

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540362

 研究課題名（和文）銅酸化物高温超伝導体で新たに発見した 80 K 超伝導相についての物性研究
 研究課題名（英文）Study on the newly discovered 80 K-class superconductivity in high-temperature cuprate superconductors

研究代表者

吉崎 亮造 (YOSHIZAKI RYOZO)

筑波大学・名誉教授

研究者番号：70011137

研究成果の概要（和文）：Bi-2201 相における超伝導転移温度 (T_c) の向上に成功した。Sr サイトの一部を Ca で置換し、従来 38K 程度であった T_c を零抵抗値温度で 86.5 K にすることができた。この超伝導はバルク効果であることを磁化測定、比熱測定で確認した。また、 T_c の上昇は銅-頂点酸素距離 (d_A) が従来の値より長いことに依ることを明らかにした。さらに銅酸化物超伝導体全般について T_c と d_A の一般的な関係を見出した。

研究成果の概要（英文）：We succeeded in the present project that the transition temperature (T_c) of the hole-doped cuprate superconductors in Bi-2201 phase was raised up to 86.5 K by partial substitution of Ca for Sr in zero-resistance temperature. The origin of the higher T_c is clarified due to the elongation of the Cu-apical oxygen distance (d_A) for the Ca-doped compounds. The correlation between T_c and d_A was found for whole hole-doped cuprate superconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：高温超伝導

1. 研究開始当初の背景

(1) ホールをキャリアとする銅酸化物高温超伝導体は CuO_2 面の数 n で分類される。一般には $n=1, 2, 3$ と T_c は増大し、 $n>3$ で減少に転じるとされている。さらに銅酸化物では $n=1$ には Bi-2201 相、Tl-2201 相、Hg-2201 相などがあり、Tl-, Hg-系の T_c は 90 K をこえるが、Bi 系の T_c は La ドープで 38-43 K と低い。Ca をドープした Bi-2201 相は単結晶の零抵抗値で 50 K の報告がある程度であった。

(2) 私たちは $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{CuO}_{6+z}$ の組成で過剰 Bi の量 x と Ca ドープ量 y をパラメータとして良質な多結晶焼結対試料作製を行っていた。磁化測定により超伝導評価を行い、 $T_c \approx 80$ K のバルク超伝導体を得ていた。

(3) 過剰 Bi 量を $x=0.1$ に固定し、Ca ドープ量を変化させ T_c と反磁性磁化の大きさを測定した。試料を真空中アニール、酸素中アニールと順次酸素量を変化させた。その結果、 $y=0.95$ が最適ドープであり、Ca ドープとと

もにわずかな酸素欠損が起こることを明らかにした。

2. 研究の目的

(1) Ca をドーブした Bi-2201 相について x, y を変化させ、相図を作る。

(2) Ca をドーブした Bi-2201 相の 80 K 級超伝導がバルク超伝導であることを確認する。

(2) 単結晶による抵抗測定から零抵抗値温度による T_c 値を得る。

(3) なぜ T_c が 80 K 級に上昇したのかその原因を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料作製は 20~40 g の原料粉末をメノウ乳鉢で攪拌し、700 °C で 24 時間加熱する。さらに攪拌し、ペレットの形状にプレスし、800 °C 前後 (x と y の量を変化させた) で 48 時間焼結した。この焼結を 3 度繰り返す。

(2) 単結晶作製は、焼結過程 1 回の後、40~60 MPa の圧力を加え角棒状に成形する。これを TSFZ (溶融帯移動式赤外炉) 炉にかけ、溶融帯の急速スキャンにより均一な棒状に成型する。さらに、低速スキャンを行い、結晶化する。Bi-2201 相の結晶は 2 次元的な層状であり、極めて配向性が高い。このため試料棒全体を単結晶化することは不可能に近いものであり、結晶化した試料から単結晶を取り出した。

(3) 結晶評価は粉末 X 線回折、2 軸 X 線回折装置による単結晶の c 軸長観測、SQUID を用いた高精度磁束計による磁化測定、物性測定装置によって比熱測定および抵抗測定を行った。できる範囲で同一試料による計測を心がけた。

4. 研究成果

(1) Ca をドーブした Bi-2201 の相図

原料組成 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{CuO}_{6+z}$ について焼結体試料作製を $\dots x \dots y \dots \leq 1$ の範囲で行った。粉末 X 線回折から

\dots 相および不純物相の成長範囲を調べた。Sinclair たちの先行研究の結果よりやや広い x と y の範囲で Bi-2201 相のほぼ単相が得られた。

(2) 超伝導相の比熱計測

$T_c = 84.1$ K の単結晶について、磁化測定を行った試料そのものの比熱計測を行った。比熱の温度依存性は図 1 に示すように超伝導転移による比熱ピークを示し、その値 C/T は約 10 mJ/K²mole と Bi-2201 相の焼結体試料 (T_c

≈ 10 K) とほぼ同じ値であった。即ち、80 K 級の Bi-2201 相の試料が示す超伝導は Bi-2201 相の層間に混入した Bi-2212 相 (90 K 級超伝導体として知られている) などの不純物層が示す超伝導ではなく、Bi-2201 相そのもののバルク効果であることを示している。

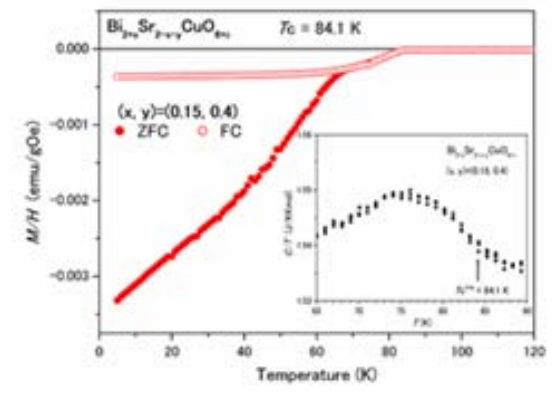


図 1 Ca をドーブした Bi-2201 相超伝導単結晶の磁化測定と比熱測定(挿入図)の結果

(3) 超伝導転移の抵抗測定

一般に超伝導転移温度はゼロ抵抗値に転移する温度で定義される。一つの単結晶で X 線回折、磁化測定、抵抗測定を順次行った。この結果、 $x=0.1, y=0.6$ の組成の試料について零抵抗値で $T_c = 86.5$ K を観測した。

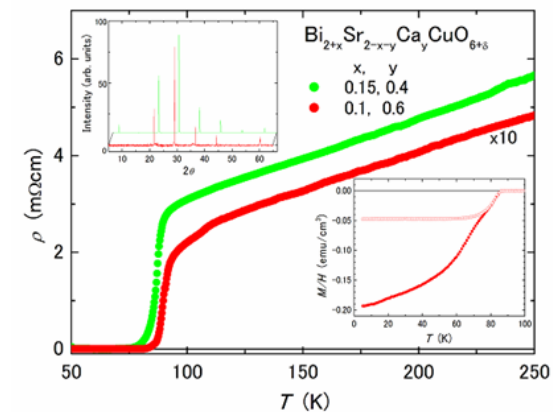


図 2 Ca をドーブした Bi-2201 相超伝導単結晶の比抵抗の温度依存性。上の挿入図は同一試料の X 線回折結果、下の挿入図は $x=0.1, y=0.6$ の試料(同一試料)の磁化測定結果。

(4) Ca ドープによる T_c の上昇について

これまで Bi-2201 相は La ドープにより $T_c = 38$ K, Pb と La の同時ドーブにより $T_c = 43$ K などが知られている。Ca ドープによる T_c の

高い試料と綿密な比較を行った。結晶構造では2次元面内の格子定数に大きな相違はなく、面間方向のc軸長がCaドーピングした試料ではわずかに縮んでいた。しかしながら詳しい構造解析の結果ではCaドーピングした試料のほうが d_A が著しく伸びていることを発見した。このためCaドーピングによる d_A の伸長が T_c を高くしていると考えられる。

(5) T_c の d_A 依存性に関する研究

1986年の銅酸化物高温超伝導体の発見以来26年間に報告された銅酸化物高温超伝導体は数百種類に及ぶともいわれている。しかしきちんと構造解析された試料はそれほど多くない。これまで報告されたホールドーピングの超伝導体(56種類程度でほぼ全体を網羅している)について T_c と d_A の関係を調べた(図3)。図の赤印は $n=1$ の超伝導体であり、その T_c 最大値を直線で近似する(赤の点線)。同様に $n=2$ の超伝導体については緑印と最大値を緑の点線で表す。 $n=3$ 以上の超伝導体については青印およびその最大値を青の点線で示す。これら3種の最大値を表す直線が一点で交わっている。(交点以上のデータ2点は超高压下の実験値であり、例外である)この T_c と d_A の関係は次の特徴を持つ。

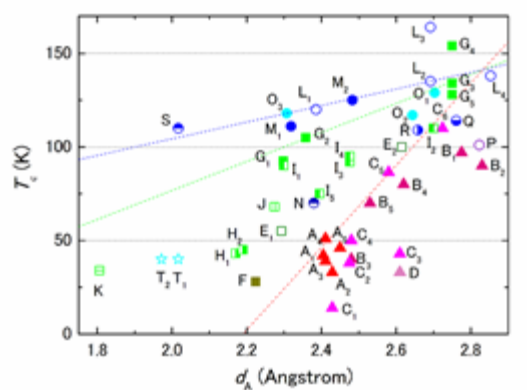


図3 ホールドーピングされた銅酸化物高温超伝導体の T_c と銅一頂点酸素距離 d_A の関係

- ① T_c の最大値は d_A にほぼ比例する。
- ② その比例式は $n=1, 2, \geq 3$ とともに傾斜が緩くなる。
- ③ 3つの比例直線は1点($d_A=2.83\text{\AA}$, $T_c \approx 140\text{K}$)で交わる。
- (6) これらの特徴は銅酸化物高温超伝導体の超伝導の起源に関する情報を与えるものである。

これらの特徴は高温超電導の発現機構について強い制限を与えるものであり、その発現機構を絞り込むことのできる重要な結果である。例えば、図3の結果ではホールドーピングした試料の超伝導はすべて CuO_2 面の外側にある頂点酸素が関与している。 $n=1$ の結晶で

は CuO_2 面の両側に頂点酸素が存在し(銅一酸素八面体)、 $n \geq 2$ の結晶では銅一酸素四面錐体(ピラミッド構造)が共通に存在する。 T_c の最大値が d_A の長いところで一点に収束することは、 d_A に関する構造の差(CuO_2 面の片側または両側に頂点酸素が存在する)があまり感じられなくなってくることに、 d_A そのものの T_c への寄与が少なくなってきたことを示唆している。

現在これら T_c の d_A 依存性に関する研究の成果をまとめ投稿準備中である。

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2件)

1 R. Yoshizaki, T. Yamamoto, H. Ikeda, and K. Kadowaki, A New Aspect of Single Layered Cuprate Superconductors - 90 K Superconductors for Ca-Doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. Single Crystals, J. Physics: Conf. Series 査読有, **400**, 2012, 022142.

2 R. Yoshizaki, H. Ikeda, K. Kadowaki, Properties of Ca-doped $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$, *Physica C: Superconductivity, Supplement 1* 査読有, **470**, 2010, S193-S194.

[学会発表] (計7件)

1. 吉崎亮造、池田博、門脇和男、2013年日本物理学会第68回年次大会、CaをドーピングしたBi-2201相単結晶およびその他の銅酸化物超伝導物性研究、広島大学、2013年3月27日

2. 吉崎亮造、池田博、門脇和男、2012年日本物理学会秋季大会、CaをドーピングしたBi-2201相単結晶の物性研究 III、横浜国立大学、2012年9月20日

3. 吉崎亮造、山本卓、池田博、門脇和男、2012年日本物理学会第67回年次大会、CaをドーピングしたBi-2201相単結晶の物性研究 II、関西学院大学、2012年3月24日

4. 吉崎亮造、山本卓、池田博、門脇和男、佐々木聡、2011年日本物理学会秋季大会、CaドーピングしたBi-2201相単結晶の超伝導物性研究、富山大学、2011年9月26日

5. R. Yoshizaki, T. Yamamoto, H. Ikeda, and K. Kadowaki, International Conference on Low Temperature Physics, A New Aspect of

Single-Layered Cuprate Superconductors -
90 K Superconductors for Ca-Doped
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$. ■ Single Crystals, Convention
Hall in Beijing, 中華人民共和国、2011年8
月12日

6. 吉崎亮造、山本卓、池田博、門脇和男、2011
年日本物理学会第65回年次大会、Bi-2201相
におけるCaドーピング効果の研究(V)、新潟
大学、2011年3月22日

7. 吉崎亮造、山本卓、池田博、門脇和男、2010
年日本物理学会秋季大会、Bi-2201相における
Caドーピング効果の研究(IV)、大阪府立大学、
2010年9月23日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉崎 亮造 (YOSHIZAKI RYOZO)
筑波大学・名誉教授
研究者番号：70011137

(2) 研究分担者

門脇 和男 (KADOWAKI KAZUO)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：00272170

池田 博 (IKEDA HIROSHI)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：50272167