

令和 5 年 5 月 20 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03838

研究課題名(和文)精密磁化測定とジョセフソン効果の相互補完による超伝導と反強磁性の共存現象の研究

研究課題名(英文) Studies on the coexistence between superconductivity and antiferromagnetism by complementary use of precision measurements of magnetization and Josephson effect

研究代表者

住山 昭彦 (Sumiyama, Akihiko)

兵庫県立大学・理学研究科・教授

研究者番号：30226609

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：反強磁性と超伝導が共存するCePt3Siについて、超伝導転移の際に出現する自発磁化は、圧力印加により反強磁性が消失しても出現することが観測され、反強磁性が原因ではないことが確認できた。また、ジョセフソン効果の磁場依存性の異常が、接合面積を小さくすると現れないことが観測されたが、この結果は自発磁化が表面、双晶界面等で局所的に発生していることと矛盾しない。一方、重い電子系超伝導体UPt3について、c軸に垂直な面内の磁場侵入長を圧力下で測定した結果、常に低温で温度に比例した温度変化が観測されるが、反強磁性が消失する臨界圧力以上ではその温度係数が増大し、超伝導相の変化が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近多数発見されている、非従来型超伝導を示す物質群の超伝導の特異性を研究するための様々な手段のうち、磁場侵入長、ジョセフソン効果、自発磁化の測定を圧力下で行う技術を確立することができた。その応用として、通常は超伝導と磁性は競合するにもかかわらず、反強磁性と共存している非従来型超伝導体(CePt3Si, UPt3)について、圧力を印加して反強磁性を消失させることで、非従来型超伝導に対する磁性の影響についての知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：For CePt3Si, in which superconductivity and antiferromagnetism coexist, the spontaneous magnetization that appears at the superconducting transition is observed even when antiferromagnetism disappears by applying pressure, which ensures that the spontaneous magnetization is not caused by antiferromagnetism. The result that the anomalous magnetic field dependence of Josephson critical current is not observed for the junction of reduced dimensions does not contradict with the local generation of spontaneous magnetization at the surface and/or the twin boundary. For the heavy-fermion superconductor UPt3, the magnetic penetration depth in the plane perpendicular to the c-axis always shows linear temperature dependence at low temperatures, while the increase rate increases above the critical pressure where an antiferromagnetic correlation disappears, suggesting that the superconducting phase is modified

研究分野：低温物理学

キーワード：非従来型超伝導 反強磁性 直流磁化 ジョセフソン効果

1. 研究開始当初の背景

f 電子を持つ希土類、アクチナイド化合物の中には、強い電子間斥力により電子の有効質量が極めて大きくなっている物質群があり、重い電子系と呼ばれている。これらの中には低温で超伝導に転移するものがあり、重い電子間の強い斥力に打ち勝ってクーパー対が形成されていることから、スピン-重項 s 波のいわゆる従来型超伝導とは異なる秩序変数を持つ可能性が高い。その中には、 UPt_3 や CePt_3Si のように反強磁性と共存し、磁場や圧力の印加により複雑な相変化を示すものがある(図 1)。我々はこれまで、非従来型超伝導状態を明らかにするため、これらの超伝導体と s 波超伝導体との間のジョセフソン効果の研究を行い、 UPt_3 については、反強磁性が消失する臨界圧力以上でジョセフソン効果が抑制されることを[1]、 CePt_3Si については、ジョセフソン効果の磁場依存性が時間反転対称性の破れた超伝導状態を示唆していることを報告してきた[2]。一方、最近 SQUID(超伝導量子干渉素子: Superconducting QUantum Interference Device)を用いた精密直流磁化測定により、超伝導の基礎的な物性量である磁場侵入長さの導出や、時間反転対称性の破れた超伝導を意味する自発磁化の検出が可能になってきた。実際に、前者の λ については、 UPt_3 において、秩序変数に線状ノードの存在を示唆する、温度に比例した温度依存性が[3]、後者の自発磁化については、 CePt_3Si において、空間反転対称性のない結晶構造を反映した自発磁化の発生が検出されていた[4]。この SQUID による磁化測定は、比較的小さなコイルで測定可能であり、コイルを圧力セル内に導入することが容易であるので、常圧で超伝導と共存している反強磁性が圧力印加により消失する UPt_3 や CePt_3Si について、圧力下で直流磁化測定を行うことにより、非従来型超伝導と反強磁性の関連性についての知見が得られると期待された。

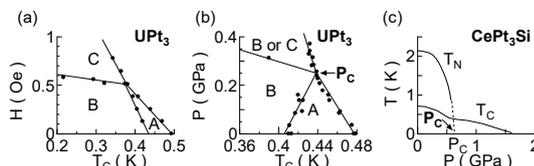


図 1: (a), (b) UPt_3 と (c) CePt_3Si の相図

一方、最近 SQUID(超伝導量子干渉素子: Superconducting QUantum Interference Device)を用いた精密直流磁化測定により、超伝導の基礎的な物性量である磁場侵入長さの導出や、時間反転対称性の破れた超伝導を意味する自発磁化の検出が可能になってきた。実際に、前者の λ については、 UPt_3 において、秩序変数に線状ノードの存在を示唆する、温度に比例した温度依存性が[3]、後者の自発磁化については、 CePt_3Si において、空間反転対称性のない結晶構造を反映した自発磁化の発生が検出されていた[4]。この SQUID による磁化測定は、比較的小さなコイルで測定可能であり、コイルを圧力セル内に導入することが容易であるので、常圧で超伝導と共存している反強磁性が圧力印加により消失する UPt_3 や CePt_3Si について、圧力下で直流磁化測定を行うことにより、非従来型超伝導と反強磁性の関連性についての知見が得られると期待された。

2. 研究の目的

本研究は、背景に示したように、非従来型超伝導の情報が得られる直流磁化の精密測定を、圧力下で行うことにより、圧力印加により消失する反強磁性の影響を調べることを第 1 の目的としている。また、ジョセフソン効果の結果と比較対照することにより、非従来型超伝導の特異性の解明につなげることを第 2 の目的としている。

まず、重い電子系超伝導体 CePt_3Si について、超伝導転移温度以下で観察された自発磁化が示唆する時間反転対称性の破れた超伝導状態が、超伝導と共存する反強磁性に起因するものかを明らかにするため、圧力下で磁化測定を行い、反強磁性の消失する臨界圧力以上での自発磁化の有無を検証することを目的としている。また、自発磁化の試料依存性から、その発生がバルクではなく表面、双晶界面等から生じている可能性が示唆されたので[5]、以前ジョセフソン効果の磁場依存性で示唆されていた時間反転対称性の破れとの関連についても明らかにすることを目指す。

一方、重い電子系超伝導体 UPt_3 については、以前圧力下でのジョセフソン効果の測定により、反強磁性が消失する臨界圧力以上で、超伝導秩序変数の変化を示唆するジョセフソン効果の抑制が観察されていたので[1]、圧力下で磁場侵入長を測定することにより、反強磁性の有無による超伝導秩序変数の変化を、異なる物性で検出することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 単結晶試料

空間反転対称性のない結晶構造をもつ重い電子系超伝導体 CePt_3Si の単結晶試料は、大貫惇陸氏(現理化学研究所)のグループにより、ブリッジマン法で育成された。 CePt_3Si は $T_c^- \sim 0.45 \text{ K}$ と $T_c^+ \sim 0.75 \text{ K}$ の 2 つの超伝導相を含むが、C-1 単結晶は、試料の純度を示す残留抵抗比(RRR)が約 50 で T_c^- の相を主に含むのに対し、 T_c^+ の相を多く含む RRR ~ 25 をもつ C-2 単結晶は、C-1 を一週間 1000°C でアニール後、水中で急冷することにより作成された。

一方、 UPt_3 単結晶は、日本原子力研究開発機構の先端基礎研究センターでチョクラルスキー法により育成され、RRR は 500 を超えている。

(2) 圧力下直流磁化測定

単結晶試料、及び圧力較正用の In は図 2 のピストン・シリンダー型圧力セル中のコイル内に設置され、検出コイルにつながれた SQUID を用いて試料と In の磁化は測定された。圧力

媒体としてはダフネオイル 7373 を使い、圧力は In の超伝導転移温度で決定した。磁場はソレノイドコイルで印加し、磁場侵入長を測定する際は、比較的大きな磁場を安定して印加するため、ヒーターを用いた熱スイッチをつないで、永久電流モードで印加した。圧力セルは 2 重の磁気シールド内にあり、残留磁場を相殺することで、0.1mG 以下の低磁場環境を実現した。

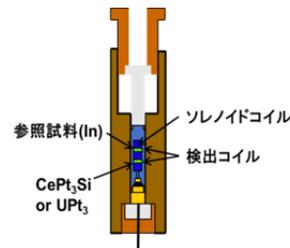


図 2: 圧力セルの概略図

(3) ジョセフソン素子の作成

まず、結晶表面を平滑にするため、ダイヤモンドスラリーを用いて研磨した。粒径としては、9 μm , 3 μm , 1 μm の順で小さくしながら研磨を行ったが、特に 1 μm のスラリーを用いた際には、バフ研磨を行うことで表面を鏡面にまで磨きあげた。次に、素子作成に先だって試料表面を Ar イオンにより真空中でクリーニングした。その後、真空を破らずに直ちに RF スパッタ法により常伝導金属 Cu(Al)を成膜し、さらに絶縁膜 SiO₂(1.5 μm)、超伝導金属 Al(0.6 μm)の順に成膜することで、図 3 のような構造の素子を作成した。

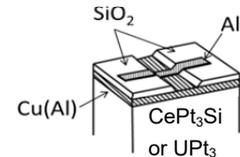


図 3: ジョセフソン素子の概略図

4. 研究成果

(1) 空間反転対称性のない重い電子系 CePt₃Si の時間反転対称性の破れた超伝導状態の検証

① 自発磁化の研究

図 4 は今回の研究に用いた 2 つの単結晶の超伝導転移を示したもので、比熱、零磁場下で冷却した後、転移温度以下で磁場を印加して昇温しながら測定した零磁場冷却帯磁率(χ_{ZFC})、及び磁場中で冷却して測定した磁場中冷却帯磁率(χ_{FC})が示されている。前者の帯磁率は表面電流による反磁性を表している、試料全体が超伝導となったことを意味する $4\pi\chi = -1$ の値を取っており、後者の帯磁率はマイスナー効果を表しているため、磁束のピン止めによってそれより小さな値となっている[5]。

次に、これらの単結晶の零磁場下での直流磁化を示したのが図 5 で、試料をコイルの軸に対して反転して設置すると(Reversed)、自発磁化の向きも反転することから、自発磁化の向きが試料に固定されていることが分かり、空間反転対称性の欠如した結晶構造が自発磁化の検出に関係していると考えられる。また、結晶欠陥や双晶が多いと推定される C-2 試料で大きな自発磁化が観察されていることから、自発磁化がバルクではなく表面、双晶界面等で発生している可能性が高いと考えられる[5]。ただ、CePt₃Si では、 $T_N \sim 2.2$ K の反強磁性が共存しているため、自発磁化が示唆する時間反転対称性の破れが反強磁性に起因するものではないことを確認するため、圧力印加により反強磁性が消失する際の自発磁化の振る舞いについて調べた。

自発磁化の圧力依存性の研究には、大きな自発磁化が観測された C-2 単結晶を使用し、c 軸方向の自発磁化について調べた。図 6 は零磁場冷却帯磁率(χ_{ZFC})の圧力依存性を示したもので、 χ_{ZFC} の転移幅が反強磁性の消失する臨界圧力 $P_c \sim 0.65$ GPa 付近で小さくなるのは、図 1 にあるように、超伝導転移温度の圧力変化が P_c 付近で小さくなるためであり、CePt₃Si において 2 つの超伝導転移温度が観測され転移幅が広がる原因が、試料内の圧力分布にあることを反映している。

次に、図 7 は零磁場下で測定した自発磁化と磁場中で測定したマイスナー磁化を比較した結果で、転移温度以下での両者の振る舞いが定性的にはよく似ていることが分かる。反強磁性が消失する臨界圧力付近で転移幅が小さくなることは共通しており、自発磁化の大きさが臨界圧力の前後で大きく変わらないことから、超伝導転移で現れる自発

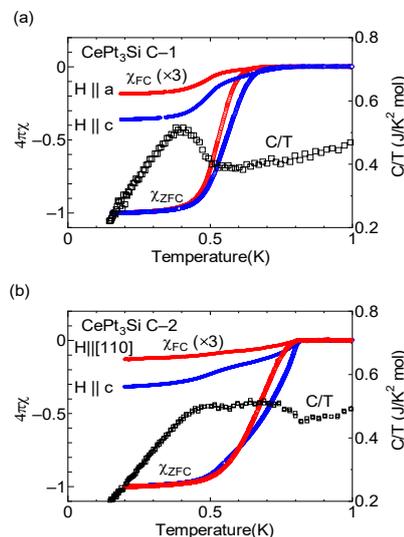


図 4: CePt₃Si 試料の帯磁率[5]

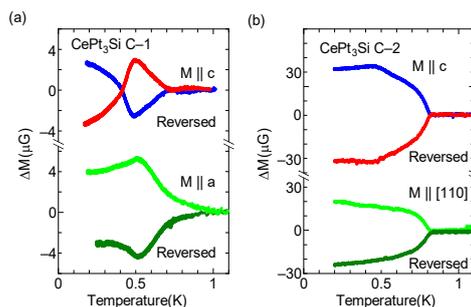


図 5: CePt₃Si 試料の自発磁化[5]

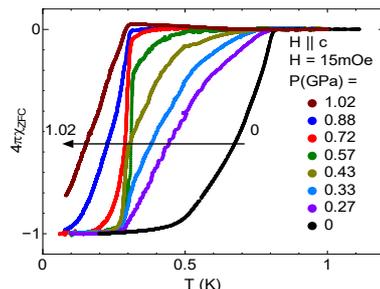


図 6: CePt₃Si 試料の圧力下零磁場冷却帯磁率

磁化は、反強磁性とは無関係であり、 CePt_3Si の非従来型超伝導を反映したものであることが確認された。さらに、0.88 GPa 以上の高圧では新たに 0.7 K 以下で逆方向の自発磁化の発生が見られたが、これが超伝導に関係するものかについては、まだ分かっていない。

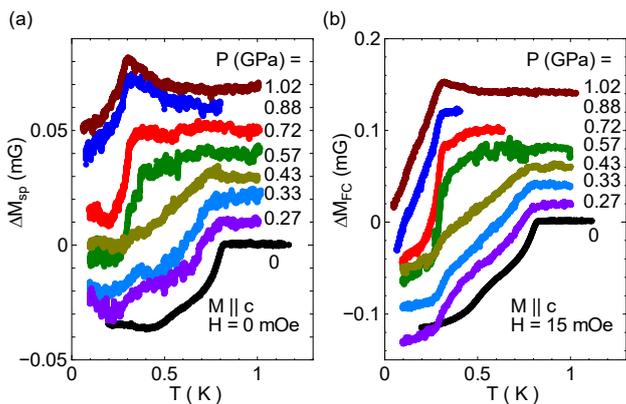


図 7: CePt_3Si 試料の圧力下(a)自発磁化と(b)マイスマー磁化

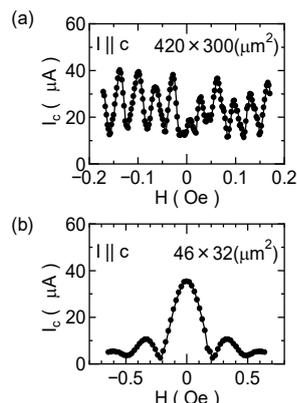


図 8: CePt_3Si 上の(a)大きな接合 [2] と (b) 小さな接合のジョセフソン臨界電流の磁場依存性

② ジョセフソン効果の磁場依存性の研究

CePt_3Si と従来型超伝導体 (Al) の間の接合のジョセフソン臨界電流の磁場依存性は、理想的にはフラウンホーファー回折図形となることが期待されるが、実際の接合では臨界電流密度が一様でないため、回折図形からのズレが観察される。ただ、外部磁場の方向を逆転することはコイルに流す電流を反転する、即ち時間を反転することに対応するため、超伝導状態で時間反転対称性が破れていなければ、磁場の正負に対称的な臨界電流の振る舞いが観察されると期待される。我々の以前の研究では、図 8(a) のように磁場反転に対し非対称でランダムに変動する臨界電流が観察され、時間反転対称性の破れた超伝導状態を示唆していた [2]。この結果は、自発磁化の発生とも合致しているが、自発磁化の発生が試料全体で生じている場合、いかなる場所の接合でも自発磁化に伴う磁場により、非対称的な磁場特性が得られるのに対し、自発磁化が双晶界面等に限定されている場合、十分小さな接合を作成すれば、接合が自発磁化発生箇所を跨がない可能性があるため、対称的な磁場特性が得られると期待される。そこで、一桁程度サイズの小さい接合を作成して臨界電流の磁場依存性を測定した結果が図 8(b) である。磁場反転に対して対称的であることより、この接合を作成した場所では時間反転対称性が破れていないことになる。この結果は、現在提案されている CePt_3Si の秩序変数の候補が、いずれも時間反転対称性を破っていないことと合致しており、自発磁化の試料依存性から、バルクではなく表面、双晶界面等で局所的に時間反転対称性が破れている可能性を指摘した我々の論文とも合致している [5]。

(2) 重い電子系超伝導体 UPt_3 の臨界圧力以上での超伝導相の研究

① 磁場侵入長 λ の温度依存性の研究

図 1 に示したように、 UPt_3 は高温低磁場の A 相、低温低磁場の B 相、低温高磁場の C 相という三つの超伝導相を持ち、B 相は A 相と C 相の秩序変数からなる二成分の秩序変数を持つ。臨界圧力以上の相については、C 相、並びに B 相の二成分の割合が変化した B' 相の二つの可能性が提案されていたが、我々の以前のジョセフソン効果の圧力依存性の研究は、後者の B' 相を支持していた [1]。一方、 UPt_3 の c 軸方向に磁場をかけて圧力下で直流磁化を測定した際には、c 軸に垂直な面内の磁場侵入長が導出され、 UPt_3 の秩序変数はいずれも c 軸に垂直な面内に線状ノードを持つため、 λ の絶対零度からの増加は低温では温度に比例することが観測されていた [3]。 λ 測定は通常は高周波を用いて行われているが、我々の直流磁化を用いた λ 測定は、高圧セル内に導入した小さなコイルでも可能であるので、臨界圧力以上の超伝導相についてさらに情報を得るため、 λ の圧力依存性を研究した。

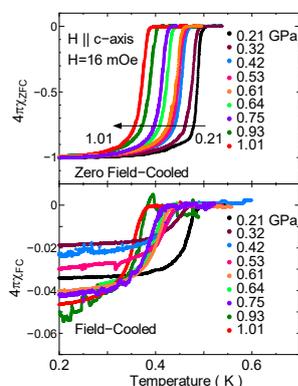


図 9: UPt_3 試料の圧力下零磁場冷却帯磁率と磁場中冷却帯磁率

図 9 は CePt_3Si と同様に、零磁場冷却帯磁率 (χ_{ZFC}) と磁場中冷却帯磁率 (χ_{FC}) に現れた超伝導転移の圧力依存性を示したもので、 CePt_3Si の場合と異なり、転移幅の圧力変化は殆ど見ら

れず、転移温度が単調に低下することがわかる。臨界圧力 ($P_c \sim 0.4$ GPa) 付近ではマイスナー効果を表す χ_{FC} の大きさが減少しており、臨界圧力付近では、磁束のピン止めが増加していることを示唆している。また、図 10 は χ_{FC} の最低温度からの変化が、低温では試料表面での磁場の侵入を反映していることを利用して、 λ の温度変化を導出したものである。臨界圧力以上でも低温では温度に比例した変化が見られており、秩序変数のノード構造に変化がないことが分かる。また、臨界圧力以下での温度変化に比べて臨界圧力以上では、 λ の温度に比例した変化の温度係数が増大していることが分かる。図 10(b) は理論との比較を行うため、最低温度からの温度に比例した変化を外挿して、絶対零度からの変化を推定した結果であり、臨界圧力の前後での傾きの変化がより顕著に表れている。

秩序変数が線状ノードを持つ場合の絶対零度からの λ の温度変化は以下の式で表される。

$$\Delta\lambda \propto \lambda(0) \frac{k_B T_c T}{\Delta(0) T_c}$$

従って、 $\Delta(0)/k_B T_c$ が圧力印加で大きく変わらなければ、臨界圧力以上での温度係数の増加は、 $\lambda(0)$ が臨界圧力以上で増大することを示唆していることになる。

② ジョセフソン効果の磁場依存性との比較

図 11 は我々の圧力下でのジョセフソン効果の研究の結果を示したもので、ジョセフソン臨界電流の磁場依存性(フラウンホーファー回折図形)の磁場周期の圧力変化から、磁場侵入長の圧力変化を導出している。その際に、ジョセフソン素子は c 軸に垂直な面上に作成していたため、 c 軸方向の磁場侵入長について、 $\lambda(0)$ が臨界圧力以上で減少することが観測された。本研究では、 c 軸に垂直な方向の $\lambda(0)$ について、臨界圧力以上で $\lambda(0)$ の増大の可能性が示唆されたため、臨界圧力での反強磁性の消失による $\lambda(0)$ の変化に、異方的な振る舞いが現れた可能性がある。ただし、 $\Delta(0)/k_B T_c$ の圧力依存性が分かっていないので、 $\lambda(0)$ の圧力変化の異方性について確証を得るためには、今後 c 軸に平行な面上に作成したジョセフソン素子の圧力依存性の研究が必要となる。

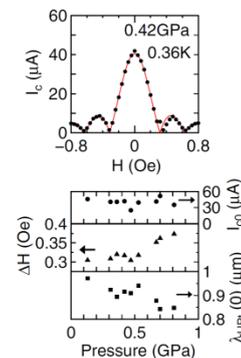


図 11: UPT₃ 上のジョセフソン接合の臨界電流の磁場依存性とその磁場周期から導出された $\lambda(0)$ [1].

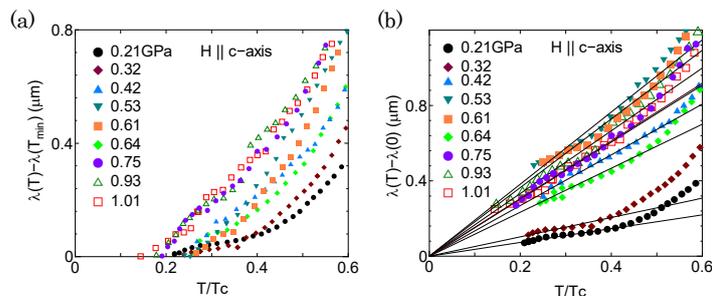


図 10: UPT₃ 試料の磁場侵入長の温度変化の圧力依存性。(a) 最低温度からの変化と (b) T に比例した依存性で外挿した絶対零度からの変化

- [1] J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki, Phys. Rev. B, **93**, 174514 (2016).
- [2] A. Sumiyama, K. Nakatsuji, Y. Tsuji, Y. Oda, T. Yasuda, R. Settai and Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn., **74**, 3041 (2005).
- [3] A. Sumiyama, R. Nagai, Y. Ishii, Y. Kimura, A. Yamaguchi, G. Motoyama, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki, JPS Conf. Proc., **30**, 011067 (2020).
- [4] A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, I. Kawasaki, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Hirose, R. Settai and Y. Ōnuki, J. Phys.: Conf. Ser., **683**, 012029 (2016).
- [5] A. Sumiyama, D. Kawakatsu, M. Kuroda, A. Yamaguchi, Y. Hirose, R. Settai and Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn., **91**, 074713 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sumiyama Akihiko, Kawakatsu Daichi, Kuroda Masashi, Yamaguchi Akira, Hirose Yusuke, Settai Rikio, Onuki Yoshichika	4. 巻 91
2. 論文標題 Unconventional Superconductivity of CePt3Si Probed by DC Magnetization Measurements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 74713
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.074713	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 伊藤貴大, 黒田将司, 川勝大地, 山根悠, 山口明, 住山昭彦, 本山岳, 広瀬雄介, 摺待力生, 大貫惇睦
2. 発表標題 空間反転対称性のない重い電子系超伝導体CePt3Siの自発磁化の圧力依存性
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akihiko Sumiyama, Masashi Hoshikawa, Yu Yamane, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama, Noriaki Kimura, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga and Yoshichika Onuki
2. 発表標題 Pressure Dependence of Magnetic Penetration Depth of UPt3 Derived by DC Magnetization Measurements
3. 学会等名 The 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 星川昌嗣, 岩永千春, 山根悠, 山口明, 住山昭彦, 本山岳, 木村憲彰, 山本悦嗣, 芳賀芳範, 大貫惇睦
2. 発表標題 重い電子系超伝導体UPt3の高圧下超伝導相の研究
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤貴大, 黒田将司, 川勝大地, 山口明, 住山昭彦, 広瀬雄介, 楳待力生, 大貫惇睦
2. 発表標題 空間反転対称性のない重い電子系超伝導体CePt3Siの自発磁化の圧力依存性
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 星川昌嗣, 石井優海, 木村勇一郎, 岩永千春, 山口明, 住山昭彦, 本山岳, 木村憲彰, 山本悦嗣, 芳賀芳範, 大貫惇睦
2. 発表標題 重い電子系超伝導体UPt3の磁場侵入長の圧力依存性
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 住山昭彦, 石井優海, 木村勇一郎, 岩永千春, 山口明, 本山岳, 木村憲彰, 山本悦嗣, 芳賀芳範, 大貫惇睦
2. 発表標題 重い電子系超伝導体UPt3の磁場侵入長の圧力依存性
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
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	伊藤 貴大 (Ito Takahiro)		

6. 研究組織（つづき）

	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	星川 昌嗣 (Hoshikawa Masashi)		

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