



高層ビルのようにプラチナ層が積み重なった新規超伝導体を発見

～超高压合成で特殊な構造を持つ新物質発見の可能性広がる～

研究成果のポイント

- ・ 地中のマントルに相当する超高压下でプラチナの層状化に成功。
- ・ 世界一高く積み上がったプラチナ層状構造を持つ金属超伝導体を発見。
- ・ 超高压合成が新規超伝導物質の合成に有望な手段であることを実証。

研究成果の概要

北海道大学電子科学研究所の藤岡正弥助教は、物質・材料研究機構の高野義彦グループリーダー、九州工業大学の石丸 学教授等と共同で、一つの単位胞¹⁾に 12 枚ものプラチナ (Pt) 層が積層した新規超伝導体を発見しました。これまで、Pt が主成分の物質は超伝導体になりにくいとされていましたが、ランタン (La) とヒ素 (As) を Pt:La:As = 5:1:1 の組成比になるように混合して、地球内部のマントルに相当する 10 万気圧で熱処理することで、2.6 ケルビン (摂氏 -270.4 度) で電気抵抗がゼロになる超伝導転移²⁾を確認しました。

1911 年、極低温において水銀が超伝導体になることが発見されて以降、様々な超伝導物質が報告されてきました。しかしながら、Pt においては電気伝導に寄与する電子の大半が d 軌道³⁾に存在して、お互いに強く相互作用するため、超伝導体には不向きだとされてきました。今回、合成に成功した LaPt₅As においても、伝導電子⁴⁾の 8 割以上が d 軌道に存在しますが、それにも関わらず超伝導転移を示しました。その原因を詳しく調べた結果、幾重にも積み重なった Pt 層の間に La, As 原子が位置しており、結果として、Pt 層同士の距離が広がっていることがわかりました。つまり、Pt の d 軌道に存在する電子同士の相互作用が小さくなることで、超伝導が発現したと考えられます。この層状構造の高さは、これまでに知られている金属超伝導材料で最も高い 6 ナノメートルにもおよび、まるで高層ビルのような構造が、10 万気圧という超高压下で実現されました。これが本研究の最も興味深い点です。超高压を利用して新物質の合成に成功した本研究成果は、今後の新規超伝導物質の探索を加速すると期待されます。

本研究成果は、2016 年 7 月 27 日にアメリカ化学会の Journal of the American Chemical Society (JACS) のオンライン版に掲載されました。

論文発表の概要

研究論文名 : Discovery of the Pt based superconductor LaPt_5As (プラチナ系超伝導体 LaPt_5As の発見)

著者 : 藤岡正弥¹, 石丸 学², 澁谷泰蔵³, 神原陽一⁴, 田畑千紘⁵, 網塚 浩⁵, 三浦 章⁶, 田中将嗣⁷, 高野義彦⁷, 海住英生¹, 西井準治¹

(¹北海道大学電子科学研究所, ²九州工業大学, ³日本電気株式会社 (NEC), ⁴慶應義塾大学, ⁵北海道大学大学院理学研究院, ⁶北海道大学大学院工学研究院, ⁷物質・材料研究機構)

公表雑誌 : Journal of the American Chemical Society (JACS) (アメリカ化学会)

公表日 : 米国東部時間 2016年7月27日 (水) (オンライン公開)

研究成果の概要

(背景)

超伝導物質は、ある温度以下に冷やすことで、その物質の電気抵抗が完全にゼロになり、大きな反磁性⁵⁾を示します。この状態は電気をどこまで運んでも一切熱を発生しないため、究極の省エネ材料として期待されています。1911年、水銀がこのような超伝導現象を示すことが発見されて以来、より高い温度で超伝導を実現するために、数多くの物質探索の努力が積み上げられてきました。しかしながら、長年繰り返されてきた既存の合成手法だけでは、新物質の発見がますます難しくなっています。このような中で、物質探索の領域を広げる一つのツールとして高圧合成が挙げられます。本研究では、6-8型マルチアンビルセルという巨大な加圧合成装置を利用することによって、地球内部のマントルに相当する超高压下での物質合成に挑み、常圧では得ることのできない新超伝導物質 LaPt_5As を発見しました。このような超高压を利用した物質合成の研究には未開拓領域が多く残されており、知られざる構造を持った物質や、従来では考えられない物性を示す材料が無数に眠っていると期待されます。

(研究手法)

従来の材料探索の研究分野では、キュービック型の加圧合成装置が主流ですが、本研究では、より高い圧力を実現するために、地球内部を調べる研究分野で使われる6-8型マルチアンビルセルを利用しました。図1に示されるように、ピンク色の酸化マグネシウムの八面体の中に、電極、ヒーター、窒化ホウ素のカプセル、そして試料を組み立てて挿入します。それらをタングステンカーバイドでできた超硬材料で8方向から加圧することで、試料に高効率に圧力を集中させることができます。

(研究成果)

今回発見した新超伝導物質 LaPt_5As は、図2に示すように10万気圧で合成することで、2.6ケルビン(摂氏-270.4度)で大きな反磁性が確認され、超伝導状態へと転移しました。興味深いことに、4~5万気圧、あるいは15万気圧では、別の結晶構造に変化して超伝導状態への転移が消失しました。そのため、10万気圧で得られる結晶構造には、超伝導を誘起する重要なメカニズムが隠されていると考え、その構造を詳しく調べたところ、以下のことがわかりました。

図3aは新超伝導物質 LaPt_5As の電子顕微鏡の写真で、原子が規則的に並んでいることがわかります。構成元素の中で最も重たいPt原子が、特に強調されて白く映し出されており、実際に結晶構造からPt原子のみを抜き出した原子配列と極めてよく一致しています。図3bはLa, As原子も含めた LaPt_5As の結晶構造を示しています。4つのPt原子が四面体を作っており、それらの角がつながることでPt層を形成していることがわかります。これが12層積み上げられて、一つの周期(単位胞)になりま

す。その高さは 6 ナノメートルにもおよび、 LaPt_5As が現在見つかった物質の中で、世界一の高さを有する金属超伝導体であることがわかりました。また、La, As 原子は 2 層ごとに積み重なった Pt 層の間に挿入されるため、その層間を広げています。一見複雑な構造に見えますが、単純に表すと図 3c に示す 12 階建ての高層ビルに見立てることができます。Pt のみで構成された各フロアに電子が流れていて、それぞれの奇数階には LaAs の柱が立っているため天井が高く設計されています。そのため、奇数階では Pt の電子が広々と存在できるのに対し、偶数階では Pt の電子が密集している状態です。

また、これまでの研究から、金属の Pt のように伝導電子の大半が d 軌道に存在すると、電子間の相互作用が大きくなり、超伝導の発現を妨げることがわかっています。同様に、 LaPt_5As では、8 割以上の伝導電子が Pt の d 軌道に存在しており、超伝導には不向きな物質です。それにも関わらず、超伝導が発現する理由は、金属の Pt のように小さな単位胞に電子が密集しているのではなく、LaAs の柱によって、Pt 層の間隔が押し広げられ、d 軌道に存在する電子の密集状態が緩和し、電子間の相互作用が小さくなったためであると考えられます。

(今後への期待)

本研究で得られた新物質は、10 万気圧という地球内部のマントルに相当する極めて高い圧力を印加することで、初めて合成できます。このような環境下で形成される特異な結晶構造が、Pt 由来の超伝導を引き起こす珍しい新物質の発見につながったと考えられます。今後、この新構造を起点とした新たな材料設計指針に基づいて結晶構造を最適化することで、さらなる超伝導転移温度の向上が期待されます。

本研究で取り入れた超高压を利用した研究分野には、未知の構造や、未知の物質が眠っており、今後の材料研究の分野に大きなインパクトを与える発見が期待されます。

お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学電子科学研究所 助教 藤岡 正弥（ふじおか まさや）

TEL：011-706-9346 FAX：011-706-9346 E-mail：fujioka@es.hokudai.ac.jp

ホームページ：<http://nanostructure.es.hokudai.ac.jp/>

[用語説明]

- 1) 単位胞：結晶を構成する周期パターンの最小単位。
- 2) 超伝導転移：電気抵抗が完全にゼロになり、大きな反磁性を示す特殊な状態に変化すること。
- 3) d 軌道：原子を構成する電子軌道の 1 種で、遷移金属の化学結合を大きく左右する一番外側の軌道。
- 4) 伝導電子：電気の伝導を担っている電子。
- 5) 反磁性：磁石に反発する磁性。

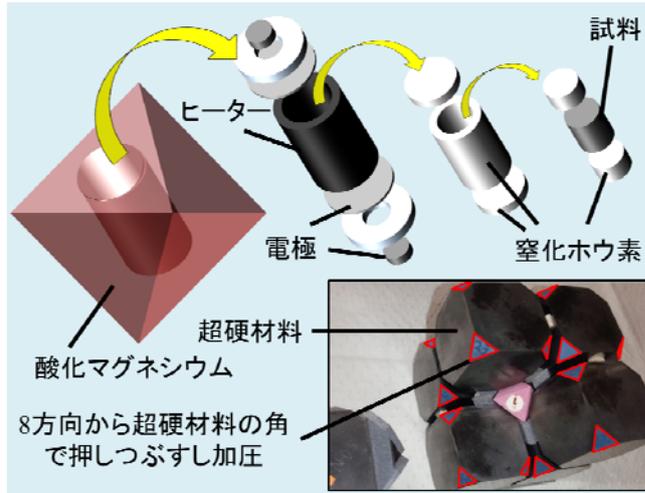


図1. 6-8型マルチアンビルセルを利用した高压合成法。八面体の内部に試料を充填し、それを8方向から加圧して、地球内部の上部マントルに相当する15万気圧を発生できる。

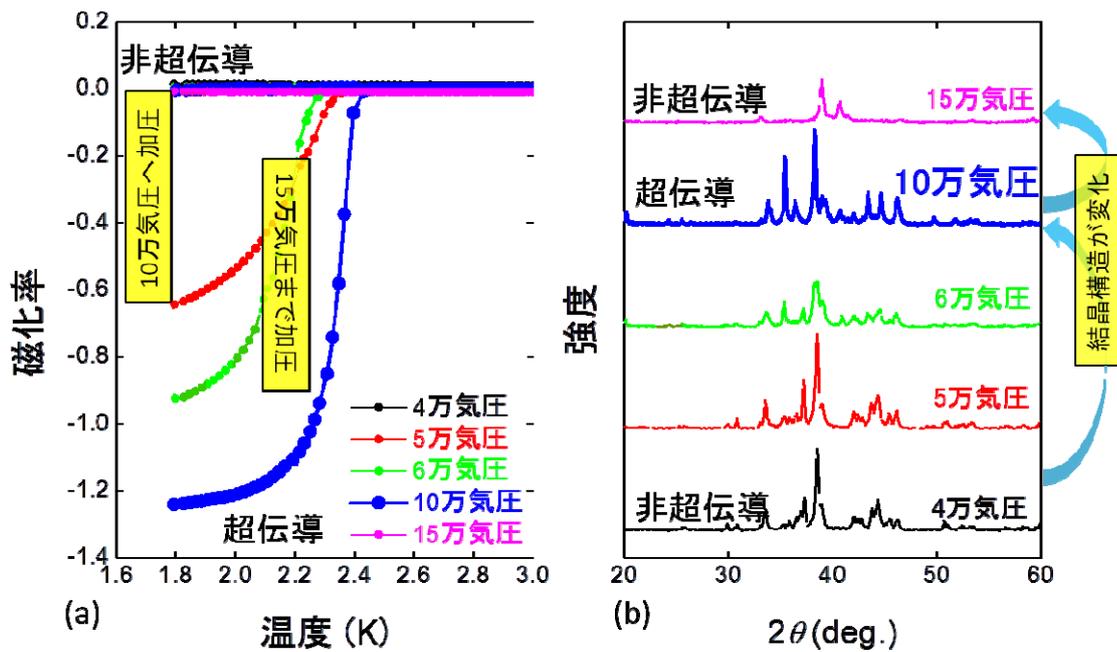


図2. (a) : 4万気圧から15万気圧で合成した試料の磁化率の温度変化。(b) : (a)で測定した試料の結晶構造の変化。4万気圧以上で結晶構造が徐々に変化して、10万気圧で超伝導が発現する。15万気圧ではさらに別の結晶構造に変化して超伝導が消失する。

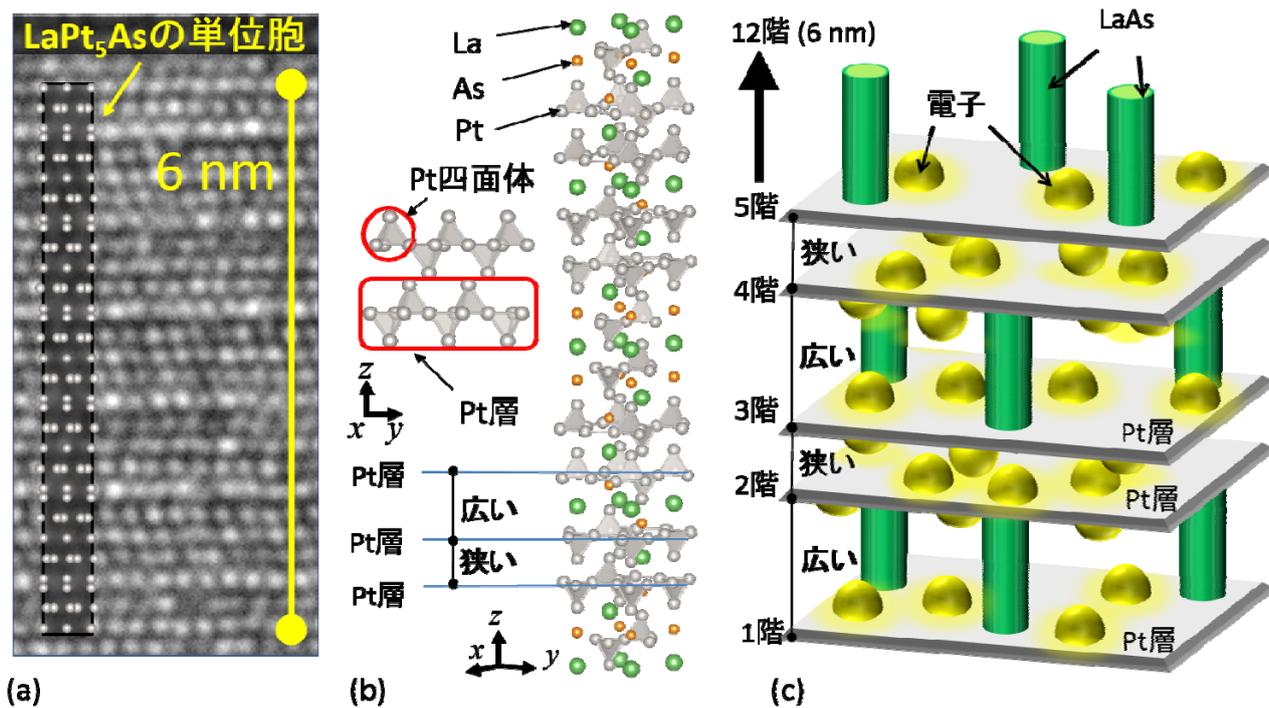


図 3. (a) : LaPt_5As の結晶構造の電子顕微鏡写真と Pt 原子配列のイメージ。構成元素の中で最も重たい元素である Pt が電子顕微鏡で強調されて、白く映し出されている。黒枠で囲まれた部分は LaPt_5As の単位胞を表している。(b) : LaPt_5As の結晶構造。4 つの Pt が四面体を作り、それぞれの角がつながって層を形成している。La, As 原子は 2 層ごとに積み重なった Pt 層の間に挿入されるため、その層間を広げている。(c) : LaPt_5As の結晶構造をより単純化した図。Pt 層が La, As 原子によって 2 層ごとに押し広げられていることがわかる。