

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654099

研究課題名(和文) サブナノ粒子における特異な高温超伝導の検証

研究課題名(英文) Confirmation of anomalous superconductivity in subnano-scale particles

研究代表者

長谷川 哲也 (Hasegawa, Tetsuya)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10189532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：YBaCuO系超伝導体のサブナノ粒子を合成し、マイクロ波顕微鏡を用いてその磁気特性を調べた。3Kにおいてサブナノ粒子集合体の磁束分布を測定した結果、明瞭な磁気シグナルを観測した。各粒子のサイズはコヒーレンス長さと同程度であり、粒子内部に量子化磁束が形成させるとは考えにくい。実際、観測された磁束量は量子化磁束値とは異なる値であった。従って、上記の結果は、サブナノ粒子がジョセフソン接合で結び付いた環状の構造が形成され、その内部に捕捉された磁場を観測したものと解釈できる。ただし、温度上昇に伴い、補足磁場は消失したことから、超伝導転移温度の上昇は確認できなかった。

研究成果の概要(英文)：Local magnetic properties of YBaCuO superconducting nanoparticles were investigated by scanning Superconducting QUantum Interference Device (SQUID) microscopy, SSM. The SSM image obtained at 3 K clearly showed magnetic signals. It is unlikely that quantized flux was formed inside a nanoparticle, because the size of nanoparticles is equivalent to the coherence length of YBaCuO. Indeed, the amount of magnetic flux observed by SSM was different from that of quantized flux. Thus, the observed magnetic signal is thought to originate from magnetic flux trapped inside the assembly of subnano-particles, which are connected with each other through Josephson junctions. The magnetic signal disappeared below bulk T_c .

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：高温超伝導 ナノ粒子 局所磁気特性 SQUID顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

超伝導のメカニズムはバンド電子に立脚しており、また超伝導の発現にはコヒーレンス長()よりも大きなサイズを要するというのが常識である。これに対し最近、サブ nm の微粒子では、新しいタイプの超伝導が発現する可能性があることが示された(Kresin et al., Physics-Uspekhi, 51, 427 (2008))。同微粒子では、量子効果により電子状態が大きな変調を受け、ちょうど1つの原子のように準位が半離散化される(図1)。エネルギー準位は微粒子のサイズに敏感であり、ある特定のサイズの時に、「原子」の最外殻を満たす電子数が鋭く増加し、それに応じて超伝導転移温度(T_c)や臨界電流(J_c)は、バルク体に比べ大幅に増大する。例えば、Ga 原子 56 個からなるクラスターでは、 T_c は 140 K に達すると予想されている(バルク Ga の $T_c \sim 1$ K)。もともと T_c の高い酸化物超伝導体の微粒子を用いれば、さらなる高 T_c も期待される。

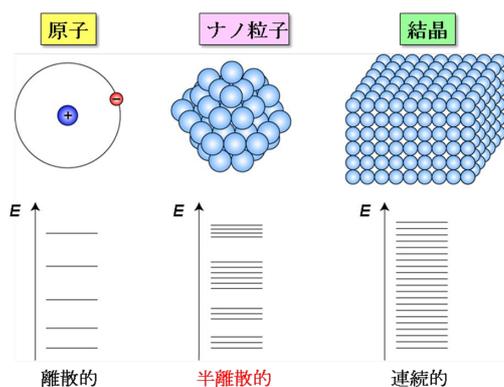


図1. サイズとエネルギー準位

2. 研究の目的

本研究では、 $YBa_2Cu_3O_7$ 系超伝導体サブ nm 粒子で、特異な超伝導を実験的に確認することを目的とする。具体的には、同微粒子の集合体を対象に、走査型 SQUID 顕微鏡を用いて局所的な磁気特性を測定する。すなわち、3K ~ 室温の範囲で、弱い外部磁場を印加し、超伝導に特有な反磁性や、微粒子集合体

中に捕捉された量子化磁束の有無を調べる。

SQUID 顕微鏡の空間分解能は $\sim 5 \mu m$ であり、独立した微粒子1個の反磁性を観測するのは困難であるが、複数の微粒子がジョセフソン結合で結ばれた場合には、反磁性を観測できる可能性がある。また、ジョセフソン結合で結ばれた微粒子アレイ内に磁束が捕捉された場合には、より強い磁気シグナルが観測できると期待される。

本研究では、分散性に優れ、かつサブ nm のサイズを持つ酸化物ナノ粒子を合成する方法として、バイオポリマーに注目する。

3. 研究の方法

1) $YBa_2Cu_3O_7$ 系微粒子(サイズ $< 1 nm$)の合成(ブリストル大 Hall 教授との共同研究)

ナノ粒子の均一性と安定性を確保するため、バイオポリマーの1つであるデキストランを利用する。後に、これら水素結合で結ばれた材料や表面活性剤、脂肪酸などを取り除く必要があるが、過剰量の物質を取り除くのが困難な場合には、加熱により除去するのが一般的である。しかし、加熱するとナノ粒子の凝集や成長が起こる可能性があるため、できる限り加熱プロセスは避けたい。そこで、デキストランと対応する酵素であるデキストラナーゼによる分解する方法を試みる。デキストランで安定化させたナノ粒子系を、対応する酵素と反応させると、修飾有機分子を室温で選択的に取り除くことができると予想される。

ナノ粒子の調整ならびにデキストラナーゼの使用に関しては、すでにその有効性が確認されている。まだ条件は最適化されていないものの、デキストラン/デキストラナーゼ処理により、マンガ、コバルト、鉄の酸化物($\sim 3 nm$)、ならびに酸化鉄/硫化鉄混合系($\sim 3 nm$)ナノ粒子の合成に成功している。この方法により、デキストランコート(97%)が除去できたが、ナノ粒子を安定化させるには十分

な値である。デキストラン除去前、粒子はポリマーで覆われており、TEM による解析が困難である。超伝導微粒子間の結合を実現するには、粒子表面のポリサッカライド鎖を十分に取り除く必要があり、デキストラナーゼ処理過程を精密に調整し、この課題をクリアする。

2) ナノ微粒子に特異な超伝導現象のミクロなプローブによる検証

ナノ微粒子集合体を対象に、弱磁場下で走査型 SQUID 顕微鏡測定を行い、マイスナー信号を検出する。これにより T_c の空間分布を求め、試料全体が均一な超伝導を示すか、部分的に超伝導に転移しているかを判断する。また、温度依存性から、位相コヒーレンスの転移温度を決定する。

ナノ微粒子集合体中に捕捉された磁束の挙動にも注目する。捕捉された磁束は、より強い磁場を発生すると予想され、反磁性よりも検出が容易であると考えられる。もし補足された磁束が検出されれば、微粒子がジョセフソン結合で結ばれている強い証拠となる。

4. 研究成果

1) $YBa_2Cu_3O_7$ 系ナノ粒子の合成

ナノ粒子サイズの均一性や化学的安定性を確保するため、バイオポリマーの1つであるデキストランを用いた。その結果、均一性に優れた $YBa_2Cu_3O_7$ ナノ粒子の合成に成功した(長岡科技大、ブリストル大との共同研究)。

2) 走査型 SQUID 顕微鏡測定の分解能向上と試料作製

走査型 SQUID 顕微鏡(図2)による超伝導の確認を行った。直径 $10\mu\text{m}$ (空間分解能 $\sim 5\mu\text{m}$)の SQUID リングを用い、3 K において磁場印加下で走査 SQUID 顕微鏡観察を行ったが、明確な反磁性シグナルは得られ

なかった。この理由としては、SQUID 顕微鏡の空間分解が、集合体のサイズよりも大きいことが考えられる。そこでまず、さらなる高分解能化に取り組み、直径 $1\mu\text{m}$ の SQUID リング(図3)で空間分解能 $1\mu\text{m}$ を確認した。

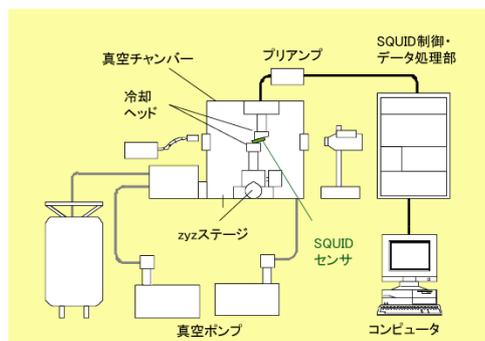


図2. 走査型 SQUID 顕微鏡

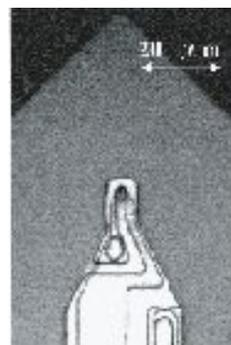


図3. 微小 SQUID プローブ

一方で、試料の前処理方法の確立を急いだ。具体的には、ナノ粒子を分散させる溶媒によって、溶媒蒸発後の凝集状態が異なることがわかった。さらに、溶媒によっては完全に蒸発させることが難しく、顕微鏡測定の障害となった。試行錯誤の結果、試料により低級アルコールやケトンを使い分けることとした。

3) $YBa_2Cu_3O_7$ 系ナノ粒子集合体の局所磁気特性

$YBa_2Cu_3O_7$ 系ナノ粒子集合体について、SQUID 波顕微鏡を用いてその磁気特性を調べた。試料としては、サブナノ粒子をエタノ

ール中に分散させ、これをガラス上に展開したものをを用いた。3K においてサブナノ粒子集合体の磁束分布を測定したが、明瞭な反磁性は観測できなかった(図4)。これは、集合体の実効的なサイズが、SQUID リングよりもかなり小さいためと考えられる。すなわち、集合体自体のサイズは μm スケールであるが、集合体間に隙間が開いており、ここを磁場が貫通するため反磁性シグナルが弱まったと解釈できる。

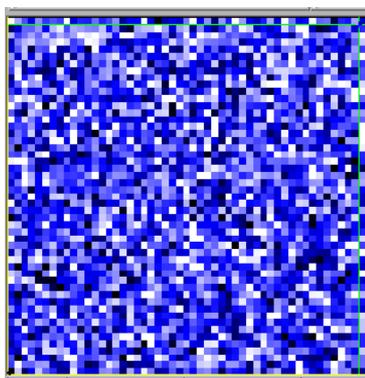


図4 .3 Kで観測した SQUID 顕微鏡像(600 $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$)

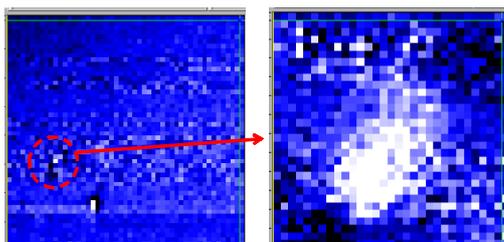


図5 .3 Kで観測した SQUID 顕微鏡像(600 $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$)

一方、一部の微粒子集合体からは明瞭な磁気シグナルを観測した(図5)。各粒子のサイズはコヒーレンス長と同程度であり、粒子内部に量子化磁束が形成させるとは考えにくい。実際、観測された磁束量は量子化磁束 Φ_0 とは異なる値であった。従って、サブナノ粒子がジョセフソン接合で結び付いた環状の構造が形成され、その内部に磁束が捕捉されたと考えられる。YBa₂Cu₃O₇系サブナノ

粒子は、安定化のため表面を有機分子で修飾しているが、修飾分子を介してジョセフソン接合が形成されたことになる。

以上より、YBa₂Cu₃O₇系サブナノ粒子はジョセフソン結合で結ばれたネットワークを形成していると結論した。ただし、粒子間の結合は均一ではなく、ばらつきがあるため、ネットワークの大きさはミクロンスケールまで発達していない。均一性の向上が今後の課題である。

続いて温度依存性を測定した。温度上昇に伴い、T_c以下の温度で補足磁場は消失した。従って、今回の実験からは超伝導転移温度の上昇は確認できなかった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/sschem/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 哲也 (HASEGAWA, Tetsuya)
 東京大学・大学院理学系研究科・教授
 研究者番号: 10189532