

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25707025

研究課題名(和文) 超低温・強磁場中STMによる重い電子系の特異な超伝導・磁性の実空間観察

研究課題名(英文) Novel superconductivity and magnetism of heavy fermion systems with high-field and low-temperature scanning tunneling microscopy

研究代表者

吉田 靖雄 (Yoshida, Yasuo)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10589790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導の発現機構が未解明な非従来型の超伝導物質CeCoIn5を、超高真空中で劈開し、その劈開表面における物理特性を、走査型トンネル顕微鏡(STM)と呼ばれる原子分解の顕微鏡を用いて、500 mKまでの低温、7 Tまでの強磁場という複合極限環境で調査した。STMにおける探針を表面に極限まで近づけ、精密に探針と表面の距離を調整しながら測定することで、表面に並んだコバルト原子がある特定の原子軌道を選択的に選ぶことで、「軌道秩序」と呼ばれる秩序構造が表面に出現し、超伝導と共存していることが明らかになった。この新たな発見は、この物質の超伝導発現機構を解明するための新たな糸口となる可能性を含んでいる。

研究成果の概要(英文)：We utilize low-temperature scanning tunneling microscope (STM) in high magnetic fields to investigate the unconventional superconductor CeCoIn5 whose superconducting pairing mechanism is not yet clarified. We cleaved the sample in our ultra-high-vacuum chamber and performed STM measurements without exposing to the air. We reduced the tip-sample distance extremely by precisely controlling the tip height, we discovered for the first time the emergence of surface-induced orbital ordering of d-orbitals of cobalt atoms at top surfaces. This orbital order coexists with the superconductivity and therefore it might provide a new insight for understanding of the superconductivity of this material.

研究分野：走査トンネル顕微鏡、低温物理

キーワード：軌道秩序 重い電子系超伝導

### 1. 研究開始当初の背景

一般的な金属の超伝導を非常に良く説明する BCS 理論ではクーパーペアが運動量を持たないことが仮定されており、これまでに発見されたほぼ全ての超伝導物質で正しいと考えられている。一方、Fulde と Ferrell、そして Larkin と Ovchinnikov は 40 年以上前に有限の運動量を持つクーパーペアによる超伝導を考察した。このような超伝導は、彼らの名前の頭文字をとって FFLO 超伝導と呼ばれる。この新奇な超伝導状態の実験的な例は近年まで見つかっていなかったが、2003 年に重い電子系超伝導体  $\text{CeCoIn}_5$  の超低温・強磁場領域において出現しているのではないかという報告がなされ、注目を集めた。その後、様々な物性測定が行われたが、現在までこの新たな相で FFLO 超伝導が実現しているかどうか、結論は出ていない。FFLO 超伝導を特徴付ける空間変調構造の実空間観測はなされていないことが原因であると考えられる。従来のマクロな測定方法では、これらの問題に最終的な答えを与えることは困難であり、実空間における原子スケールでの解像度を持ち、超伝導特性や磁気秩序の情報を調べることが出来る走査トンネル顕微鏡 (STM) による研究が待たれている。しかしながら、この“FFLO 超伝導相”(300 mK 以下の超低温、12 テスラまで面内強磁場) にアクセスするためには、 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機 (以降、単に希釈冷凍機) と超伝導マグネットを組み合わせる装置が必要となる。そこで、本研究では希釈冷凍機と 14 テスラの強磁場マグネットを組み合わせる新たに STM を開発し、FFLO 超伝導特性の空間変調構造の実空間観測を目指すことを目標として研究が開始された。

### 2. 研究の目的

超低温・面内強磁場の STM を開発し、走査トンネル顕微鏡/分光 (STM/S) による局所電子状態・超伝導ギャップの測定とスピン偏極 STM を用いた磁気秩序の観察を通して、 $\text{CeCoIn}_5$  の“FFLO 超伝導相”では本当に FFLO 超伝導が実現しているのかという事に対する結論を与えることを第一目標とした。

### 3. 研究の方法

現有の超低温 STM を、超伝導マグネット導入、室温から超低温までの試料・探針の交換機構、およびその段階的な予備冷却機構の設計・導入を行う。また、清浄表面を得るために、超高真空チャンバー内での劈開機構を作成し、室温で STM による評価を行う。立ち上げた装置を用いて、FFLO 超伝導に起因する超伝導特性の空間変調を観察することを最初の目標とする。更に、磁性探針を導入し、スピン偏極 STM から反強磁性秩序の観

察を行い、超伝導と磁性の共存がどのように起こっているかを実空間において明らかにする。

### 4. 研究成果

当初の目標であった、面内強磁場印加型の希釈冷凍機 STM の開発が、計画通りに進まず、当初の目標であった  $\text{CeCoIn}_5$  の劈開表面の面内磁場中での測定まで至っていない。遅延が起こった理由としては、現有の希釈冷凍機の修理、STM ヘッドのデザインのやり直し・製作・評価など計画した当初には想定していなかった修正箇所が、研究開始後に明らかになり、計画以上の時間が必要となったためである。現在、装置は 14 テスラの面内強磁場、低温 1.5 K までの動作が確認されている。装置は、現在も開発段階にあり、早期の完成を目指し研究を進めている。

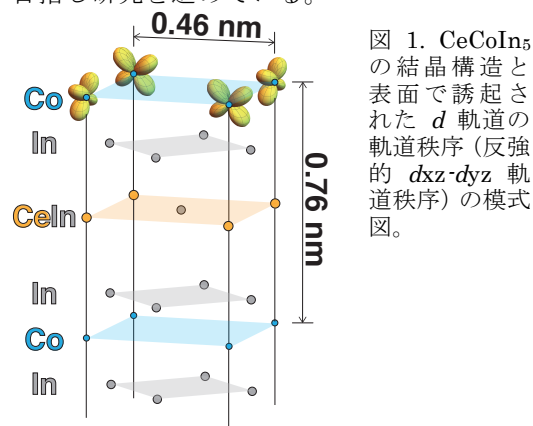


図 1.  $\text{CeCoIn}_5$  の結晶構造と表面で誘起された  $d$  軌道の軌道秩序 (反強磁的  $dxz$ - $dyz$  軌道秩序) の模式図。

一方で、重い電子系超伝導体  $\text{CeCoIn}_5$  を超高真空中で、 $ab$  面に沿って劈開し、現有の  $^3\text{He}$  希釈冷凍機ベースの STM を用いて観察を行った。 $\text{CeIn}$  面での STM 測定において、試料・探針間距離を通常より極端に小さくした結果、これまでの報告では見られていなかった Ce 原子の可視化に成功した。探針が遠い時に  $4p$  軌道に価電子を持つ In のみが観察され、探針を近づけると  $5d$  軌道に価電子を持つ Ce 原子が見えるということから考えると、この観察は STM の軌道選択性によるものであると考えられる。一方、Co 面で同様な測定を行ったところ、Co の原子像がダンベル状に変化し、そのダンベルが原子サイト間で交互に向きを変えることが明らかになった。Co 原子は、 $4s$  軌道と  $3d$  軌道が価電子を持つことから、Co 原子の形状の変化は、探針を近づけることで、 $3d$  軌道を観察した結果であると考えられる。この実験結果を説明するために、第一原理計算を行ったところ、表面で増強されたオンサイトクーロン相互作用によって、バルクでは縮退している  $dxz$  と  $dyz$  軌道の縮退が解け、表面近傍でのみ軌道秩序が起こる可能性が示唆された。更に計算結果を元に、探針・試料間距離依存の STM 像をシミュレートした結果、実験結果を良く再現することが明らかになった。表面で起こる軌道秩序という新しい現象を観察しただけでなく、軌道秩序の実空間観測に成功した初めての成果で

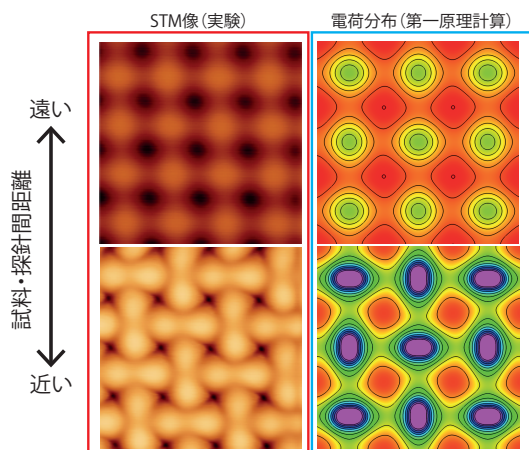


図 2. CeCoIn<sub>5</sub> の Co 最表面における探針・試料間距離に依存した STM 像の変化と、第一計算によって得られた試料表面からの距離に依存した電荷分布。実験と理論計算が非常に良く一致しており、ダンベル状の STM 像が  $dxz$ - $dyz$  軌道秩序によるものであることが示されている。

ある。また、超伝導との共存が確認されていることから、超伝導とこの軌道秩序の関わりに興味を持たれる。この内容は、論文投稿中である。

#### 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 9 件) (全て査読あり、\*責任著者)

1. M. Haze, Y. Yoshida\*, Y. Hasegawa, "Role of the substrate in the formation of chiral magnetic structures driven by the interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction", Phys. Rev. **95**, 060415(R) (2017).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.060415
2. Y. Nakanishi-Ohno, M. Haze, Y. Yoshida, K. Hukushima, Y. Hasegawa, M. Okada\*, "Compressed sensing for efficient observation of quasi-particle interference using scanning tunneling microscopy / spectroscopy" J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 093702 (2016).  
DOI: 10.7566/JPSJ.85.093702
3. D. Serrate\*, Y. Yoshida, M. Moro-Lagares, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, "Spin-sensitive shape asymmetry of adatoms on non-collinear magnetic substrates" Phys. Rev. B. **93**, 125424 (2016).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.125424
4. S. Yamamoto, Y. Yoshida\*, H. Imada, Y. Kim, Y. Hasegawa "Direct visualization of surface phase of oxygen molecules physisorbed on Ag(111) surface: a two-dimensional quantum spin system"

Phys. Rev. B **93**, 081408(R) (2016).

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.081408

5. K. Doi, E. Minamitani, S. Yamamoto, Y. Yoshida\*, S. Watanabe, Y. Hasegawa "Electronic and magnetic influences of a stacking fault in cobalt nanoscale islands on the Ag(111) surface" Phys. Rev. B **92**, 064421 (2015).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.064421
  6. M. Haze, Y. Yoshida\*, Y. Hasegawa "Spin-polarized STM/STS on Mn thin films on W(110) using a bulk Cr tip" Journal of the Surface Science Society of Japan (表面科学) **36**, 403-407 (2015).  
DOI:
  7. Y. Inagaki\*, Y. Sakamoto, H. Morodomi, T. Kawae, Y. Yoshida, T. Asano, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Ajiro, Y. Furukawa "Unusual magnetic ordering observed in nanosized  $S = 1/2$  quantum spin system  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ " J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 054716 (2014).  
DOI: 10.7566/JPSJ.83.054716
  8. Y. Yoshida, H. -H. Yang, H. -S. Huang, S. -Y. Guan, S. Yanagisawa, T. Yokosuka, M. -T. Lin, W. -B. Su, C. -S. Chang, G. Hoffmann, Y. Hasegawa\* "Scanning tunneling microscopy / spectroscopy of picene thin films formed on Ag(111)" J. Chem. Phys. **141**, 114701 (2014).  
DOI: 10.1063/1.4894439
  9. A. Fleurence\*, Y. Yoshida, C.-C. Lee, T. Ozaki, Y. Yamada-Takamura, Y. Hasegawa "Microscopic origin of the p states in epitaxial silicene" Appl. Phys. Lett. **104**, 021605 (2014).  
DOI: 10.1063/1.4894439
- [学会発表] (計 23 件)
1. Y. Yoshida (招待講演)  
"Atomic-scale visualization of surface-assisted orbital order in the heavy fermion compound CeCoIn<sub>5</sub>", National High Magnetic Laboratory (Tallahassee, USA), 2017 年 03 月 25 日
  2. Y. Yoshida (招待講演)  
"Nanoscale magnetometry on chiral magnetic surfaces and single magnetic atoms with spin-resolved scanning tunneling microscopy"  
Nanophase Materials Sciences Seminar, Oak Ridge National Laboratory, (Oakridge, USA), 2017 年 03 月 22 日
  3. Y. Yoshida (招待講演)  
"Orbital selectivity of scanning tunneling microscope for microscopic investigation on the heavy fermion compound CeCoIn<sub>5</sub>"  
Condensed matter seminar, Department

- of Physics, University of Florida, (Gainesville, USA), 2017年03月20日
4. 吉田靖雄 (招待講演)  
「スピン・軌道分解 STM を用いた物性研究~カイラル磁性薄膜から重い電子系超伝導まで」  
マテリアルサイエンス系セミナー, 北陸先端科学技術大学院大学 (石川県能美市), 2017年02月23日
  5. 吉田靖雄 (招待講演)  
「スピン・軌道分解 STM を用いた物性研究~カイラル磁性薄膜から重い電子系超伝導まで」  
金沢大学先魁プロジェクト「極限環境における新規ナノ・マイクロ物性の研究」主催ナノ・マイクロ物性研究会  
金沢大学自然科学5号館 第5講義室、(石川県金沢市), 2017年02月21日
  6. Y. Yoshida (招待講演)  
“Compressed sensing for efficient and high resolution measurements of quasiparticle interference”  
Workshop on Informatics in advanced measurements - Practical use of information in the big data age, 物質材料研究機構、並木地区、WPI-MANA 棟 1階 オードトリウム (茨城県、つくば市), 2017年01月29日
  7. 吉田靖雄 (招待講演)  
「スピン分解走査トンネル顕微鏡による表面磁性の研究」  
日本表面科学会関東支部 第4回関東支部セミナー 表面・薄膜分析シリーズ Vol.2 走査型プローブ顕微鏡のフロンティア ~実用材料表面計測入門から最新物性問題への挑戦まで~  
東京大学理学部、化学館、5階講堂、(東京都文京区), 2016年10月18日
  8. 蛭沢貴, 土師将裕, 吉田靖雄, 河江達也, 寺尾耕太郎, 柏木隆成, 門脇和男, 長谷川幸雄  
「NbSe<sub>2</sub>の超低温・面内強磁場におけるSTM/STS」  
日本物理学会 2016年秋季大会, 金沢大学 (石川県金沢市), 2016年09月16日
  9. 吉田靖雄, Howon Kim, Chi-Cheng Lee, Tay-Rong ChangB, Horng-Tay Jeng, Hsin Lin, 芳賀芳範, 立岩尚之, Zachary Fisk, 長谷川幸雄  
「表面において誘起される軌道秩序の実空間観察」  
日本物理学会 2016年秋季大会, 金沢大学 (石川県金沢市), 2016年09月16日
  10. 吉田靖雄 (招待講演)  
「スパースモデリングの走査トンネル分光への応用」  
第81回先端計測オープンセミナー, 物質材料研究機構 (茨城県つくば市), 2016年07月29日
  11. 蛭沢貴, 土師将裕, 吉田靖雄, 河江達也, 長谷川幸雄  
「面内強磁場印加型の超低温 STM の開発」  
日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大学(宮城県仙台市), 2016年03月22日
  12. 吉田靖雄, Howon Kim, Chi-Cheng Lee, Hsin Lin, 芳賀芳範, 立岩尚之, Zachary Fisk, 長谷川幸雄  
「重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> 劈開表面における超伝導および磁性の可視化」  
日本物理学会 2015年秋季大会, 関西大学(大阪府吹田市), 2015年09月16日
  13. Yasuo Yoshida (依頼講演)  
“Real-space observations of superconducting and magnetic properties of the heavy fermion superconductor CeCoIn<sub>5</sub>”  
Spins at surface, 東京大学物性研究所 (千葉県柏市), 2015年06月06日
  14. Yasuo Yoshida (招待講演)  
“Visualization of superconductivity and magnetism in a heavy Fermion superconductor CeCoIn<sub>5</sub>”  
九州大学量子ナノスピン物性研究センター研究会, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市), 2015年02月06日
  15. Yasuo Yoshida (招待講演)  
“Nanoscale magnetometry on single cobalt atoms and cobalt nano structures on surfaces by spin- resolved scanning tunneling microscopy”  
Riken seminar, 理化学研究所、和光本所(埼玉県和光市), 2014年12月22日
  16. 吉田靖雄 (招待講演)  
「スピンを見る顕微鏡-スピン偏極 STM と表面磁性」  
第五回表面科学勉強会, 東京大学柏キャンパス(千葉県柏市), 2014年11月15日
  17. Yasuo Yoshida (招待講演)  
“Nanoscale magnetometry on Cobalt nano-islands on Ag(111)”  
VASSCAA-7, National Tsing Hua University (Hsinchu, Taiwan), 2014年10月05日
  18. 吉田靖雄 (招待講演)  
「スピンを見る顕微鏡」  
東邦大学物理学科コロキウム  
東邦大学習志野キャンパス(千葉県船橋市), 2014年06月28日
  19. Yasuo Yoshida, Howon Kim, Yoshinori Haga, Naoyuki Tateiwa, Michi-To Suzuki, Zachary Fisk, Yukio Hasegawa  
“Visualization of Ce atoms and site

- dependent superconducting properties in CeCoIn<sub>5</sub>”  
International Conference on Superconductivity and Magnetism (Antalya, Turkey) 2014年5月1日
20. 吉田靖雄 (招待講演)  
「スピンを見る顕微鏡」  
第2回関西若手物性研究会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市) 2013年11月9日
21. 吉田靖雄 (依頼講演)  
「重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub>の極低温・強磁場における STM/STS」  
東京大学物性研究所短期研究会「極限強磁場科学―場, 物質, プローブのリンクから融合へ」東京大学物性研究所(千葉県柏市) 2013年10月31日
22. 吉田靖雄 (招待講演)  
「単一原子・磁気イメージング」  
2013年 日本物理学会秋季大会  
徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市) 2013年9月26日
23. 吉田靖雄 (招待講演)  
「スピンを見る顕微鏡」  
駒場物性セミナー, 東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区), 2013年6月7日

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 靖雄 (YOSHIDA YASUO)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 10589790

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし

### (4) 研究協力者

( )