

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：51201

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14418

研究課題名（和文）次元性とキャリア濃度を同時制御した新規カルコゲナイド系層間化合物の創製

研究課題名（英文）Novel chalcogenide intercalation compounds with simultaneous control of dimensionality and carrier concentration

研究代表者

佐藤 和輝（Sato, Kazuki）

一関工業高等専門学校・その他部局等・助教

研究者番号：80847286

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）：FeSeへのLiと直鎖モノアミンの共挿入により、層間距離が飛躍的に伸長した3種類の新規FeSe系超伝導体（ $T_c \sim 43$  K）の合成に成功した。Liとオクタデシルアミンを共挿入した試料の層間距離は55.7 Åであり、過去に報告されたFeSe系の最高値19.0 Åを大幅に更新した。また、高温・高圧下で反応させるソルボサーマル法により、アルカリ土類金属とエチレンジアミンを共挿入した新規FeSe系超伝導体（ $T_c \sim 43$  K）の合成に成功した。さらに、 $1T'$ -MoTe<sub>2</sub>およびTd-WTe<sub>2</sub>にLiとエチレンジアミンを共挿入することに成功し、 $T_c$ がそれぞれ5.6 Kと3.8 Kであることを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

様々な層状カルコゲナイド系物質に金属と有機分子の共挿入を試み、キャリア濃度と層間距離（次元性）を同時に制御することで、多くの新規超伝導体を合成することに成功した。直鎖モノアミンを用いると、層間にモノアミンが縦に2分子配列し、層間距離を大幅に伸長できることが明らかになった。この手法は他の層状物質にも応用可能であり、層間距離制御に関する新たな知見を得ることができた。さらに、Type- ワイル半金属候補物質として注目されている遷移金属ダイカルコゲナイドWTe<sub>2</sub>とMoTe<sub>2</sub>において初めて共挿入に成功し、超伝導を観測したことは、トポロジカル物質の研究分野においても非常に重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in synthesizing three new FeSe-based intercalation compounds with dramatically extended interlayer lengths by co-intercalation of Li and linear monoamine in the iron-based superconductor FeSe, and found that these samples exhibit a  $T_c \sim 43$  K. The interlayer length of the sample co-intercalated with Li and octadecylamine is 55.7 Å, which is a significant improvement over the highest value of 19.0 Å reported previously for FeSe-based intercalation compounds. We also succeeded in synthesizing a new FeSe-based superconductor ( $T_c \sim 43$  K) by co-intercalation of alkaline earth metals and ethylenediamine using the solvothermal method, in which the reaction takes place under high temperature and high pressure. Furthermore, co-intercalation of Li and ethylenediamine into transition metal dichalcogenides  $1T'$ -MoTe<sub>2</sub> and Td-WTe<sub>2</sub> was successfully achieved and  $T_c$  was found to be 5.6 K and 3.8 K, respectively.

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 層間化合物

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

インターカレーションとは、材料科学において、層状構造を持つ物質の層間に原子または分子等の異種物質を挿入する反応のことを指す。近年、伝導層のみの最も単純な層状の結晶構造を持つ鉄系超伝導体 FeSe (超伝導転移温度  $T_c = 9$  K) において、層間にアルカリ金属とともにアンモニアや種々の有機分子をコインターカレート (共挿入) すると、 $T_c$  が約 45 K まで飛躍的に上昇することが分かり、注目されている[1-3]。我々も、FeSe の層間に Li と 2-フェニルエチルアミン (2-PEA) をコインターカレートすることにより、 $T_c \sim 45$  K の  $\text{Li}_x(2\text{-PEA})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  の合成に成功した[4]。この金属と有機分子のコインターカレーションという手法は、インターカレートする金属の価数と量によって電子キャリア濃度を制御できるほか、有機分子の鎖長や大きさを変えることで層間距離も制御できるという特徴がある。金属と有機分子のコインターカレーションは、電子キャリア濃度と層間距離 (次元性) を同時に制御できる革新的な物質探索の手法であり、超伝導分野において、新規超伝導体の発見や  $T_c$  の向上に繋がることが期待されている。

### 2. 研究の目的

本研究では、金属と有機分子のコインターカレーションを利用して、様々な層状カルコゲナイド系物質のキャリア濃度と層間距離 (次元性) を同時に制御し、より高い超伝導転移温度  $T_c$  を持つ新規層間化合物の創製および  $T_c$  とキャリア濃度、次元性の相関を明らかにすることを目的とした。以下に、本研究においてコインターカレーションを行う物質とその目的を示す。

#### (1) FeSe

FeSe 系の層間化合物では、Fe-Fe 層間距離  $d$  と  $T_c$  に相関があることが報告されている[4]。本研究では、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  $d$  値とキャリア濃度を持つ新しい FeSe 系層間化合物を合成し、 $T_c$  向上の可能性を探る。そして、FeSe 系層間化合物における  $T_c$  と次元性、キャリア濃度の相関を明らかにする。

#### (2) $M\text{Te}_2$ ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ )

遷移金属ダイカルコゲナイド  $MX_2$  ( $M =$  遷移金属;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) は、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古くから盛んに行われてきた。近年では、 $T_d\text{-WTe}_2$  と  $1T'\text{-MoTe}_2$  が Type-II ワイル半金属の候補物質として予測され、理論と実験の双方で精力的に研究されている[5,6]。本研究では、 $T_d\text{-WTe}_2$  と  $1T'\text{-MoTe}_2$  に金属と有機分子のコインターカレーションを試み、新しい  $MX_2$  系層間化合物の合成と超伝導の誘起を目指す。

#### (3) CuTe

CuTe は、層状構造を持つ物質であり、 $T \sim 335$  K 付近で電荷密度波 (CDW) 転移が観測されている[7]。CuTe では、高圧印加による CDW 秩序の抑制によって超伝導が発現することが報告されているが[8]、インターカレーションによる超伝導の発現は報告されていない。そこで、本研究では、CuTe に金属と有機分子のコインターカレーションを試み、CDW 秩序の抑制による超伝導の誘起を目指す。

### 3. 研究の方法

#### ・母体試料の作製

インターカレーションの母体となる種々の層状カルコゲナイド系物質の多結晶試料は、原料を石英管に真空封入した後熱処理する、通常の固相反応法を用いて作製した。ただし、 $1T'\text{-MoTe}_2$  の場合は、炉冷するとポリタイプの異なる 2H 型構造の試料が得られるため、目的とする  $1T'$  型構造を得るために液体窒素を用いて急冷した。

#### ・インターカレーション試料の作製

アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で、種々のアミン系有機溶媒に Li 金属を溶解させ、その後、粉末化した母体を投入して  $45 - 70^\circ\text{C}$  で 7 - 10 日間攪拌した。反応後、生成物と有機溶媒を濾紙で分離することでコインターカレーション試料を得た。アルカリ土類金属とエチレンジアミン (EDA) 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たソルボサーマル法を用いて試料作製を行った。Li のみをインターカレートする場合は、 $n\text{-BuLi}$  ヘキサン溶液を用いた溶液反応法で試料を作製した。

#### ・試料評価

合成した試料は、粉末 X 線回折で結晶構造を解析し、ICP 組成分析によりインターカレートされた金属量を同定した。磁化率、電気抵抗率、比熱等を測定し、物性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) FeSe へのコインターカレーション

鉄系超伝導体 FeSe ( $d = 5.5$  Å,  $T_c = 9$  K) に Li と直鎖モノアミンであるヘキシルアミン (HA),

オクチルアミン (OA), オクタデシルアミン (ODA) をそれぞれコインターカレートすることで, Fe-Fe 層間距離  $d$  が飛躍的に伸長した 3 種類の新規 FeSe 系層間化合物  $\text{Li}_x(\text{HA})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$  ( $d = 23.3 \text{ \AA}$ ,  $T_c = 43 \text{ K}$ ),  $\text{Li}_x(\text{OA})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$  ( $d = 30.2 \text{ \AA}$ ,  $T_c = 42 \text{ K}$ ),  $\text{Li}_x(\text{ODA})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$  ( $d = 55.7 \text{ \AA}$ ,  $T_c = 42 \text{ K}$ ) の合成に成功した[9]。過去に我々が発見した  $\text{Li}_x(2\text{-PEA})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  における  $d = 19 \text{ \AA}$  を 3 物質共に超えており, 特に Li と ODA をコインターカレートした物質 (図 1) では,  $d = 55.7 \text{ \AA}$  と過去に類のない驚異的な値となった。層間距離の値とモノアミンのサイズから推察すると, モノアミンは FeSe 層間に縦に 2 分子配置されているものと思われる。層間距離の大幅な伸長を達成した一方で,  $T_c$  はいずれの物質においても  $43 \text{ K}$  程度であり, 過去に報告された FeSe 系層間化合物の  $T_c$  と同程度の値となった。

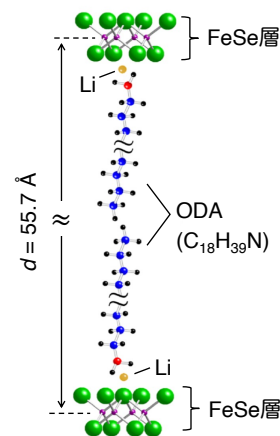


図 1.  $\text{Li}_x(\text{ODA})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$  の模式的な結晶構造。

次に, FeSe 系層間化合物における  $T_c$  とキャリア濃度の関係を明らかにすべく, 2 価金属であるアルカリ土類金属と種々の有機分子を用いたコインターカレーションを試みた。その結果, 高温・高圧下で反応させるソルボサーマル法を採用することにより, アルカリ土類金属とエチレンジアミン (EDA) をコインターカレートした新規 FeSe 系層間化合物  $\text{AE}_x(\text{EDA})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  ( $\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $d \sim 10.5 \text{ \AA}$ ) の合成に成功した。ICP 組成分析の結果, インターカレート可能な AE 量は  $x \sim 1$  程度が限界であることが明らかとなった。磁化率から見積もった  $T_c$  は約  $43 \text{ K}$  であり,  $T_c$  はアルカリ土類金属の種類や量にはあまり依存せず, ほぼ一定値となった。層間距離を変化させるため, 種々のアミン系直鎖有機分子でも試料合成を試みたが, 前述した EDA を除き, アルカリ土類金属とのコインターカレーションには成功していない。

FeSe を対象に, 層間距離とキャリア濃度を変化させた新しい FeSe 系層間化合物の合成には成功したが, FeSe 系超伝導体の上限とされる  $T_c \sim 45 \text{ K}$  を超えることはなかった。これは, スピン揺らぎによる電子対形成を仮定し, FeSe 系層間化合物の  $T_c$  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[10]の結果 ( $d$  が  $9 \text{ \AA}$  以上では電子構造が完全に二次元になり, スピン揺らぎを媒介とする FeSe 系超伝導体では,  $9 \text{ \AA}$  以上での  $T_c$  は一定値になる) を支持するものであり, コインターカレーションによる更なる  $T_c$  上昇は困難であると結論づけた。

## (2) $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ へのコインターカレーション

$\text{T}_d\text{-WTe}_2$  (層間距離  $d = 7 \text{ \AA}$ ) に対し, Li とエチレンジアミン (EDA), ヘキサメチレンジアミン, 2-フェニルエチルアミン, ヘキシルアミンのコインターカレーションを試みた。その結果, Li と EDA のコインターカレーションのみが成功し,  $T_c^{\text{max}} = 3.8 \text{ K}$  の新規層間化合物  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{WTe}_2$  ( $x = 0.25 - 1.5$ ;  $d = 12.4 \text{ \AA}$ ) を発見した[11]。テルル化物  $\text{MX}_2$  への金属と有機分子のコインターカレーションは, 本研究が初めて成功した例であり,  $T_c$  は  $\text{T}_d\text{-WTe}_2$  における層間化合物の中では最も高い値となった。コインターカレーション試料との比較のため,  $n\text{-BuLi}$  ヘキサン溶液を用いて Li のみをインターカレートした  $\text{Li}_x\text{WTe}_2$  を作製し, 磁化率を測定したが,  $2 \text{ K}$  までの温度範囲において超伝導転移は観測されなかった。

Pauli 常磁性磁化率の測定により,  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{WTe}_2$  の  $T_c$  がフェルミ準位における電子状態密度  $N(E_F)$  と非常に良く相関することが分かった。さらに,  $\text{Li}_x\text{WTe}_2$  と比較することで, EDA の挿入による結晶・電子構造の二次元化が  $N(E_F)$  を大幅に上昇させる効果を持つことを見出した。そのため, 先行研究よりも高い  $T_c$  となったのは, Li の挿入による電子キャリアドーピングの効果と EDA の挿入 (二次元化) による  $N(E_F)$  の増大を同時に実現したためであると考えられる。なお, 一連の実験結果は, 密度汎関数法による電子状態密度の計算結果からも支持されることを確認した。

## (3) $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ へのコインターカレーション

$1\text{T}'\text{-MoTe}_2$  (層間距離  $d = 6.9 \text{ \AA}$ ) へ Li と EDA のコインターカレーションを試みた結果, 新規層間化合物  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{MoTe}_2$  ( $x = 0.25 - 1$ ;  $d = 12.3 \text{ \AA}$ ) を発見した[12]。構造解析の結果, コインターカレーションにより結晶構造が  $1\text{T}'$ 型構造から  $\text{WTe}_2$  と同じ  $\text{T}_d$ 型構造へ変化することが分かった。磁化率から見積もった  $T_c$  の最大値は  $5.6 \text{ K}$  であり,  $\text{T}_d\text{-WTe}_2$  と同様に,  $T_c$  が  $N(E_F)$  と良く相関し, さらに二次元化によって  $N(E_F)$  が増加することを確認した。

$\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{MoTe}_2$  ( $T_c = 5.6 \text{ K}$ ) と  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{WTe}_2$  ( $T_c = 3.8 \text{ K}$ ) を比較すると,  $300 \text{ K}$  における Pauli 常磁性磁化率の値は  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{MoTe}_2$  の方が小さいにも関わらず,  $T_c$  が高いことが分かった (図 2)。結晶構造は共に  $\text{T}_d$ 型であるため, この明らかな  $T_c$  の違いは, 構成元素である W と Mo の違い, つまり, Mo の方が軽元素であることに起因するものと考えた。そこで, 両物質の母体の比熱を測定し, デバイ温度の比較を行った。その結果,  $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$  と  $\text{T}_d\text{-WTe}_2$  のデバイ温度はそれぞれ  $130 \text{ K}$ ,  $119 \text{ K}$  となり,  $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$  の方がデバイ温度が大きいことが分かった。比熱の測定結果は母体のものであるが, W と比べて Mo の方が軽い元素であることから, コインターカレ

ーシオン試料においても同様の傾向が予想される。したがって、 $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{WTe}_2$  および  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{MoTe}_2$  の  $T_c$  の差は、デバイ温度、つまりフォノンのエネルギーの差に起因している可能性が高いと考えられる。以上の結果を踏まえ、 $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{WTe}_2$  および  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{MoTe}_2$  は BCS 的な超伝導体である可能性が高いと結論づけた。

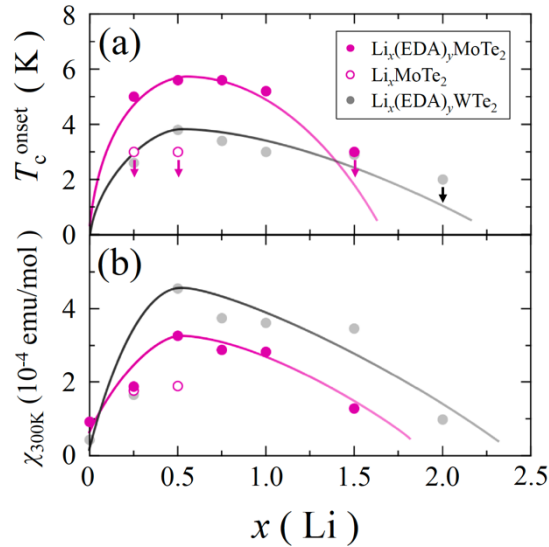


図 2.  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{WTe}_2$  ( $x = 0.25 - 2$ ),  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{MoTe}_2$  ( $x = 0.25 - 1.5$ ) における (a)  $T_c^{\text{onset}}$  および (b) 300 K における磁化率  $\chi_{300\text{K}}$  の  $x(\text{Li})$  量依存性. 矢印はその温度以上で超伝導転移が見られないことを示す.

#### (4) CuTe へのコインターカレーション

$T \sim 335\text{K}$  近傍で CDW 転移を示す層状物質 CuTe に Li と EDA をコインターカレートした結果、目的とする新物質  $\text{Li}_x(\text{EDA})_y\text{CuTe}$  の合成に成功した。磁化率および電気抵抗率を測定した結果、コインターカレーションにより CDW 秩序を抑制することには成功したが、2 K までの温度範囲において超伝導転移は観測されなかった。密度汎関数法による電子状態密度の計算の結果より、Li による電子キャリアドーピングはこの系のフェルミ準位における電子状態密度を減少させる方向に働くことが示唆された。

#### <引用文献>

- [1] T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang, and W. Y. Wang, *Sci. Rep.* **2**, 426 (2012).
- [2] A. Krzton-Maziopa, E. V. Pomjakushina, V. Yu Pomjakushin, F. von Rohr, A. Schilling, and K. Conder, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 382202 (2012).
- [3] T. Hatakeda, T. Noji, T. Kawamata, M. Kato, and Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 123705 (2013).
- [4] T. Hatakeda, T. Noji, K. Sato, T. Kawamata, M. Kato, and Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 103702 (2016).
- [5] A. A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. S. Wu, M. Troyer, X. Dai, and B. A. Bernevig, *Nature* **527**, 495 (2015).
- [6] Y. Wu, D. Mou, N. H. Jo, K. Sun, L. Huang, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and A. Kaminski, *Phys. Rev. B* **94**, 121113 (2016).
- [7] C. N. Kuo, R. Y. Huang, Y. K. Kuo, and C. S. Lue, *Phys. Rev. B* **102**, 155137 (2020).
- [8] S. Wang, X. Chen, C. An, Y. Zhou, C. Gu, L. Zhang, X. Yang, and Z. Yang, *Phys. Rev. B* **103**, 134518 (2021).
- [9] C. Sakamoto, T. Noji, K. Sato, T. Kawamata, and M. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 115002 (2020).
- [10] D. Guterding, H. O. Jeschke, P. J. Hirschfeld, and R. Valentí, *Phys. Rev. B* **91**, 041112(R) (2015).
- [11] M. Ono, T. Noji, M. Harada, K. Sato, T. Kawamata, and M. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 014706 (2021).
- [12] M. Ono, T. Noji, K. Sato, T. Kawamata, and M. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 044707 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 M. Ono, T. Noji, K. Sato, T. Kawamata, M. Kato	4. 巻 90
2. 論文標題 New Lithium and Ethylenediamine Co-Intercalated Superconductors $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{MoTe}_2$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 044707 ~ 044707
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.90.044707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 M. Ono, T. Noji, M. Harada, K. Sato, T. Kawamata, M. Kato	4. 巻 90
2. 論文標題 New Lithium- and Ethylenediamine-Intercalated Superconductors $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{WTe}_2$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 014706 ~ 014706
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.90.014706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 C. Sakamoto, T. Noji, K. Sato, T. Kawamata, M. Kato	4. 巻 89
2. 論文標題 Synthesis of New Lithium- and Monoamine-Intercalated Superconductors $\text{Li}_x(\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N})_y\text{Fe}_1-z\text{Se}$ ( $n = 6, 8, 18$ ) with the Dramatically Expanded Interlayer Spacing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 115002 ~ 115002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.89.115002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小野寺伶耶, 佐藤和輝
2. 発表標題 電荷密度波物質CuTeにおける超伝導誘起に関する研究
3. 学会等名 令和4年東北・北海道地区高等専門学校専攻科 産学連携シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩淵聖也, 佐藤和輝
2. 発表標題 超伝導誘起を目指したTa <sub>2</sub> PdSe <sub>6</sub> への元素置換
3. 学会等名 令和4年東北・北海道地区高等専門学校専攻科 産学連携シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林崎祐汰, 佐藤和輝
2. 発表標題 超伝導化を見据えたニッケル酸化物の合成
3. 学会等名 令和4年東北・北海道地区高等専門学校専攻科 産学連携シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田村静流, 林崎祐汰, 川股隆行, 加藤雅恒, 佐藤和輝
2. 発表標題 ホールドープ型無限層Ni酸化物La <sub>1-x</sub> CaxNiO <sub>2</sub> の合成
3. 学会等名 令和3年東北・北海道地区高等専門学校専攻科 産学連携シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野雅斗, 野地尚, 原田美森, 佐藤和輝, 川股隆行, 加藤雅恒
2. 発表標題 金属・有機分子コインターカレーションによる新規超伝導体 Lix(EDA)yWTe <sub>2</sub>
3. 学会等名 応用物理学会東北支部第75回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Ono, T. Noji, M. Harada, K. Sato, T. Kawamata, M. Kato
2. 発表標題 New Lithium- and Ethylenediamine-Intercalated Superconductors $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{WTe}_2$
3. 学会等名 33rd International Symposium on Superconductivity (ISS2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関