

2021年10月12日

大阪府立大学

超伝導の仕組み解明へ大きな一歩

層状ニッケル酸化物超伝導体の電子構造を解明！ ～新たな高温超伝導体の探索のヒントに～

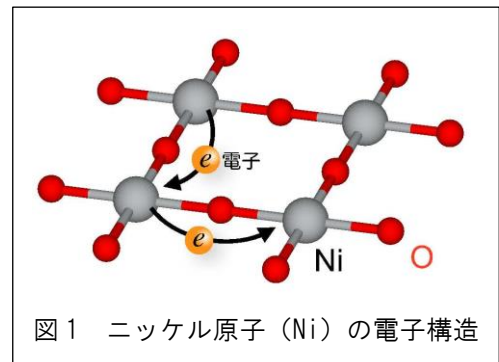
大阪府立大学（学長：辰巳砂 昌弘）大学院 工学研究科 電子物理工学分野の播木 敦助教、博士前期課程1年 東 啓介さん、ウィーン工科大学 Jan Kuneš 教授らの研究グループは、2019年に超伝導（注1）が発見された層状ニッケル酸化物（転移温度約15K、摂氏約-258℃）の電子構造を明らかにするために、超伝導発見以降に世界中から報告・蓄積された実験データを、独自に開発した理論に基づく計算プログラムを用いてスーパーコンピュータで高精度解析を行いました。

その結果、このニッケル酸化物は、超伝導が室温により近い温度で発生する高温超伝導体（注2）の銅酸化物（転移温度約138K、摂氏約-135℃）と非常によく似た電子構造を持っていることを突き止めました。また、今回の解析から、超伝導が発生している状態でのニッケル酸化物内の電子軌道が予測できるようになりました。これらの結果は、リニアモーターカーや送電ケーブル、MRI などへの応用の可能性が秘められた、ニッケルを用いた新たな高温超伝導体を設計するための指針を与えるものと期待されます。さらに、ニッケルはもちろん、銅や鉄など、長年の謎である遷移金属化合物の超伝導発生の仕組みを探求・解明するための新たな視点となると期待されます。

なお、本研究の成果は、米国物理学会が刊行する学術雑誌「Physical Review X」にて、10月14日（木）午前0時30分（日本時間）にオンラインで掲載される予定です。

<本研究のポイント>

- 層状ニッケル酸化物が高温超伝導体の銅酸化物と非常によく似た電子構造を持っていることを、独自に開発した計算プログラムを用いた理論解析によって解明した。
- 現在、超伝導が報告されている層状ニッケル酸化物の転移温度は約15K（摂氏約-258℃）と低いが、今回電子構造が明らかとなったことで、ニッケルを用いた新たな高温超伝導体の設計・探索が進むと期待される。
- 今回の解析から、超伝導が発生している状態でのニッケル酸化物内の電子軌道が予測できるようになった。これは、ニッケルはもちろん、未だ明らかになっていない「遷移金属酸化物の超伝導」が発生する仕組みを探求・解明するための新たな視点となると期待される。



<研究者からのコメント>

白熱した議論が続いているニッケル酸化物の超伝導体ですが、実験事実に基づき裏付けられた電子構造を決定できました。超伝導の仕組み解明に向けた、今後の研究の土台となる成果だと思います。



播木助教

私が初めて関わった研究でこのような研究成果が出たことを大変嬉しく思います。ニッケル酸化物の超伝導が将来の新しい産業技術に役立つと思います。この研究を通じてご指導頂いた共同研究の皆様から心から感謝いたします。これからも世の中に貢献できるよう精進してまいります。



東さん

<研究の背景>

超伝導は、金属や化合物をある一定の温度まで冷やしたときに、その電気抵抗が急激にゼロになる現象です。超伝導は私たちの生活を一変させる革新的な技術ですが、物質が超伝導を起こす温度まで冷却するには膨大なコストがかかるため、超伝導技術実用化へのボトルネックとなっています。そのため、より室温に近い温度で超伝導を示す物質（高温超伝導体）の探索・設計は実用化に向けて重要な課題です。層状構造の銅酸化物

($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ など) は室温には届かないものの非常に高い転移温度 (100K 程 $^{\circ}\text{C}$) をもつ「高温超伝導体」として知られています。2019年に、周期表で銅の隣に位置するニッケルの酸化物 ($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$) でも超伝導が報告され、新しい高温超伝導物質の候補として非常に注目を集めています。

超伝導発生の仕組みを解明することや、結晶構造を調整して転移温度を上昇させ、新たな高温超伝導体を生み出すには、ニッケル酸化物内部の電子構造（電子の運動）を正確に把握する必要があります。そのため、ニッケル酸化物での超伝導が発見されて以降、世界中の理論・実験グループが、この物質の電子構造の特定に挑みました。しかし (1) 銅酸化物と類似の2次元電子構造を示唆する結果と (2) 強いフント則に起因する3次元電子構造（多軌道性）を示唆する結果という互いに相寄れない2つの結果が得られ、その是非に関して激しい論争が続いています。この論争に決着をつけるために、ニッケル酸化物の電子構造を正確に決定することが求められていました。

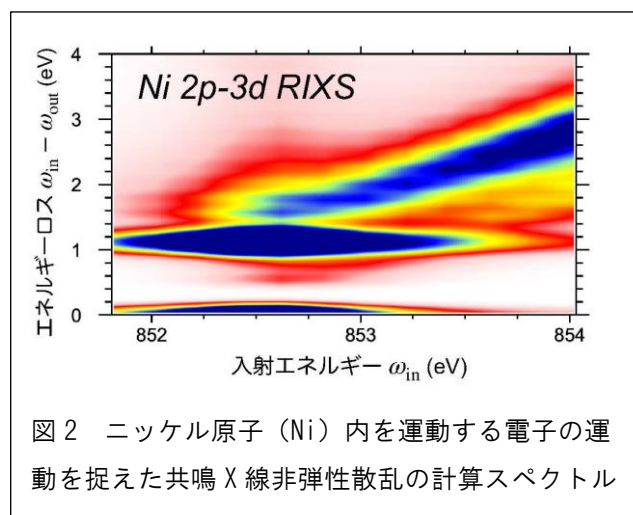


図2 ニッケル原子 (Ni) 内を運動する電子の運動を捉えた共鳴 X 線非弾性散乱の計算スペクトル

<研究内容>

この状況を打破するために、本研究グループは、2019年にニッケル酸化物の超伝導が発見されてから報告・蓄積された世界中の高エネルギーX線分光実験データ（注3、X線光電子分光、X線吸収分光、共鳴非弾性X線散乱）に対して、独自に開発した第一原理計算と量子多体手法（注4、動的平均場理論）を組み合わせた理論手法による包括的な高精度解析を、スーパーコンピュータを用いて行いました。これは、ニッケル酸化物中に存在する多数の電子が絡み合った強相関電子状態とX線（光）の相互作用を同時に取り扱う難問ですが、効率の良い数値アルゴリズムをスーパーコンピュータに実装・大規模並列化するなどの工夫を重ねて、解析を可能にしました。

このようにしてニッケル酸化物の最新の実験データと理論計算を突き合わせた結果、我々の前に浮かび上がったのは、高温超伝導を示す銅酸化物と類似した電子構造でした。2次元的な x^2-y^2 軌道を部分的に占有したニッケル電子が結晶中を動きまわり、電気・磁気特性を決定づけるフェルミエネルギー（注5）に電子の帯（バンド、注6）を形成していたのです。また、そのバンドの性質を詳細に調べたところ、ニッケル電子間の強いクーロン反発（注7）の影響で、超伝導の母物質はモット転移と呼ばれる金属-絶縁体転移に近い状態であることがわかりました。X線光電子分光の解析結果からは、ニッケル電子が構成元素である酸素の上を經由しながら飛び回るのに必要なエネルギー（電荷移動エネルギー Δ_{dp} と呼ばれる）を決定することができました。これにより、超伝導状態におけるキャリアの運動（注8、軌道キャラクタ）が予想できるようになるため、ニッケル酸化物の超伝導の仕組みの解明へ重要な手がかりが得られたといえます。また、そのエネルギー値を銅酸化物超伝導体のデータと比べたところ、約2 eVもの大きな違いがあることもわかりました。この発見は、「遷移金属酸化物の超伝導」という物性物理学の長年の未解決問題に新たな視点を与えるだけでなく、転移温度の高い新規の超伝導体を探索する指針になると期待されます。

<社会的意義、今後の予定>

本研究により、新しい超伝導層状ニッケル酸化物のミクロな電子構造が決定されました。これにより、現在、超伝導が報告されている層状ニッケル酸化物の転移温度（約15K、摂氏約-258℃）に比べ、より室温に近い温度で超伝導が発生する新規の高温超伝導体を設計する指針となり、リニアモーターカーやMRI、送電ケーブルなど、我々の生活を一変させる革新技術の実用化に向け大きな一歩となると期待されます。

また、この超伝導体でのキャリアの運動を理解することで、ニッケルだけでなく銅、鉄などの遷移金属酸化物において超伝導が発生する仕組みの解明に向けた、将来の実験・理論研究に確固たる筋道を与えるものであると考えられます。

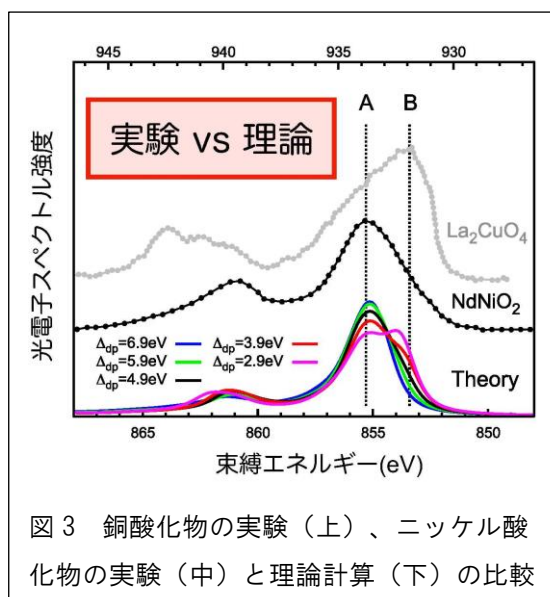


図3 銅酸化物の実験（上）、ニッケル酸化物の実験（中）と理論計算（下）の比較

<発表雑誌>

なお、本研究の成果は、米国物理学会が刊行する学術雑誌「Physical Review X」にて10月14日（木）午前0時30分（日本時間）にオンラインで掲載される予定です。

<雑誌名>

Physical Review X

<論文タイトル>

Core-level x-ray spectroscopy of infinite-layer nickelate: LDA+DMFT study

<著者>

播木敦、東啓介（大阪府立大学）、Mathias Winder、Jan Kuneš（ウィーン工科大学）

<SDGs 達成への貢献>

大阪府立大学は研究・教育活動を通じて SDGs（持続可能な開発目標）の達成に貢献をしています。

本研究は SDGs17 のうち、「7：エネルギーをみんなにそしてクリーンに」、「9：産業と技術革新の基盤をつくろう」等に貢献しています。



<研究助成資金等>

本研究の一部は、科学研究費助成事業（科研費）若手研究（21K13884）、European Research Council（No. 646807-EXMAG）からの支援を受けて行われました。

<用語解説>

（注1）超伝導

特定の金属や化合物を冷やすと、電気抵抗が急激にゼロになる現象です。熱エネルギーの損失なく流れる永久電流は、エネルギーロスのない送電ケーブルなど、世界を一変するクリーン技術をもたらすと期待されます。基礎物理の観点からすれば、我々の目では見えない微小な世界の量子力学効果が、日常生活のスケールで現れる驚異的な例といえます。1911年に水銀（転移温度 -268°C ）で初めて発見され、発見者のカマリン・オネスは1913年にノーベル賞を受賞しました。この（低温）超伝導は、1957年にバーディーン、クーパー、シュリーファーが提唱したBCS理論で理解されました（3名は1972年にノーベル賞を受賞）。

（注2）高温超伝導体

1986年に銅酸化物（La-Ba-Cu-O系）で高い転移点をもつ超伝導（＝高温超伝導）が発見され（発見者ミュラーとベドノルツは1987年にノーベル賞受賞）、その後次々と類似の層状銅酸化物（CuO₂面構造を有する）で高温超伝導が報告されました。この高温超伝導の発現の仕組みは上述のBCS理論の枠内では説明できず、物性物理学の重要未解明問題として現在も盛んに研究されています。ニッケル酸化物の転移温度は -260 度程度と、銅酸化物の約 -135°C （例えば、HgBaCaCuO）と比べると低いですが、銅酸化物超伝導体のように結晶構造を最適化していくことで、転移温度の高い超伝導体が得られると期待されます。

（注3）高エネルギーX線分光

非常に高いエネルギーのX線（数 keV）を照射して、ニッケルの 2p 軌道の内殻電子を連続帯もしくは非占有軌道に励起する実験方法です。励起により生じる正孔と、超伝導に関与するニッケル電子が強く相互作用し、その情報が観測スペクトル（図2参照）に反映されます。図3中の光電子分光スペクトルのピーク A と B は、ニッケル間、並びにニッケルと酸素間を電子が移動する様子を直接反映しています。本研究では、動的平均場理論を使って求めたバンド構造（注6）からX線スペクトルを計算し、実験データをフィッティングすることで電子状態を決定しました。

（注4）量子多体理論

我々が日常目にする物の運動はニュートンの運動の法則（古典力学）で説明できます。一方、微小な世界の電子の運動を説明するには「量子力学」と呼ばれる新しい体系が必要になります。この体系では、原理的にはシュレディンガー方程式と呼ばれる微分方程式を解けば、運動を予言できます。しかし、物質中には、膨大な数の電子が存在し、クーロン力で互いに影響し合うため、その方程式の解を求めること（=量子多体問題）は困難を極めます。本研究では、「動的平均場理論」と呼ばれる量子多体問題に対する優れた近似理論を用いて、ニッケル酸化物の電子状態を調べました。

（注5）フェルミエネルギー

電子は、パウリの排他原理と呼ばれる制限のもとで運動します。この原理によれば、2つ以上の電子は同一の量子状態を取ることができません。この制限のため、電子はバンド（注6）をエネルギーが低い方から二重に占有しないように埋めていきます。このとき最大のエネルギー準位が「フェルミエネルギー」と呼ばれるものです。物質に電場や磁場が印加された場合、このフェルミエネルギーの近傍の電子が応答するため、その性質により物質の性質が決まります。

（注6）バンド

結晶中において、電子は軌道の重なりを利用して、原子間を運動しています。電子が持つことができるエネルギー準位の一連の帯のことを「バンド」と呼びます。ニッケル酸化物では、電子と電子の間のクーロン力が非常に強いため、移動先のニッケル原子に既に他の電子いるかないかで、その電子の運動が変わります。つまり、電子と電子が「相関」し、お互いを避け合うように複雑な運動をします。このような物質は強相関電子系と呼ばれ、その非自明なバンド構造を予言するには量子多体理論（注4）が必要になります。

（注7）クローン反発

負に帯電している電子の間にはクーロン力が働き、互いに反発します。ニッケル電子の軌道は空間的に局在しているため、同じニッケル原子に複数の電子が存在した場合、それらは強く反発して、エネルギーが上がります。このエネルギーが極めて大きい場合、電子は互いにできる限り離れた位置に留まり、動きにくくなるので、金属から絶縁体に転移することがあります。これをモット転移といいます。

(注8) キャリアの運動

銅酸化物でもニッケル酸化物でも、元素置換によってキャリア（正孔）を注入することで、超伝導が生じます。そのため、そのキャリアの特性を調べるのが重要になります。銅酸化物では、キャリアは酸素 2p 電子軌道を主に占有することが知られていますが、今回の研究からニッケル酸化物では、ニッケル 3d 電子軌道を主に占有して運動することがわかりました。前者、後者はそれぞれ「電荷移動型」と「モット・ハバード型」に分類されます（Zaanen-Sawatzky-Allen の分類）。この分類は、超伝導状態を研究する出発点となります。

【研究内容に関するお問合せ】

大阪府立大学 工学研究科

助教 播木 敦（はりき あつし）

TEL：072-254-6249

E-mail：[hariki \[at\] pe.osakafu-u.ac.jp](mailto:hariki@pe.osakafu-u.ac.jp)

[at]の部分を@と変えてください。

【ご取材に関するお問合せ】

大阪府立大学 広報課

担当：竹内 春奈（たけうち はるな）

TEL：072-254-9103

E-mail：[opu-koho \[at\] ao.osakafu-u.ac.jp](mailto:opu-koho@ao.osakafu-u.ac.jp)

[at]の部分を@と変えてください。