

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04338

研究課題名(和文) 銅酸化物における $T_c$ 向上のための超伝導圧力相図の決定とその理論的解明研究課題名(英文) Experimental and theoretical study of pressure phase diagram in Hg-based cuprate superconductors aiming for improvement  $T_c$ 

研究代表者

竹下 直 (TAKESHITA, Nao)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：60292760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：水銀系銅酸化物高温超伝導体を中心として、その超伝導転移温度 $T_c$ の圧力依存性に関して、試料のドーピング量、 $\text{CuO}_2$ 面の枚数など、従来の最も高い $T_c$ を持つ試料一点だけの結果ではなく、網羅的な結果を得ることができた。これによって、圧力下での $T_c$ の上昇に関するメカニズムの理解や、更に高い $T_c$ を持つ可能性のある新物質の提案等を行うことができた。本研究では水銀系、Cu,C系、TI系、頂点フッ素系などの物質も網羅的に実験を行い、上記のような知見をさらに深めることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在最も高い超伝導転移温度を持つ銅酸化物高温超伝導体は多くの場合圧力下で転移温度 $T_c$ が上昇する。これは超伝導体においては珍しいといってよい現象である。本研究は、この $T_c$ の上昇メカニズムの解明とさらに高い $T_c$ を持つ銅酸化物超伝導体の提案を目指すものである。最も高い転移温度 $T_c$ をもつHg系を中心に、TI系、Cu,C系、頂点フッ素系などを含めて、様々なドーピング量、 $\text{CuO}_2$ 面の数の違いなどをふくめた網羅的な $T_c$ 圧力相図を完成させた。これによりさらに高い $T_c$ を持つであろう物質の提案も行った。 $T_c$ を高めることは超伝導技術の社会での利用に直結する重要な研究目的である。これに対して貢献することができた。

研究成果の概要(英文)：We have investigated for pressure phase diagram of superconducting critical temperature( $T_c$ ), in cuprate superconductors. Previously, only the best compounds which have highest  $T_c$  among have been investigated. We study many types mainly in Hg-based cuprates in carrier doping level, numbers of  $\text{CuO}_2$  plane, to clarify the mechanism of enhancement in  $T_c$  under high pressures. In addition to this, we also have performed some experimental studies on 'Cu,C', 'TI', 'F'-based cuprates to improve understanding for this study. We also suggest a new compounds which will have the highest  $T_c$  exceeding 134K of Hg-1223 based on these results.

研究分野：高圧物性

キーワード：超伝導 高圧力 銅酸化物高温超伝導体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体が発見されたのは1987年である。以来現在で32年経過している。超伝導現象は、固体物理における最も劇的な現象の一つである。もしもその超伝導転移温度  $T_c$  に関して飛躍的な進歩が得られれば、超伝導現象を利用した送電、蓄電その他、社会の中で様々な利用されることが予想される。それだけ大きな影響力を持った物理現象が超伝導であるといえる。昨今の社会情勢を鑑みれば、その重要性はさらに高まっていると考えてよい。

しかし現時点において大気圧下において最も高い  $T_c = 134 \text{ K}$  を持つ物質は  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  (Hg-1223)であり、この記録は25年間以上更新されていない。 $T_c$ はたとえ室温に到達しなくても、少しでも上げることができれば、その冷却にかかるコストは激減するとされ、 $T_c$ を向上させるための研究は有意義であり、有効な方法論が現在も必要とされている。

### 2. 研究の目的

このような現状を打開すべく、高圧力という手段を物質合成、輸送特性評価に用い、銅酸化物高温超伝導体を対象として近年研究を進めてきた。我々によって2013年に報告されたHg-1223に対する高圧力下の電気抵抗率測定の結果では、 $T_c = 153 \text{ K}$ においてゼロ抵抗状態が確認された。これは当時、史上最も高い温度での超伝導現象の観測であった。

では、Hg-1223ではなぜ圧力をかけると  $T_c$ がこのようにめざましく上昇するのだろうか、いかにしてこのように高い温度で超伝導状態が実現されているのであろうか、という問題はそれほど明らかにはされていない。一番の問題は、そのような実験自体が難しいものであるために、絶対に圧力下の結果の蓄積というものが少ない状況であるところにあった。これを細かく突き詰め、そのメカニズムを解き明かせば、より高い温度で超伝導状態になる新たな物質を見出すための手がかりが得られるのではないだろうか。このような考えのもと、我々はこの研究を推進することになった。銅酸化物高温超伝導体におけるより高い  $T_c$ の実現という具体的な目標に対して、高圧力という切り口を主な手法としてまず網羅的な  $T_c$ の圧力相図を構築し、ここから何らかの指針、「新高  $T_c$  物質開発につながる設計図」あるいはさらに進んで「新高  $T_c$  物質」を得ることが最終的な研究目的である。

### 3. 研究の方法

高圧合成法によって合成された従来よりも均一性、稠密性に優れた試料を用い、これを静水圧性に優れ、正しい結果を得られるキュービックアンビル型高圧力装置による低温下電気抵抗率観測によって、様々な銅酸化物高温超伝導体の  $T_c$ の圧力下相図をドーピング依存性、 $\text{CuO}_2$ の枚数のバリエーションを含み網羅的に明らかにする。これにより、圧力下の  $T_c$ の変化を理解し、常圧下でも同様の物性を得るための物質設計指針を示す。そして、これまでのHg-1223の  $T_c = 134 \text{ K}$  を超える新物質の開発につながることを期待する。

試料に関しては、Hg系を主に対象とするが、タリウム系、Cu,C系、頂点フッ素系などの銅酸化物も対象とし、これらの結果との比較を行うことで、同様に機構解明の助けとする。

圧力下の物性測定の結果は、本来その時の結晶格子の情報と共に提供されることで定量性のある議論が深まり有用性が増す。しかし、たとえば水銀系銅酸化物の場合、大きな役割を担っていると考えられるいわゆる頂点酸素は水銀原子の近くにあり、高圧力下X線構造解析によって精密な位置情報を得るのは難しい。この圧力下構造解析の難易度等を考えると、本研究で得られる多くの圧力下の物性測定の結果に対応して、我々が原子位置座標の情報を実験的に逐一得ることは非現実的である。そこで、本研究では第一原理計算的なアプローチによって、圧力下の局所構造を推定し、より効率的に圧力下の物性の定量的解釈を進めることを目指す。

圧力下の  $T_c$ の変化については、その要因を明らかにすることが目的である。しかしその内容はおそらく複数の要因が絡んでいることが予想でき、よって圧力が何をもたらすのかという内容を分離して考察する必要がある。特に、多層系の試料では考慮すべき内容が多くある。例えば、圧力によって1.全体のドーピング量自体に変化は生じるのか、2.各  $\text{CuO}_2$ 層ごとのキャリアの配分量は変化しているのか、3.圧力による結晶格子の変形が  $T_c$ の圧力変化の主要因ならば、どの原子がどのように動くか、あるいは不利なのか、といったことをそれぞれに考察する必要がある。このため、様々なドーピング量、あるいは  $\text{CuO}_2$ 層の数の違いを網羅する実験が必要となる。

### 4. 研究成果

(1)Hg系の試料に関して実験を行い、結果をまとめた。まず最適ドーピング試料の  $\text{CuO}_2$ 層数の枚数の違いによる結果である。特徴的であったのは、低圧部(8GPa以下)でみられる  $T_c$ の圧力依存性( $dT_c/dP$ )が層数によらず基本的に同じように見えることである。(図1)これは、当初の圧力による  $T_c$ の上昇が、おそらく  $\text{CuO}_2$ 面、つまりab軸方向の圧縮による効果ではないかということであろうということの意味している。前提になる知見として、多層系になってくると、キャリアドーピングには限界があるために、中心部はキャリアが足りず  $T_c$ は低い、あるい

は反強磁性転移してしまってもそもそも超伝導現象に参加していない、ということが知られている。このとき超伝導になる部分は、一番キャリアの濃い最外部、Hg原子に一番近いCuO<sub>2</sub>面であると考えられるが、この部分の結晶の構造を考えると、基本的に枚数によらず同じである。したがって、3枚の場合の上昇と同じでab軸の圧縮による効果が大きく作用していると考えられる。これをさらに加圧していくと違いが現れ、枚数が多くなるほど、上昇が飽和してしまう圧力が低くなってきているように見える。6枚ものでは、Hg系では初めて圧力によってT<sub>c</sub>が下降してくる領域まで見ることができた。これらは、加圧によってCuO<sub>2</sub>面間のキャリア配分が変化し、結果的にオーバードープ領域に試料が入ってしまったことを示していると考えられる。

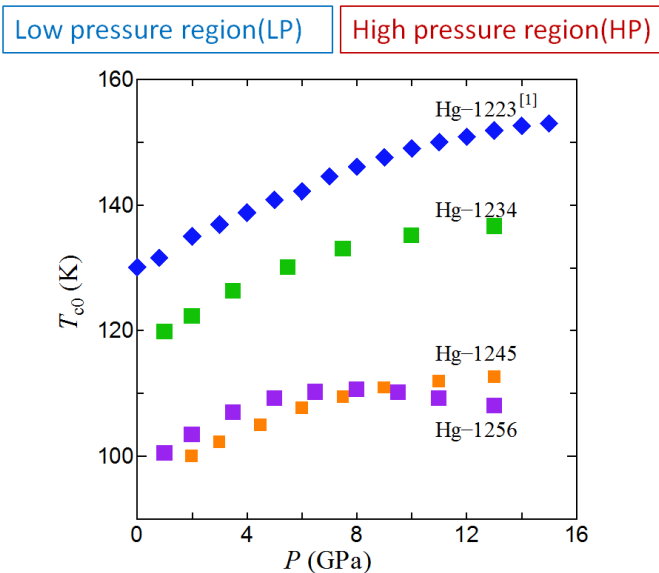


図1 Hg系試料のT<sub>c</sub>の圧力依存性を枚数ごとに比較したものの

(2)頂点酸素の役割は昔から重要であることが指摘されてきたが、このことを検証するために、Cu<sub>1-x</sub>C系および頂点フッ素系の試料による比較実験を行った。図2に示すようにCu<sub>1-x</sub>C系の試料では、T<sub>c</sub>の変化はHg系と比べて上昇の度合いが少ない傾向が見出された。しかし、上昇が飽和してくる圧力値などでは一致が見られた。一方、頂点フッ素系においては、T<sub>c</sub>の絶対値は水銀系よりは低い、圧力に対するT<sub>c</sub>上昇分の振る舞いはよく似ていることが分かった。これらから、頂点酸素の有無によって、酸素の無い頂点フッ素系ではdT<sub>c</sub>/dPには水銀系と似たような振る舞いがみられ、頂点酸素がより近くに存在するCu<sub>1-x</sub>C系ではT<sub>c</sub>の上昇具合が全般的に抑

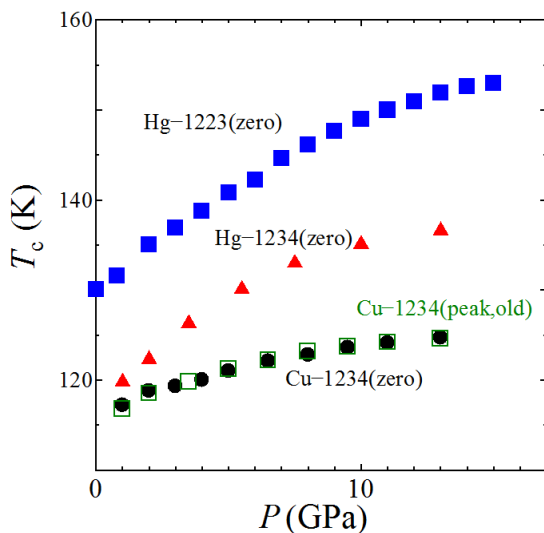


図2 Hg系試料とCu<sub>1-x</sub>C系試料の最適ドープ同士のT<sub>c</sub>の圧力依存性を比較したもの

えられていると結論できる。これらにより、従来から想像していたab軸方向の圧縮はT<sub>c</sub>上昇に対して有利であり、頂点酸素と最外層のCuイオンとの距離が近くなるほどT<sub>c</sub>上昇には不利、この二つのファクターによって、同じ枚数の銅酸化物同士では超伝導転移温度の変化がせめぎあいながら変化しているという描像がより鮮明になった。

(3)Hg系では2枚および3枚の系において、参加研究者の山本らによるドーピング量の違いによるT<sub>c</sub>変化の結果がすでに得られており、圧力下ではよりアンダードープな試料のほうが最終的な到達T<sub>c</sub>が高くなる、という結論が得られている。これと同じように、Cu<sub>1-x</sub>C系のオーバードープ試料では加圧によってそもそもT<sub>c</sub>の上昇がみられず、いきなり下がるという結果を得ることができた。これらはCu<sub>1-x</sub>C系がヘビーなオーバードープが得られるという特性により実現したものである。

(4)これらの結果により、ab軸がより加圧されておりc軸長、とくに頂点酸素の位置がやはり遠いものがT<sub>c</sub>が高くなる可能性があることが類推された。これによってこれまでの最高T<sub>c</sub>を持つ試料であるHgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>(Hg-1223)の層間のCaイオンはそのままにして、ブロック層に位置するBaをSrに全置換することができれば、おそらくab軸が縮まり、頂点酸素もBaイオンよりもSrが小さいため多少近づくとは思われるが、Hg-1223における圧力実験からはその効果が大きくなるのは10GPaを越えてからの領域ではないかと考えられるので、つまり、仮にHgSr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>(Hg-1223Sr)という物質を合成できればT<sub>c</sub> = 134Kのこれまでの超伝導温度の記録を打ち破るものになるのではないかと、という提案をした。これはまだ合成に成功していないがHgを一部Reに置換した試料は存在している。この物質のT<sub>c</sub>はおそらく部分的にReが入ることによる乱れのために134Kには及ばないが、今後のトライに期待することができる。

補足：3か年の研究機関のうち、1年間研究代表者が突然出向になり研究環境から離れざるを得なくなってしまったことが影響し、とくに雑誌投稿の形での成果発表が追いついていない。招待講演数からも相対的に研究活動は活発であったといえるが、この点お詫びする。今後、順次上記の成果を出版していく所存である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 8 件)

K. Kuroki, "Optimization of unconventional superconductivity through electron correlation designing", International Symposium on New Horizons in Condensed Matter Physics (招待講演)(国際学会) 2016

Daisuke Ogura, Hideo Aoki, Kazuhiko Kuroki, "Possible high-Tc superconductivity in Ruddlesden-Popper compounds: Incipient narrow bands originating from "hidden ladders", APS March meeting (招待講演)(国際学会), 2018

黒木和彦, "wide band と incipient narrow band 共存による高温超伝導", つくば-柏-本郷超伝導かけはしプロジェクト ワークショップ (招待講演), 2018

Nao TAKESHITA, Ayako YAMAMOTO, Akira IYO, "Enhancement of superconductivity at homogeneous high pressure in Hg-based multilayer cuprates", International Conference for Professionals & Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (招待講演)(国際学会), 2018

山本文子, "高圧合成で酸素を取り込む", 東北大学金属材料研究所共同利用ワークショップ 放射光物質構造科学の新展開 (招待講演), 2018

Kazuhiko Kuroki, "Possible high-Tc superconductivity in Ruddlesden-Popper compounds due to coexisting wide and incipient-narrow bands originating from "hidden ladders", 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (招待講演) 2018

山本文子, "高温超伝導銅酸化物の高圧合成と高圧下物性", つくば-柏-本郷 超伝導かけはしプロジェクト ワークショップ(2) (招待講演) 2019

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：黒木和彦

ローマ字氏名：Kazuhiko KUROKI

所属研究機関名：大阪大学

部局名：理学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：10242091

研究分担者氏名：伊豫彰

ローマ字氏名：Akira IYO

所属研究機関名：産業技術総合研究所

部局名：電子光技術研究部門

職名：上級主任研究員

研究者番号（8桁）：50356523

研究分担者氏名：山本文子

ローマ字氏名：Ayako YAMAMOTO

所属研究機関名：芝浦工業大学

部局名：理工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：50398898

研究分担者氏名：美藤正樹

ローマ字氏名：Masaki MITOH

所属研究機関名：九州工業大学

部局名：大学院工学研究院

職名：教授

研究者番号（8桁）：60315108

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：なし

ローマ字氏名：なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。