

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 4 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03875

研究課題名(和文)有機物挿入銅酸化物超伝導体ジョセフソン接合デバイス開発

研究課題名(英文)Development of Josephson junction devices with organic matter inserted cuprate superconductors

研究代表者

末松 久幸 (Suematsu, Hisayuki)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：30222045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究により、0212結晶は、合成直後にはオーバードープ状態であること、大気圧中熱処理で酸素量を調整することにより、 T_c を大きく変えずにHirr特性を変化させ、これまで固有ジョセフソン素子が作製できていたBi-2212より温度依存性の傾きを大きく出来ることが判明した。また、0223の結晶成長可能な条件を見いだした。これらにより、 $O2(n-1)n$ 結晶を用いた固有ジョセフソン接合の素子作製が可能であることを示唆した。

研究成果の概要(英文)：In this research, 0212 samples show overdoped states after the high pressure synthesis and annealing under ambient pressure can decrease the oxygen content. In the annealed samples, the slope in temperature dependence of Hirr is increased, which is larger than that of Bi-2212, even though the T_c value is almost constant. Furthermore, growth conditions for 0223 crystals are realized. From these results, it is concluded that intrinsic Josephson junction devices can be made with $O2(n-1)n$ crystals.

研究分野：材料科学

キーワード：超伝導 高圧合成 デバイス 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

代表者らは、電荷供給層を持たない $\text{Ba}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ や $\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($02(n-1)n$) の合成・構造と超伝導特性評価に初めて成功した (Hosomi, Suematsu et al., J. Mater. Chem., 9 (1999) 1141)。さらに、粘土鉱物の膨潤現象にヒントを得て、この構造の層間に有機物分子を挿入するという全く新しい手法による新有機-無機超伝導体探索手法を提案し、水分子挿入により (Aoba, Suematsu et al., J. Appl. Phys., 114 (2013) 193903) T_c をほとんど変えることなく不可逆磁場特性 (H_{irr}) を向上させることに成功し、多様な超伝導特性を有機物分子の電界効果でキャリア分布を変えることにより制御する手法を得た。一方、炭酸ガスを導入すると (Aoba, Suematsu et al., Jpn. J. Appl. Phys., 52 (2013) 073101) H_{irr} の規格化温度依存性が Bi-2212 のそれと近くなることが判明した。さらに、ごく最近、微量の不純物元素からなる液相により $02(n-1)n$ 単結晶の育成が可能となり (図 2) 様々な有機物分子を挿入した $02(n-1)n$ があらたなイントリンシックジョセフソン接合を有する結晶となると想起した。この結晶成長には、水、炭酸ガスなど大気中の不純物を排除した高純度な原料合成と意図的な不純物添加が不可欠であると分かった。

さらに、これらに共通している課題は、層状銅酸化物に有機物の吸着現象が解明されていないことである。層状銅酸化物では、水は超伝導を破壊すると考えられてきており、これを活用する研究は代表者らが始めるまでは存在せず、計算・実験両面での研究数ごく限られていた。分担者は、分子軌道法を用いて、酸化物表面への有機物分子の物理・化学吸着過程を計算し、分子の吸着距離が短い分子ほど SnO_2 ガスセンサーの感度が高くなることを説明した。これを銅酸化物に置き換えれば、有機物分子の $02(n-1)n$ 結晶層間への挿入されやすさ、吸着距離を予測することが可能となり、有機物を含む新超伝導体の創成と新しいイントリンシックジョセフソン接合の開発が行え、THz 発振の高周波化に貢献できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、分子軌道法での層状銅酸化物クラスターを構築し、これにより Bi-2212 への BiOCl の吸着過程を計算し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察結果と比較することによりベンチマークとする。次に、 $02(n-1)n$ の層間に挿入できる有機物分子を明らかにし、新有機-無機超伝導体を創成し、高輝度中性子源を活用した中性子回折により軽元素を含めた結晶構造解析を行う。これにより、ジョセフソン接合を開発に寄与できる結果を得ることを目的とする。

以下の要素に分け、研究を行うこととした。

- 1) $02(n-1)n$ 多結晶試料の酸素量測定と、 T_c 、 H_{irr} 特性評価

- 2) 中性子回折・MOPAC を用いた $02(n-1)n$ の結晶構造解析による有機物分子同定
- 3) $02(n-1)n$ 結晶成長
- 4) $02(n-1)n$ の電気抵抗率測定
- 5) Bi-2212 結晶のジョセフソン特性評価

3. 研究の方法

- 1) $02(n-1)n$ 多結晶試料の酸素量測定と、 T_c 、 H_{irr} 特性評価

CuO 、 Cu_2O 、 SrCO_3 および CaCO_3 粉末を混合、大気中 1000 で 10 時間焼成を 4 回繰り返すことにより、前駆体粉末 SrCuO_2 、 Ca_2CuO_3 を合成した。また、 SrCl_2 水溶液に H_2O_2 と NH_3 を混合し、析出物を 150 10 時間乾燥させて SrO_2 を合成した。これらの前駆体を $\text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2 : 1 : 2$ の仕込み組成で、Ar ガス中で混合し、Au カプセルに詰めた。これを高圧合成装置により 5.5GPa、900、1 時間加圧、加熱することにより、試料を合成した。合成後、ヨードメトリー法により酸素量を測定した。この後、熱天秤により、Ar 雰囲気中 250-500 で熱処理することにより酸素量の調整を行った。

試料の T_c は、SQUID 磁束計で 5-300K の温度範囲にて、100e の磁場下で磁化率測定より決定した。 J_c 測定では、ピンモデルと試料粒径 $10 \mu\text{m}$ を仮定し、磁化の磁場依存性のヒステリシスから計算した。また、 H_{irr} は各温度での $J_c=1000\text{A}/\text{cm}^2$ での磁場と定義した。

- 2) 中性子回折・MOPAC を用いた $02(n-1)n$ の結晶構造解析による有機物分子の同定

分子の吸着状況を半経験的分子軌道法 MOPAC によって計算した。 $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ 構造の c 軸方向の $1/2$ セルに対し、 SrO_2 面間に向かって、 H_2O 、 OH^- 、 H^+ を $[100]$ または $[110]$ 方向から近づけ、吸着熱を計算した。

- 3) $02(n-1)n$ 結晶成長

多結晶試料と同様の前駆体粉末 SrCuO_2 、 Ca_2CuO_3 、 CuO 、 SrO_2 を $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ の仕込み組成で、Ar 雰囲気グローブボックス中で 1 時間混合した。これを Au カプセルにつめ、高圧合成装置を用いて 5.5GPa の圧力で、 1200°C から 1150°C まで 1-15 時間かけて徐冷した。結晶を粉砕し、透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により、a, c 軸長と組成を測定した。一つの結晶から 10 点のスペクトルを測定した。標準試料として SrCuO_2 と Ca_2CuO_3 粉末を使い、これらのスペクトルから Cliff-Lorimer 因子を算出し、薄膜近似により結晶の陽イオン組成を決定した。

この試料から約 30 個の結晶を取りだし、SQUID 磁束計にて 5-300K の温度範囲で、1000e の磁場中で磁化率測定を行った。

4) $O_{2(n-1)n}$ の電気抵抗率測定

1) で合成した試料の電気抵抗率を、4 端子法にて室温から 77K まで測定した。

5) Bi-2212 結晶のジョセフソン特性評価

自己フラックス法により $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ の Bi-2212 結晶成長を行った。これをリソグラフィと希塩酸エッチング法を用いて固有ジョセフソン接合デバイスを作製した。作製したデバイスの微構造観察のため、集束イオンビーム加工装置 (FIB) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて断面観察を行った。

4. 研究成果

1) $O_{2(n-1)n}$ 多結晶試料の酸素量測定と、 T_c , H_{irr} 特性評価

Fig.1 に CuO 原料および Cu_2O 原料を用いた高压合成後の試料の X 線回折図形を示す。 $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6-\delta}$ (0212) を主相とする試料の合成に成功し、 Cu_2O を原料とすることにより、ピークが低角度に移動したことが分かる。CuO 原料で高压合成後の試料を熱分析装置により Ar 中で熱処理した際の重量変化を Fig.2 に示す。熱処理温度を上げることで、重量が最大 4.2% 減少した。この X 線回折図形を Fig.1 に示す。ピーク位置はさらに低角度側にシフトした。すべてのピークを用いて算出した格子定数を図内に示す。

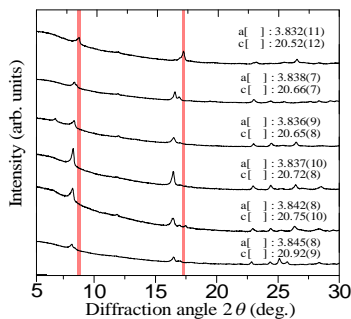


Fig.1 0212 多結晶試料の X 線回折図形。上から、CuO 原料で高压合成後、 Cu_2O 原料で高压合成後、250、300、350、500 熱処理後

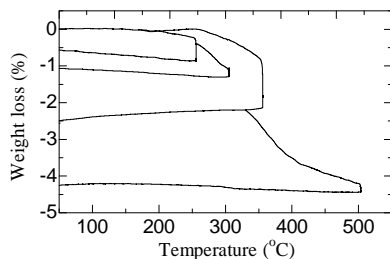


Fig.2 熱天秤による 0212 多結晶試料の酸素量調整

CuO 原料での高压合成後の試料の酸素量は、ヨードメトリー法により $6-\delta=5.42$ であることが分かった。これと Fig.2 の重量減少から酸素量を計算した。この値と格子定数の関

係を Fig.3 にまとめて示した。熱処理温度が上がるにつれ、系統的に a、c 軸長が伸長している。これは、多くの銅酸化物の酸素量の低下で見られている。

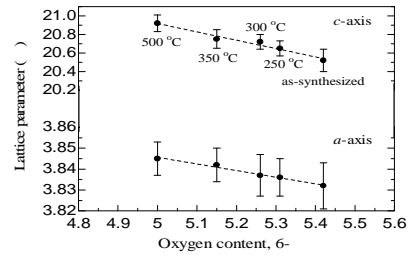


Fig.3 0212 多結晶試料の酸素量と格子定数

磁化率の温度依存性を Fig.4 に示す。500 熱処理では、反磁性が見られなかった。Fig.1 では 0212 相が存在していることから、この酸素量ではアンダードープにより超伝導が消失したと考えた。それ以下の熱処理温度および Cu_2O 原料で高压合成後の試料では超伝導であった。

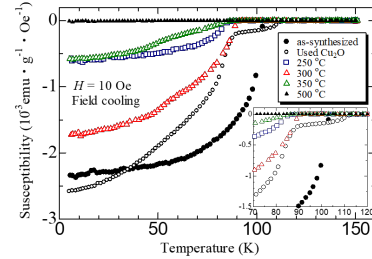


Fig.4 0212 多結晶試料の磁化率温度依存性

酸素量と T_c の関係を Fig.5 に示す。酸素量 $6-\delta=5.00$ では非超伝導相であるが、5.13 から超伝導が発現し、酸素量の増加に伴い若干 T_c が上昇している。一方、さらなる酸素量増加での T_c の減少は見られておらず、すべての試料はアンダードープであることが判明した。

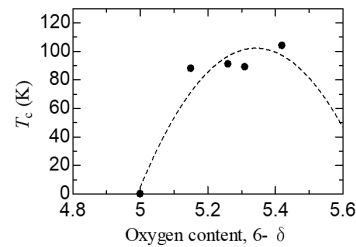


Fig.5 0212 多結晶試料の酸素量と T_c の関係

この 0212 試料の J_c の磁場依存性を Fig.6 に示す。これから算出した H_{irr} を Fig.7 に示す。当初の予想の通り、CuO 原料での高压合成直後に比べ、酸素量の少ない Cu_2O 原料での高压合成直後の試料や 350 熱処理試料は、 H_{irr} の傾きが強くなっている。これはアンダードープ状態に特有の性質である。0212 試料の酸素量調整と、それにともなう T_c , H_{irr} 測定結果は、本研究で初めて明らかにされた。

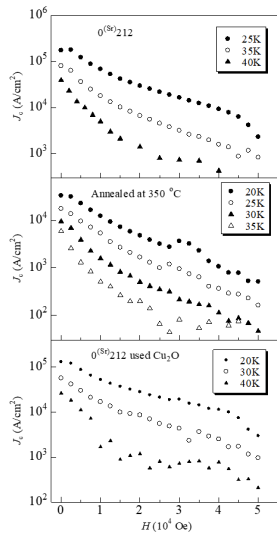


Fig.6 0212 多結晶試料の J_c 温度依存性

また、これらが Bi-2212 の特性に近いことから、酸素量を減らした 0212 はジョセフソン接合に好適であることが示唆された。

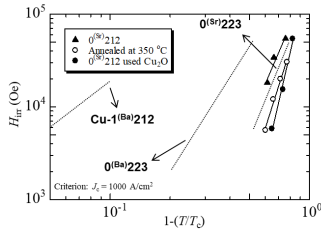


Fig.7 0212 多結晶試料の H_{irr} 特性

2) 中性子回折・MOPAC を用いた $O2(n-1)n$ の結晶構造解析による有機物分子の同定

OH 基を [110] 方向から SrO 面間に挿入した場合、MOPAC による生成熱からみて最も安定な状態となった。この結果を Fig.8 に示す。生成熱が極小となった点を Fig.9 に模式的に示した。OH 基が SrO 面間に入り、0.012nm とわずかながら c 軸を伸長させることが判明した。このことから、0212 構造は OH 基を単位格子に含んでいる可能性があることが示唆された。

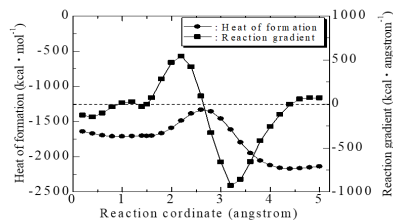


Fig.8 MOPAC による 0212 への OH 吸着の生成熱計算結果

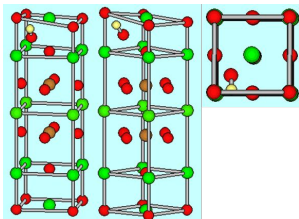


Fig.9 0212 結晶中の OH の安定位置

0212 試料の中性子回折図形と、最も良い Rietveld フィッティング結果を Fig.10 に示す。この際、H 原子を構造にいられた方が R_{wp} 値が下がることが分かった。この際の原子位置を Table1 に示す。SrO 面の酸素位置の占有率は 0.885 と欠損があることが分かった。また、H は 0.435 入っていることが判明した。これらの O の欠損や、H 含有の可能性は、本研究で初めて明らかになった。

これは完全な結晶構造解析ではないが、現時点で最良の結果である。これまで、0212 は化学量論組成 ($Sr_2CaCu_2O_6$) では形式的な Cu 価数が +3 であり、多くの銅酸化物超伝導体ではオーバードープで超伝導が消失する値にちかく、なぜ超伝導を示すか謎があった。本研究から、ヨードメトリーと熱天秤での結果より、酸素量 5.13-5.42 と酸素欠損があること、アンダードープであることと中性子回折での酸素欠損があることが一致した。また、中性子回折結果より、H が含まれていることが判明した。H⁺が他の O²⁻と OH を形成していると MOPAC の結果と齟齬しない。また、H⁺の導入は、ホール量を下げることが予想される。これらが、0212 がアンダードープであり、Bi-2212 に近い H_{irr} 特性を示している理由ではないかと考えられた。

一方、中性子回折から、H の x,y 位置ははっきりしなかった。また、MOPAC の計算結果のように、OH 基の O が SrO 面間に存在することも判明しなかった。これらの説明は、単結晶の構造解析で可能になると考えられる。

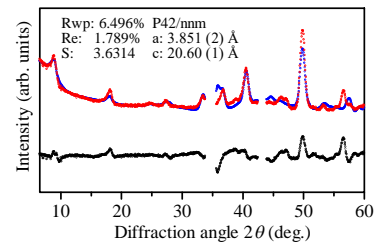


Fig.10 0212 多結晶試料の中性子回折とリートベルトフィッティング結果

Table 11 0212 の原子位置と占有率

Label	X	Y	Z	Occ.	B
Sr1	0.5	0.5	0.175	1.0	1.0
Cu	0	0	0.077	1.0	1.0
O1	0	0	0.208	0.885	1.0
O2	0.5	0	0.087	1.0	1.0
Sr2	0.5	0.5	0	0.5	1.0
Ca	0.5	0.5	0	0.5	1.0
H	0.5	0	0.25	0.435	1.0

3) $O2(n-1)n$ 結晶成長

高圧合成の結果、除冷時間を長くした方が、結晶が成長することが判明した。15 時間徐冷した試料の透過型電子顕微鏡像を示す。C 軸

長から、この結晶は 0223 相であることが分かった。また、これは粉末 X 線回折によるピークとも一致した。

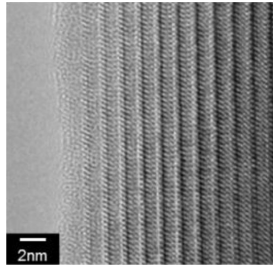


Fig.11 0223 単結晶の格子像

Fig.11 の結晶の EDS 結果を Fig.12 に示す。標準試料を用いた陽イオン定量結果を Table 2 に示す。これから、Ca サイトが Sr で部分置換された 0223 に近い組成であることが分かった。

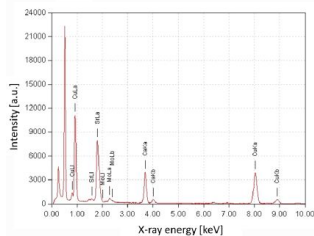


Fig.12 0223 結晶の EDS 結果

Table 2 0223 結晶の陽イオン組成

Element	Sr	Ca	Cu
EDS Result	2.70±0.23	1.61±0.56	3.0

この結晶の磁化率温度依存性を Fig.13 に示す。ゼロ磁場冷却 (Z.F.C.) と磁場中冷却 (F.C.) が異なっていること、また、低温で負であることから、超伝導であることが分かった。また、 T_c は 85K 程度であることが予想された。これらの 0223 結晶の成長、組成の決定、および超伝導特性測定結果は、本研究で初めて明らかになった内容である。

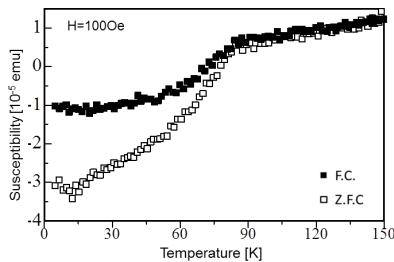


Fig.13 0223 結晶の磁化率温度依存性

4) 02(n-1)n の電気抵抗率測定

0212 多結晶試料の磁化率測定結果を Fig.14 に示す。電気抵抗率測定にはバルク体試料が必要であり、粉砕が必要な熱処理は行わずに CuO と Cu₂O の比を変えることにより仕込み組成で調整した。仕込み組成の酸素量を 5.5 から 6.5 に増やすに伴い、 T_c は 103 から 99K へと減少した。このため、酸素量 6.5

の試料はオーバードープではないかと考えられ、高圧合成での超高酸素分圧下での合成直後の試料は、1) で述べた大気圧中熱処理試料より酸素量が増加していること、そして固有ジョセフソン接合に不向きであると示唆された。

また、電気抵抗率の測定結果を Fig.15 に示す。酸素量 6.5 の T_c は 6.0 のそれより低下していることがここでも確認された。0212 試料の電気抵抗率温度依存性は、本研究で初めて明らかになった結果である。

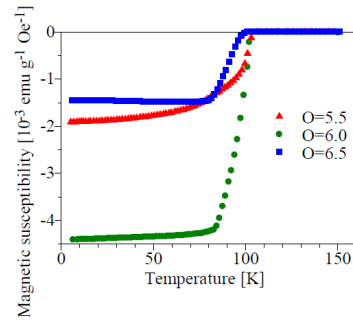


Fig.14 0212 多結晶試料の磁化率温度依存性

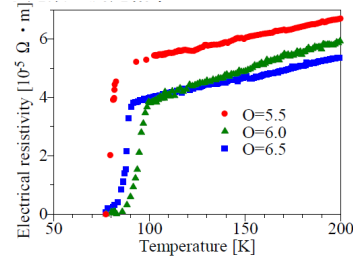


Fig.15 0212 多結晶試料の電気抵抗率温度依存性

5) Bi-2212 結晶のジョセフソン特性評価

すでに固有ジョセフソン接合が形成することが知られている Bi-2212 結晶を用いて、希塩酸法により素子作製を行った。この I - V 特性を示す。各ブランチの上端が接合の I_c である。これがほぼ同一であることが希塩酸法により作製した Bi-2212 固有ジョセフソン接合の特徴である。一方、Ar イオンミリング法などで作製すると、照射損傷などの理由により、 I_c が層ごとに变化する。よって、希塩酸法で作製した Bi-2212 固有ジョセフソン接合は、接合面積が一定か、エッチングによるダメージが少ないことが予想される。

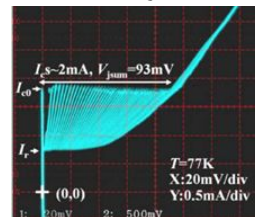


Fig.16 希塩酸法で作製した Bi-2212 固有ジョセフソン接合の I - V 特性

この素子の断面 TEM 像を Fig.17 に示す。最下層に Bi-2212 があり、平均 8.6 度の斜め

の界面の上に濃いコントラストの層が見える。これは希塩酸処理によって生成した BiOCl 絶縁体の微結晶が配向していることが判明した。また、界面をよく見ると、ステップが観察された。

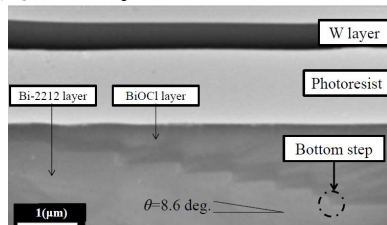


Fig.17 BiOCl-Bi-2212 解明の断面 TEM 像

この界面の格子像を Fig.18 に示す。最下層の Bi-2212 結晶と BiOCl の間に、アモルファスの中間層が見られた。配向した BiOCl は、この中間層の上にグラフォエピタキシャルのように配向したことが推察された。

以上のように、希塩酸法で作製した Bi-2212 固有ジョセフソン接合は、(001)と(100)面にファセットが出やすく、接合断面積が層間で一定になりやすいことが I_c がばらつかない理由の一つではないかと結論した。



Fig.18 BiOCl-Bi-2212 界面の格子像

6) まとめ

本研究により、0212 結晶は、合成直後にはオーバードープ状態であること、大気圧中熱処理で酸素量を調整することにより、 T_c を大きく変えずに H_{in} 特性を変化させ、これまで固有ジョセフソン素子が作製できている Bi-2212 より温度依存性の傾きを大きく出ることが判明した。また、0223 の結晶成長が可能となった。これらにより、02($n-1$) n 結晶を用いた固有ジョセフソン接合の素子作製が可能であることを示唆した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1. S. Shinoda, T. Aoba, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara, "Synthesis and Superconducting Properties of $Sr_2(Sr_xCa_{1-x})Cu_2O_y$ ($x=0-0.75$)", Jpn. J. Appl. Phys., 55, (2016) 02BC16.
2. T. Aoba, T. Tiittanen, H. Suematsu and M. Karppinen, "Pressure-induced Phase Transitions of Hexagonal Perovskite-like Oxides", J. Solid State Chem., 233 (2016) 492-496.
3. T. Aoba, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, K. Niihara and M. Karppinen, "Superconducting Water Derivatives of $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2+2n-\delta}$ ($n=2-4$) High- T_c Superconductors", Mater. Chem. Phys., 177 (2016) 67-72.
4. S. Shinoda, T. Aoba, T. Suzuki, T. Nakayama, H.

Suematsu and K. Niihara, "Errata: Synthesis and Superconducting Properties of $Sr_2(Sr_xCa_{1-x})Cu_2O_y$ ($x=0-0.75$)", Jpn. J. Appl. Phys., 56 (2017) 019201.

5. T. Aoba, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, K. Niihara and M. Karppinen, "Enhanced Magnetic Irreversibility Characteristics by Expansion of Blocking Block for $Sr_2Ca_2Cu_3O_{8-\delta}$ High- T_c Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., 56 (2017) 083101.
6. Y. Yamada, T. Kato, T. Ishibashi, T. Okamoto, N. Mori Preparation of (11n) oriented $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ thin films without c-axis twin structure by the metal-organic decomposition method using vicinal $SrTiO_3$ (110) substrates AIP ADVANCES 8, 015101 (2018)

〔学会発表〕(計 8 件)

1. Terahertz Radiation above 1 THz from intrinsic Josephson stack fabricated by acid modification process T. Kato, A. Kawakami 13th biennial European Conference on Applied Superconductivity 17 - 21 September 2017, the International Conference Centre of Geneva, Switzerland
2. BiOCl 結晶におけるテラヘルツ領域の複素屈折率の評価 加藤 孝弘, イツファ ファーハナ, 鷗沼 毅也, 八巻 和宏, 入江 晃 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(2017.9.6)
3. テラヘルツ波発振用の単結晶 $Bi_2Sr_2CaCu_3O_7$ のフラックス成長 山田容土, 西尾 優樹, 荒川 幸治, 船木 修平, 加藤 孝弘 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(2017.9.6)
4. 塩酸改質プロセスパラメータが Bi-2212 固有接合テラヘルツ放射素子の特性に与える影響 加藤 孝弘, 川上 彰 2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会(2016.9.15)
5. 両面加工法で作製した Bi 系固有接合スタックの自己発熱効果II 小野 佑太, 加藤 孝弘, 内富 直隆, 石橋 隆幸, 川上 彰 2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会(2016.9.15)
6. 傾斜基板を用いた MOD 法による双晶構造のない (11n)配向 Bi2212 薄膜の作製 山田 靖幸, 加藤 孝弘, 石橋 隆幸, 岡元 智一郎 2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会(2016.3.20)
7. MOD 法により作製した(11n)配向 Bi2212 薄膜の面内異方性 山田 靖幸, 加藤 孝弘, 石橋 隆幸, 森 夏樹 2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015.9.14)
8. 両面加工法で作製した Bi 系固有接合スタックの自己発熱効果 加藤 孝弘, 西方 翼, 小瀧 侑央, 安井 寛治, 末松 久幸, 石橋 隆幸, 川上 彰 2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015.9.14)

〔その他〕

ホームページ等

<http://etigo.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末松 久幸 (Hisayuki suematsu)
長岡技術科学大学・工学研究科・教授
研究者番号: 30222045

(2) 研究分担者

藤本 晶 (akira fujimoto)
沼津工業高等専門学校・校長
研究者番号: 10238610
加藤 孝弘 (Takahiro kato)
長岡技術科学大学・工学研究科・助教
研究者番号: 10432098