

層状超伝導体 BiS_2 系化合物の合成と
圧力印加による超伝導特性変化に関する研究

鈴木 皓 司

2019 年 2 月

筑波大学審査学位論文

博士（工学）

層状超伝導体 BiS_2 系化合物の合成と
圧力印加による超伝導特性変化に関する研究

鈴木 皓 司

筑波大学数理物質科学研究科 審査

要旨

本論文では、層状構造を持った超伝導体である BiS_2 系化合物に対して、圧力をパラメーターとした物質特性の変化について研究を行なった。

BiS_2 系化合物は、銅酸化物系や鉄砒素系といった高温超伝導体に分類される物質群と似通った性質を持っている。すなわち、電荷供給層と伝導層が交互に積層した結晶構造なしている点、電荷供給層への元素置換や欠損によるキャリアドーピングで超伝導化する点、超伝導特性が圧力によって敏感に変化する点である。そのような背景から、 BiS_2 系化合物は「第 3 の高温超伝導体候補物質」として注目され、精力的に研究がなされた。数多くの新規物質が合成されたが、現在までのところ BiS_2 系化合物の超伝導転移温度 T_c は最高でも 10 K 程に留まっている。高温超伝導体のような高い T_c は得られていないが、 BiS_2 系化合物の中には興味深い特性を示す物質が報告されている。本論文では 2 つの BiS_2 化合物に着目して、超伝導を含めた物質特性の圧力効果について検討した。

1 つ目の $\text{Ce}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ はフッ素の置換量を増やすことで超伝導化するが、磁化率を測定すると、ある温度で強磁性的な磁化率の上昇が見られた後に超伝導転移を起こして負の磁化率が表れる。強磁性的な磁気秩序相から超伝導相へ相転移していると考えられ、これらの磁気秩序状態と超伝導状態の関係について磁化率測定と圧力効果によって調べた。圧力値を変えながら高圧力下アニールをしてそれぞれ磁化率測定をしたところ、超伝導特性はある圧力値でピークを迎えた後、さらなる圧力で消失していくことが分かった。一方、磁気転移については圧力に対してほとんど応答が見られなかった。圧力効果の違いから、この物質での超伝導と磁気秩序は発生起源が異なるということが示唆される。また、この強磁性的な磁気秩序相について詳しく調べると、特徴的な磁気履歴曲線が見られているが Curie-Weiss 則による見積もりでは反強磁性的な相互作用を示したことから、これは純粋な強磁性ではなく、傾角反強磁性であるということが判明した。

2 つ目の EuFBiS_2 は、超伝導発現に必要な元素置換によるキャリアドーピングが無いノンドーピングの状態でも超伝導が現れる物質であり、Eu イオンの価数が +2 価と +3 価が混ざることによるセルフキャリアドーピングが起こっていると考えられている。この物質の超伝導特性や Eu イオンの価数状態の圧力効果について調べた。他の BiS_2 系と同様に圧力によって超伝導特性の向上が見られた。しかし、この物質では高圧相への構造転移後も T_c の上昇が見られていた。これは、圧力によって Eu イオンの価数状態が変化して、電子キャリア密度が増大していることが考えられたため、圧力印加の前後で磁化率により価数を見積もったところ、圧力効果によって確かに電子キャリア密度が増大するように働いていることが確かめられた。

目次

第1章 序章

1-1. はじめに.....	1
1-2. 超伝導の特徴	
1-2-1. 完全電気伝導性.....	2
1-2-2. 完全反磁性.....	3
1-2-3. 臨界磁場と臨界電流密度.....	5
1-2-4. Josephson 効果.....	5
1-3. 超伝導の理論的解釈	
1-3-1. London 理論と Pippard 理論.....	7
1-3-2. Ginzburg-Landau 理論.....	8
1-3-3. BCS 理論.....	11
1-4. 超伝導体開発の歴史	
1-4-1. 単体元素および合金系.....	13
1-4-2. 銅酸化物系.....	14
1-4-3. ニホウ化マグネシウム.....	17
1-4-4. 鉄系.....	18
1-4-5. 水素化物系.....	19
1-4-6. その他の系.....	20
1-5. ビスマスカルコゲナイド系超伝導体	
1-5-1. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$	23
1-5-2. その後の BiS_2 系超伝導体開発.....	29
1-5-3. $\text{Ce}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$	34
1-5-4. $\text{EuFBiS}_2 \cdot \text{Eu}_3\text{F}_4\text{Bi}_2\text{S}_4$	38
1-6. 本研究の目的.....	43

第2章 実験手法

2-1. 試料合成方法	
2-1-1. 固相反応法.....	44
2-1-2. 高圧力下合成法および高圧力下アニール法.....	45
2-1-3. フラックス法.....	50
2-2. 物性評価方法	
2-2-1. 粉末 X 線回折法および単結晶 X 線回折法 (XRD).....	52
2-2-2. 走査型電子顕微鏡 (SEM) / エネルギー分散型 X 線分光 (EDX).....	55
2-2-3. X 線光電子分光 (XPS)	59
2-2-4. 磁気特性評価装置.....	60
2-2-5. 電気抵抗測定装置.....	67
2-2-6. 高圧力下測定装置.....	73

第3章 磁気転移-超伝導転移共存系 $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ における磁気特性の圧力変化	
3-1. まえがき.....	76
3-2. 高圧力下アニール処理前試料の合成と評価.....	76
3-3. 超伝導特性の高圧力下ポストアニール効果.....	78
3-4. 磁気特性評価およびその高圧力下ポストアニール効果.....	83
3-5. まとめ.....	86
第4章 Eu を含む BiS_2 系化合物の合成および超伝導特性の圧力効果	
4-1. まえがき.....	87
4-2. 試料の合成および評価.....	87
4-3. 高圧力下電気抵抗.....	90
4-4. 高圧力下ポストアニール処理による効果.....	93
4-5. 単結晶合成の試み.....	102
4-6. まとめ.....	104
第5章 総括.....	105
謝辞.....	106
研究業績.....	107
参考文献.....	112

第1章：序章

1-1. はじめに

1908年、H. Kamerlingh Onnesらはヘリウムの液化に成功して物質を極低温にまで冷却する手段を得た[1]。種々の金属の極低温における電気伝導を調べていく過程で、水銀の電気抵抗が4.2 K付近で急激にゼロに近づくことを1911年に発見した[2]。水銀だけでなく、多くの金属や合金は温度を下げていくと超伝導となり、電気抵抗が消失する。電気抵抗が消失するときの温度を超伝導転移温度（Critical Temperature ; T_c ）と呼んでおり、発見初期では T_c は高くとも20 K程度であったが、1986年の高温超伝導体の発見以来、液体窒素温度よりも高い T_c を持つ物質が次々と開発されてきている。

超伝導は量子力学を巨視的に確認できる現象の一つであり、電気抵抗の消滅以外にも多くの特異な性質を示す。それらの性質を利用した応用開発が進められており、特に金属系の低温超伝導体については多くの分野で実用化されている。超伝導体を応用するには、殆どの場合には線材や薄膜の形状に加工する必要がある。Table 1.1 にこれらの材料の代表的な応用分野や応用機器・装置をまとめた。超伝導線材から作られるマグネットは、高磁場を利用する機器では不可欠なものであり、その応用範囲は粒子加速器やNMR装置のような科学分野から超伝導リニアモーターカーのような産業・輸送分野、医療用MRIなどと非常に幅広い。また、超伝導コイルを用いた電力貯蔵装置（Superconducting Magnetic Energy Storage ; SMES）は、工場電力の瞬停対策用に一部導入された[3]が、電力システムの安定化や負荷平準化への応用も期待されている。さらに、送電ケーブルや変圧器などの電力機器は、エネルギーの効率的な利用による地球温暖化対策としての寄与がますます期待され、高温超伝導体を用いた開発が開始されている。

Table 1.1：超伝導材料の形状と主な応用例[4]。◎：実用化済み，△：実証研究段階。

形状	応用分野	機器・装置	低温超伝導体(LTS)	高温超伝導体(HTS)
線材	エネルギー	変圧器 (コイル)		△
		電力貯蔵 ; SMES (コイル)	◎	△
		送電ケーブル		△
	産業・輸送	超伝導リニアモーターカー (マグネット)	◎	△
	医療・診断	磁気共鳴イメージング ; MRI (マグネット)	◎	
	科学	粒子加速器 (マグネット)	◎	
		核磁気共鳴 ; NMR (マグネット)	◎	
薄膜	産業・輸送	製品・構造物非破壊検査装置 (SQUID)		△
		電圧標準	◎	
	医療・診断	脳磁計 ; MEG (SQUID)	◎	
		心磁計 ; MCG (SQUID)	◎	△
	情報・通信	フィルター		◎
		コンピューター (SFQ)	△	
	科学	電磁波検出器	◎	
		超伝導量子ビット	△	△
バルク	産業・輸送	磁気分離装置 (マグネット)		△
	科学	粒子加速器 (空洞共振器)	◎	

1-2. 超伝導の特徴^[5]

この節では、超伝導体の基本的な性質について述べる。

1-2-1. 完全電気伝導性

超伝導の特徴的な第一の性質は電気抵抗の消失であり、実際に測定した超伝導体の電気抵抗が Fig.1-2 である。電気抵抗がある温度以下でゼロになっていることが見てとれる。 T_c については定義や決定方法が多様であるが、一般的に電気抵抗が下がり始めたときの温度を T_c^{onset} 、電気抵抗が完全にゼロになったときの温度を T_c^{zero} と表現する。超伝導状態の電気抵抗がどの程度ゼロなのか確かめるには、通常の測定手法では圧倒的に感度が足りない。そのため、超伝導体のリングを流れる電流の減衰を測定するという手法がとられる。その結果、減衰の時間スケールは宇宙の年齢よりも長くなるという結果が得られており、この意味で超伝導の電気抵抗はゼロであると考えて差し支えない。

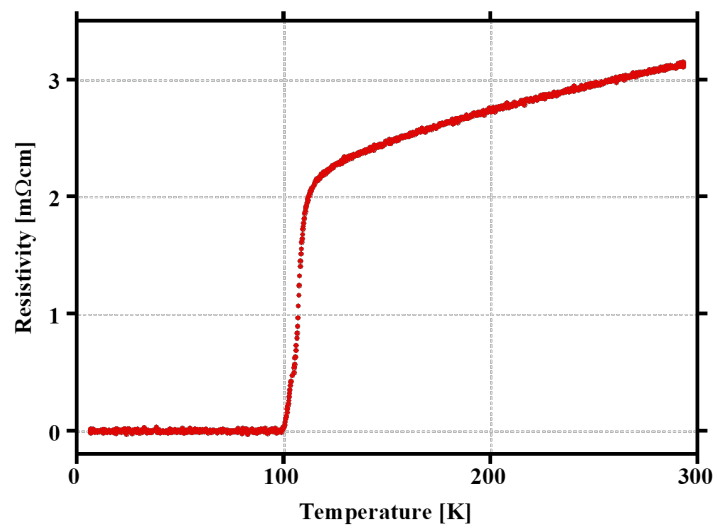


Fig.1-2 : 超伝導体の電気抵抗の振る舞い。

通常の導体においては、電流密度 \mathbf{j} と電場 \mathbf{E} の間には Ohm の法則が成り立つ。すなわち、

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

である。ここで、 σ は電気伝導率である。電気抵抗率 ρ は σ の逆数で定義されるため、 $\rho \rightarrow 0$ となるとき $\sigma \rightarrow \infty$ とある。電流密度 \mathbf{j} が一定であるためには、超伝導体の内部において、

$$\mathbf{E} = \mathbf{0}$$

にならなければならない。電磁誘導を記述する Maxwell 方程式に代入すると、

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\nabla \times \mathbf{E} = \mathbf{0}$$

が得られる。したがって、古典電磁気学において超伝導体を $\rho = 0$ である完全導体と見なすと、超伝導体は内部の磁束が時間的に変化しない状態であるという結論が導かれる。

しかしながら，完全導体は超伝導と同義ではない．球状の完全導体に磁場を印加したときの振る舞いについて考える．零磁場で T_c 以下に冷却して外部磁場を印加する（Zero Field Cooling ; ZFC）と，超伝導体の表面に電流が誘起されて磁場を遮蔽し，超伝導体内部は零磁場状態が保たれる．一方，超伝導体に磁場を印加してから T_c 以下に冷却する（Field Cooling ; FC）と，超伝導体内部には転移前に貫いていた磁束がそのまま維持されることになる．この状態で磁場をゼロにすると超伝導体内部の磁束密度を維持するように電流が誘起されて永久磁石となる．このように完全導体においては，磁場印加と温度変化の操作の順番で異なる状態になるという結論になる（Fig.1-3）．しかしながら実際の超伝導体ではそのようにはならない．これは次節で述べるもう 1 つの顕著な性質によって説明される．

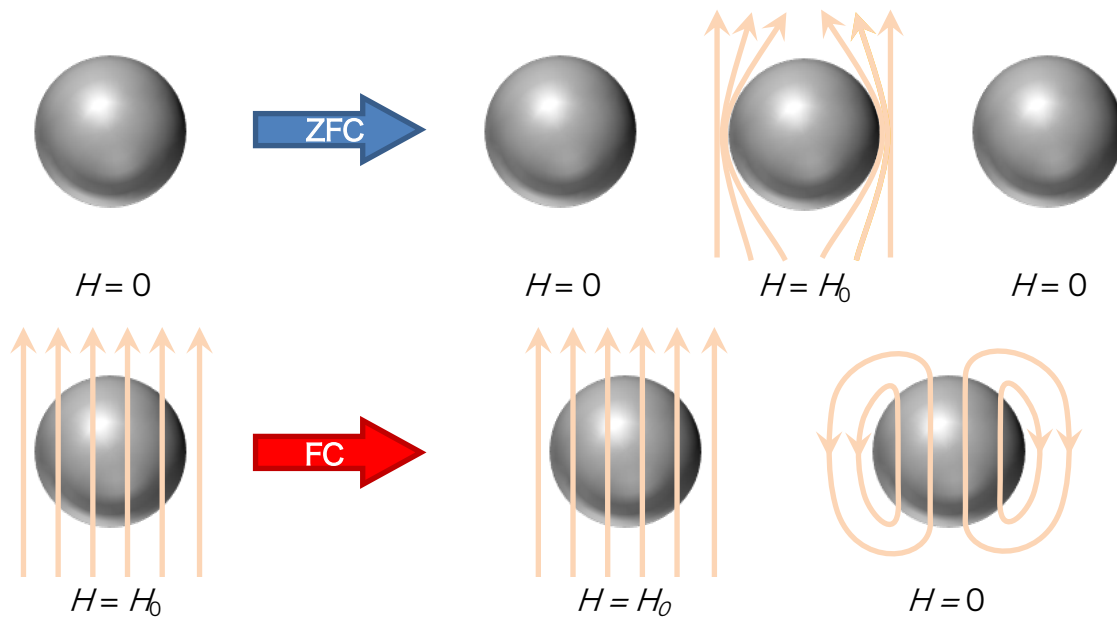


Fig.1-3 : 完全導体の磁場下での振る舞い．冷却と磁場印加の順序によって異なる状態に達する．

1-2-2. 完全反磁性

1933 年，F. W. Meissner と R. Ochsenfeld は T_c 以下の磁場中にある超伝導体の周りの磁束分布を詳細に測定して，超伝導体が完全電気伝導体として導かれた状態は実現せず，超伝導体内部の磁束は常にゼロである事実を発見した[6]．これが超伝導体のもう 1 つの著しい性質である完全反磁性であり，発見者の名を冠して Meissner 効果とも呼ばれている．Meissner 効果の著しい特徴は，ZFC 過程で磁場の侵入を許さない（flux exclusion）だけでなく，FC 過程でも磁束の排除（flux expulsion）が起こるといふ点である（Fig.1-4）．実際に測定した超伝導体の磁化率を Fig.1-5 に示す．

Meissner 効果は 1-2-1 項で導出した完全導体の条件である $\mathbf{B} = (\text{定ベクトル})$ において，

$$\mathbf{B} = \mathbf{0}$$

という，より厳しい条件を満たさなければならない．このように，完全導体は超伝導体の十分条件ではなく，完全電気伝導性と Meissner 効果は独立の性質であることが分かる．また，Meissner 効果の発見によって，超伝導は温度 T と磁場 H で一義的に決定されるものであり，その過去の履歴には無関係であることが明らかになった．これは，超伝導状態が熱力学での 1 つの相であることを意味し，常伝導状態から超伝導状態への移り変わりは相転移として捉えられる．これはすなわ

ち、超伝導の現象論に熱力学が適応可能であることを示唆しており、実際に Meissner 効果発見直前の 1932 年に超伝導状態は熱力学的相であると洞察した Ehrenfest, Rutgers, Gorter らが超伝導の現象論を提唱している[7].

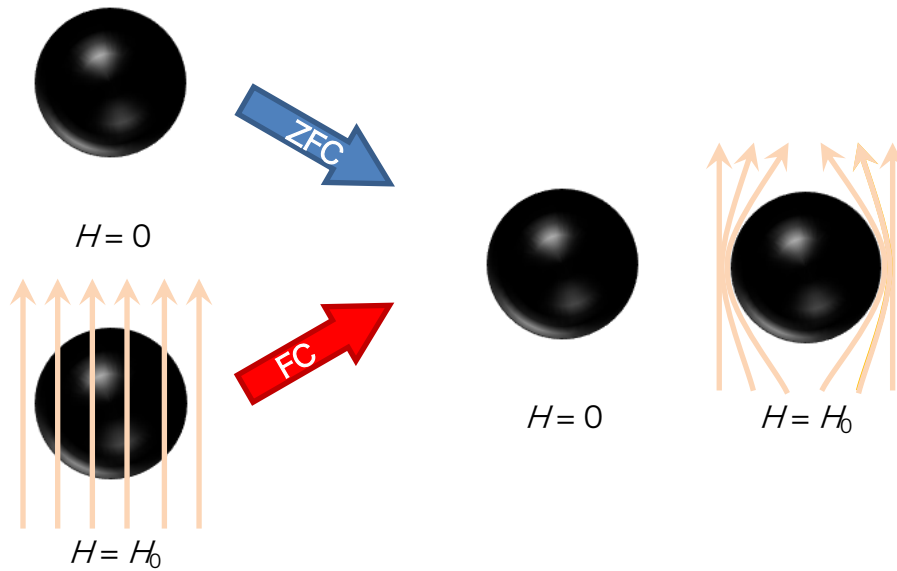


Fig.1-4 : 超伝導体の磁場下での振る舞い. 冷却と磁場印加の履歴によらず超伝導体内部に磁束は侵入しない.

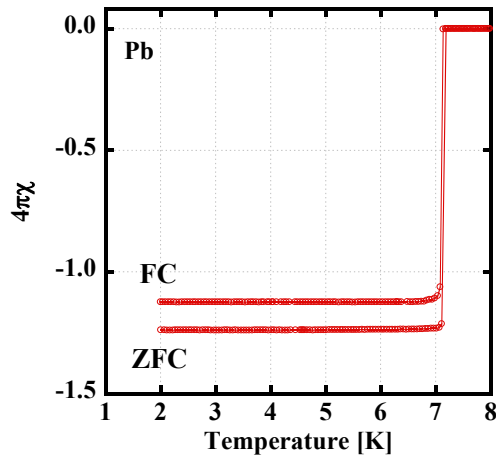


Fig.1-5 : Pb の磁化率の温度依存性. ZFC および FC のそれぞれの過程において負の磁化率が実現している.

1-2-3. 臨界電流密度と臨界磁場

超伝導の特徴であるゼロ抵抗および Meissner 効果について 1-2-1 および 1-2-2 項で述べた。これらは様々な分野に応用できる魅力的な特性であるが、一定以上の電流を流したり磁場を印加すると超伝導状態は破壊される。超伝導が破壊される時の電流や磁場をそれぞれ臨界電流 I_c 、臨界磁場 H_c と呼ぶ。臨界電流に関しては、一般的には超伝導体の電流経路の断面積で除した臨界電流密度 J_c として表されるのが一般的である。 J_c や H_c は超伝導体の元素組成によって固有に決まる値であり、超伝導を利用した製品の高性能化には重要なファクターの 1 つとなる。

磁場に対する超伝導の壊れ方によって、超伝導体は 2 種類に分かれる。1 つ目は、磁場が H_c を超えたとき瞬時に常伝導状態に転移する第一種超伝導体である。2 つ目は、磁場を強めていったときにある磁場を超えたところから徐々に超伝導が破壊されていく第二種超伝導体であり、超伝導が壊れ始める磁場を下部臨界磁場 H_{c1} 、超伝導が完全に破壊される時の上部臨界磁場 H_{c2} としてそれぞれ区別する。Fig.1-6 に第一種超伝導体および第二種超伝導体の特性の違いを示した。第一種超伝導体は主に単体元素で多く見られるタイプであり、 H_c は 10^2 Oe 程度である。第二種超伝導体は単体元素でのバナジウムやニオブに加えて、合金系や酸化物系などに見られる。これらは、磁場の大きさが H_{c1} を超えたときに完全反磁性が破れて超伝導体内部に磁束が侵入し始めて超伝導状態と常伝導状態が混ざった状態（混合状態）となるが、超伝導状態が完全に破壊される H_{c2} まではバルクとしてのゼロ抵抗は実現している。第二種超伝導体の H_{c2} は物質によっては $10^4 \sim 10^6$ Oe ほどに及び、第一種超伝導体の H_c よりも格段に大きい。そのため、応用製品に用いられる超伝導体はほとんどが第二種超伝導体である。

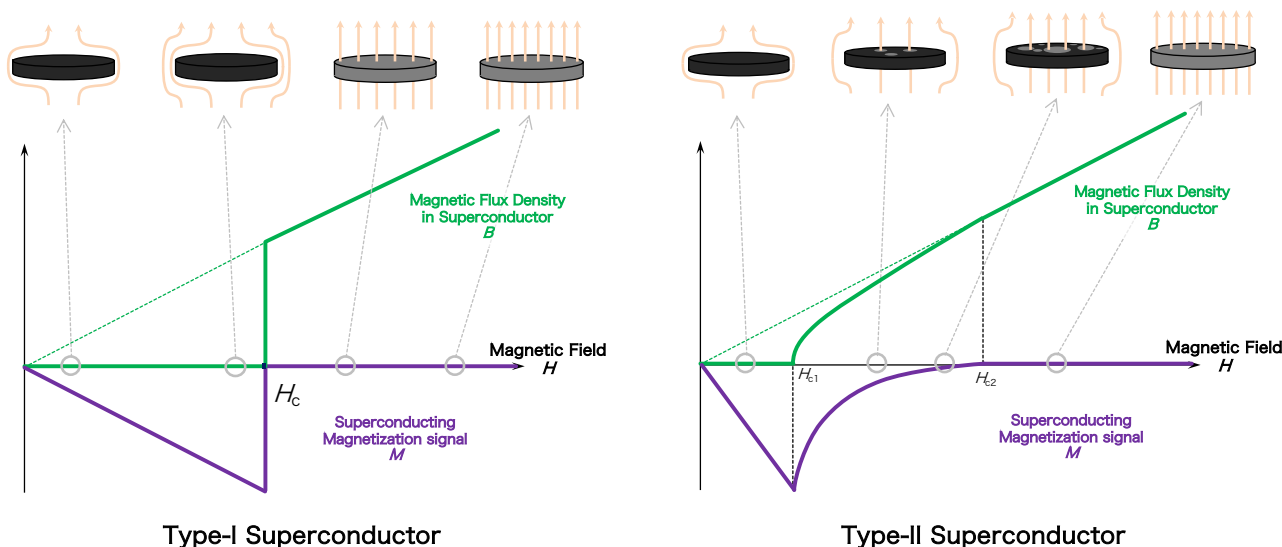


Fig.1-6 : 磁場 H を印加したときの第一種超伝導体および第二種超伝導体の内部を貫く磁束密度 B と超伝導による反磁性磁化 M の変化。

1-2-4. Josephson 効果

電子は Fermi 粒子としての性質を持つため Pauli の排他原理による制約を受け、金属中の電子は Fermi 縮退している。1-3-3 項で詳しく述べるが、超伝導状態では 2 つの電子が対を組んで電子対が形成されている。電子対は Bose 粒子として振る舞うため、Pauli の排他原理による制約を受けない。超伝導を量子力学的に見れば、全ての電子対の波動関数の位相が揃った状態である。

Josephson 効果は、1962 年に B. D. Josephson によって理論的に導かれ[8]、Bell 研究所の P. W. Anderson と J. M. Rowell によって実験的に検証された現象である[9]。まずは2つの孤立した超伝導体を考える。当然ながら2つの超伝導体内部において電子対の位相は一致していない。2つの超伝導体を完全に接触させると、2つの超伝導体の位相が揃えられて1つの超伝導体として振る舞う。2つの超伝導体の間に絶縁体を挟んで接合させる場合には、絶縁体の厚みが十分に薄ければ、超伝導体の電子対の波動は絶縁体を突き抜けて他方の超伝導体にまで染み出す。この染み出した電子対の波動の位相を揃えようと、位相差に応じた超伝導電流が絶縁体を通り抜けて流れる (Fig.1-7)。すなわち、

$$I = I_c \sin (\theta_1 - \theta_2)$$

で表される超伝導電流 I が絶縁体を飛び越えて流れる。ここで I_c は臨界電流、 θ_1 、 θ_2 はそれぞれの超伝導体の位相である。これは電子対がトンネル効果により絶縁体を飛び越えたとも捉えることができるが、この超伝導電流は電圧を必要とすることなく流れるため、通常のトンネル効果とは性質が異なる超伝導特有の現象である。これは直流 Josephson 効果と呼ばれる。

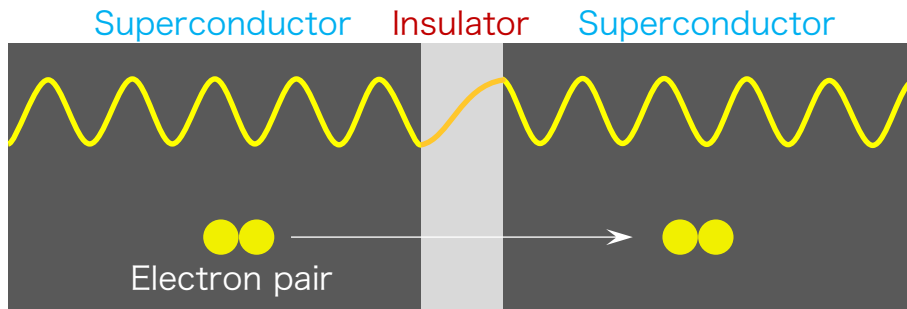


Fig.1-7 : Josephson 効果の概念図。

直流 Josephson 効果が生じている接合間に時間的に一定な電圧差 V を与えると、一方の超伝導体の伝導を担う電子対の波動が電圧によって影響を受ける。このような波動性が異なる電子対間で位相を合わせようとする時、超伝導電流に V の大きさによって周期的に変化する成分が加わり、

$$I = I_c \sin \left\{ (\theta_1 - \theta_2) + \frac{2e}{\hbar} V \right\}$$

で表される超伝導電流が接合間に流れる。ここで、 e は電気素量、 \hbar は換算プランク定数である。これは交流 Josephson 効果と呼ばれる。Josephson 効果は量子力学で導入された波動関数の位相というミクロな量がマクロな物理現象として観測できるため、超伝導の性質として一般的にあまり馴染みがないものの超伝導の特徴を最も端的に表していると言える。Josephson 効果は電圧標準や磁気センサー、量子コンピュータに用いられる量子ビットなどに応用されている。Josephson 効果を発現させる超伝導体間の障壁としては厚さ 2 nm 程度の絶縁体や厚さ 10 nm 程度の常伝導金属を挟むトンネル接合を加えて、超伝導体の一部分を細く加工するマイクロブリッジ、針状に加工した超伝導体で点接触させるポイントコンタクトなどといった超伝導体そのものを加工して障壁とする弱結合があり、これらを総じて Josephson 接合と呼ぶことがある。

1-3. 超伝導の理論的解釈

この節では、超伝導の理論について述べる。初めに現象論的な解釈を与えた London 理論およびそれを補足した Pippard 理論について言及し、次に別の視点から出発して現象を説明した Ginzburg-Landau 理論について述べる。そして、微視的な観点から超伝導機構を説明した BCS 理論について述べる。ここでは複雑な式変形を持ち出さず、エッセンスを簡潔に述べるのみに留めることにする。

1-3-1. London 理論と Pippard 理論[5]

1935年に F. W. London と H. London の兄弟は、電磁気学の見地から超伝導を考察した[10]。電圧が発生しない超伝導体においては超伝導電流は電場ではなく磁場によって駆動されていると考え、Meissner 効果が実現する事実を認めた上で、超伝導体の磁気的な振る舞いを記述した London 方程式を記述した。

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi} \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad \lambda_L = \sqrt{\frac{m^* c^2}{4\pi n e^{*2}}}$$

ここで \mathbf{j} は超伝導電流密度、 c は光速、 \mathbf{B} は磁束密度である。 λ_L は London の磁場侵入長と呼ばれ、 n は超伝導電子密度、 e^* は超伝導電子の電荷、 m^* は超伝導電子の質量である。この London 方程式と Maxwell 方程式 (Ampère の法則) を組み合わせれば、

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2}$$
$$\therefore \mathbf{B}(x) = \mathbf{B}(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right)$$

という関係が得られる。 x 軸方向に向かって磁場 \mathbf{B} がかかっている、 $x = 0$ が超伝導体表面であるとした場合、磁場は超伝導体内部で急激に減衰する。視点を変えれば、超伝導体の表面には深さ λ_L 程度までは磁場が染み込んでおり、その深さにおいて磁場の侵入を拒むように超伝導電流が流れて侵入磁場を遮蔽しているという結論が導かれる。 λ_L の大きさは物質によるものの、 $10 \sim 100$ nm 程度である。 λ_L は温度が T_c に近づくほど発散的に伸びていき、 T_c で磁場は完全に超伝導体内部に侵入してしまうことも分かった。この London 理論は、金属における表皮効果に超伝導体のゼロ抵抗を適用したものと考えることができる。1-2-3 項で述べた通り、第二種超伝導体については下部臨界磁場 H_{c1} を超える磁場下では磁束が糸状に超伝導体を貫くようになる。

1953年、A. B. Pippard は Sn に In を不純物として添加していったときの London 侵入長 λ_L をマイクロ波による表面インピーダンス測定により見積もった[11]。In の添加量とともに平均自由行程 l は短くなるが、 λ_L は純粋な Sn と比較して著しく長く変化していることが判明した。London 方程式によれば、 λ_L が変化するには n が変化しているはずであるが、 n に相関するはずである T_c や H_c に大きな変化は見られておらず、これは London 理論では説明がつかない。そこで Pippard は、コヒーレンス長 ξ というパラメータを導入した非局所論を提唱した。すなわち、位置 \mathbf{r} にある超伝導電子は \mathbf{r} でのベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ に加えて、その点から ξ の領域にある任意の点 \mathbf{r}' でのベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}')$ の影響を相対距離 ρ にのみ依存する指数関数の形で受けると考えた。そのため、London 方程式は ξ が λ_L と比較して十分に小さい場合にのみ成立し、それ以外の場合を以下の

ように修正した.

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4\pi\xi_0c\lambda_L} \int d\mathbf{r}' \frac{\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}')}{\rho^4} \boldsymbol{\rho} \exp\left(-\frac{\rho}{\xi}\right), \quad \boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$$

この式は **Pippard** 方程式と呼ばれる. 不純物がある場合, 超伝導電子の平均自由行程 l が短くなり 相関距離 ξ も短くなると考えられ, ベクトルポテンシャルへの l の寄与を ξ の場合と同様に指数関数の形で表せると仮定すれば,

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l}$$

のようにコヒーレンス長が修正される. ここで ξ_0 は不純物が含まれない純粋な超伝導体でのコヒーレンス長である. 不純物濃度が増大して, $\lambda_L \gg \xi$ となったとき, 半径 ξ 内のベクトルポテンシャルはほぼ一定 ($\mathbf{A}(\mathbf{r}') \simeq \mathbf{A}(\mathbf{r})$) と見なせるようになる. この場合に **Pippard** 方程式を変形していくと,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{c}{4\pi} \left\{ \frac{1}{\lambda_L^2} \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right) \right\} \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi} \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}, \quad \lambda \equiv \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\xi}} = \lambda_L \sqrt{1 + \frac{\xi_0}{l}}$$

という関係式が得られ, これは **London** 方程式に他ならない. ここで λ は不純物がある場合の磁場侵入長であり, 不純物の濃度によって λ が増大することが示され, **Pippard** が行なった実験結果が説明できた. この補正によって不純物効果が説明され, より一般的な超伝導現象の記述に至った. また, ここで定義された 2 つのパラメータ λ および ξ は, 磁場を排出するエネルギー損および超伝導状態を安定化するエネルギー損にそれぞれ対応し, これらのの大小関係によってその超伝導体の磁場に対する応答が変わり, 第一種超伝導体 ($\lambda > \xi$) および第二種超伝導体 ($\xi > \lambda$) に区別される.

1-3-2. Ginzburg-Landau 理論[5]

超伝導は熱力学的には 1 つの相であり, 超伝導状態への移行は二次相転移に相当するということが分かっていた. 1950 年に V. L. Ginzburg と L. D. Landau は, 相転移の一般論として展開した理論体系を超伝導転移に適用させて超伝導の現象論を記述した[12]. 相転移は, 物質の温度を下げてたときに物質を構成する粒子の熱運動が小さくなり, 相対的に粒子間の相互作用が支配的となることにより, ある温度 (転移温度) 以下になると秩序化した相が出現する. 相転移に関する **Landau** の一般論では, 秩序化の程度として, 転移温度以上の無秩序状態では $\Psi = 0$, 転移温度未満の秩序状態では $\Psi \neq 0$ となる秩序変数 (order parameter) Ψ が導入される.

超伝導に相転移論を適用させるにあたって, 秩序変数をどのように定義するかが問題となる. **London** 理論によれば, 超伝導状態は量子力学的波動関数が何らかの原因で変化しにくくなった状態であると示唆されており, **Ginzburg** と **Landau** は量子力学的波動関数に類似した複素関数 ψ

$$\Psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) e^{i\theta(\mathbf{r})}$$

を巨視的波動関数として定義し、超伝導秩序変数として採用した。このとき、 $|\Psi|^2$ は超伝導電子の数密度 n_s に相当する。この秩序変数 Ψ を用いて Helmholtz 自由エネルギーについて考える。超伝導状態での自由エネルギーを F_S 、常伝導状態での自由エネルギーを F_N とすれば、

$$F_S = F_N + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4$$

のように表すことができる (Landau 理論)。ここで、 α, β は定数である。外部磁場 $\mathbf{H}_0 (< H_c)$ により Ψ が空間的に緩やかな変化をしている場合、 $|\nabla\Psi|^2$ の項が加わる。さらに、磁束を排除する効果も加わるため、自由エネルギーは、

$$F_S = F_N + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + |\nabla\Psi|^2 + \int_{H_0}^0 \mathbf{M} dH$$

$|\nabla\Psi|^2$ は量子力学における粒子の運動エネルギーであると考え、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて、

$$F_S = F_N + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{H_0^2}{8\pi}$$

という形に書ける。ここで、 m^*, e^* はそれぞれ超伝導電子の質量、電荷である。 F_S が極小となる条件を求めるために、 Ψ, Ψ^* および \mathbf{A} に関して変分をとって係数をゼロと置けば、

$$\text{rot rot } \mathbf{A} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_S$$

$$\left[\frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \alpha + \beta |\Psi|^2 \right] \Psi = 0$$

の2つの式が得られる。ここで、

$$\mathbf{J}_S = \frac{ie^*\hbar}{2m^*} \{ \Psi^* (\nabla\Psi) + (\nabla\Psi^*) \Psi \} - \frac{e^{*2}}{mc} |\Psi|^2 \mathbf{A}$$

である。これらの条件式を Ginzburg-Landau 方程式 (GL 方程式) と呼んでいる。

外部磁場がない場合 ($\mathbf{A} = \mathbf{0}$) について考える。このときの秩序変数を Ψ_0 とすれば、 $\nabla\Psi_0 = 0$ であり、GL 方程式から、

$$\alpha\Psi_0 + \beta\Psi_0^3 = 0$$

$$\Psi_0^2 = 0, \quad -\frac{\alpha}{\beta}$$

が得られる。 $T > T_c$ で $\Psi_0 = 0$, $T < T_c$ で $\Psi_0 \neq 0$ となる秩序変数としての定義を満たし、なおかつ関数の連続性から、 $T = T_c$ で $\Psi_0 = 0$ となる必要がある。 α を T_c の周りで一次項まで Taylor 展開し、それ以外の展開係数の温度依存性を無視したモデル (Landau モデル) で考えると、

$$\begin{aligned} \alpha(T) &\simeq \alpha'(T_c)(T - T_c) = \alpha'(T_c)T_c \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \\ &\equiv \alpha_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \end{aligned}$$

$$\beta(T) \simeq \beta > 0 ; \text{const.}$$

となることが分かる。すなわち、

$$\Psi_0^2 = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ -\frac{\alpha(T)}{\beta} = -\frac{\alpha_0}{\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) & (T < T_c) \end{cases}$$

となる。GL 方程式を Ψ_0 で書き表すために $\Psi = \Psi_0 f$ と置けば、

$$\Psi_0 \left(-\frac{\hbar^2}{2m^* \alpha(T)} \nabla^2 f + f - f^3 \right) = 0$$

となる。この式から、秩序変数が Ψ_0 から僅かに変化したときに秩序変数の空間的变化は、

$$\xi^2(T) \equiv \frac{\hbar^2}{2m^* |\alpha(T)|} = \frac{\hbar^2}{2m^* \alpha_0} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)$$

という長さの次元を持った項 ξ によって決定される。これは、 Ψ_0 で表される平衡状態にある超伝導体に部分的な変化が生じたとしても ξ 程度の距離までしか到達しない。また、 ξ は温度依存して温度上昇とともに長くなり、 $T = T_c$ において発散する。この ξ は $T \ll T_c$ のときに Pippard 方程式で導入されたコヒーレンス長 ξ_0 に相当する。

また、秩序変数の変化が十分小さく $\nabla \Psi = \nabla \Psi^* = 0$ とみなせるとき、GL 方程式の電流密度の式は、

$$\mathbf{J}_S = -\frac{e^* n_S}{m^* c} \mathbf{A} = -\frac{c}{4\pi \lambda_L^2(T)} \mathbf{A}$$

となり，この式の rot をとると London 方程式が得られる． λ_L は London 侵入長であり，その温度依存性は，

$$\lambda_L^2(T) = \frac{m^*c^2}{4\pi e^{*2}n_S(T)} = \frac{m^*c^2\beta}{4\pi e^{*2}\alpha_0} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)$$

となる．

相転移論という異なる出発点からアプローチした GL 理論においても，1-3-1 項で述べた London 理論および Pippard 理論で導入した London 侵入長 λ_L とコヒーレント長 ξ_0 の 2 つの特性長さの概念が得られた．この 2 つの特性長さはどちらも温度 T が低温側から T_c に近づくとともに長くなり， $T = T_c$ で発散する．しかしながら，それらの比は温度に依存しない物質固有の値となる．この比 κ を，

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{m^*c}{e^*\hbar} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}$$

のように定義する．この κ は GL パラメータと呼ばれ，GL 方程式は κ のみを変数として無次元化することができる． κ の値によって磁場に対する応答が変わることが導かれる．

1-3-3. BCS 理論[5]

最初に発見された超伝導体である Hg には安定同位体が複数存在し，それらの同位体ではそれぞれ T_c がわずかに変化していることが 1950 年に E. Maxwell や C. A. Reynolds らにより報告された [13,14]．同位体試料間においては電子構造は同一であるが格子振動スペクトルのみが異なるため，この同位体効果 (Isotope effect) の研究により，超伝導発現には格子振動が関係していることが示唆された．

電子と格子振動との相互作用は，直感的には電子が周囲の金属イオンの規則配列を歪めるという描像で捉えられる．格子振動を量子化したものがフォノンであり，電子格子相互作用は電子によるフォノンの放出あるいは吸収と捉えることができる．このフォノンを媒介として，電子 A から放出したフォノンを電子 B が吸収するという過程を考える．2 個の電子 A, B のエネルギーが Fermi 準位近傍にあって，フォノンの放出後の電子と吸収後の電子のエネルギー差がフォノンのエネルギーに比べて十分に小さい場合，2 つの電子 A と電子 B の間には引力が働く．それと同時に，負の電荷を持つ電子間には Coulomb 斥力も働く．これら 2 つの相互作用の大きさは条件によって同程度になり得るため，2 つの電子間に働く力が引力になるか斥力になるかは微妙である．

電子は Fermi 粒子であるため，複数の粒子が同一の量子状態を占有できないという Pauli 排他律による制約を受ける．自由電子モデルでは，電子のエネルギー分布は Fermi 分布関数に従い，絶対零度では Fermi 準位 ϵ_F 以下の状態が完全に占有され， ϵ_F 以上の状態は完全に空いており，これが常伝導金属の基底状態である．この状態で ϵ_F 近傍の電子間にフォノンを媒介とした引力相互作用が働く場合，Fermi 面が不安定となり引力相互作用の享受がエネルギー的な利得よりも優先され，電子の占有状態が変わる．この場合， ϵ_F 以上の準位が一部占有されるとともに， ϵ_F 以下の一部分が非占有となる．この時，電子は引力を感じている他の電子とペアを組んで一体となって遷移する．このペアを Cooper 対と呼んでいる．電子が Cooper 対として振る舞うと，Fermi 粒子としての性質を失って Bose 粒子となり，複数の Cooper 対が同様に最低エネルギー状態を取ること (Bose-Einstein 凝縮) ができるようになる．すなわち，絶対零度においても Fermi 分布関数に従って高いエネルギー準位に残らざるを得なかった電子が，ペアを組むことで Bose 粒子となってすべての

Cooper 対が最低エネルギー状態へ移っていき、エネルギー的な得ができる。

次に励起状態を考えた場合、常伝導金属では無限小のエネルギーで励起されるが、電子間に引力が働いて Cooper 対として振る舞うときの占有状態では励起に最低でも $2\Delta(T)$ のエネルギーが必要となる。Fig.1-8 は超伝導状態での状態密度である。Fermi 準位の周りにエネルギーギャップ $\Delta(T)$ が開き、常伝導状態でその部分にあった状態がエネルギー $\Delta(T)$ だけ間を開けた直上および直下に積み上がったようになっている。この超伝導ギャップ $\Delta(T)$ は $T = 0$ での値 $\Delta(0)$ から温度の上昇とともに減少していき、 $T = T_c$ で消失する。Cooper 対を壊して 2 個の電子に分離するには、 2Δ 以上のエネルギーが必要であり、温度が $k_B T \sim 2\Delta(0)$ 程度になれば大部分の Cooper 対が壊れる。Cooper 対の減少によって Δ が減少し、それによって熱励起による Cooper 対の破壊が増えて Δ の減少が加速する。したがって、ギャップの温度依存性は T_c 近傍で急激に減少していく。

このような、電子フォノン相互作用で電子がペアを作ることで凝集状態を作るという微視的描像で、1957 年、J. Bardeen, L. Cooper, J. R. Schrieffer の 3 人は超伝導を理論的に説明した[15]。この理論は、この 3 人の頭文字を取って BCS 理論と呼ばれている。BCS 理論によって T_c や H_c 、比熱といった熱力学的性質を説明することができ、さらには前項で述べた GL 理論すらも導くことができたのである。BCS 理論によって到達可能であると考えられる T_c の上限はせいぜい 40 K 程度であると考えられている。しかしながら、詳細は次節で述べるが、現在までには T_c が 50 K を超えるような超伝導体や、フォノンを媒介にした電子間の引力相互作用よりも格段に強い斥力相互作用をもった物質での超伝導発現といった、BCS 理論では説明が困難な超伝導体の報告例が多くある。電子が何らかの機構で Cooper 対を作っていると考えられており引力相互作用の起源については諸説あるものの、それらの超伝導体について具体的に説明する理論は未だ確立されていない。

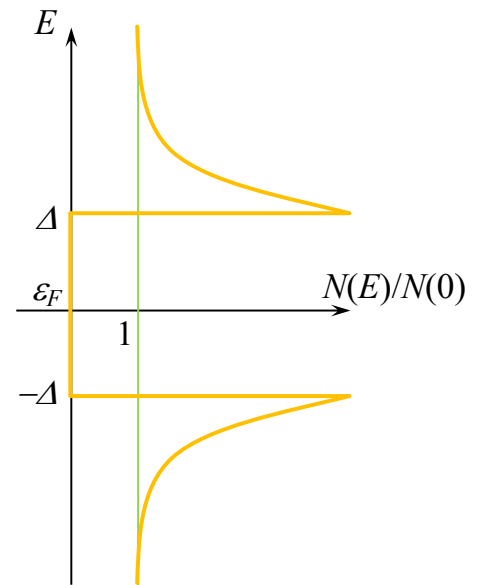


Fig.1-8 : 常伝導状態 (緑) および超伝導状態 (橙) の状態密度。

1-4. 超伝導体開発の歴史

この節では、超伝導体の発見から現在に至るまでの特筆すべき超伝導体が発見された年代やそれらの結晶構造とともに紹介する。Fig.1-9 は超伝導体が発見された年代と T_c の関係をプロットした図である。単体元素や合金系から始まり、銅酸化物系や鉄系といった高温超伝導体と呼ばれる物質が発見されている。昨今では高圧力下で 200 K を超える T_c が水素化物において報告されており、着実に T_c が室温に近づいてきている。

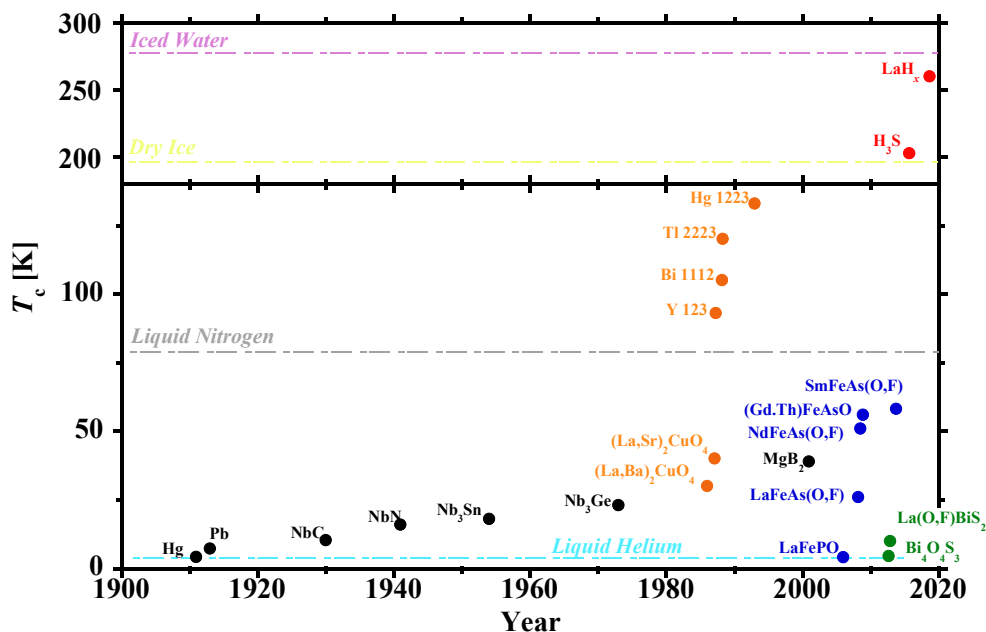


Fig.1-9 : 超伝導体の物質名およびその T_c を発見された年でプロットしたもの。代表的な寒剤として、液体ヘリウム (4.2 K)、液体窒素 (77 K)、ドライアイス (195 K)、氷水 (273 K) の温度を示した。

1-4-1. 単体元素および合金系

初めて見つかった超伝導体は 1911 年に H. Kamerlingh Onnes により発見された Hg (T_c : 4.2 K) であり、その後も単体金属を中心に様々な超伝導体が報告された。単体で超伝導を示す元素を Fig.1-10 にまとめた。高圧力下や薄膜状態などの条件を含めれば、極低温に冷却することによって 50 種以上の単体元素において超伝導が発現していることが分かる。

H																		He															
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra																
Fr	Ra	A																	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fig.1-10 : 低温で超伝導を示す単体元素一覧。橙色は低温のみ、緑色は高圧力下や薄膜状態など特定の環境下でのみ超伝導転移が確認されている元素である。

単体元素が概ね調べ尽くされた後、1930 年ごろからは、主に超伝導になる金属を組み合わせた二元系合金が合成された。特に単体元素の中で最も T_c が高い Nb (T_c : 9.3 K) を中心として物質合成がなされ、Nb₃Sn において 10 K を超える当時としては高い T_c をもつ物質が報告され、1970 年代には Nb₃Ge 薄膜 (T_c : 23 K) が報告された。これらの Nb₃X (X : Sn, Ge) という組成を持つ物質は A15 型と呼ばれる結晶構造をとっており、Fig.1-11 に示すように立方晶で原子配置の対称性が高い構造である。A15 型結晶構造をもつ物質は B. T. Matthias によって精力的に研究がなされた[16]。

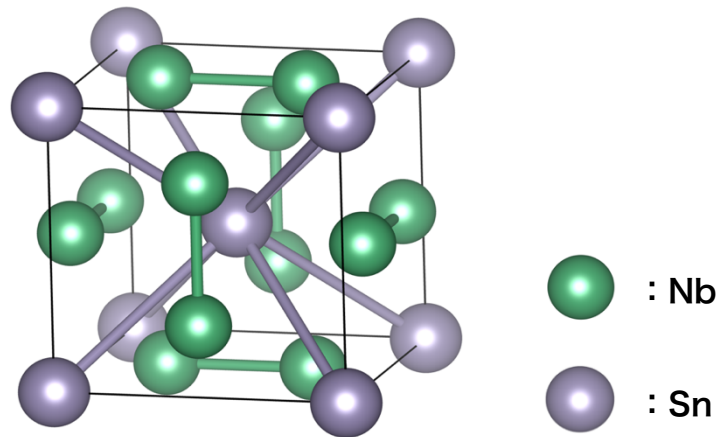


Fig.1-11 : A15 型結晶構造を持つ Nb₃Sn の結晶構造。
結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17]。

合金系の中で現在でも多く利用されている合金が Nb-Ti である。NbTi の T_c は 9.5 K とそれほど高くはないものの、4.2 K における H_{c2} はおよそ 11.5 T と高く、線材化する際の加工性や製造コストに優れているため、発生磁場 10 T 未満の超伝導マグネットのコイル材として世界で最も普及している材料である。10T 以上の超伝導マグネットには Nb₃Sn が用いられる。Nb₃Sn は T_c が 18 K で、4.2 K での H_{c2} が 28 T ほどで Nb-Ti よりも良好な特性をもつ一方で、加工性があまり良くないため製造コストが高く、現在でも製品加工の研究が行われている。

1-4-2. 銅酸化物系[18]

1986 年、(La,Ba)₂CuO₄ において 30 K という当時としては最も高い T_c を記録したことが J. G. Bednorz と K. A. Müller により報告された[19]。それまで超伝導体探索の舞台は金属であったが、この発見によって半導体や絶縁体にも超伝導転移の可能性があることが示された。特に発見された (La, Ba)₂CuO₄ と同様の銅酸化物 CuO₂ 層を含んだ二次元的な結晶構造を持つ物質を対象として、世界中の研究者が物質探索を精力的に行ない、数ヶ月の間に T_c の最高記録が次々と塗り替えられた、いわゆる第一の超伝導フィーバーとなった。

銅酸化物系は伝導層と絶縁層が交互に積層した層状構造をしており、伝導面の Cu と O は Fig.1-12 に示すような、(a)八面体六配位、(b)ピラミッド五配位、(c)平面四配位の 3 つのパターンの配位をとる。最初に発見された RE₂CuO₄ (RE : 希土類元素) 系は、T 構造 (K₂NiF₄ 型構造)、T' 構造 (Nd₂CuO₄ 型構造)、T*型構造の 3 種類の構造を取りうる。Cu-O の配位は、T 構造では八面体六配位、T' 構造では平面四配位、T*構造ではピラミッド五配位である。

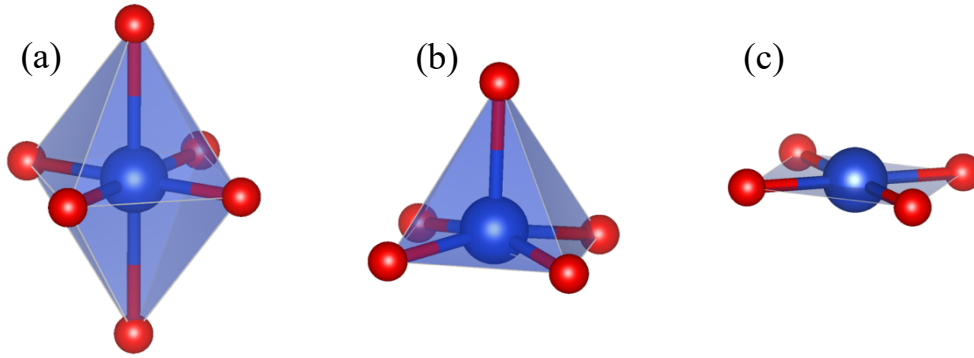


Fig.1-12 : 銅酸化物超伝導体の伝導面. (a)八面体六配位. (b)ピラミッド五配位. (c)平面四配位. 結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

T 構造と T' 構造の違いは、 RE_2O_2 層に含まれる希土類イオンのイオン半径の大きさであり、T 構造では NaCl 型、T' 構造では CaF_2 型の構造をとる。希土類元素の中で最もイオン半径の大きな La^{3+} の場合には、標準的な合成環境では T 構造が安定である。T*構造はイオン半径の大きく異なる 2 つの希土類イオンを固溶させて秩序化を起こした場合に安定化する。代表的な T 構造を持つ化合物に $(La,Sr)_2CuO_4$ がある。この化合物では La^{3+} を Sr^{2+} で置換したときの置換量 x によって反強磁性 Mott 絶縁層 ($x=0$) からアンダードープ領域の超伝導相 ($0.05 < x < 0.15$)、最適ドープの超伝導相 ($x = 0.15 \sim 0.16$)、オーバードープの超伝導相 ($0.16 < x < 0.30$)、さらには超伝導が消滅したノーマル金属相 ($0.30 < x$) まで、ホール濃度の異なる様々な相の試料が得られるため、高温超伝導の発現機構の解明を目指した物性研究が盛んに行われてきた[20,21]。T*構造をもつ物質は、 $(Nd,Ce,Sr)_2CuO_4$ [22]や $(La,Sm,Sr)_2CuO_4$ [23]で見られる。T' 構造をもつ物質は、現在までに Nd_2CuO_4 構造[24]と無限層構造[25]が知られており、この 2 つの系は電子ドープにより超伝導が発現する。

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) 系超伝導体は、1987 年に初めて液体窒素温度を超える T_c をもつ物質として M. K. Wu らにより報告された[26]。その結晶構造は、他の銅酸化物系と同じく層状化合物であり、Y 層、 CuO_2 層、CuO 鎖 (Ba-Cu-O) 層から構成される (Fig.1-13)。ここでこの系の大きな特

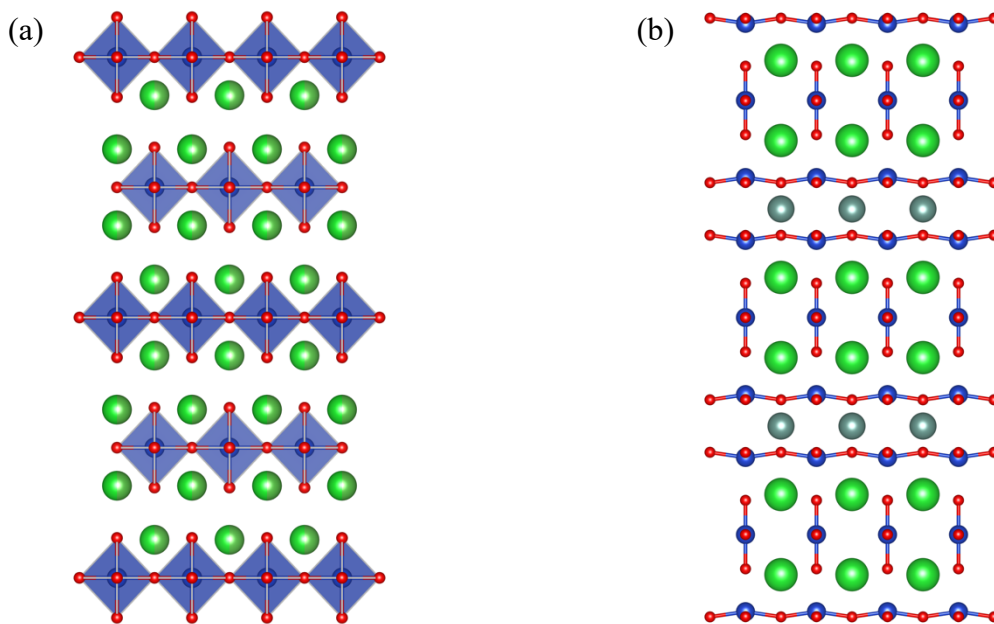


Fig.1-13 : (a) $(La,Ba)_2CuO_4$ および (b) 斜方晶 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の結晶構造. 結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

徴は、酸素量が不定比性を示し ($0 \leq \delta \leq 1$, δ : 酸素欠損量), 酸素量により特性が大きく変わることである。酸素欠損量が少ない場合には斜方晶構造となり転移温度 90 K 級の超伝導を示す。一方、酸素欠損量が多い場合 ($\delta > 0.6$) には正方晶構造に転移して絶縁体となり、超伝導は消失する。このため、純良な超伝導体 Y-123 の合成には、比較的低温かつ高酸素分圧という条件下において酸素導入処理をすることが効果的であることが分かっている。Y を他のランタノイド元素に置換させた系も合成されており、それらのほとんどが Y-123 と同様の結晶構造をとり、同じく 90 K 前後で超伝導転移することが確かめられている。

Bi 系超伝導体は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) という化学式で表され、これらは $\text{Bi}22(n-1)n$ 相と呼ばれる。Fig.1-14 に $n = 1 \sim 3$ の結晶構造を示す。Bi 系超伝導体は、Y-123 の発見と同じ 1987 年に Bi-2201 としてフランス、日本でそれぞれ独立に発見された[27,28]。しかし、この相の転移温度 T_c は 20 K 程度と低かったため、発見当初はあまり注目されなかった。ところが、1988 年に H. Maeda らは 2 種類のアルカリ土類金属が別々のサイトを占めた Bi-2212 ($T_c : 75 \text{ K}$), Bi-2223 ($T_c : 105 \text{ K}$) の超伝導を発見した[29]。これらの T_c は高く、特に Bi-2223 では初めて 100 K を超えたことから大きく注目された。

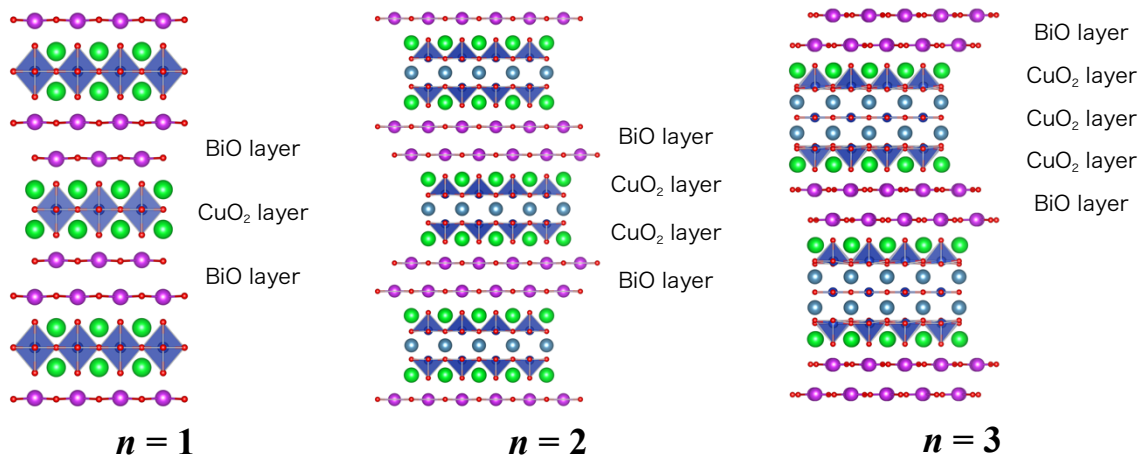


Fig.1-14 : Bi 系銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3$) の結晶構造。結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17]。

日本で Bi 系銅酸化物高温超伝導体が発表されたのと同じ日に、アメリカで同程度の T_c を持った Tl 系銅酸化物高温超伝導体が発表された[30]。Tl 系には、電荷供給層内に Tl-O 層を 1 層だけ含む $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Tl-12($n-1$) n) と Tl-O 層を 2 層含む $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Tl-22($n-1$) n) の 2 種類に分類される。Tl-1223 および Tl-2223 の結晶構造を Fig.1-15(a)に示す。Tl は反応性に富んでおり、Ca, Ba, Cu の相互置換などの影響により組織制御が難しく、 RE_2CuO_4 系や Y-123 系と比べて化学量論比通りのカチオン比で合成することが難しい。さらに Tl^+ と Tl^{3+} の間の価数変化の可能性もあるため、Cu の価数や酸素量の決定は容易でなく、酸素の不定比性まで考慮に入れた物性の報告は他の銅酸化物系に比べて少ない。

Hg を含む銅酸化物系超伝導体は、1993 年の S. N. Putilin らによる $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg-1201, $T_c = 95 \text{ K}$) [31]および A. Schilling らによる $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223, $T_c = 135 \text{ K}$) [32]の報告は大変注目を集めた。Hg 系銅酸化物の魅力は T_c の高さだけでなく、 T_c の高さに関連すると考えられる比較的単純な層状の結晶構造であり (Fig.1-15(b)), 幅広いキャリア濃度制御と様々な元素置換が可能であることである。電荷供給の調整は Hg 面内酸素の不定比性 δ が担っており、 δ は n にも依存するが、およそ 0.05 ~ 0.25 の範囲で変化する。

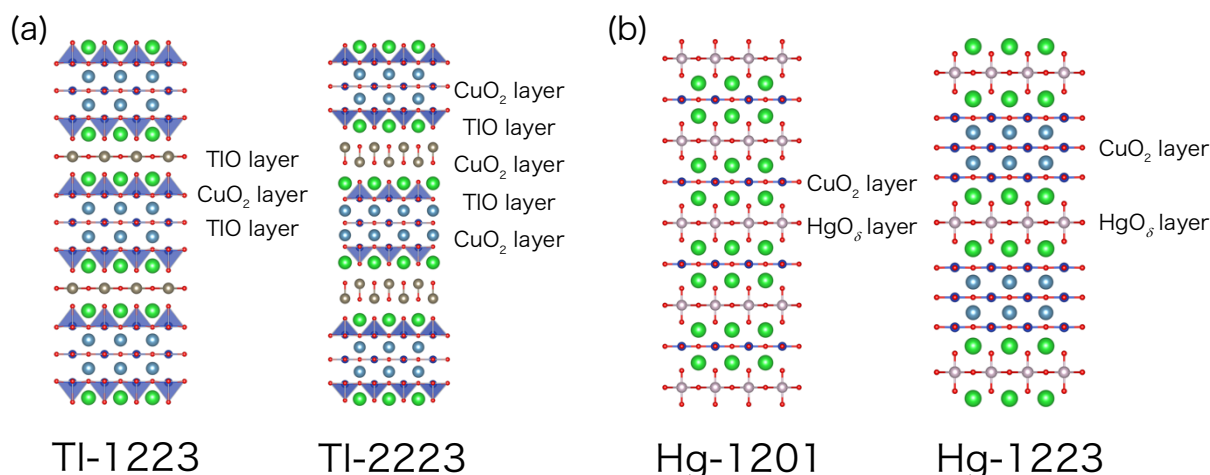


Fig.1-15 : (a) Tl系銅酸化物超伝導体および(b) Hg系銅酸化物超伝導体の結晶構造. 結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

1-4-3. ニホウ化マグネシウム[18]

ニホウ化マグネシウム (MgB_2) は 1950 年代からよく知られていた化合物であるが, 2001 年に金属系の化合物としては非常に高い 39 K という T_c を有するということが Akimitsu グループにより発見された[33]. MgB_2 での超伝導は, フォノンが媒介する従来型の BCS 理論によるものと考えられたが, 当初予言されていた BCS 機構による T_c の上限を超えていたために, その超伝導機構に関する基礎研究が精力的になされた. それだけでなく, 比較的高い T_c に相まって構成元素が軽量で原料コストが安いという特徴を持っているため, 線材や薄膜へ加工した応用材料としての研究にも関心を集めている.

MgB_2 は Mg 層と B 層が交互に重なり合った六方晶の結晶構造をなしており (Fig.1-16), B 層はハニカム構造を形成し, Mg 原子は B の六角形の中心上に配置している. Mg 原子と B 原子の間には電荷の移動があり, それぞれ Mg^{2+} と B^- になっていると考えられる. B^- イオンは 6 個の電子を持ち, C 原子と同じ電子配置にある. そこで, B^- の 2s 軌道電子の 1 個のを 2p 軌道に移動させると 2p 軌道には 3 個の電子が入るが, 2s 軌道, 2p_x 軌道, 2p_y 軌道の 3 つの軌道で sp 混成軌道を形成し, 3 つの σ 結合となる. これらの軌道は互いに 120° ずれた方向に伸びており, 隣り合った軌道が結合して σ バンドを形成する[34]. この σ 結合による B のハニカム構造の形成は, グラファイトと同じである. この B^- イオンの σ バンドは, このままではバンド絶縁体となるはずであるが, Mg^{2+} イオンと B^- イオンの σ 軌道との距離が π 軌道よりも遠いために, 電子は σ 軌道にいるよりも π 軌道にいるほうがエネルギー的に低い. そのため一部の電子が σ バンドから π バンドへ移動して σ バンドにホールが導入され, 面内の電気伝導を担うキャリアとなる. 面内における B 原子の格子振動とホールは強く結合しており, これによって高い超伝導転移温度が実現していると考えられている[35]. σ バンドでの電気伝導は異方性が大きく, ab 面内の電気伝導には大きく寄与する一方で層間の伝導には殆ど寄与しない. B^- の 2p_z 軌道はハニカム面に対して垂直方向にあり, 隣接する B^- の 2p_z 軌道と結合して π 軌道を形成する. この π 軌道は上下の σ 軌道とも結合をするために, π 電子は結晶全体に広がっており, σ 電子と比較するとはるかに三次元的であると考えられる. したがって, ab 面内の電気伝導は σ 電子と π 電子の両方が担うが, 層間の伝導は主として π 電子が担っていると考えられる. このように, MgB_2 の電気伝導には 2 種類のバンドが関係しており, 特に二次元的な σ バンドと B 原子の二次元面内での格子振動のモードが強くカップリングしている点の特徴であり, これが高い T_c の起源であると考えられている.

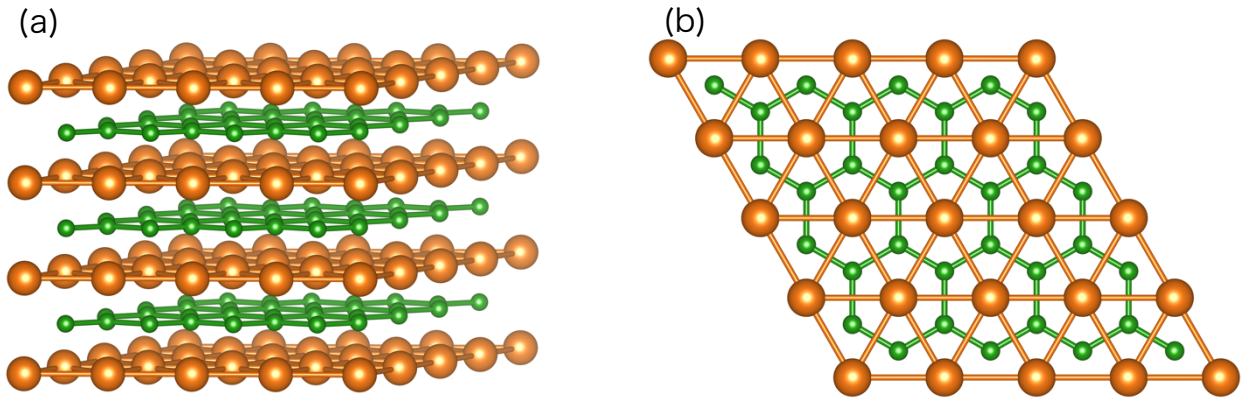


Fig.1-16 : MgB_2 の結晶構造. (a) Mg 層と B 層が c 軸方向に積層している様子. (b) ab 面内の様子. B 原子が六角形格子を成しており, B 原子の六角形の中心に Mg 原子が配置し三角格子を成している. 結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

1-4-4. 鉄系

Hosono グループでは, LaT_MPnO (T_M : 遷移金属, Pn : P, As) で表される磁性半導体の合成と電気抵抗測定を繰り返す中で, 2006 年に LaFePO が 4 K 付近で超伝導転移することが報告されたが [36], T_c が低かったために当初はそれほど注目されなかった. ところが, 2008 年には O サイトに F をドーピングした $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ において超伝導が発現し, そのときの電気抵抗での転移開始点 T_c^{onset} が 30 K を超えたことから一躍注目されることになった[37]. その後の研究では高圧力下で T_c が 40 K を超えることも報告されている[38]. この物質が注目されているのは T_c の高さだけでなく, 典型的な強磁性元素である Fe を含んでいる点である. 電子が秩序状態を作っている強磁性においては電子同士が強く相互作用を及ぼし合っており, 超伝導体の構成元素としては不利であると考えられていたのである. 鉄系超伝導体の発見はこの固定観念を打ち破り, 超伝導体探索のフィールドを広げた.

これまでに発見されている鉄系超伝導体の結晶構造を Fig.1-17 に示した. 鉄系超伝導体は主にこの 4 つのタイプに分類され, バルクな超伝導体として最高 T_c をもつ物質は $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ である[39]. 最近では, STO 基板上に成長させた FeSe 単層膜において, 100 K を超える T_c を記録したとの報告もなされている[40].

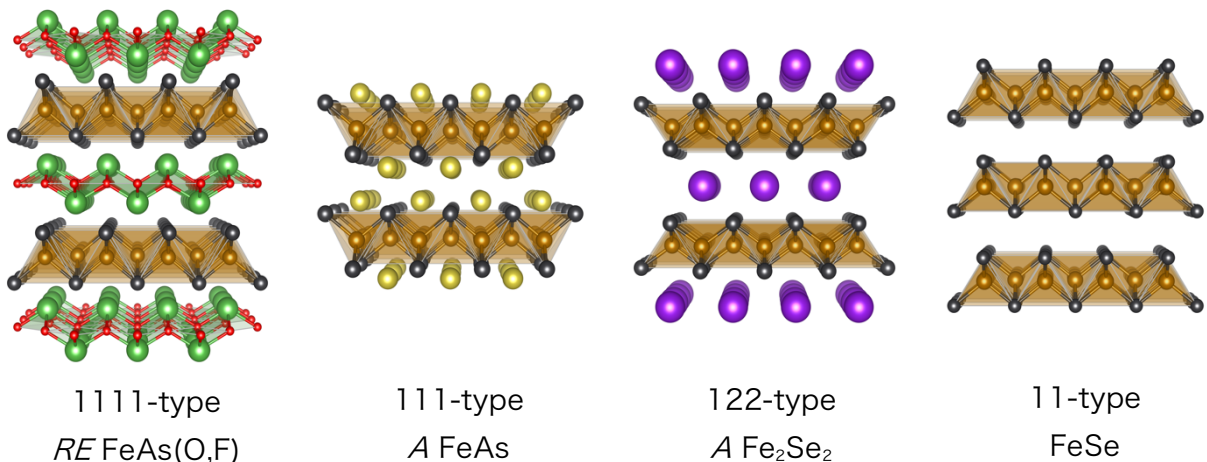


Fig.1-17 : これまでに報告されている代表的な鉄系超伝導体の結晶構造. 結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

1-4-5. 水素化物系

高温超伝導の実現にむけて様々な物質探索がなされているが、昔から水素はそのひとつとして考えられてきた。水素を金属結晶化させることができれば、その高いフォノン振動数と電子格子相互作用によって高温超伝導体となると Ashcroft が理論予測していた[41]。しかし、その生成に必要な超高压力（400 GPa 以上）を発生させる実験技術は今日未だ確立されていない。そんな中、2014 年末に H₂S ガスに対して高压力を印加していったところ、180 GPa の压力下で 190 K においてゼロ抵抗の観測が報告され、大きな話題を呼んだ[42]。磁化測定によって $T_c = 203.5$ K において磁化の急激な減少が見られ、超伝導転移による Meissner 効果が確認された[43]。これにより、銅酸化物系超伝導体の記録 ($T_c = 164$ K ; 高压力下) を超える超伝導体として認知されつつある。Fig.1-18 に、圧力を印加して H₂S が固化したときの結晶構造の変化を示した。徐々に密な結晶構造に変化していき、立方晶にまで圧縮したときに H₃S という組成に変化して超伝導が現れていると考えられている。

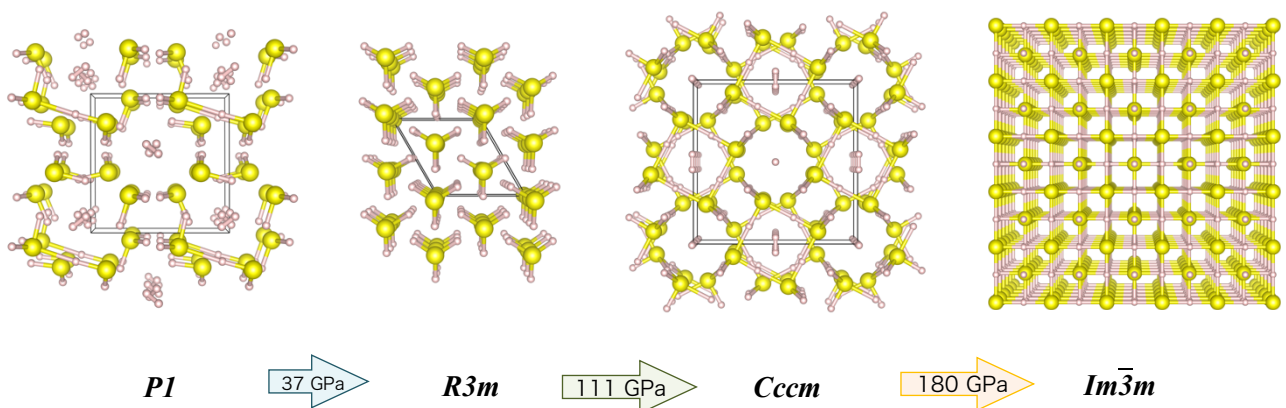


Fig.1-18 : H₂S の結晶構造. 結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

Ashcroft による理論的予想に基づけば、より水素密度が高い水素化物ではさらに高い T_c が実現すると考えられる[41]。2018 年には、複数の研究グループが独立に水素化ランタン LaH_{10±x} に対して 200 GPa にも及ぶ高压力を印加したところ、215 K、260 K の T_c を記録した[44,45]。超伝導を示した LaH_{10±x} は圧力によって数々の構造相転移を伴いながら、最終的には Fig.1-19 に示すような、La イオンを 32 個の水素で取り囲んでいるようなクラスレート型構造において超伝導が発現していると考えられている。この結晶相では水素間距離がおよそ 1.1 Å となっており、同等圧力域で予測されている金属水素の距離に近い値になっている[46]。

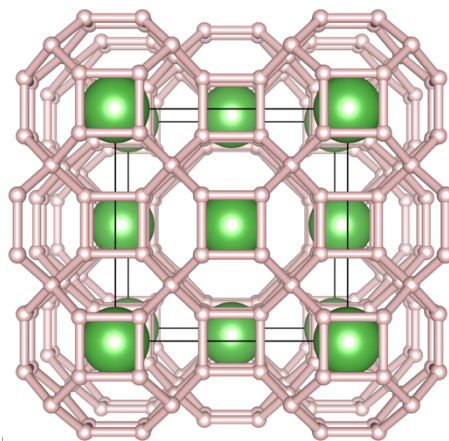


Fig.1-19 : LaH_x の結晶構造. 結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

1-4-6. その他の系[47]

価数スキップ元素 (valence-skipper) を含む超伝導体

P, As, Sb, Bi, Sn, In, Tl などの元素は、化合物を作る際に特定の価数を取らないことがある。例えば、Bi や Sb は 3 価と 5 価では存在するが、4 価の状態はとらない。このような現象は価数スキップ (valence-skipper) と呼ばれている。この理由が分かっておらず、物質科学における一つの謎となっている。価数スキップ元素の電荷が揺らぐときは電子が 2 個同時に動くことになるので、有効的に引力が働いていると見ることもできる。そのため、これらの価数スキップ元素を含む化合物では高い T_c が期待できる。

代表的な価数スキップ物質として、 BaBiO_3 について述べる。 BaBiO_3 は室温で単斜晶のペロブスカイト型構造を成しており、三次元的な構造を持つ酸化物で Bi イオンの形式価数は +4 価であり、伝導に寄与する電子は 6s 軌道である。バンド計算では金属的であるという結果が得られているが、実際には絶縁体であり、 Bi^{+3} と Bi^{+5} が交互に並んだ電荷密度波 (CDW) 状態であることが報告されている[48]。 BaBiO_3 の Ba サイトに K をドーピングしていくと、イオン半径の違いから結晶構造が $x \sim 0.10$ で斜方晶へ、 $x \sim 0.37$ で立方晶へと変化していく (Fig.1-20)。さらに、2 価の陽イオンを 1 価の陽イオンで置換しているためホールドーピングに相当しており、 $x > 0.25$ で CDW 状態から超伝導への相転移が 1988 年に L. F. Mattheiss らや R. J. Cava らによって報告された[49,50]。 $(\text{Ba},\text{K})\text{BiO}_3$ においては、等方的ギャップを持つ BCS 型超伝導体であり、電子-フォノン相互作用によるものであると考えられているにも関わらず、30 K 級という高い T_c を持つ物質として注目された。

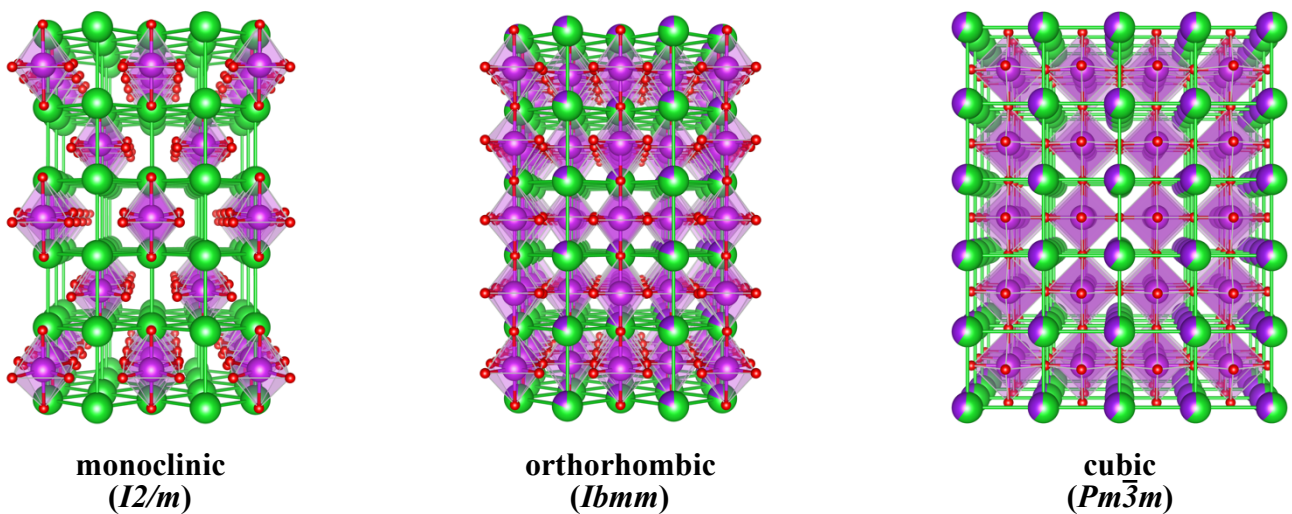


Fig.1-20 : $(\text{Ba},\text{K})\text{BiO}_3$ の結晶構造. K ドープ量の増加とともに、室温での結晶構造は単斜晶、斜方晶、立方晶と変化する。結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17]。

コバルト酸化物

以前より知られていた LiCoO_2 は CoO_6 八面体が c 軸方向に積層しており、層間に Li が配置した構造をしている。Co イオンの価数変化により Li イオンの脱離・挿入が可能であり、その性質を利用したリチウムイオンバッテリー正極材として研究されていた[51]。一方、層間のアルカリ金属を Li から Na に置き換えた Na_xCoO_2 は大きな熱起電力と低い電気抵抗を示していたため、熱電変換材としての高性能化に関する研究が行われていた[52]。その過程で、水和物化させた $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$, $y \sim 1.3$) において、4.6 K で超伝導転移することが 2003 年に Takada らによって発見された[53]。Fig.1-21 に結晶構造を示した。母物質 Na_xCoO_2 に対して H_2O 分子がインターカレートす

ることにより，結晶の c 軸長は 5.5\AA から 9.8\AA にまで大きく伸びている．この超伝導は，銅酸化物高温超伝導体の発見以来，初めての $3d$ 電子系酸化物超伝導体である．

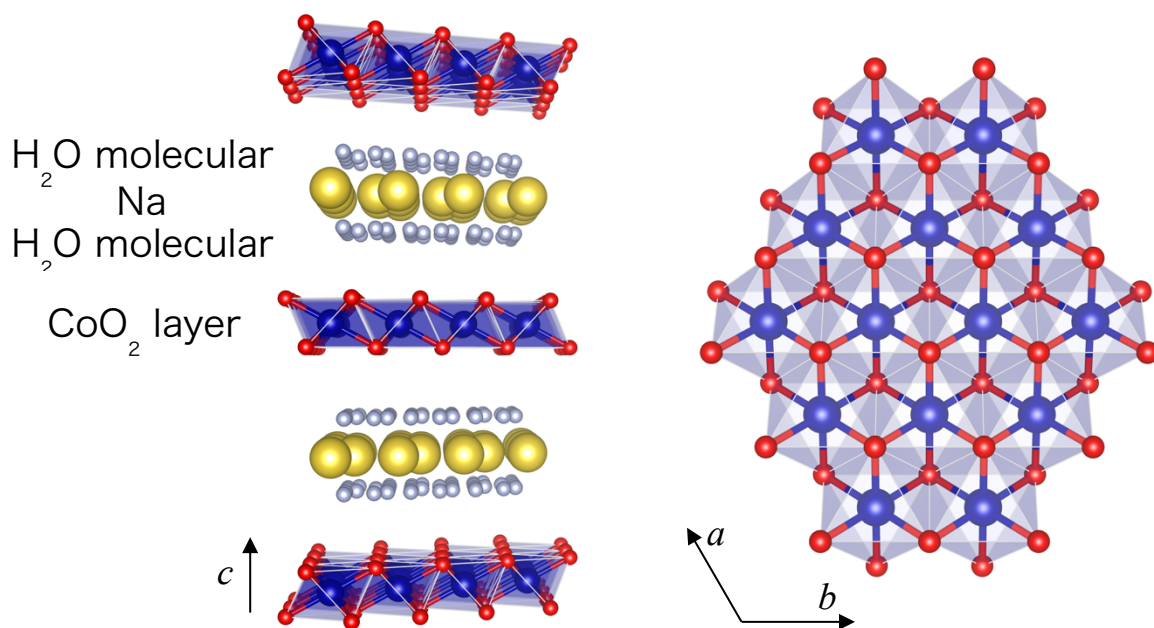


Fig.1-21 : $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造．結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

重い電子系 (f 電子系化合物)

ランタノイド元素やアクチノイド元素を含んだ f 電子系化合物の中には，局在性の強い f 電子が互いに強い斥力を感じながら動いて，あたかも電子が重くなったかのような振る舞いをする重い電子系と呼ばれる物質がある．重い電子系での伝導電子と局在 f 電子には，伝導電子を介して局在電子スピンの秩序化を起こす RKKY 相互作用や，伝導電子と局在電子が一重項状態 (Kondo singlet) を形成して磁気モーメントを遮蔽する Kondo 効果の 2 つの相互作用が存在して，これらが互いに競合している．どちらの相互作用が支配的になるかは物質によって異なるが，Doniach はこれらの相互作用のエネルギースケールに着目して相図を構築した[54]．Fig.1-22 は Doniach の相図と呼ばれる． T_K および T_{RKKY} はそれぞれの相互作用のエネルギーを温度に換算したものであり，どちらが支配的になるかで基底状態が変わる．実験技術が発展してくると，相互作用の大きさは外部圧力によって制御することができると判明した．磁性相が基底状態である物質において圧力を印加していくと磁性相が抑制されていき，磁性相が消失する量子臨界点において超伝導相が現れることがある．

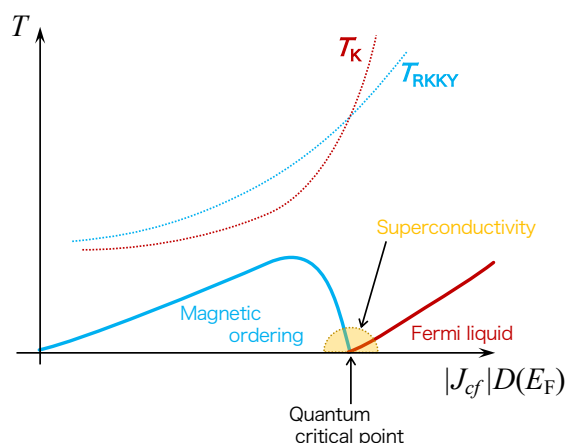


Fig.1-22 : Doniach の相図[54].

BCS 理論での超伝導発現機構は，伝導電子間に引力相互作用が働くことにある．それに従えば，電子間に強い斥力が働いている重い電子系で電子同士がペアを組んで超伝導が発現することは考えにくい．さらに，超伝導を阻害すると思われていた磁性相に隣接して超伝導相が現れている．Cooper 対の形成を媒介する機構として，磁気揺らぎ (磁気秩序の消失後に発現する強結合超伝導)，

価数揺らぎ（磁気秩序とは関係なく発現する超伝導）、四重極揺らぎ（局所的な四重極自由度が残存する系での強結合超伝導）、磁気秩序モーメントのゆらぎ（磁気秩序と共存する超伝導）のような可能性が挙げられている。電子対の形成を媒介するこのような揺らぎと多バンドの存在が多様な超伝導を出現させていると考えられる。

1-5. ビスマスカルコゲナイド系超伝導体

1-5-1. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$

Mizuguchi らは、 Bi-O-S の三元系化合物において $T_c \approx 5 \text{ K}$ で超伝導転移することを発見した[55]. Fig.1-23 にその(a)電気抵抗および(b)磁化率の温度依存性を示す. 電気抵抗は金属的な伝導を示し, 低温でゼロ抵抗が観測されている. 磁化率においても同様の温度付近からマイナスの磁化率が表れ始め, およそ 100%の超伝導体積分率が得られている. これらの実験事実より, この Bi-O-S 三元系化合物においてバルクの超伝導が実現していることが分かる.

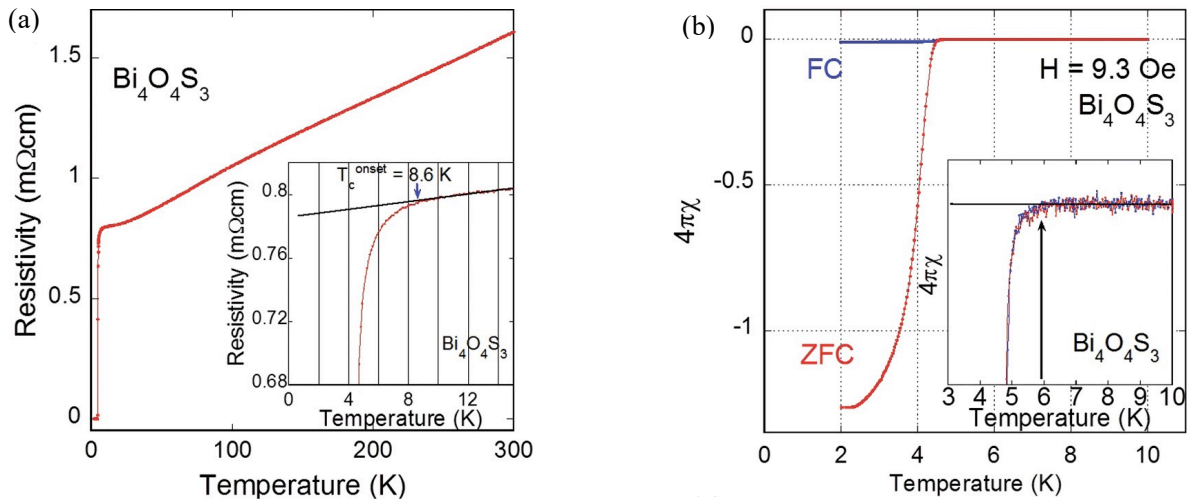


Fig.1-23 : $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の(a)電気抵抗率の温度依存性および(b)磁化率の温度依存性[55].

粉末 XRD パターンは, $a = 3.9592(1)\text{\AA}$, $c = 41.241(1)\text{\AA}$ の正方晶 (空間群 : $I4/mmm$) で指数付けされ, その後, 密度汎関数法による計算で O サイトの位置が決定され, 分子動力学法によるシミュレーションで構造安定性が検討された. 得られた構造モデルで Rietveld 解析を行なったところ, 信頼度因子 $R_{wp} = 14.41\%$ で収束している (Fig.1-24(a)). そのときの結晶構造のモデル図が Fig.1-24(b)である. 一見複雑な結晶構造に見えるが, Bi_2S_4 層, Bi_2O_2 層, SO_4 層が規則的に積層している層状構造であると解釈できる. この構造の組成は, $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SO}_4\text{Bi}_2\text{S}_4$, すなわち $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$ である. 今回の解析では SO_4 サイトがおよそ 50%欠損していると仮定して行われ, そのときの元素組成は $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ である. この相が超伝導を発現しているものと考えられている.

バンド計算によると, 母相である $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$ はバンドギャップを有する絶縁体になるが, SO_4 が 50%欠損した場合には金属化するという結果が得られている. Fig.1-25 に $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (50%の SO_4 サイト欠損を仮定した $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$) のバンド構造を示す. SO_4 サイトの欠損により生じた電子は BiS_2 層に供給され, 特に Bi-6p 軌道が伝導に寄与することが分かる. p 軌道は擬一次元的な性質を持つが, p_x 軌道および p_y 軌道が R 点近傍で混ざり合い, 二次元的な電子状態が実現している. この擬一次元性は Fermi 面に良好なネスティングを与え, ボゾンモードと相まってペアリング相互作用を増強させ, Fermi 準位における状態密度に作用して Cooper 対の生成を助ける働きをされると考えられている.

他の超伝導体と比較すると, この $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ は絶縁層 $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}$ と伝導層 BiS_2 とが交互に積層した層状構造をとるという点では銅酸化物系超伝導体や鉄系超伝導体と類似しているが, 超伝導発現に関係する電子状態は大きく異なる. 銅酸化物系超伝導体や鉄系超伝導体において, Fermi 準位と交差するバンドは局在性の $3d$ 軌道由来のバンドであるが, $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の場合は局在性の弱い $6p$ 軌道由来のバンドであり, そのバンドに電子がドーピングされたときに超伝導が発現する. この $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の報告により, BiS_2 層を有する “ BiS_2 系超伝導体” の幕開けとなった.

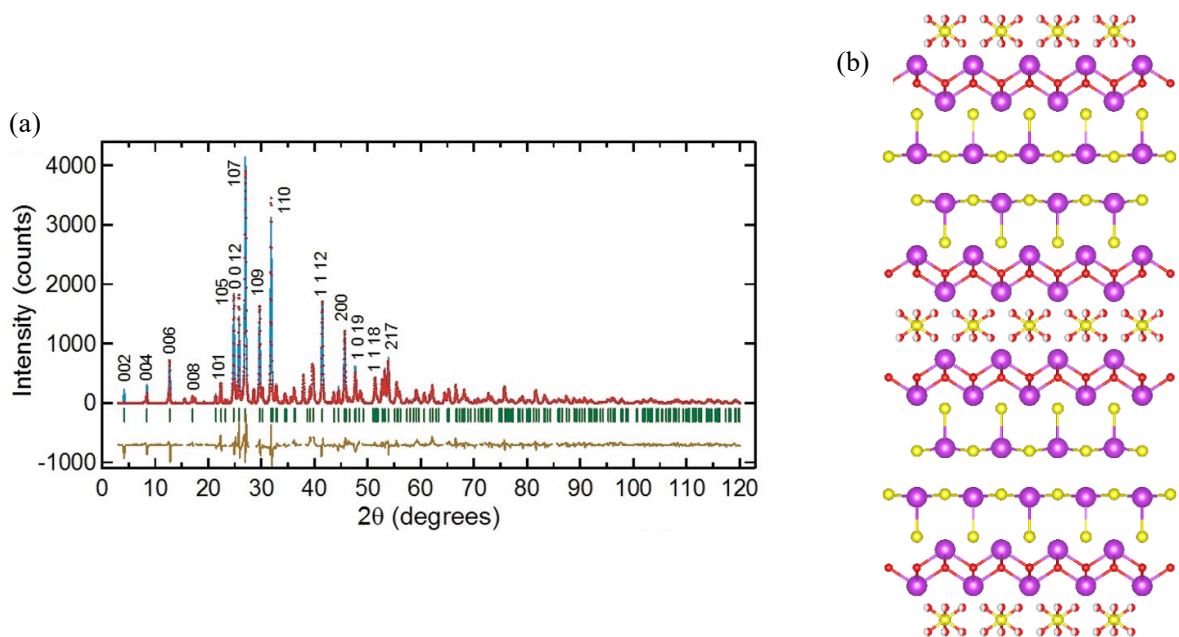


Fig.1-24 : $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の(a)粉末 XRD パターンおよび Rietveld 解析結果および(b)精密化に使用した結晶構造モデル[55]. (紫 : Bi 原子, 黄 : S 原子, 赤 : O 原子.) 結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成[17].

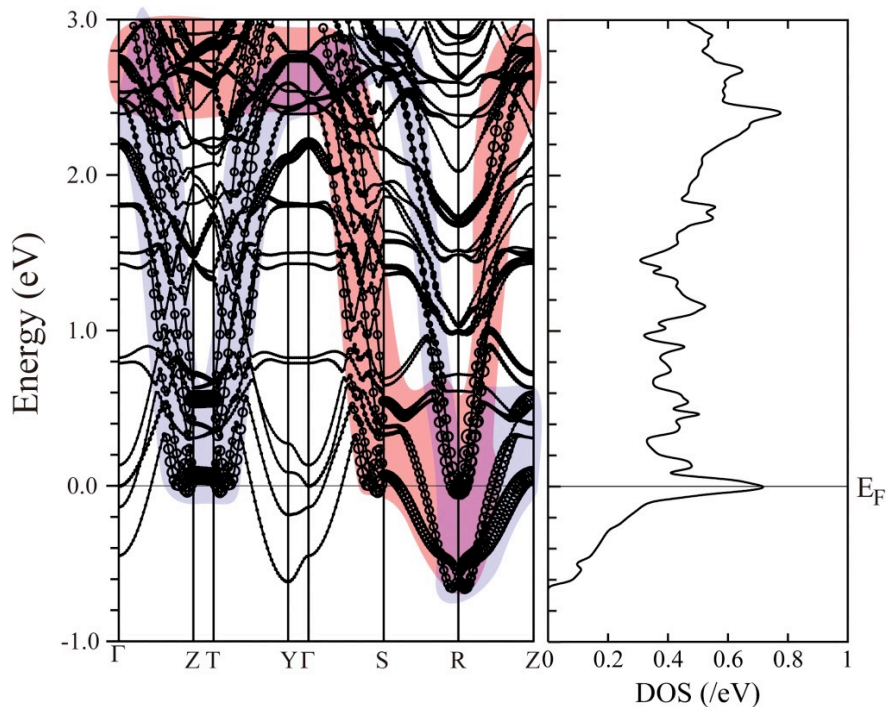


Fig.1-25 : $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ のバンド構造[55]. (左) : $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ のバンド構造. 青色と赤色はそれぞれ p_x 軌道と p_y 軌道によるバンドを表している. (右) : Bi-6p 軌道の状態密度.

層状構造を持つ超伝導体開発においては、新しい伝導層が発見されると絶縁層の組み換えによりさらなる T_c 向上の試みがなされてきた。BiS₂ 系超伝導体においても、絶縁層を組み替えた化合物が合成可能か、超伝導を示すのかについて興味が集まったことは言うまでもない。Mizuguchi らは Bi₄O₄S₃ の発見後、LaOBiS₂ という化合物に着目した。LaOBiS₂ は、1996 年に Tanryverdiev らによって合成、結晶構造決定および物性測定がなされ、半導体的伝導であることが報告されている [56]。LaOBiS₂ の結晶構造は、La₂O₂ 層と BiS₂ 層が交互に積層した層状構造であり (Fig.1-26)、伝導特性を含めて Bi₆O₈S₅ と類似している。さらに、La₂O₂ 層は鉄系超伝導体 LaFeAsO と非常に類似しており、Mizuguchi らは鉄系超伝導体と同様の手法で、LaOBiS₂ の O サイトへの F 置換による電子ドーピングを試みた [57]。その結果、F 置換量が 50% までの範囲においては、母相の基本構造を保ったまま、F 置換量を増やすにしたがい格子定数の c 軸長が連続的に減少する傾向が得られた。これは F のイオン半径 (1.36Å) が O²⁻ のイオン半径 (1.40Å) よりも小さいためであり、元素置換が成功した証拠である。F 置換量が 50% を超えると格子定数の変化がほぼ無くなることから、La(O,F)BiS₂ の O/F サイトの固溶限界が 50% 近傍に存在することが示唆される。

Fig.1-26 は母相 LaOBiS₂ と F50% ドープの LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ の電気抵抗の温度依存性である [57]。先行報告の通り、ノンドープである母相の電気抵抗は半導体的伝導を示し、低温で電気抵抗は発散する挙動を見せている。一方で F をドーピングしていくと、電気抵抗率の値は大きく減少していき、F ドープ量 40%~50% の試料で超伝導転移が観測された。

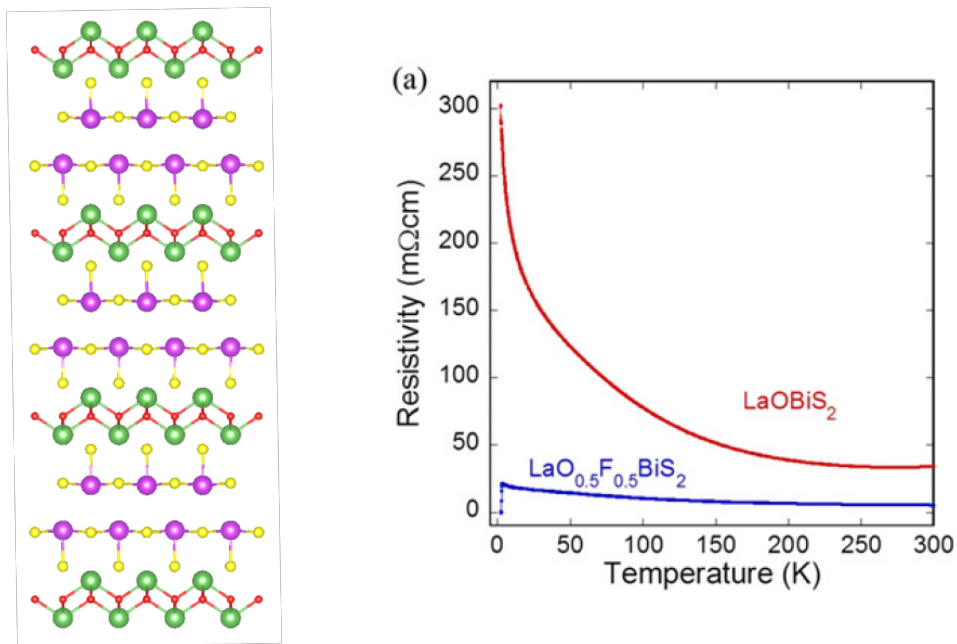


Fig.1-26 : (a)LaOBiS₂ の結晶構造モデル。結晶構造描画ソフト VESTA(Ver. 3.4.3)で作成 [17]。 (b)LaOBiS₂ および LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ の電気抵抗率の温度依存性 [58]。

超伝導転移が観測された $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の磁化率が Fig.1-27(a)である。固相反応法で合成された $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ はゼロ抵抗こそ見られているものの超伝導体積分率 (Shielding Volume Fraction) は 13%程度であり、フィラメンタリーな超伝導状態であった。超伝導特性を向上させるために、Mizuguchiらは固相反応法で合成した試料を高圧力でポストアニールすることを試みた[57]。Fドープによって $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ の結晶格子体積は小さくなる傾向が見られたため、結晶格子を人工的に押し縮めることができれば、さらなる高 F ドープの試料が合成できるのではないかと考えたのである。高圧力環境下であれば物質の結晶格子を縮める効果があり、その状態でアニール処理することで縮んだ結晶格子を安定化させ、取り出せることが期待できる。高圧合成装置を用いて高圧力下アニール処理した試料の磁化率が Fig.1-27(b)、電気抵抗が Fig.1-27(c)である。 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は、高圧力下アニール処理により T_c が飛躍的に上昇しただけでなく、超伝導体積分率もほぼ 100%にまで上昇した。電気抵抗と磁化率の結果を相図にまとめたものが Fig.1-27(d)である。 $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ のすべての F 濃度において、高圧力下アニール処理により、超伝導特性 (T_c および超伝導体積分率) が明らかに向上している。

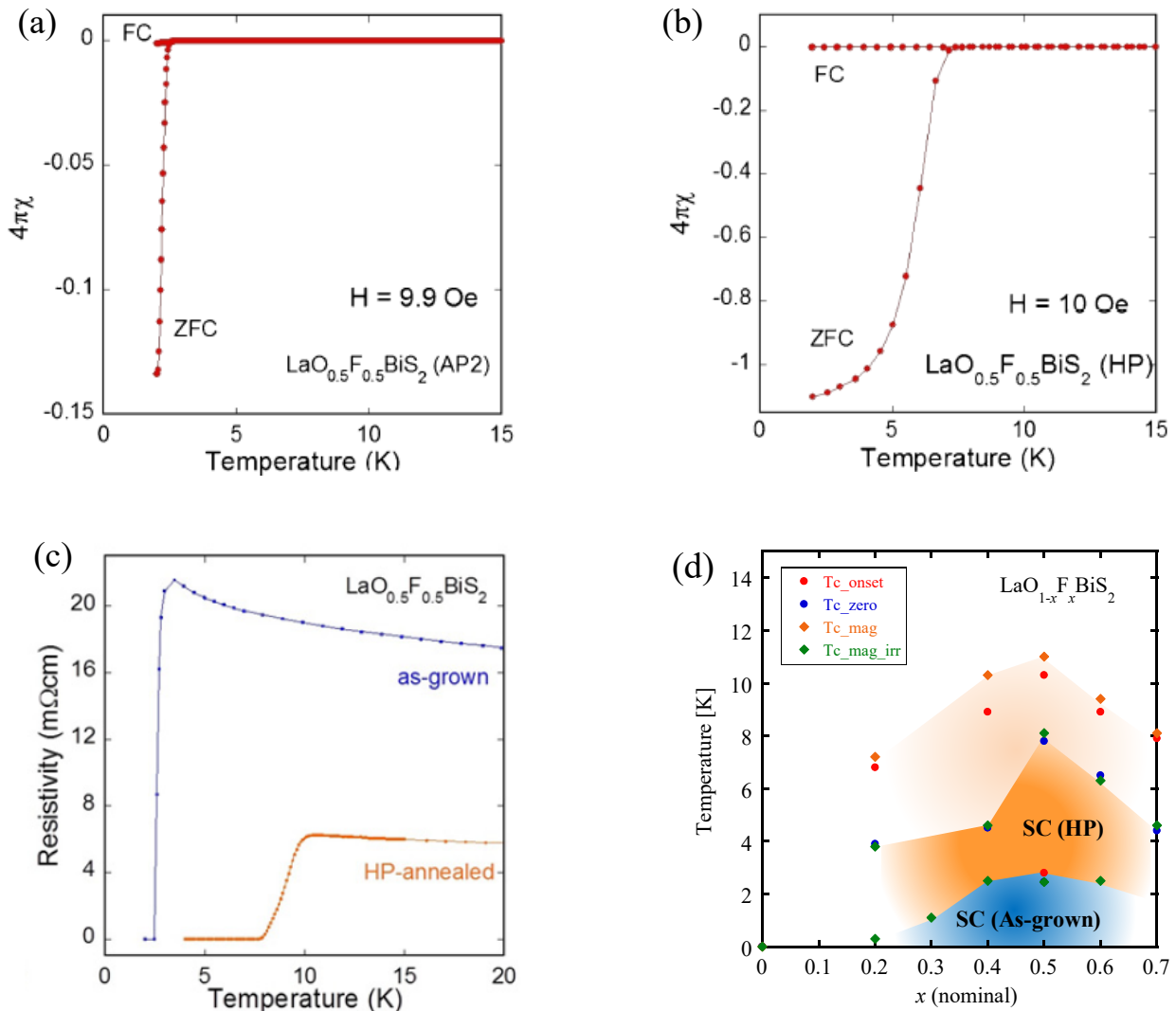


Fig.1-27 : $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の高圧力下アニール前後での比較[57]. (a)真空封管法で合成した試料(As-grown)の磁化率. (b)As-grownを2 GPa, 600°C, 1 hourの条件でアニール処理した試料(HP-Annealed)の磁化率. (c)As-grownおよびHP-Annealedの電気抵抗率. (d) $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ の超伝導相図.

次に $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ のバンド計算について述べる[59]. 母相 LaOBiS_2 はバンドギャップがあいている (Fig.1-28(a)) が, F 置換をすることで金属化している (Fig.1-28(b)). また, T_c が最高になる $x \sim 0.5$ の E_F は $\text{Bi-}6p$ 軌道の状態密度のピーク近傍に位置している. ここで $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$ のバンド計算と比較すると, BiS_2 層 (2つの $\text{Bi-}6p$ 軌道) が伝導に寄与し, 母相への電子ドーピングにより金属化, 超伝導化するという共通の性質に気がつく. また, $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ のバンド構造は F 濃度のみでなく, 局所的な原子座標の変化に極めて敏感であるという理論研究もある[59]. 具体的には, 絶縁層の La イオンと BiS_2 層の S イオンとの距離 ($l_{\text{La-S}}$) を変化させると, それにともなって Fermi 準位近傍のバンド構造も変化している (Fig.1-28(c-f)). BiS_2 系超伝導はキャリア濃度だけでなく, 局所的な結晶構造にも強く依存する性質があると言える.

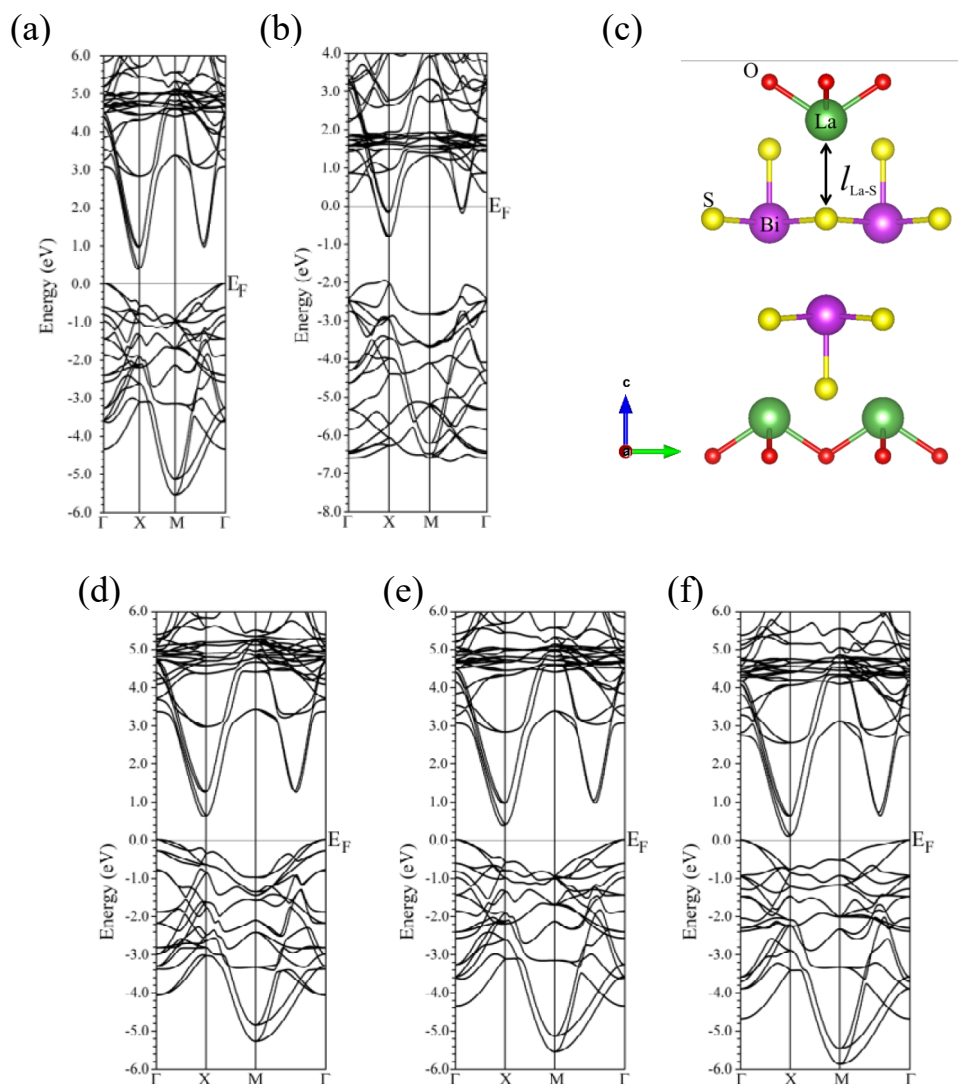


Fig.1-28 : $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ のバンド計算結果[59]. (a)母相 LaOBiS_2 のバンド構造. (b) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ のバンド構造. (c) 絶縁層の La イオンと BiS_2 層の S イオンとの距離 ($l_{\text{La-S}}$) の定義. (d~f) LaOBiS_2 の結晶構造において, $l_{\text{La-S}}$ = (d) 4.11 Å, (e) 3.92 Å, (f) 3.83 Å としたときのバンド構造.

ここまでの理論・実験それぞれの議論から、 BiS_2 系超伝導の特性向上には“圧力”というパラメータが重要であるという結論に達する。圧力効果は、超伝導特性と結晶構造との相関を検討する上で有効な手段である。 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および高圧力下アニール処理後 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の高圧力下電気抵抗の温度依存性を Fig.1-29 に示す[60]。 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ は高圧力下においても金属的な伝導を示し、加圧とともに T_c は低下する。一方、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は加圧に従い電気抵抗率は減少するが、半導体的挙動のままである。 T_c については加圧とともに上昇し、1 GPa ほどで最高値となり $T_c^{\text{onset}} \sim 10.5$ K となる。さらに加圧していくと、金属的な温度依存性に近づくが T_c は低下に転ずる。この結果から、 BiS_2 系超伝導体の T_c は半導体的伝導を示す領域で最適化されると考えられる。これはすなわち、この系の超伝導機構が電荷を局在化させる作用と相関している可能性があり、例えば電荷密度波 (CDW) 状態近傍での超伝導発現機構を理論計算から論じた報告もある [61]。

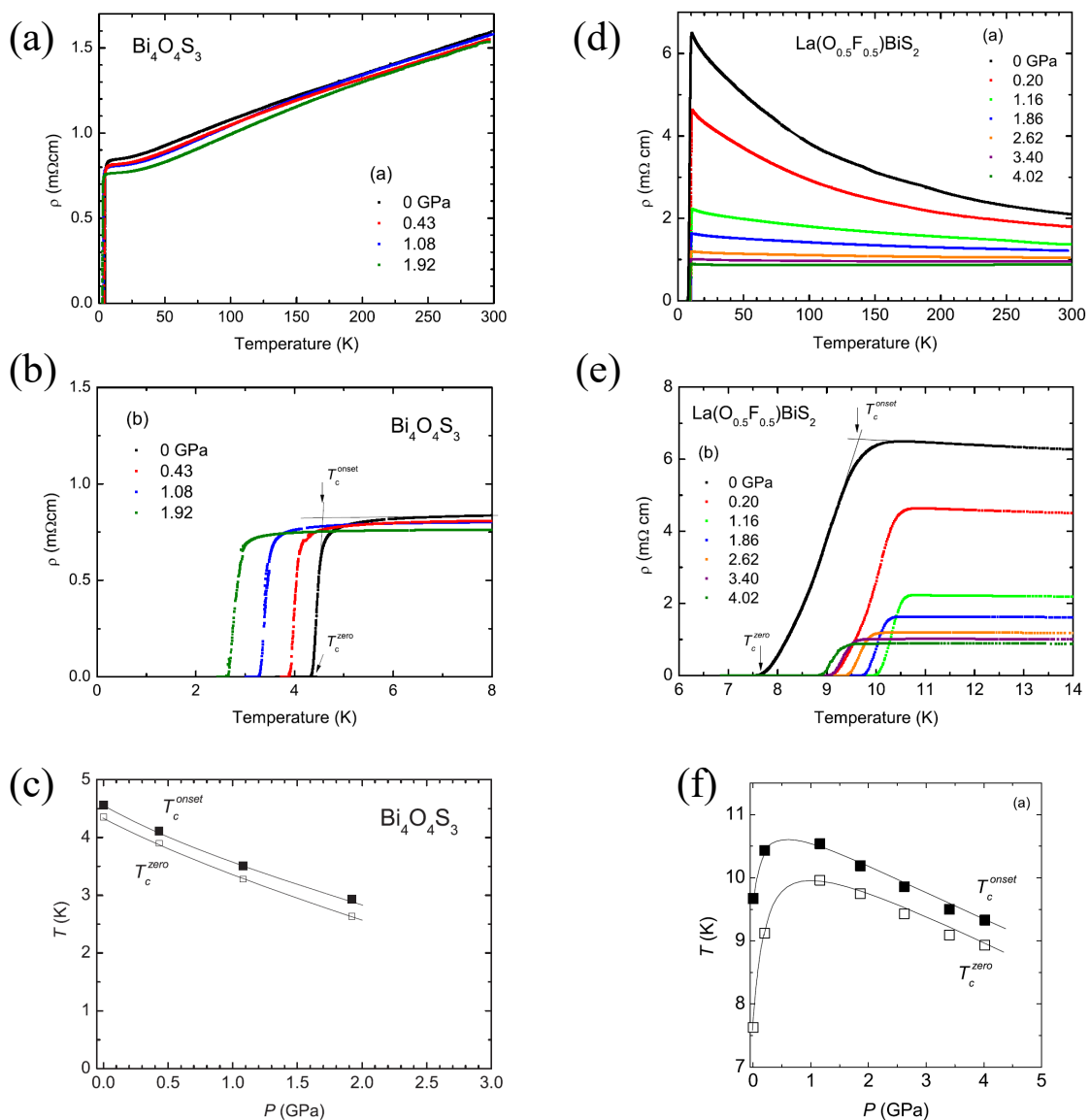


Fig.1-29 : $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の圧力による特性変化[60]. (a) $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の高圧力下電気抵抗率. (b) (a)の超伝導転移温度付近の拡大. (c) $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ の T_c -圧力相図. (d) 高圧力下アニール処理後 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の高圧力下電気抵抗率. (e) (d)の超伝導転移温度付近の拡大. (f) 高圧力下アニール処理後 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の T_c -圧力相図.

1-5-2. その後の BiS₂系超伝導体開発

現在までに報告のある BiS₂層を伝導層に持つ超伝導体を Table 1-30 にまとめた. 前節で紹介した La(O,F)BiS₂は, その後の新規 BiS₂系超伝導体探索の指針となっている. まずは LaOBiS₂の La サイトの組み換えが検討された. 希土類イオンは原子番号が大きくなるにつれてイオン半径が小さくなる傾向 (ランタノイド収縮) を示す. La よりもイオン半径の小さい希土類イオン, 例えば Nd で La サイトを全置換した場合, 結晶格子は必然的にイオン半径の差分だけ縮む. これは LaOBiS₂ に外部圧力を加えるのと同じような効果を生むと考えられ, このようなイオン半径の異なるイオンを置換することで結晶格子を伸縮させる効果を化学圧力と呼ぶ. 実際, Demura らにより Nd(O,F)BiS₂ が合成され, 固相反応法のみでバルクな超伝導の発現が確認されており, 化学圧力が超伝導特性に有効的に作用していることが示された[62]. この化合物群の中で Ce(O,F)BiS₂ は特筆すべき振る舞いを見せるが, 詳細は次節で述べる.

Table 1-30 : これまでに報告されている代表的な BiS₂系超伝導体.

Family	Compounds	Blocking layer	Reference	Crystal structure
Bi ₄ O ₄ SO ₄ Bi ₂ S ₄	Bi ₄ O ₄ S ₃	Bi ₄ O ₄ (SO ₄) _{0.5}	[55]	Fig.1-31(a)
	Bi ₃ O ₂ S ₃	Bi ₄ O ₄ S ₂	[63]	
LaOBiS ₂	<i>Ln</i> (O,F)BiS ₂ (<i>Ln</i> = La,Ce,Pr,Nd,Sm,Yb)	<i>Ln</i> (O,F)	[57,62]	Fig.1-31(b)
	(La, <i>M</i>)OBiS ₂ (<i>M</i> = Ti,Zr,Hf,Th)	(La, <i>M</i>)O	[64]	
SrFBiS ₂	Bi(O,F)BiS ₂	Bi(O,F)	[65]	Fig.1-31(c)
	(<i>AE</i> ,La)FBiS ₂ (<i>AE</i> = Sr, Ca)	(<i>AE</i> ,La)F	[66]	
Eu ₃ F ₄ Bi ₂ S ₄	EuFBiS ₂	EuF	[67]	Fig.1-31(d)
	Eu ₃ F ₄ Bi ₂ S ₄	Eu ₃ F ₄	[68]	

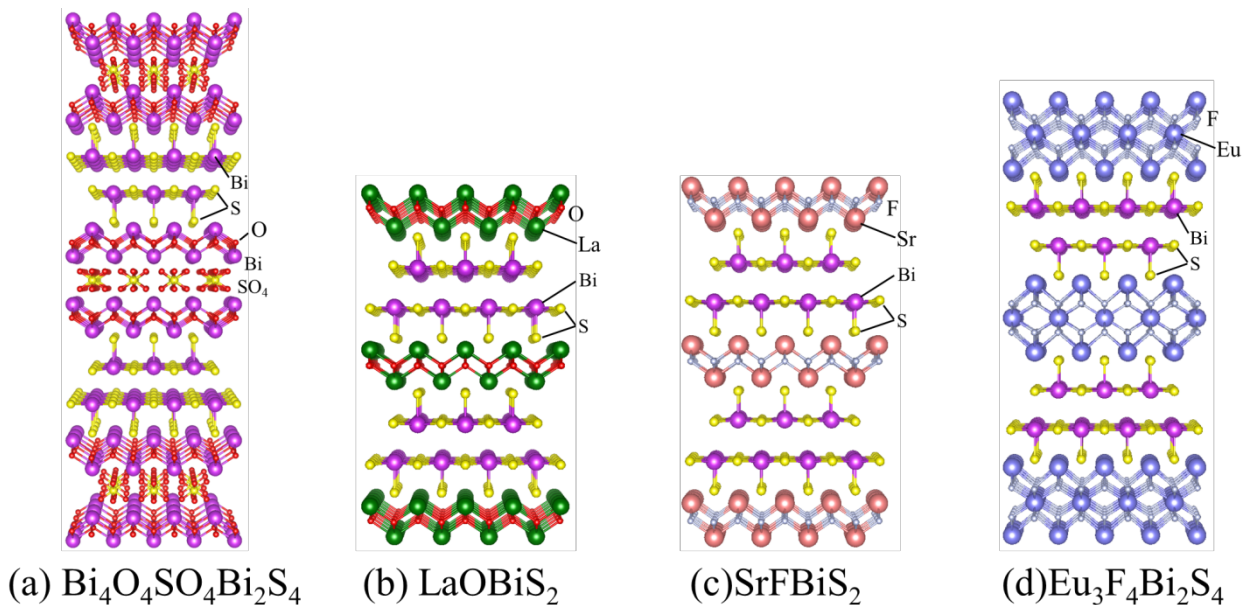


Fig.1-31 : これまでに報告された BiS₂系超伝導体の結晶構造のモデル図. (a)Bi₄O₄SO₄Bi₂S₄. (b)LaOBiS₂. (c)SrFBiS₂. (d)Eu₃F₄Bi₂S₄. 結晶構造描画ソフト VESTA(Version 3.4.3)で作成[17].

さらに絶縁層の組み換えを進展させて、 SrFBiS_2 という物質が登場する。この物質は LaOBiS_2 と同じく、そのままではバンド絶縁体であり超伝導を示さないため、キャリアドーブが必要である。 LaOBiS_2 の場合には O^{2-} を F^- で置換させたが、 SrFBiS_2 の場合は Sr^{2+} に 3 価の陽イオンである La^{3+} を置換させることで電子キャリアがドーブされ超伝導が発現した[66]。絶縁層の陰イオンだけでなく陽イオンを置換させることでもキャリアドーブが可能であることが判明し、Yazici らは LaOBiS_2 の La サイトを 4 価の陽イオン (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+}) や 2 価の陽イオン (Sr^{2+}) の置換を試みた。その結果、電子キャリアドーブに相当する 4 価の陽イオンを置換した系は超伝導化に成功したが、ホールキャリアドーブに相当する 2 価の陽イオンを置換した系では超伝導は現れなかった[64]。したがって、 LaOBiS_2 タイプの化合物においては、種々の手法で絶縁層に電子キャリアを誘起させれば超伝導化するという性質が見えてくる。

これらの化合物はすべて La 系と同じく外部圧力印加による T_c の急激な上昇が見られる。Fig.1-32 に代表的な $\text{LnO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の T_c の圧力依存性のデータをまとめた[69]。 T_c が上昇する圧力値は物質により異なるものの、すべての物質で外部圧力による T_c の不連続な上昇が確認されている。Tomita らは、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と放射光 X 線を用いて $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の高圧力下粉末 X 線回折測定を行い、 T_c 急上昇と結晶構造の関係性について議論している[70]。測定の結果、圧力値 0.85 GPa 付近から XRD パターンの一部の回折ピークがピーク分離を起こしていることが確認され、1.5 GPa まで加圧すると、全く別の結晶へと構造相転移していることが判明した。構造解析の結果、正方晶 (空間群: $P4/nmm$) から単斜晶 ($P2_1/m$) への構造相転移であると結論付けられた。具体的には、 a 軸方向に伸びている 2 枚の BiS_2 層の間で積層ずれを起こし、単位胞体積が小さくなるように結晶が変形したと解釈できる (Fig.1-33(a)(b))。2 つの層間の Bi-Bi 距離に着目すると、外部圧力印加と構造相転移によって 4.4 Å (常圧下) から 3.5 Å (6.5 GPa) にまで減少し、さらなる加圧で単調減少傾向を示す。それにともなって Bi-Bi 結合が形成され、Bi の配位が 7 になることが示唆される。鉄ヒ素系超伝導体において As-Fe-As の結合角によって T_c が変化したように、 BiS_2 系においても伝導層の結合状態が T_c に関係している可能性がある。

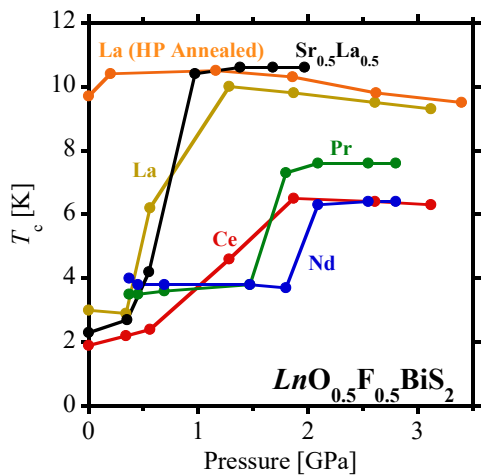


Fig.1-32 : $\text{LnO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の T_c の圧力依存性 [69].

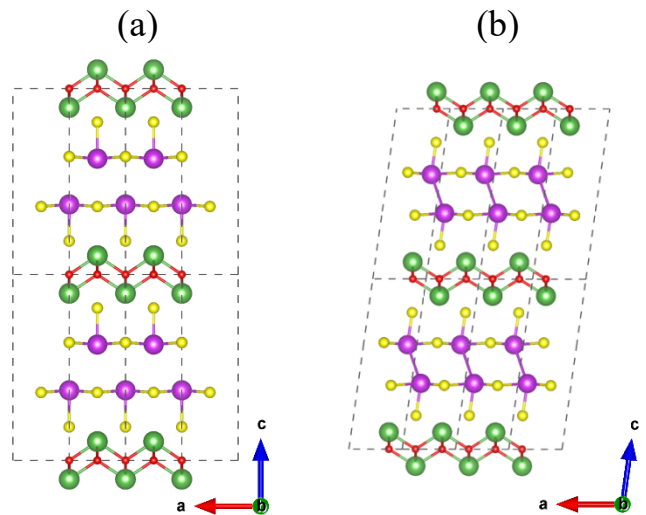


Fig.1-33 : $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の結晶構造[70]. (a) 常圧相(正方晶). (b) 高圧相(単斜晶). 結晶構造描画ソフト VESTA(Version 3.4.3)で作成[17].

ここまで絶縁層の組み換えや元素置換について論じてきたが、伝導層の組み換えについてはどうだろうか。超伝導発現の根幹をなす部分である伝導層の組み換えが出来れば、より高い T_c をもつ物質の設計への手掛かりが得られる可能性がある。実際、 BiS_2 層の S サイトを Se で 100%置換させた $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ [71], Se を 50%置換させた $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSSe}$ [72]の 2 つの試料が合成され、それぞれ $T_c^{\text{mag}} \sim 2.6$ K, 3.7 K で超伝導転移することが報告された。驚くべきことに、伝導層の元素置換に成功して超伝導が発現しただけでなく、同族元素で置換させたにも関わらず T_c が変化する可能性が示唆されたのである。この頃から、 BiS_2 系だけでなく BiSe_2 系の研究も活発になり、これら 2 つの物質を包括して BiCh_2 (ビスマスカルコゲナイド) 系超伝導体と呼ばれるようになった。後に Hiroi らにより Se 置換量を連続的に変化させた $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ が合成され、超伝導転移温度 T_c と Se 置換量 x の関係について相図が作られた[73] (Fig.1-34)。この相図は、伝導層内においても化学圧力効果により超伝導特性が制御できることを示唆している。

一方、Tanaka らは CsCl を使用した flux 法により $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiSe}_2$ および $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiSSe}$ の単結晶を合成し、結晶構造と超伝導特性の関係性について議論を行っている。単結晶 $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiSe}_2$ の結晶構造においては、イオン半径の差分だけ結合長が伸びている点以外は $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ とほぼ同じであった[74]。S と Se を固溶させた単結晶 $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiSSe}$ については $T_c^{\text{onset}} \sim 4.2$ K, $T_c^{\text{zero}} \sim 3.7$ K であり、end member である $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ や $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiSe}_2$ よりも高い T_c を示した[75]。構造解析の結果によると、この系においてカルコゲンサイトを固溶させる場合、元素種とサイトに選択性があることが見出された[76]。Fig.1-35 に示すように、S サイトを Se で置換していく場合、 BiCh_5 ピラミッドの面内サイト (Ch1 サイト) に Se が優先的に置換され、頂点サイト (Ch2 サイト) には Se が入りにくい (S が優先的に占有する) という規則性があり、このサイト選択性が Fermi 準位での状態密度を高めているのではないかと考えられている。

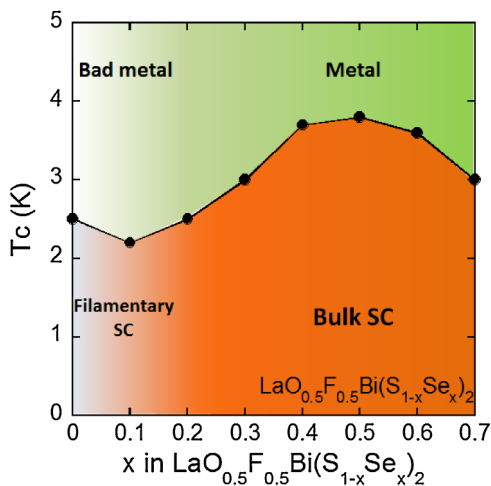


Fig.1-34 : $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の超伝導相図[72].

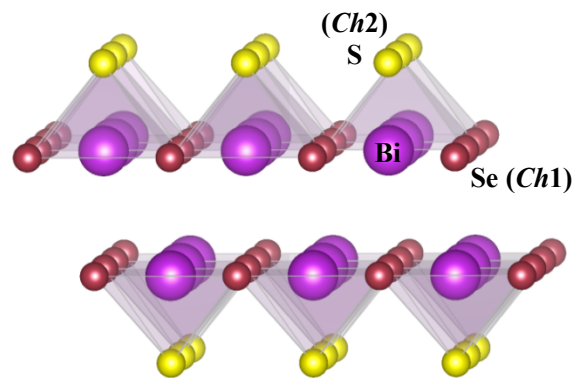


Fig.1-35 : $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiSSe}$ のカルコゲンサイトにおけるサイト選択性のモデル図[76]。結晶構造描画ソフト VESTA(Version 3.4.3)で作成[17].

ここまで $Ln(O,F)BiCh_2$ 系について述べてきたが、ここで絶縁層と伝導層の組み合わせによって超伝導特性が変化している点に注目しよう。一般的に、イオン性化合物において等価数元素置換を行う場合、置換の前後で変化するのはイオン半径のみであり、それにともなって結晶格子の伸縮が生じる。参考値として、 $BiCh_2$ 系超伝導体で用いられる元素の 6 配位時のイオン半径を Table 1-36 に示した。特に層状超伝導体は、局所的な結晶構造の変化が超伝導特性と密接に関係していることが多い [77]。 $BiCh_2$ 系において、超伝導発現には電子キャリア濃度だけでなく、結晶構造が超伝導特性に大きく影響していることが外部圧力や化学圧力に関する研究により分かっている。結晶構造と超伝導特性について系統的に理解することが出来れば、超伝導機構の理解や新規物質の設計を進める上で重要な手掛かりになると思われる。

Table 1-36 : 6 配位の場合のイオン半径 [78].

Cation	Ionic radius [Å]	Anion	Ionic radii [Å]
Sr^{2+}	1.18	F^-	1.33
Eu^{2+}	1.17	O^{2-}	1.40
Bi^{3+}	1.03	S^{2-}	1.84
La^{3+}	1.03	Se^{2-}	1.98
Ce^{3+}	1.01		
Pr^{3+}	0.99		
Nd^{3+}	0.98		
Sm^{3+}	0.96		
Eu^{3+}	0.95		
Yb^{3+}	0.89		

Mizuguchi らははまず、等価数元素置換系である $(Ce_{1-x}Nd_x)O_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ と $LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(S_{1-y}Se_y)_2$ を取り上げて、結晶構造パラメータと超伝導特性を比較したものの、明確な相関を見出すことはできなかった。そこで彼らは、面内化学圧力 (In-Plane Chemical Pressure) という概念を導入して $LaO_{0.5}F_{0.5}BiCh_2$ 系超伝導体の超伝導特性の変化を説明した (Fig.1-37(a)) [79]。例えば、 $(Ce_{1-x}Nd_x)O_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ において Nd 置換量を増やしていくと絶縁層の体積が収縮し、それに牽引されて BiS_2 層にも ab 平面内において縮む方向にストレスがかかり、 BiS_2 層の平面部分が圧縮される。一方、 $LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(S_{1-y}Se_y)_2$ では Se 置換量を増やしていくと $BiCh_2$ 層の体積が ab 平面方向に膨張しようとするが、絶縁層 $La(O,F)$ の存在によって膨張が阻害され、 $BiCh_2$ 層内の密度が増大して ab 平面方向に圧縮されたような効果が生まれる。どちらの物質でも、元素置換によって $BiCh_2$ 層に対して ab 平面内 (in-plane) で圧縮される力 (chemical pressure) が生じていることから、この作用を面内化学圧力と呼び、定量的には次の式によって定義および評価している。

$$\langle \text{In-Plane Chemical Pressure} \rangle = \frac{R_{Bi} - R_{Ch1}}{Bi \sim Ch1 (\text{In-Plain})}$$

R_{Bi}	: Bi イオンの半径
R_{Ch1}	: $Ch1$ イオンの半径
$Bi \sim Ch1$: Bi と $Ch1$ の結合長

R_{Bi} は $LaO_{0.54}F_{0.46}BiS_2$ の単結晶構造解析結果 [80] から、6 つの $Bi-S$ 結合長の平均値 ; 1.0419 Å という値を採用している。すなわち、 $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ 構造の面内化学圧力を 1 として求められたもので、面内化学圧力が大きいほど、 $BiCh_2$ 面にストレスがかかっていることを意味する。この式で算出した $(Ce_{1-x}Nd_x)O_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ および $LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(S_{1-y}Se_y)_2$ の面内化学圧力を Fig.1-37(b) に示す。いずれの物質においても、面内化学圧力がある閾値 (~ 1.011) を超えたところでバルクの超伝導が誘起されていることが分かる。 $LnO_{0.5}F_{0.5}BiCh_2$ 系のバルク超伝導の出現は、面内化学圧力というパラメータによって説明できることを示唆しており、面内化学圧力の向上によって $Bi-6p$ と $Ch-p$ との軌道の重なりが増強し、金属的伝導やバルク超伝導が誘起されることが予想される。

Fig.1-37(c) にこれまで報告された置換系物質について見積もった面内化学圧力と T_c の関係がまとめられている。全ての $LnO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ 系のデータ点は 1 つの曲線上に位置しており、 T_c は面内化学圧力の大きさに依存することを示唆している。

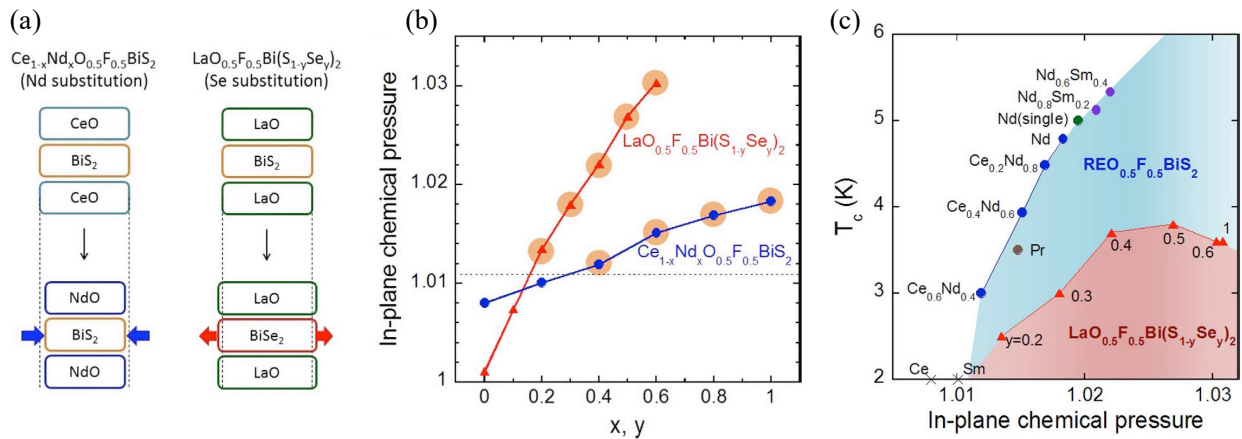


Fig. 1-37 : BiS₂系超伝導体の面内化学圧力効果[79] . (a)面内化学圧力効果の作用概念図.
 (b) $LnO_{0.5}F_{0.5}BiCh_2$ 系での元素置換量と面内化学圧力の関係[79]. 図中の破線は面内化学圧力値 1.011 を表しており、オレンジの円はバルクな超伝導を示す試料を意味する. (c)元素置換を行った種々の BiCh₂系超伝導体の T_c と面内化学圧力の関係[79].

1-5-3. Ce(O,F)BiS₂

実は1976年に $LnOBiS_2$ ($Ln = La, Ce, Pr$) は既に合成されていた[81]. $La(O,F)BiS_2$ の報告からほどなくして, $CeOBiS_2$ についてもOサイトにF置換させた $Ce(O,F)BiS_2$ が合成され, F置換によって超伝導が発現するとともに磁化率に強磁性的な挙動が見られたことが報告された[82]. Demuraらは, F置換量を系統的に変化させた $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)を合成し, 高圧力下アニール処理前後での磁気転移および超伝導特性について議論している[82]¹. $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ (As-grown)の電気抵抗率および磁化率の温度依存性をFig.1-38に示す. As-grown試料については超伝導転移が $x = 0.45$ から見られ, $x = 0.6$ で最大 T_c を迎える. $x \geq 0.7$ では合成段階での不純物(Bi_2S_3)混入のため電気抵抗率が大きくなるとともに, T_c が減少に転じている. T_c の挙動と磁化率を対比させてみると, T_c が現れる $x = 0.45$ において4.5 K付近で磁化率の立ち上がりが現れはじめ, その後超伝導転移による磁化率の減少が見られている. F濃度を増やしていくと磁化率の立ち上がりが大きくなり, $x = 0.6$ になると4.5 Kとは別に7.5 K付近でも磁化率の立ち上がりが現れ, 二段転移のような磁化率の振る舞いを見せた後に超伝導転移が起こっている. $x \geq 0.7$ では, 7.5 K付近での強い磁化率の立ち上がりのみが顕著に見られている.

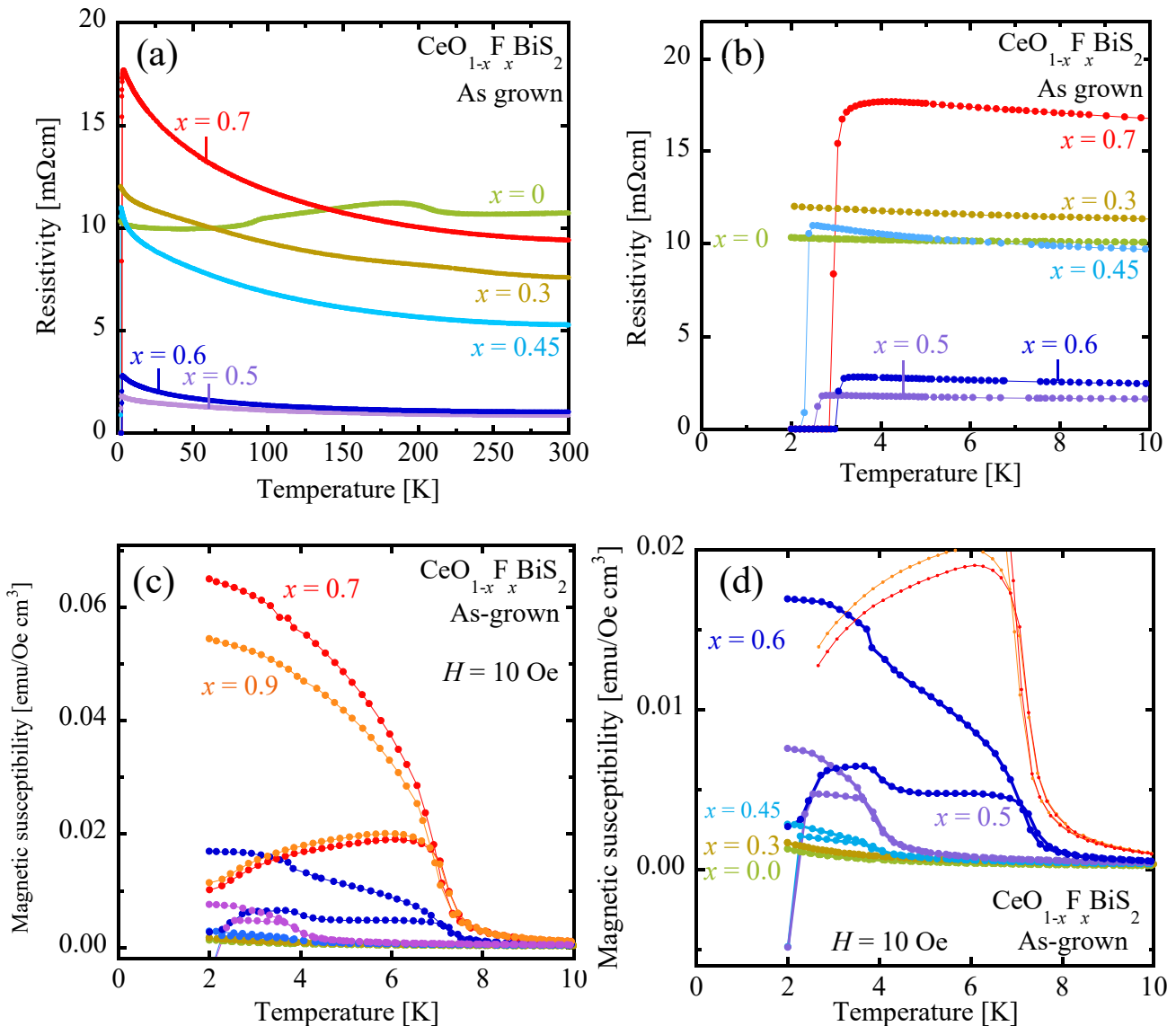


Fig.1-38 : (a)(b) $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ (As-grown)の電気抵抗率の温度依存性およびその低温拡大図[82]. (c)(d) $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ (As-grown)の磁化率の温度依存性および低磁化領域拡大図[82].

¹ 文献[82]でのF量xは合成時の仕込み量であり, 元素分析により決定されたF量ではない.

さらに Demura らは、これらの試料を 3 GPa, 600°C の条件で 1 時間アニール処理を行ない、同様の測定を行っている (Fig.1-39) [82]. $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ と同様に、 $\text{Ce}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ においてもすべての F 濃度において高圧力下アニール処理により T_c は上昇している. 電気抵抗率について As-grown と比較すると、As-grown では $x=0.6$ で T_c 最大を迎えていたのに対し、高圧力下アニール処理後は $x=0.7$ で T_c 最大となっている. 磁化率については、特に $x \geq 0.7$ において大きな負の磁化率が観測されており、バルクな超伝導が実現していることが分かる. また、磁場中冷却 (FC) 過程の磁化率に注目すると、As-grown よりも大きな磁化率を示しており、低温で飽和しているような挙動が見られている. これらの実験結果は、F 置換によるキャリアドープや圧力効果によって、超伝導特性を向上させるとともに磁気特性にも影響していることを示唆している.

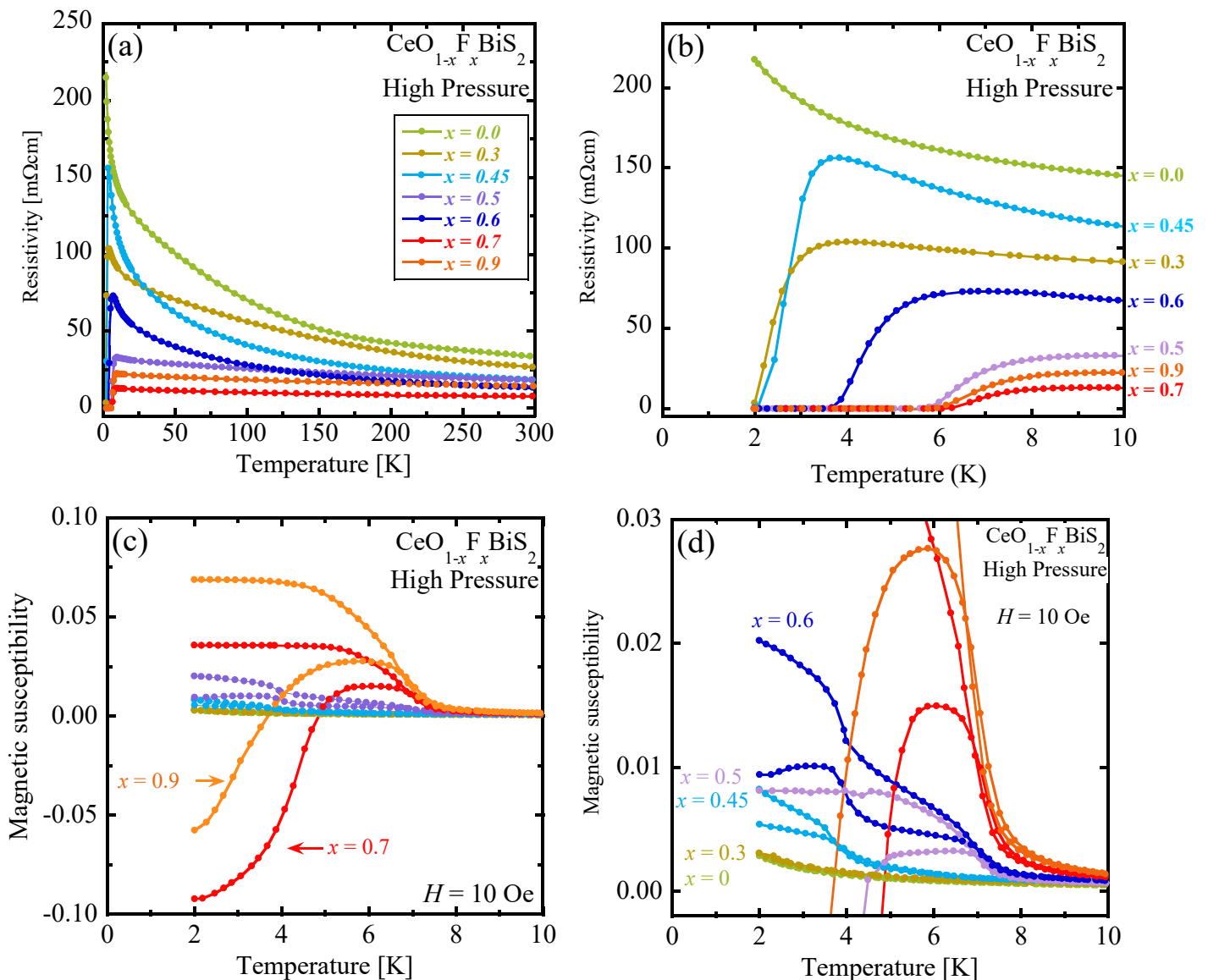


Fig.1-39 : (a)(b) $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ (High Pressure Annealing)の電気抵抗率の温度依存性およびその低温部分拡大図[82]. (c)(d) $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ (High Pressure Annealing)の磁化率の温度依存性および低温磁化領域拡大図[82].

その後、 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における F ドープによる Ce 価数状態や局所構造への効果を調べるため、Sugimoto らにより Ce- L_3 端 X線吸収分光測定 (XAS) が行なわれた[83]. 測定されたスペクトルが Fig.1-40(a)(b), Ce の価数割合をまとめたのが Fig.1-40(c) である. ノンドープである CeOBiS_2 の XAS スペクトルでは, Ce^{3+} ($4f^1$) および Ce^{4+} ($4f^0$) の 2 つのピークが表れており, 混合原子価状態にあることが判明した. F ドープ量を増やしていくと Ce^{4+} のピークは小さくなり, 超伝導および磁気秩序を示す $x > 0.4$ で完全に消滅した. 連続帯共鳴のピーク位置は F ドープ量に依存しており, F ドープによって Ce-Bi 結合長が長くなっていることを示している. CeOBiS_2 は S を介した Ce-Bi 結合による $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ の価数変動を有しており, その結合により BiS_2 層の超伝導が抑制されている (Fig.1-40(d-e)). F ドープにより S を介した Ce- $4f$ 軌道と Bi- $6p$ 伝導帯の混成が弱まり, Ce イオンの価数揺動が抑制され, その結果, 超伝導 BiS_2 層と磁性 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x$ 層が分離され, 両者が共存していると主張している.

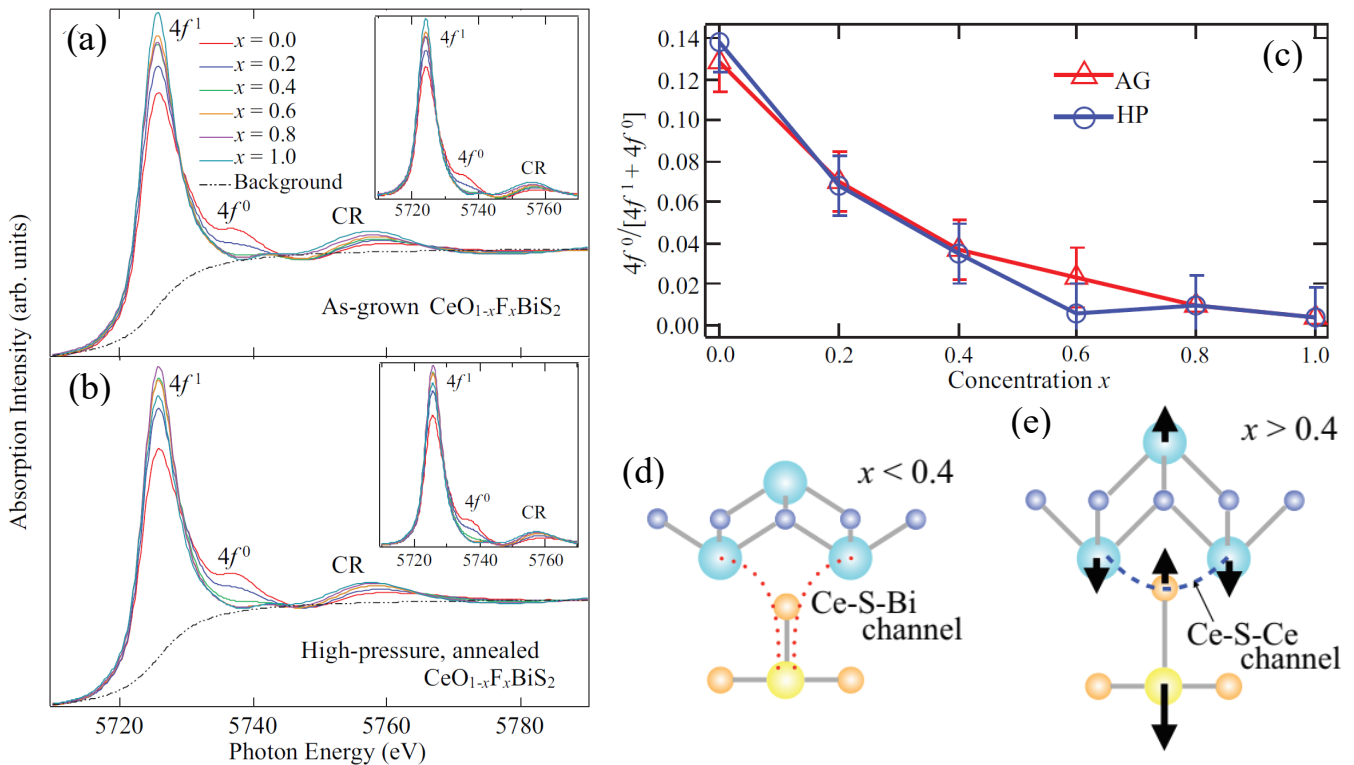


Fig.1-40 : $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の XAS 分析結果[83]. (a) As-grown の XAS スペクトル. (b) High Pressure Annealing の XAS スペクトル. (c) XAS スペクトルのピーク比から見積もった Ce^{4+} の存在比. (d)(e) $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の局所構造. 矢印で示すとおり, $x > 0.4$ では Bi イオンと頂点サイト S イオンの結合長が伸び, Ce イオンと頂点サイト S イオンの結合長が縮む.

最近になって, Eu を含む BiS_2 系化合物として EuFBiS_2 や $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{Bi}_2\text{S}_4$ が報告された[67,68]. これらの化合物は元素置換によるキャリアドープ無し之母相の状態でも超伝導発現が観測されており, キャリアの起源は Eu イオンが 2 価と 3 価の混合価数状態をとっていることだと考えられている. これらの Eu を含む BiS_2 系化合物については次章で詳しく述べる.

CeOBiS_2 においても Ce が 3 価と 4 価の混合価数状態であることが文献[83]で報告されており, Eu 系と対比させると, ノンドープである母相 CeOBiS_2 においても超伝導が発現する可能性がある. そこで Nagao らはノンドープである ROBiS_2 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) 粉末および CeOBiS_2 単結晶を合成し, 絶対零度近傍の極低温まで電気抵抗を測定した[84]. Fig.1-41(a)が ROBiS_2 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) 多結晶の電気抵抗である. LaOBiS_2 および PrOBiS_2 は 0.13 K までにおいて電気抵抗に異常が見られていないのに対し, CeOBiS_2 は 1.9 K から電気抵抗が急激に低下し, 1.3 K 以下でゼロ抵抗が観測された.

CeOBiS₂ 単結晶においても同様の挙動が見られており (Fig.1-41(b)), 電流量を大きくすることで転移が抑制されていることから, この電気抵抗の異常は超伝導転移によるものと断定された。

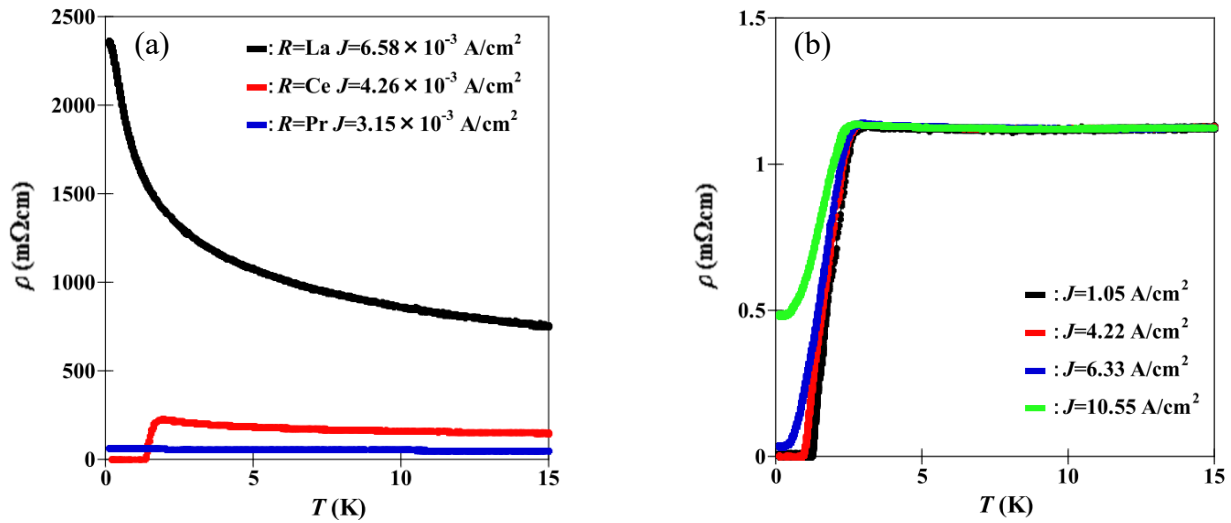


Fig.1-41 : (a) ROBiS₂(R = La,Ce,Pr)多結晶の電気抵抗の温度依存性[84]. (b)電流値を変えたときのCeOBiS₂単結晶の電気抵抗の温度依存性[84].

更に詳しく解析するため, Tanaka, Nagao らは新たに合成したノンドープ CeOBiS₂ 単結晶および比較のための F ドープした CeO_{0.73}F_{0.27}BiS₂ 単結晶を用いて, 電気抵抗測定に加えて X 線単結晶構造解析, X 線光電子分光 (XPS) 分析等を行っている[85]. 電気抵抗測定の結果, 両試料ともに超伝導転移が再現した. Ce の価数状態を見積もるために測定した XPS スペクトルが Fig.1-42 である. ノンドープの試料はピーク面積比で比較すると Ce³⁺: Ce⁴⁺ = 25 : 6 となり, 平均価数に換算すると Ce^{3.19+}となった. これは結晶構造解析から導かれる結合原子価総和 (Bond Valence Sum ; BVS) から見積もった価数とも良く一致している. この実験事実はノンドープ試料において明らかに Ce⁴⁺ が存在していることを示しており, Ce の価数揺動によって生じたキャリアにより超伝導が発現したことを示唆している.

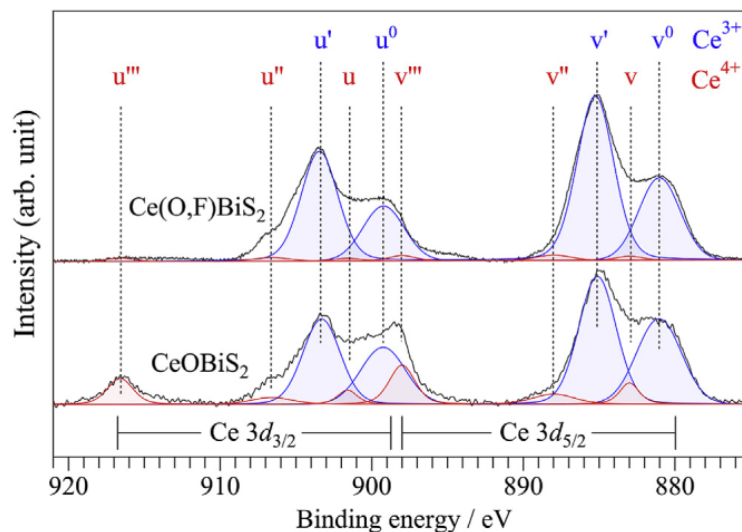
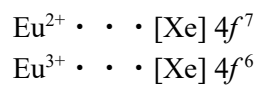


Fig.1-42 : 単結晶 CeOBiS₂ および Ce(O_{0.73}F_{0.27})BiS₂ の X 線光電子分光スペクトル[85]. 青で示されているものが Ce³⁺由来のピークであり, 赤で示されているものが Ce⁴⁺由来のピークである。

1-5-4. $\text{EuFBiS}_2 \cdot \text{Eu}_3\text{F}_4\text{Bi}_2\text{S}_4$

La を始めとしたランタノイド元素は類似した性質を有しており、化合物中では 3 価の陽イオンとして存在することが多い。しかしながら、Eu は 3 価だけでなく 2 価の陽イオン状態を安定的にとることができる、 Eu^{2+} は Ca や Sr などのアルカリ土類金属イオンと類似した性質を示す。そのため天然には、他のランタノイド元素と同じくリン酸塩鉱物（モナザイト）等としての産出に加えて、ケイ酸塩鉱物（斜長石）等に含まれる Sr や Ca に混ざり込んでいるものから多く産出される。これは岩石学の分野においてユウロピウム異常と呼ばれている。

また、Eu は価数状態によって磁氣的性質が大きく変わる。ランタノイドイオンにおける磁性の起源は $4f$ 電子が担っているが、 $4f$ 電子は $5p$ 電子や $6s$ 電子の軌道に遮蔽されて内殻側に鋭い存在確率をもっている (Fig.1-43) ため、化学結合や結晶場といった外部の影響を受けにくく、安定した大きな磁気モーメントを有するという特徴がある。Eu 金属は、Xe 殻に $4f$ 電子が 7 個、 $6s$ 電子が 2 個加わった電子配置をしており、イオン化した場合には次に示すような電子配置となる。



すなわち、 Eu^{2+} の基底状態は $J = 7/2$ であり、 $7\mu_B$ の大きな磁気モーメントを持つが、 Eu^{3+} の基底状態は $J = 0$ であり非磁性である。多くのランタノイド元素イオンにおいては基底状態と励起状態のエネルギー差が室温に比べて十分に大きいため、基底状態のみを考えれば良い。ところが、 Sm^{3+} および Eu^{3+} は基底状態と励起状態のエネルギー差が小さいために励起状態も考慮する必要がある。各ランタノイド元素の 3 価イオンにおけるエネルギー準位を記したものを Fig.1-44 に示した[86]。 Eu^{3+} は基底状態 ($J = 0$) の準位と第一励起状態 ($J = 1$) の準位のエネルギー差がおよそ 480 K (41 meV) と小さいため、外部磁場による摂動を受けて基底状態に励起状態が混ざることによる磁性 (Van Vleck 常磁性) が生じ、実際の Eu^{3+} の磁気モーメントは $3.40\mu_B$ を示す。このように、Eu はランタノイド元素の中でも一風変わった元素である。

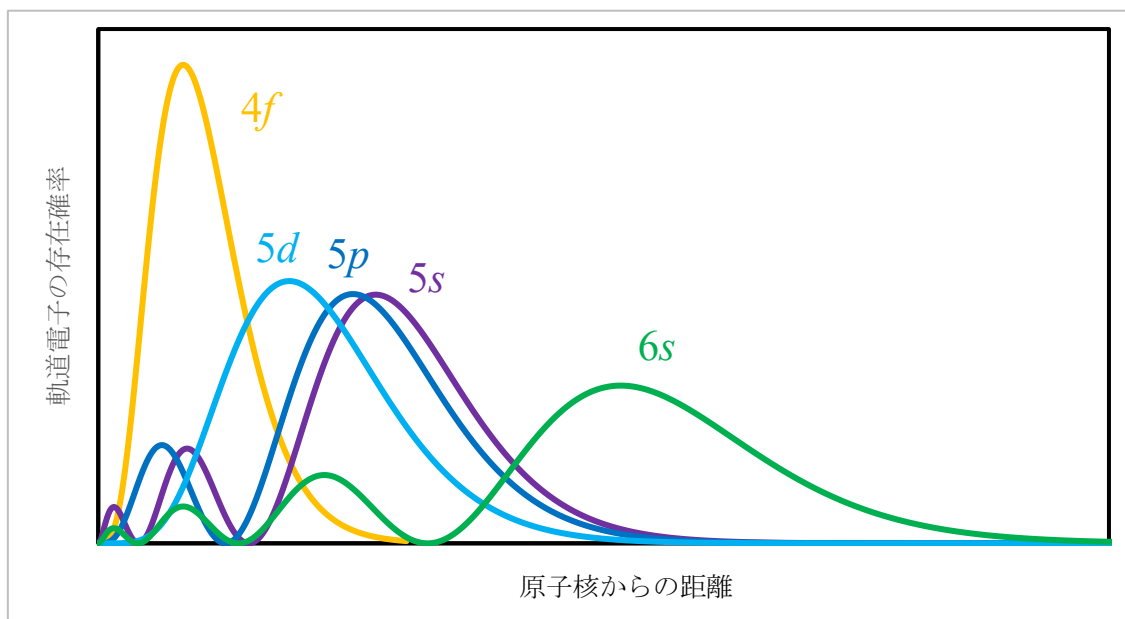


Fig.1-43 : 水素様原子について計算した電子の軌道の動径方向の分布。

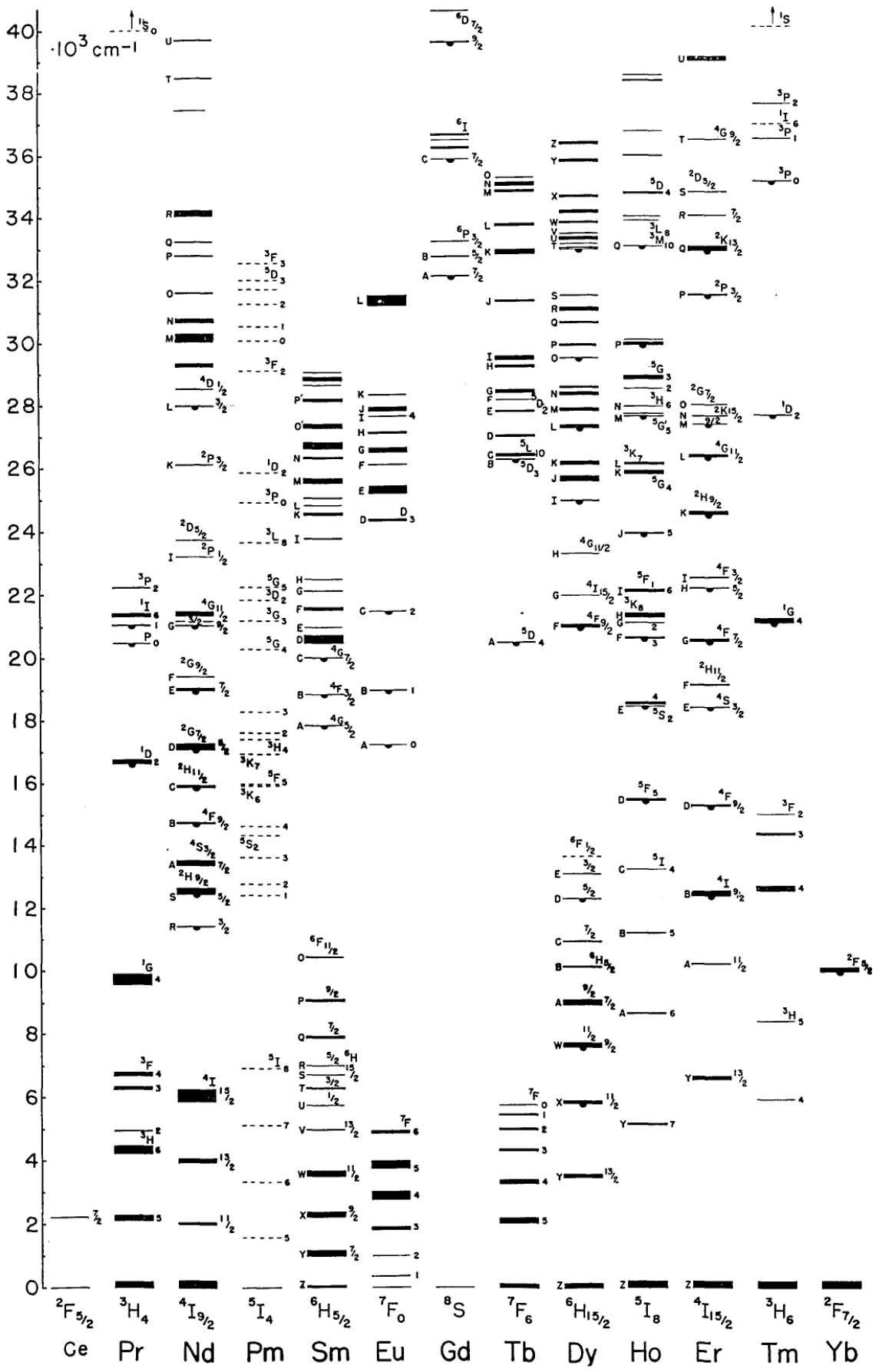


Fig.1-44 : 各ランタノイド元素の塩化物 (LnCl_3) における Ln^{3+} のエネルギー準位 [86]. Dieke Diagram とも呼ばれる。縦軸は波数 (エネルギー) であり, 単位は 10^3 cm^{-1} である。

BiS₂系超伝導体において、SrFBiS₂をベースとしてSr²⁺サイトをイオン半径が近いEu²⁺で置換させたEuFBiS₂がZhaiらにより合成され、詳細な物性が報告された[67]。EuFBiS₂はこれまでのBiS₂系超伝導体と同じく直方晶（空間群：P4/nmm）であり、室温での格子定数は、 $a = 4.0508(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 13.5338(3) \text{ \AA}$ であった。これまでに報告されていたBiS₂系超伝導体は母相に対して元素置換によるキャリアドーピングをすることで超伝導が発現していたのに対して、EuFBiS₂はキャリアドーピングの無い母相の状態でもゼロ抵抗が観測されたと報告しており、さらに電荷密度波（CDW）転移が存在するという事も主張しており、それについても詳細に検討している。CDWと超伝導はどちらも電子の集団的な秩序状態であるものの、その性質は全く異なる。低次元性物質で見られることが多いCDWは、実空間における伝導電子密度と結晶格子の周期的変調を示す。対照的に、低次元性物質に限らず現れる超伝導は、運動量空間でCooper対の凝縮による電子秩序を示し、静的な格子変形は伴わない。基本的に両者は競合する現象であるが、低次元系物質においてCDWと超伝導の共存が観測されることがあり、CDWと超伝導の関係は近年注目されている。

EuFBiS₂の電気抵抗をFig.1-45に示す。T* ~ 280 Kを始まりとした異常が見られるが、それ以外は温度低下とともに電気抵抗が減少する金属的伝導であった。T*の異常は擬二次元系におけるCDW転移と類似した挙動であることなどから、CDW秩序形成によりFermi準位にギャップが開いたことによるものと解釈されている。また、極低温域では0.3 Kにおいてゼロ抵抗が観測されている。

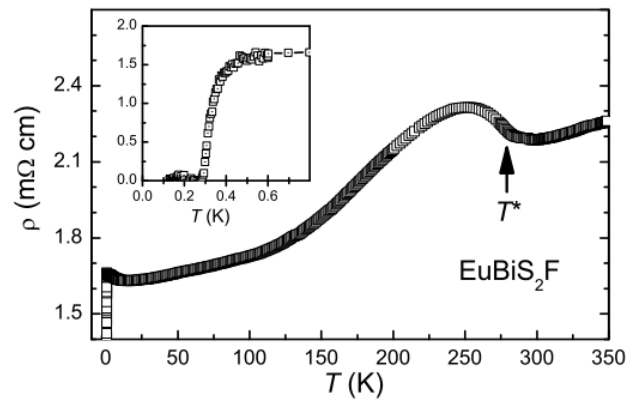


Fig.1-45 : EuFBiS₂の電気抵抗の温度依存性[67].

EuFBiS₂の磁化率の温度依存性がFig.1-46(a)である。10 K以下を除いてCurie-Weiss則 ($\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_N)$)に従っている。電気抵抗で異常が見られたT* ~ 280 K付近の磁化率がFig.1-46(b)である。拡大してフィッティングとの残差をプロットすると、T*付近に同様の異常が見られ、この起源もCDW転移時にギャップが開いたときのPauli常磁性分の磁化率の損失によるものと考察している。磁化率の温度依存性 (M-T測定) および磁場依存性 (M-H測定) から磁性イオンであるEuの価数評価も行われている。M-T測定においては、Curie-Weiss則を以下のように変更されて価数評価を行なっている。

$$\chi = \chi_0 + P_{3+} \frac{C_{3+}}{T} + (1 - P_{3+}) \frac{C_{2+}}{T + \theta_N}$$

ただし、 $C_{2+} = 7.875 \text{ emu K/mol}$ 、 $C_{3+} = 1.45 \text{ emu K/mol}$ である。価数の割合P₃₊をから計算されたEuの価数がFig.1-46(d)である。磁化の磁場依存性 (M-H測定) では、高磁場での飽和磁化から価数についての情報が得られる。EuFBiS₂の磁化率の磁場依存性がFig.1-46(c)である。飽和磁化の値は5.58μ_Bほどで、Eu²⁺での期待値7μ_Bよりも小さく、価数に換算すると2.2価となった。

種々の測定によってEuFBiS₂のEuが価数揺動状態にあることが判明した。各測定で見積もられたEuFBiS₂におけるEu価数をTable 1-47に示した。本来2価であるはずのサイトに3価が混ざり込むことで電荷中性が乱れて電子キャリアが誘起される、すなわちセルフドーピングの機構により超伝導が発現していると彼らは結論づけている。一方、T*での異常については、動的CDW転移を挙げているが、現在までにそれに関する実験研究は報告されていない。

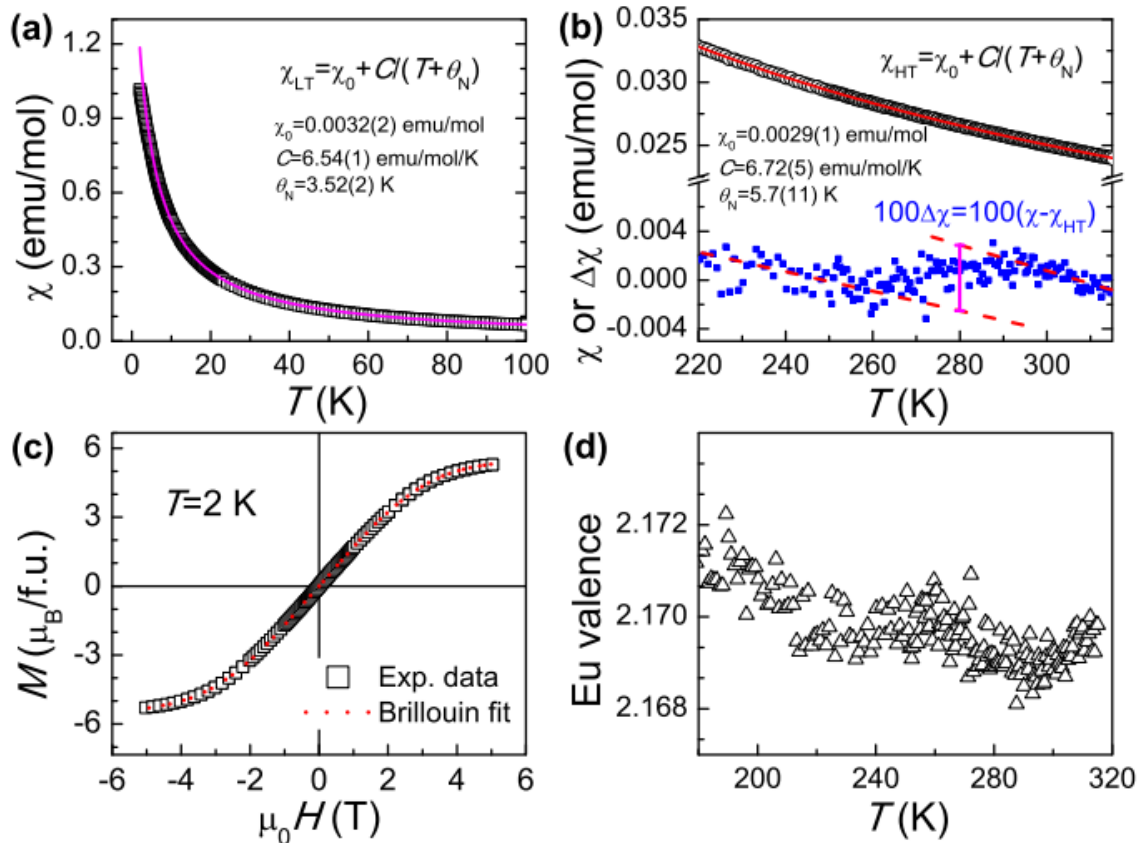


Fig.1-46 : EuFBiS₂ の磁化測定結果[67]. (a)EuFBiS₂ の磁化率の温度依存性および Curie-Weiss 則によるフィッティング(桃). (b) T^* 付近の磁化率の温度依存性および測定値とフィッティングとの残差(青). (c) EuFBiS₂ の磁化率の磁場依存性と Brillouin 関数によるフィッティング(赤). (d)Curie-Weiss 則より見積もった Eu 価数.

Table 1-47 : 異なる手法により見積もられた EuFBiS₂ における Eu 価数[67].

Methods	Eu-BVS	Magnetization	Mössbauer	Heat capacity	Fermi surface
Eu valence	2.14(2)–2.18(2)	2.17(2)–2.20(1)	2.24(2); 2.19(3); 2.14(2)	< 2.28	2.25(5)
T (K)	310–13	300–2	≤ 200 ; 273; 388	0.5–20	NA

EuFBiS₂の報告後、Euを含むBiS₂化合物としてEu₃F₄Bi₂S₄がZhaiらにより報告された[68]。この物質は直方晶（空間群：*I4/nmm*）で、BiS₂系化合物で初となる絶縁層構造Eu₃F₄を持っている。LaOBiS₂型構造を比較すると、Eu₃F₄Bi₂S₄は単位胞の取り方が変わるために体心格子となっており、*c*軸長が2倍になっている。Eu₃F₄Bi₂S₄およびLaOBiS₂の結晶構造をFig.1-48に示す。絶縁層Eu₃F₄は従来の絶縁層LaOよりも厚みがあることが分かる。Eu₃F₄Bi₂S₄の物性についても文献[68]で詳しく研究されている。電気抵抗は、温度低下とともに電気抵抗率も減少する金属的伝導を示し、EuFBiS₂と同様に元素置換をすること無く *T*_c ~ 1.5 Kにおいて超伝導転移に伴う電気抵抗の急激な減少が観測されており、ここでもEuの価数揺動が示唆されている。

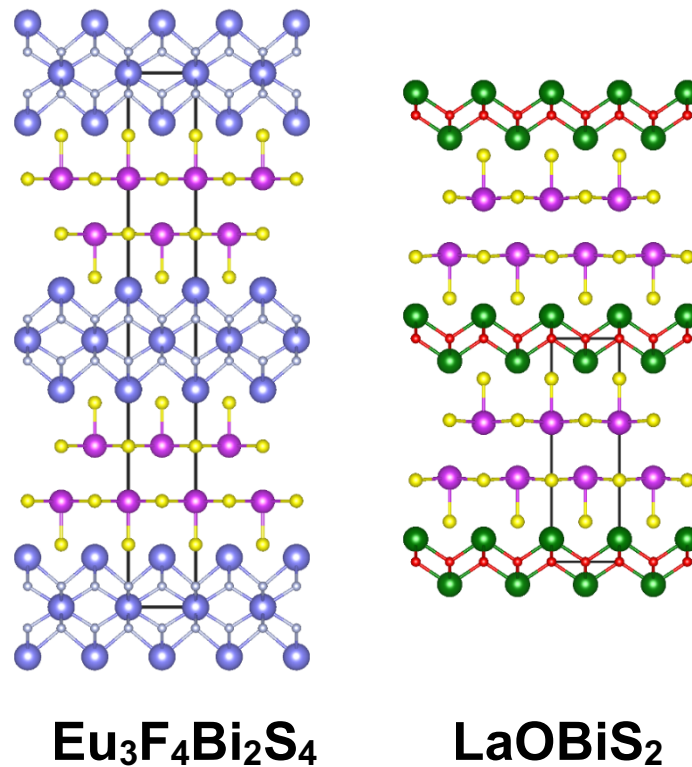


Fig.1-48 : Eu₃F₄Bi₂S₄およびLaOBiS₂の結晶構造の比較[68]。黒線は単位胞を表す。結晶構造描画ソフトVESTA(Version 3.4.3)で作成[17]。

1-6. 本研究の目的

BiS₂系超伝導体の共通の特徴は、層状構造であること、キャリアドーピングにより超伝導が発現すること、そして超伝導特性が外部圧力に敏感であることである。絶縁層の選び方によっては、さらに独特な物理現象が実現することがある。本論文では、超伝導と強磁性の共存が示唆される振る舞いが最も顕著に現れるCeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂ (Ce-1112)、超伝導と電荷密度波の共存および元素置換によるキャリアドーピング無しで超伝導が発現するEuFBiS₂ (Eu-1112)の2つの物質に焦点を当てた。

Ce-1112については、文献[82]において3 GPa, 600°C, 1時間という条件でポストアニール処理をすることで T_c が上昇し、超伝導体積分率も100%に上昇することが報告されている。このポストアニール時の圧力を変化させたときの超伝導特性および磁気特性への効果を磁化測定によって評価する。Eu-1112については、高圧力下での超伝導特性の変化および超伝導発現に寄与していると考えられているEuイオンの価数について、高圧力下測定および高圧力下ポストアニールによって検討する。

第2章：実験手法

2-1. 試料合成方法

2-1-1. 固相反応法[87]

固相反応法は、目的物質に含まれる金属イオンの酸化物や塩などの粉末を混合して高温状態にする（焼成する）ことで、固相内の拡散によりイオンが移動して反応を進行させる手法であり、セラミックスの合成でよく用いられる。反応はそれぞれの粒子の接触界面から反応が進行し、その反応速度は混合比、粒径、温度などに比例する。混合比は目的物質の化学組成に合わせる必要があり、目的物質が安定する温度条件も決まっているため、合成反応速度を上げるためには原料物質の混合粉末の粒径を小さくするとともに十分に混合することが求められる。最近では、固相反応法以外に様々な物質合成の方法が開発されてきている。固相反応法は従来型の手法ながら合成できる物質の幅が広く、原料となる試薬や乳棒乳鉢、電気炉といった最低限の実験設備しか要しない。一方で、合成に最適な温度条件の探索は労力がかかり、物質によっては極めて高い温度が必要となる。1200°Cを超える温度を安定的に発生させるには、それなりの工夫を要する。また、反応は固相のイオン拡散によるため反応速度が遅く、反応にかかる時間はおよそ10時間から数日間にも及ぶ。さらに、その反応機構から全体が一様に反応し難く、均一に反応した単相試料が得にくい。試料の均一性を高めるため、得られた試料を粉砕して十分に混合し、再度加熱をする二次焼成をすることもあり、これにより良質な試料の完成には少なくとも数日間かかる。

焼成環境は、原料試薬や目的物質によって決定する必要がある。固相反応法により合成される代表的な物質の原料物質と焼成雰囲気とを Table 2-1 にまとめた。原料物質が酸化物もしくは加熱中に酸化物に変化する炭酸塩などである場合に空气中で焼成を行える。この場合、空気中の酸素が反応に加わるために酸化雰囲気となり、原料物質に含まれる金属イオンは完全酸化状態もしくはそれに近い酸化状態となるため、銅酸化物高温超伝導体の例はあるものの、得られる目的物質は絶縁体になることが多い。空気以外の気体中で焼成は、多くは管状電気炉を使用して一方からガスを送り、他方で回収するガス気流中で行なう。使用するガスは酸素あるいは水素がほとんどである。酸素ガスは、空気中よりも強い酸化雰囲気にした場合や、酸素量による生成物の変化を調べる場合などである。ビスマス系高温超伝導体の特性には焼成時の酸素分圧が大きく影響するとの報告があり、勢力的に研究がなされた[88]。水素ガスは、還元雰囲気中で反応を進めたい場合に用いられる。例えば、バナジウムの酸化物である V_2O_5 は V^{5+} で完全酸化状態である橙色の粉末であるが、これを水素雰囲気中で加熱することで黒灰色の V_2O_3 が得られ、 V^{3+} にまで還元される。真空状態での焼成は、空気に触れさせずに反応を進めたい場合や原料物質や目的物質が酸素や水分と反応しやすく空气中で不安定である場合、原料物質が加熱中に蒸発して化学組成比から外れて

Table 2-1：固相反応法における焼成雰囲気と代表的な例。

焼成雰囲気	目的物質	原料物質	文献
空気	$LiCoO_2$	$LiCO_3, CoCO_3$	[89]
	$BaTiO_3$	$BaCO_3, TiO_2$	[90]
酸化雰囲気	$YBa_2Cu_3O_{8-\delta}$	$Y_2O_3, BaCO_3, CuO$	[91]
O_2 ガスフロー (分圧制御)	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	$Bi_2O_3, SrCO_3, CaCO_3, CuO$	[88]
還元雰囲気	V_2O_3	V_2O_5	[92]
H_2 ガスフロー	$Li_9V_3P_{8-\delta}O_{29-\delta}$	$LiCO_3, V_2O_3, NH_4H_2PO_4$	[93]
真空	$FeSe$	Fe, Se	[94]
	$SmFeAs(O,F)$	$Sm_2O_3, SmF_3, SmFe_3As_3, Sm_2Fe_3As_3$	[39]

しまう恐れがある場合など多くの場面で用いられる。真空状態は、石英管の中に試料を入れて、真空ポンプで真空引きした後、バーナーで封じ切るという方法をとることが多い。真空ポンプに接続している石英管をバーナーで炙ると気圧差により内側に大きく引っ張られるため、そのまま封じ切るとは難しい。そのため、真空ポンプに接続する前に予め石英管の封じ切る部分に細いくびれを作っておく、いわゆる“necking”という操作をしておくことでスムーズに真空封管ができる。透明石英管（ SiO_2 ）は純度および化学的安定性の高い物質であるが、 1200°C を超える高温においてはガラス状態から徐々に結晶化が進行（失透）して透明な状態から白く濁っていき、ボロボロになってしまう。こうなってしまうと内部の真空は破れてしまう。失透はアルカリ金属やアルカリ土類金属を初めとした物質の付着によって促進されることがあり、例えば Li が付着した場合には 250°C 程度で失透することもある。このような物質においては、金属管の中に入れて溶接封入したり金属箔に包んだ上で石英管に封入することもある。

2-1-2. 高压合成・高压アニール法[87]

高温高压の実験環境は、地質学分野において先行して構築されている。最高で 360 GPa、 6000°C にも達する地球深部の極限環境を再現し、マントルやコアでの流体運動や地震波伝搬、鉱物結晶の生成過程の研究に使用されている。物性物理学分野では、高压下での熱処理による物質合成に用いられる。高温高压合成法（HPHT法）は、常圧下で安定である結晶よりも充填率の高い高密度な結晶構造を形成させることが可能である。従来、無機化合物の合成は主として化学組成と焼成温度をパラメータとした化学反応によってなされており、多くの新規化合物を創製してきた。近年、これら2つのパラメータに圧力を加え、化合物の状態を化学組成、温度、圧力の3つのパラメータの関数として捉えることにより、多種多様な新規無機化合物を合成しようとする研究が活発となっている。高压発生技術の基礎は1930年頃に Bridgeman により確立され[95]、1955年には GE 社が人類初の人工ダイヤモンド合成に成功している[96]。それ以降、無機化合物の高压合成に応用されるようになった。

無機化合物の高压合成の特徴は、化合物を構成するイオンの配位数を増加させる方向に働き、印加圧力が大きいほど構成原子の配位数は大きくなり、より緻密な結晶構造を有する化合物を合成することができる。例えば鉱物の主成分である SiO_2 は、室温常圧下では α -Quartz 型 (trigonal,

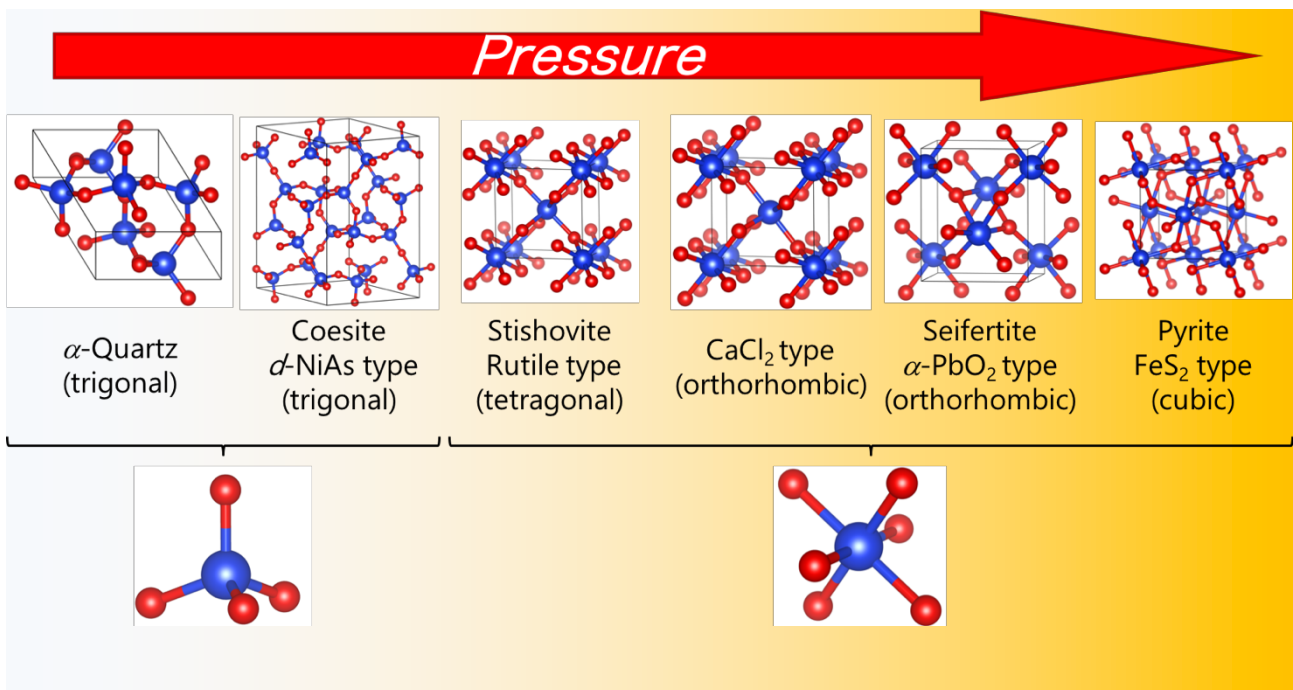


Fig.2-2 : シリカ (SiO_2) に室温で圧力を印加した場合の結晶相の変化。結晶構造描画ソフト VESTA(Version 3.4.3)で作成[17].

2.6 g/cm³) という結晶構造であるが、室温のまま圧力を印加してくると Fig.2-2 に示す通り様々な結晶構造へと相転移を繰り返す。8 GPa 付近で Coesite から Stishovite への転移が起こり、このときに Si の配位数が四配位から六配位に変わる。270 GPa まで加圧すると Pyrite 型 (cubic, 6.6 g/cm³) となり、常圧下よりも 2.5 倍ほども高密度な結晶構造となる[96]。ここに温度や化学組成のパラメーターを加えると様々な結晶構造構造相が現れ、幅広い物質が得られる可能性が伺える。

HPHT 法の手順は、圧力をゆっくりと上げて目的圧力に達した後、ヒーターに通電させて目的温度まで昇温し、高温高圧状態に 1 時間保った後、ヒーターを切って温度を短時間で室温まで下げる。その後、十分な時間をかけて減圧して、試料を取り出す。HPHT 法では高温高圧発生後の試料回収が目的であり、試料特性を評価するために一定量以上の試料を得る必要があるため、発生圧力や発生温度をある程度犠牲にして、比較的広い試料空間を確保している。以下で実際に使用した二種類の高圧発生装置について述べる。

Fig.2-3 は、キュービックアンビル型高圧合成装置および圧力セルの構成の写真である。この装置は、6つのアンビルで立方体空間を6方向から荷重をかけることにより圧力を発生させる方式であり、広い試料空間と高い静水圧性を得ることができる。荷重制御には油圧制御装置を使用している。加圧時および減圧時は、5 t/min.のレートで行ない、目的荷重においては常に一定荷重が維持されるように制御される。実際の試料空間にかかる圧力は、固体の構造相転移を利用した圧力定点物質を用いて較正されている。本研究室の現状の構成では圧力上限が 3 GPa であるが、アンビル面積および圧力セルをより小さく再設計すれば発生圧力を上げることは可能である。

高温発生方法はジュール熱による抵抗加熱方式である。トップアンビルとボトムアンビルが電極になっており、これらに電流を流してヒーターを加熱させる。ヒーターの材質は目的圧力や目的温度により様々であるが、物質科学の分野ではグラファイトが使われることが多い。グラファイトは 2000°C 以上の超高温の発生が可能であり、材料加工も自由性が高く容易である。500°C 付近より酸素や水蒸気と急激な反応が起こるために空気中での使用は制限があるが、高温高

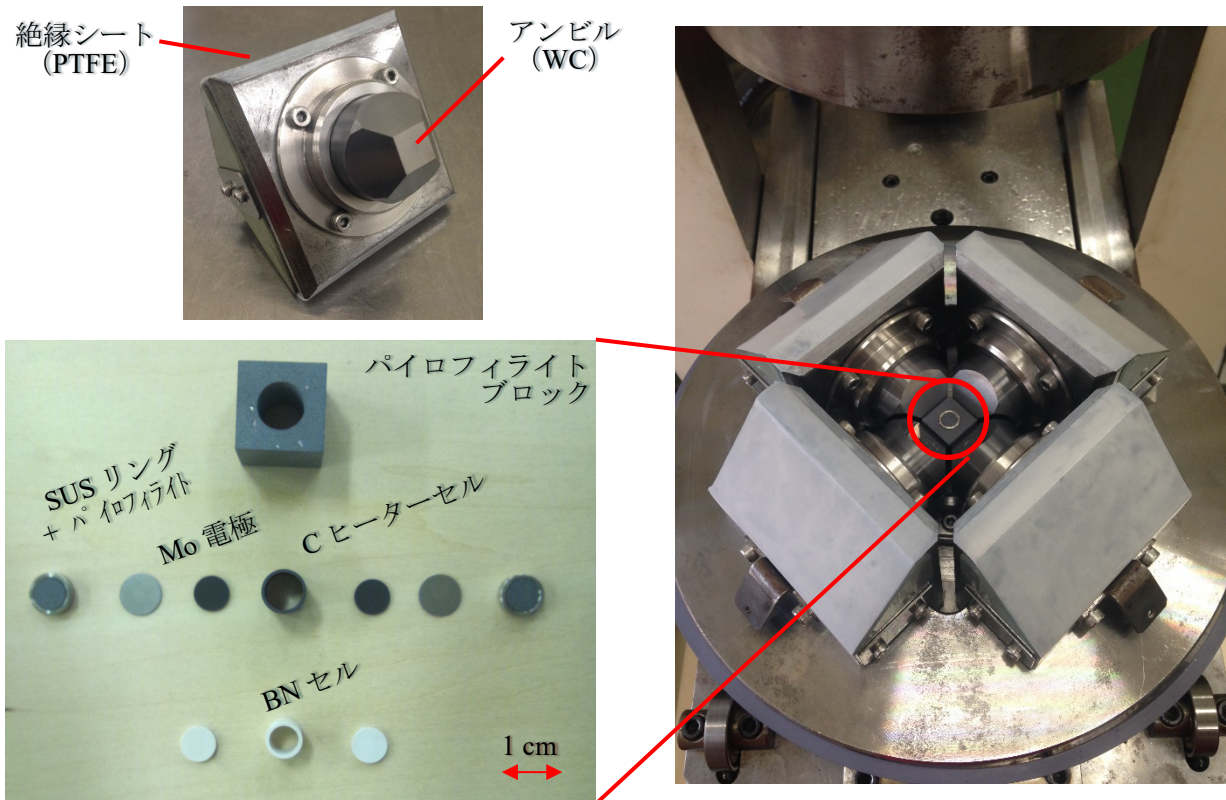


Fig.2-3 : キュービックアンビル型 180t プレス装置 (シーティーフクトリー製) および圧力セルの部品の構成。

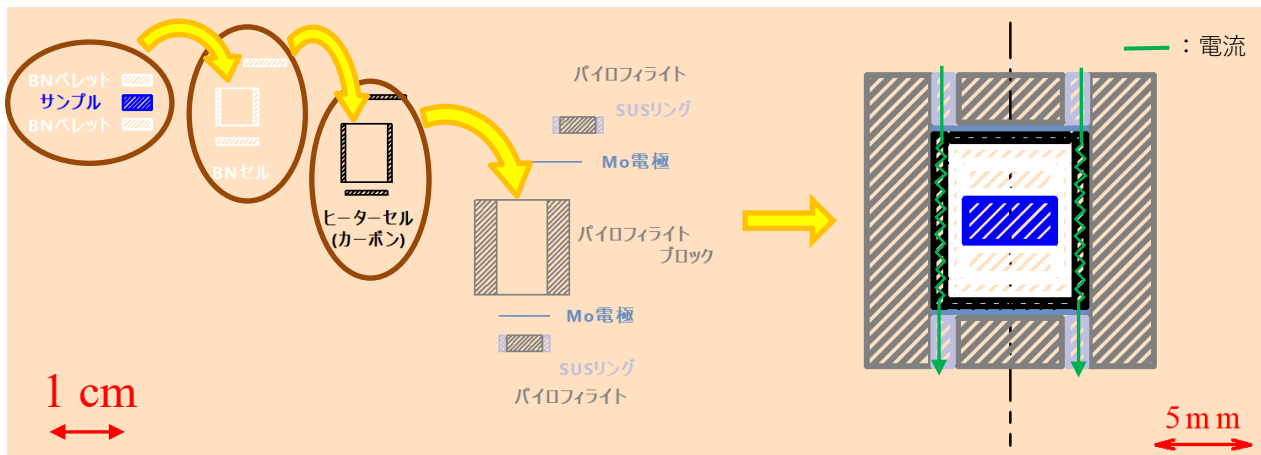


Fig.2-4 : キュービックアンビル型高圧合成装置に用いる圧力セルの組み上立概略図.

圧合成装置においては加熱する空間は固体の圧力セルで満たされた密閉空間であるため、そのような制約を受けることなく使用することができる。また、圧力セル内に僅かに存在する酸素や水蒸気はグラファイト自身が反応して取り込むため、還元雰囲気下で合成を進めることができる。このようにグラファイトはヒーターとして優れた特性を有しているものの、圧力および温度の条件によってはグラファイトがダイヤモンドへ変化してしまうため、そのような条件下においてはランタンクロマイト (LaCrO_3) やモリブデン金属、レニウム金属といった代替材料が使用される。ヒーターの材質は目的とする条件や試料との相性などを加味した上で決定する必要がある。

効率良く加熱するためには、熱絶縁体でヒーター周囲を覆う必要があるが、このセル構成においてはパイロフィライトがその役割を担っている。パイロフィライトは葉蠟石とも呼ばれる鉱物の一種であり、その化学組成は $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ である。化学的反応性が低く、熱的絶縁性が高いという性質に加えて、電気的絶縁性や材質が軟らかく展性に富んでいる点などから圧力媒体やガスケットとしても使用される。また、さらなる保温性を得るために熱伝導度の低いマグネシア (MgO) やジルコニア (ZrO_2) で加熱部分を覆うことで容易に 1000°C を超えるような超高温を得ることができる。

本研究で使用したキュービックアンビル型高圧合成装置においては最大圧力 3 GPa、発生温度が 1000°C 程度であるため基本的にはグラファイトヒーターで問題無いが、グラファイト自体の反応性を考慮して試料を BN セルで覆っている。BN は化学的反応性に乏しいことに加えて、電気的絶縁性を有しながらも高い熱伝導性をもつ物質である。発生温度については、試料空間に熱電対を挿入して各圧力でヒーターにかけたワット数とそのときの温度の関係をあらかじめ記録しておく。そのデータをもとにヒーター出力を調整して目的の温度になるように制御する。圧力セルの各部品はすべて同じ規格の既成品であるため、再現性の良い温度が出ているものと考えられる。

本研究で使用したキュービックアンビル型高圧合成装置の圧力セルの組み立てに関して述べる。油脂などの不純物が付着する恐れがあるため、素手での作業は避けるべきである。Fig.2-4 は圧力セルの組み立てについてまとめた図である。まず、反応させる粉末のおよそ 250mg を $\phi 5 \text{ mm}$ のペレット状に成型する。BN セルに導入したときに試料が BN セルの中心になるようなスペーサーとして、*h*-BN の粉末から $\phi 5 \text{ mm}$ のペレットを同じ高さになるように 2 つ作製する。BN ペレット、試料ペレット、BN ペレットの順になるように BN セルに導し、BN セルに丁度収まるように BN ペレットの高さを調整する。SUS リングとパイロフィライトふたを組み合わせて、パイロフィライトブロックの穴に嵌め込む。Mo 電極、ヒーターセル、ヒーターふた、試料および BN ペレットが入った BN セルと BN ふた、ヒーターふた、Mo 電極、SUS リングおよびパイロフィライトふたの順番でパイロフィライトブロックの穴に入れる。このようにして圧力セルが完成する。通電パスは図中の緑矢印で示した通り、SUS リング、Mo 電極、ヒーター、Mo 電極、SUS リングのように流れ、ヒーターセル内部で高温が発生する。

より高い圧力を発生させるには、受圧面積を小さくするか荷重を大きくすれば良いが、物質合成をする上である程度の試料空間は確保する必要がある。そのため、荷重をより大きく、なおかつ効率的に試料空間へ伝える工夫が凝らされてきた。1970年、川井直人博士により川井式マルチアンビル高圧力発生装置が開発された[98]。この圧力装置は正八面体空間を8個のアンビルで囲み、それをさらに6個のアンビルで加圧する二段式と呼ばれる方式の圧力装置である。Fig.2-5は本研究室の川井式マルチアンビル型700tプレス装置の写真である。一段目であるアンビルはプレス機の上部と下部にそれぞれ3個ずつ、合計6個が固定されている。二段目となる8個のアンビルは、立方体の8つの頂点が正三角形に切り取られた形状をしており、この切り取られている面はトランケーション (Truncation) と呼ばれる。このトランケーションが八面体の圧力媒体に接触する面となるため、トランケーションのサイズにより発生圧力が変わる。本研究では、10 GPaまではトランケーション8 mmのアンビルを、15 GPaにはトランケーション4 mmのアンビルを使用した。

荷重は油圧装置をシーケンス制御し、圧力域に応じて適切なレートになるように予め設定した。特に減圧時はブローアウト (blow out) のリスクが高いため、一晩かけてゆっくりと減圧させる。目的荷重においては常に一定荷重が維持されるように制御される。実際の試料空間にかかる圧力は、圧力定物質であるBiやBa, ZnSの構造相転移にともなう電気抵抗の変化を利用して較正されている。加圧空間は、酸化マグネシウムに微量の酸化コバルトを混ぜたピンク色の正八面体が圧力媒体として用いられる。この八面体にドリルで穴を開けて、その穴にセルを導入する。高温発生方法はキュービックアンビル型と同じく抵抗加熱方式である。セル構成も基本的に同じであるが、特にトランケーション4 mmのセットアップにおいては試料空間が小さいためにヒーター面積も小さくなり加熱効率が下がるため、ジルコニア製の断熱材をヒーターの外側に導入して保温性を高めている。

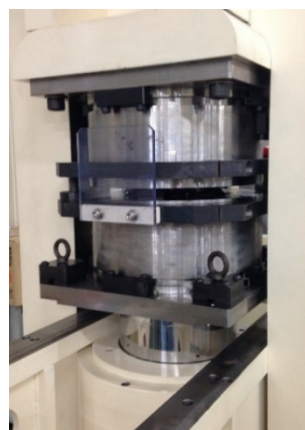
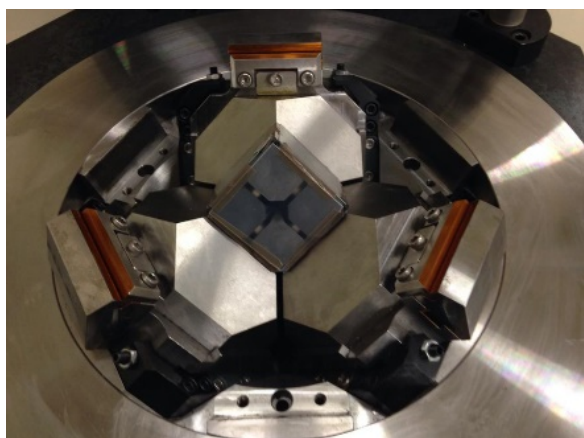
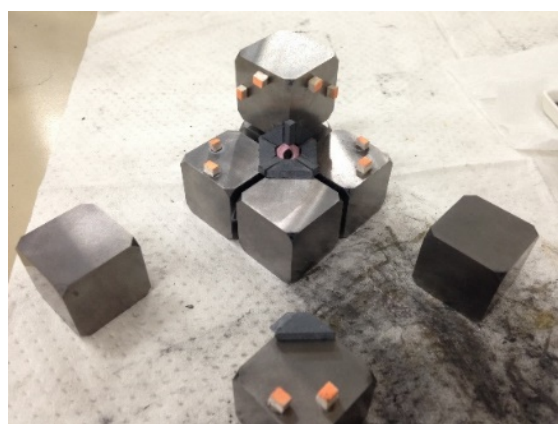
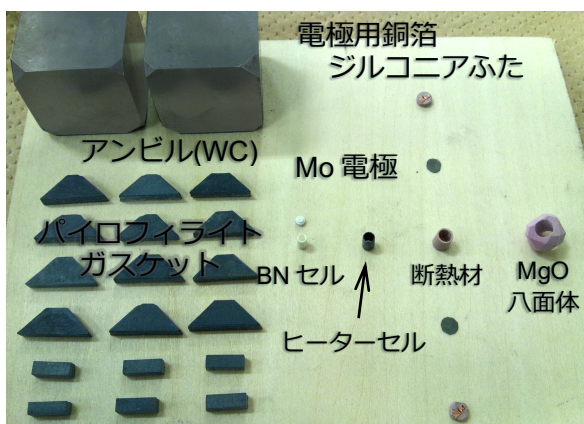


Fig.2-5 : 川井式マルチアンビル型 700t プレス装置 (シーティーファクトリー製) および圧力セルの部品の構成.

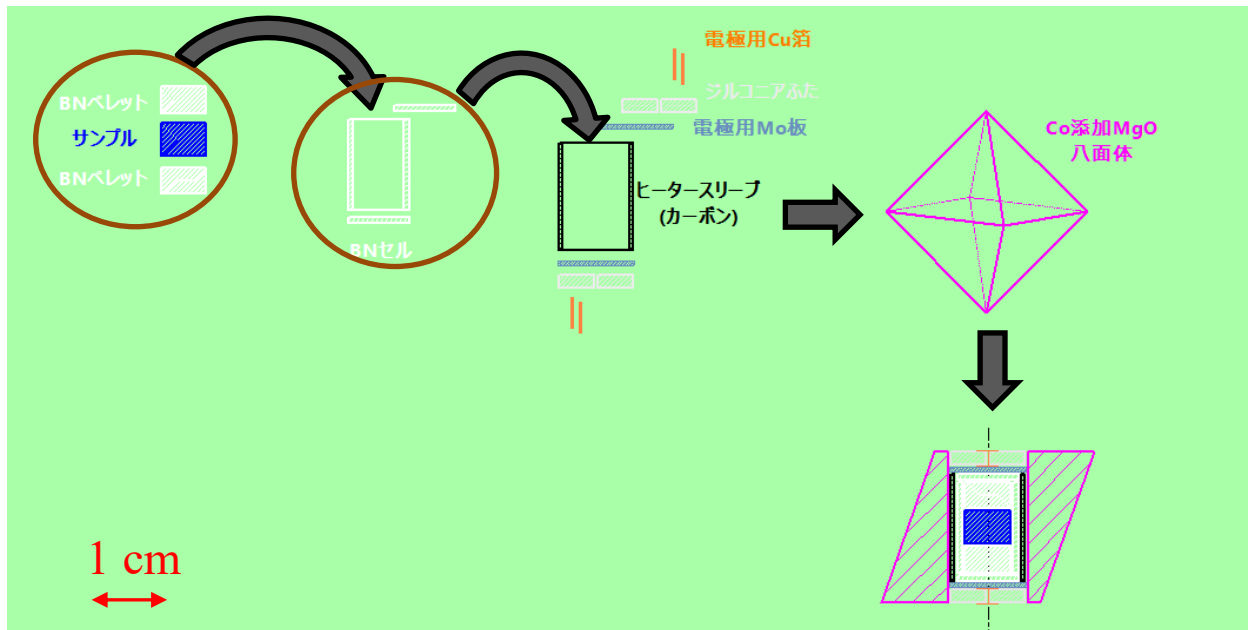


Fig.2-6 : 川井式マルチアンビル型高圧合成装置に用いる圧力セルの組み立て概略図.

本研究で使用した川井式マルチアンビル型高圧合成装置のトランケーション 8 mm の場合の組み立てに関して述べる. Fig.2-6 は圧力セルの組み立てについてまとめた図である. セルの各部品は, トランケーション 8 mm については既製品を使用している. まずは, MgO 八面体に $\phi 6$ mm の穴を開ける. MgO は硬く脆い材質であるため, 加工途中で割れてしまう恐れがある. そこで, 穴あけ加工は潤滑油 (ルブリカント) を注しながら $\phi 2.5$ mm, $\phi 3.4$ mm, $\phi 5.8$ mm の超硬ドリルを使用して細い穴から順に穴を開け, ハンドリーマーで $\phi 6$ mm に仕上げた. 穴あけ加工後の MgO 八面体は, 吸着水分や使用した潤滑油を揮発させるため, 使用前に空气中で 850°C で 10 時間焼成させた. 試料は 100 mg 程度を $\phi 3.8$ mm のペレット状に成型する. BN セルに導入したときに試料が BN セルの中心になるようなスペーサーとして, *h*-BN の粉末から $\phi 3.8$ mm のペレットを同じ高さになるように 2 つ作製する. BN ペレット, 試料ペレット, BN ペレットの順になるように BN セルに導し, BN セルに丁度収まるように BN ペレットの高さを調整する. アンビルの電極として銅箔を短冊状に切断してジルコニアふたの穴に通す. ジルコニアふた, モリブデン電極板, ヒータースリーブ, 試料ペレットと *h*-BN ペレットが入った BN セル, モリブデン電極板, ジルコニアふたの順で MgO 八面体の穴に入れる. これで圧力セルやは完成である.

二段目の WC アンビルには圧力封止や加圧ストロークの確保のため, ガasketを挟む. ガasketは台形に加工したパイロフィライトを使用し, アンビルに接着する. このとき, 加圧時の応力で柔軟に動くように, なるべく弱く接着する. 接着剤には, “セメダイン 写真用” という製品にグラファイトパウダーを混ぜ込んだものを少量使用して, 組み上げ時にガasketの位置が動かないよう固定した. 加えて二段目アンビルを安定的に組むために, スペーサーとしてバルサ木材板を適当な大きさに加工して “セメダイン C” という製品を使用して接着する. こうしてガasketとスペーサーを接着した二段目アンビルと試料を入れた MgO 八面体を組み上げる. 組み上がった二段目アンビルはガラスエポキシ (Glass-Fiber-Reinforced Plastics ; GFRP) 板で 6 面を覆う. このとき, 電極に対応する二段目アンビルには GFRP 板に切り込みを入れて電極として銅箔を挟む. GFRP 板を厚さ 0.08 mm の極薄テープで固定し, 電極位置を合わせてプレス機下部の一段目アンビルにセットして, 加圧を開始する.

トランケーション 4 mm についてもほぼ同様であるが, 圧力セルの各部品は原料の丸棒から工作機械を用いて自作した. MgO 八面体や WC アンビルはトランケーション 4 mm 用のものを使用した. この場合は試料空間がかなり狭くなり, 得られる試料量は 13 mg 程であった.

2-1-3. フラックス法[99]

固体は原子やイオンなどの粒子が緻密に凝集しており、それらの配列の仕方によって結晶とアモルファスの2種類に分類される。ある単位構造を周期的に繰り返す規則的な配列をしている（並進対称性を持つ）固体を結晶と呼び、規則性を持たず完全にランダムな配列をしている（並進対称性を持たない）固体をアモルファスと呼ぶ。最近では第三の固体状態として、並進対称性を持たないが、高い秩序構造を有している準結晶という固体も確認されている。結晶の中でも、全体として単一の結晶方位が保たれている固体が単結晶であり、微小な単結晶が無数に集まってランダムな結晶方位を向いている固体を多結晶という。我々の周りの物質はほとんどがアモルファスもしくは多結晶でできており、単結晶を直接目にするのは稀である (Fig.2-7)。

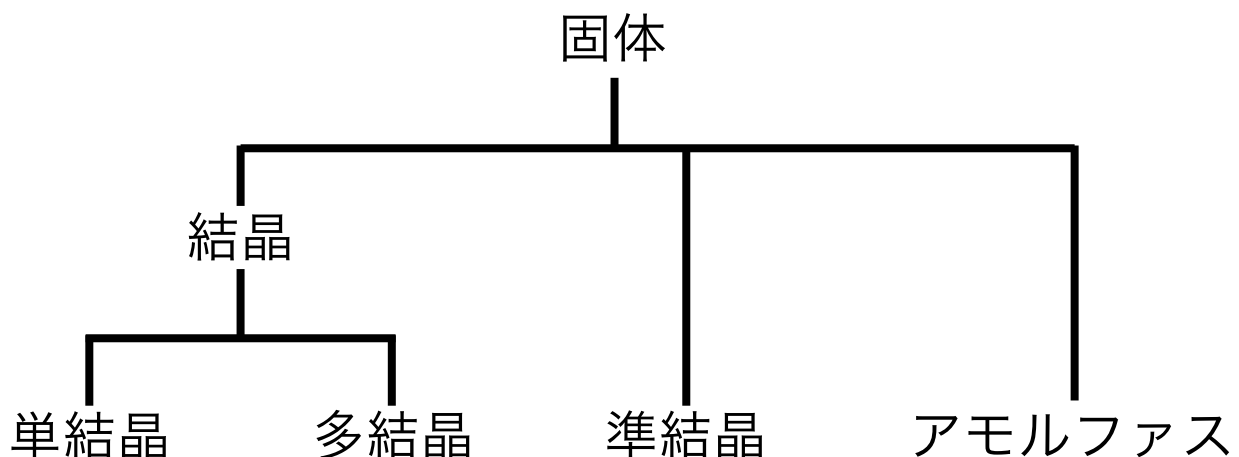


Fig.2-7 : 固体の分類.

固相反応法では原料となる粒子同士の接触界面から反応が進行することを述べたが、このときの接触界面、すなわち結晶化の核となる点は無数に存在するため、合成される物質は結晶方位がランダムな多結晶となる。多結晶は微小な単結晶同士のつなぎ目にあたる結晶粒界の効果が加わるため、物質本来の特性評価が難しい場合がある。一方で、比較的容易に合成が可能であるため、新物質開発においては合成試行の第一ステップとして利用される。粒子の熱振動が激しい高温状態から固体を急冷すると、粒子の位置が散在したままで熱振動が小さくなり位置が固定されるためアモルファスとなる場合がある。アモルファスは物質全体として均一かつ等方的であり、同じ化合物であっても結晶状態では見られないような耐腐食性や高強度などの特性を示すことがあるため、応用材料や工業製品として利用されることが多い。単結晶は、基本単位構造がそのままバルクなサイズにまで成長したものであるため、物質の構造や特性を評価するのに最適であると言える。しかしながら単結晶の合成には莫大な時間が掛かる上に、サイズが大きく欠陥の少ない純良単結晶を得るのは容易では無い。

単結晶合成は育成環境の違いによって固相法、液相法、気相法の3つの分類される。比較的短時間でサイズの大きな単結晶を合成するには、原子密度や原子配列の自由度が高い液相での育成が有利である。液相法には、目的組成固体を高温で融解させる融液法と、目的組成固体を融点の低い液体に溶解させる溶液法に大別される。フラックス法は溶液法の1つであり、溶解させる液体物質を融剤（フラックス）と呼ぶ。フラックスは目的結晶をよく溶かす“相溶性”とともに、合成反応に影響せず結晶と分離できる“離溶性”を有するものが適している。フラックスのイオン半径、融点、化学結合のイオン性や酸性度・塩基性度などの特性から、目的結晶に合わせてフラックスを適切に選択する必要があり、フラックス選択はフラックス法のキーポイントの一つ

である。代表的なフラックスとして、金属 (Sn, In 等), 金属酸化物 (WO_3 , MoO_3 等), 金属ハロゲン化物 (KF, LiCl 等) が挙げられる。いずれの物質においても融点は 1000°C 未満であり, 一般的な電気炉で十分に発生可能な温度である。

フラックス法の手順としては, 目的結晶の粉末もしくは原料物質とフラックスを適切な質量比で十分に混合して電気炉などで昇温する。フラックスの融点以上の高温でフラックスに目的結晶が溶けている状態から徐々に温度を下げていくと, 溶解度が小さくなっていき結晶成分が過飽和を迎えて析出してくる。状態図においては, Fig.2-8 に示すような結晶 A とフラックス B で単結晶を育成させる場合を考える。A と B の濃度比が X_i で液体になっている状態 i を初期状態として, ここから温度を T^* まで下げると結晶 A の析出が始まる。そうすると, 溶液中の濃度において結晶 A 成分は減るため, 図中の液相線に沿うような状態を辿り, 温度 T_F まで結晶析出は続く。フラックス法によってサイズが大きく欠陥の少ない単結晶を得るためには, 冷却レートを緩やかに設定して結晶析出を穏やかにするのが肝要である。

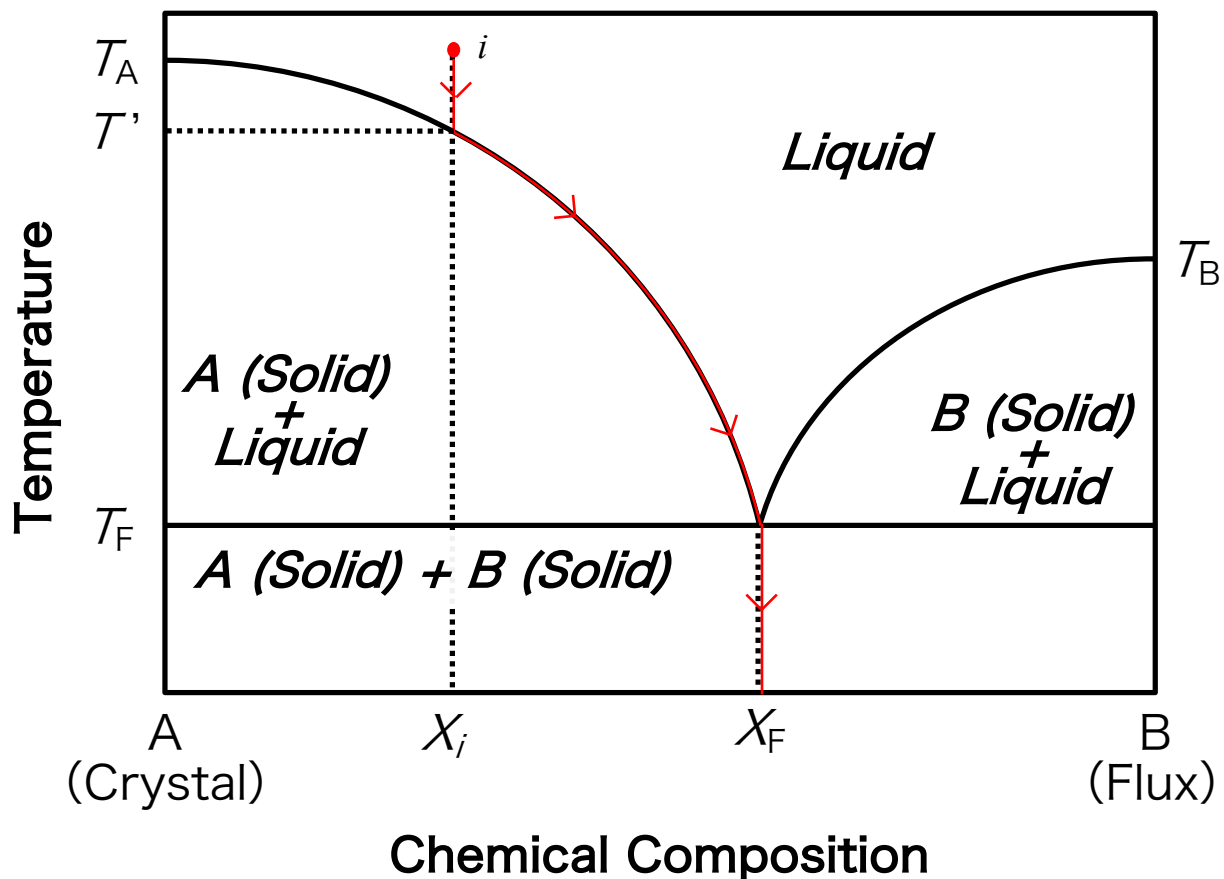


Fig.2-8 : 結晶 A およびフラックス B の状態図。赤線は状態 i から冷却したときの変化である。

2-2. 物性評価方法

本節では、測定に使用した装置の原理について述べる。

2-2-1. 粉末 X 線回折法および単結晶 X 線回折法 (XRD) [100]

合成した試料の評価は、含まれている物質の結晶構造に関する情報を得るところから始まる。原子が一定周期で規則正しく配列している結晶に対して、その間隔と同程度 ($10^{-1} \sim 10^0$ nm 程度) の波長を持つ X 線を照射すると、結晶格子の間隔や原子配置の違いによって固有の回折データが得られる。このような測定を X 線回折 (X-Ray Diffraction ; XRD) といい、特に多結晶試料の場合には粉末 X 線回折、単結晶試料の場合には単結晶 X 線回折というように区別する。これは、多結晶と単結晶で測定装置の光学系が異なるためである。

粉末 XRD 測定の原理について述べる。いま Fig.2-9 に示すような、面間隔 d を持つ結晶に対して、波長 λ の X 線が角度 θ をなす方向から入射して角度 θ をなす方向へ散乱される場合を考える。図のような隣り合う 2 つの結晶面では、X 線の光路差が $2d\sin\theta$ となる。これが X 線の波長 λ の整数倍になるような角度 θ で強度の強い散乱 X 線が検出される。すなわち、

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, \dots)$$

で記述される Bragg の条件を満足するような角度 θ を測定すれば結晶面間隔 d が求められる。第一層目と第二層目の面での散乱について述べたが、第三層目以降も同様である。

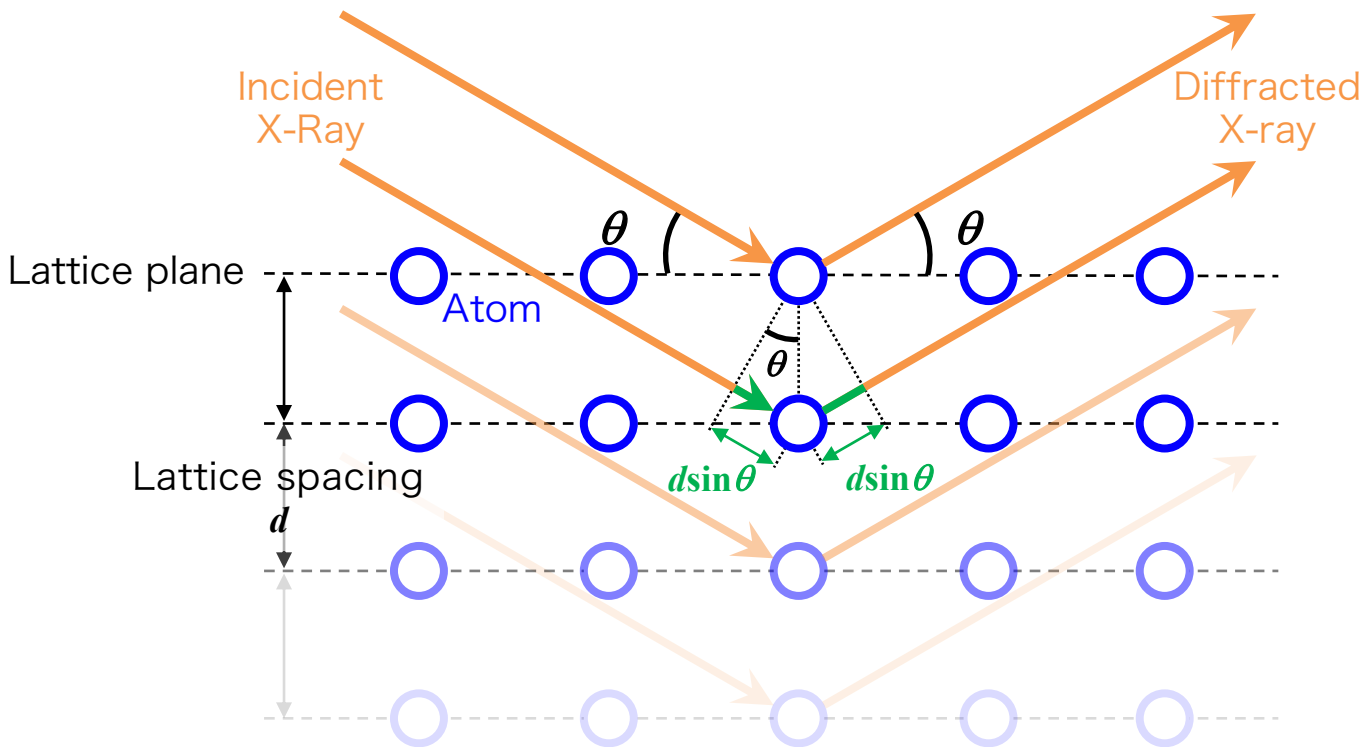


Fig.2-9 : 結晶による X 線の Bragg 反射の様子。

実際の結晶では、複数の方位の結晶面で散乱が起こるため、得られる XRD パターンには複数のピークが見られる。面間隔 d と結晶面を表す Miller 指数 (h, k, l) の間には結晶系によって決まる関係があり、例えば斜方相の場合、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

となる。ここで、 a, b, c は格子定数である。測定で得られた各ピークに対する面指数 d から全てのピークを説明できるような格子定数および Miller 指数が決定できる。

XRD 測定に使用する X 線の発生には、X 線管もしくは放射光を使用する。実験室では一般的に Fig.2-10(a) に示すような封入型 X 線管が使用されている。X 線管では、高電圧で加速した電子をターゲット金属に衝突させて X 線を発生させている。金属に電子が入射すると、入射電子は金属の原子核や軌道電子、自由電子と衝突したり軌道を曲げられたりといった相互作用が起こす。衝突させる電子はタングステンフィラメントを通电加熱した際に放出される熱電子を利用しており、ターゲット金属は加速電子の衝突により発熱するため水冷される構造となっている。

X 線管によって発生した X 線のスペクトルを Fig.2-10(b) に示す。入射電子の軌道が曲げられると、入射電子はエネルギーを失って損失分のエネルギーは X 線として放射される（制動放射）。制動放射による X 線は特定の波長を持たず、一定範囲内で連続的な波長分布をしているため、連続 X 線と呼ばれる。スペクトル中には連続 X 線以外に、特に飛び抜けた強度をもつ X 線が紛れている。これは、入射電子が金属原子に含まれている軌道電子に衝突して弾き飛ばしたときに発生する X 線であり、特性 X 線と呼ばれる。入射電子が軌道電子を弾き飛ばした場合、弾き飛ばした軌道よりも高いエネルギーの軌道から電子が遷移してくる。その遷移の前後でのエネルギー差に相当する電磁波、すなわち X 線が放射される。特性 X 線はどの軌道からどの軌道へ電子が遷移したかによって区別されている。K 殻から L 殻へ電子が遷移したときには $K\alpha$ 線、K 殻から M 殻へ電子が遷移したときには $K\beta$ 線、のように表現される。原子軌道のエネルギーは元素ごとに固有であるため、発生する各特性 X 線の波長はターゲットの元素種に依存して変化する。

特性 X 線は XRD 測定の X 線源として利用されるが、X 線管は Fig.2-10(b) に示すような波長分布をもっているため、このままでは XRD 測定には適さない。実際の装置では、X 線管で発生させた X 線にフィルターを通過させている。フィルターには、ターゲット金属よりも 1 つ小さい原子番号を持つ金属が使用されており、 $K\beta$ 線や多くの連続 X 線はフィルターで吸収されて、フィルター通過後の X 線は $K\alpha$ 線の波長のみ単色化（単波長化）される。

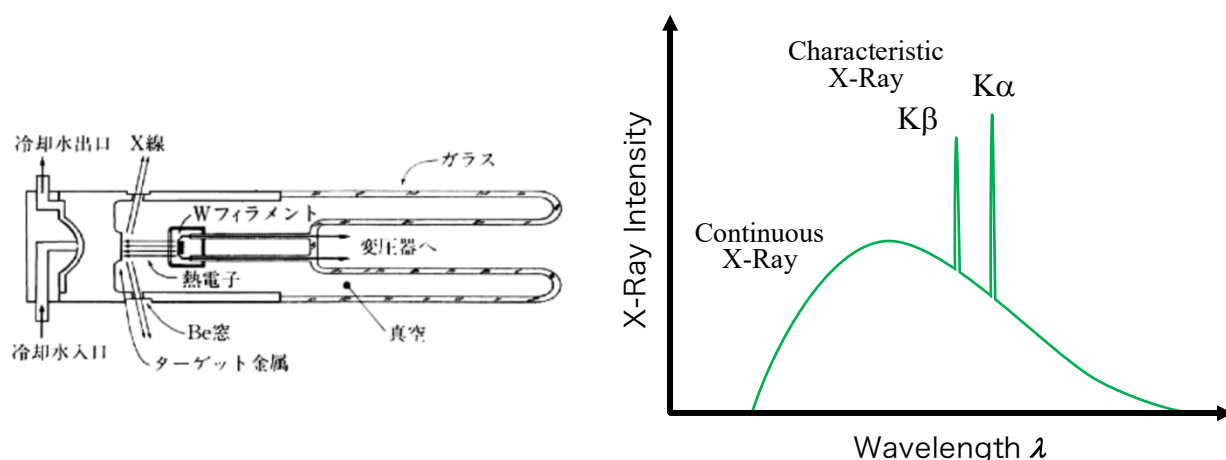


Fig.2-10 : (a) X 線管の一種である封入型 X 線管球の構造[100]. (b) X 線管により発生する X 線の波長スペクトル.

粉末試料の定性分析として一般的に使用される粉末 XRD の光学系は Fig.2-11 に示すようなもので、Bragg-Brentano 型光学系と呼ばれる。多くの装置では試料と検出器が回転するが、試料脱落を防ぐために X 線源と検出器が回転するタイプもある。まず、試料を乳棒乳鉢で十分に細かく粉砕して結晶粒の大きさを均一に揃える。粉末試料は試料プレートの凹んだ部分に均一な厚さとなるように撒き、試料プレートに軽く押し付けるようにしてプレートを傾けても落下しないように固定する。固定が難しい場合には、試料プレートに予めグリースなどを極薄く塗っておくと良い。試料プレートを装置の θ 回転台にセットして、測定を開始する。X 線管で発生した X 線は単色化された後、コリメーターを通過して試料に角度 θ で照射される。試料で角度 2θ の位置に散乱された X 線を検出器で検出する。殆どの場合、 $\theta/2\theta$ を連続的に動かしながら測定するが、結晶性が悪く X 線強度が稼げないような試料や精密な解析を行なう場合などは、 $\theta/2\theta$ を微小間隔ごとに停止させて数秒間の X 線強度をカウントする手法をとることもある。本研究で使用した粉末 XRD 装置は、Mini Flex 600 (Rigaku) で、X 線源は CuK α 線 ($\lambda=1.54054\text{\AA}$) である。測定はすべて連続スキャンで行なった。

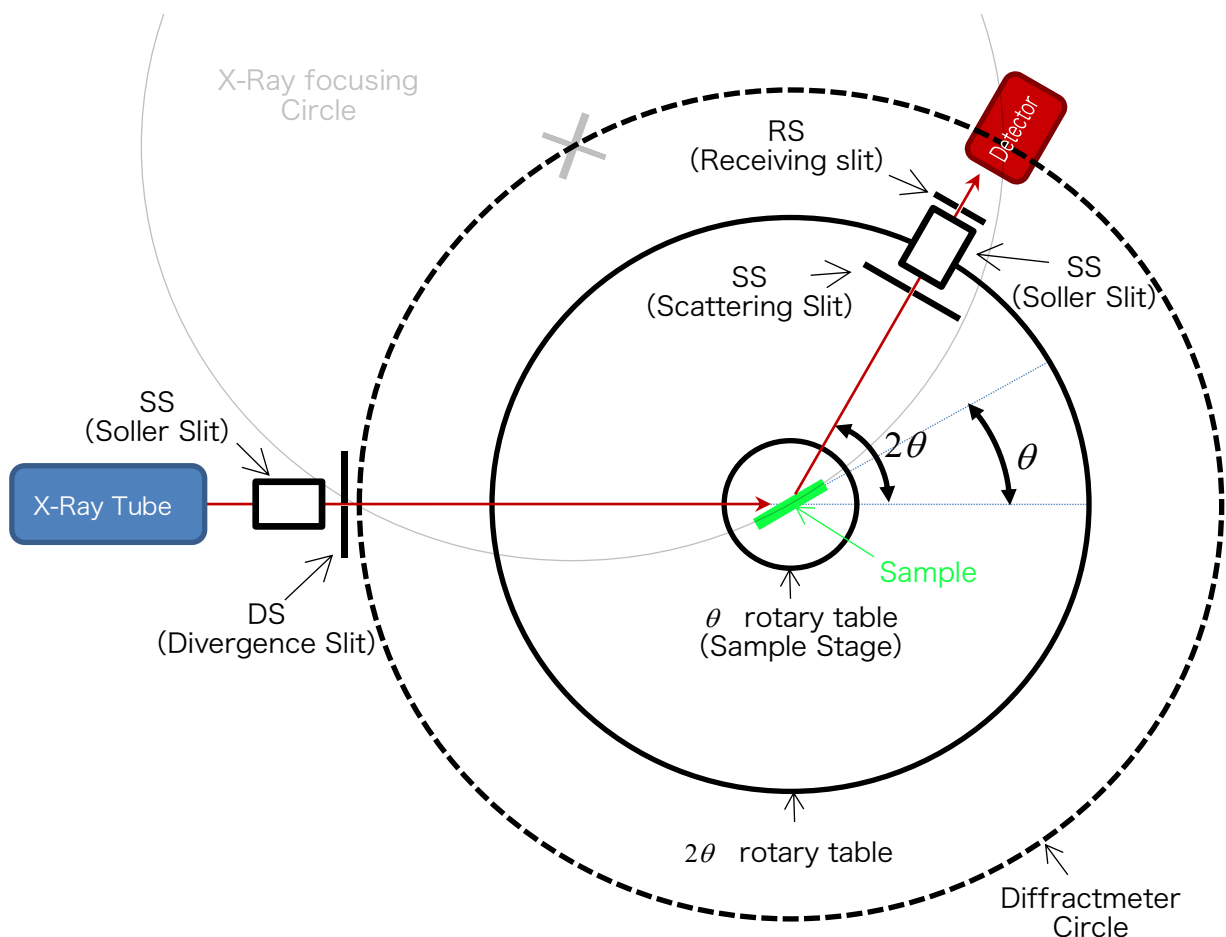


Fig.2-11 : 粉末 XRD 測定で使用される Bragg-Brentano 型光学系.

2-2-2. 走査型電子顕微鏡 (SEM) /エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) [101]

観察は科学の原点であり，物質科学の分野においても試料の視覚的な特徴から得られる情報は多様である．肉眼では観察不能な微細な構造を見るための顕微鏡は，観察対象に適した数多くの種類が開発されているが，最も基本的な顕微鏡は可視光と光学レンズを利用した光学顕微鏡である．人間の眼で直接認識できる可視光を使うことで簡易的な装置構造を実現しており手軽に観察ができる一方で，光学顕微鏡の分解能は可視光の波長であるサブミクロン程度に制限される．それよりも高い分解能を得るために開発された装置が，加速した電子を用いた電子顕微鏡である．電子ビームを用いることで数ナノメートル級の分解能を得ることができ，微小な領域の観察が可能となる一方で，装置の構造や取り扱いが光学顕微鏡と比べると複雑である．本研究では，2 倍～100 倍ほどの倍率を有する実体顕微鏡 (SZ1145CHI, オリンパス)，10 倍～1000 倍ほどの倍率のデジタル顕微鏡 (VHX-900, キーエンス) の 2 種類の光学顕微鏡に加えて，電子顕微鏡の一種である走査型電子顕微鏡 (JSM-6010LA, 日本電子) を使用した．以下に走査型電子顕微鏡による観察原理について詳しく述べる．

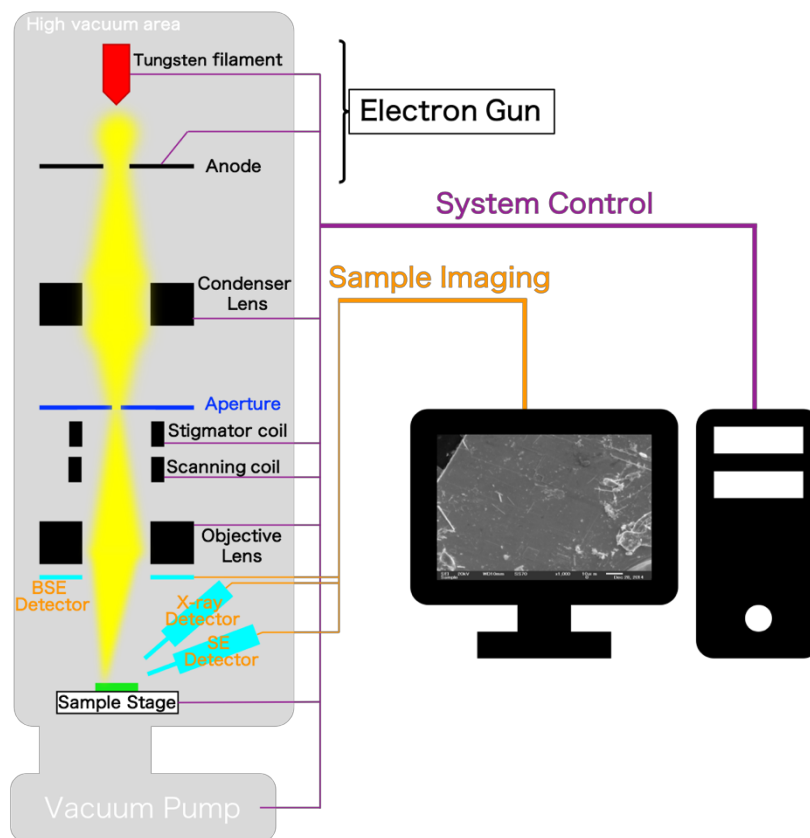


Fig.2-12 : 熱電子銃型 SEM の構成概略図.

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM) は，高電圧で加速させた電子ビームを試料上に走査させて，得られた信号を画像化する装置である．SEM は Fig.2-12 に示す通り，電子ビームを発生させる電子銃，磁場によって電子ビームの調整や走査を行なう光学系， x , y , z 各方向に加えて回転 (R) や傾斜 (T) といった自由度をもつ試料を乗せるステージ，試料から発生する信号を検出する検出器系から構成される．電子銃にはいくつかの方式があるが，本研究で使った SEM はタングステン製のフィラメントを通電加熱して発生する熱電子を高電圧で加速させる熱電子放出型である．この方式は低コストで安定した電子ビームが得られるため，多くの装置で採用されている．発生した電子ビームは集束レンズとアパーチャーによって電子ビーム電流量／直径 (スポットサイズ) の制御を受けた後，対物レンズによって最終的な電子ビームプローブとなって試料表面に照射される．この状態で走査コイルにより電子ビームを試料上の観察したい領域をラスタースキャンさせて，得られる信号の大きさをコントラストとして画像化して表示される．

電子ビームを利用する上では真空環境が必要であり、 10^{-5} Pa 級の真空度が得られるターボ分子ポンプが SEM には接続されている。熱電子放出型電子銃においてはタングステンフィラメントを 2500°C 程度まで通電加熱する必要があるが、それを空気中に行なえばフィラメントが一瞬で酸化して切れてしまう。電子銃だけでなく、鏡筒や試料室に何らかの気体分子が存在していると、電子ビームが気体分子に衝突して安定したビームが得られないばかりか、試料から発生する各信号の検出を妨害してしまう。フィラメントの長寿命化や鮮明な像を得るためには、ポンプ作動後に出来るだけ時間を置いて真空度が良くなってから観察を始めるべきである。

鮮明な画像を得るためには、多くのパラメータを観察対象に合わせて適切に調整する必要がある。本研究で使用した SEM のソフトウェアにはパラメータによってはオート調整機能が搭載されているものの、手動での調整は不可欠である。Table 2-13 に調整可能な SEM のパラメータをまとめた。まず WD は作動距離 (Working Distance)、すなわち対物レンズから試料までの距離を表しており、WD を短くすれば分解能が上がるが、試料が対物レンズや検出器に接触する恐れがあるため、10 mm で固定して観察した。倍率は、電子ビームの走査範囲を変えている。走査速度をかえることもでき、高速走査にすると画像の反応性が高くなり、以下で述べる各種調整の画像への反映が早くなるが、S/N 比が低くなるためざらついた画像となる。低速走査させると高い S/N 比の綺麗な画像が得られるため、画像を保存するときには低速走査させると良い。

以下は、試料の種類や状況に応じて変更する必要がある。加速電圧は電子ビームのエネルギーの大きさを設定する項目であり、電子銃の引き出し電圧を調整している。加速電圧を高くすると、電子ビームの波長が短くなるために分解能が上がる一方で、電子ビームによる試料へのダメージが大きくなり、チャージアップが起こりやすくなる。低い加速電圧は薄膜試料や試料表面の微細な凹凸の観察に適している。SS (スポットサイズ) はプローブとなる電子ビームの直径を設定する項目であり、集束レンズの電流量を調整している。SS を大きくすると検出される信号量が多くなり鮮明なコントラストのついた画像が得られる一方で、分解能が下がる。加速電圧と SS は、分解能と画像の鮮明さのトレードオフを含む項目であるため、状況に応じて適切に調整する必要がある。その後は画像のピントを合わせる。そのための目印として、なるべく高倍率に設定して視野を試料表面の凸凹した場所に合わせる。Focus は対物レンズの電流量を調整して、電子ビームの z 軸方向の集束位置を変更する項目である。Focus を合わせるにあたって、その他の光学系の調整を同時に行なう必要がある。ピントが合っているポイントから Focus を前後に動かしたときの像の動きを確認する。像の位置が動く場合、アパーチャーの穴の位置が光軸からずれている。また、像が歪む場合は電子ビームの径が正円から外れている (非点収差がある)。Focus を動かしたときに像の動きや歪みがなくなるように、アパーチャー位置および非点収差コイル (スティグマ) の x, y をそれぞれ調整する。必要に応じて、自動で繰り返し Focus を前後に動かす Wobbler を作動させる。観察位置や倍率を変更したときには、再度、Focus および Stigma を微調整する。また、表示されている画像が見やすいように Contrast を調整する。

Table 2-13 : SEM による試料観察でのパラメータと動作部分.

調整可能なパラメータ	動作部分
WD (作動距離)	試料ステージの高さ位置 (z 軸)
Magnification (倍率)	走査コイルの走査範囲
加速電圧	電子銃の加速電圧
SS (スポットサイズ)	集束レンズの電流量
Focus (焦点)	対物レンズの電流量
Stigma (スティグマ)	非点収差コイルの電流量
Contrast (コントラスト)	画像化時の白黒度合い
信号選択	検出器の種類

物質に電子ビームを照射したときに発生する信号を Fig.2-14 にまとめた。試料から発生する信号は、電子と電磁波に大別される。SEM で画像化に利用される信号は二次電子および反射電子であり、それぞれ二次電子像 (Secondary Electron Image ; SEI), 反射電子像 (Back scattering Electron Image ; BEI) と言う。

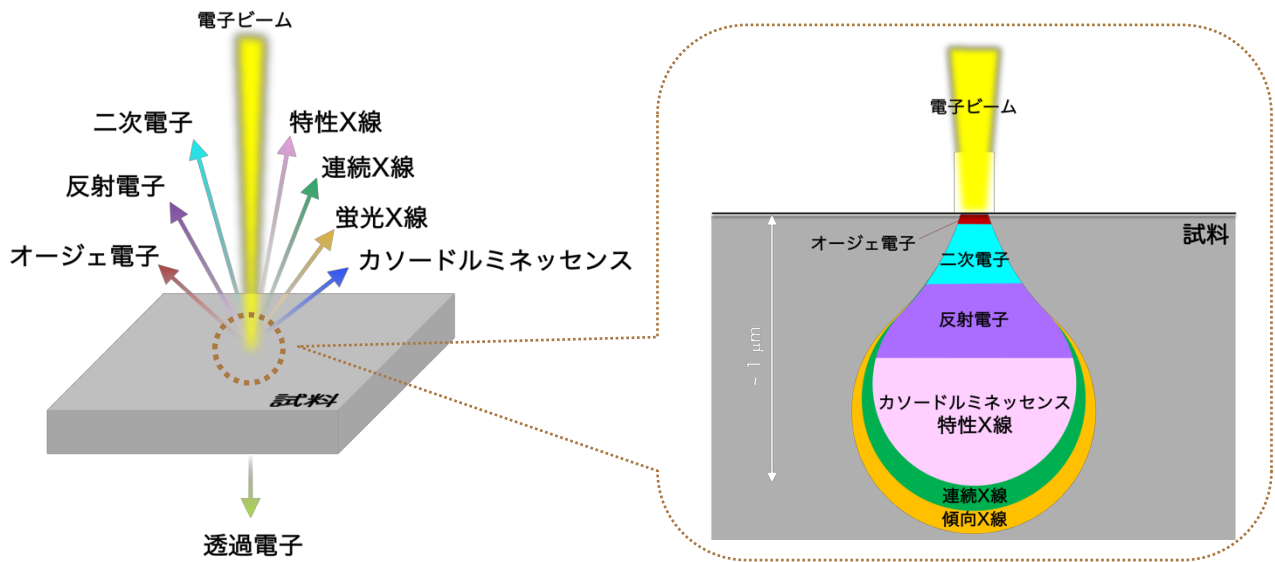


Fig.2-14 : 電子ビームによって発生する信号の種類とそれらの空間分解能。

SEI は SEM 観察で最もポピュラーな画像化方法であり、発生した二次電子の数でコントラストをつけて画像化したものである。二次電子量が多いほど白く、少ないほど黒く表示される。二次電子は、電子ビームが主に固体を構成する原子の軌道電子に衝突して弾き出されたエネルギーの低い電子である。そのエネルギーの低さから、深い位置で発生した二次電子は試料表面に達することができないため、検出できる二次電子は試料表面で発生したものに限定され、その深さは数十 nm 程度である。試料に傾斜がある場合には検出できる二次電子量が増えて白く表示される (エッジ効果) ため、SEI は試料形状や表面の凹凸の観察に適している。

BEI は、反射電子を利用した画像化方法である。反射電子は後方散乱電子とも呼ばれ、入射した電子ビームが試料内部で散乱された結果として電子ビームの入射方向に放出される二次電子よりもエネルギーの高い電子である。エネルギーが高いため二次電子よりも深いところからも放出されるため、表面からの深さ数百 nm ~ 1 μm 程度までの情報が反映される。反射電子は試料の組成に敏感であり、試料に含まれる元素の原子番号が大きいほど反射電子の数が増える傾向がある。また、反射電子は試料表面の法線方向で強度が強くなるので、表面の凹凸の情報も得ることができる。反射電子の検出器は CD-ROM のような形状をしており、検出器の中央に対物レンズが来るようにして対物レンズの真下に設置されている。検出器はいくつかのセクションに分割されており、各セクションの計数を合計したものが組成像となり、各セクションの計数の差分が凹凸像として表示できる。また、組成信号と凹凸信号を合成して立体像として表示することもできる。二次電子と反射電子は明確に区別できるわけではない。しばしば 50 eV を境として、それよりも高いものを反射電子、それよりも低いものを二次電子という説明がなされるが、飽くまでも便宜的な区別であって定義ではない。

ここまで述べた通り、電子ビームを試料に照射すれば二次電子や反射電子が発生するが、数で比較すれば試料に侵入する電子が圧倒的に多い。電子の動きやすい導電性の試料であれば、電子は試料ホルダー等を伝ってアースへと逃げられるが、一方で絶縁性の試料では、電子が試料内にそのまま留まってしまう。この現象をチャージアップと呼び、電子の電荷により負に帯電している状態である。この影響で入射電子に反発力が生じるために入射位置が安定せず、画像が歪む。あるいは、帯電によってエネルギーの低い二次電子が影響を受けやすく、検出器の電圧に引き寄せられる電子数に明瞭な差が生じて、画像が部分的に明るくなったり、暗くなったりする。いずれにしても、チャージアップが起こると鮮明な試料観察が困難になる。チャージアップを起こす試料への応急的な対処は、加速電圧を下げる、エッジ効果を利用して試料をチルトさせ二次電子量を増やす、二次電子よりも高いエネルギーをもつ反射電子を利用した BEI で観察する、といった方法が採られる。試料が耐えるのであれば、試料表面を金属膜でコーティングして導電性を生じさせるのが最善である。

試料に関する有用な情報を含む信号は、二次電子や反射電子だけではない。特性 X 線は、電子ビームによって原子の内殻軌道電子が弾き飛ばされ、高いエネルギー準位の軌道電子が空いた軌道に遷移するときに発生する。特性 X 線のエネルギーは遷移した軌道間のエネルギー差に相当する。原子の電子軌道間のエネルギーは元素ごとに固有の値をとるため、試料から発生した X 線のエネルギーを測定すれば試料に含まれる元素を特定することができる。このような元素分析をエネルギー分散型 X 線分光分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ; EDX or EDS) という。EDX では元素種の定性的な分析だけでなく、X 線のカウント数を相対的に比較することで元素組成を定量的に分析することもできる。EDX はオプション機能として SEM を含めた各種電子顕微鏡に搭載される。SEI や BSE 組成像で試料を観察しながら、元素組成を調べたい箇所のスポット分析や視野全体の平均組成を得られるエリア分析、低倍率で試料全体の元素分布を見られるマップ分析が可能である。微小組織の観察をしながら元素分析が可能である SEM と EDX のコンビネーションは、物質科学の分野において強力なツールとなる。

EDX で分析する上で留意すべき点はいくつかある。原理的に特性 X 線が発生しない水素やヘリウムに加えて、リチウムやベリリウムは発生する特性 X 線のエネルギーが微弱であるため試料中での自己吸収が大きく、検出が困難である。ホウ素や炭素であれば検出は可能であるが、試料中での自己吸収が依然として無視できず、特性 X 線の検出率が悪い。それに加えて、軽元素においてはオージェ電子の発生効率が高いために特性 X 線があまり発生しない (蛍光収率が低い)。これらの理由から、軽元素と重元素とでは分析精度に差が生じる。一般的にはナトリウム以上の重元素では分析精度 1%程度であるが、ナトリウム未満の軽元素では原子番号が小さくなるほど分析精度が顕著に悪くなっていき、最大で 10%程度まで悪化する。また、特性 X 線は二次電子や反射電子よりも深く広がりを持って発生するため、必ずしも SEI や BEI で表示されている地点のスポット分析とはならない。Fig.2-14 で示した雫型の深さ方向や広がり方向の分解能は電子ビームの加速電圧の大きさとともに大きくなり、試料に含まれる元素の原子番号とともに小さくなる。試料中で発生する各特性 X 線の励起電圧によっても発生深さが変わる点もデータを解釈する上で留意すべきである。これらのことを踏まえて、分析条件を選択する必要がある。

元素の特性 X 線が発生させるためには、該当する軌道電子の励起エネルギーよりも高いエネルギーの電子線が必要であり、加速電圧を高く設定すると微量元素のピークも検出しやすくなるため定性分析をする上では都合が良い。一方、定量性に関しては単純ではない。加速電圧が定量対象とする特性 X 線の励起電圧の 2 倍となるときに最も精度良い定量分析が可能である。これはすなわち、元素ごとに最適な加速電圧は異なるということである。加速電圧が 20 kV である場合には 10 kV 前後の発生電圧をもつ特性 X 線を分析に用いれば良い。重元素であればあまり問題とならないが、チタン以下の 5 kV に満たない特性 X 線しか発生しない元素であれば、加速電圧を 10 kV 程度に下げて分析を行なうと良い。しかしながら、物質科学で扱う物質は原子番号が同程度の金属間化合物だけでなく、むしろ金属硫化物やリチウムを含む金属酸化物など、原子番号の離れた重元素と軽元素を組み合わせた物質であることが多い。このような場合は、重元素に合わせた加速

電圧にする他なく，軽元素の定量性を犠牲にせざるを得ない．上記理由に加えて，励起電圧の高い特性 X 線によって試料内の他の元素の蛍光 X 線が励起される場合もある．このような原理上の特性を理解した上で分析結果を解釈する必要がある．

2-2-3. X 線光電子分光 (XPS) [102]

前項で述べた EDX は，電子ビームを試料に照射したときに発生する X 線を用いる分析であった．これに対して本項で述べる X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) は，試料に X 線を照射して弾き出される光電子のエネルギー分布を測定する分析方法であり，プローブとシグナルの関係が EDX とは真逆となる分析方法である．使用したのは，X 線光電子分析装置 (AXIS-ULTRA DLD, 島津製作所(Kratos)) である．XPS で扱うのは 30~3000 eV 程度の電子であり，このエネルギー範囲の電子は固体との相互作用が強く，得られる情報は試料の最表面，深さにして数 nm の範囲である．XPS スペクトルに表れるピークは，試料に含まれる元素種の軌道電子による光電子ピーク，オーグメント電子によるピーク，光電子放出過程での相互作用によるサテライトピークの 3 種類に分類される．光電子ピークについては，次に述べるような分光学的準位の表記法がなされる．主量子数 n は数字のまま用い，これに方位量子数 l に対応するアルファベット s, p, d, f, \dots を組み合わせ，さらに全角運動量量子数 j を添字として付け加えて表記する．ただし， s 軌道は j が常に $1/2$ であるため j の添字表記を省略する．ただし， $l = 1$ 以上の光電子ピークについては，同一の方位量子数 l に属する軌道がスピン軌道相互作用によって $j = l + 1/2$ と $j = l - 1/2$ の 2 つのピークに分裂して観測される．このときの 2 つのピークの強度比は，分裂後の縮退比である $(l+1) : l$ に等しくなる．表記例を Table 2-15 に示した．

Table 2-15 : 分光学的準位の表記法例とスピン軌道相互作用により分裂したピークの積分強度比．

軌道	量子数		表記例	面積比
	l	j		
s	0	$1/2$	$1s$	—
p	1	$1/2$	$2p_{1/2}$	1
		$3/2$	$2p_{3/2}$	2
d	2	$3/2$	$3d_{3/2}$	2
		$5/2$	$3d_{5/2}$	3
f	3	$5/2$	$4f_{5/2}$	3
		$7/2$	$4f_{7/2}$	4

XPS 分析では，光電子の運動エネルギー E_k を測定し，そこから電子の結合エネルギー E_B に変換している．この E_B は元素固有の値を取るため，この値の大きさによる元素の定性分析や，光電子ピークの積分強度から定量分析することもできる．しかしながら，XPS 分析では局所的な電子状態に関する情報が得られるため，試料内に存在する化学結合状態にまで踏み込んだ分析が可能である．金属やセラミックスなどの無機材料においては，特定のイオンにおける価数状態を調べるために用いられる分析手法である．例えば，Fig.2-16 に示すようなリチウムの金属 (Li) と酸化物 (Li_2O) について考えてみると，Li では $2s$ 電子が価電子として存在しているが， Li_2O ではリチウムの $2s$ 電子が酸素の $2p$ 軌道に局在するようになり，リチウムは +1 価の状態に変化する．このとき， Li_2O 中のリチウムの内殻に存在する $1s$ 電子は，外側の $2s$ 電子が無くなった分だけ強い Coulomb 力で原子核に引きつけられるようになる．したがって， Li_2O 中のリチウムは Li 金属よりも強い結合エネルギーを持つようになり，この差が XPS スペクトルに現れるのである．実際に，Tl 系銅酸化物超伝導体での分析報告がある [103]． $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ は 125 K の転移温度を有する高温超伝導体であり，ホールキャリアを持っていることが分かっている．この物質における Tl の価数を +3 価と仮定すれば物質全体として電荷中性となってしまう，キャリアは生じなくなってしまう．参照物質として， Tl_2O (Tl : +1 価) および Tl_2O_3 (Tl : +3 価) とともに測定した Tl 系銅酸化物超伝導体の XPS スペクトルが Fig.2-17 である．参照物質の Tl^+ と Tl^{3+} では，価数の違いによる結合エネルギーの化学シフトが見られている．Tl 系銅酸化物超伝導体における結合エネルギーは Tl^+ と Tl^{3+} の中間にピークが表れており，Tl 系銅酸化物超伝導体には Tl^+ と Tl^{3+} が含まれており，ここで生じたホールキャリアが伝導層にドーピングされているということが明らかになった．

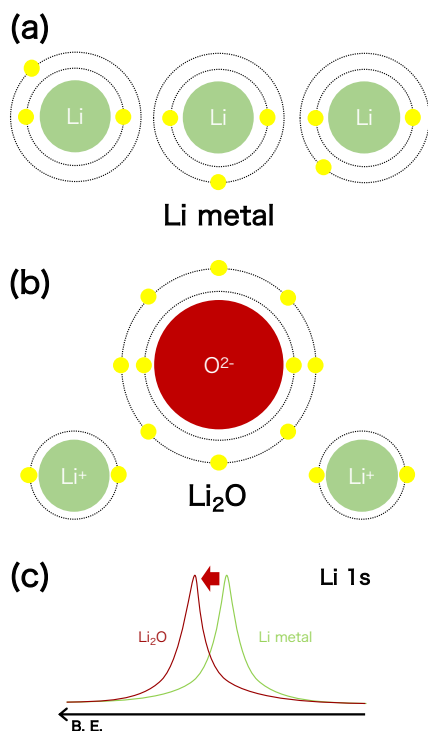


Fig.2-16 : XPS スペクトルに表れる化学シフトの実例. (a)単体 Li および(b) Li₂O の結合模式図. (c) それぞれの結合状態において表れる XPS による光電子 (Li 1s) ピークのシフト.

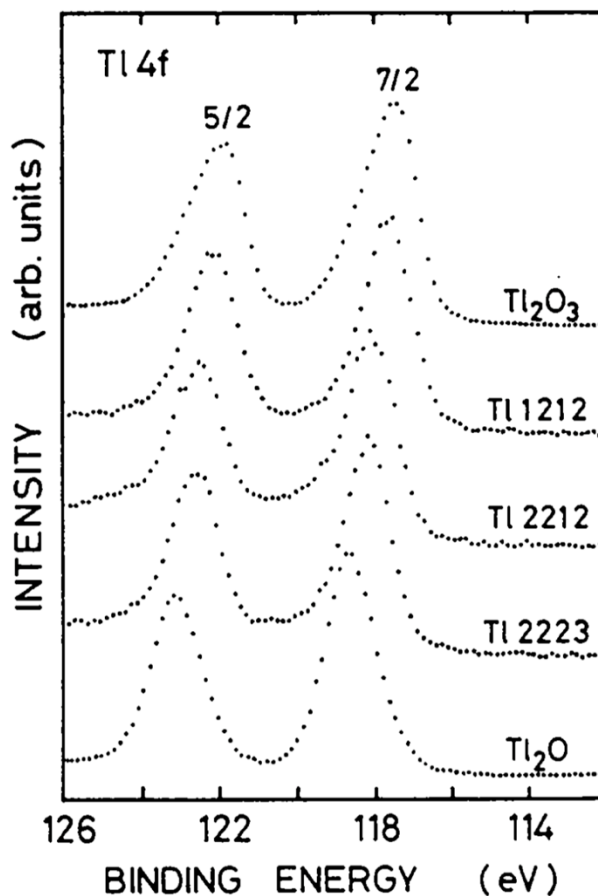


Fig.2-17 : Tl 系銅酸化物超伝導体および参照物質の XPS スペクトル[103].

一般的な測定手順については、まず初めに幅広いエネルギー範囲をスキャンして、試料に含まれる元素の同定および出現ピークの大まかな結合エネルギーの大きさを決定する（サーベイスキャン）。サーベイスキャンで得られたスペクトルのピーク同定を行ない、分析対象とするピークの結合エネルギー付近を高分解能でスキャンする（ナローズキャン）。分析試料に加えて、分析対象のイオンを含む参照用の標準物質となる試薬を併せて分析しておくことでピーク同定の際に便利である。

2-2-4. 磁気特性評価装置

原子を構成する荷電粒子である陽子や電子は、それぞれ磁力の大きさおよび向きを表すベクトル量である“磁気モーメント”と呼ばれる物理量を有している。原子全体で見た場合、磁気モーメントは粒子質量に反比例するため、電子の磁気モーメントの大きさが支配的となる。実際、物質は原子が無数に集合しているものである。原子同士は電子を媒介として互いに結合を組むなど様々な相互作用を及ぼし合っており、それらの相互作用により磁気モーメントにも影響を及ぼしている。そこに外部磁場 H を印加すると、物質内の磁気モーメントは磁場に対して多様な応答をする。磁気モーメントの向きがある一定方向に揃うと、磁気的な分極が生じて、物質全体が磁力を帯びる。この物質が帯びる磁力の大きさおよび向きを磁化 M 、磁化の起こりやすさを磁化率 χ で表し、これらの間には、

$$M = \chi H$$

という関係がある。磁化の大きさ M は単位[emu]で表すが²、体積、質量、物質質量などの単位量当たりの大きさを表すのが一般的である。磁化率 χ は無次元量であるが、どのような単位量当たりの磁化で求めた χ であるかを明確にするために敢えて単位[emu/cm³/Oe]のような記載する場合がある。特に超伝導の研究分野においては単位体積当たりの磁化や磁化率を採用することが多い。物質の磁化は物質を構成する電子の軌道角運動量やスピン角運動量に由来するところが大きく、磁化の温度変化 (M - T 測定) や磁場変化 (M - H 測定) から物質の電子状態に関する情報を多く得ることができる。

超伝導体の M - T 測定においては T_c の決定だけでなく、超伝導状態により磁束が排除されている体積割合 (遮蔽体積分率もしくは **Shielding Volume Fraction**) の大きさを求めることも重要である。磁束密度 B の定義によれば、

$$B = H + 4\pi M$$

であるが、超伝導体内部の磁束密度はゼロとなるので、この式を修正すれば、

$$\frac{M}{H} = \chi = -\frac{1}{4\pi}$$

$$4\pi\chi = -1$$

という結果が得られる。測定した試料全体が超伝導状態であれば、磁化率 χ に係数 4π を乗じたものが -1 となり、例えば試料体積の 40% が超伝導状態であるときには $4\pi\chi = -0.4$ となることを示している。このようにして超伝導体の遮蔽体積分率を見積もることができるが、試料の形状による反磁場効果により実際の遮蔽体積分率よりも大きく見積もられることがある点に注意を要する。ここまでの議論は全て M - T 測定についてであるが、超伝導体で M - H 測定を行なうことで臨界磁場や臨界電流密度の大きさを見積もることも可能である。

一般的な物質において、磁気モーメント間の相互作用は様々であり、それにより生じる巨視的な磁化の温度や外部磁場に対する応答も多様である。Table 2-18 に代表的な磁気モーメントの秩序状態、すなわち磁性をまとめた。外部磁場と逆方向に磁化する性質を反磁性と呼ぶ。反磁性は磁場を印加したときにのみ現れ、温度依存性を示さず、磁場依存性も非常に小さい。反磁性は非常に弱い性質であるが、例外的に超伝導体は強い反磁性を示す。反磁性体を除く物質は、基本的に外部磁場と同方向に磁化する。これらは、磁気モーメント同士の相互作用によってさらに細かく分類される。

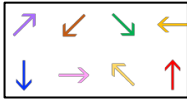
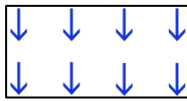

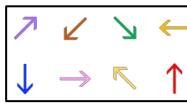
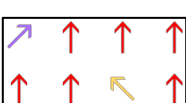
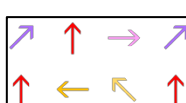

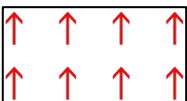
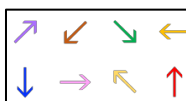
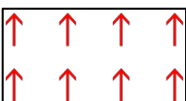
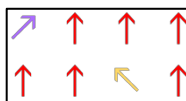

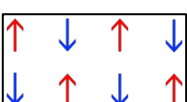
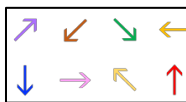
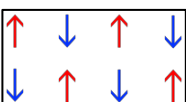


磁気モーメントを互いに同方向に揃えようとする作用が存在して、弱磁場もしくは零磁場であっても磁気モーメントが揃って強い磁化を生じる物質を強磁性体と呼ぶ。一方、磁気モーメントを互いに逆方向に揃えようとする作用が存在すれば、磁気モーメントは互いに打ち消し合って全体の磁化がゼロに向かう。このような性質を反強磁性と呼ぶ。

磁気モーメント間に相互作用が存在しない場合、磁気モーメントは空間的かつ時間的にランダムな方向を向き、外部磁場を印加すればその方向に磁化する。この性質を常磁性と呼ぶ。強磁性体や反強磁性体であっても、温度を上げていくと熱振動により相互作用が壊されていき、ある温度以上では常磁性を示すようになる。常磁性には、温度依存性を有する Curie 常磁性と温度依存性をほとんど持たない Pauli 常磁性などに分けられる。Pauli 常磁性は固体内を動き回る自由電子によるものであり、金属で見られる磁性である。Curie 常磁性はイオン結晶などの原子に捕らわれてい

² 電磁気学においては、現在でも cgs-Gauss 単位系が使われることが多い。本論文でも磁化測定の解析においては cgs-Gauss 単位系を使用する。

る価電子を持つ化合物で見られ、その温度依存性から磁性イオンの磁気モーメントの大きさや、磁気モーメント間の相互作用の大きさといった情報を得ることができる。

Table 2-18 : 典型的な磁性体とそれらの温度および磁場による変化.

磁性体 Magnetic material	Ordering model of magnetic moment				
	Zero field		Low field (direction : ↑)		High field (direction : ↑)
	Low temp.	High temp.	Low temp.	High temp.	
反磁性体 (dia-)	 Temperature independent		 Temperature independent		
常磁性体 (para-)	 Temperature independent				
強磁性体 (ferro-)					
反強磁性体 (antiferro-)					

常磁性体および強磁性体や反強磁性体の常磁性領域における常磁性の温度依存性は、Curie-Weiss の法則として知られており、以下の式で表される。

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_w}$$

ここで、 C は Curie 定数、 T は温度、 θ_w は Weiss 温度である。この法則では、常磁性を示している状態での温度依存性を見ている。既に述べたように、磁気モーメント間に相互作用が存在する物質をある温度以下に冷却していけば、その相互作用にともない磁気モーメントは秩序化が始める。このときの磁気モーメントは、常磁性の温度依存性の効果とは別の駆動力が働いているため、Curie-Weiss の法則には従わない。強磁性体や反強磁性体においては相互作用が消失する磁気転移温度よりも高温域でのみ Curie-Weiss 則は成立し、低温域ほど外れる振る舞いとなる。

Curie 定数は、常磁性を発生させているイオン（磁性イオン）1 個当たりが発生させている磁気モーメントの大きさに関する情報が含まれている。導出は割愛するが、低磁場の極限において Curie 定数 C は、磁気モーメントの数を N 、磁性イオンの合成角運動量を J 、Landé の g 因子を g 、Bohr 磁子を μ_B 、Boltzmann 定数を k_B として、

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B} = \frac{N\mu_B^2\mu_{eff}^2}{3k_B}$$

という形に書き下すことができる。ここで、 μ_{eff} は磁性イオン 1 個当たりの磁気モーメントの大きさを Bohr 磁子を単位として表したものであり、有効 Bohr 磁子数と呼ばれる。有効 Bohr 磁子数は磁性イオンの g 因子と合成角運動量から計算により求めることができる。有効 Bohr 磁子数の計算値と実験値を比較することで、磁性イオンが発生されている磁気モーメントの大きさに加えて、

磁性イオンの価数状態も探ることができる。

Weiss 温度 θ_w からは、磁気モーメント間相互作用の種類と大きさの情報を得ることができる。相互作用が存在しないか無視できるほど小さい常磁性体の場合、 θ_w は0もしくは非常に小さな値となる。強磁性的相互作用が存在すれば $\theta_w > 0$ となり、反強磁性的相互作用が存在すれば $\theta_w < 0$ となる。そして、 θ_w の大きさは相互作用の大きさに対応している。

ここまで $M-T$ 測定による磁化率の温度変化に関して述べてきたが、 $M-H$ 測定からも有用な情報が得られる。反磁性体を除いて、物質に印加する磁場を大きくしていくと、いずれは全ての磁気モーメントが磁場方向を向いて揃う。このときの磁化の大きさを飽和磁化 (Saturation magnetization ; M_s) を呼ぶ。全ての磁気モーメントが揃っているために、 M_s から磁性イオン1個当たりが発生させている磁気モーメントの大きさを以下の式で見積もることができる。

$$M_s = gJ$$

ただし磁化の飽和は、強磁性体であれば比較的低磁場で実現するが、常磁性体や特に反強磁性体に至っては実験室レベルの磁場で磁化を飽和させることは困難である。なるべく磁化を飽和状態に近づけるためには、熱ゆらぎの効果を最小限に抑えて磁気モーメントが揃い易くするように絶対零度に程近い極低温において $M-H$ 測定を行なうべきである。

とりわけ強磁性体の $M-H$ 測定においては、励磁過程および減磁過程で磁化の値が異なる磁気履歴曲線 (ヒステリシスカブ) を描くことが知られている。Fig.2-19 に強磁性体の典型的な $M-H$ 測定結果を示す。初めの零磁場状態から励磁していくと、磁化は急激に増加して一定値 (M_s) に達する。そこから減磁していくと磁化は初めよりも大きい値を辿り、零磁場に戻しても有限の磁化 (残留磁化, Residual Magnetization ; M_r) が残る。逆向きの磁場を励磁していくと磁化の値は小さくなっていき、ある磁場 (保磁力, Coercive field ; H_c) で磁化はゼロになる。その後、負の M_s に達し、負の M_r が残って再び正の M_s に戻る。強磁性体はこのような曲線を描き、このときの各パラメーターで強磁性の強さや特徴を調べることができる。

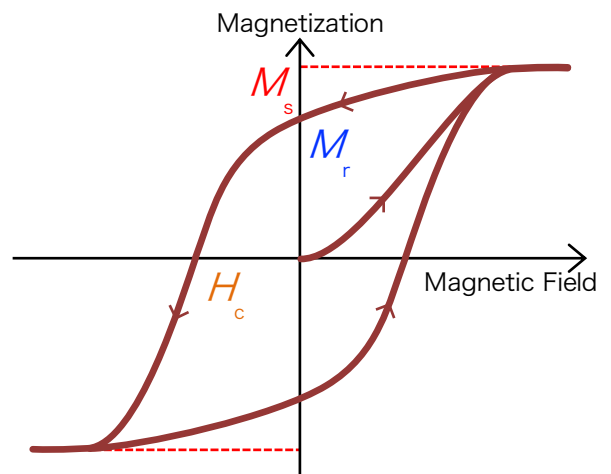


Fig. 2-19 : 強磁性体における磁化曲線。

次に、磁気特性評価に使用した装置とその原理について述べる。磁気特性評価には、超伝導量子干渉計 (Superconducting Quantum Interface Device ; SQUID) による磁力測定装置 (MPMS-XL, Quantum Design) を使用した。MPMS-XL の規格では、最低温度 1.8 K, 最高磁場 ± 50 kOe の環境で磁化を測定できる。温度制御方法および磁場発生方法は、次項で述べる装置と共通であるため、それらについては次項で言及する。

SQUID はリング状に加工した超伝導体の一部に Josephson 接合を設けたもので、原理上最も高感度な磁気センサーである。SQUID を使用した磁力測定装置には、高周波型 (Radio Frequency SQUID ; RF-SQUID) と直流型 (Direct Current SQUID ; DC-SQUID) の 2 つの方式がある。RF-SQUID は超伝導リング内に 1 箇所の Josephson 接合を有するのに対し、DC-SQUID は 2 箇所に Josephson 接合を持つ。RF-SQUID は製造コストに優れており、DC-SQUID は測定感度に優れている。以下では、DC-SQUID の原理を述べる。

DC-SQUID は Fig.2-20(a) で示すように、リング状に加工された超伝導体のそれぞれ 2 つの経路に Josephson 接合が組み込まれた形状を成しており、2 つの Josephson 接合は並列に接続されている。この DC-SQUID に外部から一定のバイアス電流 I_{bias} を流したときについて考える。2 つの接合は同じ臨界電流 I_c を持っているとしたとき、 $I_{bias} < 2I_c$ であれば I_{bias} はすべて Josephson 電流として流れるため電圧は発生しない。ところが $I_{bias} \geq 2I_c$ の場合には、 I_c を超える電流の分だけ電圧が発生する。

それぞれの接合間の位相差を θ_1, θ_2 とすれば、DC-SQUID に流れる Josephson 電流 I は、

$$I = I_c (\sin \theta_1 + \sin \theta_2)$$

と表すことができる。この式を変形していき、各位相差が最大となるときの Josephson 電流 I_{\max} を求めると、

$$I_{\max} = 2I_c \left| \cos \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \right|$$

となる。一方、超伝導リング内部を貫く全磁束は量子磁束 Φ_0 ($\sim 2.068 \times 10^{-15} \text{ Wb}$) の整数倍に量子化されるという性質がある (磁束の量子化)。超伝導リングに N 個の接合が含まれている場合、その量子化条件は、

$$\Phi + \frac{\Phi_0}{2\pi} \sum_{i=0}^N \theta_i = n\Phi_0 \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

となる。ただし、 θ_i は i 番目の接合の位相差である。DC-SQUID における量子化条件は、

$$\frac{\Phi_0}{2\pi} (\theta_1 - \theta_2) = \Phi + n\Phi_0$$

であり、 $n=0$ の場合に I_{\max} は、

$$I_{\max} = 2I_c \left| \cos \left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right|$$

となる。すなわち、DC-SQUID には $I_{\text{bias}} - I_{\max}$ に相当する電流によって電圧降下が発生することになる。発生する電圧は、量子磁束 Φ_0 を単位とした磁束 Φ に対して周期的に変動することが分かりこれを図示したものが Fig.2-20(b)である。

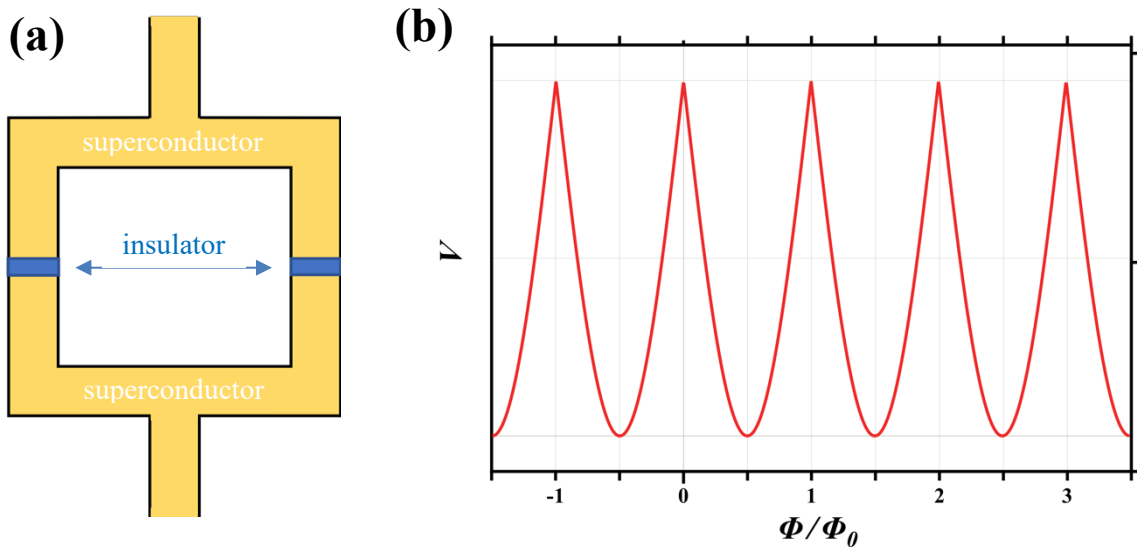


Fig.2-20 : (a)DC-SQUID の形状. (b)DC-SQUID の Φ - I 特性.

ここまで DC-SQUID は量子磁束単位で出力電圧が変化する高感度な磁気センサーとなることを述べたが、実際に磁力計として利用するにあたっては、出力電圧が周期関数となるために磁束の大きさを一意的に決定することはできない。そこで、DC-SQUID を用いる磁力計には負帰還回路が組み込まれている (Fig.2-21)。まず、測定した試料の信号は入力コイルにより DC-SQUID に伝えられる。それにより DC-SQUID に発生した電圧信号は、アンプや積分器を通った後、帰還コイルによって DC-SQUID に戻される。つまり、入力信号による磁束変化に対して DC-SQUID の電圧が一定になるように制御されるのである。このとき帰還コイルに流した電流量は磁束の変化に対して線形関係にあるため、磁束の大きさを決定することができる。DC-SQUID の磁束が常に一定に保たれることから、この回路を磁束固定ループ (Flux Lock Loop ; FLL) 回路とも呼ばれる。

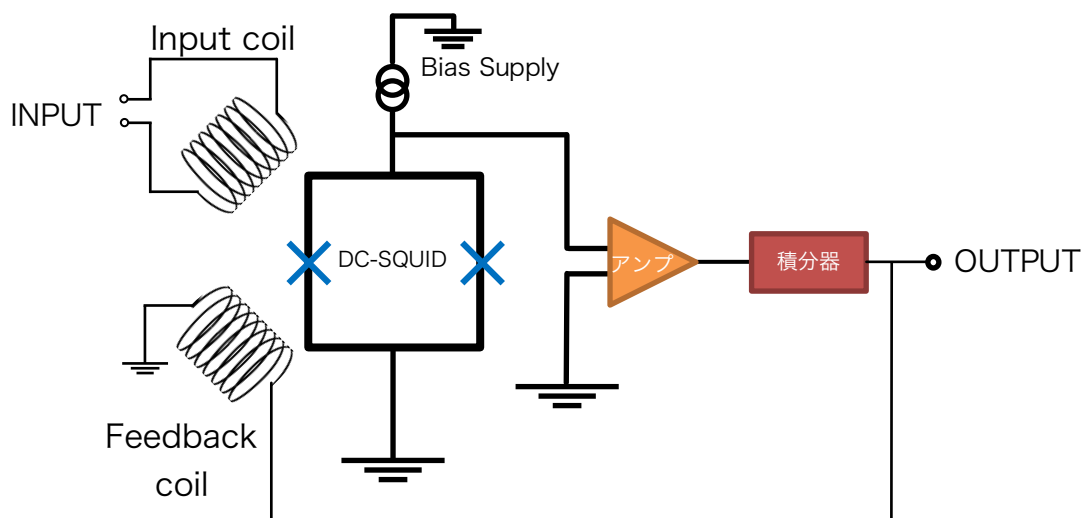


Fig.2-21 : DC-SQUID による磁力測定回路図.

SQUID 磁力計において、試料のサンプリングは引き抜き法に分類される。引き抜き法は、均一磁場下で試料をコイルに通したときに、試料の磁化の大きさに比例する誘導電流の大きさを検出する方法である。特に高感度な SQUID 磁力計で微弱磁化を測定するには、外的ノイズを排除して試料の磁化に由来する信号のみを精度良く検出することが要求される。Fig.2-22(a)に示すような基本的な一巻きコイルを検出コイルとすると、微弱磁化でも感度良く検出できる一方で印加磁場の揺らぎなどのノイズもダイレクトに拾ってしまう。ノイズ磁場を試料信号を区別するために考案されたのが、Fig.2-22(b)のように2つの互いに逆巻きのコイルを若干の距離 d だけ離して繋ぎ合わせた検出コイルであり、一次微分型グラジオメーターと呼ばれる。ノイズの原因となる磁場の発生源は距離 d よりも十分に離れているため、2つのコイルに到達するノイズの大きさは等しくなり、かつコイルは互いに逆巻きであるため、ノイズにより発生する誘導電流はキャンセルする。一方、試料は距離 d よりも近い位置を通過するため、2つのコイルに発生する誘導電流の大きさに差が生じて信号が発生する。このようにして、ノイズを除去して試料の信号のみを検出できる。

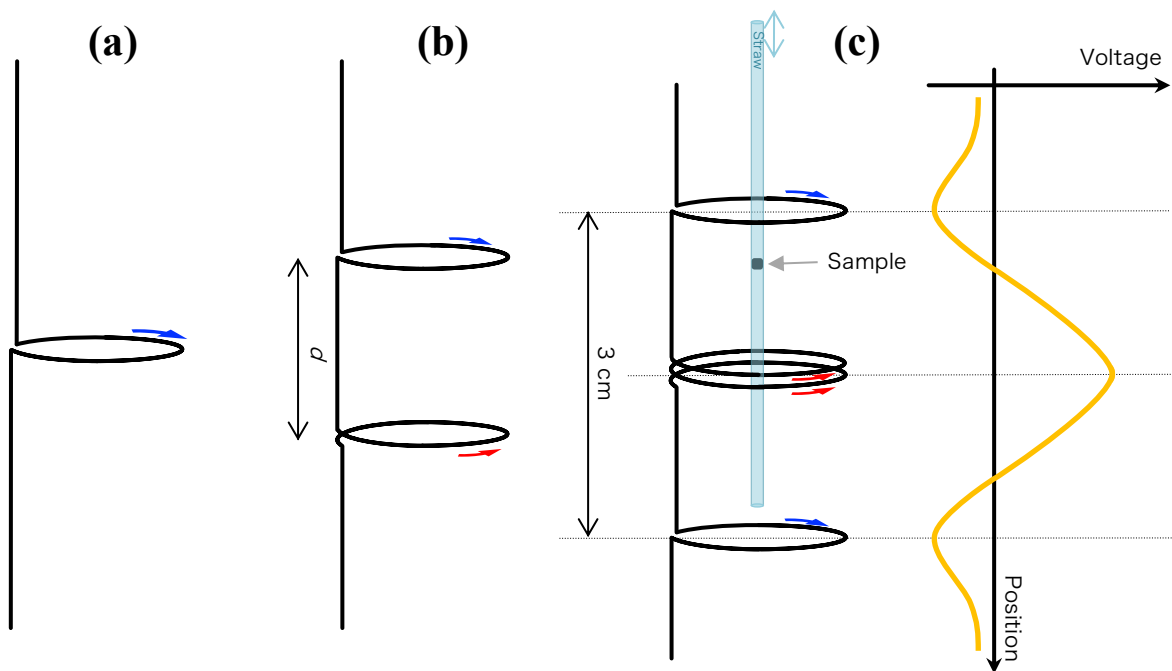


Fig.2-22 : 検出コイルの形状. (a)基本的な検出コイル (b)一次微分型検出コイル (c)二次微分型検出コイルと得られるレスポンスカーブ.

MPMS-XL の検出コイルには、一次微分型を二段重ねにした、Fig.2-22(c)に示すような二次微分型グラジオメーターが装備されている。中央のコイルは2巻で両端のコイルとは逆巻きになっている。検出コイル面に対して試料を垂直に動かすとき、それぞれのコイル位置を通過するときに電圧はピークを持ち、(-1) ~ (+2) ~ (-1) の比になる (Fig.2-22(c))。このレスポンスカーブから中心コイルでのピーク信号をフィッティングして、頂点電圧を求めて磁化の大きさに換算している。このような方法で試料の磁化を検出しているため、本測定を始める前に試料の“位置合わせ”をしておく必要がある。試料は無色透明のストローに固定させてサンプルロットに装着させる。試料の固定には、ストローの破片やアルミホイル、場合によってはパラフィンや樹脂系接着剤などによって確実に固定させる必要がある。特に強磁性体や超伝導体は外部磁場に対して大きな力を受けるため、試料量が多すぎれば磁場によってストローが歪んでしまい、固定が不十分であればストロー内部で試料が動いてしまい、いずれの場合も正確な測定ができなくなってしまう。

2-2-5. 電気抵抗測定装置

直流電気抵抗測定には二端子法と四端子法の2つの方法がある。それぞれの測定回路を Fig.2-23 に示す。二端子法は試料に2本の電極を接触させて測定する方法で、テスターでの電気抵抗測定がこれにあたる。二端子法の回路では試料と電圧計が並列に接続されており、電圧計には $0.1 \sim 1 \text{ G}\Omega$ 程度の内部抵抗 R_V が組み込まれている。電流計測は、数 Ω 程度の小さな標準抵抗 (Shunt 抵抗器, 電気抵抗 R_I) を回路分岐後の試料側に直列接続し、その両端にかかる電圧を測定して Ohm の法則から電流量を求める方式を採る。このような回路における合成抵抗 R は、

$$R = R_s + (R_{w1} + R_{w2} + R_{c1} + R_{c2} + R_I) \quad (\text{二端子法回路})$$

となる。二端子法で測定した電気抵抗 R には R_w や R_c の項が加算されて測定してしまうが、それらの効果が無視できるほどに大きな電気抵抗を有する試料の測定にはほぼ差し支えない。

四端子法は電流端子と電圧測定端子をそれぞれ別々に2本ずつ、合計4本の電極を試料に接触させて測定する方法である。四端子法での測定回路において、同様に合成抵抗 R を求めると、

$$R = R_s - (R_s + R_{w3} + R_{w4} + R_{c3} + R_{c4}) \frac{I_V}{I} \quad (\text{四端子法回路})$$

となる。ここで、 I_V は電圧計に流れる電流量を表している。試料抵抗が電圧計の内部抵抗と比べて十分に小さいとき ($R_s \ll R_V$)、 I_V はゼロと見なすことができ、電流はほぼ全て試料に流れると考えられ、二端子法で見られたような R_w や R_c の効果を除外して純粋な試料抵抗のみを測定することができる。

このように2つの方法を比較すれば、金属など電気伝導性が良い (電気抵抗が低い) 試料の電気抵抗測定には四端子法が適しており、逆に半導体や絶縁体など電気伝導性が悪い試料の電気抵抗測定は電極数が少なく済む二端子法が適している。どちらの方法が適しているかについて、試料の電気抵抗の大きさや使用するマルチメーターの内部抵抗から予め判断しておく必要がある。実際の測定に際して、試料の電極には金線 ($\phi 25 \mu\text{m}$) を導電性銀ペースト (4922N, Dupont) で試料に固定した。ペーストの希釈溶剤には酢酸2-ブトキシエチルを使用した。

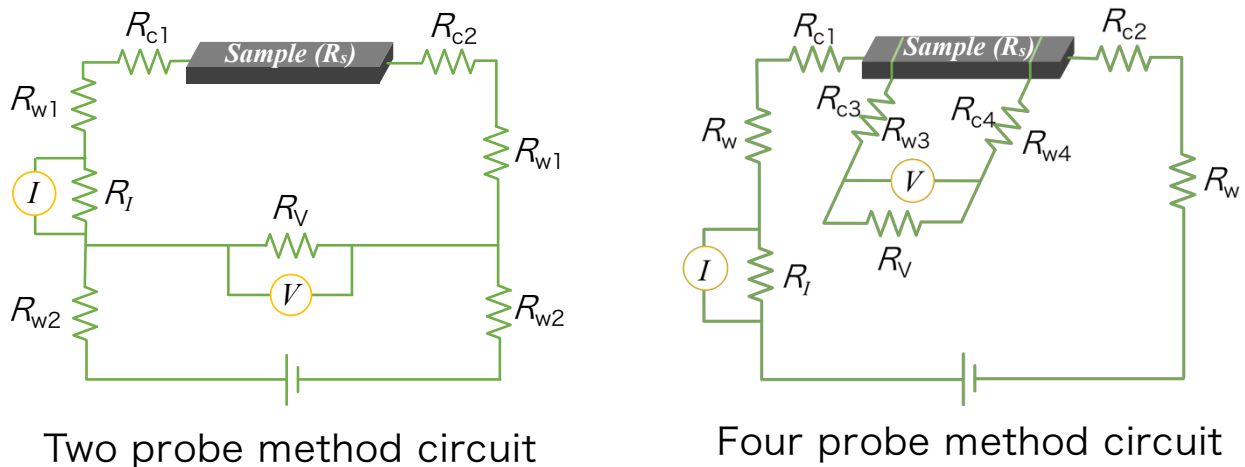


Fig.2-23 : 二端子法および四端子法による電気抵抗測定回路図。 R_s は試料の電気抵抗, R_w はリード線の電気抵抗, R_c は接触抵抗, R_V は電圧計内部抵抗, R_I は電流計内部抵抗を表している。

電気抵抗は、温度を変化させながら一定電流を試料に流したときに発生する電圧を測定するのが一般的である。室温よりも高温を得るためには Joule 熱を利用した通電加熱などにより比較的容易に実現することができるが、それに対して室温よりも低温を得るのは格段に難しい。

低温を作り出す冷凍機は、熱機関の動作を逆転させたものである。すなわち、力学的エネルギーを加えて、低温熱源から熱エネルギーを吸収して高温熱源へ熱エネルギーを放出するような機関が考えられる。低温熱源から熱エネルギーを吸収していけば低温熱源の温度は低下していくので、この機関は冷凍機に他ならない。因みに実用化されている冷凍機では、電気エネルギーをモーターで力学的エネルギーに変換してサイクルに加えている。

熱機関の基本原理は Carnot サイクルであり、これを逆転させた逆 Carnot サイクルが冷凍機の基本原理となる。Fig.2-24 に示す通り、逆 Carnot サイクルは各熱浴に接触させた状態での等温過程および断熱状態での等エントロピー過程においてそれぞれ膨張・圧縮を繰り返している。Carnot サイクルは熱機関や冷凍機について熱力学的に理解するために単純化した理想的なモデルであり、実際に熱接触と断熱との瞬間的な切り替えを実現させるのは技術的に困難である。その代わりとして様々なサイクルが考案され装置化されているが、広く出回っている冷凍機として代表的なものに GM 冷凍機 (Gifford-McMahon refrigerator ; GM 冷凍機) がある。GM 冷凍機では GM サイクルと呼ばれる冷凍サイクルが利用されており、ヘリウムガスに対して圧縮および膨張がそれぞれ圧縮機および膨張シリンダーの別々の箇所で行なわれているのが特徴的である (Fig.2-25(a))。圧縮機から膨張シリンダーまでのガスラインには蓄冷型熱交換器 (蓄冷剤) が組み込まれており、室温の流入ガスは冷やされ、低温の流出ガスは温められる。膨張シリンダーでのガスは Fig.2-25(b) に示すようなサイクルを辿る。このような仕組みでヘリウムガスを圧縮・膨張させることにより、ヘリウムの液化温度である 4.2 K 付近までの低温を得ることができる。

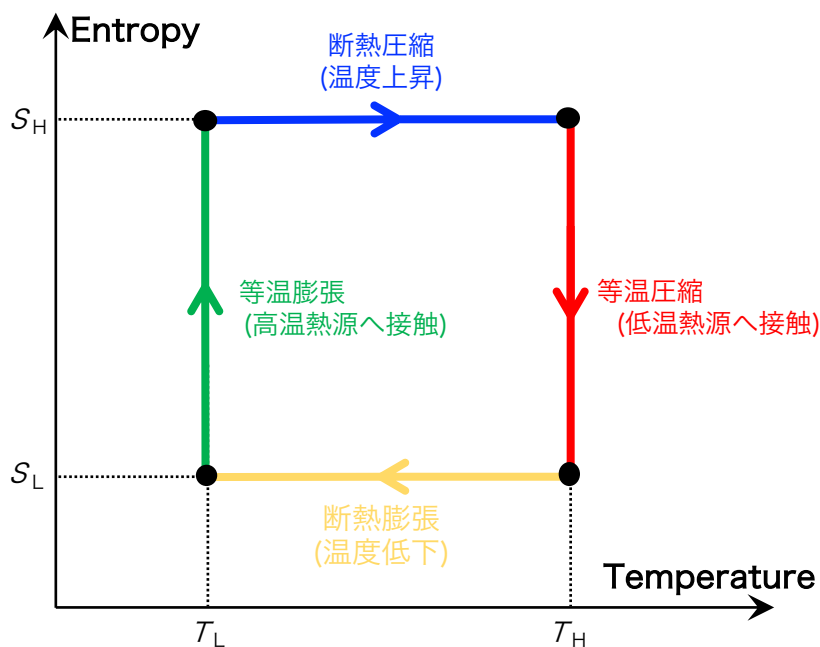


Fig.2-24 : 理想的な冷凍サイクルである逆 Carnot サイクルの S-T 線図。

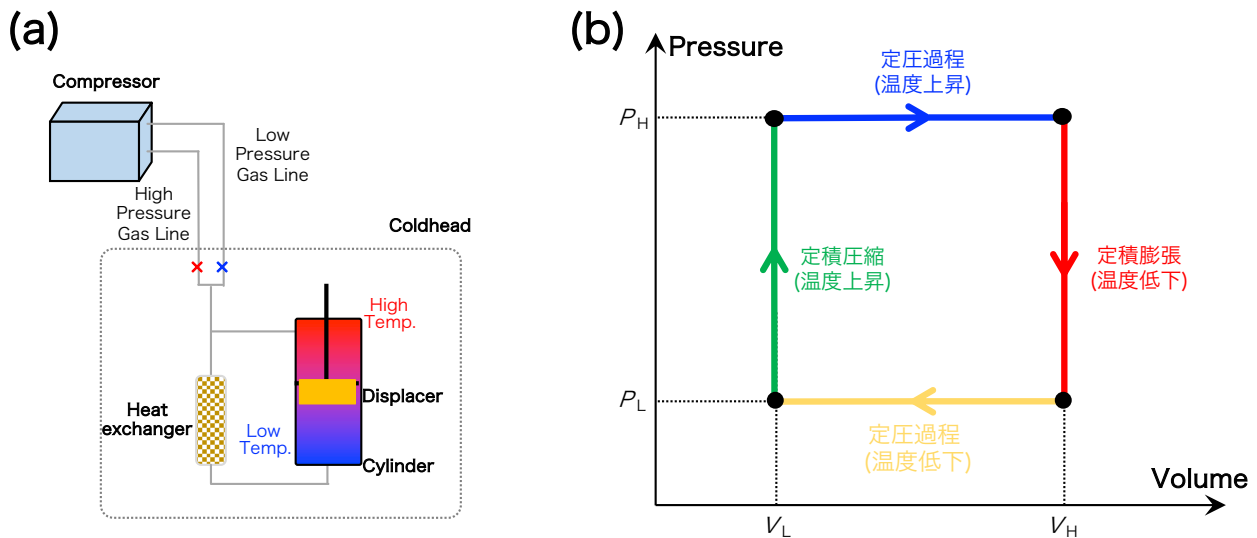


Fig.2-25 : (a)GM 冷凍機の構造の概略. (b)GM 冷凍機のシリンダー内部でのヘリウムガスの P-V 線図.

酸素や窒素など室温で気体であるようなガスを液化機と呼ばれる専用の冷凍機を用いて冷却すれば、液化ガスが得られる。液化ガスは断熱容器を用いれば室温空気中で取り扱うことができ、ほぼ沸騰状態にあり気体を放出し続けているものの、液体は成分ごとに決まった沸点温度を保っている。このため、液化ガスは手軽に低温を得ることができる寒剤として利用される。低温実験で一般的に利用される寒剤としては、液体窒素や液体ヘリウムがある。液体窒素の温度は 77 K であり、簡単な断熱容器があれば空気中でも取り扱うことができる。窒素は化学的活性が低く、原料が大気中に多量に存在しているため、非常に扱いやすい。一方、液体ヘリウムは潜熱が小さいため簡単に気体になってしまう上に、原料となるヘリウムガスの資源は非常に希少で高価である。貯蔵には、室温からの熱流入や熱輻射を防ぎ、ヘリウムの蒸発量を最小に抑えることができる液体ヘリウム専用の容器や蒸発したヘリウムを回収する設備が必要となる。しかしながら液体ヘリウムの沸点は 4.2 K と絶対零度に近い極低温であるため、特に超伝導体の各種測定や超伝導マグネットの運用などには欠かせない寒剤となっている。

本研究で使用した物理特性測定装置 (PPMS, Quantum Design) には液体ヘリウムが蓄えられており、液体ヘリウムとヒーターにより温度制御がなされている。PPMS の温度制御に関する機構のみを示した断面図が Fig.2-26 である。実際には、液体ヘリウム層の外側に熱輻射シールドとしての液体窒素層、断熱のための高真空層がある。温度制御される空間 (Sample Chamber) の外側に冷却層 (Cooling Annulus) があり、真空断熱層を挟んで液体ヘリウム層がある。液体ヘリウム層と冷却層は 2 本の引き込み管 (Inlet) で接続されている。太い引き込み管 (Variable Impedance Inlet) の入口にはヒーターが設けられており、このヒーターの出力により液体ヘリウムの流入量を制御することができる。これで試料空間はヘリウムの沸点温度 (4.2 K) まで冷却することができる。それ以下の温度を実現するには、冷却層をポンプで減圧してヘリウムの沸点を下げる方法が採られるが、ポンプの排気量よりもヘリウム流入量が多いと減圧されないため温度が下がらず、ヘリウム流入量が少ないと冷却層のヘリウムが枯れてしまう。つまり、ポンプの排気量と同量程度の液体ヘリウムを流入させなければ 4.2 K 以下の温度を上手く維持することができない。細い引き込み管 (Continuous Inlet) はそのためのものである。液体ヘリウム流入量を決める Impedance Heater の出力、試料空間を加熱する Chamber Heater の出力、冷却層排気ラインの可変バルブ開度などを複合して制御することにより精密な温度保持や温度変化レートを実現している。

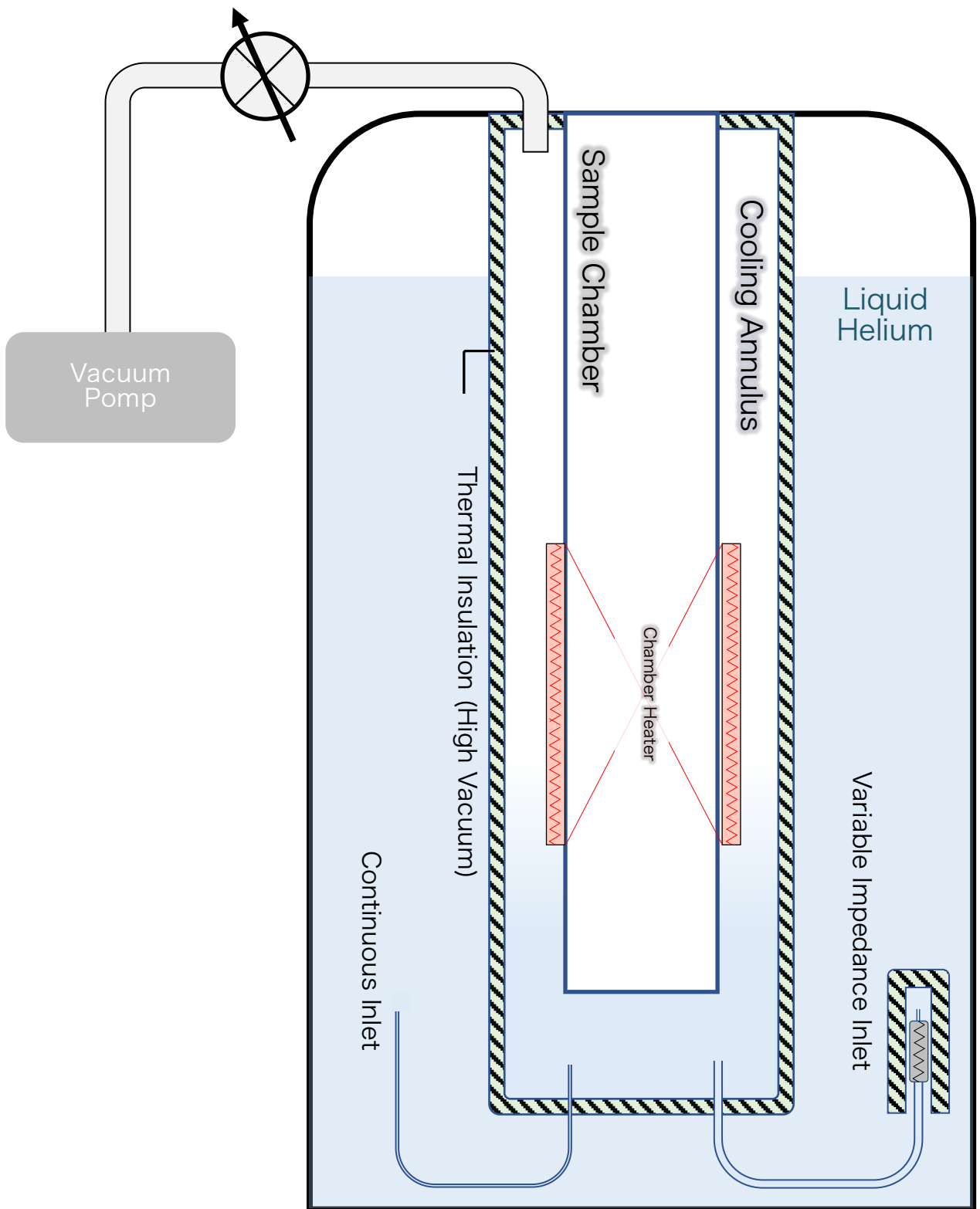


Fig.2-26 : PPMS および MPMS の温度制御に関する機構を示した断面図。

PPMS や MPMS には、磁場を印加した状態で測定ができるように超伝導マグネットが装備されている。一般的な電磁石は、金属の導線をコイルにしたものであり、ここに電流を流すことで磁場を発生させている。金属は有限抵抗を持つために、電流を流すことで生じる Joule 熱を水冷しながら使用しているため、発生可能な磁場は 20 kOe 程度に制限される。一方、超伝導マグネットでは超伝導体の導線を利用しているために、超伝導状態となる低温下において臨界電流の範囲内で Joule 熱の発生無しに大電流を流すことができ、100 kOe 程度の静磁場を発生させることができる。今回使用した装置の発生可能磁場範囲は、MPMS は-50 kOe ~ 50 kOe (縦磁場)、PPMS で-70 kOe ~ 70 kOe (横磁場) である。

超伝導体内部では電流が減衰しないために、コイルに電流を流した状態で外部電源を回路から排除して回路を閉ループにしても電流は流れ続けるので、磁場を発生し続けることができる。この状態は永久電流モード (Persistent mode) と呼ばれる。超伝導マグネットの回路構造および磁場変化の手順を Fig.2-27 に示した。Fig.2-27 (0)は永久電流モード時の様子である。超伝導線コイルは寒剤である液体ヘリウムに浸っており、そこに電源装置が接続されている。超伝導線コイルの一部にはヒーター線 (Persistent Switch Heater ; P. S. Heater) が設けられており、これを加熱させることによってコイルのループ回路を切断することができるように設計されている。磁場を変化させるには、まず、コイルに流れている電流 I_0 と同じ電流を電源装置で流す [Fig.2-27 (1)]。この操作で、図中の超伝導コイル上端において、電源電流とループ電流が相殺されて電流が流れない箇所ができる。この状態で P. S. Heater を加熱して、電流の流れていない箇所の超伝導を壊して常伝導状態にする [Fig.2-27 (2)]。常伝導状態にすると有限抵抗が生じるため、電源電流は超伝導状態にあるコイルにすべて流れることになる。これでコイルと電源を接続することができたので、ここで電源電流を I_0 から目的磁場の I_1 へ緩やかに変化させる [Fig.2-27 (3)]。電源電流 I_1 が安定したところで、P. S. Heater の加熱を止めて待機時間をとり、超伝導のループ回路を復帰させる [Fig.2-27 (4)]。最後に電源電流をゼロに戻して、永久電流モードに戻す [Fig.2-27 (5)]。実際に PPMS や MPMS ではこれらの操作はすべて自動制御されるが、一部の装置では手動操作が必要となる場合がある。揺らぎの無い安定した磁場下で長時間測定を行なう上では永久電流モードは重要な機能であるが、上述した通りの手順を踏む必要があるため磁場変化に若干の時間がかかってしまう。磁場の安定性よりも素早い変化が必要な場合には、コイルと電源を直結した Fig.2-27 (2)(3)のような状態で連続使用することもある。このような励磁方法は永久電流モード (Persistent mode) に対して、Driven mode (PPMS) あるいは Hysteresis mode (MPMS) などと呼ばれる。

超伝導マグネットを使用する上で注意すべき点は、超伝導の消失 (Quench) である。超伝導マグネットのように超伝導体に大電流を流している状態で、何らかの原因で一部分でも超伝導状態が壊れて常伝導状態となった場合、その部分で大電流により発生した Joule 熱が超伝導線を伝わることで超伝導が連鎖的に破壊されてしまう現象である。その発熱によってマグネット周囲の液体ヘリウムが爆発的に蒸発するとともに、超伝導マグネット自体が損傷することもある。Quench の原因は、電流掃引レートが速すぎた場合や、臨界電流を超えて電流を流した場合なども考えられるが、近年の自動制御された装置においては液体ヘリウムの液面低下が最も多い原因である。超伝導マグネットの磁場変化にあたって、Fig.2-27 中の液体ヘリウムに浸っている常伝導リード線 (緑色) は通電している間は常に Joule 熱を発生させており、高磁場ほど発熱量が大きく、液体ヘリウムの消費量も大きい。Driven mode ではさらに液体ヘリウム消費量は大きくなる。温度制御でも液体ヘリウムを消費しており、極低温かつ強磁場という条件は液体ヘリウムの減少スピードが早くなる。このような超伝導マグネットの動作原理や装置特性を熟知した上で液体ヘリウム残量を確認し、余裕をみて取り扱う必要がある。最近では、蒸発したヘリウムを回収してその場で液化し低温装置に戻すことができるヘリウム再凝縮装置が開発されている。本研究で使用した MPMS には EverCool (Quantum Design)、PPMS には TRG-340DS (太陽日酸) が接続されており、液体ヘリウム量はほぼ一定量に維持されるが、測定に際しては一度に多量の液体ヘリウムを蒸発させ、再凝縮装置の液化能力を超えるような過負荷を与えないように留意する必要がある。

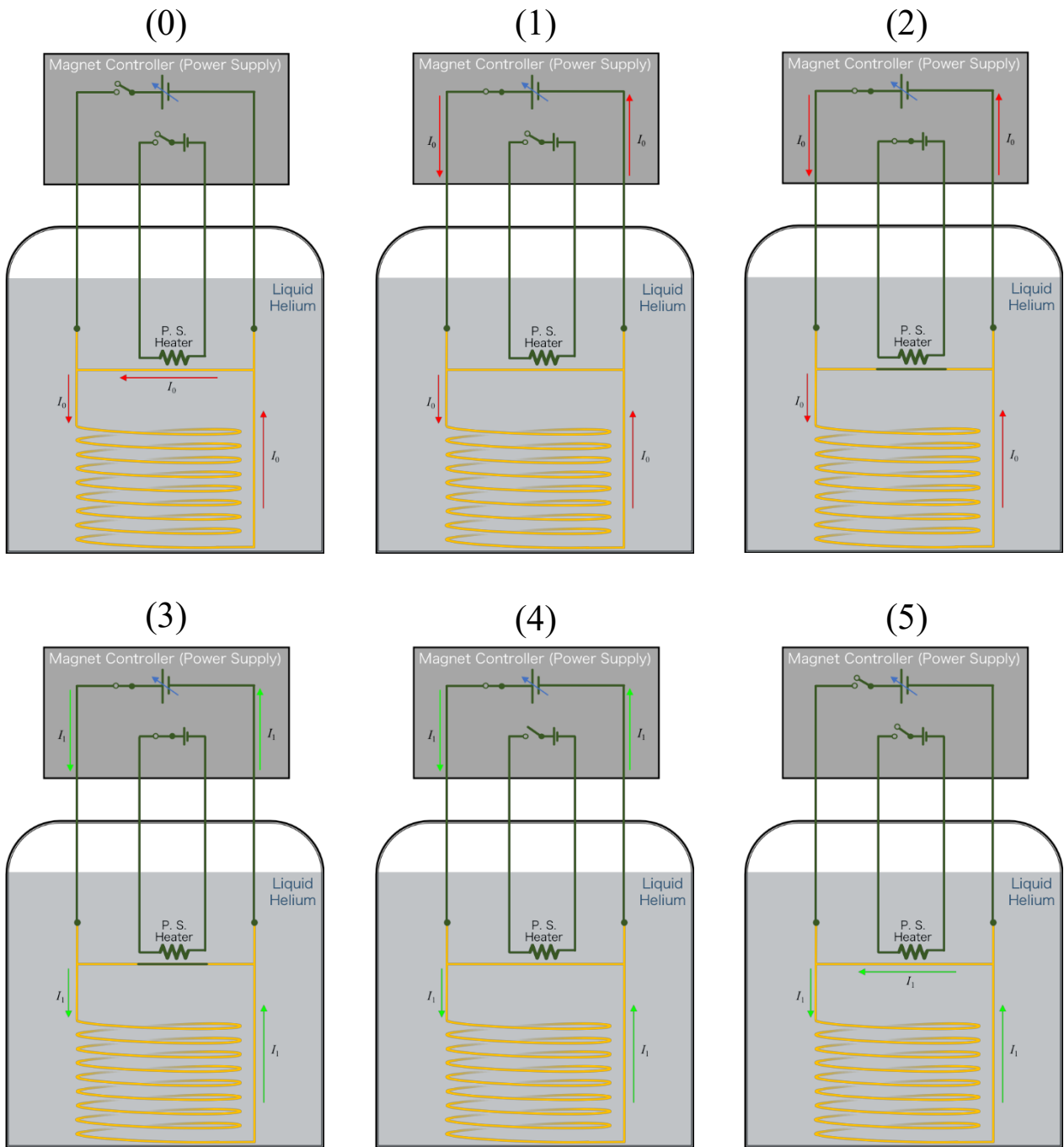


Fig.2-27 : 超伝導マグネットの構造と励磁/減磁シーケンス. 緑線は有限抵抗をもつ常伝導体であり, 黄線はゼロ抵抗状態にある超伝導体を示している. (0)マグネットに電流 I_0 が流れている状態 (永久電流モード). (1)電源から I_0 の電流を流している状態. (2)Persistent Switch Heater を加熱させて超伝導体ループの一部分の超伝導状態を壊した状態. (3)電源電流を I_0 から I_1 へ変化させた状態. (4) Persistent Switch Heater の加熱を止めて超伝導体ループを復活させた状態. (5)電源電流を I_1 から 0 に戻した状態 (永久電流モード).

2-2-6. 高圧力下測定装置[104]

圧力発生装置の一般的な傾向として、発生可能圧力、試料空間の体積、試料に加わる圧力の均一性、すなわち静水圧性の 3 つのパラメーターはそれぞれ互いに相関関係にある。圧力発生装置は測定手法や目標圧力に合わせて適したものを選択すれば良い。本研究では高圧力下での電気抵抗を測定するにあたり、ピストンシリンダー型圧力セルを使用した。実際に測定に使用したセルの写真を Fig.2-28 に示す。

大まかなセットアップ手順を以下に述べる。2本の銅線をツイストさせ、必要な本数だけ Plug に通す。Plug の上部穴にエポキシ樹脂 (Stycast 2850FTJ : Catalyst 9M = 100 : 3.5 (質量比)の割合で混合したもの) を垂らし、Corn を水平になるように乗せてエポキシ樹脂を乾燥させて固定する。その後、絶縁のために Corn 上部にベークライト板を乗せて接着剤で固定する。金線と銀ペーストで端子付けした試料をベークライト板に乗せ、先程 Plug に通した銅線に金線を巻き付けて銀ペーストで固定する。圧力媒体を Cell 内部に満たし、気泡が入らないように Plug を嵌め込む。Cell を Cylinder に挿入して Bottom nut を締め、Cylinder 上部から Seal Ring, Piston の順で挿入し、Top nut を締める。この状態で常圧下での電気抵抗が測定できる。Top nut の穴に加圧用の専用治具をセットして油圧プレス機で荷重をかけると、Piston Backup, Piston を媒介して Cell に伝わり、Cell が縮む。Cell 内部は圧力媒体で満たされているため、Cell が縮んだ分だけ試料空間に静水圧が発生する。この状態で Top nut を締めて Piston Backup の位置を固定し、油圧プレス機の荷重を解放する。

これで、発生させた圧力を保持することができる。このような方式をクランプ式という。

圧力媒体については、試料に対して静水圧性を保ちつつ効果的に圧力を伝えるという性能が第一に要求される。気体媒体は静水圧性に優れ、透明であるため光学系測定に適するものの圧縮率が非常に高いため自身で圧力を吸収してしまい圧力伝達効率に乏しい。固体媒体は圧力伝達効率に優れるため、超高圧力を発生させるダイヤモンドアンビルセル (DAC) で使用されるが流動性に乏しいため静水圧性が著しく悪い。ピストンシリンダー型では、これらの中間の性質を持つ有機溶媒等の液体が圧力媒体として多く使用されている。しかし、大気圧下で液体であっても加圧すれば、いずれは固体に変化する。また、圧力媒体が加圧中に液体であっても室温以下に冷却したときにはやはり固体へ変化する。このときに大きな圧力変化があると試料の破壊や端子の断線が起こる恐れがある。そのため、圧力媒体には広い圧力範囲にわたり液体状態である (固化圧力が高い) こと、並びに固化時の体積変化が小さいことが第二に要求される。第三に、直接接触するセル部品や試料などに対して、圧力媒体が不活性であることが要求される。特に電極端子の固定でよく用いられる導電性ペーストとの反応性には注意を要する。圧力媒体は以上のような要請を理解した上で、状況に合わせて適切なものを選択すれば良い。本研究の高圧力下電気抵抗測定では、圧力媒体に Fluorinert (FC-70 : FC-77 = 1 : 1) を使用した。この液体は室温の固化圧力は 1 GPa 程度と低いものの、化学的に不活性で吸水性も無いために試料や端子に関するトラブルが少なく、圧力媒体として信頼性の高い物質である。

ピストンシリンダー型は、構造が単純であるためセットアップが容易であり、試料空間が大き

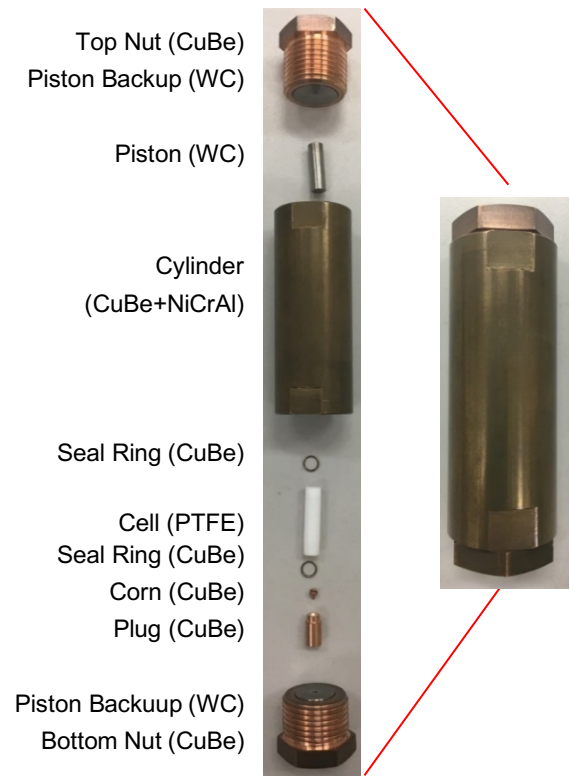


Fig.2-28 : 高圧力下電気抵抗測定に使用したピストンシリンダーセルの部品構成と全体図。

く静水圧性の高い圧力が得られる。しかしながら、クランプ式の圧力セルでは、温度変化による各 부품の熱収縮や圧力媒体の固化などの影響で、試料空間にかかる圧力が温度に依存してしまう欠点がある。すなわち、室温で加圧して発生させた圧力と絶対零度近傍に冷却したときの圧力に差が生じてしまうのである。室温での圧力値は加えた荷重と受圧面積から計算で大雑把に見積もることができるが、極低温では様々な熱収縮の効果が加わるために計算で圧力値を見積もるのは困難である。しかしながら、圧力実験において観測目的とする現象の多くは極低温域に見られるため、その温度付近において実際に印加されている圧力値こそ重要である。極低温での圧力を見積もる手法として、Pbの超伝導転移温度 (T_c) の圧力依存性が利用される。Pbの T_c は常圧下において 7.2 K であるが、圧力に対して線形に低下することが分かっており [105]、Pbの T_c を測定することで圧力値に換算することができる。すなわち、Pbは二次的な圧力計 (マノメーター) の役割を果たす。試料空間内に試料と並べた Pbの電気抵抗を同時に測定すれば、7 K 付近での圧力を精度良く見積もることができる。文献 [105] において圧力 P への換算式が求められている。

$$P \text{ [GPa]} = \frac{T_c(0) - T_c(P)}{0.365}$$

ここで、 $T_c(0)$ は圧力セルの測定に使用する測定系で決定した Pbの常圧下での超伝導転移温度、 $T_c(P)$ は未知圧力下での Pbの超伝導転移温度である。同様の振る舞いは Sn や In でも見られるが、常圧下での T_c が低いばかりか、電気抵抗による T_c の圧力依存性が線形でないことからマノメーターとして使用されることはあまりない。一般にピストンシリンダー型の発生圧力は最大で 2 GPa 程度と言われるが、CuBe製の Cylinder 内部に NiCrAl 層を設けて二層構造とすれば圧力効率が上がり、3 GPa 程度までの発生が可能となる。

超伝導の特性評価においては、ゼロ抵抗および完全反磁性の両方の観測が必要である。不完全な超伝導であっても電極間の一部分にさえ伝導経路が通っていればゼロ抵抗が実現してしまうため、磁化率の測定によって超伝導のバルク性を確認する必要があるのである。圧力により超伝導が誘起される場合や別の新しい超伝導相が誘起される場合、その超伝導特性を評価するために高圧力下での磁化測定が必要とされる。そのような背景から、1998年に Uwatokoらにより磁化測定 (MPMS) 用のピストンシリンダー型高圧セルが開発された [106]。セルの構成を Fig.2-29 に示した。

セットアップの概要を以下に述べる。Oリングを嵌め込んだ Plug を Cylinder 下部から押し込み Bottom nut を締める。Cylinder 上部から圧力媒体を注入して、マノメーター、長さ 4 cm の石英ロッド、試料、石英ロッド (試料固定のための重し) の順番で Cylinder に投入する。Oリングを嵌め込んだ Plug を Cylinder 上部に押し込み、その上に Piston, Piston Backup をセットして Top nut を締める。加圧時は Top nut の穴に専用治具をセットして油圧プレス機で荷重をかける。Piston が下がった分だけ Top nut を締めした後、油圧プレス機の荷重を解放し、測定に移る。

MPMS の試料空間の規格は $\phi 9$ mm 程度であり、一般的なピストンシリンダー型セルと比較して



Fig.2-29 : 高圧力下磁化率測定に使用したピストンシリンダーセルの部品構成と全体図 [106].

非常に細く設計されている。また、測定への影響を最小限に留めるために全ての部品には非磁性の材料が採用されている。このような制約により、この装置での最大発生圧力は1 GPa程度に留まっている。圧力媒体には Daphne7373 を使用した。圧力媒体としての性能以外に、電気抵抗測定で使用した Fluorinert は粘性が低くサラサラしているのに対して、Daphne7373 は粘性が高くドロドロしているという特徴がある。圧力セルのセットアップにおいては、粘性が低い方が気泡が入りにくく試料空間全体に浸透しやすい。しかし、MPMS 用ピストンシリンダーは O リングで圧力を保持しており、組み立て中の僅かな隙間から漏れてトラブルが頻発したため、Daphne7373 を使用した。

MPMS による磁化測定の原理は引き抜き法に分類され、試料をピックアップコイル中を通過させるときに発生する電圧を読み取っている。試料空間で発生している圧力は、やはりマンローの超伝導転移温度の圧力依存性から見積もるが、測定の原理上、マンローの超伝導にとともなう強い反磁性シグナルが試料測定データに混ざりこんでしまう。そのため、試料とマンローは出来る限り距離をとっておく必要がある。試料とマンローの間は石英ロッドは、それらの間隔を一定に保持するために導入されているのである。Fig.2-30 は、圧力セルを用いた MPMS 測定において、試料位置を決定するために行なったセンタリングによるレスポンスデータである。Sn は第一種超伝導体であり、常圧下で 3.7 K において超伝導転移する。したがって、3.7 K 以下の温度で微弱磁場を印加すれば、Sn 位置で超伝導による強い反磁性シグナルが得られる (Fig.2-30 での青線)。同条件で試料も超伝導状態であれば試料位置も同時に決定できるが、試料が超伝導状態にない場合は条件を変更する必要がある。例えば試料が常磁性体であれば、なるべく強い常磁性磁化を発生させるために低温かつ強磁場のもとでスキャンする。このときの温度を 3.7 K 以上にすれば Sn の超伝導シグナルは消失して僅かな反磁性しか示さなくなるため、試料位置で大きな正のシグナルが得られる (Fig.2-30 での赤線)。このようにして、それぞれの位置を決定して、測定を行なった。

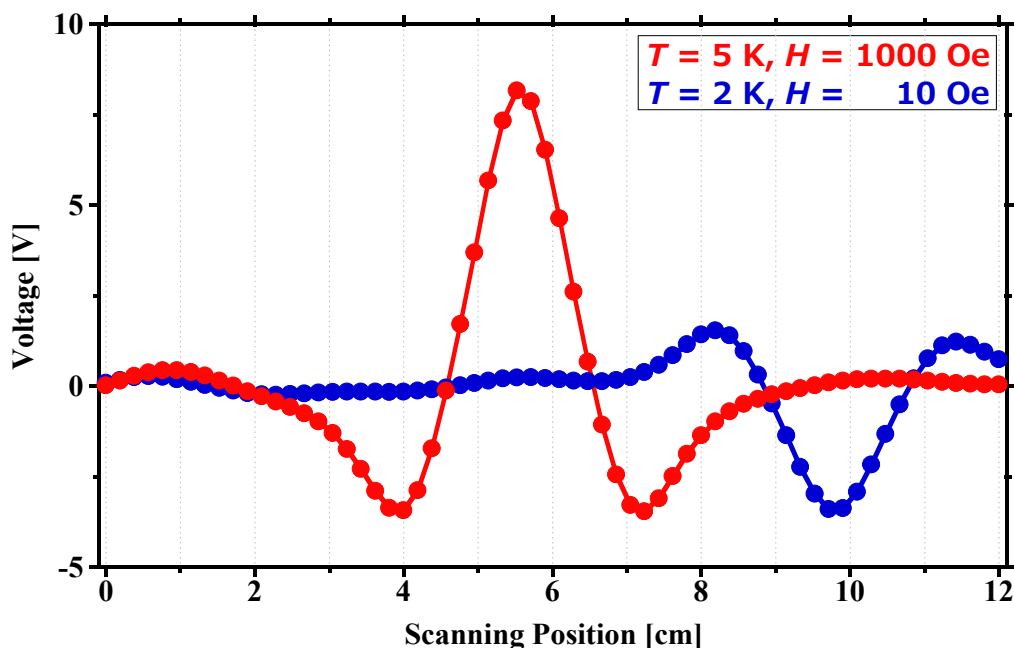


Fig.2-30 : MPMS に圧力セルをセットしたときのセンタリングによるレスポンスデータ。縦軸の Voltage は試料のスキャンによりフィードバック回路に発生した電圧であり、磁化の大きさに対応する。赤線のピークにあたる 5.5 cm 付近が試料位置であり、青線の負のピークにあたる 9.5 cm 付近が Sn 位置である。

第3章：磁気転移-超伝導転移共存系

CeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂における磁気特性の圧力変化

3-1. まえがき

物質の磁性を担うのは電子であり、これらの電子間に強い相互作用が存在すると秩序化が起こって電子スピンの整列し、強磁性や反強磁性を初めとしたマクロな磁気秩序状態が実現する。一方で超伝導の理論では、本来であれば反発するべき電子同士にフォノンを媒介とした非常に弱い引力相互作用が働いたときに、電子同士がペアを組むことで超伝導が実現する。すなわち、磁気秩序の発生には電子同士の強い相関が必要であり、超伝導の理論では電子同士の相関がほとんど無いことが大切であるということになる。原理的に両者は真逆の物理現象であるため、鉄やニッケルなどの強磁性元素は超伝導には不利であると考えられていた。

Ce(O,F)BiS₂はF濃度を上げていくにつれて、超伝導とともに強磁性的な磁気転移が磁化率に現れる。また、3 GPaの圧力下において600°Cでポストアニール処理をすることでT_cは8 K付近にまで上昇し、バルクな超伝導体となることが報告されている。本研究では、超伝導および磁気転移が最も顕著に現れるF濃度70%であるCeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂について、高圧合成装置を用いて様々な条件下でポストアニール処理を行ない、圧力効果による超伝導特性および強磁性的な磁気特性の変化や両者の相関性に関して磁化測定により検討を行なった。

3-2. 前試料の合成と評価

前試料（以後 As-grown 試料と呼ぶ）は固相反応法により合成した。CeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂について、原料の粉末を下記の化学反応式に従い秤量し、乳棒・乳鉢で混合した。得られた混合粉末は、φ 10 mmのペレット状に成形し、石英管中に真空封入し、800°Cで10時間の焼成後、炉冷して試料を得た。なお、次節以降のポストアニール処理に使用する出発物質とするため、合成後に3g程度の試料量が得られるよう調製した。



得られた試料の粉末XRDパターンをFig.3-1に示す。不純物としてBi₂S₃のピーク（*印）が見られるが、それ以外のピークは正方晶で指数付けすることができた。格子定数はa = 4.036(2) Å, c = 13.359(4) Åであり、先行研究と概ね一致した。得られた焼結体表面を研磨してEDXによる元素分析を行ったところ、Ce_{0.97}O_{0.34}F_{0.59}Bi₁S_{1.95}（Bi量を1として規格化した比率）という結果が得られ、O + F = 1として計算するとFドーパ量は64%となった。Fig.3-2は磁化率の測定結果である。7.5 Kで磁化率が急激に立ち上がり、その後、零磁場冷却過程（ZFC）と磁場中冷却過程（FC）で磁化率の分離が見られている。これらの結果から、先行研究におけるF70%ドーパと同程度のF濃度試料が得られていることが確認できた。次節以降はこの試料を出発物質として各種処理、測定を行った。

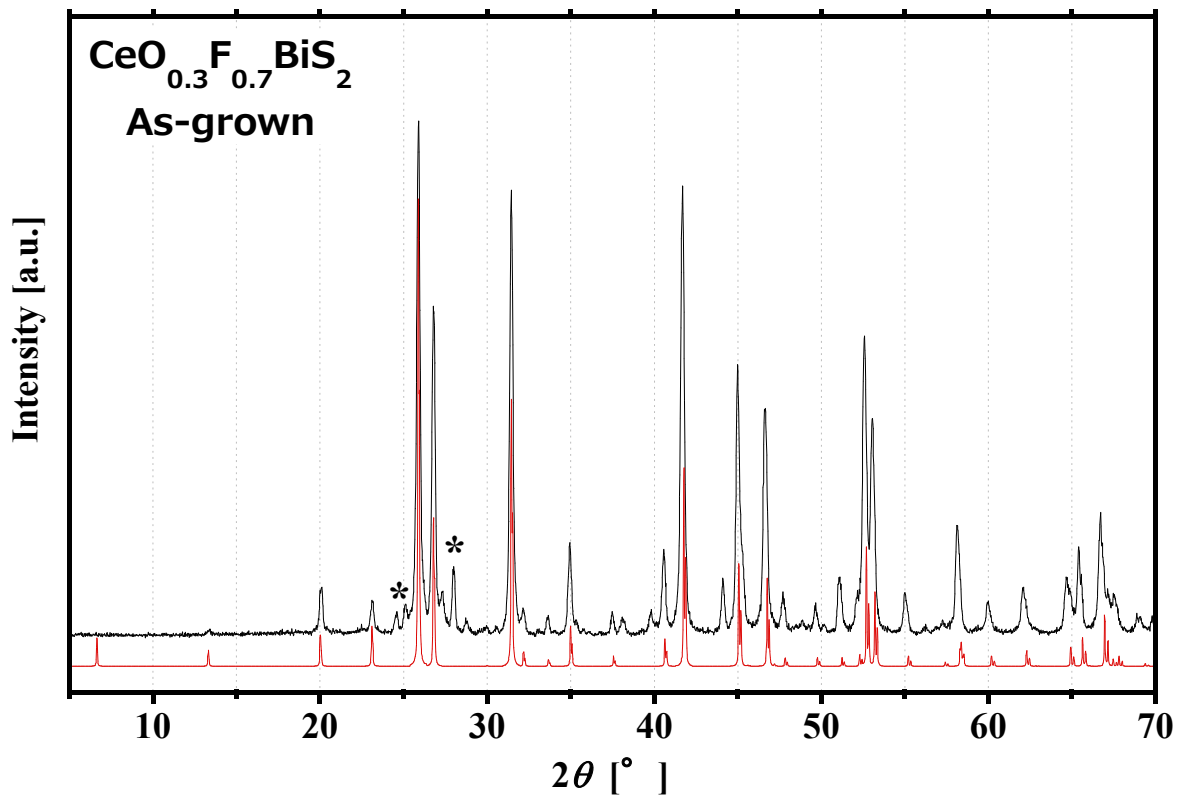


Fig.3-1 : $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ As-grown 試料の粉末 XRD パターン (黒線) とシミュレーションパターン (赤線). *印は不純物 (Bi_2S_3) のピーク.

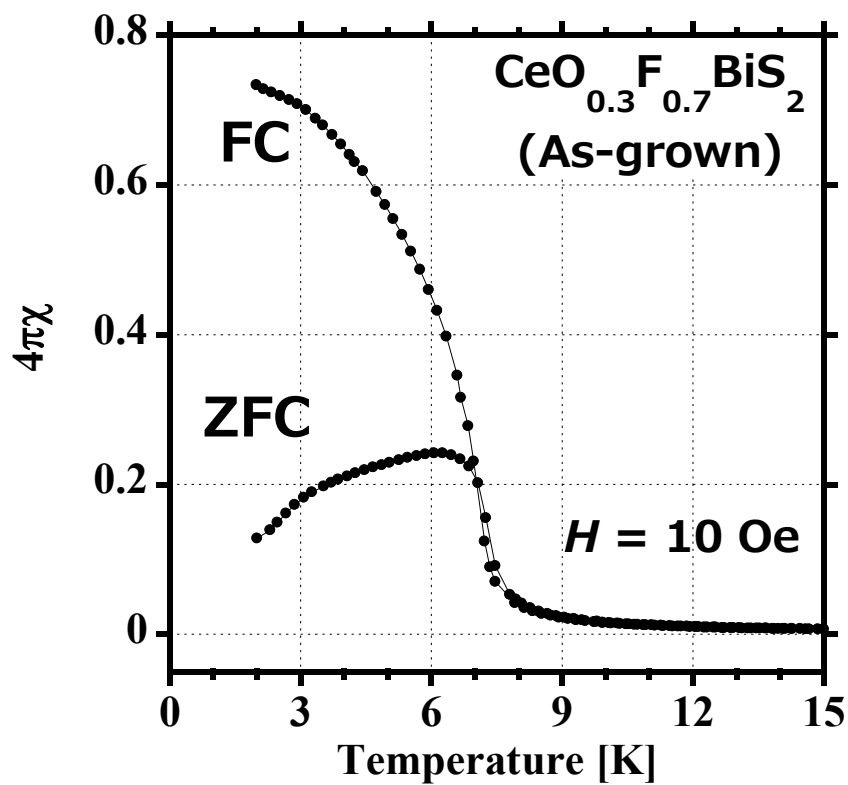


Fig.3-2. $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ As-grown 試料の磁化率の温度依存性.

3-3. 超伝導特性評価の高圧力下アニール効果

3-1 節で述べた $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ 多結晶を高圧合成装置を使用して高圧力下でポストアニール処理を行った。なお、使用した出発物質はすべて同一ロットである。まずはアニール温度の条件を決定するためにキュービックアンビル型高圧合成装置を使用して、圧力値を 3 GPa に固定し、400°C、600°C、800°C でポストアニール処理を行なった。

アニール後の試料の XRD パターンおよび磁化率の温度依存性を Fig.3-3 に示す。全ての試料において XRD パターンに大きな変化は見られないため、基本構造は維持していることが分かる。一方で、磁化率の挙動はアニール温度によって大きく変化している。2 K での磁化率に着目して As-grown と比較すると、圧力効果によって超伝導体積分率がいずれも上昇している。アニール温度を 400°C から 600°C にすると超伝導にともなう負の磁化率がより大きくなっているが、600°C から 800°C にすると磁化率は減少に転じる傾向が見られた。磁気転移の影響があるために磁化率の測定結果から T_c を正確に見積もることは難しいが、2 K での磁化率の推移より超伝導特性とアニール温度の間には単純な比例関係ではなく、超伝導特性が最適となるアニール温度が存在することが判明した。

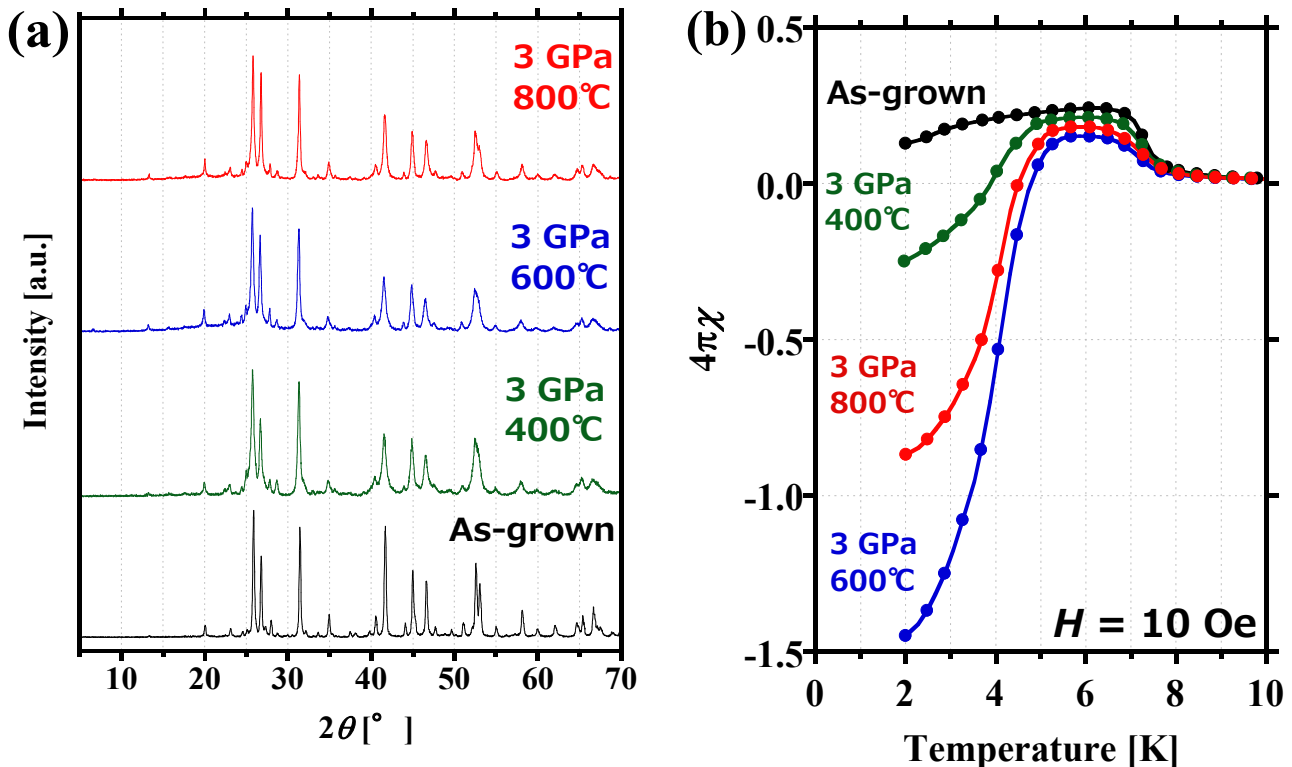


Fig.3-3 : 3 GPa の圧力下でアニール温度を変更したときの $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の(a)XRD パターンおよび (b)磁化率 (ZFC) の温度依存性.

アニール温度を 600°C と設定し、アニール圧力の条件を変えて特性評価を行なった。出発物質 $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ に対して、キュービックアンビル型高压合成装置で 1 GPa, 2 GPa, 3 GPa, Kawai 式マルチアンビル型高压合成装置で 6 GPa, 10 GPa, 15 GPa をそれぞれ印加してポストアニールを行なった。アニール後の代表的な試料の XRD パターンが Fig.3-4 である。回折強度に違いが見られるが、これはキュービックアンビル型高压合成装置で得られる試料量が 0.3g 程度であるのに対して、Kawai 式マルチアンビル型高压合成装置では 0.1g 程度と少ないため、XRD 測定に使用した試料が等量でないことが主な原因である。そのため、不純物の情報を得るのは難しいものの、出現しているピークから判断して出発物質の相が主相として残っていることがわかる。

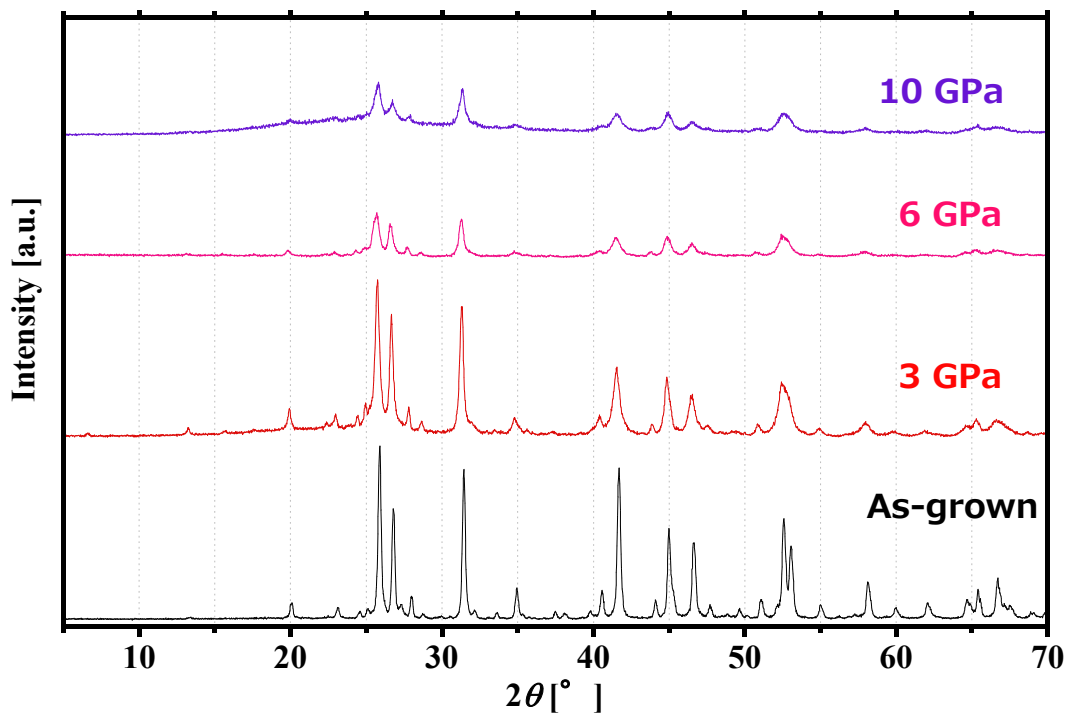


Fig.3-4 : 高圧力下ポストアニール処理後の粉末 XRD パターン。

ポストアニール後の試料の超伝導特性を調べるために、微弱磁場下で磁化率の温度依存性を測定した結果が Fig.3-5 である。ポストアニールの圧力を上げていくと超伝導遮蔽体積分率 (Shielding Volume Fraction ; ZFC での負の磁化率の大きさ) が増大していき、3 GPa で最大となった。さらにアニール圧力を上げると超伝導遮蔽体積分率が今度は減少に転じ、最終的には As-grown の振る舞いに戻った。磁気秩序の影響で、超伝導遮蔽体積分率を単純に見積もることはできないため、今回の測定における最低温である 2 K における磁化率を高圧力下ポストアニール時の圧力に対してプロットしたものが Fig.3-6 である。ZFC 磁化率 (超伝導遮蔽体積分率に相当) は 3 GPa のときに最大となり、15 GPa まで印加すると元に戻るベル型カーブを示し、FC 磁化率は超伝導特性が最も高い 3 GPa のときに最小となり、それ以降は単調に増加していく。

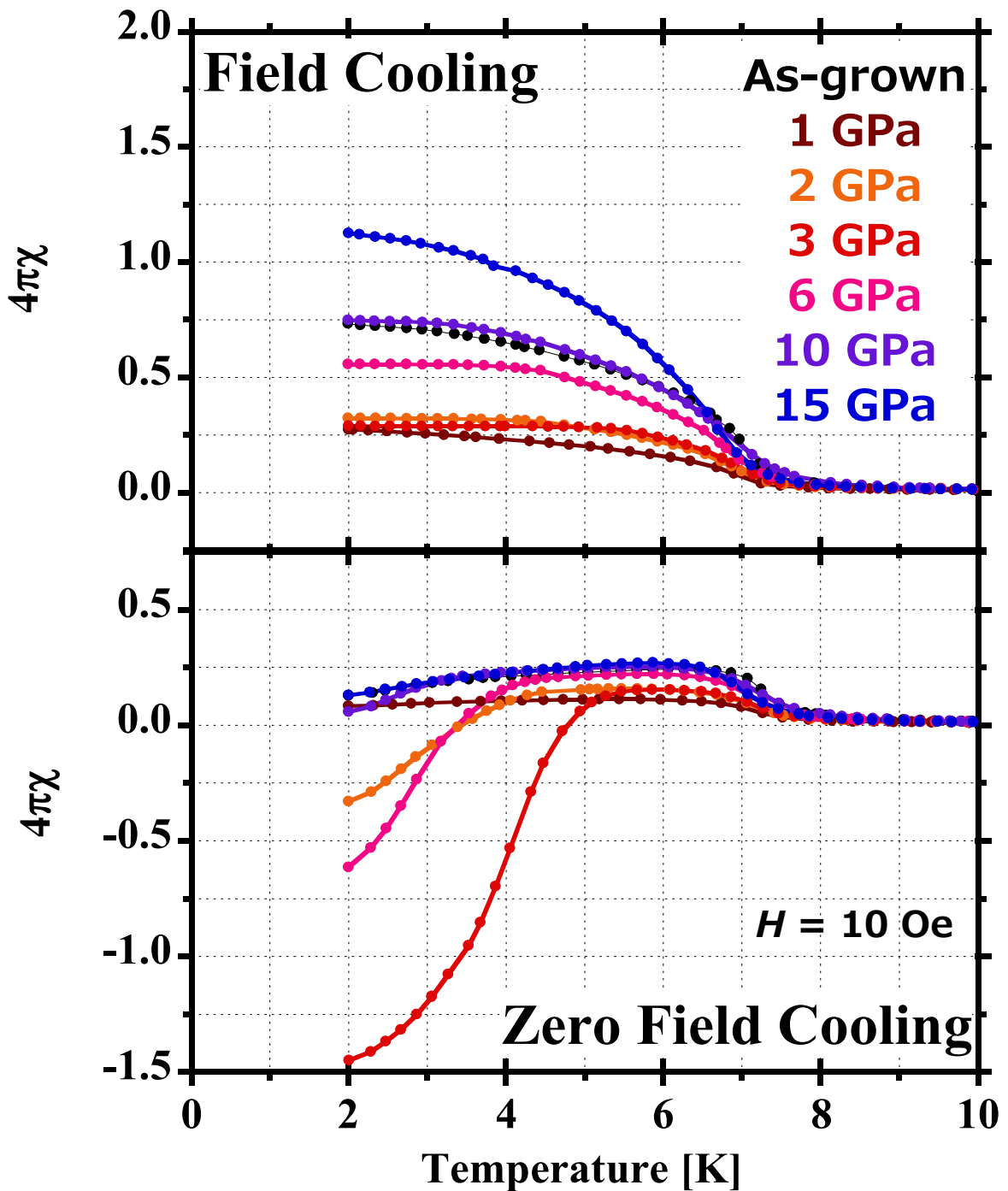


Fig.3-5 : 様々な圧力下において 600°C,1 時間の条件でポストアニールした $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の磁場中冷却過程 (上) および零磁場冷却過程 (下) における磁化率の温度依存性.

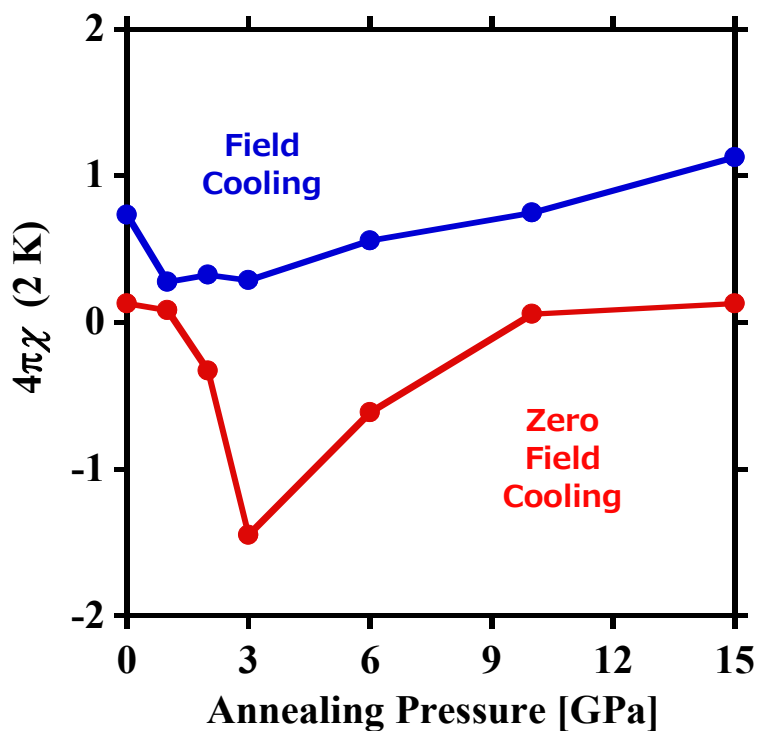


Fig.3-6 : 高圧力下アニール後の試料について磁場中冷却過程（青）および零磁場冷却過程（赤）における 2 K での磁化率とアニール圧力との関係.

3 GPa, 600°Cでポストアニールした試料の電気抵抗の測定結果が Fig.3-7(a)である. 超伝導転移によるゼロ抵抗が見られており, T_c はオンセットで 8.2 K, ゼロ抵抗が 5.8 K である. Fig.3-7(b)に様々な磁場下で測定した T_c 付近の電気抵抗である. 磁場の印加にともなって T_c は低下する傾向を示しており, T_c と印加磁場の関係をプロットしたものが Fig.3-7(c)である. T_c^{onset} は超伝導転移にともなって電気抵抗が常伝導状態の 95%にまで落ち込んだときの温度とした. 第二種超伝導体の上部臨界磁場 H_{c2} を記述する Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 理論[107]により H_{c2} を見積もると 9.5 T となり, $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 高圧相と概ね一致する結果となった[57].

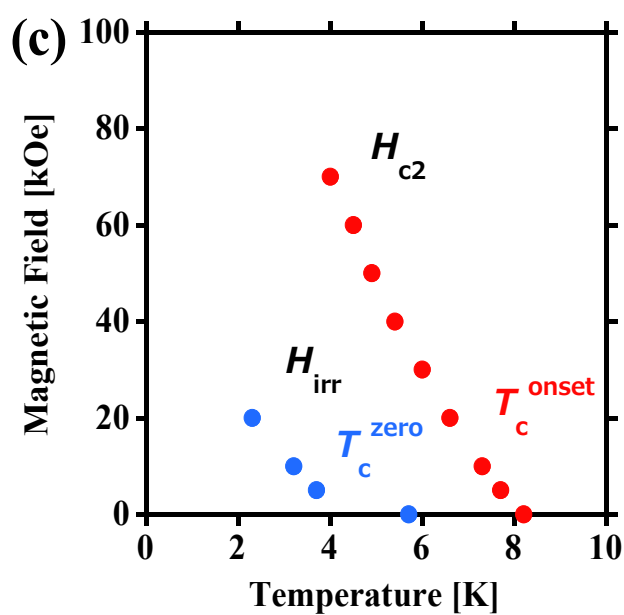
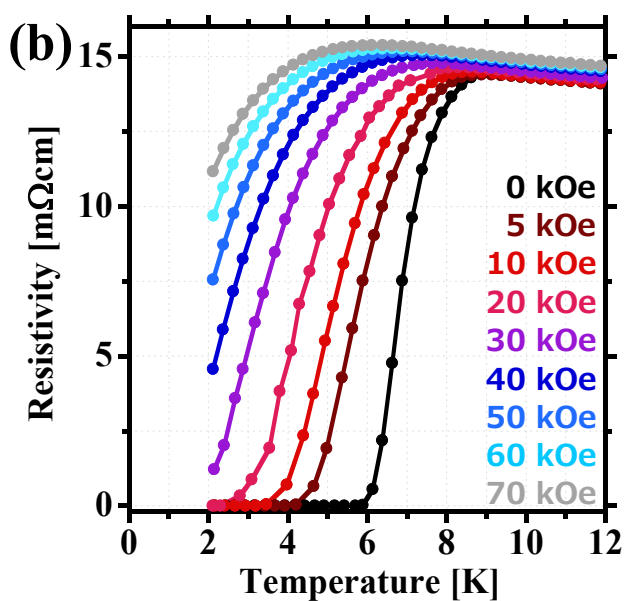
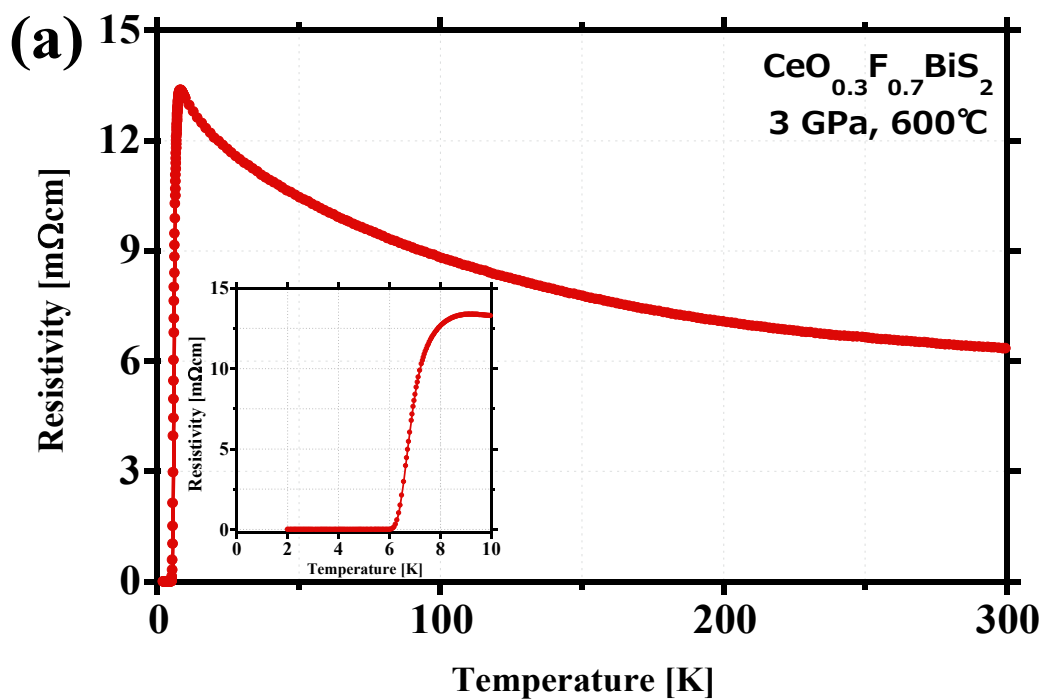


Fig.3-7 : (a)3 GPa, 600°Cでアニール処理した $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の電気抵抗の温度依存性. 挿入図は低温域の拡大図. (b)様々な磁場下における電気抵抗の温度依存性. (c) T_c^{onset} および T_c^{zero} の磁場依存性.

3-4. 磁気特性評価およびその高圧力下アニール効果

3-1 節および 3-2 節で用意した, As-grown 試料, 超伝導特性が最も高い 3 GPa, 600°Cポストアニール試料, 超伝導がほぼ消失した 10 GPa, 600°Cポストアニール試料の 3 つについて, 磁気特性の評価を行なった.

Fig.3-8(a)は, 2 Kにおける磁化の磁場依存性を-50 kOe から 5 kOe の範囲で測定した結果である. 磁場の印加とともに磁化が急激に増加した後に 1 kOe 付近で緩やかな増加に変化して飽和に向かっているが, 50 kOe の最大磁場においても磁化は完全な飽和にまでは至っていない. Fig.3-8(a)の低磁場域を拡大していったものが Fig.3-8(b)(c)である. 強磁性体に特徴的な磁気履歴 (ヒステリシスループ) および超伝導の Meissner 効果による負の磁化が同時に観測されており, 先行研究で示唆されている強磁性的挙動と超伝導の共存が見られている. 具体的な各パラメーターの数値を Table 3-9 にまとめた.

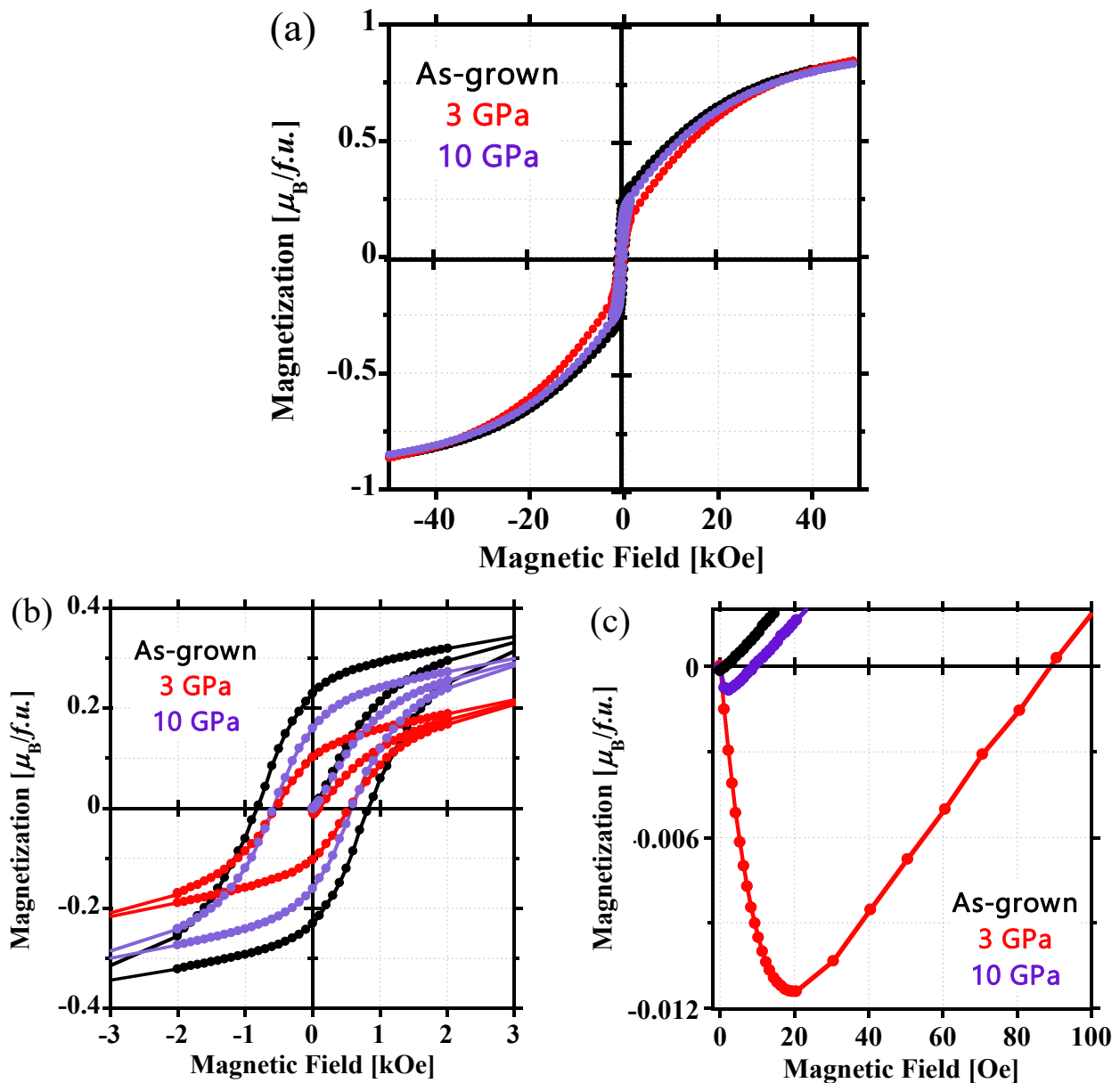


Fig.3-8 : (a) CeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂ の As-grown 試料および 3 GPa,600°C, 10 GPa,600°Cでポストアニールした試料の 2 K における磁化の磁場依存性. (b)ヒステリシスカーブ部分. (c)初磁化曲線の低磁場部分.

Table 3-9 : 磁化測定 (磁化の磁場依存性) から得られたパラメーター.

	M_r [$\mu_B/f.u.$]	H_c [Oe]	M (50 kOe) [$\mu_B/f.u.$]	Ce valence
As-grown	0.23	840	0.86	3.57
3 GPa	0.10	550	0.86	3.57
10 GPa	0.16	590	0.84	3.58

次に磁化率の温度依存性を測定した. Fig.3-10 は 1 kOe の磁場下において測定した磁化率および逆磁化率の温度依存性である. 磁気転移の影響を避けるため, 80 K 以上の常磁性領域の磁化率 χ について 2-2-4 項で述べた Curie-Weiss 則によるフィッティングを行なった (Fig.3-10 において青線で示してある.). なお, フィッティングに際しては単純な線形関数となるように, 逆磁化率に対してフィッティングさせている. Table 3-11 にフィッティングによるパラメーターをまとめた.

以上の磁気測定の結果をまとめる. 磁化曲線において, 低磁場領域で急激に磁化が立ち上がった後, 緩やかに飽和磁化へ向かっているが, 50 kOe の最大磁場においても磁化の完全な飽和が見られていない. 強磁性体で見られるヒステリシスが表れているものの, 残留磁化は飽和磁化の3割程度と非常に小さい. 一方, 磁化率の温度変化から見積もった Weiss 温度 θ_w はすべて負の値をとっており, 反強磁性的秩序の存在が示唆される. これらの測定結果から判断して, Ce-1112 の磁性は反強磁性秩序を形成しつつも自発磁化を有するフェリ磁性もしくは弱強磁性が候補として考えられる. フェリ磁性は反強磁性的相互作用の存在により磁気モーメントが互いに反平行に整列しているが, 整列している磁気モーメントの大きさが異なるために全体として自発磁化が生じている状態である. フェリ磁性は Spinel 構造 AB_2O_4 (A,B は磁性イオン) や希土類-遷移金属間化合物といった, 異種の磁性イオンを有する物質もしくは同一種の磁性イオンが結晶学的に異なるサイトに位置している物質で多く見られる. Ce-1112 においては磁性イオンは Ce のみであり, 結晶構造上でも Ce イオンは 1 サイトのみであることから, フェリ磁性であることは考えにくい. 弱強磁性については, 反強磁性的相互作用の存在下にある磁気モーメントが完全な反平行にならずに僅かに傾き, この傾いた方向に微弱な自発磁化が生じている状態である. Ce-1112 に見られた強磁性的な挙動の起源は弱強磁性であると考えられる.

最大磁場における磁化 M (50 kOe)を飽和磁化であると仮定して有効磁気モーメントを計算すると, Ce イオン 1 個当たり $0.86\mu_B$ であった. Ce^{3+} ($4f^1$) の場合, $J=5/2$ で飽和磁化は $g_J J \sim 2\mu_B$ となるはずであるが, この値に対して M (50 kOe)は小さい. Ce^{3+} ($J=5/2$) および Ce^{4+} ($J=0$) が共存していると考えて M (50 kOe)から平均価数を求めると 3.6 価となったが, 完全な飽和磁化で計算すれば若干 3 価寄りになるはずである. Curie 定数から見積もられる Ce イオンの有効磁気モーメントは Ce^{3+} で期待される $g_J\sqrt{J(J+1)} = 2.54\mu_B$ よりも小さく, 平均価数に換算して 3.3 価となり, 磁化曲線から求めた価数とほぼ一致する. すなわち, Ce-1112 において Ce イオンは価数揺動状態にあることが示唆される.

次に, 各磁気特性パラメーターの高圧力下ポストアニール効果について検討する. 強磁性的特性を特徴づける残留磁化 M_r および保持力 H_c (Table 3-9) については超伝導特性が最も高い 3 GPa でポストアニールした試料において小さくなる傾向が見られる. Curie-Weiss 則によるパラメーター (Table 3-11) においても 3 GPa の試料は他の試料と比較して Curie 定数が小さく, Weiss 温度がゼロに近い値となっている傾向が現れており, 磁気秩序を形成する相互作用が抑制されていると解釈できる. すなわち, この実験事実は磁気秩序状態が超伝導によって抑制されていることを示している.

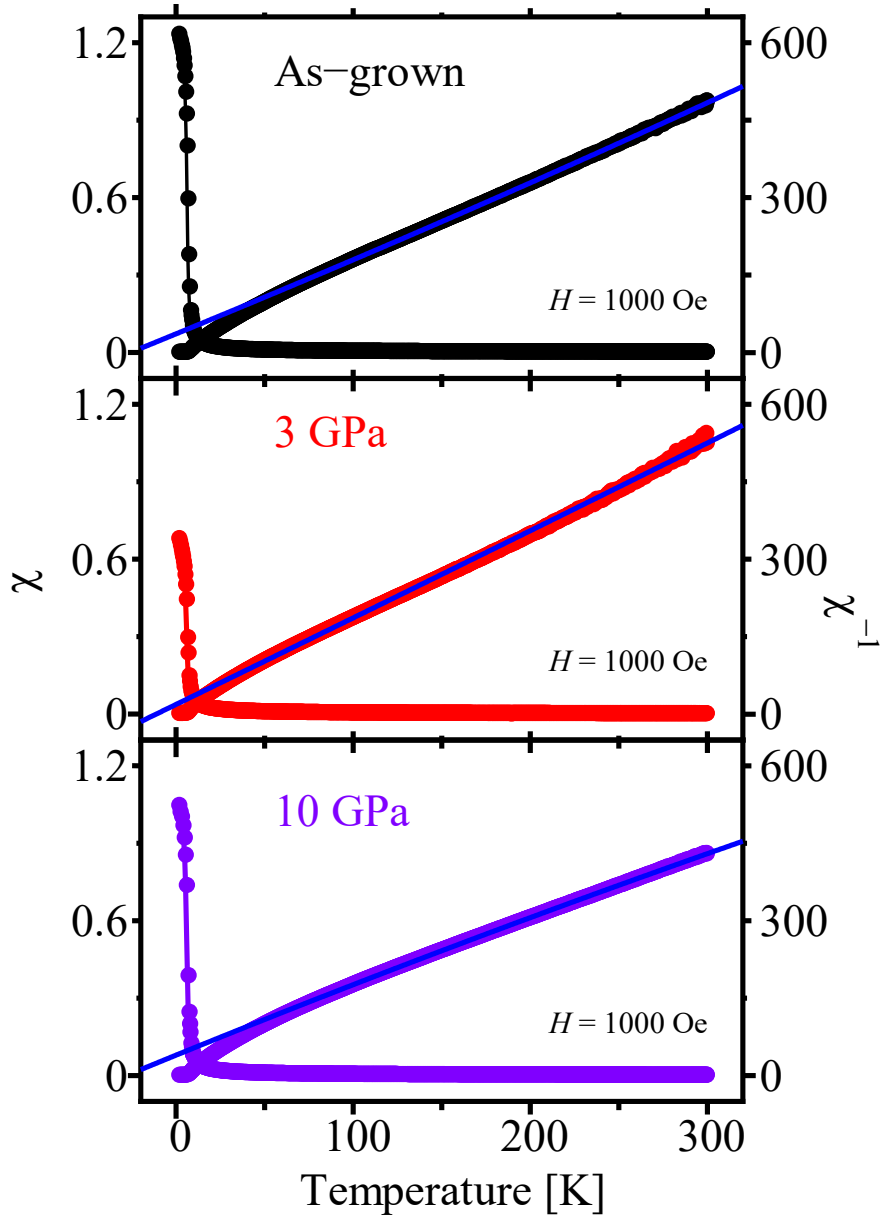


Fig. 3-10 : $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ の As-grown 試料および 3 GPa, 600°C, 10 GPa, 600°C でポストアニールした試料の 1 kOe の磁場下における磁化率および逆磁化率の温度依存性. 青線は 80 K 以上で Curie-Weiss 則を適用したフィッティング直線である.

Table 3-11 : 磁化測定 (磁化の温度依存性) における Curie-weiss 則によりフィッティングしたときのパラメーター.

	θ_w [K]	C [emu K/mol]	μ_{eff} [μ_B/Ce]
As-grown	-17.9	0.66	1.62
3 GPa	-10.1	0.59	1.54
10 GPa	-39.2	0.78	1.77

3-5.まとめ

超伝導と磁気秩序の共存が示唆されている $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ について、高圧力下ポストアニール処理による超伝導特性および磁気特性の変化を辿った。超伝導特性に関しては、アニール圧力によって T_c および超伝導体積分率は 3 GPa までは上昇していき、3 GPa を超えるアニール圧力では下降に転じた。磁気特性に関しては、高圧力下ポストアニール処理によって強磁性的なパラメータに変化が見られたが、磁気転移温度に変化は見られていないことから、これは超伝導特性の向上に伴い磁気秩序が遮蔽されたことによるものであると考えられる。磁化測定による磁気秩序状態解析の結果、ここで実現しているのは単純な強磁性ではなく、反強磁性秩序を基本とした傾角反強磁性によるものであることが明らかとなった。

第4章：Eu を含む BiS₂ 系化合物の合成および超伝導特性の圧力効果

4-1. まえがき

Eu-1112 は先行研究[67]によって元素置換によるキャリアドーピングのないノンドーピングの状態を超伝導が発現するという他の BiS₂ 系超伝導体には見られない興味深い超伝導体である。Eu イオンの混合価数状態によるセルフキャリアドーピングが実現していると考察されているが、この物質に圧力を印加した際に、他の BiS₂ 系超伝導体と同様の超伝導特性の向上が見られるのか、さらに圧力下での Eu 価数状態の変化に関して研究を行なった。

4-2. 試料の合成および評価

多結晶試料は固相反応法により合成した。原料の粉末を下記の化学反応式に従い秤量し、乳棒・乳鉢で十分に混合した。その後、混合粉末をφ8 mm のペレット状に成形し、石英管中に真空封入した。この際、酸素の混入を可能な限り避けるため真空排気中に石英管をバーナーで炙り、石英管内部の吸着ガスを排除した。この封入した石英管はマッフル炉を使用して 700°C で 20 時間保持した後、炉冷して試料を得た。



当初は文献[67]の焼成条件（780°C，20 時間保持）を再現して合成を試行したが、XRD パターンにおいて不純物ピークが大きく現れ、単相試料を得ることができなかった。そこで、焼成温度を 780°C から高温側および低温側にそれぞれ変更して XRD パターンの変化を追った。焼成温度を下げたときに不純物ピークが小さくなる傾向が見られ、その結果として今回の合成条件を確立した。

合成した試料の粉末 XRD パターンを Fig.3-11(a) に示す。ピーク角度（横軸）は先行研究[67]の構造パラメータからシミュレーションしたパターン（赤線）とよく一致している。一方でピーク強度（縦軸）は 00 l ピークがシミュレーションパターンよりも強く出ているが、これは試料の結晶構造の特性および測定時の試料セットの問題で、試料の結晶面が c 軸面に揃っている（ c 軸配向）ためである。この構造モデルと XRD パターンをもとにして、Rietveld 解析プログラム RIETAN-FP[108]を使用して構造の精密化を行った（Fig.3-11(b)）。解析の結果、格子定数 $a = 4.0507(3)$ Å, $c = 13.527(1)$ Å, 信頼度因子 $R_{wp} = 17.7\%$, S (Goodness of fit indicator) = 1.6 という値で収束した。

得られた焼結体表面を研磨して、EDX により元素分析を行なった。分析したエネルギースペクトルを Fig.3-12 に示す。元素定量的結果、Eu_{1.11}F_{1.03}Bi₁S_{1.87}（Bi 量を 1 として規格化した比率）となり、Eu-1112 の組成と良く一致した。フッ素を含む化合物の合成においては空気由来の酸素によるコンタミネーションが懸念されるが、分析結果では酸素（O K α : 0.53 keV）は装置の定量下限値未満であった。以上の評価結果により、得られた試料は Eu-1112 多結晶の単相であると判断できる。

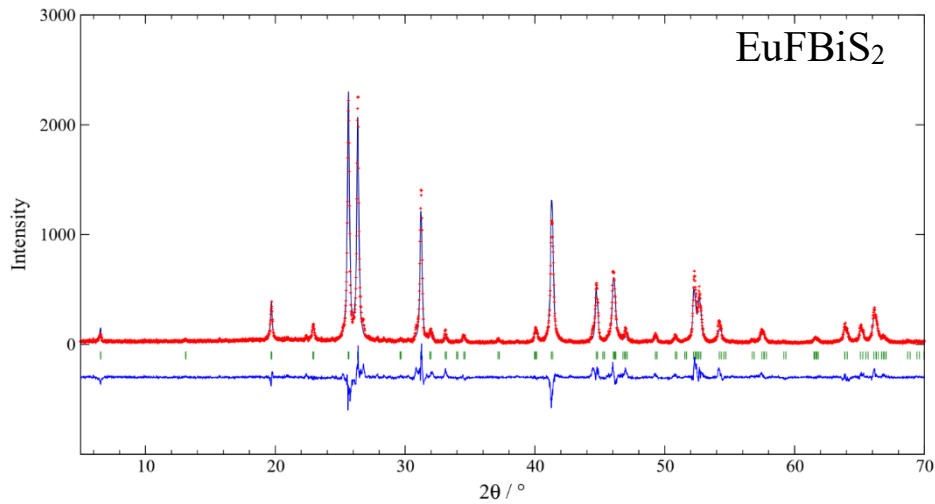


Fig.4-1 : 合成した EuFBiS_2 の Rietveld 解析結果 (黒線). 赤点は粉末 XRD パターンの実験データ, 緑線は回折ピーク位置マーカー, 青線は測定データと解析データとの残差である.

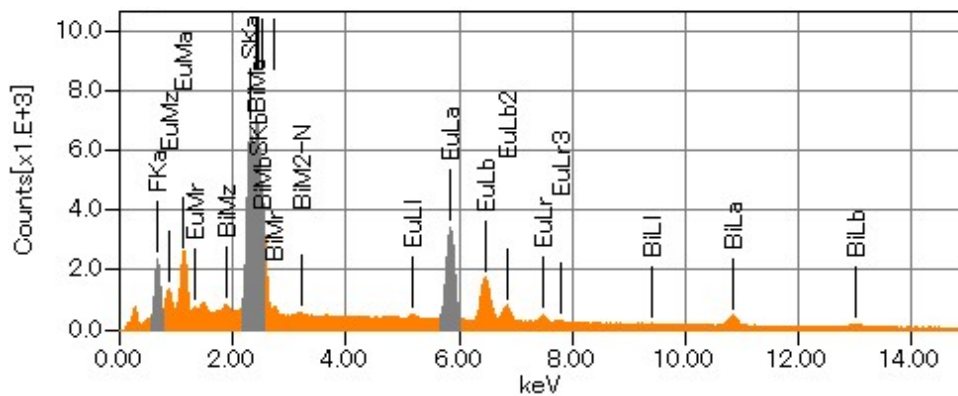


Fig.4-2 : 得られた焼結体試料の EDX スペクトル. 定量分析には, $\text{F K}\alpha$ (0.68 keV), $\text{S K}\alpha$ (2.31 keV), $\text{Eu L}\alpha$ (5.85 keV), $\text{Bi M}\alpha$ (2.42 keV) を用いた. 最も低エネルギー側に出現しているピークは, 試料固定に使用した導電性テープに含まれる炭素; $\text{C K}\alpha$ (0.28 keV) である.

得られた試料について, まず常圧下での物性評価を行なった. 300 K から 2 K までの温度における電気抵抗の測定結果を Fig.3-12 に示す. 温度低下とともに電気抵抗が上昇する半導体的な挙動であるが, 電気抵抗率の値としては数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ と低い. また, 290 K 付近から始まり 230 K 付近を頂点としたブロードな山が現れている.

Fig.3-13(a) は温度 2 K における磁化の温度依存性である. 最大磁場 50 kOe において磁化はほぼ飽和しており, このときの磁化は $5.55 \mu_B$ であった. ここから Eu イオンの価数を見積もると 2.21 価となる. Fig.3-13(b) は 1 kOe における磁化率および逆磁化率の温度依存性である. 逆磁化率に対して 2-2-4 項で述べた Curie-Weiss 則に, Eu^{3+} による温度に依存しない Van Vleck 常磁性の項 χ_0 を加えて適用した結果, 各パラメーターは, $\chi_0 = 1.12 \times 10^{-3} [\text{emu/mol}]$, $C = 6.55 [\text{emu K/mol}]$, $\theta_w = -6.72 [\text{K}]$ となった. この Curie 定数から得られる有効磁気モーメントは $7.24 \mu_B$ で, ここから Eu イオンの平均価数を求めると 2.21 価となった.

これらの結果を先行研究[67]と比較する. 電気抵抗率の大きさは同程度であるものの, 温度依存性については温度低下とともに電気抵抗も小さくなる金属的伝導であると報告しており, 今回の結果とは対照的である. 室温付近に現れている山は, CDW 転移と言われる異常に対応しているも

のと考えられる。磁気特性については、飽和磁化 M_s 、温度に依存しない磁化率 χ_0 、Curie 定数 C 、Weiss 温度 θ_w のパラメーターは今回の測定で得られたものとすべて一致した。今回合成した Eu-1112 の常圧下での特性は、電気抵抗の温度依存性のみ先行研究の報告を再現しない結果となった。

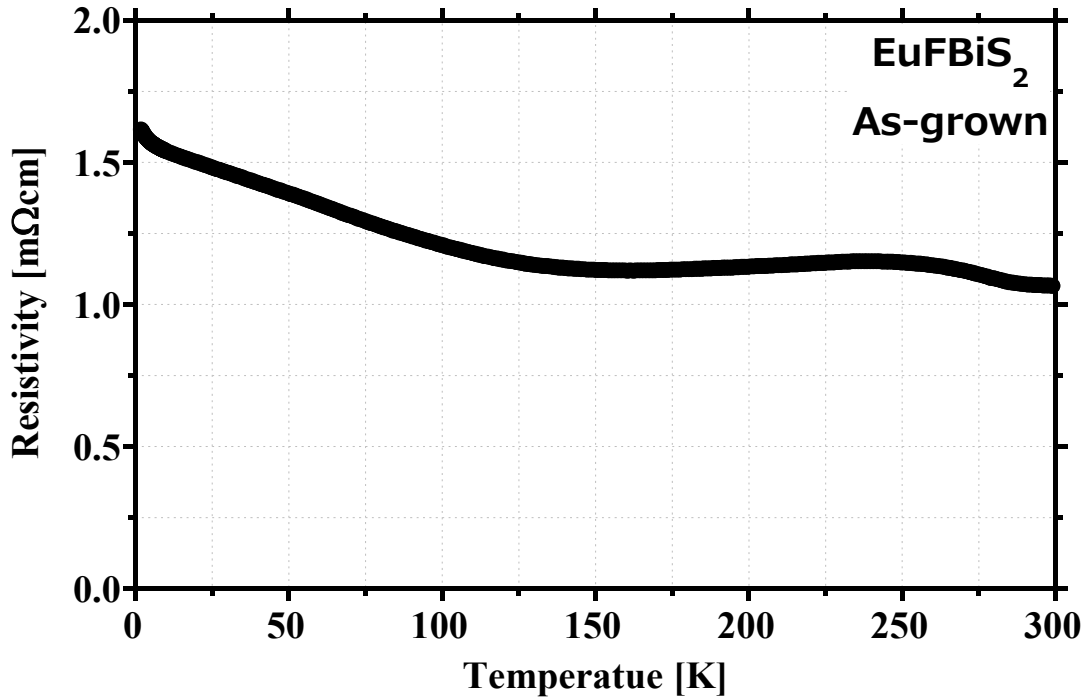


Fig.4-3 : EuFBiS₂ (As-grown) の電気抵抗率の温度依存性.

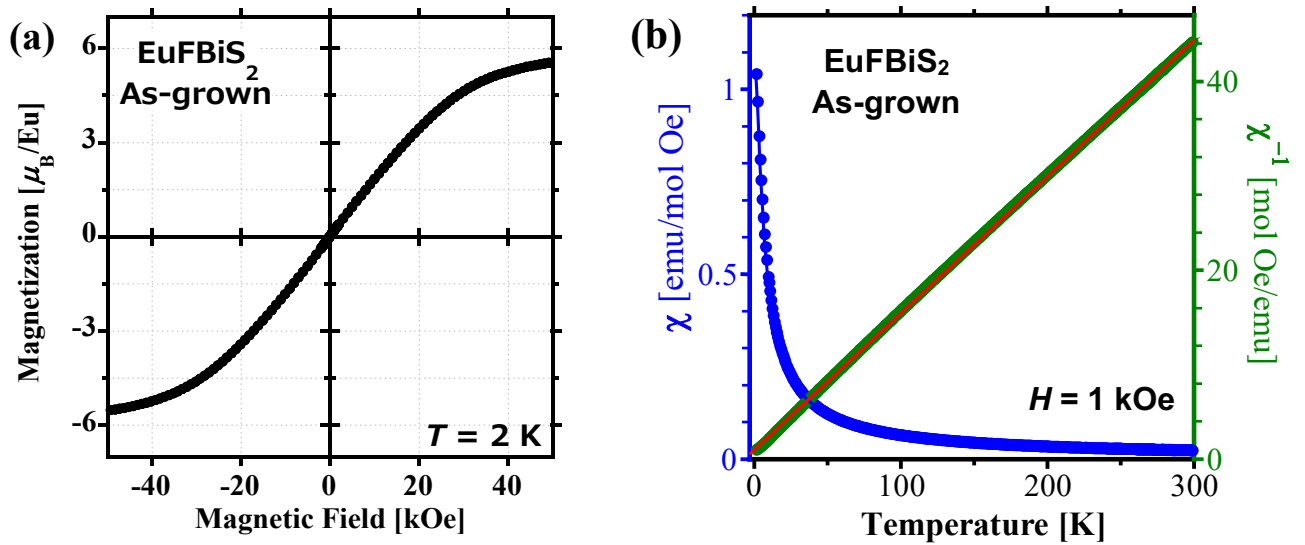


Fig.4-4 : EuFBiS₂ (As-grown) の (a)2 K における磁化の磁場依存性および (b)1 kOe の磁場下における磁化率 (青線)・逆磁化率 (緑線) の温度依存性. 赤線は Curie-Weiss 則によるフィッティングを表している.

4-3. 高圧力下電気抵抗

ピストンシリンダー型圧力セルを用いて測定した高圧力下での電気抵抗の温度依存性を Fig.4-5(a)に示す。常圧下における電気抵抗の温度依存性は 4-1 節で述べた通り半導体的で、特に 150 K 以下の低温域では電気抵抗が大きく増大している。ところが、この特性が圧力を印加することで劇的な変化が見られる。

0.3 GPa の圧力を印加すると、まず室温での電気抵抗率が大きく減少している。温度依存性については、低温での電気抵抗の増大が抑制されており、最低温 2 K では電気抵抗率が常圧下と比較すると半分にまで減少している。0.7 GPa まで印加すると低温での電気抵抗率がさらに減少しており、室温から温度を下げると電気抵抗も減少する金属的な温度依存性に変化しており、さらには 2 K においてゼロ抵抗が観測された。超伝導転移温度付近の電気抵抗を拡大したものが Fig.4-5(b)である。これは、圧力印加により絶縁体-金属転移が誘起されたと考えられ、さらに超伝導の出現が確認された。さらに圧力を印加すると、電気抵抗の金属的な温度依存性はほとんど変化しないが、 T_c については印加圧力とともに上昇していき、1.8 GPa の圧力下で最大値 8.6 K に達し、それ以上の圧力では低下に転じている。

同様に、室温付近に出現する電気抵抗のアノマリーに注目してみる。Fig.4-5(c)は代表的な圧力下における室温付近の電気抵抗を拡大したもので、現れているアノマリーの頂点における温度を T_{hump} とする。 T_{hump} は圧力印加とともに低温側にシフトしていき、アノマリーの山が小さくなっていく傾向が見られ、1.3 GPa の圧力になると山の形状は消えて単純な傾きの変化点へと変わる。さらに圧力を印加していくと T_{hump} は 180 K 付近に収束し、アノマリーが消失していく。最大圧力である 2.6 GPa においては、アノマリーがほぼ消失している様子が見られる。

T_c および T_{hump} の圧力依存性を Fig.4-6 に示す。今回の圧力セルの構成においては熱収縮により低温になるほど圧力が上がる傾向があり、圧力値は 7 K 付近で決定していることに注意すると、 T_{hump} と T_c の挙動には明確な相関があることが見て取れる。すなわち、圧力印加により室温付近のアノマリーが抑制されるとともに超伝導が出現し、その特性が向上していると解釈できる。このアノマリーの起源については現在のところ明確な研究結果は報告されていないが、本研究により超伝導と競合する現象である可能性が示唆される。

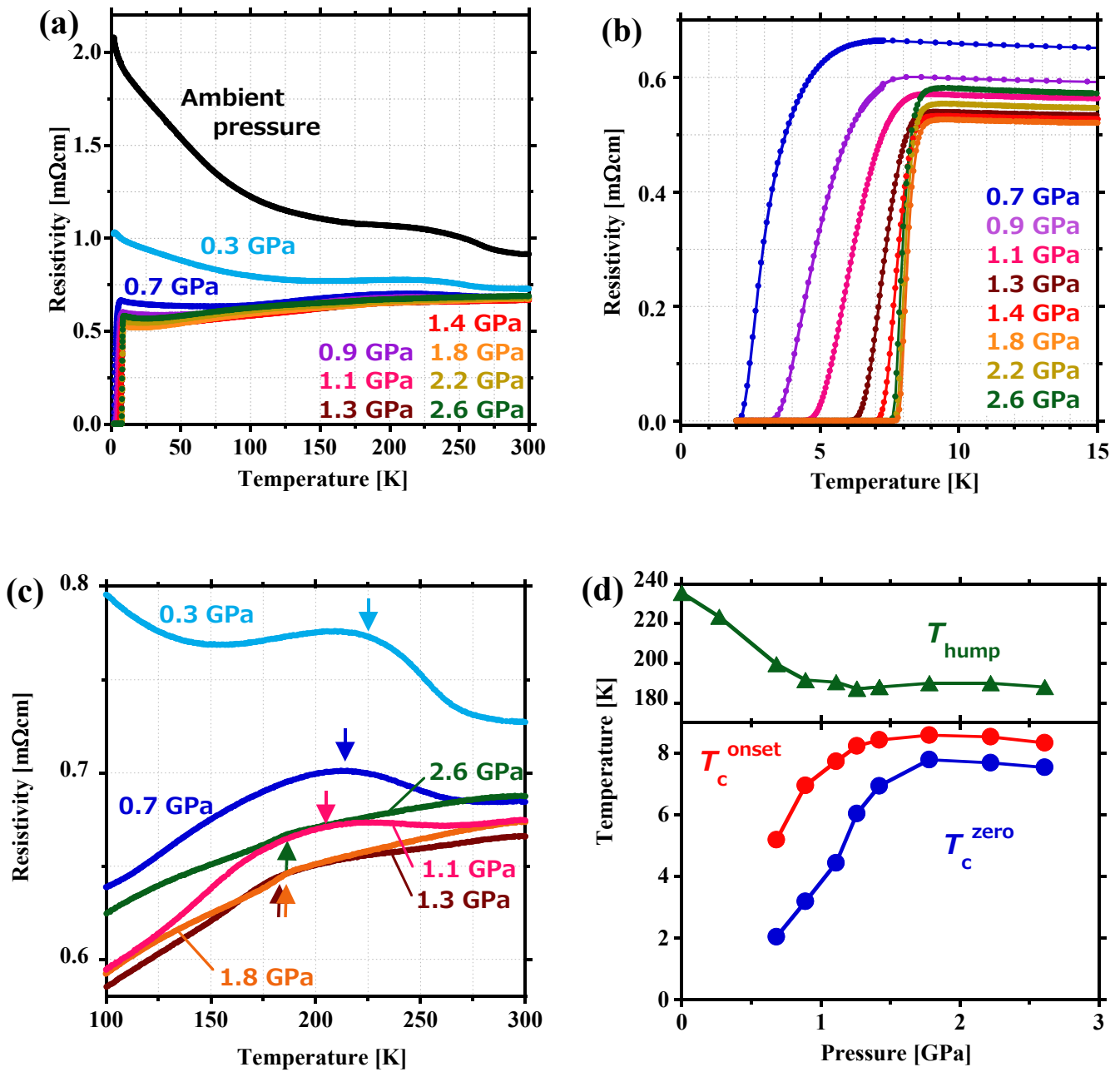


Fig.4-5 : (a) EuFBiS₂ の各圧力下における電気抵抗の温度依存性[109]. (b) 超伝導転移温度付近の電気抵抗[109]. (c) 代表的な圧力値における室温付近電気抵抗に現れた異常の圧力変化[109]. 図中の矢印は T_{hump} を示している. (d) 電気抵抗測定により得られた EuFBiS₂ の T_{c} および T_{hump} の圧力相図[109].

Fig.4-6(a)は、最も高い T_c を示した 1.8 GPa の圧力下において磁場を印加して測定した電気抵抗の温度依存性である。磁場を強くしていくと T_c は低下していき、35 kOe の磁場で超伝導は完全に消失した。 T_c^{onset} および T_c^{zero} の磁場依存性を示したものが Fig.4-6(b)である。 T_c^{onset} は電気抵抗が超伝導転移直前における電気抵抗の 95%にまで減少したときの温度と定義した。 T_c^{onset} の磁場依存性に対して Werthamer–Helfand–Hohenberg (WHH) 理論[107]により見積もった上部臨界磁場 H_{c2} は 31.6 kOe, T_c^{zero} の磁場依存性に対して線形近似により見積もった不可逆磁場 H_{irr} は 14.7 kOe となった。

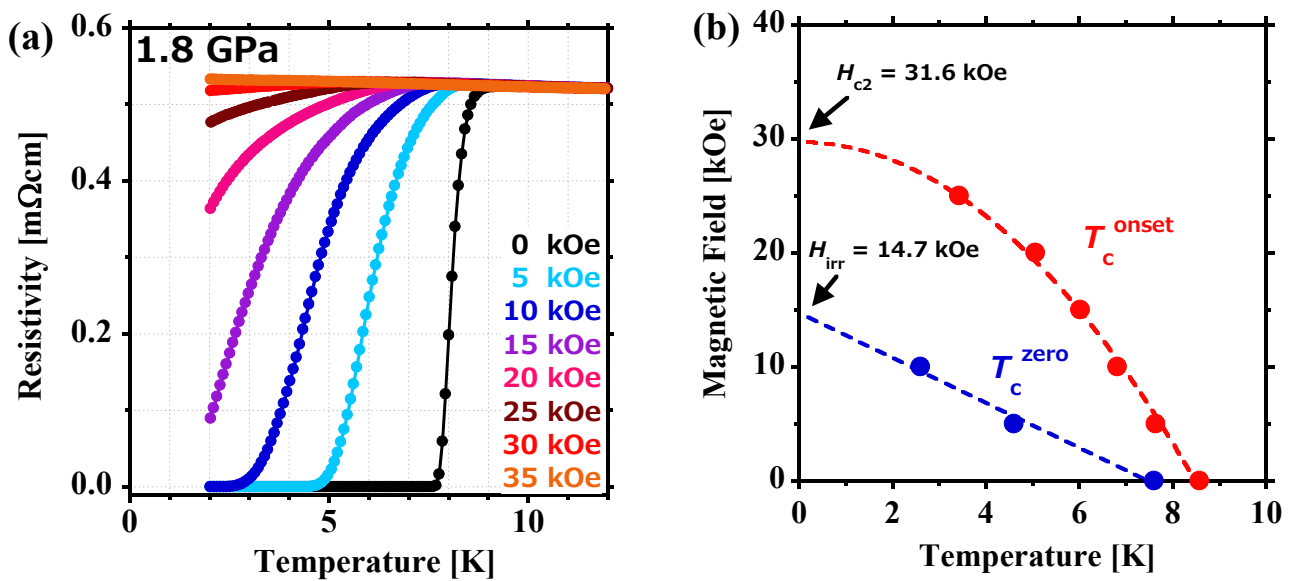


Fig.4-6 : (a) EuFBiS₂ で最高 T_c となる 1.8 GPa において、様々な磁場下で測定した超伝導転移温度付近の電気抵抗の温度依存性[109]。 (b) T_c の磁場依存性[109]。オンセット (赤) については WHH 理論により上部臨界磁場 H_{c2} を、ゼロ抵抗 (青) については線形近似により不可逆磁場 H_{irr} をそれぞれ見積もった。

4-4. 高圧力下ポストアニール処理による効果

4-2 節では高圧力を印加した圧力セル内で測定を行なったが、圧力を解放すれば可逆的に常圧下の特性に戻ってしまう。圧力セルで可能な測定は限定されるため、高圧力下での詳細な特性評価を行なうのは難しい。そこで、高圧下測定に代わる手段として高圧力下アニールがある。高圧合成装置を用いて高圧力下でポストアニールおよびクエンチすることにより、安定的に高圧相を常圧に取り出せる場合がある。

アニール条件を決定するため、温度および圧力の値をそれぞれ変更して高圧力下ポストアニールを行なった。Fig.4-7(a)(b)は、アニール温度を 600°C に固定し圧力を変更してアニールした試料の磁化および電気抵抗率の温度依存性である。磁化測定においてはすべての試料で単なる常磁性を示しているが、電気抵抗測定においては超伝導転移によるものと思われる電気抵抗の急激な減少が見られている。アニール圧力を上げていくと、超伝導転移の出現後、徐々に転移点は低下していく傾向が見られた。また、アニール時の圧力により、結晶の分解による絶縁性不純物の生成もしくは結晶粒の微細化による粒界抵抗のために、電気抵抗率の値が跳ね上がっていると解釈できる。今回の条件の中では、 T_c が最も高く現れている 3 GPa が最適な圧力である。

次にアニール温度を決定する。Fig.4-7(c)は、圧力を 3 GPa に固定し温度を変更してアニールした試料の電気抵抗率の温度依存性である。600°C を基準として、500°C にアニール温度を下げると転移点が下がる。一方、700°C にアニール温度を上げると転移点にはほとんど変化が無いが、先述した原因により電気抵抗率の値が跳ね上がっており、Eu-1112 (As-grown) の合成温度が 700°C であることからアニール温度の 700°C は高すぎると思われる。すなわち、アニール温度は 600°C が適切であると考えられる。

これらの結果から、Eu-1112 の高圧相を取り出すために最適な高圧力下ポストアニールの条件は、3 GPa, 600°C であるという結論が得られ、以降の測定において使用する試料はこの条件で高圧力下アニールした試料で行なった。

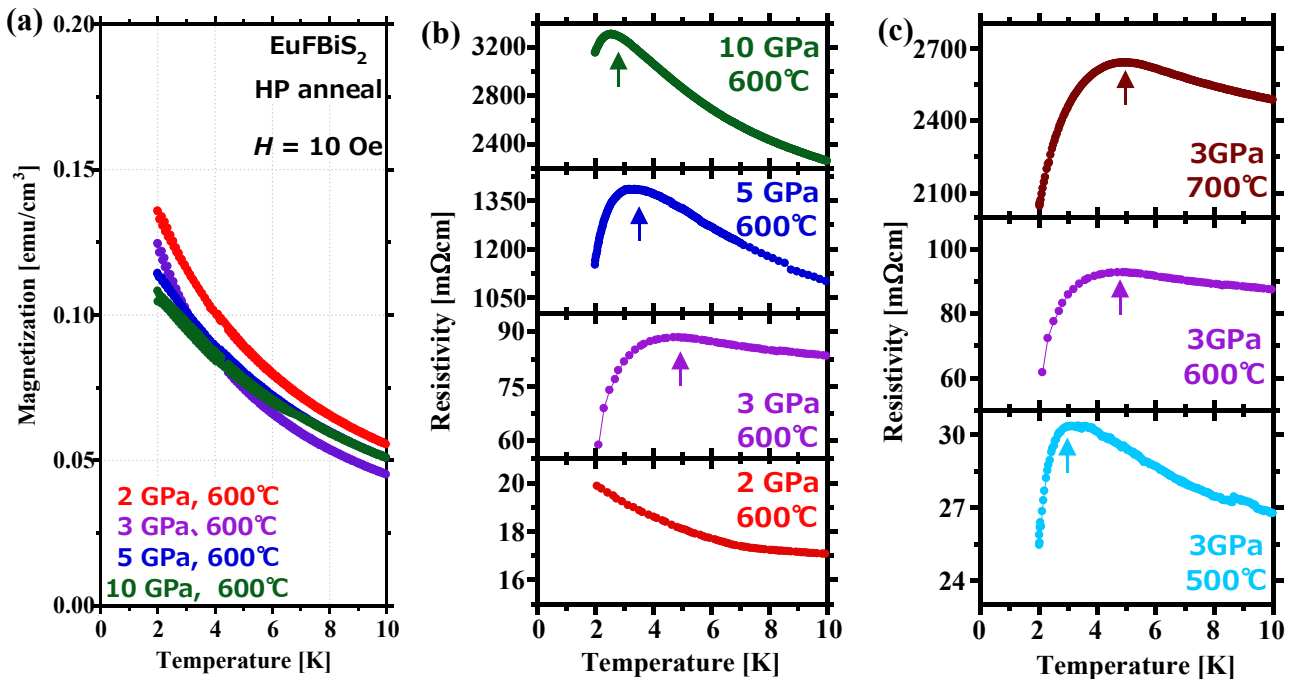


Fig.4-7 : (a) 高圧力下ポストアニール後の EuFBiS₂ の磁化の温度依存性および (b)(c) 電気抵抗率の温度依存性. 図中の矢印は電気抵抗における超伝導転移開始点を示している.

高圧力下ポストアニールした試料について、再び高圧力下電気抵抗測定を行なった。Fig.4-8(a)に2 K ~ 300 Kの温度域において各圧力下で測定した電気抵抗の温度依存性を示す。圧力を印加していくと全温度域に渡って電気抵抗率は減少していくが、As-grownとは異なり、圧力を印加しても電気抵抗の温度依存性は温度低下とともに電気抵抗が上昇する半導体的振る舞いのままであり、絶縁体-金属転移は観測されなかった。超伝導転移付近の電気抵抗をFig.4-8(b)、 T_c の圧力依存性をFig.4-8(c)に示す。超伝導転移については、常圧下ですでに転移開始点が見られており、0.2 GPaの圧力下でゼロ抵抗が出現している。 T_c は圧力とともに上昇していき、2.3 GPaの圧力下で T_c^{onset} は8.5 Kに達した。この圧力下で磁場を印加して電気抵抗の温度依存性を測定した結果がFig.4-8(d)である。磁場を強めていくほど T_c は低下していき、40 kOeの磁場で T_c は完全に消失した。それぞれの磁場下における T_c を磁場に対してプロットしたものがFig.4-8(e)である。As-grownと同じく、 T_c^{onset} は電気抵抗が超伝導転移直前における電気抵抗の95%にまで減少したときの温度と定義した。 T_c^{onset} の磁場依存性に対してWHH理論[107]により見積もった上部臨界磁場 H_{c2} は32.2 kOe、 T_c^{zero} の磁場依存性に対して線形近似により見積もった不可逆磁場 H_{irr} は16.7 kOeとなった。

As-grown試料の超伝導特性と比較すると、常圧下では2 K以上に T_c^{onset} が見られるようになっており、ポストアニールの効果で特性が向上していることが分かる。圧力を印加していったときに、As-grown試料では1.8 GPaで T_c は最高値を迎え、それ以上の圧力では低下に転じていたのに対し、ポストアニール試料では圧力印加で T_c は緩やかに上昇しており、最大圧力の2.3 GPaにおいても上昇を続けている。最大となる T_c の値はAs-grown試料とほぼ同じであるが、そのときの圧力値はAs-grown試料よりも高圧力側にシフトしている。 T_c の磁場依存性に関しては、As-grown試料では35 kOeで T_c^{onset} が完全に消失しているが、ポストアニール試料は40 kOeで消失している。上部臨界磁場 H_{c2} や不可逆磁場 H_{irr} の値についても、ポストアニール試料のほうが若干大きくなっている。これは、ポストアニールにより試料内の不純物量が増加したために、 T_c 以下で磁束の侵入できる常伝導部分が増えたことによる変化であると考えられる。

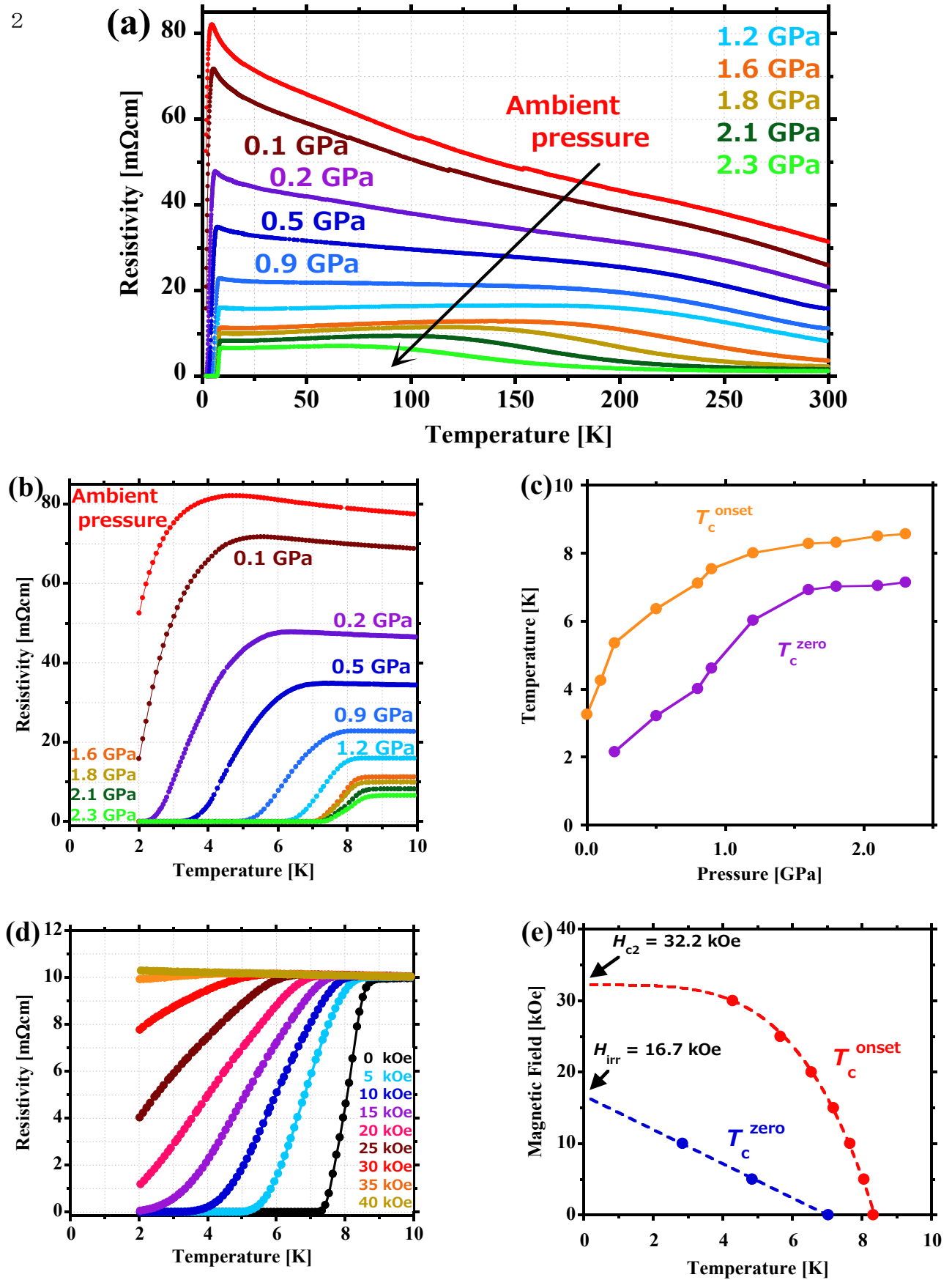


Fig.4-8 : (a) 高圧力下ポストアニール後の EuFBiS₂ の各圧力下における電気抵抗の温度依存性. (b) 超伝導転移温度付近の電気抵抗. (c) T_c の圧力相図. (d) 2.3 GPa の圧力下で磁場を印加した際の電気抵抗の温度依存性. (e) T_c の磁場依存性.

超伝導の特性評価においては、電気抵抗測定によるゼロ抵抗出現の確認だけでは不十分である。電流は電気抵抗の低いところを流れようとするため、電極端子間で一部分でも超伝導状態が実現していれば、ゼロ抵抗としてデータに表れてしまうからである。そのため、ゼロ抵抗に加えて超伝導のバルク性の確認が求められる。具体的には、磁化率を測定してシールドリング体積分率を求める場合が多い。Eu-1112 においては圧力下でのみ超伝導が出現するため、圧力下での磁化率を測定すべきであるが、装置の発生圧力の関係で As-grown 試料の超伝導観測は難しいと思われる。しかしながら、ポストアニール試料であれば装置の発生圧力範囲内でも比較的 T_c が高く現れているため、磁化率で超伝導シグナルを観測できる可能性が高い。

実際に磁化測定用圧力セルを用いて測定した Eu-1112 ポストアニール試料の質量磁化の温度依存性が Fig.4-9(a)である。Fig.4-9(b)はマンノメーターに使用した Sn の超伝導転移の圧力変化を示している。0.73 GPa の圧力下において超伝導による磁化率の低下が見られ、0.87 GPa では負の磁化率が観測された。ポストアニール直後におけるペレット状試料の質量と体積から簡易的に求めておいた密度 (6.7 g/cm³) を用いて質量磁化率を体積磁化率に換算すると、0.87 GPa の圧力下における 2 K でのシールドリング体積分率は 37%であった。マンノメーターのシグナルが上乗せされているため、実際の体積分率よりも大きく見積もられていると考えられ、この測定結果では超伝導のバルク性のエビデンスとして十分でない。しかし、0.73 GPa から 0.87 GPa への加圧によって超伝導シグナルが大きく成長していることを踏まえると、さらなる圧力印加でより大きな超伝導体積分率が得られてバルク性が確かめられる可能性が高いと考えられる。Fig.3-9(c)は磁化率測定により得られた超伝導転移温度 T_c^{mag} を圧力に対してプロットした図である。電気抵抗測定により得られたゼロ抵抗となったときの温度 T_c^{zero} を併せて載せてある。

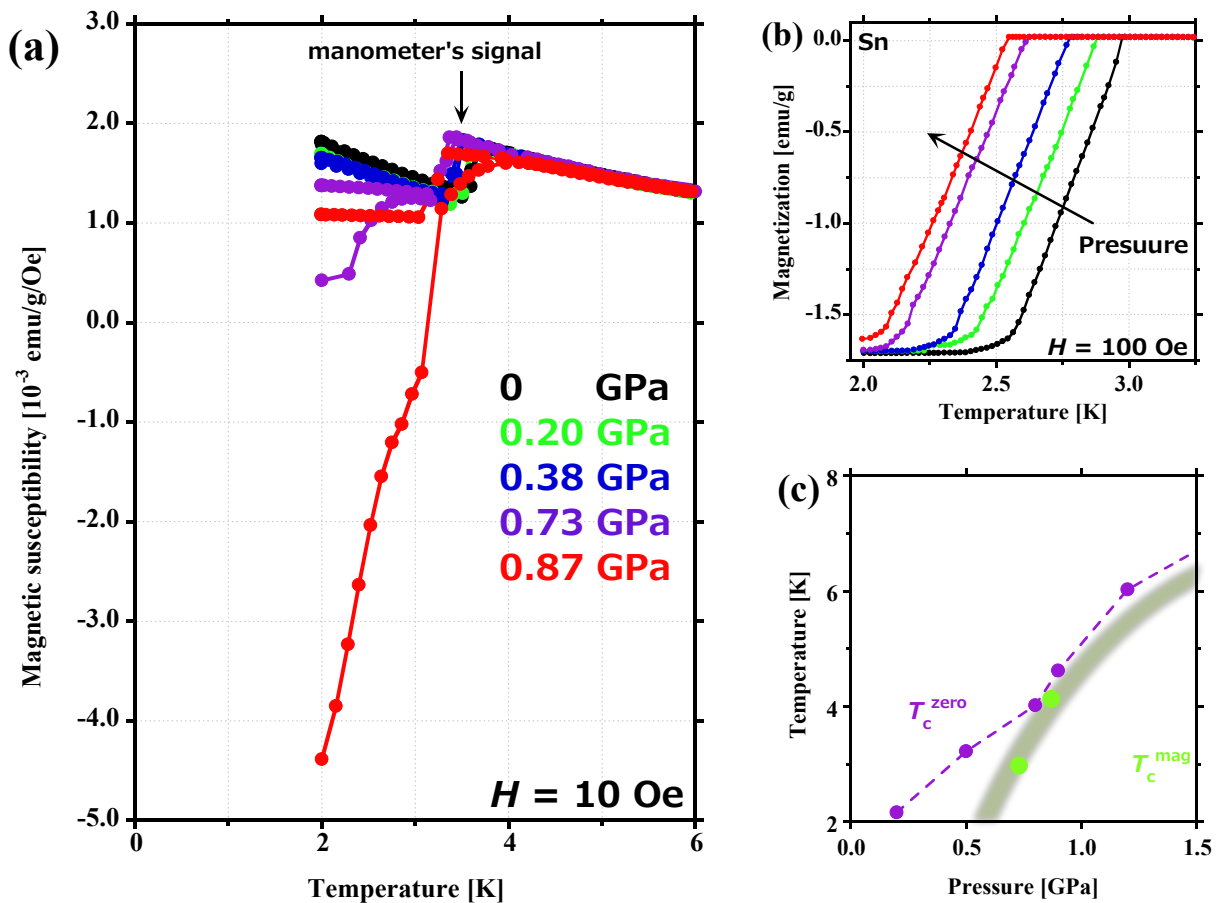


Fig.4-9 : (a) 高圧力下ポストアニール後の EuFBiS₂ の圧力下における質量磁化率の温度依存性. (b) 圧力セルのマンノメーターに使用した Sn の磁化の温度依存性. (c) 高圧力下磁化測定により決定された T_c . 比較のために電気抵抗測定による T_c^{zero} も記載してある.

ここまでポストアニール試料の超伝導特性について述べてきた常圧下において、As-grown 試料では超伝導転移の兆候は見られなかったが、ポストアニール試料は電気抵抗で T_c^{onset} が見られている。Eu-1112 は Eu イオンが 2 価および 3 価の混合価数状態によるキャリアドープが示唆されているが、実際に本論文で合成した As-grown 試料の Eu 価数は 4-2 節における磁化測定の結果から +2.2 価と見積もっており、Eu イオンが価数揺動状態にあると考えられる。Eu イオンの価数状態、すなわち Eu-1112 の形式価数である +2 価からのずれの大きさはキャリア濃度の大きさに対応する。固体に圧力を印加する場合、結晶格子が収縮して各イオン間の距離が縮まる。同種イオンであればイオン半径は価数が大きいほど小さくなるため、圧力を印加することにより Eu イオンの価数が +2 価から +3 価へ転移してキャリア濃度が増えることが期待できる。Eu-1112 については、高圧力下で Eu イオンの価数変化によるキャリア濃度の増加が超伝導特性に関係している可能性があり、Eu-1112 の Eu イオンの価数状態に興味を持たれる。価数の圧力効果を見るために、As-grown 試料とポストアニール試料の 2 試料について、磁化率測定での有効磁気モーメントによる方法および X 線光電子分光 (XPS) 分析法によりそれぞれ価数分析を行なった。

まずは磁化率測定について述べる。As-grown 試料の測定結果および見積もった Eu 価数については、4-1 節 (Fig.4-4(b)) で既に述べた。それと同じ条件でポストアニール試料の磁化率の温度依存性を測定した結果が Fig.4-10 である。逆磁化率に対して Curie-Weiss 則を適用した結果、各パラメータは、 $\chi_0 = 1.28 \times 10^{-3}$ [emu/mol], $C = 4.99$ [emu K/mol], $\theta_w = -3.55$ [K] となった。温度に依存しない磁化率 χ_0 や Weiss 温度 θ_w は As-grown 試料と比較するとほぼ変わっていないのに対して、Curie 定数には大きな減少が見られた。この Curie 定数から得られる有効磁気モーメントは $6.32 \mu_B$ で、ここから Eu イオンの平均価数は 2.45 価と見積もられた。

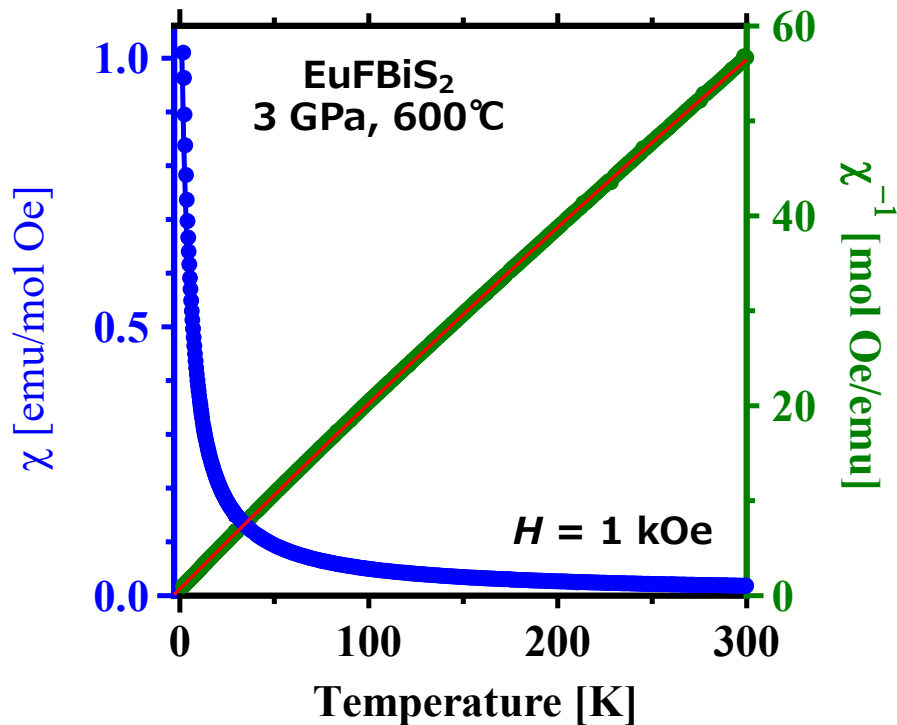


Fig.4-10 : ポストアニール試料における磁化率 (青線) および逆磁化率 (緑線) の温度依存性。赤線は逆磁化率に対して行なった Curie-Weiss 則によるフィッティングである。

Eu-1112 での Eu イオンの価数は超伝導発現に大きく寄与していることが考えられ、磁化率の測定から As-grown 試料とポストアニール試料で Eu の平均価数が変化していることが判明した。圧力効果によって Eu イオンが価数変化しているという実験事実に対して別の角度から、本研究では XPS 分析を行なった。分析試料については、焼結体試料を粉砕して 200 kgf/cm^2 の圧力でペレット状に成形後、表面を研磨したものを使用した。Fig.4-11 は、As-grown 試料およびポストアニール試料の表面 $700 \times 700 \mu\text{m}^2$ のエリアについて $0 \sim 1200 \text{ eV}$ の結合エネルギーで測定したサーベイスキャンスペクトルである。このスペクトルには、試料由来の Eu, Bi, S, F の 4 元素に加えて、O, C のピークが出現が確認できた。C 1s ピーク (285 eV) は多くの XPS スペクトルに現れるものであり、真空排気ポンプに含まれるオイルミスト由来の炭化水素による汚染が原因であると考えられており、以後の分析では考慮しないこととした。したがって、C を除いた 5 元素でそれぞれ最も強いピークである Eu 3d, Bi 4f, S 2p, F 1s, O 1s をナローズキャン対象のピークと決定した。ナローズキャンによって、Eu および Bi の価数状態について検討する。また、深さ方向分析でそれらの価数状態の変化およびそれに伴う S, F, O の化学状態の変化について検討する。

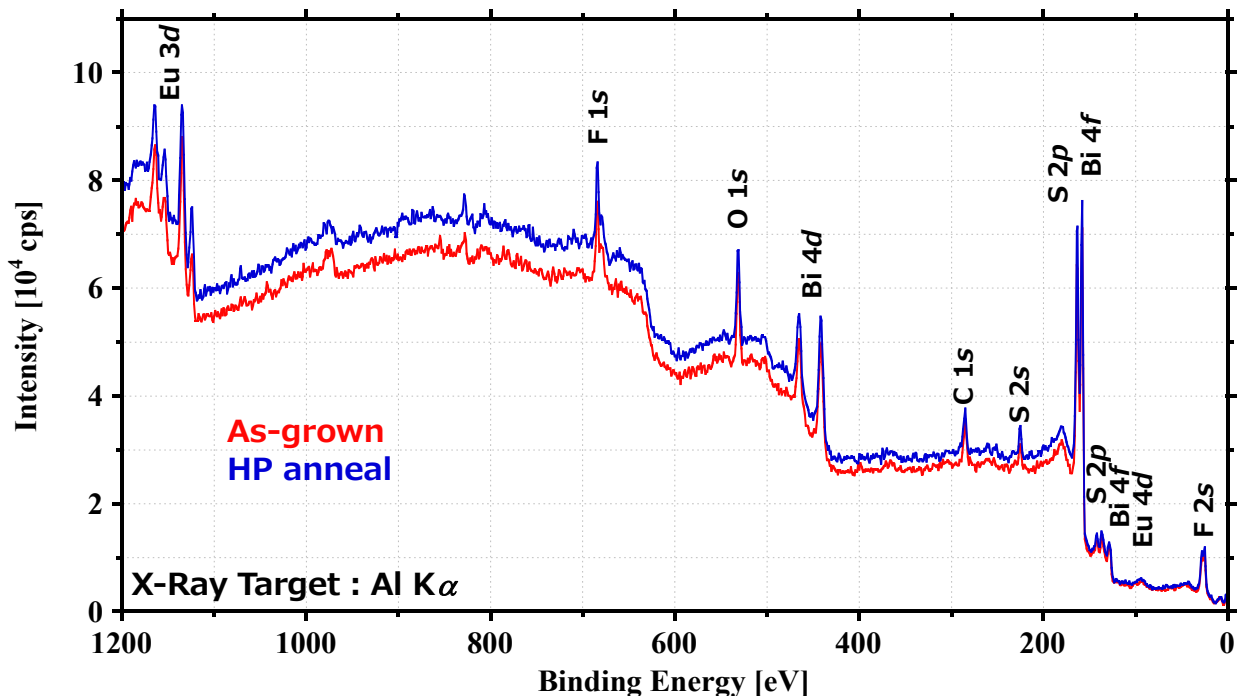


Fig.4-11 : EuFBiS₂ の As-grown 試料 (赤線) およびポストアニール試料 (青線) の XPS サーベイスキャンスペクトル。

まずは Eu-1112 における Eu イオンの価数状態を調べる目的として、Eu 3d ピークについてナローズキャンを行なった。As-grown 試料およびポストアニール試料の XPS スペクトルがそれぞれ Fig.4-12(a)および Fig.4-12(b)である。As-grown 試料とポストアニール試料の XPS スペクトルを重ねたものが Fig.4-12(c)である。Eu 3d ピークは Eu²⁺および Eu³⁺のそれぞれに対応する 2 つのピークが現れており、それぞれについてスピン軌道相互作用により 2 つのピークに分かれており、計 4 つのピークが現れている。この分析結果によれば、ポストアニールによって 2 価イオンが増えており、キャリア密度が減少する方向に向かっていると言える。積分強度が大きな $3d^{1/2}$ のピークで Eu²⁺および Eu³⁺の存在比をピークの積分強度比から求めると、As-grown 試料では Eu²⁺ : Eu³⁺ = 1 : 3 となり、ポストアニール試料では、Eu²⁺ : Eu³⁺ = 1 : 2 となった。平均価数に換算すると、2.75 価 (As-grown) および 2.66 価 (HP anneal) となった。

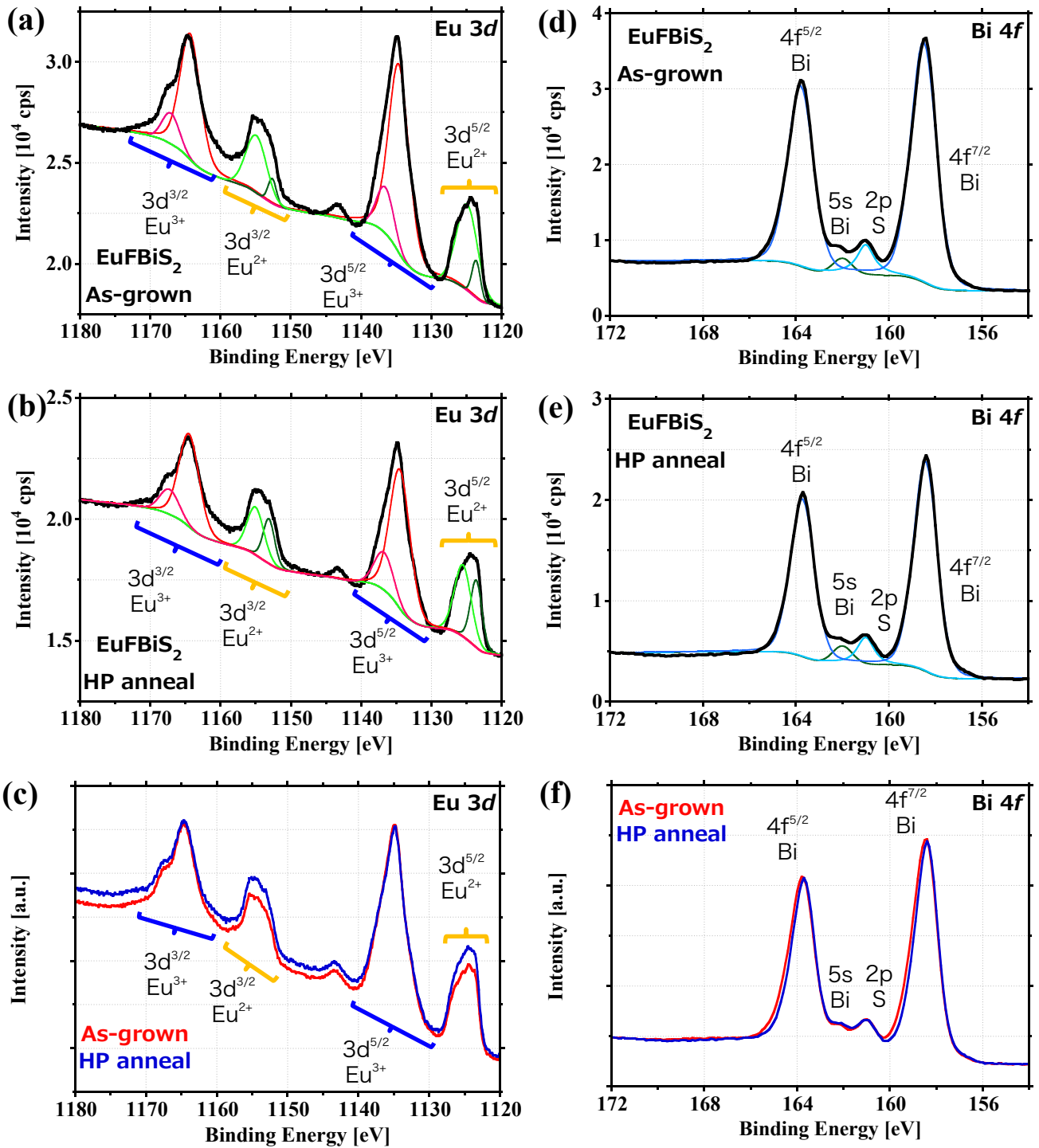


Fig.4-12 : (a)As-grown 試料の Eu 3d 電子の XPS スペクトル. (b)ポストアニール試料の Eu 3d 電子の XPS スペクトル. (c) Eu 3d 電子状態のポストアニール効果. Eu²⁺ピークの大きさを規格化している. (d) As-grown 試料の Bi 4f 電子の XPS スペクトル. (e)ポストアニール試料の Bi 4f 電子の XPS スペクトル. (f) Bi 4f 電子状態のポストアニール効果. Bi ピークの大きさを規格化している.

次に Eu-1112 において伝導層を構成する Bi イオンの状態の違いを見るために、Bi 4f ピークのナロースキャンを行なった。As-grown 試料およびポストアニール試料の XPS スペクトルがそれぞれ Fig.4-12(d) および Fig.4-12(e) である。As-grown 試料とポストアニール試料の XPS スペクトルを重ねたものが Fig.4-12(f) である。Bi イオンはポストアニールによる変化が Eu イオンほど明確でないが、Bi 4f 電子の結合エネルギーがポストアニールによって低エネルギー側にシフトしていることが分かる。これは Bi イオン周辺、すなわち伝導層の電子密度が増大していることに対応している。

ここまでの XPS 分析の結果によれば Eu イオンの価数状態はポストアニールによって 3 価が減少しているため、電荷供給層の電子キャリア密度は減少しているはずである。一方で、Bi の XPS スペクトルにおいてはポストアニールの前後で結合エネルギーのシフトが見られており、電子キャリア密度が増大していることが考えられ、伝導層の電子キャリア密度が増えていると考えられる。これらの結果から判断して、高圧力下でのポストアニールは EuF 層から BiS₂ 層への電荷移動を促進させているということが考えられる。

しかしながら、Eu イオンの価数状態に関しては磁化率から求めた平均価数とは一致しておらず、疑問が残る。ここで、磁化率は試料全体を平均した結果が得られるのに対して、XPS 分析は試料の最表面の情報であることに着目した。試料最表面には酸化や汚染などの影響を受けやすいため、それによる本質的でない影響を分析している可能性がある。そこで、試料表面をアルゴンクラスターイオン銃を使用して 30 秒間のエッチングした後で同様にナロースキャンをした。その後、再度 30 秒間のエッチングをしてナロースキャンをした。それを繰り返して試料の深さ方向の分析を行なった。アルゴンクラスターイオン銃は 2000 atm のクラスターを加速電圧 5 kV で放射する条件で使用した。Fig.4-13 にエッチング時間毎の XPS スペクトルの変化を示している。まず注目すべきは、O 1s ピークが深さ依存して減少している点であり、O 1s ピークと入れ違う形で F 1s ピークが伸びている。これは表面が酸化しており、F サイトに O が入り込んでいるということが考えられる。この O と F の深さ方向の変化に合わせて Eu イオンのピーク強度比も変化しており、180 秒エッチング後の Eu イオンの価数は 2.68 価にまで下がってきている。Bi イオンや S イオンに関しては、深さ方向で他のイオンほどの大きな変化は見られていない。

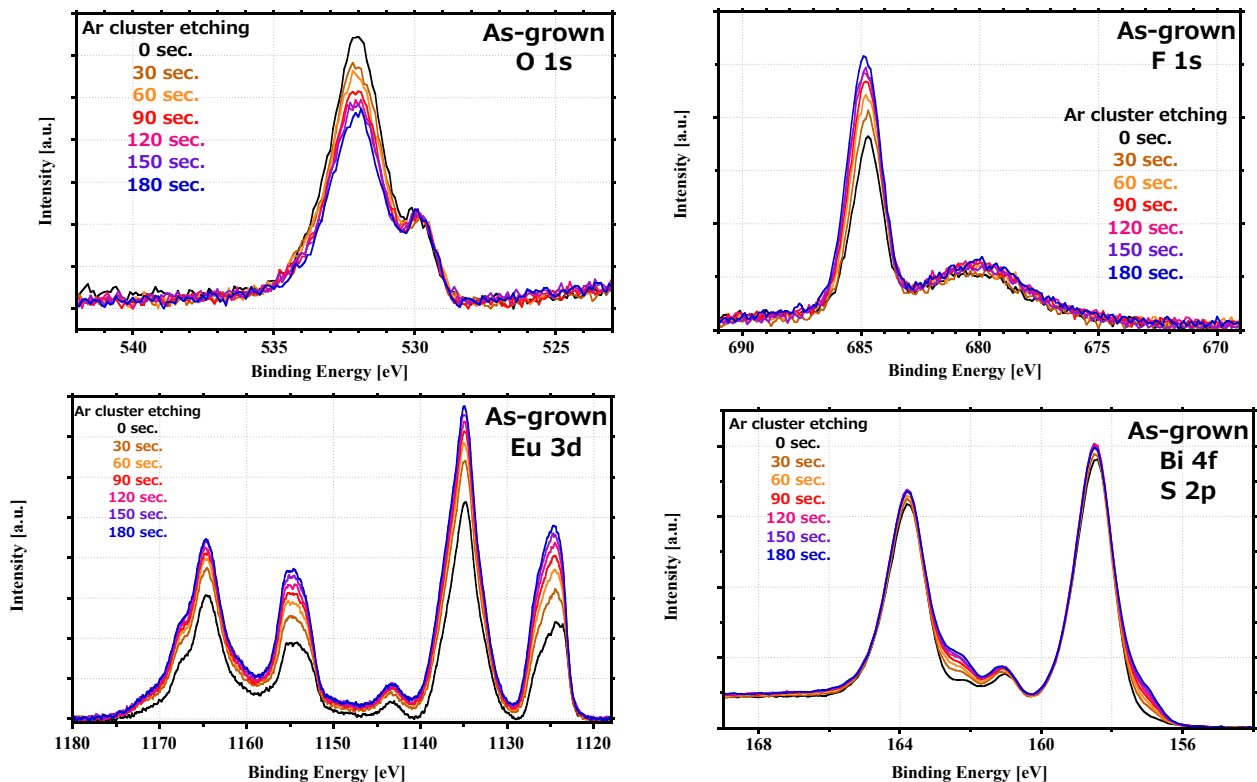


Fig.4-13 : アルゴンクラスターイオンによる試料表面エッチング後の As-grown 試料の各イオンの XPS スペクトル。

ポストアニール試料でも同様の条件でエッチングした後の XPS スペクトルが Fig.4-14 である。As-grown 試料と比較して酸化の影響は最表面に留まっているが、F 1s ピークについては深くなるほどピークが強まるため表面付近では欠損が起こっている可能性が考えられる。やはり O や F の挙動に連動して Eu イオンにも変化が見られており、180 秒エッチングした部分で Eu イオンの価数を見積もると 2.57 価となり、As-grown 試料と同様に Eu^{3+} の割合が減少していることが分かる。

どちらの試料でも表面において酸化もしくは F 欠損が起こっている可能性があり、 Eu^{3+} が表面に近づくほど多く、内部ほど少なくなっている。一方、Bi イオンについては、結合エネルギーの大きさに変化が見られないため、伝導層への電荷移動量は深さに関係なく一定である。従って、この試料での電気抵抗を測定した場合、電子キャリア密度の大きな表面部分でのみ電気伝導が起こることが予想される。先行研究[67]と本研究の試料で、結晶構造や磁化率の結果が一致し、電気抵抗にのみ異なる振る舞いが見られたのは、表面状態が反映した可能性が考えられる。この分析によって、Eu-1112 は表面に劣化が生じ易く、特に電気抵抗特性には表面状態が大きく影響を受けることが示唆された。

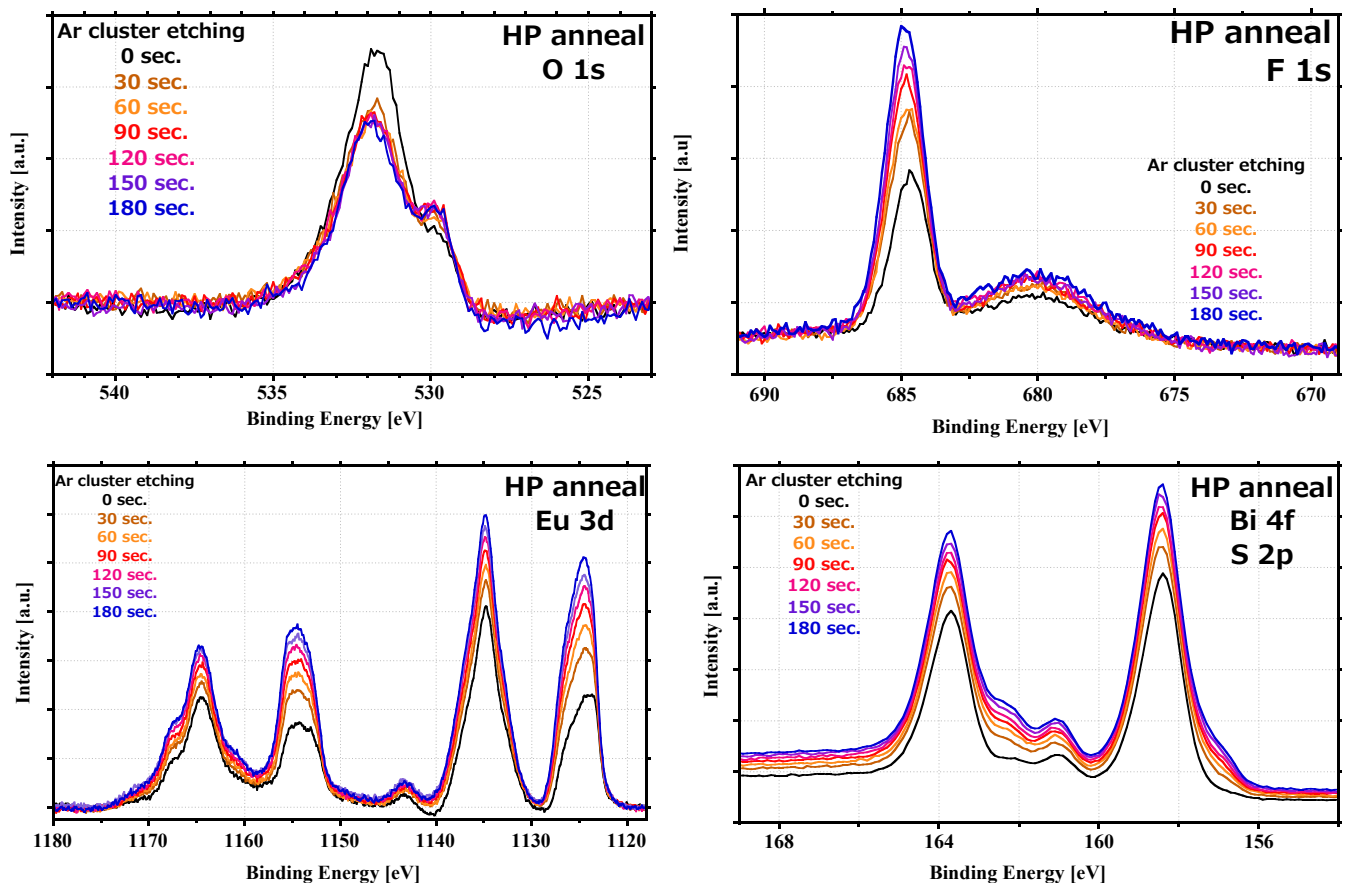


Fig.4-14 : アルゴンクラスターイオンによる試料表面エッチング後のポストアニール試料の各イオンの XPS スペクトル。

4-5. 単結晶合成の試み

前項で述べた XPS 分析によって、Eu-1112 は表面状態により電気抵抗特性に影響がある可能性を指摘した。粉末試料や焼結体試料では必然的に表面積が大きくなり、表面の劣化を避けるのは困難である。そこで、Eu-1112 単結晶試料の合成を試行した。層状化合物の単結晶は ab 面が積み重なった板状結晶となり、 c 軸方向に劈開することができる。劈開することで劣化していない純粋な面が得られ、これにより表面の影響を最小限に抑えることができると考えられる。さらには、各種物性に現れている室温付近のアノマリーの由来と主張されている CDW 転移についても、単結晶が得られれば CDW 状態になっているかどうか直接観察して確かめられるかもしれない。この Eu-1112 単結晶が得られれば数多くの新しい情報が得られることが期待できる。

単結晶合成は、フラックス法によって行なった。合成済みの Eu-1112 多結晶粉末 0.8 g をフラックス ($\text{CsCl} : \text{KCl} = 5 : 3$ の質量比で混合したもの) 5 g に混ぜて、石英管に真空封入した。石英管は電気炉で 700°C に昇温後、200 時間かけて 620°C まで冷却した後、室温まで炉冷した。得られた試料に含まれるフラックス剤を蒸留水で十分に洗浄して濾過し、水分を完全に飛ばして乾燥させた。

得られた単結晶の光学顕微鏡写真を Fig.4-15 に示す。単結晶の大きさは最も長い辺でも $200\ \mu\text{m}$ 程度で、厚さが $10\ \mu\text{m}$ 程度の極薄な板状結晶であった。単結晶の同定をするために、EDX 組成分析に加えて、X 線単結晶構造解析 (XtaLAB mini (RIGAKU), $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71072\ \text{\AA}$)) を行なったところ、Eu-1112 に加えて $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{Bi}_2\text{S}_4$ の 2 種類の結晶が混ざっていることが判明した。Table 4-16 が得られた単結晶構造データである。得られた単結晶の電気抵抗測定を試みたが、今回合成に成功した単結晶はサイズが小さい上に極めて薄いために非常に割れやすく、劈開作業や測定用の電極端子付けが極めて困難であり、物性測定にまで至ることができなかった。さらに大きく結晶を成長させる育成条件を模索していくことが今後の課題である。

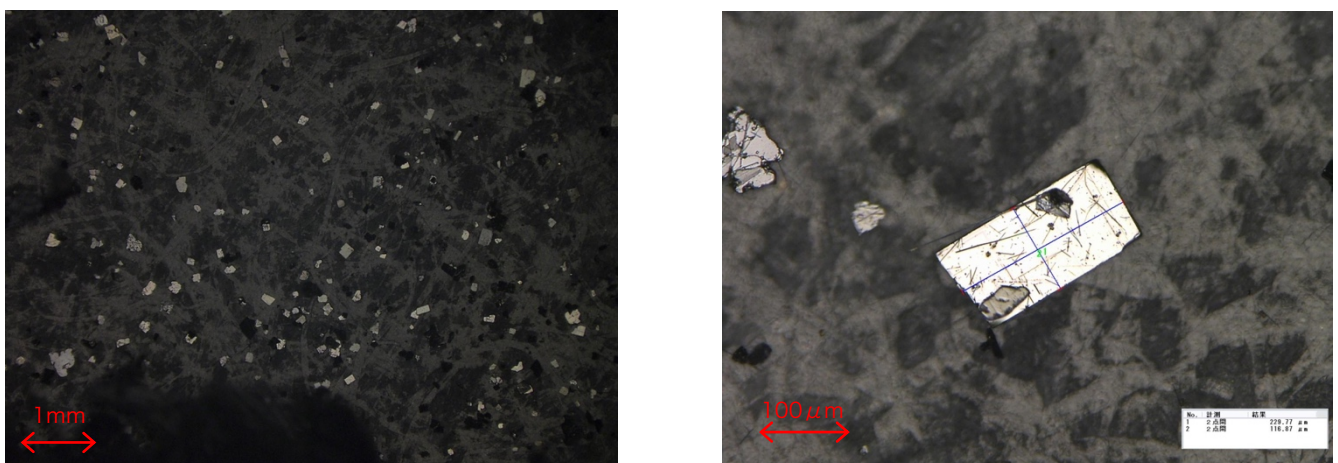


Fig. 4-15 : 合成した単結晶試料の光学顕微鏡写真.

Table 4-16 : EuFBiS₂ および Eu₃F₄Bi₂S₄ の単結晶構造解析結果.

	EuFBiS ₂	Eu ₃ F ₄ Bi ₂ S ₄
Formula weight	444.06	1078.08
Crystal dimensions (mm)	0.15 × 0.10 × 0.01	0.10 × 0.10 × 0.02
Crystal shape	Platelet	Platelet
Crystal System	Tetragonal	Tetragonal
Space Group	<i>P4/nmm</i> (No.129)	<i>I4/mmm</i> (No. 139)
Lattice parameters (Å)	$a = 4.0461(17)$ $c = 13.495(6)$	$a = 4.088(3)$ $c = 32.63(3)$
Volume (Å ³)	220.93(2)	545.3(9)
<i>Z</i>	2	2
$d_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)	10.013	9.849
Temperature (deg.C)	293	293
λ (Å)	0.71073 (MoK α)	0.71073 (MoK α)
μ (mm ⁻¹)	81.904	74.894
absorption correction	empirical	empirical
θ_{max} (deg.)	27.391	32.472
Index range	$-5 < h < 5, -5 < k < 5, -17 < l < 17$	$-5 < h < 6, -5 < k < 5, -47 < l < 46$
Total reflections	1975	2799
Unique reflections	194	350
Observed [$I \geq 2\sigma(I)$]	164	337
R_{int} for all reflections	0.1413	0.1462
No. variables	15	19
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0643/0.1576	0.0833/0.2304
R_1/wR_2 (all data)	0.0690/0.1612	0.0843/0.2330
Goodness-of-fit indicator	1.017	1.212
max/min residual density (e ⁻ /Å ³)	4.11/-2.68	6.248/-8.677

4-6. まとめ

本研究で合成した Eu-1112 は、大気圧下で温度低下とともに電気抵抗が増大する半導体的な温度依存性を示した。ここに圧力を印加することで絶縁体－金属転移を起こして金属的温度依存性に変化した。それとともに超伝導によりゼロ抵抗となる温度も上昇していき、 T_c は最高で 8.6 K にまで上昇した。圧力効果について詳しく調べるため、Eu-1112 を高圧力下ポストアニール処理を行なった。ポストアニール処理によって大気圧下でも超伝導による電気抵抗の急激な低下が観測され、他の BiS₂ 系超伝導体同様に結晶構造が高圧相に変化して T_c が上昇したことが分かる。しかし、ポストアニール試料にさらなる圧力を加えていくと、そこから T_c はさらに上昇していく。この挙動は、特に La(O,F)BiS₂ と比較すると明らかに異なるものである。この結果により、Eu-1112 では圧力によって結晶構造だけでなく Eu 価数の変化も同時に起こっており、これによって電子キャリア密度が増加して T_c が上昇している可能性を考察した。Eu-1112 での Eu イオンの形式価数は +2 価であり、ここに +3 価が混ざりこむことで電子キャリアが発生する。ポストアニール前後の試料で磁化率の温度依存性を測定し、Curie-Weiss fitting による有効磁気モーメントから Eu イオンの平均価数を見積もると、ポストアニールによって +2.21 価から +2.45 価へと変化しており、圧力によって電子キャリア密度が増加しているという事実を指摘した。

他方面からの価数状態分析のアプローチとして XPS 分析も行なったが、この分析結果により見積もった Eu イオン価数は磁化率の温度依存性から見積もったものと異なる値となった。この原因は、試料表面の酸化や欠損による劣化が原因となっていることが考えられる。アルゴンクラスターイオンで試料表面をエッチングしていった際に、酸素やフッ素のピークが大きく変化していたためである。これによって Eu イオンの価数状態も変化して、試料表面にのみ電子キャリア密度が大きな状態が実現していたのではないかと推測され、先行研究[67]と本研究での電気抵抗特性の不一致も表面状態が影響していた可能性を示唆した。

第5章：総括

本章では、本論文で議論してきた内容を総括する。

第1章では超伝導状態で見られる代表的な現象、超伝導の理論、これまでの超伝導体探索や T_c 上昇の歴史、ビスマスカルコゲナイド系超伝導体に関して述べた。超伝導状態では、電気抵抗の消失や完全反磁性といった他では見られないユニークな性質が現れるため、それらを応用した技術や製品が実現しているとともに実現が期待されている。超伝導体の発見当初は、超伝導現象は絶対零度に程近い極低温でのみ見られる特殊なものであった。時代とともに T_c は上昇していき、銅酸化物系超伝導体や鉄系超伝導体といった高温超伝導体が発見され、現在では高圧力環境下で室温超伝導に迫るほどの物質も報告されている。超伝導研究は T_c 向上に目を向けられがちであるが、 T_c が低くとも興味深い特徴を持った超伝導体も発見されており、重い電子系をはじめとした強相関係での超伝導発現機構に関しても盛んに研究がなされている。ビスマスカルコゲナイド系超伝導体は、これまでに発見された高温超伝導体と同じ層状の結晶構造をなした超伝導体であり、第3の超伝導フィーバー候補物質として多くのグループにより精力的に研究された。第1章ではこのような超伝導研究における既知の事実や研究成果について述べている。

第2章では研究に使用した主要な実験手法や実験装置の測定原理等について述べた。装置の動作原理・測定原理を理解しておくことは、得られたデータに対して正しい解釈を与えるために必要不可欠である。また、実験において大エネルギーを注ぎ込んで実現させる高温や低温、真空や高圧力、強磁場といった極限環境を不適切に取り扱えば、自分だけでなく周囲をも命の危険に晒してしまう恐れがある。この章では、実験者として必要な知識について出来る限り詳細に記述した。

第3章では、強磁性的挙動と超伝導の共存が示唆される $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ について超伝導特性および磁気特性についての圧力効果について述べた。 $\text{Ce}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ は F50% ドープ付近から超伝導が現れ始めるのとともに磁化率に立ち上がりが見え始め、この振る舞いは F70% において顕著に現れる。 BiS_2 系超伝導体は 3 GPa での高圧力かポストアニールで T_c が上昇することは既に分かっている。従って、F70% 濃度である $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ において高圧力下ポストアニールの圧力を変化させたとき、3 GPa を超える圧力域で超伝導特性がどのように変化するか、そしてそれに付随して強磁性的挙動の圧力効果について調べた。超伝導特性は 3 GPa までは緩やかに向上するが、3 GPa を超えると逆に弱まっていった。一方、磁気特性の振る舞いは、超伝導特性の強弱と対照的に強弱しているものの、超伝導のような転移温度の変化は見られていない。そのため、超伝導と磁性は別々の起源によるものであるということが明らかになった。磁気特性の挙動について解析したところ、一見強磁性的に見えるものの実際は反強磁性的な相互作用に由来するものであることが示唆され、本研究で傾角反強磁性によるものと結論づけた。

第4章では、元素置換によるキャリアドープがなされていない EuFBiS_2 について、超伝導特性の圧力効果について調べるとともに、キャリアドープの起源と考えられている Eu イオンの価数状態について検討した。 EuFBiS_2 についても他の BiS_2 系超伝導体同様に圧力によって T_c が上昇することが確かめられ[109]、高圧力下磁化測定によって超伝導のバルク性の確認を行なった。 EuFBiS_2 と $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ の T_c の圧力相図の比較から、 EuFBiS_2 では圧力による結晶構造変化以外にも Eu イオンの価数状態変化による電子キャリア密度の増大が T_c 上昇に寄与していることが明らかとなった。XPS 分析では、 EuFBiS_2 の表面において酸素とフッ素の置換やフッ素欠損が起こっている可能性があり、それによって Eu イオンの価数状態が試料表面で大きく異なる振る舞いをしていることを指摘した。なお、著者の成果報告[109]と同時期に Eu-1112 の高圧力下特性に関する類似の研究報告[110]がなされている。

超伝導研究業界において T_c が低い超伝導体はあまり注目されない傾向があるが、本研究で取り上げたような、一般的な超伝導体には見られないような一風変わった特性を持つ物質もある。様々な物質に目を向けて、超伝導をはじめとした特性に関する知見を深めていきたいと思う。

謝辞

本論文は、筆者が筑波大学大学院 数理物質科学研究科 電子・物理工学専攻 博士後期課程在籍中（在籍期間：2014年4月－2017年3月）において、所属元である小林研究室から、国立研究開発法人 物質・材料研究機構（NIMS）ナノフロンティア超伝導材料グループに出向して研究を行い、その成果をまとめたものです。

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、指導教員である筑波大学数理物質系 小林伸彦准教授、並びに副指導教員である物質・材料研究機構ナノフロンティア超伝導材料グループ高野義彦グループリーダー（筑波大学連係大学院 教授）には、多くの御指導や御助言を頂きまして、心より感謝しております。特に、研究室選びで悩んでいるときに相談にのって下さり、超伝導に関する研究を行いたいという希望に沿う形で NIMS への出向、研究室への受け入れを認めて下さいました。心より感謝申し上げます。また、筑波大学数理物質系 柳原英人教授、並びに長谷宗明教授におかれましては、御多忙な時期にも関わらず本論文を御精読いただき、有用なコメントを頂きました。

同グループ研究員である竹屋浩幸博士、山口尚秀博士（現：NIMS 表面量子相物質グループ、筑波大学 連係大学院 准教授）、藤岡正弥博士（現：北海道大学 助教）、Dr. Saleem James Denholme、田中将嗣博士（現：九州工業大学 助教）には、物質合成から測定、データ解析に至るまでの研究全般において数多くの御助言や議論を賜りました。長尾雅則博士（山梨大学 助教）におかれましては、極低温での電気抵抗測定に必要な断熱磁気冷却（ADR）装置をお貸しいただき、測定や得られたデータについても多くの議論を賜りました。田中博美博士（国立米子工業高等専門学校 准教授）におかれましては、X 線光電子分光（XPS）装置での依頼測定、データ解析において大変お世話になりました。グループ OB である出口啓太博士（現：株式会社ジェック東理社）、出村郷志博士（現：日本大学 助教）には、研究室配属当初の身近な先輩として、御指導や相談にのっていただきました。

同グループ所属の学生メンバーであった山木拓馬氏（現：日立ハイテクノロジーズ株式会社）、山下愛智氏、原裕氏、岩田啓嗣氏（現：三菱重工工業株式会社）、小木曾理氏（現：スタンレー株式会社）、笹間陽介氏、松本凌氏、柳沢佑典氏（現：東京エレクトロン株式会社）、岩崎秀氏（現：慶應義塾大学大学院 博士課程）、高橋夏海氏（現：東芝メモリー株式会社）、小倉大典氏（現：大阪大学大学院 博士課程）には、日頃の研究や議論、学生生活全般の様々な面において大変お世話になりました。

小林研究室での生活においては、吉野さやか博士、石井宏幸助教、黒田悠暉氏、仮山大二郎氏、徐晨蕊氏には、研究に関する様々な議論や相談にのっていただき、大変お世話になりました。

家族である父：哲夫、母：順子、祖父：勇、祖母：トシ、兄：智史、姉：絵里には、多大なる心配を掛けながらも深い御理解や手厚い御支援を賜りまして、私は大学院博士課程まで進学して学業に励むことができ、この学位論文をまとめることができるまでに至りました。

これまでに積んだ知見を活かして社会で活躍していくことこそ、お世話になった皆様への何よりの感謝の表明になると考えております。大学院で学んだことの一つである『言葉よりも行動で示せ』という心掛けを肝に銘じて、今後もさらなる精進を重ねて参ります。お世話になった皆様への謝意と今後の決意表明を以って本論文の結びとさせていただきます。

2019年2月 鈴木皓司

研究業績

○ 論文

- Kouji Suzuki, Masashi Tanaka, Saleem J. Denholme, Masaya Fujioka, Takahide Yamaguchi, Hiroyuki Takeya, and Yoshihiko Takano. Pressure-Induced Superconductivity in BiS₂-Based EuFBiS₂. J. Phys. Soc. Jpn. 84, 115003 (2015).
- Yusuke Yanagisawa, Masashi Tanaka, Aichi Yamashita, Kouji Suzuki, Hiroshi Hara, Mohammed ElMassalami, Hiroyuki Takeya, and Yoshihiko Takano. Phase-Separation Control of K_xFe_{2-y}Se₂ Superconductor through Rapid-Quenching Process., J. Phys. Soc. Jpn. 86, 043703 (2017).
- Aichi Yamashita, Satoshi Demura, Masashi Tanaka, Masaya Fujioka, Saleem J. Denholme, Keita Deguchi, Takuma Yamaki, Hiroshi Hara, Kouji Suzuki, Hiroyuki Okazaki, Takahide Yamaguchi, Hiroyuki Takeya, and Yoshihiko Takano. Superconductivity in FeTe_{1-x}S_x Induced by Electrochemical Reaction Using Ionic Liquid Solution. J. Phys. Soc. Jpn. 84, 034706 (2015).
- Aichi Yamashita, Satoshi Demura, Masashi Tanaka, Keita Deguchi, Takuma Yamaki, Hiroshi Hara, Kouji Suzuki, Yunchao Zhang, Saleem James Denholme, Hiroyuki Okazaki, Masaya Fujioka, Takahide Yamaguchi, Hiroyuki Takeya, Yoshihiko Takano. Superconductivity in FeTe_{0.8}S_{0.2} induced by battery-like reaction. Solid State Commun. 200, 29 (2014).

○ 講演・口頭発表等

- 鈴木皓司, 田中将嗣, 長尾雅則, 竹屋浩幸, 高野義彦. Eu を含む BiS₂ 系化合物単結晶の育成と物性評価. 日本物理学会第 72 回年次大会. (2017).
- SUZUKI Kouji, MATSUMOTO Ryo, TANAKA Masashi, TANAKA Hiromi, TAKEYA Hiroyuki, TAKANO Yoshihiko. Enhancement of Superconductivity in EuFBiS₂ using High Pressure. International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016 (IWSRFM 2016). (2016).
- 鈴木皓司, 松本凌, 田中将嗣, 田中博美, 竹屋浩幸, 高野義彦. BiS₂ 面をもつ EuFBiS₂ 超伝導体の圧力効果. 第 57 回高圧討論会. (2016).
- SUZUKI Kouji, MATSUMOTO Ryo, TANAKA Masashi, TANAKA Hiromi, TAKEYA Hiroyuki, TAKANO Yoshihiko. Enhancement of Superconductivity in EuFBiS₂ using High Pressure. NIMS WEEK 2016. (2016).
- 鈴木皓司, 田中将嗣, 松本凌, 田中博美, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. EuFBiS₂ の超伝導特性の圧力変化. 日本物理学会第 71 回年次大会. (2016).
- 鈴木皓司. 圧力印加による EuFBiS₂ の絶縁体-金属転移と超伝導. Superconductivity Interdisciplinary Seminar 2016. (2016).

- ・鈴木皓司, 田中将嗣, Saleem J. Denholme, 藤岡 正弥, 原裕, 山下愛智, 岩崎秀, 岩田啓嗣, 小木曾理, 笹間陽介, 松本凌, 柳沢佑典, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. EuFBiS₂ の压力下絶縁体-金属転移と超伝導. 日本物理学会 2015 年秋季大会. (2015).
- ・鈴木皓司, 出村郷志, 山木拓馬, 原裕, 山下愛智, Saleem J. Denholme, 藤岡正弥, 田中将嗣, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. 磁気転移-超伝導転移共存系 CeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂ の压力効果. 日本物理学会第 70 回年次大会. (2015).
- ・鈴木皓司. Ce(O,F)BiS₂ における压力効果. Superconductivity Summer Seminar 2014 (SSS2014). (2014).
- ・鈴木皓司, 出村郷志, 山木拓馬, 田中将嗣, 藤岡正弥, 山下愛智, 原裕, Saleem J. Denholme, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. Ce(O,F)BiS₂ 系における強磁性と超伝導の共存および压力効果. 首都大学東京研究環「特異な結晶構造に創出する新奇量子相の解明」(2014).
- ・鈴木皓司, 小野田雅重. 三角格子型二次電池正極活物質 Li_xCoO₂ 系における Li 低濃度相の電子状態. 日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013).
- ・TAKEYA Hiroyuki, TANAKA Masashi, KONNO Toshio, SUZUKI Kouji, WAKAHARA Takatsugu, HIRATA Chika, Kunichi Miyazawa, TAKANO Yoshihiko. Fullerene based Superconducting Fibers and Wires. 28th International Conference on Low Temperature Physics. (2017).
- ・竹屋浩幸, 若原孝次, 宮澤薫一, 鈴木皓司, 田中将嗣, 高野義彦. 金属シーソを用いた POWDER IN TUBE 法によるフラーレン超伝導体の線材化. 日本物理学会第 72 回年次大会. (2017).
- ・原裕, 松本凌, 山下愛智, 鈴木皓司, 田中将嗣, 竹屋浩幸, 高野義彦. 水銀系銅酸化物高温超伝導体の単結晶合成法の開拓. 日本物理学会第 72 回年次大会. (2017).
- ・山下愛智, 田中将嗣, 鈴木皓司, 原裕, 松本凌, 柳沢佑典, 竹屋浩幸, 高野義彦. 鉄カルコゲナイド 超伝導体の低温・短時間合成. 日本物理学会第 72 回年次大会. (2017).
- ・笹間陽介, 山口尚秀, 松本凌, 田中将嗣, 鈴木皓司, 原裕, 山下愛智, 竹屋浩幸, 高野義彦. イオン液体ゲートを用いて制御した水素終端シリコンの電気伝導特性. 日本物理学会第 72 回年次大会. (2017).
- ・TAKEYA Hiroyuki, TANAKA Masashi, MIYAZAWA Kunichi, HIRATA Chika, WAKAHARA, Takatsugu, SUZUKI Kouji, YAMAGUCHI Takahide, TAKANO Yoshihiko. Fullerene-based Superconducting Fibers and Wires. International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016 (IWSRFM 2016). (2016).
- ・YAMASHITA Aichi, TANAKA Masashi, SUZUKI Kouji, HARA Hiroshi, YANAGISAWA Yusuke, MATSUMOTO Ryo, TAKEYA Hiroyuki, TAKANO Yoshihiko. Synthesis and Performance Up of Iron Chalcogenide Superconductors by Electrochemical Technique. International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016 (IWSRFM2016). (2016).
- ・OGISO Osamu, YAMASHITA Aichi, HARA Hiroshi, SUZUKI Kouji, TANAKA Masashi, TAKEYA Hiroyuki, TAKANO Yoshihiko. Elemental Substitution Effect of SnSe. International Workshop on

Superconductivity and Related Functional Materials 2016 (IWSRFM 2016). (2016).

- ・田中将嗣, 鈴木皓司, 山中昭司, 高野義彦. フラーレン C_{60} の高圧重合を利用した炭素クラスレート合成の試み. 第 57 回高圧討論会. (2016).
- ・松本凌, 笹間陽介, 山下愛智, 鈴木皓司, 入舩徹男, 田中将嗣, 竹屋浩幸, 高野義彦. 金属ダイヤモンド電極を用いた新しい DAC の開発. 第 57 回高圧討論会. (2016).
- ・松本凌, 笹間陽介, 山下愛智, 鈴木皓司, 入舩徹男, 田中将嗣, 竹屋浩幸, 高野義彦. ダイヤモンド電極挿入型 DAC の開発と超伝導体の圧力下電気抵抗測定. 第 57 回高圧討論会. (2016).
- ・YAMASHITA Aichi, TANAKA Masashi, DEMURA Satoshi, HARA Hiroshi, SUZUKI Kouji, FUJIOKA Masaya, TAKEYA Hiroyuki, TAKANO Yoshihiko. Electrochemical Synthesis of Iron Chalcogenide Superconductors and Enhancement of Superconducting Property. Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2016). (2016).
- ・原裕, 松本凌, 田中将嗣, 岩田啓嗣, 小木曾理, 笹間陽介, 柳沢佑典, 山下愛智, 鈴木皓司, 竹屋浩幸, 高野義彦. フラックス添加法による水銀系銅酸化物高温超伝導体 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ の合成. 日本物理学会 2016 年秋季大会. (2016).
- ・柳沢佑典, 田中将嗣, 山下愛智, 鈴木皓司, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦. 鉄系超伝導体 $K_xFe_{2-y}Se_2$ の微細構造における非線形 I-V 特性. 日本物理学会 2016 年秋季大会. (2016).
- ・柳沢佑典, 田中将嗣, 山下愛智, 鈴木皓司, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦. 鉄系超伝導体 $K_xFe_{2-y}Se_2$ のナノ構造制御と物性評価. 日本物理学会 2016 年秋季大会. (2016).
- ・松本凌, 山下愛智, 笹間陽介, 鈴木皓司, 入舩徹男, 田中将嗣, 竹屋浩幸, 高野義彦. ダイヤモンド電極導入型 DAC による超伝導体の高圧力下電気抵抗測定. 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会. (2016).
- ・山下愛智, 田中将嗣, 柳沢佑典, 松本凌, 鈴木皓司, 竹屋浩幸, 高野義彦. 電気化学的手法による鉄カルコゲナイド超伝導体の合成. 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会. (2016).
- ・山下愛智, 田中将嗣, 柳沢佑典, 松本凌, 鈴木皓司, 出村郷志, 竹屋浩幸, 山口尚秀, 高野義彦. 鉄カルコゲナイド超伝導体の電気化学合成. 日本物理学会第 71 回年次大会. (2016).
- ・小木曾理, 山下愛智, 鈴木皓司, 田中将嗣, 竹屋浩幸, 山口尚秀, 高野義彦. $SnSe$ の元素置換効果. 日本物理学会第 71 回年次大会. (2016).
- ・笹間陽介, 山口尚秀, 田中将嗣, 鈴木皓司, 原裕, 山下愛智, 竹屋浩幸, 高野義彦. イオン液体を用いたシリコンへの電界効果キャリア注入. 日本物理学会第 71 回年次大会. (2016).
- ・柳沢佑典, 田中将嗣, 山下愛智, 鈴木皓司, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. 鉄系超伝導体 $K_xFe_{2-y}Se_2$ の相分離制御. 日本物理学会第 71 回年次大会. (2016).
- ・田中将嗣, 柳沢佑典, 山下愛智, 鈴木皓司, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. アルカリ金属ドーピング FeSe 系化合物の構造と超伝導特性. 日本物理学会 2015 年秋季大会. (2015).

・柳沢佑典, 田中将嗣, 鈴木皓司, 山下愛智, 原裕, 岩田啓嗣, 小木曾理, 笹間陽介, 松本凌, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. 鉄系超伝導体 $K_xFe_{2-y}Se_2$ の相分離におけるクエンチ効果. 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会. (2015).

・笹間陽介, 山口尚秀, 田中将嗣, 藤岡正弥, Saleem J. Denholme, 鈴木皓司, 原裕, 山木拓馬, 山下愛智, 竹屋浩幸, 矢口宏, 高野義彦. イオン液体を用いた SiC への電界効果キャリア注入. 日本物理学会第 70 回年次大会. (2015).

・山木拓馬, 田中将嗣, 山下愛智, 鈴木皓司, 原裕, S. J. Denholme, 藤岡正弥, 竹屋浩幸, 山口尚秀, 高野義彦. $La(O,F)Bi(S,Se)_2$ 単結晶の合成と超伝導特性評価. 日本物理学会第 70 回年次大会. (2015).

・柳沢佑典, 田中将嗣, 藤岡正弥, Saleem J. Denholme, 山下愛智, 山木拓馬, 原裕, 鈴木皓司, 矢口宏, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. $K_xFe_{2-y}Se_2$ の単結晶合成手法の探索. 日本物理学会第 70 回年次大会. (2015).

・山下愛智, 出村郷志, 田中将嗣, 山木拓馬, 原裕, 鈴木皓司, ZHANG Yunchao, 出口啓太, S. J. Denholme, 岡崎宏之, 藤岡正弥, 竹屋浩幸, 山口尚秀, 高野義彦. 電池反応を用いた鉄カルコゲナイド系の超伝導化. 日本物理学会第 70 回年次大会. (2015).

・S. J. Denholme, 竹屋浩幸, 山下愛智, 山木拓馬, 鈴木皓司, 藤岡正弥, 原裕, 田中将嗣, 山口尚秀, 高野義彦. FeS への金属インターカレーションと物性. 日本物理学会第 70 回年次大会. (2015).

・原裕, 山下愛智, 山木拓馬, 鈴木皓司, S. J. Denholme, 藤岡正弥, 田中将嗣, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. 水銀及び酸素分圧制御による $Hg_{0.8}Re_{0.2}Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+d}$ ($n = 2, 3$) の合成と超伝導特性. 日本物理学会第 70 回年次大会. (2015).

・藤岡正弥, Saleem J. Denholme, 田中将嗣, 鈴木皓司, 原裕, 山木拓馬, 山下愛智, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. 高フッ素濃度単結晶 $SmFeAsO_{1-x}F_x$ の合成と FIB を用いた微小結晶への 4 端子電極作製プロセス. 第 62 回応用物理学会春季学術講演会. (2015).

・山木拓馬, 田中将嗣, 藤岡正弥, 山下愛智, 原裕, 鈴木皓司, Saleem J. Denholme, 竹屋浩幸, 山口尚秀, 高野義彦. $LaO_{1-x}F_xBiS_{2-y}Se_y$ 単結晶の合成と特性評価. 首都大学東京研究環「特異な結晶構造に創出する新奇量子相の解明」(2014).

・藤岡正弥, Saleem J. Denholme, 田中将嗣, 鈴木皓司, 原裕, 山木拓馬, 山下愛智, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. 高フッ素濃度単結晶 $SmFeAsO_{1-x}F_x$ の微細加工技術を用いた超伝導特性評価. 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会. (2014).

・藤岡正弥, 長尾雅則, 田中将嗣, Saleem. J. Denholme, 鈴木皓司, 原裕, 山木拓馬, 山下愛智, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. 単結晶 BiS_2 系および $BiSe_2$ 系超伝導体の一軸圧下における超伝導特性. 日本物理学会 2014 年秋季大会. (2014).

・田中将嗣, 長尾雅則, 藤岡正弥, S. J. Denholme, 山下愛智, 山木拓馬, 原裕, 鈴木皓司, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. $La(O,F)BiSe_2$ 単結晶の構造と超伝導特性. 日本物理学会 2014 年秋季大会. (2014).

・山下愛智, 出村郷志, 田中将嗣, 山木拓馬, 原裕, 鈴木皓司, ZHANG Yunchao, 出口啓太, S. J. Denholme, 岡崎宏之, 藤岡正弥, 竹屋浩幸, 山口尚秀, 高野義彦. イオン液体を用いた電気化学反応による $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ の超伝導化. 日本物理学会 2014 年秋季大会. (2014).

・内山登志行, 鈴木皓司, 川田達, 中島美帆, 天児寧, 広瀬雄介, 本多史憲, 摂待力生, 大貫惇睦. $\text{Ce}_2\text{T}_3\text{X}_5$ (T: 遷移金属, X: Si, Ge) の高圧下電気抵抗. 日本物理学会 2011 年秋季大会. (2011).

○ 受賞歴

・第 37 回応用物理学会講演奨励賞.

藤岡正弥, Saleem James Denholme, 田中将嗣, 鈴木皓司, 原裕, 山木拓馬, 山下愛智, 山口尚秀, 竹屋浩幸, 高野義彦. 高フッ素濃度単結晶 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の微細加工技術を用いた超伝導特性評価. 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会. (2014).

○ その他

・修士学位論文「三角格子型 Li_xCoO_2 における Li 低濃度相の磁性と伝導」(筑波大学, 2014.2)

・卒業論文「重い電子系 $\text{Ce}_2\text{Cu}_3\text{Si}_5$ の合成と高圧力下電気抵抗」(信州大学, 2011.2)

参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **108**, 3 (1908).
- [2] H. Kamerlingh Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **119,120,122** (1911).
- [3] 東芝レビュー, **59**, No.2 (2004).など
- [4] 立木昌, 藤田敏三. 高温超伝導の科学. 第2版, 裳華房. (1999) 498p.
- [5] 丹羽雅昭. 超伝導の基礎. 第3版, 東京電機大学出版局. (2009) 524p.
- [6] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwis.* **21**(44), 787-788 (1933).
- [7] C. J. Gorter, *Arch Mus. Teyler* **7**, 378 (1933).など.
- [8] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251-253 (1962).
- [9] P. W. Anderson and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 230-232 (1963).
- [10] F. London and H. London, *Physica* **2**, 341-354 (1935).
- [11] A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A216**, 547 (1953).
- [12] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064-1082 (1950).
- [13] E. Maxwell, *Phys. Rev.* **78**, 477 (1950).
- [14] C. A. Reynolds, B. Serin, and L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.* **84**, 691 (1951).
- [15] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**(5), 1175-1204 (1957).
- [16] B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **97**, 74 (1955).
- [17] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).
- [18] 社団法人 応用物理学会 超伝導分科会. 高温超伝導体データブック. 225p. (2009).
- [19] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [20] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, and E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987).
- [21] K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki, and S. Tanaka, *Chem. Lett.* **16**(2), 429-432 (1987).
- [22] J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe, and H. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1859, (1988).
- [23] M. F. Hundley, J. D. Thompson, S-W. Cheong, Z. Fisk, R. B. Schwarz, and J. E. Schirber, *Phys. Rev. B* **40**, 5251(R) (1989).
- [24] H. Mueller-Buschbaum and W. Wollsglaser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 76 (1975).
- [25] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, and R. S. Roth, *Nature* **334**, 231 (1988).
- [26] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [27] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, *Z. Phys. B* **68**(4), 421 (1987).
- [28] J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa, and H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**(12), L2080 (1987).
- [29] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(2), L209 (1988).
- [30] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332**, 138 (1988).
- [31] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio, *Nature* **362**, 226 (1993).
- [32] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [33] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [34] I. I. Mazin, O. K. Andersen, O. Jepsen, A. A. Golubov, O. V. Dolgov, and J. Kortus, *Phys. Rev. B* **69**, 056501 (2004).
- [35] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **418**, 758 (2002).
- [36] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and Hideo Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**(31), 10012 (2006).
- [37] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**(11), 3296 (2008).

- [38] H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**(11), 113712 (2008).
- [39] 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**, 085023 (2013).
- [40] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, *Nature Mater.* **14**, 285 (2015).
- [41] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748 (1968).
- [42] A.P. Drozdov, M. I. Eremets, and I. A. Troyan, arXiv: 1412.0460.
- [43] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73 (2015).
- [44] A. P. Drozdov, V. S. Minkov, S. P. Besedin, P. P. Kong, M. A. Kuzovnikov, D. A. Knyazev, and M. I. Eremets, arXiv: 1808.07039.
- [45] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
- [46] H. Liu, I. I. Naumov, Z. M. Geballe, M. Somayazulu, J. S. Tse, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. B* **98**, 100102(R) (2018).
- [47] 福山秀敏, 秋光純. 超伝導ハンドブック. 初版. 朝倉書店. 328p. (2009).
- [48] D. E. Cox, *Solid State Commun.* **19**, 969 (1976).
- [49] L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy, and D. W. Johnson, *Phys. Rev. B* **37**, 3745(R) (1988).
- [50] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, K. Short, W. F. Peck, and T. Kometani, *Nature* **332**, 814 (1988).
- [51] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **15**(6), 783 (1980).
- [52] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685(R) (1997).
- [53] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003).
- [54] S. Doniach, *Physica B* **91**, 231 (1977).
- [55] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, and O. Miura, *Phys. Rev. B* **86**, 220510 (2012).
- [56] V. S. Tanryverdiev, O. M. Aliev, and I. I. Aliev, *Inorg. Mater.* **31**(11), 1497 (1995).
- [57] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 114725 (2012).
- [58] Y. Mizuguchi, *Physics Procedia* **58**, 94 (2014).
- [59] K. Suzuki, H. Usui, and K. Kuroki, *Physics Procedia* **45**, 21 (2013).
- [60] H. Kotegawa, Y. Tomita, H. Tou, H. Izawa, Y. Mizuguchi, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 103702 (2012).
- [61] X. Wan, H.-C. Ding, S. Y. Savrasov, and C.-G. Duan, *Phys. Rev. B* **87**, 115124 (2013).
- [62] 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**, 033708 (2013).
- [63] J. Shao, Z. Liu, X. Yao, L. Pi, S. Tan, C. Zhang, and Y. Zhang, *Phys. Status Solidi RRL* **8**(10), 845 (2014).
- [64] 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**, 174512 (2013).
- [65] A. Miura, Y. Mizuguchi, T. Takei, N. Kumada, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and K. Tadanaga, *Solid State Commun.* **227**, 19 (2016).
- [66] 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**, 020504(R) (2013).

- [67] H.-F. Zhai, Z.-T. Tang, H. Jiang, K. Xu, K. Zhang, P. Zhang, J.-K. Bao, Y.-L. Sun, W.-H. Jiao, I. Nowik, I. Felner, Y.-K. Li, X.-F. Xu, Q. Tao, C.-M. Feng, Z.-A. Xu, and G.-H. Cao, *Phys. Rev. B* **90**, 064518 (2014).
- [68] H.-F. Zhai, P. Zhang, S.-Q. Wu, C.-Y. He, Z.-T. Tang, H. Jiang, Y.-L. Sun, J.-K. Bao, I. Nowik, I. Felner, Y.-W. Zeng, Y.-K. Li, X.-F. Xu, Q. Tao, Z.-A. Xu, and G.-H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15386 (2014).
- [69] C. T. Wolowiec, B. D. White, I. Jeon, D. Yazici, K. Huang, and M. B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 422201 (2013).
- [70] T. Tomita, M. Ebata, H. Soeda, H. Takahashi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Mizuguchi, H. Izawa, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 063704 (2014).
- [71] A. K. Maziopa, Z. Guguchia, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, R. Khasanov, H. Luetkens, P. K. Biswas, A. Amato, H. Keller, and K. Conder, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 215702 (2014).
- [72] X. -C. Wang, D.-Y. Chen, Q. Guo, J. Yu, B.-B. Ruan, Q.-G. Mu, G.-F. Chen, and Z.-A. Ren, arXiv:1404.7562
- [73] T. Hiroi, J. Kajitani, A. Omachi, O. Miura, and Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024723 (2015).
- [74] M. Tanaka, M. Nagao, Y. Matsushita, M. Fujioka, S. J. Denholme, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, *J. Solid State Chem.* **219**, 168 (2014).
- [75] M. Fujioka, M. Tanaka, S. J. Denholme, T. Yamaki, H. Takeya, T. Yamaguchi, and Y. Takano, *Europhys. Lett.* **108**, 47007 (2014).
- [76] M. Tanaka, T. Yamaki, Y. Matsushita, M. Fujioka, S. J. Denholme, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 112601 (2015).
- [77] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 054013 (2010).
- [78] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [79] Y. Mizuguchi, A. Miura, J. Kajitani, T. Hiroi, O. Miura, K. Tadanaga, N. Kumada, E. Magome, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, *Sci. Rep.* **5**, 14968 (2015).
- [80] A. Miura, M. Nagao, T. Takei, S. Watauchi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, I. Tanaka, and N. Kumada, *Cryst. Growth Des.* **15**(1), 39 (2015).
- [81] M. P. Pardo, R. Céolin, and M. Guittard, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **283**, 735 (1976).
- [82] S. Demura, K. Deguchi, Y. Mizuguchi, K. Sato, R. Honjyo, A. Yamashita, T. Yamaki, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, T. Ozaki, O. Miura, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024709 (2015).
- [83] T. Sugimoto, B. Joseph, E. Paris, A. Iadecola, T. Mizokawa, S. Demura, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and N. L. Saini, *Phys. Rev. B* **89**, 201117(R) (2014).
- [84] M. Nagao, A. Miura, I. Ueta, S. Watauchi, and I. Tanaka, *Solid State Commun.* **245**, 11 (2016).
- [85] M. Tanaka, M. Nagao, R. Matsumoto, N. Kataoka, I. Ueta, H. Tanaka, S. Watauchi, I. Tanaka, and Y. Takano, *J. Alloys and Compd.* **722**, 467 (2017).
- [86] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Optics* **2**, 675 (1963).
- [87] 社団法人 日本化学会. 無機化合物 (実験科学講座 16) . 第4版. 丸善. (1993). 225p.
- [88] Y. Idemoto and K. Fueki, *Physica C* **168**, 167 (1990). など
- [89] Ermete Antolini, *Solid State Ionics* **170**, 159 (2004).
- [90] B. Wul and J. M. Goldman, *C. R. Acad. Sci URSS* **46**, 139 (1945). など
- [91] Y. Ueda and K. Kosuge, *Physica C* **156**, 281 (1988).
- [92] W. A. Oates and D. D. Todd, *J. Aust. Inst. Metals* **7**, 109 (1962).
- [93] M. Onoda and M. Inagaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084801 (2011).
- [94] 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. USA* **105**, 14262 (2008).

- [95] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **72**,157 (1938).
- [96] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, *Nature* **176**, 51 (1955).
- [97] Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata, and Y. Ohishi, *Science* **309**(5736), 923 (2005).など
- [98] N. Kawai and S. Endo, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1178 (1970).
- [99] 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥. フラックス結晶成長のはなし. 初版. 日刊工業新聞社. 129p. (2010).
- [100] 高良和武, 菊田惺志. X線回折技術. 初版. 東京大学出版会. 152p. (1979).
- [101] 日本顕微鏡学会関東支部. 新・走査電子顕微鏡. 初版. 共立出版. 576p. (2011).
- [102] 日本表面科学会. X線光電子分光法. 第11版. 丸善出版. 232p. (2012).
- [103] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, and M. Tachiki, *Physica C* **162-164**, 1387 (1989).
- [104] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹. 高压技術ハンドブック. 初版. 丸善. 427p. (2007).
- [105] A. Eiling and J. S. Schilling, *J. Phys. F: Met. Phys.* **11**, 623 (1981).
- [106] Y. Uwatoko, T. Hotta, E. Matsuoka, H. Mori, T. Ohki, J. L. Sarraot, J. D. Thompson, N. Möri, and G. Oomi, *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7**, 1508 (1998).
- [107] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
- [108] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [109] K. Suzuki, M. Tanaka, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 115003 (2015).
- [110] C.-Y. Guo, Y. Chen, M. Smidman, S.-A. Chen, W.-B. Jiang, H.-F. Zhai, Y.-F. Wang, G.-H. Cao, J.-M. Chen, X. Lu, and H.-Q. Yuan, *Phys. Rev. B* **91**, 214512 (2015).