

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

新規白金ニクタイトの超伝導

Discovery of superconductivity in novel Platinum pnictides

2010年1月26日提出

指導教員：高木 英典 教授 印

47-086019：桑野 敬介

第 1 章	序論.....	3
1.1	超伝導現象.....	3
1.2	BCS 理論.....	6
1.3	種々の超伝導体.....	8
1.3.1	局在型磁性超伝導.....	8
1.3.2	重い電子系超伝導.....	10
1.3.3	スピントリプレット超伝導.....	11
1.3.4	ホウ炭化物系超伝導体.....	14
1.3.5	強磁性近傍の超伝導体.....	16
1.3.6	銅酸化物系超伝導体.....	16
1.3.7	鉄ヒ素系超伝導体 <sup>[13]</sup> .....	19
第 2 章	研究目的.....	24
第 3 章	実験方法.....	25
3.1	合成方法.....	25
3.2	構造解析.....	27
3.2.1	X 線回折法.....	27
3.2.2	Charge Flip 法 <sup>[21]</sup> .....	28
3.2.3	Rietveld 法 <sup>[22]</sup> .....	29
3.3	物性測定.....	29
3.3.1	抵抗率の測定.....	29
3.3.2	磁化測定.....	30
3.3.3	比熱測定.....	31
3.3.4	<sup>3</sup> He による断熱蒸発冷却.....	32
3.3.5	Seebeck 係数の測定.....	33
3.3.6	Hall 係数の測定.....	35
3.3.7	Nernst 係数の測定.....	36
第 4 章	結果・考察.....	39
4.1	構造解析.....	39
4.2	超伝導特性.....	43
4.2.1	ゼロ抵抗.....	43
4.2.2	上部臨界磁場 $H_{c2}$ .....	44
4.2.3	マイスナー効果.....	47
4.2.4	下部臨界磁場 $H_{c1}$ .....	47
4.2.5	$H_{c1}$ 、 $H_{c2}$ からの $\lambda$ 、 $\xi$ の評価.....	49
4.2.6	$H_{c1}$ 、 $H_{c2}$ からの $D(\epsilon_F)$ と $\rho$ の評価.....	51
4.2.7	比熱測定結果.....	52
4.3	常伝導状態の物性.....	56

4.3.1	磁化率.....	56
4.3.2	Hall 測定の結果.....	57
4.3.3	Seebeck 係数測定結果.....	58
4.3.4	Nernst 係数の測定.....	59
4.3.5	磁気抵抗の測定結果.....	60
4.3.6	輸送特性のまとめ.....	61
第 5 章	まとめ・今後の展望.....	62

## 第1章 序論

### 1.1 超伝導現象

金属的伝導を示す物質の多くは低温で電気抵抗率が突然ゼロになる。この現象は超伝導と呼ばれ、ヘリウムの液化に成功した Kamerlingh Onnes が水銀を液体ヘリウムによって冷却した際に初めて観測された。<sup>[1]</sup>

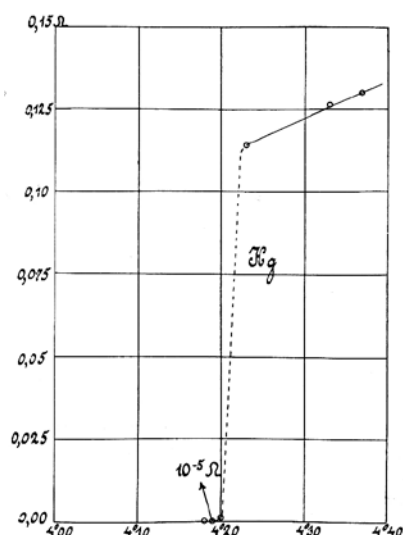


図 1.1 Onnes が測定した Hg の超伝導

その後、単体元素の超伝導探索により、鉛やスズ、ニオブなども超伝導を示し、現在では 30 近くの金属元素が常圧下での冷却により超伝導になることが確認された。また、常圧下での冷却では超伝導が観測されていない物質でも圧力下での測定により超伝導になった例が存在する。単体元素以外での超伝導は 1930 年に初めて NbC で発見され初めて転移温度は 10 K を超えた。以降こうした単体元素、金属間化合物の研究の結果、超伝導の理論的な理解は進行した。

超伝導体のもう一つの大きな特徴である完全に磁場を遮蔽する Meissner 効果は 1933 年に Meissner と Ochsenfeld によって発見された。そして超伝導の発現機構は 1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer によって解明され、この理論は三人の名前の頭文字をとって BCS 理論と名付けられた。クーパー対は電子－格子相互作用により形成されるとしたこの理論により、それまでに発見された超伝導現象をほぼ完全に説明でき、超伝導の研究は完成したように思われた。1969 年に発行された R.D.Parks の「Superconductivity」の序文では「It would be the last nail

in the coffin of superconductivity」(これが超伝導の棺の最後の釘になるだろう)とまで書かれている。<sup>[2]</sup>

しかし超伝導の研究はこれで終わりでは無かった。研究を再び活性化させたのは 1977 年の磁性と超伝導が共存する磁性超伝導という従来の常識を覆す新奇な超伝導の発見であった。また 1979 年には重い電子系で初めて超伝導が観測され、磁氣的相互作用を媒介とした超伝導の発現機構が提案された。そして 1986 年に Bednorz と Muller らにより転移温度が 35K を超える超伝導体が銅酸化物で発見され、超伝導体の研究は大きな転機を迎えた。超伝導体の転移温度の上限は BCS 理論により 30K から 40K 程度と予想されていたため、この結果は世界中の研究者たちに大きなインパクトを与えた。この発見以降銅酸化物超伝導体の転移温度は毎年のように更新され、1993 年に Hg 系銅酸化物において 134K(高压下で 164K)の転移温度が記録されて以来更新されていない。その後は銅酸化物系化合物以外でもフラーレン化合物や  $\text{MgB}_2$  など高い転移温度を持つ化合物が発見されている。また 2004 年には  $\text{CePt}_3\text{Si}$  に代表される空間反転対称性の破れた超伝導体の発見により、 $s$  波と  $p$  波、シングレットとトリプレットが混成した状態が実現する可能性が出てきた。

そして最近では 2008 年に東京工業大学の細野秀雄教授らにより  $\text{LaFeAsO}$  の酸素サイトにフッ素をドーピングした化合物が 26K で超伝導に転移することが発見された。従来は磁性元素である鉄を含んだ物質は超伝導になりにくいという常識があったため、この意外性から世界中で周辺物質の探索が行われた。数ヶ月の間に探索は一気に進み、La サイトを他のランタノイド元素で置換した物質において 55K の転移温度を持つ物質が発見されている。

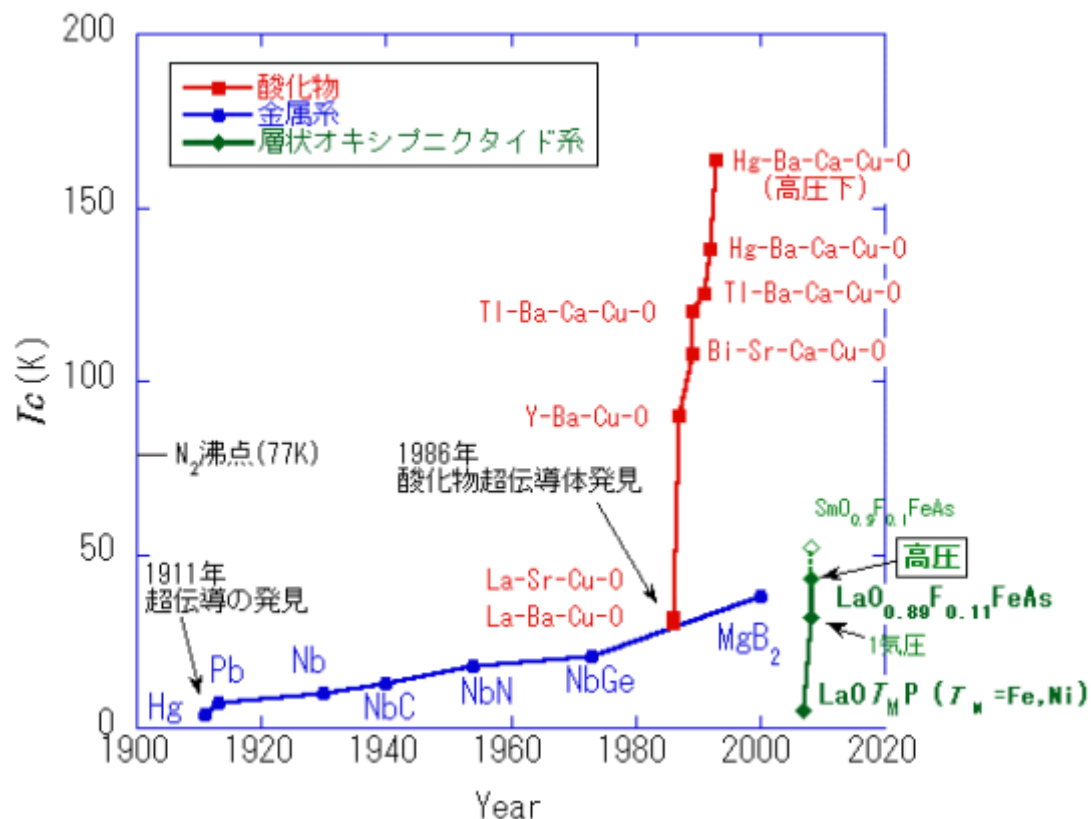


図 1.2 転移温度の遷移



## 1.2 BCS 理論

超伝導の機構を記述する理論として BCS 理論がある。BCS 理論とは Bardeen, Cooper, Schrieffer の 3 人による 1957 年の論文により提唱された理論であり、BCS 理論によれば超伝導転移温度  $T_c$  はデバイ温度  $\theta_D$ 、フェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  における電子状態密度  $D(\varepsilon_F)$ 、引力相互作用  $V$  を用いて以下の式で与えられる。

$$T_c = 1.14\theta_D \exp\left[\frac{-1}{VD(\varepsilon_F)}\right] \quad (1.1)$$

ただし、これは  $VD(\varepsilon_F) \ll 1$  の弱結合の場合に適用できる式である。

ここでデバイ温度  $\theta_D$  は、デバイ振動数  $\omega_D$  を用いて、

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{2\pi k_B} \quad (1.2)$$

となり、 $\omega_D = \left(\frac{k}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$  であるから、 $\theta_D \propto M^{-\frac{1}{2}}$  という関係がある。このことから構成元素の質量

$M$  が小さいほどデバイ振動数が高くなり  $T_c$  が高くなることが期待できる。

また、 $T_c$  を変化させるパラメータとして他に  $D(\varepsilon_F)$ 、 $V$  があるが、どちらも大きな値をとる方が  $T_c$  の値が高くなることから(1.1)式から見て取れる。すなわち、フェルミエネルギーにおける高い電子状態密度、強い電子—格子相互作用の 2 つもまた  $T_c$  を高くするための要件であると考えられる。

(1.1)式は弱結合の場合に適用できる式であったが、これを強結合に拡張した式が以下に示す McMillan 方程式である<sup>[3]</sup>。

$$T_c = \frac{\hbar\omega_D}{1.45K_B T} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (1.3)$$

この方程式を近似すると以下のように表せる。

$$T_c \approx \langle\omega\rangle \exp\left(-\frac{1+\lambda}{\lambda}\right) \quad (1.4)$$

ここで  $\lambda$  は電子格子相互作用定数で、具体的に見ると以下のようになる。

$$\lambda = \frac{D(\varepsilon_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle\omega^2\rangle} \quad (1.5)$$

分母は格子項と呼ばれ、格子の振動エネルギーを表している。また、分子は電子項と呼ばれ電子状態密度  $D(\varepsilon_F)$  とイオンが動いたときに電子のバンドがどれだけ変形するのかを表すパラメータ  $\langle I^2 \rangle$  の積になっている。

この McMillan 方程式を見ると、(1.1)式の時と同様に軽元素の利用で格子振動数  $\langle\omega\rangle$  を大きくすることと、電子格子相互作用定数  $\lambda$  を大きくすることで  $T_c$  は上昇するように思われる。

しかし、格子振動数を大きくすると、(1.5) 式における格子項で損をしてしまうため、高  $T_c$  を実現するには電子項を大きくする工夫が重要である。

電子項を大きくするには(1.1)式と同様にフェルミエネルギーでの状態密度を上げると同時に、 $\langle P^2 \rangle$  も上げなければならない。結合軸方向に伸びた軌道に伝導電子が入るとイオンが動いたときに電子のバンドが大きく変形することになるので  $\langle P^2 \rangle$  は大きな値をとることが予想されている。

以上のように、BCS 理論からはデバイ振動数、フェルミエネルギー付近での状態密度、電子格子相互作用の3つが大きいことが高い転移温度を持つ重要なファクターであることが導ける。

## 1.3 種々の超伝導体

### 1.3.1 局在型磁性超伝導

Matthias と Maple によって発見された希土類(*RE*)のロジウム硼化物  $RERh_4B_4$  <sup>[3]</sup>や Ishikawa と Fischer らによって発見された希土類モリブデン硫化物  $REMo_6S_8$  <sup>[5]</sup>では、同一の化合物で超伝導と磁気秩序が起こる。これらは対破壊効果のため、超伝導と磁性は共存しないという常識を覆す超伝導体である。この場合、磁性と超伝導は共存しているというより競合しているといったほうが正しい。図 1.4 の  $ErRh_4B_4$ に見られるように、いったん超伝導に転移した後に、更に低温で磁気秩序が発生すると、超伝導は壊れてしまう。これはスピンのオーダーすることで、内部磁場が上部臨界磁場  $H_{c2}$  を超えてしまったために磁気オーダーとともに超伝導が破壊されたと考えられる。

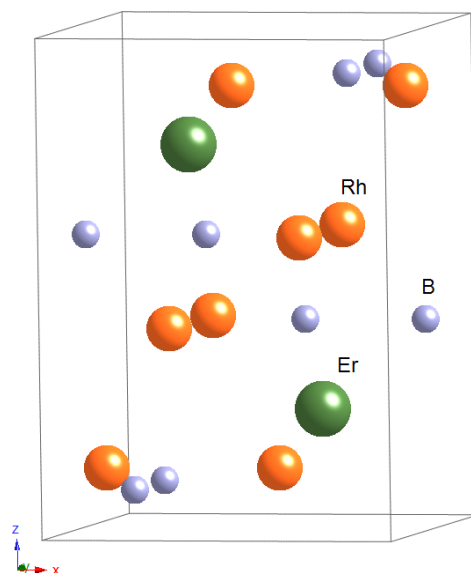


図 1.3  $ErRh_4B_4$  の結晶構造

上記の化合物では、局在性の強い希土類の  $4f$  電子による磁気モーメントが格子点上に存在し、磁気秩序が発生している。一方、超伝導の発現は  $d$  電子によって担われており、クーパ対形成に磁性はあまり寄与しておらず、BCS 超伝導と同様で電子-格子相互作用が働いている。



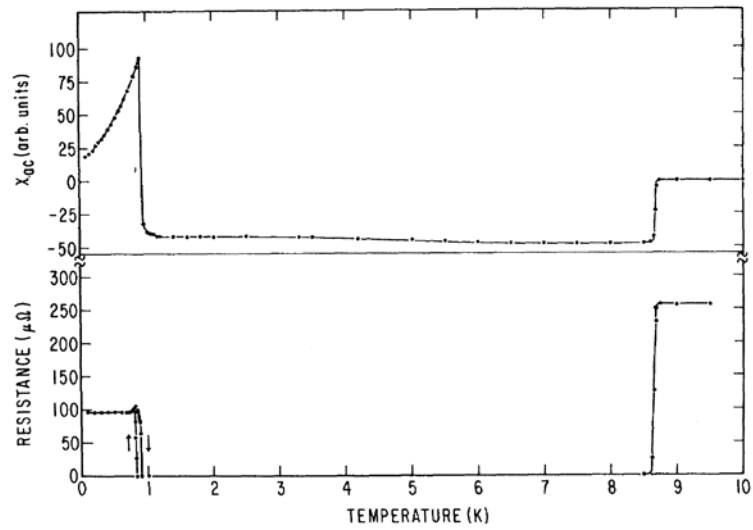


図 1.4  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の交流磁化率（上）および直流電気抵抗率(下)の温度依存性。上部臨界温度  $T_{c1} \sim 8.7 \text{ K}$  で超伝導状態になり、下部臨界温度  $T_{c2} \sim 0.9 \text{ K}$  で再び常伝導状態に戻る。

### 1.3.2 重い電子系超伝導

磁性と共存する超伝導の代表として挙げられるのが、重い電子系超伝導体と呼ばれる物質群である。最初の重い電子系超伝導である  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  が 1979 年に発見されて以来、多くの Ce、U 化合物において重い電子系超伝導が発見されており、その歴史は 20 年を超えている。<sup>[6]</sup> 重い電子系とは、電子の有効質量が通常の金属の数百倍から千倍に達するものを指す。つまり、見かけ上非常に重い粒子が伝導電子となっている系が重い電子系である。このような系において発現する超伝導は重い電子系超伝導と呼ばれる。その発現機構には磁氣的相互作用が重要な役割を担っている。

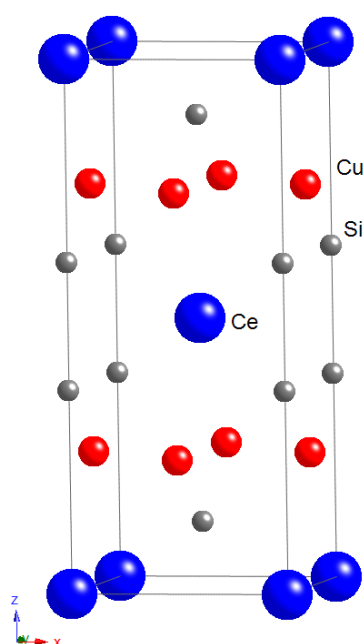


図 1.5  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の結晶構造

重い電子系の化合物の多くは、Ce のような  $f$  電子をもつイオンを含んでいる。 $f$  電子軌道は、図 1.6 に示したようにかなり電子核に近く他の軌道との混成が少ない。つまり局在性が強く、そのため同じ軌道に電子が 2 個入った場合のクーロン反発エネルギーが非常に大きい、つまり、電子相関が非常に強い。このため、通常は  $\text{Ce}^{3+}$  の場合、各格子点に一個の  $4f$  電子が局在している方が安定している。これらの  $4f$  電子間には伝導電子を介した磁氣的相互作用として知られる RKKY 相互作用が存在しており、多くの Ce 化合物では反強磁性を示す。

RKKY 相互作用以外に、 $f$  電子系化合物、特に Ce 化合物では近藤効果と呼ばれる  $4f$  電子と伝導電子の混成による効果が多く見られる。元来局在の性質を持った  $4f$  電子が伝導電子と混成することでバンド中に伝導電子として広がる。重い電子系化合物では局在的な性質を持つ RKKY 相互作用と、遍歴的な性質を持つ近藤効果が競合している。その結果電子相関が強く、多くの場合で反強磁性的な相互作用を有した、有効質量の非常に大きな系が出来上がる。電子相関が非常に強い、つまり電子間の斥力が大きいということは、クーパー対を形成する電

子間引力を生じにくいということである。事実、この種の超伝導では BCS 型の電子-格子相互作用を媒介としたクーパー対の形成は起こっていない。では超伝導のクーパー対にどのような引力が働いているのかというと、強い電子相間からくる磁氣的相互作用が有効な引力を生じさせている。このような磁氣的スピン揺らぎを媒介してクーパー対が形成されている。このような磁氣的揺らぎを介した超伝導体では、 $s$  波対称性のクーパー対が形成されにくく、NMR による核スピン格子緩和率やナイトシフトの測定、異方性のある  $d$  波対称性のクーパー対が形成されることが明らかになっている。

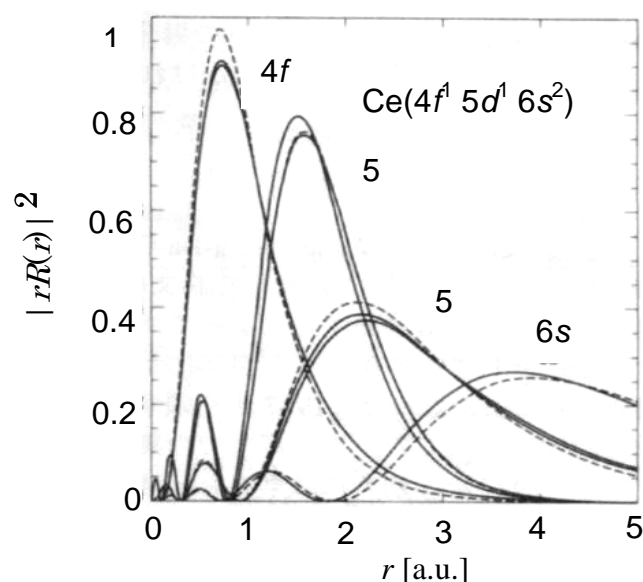


図 1.6  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの主な軌道の電子密度。点線は非相対論、実線は相対論の結果。

### 1.3.3 スピントリプレット超伝導

BCS 超伝導はクーパー対の波動関数の軌道部分は  $s$  波、スピン部分は  $S=0$  のスピンスingレット状態である。銅酸化物高温超電導体は  $d$  波スピンスingレットであり、スピントリプレット超伝導は存在するのか議論が続けられていた。近年、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においてスピントリプレット超伝導が実現していることが京都大学の前野らによりに確認された。この物質は層状ペロブスカイト構造を持ち、 $\text{RuO}_2$  面内で 2 次元的に超伝導が起こっている。

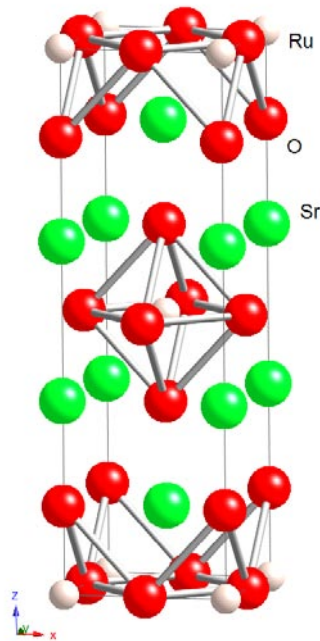


図 1.7  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の結晶構造

スピントリプレット超伝導の証拠として、クーパー対のスピンの磁化率を測るのが一つの有効な手段である。スピンスングレットの場合、クーパー対のスピン部分は  $S=0$  の状態だから、 $0\text{ K}$  で磁化率は磁場の方向に寄らず  $0$  となり、有限温度ではクーパー対が熱励起されスピン磁化率は有限の値を持つ。最終的に  $T=T_c$  で常伝導状態の磁化率に一致する。 $s$  波、 $d$  波で熱励起の性質は異なるが共通してこのことが成立する。

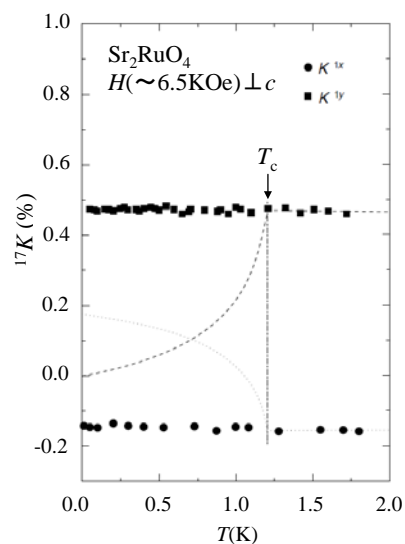


図 1.8  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  超伝導状態と常伝導状態のスピン磁化率の温度依存性

一方、スピントリプレット超伝導は超伝導状態の磁化率は異方的で、 $d$  ベクトルに垂直な磁場に対して常伝導状態の磁化率と温度によらず一致する。平行な磁場に対しては、 $T_c$  以下でクーパー対形成に伴いこの方向のスピンが消滅し、最終的に  $0$  になる。この際、超伝導ギャ

ップの振幅が等方的なので、熱励起を反映した超伝導状態の磁化率の温度依存性は  $s$  波超伝導と同じになると考えられる。実際図 1.8 のように、面内の  $a$  軸に平行な磁場に対してナイトシフトが  $T_c$  の前後で全く変化せず、破線で示したスピンシングレットの振る舞いから外れていることから、スピントリプレット超伝導が実現していることが証明された。第 1 章<sup>[7][8]</sup> 重い電子系超伝導の多くは、反強磁性的スピン揺らぎを媒介としてクーパ対を形成していた。

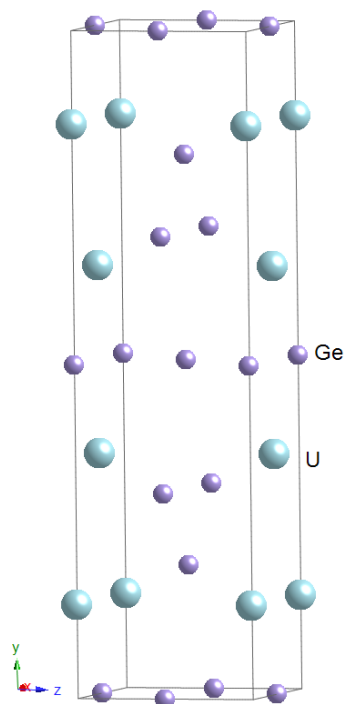


図 1.9 UGe<sub>2</sub> の結晶構造

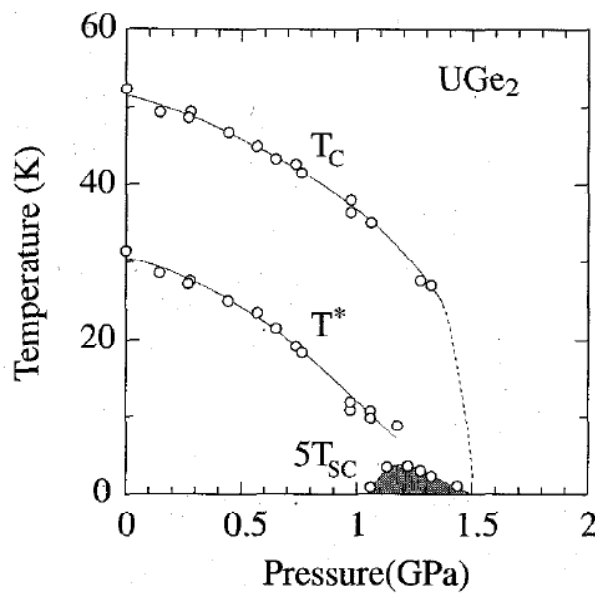


図 1.10  $\text{UGe}_2$  の圧力相図

2000 年の  $\text{UGe}_2$  の発見は強磁性的相互作用が対形成の要因になり得ることを示した。<sup>[9]</sup> このタイプの超伝導がこれまでのものと大きく異なる点は、そしてその強磁性を担っているのが超伝導に参与している伝導電子であることである。同じ電子が強磁性秩序と超伝導を担っていることから、強磁性とミクロに共存した超伝導であると考えられており、実際  $\text{UGe}_2$  において、NMR の研究から、バルク超伝導と強磁性の共存を示唆する報告がなされている。<sup>[10]</sup> BCS 超伝導、局在磁性超伝導、そして異方性を有する重い電子系超伝導の多くは、そのクーパー対がスピンスングレットになるペアを組んでいた。バンド強磁性は、アップスピンバンドとダウンスピンバンドの間に分裂が生じ、全体でアップ・スピンとダウン・スピンの数が異なることで自発的な磁化を生じる。このため、強磁性状態においてはフェルミ面上に  $|+k\uparrow\rangle$  の電子とスピン・シングレットと組む  $|+k\downarrow\rangle$  の電子は存在しないことになる。よって、遍歴強磁性状態で発現する超伝導においては  $|+k\uparrow\rangle$  と  $|+k\uparrow\rangle$  の電子がペアを組んだスピントリプレットのクーパー対が形成していると考えられる。そしてその媒介をしているのが強磁性的スピン揺らぎということである。スピントリプレットが実現している場合には、クーパー対の波動関数の軌道部分についても変更が加えられる。フェルミ粒子である電子は、粒子の交換に関して符号が変化しなくてはならない。このため、粒子の交換に対してはスピン部分の符号が変わらないトリプレットの場合、軌道部分は奇関数、すなわち  $p$  波（あるいは  $f$  波）の対称性をもつこと必要となる。

#### 1.3.4 ホウ炭化物系超伝導体

ホウ炭化物超伝導体はランタノイド(アクチノイド)、遷移金属、ホウ素、炭素からなる四元系金属間化合物である。結晶構造は層状構造とみなすことができる。<sup>[11]</sup> 岩塩型の YC 層と  $\text{NiB}_4$  四面体の二次元配列からなる  $\text{Ni}_2\text{B}_2$  面の交互の積層  $(\text{YC})(\text{Ni}_2\text{B}_2)(\text{YC})(\text{Ni}_2\text{B}_2)$  が実現している。

$\text{Ni}_2\text{B}_2$  二次元面内で、Ni は二次元正方格子を組んでおり、最近接 Ni 間の距離は  $1.45\text{\AA}$  と金属 Ni のそれに近い値を持っている。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  構造は、 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  構造と類似点がある。 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  構造の Th の層に C を詰め込み、Y、Ni、B をそれぞれ Th、Cr、Si サイトに置いたものが  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  構造になっている。

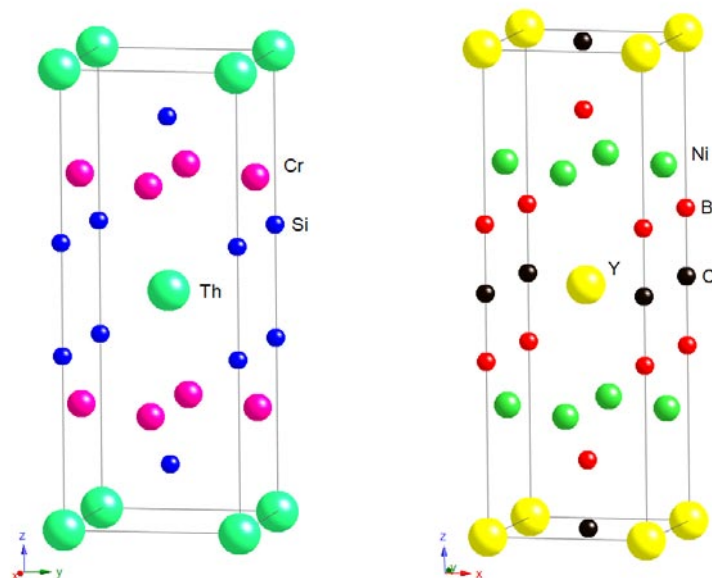


図 1.11  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  の結晶構造 図 1.12  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の結晶構造

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  構造は元素置換にきわめて柔軟であり、 $\text{RETM}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $\text{RE}$ =希土類元素、 $\text{TM}$ =遷移金属元素)で表される一連の物質群が存在する。その多くは超伝導を示し、比較的高い転移温度を示す。また、磁性超伝導体や反強磁性金属や強磁性金属、重い電子系など様々な物性を示す。この系での最高の  $T_c$  は Y-Pd-B-C 系の 23 K である。また、本研究のメインとなる Pt 系化合物の中で現在最高の  $T_c$  をもつのは  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  の約 10 K である。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  単結晶の面内の抵抗率は室温で約  $30\mu\Omega\text{cm}$ 、 $T_c$  直上で約  $0.6\mu\Omega\text{cm}$  である。低温領域の電気抵抗は温度の二乗に比例しており、電子相関が強く、電子散乱が重要であることを示している。電気抵抗の  $T^2$  項の係数  $A$  は、強相関電子系について成立する Kadowaki-Woods の関係式から予想されるものにほぼ合致している。つまり、ホウ炭化物系では通常のフェルミ液体状態が実現していることになる。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  多結晶試料に対するホール効果の測定結果によれば、ホール係数は  $-1 \times 10^{-4}$  程度の大きさで温度にほとんど依存しない。したがって、ホール係数を額面どおり受け取れば、ホウ炭化物系は高温超伝導体のような少数キャリアの系ではなく、 $10^{22}/\text{cm}^2$  程度の電子が伝導を支配していることになる。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 、 $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の比熱測定から見積もった電子状態密度に対応する電子比熱係数  $\gamma$  はいずれの測定結果においても約  $20\text{ mJ/molK}^2$  である。この比較的大きい値は  $s$  電子系としては大きすぎる値なので、フェルミ準位付近には  $d$  電子の寄与が大きいと考えて良いであろう。電子比熱係数  $\gamma$  と  $T_c$  の比はほぼ同程度の  $T_c$  を持つ従来型の A-15 超伝導体のそれに近い。BCS 理論から状態密度が高い方が高い転移温度を得るために有利である

ことが導かれるため、この系で比較的高い転移温度が得られる一因と考えられる。また Ni や Pd などの強磁性や強磁性付近の金属を含んでいる点、二次元四面体格子を持つ点など、後述する鉄ヒ素系超伝導体との類似点が見られる。

### 1.3.5 強磁性近傍の超伝導体

$\text{MgCNi}_3$  の結晶構造は逆ペロブスカイト構造である。面心立方格子を組む Ni の 1/4 を Mg で置き換え、 $\text{Ni}_6$  八面体の中心に C が配置された構造である。結晶構造は強磁性の単体 Ni に近く、伝導バンドはほとんどが Ni の  $d$  軌道成分である。

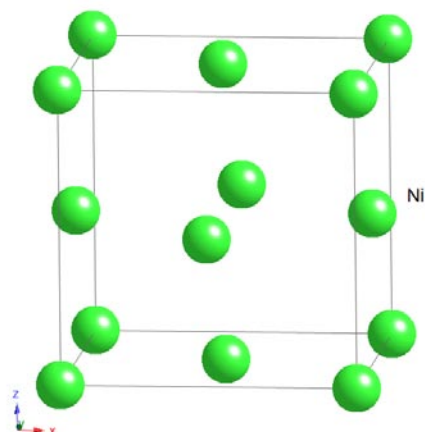


図 1.13 面心立方 Ni の結晶構造

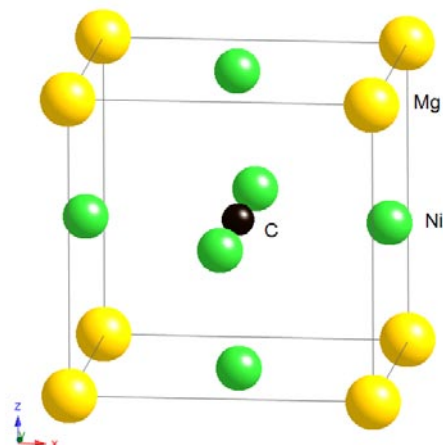


図 1.14  $\text{MgCNi}_3$  の結晶構造

フェルミ準位での状態密度は非常に高く、ストナー型の強磁性が出る直前である。同様の構造をもつ多くの Ni 系逆ペロブスカイトは強磁性を示す。例えば、 $(\text{Mg,Zn})\text{C}_y\text{Ni}_3$  のキュリー温度は 150 - 300 K、 $\text{AlC}_y\text{Ni}_3$  のキュリー温度は 41.5 K、 $\text{ZnC}_y\text{Ni}_3$  のキュリー温度は 30 - 180 K、 $\text{In}_{0.95}\text{CNi}_3$  のキュリー温度は 577 K である。<sup>[12]</sup> また、 $\text{GaC}_y\text{Ni}_3$  は強い強磁性揺らぎを示す大きなパウリ常磁性を示す。上記のことから、Ni 系逆ペロブスカイトは金属 Ni に近い強磁性的性質を示しやすい系と考えることが出来る。強磁性と共存する超伝導体は  $\text{UGe}_2$ 、 $\text{ZrZn}_2$  などが発見されているが  $\text{MgCNi}_3$  の超伝導転移温度はそのなかでも群を抜いて高い  $T_c \sim 8$  K である。強磁性と共存するという点で  $p$  波的なクーパー対の対称性が期待されていたが、トンネル分光、NMR の結果は  $s$  波を示している。

### 1.3.6 銅酸化物系超伝導体

1986 年に Bednortz、Muller によって  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  が 30 K という転移温度で超伝導を示すという驚くべき報告がなされ、これを契機に銅酸化物高温超伝導体と呼ばれる一連の物質群を探索する世界的ブームが巻き起こった。そして Bednortz、Muller の発見からわずか 3 ヶ月後には Y 系銅酸化物にて転移温度は BCS の壁や液体窒素温度(77 K)を超える 92 K に達した。その後も物質開発は進み、転移温度はの最高記録は 1993 年に水銀系で 135 K(高圧下で 164 K)に達したが、その後は上昇していない。



また、発見から 20 年以上が経過した今でも銅酸化物が高い超伝導転移温度をもつ機構を説明する決定的な理論は登場していない。

代表的な銅酸化物高温超伝導体である  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) と  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBCO) の結晶構造を図 1.15 に示す。共通して  $\text{CuO}_2$  面と呼ばれる二次元面と電荷的に不活性な層を持ち、電気伝導を担うキャリアは  $\text{CuO}_2$  面上を伝播していると考えられている。 $\text{CuO}_2$  面を挟んでいる電荷不活性層は  $\text{CuO}_2$  面間の相互作用を遮蔽しているためにブロック層と呼ばれるが、この層は  $\text{CuO}_2$  面にキャリアを供給しているとも見ることが出来、電荷供給層とも呼ばれる。超伝導を担うキャリアはホールと電子の二種類があり、キャリアの違いからそれぞれホールドープ型高温超伝導体、電子ドープ型高温超伝導体と呼ばれる。

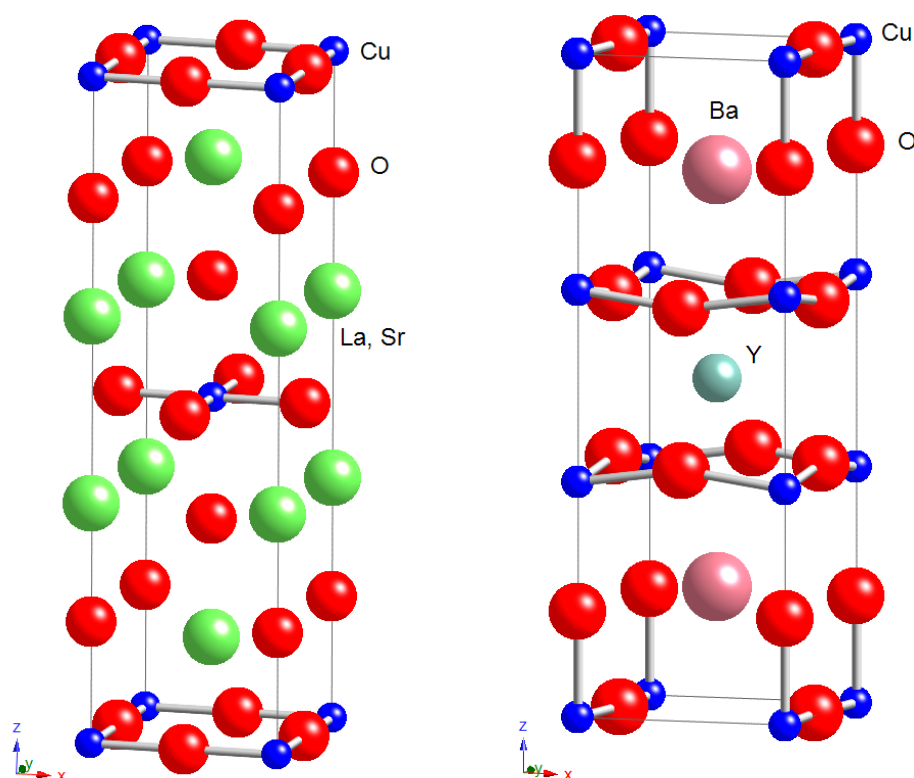


図 1.15 代表的な銅酸化物高温超伝導体(左) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (右) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の結晶構造

銅酸化物超伝導体の母物質では二次元  $\text{CuO}_2$  面の  $\text{Cu}$  イオンは+2 価、 $\text{O}$  イオンは-2 価の電荷を持つ。このとき  $\text{Cu}^{2+}$  は  $3d^9$ 、 $\text{O}^{2-}$  は  $2p^6$  の電子配置を取る。バンド計算によると八面体配位の結晶場中では  $3d$  軌道の縮退は解け、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンは最もエネルギーの高い  $d_{x^2-y^2}$  軌道のみが半分占有された状態になる。この状態でフェルミ面がバンド内を横切っているため金属的な挙動を示すはずであるが、実際は絶縁体であり、バンド計算と実験は矛盾する。

このバンド計算との不一致は、 $3d$  遷移金属では電子相関が強く働くことによると考えられている。角運動量が大きな  $3d$  軌道では電子同士の相互作用(主にクーロン反発)が大きいので、電子は独立して運動することが出来ない。電子相関が大きい場合、電子は大きな斥力相互作用のために、各軌道に局在している方が安定となる。これによりバンドは Upper Hubbard Band

と **Lower Hubbard Band** と呼ばれる二つのバンドに分裂する。このような絶縁体をモット絶縁体と呼ぶ。

超伝導を担うキャリアはブロック層での元素置換により導入されるか、酸素不定比性によって導入される。図 1.16 にホールドーピング型高温超伝導体の模式的な電子相図を示す。ホールドーピング型高温超伝導体では、ホールドーピングされていない領域では反強磁性絶縁体であり、キャリア注入によって超伝導が発現する。キャリア量を増やしていくと  $T_c$  は増大し、ある領域で  $T_c$  は最大値をとった後、やがて減少していく。ドーピング量の増加と共に  $T_c$  が増加していく領域をアンダードーピング領域、ドーピング量の増加と共に  $T_c$  が減少していく領域をオーバードーピング領域と呼ぶ。また、超伝導領域の高温側では擬ギャップと呼ばれる領域が存在している。

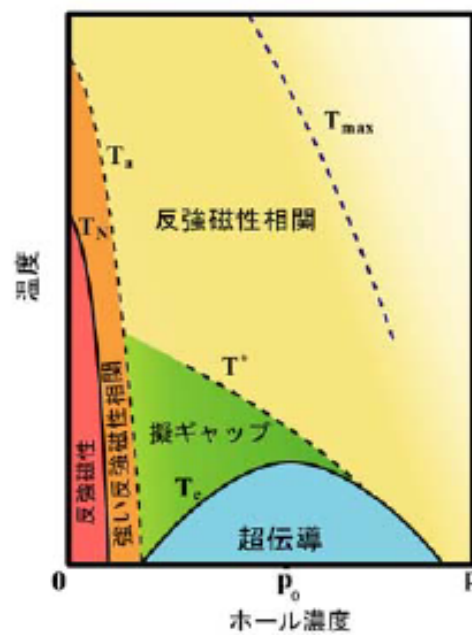


図 1.16 高温超伝導体の電子相図

### 1.3.7 鉄ヒ素系超伝導体<sup>[13]</sup>

2008年に東京工業大学の神原らによって発表された  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の超伝導は高い  $T_c$  や超伝導と相反すると考えられていた Fe を含んでいるという意外性から注目され、世界中で研究が始まった。<sup>[14]</sup> また、高橋らはこの化合物の  $T_c$  が 4 GPa の高圧下で 43 K にまで上昇すると報告した。<sup>[15]</sup> その後数ヶ月の間に La を他の希土類元素で置換した  $R\text{FeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$  ( $R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{etc.}$ ) にて銅酸化物系高温超伝導体以外では最高の  $T_c$  となる 55 K を記録した。その後も多くの研究者たちが日々進歩する研究に追いつくためにインターネット上の”cond-mat”と呼ばれるプレプリントサーバーに日々投稿される論文を毎日チェックし続けていた。この状況は銅酸化物高温超伝導体が発見された当時の状況ととてもよく似ている。

熱心な研究によって  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  以外の構造をもつ  $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{LiFeAs}$ 、 $\text{FeSe}_{1-\delta}$  などの鉄ニクタイト、鉄カルコゲナイドでも超伝導体が発見された。鉄ニクタイト超伝導体は共通して結晶中に図 1.17 に示すような二次元の  $\text{FePn}$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) で構成される層を含んでおり室温では正方晶である。

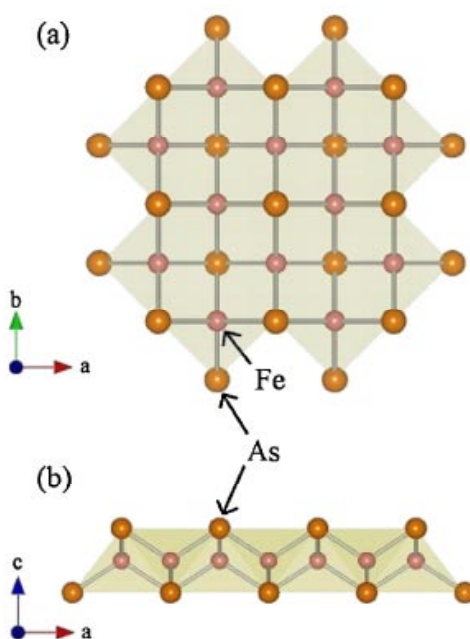


図 1.17 (a)  $c$  軸方向からみた FeAs 層 (b)  $b$  軸方向からみた FeAs 層

鉄ヒ素系超伝導体の結晶構造は 4 つに大別することが出来る。

一つ目は図 1.18(a)の  $\text{ZrCuSiAs}$  構造をとる  $R\text{FeAsO}$  である。これは”1111”と呼ばれている。最初に超伝導の報告があったのはこの系である。 $RO$  層と  $\text{FeAs}$  層が  $c$  軸に沿って交互に積層された構造になっている。ドーピングされていない  $R\text{FeAsO}$  は超伝導を示さず、150 K 付近で反強磁性転移をする。 $R\text{FeAsO}$  の母物質の O サイトに 3 % 程度の F をドーピングすることによって超伝導が発現する。また、O サイトの欠損による電子ドーピングによっても同様に超伝導が発現する。図 1.19 に  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の抵抗のアノマリーが生じる温度と超伝導転移温度をプロットした相

図を示す。F ドープによって超伝導が発現したあとは 14 % 程度までは F 濃度によりならず超伝導を示す。この傾向は他の希土類元素を含む 1111 系でも同様で、その中で最高の  $T_c$  をもつものは  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の  $T_c = 55 \text{ K}$  である。

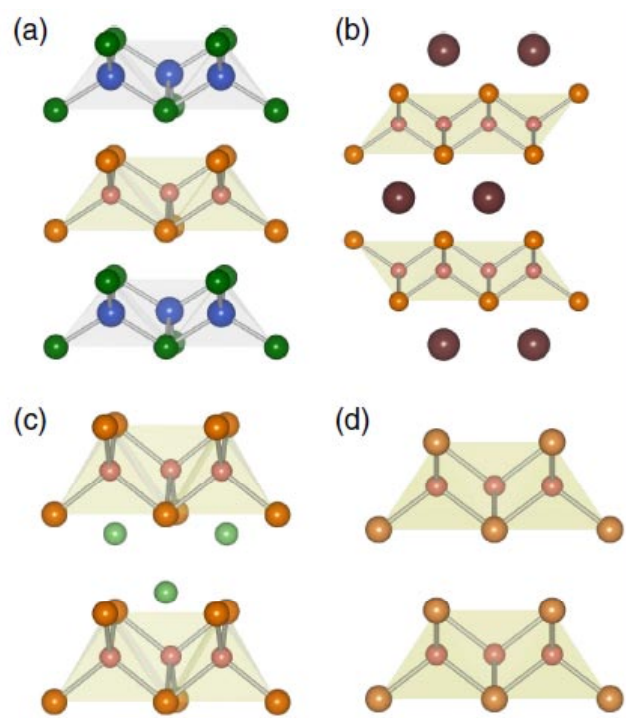


図 1.18 (a)LaFeAsO (b)BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (c)LiFeAs (d)FeSe の結晶構造

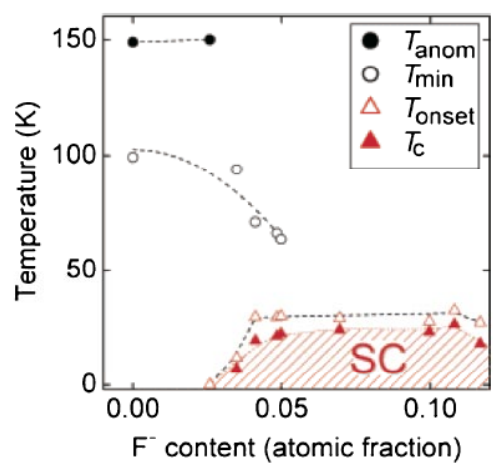


図 1.19  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の電子相図

二つ目は図 1.18(b)に示す  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  構造をもつ”122”と呼ばれる化合物群である。重い電子系超伝導体  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  などが 122 同様  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  構造をもつことで知られている。122 の構造は  $\text{RFeAsO}$  の  $(\text{R}_2\text{O}_2)^{2+}$  層を一つの  $(\text{A}^{2+})$  イオンで置き換えた構造になっており、電子数は不変である。 $\text{AFe}_2\text{As}_2$  は 2 価のアルカリ土類サイトを 1 価のアルカリ金属で置き換えた  $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$   $\text{B} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Na}$ ) によるホールドーピングによって超伝導を発現する。また、Fe サイトを Co で部分的に置換した電子ドーピング  $\text{A}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  も超伝導を示す。ノンドーピングの 122

母物質は 1111 同様反強磁性を示す。図 1.20 に示す電子相図からホールドーピング型、電子ドーピング型共に反強磁性的秩序相と超伝導相の共存が見られる。

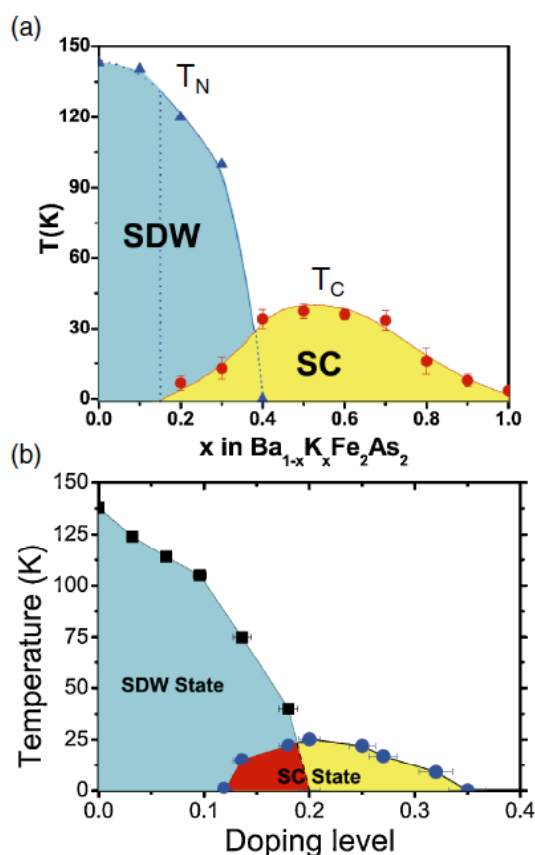


図 1.20 (a) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  (b) $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  の電子相図

三つ目は図 1.18(c)の  $\text{LiFeAs}$  で 111 と呼ばれる。結晶構造は  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  構造と呼ばれる正方晶でこれも  $\text{FeAs}$  層をもつ。 $\text{Li}$  欠損のある  $\text{Li}_{1-\delta}\text{FeAs}$  にて超伝導が観測され、最高の  $T_c$  は  $\text{Li}_{0.6}\text{FeAs}$  の  $T_c = 18 \text{ K}$  である。 $\text{LiFeAs}$  の超伝導は  $\text{Li}$  を含んでいるため  $\text{Li}$  量の調整が難しく合成方法のさらなる検討が必要である。

四つ目は図 1.18(d)の  $\alpha\text{-PbO}$  構造を持つ  $\alpha\text{-FeSe}$  である。これは 11 と呼ばれ、 $8 \text{ K}$  で超伝導になることが報告されている。上の 3 つの系から  $\text{FeAs}$  層のみを取り出してチャージバランスをとるために  $\text{As}$  を  $\text{Se}$  に置き換えたと見ることも出来、鉄ヒ素系と呼ばれる超伝導体の中で最もシンプルな結晶構造を持つ。 $\text{Se}$  欠損によって超伝導を発現し、 $1.5 \text{ GPa}$  の高圧下で  $T_c$  は  $27 \text{ K}$  まで上昇することが報告されている。また、 $\text{Se}$  サイトに  $\text{Te}$  をドーピングした  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  は  $T_c = 15.2 \text{ K}$  にて超伝導に転移する。

このように鉄ヒ素系超伝導体は多彩な結晶構造をもち、いずれも二次元の  $\text{Fe}$  の正方格子を持っており、比較的高い  $T_c$  を示す。

次に 1111 系の常伝導状態の電子構造について述べる。

図 1.21 に Lebegue が第一原理計算した LaFePO のフェルミ面を示す。<sup>[16]</sup>LaFePO のフェルミ面は 5 重縮退した Fe 3d 軌道由来の 5 つのシートで構成されている。5 つのうち 4 つは  $k_z$  に平行なシリンダー状になっている。そのうちホールの 2 つのシリンダーは  $\Gamma$ -Z 周りに位置し、電子の 2 つのシリンダーは M-A 周りに位置している。残り 1 つは Z 点周りに歪んだ球形で存在している。

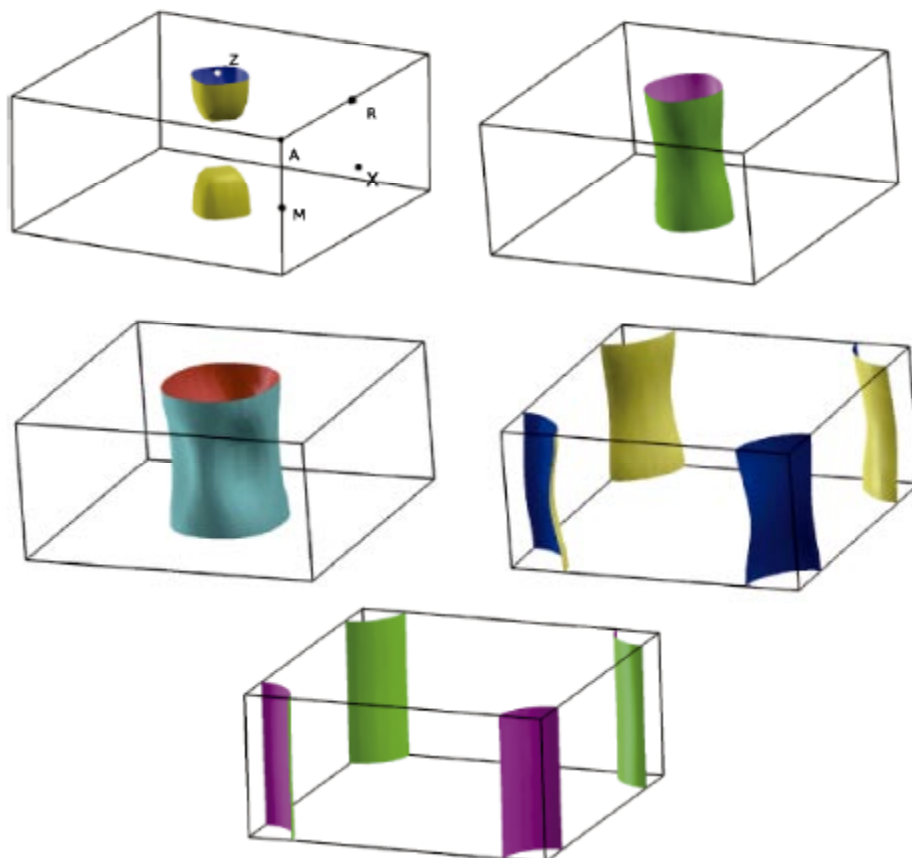


図 1.21 LaFePO のフェルミ面。 $\Gamma$ 点はブリルアンゾーンの中心。

図 1.22 に Singh らが計算した LaFeAsO のフェルミ面を示す。<sup>[17]</sup>LaFeAsO のフェルミ面は LaFePO のものと非常によく似ていて 2 つの速い電子のシリンダーが M-A 周りに存在し、2 つの遅いホールのシリンダーが  $\Gamma$ -Z 周りに存在している。また、重い三次元ホールポケットが Z 点周りにホールシリンダーを横切るように位置している。これは Fe の  $d_z$  由来で As  $p$  と La の軌道とよく混成して三次元ポケットを形成している。フェルミエネルギー付近のバンド構造やフェルミ面の形状はよく似ているが、母物質の基底状態が LaFePO は超伝導、LaFeAsO は反強磁性ストライプであるという点は非常に興味深い。これは双方の化合物が磁性と超伝導の境界にいることを示唆している。また、Nakamura らは第一原理計算から  $\Gamma$  点周りのバンド幅が LaFeAsO は LaFePO より 20% 程狭いこと、LaFeAsO の場合は二次元の分散を持つ  $d_{x^2-y^2}$ 、LaFePO の場合は三次元の  $d_z^2$  であることを指摘している。<sup>[18]</sup>

これらの系のフェルミ面が持つ重要な特徴として、折りたたまれたブリルアンゾーンで見



ると、 $\Gamma$ 点と  $M$  点周りのシリンダー間に $(\pi,\pi,0)$ 方向の強いネスティングが存在しているということがある。これは一般的にはスピン揺らぎを起こし、スピン揺らぎが十分に強いとストライプ型の **SDW** 秩序が起きる。他の遷移金属ニクタイト  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Cr, Mn, Co, Ni}$ )のバンド計算の結果、フェルミ面のネスティングは  $\text{LaFeAsO}$  の場合にのみ起きるということが分かり、他の化合物との一つの違いが明らかとなった。<sup>[19]</sup> $\text{LaFeAsO}$  に対するドーピングによってネスティングが弱まることで超伝導の発現に関わっていると考えることが出来、これは電子相図が電子ドーピング側とホールドーピング側でほぼ対称的になっているという実験事実とも合致する。

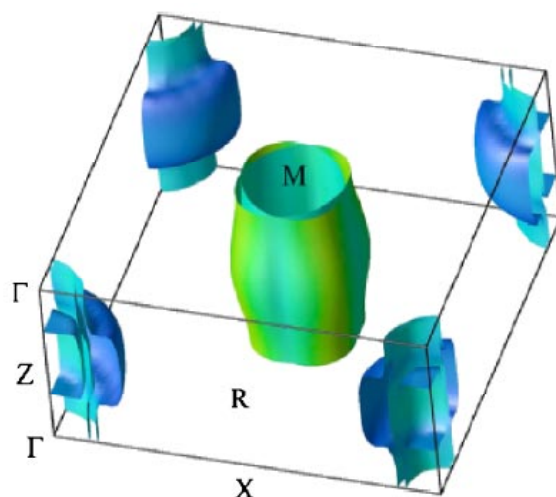


図 1.22  $\text{LaFeAsO}$  のフェルミ面

Lee らによって  $\text{RFeAsO}_{1-\delta}$  の結晶構造と  $T_c$  の関係が調べられ、図 1.23 に示した  $\text{FeAs}$  層の  $\text{As-Fe-As}$  の角度と  $T_c$  のプロットが作られた。<sup>[20]</sup> $\text{FeAs}$  四面体の  $\text{As-Fe-As}$  の角度がちょうど正四面体の  $109.47$  度付近で  $T_c$  が最高値を示していることが分かる。これは  $\text{FeAs}$  四面体の完全性が高い転移温度と密接な関わりがあり、 $\text{Fe-As}$  周辺の局所的な対称性が  $T_c$  をコントロールする重要なパラメーターになっていることを示唆している。

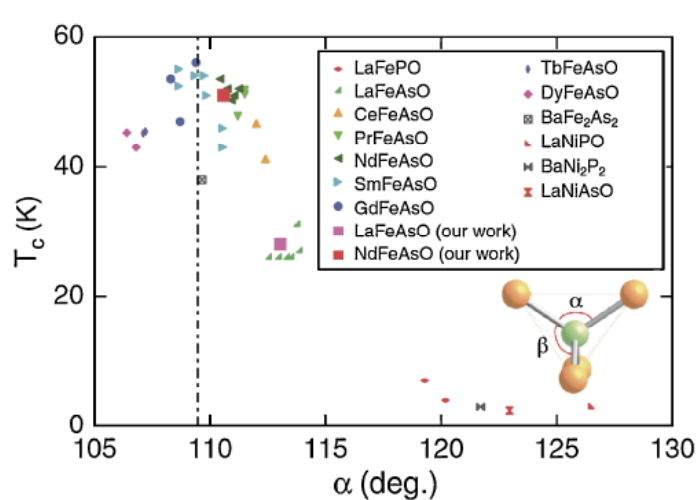


図 1.23 種々のニクタイトの  $\text{As-Fe-As}$  角と  $T_c$  の関係

## 第2章 研究目的

超伝導の発見からちょうど 100 年が経とうとしている。新超伝導体の探索や超伝導の理論など研究の方法は様々ではあるが、超伝導の研究者たちの夢は室温超伝導である。室温超伝導体が発見されれば今の世界は一変すると言われている。室温超伝導体の存在を预言する理論的研究はあるが室温超伝導への具体的道筋をしめすものではない。

世界中で超伝導ブームを巻き起こした銅酸化物系超伝導体の転移温度は常圧で最高 134 K を記録したがそれ以来更新されていない。高温超伝導を目指す足がかりとして最も最近注目されているのが鉄ヒ素系超伝導体である。銅酸化物系超伝導体の当時と同様に鉄ヒ素系超伝導体では希土類元素置換により  $T_c$  は短期間で上昇した。鉄ヒ素系超伝導体は銅酸化物とは違いマルチバンド構造を有しておりそれが高い転移温度と結びついていると考えられている。現時点で発見されている鉄ヒ素系超伝導体で高い転移温度を示すものは FeAs 層を含んでいるものばかりである。FeAs 層の存在が高温超伝導の発現の本質かを調べるために類縁物質の探索が行われ、Fe 以外の遷移金属を含む類縁物質で超伝導を示すものも最近発見されているが転移温度が低く、バンド構造も鉄ヒ素とは異なっているためマルチバンドが本質なのかは未だ明らかにはされていない。

また強いスピン軌道相互作用が実現する 5d 遷移金属の Pt を含む超伝導体には CePt<sub>3</sub>Si や UPt<sub>3</sub> など興味深い性質を示すものが多い。

そこで本研究ではマルチバンド構造とスピン軌道相互作用の 2 つをキーワードに新規白金ニクタイド物質の超伝導体探索を行った。



## 第3章 実験方法

### 3.1 合成方法

本研究で対象とする物質群、遷移金属ニクタイトは酸化物ではないため空气中で焼成して合成することは出来ないため原料を石英管中に Ar ガスとともに封管し焼成するという方法で合成した。以下にその詳細を述べる。

原料として以下の試薬を使用した。

- Pt Powder 99.9 % 高純度化学
- P Powder 600  $\mu\text{m}$  99.999 % 高純度化学
- Ca Grain 2-7 mm 99 % 高純度化学
- Sr Shot 3-5 mm 99.9 % 超電導用 フルウチ化学
- La Turning 3-5 mm 99.9 % レアメタリック

Sr、La は空気中の水分に非常に敏感で酸化されやすいため、オイル漬けで市販されているので、ヘキサンでよくオイルを洗浄してから使用した。Ca も同様に酸化されやすいが Sr、La ほどではないため通常のプラスチックケース入りで供給される。そのため表面の酸化物を削り落としてから使用する必要がある。

本研究では  $\text{CaPt}_3\text{P}$ 、 $\text{SrPt}_3\text{P}$ 、 $\text{LaPt}_3\text{P}$  の 3 つの化合物を合成したが、Ca と Sr は 2 価イオンになりやすく、La は 3 価イオンになりやすいため合成は別ルートで行った。

まず、 $\text{CaPt}_3\text{P}$ 、 $\text{SrPt}_3\text{P}$  の合成について述べる。Ca、Sr の酸化を防ぐためペレット化、封管以外の作業は全て Ar で満たされたグローブボックス中で行った。Ca、Sr は塊状で供給されるためそのまま反応させることは難しいので金ヤスリで削り粉末状にした。Ca、Sr を秤量した後、 $\text{Ca}(\text{Sr}):\text{Pt}:\text{P}$  がモル比で 1:3:1 になるように Pt と P を秤量した。秤量した粒子の粗い P を乳鉢でよくすり潰した後、Pt とよく混合した。最後に Ca、Sr を混合するが粒が大きいため混ぜても大して混ざらない上、非常に軟らかく力を加えると乳鉢にへばりついてしまう為、軽く混ぜる程度で混合は終了させた。グローブボックスから出した後の原料の劣化を最小限にとどめるためにグローブボックス中でペレット成型器に原料粉末を入れ、チャック付きポリ袋ユニパックに入れグローブボックスから取り出す。ペレット化の際にかかる圧力はペレット成型器が耐えうる圧力の最大値で行った。成型器から取り出したペレットは迅速に石英管に入れ、高温時に大気圧との圧力差が大きくならないように Ar ガスを 0.2 気圧ほど入れた後封管した。

$\text{LaPt}_3\text{P}$  の合成は二段階で行った。理由は二点あり La は Turning 状で供給されているため混

合が困難なこと、Laは3価イオンになりやすいためLaPという化合物が存在することである。LaPはTurning状の金属Laと粉末のPを1:1のモル比で秤量し真空封管し、図3.1に示すような電気炉中でシーケンスで焼成し合成した。800℃で焼成する前に400℃で12時間保持している理由は急激な温度上昇により沸点の低いPの蒸気圧が上がりすぎて石英管が爆発するのを防ぐためである。合成したLaPをグローブボックス中でモル比がLaP:Pt=1:3になるよう秤量した後はCa、Srの時と同様にPt粉末とよく混合した後ペレット化して、Arガス0.2気圧と共に石英管に封管した。

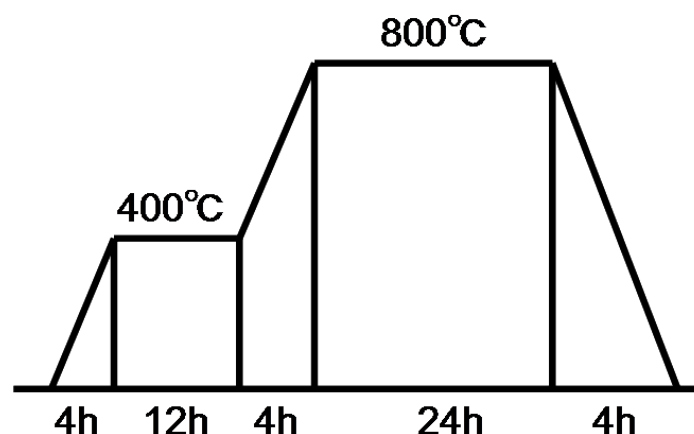


図 3.1 LaP 合成時の電気炉の温度条件

上記の手順で封管したそれぞれのCa + 3Pt + P、Sr + 3Pt + P、LaP + 3Pt入りの石英管を電気炉で図3.2に示すシーケンスで焼成し冷水中でクエンチした。CaPt<sub>3</sub>PとSrPt<sub>3</sub>Pは原料の粒径が大きい上にアルカリ金属が軟らかいためあまり混合できない。そこで試料を均一にするために一度焼成したペレットをグローブボックス中で粉碎してよく混合した後再度封管し、900℃で長時間アニールすることで試料の純度を向上させた。

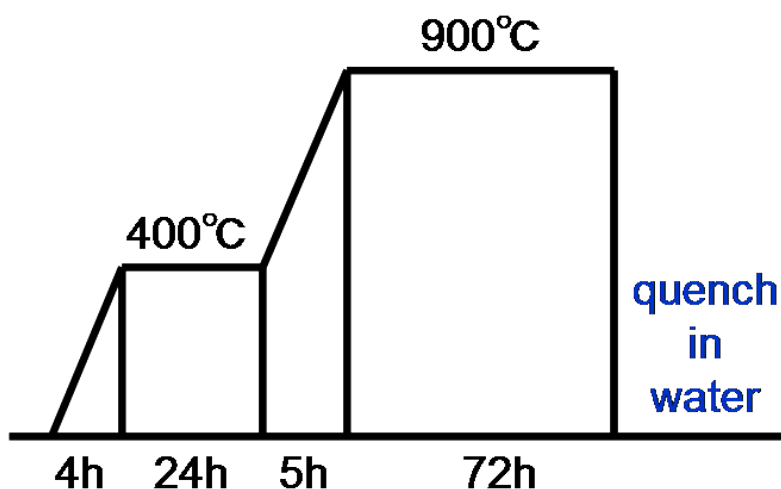


図 3.2 CaPt<sub>3</sub>P、SrPt<sub>3</sub>P、LaPt<sub>3</sub>P 合成時の電気炉の温度条件

## 3.2 構造解析

### 3.2.1 X 線回折法

本研究では合成したサンプルの構造解析に粉末 X 線回折法を用いた。粉末 X 線回折は Rigaku 社製の X-ray diffractometer RINT を用いて行った。粉末 X 線回折法は様々な方向を向いている微小結晶に対して X 線を入射し、結晶中の様々な面からの回折 X 線を検出し、その角度・強度情報から結晶構造、結晶の大きさ、格子定数などを知ることが出来る。また既知の物質に関してはデータベースとの照合により物質の同定も可能である。

本研究では実験室系で一般的に用いられている水冷式 Cu ターゲットの X 線管球を用いた。光学系は実験室 XRD で一般的に使用されている集中法ではなく平行ビーム法を使用した。集中法の場合は試料の高さにゴニオメーターの中心からの偏心誤差があると回折角の誤差要因となる。また本来試料板は焦点円に沿って湾曲している必要があるが実際は平板であるのでこれも誤差要因となるのに対して、平行ビーム法は試料の形状に由来する誤差要因がほとんど無く、回折強度の絶対値に対する精度が向上している。また試料面に多少の凹凸があっても測定が可能なことから粉末だけではなくバルクの平面の測定も可能である。

図 3.3 に本研究で用いた平行ビーム光学系の模式図を示す。実験室系でもちいる従来型の X 線管球から生じる発散ビームは平行法で使用するには分解能や強度の面で不十分であるため、本光学系には管球からの発散ビームを圧縮・平行・単色化するために形状・格子定数を人工的に制御して作られた放物面人工格子が装備されている。ソーラスリットは X 線ビームの垂直発散によるアンブレラ効果でのピークの広がりを抑える。平行スリットは回折ビームのうちスリットと平行な光線のみを通過させ角度分解能を上げるために用いている。

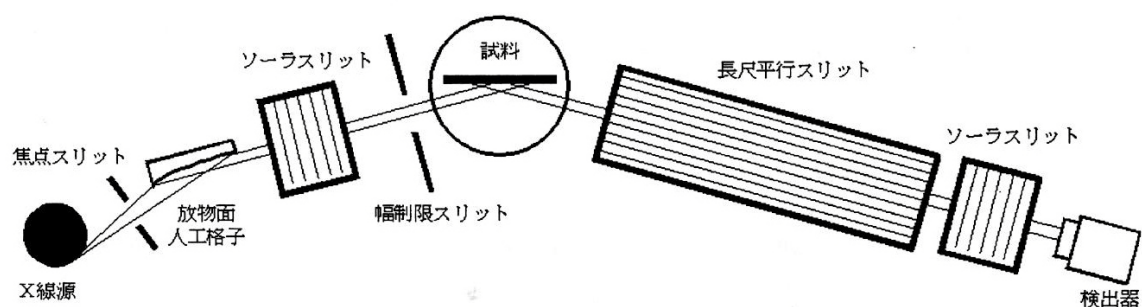


図 3.3 平行ビーム光学系の模式図

### 3.2.2 Charge Flip 法<sup>[21]</sup>

単結晶 X 線回折に使用できる大きな単結晶が得られず、多結晶粉末 X 線回折をもちいるしかない場合が多々ある。粉末回折データは材料科学者が長らく未知相の同定に用いてきたが、第一原理による未知構造の決定を回転方向で平均化され空間的情報を失っている粉末回折データから行うことは難しいと一般的には認識されている。

粉末回折データに存在する回折ピークの重複には二種類の原因がある。一つは対称性の高い結晶からの縮退によるピークの重なりでこれは本質的なものである。もう一つは角度分解能の不足によりピークが分離できず一つのピークとして認識されてしまうことによるものである。このピークの重複問題によって粉末データからの第一原理構造解析は難しいとされてきた。一旦初期構造が決定(本質的には位相問題の解決)されると結晶構造は Rietveld 解析によって精密化することが出来る。しかし位相問題の解決のためには重複したピークをこのピークに分離して直接法などにより位相を決定しなければならない。ピーク分離の方法には Pawley 法と Le Bail 法などが存在する。また、選択配向や熱膨張の異方性を利用しピークを分離する方法も存在する。本研究で用いた Charge Flip 法は重複した回転方向に平均化されたデータを使用できる Le Bail 法を拡張した位相回復法である。Charge Flip に用いるのは粉末データから求めた格子定数と指数付けされた各ピークの強度のみである。原子の種類、化学組成、電荷の総数、空間群などの情報は必要ではない。ここで詳細には触れないが、図 3.4 に示すような反復を Figure Of Merit が収束するまで繰り返す。ここでメインとなるのが図 3.5 の Flipping で、電荷密度は負にはならないことを利用して閾値以下の電荷密度を正負反転させている。これを摂動として次のサイクルへと進んでいく。Charge Flip の結果、三次元の電荷密度マップがされるので構成原子の情報などから電荷密度が高い部分に重元素を割り当てるとして構造モデルを構築できる。本研究では Charge Flip に SUPERFLIP というソフトを用いた。<sup>[22]</sup>

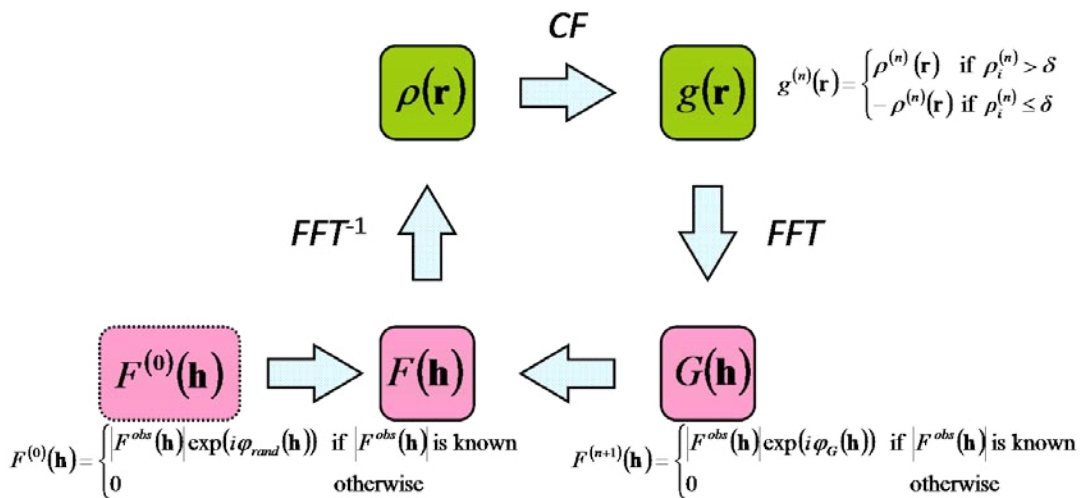


図 3.4 Charge Flip 法の反復プロセス

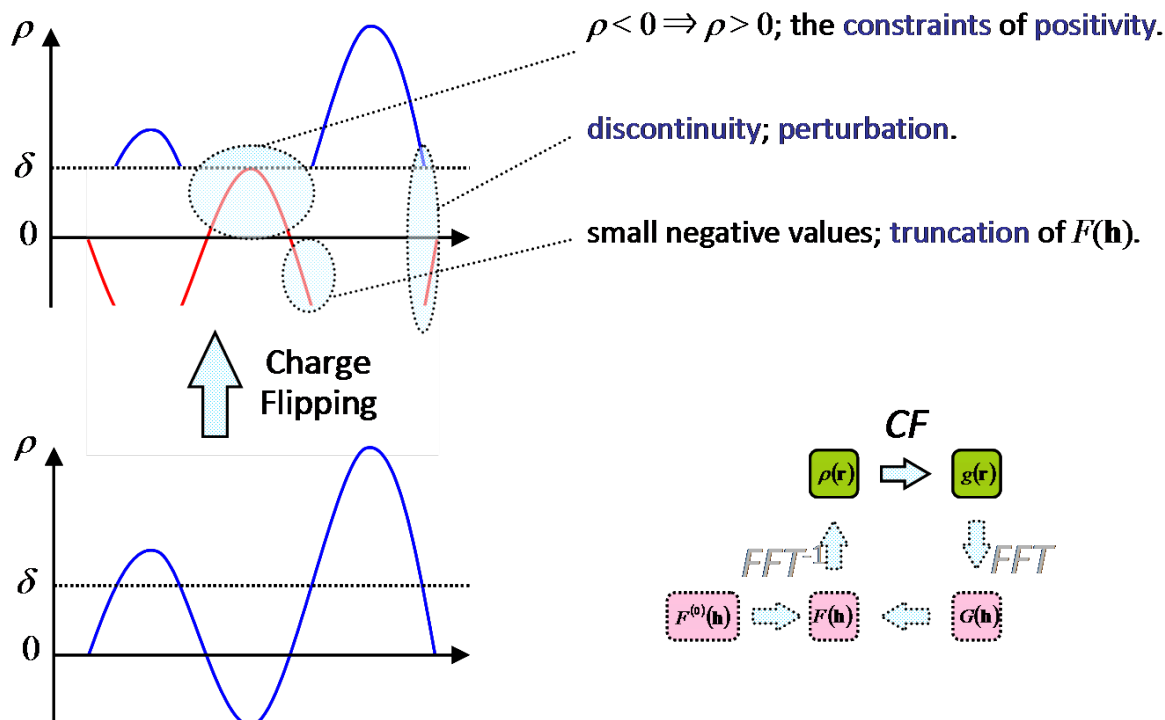


図 3.5 Flipping の概念図

### 3.2.3 Rietveld 法<sup>[22]</sup>

Rietveld 法とは粉末回折実験で得られた強度データから結晶構造のパラメーターを精密化する方法である。測定した強度データと結晶のモデル構造を用いる。精密化できるパラメーターはピーク位置から格子定数、回折プロファイルの積分強度から分率座標、占有率、原子変位パラメーターなどの結晶構造パラメーターを、プロファイルの広がりから格子歪みと結晶子のサイズを、混合物の各相の尺度因子から質量分率など様々なデータを得ることが出来る。なお結晶構造モデルを必要とするため Rietveld 法単体では未知の構造を解くことは出来ない。実際には回折強度データと初期値として空間群、格子定数、原子座標などを入力し、各パラメーターを少しずつ変化させながら実測データとシミュレーションパターンを最小二乗法にてフィットさせ、徐々に同時に動かすパラメーターを増やし、最終的には動かし得る全てのパラメーターを同時に動かして最終的にパラメーターを決定する。本研究では Rietveld 法に泉富士夫氏が開発した RIETAN-2000 を用いた。<sup>[24]</sup>

## 3.3 物性測定

### 3.3.1 抵抗率の測定

試料の抵抗率は Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System)を用いて測定した。

電気抵抗率  $\rho$  は試料中に均一な電流  $I$  を流し、電圧降下  $V$  を測定することで求められる。断面積を  $S$ 、電圧端子間距離を  $L$  とし、試料の電気抵抗を  $R$  とすると

$$\rho = R \frac{S}{L} = \frac{V}{I} \frac{S}{L}$$

である.

今回の測定は図 3.6 に示すような 4 端子法で行った. 4 端子法は電圧端子の接触抵抗の影響を取り除くことができる測定法で, 正しい抵抗測定を行うことができる.

試料の抵抗  $R_s$ , 電圧端子の接触抵抗を  $R_v$ , 電流源から流す電流を  $I_1$ , 電圧計に流れる電流を  $I_2$  とすると, 電圧計で読み取る電位差は,

$$V = I_2 R_v + (I_1 + I_2) R_s$$

である. このため測定される抵抗  $R$  は

$$R = \frac{V}{I_1} = \frac{I_2}{I_1} R_v + \left(1 + \frac{I_2}{I_1}\right) R_s$$

となる. よって  $I_1 \gg I_2$  のとき  $R \sim R_s$  となり, 正しい抵抗が測定できる.

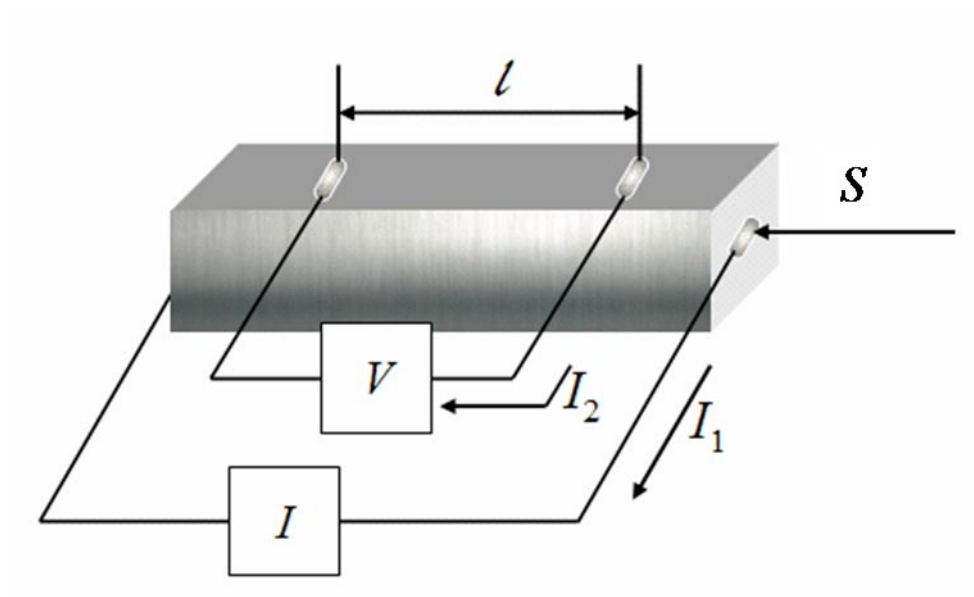


図 3.6 4 端子法の原理図

### 3.3.2 磁化測定

試料の磁化率は Quantum Design 社製 MPMS(Magnetic Property Measurement System)を用いて測定した. MPMS は, Superconducting QUantum Interference Device (SQUID) を利用した高感度の磁化測定装置である. 試料を動かしたときに, Josephson 接合を持った超伝導ループ素子を貫く磁束の微弱な変化を, 接合を通るトンネル電流の変化として測定し, 試料の磁化の値を求める. 磁化の測定感度は  $10^{-8}$  emu, 磁場は 7 T までかけることができ, 温度は 1.8 K までの測定が可能である. 測定対象は典型的な磁性体や超伝導体に限らず, 高感度を生かして微弱な磁化率の物質の磁氣的側面からの物性研究にも利用される. プログラムを組む事により, 磁化の一定温度での磁場依存性, 一定磁場での温度依存性などの測定を全自動で行うことができる.

### 3.3.3 比熱測定

比熱測定は Quantum Design 社製の PPMS (Physical Property Measurement System) を用いた。比熱測定は緩和法によって測定している。図 3.7 に緩和法による比熱測定のプロセスを示す。小型の温度計と、ヒーターを貼り付けた試料ステージと、正確に温度制御が可能な熱浴部から構成され、その両者は熱的に弱く結合している。試料部と熱浴部の間には熱抵抗  $R_1 = \kappa^{-1}$  ( $\kappa$  は熱伝導率)があり、その間を熱が流れると考える。試料部を断続的に加熱すると、図 3.7 に示したような温度変化が得られ、それを解析することで比熱を算出する。<sup>[25]</sup>

熱浴温度を  $T_0$ 、試料部の温度を  $T$ 、熱浴と試料部の間の熱伝導率を  $\kappa$ 、試料に単位時間に与えられる熱量を  $Q$  とすると、エネルギー収支の方程式は次のように与えられる。

$$C_p \frac{dT}{dt} = Q - \kappa(T - T_0)$$

ここで、試料ヒーターに電流を流して与えられる熱量と熱浴に逃げていく熱量が釣り合った状態を考えると、 $dT/dt = 0$  から方程式は、

$$Q = \kappa(T - T_0) = \kappa \Delta T$$

となり、熱伝導率  $\kappa$  を決定することが出来る。

次に試料ヒーターの加熱を停止すると  $Q = 0$  となり、試料温度  $T$  は熱浴温度  $T_0$  に向かって

$$C_p \frac{dT}{dt} = -\kappa(T - T_0)$$

に従って緩和していく。この方程式を解くことにより

$$T = T_0 + \Delta T \exp\left(-\kappa \frac{t}{C_p}\right)$$

を得る。緩和時間の定数  $\tau = C_p / \kappa$  から試料部の比熱  $C_p$  が決定される。

試料内部の熱伝導がよく、試料と試料ステージの熱接触も十分に良好であるという理想モデルが実現されている場合には、加熱時の定常状態を待たずにヒーターを切り、緩和カーブの一部をフィッティングすることで解析することも可能である。また、その場合は緩和プロセスだけではなくて、加熱時の定常状態を待たずにヒーターを切り、緩和カーブの一部をフィッティングすることで解析することも可能である。また、その場合は緩和プロセスだけではなくて、加熱時の温度の立ち上がり曲線の解析することにより測定の効率化を図ることも可能である。

一方で、試料と試料ホルダーとの熱接触が悪いなどの理由で、熱系のモデルが単純な指数関数からずれる場合もある。これを  $\tau_2$  効果という。そのずれが小さいという過程のもとで試料の比熱を解析的に求める方法が考案されている。本来の緩和を支配する  $\tau_1$  の時定数の他に熱接触の悪い部分から来る緩和の時定数  $\tau_2$  を取り入れ、緩和曲線自体を double exponential で解析する方法である。実際、PPMS のソフトウェアでは  $\tau_2$  効果を取り入れた解析方法が採用されている。



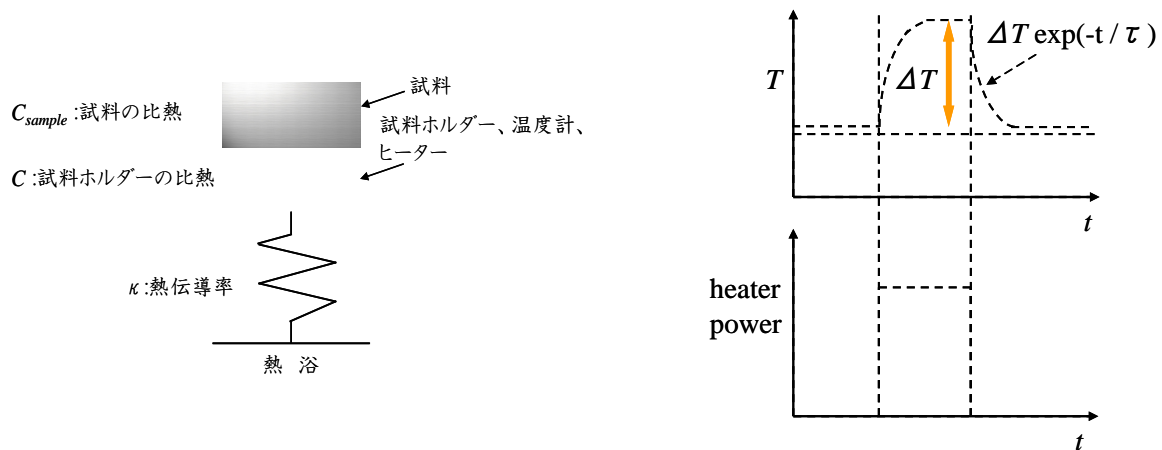


図 3.7 緩和法比熱測定概念図

### 3.3.4 $^3\text{He}$ による断熱蒸発冷却

低温環境を実現するための最も重要な寒剤は液体  $^4\text{He}$  である。液体  $^4\text{He}$  の沸点は 4.2 K であることから、4.2 K までの低温は比較的容易に作り出せる。PPMS や MPMS では 1.8 K までの低温を液体  $^4\text{He}$  の断熱蒸発冷却によって実現している。断熱蒸発冷却とは、液体状態と気体状態のエントロピーの差を利用した冷却である。断熱条件化で液体を蒸発させることにより、系から  $L = T\Delta S$  の蒸発潜熱を奪うことが出来る。しかしこの方法で際限なく温度を下げられるわけではない。図 3.8 に  $^4\text{He}$  と  $^3\text{He}$  の平衡蒸気圧曲線を示す。温度が下がるにつれて蒸気圧も低下してしまい、ポンプの減圧による蒸発の促進が起らなくなってしまう限界があることが分かる。また液体  $^4\text{He}$  は 2.17 K 以下では超流動の相に入ってしまう、容器との間に van der Waals 力によって重力に逆らって壁を登ってくる。壁の上部は温度が高いため蒸気圧が高く、従って外のポンプの排気はこの蒸気のために費やされてしまうもとも、断熱蒸発冷却には不利に働く。このため  $^4\text{He}$  の潜熱を使った冷却の実用的な下限は 1.1 K 程度である。一方、 $^3\text{He}$  の場合は、温度の低下につれ蒸気圧は低下していくが、 $^4\text{He}$  のそれよりも高い蒸気圧を維持している。つまり  $^3\text{He}$  はより低温まで減圧による蒸発が可能であり、結果的に 0.3 K 程度まで冷却することができる。これよりもさらに低温環境を実現するためには希釈冷凍などの方法が必要である。図 3.8 に  $^3\text{He}$  と  $^4\text{He}$  による冷却装置の概略図を示す。



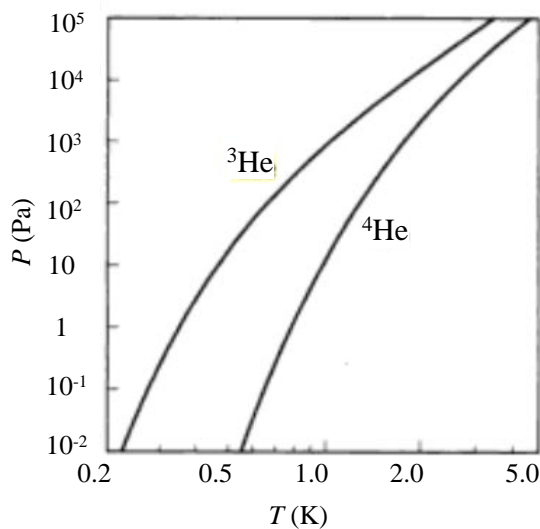


図 3.8 低温での  $^3\text{He}$  と  $^4\text{He}$  の蒸気圧

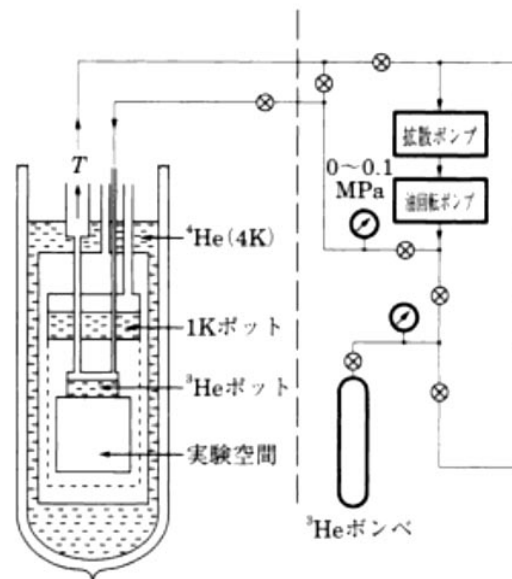


図 3.9 液体  $^3\text{He}$  断熱蒸発冷却の概略図

### 3.3.5 Seebeck 係数の測定

Seebeck 効果とは電気導体の両端に温度勾配をつけると電位差が生じる現象を言う。Seebeck 効果は以下の二つの機構によって現れる。一つは導体中の温度勾配によるキャリアの拡散である。高温側のキャリアは熱エネルギーによって、低温側のキャリアに比べてより激しく動き回る結果、高温側のキャリアは低温側へ拡散し、電流が流れようとする。二つ目は、フォノンが高温側から低温側に流れる際にキャリアを引きずることによって電流が流れる現象であり、フォノンドラッグと呼ばれる。このとき回路が開いていると導体中の電流を阻止するように電圧が発生する。こうして導体の両端に生じる電圧を熱起電力と呼ぶ。二つの異なる電気導体 A と X を接合して図のような開回路を作り、二つの接合部 a, b をそれぞれ低温  $T_L$ 、及び高温  $T_H$  に保つと端子 c-d 間に起電力  $\Delta V_{AX}$  が生じる。

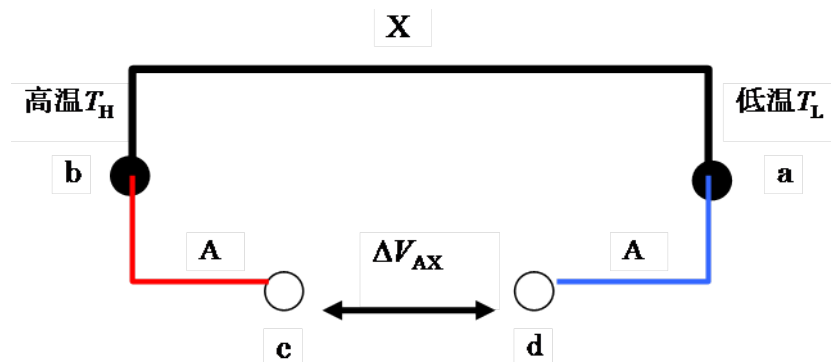


図 3.10 Seebeck 効果の測定概念図

起電力と温度差 $\Delta T = T_H - T_L$ の間には

$$\Delta V_{AX} = \alpha_{AX} \Delta T$$

の関係があり、 $\alpha_{AX}$  を Seebeck 係数と呼ぶ。高温部 b の方が低温部 a よりも高いとき

$$\Delta V_{AX} > 0, \alpha_{AX} > 0$$

とする。

また、あらかじめ A の Seebeck 係数が分かっている場合、

$$\alpha_{AX} = \alpha_X - \alpha_A$$

により X の Seebeck 係数 $\alpha_X$ を求めることができる。

Seebeck 係数はキャリアの速度、散乱時間、およびフェルミ面の面積などを用いて表せ、磁気転移や構造相転移に伴いキャリアの散乱機構やフェルミ面の面積が変化した場合、Seebeck 係数は大きく変化する。最も簡単な近似では金属の Seebeck 係数は  $k_B T / q \varepsilon_F$  に比例し、半導体の Seebeck 係数は  $E_g / q k_B T$  に比例する。そのため Seebeck 係数を用いてキャリア量を見積もることが出来る。

実際の Seebeck 係数の測定には PPMS と図 3.11 の模式図のような装置を用いた。図では省略しているがサンプル上の電極にはそれぞれクロメル線とコンスタンタン線の接合部を銀ペーストで接着しているため、4 本の線で温度差、電位差を同時に測定できるようになっている。PPMS の温度コントローラーによって系全体を測定したい温度に設定する。次にヒーターに一定電流を流し、数十秒待ち熱流が定常状態になり温度勾配が一定になったところでその時のサンプル上の電極の温度差と電位差を測定した。ヒーターの電流値を変化させながら同様に数ポイント測定し、温度差と電位差の傾きから Seebeck 係数を求めた。

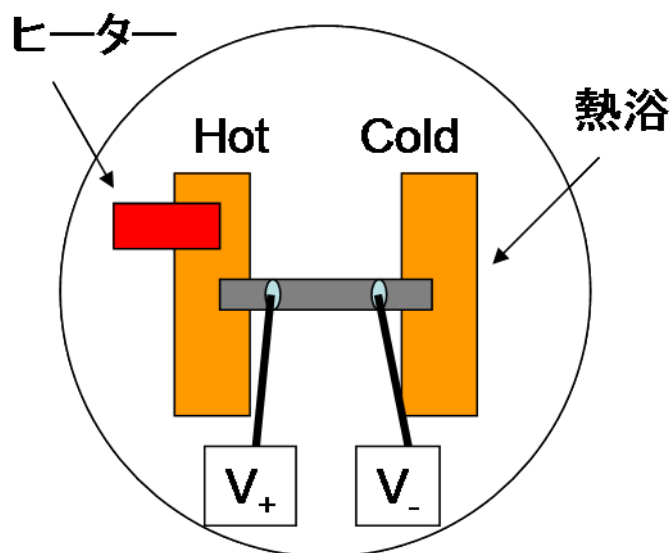


図 3.11 Seebeck 係数測定装置の模式図

### 3.3.6 Hall 係数の測定

図 3.12 のように電流の流れる導体に、電流に対して垂直に磁場をかけた場合を考える。電子の質量を  $m$ 、電荷  $q$ 、速度に比例する抵抗の比例係数を  $\gamma$  として、ドルーデの式からキャリアの運動方程式は次式で表される。

$$m \frac{dv}{dt} = -m \gamma v + q(E + v \times B)$$

ここで外部電場は  $x$  方向、磁場は  $z$  方向とし、 $v_z = 0$  とする。ここで左辺=0 での定常状態での平均速度  $v_x$ 、 $v_y$  は

$$m \gamma v_x = q(E_x + v_y B_z)$$

$$m \gamma v_y = -q v_x B_z$$

これを平均速度について解くと、

$$v_x = -\frac{qE_x}{m \gamma [1 + (qB_z / m \gamma)^2]}$$

$$v_y = -\frac{qv_x B_z}{m \gamma}$$

上式は  $z$  方向の磁場の存在下でキャリアが  $y$  方向にも速度を持つことを示している。 $y$  方向の大きさが有限だとすると、この運動によって電荷分布に偏りが生じて内部に電場が発生する。この電場が磁場による  $y$  方向の電場と互いに打ち消しあった状態で落ち着くと考えられる。この  $y$  方向の電場を  $E_y$  として運動方程式を再度立てると

$$v_x = -q(E_x + v_y B_z)$$

$$v_y = -q(E_y - v_x B_z)$$

であり、 $v_y = 0$  の状態では

$$E_y = v_x B_z$$

$$v_x = \frac{qE_x}{m \gamma}$$

ここでキャリア密度を  $n$  として電流密度の定義

$$I = qnv$$

を考えると

$$R_H \equiv \frac{E_y}{I_x B_z} = \frac{1}{qn}$$

となる。

ここで定義した  $R_H$  がホール係数である。導体内のキャリアが電子、ホールいずれか一つの

シングルキャリアの場合は  $E_y$ 、 $I_x$ 、 $B_z$  のそれぞれの値から導体のキャリア密度  $n$  がわかる。また、その符号の正負からキャリアの種類も知ることができる。

ホール電圧の実際の測定は、PPMS、ファンクションジェネレーター、ロックインアンプを用いて行った。測定の際のジオメトリーは図 3.12 の様にし、電圧測定端子は 2ch 用意した。

電流値を  $I$ 、印加する磁場を  $B$ 、磁場方向の厚みを  $d$  として測定で求めるホール電圧  $V_H$  は

$$R_H = \frac{V_H d}{IB} \rightarrow V_H = \frac{R_H I}{d} B$$

となる。シングルキャリアの場合はホール電圧は磁場に対して線形となり、その傾きからホール係数が求められる。本研究での測定では電流は 3.66 mA を流しファンクションジェネレーターの発生周波数は電源ノイズなどの影響を避けるため 17 Hz を使い、磁場は -9 T から +9 T までをスキャンした。

磁場、電流、電圧測定端子の 3 つが全て直交する理想的な場合の  $V_H$  はホール電圧のみを測定できるが、実際の測定の場合はずれが生じるため電流方向(縦方向)の抵抗及び磁気抵抗の影響を受けることは避けられない。特にキャリア数が多くホール係数が小さい場合はシグナルが埋もれてしまう可能性が高いので端子付けはなるべく電流方向と直角にする必要がある。また、シグナルの強度を稼ぐためにサンプルは可能な限り薄くすることが望ましい。データ処理の段階では縦方向の抵抗及び磁気抵抗の影響を除くために磁場の正負を反転させたものを差し引いて純粋なホール抵抗の成分のみを抽出した。

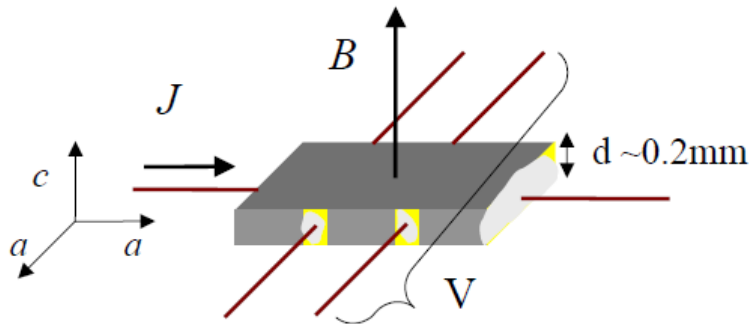


図 3.12 ホール係数測定概念図

### 3.3.7 Nernst 係数の測定

ある物質が互いに垂直な  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸上にあるとする。 $x$  軸方向に熱勾配  $-\partial T/\partial x (= -\partial_x T)$  がある状態で  $z$  軸方向に磁束密度  $B_z$  の磁場が印加されたとき、 $y$  軸方向に電場が生じる現象をネルンスト効果という。この電場を  $E_y$  とすると、ネルンスト係数  $\nu$  及びネルンストシグナル  $N$  はそれぞれ以下の式で定義される。

$$\nu = \frac{N}{B}$$

$$N = \frac{E_y}{\partial_x T}$$

ネルンスト効果は通常の金属では非常に小さい。打ち消しの効果とキャリア数が多いためで

ある。シングルキャリアと2キャリアで最も単純化した場合を説明する。

図 3.13 の左図のようにシングルキャリアの場合はHot 側から熱によって運ばれたキャリアはローレンツ力を受け曲げられ横方向に電場を作る。それと同時に電気的に開いた回路であるため Cold 側に貯まる。貯まったキャリアによって Cold 側と Hot 側の方向にポテンシャルが発生し、熱とは逆方向にキャリアが流れる。そのキャリアは熱によるキャリアとは反対の方向にローレンツ力を受け電場を作るため熱によるキャリアがローレンツ力を受け作った電場をキャンセルする。実際には熱によるキャリアの移動と電場による移動は完全には打ち消し合わないため通常のシングルキャリア金属でも有限のネルンストシグナルが発生する。

図 3.13 の右図のように2キャリアの場合は熱によって移動する電子とホールがローレンツ力を受けそれぞれ逆方向に曲げられ横方向に電場を作る。Hot 側から Cold 側にキャリアが移動するが電子とホールが完全な対称性を持っていて移動したキャリアの数が等しい場合は Cold 側と Hot 側の間に電位差は生じないため打ち消しは起こらない。

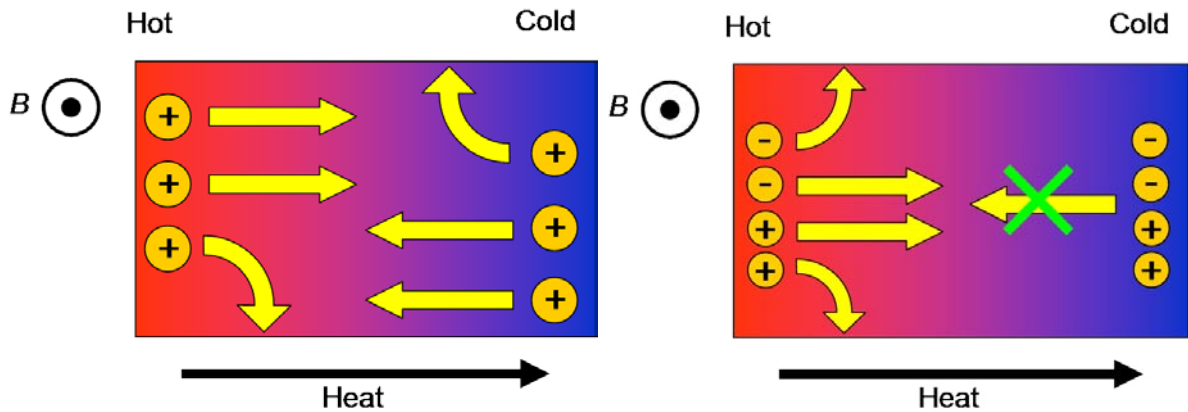


図 3.13 (左)シングルキャリアで打ち消される場合 (右)2キャリアでエンハンスされる場合

図 3.14 に実際にネルンスト係数を測定する際の装置の概略図を示す。測定には PPMS、ヒーター用電流源、温度コントローラー、ナノボルトメーターを用いた。温度差を付けるためにヒーターをサンプルの片方にワニスで固定した。もう片方は熱を逃がすための熱浴に銀ペーストで固定した。サンプルの温度差を測るために Type-E 熱電対をサンプルの二カ所に銀ペーストで固定した。ネルンストシグナルを測るための金線は熱流、磁場と垂直になるように銀ペーストで固定した。PPMS の温度計とは別に Cernox 温度計を用いた理由はよりサンプルに近い位置の温度を正確に測るためである。まず PPMS の温度コントローラーにより測定したい温度に系全体を設定する。次にヒーターに一定電流を流ししばらく保ち熱流が定常状態になり温度勾配が一定になったら磁場のスキャンを始める。本研究では磁場は-9 T から 9 T までをスキャンした。ナノボルトメーターで測定した  $V_3$  の磁場依存性からネルンストシグナルを次の式で求めた。

$$N = \frac{E_y}{\partial T_x / \partial x} = \frac{L}{2w} \left[ \frac{\Delta V_y(+B)}{\Delta T_x} - \frac{\Delta V_y(-B)}{\Delta T_x} \right]$$

$w$  は試料の  $y$  方向の幅、 $L$  は熱電対間距離である。 $+B$  と  $-B$  での値を差し引くことによって、

試料や測定回路に起因する余分な熱・電氣的な寄与を除いた。

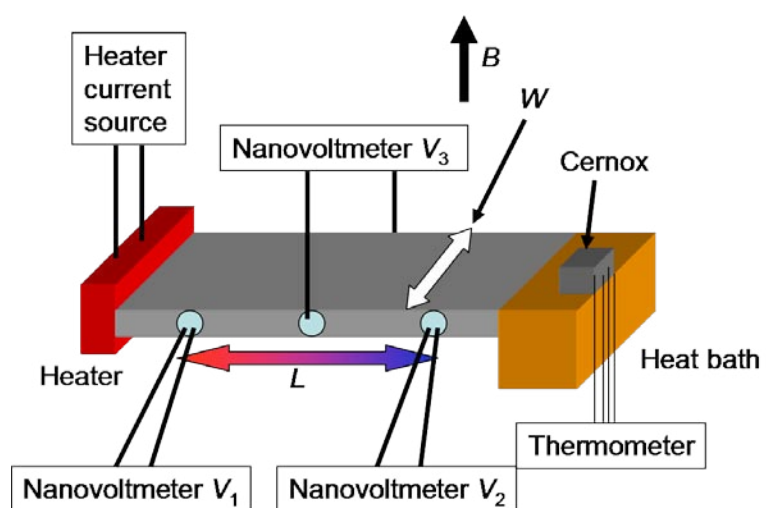


図 3.14 ネルンスト係数測定の概略図

## 第4章 結果・考察

### 4.1 構造解析

本研究で発見された 3 つの物質は新超伝導体であると同時に新物質であり、また同じ構造の物質は過去の文献から見つからなかったため、構造の決定は困難であった。磁化測定から求めた超伝導の体積分率と XRD のピーク強度を照らし合わせながら組成比、合成条件などを変えながら 100 個近くのサンプルを合成し、条件を最適化して得られた単相に近いサンプルの X 線回折データを図 4.1 に示す。この時点で単位格子はピーク位置から正方晶と見積もられた。

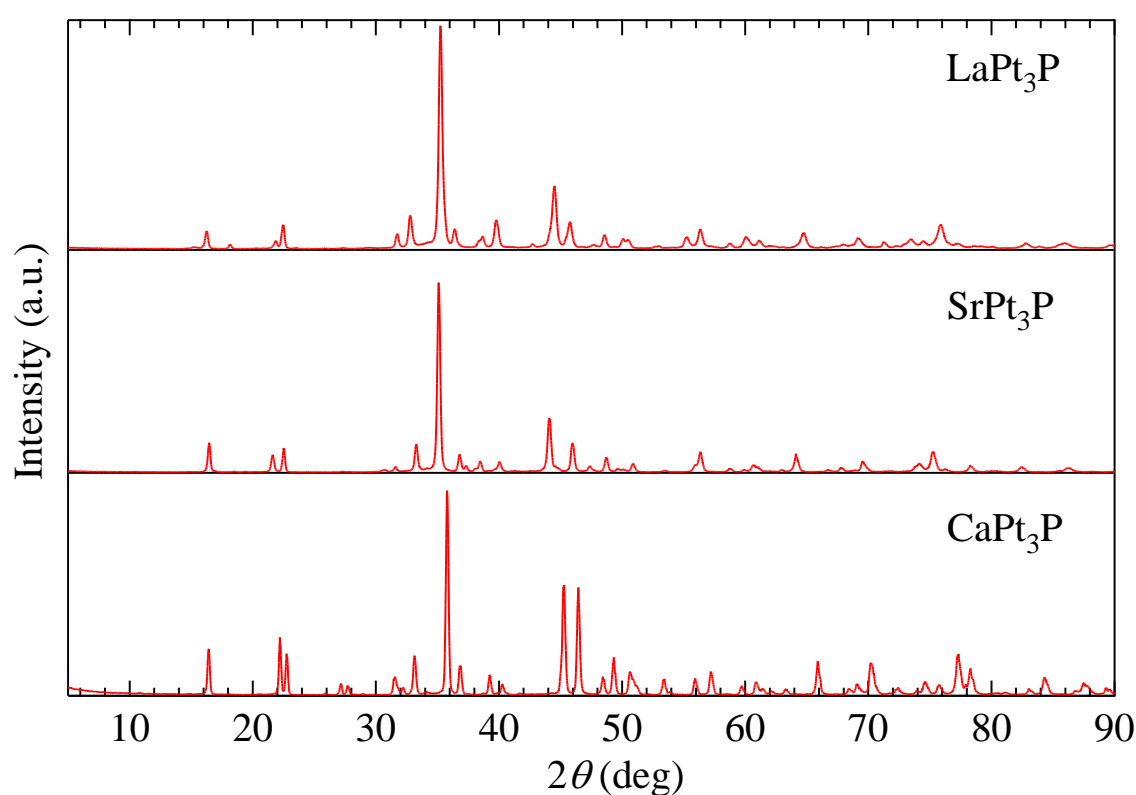


図 4.1 CaPt<sub>3</sub>P、SrPt<sub>3</sub>P、LaPt<sub>3</sub>P の粉末 X 線回折データ

単位格子は求まったが原子座標が決まらないため、粉末 X 線回折データから Charge Flip による第一原理計算により単位格子内の電子密度の三次元マップを計算した。結果を図 4.2 に示す。この物質は Ca と Pt と P からなる三元系物質で X 線散乱能はの中で原子番号が大きい Pt が一番高い。電子密度マップの中には明らかに電子密度の高い塊が  $4+1/2 \times 2$  で計 6 つ分見られる。これを Pt とした。残りは Ca と P であるが、対称性を考えると残りのサイトは 2 つなので各一つずつ割り当てられる。陽イオンと陰イオンのバランスから (0, 0, 0) のサイトを Ca、(0.5, 0, x) のサイトを P と決めた。

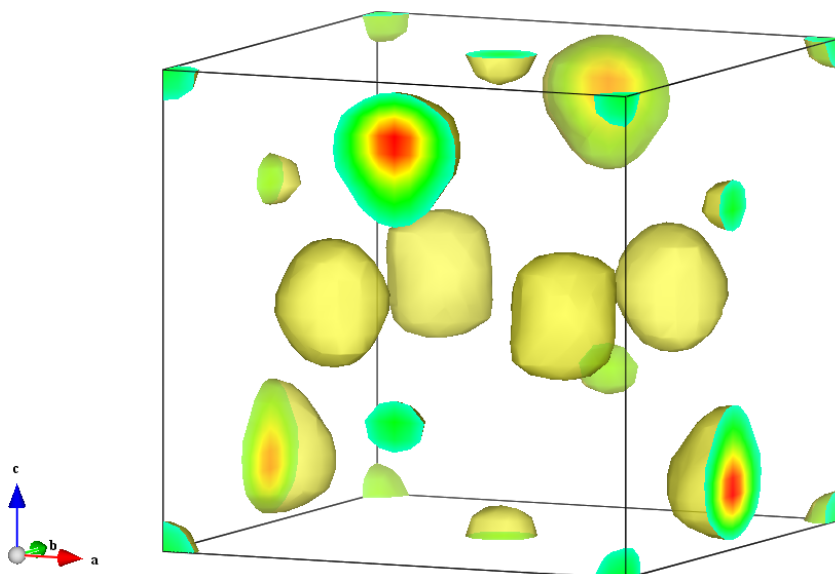


図 4.2 粉末 X 線回折データから Charge Flip で計算した  $\text{CaPt}_3\text{P}$  の電子密度マップ

上記のような手順で構造モデルを作ったが実験室レベルの X 線回折データで原子番号の差が  $20 - 15 = 5$  しかないため Ca と P を区別することは不可能であると判断し、Ca サイトを Sr で置換した  $\text{SrPt}_3\text{P}$  を合成した。Sr と P では原子番号の差が  $38 - 15 = 23$  ある。 $\text{SrPt}_3\text{P}$  でも同様に Charge Flip により構造モデルを構築し見積もられた原子座標を用いて Rietveld 解析を行った。結果を図 4.3 に示す。若干の不純物ピークが存在するが実験室レベルの XRD で測定したデータの解析結果としては概ね満足できるものであった。

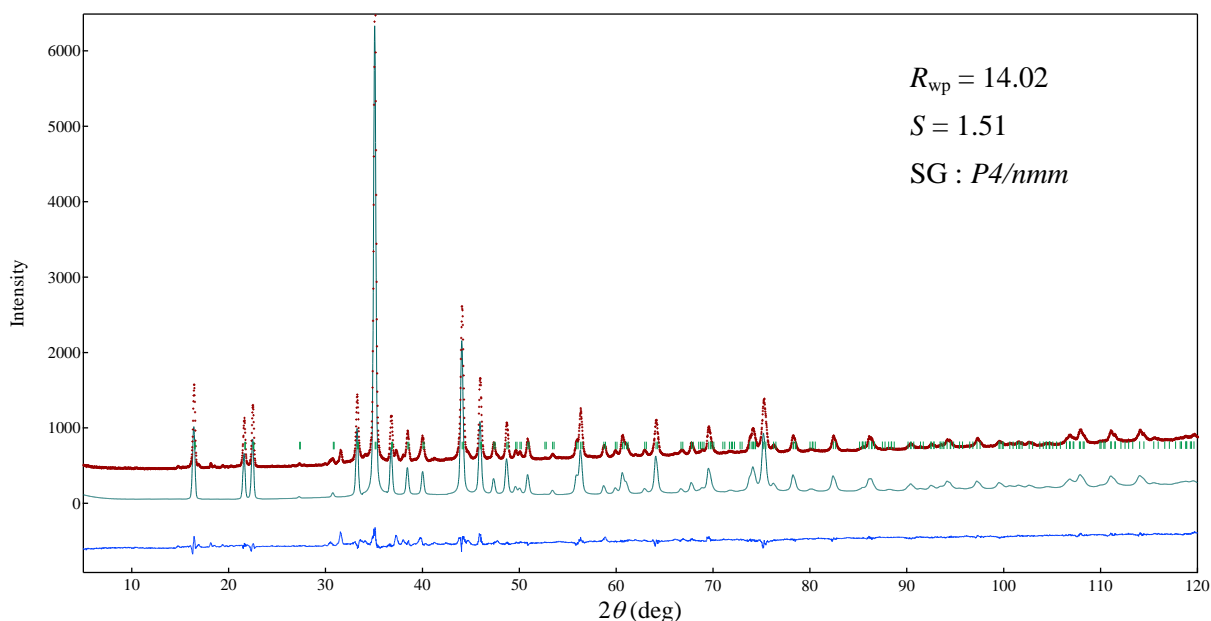


図 4.3  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の Rietveld 解析結果



	CaPt <sub>3</sub> P	SrPt <sub>3</sub> P	LaPt <sub>3</sub> P
$a$ (Å)	5.667	5.809	5.761
$c$ (Å)	5.407	5.383	5.463
Ca, Sr, La	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
Pt1	(0.25, 0.25, 0.5)	(0.25, 0.25, 0.5)	(0.25, 0.25, 0.5)
Pt2	(0, 0.5, 0.14)	(0, 0.5, 0.14)	(0, 0.5, 0.15)
P	(0, 0.5, 0.73)	(0, 0.5, 0.72)	(0, 0.5, 0.75)

表 4.4 CaPt<sub>3</sub>P、SrPt<sub>3</sub>P、LaPt<sub>3</sub>P の格子定数、原子座標のまとめ

Rietveld 解析の結果、CaPt<sub>3</sub>P、SrPt<sub>3</sub>P、LaPt<sub>3</sub>P の格子定数と原子座標は上記の表のように求まった。

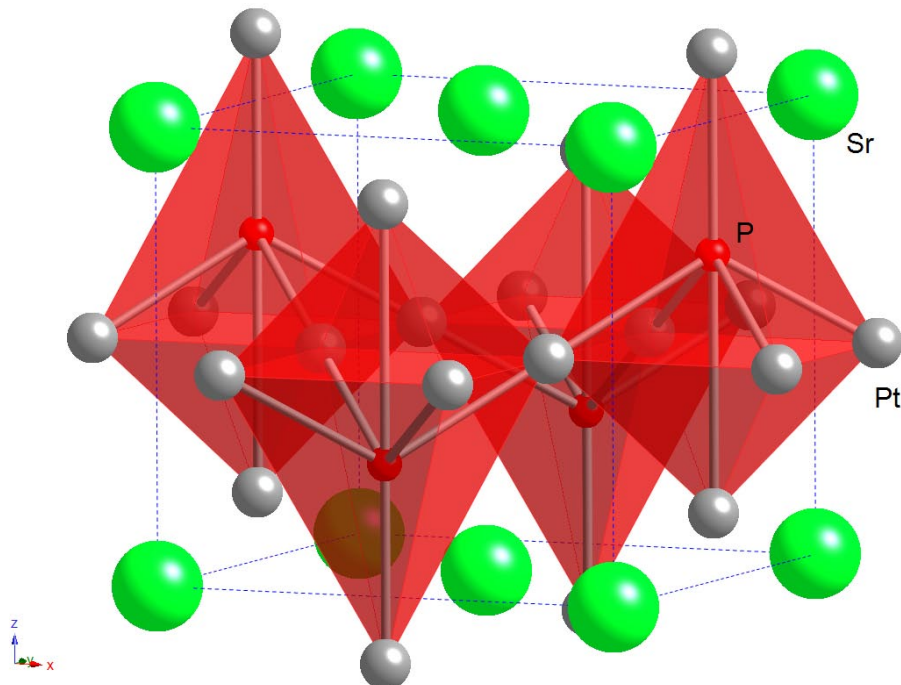


図 4.5 SrPt<sub>3</sub>P の結晶構造

図 4.5 に SrPt<sub>3</sub>P の Rietveld 解析により精密化した SrPt<sub>3</sub>P の結晶構造を示した。この構造は過去の文献には載っておらず新構造と考えられる。Pt<sub>6</sub> が作る八面体の中心に P 原子が位置した構造になっている。よく似た構造に anti-perovskite 構造がある。anti-perovskite 構造をもつ物質の例としては図 1.13 の MgCNi<sub>3</sub> が挙げられる。MgCNi<sub>3</sub> の構造は Ni が作る fcc 格子の 1/4 の Ni を Mg で置換し、Ni<sub>6</sub> が作る八面体の中心に C 原子が位置した構造と考えることが出来る。そういった意味では SrPt<sub>3</sub>P も同様に fcc 構造の Pt の 1/4 が Sr に置き換わっていると考えることが出来る。また、MgCNi<sub>3</sub> は立方晶であるが SrPt<sub>3</sub>P は正方晶である。それは Pt<sub>6</sub> 八面体が歪んでいるためであり、似たような歪みを持つ物質に超伝導体 CePt<sub>3</sub>Si が挙げられる。図 4.6 に示したように CePt<sub>3</sub>Si も同様に fcc の Pt 格子の 1/4 を Ce で置換し Pt<sub>6</sub> 八面体の空隙に Si が位置している。Pt<sub>6</sub> 八面体は歪んでいるが歪みの方向は一方向であり CePt<sub>3</sub>Si は空間反転対称

性が破れた構造になっている。それに対し  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の歪みの方向は  $c$  軸に対して上下交互になっており空間反転対称性は破れていない。

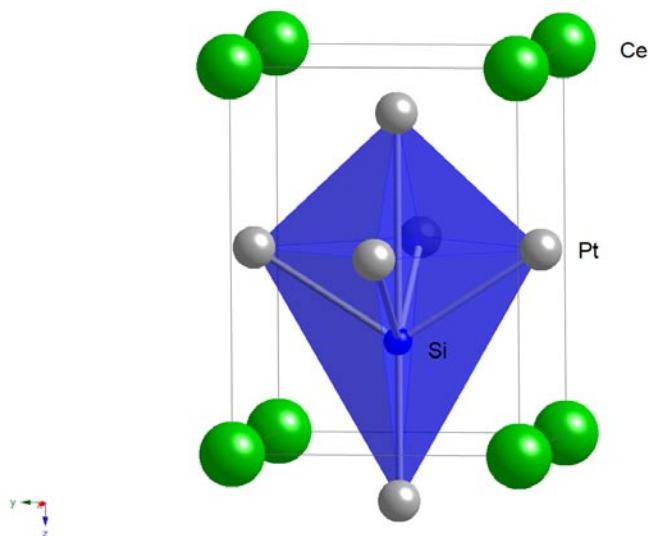


図 4.6  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の結晶構造

## 4.2 超伝導特性

### 4.2.1 ゼロ抵抗

$\text{CaPt}_3\text{P}$ 、 $\text{SrPt}_3\text{P}$ 、 $\text{LaPt}_3\text{P}$  の電気抵抗率を四端子法で測定した。図 4.7 に示すように  $\text{CaPt}_3\text{P}$  と  $\text{SrPt}_3\text{P}$  は 1.8 K まで、 $\text{LaPt}_3\text{P}$  は  $^3\text{He}$  オプションを使用し 0.5 K まで測定した。試料は全てゼロ抵抗を示し  $T_c$  を抵抗の落ち始めで定義すると  $T_c$  はそれぞれ  $\text{CaPt}_3\text{P}$ : 6.7 K、 $\text{SrPt}_3\text{P}$ : 8.4 K、 $\text{LaPt}_3\text{P}$ : 1.5 K となった。 $T_c = 8.4$  K という値は Pt 系化合物中では  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  の  $T_c = 10$  K に次ぐ高い  $T_c$  である。

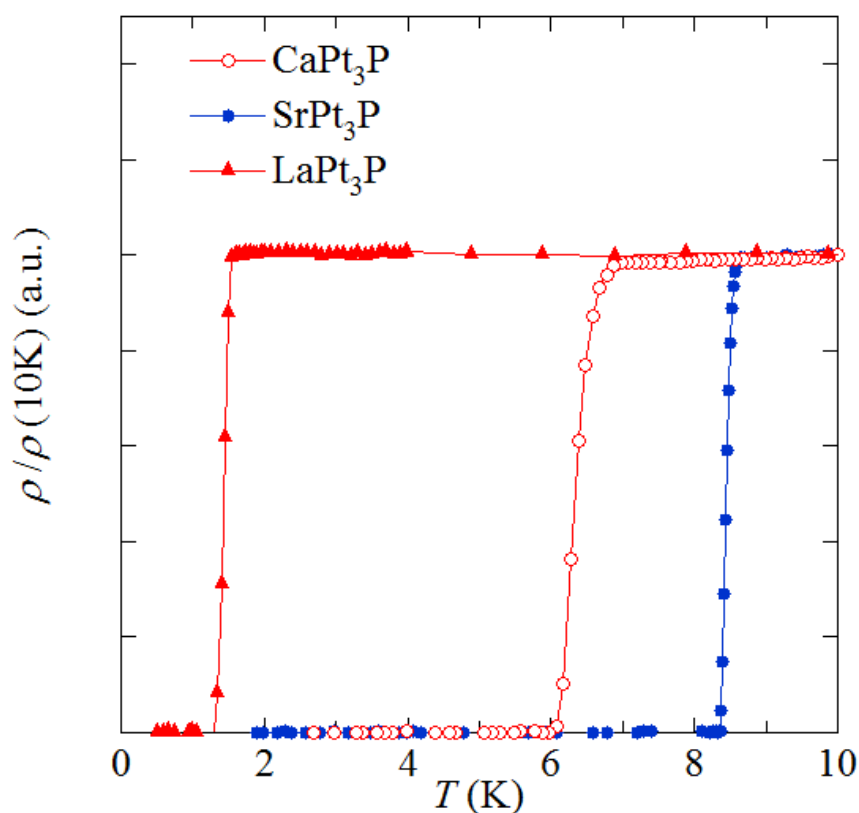


図 4.7  $\text{CaPt}_3\text{P}$ 、 $\text{SrPt}_3\text{P}$ 、 $\text{LaPt}_3\text{P}$  の 10 K の値で規格化した抵抗率

また、図 4.8 に示すように 300 K までの測定の結果抵抗の振る舞いは通常の金属的であった。

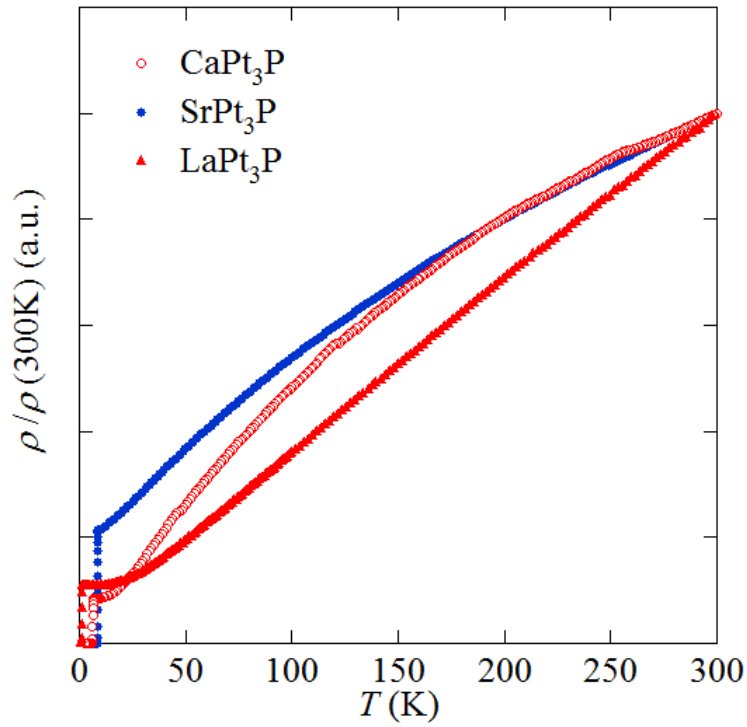


図 4.8 300 K までの抵抗率測定結果

#### 4.2.2 上部臨界磁場 $H_{c2}$

上部臨界磁場  $H_{c2}$  とは超伝導が完全に壊れる磁場の値である。上部臨界磁場  $H_{c2}$  を測定するためにサンプルの温度を一定に保ち磁場をスキャンし抵抗率を測定した。図 4.9、図 4.10、図 4.11 にその結果を示す。常伝導から超伝導に向かって電気抵抗率が落ち始める部分を各温度の  $H_{c2}$  としてプロットしたものが図 4.12 である。WHH の式によると

$$H_{c2}(0) = 0.7T_c \left| \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c}$$

となるのでプロットを外挿した切片の値に 0.7 を掛けなければならないが、WHH の式に従うと実際の  $H_{c2}$  の値よりも小さくなってしまうため、本研究では単純に外挿した切片の値を  $H_{c2}(0)$  とした。

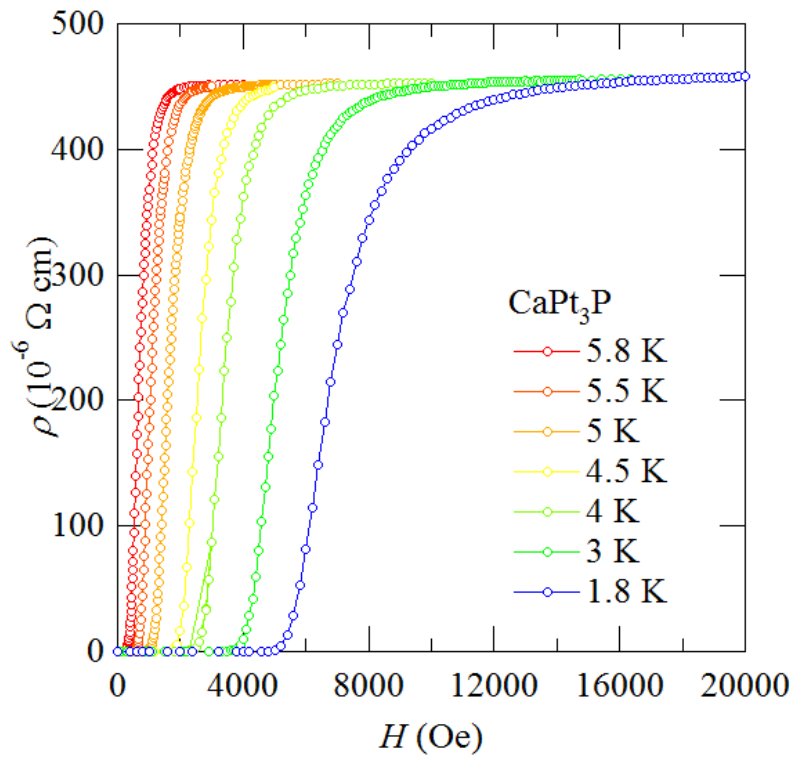


図 4.9  $\text{CaPt}_3\text{P}$  の  $H_{c2}$  測定結果

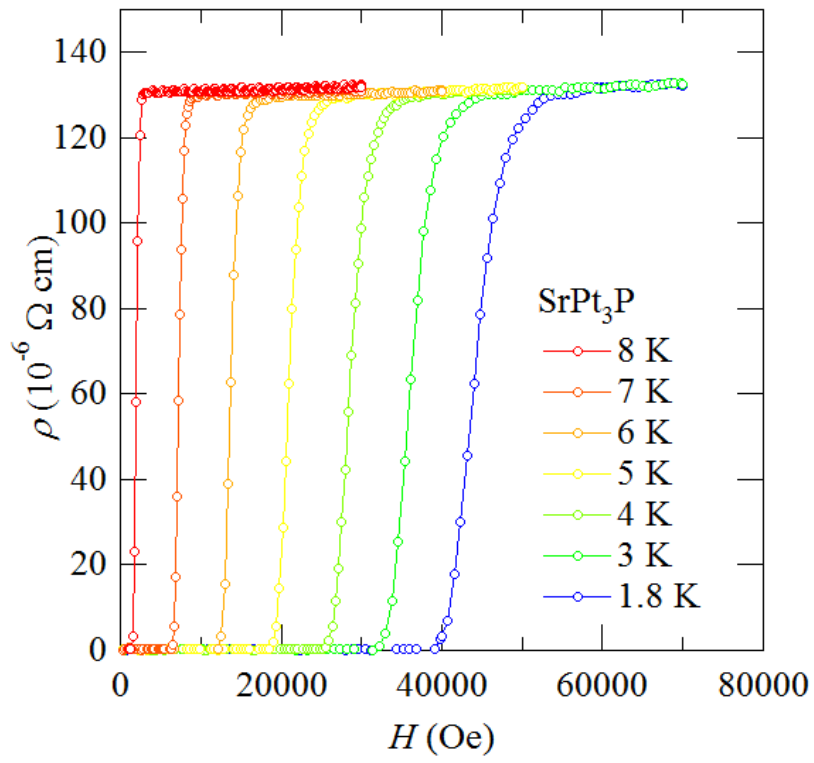


図 4.10  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の  $H_{c2}$  測定結果

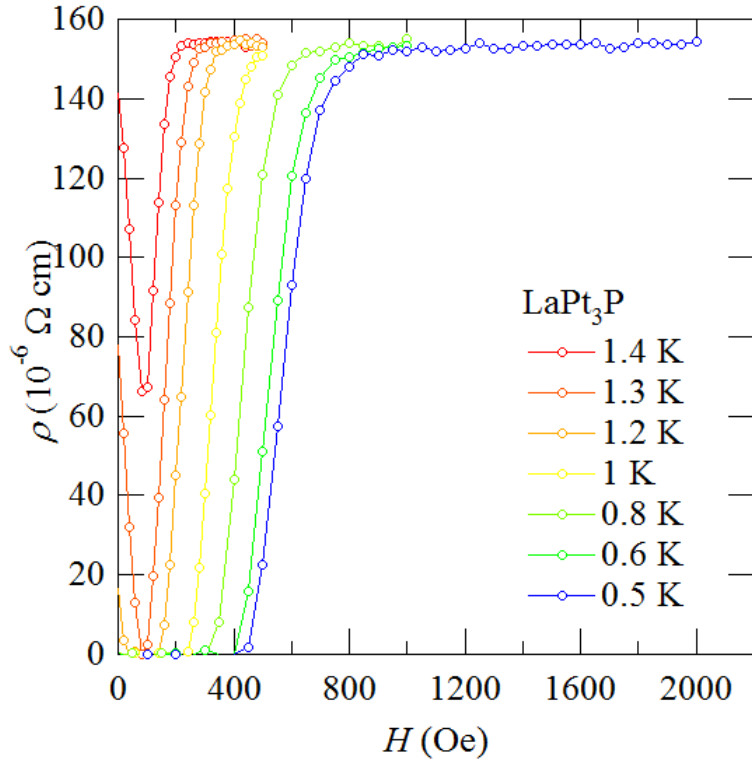


図 4.11  $\text{LaPt}_3\text{P}$  の  $H_{c2}$  測定結果

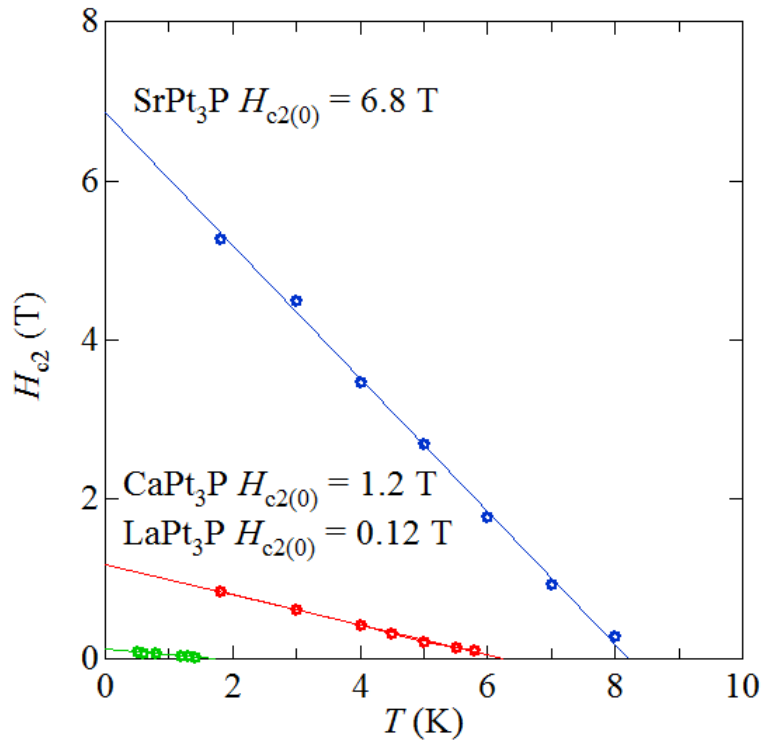


図 4.12  $H_{c2}$  vs  $T_c$  プロット

### 4.2.3 マイスナー効果

図 4.13 に  $\text{CaPt}_3\text{P}$  と  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の磁化率の測定結果を示す。測定時の磁場を第一種超伝導体である  $\text{Pb}$  のマイスナー効果を使って校正した値も併記してある。完全反磁性を示す ZFC (Zero Field Cool)でのシールドリング磁化率はほぼ  $4\pi M/H = -1$  で体積分率はほぼ 100%であると考えられる。また、FC (Field Cool)では大きなマイスナー効果が現れており、 $\text{CaPt}_3\text{P}$ 、 $\text{SrPt}_3\text{P}$  はバルク超伝導体であることが示された。なお MPMS の最低温は 1.8 K なので  $\text{LaPt}_3\text{P}$  のマイスナー効果は測定できなかった。

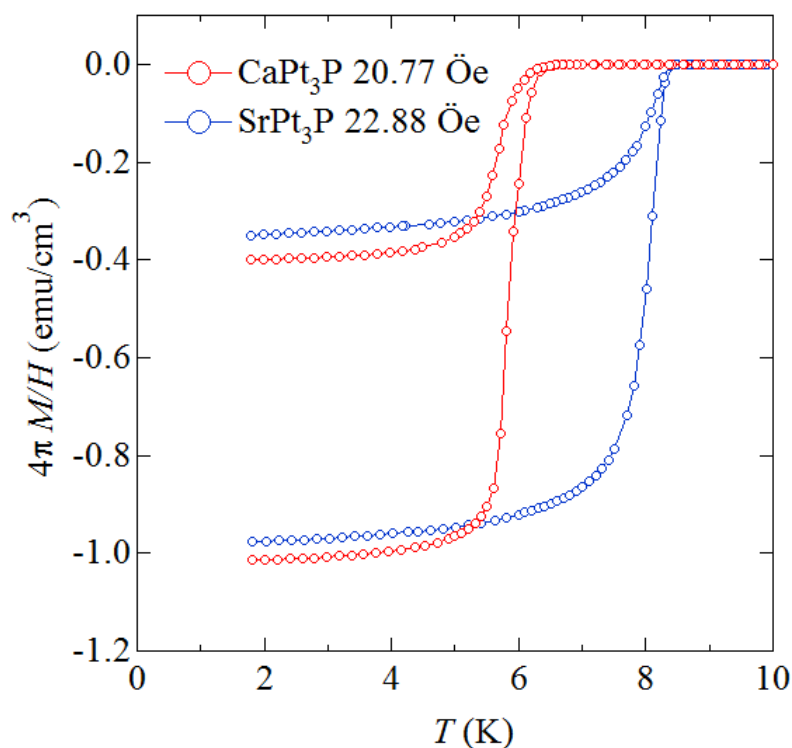


図 4.13  $\text{CaPt}_3\text{P}$ 、 $\text{SrPt}_3\text{P}$  の磁化率

### 4.2.4 下部臨界磁場 $H_{c1}$

下部臨界磁場  $H_{c1}$  とは超伝導状態が壊れ始める磁場の値である。超伝導体は完全反磁性状態ではかけた磁場  $H$  に比例した磁化  $M$  を示すが、超伝導が壊れると完全反磁性が破れ、 $M$  と  $H$  の比例関係が崩れる。そこで下部臨界磁場  $H_{c1}$  を測定するために MPMS で温度を一定に保ちながら磁場をスキャンし磁化を測定した。結果を図 4.14、図 4.15 に示す。  $T_c$  が MPMS の測定限界である 1.8 K 以下である  $\text{LaPt}_3\text{P}$  は測定していない。  $M$  と  $H$  の比例関係が崩れ直線から外れたポイントをその温度での  $H_{c1}$  としてプロットを行い直線で外挿した結果を図 4.16 に示す。

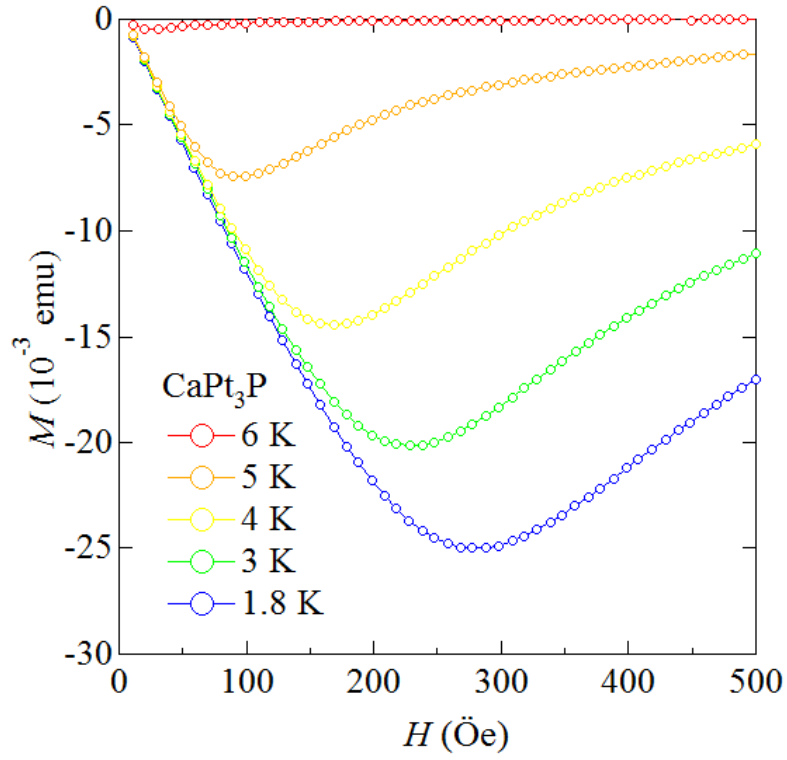


図 4.14  $\text{CaPt}_3\text{P}$  の下部臨界磁場  $H_{c1}$  測定結果

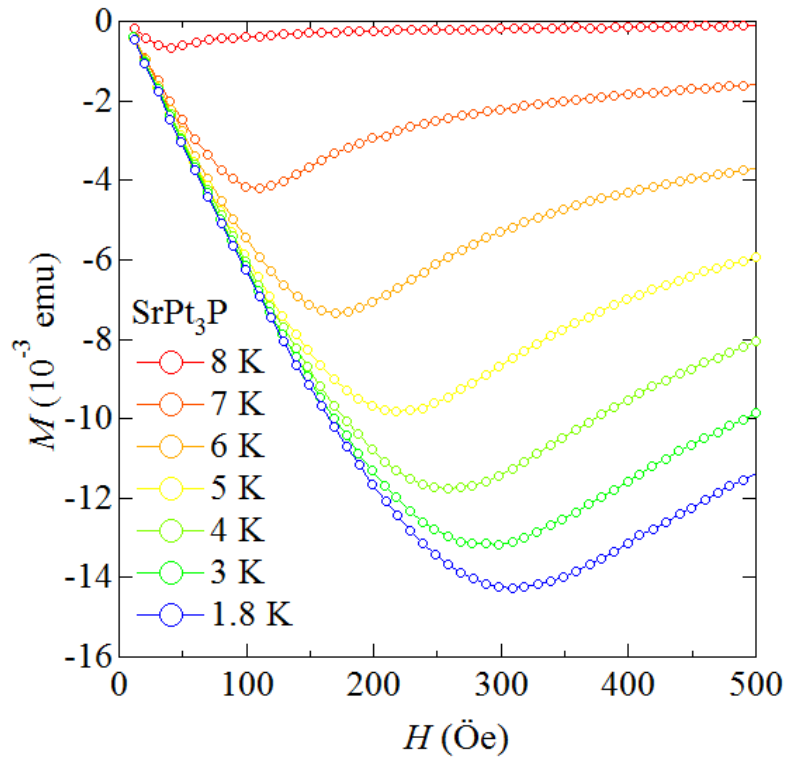


図 4.15  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の下部臨界磁場  $H_{c1}$  測定結果



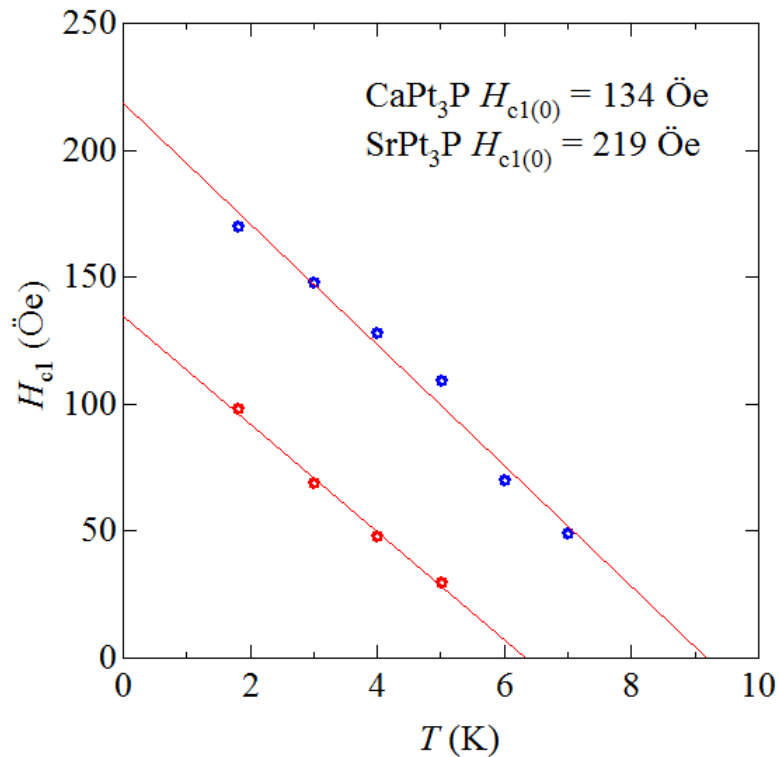


図 4.16  $H_{c1}$  vs  $T_c$  プロット

#### 4.2.5 $H_{c1}$ 、 $H_{c2}$ からの $\lambda$ 、 $\xi$ の評価

超伝導体には第Ⅰ種超伝導体と第Ⅱ種超伝導体が存在する。常圧下で超伝導になる元素のほとんど全ては第Ⅰ種超伝導体で、Nb、V、Tcのみが第Ⅱ種超伝導体である。一方化合物では大半が第Ⅱ種超伝導体である。第Ⅰ種超伝導体と第Ⅱ種超伝導体とは、超伝導の機構に相違はない。両方とも零磁場下での超伝導転移の際の熱的特性は似ている。しかし、マイスナー効果は両者でまったく異なる。

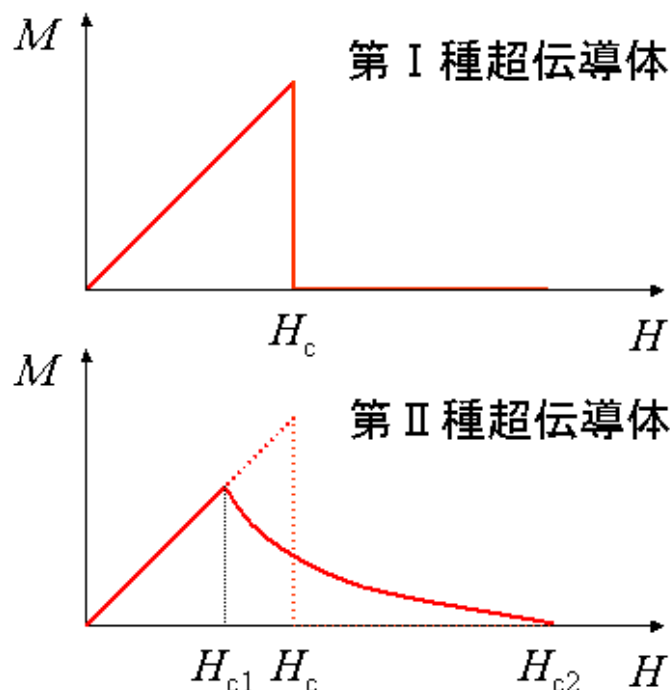


図 4.17 第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の違い

理想的な第 I 種超伝導体においては超伝導が突然破られ磁場が完全に浸透するようになるまでは、完全反磁性を示す。第 II 種超伝導体も、 $H_{c1}$  までの比較的弱い磁場に対しては完全反磁性を示す。 $H_{c1}$  以上の磁場に対しては、磁場は部分的にしか排除されないが、それでも試料は依然として超伝導状態を保つ。

第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の間の重要な違いは磁場侵入長  $\lambda$  とコヒーレンスの長さ  $\xi$  である。第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の分類は、Ginzburg-Landau 定数  $\kappa$  を用いるとわかりやすい。Ginzburg-Landau 定数  $\kappa$  は

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$$

と表され、物質固有の値である。 $\kappa$  の値が、 $\kappa \leq \frac{1}{\sqrt{2}}$  のとき、第 I 種超伝導体、 $\kappa \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$  のとき第 II 種超伝導体と分類されている。

Ginzburg-Landau 理論によれば、上部臨界磁場  $H_{c2}$  とコヒーレンスの長さ  $\xi$  の関係は、量子化磁束  $\Phi$  を用いて次のように表される。

$$H_{c2} = \frac{\Phi}{2\pi\xi^2}$$

また、下部臨界磁場  $H_{c1}$  と磁場侵入長  $\lambda$  の関係は  $\xi$ 、 $\Phi$  を用いて次のように表記される。

$$H_{c1} = \frac{\Phi}{4\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi}$$

熱力学的臨界磁場  $H_c(0)$  は、上部臨界磁場  $H_{c2}(0)$  を用いて次のように表される。

$$H_c(0) = \frac{H_{c2}(0)}{\sqrt{2}\kappa}$$

本研究で発見された新超伝導体の $\xi$ 、 $\lambda$ 、 $\kappa$ 、 $H_c(0)$ について計算した結果を示す。

	CaPt <sub>3</sub> P	SrPt <sub>3</sub> P	LaPt <sub>3</sub> P
$H_{c1}(0)$ (T)	0.0134	0.0219	
$H_{c2}(0)$ (T)	1.2	6.8	0.12
$\xi$ (Å)	166	70	520
$\lambda$ (Å)	1690	1520	
$\kappa$	10.2	21.7	
$H_c(0)$ (T)	0.083	0.22	

図 4.18  $H_{c1}$ 、 $H_{c2}$ から求めた超伝導パラメーター

$\kappa$ の値は、第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の境界値である $\frac{1}{\sqrt{2}}$ を大きく超えており、このことから、CaPt<sub>3</sub>P、SrPt<sub>3</sub>P は第 II 種超伝導体であると結論付けることができる。

#### 4.2.6 $H_{c1}$ 、 $H_{c2}$ からの $D(\varepsilon_F)$ と $\gamma$ の評価

常伝導と超伝導の 2 つの状態間は可逆であり、この転移には熱力学を適用することができる。これにより常伝導と超伝導という 2 つの状態間のエントロピー差の表式を得ることができる。常伝導状態を基準とした超伝導状態の安定化自由エネルギーは熱測定もしくは磁気測定により行われる。

熱測定の場合、超伝導状態と常伝導状態の比熱を温度の関数として測定し、比熱の差から自由エネルギー差、すなわち超伝導状態の安定化自由エネルギーが計算できる。

磁気測定では安定化エネルギーは超伝導を消失させるために必要な印加磁場の値（臨界磁場）から求められ、印加磁場が臨界磁場に等しいとき、超伝導状態、常伝導状態どちらの状態でも安定である。このことから CGS 単位系で以下の式が与えられる。

$$F_N(0) - F_S(0) = \frac{H_c^2(0)}{8\pi}$$

これは、常伝導状態から超伝導状態に転移することにより系が得をするエネルギーである。また  $H_c(0)$ は熱力学的臨界磁場をあらわす。

また、 $T = 0$  K における凝縮エネルギーと、この転移によるエネルギー利得が等しいことから次の式が成り立つ。

$$\frac{H_c^2(0)}{8\pi} = \frac{1}{2}D(\varepsilon_F)\Delta^2(0)$$

ここで  $\Delta(0)$  は超伝導ギャップエネルギーであり、BCS 弱結合の式から

$$\Delta_0 = 1.764 k_B T_c$$

となる。

また、自由電子モデルにおいて、電子比熱  $\gamma$  は

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 D(\epsilon_F) k_B^2$$

となり、状態密度  $D(\epsilon_F)$  および電子比熱  $\gamma$  が求められる。

上記の式より求めた超伝導パラメーターをまとめると以下ようになる。

	CaPt <sub>3</sub> P	SrPt <sub>3</sub> P	LaPt <sub>3</sub> P
$T_c$ (K)	6.7	8.4	1.5
$H_{c1}(0)$ (T)	0.0134	0.0219	
$H_{c2}(0)$ (T)	1.2	6.8	0.12
$H_c(0)$ (T)	0.083	0.22	
$\xi$ (Å)	166	70	520
$\lambda$ (Å)	1690	1520	
$\kappa$	10.2	21.7	
$\Delta$ (meV)	1.02	1.28	0.23
$D(\epsilon_F)$ (states/eV f.u.)	0.803	3.34	
$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	1.89	7.84	

図 4.19 CaPt<sub>3</sub>P、SrPt<sub>3</sub>P、LaPt<sub>3</sub>P の超伝導パラメーターのまとめ

#### 4.2.7 比熱測定結果

比熱の測定から多くの物性値を求めることが出来る。常伝導状態での比熱の温度依存性からは試料の電子比熱係数  $\gamma$ 、デバイ温度  $\theta_D$  を求めることが出来る。また、電子-格子相互作用の強さを見積もることも出来る。

図 4.21 図 4.22 図 4.23 に各物質の比熱測定結果を示す。ゼロ磁場での測定と  $H_{c2}$  以上の磁場を印加して超伝導を抑制して測定を行っている。LaPt<sub>3</sub>P は低温磁場下での温度計の挙動が不審であったのでデータは省いてある。

低温において、常伝導金属の比熱は以下の式に従う事が知られている。

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

ここで  $\gamma$  は電子比熱係数である。 $\beta$  はデバイ温度  $\theta_D$  と以下の関係がある。

$$\theta_D = 10(1944n/\beta)^{1/3}$$

$n$  は式量あたりの原子数であり、本研究で扱う物質では  $n = 5$  である。

ただし、この近似はごく低温の時にしか良く成立せず、それより高温では  $T$  のより高次の項が影響してくる。すなわち、

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$$

となり、

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$$

となる。この式を用いて、データの常伝導部分にフィッティングを行った。結果を下の表に示す。**CaPt<sub>3</sub>P** は  $T^2$  のフィッティングに乗らなかったため各パラメーターの信頼性は低い。**CaPt<sub>3</sub>P** と **LaPt<sub>3</sub>P** のデバイ温度は Cu などの通常の金属程度の値だが **SrPt<sub>3</sub>P** のデバイ温度 182 K は鉛(105 K)やスズ(200 K)などのいわゆる軟らかい金属に近い値である。

	CaPt <sub>3</sub> P	SrPt <sub>3</sub> P	LaPt <sub>3</sub> P
$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	17.3	10.4	7.15
$\beta$ (mJ/mol K <sup>4</sup> )	0.194	1.61	0.372
$\delta$ (mJ/mol K <sup>6</sup> )	0.00869	-	-
$\theta_D$ (K)	369	182	296

図 4.20 比熱から求めた常伝導状態のパラメーター

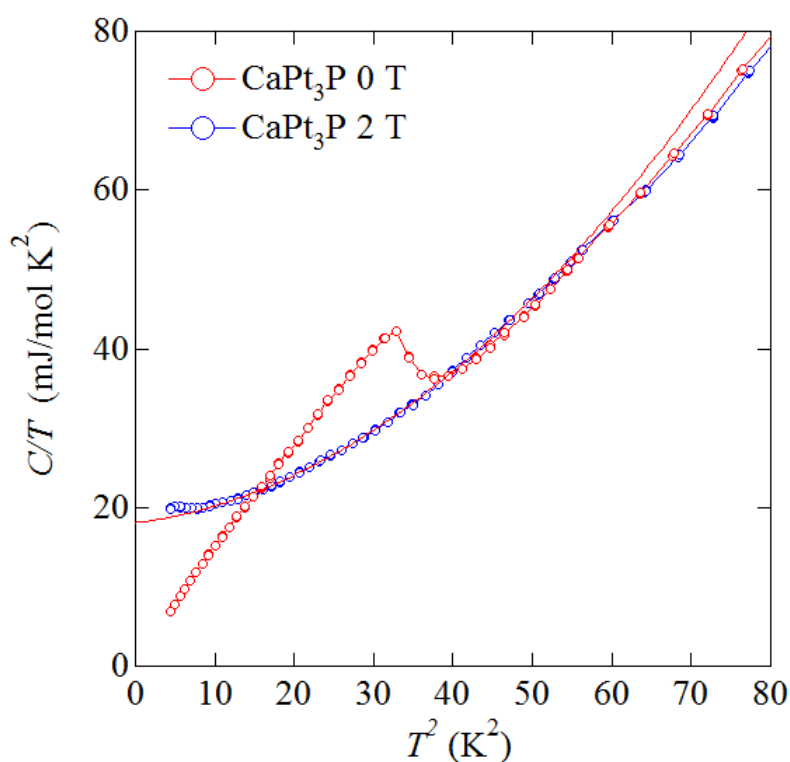


図 4.21 CaPt<sub>3</sub>P の比熱測定結果

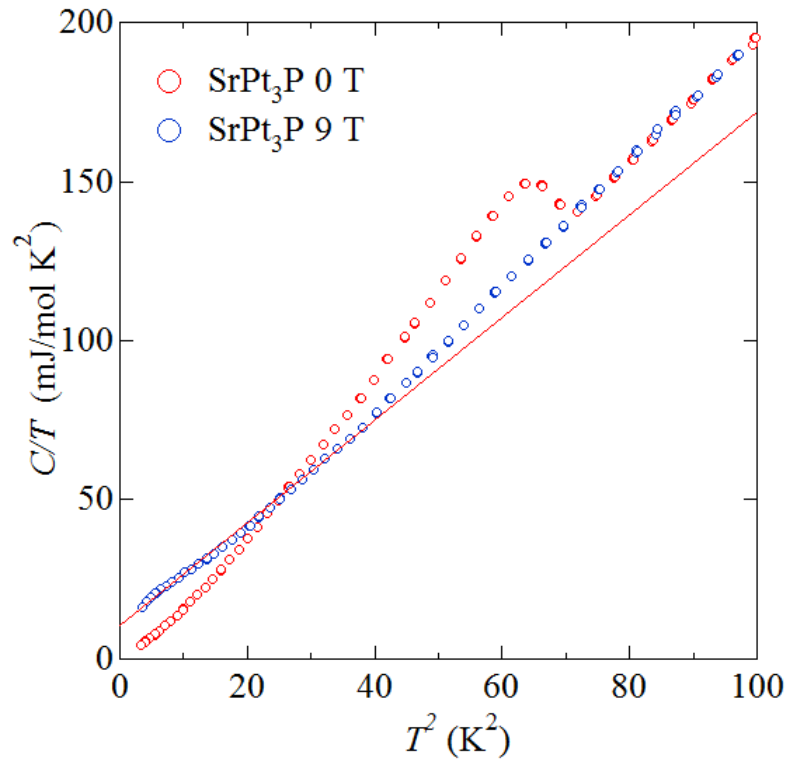


図 4.22  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の比熱測定結果

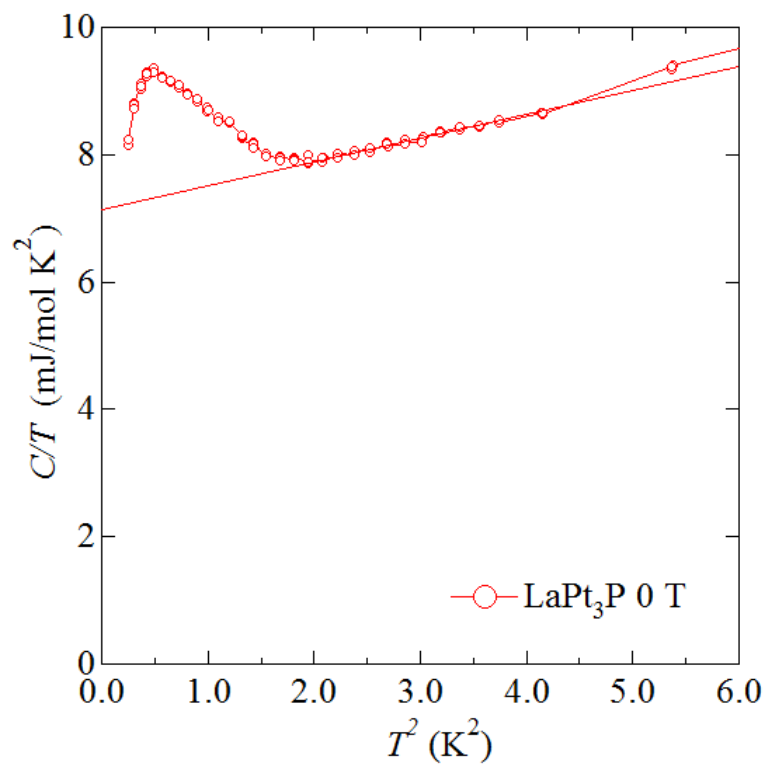


図 4.23  $\text{LaPt}_3\text{P}$  の比熱測定結果

次に超伝導状態での電子比熱を求める。ここでは代表として  $\text{SrPt}_3\text{P}$  を取り扱う。電子比熱はゼロ磁場下での全比熱から格子比熱を差し引く事によって求められる。格子比熱は、9 T での比熱の近似式における格子比熱に寄与する項 ( $T$  のべき乗になっている項) を用いて見積もった。 $T_c$  以下の電子比熱を BCS 等方的ギャップを仮定した式でフィッティングした結果、実験値とよく一致した。

電子-格子相互作用の大きさを見積もる簡便な方法として、 $T = T_c$  における比熱の飛び  $\Delta C / T_c$  ( $\Delta C$  は比熱の飛び) と  $\gamma$  の比を取る事が挙げられる。電子 - 格子相互作用が弱い、つまり弱結合の超伝導体では、BCS 理論より以下の式が成立する。

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1.43 \quad (4.16)$$

$\Delta C / \gamma T_c$  の値が 1.43 より大きいと強結合的である。

$\text{SrPt}_3\text{P}$  の場合、

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 2.8$$

であり、この試料は強結合的であるといえる。

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鉛 ( $T_c = 7.2 \text{ K}$ ) の 2.77 と近い値になっている。デバイ温度が低い、比較的高い  $T_c$  を持っているという点でも  $\text{SrPt}_3\text{P}$  と鉛は類似しているといえる。

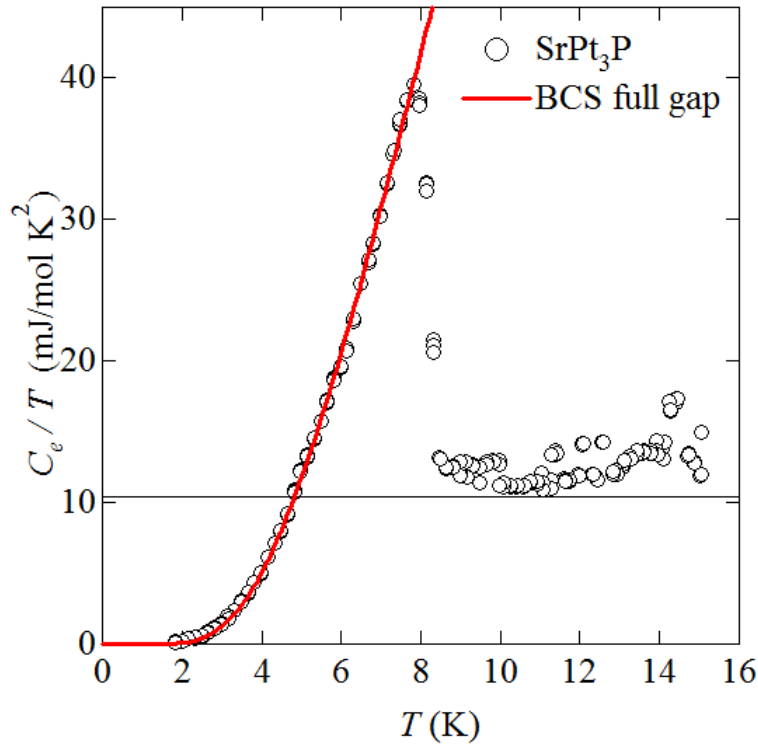


図 4.24  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の低温電子比熱と BCS full gap を仮定したフィッティング曲線

### 4.3 常伝導状態の物性

ここからは常伝導状態の  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の物性の測定結果とその考察を述べる。

#### 4.3.1 磁化率

図 4.25  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の常伝導状態での磁化率



### 4.3.2 Hall 測定の結果

$\text{SrPt}_3\text{P}$  の常伝導状態での輸送特性を評価するために Hall 測定を行った。その結果を図 4.26 図 4.27 に示す。ノイズが多いのはキャリア数が多く Hall 電圧が小さいためである。Hall 抵抗は通常のシングルキャリアの場合は磁場に対して線形になる。 $\text{SrPt}_3\text{P}$  の場合は 100 K 以上の領域では Hall 抵抗が磁場に対して線形になっているが、100 K より低温側では磁場に対する応答が非線形になっている。これは一般的には 2 キャリアを示唆するとされており、 $\text{SrPt}_3\text{P}$  はマルチバンド構造を有していると考えられる。

Hall 係数は Hall 抵抗の磁場に対する傾きから計算した。低温で磁場に対する応答が線形でない場合は初期の傾きから Hall 係数を計算した。Hall 係数は正であったのでメインのキャリアはホールであることが示された。Hall 係数から求めたキャリア数  $n = 10^{22}$  程度で通常の金属程度の値であった。Hall 係数の温度依存性は金属にもかかわらず低温に行くに従い一旦増加し再び減少するといった傾向が見て取れる。このことから  $\text{SrPt}_3\text{P}$  は単純なフェルミ液体では記述できない金属である可能性が示唆された。

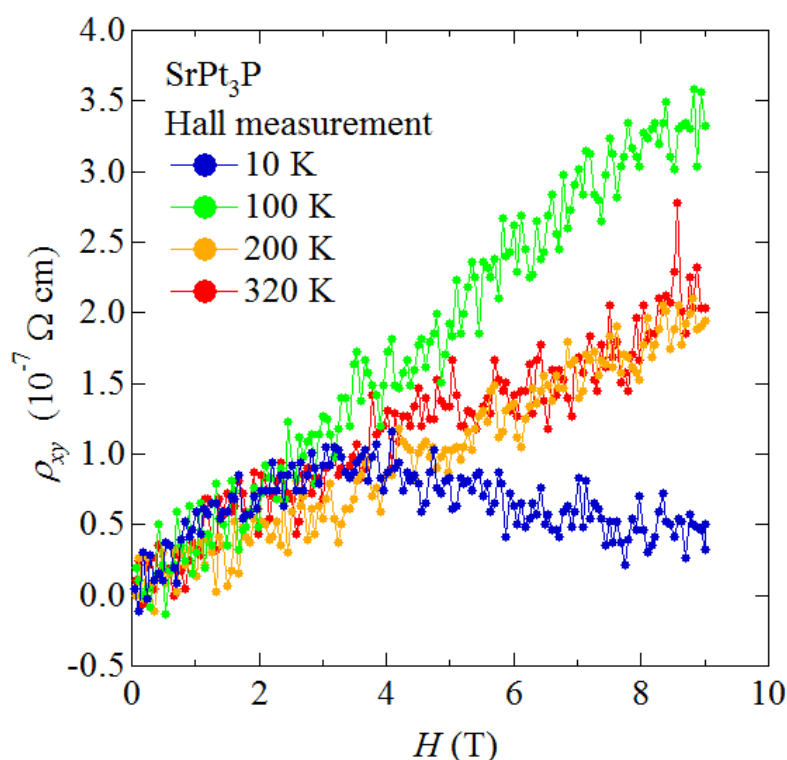


図 4.26  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の Hall 抵抗の磁場依存性

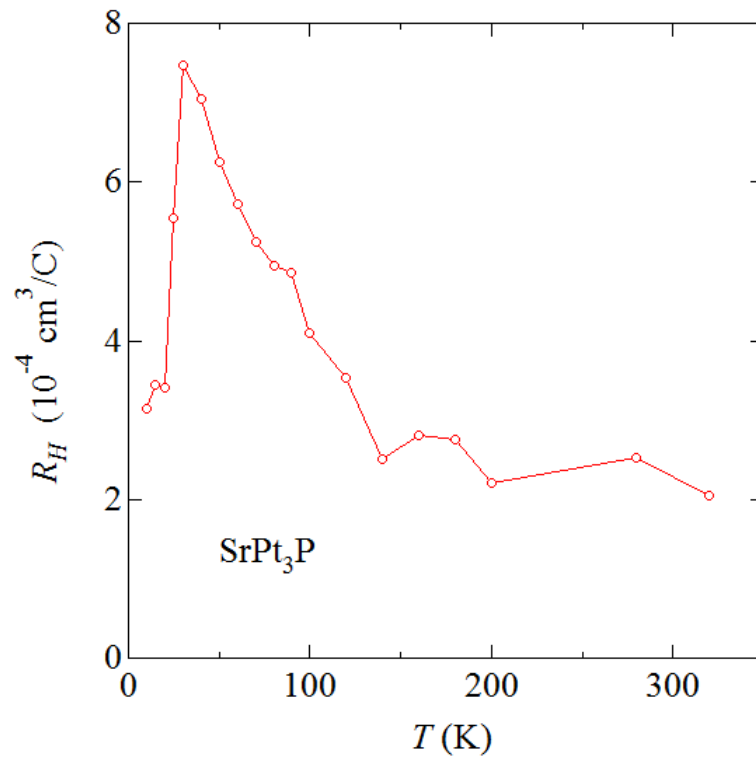


図 4.27  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の Hall 係数の温度依存性

#### 4.3.3 Seebeck 係数測定結果

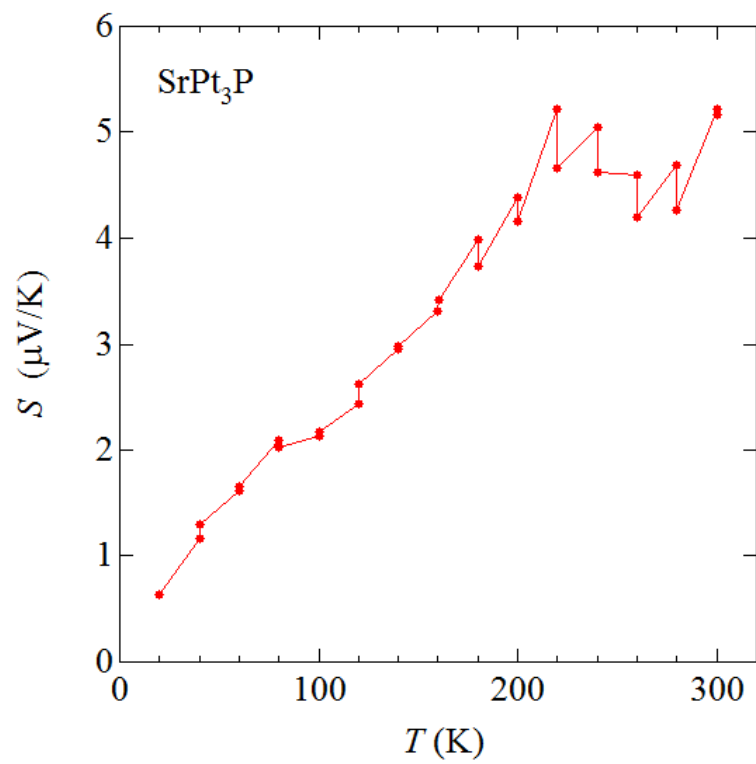


図 4.28  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の Seebeck 係数測定結果

図 4.28 に  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の Seebeck 係数測定結果を示した。Seebeck 係数の符号は正であるので  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の伝導を担うメインのキャリアはホールであることが示された。また絶対値が小さく低温に向かって減少していくという通常のキャリアの多い金属的挙動を示した。

#### 4.3.4 Nernst 係数の測定

$\text{SrPt}_3\text{P}$  の Nernst 係数測定結果を図 4.29 に示す。Hall 係数の測定から 2 キャリアである可能性が示唆されたため大きな Nernst 係数が期待されたが Nernst 係数の絶対値は小さかった。Nernst 効果で発生するシグナルは通常非常に小さいためノイズに対して非常にセンシティブである。図 4.30 に示した Bi などの Nernst シグナルの非常に大きい物質は測定技術が発達していない 19 世紀でも測定できたが通常の金属などの Nernst シグナルの非常に小さい系の測定は困難である。<sup>[27]</sup> 本測定で求められた Nernst 係数の精度は疑わしいが Nernst 係数が小さいことは本実験から示された。 $\text{SrPt}_3\text{P}$  で Nernst 係数が小さかった理由は Hall 測定の結果や Seebeck 係数の測定結果からも示されたとおりキャリアが多いためと考えられる。

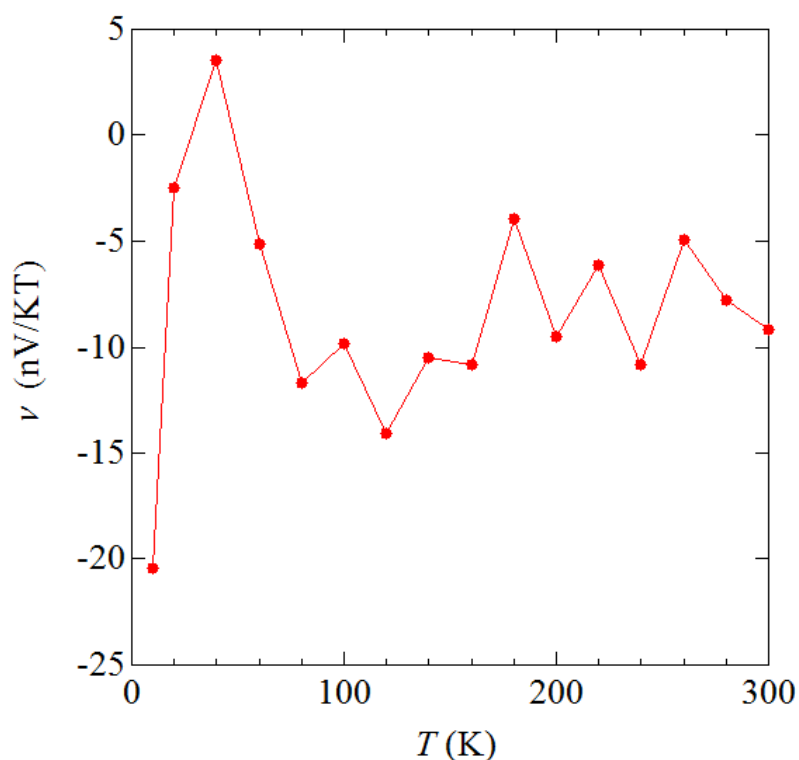


図 4.29  $\text{SrPt}_3\text{P}$  のネルンスト係数測定結果

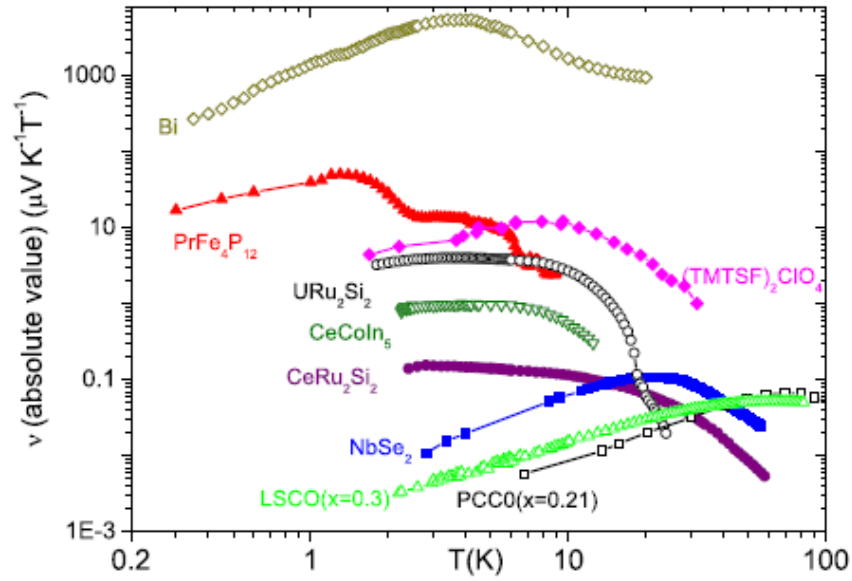


図 4.30 様々な物質の Nernst 係数

#### 4.3.5 磁気抵抗の測定結果

-9 T から 9 T までの磁場を電流と垂直方向に印加して測定した  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の磁気抵抗の測定結果を図 4.31 に示す。100 K と 300 K では磁気抵抗は磁場の二乗に比例しており通常の金属的応答だが、10 K での測定値は高磁場側で飽和していく傾向が見られた。これはマルチバンド構造を示唆しており、Hall 測定の結果と一致する。

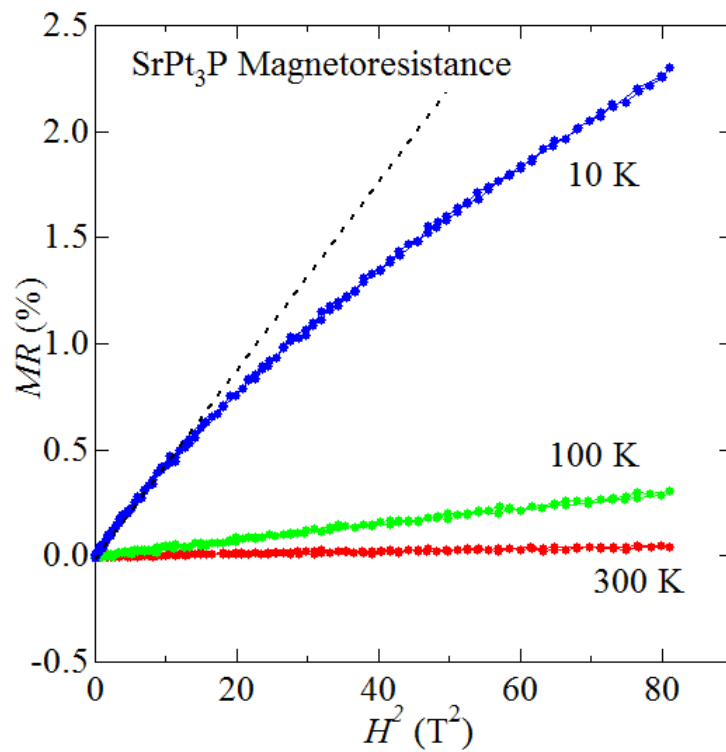


図 4.31  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の磁気抵抗

#### 4.3.6 輸送特性のまとめ

Hall 係数測定、Seebeck 係数測定、Nernst 係数測定、磁気抵抗の測定の結果を以下にまとめる。

Hall 係数が小さいこと、Seebeck 係数が小さいこと、Nernst 係数が小さいことから  $\text{SrPt}_3\text{P}$  はキャリア数が多いこと、またメインのキャリアはホールであることが明らかとなった。

低温での Hall 抵抗の磁場依存性、磁気抵抗の磁場依存性から電子とホールの両方が伝導を担うマルチバンド構造が示唆された。

Hall 係数の温度依存があることから単純なフェルミ液体では記述できない金属であることが示唆された。

以上より、 $\text{SrPt}_3\text{P}$  はキャリア数は通常の金属的であるが低温でマルチバンドの影響が顕著になる金属であることが示された。

## 第5章 まとめ・今後の展望

本研究では3つの新物質  $\text{CaPt}_3\text{P}$ 、 $\text{SrPt}_3\text{P}$ 、 $\text{LaPt}_3\text{P}$  を発見した。単結晶の育成を試みたが単結晶は得られなかったため、粉末 X 線回折データから Charge Flip 法により構造モデル組み立て Rietveld 解析により結晶構造を決定した。3つは同じ結晶構造をもっており、空間群は  $P4/nmm$  の正方晶で大きく歪んだ anti-perovskite 構造であった。歪んだ anti-perovskite は  $\text{CePt}_3\text{Si}$  が知られているがこれとは異なる構造であった。

抵抗率、磁化率、比熱の測定の結果  $\text{CaPt}_3\text{P}$ 、 $\text{SrPt}_3\text{P}$ 、 $\text{LaPt}_3\text{P}$  はそれぞれ 6.7 K、8.4 K、1.5 K で超伝導に転移することが示された。 $T_c = 8.4$  K は Pt 系化合物中では  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  の  $T_c = 10$  K に次ぐ高い  $T_c$  である。 $\text{SrPt}_3\text{P}$  を例に挙げると超伝導状態での電子比熱の挙動は等方的ギャップの開いた BCS 強結合的であった。

高い  $T_c$  を持つ理由を考察する。 $\text{SrPt}_3\text{P}$  はデバイ温度が 182 K と低いので格子が軟らかく歪みやすい。BCS 理論によると伝導電子が正電荷を帯びている格子の付近を通過すると部分的に格子が歪む。電子が通過した後は歪みの部分に正電荷がたまりもう一方の電子が引き寄せられクーパー対が形成されるという説明である。 $\text{SrPt}_3\text{P}$  の場合は軟らかい格子が伝導電子と強く結合しこれが高い  $T_c$  に結びついているという考え方がある。

一方、 $\text{SrPt}_3\text{P}$  の常伝導状態の物性に着目すると Wilson 比が 3.5 になっており強磁性揺らぎと超伝導の関連が示唆される。また、Hall 測定、磁気抵抗測定の結果がマルチバンド的挙動を示したという点と併せて単純な BCS 理論では説明できない高い  $T_c$  を持つ鉄ヒ素系超伝導体との類似点が見受けられる。こちらに着目すると  $\text{SrPt}_3\text{P}$  のクーパー対形成機構も単純な BCS 的な電子-格子相互作用によるものではないと考えることも出来る。

現時点ではどのような機構で超伝導が発現しているかを明言することは出来ないが、マルチバンド構造をもつ Pt 系超伝導体で高い  $T_c$  を持つ超伝導体を発見するという当初の目的は達成できたと言える。しかし、私の力が及ばなかったため、まだやるべき事は山積している。磁性と超伝導の関係、スピン軌道相互作用とマルチバンドと超伝導機構の関連などを明らかにすることなどである。今回発見された新しい物質群は超伝導体の眠る新しい鉱脈と考えられるので、興味を持って頂けた研究者の方には各サイトの元素置換を徹底的に行って鉱脈を掘り尽くして欲しいと考えている。

## 参考文献

- [1] H.Kamerlingh Onnes, Leiden Commun. 120b, 122b, 124c (1911).
- [2] R.D.Parks, SUPERCONDUCTIVITY (DEKKER 1969).
- [3] W.A.ferting *et al.*, Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 987.
- [4] W.L.McMillan, Phys.Rev. **167** (1968) 331.
- [5] M.Ishikawa *et al.*, Solid State Commun. **23** (1977) 37.
- [6] F.Steglich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1892.
- [7] K.Ishida *et al.*, Nature **372** (1994) 532.
- [8] K.Ishida *et al.*, Phys. Rev. B **63** (2001) 060507.
- [9] SS Saxena *et al.*, Nature **406** (2000) 027003.
- [10] H. Kotegawa *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **15** (2003) S2043.
- [11] 高木英典, 応用物理 **64** (1995) 310.
- [12] M.Uehara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **78** (2009) 033702.
- [13] K.Ishida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 062001.
- [14] Y.Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- [15] H.Takahashi *et al.*, Nature **453** (2008) 376.
- [16] S.Lebegue, Phys. Rev. B **75** (2007) 035110.
- [17] D.J.Singh, M.-H.Du, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 237003.
- [18] K.Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 093711.
- [19] F.Ma, *et al.*, Phys. Rev. B **89** (2008) 033111.
- [20] C.-H.Lee, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 057003.
- [21] J.Wu, *et al.*, Nature materials **5** (2006) 647.
- [22] Lukas Palatinus and Gervais Chapuis, SUPERFLIP ( <http://superspace.epfl.ch/superflip/> ).
- [23] 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線解析の実際-リートベルト法入門-, 朝倉書店.
- [24] F.Izumi and T.Ikeda, Mater. Sci. Forum, **321-324** (2000) 198-203.
- [25] 第 5 版 実験化学講座 **6** (2003) 丸善.
- [26] Y. Kohama, *et al.*, Physical Review B **78**, 020512 (2008).
- [27] K.Behnia, J. Phys. : Condens. Matter **21** (2009) 113101.