

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14113

研究課題名(和文)ビスマスの結合状態を制御した複合アニオン化合物ナノシートの合成とその評価

研究課題名(英文)Synthesis and characterization of mixed anion compounds with controlled Bi bonds

研究代表者

三浦 章(MIURA, AKIRA)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10603201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：LaOBiS₂をはじめとする層状複合アニオン化合物は、多元素で構成され高い設計の自由度があるため、近年超伝導体や熱電材料として盛んに研究がなされている。本研究では、LaOBiS₂等のビスマスと硫化物・セレン化物アニオンが形成する化学結合を制御することで物性を制御し、さらに層間を剥離することで新たなシート状二次元ナノ材料の開発を目指した。主な研究成果として、希土類の化学状態と超伝導転移の相関性や化学圧力と超伝導転移温度との関連性があげられる。予定していたLaOBiS₂のナノシート化にも成功した。アンチモンやインジウムの新規層状酸硫化物の発見など、研究開始時には予想していない成果も得られている。

研究成果の概要(英文)：Layered mixed anion compounds, such as LaOBiS₂, have been intensively studied since they have high flexibility for designing properties by changing composed anions. The aims of this research are 1) control properties by tuning chemical bond between Bi and S/Se and 2) producing new two-dimensional nanosheets by exfoliation. Research accomplishment includes the correlation between rare earth elements and superconductive transition, and the relationship between chemical pressure of the chemical bond of Bi-S/Se and superconductive transition temperature. The synthesis of LaOBiS₂ nanosheets have been successful. We discover new layered oxysulfides including antimony and indium.

研究分野：無機化学

キーワード：複合アニオン化合物 ナノシート ビスマス BiS₂ BiCh₂

1. 研究開始当初の背景

(1)近年、複合アニオン化合物はエネルギー材料や超伝導体、誘電体として注目されており、それらの特徴としてアニオンを制御することによる高い材料設計の自由度がある。しかし、それらの多くは不定形の粉末であり、粒子間の不均一性や形態制御が発展途上であることからアニオン制御による自由度を十分に利用したデバイスの作製は困難である。本計画で着目した BiS₂ 系酸硫化物である Ln(O,F)BiS₂ [Ln: ランタノイド (La, Ce, Pr など)] は、複数のアニオンを構造中に含み、O/F 比で電子密度が制御可能であり、S と Se 等で置換することでピスマスの化学状態を制御できる魅力的な材料である。これまでに、アニオン種を変化させることによる超伝導性や強磁性の発現、Bi-S 面の劈開面の形成など興味深い物性が多く観測されている。よって、La(O,F)BiS₂ はアニオン種による材料設計における自由度の高さとその機能性の多様さから注目すべき物質である。特に、不対電子を持つピスマスが最表面となる Bi-S の劈開面での新規機能の発現が期待できる。

(2)これまでに申請者らは、La(O,F)BiS₂ の O/F 比を制御した単結晶の合成とその結晶構造変化を報告しており、その劈開性も確認している [Miura & Nagao et. al., J Phys Soc Jpn (2013); Solid State Commun. (2014); J. Solid State Chem. (2014)]. このような複雑な複合のアニオン単結晶は他の複合アニオン化合物ではほとんど得られていないが、申請者らが報告した CsCl-KCl フラックスを用いた新規合成法により良質の単結晶が得られている。これまでに、予備実験において LaOBiS₂ の劈開や電界トランジスタの試作を行っており、アニオン比を変化させた際のナノシート合成及び特性調査に向け準備を進めていた。

2. 研究の目的

複合アニオン化合物は構成アニオンの多さに起因する高い材料設計の自由度があり、そのアニオンにより制御された複合アニオン化合物の界面は新しい機能性を生み出すと期待できる。そこで本研究では、複数のアニオンを変えることのできる Ln(O,F)BiS₂ 複合アニオン化合物の合成とその特性評価、およびナノシート材料の合成とその特性評価を目標とした。

3. 研究の方法

ピスマスの化学状態を制御したピスマス系層状複合アニオン化合物の合成は、真空石英管内での固相法及び CsCl-KCl フラックスを用いた液相法で行った。Ln(O,F)BiS₂ を剥離することで新規ピスマス系ナノシート材料の

合成では、エタノール溶液中での超音波照射により行った。XRD や TEM を用いた結晶構造解析や組成分析、XPS による化学状態解析、電気抵抗率測定および磁化率の測定により合成したサンプルの評価を行った。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果・あらたな知見

(a) 単結晶合成手法

Ln(O,F)BiS₂ の CsCl-KCl フラックスによる液相法で単結晶合成に成功した。予定していなかった新たな知見として、新規化合物である CeOSbS₂ および LaOInS₂ の合成およびその結晶構造解析に成功した。

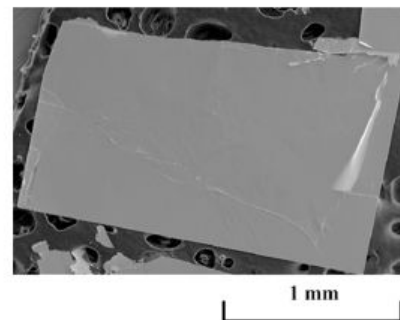
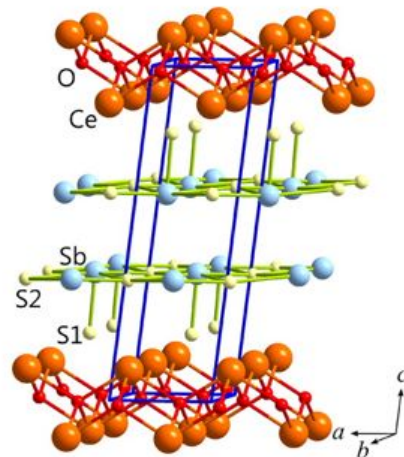


Fig1 Crystal structure and SEM image of a single crystals of CeOSbS₂

(b) 結合状態の解析

バルク体および単結晶の希土類元素の結合状態を評価し、その伝導特性への影響を明らかにした。また、Ln(O,F)BiS₂ の希土類置換による Bi-S 結合長の変化と超伝導特性の関連性を明らかにし、結合長が短くなると超電導転移温度が上がることを見出し、化学圧力によって説明した。また、BiOBiS₂ および BiOBiS₂ の光吸収を明らかにした。また、CeOBiS₂ は、化学ドーピングを行わない状態でも 1.2K で超伝導体になることをバルク体および単結晶で確認し、Ce の価数の変化により Bi-Ch の価数や結合状態が変化することで極低温で超伝導体になると考察した。その一方、

PrOBiS₂では0.13Kまで超伝導転移を示さず、Prの価数は3価であることが確かめられた。予定していなかった新たな知見として、Bi₄O₄S₃の結晶構造と超伝導特性の関連性を明らかにした。

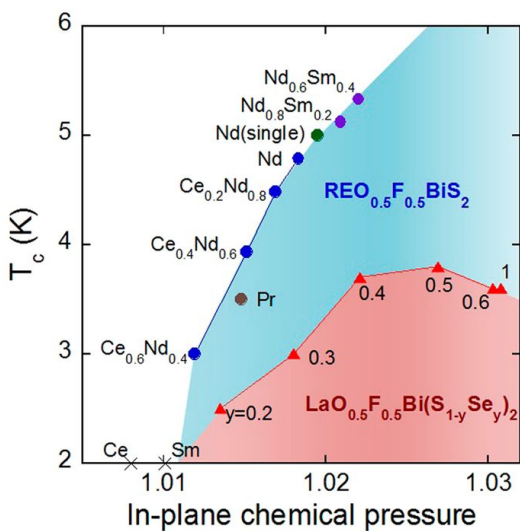


Fig2 The relationship between in-plane chemical pressure and superconductive transition temperature of Ln_{0.5}F_{0.5}BiCh₂ (Ch: S, Se).

(c) ナノシートの合成

エタノール中において合成した La_{0.5}F_{0.5}BiS₂ 剥離したナノシートは、LaOBiS₂の結晶構造および組成を大きく変化させることなく生成し、その厚さは結晶構造の2-4層のナノシートであることを確認した。Bi-Sの結合が超音波処理によって切れることで、ナノシートが生成したと考えられる。現時点で、ナノシートの単体の伝導特性は評価には至っていない。

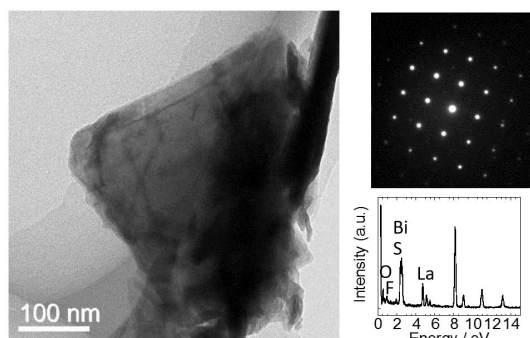


Fig3 TEM image of La_{0.5}F_{0.5}BiS₂ nanosheets

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究によって、ナノシートの合成に成功したことは、BiS₂系の酸硫化物のナノ材料としての展望を切り開いたという点においてインパクトは大きい。さらに複数の新規化合物の発見や結合状態や化学状態と超伝導特性

や光学特性の相関性を明らかにすることができ、酸硫化物や酸セレン化物における材料設計の指針を得ることができた。これらの成果の多くは論文に発表されており、一部の論文は2年間で被引用回数が20回を超えていることからわかるように、大きなインパクトを残している。

(3) 今後の展望などの点

超伝導体や光材料などの多機能材料である BiS₂系化合物をナノ材料化することで、界面を生かした新規材料等の展開が期待できる。また、本材料の大量合成手法及び本質的な特性の解明ができると、新たな複合アニオンナノシート材料としての発展が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

Akira Miura, Yoshikazu Mizuguchi, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Eisuke Magome, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Kiyoharu Tadanaga, Structures and optical absorption of Bi₂OSe₂ and LaOBiS₂, Solid State Communications 227 19-22 (2016)

Yoshikazu Mizuguchi, Akira Miura, Nishida, Atushiro, Osuke Miura, Kiyoharu Tadanaga, Nobuhiro Kumada, Lee, C.H., Eisuke Magome, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Compositional and temperature evolution of crystal structure of new thermoelectric compound LaOBiS_{2-x}Sex Journal of Applied Physics 119 55103 (2016)

Masanori Nagao, Masashi Tanaka, Ryo Matsumoto, Hiromi Tanaka, Satoshi Watauchi, Yoshihiko Takano, and Isao Tanaka, Growth and Structure of Ce(O,F)SbS₂ Single Crystals, Crystal Growth & Design 16(5) 3037-3042 (2016)

Yoshikazu Mizuguchi, Akira Miura, Joe Kajitani, Takafumi Hiroi, Osuke Miura, Kiyoharu Tadanaga, Nobuhiro Kumada, Eisuke Magome, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, In-plane chemical pressure essential for superconductivity in BiCh₂-based (Ch: S, Se) layered structure, Scientific Reports 14968 (2015)

Masanori Nagao, Growth and characterization of R (O, F) BiS₂ (R= La, Ce, Pr, Nd) superconducting single crystals, 1 64-74 (2015)

Masanori Nagao, Akira Miura, Satoshi

Watauchi, Yoshihiko Takano, Isao Tanaka, C-axis electrical resistivity of $\text{PrO}_{1-x}\text{FaBiS}_2$ single crystals, 54, 083101 (2015)

Akira Miura, Yoshikazu Mizuguchi, Tsuyoshi Sugawara, Yongming Wang, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Eisuke Magome, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Osuke Miura, Kiyoharu Tadanaga, Structural Difference in Superconductive and Nonsuperconductive Bi-S Planes within $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{Bi}_2\text{S}_4$ Inorganic Chemistry 54 10462-10467 (2015)

Satoshi Ishii, Yasuaki Hongu, Akira Miura, Masanori Nagao, Valence of praseodymium in superconducting $\text{Pr}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ single crystals, Applied Physics Express 9(6) 063101 (2016)

Masanori Nagao, Akira Miura, Ikuo Ueta, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Superconductivity in CeOBiS_2 with cerium valence fluctuation Solid State Communications 245 11-14 (2016)

Akira Miura, Satoshi Ishii, Masanori Nagao, Ryo Matsumoto, Yoshihiko Takano, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Carolina Rosero, Kiyoharu Tadanaga, Synthesis of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ nanosheets by ultrasonification, Journal of Asian Ceramic Societies (掲載決定)

〔学会発表〕(計2件)

石井 聡, 本宮 靖章, 三浦 章, 長尾 雅則
Pr(O,F)BiS₂単結晶におけるPr価数のXPSによる評価 応用物理学会2016年 春季講演会 2016年 3月19日-22日

Miura, Akira; Mizuguchi, Yoshikazu; Moriyoshi, Chikako; Kuroiwa, Yoshihiro; Higuchi, Mikio; Tadanaga, Kiyoharu, Crystal and electronic structures of LaOBiS_2 and LaOInS_2 , 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12) 2017年5月21日-2017年5月27日、ハワイ(米国)

〔図書〕

なし

〔産業財産権〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 章 (MIURA, Akira)

北海道大学, 工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号: 10603201

(2) 研究分担者

長尾 雅則 (NAGAO, Masanori)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号: 10512478

石井 聡 (ISHII, Satoshi)

東京電機大学・理工学部・助教

研究者番号: 90442730

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし