

新規白金ニクタイトの超伝導

Discovery of superconductivity in novel Platinum pnictides

物質系専攻 086019 桑野 敬介

指導教員：高木 英典（教授）

キーワード：超伝導、新物質、磁気揺らぎ、マルチバンド

【背景】

2008年に細野グループによって発見された $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ をはじめとした鉄ヒ素系超伝導体において、その最高の転移温度は短時間で 55 K に達した^[1]。この化合物は従来超伝導とは相性が悪いと考えられていた磁性元素である Fe を含み、かつ高い転移温度を持つという性質のため世界中で注目を浴びている。鉄ヒ素系超伝導体は、電子・ホールポケットを含むマルチバンド構造を有し、現在、それらポケット間のネスティングに由来する磁気揺らぎが超伝導発現に重要であると考えられている。

鉄ヒ素系超伝導体の発見を契機に、遷移金属ニクタイトの物質開発が盛んに行われている。磁気揺らぎ、マルチバンド構造をキーワードに強磁性金属周辺の 4d、5d 遷移金属ニクタイトの物質探索をした結果、Pt 系にて新しい超伝導体を発見した。

【実験】

Ca、Sr、La 及び Pt、P の各単体を混合しペレット成型したのち真空封管中で $900^\circ\text{C} \cdot 72$ 時間焼成することでサンプルを合成した。構造の評価は粉末 X 線回折、磁化率は Quantum Design 社製 MPMS (Magnetic Property Measurement System)、抵抗、比熱、Hall 係数などは同社製 PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて測定した。

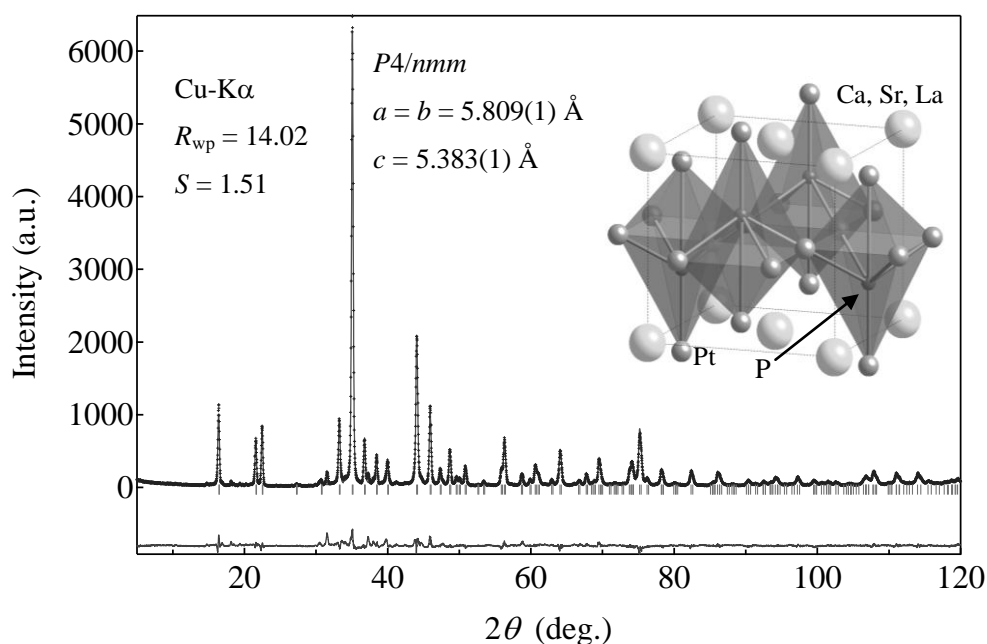


図1 SrPt_3P の粉末 X 線回折データの Rietveld 解析結果、 $\text{Sr}(\text{Ca}, \text{La})\text{Pt}_3\text{P}$ の結晶構造。

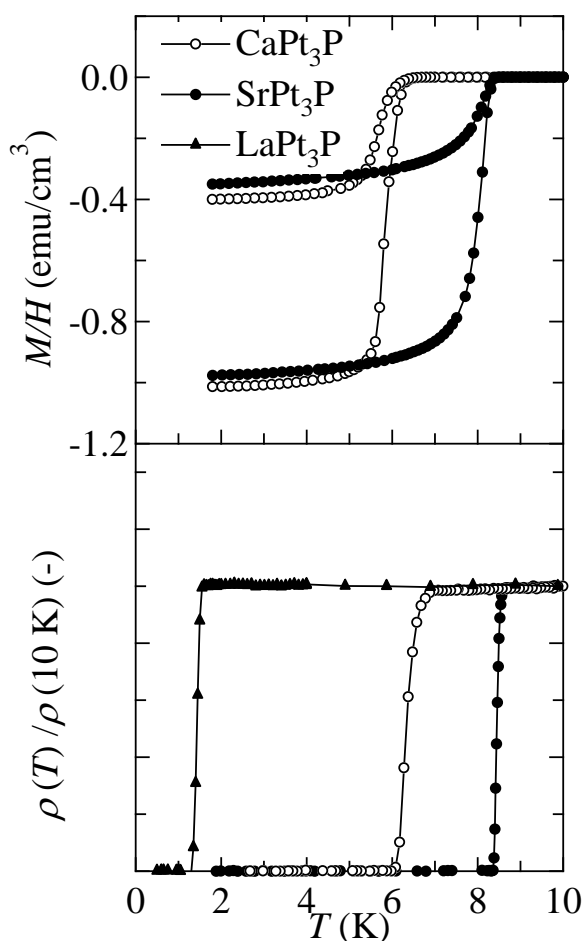


図 2(上)1.8 K までの CaPt_3P SrPt_3P の磁化率、
(下) 0.5 K までの CaPt_3P SrPt_3P LaPt_3P の抵抗率。

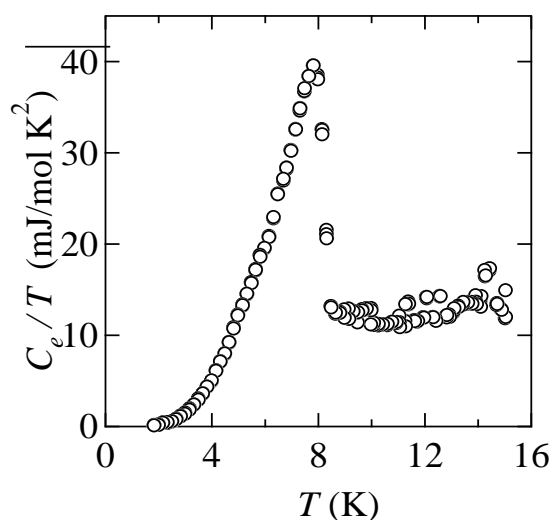


図 3 SrPt_3P の低温電子比熱。

【結果・考察】

合成したサンプルの粉末 X 線回折データから CaPt_3P 、 SrPt_3P 、 LaPt_3P の 3 つの新物質の生成を確認した。3 つの新物質は同一の結晶構造であり、過去に報告のない新構造であった。単結晶が合成できなかったため粉末 X 線回折データを Charge Flip という手法を用いて 3 次元の電子密度マップに変換して構造モデルを構築し、Rietveld 解析を行い構造の精密化を行った。図 1 に示した結果より、3 つの物質の結晶構造は正方晶で、 c 軸方向に歪んだ anti-perovskite 構造であることが分かった。結晶構造を図 1 の挿入図に示す。Pt が作る大きく歪んだ面心格子の 1/4 を Ca (Sr La) で置換し、 Pt_6 が作る八面体の空隙に P を配置した構造になっている。 Pt_6 八面体の歪みの方向は ab 面内で交互に並んでいるため、 CePt_3Si などと異なり、本系は反転対称性を有する。

磁化、抵抗の測定の結果、図 2 に示すように CaPt_3P 、 SrPt_3P 、 LaPt_3P はそれぞれ $T_c = 6.7$ K、8.4 K、1.5 K で超伝導に転移することが確認された。 SrPt_3P の $T_c = 8.4$ K は Pt 系の超伝導体では硼炭化物系の $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$ の $T_c = 10$ K に次ぐ高い T_c である^[2]。

この超伝導は比熱から s 波的な振る舞いが見られた。 SrPt_3P の場合の結果を図 3 に示す。 $T < T_c$ で比熱は指数関数的に減少している。常伝導部分の比熱を 0 K に外挿して求めた電子比熱係数 γ は 10.4 mJ / mol K^2 で、比熱の跳びは $\Delta C_e / \gamma T \sim 2.8$ となり BCS 強結合的 ($\Delta C_e / \gamma T > 1.43$) である。この比熱の跳びの大きさは、代表的な BCS 強結合超伝導体である Pb ($T_c = 7.2$ K) の 2.77 と近い値を持っている。

SrPt_3P は常伝導状態においても、単純なフェルミ液体では記述できない特異な振る舞いを示した。まず常磁性磁化率は図 4 に示すように、低温でわずかに増大する振る舞いが見られ、最低温の値から $\chi_0 = 5.0 \times 10^{-4}$ emu/mol と見積もら

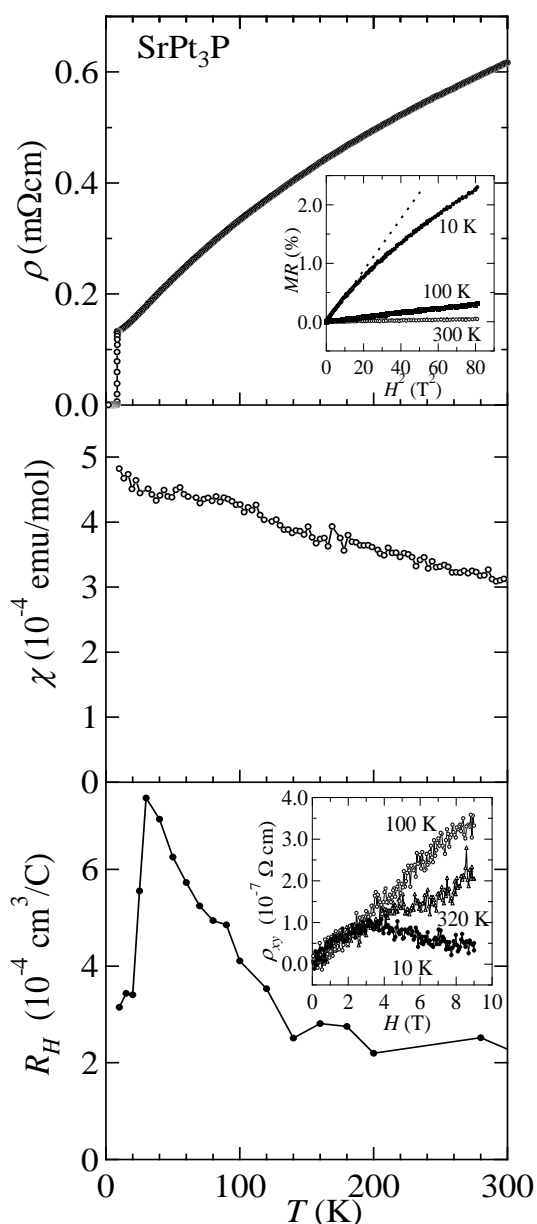


図4(上)SrPt₃Pの電気抵抗率、磁気抵抗
(中)常磁性磁化率
(下)Hall 係数、Hall 抵抗の磁場依存性

算した Wilson 比の値は2を超えており、磁気揺らぎと共存する超伝導体である可能性が示された。

【学会発表】

1. 第9回超伝導国際会議「New Pt-based Pnictide Superconductors CaPt₃P and SrPt₃P」

【参考文献】

[1]Y. Kamihara *et al.*, Journal of American Chemical Society, **130**, 3296 (2008).
 [2]R. J. Cava *et al.*, Physical Review B **49**, 12384 (1994)
 [3]Y. Kohama *et al.*, Physical Review B **78**, 020512 (2008)
 [4]X. Zhu *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **21**, 105001 (2008)

れた。 γ , χ_0 から電子相関の強さの指標となる Wilson 比($R_w = \chi_0/\gamma \times \pi^2 k_B^2/3\mu_B^2$)を計算すると、 $R_w = 3.5$ となる。この値は強相関の極限である $R_w = 2$ を上回っており、強磁性揺らぎの存在を示唆している。Wilson 比が2を超える超伝導体はほとんど知られておらず、その数少ない例は磁気揺らぎの存在が高い転移温度と関連を持っていると考えられている LaFeAsO_{1-x}F_x ($T_c = 26$ K, $R_w = 11$)が挙げられる^[3]。周期表では Pt の上に強磁性直前の金属である Pd、さらには強磁性金属である Ni が存在していることから磁気揺らぎの存在が考えられる。

一方、輸送特性について見てみると、金属にもかかわらず Hall 係数が低温に向かい一旦増大した後に減少する温度依存性を示した。各温度での Hall 抵抗は、高温側では磁場に対して直線的であるが、低温では折れ曲がる傾向が見て取れる。これらのことは SrPt₃P が電子・ホールキャリアが共存する2キャリア状態にあることを示唆する。磁気抵抗が低温で H^2 からずれることも同様に2キャリアを示唆している。したがって、SrPt₃P は鉄ヒ素系超伝導体と同様電子・ホールの両キャリアが存在するマルチバンド構造を有していると考えられる^[4]。Wilson 比から示唆される磁気揺らぎもポケット間のネスティングに由来するものかもしれず、超伝導の発現と関連して今後その起源を明らかにしたい。

【まとめ】

本研究では CaPt₃P, SrPt₃P, LaPt₃P の3つの新物質を発見し、新規超伝導体であることを確認した。未知構造であったため、粉末X線回折データから Charge Flip 法により構造モデルをゼロから構築し構造を決定した。電子比熱係数 γ と常磁性帯磁率 χ_0 の値から計