



東北大学

平成 24 年 6 月 26 日

国立大学法人 東北大学大学院工学研究科

## “初のホールを注入した T'型銅酸化物超伝導物質の発見”

— 高温超伝導のメカニズム解明へ新たな道 —

### 【概要】

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻の大学院生高松智寿氏、加藤雅恒准教授、小池洋二教授らは、新しい超伝導物質を発見しました。この超伝導物質は T'型といわれる結晶構造を有します。この結晶構造を有する銅酸化物では、電子を注入することによって超伝導が発現すると長い間信じられてきました。しかし、本研究では、逆に、電子を取り除く（ホールを注入する）ことによって超伝導を発現させることに初めて成功しました。この成果により、電子注入型とホール注入型では超伝導になるメカニズムが異なると考えられてきましたが、統一的に理解できる可能性があり、銅酸化物における高温超伝導のメカニズムの解明に有力な情報を与えることが期待されます。

この成果は、Applied Physics Express vol.5 (2012 年) No.7 に掲載予定です。

### 【研究の背景】

銅酸化物高温超伝導体の母物質は絶縁体です。この母物質を超伝導体にするには、適当な量の電子を注入するか、ホールを注入する（電子を取り去る）かしなくてはなりません。銅酸化物高温超伝導体の母物質の一つである  $Ln_2CuO_4$  ( $Ln$ =ランタノイド元素) は、結晶構造がシンプルなため、高温超伝導の発現メカニズムの解明を目指して、これまで最も精力的に研究されてきました。この  $Ln_2CuO_4$  は 2 種類の結晶構造をとります。1 つは図 1 (a) に示す  $K_2NiF_4$  構造（通称 T 構造）で、もう 1 つは図 1 (b) に示す  $Nd_2CuO_4$  構造（通称 T' 構造）です。いずれも  $Ln_2O_2$  層と超伝導を担う  $CuO_2$  面とからなります。この両者の違いは、銅 Cu をとりまく酸素 O の数にあります。T 構造では 6 個の O が Cu に、T' 構造では 4 個の O が Cu と結合しています。そして、約 25 年前の銅酸化物における高温超伝導体の発見以来、T 構造の  $Ln_2CuO_4$  はホール注入により、T' 構造の  $Ln_2CuO_4$  は電子注入により超伝導が出現すると信じられてきました。また、ホールを注入した T 構造  $Ln_2CuO_4$  の方が、電子を注入した T' 構造  $Ln_2CuO_4$  よりも超伝導転移温度  $T_c$  が高いという傾向があります。これらの理由を明らかにすることは、高温超伝導のメカニズムを解明し、室温超伝導体を探索する上でとても重要です。そこで、T' 構造  $Ln_2CuO_4$  へホールを注入した物質で超伝導が出現するかどうか、また、その  $T_c$  は電子を注入したときと比べて高くなるかどうかを調べることは非常に興味をもたれていました。しかし、この二十数年間、その合成には誰も成功していませんでした。

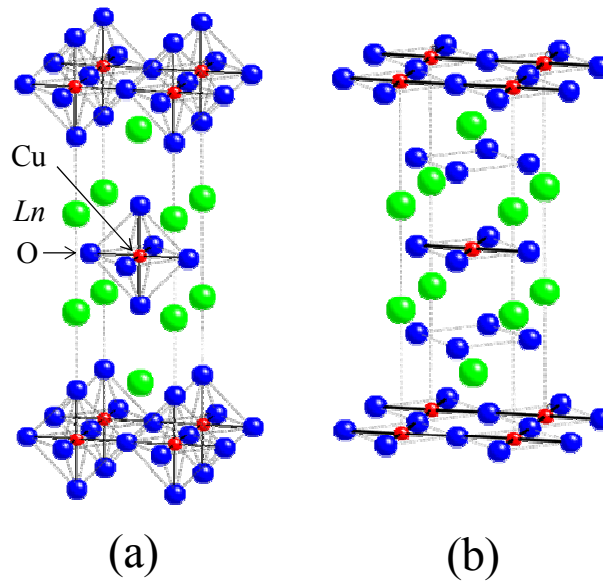


図 1.  $Ln_2CuO_4$  の結晶構造. (a)  $K_2NiF_4$  構造 (通称 T 構造)、  
(b)  $Nd_2CuO_4$  構造 (通称 T' 構造)

### 【研究の内容】

銅酸化物は、通常、混合した原料粉を約  $1000^{\circ}C$  で加熱して合成します。このような高温では、ホールを注入した  $Ln_2CuO_4$  は T' 構造よりも T 構造が安定化するため、合成が不可能でした。そこで、本研究では、ホールを注入した T 構造の  $Ln_2CuO_4$  を通常の合成法で作製しておき、これを T 構造が安定な低温で T' 構造に変化させることを考えました。しかしながら、低温では熱エネルギーを利用できないので、その代わりに還元剤の化学エネルギーを利用しました。本研究では  $Ln_2CuO_4$  における Ln として  $La_{1.8}Eu_{0.2}$  を選択し、ホールキャリアの注入のため  $La^{3+}$  の一部を  $Sr^{2+}$  で置換することにしました。まず、T 構造の  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  ( $x=0.05$ ) を通常の合成法で約  $1000^{\circ}C$  で作製しました。これと、強力な還元剤  $CaH_2$  を混ぜて約  $225^{\circ}C$  という低温で反応させて、酸素を大量に欠損させた  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_{3.5}$  を作製しました。次に、 $400^{\circ}C$ 、酸素気流中で加熱して、酸素を再導入しました。その結果、T' 構造の  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  の合成に成功しました。このような低温でも軽い酸素イオンが動くことができ再配列し、低温で安定な T' 構造に変化したのです。最後に、ごくわずかながら過剰に酸素が存在したため、真空中で加熱することにより取り除き、酸素量を過不足なくしました。このようにして得られた試料の直流磁化率を測定した結果、13 K で超伝導転移が確認され、ホールを注入した T' 構造の  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  ( $x=0.05$ ) の超伝導化が初めて実現しました。

### 【今後の展開】

今回、合成に成功したホール注入型 T' 構造  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  の  $T_c$  は 13 K で、同じくホールを注

入した T 構造の  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  より約 10 K 低いです。今後、ホール量 (Sr の量) を変化させて、 $T_c$  の変化を調べます。また、両者の物理的性質を調べ、その  $T_c$  の違いの原因を明らかにします。これは、高温超伝導発現のメカニズムの解明に有力な情報を提供することになります。さらに、メカニズムが解明されれば、より高い  $T_c$  を有する新しい高温超伝導体 (究極的には室温超伝導体) が発見され、超伝導の実用化が促進されるものと期待されます。

#### 【用語解説】

超伝導：ある物質を冷やすと、ある温度 (超伝導転移温度) 以下で突然、電気抵抗がゼロになります。この現象を超伝導と呼びます。電気抵抗がゼロなので、電線は発熱しませんので電気を損失なく送ることができます。また、電流は永久に流れ続けるので電気を貯蔵できます。超伝導は約 100 年前に発見されましたが約マイナス 270°C まで冷やさなければならなりませんでした。しかし、1986 年に銅酸化物で、いわゆる高温超伝導が発見されました。そして、その超伝導転移温度はマイナス 140°C まで上がりました。この高温超伝導が発現するメカニズムが解明されれば、冷やす必要のない室温超伝導体の発見に有力な知見が得られます。

#### 【論文情報】

論文名：Undoped and Hole-Doped Superconductor  $\text{T}'\text{-La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0, 0.05$ ) prepared by the solid state reaction

(固相反応法により作製したホール注入なし及びありの超伝導体  $\text{T}'\text{-La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0, 0.05$ ))

Applied Physics Express vol.5 (2012 年) No.7 (7 月号)

オンライン版：6 月 26 日、冊子版：7 月 25 日掲載

著者名：高松智寿 (大学院生 D3)、加藤雅恒 (准教授)、野地尚 (助教)、小池洋二 (教授)

所属：東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻、

参考：Applied Physics Express

Applied Physics Express は、Japanese Journal of Applied Physics と同じく応用物理学会を母体とする英文論文誌です。Japanese Journal of Applied Physics の中でもインパクトが極めて大きく速報性が強く要求されると判断された論文は、Express Letters として迅速に出版されていましたが、2008 年、新たに Applied Physics Express として創刊されました。アカデミアや産業界に大きなインパクトをもたらす質の高い論文が厳選して掲載され、現在、世界中の主要な大学、研究機関で購読され、読まれており、世界的に高い評価を得ています。

【お問い合わせ先】

<お問合せ一般>

東北大学工学研究科・工学部情報広報室

Tel / Fax : 022-795-5898

E-mail : [eng-pr@eng.tohoku.ac.jp](mailto:eng-pr@eng.tohoku.ac.jp)

<研究に関すること>

加藤 雅恒 (カトウ マサツネ)

東北大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻 准教授

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-05

Tel : 022-795-7976 E-mail : [kato@teion.apph.tohoku.ac.jp](mailto:kato@teion.apph.tohoku.ac.jp)