

1997 No.11

金材技研

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

ビスマス系高温超伝導超格子を合成／

ジョセフソン・ボルテクスの

計算機シュミレーション／

原子層蒸着により、ビスマス系高温超伝導超格子を合成

— 人工的な物質合成・探索に道を拓く —

この10年間に次々と発見された100種を越える高温超伝導体の結晶構造が、全て層状の銅ペロブスカイト関連構造を有することから、薄膜合成技術の研究領域においては、原子層蒸着による人工新物質合成への果敢な挑戦が続けられてきた。この技術開発の延長線上には、遺伝子組み替えにも似た、原子層組み替え技術による系統的な新物質合成への道が拓けている。当研究所で開発された原子層制御技術とその応用例の一端を示す。

4種を越える元素からなり、しかも比較的大きな結晶構造の単位胞を有する高温超伝導物質を人工的に合成することは、技術的には極めて複雑なものである。層状の銅ペロブスカイト関連構造の薄膜化技術が、半導体技術のような高度のレベルに達するのを、困難にしている課題は、構成元素数が多いこと以外に、(1)一連の高温超伝導体が酸化物であるため、蒸着時に酸化雰囲気が必要とさ

れ、半導体等で開発された、超高真空技術がそのままでは適用出来ない、(2)層状構造に起因して結晶構造が多形であり、異なる結晶相が混在(Intergrowth)しやすい、そして(3)物質にもよるが気相急冷法の一環である各種蒸着法では組成比の理想組成からのずれが生じやすいことなどが挙げられる。これらの課題に対して、当研究所では、2種類のX線回折法とラザフォード後方散乱法(RBS法)を組み合わせた解析技術を確認することに成功した。これらの精密解析技術を適用した結果、図1に示すような、人工的なビスマス系高温超伝導超格子構造の合成が可能となった。

薄膜は、3元スパッタ法を用いて原子層成長させた。ビスマス系高温超伝導体の一格子単位 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ が $\text{BiO}-\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}-(n-1)\text{CaCuO}_2-\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}-\text{BiO}$ と表すことができることから、 BiO 、 $\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 及び CaCuO_2 の各層を形成

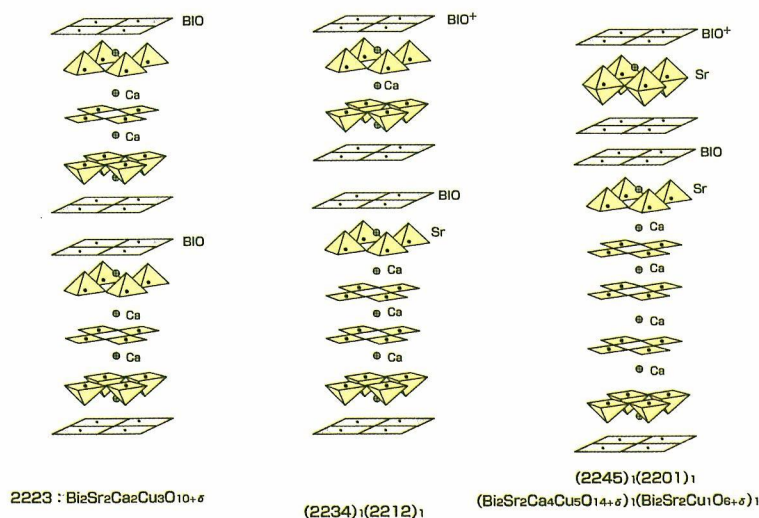


図1 ビスマス系高温超伝導体の2223相、(2234)₁(2212)₁超格子、(2245)₁(2201)₁超格子の結晶構造

するためのスパッタ・ターゲットを用いた。 $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板をこの蒸着条件におけるビスマス系高温超伝導体の分解温度直下 (-10°C) の約 700°C に加熱し、各ターゲットを巡回するように回転して、 BiO 、 $\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 、 $(n-1)\text{CaCuO}_2$ の各層を蒸着した。

当研究所では、(1)通常のX線 $\theta/2\theta$ 回折法で得られる測定結果の解析に超格子の解析技術を導入することにより、混在比の厳密な解析ができることを見出すとともに、(2)その結果をRBS法に組み合わせることにより、複数の相が混在する薄膜における組成の厳密な評価法を確立し、図2に見られるような人工相の合成に成功した。(3)さらに全反射領域におけるX線回折 (Laue関数項の観測) により、絶対量の解析を行い、原子層一層の制御を可能とし、人工超格子合成に成功した。

ビスマス系高温超伝導体の合成された単位胞数の絶対

値の測定手段としての、X線回折における“Laue関数項”とは、有限のユニット数からなる薄膜によるX線回折に現れる干渉パターンである。高温超伝導薄膜の場合は、通例 c -軸配向で成長するため、 c -軸方向の有限のユニット数に起因する干渉パターンである。形成過程におけるX線回折を人工構造物質である2234相と通常の固相法でも合成できる2212相を1ユニット層 (1/2ユニットセル) 毎に交互に積層した、ビスマス系の高温超伝導体人工超格子 $(2234)_1(2212)_1$ を例にとって述べる。図3aに1~16ユニット層積層した薄膜の全反射領域におけるX線回折パターンを示す。少なくとも、3ユニット層以上になると積層数に対応したLaue関数項が明瞭に観測された。計算結果とも極めて良い一致が見られ、人工超格子の原子層合成が確認された。

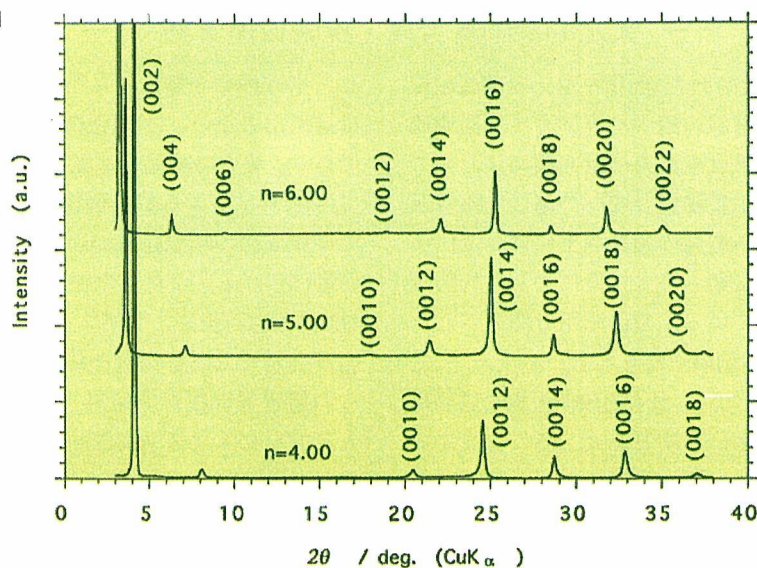


図2 2234,2245,2256相のX線回折観測結果。

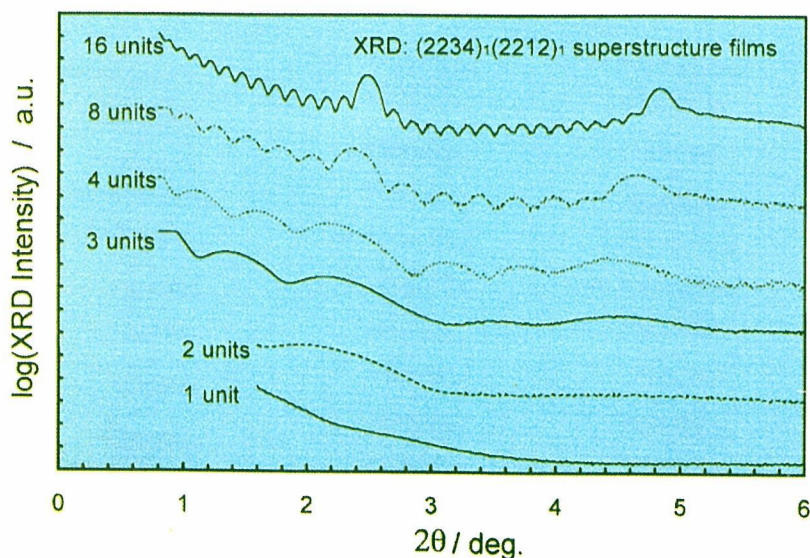


図3 a) 1-16ユニット厚さに蒸着した $(2234)_1(2212)_1$ 超格子薄膜からのX線回折Laue関数項観測結果。

高温超伝導体のジョセフソン・ボルテクスの計算機シミュレーション

— その特異な配列と相転移との関係を解明 —

酸化物高温超伝導体の CuO_2 層の面(ab面)に平行な磁場をかけると、ジョセフソン・ボルテクスと呼ばれる量子化された特異な磁束が形成され、超伝導成分の小さい半導体層を通り抜けることが知られている。個々のジョセフソン・ボルテクスは CuO_2 層の影響を受けて、結晶のc軸方向には短く、ab面に平行な方向には非常に長くなり、ボルテクス間の相互作用も著しく異方的になる。ジョセフソン・ボルテクスの配列および温度・磁場による変化は、高温超伝導体の結晶構造の異方性や CuO_2 の層状構造によって支配されるため、その挙動の解明は超伝導の研究において非常に重要な課題である。また、ジョセフソン・プラズマ現象(1997年4月号参照)を理解するためには、ジョセフソン・ボルテクスの挙動を知ることが必要となる。しかし、実験的にも理論的にも、その挙動を研究することは困難であった。最近、当研究所ではスーパーコンピュータSX-4を用いて大規模な計算機シミュレーションを行うことによって、ジョセフソン・ボルテクスの特異な配列と配列間の相転移を解明することに成功した。

図1に超伝導秩序変数の外部磁場方向(ab面に平行)の長距離相関を表わす物理量(Helicity modulus)と比熱の温度依存性を示す。磁場中にある高温超伝導体を冷却すると、温度 T_s で常伝導相から超伝導相へと変化する。この変化は可逆な熱力学的な2次の相転移であり、 T_s 以下の温度ではab面に平行な方向では電気抵抗がゼロにな

る。他方c軸に平行に磁場をかけた場合には、常伝導相から超伝導相への相転移は潜熱を伴う1次の相転移となり、対照的なふるまいを示す(1997年5月号参照)。両者の違いは高温超伝導体の強い異方性と層状構造に起因していることが分かった。

ジョセフソン・ボルテクスの配列は磁場の強さによって変化することも明らかになった。低温で磁場を強めてゆくと、ジョセフソン・ボルテクスの結晶化とガラス化が繰り返し生じることが計算機シミュレーションによって観察された。これは外部磁場の強さに比例してその数が増加するジョセフソン・ボルテクス間の異方的な斥力と層状構造との競合によって引き起こされる現象であり、興味深い。磁場をさらに強くすると、ジョセフソン・ボルテクスが規則的な三角格子とは著しく異なる特異な配列を示す。強磁場中の磁場に垂直な面内で配列するジョセフソン・ボルテクスの典型的な配置を図2に示す。ジョセフソン・ボルテクスがチェーン状に並び、これらのチェーンはc軸方向に蛇行していることが分かる。

以上に述べた計算機シミュレーションの結果は電気抵抗の測定結果やデコレーション法による磁束観察の実験結果を良く説明している。今後、当研究所が先駆的に行うことに成功した計算機シミュレーションを用いたジョセフソン・ボルテクスの挙動の研究は高温超伝導体の研究において、ますます重要な役割を果たすものと考えられる。

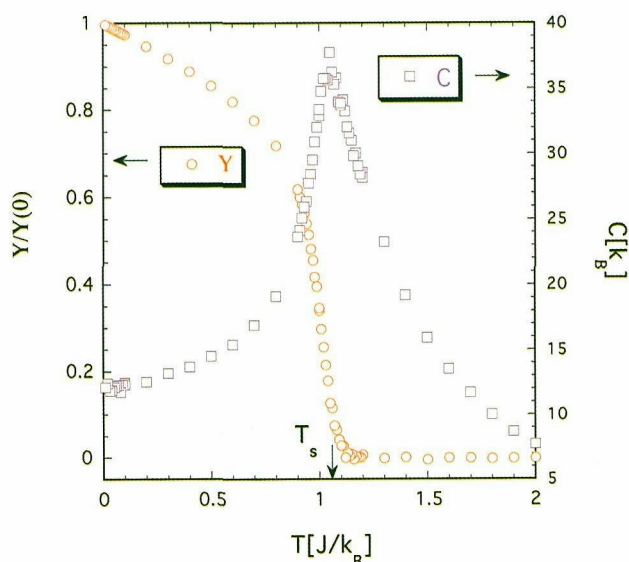


図1 磁場方向(ab面に平行)の規格化されたHelicity modulus (U)と比熱(C)の温度依存性

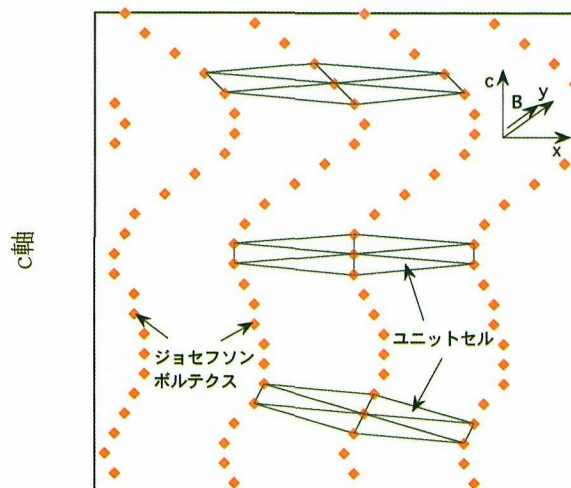


図2 強磁場中の磁場に垂直な面でのジョセフソン・ボルテクスの典型的な配列を示す計算機シミュレーションの結果

◆人事異動◆

平成9年11月1日

配 置 換 管理部研究支援課長 坂口孝浩
(科学技術庁)

併 解 管理部支援課長 高山進一
(管理部長)

◆受 賞◆

科学技術庁長官賞

極限場研究センター長 白石春樹

原子力の安全基準の策定安全審査等に多年にわたり
精励されその功績は極めて顕著であると認められ、平
成9年10月27日に、上記の賞を受けた。

◆特許登録速報◆

発明の名称：分散強化型モリブデン単結晶とその製造
方法

登 録 日：平成9年10月3日

登 録 番 号：特許第2702669号

発明者氏名：藤井忠行、本多均一

概 要：

モリブデンに希土類酸化物が、0.005重量%～0.2重
量%含有されている分散強化型モリブデン単結晶で
あって、希土類酸化物を0.005重量%～0.2重量%含有
するモリブデン単結晶体を、あらかじめ定められた
形状の成形体に加工し、成形体を焼鈍して製造する
方法。

発明の名称：高強度・高導電率銅合金板材

登 録 日：平成9年10月31日

登 録 番 号：特許第2714555号

発明者氏名：坂井義和、井上 廉、前田 弘

概 要：

Ag：6～24wt%を含有し、残りがCuおよび不可避不
純物からなる組成で、Cu固溶体およびAg固溶体が熱
処理され、冷間加工により繊維状に引き延ばされた
板材組織を有する高強度・高導電率合金板材。

つくば青少年科学フェスティバル

つくば青少年科学フェスティバルが10月9日と10日の2
日間つくば市で開催されました。

当研究所は、夢の金属材料：超耐熱合金を出展し、ジ
ェットエンジンのタービンプレートに用いられている超
耐熱合金とその材料設計手法を紹介しました。超耐熱合
金の材料設計手法の紹介では、実際に使った材料設計シ
ミュレーションソフトをデモ用にモデファイし、小中學生
にパソコンで材料設計を体験してもらいました。耐熱
性と耐食性が優れた材料の組成を見つけるため2時間以
上も黙々とパソコンに取り組む熱心な子供たちもあり、
おどろかされました。

超鉄鋼ワークショップ'98

「超鉄鋼材料：実現への萌芽技術」の開催
金属材料技術研究所では「超鉄鋼ワークショップ'98を次
の要領で開催いたします。

このワークショップでは、平成9年4月よりスタート
した新世紀構造材料（超鉄鋼材料）研究のプロジェクト
の狙いと今までの成果をご紹介します、コメンテーターを含
む所外の方々から広く話題をご提供いただこうと考えて
います。

多数の方々のご来聴をお待ちしております。

日 時：平成10年1月19日（月）

10：00～17：00

場 所：金属材料技術研究所第1会議室・講堂
プログラム

10：00～12：10 概要及び成果紹介

13：00～15：00 ポスターセッション

15：00～17：00 コメンテーターによる話題提供と討
論

参加費 無料（事前連絡不要）

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)59-2045(企画室直通)
FAX (0298)59-2049

通巻 第468号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成9年11月発行
細 川 洋 治
企画室普及係
前 田 印 刷 株式会社
茨城県つくば市東新井14-3