

SOLID STATE CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Nano-structures of high J_c superconductors”

A Pb-doped superconductor $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Pb-Bi2212) is one of the promising high critical current (J_c) materials, but its origin has not been clarified yet. Here, we have studied local electronic structures of Pb-Bi2212 using a home-build LT-UHV-STM instrument.

As a result, we observed two kinds of inhomogeneity; i) chemical phase separation into Pb-rich and Pb-poor regions with a dimension of 100 nm, and ii) electronic phase separation into superconducting and non-superconducting regions. The length scale describing the latter is of the order of 1 nm, which is comparable to the coherence length. At 4.2 K, the superconducting order parameter Δ did not vary so much at the phase boundaries i). This implies that the inhomogeneity ii) is responsible for high J_c at low temperature. Around T_c , in contrast, Δ showed abrupt change across the boundaries i), leading us to a conclusion that they act as planes to trap vortices effectively at higher temperatures.

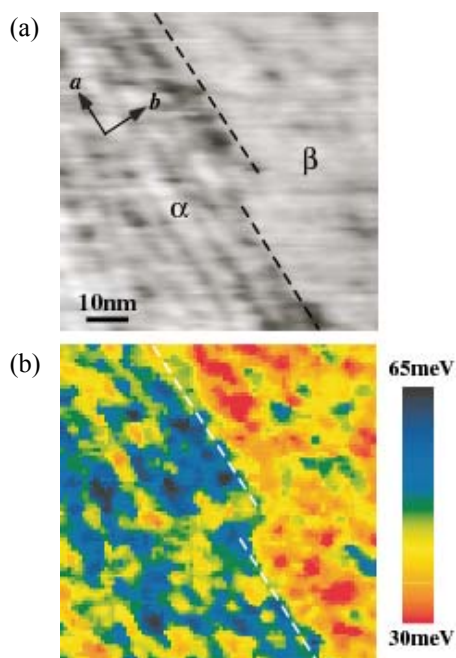


Fig. 1 (a) STM image and (b) D map of Pb-Bi2212 at 63 K. Dotted lines represent a boundary of chemical phase separation.

1.(1)-9) *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1178-1180 (2003).

(2) “Electron spectroscopy of ionic cluster materials”

Organic-capped cluster materials are studied intensively for their unique properties as quantum dots. Electronic structures of ionic materials consisting of charged clusters and counter ions have not been understood in detail. We have synthesized $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ -capped ZnS clusters as shown in Fig.2(a) and measured various electron spectroscopies of their thin films prepared by solution spray technique in ultrahigh vacuum. Figure 2(b) shows ultraviolet photoelectron spectroscopy of the cluster materials. HOMO of Zn10 cluster appears at 11.5 eV whereas those of Zn1 and Zn4 are located at 7.8 eV. This difference is explained by the Madelung energies of the final states which reflects the ionic valence. The charging energies essential for single electron devices can be controlled by the ionic valence of the clusters.

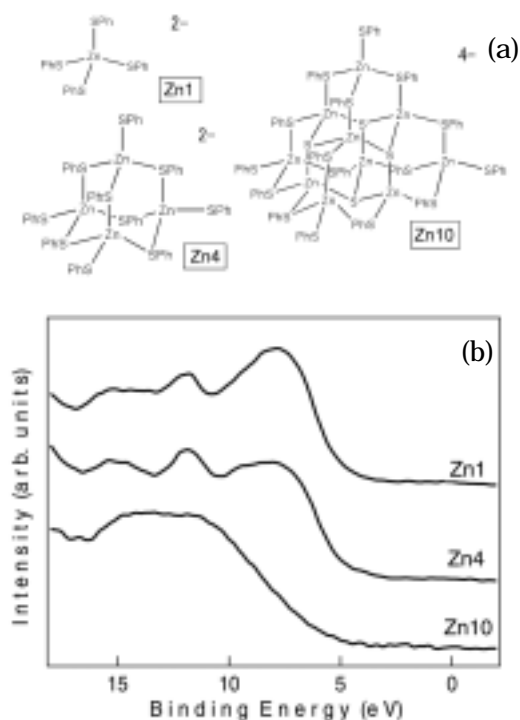


Fig.2 (a) Measured clusters and ionic valence (b) ultraviolet photoelectron spectra

1.(1)-11) *Solid State Commun.* **125** 581-585(2003)

固体化学研究室

研究ハイライト

(1) 高 J_c 超伝導体のナノ相分離構造

Pb を高濃度に添加した Bi 系超伝導体 $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ は高い臨界電流 (J_c) を示すことが知られており、磁束量子を強力に捕捉する何らかのピン止め中心が存在するものと考えられるが、その起源は明らかでない。そこで、独自に開発した超高真空・低温型 STM 装置を用い、同化合物の局所的な電子状態について調べた。その結果、i) Pb 量の多い相と少ない相への化学相分離、および ii) 超伝導相と非超伝導相への電子相分離の 2 種類が存在することを見出した。前者の長さスケールは 100 nm 程度であるのに対し、後者では nm オーダーであり、超伝導のコヒーレンス長とほぼ等しい。走査トンネル分光により、超伝導特性の空間依存性を調べたところ、4.2 K では i) による相境界で超伝導秩序パラメータ Δ は大きな変化を示さないことから、ii) が主なピン止め中心であると結論した。一方、超伝導転移温度近傍では、キャリア量の違いから Δ の急激な変化が観測された。従って、同相境界は、特に高温で効率的に磁束を捕捉する面として作用するものと考えられる。

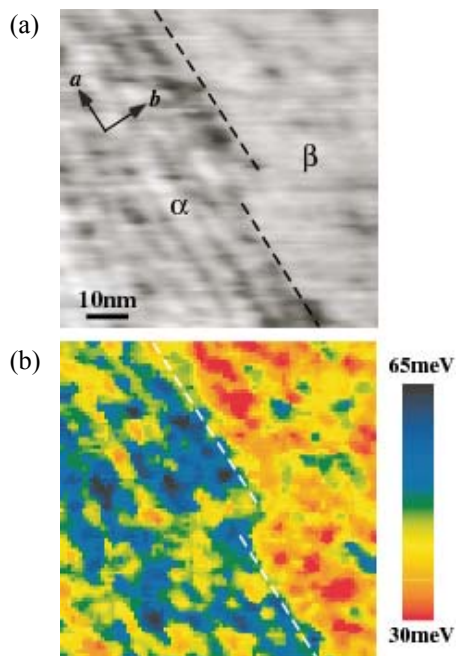


図 1 63 K における Pb-Bi2212 の (a) STM 像と (b) マップ 点線は化学相分離界面を表す。

1.(1)-9) *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1178-1180 (2003).

(2) イオン性クラスター固体の電子分光

化学的に合成される有機無機複合クラスターは量子ドットとしての特異な電子状態が注目されている。これまでの研究は中性のクラスターに集中しており、帯電したクラスターとカウンターイオンが凝集したイオン性固体の電子状態については未知であった。クラスターが持つ電荷が電子状態に与える影響を調べるため、ZnS クラスターが $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ でキャップされた構造を持つ有機無機複合クラスター (図 2(a)) を合成し、超高真空下の溶液スプレー法により薄膜化して電子分光測定を行った。図 2(b) に示す紫外光電子分光において、HOMO が Zn1, Zn4 では 7.8 eV 付近に現れるのに対し、Zn10 では 11.5 eV と高くなっている。その理由は、クラスターの価数が Zn1 と Zn4 においては 2- であるのに対し、Zn10 では 4- であるため終状態のマードルングエネルギーが異なることによる。イオン性のクラスター固体においては単電子デバイスにおいて重要な帯電エネルギーをイオン価数によって制御することができることを見出した。

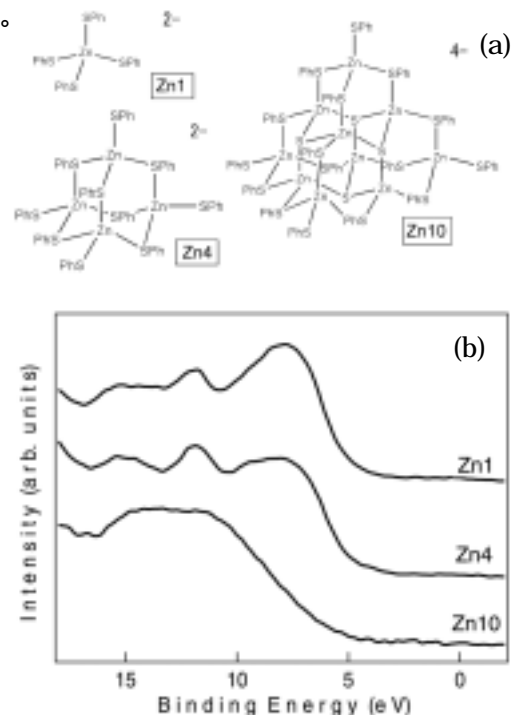


図 2 (a) 測定したクラスターと価数 (b) 紫外光電子スペクトル

1.(1)-11) *Solid State Commun.* **125** 581-585 (2003)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Y. Kim, J. Nishimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, T. Hasegawa, H. Koinuma Y. Taguchi and Y. Tokura, "Magnetic domain structure of growth temperature-gradient $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ thin film investigated by scanning SQUID microscopy" *Physica B* **329**, 1046-1048 (2003).
- 2) J. Kasai, N. Okazaki, Y. Nakayama, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, H. Koinuma and T. Hasegawa, "Local magnetic properties of high- T_c superconductors probed by scanning SQUID microscopy" *Physica C* **388**, 267-268 (2003).
- 3) X. J. Fan, H. Koinuma and T. Hasegawa, "Ferromagnetic correlation and metallic behavior in slightly electron-doped antiferromagnetic CaMnO_3 " *Physica B* **329**, 723-724 (2003).
- 4) T. Fukumura, Y. Yamada, K. Tamura, K. Nakajima, T. Aoyama, A. Tsukazaki, M. Sumiya, S. Fuke, Y. Segawa, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, "Magneto-optical spectroscopy of anatase TiO_2 doped with Co" *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L105-L107 (2003).
- 5) H. Sugaya, T.Y. Kim, J. Nishimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, H. Koinuma Y. Tokura and T. Hasegawa, "Scanning SQUID microscopy on composition-spread NdSrMnO films under irradiation", *Physica B* **329**, 787-788 (2003).
- 6) G. Kinoda, S. Nakano, T. Motohasho, Y. Nakayama, K. Shimizu, J. Shimoyama, K. Kishio, T. Hanaguri, K. Kitazawa and T. Hasegawa, "inhomogeneous electronic structures in heavily Pb-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystals probed by low temperature STM/STS" *Physica C* **388**, 273-274 (2003).
- 7) G. Kinoda, T. Hasegawa, S. Nakao, T. Hanaguri, K. Kitazawa, K. Shimizu, J. Shimoyama and K. Kishio, "Observations of electronic inhomogeneity in heavily Pb-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystals by scanning tunneling microscopy" *Phys. Rev. B* **67**, 224509/1-224509/5 (2003).
- 8) H. Mashima, G. Kinoda, H. Ikuta and T. Hasegawa, "Cryogenic STM/STS observations of Pb-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ single crystals" *Physica C* **388**, 275-276 (2003).
- 9) G. Kinoda, T. Hasegawa, S. Nakao, T. Hanaguri, K. Kitazawa, K. Shimizu, J. Shimoyama and K. Kishio, "Electronic structures of two-phase microstructures alpha and beta in heavily Pb-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystals investigated by scanning tunneling microscopy/spectroscopy" *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1178-1180 (2003).
- 10) T. Miyadera, T. Shimada and A. Koma, "Ultraviolet photoelectron spectroscopy of a methyl-terminated Si(111) surface" *Surf. Sci.* **526**, 177-183 (2003).
- 11) Y. Kamimuta, A. Koma and T. Shimada, "Electron spectroscopy of chemically synthesized ZnS clusters" *Solid State Commun.* **125**, 581-585 (2003).
- 12) T. Shimada, T. Kaji, K. Saiki, A.Koma, "Interferometric microscopy observation of the initial stage of electrochemical crystal growth of (DMe-DCNQI) $_2\text{Cu}$ " *J. Cryst. Growth* **253**, 351-356 (2003).
- 13) T. Shimada, Y. Yamamoto, K. Saiki, A. Koma, "Photo-assisted electrochemical deposition of copper from a bathocuproin complex" *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L964-966 (2003).
- 14) M. Kiguchi, M. Nakayama, K. Fujiwara, K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki, "Accumulation and depletion layer thicknesses in organic field effect transistors" *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1408-1410 (2003).

2. 総説・解説

- 1) 笠井淳平、長谷川哲也: 「SPM による高温超伝導体の量子化磁束観察」 セラミックス, **38**, 799-802 (2003).

- 2) Y. Matsumoto, H. Koinuma, T. Hasegawa, I. Takeuchi, F. Tsui, and Y.K. Yoo, "Combinatorial investigation of spintronic materials" *MRS Bulletin* **28**, 734-739 (2003).