

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06778

研究課題名(和文) THz吸収ピークのシフト現象の解析による超伝導メカニズム解明へのアプローチ

研究課題名(英文) An approach of superconducting mechanism via analysis of peak shift of THz absorption in superconductors

研究代表者

安田 新 (Yasuda, Arata)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：20708440

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は超伝導体YBCOバルク結晶から得られた固有のテラヘルツ吸収ピークおよびその測定温度変化によるピークシフト現象を手掛かりに、その超伝導現象発現メカニズムを解明することを目的とした。焼成条件を変えたYBCO超伝導体のバルク・薄膜作製を行い結晶性の評価およびテラヘルツ分光測定を行った。薄膜についてバルク結晶とはほぼ同じ周波数帯域にTHz吸収ピークが存在することを見出し、本薄膜の高品位性を証明し量産化につながる成果も得られた。現在、バルク・薄膜両方のテラヘルツ吸収ピークにシフト現象および汎密度関数を用いた量子化学計算を用いたシミュレーションによって超伝導現象発現メカニズムの解明を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、今までほとんど知見が得られていなかった第二種超伝導体の超伝導発現メカニズムについてテラヘルツ分光という新機軸の方法を用いてその実態に迫ることが有効な方法であることが示されたのは大きな意義であった。本方法で継続的に研究を来なうことで究極的な超伝導機構の解明が期待できる。また高品位YBCO薄膜作製技術の開発にも本研究は成功しており、将来的な量産化への布石になるものと考えられる。本薄膜作製について英文学術論文として発表された。国際会議においても2度の発表の機会を得ただけでなく本研究に参画した学生の研究発表を学会で行えたことも社会的および教育的な意義として大きなものになった。

研究成果の概要(英文)：The goal of our study is to clear the mechanism of the type II superconducting phenomenon on the basis of the unique terahertz absorption peak and its peak shift by varying ambient temperature obtained from the YBCO bulk crystal of superconductor. YBCO Bulk crystals with different firing conditions and thin films fabricated by spin coating were prepared, and crystallinity was investigated, and terahertz spectroscopy was applied. We cleared that the fabricated thin film has THz absorption peak in almost the same frequency band as the bulk crystal. Also, we proved the high quality of this thin film to realize mass production of superconductor materials. At present, we are investigating all data to elucidate the mechanism of superconducting phenomena by simulations using quantum-chemical calculations using density-functional theory for terahertz absorption peaks and THz absorption peak shift in both bulk and thin films.

研究分野：材料物性学

キーワード：テラヘルツ分光 超伝導 YBCO 薄膜 転移温度

1. 研究開始当初の背景

1986年の Müller および Bednorz の報告から 30 年以上にわたって研究されている、Y-Ba-Cu-O (以下 YBCO) に代表される銅系酸化物系の第二種超伝導体の多くは酸化銅 (CuO) 面をもつペロブスカイト構造を持つ。その超伝導の発現は CuO 面が中心となる複雑な電子 - 格子間相互作用によって起こると言われ、特に CuO 面における酸素の離脱(酸素欠損)や Y などのランタノイド原子が超伝導発現に深く関わっていると考えられる。結晶内に存在する Cu や Y といったいわゆる「重い」原子や、超伝導遷移に関係する格子欠陥、格子振動(フォノン)による比較的低周波の格子振動が多いこと、また CuO 面とそれを挟んだ Y や Ba との格子間の結合力は弱く、格子振動の多くが中遠赤外～テラヘルツ帯域で報告()されている。しかし、従来のインコヒーレントな FTIR などの赤外吸収測定やラマン分光測定では十分な強度が得られず、周波数分解能が低く、振動モードを決定するのは難しい。そこで、レーザー技術を利用したコヒーレントな高強度かつ単色のテラヘルツ光を使用すれば過去観察されなかった超伝導発現機構に関わる重要な吸収帯を明瞭に区別できると予想した。さらに、転移温度 T_c を境にして超伝導状態に転移する現象から、測定温度の変化でテラヘルツ分光スペクトルになんらかの変化が起きることも推測した。

研究代表者らは YBCO の電気的特性の測定を通じてこの物質に着目し、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 焼結体のテラヘルツ吸収測定を室温および YBCO の転移温度以下の 70 K で先行実験を行った。試料は焼結後の $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ で、母材としてテラヘルツ光に対して透明であるポリエチレンを使用して 25 wt% で十分に混合し圧縮形成したペレットを用いた。図 1 のように YBCO がテラヘルツ帯での吸収ピークを持ち、これらの周波数領域の振動をもつ結晶構造や欠陥や格子振動が超伝導発現に寄与していることを期待させるものであった。さらに 70 K から 300 K の温度変化によって 0.5 ~ 2.5 THz の領域ではスペクトルに変化がないにもかかわらず、2.5 THz 以上の領域ではピークシフトしていることを図 1 の結果から研究代表者らが初めて明らかにした。このようなピークシフトは YBCO のような短周期構造の無機物では特異である。また、70 K に降温させた後に再度室温まで昇温させた際に吸収スペクトルに変化がなく、本測定は再現性に関して非常に優れており、画期的な結果を出すことが大いに期待された。

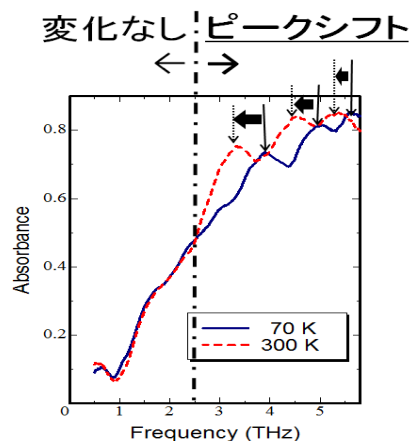


図 1 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 焼結体の THz 吸収の温度依存性

2. 研究の目的

本研究はテラヘルツ分光を用いて YBCO に代表される第二種超伝導体の超伝導現象発現メカニズムを解明することを究極的な目的とした。研究代表者らは上記先行実験によって銅酸化物超伝導体の物性・結晶構造からテラヘルツ分光により高温超伝導の発現機構の知見を得られると予想した。上述の転移温度前後である特定の周波数範囲でのみ YBCO のテラヘルツ吸収スペクトルピークが存在し、2.5 THz 以上の周波数でのみ選択的にシフトする特異な現象を手掛かりにして極低温 (~12K) から 0.1°C 刻みで詳細にテラヘルツ吸収スペクトルおよびピークの変化を測定し、その解析を行えば超伝導の発現メカニズムを特定できると予想した。そして、超伝導の転移温度を上昇させる有力な知見となり、この分野の画期的な発展に寄与できることを期待する。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

・YBCO バルク試料の作製: 試料となる YBCO 焼結体(バルク結晶)については以下のような方法で作製を行った。焼結体の試料は Y_2O_3 と $BaCO_3$ 、CuO の混合粉末を、組成を適宜変化させて乳鉢で十分にすりつぶし、850°C ~ 960°C で仮焼結し、ペレット状に押し固めたものを 850°C で焼結を行い作製する。仮および本焼結時間・温度は主に酸素欠損量を変化させるため、特性を決める大きな要因になるので重要なパラメータとして様々に条件変更している。

・YBCO 薄膜試料の作製: 機能性材料においては薄膜化することによりその物性的特徴が先鋭化するなど興味深い現象が起きる。その先鋭的特徴からバルク結晶では見られなかったような現象が観察された際、非常に大きな知見を得ることができると考え、当初予定にはなかった薄膜の試料作製および測定にも挑戦することとした。また、将来的な量産化(薄膜を用いた超伝導ケーブルなどへ応用())においても薄膜の研究を進めることは非常に有益な知見が得られる。薄膜は上述 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (99%)、 $BaCl_2$ (99%)、 $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ (99%) の 3 種の化合物原材料を溶質として、人体に比較的安全なアミノメタノールを用い、スピコート法によって行った。基板は Eagle 基板もしくはテラヘルツ測定用に Si 基板を用いた。

(2) 試料の測定およびシミュレーション

・テラヘルツ吸収スペクトルの採取：本研究の中核をなす測定であり，静岡大学電子工学研究所にある世界一の広帯域・高分解能の差周波発生テラヘルツ分光装置を用いた．詳細な温度依存性および低温での低雑音な吸収スペクトルの調査するためには温度調整機能のついた極低温冷却装置は必要不可欠であるため，テラヘルツ分光装置に設置する He ガス循環式のクライオスタットの購入し設置した．測定では バルク試料についてはテラヘルツ帯で透過する母材としてポリエチレン粉末とともにメノウ乳鉢で十分に混合する．薄膜試料については Si 基板のサンプルを用い，そのまま設置して使用した．これらの試料を極低温・温度調整器付きのサンプルチャンバ内に設置し，任意の測定温度でテラヘルツ吸収スペクトルをそれぞれの試料について採取した．

・その他の結晶性などの測定：結晶構造の変化や相転移の有力な調査方法としては結晶の X 線による構造解析(XRD)があげられるが，X 線回折の測定をバルク・薄膜両試料について行った．また，サンプルの電気的特性の調査は超伝導体としての特性を確認するため超伝導体への電極形成は In を使用して簡単に行える．四端子法による電流電圧特性 (I-V 特性)の測定を行った．外観の確認のために走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った．またバルクおよび薄膜試料に関してはラマン分光測定も結晶が作成されたかの確認のために副次的に行っている．

・DFT 計算によるシミュレーション()：テラヘルツ吸収の原因となる分子振動モードを調査するために，密度汎関数理論 (DFT) を使用して量子化学計算を実行し，実験結果と比較を行う．

4. 研究成果

最初に極低温冷却装置の選定および購入・導入および条件だしを行った．また一方で，安田研究室にてセラミック管状炉を学生とともに自作し，いくつかの焼成条件を変えた YBCO 超伝導体サンプルの作製を行い，X 線回折・ラマン分光法などでその形成の確認を行った．バルク単結晶だけでなく，固有の特異な物性を示す可能性のある薄膜としての YBCO 結晶の作製について溶媒としてアミノエタノールを用いたスピコート法で作製し(図 2 として表面写真を掲載する)，図 3 のように X 線回折などでその薄膜の成長を確認した．(b)バルクについては過去の先行研究で得られたものと同一の場所にピーク位置を持つ XRD スペクトラムになったことを確認した．一方で図 3 (a) の矢印で示されているところが YBCO 固有の XRD の回折ピークであり，薄膜においても YBCO 結晶が形成されていることを改めて確認した．

さらに上記スピコートによって得られた YBCO 薄膜についての詳細な調査を行った．さまざまにアニール温度を変化させて YBCO 薄膜を形成したが，もっとも低温で 400 という低いアニール温度で薄膜の形成を確認した．さらに，アニール温度が上昇すると，各 YBCO ピークの XRD の回折強度が増加することを確認した．アニール時間を 800 で固定し，アニール時間を長くすると，YBCO 結晶成長の c 軸への配向成分のピーク強度の増大が観察された．このことから，高いアニール温度は YBCO 結晶成長を促すと想定される．対照的に，アニール時間が長いほど YBCO 結晶の c 軸配向への再成長が促進されたことも XRD の結果から観察された．YBCO 断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を観察したところ，得られた YBCO 薄膜の厚さは約 3 μm であり，平坦で鮮明であった．以上からアニール温度と時間が高品質の YBCO 薄膜結晶を得るための非常に重要なファクターであることを確認した．上述の結果をまとめたものが国際英文学術雑誌に掲載された ()．本成果をもとにさらに薄膜についてテラヘルツ分光測定を行い，バルク結晶の吸収ピークとほぼ同じ周波数帯域に THz 吸収が生じることを見出し，本研究グループが作製した薄膜の高品位性を証明し，さらには将来的な量産化につながる見込みが得られたと考える (本結果については国際学術誌へ論文を投稿中である)．本結果を通じて YBCO の成長機構及び物性に関する新しい知見が得られただけでなく，将来的な量産化への道筋も示された．また，本結果から今後行う YBCO 薄膜のテラヘルツ分光測定を通じ，さらに YBCO の超伝導発現機構の解明にいたる手係を得られると期待できる．

また，一方で本助成金によって購入した冷却装置による極低温における YBCO の電氣的測定

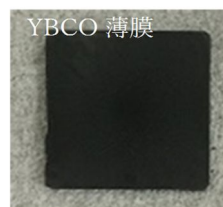


図 2 作製した高品位 YBCO 薄膜サンプルの表面

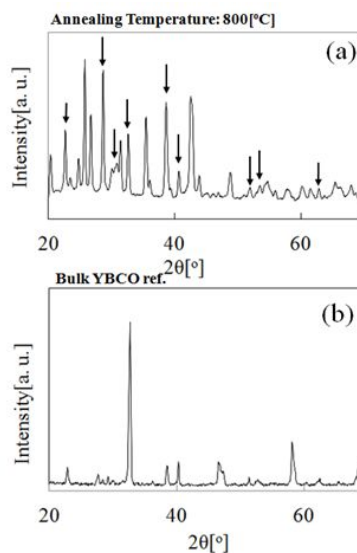


図 3 作製した(a)薄膜および(b)バルク YBCO サンプルの XRD スペクトラム

の温度依存性についてもデータ採集も行った。詳細については現在テラヘルツ分光測定との結果と照合しながら分析中であるが、超伝導転移点付近と考えられる温度付近で興味深い電圧降下の挙動を示していることを確認している。

期間中には間に合わなかったが汎密度関数を用いた量子化学計算によるシミュレーションとテラヘルツ吸収ピークとの比較および振動モードの同定についても現在展開している。

これからも テラヘルツ分光の結果（ピーク位置・温度依存性・ピークシフトなど）、電氣的測定の結果 シミュレーションを総合的に考察することで本研究成果から YBCO に代表される第二種超伝導体の超伝導発現メカニズムの解明を目指している。

<参考文献>

A.J. Pal, P. Mandal, A. Poddar, B. Ghosh , "Infrared studies of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ and correlation between Cu-O distance derived from X-ray and IR" , *Physica C*, **181**, p.186, 1991.

T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, H. Matsui, T. Tsuchiya, T. Kumagai, "Preparation of superconducting films by metal organic deposition- Research and development towards a fault current limiter and other electric devices —", *Synthesiology English edition*, **7**, pp. 239-250, 2015.

A. Yasuda, T. Sasaki, "Multiple Sharp Terahertz Absorption Peaks in Rhombic Sulfur Detected Using High-resolution Terahertz Spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, **739**, 136944, 2020.

K. Moriya, K. Igarashi, H. Watanabe, H. Hasegawa, T. Sasaki, A. Yasuda, "Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Superconductor Thin Films using Ethanolamine-based Solutions via Simple Spin Coating ", *Results in Physics*, **11**, pp.364-367, 2018.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Moriya Katsuhiko, Igarashi Kazuki, Watanabe Hazuki, Hasegawa Hayato, Sasaki Tetsuo, Yasuda Arata	4. 巻 11
2. 論文標題 Growth of YBa2Cu3O7 superconductor thin films using ethanolamine-based solutions via simple spin coating	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Results in Physics	6. 最初と最後の頁 364 ~ 367
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.09.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 安孫子 爽太, 高橋 聡, 安田 新
2. 発表標題 THz分光のために作製されたYBCO超伝導体材料の極低温における電気伝導度の評価
3. 学会等名 平成31年東北地区若手研究者研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Arata Yasuda, Katsuhiko Moriya, Tetsuo Sasaki
2. 発表標題 Investigation of crystalline properties in YBa2Cu3O7 superconductor bulk crystal and thin films using THz spectroscopy
3. 学会等名 2019 Chang Gung University - Tsuruoka Kosen Bilateral Symposium on Engineering Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川 隼斗, 安田 新
2. 発表標題 セラミック管状炉を用いたYBCO超伝導体の製作と評価
3. 学会等名 平成30年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Arata Yasuda, Katsuhiko Moriya, Tetsuo Sasaki
2. 発表標題 YBa2Cu3O7- Superconductor Films Grown with Spin Coat Method Using Hazard-free solution
3. 学会等名 Auckland & Tsuruoka Research Meeting at Auckland University (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐々木 哲朗 (Sasaki Tetsuo) (20321630)	静岡大学・電子工学研究所・教授 (13801)	