

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月10日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560018

研究課題名（和文） 難育成高温超伝導体大型単結晶の作製技術開発と  
直接手法による物性評価研究課題名（英文） Growth of large-sized crystals of high-Tc superconductors  
and their physical properties

研究代表者

伊藤 利充（ITO TOSHIMITSU）

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・上級主任研究員

研究者番号：80356485

研究成果の概要（和文）：重要性にも関わらず育成が困難な高温超伝導体の大型結晶育成を可能にする目的で、良好な集光性により不要な反応を抑制できるレーザ加熱を用いて結晶育成を行った。La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>およびLaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の大型結晶の育成に成功し、物性を明らかにした。その結果、ストライプ秩序の有無によって対照的な物性を示すことが明らかになった。ストライプ秩序の下での抵抗率の温度依存性において、超伝導転移は磁場により平行にシフトし、磁気抵抗はlog(T)の発散を示す。

研究成果の概要（英文）：In order to grow large-sized crystals of high-Tc superconductors that are important but difficult to grow, we tried to grow such crystals by laser heating which suppress undesirable reactions by well-controlled focusing. We have successfully grown large-sized crystals of La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> and LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, and investigated their physical properties. We found that they show contrasted behaviors depending on presence or absence of the stripe ordering. Under stripe ordering, superconducting transition in the temperature dependence of resistivity shifts parallel and magnetoresistance shows log(T) divergence.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：超伝導体

### 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体は超伝導転移温度が高いこともあって、超伝導機構を解明し、実用化に結びつけるための研究が精力的に行われてきた。その過程でLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>などの

限られた系においては大型単結晶の育成が可能になり、それらを用いた物性解明が大きく進展した。様々な特異な物性が明らかにされてきたが、銅酸化物高温超伝導体に共通なものなのか、それとも系に特有なものなのかを明らかにする必要性が生じていた。この点

を明らかにするためには、大型結晶が得られていない系についても大型結晶による研究を進める必要があった。

## 2. 研究の目的

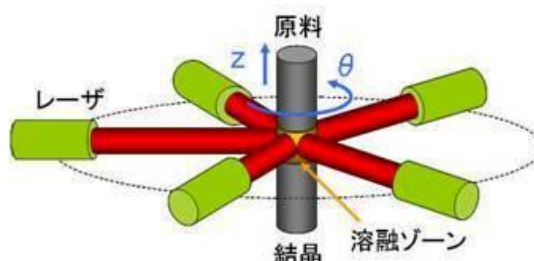
本研究では、重要性にも関わらず育成が困難な種類の高温超伝導体の大型結晶の育成を可能にし、大型化で初めて可能な直接測定を行い、基礎・応用研究への活用の道筋を確立する。具体的には育成困難とされてきた  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  および  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (RE: 希土類元素) を対象とする。いずれも高温超伝導体の研究初期に発見され、結晶構造も比較的単純であるが、大型結晶育成の報告例は極めて少ない。前者は一番初めに発見された高温超伝導体であり、ホール濃度 (Ba 濃度) が  $x=1/8=0.125$  付近においてストライプ秩序により超伝導が抑制されること (「1/8 異常」と呼ばれる) が知られる。前者は 1/8 異常を示す高温超伝導体の中で唯一磁性希土類を含まないという特徴もあり、磁性研究のためには鍵となる物質である。後者は超伝導転移温度が 90K を越えるという特徴をもつ。

## 3. 研究の方法

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  などの大型結晶はランプ集光加熱型のフローティング・ゾーン法によって育成される。この方法では直径 5mm 程度の結晶を育成速度を制御しながら連続的に育成できるという特徴があり、大型結晶を得る方法として非常に優れている。当然のことながら  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  および  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  に対してもこの方法が試みられたが、成功例は極めて少ない。その原因としては、これらの物質が分解溶解 (部分溶解) して広い温度範囲で固液共存状態になるため、原料棒の広い範囲 (上下方向で数 cm) で共存液相による原料棒の劣化が進行してスムーズな結晶育成が阻害されることにある。ランプ集光加熱の場合には焦点が甘く集光性が不十分なため、原料棒における温度勾配が緩く、固液共存領域は広くなる傾向にある。

本研究では、焦点の制御が容易であるレーザー光を利用して集光性を向上させ、原料棒における育成方向の温度勾配に急峻にして固液共存領域を狭めることが可能な光学系を採用する。原料棒の劣化を抑えることにより、難育成結晶の作製技術を向上させる。そのような構想の下で新たに導入したレーザー集光加熱型のフローティング・ゾーン (FZ) 法による結晶育成炉の概念図を図 1 に示す。熔融ゾーンと同程度の光の広がりを持ち、その内部で強度が均一なレーザー光を複数周方向から照射し、原料棒における温度勾配を急にす

る。それと同時に奇数個のレーザー光を用いることにより、偶数個の場合よりも効果的に周

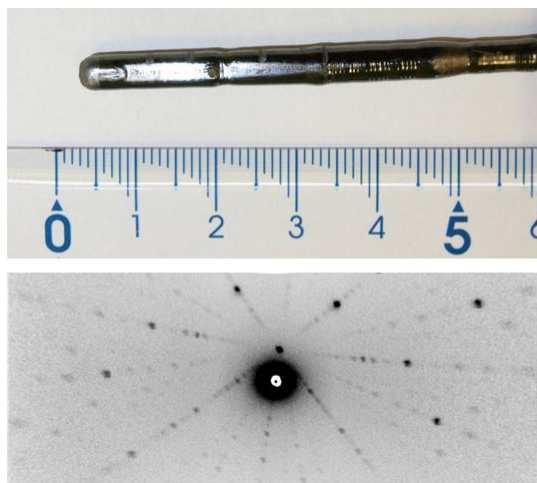


方向の照射強度の均一性を向上させた。光源としてレーザーダイオード (LD) を用いていることから、LDFZ 法と名づけた。

図 1 LDFZ 法の概念図

## 4. 研究成果

難育成の  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  に対して LDFZ 法を適用することにより、育成方向に急峻な温度勾配を実現し、原料棒の劣化を効果的に抑制することに成功した。その際に原料棒をあらかじめ低速で熔融させて高密度化させることにより効果的に大型結晶の育成を行なうことができた。(図 2 (上。)) (高密度化していない原料棒の場合には原料棒の送り速度を速くして原料棒の劣化を抑制する必要があり、十分な大きさの結晶を得るためには複数



の原料棒を用いてつないでいく必要があった。その場合にはつなぐことにより Ba 濃度の不均一という問題がおきやすい。)

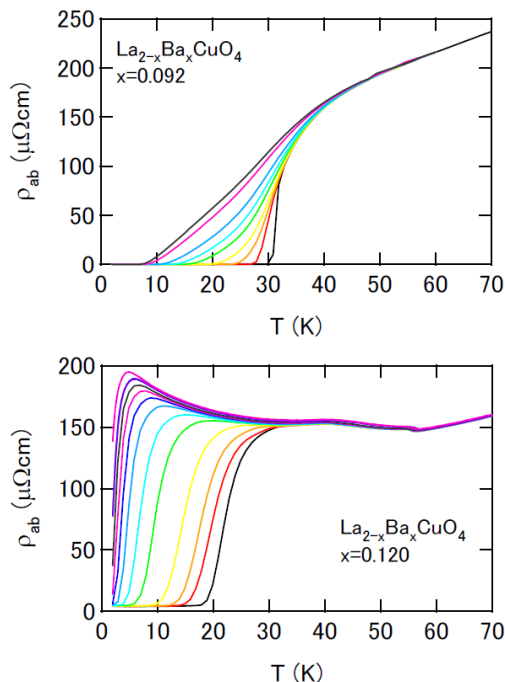
図 2  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  単結晶の写真 (上) とラウエ写真 (下)

得られた結晶について評価を進めた。粉末 X 線回折からは、不純物相は認められなかった。ラウエ写真では、図 2 (下) に示すように明瞭なスポットおよび回折パターンが観

測され、結晶性の良いことが明らかになった。いくつかの結晶について ICP による組成分析を行なったところ、結晶の Ba 濃度  $x$  は原料棒の濃度よりも 0.05~0.10 程度低いことが明らかになった。Ba 濃度は、 $c$  軸方向の抵抗率の温度依存性に現れる構造相転移に伴うキックからも見積もることができるが、ICP の結果とよく一致した。このような原料棒と結晶の Ba 濃度の差は、結晶表面に Ba 濃度の高い融液が付着することが原因と考えられ、原料棒中に過剰に Ba を添加する必要があることを示す。最終的には Ba 濃度  $x=0.14$  程度までの様々な単結晶を得ることができた。

以上のようにして得られた  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  単結晶の物性を評価したところ、ストライプ秩序の存在しない組成範囲 ( $x < 0.10$ ) と存在する範囲 ( $x > 0.10$ ) で対照的な振る舞いを示すことが明らかになった。

磁場中の抵抗率の温度依存性を図 3 に示す。ストライプ秩序の存在しない  $x=0.092$  においては零磁場下での超伝導転移温度  $T_c$  (零抵抗となる温度で定義) が 30K であるのに対し、ストライプ秩序の存在する  $x=0.120$  においては  $T_c$  は 18K と抑制される。磁場を印加すると、無ストライプ秩序下では超伝導転移が扇状に広がるのに対して、ストライプ秩序下では平行にシフトする。前者の扇状の広がりには  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  などの高温超伝導体一般に見られるもので、超伝導状態における磁束のフローに伴う電圧降下が原因とされている。後者の平行シフトについては一見すると、磁束のフローが問題とならない低温超伝導体の振る舞いに似ているが、銅酸素二次元面間



の結合が弱いいためピンギが弱く逆に磁束のフローが非常に起こりやすい状況を示し

ている可能性もある。

図 3  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  単結晶の磁気抵抗の温度依存性

図 3 の下図において磁場で超伝導を抑制すると、低温で温度減少とともに抵抗率が  $\log(T)$  で発散する振る舞いが見られる。同様な振る舞いは  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の高磁場抵抗においても観測されており、この場合には高磁場によりストライプ秩序が安定化されるためだと考えられている。以上はストライプ秩序は絶縁体状態だということを示している。

ストライプ秩序の下でバルクでは超伝導が抑制されるのはよく知られているが、表面では超伝導がそれほど抑制されないことを見出した。研磨などを行なって新たな表面を出しても同様な性質が現れるので、この性質は本質であり、特異な表面状態が実現していることを示している。(論文および特許を準備中。)

難育成の  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  に対しても LDFZ 法による結晶育成を行なった。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の場合と同様に、育成方向に急峻な温度勾配を実現し、原料棒の劣化を抑制する効果があった。様々な希土類元素に対して育成を試みたが、結晶化できたのは  $\text{RE}=\text{La}$  の場合のみであった。温度-組成状態図からは様々な RE に対して結晶育成が可能であることが示されているが、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  と共存する液相面が狭いことに加えて、一般に  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$  が安定相だということが原因だと考えられる。 $\text{RE}=\text{La}$  の場合のみ  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$  が存在しないので、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の結晶育成が容易になったものと考えられる。得られた結晶の粉末 X 線回折からは単相であることが示され、ラウエ写真からは明瞭なスポットが観測され、結晶性の良いことが示された。結晶を酸素アニールした後に抵抗率・帯磁率から超伝導転移温度を評価したところ、90K を越え、質のよいことが明らかになった。しかしながら、再現性良く安定的に結晶得られる条件については明らかにできていない。

世界に先駆けて、難育成とされてきた高温超伝導体の大型結晶を育成する技術の開発に成功し、基礎物性を明らかにした。この技術で得られた結晶を中性子散乱などの他の手法での研究に利用することで、高温超伝導体に共通な性質が明らかになり、超伝導機構解明につながるものと期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① T. Ito, Y. Tomioka, 他 4 名, "Laser-diode-heated floating zone (LDFZ) method appropriate to crystal growth of incongruently melting

materials”, J. Cryst. Growth, 査読有,  
Vol. 363, No. 1, 2013, pp. 264-269

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.10.059

- ② R. O. Kuzian, T. Ito (12 番目), 他 10 名, “Ca<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: The First Frustrated Quasi-1D Ferromagnet Close to Criticality”, Phys. Rev. Lett, 査読有, Vol. 109, No. 11, 2012, pp. 117207/1-5  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.117207
- ③ N. L. Saini, T. Ito (6 番目), 他 5 名, “Photoemission Study of La<sub>8-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>8</sub>O<sub>20</sub>: Impact of the Charge and Spin Density Waves on the Electronic Structure”, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 79, No. 11, 2010, pp. 114718/1-4  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.114718

[学会発表] (計 5 件)

- ① 伊藤利充、「レーザ加熱結晶育成装置の開発と結晶育成への適用」、第 41 回結晶成長国内会議、2011 年 11 月 3 日、つくば国際会議場 (茨城県)
- ② 伊藤利充、「新開発 LDFZ 法により育成した La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (x~1/8) 単結晶の物性」、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学 (大阪府)
- ③ T. Ito, “Bulk synthesis and crystal growth of magnetic and superconducting functional materials”, 12th International Conference on Modern Materials and Technologies, 2010 年 6 月 10 日, Montecatini Terme (Italy)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 単結晶育成装置および単結晶育成方法

発明者: 伊藤利充、他 4 名

権利者: 産業技術総合研究所、他 2 法人

種類: 特許

番号: PCT/JP2010/073699

出願年月日: 2010 年 12 月 28 日

国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等

<http://staff.aist.go.jp/t.ito>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 利充 (ITO TOSHIMITSU)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光  
技術研究部門・上級主任研究員

研究者番号: 80356485

### (2) 連携研究者

富岡 泰秀 (TOMIOKA YASUhide)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光

技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 60357572