

平成 29 年 2 月 8 日

報道関係各位

国立大学法人九州工業大学

**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**  
- 高温超伝導体の戦略的な物質設計に期待 -

九州工業大学大学院 工学研究院基礎科学研究系的美藤正樹教授らのグループは物質材料研究機構、福岡大学、関西学院大学と共同で水銀系銅酸化物超伝導体の超伝導転移温度の上昇のメカニズムを世界で初めて解明しました。

今回の成果は、他の研究機関をも巻き込んだ、本学の戦略的研究ユニット「高温超伝導体のさらなる転移温度向上を目指した物質設計」(<http://kyutech-scunit.com/>) の着実な成果であり、“非常に有名な物質での超伝導転移温度の上昇のメカニズム”として、その知見が将来の高温超伝導物質探索に役立ちます。

本研究結果を発表した論文は、米国物理学会誌「Physical Review B」において、2017年2月7日にオンラインで公開されました。

※詳細は別紙をご参照ください。

《問い合わせ先》

●研究内容について

九州工業大学 大学院工学研究院 基礎科学研究系  
教授 美藤 正樹

E-mail : mitoh@mns.kyutech.ac.jp

TEL:093-884-3286

●その他

九州工業大学 総務課広報企画係

E-mail : sou-kouhou@jimukyutech.ac.jp

TEL:093-884-3007

## 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 -高温超伝導体の戦略的な物質設計に期待-

### [概要]

九州工業大学、物質材料研究機構、福岡大学、関西学院大学の研究者は、常圧（大気圧）下で最高の超伝導転移温度を有する超伝導体の超伝導転移温度が圧縮によって上昇するメカニズムを物理的に解明しました。銅と酸素で構成される層が3枚ほど積層したブロック（“銅-酸素ブロック”）が、水銀と酸素から構成されるブロック（“水銀-酸素ブロック”）によって隔てられている“3枚積層型水銀系銅酸化物超伝導体”（図1）は常圧力下に一番高い超伝導転移温度を有し、静水圧力（等方圧縮）下で超伝導転移温度は150Kを超えることが知られています。本研究では、この物質に3種類の圧縮状態におき、各状態で超伝導転移温度の変化を調べました。その結果、超伝導転移温度の上昇が銅-酸素ブロックに水銀-酸素ブロックから、キャリアが挿入されることによると説明でき、さらに、静水圧力下でその効果が最も顕著になることを明らかにしました（図2）。この成果は、超伝導体の高圧力下物性測定の結果を、第一原理計算による電子状態計算と比較検討することによって導かれたものであり、超伝導転移温度の上昇のメカニズムに迫る研究と言えます。高圧力下での超伝導転移の変化の理由が明らかになっていない物質群が多い中で、常圧力下で一番高い超伝導転移温度を有する超伝導体でそのメカニズムが明らかになったことは大きな前進です。今回分かったことは“非常に有名な物質での超伝導転移温度の上昇のメカニズム”で、その知見が将来の高温超伝導物質探索に役立ちます。

本研究成果を発表した論文は米国物理学会誌「Physical Review B」において、2017年2月7日にオンラインで公開されました。

### [背景]

**銅酸化物超伝導体** 1911年に水銀で超伝導現象が発見されてから、多くの超伝導体が発見されていますが、常圧力下で最高の超伝導転移温度を有する物質群は水銀系銅酸化物超伝導体です。その中でも、銅と酸素で構成される層が3枚でひとつの“銅-酸素ブロック”を形成する三枚積層型(Hg-1223)が最も高い超伝導転移温度（約130K）を有します。この物質は等方的な圧縮（静水圧力環境）のもとで、超伝導転移温度が150Kを超えるレベルまで上昇することが知られており、最近発見された硫化水素の圧力誘起超伝導（最高の超伝導転移温度は203K）が見つかるまでは、永らく超伝導転移温度の世界記録保持物質であり続けました。しかし、このHg-1223の超伝導転移温度の20K以上もの上昇が、何によって引き起こされているのかは明らかになっておらず、いくつかの可能性を残した現象的な理解に留まっていた。

**高圧力実験** 今回、我々は、Hg-1223の単結晶試料に対して、銅-酸素の層と平行に圧縮した場合（面内圧縮）と、銅-酸素の層と垂直な方向に圧縮した場合（面間圧縮）と、等方的に圧縮した場合（静水圧縮）で、超伝導転移温度の変化を追跡しました。これは、銅-酸素ブロック内の、銅イオン同士の正方形ネットワークの間を酸素が取り持っている“CuO<sub>2</sub>平面の面内ネットワーク”を構造的に収縮させるか、銅-酸素ブロックと水銀-酸素ブロックの間を収縮させるか、両者を同時に実現させるかの構造操作に対

応じます。その3種類の圧縮状態で超伝導転移温度の変化を、第一原理計算の結果と比較検討することで、電子状態レベルで何が起きているのかを明らかにすることができると考えました。

## [成果]

3つの異なる圧縮スタイルのもとで、磁気測定を通じてHg-1223の超伝導転移温度を追跡したところ、すべてのスタイルで超伝導転移温度が上昇するものの、静水圧縮下の上昇が一番顕著であることが判明しました。実は、この結果は、過去の関連する研究が指摘していたものと定性的に異なっており、実験結果としても新しい知見を与えるものです。

第一原理計算による電子状態計算は、3種類のすべての圧縮方法で、銅と酸素で構成される層が三枚積層したブロック(“銅-酸素ブロック”)に水銀と酸素から構成されるブロック(“水銀-酸素ブロック”)から、キャリアが注入されることを示すものでした。さらに、ここで明らかになったことは、静水圧縮下での圧縮で、キャリア注入が一番顕著であるということでした。これまで、この物質の構造の二次元性を実現するため、銅-酸素ブロック同士を隔てる、一種のスペーサーとしての役割を果たしていると考えられていた“水銀-酸素ブロック”が超伝導状態を担うキャリアの供給にも重要な役割を果たしていることが示唆されたと言えます。

以上の結果は、近年の計算機の発展をもとにした理論計算研究に加え、高度な単結晶育成技術と高圧力下での物性測定技術の進歩が融合した成果であり、銅酸化物超伝導体の超伝導転移温度の向上に向けた物質設計上の指針を提供してくれたと言えます。

なお、この成果は、他の研究機関をも巻き込んだ、本学の戦略的研究ユニット「高温超伝導体のさらなる転移温度向上を目指した物質設計」(<http://kyutech-scunit.com/>)の着実な成果の一つに数えることができます。

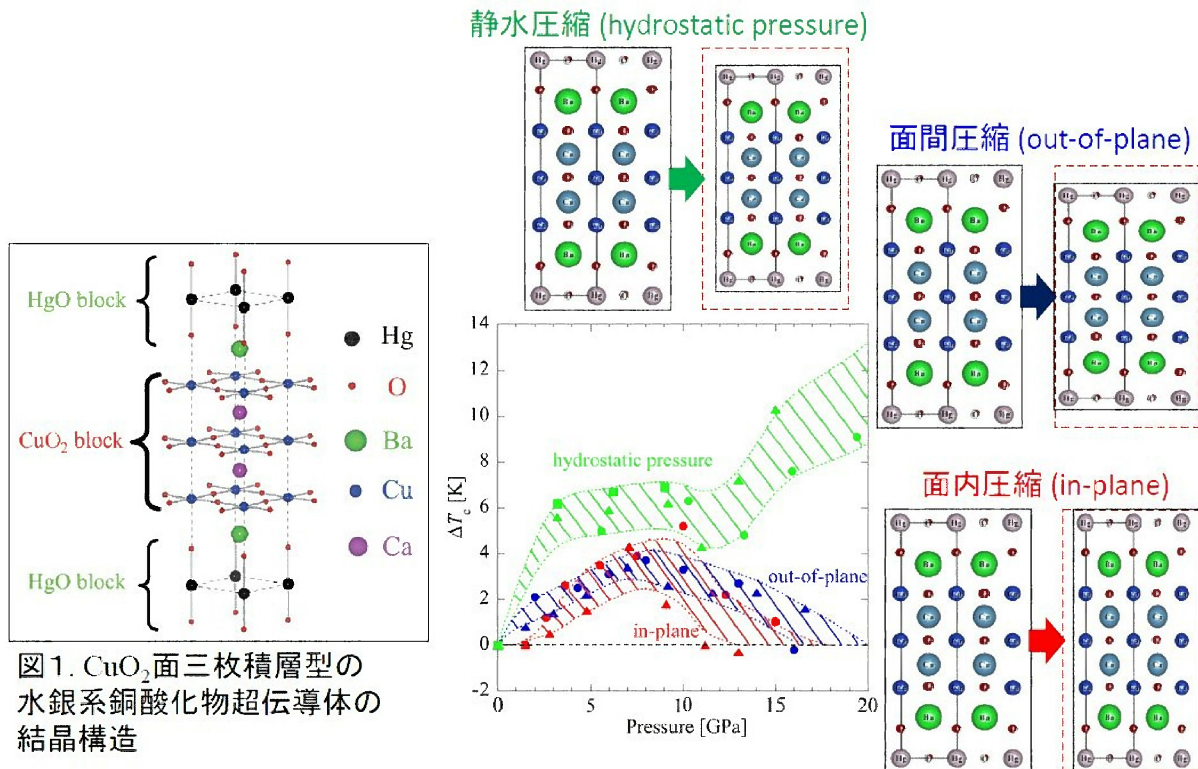


図1. CuO<sub>2</sub>面三枚積層型の水銀系銅酸化物超伝導体の結晶構造

図2. CuO<sub>2</sub>面三枚積層型の水銀系銅酸化物超伝導体の超伝導転移温度の変化の応力依存性

\* 静水圧縮時の超伝導転移温度の上昇が一番顕著です。

## [今後の展開]

1. 水銀系銅酸化物超伝導体には、銅-酸素ブロックを形成する  $\text{CuO}_2$  平面の数が異なるものが存在します。三枚積層型の場合、真ん中の  $\text{CuO}_2$  平面と外側（計二枚）の  $\text{CuO}_2$  平面では、銅イオンに配位している酸素の数が違うため、一枚積層型の水銀系銅酸化物超伝導体でも同様な実験を実施し、水銀系銅酸化物超伝導体群全体を対象にした超伝導転移温度上昇のメカニズムの解明を行う必要があります。
2. 実験に使用した三枚積層型の水銀系銅酸化物超伝導体は、単結晶作成の過程で僅かですが水銀サイトをレニウムで置換しています。この物質は静水圧縮下で超伝導転移温度は上昇した後、一度僅かに下降し再び上昇します。2 度目の上昇についてはまだ完全に追跡しきれておりません。今後は、更なる高圧力下磁気測定技術の向上を行い、レニウムを含まない三枚積層型水銀系銅酸化物超伝導体の超伝導転移温度での最高値(153K)を超えるところまで超伝導転移温度が上昇するのかを確かめる必要があります。

## [用語]

超伝導：超伝導は電子の波動関数の位相がマクロレベルで揃うという量子現象であり、ゼロ電気抵抗や完全反磁性という物性を示し、低エネルギー社会実現のため既に幅広い分野で使用されています。

銅酸化物超伝導体：1986 年にスイスの研究者によって発見された物質群です。共通して、1 : 2 の割合の銅と酸素が結合した平面（ $\text{CuO}_2$  平面）がその平面と垂直な方向に積層した構造を有しており、三枚の  $\text{CuO}_2$  平面がひとつのブロックを形成した物質は、常圧（大気圧）下では最高の約 130K の超伝導転移温度を有します。 $\text{CuO}_2$  平面では、銅イオン同士が正方形ネットワークを形成し、銅イオンと銅イオンの間を酸素が取り持った構造をしています。

### 高圧力下磁気測定

特殊な高圧力発生装置を用いて高圧力を測定試料に印加した状態で、試料の磁気信号を測定する実験方法です。超伝導体の場合、印加磁場を打ち消す、印加磁場とは逆向きの磁化が観測されます。

### GPa（ギガパスカル）

圧力の単位であり、1GPa は大気圧の 1 万倍です。太平洋の最深部のマリアナ海溝の水圧の 10 倍です。

第一原理計算：原子における電子を計算対象とし、物質における構造や特性を経験的なパラメータを使わずに計算することができます。

## [論文]

論文誌名：Physical Review B

タイトル：Uniaxial strain effects on superconducting transition in Re-doped Hg-1223 cuprate superconductors

著者：M. Mito<sup>1</sup>, K. Ogata<sup>1</sup>, H. Goto<sup>1</sup>, K. Tsuruta<sup>1</sup>, K. Nakamura<sup>1</sup>, H. Deguchi<sup>1</sup>, T. Horide<sup>1</sup>, K. Matsumoto<sup>1</sup>, T. Tajiri<sup>2</sup>, H. Hara<sup>3</sup>, T. Ozaki<sup>3,4</sup>, H. Takeya<sup>3</sup>, Y. Takano<sup>3</sup>

所属：<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550, Japan, <sup>2</sup> Faculty of Science, Fukuoka University, Fukuoka 814-0180, Japan, <sup>3</sup> National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047, Japan, <sup>4</sup> School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, Hyogo 669-1337, Japan.