

令和元年6月17日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03854

研究課題名(和文) 超100K級銅酸化物高温超伝導体の単結晶育成技術の開発とデバイス応用の検討

研究課題名(英文) Single crystal growth of high-Tc superconductors with its transition temperature exceeding 100K

研究代表者

永崎 洋 (Eisaki, Hiroshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・首席研究員

研究者番号：20242018

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、現存する超伝導体の中で最も高い134Kに至る超伝導転移温度(T_c)を有する水銀(Hg)系銅酸化物超伝導体 $HgBa_2Ca_n-1Cu_nO_{2n+2}$ ($n=1,2,3$)の純良単結晶育成技術を確立することをその目的として研究を行った。様々な結晶育成条件を試み、その結果、(1)出発原料として高純度のBaOおよびCaOを調製し、(2)n=3についてはフラックスとしてBaF₂を用い、(3)耐圧のためにSUSと石英ガラス管の2重封管を施し、更に、(4)Hgの一部をReで置換することによってn=1およびn=3のサブミリメートルサイズの単結晶育成に成功を収めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水銀系銅酸化物超伝導体は、常圧においては現存するあらゆる物質の中で最も高い超伝導転移温度を有しているが、構成要素である水銀の毒性と高い蒸気圧のために、1994年の発見以来、系統的研究はほぼ手つかずであった。本研究により、同物質の単結晶を安全に、かつ再現性良く合成する手法が確立した。今後高温超伝導機構の解明や同物質を用いた新奇高温超伝導デバイス開発に向けた研究が発展すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study we tried to establish the single crystal growth method of mercury-based copper-oxide superconductors $HgBa_2Ca_n-1Cu_nO_{2n+2}$ ($n=1,2,3$) which possess T_c exceeding 100K and characterize their basic properties.

Throughout the various trials, we have found that the single crystals with sub-millimeter size can be obtained by (1)employing BaO and CaO as starting materials (2) incorporating BaF₂ as flux in the case of n=3 (3) sealing the materials using double silica ampoules and (4) substituting 25% of Hg by Re. The resultant T_c was 92K for n=1 and 135K for n=3, respectively.

研究分野：高温超伝導

キーワード：銅酸化物超伝導体 水銀系 単結晶育成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1986年にBednorzとMüllerによって銅酸化物における高温超伝導現象が発見されてから来年で30年になる。これまで発見された銅酸化物超伝導体のバリエーションはすでに30種を超え、その超伝導転移温度(T_c)は水銀(Hg)系超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$ ($n=2,3$)で記録された134Kにまで達している。ここ数年の間に MgB_2 や鉄ヒ素系新超伝導体といった新超伝導体も相次いで見つかっているが、いずれも T_c は液体窒素温度以下であり、未だに銅酸化物の T_c を凌駕する物質は現れていない。

本研究で対象とするHg系高温超伝導体は、銅酸化物の中でも最も高い T_c を有しており、超伝導メカニズムを解明する上で最も重要な研究対象であると同時に、高温で動作可能な超伝導デバイスを検討するうえで最適な候補材料である。しかしながら、Hg系を対象とした基礎・応用研究は、1994年の同物質の発見以来、殆ど手つかずの状況が続いている。これは、同物質の出発原料である酸化水銀(HgO)が有毒かつ高い揮発性を有するため、銅酸化物超伝導体の合成において通常行われる解放系での固相反応法、あるいは単結晶育成の場合に適用される開放系での熔融凝固法が使えないことに起因する。

2. 研究の目的

本研究では、Hg系銅酸化物超伝導体の純良単結晶育成技術を確立すること、更に、得られた単結晶試料の基礎物性評価を通して、同物質の示す高い T_c の原因を探るとともに、その特徴を活かした新たな超伝導応用の可能性を切り拓くことをその目的とした。本研究では、申請者が鉄系高温超伝導体の単結晶育成において開発した、出発原料の純良化手法と金属封管法を適用し、その有効性を検証することを行った。

3. 研究の方法

様々な結晶育成条件を試み、単結晶育成を行い、又、得られた単結晶試料についてはその特性評価を行った。

- (1) 出発原料の検証
- (2) りつば材料の検討
- (3) 育成時の圧力保持のための防爆容器の作製と最適化
- (4) 得られた単結晶のアニールによる超伝導特性の変化

また、関連するテーマとして、 $T_c=95\text{ K}$ に至るビスマス系高温超伝導体や電子ドーピングがた高温超伝導体 $(\text{La, Pr, Ce})_2\text{CuO}_4$ に対して、不足組成から過剰組成に至るまでの幅広いドーピング制御手法を確立し、純良単結晶試料を用いた多面的測定により、その電子状態を明らかにすることを試みた。

4. 研究成果

様々な結晶育成条件を試み、その結果、

- (1) 出発原料として高純度のBaOおよびCaOを調製し、
- (2) $n=3$ についてはフラックスとして BaF_2 を用い、
- (3) 耐圧のためにSUSと石英ガラス管の2重封管を施し、更に、
- (4) Hgの一部をReで置換すること

によって、Hgの蒸気圧に耐え得る長時間の育成が可能となり、 $n=1$ および $n=3$ のサブミリメートルサイズの単結晶育成に成功を収めた。得られた T_c はそれぞれ92K、135Kにまで至った。

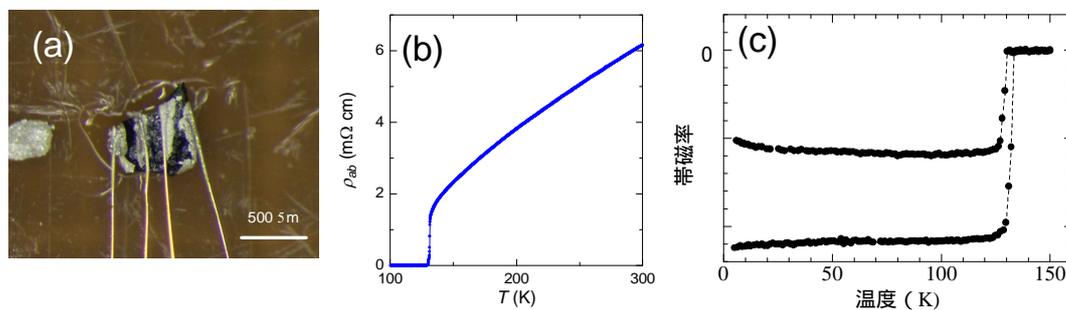


図1 Hg系銅酸化物高温超伝導体($n=3$)単結晶の(a)写真、(b)面内電気抵抗の温度依存性、(c)帯磁率の温度依存性(任意単位)

又、 $n=1$ 試料については、ポストアニールを施すことでキャリア濃度を連続的に変化させることが可能であることを確認した。両系において、電気抵抗測定、および磁化率測定からその超伝導特性を抽出した。特に後者の測定により、臨界電流密度の定量評価を行った。

又、関連する実験として、Bi系高温超伝導体や電子ドーブ型高温超伝導体の精密組成制御手法を確立し、その電子状態のドーピング依存性の詳細を光電子分光やSTMをはじめとする様々な評価手法を用いて精査し、Bi系においては従来は無視されていたスピン軌道相互作用が銅酸化物高温超伝導体においても存在していることを明らかにするなど、様々な新しい知見を得ることに成功を収めた(発表論文参照)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

1. 'Revealing hidden spin-momentum locking in a high-temperature cuprate superconductor' Kenneth Gotlieb, Chiu-Yun Lin, Maksym Serbyn, Wentao Zhang, Christopher L. Smallwood, Christopher Jozwiak, Hiroshi Eisaki, Zahid Hussain, Ashvin Vishwanath, Alessandra Lanzara, Science 362, 1271-1275 (2018) 査読有り

2. 'Persistent low-energy phonon broadening near the charge-order q vector in the bilayer cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ', Y. He, S. Wu, Y. Song, W.-S. Lee, A. H. Said, A. Alatas, A. Bosak, A. Girard, S. M. Souliou, A. Ruiz, M. Hepting, M. Bluschke, E. Schierle, E. Weschke, J.-S. Lee, H. Jang, H. Huang, M. Hashimoto, D.-H. Lu, D. Song, Y. Yoshida, H. Eisaki, Z.-X. Shen, R. J. Birgeneau, M. Yi, and A. Frano, Phys. Rev. B **98**, 035102 (2018). 査読有り

3. 'Rapid change of superconductivity and electron-phonon coupling through critical doping in Bi-2212', Y. He, M. Hashimoto, D. Song, S.-D. Chen, J. He, I. M. Vishik, B. Moritz, D.-H. Lee, N. Nagaosa, J. Zaanen, T. P. Devereaux, Y. Yoshida, H. Eisaki, D. H. Lu, Z.-X. Shen, Science **362**, 62 (2018) 査読有り

4. 'Electron Number-Based Phase Diagram of $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ and Possible Absence of Disparity between Electron- and Hole-Doped Cuprate Phase Diagrams', Dongjoon Song, Garam Han, Wonshik Kyung, Jeongjin Seo, Soohyun Cho, Beom Seo Kim, Masashi Arita, Kenya Shimada, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Y. Yoshida, H. Eisaki, Seung Ryong Park, and C. Kim, Phys. Rev. Lett. 118, 137001 (2017) 査読有り

4.

〔学会発表〕(計1件)

2017年 日本物理学会年会第72回年次大会 領域8 シンポジウム「銅酸化物超伝導体の電化秩序と擬ギャップ-最近の進展と展望」はじめに 2017年3月17-20日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/esprit/super-ele/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：吉田良行

ローマ字氏名：Yoshiyuki Yoshida

所属研究機関名： 産業技術総合研究所
部局名：エレクトロニクス・製造領域
職名： 研究グループ長
研究者番号(8桁)： 50415767

研究分担者氏名： 鬼頭聖
ローマ字氏名： Hijiri Kito
所属研究機関名： 産業技術総合研究所
部局名：エレクトロニクス・製造領域
職名： 主任研究員
研究者番号(8桁)： 50415767

(2)研究協力者
研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。