

論文の内容の要旨

論文題目 複合アニオン化合物 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)
における化学置換効果と超伝導に関する研究
(Chemical substitution effects and the superconductivity
in the mixed-anion compound $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$))

氏 名 石井 航

1 複合アニオン化合物 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

複合アニオン化合物とは結晶構造内に複数種のアニオンを有する化合物であり、その独特な結晶構造に起因した特異な物性が発現しうる。

複合アニオン化合物の一種である $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) は図 1-1 に示すような結晶構造をとる。Ti に対し 2 つの O^{2-} と 4 つの Pn^{3-} のが八面体配位し、Ti と O は anti- CuO_2 型の Ti_2O 正方格子を組む。[1-3]

$\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の物性は、 Pn の種類に大きく依存し、 $\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$ においては $T_a = 200, 50 \text{ K}$ において電荷密度波(CDW)に似た電気抵抗率及び磁化率の振る舞いを示すが、 $\text{Pn} = \text{Bi}$ のときはこの異常は見られない。この異常は当初、単純な CDW 転移であると考えられたが T_a 以下において超周期構造が観測されておらず[4,5]、また Sb 核-NQR 測定から T_a 付近において由来が明らかになっていない $1/TT_1$ の発散が観測されており[6]、その正体については nematic-charge-order[5]や軌道秩序[7]などが提案されている。この異常の正体は未解明であるため、以下では便宜上 CDW 転移と呼ぶこととする。

$\text{Pn} = \text{As}$ のときは CDW 転移を示すのみで超伝導転移は示さないが[1]、 $\text{Pn} = \text{Sb}$ では CDW 転移に加え、1.2 K で超伝導転移を示し CDW と超伝導は共存する[2]。さらに CDW 転移を示さない $\text{Pn} = \text{Bi}$ では、 $\text{Pn} = \text{Sb}$ に比べさらに T_c が上昇し、4.6 K で超伝導転移を示す[3]。 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の Ba サイトを、アルカリ金属(Na, K, Rb)で置換することによりホールドープを行うと、CDW 転移が抑制され T_c が上昇する[8-10]。一方、 $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ 及び $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ の固溶体では図 1-3 示すように $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ において T_c が組成に対して 2 つのドームを形成

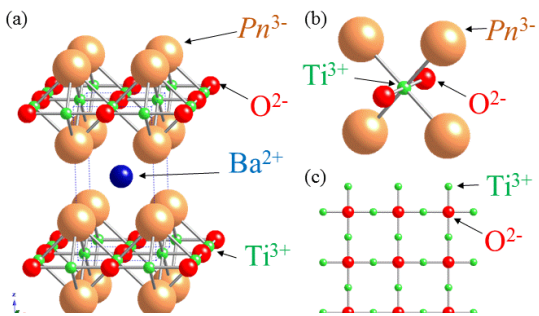


図 1-1. (a) $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の結晶構造
(b) TiO_2Sb_4 八面体 (c) Ti_2O 正方格子

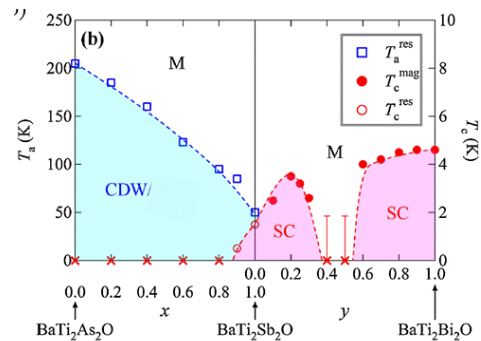


図 1-3. $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ 及び
 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ の電子相図

する[11]。このような T_c の 2 ドーム構造は銅酸化物や鉄系超伝導体でも報告されているが[12,13]、 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ における 2 ドーム構造の起源は明らかになっていない。

本研究では $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) における下記の 3 つの課題

- ① $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ における CDW 相の解明
- ② $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における超伝導発現機構の解明
- ③ $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ における T_c の 2 ドーム構造の起源を解明

について取り組んだ。

2 $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ における CDW 相の解明

$\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ における CDW 相の詳細を調べるために、 $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ 固溶体における電気抵抗率およびゼーベック係数を測定し、また $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ および $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の単結晶を作成し、電子線回折測定を行った。図に $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ および $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ において単結晶を用いた電子線回折像を示すが、両物質において T_a 以下においても超格子構造に由来する回折ピークが観測されないことがわかる。これは T_a における異常が CDW 転移ではなく超周期構造を伴わない構造相転移であることを示唆する結果である。また $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ におけるゼーベック係数の温度依存性を示すが、 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ が T_a においてゼーベック係数が減少するのに対し、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ では増大していることがわかる。これは T_a において $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ ではホール面に

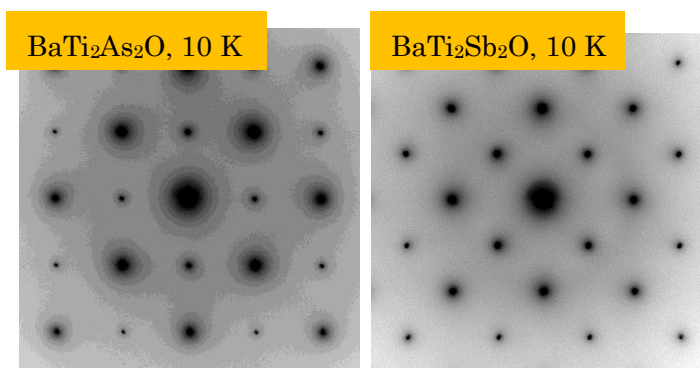


図 2-1. $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ および $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の単結晶における 10 K での電子線回折像

が観測されないことがわかる。これは T_a における異常が CDW 転移ではなく超周期構造を伴わない構造相転移であることを示唆する結果である。また $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ におけるゼーベック係数の温度依存性を示すが、 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ が T_a においてゼーベック係数が減少するのに対し、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ では増大していることがわかる。これは T_a において $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ ではホール面に $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ では電子面にギャップが開いていることを示す結果であり、室温においては同一の結晶構造を有する両物質が低温構造においてはそれぞれ別の構造へと相転移している可能性を示唆する結果である。理論計算から $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ および $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ではフォノンの不安定を示す場所が異なっていることが報告されており[14]、本実験における結果と矛盾しないものである。また $x \leq 0.6$ の組成において

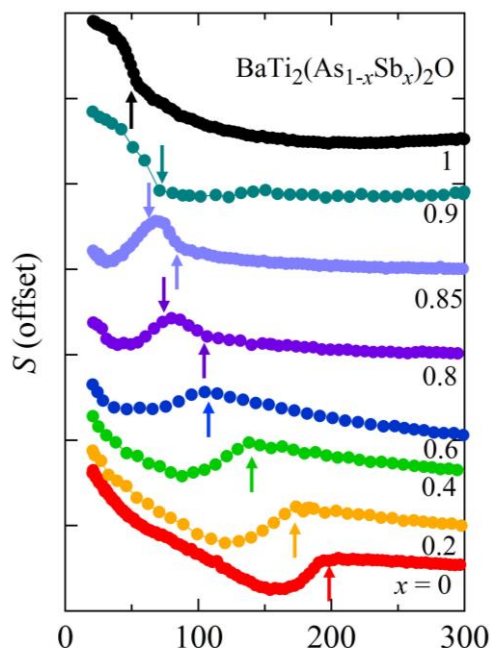


図 2-2. $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ におけるゼーベック係数の温度依存性

は T_a において値が減少し、 $x = 0.9$ においては値が上昇するが、 $x = 0.8, 0.85$ においては T_a で値が上昇したのち低温で値が減少するふるまいを見せることがわかった。すなわち $0.9 \leq x$ の組

成域においては電子面にギャップが開かなくなったことを示唆するものである。超伝導転移の発現も $0.9 \leq x$ の組成域においてのみ観測されており、これは電子面におけるギャップが超伝導転移の発現を阻害していたこと可能性を示している。

3 BaTi₂Sb₂Oに対するホールドーピング効果

本研究では先行研究で元素置換に用いられたアルカリ金属だけでなく電気陰性度などの化学的性質の異なる元素である Tl をドーパントとして用いて置換効果を調べた。また母体及び元素置換によりホールドーピングしたサンプルのゼーベック係数の温度依存性を調べ、フェルミ面に関する情報を得た。

電気抵抗率、磁化率および比熱から得られた組成依存性を図3-1に示す。また比較のため先行研究で報告されたアルカリ金属の T_{CDW} および T_c の組成依存性も併せて示した。 T_{CDW} の組成依存性はTlとアルカリ金属のどちらにおいても置換量が増えるほど低下する振る舞いをみせる。一方、 T_c はアルカリ金属置換では約5 K まで上昇するが $x = 0.15$ 付近で飽和する振る舞いを見せるがTl置換は1.8 Kまでしか上昇しない。これはTl置換がアルカリ金属置換と同様にホールドーピングの効果を及ぼしているにもかかわらず、超伝導発現に重要なフェルミ面に T_c の上昇を阻害するような影響を与えている可能性を示唆するものである。

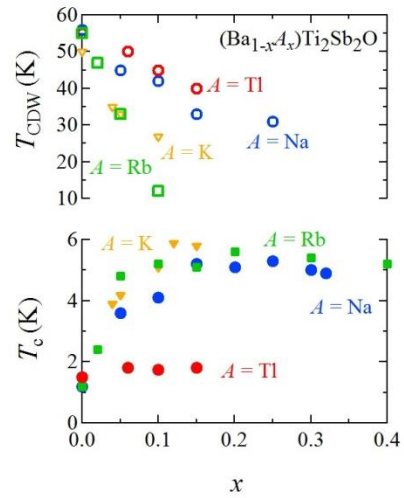


図 3-1. (Ba_{1-x}A_x)Ti₂Sb₂O における電子相図

図 3-2(a)に示すように $T_{CDW} < T$ のゼーベック係数はい

ずれの A においても x の増加に従い値が負から正へと変わっていくことが明らかになった。これはホールドーピングによりゼーベック係数におけるホールの寄与の割合が増えていることを示している。図 3-2(b)に 300 K におけるゼーベック係数の組成依存性を示す。 $A = Na$ と K で同様のゼーベック係数の x 依存性を示すが、 $A = Tl$ ではゼーベック係数の x 依存性が急峻であることがわかる。これは Tl 固溶体が母体及びアルカリ金属固溶体とは異なる電子状態をとっていることを示唆している。

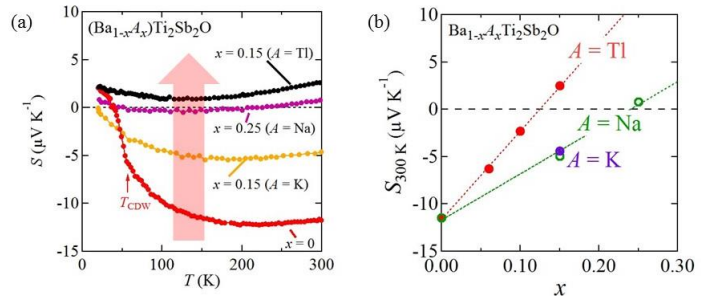


図 3-2. (Ba_{1-x}A_x)Ti₂Sb₂O における (a)ゼーベック係数の温度依存性および(b)室温におけるゼーベック係数の組成依存性

T_{CDW} の組成依存性に大きな違いがなかったことから、CDW 転移が生じている電子面に与える影響は Tl およびアルカリ金属置換で大きな差がないと考えられる。ゼーベック係数における両者の差に関しては、ホール面に与える影響について Tl とアルカリ金属置換で大きな違いがあることを示唆する結果であるといえる。これは T_c における組成依存性の違いについても、両者のホール面に与える影

響の違いに起因している」と示唆している。言い換えると超伝導の発現においてホール面が重要であることを示唆する結果であるといえる。

4 BaTi₂(Sb_{1-y}Bi_y)₂O における T_c の 2 ドーム構造の起源

電気抵抗率及び比熱を測定し、 $y = 0.5$ 付近の組成における超伝導発現の有無、また得られた物理パラメーターの組成依存性を調べ、BaTi₂(Sb_{1-y}Bi_y)₂O の電子状態ならびに T_c の 2 ドーム構造の起源の解明を目指した。比熱は金箔で密閉した試料の比熱の測定を行い $0 \leq y \leq 0.7$ までの比熱測定に成功し、これまで超伝導転移が報告されていなかった $0.35 \leq y \leq 0.55$ の組成域においても 1 K 付近で超伝導転移を起こすことがわかった。図 4-1 に T_c, γ の組成依存性を示すが、 $y=0$ から $y=0.55$ まで連続的に変化するものの、 $0.55 < y < 0.60$ において両者とも急峻に変化しており、 $0.55 < y < 0.60$ に明確な相境界 y_c が存在していることがわかった。電子状態は理論計算によると母体である BaTi₂Sb₂O と BaTi₂Bi₂O はよく似たフェルミ面を有しており、状態密度から見積もられる γ も近い値であるため、 y_c における電子状態の急峻な変化を説明できない。しかし BaTi₂Bi₂O を含む $y_c < y$ の組成域における低温の結晶構造は調べられていないため、 $y_c < y$ の組成域で、低温において構造相転移が生じ、電子状態が変化している可能性も考えられる。今後この電子状態の変化の原因を明らかにするためには、BaTi₂Bi₂O における低温における結晶構造を調べることで構造相転移の有無や BaTi₂Bi₂O の単結晶の育成し、ARPES 測定などから $y_c < y$ の組成域における電子状態を実験的に明らかにする必要があるといえる。

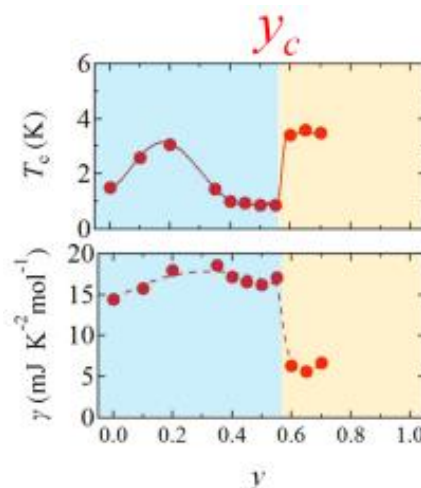


図 4-1. T_c (上)及び γ (下)の組成依存性

参考文献

- [1] X. F. Wang et al., J. Phys. Cond. Matt **22** (2010) 075702. [2] T. Yajima et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 103706. [3] T. Yajima et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 013703. [4] Y. Nozaki et al., Phys. Rev. B. **87** (2013) 060510. [5] B. A. Frandsen et al., Nat. Comm. **5** (2014) 5761. [6] S. Kitagawa et al., Phys Rev B. **87** (2013) 060510. [7] H. Nakaoka et al., Phys. Rev. B. **93** (2016) 245122. [8] P. Doan et al., J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 16520 [9] U. Pachmayr et al., Solid. State. Sci. **28** (2014) 31. [10] F. von Rohr et al., Phys. Rev. B. **89** (2014) 094505. [11] Q. Song et al., Phys. Rev. B. **93** (2016) 024508. [12] T. Yajima et al, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 033705. [13] S. Iimura et al., Nat. Comm. **3** (2012) 943 [14] C. C. Homes et al., Phys Rev B. **85** (2012) 134510. [15] K. Nakano, et al., Sci. Rep. **6** (2016) 29661.