

## さまざまな遷移金属元素を含む新しい超伝導体ファミリー

岡本佳比古 〈東京大学物性研究所 yokamoto@issp.u-tokyo.ac.jp〉

湯池 宏介 〈東京大学物性研究所 yuchi@issp.u-tokyo.ac.jp〉

篠田 祐作 〈名古屋大学大学院工学研究科〉

竹中 康司 〈名古屋大学大学院工学研究科 takenaka@nuap.nagoya-u.ac.jp〉

遷移金属の  $d$  電子が有する強い電子相関、磁性、軌道自由度といった特徴が、電子物性に顕著に現れた  $d$  電子系物質における超伝導は、物性物理学における中心的課題の一つであり続けてきたといえる。銅酸化物や鉄系の高温超伝導体はもとより、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KO}_2\text{O}_6$ 、 $\text{KV}_3\text{Sb}_5$  など一世を風靡した超伝導体为数多くあり、 $d$  電子が有する特徴が絡み合うことで个性的で多彩な超伝導が現れた。最近では、Ni 酸化物  $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$  が高圧力下で高温超伝導を示すことが発見され注目を集めている。 $d$  電子系超伝導体は、物性物理学の発展を牽引する役割を今後も担い続けると期待される。

しかし、 $d$  電子系の新超伝導体を発見することは簡単でない。例えば、上記の超伝導体と同じ結晶構造をもちながら、異なる遷移金属元素を含む物質は数多く存在するが、ほとんど全て超伝導を示さない。この事実は、超伝導が多くの金属の基底状態であることからすると意外かもしれないが、遷移金属元素の  $d$  電子がもつ磁性や強い電子相関は、通常の金属に現れるような超伝導の発現を阻害する。各遷移金属の特徴と結晶構造が上手にかみ合ったときだけ超伝導が現れ、その超伝導は既存の理論の枠組みでは説明し得ない非従来型である可能性が高い。

著者らは、六方晶  $\text{Zr}_6\text{CoAl}_2$  型の結晶構造をもつ  $\text{A}_6\text{MX}_2$  の物質群において 10 以上の新超伝導体を発見した。現状では、上記の  $d$  電子系超伝導体のような際立った性質は現れておらず、超伝導体にとって最も重要な性質といえる超伝導転移温度も最高で  $T_c=4.9\text{ K}$  と低い。しかし、同じ結晶構造をもちながら 7 種類もの遷移金属 M の場

合に超伝導を示し、さらに、超伝導の性質に各遷移金属の特徴が現れたことは、本物質群ならではの特色といえる。

$\text{A}_6\text{MX}_2$  における新超伝導体の発見の皮切りとなった物質系が  $\text{Sc}_6\text{MTe}_2$  である。M=Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir のときに超伝導を示し、その性質は M によって系統的に変化した。例えば M が  $4d$  や  $5d$  遷移金属の場合には等しく 2 K 程度の  $T_c$  を示したが、 $3d$  遷移金属の場合の  $T_c$  はより高い値となった。さらに  $T_c$  は M=Ni, Co, Fe の順に高くなり、 $\text{Sc}_6\text{FeTe}_2$  において最も高い  $T_c=4.7\text{ K}$  を示した。第一原理計算の結果は、 $\text{Sc}_6\text{FeTe}_2$  では Fe  $3d$  軌道がフェルミエネルギーにおいて大きな状態密度をもち、高い  $T_c$  の実現にとって重要な役割を担っていることを示す。M=Mn の場合に超伝導が現れなかったことも特徴的である。このことは、 $\text{Sc}_6\text{MTe}_2$  の超伝導が磁性相の近傍で現れていることを示唆する。

ごく最近見つかった  $\text{Zr}_6\text{RuBi}_2$  も興味深い超伝導体である。これまで  $\text{A}_6\text{MX}_2$  では M=Fe の場合に高い  $T_c$  が実現してきたが、 $\text{Zr}_6\text{RuBi}_2$  は  $\text{Zr}_6\text{FeBi}_2$  ( $T_c=1.4\text{ K}$ ) と比べてはるかに高い  $T_c=4.9\text{ K}$  を示した。現状、これは  $\text{A}_6\text{MX}_2$  における最高の  $T_c$  である。

このように、 $\text{A}_6\text{MX}_2$  において次々と新超伝導体が見出されているが、この物質群は新超伝導体探索の対象としてまだまだ未開拓である。特に、 $\text{Zr}_6\text{CoAl}_2$  型の結晶構造を保ちながら、A, M, X の全てのサイトをさまざまな元素に替えることができる点は、この物質群ならではの特徴といえるだろう。今後、これまでに見出された超伝導体と比べて際立った性質をもつ、さらなる新超伝導体の発見が期待される。

## 用語解説

## 超伝導：

1911 年にカマリン・オンネスによって発見された、低温で物質の電気抵抗がゼロとなる現象（ゼロ抵抗）。同時に物質の内部の磁束密度がゼロとなる（完全反磁性）。多くの超伝導体において、超伝導はフォノンを媒介として形成される電子対（クーバー対）の凝縮によって生じている（BCS 理論）。しかし、フォノン以外を媒介として電子対が形成されている超伝導がまれにあり、非従来型超伝導と呼ばれる。非従来型超伝導の場合、BCS 理論により予測された上限を大きく超える  $T_c$  をもつ高温超伝導や、通常の超伝導と異なるクーバー対の対称性に起因してトポロジカルに非自明な電子状態をもつトポロジカル超伝導などが実現する可能性がある。

六方晶  $\text{Zr}_6\text{CoAl}_2$  型：

本記事で着目する  $\text{A}_6\text{MX}_2$  の結晶構造。下図に示したように、M 原子が紙面手前から奥に向かって一直線に並び、これが A 原子、X 原子の順に取り囲まれた構造をもつ。六方晶系に属し、空間反転対称性をもたない。

