

第7回低温工学・超伝導若手合同講演会

予稿集

主催：低温工学協会関西支部

日本学術振興会超伝導エレクトロニクス第146委員会 通信・情報処理分科会

日本物理学会大阪支部

日時：2008年12月12日(金) 10時15分～16時00分

場所：大阪市立大学文化交流センター 大セミナー室

第7回低温工学・超伝導若手合同講演会プログラム

主催： 低温工学協会関西支部

日本学術振興会超伝導エレクトロニクス第146委員会 通信・情報処理分科会

日本物理学会大阪支部

日時： 2008年12月12日(金) 10時15分～16時00分

場所： 大阪市立大学文化交流センター 大セミナー室

担当幹事： 横山 彰一(三菱電機株)、鈴木 実(京都大学)、筧 芳治(大阪府立産技研)

[プログラム]

10:15-10:20 開会 京都大学 鈴木 実

10:20-10:45 「過剰ドープ $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 固有ジョセフソン接合に見られる J_c の改善と
そのスイッチング特性」

京都大学大学院工学研究科、

濱田 奎治(M2), 大牧 正幸, 竹村 亮太, 掛谷 一弘, 鈴木 実 1

10:45-11:10 「超伝導検出器の素子特性、シミュレーション、そして多素子化への展開」

^a大阪府立大学大学院工学研究科、^b大阪府立大学ナノファブリケーション研究所、

^c情報通信研究機構関西先端研究センター、^d大阪府立産業技術総合研究所、

^e日本原子力研究開発機構、^f日本原子力研究開発機構、

^g大阪府立大学ナノ科学・材料研究センター

新井 康平(M1)、^a藤田 賢文、^a秋田 幸男、^c三木 茂人、^c島影 尚、

^{b,c}王 鎮、^d佐藤 和郎、^{b,g}四谷 任、^e曾山 和彦、^e岡安 悟、^e片桐 政樹、

^e森井 幸生、^e北条 喜一、^b新村 信雄、^{b,f}町田 昌彦、^{a,b}加藤 勝、^{a,b}石田 武和

..... 3

11:10-11:35 「高温超伝導体ジョセフソン接合を用いたTHzパルス検出」

^a大阪大学レーザー研、^bPREST-JST

金子 亮介(M1), ^{a,b}川山 巍、^a村上 博成、^a斗内 政吉 5

11:35-12:00 「高温超伝導YBCO薄膜を用いたSQUIDグラジオメータの製作と評価」

大阪大学大学院基礎工学研究科

吳松 沙織(B4), 関 天放, 孔 祥燕, 糸崎 秀夫 7

12:00–13:00 昼食休憩	
13:00–13:25 「高温超伝導SQUIDを用いた異物検出に関する検討」 大阪大学大学院基礎工学研究科 <u>成田 裕一(M2)</u> , 孔 祥燕, 牧 哲朗, 糸崎 秀夫 9
13:25–13:50 「Bi2201劈開单結晶薄膜の広範囲ドープ量制御と輸送特性」 京都大学大学院工学研究科 <u>高丸 泰(M2)</u> , 掛谷 一弘, 鈴木 実 11
13:50–14:15 「ピエゾ駆動試料回転クライオスタットの開発と CeCoIn ₅ 単結晶の 電気抵抗角度依存性」 ^a 大阪府立大学大学院工学研究科、 ^b 大阪府立大学ナノファブリケーション研究所 <u>東 俊宏(M1)</u> 、 ^{a,b} 野口 悟、 ^{a,b} 石田 武和 13
14:15–14:25 休憩	
14:25–14:50 「单結晶異方性から見えてくる新しいFeAs系超伝導の特徴」 ^a 大阪府立大学大学院工学研究科、 ^b 大阪府立大学ナノファブリケーション研究所 <u>久保田 大地(D1)</u> , ^{a,b} 石田 武和 15
14:50–15:15 「トリプレット超伝導体中の半整数量子磁束周りの準粒子構造」 ^a 大阪府立大学大学院工学研究科、 ^b CREST-JST、 ^c USC <u>丹羽 祐平(M1)</u> 、 ^{a,b} 加藤 勝、 ^c 真木 和美 17
15:15–15:40 「銅酸化物高温超伝導体中の磁束まわりの準粒子構造の解析」 ^a 大阪府立大学大学院工学研究科、 ^b CREST-JST、 ^c 南カリフォルニア大 <u>富田 聰(M1)</u> 、 ^{a,b} 加藤 勝、 ^c 真木 和美 18
15:40–15:45 閉会 低温工学協会関西支部長 斗内 政吉	
15:45–16:00 審査・表彰	

3. 結果および考察

(1) Pb-Bi2212 単結晶育成結果

Pb ドープによる転移温度 T_c の変化と結晶性を調べるため、得られた単結晶に対して抵抗率-温度 (ρ - T) 特性の評価およびX線回折を行った(図2)。 $T_c \sim 85\text{ K}$ はBi2212の最適ドープ領域における値よりも若干低くなっている。またX線回折ピークから求めた c 軸長は~3.09 nmであり、Bi2212単相の成長を確認した。

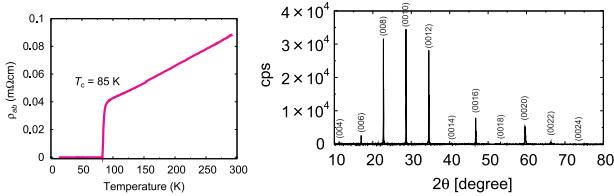


図2 Pb-Bi2212 単結晶の ρ - T 特性と結晶面のX線回折パターン

(2) I - V 特性に見られる J_c の改善

2種類のメサ試料の I - V 特性を図3に示す。 $5\text{ K} (< T_c)$ における接触抵抗率は共に 10^6 Ω cm^2 以下であった。また Pb ドープによるキャリア濃度増加のため、従来の J_c 値よりも1桁以上増加が見られた。

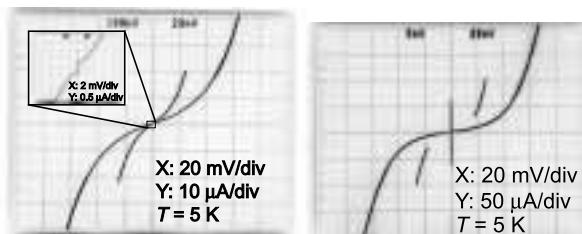


図3 IJJの I - V 特性(左: 従来Bi2212、右: 新規Pb-Bi2212)

※接合面積、層数は共に 4 μm^2 、2層であり、 J_c はそれぞれBi2212: 0.02 kA/cm^2 、Pb-Bi2212: 2 kA/cm^2

(3) スイッチング特性

Pb-Bi2212 IJJの I - V 特性における超伝導ブランチに対するスイッチング確率分布測定結果を図4に示す。試料は J_c および接合面積の異なるものを用いている(試料A: 2.0 kA/cm^2 、 4 μm^2 、試料B: 3.2 kA/cm^2 、 1 μm^2)。同図のデータからKramersの熱励起モデル[9][10]を用いたフィッティングにより得られた脱出温度 T_{esc} の温度依存性を図5に示す。 J_c から見積もられる値[11]は試料A、Bそれぞれ 1.3 μm 、 1.0 μm であり、試料Aの場合接合幅がより大きいため電流密度分布による位相の空間変化が生じたと考えられる。試料Bについては接合幅がより同程度であるため試料Aよりも系統的なデータが得られていることがわかる。また測定システムのノイズ対策が十分ではないため高周波ノイズ等の低減が今後の課題となっている。

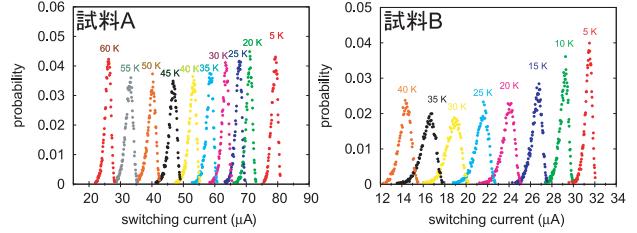


図4 超伝導ブランチに対するスイッチング確率分布

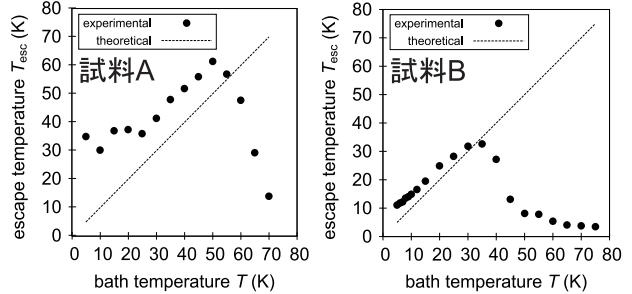


図5 T_{esc} の温度依存性

4. まとめ

Bi2212にPbを10%ドープすることにより過剰ドープ単結晶を育成した。得られた単結晶を用いてメサ構造を作製し、従来よりも1桁以上高い J_c の改善を確認した。またPb-Bi2212 IJJのスイッチング確率分布から計算される脱出温度は、接合幅がよりよりも小さいときに系統的な振舞いを示すことがわかった。

参考文献

- [1] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 221.
- [2] K. Inomata *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 107005.
- [3] S. Kashiwaya *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) S10.
- [4] S. Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 037002.
- [5] H. B. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 4010.
- [6] K. Ota *et al.*, cond-mat/arXiv:0807.1194v1
- [7] 下山淳一, 応用物理 **67** (1998) 1171.
- [8] A. Irie, M. Sakakibara, G. Oya, IEICE Trans. Electron., Vol. E77-C, No. 8 (1994) 1191.
- [9] H. Kramers, Physica **7** (1940) 284.
- [10] T. A. Fluton and L. N. Dunkleberger, Phys. Rev. B **9** (1974) 4760.
- [11] T. Kawakami and M. Suzuki, Phys. Rev. B **76** (2007) 134503.

超伝導検出器の素子特性、シミュレーション、そして多素子化への展開

^a新井康平、^a藤田賢文、^a秋田幸男、^c三木茂人、^c島影尚、^{b,c}王鎮、
^d佐藤和郎、^{b,g}四谷任、^e曾山和彦、^e岡安悟、^e片桐政樹、^e森井幸生、^e北条喜一、
^b新村信雄、^{b,f}町田昌彦、^{a,b}加藤勝、^{a,b}石田武和

^a大阪府立大学大学院工学研究科 大阪府堺市中区学園町1-1

^b大阪府立大学ナノファブリケーション研究所 大阪府堺市中区学園町1-1

^c情報通信研究機構関西先端研究センター 兵庫県神戸市西区岩岡町岩岡588-2

^d大阪府立産業技術総合研究所 大阪府和泉市あゆみ野2-7-1

^e日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

^f日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター 東京都台東区東上野6-9-3

^g大阪府立大学ナノ科学・材料研究センター 大阪府堺市中区学園町1-1

1. はじめに

現在、世界中で大型の中性子発生装置が開発されており、諸外国にもISIS(英)、SNS(米)、ESS(欧)等の計画があるが、我が国でも「大強度陽子加速器計画」通称J-PARCプロジェクトが稼動を開始した。この中性子源は以前のものに比べて約1~2桁大きなビーム強度(10^9 cps)が実現されているが、現在用いられている中性子検出器は 10^4 ~ 10^5 cps程度と、大強度の中性子源に用いるには性能的に不十分である。そのため、高感度・高速応答・高位置分解能の特長を併せ持つ中性子検出器が強く求められている。中性子には電荷を持たないが磁気モーメントを持つという性質があり、これを中性子線回折に利用すると、X線回折では見られない水素の位置を見ることができ、基礎科学の進展に役立つだけでなく、将来の新薬創製につながる成果が期待されている。また、透過力の強さから水素自動車の開発などに利用できるなど、やりがいのある研究となっている。

2. 実験

我々の開発している中性子検出器には超伝導転移端センサー(Transition Edge Sensor, TES)の原理を用いている。まず始状態として、 MgB_2 中性子検出素子を転移温度 T_c よりもわずかに低い温度で安定させ電流を流しておく。

その状態で中性子が飛来して MgB_2 に命中したとすると、 MgB_2 中の ^{10}B と飛來した中性子が核反応を起こし、2.35 MeV という非常に大きな核反応熱を発生する。この核反応熱により、 MgB_2 中性子検出素子の一部の超伝導状態が破壊されて抵抗が発生するが、まわりの温度に冷却・熱拡散が生じ、やがて再び超伝導状態に戻る。電流を流しておいたことで、この時の抵抗の変化を電圧の変化としてオシロスコープで観測することができる。図1に見られるのが、実際作製した MgB_2 中性子検出素子である。



図1. MgB_2 中性子検出器

フォトリソグラフィーにて、メアンダーライン(蛇行線状)のパターンを形成し、Nbによる電極端子を取り付けている。この素子を用いて中性子照射実験を行い、得られた波形が図2であるが、従来のものに比べて、応答速度が 25 ns 程度と少なくとも 1~2 衝ほど速いことが分かる。その後の実験で、

分解能1nsを上回ることも実証できて、まさに世界最速の中性子検出器である。また位置分解能においては、素子の微細加工による最小線幅が μm オーダーであり、従来のもの(mm程度)に比べて3桁ほど優れている。

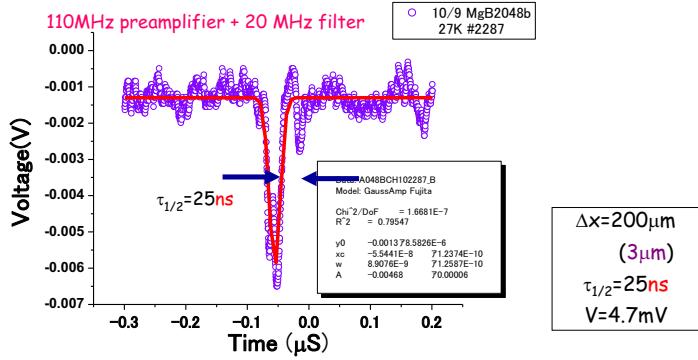


図2. 中性子信号

3. シミュレーション

ナノテクを用いた微細加工では何が良いんだろうか。現象に関わる空間スケールが短いことから、高速動作が期待できることが眼目である。

本研究グループでは、有限要素法を用いた数値計算もまた進めている。有限要素法は、構造解析等の分野では幅広く用いられており、その手法は複雑な形状の物質を無数の(四面体)要素に分解し、その四面体の頂点での値と形状関数との積との和で内部の物理量を表す。

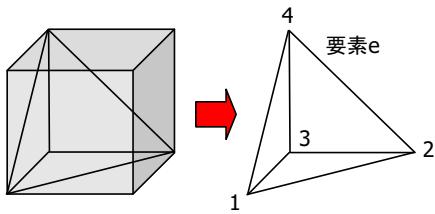


図3. 有限要素法

有限要素法を用いると、複雑な形の微分方程式を単純な線形の連立一次方程式に置き換えることができ、このようにして得られた連立

方程式を本研究室のワークステーション Itanium(1.6GHz)のLinux上でFORTRANを用いて数値計算プログラムコードを作成・実行できるよう様々な工夫を行った。

今回、基本となる方程式は熱伝導方程式と、それに加えてMaxwell方程式である。以前のものに比べて、ジュール熱の影響、電気抵抗の温度・電流依存性などが考慮されており、より実際の検出過程に近いモデルの計算コードの大改造を行った。

4. 多素子化

我々が開発した中性子検出器は、既に実際に行つた中性子照射実験にて検出に成功した。余計なリアクタンス成分を考慮する必要が無い直線形状の素子や4あるいは16チャンネルの多チャンネルアレイ素子の同時測定を行っている。我々は20psパルスレーザーを用いたレーザー照射実験によって、素子の特性が世界最高のものであることを確かめた。多素子化に向けた素子の作製に加えて、現在進めているのは、ピエゾXYZステージによるレーザースポット走査機構である。

5. まとめ

新型MgB₂検出器の評価を進め、世界最高性能を実証した。今後の大きな展開を図るために計算シミュレーターコードの開発と多素子化の研究を進めてきた。J-PARCでの利用を視野に入れて大きな進展を図る考えである。

6. 参考文献

- [1] K. Takahashi *et al.*, Physica C, **412–414** 1597 (2004).
- [2] M. Nishikawa *et al.*, Physica C, **463–465** 1115 (2007).
- [3] 西川正利, 第6回低温工学・超伝導若手合同講演会(大阪府立大学, 2008年度)

高温超伝導体ジョセフソン接合を用いたTHzパルス検出

金子亮介^a, 川山巖^{a,b}, 村上博成^a, 斗内政吉^a,

^a阪大レーザー研, ^bPREST-JST

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-6

E-mail: kaneko-r@ile.osaka-u.ac.jp

Abstract ジョセフソン接合の高周波電磁波に対する高い検出感度と高速性に着目し、テラヘルツ電磁波検出器を作っている。今回、MgOバイクリスタル基板上に作製したYBCO粒界接合を用いて低温成長GaAs光伝導アンテナからのテラヘルツパルスの検出を行った。

1. はじめに

約100GHz～10THzの周波数帯域にあるテラヘルツ(THz)電磁波は、光と電波の中間に位置する波長領域であり、高性能な光源及び検出器は長年存在せず未開の電磁波と呼ばれていた。その後、しかしながら、1980年代にAustonらのグループによって光伝導アンテナを用いたTHz波光源の開発が行われ[1]、THz電磁波研究が飛躍的に広まった。THz帯における分光学的研究が進み、現在、医療、セキュリティなど様々な分野へTHz電磁波の応用が期待されている[2]。THz電磁波に対する高性能な検出器の必要性が高まる中、我々は高周波電磁波に対して高速かつ高感度に応答するジョセフソン接合に着目し、高温超伝導体を用いた検出器の開発を行っている[3, 4]。しかし、ジョセフソン接合のブロードバンドパルスに対する応答についての研究は現在までに十分になされていないとは言えない。今回我々は、低温成長GaAs光伝導アンテナから放射されるTHzパルス電磁波を、MgO(100)バイクリスタル基板上に成長させたYBCO薄膜を、ボウタイアンテナ形状に加工した粒界型ジョセフソン接合で検出した。

2. 実験システム

図1に今回製作したジョセフソン検出器の光学顕微鏡写真を示す。図中の点線で示すように、ボウタイアンテナの中心部にYBCO薄膜の結晶粒界面が通るような構造をとっている。YBCOの膜厚は1000Åであり、高周波領域における損失を低減するためアンテナの中心にあら線幅3μmの接合部を除いては表面に金がスパッタリングしてある。パルス幅約100fsのフェムト秒パルスレーザーを低温成長GaAs光伝導アンテナに照射することにより発生したTHzパルス電磁波を、クライオスタット内で冷却したジョセフソン接合へと集光した。光伝導アンテナのバイアス電圧として30kHz～500kHzの交流電圧を印加することによりTHz

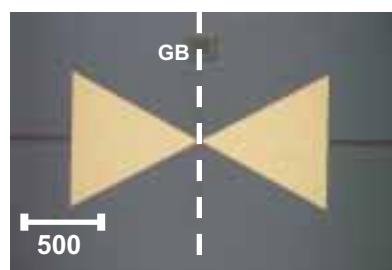


図1 ジョセフソン検出器の光学顕微鏡写真

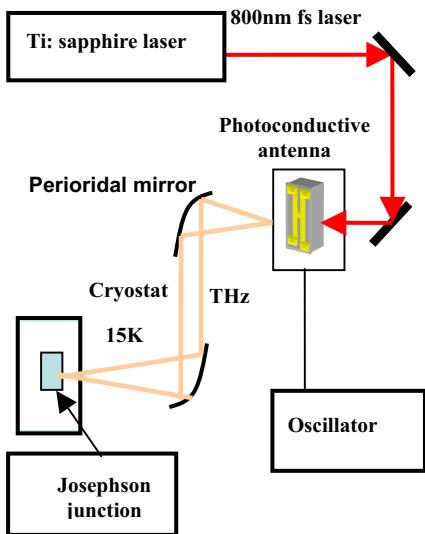


図 2 THz パルス発生及び検出システムの概略図

電磁波強度を変調し、THz波照射にジョセフソン接合に発生する電圧シフト(ΔV)を、ロックインアンプを用いて測定した。図2にTHzパルスの発生及び検出システムの概略図を示す。

3. 実験結果及び考察

図3はTHzパルス照射時と非照射時における、ジョセフソン接合に加わる電圧 V に対する電圧シフト ΔV を測定したグラフである。この際、光伝導アンテナには100kHzの交流電圧を印加しており、ジョセフソン検出器は15Kまで冷却している。この結果から、THz波照射時の電圧シフトが生じていることが分かる。THzパルスに対する応答感度は約300V/Wと見積もることが出来る。また、光伝導アンテナに照射する励起レーザー強度依存性やバイアス電圧依存性から、 ΔV は放射THz波の電界に比例し、熱的な応答は小さいと推測される。このことは、ピコ秒オーダーの応答速度を持つ高速THz検出器の実現への可能性を示している。

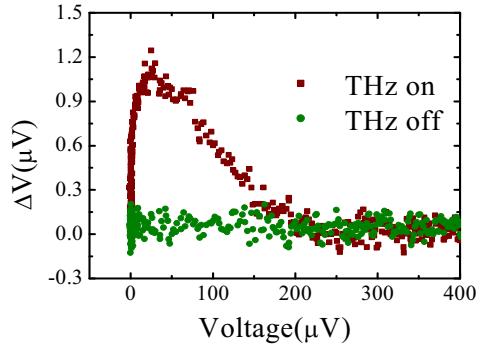


図 3 THz 照射時及び非照射時に
おける ΔV - V 特性

4. まとめ

今回我々は、高温超伝導体YBCOのバイクリスタルジョセフソン接合を用いてTHz電磁波検出器を製作した。THz波光源として低温成長GaAs光伝導アンテナからのTHzパルスの検出を試み、検出器の出力電圧である電圧シフトを観測することが出来た。今後、測定結果を解析し、さらに検出器の性能の向上を進めていく。

参考文献

- [1] D. H. Auston, K. P. Cheung, P. R. Smith, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 284
- [2] K. McClatchey, M.T. Reiten, R.A. Cheville, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 4485
- [3] T. Kiwa, M. Tonouchi, Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 998
- [4] I. Kawayama, R. Kinjo, T. Kiwa, H. Murakami, M. Tonouchi, IEEE Trans. Appl. Supercond. 17 (2007) 321

高温超伝導 YBCO 薄膜を用いた SQUID グラジオメータの製作と評価

呉松 沙織, 関 天放, 孔 祥燕, 糸崎 秀夫

大阪大学大学院 基礎工学研究科

豊中市待兼山町 1-3

E-mail: Kurematsu@sup.ee.es.osaka-u.ac.jp

Abstract 様々な応用が期待される SQUID の高性能化に向け、我々は高温超伝導 YBCO($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)薄膜を用いた研究を行っている。今回、周囲環境雑音の低減を期待して平面型グラジオメータを採用した。製作プロセスとしては、 SrTiO_3 (STO)双晶基板上への PLD(Pulsed Laser Deposition)法による薄膜蒸着の後、フォトリソグラフィー、Ar イオンビームエッチングによりパターニング、微細加工を行った。製作した SQUID は、I-V、 Φ -V 特性等、基本パラメータ及び磁場をかけることによるグラジオメータの性能評価も行うこととし、今後の製作へ向けての再現性や応用性、さらなる高性能化への改善点を考察する。

1.はじめに

SQUID は、現在最も高感度な磁気センサとして注目されている。それは、非破壊検査(NDE)、医療や地質調査等、非常に幅広い分野においての応用が可能だからである。今日実用化されているのは金属系の超伝導体を用いた SQUID のみであり、本研究で作製した YBCO を初めとする、より汎用性の高い、高温超伝導体を用いた SQUID は未だ開発段階である。よって、本研究では高温超伝導体を用い、各種パラメータを設定した微細加工プロセスにより、SQUID を製作、後に各種特性評価をした。結果として、高性能な SQUID が製作できることを期待し、その方法や理由を明らかにしたい。

1. SQUID 製作プロセス及び評価方法

$10 \times 10\text{mm}^2$ STO[001]バイクリスタル基板上に、PLD 法により、YBCO 薄膜を堆積した。成膜条件は、酸素分圧 15Pa、レーザ周波数 10Hz、レーザパワー 103mJ、堆積時間 5 分、基板温度推定値は 768°C、また膜厚は 240nm である。以上のパラメータは、以前の研究より最適化したものである[1]。

今回製作した平面型グラジオメータの形状を図1に示す。図1左に示す点線が、バイクリスタル基板の結晶粒界に対応する。周囲を取り囲む形に設置されているのがフィードバックコイル、その内側の大きなループがピックアップコイルである。このように、ピックアップコイルが 2 つ対称に並んだ形状をとる平面型

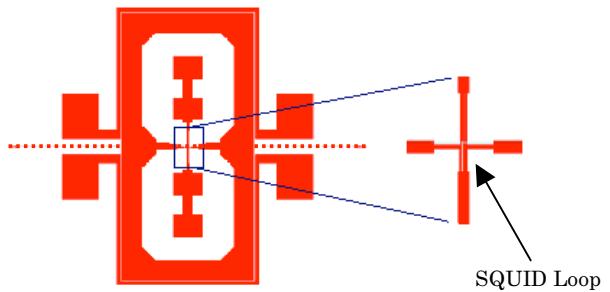


図1： SQUID グラジオメータの構造図

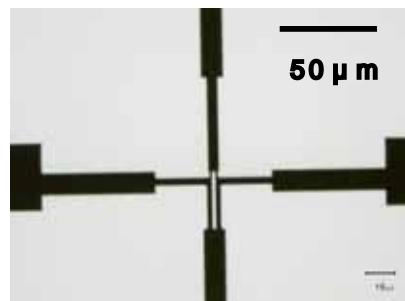


図2： SQUID 部拡大像（光学顕微鏡像）

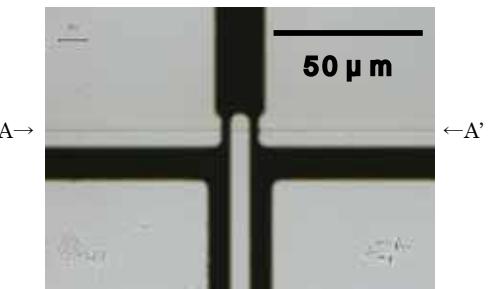


図3： SQUID 部拡大像（光学顕微鏡像）

(AA' : バイクリスタル結晶粒界部)

グラジオメータでは、両コイルに入る磁場により発生する遮蔽電流の差分が、中央にある SQUID 部分に流れることにより、信号を取り出すという原理になっている。図 1 右に示したのは、図 1 左中央 SQUID 部の拡大図である。ピックアップコイルは外形 $3.75\text{mm} \times 3.75\text{mm}$ 、幅 $560\mu\text{m}$ 、インダクタンス 53.5pH 、有効面積 9.86mm^2 、また SQUID 接合部幅は $5\mu\text{m}$ である。フォトリソグラフィーによりレジストをパターニング後、Ar イオンビームエッチングにより YBCO 薄膜に微細加工を施した。エッチング時のパラメータもまた研究により最適化されたものである。微細加工後の SQUID 部拡大像を図 2 に示す。さらに接合部を拡大した像を図 3 に示す。左右に横切る線が、バイクリスタル基板の結晶粒界である。

製作後、チップキャリアに固定し、配線を施して液体窒素で冷却、SQUID キット、オシロスコープおよびベクトルシグナルアナライザを用いて、各パラメータを計測した。グラジオメータとしての性能を評価するため、コイルを用いての一定磁場中及び傾斜磁場中の雑音測定も行った。

2. 結果と考察

製作した SQUID より得られた I-V 特性及び Φ -V 特性を、図 4 及び図 5 に示す。図 4 からは、 $R_N=2.5\Omega$ @77K、また $I_c=36\mu\text{A}$ が得られた。さらに、これと接合部断面積より $J_c=3.0\times 10^3\text{A/cm}^2$ が求められる。すなわち、この値には、プロセスにより左右される可能性の高い、膜厚および接合部幅が大きく関係していることが分かる。また、図 5 より $V_{pp}=15\mu\text{V}$ が得られるが、これは I_cR_N 積及びインダクタンスに起因される。また、SQUID パラメータ β_L は $\beta_L=I_cL/\Phi_0$ によって求められる値であり、最適値は 1 である[2]。本実験においては $\beta_L=0.931$ となり、最適値に非常に近い値になる。この値は磁束分解能の値に高い関連性を持つため、比較的良い分解能が得られることが期待される。

3. まとめ

本研究では、高温超伝導 SQUID の応用に向けて、ノイズ除去が大きく期待されるグラジオメータの製作をした。結果、比較的良好な素子が完成したことが、各パラメータの評価により分かった。今回のグラジオ

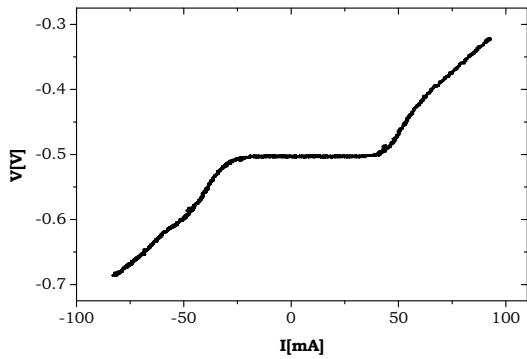


図 4： SQUID グラジオメータの I-V 特性

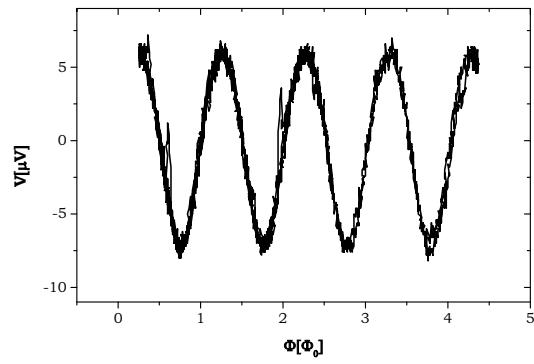


図 5： SQUID グラジオメータの Φ -V 特性

メータの形状及びプロセスが、功を奏したと言えるのではないだろうか。

今後の課題としては、安定してこのような SQUID を製作するため、再現性について確認し、向上させることが必要となってくることが挙げられる。今回作製した SQUID を、実際に非破壊検査等に応用することが今後の展望となる。

謝 辞

本研究の一部は大阪大学グローバル COE プログラム「次世代電子デバイス教育研究開発拠点」の補助を受けて行った。

参考文献

- [1] 油谷昭範, 中谷悦啓, 牧哲郎, 孔祥燕, 糸崎秀夫, 低温工学・超伝導若手合同講演会, 2007
- [2] S. Wunderlich, F. Schmidl, L. Dorrer, H. Schneidewind, and P. Seidel, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 9, pp. 71-76, 1999

高温超伝導 SQUID を用いた異物検出に関する検討

成田 裕一, 孔 祥燕, 牧 哲朗, 糸崎 秀夫

大阪大学大学院 基礎工学研究科

豊中市待兼山町 1-3 (E-mail: narita@sup.ee.es.osaka-u.ac.jp)

高温超伝導 SQUIDによる異物の磁気信号の検出特性を確認するため、磁気シミュレーションにより距離依存性、信号の重なりなどの検討を行った。その結果、SQUID－検出物間距離と、粒子の間隔との関係、検出物の位置のずれとの関係、2つSQUIDを用いた時のその間の距離との関係を確認した。

1はじめに

現在、食品加工途中や企業製品製造過程において金属異物が混入してしまうことが問題となっている。高温超伝導 SQUID により異物の磁気信号を検出することで、製品中の金属異物を発見するために、磁気信号の検出可能限界を検討した。

2 シミュレーション

金属異物から検出される磁場を、微小なコイルによる磁気双極子とみなしありシミュレーションを行う。以下にその式を示す。

$$\vec{B}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0 IS}{4\pi r^3} \left\{ \vec{n} - \frac{3(\vec{n} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^2} \right\}$$

I =コイルに流れる電流 S =コイルの作る面積

$\alpha = -\mu_0 IS / 4\pi$ として

$$B(z) = \frac{\alpha}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$= \frac{\alpha}{(x^2 + z^2)^{5/2}} (2z^2 - x^2)$$

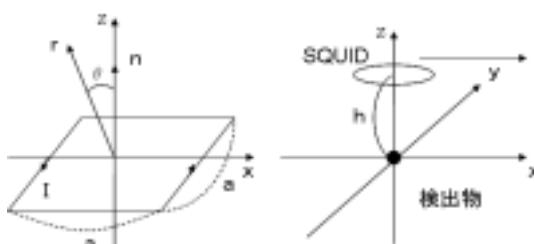


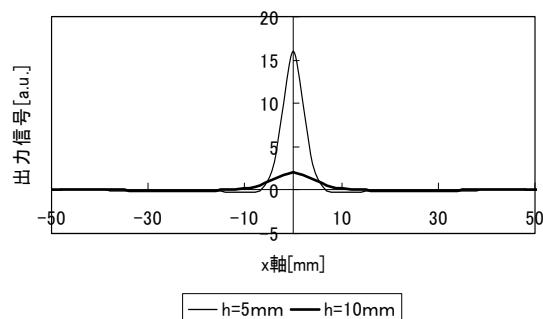
図 1:シミュレーションにおける座標系

SQUID－検出物間距離を h とする。また SQUID は x 軸方向に移動する。

3 シミュレーション結果と考察

3.1 検出物 1 つに対する距離依存性

残留磁化をシミュレーションした結果を示す。まず、SQUID－検出物間距離依存性について図 2 に示す。SQUID と検出物の距離が大きくなると信号強度が3乗則に従って小さくなると共に、なだらかに広がる。このことから、複数の異物が有るときに SQUID－検出物間距離が大きいと信号が重なり位置の特定が難しくなる。



3.2 検出物 3 つに対する粒子間隔依存性

3つの検出物を等間隔に並べ、信号の重なりについて検討する。 $h=5\text{mm}$ において、同じ信号強度を持った検出物を x 軸上に 20mm (図3) と 5mm (図4) 間隔で並べて比較すると、間隔が小さいと信号が重なり合い区別するのが難しくなっている。

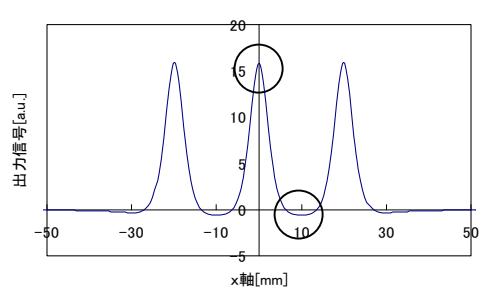


図 3: 3 つの検出物を 20mm 間隔で並べた結果

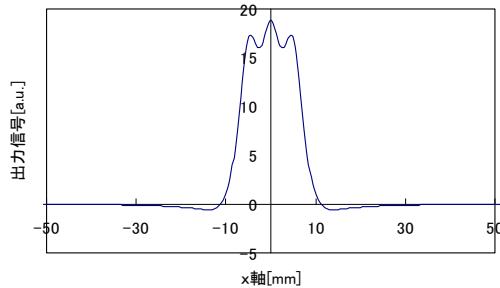


図 4：3 つの検出物を 5mm 間隔で並べた結果

(a) のグラフの丸印の信号の差分を取りることでどの程度信号の分離ができるかを、 h を変化させその依存性を調べた(図 5)。 $h = 5\text{ mm}$ の時には粒子間隔が 5mm の時が検出限界であり、他の h の時も同様である。つまり信号分離が可能な SQUID－検出物間距離 h と粒子の間隔 l には $h = l$ という関係式が成立する。

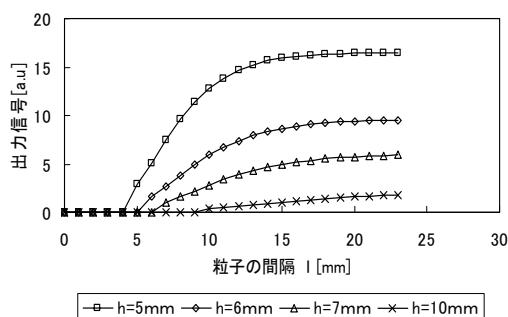


図 5：信号分離の粒子間隔依存性と距離依存性

3.3 検出物の y 軸に対する位置依存性

検出物が y 軸方向にずれた時の特性を考察する。 $h = 5\text{ mm}$ で SQUID の直下から y 軸に検出物を移動させシミュレーションを行う(図 6)。左右に検出物がずれていると信号強度は大幅に減衰する。

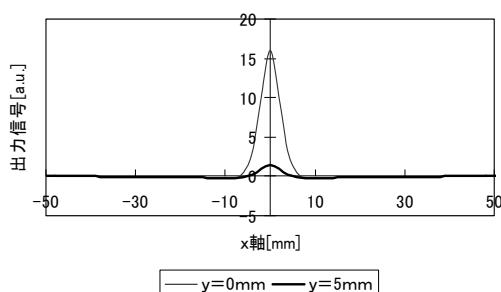


図 6：y 軸に対する位置依存性

次に h を変化させ、距離依存特性も評価する(図 7)。y 軸が 0 の時の出力信号が 50% になる位置に丸印をつけた。

このとき h と y の関係は $h = 2y$ となる。よって SQUID－検出物間距離 h の $1/2$ までであれば y 軸に對してずれても検出可能である。

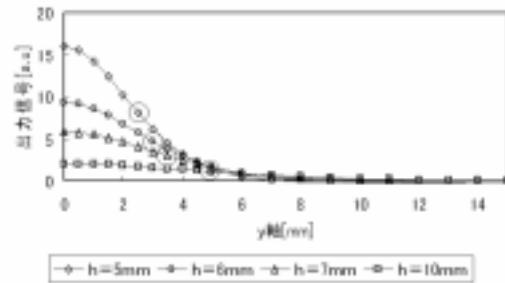


図 7：y 軸に対する位置依存性と距離依存性

3.4 2 つの SQUID による差分測定

この結果から横に 2 つ SQUID を並べて差分測定することで、バックグラウンドをキャンセルして信号を検出することができる。シミュレーション(図 8)では、2 つの SQUID の間隔を 0mm から 15mm まで変化させ、SQUID－検出物間距離 h を 5mm から 10mm まで変化させた結果である。

2 つの SQUID の間隔が小さいと信号が打ち消されてしまい検出できなくなる。信号が安定した時の値の 90% 程度の出力を示す 2 つの SQUID の間隔 d を求め、グラフに丸印を付けた。この時、 $h = d$ という関係が得られた。

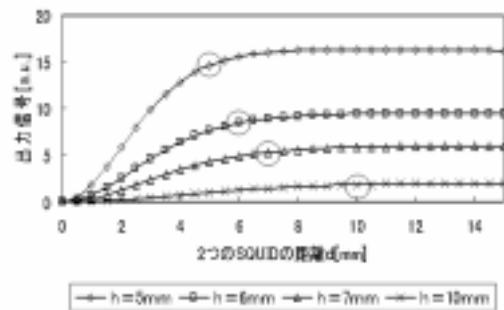


図 8：2 つの SQUID の間隔依存性と距離依存性

4 まとめ

金属異物を磁気信号により SQUID で検出するシミュレーションを行った。SQUID－検出物間距離 h と、3 つの粒子が存在するときの信号分離の限界である粒子の間隔 l との関係は $h = l$ で表せ、SQUID の高さと粒子の間隔は $1:1$ となる。高さ h と検出物の y 軸方向へのずれ y との関係は $h = 2y$ と表すことができ、SQUID の高さの $1/2$ までの範囲の信号検出が可能である。二つの SQUID を用いて差分測定を行う際に、90% 程度の出力を得るために高さ h と SQUID の間隔 d の関係は $h = d$ で表せ、差分を行うには SQUID の高さ程度の間隔をあける必要がある。なお本研究の一部はグローバル COE「次世代電子デバイス研究開発拠点」の補助を受けて行った。

Bi2201 剥開単結晶薄膜の広範囲ドープ量制御と輸送特性

高丸泰, 掛谷一弘, 鈴木実

京都大学大学院工学研究科

Email:takamaru@sk.kuee.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体はすべてキャリアがドープされた反強磁性モット絶縁体であることが知られている。キャリアのドーピングは元素置換や酸素量制御によって行われるが、ドーピングの際に不可避的に導入される結晶構造の乱れが超伝導体に与える影響が最近注目されている[1]。このような視点に立ってドープ量を広範囲にわたって制御した系統的な研究は高温超伝導体の電子状態をより深く理解するために重要である。

結晶構造の乱れの影響は物質およびドーピングの方法によって異なると考えられるそのため、それぞれの高温超伝導体においてドープ量を広範囲にわたって制御した研究が必要である。LSCO系、YBCO系は、比較的容易に広い範囲でドープ量制御が可能で、多くの詳細な実験研究が行われている。一方で、Bi系高温超伝導体で報告されている研究の多くは、最適ドープ領域かその近傍に関するもので広い範囲でドープ量を変化させた研究はほとんどない。その理由として、Bi系高温超伝導体のドープ量制御の方法の一つである過剰酸素量制御が、バルク単結晶において還元条件を厳しくすると、酸素濃度の不均一な分布や表面の荒れが起こってしまい、広範囲で系統的に制御するのが困難であることがあげられる。Bi系高温超伝導体の中で Bi2201 は、元素置換により広範囲なドープ領域にわたって研究が行われているが、酸素量を広範囲に変化させた例は上記の理由のため少ない。

我々のグループではこれまでに、Bi2212、Bi2223 単結晶から微細加工と剥開によって薄膜上に切り出した試料を用いて、可逆的な過剰酸素量の制御に成功している[2]。また、剥開薄膜単結晶に加工することによって、より精密な測定を行うことが可能となる。そこで、我々は、フラックス法で育成された Bi2201 の単結晶に同様の手法を適用し、アニールを繰り返すことで酸素量の制御を試み、輸送特性の測定を行った。

2. 実験

剥開単結晶薄膜試料は次のように作製した。Bi2201 単結晶をサファイア基板に固定し、フォトリソグラフィー、Ar イオンミリングを用いて $300 \times 100\mu\text{m}^2$ のメサ構造を形成した。次に形成したメサをポリイミドで別のサファイア基板に接着し、剥開した。剥開された試料に銀および金を蒸着し、フォトリソグラフィーと KI 水溶液で下部電極を形成した。さらにフォトリソグラフィーとイオンミリングを用いて幅 $8\mu\text{m}$ の六端子構造を作製した (FIG2)。

試料の厚さは約 80nm と通常のバルク単結晶に比べて薄いために、酸素量制御が行いやすく、Ar フロー中、 O_2 フロー中、 200°C 程度の比較的低温

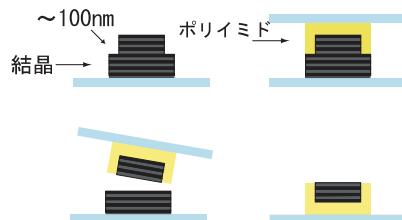


FIG. 1 単結晶の薄膜化の模式図

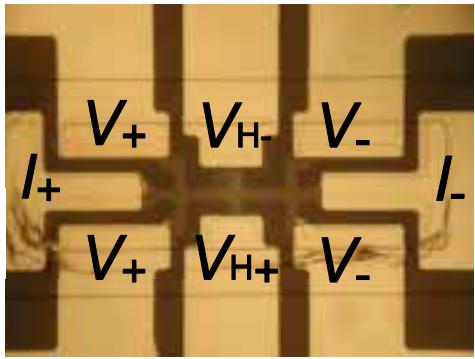


FIG. 2 試料の光学顕微鏡写真

で 10 分間アニールすることで過剰酸素量を広範囲で系統的に制御できること、そして可逆的に変化することを確認した。同一試料でアニールを行い測定を行うことで、系統的な特性の変化を測定することが可能となっている。

3. 実験結果

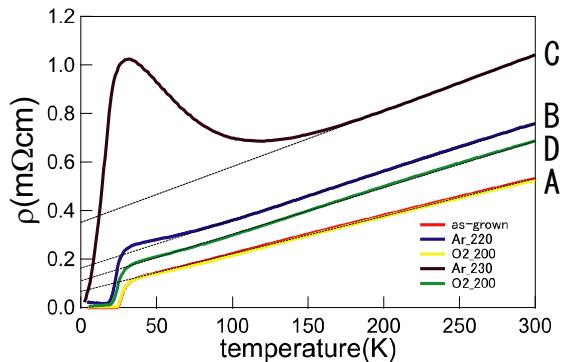


FIG. 3 ρ_{ab} -T 特性

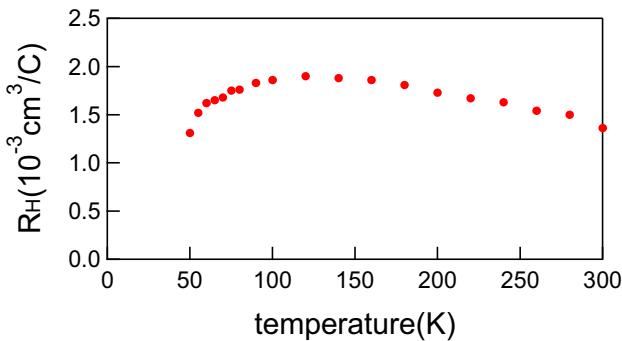


FIG. 4 R_H -T 特性

FIG.3 に Bi2201 試料に関して、Ar または O₂ フロー中アニールによって過剰酸素量を変化させたときの ρ_{ab} の温度依存性を示す。 ρ_{ab} は広範囲にわたって系統的に変化していることがわかる。A は as-grown で、B および C は Ar フロー中で逐次アニールし、D は Ar フロー中でアニール後に O₂ フロー中でアニールしたものである。可逆的にドープ量を変化させることができることを示している。ドープ量を減少させるにつれて ρ_{ab} の絶対値が増大している。また残留抵抗率 ρ_0 も、ドープ量を減少させると増大していくことが分かる。

FIG.4 は Bi2201 試料の as-grown におけるホール係数 R_H の温度依存性である。 $n_H = 1/eR_H$ として 300K における銅イオン一つあたりのホール濃度 $n_H V/N$ と LSCO 系のデータ[3]と比較すると、今回用いた結晶の銅イオン一つあたりのドープ量 p は約 0.18 であり LSCO 系と対比させるとオーバードープ領域にあることが分かる。ここで、 V は単位格子の体積、 N は単位格子内の Cu イオンの数である。

4. まとめ

今回我々は、フォトリソグラフィー、Ar イオンミリングを用いて Bi2201 単結晶から薄膜状に形成した試料の作製に成功した。この試料を用いて Ar または O₂ フロー中アニールを行うことによって、Bi2201 においても過剰酸素量制御を系統的に変化できることを示した。

参考文献

- [1]H. Eisaki *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 064512 (2004)
- [2]Y. Yamada *et al.*, Physica C **460**, 815 (2007)
- [3]Y. Ando *et al.*, Phys. Rev. B **61**, 14956 (2000)

ピエゾ駆動試料回転クライオスタッフの開発と CeCoIn₅ 単結晶の電気抵抗角度依存性

^a東 俊宏、^{a,b}野口 悟、^{a,b}石田武和

^a大阪府立大学大学院工学研究科 大阪府堺市中区学園町 1-1
^b大阪府立大学ナノファブリケーション研究所 大阪府堺市中区学園町 1-1

higashi@pe.osakafu-u.ac.jp

1 はじめに

高温超伝導体をはじめ、重い電子系超伝導など、従来の BCS 理論では説明のつかないアンコンベンショナル超伝導の基礎研究が今もなお盛んに行われている。その中で我々は超伝導対称性に着目した実験的研究を行っている。これを明らかにするためには、単結晶の電気抵抗、磁気トルクなどの精密な角度依存性を調べることが不可欠である。本研究では、ピエゾ駆動回転機構を用いた強磁場・極低温中の角度分解磁気抵抗測定が可能なクライオスタッフを開発した。測定例として、CeCoIn₅ 単結晶の角度分解磁気抵抗測定結果を紹介する。CeCoIn₅ は層状構造を持つ重い電子系超伝導体で、 $T_c = 2.3$ K である[1]。超伝導対称性は *d* 波であり、*c* 軸方向と *ab* 面内方向で大きな異方性を示す。そこで、超伝導対称性および大きな異方性に着目し、強磁場・極低温中で電気抵抗角度依存性を測定した。

2 ピエゾ駆動回転機構

試料の回転は、試料台を取り付けたピエゾ素子(ANRv50、Attocube 社製)とステップコントローラ(ANC150、Attocube 社製:出力電圧 1~80V、周波数 1~8000Hz)で制御する。図1に示すように、偶力配置に置いた素子の伸び縮みで軸に回転を与える。素子に印加する電圧を鋸波形にし、ゆっくり印加する過程で回転し、急にゼロにするときは、軸が滑って戻らない。波形を逆にすることで逆回転も可能である。この方式の利点は 2 本の導線だけで回転を実現することである。また、欠点は滑りが必要なため印加電圧、周波数と実際の回転角との対応が良くなく、角度計測が必要不可欠になる点である。

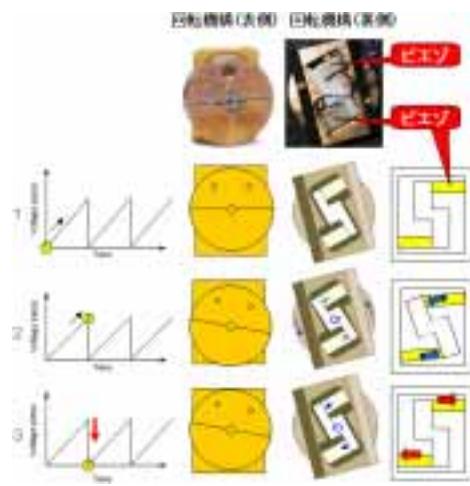


図 1

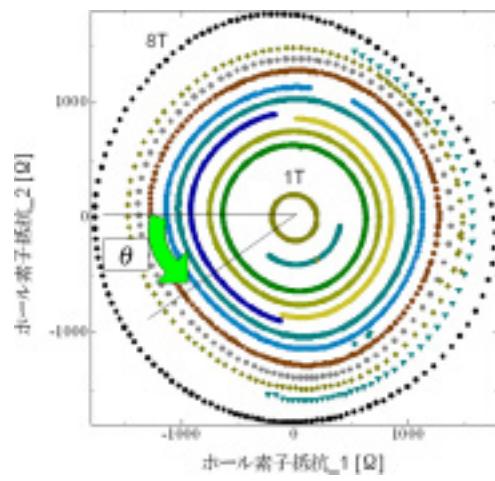


図 2

3 ホール素子による角度モニタ

角度の測定は、分解能を高めるため、ホール素子を回転方向に 90 度ずらして試料台に配置した。図2に 2 つのホール電圧をマップした。2 つのホール素

子の特性がほぼ同じなので、円が描かれている。円の半径は外部磁場に比例して大きくなる。このマップ方式は直観的に理解しやすい。

4 CeCoIn₅ 単結晶

CeCoIn₅ 単結晶試料はIn自己フラックス法で作製された厚さ65 μm の薄片から、ワイヤーソウ ws210 を用い、図3に示すように、幅 200 μm の短冊状に加工し、ピエゾ駆動型試料回転クライオスタットに取り付けた。

5 実験結果

図4に実験結果を示す。0度~360度までのデータがとれており、超伝導転移がはっきりと見て取れる。3T以下は全ての角度で超伝導状態である。また、ab面内では8テスラでも完全に超伝導が壊れていな。抵抗がゼロから大きく変化しているところは、超伝導臨界磁場の角度依存性を反映している。そこで、抵抗値のピークの 10%50%90%の点の角度を印加磁場に対してプロットすることによって、上部臨界磁場の角度依存性を求めた。結果を図5に示す。実線は異方的な有効質量モデルで計算したものであり、いずれの結果もよく実験結果と一致する。これから異方性パラメータが 2.08 と求められた[2]。一方、図4において c 軸方向の常伝導部に注目すると、大きな負の磁気抵抗が観測される。図6は、磁場反転の差を打ち消すために 0 度~180 度を平均したグラフである。0度付近の常伝導磁気抵抗の角度依存性が重い電子系の異方性を示しものとして興味深い[3]。

6 まとめ

ピエゾ駆動回転機構クライオスタットを製作し、CeCoIn₅ 単結晶の磁気抵抗角度依存性を測定した ($T=1.6K$ 、 $1T \sim 8T$)。これを有効質量モデルで解析し、超伝導異方性を求めた ($\gamma=2.08$)。今後は、希釈冷凍機に組み込み、より低温強磁場環境下での角度依存物性計測を目指す。

参考文献

- [1] C. Petrovic et al., J. Phys: Cond. Mat. **13** (2001) L337.
- [2] T. Tayama et al., Phys. Rev. B **65** (2002) 180504(R).
- [3] H. Hu, et al., Phys. Rev. B **73** (2006) 184511.

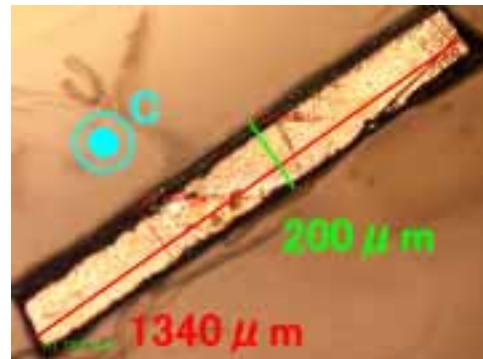


図 3

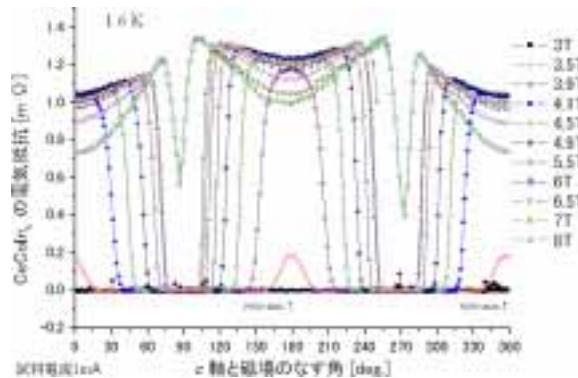


図 4

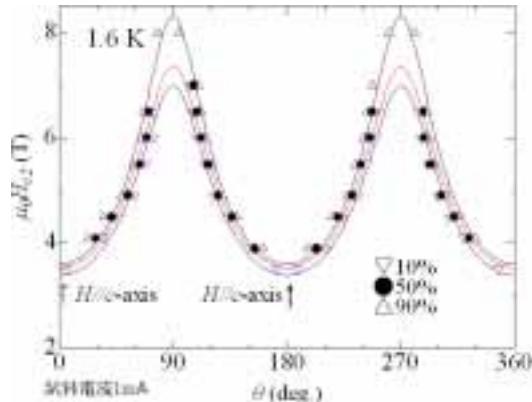


図 5

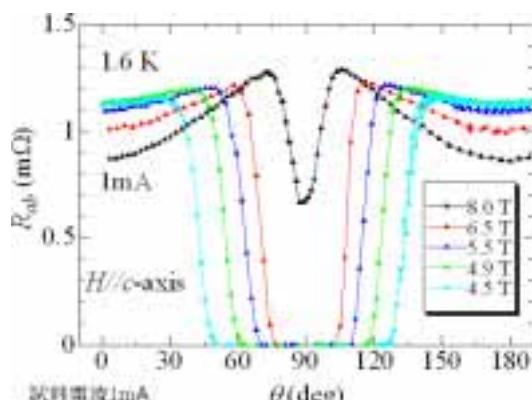


図 6

単結晶異方性から見えてくる新しいFeAs系超伝導の特徴

久保田 大地^a, 石田 武和^{a,b}

^a 大阪府立大学大学院工学研究科 大阪府堺市中区学園町 1-1

^b 大阪府立大学ナノファブリケーション研究所 大阪府堺市中区学園町 1-1

1. はじめに

最近発見された鉄ヒ素化合物系の超伝導体[1]は、金属系や銅酸化物系とは分類上異なった超伝導発現機構をもっている。従来の超伝導体では現れない異常な物性が報告されており大変興味深い。鉄ヒ素化合物系は鉄原子のもつ3d軌道起源の磁性によって超伝導が起りにくくなるという予測に反して、高い超伝導転移温度を実現している。この系では、超伝導キャリアは電子注入されたFe-As層内に存在している。鉄原子の5つのd電子軌道があり(マルチバンド性)、このマルチバンド超伝導が高いT_cを与えていることが発見時から示唆されており、頻繁に2バンド超伝導体であるMgB₂との関連性が採り上げられマルチバンドの研究も盛んに行われている。また先行して研究の進んでいた銅酸化物系の2次元の反強磁性的磁気揺らぎとマルチバンド構造を取り込んだ理論モデルでのフェルミ面構造は実験と良い一致示している[2]。

応用の面においても原材料も安価であり、銅酸化物系ではボトルネックになっていた高J_c化、低異方性化の問題を克服できるポテンシャルがあれば、産業的な魅力もある。本研究では、磁気トルクにより新しいFeAs系超伝導体の異方性評価を目的とした。

2. PrFeAsO_{1-y} の磁気トルク解析

本研究では、高圧合成で作成されたPrFeAsO_{1-y} 単結晶をもちいて、特定の温度-磁場で磁気トルク測定を行った。PrFeAsO_{1-y}は最適ドープ時でT_c=51K、希土類サイトにPr原子を選択することで、f軌道電子が偶数個のため磁性効果が小さいとされ、内部の超伝導性を評価する測定に用いるのに好ましい特性を持っている。

図1に今回用いた同じバッチのPrFeAsO_{1-y} 単結晶 (#1) のSQUID磁化測定の結果を示し

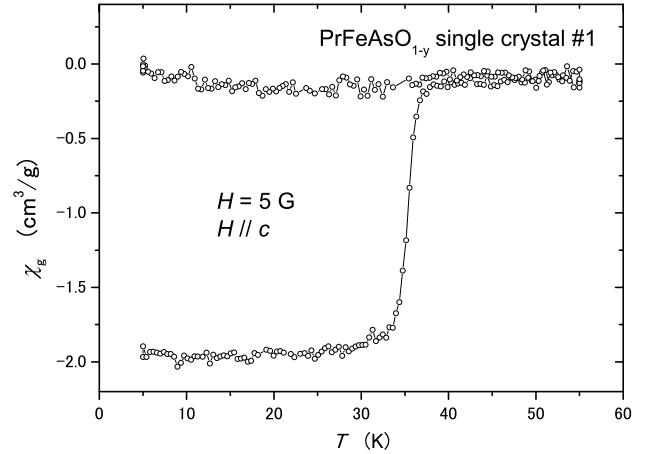


図1: 5Gの磁場中のPrFeAsO_{1-y} 単結晶のSQUID測定による磁化の温度依存性

た。これによりオンセット転移温度 T_c=38 K が得られた。

磁気トルク測定は超伝導体の結晶方位異方性を良く説明する評価手法の一つである。本研究で用いた磁気トルク測定装置は本学で設計開発し、角度高分解能と長期測定を自動で行うことのできる高精度のトルク測定を実現している。トルク測定に用いたPrFeAsO_{1-y} 単結晶 (#3)は、240 μm×80 μm×25 μmの大きさであった。図2に50kG、10KでのPrFeAsO_{1-y} の可逆トルク曲線を示した。このトルクの可逆成分からKogan [3]のトルク理論によって超伝導異方性 γ を評価することができる。

5kGから50kGまでの磁場範囲、10Kから45Kまでの温度範囲を系統的に調べた。結果は図3に示すように、磁場依存はほとんどしないが、温度依存性 $\gamma = 1.08 + 0.0068T$ と著しく小さい異方性が実現していることが分かった。

3. 小さな異方性に関して

温度を下げていくと絶対0Kでは、全く当的な $\gamma = 1$ を目指しているように見えるが、理論的には簡単に説明できない。この低異方性

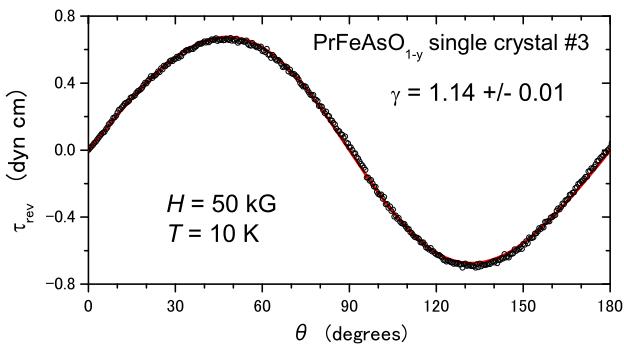


図 2: 50 kG、10 K の磁場中での PrFeAsO_{1-y} 単結晶の磁気トルク可逆成分

は3次元的な超伝導キャリアの運動を反映している。マルチバンドの密度凡関数理論(DFT)では、2次元的な $d_{x^2-y^2}$ 電子の寄与よりも3次元的な $d_{3z^2-r^2}$ 電子がフェルミレベル近傍に存在しているために、超伝導キャリアの層間の飛び移り作用が大きくなる機構が提案されている[4]。この事実は、従来の2次元的な層状構造が超伝導転移温度を上昇させる重要な役割を果たしているという描像とは相反することも指摘しておかないといけない。

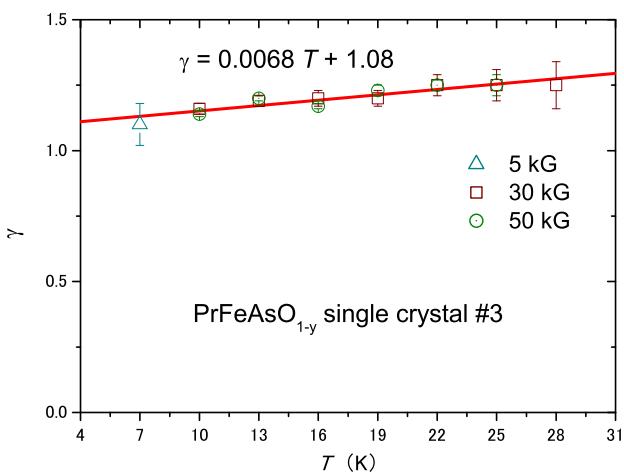


図 3: PrFeAsO_{1-y} 単結晶の異方性パラメータ γ の温度依存性。温度範囲 7 K から 28 K で磁場 5 kG から 50 kG でトルク解析を行った

FeAs 系超伝導体の超伝導発現機構と小さな異方性との互換性は、基礎物理の観点から重要である。一方、銅酸化物系高温超伝導体は、本

質的に異方性が大きいため結晶間弱結合、結晶粒界、磁束ピニングなどの制約で高い臨界電流密度が実現できないとか、高価な装置が必要であるなど実用化に立ちはだかっていた。新物質は、本研究で明らかにしたように極端な小さな異方性を持つことから、従来の Nb 系金属超伝導体と同じように、銅酸化物が抱えていた様々な問題を解決できる重要なインパクトを持つ結果である。

4. まとめ

新物質が層状物質であるので、大きな異方性があると予想して研究したが、得られた結果は驚くべきものであった。新しい FeAs 系超伝導体の研究に磁気トルクが大変有力な研究手段を提供することを実証した[5]。今後の課題として、鉄ヒ素化合物系の電子 - ホール対称性が超伝導異方性に反映されるか、結晶方位異方性のキャリア数依存性が成り立つか、マルチバンド超伝導体のトルク理論[6]を用いた解析、磁束相の解明や異常なボルテックス状態の観測などへ展開していく予定である。

謝辞: 本研究で単結晶を提供して頂いた日本原子力研究開発機構の石角元志氏と共同研究者の方々に感謝する[4]。更に、我々は、科学研究費基盤研究(A)、大阪府立大学大学院奨励特別研究費の支援を感謝する。

参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- [2] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 087004.
- [3] V. G. Kogan, Phys. Rev. B **38** (1988) 7049.
- [4] L. Boeri *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 026403.
- [5] D. Kubota, T. Ishida, M. Ishikado, S. Shamoto, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, arXiv:0810.5623v1.
- [6] V. G. Kogan, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 237005.

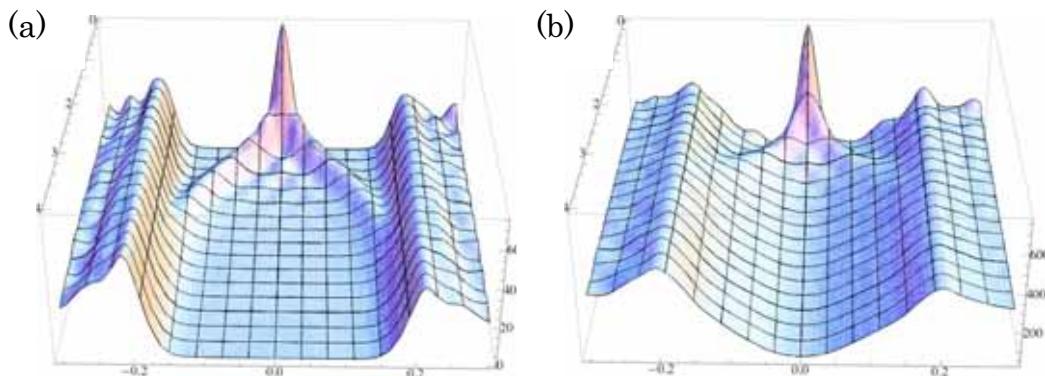
トリプレット超伝導体中の半整数量子磁束周りの準粒子構造

阪府大工^A、JST-CREST^B、USC^C、丹羽祐平^{A,B}、加藤勝^{A,B}、真木和美^C

^3He の超流動においてオーダーパラメータにスピンの自由度が現れ、これを d-vector で表す。この d-vector と位相が半回転ずつすることによって半整数の循環があることが予言されており¹⁾、 $^3\text{He}\text{-A}$ 相で整数の循環よりも半整数の循環の方が安定な場合があるとわかっている²⁾。

最近、 Sr_2RuO_4 や $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 等のトリプレット p-波又は f-波超伝導体が発見されている。それは ^3He の超流動と同様にスピンの自由度があるため、半整数量子磁束が存在すると考えられ、d-soliton (d-vector がある方向に平行と反平行になっている領域壁) でつながっている 1 対の半整数量子磁束が整数量子磁束よりも安定になる領域があることが分かっている³⁾。

我々は、オーダーパラメータがハイパブリックタンジェントに量子磁束中心で減衰するとして Bogliubov-de Gennes 方程式を Fourier-Bessel 級数展開を用いて計算し、トリプレット p-波及び f-波超伝導体における d-soliton の端で起こる半整数量子磁束周りの準粒子構造を解析した。その結果、準粒子の局所状態密度がエネルギー 0 かつ磁束中心で束縛状態のピーカーを作り、その高さが整数量子磁束に比べて半分になることが分かった。また、量子磁束の縁で準粒子のエネルギーが 0 の状態密度が現れることがわかった。(図(a): p-波、図(b): f-波)



1) M.M.Slomaa and G.E.Volovik ,Phys.Rev.Lett.55, 1184(1985)

2) H.-Y.Kee and K.Maki, cond-mat.0702344v2(2007)

3) H.-Y.Kee and K.Maki, Phy.Rev.B62, R9275(2000)

銅酸化物高温超伝導体中の磁束まわりの準粒子構造の解析

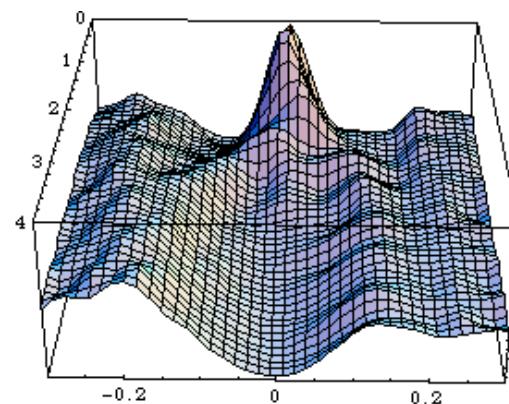
阪府大工^A, CREST-JST^B, 南カリフォルニア大^C

富田聰^A, 加藤勝^{AB}, 真木和美^C

最近、STS法により、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の渦糸芯まわりで、純粹なd-波超伝導体の東縛状態と異なるチェッカーボード型の局所状態密度が観測されている[1]。

本研究では、この渦糸芯まわりの状態密度に対して高温超伝導体の凝ギャップ状態が及ぼす効果を考察する。凝ギャップ状態に対して、d-波スピン密度波(dSDW)の理論を採用した[2]。まず、dSDW存在下でのd-波超伝導のBogoliubov-de Gennes方程式を導出し、Fourier-Bessel展開を用いて方程式を数値的に解いた。dSDWオーダーパラメータが小さいときは渦糸東縛状態のピークが残っているが(a)、より大きいdSDWオーダーパラメータでは渦糸東縛状態がチェッカーボード状に変調することを見出した(b)。

(a)



(b)

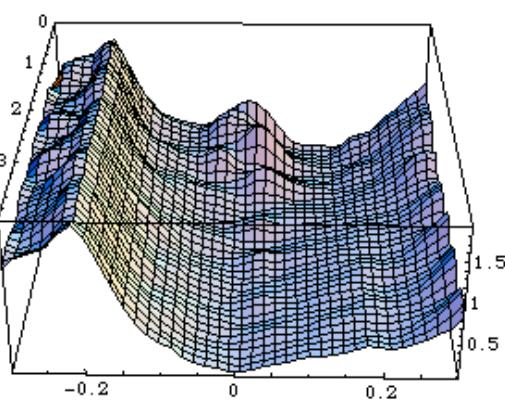


図 局所状態密度

[1] K. Matsuba et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2007), 063704

[2] H. Won et al., Phys. Stat. Sol. (b) **244** (2007) 240

低温工学協会関西支部の活動は、以下の維持会員の皆様からご支援を頂いています。

(五十音順)

アイシン精機(株)、岩谷瓦斯(株)、岩谷産業(株)、エア・ウォーター(株)、(株)エリオニクス、川崎重工業(株)、
関西電力(株)、共栄バルブ工業(株)、(株)クライオパック、(株)神戸製鋼所、(株)鈴木商館、スマック(株)、
住友電気工業(株)、大宝産業(株)、太陽日酸(株)、(株)東陽テクニカ、ナガセ電子機器サービス(株)、
仁木工芸(株)、日本エア・リキード(株)、日本化学機械製造(株)、(株)パスカル、三菱電機(株)