

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17698

研究課題名(和文) 混合アニオン系化合物における超伝導および関連新物質の探索

研究課題名(英文) Superconductivity in mixed anionic compounds and exploring of its related materials

研究代表者

矢島 健 (YAJIMA, Takeshi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10597800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：混合アニオン系化合物では、その特異な配位環境に由来して単一アニオン系化合物には見られない特異な結晶構造や電子状態を持つ場合がある。本研究では、混合アニオン系超伝導体BaTi₂Pn₂O (Pn = Sb, Bi) の物性を詳細に調べた結果、Ti周囲の配位環境の変化によって電子状態が大きく変化し、複雑な電子相図が現れることを見出した。さらに異価数置換効果、単結晶試料の育成、および類縁物質の探索を行うことで、同系における超伝導機構解明に向けた糸口をつかんだ。

研究成果の概要(英文)：Mixed anionic compounds often have a unique crystal structure and electronic properties beyond the single anion coordination system, such as oxides, owing to the coexistence of multiple anions with different valences, ionic radii, electronegativities, and atomic polarizabilities in the structure. Here, we carefully studied physical properties on the solid solution of the mixed anionic superconductor BaTi₂Pn₂O (Pn = Sb, Bi), which enables systematic change in coordination environment of Ti. We found that electronic state of BaTi₂Pn₂O is closely related to the mixed anionic coordination and a drastic change of electronic state occurs by isovalent substitution of Bi for Sb, resulting in the complicated electronic phase diagram. Moreover, important clues behind their superconductivity were found by aliovalent substitution, single crystal growth, and exploring novel related materials of BaTi₂Pn₂O.

研究分野：固体化学・固体物理

キーワード：超伝導 混合アニオン

1. 研究開始当初の背景

超伝導体において、カチオンをとりまく配位環境の重要性は、銅酸化物超伝導体や鉄砒素系超伝導体などにおいて、これまで数多く指摘されている。従来の超伝導探索は遷移金属カチオン周囲が単一のアニオンで配位されたものが殆どであったが、近年アニオン種を混合させた配位環境を有する混合アニオン系超伝導体 $BaTi_2Pn_2O$ ($Pn = Sb, Bi$) が発見された。

層状超伝導体 $BaTi_2Pn_2O$ は Ti^{3+} に 2 つの O^{2-} と 4 つの Pn^{3-} に配位した混合アニオン配位を有する。 $Pn = Sb, Bi$ のときは、それぞれ 1.2 K, 4.6 K で超伝導転移を示す。一方 $Pn = As$ のとき超伝導は示さないが、 $T_{DW} = 200$ K で CDW 転移を示す。ただし通常の CDW 転移とは異なり、超周期構造が見られないことから、同転移はネマティック CDW 秩序や軌道秩序の可能性が指摘されている。

超伝導体 $BaTi_2Sb_2O$ および $BaTi_2Bi_2O$ の固溶系では、その混合アニオン配位に由来して、 T_c の 2 ドーム構造など鉄砒素系に類似した複雑な電子相図が現れる。鉄砒素系超伝導体 $LaFeAs(O_{1-x}H_x)$ で見られる T_c の 2 ドーム構造はキャリアドープを行ったことによるものである。一方、 $BaTi_2Pn_2O$ の固溶系で見られる電子相図は、同価数のアニオン置換で現れたものであり、純粋に配位環境制御に由来するものである。しかしこれまで T_c が報告されているのみで、 $BaTi_2Sb_2O$, $BaTi_2Bi_2O$ の電子状態や、配位環境が超伝導に及ぼす影響については明らかではなかった。

2. 研究の目的

混合アニオン系化合物は、研究例こそ少ないものの、その非等価(異方的)な配位環境に由来して、酸化物などの単一アニオン系化合物には見られないユニークな物性を示すことが、誘電体や光触媒、電極材料など様々な分野で報告されている。そのため超伝導の分野においても同様に、従来の超伝導体を超える新奇超伝導体の発見が期待される。

本研究では、混合アニオン系超伝導体 $BaTi_2Pn_2O$ における混合アニオン配位と超伝導の詳細な関係を明らかにし、新奇超伝導体発見への糸口を掴むことを目的とした。 $BaTi_2Pn_2O$ の超伝導には、 T_c の 2 ドーム構造の起源や、超伝導と競合する CDW 相の正体など、数多くの未解明な点が残されている。

そこで、元素置換効果、単結晶育成、輸送測定、熱測定などを通じて、これらの解明に取り組む。また $BaTi_2Pn_2O$ とは結晶構造やアニオンの組み合わせが異なる新規混合アニオン化合物群の探索を行うことで、混合アニオン系超伝導体の開拓を推し進める。

3. 研究の方法

$BaTi_2Pn_2O$ の超伝導および T_c の 2 ドーム構造と配位環境の関係を解明するには、同価数アニオンで置換した $BaTi_2(Sb_{1-x}Bi_x)_2O$ に

おける電子状態の x 依存性を詳細に調べる必要がある。そこでこの固溶系に対して輸送測定、熱測定を行った。また異価数のカチオン置換によるキャリアドープを行い、同価数アニオンの置換と比較することで、超伝導の機構解明につなげる。

超伝導と競合する CDW 相の正体や超伝導の異方性などを明らかにするためには単結晶試料が重要である。そこで $BaTi_2Pn_2O$ の良質な単結晶試料の育成を試みた。

$BaTi_2Pn_2O$ に対する知見のみから混合アニオン配位と超伝導の関係について統一的理解を行うことは困難である。そこで様々なアニオン種の組み合わせを有する新物質・新超伝導体の探索を行うことが重要となる。そこで様々なアニオン種の組み合わせを有する混合アニオン系化合物の探索を行った。

4. 研究成果

Ba サイトを Tl で置換しホールドープを行ったところ、置換量に対する電子状態密度 DOS の大幅な上昇が示唆された。一方で、超伝導転移温度 T_c は置換量に対してほぼ不変であり、チタンニクタイト酸化物が非従来型の超伝導体である可能性を示唆する結果を得た。

アニオンサイトに対して同価数置換を行った固溶系 $BaTi_2(Sb_{1-x}Bi_x)_2O$ の電子相図について、従来よりもさらに詳細な組成依存性を調べた結果、超伝導が観測されていなかった組成において、1 K 前後の超伝導相が存在すること、またその超伝導相の終端付近において T_c が急峻に変化することを見いだした。

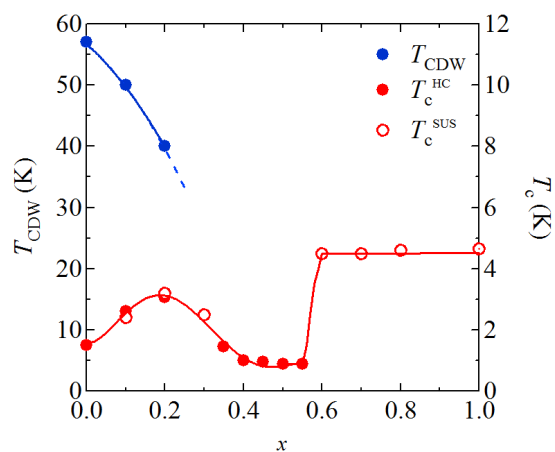


図 1. $BaTi_2(Sb_{1-x}Bi_x)_2O$ の電子相図。

またこれらの詳細な比熱測定を行った結果、 $BaTi_2Pn_2O$ における T_c と電子状態に関して以下に示す結果を得た。(1) T_c は $0.4 \leq x \leq 0.55$ では $x < 0.4$ の組成に比べ大幅に抑制され約 1 K となるが、電子比熱係数 γ はほぼ変化しなかった。このことは、 $x = 0.5$ 付近で見られる T_c の抑制には競合相の存在など何らかの超伝導を阻害する要因が存在する可能性を示唆している。(2) $x = 0.6$ 付近で T_c が約

1 K から約 4 K へと大幅に上昇する一方で、電子比熱係数 γ はほぼ半減した。これは電子状態が $x = 0.6$ を境に急激に変化している可能性が高いことを意味する。これらの結果は、超伝導を阻害する要因の存在、および電子状態が僅かな配位環境の違いによって劇的に変化していることを示唆している。

$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ や $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ では、超伝導と競合して CDW 秩序が存在するが、その正体は解明されていない。この秩序相の正体を明らかにするためには、良質な単結晶試料を用いた低温結晶構造解析や NQR/NMR 測定などが必要である。本研究では $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ の比較的大型な単結晶の育成や $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の単結晶試料を育成することに成功し、この秩序相の正体解明にも大きく前進した。

また関連新物質として様々なアニオン種の組み合わせで混合アニオン系化合物の探索を行った結果、新規層状オキシニクタイト $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{As}_4\text{O}$ や新規層状オキシカルコゲナイド $\text{La}_4\text{Fe}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Ch}_4\text{O}_5$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) の合成にも成功した。

$\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{As}_4\text{O}$ は $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ と BaCr_2As_2 が交互に積層した intergrowth 構造をとる。 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ で見られた 200K における CDW 転移は、同物質では消失しており、超伝導の発現が期待されたが、2 K までの電気抵抗率測定の結果、超伝導転移は観測されなかった。 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{As}_4\text{O}$ は $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ と同様に $\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$ 層を結晶構造内に含むにもかかわらず CDW、超伝導のどちらも示さない。 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ では、異価数元素置換によるキャリアドーピングや圧力印加によって T_{CDW} の抑制、 T_c の上昇が報告されている。よって今後、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{As}_4\text{O}$ に対しても同様にキャリアドーピングや圧力印加を行うことで、CDW や超伝導の誘起が可能であると期待される。

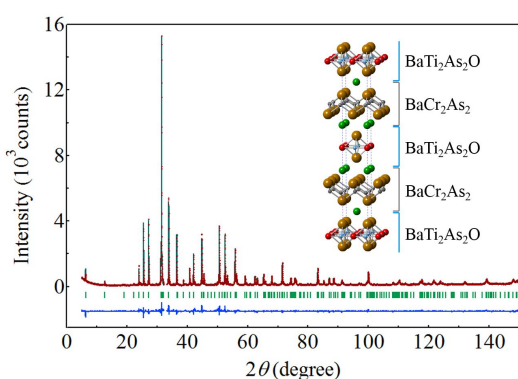


図 2. $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{As}_4\text{O}$ のリートベルト解析結果および結晶構造。

$\text{La}_4\text{Fe}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Ch}_4\text{O}_5$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) は $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Ch}_2\text{O}_3$ および LaOCuCh が交互に積層した intergrowth 構造をとる。 Ch および x に依らず $\text{La}_4\text{Fe}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Ch}_4\text{O}_5$ は反強磁性モット絶縁体であったが、結晶構造解析、磁化測定、メスパワー測定などから、両物

質が混合アニオン配位に由来してユニークな磁気構造を有していることが示唆された。同物質の部分構造である $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Ch}_2\text{O}_3$ は $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ と類似性が高い結晶構造であることため、今後キャリアドーピングなどによって金属化できれば超伝導の発現が期待できる。

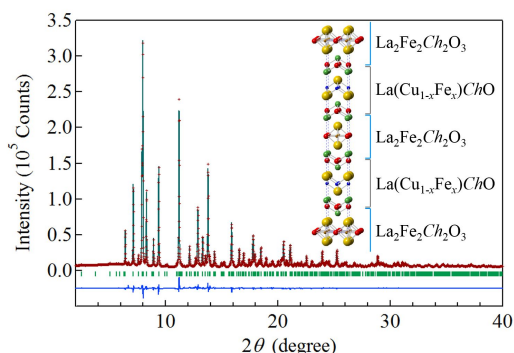


図 3. $\text{La}_4\text{Fe}_2(\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{Se}_4\text{O}_5$ のリートベルト解析結果および結晶構造。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

(1) Takeshi Yajima

“Titanium Pnictide Oxide Superconductors”

Condensed Matter, 2(1), 4, (2017).

(査読有)

DOI: 10.3390/condmat2010004

[学会発表](計7件)

Takeshi Yajima

“Synthesis and physical properties of a novel oxychalcogenide with an intergrowth structure”

Workshop on “Solid-state chemistry for oxide and mixed-anion systems”

(2016/12/06 - 2016/12/08 Kyoto Japan)

矢島 健, 浜根 大輔, 廣井 善二

“新規層状チタンオキシニクタイトの合成と物性”

日本物理学会 2016 年秋季大会

(2016/09/13 - 2016/09/16 金沢大学)

矢島 健, 鳥巢 崇生, 浜根 大輔, 壬生 攻, 廣井 善二

“Intergrowth 構造を有する新規層状オキシカルコゲナイド”

日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム

(2016/09/07 - 2016/09/09 広島大学)

矢島 健, 浜根 大輔, 廣井 善二

“新規層状チタンオキシニクタイトの合成と物性”
物性研究所短期研究会「第1回固体化学フォーラム研究会：固体物質・材料研究の現在と未来」
(2016/06/14 - 2016/06/15 東大物性研)

Takeshi Yajima, Kousuke Nakano, Fumitaka Takeiri, Yasumasa Nozaki, Wataru Ishii, Zenji Hiroi, Toshio Ono, Yuko Hosokoshi, Yoshitaka Matsushita, James Hester, Takafumi Yamamoto, Naruki Tsuji, Jungeun Kim, Akihiko Fujiwara, Yoji Kobayashi, and Hiroshi Kageyama
“Superconductivity in Titanium Pnictide Oxides”
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015)
(2015/12/15 - 2015/12/20 Honolulu USA)

Takeshi Yajima, Wataru Ishii, Zenji Hiroi
“Tl-substitution Effects in Layered Superconductor $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ”
28th International Symposium on Superconductivity (ISS2015)
(2015/11/16 - 2015/11/18 Tokyo Japan)

矢島 健, 石井 航, 廣井 善二
層状超伝導体 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における Ba サイトの Tl 置換効果
第76回応用物理学会秋季学術講演会
(2015/09/13 - 2015/09/16 名古屋国際会議場 愛知県名古屋市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢島 健 (YAJIMA TAKESHI)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10597800