

令和元年6月14日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05450

研究課題名（和文）圧力下点接合分光測定による空間反転対称性の破れた超伝導体の研究

研究課題名（英文）Point-contact spectroscopic study on noncentrosymmetric superconductor

研究代表者

本山 岳 (MOTOYAMA, Gaku)

島根大学・学術研究院理工学系・准教授

研究者番号：20360050

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：空間反転対称性など対称性が破れた系における超伝導の特異な性質を探索するため圧力下で測定可能な点接合分光測定を開発した。特異な性質を観測するには至らなかったが新しい実験手法によって超伝導ギャップの圧力依存性を明らかにすることが可能になった。空間反転対称性が破れたサイトにある磁性元素の特異な性質を明らかにするため、磁性サイトにおいて空間反転対称性がない新しい三元化合物を複数個発見し、その一つにおいて奇パリティ多極子秩序の表れである電流誘起磁化の観測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、発電材料やセンシングデバイス材料などの産業に応用可能な新規材料として、様々な対称性の破れを有した系に注目が集まっている。対称性が破れた系ではこれまで考慮されなかった様々な物理現象が期待されている。これらの新しい現象を観測する手段やそれらが期待できる新しい化合物の発見は、基礎研究から応用研究まで広くすそ野を広げることに貢献できる。

研究成果の概要（英文）：We carried out two study plans to search characteristic phenomena in noncentrosymmetric system. First, we developed a new measurement method of point-contact spectroscopy under high pressure and it was tried to observe a spectrum of superconducting state of CeCoIn₅, which is expected to be line-node superconductor. We observed a pressure dependence of spectrum of the superconducting state. On the other hand, observation of the spectrum of Andreev resonant state was not achieved. Second, we carried out a material research for new compounds with noncentrosymmetric crystal structure. In the new compound Ce₃TiBi₅ discovered by this study, current-induced magnetization due to the ferrotoroidal order, which is predicted by theoretical studies, was observed.

研究分野：数物系科学、低温物性測定、物質探索

キーワード：空間反転対称 点接合分光測定 電気磁気効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

空間反転対称性がない結晶構造を持つ重い電子系反強磁性化合物における超伝導の発見や、誘電体における大きな電気磁気効果が発見されたことにより、様々な反転対称性の欠如のある系が注目されるようになった。

様々な興味深い超伝導体が発見されたことにより、様々な実験手法の開発に拍車がかかった。ピエゾ素子を利用した走査トンネル顕微鏡 (STM) の開発のその一つであり、STM を利用したトンネル分光測定も技術的にも発展した。様々な超伝導体で STM による分光測定が進むとともに、理論研究においても BCS 超伝導体だけではなく異方的超伝導体における点接合分光を含む分光スペクトルの計算結果が示されるようになってきた。超伝導 - 金属接合界面ではアンドレーエフ反射が発現し、アンドレーエフ反射に位相反転の成分があることによってアンドレーエフ共鳴によるゼロバイアスピークが存在することが予想されるなど、興味深い結果が示されてきた。

誘電体における大きな電気磁気効果が発見され、金属においても空間反転対称性が破れたサイトに磁性元素が位置する化合物における奇パリティ多極子秩序に基づく電気磁気効果などについても注目が集まっている。これら化合物の理解に向けた実験の開発や、これらの現象を観測するのに適した候補となる化合物の探索が期待されていた。

2. 研究の目的

反転対称性が破れたことによる顕著な現象を見出すことが本研究の見据えるところである。

(1)点接合分光測定は超伝導ギャップ関数の決定やアンドレーエフ束縛状態の観測に適している。ノードを持つ超伝導体化合物 CeCoIn_5 においてアンドレーエフ共鳴現象を観測すること、空間反転対称性の破れた超伝導体として初めて注目された CePt_3Si において、その超伝導ギャップ関数を明らかにすること、(2)シングレットとトリプレットが混合する超伝導や、電気磁気効果など空間反転対称性の破れによる量子現象が現れることが期待できる新しい化合物を発見すること(3)強磁性超伝導体 UGe_2 や、隠れた秩序下で超伝導性を示す URu_2Si_2 などにおいて、その対称性の破れが顕著に表れる性質を明らかにすること、を目的とする。

3. 研究の方法

我々の開発した点接合分光法は検針を試料に直接固着する方法である(図1参照)。検針と試料との障壁の大きさ(すなわち接触抵抗の大きさ)を低温下などの測定環境で制御することが不可能な反面、温度変化や磁場変化に加えさらに圧力環境下においても、接触抵抗の大きさが変化しないため、測定再現性に優れ、温度・磁場・圧力依存性の測定に非常に有効である。また検針は直径 $10\mu\text{m}$ の Pt 線であるため、試料サイズと変わらない大きさで点接合が作成可能であり、希釈冷凍機のみならず圧力セルの中にも容易に挿入できる。これにより、様々な多重極限環境下に対応可能となった。

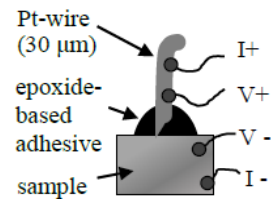


図1 点接合の概略図

我々の考案した点接合分光測定法の確立のため、BTK 理論によりスペクトルを計算可能な通常の BCS 超伝導体の超伝導ギャップの測定から開始した。BCS 超伝導体では $\Delta/k_B T_c = 1.76$ となることが理論的に判明しており、比熱の温度依存性などから実証されているが、圧力下において分光測定で直接的にギャップが観測されたことはない。Sn などは圧力校正のマノメータとして利用されるほど超伝導転移温度の圧力変化が大きいため、圧力下において $\Delta/k_B T_c = 1.76$ が成立していることを実験的に確認することを試みた。

実験方法が確立できたと確信した我々は CeCoIn_5 においても、ギャップの圧力依存性の測定を開始した。重い電子系である CeCoIn_5 は常圧において、 $\Delta/k_B T_c \sim 5$ と強結合超伝導体であることが判明している。このような強結合超伝導体において、 $\Delta/k_B T_c$ が定数であるかどうかは自明ではない。 CeCoIn_5 はノードを持つ超伝導体としても知られており、アンドレーエフ共鳴現象を観測するのに適している。

我々はアーク溶解では合成が難しい低融点を持つ元素と高融点を持つ元素の2つを含む三元化合物における物質探索を開始した。

金属における電気磁気効果の測定のため、島根大研究支援センターが所有する MPMS および MPMS3 の磁化測定用プローブを改良し、測定試料に電流を印加しながら磁化測定を可能にした。

4. 研究成果

(1)【点接合分光測定】

Sn の超伝導ギャップの圧力依存性

我々は BCS 超伝導体の代表である Sn において点接合分光測定を行い、超伝導状態のスペクトルの観測に成功した、図 2(a)に 1.91GPa の結果を示す。微分抵抗スペクトルがゼロバイアス近傍で大きなピークを作っており、スペクトルの変化が超伝導による抵抗の変化ではなく、ギャップの形成によるスペクトルの変化であることが明らかである。測定された最低温度のスペクトルは BTK 理論を用いて再現できる、再現されたスペクトルは図 2(b)に示されている。スペ

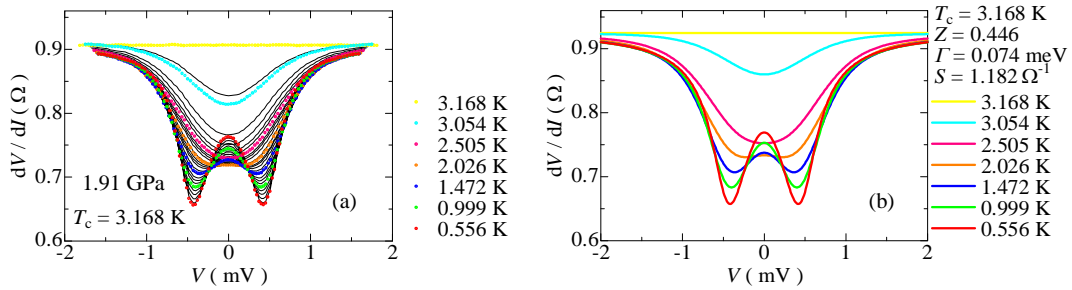


図2 1.91 GPa Sn の圧力下点接合分光スペクトルの(a)実験結果、および(b)BTK 理論による計算結果。

クトルの再現のため、ギャップの大きさ、点接合障壁の大きさなどいくつかのパラメータを決定する必要がある。最低温度で fitting によってこれらを決定し、そのパラメータを用いることで、超伝導転移温度以下、すべての実験結果のスペクトルの温度変化を再現可能である。これは我々の開発した方法が点接合分光測定法として、十分な技術にあることを示している。

この方法によって、各圧力で Sn の超伝導ギャップを決定し、Sn の超伝導転移と超伝導ギャップの関係の圧力依存性を求めた。超伝導ギャップは超伝導転移温度 T_c とともに減少すること、すなわち、 $\Delta/k_B T_c = 1.76$ を一定に保って、転移温度や超伝導ギャップが減少することを実験的に確かめることが出来た。図3は実験から決定した Δ および T_c から求められた $\Delta/k_B T_c$ の圧力依存性を示したものである。

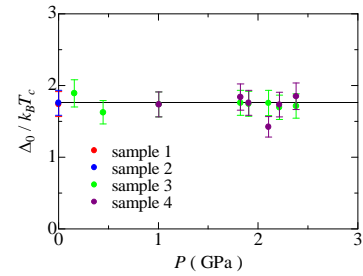


図3 Sn の $\Delta/k_B T_c$ の圧力依存性

CeCoIn₅ における点接合分光測定

強結合の重い電子系超伝導体 CeCoIn₅ において、点接合分光測定を行い、超伝導状態のスペクトルの観測に成功した。重い電子系では重い電子の平均自由行程が短い危惧があり、重い電子状態における大きな状態密度の点接合スペクトルが真にスペクトルであるかの議論が未だに続いている。しかしながら、今回我々が観測したのは、Sn の超伝導スペクトルと同様に微分抵抗スペクトルがゼロバイアス近傍で大きなピークを作っており、超伝導ギャップの形成によるスペクトルの変化であることが明らかである。Sn で得られた結果と比較して、CeCoIn₅ の微分抵抗スペクトルの特徴はピークがゼロバイアスにおいて、鋭角に折れ曲がっているように見えることであり、これは CeCoIn₅ の超伝導がラインノードを持つことを反映したスペクトルであると考えられる。しかし、CeCoIn₅ では BTK 理論で仮定されている丸いフェルミ面や平面波などの近似がそぐわないため、理論計算との詳細な比較が難しい。一方、エネルギースペクトルとしては問題がなく、スペクトルに異常のあるエネルギーから超伝導ギャップを決定することに支障はなく、その温度変化や圧力変化などの相対変化については十分議論可能であると考えている。我々は今回 CeCoIn₅ の超伝導転移温度が最大に達する 1.5 GPa 程度までのスペクトルから圧力依存性を求めた。過去の NQR の温度依存性から見積もった超伝導ギャップの圧力依存性とは若干異なり、点接合分光スペクトルから直接得られた CeCoIn₅ の超伝導ギャップの圧力依存性は、 T_c の上昇に伴って、超伝導ギャップも上昇するものであった。今後、さらに検証を加えつつ、 T_c が減少するさらに高圧までの測定を継続する。

また、CeCoIn₅ はノードを持つと多くの研究者から認識されている代表的な超伝導体である。実際に我々はノードを反映したゼロバイアスで鋭角に折れ曲がるスペクトルは得られ、アンドレーエフ共鳴状態の観測に挑戦しているが、現状で成功していない。アンドレーエフ共鳴による点接合スペクトルは、微分抵抗の電圧依存性における超伝導による変化との区別が難しいため、慎重な議論が必要であることが大きな要因となっている。

(2) 【物質探索】

Ce₃TiBi₅ 化合物の発見

我々はこれまでの試料育成の経験から高融点元素と低融点元素の化合物をアーク溶解によって合成することが難しいことを知っている。低融点である Bi と高融点である Ti を含む Ce-Ti-Bi の三元系において全く金属間化合物が見つからないことに注目し、これまで物質探索が行われていないことを疑った。Bi の自己フラックス法によって Ce-Ti-Bi の試料育成を試みたところ、ニードル状とプレート状の形状の異なる結晶が育成された。誘導結合プラズマ発光分析やエネルギー分散型 X 線分析によって、これら結晶の組成が Ce₃TiBi₅ および CeTi₃Bi₄ であることが判明した。さらに、単結晶 X 線構造解析によって、それぞれの結晶構造が $P6_3/mcm$ 、 $Fmmm$ であることも判明した。Ce₃TiBi₅ に関しては、結晶パラメータも決定出来ている。電気抵抗率、

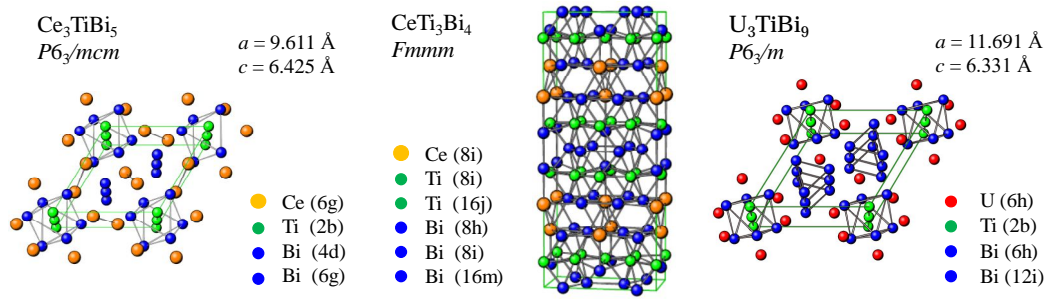


図4 Ce₃TiBi₅、CeTi₃Bi₄ および U₃TiBi₉ の結晶構造

磁化率、比熱の基礎物性測定がそれぞれについて行われ、Ce₃TiBi₅、CeTi₃Bi₄ とともに反強磁性体で $T_N = 5.0$ K、3.4 K であることが明らかになった。両者とも Ce サイトで空間反転対称性の破れがあり、Ce₃TiBi₅ では c 軸方向に、CeTi₃Bi₄ では a 軸方向に伸びるジグザグ鎖がある。従って、我々は、ジグザグ鎖上の Ce が反強磁性秩序し奇パリティ多極子秩序状態を形成している可能性がある物質、すなわち電気磁気効果が期待できる物質の探索に成功した。

Ce₃TiBi₅ は順良な単結晶が得られるため、希土類置換した RE₃TiBi₅ (RE=La, Pr, Ce, Nd, Sm, Gd) や、Ce₃ZrBi₅ の試料育成を行い、これに成功している。また、超伝導や重い電子状態への興味から U 化合物の探索にも興味があるため、この成功を材料に U においても同様に物質探索を行ったところ U₃TiBi₉ の作成に成功した。この化合物は Ce₃TiBi₅ の結晶構造と類似した構造であるが、これまでに同型の結晶構造すら存在が確認されていない、新しい結晶構造をもつ化合物であることが判明した。物性測定より、約 32 K に反強磁性転移と考えられる相転移があることが明らかになった。

Ce₃TiBi₅ における電気磁気効果の研究

我々が発見した Ce₃TiBi₅ は、Ce サイトが 1 つしかないシンプルな結晶構造ながら、その Ce の再隣接 Ce 同士を結んでいくと Ce ジグザグ鎖構造が出来上がる。この Ce サイトに空間反転対称がないことが Ce₃TiBi₅ の結晶構造の特徴となる。さらに、Ce の磁気モーメントが反強的に整列した秩序状態が期待されるため、拡張多極子の分類より電気磁気効果が発現するような強トロイダル秩序状態にあると期待できる。電気磁気効果を観測するため、カンタムデザイン社の MPMS および MPMS3 の測定プローブを改良し、試料に電流印加しながら磁化測定が可能な測定システムを立ち上げた。

電流印加環境で測定された Ce₃TiBi₅ の磁化の温度依存性を図 5 に示す。反強磁性転移温度である 5.0 K より高温では、観測された磁化は電流に依存せず磁場によって励起される通常の磁化と全く同様の温度依存性を示した。しかし、5.0 K 以下では、電流を印加していないときの通常の磁化から逸脱する。この電流によって誘起される磁化を抜き出して図示したものが図 6 になる。電流誘起磁化の変化量は電流に依存して増加することが図 6(a) より明らかであり、その変化量は電流におおよそ比例することもわかる。また磁場に依存しないことが図 6(b) より確かめられ、今回の測定された 10 Oe 程度の低磁場の結果より、電流誘起磁化はゼロ磁場においても同様に存在していることが明らかになった。これらの電流誘起磁化の大きさは非常に小さいものであるが、この大きさはすでに報告されている UNi₄B のそれと同程度のものである。なぜ非常に小さく、かつ、同程度であるのか？ また、理想的な考察ができる理論研究とは異なり、実際の系では磁性の秩序状態にドメイン構造が存在することが予想されるがこの影響についてなど、これからの課題は多い。上記の実験結果は現在論文投稿中である。

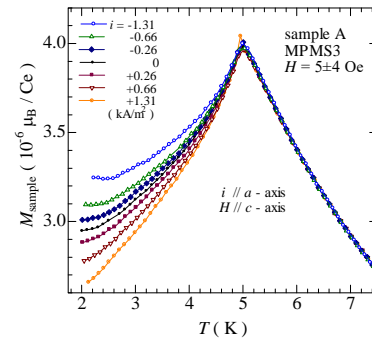


図5 Ce₃TiBi₅ の電流印加下における磁化測定

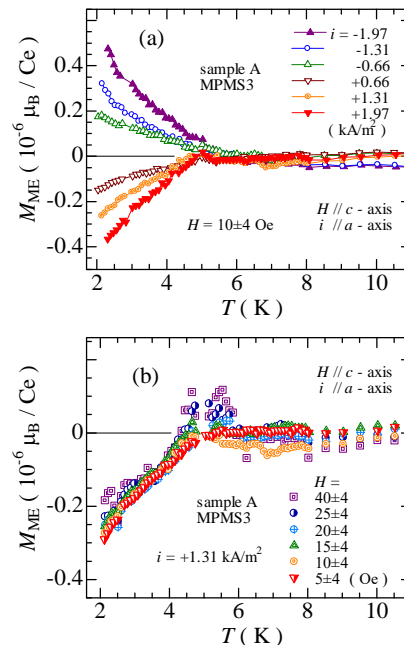


図6 Ce₃TiBi₅ における電流誘起磁化の(a)電流・(b)磁場依存性

(3)【強磁性超伝導体】

強磁性状態で発現するトリプレット超伝導体において、強磁性磁区がその超伝導にどのような影響を与えるのか調べるために、強磁性超伝導体 UGe₂ において、強磁性磁区を制御した状態で交流磁化測定を行った。強磁性磁区の制御は磁化測定を行い、その残留磁化を制御することで実行した。多くの磁壁を含む消磁状態では磁束の侵入が減少すること、強磁性磁壁が超伝導の遮蔽効果を強化することを明らかにした。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

(1) Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama, Tomoo Yamamura

"Crystal structure and magnetic properties of new ternary uranium compound U₃TiBi₉"

Progress in Nuclear Science and Technology **5** (2018) 157-160. (査読有), DOI: 10.15669/pnst.5.157

(2) Akihisa Koizumi, Yasunori Kubo, Gaku Motoyama, Tomoo Yamamura, Yoshiharu Sakurai

"How the Electronic Structure in URu₂Si₂ Changes with Temperature: A High-Resolution Compton Scattering Study"

J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 064703-1-6. (査読有), DOI: 10.7566/JPSJ.87.064703

(3) Gaku Motoyama, Masumi Sezaki, Jun Gouchi, Kiyotaka Miyoshi, Shijo Nishigori, Tetsuya Mutou, Kenji Fujiwara, Yoshiya Uwatoko

"Magnetic properties of new antiferromagnetic heavy-fermion compounds, Ce₃TiBi₅ and CeTi₃Bi₄"

Physica B **536** (2018) 142–144. (査読有), DOI: 10.1016/j.physb.2017.10.005

(4) Hiroyuki Tanaka, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama, Gaku Motoyama, Tomoo Yamamura

"AC magnetic-field response of the ferromagnetic superconductor UGe₂ with different magnetized states"

Phys. Rev. B **97** (2018) 020509(R)-1-5. (査読有), DOI: 10.1103/PhysRevB.97.020509

(5) N. Emi, R. Hamabata, T. Koyama, G. Motoyama, K. Ueda, T. Kohara, T. Mito

"Nature of crossover between localized and itinerant 5f states in URu₂Si₂ evidenced by ²⁹Si-NMR measurement"

Phys. Rev. B **96** (2017) 195113-1-7. (査読有), DOI: 10.1103/PhysRevB.96.195113

〔学会発表〕(計 4 0 件)

(1) 篠崎真碩, 本山岳, 武藤哲也, 藤原賢二, 山口明, 西郡至誠, 三好清貴

「Ce ジグザグ鎖構造を持つ Ce₃TiBi₅ における電流誘起磁化現象の探索 II」

日本物理学会 第 74 回年次大会、九州大学、2019 年 3 月 14 日~17 日

(2) 坪内将紘, 本山岳, 三好清貴, 郷地順, 西郡至誠, 藤原賢二, 武藤哲也, 上床美也

「重い電子系反強磁性体 Ce₃TiBi₅ の圧力下比熱測定」

日本物理学会 第 74 回年次大会、九州大学、2019 年 3 月 14 日~17 日

(3) 國中証希, 本山岳, 足立学, 武藤哲也, 西郡至誠, 三好清貴, 藤原賢二

「点接合分光測定による CeCoIn₅ の超伝導ギャップの圧力依存性」

日本物理学会 第 74 回年次大会、九州大学、2019 年 3 月 14 日~17 日

(4) 田中博之, 小谷朋也, 山口明, 本山岳, 川崎郁斗, 住山昭彦, 山村朝雄

「強磁性超伝導体 UGe₂ における超伝導特性のドメイン状態依存性(II)」

日本物理学会 秋季大会、岩手大学、2017 年 9 月 21 日~24 日

(5) 本山岳, 芳賀芳範, 山口明, 山村朝雄, 三好清貴, 藤原賢二, 川崎郁斗, 住山昭彦

「U-Ti-Bi 系におけるアクチノイド三元化合物の新物質探索とその特性」

日本物理学会 秋季大会、岩手大学、2017 年 9 月 21 日~24 日

(6) Gaku Motoyama, Masumi Sezaki, Jun Gouchi, Kiyotaka Miyoshi, Shijo Nishigori, Tetsuya Mutou, Kenji Fujiwara, Yoshiya Uwatoko

「Magnetic properties of new antiferromagnetic heavy-fermion compounds, Ce₃TiBi₅ and CeTi₃Bi₄」

SCES, Prague (Czech Republic), 2017 年 7 月 16 日~21 日

(7) Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama and Tomoo Yamamura

「 Crystal Structure and Magnetic Properties of New Ternary Uranium Compound U_3TiBi_9 」
Actinides 2017, Sendai (Japan), 2017 年 7 月 9 日~14 日

(8) A. Yamaguchi, H. Tanaka, I. Kawasaki, A. Sumiyama, G. Motoyama and T. Yamamura

「 Construction of dc and ac magnetic-measurement system for a ferromagnetic superconductor, uranium digermanide 」
Actinides 2017, Sendai (Japan), 2017 年 7 月 9 日~14 日

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：山口 明

ローマ字氏名：(YAMAGUCHI, Akira)

所属研究機関名：兵庫県立大学

部局名：物質理学研究科

職名：准教授

研究者番号：10302639

研究分担者氏名：武藤 哲也

ローマ字氏名：(MUTOU, Tetsuya)

所属研究機関名：島根大学

部局名：学術研究院理工学系

職名：准教授

研究者番号：50312244