

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360010

研究課題名(和文)希土類金属間化合物人工超格子による重い電子系2次元超伝導の実現

研究課題名(英文)Two-dimensional superconductivity of heavy fermion by superlattices composed of rare earth intermetallic compounds

研究代表者

寺嶋 孝仁(Terashima, Takahito)

京都大学・低温物質科学研究センター・教授

研究者番号：40252506

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円、(間接経費) 4,770,000円

研究成果の概要(和文)：分子線エピタキシー法により、重い電子系超伝導体であるCeCoIn5と非磁性金属YbCoIn5からなる超格子を作製し、2次元における重い電子の超伝導を実現することに成功した。この超格子においてはCeCoIn5が1層の場合についても超伝導転移が起こり、CeCoIn5が薄くなると従来にない強結合の電子対による超伝導が実現していることが明らかになった(CeCoIn5が3層の場合に、電子対の結合の強さを表す $2/T_c$ が10以上になる)。さらに界面において空間反転対称性が局所的に破れることにより、上部臨界磁場を支配する機構がバルクにおけるパウリ効果から軌道効果に変化することを見いだした。

研究成果の概要(英文)： We have succeeded to realize the two-dimensional superconductivity of the heavy fermion by using superlattices composed of superconducting CeCoIn5 and non-magnetic metal YbCoIn5. It is revealed that the superconducting transition occurs even in one-unit-cell thick layer of CeCoIn5, and extremely strong coupling superconductivity occurs in the two-dimensional CeCoIn5 layer. In the superlattices, it is suggested that the local inversion symmetry breaking at the interface between CeCoIn5 and YbCoIn5 gives rise to the peculiar angular variation of upper critical field H_{c2} , which can be interpreted as a strong suppression of the Pauli pair-breaking effect.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学、応用物性・結晶工学

キーワード：重い電子系 超伝導 希土類金属間化合物 MBE 2次元 人工超格子 空間反転対称性 上部臨界磁場

1. 研究開始当初の背景

ランタノイドやアクチノイドなど f 電子を持つ元素を含む金属間化合物では、f 電子と伝導電子が近藤効果により混成し、フェルミレベルに狭いバンドが形成されることで、電子の有効質量が自由電子より 100 倍以上重くなった「重い電子」状態が出現する。重い電子状態は電子相関がすべての物質中で最大であり、従来とは異なる新奇な超伝導、量子臨界性、特異な非フェルミ液体状態など物理学的に重要な現象が発現する。特に重い電子系超伝導体では強い電子相関により、異方的超伝導、空間反転対称性が破れた超伝導、時間反転対称性が破れた超伝導など多彩な超伝導現象が出現し、超伝導の基礎的な研究の絶好の舞台になっている。CeCoIn₅ は 2001 年に発見された比較的新しい物質で、重い電子の超伝導を担う CeIn₃ 層と金属的な CoIn₂ 層が交互に積層した 2 次元的な結晶構造を持ち、ランタノイド系超伝導体の中では最高の超伝導臨界温度 ($T_c=2.3\text{K}$) を示す。バルクの CeCoIn₅ は中性子回折実験や NMR 実験より 3 次元的なスピンゆらぎを媒介とした超伝導であることが示唆されている。また上部臨界磁場 (H_{c2}) の異方性も ~ 2 程度である。このように重い電子系超伝導体の中で最も 2 次元的な構造を持つ CeCoIn₅ においても超伝導は 3 次元的であり、2 次元における重い電子の超伝導はこれまで見つかっていない。銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体は超伝導を担う層が非超伝導層に挟まれた 2 次元的な構造を持っており、低次元性とそこで起こる磁気ゆらぎが高温超伝導の発現機構と密接な関係があると考えられている。重い電子系においても 2 次元的な超伝導が実現できれば、従来にない新奇な超伝導状態が出現することが期待できる。

2. 研究の目的

本研究は CeCoIn₅ を超伝導コヒーレンス長以下の厚さとして非超伝導体で隔てた構造を持つ人工超格子を作製することにより、重い電子で初めてとなる 2 次元超伝導を実現し、2 次元系に特有な超伝導現象について解明することを目的とするものである。超伝導

体である CeCoIn₅ を 2 次元化するため、結晶構造が同じで f 殻の詰まった YbCoIn₅ (RECoIn₅ (RE:希土類元素)において RE は 3 価であるが、Yb だけ例外的に 2 価で 4f¹⁴ の電子配置を持つ) と組み合わせた CeCoIn₅/YbCoIn₅ 超格子について研究を行った。YbCoIn₅ を挟んだ CeCoIn₅ 層間の結合を無視できる程度に抑制するため、YbCoIn₅ の膜厚を CeCoIn₅ のコヒーレンス長 (3nm) 以上とし、CeCoIn₅ の膜厚を変えることで、次元性を連続的に変化させた超格子を作製し、その超伝導性の解明を行った。特に、2 次元の極限である CeCoIn₅ が 1 層の場合まで超伝導が発現するか明らかにし、そこで実現される超伝導が 2 次元的かつ重い電子の超伝導であるか確認を行った。さらに従来の CeCoIn₅ の超伝導との相違点について検討を行った。

3. 研究の方法

人工超格子の作製は分子線エピタキシー (MBE) 法により行った。MBE 装置の真空チャンバーは到達真空度が $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ であり、蒸着中でも 10^{-7}Pa の真空度を維持することが可能で、酸化されやすい Ce などの希土類金属の蒸着に対応できるものである。

Ce 系希土類金属間化合物の薄膜成長については、すでに典型的な重い電子系である CeIn₃ について格子マッチングの良い MgF₂(001) 基板上に連続性の良いエピタキシャル薄膜の成長に成功している。CeCoIn₅ については MgF₂ 基板上に CeIn₃ をバッファー層とし、その上に一旦、比較的厚い YbCoIn₅ (20nm) を成長し、その上に CeCoIn₅ を成長することで、連続性の良いエピタキシャル薄膜を成長することに成功した。人工超格子についても、この成長技術を適用することで作製を行った。CeCoIn₅ を超伝導層とした人工超格子をつくる場合、CeCoIn₅ と格子の一致が良く (格子ミスマッチ=0.2%) 適した組み合わせとなる。

超格子の評価は透過型電子顕微鏡 (TEM) と X 線回折により行い、超格子から期待される回折パターンのシミュレーションと比較し、その構造を評価した。超格子の超伝導測

定は 100mK までの精密に角度変化させた磁場中での電気抵抗測定により行った。

4. 研究成果

ここでは論文⑤の成果を中心に述べる。図 1 は CeCoIn₅ (1 層) / YbCoIn₅ (5 層) の超格子の断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。CeCoIn₅ 層が 1 層として良く制御されて成長していることがわかる。

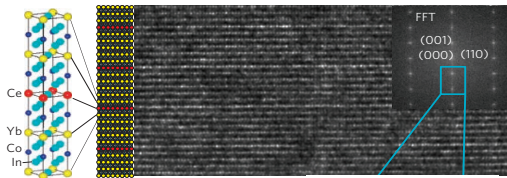


図 1 CeCoIn₅(1)/YbCoIn₅ (5) 超格子の断面 TEM 像。

超格子の X 線回折について、各層をバルクの構造、格子定数としてステップモデルによりシミュレートした結果、実測データと良く一致しており、設計した超格子構造が形成されていることが確認された。

図 2 は YbCoIn₅ 層を 5 層として CeCoIn₅ 層を 1~10 層で変化した超格子の比抵抗の温度変化である。CeCoIn₅ の厚さが、 $n \geq 3$ で零抵抗となる超伝導転移を示している。 $n=1,2$ についても零抵抗にならないものの電気抵抗の急激な減少が見られる。 $n=1$ について磁場を膜面に垂直に 4T 印加するとこの電気抵抗の減少はほぼ抑制された。一方、磁場を膜面に平行に印加した場合は 6T まで抑制されることがなく、この電気抵抗の減少が超伝導

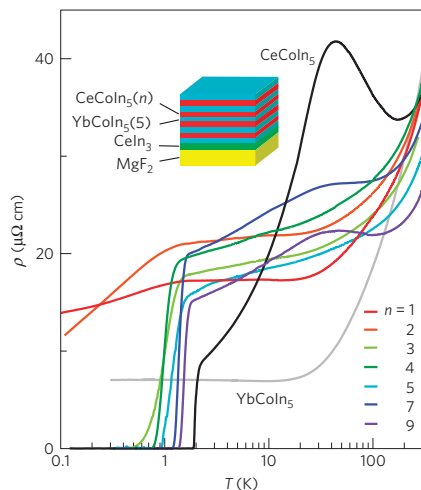


図 2 CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子の比抵抗の温度変化

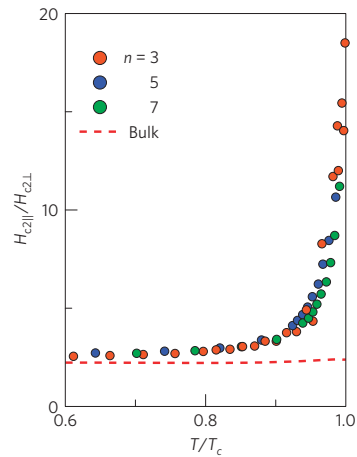


図 3 CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子における $H_{c2||}/H_{c2\perp}$ の温度変化

転移によるものであることが強く示唆された。

図 3 は $n=3,5,7$ の超格子について、磁場を膜面に平行に加えた場合の上部臨界磁場 ($H_{c2||}$) と膜面に垂直に加えた場合の上部臨界磁場 ($H_{c2\perp}$) の比 ($H_{c2||}/H_{c2\perp}$) の T_c で規格化された温度 (T/T_c) に対する変化である。バルクでは T_c までほぼ一定であるのに対して、超格子では T_c に向かって発散していることがわかる。これは超格子の超伝導が 2 次的であることを明確に示すものである。

図 4 は磁場を膜面に垂直に加えた場合の $H_{c2\perp}$ の温度変化を示したものである。軌道効果による超伝導破壊の $H_{c2\perp}^{orb}(0)$ は $H_{c2\perp}^{orb}(0) \propto m^* ab^2$ の関係より有効質量を反映する量である。また、 $H_{c2\perp}^{orb}(0) = 0.69 T_c (-dH_{c2\perp}/dT)_T$ の関係から T_c での $H_{c2\perp}$ の温度変化の傾きから見積もることができ、 $n=3,5,7$ の超格子

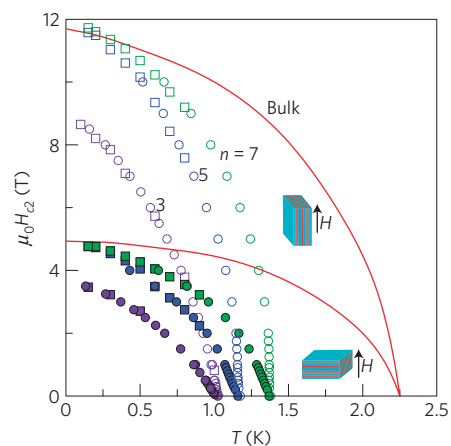


図 4 CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子の $H_{c2\perp}$ の温度変化

についてそれぞれ、6、11、12T となる。この値はバルクの 14T とほぼ同等で、超格子における超伝導も重い電子の超伝導であることが分かる。

以上より、超格子において 2 次元の重い電子の超伝導が実現していると結論できる。2 次元における重い電子の超伝導の実現は本研究が初めてである。

図 5 (右側) は 1/層数 (n) に対して $\mu_0 H_{c2}/T_c$ をプロットした結果である。CeCoIn₅ は Pauli 常磁性効果により H_{c2} が支配される超伝導体であり、 H_{c2} と超伝導ギャップ Δ は $H_{c2} = \sqrt{2\Delta/g\mu_B}$ により関係している。図 5 の縦軸は H_{c2} と Δ が対応するように規格化されている。超格子において n が小さくなるにつれて $\mu_0 H_{c2}/T_c$ が増大している。弱結合の BCS 超伝導では $2\Delta/k_B T_c = 3.54$ であり、バルクの CeCoIn₅ が 6 であるのに対して $n=5$ では 10 以上になっている。図 5 (左側) はバルク結晶に圧力を加えた場合の結果であり、系の 3 次元性が大きくなると $\mu_0 H_{c2}/T_c$ が小さくなることを示している。以上から超格子において CeCoIn₅ を 2 次元化することで、従来にない強結合の超伝導が発現していることが明らかになった。

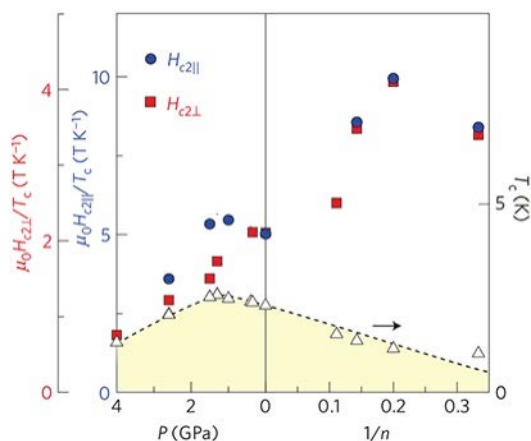


図 5 CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5)超格子の $\mu_0 H_{c2}/T_c$ の $1/n$ 依存性

本研究では、他に以下に述べる成果を得た。(1) 超格子による空間反転対称性の破れの人工制御 (I) (論文③)

CeCoIn₅/YbCoIn₅ 超格子の界面では空間反転対称性が局所的に破れることにより、CeCoIn₅ 層の厚さが薄くなると、上部臨界を

支配する機構がバルクにおける Pauli 常磁性効果によるものから軌道効果によるものに変化することを明らかにした。

(2) 超格子による空間反転対称性の破れの人工制御 (II) (論文④)

YbCoIn₅ の厚さに変調を加え、グローバルに空間反転対称性の破れを導入することで、課題 (1) の上部臨界磁場に対する局所的な空間反転対称性の破れの導入の効果を上回る影響を与えられることを示し、超格子において層の厚さを変化することで、Rashba 型のスピン-軌道相互作用を制御できることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件) 全て査読有

- ① M. Shimozawa, S. K. Goh, R. Endo, R. Kobayashi, T. Watashige, Y. Mizukami, H. Ikeda, H. Shishido, Y. Yanase, T. Terashima, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Controllable Rashba Spin-Orbit Interaction in Artificially Engineered Superlattices Involving Heavy Fermion Superconductor CeCoIn₅", *Phys. Rev. Lett.*, 112, 156404-1-4, (2014)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.156404>
- ② M. Scheffler, T. Weig, M. Dressel, H. Shishido, Y. Mizukami, T. Terashima, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Terahertz Conductivity of the Heavy-Fermion State in CeCoIn₅", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82, 043712-1-5, (2013)
DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.043712>
- ③ S. K. Goh, Y. Mizukami, H. Shishido, D. Watanabe, S. Yasumoto, M. Shimozawa, M. Yamashita, T. Terashima, Y. Yanase, T. Shibauchi, A. I. Buzdin, and Y. Matsuda, "Anomalous Upper Critical Field in CeCoIn₅/YbCoIn₅ Superlattices with a Rashba-Type Heavy Fermion Interface", *Phys. Rev. Lett.*, 109, 157006-1-5, (2012)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.157006>
- ④ M. Shimozawa, T. Watashige, S. Yasumoto,

Y. Mizukami, M. Nakamura, H. Shishido, S. K. Goh, T. Terashima, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Strong suppression of superconductivity by divalent ytterbium Kondo holes in CeCoIn₅", *Phys. Rev. B*, 86, 144526-1-5, (2012)

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.144526>

- ⑤ Y. Mizukami, H. Shishido, T. Shibauchi, M. Shimozawa, S. Yasumoto, D. Watanabe, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, H. Kontani, and Y. Matsuda, "Extremely strong-coupling superconductivity in artificial two-dimensional Kondo lattices", *Nature Physics*, 7, 849-853, (2011)

DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2112>

[学会発表] (計 12 件)

- ① 山中隆義、下澤雅明、水上雄太、宍戸寛明、芝内孝禎、寺嶋孝仁、松田祐司、石田憲二、 NMR による重い電子系超格子 CeCoIn₅/YbCoIn₅における Ce 層、Yb 層ごとの分離測定、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 30 日、東海大学
- ② 戸田琳太郎、遠藤僚太、下澤雅明、小林遼、吉川正基、寺嶋孝仁、芝内孝禎、松田祐司、重い電子系超伝導体 CeCoIn₅ 薄膜を用いた低温物性測定、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 30 日、東海大学
- ③ 山中隆義、下澤雅明、水上雄太、宍戸寛明、芝内孝禎、寺嶋孝仁、松田祐司、石田憲二、重い電子系超格子 CeCoIn₅/YbCoIn₅における NMR を用いた研究、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 28 日、徳島大学
- ④ 遠藤僚太、Swee K. Goh、下澤雅明、小林遼、西山卓也、渡邊大樹、池田浩章、笠原成、柳瀬陽一、寺嶋孝仁、芝内孝禎、松田祐司、重い電子系 ABAB' 型人工超格子における空間反転対称性の超伝導への影響、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 28 日、徳島大学

- ⑤ 下澤雅明、Swee K. Goh、安元智司、渡邊大樹、綿重達哉、西山卓也、水上雄太、池田浩章、寺嶋孝仁、芝内孝禎、松田祐司、空間反転対称性の破れを導入した人工超格子 CeCoIn₅/YbCoIn₅ の作製と評価、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 29 日、広島大学
- ⑥ 綿重達哉、下澤雅明、安元智司、中村昌幸、池田浩章、笠原裕一、岩佐義宏、寺嶋孝仁、芝内孝禎、松田祐司、重い電子系の電界制御、日本物理学会 2012 年秋季大会、2013 年 9 月 20 日、横浜国立大学
- ⑦ 渡邊大樹、Swee K. Goh、水上雄太、宍戸寛明、安元智司、山下穰、寺嶋孝仁、芝内孝禎、Alexander I. Buzdin、松田祐司、重い電子系二次元人工超格子 CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5)における FFLO 状態の検証、日本物理学会 2012 年秋季大会、2013 年 9 月 20 日、横浜国立大学
- ⑧ 下澤雅明、綿重達哉、安元智司、中村昌幸、水上雄太、宍戸寛明、寺嶋孝仁、芝内孝禎、松田祐司、Ce_{1-x}Yb_xCoIn₅ エピタキシャル薄膜の輸送係数測定、日本物理学会第 67 回年会、2012 年 3 月 25 日、関西学院大学
- ⑨ 綿重達哉、下澤雅明、安元智司、中村昌幸、水上雄太、宍戸寛明、寺嶋孝仁、芝内孝禎、松田祐司、Ce_{1-x}Yb_xCoIn₅ のエピタキシャル薄膜の作製と評価、日本物理学会第 67 回年会、2012 年 3 月 25 日、関西学院大学
- ⑩ 寺嶋孝仁、希土類金属間化合物における超伝導超格子の作製と超伝導性、日本金属学会 2011 年秋季講演大会、2011 年 11 月 7 日、沖縄コンベンションセンター
- ⑪ 水上雄太、安元智司、宍戸寛明、下澤雅明、山下穰、渡邊大樹、池田浩章、芝内孝禎、寺嶋孝仁、紺谷浩、松田祐司、人工超格子 CeCoIn₅/YbCoIn₅ の 2 次元近藤格子における強結合超伝導、日本物理学会秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富山大学
- ⑫ 安元智司、水上雄太、宍戸寛明、山下穰、千秋義紀、渡邊大樹、芝内孝禎、松田祐司、寺嶋孝仁、人工超格子

CeCoIn₅/YbCoIn₅ の作製による 2 次元重い電子超伝導の創出、日本物理学会秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富山大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ltm.kyoto-u.ac.jp/nanouji/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺嶋孝仁 (TERASHIMA, Takahito)
京都大学・低温物質科学研究センター・
教授

研究者番号：40252506