



応用物理学会秋季学術講演会 注目講演プレスリリース

2023年 9月 11日

層状ニッケル酸化物における超伝導の探索
Exploration of new superconductor in layered NiO system

ニッケル酸化物の超伝導が示す 超伝導物質探索の大航海時代

物材機構¹, 筑波大²
○高野義彦^{1,2}, 植木祐太(M1)^{1,2}, 松本凌¹, 寺嶋健成¹, 櫻井裕也¹
E-mail: takano.yoshihiko@nims.go.jp

【発表概要】

- ・ **新たな超伝導物質と目されるニッケル酸化物「La₃Ni₂O₇」および関連物質を測定。約75K付近に超伝導と思われる電気抵抗の減少を確認**

高温超伝導体の発見から30余年の歳月が経過した。メカニズムのさらなる解明のためにも、層状ペロブスカイト構造を持つ、銅以外的高温超伝導体の発見が求められている。それを背景に、層状ペロブスカイト構造を持つLa₃Ni₂O₇が圧力下で超伝導を示すことが報告され、同系のメカニズム解明および銅系との類似性の議論に注目が集まっている。国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）および筑波大学の高野義彦氏らの研究グループは同報告の追試を進めている。La₃Ni₂O₇および関連物質について固相反応法により試料を合成。圧力下の電気抵抗を、独自開発の電極付ダイヤモンドアンビル装置を用いて加圧し、PPMSを用いて室温から低温2Kまでの物性を評価した。これまでの測定結果から、約75K付近に超伝導と思われる電気抵抗の減少を確認している。講演当日は、超伝導相の同定および最新の測定結果についてまとめて報告する予定だ。

【詳細】

現代は超伝導の大航海時代

韓国の研究チームが提案した常温超伝導は、8月16日に科学誌Natureがオンライン版で「LK-99は超伝導体ではない - 科学の探偵が謎を解いた理由 (LK-99 isn't a superconductor — how science sleuths solved the mystery)」という記事を出して以降、その論争は収束しつつある。

世界中の研究者がその追試を繰り広げたことは、常温超電導がいかに革命的な発見になり得るかを示している。そしてLK-99の論争の端緒となったもの、すなわち査読前論文の掲載サイト「arXiv (アーカイブ)」は超伝導の研究者たちにとって追試の重要な情報源であることはもちろん、超伝導探索における“大航海時代”を支える海図のようなものになっている。国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) および筑波大学で超伝導を研究する高野義彦氏もその航海に乗り出す一人だ。

高野氏は、arXivに掲載された中国の研究者による超伝導の報告、すなわち高圧下抵抗測定と相互誘導帯磁率測定を用い、14.0-43.5ギガパスカルで最大 T_c (臨界温度) が80K (ケルビン。国際単位系 <SI> における温度の単位) の $La_3Ni_2O_7$ 単結晶の超伝導を観測したという報告の追試を行っている。「ニッケル酸化物による超伝導の発見には、全く新しい超伝導のメカニズムの可能性が秘められている」と高野氏は指摘します。

超伝導とは、ある特定の条件下で、物質の電気抵抗がゼロになる現象を指す。超伝導の研究には110年以上の歴史があり、特に1986年の銅酸化物による高温超伝導の発見は20世紀後半の科学界を震撼させる出来事だった。

以降、多くの研究者が新しい超伝導物質を求め、酸化物だけでなくヒ素やリン、カルコゲナイド等を含むさまざまな物質の中から新しい超伝導を探してきた。そして、最近になって発表された中国の研究により、特定のニッケル酸化物、層状ペロブスカイトと呼ばれる特有の結晶構造に注目が集まっている。

「重要なのは、今回のニッケル酸化物において、 NiO (酸化ニッケル <II>) 面が2枚重なることでクーパーペア (超伝導をもたらす電子のペア) が形成されるという黒木らの提案するメカニズム (図) です。このクーパーペアの形成は、ニッケル酸化物特有の新しい超伝導メカニズムを示唆します」 (高野)

高野氏らは $La_3Ni_2O_7$ における超伝導の検証およびその関連物質における超伝導を探索している。固相反応法によって合成した試料を用いた超高压下における実験では、現在 (2023年9月23日) までに、約75K付近に超伝導と思われる電気抵抗の減少を確認しているという。

高野氏は、このニッケル酸化物の超伝導が示す80K以上の臨界温度にも興味を示す。液体窒素の温度は77Kであり、この温度を超える超伝導物質は非常に珍しい。実際、近年話題となった金属水素化物も高い超伝導転移温度を持つものの、その物質の安定に非常に高い圧力が必要なこと

と、古典的なBCS理論に基づく超伝導メカニズムであるという2点で、ニッケル系とは異なる特徴を持つ。

「ニッケル酸化物は、液体窒素温度を上回る臨界温度を持ちながら、古典的なBCS理論で説明できない新しいメカニズムを持つことが、その魅力です。これからの研究で、さらに興味深い超伝導現象が明らかになることが期待されます」（高野）

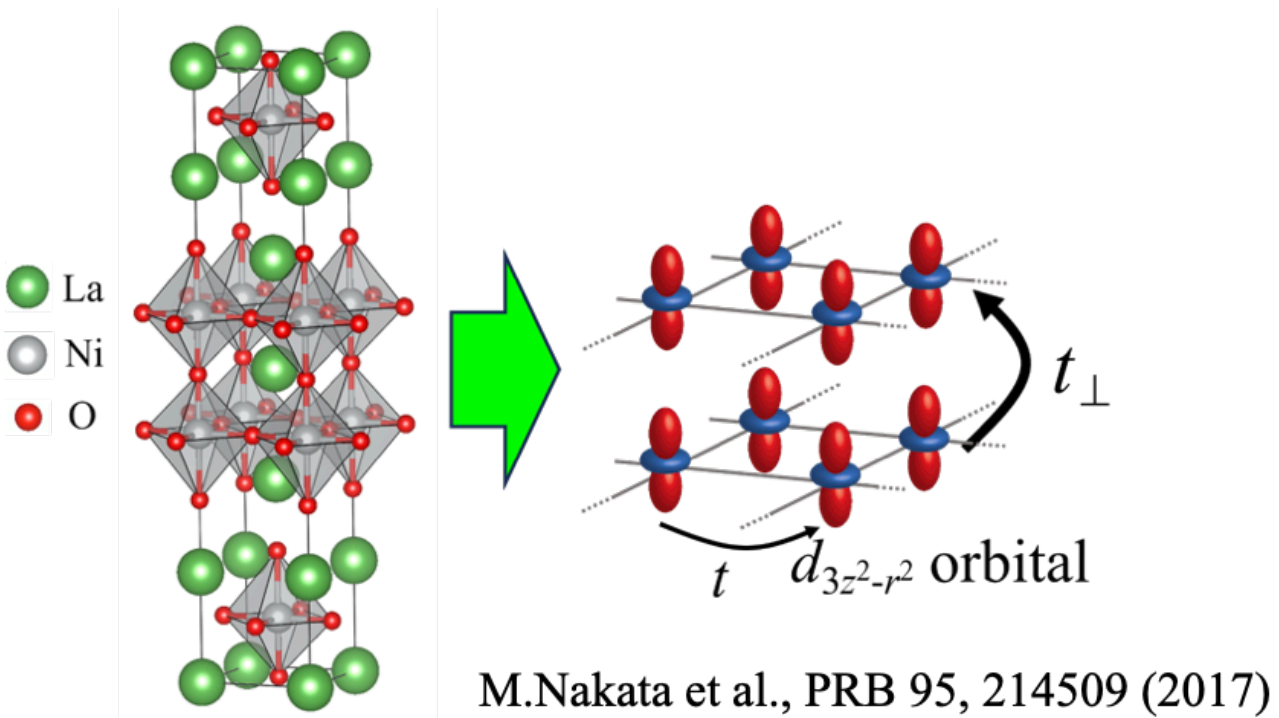


図: 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻の黒木和彦教授らが多層型ハバードモデルによる超伝導を理論的に予想。
 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の高圧下での超伝導出現。

地球中心部の超高压が加速する、超伝導の探求

高野氏は層状ニオブ酸化物、ダイヤモンド薄膜を材料にした「ダイヤモンド超伝導」をこれまでに実現してきた。高野氏は、ニッケル酸化物の超伝導は超高压の実験環境があればもっと早くに発見されていただろうことを示唆する。その理由は、ニッケル酸化物は、すでに超伝導が確認されている銅酸化物と結晶構造が酷似しているからだ。

ニッケル酸化物という物質は、常圧では超伝導としての性質を持たない。「だからこそ、ニッケル酸化物の超伝導性が見過ごされてきたのだろう」と、高野氏は指摘する。結晶構造が似ていても、銅酸化物と異なり、ニッケル酸化物が超伝導状態になるためには、外部からの圧力を必要とするのだ。「圧力が温度と同様に、自在にコントロールできれば、もっと多くの物質における超伝導が探索できるのではないかと。ニッケル酸化物の超伝導は、そんな仮説を持つに十分な発見だと思います」（高野）

高野氏は、銅酸化物と同様に、ニッケル酸化物の周辺にも様々な超伝導物質が存在するのではないかという仮説を立て、その探索に乗り出している。しかし、この探索は容易ではない。ニッケル酸化物は、圧力がないと超伝導性を示さないため、高圧下での実験が欠かせない。それも地球のマントル部と同等の超高压力である。

「私たちの信念は、独自の実験手法こそが独自の研究を生むというものです」と、高野氏は述べる。高野氏らは、かねてから圧力をかけつつ物性を測定する独自の装置の開発に取り組んできた。それが「ダイヤモンドアンビルセル」を用いた超高压の実験装置だ。ダイヤモンドアンビルセルは、地球の中心部と同等である200万気圧以上を実験室で再現することができる。

しかし、超高压の環境ができれば良いというものではない。超伝導を測定するためには、超高压に耐えられる、超硬質の電極が必要だ。そこで高野氏らの研究グループは、ホウ素ドーパダイヤモンドを用いて、非常に高い圧力下でも変形しない電極を開発してきた。この電極は、材料探索において非常に有用であり、高野氏は「これにより、高い成功率で圧力下の電気抵抗計測が可能となりました」と話す。

通常、パワー半導体などのpn接合において有用なホウ素濃度は 10^{17} 程度だが、高野氏らはそれを 10^{21} 程度まで高めた。「ダイヤモンドは黒く変色し、導電性を持つだけでなく、低温では超伝導性も示します。このダイヤモンド超電導技術も2004年頃から継続して研究しています」（高野）

ダイヤモンドアンビルセルとホウ素ドーパダイヤモンドの電極により、超高压下における電気抵抗の計測実験の成功率は飛躍的に向上した。「温度と同様に、圧力を自在に制御できる実験環境は、測定条件の選択肢を大幅に増やすことができます。これは、材料探索の分野での革命的な進歩と言えるでしょう」と高野氏は話す。ニッケル酸化物における超伝導の探索も、同実験設備で進められている。

現在、高野氏は電気抵抗の測定に合わせ、磁場を用いた検証にも踏み込んでいる。超伝導は、臨界温度で電気抵抗が減少することがその証左となるが、電気抵抗の減少だけを観測しても、他の物理現象である可能性も考えられる。第二の検証手段として、磁場を用いた検証が欠かせない。

「今後この領域の研究には、さらに多くの研究者が関与して欲しいと感じています。特に、圧力下での実験を加速させ、新しい物質の探求に共に取り組むことが期待されます」と高野氏は語る。高野氏は既に企業に技術供与を開始し、超高压の実験装置の製品化を進めているという。

理論と実験の新たなサイクルが回り始めた

「過去5年から10年の間に、超伝導の研究は一つの転換点を迎えました」と高野氏は指摘する。

「従来、多くの超伝導は偶然の産物でした。例えば、酸化物超伝導や、初期の水銀超伝導などです。しかし、最近の超伝導研究は、理論が先行し、それに基づいて実験的に物質が発見されるプロセスになっています。これは、理論研究の進展が背景にあると言えます」（高野）

ニッケル酸化物における超伝導の探索は、大阪大学大学院理学研究科物理学専攻の黒木和彦教授との共同研究だ。理論による予測を基に、実験的で評価するというプロセスによって、良い結果が生まれているのだという。

超伝導技術は、その発見以降、基礎研究から産業への応用まで幅広く注目を集めてきた。この技術はMRI、送電ケーブル、リニアモーターカーなどの現代の応用例として広く知られる。実際、ジョセフソン効果、高温超伝導など、この分野でノーベル賞を受賞した科学者は多い。そして室温超伝導の実現によって、その革新は世界を変えるものになるだろう。室温超伝導の実用化は、どれだけ距離があっても100%のエネルギー伝送が可能となり、送電のロスがなくなることを意味する。つまりそれは、次なるエネルギー革命である。「だからLK-99に関する研究の結果を、もっとポジティブに受け入れてもらいたいですね」と高野氏は話す。

「LK-99はおそらく超伝導ではない、という結論に終わるでしょう。しかし、これを韓国のグループの誤りと単純に結論づけるのは短絡的です。彼らは得られたデータをもとに超伝導の可能性を発表しました。その後、arXivを通じて多くの研究者がその結果を再検証しました。これは私たち科学者は国境を越え、真実を追求することができるということを示した、とても美しい科学の姿だと私は思うのです」（高野）