

O-1

層状化合物を中心とした新しい超伝導体開発とその研究手法

Development and research methods for Novel layered superconductors

○出村郷志

Satoshi Demura

Layered chalcogenide compound $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ is expected to show novel superconductivity because a local inversion symmetry of the Bi site, which is related to conductivity, is broken. We found that partial substitution of Pb or Sn for Bi increases the superconducting transition temperature (T_c). This fact means that the element substitution at the Bi site can control the superconducting properties. Furthermore, this substitution induces the local lattice distortions, indicating thermal conductivity is expected to decrease. This decrease is useful for thermoelectric materials. Indeed, the thermal conductivity decreased compared with the non-substituted sample. In this presentation, we introduced these results with their research method.

層状構造を持つ化合物では、電子が層内に閉じ込められ、様々な秩序構造が生じる。そこで超伝導が発現すると、秩序構造との相関から高温超伝導をはじめとする特殊な超伝導状態が現れるため、様々な研究の舞台となってきた。最近では、層状構造を活用して結晶構造に空間反転対称性の破れを導入することにより、通常の金属で現れる超伝導状態とは異なるメカニズムを持つ新しい超伝導状態が発現することが提案されており、盛んに研究が行われている。

本研究の対象物質である層状カルコゲナイド LaOBiS_2 は、絶縁的な希土類酸化物層である LaO 層と導電的な2枚の BiS_2 層が交互に積層した構造を持ち、伝導を担う Bi 原子の位置が、結晶の c 軸方向に対して空間反転対称性の破れた位置に配置している特徴を持つ。この物質は元々半導体的性質を示すが、酸素 O の一部をフッ素 F で置換すると、価数の違いから BiS_2 層に電子キャリアが導入され、金属性を獲得すると共に、超伝導を示す。この超伝導は空間反転対称性の破れた Bi 原子の電子が寄与するため、特殊なメカニズムを持つことが予測されている。そのメカニズムの解明には、超伝導特性がどのような要素に対して変化するかを調査することが重要である。これまでに、La や S を別の元素に入れ替えると転移温度が向上することが報告されてきた。一方我々は、Bi の一部を Pb や Sn で置換すると超伝導特性が向上することを発見した [1, 2]。その置換量が十数%と比較的小さい量で、転移温度が2倍程度上昇することも特徴である。これらの結果は、伝導層の Bi の元素置換でも超伝導特性を制御できることを示しており、本化合物の物質設計性の幅を大きく広げた成果である。その原因を調査するために、Bi の一部を Pb に置換した $\text{La}(\text{O},\text{F})(\text{Bi},\text{Pb})\text{S}_2$ の放射光を用いた X 線回折測定を行い、転移温度が上昇する置換量で二枚の層間距離が近づくことを見出した[3]。これは、超伝導特性が向上する構造モデルの一例を明らかにした結果であり、そのモデルを用いた電子状態計算により、超伝導のメカニズムの解明につながることを期待される。

また、放射光 X 線回折測定の結果より、Pb を置換すると結晶構造が局所的に乱れることを見出した。これは、熱伝導率の低減を引き起こす要因となる。置換前の物質は、熱を電気に変換する材料（熱電変換材料）として有望であることが知られている。この材料では、熱伝導率が低いほど特性が高くなるため、Pb を置換した試料では熱電特性を向上できることが期待される。そのため、熱電評価が可能な $\text{La}(\text{O},\text{F})(\text{Bi},\text{Pb})\text{S}_2$ の多結晶試料を作製し、その特性評価を行ったところ、ある置換量の物質において、150K での熱伝導率が置換前よりも30%ほど減少することを明らかにした。これは、Pb 置換による結晶構造の乱れの導入で熱電特性の制御出来ることを示しており、今後の新たな研究展開につながる成果である。講演では以上の二つのテーマに関して、そこで使用する合成手法や評価手法も含めて紹介する予定である。

参考文献

- [1] Satoshi Otsuki *et al.*, *Solid State Commun.* Vol. 270, 17-21(2018).
- [2] Sora Kobayashi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 93, 024707 (2024).
- [3] Sho Okada, Satoshi Demura, Yoshiki Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 93, 064701 (2024).