

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01030

研究課題名(和文)極性金属における機能創成

研究課題名(英文)Function creation in polar metals

研究代表者

高橋 英史 (Takahashi, Hidefumi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・講師

研究者番号：50748473

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：空間反転対称性を持たない代表的な固体材料として強誘電体がある。一方で、強誘電体のように、結晶の空間反転対称性の破れた金属材料(例えば極性構造をもつ極性金属)があり、対称性の破れに起因した新現象や新機能の探索が行われている。そこで本研究では、金属材料での空間反転対称性の破れに起因した新現象や新機能の開拓を目指し、極性-非極性構造相転移を持つ材料の開拓と、新しい機能応答として動的逆 piezoelectric 効果の測定手法の開発を行い、新しい極性金属材料(Eu,Sr)における超伝導を発見した。さらに、トポロジカル半金属での電流誘起歪応答を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、極性-非極性構造相転移の不安定性を持つ材料としてEuAuBiとSrAuBiの物質開拓を行った。その結果、EuAuBiでは磁性と極性構造を併せ持つ珍しい超伝導体であることを明らかにした。近年超伝導体は、量子コンピュータなどの高機能デバイス素子として注目されている。特に通常のBCS理論を越えた新奇超伝導であるトポロジカル超伝導は、量子コンピュータ素子の材料として重要であり、本研究ではその候補材料の一つを発見した。さらに、トポロジカル半金属における新しい機能応答として電流誘起歪応答を発見し、新しい振動センサーや発電材料の可能性を秘めている。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectrics are materials that do not have spatial inversion symmetry. On the other hand, like ferroelectrics, there are metallic materials with breaking of the space inversion symmetry (e.g., polar metals with polar structures), and new phenomena and functions resulting from the symmetry breaking are being explored. In this study, we investigate new phenomena and functions arising from the spatial inversion symmetry breaking in metallic materials. We developed materials with polar-nonpolar structural phase transitions and a new method to measure the dynamic inverse piezoelectric effect as a new functional response. As a result, we discovered superconductivity in a new polar metal (Eu,Sr)AuBi. In addition, we observed current-induced strain response in topological semimetals.

研究分野：物性物理

キーワード：磁性 超伝導 熱電効果 ピエゾ効果 無機材料

1. 研究開始当初の背景

空間反転対称性を持たない代表的な材料として強誘電体がある。このような材料では、圧電効果(ピエゾ効果)のような結晶内部の分極に起因した機能応答が実現する。一方で、強誘電体のように、結晶の空間反転対称性の破れた金属材料(例えば極性構造をもつ極性金属)があり、対称性の破れに起因した新現象や新機能の探索が行われている。その代表例として、反転対称性の破れに起因した特異な超伝導がある。BCS理論で記述される従来型のs波超伝導では、フォノンを媒介として超伝導電子対(クーパー対)が形成されており、この電子対は時間反転対称性と空間反転対称性を持つ。そのため、これらの対称性が破れた結晶では、従来のBCS理論を越えた超伝導が期待される。その他にも、極性金属での特異な現象として、極性-非極性構造相転移を持つ遷移金属ダイカルコゲナイド MoTe_2 における、相転移臨界点での巨大な熱電応答がある[1]。この巨大熱電応答は、極性-非極性構造相転移に伴う極性フォノンのゆらぎにより生じたと考えられている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、金属材料での空間反転対称性の破れに起因した新現象や新機能の開拓を目指す。しかしながら、極性構造に由来した分極が生み出す機能性はこれまであまり報告されていない。これは結晶内の分極が伝導電子により遮蔽されることに起因する。一方で、静的な分極の影響は無くても、動的な分極の影響を伝導電子が受ける可能性がある。具体的には、極性を持つフォノンのゆらぎのダイナミクスが伝導電子や電子状態に影響を及ぼす可能性がある。このような観点もと、本研究は極性-非極性構造相転移を持つ材料の開拓とその輸送現象の測定及び新しい機能応答として電流誘起逆ピエゾ効果の測定を目的とした。

3. 研究の方法

新しい極性金属材料として注目したのは、3元系材料XYZ(X:アルカリ土類や希土類, Y:遷移金属, Z:14, 15属元素)であり、この材料はX元素のイオン半径とY+Zの金属結合半径の比によって様々な構造をもつことが知られている。中でもEuAuBiはLiGaGe型の極性構造をもつことが知られている。さらにEuとイオン半径が近いSrでは多結晶試料での構造解析により室温では非極性構造をとることが知られているが、低温での構造解析はされておらず、EuAuBiのような極性構造への相転移が期待される物質である(図1)。一方で両物質とも、大型単結晶の合成はされておらず、詳細な物性報告は無い。

そこで、これらの物質の単結晶合成を行い、構造解析と輸送現象を測定することで、極性構造に伴う新奇現象の開拓を試みた。さらに、極性金属材料での新しい機能応答として、動的逆ピエゾ効果の測定装置の開発を行った。一般的に金属では、伝導電子による遮蔽効果によりピエゾ効果のような分極応答は観測されないと考えられてきたが、最近、交流のような動的な外場を用いることで観測できるという理論予想がされた。そこで本研究では、結晶に交流電流を印可し、その時の歪振動を観測する実験を行

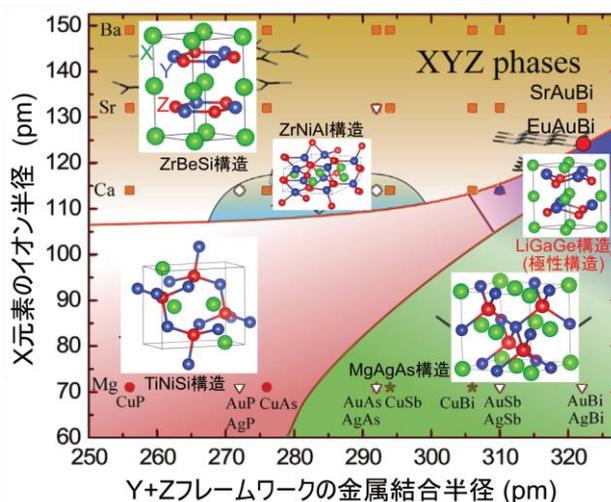


図1. 3元系化合物XYZでの元素の組み合わせによる結晶構造相図

った。具体的には、極性-非極性構造相転移を持つ MoTe_2 を用い、結晶の上下に電極を付け、上からドップラー振動計を用い nm 以下の振動の観測を試みた。

4. 研究成果

(1) 極性-非極性構造相転移を持つ材料開拓

まず、極性-非極性構造相転移の不安定性を持つ材料開拓として、3元系材料 XYZ (X: アルカリ土類や希土類, Y: 遷移金属, Z: 14, 15 属元素) の合成を行った。XYZ 化合物は、X 元素のイオン半径と Y+Z の金属結合半径の比によって様々な構造をもつことが知られている (図1) [2]。このような多彩な構造の中で、我々は室温で ZrBeSi 型の構造をもつ SrAuBi と LiGaGe 型の極性構造をもつ EuAuBi に注目した [図2(a)]。

EuAuBi と SrAuBi の単結晶は Bi フラックス法を用い、アルミナ坩堝に原料を入れ、石英管で真空封入し合成した。これにより最大で 4 mm 角程度の単結晶を得ることに成功した。そこで、これらの材料において、単結晶構造解析、磁化、比熱、輸送現象の測定を行った。比熱測定と磁場中での輸送特性は岡山大学の秋葉助教の協力のもと低温 0.1 K までの測定を行った。

まず EuAuBi についての実験

結果を示す。磁化率において、キュリーワイス的な温度依存性と 4 K 付近での反強磁性転移が観測された。さらに比熱を測定すると、4.2 K 付近において磁気転移に対応した比熱の飛びが見られた [図 2(c)]。電気抵抗率の温度依存性は金属的な振る舞いを示し、2 K 付近において急激な減少する超伝導転移が観測された [3]。

さらに、面間磁場 ($H//c$) と面内磁場 ($H//ab$) での電気抵抗率の測定から低温での磁気相図と超伝導相図を作成し、面間磁場では 4 K 以下で 1 つの反強磁性相が存在し、最低温度において約 6 T で飽和磁場に到達し強制強磁性状態となる。一方で、面内磁場では、3 つの磁気相が観測されており、最低温度では面間磁場と同様 6 T 付近で飽和磁場に達する。そして、面間磁場での超伝導臨界磁場は、約 10 T と非常に大きな値を示す。この臨界磁場は BCS 理論で予想される臨界磁場である $H_0 = 3.5 \text{ T}$ ($T_0 = 2 \text{ K}$) を大きく超えており、特殊な超伝導状態の実現を示唆している。

一方で、 SrAuBi は放射光による単結晶構造解析の温度依存性から、240 K 付近で極性-非極性構造相転移を示し、低温で EuAuBi 同様の構造になることを明らかにした [4]。さらに、この物質においても 2.4 K

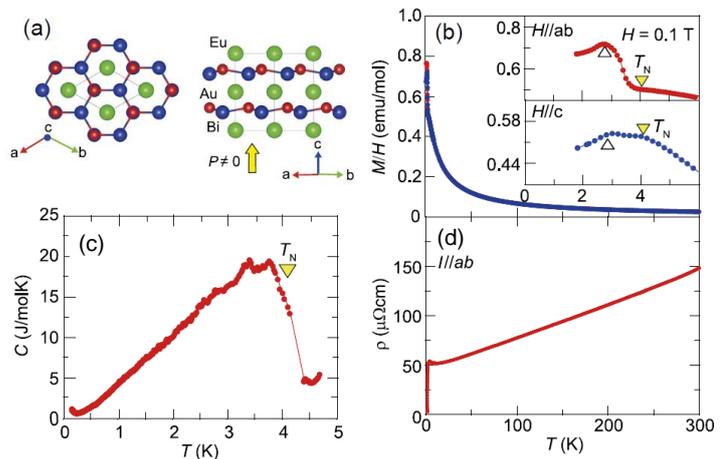


図 2. (a) EuAuBi の結晶構造. (b) 磁化率の温度依存性. (c) 低温での比熱の温度依存性. (d) 電気抵抗率の温度依存性.

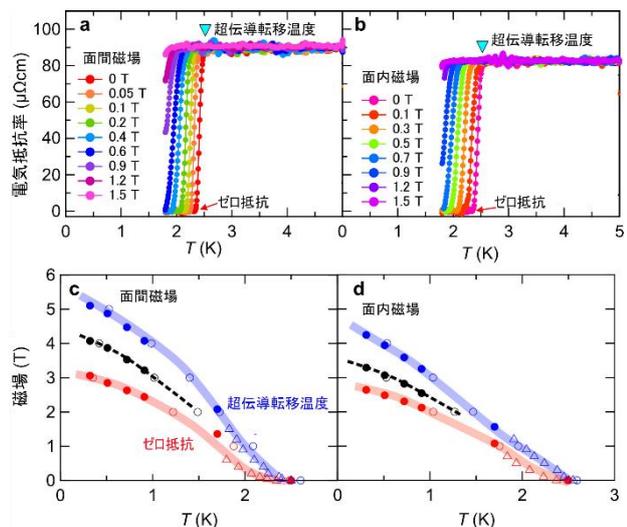


図 4. (a) 面間磁場と (b) 面内磁場での低温での電気抵抗率の温度依存性. (c) 面間磁場と (d) 面内磁場での臨界磁場の温度依存性.

付近で超伝導転移を観測した[図3(a, b)]。その臨界磁場は約5Tとパウリ極限(約4T)を超えることがわかり、この物質でも特異な超伝導状態が示唆される。一方で、EuAuBiのような大きな臨界磁場の異方性は観測されていない。これは、EuAuBiに比べ極性歪みが小さい事と、Euのような局在スピンの存在しないため、スピン分裂が小さいためであると考えられる。

(2) 動的逆ピエゾ効果の実験手法の開発

近年、極性金属材料の新機能として、ダイナミカルピエゾ効果(Dynamical Piezoelectric effect)やピエゾ磁気効果(Magnetopiezoelectric effect)が理論的に提案された[5]。本研究はこの逆効果として、交流電流を加えた時の動的ひずみ(振動)の観測のための実験手法の開発と、極性金属材料 MoTe_2 での測定を試みた。

実験は、2次元的な平たい MoTe_2 の結晶の両面に電極を付け、そこに交流電流を加え、電極近傍においてレーザードップラー振動計を用い歪を観測する。その結果、4kHzで交流電流を印可することで0.3nm程度の歪振動が観測されており、これは動的逆ピエゾ効果による応答の可能性がある。さらにこの歪振動の温度依存性を測定した結果、温度現象に従い単調に減少することが明らかとなった。しかしまだこの温度依存性の要因については解明できていない。さらに、室温の非極性構造でも歪が観測されていることから、単純な動的逆ピエゾ効果ではなく極性構造相転移のゆらぎや、フォノンのダイナミクスに起因した現象の可能性もある。

(3) まとめ

本研究では、極性-非極性構造相転移の不安定性を持つ材料としてEuAuBiとSrAuBiの物質開拓を行った。その結果、EuAuBiでは磁性と極性構造を併せ持つ珍しい超伝導体であることを明らかにした。さらにパウリ極限を超える大きな臨界磁場とその異方性から、強いスピン軌道相互作用と極性構造に起因したラッシュバ型のスピン分裂の重要性が示唆された。SrAuBiでは240K付近で極性-非極性構造相転移を示し、この物質でも低温での超伝導転移を観測した。さらに、バンド計算から結晶対称性に守られたディラック点の存在が明らかとなり、トポロジカルなバンド構造に由来した特異な超伝導の可能性を提案した。似たような反転対称性を持たないBi系半金属YPtBiでは、強いスピン軌道相互作用によるスピン3重項を越えた5重項や7重項のような特殊な超伝導対称性が提案されており、(Eu, Sr)AuBiでも超伝導対称性の解明やトポロジカルバンド構造との関係性の解明が期待される。

さらに、極性金属の新機能として動的逆ピエゾ効果の実験手法の開発を行い、極性半金属 MoTe_2 において、印可電流と同じ周波数での歪振動を観測した。この結果は、極性金属材料において動的逆ピエゾ効果に似た現象が生じることを示唆している。一方で、非極性構造においても歪応答は観測されており、単純な極性構造での応答ではなくその不安定性やフォノンダイナミクスとの関係性が示唆される。そのため、この歪応答の起源の解明とともに巨大応答を示す材料開拓が必要である。

参考文献

- [1] H. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. B 100, 195130 (2019)
- [2] L.S. Xie *et al.*, Solid State Sciences 30, 6 (2014).
- [3] H. Takahashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 92, 013701 (2023).
- [4] H. Takahashi *et al.*, npj Quantum Materials 8, 77 (2023).
- [5] D. Varjas *et al.*, Phys. Rev. Lett. 117, 257601 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 M. Onose, H. Takahashi, T. Saito, T. Kamiyama, R. Takahashi, H. Wadati, S. Kitao, M. Seto, H. Sagayama, Y. Yamasaki, T. Sato, F. Kagawa, and S. Ishiwata	4. 巻 6
2. 論文標題 Spin-charge coupling and decoupling in perovskite-type iron oxides (Sr1-xBax)2/3La1/3FeO3	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 094401 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.094401	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 Hidefumi Takahashi, Masaho Onose, Yasuhito Kobayashi, Takahiro Osaka, Soushi Maeda, Atsushi Miyake, Masashi Tokunaga, Hajime Sagayama, Yuichi Yamasaki, Shintaro Ishiwata	4. 巻 10
2. 論文標題 Possible helimagnetic order in Co4+-containing perovskites Sr1-xCaxCoO3	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 111116 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0101473	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 Hidefumi Takahashi, Kazuto Akiba, Masayuki Takahashi, Alex H. Mayo, Masayuki Ochi, Tatsuo C. Kobayashi, Shintaro Ishiwata	4. 巻 92
2. 論文標題 Superconductivity in a Magnetic Rashba Semimetal EuAuBi	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the physical society of japan	6. 最初と最後の頁 013701 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.92.013701	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 Alex H. Mayo, Hidefumi Takahashi, Shintaro Ishiwata, Karolina Gornicka, Michal J. Winiarski, Jan Jaroszynski, Robert J. Cava, Weiwei Xie, Tomasz Klimczuk	4. 巻 9
2. 論文標題 Enhancement of the Magnetoresistance in the Mobility-Engineered Compensated Metal Pt5P2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2201120 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aelm.202201120	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 Alex Hiro Mayo1 , Jon Alexander Richards , Hidefumi Takahashi , and Shintaro Ishiwata	4. 巻 90
2. 論文標題 High-Pressure Synthesis of a Massive and Non-Symmorphic Dirac Semimetal Candidate MoP4	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 123704-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.123704	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 Alex Hiro Mayo, Hidefumi Takahashi, Mohammad Saeed Bahramy, Atsuro Nomoto, Hideaki Sakai, and Shintaro Ishiwata	4. 巻 12
2. 論文標題 Magnetic Generation and Switching of Topological Quantum Phases in a Trivial Semimetal EuP 3	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW X	6. 最初と最後の頁 011033-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevX.12.011033	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 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 三石夏樹, 杉田悠介, 上谷学, 秋葉智起, 坂野昌人, 堀場弘司, 組頭広志, 酒井英明, 高橋英史, 石渡晋太郎, 求幸年, 石坂香子
2. 発表標題 V族遷移金属テルライドMTe ₂ (M = V, Nb, Ta)の電子構造と一次元鎖構造不安定性
3. 学会等名 2022年日本物理学会 秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋英史, 高橋優之, メイヨーアレックス浩 秋葉和人, 小林達生, 越智正之, 石渡 晋太郎
2. 発表標題 極性半金属EuAuBiにおける磁性と超伝導特性
3. 学会等名 2022年日本物理学会 秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古賀淳平, 千足勇介, 中村飛鳥, 秋葉智起, 高橋英史, 下志万貴博, 石渡晋太郎, 石坂香子
2. 発表標題 超高速時間分解電子回折を用いたTaTe ₂ の光誘起相転移の研究
3. 学会等名 2022年日本物理学会 秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木剛, 久保田雄也, 三石夏樹, 赤塚俊輔, 古賀淳平, 坂野昌人, 増淵寛, 田中良和, 大隅寛幸, 玉作賢治, 矢橋牧名, 高橋英史, 石渡晋太郎, 町田友樹, 松田巖, 石坂香子, 岡崎浩三
2. 発表標題 時間分解X線回折測定によるVTe ₂ における超高速格子変調ダイナミクスの観測
3. 学会等名 2023年日本物理学会春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大井喬, 小内貴祥, 八島光晴, 棕田秀和, 高橋優之, 高橋英史, 石渡晋太郎
2. 発表標題 極性構造を有する新奇超伝導体EuAuBi/SrAuBiのNMR/NQR
3. 学会等名 2023年日本物理学会春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋英史
2. 発表標題 Eu-based semimetal as a possible centrosymmetric topological magnet
3. 学会等名 The International Conference on Frustration, Topology and Spin Textures (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋英史, 高橋優之, メイヨーアレックス浩 秋葉和人, 小林達生, 越智正之, 石渡 晋太郎
2. 発表標題 極性構造を有するEu系化合物における超伝導と磁気秩序の共存
3. 学会等名 2022 年日本物理学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野瀬雅穂, 高橋英史, 佐賀山基, 山崎裕一, 石渡晋太郎
2. 発表標題 第一原理計算を活用した準安定な新規Aサイト秩序ペロブスカイト型鉄酸化物の高圧合成
3. 学会等名 2022 年日本物理学会年次大会
4. 発表年 2022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
研究 分担者	中埜 彰俊 (Nakano Akitoshi) (50842613)	名古屋大学・理学研究科・助教 (13901)	
研究 分担者	秋葉 和人 (Akiba Kazuto) (60824026)	岡山大学・環境生命自然科学学域・助教 (15301)	

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