

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18834

研究課題名（和文）ハイエントロピー合金効果に着目した水素吸蔵化合物の開発と高温超伝導探索

研究課題名（英文）Synthesis of high-entropy-alloy-type hydrogen storage compound and exploration of high-Tc superconductors

研究代表者

水口 佳一（Mizuguchi, Yoshikazu）

東京都立大学・理学研究科・准教授

研究者番号：50609865

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、水素含有超伝導体の開発が期待できる遷移金属ジルコナイド超伝導体  $\text{TrZr}_2$ （Tr: 遷移金属）を合成し、その結晶構造、物性、超伝導特性、水素化の影響を評価した。水素化に関して、 $\text{TrZr}_2\text{H}_x$ （ $x \sim 4$ ）では超伝導が抑制され、ホール係数測定によってその起源を解明した。水素化によってキャリア量は増大するが、キャリア移動度が著しく低下する。今後はこの知見を活かし、キャリア移動度向上を目指した物質開発および物性測定を行う。また、本研究では新たに  $\text{TrZr}_2$  系における一軸的な負の熱膨張を発見した。さらに、Trサイトの元素置換で、熱膨張特性を制御できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、水素系高温超伝導体を低圧で実現するための物質探索という挑戦的な課題に挑んだ。その中で、水素含有量が多い超伝導体において、水素化がキャリア移動度の減少を生じさせ、超伝導特性が低下する可能性を示唆した。このことは、単純な水素化のみでなく、水素化後のキャリア移動度向上が超伝導発現に重要であることを示している。また、本研究で発見された  $\text{TrZr}_2$  の一軸的な負の熱膨張は巨大であり、今後の物質開発で体積熱膨張がゼロの超伝導体を開発し、熱サイクルに強い新たな超伝導材料を見出せる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on a transition-metal zirconide superconductors  $\text{TrZr}_2$  (Tr: transition metal), which can be hydrogen-rich compounds, and synthesized new superconductors. We found that superconductivity of  $\text{TrZr}_2$  is suppressed by hydrogenation (namely,  $\text{TrZr}_2\text{H}_x$  with  $x \sim 4$ ). From Hall measurements, we confirmed that the suppression of superconductivity is caused by the decrease in carrier mobility. In the next work, we will try to improve mobility of  $\text{TrZr}_2\text{H}_x$ . In addition, we discovered uniaxial negative thermal expansion in  $\text{TrZr}_2$ . By Tr-site substitution, the uniaxial thermal expansion characteristics were largely modified.

研究分野：物性実験

キーワード：超伝導 水素吸蔵 ホール測定 キャリア濃度 移動度 負の熱膨張 低温物性 構造解析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

従来型機構の電子格子相互作用による超伝導は、フォノンのエネルギーが高いほど、高い転移温度 ( $T_c$ ) が発現する。Ashcroft は 1968 年に金属水素 (超高压相) における高温超伝導を理論的に予測した[1]。実際に、2015 年には硫化水素  $H_3S$  が 203 K の超伝導を示すことが報告され[2]、様々な水素含有超伝導体が超高压下で発見された。水素系高温超伝導を実用化するためには、より低圧で、最終的には常圧で水素系高温超伝導を発現させる必要があり、新たな物質開発指針が必要だった。本研究では、常圧で水素を多く含有できる水素吸蔵材料に着目し、水素化による高温超伝導発現の可能性を模索した。水素吸蔵金属の超伝導は、Pd-H や Th-H で古くから知られており、比較的高い  $T_c \sim 10$  K を示す[3]。

### 2. 研究の目的

本研究では、水素吸蔵能および超伝導が報告されている  $CuAl_2$  型構造の遷移金属ジルコナイド ( $TrZr_2$ : Tr は Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rh, Ir 等の遷移金属元素) に着目し、水素化による物性および超伝導特性の変化、さらに Tr サイトを多元素固溶させる効果を解明することを目的とした。また、 $TrZr_2$  の物性には未解明な点が多く、その結晶構造および物性、超伝導特性を評価することも目的とした。

### 3. 研究の方法

$TrZr_2$  多結晶試料は、アーク溶解法を用いて合成した。遷移金属粉末と Zr プレートアルゴン雰囲気中での溶解を数回行った。得られた試料に対し、粉末 X 線回折 (XRD) で相の同定および構造解析を行い、室温測定のみならず低温から高温までの温度変化測定を実験室 XRD および放射光 XRD、中性子回折にて行った。試料の組成分析は、SEM-EDX によって行い、仕込み値通りの組成を持った多結晶試料が得られたかを確認した。低温物性は電気抵抗率、磁化率、比熱、ホール測定によって評価した。水素化は触媒分析装置 BELCAT II によって行った。

### 4. 研究成果

本研究で得られた成果を(a)~(c)の3項目に分け、説明する。

#### (a) $TrZr_2$ の水素化による輸送特性の変化

$CoZr_2$  および  $RhZr_2$  をアーク溶解で合成し、水素化を行ったところ、それぞれ  $TrZr_2H_4$  程度の水素を含有する試料が得られた。水素化前の超伝導転移温度は、それぞれ  $T_c \sim 5.5$  K ( $CoZr_2$ )、11.5 K ( $RhZr_2$ ) だったが、水素化によって超伝導が抑制された。この起源を探るため、ホール測定を行ったところ、水素化による電子キャリア量の増大が見られた。一方、キャリア移動度は著しく低下することがわかり、水素化による超伝導抑制が移動度の低下によるものだと結論付けた。そこで、移動度上昇を目指し、高圧印加実験を行った。研究期間内に高圧印加実験の結果を得ることはできなかったが、今後も継続して高圧下ホール測定および電気抵抗測定を行い、低圧での水素系超伝導発現を目指す。

#### (b) $TrZr_2$ の超伝導特性に関する研究

本研究では、多元素固溶 (ハイエントロピー合金化) した  $TrZr_2$  を対象とし、超伝導特性の評価を行った。Tr サイトの固溶元素数を増加させたが、構造乱れの導入による  $T_c$  の低下が生じないことを見出していた。一方、比熱測定を行ったところ、Tr サイトの固溶元素数の増加によって、比熱のトビ (超伝導転移におけるエントロピー変化) が異常なブロードニングを示すことを見出した (図1) [4]。このことは、磁化率などのバルク量では  $T_c$  の変化が見られないものの、超伝導ギャップには不均一性が生じていることを示す結果であり、Tr サイト合金化が超伝導特性に及ぼす影響が明らかになった。

#### (c) $TrZr_2$ における一軸的な負の熱膨張

$TrZr_2$  の結晶構造を詳細に研究するために、中性子回折および放射光 XRD を行ったところ、正方晶構造の  $c$  軸のみが巨大な負の熱膨張 ( $c$  軸線熱膨張率:  $\alpha_c < -20 \mu K^{-1}$ ) を示すことを見出した (図2) [5]。この現象は、異常熱膨張現象として興味深いだけでなく、 $c$  軸の負の熱膨張と  $a$  軸の正の熱膨張を制御することで、体積ゼロ熱膨張を実現できる可能性があり、応用面でも重要な発見である。超伝導体において体積ゼロ熱膨張が達成された例はほとんどないため、例えば動作温度である低温と室温の熱サイクルに強い超伝導素子の実現や、単純にゼロ熱膨張金属としての応用も期待できる。本研究では、 $Co_{1-x}Ni_xZr_2$  における  $c$  軸熱膨張のスイッチングを実現し[6]、様々な  $TrZr_2$  の線熱膨張係数を系統的に評価することで、大きな格子定数比  $c/a$  が  $c$  軸の負の熱

膨張発現に重要であることを見出した[7]。同様の遷移金属ジルコナイド超伝導体（直方晶系  $\text{CoZr}_3$  や正方晶系  $\text{IrZr}_3$ ）においても一軸的な負の熱膨張が観測されているため、今後はさらなる物質開発を進め、その起源を解明する物性研究を展開するとともに、体積ゼロ熱膨張超伝導のお応用の可能性も探っていく。

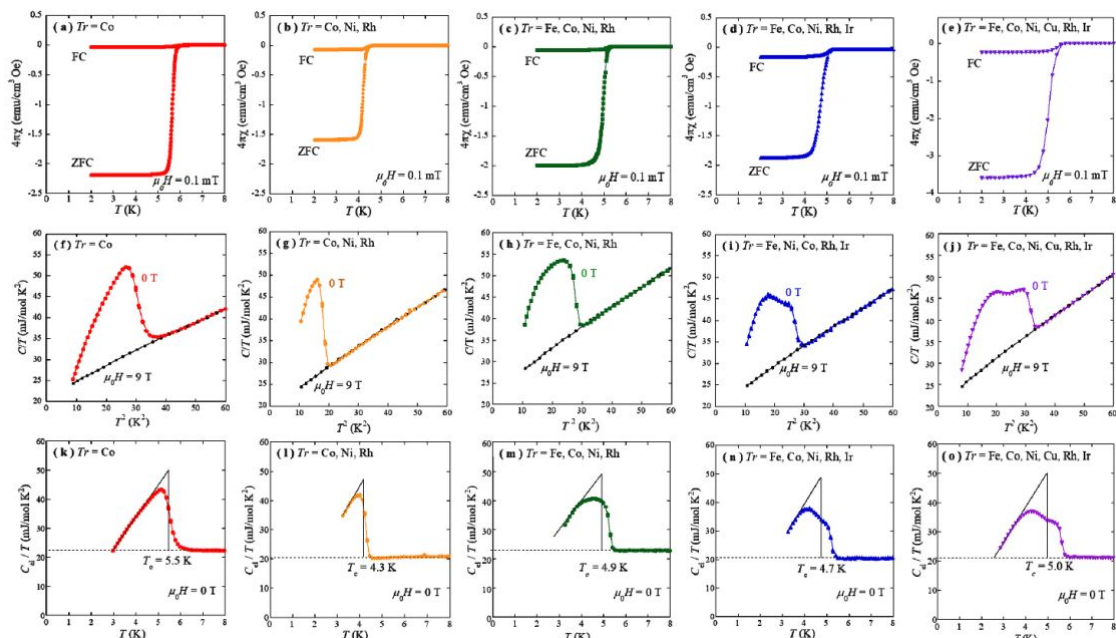


図1.  $\text{TrZr}_2$ の(a-e)磁化率, (f-j)比熱  $C/T$ , (k-o)電子比熱  $C_v/T$  のデータ. それぞれ左から右に行くに従い,  $\text{Tr}$  サイトの固溶元素数が増加する.

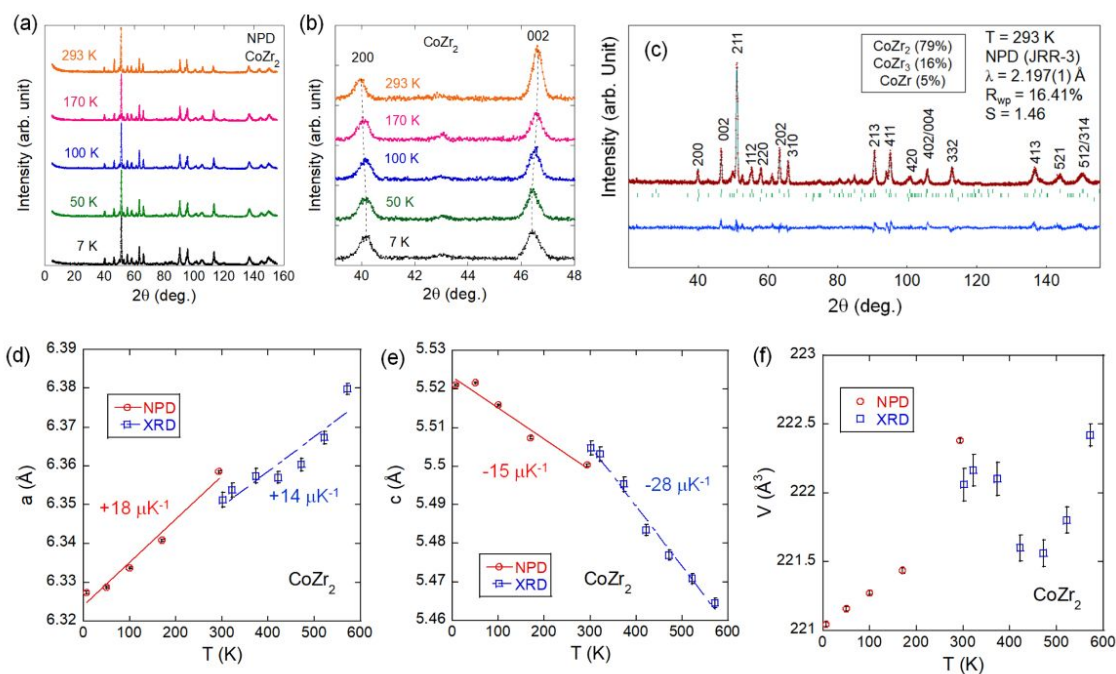


図2.  $\text{CoZr}_2$ の結晶構造解析結果. (a-c) 中性子回折パターンの温度依存性とリートベルト解析結果. (d-f) 格子定数の温度依存性 (中性子回折: NPD, X線回折: XRD).

<引用文献>

- [1] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 21, 1748 (1968).
- [2] A. P. Drozdov et al., Nature 525, 73 (2015).
- [3] T. Skoskiewicz, Phys. Stat. Sol. (a) 11, K123 (1972).
- [4] Md. R. Kasem et al., Supercond. Sci. Technol. 34, 125001 (2021).
- [5] Y. Mizuguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 91, 103601 (2022).

- [6] Y. Watanabe et al., *Sci. Rep.* 13, 1008 (2023).  
[7] H. Arima et al., *Appl. Phys. Express* 16 035503 (2023).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamashita Aichi, Shukunami Yuta, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 9
2. 論文標題 Improvement of critical current density of REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> by increase in configurational entropy of mixing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Royal Society Open Science	6. 最初と最後の頁 211874(1~8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsos.211874	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 Yamashita Aichi, Hashimoto Kazuki, Suzuki Shunta, Nakanishi Yusuke, Miyata Yasumitsu, Maeda Toshihiko, MIZUGUCHI Yoshikazu	4. 巻 in printing
2. 論文標題 Fabrication of high-entropy REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> thin films by pulsed laser deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 in printing
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac5b39	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mitobe Tsubasa, Hoshi Kazuhisa, Kasem Md. Riad, Kiyama Ryosuke, Usui Hidetomo, Yamashita Aichi, Higashinaka Ryuji, Matsuda Tatsuma D., Aoki Yuji, Katase Takayoshi, Goto Yosuke, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 11
2. 論文標題 Superconductivity in In-doped AgSnBiTe <sub>3</sub> with possible band inversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 22885(1~10)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-02341-9	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 Kasem Md Riad, Yamashita Aichi, Hatano Taishi, Sakurai Kota, Oono-Hori Naoko, Goto Yosuke, Miura Osuke, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 34
2. 論文標題 Anomalous broadening of specific heat jump at T <sub>c</sub> in high-entropy-alloy-type superconductor TrZr <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 125001~125001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6668/ac2554	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita Aichi、Matsuda Tatsuma D.、Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 868
2. 論文標題 Synthesis of new high-entropy alloy-type Nb3 (Al, Sn, Ge, Ga, Si) superconductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 159233 ~ 159233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.159233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 水口佳一
2. 発表標題 高エントロピー合金型熱電材料の探索
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshikazu Mizuguchi
2. 発表標題 Material design concept for superconducting high-entropy-alloy-type compounds
3. 学会等名 MRM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 水口佳一
2. 発表標題 局所構造を制御した新超伝導体の開発
3. 学会等名 金研ワークショップ (中性子) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水口佳一
2. 発表標題 高エントロピー合金型化合物TrZr2の超伝導特性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 熱膨張性を制御した遷移金属ジルコナイド及びその設計方法	発明者 水口佳一, 有馬寛人	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-167834	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>東京都立大学 超伝導物質研究室  <a href="https://www.comp.tmu.ac.jp/eesuper/mizuguchilab/activities.html">https://www.comp.tmu.ac.jp/eesuper/mizuguchilab/activities.html</a></p>
---

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
研究分担者	長尾 雅則  (Nagao Masanori)  (10512478)	山梨大学・大学院総合研究部・准教授   (13501)	
研究分担者	藤岡 正弥  (Fujioka Masaya)  (40637740)	北海道大学・電子科学研究所・助教   (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	山下 愛智  (Yamashita Aichi)  (20849351)	東京都立大学・理学研究科・助教     (22604)	

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