

新しいビスマス系層状超伝導体を発見  
～層状機能性材料の新しい物質設計指針～

2次元的な層状構造を有する化合物は、高温超伝導(1)や熱電変換(2)など様々な機能性を示すことが知られています。機能性のみならず、2次元的な電子状態に起因する特異な物理現象が発現しうることも2次元的な層状構造を有する化合物の特徴であり、これまでにない特性を持つ新しい層状化合物の発見が望まれてきました。

首都大学東京大学院 理学研究科の水口佳一 准教授と Rajveer Jha 特任研究員、山梨大学クリスタル科学研究センターの長尾雅則 助教らは、ビスマス、銀、スズ、硫黄、セレンからなる伝導層を有する新しい層状超伝導体  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_{5.7}\text{Se}_{0.3}$  (転移温度  $T_c = 3$  ケルビン) を発見しました。

今回発見した超伝導体は、2012年に水口准教授らが発見した  $\text{BiS}_2$  系層状超伝導体と結晶構造が類似しているが、その伝導層を多層化した新しい層状超伝導体です。多層型の伝導層を持つ  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_{5.7}\text{Se}_{0.3}$  においても超伝導が観測されたことから、超伝導体および熱電変換材料として研究が進められている  $\text{BiS}_2$  系層状化合物同様に、本研究を出発点として新超伝導体や新熱電変換材料などの多種多様な層状機能性材料が開発されることが期待されます。

水口准教授らの研究チームは、2017年に  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$  という新規層状化合物を合成し、2018年に低温 ( $T_c = 0.5$  ケルビン) で超伝導転移を観測しました。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$  は4枚の(Bi, Ag)-S面を有し、図中の  $\text{BiS}_2$  系層状化合物  $\text{LaOBiS}_2$  を2層型とすると、4層型と呼べる新規層状超伝導体です (図1)。

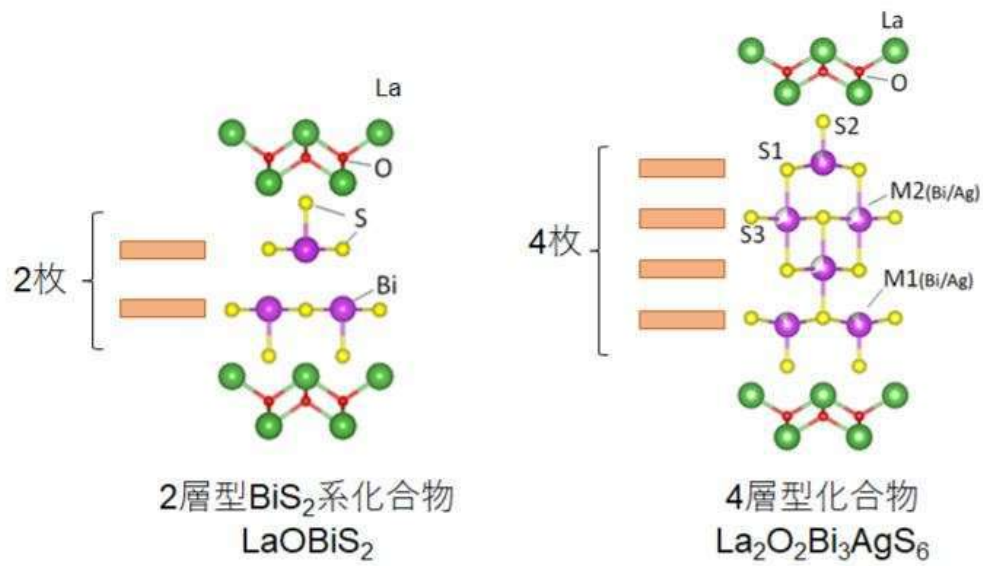


図1. 2層型 (BiS<sub>2</sub>系) 層状化合物の結晶構造と、4層型層状超伝導体 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>AgS<sub>6</sub> の結晶構造の比較。

しかし、当時は転移温度が 0.5 ケルビンと低く、測定できる物理量が限られるため超伝導転移の詳細を議論することができませんでした。そこで、本研究チームは La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>AgS<sub>6</sub> 系の転移温度 (=T<sub>c</sub>) を上昇させるための元素置換効果を検証しました。その結果、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>AgS<sub>6</sub> の Ag サイトを Sn で一部置換することで、T<sub>c</sub> が 2 ケルビン (物性測定の幅が広がる温度域) を超えることを見出しました (図2)。

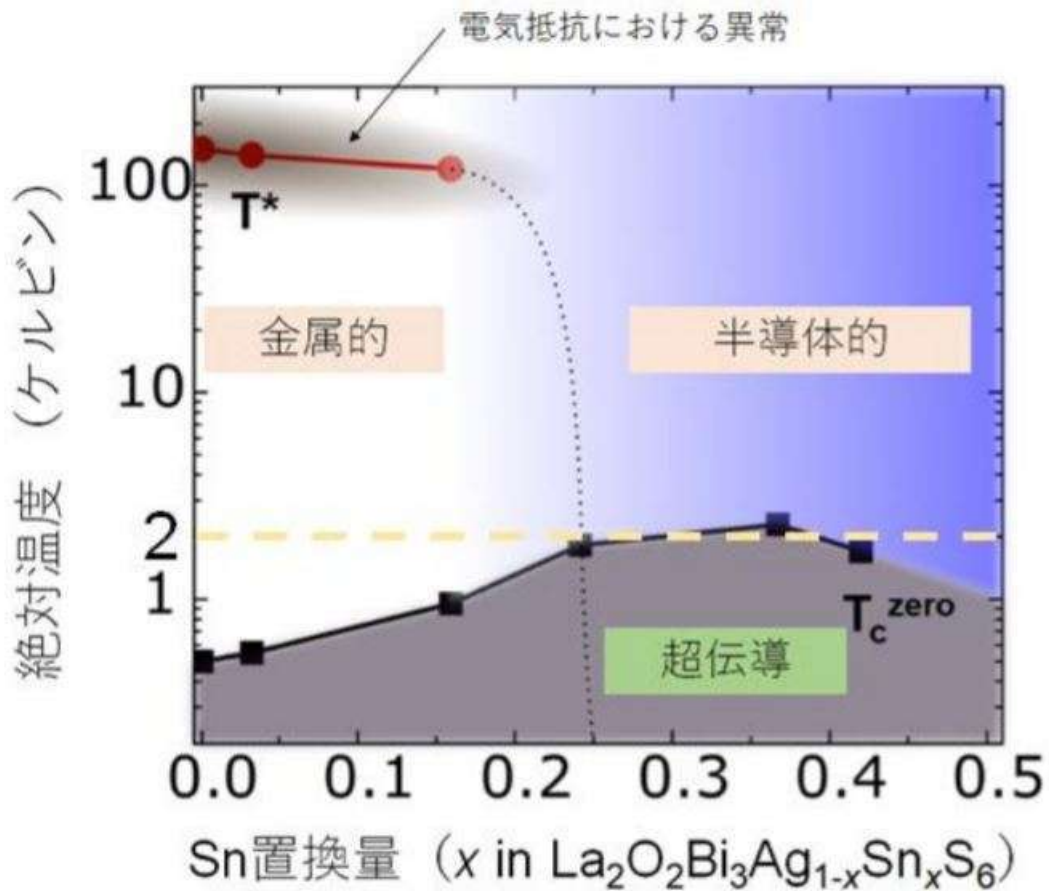


図2.  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$  における Sn 置換効果を示す超伝導相図

あわせて、超伝導転移温度上昇に伴い電気抵抗の温度依存性で確認された異常が低温側にシフトする興味深い現象が観測されました。その現象の解明には至っていませんが、Sn置換により  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$  系の電子状態や局所的な結晶構造が変化し、超伝導転移温度上昇につながったのではないかと考えられます。一方、図3に示す通り、磁化率の温度依存性から見積もられる超伝導体積分率は20%と低く、試料が完全な（バルクな）超伝導体に転移するには至っていないことがわかりました。

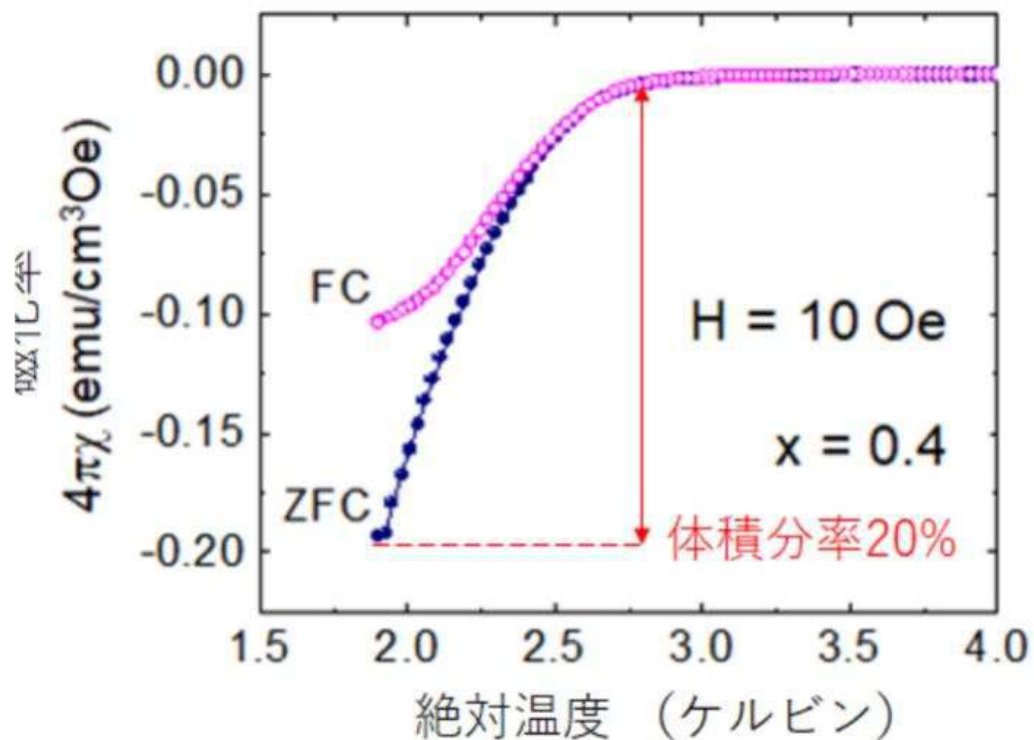


図3. 磁化率 ( $x = 0.4$ ) の磁化率の温度依存性 (磁場中冷却 FC とゼロ磁場中冷却 ZFC の2モードで測定)

2層型の BiS2 系超伝導体においては、イオン半径の異なる元素を用いて元素置換を行い、化学的な圧力を加えることで、超伝導特性が向上しました。そこで、Sn 置換により Tc が最大となった  $x = 0.4$  の組成に対し、S サイトの Se 部分置換を試みました。Se は S と同じ  $-2$  価状態をとりますが、大きなイオン半径を持つため化学的な圧力を加えることに効果的です。5%の Se を S で置換すると、図4に示すようなバルク超伝導転移が約3ケルビン以下で観測されました。

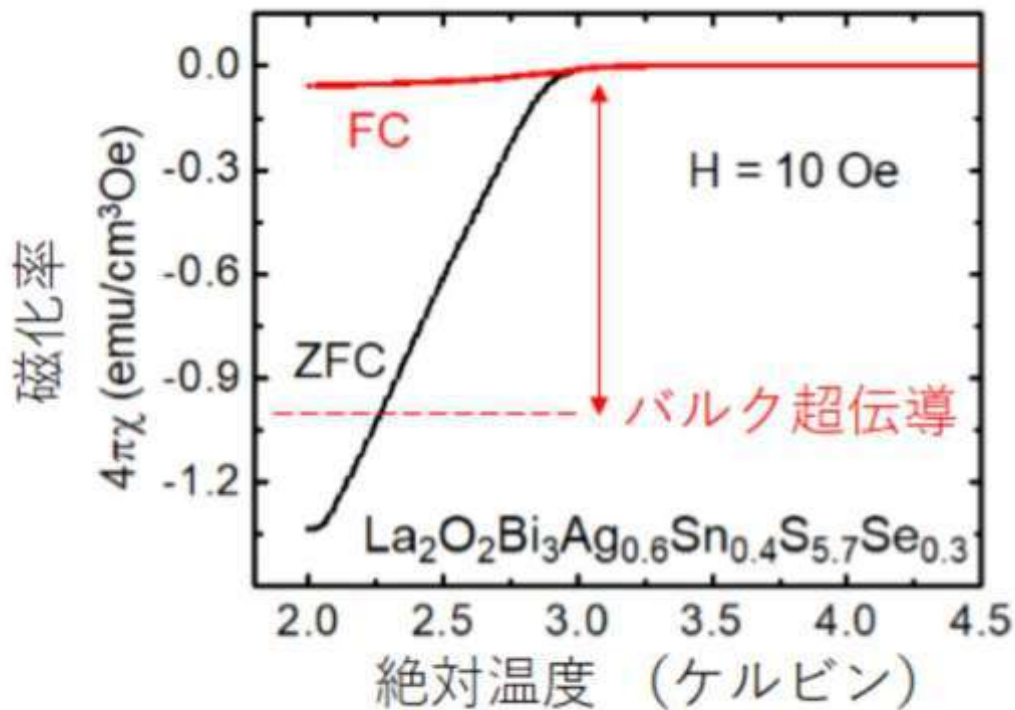


図4.  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_{5.7}\text{Se}_{0.3}$  の磁化率の超伝導転移。磁化率測定においてバルク超伝導として十分に大きいシグナルが観測された(磁場中冷却 FC とゼロ磁場中冷却 ZFC の2モードで測定)。

今回の結果は、4層型のビスマス系層状化合物がバルク超伝導を示す初めての発見です。これを発端として、4層型伝導層を持つビスマス系層状化合物における機能性材料開発が加速することが期待されます。

日文新聞发布全文

<https://www.yamanashi.ac.jp/wp-content/uploads/2019/09/20190920pr.pdf>

文: JST 客观日本编辑部翻译整理