

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289091

研究課題名(和文) 高圧力磁気測定技術開発がもたらす磁性・超伝導材料研究のブレイクスルー

研究課題名(英文) Breakthrough of studies on magnetism and superconductivity by the development of magnetic measurements at high pressure

研究代表者

美藤 正樹 (Mito, Masaki)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60315108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：SQUIDを用いた高圧力下磁気測定システムを開発した。市販のSQUID磁束計を用いた手法ではダイヤモンドアンビルセルの材質を変更し、精密磁化測定の手法を確立した。また、更なる高精度を実現するために、コイル振動型SQUID磁束計を立ち上げた。これらの測定技術を、NdFeB永久磁石、銅酸化物超伝導体、有機強磁性体、固体酸素等の高圧実験に適用した。また、単一元素超伝導体においては、超伝導転移温度 $T_c$ をこれまで以上に上昇させるために、強歪み加工材の高圧力実験を行った。さらに、Y-124, Hg-1223系の銅酸化物超伝導体の一軸性圧縮実験においては、 $T_c$ を効果的に上昇させる構造変形を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have developed the magnetic measurement system at extremely high pressure using SQUID. In the style of using commercial SQUID magnetometer, we considered the change in the material of a diamond anvil cell, so that we constructed the precise magnetization measurement system. And, we developed the coil-vibrating SQUID magnetometer to detect the magnetization precisely in the lock-in style as well. These techniques were used in the measurements of the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B permanent magnets, cuprate superconductors, organic ferromagnets, solid oxygen, and so on. And, so as to realize further increase in the superconducting transition temperature  $T_c$  of the single-element superconductors, we conducted the high-pressure experiments for their severe deformed superconductors. Furthermore, in cuprate superconductors such as Y-124 and Hg-1223, we studied the ideal structure-modification for increasing  $T_c$  effectively.

研究分野：高圧物性

キーワード：超伝導 磁性 高圧力実験 磁気測定 SQUID

## 1. 研究開始当初の背景

10 GPa を超える高圧力実験は、固体酸素の先行研究が示すように、光学測定・構造解析実験・電気抵抗測定が中心である。しかしながら、磁性体研究において根幹的な磁気測定は、相応の体積の試料を必要とし、この 10 年以上の間、特筆すべき技術革新はない。

15 GPa 以上の圧力発生には、試料空間が著しく限定されるダイヤモンドアンビルセル(DAC)の使用は不可欠である。そこでの圧力上昇の追求は、試料空間の体積減少を要求し、超伝導量子干渉素子(SQUID)は必須のデバイスになる。SQUID システムを高温域で動作させる際、検出コイルの超伝導状態を維持する工夫が必要になる。ここで、DAC と SQUID のマッチングに技術革新がなされれば、高圧物性研究は大きな進展を見せ、ひいては磁性研究・超伝導研究のブレイクスルーにつながるはずである。また、近年、第一原理計算の進展は目覚ましく、“高圧磁気測定分野での未踏領域の開拓”との相乗効果は新たな研究境界領域の開拓を期待させる。本研究では、従来の研究路線を保ちつつ、1 MPa (= 100 GPa) を視野に入れた測定を可能にするために、用途に応じた DAC の大胆な素材変更や自作の SQUID 磁束計内部の構造最適化を伴う技術革新を行うことを目指した。さらに、そこで代表的磁性体・超伝導体における未踏圧力領域での物性開拓を目指した。

## 2. 研究の目的

超伝導現象・磁気秩序現象は電荷およびスピンの多体協力現象である。電荷およびスピンは格子の上に存在し、格子が歪めば多体現象は変化する。高圧力物性実験は、その機能性の向上を目指し格子を連続的に歪ませる実験である。磁性体・超伝導体の根幹的物理量である磁化・磁化率の測定には相応の体積の試料を必要とする。そのため、30 GPa を超える圧力で、幅広い温度域において、高磁場印加が可能な環境下で、磁化・磁化率を精密に測定する技術は未だ構築されていない。また、近年、第一原理計算の進展が目覚ましく、本技術開発の成功との相乗効果は、新しい境界領域の開拓を伴うブレイクスルーを期待させる。

そこで、技術的には、“超小型 DAC と SQUID を用いた高圧力磁気測定”において、広い温度域での保磁場、飽和磁化、残留磁化の追跡と、磁気ダイナミクス研究のための交流磁化率測定(周波数 0.1Hz - 1kHz)のレベルアップを図りつつ、その 2 桁増しの測定感度を実現するコイル振動型 SQUID 磁束計の開発を行った。このように、本研究では 100 GPa を視野に入れた高圧力下での磁化・磁化率測定の基盤技術を構築しながら、“水銀系銅酸化物超伝導体”, “Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 永久磁石”, “有機磁性体”, “固体酸素”に対して先駆的な物理現象を発掘することを目指した。そして、電気電子材料

研究のブレイクスルーを刺激することを目指した。

## 3. 研究の方法

上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに、本研究は未踏領域での高圧磁気測定の基盤技術を構築し、磁性体・超伝導体材料の研究のブレイクスルーを誘発する礎を構築することを目指した。具体的な研究手法は以下のとおりである。

[1] 50GPa までの圧力領域を意識し、Ti 合金製 DAC を開発した。その装置を、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 永久磁石の実験に使用し、過去の CuBe 製 DAC では実現できないレベルの磁化測定を可能にした。具体的には、広い温度域で保磁場、飽和磁化、残留磁化の圧力依存性を追跡することに成功し、永久磁石の保磁場向上の可能性を追求した。

[2] 酸素封入可能な DAC を改良し、磁化曲線測定を通じて 10GPa までの固体酸素の磁性を調査する実験を行った。また、酸素を圧力媒体に使用する環境を構築することに成功した。

[3] 渦電流損低減を図った交流磁化率測定用のセラミック製 DAC を開発した。

[4] 銅酸化物超伝導体の超伝導転移温度の人為的操作を成功させるために、一軸性圧縮実験の手法を確立した。この手法は、静水加圧実験とセットを行われた。

[5] 純良な水銀系銅酸化物超伝導体を高圧合成によって系統的に合成し、超伝導転移温度の上昇を目論んだ静水加圧実験を実施した。超伝導体の合成は研究分担者の山本が担当し、その電気抵抗測定と磁気測定はそれぞれ竹下と美藤が担当した。

[6] 100 GPa を超える高圧力領域を意識した高精度磁気測定を可能にするために、コイル振動型 SQUID 磁束計の開発を行った。

## 4. 研究成果

Ti 合金製 DAC を用いた高圧磁化測定方法の開発と Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 磁石への適応：従来使用していた CuBe 製 DAC は磁化の空間分布が不均一であり、検出コイル中を移動させてオフセットを作るタイプの磁化測定では、この不均一性は微弱信号検出の致命的な問題になる。そこで、単位体積あたりの磁化は大きい材料に不均一性がなく、かつ強度の高い Ti 合金で DAC を製作し、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 磁石を研究対象に 10GPa を超える圧力領域での±7 テス

ラ領域での磁化測定に成功した。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 磁石の保磁場、飽和磁化、残留磁化の圧力依存性を追跡することに成功し、永久磁石の保磁場向上の可能性を追求した。(雑誌論文)

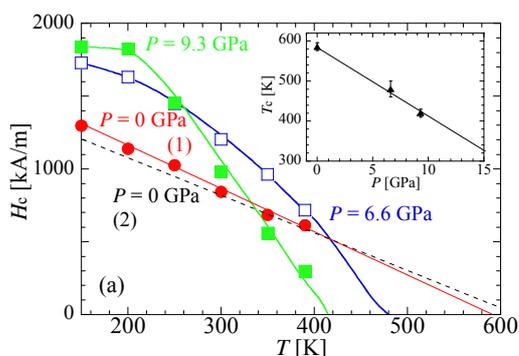


図1. 等方性 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 磁石の保磁場と強磁性転移温度の圧力依存性 (雑誌論文)

有機ラジカル強磁性体の強磁性転移温度の世界記録更新(複数回): 超小型 DAC と SQUID を用いて交流磁化率を測定するシステムで有機ラジカル強磁性体の強磁性転移温度の圧力依存性を調べ、有機強磁性の分野での強磁性転移温度の最高記録を複数回更新した。(雑誌論文)

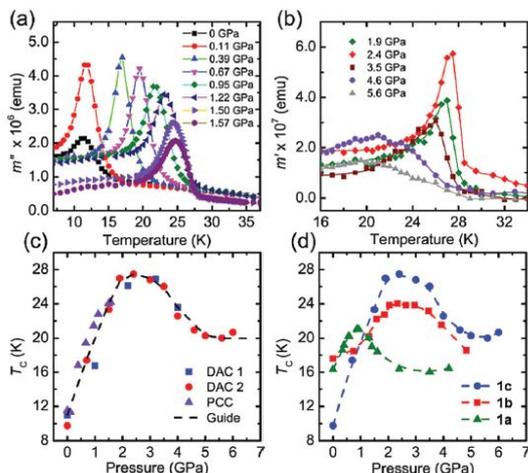


図2. C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>IN<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> の高圧下交流磁化率測定と強磁性転移温度の圧力依存性 (雑誌論文)

固体酸素の磁気測定: 酸素を封入可能な仕様の超小型 DAC を開発し、10GPa までの領域での磁化-温度特性を調査した。(学会発表[20])

SQUID-VCM の立ち上げ: 100 GPa を超える高圧領域を意識した高精度磁気測定を可能にするために、コイル振動型 SQUID 磁束計の開発を行った。強磁性体や超伝導体の測定を通じて、検出コイル位置の微調整を行い、10<sup>-10</sup> emu レベルの測定が可能になった。

(学会発表[1, 6, 19, 11])

銅酸化物超伝導体の一軸圧縮効果と第一原理計算による超伝導転移温度上昇メカニズムの解明: 銅酸化物超伝導体の超伝導転移温度を意図的・効果的に上昇させるために、計画的な構造操作を行った上で磁気測定を行った。Y<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> については、超伝導転移上昇に効果的な圧縮方向を実験的に明らかにしたと共に、潜在的な構造相転移を抑圧する構造変形の存在を明らかにした。(雑誌論文) Hg-1223 については、超伝導転移を効果的に上昇させる圧縮スタイルを実験的に明らかにした。第一原理計算によるバンド計算によって、それらの振る舞いが HgO サイトから CuO<sub>2</sub> サイトへのキャリア注入の程度によって説明できることを明らかにした。(雑誌論文)

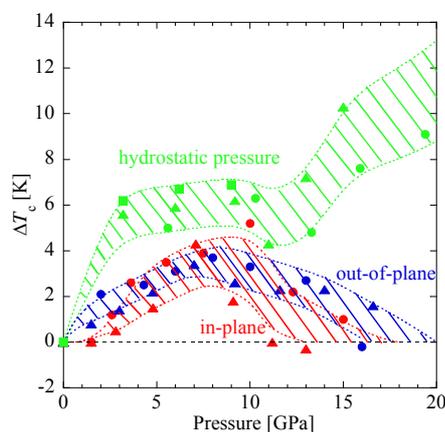


図3. 各種圧縮下における Hg-1223 の超伝導転移温度の圧力依存性 (雑誌論文)

水銀系銅酸化物超伝導体の高圧合成と静水圧力効果による超伝導転移温度上昇の試み: 高圧合成によってキャリアの操作した水銀系銅酸化物超伝導体の系統的な合成を行い、ブリッジマンアンビルを用いた静水加圧電気抵抗測定実験によって超伝導転移の変化を追跡し、150K を超える超伝導転移温度を実現した。(雑誌論文)

せん断歪み導入による超伝導転移温度上昇の試み: 常圧下で超伝導を示す単一元素超伝導体については、これまで多くの研究者によって高圧下での振舞いが調べられている。中には加圧によって超伝導転移が上昇するものも存在する。我々は、これまでの加圧による超伝導転移上昇とは異なる“研究スタイル”を提案した。具体的には、ブリッジマンが提案した巨大せん断歪み導入法によってあらかじめ試料に大きな歪みを注入し、グレインサイズの減少と単位胞レベルでの歪み注入を実現する。Re においてはこのせん断歪み注入によって、無歪み下での超伝導転移の2倍にまで超伝導転移を上昇させることに

成功した。構造解析とバンド計算によって、この現象が単位胞の膨張によって引き起こされることを明らかにした。(雑誌論文) また、Nb については、強歪み材を静水加圧環境下に置き、一種の追歪み注入を行うことで超伝導転移温度の更新を目論んだ。(学会発表[3, 4, 8])

鉄系超伝導体の静水圧力効果: 鉄系超伝導体の可能性を探索すべく、 $\text{LnFeAsO}_{1-y}$  (Ln = La, Ce, Nd, Tb)において静水加圧実験を行い超伝導転移温度と追跡した。(雑誌論文)

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 1 件)

Masaki Mito, Kazuma Ogata, Hiroki Goto, Kazuki Tsuruta, Kazuma Nakamura, Hiroyuki Deguchi, Tomoya Horide, Kaname Matsumoto, Takayuki Tajiri, Hiroshi Hara, Toshinori Ozaki, Hiroyuki Takeya, and Yoshihiko Takano  
“Uniaxial strain effects on the superconducting transition in Re-doped Hg-1223 cuprate superconductors”  
Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 95 (2017) p. 64503, DOI: 10.1103/PhysRevB.95.064503

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,  
“Large enhancement of superconducting transition temperature in single-element superconducting rhenium by shear strain”  
Scientific Reports, 査読有, Vol. 5 (2016) p. 36337, DOI: 10.1038/srep36337

Kristina Lekin, Kazuma Ogata, Adrian Maclean, Aaron Mailman, Stephen M. Winter, Abdeljalil Assoud, Masaki Mito, John S. Tse, Serge Desgreniers, Naohisa Hirao, Paul A. Dube and Richard T. Oakley  
“Pushing  $T_c$  to 27.5 K in a Heavy Atom Radical Ferromagnet”  
Chem. Comm. 査読有, Vol. 52 (2016) pp. 13877-13880. DOI: 10.1039/C6CC07142B

A. Yamamoto, N. Takeshita, C.Terakura, and Y. Tokura  
“High pressure effects revisited for the cuprate superconductor family with highest critical temperature”  
Nature Commun. 査読有, Vol. 6, (2016) 8990. DOI:10.1038/ncomms9990.

Masaki Mito, H. Goto, Hideaki Matsui, Hiroyuki Deguchi, Kaname Matsumoto, Hiroshi Hara, Toshinori Ozaki, Hiroyuki Takeya, and Yoshihiko Takano

“Uniaxial strain effects on superconducting transition in  $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ”  
Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 85 (2016)  
24711. <http://doi.org/10.7566/JPSJ.85.024711>

松本要、吉田隆、高野義彦、淡路智、美藤正樹  
“ゲームチェンジをめざした銅酸化物超伝導薄膜および線材の開発”  
低温工学, 査読有, Vol.50 (2015) pp. 510-515, DOI: 10.2221/jcsj.50.510

D. Tian, S. Winter, A. Mailman, J. Wong, W. Yong, H. Yamaguchi, Y. Jia, J. Tse, S. Desgreniers, R. Secco, S. Julian, C. Jin, M. Mito, Y. Ohishi, and R. Oakley  
“The Metallic State in Neutral Radical Conductors: Dimensionality, Pressure and Multiple Orbital Effects”  
Journal of the American Chemical Society, 査読有, Vol. 137 (2015) p. 14136. DOI: 10.1021/jacs.5b08254

M. Mito, H. Goto, K. Nagai, K. Tsuruta, H. Deguchi, T. Tajiri, and K. Konishi  
“High pressure effects on isotropic  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  magnet accompanying change in coercive field”  
Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 118 (2015) p. 145901. DOI: 10.1063/1.4932599

M. Mito, T. Tajiri, K. Tsuruta, H. Deguchi, J. Kishine, K. Inoue, Y. Kousaka, Y. Nakao, and J. Akimitsu  
“Investigation of structural changes in chiral magnet  $\text{Cr}_1/3\text{NbS}_2$  under application of pressure”  
Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 117 (2015) p. 183904. DOI: 10.1063/1.4919833

N. Takeshita, K. Miyazawa, A. Iyo, S. Furuta, M. Mito, and H. Eisaki  
“Pressure dependence of  $T_c$  in  $\text{LnFeAsO}_{1-y}$  (Ln = La, Ce, Nd, Tb)”  
Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol.568 (2014) p. 22047, DOI: 10.1088/1742-6596/568/2/022047

Stephen M. Winter, Aaron Mailman, Richard T. Oakley, Komalavalli Thirunavukkuarasu, Stephen Hill, David E. Graf, Stanley W. Tozer, John S. Tse, Masaki Mito and Hiroshi Yamaguchi,  
“Electronic and Magnetic Structure of Neutral Radical FBBO”  
Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 89 (2014) p. 214403/1-11, DOI: 10.1103/PhysRevB.89.214403

[学会発表](計 2 1 件)

[1] 柴山慶介, 入江邦彦, 美藤正樹, 高木精志, 石塚守 “SQUID-VCM 法による高圧力下磁気測定システムの開発” 日本物理学会第 72 回年次大会(2017 年), 2017, 3. 17-20, 大阪大学 (大阪府豊中市)

[2] 大隈理央, 緒方和馬, 美藤正樹 “Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の高圧力下磁化率測定” 日本物理学会 第 72 回年次大会(2017 年), 2017, 3. 17-20, 大阪大学 (大阪府豊中市)

[3] 竹下直, 美藤正樹, 西寄照和, Kaveh Edalati, 堀田善治 “巨大ひずみ加工処理された Nb の静水圧下の電気抵抗率測定” 日本物理学会 第 72 回年次大会(2017 年), 2017, 3. 17-20, 大阪大学 (大阪府豊中市)

[4] 北村雄一郎, 白石亮, 緒方和馬, 美藤正樹, 西寄照和, Kaveh Edalati, 堀田善治 “巨大ひずみ加工処理された Nb の完全反磁性の静水圧力効果” 日本物理学会 第 72 回年次大会(2017 年), 2017, 3. 17-20, 大阪大学 (大阪府豊中市)

[5] 中村奈緒美, 緒方和馬, 柴山慶介, 高木精志, 美藤正樹, 田尻恭之 “高圧力下における Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 磁石の磁気特性と構造変化” 第 122 回日本物理学会 九州支部例会, 2016, 12. 10, 福岡大学 (福岡県福岡市)

[6] 柴山慶介, 入江邦彦, 高木精志, 美藤正樹, 石塚守 “高精度高圧力下磁気測定システム SQUID-VCM の開発” 第 122 回日本物理学会 九州支部例会, 2016, 12. 10, 福岡大学 (福岡県福岡市)

[7] 緒方和馬, 美藤正樹, 鶴田一樹, 中村和磨, 出口博之, 堀出朋哉, 松本要, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦 “水銀系銅酸化物超伝導体 Hg-1223 に対する静水圧力・一軸性圧縮効果” 第 122 回日本物理学会 九州支部例会, 2016, 12. 10, 福岡大学 (福岡県福岡市)

[8] 白石亮, 北村雄一郎, 緒方和馬, 美藤正樹, 西寄照和, Kaveh Edalati, 堀田善治 “巨大ひずみ加工処理されたニオブウムの静水圧力効果” 第 122 回日本物理学会 九州支部例会, 2016, 12. 10, 福岡大学 (福岡県福岡市)

[9] 緒方和馬, 美藤正樹, 鶴田一樹, 中村和磨, 出口博之, 堀出朋哉, 松本要, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦 “水銀系銅酸化物超伝導体に対する静水加圧・一軸性圧縮効果” 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016, 9. 13-16, 金沢大学 (石川県金沢市)

[10] 入江邦彦, 美藤正樹, 高木精志, 石塚守 “SQUID-VCM 法による高圧力が磁気測定システムの開発” 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016, 9. 13-16, 金沢大学 (石川県金

沢市)

[11] 美藤正樹, 入江邦彦, 高木精志, 石塚守 “高圧力下磁気測定用の SQUID-VCM システムの開発” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019. 9. 13-16, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

[12] 緒方和馬, 白石亮, 北村雄一郎, 美藤正樹, 西寄照和, Kaveh Edalati, 堀田善治, “巨大ひずみ加工処理されたニオブウムの超伝導転移における静水圧力効果” 日本金属学会 2016 年秋季期講演 (第 159 回) 2016. 9. 21-23, 大阪大学, (大阪府豊中市)

[13] Masaki Mito “Contactless measurement of electrical conductivity for bulk nanostructured silver prepared by high-pressure torsion” International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2016), 2016, 7. 28-31, Dai-hakata Bldg. (福岡県福岡市)

[14] 前田真之介, 緒方和馬, 鶴田一樹, 美藤正樹, 堀出朋哉, 松本要, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦 “銅酸化物超伝導体 Hg(Re)-1223 に対する一軸性圧縮効果” 第 121 回日本物理学会 九州支部例会, 2015. 12. 5, 九州工業大学 (福岡県北九州市)

[15] 柿本泰志, 高木精志, 緒方和馬, 鶴田一樹, 美藤正樹, 石塚守 “高圧磁気測定用の SQUID-VCM システム” 第 121 回日本物理学会 九州支部例会, 2015. 12. 5, 九州工業大学 (福岡県北九州市)

[16] 美藤正樹, 長井宏輔, 後藤弘樹, 濱田正吉 “Ti 合金製ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧力下磁気測定” 第 56 回高圧討論会, 2015. 11. 10-12, 広島市アステールプラザ (広島県広島市)

[17] 緒方和馬, 前田真之介, 柿本泰志, 後藤弘樹, 美藤正樹, 堀出朋哉, 松本要, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦 “水銀系銅酸化物超伝導体 Hg-1223 に対する一軸性圧縮効果” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015. 9. 13-16, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

[18] H. Goto, M. Mito, M. Naito, H. Deguchi and K. Konishi “Magnetization measurements of isotropic Nd-Fe-B magnet powders at high pressure” The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014, 8. 28-28, 福岡大学 (福岡県福岡市)

[19] M. Mito “Magnetic Measurements on Molecular Magnetic Systems under High Pressure” The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, 2014, 7. 5-10, St.

Petersburg (Russia)

[20] 針尾健介, 美藤正樹, 出口博之, 石塚守  
“磁気測定による固体酸素の相-相転移の観測” 日本物理学会第70回年次大会, 2015.  
3.21-24, 早稲田大学(東京都新宿区)

[21] 後藤弘樹, 美藤正樹, 松井英明, 出口博之, 内藤正路, 松本要, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦  
“Caドーピングされた銅酸化物超伝導体 $YBa_2Cu_3O_7$ に対する一軸性圧縮効果の” 第75回応用物理学会秋季学術講演開, 2014, 9.  
17-20, 北海道大学(北海道札幌市)

〔その他〕

ホームページ等

世界初!水銀系の銅酸化物超伝導体の超伝導転移温度が上昇するメカニズムを解明

<http://www.kyutech.ac.jp/whats-new/topics/entry-4243.html>

世界初!超伝導転移温度の上昇にせん断ひずみが効果的であること科学的に証明

<http://www.kyutech.ac.jp/whats-new/research/entry-3961.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

美藤 正樹 (MITO, Masaki)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60315108

### (2) 研究分担者

山本 文子 (YAMAMOTO, Ayako)

芝浦工業大学・大学院理工学研究科・教授

授

研究者番号: 50398898

### 研究分担者

竹下 直 (TAKESHITA, Nao)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 60292760