

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 5 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400349

研究課題名(和文)多様な三層型Bi系高温超伝導体を得るための改良型(温度勾配付与)TSFZ法の研究

研究課題名(英文)Improved TSFZ method with high temperature gradient to obtain various kinds of trilayer Bi-based cuprate superconductors.

研究代表者

渡辺 孝夫(Watanabe, Takao)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40431431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：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、その超伝導転移温度 $T_c$ を高めることが望まれている。 $T_c$ は、結晶構造に含まれる $\text{CuO}_2$ 面の枚数を増加させるにつれ増加傾向を示し、3枚の時最大になることが経験的に知られている。その理由を解明し、更なる高 $T_c$ 物質開発の指針を得るために、本研究では、世界で最高大きさ、品質を備えた $\text{CuO}_2$ 面を3枚有するBi系超伝導体の単結晶の育成に成功した。

研究成果の概要(英文)：It is desired that the superconducting transition temperature,  $T_c$ , of high- $T_c$  cuprates be further increased in order to extend their range of potential applications. It is empirically known that their  $T_c$  increases on increasing the number of  $\text{CuO}_2$  planes in a unit cell,  $n$ , from  $n = 1$  to  $n = 3$ . To clarify the microscopic mechanism underlying this behavior and find out the way to increase  $T_c$ , we have successfully grown large and high-quality single crystals of Bi-based trilayer superconductor.

研究分野：固体物理学

キーワード：銅酸化物高温超伝導体 多層型高温超伝導体 単結晶育成 温度勾配 超伝導転移温度

### 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度  $T_c$  は、単位胞に含まれる  $\text{CuO}_2$  面の枚数を増加させるにつれ増加傾向を示すことが経験的に知られている。その機構を解明し、更なる高  $T_c$  物質開発の指針を得るためには、多層型高温超伝導体 ( $\text{CuO}_2$  面を3枚以上有する物質) の不足ドーパ域に見出された「反強磁性金属相」の物理を理解することが重要である。詳細な物性研究には単結晶が必要であり、中性子散乱実験等のためには大型の結晶が必要とされるが、そのような単結晶がない。

### 2. 研究の目的

本研究では、三層構造の Bi 系高温超伝導体 (組成:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ 、略称: Bi-2223、 $T_c \approx 110\text{K}$ ) に着目し、その大型・高品質単結晶の育成法を研究した。多層型高温超伝導物質には Bi 系の他に Hg 系、Tl 系、Cu 系などがあるが、大型単結晶を育成できる可能性があるのは Bi 系のみである [1, 2]。

### 3. 研究の方法

Bi-2223 は、結晶育成が難しく結晶の厚み (c 軸方向) は通常十ミクロン以下である。これは、溶液から結晶が直接析出するための温度と組成の範囲 (液相線) が非常に狭いことに起因している。液相線が狭いことは、結晶成長の駆動力たる過飽和度を十分に獲得できないことを意味する。

そこで、溶媒移動浮遊帯域法 (TSFZ 法) を用いた単結晶育成において、次のような二つの工夫を施した。

(1) 液相線そのものを拡幅するために、育成雰囲気と原料棒組成を最適化した。具体的には、Bi-rich な原料棒組成 ( $\text{Bi}_{2.2-2.25}\text{Sr}_{1.9-2.0}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ) と還元雰囲気 (酸素 10%+アルゴン 90%) を用いた。育成速度は、従来通り  $0.05 \text{ mm/h}$  とした。

(2) 過飽和度を大きくするために、成長界面の温度勾配を大きくした。具体的には、アルミホイルで石英管の上部と下部を遮光することによって、ハロゲンランプの入射角を制限した。

### 4. 研究成果

こうして得られた結晶棒の全体像写真を、図 1 (a) に示す。育成開始 1 週間後 (Part1: 図中 P1 と略記) から成長が安定しはじめ、2 週間後 (Part3) には側面にきれいな c 面のファセットが現れた。図 1 (b) と (c) は、それぞれ図 1 (a) に示された Section A と Section B の偏光顕微鏡写真である。これらより、c 軸方向厚みが  $50 \mu\text{m}$  以上の平板状の単結晶が数多く並んで成長していることが分かる。明

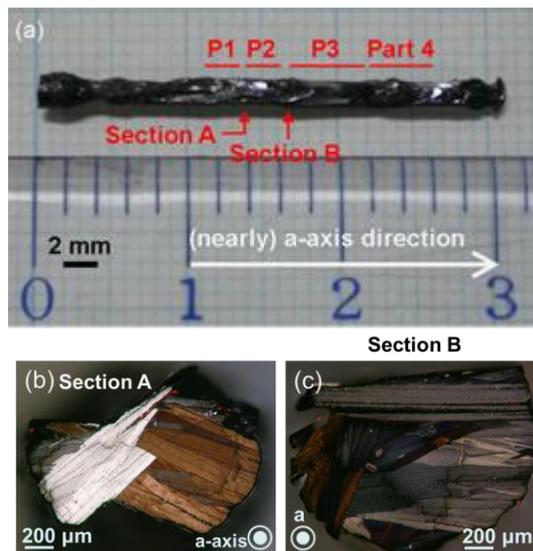


図 1 (a) 育成された結晶棒  
(b) Section A の偏光顕微鏡写真  
(c) Section B の偏光顕微鏡写真

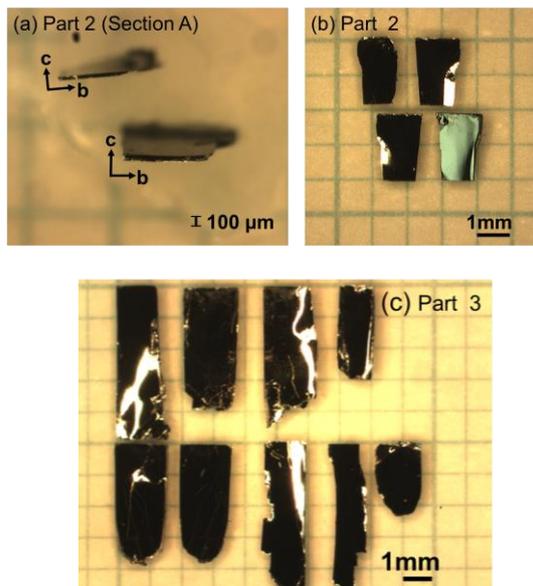


図 2 (a) Part 2 の Section A 側から見た写真  
(b) Part 2 の劈開後の ab 面内の写真  
(c) Part 3 の劈開後の ab 面内の写真

らかに従来得られていたものよりも分厚い。

図 2 は結晶棒から劈開された後の単結晶のそれぞれ (a) bc 面内、(b) (c) ab 面内の光学顕微鏡写真である。bc 面内の写真からは、実際に c 軸方向厚みが  $50 \mu\text{m}$  程度あり、ab 面内の写真からは、きれいで大きな平板状単結晶が多く成長していることが分かる。結晶棒の端から端までほぼ単結晶であり、最大で約  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  の大きさであった。

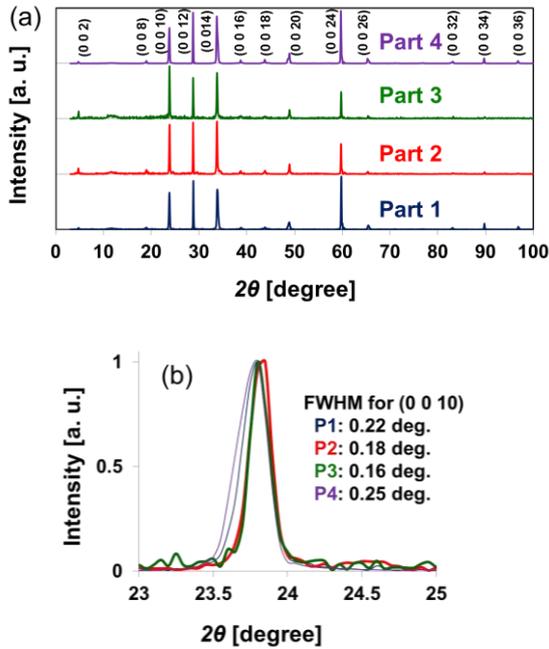


図 3 (a) Part 1 から Part 4 の X 線回折測定結果 (b) (0 0 10) 面ピークの半値幅比較

図 3 (a)には、Part1~Part4 から取り出された結晶の X 線回折図形を示す。いずれも、Bi-2223 の(002n)面が選択的に観測された。このことから、すべての結晶が Bi-2223 相と言える。結晶性を評価するために、図 3 (b)にそれぞれの Part の(0010)ピークを重ねて示した。半値幅はそれぞれ、0.22deg.(Part1)、0.18deg.(Part2)、0.16deg.(Part3)、0.25deg.(Part4)であった。Part2 と Part3 が特に良質で、これは見た目の評価と一致している。

図 4 (a)に、最適ドーブにアニールされた試料の帯磁率の温度依存性を示す。データは、 $T_c$  が約 109 K でシャープな超伝導転移（転移幅約 10 K）を示している。このことは、超伝導特性から見ても高品質な試料（ほぼ 100 % pure）が得られたことを示している。さらに、この試料を不足ドーブにアニールした（図 4 (b)）。これにより、 $T_c$  が約 70 K（ホール濃度  $p \approx 0.1$ ）の試料が得られたことがわかる。従来、Bi-2223 単結晶の不足ドーブは、 $T_c \approx 100$  K ( $p \approx 0.13$ ) が限界であった。**本研究によって、c 軸方向厚みが 50  $\mu$ m 以上の大型単結晶の育成に成功するとともに、世界最高の不足ドーブ ( $p \approx 0.1$ ) が達成された[3,4]。**

これにより、Bi-2223 単結晶の磁気輸送特性を、幅広くドーブ量を変化させながら調べることが可能になった。Bi-2212 単結晶の結果と比較して、その高い  $T_c$  の要因を考察した論文[5]は、昨年イタリアで開かれた国際会議（superstripes2015）に招待された。今年も招待されている。

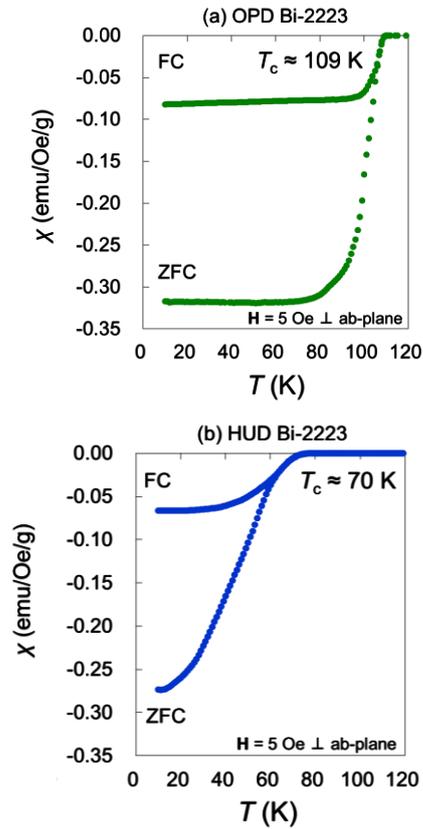


図 4 (a) 最適ドーブ試料及び (b) 不足ドーブ試料の帯磁率の温度依存性

また、大型単結晶が得られたので、この結晶を用いて、NMR・ $\mu$ SR・中性子散乱・ラマン散乱・角度分解光電子分光 (ARPES) 実験などの共同研究が進行中である。反強磁性の相関が大きく発達していることが観測されており、反強磁性「秩序」の観測までと一歩のところまで来た。「反強磁性金属相」は非超伝導相と近接した深い不足ドーブ領域にあると考えられている。そのために、現在レーザーによる局所加熱を用いた TSFZ 法を開発中である。また、結晶を壊さずに不足ドーブにするための、特別なアニール方法についても検討している。成功すれば、高温超伝導の機構解明・さらなる高  $T_c$  物質の開発へ繋がると期待される。また、応用面では、この結晶を用いてテラヘルツ波デバイスに関する共同研究も進行している。つい最近辻本等は、微弱ながら世界で初めて Bi-2223 を用いたテラヘルツ波の発振に成功した[6]。

#### 引用文献

- [1] T. Fujii, T. Watanabe, and A. Matsuda, Single-crystal growth of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (Bi-2223) by TSFZ method, J. Crystal Growth, **223**, 175 (2001).
- [2] T. Fujii, I. Terasaki, T. Watanabe, and A.

Matsuda, Doping dependence of anisotropic resistivities in the trilayered superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ , Phys. Rev. B **66**, 024507 (2002).

[3] S. Adachi, T. Usui, K. Takahashi, K. Kosugi, T. Watanabe, T. Nishizaki, T. Adachi, S. Kimura, K. Sato, K. M. Suzuki, M. Fujita, K. Yamada, and T. Fujii, Single Crystal Growth of Underdoped Bi-2223, Physics Procedia, **65**, 53 (2015).

[4] S. Adachi, T. Usui, K. Kosugi, N. Sasaki, K. Sato, M. Fujita, K. Yamada, T. Fujii, and T. Watanabe, Large and high-quality single-crystal growth of cuprate superconductor Bi-2223 using the traveling-solvent floating-zone (TSFZ) method, G1.00358, APS March Meeting 2016.

[5] S. Adachi, T. Usui, Y. Ito, H. Kudo, H. Kushibiki, K. Murata, T. Watanabe, K. Kudo, T. Nishizaki, N. Kobayashi, S. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, T. Noji, Y. Koike, and T. Fujii, Unscaling superconducting parameters with  $T_c$  for Bi-2212 and Bi-2223: A magnetotransport study in the superconductive fluctuation regime, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024706 (2015).

[6] M. Tsujimoto, I. Kakeya, S. Adachi, T. Watanabe, T. Kashiwagi, H. Minami, and K. Kadowaki, Terahertz emission from a stack of intrinsic Josephson junctions in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ , P25.00010, APS March Meeting 2016.

#### 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 6 件)

①S. Adachi, T. Usui, K. Takahashi, K. Kosugi, T. Watanabe, T. Nishizaki, T. Adachi, S. Kimura, K. Sato, K. M. Suzuki, M. Fujita, K. Yamada, and T. Fujii, Single-crystal growth of underdoped Bi-2223, Physics Procedia **65**, 53-56 (2015). 査読有、DOI: 10.1016/j.phpro.2015.05.116

②S. Adachi, T. Usui, Y. Ito, H. Kudo, H. Kushibiki, K. Murata, T. Watanabe, K. Kudo, T. Nishizaki, N. Kobayashi, S. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, T. Noji, Y. Koike, and T. Fujii, Unscaling Superconducting Parameters with  $T_c$  for Bi-2212 and Bi-2223: A Magnetotransport Study in the Superconductive Fluctuation Regime, J. Phys. Soc. Jpn. **84** 024706 (2015). 査読有、

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.024706>

[学会発表] (計 22 件)

①Bi-2223 のアンダードープ領域における負性抵抗の観測, 小杉健太, 足立伸太郎, 臼井友洋, 高橋航平, 木村尚次郎, 渡辺孝夫, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016 年 3 月 21 日, 東北学院大学), 21aPS-41.

②M. Tsujimoto, I. Kakeya, S. Adachi, T. Watanabe, T. Kashiwagi, H. Minami, and K. Kadowaki, Terahertz emission from a stack of intrinsic Josephson junctions in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ , P25.00010, APS March Meeting 2016 (Baltimore, USA, 2016/03/16)

③S. Adachi, T. Usui, K. Kosugi, N. Sasaki, K. Sato, M. Fujita, K. Yamada, T. Fujii, and T. Watanabe, Large and high-quality single-crystal growth of cuprate superconductor Bi-2223 using the traveling-solvent floating-zone (TSFZ) method, G1.00358, APS March Meeting 2016 (Baltimore, USA, 2016/03/16)

④T. Watanabe, S. Adachi, T. Usui, K. Kudo, T. Nishizaki, N. Kobayashi, S. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, and T. Fujii, Recent progress on single crystal growth and the study using magnetotransport measurements for trilayer Bi-2223, Superstripes 2015 (Ischia, Italy, 2015/06/15) invited.

⑤アンダードープ Bi-2223 単結晶の育成及び輸送特性, 高橋航平, 足立伸太郎, 臼井友洋, 小杉健太, 渡辺孝夫, 足立匡, 木村尚次郎, 佐藤研太郎, 鈴木謙介, 藤田全基, 山田和芳, 藤井武則, 日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学), 24aPS-43.

⑥Bi-2212 と Bi-2223 における磁場中抵抗率転移から求めた超伝導パラメータと  $T_c$  の関係, 足立伸太郎, 臼井友洋, 渡辺孝夫, 西寄照和, 木村尚次郎, 藤田全基, 野地尚, 小池洋二, 山田和芳, 藤井武則, 日本物理学会 2014 年秋季大会 (2014 年 9 月 7 日, 中部大学), 7aBD-8.

⑦多層型高温超伝導体 Bi-2223 における磁場中輸送特性, 足立伸太郎, 臼井友洋, 渡辺孝夫, 山田和芳, 西寄照和, 木村尚次郎, 藤田全基, 野地尚, 小池洋二, 藤井武則, 日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013 年 9 月 26 日, 徳島大学), 26pED-8.

[その他]  
ホームページ等

<http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~twatana/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 孝夫 (WATANABE, Takao)  
弘前大学・理工学研究科・教授  
研究者番号：40431431

### (2) 研究分担者

伊藤 利充 (ITO, Toshimitsu)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・その他部局等・研究員  
研究者番号：80356485

藤井 武則 (FUJII, Takenori)  
東京大学・学内共同利用施設等・助教  
研究者番号：80361666