

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400351

研究課題名(和文)中性子散乱法による空間反転対称性の破れた超伝導体の特異電子状態の研究

研究課題名(英文) Neutron scattering study of anomalous electron state in non-centrosymmetric superconductors

研究代表者

古川 はづき (Kawano-Furukawa, Hazuki)

お茶の水女子大学・基幹研究院・教授

研究者番号：70281649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：空間反転対称性の破れた超伝導体に期待される『ヘリカル磁束相の検証』を目的とする研究に挑戦した。単結晶育成、結晶評価、磁化測定を経て、LaNiC₂の中性子小角散乱実験による磁束格子の観測に挑んだが、磁気ブラッグ散乱を観測することはできなかった。その原因を追求し、より良質の結晶を得るため、理化学研究所の創発物性研究センターの協力の下、チョクラルスキー法、レーザーフローティングゾーン法による単結晶育成、EDX測定による結晶評価等を実施した。結果、結晶の成長速度を0.3mm/h程度にするとより均一で磁束のピン留めが弱い結晶を育成できることがわかった。平成29年度に中性子小角散乱の再実験を予定している。

研究成果の概要(英文)：To verify “Helical Vortex state”, which is expected to appear in Type II non-centrosymmetric superconductors, we had been trying to grow high quality single crystals of LaNiC₂ by floating zone method. With a crystal with optimum T_c, we performed small angle neutron scattering experiment but failed to observe magnetic Bragg reflections from flux line lattice. To bare reasons, we extended the ways and got new crystals by Czochralski and laser-FZ methods, with cooperation of RIKEN CEMS members. We checked crystal quality by EDX and found that slow growing speed like 0.3mm/h improves the quality of the crystals. This keeps us searching optimum condition. We are planning to perform next small angle neutron scattering experiment in 2017.

研究分野：物性実験、中性子散乱

キーワード：物性 超伝導 中性子散乱 物性実験 強相関電子系 空間反転対象性の破れ

1. 研究開始当初の背景

空間反転対称性の破れた超伝導体は(従来型の超伝導体では、パウリの原理からスピン一重項か三重項どちらか一方の状態しかとれないのに対し)①『スピン一重項と三重項が混成した新しい量子状態』が実現する、また、第2種超伝導体の場合、②渦糸のまわりの渦電流により渦巻き型の磁気モーメントが誘起される『ヘリカル渦糸状態』と呼ばれる特異な磁束状態が発生する、という2つの特徴がある。ヘリカル渦糸状態では、ゼーマン効果によりフェルミ面の重心のシフトが起こり、クーパーペアが通常の超伝導体の k と $-k$ の電子間ではなく、ズレのベクトルを q として、 k と $-k+q$ の電子間で形成され、超伝導の秩序変数が空間変調した(=テクスチャー構造、織り目構造をもった)超伝導状態が実現すると考えられているが、この状態は、強いパウリ常磁性効果を持つ超伝導体でフェルミ面の重心がずれるために実現する Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov(FFLO)状態と同様の状態と捉えられる。

FFLO・ヘリカル磁束状態はともに、中性子磁気散乱でこれらの状態でしか現れない超格子反射を直接観測することで『それらの状態の存在実証』をすることができるが、重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 で実現していると報告があった FFLO 状態については『実証成功例』が報告されていない。その原因として、FFLO 相が出現しているとされている領域が温度・磁場のごく限られた狭い領域、しかも中性子散乱強度が弱い上部臨界磁場 H_{c2} 近傍にあるためとも言われているが、その状態が存在しない場合も含め実情は明らかにされていない。

一方で、今回取り上げた空間反転対称性の破れた超伝導体のヘリカル磁束状態は、超伝導転移温度以下のすべての磁束状態というより広い領域で実現するという特徴を持ち、FFLO 相の実証実験では不可能であった磁束格子による中性子磁気散乱強度が強い低温+弱磁場領域での実験に道を開くことからその検証実験が期待されていた。

さらに、中性子非弾性散乱法は系内の揺らぎに関してエネルギー・波数依存性を測定するのに最適な測定法であり、これまでも超伝導体の研究においてその解釈に大きく貢献してきた。そのため、本研究でも、作製された単結晶試料について、中性子非弾性散乱実験を行い、超伝導転移にかかわり合いを持つ系内の揺らぎの同定とその役割を検証することを計画した。

2. 研究の目的

本研究では、空間反転対称性の破れた超伝導体について、(a)中性子小角散乱法による世

界初の空間反転対称性の破れた超伝導に関する磁束格子測定例の報告、(b)超格子反射の観測によるヘリカル磁束相の存在実証、(c)散乱強度の解析によるスピン一重項三重項混成状態の電子状態の特異性の検証、(d)超伝導転移に寄与する磁気・格子揺らぎの特定を目的とした。また、その対象物質として3系統(CePt_3Si 、 $\text{Li}_2(\text{Pt,Pd})_3\text{B}$ 、 LaNiC_2)について検討を行うことを計画した。

3. 研究の方法

実験用の試料は、電気炉、シングルおよびテトラアーク炉、赤外線加熱炉、レーザー加熱炉等を用いフラックス法、ブリッジマン法、赤外線およびレーザーフローティングゾーン(FZ)法、チョクラルスキー法等で作成した。また、出来た試料についてX線回折実験、X線ラウエ実験、エネルギー分散型X線分析(EDX)により結晶性や不純物等の分析を行った。比較的質の良い試料が得られたところで、必要に応じ、X線ラウエ法装置により結晶方位の決定を行い、ダイヤモンドカッターあるいはワイヤソーにより試料切り出しを行い測定用試料とした。また、磁化測定装置(MPMS、 $H_{\text{max}}=1\text{T}$ 、 $T>1.8\text{K}$)と電気抵抗/比熱測定装置(PPMS、 $H_{\text{max}}=9\text{T}$ 、 $T>1.8\text{K}$)を用い物性評価を行った。中性子散乱実験は、日本原子力研究開発機構(JAEA)の研究用3号炉が東日本大震災の影響で稼働停止中であるため、海外の実験施設にマシントイムの申請をし、ドイツミュンヘン Heinz Maier-Leibnitz Zentrumにある中性子研究施設 FRM-II で行った。

4. 研究成果

平成26年度は、空間反転対称性の破れた超伝導体のうち3系統(CePt_3Si 、 $\text{Li}_2(\text{Pt,Pd})_3\text{B}$ 、 LaNiC_2)について、良質な単結晶育成条件の探索、および、中性子小角散乱実験を計画した。結果、 LaNiC_2 についてX線回折法でほぼ単相であり、また、X線ラウエ法で回折スポットが観測できるレベルの単結晶試料が得られたことから、この系についてその後の研究を推進することとした。そして、その後、この LaNiC_2 結晶の結晶軸の方位を決め試料を切り出し、MPMS,PPMS装置を用いて磁化・抵抗・比熱による物性評価を行った。

この試料について、12月にドイツミュンヘンの Heinz Maier-Leibnitz Zentrum 研究用原子炉 FRMII に設置されている中性子小角散乱装置 SANS-I で実験を計画したが、冷凍機の故障により直前に中止となったため、次年度への繰越となった。そのため、年度後半は、より良質な単結晶試料育成条件の探索等を行った。



(写真) 平成26年度にFZ法で作成したLaNiC₂の単結晶。

続いて平成27年度は、空間反転対称性の破れた超伝導体LaNiC₂に関して、中性子小角散乱法によるヘリカル磁束相の存在実証にかかる磁束格子の超格子反射の観測挑戦と中性子非弾性散乱実験による物質内の揺らぎと超伝導の発現機構解明に関する研究を予定していたが、上記の通り、平成26年度に実施予定であったLaNiC₂の磁束格子の存在を確認するための中性子小角散乱実験が延期されていたため、平成27年度は、良質な単結晶試料の育成条件探索の継続と磁束格子観測のための中性子小角散乱実験を実行するよう研究計画を立て直した。

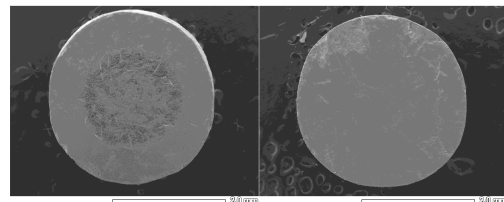
これにより、8月下旬にドイツミュンヘンのHeinz Maier-Leibnitz Zentrum 研究用原子炉FRMIIに設置されている中性子小角散乱装置SANS-Iで空間反転対称性の破れた超伝導体LaNiC₂の実験を行った。装置の不具合などもあったが、それでもなお規則正しく整列した磁束格子の存在を示す明瞭な磁気ブラッグ散乱は観測されなかった。その理由として、磁束格子が規則正しく整列していない、あるいは、LaNiC₂の磁場侵入長が極端に大きく磁束格子からの磁気散乱強度が極端に弱い可能性が考えられる。後者の可能性を否定することはできないが、この結果を踏まえ、再度結晶の質の検査、改良を目的とする研究が必要と考察した。

平成28年度は、平成27年度に行った中性子小角散乱実験で磁束格子の存在を示す磁気ブラッグ散乱が観測されなかった原因を追求するため、理化学研究所の創発物性研究センターの協力を得て、チョクラスキー(CZ)法、レーザーフローティングゾーン(LFZ)法による単結晶育成を行い、エネルギー分散型X線分析(EDX)測定等による結晶評価を実施した。

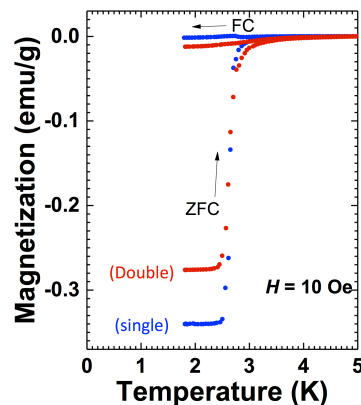
CZ法による単結晶育成は4mm/h程度の速さで引き上げを行った。X線回折実験の結果は、育成された結晶がほぼ単相のLaNiC₂であることを示したが、ラウエ写真では多少リング状にスポットが現れ結晶性がやや悪いことが分かった。また、磁化測定の結果、T_c=2.3Kのメインの超伝導転移以外に、T_c=2.7Kの超伝導転移が観測され体積比は小さいが不純物相が存在する可能性が明らかになった。

一方、結晶成長の制御がより安易である

LFZ法による単結晶育成を~0.8mm/hと~0.3mm/h程度の成長速度で行った。この時の結晶成長時の液相の温度は1200~1260°Cであった。X線回折実験の結果は、育成された結晶がほぼ単相のLaNiC₂であることを示したが、成長速度が速い場合にLa₃Ni₂C₅,LaC₂といった不純物が含まれることが分かった。また、詳細なEDX像を観測したところ成長速度が速い場合は明らかに2層になっていることがわかった。また、両者の試料について磁化測定を行なった結果、速度が速い場合の結晶はより高いT_cの相を含んでいる様相を示した。結果、結晶の成長速度をより遅くすることでより均一な結晶が育成されることが結論され、究極の選択として育成速度を0.1mm/h程度にした結晶の作成を行うことにした。



(写真) 平成28年度にLFZ法で作成したLaNiC₂の単結晶。
育成速度(左)0.8~1.0mm/h(右)0.3~0.4mm/h



平成28年度にLFZ法で作成したLaNiC₂の磁化の温度依存性。
育成速度(赤)0.8~1.0mm/h(青)0.3~0.4mm/h

このように本研究は、当初の計画より研究推進が遅れている。しかし、世界的にもヘリカル磁束状態観測に関する報告例は未だなく、また、作成している単結晶試料の質の向上が見られることから継続の価値は高いと考えている。平成29年度は、成長速度をさらに落とした場合の結晶作成と評価、および、オークリッジ国立研究所での中性子小角散乱実験を予定しており、研究の進展が期待できる。

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 2 件)

1, Simultaneous evidence for Pauli paramagnetic effects and multiband superconductivity in KFe_2As_2 by small-angle neutron scattering studies of the vortex lattice, S. J. Kuhn, H. Kawano-Furukawa, E. Jellyman, R. Riyat, E. M. Forgan, M. Ono, K. Kihou, C. H. Lee, F. Hardy, P. Adelmann, Th. Wolf, C. Meingast, J. Gavilano, and M. R. Eskildsen, Phys. Rev. B 93, 104527-1 - 104527-8, 2016

2, Small-angle neutron diffraction on the vortex lattice of Type II superconductors, J. L. Gavilano, J. White, S. Gerber, N. Galvan, B. Biswas, D. Mazzone, E. Forgan and H. Kawano-Furukawa, Acta Cryst A. A72, s372-s373, 2016

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 はづき (FURUKAWA, Hazuki)
お茶の水女子大学・基幹研究院・教授
研究者番号 : 70281649

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者

()