

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月26日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17712

研究課題名(和文)一枚層銅酸化物HgBa₂CuO_{4+d}における超伝導臨界温度(T_c)の最高記録更新研究課題名(英文) Update of the highest T_c record on single-layered cuprate oxide superconductor Hg1201

研究代表者

石角 元志 (Ishikado, Motoyuki)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科・中性子科学センター・技師)

研究者番号：90513127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物高温超伝導体の中でも単位胞にCuO₂面を一枚持つ物質で最高のT_c(超伝導転移温度)を持つ水銀系銅酸化物HgBa₂CuO_{4+d}(Hg1201)をターゲット物質として、高圧下における輸送現象測定とX線回折実験を行い、T_cの上昇と結晶構造パラメータの相関を調べた。最適ドーピングでT_c=94-96 Kを持つHg1201と、参照物質(La,Sr)₂CuO₄(T_c=38 K)で実験を行った。加圧と共に軸長は短くなっていく。一方、T_cは8GPa付近で飽和する傾向が見られたが両者が大きく相関するような振る舞いは見られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅酸化物は現存する超伝導体の中では常圧下において最も高いT_cを持つ物質系である。Hg系は銅酸化物の中でも最高のT_cを持ちながら高圧下でT_cと正の圧力効果を持つことが知られている。本研究では単位胞にCuO₂面を一枚持つ中で最もT_cの高いHg1201(T_c=96K)の高圧下におけるT_cと相関する結晶構造因子を調べた。構造パラメータ(軸長など)は加圧と共に減少し、ゼロ電気抵抗から見たT_cとは相関していないようである。高圧下の構造とT_cに関する情報が得られた。

研究成果の概要(英文)：Among copper oxide high-temperature superconductors, a mercury-based copper oxide superconductor, HgBa₂CuO_{4+d} (Hg1201) has the highest superconducting transition temperature (T_c) with one CuO₂ plane per unit cell. We performed transport (resistivity) and X-ray diffraction experiment under high pressure on Hg1201 as target material. Then, we examined the correlation between the rise of T_c and the crystal structural parameters. The experiments were performed on optimally-doped Hg1201 with T_c = 94-96 K and La_{2-x}Sr_xCuO₄ (T_c = 38 K) as a reference material. The lattice parameters became shorter with applying pressure. On the other hand, T_c tended to be saturated around 8GPa. Both behaviors seems to be not so correlated.

研究分野：高温超伝導

キーワード：水銀系銅酸化物高温超伝導体 高圧下電気抵抗測定 高圧下X線回折実験 高圧下構造解析

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の T_c (超伝導転移温度) はどこまで上がるのか? 高压技術を用いて行われた「 T_c の圧力効果」はこの問い (銅酸化物の T_c の上限値) に対する 1 つの答えを与える。銅酸化物発見当初に行われた T_c の圧力効果の研究によると、銅酸化物は圧力印加によってその T_c を劇的に変化させることが知られている。特に、最も高い T_c を持つ水銀系では圧力に対して正の圧力効果を示すことが知られている。産総研の竹下らのグループにより行われた $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg1223) に対する超高压下 (15 GPa) での電気抵抗測定では $T_c = 153\text{K}$ においてゼロ抵抗のバルク超伝導状態が観測されている (ゼロ抵抗 T_c の最高記録: 2013 年)。研究開始当初、申請者は単位胞に CuO_2 面が一枚の銅酸化物で最高の T_c を持つ $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg1201) の超高压下の電気抵抗測定を行いゼロ抵抗で $T_c = 108\text{K}$ を記録した。 CuO_2 面が一枚の系でゼロ抵抗の T_c が 100 K を超えたのはこれが初めてであり、 CuO_2 面の高いポテンシャルを示すものである。 Hg1201 は (1) 単位胞に CuO_2 面が一枚の銅酸化物の中では最高の T_c を持つ、(2) CuO_2 面のバックリング (CuO_2 面が理想的な平面からずれた凸凹構造) がほぼない、などの点で物性・構造などを調べるのに理想的な系である。申請者はこれまで Hg1201 の単結晶育成を進めて良質な単結晶試料の育成に成功してきた。このデータは先述した Hg1223 の最高 T_c を記録した竹下らのグループと共同で行った結果である。彼らが開発を進めてきたキュービクアンビル型圧力装置は、高い静水圧環境下での精密測定、例えば電気抵抗率などの測定が可能である。良質単結晶と静水圧性の高い装置の両者が揃って初めて超高压下測定が成功した。この AsGrown 試料での測定結果 (予備的データ) を受け、申請者は以下の様な可能性を着想した。 Hg 系という銅酸化物の理想系ともいふべき物質と、高压技術を組み合わせることで CuO_2 面 (八面体) が本来持つ T_c の上限の最高値 (ポテンシャル) を改めて評価することができるのではないか。圧力によって変わるのは格子定数であるが、 CuO_2 面、特に CuO_6 八面体の結晶構造に関わる構造パラメータのうち、例えば、 a/c 軸長の伸縮や Cu と頂点酸素の距離との相関を超高压下の構造解析を同時に行うことで、 T_c の最適条件を抽出できると期待される。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、以下の目的を達成すべく研究を行った。

Hg1201 の多結晶作製及び単結晶育成とキャリアドーピング制御法を確立し、種々の超高压測定に用いる純良試料を準備する。

超高压下 (~ 15 GPa) における Hg1201 の系統的な電気抵抗測定を行い CuO_2 面一枚が本来持つ T_c の上限値を明らかにする。

超高压下の構造解析を同時に行い、a) 常圧、b) T_c が最大限に上昇する圧力領域、c) T_c が下降する圧力領域、での CuO_6 八面体の構造を詳細に調べる。特に、 a/c 軸の伸縮、 Cu と頂点酸素の距離、などに注意して結晶パラメータの観点から T_c を上下させる要因を検証する。

3. 研究の方法

Hg1201 の多結晶作製・単結晶育成を進めながら (石英管で真空封入をして行う)、常圧下における電気抵抗測定を開始し、信頼できる電気抵抗率の決定版データを取得する (PPMS 装置を用いて行う)。データが取れ次第、産総研のキュービクアンビル装置を用いて超高压下 (~ 15 GPa) での電気抵抗測定を開始し、電気抵抗率 (T) の圧力依存性、圧力相関 (T_c vs. P) から、 T_c 最高記録更新を試みる。電気抵抗測定を行った試料と同一バッチの試料で超高压下の粉末回折実験、単結晶回折実験を放射光施設 (Spring-8) の超高压ビームラインで行う。その構造解析から T_c と CuO_6 八面体の構造パラメータの関連性に関する情報を取出す。

4. 研究成果

水銀系銅酸化物 Hg1201 の多結晶体の合成、及び単結晶体の結晶育成に成功しポストアニリングでドーピング量を制御して $T_c = 94\text{-}96\text{ K}$ の試料を得ることに成功した。この試料をターゲット物質として、超高压下における輸送現象測定と X 線回折実験 (Spring-8, BL10XU) を行い、 T_c の上昇と結晶構造パラメータの相関を調べた。最適ドーピングで $T_c = 94\text{-}96\text{ K}$ を持つ Hg1201 の多結晶体を用いた超高压下電気抵抗測定からは $T_c = 103\text{ K}$ あたりまで T_c が上昇することが分かった。As Grown の単結晶を用いた予備的実験で $T_c = 108\text{ K}$ まで上がっていることから、ドーピングによって T_c の上昇値が変わる可能性が考えられる。超高压下 X 線回折実験は Hg1201 に参照物質 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($T_c = 38\text{ K}$) を追加して実験を行った。加圧と共に軸長は短くなっていく。一方、 T_c は 8 GPa 付近で飽和する傾向が見られたが両者が大きく相関するような振る舞いは見られないことが分かった。また、 Hg1201 と同じく単位胞に CuO_2 面を一枚持つ物質で Hg1201 に近い T_c を持つ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl2201) の単結晶育成が成功して最適ドーピングの $T_c = 90\text{ K}$ から T_c が消えるオーバードープ領域までのドーピング制御に成功した。その単結晶試料を用

いた ARPES 測定から k_z 方向のフェルミ面やバンド構造の研究(理論の実験的検証などを含めて)が成功した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Pal, K. Akintola, M. Potma, M. Ishikado, H. Eisaki, W. N. Hardy, D. A. Bonn, R. Liang, and J. E. Sonier “Investigation of potential fluctuating intra-unit cell magnetic order in cuprates by μ SR”, *Phys. Rev. B* **94**, 134514 (2016).

Kazuki Iida, Motoyuki Ishikado, Yuki Nagai, Hiroyuki Yoshida, Andrew D. Christianson, Naoki Murai, Kenji Kawashima, Yoshiyuki Yoshida, Hiroshi Eisaki, and Akira Iyo , “Spin Resonance in the New-Structure-Type Iron-Based Superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 093703 (2017).

A. Pal, S. R. Dunsiger, K. Akintola, A. C. Y. Fang, A. Elhosary, M. Ishikado, H. Eisaki, and J. E. Sonier, ‘Quasistatic internal magnetic field detected in the pseudogap phase of $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ by muon spin relaxation’ *Phys. Rev. B* **97**, 060502(R) (2018).

M. Horio, K. Hauser, Y. Sassa, Z. Mingazheva, D. Sutter, K. Kramer, A. Cook, E. Nocerino, O. K. Forslund, O. Tjernberg, M. Kobayashi, A. Chikina, N. B. M. Schröter, J. A. Krieger, T. Schmitt, V. N. Strocov, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, M. Ishikado, H. Eisaki, T. Neupert, M. Månsson, C. E. Matt, and J. Chang, ‘Three-Dimensional Fermi Surface of Overdoped La-Based Cuprates’, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 077004 (2018).

Motoyuki Ishikado, Shin-ichi Shamoto, Katsuaki Kodama, Ryoichi Kajimoto, Mitsutaka Nakamura, Tao Hong, and Hannu Mutka, ‘High-energy spin fluctuation in low- T_c iron-based superconductor $\text{LaFePO}_{0.9}$ ’, *Sci. Rep.* **8**, 16343 (2018). DOI:10.1038/s41598-018-33878-x

K. P. Kramer, M. Horio, S. S. Tsirkin, Y. Sassa, K. Hauser, C. E. Matt, D. Sutter, A. Chikina, N. B. M. Schröter, J. A. Krieger, T. Schmitt, V. N. Strocov, N. C. Plumb, M. Shi, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, T. Adachi, T. Ohgi, T. Kawamata, Y. Koike, T. Kondo, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, M. Ishikado, H. Eisaki, T. Neupert, and J. Chang ‘Band structure of overdoped cuprate superconductors: Density functional theory matching experiments’, *Phys. Rev. B* **99**, 224509 (2019).

〔学会発表〕(計 1 件)

石角元志、竹下直、舟越賢一、山岡人志、藤久裕司、後藤義人、平尾直久、大石泰生、河口沙織、永崎洋、伊豫彰、水銀系銅酸化物高温超伝導体 Hg1201 の高圧下構造解析、第 57 回高圧討論会、筑波大学、2016

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 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 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：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：竹下 直

ローマ字氏名：Nao Takeshita

研究協力者氏名：舟越 賢一

ローマ字氏名：Kenichi Funakoshi

研究協力者氏名：藤久 裕司

ローマ字氏名：Fujihisa Hiroshi

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。