

平成 22 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750101

研究課題名 (和文) 高温超伝導マイクロ SQUID 磁束計による単一微小試料測定

研究課題名 (英文) Magnetization measurements of single micron sized magnet by the high temperature superconductor micro SQUID magnetometer

研究代表者

武田 啓司 (TAKEDA KEIJI)

東京大学・大学院理学系研究科・特任助教

研究者番号：10374654

研究成果の概要 (和文)：マイクロ SQUID 磁束計はマイクロ～ナノメートルサイズの微小磁性体 1 個の磁性を測定するのに適した高感度な磁気測定装置である。これまで 6 K 以下で動作するフランスグループの低温超伝導タイプのみが開発されていたが、申請者らはより高温までの測定を目指して高温超伝導タイプを開発した。分子性強磁性体のマイクロ結晶の磁化曲線測定を行い、温度 4 - 70 K、磁場 8 kOe までの範囲でスピン感度  $10^8 \mu_B$  を達成し、更にダイポール計算との組み合わせにより、初めてマイクロ SQUID スタンドアローンで磁化の絶対量決定に成功した。

研究成果の概要 (英文)：The micro superconducting quantum interference device (micro-SQUID) based detection systems have successfully been adopted for investigations of the magnetic properties of individual micron- or nanometer-sized materials directly. Until then, only a low temperature superconductor type by the French group has been developed and has succeeded in measurements with a sensitivity of  $10^4 \mu_B$  in the magnetic field up to 20 kOe and below 6 K. We have developed the high temperature superconductor type micro-SQUID magnetometer which enables magnetization measurements of a single micron-sized crystal of molecular magnet with a sensitivity of  $10^8 \mu_B$  in the field up to 8 kOe and at 4 - 70 K and furthermore the estimation of the absolute quantity of magnetization for the first time.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：高温超伝導マイクロ SQUID、シアノ架橋金属錯体、磁化絶対量決定

## 1. 研究開始当初の背景

近年、高度に機能化された分子性磁性体や

ナノスケール磁性体などの創製とともに、より高感度で複雑な磁気測定が必要になって

きた。フランス・グルノーブルのグループにより新たに開発された低温超伝導(LTS)マイクロ SQUID 磁束計は、20 kOe までの磁場下、6 K 以下の温度領域において、スピン感度  $10^4 \mu_B$  という非常に高感度で高速の測定が可能で（市販装置は  $10^{14} \mu_B$ ）、ナノスケール研究に最も適した装置の一つである。単分子磁石の量子効果の観測に限らず、わずか数ナノメートルサイズの磁性微粒子 1 個の磁化反転の検出にも成功している。しかし、当時実用に耐えうるマイクロ SQUID 磁束計は、フランス・グルノーブルのグループが保有するものが報告されているだけで、世界中のナノスケール磁性体研究者がフランスに試料を持ち込んで測定をしている状態であった。

## 2. 研究の目的

そこで応募者らは、高温超伝導体  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  (YBCO) から成る高温超伝導 (HTS) マイクロ SQUID 磁束計の開発を行った。マイクロ SQUID 方式では、高感度化を図るために、デバイス上に試料を直置きして SQUID ループ自体をピックアップコイルとして用いて測定する。ゆえに、デバイスは試料と同じ温度・磁場環境に曝されることになり、測定温度・磁場が制限される。ここで HTS タイプのデバイスを用いれば、LTS タイプよりも高温・高磁場での測定が期待される。まず、汎用測定可能な HTS マイクロ SQUID 磁束計を開発し、既存の装置では困難であった微小磁性体の単一試料による磁気測定を可能にし、新規物性の開発を目指した。

## 3. 研究の方法

まず、様々なデザインの HTS マイクロ SQUID のデバイスを作製し、4-300 K の温調および 3D 磁場掃引が可能な磁束計システムの構築を行う。次に、既知のシアノ架橋金属錯体のマイクロ結晶をマニピュレーターを用いてデバイス上にマウントし、任意方向における磁場を掃引しての磁気ヒステリシス測定の手法確立を行う。

## 4. 研究成果

パルスレーザーアブレーションにより結晶方位の異なる  $SrTiO_3$  (STO) 結晶が焼結されてきたバイクリスタル基板上に YBCO 薄膜を作製し、フォトリソグラフィおよび反応イオンエッチングにより、結晶粒界ジョセフソン接合を持ついくつかのデザインのマイクロ SQUID をパターンニングした。作製したデバイスは 3D 磁場コイルシステムを有するクライオシステムにセットし、臨界電流値測定を行った。作製したデバイスのうち、膜厚 92 nm、バイクリスタル角  $24^\circ$  (#1) および  $36.5^\circ$  (#2) のものが安定に動作し、特に #1 は 30-70 K の範囲で、#2 は 4 K 以上で動作

することがわかった。SQUID 面に垂直方向の磁場を印加すると、SQUID ループを貫く磁束による 0.27 G 周期の SQUID 変調と、ジョセフソン接合部への侵入磁束による 14 G 周期のフラウンホッフパターンが観測され、SQUID 面に平行方向の磁場では、フラウンホッフパターンのみが観測された。これらの変調周期について、SQUID およびジョセフソン接合の大きさを元に定量的に解釈を行った。

次に、デバイス #1 を用いて、 $T_c = 40$  K のフェリ磁性体  $[Mn_2(H_2O)_2(CH_3COO)] [W(CN)_8] \cdot 2H_2O$  のマイクロ結晶 ( $23 \times 17 \times 13 \mu m^3$ ) を素子上にマウントし、転移温度以下で SQUID 面に平行方向の磁場を掃引しながら臨界電流値を測定した。試料からの磁束由来の SQUID 変調を観測し、磁束カウント法により試料から出て SQUID ループに入った磁束量（試料磁化に比例）の磁場依存性を導出した（図 1）。観測された保磁力は同じ物質のバルク結晶を用いた市販 SQUID による測定結果に一致し、測定の妥当性が示された。高温超伝導体マイクロ SQUID 磁束計による磁化曲線測定は国内外で初である。

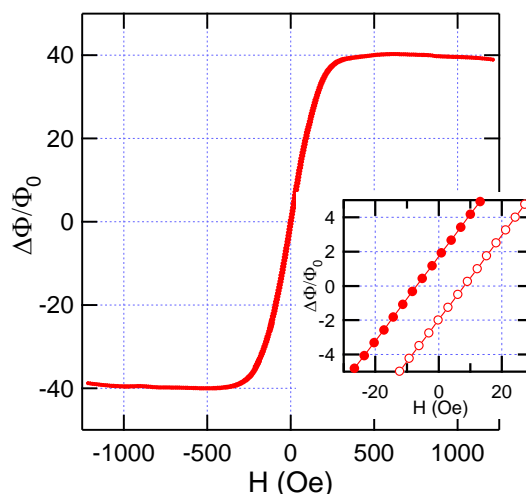


図 1 磁化容易軸方向の磁化曲線

更に、マイクロ SQUID 磁束計スタンドアロンで磁化絶対量を決定する試みを行った。マイクロ SQUID は市販の磁気測定装置に比べてはるかに高感度であるが、観測量である「検出磁束量」が試料とデバイスの形状・相対配置に大きく依存するため、かつて磁化の絶対量が評価されたことはない。磁化の絶対量は磁気相転移を議論する上で重要な情報である。まず、デバイス #2 を用いて  $T_c = 11$  K の強磁性体であるプルシアンブルー類似体  $RbMn[Fe(CN)_6]$  のマイクロ結晶 ( $3.5 \times 4.0 \times 3.0 \mu m^3$ ) 由来の磁束量の様々な方向の外部磁場依存性を測定した（図 2）。次に、試料と SQUID の大きさと相対配置を計測し、メッシュ分割した試料の体積要素が持

つ磁化と、同じくメッシュ分割した SQUID 検出面の面積要素部位にできるダイポール磁場との関係を計算した。上記のダイポール近似計算を実測値にフィットして試料磁化を求めたところ、1300 Oe で  $1.67 \mu_B/\text{mol}$  であった。同じ RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>] の多結晶試料の市販の SQUID を用いて測定した 1300 Oe における磁化が  $1.66 \mu_B/\text{mol}$  であったことから、非常に高精度で磁化の絶対量が導出できたとと言える。マイクロ SQUID スタンドアローンでの磁化の絶対量決定は国内外で初である。現在、この高温超伝導マイクロ SQUID 磁束計は 8 kOe までの磁場下、4 - 70 K の温度領域において、スピン感度  $10^8 \mu_B$  で磁化曲線測定が可能である。

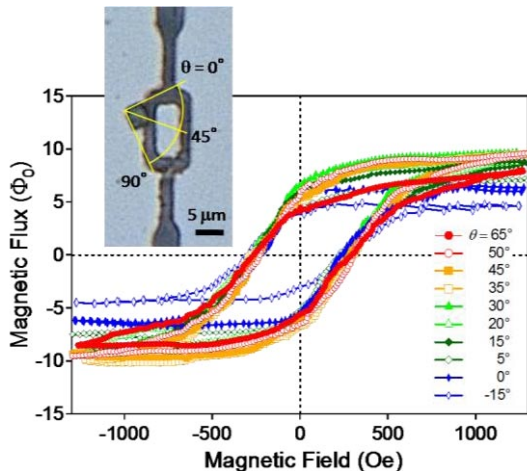


図2 試料とマイクロ SQUID の写真および、様々な磁場方向における磁化曲線

## 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 6 件)

① “Absolute quantification of magnetization of individual micron-sized magnets using a high-temperature superconductor micro-SQUID magnetometer”

Keiji Takeda, Hiroko Tokoro, Akira Yamaguchi, and Shin-ichi Ohkoshi,

*Supercond. Sci. Technol.*, 23, 045006 (2010).

② “Transcription of optical near-fields by photoinduced structural change in single crystal metal complexes for parallel nanophotonic processing”

Naoya Tate, Hiroko Tokoro, Keiji Takeda, Wataru Nomura, Takashi Yatsui, Tadashi Kawazoe, Makoto Naruse, Shin-ichi Ohkoshi, and Motoichi Ohtsu,

*Appl. Phys. B*, 98, 685-689 (2010).

③ “Development of micro-SQUID

magnetometers for investigation of quantum tunneling of magnetization in nanometer-sized materials”

Akira Yamaguchi, Keiji Takeda, Tetsuro Matsumoto, Gaku Motoyama, Shinya Kuriki, Satoshi Kashiwaya, Shin-ichi Ohkoshi, and Akihiko Sumiyama,

*J. Low Temp. Phys.*, 158, 704 (2009).

④ “High Temperature Superconductor Micro-SQUID Magnetometer for Molecular-based Magnets”

Keiji Takeda, Hiroko Tokoro, Fumiyoshi Hakoe, Akira Yamaguchi, Hatsumi Mori, Hidehiko Ishimoto, Takayoshi Nakamura, Shinya Kuriki, and Shin-ichi Ohkoshi

*Polyhedron*, 28, 1746 (2009).

⑤ “High temperature superconductor micro-superconducting-quantum-interference-device magnetometer for magnetization measurement of a microscale magnet”

Keiji Takeda, Hatsumi Mori, Akira Yamaguchi, Hidehiko Ishimoto, Takayoshi Nakamura, Shinya Kuriki, Toshiya Hozumi, and Shin-ichi Ohkoshi  
*Rev. Sci. Instrum.*, 79, 033909 (2008). (*Virtual Journal of Applications of Superconductivity*, Vol. 14, Issue 7 にセレクトされた)

⑥ “Fabrication of a high temperature superconductor micro SQUID magnetometer for magnetic hysteresis measurements”

Keiji Takeda, Hatsumi Mori, Akira Yamaguchi, Hidehiko Ishimoto, Takayoshi Nakamura, Shinya Kuriki, Toshiya Hozumi, and Shin-ichi Ohkoshi  
*J. Appl. Phys.*, 103, 07E911 (2008). (*Virtual Journal of Applications of Superconductivity*, Vol. 14, Issue 4 にセレクトされた)

[学会発表] (計 6 件)

① 「Absolute quantification of magnetization of molecular magnets by high temperature superconductor micro-SQUID magnetometer」

武田啓司, 所裕子, 山口明, 大越慎一

International Workshop “Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials” (PDSTM2010), 2010 年 2 月 (つくば, 日本)

② 「Magnetization Measurement of a Micron Sized Crystal of Molecular-based Magnet by High Temperature Superconductor  $\mu$ -SQUID Magnetometer」

武田啓司, 所裕子, 山口明, 大越慎一

European Conference on Molecular Magnetism (ECMM 2009), 2009 年 10 月 (ヴロツワフ, ポーランド)

③ 「 $\mu$ -SQUID による RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>] の微小単結晶の磁化測定」

武田啓司, 所裕子, 山口明, 大越慎一

日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月

(熊本大)

④「高温超伝導体マイクロ SQUID 磁束計による  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の磁気ヒステリシス測定」

武田啓司, 所 裕子, 山口 明, 栗城眞也, 大越慎一

**日本化学会第 89 春季年会**, 2009 年 3 月 (日本大船橋)

⑤ 「 High Temperature Superconductor Micro-SQUID Magnetometer」

武田啓司, 寶角敏也, 森初果, 山口明, 石本英彦, 中村貴義, 栗城眞也, 大越慎一

**International Conference on Molecular-Based Magnets (ICMM 2008)**, 2008 年 9 月 (フィレンツェ, イタリア)

⑥ 「Development of a high temperature superconductor micro-SQUID magnetometer for magnetization measurements of single micro sized Magnets」

武田啓司, 寶角敏也, 森初果, 山口明, 石本英彦, 中村貴義, 栗城眞也, 大越慎一

**The 11th International Conference Recent Optical Materials (ICROM 2008)**, 2008 年 4 月 (東京大)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武田 啓司 (TAKEDA KEIJI)

東京大学・大学院理学系研究科・特任助教  
研究者番号 : 10374654