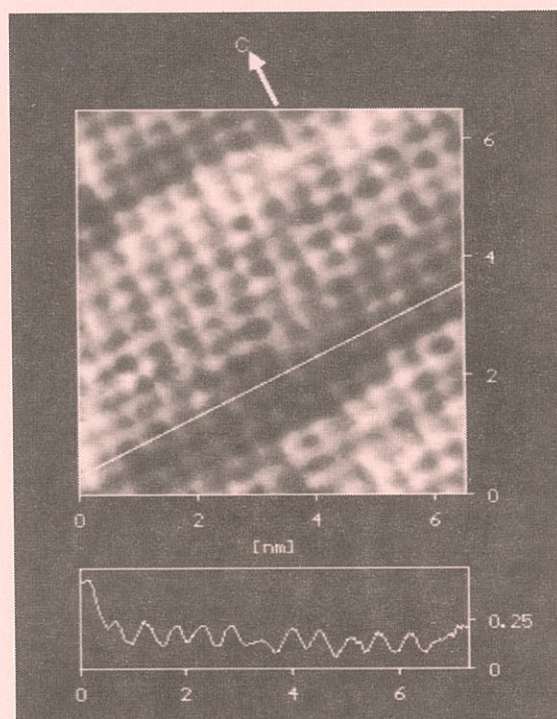


低温センターだより

第 18 号

1994 年 6 月



東 京 大 学
低 温 セ ン タ ー

目 次

“Bose-Einstein 凝縮の集い” から	理学系研究科物理学教室 長 澤 信 方	1
超低温での放射光利用	高エネルギー物理学研究所・ 放射光実験施設 中 島 哲 夫	6
ボロメーターを用いた超伝導体の マイクロ波表面インピーダンス測定	北海道大学理学部物理学教室 松 田 祐 司	13
高温超伝導体の低温STM/STS観察	工学部工業化学科 長谷川 哲 也	18
有機ラジカルがつくる反強磁性カゴメ格子	教養学部 基礎科学科第一 阿波賀 邦 夫	27

“Bose-Einstein 凝縮の集い” から

理学系研究科物理学教室 長 澤 信 方
(内線4181)

昨年5月、北イタリアの小さな温泉町で、“Bose-Einstein 凝縮現象”だけを扱う、“International Workshop on Bose-Einstein Condensation (BEC 93)”という小規模なワークショップが開かれた。これは、このテーマに関係する物理学の全分野を横断的に勉強しようという、なかなか意欲的な初めての集まりであった。筆者は縁あってこれに出席する機会を得たので、その風景を紹介しがてら、筆者のグループの最近の研究の一端を紹介させていただく。

ミラノの中央駅から予定どおり出発した特急列車は、ロミオとジュリエットのお話の舞台というベローナを過ぎ、ドロミテアルプスにつながるピンクがかかった山塊に分けいって行く。あちらこちらに点在する古い城塞を遥かに数えるほどに、列車はトレントの町に到着した。今でこそ何の変哲もない、険しい岩山に取り囲まれた町ではあるが、かつては新教の勢力に対抗した旧教の北の前線の砦で、この地でトリエント会議が開かれたことを御記憶の方もおられるだろう。

トレントの駅の片隅から、ベネチアへ向かう通称 Valsugana と呼ばれるひなびたローカル線に乗り込み、20 km程東に向かったところが目指すレヴィコの町である。この小さな町は廻りを山塊に囲まれ、高原の湖を望む温泉場である。この小ゾート、レヴィコ温泉の小じんまりしたホテルが我々の会場となった。

この会合では平衡及び非平衡状態でのコヒーレンス、ボーズ凝縮相への時間経過、有限寿命のボーズ粒子系、引力の働くフェルミ粒子系におけるBECとBCS Superfluidity、ゲージ不変性の破れなどに関心を持つ、理論、実験あわせて70～80名の参加者が集まった。各分野のキースピーカーの講演やポスターセッションを中心として、ガルダ湖への遠足や、地元トリオの出張演奏会も交えて、議論の花が咲き交流の輪が広がった一週間であった。

今回の集まりは、トロント大学のA.Griffin氏を中心に、D.Snoke (Los Angeles), S.Stringari (Trento), G.Baym (Illinois), F.Laloe (Paris), L.Pitaevskii (Moscow)の各氏によって企画された。Griffin氏の心配の一つは、“低温物理、原子物理、固体物理、原子核や素粒子物理の人達の寄合なので、それぞれ自分に直接関係のある講演だけに顔をだし、それが終るやぞろりと席を立て、昼なら野山に、夜ならバーへと消えてしまうのではないか？”というものであった。しかし、プログラム編成の苦勞が実って、蓋を開いてみると、この心配は取り越し苦勞だった。次にキースピーカーと演題をプログラムにそって挙げておきたい。

5/31

- 1) I. Silvera (Harvard): Spin -Polarized Hydrogen.
- 2) A. Mysyrowicz (ENSTA) : BEC of excitonic particles in semiconductors.
- 3) D. Brink (Oxford and Trento): Pairing and superfluid effects in nuclei.
- 4) K. Huang (M.I.T.) : Properties of a dilute Bose gas, with application to a random potential.

6/1

- 1) J. P. Wolfe (Urbana) : Quantum statistics and BEC of excitons in Cu_2O
- 2) M. Rho (Saclay) : Condensate inside elementary particles.
- 3) P. Sokol (Penn State) : Deep-inelastic neutron studies of the condensate in liquid Helium.
- 4) Y. Castin (L'E.N.S.) : Laser cooling and trapping of neutral atoms.

5) **Discussion meeting** , J.T.M. Walraven (Amsterdam):

What is the "smoking gun " for BEC in atomic systems?

6) **Discussion meeting** , A. Leggett (Urbana) :

Conditions for superfluidity in Bose-condensed systems.

6/2

- 1) G.B. Brown (Stony Brook) : Meson condensates in nuclei and nuclear matter.
- 2) H. Stoof (Eindhoven) : Condensate formation in a Bose gas.
- 3) M. Randeria (Argonne) : Crossover from BCS pairing to BEC.

6/3

- 1) T. Greytak (M.I.T.) : BEC of magnetically trapped atomic Hydrogen.
- 2) F. Iachello (Yale) : The Bosonization method in nuclear physics.
- 3) Y.M. Kagan (Moscow) : Kinetics of BEC in an interacting Bose gas.
- 4) J. Raininger (CNRS, Grenoble) : Evidence for BEC in high T_c superconductors.

5) **Discussion meeting** , G. Baym (Illinois):

BEC in Fermion system in condensed matter, nuclear and particle physics.

6) Discussion meeting, D.Snoke(Los.Angeles):

Timescales and the approach to BEC.

6/4.

- 1) L.V.Keldysh (Moscow): Macroscopic coherent states of excitons in semiconductors.
- 2) A.Leggett: BEC and broken gauge symmetry: some conceptual questions.
- 3) Summaries

以上のように、盛りだくさんな内容だったので、筆者にはなかなかついていけないのが残念であったが、とにかく、ある特定の基本的問題をジャンルの違った仲間が話し合うという心地よさを、久しぶりに感じる事が出来た。それぞれの問題をここで紹介することは出来ないで、そちらは今年単行本として出版される会議録 "Bose-Einstein Condensation" ed. by A.Griffin, D.W.Snoke and S.Stringari (Cambridge University Press, N.Y.,1994) に譲るとして、ここでは、筆者の関係する半導体における励起子や励起子分子のボーズ凝縮の話題についてだけ簡単に触れておきたい。

励起子は半導体や絶縁体結晶のバルクとしての最低の電子励起状態の量子で、価電子帯の正孔と伝導帯の電子が水素原子の様に結合したものである。これは二個のフェルミ粒子から出来ているため、近似的にボーズ粒子と看做される。この励起子は通常適当な波長の光を結晶に照射することによって生成され、試料中を自由粒子のように運動する。水素原子に比べると励起子の有効質量が軽いため、ボーズ凝縮の臨界温度が高くなり、レーザー光の様に光子密度の高い光を使って高密度の励起子ガスを作ると、ボーズ凝縮が起こる可能性がある。この可能性は1960年代初頭、S.A. Moskarenkoら(旧ソ連、現在 Moldova)によって提唱された。一方、半導体によっては、励起子の密度が高くなると励起子分子という、励起子が二個結合した、ちょうど水素分子に対応するものが出来ることがある。これもやはり近似的にボーズ粒子と考えられるから、ボーズ凝縮の可能性がある。これまで、色々な物質でこれらのボーズ凝縮を実現しようとする試みがなされてきたが、なかなかうまくいかなかった。しかし、近年ごく限られた例でこれが実現したという報告がなされ、今回の会合でもこれらが重要な話題となった。

その一つは亜酸化銅 (Cu_2O)の励起子系で、J.P.Wolfe(Urbana)の分りやすい講演があり、そのグループのMs.J.L.Lin によるおもしろい研究発表がポスターでなされた。これは、ある特別の条件で励起子がボーズ凝縮を起こしたときに観測されると期

待されてきた、ゼロ波数の励起子による鋭い発光スペクトルが実際に見えたというものである。この詳細は Phys.Rev.Letters 71 (1993) 1222を参照いただきたい。

Wolfe氏はなかなか講演の上手な人で、研究と講演の内容に照らして今回のMVPに選ばれ、バンケットの席でGriffin氏から金一封を賜った。この物質の励起子のボーズ凝縮の研究はA.Mysyrowicz(ENSTA)らが以前から提唱し、実験的に研究を続けてきたもので、今回のこの研究もその共同研究の一つの成果である。今回Mysyrowicz氏は初日の講演で、この研究のこれまでの経緯と、もう一つの話題である塩化第一銅(CuCl)の励起子分子のボーズ凝縮の研究を概説する予定であったが、実際には彼がカナダのグループと行った、亜酸化銅の励起子系が超流動を示すという最新の実験結果を紹介することで時間切れとなった。この詳細はPhys.Rev.Letters 70 (1993) 3951 を参照いただきたい。一方、励起子分子のボーズ凝縮については筆者らが、ここ20年来懲りもせず続けてきているものである。今回は数年前からMysyrowicz氏や国内の数人の仲間と共同で行ってきた実験の結果を、筆者の研究室の蓮尾昌裕氏がポスターで発表した。この詳細はPhys.Rev.Letters 70 (1993) 1303および パリティ、8、2月号 (1993)、p.42を参照いただきたい。尚、この実験の要点は、凝縮相の探査において、昔ながらの発光スペクトルの形状の変化だけを手がかりにするのではなく、凝縮相に固有なコヒーレンスを非線型光学的手段で読み取る手法の一つを提案し、実践したことである。

ところで、磁場中で実現する偏極水素原子系や、固体物理における励起子や励起子分子系では、ヘリウム系などとは大きな違いがある。すなわち、これらには有限の寿命がある。したがって、この様な系でのボーズ凝縮を論ずる前提としては、ある種の準平衡状態を仮定しなくてはならない。これがどのようにしてどのような時間スケールで実現するのか、さらに普通の状態から凝集状態へどのような時間スケールで移行するのかという基本的問題がある。また励起子系の場合には、この問題に関連して光の場合とのかかわりがどうなるのかという、特別の興味ある問題もある。今回の会合では、偏極水素原子の二次元系におけるKT転移の問題や、液体ヘリウム中の偏極水素原子ガス系のボーズ凝縮の問題が議論されたが、実際の実験においては、臨界密度まで粒子の密度を上げる時の障害が、粒子の三体問題にかかわっており、この問題の重要性を励起子系で感じてきた筆者は、そこにある共通の問題点を認識した。また、液体ヘリウムの研究の様に量子液体の研究では先輩格の分野でも、超流動成分の分率に関して今尚色々議論があり、これも興味深かった。一方、励起子と超伝導のかかわりについても、今後の研究の可能性として興味深かった。励起子、励起子分子系のボーズ凝縮に関するこれからの実験的研究の方向としては、おそらく凝縮相を観測する手がかりとして、凝縮相の持つコヒーレンスを積極的に観測しようという機運が高まるものと思われる。励起子系のボーズ凝縮に対するアプローチについて、S.A.

Moskalenko や L.V.Keldysh (Moskow)及びその他の旧ソ連の研究者に共通に見られる視点と、旧西側の研究者との間に微妙な見解の相違があり、これが今後どのように実験的に吟味されていくかは興味深いところである。会合のまとめの席で議論になったことであるが、今後は、一つボーズ凝縮相が見つかるかどうかではなく、非平衡系の問題をどう理解するかという視点で、BECの問題をとらえるべきだということであろう。特に励起子系の場合には、この視点が豊かな新しいコンセプトの創造のために重要となろう。

直接研究に関係する話はこの位にして、終に筆者の個人的なお話を蛇足として付け加える。今回筆者は、励起子系のボーズ凝縮の問題に長くかかわってきたMoskalenko氏やKeldysh氏と色々な場面でゆっくりお話をすることができた。学問上の問題や日本における研究の話題はともかく、話題はつい大脱線して現在のロシアや旧東側諸国の現状に及んだ。筆者にその是非と見通しを述べる資格はないが、ともかく、現在の事態が理性的にかつ、一刻も早く、人々にとって好ましい方向におちつくことが、これまで蓄積されたかけがいのない知的財産を守る為にも、望まれるところである。

ホテルのテレビには連日、隣国での混沌たる政情と多くの犠牲者の姿、それにPKF参加兵士の無言の帰還姿が映し出されていた、これが導火線になって大事に到らぬことを今一層願わざるを得ない。

さて、今回の会合の冒頭で、Griffin氏が、「このワークショップは正に歴史的なイベントである。しかし、これが初めてで最後の会になるかも知れないが――」と、冗談を飛ばされていたが、期間中の話合いで次回は来年開かれることが決った。場所は米国でとなるはずである。今回は日本からは蓮尾氏と筆者及び京大から大阪市立大に移られた松原氏の三人だけが参加した。本ニュースの読者の中には、潜在的にこのテーマに関係される研究者がおられるはずである。次回には選りすぐった素晴らしい研究成果を携えて、参加されては如何だろうか？

超低温での放射光利用

高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設 中 島 哲 夫
(TEL 0298-64-5647)

1. はじめに

自然現象には多くの物理量が関係している。此等の物理量間の関係を見出すには極く少数の物理量だけ変化させ、他をクランプすることが有利である。所謂極限状態においては、特定の物理量が際立つことになるので、物理量間の法則を見出すのに、適している。併し数多く有る極限状態での測定実験の中で、超低温での測定は特別な意義を持っていると思われる。熱浴や其れに接している対象の温度 T を直接制御し、ボルツマン因子を変えることになるからである。

温度 T の環境に置かれた物体が $\Omega(E) = E$ の一つの微視的状態にある確率は

$$P(E) = \exp(-E/k_B T) \quad (1)$$

と表される。 $\Omega(E) = E$ の微視的な状態の数を W とすると、 W 個の各状態が (1) 式の確率で実現するから、物体が $\Omega(E) = E$ の巨視的な状態にある確率は

$$Q(E) = W \cdot P(E) = W \cdot \exp(-E/k_B T) \quad (2)$$

と表される。然るに状態の数 W は $\Omega(E) = S$ との間に $S = k_B \ln W$ (ボルツマンの式) の関係により、 $W = \exp(S/k_B)$ と書き換えられる。此を (2) 式に用いると、周知の

$$Q(E) = \exp\{- (E - ST) / k_B T\}$$

と表される。ボルツマンの法則によると、 $S \rightarrow 0 (T \rightarrow 0)$ 即ち $W \rightarrow 1 (T \rightarrow 0)$ となる。絶対零度では唯一の状態に収束する。それも $ST \rightarrow 0 (T \rightarrow 0)$ により T より高次数で、指数関数的に $Q(E) \rightarrow P(E) (T \rightarrow 0)$ となる。

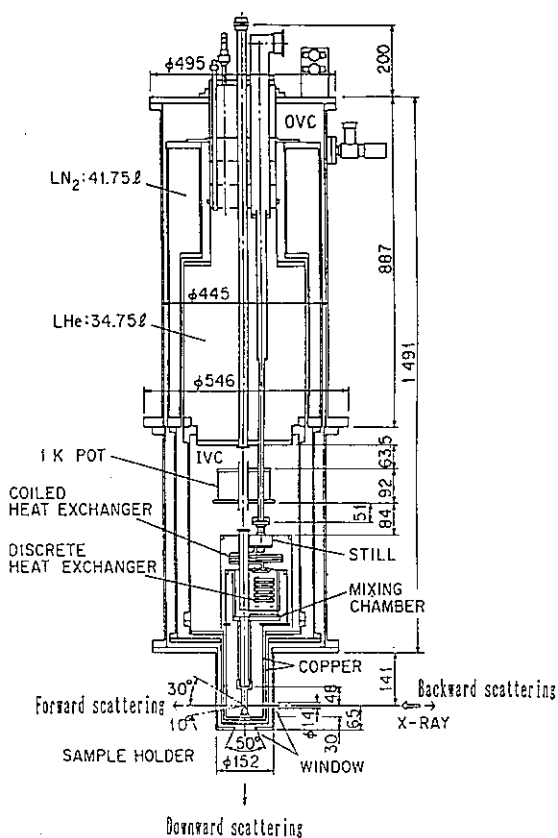
絶対零度に限りなく近づけば、巨視的に量子状態が顕われる。それも (1) 式の E は、其の系の力学的構造を表現するハミルトニアン H の固有の基底状態で、ハミルトニアンを知らなくても実現されている。温度を深く掘り下げれば其れに応じて、自然は謙虚に厳密な基底の力学的構造を露呈してくれる。これだけ魅惑的な処方を出し、鼓舞してくれる分野は数少ないだろう。量子結晶として取り扱われている、固体ヘリウムの結晶組織のトポグラフィーによる直接観察は、例えば defecton (impuriton, vacanci-

on etc.)の如き素励起の超低温での集団運動に基づく振る舞いを遙かに睨んでいるのである。

2. 超低温の生成・・・ ^3He - ^4He 希釈冷凍機

1K以下 10^{-3}K 程度迄の温度を連続的に生成する方法として、周知の ^3He - ^4He 希釈冷凍機が使用される。其の原理は H.London により 1962 年に発案された。 ^3He の同位元素 ^3He , ^4He は液相、固相の両相において全域溶解性が無く、二相分離する。此は我々の知る限り、同位元素中唯一例外の物質である。化学的性質が類似し、容積にも大差が無い場合、理想溶液となり、混合熱や溶解熱が生じない。其の典型例が同位元素であるとされている。

併し $^3\text{He}_x\text{He}_{1-x}$ では 0.8K 以下の低温で、 ^3He を $x=0.064$ を上限とする重い希薄相と、 $x=1$ の軽い濃厚相の二相に分離する。此の場合 ^3He では原子間距離の 30%、 ^4He では 23% と大きな零点振幅のため、有効原子体積が大きく異なるためと、理解されている。此の量子効果による二相分離のお陰で、希釈冷凍機が可能なのである。両相共にフェルミ液体であるが、希薄相のエンタルピーが大きく、上部の濃厚相の ^3He が下部の希薄相に、浸透圧により溶け込むと溶解熱を要し、自ら熱を吸収して冷却する。フェルミ液体であるから浸透圧は低温でも有限で、蒸発冷却のように蒸気圧低下による制約は無い。我々は ^3He - ^4He



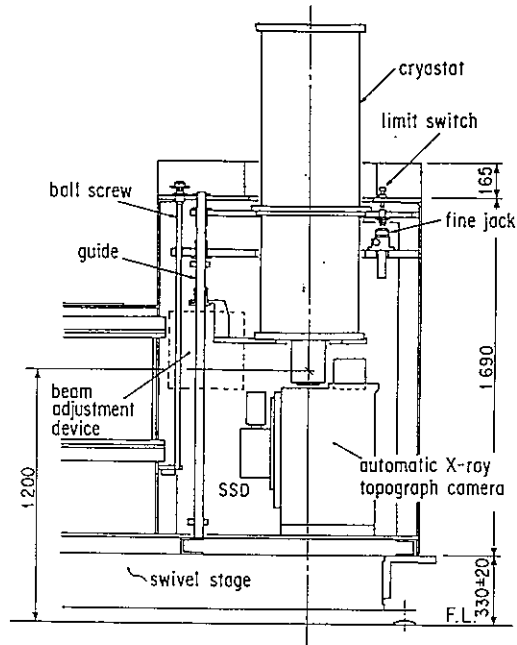
第一図

混合系を閉回路で流速を制御しながら、余熱の与奪を行って、効率よく冷却、循環する、オックスフォード・インストゥルメント社のトップ・ローテンク機構付き ^3He - ^4He 希釈冷凍機(200 NS) (第一図)を二台購入し、フォトン・ファクトリーの BL-3C₂及び 6C₁ に整備した。BL-

3C_2 に備えられた $^3\text{He}-^4\text{He}$ 希釈凍機は科研費（特別推進研究*）で購入されたもので、専ら量子結晶と云われる固体ヘリウム³の量子効果を、X線トポグラフィで観測するために用いられている。今回は此の装置に関連して述べる。

3. 超低温でのX線回折装置

試料である固体ヘリウム単結晶は実験の都度、高々百気圧の圧力ではあるが、制御して生成し、その場でX線回折法により結晶の配向を定め、結晶性を確認する。所定の結晶が得られると、圧力、温度を微細に調整し、結晶の単位胞の集団組織の振る舞いを、トポグラフィにより観測することになる。（単位胞の内部の原子の配列による対称性を問題にするのは、所謂構造決定で、空間群を指定することになる。）トポグラフィは単位胞の外部、即ち欠陥や不整合性を含む単位胞の配列の振る舞いを問題にするので、結晶の完全度が効く動的回折論により規定される。冷凍機は第二図に示された特殊なジオメトリに搭載されているが、要約すると次の特徴を持っている。



第二図

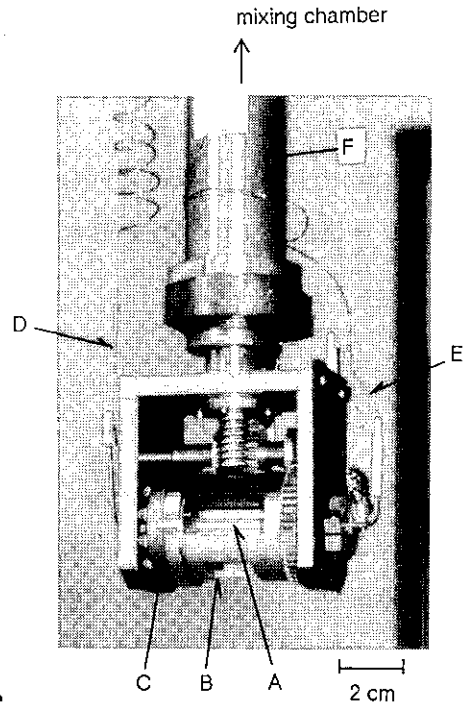
- 1) 試料室は所定のラウエ・スポット撮影のため $\pm 20^\circ$ の ω - χ 位置調整回転機構を持つ。
- 2) 室温、77K、4.2K、50mKの4重の熱シールドが容易に入射、回折X線を透過すること。
- 3) 透過、落射 ($2\theta = 90^\circ$)**のラウエ・スポットが時空分割で、連写可能なこと。
- 4) 此等の条件を満たすと同時に、十分な冷却能力を保持すること。

* 「固体ヘリウム中の格子欠陥のX線トポグラフィによる研究」（研究課題番号6306000

2) 鈴木秀次（東京工科大・工）、鈴木敬愛（東大・生研）、中島哲夫（KEK）

** 落射回折と云う言葉は常用されていないが、こゝでは便宜的に用いた。

第三図に試料室と其の回転機構を示した。試料室は $10\text{mm}\phi \times 1\text{mm}t \times 30\text{mm}l$ のベリリウム円筒を用いた。第四図に示した状態図から明らかなように、試料生成のため、4K以下で100気圧に耐え、且つX線を透過すると云う要請による。鉛直軸及びベリリウム円筒軸の周りに $\pm 20^\circ$ の ω 及び α 回転を各々コンオトリカルに行う。本来 ϕ 軸も加えた三軸回転と、もっと広範な角度が欲しいのだが、冷凍機からの制約により叶わなかった。X線透過用熱シールド材としては、常用されているベリリウムやアルミ被膜のマイラー以外に、炭素強化プラスチック板等を用いた。第一図に示した冷凍機200NSは其の命名の由来どおり、中性子散乱用に開発されたもので、



100mKで200 μ Hの冷却 第三図 Sample cell and two-axis goniometer

能もつものである。操 A : sample cell (berillium) B : support cylinder (SUS)
作性や規模その他の条 C : flange (berillium copper) D : cappillary for high pressure
E : lead wires of thermometer F : support tube (OFC)

件等から考えて、此の機種を選定した。

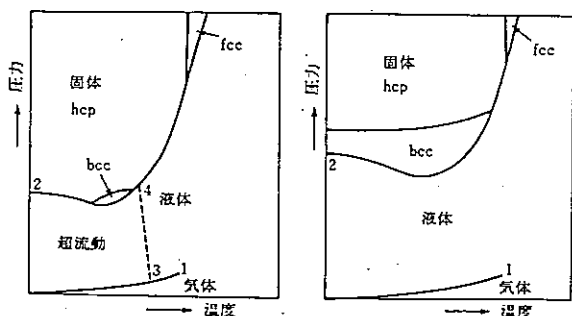
第三図に示されているように、円筒の回転軸の一端には試料生成用の高圧ベリリウム導入用毛細管(D)、他端には温度計導線用毛細管(E)が設定されている。ステンレス・スチール製支持円筒は透過回折に 40° 、落射回折に 50° の開口角で窓が設けられている。既に触れたように直径が $10\text{mm}\phi$ もある巨大な試料を用いられるのは、固体ベリリウムの質量吸収係数が小さいと云う特殊性による。我々は多くの場合 $15\mu\text{m} \times 4\text{mm}$ のビームを用いているが、透過回折による像では、各部位が重なり、三次元的な情報を得ることは困難である。従って此のビームにより薄板状に照射し、落射回折された正射影の像を鉛直方向に試料を移動して走査撮影を行う。其れ等の重ね合わせから、三次元の組織の像が得られる。第三図には3)の要請に応え、落射回折のトポグラフィ撮影に関し、英国Ilford社の原子核乾板(L4, サイズ $114 \times 114\text{mm}^2$)を15枚自動交換で、送り速度0.2秒に露出時間を加えた速度で、 $15 \times 15\text{mm}^2$ サイズのトポグラフィを36コマ連写出来るような、X線トポグラフィ自動撮影装置を製作したが、其の配置が

示されている。

表に質量吸収係数を始めとして他のパラメータも列挙したが、その大きさは他の物質例えば第一遷移金属等に比べ、何れも大約二桁の差異を示す異常に大きな値を示している。トポグラフィのコントラストを支配する消衰距離の異常な大きさも、動的回折理論の適用性から、入念に吟味されるべきであろう。

4. 固体ヘリウム-3のトポグラフィ・・・転位のトンネリングによる超ヘリウム-3の変化

固体ヘリウムの量子性について簡単に触れておく。第四図に³He、⁴Heの圧力(P)-温度(T)の状態図を示した。先ず異常なことは三相共存の三重点が存在しない。それは液相が固、気相の間を割って入り絶対零度迄到達しているからである。此はヘリウムの量子性に起因する、大きな零点振幅による。更に第四図に誇張して表したが、融点極小が存在する。此の極小点より低温では、実空間で規則的配列している固体のエンタルピー- S_s がランダム配列の液体の S_l より大きい、即ち $S_s > S_l$ である。(何故ならClapeyron-Clasiusの式によると $dP/dT = (S_l - S_s) / (V_l - V_s) < 0$ であるから、 $S_s > S_l$ となる。但し分母の $V_l - V_s$ は常に正である。)従って超低温で液体よりエンタルピー-の大きい固体はどのようなものであるか、非常に興味深い。超低温で欠陥の波動性を持つ素励起として、Defecton(impuriton, vacancion etc.)が観測されており、零点欠陥の存在も予言されている。



第四図 ⁴He(左図), ³He(右図)のP-T状態図。図中の各点のP, Tの値は下表。

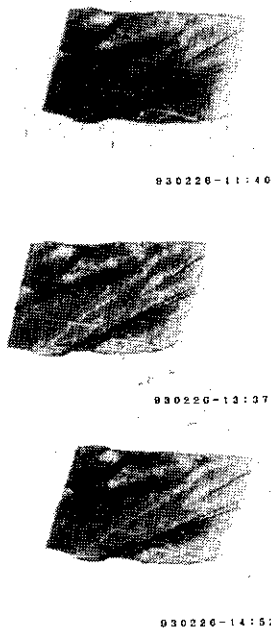
		温度 (K)	圧力 (気圧)
(a) ⁴ He	1	5.2	2.3
	2	0	25
	3	2.2	0.05
	4	1.8	30
(b) ³ He	1	1.15	3.3
	2	0	35

我々はX線トポグラフィの方法により、固体ヘリウム-3及びヘリウム-4のbcc-hcp間のマルテンソト変態と其の特性及び転移の直接観察を試みてきた。転移の観察に関しては上に少し触れたヘリウムの特殊性に関連していると思われるが、コントラストや分解能の点で、充分な確立をみるには至っていない。

第五図(a)に示した写真は固体ヘリウム-4のラウエスポット1011の0.3Kで焼鈍し、其の効

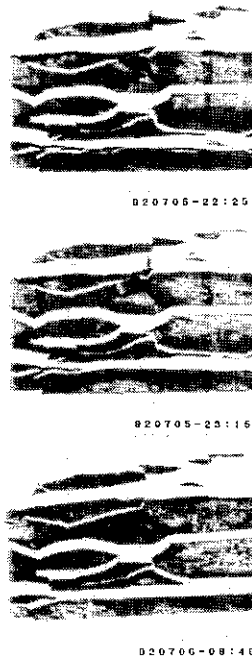
果の時間経過を撮影したトホクグラフィである。下の数字は年、日時を示しているが、此の温度で2時間経過しても、変化を認めることは困難である。同様に第五図(b)はヘリウム-3のライースト110の0.5Kでの同様の試みを行ったトホクグラフィである。よく観ていただくと、例えば白い横縞を形成しているオハクンダリが各所で変化しているのが容易に認められる。此の様にトホクグラフィで観測しうるオハクンダリの移動は格子欠陥の運動の結果によるものである。熱活性化の殆ど起きないような超低温でも、ヘリウムの結晶の格子欠陥はトンネリングによって運動すると考えられ、第五図はヘリウム-3及び-4で其の是非を対照的に示している証左と考えられる。此の機構の詳細を解明

Annealing Effect of Helium-4



(a)

Annealing Effect of Helium-3



(b)

するため、先ず欠陥のトホクグラフィによる直接観察方法を確立し、結晶の圧力、温度を精細に制御し、格子欠陥の動きをセクショントホクグラフィにより、三次元的に把握することが重要であり、其の努力行っている。

第五図

BL-6C₁の³He-⁴He希釈冷凍機(200NS)では通常の固体の研究に用い、最近の研究では Ho-elpasolite 云う化合物で、温度下降の際 150mK で一次のヘン・テラ転移が観測されたが、上昇過程では復帰しなかった。比熱は Schottkyt型となり矛盾は無いが、大変な異常である。現在その詳細の解明に努力しているが、今回は紙数の関係でこのお話は割愛する。

表 X線回折に関する固体ヘリウムの幾つかのパラメータ

	${}^3\text{He}$	${}^4\text{He}$	${}^{57}\text{Fe}$
原子番号 $Z^{1)}$	2	2	26
原子散乱因子 ²⁾ $f_z(\sin \theta / \lambda)$	$2 \cong f_z$	$2 \cong f_z$	$26 \cong f_z$
質量数 $A(=Z+n)^{3)}$	3(Fermion)	4(Boson)	57(Fermion)
質量吸収係数 ⁴⁾ $\mu / \rho(\text{cm}^2\text{g}^{-1})$	0.184~1.26		7.54~392 49.4~182
千気圧以下の密度 $\rho(\text{gcm}^{-3})^{5)}$	$0.12 < \rho < 0.24$	$0.19 < \rho < 0.33$	7.86
$t(\text{cm})$ ($\mu t=1$ から) ⁶⁾	$11.0 \leq t \leq 21.6$	$8.1 \leq t \leq 13.6$	$4.06 \cdot 10^{-4}$
デブリイ温度 $\Theta_D(\text{K})^{7)}$	25~35		430
消衰距離 ⁸⁾ 011	$2.4 \cdot 10^{-2}$		$4.39 \cdot 10^{-4}$
$t_0(\text{cm})$ 200	$2.4 \cdot 10^{-2}$		$3.48 \cdot 10^{-4}$
211	$3.0 \cdot 10^{-2}$		$3.67 \cdot 10^{-4}$
核スピンの I	$1/2(\text{doublet})$	$0(\text{singlet})$	$1/2(\text{doublet})$

1) 元素の基礎的な物理的、化学的性質は Z の関数で記述される。鉄と比較して一桁以上異なっている。

2) X線の散乱強度は f_z の自乗で効き、従って $Z \geq 10$ のものとは二桁以上異なり、ヘリウムの散乱強度は無視されるほど小さい。

3) 原子番号に中性子数 n を加えたもので、奇数の場合フェルミオン、偶数でボソンである。ヘリウムでは此の統計性の違いが物理的差異の本質である。密度には直接効いている。

4) 偏曲磁石からのX線のエネルギー $4 \sim 30\text{kV}$ に対して掲げた。近似的に Z^3 に比例している。(鉄ではK端で不連続変化) 従ってヘリウムはX線に対して殆ど透明である。

5) 原子が密に配列した結晶としては、やはり二桁低い。次の t の値に効いている。圧縮率も非常に大きく加圧により量子結晶から古典結晶への変化が実現しうる。

6) $\rho(\mu / \rho)t=1$ より $\lambda=1.55A(\text{CuK}\alpha)$ 、上欄の密度に対して求めた。透明度が高いため、 $10\text{mm}\phi$ もある大きい試料を用いることになり、通常用いられない落射型回折測定も可能となる。

7) 他の物理量と例に漏れず、圧力、温度に非常に敏感である。

8) X線ホログラムの像のコントラストは配向コントラスト(Orientation contrast)と消衰コントラスト(Extinction contrast)からなる。前者は使用したビームの発散を越えたミスマッチングが創り出すコントラストで動的解説理論は不要である。後者は其れに基づくものであるが、二桁も大きく、適用に関し根本的に充分吟味する必要がある。

9) ${}^4\text{He}$ は磁性の担い手を持たない無磁性の一重項だが、 ${}^3\text{He}$ は $1/2$ の二重項状態にあり、直接観察は無いが、 $\text{bcc}{}^3\text{He}$ で 1mK 以下で核スピンはuudd構造であると論証されている。核スピンの磁気散乱は可成り困難だが、併しX線ホログラムによる磁区の磁場中の振る舞いの観察から、スピン構造が確定しうる可能性がある。

ボロメーターを用いた超伝導体の マイクロ波表面インピーダンス測定

北海道大学理学部物理学教室 松田 祐司
(TEL 011-716-2111 内線5275)

☆☆はじめに☆☆

金属や超伝導体にマイクロ波を照射すると、マイクロ波は伝導電子の遮蔽効果のため表面近くのみ侵入し一部吸収される。このマイクロ波の吸収強度を測定することにより、伝導電子や超伝導準粒子のダイナミクスに関する重要な情報を得ることができる。実験的には試料を空洞共振器の中に置きQ値を測定することによりこの量を測定する。しかしながら非常に微弱なマイクロ波吸収を測定しようとするれば超伝導体の壁でできた極めて高いQ値をもつ空洞共振器を必要とするため、装置は高価かつ複雑なものとなる。最近著者らは微小なボロメーターを用いることにより温度範囲は50K以下に限られるものの超伝導空洞共振器に匹敵する精度で非常に微弱なマイクロ波吸収を測定することのできる装置を作製することができたので紹介したい。この装置のセールスポイントは以下の3点である。

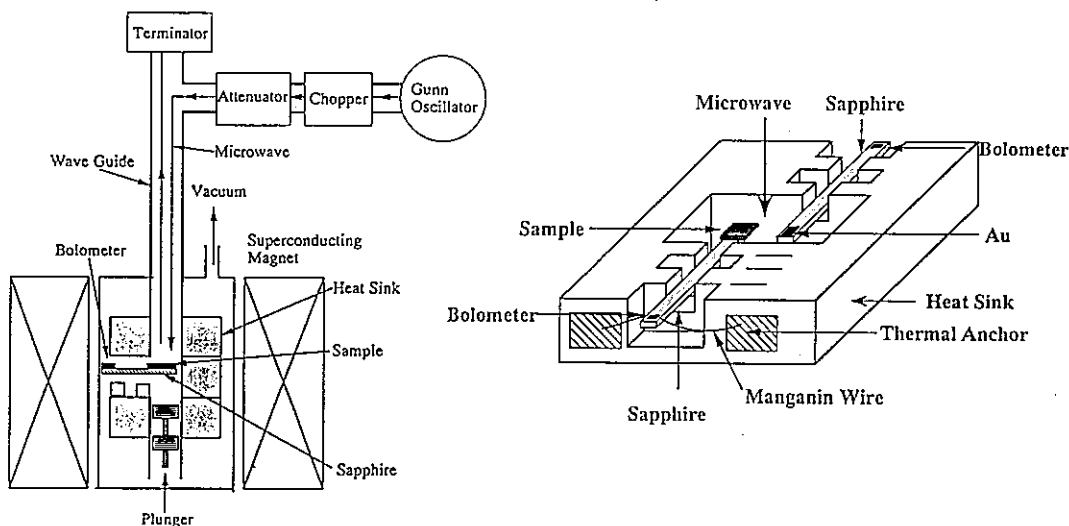
- 1) 超伝導空洞共振器は磁場中では動作できないがこの装置は10テスラの磁場中でも感度は全く変わらない。
- 2) 空洞共振器を用いないため作製が容易である。実際著者はマイクロ波実験の全くの素人であるがそれでもほとんどの部分を自作することができた。
- 3) 高安定な発振器を必要としないため安価である。

この方法は金属や超伝導体の表面インピーダンスの測定、半導体のサイクロトロン共鳴、磁性体の電子スピン共鳴の測定等に応用可能である。本稿では装置の概略といくつかの試料についての実験例を簡単に紹介する。特に最近測定を行ったクリーン超伝導体の低温における磁場中表面インピーダンスについての実験結果を中心に述べたい。

☆☆装置☆☆

原理を一言で言うとマイクロ波吸収による試料の温度上昇を測定し吸収の大きさを求めることである。比熱を交流で測定する際、試料に光を照射しその吸収による温度上昇をロックインアンプで計測するが、本方法は光をマイクロ波に置き換えたものである。ただし測定したいものは比熱ではなくマイクロ波の吸収量である。ガンダイオードから出たマイクロ波 (30GHz、0.1~100mW) は導波管を通り、超伝導磁石の中央にある試料に照射される。試料は導波管の中におかれ、試料の下方にあるプランジャーの高さを調節することにより試料の位置でマイクロ波の磁場Hが最大になるようにした。(左図) マイクロ波は数Hzでチョップしその際の試料のマイクロ波吸収による温度上昇を微小なボロメーターを用いてロックインアンプにより検出した。ボロメーターはカーボン抵抗を $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{mm}^3$ 程度にけずって薄くしたものを用いた。マイクロ波がボロメーターにあたるとボロメーター自身やボロメーターにリード線をつけた

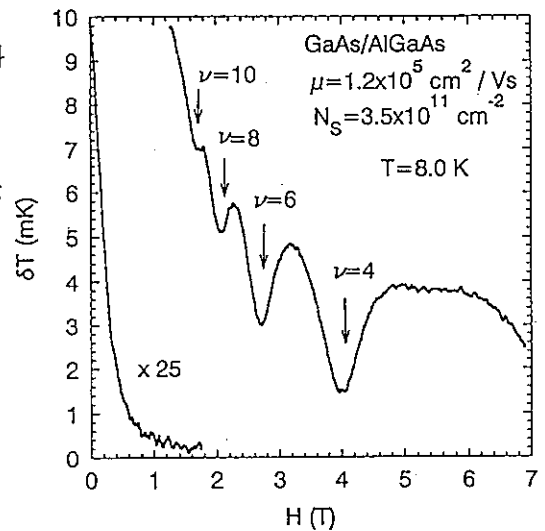
銀ペーストがマイクロ波を吸収してしまい、場合によっては試料からの吸収よりも一桁以上大きな温度上昇を示すこともある。そのためボロメーターは導波管の外に出しボロメーターの位置までマイクロ波が漏れてこないようにするため、右図の様に $\lambda g/4$ (λg は管内波長) ずつ切れ込みをいれマイクロ波の干渉をおこさせ漏れを防いだ。これによりボロメーターの位置でマイクロ波の強度を管内の千分の1以下に落とすことができた。ボロメーターと試料はサファイアの薄い板によって熱的に接触している。なお試料空間はすべて高真空に保った。試料が吸収した熱はサファイアを伝わりボロメーターを接続したマンガン線によりヒートシンクに逃げて行く。(右図) 少し詳しく述べると試料、ボロメーター、サファイアの比熱を C_s, C_b, C_A マンガン線の熱伝導率を κ 、とすると、この系の熱緩和時間 τ は $(C_s+C_b+C_A)/\kappa$ で与えられる。もしマイクロ波のチョッピング周波数 ω_{chop} が $\omega_{chop} < 1/\tau$ であれば単位時間当たりの熱吸収量を P とすると、マイクロ波吸収による温度上昇は $\Delta T = P/\kappa$ で与えられもし $\omega_{chop} > 1/\tau$ であれば $\Delta T = P/(C\omega)$ となる。我々が知りたい量は P であるのでもし $\omega_{chop} < 1/\tau$ であれば ω_{chop} によらず P を求めることができる。しかしながら測定温度が上昇するにつれ $(C_s+C_b+C_A)$ が大きくなって行くためにこの条件が満たされなくなる。またこれだけだと吸収の絶対値を求めることも困難である。そのため我々は基準試料として試料とは別に金を500 Å蒸着した同じ大きさと重さを持つサファイア基盤を試料と導波管内で等価な位置に置き ΔT を同時に測定することにより試料のマイクロ波吸収と表面インピーダンスの絶対値を求めた。。また試料とボロメーターの比熱の温度変化は無視できるように C_A ほどの温度でも圧倒的に C_s, C_b よりも大きくした。この方法により、入射強度 $P_{in} = 10\text{mW}$ のマイクロ波に対し最高 $P_{ab} = 0.1\text{nW}$ の感度で吸収を測定できる($P_{in}/P_{ab} \sim 10^8$)。ただし測定温度が上昇して行くとカーボン抵抗の感度が急速に悪くなって行くこととサファイアの比熱が大きくなって行くため現在のところ最高温度として50Kが限界である。



☆☆実験結果☆☆

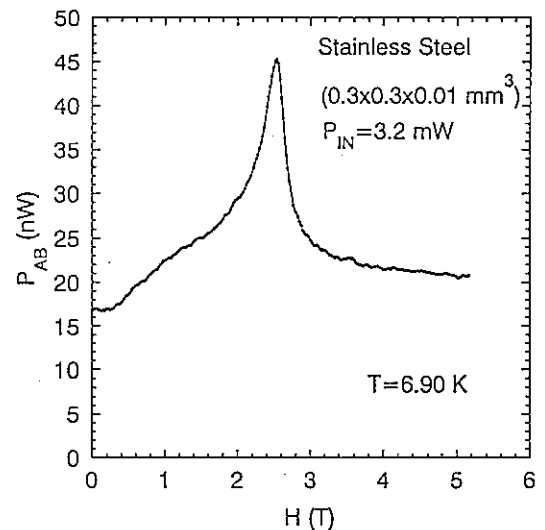
■ GaAs/AlGa_{1-x}Asヘテロ接合2次元電子系

右図にGaAs/AlGa_{1-x}Asヘテロ構造半導体（試料の大きさ2.0x2.0x1.0mm³）のマイクロ波吸収による温度上昇の磁場依存性を示す。この系では、GaAsとAlGa_{1-x}Asの界面に厚さ100Å程度の2次元電子が存在し、マイクロ波はこの2次元電子のみと相互作用し系の温度を上昇させる。この際マイクロ波吸収による温度上昇 δT は電気伝導度 $\sigma_{xx}(=\rho_{xx}/(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2))$ に比例する。図でランダウ量子化にともなう δT の磁場に対する振動が観測されている。もう少し温度を下げれば σ_{xx} が完全にゼロになる磁場領域（量子ホール効果）が観測される。



■ ステンレスの磁気共鳴

結晶中でどんな種類にせよ共鳴が起こると系の温度はわずかに上昇する。右図にステンレスの小さなチップ（0.3x0.3x0.01mm³）のマイクロ波吸収の磁場依存性を示す。使用したステンレスには微量の磁性不純物が含まれておりこの不純物の磁気共鳴による温度上昇が観測されたと考えられる。この共鳴はステンレスの種類により観測されないものもある。

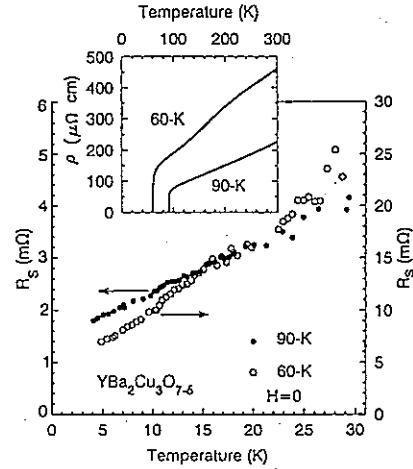


■ 金属と超伝導体 (H=0)

金属の場合、マイクロ波は自由電子の遮蔽効果のため表皮長と呼ばれる距離 $\delta_s=(2\rho/\omega\mu)^{1/2}$ までしか侵入できない。ここで ρ は電気抵抗であ

る。この際エネルギー散逸は表面インピーダンス $R_M=H/E=\rho/\delta_s=(\rho\omega\mu/2)^{1/2}$ に比例する。超伝導状態になると超伝導電子の遮蔽効果により磁場侵入長と呼ばれる距離 $\lambda(=(m/\mu e^2 n_s)^{1/2})$ まで侵入する。ここで n_s は超流動電子密度である。超伝導転移温度よりも十分低い温度で表面インピーダンスは $R_s=\omega^2 \lambda^2 \mu^2 \sigma_1/2$ で与えられる。ここで $\sigma_1=ne^2 \tau/m$ は超伝導準粒子の伝導度で、 n_s は準粒子の数であり、2流体モデルでは $n_s+n_N=N(N$ は全粒子数)となる。次図に高温超伝導体YBa₂Cu₃O_{7-δ}($T_c=90K, 60K$)の表面インピーダンスの温度依存性を示す。どちらの試料においても R_s はほぼ T に比例して大きくなる。通常の超伝

導体であれば超伝導転移にともない等方的にエネルギーギャップがフェルミ面に開くから $n\kappa$ 、つまり R_s は温度に対して低温で活性化型になる。したがってこの結果は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ はエネルギーギャップの一部が消失するd-波の対称性を持つ超伝導体であることを示唆している様に見える。なおこの結果は高いQ値($>10^6$)の超伝導空洞共振器を用いて測定された結果よりも20K以下では高いS/N比で測定できている。

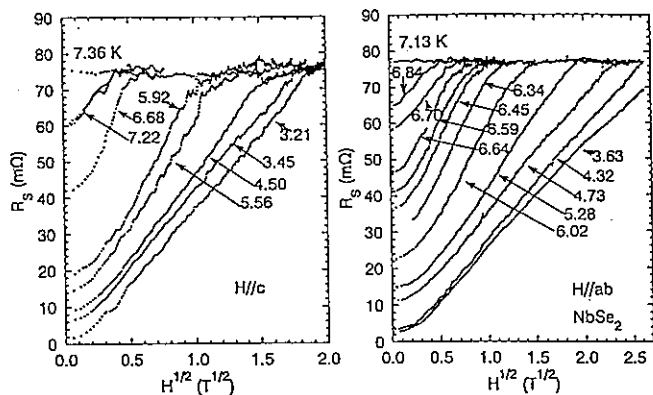


■ 超伝導体 (有限磁場)

第2種超伝導体に磁場をかけると量子化された渦を内部に取り込んだ混合状態になる。一般に混合状態においては個々の渦は格子欠陥や渦間の相互作用によりピン止めされ動きづらくなっている。個々の渦にかかる力は一般に非常に複雑であり、そのためマイクロ波応答も複雑なものとなる。ところがピン止め周波数よりも圧倒的に高いマイクロ波周波数域では、ピン止めの効果は無視できるため応答は単純なものとなる。この時渦が自由に動くことのできるフラックスフロー状態となっている。渦が運動するとマイクロ波によって誘起された遮蔽電流がノーマルである渦のコアに流れ込むためエネルギー散逸が生じる。この時マクロにはフラックスフロー抵抗 $\rho_F = \rho_N H/H_c$ が発生しており、マイクロ波はフラックスフロー侵入長 $\delta_F = (2\rho_F/\omega\mu)$ まで侵入する。ここで ρ_N は渦のノーマルコア内部の準粒子による抵抗である。表面インピーダンスは低磁場ではマイクロ波は入までしか侵入しないため $R_s = \rho_F/\lambda$ となるが δ_F が λ を越える磁場を境として $R_s = \rho_F/\delta_F$ に移り変わる。つまり高磁場のフラックスフロー状態では超伝導体のマイクロ波応答は金属と類似してくる。以下に述べる試料ではすべて用いた周波数30GHzは圧倒的にピンニング周波数よりも高い。

1) 2H-NbSe₂

次図に典型的な層状超伝導体である2H-NbSe₂の R_s の磁場依存性を示す。左は2次元面に対して平行に右は面に対して垂直に磁場をかけた時の結果である。低磁場においてはマイクロ波は磁場侵入長 λ までしか侵入しないため $R_s \propto H$ であるが0.5テスラをこえたあたりからフラックスフロー侵入長の効果により全磁場領域で $R_s \propto H^{1/2}$ となる。ここで R_s の磁場依存性の傾きは測定した全温度で一定であることに注目していただきたい。このことは渦のコア内部のノーマル抵抗が温度に対し一定であることを示している。さらに解析によりその絶対値は T_c 直上で測定した直流抵抗とほとんど一致している。このことはコア中の超伝導準粒子の寿命は温度に依存しない不純物散乱により決まっていることを意味する。

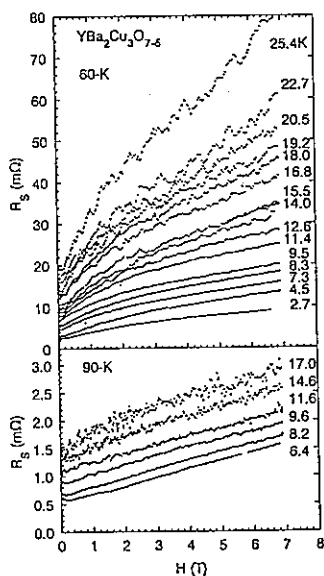


2) 高温超伝導体

右図に60K-と90K-YBa₂Cu₃O_{7-δ}のR_sの磁場依存性を示す。90K-YBa₂Cu₃O_{7-δ}の場合NbSe₂とは異なり7テスラの磁場をかけてもR_sはHに比例したままである。詳細な解析によると驚くべきことにコア内部の準粒子によるノーマル抵抗は予想されるよりも2桁近く小さい。この事情は60K-YBa₂Cu₃O_{7-δ}においても変わらない。高温超伝導体ではゼロ磁場では準粒子の寿命がT_c以下で急激に長くなることが知られていた。この結果はさらに渦の内部でも準粒子はほとんど散乱されていないことを示唆している。このことは高温超伝導体の渦のダイナミクスの注目すべき特徴の一つではないかと考えられる。つまり

高温超伝導体の渦は準粒子の寿命の効果により通常の超伝導体の渦と比べてピンングからはずれて自由になっても2桁近く大きな粘性を持ち極めて動きにくい。さらに高温超伝導体の渦の内部エネルギー構造が通常の超伝導体とは大きく異なることもこの実験から示された。渦の内部では超伝導準粒子は束縛状態にあり、そのエネルギーは離散的である。通常の超伝導体のフラックスフロー状態では各エネルギーレベルは準粒子の寿命の効果ためにぼけてしまう。しかし高温超伝導体ではこのぼけは起こらずフラックスフロー状態でもコアの中は明確なエネルギー量子化を保っている。このことから我々は高温超伝導体は通常のいわゆるクリーンな超伝導体では到達できなかった新しい領域である”スーパークリーン領域”にある超伝導体ではないかと考えている。この領域の超伝導体では渦は電流に対してほぼ平行に動くことが予想される。実際最近のホール効果の測定によりこのことは確認された。

★★★この稿で書いた実験はすべてPrinceton大学のOng教授の研究室で行ったものです。またGaAs/Al_xGa_{1-x}Asヘテロ構造半導体の試料は東大生産研平川一彦先生にいただいたものです。



高温超伝導体の低温STM/STS観察

工学部工業化学科 長谷川 哲也
(内線7204)

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、原子を実空間で「見る」ことのできる顕微鏡であり、固体表面や界面を研究する手法として様々な分野に応用されている。

このSTMを用いた重要な分析手段の一つにトンネル分光 (STS) が挙げられる。トンネル分光とはトンネル接合に印加するバイアス電圧を掃引し、トンネル電流の変化を観測するものであり、後述のように、これが低エネルギー励起スペクトルに直接対応するため、電導現象などフェルミ面近傍の電子が関与する電子物性を調べる上で重要な手法となっている。

このような観点から、我々はSTM/STSを用いて高温超伝導体の観察を続けてきた¹⁻⁴⁾。超伝導はフェルミ面近傍の電子対が凝縮して抵抗ゼロの状態に相転移する現象であり、超伝導体のトンネル分光からは、対を形成していない準粒子としての電子の励起スペクトルが得られる。従って、トンネル分光は超伝導の機構を解明する上で重要な実験であり、実際従来型の材料ではその機構として提案されたBCS理論をうらづけ根拠となった。高温超伝導体の場合、多くの実験的、理論的努力にも関わらずまだ発現機構が解明されておらず、トンネル分光の詳細な実験が待たれるところである。

また、STSの対象として高温超伝導体を見ると、電子状態の実空間での変化という点に興味を持たれる。高温超伝導体は一般に銅-酸素面からなる伝導層と希土類元素やアルカリ土類元素などからなる絶縁体的な層とが交互に積み重なった層状の電子構造を有している。このため、各原子層間で超伝導の強さが異なる可能性があり、このような2次元的な電子構造と高温超伝導との関係に興味を持たれている。STM/STSを用いるとこのような電子構造の空間的な変化を観測できる可能性がある。

さらに、実用的な意味でもSTM/STSは次のような利点を持っている⁵⁾。通常、トンネルスペクトルの測定には試料の上に薄い絶縁層を堆積し、さらにその上に金属の対向電極を形成する (平面接合)。しかし、酸化物超伝導体は一般に表面が化学的に活性であるため、この方法では絶縁層の堆積時に酸素の拡散等により表面が劣化し、材料の真の (バルクの) 性質を捉えることが困難である。一方、STM/STSでは正常金属の探針は試料表面に非接触であるため、接合形成の際に表面を劣化させる心配がない。

本稿では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系 (Y系) に対するSTM/STS観察の結果を中心に最近の研究成果について紹介する。

2. STM/STSの原理

金属の探針を試料表面数～数十Åの距離に近づけ、両者の間にバイアス電圧 V を加えると、トンネル電流が流れる。極低温ではトンネル電流 I は、探針の先端 r における試料の局所状態密度 $N(E,r)$ により次のように表される⁶⁾。

$$I \propto \int_0^{eV} N(E,r) dE \quad (1)$$

このトンネル電流が一定となるようにフィードバックをかけ、探針を走査し表面の凹凸像とするのがSTMである。従って、例えば層状物質の断面を観察していたとして、ある原子層の状態密度が高ければ、その位置は突出して見える。

一方、(1)式を微分すると

$$\sigma(eV) = \frac{dI}{dV} \propto N(eV,r) \quad (2)$$

であるから、微分伝導度 $\sigma(eV)$ を V に対してプロットすればこれが局所状態密度のエネルギー依存を直接表すことになる。このことを利用し、短時間(数ms～数s)フィードバックを切り、すばやくバイアス電圧を掃引してトンネル電流の変化を測定するのが走査型トンネル分光(STS)である。さらに高度な技術として、スペクトル測定と同時に探針を走査して表面の原子像を観察すれば、原子位置を特定したスペクトルが得られる。我々は、この手法を通常のSTSと区別して、原子位置トンネル分光(AST)と呼ぶことを提案している⁶⁾。

試料が超伝導状態になると、状態密度には超伝導ギャップと呼ばれるギャップ構造が見られるようになる。BCS理論によると、状態密度は

$$N(E) = \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (E > \Delta) \quad (3)$$

$$= 0 \quad (E < \Delta)$$

で与えられる。従って、トンネルコンダクタンスは $V = \pm \Delta/e$ の位置で発散的に増大する。

STSと通常のトンネル分光とは相補的な関係にある。STSでは局所的な情報が得られる一方、通常のトンネル分光に比べると S/N は悪く、熱ドリフトにも弱いことから、温度変化の測定や、フォノン等の微細な構造の測定には不利である。また、通常の平面接合では、界面が理想的に平坦ならば、フェルミ面上で特定の位置の情報を捉えることができるのに対し、STSではトンネル電流は数Å平方程度の狭い領域を流れるため、不確定性原理により、フェルミ面上で積分した情報を与える。この点はスペクトルの解釈上重要である。

3. 低温用STM/STS装置

超伝導体への応用を考えた場合、当然低温での測定に興味を持たれる。低温型のSTM/STS装置はユニットのデザイン、冷却方式、探針を試料に近づける粗動方式など種々のものが考案されているが、まだ決定版と言われるものはない。

現在我々の使用している低温用STM装置の概略を図1に示す。STMユニットはヘリウムガスで満たしたステンレス製の2重管の中に収め、2重管全体を液体ヘリウムのデュワーの中に入れて、4.2 Kまで冷却する。

STMを低温で動作させようとした場合最も問題となるのは、探針走査用の圧電素子の圧電定数が低下するという点である。我々が使用している材料では、4.2 Kでの圧電定数は室温での値の約1/10になる。この結果走査範囲も制限されるわけであるが、探針を試料に近づける粗動の際に衝突する確率も大きくなる。これを補うため、粗動用のステッピングモーターには回転を1/10以上に減速できるハーモニックギヤタイプを使用した。これにより安定した粗動が実現できた。

低温STMでは熱容量を小さくするため、できるだけ小型化する必要があるが、限られたスペースの中でいかに有効に防振をするかも大きな問題となる。図1のシステムでは、STMユニットをバネで吊るすことにより2重管内で防振している。さらに、デュワー全体を空気バネ防振台上に乗せ、床からの振動をカットしている。

探針には電解研磨したPt-Ir線を用いた。また、測定時にはガスの対流による振動を除去するため、ロータリーポンプにより排気した。

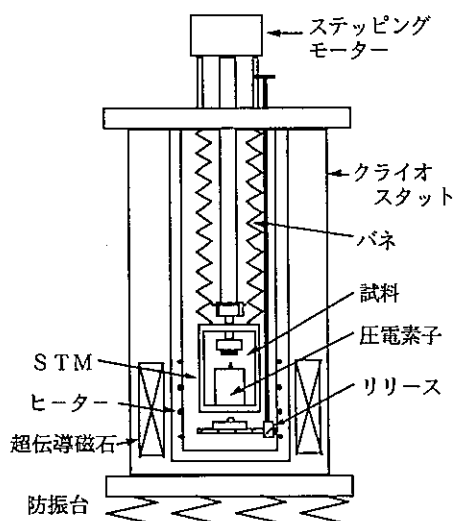


図1. 低温STM装置の概略図

4. Y系超伝導体(001)配向膜層断面のSTM/STS観察

Y系超伝導体の結晶構造を図2に示す。この系は電気伝導を担うと考えられるCuO₂

次元面の他にCuOで表される1次元鎖層を持っており、1次元鎖層の電子状態については不明の点も多い。

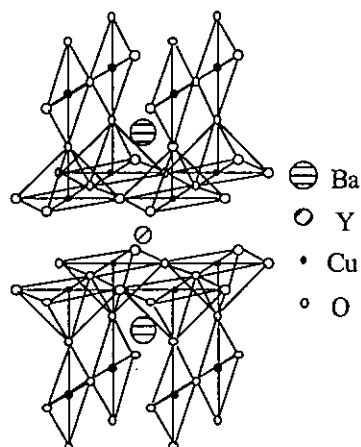


図2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の結晶構造

4.2 Kにおいて観測されたY系超伝導体(001)配向膜のSTM像を図3に示す³⁾。正方格子状の原子配列が明かに観測される。バルク試料の場合、一旦大気にさらすと表面が絶縁体化し原子像を得にくい。薄膜試料の表面は何らかの機構により安定化しており、1日程度大気中に放置しても原子像が観測される。薄膜の最表面層がなんであるかは議論の多いところであり、TEM観察からはCuO鎖層と結論されているが、XPSよりBaO層であるという主張もある。残念ながら図2のSTM像からは表面の原子層を同定することはできない。

図3十の位置で測定したトンネルスペクトルを図4に示す。図4には0.1eV程度の半導体ギャップが観測され、表面は絶縁体化していることがわかる。これは、表面本来の性質ではなく、空気にさらした結果であるとも考えられるが、図3で原子像が観測されたことから、コンタミネーションの影響はそれほど大きくないと思われる。

いずれにせよ表面層は絶縁体的なのであるが、図5のようにトンネルスペクトルは試料-探針間距離に依存して変化することも見いだされた³⁾。探針が比較的離れている時には図4同様絶縁体的なスペクトルが得られるが、探針を表面に近づけるにつれゼロバイアス($V=0$)付近のコンダクタンスが増大して金属的な挙動に移り変わるようになり、ついには明確な超伝導ギャップ構造が現われる。この現象は次のように理解される。探針が試料表面から離れている場合には、表面の絶縁体層へトンネルする確率が高く、スペクトルにはこれを反映して半導体ギャップが現われる。しかし、探針が表面に近づくと表面層よりも下にある CuO_2 層へトンネルする寄与が大きくなり、その結果超伝導ギャップも合わせて観測される。Y系同様Bi系でも同様の距離依存性が得られており、両者の比較から薄膜表面の絶縁層の厚さは多くとも数原子層程度であると見積られている。

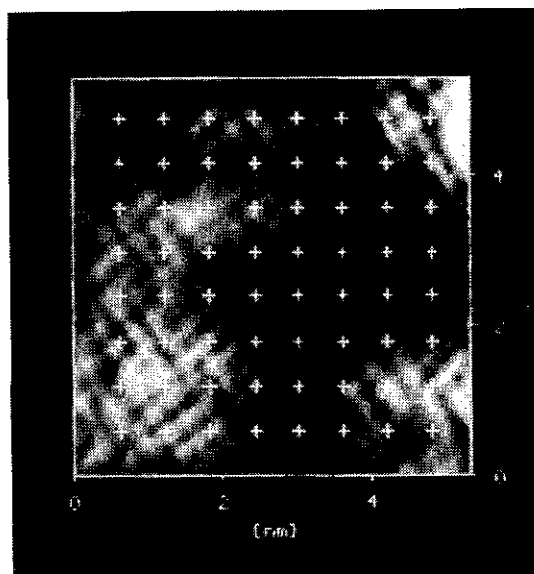


図 3. 4.2 Kにおける $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (001)配向膜のSTM像

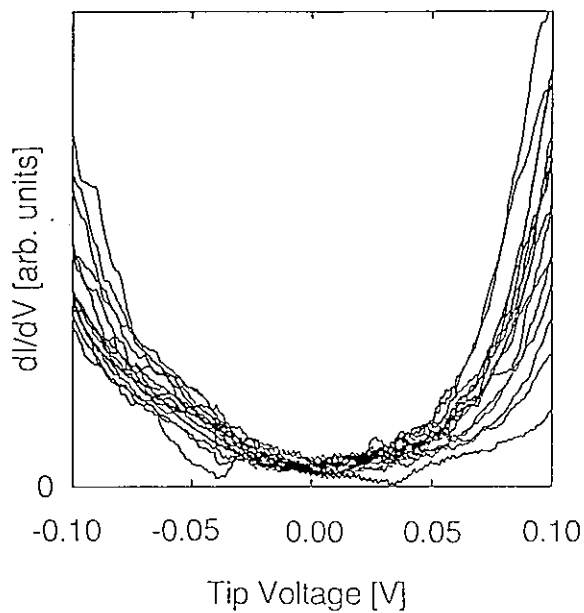


図 4. 図 3 の(+)の位置におけるトンネルスペクトル

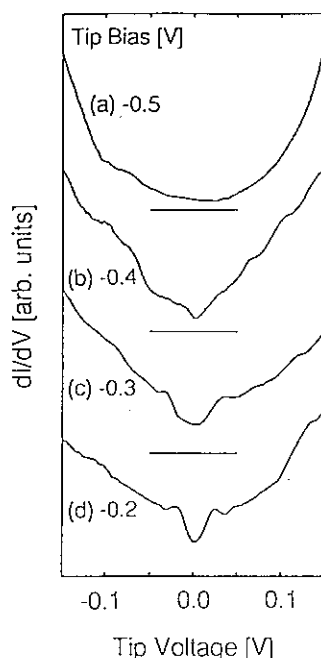


図5. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (001) 配向膜におけるトンネルスペクトルのバイアス依存

5. ギャップ構造とペア対称性

BCS理論によると、格子振動を媒体として電子対間に引力相互作用が働き超伝導へと転移するのであるが、この相互作用は近接力であり、対が極く近い距離にある場合のみ引力が働く。この場合には、電子対の波動関数は等方的 (s 波) になる。一方、高温超伝導体の場合には、電子間のクーロン反発力が強いので対が近づくのは不利であり、その結果波動関数の対称性が異方的、特に d 波になる可能性が指摘されている。 s 波的な対称性では、フェルミ面上のどの位置でもギャップは開いているが、 d 波では波数空間のある位置でギャップはゼロとなる。従って、トンネルスペクトルから対の対称性についての直接的な情報が得られることが期待される。

図5のスペクトルでは表面絶縁層からの寄与があるため、超伝導ギャップ構造はぼやけており、ギャップ構造を定量的に議論することはできないが、試料によってはより明確な超伝導ギャップが観測される。その一例を図6に示す²⁾。 $V=0$ 付近には 8meV 程度のコンダクタンスの平坦部が見られ、ゼロバイアスコンダクタンス $\sigma(V=0)$ は1%以下とこれまでの報告の中で最も低い値を示している。前節で議論したように、STSではトンネルコンダクタンスはフェルミ面上で積分したものとなっている。それにも関わらず図6で明確なギャップが観測されたことは、フェルミ面上のどの位置でも有限のギャップが開いていることを示しており、従来型と同様の s 波の対称性を支持している²⁾。

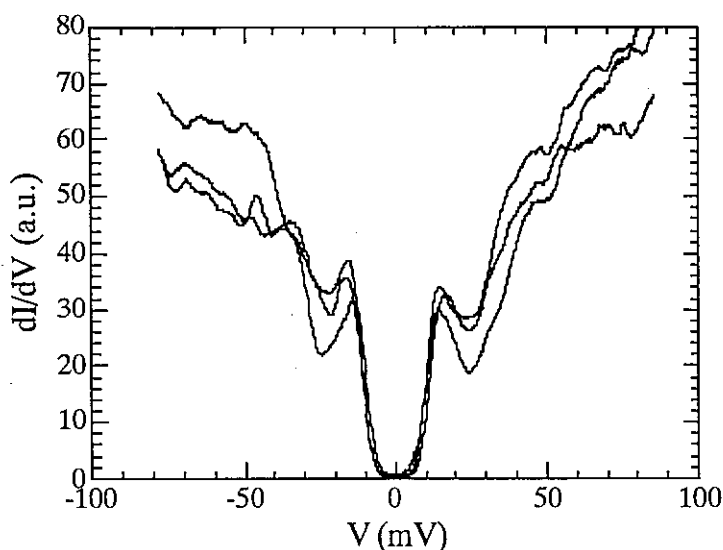


図6. 4.2 Kにおける $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (001)配向膜のトンネルスペクトル

6. Y系超伝導体(110)配向膜層断面のSTM/STS観察

Y系超伝導体(110)配向膜の4.2KにおけるSTM像を図7に示す⁴⁾。斜方格子状の原子配列が観測され、 CuO_2 2次元面及び CuO 1次元鎖のCu原子が全て見えているものと解釈されている(図2参照)。STM像はバイアス電圧に依存し、バイアス電圧を低くすると、 CuO_2 2次元面と考えられる層が突出して見えてくることから、2次元面におけるフェルミ面近傍の状態密度 $N(0)$ は1次元鎖層のそれよりも大であり、より伝導性が高いことがわかる。一方、STSからは 50\AA といったオーダーで超伝導ギャップを示す超伝導領域と、絶縁体領域とに分離していることが示された。これは、基板とのミスマッチによるひずみが原因であると考えられる。

(110)面で観測されたトンネルスペクトルを図8に示す⁴⁾。明確な超伝導ギャップは見られるものの $\sigma(V=0)$ は高く、またスペクトルの形状は試料-探針間距離にはそれほど依存しない。図8と(001)面での結果とを総合すると、Y系の電子構造として次のような描像が描ける。 CuO_2 面はギャップの開いたs波的な超伝導体である。 CuO 鎖は常伝導であるか、あるいは近接効果により弱い超伝導が生じているがギャップレスの状態になっている。図8で見られる有限の $\sigma(V=0)$ は、 CuO 鎖の寄与による。

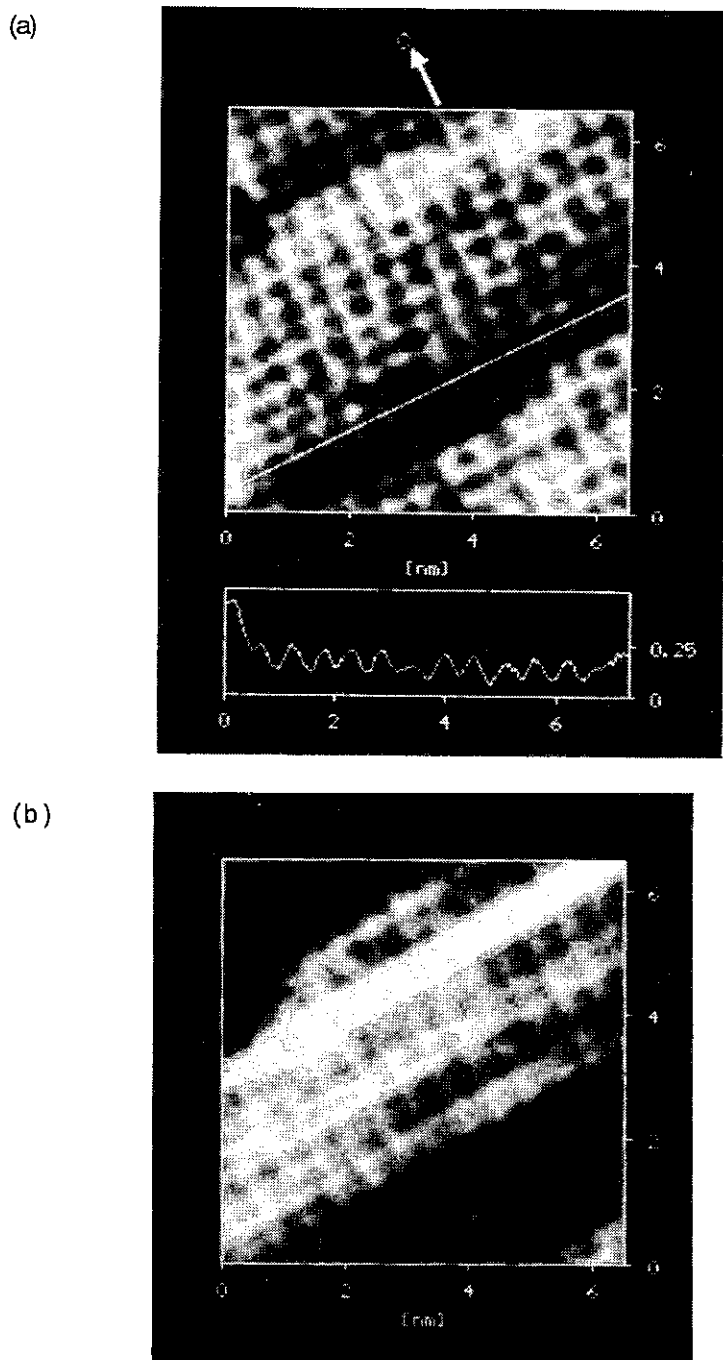


図7. 4.2 Kにおける $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (110)配向膜のSTM像
 バイアス電圧は(a) 1.9 V、(b) 0.75 V。

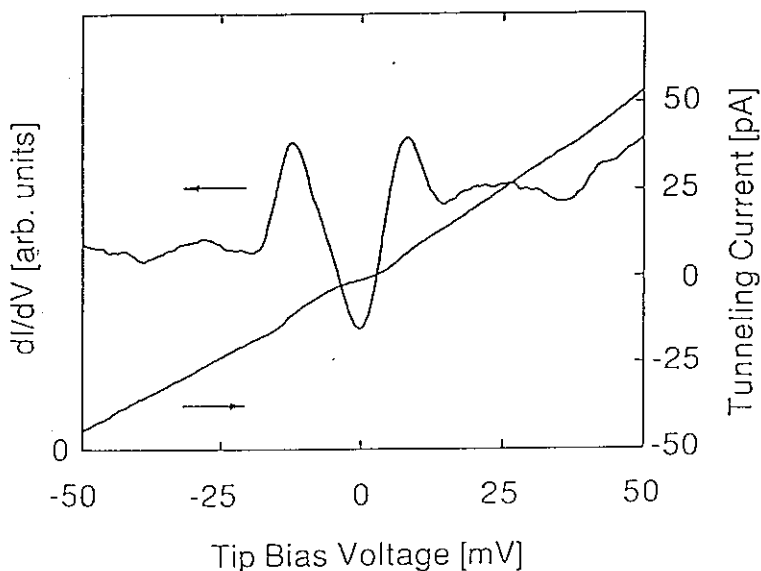


図 8. 4.2 Kにおける $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (110)配向膜のトンネルスペクトル

7. おわりに

低温でのSTM/STS技術は試料の表面処理法も含めて、やっと原子を識別しながらトンネル物性を測定するというその本来の実力を発揮できるような段階に達してきた。今回紹介した高温超伝導体に対する結果はそのほんの一例であるが、今後、超伝導試料に限らず、低温物性の評価の新しい手法として広く応用されることを期待したい。

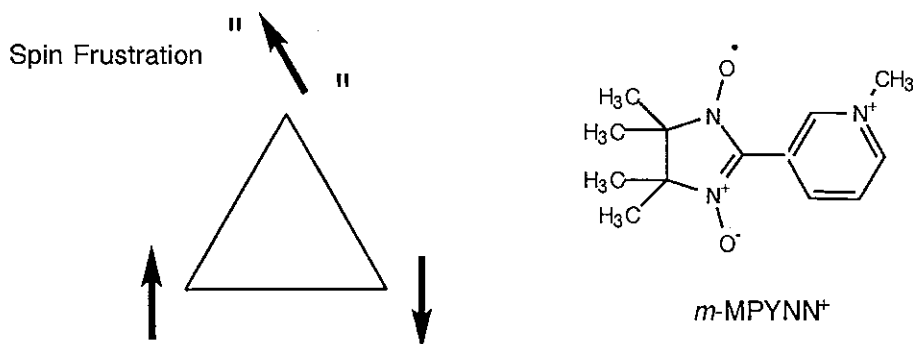
文献

- 1) T. Hasegawa, *et al.*: J. Phys. Chem. Solids **53**, 1643 (1992).
- 2) T. Hasegawa, *et al.*: J. Phys. Chem. Solids **54**, 1351 (1993).
- 3) M. Nantoh *et al.*: J. Appl. Phys., in press.
- 4) M. Nantoh *et al.*: Appl. Phys. Lett., in press.
- 5) T. Hasegawa, H. Ikuta and K. Kitazawa: *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, ed. D. M. Ginsberg, p.525 (World Scientific, Singapore 1992).
- 6) 山口渡他：固体物理 **29**, 213 (1994).

有機ラジカルがつくる反強磁性カゴメ格子

教養学部 基礎科学科第一 阿波賀 邦夫
(内線93-6750)

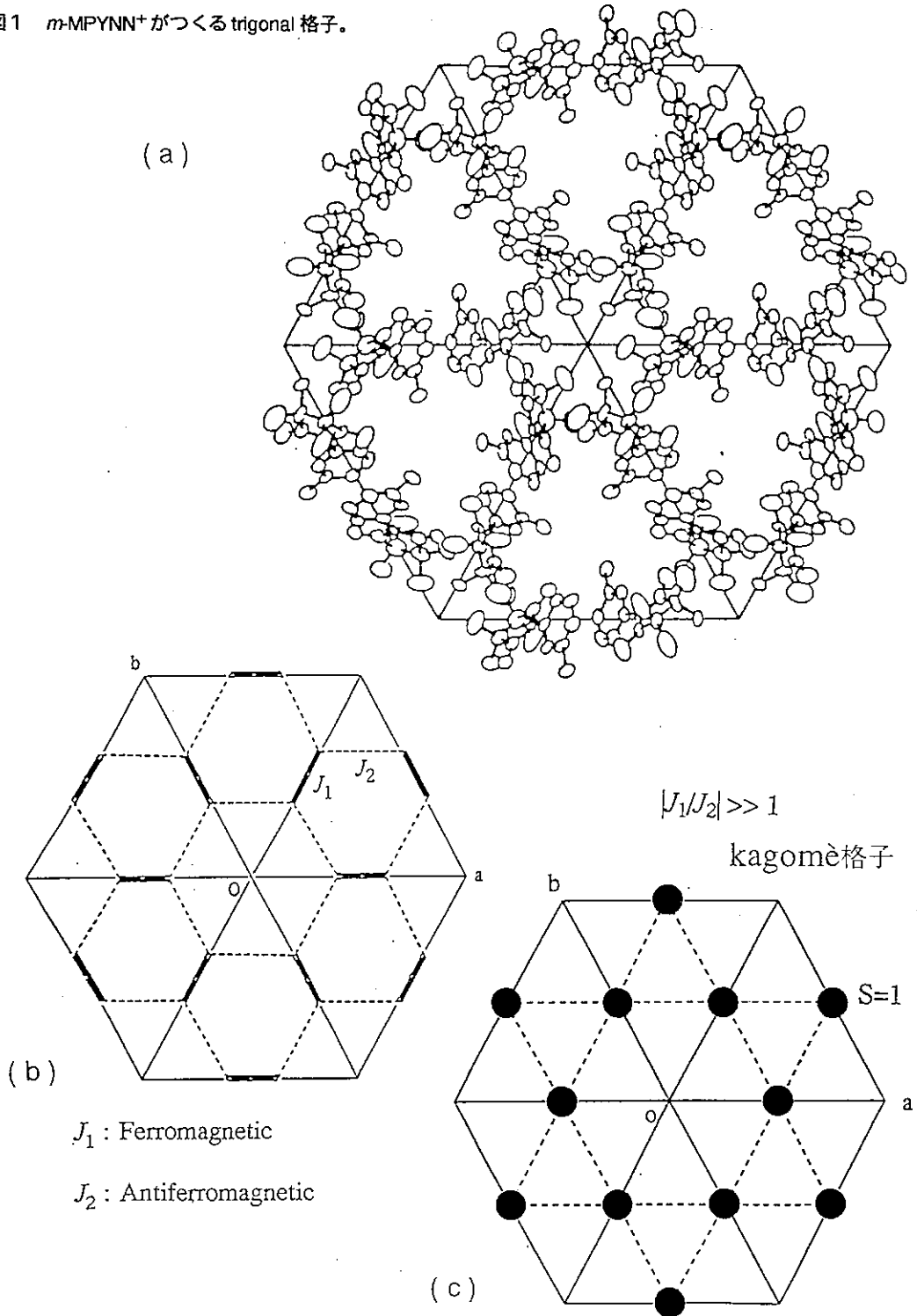
我々の研究室では、主に分子性固体を対象として、スピン系あるいはラジカル化学種が関与する問題、いわゆる分子磁性の研究に取り組んでいます。これまでは特に有機強磁性の研究に携わってきました。これは、長い間磁性素材とは無縁のものと考えられていた有機固体に強磁性を与えようというものです。この分野は最近長足の進歩を遂げ、数年前は最近接分子との磁気相関の制御にも手探りの状態だったのに対して、極低温ではありますが強磁性体となる有機物も次々と登場しています。有機物の磁性は、単位体積当たりのスピン密度が小さいという理由で一部の超伝導体を除いて一般に弱く、液体ヘリウムを使用した極低温領域からの磁気測定は不可欠となっています。我々の基本的な研究スタイルは、ものをつくりながらかたっぱしから測定していくという感じで、残念ながら低温センターにとっては最も面白いの無いユーザーのひとりではないでしょうか。



さて今回紹介させて頂くのは、有機強磁性の研究から副産物的に得られた、有機ラジカルがつくる反強磁性のカゴメ格子についての研究です。正三角形の頂点にスピンをおいて反強磁性的な相互作用を与えた場合、三つのスピンのすべてが反平行になる配列は存在しません。ここにスピン・フラストレーションが生まれます。これまで実験的に研究されてきたフラストレートしたスピン系は、物質という観点に立つとすべて無機物に限られます。ところが、*m*-MPYNN⁺と名付けた有機カチオンラジカルの結晶中に、このようなスピン系が存在する可能性があることを偶然見つけたわけです。しかもそれは、フラストレートしたスピン系のなかでも、最近注目を集めている、反強磁性カゴメ格子とみなしうるものだとも分かってきました。

図1(a)に*m*-MPYNN⁺·ClO₄⁻·(1/3)(acetone)の結晶構造を示しました。結晶学データは、trigonal、*P*3c1、*a*=16.023(5)、*c*=23.615(1) Åです。三角形の各辺上にはラジカル二量体が存在し、それが二次元の三角格子を組んでいます。ClO₄⁻

図1 m -MPYNN⁺がつくる trigonal 格子。



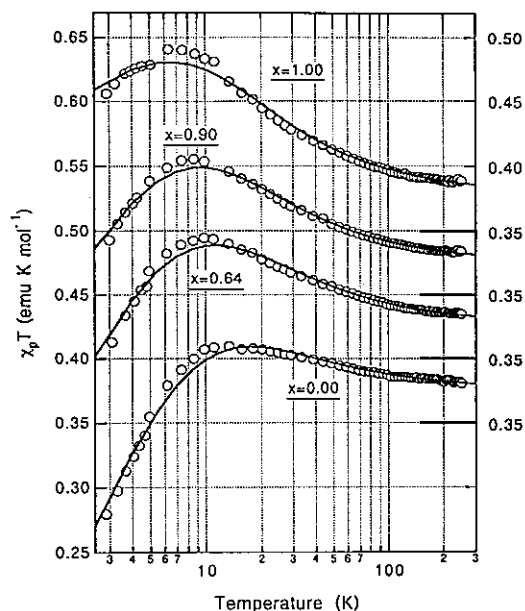


図2 $m\text{-MPYNN}^+\cdot(\text{ClO}_4^-)_x\cdot\Gamma_{1-x}\cdot(1/3)(\text{acetone})$ 系の磁化率。

イオンは図には示しませんでした。全体の 1/3 は三角形の重心に位置し、辺上のカチオンラジカルを結ぶ接着剤の役目を果たしています。残りの 2/3 は結晶溶媒であるアセトン分子とともに、二次元層の層間に存在します。したがって、有機ラジカル層間の相互作用は非常に弱いものと考えられます。この塩の常磁性帯磁率 χ_p の温度依存性を図2 ($x=1.00$ のプロット) に示しました。ただしここでは $\chi_p T$ を温度の関数としてプロットしてあります。高温側から温度を下げていくと $\chi_p T$ は増加し、強磁性的相互作用の存在を示しています。詳細は省略しますが、辺上のラジカル二量体は、強磁性的相互作用を狙った設計どおり分子間配置をしており、ここに強磁性的相互作用が由来すると考えられます。さて $\chi_p T$ は緩やかに増加し続けたのち極低温域で急減少に転じ、二量体間の反強磁性的相互作用を示唆します。ラジカル二量体の強磁性的相互作用 J_1 と、二量体間の弱い反強磁性的相互作用 J_2 を仮定すると、分子場近似により磁化率の表式として

$$\chi_p = \frac{4C}{T\{3 + \exp(-J_1/k_B T)\} - 4J_2/k_B} \quad (1)$$

が得られます。図2中 $x=1.00$ のプロットを貫くの実線はこの理論曲線で、 $J_1/k_B = 10.5$ K, $J_2/k_B = -0.19$ K, $C = 0.379$ emu K mol⁻¹ で非常にうまく説明できることが分かりました。

分子間の磁氣的相互作用をもとに、図1(a)の分子配置を単純化したものが図1(b)です。正確に言えば、このスピン系は結合交代 J_1, J_2 をもつヘキサゴナル格

子と呼ぶべきでしょう。極低温領域では、辺上のラジカル二量体は $S=1$ スピンとしてふるまい、しかもこの間に J_2 の反強磁性的相互作用が働き、ここにスピンプラストレーションが生じるはずです。各辺の midpoint に $S=1$ スピンをおいて格子をとり直すと (図 1 (c))、三角形と六角形の組み合わせで二次元平面が埋めつくされることとなります。この格子はカゴメ (籠目) 格子と呼ばれており、フラストレーションを含む点では単純な三角格子と変わりありませんが、より複雑な基底状態が理論的に予想されています。

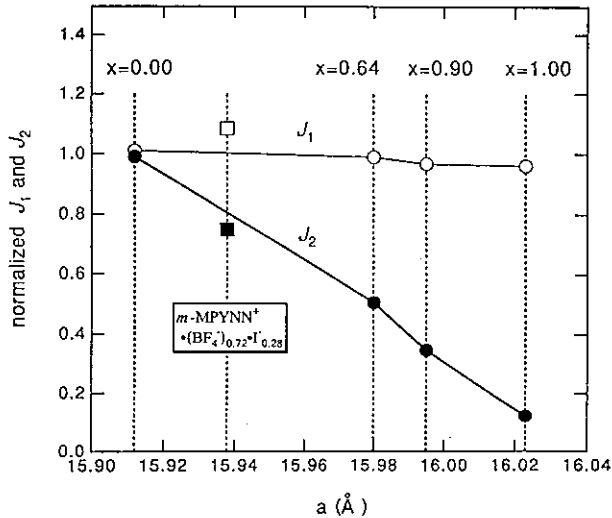


図3 磁氣的相互作用 J_1 , J_2 と a 軸長の相関。

この系の面白さは、 $m\text{-MPYNN}^+ \cdot (\text{ClO}_4^-)_x \cdot \text{I}_{1-x} \cdot (1/3)(\text{acetone})$ なる固溶体をつくることによって、その格子定数を微妙に変化させる点にあります。 ClO_4^- の位置を見れば分かるように、イオン半径の大きい ClO_4^- の比率が高まるにつれ、 a 軸、 c 軸ともわずかに伸びます。図 2 には $x=1.00$ のほか、 $x=0.00, 0.64, 0.90$ の結晶の磁化率の温度依存性も載せてあります。室温から 10 K 付近にいたる $\chi_p T$ の緩やかな増加と、それ以降の急速な減少が共通に見られますが、よく見ると $\chi_p T$ の極大は x の増加とともに大きくなり、しかもその位置は低温側にシフトするようです。式 (1) により同様に解析し、得られた J_1 と J_2 を a 軸の長さの関数として示したのが図 3 です。ただしここでは J_1 と J_2 を $x=0.00$ のそれらで規格化してあります。二量体内の強磁性的相互作用を表す J_1 が a 軸の長さにはほとんど依存しないのに対して、二量体間の反強磁性的相互作用を表す J_2 は a 軸の伸長とともに急速に弱まることが分かりました。これは、二量体内の分子間配置は非常に堅固で、大きな ClO_4^- の比率増加は二量体間のスペースを主に広げていることを意味しています。いずれにせよ、 J_1/J_2 をある程度連続的に変化させるというわけで、

将来のカゴメ格子の物理の解明にとって有利に働くことでしょう。有機物らしさが現れたとも言うことができるかもしれません。今後は、アニオンのサイズがこの格子に与える影響を体系的に調べ、さらにはドーピングにより三角格子内の電子数を変化させるような研究を行いたいと思っています。

教養学部物理教室和田信雄助教授の協力をえて、現在さまざまな塩について極低温域での物性測定を進めています。図4は、図3にも載せてある $m\text{-MPYNN}^+ \cdot (\text{BF}_4^-)_x \cdot \Gamma_{1-x} \cdot (1/3)(\text{acetone})$ の低温域における熱容量の温度依存性です。なおこの塩では $J_2/k_B = -1.2 \text{ K}$ となっています。 J_2 に起因する短距離秩序の生成を示すと考えられる極大が 1 K 付近に見られましたが、0.1 K にいたるまで長距離秩序を示す熱容量異常は見いだせませんでした。これは、この系がフラストレートしたスピン系であることのひとつの証明であると考えられます。

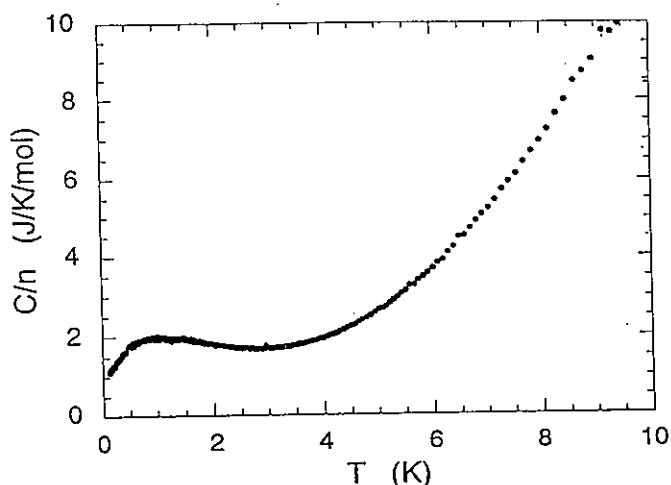


図4 $m\text{-MPYNN}^+ \cdot (\text{BF}_4^-)_x \cdot \Gamma_{1-x} \cdot (1/3)(\text{acetone})$ の熱容量 (和田研究室提供)。

御存知のとおり、教養学部基礎科学科は駒場キャンパスにあります。液体 He は週に二度本郷の低温センターからトラック輸送され、使用・回収ののち高圧ポンペに圧縮され、再び本郷にもどされます。本郷の低温センターと駒場の低温サブセンターの職員の皆さんの多大な労力のうえに我々の研究は成り立っているわけで、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

参考文献

1. K. Awaga, T. Inabe, T. Nakamura, M. Matsumoto and Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 195, 21 (1992).
2. K. Awaga, T. Okuno, A. Yamaguchi, M. Hasegawa, T. Inabe, Y. Maruyama and N. Wada, *Phys. Rev. B*, in press.

低温センターだより編集委員会

(1994.6現在)

編集委員長

長沢信方センター長 理・物理 (4181)

編集委員

池畑 誠一郎 理・物理 (4161)

藤森 淳 理・物理 (4126)

古川 行夫 理・化学 (4328)

為ヶ井 強 工・物工 (6846)

柴田 浩司 工・金属材料 (7147)

小宮山 進 養・基礎科 (93-6738)

永田 敬 養・化学 (93-6602)

湯本 昌 医・解剖 (3335)

西沢 直子 農・農芸化学 (5107)

大塚 洋一 低温セ (2860)

島田 宏 低温セ (2861)