

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03833

研究課題名（和文）局所的な反転対称性の破れの効果をもった新奇高温超伝導体の開発

研究課題名（英文）Development of new superconductor with local breaking of inversion symmetry

研究代表者

村中 隆弘（Muranaka, Takahiro）

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・准教授

研究者番号：70398577

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、高い超伝導転移温度と高い上部臨界磁場を実現すべく、軽元素ネットワーク化合物、空間反転対称性の欠如、構造多形現象の3つの観点から物質開発と物性解明を進めた。軽元素ネットワーク化合物では新超伝導体(Re,V)2Bを発見し、弱結合BCS理論で説明可能な超伝導であることを明らかにした。空間反転対称性の欠如した β -Mn型構造超伝導体W7Re13Bに対して、高エントロピー合金的効果の導入に成功し、上部臨界磁場の向上を確認した。構造多形現象を示す超伝導体YRh4B4では、上部臨界磁場が構造タイプで大きく異なる原因を詳細に調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超伝導体の線材応用をより広く実現するには、超伝導転移温度(T_c)、上部臨界磁場(H_{c2})、臨界電流密度(J_c)の3つがそれぞれ高いことが要請される。そのために、本研究課題で実施した既存超伝導物質への元素置換などの工夫や、特性が優れた新物質の開発が必要となり、超伝導発現メカニズムの解明が不可欠となる。本研究課題では、空間反転対称性の破れから生み出される極性に着目し、現時点では空間反転対称性の欠如した系では達成されていないHigh- T_c とHigh- H_{c2} の双方を有する新超伝導体の開発に取り組んだ。本研究の成果は、これまでの超伝導線材の性能を大幅に超える新しい超伝導物質の発見に資すると思われる。

研究成果の概要（英文）：In this research, we developed new superconductor and investigated physical properties from three view points (light-element network, lack of inversion symmetry, and structural polymorphism) in order to realize high- T_c and high- H_{c2} . In light-element network, we discovered new superconductor (Re,V)2B and cleared that this material can be explained by weak-coupling BCS theory. In lack of inversion symmetry, we successfully induced HEA effect to W7Re13B superconductor (β -Mn type structure) and observed an improvement of H_{c2} . In structural polymorphism, we investigated the correlation between the structural polymorphism and the physical properties in both types of YRh4B4.

研究分野：固体物理学

キーワード：超伝導 金属間化合物 上部臨界磁場

1. 研究開始当初の背景

これまでに新超伝導体を目指し、国内外で多方面からの合成技術を駆使し、多くの新超伝導体が発見されてきた。その超伝導体の多くは、結晶構造中に形成される多面体等の様々な形状の元素ネットワーク (図 1) が超伝導発現に中心的な役割を果たしており、特に最も学術的に注目される **High- T_c** は、フェルミレベル(E_F)近傍の準粒子状態密度が高くなる多面体型構造に多く見られ、新超伝導体開発研究は学術的に進展してきた。そのため、本研究における新超伝導体の開発は、様々な形状の**多面体型ネットワーク構造**を起点とした

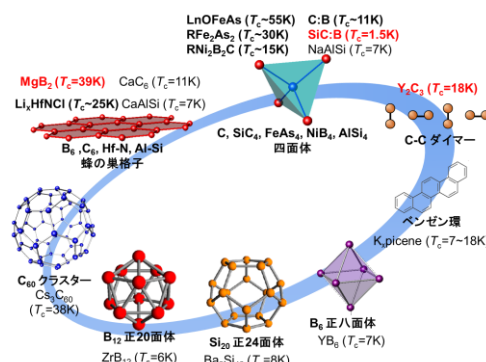


図 1: 様々な元素ネットワークを基本とした超伝導物質群.

物質設計が基本となる。本研究では、一般的に超伝導線材加工に有利とされる金属系超伝導体を対象としている。金属系超伝導体は、線材加工やコイルの永久電流モードの問題など**超伝導線材への応用面での優位性**はあるものの、実際に応用された例としては現状では研究代表者による MgB_2 ($T_c=39K$)の発見[1]から目立った進展はない。線材応用としては、超伝導転移温度(T_c)、上部臨界磁場(H_{c2})、臨界電流密度(J_c)の3つがそれぞれ高いことが要請されるため、超伝導線材への応用を見据えた新超伝導体開発研究は停滞しているといえ、まさに新超伝導体開発が学術的側面から問われている状況にある。

これまでに新超伝導体を目指し、国内外で多方面からの合成技術を駆使し、多くの新超伝導体が発見されてきた。その超伝導体の多くは、結晶構造中に形成される多面体等の様々な形状の元素ネットワーク (図 1) が超伝導発現に中心的な役割を果たしており、特に最も学術的に注目される **High- T_c** は、フェルミレベル(E_F)近傍の準粒子状態密度が高くなる多面体型構造に多く見られ、新超伝導体開発研究は学術的に進展してきた。そのため、本研究における新超伝導体の開発は、様々な形状の**多面体型ネットワーク構造**を起点とした物質設計が基本となる。本研究では、一般的に超伝導線材加工に有利とされる金属系超伝導体を対象としている。金属系超伝導体は、線材加工やコイルの永久電流モードの問題など**超伝導線材への応用面での優位性**はあるものの、実際に応用された例としては現状では研究代表者による MgB_2 ($T_c=39K$)の発見[1]から目立った進展はない。線材応用としては、超伝導転移温度(T_c)、上部臨界磁場(H_{c2})、臨界電流密度(J_c)の3つがそれぞれ高いことが要請されるため、超伝導線材への応用を見据えた新超伝導体開発研究は停滞しているといえ、まさに新超伝導体開発が学術的側面から問われている状況にある。

[1] J. Nagamatsu, T. Muranaka *et al.*, *Nature* **410**, 63-64 (2001).

2. 研究の目的

現状の高温超伝導体開発研究は、新たな物質選定の着眼点と合成手法の開拓・活用が不可欠な状況にあると考える。**多面体型ネットワーク構造から誘起される High- T_c** と**空間反転対称性の欠如による極性から誘起される High- H_{c2}** の双方を有する新超伝導体開発は、学術的意義が非常に高い。そこで、物質選定の着眼点については、**High- T_c** と **High- H_{c2}** の融合を主眼とし、以下の3つの研究指針

(1) Re ホウ化物の High- T_c 化

(2) β -Mn 型構造超伝導体の High- H_c 化

(3) 構造多形を示す YRh_4B_4 の High- H_{c2}

から、物質開発及び物性解明を目的とした。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、上述の3つの研究指針について以下の通り研究を進めた。

(1) Re ホウ化物の High- T_c 化

MgB_2 や B ドープダイヤモンドの超伝導を契機に、新超伝導物質開発研究において B や C などの軽元素化合物は、依然注目を集めている。我々は、超伝導物質として Re_3B ($T_c=4.8K$, $Cmcm$)[2], Re_7B_3 ($T_c=3.3K$, $P6/mc$)[3], Re_2B ($T_c=2.8K$)[4]が、非超伝導物質として ReB_2 , ReB_3 ($P63/mmc$)が報告されている、Re-B 二元系化合物に注目した。これらの物質のうち、 Re_2B は結晶構造が決定されておらず、その詳細な物性は不明である。また、 ReB_2 は 100GPa までの超高压下においても超伝導が誘起されない[5]ことも報告されている。我々は、 ReB_2 とは結晶構造は異なるが、同様に非超伝導体である ZrB_2 , HfB_2 ($P6/mmm$)が、遷移金属サイトへの V 置換(3-4%)によって V-d 軌道を介した電子ドーピングと B 欠損による状態密度の向上から、それぞれ $T_c=8.33K$, 7.31K の超伝導が誘起される[6]ことから、Re-B 二元系化合物に対する V 置換効果に着目した。

[2] G. K. Strukova, et al., arXiv: cond-mat/0105293.

[3] A. Kawano et al., J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 1724-1728.

[4] E. M. Savitskii et al., Superconducting Materials, 1973, Plenum Press, New York.

[5] Cuiying Pei et al., Sci. China-Phys. Mech. Astron. 65 (2022) 287412.

[6] N. Barbero et al., Phys. Rev. B 95 (2017) 094505.

(2) β -Mn 型構造超伝導体の High- H_c 化

材料科学の分野において従来の材料特性を飛躍的に向上させることが期待される高エントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) が注目されている。2014 年に HEA 超伝導体 $Ta_{34}Nb_{33}Hf_8Zr_{14}Ti_{11}$ ($T_c=7.3K$)が発見[7]され、HEA 効果によって 190GPa という超高压下でも超伝導状態を維持すること[8]や、2018 年に HEA 型ブロックを有する層状超伝導体 $REO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ ($RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm$)では ΔS_{mix} の上昇とともに超伝導特性が向上すること[9]が報告されており、近年精力的に研究がなされている。本研究ではこれまでに HEA 超伝導体の報告例がない β -Mn 型構造物質に着目した。 β -Mn 型構造超伝導体 $W_7Re_{13}B$ ($T_c=7.1K$)は比較的高い上部臨界磁場 ($H_{c2}=11.4T$)を示すことが報告されており、各元素サイトに対して HEA 効果を導入し High- H_c 化を目指した。

[7] P. Koželj, Set al., Phys. Rev. Lett. 113, 107001 (2014).

[8] J. Guo et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 114, 13144 (2017).

[9] Y. Mizuguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 87, 023704 (2018).

(3) 構造多形を示す YRh_4B_4 の High- H_{c2}

希土類超伝導物質群 RRh_4B_4 ($R = \text{rare earth}$)は、 $R=Y, Lu$ では T_c が約 10K と比較的高く、4f サイトの磁気モーメントを有する $R=Nd, Sm, Er$ では超伝導と磁気秩序が競合もしくは共存する系として報告されている[10,11]。また、本系は構造多形を示し、①単純正方晶 $CeCo_4B_4$ 型構造(pt-type)、②体心正方晶 $LuRu_4B_4$ 型構造(bct-type)、③斜方晶 $LuRh_4B_4$ 型構造(o-type)の3種類の結晶構造が存在することが報告されている。 RRh_4B_4 系の中でも高い超伝導転移温度を示す YRh_4B_4 は pt-type と bct-type の2種類の結晶構造をとり、両構造タイプとも同程度の超伝導転移温度 (pt-type; $T_c=10.6K$, bct-type; $T_c=10.0K$)を有するが、上部臨界磁場は pt-type; $H_{c2}=9.5T$, bct-type; $H_{c2}=2.1T$ と大きく異なる[12,13]ため、我々は YRh_4B_4 の構造多形と物性との相関に着目した。

- [10] B. T. Matthias et al., Proc Natl Acad Sci USA. 74 (1977) 1334-5.
 [11] H. R. Ott et al., J. Phys. Colloques 39 (1978) C6-375-C6-376.
 [12] W. H. Lee et al., J. Low Temp. Phys. 68 (1987) Nos. 1/2, 147-157.
 [13] G. S. Burkhanov et al, Doklady Physics 54 (2009) 265–268.

4. 研究成果

(1) Re ホウ化物の High- T_c 化 : $(\text{Re},\text{V})_2\text{B}$ の超伝導

試料は Ar 雰囲気下でのアーク溶解によって合成した。ReB₂ への V 置換には成功しなかったが、 $(\text{Re},\text{V})_2\text{B}$ 相の中でも $\text{Re}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{B}$ (Mg₂Cu 型構造, *Fddd*)を得ることに成功した。図 2 の挿入図に示す通り、結晶構造中の B 元素は 1 次元鎖を形成するように配列している。直流磁化率(図 2)と直流電気抵抗率の温度依存性、磁化曲線より、 $\text{Re}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{B}$ が $T_c=4.0\text{K}$ の新しい第二種超伝導体であることを発見した。様々な物性測定により、表 1 のように種々の超伝導パラメータを決定し、本物質が弱結合 BCS 理論で説明可能な超伝導体であることを明らかにした。

$(\text{Re},\text{V})_2\text{B}$ 相では、V 置換濃度を増加させることで結晶構造が CuAl₂ 型構造へと変化することも報告されており、構造の変化によって、超伝導特性がどのように変化するのか興味深い。また、エンドメンバーである V₂B はその存在が確認されておらず、Re₂B は結晶構造が未決定である。そのため、より広い V 濃度範囲での構造と物性との相関関係を明らかにすることで、未決定である Re₂B 超伝導相の本質や Re-B 二元素系に置いてより高い T_c の実現に迫ることができると考えられる。

(2) β -Mn 型構造超伝導体の High- H_c 化 : $\text{W}_7\text{Re}_3\text{B}$ 超伝導体の元素置換効果

試料の合成には Ar 雰囲気下におけるアーク溶解を用い、 $\text{W}_7\text{Re}_3\text{B}$ の W サイトへの他元素置換を試みるところ、 $(\text{W},\text{Mo},\text{Pd})_7\text{Re}_3\text{B}$ の合成に成功した。図 2 に示す通り、元素置換によって T_c がほとんど抑制されていないことを確認した。電気抵抗率の温度依存性測定から上部臨界磁場は $H_{c2}=13.7\text{T}$ と見積もられ、 $\text{W}_7\text{Re}_3\text{B}$ のパウリリミット($H_p=13.2\text{T}$)をわずかに上回った。これは W サイトに導入された Mo, Pd によって、HEA で期待されるような乱れの効果の導入につながった可能性が考えられる。

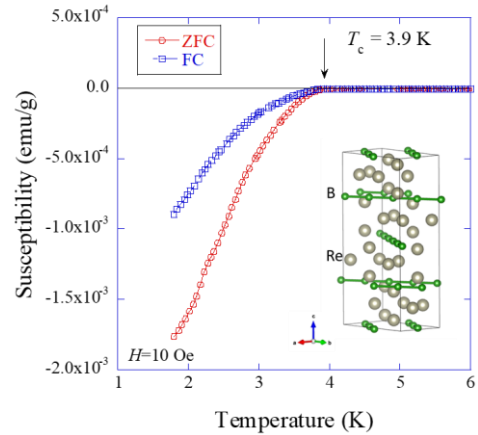


図 2: 直流磁化率の温度依存性。
挿入図は結晶構造図。

表 1: $\text{Re}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{B}$ の超伝導パラメータ

T_c [K]	3.9
$H_{c1}(0)$ [mT]	2.2
$H_{c2}(0)$ [T]	1.07
$\lambda(0)$ [nm]	552
$\xi(0)$ [nm]	24.8
$\kappa(0)$	22.3
γ [mJmol ⁻¹ K ⁻²]	5.36
β [mJmol ⁻¹ K ⁻²]	0.0466
Θ_D [K]	874
λ_{ep}	0.472
$\Delta C(T_c)/\gamma T_c$	0.29

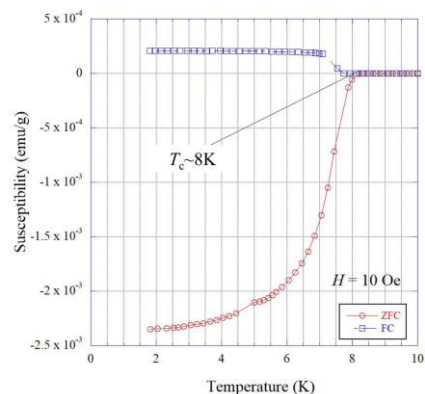


図 3: 直流磁化率の温度依存性。

(3) 構造多形を示す YRh_4B_4 の High- H_{c2} : 単純正方晶型及び体心正方晶型 YRh_4B_4 の超伝導特性

本系の構造多形(図 3)については、pt-type がアーク溶解によって合成された試料による物性評価が報告されていたが、bct-type については高温高压下合成(@2073K, 8GPa)での合成報告と T_c と H_{c2} の報告のみであった。本研究では、多少の不純物相が確認できるものの、使用する原材料の工夫により両構造共にアーク溶解での合成に成功した。

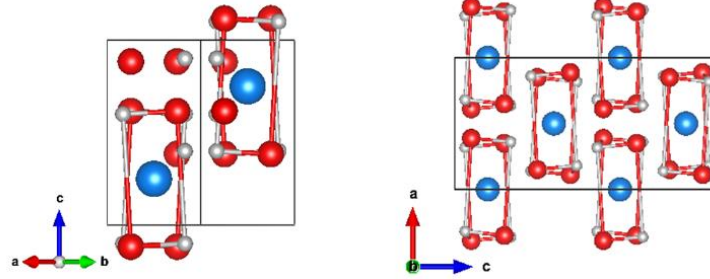


図 3: pt-type(左)と bct-type(右)の結晶構造

●:Y, ●:Rh, ○:B

両構造タイプの YRh_4B_4 の多結晶試料の磁化率および電気抵抗測定から、先行研究とほぼ同じ T_c と H_{c2} が得られた。また、磁化の磁場依存性で決定した H_{c1} から計算した GL パラメータは、それぞれ pt-type; $\kappa=1.18$ 、bct-type; $\kappa=4.85$ となった。また、様々な物性測定から両構造の種々の超伝導パラメータを表 2 のように明らかにした。

pt- YRh_4B_4 の T_c 以下の電子比熱の温度依存性は指数関数に比例することから、 $2\Delta=3.31\text{meV}$ のギャップを持つ等方的な s 波超伝導体であると考えられるが、 γ の磁場依存性は異方的超伝導体において報告されているような $H^{0.5}$ に近い $H^{0.65}$ に比例するため、超伝導ギャップにわずかな異方性が存在する可能性が示唆される。一方、bct- YRh_4B_4 の T_c 以下の電子比熱の温度依存性は異方的超伝導において観測されるような T^3 に比例する振る舞いであるが、 γ の磁場依存性は等方的な s 波超伝導体において報告されているような H -linear の依存性を示した。この矛盾については、(Y,Lu) $\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ において報告されているように、dirty limit に近い領域で異方的超伝導が実現していることが原因と考えられる。そのため、我々の測定結果は bct- YRh_4B_4 の超伝導ギャップは異方的である可能性を示唆する結果であると言える。

これらの結果から、両構造多形間での大きな H_{c2} の違いは、電子格子相互作用の強さ、dirty limit か clean limit かの違い、超伝導ギャップの対称性の違いなどが要因となっている可能性が考えられる。

表 2: YRh_4B_4 の超伝導パラメータ.

	pt- YRh_4B_4	bct- YRh_4B_4
T_c (K)	10.6	9.8
ρ_0 (Ωcm)	1.05×10^{-5}	1.82×10^{-4}
RRR	14.1	1.85
$\mu_0 H_{c1}$ (mT)	46.8	3.64
$\mu_0 H_{c2}^{\text{WHH}}$ (T)	2.07	8.91
$\mu_0 H_{c2}^{\text{GL}}$ (T)	2.50	9.85
ξ (nm)	11.7	5.82
λ (nm)	13.8	28.2
κ	1.18	4.85
Θ_D (K)	557	450
$N(E_F)$ (states/eV/f.u.)	4.86	4.65
λ_{e-p}	0.666	0.687
l (nm)	89.6	5.26*
$C_{el}/\gamma T_c$	1.60	1.49
2Δ (meV)	3.31	(3.26)
$2\Delta/k_B T_c$	3.62	(3.86)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Kurata and T. Muranaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Superconducting properties of pt-type and bct-type YRh4B4	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Supercond. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Takahiro Muranaka
2. 発表標題 Superconductivity in intermetallic compounds with light elements
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 倉田滉平, 村中隆弘
2. 発表標題 単純正方晶型及び体心正方晶型YRh4B4の超伝導特性
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会（2022年）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 倉又健人, 村中隆弘
2. 発表標題 (Re,V)2Bの超伝導
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村亮, 村中隆弘
2. 発表標題 Re-Ru-Ti系の超伝導
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------