

平成 24 年 10 月 18 日
都庁記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、
筑波研究学園都市記者会、経済産業記者会、
経済産業省新聞記者会ペンクラブ
発表資料

平成 24 年 10 月 18 日
公立大学法人首都大学東京
独立行政法人物質・材料研究機構
独立行政法人産業技術総合研究所
国立大学法人電気通信大学



首都大学東京
TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY



独立行政法人 物質・材料研究機構
National Institute for Materials Science



独立行政法人
産業技術総合研究所



国立大学法人
電気通信大学

高温超伝導メカニズム解明の鍵となる

ビスマス・硫黄を主成分とした 新しい層状超伝導物質系を発見

～首都大、NIMS、産総研、電通大による共同研究～

首都大学東京（学長：原島 文雄）、（独）物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）、（独）産業技術総合研究所（理事長：野間口 有）、電気通信大学（学長：梶谷 誠）の研究チームは、ビスマス(Bi)と硫黄(S)を主成分とした新しい層状超伝導物質系（ $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ）を発見した。

共通の特徴として、ビスマスと硫黄が二次元的に結合した BiS_2 層（超伝導状態が発現する層）とブロック層が交互に積層した結晶構造を持つ。さらに、比較的高い超伝導転移温度 $T_c = 10.6 \text{ K}$ を観測している。このような層状構造は銅酸化物高温超伝導物質系や鉄系超伝導物質系と非常に類似しており、今後 BiS_2 超伝導層を基本とした新たな物質が開拓され、高温超伝導機構解明の一つの鍵となることが期待される。

当該研究のポイント

○研究者について

- ・首都大学東京 電気電子工学専攻
水口佳一助教、三浦大介准教授 ほか
- ・（独）物質・材料研究機構 ナノフロンティア材料グループ
高野義彦グループリーダー ほか
- ・（独）産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 ナノ移動解析研究グループ
後藤義人研究グループ長、藤久裕司主任研究員
- ・電気通信大学 量子・先進理工学専攻
黒木和彦教授 ほか

○研究成果のポイント

- ・新規超伝導物質を発見
- ・ BiS_2 層が超伝導発現に寄与
- ・非従来型超伝導メカニズムの可能性
- ・さらなる超伝導物質開発と超伝導転移温度向上への期待

※詳細は、別紙参考資料参照

《問合せ先》 首都大学東京 理工学研究科 電気電子工学専攻

電話：042-677-2748 / FAX：042-677-2756

研究の背景と経緯

層状化合物は、二次元的な層状（シート状）の結晶構造を持つ物質である。異なる種類の層を積層させることで、様々な物質をデザインすることができる。さらに、二次元的な結晶構造は低次元的な電子状態を生じさせるため、高温超伝導⁽¹⁾などの特異な量子現象の舞台としてさかんに研究されてきた。最も高い超伝導転移温度(T_c)⁽²⁾を持つ銅酸化物高温超伝導物質系では、銅と酸素が作る CuO_2 面が共通の層状構造として存在し、高温超伝導発現の鍵となった。同様に、2008年に発見された鉄系超伝導物質系では鉄とヒ素が結合した Fe_2As_2 層が高温超伝導発現の鍵となった。これらの高温超伝導体は“超伝導状態が発現する層”と“ブロック層⁽³⁾”が積層した結晶構造を持っている。

なお、この研究開発は、(独) 科学技術振興機構の戦略的国際共同研究プログラム「日本-EU 共同研究」および(独) 日本学術振興会の科学研究費補助金の助成を受けて行われた。

(1) 高温超伝導

超伝導は低温の物質で起こる量子現象で、電子がクーパー対という対を形成することで電気抵抗が消失する現象である。この性質を生かし、超伝導は電力ケーブルや強磁場マグネットなどに応用される。特に、比較的高温（例えば 30K 以上）で超伝導状態を実現できる物質を高温超伝導物質と呼ぶ。

(2) 超伝導転移温度 (T_c)

冷却により物質が常伝導状態から超伝導状態に転移する温度。

(3) ブロック層

電氣的に絶縁な層。伝導層（超伝導が発現する層）と交互に積層することで、伝導層に二次元的な電子状態を実現する。

研究の内容

今回、我々はビスマス(Bi)と硫黄(S)を主成分とした新しい層状超伝導物質系 ($\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$) を発見した。粉末X線回折実験とリートベルト解析⁽⁴⁾の結果、共通の特徴として、ビスマスと硫黄が二次元的に結合した BiS_2 層（超伝導状態が発現する層）とブロック層が交互に積層した結晶構造を持つことが明らかになった（図1）。

(4) リートベルト解析

結晶構造モデルから計算される回折強度にピーク幅を与え粉末回折パターンを生成し、それが実験で得られた粉末回折パターンにできるだけ一致するように結晶構造モデルを最適化する方法。

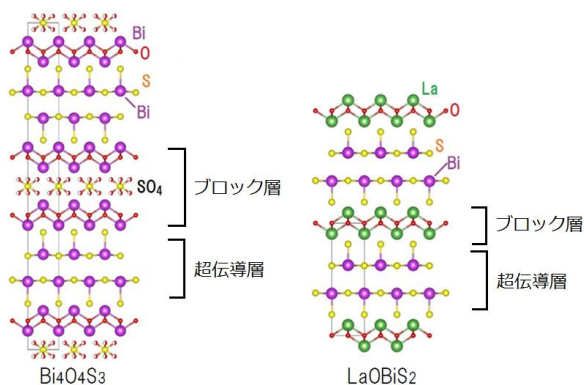


図 1. $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および LaOBiS_2 の結晶構造。実際の $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 結晶構造は SO_4 サイトが 50% 欠損していると予想される。

今回発見した超伝導物質系は、 Bi^{3+} の絶縁体⁽⁵⁾（母相）に電子キャリアが入ることにより金属的な伝導を示すようになり、低温で超伝導転移を示す。 LaOBiS_2 （母相）は絶縁体だが、OサイトのF部分置換により電子キャリアが BiS_2 層にドーピングされ、超伝導状態が発現する。 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 系では SO_4 イオンの部分欠損により、電子キャリアが BiS_2 層にドーピングされている。バンド計算⁽⁶⁾の結果、 BiS_2 層のBi-6p軌道の電子が超伝導発現に大きく寄与していることが示された。超伝導転移温度は、 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ が約5 K⁽⁷⁾、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ が約10.6 K（図2）であり、ブロック層の構造を変化させることで上昇する。

(5) 絶縁体

伝導電子が存在せず、電気伝導が悪い物質。金属的な伝導を実現するためには、電子キャリアを導入する必要がある。たとえば、 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ （超伝導体）は、母相の $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$ （絶縁体）の SO_4 サイトが50%欠損しており、 SO_4^{2-} イオンが失われたために BiS_2 層に電子がドーピングされ金属化している。

(6) バンド計算

物質の電子状態を求める計算的手法。本研究では結晶構造から計算した。

(7) ケルビン(K)

熱力学温度の単位。273.15 Kが0 °Cに対応する。

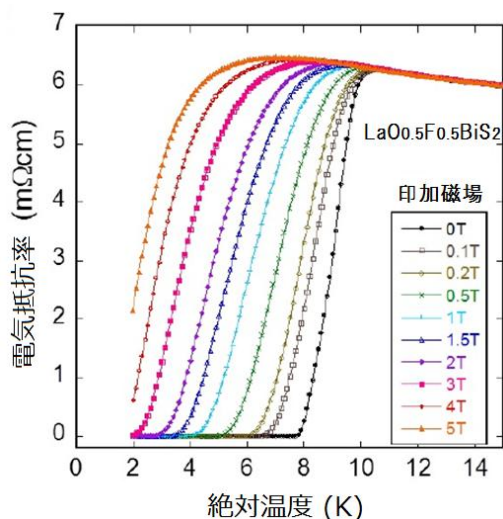


図2. $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の電気抵抗率の温度依存性（磁場中：0 T - 5 T）。0 T の条件においては10.6 K 以下で超伝導状態発現に伴う電気抵抗率の減少が観測され、約8 K でゼロ抵抗状態が実現している。

今後の展開

BiS_2 超伝導層を基本とした新超伝導物質が多く発見され、さらに高い超伝導転移温度を持つ物質の発見が期待される。また、 BiS_2 層における超伝導発現メカニズムを解明することにより、今後の超伝導物質探索に新たな指針を与えるとともに、高温超伝導機構のさらなる解明が期待される。

平成24年11月

日本物理学会刊行の英文誌「Journal of the Physical Society of Japan」（オンライン版）に詳細掲載予定

平成24年12月3日～5日

タワーホール船堀（東京都江戸川区船堀）

「第25回国際超電導シンポジウム（ISS2012）」にて詳細発表