

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01377

研究課題名（和文）銅酸化物高温超伝導体の電子相図に着目した臨界電流密度制御因子の解明

研究課題名（英文）Elucidation of factors controlling critical current density of high-Tc cuprates with a focus on the electronic phase diagram

研究代表者

石田 茂之（Ishida, Shigeyuki）

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・主任研究員

研究者番号：90738064

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：銅酸化物高温超伝導体の単結晶を用いて、臨界電流密度（電気抵抗ゼロを維持できる電流密度の上限）がキャリアドーピング量や化学組成に対してどのように変化するかを明らかにした。臨界電流密度について、従来知られていなかった特異な挙動（不足ドーピング領域でピークを示す）を発見した。臨界電流密度に関わる超伝導パラメータである上部臨界磁場（超伝導状態を維持できる最大の磁場）と超流動密度（超伝導を担うクーパー対の密度）のドーピング量依存性を調べたところ、これらはドーピング量とともに単調に増大し、不足ドーピング領域の臨界電流密度の挙動との相関は見られなかった。これは従来見落とされていた新奇磁束ピン止め機構を示唆する成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体窒素温度以上でもゼロ抵抗状態を維持できる銅酸化物高温超伝導体の超伝導機構解明および応用展開は長年の課題である。臨界電流密度は応用上極めて重要なパラメータであり、その顕著な増大をもたらす未解明の決定因子を発見したことの意義は大きい。今後、臨界電流密度の増大機構の解明することで、基礎的な知見の蓄積と超伝導応用の加速につながると期待される。

研究成果の概要（英文）：Using single crystals of high-Tc cuprates, we clarified how the critical current density (the maximum current density up to that zero electrical resistance can maintain) changes with carrier doping levels and chemical composition. We discovered an unusual behavior of the critical current density, previously unknown, which shows a peak in the underdoped region. We investigated the doping dependence of the superconducting parameters related to critical current density, namely the upper critical field (the maximum magnetic field up to that superconducting state can maintain) and the superfluid density (the density of Cooper pairs responsible for superconductivity). These parameters increased monotonically with doping levels and showed no correlation with the behavior of critical current density in the underdoped region. This result suggests a novel flux pinning mechanism that had previously been overlooked.

研究分野：超伝導

キーワード：臨界電流密度 磁束ピン止め 超伝導臨界温度 上部臨界磁場 超流動密度 銅酸化物高温超伝導体 電子相図

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

超伝導分野において、臨界電流密度 J_c (ゼロ抵抗状態を維持できる電流密度の上限) の決定要因の解明は、基礎・応用の両面で重要な課題の一つである。超伝導体の基本パラメータである超伝導臨界温度 T_c 、上部臨界磁場 H_{c2} 、そして J_c のうち、 T_c と H_{c2} は基本的に物質に固有であるが、 J_c は同じ物質でも大きく異なる。これは、超伝導体の J_c がいわゆる磁束ピン止め力 (超伝導体内部を貫く磁束の運動を止める力) の強さで決まるからである。磁束ピン止め力は欠陥構造に強く依存するため、 J_c 向上に向けては一般には欠陥構造の最適化が行われる。

銅酸化物における高温超伝導は母物質にキャリアドーピングすることで発現し、 T_c や H_{c2} はドーピングに伴い変化する。一方、 J_c については物質そのものの特性 (対破壊電流密度 J_d) と欠陥構造 (ピン止め効率 η) の両方に依存するため ($J_c = \eta J_d$ と定義)、その詳細なドーピング依存性は実は確立されていなかった。加えて、銅酸化物の電子相図にはさまざまな秩序相が共存・競合することが明らかにされている。我々は、鉄系高温超伝導体において秩序相が磁束ピン止めを増強することを見出していた [S. Ishida, *et al. Phys. Rev. B* 95, 014517 (2017)]。銅酸化物でも秩序相に起因する磁束ピン止め現象が生じ、 J_c に大きく影響すると見込まれた。先行研究を調査すると、銅酸化物の J_c のドーピング依存性について、過剰ドーピング領域で増大する傾向が明らかにされている。一方で、秩序相と J_c の相関という観点から系統的な評価結果を報告した先行研究は意外にも存在しなかった。銅酸化物高温超伝導体の J_c を詳細に調べることで、秩序相に関連した新奇磁束ピン止め現象の発見、さらには電子相図の理解に資すると期待された。

2. 研究の目的

本研究では銅酸化物高温超伝導体の物質パラメータや電子相図と J_c の関係性を体系的に理解することを目的とした。具体的な課題として、① J_c の詳細なドーピング依存性の確立、② J_c に関連するパラメータ (J_d 等) のドーピング依存性の確立、③ 秩序相に起因する特異な磁束ピン止め機構の検証、の3つを設定した。

3. 研究の方法

本研究では、代表的な物質である Bi 系銅酸化物を軸に、単結晶を用いた系統的な試料評価と物性評価を実施した。また物質間の比較を行うために、高い T_c を有する Hg 系や Tl 系銅酸化物の単結晶育成に取り組んだ。Bi 系銅酸化物については、フローティング・ゾーン (FZ) 法を用いて単結晶を育成した。幅広いドーピング領域をカバーし、また化学組成の影響を明らかにするため、さまざまな出発組成の試料 ($\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 、 $\text{Bi}_{2+x-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-z}\text{Y}_z\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 等) を作製した。酸化/還元雰囲気でのアニールにより過剰酸素量 δ を調整し、任意のドーピング量に制御した。また、Hg 系および Tl 系銅酸化物については、フラックス法を用いて単結晶を育成した。作製した各種単結晶試料について、X 線回折測定により格子定数を決定し、エネルギー分散型 X 線分析により化学組成を決定した。Bi 系銅酸化物のドーピング量の見積もりには、 T_c との経験的な関係式 ($T_c = T_c^{\text{max}}[1 - 82.6(p - 0.16)^2]$) を用いた。一方で、 ab 面内の電気抵抗率とホール係数の測定と格子定数、化学組成を組み合わせ、実際のドーピング量の評価も試みた。各種物性評価は、磁化測定を中心に行った。磁化の温度依存性の測定により T_c を決定した。磁化ヒステリシス曲線の測定から得られたヒステリシス幅から、 J_c の磁場および温度依存性を評価した。また J_c のデータの解析から、 H_{c2} の見積もりを行った。さらに、ヒステリシスのない磁場領域について、磁化の磁場依存性を測定・解析し、磁場侵入長を見積もった。

4. 研究成果

(1) J_c のドーピング依存性の評価方法の改良

本研究ではまず、 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (標準的な化学組成) の単結晶試料を対象とした。複数の単結晶試料について異なる条件のアニール処理を施し、ドーピング量を調整した。これらの試料について T_c を評価したところ、酸化/還元条件に対応して、系統的な変化を示した。一方で、その J_c を評価したところ、試料ごとに J_c の値が大きくばらつき、 J_c のドーピング依存性を得ることは困難であった。これは試料間の欠陥構造や化学組成比の違いが J_c に大きく影響したためと考えた。そこで本研究では、より正確な J_c のドーピング依存性の評価のため、同一の試料に対して繰り返しアニールを施して磁化測定を行った。この方法により J_c の値のばらつきは大きく改善し、 J_c のドーピング依存性を得ることに成功した。これまでのさまざまな研究により、 J_c が過剰ドーピング領域で増大する傾向はよく知られていた。一方、本

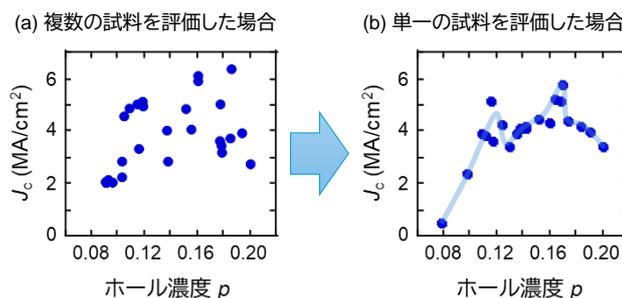


図 1. J_c のドーピング依存性の評価方法の改良

研究では不足ドーピング領域においても J_c が増大し、2つのピークを示すことを発見した。このような振舞いは、 $J_c = \eta J_d$ を考えると、不足ドーピング領域で J_d あるいは η が増大することを意味する。すなわち、不足ドーピング領域で超伝導が増強されるか、新奇な磁束ピン止め機構が出現することが示唆された。

(2) 化学組成が J_c に及ぼす影響の抽出

Bi と Sr の比率を変えた試料 ($\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) を作製し、 J_c のドーピング量依存性を評価した。 J_c の評価には(1)に記載した手法を用いた。化学組成 (Bi/Sr) が 2.0/2.0、2.1/1.9、2.2/1.8、2.3/1.7 の各種試料について J_c のドーピング量依存性を調べたところ、図2に示すように、全ての組成で J_c が不足ドーピング領域と過剰ドーピング領域にピークを示すことが明らかになった。これは、 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の J_c の2つのピークが本質的な振舞いであることを支持する結果である。さらに、①Bi量がよくなるほど不足ドーピング領域側のピークが抑制されていくこと、②2つのピークが現れるドーピング量がシフトすることが明らかになった。これらは、化学組成が欠陥状態あるいは電子相図に影響を与え、結果的に J_c のドーピング量依存性に变化をもたらしたと考えられる。一方で、 J_c の大きさそのものについては、組成間の系統的な変化が見られなかった。これは結晶育成時に生じる試料中の欠陥量などが異なっていたためと考えられる。

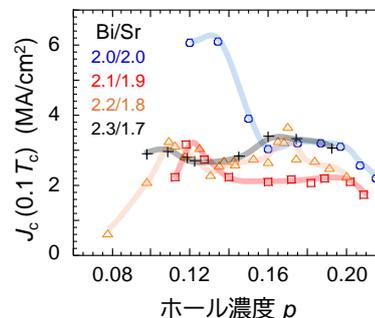


図2. J_c の化学組成依存性

(3) J_c に関わる超伝導パラメータのドーピング量依存性の決定

J_c の特異なドーピング量依存性の起源は J_d あるいは η の変化と考えられる。このうち J_d については、おおまかな傾向として、過剰ドーピング領域で増大すると考えられている。一方で、近年の研究によると[G. Grissonanchede, *et al.* Nat. Commun. 5, 3280 (2014), M.K. Chan, *et al.* PNAS 117, 9782 (2020)], H_{c2} のドーピング量依存性が不足ドーピング領域と過剰ドーピング領域に2つのピークを示すことが報告されている。 J_d はコヒーレンス長 ξ および磁場侵入長 λ と $J_d \sim 1/\xi\lambda^2$ の関係にあるため、 H_{c2} ($\sim 1/\lambda^2$) の振舞いと類似性は無視できない。そこで、 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶について、 H_{c2} および超流動密度 ρ_s ($\sim 1/\lambda^2$) のドーピング量依存性の評価を実施した。その結果、今回調整したドーピング量の範囲では、 H_{c2} および ρ_s は不足ドーピングから過剰ドーピングに向けて単調に増大する結果を得た。これは、 J_c のドーピング量依存性に見られた不足ドーピング領域におけるピークは、超伝導パラメータ (J_d) の変化ではなく、磁束ピン止め中心の変化 (出現) に起因することを強く示唆する。 J_c の温度依存性および磁場依存性の解析を行った結果からは、不足ドーピング側における主たる磁束ピン止め機構は比較的大きな (ξ 程度の大きさを持つ) 欠陥であると考えられる。その起源としては、電子相図 (競合秩序) と化学組成/結晶構造の可能性を検討している。

(4) 他の銅酸化物との比較

Bi系銅酸化物との比較対象として、銅酸化物の中でも最も高い T_c を持つ Hg系銅酸化物高温超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ を選んだ。フラックス法を用いて、Hgの一部を Re で置換した $(\text{Hg,Re})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ の単結晶試料を作製することに成功した。得られた単結晶試料について J_c 、 H_{c2} 、 ρ_s 等の超伝導特性および面内・面間電気抵抗等の常伝導特性の評価を行った。高い T_c に対応して、 J_c 、 H_{c2} 、 ρ_s は Bi2212 よりも大きく見積もられた。Hg系銅酸化物の単結晶の作製例は限られており、国内外の共同研究へと発展しつつある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 Mino Yutaro, Ishida Shigeyuki, Kato Junichiro, Nakagawa Shungo, Kashiwagi Takanari, Nozue Takahiro, Takeshita Nao, Kihou Kunihiro, Lee Chul-Ho, Nishio Taichiro, Eisaki Hiroshi	4. 巻 93
2. 論文標題 Single-Crystal Growth and Characterization of Cuprate Superconductor (Hg,Re)Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈ +	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 44707
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.93.044707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mino Yutaro, Ishida Shigeyuki, Kato Junichiro, Nakagawa Shungo, Kashiwagi Takanari, Nozue Takahiro, Takeshita Nao, Kihou Kunihiro, Lee Chul-Ho, Nishio Taichiro, Eisaki Hiroshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Single-Crystal Growth of a Cuprate Superconductor with the Highest Critical Temperature	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 JPS Hot Topics	6. 最初と最後の頁 15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSHT.4.015	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 S. Ishida, J. Kato, S. Nakagawa, M. Nakayama, D. Bader, H. Eisaki, T. Nishio, M. Tsujimoto, T. Kashiwagi, M. Eisterer
2. 発表標題 Doping dependence of critical current density of Bi ₂ 212 single crystals
3. 学会等名 The 15th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS2021)（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Kato, Y. Mino, P. K. N. Sugali, T. Nishio, S. Nakagawa, T. Kashiwagi, H. Eisaki, S. Ishida
2. 発表標題 Implications of the doping dependence of critical current density for the electronic phase diagram in Bi ₂ .2Sr ₁ .8CaCu ₂ O ₈ + single crystals
3. 学会等名 34th International Symposium on Superconductivity (ISS2021)（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤準一朗、三野裕太郎、西尾太一郎、中川駿吾、柏木隆成、永崎洋、石田茂之
2. 発表標題 Bi2Sr2CaCu2O8+ 単結晶における臨界電流密度のドーピング量依存性
3. 学会等名 低温工学・超電導学会 東北・北海道支部 第23回超電導・低温若手セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤準一朗、三野裕太郎、Sugali Pavan Kumar Naik、西尾太一郎、中川駿吾、柏木隆成、永崎洋、石田茂之
2. 発表標題 Bi2.2Sr1.8Ca2CuO8+ 単結晶における臨界電流密度のドーピング量依存性と電子相図の関係
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川駿吾、柏木隆成、中山繭、金正赫、山口啄弥、桑野玄気、辻本学、南英俊、門脇和男、石田茂之、永崎洋
2. 発表標題 アルカリエッチングを用いた銅酸化物超伝導体Bi2212のデバイス加工
3. 学会等名 応用物理学会2022年第69回春季学術講演会
4. 発表年 2021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	永崎 洋 (Eisaki Hiroshi) (20242018)	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 (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	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	辻本 学 (Tsujimoto Manabu) (20725890)	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・主任研究員 (82626)	
研究分担者	西尾 太郎 (Nishio Taichiro) (40370449)	東京理科大学・理学部第二部物理学科・教授 (32660)	
研究分担者	柏木 隆成 (Kashiwagi Takanari) (40381644)	筑波大学・数理物質系・講師 (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関