

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007-2008

課題番号：19540354

研究課題名（和文） 三層構造ビスマス系高温超伝導体の高品質単結晶育成法の研究

研究課題名（英文） Crystal Growth of Triple Layered Bismuth Based High-Tc Superconductors

研究代表者

渡辺 孝夫（WATANABE TAKAO）

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40431431

研究成果の概要：3枚のCuO₂面(n=3)を持つ銅酸化物高温超伝導物質Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}(Bi-2223)は、CuO₂面の多層化に伴う高温超伝導体の超伝導転移温度T_cの向上の要因を探る上で格好の材料である。本研究では、この物質の大型で高品質な単結晶を育成することに見通しを得た。また、高温超伝導理論の最大の争点である擬ギャップ（常伝導状態で低エネルギーの状態密度が減少する現象）の起源について、超伝導とは競合するなんらかの秩序形成を意味する可能性を、磁場中のc軸抵抗率の測定から実験的に明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：ビスマス系高温超伝導体、単結晶、擬ギャップ、c軸抵抗率、負の磁気抵抗、超伝導ゆらぎ、量子臨界点

1. 研究開始当初の背景

(1) Bi-2223 単結晶の育成

銅酸化物高温超伝導材料を広範囲な実用につなげていくために、少しでもその超伝導転移温度T_cを高めることが望まれている。興味深い経験則として、T_cは結晶構造に含まれるCuO₂面の枚数を増加させるにつれ増加することが知られている。その原因を調べるためには、単結晶を用いた詳細な物性研究が必要である。3枚のCuO₂面(n=3)を持つBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}(Bi-2223)は格好の材料であるが、従来単結晶育成が難しく、近年研究

代表者らによって溶媒移動浮遊帯域法(TSFZ法)育成結晶が得られたものの、サイズや品質の面で必ずしも充分でなく、また一回の育成実験に約3カ月もの長期間を要することが大きな課題であった。

(2) 擬ギャップ相図の研究

銅酸化物高温超伝導体では、擬ギャップと呼ばれるT_cより高温側で低エネルギーの状態密度が減少する現象が普遍的に観測され、超伝導機構と密接に関係すると考えられて活発に研究されている。しかしながら、擬ギャップが超伝導由来の電子対形成(プリフォ

ームドペア)を意味するのか、反対に超伝導とは競合するなんらかの秩序形成を意味するのか、の基本的な問題について合意が得られていない。

2. 研究の目的

(1) Bi-2223 単結晶の育成

詳細な物性評価に十分なサイズと品質(純度)を持った単結晶を、従来より高速度(0.1mm/h以上)で育成する方法を開発する。

(2) 擬ギャップ相図の研究

擬ギャップの起源を明らかにするために、過剰ドーブ側での擬ギャップの開始温度 T^* の振る舞いを調べる。擬ギャップが超伝導由来の現象ならば、 T^* は過剰ドーブ側で T_c と一致してゆくと考えられる。一方擬ギャップが超伝導とは競合する現象の場合、 T^* はあるドーピング量付近($p \approx 0.2$)で T_c と交差すると予想される。

3. 研究の方法

(1) Bi-2223 単結晶の育成

TSFZ法による単結晶育成において、固液界面の温度勾配を制御することによって、成長速度の高速化が図れないか検討する。急峻な温度勾配は溶解帯の過飽和度を大きくし、結晶成長の駆動力を大きくするから、成長速度を速くできる可能性がある。

(2) 擬ギャップ相図の研究

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212)は、清浄表面が得られる・二次元的な電子状態を有するなどの特長があるため、高温超伝導体の物性研究に重要な物質であるが、擬ギャップが開き始める温度 T^* が T_c に近づく十分に過剰ドーブ域は、試料の作製が困難なため物性研究が進展していない。

一方、高温超伝導体の c 軸抵抗率は擬ギャップが開くことによって半導体的に増大することが知られている。この変化は擬ギャップに対して敏感に起きることから、 c 軸抵抗率の測定によって T^* を精度良く見積もることができる。

そこで本研究では、高酸素圧雰囲気下で熱処理を行うことによって、過剰ドーブのBi-2212単結晶を作製し、その c 軸抵抗率をゼロ磁場及び磁場中で調べた。

4. 研究成果

(1) Bi-2223 単結晶の育成

2007年度はまず、石英管の一部にアルミホイルを巻くことによって光照射の角度を制限し、従来より急峻な温度勾配を実現しその効果を調べた。また、不純物相であるBi-2212相の生成を抑制する目的で原料棒にややCu-richな組成を用いた。その結果、0.1mm/hの成長速度であっても比較的大型($2 \times 1 \text{mm}^2$)

の単結晶が育成できることを見出した。しかしながら、不純物のBi-2212相を多量に含んだ結晶であった。以上の結果は、急峻な温度勾配が結晶の大型化や高速度育成に有利であることを示唆する一方で、Cu-richな原料棒組成は不純物相の抑制に逆効果であることを示唆する。急峻な温度勾配の下で、高速度でかつ大型・高品質な単結晶を育成する方法は継続課題とする。

2008年度は、適切な温度勾配下で非常に低速度で(0.03mm/h)成長させることを試みた。また、低流量のマスフローコントローラーを設置することによって、育成中のガス雰囲気(酸素分圧)の高精度な制御を可能とした。その結果、高純度で大型の単結晶が得られる見通しである(現在、育成中)。今後は物性研究にも着手する。

(2) 擬ギャップ相図の研究

Fig. 1に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (as-grown)における各種磁場下での c 軸抵抗率を示す。ゼロ磁場の抵抗率から、擬ギャップが200K付近から開き始めていることがわかる。磁場を印加すると、磁場の増大と共に高温側では正の磁気抵抗が、低温側へいくに従い負の磁気抵抗が見えた。Fig. 2に、 c 軸抵抗率の温度微分を示す。負の磁気抵抗が表れた温度を、温度微分から正確に見積もった。負の磁気抵抗は、120K付近から見られた。一般に、 c 軸抵抗率の増大は擬ギャップが開くことによって起こるとされているが、高温超伝導体のような二次元性の強い物質では、超伝導揺らぎによっても c 軸抵抗率の増大が起こると予想される。これは、超伝導揺らぎによる面内の状態密度(DOS)の減少が、 c 軸方向の電子のトンネル確率を減少させるからである。この結果、超伝導体に磁場を印加したことにより超伝導が抑制され負の磁気抵抗が起こったと考えられる。ここで見積もられた負の磁気抵抗の開始温度は、静帯磁率の測定によって報告されている超伝導揺らぎ開始温度 T_{scf} にも近いことから、負の磁気抵抗の開始温度を T_{scf} と考えることができよう。 T_c 直上の c 軸抵抗率の上昇は、擬ギャップと超伝導揺らぎの効果が重なって起こっていると考えられる。

Fig. 3に $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (400atm)における各種磁場下での c 軸抵抗率を示す。抵抗率のupturnは110K付近から見られた。また、Fig. 4には、 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (400atm)における c 軸抵抗率の温度微分を示す。負の磁気抵抗が110K付近から見られる。このことから、 T^* 、 T_{scf} は共に110K付近に存在していると考えられる。

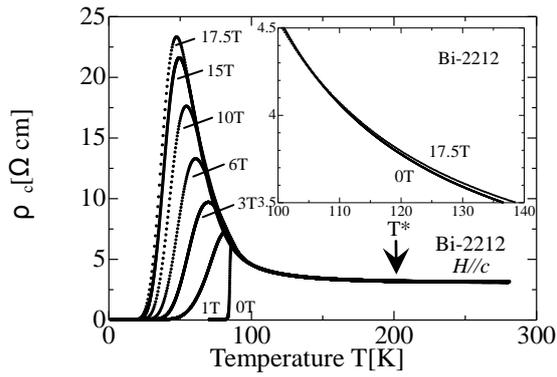


Fig. 1

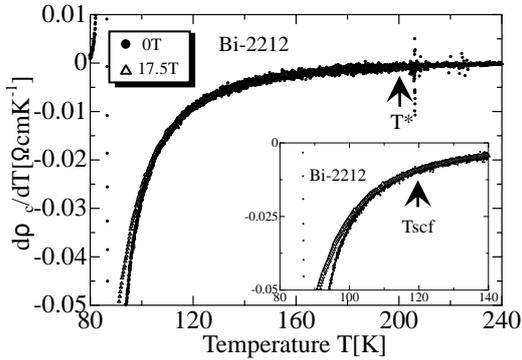


Fig. 2

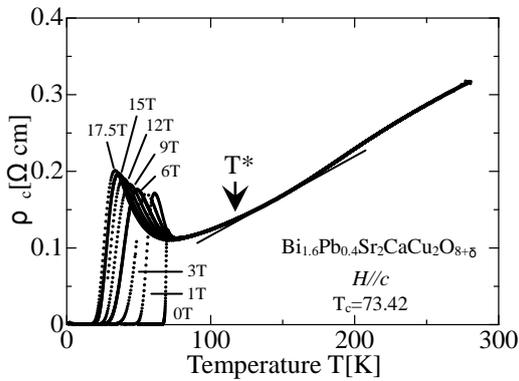


Fig. 3

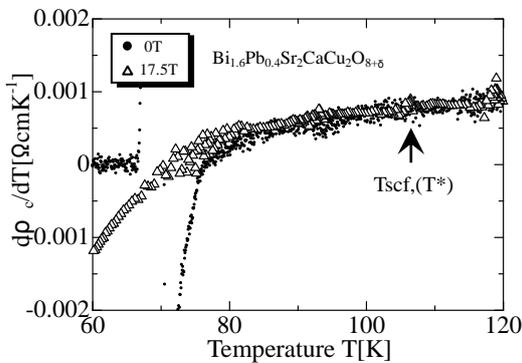


Fig. 4

種磁場下での c 軸抵抗率を示す。990atm 熱処理によって T_c 直上まで upturn を示さない金属的な試料を得た。また Fig. 6 には、Fig. 5 の T_c 近傍の拡大図を示した。3T の磁場を印加したことにより、65K 付近から upturn を示した。超伝導のオンセットに隠されていた擬ギャップの開始温度 T^* が、磁場印加に伴う超伝導の破壊によって顔を出したものと考えられる。一方、 T_{scf} は確認することができなかったが、 T_{scf} が T_c とスケールすると考えると、この場合は T^* よりも高温側にあると考えられる。ここでは Bi-2212 のドーピングが進み二次元性が弱くなったため超伝導揺らぎによる c 軸抵抗率の増大が見られなくなったと思われる。

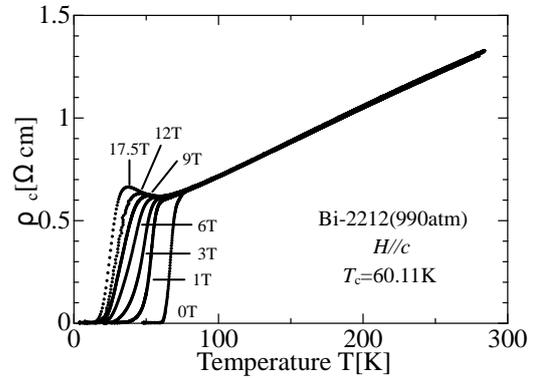


Fig. 5

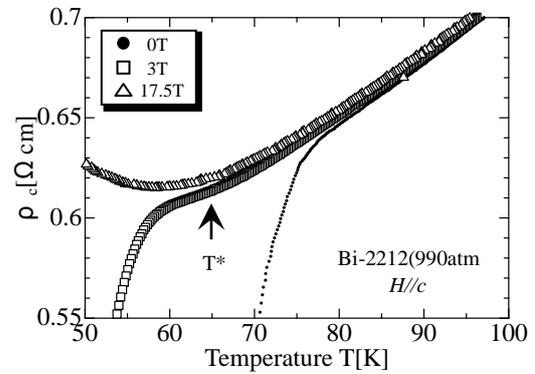


Fig. 6

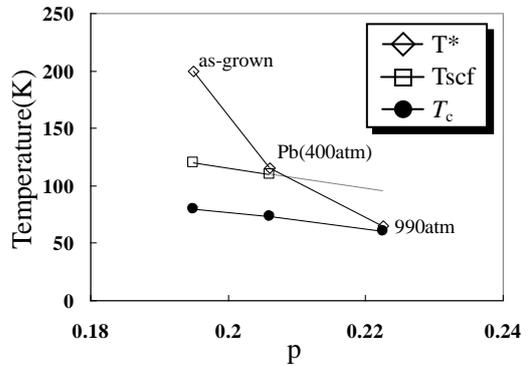


Fig. 7

Fig. 5 に、Bi-2212 (990atm) における、各

以上の測定結果から、 T_c , T^* , T_{scf} の関係を Fig. 7 に示す。Bi-2212 (as-grown) では $T_c < T_{scf} < T^*$ であるが、試料のドーピング量が增大するに従い、 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (400atm) では $T_c < T_{scf} < T^*$ 、Bi-2212 (990atm) では、 $T_c \approx T^* < T_{scf}$ と変化した。

今回、過剰ドーピング領域における擬ギャップの開始温度 T^* と超伝導揺らぎの開始温度 T_{scf} の変化を調べるため、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶を用い、 c 軸に平行な最大 17.5T の磁場中で、 c 軸抵抗率を測定した。その結果、ドーピング量を増やすにつれて T^* は T_{scf} と交差し、その後 T_c に近づくことがわかった。この結果は、超伝導と擬ギャップが基本的には別現象であることを示唆している。この成果は、国内外において大きなインパクトを与えている。

今後は、さらに T_c が低い試料を作製することによって、より過剰ドーピング領域における、 T^* , T_{scf} の変化を調べ、本研究で得られた結果を確実なものとしていきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

①D. Shaltiel, H. -A. Krug von Nidda, B. Y. Shapiro, B. Rosenstein, A. Loidl, B. Bogoslavsky, I. Shapiro, T. Fujii, T. Watanabe, T. Tamegai, Experimental Presentation of Microwave Absorption due to Shaking of JV by AC Magnetic Field in Bi2212 and Bi2223, J. Supercond. Nov. Mag. vol. 22 no. 4, p. 387-399, (2009), 査読有

②村田康介、櫛引治樹、渡辺孝夫、工藤一貴、西寄照和、山田和芳、小林典男、野地尚、小池洋二、過剰ドーピング $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の磁場中 c 軸抵抗率評価、東北大学金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター 平成 20 年度年次報告、査読無し

③M. Suzuki, M. Ohmaki, R. Takemura, K. Hamada, T. Watanabe, K. Ota, H. Kitano, A. Maeda, Tunneling characteristics for nm-thick mesas consisting of a few intrinsic Josephson junctions, J. Phys. : Conf. Ser. vol. 129, p. 12033, (2008), 査読有

④D. Shaltiel, H. -A. Krug von Nidda, B. Ya. Shapiro, I. Shapiro, A. Loidl, T. Kurz, B.

Bogoslavsky, T. Tamagai, O. Fischer, A. Piriou, E. Giannini, T. Watanabe, T. Fujii, A. Matsuda, B. Rosenstein, Interaction of AC magnetic field with Josephson vortices in high anisotropy superconductors Bi2212 and Bi2223, Physica C vol. 460-462 no. 2, p. 1238-1240, (2007), 査読有

⑤M. Suzuki, Y. Yamada, T. Hamatani, K. Anagawa, T. Watanabe, Anomalous strong doping dependence of the maximum Josephson current in intrinsic Josephson junctions and inhomogeneous superconducting state in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, Physica C vol. 460-462 no. 1, p. 386-387, (2007), 査読有

⑥Y. Yamada, T. Watanabe, M. Suzuki, Fabrication and Transport Properties for Cleaved Thin Film BSCCO Single Crystals, IEEE Trans. Appl. Supercond. vol. 17 no. 2, p. 3533-3536, (2007), 査読有

⑦Y. Yamada, T. Watanabe, M. Suzuki, Systematic transport properties and their doping dependences for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals in a wide doping range, Physica C vol. 460-462 no. 2, p. 815-816, (2007), 査読有

⑧R. Takemura, M. Ohmaki, T. Kumano, T. Watanabe, M. Suzuki, Fabrication of Small Mesa Structures of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Intrinsic Josephson Junctions Using Polyimide Process: Improvement of Current-Voltage Characteristics with a Very Small Number of Junctions, Jpn. J. Appl. Phys. pt. 2 vol. 46 no. 33-35, p. 5788-5791, (2007), 査読有

[学会発表] (計 8 件)

①立木孝典、濱田憲治、掛谷一弘、渡辺孝夫、鈴木実、Bi 系高温超伝導体固有接合の極薄メサ構造におけるスイッチング確率分布、第 56 回応用物理学関連連合講演会、2009 年 4 月 2 日、筑波大学。

②過剰ドーピング Bi-2212 の磁場中 c 軸抵抗率、村田康介、櫛引治樹、渡辺孝夫、工藤一貴、西寄照和、山田和芳、小林典男、野地尚、小池洋二、日本物理学会 第 64 回年次大会、2009 年 3 月 30 日、立教大学。

③松嶋友則、藤井武則、朝光敦、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ におけるネルンスト効果に対する乱れの影響、日本物理学会 第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教大学。

④松嶋友則、藤井武則、朝光敦、 $\text{La}_{1.85-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のネルンスト効果と電荷秩序、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 22 日、岩手大学。

⑤Bi-2212 の磁場中 c 軸抵抗率、村田康介、櫛引治樹、渡辺孝夫、工藤一貴、西寄照和、

山田和芳、小林典男、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 20 日、岩手大学。

⑥ 松嶋友則、藤井武則、朝光敦、 $\text{La}_{1.85-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の Nernst 効果、日本物理学会 第 63 回年次大会、2008 年 3 月 24 日、近畿大学。

⑦ 武村亮太、大牧正幸、濱田憲治、渡辺孝夫、鈴木実、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ 固有トンネル分光におけるピークの磁場依存性、応用物理学会、2007 年 9 月 4 日、北海道工業大学。

⑧ 濱田憲治、大牧正幸、武村亮太、渡辺孝夫、鈴木実、微小メサ型 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ 固有ジョセフソン接合の I_c 確率分布と脱出温度、応用物理学会、2007 年 9 月 4 日、北海道工業大学。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 孝夫 (WATANABE TAKAO)

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40431431

(2) 研究分担者

藤井 武則 (FUJII TAKENORI)

東京大学・低温センター・助教

研究者番号：80361666

(3) 連携研究者