

多孔質エキゾチック超伝導体の開発と物性評価

Preparation and Characterization of New Exotic Superconductors Having Porous Networks

山中 昭司 (Shoji YAMANAKA)
広島大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

層状やカゴ状ネットワークを有する結晶は、指向性の強い共有結合からなる多孔質構造が特徴であり、その“すきま”を利用して電子やホールをドーピングすることにより、物性が劇的に変化する。酸化銅超伝導体の発見以降、新たに発見された超伝導体のほとんどは、広い意味で、このような結晶の“すきま”を利用した多孔質構造を有することに注目し、本研究では、物質創製の化学者と物性物理研究者が協力して、多孔質な結晶構造を有するエキゾチック超伝導体を開発し、物性研究を推進する。

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学・無機工業材料

キーワード： 超伝導体、層状構造、カゴ状構造、物性研究、高压合成

1. 研究開始当初の背景

1986年のBednorzとMüllerにはじまる酸化銅超伝導体開発のフィーバーの後、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。その特徴は、酸化銅超伝導体を含めて、ほとんどが層状結晶であったり、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”を利用した超伝導体であると言える。

2. 研究の目的

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。③NMR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. これまでの成果

①層状窒化物MNCI (M = Ti, Zr, 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、既に報告した。電子ドーピングβ-HfNCIは高い臨界温度 $T_c = \sim 25$ 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。TiNCIのTiN層はFeOCl型の直交格子である。TiNCI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。

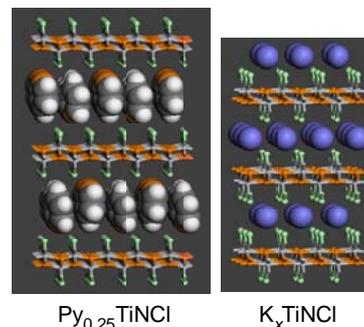


図1. PyおよびKがインターカレーションしたTiNCI超伝導体の構造

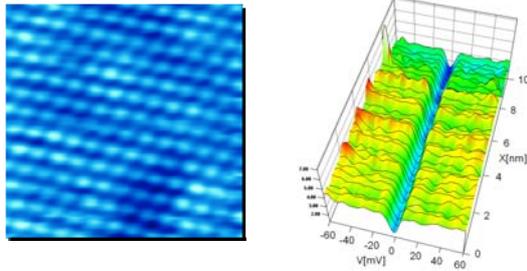


図2. β -HfNCl_{0.7}超伝導体の原子像と超伝導ギャップの分布

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。Rietveld 構造解析とバンド計算から、ドーパントがアルカリ金属の場合とは異なる超伝導機構が含まれる可能性が示唆された。

② カリウムをインターカレートしたTiNCl および先に合成した塩素を一部デインターカレーションした β -ZrNCl_{0.7}超伝導体について、走査型トンネル顕微鏡を用いて、鮮明な原子像の観察と、超伝導ギャップの測定に成功した(図2)。ギャップは酸化銅高温超伝導体に匹敵する大きい値を示した。

③ 電子ドーパ β -ZrNCl および HfNCl 超伝導体の層間のアルカリ金属にテトラヒドロフランなどの極性有機分子がコインターカレーションし、層間が ~ 20 Åまで拡大する。超伝導は薄い結晶層内で起こり、コヒーレンス長から推定して、結晶層間は弱いジョセフソン結合で結ばれていると考えられる。低温での磁化率の異方性と NMR 測定を行い、コインターカレーションにより(i)超伝導の T_c が約 2 K 上昇すること、(ii)磁束のピンニングが緩くなり磁化の可逆領域が著しく増大することを見いだした。非可逆温度におけるボルテックスの液状化を ¹H-NMR の緩和率とシフトから直接観察することに成功した。

④ 13.5 GPa の高圧における La-Si 状態図を作成し、LaSi₅ には平均構造の急冷相と disorder な構造の徐冷相が存在することを明らかにした。さらに Si リッチなクラスレート構造 LaSi₁₀ を見だし、構造を明らかにすると共に、超伝導体となることを示した。

⑤ 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 Ba_{1-x}K_xBiO₃ の母物質 BaBiO₃ 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。

⑥ 層状超伝導体 FeSe の Se-NMR 測定を行った。低温の超伝導状態において NMR 緩和率の測定から、BCS 超伝導体特有のコヒーレンスピークが見えないこと、緩和率の温度依存性が T^3 に従っていることを明らかにし、異方的超伝導の可能性を指摘した。

5. 今後の計画

- ① 層状結晶 TiNCl への種々の有機分子のインターカレーションを行い、 T_c と有機分子の特性の関係を明らかにする。
- ② 種々のシリコン二元系および炭素クラスレートの高圧合成を推進し、高温超伝導を目指す。
- ③ 新規層状ニクタイトを合成し、電子およびホールドーピングにより高温超伝導体を誘導する。
- ④ LaSi₅ および LaSi₁₀, さらに層状窒化物超伝導体についても、NMR 測定を継続する。Fe 系超伝導体についても測定を継続する。
- ⑤ STM およびトンネル分光による超伝導機構解明 α -TiNCl および β -HfNCl で得られた電子状態の均質度の顕著な違いを解明する。
- ⑥ レーザーアブレーションを用いる超伝導薄膜の合成：結晶性 h-BN 膜を作製し、異元素のドーピングを行う。

6. これまでの発表論文等

- (1) **S. Yamanaka**, Toshihiro Yasunaga, Kosuke 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).
- (2) **S. Yamanaka**, N. S. Kini, A. Kubo, S. Jida, and H. Kuramoto, "Topochemical 3D polymerization of C-60 under high pressure at elevated temperatures," *J. Amer. Chem. Soc.*, 130, 4303-4309 (2008).
- (3) **K. Inumaru**, K. Koyama, Y. Miyaki, K. Tanaka, and **S. Yamanaka**, "Ferromagnetic Cr_xTi_{1-x}N solid solution nitride thin films grown by pulsed laser deposition and their magnetoresistance," *Appl. Phys. Lett.*, 91, 152501/1-3 (2007).
- (4) A. Sugimoto, K. Shohara, **T. Ekino**, **S. Yamanaka**, STM Observation on layered nitride superconductor K_xTiNCl, *J. Phys.: Conf. Ser.* 150 (2009) 052251/1-4 (2009).
- (5) H. Kotegawa, H. Sugawara, and **H. Tou**, "Abrupt Emergence of Pressure-Induced Superconductivity of 34 K in SrFe₂As₂: A Resistivity Study under Pressure," *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78, 013709/1-4 (2009).
- (6) **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).