn 層の $Pn = P$ の場合、Eu を除き Ce から Gd までの希土類元素で置換が報告されている。 $Pn = As$ では、O²⁻ サイトを F に全置換し、同時に電気的中性を保つ形で、+3 価の La サイトを +2 価の Ca, Sr, Eu に置換した AeFFeAs (Ae = Ca, Sr など) も合成可能である。鉄系超伝導体における最高の T_c は本系で得られており、現在 58 K に至っている²⁸。

・ 122 系

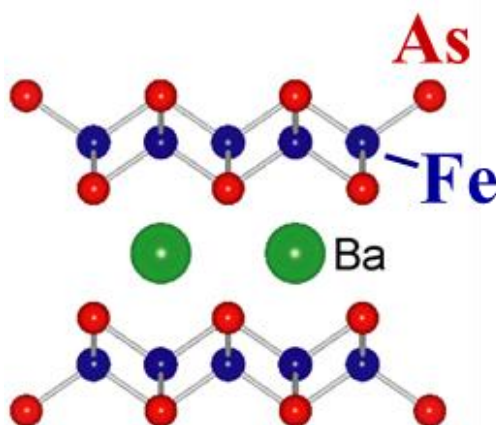


図 1-6. BaFe₂As₂ の結晶構造.

AeFe₂Pn₂ で表わされる鉄系化合物は 122 系と呼ばれている²⁹。結晶構造は図 1-6 に示したように ThCr₂Si₂ 型である。AeFe₂Pn₂ における $Pn = P$ では、Ae サイトにアルカリ土類金属 (Ca, Sr, Ba) だけではなく、希土類金属が入った化合物 (La - Pr, Eu) が入った化合物が存在するが、 $Pn = As$ の場合の As サイトは、アル

カリ土類, アルカリ金属, または, Eu の化合物のみに限られている. この結晶も, 1111 系と同様, 正方晶 $I4/mmm$ で $FePn$ 層が積層することで形成されているが, 1111 系における LnO 層の代わりに Ae イオン層が $FePn$ 層の間に入っている.

122 系はフラックスとして金属 Sn あるいは FeAs 等を用いることで不純物の少ない大きな薄片状の単結晶を得ることが可能である. そのため鉄系超伝導体のなかで最も物質研究が進んでおり, 理論との比較が積極的に行われている. 構造・磁気相転移などは 1111 系と共通しており, 構造相転移および磁気転移はそれぞれ 160 K, 138 K で生じる. Ae サイトのアルカリ (Na, K, Rb, Cs) 部分置換による FeAs 層へのホールドーピングによって, 構造・磁気相転移が抑制されて超伝導が生じる. 最適なアルカリ置換量は 20 - 30 % で, このときの Fe 原子一個当たりのホールドーピング量は 0.1 - 0.15 となり, 1111 系の最適電子ドーピング濃度とほぼ一致する. さらに, T_c は低いものの Fe サイトの Co, Ni 置換によって超伝導が出現するため, 122 系は 1111 系と同様に電子・ホールドーピング双方で超伝導を示す系である. 122 系で興味深いのは As サイトを P で 1/3 ほど部分置換することでも超伝導になることである³⁰. この置換で Pn サイトの電荷の変化は無いため, P 置換による化学的圧力が超伝導の発現の要因であると推察される.

・ 111 系

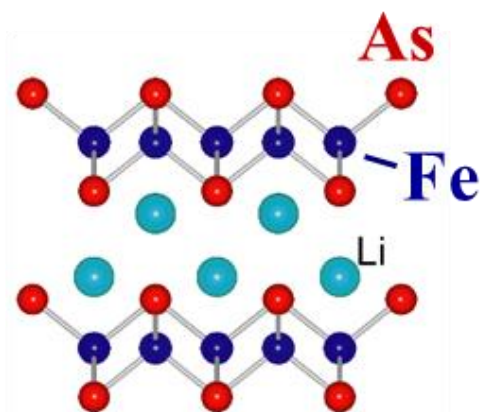


図 1-7. LiFeAs の結晶構造.

122 系における $FePn$ 層間の二価の元素一個を二個の一価カチオン (Li^+ , Na^+) に置き換えたものが 111 系である (図 1-7)³¹. 結晶構造は $CeFeSi$ 型の正方晶 $P4/nmm$ であり, 1111 系から O を取り除き, La サイトに Li を置き換えたものと考えてよい. $LiFeP$, $LiFeAs$, $NaFeAs$ はキャリアドーピングなしで超伝導が出現する.

しかしアルカリ金属に不定比性が強いいため、構造・磁気転移があるかどうかははっきりしていない。NaFeAs の場合、超伝導がみられる試料において、50 K 付近で構造相転移が生じ、40 K 付近で磁気相転移が観察されるという報告がある。

・ 11 系 (鉄カルコゲナイド系)

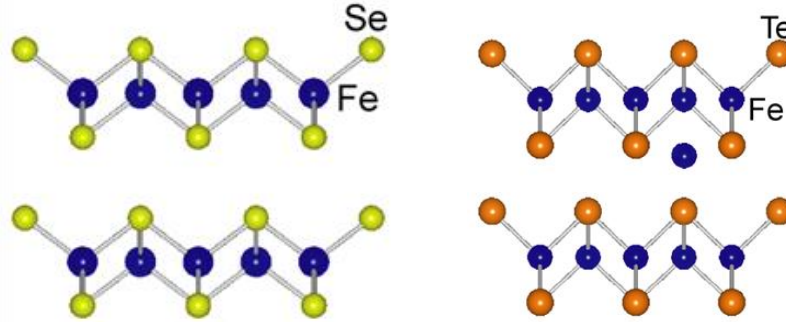


図 1-8. FeSe および FeTe の結晶構造.

111 系のアルカリイオンをすべて取り除いたものに相当するのが 11 系 (鉄カルコゲナイド系) である³²。図 1-8 に示したように結晶構造は α -PbO 型の正方晶 $P4/nmm$ を取る。他の鉄系超伝導体が伝導層とブロック層の積層構造からなるのに対し、鉄カルコゲナイド系は $FeCh$ (Ch : S, Se, Te) から成る伝導層のみで構成されており、鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を取る。母物質が二元系でブロック層を考慮する必要がないことから、鉄系超伝導のメカニズムを解明する上で最適な物質であると期待されている。鉄カルコゲナイド系は超伝導層のみが積層した構造であるが、実際に試料を合成すると層間に組成比からずれた過剰な鉄が出現する。この過剰鉄は 11 系の超伝導を阻害することが知られており、鉄カルコゲナイド系の本来の特性を評価するためには、過剰鉄の効果を抑制する必要がある。詳細は第 3 章にて改めて議論する。

1. 4. 2. 硫化ビスマス系超伝導体

鉄系超伝導フィーバーが落ち着きを見せ新たな超伝導体が期待された 2012 年に我々は新規層状硫化ビスマス (BiS_2) 系超伝導体を発見した。図 1-9 に示したように BiS_2 を共通の伝導層とした層状構造を持ち、銅酸化物系や鉄系と同様にブロック層と交互に積層している。この層状構造から硫化ビスマス系においても高い T_c が発現するのではないかと注目が集まっている。硫化ビスマス系は $Bi_4O_4S_3$ と $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ 系 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Yb$) に大別される。特に $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ は、鉄系超伝導体と非常に類似したブロック層を持ち、鉄系同様の

置換効果が期待できる。最近では単結晶体の育成にも成功し、詳細な特性評価が行われており、今後高温超伝導化が期待できる。硫化ビスマス系は第4章で詳細に議論する。

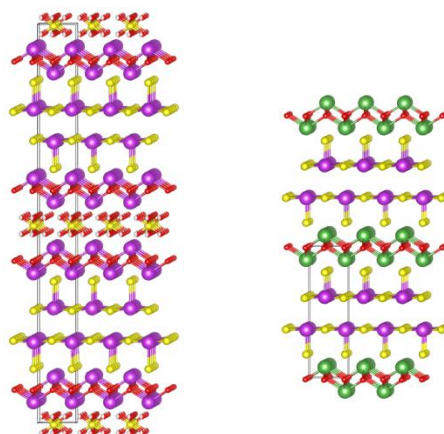


図 1-9. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および LaOBiS_2 の結晶構造.

1.5. 本研究の目的

私が超伝導研究を始めた目的は、室温超伝導の発見とその応用化にある。それは超伝導による永久電流を活かした“ジェネシス計画”に魅入られたからである。超伝導状態では電気抵抗による電流のロスがないため、距離に依存せずに電流を供給することができる。つまり、たとえ地球の反対側であろうと超伝導の送電線を用いればロスなく電気を送ることが可能となる。この超伝導ネットワークを世界規模で行おうというのが1989年に日本人によって提唱されたジェネシス計画 (GENESIS; Global Energy Network Equipped with Solar cells and International Superconductor grid) である。この計画では、世界各地の砂漠で太陽光発電を用いてエネルギーを蓄え、それらを超伝導送電線で連結することで、昼の世界から夜の世界に電力を輸送しようというものである (図 1-10)。この技術が確立できれば、原発だけでなく火力発電所すら不要になるため、 CO_2 や核廃棄物も発生しない。まさにエネルギー問題のすべてを解決するといっても過言ではない。では何故実現しないかという冷却コストがかかるという点

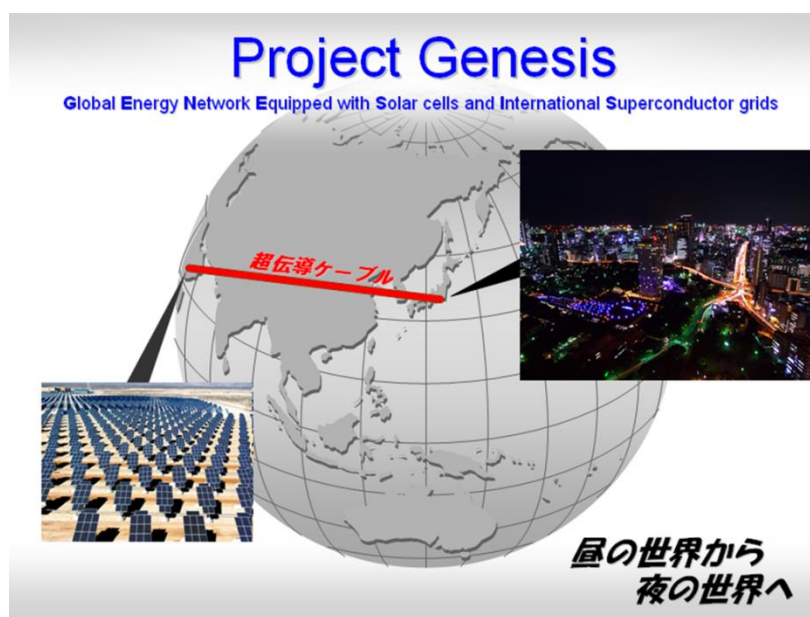


図 1-10. ジェネシス計画のイメージ.

に尽きる. 先に述べたように超伝導現象は T_c 以下まで冷却しなければ発現しない. 既存の超伝導体では液体窒素や液体ヘリウムを用いて冷却する必要があるため, ランニングコストが莫大になり現実的ではないのである. つまりジェネシス計画の実現には T_c の上昇, 究極的には室温超伝導が求められている.

室温超伝導を見つけることは容易ではないがこれまでに発見された超伝導体の中で高い T_c を示すものにヒントが隠されている可能性が高い. 現在の T_c レコードは銅酸化物高温超伝導体, ついで鉄系超伝導体であるが, これらは超伝導層とブロック層が交互に積層した結晶構造を有している. つまり, 層状超伝導体はこの分野の研究を飛躍的に発展できる可能性を秘めている. しかし銅酸化物高温超伝導体はすでに発見から 25 年余り経っており, これ以上のブレークスルーを見出すことは難しいだろう. そこで私は近年発見された層状構造を持つ超伝導である鉄カルコゲナイド系超伝導体および硫化ビスマス系超伝導体に着目した. これらの超伝導体は発見されたばかりであり未知の可能性にあふれている. 本研究では室温超伝導の合成を目指し様々な知識・ノウハウを学ぶために新規超伝導体の超伝導特性の向上に関する実験を行った. 実際に実験を行う上での目標に関しては第 3 および 4 章でそれぞれの研究目的として取り上げる.

第2章 実験方法

本研究は試料の合成と測定を中心としている。本章では試料の合成方法と実験に用いた機器および測定条件に関して記述する。



図 2-1. 試料合成に関する写真.

2. 1. 真空封入

鉄カルコゲナイド系および硫化ビスマス系の試料は大気中で焼成すると原料が酸化し、目的の組成が得られない。そのため、試料の焼成は真空や Ar ガス雰囲気で行う必要がある。ここでは各試料の合成方法を紹介する前に、共通の技術である真空封入の方法を記述する。

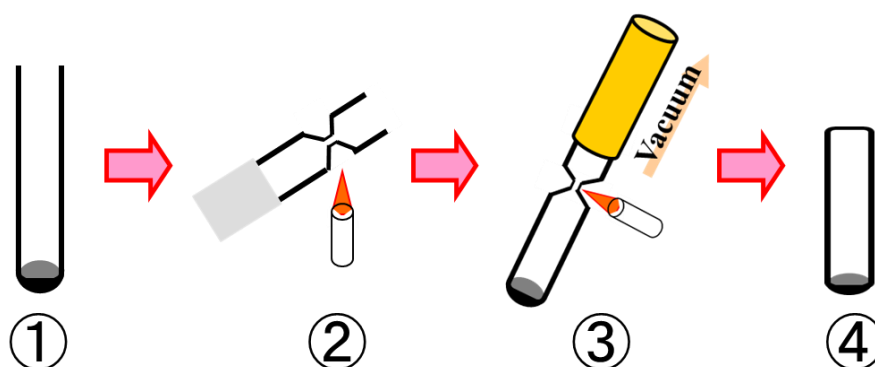


図 2-2. 真空封入のプロセス.

まず石英管 (内径 12 mm, 外径 14 mm) 内の埃をキムワイプでふき取り試料を入れる (図 2-2①). 石英管側面に試料が付着した場合, キムワイプか磁石を用いて綺麗にする. 試料を入れた石英管は水素ガスバーナーを用いて“くびれ”を

作製する (図 2-2②). これは真空状態で封じ切る作業を容易にするためである. このとき, 試料が加熱されないよう, 水で湿らせたキムワイプを巻く. 次に, 石英管を真空ポンプに繋ぎ内部を真空状態にする (図 2-2③). 本研究を開始したころはロータリーポンプによる $\sim 10^{-1}$ Pa の真空状態で封入を行っていたが, 現在はターボ分子ポンプ ($\sim 10^{-3}$ Pa) を用いている. 焼成時の真空度による試料特性の顕著な差異は確認されていないが, アニール時に低真空だと残留酸素の影響が現れるという報告がある. そのため焼成時も高真空を用いた方が望ましいだろう. また最近では試料や石英管に付着している水分を除去することを目的に, ある程度の真空度に達した石英管をガスバーナーで軽く炙っている. ただし, これは試料合成が上手くいくよう願うある種の“おまじない”行為である. 目的の真空度に達したら約 10 分程度待った後, くびれを炙ることで石英管の封じきりを行った (図 2-2④).

2. 2. 鉄カルコゲナイド系超伝導体の試料合成

本節では鉄カルコゲナイド系超伝導体である $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ および $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 試料の合成方法を述べる. 多結晶試料は固相反応法, 単結晶試料は熔融法でそれぞれ合成を行った. 合成に用いた試薬は表 2-1 に示した.

表 2-1. 実験に用いた試薬.

試薬	純度 (%)	形状	メーカー
Fe	99.9	粉末	高純度化学研究所
Te	99.999	粒	高純度化学研究所
S	99.9999	粒	高純度化学研究所
Se	99.999	粒	高純度化学研究所

2. 2. 1. 鉄カルコゲナイド系多結晶試料の合成

鉄カルコゲナイド系多結晶試料の合成は, 出発原料の準備, 秤量・真空封入, 一次焼成, 混合・ペレット成型, 真空封入・二次焼成のプロセスで行った.

$\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ 試料を合成する場合, 出発原料として TeS 粉末を用いている. これは出発原料を Fe , Te , S とすると Fe と S が先に反応し, 不純物が生成されやす

いという報告がされたためである。そのため不純物生成の抑制を目的として、出発原料に TeS を用いた。TeS の合成方法を記述する。全体量が約 5 g 程度となるように Te と S の粒を 1:1 のモル比で秤量した。これを石英管に入れ、真空封入した後、ボックス型電気炉を用いて図 2-3 に示した温度条件で焼成した。炉冷後、メノウ乳鉢を用いて粉末状に粉碎し出発原料とした。

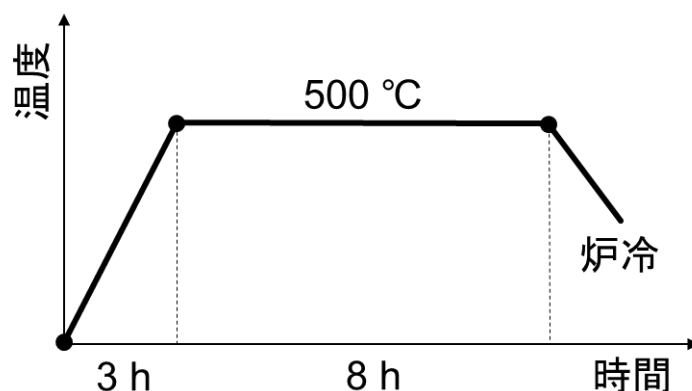


図 2-3. TeS 原料の焼成条件.

$\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ を合成する際は、TeS 粉末と Fe 粉末および Te 粒を、目的の仕込み組成となるように秤量し、石英管に入れた。なお、 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ の場合は Fe, Te, Se 試薬を出発原料として合成する。表 2-2 に $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ を 1 g 合成する際の条件を参考として記載した。

表 2-2. $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ を 1 g 合成する場合に必要な試薬量.

試薬	原子・分子量	必要なモル数	必要な量 (g)
Fe	55.85	1.0 (55.85)	0.3398
Te	127.60	0.6 (76.56)	0.4659
TeS	159.67	0.2 (31.93)	0.1943

秤量後、試料は真空封入を行い図 2-4 の条件で焼成した。一次焼成後、得られた粉末をメノウ乳鉢で粉碎・混合した。このとき混合は数分程度にした。これは FeSe において長時間混合していると、不純物相である六方晶が形成されてしまうとの報告があるのと、大気曝露により特性が変化するためである。次に得られた粉末をペレット状に形成した。ペレットは直径 0.5 cm の円形金型を用いて

おり、一つあたり 0.100 g の粉末から作っている。ペレット化する際は油圧式のプレス機を用いて 7.5 MPa 程度の圧力を印加した。ペレット複数個を石英管に入れ、真空封入を行い、一次焼成と同様の温度条件で焼成を行った。合成した多結晶試料は図 2-5 に示したように濃い灰色である。

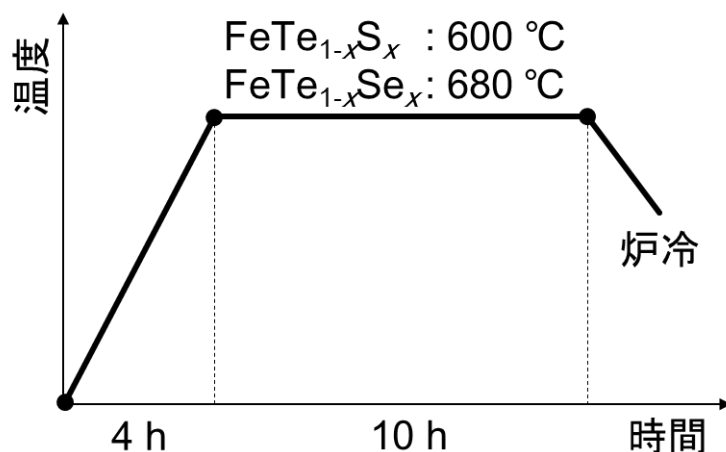


図 2-4. 鉄カルコゲナイド系多結晶試料の焼成条件.



図 2-5. 合成した鉄カルコゲナイド系多結晶試料.

2. 2. 2. 鉄カルコゲナイド系単結晶試料の合成

鉄カルコゲナイド系単結晶試料の合成は溶融法で行った。出発原料を目的の組成比になるように秤量し、多結晶合成で行った手順と同様に真空封入後、電気炉で加熱する。溶融法は各原料を溶かした後に冷却過程で結晶化させ目的の単



図 2-6. 二重封入した石英管.

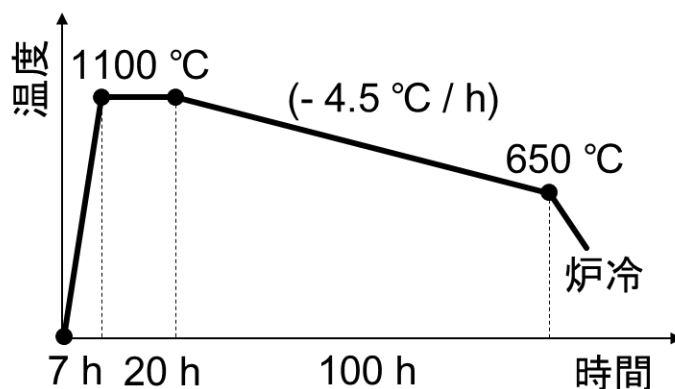


図 2-7. 鉄カルコゲナイド系単結晶試料の焼成条件.

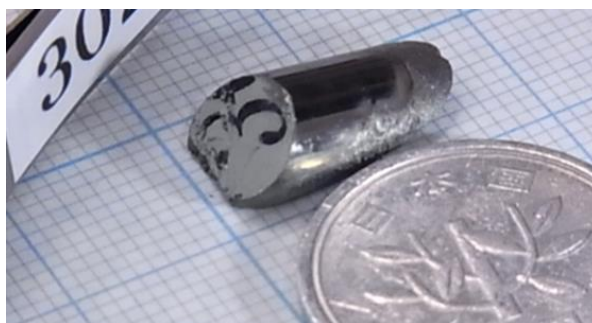


図 2-8. 合成した鉄カルコゲナイド系単結晶試料.

結晶を生成する為、石英管が割れて真空が破れることがある。そこで試料が封入されている石英管を、径の太い石英管でさらに真空封入することによって、真空を維持できるようにした (図 2-6)。本実験では内側の石英管に内径 8 mm, 外径 10 mm, 外側の石英管に内径 12 mm, 外径 14 mm を用いた。二重封管した試料を図 2-7 に示した焼成条件で加熱することで単結晶試料を得た (図 2-8)。得られた単結晶試料が超伝導を示さない場合、真空封入し 400 °C で 200 時間程度アニールすると超伝導が出現する。合成直後の試料は六方晶 α -FeSe が含まれているが、低温アニールを施すことで、超伝導を示す β -FeSe に変わる為である。

2. 3. 硫化ビスマス系の試料合成

本節では $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) 試料の合成方法を述べる。 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ と $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の多結晶は一般的な固相反応法を用いて容易に合成することが出来る。単結晶 $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は CsCl-KCl フラックス法を用いることで育成に成功した。合成に用いた試薬は表 2-3 の通りである。

表 2-3. 実験に用いた試薬.

試薬	純度 (%)	形状	メーカー
Bi	99.999	粒	高純度化学研究所
S	99.9999	粒	高純度化学研究所
Bi_2O_3	98.0	粉末	高純度化学研究所
BiF_3	99.9	粉末	高純度化学研究所
* Bi_2S_3	99.9	粉末	シグマアルドリッチ
La_2S_3	99.9	粉末	高純度化学研究所
Ce_2S_3	99.9	粉末	高純度化学研究所
Nd_2S_3	99.9	粉末	高純度化学研究所

* 研究当初は Bi と S から合成を行っていたが、現在はシグマアルドリッチ社製の Bi_2S_3 を用いている。

2. 3. 1. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 多結晶試料の合成

$\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 多結晶試料は一般的な固相反応法で合成を行うことが出来る。はじめに出発原料として Bi_2S_3 を準備した。Bi と S を Bi_2S_3 のモル比で秤量し、乳鉢を用いて粉碎後、石英管に入れ、真空封入を行った。その後電気炉で 500 °C 10 時間焼成したのち、乳鉢を用いて粉末化した。

得られた Bi_2S_3 またはシグマアルドリッチ社製の Bi_2S_3 と Bi_2O_3 , S を $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ のモル比で秤量し、乳鉢を用いて均一になるまで混合した。ペレット状に成形したのち、真空封入し図 2-9 に示した条件で焼成した。このとき焼成時の温度が 550 °C を超えると S-O ガスは発生する。そのため高温で合成する際は石英管の破裂に繋がる可能性を留意する必要がある。得られた試料は均一化を図るために二次焼成を行った。粉末化およびペレット化を行ったうえで一次焼成と同様の温度条件で焼成した。

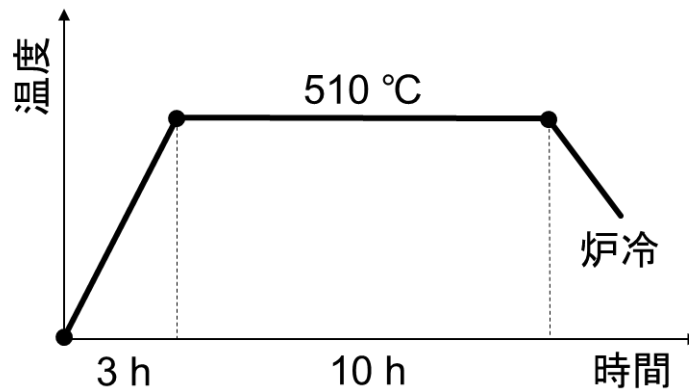


図 2-9. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 多結晶試料の焼成条件.

他のグループからは Bi, S, Bi_2O_3 から直接 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ を合成できるという報告もされている。また、高圧下での焼成による合成報告もあり、キュービックアンビル高圧合成装置を用いて 3 GPa, 700 °C の条件で 30 分間加熱すると試料が得られる。しかし、この方法で作製した試料は超伝導体積分率が非常に低く、超伝導転移温度も 1.6 K と他の合成方法で得られる値よりも極端に低い。そのため合成条件の最適化が必要である。

$\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 多結晶試料は容易に合成が出来るが、単結晶試料の合成例はこれまでのところ無い。最近、CsCl フラックスを用いることで BiS_2 系超伝導体 $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の単結晶育成が報告された。同様の方法を用いた $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 単結晶試料の合成に期待が寄せられている。

2. 3. 2. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 多結晶試料の合成

$\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 多結晶試料の合成は固相反応法を用いて行った。 Bi_2S_3 と Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$), Bi_2O_3 , BiF_3 , Bi を目的の組成比となるように秤量し、乳鉢を用いて均一になるまで混合した後にペレット状に成形した。その後石英管に入れ、真空封入し図 2-10 の条件で焼成した。

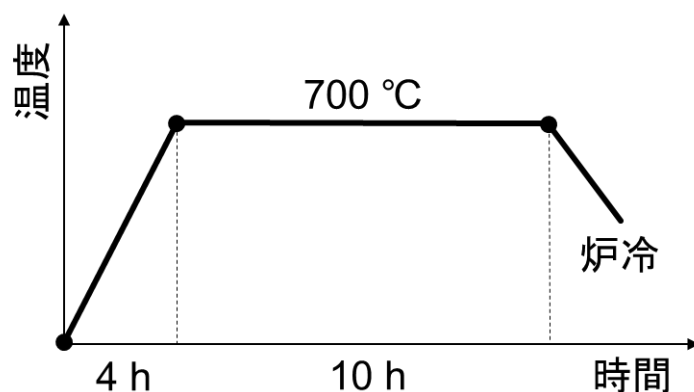


図 2-10. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 多結晶試料の焼成条件.

2. 3. 3. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 単結晶試料の合成

$\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 単結晶は CsCl-KCl フラックス法を用いることで合成できる. フラックスである CsCl-KCl は CsCl : KCl = 5 : 3 の比で秤量した. ここで KCl を添加する理由はフラックスの融点を下げる為である. 固相反応法と同様の出発原料計 0.8 g にフラックスを 5.0 g を加え十分に混合したのち, 石英管に真空封入した. 焼成条件は図 2-11 の通りである. 焼成後, 大気中で石英管を開封し, 蒸留水を加えてフラックスを溶かした. 蒸留水で濾過すると, 1-2 mm 角, 厚さ 10-20 μm 程度の板状の単結晶を得ることが出来る.

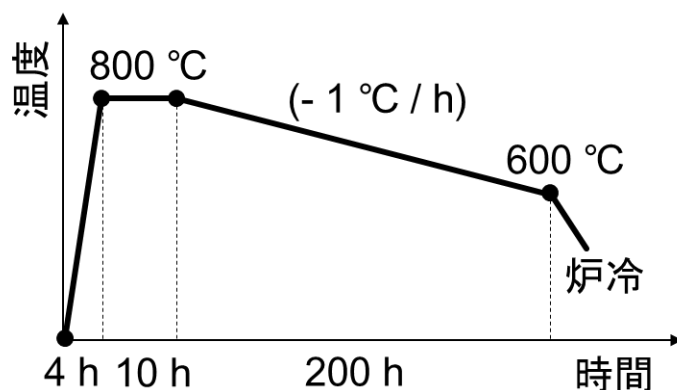


図 2-11. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 単結晶試料の焼成条件.

2. 4. 実験に使用した機器と測定条件

合成した試料は磁化率，電気抵抗率，結晶構造解析を中心とした特性評価を行った。本節では測定に使用した機器と測定時の条件を記述する。

2. 4. 1. 磁化率の測定

磁化率測定は超伝導量子干渉素子 Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) を用いた MPMS (図 2-12)で行った。SQUID は超伝導体でできたリングにジョセフソン接合を持つ素子である。磁束がリング内を通過した場合，これを打ち消す超伝導電流が流れるが，このとき超伝導リングは電気抵抗がゼロであるため電圧は発生しない。一方，ジョセフソン接合部分はわずかな電流が流れただけで超伝導状態が崩れ，常伝導となり電圧が発生する。これを利用して，わずかな磁場の変化を電圧として取り出し，試料の磁化率を高感度で測定できるのが SQUID 磁束計である。

実際の作業手順を記述する。試料はストローに入れ，動かないように固定したのちに MPMS にセットする。測定開始温度まで冷却したのち，測定磁場 10 Oe を印加し，試料の位置を補正する Centering を行った。その後，ゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) で磁化率の測定を行った。測定は感度の優れている Reciprocating Sample Option (RSO) モードを使用した。2 K から 15 K まで測定した際，実際に用いたシーケンスを図 2-13 に示す。



図 2-12. Quantum Design 社製 磁気特性測定装置 (MPMS).


```

ZFC-FC.seq
Line Number: 1
--- ZFC Scan ---
Scan Temp from 2.000K to 15.00K at 0.300K/min in 0.1K increments (131 steps) Sweep
Measure RSO: 2.00 cm, 3 cyc, 2 meas, 2.0 Hz, Center, AutoPng, Long, Linear Reg., track:No, raw:No, diag:N
End Scan
--- FC Scan ---
Scan Temp from 15.00K to 2.000K at 0.300K/min in -0.1K increments (131 steps) Sweep
Measure RSO: 2.00 cm, 3 cyc, 2 meas, 2.0 Hz, Center, AutoPng, Long, Linear Reg., track:No, raw:No, diag:N
End Scan
--- Finish ---
Waitfor Temp:Stable Delay:10secs
Set Temperature 5.000K at 2.000K/min.
Set Magnetic Field 0.00 Oe, Oscillate, Hi Res Enabled
End Sequence

```

図 2-13. 磁化率測定時のシーケンス. 試料のシグナルが非常に小さい場合は, centering 後 T_c 以上まで温度を上昇させ, 磁場を 0 に設定, Magnet Reset を行った. その後, 最低温に冷却・磁場印加し, centering を行わずに測定をおこなうことで微小シグナルの試料をより精度よく測定を行うことができる.

2. 4. 2. 電気抵抗率の測定

電気抵抗率測定は四端子法による PPMS で行った (図 2-14). 幅 W , 厚さ t の試料面に対して, 端子間距離が L の四本の電極端子を設け, 外側の二本の間に電流 I を流すと, 内側の二本には電位差 V が生じるため, 試料の電気抵抗率 ρ を次の式で求めることができる.

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{Wt}{L}$$



図 2-14. Quantum Design 社製 物理特性測定装置 (PPMS). 左側はヘリウムの再凝縮装置.



```
Selected Line: 1
Set Temperature 300K at 0.5K/min. Fast Settle
Wait For Temperature, Delay 10 secs, No Action
...
Scan Temp from 300K to 20K at 3K/min, in 141 steps, Uniform, Sweep
  Resistivity Ch2 1000.000uA
End Scan
...
Wait For Temperature, Delay 600 secs, No Action
Scan Temp from 20K to 5K at 0.2K/min, in 151 steps, Uniform, Sweep
  Resistivity Ch2 1000.000uA
End Scan
...
Wait For Temperature, Delay 3600 secs, No Action
...
Set Temperature 5K at 1K/min. Fast Settle
Wait For Temperature, Delay 10 secs, No Action
Scan Temp from 5K to 2K at 0.2K/min, in 31 steps, Uniform, Sweep
  Resistivity Ch2 1000.000uA
End Scan
...
Set Temperature 2K at 1K/min. Fast Settle
Wait For Temperature, Delay 10 secs, No Action
Scan Temp from 2K to 20K at 0.4K/min, in 91 steps, Uniform, Sweep
  Resistivity Ch2 1000.000uA
End Scan
...
Scan Temp from 20K to 300K at 5K/min, in 141 steps, Uniform, Sweep
  Resistivity Ch2 1000.000uA
End Scan
...
Wait For Temperature, Delay 10 secs, No Action
Resistivity Ch2 Off
Shutdown Temperature Controller
End Sequence
```

図 2-15. 電気抵抗率測定時のシーケンス. 本研究室では冷却時の速さは, 3 K / min を上限としている. これは再凝縮器によるヘリウム液化が十分に行えるようにするためである. また, 5 K 以下の測定を行う際は, 本体内部が十分冷えるよう 5 K にて 30 分の待機時間を設定している.

実際の作業手順を記述する. まず PPMS 用サンプルホルダーに両面テープを張り試料を設置した. 試料とサンプルホルダー間は直径 25 μm の金線を電極端子とした四端子法で接続した. なお, 金線の固定には酢酸 2-*n* ブトキシエチルで薄めた室温硬化性の銀ペースト (デュポン社製 4922N) を用いた. 端子付け後, テスターにて導通を確認した. 次に試料を PPMS にセット, DC モードにて電流値を 1 mA とし, 2 - 300 K の温度範囲を測定した. 図 2-15 に測定に用いた実際のシーケンスを示す.

2. 4. 3. 結晶構造の解析



図 2-16. RIGAKU 社製 MiniFlex 600.

結晶構造はMiniFlex 600を用いた粉末X線回折 (XRD) 測定から解析した (図 2-16). XRD は *Bragg* の法則により決まる回折条件に基づき, 結晶面の格子面間隔を測定する分析方法である. 格子面間隔が d の原子配列に θ の角度で入射された X 線は原子面で散乱されるが, ある結晶面とそれに隣接する結晶面で反射される X 線とでは $2d \sin\theta$ の光路差が生じる. ここで光路差が波長の整数倍, つまり光路差が $2d \sin\theta = n\lambda$ (n : 整数) を満足したとき, 原子で散乱された X 線は互いに干渉しあい, 強い回折強度が得られる. このときの角度から結晶面の面間隔 d を同定することができる.

実際の作業手順を記述する. まず試料を乳鉢で粉末化した. 得られた粉末をガラス板に設置し, 表面に凸凹がないよう均した. MiniFlex 600 にセットし, Cu-K α 線を用いた $2\theta/\theta$ スキャンを行った. この時の測定条件は次の通りとした. 測定範囲 $5 - 70^\circ$, 測定速度 $1^\circ/\text{min}$, 測定電流 15 mA , 測定電圧 15 kV . 得られた回折パターンのピーク位置から最小二乗法により格子定数を導出した.

2. 4. 4. アニール溶液に含まれている元素の定量分析

溶液中の元素分析は図 2-17 に示した誘導結合プラズマ発光分光分析装置 iCAP6200Duo を用いた (ICP). ICP は Ar ガスによって生成される高温の誘導結合プラズマを用いて試料を原子化・熱励起させ, これが基底状態に戻る際の発光スペクトルから元素の同定・定量を行うことができる.



図 2-17. Thermo SCIENTIFIC 社製 iCAP 6200Duo.

実際の作業手順を記述する。試料はあらかじめ定性分析を行い、おおよその濃度を見積もる。次に定量分析を行うための標準溶液を作製する。試料が 10 ppm オーダーの場合、標準溶液は 10, 50, 100 ppm の濃度を用意し、ブランクとあわせて四点で検量線を作製した。このとき各元素につき三つの波長および、Axial・Radial の二つのモードで測定した。

次に試料溶液の準備を行った。赤ワインなどの溶液は“おり”が含まれていることに加え、そのままでは濃度が高く ICP のプラズマが消えてしまう。そのため硝酸を数滴加え沈殿物を溶かした。また 10 倍希釈するため各溶液を 2 mm ずつ取り、超純水 18 ml 足して全量を 20 ml にした。各元素の濃度は溶液を 3 回測定した平均値から求めた。

2. 4. 5. 酒に含まれている成分の定量分析



図 2-18. キャピラリー電気泳動-飛行時間型質量分析装置 (CE-TOFMS).

酒に含まれている成分は CE-TOFMS で分析を行った (図 2-18). 分析は慶應義塾大学の佐藤暖博士, 杉本昌弘博士, 曾我朋義博士, 富田勝博士らとの共同研究である. CE-TOFMS は高分離能・高分解能なキャピラリー電気泳動と高感度である飛行時間型質量分析計を組み合わせた分析装置で, 数千までの質量数のイオン性物質の精密質量での一斉分析が可能である.

実際の作業手順を記述する. 各成分の定量を行う為, 試料溶液 10 μm に内部標準溶液 90 μm を混合する. 酒類は“おり”が多く, そのまま後述の限外濾過フィルターにかけると, フィルターが詰まる可能性がある. そこで 15 分間, 4°C で遠心分離を行い, 不純物を沈殿させ上澄みだけを取り出した. 次にキャピラリー内の電気泳動が困難な大きな分子を除去するため Millipore 製 Microcon フィルターで限外濾過を行った. 前処理後, CE-TOFMS を用いて分析を行った.

2. 4. 6. 試料表面の観察および元素分析



図 2-19. JEOL 製 JSM-6010LA.

試料表面の観察および元素分析は JSM-6010LA によるエネルギー分散型 X 線分光測定 (EDX) で行った (図 2-19). 試料に電子を照射すると, 入射電子により内殻の電子が弾かれ, 外殻の電子が遷移する. EDX はその過程で放射される特性 X 線を検知することで元素分析を行うことができる.

実際の作業手順を記述する. まず試料表面をラッピングフィルムを用いて鏡面が現れるまで研磨した. EDX に試料をセットし, 加速電圧 5 kV, スポットサイズ SS 30 で表面の観察を行った. 次に観察条件を 20 kV, SS 70 程度に変更し, ライン分析およびマッピングを行った.

第 3 章 鉄カルコゲナイド系超伝導体

3. 1. はじめに

本章では鉄カルコゲナイド系超伝導体に着目し、超伝導特性向上に関する研究を行った結果を報告する。2008 年に発見された鉄系超伝導体は銅酸化物系に次ぐ、高温超伝導として注目され、その超伝導発現メカニズムを解明することで室温超伝導の発見に繋がるのではないかと期待されている。鉄系の一つである鉄カルコゲナイド系超伝導体は、鉄とカルコゲン (Te, Se) の二元素から成る伝導層のみが積層しており、鉄系の中で最も単純な構造を有している。そのため超伝導発現メカニズムを議論するうえで最適な物質である。ところが、この系は層間に組成比からずれた過剰な鉄が存在する事が知られている。この過剰鉄は超伝導発現を阻害すると示唆されており、鉄カルコゲナイド系の本質を理解するためには過剰鉄効果の抑制が必要である。本章では、はじめに鉄カルコゲナイド系の特徴を述べる。次に過剰鉄が超伝導特性に与える影響を取り上げる。その後、過剰鉄効果の抑制による超伝導特性向上を試みた結果を記述する。

3. 2. 鉄カルコゲナイド系超伝導体の特徴

鉄カルコゲナイド系はブロック層が無いという特徴から鉄系の中で最も単純な構造といえる。現在、三つの母物質 FeTe, FeSe, FeS が知られており、これらは非常に類似した結晶構造を有するが、FeSeが $T_c \sim 10$ Kを示す超伝導体である一方で、FeTe と FeS は非超伝導体とその性質は大きく異なる。FeS に至っては合成自体が困難であり、固相反応法による合成は報告されていない。また、FeTe における Te サイトをカルコゲンで置換した化合物 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ におい

ても超伝導が発現する。最近では、FeSe の層間に原子、分子のインターカレーションを施すことで高い T_c が得られることが明らかとなっている^{33, 34}。

鉄カルコゲナイド系は他の鉄系超伝導体と同様に化学量論組成から 11 系ともよばれているが、実際には組成比よりも鉄がやや過剰に含まれてしまう傾向があり、化学量論組成を維持した 11 系の合成は困難である。この余分な鉄は過剰鉄と呼ばれ、LiFeAs の Li サイトと類似した伝導層の層間にあたる箇所が存在する。過剰鉄の量は組成によって大きく異なる事が知られており、FeSe では 1 - 3 %程度である一方、FeTe では 7 - 25 %と非常に多い³⁵。過剰鉄は鉄カルコゲナイド系の超伝導発現に強く寄与していることが、理論的・実験的に示唆されている。過剰鉄と超伝導の関係を議論するに当たり、本節ではまず鉄カルコゲナイド系化合物の特徴についてそれぞれ記述する。

3. 2. 1. FeSe

鉄カルコゲナイド系化合物 FeSe による超伝導は台湾 中央研究院物理研究所の M. K. Wu らのグループによって報告された³⁶。FeSe 自体は古くから知られた化合物であるが $T_c \sim 10$ K を示す超伝導体であることが発見されたのは鉄系超伝導フィーバーがきっかけであった。試薬会社から購入できる物質で超伝導が発現したという経緯は MgB₂ の時と同様である。

二元系 Fe-Se は非常に多くの化合物が知られている³⁷。超伝導発現が報告されたのは β -FeSe だが、この相は 300 - 450 °C という狭い温度域においてのみ安定であり、室温では六方晶の α -FeSe が形成される³⁸。そのため、試料を熔融後、徐冷しながら結晶育成させる方法では単結晶試料の合成が難しい。これまでに化学気相輸送法³⁹やフラックス法^{40,41}による FeSe の単結晶育成が報告されているものの、多量の α -FeSe を含んでいたり、超伝導転移がブロードであったりと良質な試料が得られているとは言い難い。一方で、多結晶試料では固相反応法を用いることで単一相の合成に成功している。合成直後の試料は六方晶 α -FeSe が含まれているが、300 °C から 400 °C の低温アニールを施すことで、超伝導を示す β -FeSe の単一相が得られる。また我々のグループでは電気化学を用いた安価・簡便な多結晶合成を行っている^{42,43}。

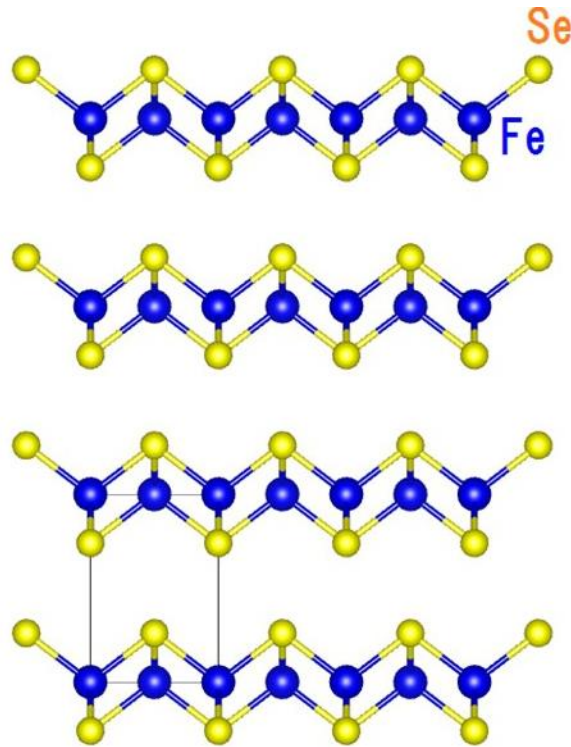


図 3-1. FeSe の結晶構造. 実線はユニットセルを表す.

図 3-1 に FeSe の結晶構造を示す. FeSe は PbO 構造 (空間群 $P4/nmm$) を有し, 二次元的に広がった Fe_2Se_2 層がファンデルワールス力で結合している. 超伝導を示す FeSe は, 室温において正方晶であるが, 低温になるに従い, 格子がわずかに縮む傾向を見せ, 70 - 90 K で斜方晶 ($Cmma$) への構造相転移を起こすことが知られている⁴⁴. このとき磁気相転移は伴わず, 超伝導は斜方晶において発現する. また, この構造相転移は組成比に非常に敏感で, 組成比がずれて超伝導が発現しない FeSe は低温でも正方晶のままであると報告されている⁴⁵.

FeSe の電気抵抗率を測定すると, 8 K 付近からゼロ抵抗が出現し, 鉄系超伝導体共通の高い $\mu_0 H_{c2}$ が観測される. 他の鉄系超伝導体と比べ T_c はやや低いが, 我々は FeSe の巨大な圧力効果を見出し, 高圧下で T_c が 37 K まで上昇することを明らかにした^{46,47}. 図 3-2 に (a) ピストンシリンダーセル, (b) インデンターセルを用いた FeSe の圧力下電気抵抗率測定の結果を示した. 圧力印加に伴い T_c が急激に上昇していき, 4.15 GPa で $T_c \sim 37$ K に達する. この結果は, 鉄カルコゲナイド系が他の鉄系に匹敵する高い T_c を示すポテンシャルを秘めていることを示唆しており, 鉄カルコゲナイド系が大きく注目されるきっかけとなった.

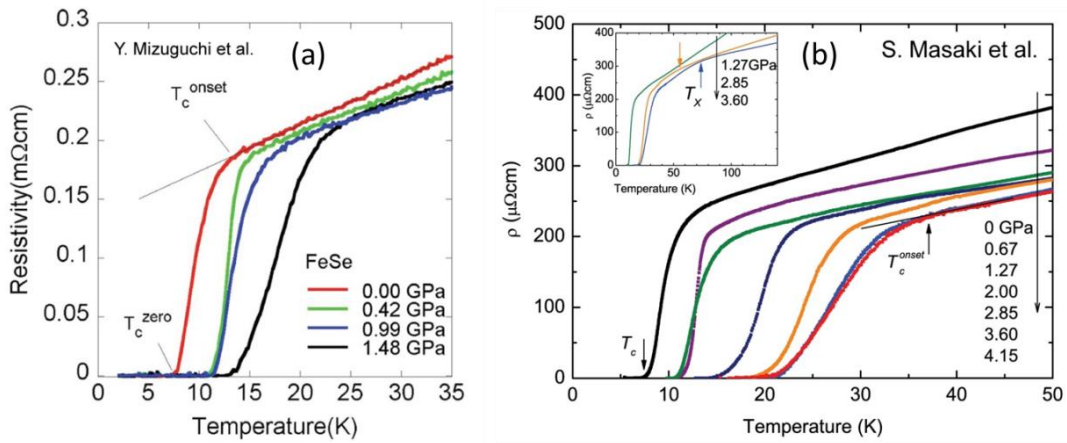


図 3-2. FeSe における圧力下での電気抵抗率の温度依存性. (a) ピストンシリンダーによる測定. (b) インデンターセルによる測定. [Ref. 46, 47]

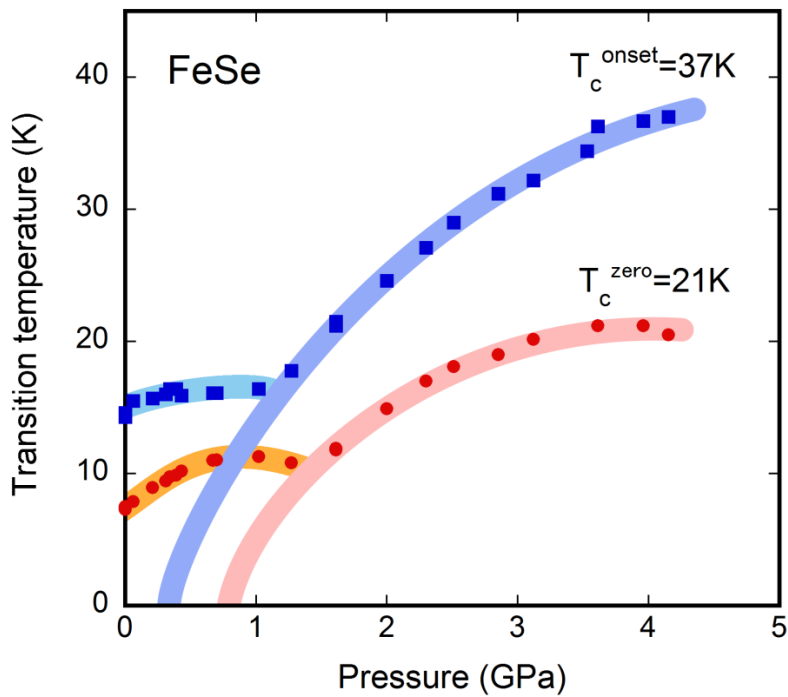


図 3-3. FeSe における T_c の圧力依存性.

ここで、圧力印加に伴う T_c の上昇がやや奇妙な振る舞いを示すことに着目したい。一般的に、圧力を印加すると超伝導転移幅はブロードになっていくことが知られている。ところが FeSe の場合、圧力を印加し 0.67 GPa に達すると転移幅は一旦シャープになり、その後ブロードに転じる振る舞いを示す。 T_c が最大値

37Kを示す4.15 GPaから更に圧力を印加すると T_c は徐々に減少しだすが、それに伴い結晶構造に変化が生じる。 T_c が上昇する領域では斜方晶が支配的であったのに対して、 T_c が減少傾向を示すと六方晶に構造相転移をはじめ、12.1 GPaでは試料の90%が六方晶に変化することがシンクロトン放射光を用いた構造解析から明らかとなった⁴⁸。これは六方晶のほうが高密度なため、圧力印加に伴う結晶構造の縮小により構造相転移が生じたと考えられている。

FeSeにおける巨大な圧力効果を図1-4に示したアニオンハイトを用いて議論すると興味深い傾向が見えてくる。常圧付近のFeSeはアニオンハイトによる T_c 曲線とは一致しない。ところが、圧力を印加すると T_c が劇的に上昇することで、2 GPa付近から曲線に一致しはじめる。この曲線が鉄系超伝導全般の T_c を説明できるとすると、FeSeは圧力印加によってはじめて本来の超伝導特性を示したのではないかと考えることができる。これは図3-3に示したFeSeの圧力相図からも理解できる。 T_c の圧力変化は1.5 GPa付近を境に2段階になっており、その振る舞いによって二つのドームにわけることができる。前者を低圧側ドーム、後者を高圧側ドームとすると、低圧側ドームが無ければFeSeは常圧では非超伝導の圧力誘起超伝導体ということになる。もし、この推論通りであるならば常圧で超伝導を誘起する原因があると考えられるが、具体的なことは明らかになっていない。今後、良質な単結晶試料が得られればFeSeの理解が深まると同時に鉄カルコゲナイド系における超伝導メカニズムの解明が期待できる。

3.2.2. FeTe

鉄カルコゲナイド系の母物質の一つであるFeTeはFeSeと同様にPbO型の結晶構造を取ることから超伝導化が期待された物質である。二元系Fe-Teにおける正方晶は安定相の一つであり、FeSeのような高温域から室温にかけての構造相転移が無い。そのため、固相反応法による多結晶や熔融法による単結晶の合成が容易に行える。

図3-4にFeTe_{0.92}とFeSe_{0.92}における電気抵抗率の温度依存性を示す。金属的な電気抵抗率を示し超伝導が発現するFeSeと異なり、FeTeでは温度低下に従い、電気抵抗率が立ち上がる振る舞いを見せる。そして70 K付近で正方晶から単斜晶への構造相転移を起し、それとほぼ同時にFeSeでは見られなかった

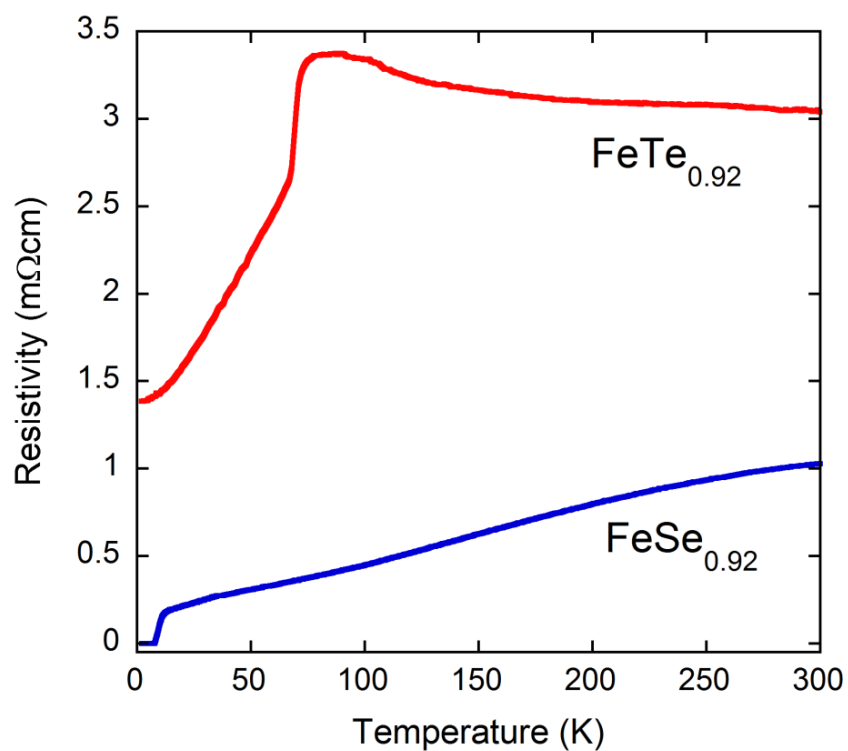


図 3-4. FeSe_{0.92} と FeTe_{0.92} における電気抵抗率の温度依存性.

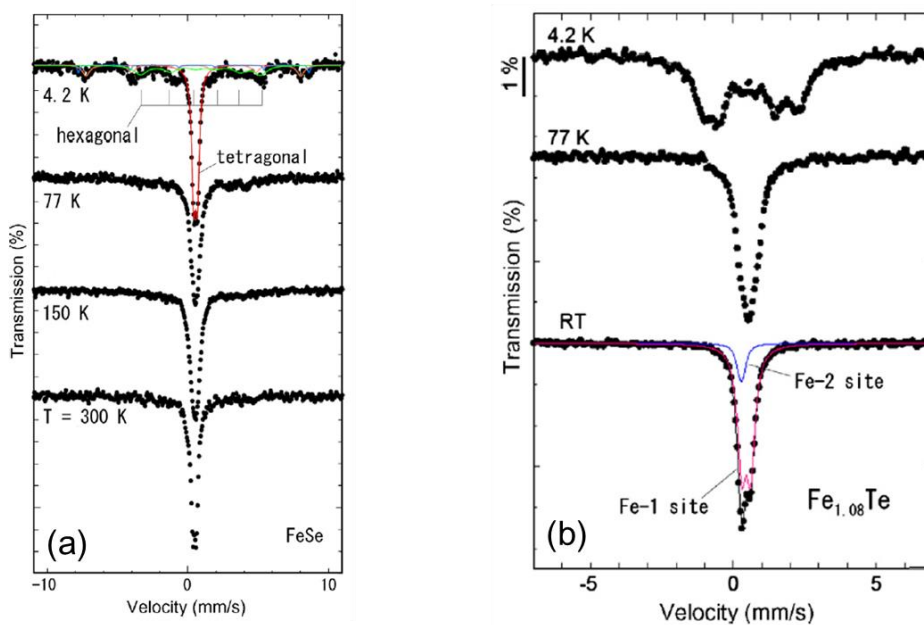


図 3-5. メスバウアー測定結果. (a) FeSe. (b) FeTe.

反強磁性への磁気相転移が現れ超伝導は発現しない。この振る舞いは他の鉄系である 1111 系や 122 系における母物質の振る舞いと似ている。FeTe における反強磁性磁気秩序は ^{57}Fe のメスバウアー分光からも確認できる⁴⁹。FeSe の場合、図 3-5(a)に示したようにいずれの温度においても磁気秩序は見られないが、FeTe では図 3-5(b)からわかるように 4.2 K で magnetic sextet が現れ、反強磁性磁気秩序が発達していることが明らかである。また、FeSe において現れた巨大な圧力効果を期待して、FeTe においても圧力下での測定が行われたが⁵⁰、圧力印加による相転移のシフトが確認できたものの、1.6 GPa までの圧力下では超伝導は発現していない。

これらの結果は、FeTe と FeSe は結晶構造が非常に類似しているが、その特性は本質的に異なっていることを意味している。実際、FeTe のスピン構造は他の鉄系超伝導体とは異なっていることが報告されている。鉄系超伝導体では、 (π, π) 方向のネスティングが超伝導発現に寄与していると考えられており、FeSe でも確認することが出来る。一方、FeTe では新しい磁気秩序である $(\pi, 0)$ 方向のネスティングが生じる^{51,52}。異なるネスティングを示す原因は、後述する理論的・実験的な結果から過剰鉄が関係していると考えられている。

3. 2. 3. $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$

鉄カルコゲナイド系におけるカルコゲンサイトの置換効果は早くから検証され、*M. K. Wu*らのグループは FeSe における超伝導の発見直後に $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ が FeSe よりも高い T_c を示すと報告している⁵³。 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ は単結晶合成が比較的容易であったことから、多くのグループによって磁性と構造に関する報告がされた。それらによると Se を僅かにドーピングした $\text{Fe}_{1.06}\text{Te}_{0.87}\text{Se}_{0.13}$ では FeTe で現れる長距離反強磁性磁気秩序と正方晶から単斜晶への構造相転移が残っているが、 $\text{FeTe}_{0.743}\text{Se}_{0.257}$ では磁気秩序が短距離となり、そして $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ において T_c が最大値 14 K を示し、このときすべての温度領域で正方晶系が安定することが明らかとなった。更に Se 量を増やした場合は、相分離が起こり単一相試料は得られない。超伝導自体は $x = 0.1$ から報告がされていたが、図 3-6 に示した磁化率測定の結果からはかなりの量の置換を施さなければバルクな超伝導が発現

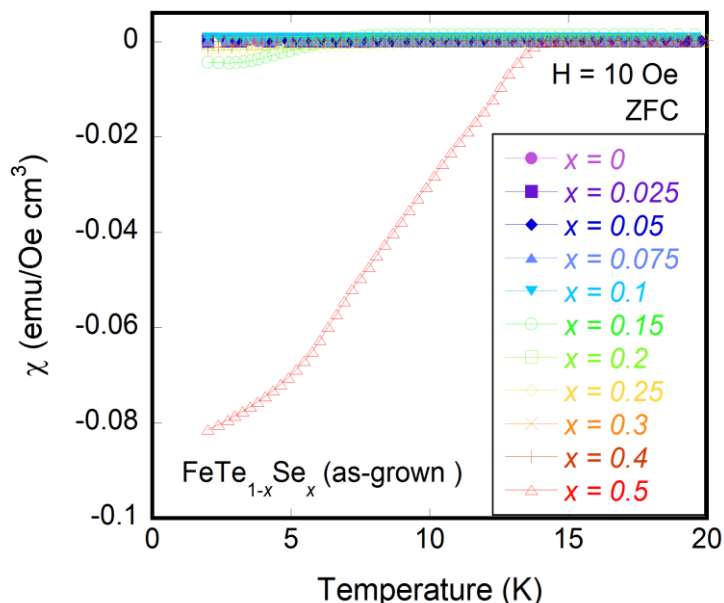


図 3-6. $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ における磁化率の温度依存性.

しないことがわかる. 超伝導および磁化体積分率の温度依存性を見ると, Se 置換量が少ない領域では磁性と超伝導の共存し, 鉄系超伝導に関与する (π, π) 方向のネスティングだけでなく, 超伝導に不利な $(\pi, 0)$ 方向も強く残っていることが示唆された. また, Se 置換量を増やしていくと, (π, π) 方向のネスティングが支配的になりバルク超伝導が現れると報告されている⁵⁴.

$\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ は FeSe と同様に圧力印加で T_c が上昇する. 前述の通り $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ は $x = 0.5$ において最大の $T_c = 14 \text{ K}$ を示す. このとき圧力を印加すると 2 GPa 付近で T_c は 26.2 K まで上昇する. しかし, 更に圧力を印加すると T_c は減少傾向を示し, FeSe で見られた程の巨大な圧力効果は得られない.

3. 2. 4. $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$

$\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ は我々のグループにおいて発見された超伝導体である. 他の鉄系超伝導体に必須ともいえる As や Se などの毒劇物指定された元素を含まない唯一の鉄系超伝導体であり, 扱いやすく応用に適しているという利点がある⁵⁵. 図 3-7 に $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) における電気抵抗率の温度依存性を示す.

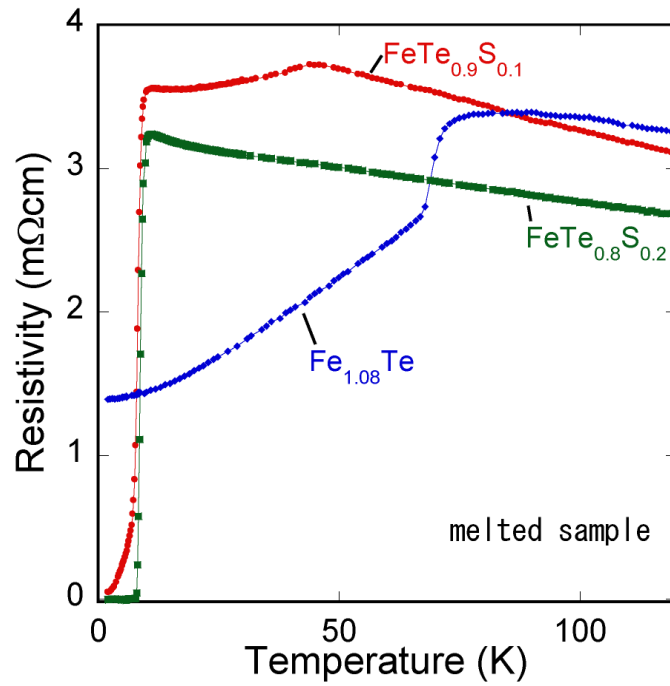


図 3-7. $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ における電気抵抗率の温度依存性.
試料は全て熔融法を用いて合成されたものである.

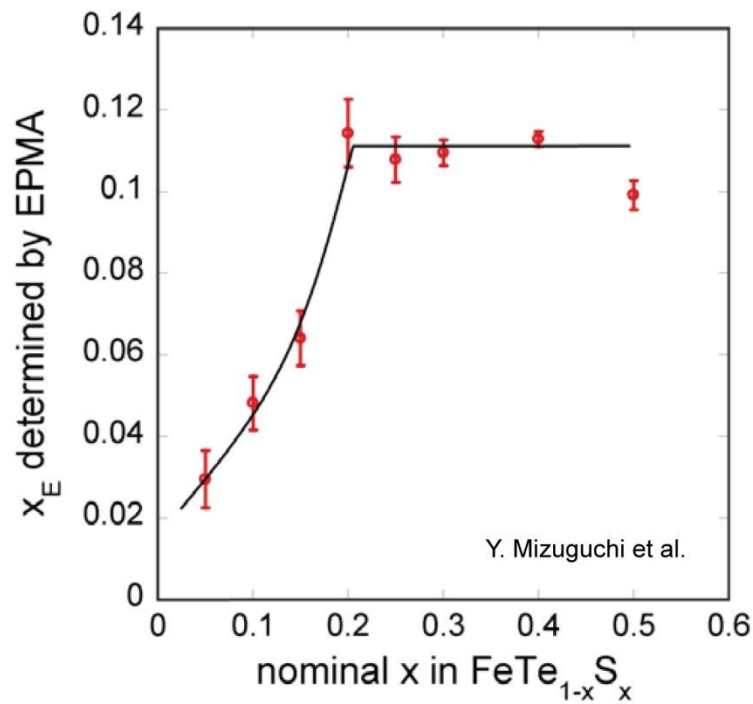


図 3-8. 単結晶 $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ における仕込みと EPMA 分析から見積もられた x 量.

Te サイトを 20 % S で置換した $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ では FeTe に現れる 70 K 付近の異常が見られず、8.8 K で超伝導転移のオンセット、2.8 K でゼロ抵抗が観測された。

$\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ は Se 置換と同様にカルコゲンサイトを置換することで磁気・構造相転移を抑制しているが、S のイオン半径が Te に比べ極端に小さいため S の固溶域が狭い。図 3-8 に仕込み組成 x と EPMA 分析により見積もられた試料中の x 量をまとめた。仕込み値で $x = 0.2$ を超えると試料中の x 量が飽和する傾向が見られている。そのため、結晶中には過剰鉄が多く存在しており、これが超伝導発現を妨害しているため、バルクな超伝導体を得ることは困難である。実際、熔融法と固相反応法で試料の合成が試みられたが、超伝導体積分率はいずれも低い値に留まっておりフィラメンタリーな超伝導しか発現しない。また、圧力を印加しても T_c の向上は見られず、単調に減少していくことが報告されている。

3. 3. 過剰鉄による超伝導の阻害効果

鉄カルコゲナイド系は過剰鉄と呼ばれる組成比からずれた余分な鉄が層間に存在する。過剰鉄の量は試料によって異なり、FeSe の場合ごくわずかしか存在しないが、FeTe では 7 - 25 %程度存在すると報告されている。過剰鉄を考慮すると組成式は Fe_{1+d}Te のように、過剰鉄量を d で記述できる。試料合成の段階で過剰鉄をゼロにすることは非常に難しく、鉄カルコゲナイド系の試料は常に過剰鉄が存在していると言える。そのため、本来は過剰鉄が常に存在し、その量 d を記述する必要があるが、ここでは過剰鉄の量に関して具体的に議論する場合においてのみ d を表記に加えることとする。

本節では鉄カルコゲナイド系の超伝導発現に大きく関与しているこの過剰鉄に関して議論する。はじめに第 3. 3. 1 項にて我々のグループが明らかにした鉄カルコゲナイド系試料の本質的な不均一性を取り上げ、続く第 3. 3. 2 項にて過剰鉄が試料に与える影響を議論する。

3. 3. 1. 過剰鉄による試料の不均一性

これまで述べたように FeTe を母物質とした超伝導体ではフィラメンタリーな超伝導しか出現しない。我々はこの弱い超伝導領域が現れる原因が層間の過



図 3-9. スコッチテープ法による薄膜作成プロセス。試料をスコッチテープで数十回劈開し，熱酸化処理した Si 基板に擦り付けることで極薄膜を得る。その後 EB リソグラフィーを用いて，四端子を作製する。

剰鉄が関与していると考えた。過剰鉄は層間にランダムに存在するため，局所的な特性になんらかの影響を与えている可能性がある。そこで鉄カルコゲナイド系単結晶における微小領域での超伝導特性を調べた。鉄カルコゲナイド系単結晶試料は積層構造を有しており容易に劈開することができるため，スコッチテープ法を用いて $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ の極薄膜化を試みた⁵⁶。図 3-9 に示したように $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 単結晶をスコッチテープで十数回劈開した後，熱酸化処理した Si 基板に擦り付けることで，バルク結晶から微小結晶を切り出すことに成功した。Si 基板上の微小結晶は非常に薄く小さいため，電極の作製には EB リソグラフィーを用いた。多数の微小結晶について電気抵抗の温度依存性を評価すると，超伝導を示す試料と超伝導を示さない試料が観測され，同じ単結晶試料から取り出したのにも関わらず，全く異なる性質を示すことが分かった (図 3-10)。同一のバルク単結晶内に超伝導部分と非超伝導部分が存在することを示唆しており，11 系は本質的に不均一であるとみなせる。さらに超伝導結晶では T_c 以上の温度で金属的な電気抵抗を示している一方で，非超伝導結晶では半導体的な振る舞いを示している。これまでの報告から過剰鉄が多いと超伝導転移幅 ΔT_c はブロードになり，常伝導の電気抵抗が半導体的に変化することがわかっている。そのため本実験において得られた超伝導試料は過剰鉄が少ない領域であり，非超伝導試料は過剰鉄の多い領域であると予想できる。

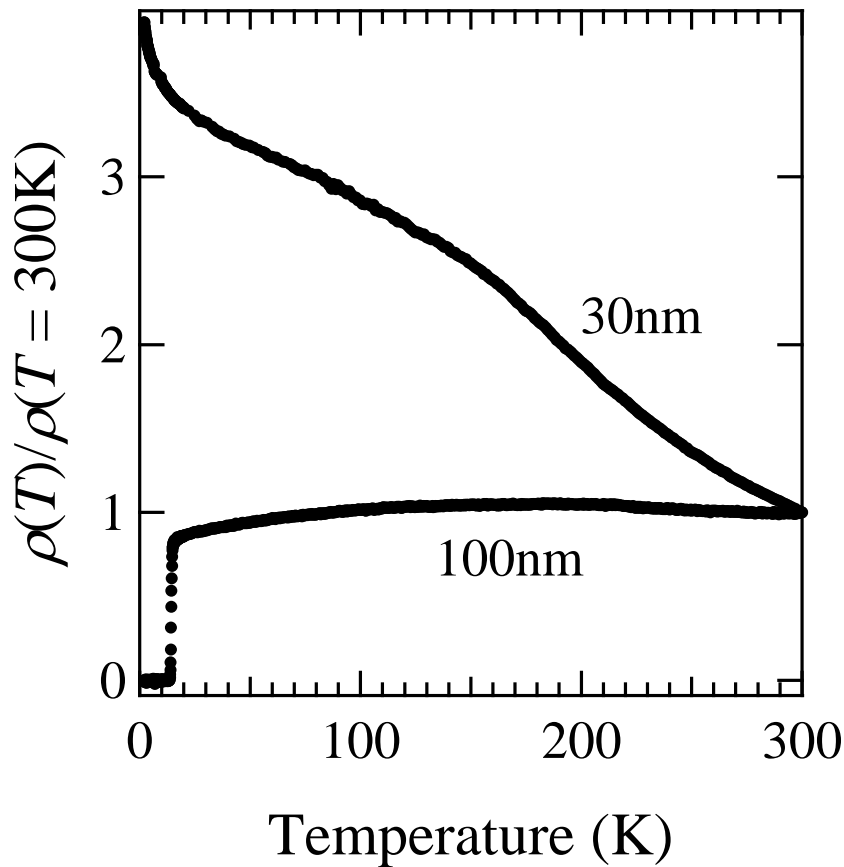


図 3-10. スコッチテープ法で得られた $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 単結晶微小領域における電気抵抗率の温度依存性. 同一の単結晶から得られたにもかかわらず超伝導と非超伝導という異なる性質を示している.

3. 3. 2. 過剰鉄が与える影響

一つの単結晶試料から得られた微小結晶が異なる性質を示した原因を明らかにするため、超伝導・非超伝導試料を詳細に調べたところ、我々はこれらの試料における Shubnikov - de Haas (SdH) 振動の観測に成功した⁵⁷. これは鉄カルコゲナイド系において初めての成果である.

まず超伝導を示す試料に関して議論する. 図 3-11(a)に超伝導を示す $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 微小結晶に対して磁場を c 軸平行に印加した電気抵抗の磁場依存性を示す. このとき臨界電流以上の電流を用いることで SdH 振動の観測を行っている. 図 3-11(b)は電気抵抗率からバックグラウンドを取り除いてフーリエ変換

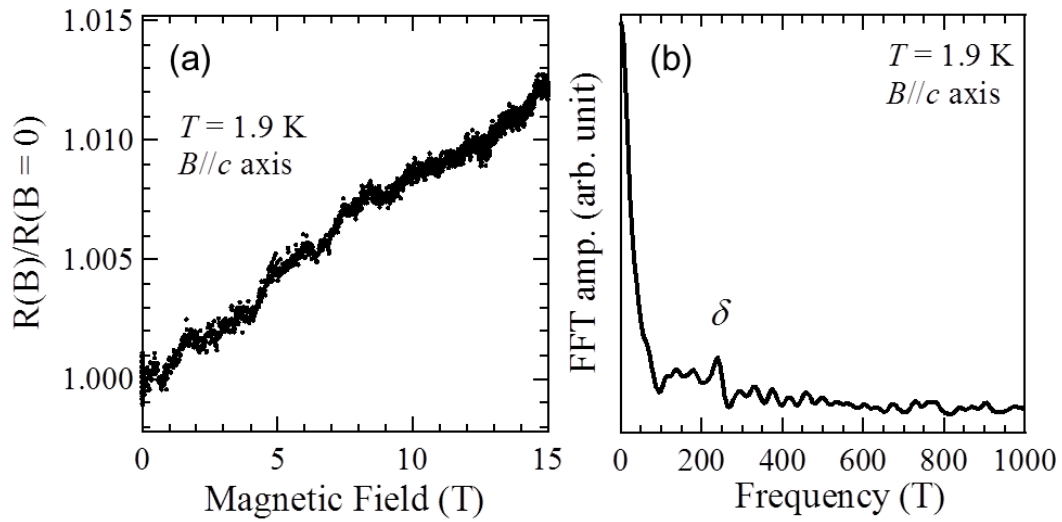


図 3-11. 超伝導を示す $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 微小結晶における (a) 電気抵抗の磁場依存性と (b) 電気抵抗の磁場依存性から取り出した Shubnikov-de Haas 振動成分のフーリエ変換結果.

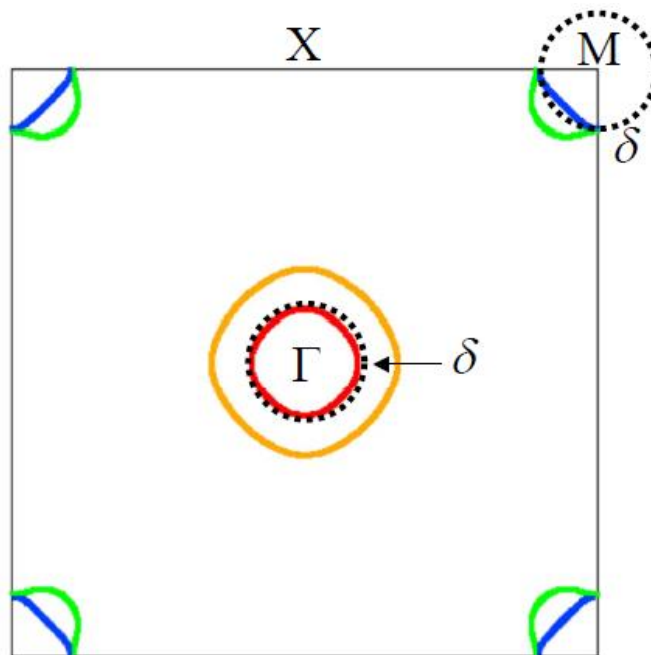


図 3-12. 超伝導を示した試料におけるフェルミ面.
破線は実験, 実線は理論計算によるものである.

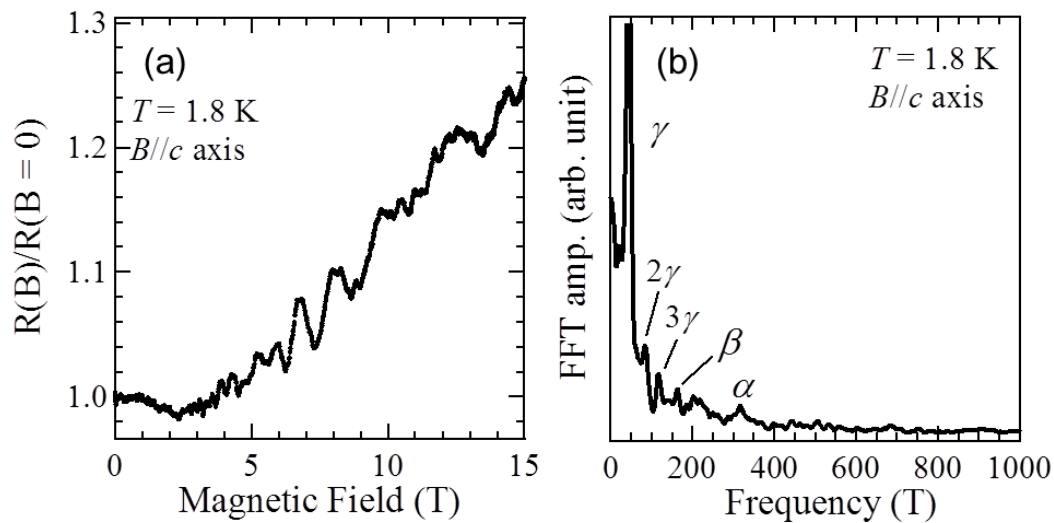


図3-13. 超伝導を示さないFeTe_{0.65}Se_{0.35}微小結晶における (a) 電気抵抗の磁場依存性と (b) 電気抵抗の磁場依存性から取り出した Shubnikov-de Haas 振動成分のフーリエ変換結果.

した結果でピーク位置から基本周波数を見積もった. この基本周波数は波数空間の $k_x - k_y$ 平面内のフェルミ面断面積の極値に比例しているため, 超伝導試料では一つのフェルミ面 ($F_\delta = 240$ T) が存在していることが分かった. 次に LDA (Local Density Approximation) 近似の第一原理計算で求めた FeSe のフェルミ面との比較を行った (図 3-12). 破線が実験から得られたフェルミ面で実線が理論計算によるフェルミ面である. 超伝導試料は理論計算のフェルミ面と非常に良い一致を示している. ここでブリルアンゾーン内の Γ 点のホール面と M 点の電子面がほぼ同じ断面積を持っていることがわかる. 形状と大きさが似ているフェルミ面間ではネスティングが起こることが知られており, 鉄系超伝導では $\Gamma - M (\pi, \pi)$ 方向のネスティングが超伝導の発現原因と考えられている. 従って, 超伝導試料はネスティングに有利なフェルミ面構造をしており超伝導が発現しやすい状況にあると言える.

次に超伝導を示さない試料に関して議論する. 図 3-13(a), 図 3-13(b)は超伝導を示さない FeTe_{0.65}Se_{0.35} 微小結晶の電気抵抗の磁場依存性とフーリエ変換した結果である. 超伝導試料ではフェルミ面 ($F_\delta = 240$ T) が一つであったが, 非超伝導試料では三つの断面積の異なるフェルミ面 ($F_\alpha = 320$ T, $F_\beta = 160$ T, $F_\gamma = 45$ T) が存在していることが分かった. 超伝導試料と非超伝導試料の断面積が明ら

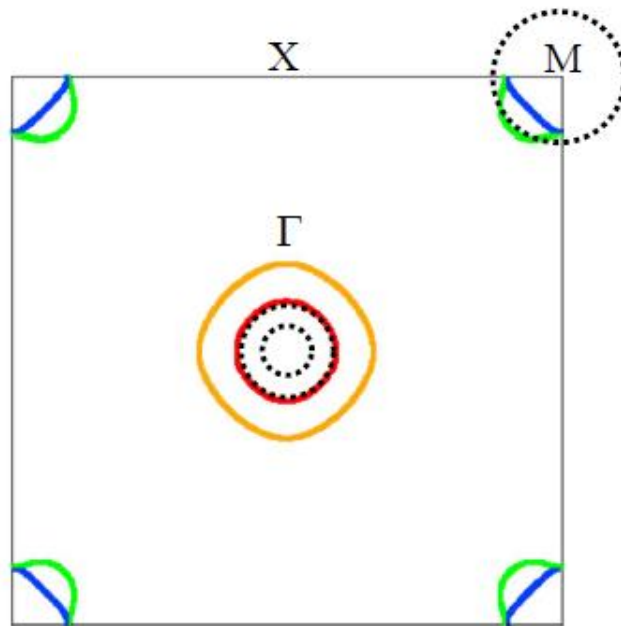


図 3-14. 超伝導を示さなかった試料におけるフェルミ面。
破線は実験, 実線は単純な理論計算.

かに異なっているので, このフェルミ面の変化が超伝導の有無に寄与していることがわかる. 非超伝導試料においてもフェルミ面を理論計算と比較を行ったところ, 実験結果は理論と一致していなかった (図 3-14). フーリエ変換結果の基本振動数 α , β からなる二枚のフェルミ面は一致しているように見えるが, 最も強い強度を示した γ からなるフェルミ面は全く一致していない. ここで我々は過剰鉄による電子構造の変化を考えた. 過剰鉄は層間に入り+2 価で安定するため, 電子を伝導層に二つ渡す, つまり電子ドーピングをしていることになる. これを考慮しリジッドバンドシフトさせた理論計算のフェルミ面との比較を行った (図 3-15). 得られたフェルミ面は+0.15 eV シフトさせたフェルミ面と非常に良い一致を示した. このエネルギーシフトから見積もった過剰鉄の量 d は 1 mol あたり 0.07 と求まり, 単結晶合成で報告されている組成比に良い一致を示した (図 3-16). フェルミ面構造も Γ 点のホール面と M 点の電子面の大きさが異なっており, ネスティングが起こりにくい構造であることがわかる.

以上の結果から, 過剰鉄は試料に不均一性を与えると共に超伝導を阻害しているということが明らかになった.

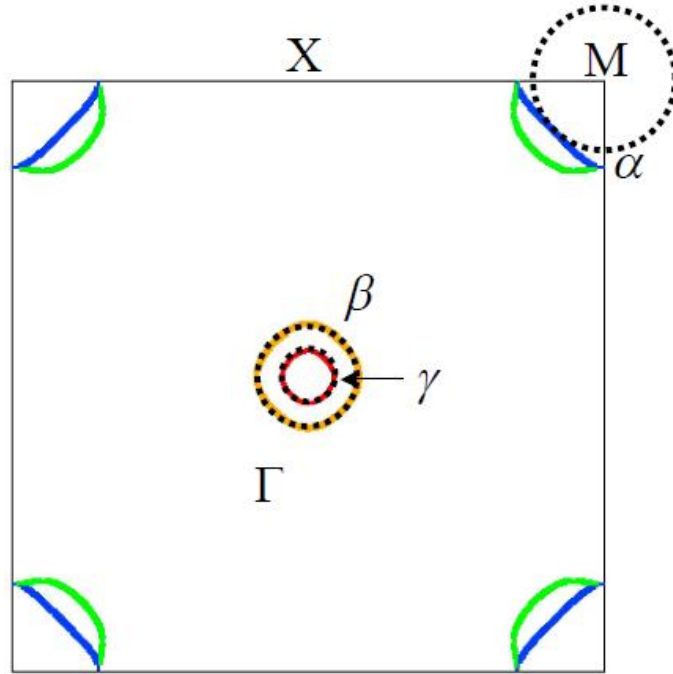


図 3-15. リジッドバンドシフトさせた理論計算との比較.

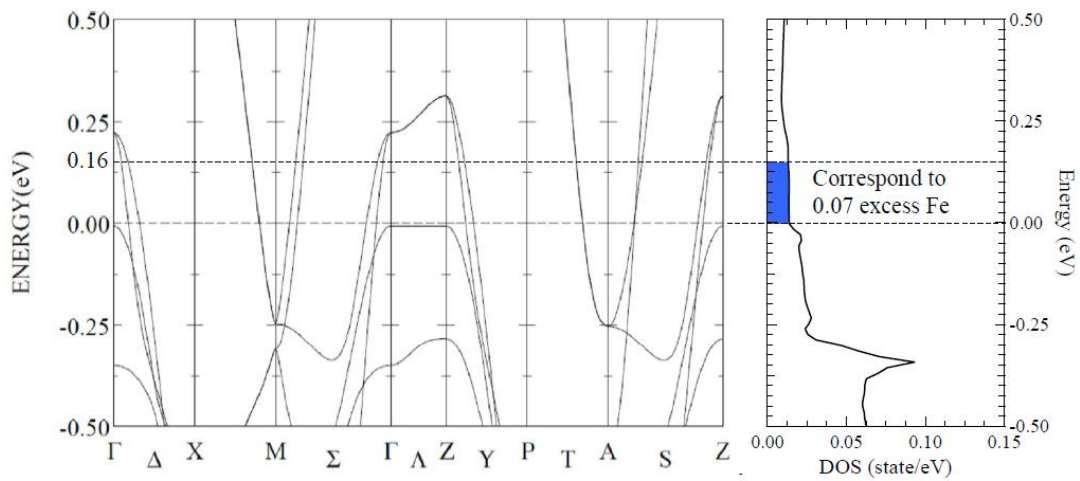


図 3-16. リジッドバンドシフトによる状態密度の変化.

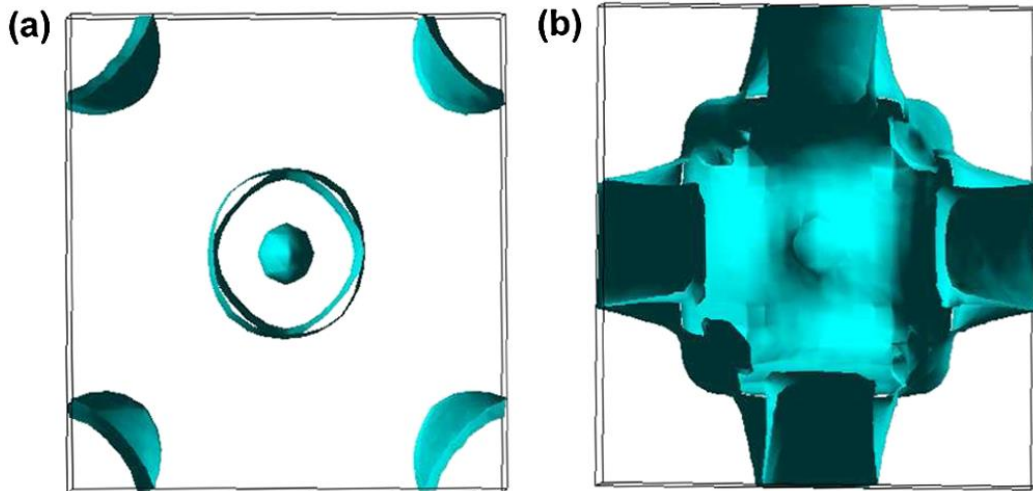


図 3-17. 理論計算による Fe_{1+d}Te のフェルミ面.

(a) $d = 0$. (b) $d = 0.063$. [Ref. 51]

過剰鉄による超伝導の抑制効果は理論的にも多くの報告がなされている。前述の通り，鉄系超伝導体は理論および実験的に (π, π) 方向のネスティングが報告されており，これが鉄系超伝導の起源であると示唆されている。超伝導を示さない母物質 FeTe も理論計算的には他の鉄系超伝導同様の電子構造を有すると主張されたが，実際は ARPES や中性子散乱の実験から FeTe におけるフェルミ面や反強磁性の構造が他の系とは異なることがわかった^{58,59}。しかし，過剰鉄の存在を考慮すればこの違いを説明できることが報告されている。理論計算によって得られた Fe_{1+d}Te における $d=0$ および $d=0.063$ のフェルミ面を図 3-17 に示す。この報告によると，層間に存在する過剰鉄から電子がドーピングされていると考えることで，フェルミ面の構造が変化し，新しい磁気秩序である $(\pi, 0)$ 方向のネスティングが生じる。このネスティングが FeTe のもつ反強磁性秩序とよく適合することも同時に報告されており， FeTe が超伝導を示さないことは，過剰鉄が原因であると考えられる。理論計算では化学量論組成の FeTe は他の鉄系超伝導体の電子構造とほぼ同じであり，むしろ FeSe よりも T_c が高くなることが示唆されている。また，過剰鉄と伝導層の鉄が磁氣的に結合することにより，電子状態が局在化するという報告もある⁶⁰。これらのことから，過剰鉄が $(\pi, 0)$ 方向へのネスティングを誘起し，超伝導を抑制する働きをしていることは容易に想像できる。

3. 4. 鉄カルコゲナイド系超伝導体における目的

鉄カルコゲナイド系超伝導体はシンプルな結晶構造，母物質が二元系，巨大な圧力効果と魅力的な特性を持つ超伝導体である．これらの特徴は鉄系超伝導体を理解するうえで非常に重要となる．しかし，これまで述べたように，鉄カルコゲナイド系には層間に過剰鉄が存在し，超伝導発現を阻害していることが知られている．我々は優れた超伝導特性を示す鉄カルコゲナイド系試料を合成できれば物性解明につながると考えた．では鉄カルコゲナイド系でバルク超伝導を発現するにはどうすればいいだろうか？問題は上述のとおり，層間に存在する過剰鉄によって電荷が供給され，超伝導の発現が妨げられていることにある．つまり過剰鉄による電荷ドーピングを抑制もしくは過剰鉄自体を乗り除くことができれば超伝導発現が期待できるが，これまでの報告によると試料合成の段階で過剰鉄をゼロにすることは非常に難しい．そのため合成後に過剰鉄効果を抑制する必要があるといえる．我々はアニールによって過剰鉄の超伝導阻害効果を抑制する手法の確立を目的として鉄カルコゲナイド系の研究を行った．

3. 5. 大気曝露による超伝導特性向上効果

アニールによる過剰鉄効果の抑制方法を述べる前に，何故アニール効果を発見したのかその経緯を紹介したい．本研究は鉄カルコゲナイド系超伝導体 $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ に着目して実験を行ってきた．この物質は我々のグループで発見された超伝導体だが，超伝導発現の再現性が悪く，更にフィラメンタリーな超伝導しか観測されていなかった．そこで良質な試料の合成方法確立を目指したのが本研究の始まりである．そんな中，私は合成した超伝導が現れない試料を大気中に放置すると超伝導特性が向上するという奇妙な現象を発見した．この大気曝露効果の原因を明らかにするため研究を進めたところアニール効果を見出すことに成功した．本節ではアニール効果発見のきっかけとなった大気曝露による超伝導特性の向上効果に関して議論する．第 3. 5. 1 項では合成直後の試料の特性を取り上げ，第 3. 5. 2 項では大気曝露による超伝導特性の変化を述べる．

3.5.1. 合成直後の試料の特性

図 3-18 に合成した $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ における X 線回折測定の結果を示す. 図中のアスタリスクは不純物に由来するピークを表している. $2\theta = 30^\circ, 32^\circ, 35^\circ$ 付近に Fe_{1-x}S と FeTe_2 に由来するわずかなピークが出現したが, 他のピークは全て目的相である $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ のピークで指数付けが出来たことから, ほぼ単相の試料であると考えられる. 次に合成した試料の超伝導特性を調べるため, 電気抵抗率の温度依存性を測定した. 母相の FeTe は 70 K 付近において磁気・構造相転移にともなう電気抵抗率の減少が報告されているが, 合成した $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 試料は, 図 3-19(a) に示したように 70 K 付近に異常は見られなかった. これは S 置換により磁気秩序が抑制された事を示唆している. 低温付近を拡大すると図 3-19(b) に示したように 7.6 K 付近から電気抵抗のなだらかな減少が現れていることがわかる. これは超伝導転移のオンセットだと考えられるが, 転移幅は非常にブロードで 2 K までの測定ではゼロ抵抗は得られなかった. また磁化率測定からは超伝導を示唆するマイスナーシグナルは出現しなかった. これは試料の大部分が非超伝導であることを意味している. つまり測定した as-grown 試料は, 反強磁性磁気秩序が抑制されているが, バルク超伝導が出現していなかった.

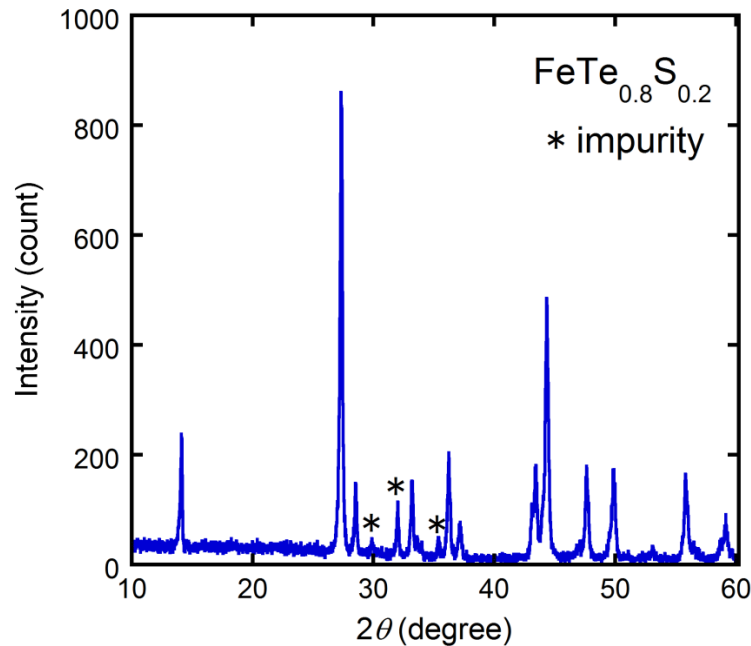


図 3-18. As-grown $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 試料における XRD パターン.

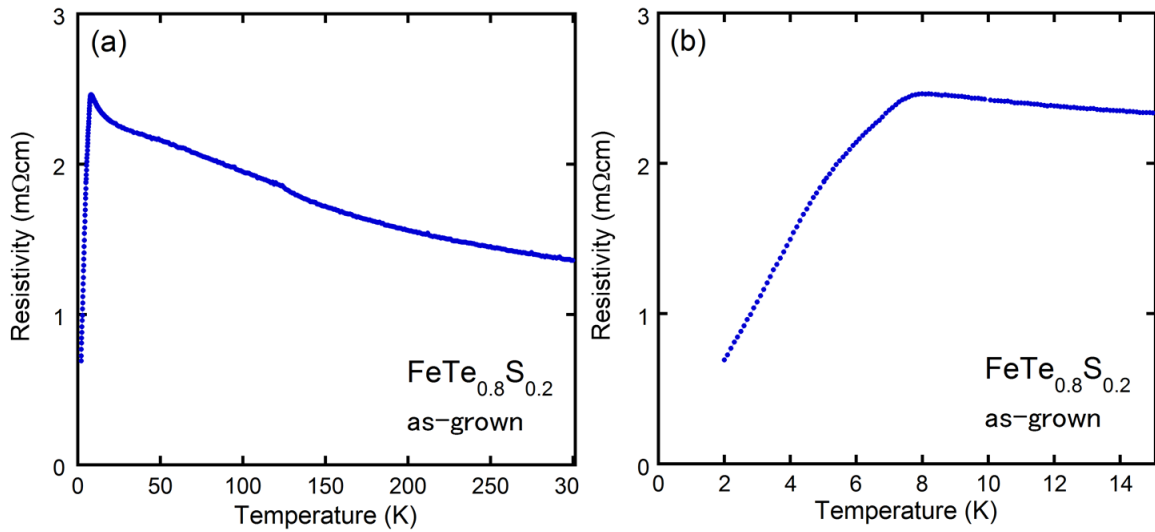


図 3-19. (a) as-grown FeTe_{0.8}S_{0.2} 試料における電気抵抗率の温度依存性.
(b) 転移温度付近の拡大図.

3.5.2. 大気曝露後の試料の特性

合成した as-grown 試料は反強磁性磁気秩序の抑制には成功したが、ゼロ抵抗は現れなかった。しかし、その後合成と測定を繰り返し行うなかで、試料を大気中に取り出してから測定するまでにかかった時間によって、得られる電気抵抗の振る舞いが徐々に変化していくことを見出した⁶¹。図 3-20 に同一試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。As-grown では先ほどの結果と同様に超伝導転移のオンセットが現れているがゼロ抵抗は観測できていない。この試料は測定後 PPMS から速やかに取り出し、サンプルホルダーにセットした状態のまま、25 °C 前後に保たれている研究室で保存した。その二週間後に再度測定したところ、同一試料にも関わらず、転移がシャープになり 5 K 付近でゼロ抵抗が現れた。この変化を詳細に議論するため、同一試料の電気抵抗率および磁化率を定期的に繰り返し測定した。図 3-21 に大気曝露した試料の電気抵抗率を示す。As-grown 試料は 8 K 付近で超伝導転移によるオンセットが見られるが、ゼロ抵抗は示さない。しかし、一日、二日と試料を大気曝露すると超伝導転移がシャープになり、ゼロ抵抗が 2 K 付近で観測された。また、 T_c 以上の常伝導状態の電気抵抗も経時変化を示し、電気抵抗が徐々に低くなる傾向を示した。定期的に測定を行ったところ、試料の大気曝露時間が長くなるに従い、 T_c^{zero} は上昇しつつ合成から

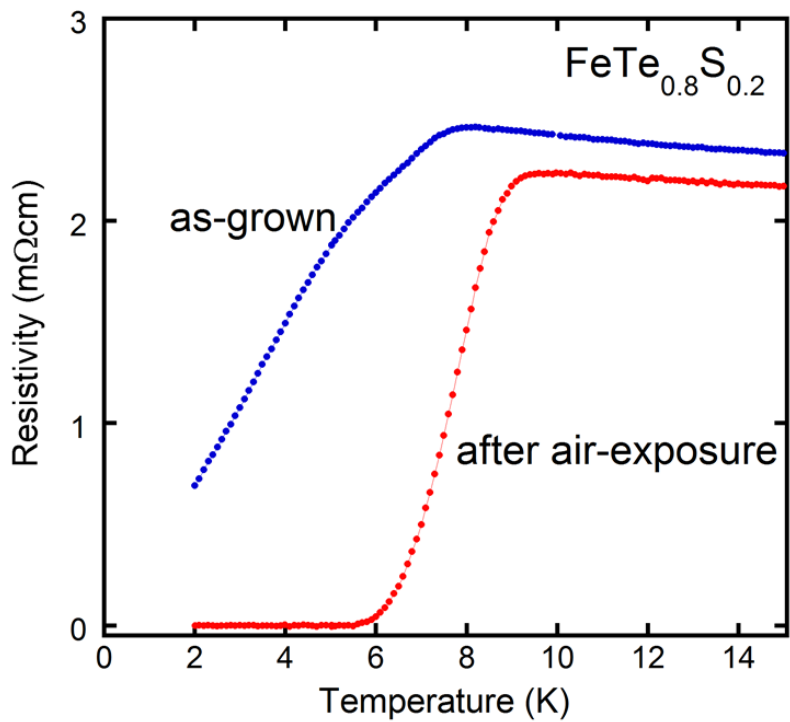


図 3-20. 合成直後と大気曝露後の試料における電気抵抗率の温度依存性.

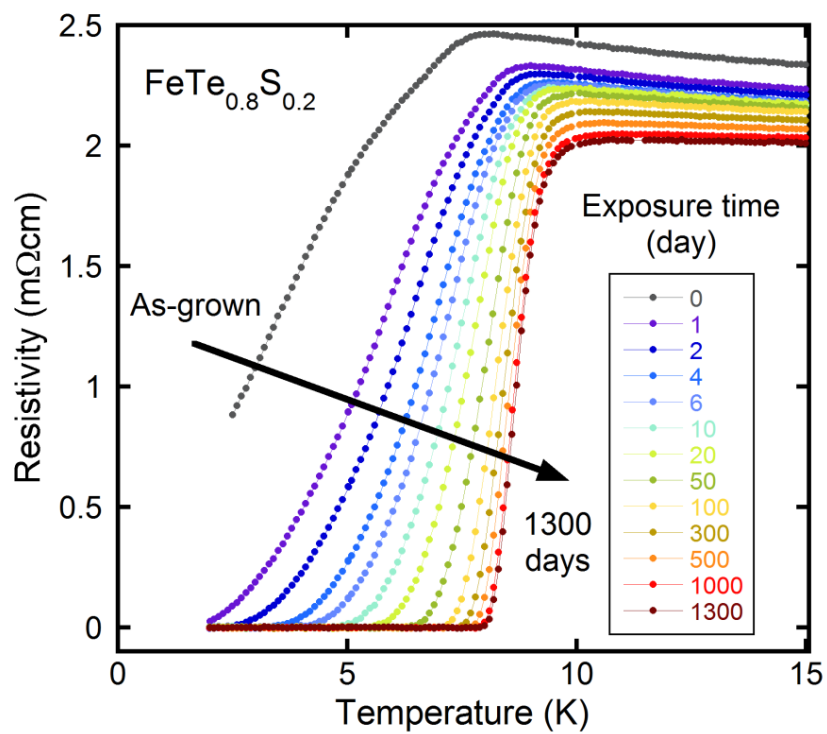


図 3-21. 大気曝露した試料における電気抵抗率の温度依存性.

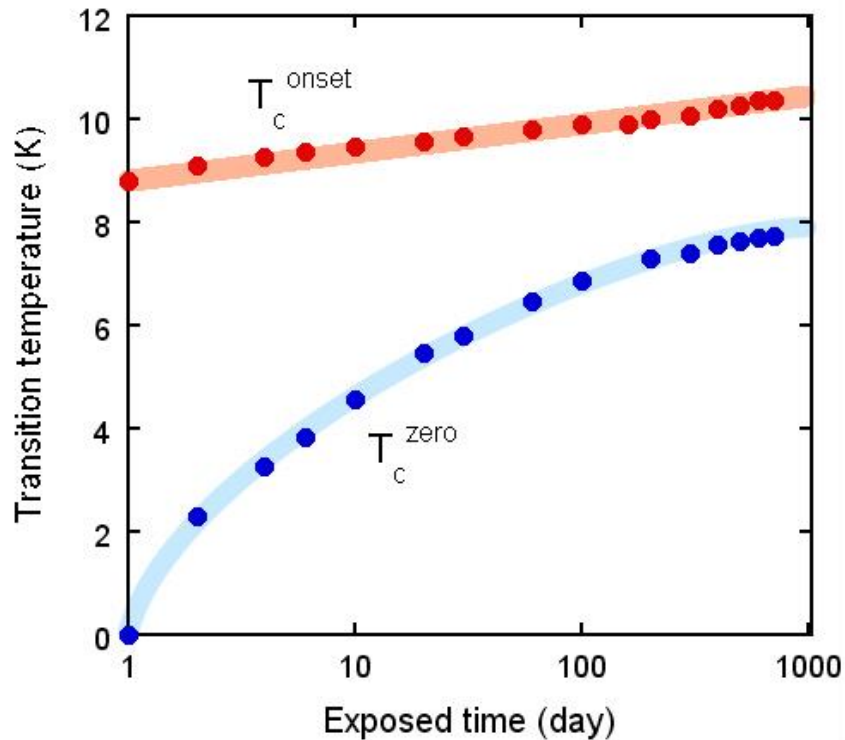


図 3-22. 大気曝露に伴う T_c の変化.

360 日後には 7.5 K を示した. 図 3-22 に T_c^{onset} および T_c^{zero} の経時変化を示す. 2013 年現在, 大気曝露アニールを開始してから約五年が経過したが, 驚くべきことに T_c は今もゆるやかに上昇し続けている. 磁化率においても同様の経時変化を観測した (図 3-23). As-grown 試料は超伝導による反磁性シグナルは観測されなかったが, 大気曝露することでシグナルが出現し, 大気曝露する時間が延びるに従い, 徐々にシグナルが大きくなっていった. シグナルの大きさから見積もった試料の超伝導体積分率は合成直後 0 %であったが, 一年間大気曝露することで 84.5 %まで上昇した. 図 3-24 に as-grown と大気曝露した試料の XRD 測定結果を示す. XRD パターンは不純物ピークを含めて顕著な変化は現れていない. 格子定数を見積もったところ, as-grown は $a = 3.8156(15) \text{ \AA}$, $c = 6.2398(21) \text{ \AA}$ であるのに対し, 大気曝露試料では $a = 3.8132(18) \text{ \AA}$, $c = 6.2399(25) \text{ \AA}$ であり差はほとんどないといえる. つまり大気曝露による超伝導特性の向上は格子の変化によるものではないことが明らかとなった.

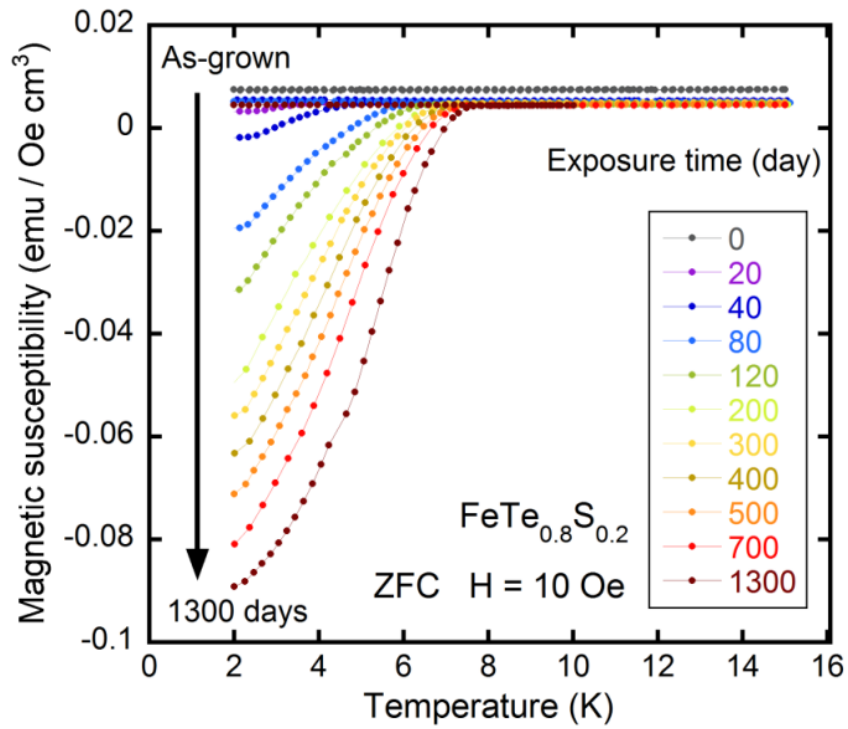


図 3-23. 大気曝露した試料における磁化率の温度依存性.

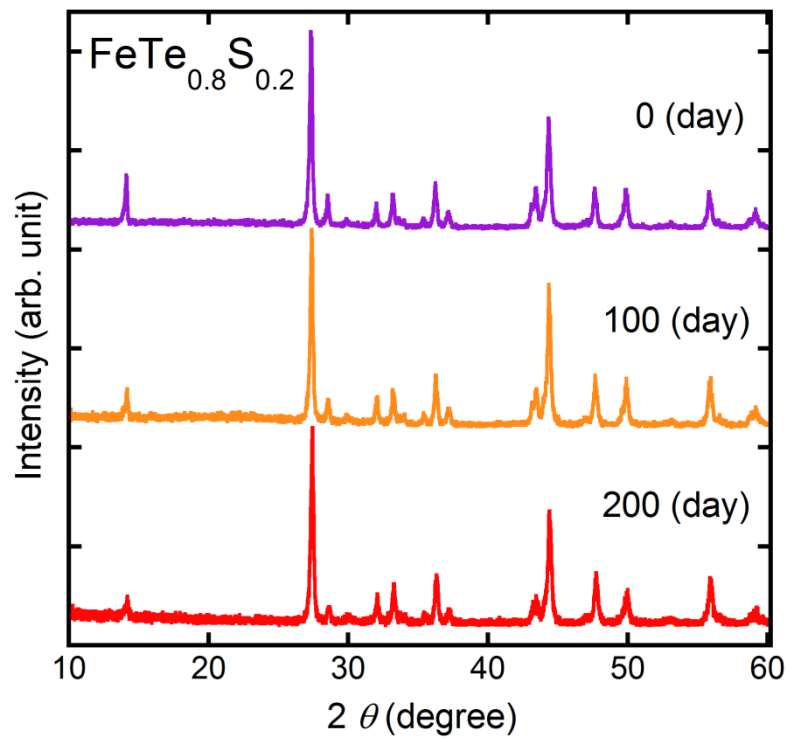


図 3-24. As-grown と大気曝露した試料の XRD パターン.

3.5.3. 大気曝露効果の原因探索

次に超伝導特性の向上に何の関係しているのかを明らかにするため、大気(空気)中の成分の解明に取り組んだ。大気は大まかに窒素78%、酸素21%、アルゴン1%、そして水蒸気で構成されている。そこで合成直後の超伝導が現れていない試料を真空状態および、窒素、酸素、アルゴンを入れた石英管に封管し室温で保存した。さらに純水に浸した試料も用意し、定期的にMPMSを用いて磁化率の温度依存性を測定した。実験開始から25日が経過した時点で磁化率の測定を行ったところ、真空、窒素、酸素、アルゴンで封管した試料は合成直後と磁化の振る舞いが変わらなかったが、水に浸した試料はわずかであるが超伝導シグナルを示した。更に長期間保管したところ、水に浸けた試料のシグナルは時間の経過に従い徐々に大きくなることを確認した(図3-25)。真空、窒素、酸素、アルゴンでは三ヶ月経過後も超伝導シグナルは現れなかった。この結果から $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ の超伝導特性が大気曝露することで徐々に変化していく現象は大気中の水蒸気に関与していることが明らかとなった⁶²。

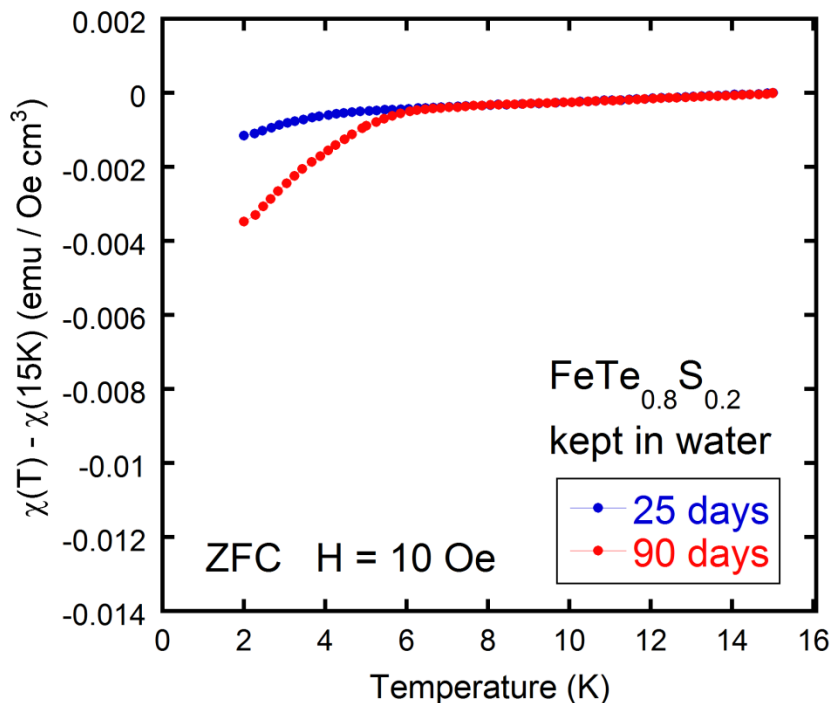


図 3-25. 水に浸漬した試料における磁化率の温度依存性。
比較のため磁化率は 15 K の値で規格化している。

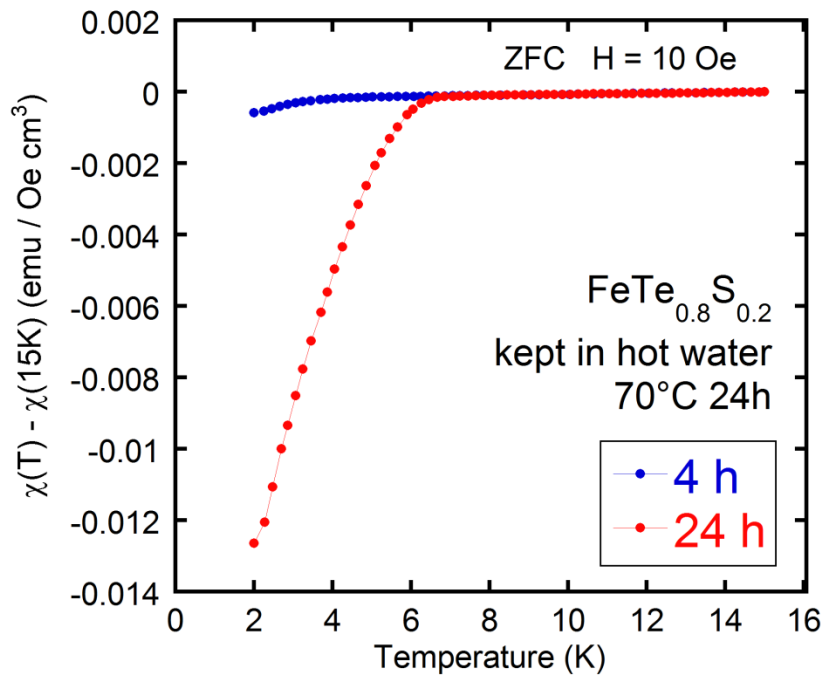


図 3-26. お湯で煮た試料における磁化率の温度依存性.
比較のため磁化率は 15 K の値で規格化している.

FeTe_{0.8}S_{0.2} における超伝導特性の変化は水が関与していることがわかったが、水に浸けた試料における超伝導シグナルの変化は非常に緩やかである。そこで、この化学的な反応を加熱により促進できるのではないかと考え、より速やかな超伝導発現を目的に、水に入った試料を 70 °C に温め検証を行った。図 3-26 に 70 °C で一日お湯に浸した試料の磁化率測定結果を示す。室温での水に浸けておいた試料の超伝導体積分率は 90 日後でも 4 %程度であったのに対し、お湯で一日加熱した試料は 15 %程と顕著な違いが生じた。この結果から加熱することで反応を促進できることが明らかとなった。

ここで先に実験した真空、窒素、酸素、アルゴン雰囲気で放置した試料に関しても、加熱の影響が現れるか検証を行った。石英管に真空および上述のガス雰囲気中で封入した試料を準備し 200 °C 二時間の条件でアニールを行った。図 3-27 にアニールした試料の磁化率の温度依存性を示す。真空、アルゴン、窒素アニールした試料は加熱前後で変化が現れなかったが、酸素アニールした試料は非常に大きな超伝導シグナルを示した。この結果から酸素が超伝導特性向上に関与していることは明らかである⁶³。ところが室温の場合、水に浸漬した試料

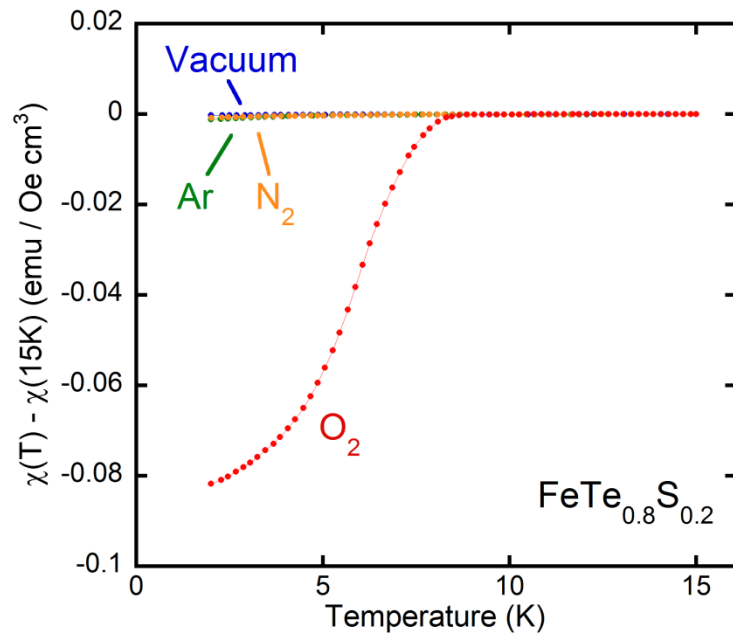


図 3-27. 様々な条件でアニールした試料における磁化率の温度依存性.

のみが超伝導化していたことに着目したい。酸素で超伝導が現れることを発見した当初は、室温では水が触媒として機能し、酸素の働きを促進したため超伝導が現れたと考えた。しかしその後、酸素を脱気した水で検証を行ったところ、脱気の有無にかかわらず大差ない結果が得られ、水自体も特性向上に何らかの寄与をしていることが示唆された。

我々は水と酸素のどちらがどのようなメカニズムで超伝導特性の向上に寄与しているのかを明らかにするため、まず酸素に着目し研究を行った。

3. 6. 酸素アニールによる電子ドーピングの抑制

第 3. 5 節において酸素アニールを施すと超伝導が発現することが明らかとなった。本節では、第 3. 6. 1 項にて酸素アニールによる超伝導発現のメカニズムを、第 3. 6. 2 項にて鉄カルコゲナイド系超伝導一般に酸素アニールが有効であるか検証した結果を報告する。

3. 6. 1. 酸素アニール効果のメカニズム

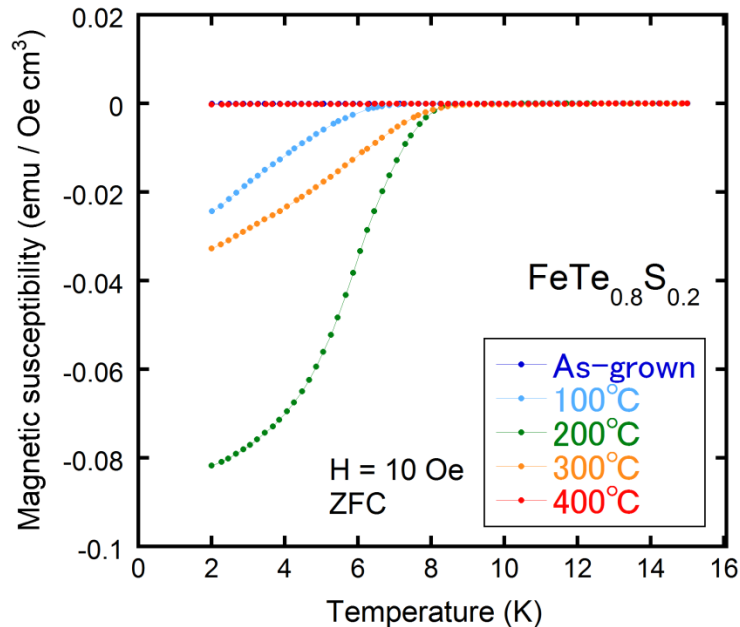


図 3-28. 様々な温度で酸素アニールした試料における磁化率の温度依存性.

大気曝露効果の発見から FeTe_{1-x}S_x 試料に酸素アニールを施すと超伝導が発現することが明らかとなった. 次に我々は酸素アニール時の最適条件の探索を行った. 図 3-28 に as-grown と 100 - 400 °C で二時間アニールした FeTe_{0.8}S_{0.2} 多結晶試料における磁化率の温度依存性を示す. As-grown 試料からは超伝導シグナルが出現していない. 一方で 100 °C でアニールを施すと明確な超伝導シグナルが観測された. 200 °C アニールでは, 更にシグナルが大きくなると同時に転移のオンセット温度が高くなることが明らかとなった. 最低温およびオンセット温度での磁化率の差から見積もった超伝導体積分率はほぼ 100 %を示し, バルクの超伝導が発現しているといえる. また, 更に温度を上げ 300 °C でアニールを行うと超伝導が抑制される傾向が現れ, 400 °C では超伝導が消失した. このときの試料表面の見た目も変わっており, 酸化反応が起こっていることが示唆された. 図 3-29(a)にアニールした試料における電気抵抗率の温度依存性を示す. 図 3-29(b)は転移付近の拡大図である. as-grown 試料では 7 K 付近から電気抵抗の緩やかな減少が見られるがゼロ抵抗は出現しない. そして 100 °C, 200 °C でアニールすると超伝導転移がシャープになりゼロ抵抗が出現した. こ

のとき 200 °C アニールにおけるオンセット温度およびゼロ抵抗温度はそれぞれ 10.7 K, 8.5 K を示した. 磁化率測定では 300 °C 以上のアニールで超伝導が抑制される傾向が現れていたが, 電気抵抗率でも同様の振る舞いが観測された. 300 °C アニールで T_c は明らかに低下し, 400 °C アニールではゼロ抵抗は出現しなかった. 次に 200 °C アニールした $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ における磁場中での電気抵抗率を測定した(図 3-29(c)). ここで高磁場下における超伝導転移のオンセットは明確に現れないため, 挿入図に示したように二直線の交点をオンセット温度とした. 図 3-29(d)に 7T まで磁場を印加した試料の $\mu_0 H_{c2}$ および $\mu_0 H_{irr}$ の温度依存性を示す. 直線でフィットすると $\mu_0 H_{c2}$ は ~ 100 T, $\mu_0 H_{irr}$ は ~ 60 T とそれぞれ見積もられた. また WHH モデルを用いると $\mu_0 H_{c2}$ は ~ 70 T 程度であった. 高い $\mu_0 H_{c2}$ は酸素アニールを施した $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ が応用に適する可能性を示唆している.

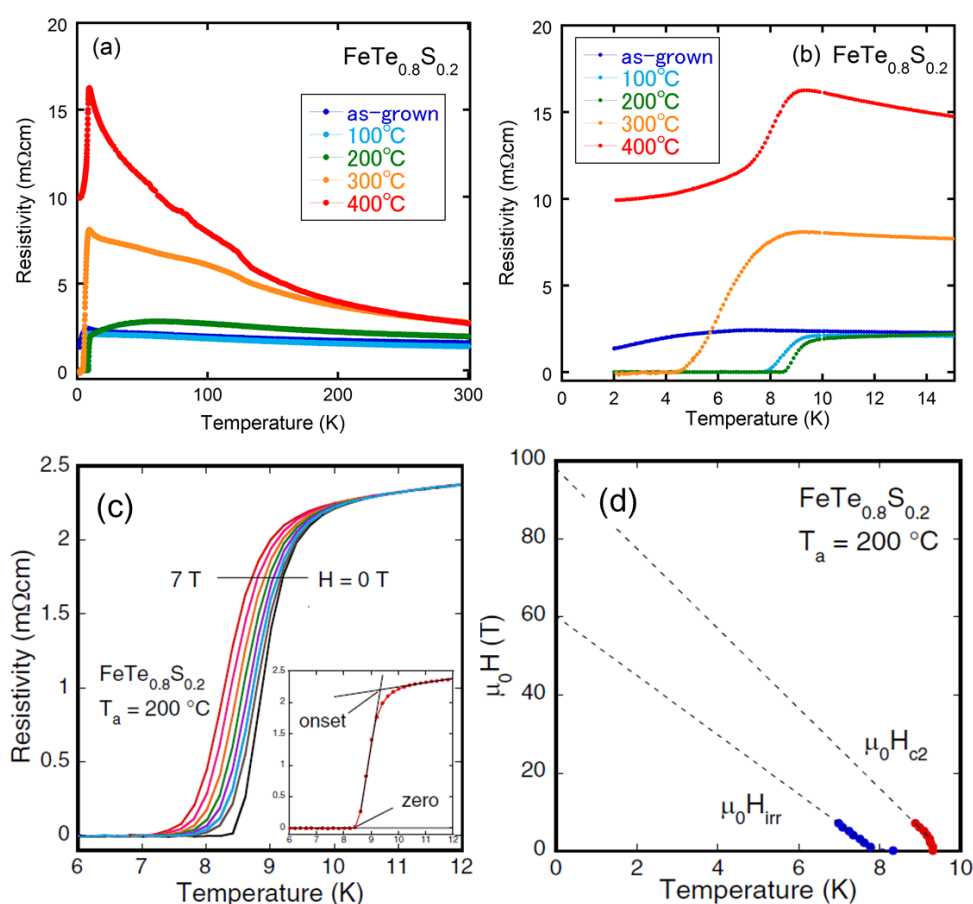


図 3-29. (a) 酸素アニールを施した試料における電気抵抗率の温度依存性. (b) 転移温度付近の拡大図. (c) 200°C アニールした試料の磁場中電気抵抗率測定結果. (d) 見積もられた $\mu_0 H_{c2}$ および $\mu_0 H_{irr}$ の温度依存性.

次に酸素アニールによる結晶構造の変化を明らかにするため X 線回折測定を行った。図 3-30 に as-grown および酸素アニールした試料の XRD パターンを示す。200 °C までのアニールでは顕著な差は現れていないことがわかる。つまり低温での酸素アニールは結晶性の劣化を与えてないといえる。この結果から酸素が伝導層の鉄やテルルと反応したとは考えにくく、層間にインターカレートされたことが示唆される。一方で超伝導が抑制された高温でのアニールは不純物ピークが発達していることがわかる。ピーク的位置から各試料の格子定数を見積もったところ、ゼロ抵抗が出現した 100 - 300 °C でアニールを行った試料では as-grown と比較して a 軸, c 軸ともに縮んでおり、層間に入った酸素が過剰鉄と反応した際に、格子を引き付けているものだと考えられる。一方、ゼロ抵抗が消失した 400 °C アニール試料は格子定数が伸びていることがわかった。

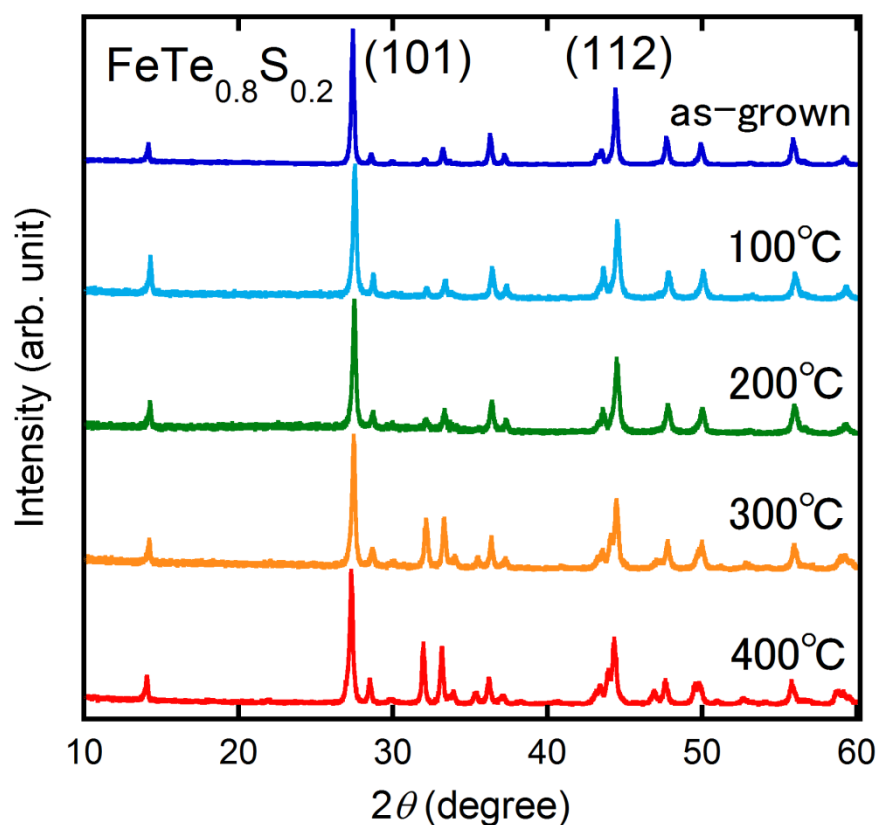


図 3-30. As-grown と酸素アニール試料の XRD パターン。

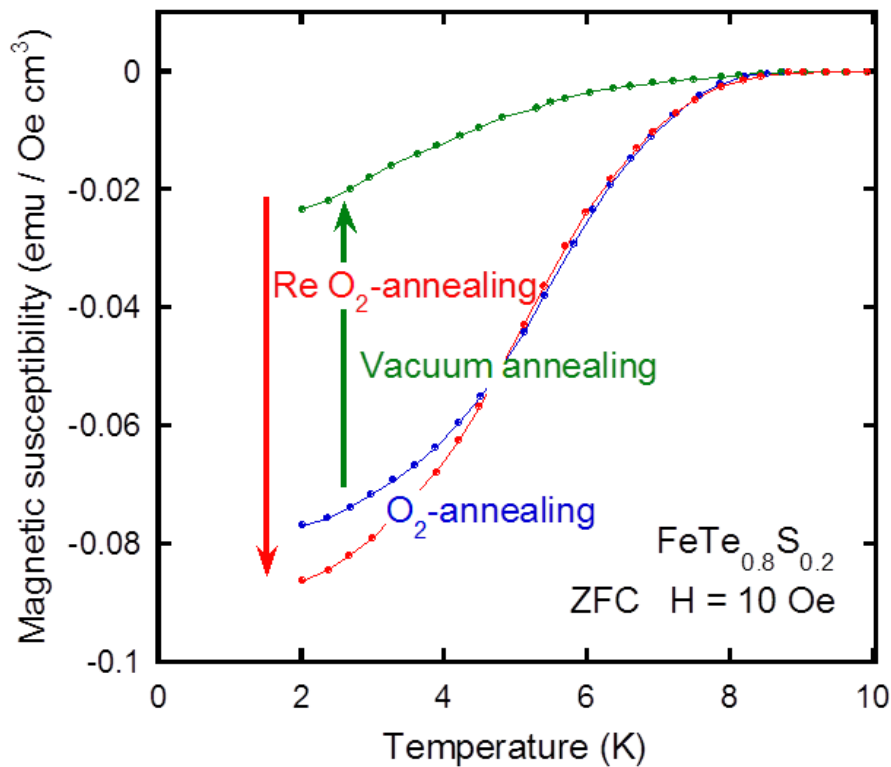


図 3-31. 酸素-真空引きアニールによる磁化率の変化.

XRD 測定の結果、酸素が層間に入ることによって超伝導特性が向上した可能性が示唆された。そこで酸素のインターカレートが原因であるかを明らかにするため、酸素アニールを施した試料から酸素を取り除くことで超伝導特性が変化するかを検証を行った。図 3-31 は酸素アニールでバルク超伝導が現れた試料を真空に引きながらアニールした後に磁化率を測定した結果である。バルク超伝導が発現していた酸素アニール試料は真空引きアニールを施すと超伝導が抑制されている。また二度目の酸素アニールを施したところ超伝導が再び出現し、リバーシビリティが観測された。

本実験結果は酸素の出し入れと超伝導発現が関与していることを示している。ここで鉄カルコゲナイド系の超伝導が過剰鉄の影響で抑制されていたことと絡めて考えてみたい。前述の通り過剰鉄は伝導層へ電子ドーピングを行うことで超伝導を抑制している。つまり電子ドーピングを抑制出来れば超伝導発現が期待でき、酸素がこの役目を果たすと考えると酸素アニールのリバーシビリティが説明できる。つまり電子ドーピングによって超伝導が阻害されていた as-grown 試料の層間

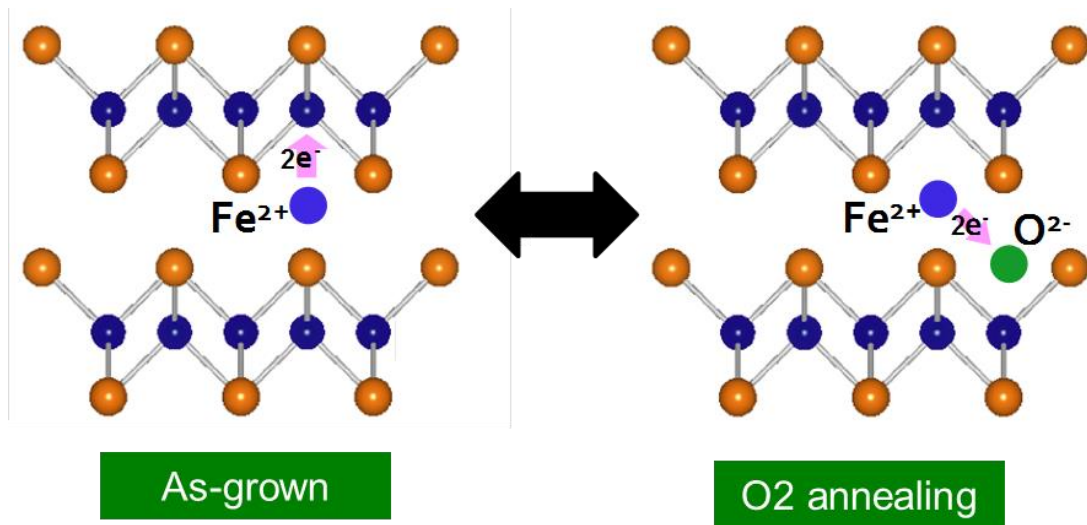


図 3-32. 酸素アニール効果のリバーシビリティ.

に酸素が入ることで電子ドーピングが抑制され超伝導が発現，真空引きアニールを施すと酸素が層間から引き抜かれるが，過剰鉄は依然として残っているため，再び電荷ドーピングが行われ超伝導発現が阻害されたものと思われる．つまり，酸素アニールでは図 3-32 のように酸素の出し入れによって過剰鉄からの電荷を制御出来ることを示している．以上の結果から酸素アニールのメカニズムは過剰鉄による電子ドーピングの抑制であることが明らかとなった．

3. 6. 2. 他の鉄カルコゲナイドに対する酸素アニール効果

酸素アニールによる超伝導発現効果が鉄カルコゲナイド系に対して広く適用できるかを検証するため，我々は $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 単結晶試料を用いて検証を行った⁶⁴．図 3-33(a)に as-grown 試料の磁化率の温度依存性を示す．各試料における反強磁性転移を明確にするため 100 K の値で規格化している．矢印で示した反強磁性転移はセレン濃度が上昇するにつれて抑制されていき， $x = 0.15$ では観測されない．図 3-33(b)に示した超伝導転移付近近傍をみると反強磁性長距離磁気秩序が抑制された $x = 0.15$ 以上の試料から超伝導が現れたが超伝導体積分率は数%程度しか示さず，バルク超伝導は $x = 0.50$ でのみ観測されている．この結果はこれまでの報告と一致している．次に酸素アニールを施した試料の磁化率の温度依存性を図 3-34 に示す．セレン濃度が上昇するにつれ，反強磁性転移が抑

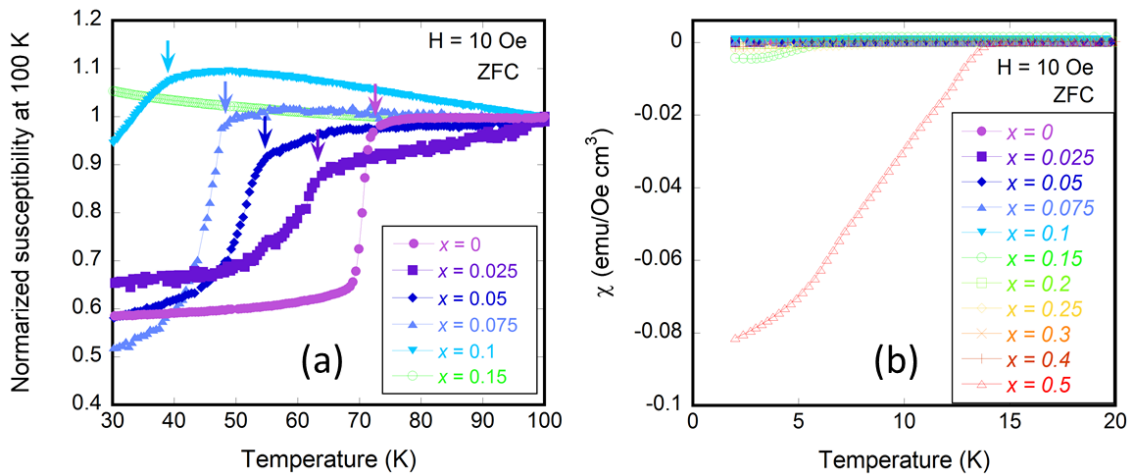


図 3-33. As-grown $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 単結晶における磁化率の温度依存性.

(a) 100K の値で規格化. (b) 超伝導転移付近の拡大図.

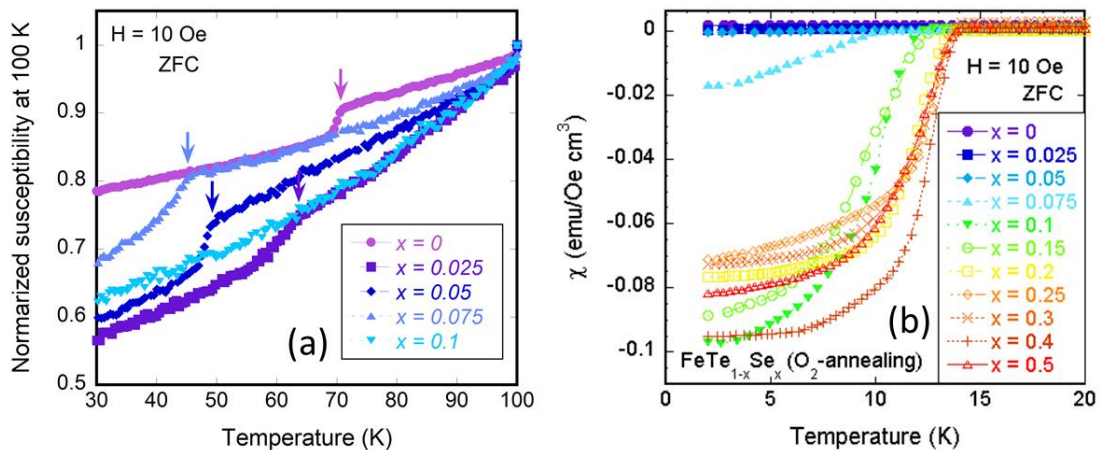


図 3-34. 酸素アニールを施した $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 単結晶における磁化率の温度依存性.

(a) 100K の値で規格化. (b) 超伝導転移付近の拡大図.

制されていく傾向は酸素アニール前と同様であるが、 $x = 0.1$ 以上の領域で反強磁性が完全に抑制され、長距離磁気秩序を示す領域に差が生じている。酸素アニールによる最も顕著な違いはバルク超伝導を示す領域である。超伝導は $x = 0.075$ から出現しており、 $x = 0.1$ の試料ですでにバルク超伝導が観測されている。アニール前後で各試料における超伝導体積分率は明確に変化が現れており、 $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ と同様に酸素アニールがバルク超伝導を誘起したことは明らかである。以上の結果を図 3-35 に示したように相図としてまとめると酸素アニールの効果が明確に理解できる。As-grown 試料では Te サイトの置換量が少ない領域は、水

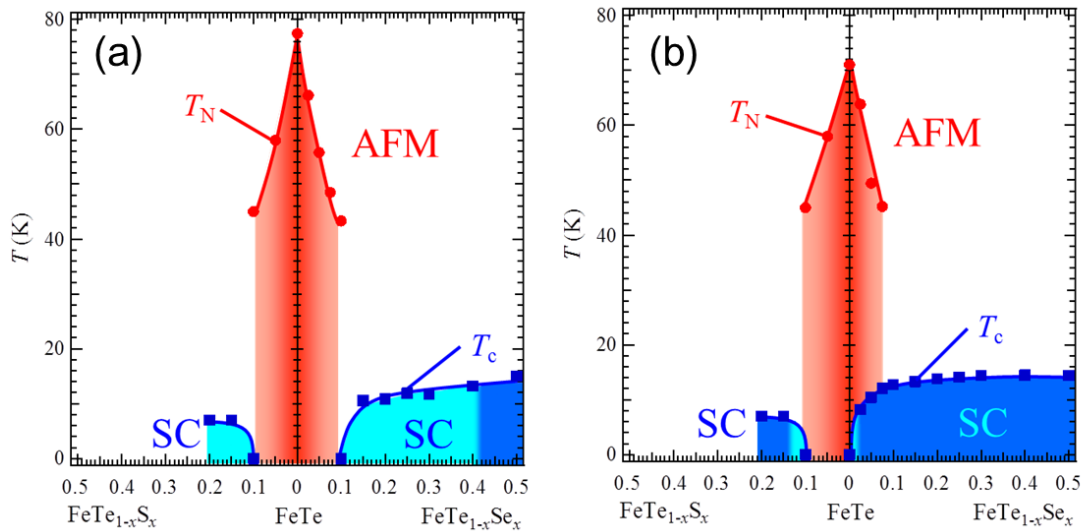


図 3-35. 鉄カルコゲナイド系の相図. (a) as-grown 試料. (b) 酸素アニール試料.

色で示したフィラメンタリーな超伝導しか出現しない。一方、酸素アニールで濃い青色で示したバルクの領域が劇的に広がっている。

FeTe_{1-x}Se_xにおいても真空引きアニールを検証するため、FeTe_{0.9}Se_{0.1} 多結晶体を作製し実験を行った。FeTe_{0.8}S_{0.2}ではロータリーポンプを用いた真空引きアニール (10⁻¹ Pa) で超伝導の抑制が観測されたが、FeTe_{0.9}Se_{0.1}ではターボ分子ポンプ (10⁻³ Pa) を用いなければ顕著な変化が出現せず、アニール時の到達真空度によって両者の結果に差異が現れた。これはFeTe_{0.9}Se_{0.1}のほう酸素と容易に反応し、層間に入った酸素を取り除くことが困難であることを示唆している。アニール時の真空到達度による超伝導特性への影響は単結晶 FeTe_{0.7}Se_{0.3}においても検証されている。真空引きアニールにおける真空度が 1Pa 程度であると残留酸素の影響で超伝導が出現するが、10⁻³ Pa 以上の高真空を用いると超伝導は発現しない。これは今回の結果と一致する。

FeTe 多結晶試料においても酸素アニール効果を検証したが超伝導は発現しなかった。しかし最近、薄膜において酸素アニールによる超伝導発現が報告された⁶⁵。60 K 付近に磁気・構造相転移による異常が残っているにも関わらず、12 K で超伝導転移のオンセットが現れ 4 K でゼロ抵抗を示している。多結晶試料では効果が無かったにも関わらず、薄膜において酸素アニールが有効な理由は明らかになっていないが、おそらく基板由来のストレスと薄膜化による過剰鉄量の減少が原因ではないかと考えられる。

3. 7. 酒による過剰鉄のデインターカレーション

大気曝露効果の研究から酸素と水が超伝導特性の向上に関与していることが示唆され、第 3. 6 節では酸素の働きが明らかとなった。本節ではもう一つの原因物質である水がどのようにして超伝導発現に寄与しているのか、水よりも効果的な溶液は無いのかという点に着目し議論する。第 3. 7. 1 項では様々な溶液における超伝導発現効果の検証結果を、第 3. 7. 2 項では原因物質とそのメカニズムに関して議論を行う。

3. 7. 1. 様々な溶液による超伝導発現効果

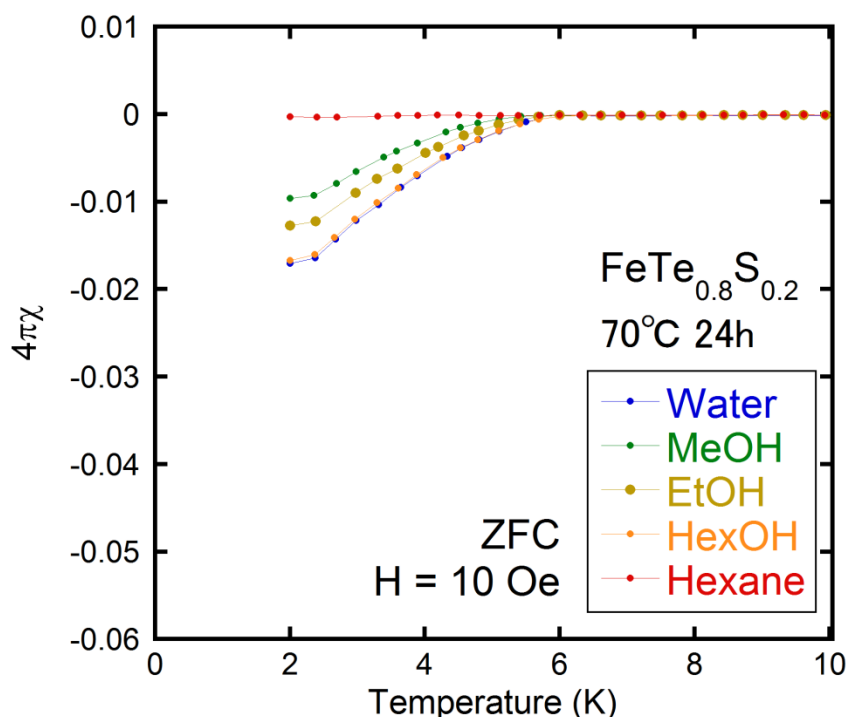


図 3-36. 様々な溶液でアニールした $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ における磁化率の温度依存性.

大気曝露効果の発見がきっかけとなり、水に漬けると超伝導が発現することが明らかとなった。しかしその反応は緩やかであり、超伝導が発現する原因を追究するためには短時間での経時変化が課題であった。そこで我々はまず水よりも効果的に超伝導発現を行うことができる溶液の探索を行った。実験に用いたのは水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ヘキサノールである。これらの

溶液の中に as-grown $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 試料を入れ, 70°C で 24 時間加熱した. 図 3-36 にこれらの溶液でアニールした試料における磁化率の温度依存性を示す. ヘキサンを除いた全ての溶液アニールで超伝導が現れていることがわかる. しかし, 超伝導によるシグナルは小さく水と顕著な違いは出現していない. また超伝導転移のオンセットも 6 K 付近から始まり, 酸素アニールを施した際の 8 K と比べて低い. つまりこれらの溶液は効果的ではないことを示唆している.

水やメタノール, エタノールという言わば“純水”な溶液では効果的な超伝導発現効果が見込めなかった. そこで次に我々が着目したのが“雑多”な溶液である酒である. 酒中には数多くの成分が混在しており, 超伝導発現に効果を示す物質が入っている可能性を期待した. 実験に使用した酒の種類としては, 原料やアルコール度数に違いがあり, かつ一般的に親しまれているものとして赤ワイン (メーカー: メルシャン, 品名: ボン マルシェ), 白ワイン (メルシャン, ボン マルシェ), ビール (アサヒ, スーパードライ), 日本酒 (山中酒造, 一人娘), ウイスキー (宝酒造, 果実酒の季節), 焼酎 (サントリー, 山崎) を選んだ (図 3-37). アルコール度数はそれぞれ 11, 11, 5, 15, 40, 35 % である.



図 3-37. 実験に用いた酒.

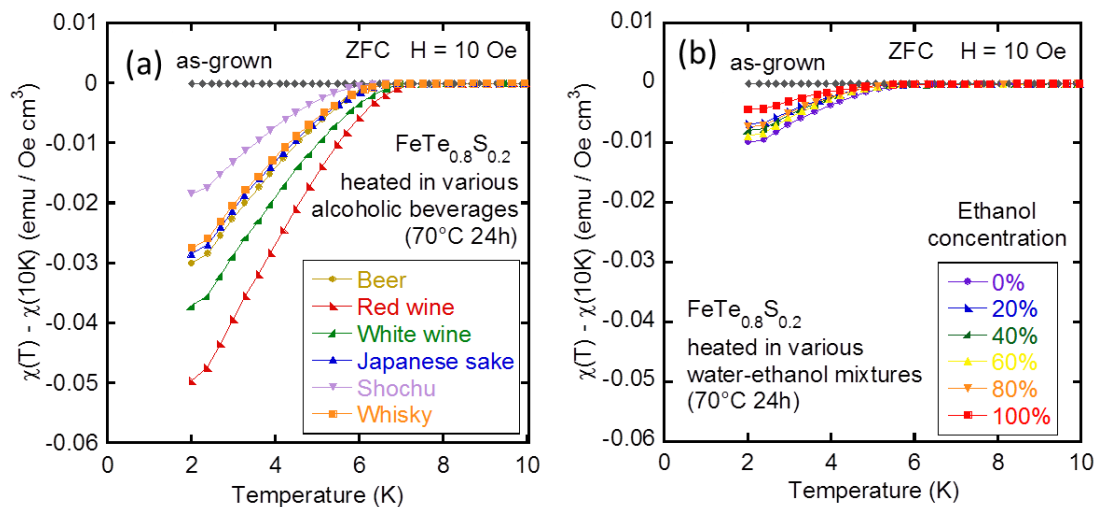


図 3-38. $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 試料における磁化率の温度依存性.

(a) 酒でアニールした試料. (b) 水-エタノール混合溶液でアニールした試料.

スクリー管瓶にこれらの酒を 10 ml ずつ入れ、超伝導が出現していない as-grown $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 試料を浸し、これまでと同様に 70°C 24 時間の条件で加熱した。図 3-38(a)に得られた試料の磁化率の温度依存性を示す。超伝導シグナルの大きさは酒の種類によって顕著な差が現れた。アルコール濃度が関与している可能性を考え比較のために、水とエタノールの混合溶液を用いて検証実験を行った。しかし図 3-38(b)に示したように水とエタノールの混合溶液でもわずかながら超伝導化するが酒ほどの超伝導シグナルは現れていない。複数の検証実験の結果、得られた試料の超伝導体積分率は図 3-39 にまとめられる。水とエタノール混合溶液の超伝導体積分率は約 8.0 % とほぼ一定値を示した。一方、酒では赤ワイン、白ワイン、ビール、日本酒、ウイスキー、焼酎の順に超伝導体積分率は 63, 47, 38, 36, 34, 22 % と非常に大きな値を示した。最も超伝導発現に有効であったのが赤ワインである⁶⁶。水エタノール混合溶液と比較して、六倍近い値を示している。続いて白ワイン、ビール、日本酒が有効であった。赤ワイン、白ワイン、日本酒はアルコール濃度がほぼ等しいが超伝導体積分率に大きな違いが表れており、このことからアルコール濃度自体は超伝導出現に直接関係していない事がわかる。酒の中でも焼酎は低い値を示している。これは実験に用いた焼酎が何度も蒸留を行うホワイトリカーでありアルコール純度が高いため、水エタノール混合溶液に近い状況が実現しているためと思われる。これらの結果から超伝導化のカギは水エタノール以外の成分であることが示唆される。

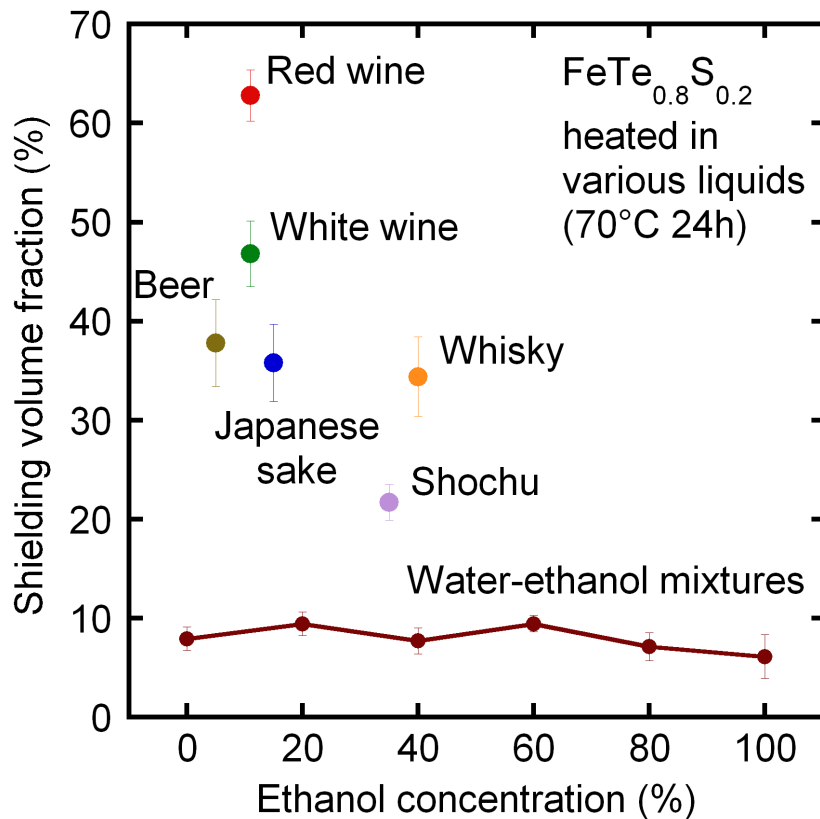


図 3-39. 様々な条件でアニールした試料から得られた超伝導体積分率.

図 3-40 は酒でアニールした試料における電気抵抗率の測定結果である. T_c^{onset} は全ての銘柄において 8.4 K を示したが T_c^{zero} は若干の違いが現れ, 赤ワイン, 白ワインが 7.8 K, ビール, 日本酒, ウイスキーが 7.5 K, そして焼酎が 7.3 K だった. これら T_c^{zero} の高さの順番は磁化率における超伝導体積分率の大きさの順番と一致した. 続いて XRD 測定から結晶構造の変化を検証したが, XRD パターンには顕著な変化が現れず, ピーク位置から見積もった格子定数も酒アニール前後で殆ど変化していなかった. このことから酸素アニールと同様に結晶構造が壊れていることはなさそうである. 赤ワインアニールした試料においても真空引きアニールによる影響を検証したところ, 酸素アニールと異なる結果が現れた (図 3-41). 酸素アニール試料では真空引きアニールで超伝導シグナルが顕著に減少した. 一方, 赤ワインアニール試料では大幅な変化は現れていない. これは真空引きアニールを施しても過剰鉄効果が抑制されたままであることを意味し, 酒と酸素とでは超伝導発現のメカニズムが異なることを示唆している.

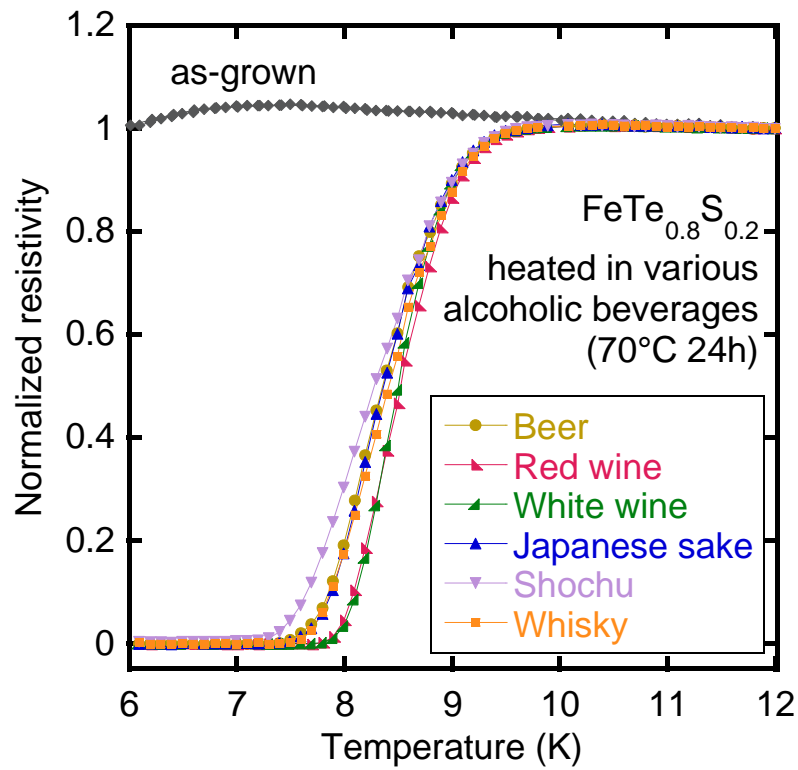


図 3-40. 酒アニールを施した試料における電気抵抗率の温度依存性.
比較のために電気抵抗率は 12 K の値で規格化している.

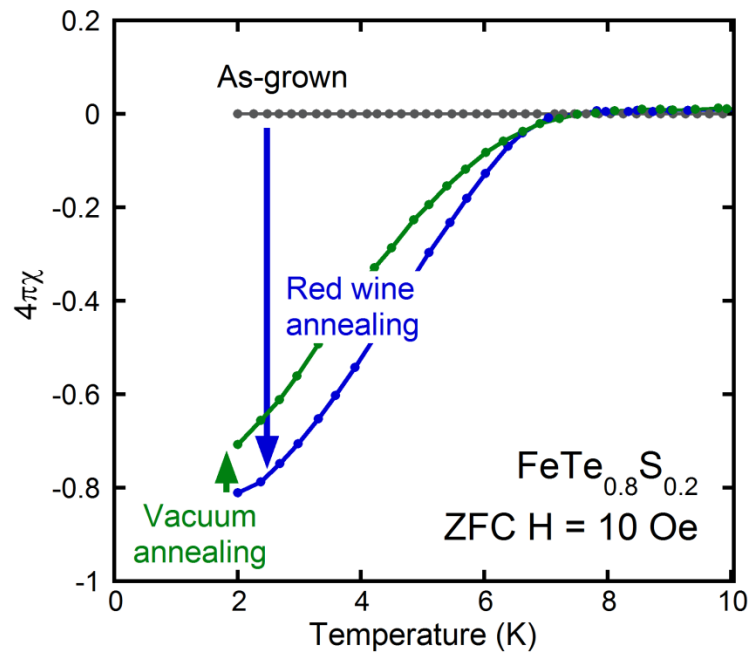


図 3-41. 赤ワイン-真空引きアニールによる磁化率の温度依存性の変化.



図 3-42. 実験に用いた赤ワイン. 左からボンマルシェ, サンジョベーゼ, ピノ・ノワール, メルロー, カベルネ・ソーヴィニヨン, ガメ.

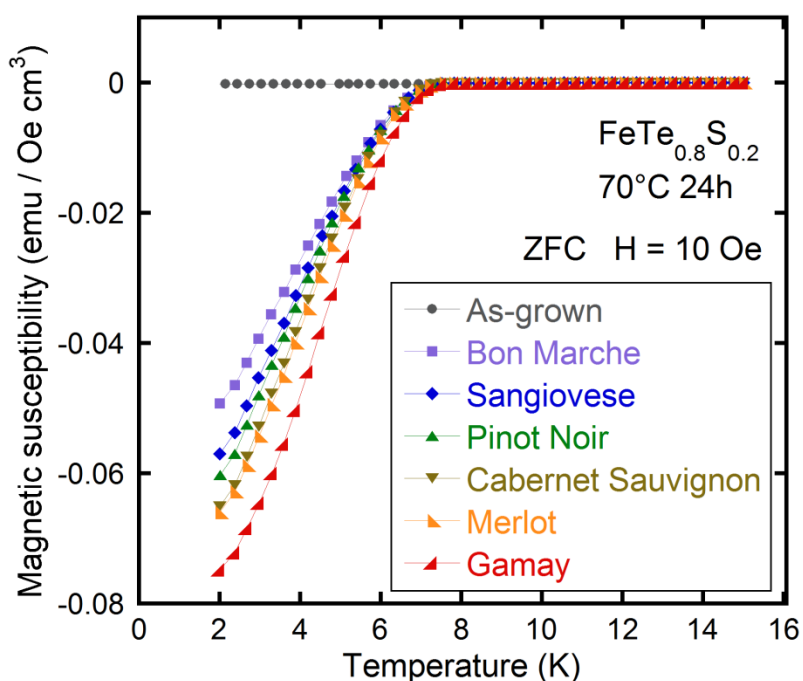


図 3-43. 様々な赤ワインでアニールした試料における磁化率の温度依存性.

続いて我々は超伝導特性の向上効果が最も高かった赤ワインに関して追試を行った. これは今回実験に使用した赤ワインであるボンマルシェが偶然効果的に働いたのか, 赤ワイン全般で同様の効果が現れるのかを確認するためである. 実験に使用したのはサンジョベーゼ (product name : Larinum Sangiovese

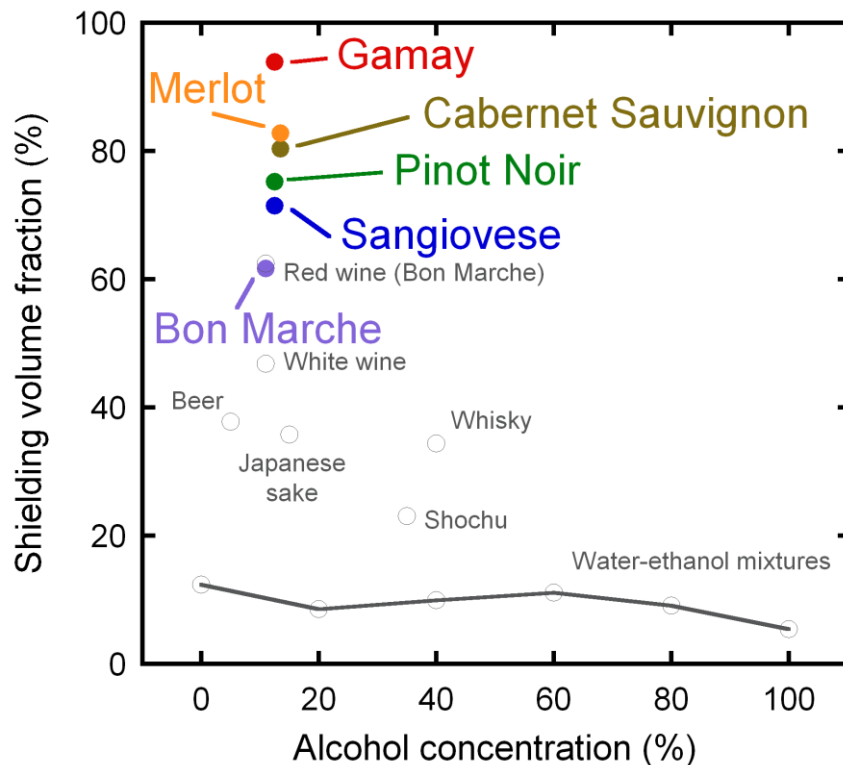


図 3-44. 様々な赤ワインでアニールした試料から得られた超伝導体積分率。
比較のため図 3-39 のデータを灰色で表した。

Daunia, year of production : 2009, winery : Caldora s.r.l.), ピノ・ノワール (Bourgogne Pinot Noir, 2009, Maison Jean-Philippe Marchand), メルロー (Les Tannes Tradition Merlot, 2010, Jean-Claude Mas), カベルネ・ソーヴィニヨン (Les Tannes Tradition Cabernet Sauvignon, 2010, Jean-Claude Mas), ガメ (Beaujolais, 2009, Paul Beudet) である (図 3-42)。また本実験における赤ワインのスタンダードとしてボンマルシェをあわせて用いた。これらの赤ワインに試料を浸し、70°C 24 時間加熱後、磁化率測定を行ったところ赤ワインの種類により超伝導シグナルに差が出現した(図 3-43)。驚くべきことに、酒中で最も効果的だったボンマルシェのシグナルが赤ワイン中では最も小さく、他の赤ワインはいずれもより大きなシグナルを示している。これらの試料における超伝導体積分率を計算した結果を図 3-44 にまとめた。スタンダードであるボンマルシェは 62 %で前回とほぼ同じ値である。一方で、他の赤ワインアニールした試料の超伝導体積分率はガメ、メルロー、カベルネ・ソーヴィニヨン、ピノ・ノワール、

サンジョベーゼの順に 94, 83, 80, 75, 72 %とボンマルシェと比べて明らかに高い値を示した。この差は、赤ワイン中に含まれる成分の違いから生じたと考えられる。そこで我々はワインとブドウの成分に関する研究を行っている山梨大学 奥田徹 教授との共同研究で実験に使用した赤ワインの成分を分析した。その結果、超伝導体積分率と赤ワイン中の酒石酸に相関性があることを見出すことに成功した⁶⁷。図 3-45 にボンマルシェの値で規格化した超伝導体積分率の酒石酸濃度依存性を示す。この図から酒石酸濃度の高い溶液でアニールした試料ほど高い超伝導体積分率が現れていることがわかる。つまり、酒石酸が超伝導発現の一つの鍵である可能性が高い。そこで純粋な酒石酸溶液でも超伝導発現効果が現れるかを検証した。酒石酸溶液の濃度は赤ワイン中の濃度を基準に考え、0.82, 2.46, 4.10 g/L とした。酒石酸溶液アニールから得られた超伝導体積分率を図 3-46 にまとめた。ここで比較しやすくするために超伝導体積分率は先ほどと同様にボンマルシェの値で規格化している。純粋な水と比べるとわずかに酒石酸を加えた溶液でも試料は明らかに高い超伝導体積分率を示している。これは酒石酸が超伝導発現において効果的に機能したことを示唆する。また溶液中の酒石酸濃度が増えるにしたがって超伝導体積分率はやや上昇している傾向が現れた。しかし、赤ワインと比較すると酒石酸のみの溶液では同等の効果が出たとは言えず、あくまで超伝導発現に寄与する成分の一つとしか言えない。また酒石酸が効果的に働くメカニズムも明らかになっておらず、更なる考察が求められた。

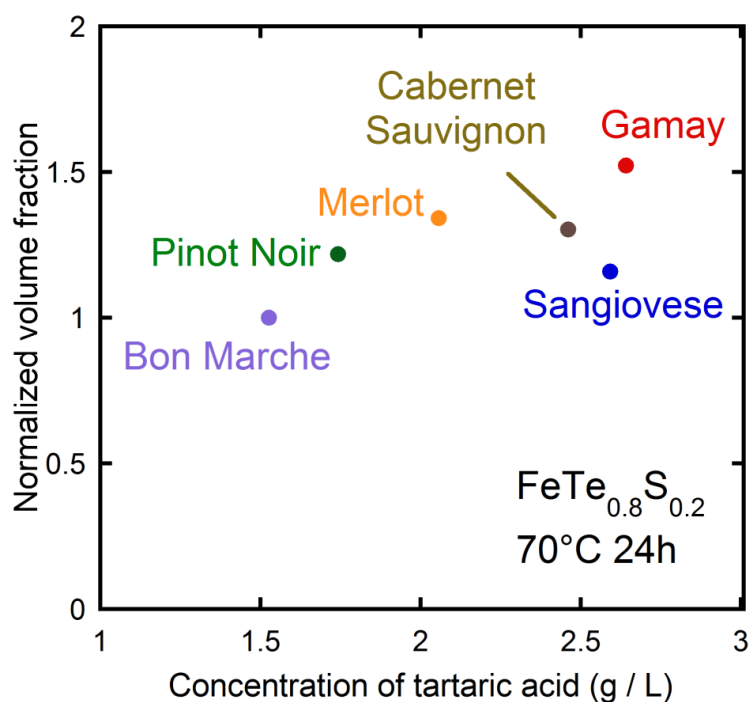


図 3-45. 超伝導体積分率の赤ワインに含まれる酒石酸濃度依存性.

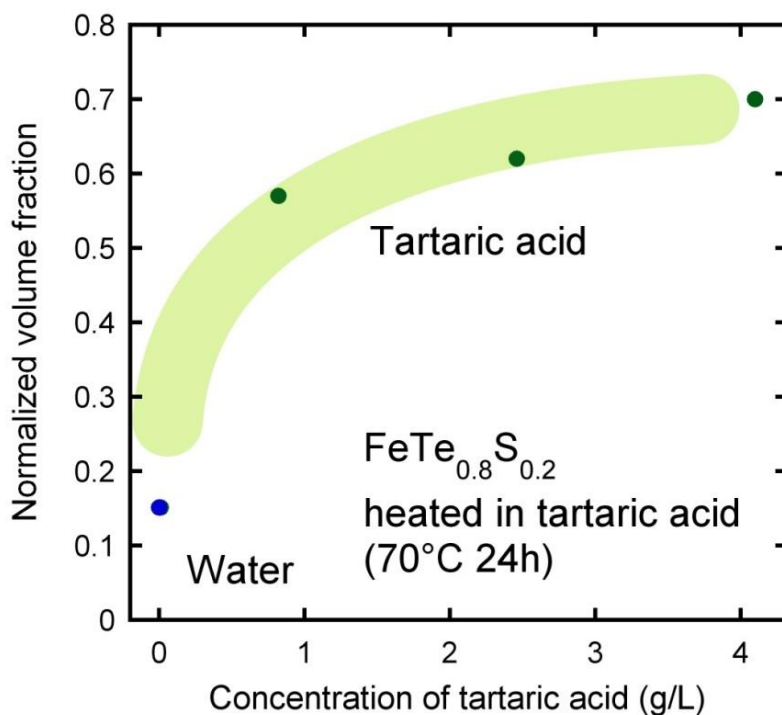


図 3-46. 酒石酸溶液でアニールした試料における超伝導体積分率の酒石酸濃度依存性. 比較のため水の結果も加えている.

3.7.2. 酒アニールの原因物質とメカニズム

赤ワイン分析の結果から溶液中の有機物が超伝導発現に関与している可能性が示唆された。そこで赤ワインだけでなくこれまでの実験で用いた酒についても分析を行い、超伝導特性と相関を示す物質の探索を行った。本実験はメタボロミクスの研究を行っている慶應義塾大学の佐藤暖 博士，杉本昌弘 博士，曾我朋義 博士，富田勝 博士らとの共同研究である。酒の分析にはキャピラリー電気泳動-飛行時間型質量分析装置⁶⁸ (CE-TOFMS) を用いた。対象物質に含まれる糖，有機酸，アミノ酸などの成分を網羅的に解析することが出来るこの手法は超伝導体積率と成分濃度が相関する物質を特定するのに最適であると考えた。その結果，候補物質を20種類ほど絞り出した。

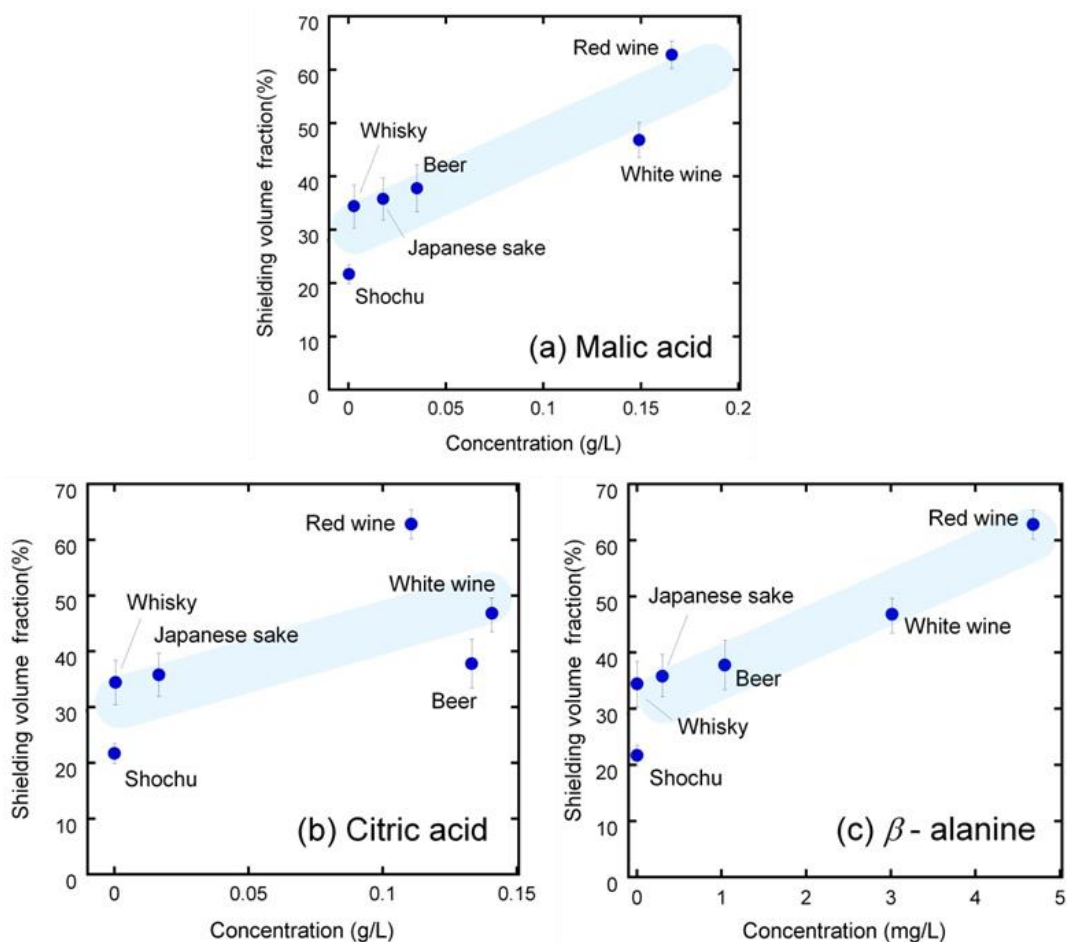


図3-47. 酒の中に含まれていた有機酸の濃度と超伝導体積分率の関係。

(a)リンゴ酸. (b)クエン酸. (c) β -アラニン.

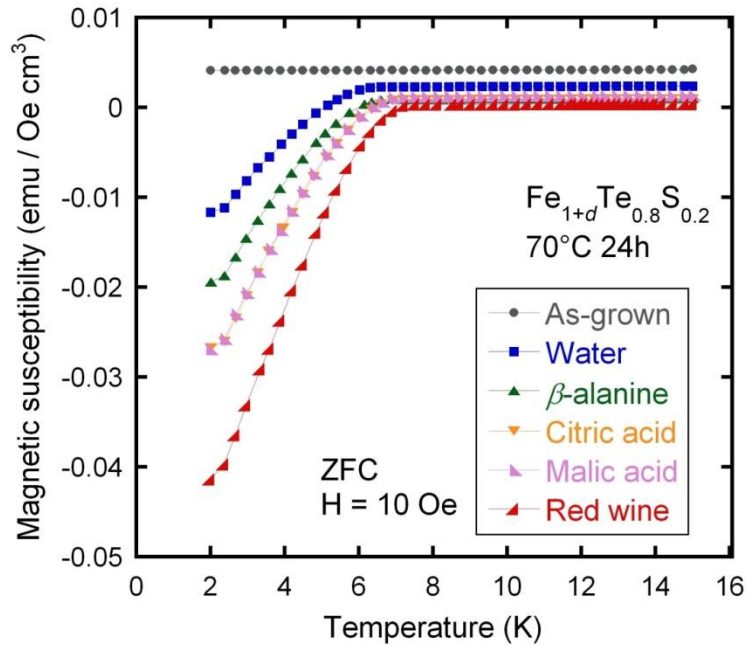


図3-48. 有機酸溶液でアニールした試料における磁化率の温度依存性.

我々はその中から酒中濃度が高く、濃度と超伝導体積分率が強い比例関係を示したリンゴ酸、クエン酸に着目した。特にリンゴ酸は赤ワインに最も多く含まれ、白ワイン、ビール、日本酒、ウイスキー、焼酎の順に少なくなっている。これは、超伝導体積分率の順と一致している。また、濃度は低かったが強い相関性を示したβ-アラニンも取り上げた (図3-47)。これらの有機酸はいずれも+2価の金属に対してキレート効果を持っていることは大変興味深い。なお先ほどの実験で用いた酒石酸はワインに含まれる主成分であるが、他の酒にはほとんど含まれないため、CE-TOFMSによる結果では相関性が現れなかった。これらの有機酸を赤ワインに含まれる濃度を基準として純水に添加し、as-grown $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 試料を入れ70 °Cで24時間加熱した。図3-48に各溶液でアニールした試料の磁化率の温度依存性を示す。As-grown試料では超伝導が現れていなかったが、アニール試料はいずれも超伝導シグナルが観測された。超伝導シグナルの大きさから見積もった超伝導体積分率は赤ワイン、リンゴ酸溶液、クエン酸溶液、β-アラニン溶液、超純水でアニールした試料の順にそれぞれ56, 36, 35, 26, 17 %であった。図3-49に得られた超伝導体積分率をpHでまとめた。有機酸溶液でアニールした試料は純水と比較して大きな値を示していることが明白である。またpHが低くなるにつれ、超伝導体積分率が高くなるような傾向が得られた。

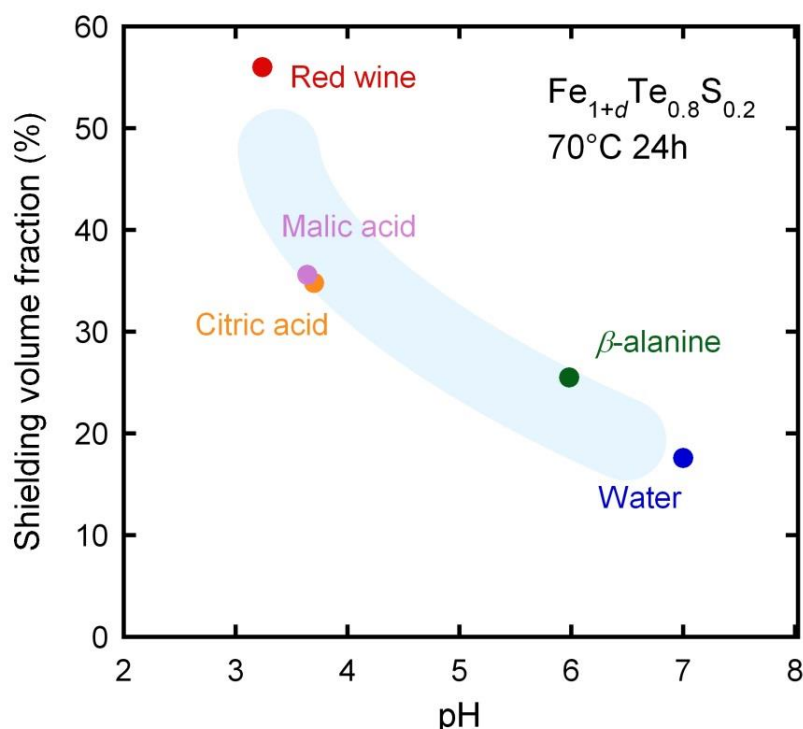


図3-49. 有機酸溶液アニール試料における超伝導体積分率のpH依存性.

次に我々は有機酸の働きを明らかにするためアニール後の溶液に着目した。これは実験に使用した有機酸がいずれも+2 価の金属に対してキレート効果を持っているためである。キレートは金属イオンを取り囲むように錯体を形成することから+2 価である過剰鉄が取り除かれる可能性がある。溶液の分析には誘導プラズマ発光分析装置 (Inductively-coupled Plasma spectroscopy: ICP) を用いた。アニール後の溶液は ICP の感度に対して濃度が高いため、超純水で 10 倍希釈してから分析を行った。なお赤ワインには元々鉄が含まれているため、試料を入れずに加熱した溶液を準備しあわせて分析を行った。図 3-50 に溶液中の鉄を定量分析した結果を示す。アニール後の溶液にはいずれも鉄が含まれていることがわかる。更に溶液によって量が異なることが明らかとなった。赤ワインのみを加熱した場合の鉄量はサンプルを入れアニールした赤ワインと比べると非常に少なく、アニール前の他の溶液には鉄は含まれていない。つまり溶液中に溶け出した鉄は試料由来であることがわかる。溶け出した鉄の量は赤ワイン、リンゴ酸溶液、クエン酸溶液、 β -アラニン溶液、超純水の順にそれぞれ、85.8 (\pm 0.91), 58.0 (\pm 0.17), 37.2 (\pm 0.49), 4.5 (\pm 0.17), 4.3 (\pm 0.02) ppm であり、これら

の値はそれぞれ試料中の鉄量の 2.81, 1.90, 1.22, 0.15, 0.13 %を占める. 図 3-51 に超伝導体積分率と試料から溶け出した鉄の量の関係性を示す. 超伝導体積分率は溶け出した鉄の量が増えるに従い上昇していく傾向が現れている.

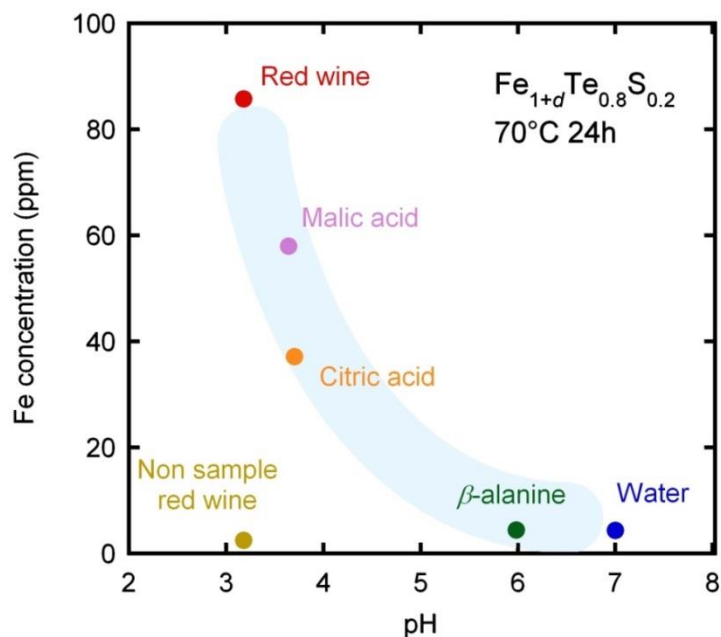


図3-50. 有機酸溶液アニール試料における溶液中のFe濃度.

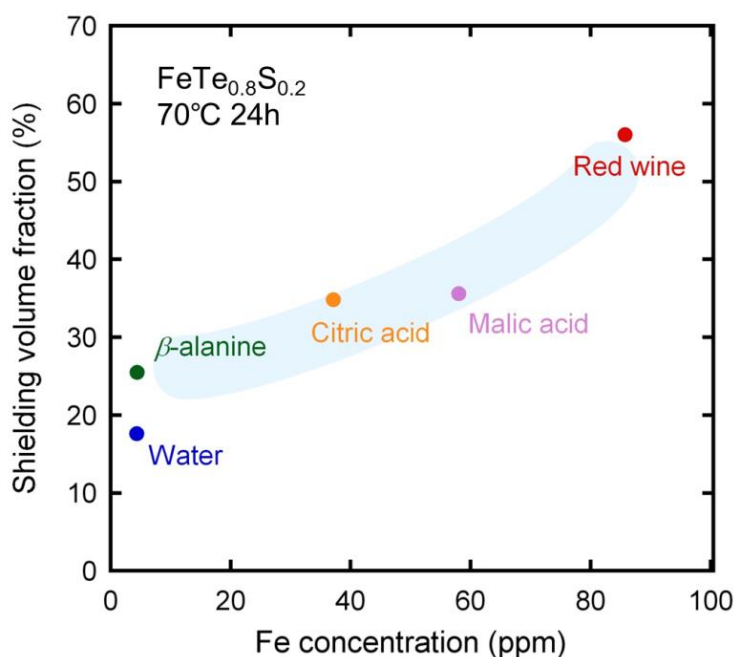


図3-51. 有機酸アニール試料の超伝導体積分率と溶けだした鉄量の関係.

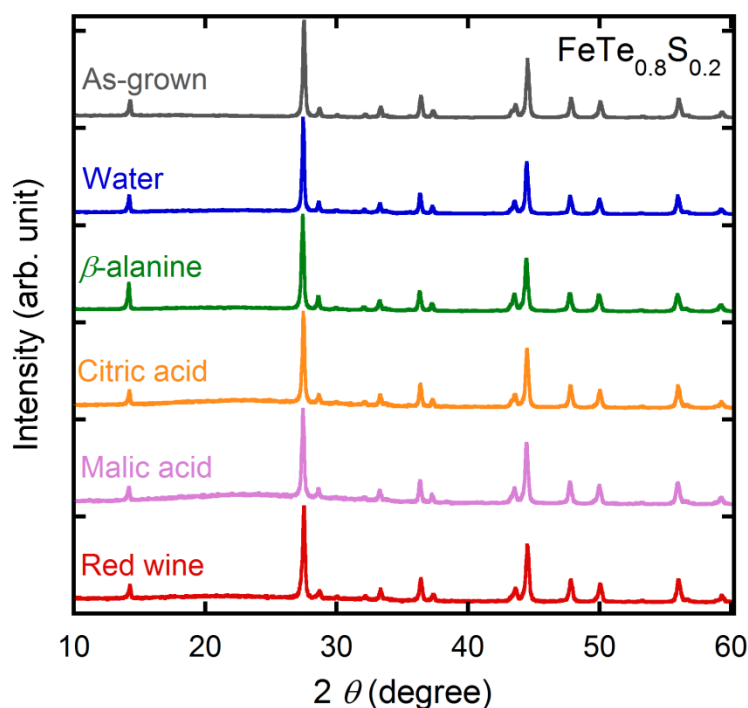


図 3-52. 有機酸アニール試料における XRD パターン.

これまで議論してきたように鉄カルコゲナイド系の超伝導発現を抑制しているのは過剰鉄が原因である。そのため過剰鉄が試料からデインターカレートされた場合、超伝導が発現してもおかしくはない。酒アニールによって溶け出した鉄が過剰鉄であるならば溶けだした鉄の量 = デインターカレートされた過剰鉄の量となるため、過剰鉄量の減少に従い超伝導体積分率が上昇するのは納得がいく。そこで実際に過剰鉄が抜けているかを考察した。図 3-52 に as-grown 試料とアニール後の試料の XRD パターンを示す。伝導層の鉄がデインターカレートした場合、結晶構造に歪みが生まれたり不純物ピークが出現したりしてもおかしくないが、これらのピークからは顕著な変化が確認できない。各試料の a 軸長は、赤ワイン、リンゴ酸溶液、クエン酸溶液、 β -アラニン溶液、超純水でアニールした試料および as-grown 試料の順に 3.8025(11), 3.8066(3), 3.8042(6), 3.8079(3), 3.8062(5), 3.8008(10) Å であり、その変化はサンプル間で 0.2 %程度であることからアニール条件によって変化が現れたとはいえない。 c 軸長に関しても同様の結果であった。この結果はアニールを施しても基本的な結晶構造は保持されていることを示している。またアニール後の溶液を ICP 測定した際に、テルルと硫黄の定量分析も同時に行ったがこれらの元素は検出されなかった。

つまり伝導層の溶解は考えられない. 以上のことから溶け出した鉄は図 3-53 に示すように過剰鉄の一部であると結論付けた⁶⁹.

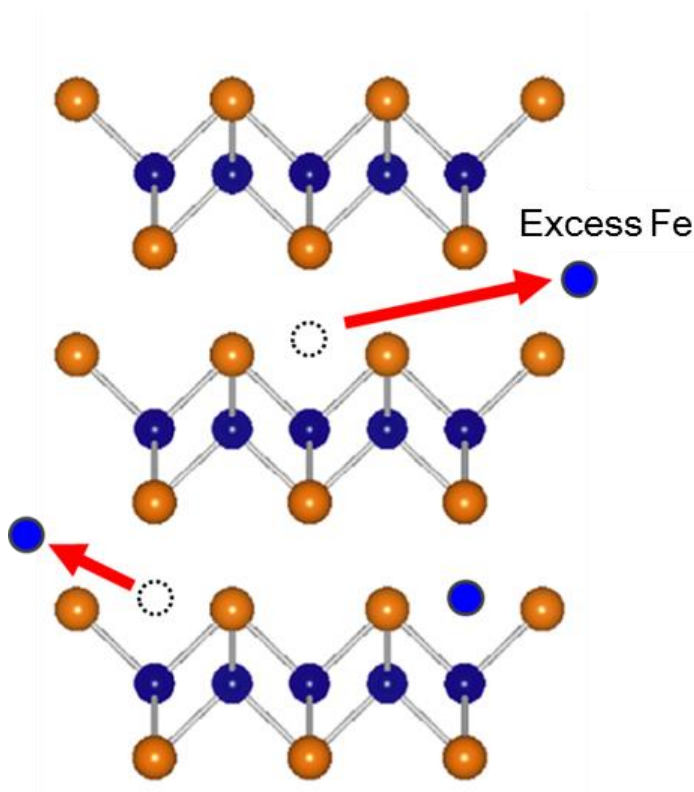


図 3-53. 酒・有機酸アニールによる過剰鉄のデインターカレーション.

3. 8. 硫黄アニールによる過剰鉄のデインターカレーション

これまで酸素や酒によって鉄カルコゲナイド系の超伝導特性が向上することを見出し, そのメカニズムを明らかにした. 次に我々は酸素と同じ第 16 族元素である硫黄でも超伝導が発現できるのではないかと考え実験を行ったところ, 意外な結果が得られた. 本節では第 3. 8. 1 項で硫黄アニール効果の概要を, 第 3. 8. 2 項でそのメカニズムを述べる. なおこれまでは $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 多結晶試料を中心に議論を行ってきたが, ここでは $\text{FeTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 多結晶試料を用いる. これはアニールによる硫黄がどのような働きをしているか明確に理解するためである.

3.8.1. 硫黄アニール効果

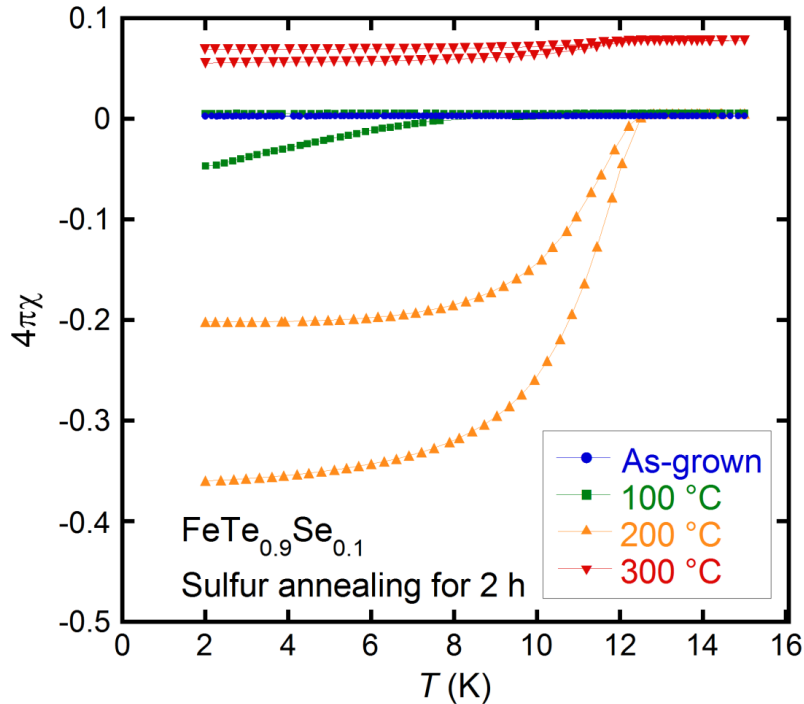


図 3-54. 硫黄アニールした試料における磁化率の温度依存性.

超伝導特性の向上効果を検証するため as-grown $\text{FeTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 多結晶試料 0.100 g を硫黄 0.5 g とともに 100, 200, 300 °C で二時間アニールした. 図 3-54 に硫黄アニールした試料における磁化率の温度依存性を示す. 硫黄アニールを施した試料は as-grown 試料では見られなかった超伝導シグナルが現れた. 100 °C アニール試料では 8 K 付近から超伝導シグナルが現れていることがわかる. 更に温度を上げ 200 °C でアニールすると超伝導シグナルは劇的に大きくなり, オンセット温度も 12.9 K まで上昇した. しかし, 300 °C アニールの場合, 不純物に由来すると思われる常伝導状態のシグナルが大きくなり, 超伝導シグナルは抑制されていた. 我々は FeTe および $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ についても硫黄アニール効果の検証を行ったところ, $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ が超伝導化する一方で, FeTe からは超伝導シグナルが観測できなかった. この結果は他のアニール効果と同様である. $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ が超伝導したことから硫黄アニールは鉄カルコゲナイド系に広く適応できることが示唆される. 図 3-55(a)に $\text{FeTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ の T_c 近傍の電気抵抗率の温度依存性を示す. As-grown 試料は転移が非常にブロードであり, ゼロ抵抗は

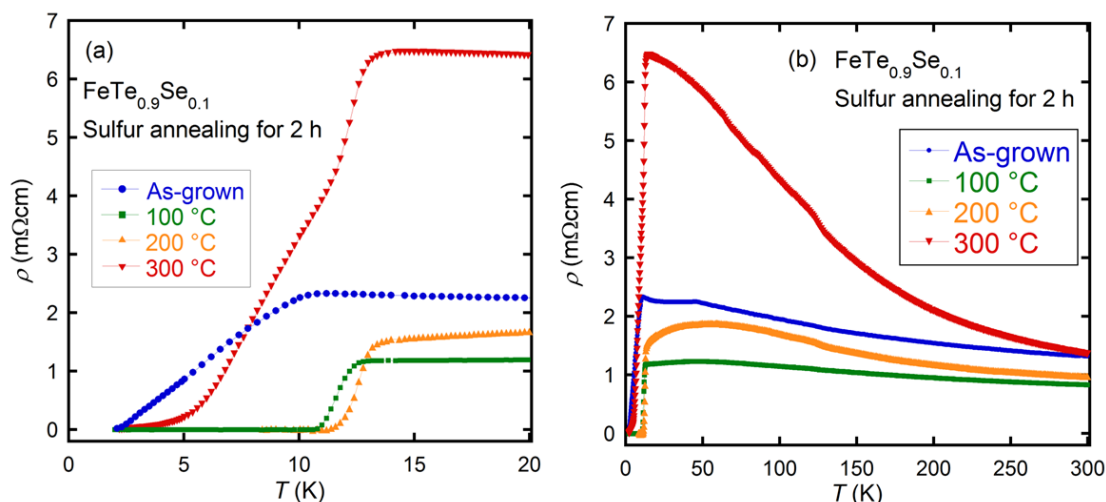


図 3-55. 硫黄アニール試料における電気抵抗率の温度依存性.
(a) T_c 近傍の拡大図. (b) 300 K からのスケール.

2K で出現した. 100, 200 °C アニールした試料では転移が非常にシャープになり, 200 °C アニールした試料において最も高い $T_c^{\text{onset}} = 13.5 \text{ K}$ および $T_c^{\text{zero}} = 11.4 \text{ K}$ が得られた. 300 °C でアニールした試料のオンセット温度は 200 °C アニールのものとほぼ同じであるが, ゼロ抵抗は 2.3 K まで出現していない. 図 3-55(b)には 300 K からの電気抵抗率の振る舞いを示した. As-grown 試料は温度の低下に従い電気抵抗率が単調に増加し, 磁気・構造相転移による異常が 50 K 付近で現れる. この異常は 100, 200 °C アニールでは現れていないことから, 硫黄アニールは反強磁性磁気秩序を抑制したといえる. また 200 °C アニール試料では 60 K 付近になだらかな“こぶ”が出現している. これは最適条件で酸素アニールした鉄カルコゲナイド系試料でも見られる. 一方, 300 K アニールした試料からは半導体的な振る舞いが観測された. これは磁化率の結果でも示唆されたように PbO 構造が破壊され, 不純物が現れた結果だと思われる.

3. 8. 2. 硫黄アニールのメカニズム

酸素アニールは過剰鉄による電荷供給を抑制することで超伝導が発現する. 一方で酒アニールによる超伝導化は過剰鉄のデインターカーレーションが原因であった. では硫黄アニールでは何が起きているのだろうか? 原因を明らかにするため我々は as-grown 試料と最もよい特性が得られた 200 °C で硫黄アニール

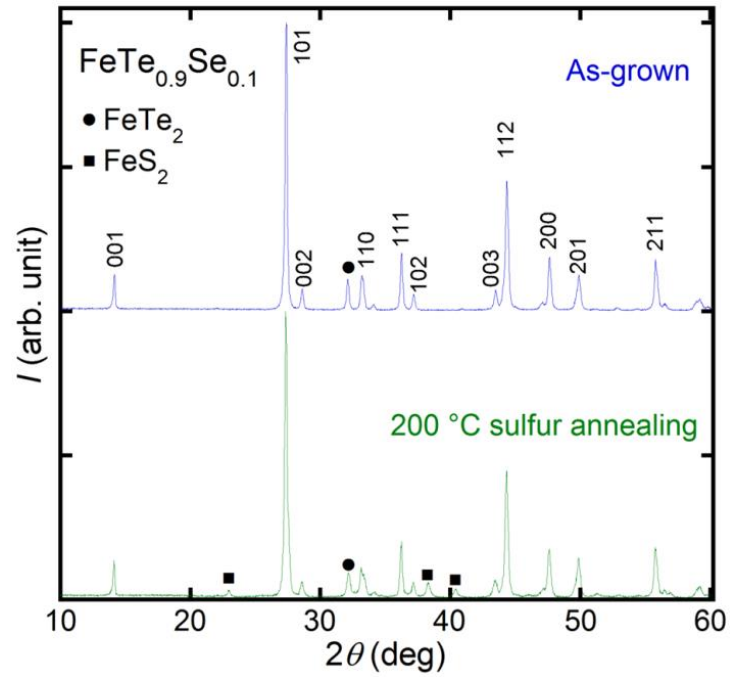


図 3-56. As-grown と硫黄アニールした試料における XRD パターン.

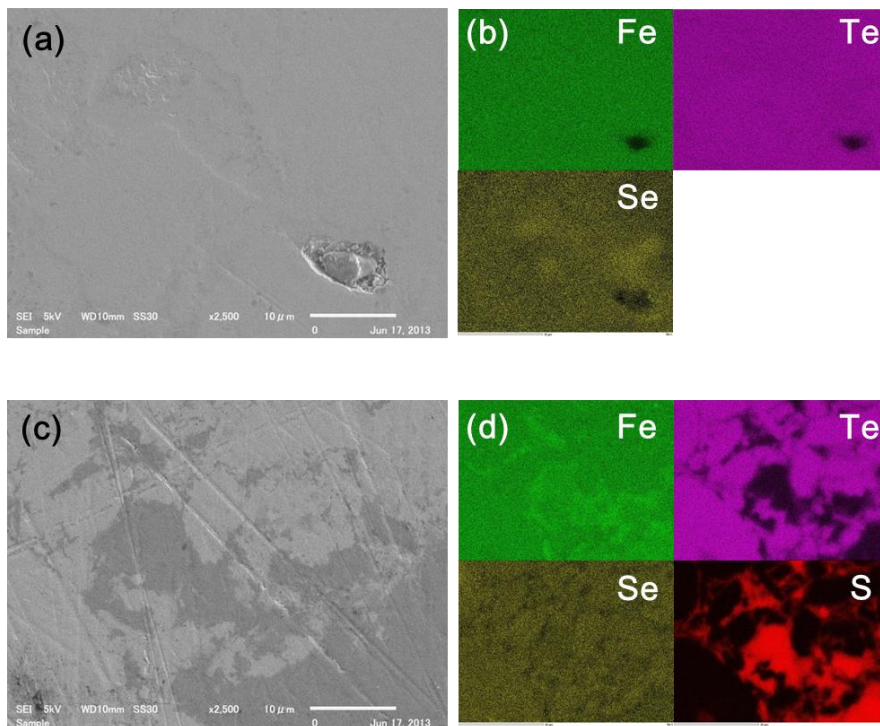


図 3-57. As-grown と硫黄アニールした試料における SEM 画像およびマッピングの結果. (a), (b) as-grown 試料. (c), (d) 硫黄アニールした試料.

ルした試料の XRD 測定および EDX 分析おこなった。図 3-56 にこれらの試料の XRD パターンを示す。As-grown 試料では 32°付近に FeTe_2 による不純物ピークが観測された。一方、硫黄アニールした試料では FeTe_2 のピークに加えて、 FeS_2 のピークが出現していることがわかる。格子定数は a 軸、 c 軸ともに硫黄アニールしたほうがわずかに伸びている傾向が見られた。図 3-57 は SEM 画像および EDX によるマッピング分析の結果で、(a)、(b)が as-grown 試料、(c)、(d)が硫黄アニールした試料である。As-grown 試料は、鉄、テルル、セレンの元素分布に極端な不均一性は見られず、組成比は $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$ で仕込み組成とよい一致を示した。一方、硫黄アニールした試料は SEM 画像から試料が不均一になっていることがわかる。マッピング分析によると新たに形成されていた領域は、鉄とテルルの比が顕著に変化し、硫黄が多く含まれていることが明らかとなった。そこで、この硫黄が多量に含まれた相の境界領域詳細を明確にするため、図 3-58(a)に示す点において EDX によるライン分析を行った。図 3-58(b)に各点から見積もられた鉄、テルル、セレン、硫黄の各元素量をまとめた。ここではその元素の質量比により 3 つの領域にわけ議論する。試料の大部分にあたる領域 A では硫黄がほとんど含まれておらず、各元素の量も顕著な変化を示していない。この領域における平均的な組成比は $\text{Fe}_{0.96}\text{Te}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ であり、合成直後と比べて鉄の量がやや減少していることがわかる。つまり、この領域がバルク超伝導を発現していると考えられる。境界周辺の領域 B では各元素量が極端に変化した。硫黄の量は領域 C に近づくにつれ増加していくが、鉄およびテルルはそれぞれ対照的な振る舞いを示した。そして、領域 C では FeS_2 が主相であり、XRD で出現したピークと結果が一致した。過剰鉄は領域 A から領域 C へ溶け出し、領域 A は超伝導になり、領域 C は引き抜かれた過剰鉄と硫黄で FeS_2 を形成し安定化したものと考えられる。つまり鉄カルコゲナイド系に硫黄アニールを施すと過剰鉄のデインターカレーションが起こるため、バルク超伝導が発現することが明らかとなった⁷⁰。

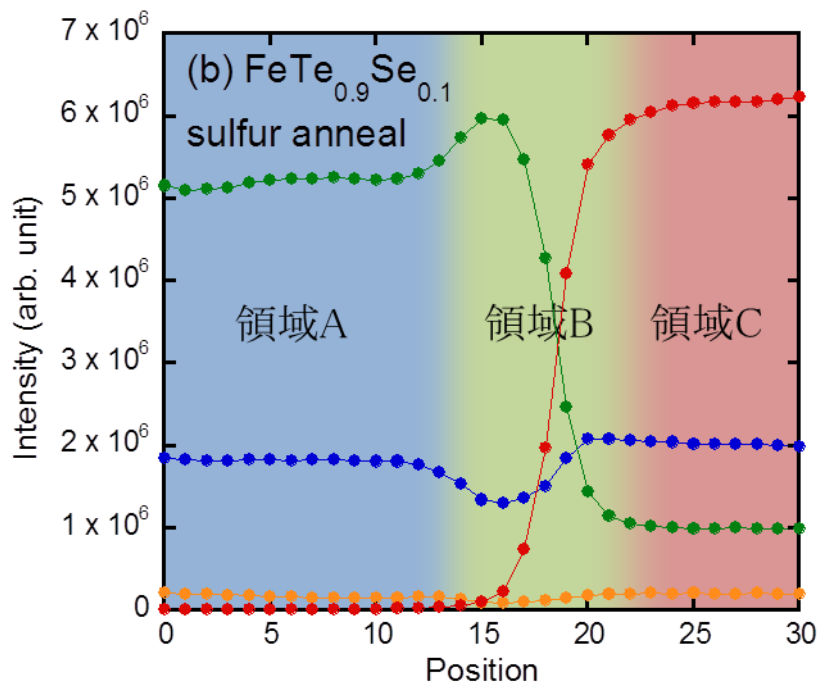
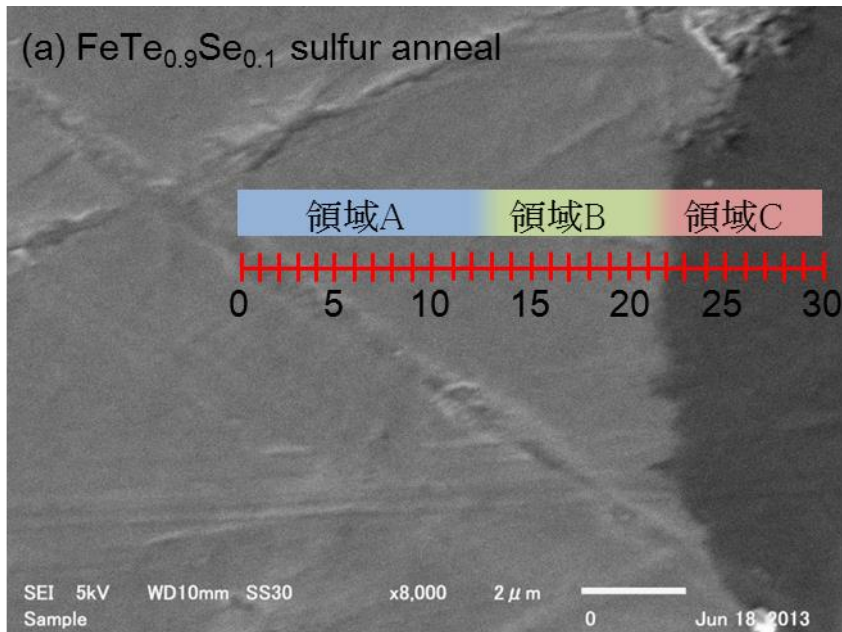


図 3-58. EDX による試料のライン分析. (a) 分析を行った点.
(b) 各点から見積もられた鉄, テルル, セレン, 硫黄の各元素量.

3. 9. 結論

本研究によって鉄カルコゲナイド系における超伝導特性の向上に成功した。FeTe を母物質とした鉄カルコゲナイド系はフィラメンタリーな超伝導しか発現しないが、我々は酸素アニール、酒・有機酸アニール、硫黄アニールを施すことでバルク超伝導が発現することを見出した。酸素アニールでは酸素-真空引きアニールによる超伝導特性のリバーシビリティが現れたことから酸素が層間にインターカレートすることで過剰鉄によるキャリアドーピングを抑えられ、超伝導が発現したと考えられる。酒・有機酸アニールでは溶液を分析したところ試料から鉄が溶けだしていることが明らかとなった。さらに結晶構造解析と溶液の分析結果から溶けだした鉄は過剰鉄であることを明らかにし、酒・有機酸アニールのメカニズムは過剰鉄のデインターカレーションであることがわかった。硫黄アニールでは過剰鉄と硫黄が反応することで FeS_2 を形成し、鉄カルコゲナイド相の過剰鉄がデインターカレーションされることで超伝導が発現することがわかった。これまでの報告から鉄カルコゲナイド系は層間に存在する過剰鉄によって超伝導が抑制されていると示唆されていたが、本研究によって過剰鉄効果を抑制すると実際に超伝導特性の向上が行えることが明らかとなった。バルク超伝導が発現した鉄カルコゲナイド系を用いることで、過剰鉄によって抑制されていたこの系本来の性質を理解することができるため、今後更なる知見が得られるとともに応用化に向けた研究が進展することが期待できる。

3. 10. 今後の展望

これまでに行ってきたことはいわば基礎研究にあたるものである。我々は今後、本研究で確立した手法を線材等に応用していきたいと考えている。鉄カルコゲナイド系超伝導体の線材はこれまでに我々のグループを含めて多くの報告がある。線材を作製するに当たり一般的に用いられている手法がパウダーインチューブ (PIT) 法である。この方法において線材の中に入れる鉄カルコゲナイド粉末にアニール処理を施すことで J_c の向上が期待できる。本研究では酸素、酒、硫黄アニールと三つの異なるメカニズムのアニール手法を見出したが、PIT による線材作製では硫黄アニールが適用できるのではないかと考えている。酸素

や酒によるアニールでは、チューブ内にある超伝導粉末にアニールを施すことは困難であるが、硫黄アニールでは粉末にあらかじめ硫黄を添加すればよい。更にこの場合、形成された FeS_2 がピンニングセンターになることも期待できる。これらの考えのもと、我々は硫黄アニールが J_c 向上に効果的であるか検証を行った。図 3-59 は $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ における M-H 測定結果である。測定は超伝導状態である 2 K と常伝導状態である 15 K で行った。2 K と 15 K での測定で振る舞いに大きな変化が現れているが、磁性の強いバックグラウンドが残っており超伝導のヒステリシスが観測できない。そこで図 3-60 に示したように 2 K における磁化の値を 15 K の値で引くことで超伝導による変化だけを検証した。その結果、超伝導によるヒステリシスを確認することができた。この結果を用いて粉末ビーンモデルから J_c を見積もった結果を図 3-61 に示す。ゼロ磁場において高い J_c が得られていることがわかる。この結果から硫黄アニールが J_c 特性向上にも有効であることが明らかとなった。今後は硫黄アニールを実際の線材に適用し、鉄カルコゲナイド系超伝導線材の応用化に取り組みたい。

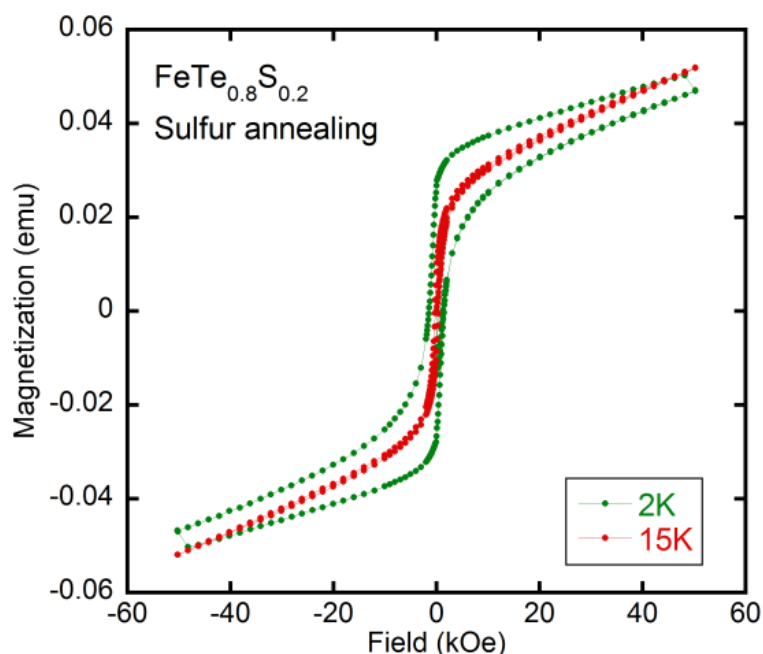


図 3-59. 硫黄アニールした $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ の 2 K および 15 K における MH 測定結果.

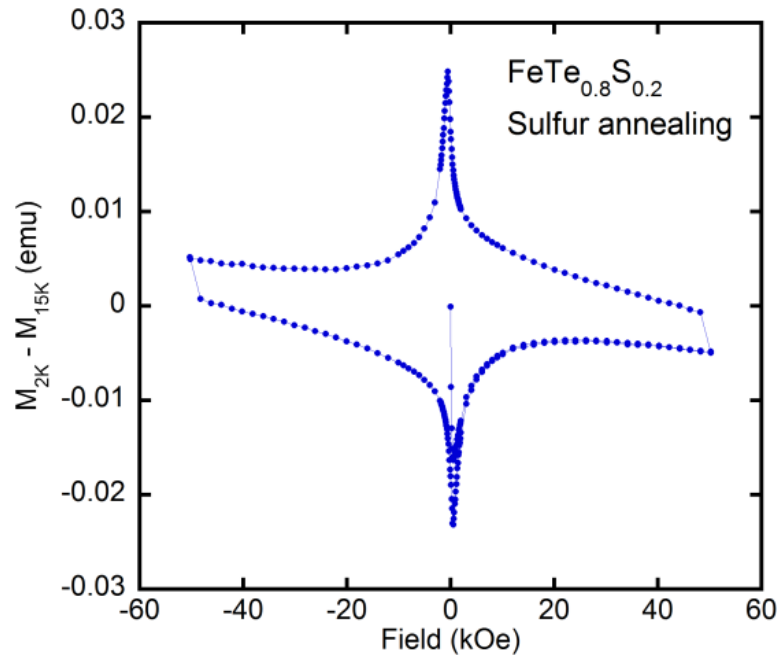


図 3-60. 硫黄アニールした $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ の MH 測定における 2 K の値から 15 K の値を引いた結果.

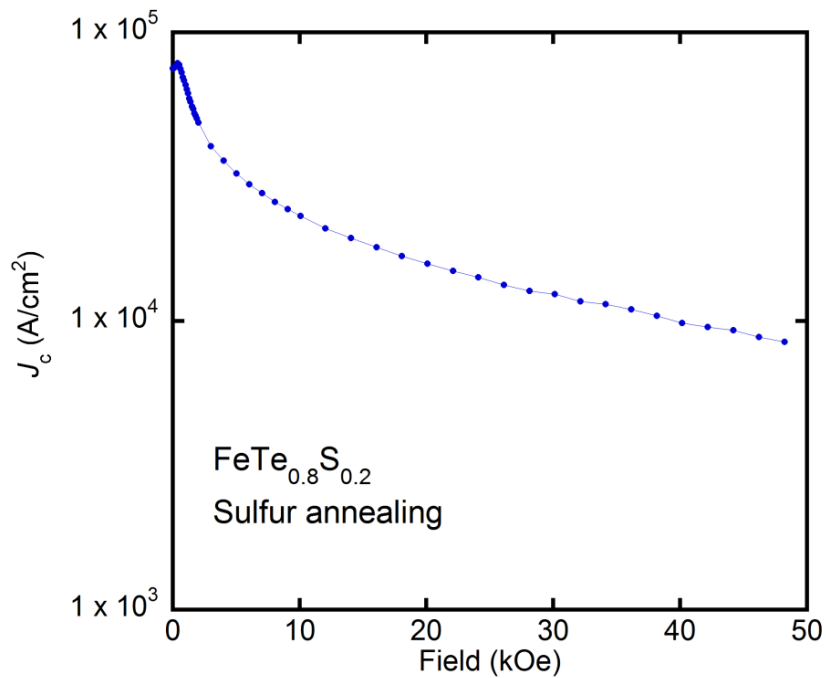


図 3-61. 硫黄アニールした粉末試料の臨界電流密度の磁場依存性.

第 4 章 硫化ビスマス系超伝導体

層状超伝導体は高温超伝導や非従来型超伝導が発現する舞台として知られ、前述の通り銅酸化物系、鉄系と超伝導の歴史を塗り替える発見がされてきた。鉄系超伝導体は膨大な数の類似化合物が報告され、瞬く間に実験・理論研究が進展していったが、現在その T_c は頭打ちとなっており、新規層状超伝導体に期待が集まっている。

2012 年 7 月、我々は硫化ビスマス系新規層状超伝導体を発見した。硫化ビスマス系層状超伝導体は BiS_2 からなる層が伝導を担い、これまでにいくつかの類似超伝導体の報告がなされている。硫化ビスマス系の研究は始まったばかりであり、高温超伝導が発現することを期待し積極的な研究が行われている。本章では、硫化ビスマス系超伝導体に関してこれまで発見された物質とその特徴に関して述べ、我々が明らかにしたポストアニール効果を議論する。

4. 1. 硫化ビスマス系超伝導体の発見

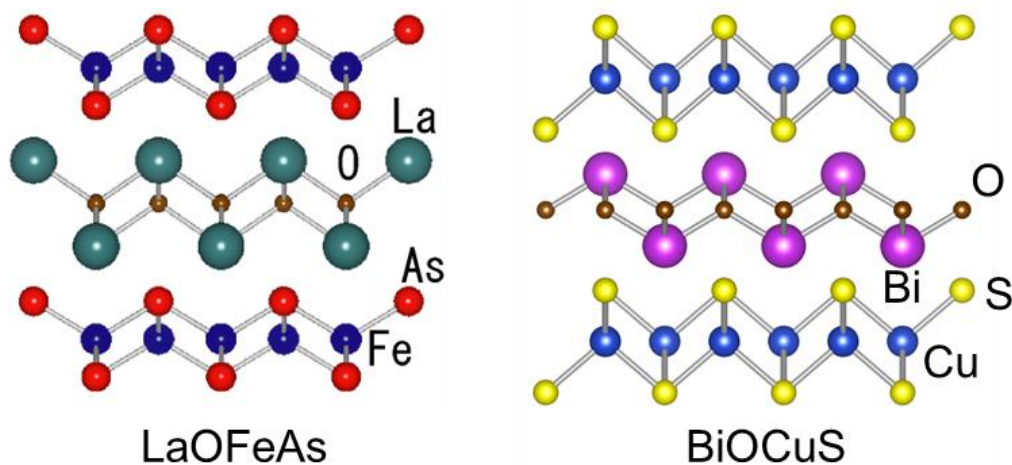


図 4-1. LaOFeAs と BiOCuS の結晶構造。

硫化ビスマス系において最初に超伝導が報告されたのは $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ である。これまでにない超伝導層を持つこの物質を見出したことは大きな意義があるが、どのようにして新物質を発見したのかという点にも興味を惹かれる。これに答える形で応用物理学会が主催する超伝導分科会第 47 回研究会「高温超伝導体の

鉱脈を探せ！」にて $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 発見の契機が語られた。それによると BiOCuS における“不確かな”超伝導が新超伝導体発見のきっかけのようだ。 BiOCuS 化合物は鉄系超伝導が盛んに研究されていた当時、一部のグループが研究に着手した物質である。鉄系超伝導 LaOFeAs で高い T_c が報告されると、Fe を含まない類似構造でも超伝導が発現しないか注目が集まった。そのなかで超伝導化に成功した一つが BiOCuS である⁷¹。図 4-1 に示したように LaOFeAs と BiOCuS の結晶構造は非常に類似している。この BiOCuS は母物質では超伝導が現れないが、Cu を欠損させた $\text{BiOCu}_{0.9}\text{S}$ からは 5.8 K でマイスナーシグナルが観測されるという報告がされた。しかし超伝導体積分率は非常に小さく、他のグループによる追試では超伝導が発現しない例もあった⁷²。硫化ビスマス系超伝導の発見者である水口は Bi-O-Cu-S 化合物における超伝導が本質的なものであるかを検証するため、Cu-Bi-S や Bi-O-S 化合物の合成および特性評価を行った結果、 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ が超伝導であることを明らかにした。

4. 2. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 超伝導体

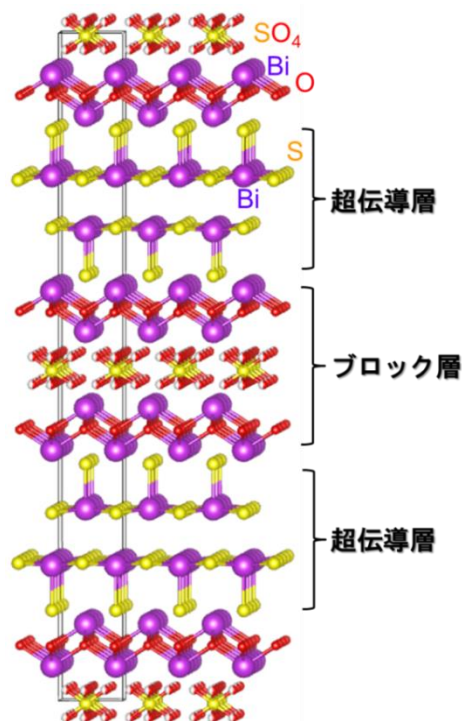


図 4-2. 硫化ビスマス系超伝導体の母物質 $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$.

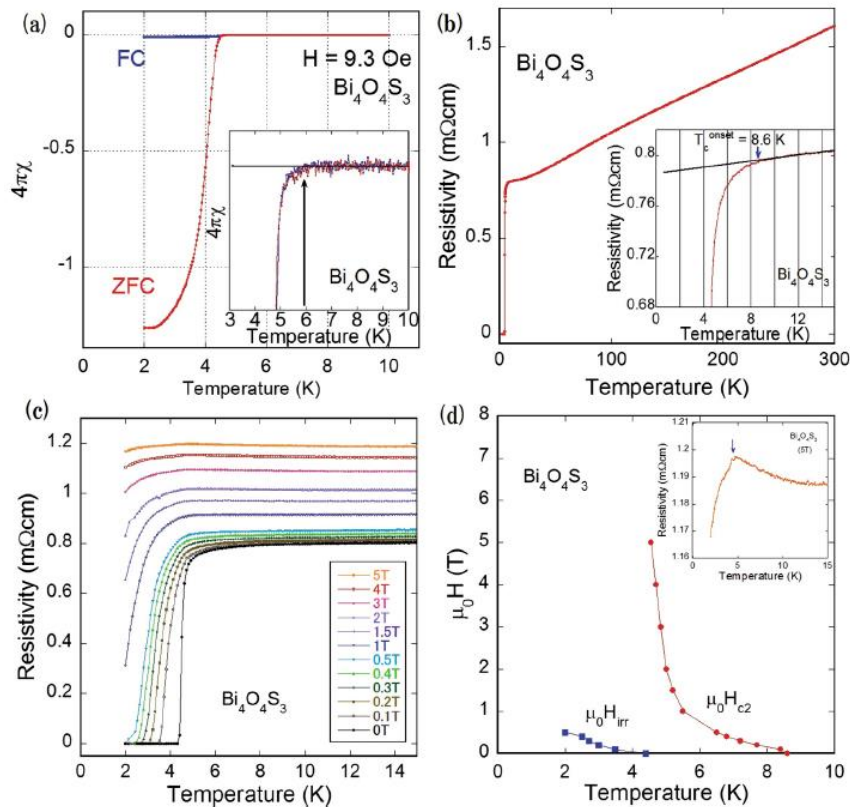


図 4-3. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の超伝導特性 (a) 磁化率. (b) 電気抵抗率. (c) 磁場中特性. (d) 比熱. [Ref. 22]

図 4-2 に $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の母相である $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$ 構造を示した. 一見複雑な形に見えるが, 伝導に寄与する NaCl 型の 2 つの BiS_2 層と $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}$ ブロック層が交互に積層した構造を有している. 空間群は正方晶 $I4/mmm$ でバンド計算によると Bi^{3+} のバンド絶縁体である. ブロック層における SO_4^{2-} は欠損することが知られており, この欠損により生じた電子キャリアが BiS_2 層に供給されることで金属化し超伝導が発現する. 超伝導は SO_4^{2-} が 25 %程度欠損すると出現しはじめ, 最適な超伝導特性は 50 %欠損にあたる $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ で得られる. ただし, 得られた試料のリトベルト解析結果から実際の組成比は $\text{Bi}_3\text{O}_3\text{S}_{2.25}$ であるとの報告もされている⁷³. SO_4^{2-} サイトが欠損すると, a 軸長はほとんど変化が見られないが, c 軸長はやや伸びる傾向が現れる. 更に BiS_2 面を作る Bi-S-Bi の結合角が異なることが報告されている⁷⁴. 母物質 $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$ では 171.3° だった結合角は, 超伝導が発現する 50 %欠損した $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ では 162.0° へと歪みが大きくなる. この歪みは

硫化ビスマス系の超伝導と密接にかかわっている可能性があり、単結晶試料を用いた詳細な構造解析が求められるがこれまでのところ単結晶育成は成功していない。Bi₄O₄S₃の格子定数は合成方法にもよるが $a = 3.969$, $c = 41.241$ 程度の値を取る。また僅かながら Bi₂S₃ と Bi が不純物として析出しやすい傾向にある。

図 4-3 に Bi₄O₄S₃ の超伝導特性をまとめた。図 4-3(a) に示した磁化率の温度依存性からは 6 K 以下で ZFC, FC の減少が現れ、4.5 K 以下では大きな反磁性シグナルが確認できる。この時、超伝導体積分率は ~100 % を示す。比熱測定においても 4.7 K 付近で異常がみられることから Bi₄O₄S₃ はバルクの超伝導体であるといえる。図 4-3(b) は電気抵抗率の温度依存性である。電気抵抗率は金属的に低下していき、8.6 K で超伝導転移が出現し、 T_c^{zero} は 4.5 K で観測された。一方、STS 測定では超伝導揺らぎ領域が 14 K 程度まで残ることが明らかとなり、試料の最適化によって T_c が高くなる可能性も期待できる。磁場中での電気輸送特性は図 4-3(c) に示した。磁場印加により超伝導が抑制されていく傾向が見られる。 T_c 以上の常伝導状態の抵抗が上昇するのは不純物相である Bi の磁気抵抗によるものであると考えられている。図 4-3(d) は T_c^{onset} および T_c^{zero} から見積もられた温度磁気相図である。 T_c^{zero} は磁場が増えるに従い単調に減少していき、不可逆磁場 $\mu_0 H_{irr}(0)$ は直線近似すると 1 T 程度と見積もられた。上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}(0)$ は WHH モデルを用いると ~21 T と見積もられた。特徴的な点として、高磁場下では電気抵抗率が半導体的な振る舞いを見せることが挙げられる。この傾向は後述する硫化ビスマス系 $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ 超伝導における最適なドーピング量試料においても観測できる。そのため硫化ビスマス系超伝導は本質的に半導体的な領域近傍で超伝導特性が最適化されるのかもしれない。

図 4-4(a) は 1.92 GPa まで圧力下での電気抵抗率の温度依存性である⁷⁵。温度低下による電気抵抗の金属的な減少は圧力下でも顕著な違いを示していないが T_c は圧力に対し敏感で急激に減少している。図 4-4(b) に電気抵抗率測定から見積もられた T_c^{onset} と T_c^{zero} の圧力依存性を示した。 T_c は圧力印加に従い単調に減少していることは明らかであり、その割合は -1.1 K / GPa 程度であった。他のグループによる追試では -0.28 K / GPa という報告もされたが⁷⁶、圧力印加方法が前者ではインデンターセル、後者ではピストンシリンダーセルと異なる為、結果に違いが生じているが本質的には変わらないと示唆されている。いずれにしても圧力印加による T_c 向上効果は見られないことが明らかである。

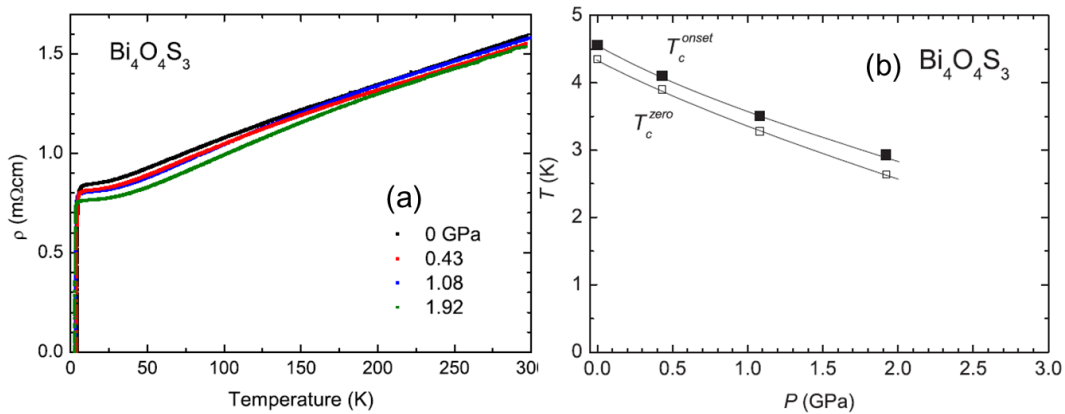


図 4-4. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の圧力下超伝導特性. (a) 電気抵抗率の温度依存性.
(b) T_c^{onset} と T_c^{zero} の圧力依存性.

次に化学置換効果に関して議論する. これまでに Bi サイトの Ag, Cu 置換や S サイトの Se 置換が行われている. Ag 置換した $\text{Bi}_{4-x}\text{Ag}_x\text{O}_4\text{S}_3$ では, 置換量 x の増加に従い電気抵抗率の振る舞いが金属的から半導体的に変わると同時に T_c は減少していき $x = 0.1$ で超伝導は抑制される⁷⁷. Cu 置換した $\text{Bi}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_4\text{S}_3$ においても同様の傾向が見られ, $x \sim 0.15$ で超伝導が消失する⁷⁸. Ag, Cu 置換は BiS_2 層に入ると報告されており, 伝導層を置換することは超伝導に不利なようである. これはドーピングによってフェルミ準位がシフトするためであると考えられている. S サイトを Se で置換した $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ では, どの S サイトと置換されているかは明らかになっていないが, Ag や Cu と同様にドーピングによって T_c が減少することから BiS_2 層に入っている可能性が示唆される⁷⁹.

$\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ は新規層状超伝導体であるためその超伝導発現機構には注目が集まっている. STS を用いたトンネルスペクトル測定からは約 3 meV の超伝導ギャップが観測され, $2\Delta / K_B T_c$ が ~ 16.6 であった⁸⁰. この値は BCS 理論で予測される弱結合の 3.53 よりも十分に大きいことから強結合超伝導であることが示唆されている. トンネルダイオード発振器を用いた磁場侵入長測定でも超伝導ギャップは 1.54 meV, $2\Delta / K_B T_c \sim 7.2$ という値が得られ, フルギャップを持つ従来型の s 波超伝導体であると考えられている⁸¹. μSR を用いた実験では 1.117 meV と 0.16 meV に異なる二つの s 波的なギャップが観測された. 第一原理による理論計算からも二つのギャップが示唆されていることから, 多くの鉄系超伝導体のように $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ はマルチギャップ超伝導体であると提案されている.

4. 3. $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ 系超伝導体

$Bi_4O_4S_3$ 超伝導体が発見された直後、ブロック層を La_2O_2 に変更した $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ 超伝導体が発見された。 $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ はブロック層の La_2O_2 構造が鉄系と非常に類似していることから、La サイトの置換が可能ではないかと早くから期待が寄せられていた。我々のグループでは Nd 置換した試料を作製し、超伝導化に成功している。その直後には La を Ce, Pr, Yb にした試料でも超伝導が現れることが明らかとなった。 $Bi_4O_4S_3$ を含めて多くの類似物質が見つかったことから、 BiS_2 層は銅酸化物系の CuO_2 、鉄系の $FePn$ に続く共通の超伝導層だという認識が出来るだろう。現在、高圧アニールによる T_c の上昇も確認され、 T_c は 10 K を超えるに至った。本項では $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ 系超伝導体に関して議論する。

4. 3. 1. $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ の特徴

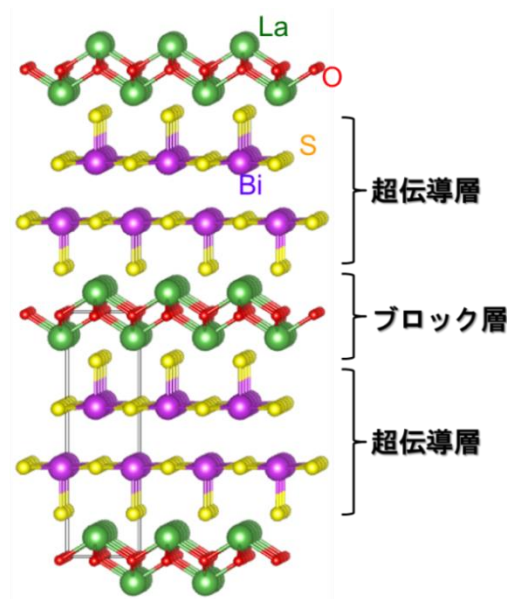


図 4-5. BiS_2 系超伝導体の母物質 $LaOBiS_2$.

図 4-5 に母物質 $LaOBiS_2$ の結晶構造を示す。伝導層は $Bi_4O_4S_3$ と共通の BiS_2 層であり La_2O_2 ブロック層と交互に積層した構造を持つ。空間群は正方晶 $P4/nmm$ 、格子定数は $a = 4.058 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.86 \text{ \AA}$ 程度を示す。ここで注目すべきはブロック層が鉄系超伝導体 $LaOFeAs$ の La_2O_2 と非常に類似していることである。

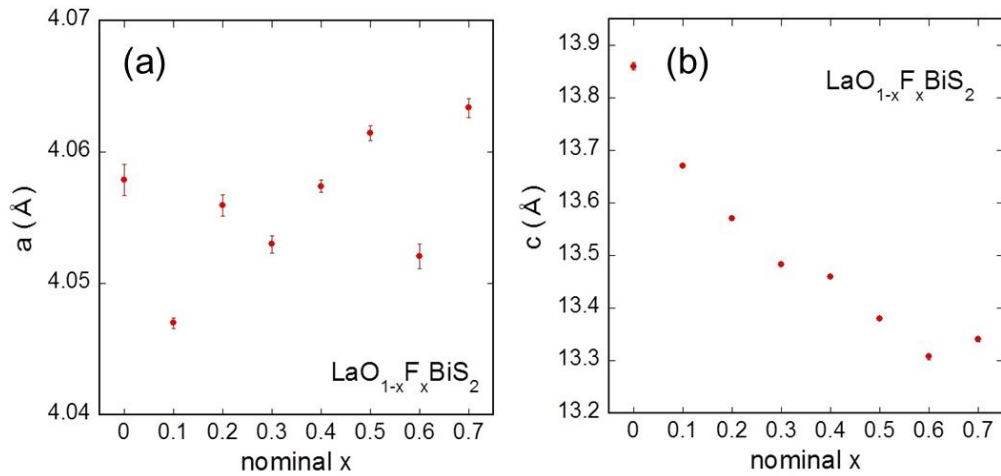


図 4-6. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における格子定数の F ドープ量依存性 (a) a 軸, (b) c 軸.

LaOFeAs では O^{2-} サイトの F 部分置換による電子ドーピングで超伝導が発現した⁸²⁾。結晶構造の類似性から LaOBiS_2 においても O サイトの F ドーピングを行ったところ、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ において超伝導が発現した。図 4-6 に $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における格子定数(a) a , (b) c の F 濃度依存性を示す。F 濃度が高くなるに従い、 c 軸が顕著に減少していくことがわかる。一方で a 軸は大きな変化を示していない。また c 軸長の振る舞いから、O サイトの F 置換固溶限界は 50% 近傍に存在することがわかる。

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性を測定すると、 $x < 0.4$ までは超伝導転移は観測されないが、図 4-7(a) に示すように $x = 0.5$ においては超伝導が発現する。転移近傍を拡大した図 4-7(b) からは、超伝導転移が 2.7 K 付近から現れ、2.4 K 付近から大きなシグナルが観測できる。しかし ZFC の値から見積もった超伝導体積分率は ~10 % 程度と低い。図 4-8 に母物質 LaOBiS_2 と最適な超伝導特性を示す $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における電気抵抗率の温度依存性を示す。 LaOBiS_2 は温度の低下とともに電気抵抗率が大きく立ち上がる半導体的な振る舞いを示す。F をドーピングした $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は 2.7 K 付近で超伝導転移のオンセットが現れ、 $T_c^{\text{zero}} \sim 2.4$ K を示す。母物質と比較して電気抵抗率の立ち上がりは緩やかになってはいるものの、半導体的な振る舞いは依然残ったままである。キャリア量を増やすことで半導体的な振る舞いを完全に抑制できる可能性はあるが、前述の通り $x \sim 0.5$ で O/F 固溶限界に達するため、F ドーピングによる実現は困難である。

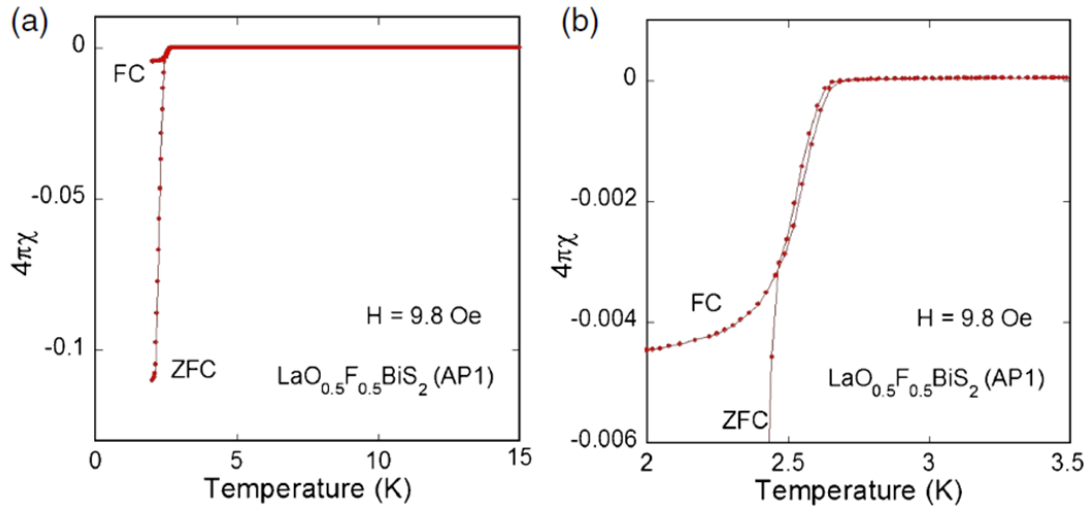


図 4-7. (a) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性. (b) 転移近傍の拡大図.

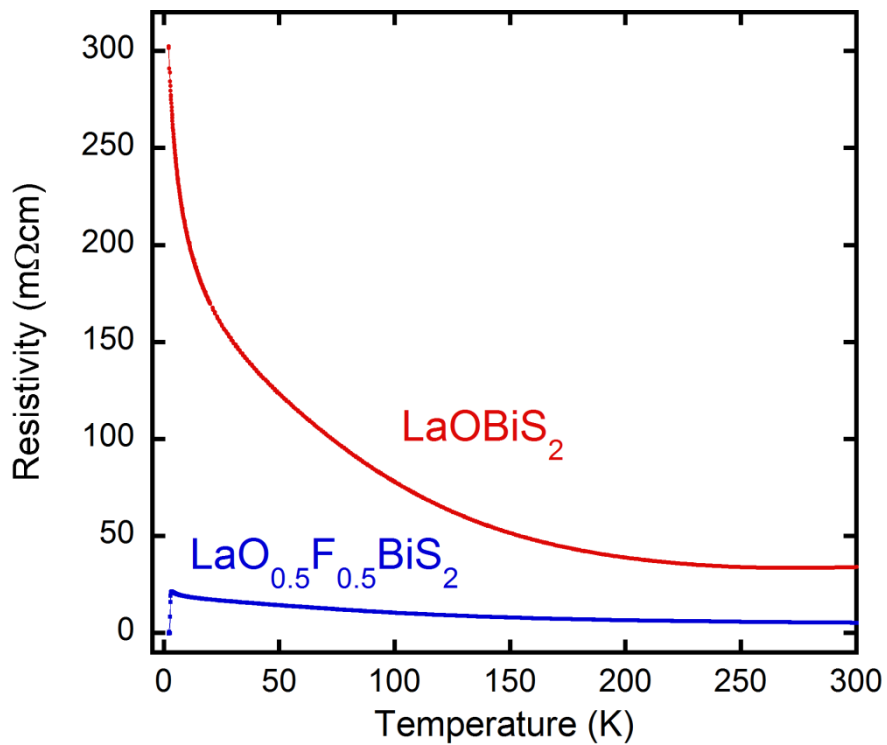


図 4-8. LaOBiS_2 および $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における電気抵抗率の温度依存性.

$\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ では磁場印加により常伝導状態の電気抵抗が上昇する傾向が見られたが、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の磁場中電気抵抗率測定を行うとそのような振る舞いは観測されない。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 系では不純物として Bi が析出しないためであると考えられる。 H_{c2} および H_{irr} を見積もると、WHH モデルより求めた $H_{c2}(0)$ は ~ 2 T であり、 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ と比較してやや低い値を示した。

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は CsCl / KCl フラックス法による単結晶合成が成功し、超伝導も確認されている⁸⁴。仕込みの F 量 x_n を 0.3, 0.7, 0.9 とすると、電子線マイクロアナライザから見積もった実際に含まれる F 量 x_a は 0.23, 0.46, 0.46 であった。 x_a は x_n に比べてやや低い値を示していることが分かる。またフラックスとして用いた Cs, K, Cl は単結晶中からは検出されなかった。 $x_n = 0.7, 0.9$ 単結晶試料の x_a は同じ値であることから F 量の固溶限界があるように見られるが、電気抵抗率の振る舞いはやや異なる。 $x_a = 0.7$ 試料からは半導体的な振る舞いが見られるが、 $x_a = 0.9$ 試料からは多結晶試料で現れなかった金属的な電気抵抗率が確認された。これはキャリアが本質的に多くなっている可能性や F ドープとは別の寄与による効果が考えられるが詳細は更なる研究が必要だろう。また超伝導異方性 γ は 30-45 と見積もられている。

4. 3. 2. $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}$) 超伝導体

鉄系超伝導体 $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ はブロック層 Ln_2O_2 の Ln サイトを La から Sm に置き換えたことで、 T_c が 26 K から 55 K へと劇的な上昇を示し、一躍注目を浴びるに至った。その後、膨大な数の類似化合物が見つかり、これら多くの物質を系統的に調べることで、研究が飛躍的に進んだ。硫化ビスマス系 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は、ブロック層の Ln_2O_2 構造が鉄系と非常に類似していることから、O サイトの F 置換が行われ超伝導化に成功したが、次に、Ln サイトの置換が可能ではないかと考えることは当然である。Ln サイトを La から他の Ln に置換することは化学的な圧力効果に対応し、 T_c の変化等が期待できる。我々は $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における超伝導が発見されると同時に $\text{Ln} = \text{Nd}$ 試料の作製に取り掛かり $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ が $T_c \sim 5\text{K}$ を示す事を見出した。ここでは Ln のイオン半径順に $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ と各 $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 化合物の特徴を述べる。

はじめに $\text{Ln} = \text{Ce}$ を取り上げる^{85, 86}。 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($x = 0 - 0.6$) 多結晶試料の

XRD 測定結果から c 軸長は F 濃度の増加に従い単調に減少することがわかった。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で見られた c 軸長の飽和は現れず $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における O/F 固溶限界はより高濃度側にあると思われる。一方で a 軸長は $x = 0.5$ をピークとする山なりの傾向が出現した。電気抵抗率の温度依存性を測定すると LaOBiS_2 と異なり母物質 CeOBiS_2 は金属的な振る舞いを示す。超伝導は $x = 0.33$ から出現し、 $x = 0.5$ で最も T_c が高くなり $T_c^{\text{onset}} \sim 3 \text{ K}$ を示す。 T_c 以上における常伝導状態の電気抵抗率を見ると F ドープ量の増加に従い高くなっていることが分かる。これはキャリアドープにより超伝導と半導体的性質が同時に出現するというを示している。この振る舞いは銅酸化物系や鉄系とは明らかに異なり、CDW 不安定性によるものであると考えられている。 F ドープ量による T_c の変化は a 軸長の F 量依存性で現れた $x = 0.5$ を頂点としたドーム状と同じ振る舞いである。このことから T_c は a 軸長と相関している可能性があるといえる。 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体で最も奇妙な点は磁化率の温度依存性にある。電気抵抗率測定においてゼロ抵抗が出現しているにもかかわらず、磁化率測定では超伝導シグナルが観測されなかった。面白いことに母物質 CeOBiS_2 において 5 K で強磁性転移が観測された。 $M-H$ カーブからも明確に理解することが出来る。超伝導が発現する $\text{CeO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ においては、ZFC 過程において母物質では見られない二つのステップが現れた。一つ目は最低温から 3.7 K までの磁化の立ち上がりで、もう一つがその後の 5 K 付近までの急激な減少である。測定を行った *Jie Xing* らには電気抵抗率測定から得られた T_c^{onset} は 3 K であるため、 3.7 K で見られたステップは超伝導とは関係ないという見方をしている。 $x = 0.5$ における MH カーブからも $\text{CeO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は母物質同様に強磁性であるため、超伝導に由来する反磁性シグナルは強い強磁性シグナルに隠されている可能性が強い。また強磁性シグナルはおそらく Ce の局所的な磁気モーメントから生じると考えられている。 $\text{CeO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は単結晶の合成が報告されており、多結晶試料同様に Ce の磁気モーメントに由来すると思われる奇妙な振る舞いが出現する。特に、異方性 γ は $13 - 21$ 程度であり、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ と後述する $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ から得られる値と比較して小さいことが明らかとなっている。

次に $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ を取り上げる⁸⁷。電気抵抗率、磁化率測定から 3.7 K で超伝導を示す事が明らかとなった。このとき T_c 以上の電気抵抗率は $Ln = \text{La}, \text{Ce}$ のときと同様に半導体的な振る舞いを示す。磁場下での電気抵抗率測定から求めた

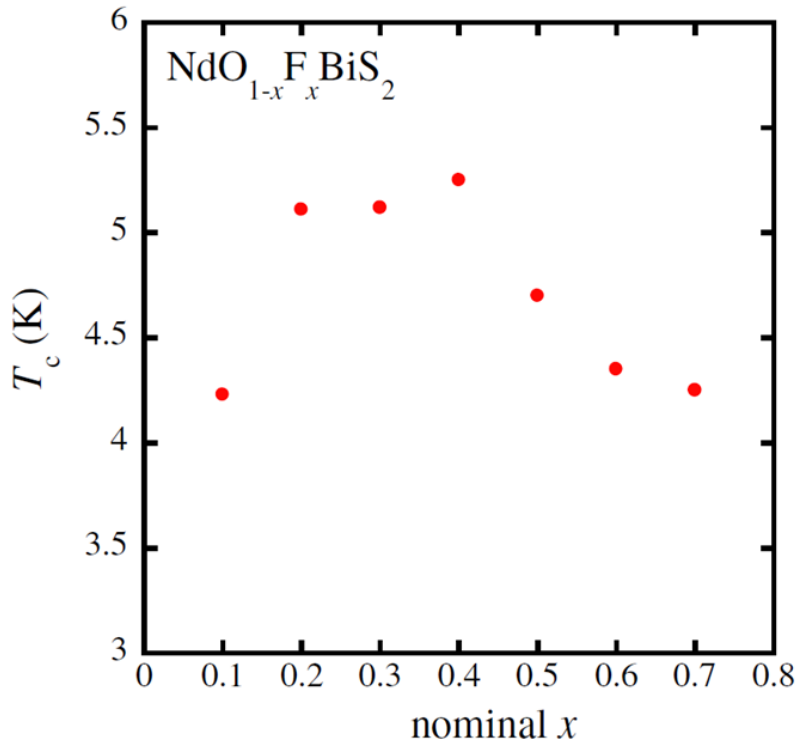


図 4-9. $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における T_c の F ドープ量依存.

WHH モデルによる $H_{c2}(0)$ は 6.4 T と他の $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 系よりも高い値が報告された。電気抵抗率、磁化率測定において超伝導が見えているにも関わらず、 $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における比熱測定からは超伝導転移にともなう異常は見られず、6 K 以下においてショットキー的な異常が出現した。この異常はなんらかの磁気秩序によるものだと考えられ、これにより超伝導による比熱の飛びを隠されていると提案された。

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ に続いて発見された BiS_2 系超伝導体が $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ である^{88, 89}。 $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の特徴として母物質が $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 構造を取らない点が挙げられる。 $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ では母物質、F ドープ試料に結晶構造の大幅な変化は現れないが、 $\text{Ln} = \text{Nd}$ の場合、F ドープをすることで初めて $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 構造を示す。具体的な原因は明らかになっていないが、 $\text{Ln} = \text{Nd}$ に達するとイオン半径が小さくなり過ぎ、 Nd_2O_2 層を形成できない可能性が示唆される。F ドープによる格子定数の変化は a 軸では顕著な差が見られないが、 c 軸長は $x = 0.5$ まで縮んでいき、その後一定値を取る。ここから O / F 固溶限界は 0.5 付近にあると考えられる。磁化率測定から見積もられた T_c の F 量依存性は図 4-9 にまとめた。 T_c は $x = 3 - 4$

表 4-1. Ln のイオン半径と $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 試料の T_c .

RE	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
イオン半径 (Å)	1.16	1.14	1.13	1.12	1.08	1.07	1.05
T_c (K)	2.8	2.9	3.7	5.3			

付近で最も高くなるが、他の Ln 系と比較すると F 量による T_c の変化はやや小さいだろう。また、電気抵抗率測定からは T_c 以上でやはり半導体的な振る舞いが出現している。 $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は単結晶の合成が成功しており、興味深い結果が得られている⁹⁰。STS 測定から、 3.5 ± 0.2 meV と 7.5 ± 1 meV の二つのギャップが観測された。前者は超伝導転移に関係しており現在までに観測されている T_c 以上の温度から超伝導ペアリングが生じる可能性が示唆された。後者は CDW による秩序、もしくは Bi の価数揺らぎによる局所的なペアリングによって生じた擬ギャップではないかと考えられている。

ここまで $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 超伝導体に関してその特徴を述べた。ここで、 T_c と Ln_2O_2 ブロック層の Ln イオン半径に着目したい (表 4-1)。La, Ce, Pr, Nd とイオン半径が小さくなるにつれ、 T_c が上昇していることがわかる。そこで更に高い T_c を期待し、より小さなイオン半径を持つ Sm, Eu, Gd に着目し、 $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) の合成を試みた。図 4-10 に合成した仕込み組成 $\text{SmO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 試料の XRD パターンを示した。 $\text{NdO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の XRD パターンと比較すると明らかなように $\text{Ln} = \text{Sm}$ からは目的の相が得られておらず、 $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ 相と Bi_2S_3 相の混相が出来ていることが分かる。 $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ でも同様の結果となった。磁化率測定からも超伝導のシグナルを観測することは出来ず、従来の固相反応では合成出来る硫化ビスマス系超伝導体は限られていることがわかった。この原因は Ln_2O_2 層を形成するには $\text{Ln} = \text{Sm}$ まで達するとイオン半径が小さすぎる事が考えられる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{O}_x\text{BiS}_2$ の場合、母物質では現れない LnOBiS_2 構造が F ドープにより出現することがわかっている。O からイオン半径の小さい F に置換したことで Nd でも構造が安定化したと思われる。しかし更に小さい Sm, Eu, Gd にすると F ドープでは構造の安定化が出来ないと思われる。

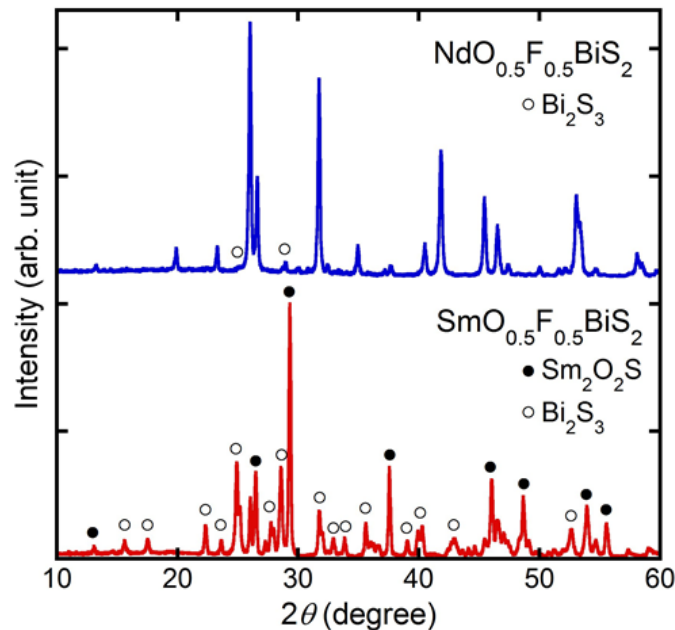


図 4-10. $\text{NdO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ と $\text{SmO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 試料の XRD パターン.

一方で *D. Yazici* らは Sm よりも更にイオン半径の小さい Yb を用いた超伝導体の合成を報告している⁹¹. 電気抵抗率から見積もられた T_c は 5.3 K を示し $\text{LnO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 系で最も高い. $\text{YbO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で特徴的な点は, T_c 以下において磁気秩序が出現する事である. 磁化率の温度依存性を測定すると二つの異常点が確認できる. 一つ目は T_c と示した 5 K 付近に出現する異常で電気抵抗率の測定結果と照らし合わせると超伝導転移によるものと思われる. 二つ目は 2.7 K 付近に出現する異常 T_M で, 比熱測定からも同温度で異常が観測される. Yb 以外では T_c 以下での異常は観測されていないことから非常に興味深い. 現在のところ, この異常は反強磁性による磁気秩序であると考えられている.

4. 3. 3. その他の硫化ビスマス系超伝導体

先に述べた LnOBiS_2 系超伝導体はいずれも O^{2-} サイトの F 部分置換による電子ドーピングで超伝導が発現していた. 最近, 我々やいくつかのグループによって O 以外のサイトの置換やホールドーピングによる超伝導が発現しないか検証が行われた. そのなかで *D. Yazici* らは La^{3+} サイトを +4 価の Ti, Zr, Hf, Th で置換することで超伝導化が成功した⁹². これらの試料の T_c は最大でも 2.85 K と高くはない

が、Oサイト以外の置換による電子ドーピングでも超伝導発現が明らかになったことで、今後更なる類似超伝導体の報告が期待できる。一方、我々は Ln^{+3} サイトの Sr^{+2} , Ca^{+2} 部分置換によるホールドーピングによる超伝導化を試みたが残念ながら超伝導発現には至らなかった。

ブロック層自体を変える試みも行われている。H. Leiらは Ln_2O_2 層の代わりに Sr_2F_2 を用いても類似した結晶構造を示す事を報告した⁹³。第一原理計算からも $LaOBiS_2$ との類似性が認められ、硫化ビスマス系の母物質であると提案された。その後、実際に $SrFBiS_2$ を母物質とした超伝導体が報告された⁹⁴。ここでは Sr^{2+} サイトを La^{3+} に部分置換する事でキャリアドーピングを実現している。また、 $Sr_{1-x}La_xFBiS_2$ における x 量に対する T_c の変化を検証したところ、最高の T_c は 3.5 K 程度であることがわかった。

最近では S サイトの Se 全置換も試みられた。A. Krzton - Maziopa らから $LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe_2$ が $T_c \sim 2.6$ K, 超伝導体積分率 80 %を示す超伝導体であると報告された⁹⁵。しかし XRD パターンの詳細は議論されておらず、本質的な超伝導体であるかは断定できないだろう。今後の更なる研究が期待される。

4. 4. 硫化ビスマス系超伝導体における目的

硫化ビスマス系超伝導体は層状構造を有し物質の多様性に富むことから今後より高い T_c を示す関連物質の発見が期待できる。これを達成するためには硫化ビスマス系の T_c がどのような要素と関連しているのかを明らかにすることが重要である。ここで我々は $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ における高圧アニール効果に着目した。 $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ は発見当時、高圧アニールを施すことで T_c が 3 K 付近から 10 K まで大幅に上昇することが報告されていた。高圧下でアニールを施すことは結晶構造に影響を与えていると考えられるが、具体的なことは明らかになっていない。そこで高圧アニール処理を施した $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ について最適な F ドーピング量を決定するとともに試料特性がどのように変化するか調べることで T_c と相関する要素の解明に取り組んだ⁹⁶。

4. 5. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の高圧アニール

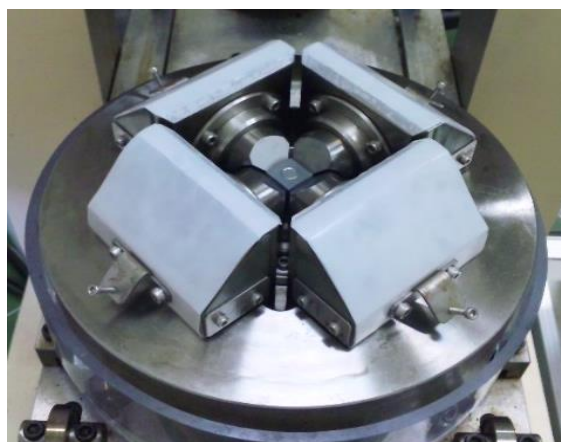


図 4-11. キュービックアンビルセル型高圧装置.

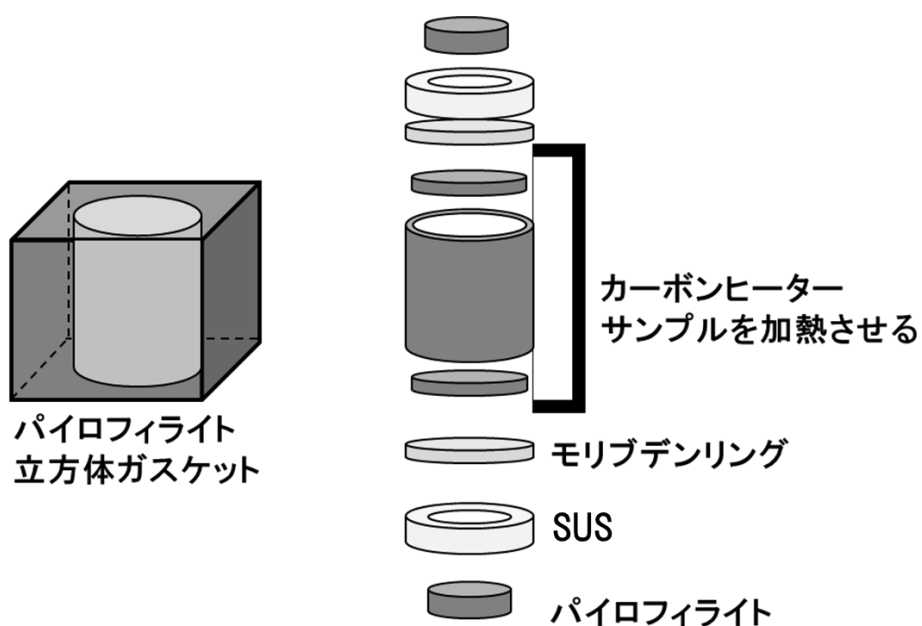


図 4-12. サンプルセルの詳細. 試料は BN でできた絶縁性の筒にいれ、BN フタで覆った後、カーボンヒーターにセットする.

試料の高圧アニールはキュービックアンビル型高圧装置を用いた (図 4-11). まず, $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ において組成比を $x = 0 - 0.7$ とした試料を固相反応で合成した. 得られた試料は 0.2 g ずつ秤量, ペレット状に成型した. 図 4-12 に示した試料セルにセット後, 2GPa, 600°C の条件で 1 時間加熱した.

4. 6. 高圧アニールした試料の特性

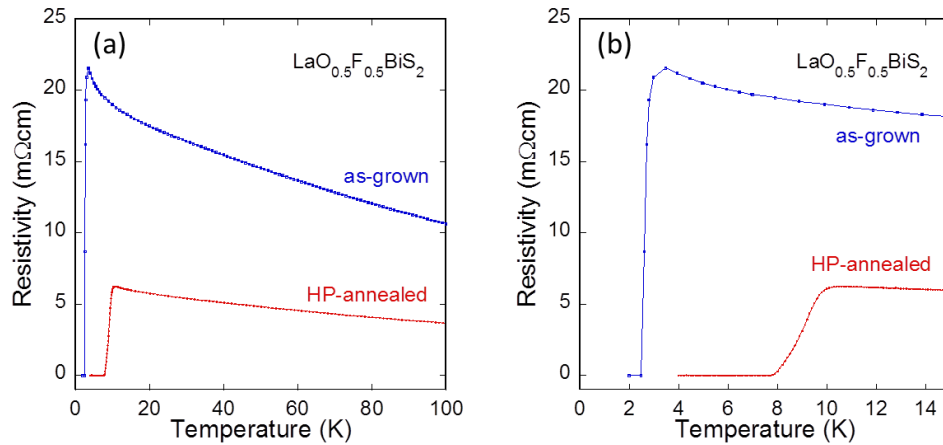


図 4-13. (a) LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ における高圧アニール前後の電気抵抗率の温度依存性. (b) 転移付近の拡大図.

まず高圧アニール前後の比較を行う．図 4-13 に LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ における高圧アニール前後の電気抵抗率の温度依存性を示す．高圧アニール前 (as-grown) では電気抵抗率は大きく立ち上がり，3 K 程度から超伝導が確認された．一方，高圧アニール (HP-annealed) を施すと T_c^{onset} は 10 K を超え，ゼロ抵抗も 7.8 K で観測された．また半導体的な振る舞いは残っているものの立ち上がり方は小さくなっていった．磁化率測定においても 8 K 以下でシャープな超伝導転移が出現し，超伝導体積分率を見積もったところほぼ 100 %を示した．

次に $x = 0 - 0.7$ における高圧アニールした試料の電気抵抗率を図 4-14 にまとめた．図 4-14(a) から， $x = 0.2$ 以上のドーピングにおいて超伝導転移が観測され，最高の T_c は $x = 0.5$ において得られた．また，高圧アニールを施しても母物質からは超伝導が出現していないことがわかる．ここで T_c 以上の温度における各試料の電気抵抗率に注目したい．まず母物質を含めたすべての試料において，合成直後と比べて高圧アニール試料の電気抵抗率は減少する傾向が現れた．図 4-14(b) からは常伝導状態の電気抵抗率は $x = 0.2$ で最も低くなるが F ドーピング量が増えるに従い，高くなり半導体的な伝導が増強されていることがわかる．特に $x = 0.7$ では非常に大きな立ち上がりが出現した．図 4-15 に高圧アニールした試料の磁化率の温度依存性を示す．図 4-15(a) からは F ドーピング量 x が増えるに従い T_c と超伝導シグナルが高くなっていくことがわかる．また最もよい特性は電気抵

抗率と同様に $x = 0.5$ の試料から得られ、このときの超伝導体積分率は $\sim 100\%$ を示しバルク超伝導が発現していることがわかる。図 4-15(b)は転移近傍の拡大である。磁化率は一見奇妙な振る舞いを示しているが、超伝導転移のオンセット温度を T_c^{mag} , ZFC と FC が分岐する点を T_c^{irr} とすると、それぞれ磁化率から見積もられる T_c^{onset} および T_c^{zero} と対応した。

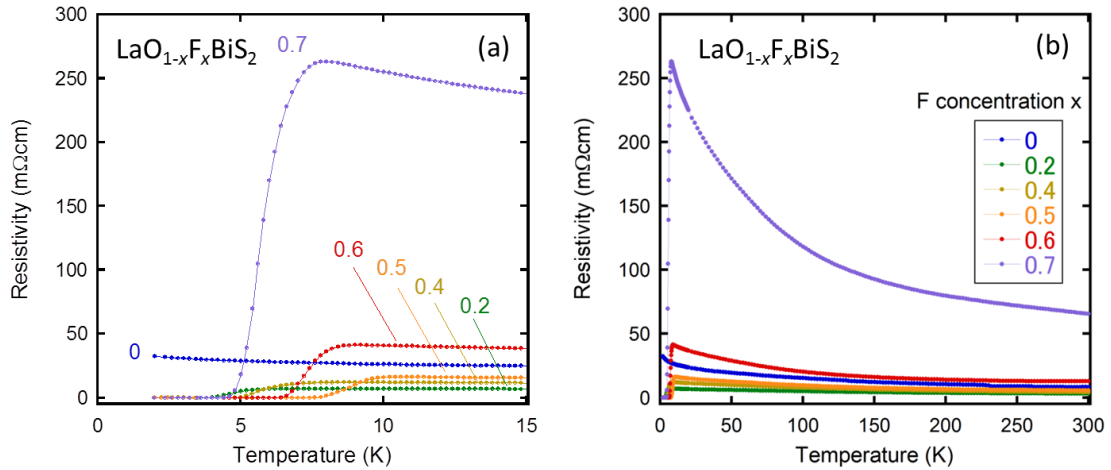


図 4-14. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における電気抵抗率の温度依存性。

(a) T_c 近傍. (b) 300K からのスケール.

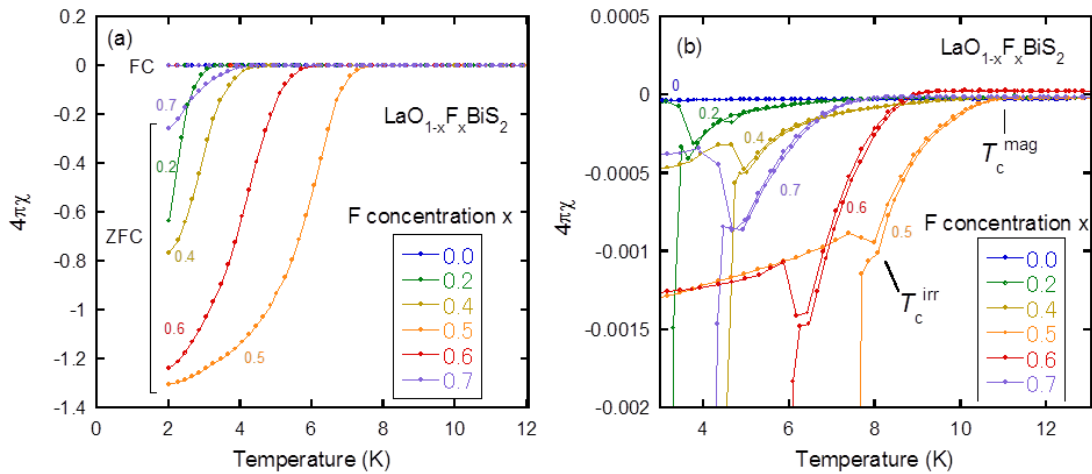


図 4-15. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における磁化率の温度依存性。

(a) 12K からのスケール. (b) T_c 近傍.

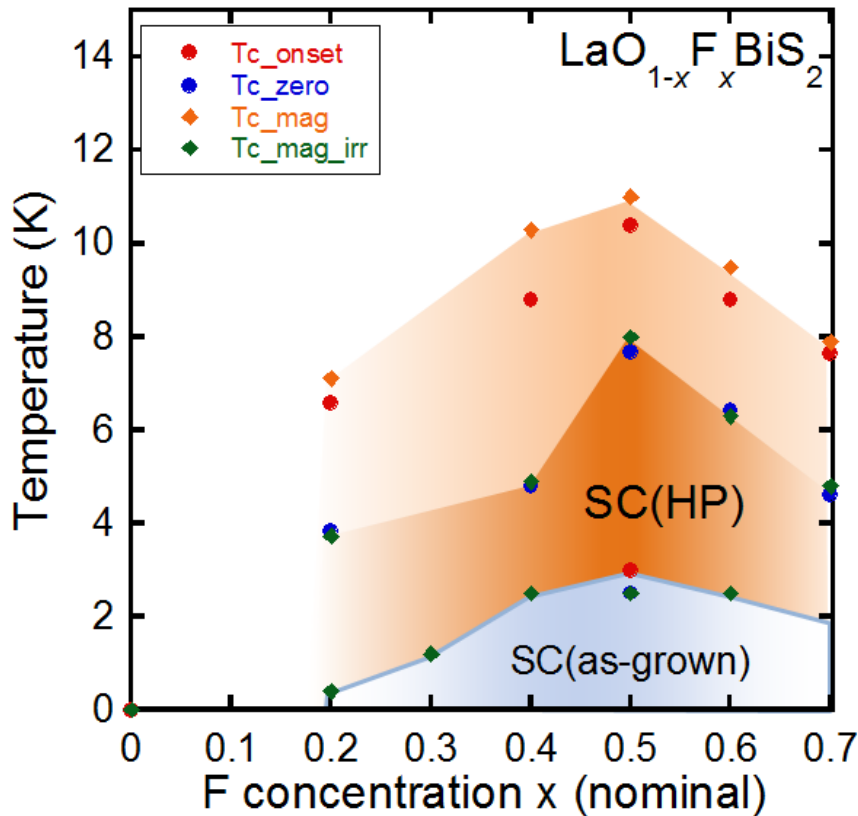


図 4-16. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における T_c の F 濃度依存性.

図 4-16 に電気抵抗率測定および磁化率測定から見積もられた T_c の F 量依存性をまとめた. T_c は F ドープに従いドーム型の振る舞いを示しており, 高圧アニールした試料の T_c はいずれの F ドープ量においても合成直後の試料より高い値である. ここで我々は高圧アニールによる T_c 上昇のメカニズムを結晶構造から理解するため, 各試料の XRD 測定を行った. 図 4-17 に $x=0-0.7$ 高圧アニール試料の XRD パターンを示す. 高圧アニールを施しても不純物ピーク等の出現は観測されなかったが, F 高濃度側ではピークがブロードになることがわかった. 図 4-18 に高圧アニール前後の XRD パターンを比較した. 合成直後とアニール後の両サンプルから F ドープ量の上昇に従い, 格子の収縮によるピーク位置のシフトが観測された. ここでアニール前後における (102) と (004) のピークシフトを比較する. (004) ピークはアニールによって大きく変化する一方で (102) ピークはわずかしきシフトしていない. これは高圧アニール効果が c 軸方向, つまり超伝導面に対して強く表れていることを意味している.

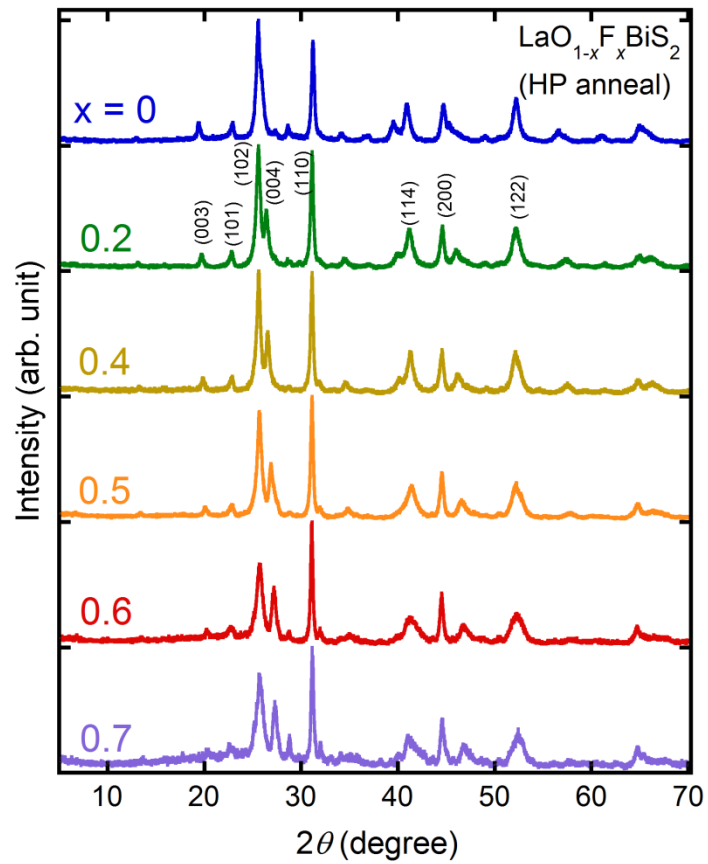


図 4-17. 高圧アニール処理した $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の XRD パターン.

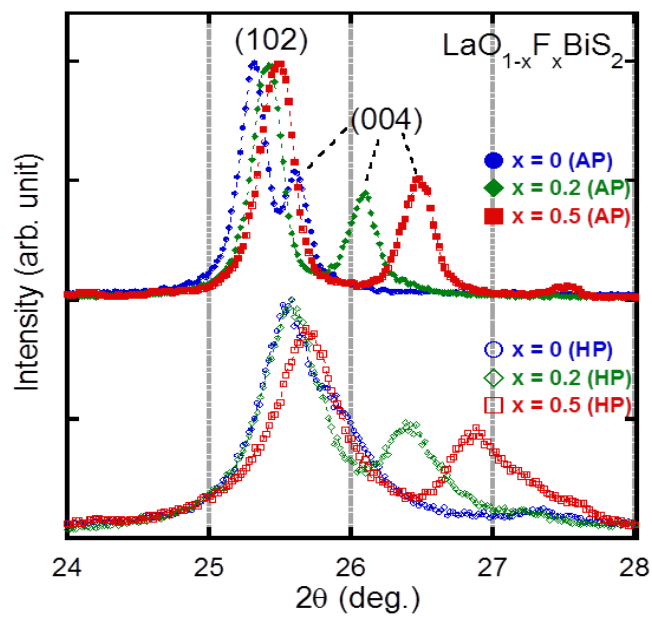


図 4-18. 合成直後と高圧アニール試料の XRD パターン.

図 4-19(a)に示した c 軸長の振る舞いを見るとアニール前後で図 4-19(b)の a 軸と比べて一桁大きい値で変化していることがわかる。また、 c 軸長は F 量の増加で単調な減少しか出現しなかったが、高圧アニールした試料の a 軸長からはドーム型の振る舞いが観測された。 $x = 0.5$ をトップとしたこの振る舞いは T_c の F 依存性と同じ傾向である。つまり、高圧アニール処理した $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の T_c が a 軸長と相関を見せることを示唆している。今後、良質な試料を作製し、より詳細な構造解析を行うことで、構造パラメータと T_c の関連性を明確にでき、高温超伝導化への指針が立つと考えられる。

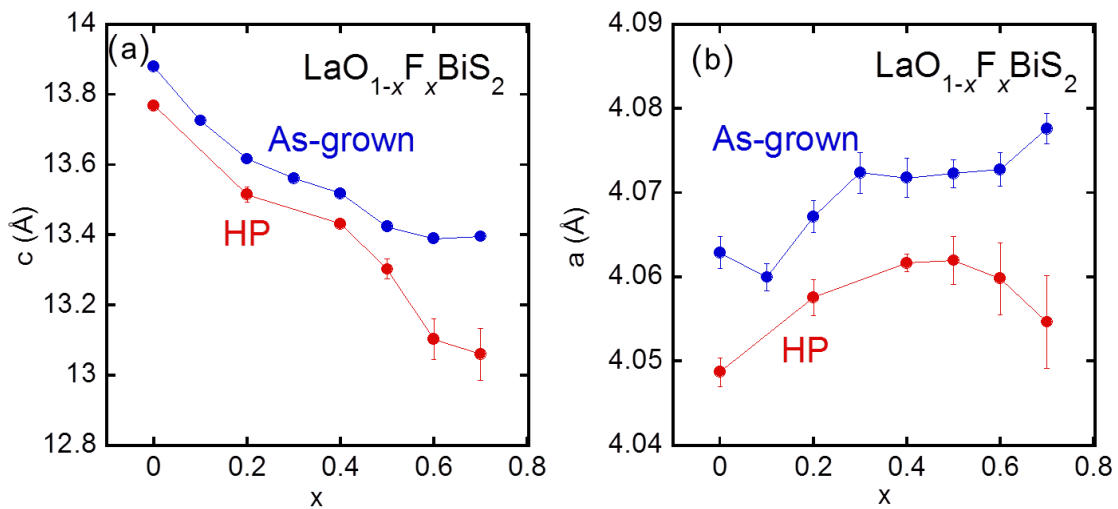


図 4-19. 結晶構造の F ドープ量依存性. (a) c 軸, (b) a 軸.

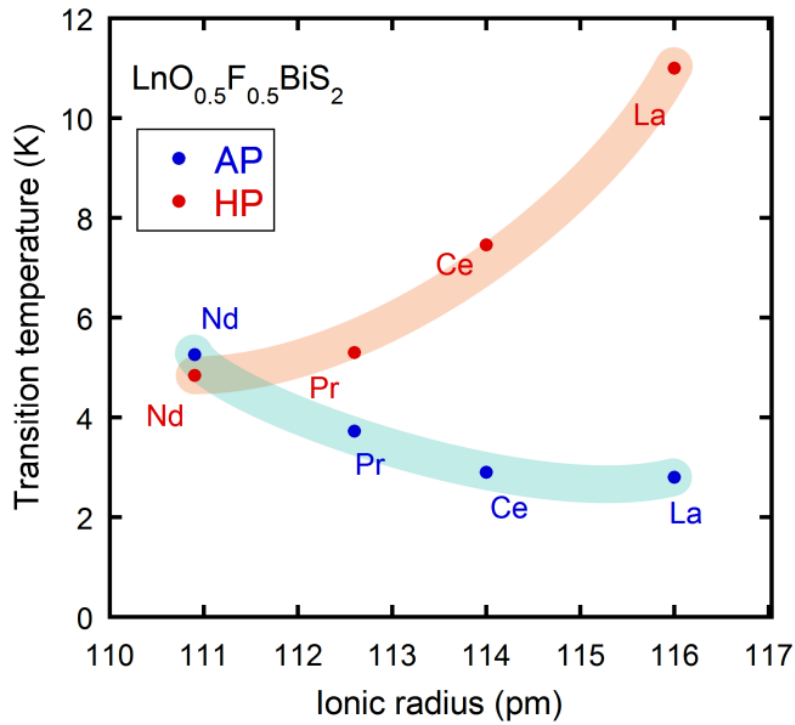


図 4-20. $\text{LnO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における合成直後および高圧アニールした試料の T_c .

我々は $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における高圧アニール効果を検証したのちに, $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 試料に関しても高圧アニール効果を検証した. 図 4-20 は $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における合成直後と, 高圧アニール後の T_c を Ln のイオン半径でまとめたものである. 合成直後の試料では, Ln が小さくなるにつれて T_c が上昇する傾向が表れている. 一方, 高圧アニールを施すと今度は Ln が大きい方が高い T_c を示す. 一見矛盾したような結果だが $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ にて触れた BiS_2 面を作る Bi-S-Bi の歪みが超伝導に寄与している場合おかしくはないのかもしれない. つまり常圧ではイオン半径が小さい程, Bi-S-Bi の歪みが小さくなり高い T_c が発現している可能性がある. 高圧アニールではイオン半径が大きいと, 圧力効果が不均一になり歪みを小さくする方向に力が働いているのではないだろうか? 今後単結晶による一軸方向からの圧力印加を施すことで硫化ビスマス系の理解が更に進展する事と思われる.

4.7. 結論

我々は新しい硫化ビスマス系層状超伝導体を発見し、 BiS_2 面が共通の超伝導層であることを見出した。硫化ビスマス系のブロック層と超伝導層の積層による結晶構造は、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体と非常に似ており、高い T_c が期待できる。また硫化ビスマス系の超伝導体は半導体的な伝導領域近傍で最適化される、超伝導と磁性が共存するなどの結果も報告されており大変興味深い。本研究からは、高圧アニールを施すことで超伝導特性が向上する事がわかり、このとき T_c の振る舞いが a 軸長と相関を示すことを見出した。今後さらなる結晶構造の解析を行うことで更に高い T_c を示す試料の指針が立つことが予想される。今後本結果をもとに新物質の開発を行い、高温超伝導を目指したい。

4.8. 今後の展望

本研究から $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ に高圧アニールを施すと超伝導特性が向上するとともに、 a 軸長に特有の変化が現れることがわかった。しかし、現状では未解明なことが多い。まず $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ においても a 軸長に同様の変化が現れるのか明らかではない。これを解決することで今後、類似超伝導体においても高圧アニールを施し、系統的に特性を評価することで高圧アニールの意義がより具体的に見えてくるのではないだろうか。また、現在の高圧アニールは 2GPa 600°C 1 時間の条件で処理を行っている。今後より最適な条件を探索することで、 T_c の向上が現れるかもしれない。最後に、類似超伝導体に関してだが、現在は近い構造を持った物質で超伝導が現れるかしか検証されていない。今後もっと大胆な試料合成を行えば、驚くべき結果が待っているのではないかと思う。

第5章 総括

本章ではこれまで議論した内容を総括する。第1章では超伝導に関するこれまでの発見や超伝導状態にのみ現れる現象、近年発見された超伝導体の特徴に関して述べた。なかでも鉄系超伝導体と硫化ビスマス系の立ち位置に関して詳細に記述し、これらの物質のもつ魅力的な点についてまとめた。第2章では我々が行った実験の方法や測定手法について述べ、実際に我々が行った作業手順を記述した。本章を読めば合成の手順が一通り理解できるものと思われる。

第3章では鉄カルコゲナイド系の超伝導特性の向上について述べた。東京工業大学細野グループにより発見された鉄系超伝導体は、その T_c の高さから、銅酸化物系に続く第二の高温超伝導として認識され、超伝導メカニズムの解明に向け世界中で盛んに研究が行われている。鉄系の中でも本質を理解する上で非常に重要な存在と考えられるのが、最も単純な結晶構造を有した鉄カルコゲナイド系超伝導体である。その特徴である、母物質が鉄とカルコゲンの2元素から成り伝導層のみが積層した構造は、実験と理論の比較を容易にするため、鉄系における超伝導メカニズムを議論するうえで最適な物質として注目されている。ところが、鉄カルコゲナイド系を実際に合成すると層間に過剰鉄が現れることが知られており、これまでの理論・実験の研究から、過剰鉄は伝導層に電子を供給し、超伝導を抑制していることが示唆され、実際、過剰鉄量の多い FeTe を母物質とした超伝導体はフィラメンタリーな超伝導しか発現していない。そのため、過剰鉄の効果を抑制出来れば、超伝導特性の向上が望めるのではないかと考えられ、バルク超伝導化が期待された。我々は過剰鉄効果の抑制による超伝導特性を向上させる手法の開発を試みた。その結果、酸素アニール、酒・有機酸アニール、硫黄アニールを施すことで過剰鉄の効果を抑制することに成功し、バルク超伝導が発現した。酸素アニールでは、酸素 - 真空引きアニールによる超伝導特性のリバーシビリティが観測されたことから、過剰鉄からの電荷供給を制御していることが示唆されている。酒・有機酸アニールでは超伝導発現に伴い溶液中に過剰鉄が出ていたことが明らかとなり、超伝導発現は過剰鉄のデインターカレーションであることが示唆された。硫黄アニールでは、新たに FeS_2 を形成されていることが確認された。これは過剰鉄が硫黄と反応したため

であると考えられ、残っている超伝導層から過剰鉄デインターカレーションが起こるバルク超伝導が発現することが示唆された。過剰鉄の効果を抑制することでバルク超伝導が発現したという我々の結果は先に述べた過剰鉄の効果を実際に裏付ける結果であり、過剰鉄が超伝導特性に悪影響を与えることは間違いないことがわかった。そのため、本研究から鉄カルコゲナイド系における本質的な超伝導特性の理解が進展したといえる。今後バルク超伝導が発現した鉄カルコゲナイド系を用いて詳細な測定を行うことで、新たな知見が得られることと思われる。

第 4 章では近年発見された新規層状超伝導である硫化ビスマス系超伝導体を取り上げた。この物質は我々のグループが発見し、積極的に研究を進めている。現在 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 系と LnOBiS_2 系に大別され、両者は共通の BiS_2 伝導層を有している。これまでに多くの類似超伝導体が発見されていることから BiS_2 層は銅酸化物系の CuO_2 、鉄系の FePn に続く共通の超伝導層だという認識が出来るだろう。本研究では LaOBiS_2 に着目し研究を進めた。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ はブロック層の Ln_2O_2 構造が鉄系と非常に類似しているという特徴がある。そこで Ln サイトの置換が可能ではないかと考え、Nd 置換した試料を作製したところ超伝導化に成功した。さらに $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 系試料に高圧アニールを施すことで T_c が 2.7 K から 10 K まで上昇することを発見した。このとき T_c の振る舞いと a 軸長の変化に相関がみられた。理論計算からも BiS_2 系超伝導体の T_c は局所構造と関係していると示唆されていることから、大きな a 軸長を持つ試料を作製できれば、より高い T_c を示す事が期待できる。硫化ビスマス系の研究は始まったばかりであり、明らかになっていることは少ないが、高温超伝導化を目指して更に研究を進めていきたい。

謝辞

本研究は筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物質・材料工学専攻博士課程在学中に独立行政法人 物質・材料研究機構 (NIMS) ナノフロンティア材料グループにて行いました。指導教員である高野義彦先生におきましては学部生時代から合わせて六年という長い期間を通して研究はもとより私生活に至るまで御指導頂きました。深く御礼申し上げます。山口尚秀博士には論文の添削や発表スライドの訂正など熱心な教育をして頂きました。竹屋浩幸博士には試料合成のスペシャリストとして多くのアドバイスを頂きました。岡崎宏之博士には論文の執筆に当たり、多くのご指導・ご助言を頂きました。藤岡正弥博士には、その実験的センスや生活スタイルなど多くの事を学ばせて頂きました。S. J. Denholme 博士には数えきれないほど英語の添削をして頂きました。出村郷士博士には身近な仲間として切磋琢磨する機会を与えて頂きました。原裕氏、山木拓馬氏、山下愛智氏には私の在学期間中大変お世話になりました。阿部真由子氏、手塚陽子氏、大石美穂氏には日ごろから研究活動をサポートして頂きました。高野グループ OB である水口佳一博士、尾崎壽紀博士、渡邊徹博士、川崎保名氏、石井聡博士、久保結丸博士、小河原昭吾氏、富岡史明博士、長尾雅則博士、そして東京電機大学の長澤光晴先生には私が修士・博士課程に進むきっかけを作っていただくとともに研究活動を幅広く支えて頂きました。深く感謝いたします。NIMS 名誉研究員である前田弘先生にはBi系高温超伝導体発見当時の話や様々な経験談を語っていただき、貴重な体験をさせて頂きました。

最後に高校から大学にかけて二年間の浪人をしたにも関わらず博士課程まで進むことを許して頂いた父 三郎と母 秀子そして次男 雄二と三男 広樹には心から感謝の気持ちと御礼を申し上げます。

2014年2月 出口啓太

研究業績

筆頭論文 9 編

[1] "Excess iron deintercalation induced superconductivity in $Fe(Te, Se)$ and $Fe(Te, S)$ via sulfur annealing"

Deguchi K, Yamashita A, Yamaki T, Hara H, Demura S, Denholme SJ, Fujioka M, Okazaki H, Ozaki T, Takeya H, Yamaguchi T, Takano Y, J. Appl. Phys. 115 (2014) 053909.

[2] "Evolution of superconductivity in $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ prepared by high-pressure technique"

Deguchi K, Mizuguchi Y, Demura S, Hara H, Watanabe T, Denholme SJ, Fujioka M, Okazaki H, Ozaki T, Takeya H, Yamaguchi T, Miura O, Takano Y, EPL 101 (2013) 17004.

[3] "Superconductivity in $Fe_{1+d}Te_{0.9}Se_{0.1}$ Induced by Deintercalation of Excess Fe Using Alcoholic Beverage Treatment"

Deguchi K, Demura S, Yamaki T, Hara H, Denholme SJ, Fujioka M, Okazaki H, Takeya H, Yamaguchi T, Takano Y, J. Supercond. Nov. Magn. 27 (2014) 305

[4] "Tartaric acid in red wine as one of the key factors to induce superconductivity in $FeTe_{0.8}S_{0.2}$ "

Deguchi K, Okuda T, Hara H, Demura S, Watanabe T, Okazaki H, Fujioka M, Denholme SJ, Ozaki T, Yamaguchi T, Takeya H, Saito F, Hisamoto M, Takano Y, Physica C 487 (2013) 16.

[5] "Physics and chemistry of layered chalcogenide superconductors"

Deguchi K, Takano Y, Mizuguchi Y, Sci. Technol. Adv. Mater. 13 (2012) 054303.

[6] "Clarification as to why alcoholic beverages have the ability to induce superconductivity in $Fe_{1+d}Te_{1-x}S_x$ "

Deguchi K, Sato D, Sugimoto M, Hara H, Kawasaki Y, Demura S, Watanabe T, Denholme SJ, Okazaki H, Ozaki T, Yamaguchi T, Takeya H, Soga T, Tomita M, Takano Y, Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 084025.

[7] "Alcoholic beverages induce superconductivity in $FeTe_{1-x}S_x$ "

Deguchi K, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y, Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 055008.

[8] “Air-exposure effects of superconductivity in Fe(Te, S)”

Deguchi K, Mizuguchi Y, Ogawara S, Watanabe T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y, Physica C 470 (2010) S340.

[9] “Growth of superconducting single-crystalline (Lu, Ca) Ba₂Cu₃O_{7.5} whiskers”

Deguchi K, Ogawara S, Okutsu T, Nagao M, Watanabe T, Mizuguchi Y, Kubo Y, Tomioka F, Ishii S, Tsuda S, Yamaguchi T, Nagasawa M, Takano Y, Physica C 469 (2009) 965.

共著論文 34 編

[1] “Correlation between crystal structure and superconductivity in LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂”

Kajitani J, **Deguchi K**, Omachi A, Hiroi T, Takano Y, Takatsu H, Kadowaki H, Miura O, Mizuguchi Y, Solid State Commun. 181 (2014) 1

[2] “Growth and superconducting properties of F-substituted ROBiS₂ (R=La, Ce, Nd) single crystals”

Nagao M, Miura A, Demura S, **Deguchi K**, Watauchi S, Takei T, Takano Y, Kumada N, Tanaka I, Solid State Commun. 178 (2014) 33.

[3] “Evolution of superconductivity in isovalent Te-substituted K_xFe_{2-y}Se₂ crystals”

Ozaki T, Takeya H, **Deguchi K**, Demura S, Hara H, Watanabe T, Denholme SJ, Okazaki H, Fujioka M, Yokota Y, Yamaguchi T, Takano Y, Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 055002.

[4] “New member of BiS₂-based superconductor NdO_{1-x}F_xBiS₂”

Demura S, Mizuguchi Y, **Deguchi K**, Okazaki H, Hara H, Watanabe T, Denholme S J, Fujioka M, Ozaki T, Fujihisa H, Gotoh Y, Miura O, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 33708.

[5] “Structural analysis and superconducting properties of F-substituted NdOBiS₂ single crystals”

Nagao M, Demura S, **Deguchi K**, Miura A, Watauchi S, Takei T, Takano Y, Kumada N, Tanaka I, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 113701.

[6] “*Fermiological Interpretation of Superconductivity/Non-superconductivity of $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ Thin Crystal Determined by Quantum Oscillation Measurement*”

Okazaki H, Watanabe T, Yamaguchi T, **Deguchi K**, Demura S, Denholme S J, Ozaki T, Mizuguchi Y, Takeya H, Oguchi T, Takano Y, EPL 104 (2013) 37010.

[7] “ *α -FeAs-free $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ by low temperature sintering with slow cooling*”

Fujioka M, Denholme SJ, Ozaki T, Okazaki H, **Deguchi K**, Demura S, Hara H, Watanabe T, Takeya H, Yamaguchi T, Kumakura H, Takano Y, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 94707.

[8] “*Phase diagram and superconductivity at 58.1 K in α -FeAs-free $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* ”

Fujioka M, Denholme SJ, Ozaki T, Okazaki H, **Deguchi K**, Demura S, Hara H, Watanabe T, Takeya H, Yamaguchi T, Kumakura H, Takano Y, Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 085023.

[9] “*Low-temperature transport properties of holes introduced by ionic liquid gating in hydrogen-terminated diamond surfaces*”

Yamaguchi T, Watanabe E, Osato H, Tsuya D, **Deguchi K**, Watanabe T, Takeya H, Takano Y, Kurihara S, Kawarada H, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 074718.

[10] “*Effect of the indium addition on the superconducting property and the impurity phase in polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* ”

Fujioka M, Ozaki T, Okazaki H, Denholme SJ, **Deguchi K**, Demura S, Hara H, Watanabe T, Takeya H, Yamaguchi T, Kumakura H, Takano Y, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 24705.

[11] “*Electrodeposition as a new route to synthesize superconducting FeSe* ”

Demura S, Okazaki H, Ozaki T, Hara H, Kawasaki Y, **Deguchi K**, Watanabe T, Denholme SJ, Mizuguchi Y, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y, Solid State Commun. 154 (2013) 40.

[12] “*Crystal Structure, Lattice Vibrations, and Superconductivity of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$* ”

Lee J, Stone M B, Huq A, Yildirim T, Ehlers G, Mizuguchi Y, Miura O, Takano Y, **Deguchi K**, Demura S, Lee S H,

Phys. Rev. B 87 (2013) 205134.

[13] “*S-wave pairing in the optimally doped $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ superconductor*”

Lamura G, Shiroka T, Bonfa P, Sanna S, De Renzi R, Baines C, Luetkens H, Kajitani J, Mizuguchi Y, Miura O, **Deguchi K**, Demura S, Takano Y, Putti M, Phys. Rev. B 88 (2013) 180509.

[14] “*Phase diagram and oxygen annealing effect of $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ iron-based superconductor*”

Kawasaki Y, **Deguchi K**, Demura S, Watanabe T, Okazaki H, Ozaki T, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y
Solid State Commun. 152 (2012) 1135.

[15] “*Fabrication of binary FeSe superconducting wires by diffusion process*”

Ozaki T, **Deguchi K**, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, Tanaka T, Yamaguchi T, Kumakura H, Takano Y, J. Appl. Phys. 111 (2012) 112620.

[16] “*Superconductivity in novel BiS_2 -based layered superconductor $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$* ”

Mizuguchi Y, Demura S, **Deguchi K**, Takano Y, Fujihisa H, Gotoh Y, Izawa H, Miura O, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 114725.

[17] “*Inducement of superconductivity in $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ by sulfuric acid treatment*”

Nagao M, Mizuguchi Y, **Deguchi K**, Watauchi S, Tanaka I, Takano Y, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 085005.

[18] “*One-step synthesis of $\text{K}_x\text{F}_{e2-y}\text{Se}_2$ single crystal for high critical current density*”

Ozaki T, Takeya H, Okazaki H, **Deguchi K**, Demura S, Kawasaki Y, Hara H, Watanabe T, Yamaguchi T, Takano Y
EPL 98 (2012) 27002.

[19] “*Enhancement of superconducting properties in FeSe wires using a quenching technique*”

Ozaki T, Mizuguchi Y, Demura S, **Deguchi K**, Kawasaki Y, Watanabe T, Okazaki H, Hara H, Takeya H, Yamaguchi T, Kumakura H, Takano Y, J. Appl. Phys. 111 (2012) 13912.

[20] “*Evidence of inhomogeneous superconductivity in $FeTe_{1-x}Se_x$ by scotch-tape method*”

Okazaki H, Watanabe T, Yamaguchi T, Kawasaki Y, **Deguchi K**, Demura S, Ozaki T, Denholme SJ, Mizuguchi Y, Takeya H, Takano Y, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 113707.

[21] “*Electrochemical synthesis of iron-based superconductor $FeSe$ films*”

Demura S, Ozaki T, Okazaki H, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, **Deguchi K**, Watanabe T, Hara H, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 43702.

[22] “*Pressure study of BiS_2 -Based superconductors $Bi_4O_4S_3$ and $La(O,F)BiS_2$* ”

Kotegawa H, Tomita Y, Tou H, Izawa H, Mizuguchi Y, Miura O, Demura S, **Deguchi K**, Takano Y, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 103702.

[23] “*Microstructure and transport properties of $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$ superconducting wires fabricated by ex-situ Powder-in-tube process*”

Ozaki T, **Deguchi K**, Mizuguchi Y, Kumakura H, Takano Y, Physica C 471 (2011) 1150.

[24] “*Transport properties and microstructure of mono-and seven-core wires of $FeSe_{1-x}Te_x$ superconductor produced by the Fe-diffusion powder-in-tube method*”

Ozaki T, **Deguchi K**, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, Tanaka T, Yamaguchi T, Tsuda S, Kumakura H, Takano Y, Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 105002.

[25] “*Transport properties of iron-based $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$ superconducting wire*”

Ozaki T, **Deguchi K**, Mizuguchi Y, Kumakura H, Takano Y, IEEE Transactions on Applied Superconductivity 21 (2011) 2858.

[26] “*Single crystal growth and structural characterization of $FeTe_{1-x}S_x$* ”

Mizuguchi Y, **Deguchi K**, Ozaki T, Nagao M, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y, IEEE Transactions on Applied Superconductivity 21 (2011) 2866.

[27] “*Superconductivity in oxygen-annealed FeTe_{1-x}S_x single crystal*”

Mizuguchi Y, **Deguchi K**, Kawasaki Y, Ozaki T, Nagao M, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y, J. Appl. Phys. 109 (2011) 13914.

[28] “*Pressure study on oxygen-annealed FeTe_{0.8}S_{0.2}*”

Kawasaki Y, Mizuguchi Y, **Deguchi K**, Watanabe T, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y, Physica C 471 (2011) 611.

[29] “*Pressure study of the new iron-based superconductor K_{0.8}Fe₂Se₂*”

Kawasaki Y, Mizuguchi Y, **Deguchi K**, Watanabe T, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y, J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 75002.

[30] “*Moisture-induced superconductivity in FeTe_{0.8}S_{0.2}*”

Mizuguchi Y, **Deguchi K**, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y, Phys. Rev. B 81 (2010) 214510.

[31] “*Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor*”

Mizuguchi Y, Hara Y, **Deguchi K**, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y, Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 054013.

[32] “*Mössbauer studies on FeSe and FeTe*”

Mizuguchi Y, Furubayashi T, **Deguchi K**, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y, Physica C 470 (2010) S338.

[33] “*Pressure effects on FeSe family superconductors*”

Mizuguchi Y, Tomioka F, **Deguchi K**, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y, Physica C 470 (2010) S353.

[34] “*Fabrication of the Iron-Based Superconducting Wire Using Fe(Se,Te)*”

Mizuguchi Y, **Deguchi K**, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeya H, Kumakura H, Takano Y, Appl. Phys. Express 2 (2009) 083004.

学術雑誌等又は商業誌における解説, 総説 4 編

[1] “鉄カルコゲナイド超伝導のメカニズム解明”

岡崎宏之, 出口啓太, 高野義彦

固体物理, 株式会社アグネ技術センター, Vol.48, pp451-460, 2013.

[2] “「赤ワインで煮込むと超電導体になり易い」と聞きましたが、どのような現象が生じているのでしょうか。”

出口啓太

超電導 Web21, 国際超電導産業技術研究センター, 12 年 10 月号, pp32-33, 2012.

[3] “超伝導発現のカギに赤ワイン”

高野義彦, 出口啓太

日本物理学会誌, JPS, Vol.66, pp849-852, 2011.

[4] “お酒や大気が誘起する鉄系超伝導”

高野義彦, 出口啓太

NIMS-now, 物材機構, Vol.10, pp11, 2010.

国際会議における筆頭発表 11 講演

[1] “*The mechanism of alcoholic beverage induced superconductivity in Fe-chalcogenides*”

Deguchi K, Demura S, Takano Y

ACASC 2013, ID: 155, Cappadocia (Turkey) 2013.

[2] “*The mechanism of alcoholic beverage induced superconductivity in Fe-chalcogenide compounds*”

Deguchi K, Demura S, Okazaki H, Denholme S J, Fujioka M, Ozaki T, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y

APS March Meeting 2013, W36-9, Baltimore (USA) 2013.

[3] “*Investigation for The Mechanism of Alcoholic Beverage Induced Superconductivity in*

$Fe_{1+d}Te_{1-x}S_x$

Deguchi K, Sato D, Sugimoto M, Demura S, Denholme S J, Okazaki H, Ozaki T, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y

IUMRS-ICEM 2012, B-4-O26-015, Yokohama (JPN) 2012.

[4] "*Investigation of the key component for alcoholic beverage-induce superconductor $FeTe_{1-x}S_x$* "

Deguchi K, Sato D, Kawasaki Y, Demura S, Okazaki H, Ozaki T, Yamaguchi T, Takeya H, Sugimoto M, Soga T, Tomita M, Takano Y

ICMC2012, 16P-P09-05, Fukuoka (JPN) 2012.

[5] "*Effect of excess Fe on superconductivity in Fe-chalcogenides*"

Deguchi K, Demura S, Okazaki H, Denholme S J, Fujioka M, Ozaki T, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y

ISS2012, PCP-33, Tokyo (JPN) 2012.

[6] "*Tartaric acid in red wine as one of the key factors to induce superconductivity in $FeTe_{0.8}S_{0.2}$* "

Deguchi K, Okuda T, Kawasaki Y, Hara H, Demura S, Watanabe T, Okazaki H, Ozaki T, Yamaguchi T, Takeya H, Saito F, Hisamoto M, Takano Y

ISS2011, PCP-11, Tokyo (JPN) 2011.

[7] "*Air-exposure effects of superconductivity in $Fe(Te, S)$* "

Deguchi K, Mizuguchi Y, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y

ASC2010, 2MP2E-05, Washington D. C. (USA) 2010.

[8] "*Annealing effects of superconductivity in $Fe(Te,S)$* "

Deguchi K, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, Watanabe T, Ozaki T, Yamaguchi T, Tsuda S, Takano Y

ISS2010, PCP-16, Tsukuba (JPN) 2010.

[9] “*Superconducting Properties of S-Substituted FeTe*”

Deguchi K, Mizuguchi Y, Ogawara S, Watanabe T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y
ISS2009, PCP-23, Tsukuba (JPN) 2009.

[10] “*Superconducting Properties of $Fe_{1+x}(Te_{1-y}S_y)$* ”

Deguchi K, Mizuguchi Y, Ogawara S, Watanabe T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y
9th M²S, PS-B435, Tokyo (JPN) 2009

[11] “*Growth and superconducting properties of $(Lu, Ca)Ba_2Cu_3O_{7-d}$ single-crystalline whiskers*”

Deguchi K, Ogawara S, Okutsu T, Nagao M, Watanabe T, Mizuguchi Y, Kubo Y, Tomioka F,
Ishii S, Tsuda S, Yamaguchi T, Nagasawa M, Takano Y
ISS2008, PCP-18, Tsukuba (JPN) 2008.

その他受賞履歴等

[1] 筑波大学 第7回数理工物質科学研究科長賞 受賞

[2] 東京電機大学 平成18年度特別奨学金(給付型) 採用

[3] SAT10周年記念 TX テクノロジー・ショーケース in つくば ベスト・アイデア賞

[4] Superconductivity Science and Technology 誌の2012年度のハイライト論文に選出

[5] Superconductivity Science and Technology 誌の2011年度のハイライト論文に選出

[6] 固相反応で合成した $FeTe_{1-x}S_x$ 化合物の超伝導化方法で特許申請中

参考文献

- ¹ J. File and R. G. Mills, *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963) 93.
- ² P. W. Anderson and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963) 230.
- ³ H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Commun.* 12 (1911) 120.
- ⁴ W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* 21 (1933) 787.
- ⁵ F. London and H. London. *Proc. R. Soc. Lond. A* 149 (1935) 71.
- ⁶ V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Žu. Eksper. Teor. Fiz.* 20 (1950) 1064.
- ⁷ J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 106 (1957) 162.
- ⁸ A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* 5 (1957) 1174.
- ⁹ B. D. Josephson, *Phys. Lett.* 1 (1962) 251.
- ¹⁰ F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1892.
- ¹¹ D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Physique Lett.* 41 (1980) 95.
- ¹² J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
- ¹³ S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L1.
- ¹⁴ M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, U. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- ¹⁵ H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L209.
- ¹⁶ L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4260.
- ¹⁷ A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Nature* 350 (1991) 600.
- ¹⁸ J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Nature* 410 (2001) 63.
- ¹⁹ Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10012.
- ²⁰ Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3296.
- ²¹ Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* 25 (2008) 2215.
- ²² Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, O. Miura, *Physical Review B* 86 2012 220510(R).
- ²³ H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, *Nature* 453 (2008) 376.
- ²⁴ Y Mizuguchi, Y Hara, K Deguchi, S Tsuda, T Yamaguchi, K Takeda, H Kotegawa, H Tou and Y Takano, *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 054013.
- ²⁵ C. Wang, L. J. Li, S. Chi, Z. W. Zhu, Z. Ren, Y. K. Li, Y. T. Wang, X. Lin, Y. K. Luo, S. A. Jiang, X. F. Xu, G. H. Cao, and Z. A. Xu, *Europhys. Lett.* 83 (2008) 67006.
- ²⁶ A. S. Sefat, A. Huq, M. A. McGuire, R. Y. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, L. M. D. Cranswick, P. W. Stephens and K. H. Stone, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 104505.
- ²⁷ Z. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. Shen, Z. Li, G. Che, X. Dong, L. Sun, F. Zhou and Z. Zhao, *Europhys. Lett.* 82 (2008) 57002.
- ²⁸ M. Fujioka, S. J. Denholme, T. Ozaki, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, H. Hara, T.

-
- Watanabe, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Kumakura and Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013) 085023.
- ²⁹ M. Rotter, M. Tegel and D. Johrendt, *Phys.Rev.Lett.* 101 (2008) 107006.
- ³⁰ S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu and G. Cao, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 382203.
- ³¹ X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li and C. Q. Jin, *Solid State Commun.* 148 (2008) 538.
- ³² F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. The, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan and M. K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105 (2008) 14262.
- ³³ J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M He and X. Chen. *Phys. Rev. B* 82 (2010) 180520(R).
- ³⁴ M. Burrard-Lucas, D.G. Free, S.J. Sedlmaier, J.D. Wright, S.J. Cassidy, Y. Hara, A.J. Corkett, , T. Lancaster, P.J. Baker, S.J. Blundell and S.J. Clarke, *Nature Materials* 12 (2013) 15.
- ³⁵ D. Fruchart, P. Convert, P. Wolfers, R. Madar, J.P. Senateur and R. Fruchart, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 169.
- ³⁶ F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan and M. K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105 (2008) 14262.
- ³⁷ H. Okamoto, *J. Phase Equilib* 12 (1991) 383.
- ³⁸ T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 014522.
- ³⁹ U. Patel, J. Hua, S. H. Yu, S. Avci, Z. L. Xiao, H. Claus, J. Schlueter, V. V. Vlasko-Vlasov, U. Welp and W. K. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 082508.
- ⁴⁰ S. B. Zhang, Y. P. Sun, X. D. Zhu, X. B. Zhu, B. S. Wang, G. Li, H. C. Lei, X. Luo, Z. R. Yang, W. H. Song and J. M. Dai, *Supercond. Sci. Technol.* 22 (2009) 015020.
- ⁴¹ R. Hu, H. Lei, M. Abeykoon, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, J. B. Warren, T. Siegrist and C. Petrovic, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 224502.
- ⁴² S. Demura, T. Ozaki, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, Y. Kawasaki, K. Deguchi, T. Watanabe, H. Hara, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 043702.
- ⁴³ S. Demura, H. Okazaki, T. Ozaki, H. Hara, Y. Kawasaki, K. Deguchi, T. Watanabe, S. J. Denholme, Y. Mizuguchi, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano, *Solid State Commun.* 154 (2013) 40.
- ⁴⁴ S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard and K. Prassides, *Chem Commun.* (2008) 5607.
- ⁴⁵ T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 057002.
- ⁴⁶ Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 152505.
- ⁴⁷ S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, H. Tou, K. Murata, Y. Mizuguchi and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 063704.
- ⁴⁸ S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 064506.
- ⁴⁹ Y. Mizuguchi, T. Furubayashi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Physica C* 470 (2010) S338.
- ⁵⁰ Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Physica C* 469 (2009)
-

1027.

- ⁵¹ M. J. Han and S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 067001.
- ⁵² L. Zhang, D. J. Singh and M. H. Du, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 012506.
- ⁵³ K. W. Yeh, T. W. Huang, Y. I. Huang, T. K. Chen, F. C. Hsu, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. Y. Chu, C. L. Chen, J. Y. Luo, D. C. Yan and M. K. Wu, *EPL* 84 (2008) 37002.
- ⁵⁴ T. J. Liu, J. Hu, B. Qian, D. Fobes, Z. Q. Mao, W. Bao, M. Reehuis, S.A. Kimber, K. Prokes, S. Matas, D.N. Argyriou, A. Hiess, A. Rotaru, H. Pham, L. Spinu, Y. Qiu, V. Thampy, A. T. Savici, J. A. Rodriguez and C. Broholm, *Nat. Mater.* 9 (2010) 716.
- ⁵⁵ Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 012503.
- ⁵⁶ H. Okazaki, T. Watanabe, T. Yamaguchi, Y. Kawasaki, K. Deguchi, S. Demura, T. Ozaki, S. J. Denholme, Y. Mizuguchi, H. Takeya and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 113707.
- ⁵⁷ H. Okazaki, T. Watanabe, T. Yamaguchi, K. Deguchi, S. Demura, S. J. Denholme, T. Ozaki, Y. Mizuguchi, H. Takeya, T. Oguchi and Y. Takano, *EPL* 104 (2013) 37010.
- ⁵⁸ S. Li, C. Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J. W. Lynn, J. Hu, Y. Huang, F. C. Hsu, K. W. Yeh, M. K. Wu and P. Dai, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 054503.
- ⁵⁹ Y. Xia, D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang and M. Z. Hasan, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 037002.
- ⁶⁰ T. J. Liu, X. Ke, B. Qian, J. Hu, D. Fobes, E. K. Vehstedt, H. Pham, J. H. Yang, M. H. Fang, L. Spinu, P. Schiffer, Y. Liu and Z. Q. Mao, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 174509.
- ⁶¹ K. Deguchi, Y. Mizuguchi, S. Ogawara, T. Watanabe, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Physica C* 470 (2010) S340.
- ⁶² Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 214510.
- ⁶³ Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Europhys. Lett.* 90 (2010) 57002.
- ⁶⁴ Y. Kawasaki, K. Deguchi, S. Demura, T. Watanabe, H. Okazaki, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1135.
- ⁶⁵ Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, X. Y. Wang, B. Xu, B. R. Zhao, Y. Q. Guo and J. L. Yang, *PRL* 104 (2010) 017003.
- ⁶⁶ K. Deguchi, Y. Mizuguchi, Y. Kawasaki, T. Ozaki, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* 24 (2011) 055008.
- ⁶⁷ K. Deguchi, T. Okuda, H. Hara, S. Demura, T. Watanabe, H. Okazaki, M. Fujioka, S. J. Denholme, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, F. Saito, M. Hisamoto and Y. Takano *Physica C* 487 (2013) 16.
- ⁶⁸ M. Sugimoto, D. T. Wong, A. Hirayama, T. Soga and M. Tomita, *Metabolomics* 6 (2010) 78.
- ⁶⁹ K. Deguchi, D. Sato, M. Sugimoto, H. Hara, Y. Kawasaki, S. Demura, T. Watanabe, S. J. Denholme, H. Okazaki, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, T. Soga, M. Tomita and Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 084025.
- ⁷⁰ K. Deguchi, A. Yamashita, T. Yamaki, H. Hara, S. Demura, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, H. Takeya, T. Yamaguchi and Y. Takano, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 053909.
- ⁷¹ A. Ubaldini, E. Giannini, C. Senatore and D. Marel, *Physica C* 470 (2010) S356.
- ⁷² A. Pal, H. Kishan and V. P. S. Awana, *J. Supercond. Nov. Magn.* 23 (2010) 301.

-
- ⁷³ S. K. Singh, A. Kumar, B. Gahtori, S. Kirtan, G. Sharma and S. Patnaik, V. P. S. Awana, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16504.
- ⁷⁴ P. Srivatsava, Shruti and S. Patnaik, *arXiv*: 1304.4386 (2013).
- ⁷⁵ H. Kotegawa, Y. Tomita, H. Tou, H. Izawa, Y. Mizuguchi, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 103702.
- ⁷⁶ C. T. Wolowiec, D. Yazici, B. D. White, K. Huang and M. B. Maple, *Physical Review B* 88 (2013) 064503.
- ⁷⁷ S. G. Tan, P. Tong, Y. Liu, W. J. Lu, L. J. Li, B. C. Zhao and Y. P. Sun, *Eur. Phys. J. B* 85 (2012) 414.
- ⁷⁸ Y. Liu, P. Tong, S. G. Tan, W. J. Lu, L. J. Li, B. C. Zhan, S. B. Zhang and Y. P. Sun, *Physica B* 412 (2013) 119.
- ⁷⁹ R. Jha and V. P. S. Awana, *Physica C* 498 (2014) 45.
- ⁸⁰ S. Li, H. Yang, D. Fang, Z. Wang, J. Tao, X. Ding and H. Wen, *Sci China-Phys Mech Astron* 56 (2013) 2019.
- ⁸¹ Shruti, P. Srivastava and S. Patnaik, *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013) 312202.
- ⁸² Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa and O. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 114725.
- ⁸³ V. P. S. Awana, A. Kumar, R. Jha, S. Kumar, A. Pal, Shruti, J. Saha and S. Patnaik, *Solid State Commun.* 157 (2013) 21.
- ⁸⁴ M. Nagao, A. Miura, S. Demura, K. Deguchi, S. Watauchi, T. Takei, Y. Takano, N. Kumada and I. Tanaka, *Solid State Commun.* 178 (2014) 33.
- ⁸⁵ J. Xing, S. Li, X. Ding, H. Yang and H. Wen, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 214518.
- ⁸⁶ R. Jha and V. P. S. Awana, *J. Sup. and Novel Mag.* 27 (2014) L1.
- ⁸⁷ R. Jha, A. Kumar, S. K. Singh, V. P. S. Awana, *J. Sup. and Novel Mag.* 26 (2013) 499.
- ⁸⁸ S. Demura, Y. Mizuguchi, K. Deguchi, H. Okazaki, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Ozaki, H. Fujihisa, Y. Gotoh, O. Miura, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 033708.
- ⁸⁹ R. Jha, A. Kumar, S. K. Singh and V.P.S. Awana, *J. Appl. Phys.* 113, 056102 (2013).
- ⁹⁰ M. Nagao, S. Demura, K. Deguchi, A. Miura, S. Watauchi, T. Takei, Y. Takano, N. Kumada and I. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 113701.
- ⁹¹ D. Yazici, K. Huang, B. D. White, A. H. Chang, A. J. Friedman and M. B. Maple, *Philosophical Magazine* 93 (2012) 673.
- ⁹² D. Yazici, K. Huang, B. D. White, I. Jeon, V. W. Burnett, A. J. Friedman, I. K. Lum, M. Nallaiyan, S. Spagna and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 174512.
- ⁹³ H. Lei, K. Wang, M. Abeykoon, E. S. Bozin and C. Petrovic, *Inorg. Chem.* 52 10685 (2013).
- ⁹⁴ X. Lin, X. Ni, B. Chen, X. Xu, X. Yang, J. Dai, Y. Li, X. Yang, Y. Luo, Q. Tao, G. Cao and Z. Xu, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 020504(R).
- ⁹⁵ A. Krzton-Maziopa, Z. Guguchia, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, R. Khasanov, H. Luetkens, P. Biswas, A. Amato, H. Keller, K. Conder, *arXiv*:1310.8131 (2013).
- ⁹⁶ K. Deguchi, Y. Mizuguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, T. Ozaki, H. Takeya, T. Yamaguchi, O. Miura and Y. Takano, *EPL* 101 (2013) 17004.
-