

平成23年5月12日現在

機関番号：15301
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20340090
 研究課題名(和文) 高圧下における強磁性超伝導と価数ゆらぎ効果の研究
 研究課題名(英文) Experimental studies of ferromagnetic superconductivity and valence fluctuation effect under high pressure
 研究代表者
 小林 達生 (KOBAYASHI TATSUO)
 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
 研究者番号：80205468

研究成果の概要(和文)：強磁性体 UIr において、高圧下で2つの構造相転移が存在することを発見し、高圧相 III において強磁性臨界点および超伝導が誘起されることを明らかにした。III 相は低温で不安定で、超伝導によるマイスナー効果が小さい原因と考えられる。重い電子系超伝導体 CeCu₂Si₂ において、転移温度の増大にともなうホール効果の異常を発見した。Ce イオンの価数転移による電荷ゆらぎに起因する可能性があり、超伝導機構に関連していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The existence of two structural phase transitions is discovered in a ferromagnet UIr. The ferromagnetic critical point and the superconductivity belong to the high-pressure phase III. Phase III is unstable at low temperatures, which may causes the small Meissner effect. In CeCu₂Si₂, the anomalous Hall effect is observed in the pressure region of enhanced T_c , which may be attributed to the charge fluctuation due to the valence transition of Ce ions and then may be related to the enhancement of T_c .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2009年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

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：超伝導, 強磁性, 価数転移, 高圧実験

1. 研究開始当初の背景

近年の f 電子系化合物における超伝導の発見は、磁気臨界点近傍での磁気ゆらぎを媒介とする超伝導から、強磁性(反強磁性)状態

との共存、反転対称性のない結晶での超伝導と次々と新たな展開がみられる。当グループでは、強磁性体 UIr や反強磁性体 CeNiGe₃ において新奇な圧力誘起超伝導を発見した。

UIr は結晶構造に反転対称性がない強磁性体での唯一の超伝導である。ここでは、結晶の反転対称性による (\mathbf{k}, \uparrow) , $(-\mathbf{k}, \uparrow)$ の縮退が解けているにもかかわらず、強磁性が消失する臨界圧力近傍で超伝導が現れており、その発現機構は世界的にも注目を集めている。最近の研究から、高圧下で構造相転移の可能性が示唆され、強磁性と超伝導の関連について再検討が必要である。

また、当グループでは重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 の高圧下 T_c 増大に関して、4.8GPa までの NQR 測定により、超伝導消失までの T_1 測定に成功し、 T_c が増大している圧力領域で磁気ゆらぎの劇的な減少を観測している。この T_c 増大に関しては価数転移近傍での電荷ゆらぎに起因する超伝導機構が理論的に提案されており、大変興味深い。

2. 研究の目的

f 電子系化合物の圧力誘起現象について、ターゲットを「強磁性超伝導」と「圧力誘起価数転移」に絞り、世界的にも例のない 10 GPa/10 mK の高圧/極低温領域までの電気抵抗・磁化・NMR・X 線回折・比熱等の精密物性測定により、強磁性と超伝導の関連の研究を行うとともに、価数ゆらぎ効果の研究と超伝導の探索を行う。

UIr の超伝導については、強磁性と超伝導の関係を明らかにすることが重要である。X 線回折 (XRD) 実験やひずみ測定により構造転移の存在を明らかにするとともに、構造転移と三つの強磁性相、あるいは超伝導との関連を明らかにする。さらに反転対称性のない強磁性体 U_3P_4 の高圧実験により、強磁性-非磁性転移を誘起し、磁気ゆらぎ効果の研究を行うとともに超伝導探索を行う。

CeCu_2Si_2 において理論的に示されている超伝導の価数ゆらぎ機構は大変魅力的であ

るが、実験的に価数ゆらぎを観測することが難しいため、あまり研究が進んでいない。本研究では価数転移が期待される Ce, Sm, Yb 系化合物において、高圧実験により価数転移を誘起し、電気抵抗における価数ゆらぎ効果 (残留抵抗増大, T-linear 依存性) を極低温まで検討する。

3. 研究の方法

(1) 強磁性超伝導

①UIr の圧力誘起超伝導

UIr の圧力誘起超伝導は反転対称性がない強磁性体での唯一の例である。圧力誘起構造転移と強磁性超伝導の関連について以下の研究を行う。

1.5 GPa < P < 2.2 GPa での構造相転移を予測しているが、予備的な高圧下粉末法 XRD 実験では、粉末化による試料の劣化が著しく、構造転移の兆候は見出されていない。本研究では単結晶を用いた XRD 実験とひずみ測定を行い、構造転移を検証する。

UIr の超伝導はゼロ抵抗の観測には成功しているが、マイスナー効果の体積分率は 20% 程度である。構造転移を制御し完全マイスナー効果を観測することが重要である。

②強磁性体における磁気ゆらぎ効果の研究

反転対称性のない強磁性体 U_3P_4 において、電気抵抗と磁気測定により圧力-温度相図の決定と磁気ゆらぎ効果の研究を行い、これを通じて超伝導探索を行う。反転対称性のない強磁性体としては UIr と類似の電子状態が期待されるが、 U_3P_4 は単一の U サイトからなり、電子状態はより単純である。RRR が 1000 をこえる高純度の単結晶試料が合成されており、試料は原研から供給される。

強磁性体 CeTiGe_3 の高圧実験を行い、圧力-温度相図の決定と磁気ゆらぎ効果の研究を行う。Ce 系化合物の強磁性-非磁性転移

は他に例がない。(インドとの共同研究)

(2) 圧力誘起価数転移

価数転移が期待される Ce, Sm, Yb 系化合物において、高圧実験により価数転移を誘起し、その電気抵抗への影響(残留抵抗増大, T-linear 依存性)を極低温まで検討する。次の 2 つの方法で価数転移を検討する。

①NQR とバンド計算による価数転移の検討 (神戸大・播磨氏との共同研究)

XRD 実験により求めた格子定数・構造パラメーターの圧力変化から、バンド計算により局在・遍歴の場合について、核位置での電場勾配の圧力変化を予測することができる。これと NMR により求めた電場勾配の圧力依存性を比較することにより、局在-遍歴転移(価数転移)を検討する。

②X 線吸収 (XAS) による価数転移の検討

SPring-8 において高圧・低温下 XAS の開発を行い、価数の温度変化、圧力変化を直接観測する。

③対象となる物質群

CeCu₂Si₂ においては、XRPD 実験により格子定数・構造パラメーターの圧力変化を 8GPa まで実験済みである。一方 NQR は 4.8GPa までの実験を行っているが、さらに高圧までの ν_Q の圧力変化を求め、価数転移の存在を追及する。低温・高圧下における XAS 測定により価数の圧力変化を調べる。

SmOs₄Sb₁₂ では常圧の XAS 実験により価数の温度変化が観測されている。高圧下で同様の実験を行い、圧力誘起価数転移の存在を調べる。高圧下で電気抵抗の非フェルミ液体的振舞いが観測されており、価数ゆらぎの可能性に興味をもたれる。

4. 研究成果

(1) 強磁性超伝導

①UIr における圧力-温度相図の再考

強磁性体 UIr では 3 つの強磁性相 FM1-3 が存在し、FM3-非磁性転移圧力近傍で超伝導が出現する。ひずみ測定と電気抵抗の圧力変化により、圧力誘起構造相転移が存在する可能性を検証した。その結果、3GPa 以下で 2 つの一次相転移を発見し、3 つの相 I-III が存在することがわかった。XRD 実験ではこの相転移の前後で回折パターンに大きな変化はなく、反転対称性のない結晶構造のままであることが解る。III 相は FM3 と超伝導を示す構造相で、静水圧性の良い条件下では低温で不安定で II 相に転移することがわかった。このことから、III 相を低温で安定に存在させることは非常に困難であり、超伝導転移にともなうマイスナー効果がわずかしか観測されないことは、この事実に起因するものと考えられる。(論文投稿中)

②U₃P₄ における圧力-温度相図

$P_c \sim 4.2$ GPa で強磁性状態が消失することを見出した。交流帯磁率測定からは強磁性-非磁性転移が二次転移的であることが示され、電気抵抗は P_c 近傍で非フェルミ液体的振舞い ($\sim T^{5/3}$) を示す。一方、低温における電気抵抗の磁場変化では、メタ磁性転移に似たとびが観測され、今後 P - T - H 相図の詳細に興味をもたれる。30 mK までの探索を行ったが超伝導は観測されなかった。

この他、CeTiGe₃ 多結晶の高圧下電気抵抗測定を行い、6 GPa 近傍で強磁性が消滅する兆候と非フェルミ液体的振舞いが観測された。圧力温度相図の決定や温度ベキの決定には、静水圧性のよい条件で、単結晶で再検討を行う必要がある。

(2) 圧力誘起価数転移

①CeCu₂Si₂ の高圧下における T_c 増大

Ce イオンの価数ゆらぎにより超伝導転移

温度 T_c が増大している可能性を追求するため、静水圧性の良い高圧下で多結晶試料のホール効果測定を行った。ホール係数の温度変化は f 電子系でしばしば観測されるいわゆる「異常ホール効果」で説明できるが、 T_c が増大している圧力では、これでは説明できないホール効果の増大が低温部で観測される。この詳細を明らかにするために、単結晶試料のホール効果測定を行っており、3.5 GPa までの実験を終了している。より高圧までの実験が急がれるとともに、ホール効果増大の機構説明が重要である。

SPring-8 で XAS 実験を行ったが、高圧セルのダイヤモンドによる回折により、信頼できる data を取得することができなかった。

② SmOs₄Sb₁₂ における高圧下秩序状態

SmOs₄Sb₁₂ では Sm イオンの価数が温度変化を示すことが知られており、磁場に鈍感な重い電子状態との関連が注目されている。高圧下での秩序状態を解明するために、交流帯磁率測定および比熱測定を行った。その結果、両測定で転移温度の上昇が観測されたが、転移点での交流帯磁率のピークは著しく減少し、一方比熱異常は著しく増大することがわかった。この結果から、高圧下の秩序状態は単純な強磁性秩序ではなく、多重極秩序である可能性が示唆される。秩序状態と価数転移の関連は明らかでない。

この他、圧力・元素置換による Ce(Ni,Co)Sn 系における価数転移温度の制御を試みたが、一次転移にともなう構造変化が大きく、信頼できる data が得られなかった。

(3) Cd₂Re₂O₇ の高圧誘起相と超伝導

Cd₂Re₂O₇ の電気抵抗測定を静水圧性の良い高圧下で行い、新たに 5 つの高圧相を発見するとともに、反転対称性がない結晶構造に起因する大きな臨界磁場を観測した。この物

質では、対称性の高い結晶構造に起因するエネルギーバンドの高い縮重度がバンドジャン・テラー効果を引き起こしているものと考えられている。最低温では 4 つの相が存在するが、すべての相において超伝導が観測される。高圧相ではキャリアの有効質量の増大が観測され、上部臨界磁場 H_{c2} は 50 倍程度の圧力依存性を示す。最大の H_{c2} はパウリリミッティングフィールドを超え、パリティ混合を示唆する。

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 16 件)

- ① T. C. Kobayashi, K. Miyazawa, K. Tabira, Y. Ikeda, S. Araki, H. Kotegawa, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, Heat capacity and ac-susceptibility measurements of SmOs₄Sb₁₂ under high pressure, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., 査読有, 2011.
- ② S. Araki, Y. Shiroyama, Y. Ikeda, T. C. Kobayashi, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, Hall effect in CeCu₂Si₂ under pressure, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., 査読有, 2011.
- ③ T. C. Kobayashi, Y. Irie, J. Yamaura, Z. Hiroi, K. Murata, Superconductivity of heavy carriers in the pressure-induced phases in Cd₂Re₂O₇, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **80** (2011) 023715 (4 pages).
- ④ K. Fujiwara, Y. Okazaki, Y. Hata, K. Miyoshi, J. Takeuchi, T. C. Kobayashi, C. Geibel, F. Steglich, NQR study of pressure induced superconductivity in CeCu₂Si₂, Phys. Status Solidi B **247** (2010) 608-610.
- ⑤ S. K. Dhar, R. Kulkarni, H. Hidaka, Y.

Toda, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi, P. Manfrinetti, A. Provino, Pressure and magnetic field tuned quantum critical point in the Kondo antiferromagnet CePtZn, *J. Phys.: Condens. Matter*, 査読有, **21** (2009) 156001.

⑥ T. Mito, M. Otani, M. Nakamura, T. Koyama, S. Wada, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi, B. Idzikowski, M. Reiffers, J. L. Sarrao, Pressure Effect on Yb-Based Strongly Correlated Electron Systems, *Acta Physica Polonica A*, 査読有, **115** (2009) 47-52.

⑦ K. Fujiwara, Y. Hata, K. Kobayashi, K. Miyoshi, J. Takeuchi, Y. Shimaoka, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi, C. Geibel, F. Steglich, High pressure NQR measurement in CeCu₂Si₂ up to sudden disappearance of superconductivity, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有, **77** (2008) 123711 (4 pages) (editors' choice).

⑧ Y. Onuki, R. Settai, T. Takeuchi, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Tateiwa, M. Nakashima, H. Shishido, T. C. Kobayashi, D. Aoki, Unconventional superconductivity in f-electron systems, *J. Korean Phys. Soc.*, 査読有, **53** (2008) 1034-1040.

⑨ H. Kotegawa, K. Tabira, Y. Irie, H. Hidaka, T. C. Kobayashi, D. Kikuchi, K. Tanaka, S. Tatsuoka, H. Sugawara, H. Sato Anomalous Kondo effect and ordered state in heavy fermion system SmOs₄Sb₁₂: Resistivity, Sb-NQR, and magnetization measurements under high pressure, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, 査読有, **77** (2008) 90-95.

⑩ S. Kawasaki, K. Katayama, M. Nishiyama, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi,

H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, G.-q. Zheng, Sb-NQR study of PrOs₄Sb₁₂ under high pressure, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, 査読有, **77** (2008) 330-332.

[学会発表] (計 3 1 件)

①川寄靖広, 宮澤和己, 荒木新吾, 池田陽一, 小林達生, 小手川恒, 菅原仁, 菊池大輔, 佐藤英行, 高圧下におけるSmOs₄Sb₁₂の交流比熱測定, 日本物理学会2010年秋季大会, 大阪府立大学, 2010年9月23-26日

②池田陽一, 伊藤佑壮, 荒木新吾, 小林達生, Ce(Ni,Co)Sn系における価数転移温度の圧力・元素置換効果, 日本物理学会2010年秋季大会, 大阪府立大学, 2010年9月23-26日

③荒木新吾, 池田陽一, 城山祐貴, 伊藤佑壮, 林田みなみ, 小林達生, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, 単結晶CeCu₂Si₂の圧力下基礎物性測定, 日本物理学会2010年秋季大会, 大阪府立大学, 2010年9月23-26日

④城山祐貴, 池田陽一, 荒木新吾, 小林達生, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, 単結晶CeCu₂Si₂の高圧下Hall効果, 日本物理学会2010年秋季大会, 大阪府立大学, 2010年9月23-26日

⑤T. C. Kobayashi, K. Miyazawa, Y. Ikeda, S. Araki, H. Kotegawa, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, Heat capacity measurement of SmOs₄Sb₁₂ under high pressure, International Conference on Heavy Electrons 2010, 首都大学東京, 2010年9月19日

⑥S. Araki, Y. Shiroyama, Y. Ikeda, T. C. Kobayashi, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich Hall effect in CeCu₂Si₂ under pressure, ICHE 2010, 首都大学東京, 2010年9月19日

⑦K. Fujiwara, Y. Okazaki, K. Miyoshi, J. Takeuchi, T. C. Kobayashi, C. Geibel, F.

Steglich, ^{63}Cu NQR study of CeCu_2Si_2
under high pressure, ICHE2010, 首都大学
東京, 2010年9月19日

⑧宮澤和己, 荒木新吾, 小林達生, 小手川恒,
菊地大輔, 菅原仁, 佐藤英行, $\text{SmO}_{84}\text{Sb}_{12}$ の
高圧下比熱測定, 日本物理学会第65回年次大
会, 岡山大学, 2010年3月20-23日

⑨城山裕貴, 荒木新吾, 小林達生, S. Seiro,
C. Geibel, F. Steglich, CeCu_2Si_2 の高圧下
Hall測定, 日本物理学会第65回年次大会, 岡
山大学, 2010年3月20-23日

⑩荒木新吾, 眞鍋博紀, 小林達生, 稲田佳彦,
村田恵三, P. Wisniewski, 青木大, 大貫惇睦,
山本悦嗣, 芳賀芳範, 藤原賢二, U_3P_4 の圧力
誘起強磁性・非磁性転移, 日本物理学会第65
回年次大会, 岡山大学, 2010年3月20-23日

⑪小林達生, 高圧下精密物性測定によるf 電
子系化合物の量子相転移と超伝導の研究, 新
学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」
第2回研究会, 広島大学, 2009年8月18-20日

⑫K. Fujiwara, Y. Okazaki, Y. Hata, K.
Miyoshi, J. Takeuchi, T. C. Kobayashi, C.
Geibel and F. Steglich, NQR study of
pressure-induced superconductivity in
 CeCu_2Si_2 , International Conference on
Quantum Criticality and Novel Phases,
Dresden, Germany, Aug. 3, 2009

⑬眞鍋博紀, 堀彰宏, 小林達生, 竹下直, 稲
田佳彦, P. Wisniewski, 青木大, 山本悦嗣,
芳賀芳範, 大貫惇睦, 遍歴強磁性体 U_3P_4 の圧
力効果, 日本物理学会第64回年次大会, 立教
大学, 2009年3月27-30日

⑭入江祐太, 堀彰宏, 小林達生, 廣井善二,
村田恵三, パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の圧
力効果, 日本物理学会第64回年次大会, 立教
大学, 2009年3月27-30日

[産業財産権]

○取得状況 (計1件)

名称: 微小試料装着構造とその方法

発明者: 岸證, 高田昌樹, 小林達生

権利者: 株式会社リガク, 財団法人高輝度光
科学研究センター, 国立大学法人岡山大学

種類: 特許

番号: 特許第4453821号

取得年月日: 平成22年2月12日

国内外の別: 国内

[その他]

報道等

科学新聞 2009年1月1日

ホームページ等

http://www.physics.okayama-u.ac.jp/kobayashi_homepage/kobayashi_lab.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 達生 (KOBAYASHI TATSUO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 80205468