

## マテリアルズ・インフォマティクスによる新超伝導物質の発見

配布日時：平成30年8月28日15時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

国立大学法人 愛媛大学

### 概要

1. NIMS と愛媛大学の研究チームは、データ科学で新物質を探索するマテリアルズ・インフォマティクス (MI) <sup>\*1</sup>の手法を用いて、圧力下で発現する新しい超伝導物質<sup>\*2</sup>を発見することに成功しました。本発見は、マテリアルズ・インフォマティクスを活用して、効率よく新超伝導物質を発見できることを実験的に示したもので、この取り組みは超伝導物質に限らず、さまざまな機能性物質の開発に応用可能な手法であると期待されます。

2. 超伝導物質は、ゼロ抵抗で電気エネルギーをロスなく遠方に輸送することが可能であり、環境エネルギー問題解決のカギとして期待されています。これまで、新超伝導物質をはじめ新物質の探索は、論文に掲載された結晶構造や原子価数などの情報をもとに、研究者の経験と直感によって進められてきました。そのため、関連した物質を絨毯爆撃のように網羅的に合成しなければならず、時間もコストもかかる大変困難な作業でした。そこで、より効率よく新物質を発見する新しい手法の開発が求められていました。

3. 本研究では 10 万個以上の無機物質の結晶構造データが蓄積されている AtomWork に着眼しました。まず、現実的に電子状態を計算可能な約 1500 個の候補物質群に絞り込み、さらにそれらの電子状態の計算を行うことによって超伝導に好ましい物質を 27 個選定しました。この 27 個のうち、実際に合成しやすい物質を研究者が選び、 $\text{SnBi}_2\text{Se}_4$ 、 $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  という 2 つの物質に到達しました。

これら 2 つの物質を合成し、これまで開発してきた高圧力下の電気抵抗測定装置を用いることによって超伝導の発現に成功しました。さらにこの超伝導転移温度は圧力上昇に伴いより高くなることも発見しました。データ科学が主導となって固定概念にとらわれることなく超伝導が発現する物質を探索し、それをピンポイントで効率よく具現化できることを示した極めて新しい取り組みです。

4. 本研究で発見した 2 つの物質は、新超伝導であるだけでなく、新しい熱電物質<sup>\*3</sup>の候補ともなりえることが実験的に明らかになりました。本研究の手法を用いることで、超伝導のみならず様々な機能性物質の開発に応用できる可能性があります。今後は、対象物質の範囲を広げ物性発現に必要なパラメータをより精密に導入し、例えば室温超伝導物質などの革新的な機能性物質の発見を目指します。

5. 本研究は、物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA) の高野義彦グループリーダー、松本凌 (D2) 学振研究員、統合型材料開発・情報基盤部門 (MaDIS) の Zhufeng Hou 特別研究員、寺倉清之エグゼクティブアドバイザー、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター入船徹男センター長らの研究チームによって行われました。また本研究の一部は、科研費(No. JP17J05926)「超高压下電気伝導測定装置の開発と新規超伝導探索」、JST-CREST(No. JPMJCR16Q6)「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」、愛媛大学共同利用・共同研究拠点「先進超高压研究拠点(PRIUS)」の一環として行われました。

6. 本研究成果は、応用物理学会の国際誌 Applied Physics Express (2018 年 9 月号) に掲載が決定し、Spotlight 論文としてウェブ上に先行掲載されました。さらに、日本物理学会 (9/10 @同志社大学)、国際会議 eMRS(9/17 @ワルシャワ工科大学)、および NIMS WEEK 2018 (10/16 @東京国際フォーラム) で発表いたします。

## 研究の背景

近年超伝導の分野においては、硫化水素が  $150\text{GPa}^{*4}$  という高圧力下で絶対温度  $203\text{K}^{*5}$  の超伝導物質になることが発見されました。これによって超伝導転移温度の最高記録が塗り替えられ、高圧力下でおこる超伝導に非常に高い関心が寄せられています。本研究チームでは、これまでは難しかったそのような高圧力下での実験を容易にする装置を開発してきています(引用:2016.02.22 プレスリリース<sup>\*6</sup>)。しかしながら、新しい超伝導体を発見するためには対象となる物質を、論文に掲載された結晶構造や原子価数などの情報をもとに、科学者が経験と直感によって探索する必要があり、関連した物質を絨毯爆撃のように合成しなければならぬため効率が悪く大変困難な作業でした。

そこで本研究では、データ科学の手法を使って効率よく新機能性物質が開発できると期待されているマテリアルズ・インフォマティクスに着眼し、超伝導物質と熱電物質の開発を試みました。近年の物質データベースの拡充と計算機の進歩により、比較的容易に物質の電子状態を計算できるようになり、電子状態から超伝導候補物質を絞り込むことが可能となってきました。しかし、物質データベースから計算機による絞り込みを行い、実際に効率よく新超伝導物質を発見した例はほとんどありません。本研究チームは、効率よく新超伝導体を生み出すための道筋を明らかにするために、固定概念にとらわれることなく第一原理による電子状態の計算結果をもとに候補物質を選定し、それを実際に合成して高圧力下での実験技術と組み合わせることにより超伝導が発現させられることを実験的に示しました。

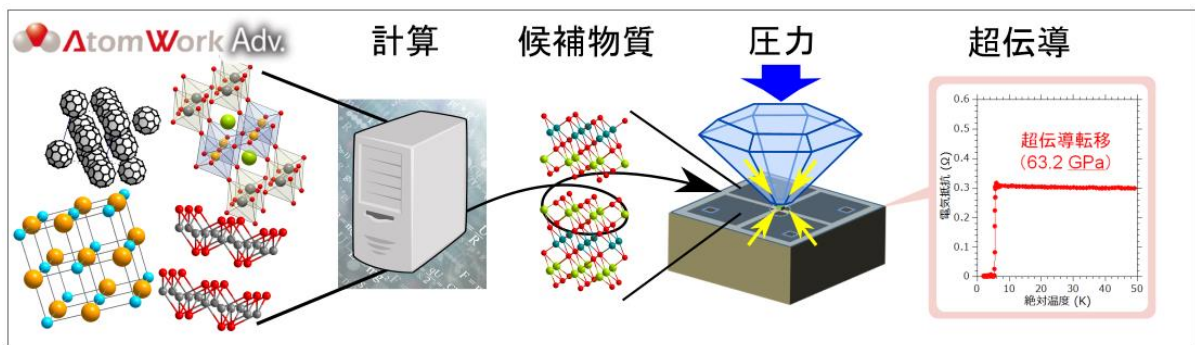


図1. データベースから計算により候補物質を選定し、高圧力を加え超伝導を発見するコンセプト。

## 研究内容と成果

本研究では、NIMSの物質データベースの一つであるAtomWorkの結晶構造データからコンピューターを用いて高圧力下で超伝導を示す候補物質の選定を行いました。AtomWorkには、10万個以上の無機物質の結晶構造データが蓄積されておりますが、そこから、電子状態の計算時間を考慮して、特定の元素を含む3元素系の物質に絞り込み、約1500個の候補物質について電子状態の計算を行いました。その結果、バンドギャップが小さく状態密度が高いなど、超伝導物質や熱電物質に好ましい電子状態を持つ物質として、27個の候補を選びました。その中で、研究者が試料合成しやすい物質として、最初に $\text{SnBi}_2\text{Se}_4$ を合成しました。

図2に、 $\text{SnBi}_2\text{Se}_4$ の電気抵抗の温度変化のグラフを示します。常圧から $4.5\text{GPa}$ までは、電気抵抗が温度の減少に伴い増加する半導体の特性を示しました。しかし、圧力が増加するに従い電気抵抗が急激に減少し、 $11.1\text{GPa}$ では電気抵抗が温度の減少に伴い減少する金属の特性へ変化しました。この半導体-金属転移は理論計算の予想通りでした。 $20.2\text{GPa}$ 以上の圧力を加えると、電気抵抗が突然消失し超伝導が発現しました。新しい超伝導物質の発見です。驚いたことに、さらに圧力を増加させると超伝導転移温度が急上昇しました。

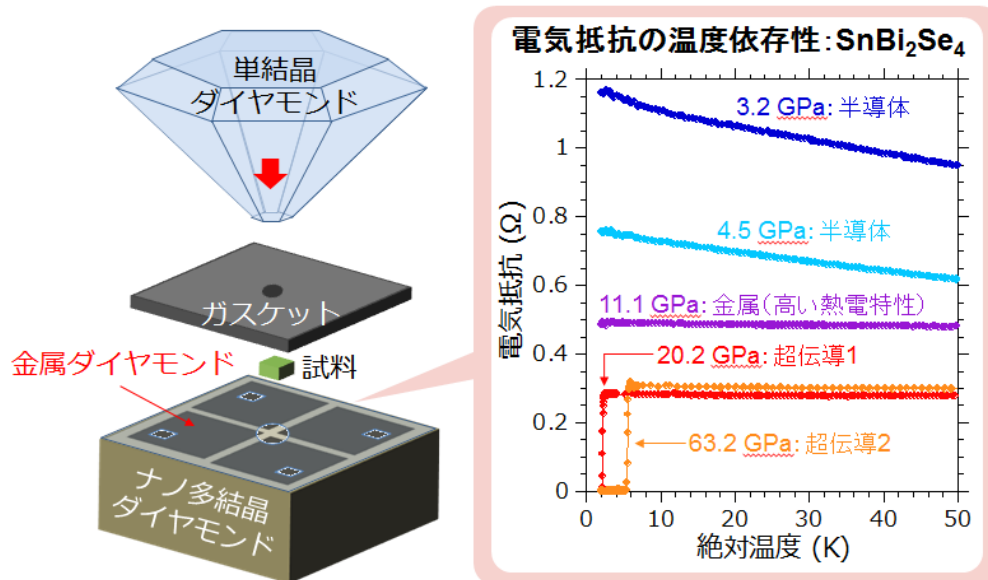


図2. (左) 独自開発のダイヤモンドアンビルセル高圧力下電気抵抗測定装置<sup>\*6</sup>。(右) 様々な圧力下における電気抵抗の温度変化。圧力の増加に伴い電気抵抗が減少し超伝導が出現。

上記の新超伝導発見をうけ、より低圧で超伝導が発現することを期待して、結晶構造が等しくより金属に近い物質である  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  を合成しました。この物質は、常圧ですでに金属的伝導を示し、圧力を印加すると、新超伝導が現れました。さらに圧力を印加すると、超伝導転移温度が急上昇する現象も同様に観測されました。

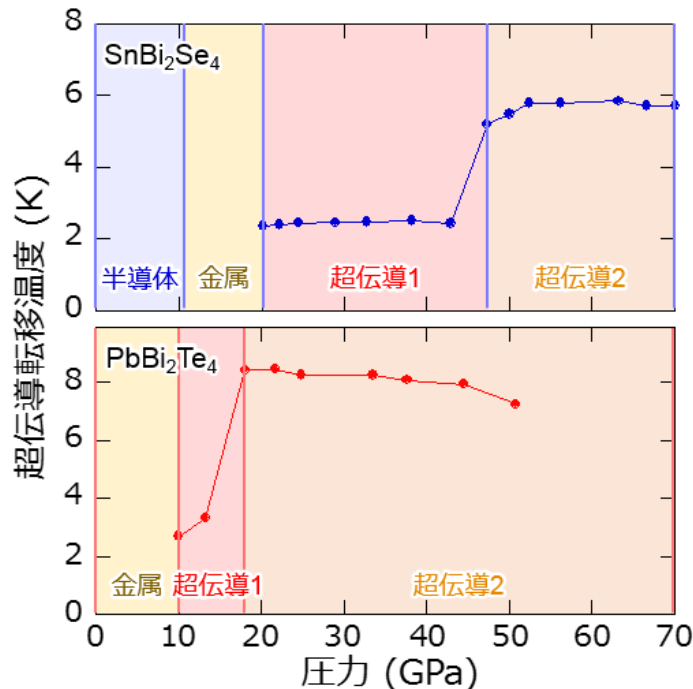


図3. 圧力相図。第一の物質(上図)に比べ第二の物質(下図)は、金属、超伝導1、超伝導2の各相が低圧側にシフトしている。

今回発見した2つの超伝導物質の相図を図3に示します。最初に発見した  $\text{SnBi}_2\text{Se}_4$  の超伝導相は約20GPa以上で現れており、超伝導転移温度の急上昇は約47GPaで現れています。一方、 $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  は、約10GPaと

半分の圧力で超伝導が現れ、超伝導転移温度の急上昇は約 18GPa とこちらも半分以下の圧力に減少しました。このように狙い通り低い圧力で、金属や超伝導が観測されました。すなわち、合成した物質から新しい化合物を予測して合成することによって、超伝導発現に必要な圧力を劇的に下げることに成功しました。計算主導で発見した物質を起点として、物性のパラメータを望みどおりに向上させることを示した例ということができます。

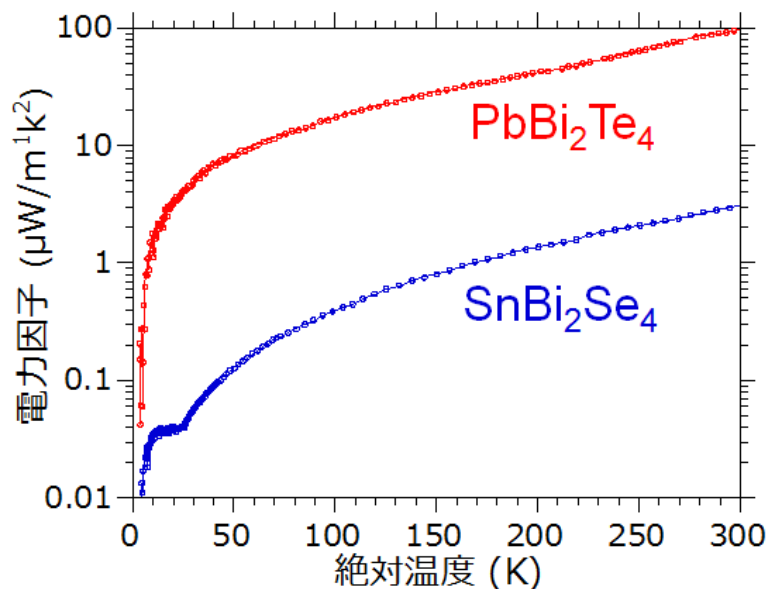


図4. 常圧における熱電特性の比較。PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>の方が高い熱電特性を示す。

候補物質の選定条件として、バンドギャップが小さく状態密度が高い電子状態を条件としました。これは、超伝導および熱電両方に好ましい電子状態です。一般に、半導体から金属になる付近で熱電特性が最適となりますが、最初の物質 SnBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>の場合、それが圧力 10GPa 付近に相当します。特性が低圧側にシフトした第二の物質 PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>の場合、熱電特性最適域も常圧付近にシフトしたものと考えられます。図4に常圧における熱電特性の温度変化を示します。予想通り PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>の方が SnBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>より高い熱電特性を示していることが分かります。このように、マテリアルズ・インフォマティクスを活用することによって、超伝導や熱電など物質の特性のパラメータを圧力というスケールに沿ってデザインすることができた例ということができます。

#### 今後の展開

この度、AtomWork の結晶データから計算により超伝導候補物質を絞り込み、実際に試料を作成して新しい超伝導の発見に成功いたしました。加えて、より低圧で超伝導が起こる物質を予想し、実験的に検証することにも成功しました。本実験では、計算時間を考慮して限定した 1500 個の物質について調査しましたが、今後、10 万個の結晶データについて実験を進め、物性発現に必要なパラメータをより精密に導入し、より高性能な超伝導物質や熱電物質の発見を目指します。

#### 発表：

題目：Two pressure-induced superconducting transitions in SnBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> explored by data-driven materials search: new approach to developing novel functional materials including thermoelectric and superconducting materials

発表者：Ryo Matsumoto, Zhufeng Hou, Hiroshi Hara, Shintaro Adachi, Hiroyuki Takeya, Tetsuo Irifune, Kiyoyuki Terakura, and Yoshihiko Takano

雑誌名：Applied Physics Express

掲載：2018年9月号 (Spotlight 論文としてウェブ上に先行掲載済)

題 目：データ駆動的手法を用いた新規超伝導体の探索  
発表者：松本凌、高野義彦、  
会議名：日本物理学会  
場 所：同志社大学  
日 時：2018年9月10日

題 目：Discovery of New Thermoelectric and Superconducting compounds by Data-driven Material Search  
発表者：高野義彦  
会議名：eMRS 2018 Fall meeting  
場 所：ワルシャワ工科大学  
日 時：2018年9月17日

題 目：データ科学と新DACによる新超伝導体の発見  
発表者：高野義彦、松本凌  
会議名：「NIMS WEEK 2018」 Day2 最新成果展示会  
場 所：東京国際フォーラム  
日 時：2018年10月16日

## 用語解説

### (1) マテリアルズ・インフォマティクス：

情報科学を通じて新材料や代替材料を効率的に探索する取り組みのこと。これまでの材料探索は研究者の経験や直感に依存していましたが、材料データベースや計算機などを活用することによって、時間とコストを大幅に削減することが期待されています。

### (2) 超伝導：

超伝導は、ある物質を低温に冷却すると起こる現象で、超伝導になる温度を超伝導転移温度  $T_c$  と呼ぶ。超伝導状態では、電気抵抗が完全に消失するゼロ抵抗状態が出現する。ゼロ抵抗状態では、電気のエネルギーを全くロスなく輸送・貯蔵することが可能で、将来の環境エネルギー材料として注目されている。その他、将来の超伝導コンピューターに応用可能なジョセフソン効果やマイスナー効果なども、超伝導にのみ現れる特別な現象である。

### (3) 熱電物質：

熱電物質は、温度勾配と電気のエネルギーを交互に変換する特性を持つ物質であり、廃熱を利用して発電することが可能であり、電気のエネルギーのさらなる有効活用を可能にする物質であるため、超伝導同様環境エネルギー問題解決のカギとして期待されています。

### (4) Pa：

パスカル。圧力の単位。1GPaは約1万気圧に相当します。

### (5) 絶対温度：

温度の単位。約マイナス273°Cをゼロとした温度の測り方で、単位はK（ケルビン）です。

### (6) ダイヤモンドアンビルセル：

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)は、2つのダイヤモンドのキュレット同士を押し当てながら超高压を発生させる装置。主に地球物理学の分野で地球内部の岩石研究を行うために発展してきた。その後、高压下

の物性測定や高圧合成などに活用され、最近では、超伝導の世界でもさかんに用いられている。特に高い超伝導転移温度は高圧下で発見されることが多く硫化水素の超伝導もその一つである。今回の研究で用いたダイヤモンドアンビルセルは、ヒメダイヤ\*<sup>7</sup>上に、世界で最も硬い超伝導ダイヤモンド\*<sup>8</sup>電極を用いた独自設計であり、2016年2月22日にプレスリリースされており、詳しい情報は以下のサイトをご覧ください。

参照：<http://www.nims.go.jp/news/press/2016/02/201602220.html>

#### (7) ヒメダイヤ：

グラファイトを出発物質とし直接変換法により合成した、純粋な多結晶ダイヤモンドで、10-20 ナノメートル程度の微小なダイヤモンドの焼結体。高い透光性を有するとともに非常に硬く割れにくい。この多結晶ダイヤモンド (Nano-polycrystalline diamond, NPD) は、愛媛大学で生まれたことから「ヒメダイヤ」と称されている。単結晶ダイヤモンドに比べて耐摩耗性が高く割れにくいなど優れた特徴を持つ。

#### (8) 超伝導ダイヤモンド：

超伝導ダイヤモンドとは、2004年にロシアの研究グループが高圧合成により発見したホウ素ドーパダイヤモンドである。同年、NIMSの高野グループと早稲田の川原田研究室が共同で、メタンを主成分とするガスからダイヤモンドを合成する手法である化学気相成長法(CVD法)により合成したホウ素ドーパダイヤモンド薄膜が良好な超伝導特性を示すことを発見。その後、ダイヤモンドの絶縁体-金属転移や超伝導特性について、CVDダイヤモンドを中心に精力的な研究が進められた。本研究については2004年08月04日にプレスリリースされており、詳しい情報は下記サイトをご覧ください。

参照：<http://www.nims.go.jp/news/press/2004/08/p200408040.html>

#### 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 MANA ナノフロンティア超伝導材料グループ  
グループリーダー 高野義彦 (たかの よしひこ)

E-mail: [takano.yoshihiko@nims.go.jp](mailto:takano.yoshihiko@nims.go.jp)

TEL: 029-859-2842

国立大学法人 愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター  
センター長 入船徹男 (いりふね てつお)

E-mail: [irifune@dpc.ehime-u.ac.jp](mailto:irifune@dpc.ehime-u.ac.jp)

Tel: 089-927-9645

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

国立大学法人 愛媛大学 総務部広報課  
〒790-8577 愛媛県松山市道後樋又 10-13

E-mail: [koho@stu.ehime-u.ac.jp](mailto:koho@stu.ehime-u.ac.jp)

Tel: 089-927-9022, Fax: 089-927-9052