

【BiS₂系の超伝導機構解明に向けて】

BiS₂系超伝導体は電子ドーピングにより超伝導が発現するが、異常な電気伝導特性（ドーピングしたキャリアが弱く局在したような振る舞い）が観測され、超伝導発現条件の理解が進んでいなかった。そこで我々は、電子ドーピング量を固定し、同化数元素の置換による化学圧力効果により超伝導（転移温度 T_c およびバルクな（完全な）超伝導状態発現に関して）の制御を試みた。RO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ではR（希土類）サイトのイオン半径を減少させることでBiS面を圧縮し、バルク超伝導が発現することを見出した[1]。また、LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_{2-x}Se_xではS²⁻のSe²⁻置換によりBiとCh（カルコゲン）の軌道オーバーラップを増強し、超伝導が発現することを見出した[2]。これらの化学圧力試料に対して放射光を用いた粉末 X線回折およびリートベルト解析を行うことで、BiS₂超伝導の発現にはBiCh面の面内化学圧力を上昇させることが重要であることを提案した[3]。

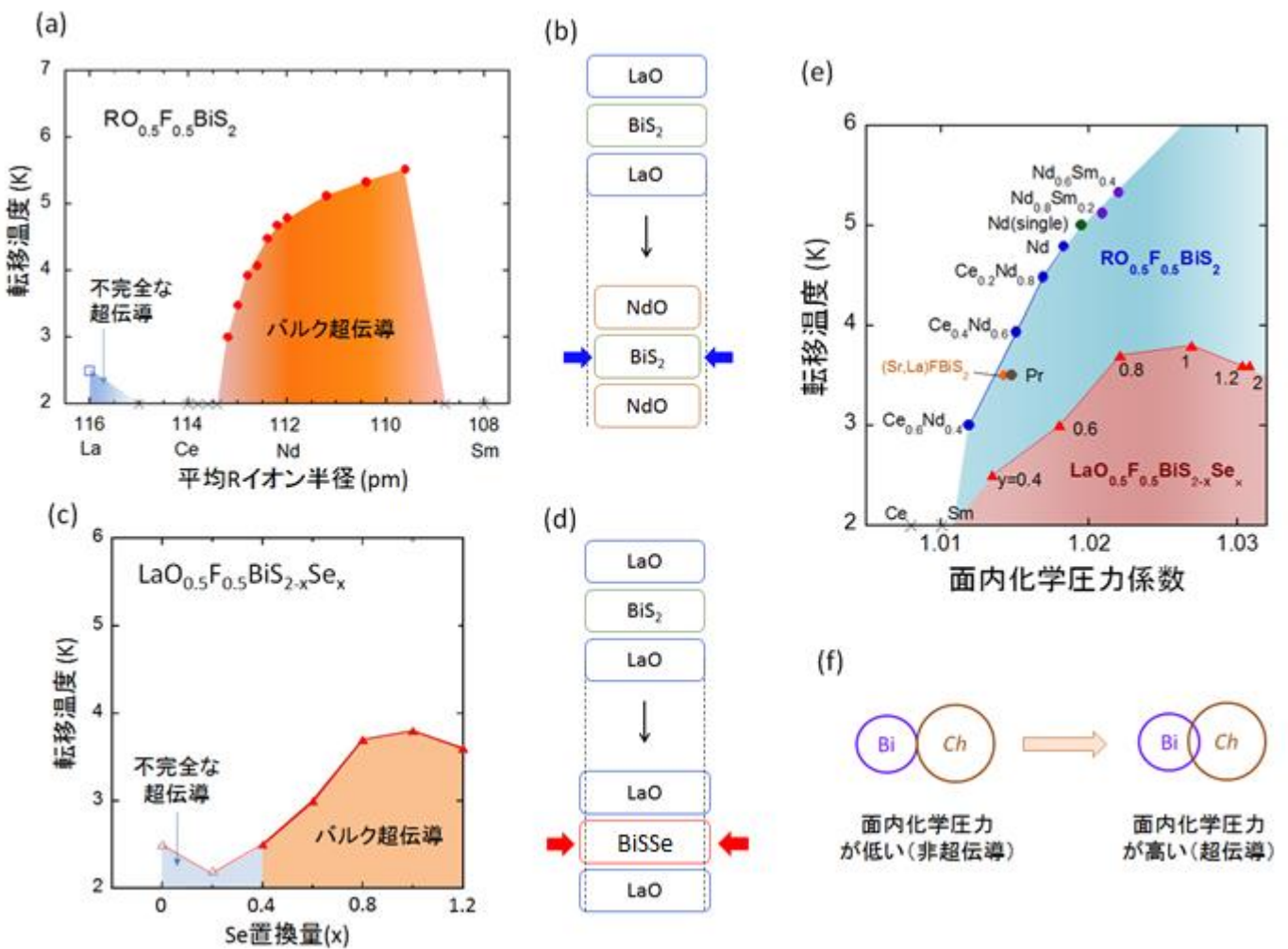


図 1. (a) RO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ の超伝導相図。相図中の×は 2 K 以上で超伝導が観測されなかった点を示す。 (b) RO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ における ab 面方向の格子収縮（点線）と化学圧力（矢印）の概念図。 (c) LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_{2-x}Se_x の超伝導相図。 (d) LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_{2-x}Se_x における ab 面方向の格子伸長（点線）と化学圧力（矢印）の概念図。 (e) BiCh₂系超伝導体の転移温度の面内化学圧力係数依存性。 (f) BiCh面における面内化学圧力とイオン半径の概図。

BiS 面の面内圧力上昇がバルク超伝導発現と T_c 上昇に重要であることはわかった。では、具体的にはどのような物理パラメータが変化することで超伝導状態が増強されるのか？その答えは、よりローカルな構造に着目した研究から解明することができそうである。

局所構造に敏感なプローブである EXAFS (Extended X-ray Absorption Spectroscopy Fine Structure) から、 LaOBiS_2 のような面内化学圧力が低い系では、BiS 面内の局所乱れが非常に大きく、BiS 面内はアモルファスのように見える。しかし、R サイトや Ch サイト置換による化学圧力効果により、面内の Bi-Ch 結合が安定化し、面内局所乱れが抑制されることがわかった[2,3]。さらに、最近の X 線構造解析の研究からも面内の Ch サイトが異常に大きな原子変位パラメータを有することがわかり、この局所乱れが化学圧力効果で抑制されることでバルク超伝導が発現することがわかった。

このコンセプトに基づき、「面内局所乱れが抑制された系での電子ドーピング効果」を詳細に研究した。その結果、図 2 のような超伝導相図が得られており[4]、 BiS_2 系超伝導の本質的な超伝導相図と言えるだろう。この系を中心とした物性研究から、本系の超伝導機構解明が促進することを期待する。

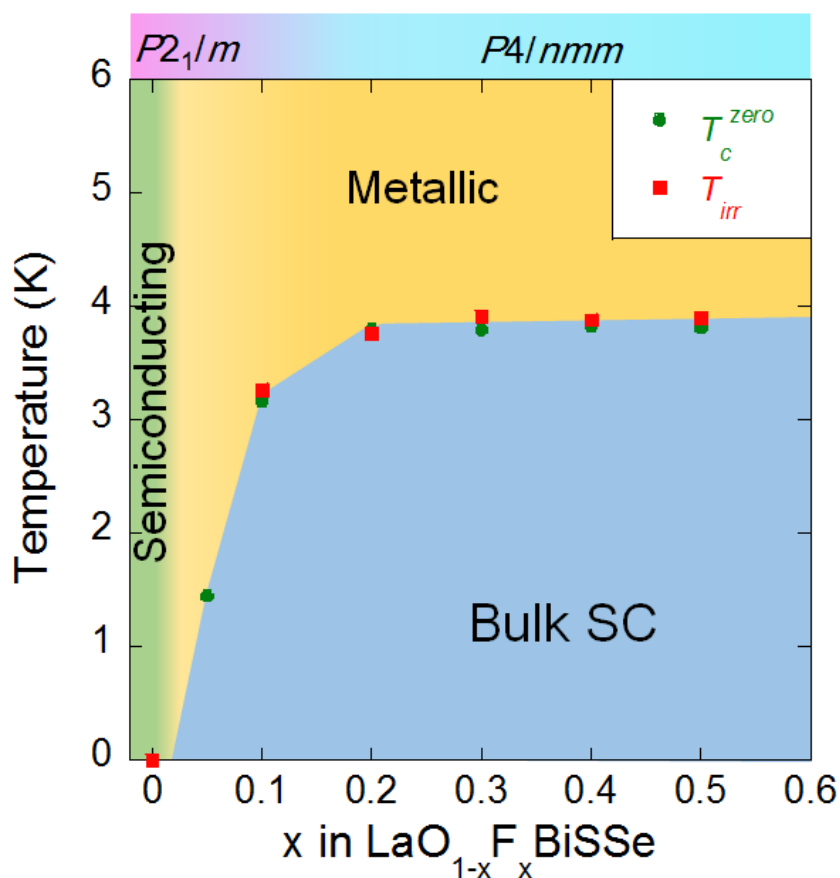


図 2. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiSSe}$ の超伝導相図。高分解能放射光 X 線回折から、母相 LaOBiSSe は単斜晶構造 ($P2_1/m$) で、電子ドーピングにより正方晶構造 ($P4/nmm$) が安定化することがわかった。

[1] Y. Mizuguchi et al., Sci. Rep. 5 (2015) 14968. [2] J. Kajitani et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84, 044712 (2015). [3] T. Hiroi et al., J. Phys. Soc. Jpn 84, 024723 (2015). [4] K. Nagasaka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 86, 074701 (2017).

※本研究は、水口グループに所属した大学院生（梶谷さん、廣井さん、長坂さん）の修士課程の成果です。