

# 2009年度 低温センター成果報告会プログラム

■ 日 程 : 2010年3月4日(木) 13:00~17:30

■ 会 場 : アイソトープ総合センター2F 講義室

13:00-13:10	はじめに	福山 寛 (低温センター・センター長)
13:10-13:30	矢田 慎介	工学系研究科電気電子専攻田中研究室 (D3) IV族ベース磁性半導体 Mn ドープ Ge 薄膜の構造と磁性の評価
13:30-13:50	秋山 了太	工学系研究科電気電子専攻田中研究室 (D1) MnAs 強磁性微粒子を含む半導体ヘテロ接合 - スピン起電力と巨大磁気抵抗効果
13:50-14:15	西澤 直子	農学部 新機能植物開発学研究室 (特任教授) 凍結技法による植物の新しい細胞像; 鉄栄養に応答するムギネ酸小胞
14:15-14:40	廣瀬 靖	理学系研究科化学専攻長谷川研究室 (助教) エピタキシャル EuTiO <sub>3</sub> 薄膜の合成と磁気誘電カップリング
14:40-15:05	荻野 拓	工学系研究科応用化学専攻岸尾研究室 (助教) ペロブスカイト酸化物層を持つ鉄系超伝導体群
15:05-15:25	休憩	
15:25-15:50	関 宗俊	工学系研究科電気電子専攻田畑研究室 (助教) 自然超格子構造を用いた機能融合材料の創成
15:50-16:15	大野 雅史	工学系研究科原子力国際専攻高橋研究室 (助教) 超伝導体を用いた放射線検出器の研究
16:15-16:35	武田 啓司	理学系研究科化学専攻大越研究室 (特任助教) マイクロ SQUID 磁束計による微小磁性体の磁化測定
16:35-16:55	中林 耕二	理学系研究科化学専攻大越研究室 (助教) 共役多座配位子からなる希土類ネットワーク錯体
16:55-17:20	藤井 武則	低温センター朝光研究室 (助教) ネルンスト効果を用いた電荷秩序の観測
17:20-17:30	おわりに	朝光 敦 (低温センター准教授)
17:45-19:15	懇談会 (表彰式)	



# IV族ベース磁性半導体 Mn ドープ Ge 薄膜の構造と磁性

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻 矢田 慎介, 岡崎亮平, 田中雅明

## 1. はじめに

本研究で扱う Mn ドープ Ge ( $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ )は, 2002 年に分子線エピタキシー(MBE)法により作製された  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  薄膜で強磁性発現が報告[1]されて以来, 強磁性を有する半導体(強磁性半導体:FS)として注目を集め, 電子デバイスにスピンによる新たな機能の付加を目指すスピントロニクスへの応用を目指して広く研究が行われている.

FS としては GaMnAs や, InMnAs 等がさかんに研究されているが,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  が注目を浴びたのは, IV族半導体 Ge をベースとしていることによる. Si ベース集積エレクトロニクスでスピントロニクスを展開していくためには, Si や Ge といったIV族半導体に整合性の高い磁性材料が必要である. Ge をベースとした  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  はそのニーズに合う材料の 1 つとして期待されている.

## 2. $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の研究動向

$\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  は Si テクノロジーと整合性の高いIV族ベース FS として期待されるが, その微視的構造や強磁性の起源については, 研究が十分に行われたとは言えない. すなわちその起源が  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  の本質的な性質によるものなのか, それとも単に Mn が Ge 結晶内で凝集して生じた強磁性化合物クラスタであるのか, について解明されていなかった. そのため最初の発見の後, 強磁性発現の報告と共に, 磁性の起源を  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$  などの化合物クラスタに求める報告も徐々に現れ始めた. 2005 年にわれわれのグループは, 磁性半導体的な性質を持つアモルファス Mn ドープ Ge ( $\alpha\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ )クラスタが  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  薄膜内に形成される事を示し[2, 3], これらのクラスタの磁性により  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  薄膜の強磁性の起源を説明した.

理論的にも  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  薄膜内での Mn の凝集を抑える事が難しいと示される中[4], クラスタ自体を評価し, 利用する事を目指す動きも現れた[5].  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  薄膜内では Mn は柱状に凝集し, ナノカラム構造を形成することが観測され, そういった構造で高い強磁性転移温度( $T_C$ )が発現した例[6]もあり, 注目が集まっている. 我々の研究室でも  $\alpha\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  のナノカラムの制御を試み, ナノカラム構造を保ったままカラム内の Mn 濃度を変調し, 薄膜の磁気特性を制御できる事を示した[7].

このように  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  のクラスタ系では様々な興味深い結果が示されているが, その一方で FS としての  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  は, 材料としての重要性にもかかわらず, クラスタの形成に阻まれ作製に成功した例がない. 我々もナノカラムの制御を試みた際に, Ge(100)基板上への  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  の成長において, ナノカラム形成が避けられないことを示したが, 成長の面方位を変える事で成長カイネティクスが大きく変化し, Mn の偏析及びナノカラム形成を抑止できる可能性はある. 本報告では均一な Mn 組成を有する  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  薄膜の作製を目指し, Ge(111)基板上に様々な条件で成長した  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  薄膜について行った磁気光学測定(MCD)と透過型電子顕微鏡(TEM)による評価の結果を示す.

## 3. Ge(111)基板への $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜の成長

低温 MBE 法により Ge(111)基板上に成長時の基板温度  $T_S = 150^\circ\text{C}$  または  $180^\circ\text{C}$ , 成長速度  $R_G = 30 \text{ nm/h}$  で Ge バッファ層を 12 nm 成長し, その後図 1 にプロットした複数の成長条件( $T_S = 100 - 180^\circ\text{C}$ ,  $R_G = 30 - 150 \text{ nm/h}$ )で  $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$  薄膜を 24 nm 成長した. 成長後の RHEED 像では欠陥を示す高次のスポットも確認されたがストリークを

保っており、単結晶薄膜のエピタキシャル成長に成功したことを確認した。

#### 4. 磁気円二色性(MCD)による評価

また、図1はMCD測定により評価した薄膜の磁性相の様子も示している。MCDは左右円偏光の吸収もしくは反射の差により定義され、バンドのスピンスplitを観測する測定である。MCD測定では、強磁性半導体の場合、ホストの半導体のバンド構造を反映した信号が観測されるが、クラスター系ではそれを反映せず、強磁性クラスターのバンド構造を反映した信号が観測されるため、強磁性半導体の同定における強力な判断材料となる。

図1においてMCD薄膜の $T_S$ が高い、または $R_G$ が低い場合は $Mn_5Ge_3$ クラスターの偏析が確認され(図1の△プロット),そこから薄膜の $T_S$ が下がる,または $R_G$ が上がっていくと,強磁性相とGe結晶を起源とする非強磁性相が混ざった状態が観測された(図1の○プロット).また $T_S = 130^\circ C$ ,  $R_G = 150$  nm/h(図1の●プロット)で成長した $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ 薄膜では,単相の強磁性が確認された。

図2に $T_S = 130^\circ C$ ,  $R_G = 150$  nm/hで成長した $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ 薄膜の10 Kにおける0.25 T, 0.5 T, 1 Tの磁場印加時のMCDスペクトルをピーク位置で規格化したものを示す(1 Tでのスペクトルの大きさは等倍)。比較のためGe(111)基板のMCDスペクトルも示してある。Geの遷移の特異点 $E_1(2.3$  eV)に近い位置にピークが確認され,またMCDの磁場依存性から薄膜全体が単一の強磁性

を有していることがわかる。

#### 5. 透過型電子顕微鏡(TEM)による構造評価

単相強磁性が観測された $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ 薄膜の断面TEM像を図3に示す。表面近辺では一部がアモルファス化しているが,バッファ層より10 nm程度の領域は,転移や結晶欠陥は存在するものの単結晶薄膜が成長できていることがわかる。さらにエネルギー分散型蛍光X線分析(EDX)での点分析の結果,単結晶の領域のMn濃度は5~7%であり,ほぼ均一な $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ 結晶が成長できていることがわかった。 $Ge_{1-x}Mn_x$ でこのようにクラスターがない均一な単結晶の混晶が得られたのは初めてである。

#### 6. まとめ

Ge(111)基板上に $T_S = 130^\circ C$ ,  $R_G = 150$  nm/hで成長した $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ 薄膜はMnがほぼ均一に分布し,単相の強磁性相を有する単結晶薄膜であることを示した。この薄膜は強磁性半導体である可能性が高く,今後より詳細な評価が必要である。

【謝辞】本研究は科学研究費,科学技術振興調整費,次世代ITから一部援助を受けた。

#### 【文献】

- [1] Y. D. Park *et al.*, Science, **295**, 651 (2002)
- [2] S. Sugahara *et al.* JJAP, **44**, 1426 (2005)
- [3] S. Yada *et al.*, APL, **93**, 190108 (2008)
- [4] A. Continenza *et al.*, APL, **89**, 202510 (2006)
- [5] C. Bihler *et al.*, APL, **88**, 112506 (2006)等
- [6] M. Jamet *et al.*, Nature Mater., **5**, 653 (2006)
- [7] S. Yada *et al.*, SSDM2008, C-3-2 (2008)

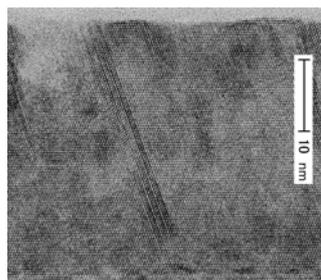
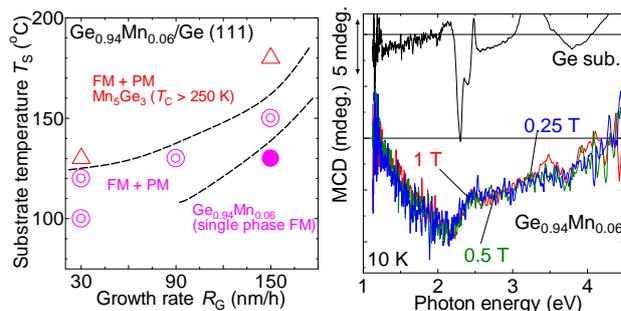


図1(左): Ge(111)基板上に成長した $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ のMBE成長相図。図2(中央):  $T_S = 130^\circ C$ ,  $R_G = 150$  nm/hで成長した $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ 薄膜のMCDスペクトル。図3(右): 同薄膜の断面TEM格子像。

# MnAs 強磁性微粒子を含む半導体ヘテロ接合 — スピン起電力と巨大磁気抵抗効果 —

秋山 了太, ファム ナム ハイ, 田中 雅明

東京大学 工学系研究科 電気系工学専攻 田中研究室

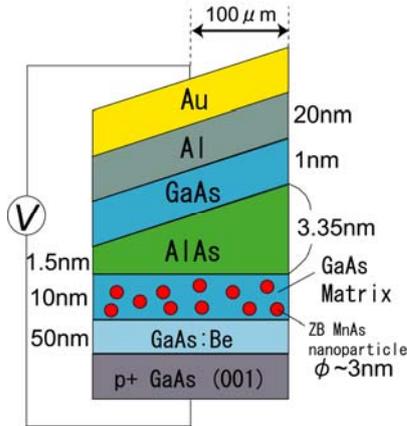


図 1 Al 上部電極を有する ZB 型 MnAs スピンバッテリーの断面構造図.

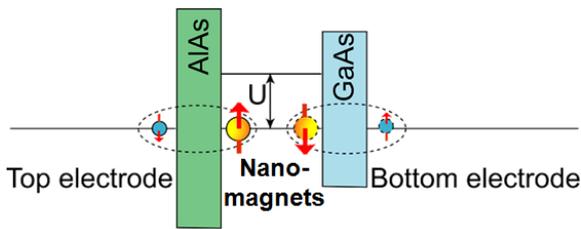


図 2 スピンバッテリー-MTJ のバンド構造.

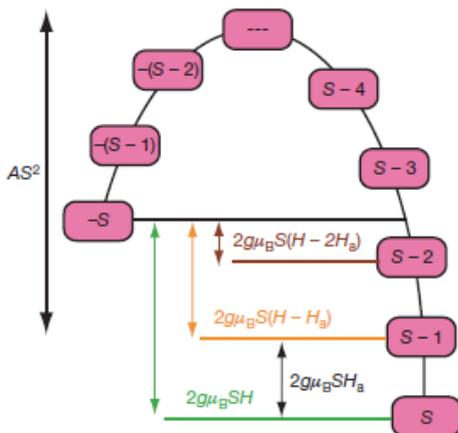


図 3 ナノマグネットにおけるトンネル前後のエネルギー状態. 外部磁場がない時、 $|S\rangle$  から  $|S\rangle$  へと直接トンネルするが、外部磁場が印加されるとトンネルの終状態は  $|S-1\rangle, |S-2\rangle, |S-3\rangle, \dots$  と変化してゆく. 縦軸は異方性エネルギー.

【はじめに】磁束が時間的に変化する場においては電磁誘導が発生し、そこに金属などを置くと誘導起電力が発生することは Faraday の電磁誘導の法則として古くから知られている. 一方で、静磁場においては誘導起電力が発生することはないように、静磁場から電気的エネルギーを取り出す方法は存在しなかった. しかしながら我々は分子線エピタキシー (MBE) によって閃亜鉛鉱型 (ZB) MnAs 微粒子を含む磁気トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction ; MTJ) を作製し、微粒子の磁気的なエネルギーを電気的なエネルギーとして取り出すことに成功した [1]. これをスピンバッテリーと呼ぶ. このスピンバッテリーは、クーロンブロックード (CB) 効果と起電力の効果によって 100,000% に及ぶ巨大な磁気抵抗効果をもたらすことが分かっている. 今回はその概要と、さらに磁気抵抗比の起電力・トンネル抵抗依存特性を、上部電極を非磁性金属 Al に替えて行った実験を交えながら紹介する.

【構造】具体的な素子構造は図 1 に示すように、GaAs のマトリックス中に ZB の MnAs 微粒子を生成させグラニューラーとし、AlAs 障壁を成長し、GaAs スペースを挟み上部に電極を成長させたものである. 従来は上部電極として強磁性金属の MnAs を採用していたが、非磁性体でも起電力が得られる可能性を考慮し、Al を上部電極として採用してその特性をトンネル障壁膜 AlAs の膜厚を変化させながら調べ、スピンバッテリーの回路構造について検証を行った.

【スピン起電力】図 2 のように、キャリアが上部電極から微粒子へ、微粒子から下部電極へとトンネルする過程において、微粒子とキャリア自身のスピンの反転することで、微粒子からエネルギーを受け取りながらトンネルする (コトンネリング) ときにそ

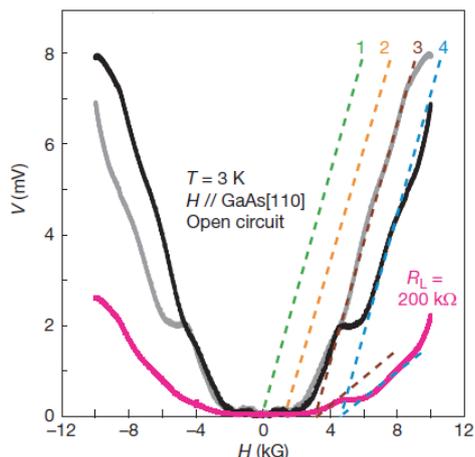


図 4 スピン起電力の磁場依存特性. 色付きの破線はそれぞれ図 3 の起電力のチャンネルに対応している.

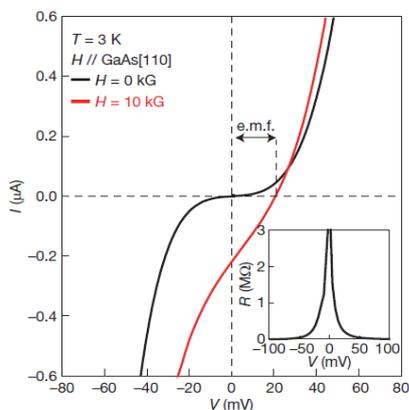


図 5  $I$ - $V$ 特性から見たスピン起電力.  $I=0$  のときに 21mV の起電力が現れていることが分かる.

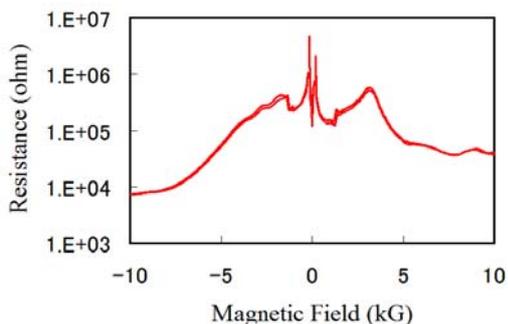


図 6 3.5K における磁気抵抗の様子. この素子は 40,000% の巨大な磁気抵抗比を示した.

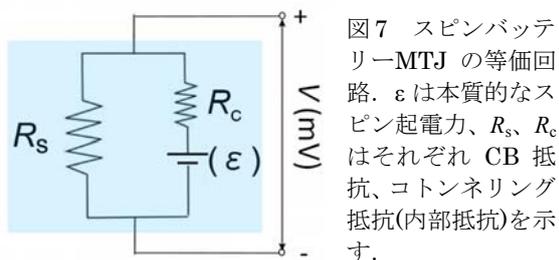


図 7 スピンバッテリー-MTJ の等価回路.  $\epsilon$  は本質的なスピン起電力、 $R_S$ 、 $R_C$  はそれぞれ CB 抵抗、コトンネリング抵抗(内部抵抗)を示す.

の増分のエネルギーが起電力 (スピン起電力とよぶ) として観測される. エネルギー状態で考えると図 3 で表され, 微粒子のトンネリングの始状態と終状態が外部磁界によってゼーマン分裂し, それらのエネルギー差を起電力として取り出していることを示す. これによると, トンネルの終状態のエネルギーは外部磁場に応じて離散的な値をとるが, それは図 4 のように色で分けられた複数の起電力チャンネルとして現れていることに対応している. また, この起電力は図 5 の  $I$ - $V$ 特性において, 10kG 下で電流が 0 のときに 21mV ほどの電位差を生じていることから分かる.

**【スピンドバイスとしての可能性】** 通常, TMR を用いたスピンドバイスにおいては絶縁障壁を挟みこんだ金属電極のスピン偏極率が, その伝導特性を大きく左右しており, ハーフメタルのように如何にスピン偏極率を高めることができるかに焦点を合わせた研究が数多く行われている. しかし, 高スピン偏極材料を用いた巨大 MR 比の実現は現実的には多くの困難を伴っている. それに対して本デバイスは MR 比が本質的に CB 効果とスピン起電力に依っているため, 高 MR 比を実現するためには電極のスピン偏極率は大きな問題とならない. そのため, 上部電極が非磁性の Al でも起電力が得られ, 図 6 のように MR 比 40,000% というきわめて大きな値を観測した. これは, 新しい観点からの巨大 MR 比の概念を提供するものであり, また, 最近のわれわれの研究では, スピンバッテリーの等価回路が図 7 のようになっており, 高 MR 比の達成には高い起電力  $\epsilon$  に加え, 内部抵抗  $R_C$  に対する CB 抵抗  $R_S$  が高いことの両方が必要であることを示している [2].

## References

- [1]Pham Nam Hai *et al.*, Nature **458**, 489-492 (2009), and Suppl.Information <http://www.nature.com/nature/journal/v458/n7237/extref/nature07879-s1.pdf>  
 [2]Ryota Akiyama *et al.* “Structure-parameter dependence of the electromotive force in spin batteries”, Spin Currents and Spin Caloritronics, Tohoku Univ. (8-10, Feb, 2010)

## 凍結技法による植物の新しい細胞像： 鉄栄養に応答するムギネ酸小胞

西澤直子、野副朋子、長坂征治、長澤寛道  
大学院農学生命科学研究科

電子顕微鏡観察のための試料作成法のひとつとして凍結技法がある。液体ヘリウム温度に冷却した純銅ブロックに生体試料を圧着し、 $10^4\text{K/sec}$  という速さで凍結することによって細胞を固定する手法が液体ヘリウム急速凍結法である。生体を急速に凍結することによって、細胞内のダイナミックな動きを瞬間的に止めて観察することが可能となり、空間分解能も時間分解能も高い優れた細胞像を得ることができる。また、液体窒素温度においても高圧下で凍結することによって氷晶の形成速度を抑制し、細胞内の氷晶形成を防ぐ高圧凍結法も用いられている。これらの凍結技法によって得られた植物の新しい像を紹介したい。

鉄は生体内の酸化還元反応系において不可欠な元素であり、生命の維持に必須であるため、植物のみならず全ての生物にとって必須元素となっている。地殻中の元素として4番目に存在量が多いにもかかわらず、鉄は好気的な条件では三価の鉄化合物である  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  などの難溶態となっているために、イオンとして溶け出す量は非常にわずかである。土壌中の難溶性の鉄を吸収して利用するために、イネ、ムギ、トウモロコシなど主要な作物が属するイネ科の植物は、キレート物質であるムギネ酸類を根から分泌して、三価鉄を水に溶けやすいキレート化合物「三価鉄・ムギネ酸類」として、土壌溶液中に溶けた「三価鉄・ムギネ酸類」を吸収する。鉄が不足することによって、ムギネ酸類の合成と分泌は、飛躍的に上昇する。私達はムギネ酸類の生合成経路を解明し、それぞれのステップを触媒する全ての酵素の遺伝子を単離してきた。これらの遺伝子はいずれも鉄欠乏によって強くその発現が誘導され、その結果ムギネ酸類の合成と分泌が高まる。

ムギネ酸類の分泌は夜明け後2～3時間にピークを示した後に停止し、次の日の夜明け後に分泌を始めるという日周変動を示す。生合成されたムギネ酸類が分泌されるまでの間、根の細胞内のどこかに貯えられていると推定された。そこでオオムギやイネの根を凍結法によって固定し、電子顕微鏡により観察した。その結果、ムギネ酸顆粒と名付けた細胞内小胞が鉄欠乏処理によって増加

することが明らかとなった。またこれらの小胞はムギネ酸類が分泌される直前の夜明け前には、根の細胞の表層側に局在することも観察された。ムギネ酸類合成に関与する酵素タンパク質はこの小胞内に存在することも明らかにした。これによりムギネ酸類生合成は、ムギネ酸顆粒と名付けた細胞内小胞において行われ、分泌直前には表層側に運ばれて夜明けを待つことが示唆された。

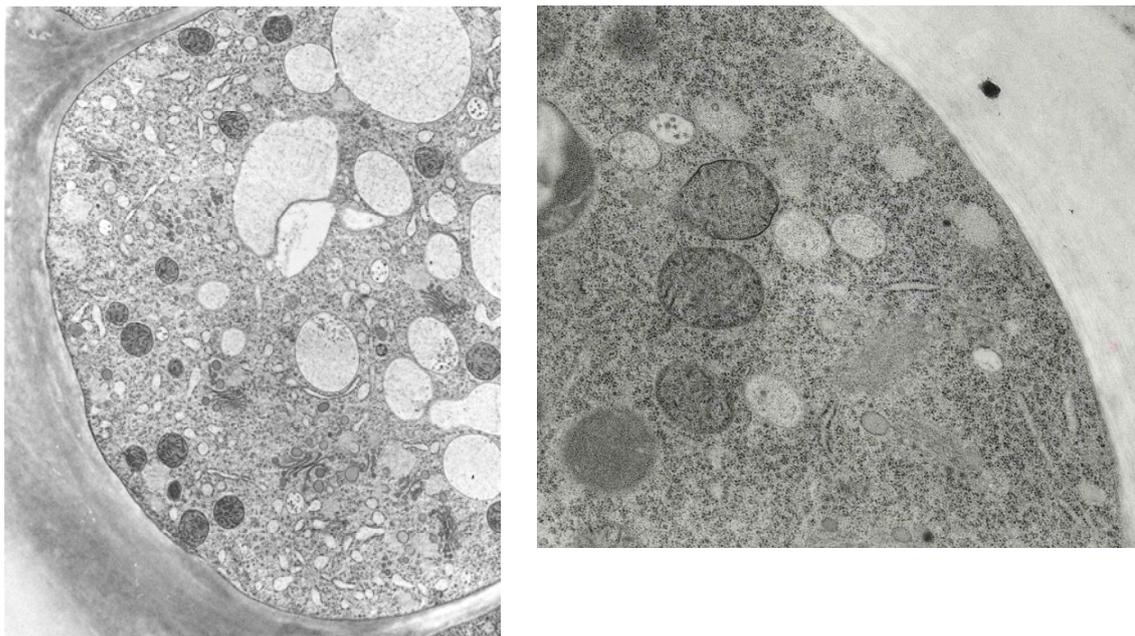


図1 鉄欠乏植物の根の表皮細胞におけるムギネ酸顆粒  
左側はオオムギ、右側はイネの細胞像

# エピタキシャル EuTiO<sub>3</sub> 薄膜の合成と磁気誘電カップリング

## Magnetodielectric effect in EuTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films

理学系研究科化学専攻 固体化学研究室 畑林邦忠, ○廣瀬靖, 長谷川哲也

E-mail: hirose@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【背景】 立方晶ペロブスカイト構造を有するEuTiO<sub>3</sub> (ETO)は、Eu<sup>2+</sup>に由来する4f軌道の局在スピン(S=7/2)を持ち、無歪みではネール温度 5.5 K の反強磁性体である。ETO の反強磁性秩序は外部磁場によって強磁性秩序に容易に転移するが、その際に数%以上の大きな誘電率増大(磁気誘電効果)を示す[1]ことから注目されている。近年の第一原理計算により、ETO の磁気・誘電物性は格子体積や歪みに非常に敏感なことが予想されているが[2]、実験的には明らかにされていない。そこで我々は、単結晶基板上でのヘテロエピタキシャル成長を利用して人工的に格子定数を変化させた ETO 単結晶薄膜を作製し、格子定数と磁気・誘電物性の関係を探ることを試みた。

【試料作製】 ETO(001)薄膜は格子不整合のないNb:SrTiO<sub>3</sub>(001)単結晶基板( $a = 3.905\text{\AA}$ )上にパルスレーザー蒸着法にて成長させた。薄膜成長時の基板温度 ( $T_s$ )、酸素分圧 ( $P_{O_2}$ )およびレーザーフルーエンスを微調整することで、面内格子定数  $a$  が一定で面直格子定数  $c$  が異なる(すなわち、格子体積と格子歪みを同時に変化させた)一連の ETO 薄膜を作製することに成功した。

【ETO 薄膜の磁気・誘電物性】  $c/a = 1 - 1.021$  の薄膜について磁化-温度曲線を測定した。薄膜の面直方向に磁場を印加したところ( $H_{\perp}$ )、全ての薄膜で 4.2 - 5.4 K の間で反強磁性秩序を示すカusp形状が観測された。一方、薄膜面内方向に磁場を印加したところ( $H_{\parallel}$ )、 $c$  軸長の増大に伴ってカusp形状は消失した(図 1)。これは、格子体積あるいは格子歪みの増大が反強磁性秩序を不安定化することを明確に示しており、理論計算による予想と定性的に一致する。

これらの薄膜の誘電率-温度曲線を評価したところ、バルク ETO と同様に低温での誘電率  $\epsilon_r$  の増大と飽和(量子常誘電性)、および磁場印加による  $\epsilon_r$  の増大が観測された。格子定数と磁気誘電効果の関係を詳しく調べるために、磁気誘電効果の磁場依存性( $\Delta\epsilon_r(H) = (\epsilon_r(H) - \epsilon_r(0T))/\epsilon_r(0T)$ ) を評価した。その結果、 $c$  軸長の増加に伴って磁気誘電効果の大きさ( $\Delta\epsilon_r(H)$ )が減少することが明らかになった(図 2a)。さらに、磁場印加方向を変えて測定を行ったところ、興味深いことに  $H_{\perp}$  条件と  $H_{\parallel}$  条件で  $\Delta\epsilon_r(H)$  は異なる値をとり、その比は全ての薄膜で一定値 (~1.2) に飽和した(図 2b)。ETO の磁気誘電効果は Eu<sup>2+</sup> の最隣接スピン対相関  $\langle S_i \cdot S_j \rangle$  に依存しており、スピン-フォノン結合定数  $\lambda$  を介して TO ソフトフォノンモードの周波数がシフトすることで説明される。以上の結果は  $\lambda$  が 1) 格子定数変化に敏感であること、2) Eu<sup>2+</sup> のスピン対の TO ソフトフォノンモードに対する相対的な方向に依存する項を含むことを示しており、磁気誘電効果のメカニズムについて新たな知見を与えるものである。

[1] T. Katsufuji and H. Takagi, Phys. Rev. B **64**, 054415 (2001).

[2] C. F. Fennie *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 205505 and R. Ranjan *et al.*, J. Phys.: Cond. Matter **19** (2007) 406217.

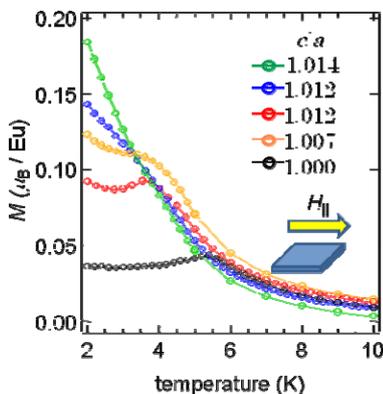


図 1. ETO エピタキシャル薄膜の磁化-温度曲線 ( $\mu_0 H = 0.01\text{T}$ )

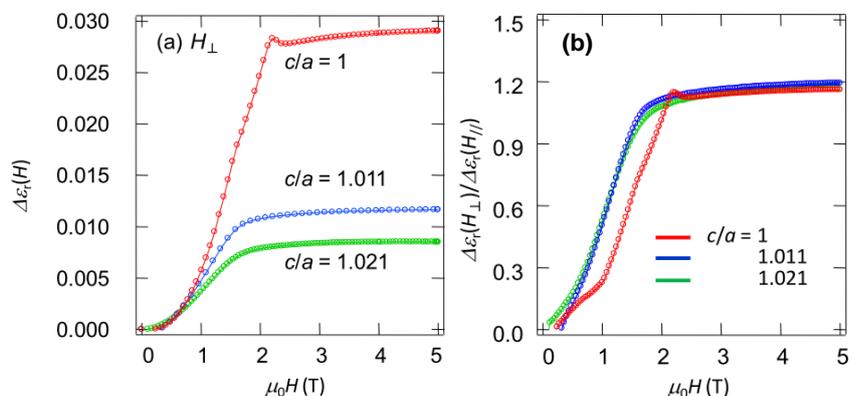


図 2. ETO エピタキシャル薄膜の磁気誘電効果(a)およびその磁場印加方向依存性(b) ( $T = 2\text{K}$ )



## ペロブスカイト型酸化物層を持つ鉄系超伝導体群

東京大工学系研究科<sup>A</sup>、JST-TRIP<sup>B</sup>  
 荻野拓<sup>A,B</sup>，岸尾光二<sup>A,B</sup>，下山淳一<sup>A,B</sup>

近年 LaFeAs(O,F)において 26 K の超伝導転移[1]が報告され、アンチフルオライト型の FeAs 層を有する鉄系超伝導体が銅酸化物に次ぐ新たな高温超伝導体群として注目を集めている。これまでにこの系に属する結晶構造として、 $REFePnO$ ， $AFeFeAsF$  (以下 1111 系、 $RE$ : 希土類金属、 $AE$ : アルカリ土類金属、 $Pn$ : ニクタイト)・ $AFeFe_2As_2$ ・ $AFeAs$  ( $A$ : アルカリ金属)・ $FeCh$  ( $Ch$ : カルコゲン)などが発見されている。高  $T_c$  化の指針としては、経験的な面からは結晶構造の二次元性が高いこと及び  $FeAs_4$  四面体の対称性が高いことが、理論的な面からは Fe 面からの As 原子の高さ(Pnictogen height)が高いこと[2]が挙げられている。以上の背景のもと本講演では、高  $T_c$  の可能性を秘めた鉄系超伝導体の新物質群として、鉄ニクタイト層間へのペロブスカイト酸化物層の導入を試みた我々の研究経過を報告する。

アンチフルオライト型構造の砒化物・硫化物層とペロブスカイト型酸化物層の積層構造を持つ一連の系は、マンガニ砒化物・銅硫化物などで多くの物質が報告されており、図 1 のようにペロブスカイト酸化物層が様々な構造を取りうること、ペロブスカイト層の B サイト金属として Mn・Sc・Cu など複数の金属元素が入りうること[3]が知られている。我々は過去の本系における物質探索の経験から、この系の相生成においては構成元素のイオン半径・安定価数・カチオン・アニオンの選択性などが重要であることを見出し、これらの条件を満たす元素の組み合わせを用いて新物質を探索した。その結果、新超伝導体群として $(M_2Pn_2)(Sr_4M'_2O_6)$ を見出し、 $M = Fe, Ni$ 、 $M' = Sc, Cr, (MgTi)$ 等の新物質を発見した[4]。これらペロブスカイト層を有する Fe ニクタイトの新物質は、厚いブロック層を反映して  $c$  軸長は 15 ~ 16Å 程度と 1111 系の 2 倍近い値で、非常に二次元性の強い結晶構造を有している。また図 2 のようにペロブスカイト層を有する系は、ニクタイト層の

$Pn-Fe-Pn$  角が小さく、同時に Pnictogen height が高いことが分かった。この理由としては、ニクタイト層の最近接原子が  $RE$  より電気陰性度の低い  $AE$  であること、構造的にアニオン間の反発が弱いことが挙げられる。

これら新物質のうち  $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$  は LaFePO などと同様に、意図的なドー

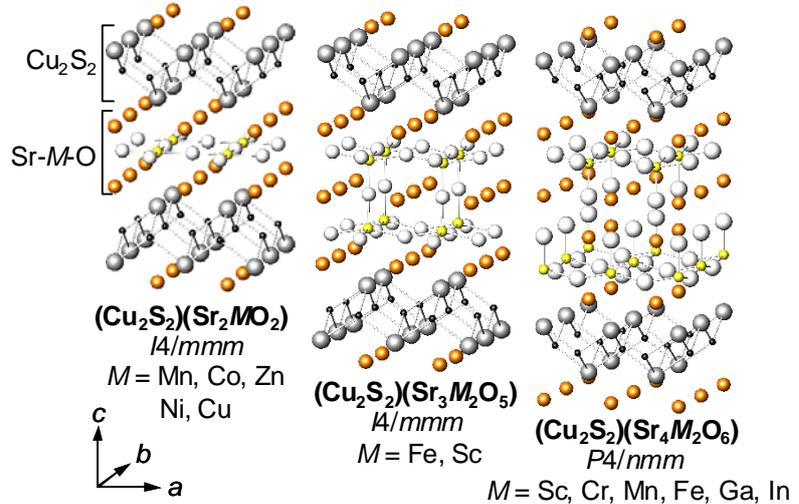


図1 ペロブスカイト酸化物層を有する銅硫化物

ピングを行わなくともバルクの超伝導を発現した。超伝導転移温度は 17 ~ 19 K と、FeP 層を有する物質としては最も高い値であり、LaFePO の  $T_c$  が 4 ~ 9 K と報告されているのと比較すると 2 倍以上の値となった。またこの物質の砒素置換体である  $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$  及び Sc サイトを置換した  $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{O}_6)$  を発見した。ただし、これらの物質は今のところ信頼性のある超伝導化の報告はない。また、ペロブスカイト層の B サイトカチオンが  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ti}^{4+}$  が 1:1 で占めるダブルペロブスカイト層を有する  $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Mg},\text{Ti})_2\text{O}_6)$  を発見した。この物質は常圧下で 40 K 弱の  $T_c$  を示し、更に高圧下では 43 K まで上昇する。また中国のグループにより報告された  $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)$  が高圧下で  $T_c$  が 46 K まで上昇することも明らかにした。この  $T_c$  は鉄系超伝導体としては REFeAsO 系に次ぐものである。ただし  $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)$  は仕込み上は定比で、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Mg},\text{Ti})_2\text{O}_6)$  は Ti 過剰組成で超伝導を発現しており、超伝導化のガイドラインははっきりしていない。なお、これらの Ni 置換体である  $(\text{Ni}_2\text{Pn}_2)(\text{AE}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$  も 2~3 K で超伝導を示し、特に  $(\text{Ni}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$  は  $T_c \sim 4$  K と、NiAs 層を持つ超伝導体では最も高い  $T_c$  を示した。

このようにペロブスカイト酸化層を有する金属ニクタイトは、結晶構造の二次元性が高く、局所構造の制御範囲が広いなど、構造的な面での鉄系超伝導体の高  $T_c$  化の指針を満たしており、実際に  $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6) \cdot (\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)$  などが比較的高い  $T_c$  を有している。ただし超伝導を発現する化学組成のガイドラインははっきりしておらず、磁気秩序が見られないなど従来の鉄系超伝導体とは異なる点も多い。しかしながらブロック層に 3d 遷移金属が導入可能でブロック層自体の物性も制御できること、多元系で新物質開発やキャリアドープの手段が多岐に渡ることなどから、本系において更なる新物質を探索すること、画期的なキャリアドープ手法を確立することによって、従来の鉄系超伝導体を超える高い  $T_c$  が実現できると考えている。

## 参考文献

- [1] Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296.
- [2] C.H. Lee et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 083704, K. Kuroki et al., Phys. Rev. B 79 (2009) 224511 等
- [3] W.J. Zhu and P.H. Hor, J. Solid State Chem. 130 (1997) 319, K. Otszchi et al., J. low Temp. Physics, 117 (1999) 729 等
- [4] H. Ogino et al., Supercond. Sci. Technol. 22 (2009) 075008., S. Sato et al., arXiv: 0909.2945 等

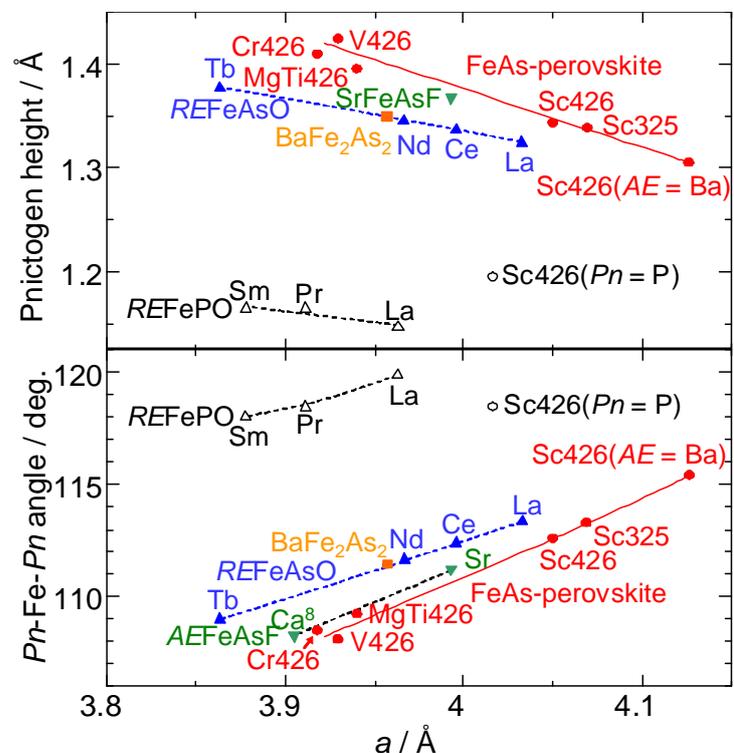


図2 様々なFeニクタイトのPnictogen height及び Pn-Fe-Pn角とa軸長(  $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6)$  等をM426などと略)

# 自然超格子構造を用いた機能融合材料の創成

## Fabrication of Multi-Functional Materials with Natural Superlattice Structures

工学系研究科 電気系工学専攻/バイオエンジニアリング専攻

関 宗俊, 岩本 藤行, 小笠 洋輔, 松井 裕章, 横田 紘子, 田畑 仁

Munetoshi Seki, Fujiyuki Iwamoto, Yousuke Ono, Hiroaki Matsui, Hiroko Yokota, Hitoshi Tabata

E-mail: m-seki@ee.t.u-tokyo.ac.jp

遷移金属酸化物は電子スピンの相互作用が強く相関電子系であり、高温超伝導や室温強磁性あるいは巨大磁気抵抗などの多彩な物性が発現する。われわれは、異なる複数の副格子からなる自然超格子構造を用いて、一つの材料の中で光・磁気・電子物性が融合した新しい機能性酸化物材料の創出を目指し研究を行っている[1-3]。今年度は特に、二次元三角格子・層状酸化物  $R\text{FeO}_3 \cdot (\text{FeO})_n$  ( $n$ : 整数) を対象として実験を行い、スピン秩序と電気双極子秩序の同時発現を目指した。

$n = 1$  の場合の  $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $R$ : 希土類元素など) は菱面体晶系(空間群  $R\bar{3}m$ ) に属する層状酸化物であり  $\text{Fe}$  イオン混合原子価状態 ( $R\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$ ) をとるフェリ磁性体 (ネール温度  $\sim 250\text{K}$ ) である。  $\text{Fe}$  イオンは三角格子 2 層を単位とする積層構造を持ち、また電荷の配置に関してフラストレーションを実現するため、およそ  $300\text{K}$  以下の温度領域において  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の超格子構造が発現する。これによって  $\text{FeO}_x$  二層間で電気双極子が生じるため、高温マルチフェロイック特性の発現が期待されている。このため、近年盛んに研究が進められているが、その殆どがバルク状態の試料を対象とするものであった。電子構造や結晶構造と磁氣的・誘電的性質の相関の解明、あるいは電子デバイスへの応用のためには、単結晶薄膜の作製が必要である。我々は、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて、 $\text{InFe}_2\text{O}_4$  エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した (Fig. 1) [4]。この物質系では  $\text{Fe}$  イオンは  $2+$  および  $3+$  の混合価数状態をとるため、還元雰囲気中で結晶成長させる必要があるが、高温・低酸素圧力下では  $\text{In}$  の蒸発が激しく  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等の不純物相が析出しやすい。そこで基板温度、雰囲気ガス圧力およびターゲット組成を最適化することにより、化学量論組成を持つ高品質

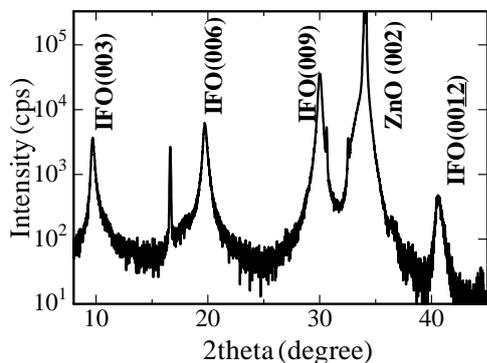


Fig. 1.  $\text{InFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  薄膜の X 線回折パターン

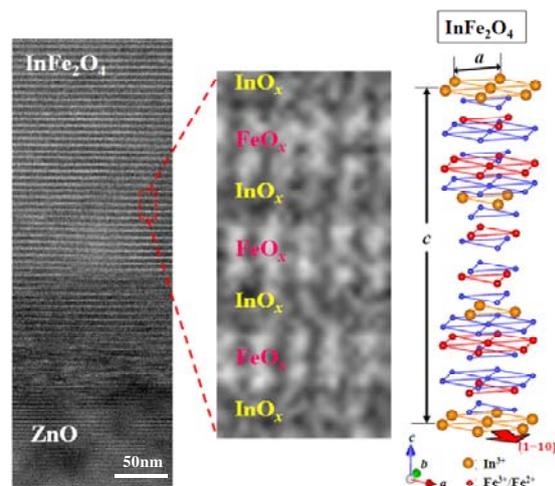


Fig. 2.  $\text{InFe}_2\text{O}_4$  薄膜/ $\text{ZnO}$  基板界面の断面 TEM 像と  $\text{InFe}_2\text{O}_4$  の結晶構造

質な結晶薄膜を得た。InFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はフェリ磁性を示し、as-depo.の薄膜においては、その転移温度は約 250K となった。その磁気相関は 2 次元三角格子面内の Fe イオン間の超交換相互作用により支配されるため、酸素欠損や格子歪み、化学ドーピングの導入による格子定数の変調により、転移温度が変化すると考えられる。そこで、製膜後のポストアニールによって酸素欠損量を低減し、Fe イオン間距離を小さくすることによって磁気相関を増大させ、RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系では最高となる 280K の磁気転移温度を実現した。電気伝導特性については、半導体的な挙動を示し、特に電荷整列温度以上の高温領域で 2 次元バリアブルレンジホッピングが支配的になることが分かった (Fig.3)。

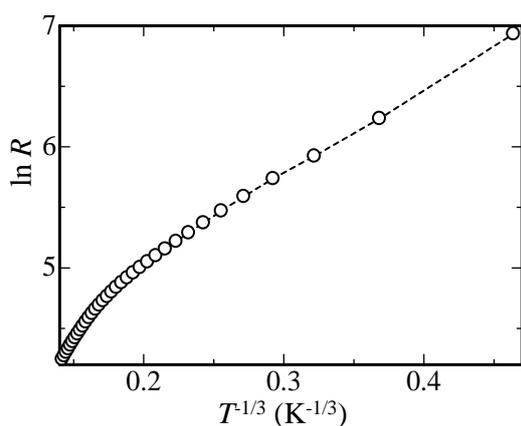


Fig. 3. InFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の電気抵抗の温度依存性

えられる。In 層では、In の 5s 軌道の重なり、Fe 層では Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>間の 3d 電子のホッピングが伝導機構として考えられるが、In サイトを Yb で置換した場合には電気伝導度に変化がないのに対して、Fe<sup>2+</sup>を Zn<sup>2+</sup>で置換した場合は、キャリア数が大幅に減少するという実験事実から、三角格子面内の Fe3d 電子がキャリアとなっていることが示唆された。メスbauer分光により、約 220K で電荷整列が起こることが確認された。

その他、本発表においては、自然超格子構造であるスピネル型結晶構造を有する酸化物薄膜の磁気特性とその室温光制御についても紹介する。

## 謝辞

本研究を進める上で、低温センターの朝光先生、藤井先生をはじめ、スタッフの皆様にご多大なるご協力を賜りました。また、実験では低温センターの共同利用装置(MPMS、PPMS)および N303 号室の低温プローブ装置 (電気系グローバル COE 共通装置) を使用させていただきました。ここに記して心より感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] “High-temperature cluster glass state and photomagnetism in Zn- and Ti-substituted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films “ M. Seki et al., J. Appl. Phys. 97 083541 (2005)
- [2] “Room-temperature-photoinduced magnetism and spin-electronic functions of spinel ferrite with a spin-cluster structure” Kanki et al., Appl. Phys. Lett. 92 182505 (2008)
- [3] “Photoemission and x-ray absorption studies of valence states in (Ni,Zn,Fe,Ti)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films exhibiting photoinduced magnetization” K. Kobayashi et al., Phys. Rev B 92 082502 (2009)
- [4] “Growth of epitaxial TmFeO<sub>4</sub> thin films by pulsed laser deposition” M. Seki et al., J. Cryst. Growth. *in press*
- [5] “Fabrication of Aligned Magnetic Nanoparticles Using Tobamoviruses” M. Kobayashi et al., Nano Lett., *in press*

# 超伝導を用いた放射線検出器の研究

大野 雅史

東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻高橋研究室、(独)科学技術振興機構さきがけ

放射線計測技術におけるエネルギー分解能と検出効率の向上は、放射光応用あるいはX線天体観測等、急速に進展しつつある先端科学領域において新たな分野を切り開く可能性を秘めている。本研究では、特にX線、ガンマ線計測におけるエネルギー分解能と検出効率の飛躍的な向上を図るべく、既存放射線検出器とは全く異なる革新的な検出原理を有する超伝導転移端マイクロカロリメータ(TES: Transition Edge Sensor)の開発を進めてきた。極低温に冷却し比熱を極小化した物質に放射線を吸収させ、生じる比較的大きな温度上昇を電気信号に変換して放射線のエネルギーを測定するのが極低温カロリメータの検出原理である(図1参照)。とりわけ、超伝導-常伝導転移領域における急峻な温度抵抗変化を温度センサに用いたTESマイクロカロリメータは、既存半導体検出器に比べ桁違いの優れたエネルギー分解能を実現しうる次世代のX線、 $\gamma$ 線リアルタイムスペクトロメータとして期待されている。本学原子力国際専攻高橋研究室ではこれまで超伝導イリジウム薄膜を用いたTESの開発研究を行い、単ピクセルで5.9keVのX線に対し既存

半導体放射線検出器より20倍以上優れた値に相当する6.9eVのエネルギー分解能を達成した。そしてイリジウムピクセル10個からなる1次元アレイ検出器を開発し、全ピクセルに並列バイアスを適用して各ピクセルからの信号を合わせて1つのSQUIDアレイを用いた回路で合理的に読み出すことにより、13eVの高エネルギー分解能と全イベントの入射ピクセル位置特定にも成功している。これは各ピクセルからの出力信号波形を位置に応じて変化させ、得られた信号波形からその位置を求めようという独創的な発想に基づいたものであり、これまでTESアレイ読み出しに有力とされながら原理的に行き詰まりつつあるSQUIDマルチプレクスの限界を打開し、大規模TESアレイイメージングを可能にする画期的手法として注目を浴びている。

現在我々は、以下に示すようなアプローチでさらなるTESの検出特性向上を目指している。

- (1) TESの優れた分光特性と高速応答を犠牲にせず、放射線吸収効率と有感面積の増大を図ることを目指して、TES放射線検出部を常伝導体吸収部と超伝導薄膜温度センサに分離し、これらを電氣的に直列接続して吸収体部もジュール発熱させることで、自己温度安定機能の一部を吸収体部に担わせる新規素子構造の提案、実証を進める。さらに温度センサ部の形状を変えて意図的に検出波形を制御し、並列ピクセルバイアスに適用した大規模TESアレイを提案、実証することで、高エネルギー分解能X線イメージングTESの実現を目指す。
- (2) 開発したTES検出素子、および信号検出システムを含む極低温冷凍機システムをSPRING-8

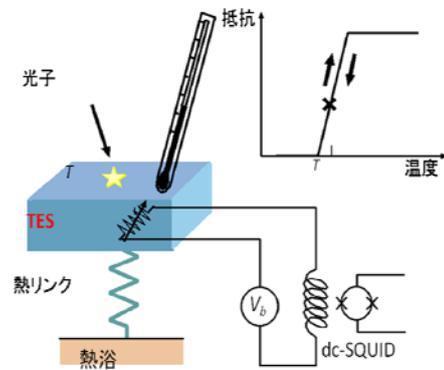


図1: TES動作原理の概略

やKEK-PFに持ち込み、大強度放射光から生み出される単色 X 線マイクロビームを用いて作成検出素子を走査して有感面における詳細な応答分布を精査する。これにより TES の複雑な電気的熱的動特性を明らかにし、現在のエネルギー分解能を制限する根本要因をつきつめると同時に、さらなる分光特性向上、応答速度高速化、ピクセル大規模アレイ化等を図るための基礎研究を進める。

- (3)高エネルギーX線およびガンマ線の高エネルギー分解能スペクトロスコピーを目指して、X線やガンマ線の吸収効率を高めるための大型放射線吸収体とイリジウム超伝導転移端センサを組み合わせた検出器を開発する。

以上のようなアプローチにもとづき研究開発を進めることで、本研究は、放射光を用いた蛍光X線元素分析(図 2 参照)、化学結合状態分析、XAFS 等の最先端X線計測分析はもとより、原子力分野における核燃料サイクル、廃棄物等の検査、測定に適用可能な高エネルギーX線およびガンマ線検出応用も視野に入れ、TES マイクロカロリメータ検出技術を次世代の基盤放射線検出技術として確立することを目標とする。

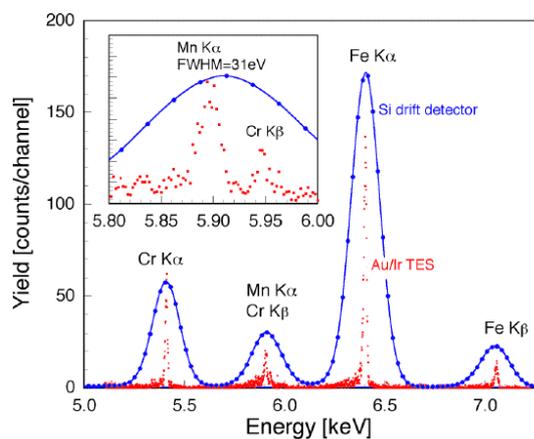


図 2：SPring-8 放射光を利用したステンレス試料に対する TES 蛍光 X 線分析スペクトル(半導体検出器との比較)

# マイクロ SQUID 磁束計による微小磁性体の磁化測定

武田 啓司

【緒言】 マイクロ SQUID (超伝導量子干渉素子) 磁束計はマイクロ～サブマイクロサイズの微小磁性体の単独測定を可能にする非常に高感度な磁束計である。1990 年代に W. Wernsdorfer らによって低温超伝導体マイクロ SQUID 磁束計が開発され、20 kOe までの磁場下で 6 K 以下の温度領域において、 $10^4 \mu_B$  というスピン感度での磁化測定を可能にした。最近、我々のグループは高温超伝導体マイクロ SQUID 磁束計を開発し、8 kOe までの磁場下で 4.2 K - 70 K までの温度領域において、 $10^8 \mu_B$  のスピン感度での磁化測定に成功している。マイクロ SQUID 磁束計の抱える一つの問題として、SQUID ループで検出した磁束量が試料磁化に変換できないという点が挙げられる。各種相転移を示す微小磁性体で磁性の定量的評価を可能にすることは意義深い。今回我々は、高温超伝導体マイクロ SQUID 磁束計を用いて  $T_c = 11$  K の分子性強磁性体  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [1] のマイクロ結晶を測定し、実験データとダイポール近似計算とを組み合わせることで、高確度で試料磁化の絶対量を決定する試みを行ったので報告する。

【実験】 図 1 のようにホールサイズ  $5 \times 10 \mu\text{m}^2$  の SQUID に結晶 ( $3.5 \times 4.0 \times 3.0 \mu\text{m}^3$ ) をマイクロマニピュレータを用いて直にマウントした。SQUID 面に平行な様々な角度  $\theta$  の磁場を掃引することで、SQUID による検出磁束量の磁場依存性を観測した。

【結果】 図 2 は転移温度以下の 7 K で、 $\theta = 0^\circ$  の方向 (結晶の  $a$  軸、あるいは  $b$  軸に相当) について  $\pm 1300$  Oe の磁場を掃引して得られた測定データである。保磁力は 280 Oe で、参照として同じ温度・磁場範囲で多結晶試料を用いて市販の磁化率測定装置 MPMS で測定したもの (図 2 挿入図) とほぼ同じの妥当な形状のヒステリシス曲線が得られた。次に試料の磁化と SQUID による検出磁束量との関係を計算により求めた。ここでは試料と SQUID との距離が小さいことから点ダイポールによる近似を適用できない。そこで試料および SQUID 検出面をメッシュ分割し、試料の各体積要素の磁化が SQUID の各面積要素に作るダイポール磁場を計算した。この計算結果と様々な角度における検出磁束量の磁場依存性の結果とを組み合わせることで、1300 Oe における試料磁束  $1.55 \mu_B/\text{mol}$  を得た。これは MPMS の磁化値  $1.56 \mu_B/\text{mol}$  と比較しても非常に正確な値であった。

[1] H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Matsuda, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* 43, 5231 (2004).

[2] K. Takeda, H. Tokoro, A. Yamaguchi, S. Ohkoshi, *Supercond. Sci. Technol.*, in press.

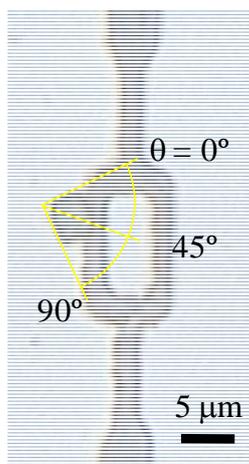


図 1  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  結晶と SQUID ループの配置。

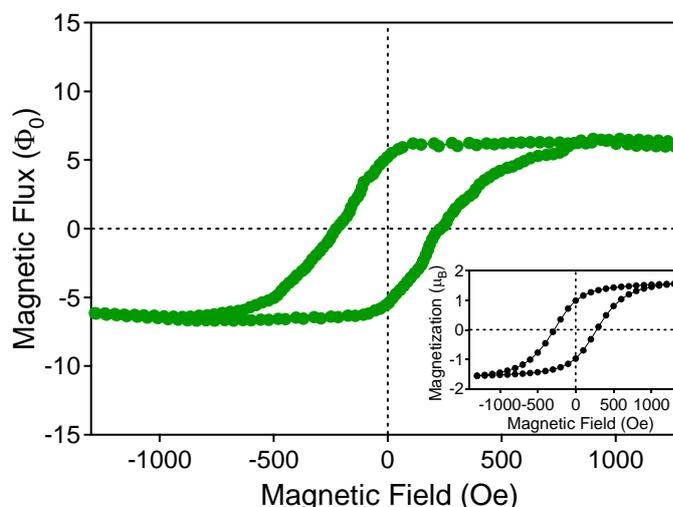


図 2  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  マイクロ結晶について、7 K で  $\theta = 0^\circ$  方向に磁場を掃引して得られた SQUID による検出磁束量の磁場依存性。挿入図は市販装置による粉末試料の磁化曲線。



# 共役多座配位子からなる希土類ネットワーク錯体

大越研（理学系研究科化学専攻）中林耕二

【緒言】当研究室ではすでに、ランタノイドイオンおよび遷移金属イオンを含む異種金属シアノ架橋型強磁性錯体  $\text{Sm}_x^{\text{III}}\text{Tb}_{1-x}^{\text{III}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$  や  $\text{Sm}^{\text{III}}_{0.52}\text{Gd}^{\text{III}}_{0.48}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を報告している[1,2,3]。一方、これまでにランタノイドイオンのみを含む錯体では強磁性は観測されていない。本研究では、共役多座配位子である 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene (THB)を用い、これとホルミウムイオンとを錯形成させることにより新規ランタノイド錯体化合物を合成し、その磁気特性を調べた。

【実験】アルゴン雰囲気下において、THB と  $\text{Ho}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$  の混合溶液をゆっくりと塩基性条件にすることにより、目的のホルミウム錯体単結晶を得た。同定は、ICP-MS, CHN 元素分析および単結晶 X 線構造解析により行った。磁気特性は SQUID により行った。

【結果と考察】得られた錯体の組成は、 $\text{Na}_5[\text{Ho}^{\text{III}}(\text{THB}^4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  であることが元素分析より明らかになった。単結晶 X 線構造解析より、各ランタノイドイオンには 4 つの THB が二座配位子として配位し、それらが三次元的に連なった構造をとっていることが明らかになった (図 1)。外部磁場 10 Oe における FCM 測定より、 $T_c = 11 \text{ K}$  において強磁性転移が観測された。また、2 K における M-H 測定の結果から、磁気ヒステリシスが観測され、その保磁力( $H_c$ )は 170 Oe であることがわかった。このホルミウム錯体において磁気秩序が生じた原因は、ドナー性の強い( $E_{1/2} = 0.79 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ )配位子の  $p\pi$ 軌道からホルミウムイオンの 5d 軌道への電子供与が起これ、4f-5d 間のカップリング、それに付随した 4f-5d-  $p\pi$ -5d-4f 間のカップリングが有効に働いたことによるものと考えている[4]。

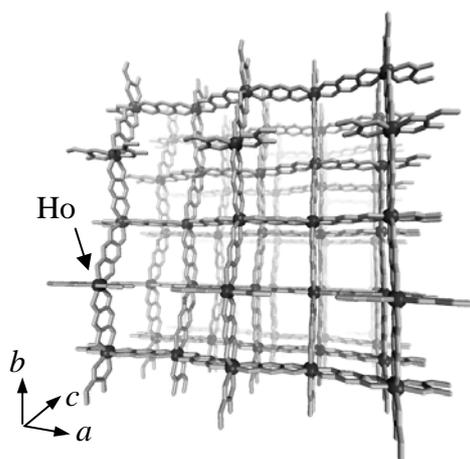


図 1.  $\text{Na}_5[\text{Ho}(\text{THB}^4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造

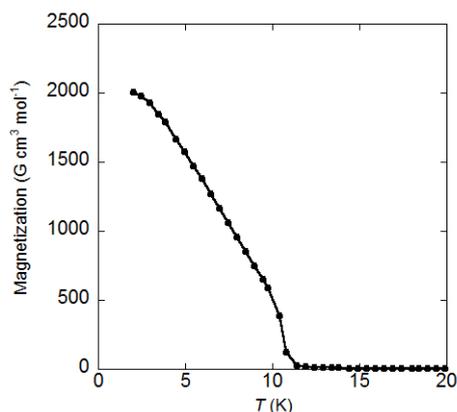


図 2.  $\text{Na}_5[\text{Ho}(\text{THB}^4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の FCM 曲線

- [1] T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 092409.
- [2] T. Hozumi, S. Ohkoshi, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 11571.
- [3] S. Ohkoshi, T. Hozumi, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 132404.
- [4] K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8647.



# ネルンスト効果を用いた電荷秩序の観測

低温センター 藤井武則

銅酸化物高温超伝導体は、母物質である反強磁性絶縁体にキャリアをドーピングすることによって超伝導を示すが、キャリアドーピングとともに超伝導転移温度  $T_c$  が上昇するドーピング領域を不足ドーピング領域と言い、 $T_c$  が減少するドーピング領域をオーバードープ領域という(図 1)。この不足ドーピング領域では、特徴的な温度  $T^*$ 以下で擬ギャップと呼ばれる状態密度の減少が観測され、超伝導の発現機構の解明と絡めて現在も活発に議論されている。この擬ギャップの起源については、超伝導由来の電子対形成(超伝導の芽)であると考えられるものと、超伝導と競合する何らかの電荷秩序によるものであると考える 2つの立場がある。それぞれの立場によって、超伝導の発現機構の解釈が異なり、前者(図 1a)では、擬ギャップ温度  $T^*$ 以下では、超伝導ギャップは開いているが超伝導波動関数の位相が揃っていないために超伝導にならないというシナリオが考えられている。一方、後者(図 1b)では、競合する秩序が交わる点(Quantum Critical Point)の近傍で超伝導が起こるといったシナリオが考えられる。そこで、この擬ギャップの起源を突き止める事は、超伝導発現機構の解明にきわめて重要である。

銅酸化物高温超伝導体のネルンスト効果は、 $T_c$  よりはるかに高温からネルンスト電圧が増大することが報告されている[1]。これは vortex が流れることによって起きると解釈されており、すなわち  $T_c$  以上において超伝導由来の電子対が形成されることを意味する。一方、電荷秩序(CDW)によっても大きなネルンスト効果が発現するという報告もあり[2]、その場合、競合する秩序状態が交わる量子臨界点付近で超伝導が起きているというシナリオも考えられる。本研究では、電荷密度波(CDW)や電荷の自己組織化などの電荷秩序を、ネルンスト効果を用いて観測する方法を確立し、高温超伝導体のネルンスト効果の起源を明らかにするとともに、超伝導の発現機構の解明を目的としている。

今回我々は、Nd をドーピングした  $\text{La}_{1.85-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  を用い電荷(ストライプ)秩序とネルンスト効果の関係について調べた[3]。この物質は Nd ドーピングとともに電荷秩序が安定化し  $T_c$  が減少することが報告されている[4]。そこで、Nd ドーピング(電荷秩序の安定化)とともにネルンスト電圧が大きくなれば電荷秩序によってネルンスト効果が発現していると考えられる。

ネルンスト効果とは、熱流と磁場に垂直な方向の電圧のことである(ホール効果の電流を熱流に変えたもの)。実験は、自作のプロブとセンター共同利用設備である PPMS を用いて行った。図 2 に実験のセットアップを示す。2 つの銅板の間にサンプルを張り付け、片方の銅板をヒーターで温め、サン

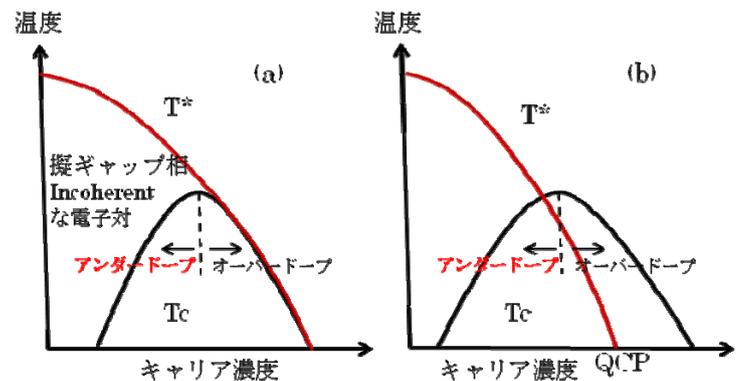


図1 高温超伝導体の電子相図

ルに温度勾配をつける。磁場を紙面垂直方向にかけ、熱流に垂直な方向の電圧を測定する。その時の温度差は、両方の銅板に取り付けた Cernox 温度計で読み取る。

図 3(a)にネルンスト電圧の温度依存性を示す。超伝導揺らぎの起きる温度(ネルンスト電圧が磁場依存性を示す温度で定義する。)  $T_B$  以下において Nd をドーピングするとネルンスト電圧が劇的に減少している。これは、電荷秩序が超伝導を壊すためだと考えられる。また、 $T_B$  は Nd のドーピングによって変化せず約 50K である。図 3(b)に電荷秩序が起きる温度  $T_{ch} \sim 70K$  ( $y=0.4$ ) 付近のネルンスト係数を示す。(バックグラウンドは引いてある)  $y=0.4$  の 70K 付近で明らかにネルンスト係数が増大している。また、ネルンスト係数が増加し始める温度  $T_{onset}$  は  $T_c$  が大きく減少するにもかかわらず、変化しない。

以上の結果をまとめると 3 つの特徴的な温度が定義できる。高温から順に  $T_{onset}$  は電荷秩序の揺らぎが起き始める温度で Nd のドーピング量に依存しない。 $T_{ch}$  は電荷秩序の起きる温度でここでネルンスト係数が増大する。 $T_B$  は超伝導揺らぎの発達する温度で、これも Nd のドーピングによって変化しない。

これらの実験結果から、室温より遥かに高温から見られるネルンスト電圧の増大は電荷秩序によるものだと考えられ、電荷秩序の相境界付近(QCP)で超伝導が起きている図 1(b)のような相図が示唆される。

また、高温超伝導体は本質的(自発的)に不均一であり、揺らぎの起き始める温度( $T_B$  or  $T_{onset}$ )は同じでもそれらがつながる温度(臨界温度  $T_c$  or  $T_{ch}$ )が異なるのだと考えられる。

- [1] Z. A. Xu et al., Nature, **406** (2000) 486.
- [2] R. Bel et al., Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 066602; Olivier Cyr-Choinière et al., Nature, **458** (2009) 743.
- [3] T. Fujii et al., cond-nat0912.0095.
- [4] N. Ichikawa et al., Phys. Rev. Lett., **85** (2000) 1738.

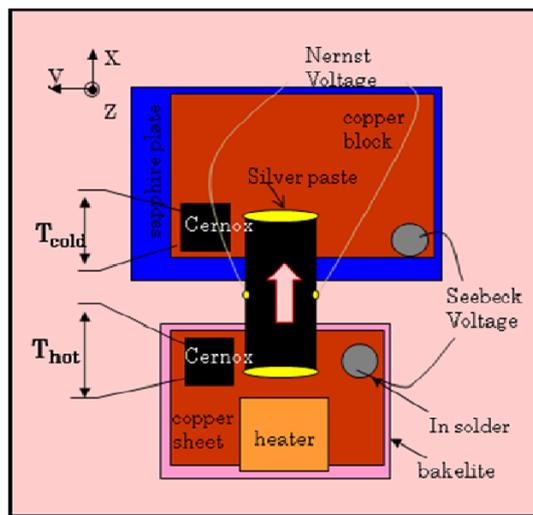


図2 測定装置の模式図

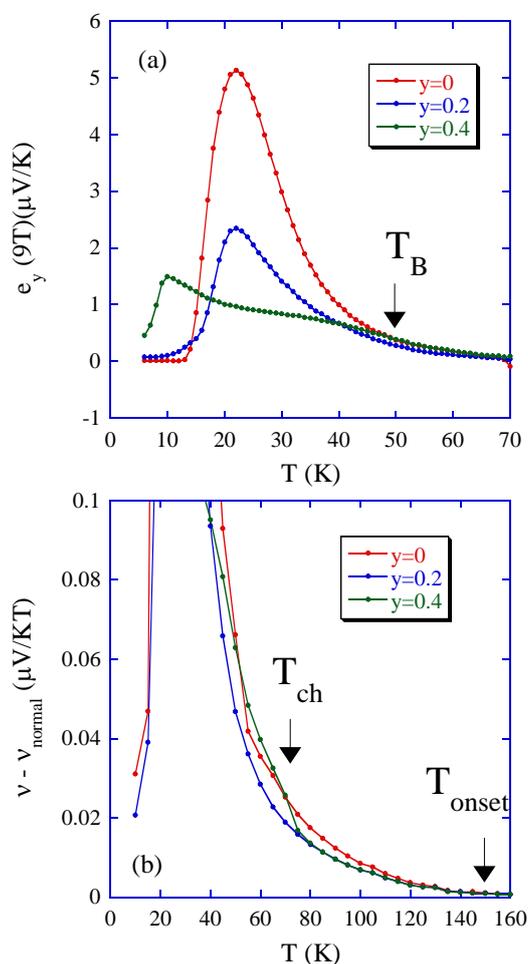


図3 ネルンスト電圧の温度依存性