

研究課題名 銅酸化物高温超伝導体のX線散乱による集団励起の理論

研究代表者名

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・筒井健二

1. はじめに

本研究では銅酸化物高温超伝導物質における電荷の集団励起の共鳴非弾性X線散乱による観測可能性を理論的に探るべく、銅酸化物及び銅酸化物関連物質のX線散乱スペクトル、そして銅酸化物の不純物によるスペクトルの変化等を数値計算により求め、散乱スペクトルの特徴と電子状態の関係を明らかにしていく。特に最近では銅酸化物の参照物質であるニッケル酸化物の共鳴非弾性X線散乱の実験が行われはじめ、特徴的なスペクトルが得られてきた。この実験手段によりストライプ状態の起源に関する情報が得られる可能性があり、銅酸化物のストライプ状態との対比の上でもこの系における散乱スペクトルの理論が必要になっている。この物質の光学伝導度の吸収スペクトルにおいて、キャリアの移動によってNiサイトが低スピン状態への励起が現れることを、eg軌道を用いた2バンド・ハバード模型に対するクラスター計算により以前に我々は明らかにした。そこで光学伝導度で現れる励起スペクトルと比較しながら、共鳴非弾性X線散乱スペクトルの運動量依存性、ドーピング依存性、そして励起の起源を議論している。

2. 研究経過

二次元ニッケル酸化物の電子状態を記述する模型として、光学伝導度の議論で用いた模型と同じ模型である2バンド・ハバード模型を採用し、その有限サイズでのハミルトニアンを数値的に対角化する数値的厳密対角化法により基底状態を求めていく。次に散乱スペクトルの計算について述べる。鉄属イオンのK吸収端非弾性X線散乱は、入射X線の吸収により、鉄属イオンの1s軌道の内殻電子が4p軌道に励起され、再び1s軌道に戻ることにより散乱X線が放出される。この過程の中間状態で主に1s内殻ホールと3d電子とのクーロン相互作用によりフェルミ準位付近の電子である3d電子が励起される。そのため入射X線と散乱X線のエネルギーと運動量の変化量の測定により3d電子系の励起の様子を調べることができる。このような電子・光子相互作用に関して二次の散乱プロセスを、共役勾配法とランチョス法を用いた数値計算的手法によって計算した。また、光学伝導度及び電荷の動的相関関数も連分数法展開により計算を行いX線散乱スペクトルと比較を行っている。

キャリアが注入していない場合、X線散乱スペクトルのエネルギー位置の運動量依存性が(0,0)-(π ,0)方向に比べて(0,0)-(π , π)方向で大きくなる計算結果となった。実験結果では(0,0)-(π ,0)方向のみ測定されており、それはほとんどエネルギー位置が変化しないことが明らかになっている。光励起状態の銅酸化物との違いを明らかにするためにも、(0,0)-(π , π)方向もニッケル酸化物で調べることが興味深いと考えられる。

また、キャリアを注入した場合については、光学伝導度で現れるような、キャリア移動による低スピン状態への励起をともなったスペクトルがほとんど現れず、光学伝導度の特徴と異なっていることが分かってきた。その原因を探るために電荷の動的相関関数も計算し現在解析を行っているところである。

3. 研究成果

以上の結果を物理学会で報告した(別紙2 学会等発表2, 3)。また、銅酸化物の不純物効果についてもその電子状態を議論した。特にZn置換効果に関し、Znサイトを含むd-p模型および単一バンド・ハバード模型に基づいたクラスター計算を行い、基底状態において単一バンドでの記述が妥当であることを示した(別紙2 雑誌論文1)。

4. まとめ

本研究では銅酸化物における電荷の集団励起に関して共鳴非弾性X線散乱による観測可能性を理論的に探るべく、銅酸化物やその不純物効果、ニッケル酸化物のX線散乱スペクトルを数値計算により求め、その特徴と電子状態の関係を調べている。特に、ニッケル酸化物のX線散乱では、光学伝導度と異なった特徴を持つ励起スペクトルが現れることが理論的に得られたが、さらなる解析を現在行っている。

エキゾチックメタルにおける超伝導近接効果の理論

北大・工 浅野泰寛

1. はじめに

超伝導体に普通の非超伝導金属（常伝導体）を接合したとき、超伝導を担うクーパー対が超伝導体から常伝導体へ染み出す現象は近接効果と呼ばれている。1970年代初頭から始まる超伝導近接効果の研究の歴史は長いが、1990年代半ば以降ヨーロッパを中心として急激に競争の激しい研究分野になっている。超伝導デバイスは量子ビットの有力候補になっていることがその原因である。最近では強磁性ハーフメタルやヘリカル磁性体など特徴的な磁気構造を持つ磁性体における近接効果が注目され、その興味深い性質が明らかになりつつある。また、弾道的（バルスティック）伝導領域にある半導体へクーパー対が染み出した場合、クーパー対の性質がどう変わるかなど、素朴な疑問も残っている。

単層グラファイトに対応するグラフェンは、端の構造によって金属から半導体へ性質を変えるなど、基礎的性質からデバイスへの応用まで、幅広い研究の対象となっている。グラフェン上の電子は質量のないディラックの方程式で記述できるなど、理論的にも注目される物質である。さらに、グラフェンに強磁性体や超伝導体を接して、グラフェン上の物性を変更できることから、新たな物性が期待されている。

2. 研究経過

我々は超伝導近接効果体によって超伝導化した超伝導グラフェンと強磁性絶縁体や外部磁場によって磁化分極した強磁性グラフェンの接合における電子輸送現象を調べた。モデルでは線形な分散関係をもつ励起スペクトルに注目し、強磁性グラフェンのフェルミエネルギーが交換ポテンシャルよりも十分小さいという、通常の金属では実現しない極限を考察した。

また準古典グリーン関数理論を用い、バルスティック伝導領域の半導体へ侵入したクーパー対の「形」を考察した。

3. 研究成果

グラフェンのエネルギー分散関係は線形分散の原点をエネルギーの原点にとり、エネルギーは原点に関して上下対称だと仮定した。非磁性状態のフェルミエネルギーをゼロとして交換ポテンシャルを考慮すると、交換ポテンシャルが大きくなるに従って伝導チャンネルの数が増し、電気伝導が大きくなることがわかる。我々はこの極限で、強磁性グラフェン/超伝導グラフェン（FS）接合のアンドレーエフ反射率が極めて大きくなることを見出した。また、FS接合のコンダクタンスのほかに、SFS接合におけるジョセフソン電流の奇妙な $0-\pi$ 転移をはじめとする、電気伝導物性を明らかにした。

等方的な s 波超伝導体の内部では、クーパー対はまさに等方的であるが、バルスティック半導体へ染み出すと境界条件の影響が顕著になり、極めて複雑な波数依存性を持つ異方的 s 波のペアに変わることを明らかにした。

4. ま と め

超伝導近接効果は古くからの研究課題であるが、我々の研究成果により、異質な金属や強磁性と接合すると、極めて新しい側面を持つことが明らかになった。

第2種超伝導体の表面臨界磁場に及ぼす境界形状依存性

鹿児島大学・工学部・加藤 龍 蔵

1. はじめに

第2種超伝導体をナノ構造超伝導体として量子デバイスに応用するためには、超伝導体表面からの磁束の出入りに大きな影響を及ぼすピン止めポテンシャルがどのようなものか明らかにする必要がある。この超伝導体表面でのピン止めポテンシャルは、超伝導体の形状に依存するため、超伝導体を任意の大きさの有限要素に分割し、ギンツブルグ・ランダウ方程式に基づき、シミュレーションが可能となる有限要素法プログラムを開発し、このプログラムにより、様々な形状の超伝導体の磁束密度分布をシミュレーションして、境界形状が表面臨界磁場や表面でのピン止めポテンシャルに及ぼす影響を明らかにすることが本研究の目的である。

2. 研究経過

四角要素の2次元有限要素法によりギンツブルグ・ランダウ方程式を数値的に解くプログラムを完成させ、無限に長い円柱超伝導体の中心軸に対して、垂直に磁場を加えた場合に円柱状超伝導体の内外の磁束密度の空間分布を数値的に求めた。さらに、六面体要素の3次元有限要素法によりギンツブルグ・ランダウ方程式を数値的に解くプログラムを完成させ、球形超伝導体の内外の磁束密度の空間分布を数値的に求めた。

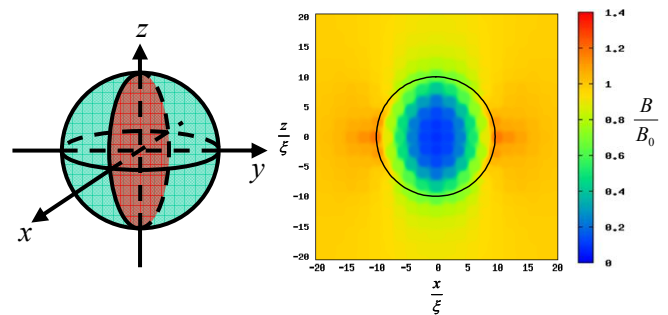


図1 x - z 平面上の磁束密度分布

3. 研究成果

右図は、GLパラメータが2の球形超伝導体に対して、 z 軸に平行に熱力学的臨界磁場の半分の大きさの磁場を印加した場合の超伝導体内外の磁束密度の大きさのカラーマップである。要素の大きさは粗いが、マイスナー効果により超伝導内部から排除された磁束により、超伝導表面での磁場が大きくなっていることがわかった。

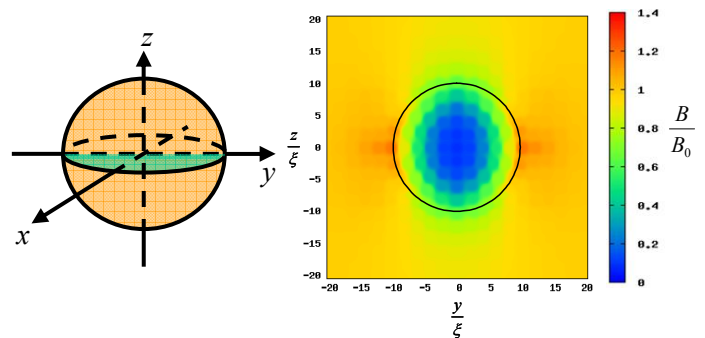


図2 y - z 平面上の磁束密度分布

4. まとめ

四角要素の2次元有限要素法による数値解析では、超伝導体表面近傍の要素分割の仕方が数値解に大きな影響を及ぼすことがわかった。また、3次元有限要素法の結果である図1と図2から z 軸を含む断面での磁束密度分布が同じであることがわかるが、図3の x - y 平面では、磁束密度が同心円状に分布していないことがわかる。3次元での有限要素法では、有限要素の大きさや、形状及び配置を更に検討する必要があることが明らかになった。

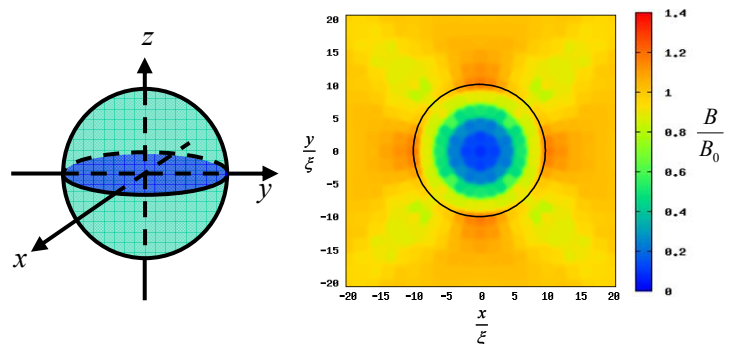


図3 x - y 平面上の磁束密度分布

高温超伝導バルク体の磁場捕捉特性に対する希土類元素置換効果の検討

研究代表者名

岩手大学・工学部・藤代 博之

研究分担者名

岩手大学・工学部・内藤 智之、佐藤 清知

東北大学・金属材料研究所・西 寄 照和、小林 典男

1. はじめに

RE-Ba-Cu-O 高温超伝導バルク体(RE: 希土類元素)は超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ と非超伝導体 $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ の複合材料である。熔融法によって直径数十 mm、厚さ 10-20mm 程度の疑似単結晶が得られている。RE-Ba-Cu-O バルク体に磁束を高密度で捕捉させるとテスラ級疑似永久磁石となる。従来のコイル型磁石と異なり開放空間でテスラ級磁場の利用を可能にすることから様々な応用が考えられており、より強力な磁場が要求されている。バルク体の磁場捕捉能力は臨界電流密度 J_c で決まる。理想的な第 2 種超伝導体の J_c は下部臨界磁場を超える磁場領域では磁場の増加とともに減少するが、銅系高温超伝導体では磁束ピン止め中心の存在によりある磁場領域で J_c が増加する、いわゆるピーク効果が生じる。従って、磁場捕捉能力を高めるには、有効磁場領域の異なる複数のピン止め中心の導入によってこの J_c のピーク領域を広くすることが出来れば良いと考えられる。本研究では Y-Ba-Cu-O バルク体の Y サイトを La で置換することによる新たなピン止め中心の導入を試みた。

2. 研究経過

(Y, La)-Ba-Cu-O バルク体は、Nd-Ba-Cu-O バルクを種結晶として用いた熔融法で育成した。La 置換量は最大で 1mol% (T_c が大きく低下しない程度)とした。育成後のバルク体を 1 気圧、400°C の酸素気流中で 1 週間熱処理した。液体窒素温度 (77 K) での臨界電流密度と不可逆磁場 H_{irr} (有限の J_c が存在する磁場の上限) は SQUID 磁束計で測定した磁化曲線から評価した。 J_c は拡張型ビーンモデルを用いて算出した。最大 5 テスラの磁場を c 軸に対して平行に印加した。測定には、図 1(a) 挿入図に示すように、種結晶から 1mm および 3mm 下の部分から切り出した薄板状試料 ($2 \times 2 \times 1\text{mm}^3$ 程度) を用いた。

3. 研究成果

図 1(a) および 1(b) に、種下 1mm および 3mm 試料の臨界電流密度の磁場依存性 $J_c(H)$ を各々示す。種下 1mm 試料については 0.1% 置換試料の $J_c(H)$ が 4.5 テスラ以上の磁場領域で母物質の $J_c(H)$ を上回り、それとともに不可逆磁場も 5 テスラ以上となり母物質の H_{irr} を上回った。ここで H_{irr} は $J_c(H) = 4\text{A/cm}^2$ となる磁場で定義した(図中の点線)。しかしながら、その他の置換量については $J_c(H)$ および H_{irr} ともに向上しなかった。一方、種下 3mm 試料については、2 テスラ以上の磁場領域で全ての置換試料の $J_c(H)$ および H_{irr} が母物質のそれを上回った。

4. まとめ

今回、Y-Ba-Cu-O バルク体のピン止め特性($J_c(H)$ および H_{irr})を向上させる目的で Y サイトへの La 置換を試みた。現時点で、磁束ピン止め特性に対する La 置換効果は試料位置や La 置換量に対して系統的に整理するに至っていないが、少なくとも La 置換は高磁場領域でのピン止め特性向上に有効である可能性があることが分かった。

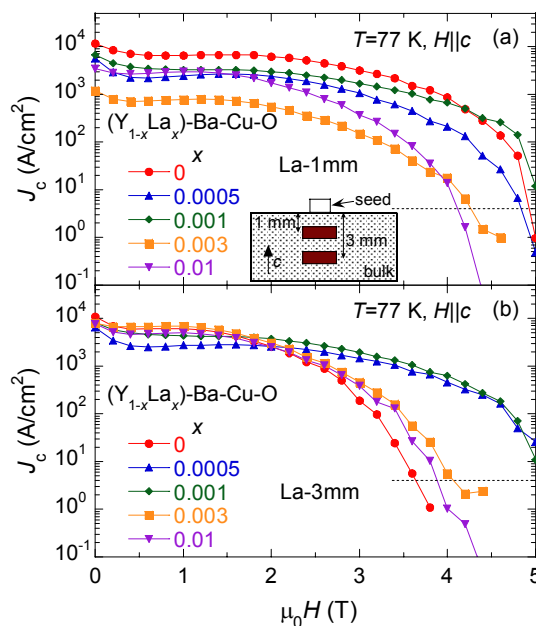


図 1 : (Y, La)-Ba-Cu-O バルク体の臨界電流密度 J_c の磁場依存性

1 2 3 型高温超伝導体の結晶育成と過剰ドーブ領域の磁性研究

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・脇本秀一

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・平賀晴弘、東北大学・金属材料研究所・飯久保智

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体における磁気励起は過剰ドーブ領域で超伝導の消滅に伴い強く減衰することが、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ を用いた系統的中性子散乱研究から明らかになっている。これは超伝導と反強磁性磁気揺らぎが強く相関し合っていることを示しているが、2 1 4 型の物質にとどまらない普遍的な性質であるかは重要な問題である。しかし、これまで他の系では超伝導が消滅するほどの過剰ドーブ領域試料の作成が困難であり、検証不可能であった。

本研究では 2 1 4 型以外の銅酸化物高温超伝導体の過剰ドーブ領域の研究の足がかりとして、これまでに過剰ドーブにより超伝導の消滅させることができると報告されている 1 2 3 型の高温超伝導体 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ (CLBLCO) の合成と単結晶育成を試みた。

2. 研究経過

平成 20 年度 6 月から 7 月にかけて CLBLCO の粉末試料の固相反応による合成を行った。8 月から 9 月にかけて TSFZ 法による単結晶育成を試みた。10 月から 12 月にかけて多結晶試料への電気化学的酸化を行い、ホールを過剰ドーブすることを試みた。

3. 研究成果

固相反応による粉末試料の作成では、焼成条件の最適化を行い、ほぼ単相の 1 2 3 相をもつ粉末試料の作成に成功した。TSFZ 法による単結晶作成手法は 2 1 4 型銅酸化物高温超伝導体において非常に良く成功しているが、1 2 3 型では熔融帯の粘性が低く、安定な結晶育成が困難であることが知られている。本研究では溶剤に B_2O_3 を混ぜて熔融帯の粘性をあげることを試みた。その結果、 B_2O_3 を用いない場合は熔融帯の保持時間が長くても 30 分程度であったのに対し、 B_2O_3 を用いた場合は最長で 2 時間程度、保持することに成功し、約 3mm の析出物を得た。この析出物は 1 2 3 相では無かったが、今後溶剤組成を最適化すれば結晶育成の可能性も十分に考えられる。電気化学的酸化は多結晶ペレットを用いて行った。2 週間の酸化を行ったが、磁化率等に大きな変化が無く、十分な酸化には至らなかった。

4. ま と め

2 1 4 型以外の銅酸化物高温超伝導体の過剰ドーブ領域研究の足がかりとして、過剰ドーブが可能と報告されている 1 2 3 型高温超伝導体 CLBLCO の粉末合成、結晶育成、電気化学的酸化を試みた。粉末合成では条件の最適化を行い 1 2 3 単相粉末試料の作成に成功した。TSFZ 法による結晶育成では B_2O_3 を溶剤中に混ぜることで熔融帯を従来の 4 倍の時間安定に保持することに成功し、溶剤組成の最適化により、TSFZ 法での 1 2 3 型単結晶育成が可能であることを示唆した。電気化学的酸化では十分な酸化が得られなかった。酸化させる時間は数ヶ月単位で行う必要があると思われる。

ウラン系磁性超伝導体における磁性と超伝導の相関の研究

研究代表者名

名古屋大学・大学院理学研究科・佐藤 憲昭

研究分担者名

名古屋大学・大学院理学研究科・坂 聖光、東北大学・金属材料研究所・佐藤 伊佐務

1. はじめに

近年、ウラン系化合物の中に、強磁性と超伝導の共存・競合を示す物質がいくつか発見され、大きな話題となっている。元来、磁束を排除する超伝導（Meissner 効果）が、磁束を内部に引き込もうとする磁石のなかで発現することは考えにくい。あるいはまた、磁石の内部に存在する巨大な分子磁場は、超伝導 Cooper 対を破壊すると思われる。しかし、これらの我々の予想に反し、超伝導を示す不思議な磁性体「磁性超伝導体」が現実に存在することは、私たちの知識あるいは理解が十分でないことを物語っている。磁性超伝導体が、如何に磁気秩序と超伝導を両立させているかを明らかにすることが、本研究の最終目標である。

2. 研究経過

強磁性と超伝導の共存・競合を示す物質として、現在までのところ、 UGe_2 、 URhGe 、および UCoGe の 3 種が知られている。 UGe_2 は、強磁性が消失しかける高压下でのみ超伝導を示すのに対し、後の 2 つは、常圧でも超伝導を示す。種々の物性測定を行う上で、後者は都合がよい。一方、 URhGe は、適当な熱処理を施さないと超伝導を示さず、また示したとしても、超伝導転移温度は 0.25 K と低い。これに対し、 UCoGe の超伝導は試料にあまりよらず、またその転移温度も約 0.5 K と比較的高い。以上の理由から、本研究では、 UCoGe に焦点を絞った。

3. 研究成果

まず、アルファ放射体実験室において、テトラーク炉を用いたチョクラスキー引き上げ法により、単結晶育成を行った。 X 線 Laue 写真法により方位を決定後、放電加工機を用い、適当な大きさ・形に切断した。これを名古屋大学に送付し、高压下かつ極低温において、 ac 磁化率測定を行った。強磁性転移に伴うピーク異常、および超伝導による反磁性の出現により、Curie 温度および超伝導転移温度を圧力の関数として決定した。これにより、温度対圧力相図を作成した。その結果、一見すると、強磁性転移温度曲線は、超伝導転移温度曲線と交差するように見える。しかし、両者が共存すると思われる圧力・温度域の様子を詳細に調べると、2 つの曲線は交差することなく、特徴的な様相を示すことが見出された。これは、予想に全く反するもので、超伝導が強磁性を好むことを示すようにも見える。

また、強磁性と超伝導の相関をさらに詳しく調べるため、いくつかの試料の比熱を 0.1 K 程度の極低温まで測定した。いずれの試料においても、強磁性と超伝導が観測された。ただし、超伝導転移に関しては、転移温度および比熱異常の大きさなどに試料依存が見出された。これらを系統的に観察すると、強磁性転移に伴う異常が大きいものほど、超伝導転移に伴う異常も明瞭に示すことが見出された。このことも、強磁性と超伝導が互いに好む関係にあることを示すように見える。

以上の点をさらに明確にするために、試料のアニール効果や、圧力下の比熱測定などを進めているところである。

4. ま と め

UCoGe の単結晶を育成し、圧力下における交流磁化率測定を行い、温度対圧力相図を作成した。また、極低温下での比熱測定をいくつかの試料に対して行い、強磁性と超伝導の相関を調べた。その結果、予想とは逆に、強磁性と超伝導は互いに引き合う関係にあることを示唆する結果を得た。これらの真偽を確かめるため、いくつかの実験が進行中である。