

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654094

研究課題名(和文)層状構造をもつ遷移金属オキシナイトライドの合成と新奇超伝導体の探索

研究課題名(英文) Synthesis of layered transition-metal oxynitrides: search for novel oxynitride superconductors

研究代表者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI, Teruki)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00323840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、オキシナイトライドにおいて層状構造を持つ新奇超伝導体を創製することを目的とし、LiとNbが秩序配列したオキシナイトライドに着目した。

LiNb₃O₈をアンモニア窒化して六方晶Li_{0.88}Nb_{3.0}(O_{0.13}N_{0.87})₄を合成した。本物質は八面体サイトと三角プリズムサイトが交互に積層する構造を持ち、八面体サイトにはLiとNbが約4：6の比で共存し、三角プリズムサイトはほぼNbのみが占有することが判明した。

本物質は金属的伝導性を示し、約3 Kから電気抵抗率が急激に低下した。さらに、この温度以下で大きな反磁化と比熱の異常が観測され、本物質が新規超伝導体であることが強く示唆された。

研究成果の概要(英文)：The present work dealt with search for novel layered superconductors among oxynitrides, a material family with mixed anions. We focused on Li-Nb oxynitrides, containing a layered arrangement of chemically distinct two metals of Li and Nb.

A hexagonal oxynitride Li_{0.88}Nb_{3.0}(O_{0.13}N_{0.87})₄ was synthesized through ammonia nitridation of LiNb₃O₈. X-ray and neutron diffraction analyses revealed that this oxynitride consists of alternate stacking of octahedral and prismatic layers with different Li/Nb ratios: significant amounts of Li and Nb atoms (Li/Nb = 43/57) coexist in the octahedral layer, while the prismatic site is preferentially occupied by Nb (Li/Nb = 3/97). A metallic behavior was accompanied by an abrupt drop of electrical resistivity at about 3 K. Furthermore, large diamagnetism and specific-heat anomaly were observed below this temperature, suggesting the appearance of superconductivity in the Li-Nb oxynitride.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：超伝導 オキシナイトライド 層状構造

1. 研究開始当初の背景

層状銅酸化物における高温超伝導の発見以来、層状化合物が新奇超伝導体の候補物質として注目を集めている。層状化合物のもつ二次元電子構造は、特異なクーパ対形成に有利だと信じられている。また、低次元化合物はフェルミ準位近傍に大きな状態密度をもつことが多いことから、通常のBCS超伝導体としても魅力的である。実際、層状の鉄ヒ素化合物 $LnFeAs(O,F)$ (Ln : 希土類元素) において臨界温度 $T_c = 55$ K の高温超伝導が発見されたことは記憶に新しい。

新しい鉄ヒ素系高温超伝導体は複数のアニオンを含む「複合アニオン化合物」であることが特徴であるが、本研究では同じく複合アニオン化合物の一種であるオキシナイトライド(酸窒化物)に着目した。オキシナイトライドは物性の多様性と化学結合状態の柔軟性を併せ持つ興味深い物質群である。しかしながら、酸化物と窒化物では熱的安定性が大きく異なることからオキシナイトライドの合成は一般的に困難であり、これまで物性があまり知られていなかった。複数の金属を含む複合金属オキシナイトライドにおいて、化学的性質が大きく異なる金属元素を組み合わせ合わせた場合、配位環境の違いを駆動力にして層状構造が形成されることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、複合アニオン化合物の一種であるオキシナイトライドにおいて、層状構造をもつ新奇超伝導体を創製することを目的とした。主成分の金属として、ニオブを選択した。ニオブの窒化物・酸窒化物は高い T_c をもつ優れた超伝導体として古くから知られている。化学的性質が大きく異なるリチウムとニオブを組み合わせ、金属が秩序配列した層状構造をもつオキシナイトライドにおいて超伝導が発現するかどうか調べた。また、ニオブと3d遷移金属(Ni, Mn)を含む新規オキシナイトライドの合成を試み、磁性元素を含むエキゾチック超伝導体の創出を検討した。

3. 研究の方法

オキシナイトライド試料は、酸化物前駆体をアンモニア気流中で加熱することにより窒化合成した。Li-Nb系については、固相法合成した $LiNb_3O_8$ 粉末を 1000 °C でアンモニア窒化した。一方、(Ni,Mn)-Nb系については、湿式法により得たアモルファス酸化物前駆体を 800 °C でアンモニア窒化し、その後2気圧の窒素中 $1500 \sim 1800$ °C で高温熱処理した。

生成物について、ICP発光分析(Li-Nb系)または蛍光X線分析((Ni,Mn)-Nb系)により金属組成を決定した。酸素・窒素組成は燃焼分析により求めた。生成物の相同定のために粉末X線回折を用いた。Li-Nbオキシナイト

ライドについては、結晶構造解析のため中性子回折測定を行った。また、バルク体試料について $2 \sim 300$ K の範囲で電気抵抗率、 $1.7 \sim 300$ K の範囲で磁化率測定、 $0.45 \sim 25$ K の範囲で比熱を測定した。

4. 研究成果

(1) Li-Nb オキシナイトライド

上記の合成法により、六方晶 Li-Nb オキシナイトライドの単一相試料を得た。分析により得られた化学組成は $Li : Nb : N : O = 22 : 75 : 87 : 13$ であり、生成物が Li/Nb 比が発見組成よりやや小さなオキシナイトライドであることを確認した。

X線回折および中性子回折データに基づき、上述の六方晶 Li-Nb オキシナイトライド ($Li_{0.88}\square_{0.12}Nb_{3.0}(O_{0.13}N_{0.87})_4$ (“ \square ”は金属サイトの空孔を表す)の結晶構造を精密化した。六方晶 $LiTa_3N_4$ 構造(空間群 $P6_3/mcm$)を仮定して Rietveld 法を実施し、図1に示すような構造を得た。本物質は、八面体サイトと三角プリズムサイトが交互に積層する構造をもち、八面体サイトには Li と Nb が約 4 : 6 の割合で共存し、三角プリズムサイトはほぼ Nb のみが占有する。

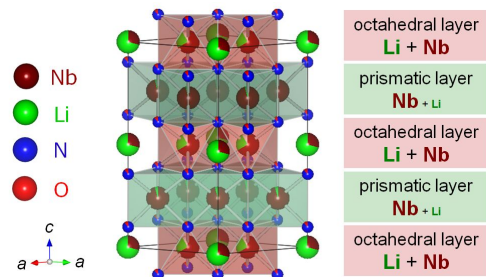


図 1. 六方晶 Li-Nb オキシナイトライド ($Li_{0.88}\square_{0.12}Nb_{3.0}(O_{0.13}N_{0.87})_4$) の結晶構造。

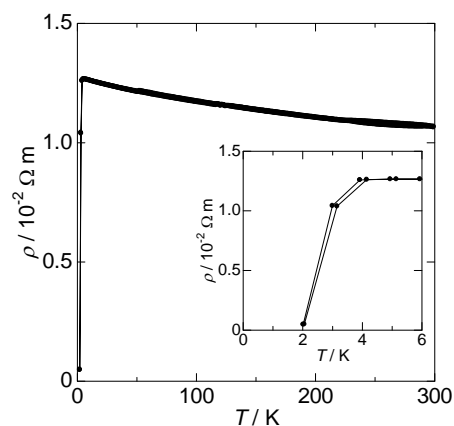


図 2. 六方晶 Li-Nb オキシナイトライドの電気抵抗率 (ρ) の温度依存性. 挿入図は 6 K 以下の拡大図。

六方晶 Li-Nb オキシナイトライドの電気抵抗率 (ρ) の温度依存性を図 2 に示す。 ρ の値は室温から低温まで $10^2 \Omega \text{ cm}$ 程度であり、本物質が金属的伝導性をもつことを示している。さらに図 2 の挿入図から分かるように、約 3 K から電気抵抗率が急激に低下し、2 K での ρ 値は 4 K での値の $1/24$ であった。磁化率測定では、電気抵抗率が低下し始める 3 K 以下で大きな反磁化が観測された (図 3)。1.7 K における反磁化の値は $-1.2 \times 10^{-3} \text{ emu g}^{-1}$ であり、この反磁化が Li-Nb オキシナイトライドの超伝導によると仮定すると超伝導体積分率は約 11% と見積もられる。また、図 4 に示すように比熱データ ($C_p T^{-1}$ vs T^2 プロット) に超伝導転移を示唆する異常: 3 K 付近の hump と $T \rightarrow 0 \text{ K}$ での $C_p T^{-1}$ 値のゼロへの収束が見られた。これらの結果より、六方晶 Li-Nb オキシナイトライドが $T_c \approx 3 \text{ K}$ の新規超伝導体であると結論した。

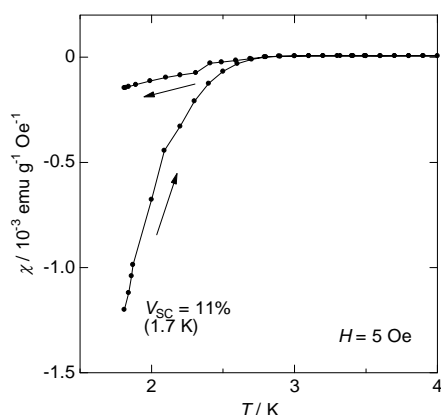


図 3. 六方晶 Li-Nb オキシナイトライドの磁化率の温度依存性。

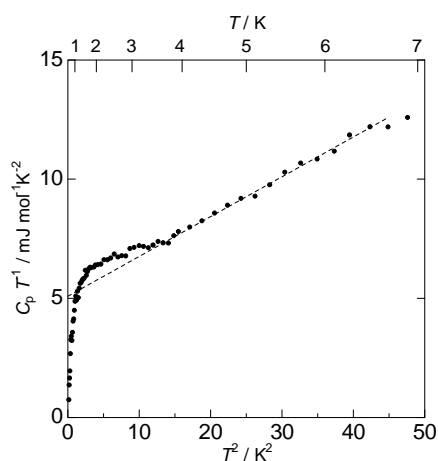


図 4. 六方晶 Li-Nb オキシナイトライドの比熱データ ($C_p T^{-1}$ vs T^2 プロット)。

(2) (Ni,Mn)-Nb オキシナイトライド

Nb と Ni を含む酸化物前駆体を $800 \text{ }^\circ\text{C}$ でアンモニア窒化すると、Ni が金属として排斥されると同時に準安定相の六方晶 $\text{Nb}_5(\text{N}_3\text{O})_6$ が

生成した。一方、Nb と Mn の組み合わせでは $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で岩塩型関連構造の $(\text{Nb},\text{Mn})_4(\text{N}_3\text{O})_5$ の単一相となった。その後 $1500 \sim 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理すると、岩塩型 $(\text{Nb},\text{Mn})(\text{N}_3\text{O})$ へ相転移するとともに MnO が第二相として共存した。 $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ では大部分の Mn が排斥され、岩塩型相による超伝導性も発現した。また、 $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した Nb-Mn オキシナイトライドでは、排斥された Mn 融液により粒成長した Nb オキシナイトライドの液相焼結が促進された。

(3) 成果の位置づけ、インパクト、今後の展望

本研究では、Li と Nb が秩序配列した複金属オキシナイトライドにおいて超伝導を発見した。ニオブの窒化物・酸窒化物は高い T_c をもつ優れた超伝導体として古くから知られているが、その多くは 3 次元の原子配列をもつ岩塩型構造を基本としている。我々の知る限り、本物質は金属の秩序配列に起因する大きな異方性をもつ初めての異方的超伝導オキシナイトライドである。本物質が層状構造をもつと見なすべきかどうか意見が分かれるところだが、少なくとも従来のおキシナイトライドとは異なる構造ファミリーの超伝導体であることは間違いない。したがって、今回の超伝導発見により、新しい物質群における超伝導探索の可能性を開拓した点で意義深い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

本橋輝樹, 張雅茹, 孫世寛, 鱒淵友治, 吉川信一, タンタル酸窒化物ペロブスカイト SrTaO_2N の結晶構造と誘電特性, セラミックス **48**, 503-507 (2013), 査読なし.
 T. Motohashi, M. Ito, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa, Crystal structure and superconducting properties of hexagonal lithium-niobium oxynitride, *Inorganic Chemistry* **51**, 11184-11189 (2012), 査読あり.

〔学会発表〕(計 3 件)

北原悠輝, 鱒淵友治, 本橋輝樹, 吉川信二, 酸窒化ニオブの合成における Mn および Ni 添加効果, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日 ~ 3 月 30 日, 名古屋大学 (名古屋市).

北原悠輝, 本橋輝樹, 鱒淵友治, 吉川信二, Nb 系酸窒化の合成における異種元素添加効果, 日本化学会北海道支部 2013 年

夏季研究発表会, 2013 年 7 月 20 日, 北見工業大学 (北見市).

本橋輝樹, 伊藤正彦, 鱒淵友治, 分島亮, 吉川 信一, Li-Nb 酸窒化物 ($\text{Li}_{0.88}\square_{0.12}\text{Nb}_{3.0}(\text{O}_{0.13}\text{N}_{0.87})_4$) における超伝導, 第 73 回応用物理学学術講演会, 2012 年 9 月 11 日~9 月 14 日, 愛媛大学(松山市).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

北海道大学大学院工学研究院・構造無機化学研究室ホームページ

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/strchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI Teruki)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 00323840

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

吉川 信一 (KIKKAWA Shinichi)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 10127219

鱒淵 友治 (MASUBUCHI Yuji)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 80466440