

令和元年5月29日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05429

研究課題名(和文) 金属と有機分子のコインターカレーションによる物質創製と新規超伝導体の創出

研究課題名(英文) Synthesis of new superconductors via the co-intercalation of metal and organic molecules

研究代表者

野地 尚 (NOJI, Takashi)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：50180740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導体FeSe(超伝導転移温度 $T_c = 8$ K)にアルカリ金属とエチレンジアミンまたは2-フェニルエチルアミンをコインターカレートすることで、大きなFeSe層間距離を持つ $T_c = 39 - 45$ Kの物質合成に成功した。この T_c の上昇は、ネスティングの改善によるスピン揺らぎの増強によるものであり、超伝導電子対形成にはスピン揺らぎが寄与していると結論した。

他方、遷移金属ダイカルコゲナイド MoSe_2 , TiSe_2 において、コインターカレーションを用いて多くの新規超伝導体の合成に成功した。この超伝導の発現は、状態密度の上昇とフォノンのソフト化による電子格子相互作用の増大が寄与していると結論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、層間に金属と有機分子をコインターカレート(共挿入)することにより、キャリア濃度と次元性を変化させた多くの新規超伝導体を合成し、その物性を調べたものである。その結果、超伝導発現機構がスピンの揺らぎであるFeSeは、二次元化によりフェルミ面のネスティングが向上し、超伝導転移温度 T_c が大きく上昇した。また、電子格子相互作用が超伝導発現に寄与している遷移金属ダイカルコゲナイドでは、二次元化による T_c の上昇は小さく、キャリア濃度に T_c は依存することが分かった。

このように、超伝導発現機構が異なる物質に対するコインターカレーション効果を調べた研究は皆無であり、学術的意義は大きいと考えている。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesizing a new intercalation compound with large interlayer spacing between neighboring Fe layers and the superconducting transition temperature $T_c = 39 - 45$ K via the co-intercalation of alkali metal and ethylenediamine or phenethylamine into FeSe with $T_c = 8$ K. We have concluded that the pairing mechanism in the FeSe-based superconductors is due to the spin fluctuation and the increase in T_c via the co-intercalation is attributed to the enhancement of the spin fluctuation on account of the improvement of the Fermi-surface nesting.

On the other hand, we have succeeded in synthesizing new superconductors via the co-intercalating Li or alkaline earth metal and organic molecules in transition metal dichalcogenide MoSe_2 and TiSe_2 . We have concluded that the appearance of superconductivity in these materials is due to the increase of the electronic density of states at the Fermi level and the enhancement of the electron phonon interaction by the phonon-softening.

研究分野：超伝導

キーワード：超伝導 インターカレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 層状構造を有する鉄系超伝導体の **FeSe**(超伝導転移温度 $T_c = 8 \text{ K}$)に、アンモニアと金属をコインターカレーション(共挿入)すると、**FeSe** 層間距離 d が伸長し、 T_c は **43K** に上昇する報告がなされた[1]。また、**FeSe** 薄膜の研究において、単層膜にすると T_c が劇的に上昇することが発見された[2]。これらの結果は、 d と T_c には相関があることを示唆している。

(2) 他方、遷移金属ダイカルコゲナイド MX_2 ($M =$ 遷移金属; $X = \text{S, Se, Te}$)には結合の弱い層間があり、そこに原子や分子を挿入することが可能であることから、インターカレーションを用いた新規超伝導体の探索や電子物性の研究が盛んに行われてきた。しかし、 MX_2 におけるコインターカレーションは殆んど報告されていない。

2. 研究の目的

(1) 本研究の第一の目的は、金属と有機分子のコインターカレーションによって様々な d 値を持つ **FeSe** 系インターカレーション超伝導体を合成し、 d と T_c の関係を明らかにすることである。さらに、インターカレートする金属量を変化させた **FeSe** 系インターカレーション超伝導体を合成し、電子キャリアドーピングと T_c の関係を明らかにし、これらの結果から、**FeSe** 系超伝導体の T_c の上限値を決定するとともに、この系の超伝導電子対形成の機構を明らかにすることも目的とした。

(2) 第二の目的は、 MX_2 である **2H-MoSe₂**、**1T-TiSe₂**、および **2H-TaS₂**に金属と有機分子のコインターカレーションを試み、新規超伝導体を合成し、 MX_2 におけるコインターカレーション効果ならびに T_c 上昇の可能性に関する知見を得ることを目的とした。また、超伝導化にはキャリア数の制御が重要であることから、1 価から2価金属までの幅広いキャリアドーピング範囲をカバーするための、新たなコインターカレーション手法の開拓も目的とした。

3. 研究の方法

コインターカレーション手法

(1) 「FeSeの場合」

母体の **FeSe** は固相反応法で作製した。インターカレートする金属として **Li** または **Na**、有機分子として直鎖有機分子であるエチレンジアミン(**EDA**) $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ と **2-フェニルエチルアミン(2-PEA)** $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2$ を用いた。コインターカレーション試料は、**EDA** または **2-PEA** に金属を溶かした溶液に母体を投入し、加熱反応させて合成した。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折で決定し、熱重量分析も行った。そして、得られた試料の物性測定は、磁化率、電気抵抗率、圧力下での電気抵抗、比熱について行った。

(2) 「 MX_2 の場合」

母体である MX_2 多結晶は固相反応法で作製した。コインターカレートする金属として **Li, Ca, Sr, Ba**、有機分子として直鎖有機分子であるエチレンジアミン (**EDA**) $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ とヘキサメチレンジアミン(**HMDA**) $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ を用いた。**Li**と有機分子をコインターカレートする場合は、常圧液相反応法を用いて行った。また、アルカリ土類金属と有機分子をコインターカレートする場合は、オートクレーブを使用して高温、高圧下で反応を行うソルボサーマル法を用いた。作製した試料の結晶構造は粉末X線回折で決定し、熱重量測定も行った。そして、磁化率、電気抵抗率、比熱を測定し、試料の物性を評価した。

4. 研究成果

(1) 「FeSeに対するコインターカレーション」

アルカリ金属と EDA のコインターカレーションを行った結果、 $A_x(\text{EDA})_y\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の合成に成功した。 d 値は、FeSe の 5.52 Å から大きく伸長した 10.41 Å ($A = \text{Li}$)、10.95 Å ($A = \text{Na}$) となった。これらの磁化率を測定し、いずれも 45K で超伝導転移を観測した。また、アルカリ金属と 2-PEA のコインターカレーションを行った結果、 $A_x(\text{2-PEA})_y\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の合成に成功した。これらの d 値は、19.04 Å ($A = \text{Li}$)、18.0 Å ($A = \text{Na}$) と非常に大きく、FeSe 系インターカレーション超伝導体の中で最も大きい値である。これらの結果を含む様々な FeSe 系超伝導体の d 対 T_c をプロットすると、 $d < 8$ Å では d 値の伸長とともに T_c が上昇し、 $d > 8$ Å では d 値によらず T_c はほぼ一定になり、電子キャリア濃度を変化させても、45K を超える T_c は得られなかった。この結果と FeSe 単層膜における T_c の報告から、FeSe 超伝導体の T_c の上限値は 45 K 程度であると結論した。

他方、これらの T_c の d 依存性は、スピン揺らぎによって電子対が形成されていると仮定し、FeSe 系インターカレーション超伝導体の T_c と d または電子キャリアドーピングとの関係を計算した Guterding らの結果[3]とよく一致した。また、本研究で作製した試料を用いて Arcon が行なった核磁気共鳴の実験結果も、スピン揺らぎによる電子対の形成を支持する結果となった[4]。したがって、FeSe 系超伝導体における電子対の形成にはスピン揺らぎが寄与しており、FeSe への金属と有機分子のコインターカレーションによる T_c の上昇には、電子構造の 2 次元化がもたらしたネスティングの改善によるスピン揺らぎの増強とフェルミエネルギーにおける状態密度 $N(E_F)$ の上昇が効いていると結論した。

(2) 「 MX_2 に対するコインターカレーション」

MX_2 の一種である 2H-MoSe₂, 1T-TiSe₂, および 2H-TaS₂ に金属と有機分子のコインターカレーションを試み、新規超伝導体を合成し、 MX_2 におけるコインターカレーション効果ならびに T_c 上昇の可能性を調べた。また、1 価から 2 価金属までの幅広いキャリアドーピング範囲をカバーするための、新たなコインターカレーション手法であるソルボサーマル法を試みた。

結果として、金属と有機分子のコインターカレーションにより、 $T_c = 2.4 - 7.2\text{K}$ の 6 種類の新規 MoSe₂ 系および TiSe₂ 系超伝導体の合成に成功した[これらの新規超伝導体の物性を種々の測定により解析し、多角的に考察した結果、金属と有機分子のコインターカレーションによる $N(E_F)$ の上昇とフォノンのソフト化による電子格子相互作用の増大が超伝導の発現に寄与している可能性が高いと結論した。フォノンのソフト化には、電子キャリアドーピングと電子構造の 2次元化によるフェルミ面のネスティングの向上の両方が必要であり、コインターカレーションの有用性が明らかになった。また、ソルボサーマル法を用いることで、液体アンモニアを使用せず、安全かつ簡便にアルカリ土類金属と有機分子をコインターカレートできることを見出した。この成果は、コインターカレーションを用いた新物質の探索的研究に新たな道筋を拓き、今後、より多くの新規超伝導体の発見に貢献できるものである。

「引用文献」

- [1] Ying T. P. *et al.* *Sci. Rep.* **2**, 426 (2012) [2] Ge J. F. *et al.* *Nature Mater.* **14**, 285 (2015)
[3] Guterding D. *et al.* *Phys. Rev. B* **91**, 041112(R) (2015) [4] Hrovat M. M. *et al.* *Phys. Rev. B* **92**, 094513 (2015)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

New Intercalation Superconductors $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{MoSe}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) Synthesized by Solvothermal Method Kazuki Sato, Takashi Noji, Shota Ueno, Takayuki Kawamata, Masatsune Kato, and Yoji Koike *Journal of the Physical Society of Japan* **87**, 113702 (2018) 査読有 DOI: 10.7566/JPSJ.87.113702

Superconductivity in Lithium- and Diamines-Intercalated TiSe₂ and MoSe₂ K. Sato, T. Noji, T. Hatakada, T. Kawamata, M. Kato, and Y. Koike **Journal of Physics: Conference Series** **969** (2018) 012077 査読有

DOI: 10.1088/1742-6596/969/1/012077

New ethylenediamine-intercalated superconductor (C₂H₈N₂)_yTa₂PdSe₆ with T_c = 4.5K S. Nakamura, T. Noji, T. Hatakada, K. Sato, T. Kawamata, M. Kato, and Y. Koike

Journal of Physics: Conference Series **969** (2018) 012076

査読有 DOI: 10.1088/1742-6596/969/1/012076

New Lithium- and Diamines-Intercalated Superconductors Li_x(C_nH_{2n+4}N₂)_yMoSe₂ (n = 2, 6) Kazuki Sato, Takashi Noji, Takehiro Hatakeda, Takayuki Kawamata, Masatsune Kato, and Yoji Koike

Journal of the Physical Society of Japan **87**, 054704 (2018) 査読有 DOI: 10.7566/JPSJ.87.054704

New lithium- and Diamines-Intercalated Superconductors Li_x(C₂H₈N₂)_yTiSe₂ and Li_x(C₆H₁₆N₂)_yTiSe₂ Kazuki Sato, Takashi Noji, Takehiro Hatakeda, Takayuki Kawamata, Masatsune Kato, and Yoji Koike

Journal of the Physical Society of Japan **86**, 104701 (2017) 査読有 DOI: 10.7566/JPSJ.86.104701

New Alkali-Metal- and 2-Phenethylamine-Intercalated Superconductors A_x(C₈H₁₁N)_yFe_{1-z}Se (A = Li, Na) with the Largest Interlayer Spacings and T_c ~ 40 K Takehiro Hatakeda, Takashi Noji, Kazuki Sato, Takayuki Kawamata, Masatsune Kato, and Yoji Koike

Journal of the Physical Society of Japan **85**, 103702 (2016) 査読有 DOI: 10.7566/JPSJ.85.103702

[学会発表](計 20 件)

Y. Sun, 第74回日本物理学会年次大会, 2019年

「**Superconducting and normal state anisotropy of Fe(Te,Se) single crystals**」

上野聖太, 第73回応用物理学会東北支部学術講演会, 2018年

「**3d 遷移金属カルコゲナイド CuCh (Ch = S, Se)への有機分子インターカレーション効果**」

横田和也, 第73回応用物理学会東北支部学術講演会, 2018年

「**水熱法を用いた Fe(Se, S)の合成と超伝導特性**」

Y. Koike, 4th International Conf. on Functional Materials Science, 2018年

「**Superconductivity in metal- and organic-molecule-intercalated transition-metal chalcogenides**」

横田和也, 日本物理学会 2018年秋季大会, 2018年

「**高 S 濃度超伝導体 FeSe_{1-x}S_x(0.5<x<1.0)の低温合成**」

佐藤和輝, 日本物理学会 2018年秋季大会, 2018年

「**ソルボサーマル法による新規インターカレーション超伝導体の合成**」

Y. Koike, 12th International Conference on Materials and Mechanisms of

Superconductivity and High Temperature Superconductors, 2018年

「**Superconductivity in Alkali-Metal- and Organic-Molecule-Intercalated FeSe: Comparison with Single-Layer FeSe Films**」

Kazuki Sato, 30th International Symposium Superconductivity, 2017年

「Effects of the Co-intercalation of Lithium and Ethylenediamine into 1T-TaS₂ and 2H-TaS₂」

中村慎一郎, 第 72 回応用物理学会東北支部学術講演会, 2017 年

「Ta₂PdSe₆ への金属と有機分子のインターカレーションによる超伝導」

佐藤和輝, 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年

「アルカリ金属と直鎖有機分子ジアミンのコインターカレーションによる新規 TiSe₂ 系超伝導体の合成とアニール効果」

Y. Koike, The European Materials Research Society 2017 Fall Meeting, 2017 年

「Superconductivity in alkali-metal- and organic-molecule-intercalated Transition-metal chalcogenides」

Kazuki Sato, 28th International Conference on Low Temperature Physics, 2017 年

「Superconductivity in Lithium- and Diamines-Intercalated TiSe₂ and MoSe₂」

Y. Koike, 28th International Conference on Low Temperature Physics, 2017 年

「Superconductivity in alkali-metal- and organic-molecule-intercalated FeSe: Comparison with single-layer FeSe films」

Shin-icuiro Nakamura, 28th International Conference on Low Temperature Physics, 2017 年

「New Ethylenediamine-Intercalated Superconductor (C₂H₈N₂)_yTa₂PdSe₆ with T_c=4.5K」

中村慎一郎, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年

「Ta₂PdSe₆ への金属と有機分子のコインターカレーションによる新規超伝導体の合成と超伝導特性」

中村慎一郎, 応用物理学会東北支部学術講演会, 2016 年

「新規インターカレーション超伝導体 Li_x(C₂H₈N₂)_yTa₂PdSe₆ の合成と超伝導特性」

保坂駿介, 応用物理学会東北支部学術講演会, 2016 年

「2H-TaS₂ に対するアルカリ金属と有機分子のコインターカレーションによる超伝導化」

佐藤和輝, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年

「金属と有機分子のコインターカレーションによる新規 MoSe₂ 系超伝導体の合成」

畑田武宏, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年

「環状基を有するインターカレーション超伝導体 A_x(C₈H₁₁N)_yFe_{1-z}Se (A = Li, Na) の結晶 構造と T_c のキャリア濃度依存性」

梶田徹也, 応用物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年

「FeSe への電気化学的アルカリ金属インターカレーション効果」

6. 研究組織

(1) 研究分担者: なし

(2) 研究協力者: なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。