

最高の T_c を持つ銅酸化物高温超伝導体(Hg,Re)1223 の単結晶育成法を確立

[1] 要旨

銅酸化物高温超伝導体の中でも最も高い超伝導臨界温度 (T_c) を持つ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg1223) は魅力的な研究対象である。しかし、毒性があり蒸気圧も高い Hg を含むことや、Hg1223 相が化学的に不安定であることから、良質な単結晶を再現性良く得ることは容易ではなかった。本研究では、Hg1223 単結晶を再現性良く育成する方法の確立を目指し、出発原料、化学組成比、温度条件の最適化を行った。また反応容器を工夫することで安全性も確保した。その結果、Hg の一部を Re で置換した(Hg,Re)1223 について、大きさが $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 程度の単結晶を再現性良く得ることに成功した。

[2] 本文

近年、水素化合物が超高压下において室温に迫る高い T_c を示すことが報告され、大きな注目を集めている。一方、常圧においては銅酸化物高温超伝導体が T_c の最高記録を保持しており、発見から 30 余年が経過した現在でも、基礎・応用の両面で魅力的な研究対象であり続けている。銅酸化物においてなぜ高い T_c が実現するのか、そのメカニズム解明に向けて、これまでに実験・理論の双方向から数多くの研究が行われてきたが、いまだ完全な理解には至っていない状況である。

銅酸化物高温超伝導体の T_c は結晶構造や構成元素によりさまざまな値をとる。物質ごとに T_c が異なる要因としては、超伝導の舞台である CuO_2 面の平坦さ、 CuO_2 面と頂点酸素の距離、 CuO_2 面とドーパントサイトの距離、単位包中の CuO_2 面の枚数などが考えられている。これまでの実験研究では、良質な単結晶試料が得られる $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (La 系)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y 系)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi 系) が主な研究対象であった。これらの物質の T_c は、La 系が 40 K 級、Y 系・Bi 系は 90 K 級であり、130 K を超える Hg1223 と比較すると低い。高い T_c の発現メカニズムを解明するには、Hg1223 について詳細に調べ、 T_c の差をもたらす要因を明らかにすることが重要である。しかしながら、Hg1223 の良質な単結晶試料は作製が難しく、Hg1223 を対象とした研究は立ち遅れていた。

Hg1223 単結晶育成に関してはいくつかの先行研究があるものの、それらを用いた実験研究の報告はごく限られていた。このことは、各種の物性評価に適したミリメートル級の大きさの単結晶を再現性良く作製し、供給できる状況にはないことを示唆する。再現性確保を困難にする要因としては、Hg1223 が化学的に不安定で相を得にくく、単結晶が成長する化学組成や温度の条件が非常に狭いことが挙げられる。また、毒物であり蒸気圧が高い Hg を取り扱うこと自体が、単結晶育成に取り組む際の障壁になってきたと推測される。

最近、東京理科大学、産業技術総合研究所、筑波大学の共同研究グループでは、ミリメートル級の(Hg,Re)1223 単結晶を再現性良く育成する手法を確立した。また本研究では、図 1(a)に示すように、Hg の蒸気圧に耐える肉厚石英管の使用、そしてもし石英管が破損した場合にも Hg の漏洩を防ぐステンレス容器への封入、さらにステンレス容器の酸化を防ぐ対策など工夫を施し、安全に結晶育成できることも確認されている。100 回を超える実験を通じて、出発原料、化学組成比、温度条件を最適化し、図 1(b)の写真のような $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 程度の(Hg,Re)1223 単結晶を得ることに成功した。得られた単結晶の磁化率の温度依存性測定から、図 1(c)に示すように、 T_c のオンセット (磁化率が負の値 (反磁性) になる温度) が 130 K を超えることが確認された。本研究において(Hg,Re)1223 単結晶育成の再現性向上に成功したポイントとしては、①出発原料として酸化物 (HgO、BaO、CuO、

CaO) を使用し、仕込みの化学組成比の不確かさを抑えたこと、②Hg の一部を Re で置換し、Hg1223 相を安定化させたこと、③育成温度の制御に注意したこと（電気炉の温度校正は重要である）が挙げられる。この成果は、JPSJ の 2024 年 4 月号に掲載された。

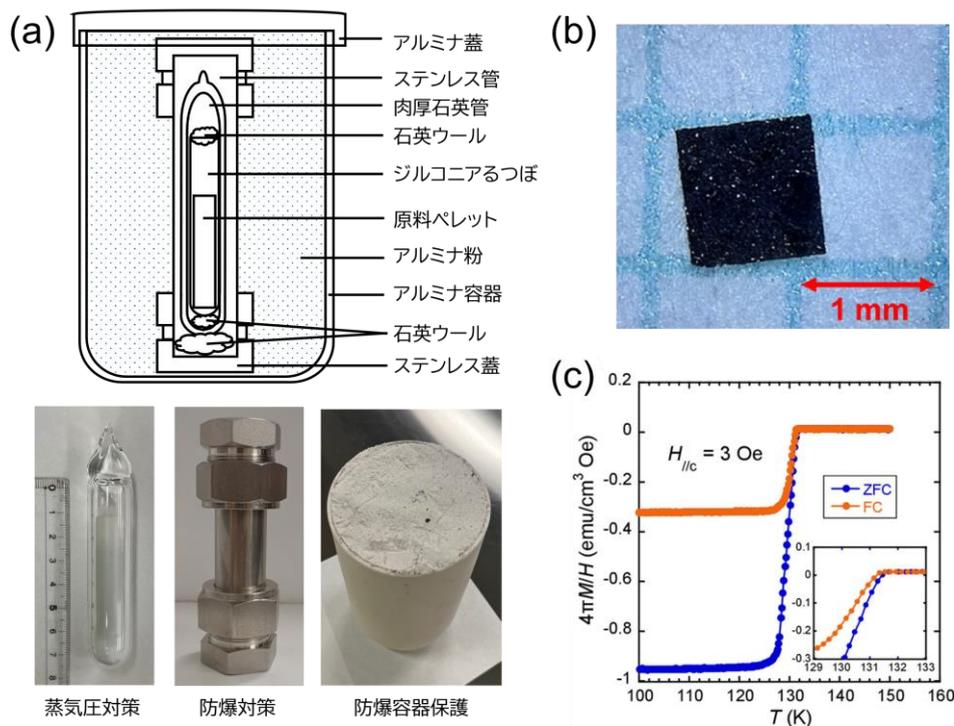


図 1. (a) 結晶育成のセットアップ。(b) (Hg,Re)1223 単結晶の写真と(c)磁化率の温度依存性。

本研究の成果により、今後、最高の T_c を持つ(Hg,Re)1223 単結晶はより身近な研究対象になっていくと期待される。(Hg,Re)1223 単結晶を用いた研究が活発化し、超伝導・常伝導パラメータやバンド構造といったさまざまな物性が明らかになれば、これまでに La 系、Y 系、Bi 系を中心に蓄積されてきた膨大なデータとの比較が可能になる。Hg1223 の何が特別で最高の T_c が実現しているのかを理解できれば、銅酸化物における高温超伝導メカニズムの解明に貢献できると期待される。

原論文 (2024 年 3 月 22 日公開済)

Single-Crystal Growth and Characterization of Cuprate Superconductor (Hg,Re)Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}

Y. Mino, S. Ishida, J. Kato, S. Nakagawa, T. Kashiwagi, T. Nozue, N. Takeshita, K. Kihou, C.-H. Lee, T. Nishio, and H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 044707 (2024).

< 情報提供：石田茂之（産業技術総合研究所）
西尾太一郎（東京理科大学） >