

平成 30 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04238

研究課題名(和文) 強相関電子系における放射線誘起非平衡電子相を用いた物性改質技術の開拓

研究課題名(英文) Radiation-induced metastable electronic phase in strongly correlated systems

研究代表者

浅井 圭介 (Asai, Keisuke)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：60231859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：組成の異なる銅酸化物超伝導体を主な対象として、放射線照射後の伝導および磁気特性を解析した。伝導特性の解析では、放射線照射による超伝導転移温度の上昇に成功し、kの効果は磁性の解析により得られたものと一致した。この結果は、放射線により生じた電子正孔対のうち、電子が酸素空孔などに捕獲され、正孔のみがドーピングされたことにより生じると考えられる。本研究の成果により、X線やガンマ線などの透過力の高い放射線の照射によって、超伝導体へのキャリアドーピングによる超伝導特性の向上が実証された。

研究成果の概要(英文)：We investigated the irradiation effects on the conductive and magnetic properties of high-temperature cuprate superconductors with different compositions upon irradiation of ionizing radiations. We observed a rise in the superconductive transition temperature after X-ray irradiation, and this result was consistent with the change in the magnetic properties induced by the irradiation. These results are owing to the hole doping by the irradiation, which generates electron-hole pairs and subsequently electrons are trapped at defect sites such as oxygen vacancies. We successfully demonstrated that the enhancement in the superconductive properties can be achieved by irradiation of X-ray or gamma-ray, which have high permeability in bulk materials.

研究分野：放射線物理化学

キーワード：超伝導 放射線 ドーピング X線

### 1. 研究開始当初の背景

強相関電子系物質では、電子間相互作用が強いため、独特な電子相や、多様な外場の影響による電子相転移が生じる。このカテゴリーの物質系では、古くは磁石が主な研究対象であった。1980年代以降、強相関電子系の一つである高温超伝導体の発見により、この分野の研究が新たな進展を見せ、なおかつ巨大磁気抵抗などの新たな現象も発見されてきた。物質科学研究において、この分野は最も活発なものの一つである。

強相関電子系の電子相と放射線との相互作用については、少ないながらも研究例が存在する。1990年代後半に、マンガン酸化物系物質において、X線などの照射により電気伝導度が数桁以上も上昇する金属絶縁体転移現象が見出されてきた。この現象が、既往の照射効果と大幅に異なるのは、物性の劇的な変化にも関わらず、結晶格子には非常に僅かな変化が観測されるのみである点である。この報告を契機とし、申請者らは、いくつかの強相関電子系物質に対する特殊な放射線照射効果を対象とした研究に着手し、この照射効果を特徴付けるいくつかの側面を見出してきた。その結果、これらの放射線特有の照射効果が連鎖反動的に生じ、放射線により生成した電子励起状態が、電子相秩序に働きかけた結果であることが示唆された。また、最近では、X線照射により、マンガン酸化物系物質において8桁の伝導度の上昇を観測し、超伝導体では顕著な超伝導転移温度上昇を観測した。これらを契機として、本研究構想を着想した。

### 2. 研究の目的

超伝導体は、完全導電性やマイスナー効果のみならず、種々の特異な性質をもつことが明らかにされつつある。中でも、銅酸化物高温超伝導体の薄膜試料において見出された、液体窒素温度以上の温度域での可視光レーザー照射による光誘起超伝導発現は特筆に値する。(これによって化学的処理によらないキャリアドーピングが可能になった。)この現象は、光照射により電子と正孔が生成し、電子は酸素欠陥に捕獲され、正孔は超伝導発現の場である  $\text{CuO}_2$  面に残存し超伝導キャリアとなることによるものと考えられている。これを踏まえ、我々は、優れた透過度と高いエネルギーをもつX線を用いて、薄膜のみならずバルク材料においても  $T_c$  を上昇させることを企図し、銅酸化物超伝導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (YBCO) と  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (GBCO) などのバルク材料および薄膜にX線やガンマ線を照射して、その伝導特性および磁気特性の変化を観測した。

### 3. 研究の方法

YBCO などのバルク試料の合成には、アモルファス錯体重合法あるいは固相反応法を用いた。焼成時の温度や酸素濃度を変化させ、

$T_c$  が異なる試料を作製した。あるいは  $\text{MgO}$  基板の薄膜を試料として用いた。図1にX線照射下での伝導度測定装置の概略図を示す。電圧計と電流計を接続した試料を、温度制御可能な閉鎖系冷凍室内に静置し、10 Pa 程度にまで排気した。試料と光源であるX線真空管との距離を 30 cm とし、X線をBe窓を通して試料に垂直に入射させながら温度変化による電気抵抗の変化を測定した。X線管にはCu管球を用い、K線を40 mA, 40 kVで出力させた。照射温度は298 K, 照射時間は0から72 hとした。

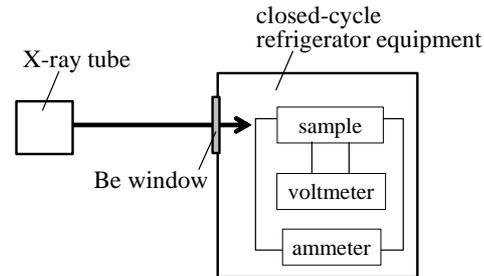


図1 X線照射下伝導度測定系の模式図

また、X線照射(室温)後の磁化率の変化を、超伝導量子干渉素子(SQUID)で測定(温度100-10 K, 印加磁場50e, 掃引速度0.50 or 0.25 K/min)した。また、X線照射(室温)前後でのラマンスペクトルを測定(スポットサイズ  $100 \times 1000 \mu\text{m}$ , レーザー強度0.1 mW, 露光時間20 min)した。

### 4. 研究成果

図2に、GBCO試料( $T_c = 56.0$  K)の電気抵抗の温度依存性を示す。青点はX線を照射しなかった場合の、赤点はX線を12 h照射した場合の結果を各々示す。X線を照射すると、 $T_c$ は1.5 K上昇した。これは既報の光励起の場合と同様、X線照射により  $\text{CuO}_2$  面の正孔濃度が上昇しクーパー対の形成が促進されたためと考えられる。X線照射により  $\text{CuO}_2$  面上に電子と正孔が生成し、この電子が酸素欠陥にトラップされることで、電子と正孔の再結合が阻害され、クーパー対の生成が進行したものと推測される。

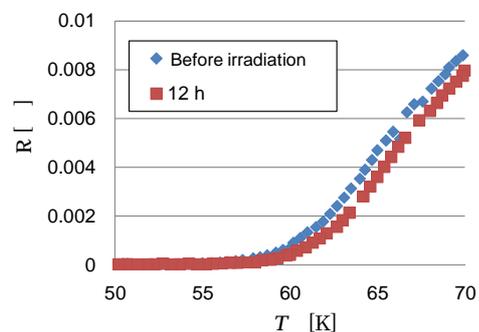


図2 X線照射前後でのGdBCOの電気抵抗の温度依存性

図3に YBCO 試料( $T_c = 66.5$  K)の電気抵抗の温度依存性を示す。青点はX線を照射しなかった場合の、赤点はX線を18 h照射した場合の結果を各々示す。この事例でもX線照射後の $T_c$ は上昇した。これらの結果から、X線照射はGBCOやYBCOなどのCuO<sub>2</sub>面を持つペロブスカイト構造の超伝導体の $T_c$ を上昇させることが確認された。

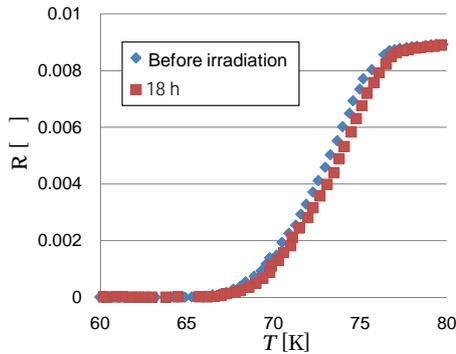


図3 X線照射前後でのYBCOの電気抵抗の温度依存性

図4に、YBCO 試料( $T_c = 66.5$  K)に対しX線を0 h(青点)、18 h(赤点)または72 h(緑点)照射した場合の、電気抵抗の温度依存性を示す。X線を18 h照射した場合、 $T_c$ は0.5 K上昇した。一方72 h照射すると、 $T_c$ は0.8 K上昇した。つまり、照射時間が長いほど、 $T_c$ の上昇幅は大きかった。これは、照射時間の経過に伴ってCuO<sub>2</sub>面のホール濃度が上昇し、クーパー対が形成されやすくなったためであると考えられる。

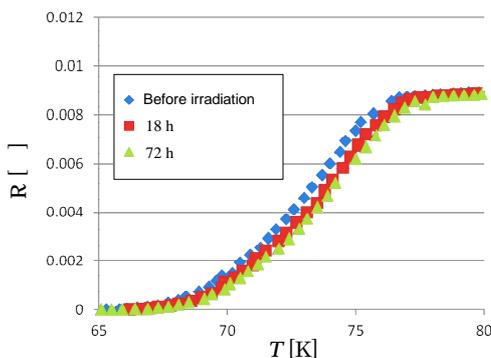


図4 異なるX線照射時間でのYBCOの電気抵抗の温度依存性

表1に、 $T_c$ が異なる各試料にX線を72 h照射した場合の、 $T_c$ 上昇幅を示す。光照射前の $T_c$ が低いほど、 $T_c$ 上昇幅が大きくなった。低い $T_c$ をもつ試料中には酸素空孔が多く存在するため、生成した電子が酸素空孔にトラップされやすい。したがって、CuO<sub>2</sub>面中のホール濃度が上昇してクーパー対が生成されやすくなり、光照射の効果が大きくなったも

のと推察される。

表1  $T_c$ に対するX線照射効果

Sample	$T_c$ [K]	Illumination time[h]	$T_c$ after illumination[K]	$\Delta T_c$ [K]
YBCO1	51.5	72	53.4	1.9
YBCO2	66.5	72	67.3	0.8
YBCO3	75.1	72	75.6	0.5

図5に、YBCO( $T_c=55.2$  K)に対し72時間X線を照射した後の転移温度の時間変化を示す。縦軸は転移温度を、横軸は照射終了時からの経過時間を示す。照射直後、転移温度は3.4 K上昇し55.6 Kになった。その後X線照射をやめると、転移温度は急激に低下した後、ゆるやかに元の値に戻る挙動を示した。そして100時間程度経過したところで、転移温度はX線照射前の値に戻り、緩和は完全に終了した。この緩和現象は電子と正孔の再結合によるものと考えられる。

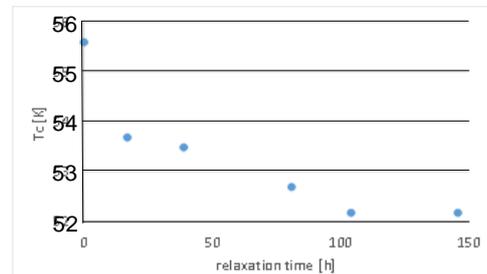


図5 YBCOの $T_c$ の照射後の経過時間に対する依存性

図6にYBCOバルク試料におけるX線照射前後での磁化率の温度依存性を示す。X線は6 kGy照射した。照射前のグラフを見ると、磁化率が90 K付近で急激に減少していることが分かる。したがって、90 K付近以下では本試料はマイスナー効果に伴う強い反磁性を示すといえる。その後磁化率は温度低下に伴い緩やかに減少し、30 K付近から一定値をとる挙動を示した。また、X線照射後のグラフを見ると、磁化率が照射直後に大きく減少しているのが分かる。このことからX線照射によって反磁性が増大したといえる。また時間経過に伴い、磁化率の温度依存性は照射前の挙動に近づいたが12時間後も照射効果が完全に緩和することにはなかった。このことは、照射効果は時間経過に伴い緩和することを示唆し、温度を低温に保てば照射効果は完全に緩和されず持続することを示唆する。また転移温度 $T_c$ は照射前後で93.4 Kと変化は見られなかった。図7にNdBCOバルク試料におけるX線照射前後での磁化率の温度依存性を示す。X線は234 kGy照射した。NdBCOにおいてもX線照射後に磁化率が減少し、YBCOと同様の挙動を示した。また、照射前後の $T_c$

はそれぞれ 55.0, 54.7 K であり, 変化は僅少であった. 図 8 および図 9 に YBCO 薄膜における X 線照射前後での磁化率の温度依存性を示す. X 線は 717 kGy 照射した. YBCO 薄膜においても X 線照射後に磁化率が減少し, 反磁性が増大していることが分かる. また, 照射前後の  $T_c$  はそれぞれ 66.2 K, 63.4 K であり, X 線照射後に 2.8 K 減少した. これは YBCO バルク試料では見られなかった現象であり, X 線によるホールドープだけでは説明できない現象が試料内部で発現していることが示唆される.

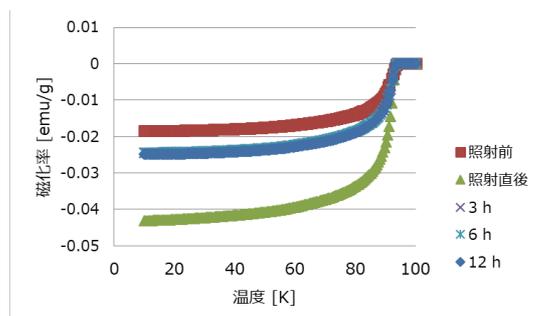


図 6 YBCO における X 線照射前後での磁化率の温度依存性.

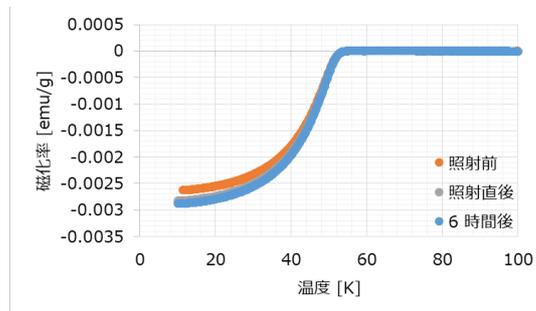


図 7 NdBCO における X 線照射前後での磁化率の温度依存性.

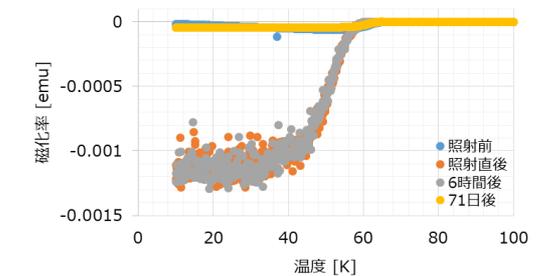


図 8 YBCO 薄膜における X 線照射前後での磁化率の温度依存性 (0–100 K).

図 10 ~ 図 12 に YBCO, NdBCO および YBCO 薄膜試料における X 線照射前後のラマンスペクトルを示す.  $590 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは  $\text{CuO}$  鎖末端の酸素欠陥由来のピークであると考えられている. このピークに着目すると, 全ての試料において照射前に比べ照射後のピーク強度が減少していることが分かる. これ

は X 線によって電子正孔対が生成し, そのうちのいくつかの電子が酸素欠陥にトラップされ, 酸素欠陥濃度が低くなったためであると考えられる.

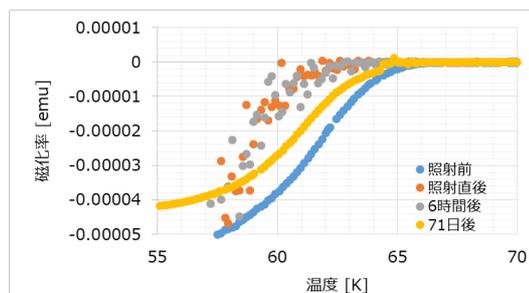


図 9 YBCO 薄膜における X 線照射前後での磁化率の温度依存性 (55–70 K).

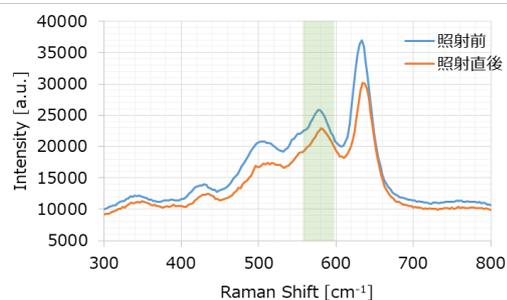


図 10 YBCO における X 線照射前後のラマンスペクトル.

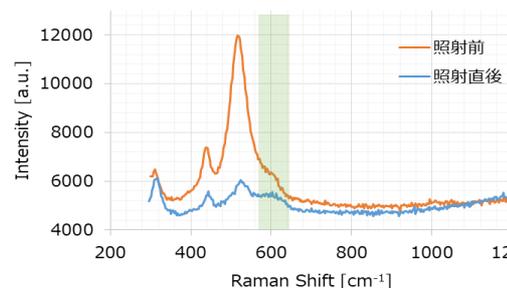


図 11 NdBCO における X 線照射前後のラマンスペクトル.

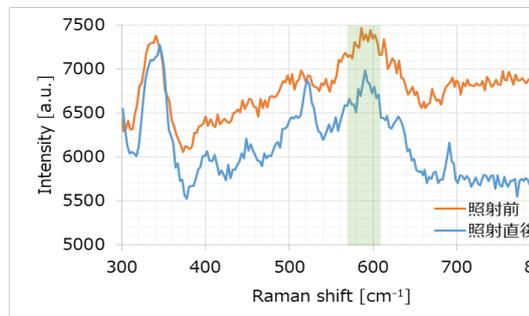


図 12 YBCO 薄膜における X 線照射前後のラマンスペクトル.

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2件)

Yuki Kuroda, Masanori Koshimizu, Yutaka Fujimoto, Keisuke Asai, Effect of X-ray irradiation on the magnetic properties of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE = Y, Nd, or Gd), Nucl. Instrum Methods Phys. Res. 査読有、印刷中.

DOI: 10.1016/j.nimb.2018.02.027

Takuya Kabutoya, Masanori Koshimizu, Yutaka Fujimoto, and Keisuke Asai, X-ray Irradiation Effects on the Superconductive Properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  and  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ , Sensors and Materials, 査読有、Vol.29、2017、pp.1465-1470.

DOI: 10.18494/SAM.2017.1627

〔学会発表〕(計 4件)

黒田勇樹, 越水正典, 藤本裕, 浅井圭介,  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE = Y, Nd, or Gd) に対する X 線照射に伴う磁気特性変化、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2017年.

黒田勇樹, 越水正典, 藤本裕, 浅井圭介,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜への X 線照射による磁気特性変化の誘起、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017年.

Yuki Kuroda, Masanori Koshimizu, Yutaka Fujimoto, Keisuke Asai, The effect of X-ray irradiation on the magnetic properties of  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Re = Y, Nd, Gd), REI19, 2017年.

黒田勇樹, 越水正典, 藤本裕, 浅井圭介,  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  への X 線照射による磁気特性変化の誘起、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017年.

黒田勇樹, 越水正典, 藤本裕, 浅井圭介,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  および  $\text{MgB}_2$  における X 線照射効果の線量依存性、第 59 回放射線化学討論会、2016年.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.che.tohoku.ac.jp/~qpc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅井 圭介 (ASAI, Keisuke)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60231859

(2) 研究分担者

越水 正典 (KOSHIMIZU, Masanori)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：40374962

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

( )