

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年4月30日現在

機関番号：82108
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22540376
 研究課題名（和文）リチウム化反応による新超伝導物質探索
 研究課題名（英文）Search and synthesis of new superconducting materials reacting with lithium
 研究代表者
 竹屋 浩幸（TAKEYA HIROYUKI）
 独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・主席研究員
 研究者番号：80197342

研究成果の概要（和文）：新物質探索によって、2種類の新超伝導物質群を発見した。1つはノンストイキオメトリーの新規 Li 系超伝導物質 Li_xRhB_y ($T_c=3\text{K}$) を発見し、この物質が新たな空間反転対称性の破れた超伝導物質であることを示し報告してきた。また、リチウム化合物から探索幅を広げ、Ca/Sr/Ba 化合物の探索により $\text{A}_n\text{M}_{3n-1}\text{X}_{2n}$ [A:アルカリ土類,M:金属,X:半金属] で表されるホモログス化合物超伝導体($T_c=4\text{K}, 6\text{K}, 9\text{K}$) を発見した。

研究成果の概要（英文）：Two kinds of new superconducting materials have been discovered in this research. One is Li_xRhB_y ($T_c=3\text{K}$). We confirmed its superconductivity without a centro-symmetric structure. This material is received attention in the noncentro-symmetric superconductivity, which is similar to $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ and $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$. Another material is an homologous series compounds of $\text{A}_n\text{M}_{3n-1}\text{X}_{2n}$ [A:Ca, Sr, Ba, M: Rh, Pd, X:B] ($T_c=4\text{K}, 6\text{K}, 9\text{K}$).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：強相関係、新物質探索

1. 研究開始当初の背景

対称性の不思議は、物質科学においても大変面白い研究対象である。鏡面や中心点など

の対称性要素を含まない空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ物質の中には、電気光学効果や非線形光学効果、圧電効果などを示

すことが知られているが、超伝導物質においても空間反転対称性の破れが CePt_3Si で研究 [2] されてきた。

我々が発見した $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ ($T_c=8\text{K}$) 及び $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ ($T_c=2.9\text{K}$) (対称性: $P4_32$) の超伝導体は、c 軸方向に反転対称性が破れている CePt_3Si と異なり、すべての方向で破れていること、磁性元素を含まないこと、 T_c の異なる二つの超伝導体があることで注目された。試料の磁場侵入長をイリノイ大学の Yuan [3] が表面インピーダンス測定により評価し、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ がフルギャップの s 波であるのに対し $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の超伝導ギャップがラインノードを持ち p 波が優位な s と p の混合状態の超伝導である可能性を指摘した。その後の Nishiyama [4] の NMR の結果はそれを支持した。我々の比熱の実験データ [1] でも、複数の試料を異なる方法で測定することによってラインノードが存在する結果となった。 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 及び $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の対照的な振る舞いは、Pt と Pd のスピン軌道相互作用の違いによるものと考えられている。理論面では、京都大学基礎物理学研究所の藤本聡が実験に先んじて新奇超伝導現象を予見し、チューリッヒ工科大の M. Sigrist, 林伸彦 (現日本原子力機構) [3, 5] がスピン・シングレットとトリプレットの超伝導の混成の可能性について理論的な計算が行われていた。

- [1] H. Takeya, Phys. Rev. **B72** (2005) 104506.
- [2] E. Bauer et al., Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 027003.
- [3] H. Q. Yuan et al., Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 017006.
- [4] M. Nishiyama et al., Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 047002.
- [5] N. Hayashi et al., Phys. Rev. **B73** (2006) 024504, 固体物理 Vol. 41 (2006) p. 631.

2. 研究の目的

リチウムは原子番号 3、比重 0.535 の最も軽い金属で、エネルギー密度の大きいリチウムイオン電池へととして利用されてきており将来の戦略物資である。我々は、水素吸蔵合金探索の過程で Li 化合物として空間反転対称性が破れた新超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 及び $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ を発見した。Li は化学反応やインターカレーションによって、様々な既存の物質の性質や構造を変えることが容易にできるため、新規物質化が可能で新たな超伝導体の発見が期待される。また、これまでアーク溶解法は、Li の融点が 180 度と低く、揮発性が高いため全く用いられていなかったが、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}/\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ で試した結果、他の方法に比べて素早く高品質の多結晶試料が得られたので、いろいろな高融点合金・化合物の Li 化に使用でき、Li 化合物の新物質合成が期待できる。Li 化合物には新奇超伝導の他、超イオン伝導や水素吸蔵などの物性を示す物質が多々あり、まだまだ発見されていない新物質の宝庫である。本研究では、我々が発見した $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 及び $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の研究をベースに、Li のアルカリ金属として高い反応性を利用し、金属間化合物や酸化物への電子ドナー/キャリアドープと構造安定化により Li 化合物系新超伝導物質の探索を行う。Li 系新超伝導物質の発見により空間反転対称性や超伝導体/水素吸蔵/強誘電体など新たな超伝導領域の開拓へと繋がると信じる。

3. 研究の方法

(1) Li 系新規超伝導体の探索

2008 年の FeAs 系超伝導体の発見により新規超伝導物質の探索の重要性が再認識された。

我々が発見した $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 及び $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は、水素吸蔵合金の物質探索過程で見出したものである。水素吸蔵合金、熱電変換材料、電

池材料、誘電体などの機能性材料及びそれらの周辺物質は、超伝導物質と非常に近い。銅酸化物系超伝導体が誘電体研究から生まれた話は有名である。他にも、熱電変換材料から水和コバルト酸化物超伝導体 ($\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) が発見されている。我々は、特に電子ドナー／キャリアドーピング及び構造安定化に寄与する Li 元素に興味を持ち、新規 Li 含有超伝導物質の探索を行った。

Li 化の方法としては、①アーク溶解法、②高圧プレス法、③化学的インターカレーション法、④電気化学的インターカレーション法（電極反応）を利用して Li 化を行った。

(2) 具体的に取り組む物質系と物性測定

① $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 及び $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の超伝導ギャップの対称性の違い原因を $\text{Li}_2(\text{Pd}, \text{Pt})_3\text{B}$ 、 $(\text{Li}, \text{Na})_2\text{Pt}_3\text{B}$ 、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3(\text{B}, \text{C})$ それぞれの固溶体系の物性測定から探った。

② Li 系水素吸蔵合金にはまだまだ探索されていない合金／化合物系物質が多く存在し新物質の宝庫である。本課題研究の前半は、この領域の新超伝導体探索に最も力を入れた。

[7] Z. Xue et. al., JALCOM 476 (2009) 519.

③ LiFeAs は鉄砒素系超伝導体の中では T_c が 17K と比較的低いですが、組成・構造が単純なので、鉄砒素系超伝導を研究するためにはよい物質である。バンド計算[8]から、 LiFeSb が合成されればより高い T_c をもつ超伝導物質となると考えられている。合成を試みても、まだできていない。 FeSb を電極とした電極反応による Li 化による合成を試みた。

[8] L. Zhang et. al., Phys. Rev. B 78(2008)174520.

④ 以上の新物質探索研究からさらに広げて Li 系以外のアルカリ土類物質群の研究を行った。

4. 研究成果

平成 17 年度～平成 19 年度に科研費基盤研究 (C) 「リチウム系化合物超伝導体の探索と物性評価」において空間反転対称性の破れた二つの超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 及び $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ を発見したことを報告した。その際、2 : 3 : 1 の組成比を中心に他の超伝導物質がないか探索を行ったが他に発見できなかった。今回、 $\text{Li} : \text{M} : \text{B}$ (あるいは C) = 1 : 1 : 1 (M = Rh, Ir, Co, Ni, Ru) の組成比を中心に探索を行ったところ、 $T_c \sim 3\text{K}$ の新超伝導物質 Li_xRhB_y を発見した。この物質は $0.6 < x < 2$, $1 < y < 2$ の範囲で安定な立方晶構造をとり、最も高い T_c は、 $x = 0.9$, $y = 1.5$ で、格子状数は $a = 1.209\text{ nm}$ である。粉末 X 線回折と電子線回折のデータから、空間群は $P213$ or $P4_232$ のどちらかである。いずれにせよ、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 及び $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ と同様に inversion symmetry を持たない。この系の代表的な超伝導体 $\text{Li}_{1.2}\text{RhB}_{1.5}$ について磁化カーブと電気抵抗の温度依存性を測定した。それによると $H_{c1}(0) = 65.6\text{ Oe}$, $H_{c2}(0) = 14.2\text{ kOe}$ を得た。 $H_{c2}(0)$ の値は、 T_c もほぼ同じ (約 2.5 K) の $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の値 19.3 kOe より若干小さい値である。比熱の飛びと反磁性の大きさを Sn と比較するとバルクの超伝導物質であると言える。また、低温比熱の温度依存性は、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ と同様に exponential に依存せずべき状に比例するようである。これは、超伝導ギャップの対称性にラインノードが存在することを示唆している。まずは、本研究の物質探索の成果として、ノンストイキオメトリーの新規 Li 系超伝導物質 Li_xRhB_y ($T_c = 3\text{K}$) を発見し、この物質が新たな空間反転対称性の破れた超伝導物質であることを示すことができた。

さらに、リチウム化合物から探索幅を広げ、比較のために Ca/Sr/Ba などのアルカリ土類金属化合物や K ドープ化合物についてについ

での物質開発を行った。その結果、 $A_nM_{3n-1}X_{2n}$ [A:アルカリ土類金属, M:金属元素, X:半金属元素]で表されるアルカリ土類金属系ホモロガス化合物超伝導体 ($T_c=4K, 6K, 9K$) を発見した。空間反転対称性は破れていないが無限層 ($n=1$) である母化合物が超伝導を示さないのに対し、 $n=3, 7$ など特定の積層構造の場合のみ超伝導特性を示すことが分かってきた。それらのうち、構造解析や物性測定が進んだ AM_2B_2 及び $A_3Rh_6B_6$ ($A = Ca, Sr; M = Rh, Ir$) の物質について権威あるジャーナル Phys. Rev. において報告した。 $1.8 < T$ (温度) < 300 K, $0 < H$ (磁場) < 50 kOe の範囲で磁気抵抗を測定したところ、ゼロ磁場における抵抗は金属的で Bloch-Gruneisen 則に従うふるまいを示した。低温で磁気抵抗効果を示し、磁場 H に対して比例して正の磁気抵抗を示し、磁気抵抗率 $\Delta \rho T(H) / \rho T(0)$ は、最大 1200% にもなった。それらを Abrikosov Model によって解析して報告した。

また、アルカリ金属ドーピング実験として鉄系超伝導体 FeSe へのインターカレーションにより T_c が 10K から 38K へと上昇させ、その超伝導の J_c の研究を行い多くの論文を出版した。また、C60 ナノウィスカーへのドーピングにより超伝導化の研究も行い、新聞発表・NHK などにも取り上げられた。

さらに Li 化合物では、将来のスピントロンクス応用をめざした III-V 半導体ベースの新しい強磁性体の可能性のある物質として、様々な組成、LiZnAs, LiMnAs, $Li_{1+y}Zn_{0.9}Mn_{0.1}As$ ($y=1.0, 1.1, 1.2$), $LiZn_{0.1}Mn_{0.9}As$ に関して合成した。合成法は、それぞれの金属元素をグローブボックス中で秤量・混合し、BN りつぽに入れ、SUS チューブに封入して、 $500^\circ C$ 3h- $700^\circ C$ 5h 加熱して反応させた。試料は EDAX, X 線回折によって評価した。正方晶である LiZnAs に Mn をドーピングすると斜方晶に変化する。

る。リートベルト法でそれぞれの XRD パターンはフィッティングが可能であった。(a) LiZnAs ($P-43m$, $a = 5.939(1) \text{ \AA}$), (b) LiMnAs ($P4/nmm$, $a = 4.304(1) \text{ \AA}$, $c = 6.175(1) \text{ \AA}$), (c) $Li(Zn_{0.1}Mn_{0.9})As$ which is a mixture of LiMnAs ($a=4.274(1) \text{ \AA}$, $6.181(1) \text{ \AA}$) LiZnAs ($5.978(1) \text{ \AA}$). LiZnAs および LiMnAs については、正に単相であった。それに対して、 $LiZn_{0.9}Mn_{0.1}As$ では Phase Segregation がみられた。また Mn 側の組成では、固溶限界が低く、約 15%以下と予想された。これらの結果は、先行研究である Deng et al. の報告と矛盾がなく、Mn の固溶限によって T_c の飽和が規定されていると考えられる。このことは、非常に面白く、今後とも $Li(Zn_{1-x}Mn_x)As$ の Phase Stability について研究する必要がある。次に、磁化について見てみる。まず、LiZnAs, LiMnAs, $LiZn_{0.9}Mn_{0.1}As$ 試料では、それぞれパウリ・パラ、より小さな磁化、そして 110K 以上での反強磁性転移が観測された。また、低温における弱い磁化の上昇は、弱く結合した Mn のモーメントが低温でオーダーするためにおこるものと考えられる。他方、 $Li_{1+y}Zn_{1-x}Mn_{1+x}As$ の磁化では、全ての試料に強磁性成分が存在したが、その大きさは異なった。これは、Mn のモーメントの大きさに依存していると考えられる。また、強磁性成分の Top 部分が Bottom 部分より常に高い。これは、Upper 部分における立方晶の Mn 量が常に Lower 部分より高いことに起因しているものと解釈してゐる。この研究は緒についたばかりで、今後の展開が期待される。

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 9 件)

H. Takeya, K. Miyazawa, R. Kato, T. Wakahara, T. Ozaki, H. Okazaki, T. Yamaguchi, Y. Takano

“Superconducting Fullerene Nanowhiskers”
Molecules, **17** (2012) 4851-4859.

DOI:10.3390/molecules17054851

(査読有り)

Y. Nakamura, H. Okazaki, R. Yoshida, T. Wakita, H. Takeya, K. Hirata, M. Hirai, Y. Muraoka, T. Yokoya

“Comparative photoemission studies on the superconducting gap of the filled skutterudite superconductors $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ and $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$ ”

Phys. Rev. B **86** (2012) 014521.

DOI:10.1103/PhysRevB.86.014521

(査読有り)

T. Ozaki, H. Takeya, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, Y. Kawasaki, H. Hara, T. Watanabe, T. Yamaguchi, Y. Takano

“One-step synthesis of $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ single crystal for high critical current density”
EPL **98** (2012) 27002.

DOI:10.1209/0295-5075/98/27002

(査読有り)

Y. Mizuguchi, H. Takeya, Y. Kawasaki, T. Ozaki, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano

“Transport properties of the new Fe-based superconductor KxFe_2Se_2 ($T_c=33$ K)”

Appl. Phys. Lett. **98**[4] (2011) 042511-1

DOI:10.1063/1.3549702

(査読有り)

H. Takeya, H. Fujii, M. ElMassalami, F. Chaves, S. Ooi, T. Mochiku, Y. Takano, K. Hirata, K. Togano,

“A New Noncentrosymmetric Superconducting Phase in the Li-Rh-B System”

J. Phys. Soc. Jpn., **80** (2011) 013702.

DOI:10.1143/JPSJ.80.013702

(査読有り)

M. ElMassalami, DD. Oliveira, H. Takeya

“On the ferromagnetism of AlFe_2B_2 ”
J. Magn. Magn. Mater. **323**[16] 2133-2136 (2011)

DOI:10.1016/j.jmmm.2011.03.008

(査読有り)

H. Takeya, M. ElMassalami,

“Linear magnetoresistivity in the ternary AM_2B_2 and $\text{A}_3\text{Rh}_8\text{B}_6$ phases (A = Ca, Sr; M = Rh, Ir)”

Phys. Rev. B, **84** (2011) 064408.

DOI:10.1103/PhysRevB.84.064408

(査読有り)

S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, Y. Matsuda

“Evolution from non-Fermi- to Fermi-liquid transport via isovalent doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ superconductors”
Phys. Rev. B **81**, 184519 (2010)

DOI: 10.1103/PhysRevB.81.184519

(査読有り)

Y. Nakamura, H. Okazaki, R. Yoshida, T. Wakita, M. Hirai, Y. Muraoka, H. Takeya, K. Hirata, H. Kumigashira, M. Oshima and T. Yokoya

“ Electronic Structure of the Novel Filled Skutterudite $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$ Superconductor ”

J. Phys. Soc. Jpn. **79**[12] (2010) 124701-1

DOI:10.1143/JPSJ.79.124701

(査読有り)

[学会発表] (計 9 件)

竹屋 浩幸

“Ca/Sr-Rh-B 系ホモロガス化合物の合成と結晶化学”

日本物理学会 第 68 回年次大会

2013 年 3 月 26 日-29 日 広島大学

竹屋 浩幸

"Synthesis and Superconducting Properties of Potassium-doped Fullerene"

IUMRS-ICEM2012

2012年9月24日-28日 パシフィコ横浜, 横浜

竹屋 浩幸

"Characterization and Properties of Potassium-doped Fullerene Nanowhiskers"

STAC-6

2012年6月26日-28日 Mielparque -Yokohama 横浜市

竹屋 浩幸

"フラーレンナノウiskアーの超伝導"

日本物理学会 第67回年次大会

2012年03月24-27日 関西学院大学(西ノ宮)

竹屋 浩幸

"Synthesis of the C60 nanowhiskers that exhibited a good superconductivity"

第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

2012年03月6-8日 東大本郷(東京)

竹屋 浩幸

"Single Crystal Growth and Polycrystalline Fabrication of $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ Superconductors" New Science Created by Materials with Nano Spaces

2011年11月24-25日 東北大学(仙台)

竹屋 浩幸

"Fabrication of Dense Polycrystalline $K_xFe_{2-x/2}Se_2$ by High Temperature Melting Process

EUCUS2011 2011年09月18-23日 ハーグ国際会議場(オランダ)

竹屋 浩幸

"Li-Rh-B系における空間反転対称性の破れた新超伝導相と周辺物質"

新学術領域「トポロジカル量子現象」第6回集中連携研究会(招待講演)

2011年07月25-26日 大阪大学(豊中市)

竹屋 浩幸

"New Noncentrosymmetric Superconducting Materials in Ternary Alkaline Rhodium-Borides"

Novel Superconductors and Super Materials 2011, 2011年3月6-8日 日本科学未来館(東京)

[図書] (計2件)

竹屋浩幸, 宮澤薫一, 高野義彦

"アルカリ金属添加による超伝導フラーレンナノウiskアーの開発"

MATERIALS INTEGRATION Vol. 25 No. 10 (2012)

38-44.

竹屋浩幸, 宮澤薫一, 高野義彦

"超伝導状態になる炭素系フラーレン繊維"

機能材料 Vol. 32 No. 10 (2012) 56-61.

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/TAKEYA_Hiroyuki-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者 竹屋 浩幸 (TAKEYA HIROYUKI)

(独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット 主席研究員)

研究者番号: 80197342

(2) 研究分担者 茂筑 高士 (MOCHIKU TAKASHI)

(独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット 主幹研究員)

研究者番号: 20354293

(3) 研究分担者 戸叶 一正 (TOGANO KAZUMASA)

(独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット 研究業務員)

研究者番号: 60361169