

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 21 年 6 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19340106

研究課題名（和文） 最高の臨界温度を示す水銀系高温超伝導体の高品質単結晶育成：
超伝導機構解明への展開

研究課題名（英文） Single crystal growth of highest T_c mercury-based superconductors

研究代表者

永崎 洋 (EISAKI HIROSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス研究部門・主任研究員

研究者番号：20242018

研究成果の概要：

本研究では、銅酸化物及び鉄ヒ素系超伝導体の合成手法の確立とその評価を行った。Hg 系銅酸化物については、合成プロセスの最適化を行うことにより、HgBa₂CuO_{5+δ}において、数 mm² 角の大きさを有する大型かつ良質の単結晶育成に成功した。また、T_c=54K を有する酸素欠損型超伝導体 $LnFeAsO_{1-y}$ を発見した。系統的物性評価を通して、本系の超伝導機構と結晶構造の密接な関連性を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
2007年度	7600000	2280000	9880000
2008年度	4200000	1260000	5460000
年度			
年度			
年度			
総 計	11800000	3540000	15340000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：高温超伝導

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物で高温超伝導が発見されて以来 20 年間、理論・実験両面からの精力的な研究が行われ、高温超伝導体に対する我々の理解は飛躍的に深まっている。しかしながら、「高温超伝導はどのような機構により発現するのか?」「どうしたら高温超伝導体の臨界温度 (T_c) を向上させられ

るのか?」という最も基本的な問い合わせは未だ得られていない。全ての銅酸化物超伝導体はその構成要素 --- キャリアが注入された銅 - 酸素 (CuO_2) 平面 --- を共有するにも関わらず、その T_c は物質によって約一桁にも及ぶ違いを示す。この傾向は、 T_c の値が高温超伝導発現の場である CuO_2 面以外の結晶構造、電子構造で決定されており、 T_c 決定要因の抽出には

様々な物質系を対象とした横断的、総合的な比較、評価が必要であることを示すものである。

2. 研究の目的

本研究では、最高の T_c を有する Hg 系銅酸化物高温超伝導体を対象とし、高品質かつ大型の単結晶育成技術を確立し、高温超伝導出現機構を明らかにすることを第一の目的とする。また、2008 年度より、第 2 の目標として、得られた試料合成法を活用することにより、鉄ヒ素系新高温超伝導体の物質探索、単結晶育成を行うことを新たに設定した。

3. 研究の方法

Hg 系銅酸化物の単結晶育成は、(1)高純度前駆体の調製、(2)閉鎖雰囲気下における結晶成長、(3)育成結晶の物性測定の 3 プロセスから構成される。各プロセスは、(1)Hg 系超伝導体多結晶合成技術、(2)多段型アンプル封入法による結晶育成技術、(3)単結晶の評価技術を有する研究分担者が指導し、産総研 - 東工大 - 理研（2008 年度には研究参加者の移動に伴い産総研 - 原子力機構）において同時進行で行われた。各プロセスの最適条件を組み合わせることにより大型単結晶育成を実現することを試みた。

上記と平行し、鉄ヒ素系超伝導体に対しては、Hg 系の結晶育成法を開拓する上で培われた毒物取扱法・高圧合成法および物性評価法を有効活用し、新物質開発を試みた。

4. 研究成果

(a) Hg 系銅酸化物単結晶育成手法の確立。様々な出発原料のバリエーションを試した結果、Hg、BaO₂、Cu、および CuO を出発原料とする新たな試料合成プロセスを発見した。更に、結晶育成を独自開発の防爆容器中で行うことにより、安全かつ再現性のある単結晶育成法を確立した。その結果、HgBa₂CuO₅₊において、数 mm² 角の大きさを有する大型かつ良質の単結晶育成に成功した。得られた単結晶試料を用いた様々な研究が現在進行中であり、最高の T_c を有する超伝導体物質群の物性が明らかになりつつある。

(b) 新規酸素欠損型鉄ヒ素系超伝導体の発見。Hg 系の結晶育成法を開拓する上で培われた物質開発手法・毒物取扱法・高圧合成法を組み合わせることにより、酸素欠損という新しいドーピング法を発見し、日本においては発見者である細野グループに続く物質開発研究をきわめて早い段階でスタートさせた。得られた試料を用い、 T_c の希土類依存性と結晶格子との相関、超高圧下での結晶格子の変形と T_c の相関を明らかにした。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 33 件）すべて査読有

1. High-pressure synthesis and physical properties of new iron (nickel)-based superconductors, P. M. Shirage, K. Miyazawa, M. Ishikado, K. Kihou, C.H. Lee, N. Takeshita, H. Matsuhata, R. Kumai, Y. Tomioka, T. Ito, H. Kito, H. Eisaki, S. Shamoto, A. Iyo, Physica C vol. 469 no. 9-12, p. 355-369, 2009
2. Synthesis of $LnFeAsO_{1-y}$ superconductors ($Ln = La$ and Nd) using the high-pressure technique, Kiichi Miyazawa, Kunihiro Kihou, Motoyuki Ishikado, Parasharam M Shirage, Chul-Ho Lee, Nao Takeshita, Hiroshi Eisaki, Hijiri Kito, Akira Iyo, New J. Phys. vol. 11 no. 4, p. 45002, 2009
3. Lower critical fields of superconducting PrFeAsO_{1-y} single crystals, R. Okazaki, M. Konczykowski, C. J. van der Beek, T. Kato, K. Hashimoto, M. Shimozawa, H. Shishido, M. Yamashita, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Phys. Rev. B vol. 79 no. 6, p. 64520, 2009
4. Two-Dimensional Spin Density Wave State in LaFeAsO, M. Ishikado, R. Kajimoto, S. Shamoto, M. Arai, A. Iyo, K. Miyazawa, Parasharam M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, SungWng Kim, H. Hosono, Tatiana Guidi, Robert Bewley, Stephen M. Bennington, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 78 no. 4, p. 43705, 2009
5. Superconductivity above 50 K in $LnFeAsO_{1-y}$ ($Ln = Nd$, Sm, Gd, Tb, and Dy) Synthesized by High-Pressure Technique, K. Miyazawa, K. Kihou,

- Parasharam M. Shirage, Chul-Ho Lee, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 78 no. 3, p. 34712, 2009
6. Fermi Surface in BaNi_2P_2 , T. Terashima, M. Kimata, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, M. Imai, S. Uji, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, H. Harima, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 78 no. 3, p. 33706, 2009
 7. $<75>\text{As}$ NMR Study of Hole-Doped Superconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (T_c about 38 K), H. Fukazawa, T. Yamazaki, K. Kondo, Y. Kohori, N. Takeshita, Parasharam M. Shirage, K. Kihou, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 78 no. 3, p. 33704, 2009
 8. Suppression of Magnetic Order by Pressure in BaFe_2As_2 , H. Fukazawa, N. Takeshita, T. Yamazaki, K. Kondo, K. Hirayama, Y. Kohori, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 10, p. 105004, 2008
 9. $<75>\text{As}$ NMR Study of the Ternary Iron Arsenide BaFe_2As_2 , H. Fukazawa, K. Hirayama, K. Kondo, T. Yamazaki, Y. Kohori, N. Takeshita, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 9, p. 93706, 2008
 10. Microwave Penetration Depth and Quasiparticle Conductivity of PrFeAsO_{1-y} Single Crystals: Evidence for a Full-Gap Superconductor, K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. vol. 102 no. 1, p. 17002, 2009
 11. Pressure-Induced Modification of Crystal Structure in NdFeAsO_{1-y} ($1-y=0.85$), Accompanied by Remarkable Suppression of T_c , R. Kumai, N. Takeshita, T. Ito, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 78 no. 1, p. 13705, 2009
 12. Spin Fluctuations and Unconventional Superconductivity in the Fe-Based Oxypnictide Superconductor $\text{LaFeAsO}_{0.7}$ Probed by $<57>\text{Fe}$ -NMR, N. Terasaki, H. Mukuda, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, Parasharam M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 78 no. 1, p. 13701, 2009
 13. Superconductivity at 26 K in $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$, Parasharam Maruti Shirage, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, Appl. Phys. Exp. vol. 1 no. 8, p. 81702, 2008
 14. Superconductivity at 43 K at ambient pressure in the iron-based layered compound $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeAsO}_y$, Parasharam M. Shirage, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, Phys. Rev. B vol. 78 no. 17, p. 172503, 2008
 15. Evidence for Fully Gapped Superconductivity from Microwave Penetration Depth Measurements in PrFeAsO_{1-y} Single Crystals, K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, Y. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 145-146, 2008
 16. $<75>\text{As}$ - NQR Study on Iron-Based Oxypnictide Superconductor $\text{LaFeAsO}_{0.6}$, N. Terasaki, H. Mukuda, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, K. Miyazawa, P. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 140-141, 2008
 17. Magnetic Property of BaFe_2As_2 Probed by $<75>\text{As}$ NMR, H. Fukazawa, T. Yamazaki, K. Kondo, K. Hirayama, Y. Kohori, N. Takeshita, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 138-139, 2008
 18. A Resistive Transition between the Normal and Superconducting State of BaNi_2P_2 Single Crystals, Y. Tomioka, T. Ito, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Ishida, M. Nakajima, Shin-ichi Uchida, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 136-137, 2008
 19. Temperature Dependence of Crystal Structure of the $T_c = 51$ K Superconductor NdFeAsO_{1-y} ($1-y = 0.85$), R. Kumai, T. Ito, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 134-135, 2008
 20. Superconductivity of NdFeAsO_{1-y} under Hydrostatic Pressure, N. Takeshita, T. Yamazaki, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, T. Ito, K. Hirayama, H. Fukazawa, Y. Kohori, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 131-133, 2008
 21. Crystallographic Structure of Fluorine - Free Oxypnictide NdFeAsO_{1-y} by Electron Microscopy, H. Matsuhata, Chul-Ho Lee, K. Kihou, H. Eisaki, H. Kito, Parasharam Shirage,

- K. Miyazawa, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 129-130, 2008
22. Synthesis and Superconductivity of Fluorine-Substituted $\text{NdFeAsO}_{1-y-x}\text{F}_x$ and Oxygen - Deficient NdFeAsO_{1-y} , K. Miyazawa, H. Eisaki, H. Kito, Parasharam Maruti, Shirage, K. Kihou, M. Ishikado, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 127-128, 2008
23. Bulk and Local Magnetic Properties of Iron - Based Oxypnictide Superconductor $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, T. Tamegai, Y. Nakajima, Y. Tsuchiya, A. Iyo, K. Miyazawa, Parasharam M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 54-57, 2008
24. Relationship Between Crystal Structure and Superconductivity in LnFeAsO_{1-y} (Ln = Lanthanide), Chul-Ho Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, Maria Teresa Fernandez-diaz, R. Kumai, K. Miyazawa, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 44-46, 2008
25. Enhancement of an Iron-Based Layered Compound Superconducting Properties by High Pressure Synthesis Technique, Parasharam M. Shirage, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 40-43, 2008
26. Synthesis and Physical Properties of LnFeAsO_{1-y} , H. Eisaki, A. Iyo, H. Kito, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H. Matsuhata, K. Kihou, C. H. Lee, N. Takeshita, R. Kumai, Y. Tomioka, T. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. Suppl. C, p. 36-39, 2008
27. Structural Analysis of Fluorine-Free Oxypnictide Superconductor NdFeAsO_{1-y} by Electron Diffraction Analysis and Electron Microscopy, H. Matsuhata, Chul-Ho Lee, K. Kihou, H. Eisaki, H. Kito, Parasharam Shirage, K. Miyazawa, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 10, p. 105003, 2008
28. Lattice Dynamics of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and PrFeAsO_{1-y} via Inelastic X-Ray Scattering and First-Principles Calculation, T. Fukuda, Alfred Q. R. Baron, Shin-ichi Shamoto, M. Ishikado, H. Nakamura, M. Machida, H. Uchiyama, S. Tsutsui, A. Iyo, H. Kito, J. Mizuki, M. Arai, H. Eisaki, H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 10, p. 103715, 2008
29. Sheet Dependence on Superconducting Gap in Oxygen-Deficient Iron-Based Oxypnictide Superconductors $\text{NdFeAsO}_{0.85}$, Y. Aiura, K. Sato, H. Iwasawa, Y. Nakashima, H. Anzai, A. Ino, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, I. Hase, K. Miyazawa, Parasharam M. Shirage, H. Eisaki, H. Kito, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 10, p. 103712, 2008
30. <75> As - NQR / NMR Studies on Oxygen - Deficient Iron - Based Oxypnictide Superconductors LaFeAsO_{1-y} (y = 0, 0.25, 0.4) and $\text{NdFeAsO}_{0.6}$, H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S.Tajima, K. Miyazawa, P. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 9, p. 93704, 2008
31. Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO_{1-y} (Ln = La, Nd), Chul-Ho Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, Maria Teresa Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 8, p. 83704, 2008
32. Remarkable Suppression of TC by Pressure in NdFeAsO_{1-y} (y = 0.4)", N. Takeshita, A. Iyo, H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 7, p. 75003, 2008
33. Superconductivity at 54 K in F-Free NdFeAsO_{1-y} , H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77 no. 6, p. 63707, 2008
- [学会発表](計 13 件)
- 「超伝導物質としての鉄系高温超伝導体の特徴と可能性」永崎洋 社団法人未踏科学技術協会 超伝導科学技術研究会 第71回ワークショップ(東京) (2009年3月11日)
 - “Relationship Between Crystal Structure and Superconductivity in Oxypnictide Superconductors LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln}=\text{Lanthanoid}$)”, C. H. Lee, K. Kihou, A. Iyo, H. Eisaki, Maria Teresa Fernandez-Diaz (ILL), K. Miyazawa,

- Markus Braden (Ko " In Univ.), K. Yamada (東北大 WPI), The 9th Japan-Korea Meeting on Neutron Science , (釜山)(2009年2月10日)
3. "Structure Analysis of Iron Oxypnictide Superconductors", C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, K.Kihou, H. Matsuhata, K. Yamada, Maria Teresa Fernandez-Diaz, Markus Braden:, International Workshop on Iron Related High-Tc Superconductors", (東京), (2009年1月25日)
4. 「オキシニクタイド超伝導体 $LnFeAsO_{1-y}$ (Ln =lanthanide)の結晶構造と超伝導の相関」、李 哲虎、木方 邦宏、伊豫 彰、永崎 洋、鬼頭 聖、Maria Teresa Fernandez-Diaz(ILL)、宮沢 喜一、松畠 洋文、Markus Braden(KoIn Univ.)、山田 和芳(東北大WPI)、日本磁気学会 第31回化合物新磁性材料研究会 (東京)(2008年12月19日)
5. "Relationship Between Crystal Structure and Superconductivity in Oxypnictide Superconductors $LnFeAsO_{1-y}$ (Ln =Lanthanide)" ,C. H. Lee, K. Kihou, A. Iyo, H. Eisaki, Maria Teresa Fernandez-Diaz (ILL), K. Miyazawa, Markus Braden (Ko " In Univ.), K. Yamada (東北大 WPI), International Conference on "FeAs High Tc Superconducting Multilayers and Related Phenomena" ,(ローマ)(2008年12月10日)
6. "Synthesis and superconductivity in oxygen-deficient $LnFeAsO_{1-y}$ ", A. Iyo, IUMRS-ICA2008 (名古屋)(2008年12月10日)
7. 「オキシニクタイド超伝導体 $LnFeAsO_{1-y}$ (Ln =lanthanide)の結晶構造と超伝導の相関」、李 哲虎、伊豫 彰、永崎 洋、鬼頭 聖、Maria Teresa Fernandez-Diaz(ILL)、木方 邦宏、宮沢 喜一、松畠 洋文、Markus Braden (KoIn Univ.)、山田 和芳(東北大WPI):日本中性子科学会第8回年会 (名古屋)(2008年12月2日)
8. 「酸素欠損型鉄オキシニクタイト $LnFeAsO_{1-y}$ の高圧合成と超伝導特性」、伊豫彰、6特定領域合同研究会、(東京)、(2008年11月29日)
9. "High pressure synthesis and superconducting properties of $LnFeAsO_{1-y}$ ", H. Eisaki, A. Iyo, H. Kito, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H. Matsuhata, K. Kihou, C. H. Lee, N. Takeshita, R. Kumai, Y. Tomioka, and T. Ito, 9th Korea-Japan-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems (台北) (2008年11月20日)
10. 「鉄ヒ素系新高温超伝導体の合成と超伝導特性」、伊豫彰、低温工学・超伝導学会、(高知)、2008年11月12日
11. "Crystal Structure Refinement of Fluorine-Free $LnFeAsO_{1-y}$ (Ln =La,Nd)" , C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M.T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kiho, H. Matsuhata, M. Braden, and Y. Yamada, 21st International Symposium on Superconductivity, (つくば), (2008年10月29日)
12. "High pressure synthesis and superconducting properties of $LnFeAsO_{1-y}$ ", H. Eisaki, A. Iyo, H. Kito, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H.

	Matsuhata, K. Kihou, C. H. Lee, N. Takeshita, R. Kumai, Y. Tomioka, and T. Ito, Beijing International Workshop on Iron-(Nickel)-Based Superconductors, (北京) (2008年10月17日)	研究者番号 : 00323840 伊豫 彰(IYO AKIRA) 産業技術総合研究所・エレクトロニクス研究部門・グループ長 研究者番号 : 50356523 社本真一 (SHAMOTO SHINICHI) 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹 研究者番号 : 90235698
13.	"High pressure synthesis and superconducting properties of LnFeAsO_{1-y} ", <u>H. Eisaki</u> , <u>A. Iyo</u> , H. Kito, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H. Matsuhata, K. Kihou, <u>C. H. Lee</u> , N. Takeshita, R. Kumai, Y. Tomioka, and T. Ito, International Workshop on Inelastic Neutron and X-Ray Scattering in Strongly Correlated Electron Systems (仙台) (2008年10月1日)	李哲虎 (LEE CHUL-HO) 産業技術総合研究所・電力エネルギー研究部門・主任研究員 研究者番号 : 80358358
	〔図書〕(計 0 件)	山内 尚雄 (HISAO YAMAUCHI) 東京工業大学・応用セラミック研究所・教授 研究者番号 : 50271581
	〔産業財産権〕 出願状況(計 0 件)	山本文子 (YAMAMOTO AYAKO) 理化学研究所・高木磁性研究室・協力研究員 研究者番号 : 50398898
	取得状況(計 0 件)	(3)連携研究者
	〔その他〕	
	新聞報道 「科学強国日本がサポートする物理学者」中央日報 (2008年11月17日)	
	6. 研究組織	
	(1)研究代表者 永崎 洋(EISAKI HIROSHI) 産業技術総合研究所・エレクトロニクス研究部門・主任研究員 研究者番号 : 20241018	
	(2)研究分担者 本橋 輝樹(MOTOHASHI TERUKI) 北海道大学大学院・工学研究科・准教授	