

氏名（本籍） 小^こ林^{ばやし} 天^{そら}（千葉県）
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 甲第 1311 号
学位授与の日付 2024 年 3 月 18 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 **Study on Structural Analysis in Layered Superconductors using Synchrotron Radiation X-ray Diffraction**
(放射光 X 線回折を用いた構造解析による層状超伝導体の研究)

論文審査委員 (主査) 教授 坂田 英明
教授 西尾太一郎 教授 徳永 英司
教授 趙 新為 教授 宮川 宣明

論文内容の要旨

物性の発現において、結晶構造は最も基本的で重要な要素である。結晶構造が層状構造などのように低次元的であれば、電子状態は低次元的になり、エキゾチックな超伝導、電荷密度波や強相関状態などの量子相が出現する。またこの量子相の物性は、局所的な結晶構造や欠陥などの不完全性によっても大きく影響される。このため、これらの量子相の物性の解明には、輸送現象の測定のほか、逆空間における回折実験による構造の測定、および相補的な実空間における構造観察が必要となる。

本論文では、実験室系の X 線に比べて非常に強い輝度と強度を持ち単色化されている放射光 X 線を用いた詳細な構造解析と、表面の構造及び電子状態を測定可能な走査トンネル顕微鏡・分光法 (STM/STS) を行うことで、2 種類の層状超伝導体、BiS₂ 系超伝導体 LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ および遷移金属トリカルコゲナイド ZrTe₃ における結晶構造と秩序状態の関係を調べた。

BiS₂ 系超伝導体 LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ においては、伝導面内の Bi サイトの Sn 置換により超伝導特性が改善されることを見出し、輸送現象測定と結晶構造解析から、構造相転移が重要な役割を果たしていることを明らかにした。ZrTe₃ では超伝導とともに電荷密度波 (CDW) が存在し、この CDW は欠陥や不純物のような不完全性に影響を受ける。そこで、ZrTe₃ の欠損と

原子位置について結晶構造解析と、表面における走査トンネル顕微鏡 (STM) 測定により表面電子状態の観察を行い、結晶の不完全性が CDW に及ぼす影響と、結晶中の欠陥について明らかにした。

第一章では、本論文の主題に関する基本事項について説明する。まず、本論文で対象とする量子秩序相の超伝導と CDW について述べる。次に、本研究の目的を述べる。

第二章では、本研究で用いる実験手法の放射光 X 線回折と STM 測定の基本原理について述べる。実際に使用した装置を初め実験手法の概要と測定データの解析手法について解説する。

第三章では、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ において Sn 置換を行うことで見られた超伝導特性の向上と結晶構造の変化に注目した研究について述べる。未置換の $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は 2.5 K に超伝導転移温度(T_c)を持つ。この物質において Bi サイトを Pb 置換することで T_c は 5 K まで上昇することがこれまでに報告されている。また、この T_c の向上が見られる組成付近では、電気抵抗率の温度変化に異常が現れるが、この電気抵抗率の温度変化で見られる異常の原因は明らかではなかった。

そこで、この章では Pb と同族元素の Sn 置換を行った試料を作成し、物性測定および構造解析を行い、その結果をまとめた。Sn 置換を行った $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ においては Sn4.5% 以下では電気抵抗率の温度変化は半導体的に振る舞いをしていた。Sn4.9% と Sn5.8% の試料では、ヒステリシスを伴った明確な異常が観察され、この異常が見られた温度よりも低温では電気抵抗率の温度変化は金属的、高温では半導体的と異なる振る舞いを示した。それより置換量が多い Sn8.0% の試料は 300 K から電気抵抗率の温度変化は金属的で異常は見られなかった。 T_c は Sn4.5% の試料で常圧下の BiS_2 系で最も高い 8 K となり、電気抵抗率の異常が見られる Sn 置換量付近で超伝導特性が向上することが明らかとなった。

次に Sn 置換を行った $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ において放射光 X 線回折測定を行うことで結晶構造の変化を調べた。Sn 置換を行っていない試料および少量の Sn 置換では、結晶構造は $P4/nmm$ であった。さらに Sn3.6% から Sn6.7% 付近では、300 K において $P4/nmm$ と $P2_1/m$ の混相となっていたが、100K では $P2_1/m$ の単相となることが分かった。この結果から、温度変化により $P4/nmm$ の結晶構造を有する部分が $P2_1/m$ 構造に構造相転移していることが分かった。このような組成の試料で電気抵抗の異常が見られることから、観察された電気抵抗の異常はこの構造相転移によるものであると結論付けられる。

また、 T_c が最も向上した Sn4.5% の試料は、300 K と 100 K で $P4/nmm$ と $P2_1/m$ の混相となっており、単純に金属相である $P2_1/m$ に構造相転移することで T_c が向上したわけではなく、超伝導特性を向上させるパラメーターとして構造自体が直接的なパラメーターにはなっていないことも分かった。

超伝導特性の向上に関していくつかの要因が考えられる。ひとつは、 $P2_1/m$ 相と $P4/nmm$ 相の共存により、抵抗率異常が現れる Sn 濃度付近で強い化学圧力が発生する可能性があること。もう一つの要因として、今回の測定では、プリスティンの試料に比べて、Sn5.8% の試料では伝導層における S1 イオンの原子変位パラメーター U_{11} が減少していることが分かり、超伝導特性に影響を与えている可能性があることを指摘した。

第四章では、 ZrTe_3 の CDW の乱れを明らかにすることを目的として STM 測定と放射光 X 線回折測定を行った。 ZrTe_3 における CDW は、長年 CDW の基本的な発現メカニズムである Peierls 型とされており、Te 格子に対して 14 倍周期と他に類を見ないサイズの CDW が発現する。近年、この CDW の形成に乱れが関与していることが報告されている。CDW が T_{CDW} 近傍で欠陥に強くピン止めされており、さらに低温ではピン止めが弱くなることが STM 測定から明らかとなっていた。CDW は Te 格子に対して 14 倍周期を持つため、Te 欠陥のサイズでは CDW をピン止めする描像は成り立たないが、欠陥において発現した CDW と同じ波長を持つフリーデル振動が CDW をピン止めする可能性がある。共鳴 X 線回折から欠陥等のこの物質において不純物近傍でフリーデル振動が発現している可能性が指摘されている。そこで本研究では、CDW と欠陥の関係を STM 測定で明らかにし、さらに ZrTe_3 のバルクにおける欠陥と原子変位を放射光 X 線回折によって明らかにすることを目的とした。

STM 測定は T_{CDW} 以上と以下で行うことで、CDW と欠陥を詳細に観察した。その結果、 T_{CDW} 以上において CDW より短い波長を持った弱い変調構造が観察された。この弱い変調構造は Te 欠陥近傍で増強されており、欠陥において発現したフリーデル振動の増強、または弱い変調構造がフリーデル振動によって増強されたものと考えられる。したがって、 ZrTe_3 における CDW の前駆体としての弱い変調構造がフリーデル振動にピン止めされる形で生じ、CDW の形成を補助していると考えられる。このような増強は単純なピン止めメカニズムでは説明できないものである。

放射光 X 線回折測定から STM 測定で観察されるへき開面に位置する Te2 と Te3 サイトのみが欠損しており、Zr と Te1 サイトは欠損していないことを明らかにした。通常、STM 測定で観察されたへき開面に存在している欠陥はバルク結晶に存在する欠陥とへき開の衝撃等により生じている可能性があるが、今回の結果は、バルク結晶中に Te 欠陥が生じていることを明確にした。さらに、Te2 と Te3 の欠損によって生じた可能性がある Zr と Te1 の Te2 と Te3 のものに比べて 2 倍程と異常に大きい原子変位の存在を見出し、この物質の不安定さを明らかにした。

第五章では、上記 2 つの研究のまとめと今後の展望を示す。

論文審査の結果の要旨

結晶構造が層状構造などのように低次元的であれば、電子状態は低次元的になり、エキゾチックな超伝導、電荷密度波や強相関状態などの量子相が出現する。またこの量子相の物性は、局所的な結晶構造や欠陥などの不完全性によっても大きく影響される。このため、これらの量子相の物性の解明には、輸送現象の測定のほかに、逆空間における回折実験による構造の測定、および相補的な実空間における構造観察が必要となる。

本論文では、実験室系の X 線に比べて非常に強い輝度と強度を持ち単色化されている放射光 X 線を用いた詳細な構造解析と、表面の構造及び電子状態を測定可能な走査トン

ネル顕微鏡・分光法 (STM/STS) を行うことで、層状超伝導体、 BiS_2 系超伝導体 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ および遷移金属トリカルコゲナイド ZrTe_3 における結晶構造と秩序状態の関係を調べた。

第一章では、本論文の主題に関する基本事項である、量子秩序相の超伝導と電荷密度波 (CDW) について述べられ、次に本研究の目的が述べられている。

第二章では、本研究で用いる実験手法の放射光 X 線回折と STM 測定の基本原則、および実際に使用した装置を初めとする実験手法の概要と測定データの解析手法について解説されている。

第三章では、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ において Sn 置換を行うことで見られた超伝導特性の向上と結晶構造の変化の関心に注目した研究について述べられている。未置換の $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は 2.5 K に超伝導転移温度 (T_c) を持つ。この物質において Bi サイトを Pb 置換することで T_c は 5 K まで上昇することがこれまでに報告されている。また、この T_c の向上が見られる組成付近では、電気抵抗率の温度変化に異常が現れるが、この電気抵抗率の温度変化で見られる異常の原因は明らかではなかった。

そこで、この章では Pb と同族元素の Sn 置換を行った試料を作成し、物性測定および構造解析を行い、その結果をまとめた。約 5% の Sn 置換を行った $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ においては、ヒステリシスを伴った明確な異常が観察された。 T_c は Sn4.5% の試料で常圧下の BiS_2 系で最も高い 8 K となり、電気抵抗率の異常が見られる Sn 置換量付近で超伝導特性が向上することが明らかとなった。

次に Sn 置換を行った $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ において放射光 X 線回折測定を行うことで結晶構造の変化を調べた。Sn 置換を行っていない試料および少量の Sn 置換では、結晶構造は $P4/nmm$ であった。さらに Sn3.6% から Sn6.7% 付近では、300 K において $P4/nmm$ と $P2_1/m$ の混相となっていたが、100 K では $P2_1/m$ の単相となることが分かった。この結果から、温度変化により $P4/nmm$ の結晶構造を有する部分が $P2_1/m$ 構造に構造相転移していることが分かった。このような組成の試料で電気抵抗の異常が見られることから、観察された電気抵抗の異常はこの構造相転移によるものであると結論付けられている。

超伝導特性の向上に関していくつかの要因が考えられている。ひとつは、 $P2_1/m$ 相と $P4/nmm$ 相の共存により、抵抗率異常が現れる Sn 濃度付近で強い化学圧力が発生する可能性があることと、もう一つの要因として、今回の測定では、プリスティンの試料に比べて、Sn5.8% の試料では伝導層における S1 イオンの原子変位パラメーター U_{11} が減少していることが分かり、超伝導特性に影響を与えている可能性があることが指摘されている。

第四章では、 ZrTe_3 の CDW の乱れを明らかにすることを目的として STM 測定と放射光 X 線回折測定を行った結果について述べられている。 ZrTe_3 における CDW の形成に乱れが関与していることが報告されている。本研究では、CDW と欠陥の関係を STM 測定で明らかにし、さらに ZrTe_3 のバルクにおける欠陥と原子変位を放射光 X 線回折によって明らかにすることが目的とされた。

STM 測定は T_{CDW} 以上と以下で行うことで、CDW と欠陥を詳細に観察した。その結果、 T_{CDW} 以上において CDW より短い波長を持った弱い変調構造が観察された。この弱い変調構造は Te 欠陥近傍で増強されており、欠陥において発現したフリーデル振動の増強、または弱い変調構造がフリーデル振動によって増強されたものと解釈されている。したがって、 ZrTe_3 における CDW の前駆体としての弱い変調構造がフリーデル振動にピン止めされる形で生じ、CDW の形成を補助していると考えられる。このような増強は単純なピン止めメカニズムでは説明できないものである。

放射光 X 線回折測定から STM 測定で観察されるへき開面に位置する Te2 と Te3 サイトのみが欠損しており、Zr と Te1 サイトは欠損していないことを明らかにした。通常、STM 測定で観察されたへき開面に存在している欠陥は、バルク結晶に存在する欠陥と、へき開の衝撃等により生じた欠陥の可能性があるが、今回の結果は、バルク結晶中に Te 欠陥が生じていることを明確にした。さらに、Te2 と Te3 の欠損によって生じた可能性がある Zr と Te1 の Te2 と Te3 のものに比べて 2 倍程と異常に大きい原子変位の存在を見出し、この物質の不安定さを明らかにした。

第五章では、上記 2 つの研究のまとめと今後の展望が示されている。

以上の結果は、層状超伝導体における物性理解に貢献するものであり、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる