

平成 22 年 5 月 17 日現在

研究種目：基盤研究（S）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19105006
 研究課題名（和文） 多孔質エキゾチック超伝導体の開発と物性評価
 研究課題名（英文） Preparation and Characterization of New Exotic Superconductors Having Porous Frameworks
 研究代表者
 山中 昭司（YAMANAKA SHOJI）
 広島大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：90081314

研究成果の概要（和文）：

層状あるいはカゴ状構造を有し、結晶内部に“すきま”のある、いわゆる“多孔質超伝導体”を種々開発し、その物性を評価した。二次元直交格子を有する層状窒化物 TiNCl にはアルカリ金属だけでなく、有機塩基をインターカレーションでき、 $T_c = 8.6\text{-}16.4\text{ K}$ の超伝導体となることを見いだした。電子ドーピングした二重ハニカム層構造の ZrNCl および HfNCl の結晶層間を有機溶媒で膨潤させ、超伝導に及ぼす膨潤（コインターカレーション）の効果を磁化率および NMR 測定により調べた。シリコンクラスレートの超高压高温合成を行い、構造的に特徴のある新規超伝導体を見出した。

研究成果の概要（英文）：

New exotic superconductors with layered or cage-like structures have been developed, and characterized on their physical properties. The layer structured nitride TiNCl with a two-dimensional orthogonal network was intercalated with alkali metals as well as organic bases, which was changed into superconductors with $T_c = 8.6\text{-}16.4\text{ K}$. The electron-doped $\beta\text{-HfNCl}$ and $\beta\text{-ZrNCl}$ with double honey-comb layered structures were swelled with organic solvent molecules, and the effect of swelling (co-intercalation) on superconductivity was studied by measuring magnetic susceptibility and NMR. New silicon clathrate superconductors have been prepared under high pressure and high-temperature conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	32,000,000	9,600,000	41,600,000
2008 年度	16,900,000	5,070,000	21,970,000
2009 年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
年度			
年度			
総計	59,700,000	17,910,000	77,610,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業化学

キーワード：超伝導，層状構造，カゴ状構造，高压合成，核磁気共鳴，トンネル分光，薄膜

1. 研究開始当初の背景

1986年にBednorzとMüllerによってランタンバリウム銅酸化物で臨界温度 $T_c = 30$ Kの超伝導体が発見された。その翌年にはイトリウムバリウム酸化銅(YBCO)で液体窒素温度(77 K)を超える超伝導体 $T_c = 95$ Kが発見され、室温超伝導も夢ではないと考えられるようになった。その後、 T_c はこれらの超伝導体ほど高くはないが、酸化銅系以外でも、構造的に特徴のある多くの超伝導体が次々に開発されている。これらの新規超伝導体の超伝導機構について理解を深め、さらに新しいタイプの超伝導体の開発を進めることにより、新規高温超伝導体の実現が期待できる。

2. 研究の目的

酸化銅超伝導体を含めて、比較的高い T_c を有することで注目を集めている新規超伝導体は、層状構造であるか、フラーレンやシリコンクラスレートのようにカゴ状の構造を有しており、広い意味で“すきま”を持つ多孔質構造に特徴がある。本研究では、結晶の“すきま”を利用した化学修飾により、多孔質超伝導体の開発をおこなう。当研究者らが実績のある層状窒化物やクラスレート化合物から出発して、これらの超伝導特性について理解を深めると共に、無機合成化学者と物性物理(NMR測定とトンネル分光)研究者が密に連携して新規エキゾチック超伝導体の開発を推進する。

3. 研究の方法

- (1) 層状結晶層間の“すきま”を利用する構造化学修飾はインターカレーションと呼ばれる。インターカレーションにより電子をドーピングし、バンド半導体から超伝導体を誘導する。
- (2) 超高压・高温の極限条件を用いて、新規多孔質超伝導体を合成する。
- (3) NMRおよびトンネル分光により超伝導特性の理解に不可欠な基礎物性を測定する。
- (4) 結晶基板の構造に制御される薄膜超伝導体を合成する。

4. 研究成果

- (1) 層状窒化塩化物 $M\text{NCl}$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)には2種類の層状多形がある。MN層がハニカム構造の β 型結晶は電子ドーピングにより超伝導体となることは、当研究者らが発見し、既に報告している。電子ドーピング β - HfNCl は高い臨界温度 $T_c = 25.5$ Kを有し、BCSの枠組みでは説明できないunconventionalな物性が注目されている。 TiNCl のTi層は FeOCl 型の

直交格子である。 TiNCl でも、アルカリ金属をインターカレートして、電子をドーピングすることに成功し(図1)、 $T_c = 16.5$ Kの超伝導体となることを見いだした。岩塩型構造の

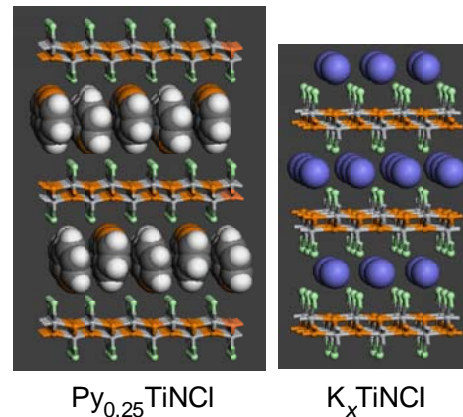


図1. PyおよびKがインターカレーションしたTiNCl超伝導体の構造

TiN自身も $T_c = 5.6$ Kの超伝導体であるが、薄い層状格子をとることにより、 T_c が飛躍的に向上することは“すきま”を有する低次元化合物が超伝導に有利であることを示唆している。アルカリ金属だけでなく、ピリジン(Py)のような有機塩基もインターカレートすることができ(図1)、 $T_c = 8.3$ Kの超伝導体となった。ドーパントがアルカリ金属とピリジンでは T_c が大きく異なることから、異なる超伝導機構が含まれることが示唆された。

- (2) 有機塩基として、ピリジン以外にも鎖長の異なるアルキル鎖を有するモノアルキルアミンおよび両端にアミノ基を有するアルキルジアミンを用いて、TiNClへのインターカレーションを行い、超伝導体の合成を試みた。アルキル鎖の炭素数(n)が12までのモノアルキルアミンは全て反応して、インターカレーション化合物を生じるが、どれも超伝導体にはならなかった。ジアミンはアルキル鎖をTiNCl層に平行にインターカレーションし、殆どの化合物は超伝導体となった。アルキル鎖長が長いジアミンを用いる方が臨界温度が高くなる傾向があり、n-デシルジアミンでは、 $T_c = 16.4$ Kの高い臨界温度を観察している。モノアミンとジアミン分子でTiNClへの電荷移動がどのように異なるのか、今後の興味有る研究課題である。

(3) 超高压高温下で *in-situ* 窒化に使用可能な窒素発生原料 ($\text{Mo}_2\text{N}+\text{Ni}$) を開発し、高温高压下で窒化した $\delta\text{-MoN}$ が $T_c = 14\text{ K}$ の高い超伝導転移温度をもつことを見出した。また、超高压条件下でヘテロポリ酸を原料に合成したアンモニウムタングステンブロンズも従来に比べて高い $T_c = 5.2\text{ K}$ を示した。

(4) 超伝導体として有望な窒化物を中心にレーザーアブレーション法により薄膜化しその評価を行った。 ReN_x 薄膜が x に敏感に六方晶から立方晶に変化し超伝導転移温度が 1.6 K から 4.8 K まで3倍に増加することを見出した。また、基板の束縛効果による物性制御を狙い、 30 K 級超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の母物質 BaBiO_3 のエピタキシャル薄膜を合成した。基板の束縛と思われる構造転移の抑制現象を見出した。

(5) 13.5 GPa の高压における La-Si 状態図を作成し、 LaSi_5 には平均構造の急冷相と disorder した徐冷相が存在することを見出した。さらに Si リッチなクラスレート構造 LaSi_{10} を合成し、構造を明らかにすると共に、超伝導体となることを見出した。 LaSi_5 にはポリシラセン一次元リボン構造、 LaSi_{10} には La を内包する多面体 La@Si_{18} からなるカラム構造が含まれる (図2)。 T_c はそれぞれ 10.5 および 8.6 K である。

(6) 三元系 Ca-Al-Si における新規高压相を探索し、 $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_4$ が $T_c = 6.5\text{ K}$ の超伝導体となることを見いだした。 $[\text{Ca}_2]$ と $[\text{Al}_3\text{Si}_4]$ の二種類の層状格子が入り組んだ構造であり、 $[\text{Ca}_2]$ はリンの高压相である黒リンと同形の副格子を形成することを明らかにした。

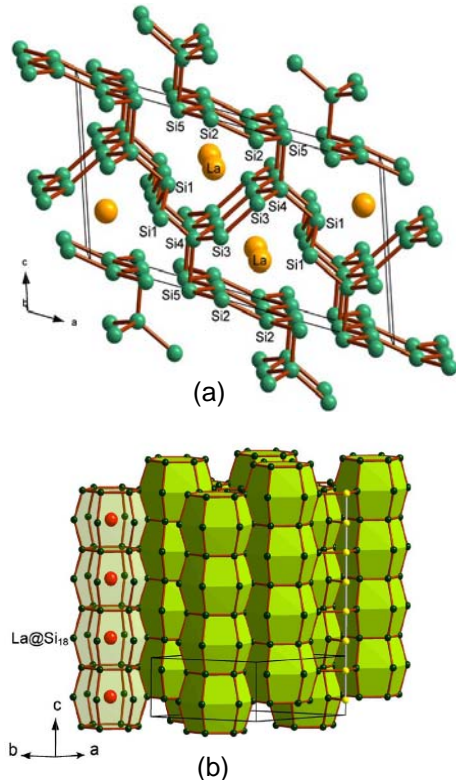


図2. LaSi_5 急冷相(a)および LaSi_{10} (b)の結晶構造模式図

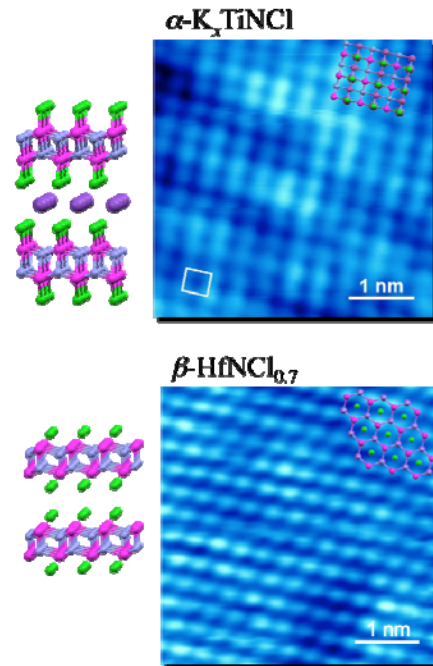


図3. 層状窒化物超伝導体のSTM原子像 (c 面)

(7) 極低温超高真空走査型トンネル顕微鏡・分光 (STM/STS) による層状窒化物超伝導体の表面原子配列およびナノスケール電子状態の観測

① これらの物質は嫌気性が強く、試料を超高気密容器に装着しSTM装置に移送するという手順を経て初めて測定が可能となった。まず、低温 5 K における表面原子配列の観測により α 型結晶構造と β 型結晶構造の面内原子配列の違いを実空間で直接明らかにした (図3)。すなわち、 $\alpha\text{-K}_x\text{TiNCl}$ では鮮明な矩形の Ti 原子配列像が得られ、 $\beta\text{-HfNCl}_{0.7}$ および $\beta\text{-ZrNCl}_{0.7}$ においては、それぞれ、二重ハニカム層状構造を反映した Hf 原子および Zr 原子の鮮明な三角格子型の原子配列像を観測した。

② 電子状態に関しては、 $\alpha\text{-K}_x\text{TiNCl}$ と $\beta\text{-HfNCl}_{0.7}$ のナノスケールギャップ分布に顕著な違いを見出した。 $\alpha\text{-K}_x\text{TiNCl}$ においては、結晶表面上 $20\sim 30\text{ nm}^2$ 程度の狭い領域で超伝導エネルギーギャップ (2Δ) の幅広い分布を見出した。規格化ギャップ $2\Delta/k_B T_c$ (k_B : ボルツマン定数) は $4\sim 40$ であり、最大値はBCS理論値 ($=3.5$) の10倍以上であることを明らかにした。一方、 $\beta\text{-HfNCl}_{0.7}$ においては、少なくとも 100 nm^2 の領域で電子状態は均質であり、 $2\Delta/k_B T_c \sim 10$ であることが明らかとなった。

これは銅酸化物高温超伝導体と同程度である。 T_c が β -HfNCl_{0.7} に比べて 10K 程度低い β -ZrNCl_{0.7} でも、 β -HfNCl_{0.7} とほぼ同じギャップ値が得られた。 α 型と β 型の電子状態の顕著な違いの原因として、 α 型では不規則な K 原子分布や擬一次元的結晶構造による不均一な電子状態の形成が考えられ、 β 型では、面内でハニカム構造を持つことから、比較的均質な電子状態が実現されている可能性が挙げられる。またこれら層状窒化物超伝導体の $2\Delta/k_B T_c$ の大きさが BCS 理論値の約 3 倍以上という特徴は、電子対の結合が非常に強く超伝導機構が従来のものとは異なることを明確に示している。

(8) 層状窒化物超伝導体 A -MNC1 ($A = \text{Li, Na, M} = \text{Hf, Zr}$) の窒素核 (¹⁵N) の NMR 実験を中心に行うと同時に、類似層状物質の NMR 研究も行った。

① A -MNC1 では、Li_{0.5}(THF)_yHfNCl において、N 核、Li 核、Cl 核の NMR シフトの研究から、Li や Cl サイトでは電子状態密度が極めて小さいことを明らかにし、HfN 層が超伝導を担っていることを明らかにした。

② 磁化測定で見られた、不可逆温度の原因を明らかにするため、NMR 測定を行ったところ、⁷Li-および ¹H の核磁気緩和率 $1/T_1$ が $T = 8 \sim 10\text{K}$ 付近で増大することが明らかとなった。H-, Li-サイトは伝導に関与していないことがわかっているため、この緩和率の増大は、磁束運動による内部磁場揺らぎによる効果である。ピーク温度以下では、内部磁場の揺らぎが NMR 周波数以下になっていると言え、磁束の運動は止まっており、高温では熱活性型の運動していた磁束が低温で止まったと考えられる。磁束の運動が見られたことは、磁束状態は超伝導の 2 次元的性質を反映してパンケーキ磁束であると考えられ、磁化で観測された不可逆温度と NMR で観測された緩和率のピークは、パンケーキ磁束ガラスとパンケーキ磁束液体の相転移であることがあきらかとなった (図 4)。

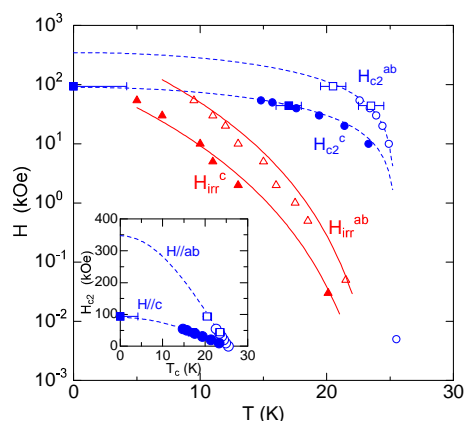


図 4. コインターレーション相 Li_{0.50}(THF)_yHfNCl における超伝導上部臨界磁場 (H_{c2}) と不可逆温度 (T_{irr})

③ 関連物質としては、FeAs もしくは FeSe 面を含む新規超伝導体の NMR 実験、高圧実験を行い、反強磁性体 SrFe₂As₂ において圧力誘起超伝導を見つけた。また FeSe においては超伝導と反強磁性相関の密接な関係をあきらかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 47 件)

- ① T. Ekino, A. Sugimoto, S. Yamanaka, and A. M. Gabovich, STM/STS Measurements of the Layered Superconductor β -HfNCl_{1-x}, Physica C (2010, in press). (査読有)
- ② S. Yamanaka and K. Umemoto, Superconductivity of TiNCl Intercalated with Diamines, Physica C (2010, in press). (査読有)
- ③ H. Tou, ¹⁵N NMR studies of layered nitride superconductor Li_xZrNCl, Physica C, (in press 2010). (査読有)
- ④ K. Hotehama, T. Koiwasaki, S. Yamanaka and H. Tou, Effect of Swelling on the Anisotropic Superconductivity of Electron-Doped β -ZrNCl and HfNCl, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 014707/1-10 (2010). (査読有)
- ⑤ S. Yamanaka, Silicon Clathrates and Carbon Analogs, High Pressure Synthesis, Structure and Superconductivity, Dalton Trans. 39, 1901-1915 (2010). (査読有)
- ⑥ S. Yamanaka, Intercalation and Superconductivity in Ternary Layer Structured Metal Nitride Halides (MNX: M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br, I), J. Mater. Chem., 20, 2922-2933 (2010). (査読有)
- ⑦ T. Takasaki, T. Ekino, A. Sugimoto, K. Shohara, S. Yamanaka, A. M. Gabovich, Tunneling spectroscopy of layered superconductors: Intercalated Li_{0.48}(C₄H₈O)_xHfNCl and de-intercalated HfNCl_{0.7}, European Physical Journal B, 73, 471-482 (2010). (査読有)
- ⑧ S. Yamanaka, T. Yasunaga, K. Yamaguchi, and M. Tagawa, Structure and Superconductivity of the Intercalation Compounds of TiNCl with Pyridine and Alkali Metals as Intercalants, J. Mater. Chem. 19, 2573-2582 (2009). (査読有)
- ⑨ S. Yamanaka, S. Izumi, S. Maekawa and K. Umemoto, Phase Diagram of the La-Si Binary System under High Pressure and

- the Structures of Superconducting LaSi₅ and LaSi₁₀, J. Solid State Chem. 182, 1991-2003 (2009). (査読有)
- ⑩ 山中昭司, 層状窒化物超伝導体の誕生 “新しい物質探索の夢, 作製の秘伝と喜び”, 固体物理, 44, 959-968 (2009) (査読無)
- ⑪ S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, H. Tou, K. Murata, Y. Mizuguchi, and Y. Takano Precise Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of FeSe: Resistivity and ⁷⁷Se-NMR Study, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 063704/pp.1-4 (2009). (査読有)
- ⑫ Sugimoto, K. Shohara, T. Ekino, S. Yamanaka, STM Observation on layered nitride superconductor K_xTiNCl, J. Phys.: Conf. Ser. 150, 052251/1-4 (2009). (査読有)
- ⑬ K. Inumaru, H. Miyata, and S. Yamanaka, Partial suppression of structural distortion in epitaxially grown BaBiO₃ thin films, Phys. Rev. B. 78, 132507/1-4 (2008). (査読有)
- ⑭ K. Inumaru, Y. Miyaki, K. Tanaka, K. Koyama, and S. Yamanaka, Magnetoresistance of ferromagnetic Cr_xTi_{1-x}N solid solution nitride, Phys. Rev. B, 78, 052406/1-4 (2008). (査読有)
- ⑮ K. Inumaru, T. Nishikawa, K. Nakamura and S. Yamanaka, High-pressure synthesis of superconducting molybdenum nitride δ-MoN by in situ nitridation., Chem. Mater., 20, 4756-4761 (2008). (査読有)
- ⑯ S. Yamanaka, N. S. Kini, A. Kubo, S. Jida and H. Kuramoto, Topochemical 3D Polymerization of C₆₀ under High Pressure at Elevated Temperatures; J. Am. Chem. Soc. 130, 4303-4309 (2008). (査読有)
- ⑰ S. Yamanaka, T. Otsuki, T. Ide, H. Fukuoka, R. Kumashiro, T. Rachi, K. Tanigaki, F. Guo and K. Kobayashi, Missing Superconductivity in BaAlSi with the AlB₂ Type Structure; Physica C 451, 19-23 (2007). (査読有)
- ⑱ H. Tou, M. Sera, Y. Maniwa, S. Yamanaka, NMR studies of layered nitride superconductors, International J. Modern Phys. B, 21, 3340-3342 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 73 件)

- ① S. Yamanaka, Intercalation and superconductivity in ternary layer

structured metal nitride halides (MNX: M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br, I), アメリカ物理学会, 2010 年 3 月発表会, 2010.3.17, Portland, U. S. A. (招待講演)

- ② S. Yamanaka, Preparation and Superconductivity of Electron-Doped Layer Structured Metal Nitride Chlorides MNCl (M = Ti, Zr, Hf), 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), 2009.9.7-11, Tokyo, Japan. (招待講演)
- ③ H. Tou, NMR studies of Layered Nitride superconductors Li_xZrNCl and Li_x(THF)_yHfNCl, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), 2009.9.12, Tokyo, Japan
- ④ T. Ekino, A. Sugimoto, K. Shohara, S. Yamanaka, A. M. Gabovich, STM/STS measurements of superconducting gaps in the layered superconductor β-HfNCl_{1-x}, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), 2009.9.7-11, Tokyo, Japan.

[図書] (計 3 件)

- ①田口康二郎, 山中昭司, 朝倉書店, 超伝導ハンドブック, 福山秀敏, 秋光 純 編 (分担執筆) p. 123-130 (2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山中 昭司 (YAMANAKA SHOJI)
広島大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90081314

(2) 研究分担者

藤 秀樹 (TOU HIDEKI)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 60295467
浴野 稔一 (EKINO TOSHIKAZU)
広島大学・大学院総合科学研究科・教授
研究者番号: 40185103
犬丸 啓 (INUMARU KEI)
広島大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80270891

(3) 連携研究者

()

研究者番号: