

圧力誘起超伝導体の超高压力下構造解析 Structural analysis under ultra-high pressure for pressure-induced superconductors

松本凌^{1*}, 寺嶋健成², 仲村和貴⁴, 中野智志³

¹物質・材料研究機構 若手国際研究センター, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

²物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

³物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点, 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

⁴筑波大学, 〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Ryo MATSUMOTO^{1*}, Kensei TERASHIMA², Kazuki NAKAMURA⁴, and Satoshi NAKANO³

¹National Institute for Materials Science, ICYS, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

²National Institute for Materials Science, MANA, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

³National Institute for Materials Science, Research Center for Functional Materials,

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

⁴University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan

1 はじめに

高温高压合成は新規超伝導体探索に有効な手段であるが、高压相の多くは大気圧下で不安定となるため、物性測定が困難である。そこで我々は、高温高压下で試料を合成し、その場で電気抵抗測定や光学測定が可能なダイヤモンドアンビルセル (DAC) の開発を進めている。DACは小型かつアンビルが透明であり、その場での電気抵抗測定や光測定を行うのに向く。しかしながら、電気抵抗測定したものと同一試料でX線回折 (XRD) 測定を行うと、白金などの重金属電極が試料空間のほとんどをマスクするため回折強度が減衰する他、電極の回折線が映り込むという問題がある。我々のDACでは、物性測定用の電極や試料合成用のヒーターに、ホウ素濃度を適切に調整した導電性ダイヤモンドのエピタキシャル膜を用いているため、XRD測定に影響しない。本研究では、DACを用いて高压合成した試料の電気抵抗

とXRDを同時測定して、結晶相と物性を同一試料から決定することに成功した。

2 実験

開発したDACの試料室近傍には、抵抗加熱ヒーターおよび温度計がパターンニングされている。アンビルの中心には6端子電極が形成されており、合成中や、合成後の試料の電気抵抗測定を行うことができる。これらのヒーター、温度計、6端子電極はホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 薄膜から成り、アンビル自体が破壊されるまで再利用可能である [1]。このDACを用いて、高压力下で超伝導を示すと理論予測されている Sn_3S_4 [2] の合成に取り組んだ。Sn : S = 3 : 4 で混合した出発原料をDACの試料室に設置し、35 GPaまで加圧したのち加熱した。試料の評価は、PF-AR NE-1A (KEK) でのX線回折実験や、低温での電気抵抗測定により行った [3]。

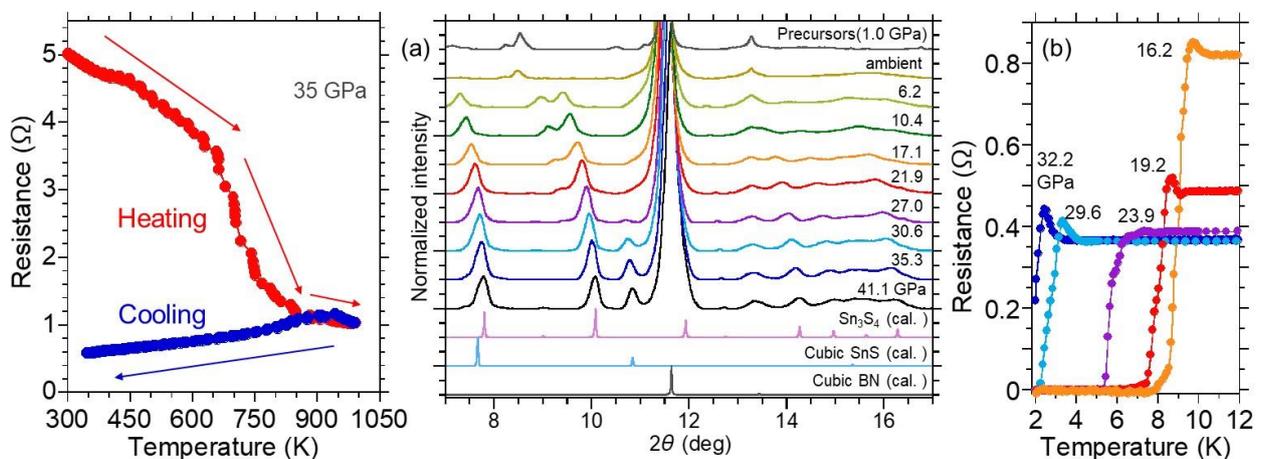


図1: 合成過程のR-T特性。 図2: 合成後、減圧過程の(a)放射光X線回折パターンと(b)R-T特性。

3 結果および考察

図 1 に合成中の試料の電気抵抗を示す。昇温過程では絶縁体的な温度依存性が観測されたが、冷却過程で金属的となった。600 K 付近から電気抵抗が急激に低下していることから、この温度近傍で固相反応が始まったと考えられる。高温処理の後、圧力を減少させながら測定した試料の放射光 X 線回折パターンおよび低温 R-T 測定の結果を図 2(a)および(b)にそれぞれ示す。加熱直後(41.1 GPa)の回折パターンは、目的相である Sn_3S_4 、前駆体の高圧相と理論予測されている立方晶 SnS および圧力媒体である立方晶 BN から構成された。回折パターンには電極由来のピークは観測されず、従来用いられている重金属電極に対して我々のホウ素ドープダイヤモンド電極の優位性が示された。減圧過程では 6.2 GPa まで Sn_3S_4 相が維持されたが、常圧まで圧力を開放すると分解した。R-T 特性測定では、合成直後に $T_c = 3$ K 程度の超伝導が観測された。減圧とともに T_c は上昇し、29.6 GPa 以下の圧力ではゼロ抵抗が確認された。以上の結果から本研究では、高温高圧処理によって新物質 Sn_3S_4 の合成に成功し、この物質が負の圧力効果を示す超伝導体であることを見出した。

4 まとめ

本研究ではホウ素ドープダイヤモンド電極を有する DAC を開発し、これを用いて圧力誘起超伝導体 Sn_3S_4 の高圧合成を試みた。NE-1A での高圧力下 XRD 測定の結果から、実験により初めて Sn_3S_4 が合成されたことが明らかとなり、その構造は減圧過程で 6 GPa 程度まで維持され、常圧では分解した。電気抵抗測定のための電極由来の回折ピークは観測されず、従来の重金属電極を用いた場合に比べての優位性が示された。今後は関連物質の高圧合成に取り組む予定である。

参考文献

- [1] R. Matsumoto et al., Appl. Phys. Lett. 119, 053502 (2021).
- [2] J. M. Gonzalez et al., J. Chem. Phys. 148, 194701 (2018).
- [3] R. Matsumoto et al., Inorg. Chem. 61, 4476 (2022).

*MATSUMOTO.Ryo@nims.go.jp