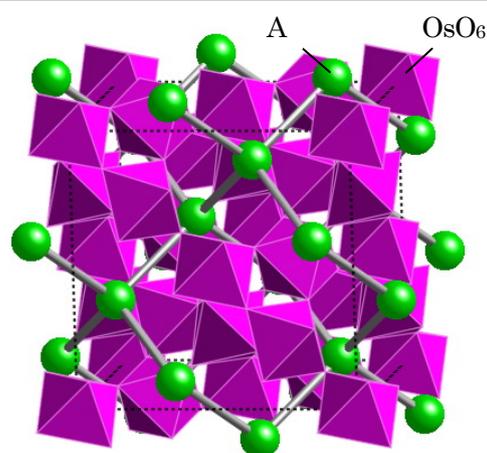


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-2. 固体構造と機能
小項目	3-2-3. 新しい酸化物超伝導体

#### 概要（200字以内）

銅酸化物高温超伝導体の発見は固体化学、物性物理学、超伝導応用研究に大きな発展をもたらしてきた。初期の物質探索において多くの物質が発見され、1993年に水銀を含む系において最高135Kの超伝導転移温度が得られている。しかしながら、その後、この記録は塗り替えられていない。最近では、銅酸化物に固有なCuO<sub>2</sub>面とは異なるタイプの格子を有する酸化物において新しい超伝導体を探索する努力が行われている。



#### 現状と最前線

1986年、スイスのベドノルツとミュラーによって銅酸化物超伝導体が発見された。これを契機として多くの銅酸化物高温超伝導体が合成され、その超伝導転移温度  $T_c$  は1993年、水銀を含む銅酸化物において最高135Kに達した。しかしながら、その後のさらなる物質探索にかかわらず、この記録は更新されていない。

銅酸化物における  $T_c$  の向上は、固体化学、物性物理学、超伝導応用研究に大きな発展をもたらした。固体化学としてはそれまであまり研究が行われてこなかった銅酸化物において、CuO<sub>2</sub>面を基本とした多くの酸化物が存在することがわかり、その結晶化学の独自性が認識された。物性物理学分野ではその超伝導機構を理解するために精力的な研究が行われ、現在でも様々な新しい物理を生み出している。 $T_c$  の高さは超伝導をもたらすクーパー対と呼ばれる電子対の引力の強さの尺度であり、その飛躍的な向上は従来知られていたフォノンを媒介とする機構以外の新しい機構が働いていることを示唆する。しかしながら現在でもその機構の完全な理解には至っておらず、銅酸化物高温超伝導にはまだ謎が多く残されている。一方、銅酸化物の研究は一般的に電子相関の強い系における物理の重要性を認識させ、その後のマンガンペロブスカイト酸化物や他の遷移金属酸化物における、いわゆる強相関電子系の研究へと大きな広がりを見せている。 $T_c$  の飛躍的な向上は多くの応用技術の発展をもたらした。液体窒素温度を超える  $T_c$  を有するイットリウム系やビスマス系銅酸化物では、高い磁場を作るための超伝導線材が開発され、MRI やリニアモーターカーなどに応用されている。また、超伝導電力貯蔵や超伝導ケー

ブルの研究も盛んに行われている。

銅酸化物高温超伝導体の最大の特徴は  $\text{CuO}_2$  面という銅イオンの作る 2 次元正方格子において超伝導が起こることである。 $\text{CuO}_2$  面は銅イオンが 2 価の場合はモット絶縁体となるが、面間に存在する電荷供給層に化学修飾を施すことによって、その価数を 2 価からずらすことが可能となり、金属状態となって  $T_c$  以下で超伝導を示す。電荷供給層の種類やその間に存在する  $\text{CuO}_2$  面の数によって  $T_c$  が異なることが知られているが、その系統性に関しては未だによくわかっていない。銅酸化物においてさらなる高い  $T_c$  を実現するためには、超伝導機構の解明が不可欠であり、現在でも精力的な研究が続けられている。

さらなる新超伝導体の発見と  $T_c$  の向上を目指して物質探索が行われている。その試みの一つとして、銅酸化物における正方格子とは異なる格子を有する物質を探索するものがある。例えば、理論からの予測として  $\text{CuO}_2$  面を短冊状に切ったような梯子状の格子において超伝導が実現するとの報告がある。実際にこのような格子を有する銅酸化物が知られており、高圧力下において超伝導性を示すことが発見されたが、残念ながらその  $T_c$  は 10K 以下と低かった。一方、正方格子とは対称性の異なる三角形を基本とした格子において超伝導体探索が行われた結果、いくつかの超伝導体が見つかった。2 次元三角格子を有する  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は  $\text{CoO}_2$  面間に水分子を挿入する事により、5K の  $T_c$  をもつ超伝導体となる事が 2003 年に見出され、現在精力的に研究が行われている。さらに、正四面体からなるパイロクロア酸化物においても数種類の超伝導体が発見されている。例えば、2001 年に発見された  $\alpha\text{-Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  はパイロクロア酸化物で初めての超伝導体である。その  $T_c$  は 1K と低いが、その後、2004 年に発見された一連の  $\beta$  パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  では  $T_c$  が最高 10K となった。後者の結晶構造は、図に示したように、 $\text{OsO}_6$  八面体が頂点を共有して繋がった 3 次元格子とその空隙に存在するアルカリ金属イオン A からなる。興味深いことは、その空隙が A のイオン半径と比べてはるかに大きいことであり、このために A イオンは異常に非調和性の強いラットリング振動をすることがわかっている。その超伝導機構にはこのラットリングが関与していると考えられ、従来とは異なる新しいタイプの超伝導であると考えられている。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題  
銅酸化物超伝導体における超伝導機構の解明と転移温度の向上  
銅以外の酸化物における新超伝導体の発見  
新しい機構に基づく超伝導の発見
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題  
室温超伝導体の発見  
超伝導応用技術の確立

#### キーワード

銅酸化物高温超伝導体、ペロブスカイト酸化物、パイロクロア酸化物、ラットリング

(執筆者： 広井 善二 )