

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560015

研究課題名（和文）固有強磁性ジョセフソン接合を内在する超伝導磁性ハイブリッド材料の物性探索

研究課題名（英文）Search of new physical properties in magnetic superconducting material with intrinsic magnetic Josephson junction

研究代表者

茂筑 高士（MOCHIKU TAKASHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主幹研究員

研究者番号：20354293

研究成果の概要（和文）：高温超伝導体は超伝導を担う CuO_2 面と絶縁層とが積層された結晶構造を持つ。絶縁層に磁性元素たる Fe を置換した $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系は、Cu と Fe の相互置換を窒素アニールにより抑制し、続いて酸素中アニールを施すことにより超伝導と反強磁性的な磁気秩序を発現する。 FeO_8 絶縁層の Fe には約 10% の Cu が置換しているため、Fe の反強磁性的な磁気秩序は長距離秩序とはならず、 FeO_8 絶縁層上の Cu の周りの酸素が CuO_2 面へのキャリア供給の役割を果たしている。また、 CuO_2 面上の超伝導は FeO_8 絶縁層の磁性の影響を受け、臨界電流密度が一般的な高温超伝導体よりも低く、粒間臨界電流密度はさらに低い。

研究成果の概要（英文）：High- T_c superconductors have the crystal structure with the stacking of the superconducting CuO_2 plane and the insulating plane. The $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ compound with the Fe-substituted insulating plane exhibits superconductivity and antiferromagnetic order, only after N_2 -annealing for preventing the disorder of Cu and Fe, and subsequent O_2 -annealing. While the FeO_8 insulating plane does not exhibit long-range antiferromagnetic order because of the substitution of 10% Cu, the oxygen atoms around Cu substituted on the FeO_8 insulating plane supply the carrier onto the superconducting CuO_2 plane. The critical current density of the $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ compound is lower than that of other high- T_c superconductors due to the magnetic order of the FeO_8 insulating plane, and the inter-grain critical current density is much lower.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	300,000	90,000	390,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：超伝導体

1. 研究開始当初の背景

(1) 高温超伝導体は超伝導を担う CuO_2 面と絶縁層とが積層された結晶構造を持ち、高価

で手間のかかる薄膜作成装置に寄らずして、原子レベルできわめて良質な超伝導体(S)/絶縁体(I)/超伝導体(S)接合を獲得できる。

これは固有ジョセフソン接合と呼ばれ、我々は、高温超伝導体の固有ジョセフソン接合としての性質が要因となっている、磁場中の異常な電気抵抗の振る舞い、マイクロ波による超伝導プラズマ励起(ジョセフソンプラズマ)、磁束線フロー抵抗における周期的振動など新たな現象を発見した。また、最近、ジョセフソン磁束を電流で高速移動させることにより、固有ジョセフソン接合から THz 帯の電磁波が発振できる、という理論的な予測から検証実験が行われ、高温超伝導体の固有ジョセフソン接合を用いた THz 波の発振が確認された。多くの分子、特に複雑な構造を持つ分子やタンパク質等の分子の振動モードが丁度この THz 領域にあり、分子の構造や存在の同定が可能なことから、生体物質の分析、環境汚染物質・薬物の検出、新薬の開発や医療診断、また、超高周波デバイス、大容量近距離通信など極めて広範な分野に応用が可能であり、その基盤材料として高温超伝導体が期待されている。

(2) さらに超伝導転移温度(T_c)の向上や新しい物性の発現を目指して、新しい高温超伝導体の探索が積極的に行われている。その指針は、超伝導を担う CuO_2 面上に積層できる新たな絶縁層を発見することであり、現在までに、最も高い T_c を持つ超伝導体として、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ 系 ($T_c \approx 120$ K)、 $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系 ($T_c \approx 120$ K) が発見され、それぞれ (T10) (T10) 面、 HgO_8 面を絶縁層としている。また、物理的興味から絶縁層に磁性を導入することも試みられ、絶縁層として RuO_2 層を導入した $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 系においては、超伝導と強磁性が共存することが報告され、その T_c は 15~40 K、キュリー温度は約 135 K である。我々のグループでは、独自に、 RuO_2 絶縁層に替えて FeO_8 絶縁層を導入した $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系の超伝導化に成功し、その T_c は 60 K 程度、キュリー温度は 20 K 程度であることが明らかになった。これらの系は、超伝導体(S)/磁性体(M)/超伝導体(S)接合を内在した構造を持つ。超伝導と磁性とがミクロスコピックに共存する既存の磁性超伝導体は磁性元素が局在したものがほとんどで、このように二次元的に各層が積層された物質はあまり例がなく、物理的にきわめて興味のある系である。これらの系では、他の高温超伝導体と同様に、固有ジョセフソン接合に由来する様々な現象が発現するとともに、スピン波との相互作用により、ステップ状の電流電圧特性が現れる強磁性ジョセフソン共鳴が起こることが予測されている。

2. 研究の目的

銅酸化物を基礎とする高温超伝導体は、超伝導を担う CuO_2 面と絶縁層とが積層された

構造を持ち、そのまま原子レベルでのジョセフソン接合が形成されているため、従来の超伝導体では見られないジョセフソンプラズマや THz 発振などの新しい現象が観測される。さらに、この絶縁層に磁性体を導入すると、スピンとの相互作用により、超伝導と磁性との共存に基づく新しい物性、超伝導スピニエレクトロニクス等への幅広い展開が期待される。本研究では、これらの基盤となる強磁性ジョセフソン接合を内在する超伝導磁性ハイブリッド材料として、絶縁層に Fe を導入した $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系の高品質試料を合成し、その物性を詳細に解明し、超伝導スピニエレクトロニクス等への展開の可能性を探索することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系の高品質試料は、 Fe_2O_3 、 SrCO_3 、 Y_2O_3 及び CuO 粉末を原料として、固相反応法あるいは溶融徐冷法により合成された。合成されたままの状態では、超伝導及び磁性を発現しないので、以下の多段階アニールを試料に施した。まず、窒素中 700°C から 850°C で、次に酸素中 350°C で、最後に $100\sim 200$ 気圧の酸素中 350°C でアニールを行う。

(2) 合成された $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系の高品質試料の物性評価は、磁場中の抵抗率及び帯磁率の温度依存性の測定により行われた。また、適宜、光電子分光による原子価の測定、熱重量及び示差熱分析による酸素量変化の測定を行った。

(3) 合成された $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系の高品質試料の構造評価は、X 線回折及び中性子回折により行われた。中性子回折の測定には、J-PARC に設置されている中性子回折装置「茨城県材料構造解析装置 iMATERIA」を利用した。X 線回折及び中性子回折とも収集された回折データは Rietveld 法により解析され、解析用のコンピュータープログラムとして X 線回折の場合は RIETAN-FP を、中性子回折の場合は Z-Rietveld を利用した。

4. 研究成果

(1) 正方晶 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 型構造 (図 1) を持つ $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系は、Cu と Fe とが相互置換しやすく、超伝導を発現させるには還元処理により Cu と Fe とを秩序配列化させておく必要がある。十分な酸化処理後、60 K 程度で超伝導を示すと同時に、20 K 程度で反強磁性的な磁気秩序を示す (図 2)。Cu と Fe とが秩序化していない場合と同等の磁気秩序を持つと考えられるが、超伝導化された場合低温での磁気 Bragg 反射は観測されない。また、臨界電流密度(後述の粒内臨界電流密度)は 2 K において 34 万 A/cm^2

で、一般的な高温超伝導体に比較して低く、Feの反強磁性的な磁気秩序の影響を受けている。

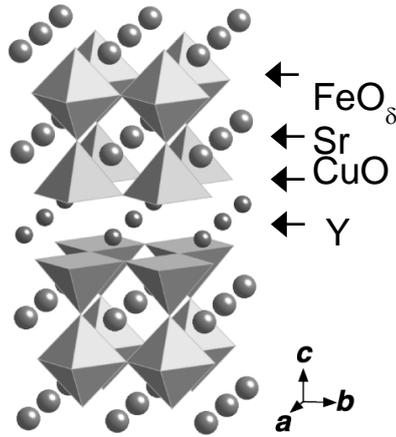


図1 結晶構造

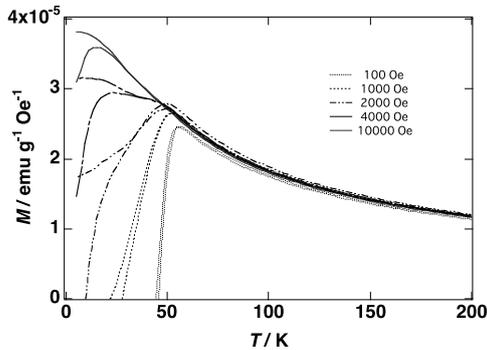


図2 磁化の温度依存性

(2) TOF中性子回折の精密な解析によると、還元処理後もFeサイトには20%程度のCuの置換(逆にCuサイトには約10%のFeの置換)があり、熱重量分析によると、酸化処理前後の酸素量の変化は置換しているCuを除いたFeのまわりの酸素の数に相当する。したがって、酸化処理により酸素が優先的にFeのまわりを占有して、FeO₆八面体の短距離のネットワークが形成され、磁気秩序が発現すると予想される。光電子分光によると、酸素量の変化にもかかわらずFeの原子価はほぼ3価であり、CuO₂面へのキャリアの供給はFeサイトに置換しているCuのまわりの4配位の酸素が担っていると考えられる。

(3) 磁化測定によると窒素中アニール条件の違いにかかわらず超伝導(T_c はほとんど変化せず約60 K)を発現するが、電気抵抗がゼロになる条件はきわめて限られる。また、ほぼ同じ結晶構造を持つBa₂YCu₃O_{6+δ}系と比べると、FeSr₂YCu₂O_{6+δ}系では印可磁場が超伝導

に及ぼす影響がきわめて大きい。100 Oe程度の磁場を印可すると、 T_c 直下で電気抵抗が増大し始める。これは、粒内臨界電流密度に比べて、粒間臨界電流密度がきわめて小さなことが影響している。CuとFeとの相互置換が最も抑制された場合、粒内臨界電流密度は2 Kにおいて34万 A/cm²、粒間臨界電流密度は2 Kにおいて1.7 A/cm²である。中性子回折によると、CuとFeには若干の相互置換があり、CuO₂超伝導面にはFeが、FeO₆絶縁層にはCuが少量置換して、特定のアニール条件においてCuとFeとの相互置換の量が最小になる。その値は、結晶全体の平均値で表すと、前述のようにCuサイトに対してFeが約10%、Feサイトに対してCuが約20%である。粒間にFeが凝集しやすいため、アニール条件の変化は粒間のCuとFeとの相互置換により大きな影響を与えることになる。FeO₆絶縁層自体が反強磁性的な磁気秩序を発現するため、ミクロには超伝導層/磁性層/超伝導層という接合が形成されているが、マクロでは粒間においても弱結合が形成されていることが明らかになった。

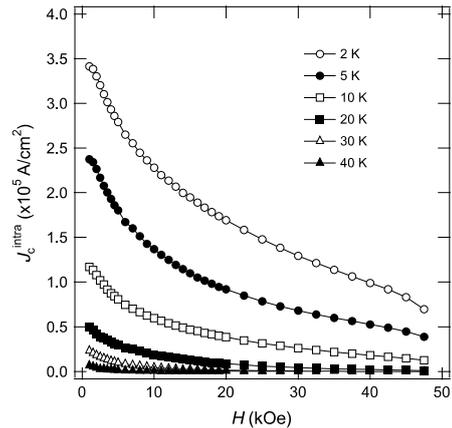


図3 粒内臨界電流密度の磁場依存性

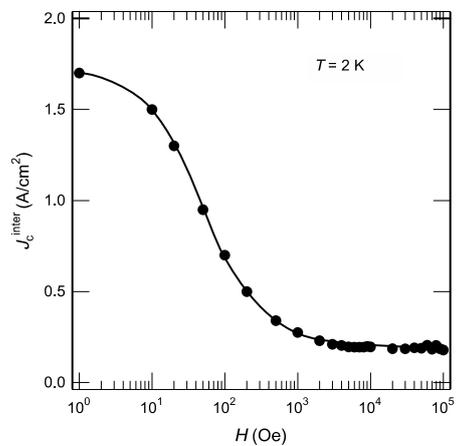


図4 粒間臨界電流密度の磁場依存性

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 7 件)

- ① T. Mochiku, Y. Hata, K. Yamaguchi, Y. Tsuchiya, A. Hoshikawa, K. Iwase, D. Sulistyanintyas, T. Ishigaki, H. Yasuoka, K. Hirata, “Annealing effect on structure and superconductivity in $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ magnetic superconductor”, Physica Procedia, 査読有, 2013, 印刷中.
- ② K. Yamaguchi, Y. Hata, T. Mochiku, H. Yasuoka, “Superconductivity of individual grains and inter-grain boundaries for polycrystalline $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ”, Physica C, 査読有, 487 巻, 2013, 56-59.
- ③ K. Yamaguchi, Y. Hata, T. Mochiku, H. Yasuoka, “Superconductivity of individual grains and inter-grain boundaries for polycrystalline $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ”, Physica C, 査読有, 487 巻, 2013, 56-59.
- ④ T. Mochiku, Y. Hata, T. Wuernisha, K. Iwase, A. Hoshikawa, D. Sulistyanintyas, T. Ishigaki, H. Yasuoka, K. Hirata, “Low temperature structure of $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ magnetic superconductor”, Physica C, 査読有, 470 巻, 2010, S158-S159.
- ⑤ 茂筑高士, “中性子回折による酸化物高温超伝導体の結晶構造解析”, RADIOISOTOPES, 査読有, 59 巻, 2010, 211-219.

[学会発表] (計 15 件)

- ① 茂筑高士, 畑慶明, 山口和宏, 土屋佳則, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 石垣徹, 安岡宏, 平田和人, “ $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 磁性超伝導体における還元アニール効果”, 日本中性子科学会第 12 回年会, 2012 年 12 月 10 日～11 日, 京都大学吉田キャンパス(京都市).
- ② T. Mochiku, Y. Hata, K. Yamaguchi, Y. Tsuchiya, A. Hoshikawa, K. Iwase, D. Sulistyanintyas, T. Ishigaki, H. Yasuoka, K. Hirata, “Annealing effect on structure and superconductivity in $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ magnetic superconductor”, 25th International Symposium on Superconductivity, 2012 年 12 月 3 日～5 日, タワーホール船堀(東京都江戸川

区).

- ③ 茂筑高士, 畑慶明, 山口和宏, 土屋佳則, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 石垣徹, 安岡宏, 平田和人, “ $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ におけるアニール効果”, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日～21 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス(横浜市).
- ④ 茂筑高士, 畑慶明, 土屋佳則, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 小黒英俊, 石垣徹, 安岡宏, 平田和人, “ $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ における磁化と構造的な乱れ”, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日～27 日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス(兵庫県西宮市).
- ⑤ 茂筑高士, 畑慶明, 松下能孝, 勝矢良雄, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 小黒英俊, 石垣徹, 土屋佳則, 岩井秀夫, 安岡宏, 平田和人, “ $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 磁性超伝導体の規則・不規則構造”, 日本物理学会第 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日～24 日, 富山大学五福キャンパス(富山市).
- ⑥ 茂筑高士, 畑慶明, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 小黒英俊, 石垣徹, 安岡宏, 平田和人, “ $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系における欠損・超伝導・磁性”, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 7 日～9 日, 北海道大学札幌キャンパス(札幌市).
- ⑦ 茂筑高士, 畑慶明, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 小黒英俊, 石垣徹, 安岡宏, 平田和人, “ $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系における構造的な乱れ”, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 23 日～26 日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(大阪府堺市).

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

茂筑 高士 (MOCHIKU, Takashi)
独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主幹研究員
研究者番号: 20354293

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし