

論文の内容の要旨

BiS₂系化合物 Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄における圧力効果の研究 (Effect of pressure on the structural and superconducting properties of the BiS₂-based Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ compounds)

氏名 石垣賢卯

BiS₂系超伝導体は伝導層と絶縁層が積み重なった2次元性の高い層状結晶構造を示し、現在まで多くのBiS₂系超伝導体の研究成果が報告されている。BiS₂系超伝導体は、絶縁層における一部の元素を価数の異なる元素で置換することによってキャリアが作られ、そのキャリアが伝導層にドーピングされることによって金属となり、超伝導を示す。LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂は常圧において $T_c = 2.5$ Kで超伝導転移するが、この T_c は圧力印加により急激に上昇し、0.8 GPaにおいては10.7 Kに達する[1]。この T_c の急激な上昇の原因は、圧力印加によりLaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂の結晶構造が正方晶($P4/nmm$)から単斜晶($P2_1/m$)へ構造相転移したためと考えられている[1]。

本研究で用いたEu₃Bi₂S₄F₄もBiS₂系超伝導体の一つであり、正方晶($I4/mmm$)の結晶構造を示し、Euは結晶学的に不等価な2つのサイト(Eu(1)、Eu(2))を持つ[2]。Eu(1)の価数はEu²⁺のみであるが、Eu(2)の価数はEu²⁺とEu³⁺の価数揺動状態をとる。低温でEu₃Bi₂S₄F₄は2.3 K及び1.4 Kで反強磁性秩序及び超伝導転移をそれぞれ示し、この超伝導状態はEu(2)から伝導層へキャリアがドーピングされることにより超伝導が出現すると考えられている。 T_c は圧力印加とともに緩やかに上昇するが、1.5 GPa近傍で急激に上昇し2.26 GPaでは約10 Kに

達する[3]。この T_c の急激な上昇は $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ と同様に構造相転移に起因している可能性が報告されているが未だ明らかでない。また、2.26 GPa においても T_c は上昇し続けているため、より高圧下では T_c がさらに上昇している可能性がある。

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の超伝導は Eu の価数が重要であるため、Eu の一部を 2 価のみ存在する Sr^{2+} を置換することにより、 T_c に影響を与えることが期待できる。また S と Se は周期表の上下の関係(16 族)であるため、S の一部を Se に置換することによって価電子数を変化させない化学圧力効果が期待される。これらの知見の基で $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ が作られ研究がなされた。これらの物質の結晶構造は正方晶($I4 / mmm$)である。その結果 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ の T_c は格子定数の比 c/a と関連していること[4]、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ では、常圧下 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ ($x = 1, y = 2$) と $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ ($x = 2, y = 2$) のみにおいてゼロ抵抗が観測され、その T_c はそれぞれ 2.3 K, 2.5 K であることが報告された[5]。常圧下 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ ($x = 1, y = 1.5$) ではゼロ抵抗に迫る電気抵抗率の減少が観測されたため、2 K 以下の低温を測定すればゼロ抵抗を観測できる。 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) の圧力効果の研究は 3 GPa まで行われ、高圧下では全ての試料において超伝導が出現し[6]、その T_c は圧力とともに上昇することが報告された[6]。このことから、3 GPa 以上の圧力下において、より高い T_c の存在が期待される。

以上のように『 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ における T_c の圧力依存性が構造相転移に起因しているのか?』は解決すべき課題の一つである。また、『3 GPa より高い圧力下において T_c がさらに上昇するのか?』は興味深い課題である。これらの課題を解決するために本研究では、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 及び $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) の各物質に着目し、約 15 GPa までの高圧下電気抵抗及び高圧下粉末 X 線回折測定を行い、これらの測定を通して、超伝導と結晶構造の関係を解明することを目指す。

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では、高圧下 X 線回折測定より、2.36 GPa、9.54 GPa 及び 13.2 GPa において圧力誘起結晶構造相転移が起こることを明らかにした。高圧下電気抵抗測定より、本研究で用いた試料は、これまでの報告と同様に常圧において、 $T_c = 1.38$ K で超伝導を示した。高圧下において T_c は、1.5 GPa において、構造相転移に伴う高い T_c を持つ超伝導相が出現することを明らかにし、3 GPa で最大値 $T_c = 9.51$ K を示した。3 GPa 以上の高圧下では T_c は減少したが、9 GPa において、構造相転移に伴う T_c の上昇が観測された。また、13 GPa においても、同様に構造相転移に伴うと考えられる新規超伝導相が出現し、 T_c の不連続が観測された。以上により、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は構造相転移に伴って新規の超伝導相が出現し、15 GPa までの圧力範囲で 4 つの超伝導相が出現することを明らかにした。

$\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ では、高圧下 X 線回折測定より、1.75 GPa、5.86 GPa 及び 8.35 GPa において圧力誘起結晶構造相転移が起こることを明らかにした。高圧下電気抵抗測定より、

常圧下 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ は 2.13 K 以下において超伝導を示し、圧力印加により、 $T_c = 3.26$ K (0.8 GPa) をピークとする T_c が出現した。この T_c の上昇は構造相転移を伴っておらず、圧力印加によって T_c がほとんど上昇しない正方晶 ($I4 / mmm$) の $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における T_c の圧力依存性と異なる。さらに加圧すると、 T_c は減少するが、4 GPa において $T_c = 2.35$ K をピークとする T_c が出現した。 T_c の複雑な変化は、構造相転移に伴い新規の超伝導相が出現したためである。7 GPa では超伝導が 2 K 以上において観測されなかったが、8 GPa 以上の高圧下では超伝導に起因する電気抵抗率の異常が観測され、9 GPa において $T_c = 2.12$ K の超伝導が観測された。この 8 GPa 以上で出現したりエラント超伝導相も構造相転移に起因して出現していることを明らかにした。以上により、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ は構造相転移に伴い新規の超伝導相が出現し、12 GPa までの圧力範囲内で 4 つの超伝導相を示すことを明らかにした。

以上の結果から $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 及び $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ における温度圧力相図を決定した。他の $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) においても同様の研究を行い、温度圧力相図を決定した。この物質の中で先行研究では、常圧下において超伝導現象が報告されていない $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ においては、 $T_c = 1.13$ K 以下で超伝導現象を示すことを新たに発見した。

T_c の圧力依存性に着目すると、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の T_c は高圧下で構造相転移を伴い 10 K (3 GPa) に迫る高い T_c を示す。一方、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) の T_c は構造相転移を伴った T_c の最大は 3 K~4 K (4 GPa~6 GPa) であり、10 K に迫るような T_c は出現しない。この原因が圧力で誘起される $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における高圧下の結晶構造と $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) における高圧下の結晶構造が異なることを X 線パターンの違いから明らかにした。

結晶構造相転移を起こさない圧力範囲すなわち正方晶 ($I4 / mmm$) 構造における T_c の圧力依存性に着目すると、 T_c の圧力依存性は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では $dT_c / dP = 0.18$ K / GPa であるが[3]、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) では $dT_c / dP = 1$ K / GPa 程度であった。結晶の体積 (原子間距離) と T_c の関係性を検証し、格子定数の比 c / a に着目すると、圧力下の $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ においては、 c / a の値が小さいほど、 T_c が高いという相関が得られた。一方、圧力下 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) においても同様の相関を示したが、1.5 GPa 以上の高圧下では、この相関から外れることがわかった。 dT_c / dP の差異及び c / a と T_c における相関の差異から、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) の超伝導は Eu の価数揺動だけによって引き起こされていない可能性がある事を見出した。高圧下メスバウアー測定もしくは高圧下 X 線光電子分光により、圧力下 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ における Eu の価数を研究することにより、Eu の価数と T_c の関係を明らかにすることが今後の課題である。

参考文献

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] Y. Luo, H. F. Zhai, P. Zhang, Z. A. Xu, G. H. Cao, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. B* **90** 220510 (2014).
- [4] P. Zhang, H. F. Zhai, Z. Wang, J. Chen, C. M. Feng, G. H. Cao, and Z. A. Xu: *Supercond. Sci. Technol.* **30** 015005 (2017).
- [5] Z. Haque, G. S. Thakur, G. K. Selvan, T. Block, O. Janka, R. Pottgen, A. G. Joshi, R. Parthasarathy, S. Arumugam, L. C. Gupta, and A. K. Ganguli: *Inorg. Chem.* **57** 37 (2018).
- [6] N. Subbulakshimi, G. K. Selevan, K. Manikandann, M. Kannan, Z. Haque, L. C. Gupta, A. K. Ganguli, and S. Arumugam: *J. Supercond. Nov. Magn.* **32** 2359 (2019).