

キャリア濃度の精密制御により見いだされた BiS₂ 系層状超伝導体における絶縁体－超伝導転移

銅酸化物高温超伝導をはじめとして、Sr₂RuO₄ や Na_xCoO₂·H₂O におけるエキゾチックな超伝導に代表されるように、層状構造を有する低次元物質は非従来型超伝導の宝庫として注目を集めてきた。さらに近年は、LaO_{1-x}F_xFeAs 等の鉄系超伝導体の発見を契機に、酸素に加えてプニクトゲンやカルコゲン等を含有する混合アニオン物質の開拓が精力的に進められ、層状超伝導体はますます多様化しつつある。一昨年、首都大東京の水口らは新たに混合アニオン物質 Bi₄S₄O₃ や LaO_{1-x}F_xBiS₂ 等において 10 K を超える超伝導転移を発見したが、これにより CuO₂ 面、FeAs 層に続く超伝導層として、BiS₂ 層が注目を集めた。例えば LaO_{1-x}F_xBiS₂ では、O²⁻ を F⁻ で置換し BiS₂ 層へ電子キャリアをドーピングすると超伝導相が出現し、キャリア濃度にあまり依存しない幅広い超伝導ドームが形成されるとの報告がなされた。ところが、希土類元素の種類により超伝導が出現し始めるキャリア濃度（フッ素置換量 x ）が大きく異なる、抵抗率の大きさがキャリア濃度の変化に対して非単調な振る舞いを示す、など未だ不可解な点も多い。これらの原因として、フッ素ドーピングによるバンド構造の変形が関与している可能性が第一原理計算から指摘されている。このため、BiS₂ 層での超伝導発現メカニズム解明に向け、理想的な電子ドーピング法の確立が急務であった。

最近、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻のメンバーを中心とする研究グループは、元素置換を施しても元のバンド構造が変化しない（リジッドバンド的）と理論的に予想されている

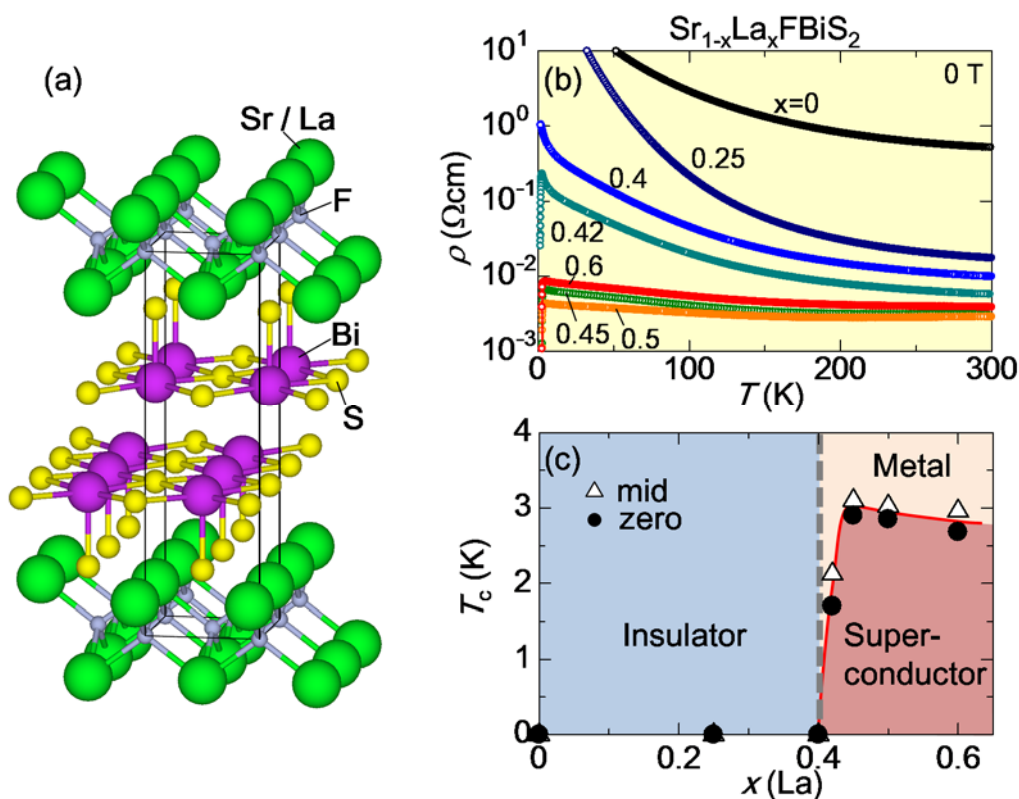


図 1: (a) Sr_{1-x}La_xFBiS₂ の結晶構造。 (b) Sr_{1-x}La_xFBiS₂ ($0 \leq x \leq 0.6$) 多結晶体の電気抵抗率の温度依存性 (0 T)。 (c) Sr_{1-x}La_xFBiS₂ ($0 \leq x \leq 0.6$) の La ドープ量 (x) に対する電子相図。超伝導転移温度 (T_c) は電気抵抗率が通常状態 (9 T 印加時) の 50% (mid)、および 10% (zero) となる温度として定義している。

SrFBiS₂ なる母物質 [図 1(a)] に着目し、Sr²⁺を La³⁺で系統的に置換した多結晶体を高圧合成することにより、BiS₂ 層への本質的な電子ドーピング効果を解明した。詳細な輸送・熱力学特性の測定の結果、超伝導相は絶縁体相と隣接しており、特に相境界ではキャリア濃度に非常に敏感な絶縁体ー超伝導転移が形成されていることを初めて明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of Physical Society of Japan (JPSJ) の 2014 年 1 月号に掲載された。

図 1(b) に示すように SrFBiS₂ (x=0) はバンド絶縁体であるが、La (=電子) ドーピング量を増加させると系統的に抵抗率が減少する。電子を 42%程度ドーピングするとほぼ金属状態へ転移し、それに伴い約 3 K の低温において超伝導が出現する。転移温度のキャリア濃度依存性は特徴的で、電子濃度を 60%から 45%へ減少させると、2.8 K から 3.0 K へ徐々に上昇する [図 1(c)]。さらに電子濃度を減少させると、転移温度は急激に減少し、電子濃度が 40%では完全に消失する。このような絶縁体ー超伝導転移は、過去に BiS₂ 系物質で報告された振る舞いと大きく異なっており、BiS₂ 層へ理想的に電子ドーピングした場合の超伝導相図として、実験・理論の両面から注目され得る結果である。

さらに今回明らかとなった超伝導特性は、同様の層状バンド絶縁体で、少数キャリアドーピングで比較的高い転移温度 (~15 K) を示す窒化物超伝導体 Li_xZrNCl と類似していることも指摘されている。しかし Sr_{1-x}La_xFBiS₂ では超伝導に 40%以上のキャリア濃度が必要であり、またホール効果測定から、超伝導となる金属相のフェルミ面は電子型だけでなく正孔型も共存する複雑な構造であることが明らかとなった。これは最新の第一原理計算の結果と一致しており、理論的には非従来型のペアリング機構も予想されている。今後、詳細な超伝導メカニズム解明や高い転移温度実現に向け、さらなる研究の展開が期待される。

原論文

Insulator-to-Superconductor Transition upon Electron Doping in a BiS₂-Based Superconductor
Sr_{1-x}La_xFBiS₂

[Hideaki Sakai, Daichi Kotajima, Kosuke Saito, Hiroki Wadati, Yuki Wakisaka, Masaichiro Mizumaki, Kiyofumi Nitta, Yoshinori Tokura, and Shintaro Ishiwata: J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014709 \(2014\)](#)

問合せ先：酒井 英明（東京大学大学院工学研究科）

石渡 晋太郎（東京大学大学院工学研究科）