

〈一般研究課題〉 ハイエントロピー超伝導体の高い磁場耐性の
起源解明と高性能材料の開発
助成研究者 名古屋大学 平井 大悟郎



ハイエントロピー超伝導体の高い磁場耐性の 起源解明と高性能材料の開発

平井 大悟郎
(名古屋大学)

Origin of High Field Tolerance in High-Entropy Superconductors and Material Development

Daigorou Hirai
(Nagoya University)

Abstract :

We report the synthesis and characterization of a high-entropy superconductor, $(\text{RuRhPdIrPt})\text{Sb}$, which exhibits an unusually high upper critical magnetic field compared to conventional superconductors with similar transition temperatures. Structural analysis confirmed the formation of a single-phase NiAs-type structure with uniform elemental distribution. Electrical transport measurements revealed nearly temperature-independent resistivity and a very short mean free path ($\sim 5 \text{ \AA}$), indicating extremely strong electron scattering induced by chemical disorder.

To investigate the role of anions, we synthesized a germanide series $(\text{RuRhPdPt})_{1-x}\text{Ir}_x\text{Ge}$, which showed similar transport behavior. These results demonstrate that both the disorder on the metal sites and the nature of the anions critically affect the superconducting properties. Our study highlights a disorder-driven mechanism for enhancing field tolerance in high-entropy superconductors, offering new strategies for designing robust superconducting materials.

1. はじめに

近年、5種類以上の元素を組み合わせることで、従来は安定化が困難だった結晶構造を持つ物質の合成が可能となり、注目を集めている [1,2]。このような多元的要素の混合は「ハイエントロピー化」と呼ばれ、特に合金や無機化学の分野で急速に研究が進展し、多くの新規物質が創出され

ている。ハイエントロピー化合物は、新奇性に加え、単一または少数元素系では得られない優れた特性——いわゆる「カクテル効果」——を示すことが知られている。高い機械強度、耐食性、触媒活性[3-5]など多様な機能が報告されており、さらなる応用展開が期待される。

私たちは、この可能性を未開拓であった超伝導物質の分野にも広げられると考え、物質合成を進めてきた。その結果、ハイエントロピー化の枠組みを用いて新たな化合物 (RuRhPdIrPt)Sb の合成に成功し、超伝導を示すことを明らかにした [6]。さらに、その物性評価により、同程度の超伝導転移温度 (T_c) をもつ既存の超伝導体と比べ、10倍以上高い磁場中でも超伝導を維持するという顕著な特性が確認された [7]。この高い磁場耐性は、多元素混合に起因するカクテル効果によるものと考えられる。

本研究では、我々が発見したこの(RuRhPdIrPt)Sbにおける高い磁場耐性の発現機構を解明することを第一の目的とする。加えて、得られた知見を基盤として、より高い性能をもつ新たなハイエントロピー超伝導体の設計・合成にも取り組む。

一般に、超伝導体は磁場によってその状態が破壊され、常伝導状態に転移する。磁場耐性は T_c に強く依存し、通常 T_c が高いほど磁場耐性も高くなる。そのため、 T_c が近い超伝導体同士は類似した磁場耐性を示すのが一般的である。しかし、(RuRhPdIrPt)Sb は同程度の T_c を有する他の超伝導体と比べて著しく高い磁場耐性を示し、これはハイエントロピー超伝導体に特有の現象である。

そこで、多元素混合に起因する電子の振る舞いに着目し、その電子物性と散乱機構を解析することで、異常な磁場耐性の背景にある物理を明らかにする。また、その成果をもとに、新規なハイエントロピー超伝導体の開発を進め、得られた機構が他の系にも普遍的に適用可能であることを実証することを目指す。

2. 試料および実験方法

ハイエントロピー超伝導体 (RuRhPdIrPt)Sb およびその組成系列(RuRhPdIr)_{1-x}Pt_xSbの多結晶試料は、固相反応法により合成した。Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sb の各単体粉末を所定の組成比で秤量し、総量約0.5 gとなるよう調整した後、めのう乳鉢で混合した。得られた粉末をタングステンカーバイド製の治具で圧粉し、透明石英管に真空封入して、1000℃で24時間加熱後、炉冷して仮焼成を行った。仮焼成試料は再び粉碎・混合・圧粉し、1100℃で24時間焼成したのち、石英管ごと冷水中に投入して急冷し、高温で安定化するハイエントロピー化合物の合成を実現した。

一方、アンチモン化合物に着想を得て合成したハイエントロピーゲルマニウム化合物 (RuRhPdIrPt)Ge では、まず各遷移金属元素に対応する二元化合物 TMGe(TM = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt)を、金属粉末とGe粉末を混合・圧粉後、石英管中で700℃・72時間反応させて合成した。得られた TMGe を所定比で混合・圧粉し、(RuRhPdIrPt)Ge および Ir 含有量を変化させた組成系列 (RuRhPdPt)_{1-x}Ir_xGe を作製した。これらは1000℃で72時間仮焼成後、再度粉碎・圧粉して石英管に封入し、1100℃で120時間焼成した。焼成後は急冷により高温相の安定化を図った。

合成した粉末試料については、粉末X線回折(XRD)により相の純度と結晶構造の評価を行った。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型X線分光(EDX)を用いて微小領域における元素分布を調べた結果、構成元素が均一に分布していることを確認した。

電子輸送特性の評価は、電気伝導度およびホール効果測定により実施した。物性測定装置を用いて、2 K から 300 K の温度範囲、および最大 9 T の磁場(超伝導磁石を使用)下で測定を行った。電気伝導度測定には4端子法、ホール効果測定には5端子法を用い、銀ペーストで金線を固定して電極を配線した。

3. 実験結果

3.1 ハイエントロピーアンチモン化合物($\text{RuRhPdIrPt}_{1-x}\text{Sb}$)の合成と評価

ハイエントロピーアンチモン超伝導体 (RuRhPdIrPtSb) の合成が成功したことは、図1(a)に示す粉末X線回折(XRD)パターンにより確認された。測定されたパターンは、NiAs型構造を仮定したシミュレーションと完全に一致しており、不純物の存在が認められないことから、試料が高純度かつ単相であることがわかる。また、全ての回折ピークは鋭く明瞭であり、合成試料が優れた結晶性を有することを示している。

さらに、構成元素が金属サイト上で無秩序にかつ均一に分布していることを検証するため、同試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。ミクロなスケールでも原子配列の周期性が明瞭に観察され、高結晶性が改めて確認された。加えて、エネルギー分散型X線分光(EDX)による元素マッピングの結果、すべての構成元素が均等かつ空間的に均一に分布していることが明らかとなった[図1(b)]。

次に、(RuRhPdIrPtSb)からPt量を変化させた組成系列 ($\text{RuRhPdIrPt}_{1-x}\text{Sb}$) のXRDパターンを

図2(a)に示す。なお、すべての金属元素が等モル比で含まれるハイエントロピー組成は $x = 0.2$ に対応する。 $x = 1$ から $x = 0.05$ に至る広い組成範囲において、NiAs型構造を有する単相試料が得られ、結晶相の安定な形成が確認された。一方、Pt を全く含まない $x = 0$ の試料では、NiAs型構造が主相として存在するものの、MnP型構造をもつ不純物相の共存が観測された。この結果は、構成金属元素の種類が5種から4種に減少したことで、構造安定化に必要な配置エントロピーが不十分となり、単相の形成が困難になったためと考えられる。

3.2 ハイエントロピーアンチモン化合物($\text{RuRhPdIrPt}_{1-x}\text{Sb}$)の輸送特性と電子状態

合成した試料に対して電気抵抗率の温度依存性を測定した結果を図2(b)に示す。ハイエントロピー化合物に相当する $x = 0.2$ の試料では、電気抵抗率は温度変化にほとんど影響されず、広い温度範囲でほぼ一定の値を示した。通常、金属では温度が低下するにつれて格子振動(フォノン)に伴う電子散乱が抑制されるため、電気伝導性が向上し、電気抵抗率は温度とともに単調に減少する。

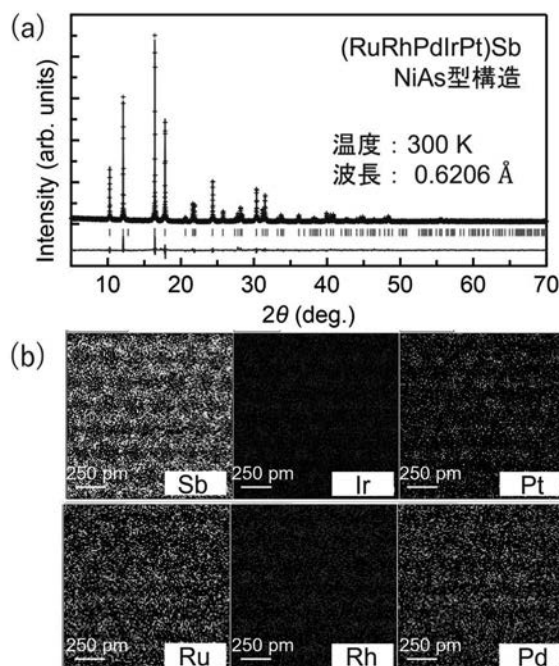


図1. (a) (RuRhPdIrPtSb)の粉末X線回折パターン。合成された試料は、NiAs型の結晶構造を仮定したシミュレーションパターンとよく一致する。(b) (RuRhPdIrPtSb)の透過型電子顕微鏡像とエネルギー分散分光(EDX)による元素マッピング。すべての構成元素が均一かつ等量に分布していることが確認された。

実際、遷移金属サイトが単一元素(Pt)からなる $x = 1$ (PtSb) の試料では、典型的な金属的挙動として、低温に向けて電気抵抗率が明瞭に減少した。 x を 1 から減少させていくにつれ、この温度依存性は徐々に緩やかとなり、 $x = 0.2$ 付近で温度に依存しない挙動へと系統的に変化した。

この異常な電気伝導性の起源を探るため、物質中のキャリア密度(電子密度)を評価する手法であるホール効果測定を実施した。電気伝導度は電子密度と電子の散乱強度の双方に依存するため、これらの測定結果は、伝導特性を支配する物理的要因の特定に有効である。

図3(a)に示すように、ホール抵抗率は磁場に対して線形に増加しており、10 Kから300 Kまでの4つの異なる温度において、その傾きはほぼ一定であった。この磁場依存性から得られるホール係数をもとに、 $x = 0.2$ の試料におけるキャリア密度(電子密度)は約 $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。この値は、銅や銀などの高伝導性金属と同等であり、ハイエントロピー化合物 $(\text{RuRhPdIrPt})\text{Sb}$ が極めて高いキャリア密度を有することを示す。このような高キャリア密度の金属では、温度によるキャリア密度の変化が小さいことが知られており、本試料においてホール係数が温度にほとんど依存しないという実験結果とも整合する。

続いて、このキャリア密度に基づき電子の平均自由行程(散乱間距離)を見積もった。これは、電子が散乱されるまでに進む平均距離であり、例えば高純度の銅では低温においておよそ $3 \times 10^{-3} \text{ m}$

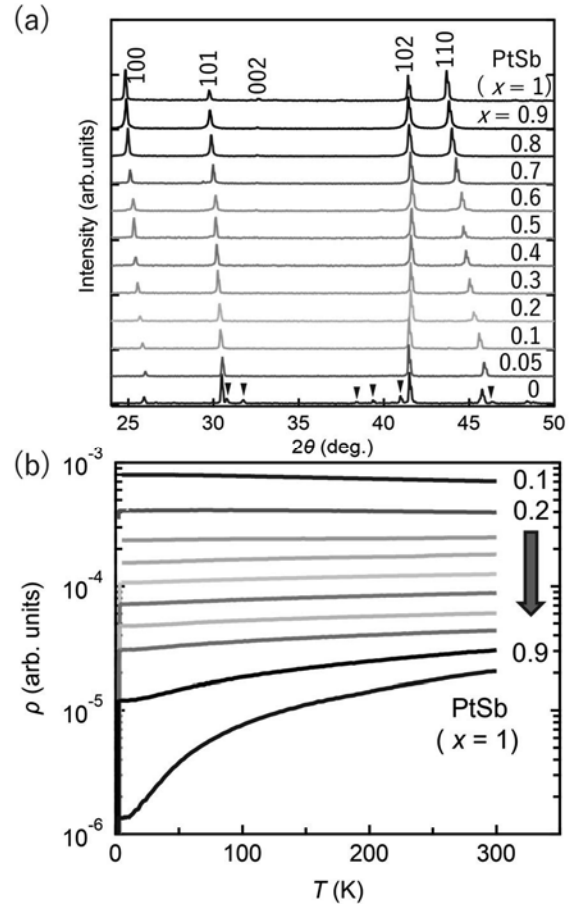


図2. (a) $(\text{RuRhPdIr})_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sb}$ の粉末X線回折パターン。 $x = 0$ を除くすべての組成において、不純物相のないNiAs型構造を有する化合物の合成に成功した。(b) $(\text{RuRhPdIr})_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sb}$ の電気抵抗率の温度依存性。 $x = 1$ から x を減少させるにつれて温度依存性が弱まり、 $x = 0.2$ においては、電気抵抗率はほとんど温度に依存しない。

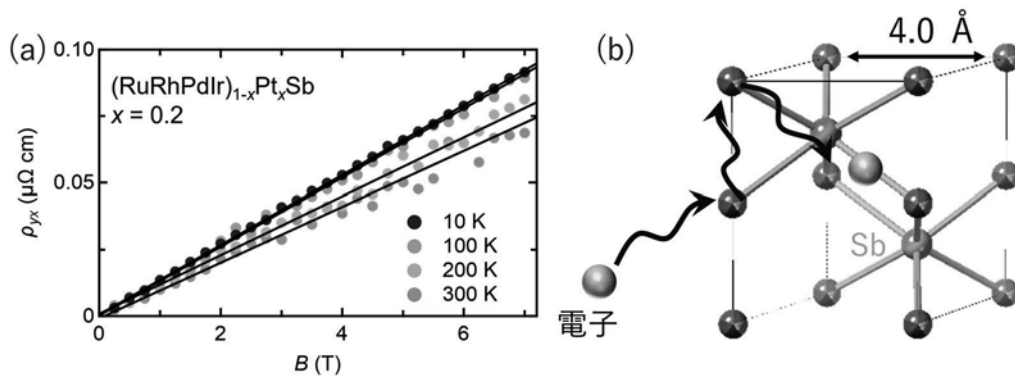


図3. (a) $(\text{RuRhPdIrPt})\text{Sb}$ のホール抵抗率の磁場依存性 (b) $(\text{RuRhPdIrPt})\text{Sb}$ における電子伝導の模式図。電子は、金属元素間距離に相当する約 $4 \text{ \AA}$ ごとに散乱を受けるため、電気抵抗率は温度にほとんど依存しない特異な伝導特性を示すと考えられる。

(0.3 cm)に達する。一方、本ハイエントロピー化合物において得られた値は 5×10^{-10} m であり、銅と比べて約7桁も短い。この値は金属サイト間の距離(約 4×10^{-10} m)と同程度であり、電子が隣接する原子間を移動するたびにほぼ確実に散乱されていることを意味する [図3(b)]。このような強い散乱は、抵抗の飽和を引き起こすことが知られている [8,9]。5種類の異なる金属元素が無秩序にサイトを占有することでポテンシャルが空間的に乱れ、電子が極めて強い散乱を受けていると考えられる。無秩序な元素の占有が、ハイエントロピー化合物に特有の異常な電子伝導の起源となっている可能性が高い。

超伝導は、電子がクーパー対と呼ばれる束縛状態を形成することで発現する現象である。通常の超伝導体では、電子対は比較的広い空間にわたっており、数百原子間をまたぐペア形成が起きるとされる。磁場耐性の観点からペアの空間的広がりを評価すると、 $x = 1$ (PtSb) では約 6×10^{-8} m に達するのに対し、(RuRhPdIrPt)Sb では約 1×10^{-8} m と、5分の1以下に抑制されている。この縮小は、極めて強い電子散乱により、電子対の広がりが強く制限されていることを示唆する。

実際、従来型超伝導の理論においては、電子が強い散乱を受ける環境下では、クーパー対の空間的広がりが抑制されることが知られている [10,11]。このように、ペアの広がりが制限されることで、外部磁場の侵入に対してペアが破壊されにくくなり、結果として磁場耐性が著しく向上すると考えられる。すなわち、電子の強い散乱がクーパー対形成の空間スケールを縮小させ、それが高い磁場耐性の根本的な要因となっている可能性がある。

ただし、これらの議論は、従来型超伝導体に適用されるBCS理論の枠組みに基づいており、ハイエントロピー化合物における超伝導状態がこの理論に完全に準拠しているとは限らない。そのため、今後はより多角的かつ高精度な測定手法を用いて、電子状態およびクーパー対形成の実態を詳細に検証し、この異常な磁場耐性の本質的な起源を明らかにする必要がある。

3.3 ハイエントロピーゲルマニウム化合物の合成と電子輸送特性

これまでの詳細な物性測定により、ハイエントロピーアンチモン超伝導体における磁場耐性は、超伝導キャリアである電子が非常に強い散乱を受けていることに起因することが明らかとなった。このような電子散乱の強さには、金属サイトの無秩序性に加え、金属と結合する陰イオンの電子構造および化学的特性が密接に関与していると考えられる。

陰イオンとなる元素を比較すると、電気陰性度が高い元素ほど、金属から電子を強く引き寄せる傾向にあるため、イオン結合性が強く、絶縁体的性質を示す傾向がある。対照的に、電気陰性度が低い元素は、金属的な結合を形成しやすいため、電子散乱が抑制され、電気伝導性が高くなる。

アンチモン(Sb)はその中間的な電気陰性度を有し、金属結合とイオン結合の性質を併せ持っている。このため、Sbは電子散乱を強く誘起する要因となっている可能性が高く、ハイエントロピー超伝導体における特異な電子伝導性および高い磁場耐性の形成に寄与していると考えられる。

以上の考察を踏まえ、アンチモン(Sb)と類似した電気陰性度を有する元素としてゲルマニウム(Ge)に着目し、Geを陰イオンとして含むハイエントロピー化合物の合成に取り組んだ。

まず、5種類の遷移金属元素 Ru、Rh、Pd、Ir、Pt を等モル比で含む化合物 (RuRhPdIrPt)Ge を合成したところ、不純物を含まない単相試料の作製に成功し、ハイエントロピーゲルマニウム化合物の安定な形成が実証された。さらに、アンチモン系の場合と同様に、Ir のモル比を系統的に変

化させた組成系列 $(\text{RuRhPdPt})_{1-x}\text{Ir}_x\text{Ge}$ を合成し、ハイエントロピー状態から通常の結晶化合物である IrGe への構造変化を詳細に調査した。図4(a)に示す粉末X線回折パターンより、すべての試料がMnP型構造を有する単相であることが確認された。

続いて、これらの試料に対して電気伝導特性の測定を行った[図4(b)]。その結果、 $x = 0.2$ に対応するハイエントロピー組成では、温度に依存しない電気抵抗率が観測され、アンチモン系と同様の特異な電子輸送挙動が得られた。一方、 x を増加させ Ir の含有量が高くなるにつれて、金属サイトの無秩序性が低下し、通常の金属に見られるような温度依存性のある伝導性が回復する傾向が確認された。

これらの結果は、ハイエントロピー化合物において、陰イオンの電子構造的性質が電子散乱や伝導特性に大きく影響することを示しており、金属サイトの無秩序性と陰イオン種との組み合わせが、顕著な物性変化を引き起こす重要な要素であることを強く示唆している。

4. まとめと今後の展望

本研究では、ハイエントロピー化の概念を応用した新規超伝導体の開発とその物性解明を通じて、超伝導におけるカクテル効果の本質に迫った。具体的には、ハイエントロピー超伝導体 $(\text{RuRhPdIrPt})\text{Sb}$ における異常に高い磁場耐性の起源が、金属サイトの無秩序性に起因する電子の強い散乱であることを明らかにした。この知見は、超伝導ペアの空間的広がりが散乱により抑制されることで、高い磁場耐性が実現されるという新たな視点を提供した。

さらに、陰イオンの影響を検証すべく、 Ge を導入した新規ハイエントロピー化合物 $(\text{RuRhPdIrPt})\text{Ge}$ を合成し、 Sb 系と類似の伝導特性を確認したことから、陰イオンの化学的性質が電子散乱に与える影響の重要性を示唆した。

これらの成果は、ハイエントロピー材料における超伝導現象の理解を深めるだけでなく、次世代の高性能超伝導体設計に向けた新たな設計指針を提示するものである。今後は、コンプトン散乱や非弾性X線散乱などの先進的測定手法を活用し、電子および格子のダイナミクスの詳細な解析を通じて、さらなる機構解明と物性制御の実現を目指す。

参考文献

- [1] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy

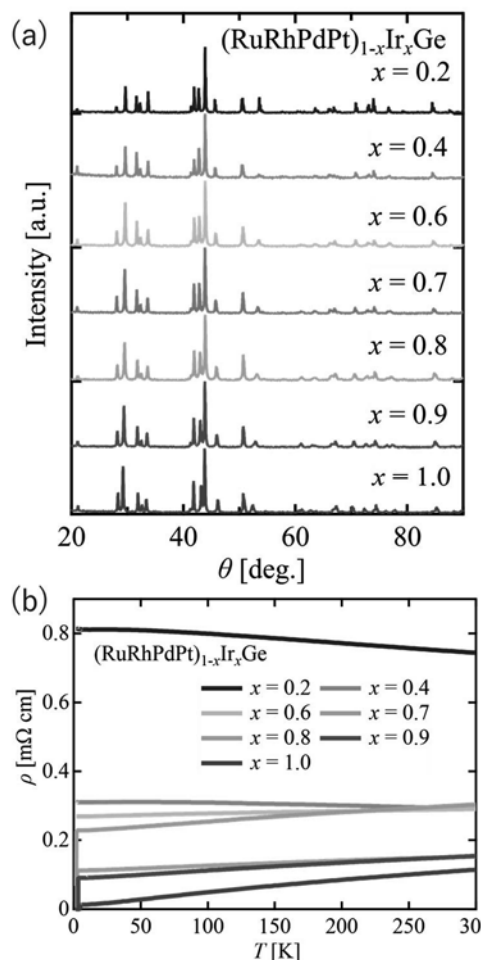


図4. (a) $(\text{RuRhPdPt})_{1-x}\text{Ir}_x\text{Ge}$ の粉末X線回折パターン。全ての試料が単相で合成されており、MnP型の結晶構造を有することが確認された。(b) $(\text{RuRhPdPt})_{1-x}\text{Ir}_x\text{Ge}$ の電気抵抗率の温度依存性。 x の変化にともない、温度依存性は系統的な変化を示す。

Design Concepts and Out-comes, *Adv Eng Mater* **6**, 299 (2004).

- [2] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A* **375–377**, 213 (2004).
- [3] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, and R. O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science* **345**, 1153 (2014).
- [4] T. Ying, T. Yu, Y. S. Shiah, C. Li, J. Li, Y. Qi, and H. Hosono, High-Entropy van der Waals Materials Formed from Mixed Metal Dichalcogenides, Halides, and Phosphorus Trisulfides, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 7042 (2021).
- [5] Y. Sun and S. Dai, High-entropy materials for catalysis: A new frontier, *Sci Adv* **7**, eadb1600 (2021).
- [6] D. Hirai, N. Uematsu, K. Saitoh, N. Katayama, and K. Takenaka, Superconductivity in High-Entropy Antimonide $M_{1-x}Pt_xSb$ (M = Equimolar Ru, Rh, Pd, and Ir), *Inorg. Chem.* **62**, 14207 (2023).
- [7] D. Hirai, N. Uematsu, Y. Muramatsu, K. Deguchi, Y. Shimura, T. Onimaru, and K. Takenaka, Increased Superconducting Transition Temperature and Upper Critical Field of a High-Entropy Antimonide Superconductor $(RuRhPdIr)_{1-x}Pt_xSb$, *Chemistry of Materials* **36**, 9547 (2024).
- [8] O. Gunnarsson, M. Calandra, and J. E. Han, *Colloquium: Saturation of electrical resistivity*, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1085 (2003).
- [9] N. E. Hussey, K. Takenaka, and H. Takagi, Universality of the Mott-Ioffe-Regel limit in metals, *Philosophical Magazine* **84**, 2847 (2004).
- [10] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
- [11] P. G. de Gennes and M. Tinkham, Magnetic Behavior of Very Small Superconducting Particles, *Phys. Phys. Fiz.* **1**, 107 (1964).