

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540407

研究課題名(和文) 圧力中での磁場角度分解比熱測定で解明する擬一次元超伝導体の秩序変数の変遷

研究課題名(英文) Variation of the superconducting order parameters in quasi-one-dimensional superconductors revealed by field-angle-resolved calorimetry under pressure

研究代表者

米澤 進吾 (Yonezawa, Shingo)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30523584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱力学測定や圧力効果の実験によって、超伝導体の興味深い性質を引き出すことを目的とした。特に、自作の高感度の比熱・磁気熱量効果測定装置を用いて、従来の研究では見ることはできなかった現象の発見を目指した。

最大の成果は、スピン三重項超伝導体Sr₂RuO₄の磁気熱量効果から、ある条件下では超伝導-常伝導相転移が一次相転移になっていることを初めて明らかにした点である。このことは、未知のメカニズムで超伝導が壊されていることを示している。他に、有機超伝導体(TMTSF)₂ClO₄の超伝導ギャップ構造を比熱測定から初めて明らかにしたり、ルテニウム酸化物への特異な一軸性歪み効果を明らかにしたりした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research project is to extract interesting properties of superconductors from thermodynamic measurements and from pressure experiments. In particular, by using sensitive calorimeters that we ourselves developed, we tried to discover phenomena that could not be resolved in previous studies.

The most important achievement of this project is the result of the magnetocaloric effect measurements of the spin-triplet superconductor Sr₂RuO₄. We found that at low temperatures the superconducting-normal state transition is of first order when the magnetic field is exactly parallel to the crystalline ab plane. This fact indicates that the superconductivity in this material is destroyed by unknown mechanism. In addition, we revealed the superconducting gap structure of the organic superconductor (TMTSF)₂ClO₄ from specific heat measurements. We furthermore investigated uniaxial strain effects on ruthenium oxides.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：非従来型超伝導 スピン三重項超伝導 磁気熱量効果 比熱 一軸性歪み 一次相転移 超伝導ギャップ構造

1. 研究開始当初の背景

超伝導体の研究において、比熱や磁気熱量効果といった熱力学量の測定は根本的に重要である。これらの量は、熱力学的な関係式によるとエントロピーの微分量に関係している。これらの量を測定することで、超伝導相自体や、そこで生じる素励起、さらには超伝導-常伝導転移の性質など多岐にわたる情報を導き出すことができる。

研究開始当初は、圧力印加によって超伝導を示す擬次元超伝導体 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の比熱を測定する予定であった。しかし、圧力をかけなくても超伝導を示す $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ や、擬次元系でスピン三重項超伝導体の候補物質である Sr_2RuO_4 の研究が予想以上に発展したため、これらの熱力学量の測定を詳細に進めた。

また、圧力実験としては、結晶対称性を直接的に制御できる一軸性歪みの実験に取り組んだ。特に、超伝導状態や Mott 絶縁状態の一軸性歪みによる制御を目指した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、超伝導体の熱力学測定によって、超伝導状態の興味深い性質を引き出すことである。特に、自ら開発した、1 mg 以下微小試料でも測定可能な超高感度の比熱・磁気熱量効果測定装置を用いて、従来の研究では不可能だった現象の発見を目指した。

また、結晶対称性を直接的に制御できる一軸性圧力を用いて、超伝導状態や Mott 絶縁状態の制御をすることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 磁気熱量効果測定の方法

磁気熱量効果とは、物質の外部の磁場の大きさを変化させたときに、物質の温度が変化する効果のことである。この効果を測定するには、試料と熱浴の間の熱伝導度がある程度小さくした状態で、物質の温度変化 ΔT を磁場の関数として測定すればよい。熱力学的な関係式によると、この際の温度変化 ΔT は、エントロピー S の磁場微分 $\partial S/\partial H$ や比熱 C に関係しているが、特に試料と熱浴の間の熱伝導度が比較的大きい場合、 ΔT はほぼ $\partial S/\partial H$ に比例することが示せる。

相転移点において、エントロピーは特異的なふるまいをする。相転移が一次相転移の場合は、エントロピーは不連続なジャンプをする。すると、磁気熱量効果による温度変化 $\Delta T (\propto \partial S/\partial H)$ は相転移の起こる磁場において発散的な異常を示すと期待できる。一方、二次相転移の場合は、エントロピーは連続的な変化をし、その傾きに不連続性が現れる。したがって、 ΔT は発散を伴わない不連続な異常(階段関数的な異常)を示すはずである。

(2) 比熱測定の方法

物質の比熱を測定する方法は幾つか知られているが、本研究では高感度の測定ができると言われている交流法を採用する。交流法と

は、試料につけたヒーターに交流電流(通常数ヘルツ以下)を流し、それによる温度変調の大きさを測定することで比熱の大きさを得る方法である。また、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の研究の一部には、交流法の亜種である「Bath Modulating」法を用いた。

比熱はエントロピー S の温度微分 $\partial S/\partial T$ に比例する。従って、磁気熱量効果の場合と同様に、一次相転移では発散的なピーク構造を示し、二次相転移の場合は階段関数的な異常を示すことが期待できる。

(3) カロリメーターの作成

微小試料の比熱や磁気熱量効果を測定するためのカロリメーターは自ら開発した(図1)。微小な厚膜抵抗チップ2個を温度計とヒーターとして使用し、それぞれを Pt-W 合金の細線で空中につるした。試料は温度計とヒーターの間にサンドイッチするような形で設置した。試料と温度計・ヒーターの間にはグリースを塗ることで熱接触を確保した。

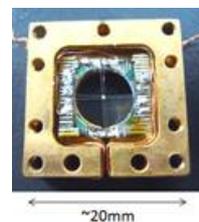


図1: 自作したカロリメーターの一例。中央の円形の穴の中に見えるのが温度計とヒーターである。

(4) 一軸性圧力・歪み実験

一軸性圧力実験では、ピストンシリンダー型の圧力装置を用いた。さらに、ピエゾ素子を用いた新型の一軸性歪み発生装置を用いた研究にも取り組んだ。これは、ドイツのマックス・プランク研究所の C. W. Hicks 博士らとの共同研究で開発したものである。この装置は、電圧印加に寄って伸縮するピエゾ素子を用いて、試料を押し方向の力だけでなく引き伸ばす方向の力もかけることのできる全く新しい装置である(図2)。これらの装置を用いて、 Sr_2RuO_4 や、関連物質の Ca_2RuO_4 への一軸性圧力・歪み効果を調べた。

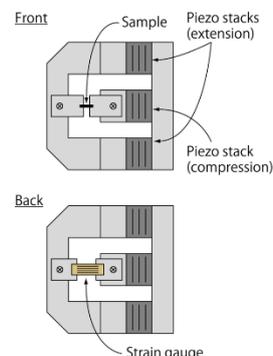


図2: ピエゾ素子を用いた新型の一軸性歪み発生装置。内側のピエゾ素子は試料を押しするための、外側2つのピエゾ素子は試料を引っ張るために用いる。

(5) 試料

ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 の超純良単結晶試料は、帯域溶融 (Floating-Zone) 法を用いて当研究室で作成されたものを用いた。事前に交流帯磁率を用いて超伝導転移を測定し、なるべく転移温度 T_c が高く、さらに超伝導転移の温度幅が狭いものを選定した。

有機超伝導体 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の純良単結晶は電気化学法で育成されたもので、フランス・パリ南大学の D. Jérôme 教授とデンマーク・コペンハーゲン大学の K. Bechgaard 教授のグループから提供を受けた。

Ca_2RuO_4 の単結晶試料は、 Sr_2RuO_4 と同じく帯域溶融法で作成されたもので、広島大学の中村文彦助教 (現:久留米工業大学 教授) から提供を受けた。

4. 研究成果

(1) Sr_2RuO_4 の磁気熱量効果

スピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 の磁気熱量効果を、磁場方向を精密に制御しながら測定した。その結果、磁場が結晶の ab 面方向に平行な場合に、0.8 ケルビン以下では超伝導-常伝導相転移において、磁気熱量効果による温度変化 ΔT が鋭いピークを示すことを明らかにした (図 3)。これは、エントロピーの微分が相転移点で発散していることを意味している。さらに、磁場を上げたときと下げたときで、超伝導の起こる上部臨界磁場が異なること、つまり超伝導-常伝導転移がヒステリシスを伴うことも初めて分かった。これらの結果は、この物質の超伝導-常伝導転移が一次相転移になっていることを示す初めての証拠である。また、この一次相転移は、 ab 面方向から磁場をわずかに傾けただけで通常の二次相転移に戻ってしまうこともわかった。

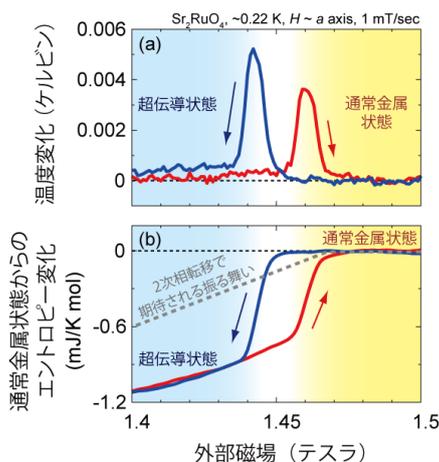


図 3: Sr_2RuO_4 の磁気熱量効果の観測結果(a)とそこから算出されたエントロピー変化(b)。

通常の第二種超伝導体では、超伝導-常伝導転移は常に二次相転移であると期待される。これは、超伝導体に侵入した量子化磁束によって超伝導が徐々に破壊されるためである。

また、スピン一重項超伝導の場合は、量子化磁束による影響を受けにくい条件下では一次相転移が起こることが知られている。これはスピン一重項超伝導状態では電子スピンの Zeeman エネルギーを得ることが出来ないことに起因する。しかしながら、 Sr_2RuO_4 はスピン三重項超伝導体であることが様々な実験結果から確実視されており、特に、各磁気共鳴などの結果は超伝導状態が常伝導状態と変わらない Zeeman エネルギーを得ることができていることを示している。これらのことを考慮すると、本研究で発見された一次相転移は、量子化磁束の影響でも Zeeman エネルギーの影響でも説明できず、これまでに知られていないメカニズムで超伝導が壊されていることを示唆している。(図 4)

これらの成果は[論文 4、発表 2, 3, 4, 7, 10, 11]で発表し、また日刊工業新聞でも取り上げられた。

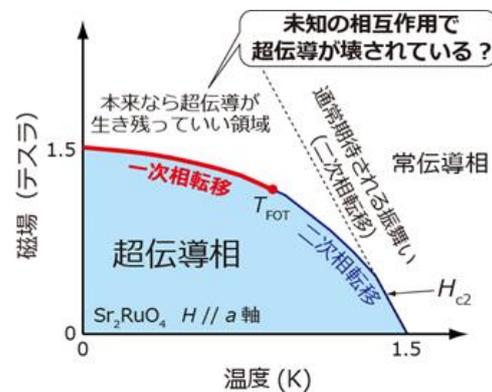


図 4: 本研究で明らかになった Sr_2RuO_4 の超伝導相図。一次相転移の起こる領域では、未知の相互作用で超伝導が壊されている可能性を示唆している。

(2) Sr_2RuO_4 の比熱

Sr_2RuO_4 の比熱測定を行い、0.8 ケルビン以下で比熱でも一次相転移性を初めて確認できた。即ち、上部臨界磁場で比熱が発散的な振舞いを示し、さらに超伝導-常伝導転移のヒステリシスも観測できた。この結果は[発表 2, 3, 4, 7, 10]で発表し、現在論文を J. Phys. Soc. Jpn 誌に投稿中である。

また、伝導面内で磁場方向を変えた場合の比熱の変化を詳細に測定した。その結果、一次相転移の出現と、比熱における面内磁場異方性が強く関連していることが分かった。つまり、一次相転移に状態が近づくにつれ、超伝導状態が面内で等方的なものから異方的なものへと変化しているのである。このような異方性の発達は、一次相転移の起源を探る上でカギとなる重要な情報である。本成果は[発表 2]で発表し、現在論文を投稿準備中である。

(3) $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の比熱

擬一次元有機超伝導体 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の比熱の磁場方向依存性を測定し、低温で比熱の角

度依存性に異常なキック構造が見られることを明らかにした(図5(a, b))。この構造は超伝導ギャップのゼロ点付近で磁場によって励起された準粒子に起因すると考えられる。すると、このキック構造の位置から、超伝導ギャップゼロ点の位置を推定できる[論文5、発表5, 6, 8, 9, 12, 13]。さらに、詳細なモデルとの比較から、この結論を確かめた[論文3、発表5]。

このように、擬一次元の超伝導体で比熱から超伝導ギャップ構造を明らかにしたのはこれが初めての例で、この手法が三次元や二次元の系だけでなく、擬一次元系にも適用可能であることを初めて実証した。

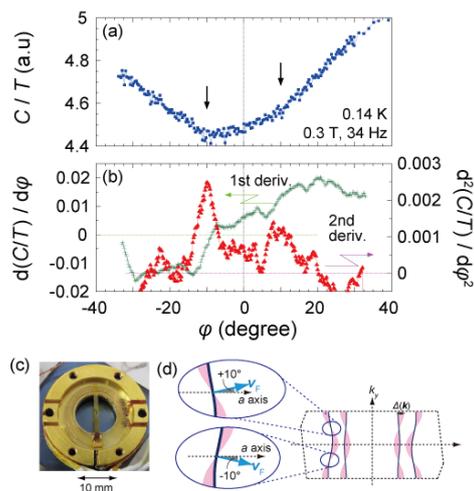


図5: (TMTSF)₂ClO₄の比熱の磁場方向依存性(a)とその微分(b)。(c)は研究に用いた熱容量計。(d)は結果から推定される超伝導ギャップ構造。

また、この物質は、24ケルビン付近でClO₄陰イオンの向きが整列するアニオンオーダーを起こす。この温度付近での冷却スピードによって整列の度合いが変わるため、冷却スピードを速めることで、系に乱れを導入できる。このように、一つのサンプルで系統的かつ可逆的に乱れを制御できるという物質は他にはおそらく例がない。このことを利用し、現在アニオンオーダー付近の温度における冷却スピードと超伝導状態での比熱の変化の関係性を研究している。

(4) 一軸性圧力・歪み効果

ピエゾ素子を用いた装置によるSr₂RuO₄への一軸性歪み効果の研究では、Sr₂RuO₄は結晶の[100]方向には伸縮どちらの方向のひずみを印加しても超伝導の転移温度が上昇することを明らかにした。これは、Sr₂RuO₄の超伝導が自発的に時間対称性を破ったカイラル状態であることを強く支持するものである。[論文1、発表1]

また、Mott絶縁体Ca₂RuO₄への一軸性圧力効果を調べ、面内への一軸性圧力によって絶縁体から金属状態への相転移を誘起できることを明らかにした。[論文2]

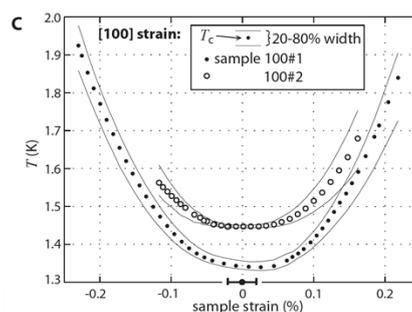


図6: Sr₂RuO₄への一軸性歪み効果。[100]方向のひずみに関しては、伸縮どちらの方向でもT_cが上昇する。

(5) まとめ

本研究の対象物質である(TMTSF)₂ClO₄やSr₂RuO₄はその興味深い物性から20-30年の研究の歴史がある。本研究では、微小結晶の熱測定や新規な一軸歪み発生装置というオリジナルなアプローチを用いて、これらの物質の全く新しい側面を切り開くことが出来た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- 【査読あり】C. W. Hicks, D. O. Brodsky, E. A. Yelland, A. S. Gibbs, J. A. N. Bruin, M. E. Barber, S. D. Edkins, K. Nishimura, S. Yonezawa, Y. Maeno, A. P. Mackenzie
"Strong Increase of T_c of Sr₂RuO₄ Under Both Tensile and Compressive Strain"
Science **344**, 283 (Apr. 2014).
DOI: 10.1126/science.1248292
- 【査読あり】H. Taniguchi, K. Nishimura, R. Ishikawa, S. Yonezawa, S. K. Goh, F. Nakamura, Y. Maeno
"Anisotropic uniaxial pressure response of the Mott insulator Ca₂RuO₄"
Phys. Rev. B **88**, 205111 (Nov. 2013).
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.205111
- 【査読あり】S. Yonezawa, Y. Maeno D. Jérôme
"Extended analysis of the field-angle-dependent heat capacity of (TMTSF)₂ClO₄ toward identification of the superconducting gap structure"
J. Phys.: Conf. Ser. **449**, 012032 (Jul. 2013).
DOI: 10.1088/1742-6596/449/1/012032
- 【査読あり】S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno
"First-Order Superconducting Transition of Sr₂RuO₄"

Phys. Rev. Lett. **110**, 077003 (Feb. 2013).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.077003

5. 【査読あり】 S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Bechgaard, D. Jérôme
"Nodal superconducting order parameter and thermodynamic phase diagram of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ "
Phys. Rev. B **85**, 140502R (Apr. 2012).
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.140502

[学会発表] (計 13 件)

1. 日本物理学会 第 69 回年次大会 (東海大学、2014 年 3 月 29 日)
西村佳悟、米澤進吾、C. W. Hicks、D. O. Brodsky、A. P. Mackenzie、前野悦輝
 Sr_2RuO_4 の超伝導転移温度の面内一軸的歪み依存性 (口頭発表)
2. 日本物理学会 2013 年秋季大会 (徳島大学、2013 年 9 月 28 日)
米澤進吾、梶川知宏、前野悦輝
 Sr_2RuO_4 の比熱や上部臨界磁場の内磁場異方性の増強 (口頭発表)
3. The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013) (東京大学 本郷キャンパス、2013 年 8 月 7 日)
S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno
Thermodynamic Evidence of the First-Order Superconducting Transition in Sr_2RuO_4 (口頭発表)
4. 日本物理学会第 68 回年次大会 (広島大学 東広島キャンパス、2013 年 3 月 27 日)
梶川知宏、米澤進吾、前野悦輝
 Sr_2RuO_4 純良単結晶試料の交流比熱の磁場方向依存性 (口頭発表)
5. 新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」第 7 回領域会議 (東京大学 小柴ホール、2013 年 3 月 3 日)
米澤進吾
擬一次元超伝導体 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の磁場角度分解熱容量の詳細な解析 (口頭発表)
6. International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012) (宮崎シーガイア、2012 年 12 月 3 日)
S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Bechgaard, D. Jérôme
Anisotropic superconductivity in $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (ポスター発表)
7. 日本物理学会 2012 年秋季大会 (横浜国立大学、2012 年 9 月 18 日)
米澤進吾、梶川知宏、前野悦輝

Sr_2RuO_4 の微小単結晶の交流比熱測定 (口頭発表)

8. International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S2012) (Washington DC, USA, 2012 年 7 月 30 日)
S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Bechgaard, D. Jérôme
Calorimetric study of unconventional superconductivity in $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (口頭発表; 招待講演)
9. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM2012) (Atlanta, USA, 2012 年 7 月 12 日)
S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Bechgaard, D. Jérôme
Thermodynamic Study of Unconventional Superconductivity in the Bechgaard Salt (口頭発表; 招待講演)
10. International Conference on Topological Quantum Phenomena (TQP2012) (名古屋大学 ES 総合館、2012 年 5 月 17 日)
S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno
Anomalous Superconducting Transition of Sr_2RuO_4 Investigated by Magnetocaloric Effect (口頭発表; 招待講演)
11. UK-Japan Meeting 2012 (東京大学 小柴ホール・武田ホール 2012 年 1 月 10 日)
S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno
Superconducting Phase Diagram of Sr_2RuO_4 Revealed by the Magnetocaloric Effect (口頭発表)
12. The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011) (Gnieszno, Poland, 2011 年 9 月 27 日)
S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Bechgaard, D. Jérôme
Superconducting Gap Structure and Phase Diagram of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (口頭発表; 招待講演)
13. 日本物理学会 2011 年秋季大会 (富山大学、2011 年 9 月 23 日)
米澤進吾、前野悦輝、Klaus Bechgaard、Denis Jérôme
擬一次元系超伝導 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の回転磁場中熱容量測定と超伝導ギャップ構造 (口頭発表)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

○ホームページ等

<http://www.ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/person/yonezawa/index.html>

○アウトリーチ活動

- ・ 2011-2013 年度 京都府立嵯峨野高等学校 学校評議員
- ・ 2011-2013 年度 京都物理コンテスト運営委員
- ・ 2011-2013 年度 京都大学オープンキャンパスに参加
- ・ 2012 年度 「最先端科学の体験型学習講座」 Experienced-based Learning Course for Advanced Science (ELCAS) 担当

○報道関連

- ・ プレスリリース
「ルテニウム酸化物における超伝導の一次相転移の発見ー超伝導と磁場の未知の相互作用メカニズムの存在を示唆ー」(京都大学ホームページ、2013 年 2 月 15 日)
- ・ 新聞報道
「京大、ルテニウム酸化物の超電導で「一次相転移」を確認」(日刊工業新聞、2013 年 2 月 20 日朝刊 25 面)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米澤 進吾 (YONEZAWA, Shingo)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：30523584

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし