

研究課題名
SQUID 顕微鏡を用いた超伝導磁束量子の直接観察

研究代表者名
日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 岡安悟

研究分担者名
電気通信大学 情報理工学研究科 小久保伸人

1. はじめに

SQUID顕微鏡を用いた超伝導体試料の磁束量子直接観察では試料表面の局所的磁束密度を定量的に精密測定できるという利点があり、半整数磁束量子や微小超伝導体試料中の反渦磁束量子や巨大磁束量子といった理論的に予言されている現象の検出に適している。このSQUID顕微鏡を用いて、幾何学的に閉じこめられた磁束量子状態や傾斜組成超伝導体での磁束量子状態を観測し、新たな磁束量子状態の検出を目指した研究を行っている。

2. 研究経過

試料サイズが超伝導コヒーレンス長さや磁場侵入長 λ 程度の大きさを持つ超伝導体中においては遮蔽電流が試料形状の幾何学的形状に沿って試料外周を流れる。また試料内部の磁束量子には互いに斥力相互作用が働くため、磁束量子は試料内部に閉じ込められた状態となる。この系は閉じ込めポテンシャル中で相互作用する2次元粒子として扱われ、幾何学的に閉じ込められた新規な**量子渦状態**が期待される。

量子渦状態を超伝導体で調べる利点として以下の5点があげられる。

1. 量子渦の数を印加磁場で制御できる
2. 量子渦の中心に磁束を伴うため磁氣的にイメージが可能
3. 印加電流で駆動制御できる
4. 量子渦の運動を電圧で検出できる
4. 固体素子であるため様々な形状への加工、再現性が容易
5. 相互作用が及ぶ距離を膜厚で制御できる

欠点としては、超伝導物質に含まれる不純物・欠陥などの影響が問題になるため、適切な材料選びが必要なることである。単結晶試料では結晶軸や異方性の問題があるため、我々は均質に乱れた系・等方性を有するアモルファス超伝導物質を選んだ。具体的な物質としてピン止めの少ないアモルファス $\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}$ 薄膜を使用した。試料の膜厚 d を $\sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度と磁場侵入長 λ ($\lambda(0) \sim 0.58 \mu\text{m}$) よりも短くすると試料の2次元性が強まり、有効磁場侵入長 $\Lambda(0)$ は

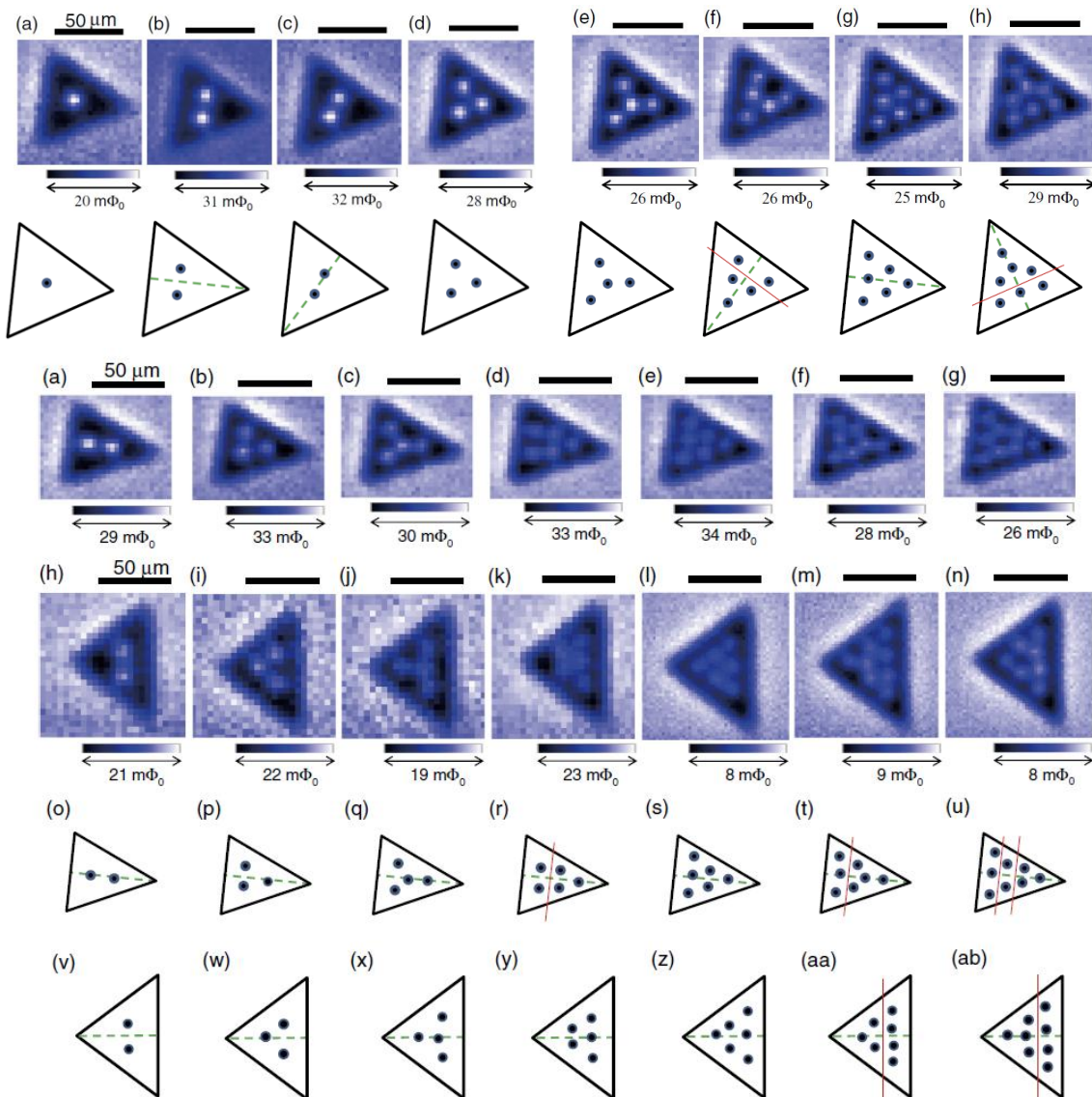
$$\Lambda(0) = \frac{2\lambda^2(0)}{d} \approx 3.1 \mu\text{m}$$

とバルク試料のものより長くなる。サイズが $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の試料では $6 \sim 30 \Lambda$ となり、形状依存性がより顕著に見えるようになる。また薄膜化することで磁束量子間の相互作用が、 $\exp(-r/\lambda)$ ($r > \lambda$) のショートレンジから $1/r$ ($r > \Lambda$) のロングレンジになることも利点のひとつである。

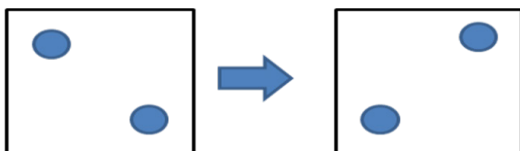
3. 研究成果

試料は Si 基板上に堆積させたアモルファス $\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}$ 薄膜 ($x=0.78$, $d=0.2 \mu\text{m}$) にフォトリソグラフィとエッチングの手法を用いて微小超伝導体を整形した。前年度は一辺 $80 \mu\text{m}$ の正方形に加工したものを用いたが、本年度は一辺 $78 \mu\text{m}$ の正三角形および高さ/底辺の比が 1.04 と 0.69 の二等辺三角形を用いた。試料表面には保護膜として SiO_2 を $0.1 \mu\text{m}$ かぶせてある。測定は東北大学金属材料研究所低温物質科学実験室に設置の走査型 SQUID 顕微鏡 (SQM-2000、SII ナノテクノロジー) を用い、渦度が 1 までの測定を行った。

図は正三角形での渦度 $L=3$ までの磁束量子像である。三回対称が保たれる渦度 ($L=3, 4, 6, 10$) では三角格子が保たれる磁束量子配列が形成されるが、それ以外の渦度では一つの対称軸に対して対称性を保つようにライン上に並んだ配置をとろうとする。 $L=11$ までの観測では磁束量子の配列は「三角格子+対称軸を持つライン形成(渦鎖)」で説明することができる。これは二等辺三角形の場合でも同様であった。以下に正三角形および二等辺三角形の測定例を示す。青破線は対称軸、赤線は渦鎖を表す。



本年度はさらに、正方形微小超伝導体中に 2 つの磁束量子をいれ、微小超伝導体の磁束配列状態を使って情報をコード化することを試みた。下図にその概念図を示す。



電流によって磁束量子配列を変化

4. まとめ

平成 26 年度は、一辺 $78 \mu\text{m}$ の正三角形および高さ/底辺の比が 1.04 と 0.69 の二等辺三角形のアモルファス $\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}$ 薄膜超伝導試料を作製し、内部に閉じこめられた磁束量子配列について外部磁場と渦度および配列の様子を測定した。渦度が $L=11$ までの観測では磁束量子の配列は「三角格子+対称軸を持つライン形成」で説明することができることが明らかとなった。

平成 27 年度は NbSe_2 単結晶薄膜の微小円板等の磁束状態にも対象を拡げ、 NbSe_2 が持つ結晶軸対称性の影響という新たな相互作用を加えることにより新規な磁束状態を創出しようとする試みを行う。またこれまでの基礎研究の発展型として、磁束量子ビットを研究対象に加える。これはこれまで得られた微小超伝導体の磁束配列状態を使って情報をコード化するもので、まずは微小超伝導体(ドット)を古典ビットとして組み合わせたセルオートマトン型の論理回路の構築を目指す。

研究課題名 水素ドーピングによる新規高温超伝導物質の創成-II

研究代表者名
青山学院大学・理工学部物理数理学科・堀金和正

研究分担者名
青山学院大学・理工学部・秋光純、川島健司、百村太貴、黒川知哉
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・折茂真一
東北大学・金属材料研究所・佐藤豊人

1. はじめに

LaFeAsO_{1-x}F_x($T_c=26$ K)の超伝導体発見(2008年)を端緒として、世界中で鉄系超伝導が精力的に研究されている。鉄系超伝導体は現段階でその T_c はSm(Nd)OFeAs系で55Kまで上昇している。このように鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体に次ぐ高温超伝導体となっており、その超伝導メカニズムの解明に加え、より高い T_c をもつ超伝導体の発見が期待される。

本物質群は元素置換による化学ドーピングにより超伝導特性が発現するが、元素置換では固溶限界が存在し必ずしも超伝導特性を最適化することは困難であった。ごく最近細野グループはLaOFeAsに対して水素原子を結晶に導入することにより固溶領域を拡大し従来の3倍以上の電子を注入することに成功し、新たな超伝導相が実現していることを報告した。この報告は水素吸蔵法が鉄系超伝導体で有効であることを示唆している。以上の研究背景を踏まえ、これまで発見された鉄系超伝導体を中心に様々な物質群に対して水素吸蔵法を行うことにより新規超伝導物質を設計し、多量キャリア注入による大幅な T_c の向上を狙う。

2. 研究経過

本研究課題ではスピン・軌道相互作用を考慮した全角運動量 $J_{\text{eff}}=1/2$ の新しい(特異な)Mott絶縁体であるSr₂IrO₄および同じく5d遷移金属であるWO₃に着目して水素化処理を行ってきた。

3. 研究成果

層状Ir酸化物Sr₂IrO₄への水素化についてはこれまで水素加圧下での水素化処理により合成を行ってきたが、結晶性が悪化し結晶構造を安定的に保つことが出来ないという問題点があった。本年度はその点を踏まえ、鉄系超伝導体の水素置換と同じ方法である超高压合成法を用いることによりSr_{2-x}La_xIrO₄の合成を試みてきた。合成条件は1250°C、4GPaで合成をおこなった。図1-(a)にこれまでのSr_{2-x}La_xIrO₄および超高压合成で作成したSr₂IrO_{4-x}H_xの結果を示す。La置換では置換量の増大に伴い磁化率の絶対値の減少および磁気転移点の僅かな変化が観測されていたが、超高压合成で作成したSr₂IrO₄では磁気転移点が240Kから200Kと急激に減少し、かつ磁化率の絶対値が通常の固相反応法の場合と比べて半分程度に減少する結果がえられた。更に、水素置換を試みたSr₂IrO_{3.8}H_{0.2}においては磁化率の絶対値が上昇する傾向がみられ水素が置換されていることを示唆する結果がえられた。

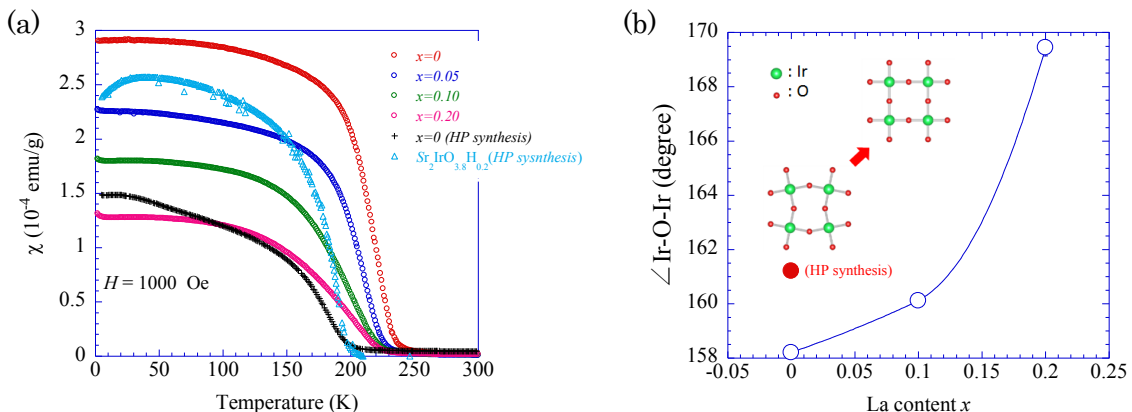


図1 (a)Sr_{2-x}La_xIrO₄ および超高压合成で作成した Sr₂IrO_{4-x}H_x の直流磁化率温度依存性.(b) Ir-O-Ir 結合角の La 濃度依存性(赤丸：超高压合成)。

我々は超高压合成による母物質の物性が極端に異なる点、および水素置換量と置換サイトを特定するためにオーストラリアの中性子施設 ANSTO において超高压合成により作成した Sr₂IrO₄ および重水素化した Sr₂IrO_{3.8}D_{0.2} の粉末中性子散乱実験をおこなった。現在、回折パターンの解析途中であるが、母物質に

において面内の Ir-O-Ir 結合角が 161.2° になることが明らかになった。転移点近傍で観測される強磁性はスピncyアントによる弱強磁性であり、結合角が 180° (IrO₂ 面がフラットな場合) から歪むことにより磁化率の増大が観測されることが知られている。図 1-(b)に La 置換した場合の結合角と La 置換量 x の関係を示す。通常の固相反応法で合成した Sr₂IrO₄ では Ir-O-Ir 結合角が 158° であるが、超高压合成した試料では通常の合成法と比べて IrO₂ 面がフラットになっていることがわかり、超高压合成による物性の違いはこの結合角の違いに起因することがわかる。また、重水素化した試料についても中性子散乱実験を実施しており現在水素置換サイトを含めた詳細な構造解析を進めているところである。本研究成果は修士論文『超高压下合成を用いた新規超伝導体の開発』(百村太貴)に報告している。

次に WO₃ への水素化処理については東北大学折茂研究室において実施し、水素圧力を 1MPa, 保持時間 20h, 熱処理温度を 200°C から 450°C の条件で実験をおこなった。WO₃ 粉末は黄色であるが、水素化処理を行うことにより青色、黒色へと色の変化を観測した。実際、水素分析により水素量の特定制を行ったところ、300°C において重量パーセントが 0.07wt.% 増加し水素が WO₃ に対して 0.1 程度導入されていることを示唆する結果が得られた。しかし、熱処理温度を上げることにより逆に酸素欠損を起こし、450°C では WO₂ が主相になることが明らかになった。WO₃ への更なる水素化を促すために我々はミリング処理した WO₃ に対して同様の水素化処理を実施した。実験はボールミリングを 50h, 200h 行った試料について水素圧力を 1MPa, 保持時間 20h, 熱処理温度 250°C で行った。図 2 に水素化処理を行った物質の X 線回折パターンの結果を示す。ミリング処理を施した試料に水素化処理を行うことにより単斜晶系から立方晶系まで対称性が変化し、WO₃D_{0.53} のシミュレーションパターンで説明できることが明らかになった。水素量も 0.25 程度導入されることがわかりミリング処理による水素量が増大することが明らかになった。磁化率測定では超伝導を示唆するマイスナー反磁性は観測されていないが WO_{3-x}F_x での超伝導の例では x~0.4 程度まで置換を行わないと超伝導が発現しないことから更なる水素置換が必須であると考えている。本研究成果は修士論文『電荷秩序制御による新規超伝導物質探索』(黒川知哉)に報告している。

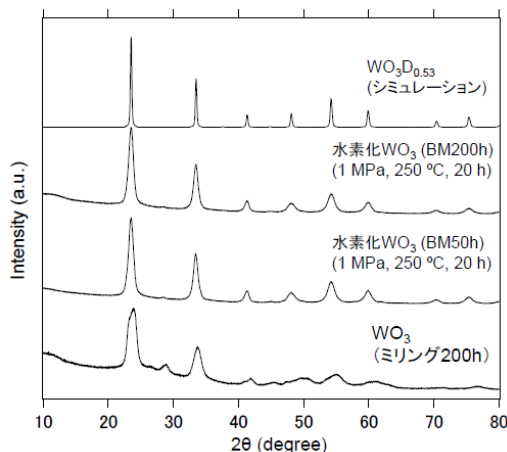


図 2 ミリング・水素化処理をおこなった WO₃ の粉末 X 線回折パターン。

4. まとめ

層状 Ir 酸化物 Sr₂IrO₄ への水素化については本研究期間中に超高压合成法による Sr₂IrO_{4-x}H_x の合成に成功し、中性子散乱実験により通常の固相反応法と超高压合成法の物性の違いが構造に起因していることを明らかにした。現在、重水素化した試料に関する構造解析も進めており、水素置換量および水素導入サイトの同定を今後行っていく予定である。

また、WO₃ については水素化処理およびミリング処理をおこなうことにより水素量が 0.25 程度まで導入することに成功した。超伝導発現が期待される 0.4 程度までの水素置換を実現するために、水素圧・保持時間等のアニール条件を特定し超伝導化を目指す。また、別構造の hexagonal-WO₃ についても K, Rb, In といった 1 価の原子を導入することにより 4~7K の超伝導が発現することが報告されている。hexagonal-WO₃ についてもすでに水素化実験をこころみしており、水素が導入されていることが水素分析により明らかになっている。ただし、現状では超伝導は観測されておらず水素量の精密な制御が必要である。そこで、hexagonal-WO₃ についても今後精力的に研究を進めていく。

研究課題名 バルクナノメタルの超伝導特性

研究代表者名
九州産業大学・工学部・西寄照和

研究分担者名
九州産業大学・工学部・今長慶二, 尾形啓行, 阿久根忠博
九州大学・工学研究院・李昇原, K. Edalati, 堀田善治
東北大学・金属材料研究所・野島勉, 井口敏, 佐々木孝彦

1. はじめに

超伝導状態に対するサイズ効果やナノスケールでの超伝導特性を調べる対象として、微細加工した微小超伝導体、超薄膜、粒状金属薄膜などがこれまで研究対象とされてきた。近年注目されている超強加工（巨大ひずみ加工）を用いた手法はバルク状の金属材料においても結晶粒径をナノサイズまで微細化できる（このような系をバルクナノメタルと呼ぶ）ことからナノ構造超伝導体の新しい研究対象として注目されている。

2. 研究経過

これまで、高圧ねじり（High-Pressure Torsion: HPT）加工によって巨大ひずみを導入した 8 種類の Nb 試料（HPT-Nb, P = 6GPa, 回転数 $N = 0, 1/4, 1/2, 1, 2, 5, 10, 20$ ） [1] において磁化測定を行い臨界温度 T_c や上部臨界磁場 H_{c2} が増加することを報告してきた [2]。 T_c の増加の起源として量子サイズ効果が、 H_{c2} の増加の起源として表面超伝導による超伝導体積分率の増加などがそれぞれ議論された。

本研究では、HPT 加工を行った V [3] についても超伝導特性の測定を行ったので、Nb の結果と比較を行いその振る舞いを明らかにする。磁化の測定は金属材料研究所の SQUID 磁束計を用いて行った。

3. 研究成果

図 1 に SQUID 磁束計で測定した Nb と V における臨界温度の N 依存性を示す。Nb の場合は、 T_c は $N=2$ で最大値を示し、 $N > 2$ で T_c はわずかに減少するものの加工前 ($N=0$) の値よりも大きな値を示している。一方、V では $N=1/8, 1/4, 1/2$ で T_c は上昇するが、 $N > 1$ で T_c は急激に減少し加工前よりも低い値を示す。Nb と V の結晶粒の半径は $N=5$ においてそれぞれ 120 nm と 165 nm であり、どちらもコヒーレンス長さの 5~6 倍程度まで微細化されている。このことは、V においては量子サイズ効果よりも T_c の抑制効果が強く働いていることを意味している。これらの違いは結晶粒界での電気的性質、格子欠陥の分布、含まれている不純物の種類などに関係があると考えられる。

磁場中における超伝導特性として、磁化曲線を測定し磁束ピン止め特性について調べた。磁化曲線から臨界電流密度 J_c を求めた結果、Nb と V の両方で J_c が増加することが分かった。結晶粒が微細化する過程において J_c の増加が顕著であることから、導入された転位や体積的に増加した結晶粒界などのナノ構造がピン止め中心として働いていると考えられる。

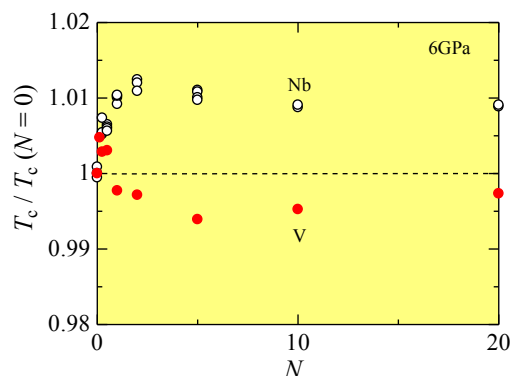


図 1: Nb と V における臨界温度の N 依存性。

4. まとめ

Nb と V のバルクナノメタルについて T_c と J_c の振る舞いを調べた。V では、Nb とは異なり、 T_c の抑制効果が大きいことが分かった。一方、 J_c は Nb と V の両方で増加することが分かった。このことは、導入されたナノ構造が T_c と J_c に及ぼす影響が超伝導体の種類によって異なることを示唆している。

参考文献:

- [1] S. Lee and Z. Horita, Mater. Trans. 53 (2012) 38.
- [2] T. Nishizaki, S. Lee, Z. Horita, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Physica C 493 (2013) 132.
- [3] S. Lee, K. Edalati, and Z. Horita, Mater. Trans. 51 (2010) 1072.