

Ta₂PdS₅ の超伝導とパウリ極限を超える上部臨界磁場**Superconductivity and upper critical field beyond Pauli limit in Ta₂PdS₅**

物質系専攻 106044 魯 楊帆

指導教員：高木 英典 (教授)

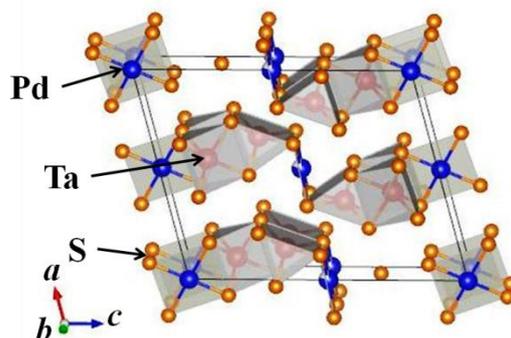
キーワード：超伝導、上部臨界磁場、オービタル極限、パウリ極限、スピン軌道相互作用

1. 背景

超伝導体は電気抵抗なく大電流を流せることから MRI やリニアモーターカー等への応用が展開されている。これらの応用には高い臨界温度と臨界磁場を持つことが重要である。現在発見されている超伝導体の中では銅酸化物超伝導体と鉄ヒ素系超伝導体が特に高い臨界温度を持つ。何れの物質も伝導層と絶縁層が交互に積み重なった層状化合物であり反強磁性近傍で高温超伝導が発現している^{[1], [2]}。特に鉄ヒ素系超伝導の場合は低次元的な結晶構造に由来するシリンダー状のフェルミ面を複数持っており、そのフェルミ面間のネスティングが高温超伝導発現の鍵になっていると考えられている^[3]。このことは磁性近傍の低次元化合物が新たな高温超伝導体になり得ることを示唆している。

臨界温度だけでなく臨界磁場も超伝導材料の性能を決定する上で大切な要素である。第二種超伝導体にはオービタル極限とパウリ極限の二種類が存在し超伝導体の上部臨界磁場を決定している。前者は不純物の添加等により電子の平均自由行程を短くすることで上昇させることができる。一方、後者は磁場によるゼーマンエネルギーと超伝導ギャップの大きさによって決まるため外因的に制御することは難しい。そこで我々は *4d* や *5d* 遷移金属といったスピン軌道相互作用の強い遷移金属に注目した。スピン軌道相互作用が強い系では *g* 値が小さくなることがある。これは電子に対するゼーマン効果が小さくなることを意味し、超伝導体に対するパウリ極限が抑制されることが期待できる。

以上のことを踏まえ、本研究では「低次元的な結晶構造」と「重い遷移金属」という2つのキーワードに着目して新超伝導物質の探索を行った。その結果、新超伝導物質である Ta₂Pd_xS₅ が最高 $T_c = 6.2$ K で超伝導転移し、且つ高い上部臨界磁場を持つことを発見した。

図 1. Ta₂Pd_xS₅ の結晶構造**2. 試料合成**

Ta₂Pd_xS₅ の多結晶は固相反応法によって合成した。Ta (高純度化学 99.9 %)、Pd (高純度化学 99.9 %) と S (高純度化学 99.99 %) の単体金属を 2 : 1.1x : 5 の割合で混ぜペレット状に成型したのち石英管に真空封管した。その後 820°C で 30 時間加熱することによって単相の多結

晶試料を得ることができた。 $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ の単結晶は化学気相輸送法を用いて合成した。 Ta 、 Pd と S を 1:3:4 の割合で混ぜ輸送剤としてヨウ素を同封し 820°C で 1 週間加熱することによって黒い針状の結晶を得た。試料の同定は粉末 X 線回折によって行った。磁化率は Quantum Design 社の MPMS によって、比熱と電気抵抗は同社 PPMS によって測定した。

3. 結果と考察

図 1 に $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ の結晶構造を示す。 Ta 原子は 6 つの S 原子にプリズム型に配位されており TaS_6 ブロックが b 軸方向に擬一次元鎖を形成している。 Pd 原子は TaS_6 鎖の間に配置されており S 原子が平面 4 配位している。 Pd には 2 つの原子サイトが存在しうち一つのサイトは不定比性を持つ^[4]。図 2 に $x = 1.00, 0.95, 0.90$ における $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ 多結晶試料の電気抵抗と磁化率を示す。磁化率は温度にほとんど依存せずパウリ常磁性的な振る舞いで電気抵抗は金属的の伝導を示す。温度を下げると最高 $T_c = 6.2 \text{ K}$ で完全反磁性とゼロ抵抗が観測され、超伝導状態に転移することがわかった。また Pd 欠損を導入していくと超伝導が抑制され臨界温度が低下する様子が見られる。臨界温度以下の磁化曲線から第二種超伝導体であることがわかった。

図 3 に $x = 1.00$ の多結晶試料を用いた比熱測定を示す。この測定からデバイ温度は 225 K 、電子比熱係数 γ は 24.9 mJ/mol K^2 と見積もられた。また、 T_c 以下の電子比熱 C_e は指数関数的に減衰しており、等方的な超伝導ギャップが開いた s 波超伝導であることを示している。超伝導ギャップの大きさは $2\Delta = 3.1k_B T_c$ と見積もられる。さらに T_c での比熱の飛びが $\Delta C_e/\gamma T_c = 0.95$ となることから $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ は BCS 弱結合の s 波超伝導体であることがわかる。

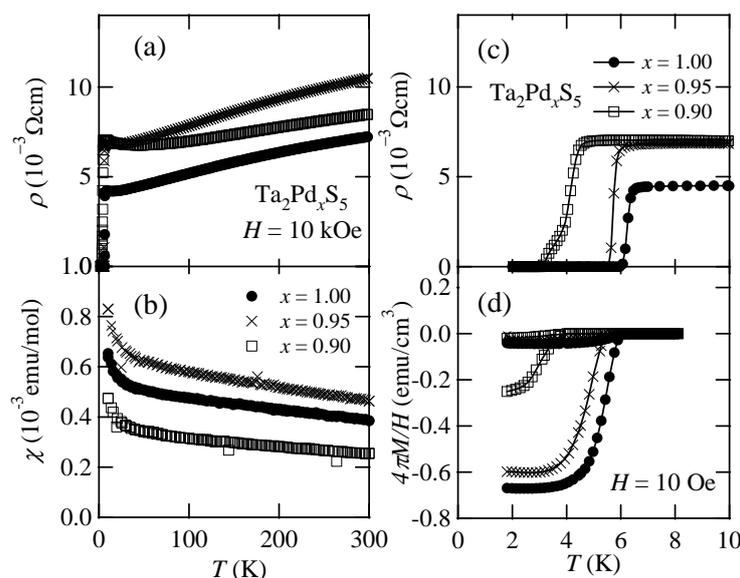


図 2. $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ における常伝導状態の電気抵抗(a)と磁化率(b)、及び超伝導状態のゼロ抵抗 (c)と完全反磁性(d)

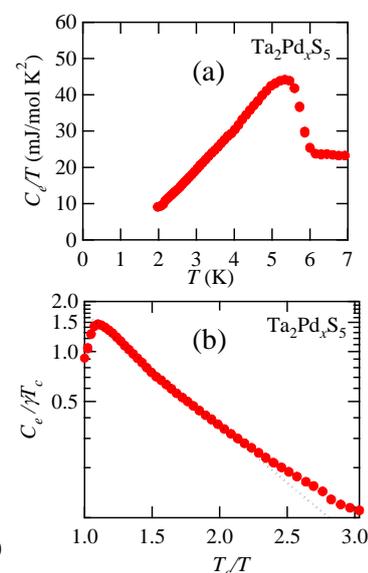


図 3. $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ における超伝導状態の比熱の振る舞い(a)、(b)

以上のように $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ は一見普通の超伝導が発現しているように見えるが、この物質は非常に高い上部臨界磁場を持つことがわかった。図 4 に単結晶試料($T_c = 5.5$ K)の磁場中電気抵抗から求めた上部臨界磁場の温度依存性を示す。ここでは結晶の b 軸方向に電流を流し、 b 軸に対してそれぞれ垂直と平行に磁場を印加して測定を行った。 T_c 付近の $H_{c2}-T$ の傾きから Werthamer-Helfand-Hohenberg の式^[5]を用いることで $T = 0$ K における上部臨界磁場を求めた。磁場を b 軸に対して平行に磁場を印加した時は 25 T、垂直に印加した時は 12 T となった。この 25 T という上部臨界磁場は $T_c = 5.5$ K としては非常に高く、 $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ の Pd 欠損に由来する短い平均自由行程が原因になっていると思われる。また、 $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ は 16 T の磁場下でも超伝導状態を保っており $\mu_0 H_{\text{Pauli}} = 1.84 T_c = 10.1$ T と求められるパウリ極限を超えている。超伝導体がパウリ極限を超える上部臨界磁場を持つ要因としてはスピン三重項や強結合の超伝導体が挙げられる。しかし、 $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ は不純物散乱に強くまた弱結合の s 波超伝導体であるため上記の可能性は否定される。そのため、 $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ では Ta と Pd の強いスピン軌道相互作用による小さい(異方的な) g 値が原因となってゼーマン効果が抑えられ、高い上部臨界磁場が実現しているものと考えられる。

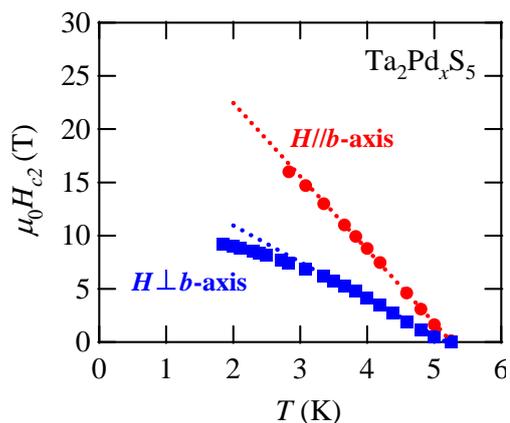


図 4. $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ 単結晶における上部臨界磁場の温度依存性

4. 結論

4d、5d 遷移金属を含む低次元物質の探索を行った結果新超伝導物質 $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ を発見した。本物質は最高 6.2 K の臨界温度を持つ BCS 弱結合の超伝導体で、短い平均自由行程に由来する高いオービタル極限を持つ。さらに強いスピン軌道相互作用の効果によってパウリ極限を超えても超伝導が破壊されず非常に高い上部臨界磁場を持つことがわかった。

5. 文献

- [1] J. G. Bednorz *et al.*, *Z. Physik, B*, **64**, 189 (1986).
- [2] Y. Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3296 (2008).
- [3] K. Kuroki *et al.*, *Phy. Rev. Lett.*, **101**, 087004 (2008).
- [4] P. J. Squattrito *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **64**, 261 (1986).
- [5] N. R. Werthamer *et al.*, *Phys. Rev.* **147**, 295, (1966).

5. 学会発表

- [1] 日本物理学会 2011 年春季大会 「Ta-Pd-S3 元系における超伝導」
- [2] UK-Japan meeting 2012 in Tokyo ‘Superconductivity beyond the Pauli limit in $\text{Ta}_2\text{Pd}_x\text{S}_5$ ’ 他