

令和元年6月25日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05438

研究課題名(和文) 純良極微小試料による超伝導の精密物性

研究課題名(英文) Precise Measurements of High-Quality Superconducting Materials

研究代表者

武田 直也 (TAKEDA, Naoya)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：80242171

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：R5T6Sn18型の化合物について以下の結果を得た。Y5Co6Sn18はBCS超伝導、Lu5Co6Sn18とLu5Ir6Sn18は、異方的超伝導ギャップをもつ超伝導であることを明らかにした。一次相転移が期待されるCe2PdIn8の育成を行ったが、包晶反応により不純物のCeIn3が同時に合成され、単一相のCe2PdIn8を切り出すことはできず断念した。LaIrSiとLaRhSiは超伝導が報告されていたが、良質の試料は超伝導にはならないことを明らかにした。CeIrSiは非磁性と報告されていたが、良質な試料は強磁性転移、良質でない試料は常磁性を示すことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来測定できなかった良質な微小試料の測定ができることは、物質の本質を明らかにするために重要である。また、異方的超伝導は不純物の少ないクリーンな系でのみ実現すると考えられているが、今回の研究したR5T6Sn18は乱れの多い物質と考えられる。乱れの多いR5T6Sn18で異方的超伝導が実現していることを明らかにしたことは、新しい超伝導発現機構の存在を示唆している。新物質の開拓は、物質科学の進歩のために不可欠な研究分野である。

研究成果の概要(英文)：The specific heat of the R5Co6Sn18-type structure was measured. Y5Co6Sn18 is a BCS superconductor. Lu5Co6Sn18 and Lu5Ir6Sn18 are superconductors with anisotropic superconducting-gap. Ce2PdIn8 in which a first-order transition is expected was grown by flux method. The specimen, however, contains CeIn3 impurity phase and we couldn't get single phase of Ce2PdIn8. We have clarified that high quality samples of LaIrSi and LaRhSi, which were reported to be superconductors, were not superconductor. CeIrSi is known as a paramagnet, but high-quality samples show a ferromagnetic transition. We have clarified that samples with thermal treatment were ferromagnetic but samples without thermal treatment were paramagnetic.

研究分野：低温物理

キーワード：超電導

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

強相関電子系で生じる磁性、超伝導などの特異な物性は、結晶中に存在する不純物などによりその本質が隠されてしまうことが知られている。そのため、通常の大サイズの試料では、質の悪い部分によってその本質が隠されている場合がある。物性の本質を解明するためには、良質な資料について実験を行う必要がある。その困難を克服するため、良質な部分のみを含む微小試料の比熱、電気抵抗を測定する技術を開発した。

### 2. 研究の目的

大型の試料から良質な部分だけと取り出し、不純物を含まない良質な部分のみを含む微小試料について、これまで測定が困難であった微小な純良試料の比熱、電気抵抗の温度、磁場依存性を明らかにし、超伝導の対称性を明らかにし、新現象発見を目指す。さらに特異な新物質の探索を行う。

### 3. 研究の方法

純良単結晶を育成し、不純物を含まない純良な微小部分を切り出し、エックス線、磁化率、比熱、電気抵抗などの測定によって結晶の純度を決定する。総合的に良質と判断された試料について、電気抵抗、比熱の詳細な温度変化、磁場変化を測定し、超伝導ギャップの異方性などを解明する。また新物質の探索を行う。

### 4. 研究成果

(1) かご状物質 R5T6Sn18 型の化合物を Sn フラックス法によって育成した。電気抵抗の測定から転移温度  $T_c$ 、 $T=0K$  における上部臨界磁場  $B_c(0)$  を求めた。Y5Co6Sn18 は  $T_c=0.7K$ 、 $B_c2(0)=0.7T$ 、Lu5Co6Sn18 は  $T_c=1.1K$ 、 $B_c2(0)=0.8T$ 、Lu5Ir6Sn18 は  $T_c=2.7K$ 、 $B_c2(0)=3.4T$  である。図 1 は Lu5Ir6Sn18 の育成された単結晶である。様々な大きさの結晶が得られるが、磁化率の測定から小さな結晶ほどマイスナー分率が高く、良質の結晶であることを明らかにした。一方、転移温度については試料依存性はほとんどない。微小試料の比熱の温度、磁場依存性から、Y5Co6Sn18 は BCS 超伝導であることを明らかにした。一方、Lu5Co6Sn18 と Lu5Ir6Sn18 は、比熱を温度で割った  $C/T$  の磁場依存性が磁場  $B$  に比例せず、 $B^{0.5}$  に比例することから異方的超伝導ギャップをもつ超伝導であることを明らかにした。図 2 に Lu5Ir6Sn18 の  $C/T$  の磁場依存性を示す。 $C/T$  が磁場の 0.5 乗に比例することがわかる。R5T6Sn18 は、残留抵抗の大きさから乱れの多い物質と考えられる。クリーンな系でのみ実現すると考えられている異方的超伝導が乱れの多い系で実現することを示したことは大きな成果である。

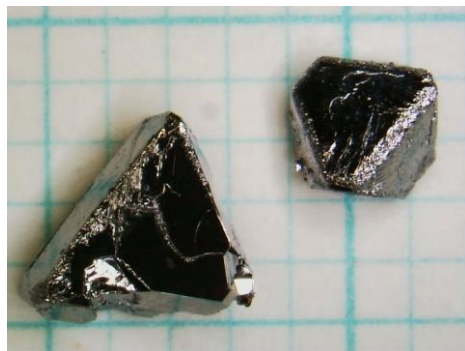


図 1 Sn フラックス法によって育成された単結晶。

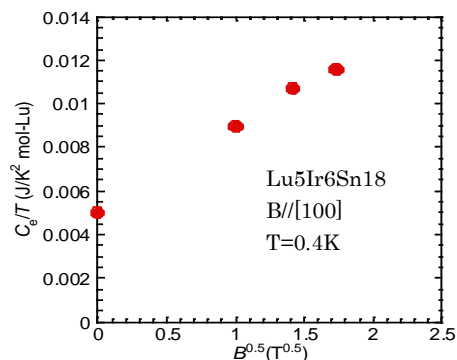


図 2 Lu5Ir5Sn18 の  $C/T$  の磁場依存性。 $C/T$  は  $B^{0.5}$  に比例する。

(2) 一次相転移が期待される Ce2PdIn8 の単結晶を In フラックス法で育成した。1mm 程度の板状の単結晶が育成された。図 3 は育成された単結晶の電子顕微鏡による SEM 画像である。EDS による組成分析では、表面部分は Ce2PdIn8 であるが、表面を研磨すると内部は図 4 のように不均一であることが判明した。これは包晶反応により不純物の CeIn3 が同時に合成されたためである。研磨によって CeIn3 を取り除く事を試みたが、単一相の Ce2PdIn8 を切り出すことはできず断念した。

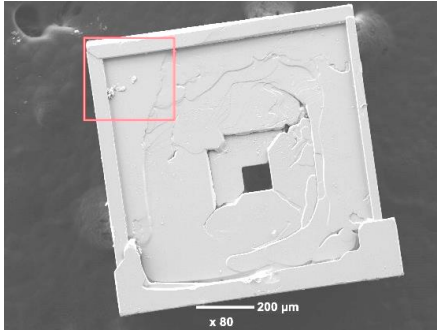


図3 Ce<sub>2</sub>PdIn<sub>8</sub> 単結晶のSEM画像

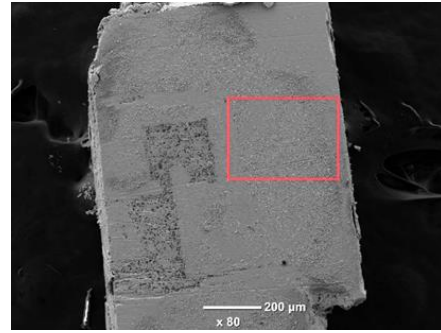


図4 研磨した Ce<sub>2</sub>PdIn<sub>8</sub> 単結晶のSEM画像。内部が不均一であることがわかる。

(3) 空間反転対称のない LaIrSi と LaRhSi は  $T_c$  がそれぞれ 2.3K、4.4K の超伝導と報告されていた。超伝導の詳細を明らかにするために、アークメルトによって試料を作成し、熱処理によって純良化を行った。図5に LaIrSi の比熱を示す。超伝導転移による比熱の飛びは観測されず、バルクの超伝導ではないことを明らかにした。良質の試料は超伝導にはならないことを明らかにした。

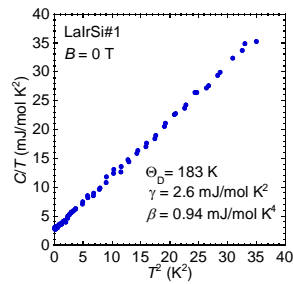


図5 LaIrSi の比熱。超伝導による比熱の飛びは観測されなかった。

(4) カイラル構造をもつ CeIrSi は極低温まで常磁性と報告されていたが、我々の試料は図6に示すように約 7.5K で強磁性転移を示した。この違いは、熱処理の有無にあることを明らかにした。熱処理をした良質の試料は強磁性、熱処理をしない試料は常磁性であることを示した。熱処理をしない試料は、試料内の歪などの乱れによって強磁性転移が抑えられるためと考えられる。図6に CeIrSi の低温比熱を示す。7.5K の常磁性転移のほか、1.3K にも異常を発見したが、この起源は明らかになっていない。同じ結晶構造の PrIrSi と NdIrSi について、初めて物性研究を行った。PrIrSi は 25K と 13K、NdIrSi は 50K と 13K でいずれも 2 段の強磁性転移を示すことを明らかにした。

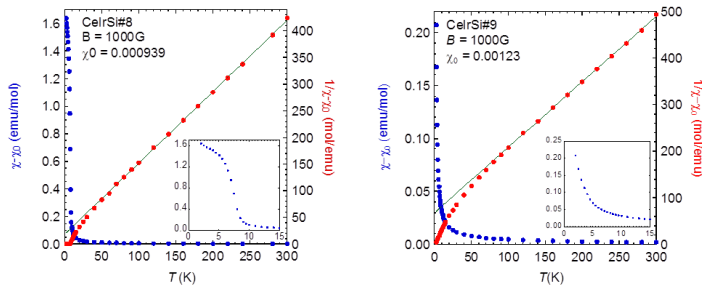


図6 左は熱処理をした試料の磁化率。挿入図は低温部分で強磁性転移を示す。右は熱処理しない試料の磁化率で、2Kまで常磁性である。

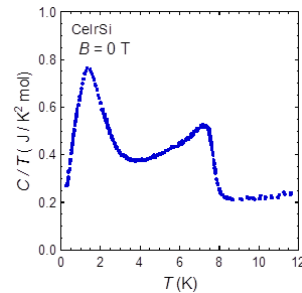


図7 CeIrSi の低温比熱。7.5K の強磁性転移の他に 1.5K にも異常がみられる。

(5) カイラル構造を持つ新物質  $\text{EuTX}$  ( $T=\text{Pt, Pd}$ ,  $X=\text{Si, Ge}$ ) の合成に成功し、基礎物性を研究した。 $\text{EuPtSi}$ 、 $\text{EuPtGe}$ 、 $\text{EuPdSi}$  の3つは立方晶であるが、 $\text{EuPdGe}$  だけが単斜晶である。 $\text{EuPtGe}$  は  $T_N=3.2\text{K}$  の反強磁性、 $\text{EuPdGe}$  は  $T_N=8.5\text{K}$  の反強磁性を示した。 $\text{EuPdSi}$  は  $T_N=3.0\text{K}$  と  $29\text{K}$  に2つの反強磁性転移がある。また、 $\text{EuPdGe}$  は低温で図8に示すような14倍に達する巨大磁気抵抗を示すことを発見した。 $\text{EuPdGe}$  については、モリブデン坩堝に溶接密封し、溶解することで単結晶の育成に成功した。詳細な物性研究は今後の課題として残された。

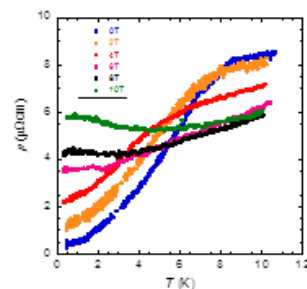


図8  $\text{EuPdGe}$  の磁気抵抗。

(6) 空間反転対称性のない超伝導を示す新物質の発見を目指して、以下の物質合成を行った。

- ①立方晶  $\text{BaTX}$  ( $T=\text{Pd, Pt}$ ,  $X=\text{Si, Ge}$ ) は  $\text{Ba}$  蒸気圧が高いためアーク溶解による合成が困難であった。モリブデン坩堝に密封することで合成に成功した。2 K 以上の磁化率の測定では、 $\text{BaPtSi}$  以外は超伝導を示さない。 $\text{BaPtSi}$  は 3 K 以下で磁化率の減少が観測されたが、超伝導の確認は今後の課題である。
- ②結晶構造のみが報告されている  $\text{BaPtP}$  と  $\text{BaIrP}$  について、様々な方法で結晶の合成を試みたが、成功に至らなかった。
- ③超伝導体  $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$  の周辺物質として、 $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Rh}_3\text{S}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Ir}_3\text{S}$  の合成を試みたが合成には至らなかった。
- ④超伝導体  $\text{Li}_2\text{IrSi}_3$  の周辺物質として、 $\text{Li}_2\text{IrGe}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{PtSi}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{PtGe}_3$  の合成を試みた。 $\text{Li}_2\text{IrGe}_3$  と  $\text{Li}_2\text{PtGe}_3$  は存在しないと考えられる。 $\text{Li}_2\text{PtSi}_3$  の合成に成功したはが、2 K 以上では超伝導を示さなかった。
- ⑤ $\text{BaPdSn}_3$  の合成に成功した。2 K 以上では超伝導を示さなかった。

(7) カイラル構造をもつ  $\text{EuIrP}$  の合成を様々な方法で試みたが、合成には至らなかった。しかし、副産物として  $\text{EuIr}_2\text{P}_2$  単結晶の育成に成功した。この物質は 5 K と 3 K で反強磁性転移を示す。低温で若干メタ磁性的振る舞いを示す。詳細な研究は今後の課題である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 21 件)

- ①永井維, 小林大地, 伊藤尚史, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 「カイラルらせん構造をもつ  $\text{RTSi}$  ( $R=\text{La, Ce}$ ,  $T=\text{Rh, Ir}$ ) の磁性と伝導」、日本物理学会新潟支部第 47 回例会、2018 年
- ②渡邊和平, 穴田泰士, 中野智仁, 武田直也, 「カゴ状構造を有する超伝導体  $\text{Lu}_5\text{T}_6\text{Sn}_{18}$  ( $T=\text{Co, Ir}$ ) の結晶育成」、日本物理学会新潟支部第 47 回例会、2018 年
- ③木村優治, 細道正春, 中野智仁, 武田直也, 「空間反転対称性のない結晶構造をもつ  $\text{Ba}_7\text{Si}$  ( $T=\text{Pd, Pt}$ ) の磁性と伝導」、日本物理学会新潟支部第 47 回例会、2018 年
- ④永井維, 小林大地, 伊藤尚史, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 「カイラルらせん構造をもつ  $\text{RTSi}$  ( $R=\text{La, Ce}$ ;  $T=\text{Rh, Ir}$ ) の基礎物性」、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 年
- ⑤渡邊和平, 穴田泰士, 中野智仁, 武田直也, 「カゴ状物質  $\text{Lu}_5\text{T}_6\text{Sn}_{18}$  ( $T=\text{Co, Ir}$ ) における異方的超伝導」、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 年
- ⑥木村優治, 細道正春, 中野智仁, 武田直也, 「空間反転対称性の破れた結晶構造をもつ  $\text{Ba}_7\text{Si}$  ( $T=\text{Pd, Pt}$ ) の基礎物性」日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 年
- ⑦小林大地, 伊藤尚史, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 「 $\text{RTiSi}$  ( $R=\text{La, Ce}$ ) の磁性と伝導」日本物理学会新潟支部第 46 回例会、2017 年
- ⑧齋藤達也, 山内直哉, 畠山淳, 皆川絢乃, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 「カイラル構造をもつ  $\text{EuPdX}$  ( $X=\text{Si, Ge}$ ) の低温物性」日本物理学会新潟支部第 46 回例会、2017 年
- ⑨渡邊泰輔, 中野智仁, 武田直也, 「新規カイラルらせん磁性体の探索」日本物理学会新潟支部第 46 回例会、2017 年
- ⑩小林大地, 伊藤尚史, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 「 $\text{RTiSi}$  ( $R=\text{La, Ce}$ ) の低温物性」

日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年

- ⑪齋藤達也、山内直哉、畠山淳、皆川絢乃、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「カイラル構造をもつ EuPdX (X=Si, Ge) の磁性と伝導」日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年
- ⑫皆川絢乃、畠山淳、山内直哉、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「カイラル構造をもつ Eu 化合物の低温物性」日本物理学会新潟支部第 45 回例会、2016 年
- ⑬伊藤尚史、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「カイラル構造をもつ ReIrSi (Re=La, Ce) の基礎物性」日本物理学会新潟支部第 45 回例会、2016 年
- ⑭松崎遙、永井維、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「 $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> の熱測定による超伝導特性とギャップ構造の研究」日本物理学会新潟支部第 45 回例会、2016 年
- ⑮照井祐輔、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「硫化ビスマス系超伝導体 LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>Bi(SSe)<sub>2</sub> における巨大臨海磁場」日本物理学会新潟支部第 45 回例会、2016 年
- ⑯棚橋正貴、安達季並、笹原拓也、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「磁場誘起一次相転移を示す SmTr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> (Tr = Rh, Ir) の磁気相図」日本物理学会新潟支部第 45 回例会、2016 年
- ⑰照井祐輔、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「R(O,F)Bi(S,Se)<sub>2</sub>(R:希土類)単結晶の時価店比熱測定」日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年
- ⑱松崎遙、永井維、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「熱測定から見た  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> の超伝導特性とギャップ構造」日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年
- ⑲齋藤達也、長谷川聖、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「遍歴磁性体 HfTr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> (Tr:遷移元素) における重い電子状態」日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年
- ⑳伊藤尚史、加瀬直樹、中野智仁、武田直也、「カイラル構造をもつ ReIrSi (Re=La, Ce) の磁性と超伝導」日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年
- ㉑武田直也、皆川絢乃、畠山淳、加瀬直樹、中野智仁、「カイラル構造をもつ Eu 化合物の低温物性」日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年

〔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

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし