

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 22 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03517

研究課題名(和文) -Mnにおける高圧下での磁気ゆらぎ超伝導の探索

研究課題名(英文) High-pressure research for magnetically mediated superconductivity in alpha-Mn

研究代表者

小林 達生 (Kobayashi, Tatsuo)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：80205468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：-Mnの圧力-温度相図を決定した。高圧下で弱い強磁性(WFM)相を発見し、ここで巨大な異常ホール効果が観測された。秩序構造の変化により現れる異常ホール効果は初めての例であり、ベリー曲率に起因し、強磁性と同じ既約表現をもつ磁気秩序状態で現れているものと考えられる。WFM相が消失する臨界圧力では、電気抵抗は広い温度範囲で温度の5/3乗に従い、強磁性ゆらぎの存在を示唆する。17 GPaまでの圧力領域で超伝導探索を行ったが、50 mKまでの温度範囲で観測されなかった。反転対称性のない結晶構造で強磁性ゆらぎが存在すると、クーパー対の形成に必要なバンドの縮退がないことが原因と考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

-Mnは単体金属であるが、高圧物性がほとんど明らかになっていない。本研究では純良単結晶の作成に成功し、その高圧物性を明らかにした。Mnは他の高温相を含め、反強磁性体として知られており、わずか1.4 GPaの圧力で弱い強磁性を示すことは驚きであった。異常ホール効果の起源については近年理解が進み、電子が感じるベリー位相と関係があることが提案されてきたが、-Mnで発見された秩序構造の変化により現れる異常ホール効果はこれを直接的に示しており、学術的意義は大きい。ホール効果は応用にも重要であり、社会的意義も大きいと言える。期待された超伝導は観測されなかったが、その理由も明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The pressure-temperature phase diagram of alpha-Mn is established. The weak ferromagnetic (WFM) phase is discovered under high pressure, where a huge anomalous Hall effect (AHE) is observed. The AHE emerging due to the change of the ordered state is the first case, indicating that the origin is the Berry curvature in the ordered state with irreducible representation same as the ferromagnet. At the critical pressure where the WFM phase disappears, the electrical resistance shows T^{-3} dependence in the wide temperature range, indicating the existence of the ferromagnetic fluctuation. The superconductivity has not been observed in the pressure range up to 17 GPa. The ferromagnetic fluctuation in the noncentrosymmetric metal causes the lack of the band degeneracy which is required in the formation of Cooper pairs.

研究分野：物性実験

キーワード：マンガン 高圧 異常ホール効果 磁性 超伝導探索

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

単体金属は一般に単純な結晶構造 (bcc, hcp もしくは fcc) をもつが、Mn の室温での安定構造である α 相はユニットセルに 58 個の原子を含む複雑な bcc 構造 (I-43m, A12 構造) であり、結晶学的に異なる 4 つのサイトから形成される。バンドを形成する s, p, d 軌道の電子配置がサイトごとに異なり、あたかもサイズの異なる原子のように振る舞うために、このような複雑な結晶構造が実現すると考えられている。Mn は高温では 1000 K で β 相 (sc, A13 構造), 1368 K で γ 相 (fcc), 1406 K で δ 相 (bcc) へと相転移する。 α -Mn はこのような複雑な構造をもつため、高圧下ではより対称性が高く高密度の結晶構造が期待されるが、驚くべきことに 200 GPa を超える超高圧まで安定である。

α -Mn は $T_N = 95$ K で反強磁性転移を示す。磁気秩序相では 4 つのサイトに大きさの異なる磁気モーメントが存在し、ノンコリニアに整列することが単結晶試料を用いた中性子回折実験から明らかになっている。(サイト I: $2.05\mu_B$, サイト II: $1.79\mu_B$, サイト III: $0.62/0.57\mu_B$, サイト IV: $0.22/0.31\mu_B$) これに対応して、磁気秩序状態でのゼロ磁場 NMR では、サイト毎に大きく異なる共鳴周波数で信号が観測されている。

研究代表者のグループでは、2003 年までに α -Mn 多結晶試料の高圧下電気抵抗測定を行い、特徴的な 2 段の圧力 - 温度相図を報告した。常圧での電気抵抗は、 T_N での電子状態の変化にとともに、わずかな増大を示したのち低温で減少するが、1.5 GPa 以上では転移温度 (T_A) 直下で減少する。このことから、1.5 GPa 以上での磁気秩序相は常圧での反強磁性相と異なると考えられた。当時の実験では 5 GPa 近傍では電気抵抗の T_A での異常が不明瞭になり、 T_A が決定できなくなるが、電気抵抗の T^2 の係数に発散的な振舞いが見られることから、量子臨界点は $P_c \sim 5.0$ GPa と決定された。高温相の β -Mn は磁気秩序を示さないが、NMR の核スピン - 格子緩和時間 T_1 はスピンのゆらぎを取り入れた SCR 理論で予測される $T^{1/2}$ の温度依存性を示し、典型的な弱い反強磁性体と考えられている。このことから、 α -Mn でも P_c 近傍では磁気ゆらぎ効果による非フェルミ液体的振舞いが期待できるが、この実験では明らかになっていない。また、 P_c 近傍で 30 mK までの超伝導探索を行ったが、残念ながら発見されなかった。ここで用いられた試料は、市販の多結晶を真空中でアニールしたもので、残留抵抗比 (室温での抵抗 / 残留抵抗) も 2.5 程度であり、その時点では研究の継続を断念した。近年、Pb フラックス法により、残留抵抗比が 68 程度の純良単結晶が得られると報告され、当グループでも単結晶の育成に成功した。

2. 研究の目的

本研究の目的は「 α -Mn で磁気ゆらぎ機構の超伝導が出現するか？」という問いに答えることである。近年、高温超伝導や重い電子系超伝導をはじめとして、磁気ゆらぎによるクーパー対形成を示唆する超伝導体が多く発見された。 α -Mn において臨界圧力近傍で超伝導が発見されれば、磁気ゆらぎ超伝導の Hallmark となりうる。また、 ϵ -Fe に続く 3d 遷移金属の超伝導という意味でも、学術的波及効果は大きいと考えられる。

α -Mn の超伝導探索はその高圧物性を明らかにすることに等しい。最も重要なのは、圧力 - 温度相図の決定である。純良単結晶を用い、静水圧性の高い高圧実験を行うことによって、 α -Mn の圧力 - 温度相図を確定する。圧力誘起磁気秩序相のスピン構造は常圧での反強磁性相とは異なることが示唆されており、これを明らかにするために、帯磁率・磁化測定やホール効果測定を行う。磁気秩序が消失する臨界圧力 P_c は、スピンのゆらぎが物性を支配する量子臨界点であることが期待される。 P_c 近傍で、磁気ゆらぎ効果 (電気抵抗の非フェルミ液体的振舞い) と、磁気ゆらぎによる超伝導の探索を行う。このような超伝導は異方的な超伝導ギャップをもつため、不純物によるクーパー対破壊を避けるため純良単結晶による実験が要求される。

3. 研究の方法

Pb フラックス法により、純良単結晶を育成した。圧力誘起相の磁性の解明には中性子回折実験が必要であるため、結晶の大型化も並行して行った。

高圧実験では、インデンター型高圧セル (4.5 GPa), 対向アンビル型高圧セル (10 GPa), ダイヤモンドアンビルセル (DAC, 20 GPa) に加え、が用いられた。DAC 以外の高圧セルでは、圧力媒体としてダフネオイル 7474 が用いられた。電気抵抗・ホール効果測定では電極を取り付ける必要があるが、 α -Mn はスポットウェルドを行うと試料が割れてしまうことがわかった。インデンターセルや対向アンビルセルでは銀ペーストを用いている。DAC では微小試料を用いるため圧力媒体に NaCl を用い、電極を圧着して測定を行った。圧力決定は DAC ではルビー蛍光法で行い、それ以外は Pb の超伝導転移温度から決定している。

(1) 圧力 - 温度相図の決定と超伝導探索

単結晶試料を用いて、高圧下電気抵抗測定を行い、温度 - 圧力相図の決定を行うとともに、特に臨界圧力近傍で希釈冷凍機温度までの超伝導探索を行った。同時に、電気抵抗の温度依存性に現れる磁気ゆらぎ効果による非フェルミ液体的振る舞いを明らかにした。

(2) 圧力誘起相における磁性の解明

1.5 GPa 以上における圧力誘起磁気秩序相の磁性を解明するため、インデンターセルの試料空間に帯磁率コイルを挿入し、高圧下帯磁率測定を行った。高圧下磁化測定は磁気特性測定システム (MPMS, QD 社) に、専用に設計されたインデンターセルを挿入し、測定を行った。

(3) 異常ホール効果の探索

(2)により弱い強磁性が観測されたため、インデンターセルを用い異常ホール効果の探索を行った。実験は超伝導マグネット（Oxford Instruments 社）を用いて、各温度で ± 8 Tの磁場スイープを行い、その反対称成分をホール電圧と見積もった。

4. 研究成果

Pb フラックス法により、多面体の形状をもつ純良単結晶の作成に成功した。残留抵抗比は $RRR \sim 50$ 程度で、以前の実験で用いた試料 ($RRR \sim 2.5$) に比べ劇的に純良な結晶である。Cd フラックスによる結晶成長も試みたが改善点は見られなかった。中性子回折実験用の大型単結晶試料の作成のため、電気炉内で温度勾配をつけた状態での単結晶育成を行った。これにより 1 mm^3 程度の大きさの単結晶育成に成功した。

この純良単結晶を用いた電気抵抗測定により、磁気秩序消失までの高圧下で転移温度の測定に成功し、圧力 - 温度相図 (Fig. 1) を決定した。[1] 常圧の反強磁性 (AFM) 相は 1.4 GPa で消滅し、それ以上で現れる圧力誘起磁気秩序相は $P_c = 4.2 \text{ GPa}$ で消失する。これは以前決定された臨界圧力 5.0 GPa と有意に異なるが、実験に用いている圧力媒体が異なるため、静水圧性の違いが主な原因であることがわかっている。圧力誘起磁気秩序相で帯磁率測定を行った結果、 T_A 以下で急激な上昇を示し、自発磁化が現れることを発見した。[1] AFM 相では、強い反強磁性相互作用のため、 T_N でほとんど異常が見られないのと対照的である。これによって、 P_c に至るまでの T_A の圧力依存性が決定され、 P_c 直下では T_A が 20 K から 0.1 GPa 以下の加圧で一次転移的に消失する。(Fig. 1) SQUID 磁束計を用いた高圧下磁化測定の結果、自発磁化は最大 $0.02 \mu_B/\text{Mn}$ と見積もられた。(Fig. 2) AFM 相 (常圧) での磁気モーメントの大きさは、前述のように 0.2 から $2 \mu_B/\text{Mn}$ 程度であることと、最近接原子間の反強磁性相互作用がこのような圧力で変化すると考えにくいことから、弱強磁性 (WFM) あるいは寄生強磁性とよばれる磁性状態と考えられる。[2]

この発見を受けて、異常ホール効果の探索を行った。近年、反強磁性体 Mn_3Sn 等で大きな異常ホール効果が観測されており、ベリー曲率に起因し、強磁性と同じ既約表現をもつ磁気秩序状態で現れているものと考えられている。WFM 相での実験の結果、小さい自発磁化にもかかわらず、Fe などの強磁性体に匹敵する大きさの異常ホール効果 (Fig. 3) が観測された。[2] 異常ホール効果の起源については論争があるが、磁気秩序状態のスピンの構造の変化により現れる異常ホール効果は初めての例であり、ベリー曲率に起因することを強く示唆する結果である。また、この結果から WFM 相のスピンの構造は強磁性と同じ規約表現をもつことがわかる。スピンの構造の解明は今後の最重要課題であり、今年 J-PARC で高圧下での中性子回折実験を行う予定である。

WFM 相が消失する P_c 近傍で転移温度 T_A は一次転移的に急激に減少する (Fig. 1) が、電気抵抗の温度依存性にはっきりとした磁気ゆらぎ効果が見られた。Fig. 4 に示すように、抵抗率は $50 \text{ mK} < T < 10 \text{ K}$ の広い温度範囲で $T^{5/3}$ に従う。これは強磁性ゆらぎを考えた SCR 理論で予測された非フェルミ液体的振舞いであり、WFM 相の量子臨界点で現れていることとコンシステントであるが、反強磁性相互作用が支配的と考えられる系で現れていることが興味深い。今後、比熱や NMR の T_1 などの物理量において磁気ゆらぎ効果の検討が重要であり、総合的にその機構を明らかにしていく必要がある。

P_c 近傍から 17 GPa までの圧力領域で超伝導探索を行ったが、 50 mK までの温度範囲で観測されなかった。 $\alpha\text{-Mn}$ は空間反転対称性のない結晶構造をもち、さらに強磁性ゆらぎが時間反転対称性を破ると、クーパ対の形成に必要な伝導バンドの縮退を保證する対称性がないことが原因

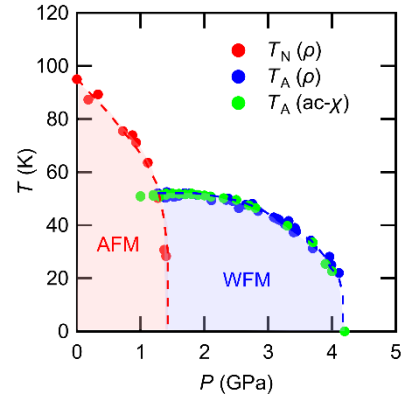


Fig. 1. $\alpha\text{-Mn}$ の圧力 - 温度相図

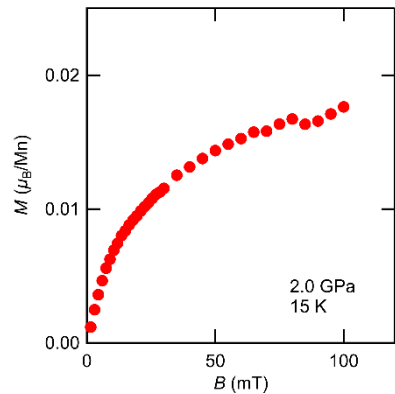


Fig. 2. 圧力誘起相で観測された弱強磁性

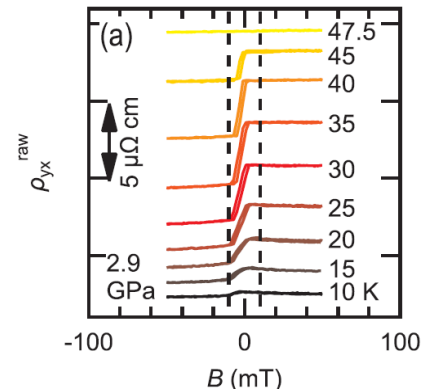


Fig. 3. 圧力誘起 WFM 相で観測された異常ホール効果

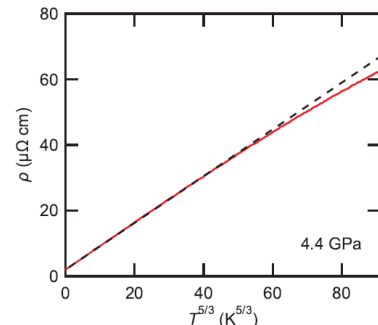


Fig. 4. P_c 近傍で観測された非フェルミ液体的振舞い

と考えられる。量子臨界点での電気抵抗の温度依存性は $T^{5/3}$ であるが、低温極限での T^2 の係数を見積もってみると $0.3 \sim 0.4 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ であり、d 電子系としては異常に大きい有効質量を示唆している。 T^2 の係数は加圧により急激に減少し、17 GPa では $0.001 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ まで減少することから、「重い電子」の起源は磁気ゆらぎであると考えられる。強磁性寸前と言われている Pd で $3 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ であるから、この程度の圧力ではまだ大きな磁気ゆらぎが残っているといえる。

当初の研究計画調書に記載した NMR 実験については、千葉大学との共同研究で行われた。磁気秩序状態で発生した内部磁場による NMR 測定が 2.2 GPa まで行われ、圧力誘起相での磁気モーメントの大きさが $1.7 \mu_B/\text{Mn}$ (サイト I), $0.8 \mu_B/\text{Mn}$ (サイト II) と決定されている。この結果を参考に、中性子散乱実験の結果と合わせて、圧力誘起相のスピンの構造が明らかになると考えている。

以上のように、超伝導の圧力誘起には至っていないが、 α -Mn の魅力的な高圧物性の一端を明らかにすることができた。Mn は α, β, γ 相全てにおいて反強磁性的相互作用をもつことが知られており、圧力誘起相において、小さいとはいえ自発磁化を示すことは大変な驚きであった。多くの理論的研究がある中で、全く予測されていなかった発見である。また、WFM 相での異常ホール効果の発見は、ベリー曲率を起源とする機構を示唆しており、中性子回折実験によるスピン構造の決定により、理論研究と合わせて発生機構の解明が期待できる。量子臨界点での磁気ゆらぎ効果の研究は始まったばかりである。他の物理量におけるゆらぎ効果を測定して、総合的に研究する必要があると考えている。

参考文献

- [1] T. Sato *et al.*, JPS Conf. Proc. **30**, 011030 (2020).
- [2] K. Akiba *et al.*, Phys. Rev. Res. **2**, 043090 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 T. Sato, K. Akiba, S. Araki, T. C. Kobayashi	4. 巻 30
2. 論文標題 Pressure-temperature phase diagram of -Mn	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011030-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.30.011030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 K. Akiba, K. Iwamoto, T. Sato, S. Araki, T. C. Kobayashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Anomalous Hall effect triggered by pressure-induced magnetic phase transition in -Mn	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Research	6. 最初と最後の頁 043090-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.2.043090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 H. Kotegawa, M. Matsuda, F. Ye, Y. Tani, K. Uda, Y. Kuwata, H. Tou, E. Matsuoka, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, H. Harima, K. Takeda, J. Hayashi, S. Araki, T. C. Kobayashi	4. 巻 124
2. 論文標題 Helimagnetic structure and heavy-fermion-like behavior in the vicinity of the quantum critical point in Mn3P	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Lett.	6. 最初と最後の頁 087202-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.124.087202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 T. Sato
2. 発表標題 Pressure-temperature phase diagram of -Mn
3. 学会等名 SCES2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤飛諒
2. 発表標題 -Mnの温度 - 圧力相図
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤飛諒
2. 発表標題 -Mnの圧力誘起相の磁性
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋葉和人
2. 発表標題 -Mnの圧力誘起磁性相における異常Hall効果
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤知晃
2. 発表標題 高圧下 MnのNMR測定IV
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林達生
2. 発表標題 -Mnの高圧物性
3. 学会等名 JPhysics+イン淡路
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	秋葉 和人 (Akiba Kazuto)		
研究協力者	荒木 新吾 (Araki Shingo)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------