

平成22年 5月26日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20740202
 研究課題名（和文） p 電子系超伝導—半導体から超伝導体への統一的理解—
 研究課題名（英文） Superconductivity in p-electron system
 - United understanding from semiconductor to superconductor -
 研究代表者
 村中 隆弘 (MURANAKA TAKAHIRO)
 青山学院大学・理工学部・助教
 研究者番号：70398577

研究成果の概要（和文）：

ワイドバンドギャップ半導体 SiC の結晶中の積層構造の様式が異なる構造多形(ポリタイプ)に着目し、3C 型(3C-SiC)と 6H 型(6H-SiC)それぞれに対して B 及び Al をドーピングすることによって、超伝導が発現することを発見した。この発見により、p 電子系バンドギャップ半導体に発現する超伝導の超伝導特性(第 1 種超伝導若しくは第 2 種超伝導)が、アクセプター準位の位置によって定性的に理解できることを示した。

研究成果の概要（英文）：

In this research, we focused on wide-gap semiconductor SiC having polytypes. By B and Al-doping toward 3C-SiC and 6H-SiC, we discovered the superconductivity at $T_c \sim 1.5\text{K}$ in each compounds. Through these discoveries, the superconducting state (Type-I or II) in hole-doped semiconductors can be qualitatively interpreted by acceptor levels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性Ⅱ・高温超伝導

キーワード：p 電子系化合物、半導体、超伝導、sp 共有結合性ネットワーク

1. 研究開始当初の背景

これまでに高温超伝導体を目指して多くの新物質が開発されているが、酸化物ペロブスカイト物質を除くと、その多くが B, C 及び Si などの p 電子系化合物に見受けられる。これらはその柔軟な sp 結合性に起因して

様々な形態の物質を形成する。その物質中のネットワーク形態は、1 次元的なものから 3 次元的なものまで多種多様(図 1)であり、半導体や超伝導体をはじめとして発現する物性も実に多種多様である。

近年、5 員環構造、6 員環構造、多重結合(ダ

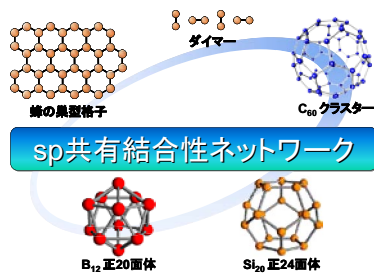


図 1: sp 共有結合の形成する多種多様なネットワーク形態

イマー)構造を基本とする化合物において、超伝導体が数多く発見されてきた。5 員環構造を基本とする多面体物質では、フラーレン化合物 $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ ($T_c=33\text{K}$)、Si クラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ ($T_c=8\text{K}$) など多くの超伝導体が発見されている。6 員環構造を基本とする物質では、研究代表者の村中らが発見した MgB_2 ($T_c=39\text{K}$) が、高い超伝導転移温度を示す代表的な物質として挙げられ、その特徴は 2 次元性の層状構造にある。基本的には、B 元素によって構成された 6 員環層(蜂の巣型格子)に対して Mg 層からホールキャリアが注入されることによって伝導性が生まれているため、sp 結合バンドに対するホールキャリア注入による金属化・超伝導化という観点からの解釈が可能である。

多重結合(ダイマー)構造を基本とする物質では、村中らは、比較的高い T_c を有する Y_2C_3 ($T_c \sim 18\text{K}$) を発見した。 Y_2C_3 は C-C ダイマー構造を有し、一次元配列した Y イオン(+3 価)から、キャリアが注入されていると見ることができる。最近では、結晶中の空間反転対称性の破れに起因した 2 ギャップ超伝導状態が NMR 測定、比熱測定から示唆されている。空間反転対称性の破れた $\text{Li}_2(\text{Pd,Pt})_3\text{B}$ ($T_c=7 \sim 8\text{K}$) において、対称性の破れに起因した特異な超伝導状態が報告されて以来、磁性元素が支配的ではない p 電子系超伝導体においても、空間反転対称性と物性への影響との関連が注目を集めている。

また、p 電子系超伝導体の中で新たに脚光を浴びているのが、共有結合性の強いワイドバンドギャップ半導体であるダイヤモンドや Si に対して B を高濃度ドープすることによって発現する超伝導 ($T_c=4\text{K}$, 0.35K) である。特に B ドープダイヤモンドでは、その T_c が 11K にまで到達することが薄膜試料育成により実験的に明らかにされ、理論的観点からは、ドープされた B 元素の秩序配列化によって室温まで上昇可能な超伝導転移温度が期待されることが発表されており、B ドープダイヤモンドとその関連物質に関する研究は、物性物理学における新たな分野として急速な進展を見せている。

この新しい分野において、村中らは、ダイ

ヤモンドや Si と同様に sp 共有結合性の強いワイドバンドギャップ半導体 SiC に対して B を高濃度ドープすることによって超伝導が発現する ($T_c=1.4\text{K}$) ことを発見した。この発現機構を解明し、特に、B ドープダイヤモンドや B ドープ Si の超伝導との比較によって、共有結合バンドへドープされたホールキャリアが格子系と非常に強く結合することによって発現する超伝導として、前述の MgB_2 の超伝導と統一的に理解できる可能性がある。これらの系では、ホールキャリアが結合する格子が非常に高い振動数で振動していることから、超伝導メカニズムの解明によって、さらに高い超伝導転移温度を示す新物質開発への指針となることが期待される。

p 電子系化合物における B, C, Si の形成する多種多様な sp 結合ネットワーク形態は、高い転移温度を示す新超伝導体を生み出す舞台となりうる可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究では、p 電子系化合物における sp 共有結合の形成する多様なネットワーク形態から生み出される物性を独自の観点から眺め、p 電子系化合物における新奇超伝導体の創製を目的とした。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、p 電子系化合物における sp 共有結合の形成する多様なネットワーク形態を、以下の 2 つの観点

(1) sp 共有結合性ネットワークの次元性と超伝導

(2) sp 共有結合性ワイドバンドギャップ半導体の超伝導化

から眺め、p 電子系化合物における新奇超伝導体の創製を目指し、半導体から超伝導体への統一的理解を目指した。

(1) sp 共有結合性ネットワークの次元性と超伝導

6 員環(層状)構造を基本とした物質を対象とした新超伝導物質の探索を試みた。現時点では、再現性や具体的な超伝導相については未確認であるという問題点が残されているが、 MgB_2 に Rb, Cs, Ba を添加し合成を行い、それぞれ T_c が MgB_2 ($T_c=39\text{K}$) を大きく超える $T_c=52\text{K}$, 58K , 45K を示したという報告をもとに、 MgB_2 の Mg サイトへのアルカリ金属・アルカリ土類金属置換、アルカリ金属・アルカリ土類金属含有の新規ホウ素化合物の探索を試みた。

(2) sp 共有結合性ワイドバンドギャップ半導体の超伝導化

最近発見した B(ホール)ドープされたワイドバンドギャップ半導体 SiC ($T_c=1.4\text{K}$) の超

伝導特性の評価や、SiCにおいて形成されるポリタイプ(構造多形)の違いの物性への影響の評価を進め、化合物において非常に稀な第1種超伝導として理解できることを明らかにしており、その発現機構に迫る。特に、同様の結晶構造を有したBドープダイヤモンドやBドープSiの超伝導では、それらが第2種超伝導であると報告されているため、なぜSiCのみで異なる超伝導状態が実現するのかという疑問点を明らかにすることを試みた。

4. 研究成果

(1) sp 共有結合性ネットワークの次元性と超伝導

MgB₂にRb, Cs, Baを添加し合成を行い、再現実験や合成条件を変化させて合成を試みたところ、 T_c に劇的な変化は観測されず、MgB₂($T_c=39\text{K}$)を大きく超える $T_c=52\text{K}$, 58K, 45Kを示したという報告は、アルカリ金属・アルカリ土類金属含有の新規ホウ素化合物によるものではないかという結論を得た。また、軽い元素であることが、高い T_c に有利に働くという経験則をもとにLi, Naを添加した合成を試みたが、同様の結果となった。

(2) sp 共有結合性ワイドバンドギャップ半導体の超伝導化

SiCの結晶構造は、基本的にはダイヤモンド型構造のCとSiとを互いに等間隔になるように配置された構造であるが、詳細に見ると積層タイプによって多数の異なる構造が出現する(ポリタイプ: 構造多形)。200種類以上のポリタイプの中で発生確率が高く応用上重要視されている3C-SiC(図2), 6H-SiC(図3)の2つのタイプに着目し、それぞれに対してホールドープを試みた。

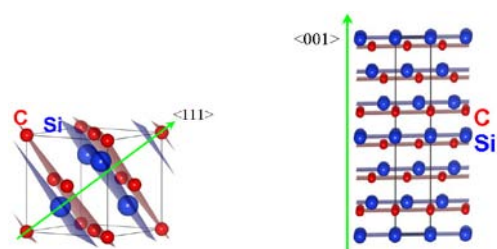


図 2: 3C-SiC

図 3: 6H-SiC

①B ドープ SiC の超伝導

3C-SiC, 6H-SiCに対してBがドープされたSiC試料(3C-SiC:B, 6H-SiC:B)の直流電気抵抗率の温度変化を図4に示す。共に、 T_c は約1.4Kと低い値であるが、シャープな超伝導転移が確認できる。また、この転移は、直流磁化率測定で大きなマイスナー反磁性を、比熱測定で比熱の飛びを観測しており、バルク超伝導であることを確認している。両物質間の

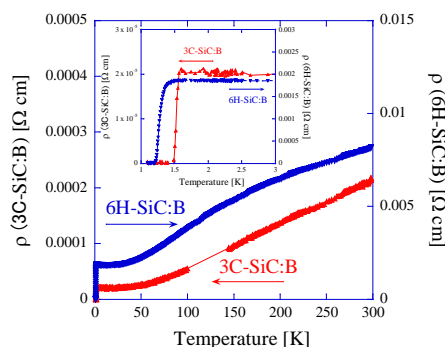


図 4: 3C-SiC:B, 6H-SiC:B の電気抵抗率の温度変化

T_c と残留抵抗の違いは、3C-SiCが低温安定相、6H-SiCが高温安定相であることによる反応性の差が現れているものと思われる。

両超伝導体のキャリア密度は、現時点では試料中に存在する未反応Siなどの不純物や結晶粒界の影響を受けていると思われるが、3C-SiC:Bでは約 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 、6H-SiCでは約 $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と見積もられている。BドープダイヤモンドやBドープSiの超伝導とほぼ同程度となっているが、詳細な比較・議論のためには、今後の試料の純良化が不可欠である。

さらに、直流電気抵抗率の一定磁場中での温度変化と一定温度中での磁場変化から決定した超伝導状態の磁場-温度領域を示したのが図5である。磁場がゼロの場合と異なり、有限磁場下の場合、 T_c より高い温度からの冷却過程と、その後低温から高温に戻す昇温過程で観測される T_c が一致しない不可逆過程を示す。このことは、BドープSiCが第1種超伝導であることを強く示唆するものである。

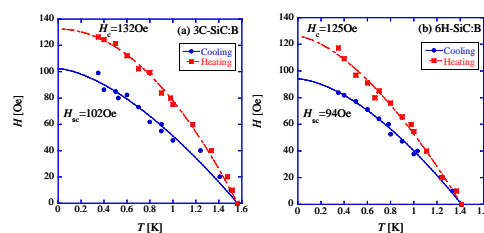


図 5: SiC 超伝導の磁場-温度相図

(a) 3C-SiC:B, (b) 6H-SiC:B

さらに、試料中のホールキャリア濃度の制御を目的として、3C-SiC:Bの試料合成過程における仕込みB濃度に対する物性の変化を追及したところ、B濃度の増加に従ってキャリア数が大きくなって系が金属化傾向を示し、超伝導転移を示す領域では、キャリア数によって第1種超伝導、第2種超伝導が発現する領域が存在することを明らかにした(図6)。

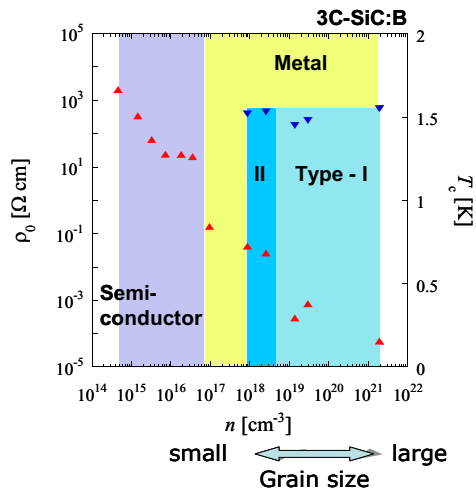


図 6: 3C-SiC:B の残留抵抗値と T_c のキャリア密度依存性

この超伝導が発現する領域では、試料の表面分析の結果から、キャリア数が大きくなるにつれて T_c がほとんど変化せず、グレインサイズが大きくなる傾向が得られた。このことは、ある一定B濃度のグレインが常に合成されており、そのサイズが大きくなることによって系が非常にクリーンになって第1種超伝導を示していることを表している。

②Al ドープ SiC の超伝導

3C-SiC に対して Al がドープされた SiC 試料 (3C-SiC:Al) の直流電気抵抗率の温度変化を図 7 に示す。 T_c は、前述の B ドープ SiC とほぼ同じ 1.5K 程度で超伝導転移が確認できる。また、この転移は、直流磁化率測定で大きなマイスナー反磁性を、比熱測定で比熱の飛びを観測しており、バルク超伝導であることを確認している。また、見積もられたキャリア密度は、約 10^{20}cm^{-3} である。

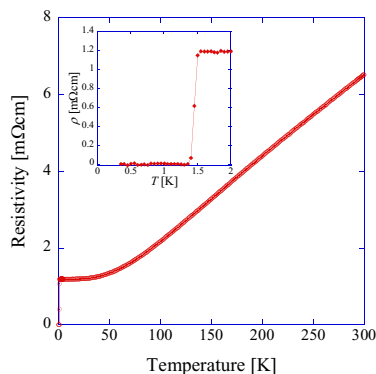


図 7: 3C-SiC:Al の電気抵抗率の温度変化

さらに、直流電気抵抗率の一定磁場中での温度変化と一定温度中での磁場変化から決

定した超伝導状態の磁場 - 温度領域を示したのが図 8 である。前述の B ドープ SiC とは異なり、有限磁場下の場合でも T_c より高い温度からの冷却過程と、その後低温から高温に戻す昇温過程で観測される T_c が一致しており、B ドープダイヤモンドや B ドープ Si と同様の第 2 種超伝導体であることを示唆する結果となっている。

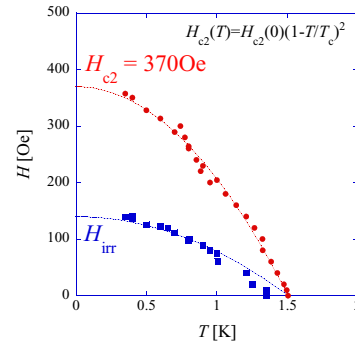


図 8: 3C-SiC:Al の磁場 - 温度相図

B ドープ SiC の超伝導は、そのキャリア濃度が B ドープダイヤモンドや B ドープ Si の超伝導とほぼ同程度であり、結晶構造もほぼ同じダイヤモンド型構造であるのに、なぜ B ドープ SiC だけが第 1 種超伝導体であるのかが非常に興味深い。この問いに対して、本研究の実験結果は、半導体中に形成される不純物準位を基準として定性的な理解を与えることが出来る。

表 1 に、B ドープダイヤモンド (B in C)、B ドープ Si (B in Si)、B ドープ SiC (B in SiC)、Al ドープ SiC (Al in SiC) の不純物準位 (E_A)、コヒーレンス長 (ξ)、GL パラメータ (κ)、超伝導状態 (type-I or type-II) を示す。

表 1: ホールドープ半導体のパラメータ

	E_A (eV)	$\xi(0)$ (nm)	κ_{GL}	SC state
B in Si	0.045	20	-	type-II
B in C	0.37	80	2(18)	type-II
Al in SiC	~0.25	148	1.8	type-II
B in SiC	~0.29	360	0.35	type-I

B ドープ Si は第 2 種超伝導として報告されたが、最近の研究では、試料の質の向上によって、第 1 種超伝導の可能性が示唆されている。そのため、B ドープ Si の第 2 種超伝導は、本質的には第 1 種超伝導であるが結晶の乱れや不均一性によって覆い隠された結果とも考えられる。そこで、これらのパラメータから見えてくることは、アクセプター準位が深ければ、不純物準位による乱れの影響が大きく寄与してしまい、第 2 種超伝導となりやすいということである。ちょうど、SiC:Al が、ホールドープ型半導体における第 1 種超伝導

と第2種超伝導の境界に位置するのかもしれない。また、SiCのフェルミ準位近傍の状態密度は、主にSiサイトに由来するので、超伝導に対してはSiサイトがCサイトよりも重要であると推測される。構造解析の結果から、BはCサイトへ、AlはSiサイトへ置換されていることが予測されるため、Alのほうに乱れの効果としては大きく働き、第2種超伝導を示すと考えることが出来る。

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 12 件)

- 1) Kouhei Wakui, Satoshi Akutagawa, Naoki Kase, Kenji Kawashima, Takahiro Muranaka, Yasufumi Iwahori, Jiro Abe, and Jun Akimitsu, Thermodynamic Properties of the Non-centrosymmetric Type-I Superconductor Rh_2Ga_9 and Ir_2Ga_9 , J. Phys. Soc. Jpn. **78**(3) (2009) 034710/1-5. 査読有
- 2) N. Kase, T. Muranaka, J. Akimitsu, Antiferromagnetic Kondo-lattice system Ce_2RhSi_3 with moderate heavy-fermion behavior, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**(20) (2009) 3380-3383. 査読有
- 3) K. Kawashima, T. Muranaka, Y. Kousaka, S. Akutagawa, and J. Akimitsu, Superconductivity in transition metal-silicide W_5Si_3 , Journal of Physics: Conference Series **150** (2009) 052106/1-4. 査読有
- 4) M. Kriener, T. Muranaka, Z.-A. Ren, J. Kato, J. Akimitsu, and Y. Maeno, Superconductivity of hexagonal heavily-boron doped silicon carbide, Journal of Physics: Conference Series **150** (2009) 052130/1-4. 査読有
- 5) H. Okabe, S. Yano, T. Muranaka, and J. Akimitsu, Magnetic and Structural Phase transitions in Mo_3Sb_7 , Journal of Physics: Conference Series **150** (2009) 052196/1-4. 査読有
- 6) 村中 隆弘, 秋光 純, キャリアドーピングされたSiCの超伝導, 固体物理 **44** (2009) 33-42. 査読有
- 7) 村中 隆弘, 秋光 純, 超伝導体 MgB_2 の発展と応用, 応用物理 **78**(6) (2009) 0554-0558. 査読有
- 8) S. Kuroiwa, A. Q. R. Baron, T. Muranaka, R. Heid, K.-P. Bohnen, and J. Akimitsu, Soft-phonon-driven superconductivity in CaAlSi as seen by inelastic x-ray scattering, Phys. Rev. B **77** (2008) 140503(R)/1-4. 査読

有

- 9) Naoki Kase, Takahiro Muranaka, and Jun Akimitsu, Superconductivity in the Ternary Germanide $Y_3Pt_4Ge_6$, J. Phys. Soc. Jpn. **77**(5) (2008) 054714/1-6. 査読有
- 10) M. Kriener, Y. Maeno, T. Oguchi, Z.-A. Ren, J. Kato, T. Muranaka, and J. Akimitsu, Specific heat and electronic states of superconducting boron-doped silicon carbide, Phys. Rev. B **78** (2008) 024517/1-10. 査読有
- 11) Takahiro Muranaka, Yoshitake Kikuchi, Taku Yoshizawa, Naoki Shirakawa and Jun Akimitsu, Superconductivity in carrier-doped silicon carbide, Sci. Techn. Adv. Mater. **9** (2008) 044204/1-8. 査読有
- 12) Markus Kriener, Takahiro Muranaka, Junya Kato, Zhi-An Ren, Jun Akimitsu and Yoshiteru Maeno, Superconductivity in heavily boron-doped silicon carbide, Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2008) 044205/1-5. 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- 1) 村中隆弘, 菊池善剛, 中川あい子, 白川直樹, 秋光純, ワイドギャップ半導体の超伝導, 日本物理学会 第65回年次大会, 2010年3月20日, 岡山大学
- 2) 岡部博孝, 竹下直, 堀金和正, 村中隆弘, 秋光純, FeSe超伝導体の圧力誘起相転移, 日本物理学会 2009年秋季大会, 2009年9月28日, 熊本大学
- 3) 村中隆弘, ワイドギャップ半導体SiCの超伝導, 日本物理学会 2009年秋季大会, 2009年9月26日, 熊本大学
- 4) 山下拓生, 岡部博孝, 竹下直, 堀金和正, 村中隆弘, 秋光純, FeSe系超伝導体の大型単結晶育成とドーピング効果, 日本物理学会 2009年秋季大会, 2009年9月26日, 熊本大学
- 5) T. Muranaka, Superconductivity in wide-gap semiconductors, The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2X-IX) 第9回超伝導国際会議, 2009年9月11日, 京王プラザホテル(東京)
- 6) 村中隆弘, 菊池義剛, 中川あい子, 大野正人, 白川直樹, 秋光純, バンドギャップ半導体の超伝導, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009年3月30日, 立教大学
- 7) M. Kriener, G. Eguchi, T. Muranaka, Z.A. Ren, J. Kato, J. Akimitsu, and Y. Maeno, Specific-heat of boron-doped superconducting silicon carbide down to dilution-refrigerator temperatures, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009年3月30日, 立教大学
- 8) 菊池善剛, 大野正人, 村中隆弘, 白川直

- 樹, 秋光純, キャリアドーピングされたSiCの超伝導, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009年3月28日, 立教大学
- 9) 岡部博孝, 村中隆弘, 秋光純, 遷移金属ニクタイトの合成と評価, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009年3月27日, 立教大学
 - 10) 加瀬直樹, 富安啓輔, 村中隆弘, 秋光純, 重い電子系超伝導体 $Tm_5Rh_6Sn_{18}$ の磁気的性質, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009年3月27日, 立教大学
 - 11) 菊池善剛, 大野正人, 村中隆弘, 秋光純, 白川直樹, ワイドバンドギャップ半導体SiCの他元素置換による超伝導化, 日本物理学会 2008年秋季大会, 2008年9月21日, 岩手大学
 - 12) 村中隆弘, 菊池善剛, 中川あい子, 大野正人, 秋光純, 白川直樹, ワイドバンドギャップ半導体の超伝導, 日本物理学会 2008年秋季大会, 2008年9月20日, 岩手大学
 - 13) M. Kriener, G. Eguchi, T. Muranaka, Z.A. Ren, J. Kato, J. Akimitsu, and Y. Maeno, Specific-heat study of doped superconducting silicon carbide with different dopands, 日本物理学会 2008年秋季大会, 2008年9月20日, 岩手大学
 - 14) T. Muranaka, Superconductivity in Al doped SiC, IWSDRM2008 (International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials), 2008年7月7日~9日, NIMS((独)物質・材料研究機構)

[図書] (計2件)

- 1) 福山秀敏, 秋光純, 村中隆弘 (共著), 朝倉書店, 超伝導ハンドブック 【2.2.3】 MgB_2 , 【2.2.4.2】 ドープされた半導体(2), 2009, 75-82, 87-92.
- 2) 高木研一, 村中隆弘 (共著), シーエムシー出版, ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用 【第2編 応用】 第2章 ホウ素化合物超電導材料, 2008, 245-254.

6. 研究組織

(1)研究代表者

村中 隆弘 (MURANAKA TAKAHIRO)
青山学院大学・理工学部・助教
研究者番号: 70398577