

氏名	た なか ひろ み 田 中 博 美
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第170号
学位授与年月日	平成17年 3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	改良垂直ブリッジマン法によるBi系銅酸化物高温超伝導 単結晶の育成に関する研究
学位論文審査委員	(主査) 安東孝止 (副査) 中井生央 岸田悟

学位論文の内容の要旨

本論文は高温超伝導体の発現機構解明の進展に必要不可欠な、大胆且つ高品質なBi系銅酸化物高温超伝導単結晶の育成および、得られた単結晶を用いて行った電子構造パラメータ値の決定、更には高温超伝導体の応用を促進させる為に重要である有効なピンニングセンターの探求に関する研究成果をまとめたものである。以下に本論文の概要を示す。

1：改良垂直ブリッジマン法によるBi系酸化物高温超伝導単結晶の育成

改良垂直ブリッジマン法(改良VB法)で単結晶育成を行う為に、まず装置の設計・製作を行った。その結果、坩堝を極めて安定に回転させることが出来る単結晶育成装置を制作することができた。そして、本装置を用いて大型で且つ結晶性・超伝導特性に優れた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212)超伝導単結晶の育成を試みた。その結果、育成条件の最適化によりab面に $18 \times 5 \text{ mm}^2$ のサイズを持つ大型Bi系超伝導単結晶の育成に成功した。又、得られた単結晶は帯磁率-温度特性において鋭い超伝導遷移($\Delta T=6\text{K}$)を示し、酸素分布(ドーピング状態)が極めて均一であることが分かった。

2：ASGQP法によるBi系酸化物高温超伝導ウィスカーの育成

Bi系高温超伝導体のピンニングセンターに関する基礎研究を目的に、(不純物ドーピングやX線照射などの人工ピンニング導入を施さなくても)intrinsicに高い臨界電流密度(J_c)をBi系超伝導ウィスカーの育成を試みた。ここでは(急冷体表面に Al_2O_3 粉末を散布しウィスカーの成長を促進する)ASGQP(Al_2O_3 -Seeded Glassy Quenched Platelet)法を用いて、Bi系ウィスカーの構成元素であるSrとCaの固溶置換量を制御したウィスカーを育成し、 J_c に及ぼす影響を明らかにした。その結果、得られたウィスカーのSrサイトへ置換したCa量が5%程度であるウィスカーに比べて、置換量が25%に増加したウィスカーにおいては J_c が2桁近く増加することが確認された。そして、置換量が約25%と大きいウィスカーでは 10^5 A/cm^2 オーダーの高い J_c が実

現することが分かった。更に、CaとSrは化学的性質が非常に似通っており、CaのSrサイトへの置換は、Tcに大きな影響を及ぼさない。このことから、CaのSrサイトへの固溶置換は有効なピンニングセンターとして機能し得ることが示唆された。又、更なる J_c の向上を目的にCu K吸収端直上エネルギーを持つX線の照射を行ってウィスカーに照射損傷を導入し、その欠陥がピンニングセンターとして機能するかどうかを明らかにした。その結果、X線照射により欠陥を導入した後に酸素中で適切なアニール処理を施すことにより J_c が1桁近く増加することが分かった。この結果より、超伝導を担うCuO₂面に狙いを定めたCu吸収端直上エネルギーによるX線照射もピンニングセンター導入に大変効果的であり、CuO₂面に導入されたピンニングセンターが磁束の捕捉力を強め、 J_c 増加につながることを示された。

3：改良垂直ブリッジマン法により育成したBi系酸化物高温超伝導単結晶を用いた基礎研究

改良VB法により育成したBi-2212単結晶の電子状態を明らかにする為に、単結晶の表面清浄化を試み、得られた清浄面を高エネルギー励起放射光を用いた高分解能光電子分光(XPS)により測定した。その結果、超高真空(7.3×10^{-6} Pa)中で劈開を行うことで不純物炭素がほぼ観測されない清浄表面を得られることが分かった。又、清浄な単結晶表面から観測されたCa2pコアレベルXPSピークを解析した結果、CaとSrの固溶置換により高束縛エネルギー(高Eb)側に生じるピークの成分が非常に小さく、得られた単結晶はストイキオメトリーに近い組成を有していることが分かった。従って、改良VB法で育成した単結晶は不純物炭素を含まず、更にはCaとSrの固溶置換が少ない良質な単結晶であることが示された。又、得られた清浄な単結晶表面について高エネルギー励起放射光を用いた高分解能XPSを行った結果、Cu-2p_{3/2}XPSスペクトルのmain(2p⁵3d¹⁰L)の高Eb側(Eb=936eV付近)に副構造が観測された。そして、この観測された副構造も含めたスペクトルを、多サイトクラスターモデルを用いて解析した結果、Bi-2212の電子構造パラメータの値はd電子間クーロン相互作用エネルギー:U=7.7eV、電荷移動エネルギー:Δ=3.5eV程度であることが分かり、Bi-2212は電荷移動型絶縁体の色彩が非常に強いことが分かった。又、更に詳細な解析により、先の副構造は(銅酸化物高温超伝導体の母物質である反強磁性絶縁体にホールドーピングされて生じた)Zhang-Rice 1重項に対応するものであることが示された。従って、これまでに種々の提案がなされている銅酸化物高温超伝導体の発現機構の中で(反強磁性絶縁体を母物質として理論を進め、Zhang-Rice 1重項の形成を示唆している)共鳴原子価結合(RVB)理論を支持する結果が得られたと考えられる。

4：ASGQP法によりBi系酸化物高温超伝導ウィスカーを用いた基礎研究

as-grown Bi系超伝導ウィスカーの構成元素化学結合状態を、放射光を用いた高エネルギー励起XPSにより厳密に明らかにすることを試みた。その結果、Srサイトに置換したCaが存在することが化学結合状態の観点から明らかにされた。又、CaがSrサイトに置換することによる J_c 増加の起源を探る為、ウィスカーの局所構造を、超高圧透過電子顕微鏡を用いた直接観察により明らかにした。その結果、イオン半径が小さいCaイオン(イオン半径:0.99Å)がSr(イオン半径:1.13Å)サイトを過剰に占有することでCuO₂面と、それに隣接するSrO面との間の格子不整合が強まり、Bi系高温超伝導体に固有であるmodulationの周期(通常a軸長さの約

5倍周期($5a \approx 27.0 \text{ \AA}$)が4倍周期($4a \approx 21.6 \text{ \AA}$)に変化し、部分的に歪んだ構造が多数存在するようになった為であることが分かった。

又、これとは別に as-grown Bi 系超伝導ウィスカー表面近傍には、超伝導発現に重要である CuO_2 面の Cu の価数が +2 価以下に減少した非超伝導層が 15~30 Å 程度存在していることが分かった。この非超伝導層の存在は as-grown Bi 系超伝導ウィスカー表面特性の影響を大きく受ける「ウィスカー十字接合」の接合界面に 20~30 Å 程度の非超伝導層が存在しており、固有ジョセフソン接合のような理想的な S-I-S 接合ではなく厚い N 層を挟んだ S-N-S 接合になっていることを示している。この事はウィスカー十字接合が I-V 特性、フラウンホーファーパターン、dc-SQUID 特性で理想的な振舞いを示さない原因になっていると思われる。従って、Bi 系超伝導ウィスカーの表面が界面となるような接合を作製する場合には、予め表面処理を行っておくことが特性改善に有効的であることが示唆された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、Bi 系・高温超伝導体結晶の大型且・高品質化を可能とする新しい成長技術の開発と、高品質結晶による「超伝導メカニズム解明のための電子帯構造パラメータの決定」、に関する研究をまとめたものである。研究の概要と主な成果を以下に報告する：

① 改良型ブリッジマン法による大型・Bi 系酸化物高温超伝導単結晶の育成

垂直ブリッジマン法の改良を進め、坩堝を極めて安定に回転できる単結晶育成装置（改良 VB 法）を開発し、大型・高品質の高温超伝導結晶 ($\text{Si}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{:Bi2212}$) の育成に成功した。育成した Bi 系超伝導結晶は ab 面に $\sim 18 \times 5 \text{ mm}^2$ のサイズを有し、帯磁率-温度特性において鋭い超伝導遷移 ($\Delta T = 6 \text{ K}$) を示し、酸素分布（ドーピング状態）も極めて均一であることが判明した。

② 超伝導発現機構解明に関する研究

改良 VB 法により Bi-2212 単結晶の電子状態を高エネルギー励起放射光を用いた高分解能・光電子分光 (XPS) により調べた。その結果、XPS スペクトルの main ピーク ($2p^{5/3}d^{10}L$) の高エネルギー側 ($E = 936 \text{ eV}$ 付近) に新しい副構造物が存在することを見出した。上記、XPS スペクトルを多サイト・クラスターモデルで解析した結果、Bi-2212 超伝導体の電子帯構造パラメータ (U, Δ) 値は U (d 電子クローン相互作用エネルギー) $= 7.7 \text{ eV}$, Δ (電化移動エネルギー) $= 3.5 \text{ eV}$ 、程度であることが判明した。この結果は、Bi-2212 型・高温超伝導結晶は「電荷移動型絶縁体」に分類されることを示している。更に詳細な実験・解析を進め、先の XPS スペクトルの副構造は、反強磁性絶縁体に「ホール・ドーピングにより生じた“1重項”電子状態」に対応することが明らかとなった。これらの実験・解析の結果は、高温超伝導の発現機構としてアンダーソンなどが提案している「共鳴原子価結合 (RVB) 理論」を強く支持するものである。

③ 高臨界・電流密度を有する Bi 系酸化物高温超伝導ウィスカーの育成

Bi 系高温超伝導の構成元素である Sr と Ca の固溶置換量を制御したウィスカー（ひげ状結晶）の成長に成功した。このウィスカーの特徴は Sr サイトへの Ca 原子の置換 (25%) を可能とし、

10^5A/cm^2 オーダーの高い J_c (臨界超伝導電流) が実現できることが分かった。この実験から Ca の Sr サイトへの固溶置換技術は、電力用・超伝導線材開発において、有効な磁束のピンニング手法として応用できることを示した。

これらの研究は、高温超伝導の理論的メカニズム解明に貢献する一方、高温超伝導材料の応用分野においても重要な技術を提案するものであり、博士 (工学) としての価値を持つものと判定する。