

p, d, 及び f 波超伝導体における量子輸送現象

北大工 浅野泰寛

1. はじめに (1から5まで10ポイント)

強相関電子系の代表的な物質群の中には低温で超伝導転移を示す物質が数多く存在する。しかもその超伝導状態は、従来の単体金属で発現していた等方的な秩序変数を持つ超伝導状態ではなく、p, d, f波対称性をもついわゆる異方的な超伝導状態であることが示唆されている。これら新しい超伝導状態の対称性を知ることは、その発現機構を解明する上においても極めて重要な情報を与える。

2. 研究経過

我々は解析的及び数値的な方法を用いて、微小な接合を流れる電流の伝導率や二つの超伝導体の間を流れるジョセフソン電流、あるいは SQUID を流れるジョセフソン電流を評価してきた。これらの物理量を導く公式や計算法は我々が既に確立したのものを用いた。近接効果や超伝導の対称性と SQUID のデザインの関係など、超伝導の異方性に関する多くの成果を得つつある。

3. 研究成果

P波超伝導体に近接する金属中では、極めて異常な近接効果が起き、ジョセフソン電流が低温で異常を示す事、また p 波超伝導体中ではスピン電流が流れる可能性のある事などを明らかにしてきた。またルテニウム酸化物で議論されている、カイラル p 波超伝導体を用いて作成した SQUID では、ジョセフソン電流が磁場の関数として非対称な振る舞いを示す事を明らかにするなど、多くの成果を得る事ができた。

4. まとめ

金研における活発な討論は本研究にとって極めて有益かつ不可欠であった。研究はまだ発展途上にあり、今後も共同研究による進展が大いに期待できる。

5. 発表 (投稿) 論文

"Phenomenological Theory of Zero-energy Andreev Resonant States",
Y. Asano, Y. Tanaka and S. Kashiwaya,
Physical Review B 69, 134501(1) - (11) (2004).

"Split of Zero-bias Conductance Peak in Normal-metal / d-wave Superconductor Junctions",
Y. Asano, Y. Tanaka and S. Kashiwaya,
Physical Review B 69, 214509(1) - (12) (2004).

"Josephson Effect in Quasi One-dimensional Unconventional Superconductors",
Y. Asano, Y. Tanaka, Y. Tanuma, K. Kuroki and H. Tsuchiura,
Journal of the Physical Society of Japan 73, 1922 - 1930 (2004).

"Impurity Scattering Effect on Charge Transport in High-Tc Cuprate Junctions",
Y. Tanaka, Y. Asano and S. Kashiwaya.
Low Temperature Physics 30, 780 - 794 (2004).

" Macroscopic Quantum Tunneling and Quasiparticle Dissipation in d-wave Superconductor Josephson Junctions",
S. Kawabata, S. Kashiwaya, Y. Asano, and Y. Tanaka
Physical Review B 70, 132505(1) - (4) (2004).

超伝導微細系の数値シミュレーション

大阪府立大学・工学研究科、JST-CREST 加藤勝、赤穂雅之、末松久孝
日本原子力研究所・計算科学推進センター、JST-CREST 町田昌彦
東北大学・金属材料研究所、JST-CREST 小山富男

1. はじめに

ナノスケールの微細加工技術の発展とともに、微細加工された物質の特異な性質に関心が集まっている。例えば、微細加工された超伝導体においては、サブミクロンスケールの超伝導体に磁場を印可した場合に、バルクで現れる単一量子の磁束とは異なる磁束が現れることが、理論的に予測され、実験的にも傍証が得られている。

この研究では、微細加工された超伝導体の性質を調べるため、現象論的、微視的な方程式を数値的に解いた。対象とした系は、d-dotと呼んでいる、d-波超伝導体である高温超伝導体と従来のs-波超伝導体を組み合わせた構造と超伝導微小板である。d-dotは、d-波超伝導体の異方性のため自発的に半量子磁束が生じ、その状態が時間反転対称性を破ることから常に2重に縮退した状態を取る。この性質を用いて、d-dotの人工スピン系やデバイスへの応用を考えている。超伝導微小板では、超伝導を、特に磁束を、閉じ込めたときの特異な性質を明らかにすることを目的としている。

2. 研究経過

前年度までに、d-dotに関しては現象論的2成分Ginzburg-Landau方程式を有限要素法を用いて解く数値計算方法を開発した。今年度は、これをより現実的に、d-波超伝導体とs-波超伝導体の間に通常金属の接合層をおいた系に対して拡張し、これを用いて、1個のd-dot全体をスピンとしてみたとき、二つのd-dotのスピンの相互作用を調べた。

さらに、d-dotの外場による応答を調べるために、時間発展する2成分Ginzburg-Landau方程式を有限要素法を用いて解く数値計算方法を開発した。これを用いて、外部電流によるd-dotの自発半量子磁束のマニピュレーションのシミュレーションを行った。

次に、微小超伝導板に対して、前年度開発したBogoliubov-de Gennes方程式を有限要素法を用いて離散化し、自己無撞着に解く数値計算方法を適用して、磁場化での準粒子構造を精密に調べた。

3. 研究成果

正方形のd-dotの相互作用を調べた結果の例を図1に示す。これは正方形d-dotを斜めに並べた場合の磁束分布を表し、二つのd-dotまわりの磁束分布が同じことから、強磁性的な

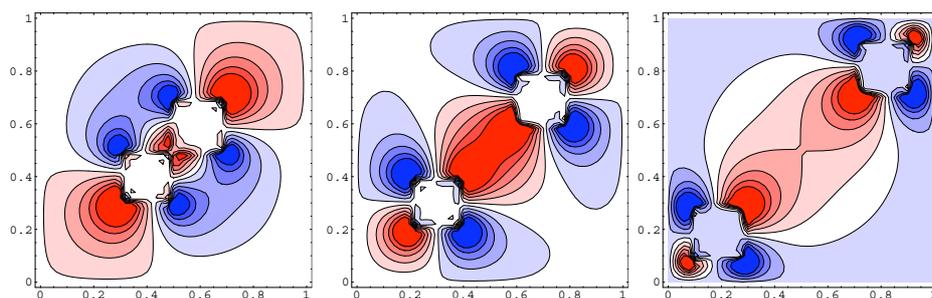


図1

相互作用を持つことが分かる。これは二つのd-dotの互いに向き合ったの角の磁束間の相互作用を考えると、逆の結果となる。この結果はこれらの二つの磁束が孤立せず、融合することによって新しい相互作用を生み出したことを示している。

d-dotの半量子磁束のマニピュレーションの結果を図2に示した。

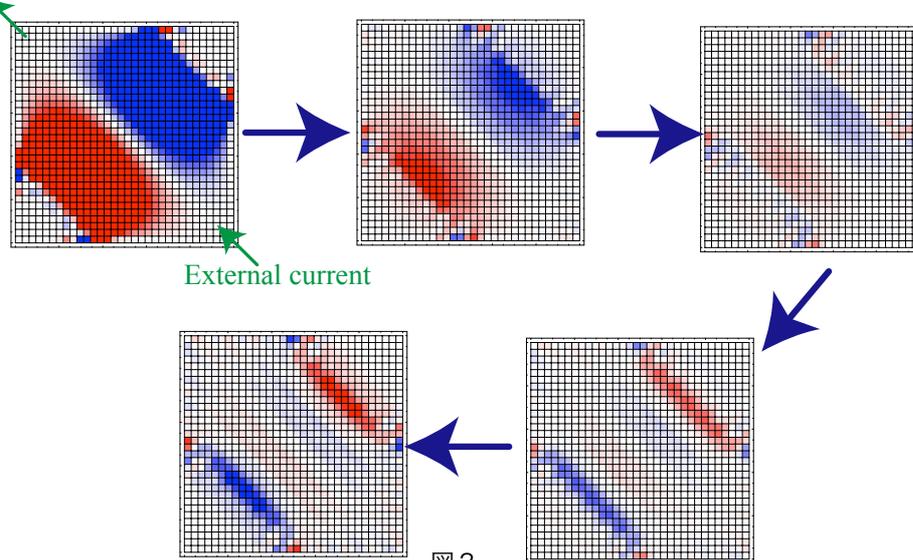


図2

これは、二つの直角三角形形状のd-波超伝導体領域を向かい合わせに並べ、その間にs-波超伝導体をおいた構造を示している。このときも、自発磁化は2通りの状態を取るが、s-波超伝導体中を対角線方向に流れる自発電流の向きは互いに反転している。このとき一方の状態に外部電流をその対角線方向に逆向きに流すことで、もう一つの状態に遷移させることができれば、この構造を一つのメモリーとして利用できる。実際に、時間依存のGinzburg-Landau方程式を解いて行ったシミュレーションの結果が図2である。予想されたように、時間発展の後、反対の磁束構造に遷移する様子が分かる。この遷移に要する時間は、超伝導の秩序変数の緩和時間程度であり、十分早い応答速度を持っていると思われる。

超伝導微小板の準粒子構造については、磁場中では、超伝導エネルギーギャップ内に表面に束縛した状態と渦糸に束縛した状態があることを見だし、それぞれの特徴を明らかにした。また、渦糸が複数現れた場合に、渦糸まわりの束縛状態が、干渉し合い、分子軌道のような状態になることを見いだした。これは、微細超伝導系に特徴的な性質である。

4. まとめ

超伝導微細系のシミュレーションを行い、d-dotの応用に向けての相互作用の特徴、電流によるマニピュレーションの方法等、いくつかの結果を得ることができた。また、任意形状の超伝導微細系の数値計算法を開発した。これらは、今後、微細超伝導ネットワークや、異方的超伝導微小板等に應用していく予定である。

5. 発表（投稿）論文

- "Quasi-particle Spectrum of Nano-scale Conventional and Unconventional Superconductors under magnetic field", M. Kato, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida, to be published in Physica C.
- "The Interaction Between d-dot's", M. Hirayama, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida and M. Kato, to be published in Physica C.
- "Quasi-particle Spectrum in Nano-Scale Superconducting Plates", M. Kato, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, to be published in J. Phys. Chem. Solids.
- "Vortex Dynamics in Nano-scaled Superconducting Complex Structures (d-dot)", M. Ako, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida and M. Kato, to be published in Physica C.

低温走査型トンネル顕微分光法による酸化物高温超伝導体の元素置換効果の研究

佐賀大理工 真木 一
東北大金研 西寄照和、小林典男

1. はじめに

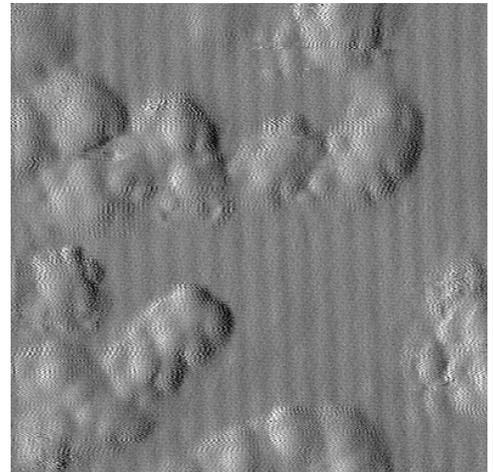
酸化物高温超伝導の舞台である CuO_2 面の電子状態を調べるため、これまで Cu サイトの一部を遷移金属元素で置換する実験が数多く行われてきた。今日では、 Cu サイトの一部を Zn で置換すると超伝導の発現が著しく抑制されることが広く知られている。しかし、この原因については、 Zn がユニタリティ極限の電子散乱中心として機能し、系の超伝導絶縁体転移を助成するという説、 Zn 置換が超伝導と競合する秩序相を安定化するという説など、未だ完全な理解に収束するには至っていない。こうした不純物元素置換効果を完全に説明し、高温超伝導の舞台を理解するためには、今や微視的な視点からのアプローチが必須である。そこで、我々は、代表的な酸化物高温超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) の良質な単結晶を試料とし、低温走査型トンネル顕微分光法 (LT-STM/STS) 測定から、YBCO における Zn および Ni 置換効果を調べることにした。

2. 研究経過

単結晶試料は Y_2O_3 坩堝を用いた Self-flux 法により作製した。単結晶中の酸素含有量は 1 気圧の酸素雰囲気中における熱処理によって調整した。 Zn および Ni 濃度の評価には誘導プラズマ発光分析装置 (ICP) を用いた。LT-STM/STS 測定は、約 4.2 K の低温、 10^{-10} Torr 以下の超高真空環境下で行った。YBCO は約 40 K 以上の温度で高真空環境に晒すと表面が劣化するため、20 K 以下の低温で試料を破断することにより清浄な測定表面を準備した。

3. 研究成果

YBCO は BaO 面と CuO 鎖面との間で破断される。そのため CuO_2 面を直接測定することは叶わないが、直上の BaO 面を通して何らかの情報が得られることが期待できる。右図は 6.2% の Zn を混入した YBCO の BaO 面 STM 像である。バックグラウンドの格子に、約 15 Å の直径をもつ構造が分布している様子が判る。これらの構造の中心には、際立ってコンダクタンスの大きな点が、ちょうど背景の BaO 面の原子位置上に存在している。また、広範囲の STM 像にフーリエ変換処理を施すと、これらのコンダクタンスの大きな点は格子を組んで配列している様子が見られる。我々はこの像が Zn 周りの局所電子状態を反映したものであると考え、現在も研究を進めている。不思議なことに、こうした構造は低濃度 (0.3%) Zn 置換試料では観測できていない。また、 Ni を一部置換した試料では、同様の局所構造に明確な 4 回



対称性が認められており、特に特徴的な形状が認められない Zn の測定結果と好対照を示す。今後さらなる測定から以上の結果を統一的に理解するとともに、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ における他グループの LT-STM/STS 報告とも合わせて、酸化物高温超伝導体の CuO_2 面における不純物元素置換効果を微視的に解明したい。

4. まとめ

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の Zn 置換効果を LT-STM/STS 測定した結果、 Zn 周りの局所電子状態を反映したと思われる構造の観測に成功した。しかし現段階では、こうした構造の出現条件、 Ni 置換体において観測された構造との差異、他の系で観測された構造との差異などが未解明であり、今年度以降の課題としたい。

5. 発表 (投稿) 論文

- (1) “Layered CDW with nano-scale coherence in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.”,
M. Maki, T. Nishizaki, K. Shibata and N. Kobayashi (投稿中).

酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の磁束固体状態

北陸先端大・材料 内藤智之、岩崎秀夫

東北大・金研 西壽照和、小林典男

1. はじめに

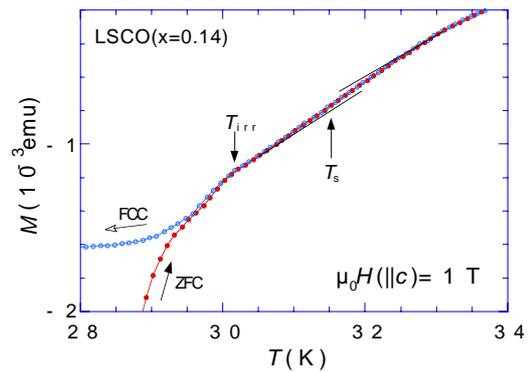
通常、第 2 種超伝導体では磁場中超伝導転移とともに(すなわち上部臨界磁場 H_{c2} 以下の領域では)磁束格子が形成される。しかしながら、高温超伝導体の場合、磁束ピン止め効果が顕著であれば非晶質固体である磁束ガラス相が現れる。本研究で測定対象とする $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系で特徴的なことは、ピン止めが弱い場合に観測される磁束格子融解 1 次相転移直下でピン止めを反映した磁化の第 2 ピークが現れる点にある。本研究では、磁化と電気抵抗率の測定から $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の磁束固体相へのより詳細な知見を得ることを目的とする。

2. 研究経過

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶は、赤外集光加熱炉を用いた溶媒移動浮遊帯域法で作製した。測定には Sr 濃度=0.14 の最適ドープ試料を用意した。超伝導転移温度は 35.2 K であった。磁化は SQUID 磁束計(Quantum Design 社製)を用いて最大 7 テスラの磁場中で測定した。電気抵抗率は直流四端子法で最大 15T の磁場中で測定した。全ての測定は、磁場が c 軸に平行に印加された状態で行った。

3. 研究成果

右図に印加磁場 1T における磁化の温度依存性の結果を示す。ゼロ磁場冷却後の昇温曲線(ZFC)と磁場中冷却曲線(FCC)がヒステリシスを示し始める温度を不可逆温度 T_{irr} と定義する。まず、 T_{irr} 直上で磁化曲線の傾きが比較的急激に変化する。さらに T_{irr} より高温側の可逆領域においてステップ状の異常が観測された。一方、電気抵抗率は、磁化曲線の高温側の異常点(T_s)に相当する温度近傍でゼロ抵抗率に連続的に転移した。実験結果をまとめると以下のようなになる。まず、磁化曲線のステップ異常は磁束系の 1 次相転移を、 T_{irr} 直上でのキック構造は 2 次相転移をそれぞれ示唆している。一方、電気抵抗率の連続転移は磁束系の 2 次相転移を示唆している。ここで、 T_s 近傍の相転移が測定物理量によって異なるという矛盾について考察する。今回観測した磁化のステップ異常はかなり広い温度範囲で起こっている。これは準長距離秩序を有する Bragg glass ドメインが試料内の磁場及び温度分布を反映して逐次的に融解しているためと考えられる。磁化が静的な物理量のため局所的な 1 次相転移を検出可能なことに対して、電気抵抗は動的な物理量のため磁束液体が残っている限り有限の値を示す。従って、ここで観測した電気抵抗率の連続転移は、磁束ガラス相への 2 次相転移ではなく Bragg glass ドメインの連続的な発生を反映したものと考えられる。



4. まとめ

磁化と電気抵抗率の詳細な測定から、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の磁束系では降温とともに磁束液体から Bragg glass へ逐次的な 1 次の凝固転移が生じ、その転移の完了直下で強いピン止めのために磁束ガラス相に転移すると考えられる結果が得られた。

5. 発表(投稿)論文

なし

YBa₂Cu₄O₈ 単結晶の磁束相図

大阪府大院工 吉田祐三、佐藤孔治、大畑良行、川又修一、石田武和、
東北大金研 佐々木孝彦、小林典男
超電導工研 安達成司

1. はじめに

YBa₂Cu₄O₈(Y124)単結晶は電子状態が本質的不足ドーブ相で化学量論比化合物、さらに2重 CuO 鎖層と CuO₂ 平面層の交互積層構造をとり、双晶がなく、乱れのないクリーンな系であることから不足ドーブ特有の磁束物性を調べるのに最適である。この単結晶の異方性パラメータは $\gamma=15$ である。これまで磁場 6 T までの詳細な磁気トルク測定と、金研共同利用による 15 T までの磁気トルク測定から 40 K 以下で周期的電子状態変調構造 SDW を提案している。

この年度は、28 T までの高磁場に測定磁場範囲を広げることも選択肢として考えたが、マシンタイムの配分などを考慮して、計画を変更した。トランスポートの異方性を調べる立場から、FIB 微細加工した試料の輸送現象（電気抵抗）の異方性を調べる計画を立てて行った結果を報告する。

2. 研究経過

液体金属イオン源を用いることによって微細なイオンビームを発生させることができる。ガリウムイオン源を用いた加工装置は、集束イオンビーム (Focused Ion Beam) 加工装置と呼ばれている。また、この装置はイオンビーム支援堆積法によるナノ構造の作製ができる。タングステンを含む反応ガスにイオンビームをあてて、その領域だけに W 金属を堆積させる方法で Si 基板上に W を積層させて、電極付けが可能である。図 1 は電子ビーム描画装置で製作した電極配線パターンで、微細な単結晶に電極付けすることを目的として製作した。

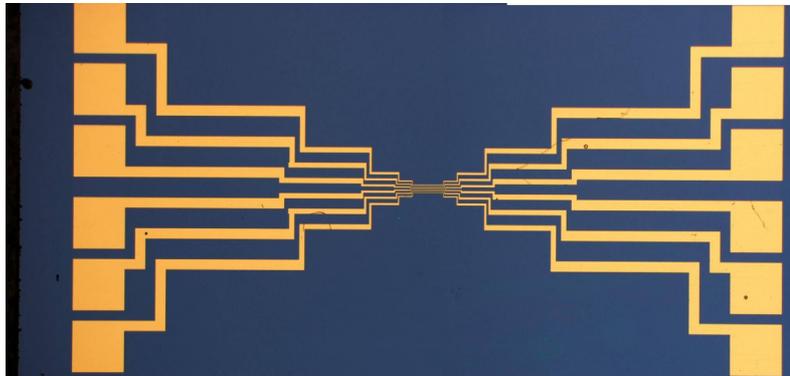


図 1 電子ビーム描画装置で製作した Si 基板

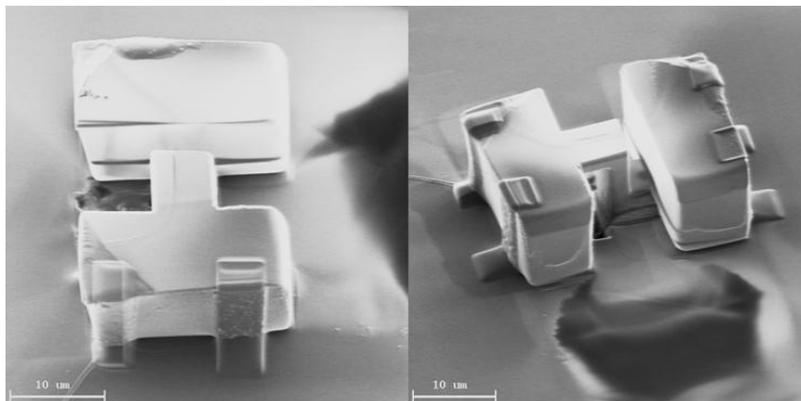


図 2 FIB で加工した Y123 単結晶と電極付け

実験方法に、従前の実績がないので、本年度は貴重なY1248単結晶を用いることなく、Y1237単結晶を利用して、システムのチェックを行った。図2は、具体的にY1237単結晶を用いて加工したc軸方向の電気抵抗を測定するための単結晶試料の加工とWデポジションによる電極付けの加工を走査型イオン顕微鏡像として観測した例を示している。試料の中央部はc軸方向の電気抵抗が測定できるように加工されており両端の盛り上がりは、タングステンの積層によるものである。

3. 研究成果

Y1248単結晶が非常に貴重品であることから、比較的容易に育成できるY1237単結晶を使用してFIB加工と電極付けをした単結晶の低温強磁場に於ける予備的な測定をした。その結果、c軸方向の電気抵抗の温度依存性を測定することができたが、比抵抗の値が T_c から予想される値よりも高く、負の温度依存性も見られたことから、FIB加工による酸素欠損の影響が否定できない結果となった。

また、超伝導転移温度直上で、試料抵抗が増大したため、低温(超伝導状態)に於ける電気抵抗の磁場依存性を系統的に測定するに至らなかった。

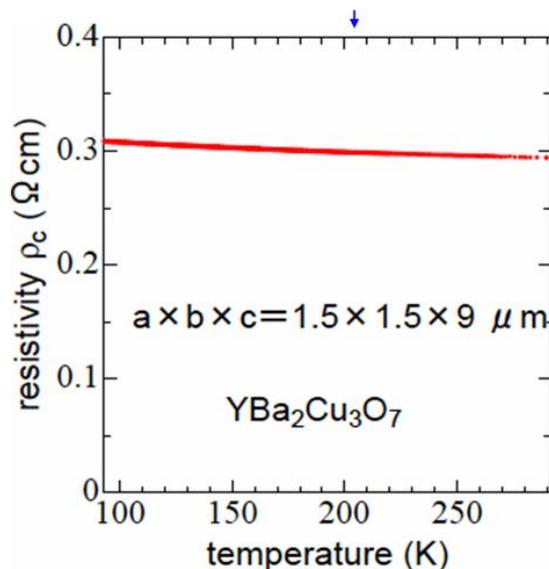


図3 FIBで加工したY123単結晶のc軸抵抗と温度依存性

4. まとめ

Y1237単結晶を利用して、微細な単結晶の異方性を電気抵抗から調べる方法の開発を行った。専用のシリコン基板の開発、単結晶のFIBによる微細加工、FIBによる微細電極付けなどの技法にかなりの進展が得られたが、その開発に相当な長時間を要したために、金研の共同利用による低温強磁場のCharacterizationには年度内で十分な時間を割り当てることができず、今後に課題を残す形となっている。

この研究の一部はNEDOからの援助に依る。

5. 発表(投稿)論文

(1) Coexistence of superconductivity and spin density wave in underdoped $YBa_2Cu_4O_8$

K. Katayama, Y. Yoshida, T. Machi, S. Adachi and T. Ishida, Physica C, 412-414, 526-529 (2004).

(2) Phase diagram for the first peak in torque curve of $YBa_2Cu_4O_8$ crystals up to 15T.

T. Ishida, K. Katayama, K. Sato, Y. Yoshida, S. Kawamata, T. Sasaki, N. Kobayashi, S. Adachi and T. Machi, Physica C, in press.

層状窒化物超伝導体の低ドープ域の電子物性と高圧下および低温ラマン散乱

広大・工院 山中 昭司、井手崇之 広大・先端物質院 藤 秀樹
 東北大・金研 岩佐 義宏、田口 康二郎

1. はじめに

化学式 MNX ($M = Ti, Zr, Hf$; $X = Cl, Br, I$) で表される層状窒化物には、面内の原子配列が異なる α および β 型の多形が知られている。 β 型層状結晶にアルカリ金属をインターカレーションして電子をドープすると超伝導が発現する。フッ化物の MNF については反応容器の腐食等の理由から合成が困難であり、ほとんど研究されていないが、新しい層状構造の出現が期待でき、その化学修飾によって新しい超伝導が得られる可能性がある。本研究では、このフッ化物 MNF ($M = Zr, Hf$) を簡便に合成する新しい方法を開発すると共に、高温高圧合成により、単結晶の育成を試みた。

2. 研究経過

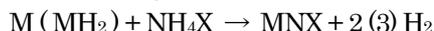
粉末合成: 金属 M およびその金属窒化物 MN ($M = Zr, Hf$) 粉末と無水フッ化アンモニウム NH_4F をアルゴン雰囲気中、種々の比率で混合し、これをグラファイト製のセルに入れ、外径 1/2 インチのステンレス管に封入した。封入にはアルゴン溶接およびチューブ端継手を用いた。窒素ガス気流中、縦型電気炉を用いて種々の温度で 2 日間加熱した。

高圧合成: NH_4F をフラックスとし、 MN と NH_4F をモル比 1:2.5 で混合し、白金製のセル (直径 6mm, 高さ 6mm) に詰めた。これを、高温高圧合成装置を用いて、圧力 3~5GPa、温度 1000°C の条件で加熱合成した。

分析: 粉末試料は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定により生成物を同定した。単結晶の構造解析は、イメージングプレート検出器を備えた X 線回折装置を用いて行った。組成分析には EPMA を用いた。

3. 研究成果

これまで、 MNX ($M = Ti, Zr, Hf$; $X = Cl, Br, I$) の合成は、金属もしくは金属水素化物とハロゲン化アンモニウム蒸気を反応させ行っている。



フッ化物合成で NH_4F を用いると、 HF が発生するため、ガラス製の反応管を用いることができない。本研究ではステンレス管に封入して反応を行った。金属原料に金属単体を用いると窒化物 MN が得られるだけであったが、



金属原料に窒化物 MN を用い、 NH_4F を等モル量よりも少し過剰に加えて加熱すると、400°C までの低温では、 $(NH_4)_3ZrF_7$ や ZrF_4 、 HfF_4 が生成し、600°C 以上の高温では目的とする $ZrNF$ 及び $HfNF$ が得られた。XRD 図の主要なピークは正方晶 ($a_{tetra} = 3.7965(3)$, $c_{tetra} = 5.1833(4)$ Å) で指数付けでき、LaOF 型の層状構造を基本とする物質が得られることが示唆された。

$ZrNF$ の高圧合成により、無色透明な直方体結晶が多数得られた。この結晶を用いた単結晶構造解析の結果を Table 1 に示す。構造解析により、この結晶は組成 $Zr_5N_5F_6$ で、斜方晶の長周期構造 ($a_{ortho} = 5.183(1)$, $b_{ortho} = 26.932(1)$, $c_{ortho} = 5.366(1)$ Å) を有することが明らかとなった。Fig. 1 に同じ結晶を用いて観察された $(0kl)$ 面の電子線回折図を示す。回折図からも、 b 軸方向に 5 倍の長周期構造を有することは明らかである。回折図の 0100 および 002 反射は正方晶粉末試料の 110 および 110 に対応しており、LaOF 構造の $[110]$ 方向に 5 倍の超周期構造を有することが分かる。粉末試料の XRD 図で不明であった弱い回折ピークも Table 1 の長周期単位格子を用いることにより、すべて指数をつけることができた。単結晶構造解析により明らかとなった $Zr_5N_5F_6$ の構造の模式図を Fig. 2 に示す。構造では、最密パッキングしたフッ素イオン層と、LaOF 型の ZrN 二次元正方格子が交互に積層している。イオン半径の小さいフッ素イオンが 6 倍の繰り返し周期をとるのに対し、 ZrN 層は 5 倍の周期となっていることが長周期構造の原因となっている。

EPMA 測定によって求めた単結晶および粉末 ZrNF 試料の組成について、代表的な値を Table 2 に示す。構造解析から求められた結晶の組成式は $Zr_5N_5F_6$ ($ZrNF_{1.2}$) であるが、結晶が無色透明であることから、アニオン種の欠損や置換により、 Zr^{4+} イオンの酸化数が保持されていると考えられる。EPMA から求めた組成は、構造解析結果を支持している。酸素が一部混入しており、サイトの帰属は複雑であるが、原子比(N, O, F)/Zr は~2.2 である。X線解析と組成分析の結果は、粉末試料と単結晶試料は同形同組成であることを示唆している。ZrNF と同形の HfNF についても、単結晶構造解析を行い、構造を比較検討した。

Table 1 Crystallographic data for ZrNF

Formula	Zr ₅ N ₅ F ₆
Formula weight	640.15
Space group	Abm2 (No.39)
<i>a</i> (Å)	5.183 (1)
<i>b</i> (Å)	26.932(1)
<i>c</i> (Å)	5.366(1)
<i>V</i> (Å ³), <i>Z</i>	749.0(2), 4
Total reflections	5856
Unique reflections	1690
No. of variables	78
GOF on <i>F</i> _o ²	1.054
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>)]	0.0266/0.0651
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0313/0.0684

Table 2 The compositions (in atomic ratio) of the ZrNF samples determined by EPMA analysis

	Zr	N	O	F
Single crystal	1.00	0.83	0.10	1.28
Powder	1.00	0.87	0.18	1.26

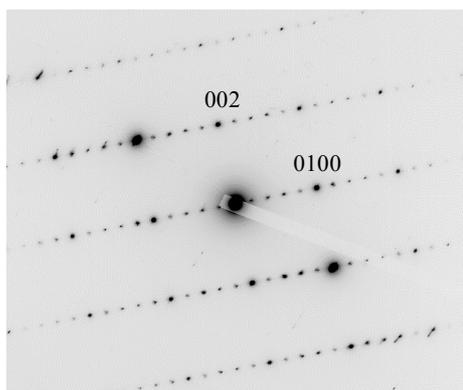


Fig.1. [100] zone axis electron diffraction pattern of the ZrNF

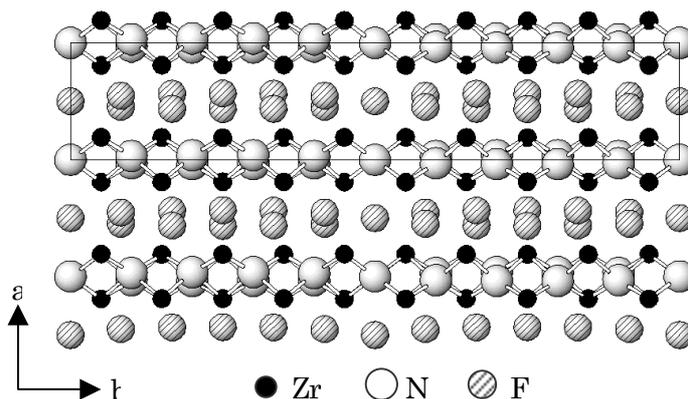


Fig.2. Schematic illustration of the structure of $Zr_5N_5F_6$

4. 論文発表

1. S. Yamanaka, H. Okumura and L. Zhu
Alkali Metal Intercalation in Layer Structured α -HfNBr
J. Phys. Chem. Solid, 65 (2004) 565-569
2. H. Fukuoka, J. Kiyoto, and S. Yamanaka
Synthesis and superconductivity of barium deficient type I silicon clathrate compounds $Ba_{8-x}Si_{46}$
J. Phys. Chem. Solids, 65 (2004) 333-336
3. S. Yamanaka, M. Kajiyama, S. N. Sivakumar, H. Fukuoka
Preparation and single-crystal structure of a new high-pressure modification of $BaAl_2Si_2$
High Pressure Research, High Pressure Research, 24, 481-490 (2004).
4. S. Yamanaka
Design and Synthesis of New Functional Materials Using the Interstices of Inorganic Host Structures
J. Ceramic Soc. Jpn., 112 (2004) 421-427.
5. Y. Taguchi, M. Hisakabe, Y. Ohishi, S. Yamanaka, and Y. Iwasa,
High pressure study of layered nitride superconductors
Phys. Rev. B 70, 104506 (2004).

電子ドーピング型高温超伝導体における磁気揺らぎの研究

京大院・理 石田 憲二 高エネ研 門野 良典 日本原子力研究所 松田雅昌 岡山大・理 鄭 国慶

1. はじめに (1から5まで10ポイント)

高温超伝導の発現機構は、いまだ未解明の問題であるが、超伝導と磁気相関の間には強い繋がりがあることが実験的に次々にわかってきている。ただし、実験はホールドーピングした酸化物に行われるものがほとんどで、電子ドーピング系の研究は、試料育成が困難であるという理由からそれほど進んでいない。そこで本研究では、超伝導体における磁気相関の一般性という観点から、実験が立ち後れていた電子ドーピング系の磁性について、中性子散乱、NMR、 μ SR測定により系統的な研究を行った。

2. 研究経過

金研の山田グループでは、物性実験に供することが可能な、電子ドーピング型 $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ の純良で大型単結晶の育成と、その超伝導化に成功した。一方、京大、阪大グループおよびKEKの門野によりNMR、 μ SR測定がそれぞれ行われ、電子ドーピング型超伝導体の磁気揺らぎや秩序状態が精力的に調べられている。また、原研の松田により、NMR、 μ SR測定で用いた同一の試料に対して、中性子散乱実験が行われている。このような特徴的測定手段による研究を有効的に結び付け、電子ドーピング型超伝導の磁気揺らぎの研究を対象に、超伝導メカニズムにおける磁性の役割を解明することを目的に相補的な研究を行っている。

3. 研究成果

$\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ の超伝導組成の単結晶試料に対する NMR 測定から、超伝導を磁場で潰しても反強磁性秩序は誘起されないことが明らかとなった。超伝導が抑制された磁氣的基底状態は、Fermi 液体的であることを示唆する結果を得た。同様の実験を磁場中中性子散乱実験を行った結果、ホールドーピング系では見られない、静的磁気秩序の異常な磁場効果を見いだした。この結果は、NMRの結果と一致している。また、 μ SR測定でも中性子散乱実験と定量的に一致する実験結果を得た。これら結果は、最適組成の低エネルギー領域においては、超伝導と磁気相関との関わりがホールドーピング系と電子ドーピング系で異なることを意味している。

4. まとめ

世界的に見ても、電子ドーピング系の良質かつ大型単結晶試料はほとんど存在せず、系統的な磁性研究は行われていない。この様な系に対して、単結晶育成から、NMR、 μ SR、中性子散乱という相補的な実験手法を用いて、多角的に磁性研究を行い、ホールドーピング系の磁気相関とは異なる特徴があることを初めて明らかにした。

5. 発表 (投稿) 論文

“Fermi-liquid ground state in the n-type $\text{Pr}_{0.91}\text{LaCe}_{0.09}\text{CuO}_{4-y}$ copper oxide”, G.-q. Zheng, T. Sato, Y. Kitaoka, M. Fujita, K. Yamada, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 197005/1-197005/4.

“Strong Correlation Between Field-induced Magnetism and Superconductivity in $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ ”, R. Kadono, K. Ohishi, A. Koda, W. Higemoto, K. M. Kojima, M. Fujita, S. Kuroshima, K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 2944-2947.

“Magnetic field effect on the static antiferromagnetism of the electron-doped superconductor $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.11$ and 0.15)”, M. Fujita, M. Matsuda, S. Katano, K. Yamada, Phys. Rev. Lett. 93, (2004) 147003/1-147003/4.

高輝度 X 線による高温酸化物超伝導体の格子欠陥構造の評価

兵庫県立大学・院工 関岡 嗣久
東北大・金研 林 好一、高橋 幸生、林 徹太郎、松原 英一郎

1. はじめに

酸化物超伝導体の特徴は電気抵抗なしに電流を流すことができることであり、この最大臨界電流を支配する機構は磁束のピン止めである。重イオン照射によって形成される格子欠陥がピン止めにきわめて有効であることが、実験的に確認されているが、照射によって生じた格子欠陥の構造と臨界電流特性の関係を調べることは、超伝導現象の機構の解明にとって重要な課題である。蛍光 X 線ホログラフィー法は、蛍光 X 線の干渉パターンから直接的に原子像を再生できる新しい構造解析法である。この解析法を、高速重イオン照射された高温超伝導体試料中に生じた、格子欠陥構造の評価に応用した。

2. 研究経過

試料として、高温超伝導材料 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料に、原研タンデム加速器からの 210MeV のヨウ素ビームを C 軸に平行に照射したもの (照射量は $5.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$)、さらに比較のため、 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の未照射材を使用した。実験は SPring-8 において、ゴニオメータで試料法線と入射 X 線とのなす角 θ を $0^\circ \sim 70^\circ$ において、法線周りの角度 ϕ を 360° 回転させながら、測定を行った。照射、未照射、両試料について、入射 X 線のエネルギーは 18keV から 19keV まで 0.25 keV 刻みに 5 点で測定を行い、Cu 原子周りの原子構造を調べた。トロイダル型湾曲グラフィイトによって、Cu からの蛍光 KX 線を効率よく集光させ、高速 X 線検出器としてアバランシェ・フォト・ダイオード (APD) を用いてその強度を測定した。

3. 研究成果

今回行った実験において、X 線のエネルギーが高く、また測定エネルギー点数を多くとったことにより、多波長 X 線ホログラフィー法による共役像の低減が可能となった。210MeV ヨウ素ビーム照射量 $5.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料および未照射試料について得られたホログラムを比較することにより、顕著な照射効果を確認する事ができた。Cu 原子周りについて、再近接 Cu 原子の像を得た。照射試料についての再近接 Cu 原子の原子像は、未照射試料についてのものと比べ、強度のピーク値が下がるとともにピーク幅の増大が観測された。これらの結果は、照射効果による結晶構造のひずみによるものと考えられる。照射試料の再近接 Cu 原子像の強度のピーク値の、未照射試料のそれに対する比は、高温超伝導材料 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料の抵抗値の測定結果に基づく照射損傷領域の大きさのモデル計算と矛盾しない結果を得た。

4. まとめ

高速重イオン照射された $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料の格子欠陥構造を、蛍光 X 線ホログラフィー法を用いて評価した。210 MeV I イオンを $5.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 照射した試料と未照射試料について比較検討を行った。照射、未照射両試料について、Cu 原子周りについて、より明瞭な再近接 Cu 原子の像を得た。今後モデル計算を援用した、蛍光 X 線ホログラフィー法による、高温超伝導体格子欠陥構造評価の手法を確立する予定である。

5. 発表 (投稿) 論文

“Structure Analysis of Lattice Defects in High Tc Super Conducting Material Bombarded by Swift Heavy Ions Using X-ray Fluorescence Holography”, T. Sekioka, M. Terasawa, T. Mitamura, K. Hayashi, Y. Takahashi, A. Iwase and O. Michikami, Proceedings of the 8th Japan-Russia International Symposium on Interaction of Fast Charged Particles with Solids Nov. 24 – Dec. 1, 2002, Kyoto University, Japan, pp.127-131. [4]

“Atomic imaging in EBCO superconductor films by an X-ray holography system using a toroidally bent graphite analyzer”, T. Sekioka, K. Hayashi, E. Matsubara, Y. Takahashi, T. Hayashi, M. Terasawa, T. Mitamura, A. Iwase and O. Michikami, Journal of Synchrotron Radiation, in press.

共沈粉末を用いた Bi-2223 高温超伝導バルクおよびテープの組織制御と特性評価

秋田大・工資 永田明彦、魯 小葉、菅原和久 東北大・金研 渡辺和雄、花田修治、

1. はじめに

Bi 系高温超伝導材料はバルク材およびテープとして使用されているが、実用にはまだ一層の J_c 特性の向上が求められている。これまで我々は半熔融・凝固・焼結法を用い、密度、配向性、Bi-2223 相の体積率の向上、ピン止めセンターの導入等を研究してきた。本研究では、Bi-2223 相の体積率の向上が期待できる市販の共沈粉末を出発原料として用い、バルク材および銀シーステープ線材を作製し、半熔融・凝固・熱処理条件を変えて高密度化、Bi-2223 相の高体積化、高配向化を図るものである。熱処理では、バルク材は勿論のことテープ材にも磁場中熱処理を試み、Bi-2223 相の高配向化を試み、高 J_c のための組織条件を明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

これまでは、種々の組成の Bi-2223 超伝導バルクあるいはテープ線材で半熔融・凝固・焼結法を用い、配向性、Bi-2223 相の体積率、 J_c 特性について検討してきた。半熔融凝固の場合は組成が Cu-rich の方が Bi-2223 相の高体積率が得られ、またバルク材では強磁場中で熱処理することにより配向性のよい材料が得られることを明らかにした。

本年度は、市販共沈 Bi-2223 粉末を用いバルク材と単芯銀シーステープ線材を作製し、主にテープ線材で、熱処理条件を変えて Bi-2223 相の高密度化を図ると同時に高配向化を検討した。バルク材およびテープ線材を強磁場中で熱処理してその配向性を高める予定であったが、装置等の不具合により実験は進まなかったため、本報告ではテープ線材に種々の熱処理を加えた結果についてのみ報告する。本研究では、熱処理条件（温度、時間）、半熔融条件、二段焼結の有無、焼結中の圧力付加の有無が Bi-2223 相の生成および組織に及ぼす影響を検討した。

3. 研究成果

今回の実験では、半熔融処理は共沈粉末を銀パイプに充填した後種々温度で行い、その後線引き、圧延してテープ線材とした。焼結は 830、835 および 840 で 200h 行い、二段焼結では 830~840 の焼結の前に 845 で 1h の前熱処理を加えた。また一部試料では二段焼結の間、銀ブロックをのせ $4 \times 10^3 \text{Pa}$ の圧力を与えた。主な結果は以下の通りである。

圧延途中に中間熱処理を加え、温度一定で 200h 焼結した試料では、半熔融温度 870、焼結温度 830 の条件で作製した試料で最大の J_c を示した。

二段焼結した試料でも同じ焼結熱処理条件で最大の J_c を示したが、その値は低かった。組織観察から二段焼結熱処理により第 2 相が多く生成し、そのため J_c は低くなったと考えられた。

テープ線材の膨らみを抑える効果は見られたが、 J_c に及ぼす圧力の効果は小さかった。組織観察から、圧力付加により第 2 相の生成を促進したためと考えられた。

4. まとめ

今回は Bi-2223 組成の市販共沈粉末を用いて、半熔融処理を入れて銀シーステープ線材を作製し、種々焼結・熱処理条件を変えて組織観察と J_c 測定等を行い、Bi-2223 相の体積率と第 2 相の体積率から、 J_c 特性を検討した。今後は、強磁場中で配向化熱処理したバルクおよびテープ線材について、 J_c 特性に及ぼす組織の影響を調べる予定である。

5. 発表論文

[1] Formation and Texture of Bi-2223 Phase During Sintering in a Temperature Gradient, X. Y. Lu, A. Nagata, K. Watanabe, T. Nojima, K. Sugawara, S. Kamada, S. Hanada, Physica C, Vol.412-414 (2004), p.602-606.

[2] Microstructure and superconducting properties of Bi-based superconductors fabricated in high magnetic fields, X.Y. Lu and A. Nagata, Recent Res. Devel. Physics, 5(2004) p. 1227-1253

[3] 強磁場中合成による Bi 系高温超伝導材料の組織制御(最近の研究), 永田明彦, 魯 小葉, 応用物理, 第 74 巻, 第 1 号(2005), p.32-36.

重い f 電子系超伝導体の純良単結晶の育成と磁性の研究

秋田大・工資 左近拓男、名古屋大・理 佐藤憲昭、東北大・極低温科セ 野島勉
東北大・金研 小山佳一、淡路智、渡辺和雄、小林典男、佐藤伊佐務

1. はじめに

重い f 電子系は電子同士の相互作用が非常に大きな強相関電子状態が実現しており、超低温では超伝導状態が実現する物質も多数発見されている。また、従来の BCS 超伝導 (s 波超伝導) とは異なり、電子同士の強い相関により異方的な超伝導状態が形成される。これまでの f 電子系の超伝導体では、反強磁性秩序、あるいは反強磁性的な相関をもつ化合物であったが、近年、重い f 電子系の強磁性体 UGe_2 において超低温高圧下で超伝導状態が出現していることが発見された。本研究では、超低温における強磁場下での磁化測定を行い、 UGe_2 の磁気状態や磁気異方性について研究を行なった。

2. 研究経過

UGe_2 は磁気異方性が極めて大きいので、単結晶での磁気測定が不可欠である。本研究では、純良単結晶を用いて実験を行なった。14T 以下の磁化測定は東北大超低温科学センターの振動型磁化測定装置 VSM を用いて、磁化の磁場依存性と温度依存性を調べた。さらに強磁場での磁化測定は、金研超伝導センターの 28T ハイブリッド磁石 (HM) を用いて行なった。磁化容易軸の a 軸方向は 14T まで、磁化困難軸の b 軸方向は 27T までの磁場を印加した。

3. 研究成果

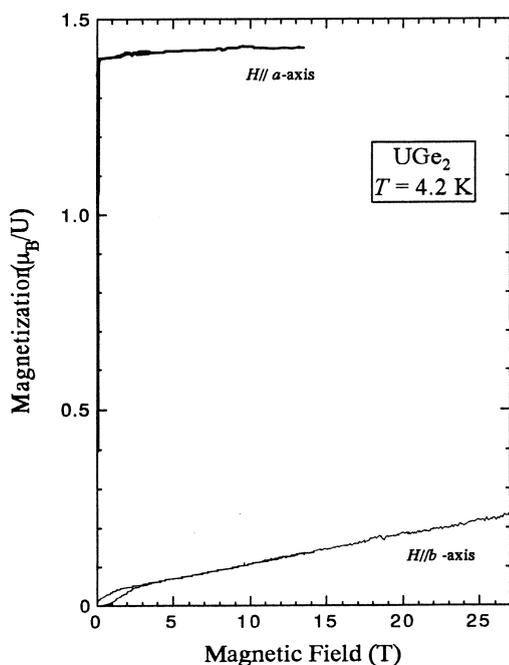


図 1 UGe_2 単結晶の磁化の磁場依存性.

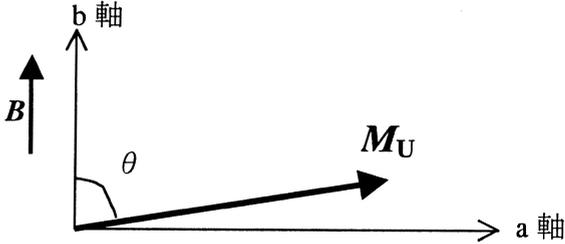
磁化容易軸の a 軸方向の磁化は超低温科学センターの 14TVSM (周波数 45 Hz) を用いて測定した結果である。 b 軸方向の磁化は 14T 以下は超低温科学センターの 14TVSM、14T 以上は強磁場センターで新しく自作した HM 用の VSM 磁化測定装置を用いた (周波数 13 Hz)。 b 軸の磁化は 3T 以上の磁場で直線的に増加している。きれいに直線に載っている。この近似直線は、異方性定数の導出の折に用いた近似直線と一致する。低磁場は VSM14T の結果で綺麗であるが、強磁場では多少ばらつきが生じている。これは、VSM の振動を「おむすび型」のカムを超音波モーターで回転させて行っており、(手作りのためか) 周波数に 4% 程度のふらつきが生じること、18T 付近で HM 磁石 (水冷銅磁石) に生じるリップルノイズのためである。

UGe₂の異方性定数 K_1 , K_2 を磁化の磁場依存性から求める。

磁場中でのエネルギーを E とすると、

$$E = E_M + E_a \quad \text{-----(1)}$$

ここで、 E_M :Zeeman エネルギー、 E_a : 異方性エネルギーである。



外部磁場 B /b 軸 (磁化困難軸) のとき、

$$E_M = -BM_U \cos \theta \quad \text{-----(2)}$$

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad \text{-----(3)}$$

したがって、(1) 式は、

$$E = E_M + E_a = -BM_U \cos \theta + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad \text{-----(4)}$$

平衡条件 $dE/d\theta = 0$ -----(5) より、

$$BM_U + 2K_1 \cos \theta + 4K_2 \sin^2 \theta \cos \theta = 0 \quad \text{-----(6)}$$

$$b \text{ 軸方向の磁化 } M_b \text{ は、 } M_b = M_U \cos \theta \quad \text{-----(7)}$$

$T = 4.2\text{K}$ での実験から求めた b 軸方向の磁化を直線で fitting すると、

$$M_b = \alpha + \beta B \quad [\mu_B/U], \quad \alpha = 0.03309, \quad \beta = 0.007625 \quad \text{-----(8)}$$

(8)式の右辺第一項、 $\alpha = 0.03309$ を強磁性成分として差し引くと、 M_b は、

$$M_b = \beta B = 0.007625 B \quad [\mu_B/U] \quad \text{-----(9)}$$

となる。(9) 式と (6) 式から 異方性定数 K_2 , K_4 を求めると、

$$K_1 = 674.59 \text{ [T}\mu_B/U] = 9.832 \text{ [kJ/kg]} \quad \text{----- (10)}$$

$$K_2 = -406.46 \text{ [T}\mu_B/U] = -5.924 \text{ [kJ/kg]} \quad \text{----- (11)}$$

となる。

4. まとめ

以上の結果に示すように、UGe₂ 単結晶の磁気異方性について論議した。今後は、異方性定数の温度変化についても論議するために、さらに高温での磁化測定を行なう予定である。

参考文献：

K. Koyama, H. Fujii and P.C. Canfield; Physica B 226 (1996) 363.

W. Sucksmith and J. E. Thompson; Proc. Phys. Soc. London A 225 (1954) 362.

5. 発表 (投稿) 論文

"Field-induced Strain of Shape Memory Alloy Fe-31.2%Pd Using a Pulsed Magnetic Field" T. Sakon, A. Takaha, Y. Matsuoka, K. Obara, T. Saito, M. Motokawa, T. Fukuda, T. Kakeshita, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.43, No.11A (2004) p.7467-7471.

"Experiments of Molecular Magnet V15 at Ultra-low Temperatures" T. Sakon, K. Koyama, M. Motokawa, Y. Ajiro, A. Muller, B. Barbara, Physica B, Vol. 346-347 (2004) p. 206-210.