

Al-Ti-Mg 三元系における超伝導状態探索 ～機械学習による“探索指針の提案”と “超伝導組成の予測”～

杵谷成道* 唐永鵬** 美藤正樹***
 松本要**** 村山光宏***** 堀田善治*****

1. はじめに

電子の波動関数の位相がマクロスケールで揃う超伝導状態はマクロな量子効果と言われ、ゼロ電気抵抗、完全反磁性、ジョセフソン効果という三つの機能を発現する。超伝導状態は社会構造を変革する可能性を有する物理現象であり、すでに医療系磁気共鳴画像装置(MRI)に超伝導磁石が使用されていることは周知の事実である⁽¹⁾。超伝導体の応用を考えたとき、線材化の可能性と“high- T_c (高い超伝導転移温度) & 微細組織制御による high- J_c (高い超伝導電流密度)”の実現が問われる。また、インフラストラクチャーにおける線材応用を考えたとき、ユビキタスやエコフレンドリーの面から、さらには低価格の面から、軽金属製の超伝導線材は魅力的である。本研究は、機械学習と高圧ねじり加工を用いて、軽金属をベースとする超伝導材料の未踏領域探索を目指すものであり、本稿ではその最新の成果の一部を紹介する⁽²⁾。

軽金属分野における代表的三元素が、Al, Ti, Mg であることは周知のとおりである。Al と Ti はそれぞれ、常圧下で 1.20 K ならびに 0.39 K の極低温下で超伝導状態に相転移するが⁽³⁾、Mg は常圧下だけでなく高圧力場でも超伝導状態に

転移しない。つまり、この三元系での high- T_c 達成は容易に想像できるものではない。表 1 に Al-Ti 二元系, Al-Mg 二元系さらに Ti 酸化物の超伝導体の歴史をまとめた⁽²⁾。

表 1 Al, Al-Ti 系, Al-Mg 系, Ti, Ti 酸化物, Mg-Ti 酸化物の超伝導転移温度.

組成式	T_c / K	参考文献	年代
Al	1.20	3	1963
Al ₃ Ti	1.02	3	1963
Al _{0.029} Ti _{0.971}	0.65	4	2000
Al _{0.053} Ti _{0.947}	0.70	4	2000
Al _{0.102} Ti _{0.898}	0.73	4	2000
Al _{0.28} Mg _{0.18}	0.84	6	1974
Al _{0.39} Mg _{0.61}	1.5	6	1974
Al _{0.6} Mg _{0.4}	1.7	8	1973
Al _{0.61} Mg _{0.39}	0.84	6	1974
AlMg	0.84	5	1973
Al ₃ Mg ₂	0.84	3	1963
Al ₃ Mg ₂	0.87	7	2007
Ti	0.39	3	1963
TiO	2.3	9	1968
TiO _{1.07}	1.0	10	1972
TiO _{1.06}	0.54	10	1972
TiO _{0.95}	0.80	10	1972
TiO	0.64	10	1972
TiO	1.06	11	1972
TiO _{0.92}	0.72	11	1972
TiO _{0.86}	0.47	11	1972
TiO _{0.91}	0.70	11	1972
TiO	7.4	12	2017
γ-Ti ₃ O ₅	7.1	13	2017
Ti ₄ O ₇	3.0	13	2017
Ti ₄ O ₇	2.32	14	2019
MgTi ₃ O ₄	4.5	15	2020

* 九州工業大学大学院工学府；大学院生(博士前期課程 2 年)(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)

** 九州工業大学大学院工学府；研究員

*** 九州工業大学大学院工学府基礎科学研究系；教授

**** 九州工業大学大学院工学府物質工学研究系；教授

***** 九州大学先端物質科学研究所；教授

***** 九州工業大学大学院工学府基礎科学研究系；特任教授

Exploration of Superconductivity in Three-elements Light Metal System

~Proposing Exploration Strategy and Assuming Superconducting Components by Machine Learning~; Narimichi Mokutani*, Yongpeng Tang*, Masaki Mito*, Kaname Matsumoto*, Mitsuhiro Murayama**, Zenji Horita*(*Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. **Institute of Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Kasuga)

Keywords: *superconductivity, light metals, machine learning, high-pressure torsion, quasi-stable states*

2022年 7 月 20 日受理[doi:10.2320/materia.61.870]

Al-Ti 合金の超伝導転移温度 T_c (critical temperature) は、Al の T_c である 1.20 K を超えない⁽³⁾⁽⁴⁾。Al-Mg 合金の歴史は Al-Ti 系のそれより古く、Al の T_c は上回るものの、最高でも T_c は 1.7 K に留まることが知られている⁽³⁾⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。Ti-Mg の二元系においては超伝導の報告はない。元来、Ti は酸素を吸着しやすい金属であり酸化物を作りやすいが、バルク体の Ti 酸化物であっても T_c は 1.0 K 以下が多く、最高でも 2.3 K と液体ヘリウム温度のおよそ半分に過ぎない⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。一方で、最近、基板との格子ミスマッチが避けられない薄膜試料で 7 K を超える T_c が観測されている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。また、Mg-Ti 酸化物(スピネル化合物)の薄膜試料でも液体ヘリウム温度を超える T_c を実現している。このように薄膜試料を使った新しい超伝導材料の報告は、「結晶格子へのひずみ付与が電子物性開拓のブレイクスルーに繋がり得ること」を示唆している。

軽金属の御三家である Al-Ti-Mg 三元系における金属間化合物の熱力学的安定相は少なく、現在までに報告されたものはほんの 7 つである⁽¹⁵⁾。図 1 に示すように、Al-Ti 二元系に 4 つ、Al-Mg 二元系に 2 つ、Al-Ti-Mg 三元系に 1 つであり、これらは加熱溶融法による物質合成で実現された安定相である。そこで我々は、超伝導の探索範囲を拡大させるために、安定相だけでなく、準安定相をも探索対象にする必要があると考えた。具体的には、加熱溶融法ではなく、巨大ひずみ加工法の一つで大きなせん断ひずみを供給する高圧ねじり加工法 (High Pressure Torsion; HPT)⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾ を用いて、機械的なエネルギーを通じた物質合成を試みた。既に高圧ねじり加工には、難加工性高強度金属⁽¹⁹⁾、セラミックス⁽²⁰⁾、半導体⁽²¹⁾ への応用実績があり、超伝導体の T_c 向上⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾ にも成功している。さらに粉体からの物質合成⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ によって線材⁽²⁷⁾、シートおよびロッド⁽²⁸⁾ への応用実績がある。

本研究アプローチの本質を端的に説明するためにも、上記

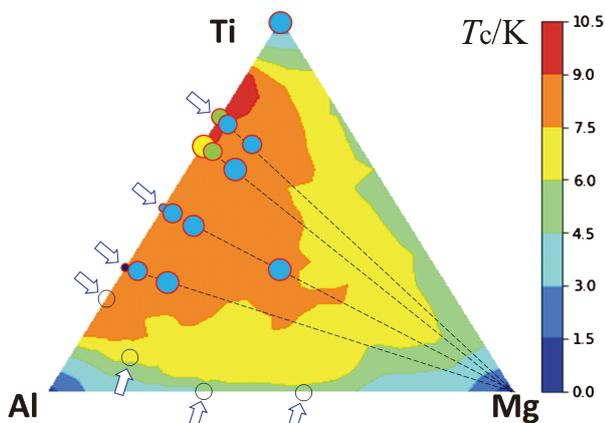


図 1 金属系超伝導体のデータセットを用いた機械学習による Al-Ti-Mg 三元系の超伝導転移温 (T_c) マッピング⁽²⁾。青色の矢印は熱力学的安定相。赤色の○印は磁気測定によって超伝導転移の有無を調査した組成。赤○印の大きさは磁気シールド信号の大きさを相対的に表したもので、その中の色は図右端の温度区分を反映。

の 2 つの合成法を、熱力学第一法則を用いて対比してみたい。熱力学第一法則は以下の式で表される。

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

ΔU は内部エネルギーの変化を、 ΔQ は熱エネルギーの変化を、 ΔW は仕事の変化を表す。これは、物質の微視的構造が ΔQ と ΔW によって制御できることを意味している。加熱溶融法は ΔQ によって物質の微視的構造を変化させる方法である。一方、HPT は ΔW によって物質の微視的構造を変化させる方法であり、加熱しながら高圧ねじり加工を実施すれば、 ΔQ を供給しつつ ΔW を供給することもできる。

物性物理学の分野では、高圧力下で超伝導状態を探索する際、良好の静水圧縮場を用意することが理想とされてきた歴史がある⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。その理由として、データの再現性を重要視したことと、第一原理計算による理論研究と実験結果を対応付ける際に構造最適化を行う上で静水圧縮下が理想的であることが挙げられる。式(2)にひずみテンソルを示す。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (2)$$

図 2 に示すように、静水圧縮場と HPT の環境の違いを整理してみる。まず、理想的静水圧縮場は対角成分 $\varepsilon_{ij} (i=j)$ のみを許容する。次に、本研究で用いる HPT は、二つの対向アンビルの間に試料を挿入し、目標圧力まで昇圧後、その圧力 (P) を維持したままで回転運動へと移行していく材料加工法であり、この HPT ではせん断ひずみの非対角成分 $\varepsilon_{ij} (i \neq j)$ が生じる。この非対角成分の導入は静水圧縮場を求めてきた物性物理学では忌み嫌われてきた成分であり、これをマクロな量子効果である超伝導の開拓に利用する点が本研究の独創性と言える。一般に、高圧ねじり加工を実施すると、転位の導入によって組織の微細化が起こる。この時、材料の高強度化が起こり得るし、水素吸蔵のような機能性も創出できる⁽¹⁸⁾。本研究では、 ΔW によって誘起された未知なる準安定相が、同時に生成した転位等の格子欠陥の存在で長時間にわたって存続させられることにつながる。過去には、Nb と Ti の混合物に高圧ねじり加工を施し、超伝導線材の化合物として有名な NbTi を創出した例もある⁽³¹⁾。また、高圧ねじり加工による単位胞レベルのひずみ導入によって、Re で

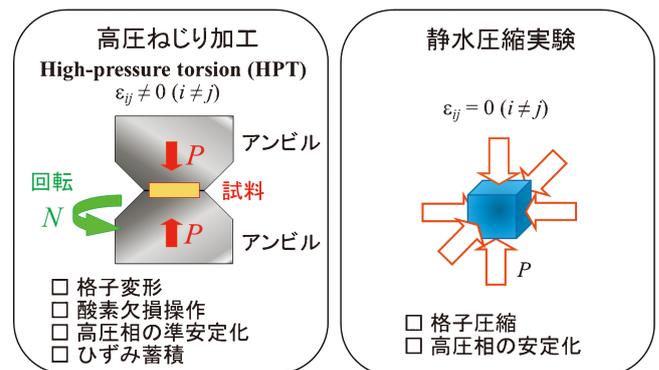


図 2 高圧ねじり加工と静水圧縮実験の対比。

は単位胞が膨張し T_c が向上し⁽¹⁹⁾, Nb でも単位胞レベルのひずみ導入が静水圧縮場で顕在化することで静水圧縮場での T_c の向上が起こっている⁽²¹⁾⁽²²⁾. このように, 高圧ねじり加工による超伝導状態の安定化に関しては先行研究が複数存在することにも注目したい.

Al-Ti-Mg の三元系に対して, この HPT を広い組成域について網羅的に実施するには多くの労力と時間を必要とする. そこで国立研究開発法人物質・材料研究機構の超伝導データベース⁽³²⁾を用いた機械学習法により超伝導を示す組成をあらかじめ予測し, 探索範囲の目星をつけることにした.

2. 超伝導探索における機械学習

近年, ビッグデータを用いた機械学習を物質開拓の分野でも活用する試みが盛んになっている. それは超伝導体の研究においても例外ではなく, 機械学習法を超伝導体の T_c の予測に利用することについて先行研究例が報告されている⁽³³⁾⁻⁽³⁶⁾. そこで本研究では, 物質・材料研究機構の超伝導データベース⁽³²⁾にある約1000個の金属系超伝導体のデータセットを学習教材として用い, Al-Ti-Mg 三元系に対して超伝導転移温度を予測した. また, 本稿の後半で詳述する Al-Ti-O 三元系に対しては, 銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体を含む約14000個のデータセットに加え, オーバーフィッティングを避けるため細野らの解説⁽³⁷⁾にある約500個の非超伝導体のデータセットを付け加えた. それらの結果を米国の“マテリアルズ・プロジェクト”の物質データベース (Materials Project)⁽³⁸⁾と関連付けて眺めることで high- T_c をもたらす物質組成を予測することができる.

図1は Al-Ti-Mg 系の超伝導転移温度に対する機械学習予測の結果を示したものである. ここでは10回の計算結果の平均を示している. 熱力学的安定相が存在しない領域で, 液体ヘリウム温度である 4.2 K を超える T_c の領域が存在し, またその割合が三元系状態図内の面積の 8 割を超えることを予測している. 7.5 K を超える領域に限定しても 3 割に達する. この一見過剰評価とも思える T_c 予測の背景には, NbTi ($T_c=9.5$ K)⁽³⁹⁾ や MgB₂ ($T_c=39$ K)⁽⁴⁰⁾ の存在があるだろう. しかし, 機械学習が予測した結果は Mg リッチの領域を超伝導にとって有望な組成域とは示しておらず, むしろ AlTi₃ 周辺の Mg をほとんど含まない Al₂₅Ti₇₅~Al₁₅Ti₈₅ 領域に 9 K を超える T_c を予測している. まさに, この予測が本研究において研究を開始する重要な動機となった.

3. Al-Ti-Mg系の高圧ねじり加工材の物性測定

(1) HPT による準安定相生成の効果

本研究は, 上記の機械学習による T_c 予測に基づいているものの, 実際には多くの試行錯誤を経て, 有望な組成域の絞り込みまでたどり着いた. 原料には 99.99% の Al, 99.9% の Ti, 99.5% の Mg 粉末を用いた. それらの混合粉末を直径 10 mm の円板状に固化し, 室温もしくは 300°C (573 K) で高

圧ねじり加工を実施した. 手始めに, Al-Ti-Mg=1:1:1 の組成比で高圧ねじり加工を試みたところ, 早々と 3 K に超伝導としか判断できない磁気異常を観測した. しかし, 大喜びはつかの間で, これは原料の 1 つである純度 99.9% の Ti にわずかに含まれている不純物によるものであることが明らかになった. なお, その後これが異常価数状態の Ti 酸化物によるものである可能性が高いことが分かった. Al:Ti:Mg=1:1:1 の組成の後, Al:Ti=1:3, 1:2, 1:1, 2:1 の組成比に狙いを定め, そこに Mg を最大 10% まで添加した. 図1にて赤い丸で記したところが探索地点であり, 丸の大きさは超伝導特有の磁気シールド信号の相対的な大きさを表し, 中の色は T_c が図右側の 0~10.5 K を 7 分割した温度域のどこに属するかを示している. Al:Ti:Mg=1:1:1 と同程度の大きさで同じ水色の丸印は以下で言及する 4 つの点以外の計 8 点で見えている (頂点の 1 つである Ti の点も含めれば 9 点となる). これが意味していることは, これらの点では Al や Mg が Ti 中に固溶し, 金属間化合物を作りにくいということである⁽²⁶⁾. このような状況の中, 2 つの特異な領域の存在に注目したい. 1 つ目は Al:Ti:Mg=2:1:0 の地点であり, ここには濃い青色の小さな丸印が打たれているが, この組成は熱力学的安定相 (7 つの矢印の内の 1 つ) である Al₂Ti の金属間化合物ができていないことによる. もう一つは Al:Ti:Mg=1:2:0 の周辺であり, この 1:2:0 の組成にて本研究で最高の T_c (シャープな磁気異常にのみ注目すると 7.2 K, 微弱信号まで考慮に入れると 93 K) を実現した. ちなみに, この組成は熱力学的安定相ではない. このことが我々に教えてくれることは, 熱力学的安定相ではない領域で HPT によって超伝導特性を示す準安定相が発現しているということである. 言い換えると, 熱力学的に安定ではない領域の方が, 逆に, 加圧しながらのせん断ひずみ付与によって準安定相を創り込みやすいということである. また, 実験結果が, 過去の先行研究をデータセットに用いた機械学習が予測する兆候を再現していることは驚きである. 以下では Al:Ti:Mg=1:2:0 の組成比における実験結果を紹介する. その中で 50 K 以上の温度域での磁気異常についても触れる. これは本研究の中で超伝導の可能性を否定するものではないが, 図1では, 磁気ノイズより格段に大きな信号強度で観測された 10 K 以下の磁気異常の結果のみを反映させたことを予め断っておく.

(2) Al:Ti:Mg=1:2:0 の X 線回折, 高分解能電子顕微鏡実験

図3(a)に, 室温かつ $P=6$ GPa の高圧下で 1 rpm の回転速度において, Al:Ti:Mg=1:2:0 組成比の混合物を高圧ねじり加工処理した材料の X 線回折パターンを示す. X 線回折実験は SPring-8 の BL04B1 のビームラインにて透過法で行われた. 直径 10 mm の円板の中心から 4.0 mm 離れた箇所 0.2×0.2 mm² のサイズの X 線を照射した. 回転数 $N=100$ と $N=500$ の試料の結果に共通して, Al と α -Ti の回折ピークが観測されており, この測定では金属間化合物

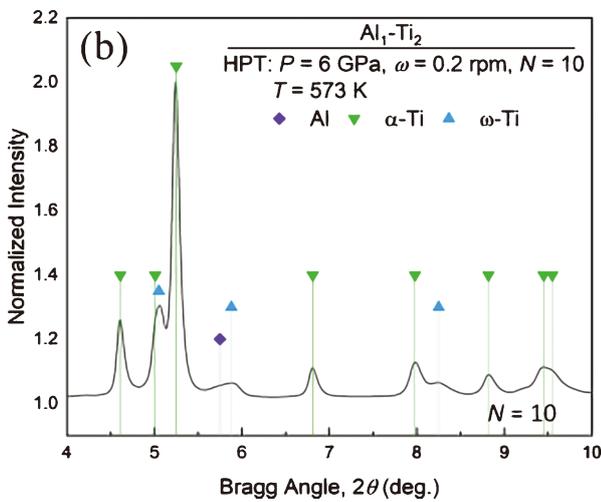
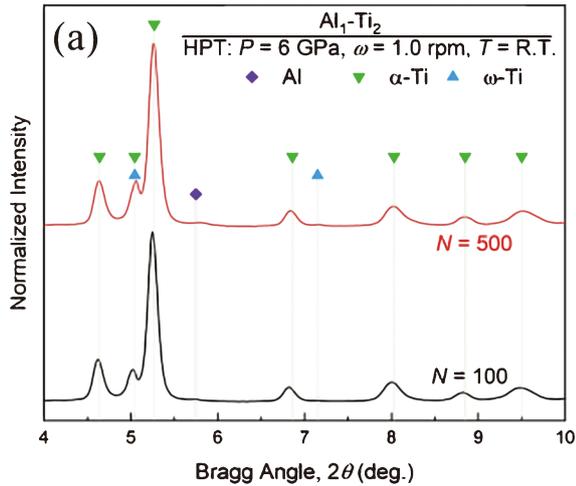


図3 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材のX線回折パターン⁽²⁾. (a) 室温での高圧ねじり加工 ($P=6$ GPa, $N=100, 500$), (b) 573 K での高圧ねじり加工 ($P=6$ GPa, $N=10$).

の生成は確認されない。Ti による回折ピークは全て α -Ti によるものであり、その回折強度に比べると Al の回折強度はかなり小さい。 α -Ti の回折ピークは $N=500$ の試料で $N=100$ よりも広角側に観測されており、 N の増加によって α -Ti の格子収縮が起こっていることを示唆している。高圧ねじり加工による ΔW に相当するエネルギーの供給によって Al が Ti の中に固溶したと考えられる。残念ながら、この段階では我々が期待したような金属間化合物の生成は起こっていない。

図3(b)に、 300°C (573 K) かつ $P=6$ GPa の高圧下で 0.2 rpm の回転速度において、Al : Ti : Mg = 1 : 2 : 0 組成比の混合物を高圧ねじり加工処理した材料の X 線回折パターンを示す。図3の結果と異なるのは、 ω -Ti の回折ピークが観測できていることである。しかし、図3(a)同様新たな金属間化合物による回折ピークはここでは特定できていない。

図4に、図3(a)で X 線回折パターンを示した $N=500$ の試料に対する高分解能透過型電子顕微鏡観察結果を示す。こ

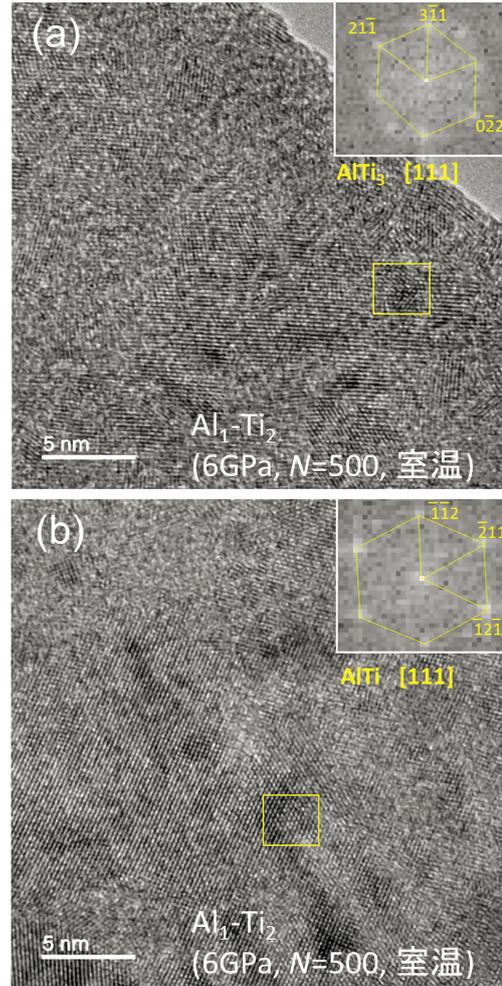


図4 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材の高分解能透過電子顕微鏡観察像⁽²⁾。高圧ねじり加工は室温で $P=6$ GPa, $N=500$ で実施。

の電子顕微鏡観察は JEOL JEM-2100 を用いて加速電圧 200 kV で行われた。主相と呼ぶべきものは Al を固溶した α -Ti であるが、図中に示す高速フーリエ変換解析から熱力学的安定相であることが知られている AlTi および AlTi₃ の安定金属間化合物が確認できた。この現象を式(1)を用いて説明すると、 P と N を変数にもつ HPT による ΔW の供給によって、高エネルギーにある一種の励起状態下で固相反応が起こったと言える。このように、Al : Ti : Mg = 1 : 2 : 0 の組成比は本来熱力学的安定相ではないが、高圧ねじり加工材ではこの組成比近くに存在する熱力学的安定相である AlTi および AlTi₃ が創製されたことを示す。しかし、これまでの先行研究から AlTi および AlTi₃ は超伝導を示さないとされている。この結果は、後述する超伝導現象の原因になる化合物をこの段階では見つけ出せていないことを示唆しており、金属材料研究の範囲内でこの研究を閉じるなら、前述の固相反応の面白さを述べるにとどまる研究となっていた。

(3) Al : Ti : Mg = 1 : 2 : 0 の磁気測定

HPTによって得られた直径10 mmの円板試料から、原理上せん断ひずみが入らない中心部分を外すようにして、直径4 mmの円板を4枚打ち抜き、それらを磁気測定した。図5(a)に上記試料の $N=500$ の交流磁化の温度依存性を示す。挿入図には $N=100$ の結果を示す。直流磁化測定を採用していない理由は、大きな直流磁場を印加すると意中の超伝導信号が磁性不純物による常磁性信号に埋もれかねないためである。交流磁化は弱磁場下で超伝導信号を高精度に観測する有用な方法であり、超伝導量子干渉素子磁束計を用いて交流磁場(磁場振幅0.4 mT)中の磁気応答をフーリエ解析することによって観測した。周波数10 Hzおよび100 Hzともに、10 K付近と55 K付近に反磁性を示す磁気異常を観測した。これらの磁気異常が渦電流に起因するものであるならば、周波数が低くなれば低温側に移動するはずであり、このことから両者とも金属材料による電気伝導性の変化に起因する磁気異常ではない。回転数の少ない $N=100$ では、10 K以下の磁気異常はそもそも4 Kと9 Kの異常に分割されていることが判明した。図5(b)には $N=500$ の高温側の磁気異常が外部直流磁場印加によってどのように変化するかを示している。直流磁場印加によって、磁気異常が低温側にシフトし

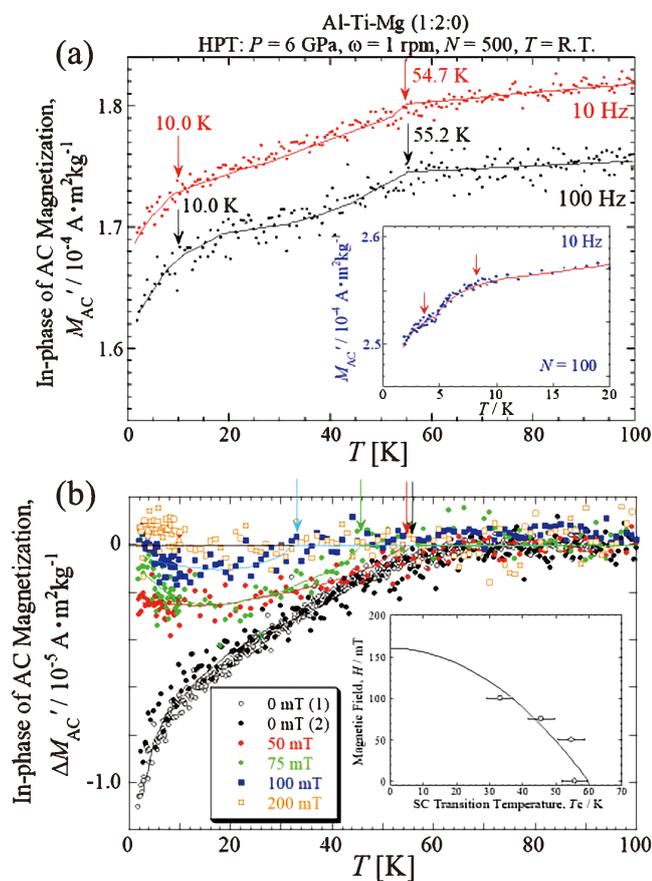


図5 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材の交流磁化の温度依存性⁽²⁾。高圧ねじり加工は室温で $P=6$ GPa, $N=500$ で実施。(a) 周波数依存性, (b) 直流磁場依存性。

ながら磁気信号強度が小さくなっている。これは超伝導体に見られる振舞いである。 T_c が絶対零度になる臨界磁場は、そもそもの磁気異常が高温に現れている割には低めの150 mTである。反磁性信号の大きさが小さいことも考えると、超伝導グレインのサイズが磁場侵入長に比べてかなり小さいことが想像できる。

図6に、上記と同一組成の300°Cでの0.2 rpmの回転速度での $P=6$ GPa, $N=10$ での高圧ねじり加工材の磁気測定の結果を示す。回転数が少なく ΔW の供給が少ない代わりに、加熱によって ΔQ が付与されている。図6(a)においては10 K以下に3つのシャープな磁気異常が観測でき、さらに挿入図から90 K付近にも小さいが磁気異常を観測できた。低温側の3つの磁気異常は図6(b)より直流磁場を印加すると低温側にシフトした。これはまさに超伝導現象を示唆する磁気特性である。磁気異常のオンセットを T_c としたときの直流磁場依存性を図7に示す。3 K以下で見られている磁気異常については、 N が小さいことからTi原料中の超伝導グレインが高圧ねじり加工材に残っていると考えるのが自然である。

このように超伝導の兆候が確認できた組成については、残念ながらX線回折によって同定できる金属間化合物は存在しなかった。微小体積分率の金属間化合物は透過型電子顕微

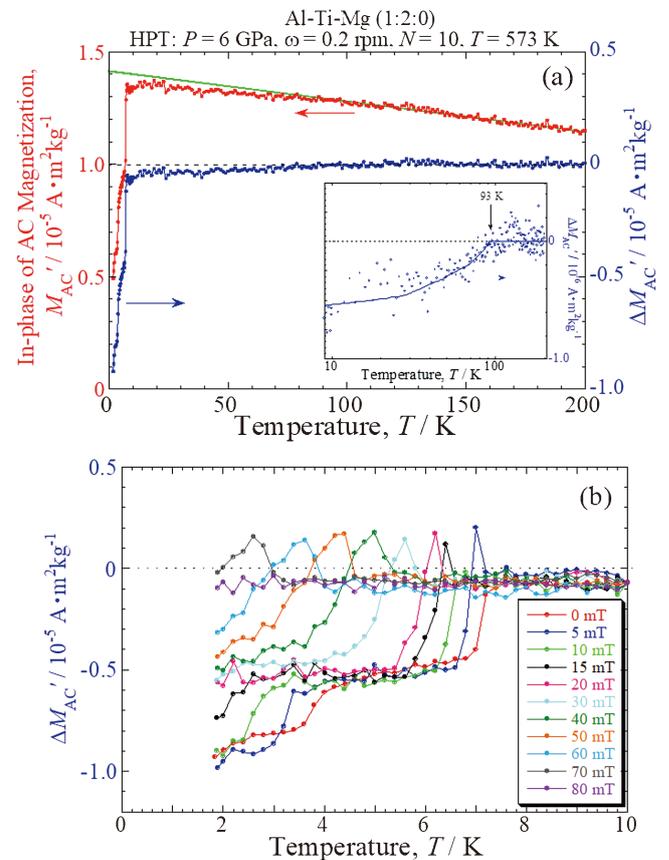


図6 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材の交流磁化の温度依存性⁽²⁾。高圧ねじり加工は573 Kで $P=6$ GPa, $N=10$ で実施。(a) 零直流磁場下の交流磁化, (b) 有限直流磁場中での交流磁化。

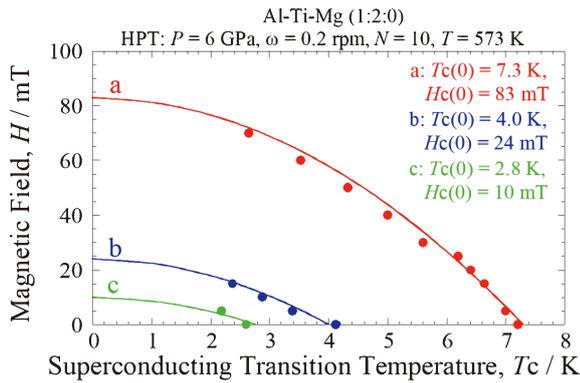


図7 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材の超伝導転移温度の直流磁場依存性⁽²⁾。三つの曲線 a, b, c は $H = H_c(0) [1 - \{T/T_c(0)\}^2]$ を表したものである。高圧ねじり加工は 573 K で $P = 6$ GPa, $N = 10$ で実施。

鏡での電子線回折を用いた直接観察が有用かもしれない。しかし、磁気測定の結果から算出できる超伝導部分の体積分率は 0.014% であり、微小体積分率の準安定相を透過型電子顕微鏡でピンポイントに探り当てることは困難である。磁気測定は非接触型の物理測定であり、すべての磁気信号を漏らさず検出する。現在のところ、超伝導量子干渉素子を用いた高精度磁気測定のおかげで超伝導状態に存在は確認できるものの、その組成は確認できないという状況にある。

4. 考察：一体、何ができているのか？

前章のはじめに触れたが、ここで一つの参考データをお見せしたい。図 8 に原料の一つである Ti 粉末 (純度 99.9%) の交流磁化の温度依存性を示す。図 8(a) において 3 K 付近に反磁性の信号が観測され、酸素中でアニールすることで図 8(b) に示されるように徐々にこの信号強度が減少していく。この事実は熱力学的に安定な TiO_2 由来の信号ではないことを示唆している。アニールしない状態での磁気信号は直流磁場印加によって超伝導独特の振る舞いを示す。実はこの信号は、本探索対象である Al : Ti : Mg 組成比の高圧ねじり加工材の多くで観測できている。図 6 と図 7 の 3 K 付近に見られた磁気異常も、 N が小さいゆえに ΔW の供給が小さく、Ti 粉末の超伝導相が残存した磁気異常だと考えられる。結局のところ、4.0 K と 7.2 K の磁気異常が新たに創製された磁気異常であるという結論に至る。

当初は、超伝導を示す Al-Ti-Mg 三元系の準安定金属間化合物の発掘を目指していた。実際には、機械学習も示唆するように Mg を含めない方が T_c が高くなる傾向にあり、結局のところ、Al-Ti の二元系で超伝導を探索すべきという方向に狙いが修正された。ところが実際、Ti の原料でも超伝導信号が見えており、Ti が酸素を吸着しやすいことから TiO_x が超伝導信号の原因である可能性が高いことが分かった。信号強度の面からも Al-Ti 系で見られた超伝導信号が Ti 原料の超伝導信号の大きさと同程度であることから、Al-

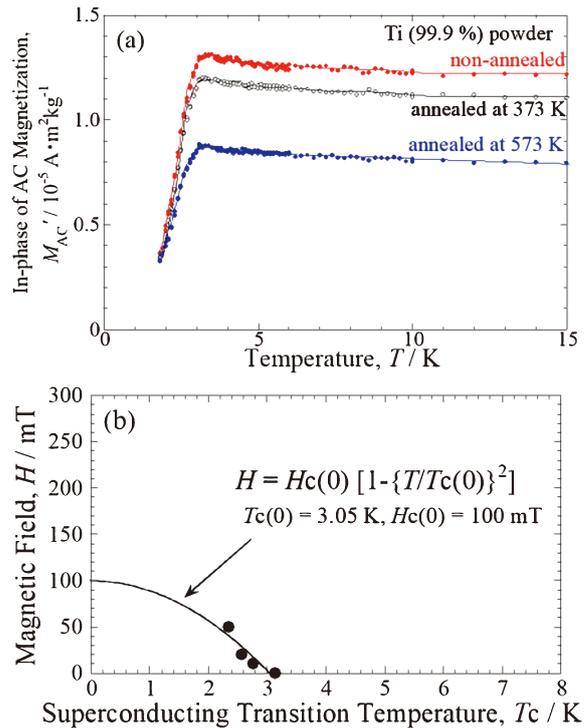


図 8 Ti (99.9%) の交流磁化の温度依存性 (a) と超伝導転移温度の直流磁場依存性 (b)⁽²⁾。

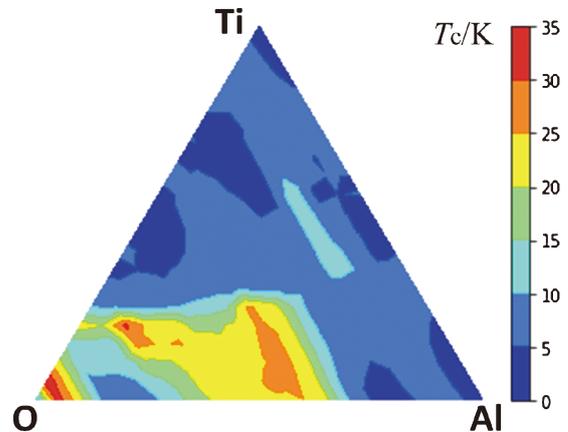


図 9 金属系超伝導体、銅酸化物超伝導体、鉄系超伝導体のデータセットを用いた機械学習による Al-Ti-O 三元系の超伝導転移温 (T_c) マッピング⁽²⁾。

Ti 系の超伝導は $AlTi_xO_y$ によるものと考えられる。

そこで、今度は Al-Ti-O 系に対して機械学習を適用し、 T_c の予測を行ってみた。その結果は、酸素リッチの領域で high- T_c が期待されるというものだった。詳細を図 9 に示すが、その結果は超伝導にならない約 500 個のデータセット⁽³⁷⁾ を含めた機械学習計算である (ここには示さないが、上記の 500 個のデータセットを含めずに計算すると、80 K を超える T_c が予測された)。マテリアルズ・プロジェクトのデータを基に、high- T_c の物質を予測すると、 $AlTi_2O_7$ が候補の一つに挙がる。この物質は以前超伝導の可能性が示唆されたことがある物質であり、その後半導体として論文発表されてい

る⁽⁴¹⁾。この AlTi_2O_7 は、1960年代にマグネリによって精力的研究されたマグネリ相⁽⁴²⁾なる物質群に属し、Tiの価数は+3.5である。マグネリ相とは、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=3-10$)の組成式を有し、O/Tiの割合が1.6以上の非化学量論的相の一種である。マグネリ相のTiの価数は最安定の+4価ではなく、一種の異常価数状態とみなすことができる。実は、表1のところでhigh- T_c のTi酸化物として紹介した Ti_4O_7 もマグネリ相であり、高圧ねじり加工による強ひずみが特殊な価数を有するTiの酸化物を生成させている可能性が高い。最近では水素化物超伝導体でもマグネリ相の重要性が指摘されており⁽⁴³⁾、本研究を高圧ねじり加工による特殊価数状態の創出と位置付けると、物性物理学と金属材料研究の境界領域における研究として、その独創性を再認識できる。

50 K以上の温度域でわずかながらに見えている反磁性信号については、Al-Ti-Oの機械学習とコンシステントではあるが、磁気異常が観測される温度が予想を上回るほどに高過ぎ、この段階で超伝導転移であると決めつけることは性急である。超伝導以外に考えられる要因として、スピンパイエルズ転移のような構造相転移を伴う磁気異常⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾の可能性があるので付記しておきたい。非化学量論的組成を有する(超伝導ではない)バナジウム酸化物でも超伝導を思わせる磁気異常を見せている例⁽⁴⁷⁾があり、十分な確認実験が必要である。超伝導と思われる組成の体積分率を増やし、電気抵抗測定を成功させることが望まれる。

最近、高温超伝導体の代表的物質群である CuO_2 系と類似の構造をもつ NiO_2 系が、新たな超伝導体として注目されている⁽⁴⁸⁾。 NiO_2 系では、基板とのミスマッチングによるひずみを受け、 Ni^{2+} ではなく Ni^{1+} の異常低原子価状態をとることが超伝導の発現に重要であることが分かっている。このように、本 AlTi_xO_y 系において「塑性ひずみがきっかけになり異常原子価状態が実現される」というシナリオとの類似点が多い。 CuO_2 系と NiO_2 系には構造類似性があり、そこに同じ遷移金属系の TiO_x 系が加わることは学術的に大きな価値がある。

5. おわりに

最近流行の機械学習を探索指針にして、さらに、準安定状態を実現するために高圧ねじり加工を使用して、怖いもの知らずで超伝導状態探索を行った。Al-Ti-Mg系での超伝導探索という当初の目標とは違う方向に研究は進展し、マグネリ相系での超伝導探索へと展開しようとしている。Ti酸化物の薄膜試料や NiO_2 系において、ひずみを利用した状況で異常原子価状態が実現できていることを考えると、本研究のマグネリ相も強ひずみを必要としていることは相通じるものがある。強ひずみ加工がマクロな量子効果である超伝導にプラスの要因として働いていることに多くの読者は戸惑われるのではないかと想像するが、常識を逸脱した物理現象を追跡しているところに本研究の新規性がある。線材化の可能性と“high- T_c & high- J_c ”の達成にはまだまだ至っていないが、

現在、Ti酸化物やAl酸化物を出発点にしたマグネリ相の研究を遂行中であり、強ひずみを用いた電子物性の開拓に大きな潜在性を感じている。

本研究は公益財団法人軽金属奨学会「教育研究資金」ならびに文部科学省科学研究費補助金(No. JP19H00830, JP20H02479)の支援を受けて行われたものである。

文 献

- (1) 北澤安一：応用物理, **80**(2011), 371-382.
- (2) M. Mito, N. Mokutani, H. Tsuji, Y. Tang, K. Matsumoto, M. Murayama and Z. Horita: J. Appl. Phys., **131**(2022), 105903.
- (3) B. T. Matthias, T. H. Geballe and V. B. Compton: Rev. Mod. Phys., **35**(1963), 1-22.
- (4) L. Shumei, Z. Dianlin, J. Xiunian, L. Li, L. Shanlin, K. Ning, W. Xiaosong and J. J. Lin: Phys. Rev. B, **62**(2000), 8695-8698.
- (5) E. M. Savitskii, V. V. Baron, Y. V. Efimov, M. I. Bychkova and L. F. Myzenkova: Superconducting Materials, Springer, (1973).
- (6) T. Claeson: Phys. Scr., **9**(1974), 353-356.
- (7) E. Bauer, H. Kaldarar, R. Lackner, H. Michor, W. Steiner, E. W. Scheidt, A. Galatanu, F. Marabelli, T. Wazumi, K. Kumagai and M. Feuerbacher: Phys. Rev. B, **76**(2007), 014528.
- (8) C. G. Granqvist, J. Ivarsson and T. Claeson: Phys. Status Solidi B, **60**(1973), 157-160.
- (9) N. J. Doyle, J. K. Hulm, C. K. Jones, R. C. Miller and A. Taylor: Phys. Lett. A, **26**(1968), 604-605.
- (10) J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein and J. W. Gibson: J. Low Temp. Phys., **7**(1972), 291-307.
- (11) T. B. Reed, M. D. Banus, M. Sjöstrand and P. H. Keesom: J. Appl. Phys., **43**(1972), 2478.
- (12) C. Zhang, F. Hao, G. Gao, X. Liu, C. Ma, Y. Lin, Y. Yin and X. Li: npj Quantum Mater., **2**(2017), 2.
- (13) K. Yoshimatsu, O. Sakata and A. Ohtomo: Sci. Rep., **7**(2017), 12544.
- (14) S. Sekiguchi, T. Shiraishi, K. Miura, C. Kawashima, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo, H. Kamioka and H. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn., **88**(2019), 035001.
- (15) 物質・材料研究機構 計算状態図データベース <https://cpddb.nims.go.jp>
- (16) P. W. Bridgman: Phys. Rev., **48**(1935), 825-847.
- (17) R. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. Langdon, M. Zehetbauer and Y. Zhu: JOM, **58**(2006), 33-39.
- (18) K. Edalati, *et al.*: Mater. Research Lett., **10**(2022), 163-256.
- (19) M. Mito, H. Matsui, K. Tsuruta, T. Yamaguchi, K. Nakamura, H. Deguchi, N. Shirakawa, H. Adachi, T. Yamasaki, H. Iwaoka, Y. Ikoma and Z. Horita: Sci. Rep., **6**(2016), 36337.
- (20) H. Razavi-Khosroshah and M. Fuji: Mater. Trans., **60**(2019), 1203-1208.
- (21) Y. Ikoma: Mater. Trans., **60**(2019), 1168-1176.
- (22) M. Mito, Y. Kitamura, T. Tajiri, K. Nakamura, R. Shiraishi, K. Ogata, H. Deguchi, T. Yamaguchi, N. Takeshita, T. Nishizaki, K. Edalati and Z. Horita: J. Appl. Phys., **125**(2019), 125901.
- (23) M. Mito, S. Shigeoka, H. Kondo, N. Noumi, Y. Kitamura, K. Irie, K. Nakamura, S. Takagi, H. Deguchi, T. Tajiri, M. Ishizuka, T. Nishizaki, K. Edalati and Z. Horita: Mater. Trans., **60**(2019), 1472-1483.
- (24) T. Nishizaki, K. Edalati, S. Lee, Z. Horita, T. Akune, T. Nojima, S. Iguchi and T. Sasaki: Mater. Trans., **60**(2019), 1367-1376.
- (25) A. Bachmaier and R. Pippan: Mater. Trans., **60**(2019), 1256-1269.
- (26) Y. Tang, M. Murayama, K. Edalati, Q. Wang, S. Iikubo, T.

