

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12612

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24684028

研究課題名(和文)p電子系高温超伝導体の創製

研究課題名(英文)Development of high-Tc superconductor in p-electron system

研究代表者

村中 隆弘(Muranaka, Takahiro)

電気通信大学・情報理工学(系)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) 21,200,000円

研究成果の概要(和文): 軽元素によって形成される共有結合性ネットワークに着目した新物質開発において、SrPt<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (Tc=2.1K), Ln<sub>2</sub>SnC (Tc=5.2K), YRe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (Tc=3.2K), LuRe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (Tc=3K), Ba(Cu,Si)<sub>2</sub> (Tc=3K)を発見し、超伝導発現に重要な役割を果たしている電子状態や構造的特徴を明らかにした。共有結合性ワイドバンドギャップ半導体に着目した研究において、キャリアドーピングされたAlN超伝導は、組成比のずれによってキャリアドーピングされて超伝導が発現している可能性を明らかにした。

研究成果の概要(英文): In this research, we focused on materials having covalent network with light elements. We discovered new superconductors SrPt<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (Tc=2.1K), Ln<sub>2</sub>SnC (Tc=5.2K), YRe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (Tc=3.2K), LuRe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (Tc=3K), Ba(Cu,Si)<sub>2</sub> (Tc=3K) by searching for new superconductor having covalent network, tetrahedron, octahedron and honey comb lattice. And, we cleared main role in these superconductors in terms of electronic state and structural feature. In the research of superconductivity in carrier-doped AlN, the lattice constants of superconducting samples are longer than that of commercial AlN. We cleared that carrier in superconducting AlN samples is doped by extra Al or N.

研究分野：固体物理

キーワード：p電子系 共有結合 超伝導 窒素化合物 半導体

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、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 などを含む 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 1 次元的なものから 3 次元的な様々なネットワーク形態(図 1)を物質中に形成し、超伝導発現に重要な役割を果たす。

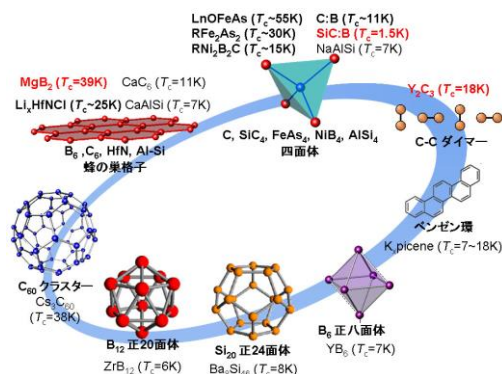


図 1: sp 共有結合性ネットワークを基本とした p 電子系超伝導.

近年、正四面体、6 員環、ダイマー構造といったネットワークを基本構造とする化合物において、高い超伝導転移温度( $T_c$ )を有する超伝導体为数多く発見されてきた。

正四面体構造を有する物質では、近年急速に注目を集めている LnOFeAs (Ln: ランタノイド  $T_c \sim 55K$ ), RFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (R: アルカリ金属  $T_c \sim 30K$ ), FePn (Pn: Se, Te  $T_c \sim 10K$ ) が高い  $T_c$  を示す代表物質である。特に、研究代表者の村中は、高純度 FeSe の合成と圧力下電気抵抗測定から、FePn<sub>4</sub> (Pn: P, As, Se) の四面体構造を有する超伝導物質群の  $T_c$  が FePn<sub>4</sub> 四面体の高さに依存する振る舞いを実験的に明らかにした。

6 員環構造、ダイマー構造を基本とする物質では、研究代表者の村中が発見した MgB<sub>2</sub> ( $T_c=39K$ ) と Y<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ( $T_c=18K$ ) 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る。基本的には、両物質共に B, C 元素によって構成された共有結合バンドに対する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ことを電荷密度分布の評価から実験的に明らかにした。また、Y<sub>2</sub>C<sub>3</sub> では結晶中の C-C ダイマーによる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明らかになっており、軽元素化合物における空間反転対称性と物性との相関という切り口を新たに導き出した。研究代表者の村中はその先駆けとして、p 電子元素のネットワーク形状に着目した新物質開発において、結晶中の空間反転対称性の破れた超伝導体として Re<sub>3</sub>B ( $T_c=4.8K$ ), Re<sub>7</sub>B<sub>3</sub> ( $T_c=3.3K$ ), W<sub>7</sub>Re<sub>13</sub> (B, C) ( $T_c=7.1, 7.3K$ ), Mo<sub>7</sub>Re<sub>13</sub> (B, C)

( $T_c=8.3, 8.1K$ ), (Ir, Rh)<sub>2</sub>Ga<sub>6</sub> ( $T_c=1.95, 2.25K$ ), Y<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub> ( $T_c=2.6K$ ) を発見しており、共有結合性ネットワークの中でも層状(6 員環)構造・ダイマー構造を柱として、最近の p 電子系新超伝導体開発をリードし、高温超伝導を生み出す舞台となりうる可能性を示してきた。

また、共有結合性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 (ホール) を高濃度ドーピングすることによって発現する超伝導が注目を集めている。特に B ドープダイヤモンドでは、[111] 配向膜の  $T_c$  が飛躍的に上昇し、理論的には B 元素の秩序配列化によって『室温超伝導』が期待されているが、格子欠陥や B-H ペア形成によってホールキャリアの有効的な供給が妨げられている。

研究代表者の村中は、B ドープダイヤモンドの [100] 配向膜としては最高レベルの  $T_c$  となる 5K での超伝導転移を達成し、現在問題となっているキャリアの有効的な供給方法に一石を投じる結果を得た。また、ダイヤモンドや Si と同様に共有結合性の強いワイドバンドギャップ半導体 SiC (3C 型, 6H 型) が B, Al の高濃度ドーピングによって超伝導が発現する ( $T_c \sim 1.5K$ ) ことを発見した。

ワイドバンドギャップ半導体に発現する超伝導は、共有結合バンドへドーピングされたホールキャリアと格子系との結合によって発現する超伝導として、前述の MgB<sub>2</sub> 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結晶格子が非常に高い振動数で振動していることから、キャリア濃度の精密制御による超伝導機構の解明や未だ発見されていないエレクトロンキャリア注入による超伝導化との比較研究によって、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。

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、軽元素を含む p 電子系化合物における新規高温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 つの研究指針 (1) 共有結合性ネットワークの次元性・伝導性と超伝導 (2) 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、軽元素を含む p 電子系化合物における新規高温超伝導体の創製を目指した。

(1) 共有結合性ネットワークの次元性・伝導性と超伝導

(Ba, K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $T_c=38K$ ) や類縁物質において『FePn<sub>4</sub> 四面体内の Fe-Pn の高さが重要なパ

ラメータとなっている』という報告を基に物質設計を行う。具体的には、 $RTM_2Pn_2$  (R: アルカリ金属, ランタノイド, TM: 遷移金属, Pn: ニクトゲン元素) とその類縁物質を対象とした  $TMPn_4$  正四面体ネットワークの高さの制御による超伝導発現を目指す。

また、他の共有結合性ネットワークとして、八面体型、6員環型、層状構造を基本とした物質を対象とした物質設計を行う。

## (2) 共有結合性ワイドバンドギャップ半導体の超伝導化

B(ホール)ドープされたワイドバンドギャップ半導体 SiC ( $T_c=1.5$  K) のキャリア濃度の精密制御と超伝導特性評価を進める。同様の特性を有する B ドープダイヤモンドや B ドープ Si とは異なり、化合物において非常に稀な第 1 種超伝導体であるため、その特異な超伝導の発現機構に迫る。具体的には、高温高压下合成の導入による制御を試み、ドープ領域の拡張による  $T_c$  の上昇や「ホールエレクトロン」という対称物性制御を目指す。

また、共有結合性が強いワイドバンドギャップ半導体として AlN (バンドギャップ約 6eV) に着目する。現在、試料中の窒素量の変化によってキャリアがドープされた  $AlN_x$  の合成を試みたところ、最高で約 2.8K で超伝導転移を示唆する大きなマイスナー反磁性を観測している。現時点では均一な超伝導相を得ておらず、ホール測定からキャリアの正負を決定できていないため、均一な試料合成によるキャリアの特定を目指し、詳細な物性測定を試みる。

## 4. 研究成果

本研究では、以下の 2 つの研究指針から共有結合性ネットワークを有する化合物に着目した新規超伝導物質探索を行った。

### (1) 共有結合性ネットワークの次元性・伝導性と高温超伝導

#### ①Sb による四面体配位構造を有する $SrPt_2Sb_2$

四面体ネットワークを有する  $ThCr_2Si_2$  型構造の派生型構造である  $CaBe_2Ge_2$  型構造に着目した新物質開発において、 $SrPt_2Sb_2$  が  $T_c=2.1$  K の第二種超伝導体であることを発見した(図 2)。物性評価から得られたパラメータを、122 型類縁超伝導物質において報告されている値との比較(表 1)を行うと、 $SrPt_2Sb_2$  のデバイ温度が最も低い値であると見積もられたが、これらの超伝導物質における超伝導パラメータは概ね同程度の値が得られており、これらの超伝導発現のメカニズムは似通ったものであることが示唆される。

また、電気抵抗率の温度依存性測定から、室温付近において、温度変化に対するヒステリシスを観測した。X 線回折測定からこの温度付近での構造相転移を示唆する結果を得ているため、この電気抵抗率におけるヒステリシスは構造相転移によるものと思われる

が、具体的な構造の変化については、今後の詳細な構造解析が必要である。

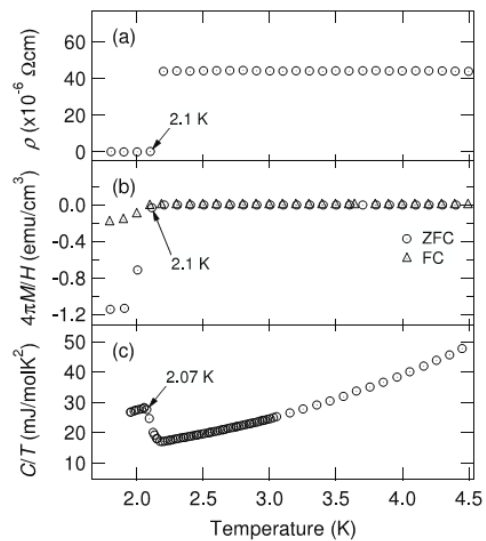


図 2:  $SrPt_2Sb_2$  の電気抵抗率、直流磁化率、比熱の温度依存性。

表 1: 122 型類縁超伝導物質における超伝導パラメータの比較

	$T_c$ (K)	$\gamma$ ( $mJ\ mol^{-1}\ K^{-2}$ )	$\Theta_D$ (K)	$\Delta C/\gamma T_c$
$SrPt_2Sb_2$	2.1	9.2(1)	183	1.29
$StPt_2As_2$	5.2	9.72	211	1.67
$SrNi_2As_2$	0.62	8.7	244	1.0
$BaNi_2As_2$	0.7	10.8	206	1.31
$SrNi_2P_2$	1.4	15	348	1.27
$BaNi_2P_2$	2.5	14	290	1.1

### ②層状構造を有する新規炭化物 $Lu_2SnC$

層状構造を有する  $Cr_2AlC$  型化合物に着目した新物質開発において、 $Lu_2SnC$  の合成に成功し、 $T_c=5.2$  K の新規超伝導体であることを発見した(図 3)。

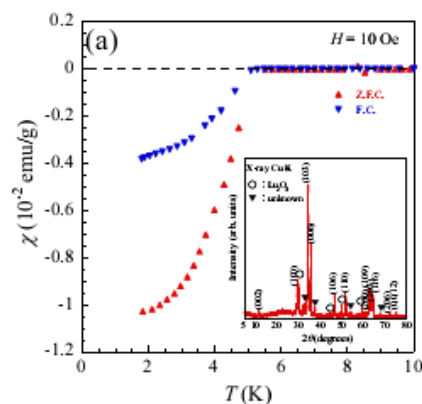


図 3: 直流磁化率の温度依存性。

挿入図は、粉末 X 線回折パターン。

直流磁化の磁場依存性から、本物質が第二種超伝導体であることがわかり、様々な温度

下での測定から、下部臨界磁場 ( $H_{c1}$ ) を 1100e と決定した。また、様々な磁場下での直流磁化率の温度依存性から、上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) を 4.5kOe と決定した。これらより得られた GL パラメータ  $\kappa$  は 9.2 となり、直流磁化の磁場依存性から得られた第二種超伝導の振る舞いと整合性のある結果である。また、 $H_{c2}$  は 4.5kOe であり、予想されるパウリリミット ( $H_p=95kOe$ ) からは大きく抑制されているため、本物質の  $H_{c2}$  は、オービタルリミットによって決定されていると思われる。

更に、バンド計算による状態密度の評価から、フェルミ面近傍では C 元素の寄与が大きいこと、この系における超伝導発現には C が重要な役割を担っていることを明らかにした。また、同様の  $Cr_2AlC$  型構造の化合物  $M_2SnC$  ( $M=Ti, Zr, Hf, Nb$ ) と  $c/a$  の値を比較すると、 $Lu_2SnC$  より  $c/a$  の値が小さい物質  $Nb_2SnC$  では  $T_c=7.8K$  が、 $c/a$  の値が大きな物質  $Ti_2SnC, Zr_2SnC, Hf_2SnC$  では、超伝導転移が報告されていないため、 $Cr_2AlC$  型構造では、2次元性が弱まることで超伝導特性が上昇することが示唆される。

### ③Si による八面体構造を有する $YRe_4Si_2$

Si による八面体構造を有する  $ZrFe_4Si_2$  型構造に着目したところ、 $YRe_4Si_2$  が  $T_c=3.2K$  の超伝導体であることを発見した (図 6)。

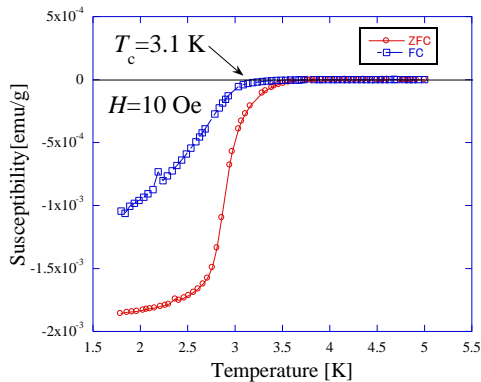


図 6: 直流磁化率の温度依存性

直流磁化の磁場依存性から、本物質が第二種超伝導体であることがわかり、様々な温度下での測定から、 $H_{c1}$  を 500e と決定した。また、様々な磁場下での直流電気抵抗率の温度依存性から、温度の冷却・昇温過程、磁場の上昇・下降課程におけるヒステリシスは観測されず、第二種超伝導であることを強く示唆する結果を観測し、 $H_{c2}$  を 95000e と決定した。

更に、バンド計算による電子状態の評価を行ったところ、フェルミレベル近傍では Re による部分状態密度の寄与が大きいことを明らかにした (図 7)。そのため、結晶構造中の  $YSi_6$  八面体クラスターよりも、Re によって構成される四面体クラスターが超伝導発現に重要な役割を果たしていると考えられる。この結果を受け、 $YRe_4Si_2$  の Y サイトを Lu に

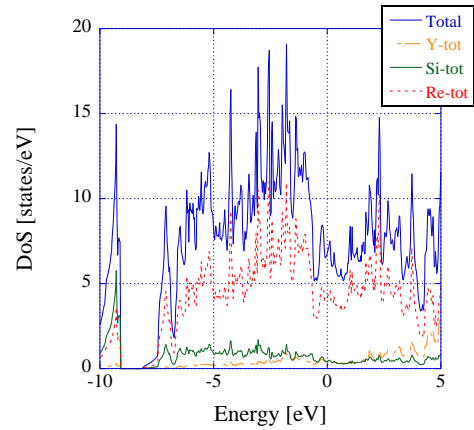


図 7: 計算された電子状態密度。

置換した  $LuRe_4Si_2$  を合成したところ、 $T_c=3K$  の新超伝導体であることを示唆する結果を得た。

### ③Cu-Si 蜂の巣型格子を有する $BaCu_4Si_{2-x}$

母物質である  $BaSi_2$  は斜方晶系に属するが、Si サイトを Cu で置換することにより、 $x=0.2-0.8$  の領域で、Cu-Si 蜂の巣型格子を  $A1B_2$  型構造となることがわかり、更に、 $x=0.2-0.6$  の領域で超伝導転移を示すことを明らかにした (図 8)。

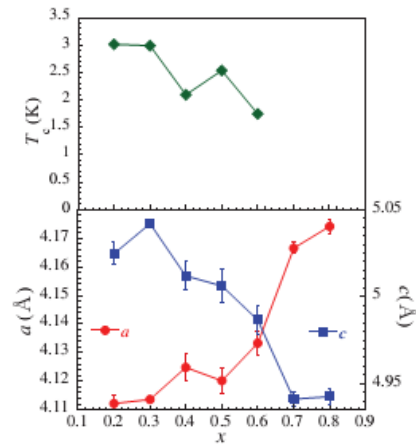


図 8:  $T_c$  と軸長の Cu 濃度依存性。

また、比熱の温度依存性から、 $T_c$  において明確なとびが観測され、本物質の超伝導がバルクの超伝導を示していることを示唆している。転移温度以下の温度依存性から、 $\Delta C/\gamma T_c=1.31, 2\Delta/k_B T_c=3.55$  が得られ、本物質が弱結合 BCS 超伝導体であることを示唆する結果を得た。

これらの結果は、同結晶構造を有する  $Sr(Ni, Si)_2$  ( $T_c=3K$ ) において観測されている振る舞いと同様の結果である。そこで、Cu 以外の元素置換物質  $Ba(TM, Si)_2$  ( $TM=Ag, Au, Ni, Pd, Pt$ ) の合成・物性評価を行ったところ、何れの物質も  $A1B_2$  型構造をとる  $T_c=3K$  程度の超伝導体となり、TM 濃度の上昇と共に  $T_c$  が抑制される結果を得た。本系では、蜂の巣型格子への元素置換によるキャリア制御という

よりも  $AlB_2$  型構造への構造変化の誘起が超伝導発現に重要であり、置換元素の濃度の上昇と共に蜂の巣型格子のランダムネスや層間距離の収縮による3次元性を強めることが超伝導特性を抑制へと繋がる事が予想される。

## (2) 共有結合性ワイドバンドギャップ半導体の高温超伝導化

### ① キャリアドープされた SiC の超伝導

高圧下合成を用いた試料合成など、B, Al ドープ領域の拡張による高  $T_c$  化を目指した合成を行ったが、 $T_c$  の上昇は確認できなかった。その要因として、常圧下や高圧下の試料合成では、ある定まった B, Al 置換量であるグレインが合成され、仕込み組成比の制御はその置換されたグレインが成長させる効果をもたらし、それが成長し系がクリーンな状態になることによって超伝導転移を観測できていることが予想される。

また、「ホールエレクトロン」という対称物性制御を目指した、窒素置換を試みた試料合成には成功していない。

### ② キャリアドープされた AlN

超伝導転移 ( $T_c=2.8K$ ) を示す AlN 試料は試料内での不均一性が大きいため、窒素供給源として BN 粉末を用いた固相反応法による合成を行った。試料中に不純物である  $AlB_{12}$  が少量合成されるが、均一に近い AlN 相が合成され、磁化率評価から弱いながらも超伝導転移を確認した。また、窒素量の制御と均質超伝導相の合成を両立する合成手法として、不活性ガス (Ar,  $N_2$ ) 封管した金属管中における固相反応法を用いた合成を行った。試料中に不純物が少量合成されるが、磁化率評価から弱いながらも超伝導転移を確認し、これらの手法によっても超伝導相を得られることを見出した。

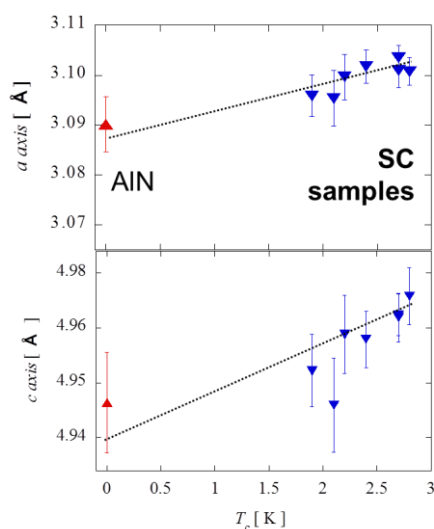


図9:  $T_c$  と軸長の相関図.

AlN 試料における超伝導をその構造パラメータの観点から考えると、結晶格子が拡張された試料において超伝導転移が観測されていることから、Al の N に対する組成比率が 1 より小さな相が合成され、その組成比のずれに ( $AlN_{1+\delta}$  or  $Al_{1+\delta}N$ ) よってキャリアドープされて超伝導が発現している可能性を示唆する結果を得た (図 9)。

## 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 3 件)

- 1) M. Imai, S. Emura, M. Nishio, Y. Matsushita, S. Ibuka, N. Eguchi, H. Ishikawa, Y. Yamada, T. Muranaka, J. Akimitsu, Superconductivity in 122 antimonide  $SrPt_2Sb_2$ , Supercond. Sci. Technol. **26**, 075001/1-4 (2013) doi: 10.1088/0953-2048/26/7/075001. (査読有)
- 2) S. Kuchida, T. Muranaka, K. Kawashima, K. Inoue, M. Yoshikawa, J. Akimitsu, Superconductivity in  $Lu_2SnC$ , Physica C **494**, 77-79 (2013) DOI: 10.1016/j.physc.2013.04.050. (査読有)
- 3) K. Inoue, K. Kawashima, T. Ishikawa, M. Fukuma, T. Okumura, T. Muranaka, J. Akimitsu, Superconductivity in  $BaCu_xSi_{2-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) with  $AlB_2$ -type structure, *Physics Procedia* **27**, 52-55 (2012) doi: 10.1016/j.phpro.2012.03.408. (査読有)

[学会発表] (計 7 件)

- 1) 鎌倉 英通, 村中 隆弘,  $RTM_4Si_2$  (R: 希土類元素, TM: 遷移金属元素) の超伝導, 日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013 年 9 月 26 日), 徳島大.
- 2) 口田 沙織, 川島 健司, 村中 隆弘, 吉川 雅章, 秋光 純,  $Lu_2SnC$  の超伝導特性と電子状態, 日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013 年 9 月 26 日), 徳島大.
- 3) T. Muranaka, Superconductivity in intermetallic compounds with light elements, 25th International Symposium on Superconductivity (ISS2012) (invited), (December 4, 2012), Tokyo, Japan.
- 4) 口田 沙織, 村中 隆弘, 井上 溪吾, 川島 健司, 秋光 純, M-A-X 化合物 (M: 希土類元素, A: III<sub>B</sub>, IV<sub>B</sub> 族元素, X: C, N) の超伝導特性, 日本物理学会 2012 年秋季大会 (2012 年 9 月 21 日), 横浜国立大.
- 5) 小林 夏野, 児玉 英之, 河野 省三, 村中 隆弘, 澤辺 厚仁, 秋光 純, ボロンドープダイヤモンドを用いたキャリア制御と物性探索, 日本物理学会 2012 年秋季大会 (2012 年 9 月 19 日), 横浜国立

- 大.
- 6) 今井 基晴, 江村 聡, 西尾 満章, 松下 能孝, 井深 壮史, 江口 直哉, 石川 文洋, 山田 裕, 村中 隆弘, 秋光 純, 122 系ニクタイドにおける新超伝導物質探索, 日本物理学会 2012 年秋季大会(2012 年 9 月 18 日), 横浜国立大.
  - 7) T. Muranaka, Superconductivity in Ga-clathrate compounds, International Conference on topological quantum phenomena (TQP2012) (May 17, 2012), Nagoya, Japan.

[図書] (計 2 件)

- 1) T. Muranaka, Superconductivity in Boron-doped SiC, Carbon-based superconductors, pp. 281-294, Toward High-Tc superconductivity, PAN STANFORD PUBLISHING (2015).
- 2) 秋光 純, 村中 隆弘, ニホウ化マグネシウム(MgB<sub>2</sub>)超伝導体, 超伝導現象と高温超伝導体, 第 1 編 第 2 章 第 4 節, pp. 81-93, 株式会社エヌ・ティー・エス (2013 年 3 月).

## 6. 研究組織

### (1) 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