特集 —— 強相関電子系物質における高圧力で誘起される新奇な超伝導 ——

水銀系銅酸化物高温超伝導体の圧力，ドーピング特性
～より高い T_c をもつ物質は得られるか？～Characteristics of Cuprate Superconductors Against Pressure and Carrier Doping
～ How Can We Find a New Superconductor with the Highest T_c ? ～竹下 直^{1,*}Nao TAKESHITA^{1,*}山本 文子²Ayako YAMAMOTO²佐々木 岬³Misaki SASAKI³

We have been investigating superconducting phase diagram in various cuprate superconductors with carrier doping levels and layer numbers of CuO_2 plane to figure out the condition which will realize higher superconducting transition temperature. In this article, we show the result of this study partly, and discuss the way to have a new cuprate with higher transition temperature.

[cuprate superconductor, high-pressure synthesis, superconductivity]

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体が発見されたのは1986年で、筆者の一人（竹下）は大学に入りたての学生であった。会員諸氏にはまだ生まれていない方もいらっしゃるかもしれない。私はまだ研究室に入る前の学生であったために、発見直後の熱い雰囲気は味わえなかったが、それでもテレビのニュースで連日関連した報道があったり、今から考えても空前絶後の出来事であったことのように思われる。当初の $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ からY系が発見され超伝導転移温度(T_c)が液体窒素温度を越えた後も、これに続く新規銅酸化物の発見で T_c は向上していった。現在までの最終的な到達点は、Schillingら[1]によって見つけられた $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ における $n=3$ (Hg-1223)であり、その転移温度は $T_c=134\text{ K}$ と

される。結晶構造をFig. 1aに示す。 CuO_2 面を隔てる位置にHg原子があるため銅酸化物高温超伝導体の中で水銀系と呼ばれるグループを形成する。134 Kという温度は、銅酸化物以外の超伝導体のそれからを考えると桁違いに高い。今後、日常生活で超伝導体が利用されることがあるとすれば、 T_c だけが条件ではないにせよ、より高い T_c が望まれるので、いかに高い T_c が実現できるかを研究の中心課題に据えることは当然である。乱暴なことを言えば、メカニズムは不明でも経験的な方法等を駆使して T_c を上げることができれば、それ自体が十分に面白く意義のある研究であろう。そしてメカニズムはそこから逆に解明できるのではないかと期待できる。しかしながら、Hg-1223が発見されたのは四半世紀以上前のことであり、これよりも高い温度で超伝導になる物質が現在まで常圧下で見出されてい

¹ 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 産総研つくば中央第2事業所 電子光技術研究部門
Electronics and Photonics Research Institute, National Institute of Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568

² 〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5 芝浦工業大学 大学院理工学研究科
Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548

³ 〒292-0041 千葉県木更津市清見台東 2-11-1 木更津工業高等専門学校 電子制御工学科
Department of Electronic Control Engineering, National Institute of Technology, Kisarazu College, 2-11-1 Kiyomidai-higashi, Kisarazu, Chiba 292-0041

* Electric address: takeshita.n@aist.go.jp

Fig. 1. Crystal structure of (a) Hg-1223, (b) Cu-1223 [12], (c) F-0223.

ないことは、残念である。これまでの研究で多くの銅酸化物では圧力をかけると T_c は上がることが知られている。銅酸化物に限定する必要は全くないが、銅酸化物のもつ可能性をもう少し努力して調べてみることは必要ではないか、という考えから銅酸化物高温超伝導体に対して詳細に圧力下で実験しようと考えた。

銅酸化物高温超伝導体に共通の結晶構造の特徴は CuO_2 面を保有することである。 CuO_2 面は全体としてマイナス 2 価の状態である。 CuO_2 面はユニットセル中に一層存在する場合だけではなく何層もスタックする構造をとることができ、そのバリエーションの存在が大きな特徴の一つである。ストイキオメトリックな母物質では CuO_2 面にはキャリアがなく、電気伝導的には半導体的もしくは絶縁体的と呼ぶべき状態である。ただしこの状態は Si のような半導体での単純なバンド半導体ではなく、モット絶縁体と呼ばれる状態であるが、ここでは詳しくは触れない。 Cu イオンのスピンによる反強磁性への転移が室温付近以上の温度に存在する。ここで、通常は酸素量の増減等によりキャリアを導入すると、反強磁性転移が抑制され、 CuO_2 面で電気伝導性が得られるようになる。さらにキャリアを導入すると同時に反強磁性が失われ、金属の基底状態が得られるようになる。金属状態において超伝導状態が出現するが、超伝導相はキャリア濃度に対してドーム型の形状をもつ (Fig. 2)。つまり、最適ドーピング量というものがある。

銅酸化物高温超伝導体には様々なバリエーション

Fig. 2. The typical phase diagram of high- T_c cuprates, temperature versus carrier concentration.

があるが、基本的にはこの CuO_2 面がユニットセル中に何枚含まれるか、ということ、 CuO_2 面のスタック部を隔てる部分 (ブロック層とよばれる) になが積層しているか、という違いであると理解できる。そのため、様々な銅酸化物超伝導体を比較することで、 CuO_2 面で起きている超伝導現象が構造的にはどのような要因が超伝導転移温度に関与しているのか、ということに対する大きなヒントを得られると期待できる。しかし、ドーピングによるキャリアの量など様々の要因も絡み合っているため、考慮すべきことは多い。まとめると、実験的にはいろいろのブロック層をもつ銅酸化物に対して、1. ユニットセル中の CuO_2 面の数 (n) による違い、2. ドーピング量による違い、に応じて圧力下で超伝導圧力相図をそれぞれ構築して、比較、検証して見る必要がある。地道な研究であるが、従来の多くの超伝導体では T_c は加圧によって低下することが多いのに対して、銅酸化物は上昇することが多い [2]。加圧によってバンド幅が広がり状態密度が下がるとするのが T_c が下がることの単純な解釈である。では銅酸化物では何が起きているのであろう。我々は様々な銅酸化物の圧力下実験を進めているが、本稿ではその結果の一部を示したい。

Hg-1223 が最も高い T_c をもつことが報告された直後に圧力下での T_c の振る舞いに興味をもたれた。最も高い T_c をもつ物質を圧力下でさらに高めれば、すなわち世界で最も高い超伝導転移温度となるので、これは当然である。最初に、Chu らが 15 GPa までの実験 [3] を行った。この際の圧力領域は低圧側と

高圧側の二つに分けて実験が行われた。低圧側ではピストンシリンダー型装置が、高圧側では固体圧力媒体を用いたブリッジマン型の対向アンビル型装置での実験が行われた。Fig. 3 に示すように、低圧側では超伝導転移に伴うゼロ抵抗が得られているが、高圧側ではゼロ抵抗が得られていない。先ほど述べたように、超伝導の舞台になっているのは CuO_2 面なので、加圧によって CuO_2 面が乱れてしまう等、静水圧性の低い実験では超伝導現象そのものに大きな影響があることは想像できる。しかし、この報告では電気抵抗の落ち始めて圧力下の T_c を認定してしまい圧力下の正しい超伝導相図が得られていないと考える。最適ドープの Hg-1223 は常に上凸の電気抵抗率の温度変化を示すので、落ち始めという定義そのものが難しい。同じ T_c の決定方法を用いて、さらに高い圧力下までの実験がその後 Gao らにより行われた[4]。本研究による結果や、その後の H_2S による更なる記録更新[5]までの 20 年以上の間、この Hg-1223 の 31 GPa で 163 K という最高記録が独り歩きすることになった。生データは典型的な非静水圧性によって生じた「乱れ」が超伝導現象そのものに影響を及ぼしたのに見える。学理として正確な超伝導圧力相図をつくり、そこから有用な解釈を導き出して、新たな物質設計につなげることが重要で、再度、系統的に取り組む価値が十分あると思えた。そこで、まず我々は Hg-1223 に圧力を加えることで T_c がどのように変化するかを結論づけようと考えた。

Fig. 3. Trace of normalized resistivity at high pressure of Hg-1223 by Chu *et al.* [3].

2. 実験

先ほど述べたように、この実験では「乱れ」を排除しなくては実験はうまくいかない。良い圧力、良い試料の双方が必要である。良い圧力というのは、静水圧性と到達圧力の高さの両者が確保されることを意味する。常圧下で測定と同じクオリティでの測定を行い、同じ T_c の決定方法を用いて評価して正確な圧力下の超伝導相図を作りたい。10 GPa クラスの圧力領域で最も優れていると思われる装置はキュービックアンビル型の高圧装置[6]であろう。キュービックアンビル装置は基本的に大型であるので、極低温への冷却は難しいが、今回の実験対象は幸い測定温度領域が高い。キュービックアンビル装置の最も優れた点は静水圧性の確保を圧力媒体のみに頼らず等方的な圧縮機構によって実現しているというところである。圧力媒体は加圧や冷却によっていずれ固化するが、等方的な圧縮を行うことで圧力媒体の固化前後で大きな状況の変化が生じない。従って、最も低い圧力から高い圧力まで同じ状況で結果を比較することができる。

試料作製も同様に重要である。まず、良い試料を準備するということだが、この際の「良い」試料という意味は単純にその T_c が高い、というだけではない。まず、単結晶か多結晶か、ということがある。単結晶のほうが良い結晶、という考えかたが一般的かもしれないが、まず Hg 系銅酸化物では単結晶を得るのが困難であるということがある。また、今回の実験で求めたいのは、等方的な圧力による効果なので、試料が純良であれば多結晶試料は試料そのものが圧力媒体として働き、圧力効果を試料自体でも平均化して示してくれることが期待できる。さらにもう一つ重要なこととして、圧力実験に用いる試料は、できるだけ稠密であることが求められる。たとえば、Chu らの実験[3]における低圧側の結果を見ると、ピストンシリンダーによる実験であるのでゼロ抵抗が得られているが、加圧によってだんだん転移がブロードになっている様子がみられる。これは試料が稠密でないために、加圧によって内部の巣の部分などが押しつぶされて結晶自体に乱れが導入されるためである。Hg 系高温超伝導体のバルク試料を合成するには、石英封管法と高圧法の 2 種がある。どちらでも条件さえ整えば良質な試料を得ることは可能であるが、我々は試料を高圧法により合成した。上記方法の合成上の最も重要な違いは、セル内に試

料以外の残余体積があるか否かである。Hg 系の試料生成プロセスは、Hg 気体とその他の金属酸化物が反応する気-固反応であるため、石英封管法では、Hg 分圧と組成比の制御が困難である。このように、高圧法が今回の実験では最適な合成方法であることが分かる。これについて、さらに詳細を述べる。

高圧合成法においては、(1)すべての金属酸化物 (HgO, BaO₂, CaO, CuO/Cu) を一度に反応させる直接法と、(2)HgO と (Ba-Ca-Cu-O) を反応させる前駆体法がある。この両方を実施し、その違いを検討した。いずれの場合でも、如何に炭酸塩を含んだ不純物を原料段階で取り込まないかが重要である。前駆体の合成には真空加熱後に高純度酸素 (99.999%) でアニールし、原料、前駆体の混合はすべてグローブボックス内で行うなど炭酸不純物には細心の注意を払った。シリンダー状に成型した試料は金セルに充填し、絶縁体、ヒーター、圧媒体を介して、比較的小型のキュービックアンビル型高温高圧プレス (TRY180) で 2 GPa, 800–920°C の熱処理を行った。試料は XRD, SEM で評価し、SQUID を用いた磁化測定と 4 端子法を用いた電気抵抗測定を行い評価した。

Hg-1223 を目的とした組成比から出発した場合、直接法と前駆体法では最適焼成温度が異なった。直

接法では 890°C の時はほぼ Hg-1223 のみであったが、860°C では CuO₂ 面の数の違うバリエーションの Hg-1212, 920°C では Hg-1234 が共存した。一方、前駆体法では 830°C が最適で Hg-1223 のみが得られたが、800°C では Hg-1212, 860°C では Hg-1234 が共存した。このように最適な温度ウィンドウが狭いので、6 mm ほどの円柱試料の中心が Hg-1223 のみでも、端では Hg-1212 が共存した。また、原料の粒径サイズやそのばらつきによっても共存相が異なった。例えば、CuO が 0.5–5 μm とばらついているときは、Hg-1223, Hg-1212, Hg-1234 の 3 相が一緒に現れるが、1 μm でそろっている時は Hg-1223 のみを得られた。このように高圧合成でも単相を得るのは容易ではないが、一度条件を決めれば、再現性が良く、また、何より緻密で加工性の良い焼結体が得られる。そのほかにも、前駆体に酸素を余分に取り込ませることで、事後アニールでは得られない程のオーバードープの試料が得られるなどの利点がある。

3. 結果

まず最初に行った Hg-1223 の $T_c = 130$ K の試料に対する圧力印加に伴う電気抵抗率の温度依存性の

Fig. 4. (a) Resistivity results of Hg-1223 ($T_c = 130$ K) at high pressure, (b) normalized resistivity of Hg-1223, trace of former study by Gao[4] (blue), and our results at ambient pressure and at $P = 15.0$ GPa, (c) resistivity results of Hg-1223 ($T_c = 132$ K) at high pressure.

変化を述べる。前述のように、この試料は非常に均質かつ稠密な試料である。ただし若干超伝導転移温度が低く、これはわずかにアンダードープな試料であると考えられた。結果を Fig. 4a に示す。 T_c は加圧とともに上昇し、最高圧力となった 15 GPa においてもさらに上がり続けている。超伝導転移に伴うゼロ抵抗状態はすべての圧力下で得られた。常圧下と同様にゼロ抵抗温度によって超伝導転移温度を定義し、圧力下超伝導相図をつくると Fig. 5 に示す結果となった。最高圧力において、 $T_c = 153$ K が得られた[7,8]。この結果は現在も銅酸化物高温超伝導体においては最も高い温度でのバルク超伝導現象である。Chu らによるこれまでの結果は加圧に従

Fig. 5. Pressure phase diagram of T_c in slightly under doped Hg-1223 ($T_c = 130$ K).

って試料の破壊が進み電気抵抗率の絶対値に大幅な上昇があったと推察され、結果を見やすくするために 175 K における電気抵抗率で規格化して示されている。これに倣って今回の結果を以前の結果を比べてみたものが Fig. 4b である。仮に電気抵抗率の落ち始めという定義を考慮してもよいのだとすると、我々の結果でも常圧との不一致の起きる T_c は 170 K 近くまで上昇しているようにも解釈できる。より Mao らの決定法に忠実に微分の異常による転移の定義を採用しても 160 K 近くの値になってしまう。これらはゼロ抵抗温度の 153 K との差が著しく大きい。超伝導現象は相転移現象であるので、当然超伝導状態であれば抵抗が 0 になる、ということで決定するのが望ましい。ここから逆にこれまでの結果は **overestimation** であると考えるのが自然である。正確な結果を得るには、十分にシャープな超伝導転移をもつ試料で、圧力下においてもゼロ抵抗で転移温度を評価しなければ超伝導体の圧力下相図としては正確性に欠けることは明らかである。

はじめの実験では $T_c = 130$ K の試料で実験を行ったが、これは最適ドープよりも少し低い転移温度の試料である。従って、最適ドープの試料を用いればさらに高い T_c を期待できるのではないかと考えて今度は $T_c = 132$ K の同等なクオリティの試料を用意して行った。結果を Fig. 4c に示す。途中までは確かにこの試料のほうが高い転移温度を示していたが、最終的に高圧力下では T_c の上昇が止まり逆転する、という結果になった。期待した結果ではなかったが、これは精査する必要があると考えられたので、

Fig. 6. T_c versus Δp of Hg-1212 (left) and Hg-1223 (right) at high pressures after ref. [8]. The value of Δp was determined by $p - p_{\text{opt}}$, where p is the carrier concentration of each samples and p_{opt} is p with maximum T_c under ambient pressure, i.e. $\Delta p < 0$, $\Delta p = 0$, and $\Delta p > 0$ shows the under, the optimum, and the over doping state, respectively.

Hg-1223 およびさらにシンプルな CuO_2 層がユニットセルあたり 2 枚である Hg-1212 の双方に対して、アンダードーピング、最適ドーピング、オーバードーピングの試料を用意してそれぞれ加圧を行った結果[8]が Fig. 6 である。

このように、現象論的には 2 枚もの、3 枚もの共に、ややアンダードーピングで低い転移温度をもつ試料が圧力下では最も高い T_c に到達した。また、Hg-1212 では 20 GPa 付近までの結果[8]を見ると、さらに加圧すると転移温度は減少に転ずることが分かってきた。Hg-1223 の場合は、圧力下の最高 T_c は 153 K より少し上、圧力は 20 GPa あたりで実現されると考えられる。これはまだ実験的に確認はしていないが、20 GPa 近くでは圧力に対して上昇がほぼ飽和してしまう様子は確認されている[8]。この結果について、圧力によって最適ドーピングとなるキャリア濃度に変化するのか、あるいはキャリア濃度そのものが圧力で変化するのか、という解釈ができそうだが、これについてもまだ検討できていない。

4. さらに高い T_c をもつ物質は得られるか？

銅酸化物高温超伝導体の結晶構造はすでに示したが、これを見ても容易に想像できるように、等方的な圧力を加えても、各軸の圧縮率は当然異なり、そして各軸ごとの圧力効果は異なるであろう。たとえば La 系における Nakamura らの先行研究[9]においてもその効果が示されている。また最近では美藤らによる DAC 中において、静水圧と異方的圧力効果とを分離して考察する水銀系試料に対する研究がある[10]。我々も、これを明らかにできないかと考え Hg 系の類型物質として頂点フッ素型および Cu, C 系の銅酸化物について同様の実験を行った。これら二つの銅酸化物の結晶構造は Fig. 1 に示す通りで Hg 系とよく似ている。大きな違いはユニットセル間のつながり目のブロック層の部分にある。最外層の CuO_2 面の Cu の直上にある酸素は頂点酸素と呼ばれ、その役割が重要視されることが多い。水銀系ではこの頂点酸素の位置が他と比べて遠く、これが水銀系の高い T_c に対して重要な役割を果たしているとされる。頂点フッ素系ではこの位置に酸素がなくフッ素が置かれている。Cu, C 系では頂点酸素があり、頂点酸素間に Cu あるいは C 原子が配置され、さらに水銀系に近い形になっているが、頂点酸素との距離が近い。

Fig. 7. Pressure phase diagram of *nearly* optimally doped cuprates with three CuO_2 planes in unit cell. Enhancement in Cu-1223 is clearly short.

試料は同様にすべて高压合成法で作成した。これらの CuO_2 面が 3 枚の試料 (Hg-1223, Cu-1223, F-0223) において最適ドーピング付近の試料に関する測定を行い、 T_c を決定して相図を作成すると Fig. 7 のようになる。

常圧における転移温度はそれぞれ違うので、加圧に伴う T_c の上昇分に注目すると、頂点フッ素系では Hg 系とはほぼ同等の上昇傾向がみられるが Cu, C 系では上昇が半分程度になった。水銀系、頂点フッ素系、Cu, C 系それぞれの格子定数 a 、つまり CuO_2 面にはそれほど大きな差はない。違いは c 軸方向の構造や圧縮にあると考えられる。この結果について我々は、1. T_c 上昇の一番大きな要因は a , b 軸の圧縮による CuO_2 面の圧縮によるもの、2. 頂点酸素との距離やここからもたらされる乱れによる影響が T_c を押し下げる、と考えている。この 1. と 2. の相反する効果のせめぎあいによって圧力下の T_c がどう変わるか決まる。Hg 系と頂点フッ素系における T_c の上昇分がほぼ同程度であるということは、頂点フッ素と Hg 系に特徴的な頂点酸素の高さ等の状況が c 軸方向の圧縮をうけてもどちらも同程度に変化し、悪影響もほぼ同程度に増えていくことを意味していると考えている。常圧における T_c の差は頂点フッ素型ではフッ素が全ての位置に入っているわけではなく、これによって CuO_2 面に乱れが

加わり、その分 T_c が低いのではないかと考えられる。これに対して Cu, C 系ではもともとの頂点酸素の位置が低く、これにより常圧の T_c も低く、CuO₂ 面の圧縮による利得はあるが、加圧時の頂点酸素位置が下がってくる効果による悪影響も大きい。結果として Hg 系の半分程度の T_c 上昇しか得られなかったのではないかと考えられる。

本研究においては正確な圧力相図を作ることが第一の目的ではあるが、その先にあるものは銅酸化物高温超伝導体でより高い T_c を実現することができるか？ ということである。さらに高い転移温度を実現するには、どのような方策が考えられるのだろうか。実験から分かったことは、やはり Hg 系が一番高い転移温度をもつということは当初から言われていたように頂点酸素の高さが効いているということである。もう一つ、これもほぼ予想通りのことであるが、CuO₂ 面の圧縮による利得と頂点酸素の降下による損失のせめぎあいでは T_c が決定されるということがはっきりしてきた。したがって、きわめて単純な結論ではあるが、c 軸には圧縮せず（可能なら伸長させ）a, b 軸には圧縮を行う、ことができれば T_c は間違いなく向上するのではないかと考えられる。そして、新物質としてこれを常圧で実現できれば、Hg-1223 の T_c を超えるようなものになるに違いない。Hardy ら[11]によるこのような軸ごとの圧力効果の打ち消し合いに関する考察の結果もある。

圧力下の実験としてこれを実現させるためには、選択的に a, b 軸への加圧を行うようなアプローチを行えばいい。これに関しては先駆的な実験が Nakamura らによって行われている[9]。

ここで難しいことは、Hg-1223 の単結晶が得られるか、ということともう一つは如何に上手に均質で異方的圧力を試料に加えることができるか、ということである。上記の均質で異方的という意味は、たとえば圧力発生空間で上下方向の圧力と左右の平面方向の圧力値が違い、かつ圧力発生空間のどこでも均質にそのような圧力が発生している、という意味である。従って、いま水平方向の圧力が高くなるような圧力をうまく作り出すことができれば、そこに単結晶をうまく設置すれば CuO₂ 面が選択的に圧縮されるような状況が作り出され、これによってより効果的に T_c を向上させることができるのではないかと想像できる。同じような考えとして、たとえば圧電素子に単結晶試料をうまく貼り付けて、圧電素

子に電圧を印加することによって CuO₂ 面を選択的に圧縮することができればやはり同じように転移温度が変わる様子を観測できるのではないかと考えている。

次に圧力実験ではなく試料作製側のアプローチを考えると、Hg-1223 で元から a, b 軸が短い試料があれば、おそらく間違いなく T_c は 134 K を超えるものになるであろう。ここでアイデアはいろいろあるが、たとえば Hg-1223 の最外面の上にある Ba イオンをより半径の小さい Sr に置き換えたような試料、つまり HgSr₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} という試料を作ることができればよい。このような試料作製の報告は我々の知るところではまだないが、本当になのか、非常に困難ではあるが実現できるのかは今のところ分からない。ほかに、少し格子定数の小さい基板上で Hg-1223 をエピタキシャル成長させて a, b 軸のみを圧縮した試料を得ることを思いつく。ただ、Hg の蒸気圧の制御や Hg の揮発性の問題などがクリアされなければならない。頂点酸素の位置さえ適切であれば a, b 軸が短い状態が実現でき最適な量のキャリアが入れば転移温度は高くなると思われる。あるいは Hg 系に限らず、ベースとなるもっと他の候補物質もあるかもしれない。

5. おわりに

実験をいろいろの試料で行って感じたことは、銅酸化物高温超伝導体の圧力下の実験は必要とする静水圧環境が大変重要である、ということである。個人的な経験で恐縮だが、学生の頃に対向アンビル装置を用いて重い電子系超伝導試料の圧力下実験を行ったところ、ことごとくゼロ抵抗が得られなく苦労したことがある。加圧で試料が割れるような圧力ではそもそも実験の成功は望めないという経験だったのだが、銅酸化物も同様であると感じる。すこしの非静水圧性によって超伝導状態そのものに大きな影響が生じてしまう。 T_c の上昇/低下だけの評価ならばそれでも可能かもしれないが、定量性を見るような実験を実現するためには CuO₂ 面に加わる乱れはできるだけ小さくしなければ有用な結果とならない。この点で、本研究はキュービックアンビル型（大杉型）の装置をもつ日本だけでできる興味深い分野として、まだまだ研究の余地があると考えている。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 16H04338, 23340110, 26247057 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, H.R. Ott: *Nature*, **363**, 56 (1993).
 - [2] H. Takahashi, N. Mori: in *Study of High Temperature Superconductors*, ed. A. Narlikar (Nova Science, New York, 1996), Vol. 16, pp. 1–63.
 - [3] C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng, Y.Y. Xue: *Nature*, **365**, 323 (1993).
 - [4] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Chu, J.H. Eggert, H.K. Mao: *Phys. Rev. B*, **50**, 4260 (1994).
 - [5] A.P. Drozdov, M.I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: *Nature*, **525**, 73 (2015).
 - [6] N. Mori, H. Takahashi, N. Takeshita: *High Pressure Res.*, **24**, 225 (2004).
 - [7] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, H. Eisaki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 023711 (2013).
 - [8] A. Yamamoto, N. Takeshita, C. Terakura, Y. Tokura: *Nat. Comm.*, **6**, 8990 (2015).
 - [9] F. Nakamura, J. Hori, T. Goko, Y. Uno, N. Kikugawa, T. Fujita: *J. Low Temp. Phys.*, **117**, 1145 (1999).
 - [10] M. Mito, K. Ogata, H. Goto, K. Tsuruta, K. Nakamura, H. Deguchi, T. Horide, K. Matsumoto, T. Tajiri, H. Hara, T. Oazaki, H. Takeya, Y. Takano: *Phys. Rev. B*, **95**, 064503 (2017).
 - [11] F. Hardy, N.J. Hiller, C. Meingast, D. Colson, Y. Li, N. Barišić, G. Yu, C. Zhao, M. Greven, J.S. Shilling: *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 167002 (2010).
 - [12] T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi: *Physica C: Superconductivity*, **224**, 69 (1994).
- [2019 年 9 月 29 日受付, 2019 年 11 月 6 日受理]
© 2019 日本高圧力学会