最近の研究動向

Mg₂Rh₃Pの発見とMg欠損による超伝導発見

産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門 伊豫 彰

Akira IYO: Discovery of Mg₂Rh₃P and Superconductivity Induced by Mg-Deficiency

1. はじめに

カマリング・オネスによる1911年の水銀における臨界温度(T_c)約4.2 Kの超伝導発見以降、 T_c 向上を目指した超伝導物質探索が行われている。初期の頃少しずつしか上昇しなかった T_c は、1986年の銅酸化物系($T_c \sim 130$ K)や2008年の鉄ヒ素系($T_c \sim 50$ K)など新物質発見によって飛躍的に上昇した。近年、ダイヤモンドアンビルを用いた200 GPaもの超高压下において、水素化物(H-S)系で T_c が200 Kを突破した¹⁾。そして、つい最近、夢と言われた室温超伝導($T_c \sim 315$ K)が、超高压下の水素化物(H-C-S)系で実現したというニュースが報じられた²⁾。近年では、計算科学の進展により、ビッグデータや機械学習など活用した新超伝導物質探索も活発に行われるようになってきている³⁾。今後の研究の進展で、より低い圧力～常圧で室温超伝導が実現する日が来るかもしれない。我々の研究グループでは、2011年からイムラ材料開発研究研と共同で、新超伝導物質を探索している。本稿では、新超伝導物質発見に向けた戦略として、コンビナトリアルケミストリー(CC)のコンセプトを用いた探索法^{4),5)}と、その方法により発見した新超伝導物質の中からMg₂Rh₃P⁶⁾を紹介する。

2. CCによる超伝導物質探索

超伝導物質をより効率良く発見する方法はないだろうか？ 約10年間にわたる研究でたどり着いたのが、CCを用いた超伝導物質探索法である。図1に示すように、通常物質合成では、特定の化合物を目標に合成を行うが、CCでは効率的に多種化合物を合成することが目標となる。CCによる物質開発が成立するには、多種化合物群から目的の機能を有する化合物を高速に選別(検出)する方法の存在が必須である。超伝導物質の場合は、超伝導転移に伴う巨大な反磁性とSQUID磁束計による超高感度測定との組み合わせが、高速選別を可能とする。

CCによる超伝導物質探索法の概略は次のようになる(詳細は別記事参照⁴⁾)。①4～6種類の元素を(例えば、周期律表に向かってダーツを行うなどの方法で)ほぼラ

コンビナトリアルケミストリー

図1 コンビナトリアルケミストリーの概念。(Concept of combinatorial chemistry.)

ンダムに選択する。②元素試薬をあまり混合せずペレット化する。③ペレットを数分間加熱(800～1,000℃)することで、多種化合物を含む不均一バルク試料を得る。④バルク試料の磁化の温度依存性を測定する。⑤選択した元素で生じうる既知超伝導物質では説明できない T_c を観測した場合、元素を1つずつ減らして②～⑤を繰り返し、未知の超伝導出現に必要な元素の組み合わせを割り出す。⑥X線回折測定や組成分析などにより超伝導物質を特定する。この方法の肝は、試料中に偶然生じた超伝導物質がわずか0.01%であっても、その存在と T_c が検出可能なこと、試料に仕込んだ元素で生じうる既知超伝導物質とその T_c をデータベース(SuperCon)⁷⁾から予測可能なことにある。経験的に、上記のプロセスを100回程度繰り返せば新超伝導体が見つかる。

3. 新物質Mg₂Rh₃Pの発見

Mg₂Rh₃Pの発見は、Mg, Rh, Pを含むペレットを950℃で10分間加熱した試料において、 $T_c \sim 3$ Kの超伝導転移が観測されたことに端を発する。それらの元素の組み合わせで2 K以上の T_c を有する超伝導物質はデータベースに存在しないことから、Mg-Rh-P三元系に新超伝導物質が存在することが判明した。組成比や結晶構造を特定するまでには約2ヶ月もの時間を要したものの、最終的には図2(a)に示すAl₂Mo₃C型(P4₁32)の物質Mg₂Rh₃Pと同定できた。図2(b)に、これまで報告されたAl₂Mo₃C型の超伝導物質を示す。このほかに、約20種類のAl₂Mo₃C型の非超伝導物質が報告されている。MgまたはPを含むAl₂Mo₃C型の物質は、Mg₂Rh₃Pが初めてであり、本探

図2 (a) $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ の結晶構造. (b) $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{C}$ 型の超伝導物質. ((a) Crystal structure of $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$. (b) $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{C}$ type superconductors.)

素法の特徴が表れた思いがけない発見であった。

$\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ には、 Rh_3P 八面体ネットワークが存在することから、(アンチ)ペロブスカイトの一種と見做せる。一般的なペロブスカイト AM_3X では、 A サイトに1つのイオンが占めるのに対し、 $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{C}$ 型物質では、イオン半径の小さな Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} などの2つのイオンが占める。 $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ の発見を契機に、類縁リン化物の探索を実施した結果、類縁物質 MPd_3P ($M = \text{Ca}$, Sr , Ba) や、それらの固溶体 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Pd}_3\text{P}$ における超伝導の発見へと展開できた。⁸⁾

4. Mg欠損による超伝導発見

$\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ は、ペレット ($3\text{Rh} + \text{P}$ の混合物) と Mg を封じた石英管において、加熱 (925°C) により発生した Mg 蒸気がペレットと反応して生成する。当初、超伝導性が試料によってまちまちであったが、注意深い試料合成と組成分析によって、化学量論組成の $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ は (測定限界の2 K以上で) 非超伝導であるが、わずかに約5%の Mg 欠損 ($\text{Mg}_{2-x}\text{Rh}_3\text{P}$, $x \sim 0.1$) により超伝導 ($T_c = 3.9$ K) が現れることを突き止めた。 $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ と $\text{Mg}_{2-x}\text{Rh}_3\text{P}$ の格子定数は、それぞれ $a = 7.0900(1)$ Åおよび $a = 7.0881(1)$ Åであり、その違いはわずかである。なお、試料の超伝導性は、石英管に仕込む Mg 量で制御できる。

図3(a)と(b)に、 $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ と $\text{Mg}_{2-x}\text{Rh}_3\text{P}$ の磁化率 (ゼロ磁場冷却) と抵抗率の温度依存性を示す。 $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ では、3.9 K付近に超伝導の痕跡が抵抗に現れるのみであった。一方、 $\text{Mg}_{2-x}\text{Rh}_3\text{P}$ では、 $T_c = 3.8 \sim 3.9$ Kにおいて、超伝導に伴う巨大な反磁性とゼロ抵抗が観測された。 Mg 欠損によって生じたホールが Rh_3P ネットワークに供給され、その結果、フェルミエネルギーにおける状態密度が大きくなり超伝導が発現することがバンド計算により示されている。⁹⁾

$\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ は空間反転対称性をもたない結晶構造である。このような物質では、非従来型の超伝導が生じることが理論的に示されていることから、研究が近年盛ん

図3 化学量論組成 $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ および Mg 欠損 $\text{Mg}_{2-x}\text{Rh}_3\text{P}$ の (a) 磁化率と (b) 抵抗率の温度依存性. (Temperature dependence of (a) susceptibility and (b) resistivity for stoichiometric $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ and Mg -deficient $\text{Mg}_{2-x}\text{Rh}_3\text{P}$.)

に行われている。¹⁰⁾ 例えば同構造の $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{P}$ では、スピン三重項の超伝導が実現していることがNMRにより示唆されている。¹¹⁾ $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ に誘起される超伝導の詳細は今のところ不明であるが、実験により今後明らかにしていきたい。

5. まとめ

偶然生じた超伝導物質が発する微かな信号を手がかりに、新物質発見に繋げる方法と成果例として $\text{Mg}_2\text{Rh}_3\text{P}$ を紹介した。高 T_c 物質はまだ発見できていないが、実験を繰り返すことで大きな発見へと繋げて行きたい。思いがけない物質の発見に繋がりをこの方法は、高速選別法さえ確立することができれば、ほかの機能性物質の探索へ適用できるはずである。本稿が、少しでも物質開発の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin: *Nature* **525**, 73 (2015).
- 2) E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Vencatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat and R. P. Dias: *Nature* **586**, 373 (2020).
- 3) V. Stanev, C. Oses, A. G. Kusne, E. Rodriguez, J. Paglione, S. Curtarolo and I. Takeuchi: *NPJ Comput. Mater.* **4**, 29 (2018).
- 4) 伊豫 彰, 川島健司: “材料開発を高速化するマテリアルズ・インフォマティクス”, エヌ・ティー・エス, 寄稿済み.
- 5) 伊豫彰: 日本物理学会2020年秋季大会, 8pH1-7.
- 6) A. Iyo, I. Hase, H. Fujihisa, Y. Gotoh, N. Takeshita, S. Ishida, H. Ninomiya, Y. Yoshida, H. Eisaki and K. Kawashima: *Phys. Rev. Mat.* **3**, 124802 (2019).
- 7) 超伝導材料データベース (SuperCon), Mat Navi. <https://mits.nims.go.jp>
- 8) A. Iyo, H. Fujihisa, Y. Gotoh, S. Ishida, H. Ninomiya, Y. Yoshida, H. Eisaki, H. T. Hirose, T. Terashima and K. Kawashima: *Inorg. Chem.* **59**, 12397 (2020).
- 9) I. Hase, T. Yanagisawa, A. Iyo, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Eisaki and K. Kawashima: *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* **1293**, 012028 (2019).
- 10) M. Smidman, M. B. Salamon, H. Q. Yuan and D. F. Agterberg: *Rep. Prog. Phys.* **80**, 036501 (2017).
- 11) M. Nishiyama, Y. Inada and G. Zheng: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 047002 (2007).