

平成 21 年 11 月 26 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2005 ～ 2008 年
 課題番号：17340107
 研究課題名（和文）
 一軸方向加圧環境を含む高圧下 NMR 装置の開発と強相関電子系への適用
 研究課題名（英文）
 Fabrication of a steady-load control system for NMR under high pressure and application to strongly correlated systems
 研究代表者
 藤原 直樹（ FUJIWARA NAOKI ）
 京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授
 研究者番号：60272530

研究成果の概要（和文）：ピストンシリンダー型圧力セルにおいて 4 万気圧まで到達することに成功した。このセルを用いて圧力下で最適条件となる鉄砒素系高温超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ や、梯子格子銅酸化物 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の NMR 測定を行い、超伝導転移点 T_c が高圧下で上昇する機構を解明した。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in reaching 4GPa by using a piston-cylinder-type pressure cell. We measured NMR under pressure for an iron-based superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and the spin-ladder cuprate $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, and found the origin of T_c enhancement under pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
17 年度	7,000,000	0	7,000,000
18 年度	5,300,000	0	5,300,000
19 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
20 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
総計	15,300,000	900,000	16,200,000

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：高温超伝導、高圧測定、核磁気共鳴、強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

梯子格子銅酸化物 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は高温超伝導体と同じく銅と酸素で構成される平面を有するが、平面構造が正方格子ではなく梯子格子であるために、超伝導転移温度 T_c は 1 桁低くなる。この物質は 3 万気圧以上の圧力下で超伝導となるため超伝導状態についてあまり調べられていなかった。高温超伝導発現機構を研究する上で、この物質の超伝導状態の解明が極めて重要な課題であった。

2. 研究の目的

超伝導転移温度 T_c が最大になる 4 万気圧での超伝導状態をミクロな観点から調べる。転移点や常圧で見られるスピングャップ磁気励起が圧力依存性を調べる。

3. 研究の方法

3 万気圧以上の高圧下、特に超伝導転移温度 T_c が最大になる 4 万気圧での核磁気共鳴 (NMR) 測定を行い、緩和率、ナイトシフト、核四重極共鳴をおこなう。

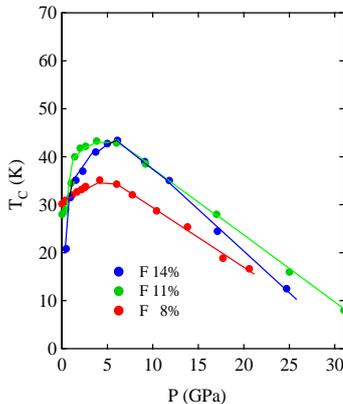
4. 研究成果

研究当初は梯子格子の話題だけであったが、研究期間中に鉄砒素系超伝導体が発見され、この物質も圧力下で超伝導転移温度 T_c が最大になることが明らかにされた。そこで本研究では、

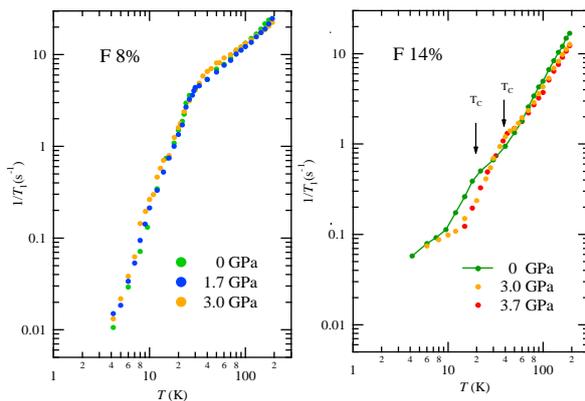
- 1) 鉄砒素系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の 3.7 万気圧までの NMR 測定から得られた研究成果
 - 2) 梯子格子銅酸化物の 3.8 万気圧までの NMR 測定から得られた研究成果
- について報告する。紙面の都合上、4 万気圧までの NMR 装置開発についての解説は割愛する。

(1) $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の NMR 測定

この物質は、F 置換 14% や 10% では、高圧下で 43K もの高い T_c が現われるが、磁気秩序相に近い F 8% では T_c が 30K 程度で超伝導の発達は抑えられる。

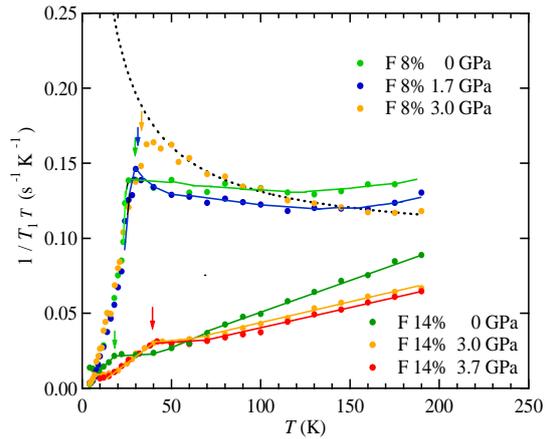


次に F 8% と 14% の緩和率 ($1/T_1$) の測定結果を下図に示す。



$1/T_1 T$ を右図に示す。F 8% と 14% 置換試料では、 $1/T_1 T$ の温度依存性が定性的に異なる。F 8% 置換試料は圧力をかけると、キュリーワイス的振る舞いを示す。

$$1/T_1 T = \alpha + C / (T + \theta)$$

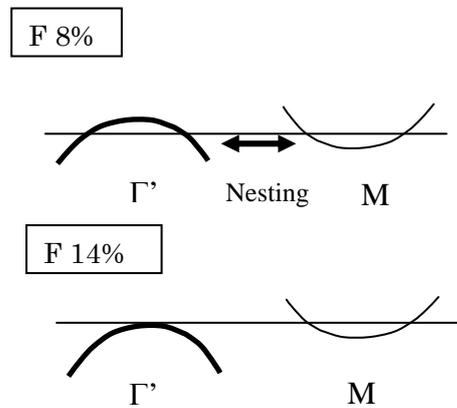


このことから圧力印加によって反強磁性的磁気揺らぎが増加することがわかる。しかし、 T_c は圧力印加によってわずかに増加するのみである。(矢印は抵抗測定から得られた T_c の値を示している。) 一方、F 14% 試料では、 T_c 直上で $1/T_1 T = \text{一定}$ を満たした後単調に増加する。 $1/T_1 T = \text{一定}$ はいわゆるコリンハ則で通常の金属によく見られる。これはフェルミエネルギー ϵ_F での状態密度 $D(\epsilon_F)$ の 2 乗に比例する。

$$1/T_1 T \sim D(\epsilon_F)^2$$

圧力印加とともに状態密度が増加すると同時に T_c も著しく増加する。F 8% と 14% 置換試料の結果を比べると、反強磁性的磁気揺らぎの存在は T_c の増加を抑制する。あるいは、最高 T_c は反強磁性的磁気揺らぎのない場合に生じているといえる。

この一連の定性的変化を系統的に説明するために、電子ポケットと正孔ポケットをもつバンド金属を考える。正孔ポケットは Γ' 点にあり、電子ポケットは M 点に位置する。F 8% では Γ' 点と M 点のネスティングで反強磁性的スピン密度波が立っていると考えられる。F 8% のようなアンダードープ



領域では反強磁性的スピン揺らぎにより $1/T_1T$ もキュリーワイス的になると考えられる。F 置換を増やすと、フェルミエネルギーが上がり、正孔ポケットは小さくなっていく。 Γ' 点の正孔が消えると同時にネステイングも弱くなると考えられる。その結果 $1/T_1T$ にコリンハ則が現われることになる。

以上のことから、本研究でえられた結果は以下のとおりであり、この物質の超伝導出現の核心にせまるものである。

- 圧力をかけると、As 核での電場勾配は単調に減少してゆく。このことは、鉄砒素間距離が単調に伸びていくことと連動していると考えられる（解説割愛）。
- F 8% のようなアンダードープ領域では、圧力は反強磁性的磁気揺らぎが増大するように作用する。反強磁性的磁気揺らぎは超伝導の発達を抑える。
- F 14% のようなオーバードープ領域で、反強磁性的磁気揺らぎは消滅し、圧力印加により状態密度が増える。最大 T_c は、反強磁性的磁気揺らぎが現われないオーバードープ領域で実現される。

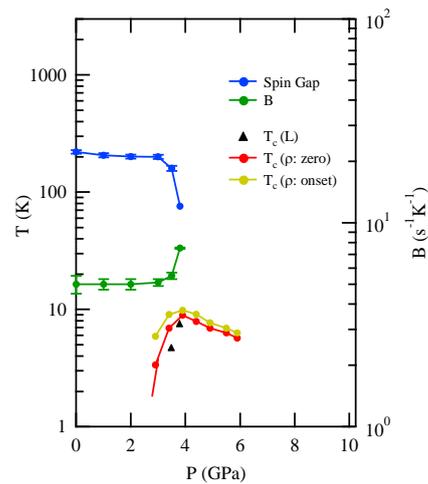
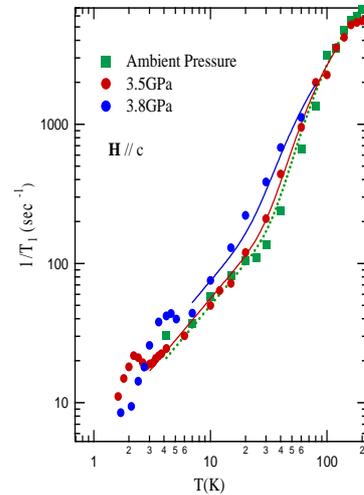
(2) $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の NMR 測定

本研究に先立って、3.5 万気圧下 NMR より、超伝導状態ではコヒーレンスピークが現れる（超伝導準粒子励起はフルギャップを伴う）こと、 T_c 頂上の常伝導状態ではコリンハ則に従い、高温でスピンギャップも見られることを明らかにしている。常伝導状態では下式のように、2 つの寄与の和で表せる。下式で、 Δ はスピンギャップを表し、 B は状態密度 $D(\epsilon_F)$ の 2 剰に比例する。

$$1/T_1 = A \exp(-\Delta/T) + BT$$

高温超伝導体では、反強磁性的磁気揺らぎのために、キュリーワイス的振る舞いを示すことから、同じ銅と酸素から構成される平面であっても、定性的振る舞いは根本的に異なる。右図に 3.8 万気圧まで測定した結果を示す。キュービクアンビルを用いて測定した T_c の圧力依存性はその下の図に示してある。最大 T_c は 4GPa 程度である。図 15 に示した 3.8GPa の測定結果は、 T_c が最大となる最適条件下での振る舞いを示していると考えてよい。3.5GPa から 3.8GPa になると、コヒーレンスピークの位置が高温側に移動しているが、これは T_c が高压下で上昇したためである。一方、高温の金属状態

において、スピンギャップの大きさは 3.8 GPa の圧力下で顕著に小さくなるのとは逆に、B 項つまり状態密度は増大する。このことから、最適条件は反強磁性的磁気揺らぎが増大することから生じるのではなく、状態密度が増大することから生じる。

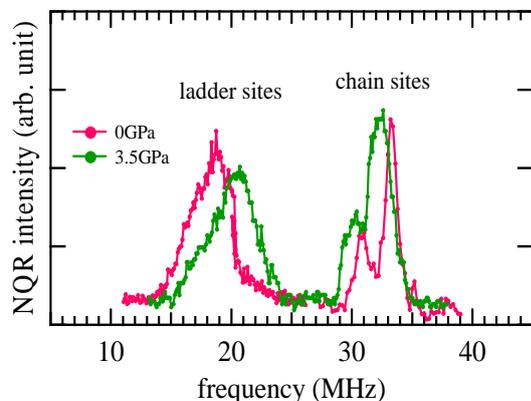


次に圧力印加とともに状態密度が増大する原因は何なのか？ということが問題となる。結論から言えば、正孔が圧力印加とともに、一次元鎖から梯子平面に移動することから生じていると考えられる。正孔濃度は核四重極共鳴と線形の関係にある。

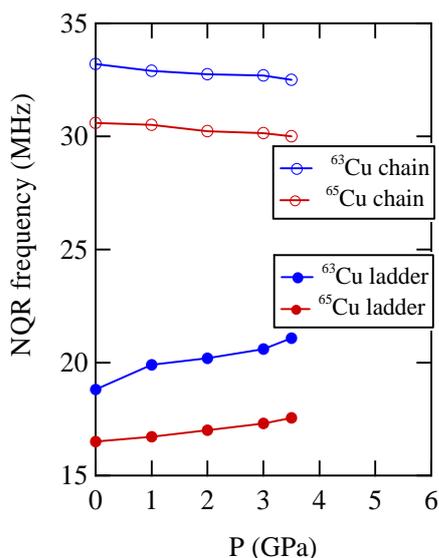
$$\nu_Q = n_{3d}\nu_{3d} + \nu_{4p}$$

として表現される。ここで、 $\nu_{4p} = -65\text{MHz}$, $\nu_{3d} = -117\text{MHz}$ と見積もられる。次項の図は核四重極共鳴の測定結果を示す。25MHz 以下の低周波側の信号は梯子格子の信号であり、25MHz 以上の高周波側の信号は一次元鎖の信号である。常圧において梯子格子の信号は ^{63}Cu と ^{65}Cu の信号が重なっているが、一次元

鎖では明瞭に分離している。圧力をかけると梯子格子の信号は高周波側へ、一次元鎖の信号は低周波側へ移動する。このことは、正孔が一次元鎖から梯子格子に移動していることを示している。



各サイトの共鳴磁場の圧力依存性を下図に示す。



以上、梯子格子の高圧下NMRの測定結果から明らかになったことは以下のとおりである。

- 1) 鉄砒素系超伝導体と同じく、 T_c がドーム状の圧力依存性を示すのは、圧力印加とともに状態密度が増加することによる。圧力印加に伴う状態密度の増加は、正孔が一次元鎖から梯子平面に移動することに起因している。
- 2) 圧力印加とともにスピングャップは減少し、最大の T_c を示す圧力ではフェルミ液体的性質が優勢になる。銅酸化物超伝導体に見られる反強磁性スピン相関の発達は見られない。

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 18 件)

1. N. Fujiwara, S. Uchida, Y. Uwatoko *et. al.*, NMR and NQR study of pressure-induced superconductivity and the origin of critical-temperature enhancement in the spin-ladder cuprate $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, *Phy. Rev. B* **80** 100503 (R) 2009
2. T. Nakano, N. Fujiwara, *et. al.*, Origin of critical-temperature enhancement of an iron-based high- T_c superconductor, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: NMR study under high pressure, arXiv: 0909.0318
3. N. Fujiwara, *et. al.*, ^{75}As -Nuclear Magnetic Relaxation on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ under Pressure, to be published in *Physica C*
4. N. Fujiwara, *et. al.*, Superconductivity of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ under high pressure studied using NMR, to be published in *Journal of Physics*
5. A. Hisada, N. Fujiwara, *et. al.*, Nuclear magnetic relaxation in a quasi-one-dimensional conductor $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, to be published in *Journal of Physics*
6. A. Hisada, N. Fujiwara, and N. Mōri, Fabrication of a barrel-type Bridgman anvil cell, to be published in *Journal of Physics*
7. A. Hisada, N. Fujiwara, *et. al.*, Local electric properties of $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ studied by ^{51}V NMR, *Journal of Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 094705
8. K. Tatsumi, N. Fujiwara, *et. al.*, ^{75}As -NMR studies on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x=0.14$) under a pressure of 3GPa, *Journal of Phys.*

Soc. Jpn **78** (2009) 023709

9. A. Hisada, N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, Spin ordering of 3d¹ electrons shared within rungs in ladder-type vanadate β -Ag_{0.33}V₂O₅: Nuclear magnetic resonance and zero-field resonance measurements, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 012402

10. N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, Spin gap of a pressure-induced superconductor Sr₂Ca₁₂Cu₂₄O₄₁ at an optimum pressure of 3.8 GPa, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 3171

11. N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, Fabrication of a NiCrAl Pressure Cell and the application to a Two-leg ladder Compound Sr₂Ca₁₂Cu₂₄O₄₁, *Journal of Physics* **121** (2008) 122004

12. N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, Pressure effect on nuclear quadrupole resonance and ruby fluorescence in a NiCrAl pressure cell, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19** (2007) 425203

13. N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, Pressure efficiency of a NiCrAl pressure cell measured by NQR and Ruby fluorescence, *Journal of Phys. Soc. Japan*, **76** (2007) Suppl. A 210

14. N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, Fabrication and Efficiency Evaluation of a Hybrid NiCrAl Pressure cell up to 4 GPa, *Review of Scientific Instruments*, **78** (2007) 073905

15. A. Hisada, N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, NMR studies in quasi-1D pressure-induced superconductor β -A_{0.33}V₂O₅, *Journal of Magnetism & Magnetic Materials* **310** (2007) 893

16. EV. Sampathkumaran, N. Fujiwara, Y.

Uwatoko, *et. al.*, Electrical resistivity and tunneling anomalies in CeCuAs₂, *Physica B-Condensed Matter* **359** (2005) 108

17. N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, Superconductivity and spin gap in the spin-ladder cuprate, Sr₂Ca₁₂Cu₂₄O₄₁, *Physica B-Condensed Matter* **359** (2005) 430

18. N. Fujiwara, Y. Uwatoko, *et. al.*, Pressure-induced superconductivity in the spin-ladder cuprate, *Journal of Physics-Condensed Matter* **17** (2005) S929

[会議発表] (計 22 件)

1. ICM 2009, N. Fujiwara, Superconductivity of LaFeAsO_{1-x}F_x under high pressure studied using NMR, Karlsruhe, German, July 27, 2009

2. M2S, N. Fujiwara, ⁷⁵As-Nuclear Magnetic Relaxation on LaFeAsO_{1-x}F_x under Pressure, Tokyo, Japan, September 7, 2009

3. ISAQM, N. Fujiwara, ⁷⁵As-NMR studies on LaFeAsO_{1-x}F_x under a pressure of 3GPa, Tokyo, Japan, October 2008

4. AIRAPT, N. Fujiwara, Fabrication of a NiCrAl Pressure Cell and the application to a Two-Leg Ladder Compound Sr₂Ca₁₂Cu₂₄O₄₁, Catania, Italy, September 17-21, 2007

5. ICSNS, N. Fujiwara, Spin gap of a pressure-induced superconductor Sr₂Ca₁₂Cu₂₄O₄₁ at an optimum pressure of 3.8 GPa, Sendai, Japan 2007

6. ICM Satellite Workshop, N. Fujiwara, Pressure efficiency of a NiCrAl pressure cell measured by NQR and Ruby fluorescence, Fukuoka, Japan, August 26, 2006

7. ACHPR, N. Fujiwara, Pressure effect on NQR and ruby fluorescence in a NiCrAl pressure cell, Lijiang, China, October 16, 2006

8. 中野達也, 辰巳健一郎, 藤原直樹, 他, 高圧下におけるLaFeAsO_{1-x}F_x (x=0.05) のAs核NMR, 2009年秋の分科会
9. 辰巳健一郎, 中野達也, 藤原直樹, 他, LaFeAsOの高圧下NMR, 2009年秋の分科会
10. 久田旭彦, 藤原直樹, 小型ブリッジマンアンビル装置を用いたNMR/NQR, 2009年秋の分科会
11. 中野達也, 藤原直樹, 他, LaFeAsO_{1-x}F_x (x=0.08)の高圧下を含むAs核NMR 2009年春の年会
12. 辰巳健一郎, 藤原直樹, 他, LaFeAsO_{1-x}F_x (x=0.14)の高圧(3万気圧)下NMR, 2009年春の年会
13. 久田旭彦, 藤原直樹, 8GPa級NMR用小型ブリッジマンアンビル装置の開発, 2009年春の年会
14. 藤原直樹, 他, 銅酸化物圧力誘起超伝導体12-24-41系における3-4万気圧下, 微小磁場での核磁気極共鳴, 2008年秋の分科会
15. 久田旭彦, 藤原直樹, 上床美也, 他, 擬一次元圧力誘起超伝導体・-Ag_{0.33}V₂O₅の高圧下NMR, 2008年春の年会
16. 藤原直樹, 上床美也, 他, 梯子格子銅酸化物Sr₂Ca₁₂Cu₂₄O₄₁の圧力下核四重極共鳴 2008年春の年会
17. 藤原直樹, 上床美也, 他, 定荷重4万気圧NMR装置の開発とスピンドラダー系圧力誘起超伝導体Sr₂Ca₁₂Cu₂₄O₄₁への適, 2007年秋の分科会
18. 久田旭彦, 藤原直樹, 上床美也, 他, 擬一次元圧力誘起超伝導体・-Ag_{0.33}V₂O₅の核磁気共鳴測定による磁気構造解析, 2007年春の年会
19. 藤原直樹, 上床美也, 他, 梯子格子銅酸化物14-24-41系の4万気圧でのスピングャッ, 2007年春の年会
20. 久田旭彦, 藤原直樹, 上床美也, 他,

擬一次元圧力誘起超伝導体・-AgV₆O₁₅の圧力下NMR, 2006年秋の分科会

21. 久田旭彦, 藤原直樹, 上床美也, 他, 擬一次元圧力誘起超伝導体・-Ag_{0.33}V₂O₅の常圧でのNMR, 2006年春の年会

22. 藤原直樹, 上床美也, 他, NiCrAl高圧セルの4万気圧までの圧力効率測定: ルビー蛍光法とCu₂OのNQR, 2006年高圧討論会

[図書] (計2件)

1. 藤原直樹, 上床美也, 他, 4GPa(4万気圧)発生を目指したハイブリッド式NiCrAl圧力セルの製作と発生圧力決定法, 固体物理 vol. 42 (2007) 613

2. 藤原直樹他, 磁気測定—NMR(酸化物), 「高圧ハンドブック」毛利信男編 丸善 2007

ホームページ等

http://www.h.kyoto-u.ac.jp/staff/341_fujiwara_n_0_j.html

<http://www.fujiwara.h.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原直樹 (FUJIWARA NAOKI)
京都大学大学院人間・環境学研究科・准教授
研究者番号: 60272530

(2) 研究分担者

上床美也 (UWATOKO YOSHIYA)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号: 40213524