

トポタクティック反応を用いた新規層状化合物超伝導体の開発

Development of New Layered Superconductors using Topotactic Reaction

H27助自26

代表研究者	荻野 拓	産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 主任研究員 <i>Hiraku Ogino</i>	<i>Senior Researcher, The Electronics and Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)</i>
共同研究者	岸尾 光 二	東京大学 大学院工学系研究科 教授 <i>Kohji Kishio</i>	<i>Professor, School of Engineering, The University of Tokyo</i>
共同研究者	北村 拓 也	東京大学 大学院工学系研究科 修士2年 <i>Takuya Kitamura</i>	<i>Master course, School of Engineering, The University of Tokyo</i>
共同研究者	千葉 悠 暉	東京大学 工学部4年 <i>Yuki Chiba</i>	<i>Bachelor course, Faculty of Engineering, The University of Tokyo</i>
共同研究者	下山 淳 一	青山学院大学 理工学部 教授 <i>Jun-ichi Shimoyama</i>	<i>Aoyama Gakuin University</i>

In this research, improvement of superconducting properties as well as development of new superconductors by topotactic reaction were tried. Several layered mixed anion compounds were investigated for topotactic fluorination, oxidation as well as reduction. Especially, BiS₂-based superconductors such as REOBiS₂ (RE = rare earth) were intensively investigated. LaOBiS₂ and PrOBiS₂ were synthesized by solid state reaction, and fluorinated by topotactic reaction using XeF₂. c-axis length of both compounds were systematically shortened by the reaction in proportion to the amount of XeF₂. LaOBiS₂ showed weak superconductivity at 2.5 K after fluorination. By high pressure annealing, topotactic fluorinated LaOBiS₂, and La(O,F)BiS₂ which made by solid state synthesis showed bulk superconductivity. While lattice constants of fluorinated LaOBiS₂ and La(O,F)BiS₂ after high pressure annealing were not so much different, T_c of both compounds are largely different from 3 K (LaOBiS₂) to 8 K (La(O,F)BiS₂), indicating peculiarity of BiCh₂ system. In addition, Pr(O,F)BiS₂ after topotactic fluorination showed superconductivity at 4.5 K, which is the highest value reported in this compound.

Development of new layered mixed anion compounds by topotactic synthesis were also tried, New oxyfluoride Sr₂RuO₃F₂ was successfully developed by the topotactic fluorination of Sr₂RuO₄ using fluorinated reagents ZnF₂, CuF₂ or PVDF. After the reaction, c-axis length was largely enhanced because fluorine layer was inserted in the rock salt layer. Interestingly, c-axis length of Sr₂RuO₃F₂ using different fluorinated reagents were different with each other. It indicate there are difference of fluorine content for these compounds while it was not easy to determine precise fluorine content. At present this compound showed semiconducting behavior in resistivity measurement and did not show superconductivity. The compound should be important for relative material of p-wave superconductor Sr₂RuO₄.

研究目的

本研究では、層状化合物の物質開発と、低温で非平衡相を生成させるトポクティック反応を組み合わせることで、従来にない超伝導体の開発手法の確立を目指した。

超伝導体試料の作製には一般に固相反応法が用いられるが、最近では薄膜や電界効果トランジスタを利用した非従来型の方法の研究が盛んである。このような非平衡相を実現する手法として、本研究ではトポクティック反応に着目した。トポクティック反応は結晶の基本骨格を保ったまま一部の元素が挿入・置換する反応のことで、インターカレーション反応や付加反応などが例として挙げられる。比較的低温で行われ、熱力学的安定性よりも速度論的安定性が優先され非平衡相が生成する。我々はトポクティック反応を用いて低温で Bi_2OS_2 と XeF_2 を反応させることで、 BiS_2 層を持つ新規超伝導体 $\text{Bi}_2(\text{O},\text{F})\text{S}_2$ を発見した。 Bi_2OS_2 は、アニオンとして酸素と硫黄という二種の元素を含む複合アニオン化合物であるが、各層の化学的性質が大きく異なることで特定の層を選択的に化学変化させることができたことが、超伝導化に成功した理由として挙げられる。このようにトポクティック反応による非平衡な状態を準安定化させることで、従来固相反応法では不可能だったキャリアドープ手法が実現し、超伝導転移温度の上昇や新規超伝導体の発見が期待できる。

我々はこれまでに酸化物層と硫化物層、酸化物層とヒ化物層など、様々なアニオンの組み合わせを用いた複合アニオン化合物について、構成元素のイオン半径やカチオンとアニオンの選択性など、結晶化学的な観点から相生成指針を見出し、複雑な層状構造を持つ化合物を多数発見してきた。そこで本研究では、これ

ら特異な構造を持つ化合物に対してトポクティック反応を試みることで、固相反応法では到達できない非平衡相を作り出し、超伝導を初めとする機能性を見出すことを目的とした。トポクティック反応、複合アニオン化合物共にこれまで系統的な研究がなされておらず、未開拓な部分が多い。本研究では我々が明らかにしてきた相生成指針や他グループの研究をまとめることで、効果的に有効なトポクティック反応手法とその母体を見出すことを目指した。

概要

本研究では、複合アニオン化合物と呼ばれる複数のアニオンを含む層状化合物を中心に、トポクティック反応を適用することにより新物質探索及びキャリアドープによる物性制御を試みた。

トポクティック反応とは、母体と酸化・還元剤とを低温で反応させ挿入・付加・脱離反応させる手法で、従来より高い T_c を持つ化合物の合成や非超伝導体の超伝導化が期待できる。本研究では、 BiS_2 超伝導層を持つ化合物 REOBiS_2 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}$) や、様々な層状複合アニオン化合物に対しトポクティック反応を試みた。

固相反応法で合成した LaOBiS_2 に対し XeF_2 を用いてフッ化したところ、不純物が生成することなく格子定数が XeF_2 量に対し系統的に変化し、トポクティック反応に成功したことが分かった。この反応の場合は酸素がフッ素置換され、電子キャリアがドープされたことを意味する。反応後の試料は2.3~2.5 Kで体積分率の低い超伝導を示し、2GPaの高圧下600°Cで再焼成することで $T_c \sim 2.5$ Kのバルク超伝導体となった。一方固相反応法でフッ化した試料は、高圧下でアニールすることで T_c が約10 K

まで向上することが報告されており、格子定数が非常に近いにも関わらず特性が大きく異なることは本系の超伝導発現機構を考える上で興味深い。次に、 PrOBiS_2 と $\text{Pr}(\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5})\text{BiS}_2$ を母物質として XeF_2 を用いトポクティック反応を行った。 PrOBiS_2 も c 軸長が短縮し、 XeF_2 量に依存して c 軸長が変化し、 $T_c=2\sim 3\text{ K}$ の超伝導を示した。固相反応で既にフッ化されている $\text{Pr}(\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5})\text{BiS}_2$ を母物質としてフッ化したところ、 c 軸長は余り変化しない一方、 XeF_2 と反応させた試料の T_c は、報告されている常圧合成の $\text{Pr}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ の磁化率測定による $T_c(3.7\text{ K})$ よりも高い 4.0 K まで上昇した。このように $\text{Pr}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ も XeF_2 によるフッ化が可能で、トポクティック反応の条件によっては T_c が更に上昇することが分かった。

この他、ペロブスカイト酸化物層と FeAs 層、 NiAs 層などの層が積層した様々な層状複合アニオン化合物に対しトポクティック反応を試みた。 $(\text{Ni}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ に対し XeF_2 を用いてフッ化を行ったところ、 XeF_2 量に依存して系統的に c 軸長が伸長することが分かった。この物質では XeF_2 との反応でホールドーブが起こっており、同じ XeF_2 を用いて同程度の温度でトポクティック反応を行ったにも関わらず、物質によって電子ドーブとホールドーブという異なる効果が現れることが分かった。 $(\text{Ni}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ の母物質は 4.3 K で超伝導を発現するが、フッ化により 4.8 K まで T_c が上昇し、その後低下した。 4.8 K の T_c は NiAs 層を持つ超伝導体としては最高の値である。

また層状化合物にトポクティック反応を適用することで新物質の合成も試みた。層状ルテニウム化合物 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ は、 $n=1$ の Sr_2RuO_4 は超伝導を、 $n=2$ の $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は反強磁性を示すなどわずかな構造の違いで物性が大きく異なる。本研究では、二枚の SrO 層を持つ Sr_2RuO_4

にトポクティック反応を適用することにより、新規ルテニウム酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ の合成を試みた。固相反応法により合成した Sr_2RuO_4 とフッ化剤PVDF又は MF_2 ($M=\text{Cu}, \text{Zn}$)を混合し、 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 、 $24\sim 36\text{ h}$ の条件でトポクティック反応を試みたところ、いずれのフッ化剤を用いた場合でも新規化合物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ が得られた。 SrO 層間にフッ素層が導入されることで c 軸長が約 12 \AA から 15 \AA 程度へと大きく伸長し、対称性が $I4/mmm$ から $P4/nmm$ へと変化した。また用いるフッ化剤の種類により化合物中のF量が異なることが分かった。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ の磁化率は低温で反強磁性的な転移を示し、各フッ化剤でその転移温度が異なっていた。試料の電気抵抗率は室温で 40 Wcm で半導体的な温度依存性を示し、これは母物質の Sr_2RuO_4 が金属的な温度依存性を示し、約 1.5 K で超伝導を示すのとは対照的である。

本研究では REOBiS_2 の及びトポクティック反応によるキャリアドーブ及び超伝導化、及び $(\text{Ni}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ の T_c 向上に成功した。またトポクティック反応により新規化合物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ を合成した。トポクティック反応は物質により固相反応法より優れたキャリアドーブを行うことができること、母体と反応剤との組み合わせにより新たな物質を生み出せることが明らかとなり、今後は特異な化学状態の化合物や高温超伝導などの機能性の発現が期待できる。

—以下割愛—