

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540338

研究課題名（和文） 核四重極共鳴法による電荷揺らぎ超伝導機構の検証

研究課題名（英文） NQR Study of Superconducting Mechanism mediated by Valence Fluctuations

研究代表者

藤原 賢二（FUJIWARA KENJI）

島根大学・総合理工学部・教授

研究者番号：50238630

研究成果の概要（和文）：

本研究における特筆すべき成果は、価数揺らぎ超伝導が実現している可能性が議論されている  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の高圧相において、小型（34mm  $\phi$  × 45mm）の対向アンビル型圧力セルを用いて最大 5.4 万気圧の圧力下で Cu 核の NQR 信号を測定し、臨界圧力（4.5GPa）近傍で Ce 価数の急な増大の観測に初めて成功した点にある。また、Ce 価数が臨界圧力を境に高価数状態へクロスオーバーするように見えるのは注目に値する結果である。NQR という微視的研究手段を用いて、Ce 価数状態の直接的な情報が得られた成果として位置づけられる。

研究成果の概要（英文）：

We study mechanism of exotic superconductivity in strongly correlated electron system under high pressure, and challenge to elucidate novel pairing interactions (valence and/or orbital fluctuations), resulting in strong coulomb interaction between the electrons. NQR frequency ( ${}^{63}\nu_Q$ ) for  ${}^{63}\text{Cu}$  nuclei in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  deviates from the linear pressure dependence. The observed downward deviation of  ${}^{63}\nu_Q$  is associated with increase of Ce valence. Above 4.5 GPa, the linear relation of  ${}^{63}\nu_Q$  is observed again, closely related to sharp crossover to high valence state.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：磁気共鳴、超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

重い電子系物質を始めとする強相関電

子系物質においては、その強い電子相関を背景としたスピン揺らぎ機構により超伝

導が発現することが知られている。これらの系ではスピンの主役であり、超伝導と磁性の共存、異方的超伝導や空間反転対象のない系での超伝導の実現など、新奇で多彩な超伝導状態が実現していることが明らかになっている。

一方、電荷揺らぎを媒介とした超伝導については、重い電子系物質 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ の高圧超伝導相の電気抵抗測定と理論的考察から、初めてその可能性が指摘され非常に注目を浴びている。また、パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ では、高圧下において構造相転移と超伝導が密接に関係していることが明らかになっている。構造の不安定性がもたらす電荷の不安定性と超伝導機構の関係は非常に興味深く、新しい超伝導機構の可能性を秘めていることが期待される。さらに、 $\beta$ -パイロクロア酸化物 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ では、Kイオンのオフセンター振動（ラトリング）が顕著に出現し、このラトリングと超伝導が密接に関係していることが報告されている。このように、電荷の揺らぎと超伝導の新奇な相関現象が相次いで発見されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、微視的観点から電荷揺らぎや静的な電荷状態（電荷秩序を含む）を敏感に測定可能な核四重極共鳴法を駆使することで、電荷揺らぎの媒介する超伝導機構の検証実験を推進する。 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ を研究の中心に据え、高圧下におけるNMR/NQR実験を行うことにより、圧力下におけるCeおよびReの電荷状態を詳細に調べる予定である。

## 3. 研究の方法

本計画では、周囲の金属イオンによる電場勾配を反映する量であるNQR周波数を高圧下

で詳細に測定し、CeやReの電荷状態の静的圧力変化を明らかにすると同時に、価数状態と超伝導の発現・消失との関係を明らかにしたいと考えている。3年間の研究期間を通じて5GPaまでの圧力発生には、我々のグループで独自に開発・熟成したインデンター型圧力セルを用いる。平成22年度からはより高圧を発生可能な圧力セルを用いたNQR測定技術の開発を開始して、少なくとも6GPaまでの高精度NQR実験の実現を目指す。高圧実験においては、圧力媒体の固化による静水圧性の劣化の解決が重要な視点である。そこで、最近になって開発されたダフネオイル7474を用いて、より静水圧性の良い状態で価数状態の詳細な圧力変化を研究する予定である。 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ の良質単結晶試料は、ドイツ・マックスプランク研究所のC. Geibel氏から提供される。一方、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は比較的容易に単結晶試料合成が可能であるので、本研究機関によって遂行される。

## 4. 研究成果

### (1) 6GPa級の高圧セルの開発

本研究で開発された圧力セルの概略図を図1に示した。タングステン・カーバイド(WC)製の上下のアンビルでNi-Cr-Al製のガスケットを挟み込み加圧することにより、圧力を発生させる。基本構造はダイヤモンド・アンビルセル(DAC)と似ているが、試料容積を非常に大きく取れる点に特徴がある。実際、最高圧力発生時の試料空間は、 $2.2\text{mm}\phi \times 0.6\text{mm}$ であり、ほぼ全ての種類の低温物性実験が可能となっている。

図1(b)は、NQRコイルを下部アンビルにセットした状態の拡大写真であり、図2はそのときの典型的な荷重 $L$ (ton)と発生圧力 $P$ (GPa)の関係を示したグラフである。高圧力下NQR実験では、NQRコイルのサイズが大きく周辺部分にデッドスペースが多いため

に、電気抵抗率実験などと比較して発生圧力が低くなる。それでも、 $T=3\text{K}$  の低温域で  $6\text{GPa}$  程度の圧力発生に成功している。 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  を初めとする重い電子系超伝導体、パイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  や鉄系超伝導体の物性研究には十分な圧力である。

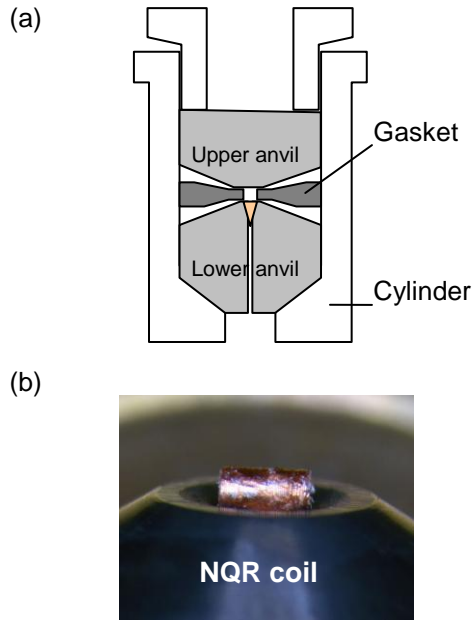


図1 対向アンビルセルの断面図

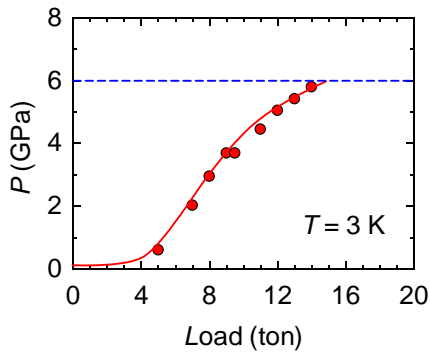


図2 圧力の発生効率

## (2) $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ の高圧 NQR 測定

上述の対向アンビル型の成功により、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の  $4\text{GPa}$  以上の NQR 周波数の実験は大きく進展した。インデント型セルよりも試料の量を 3~4 倍程度増やすことが可能となり、信号強度も倍増したのでより高精度の実

験が可能になった。特に  $5.4\text{GPa}$  という高圧力まで重い電子系  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の Cu-NQR スペクトル測定に成功し、NQR 周波数  $\nu_Q$  が臨界圧力 ( $P_c = 4.5\text{GPa}$ ) 近傍で急に減少する (図 3

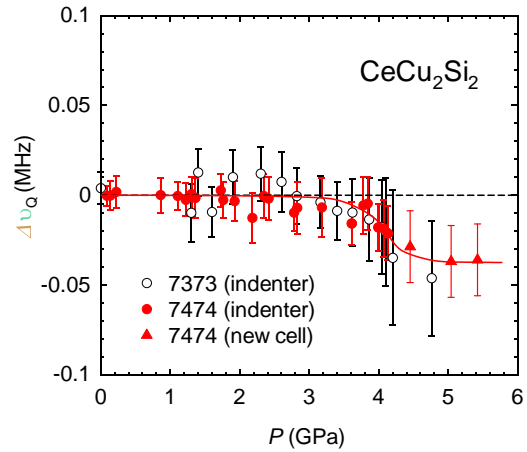


図3  $\Delta\nu_Q (= \nu_Q - 3.435 - 0.0592 \times P)$  の圧力依存性

参照) ことを見出した。これまでの測定結果はデータ数が少ないために、残念ながら定性的な議論しかできなかった。NQR 周波数の圧力依存性をかなり正確に見積もることができたので、理論計算との比較も可能となった。実際にバンド計算と比較すると、この減少は Ce 価数が  $P_c$  近傍で突然増大することを意味している。バンド計算は、学外の共同研究先である岡山大学の小林教授等が Spring8 において、高圧力下高輝度粉末 X 線回折実験により決定した構造パラメータを用いて計算されたものである。  $5\text{GPa}$  を超えると  $\nu_Q$  の直線的な圧力依存性が回復しており、Ce 価数が臨界圧力  $P_c = 4.5\text{GPa}$  を境に高価数状態へクロスオーバーするように見えるのは注目に値する結果である。

## (3) パイロクロア酸化物超伝導体 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  では、 $2\text{GPa}$  付近での  $T_{S_2}$  消失と  $T_c$  増大の関係を詳細に測定してきた。Re-NQR スペクトルの圧力変化の結果を図4に示す。  $1.5\text{GPa}$  までの圧力では、NQR 周波数は直線的に減少するが、 $2\text{GPa}$  で NQR スペクトルは突然広が

ることが明らかになっている。 $T_{S2}$ での構造相転移は一次転移であることから、構造変化のヒステリシスや圧力分布の影響を慎重に考慮する必要がある。しかしながら、オンサイトのReイオン自体の電荷の不均化や軌道の秩序化の可能性が指摘されていることから、非常に興味深い実験結果であると考えている。電気抵抗実験から3GPa以上で複雑な逐次構造相転移することが最近になって明らかになったので、より高压でのRe核のNQRスペクトルの圧力・温度変化の詳細な測定を行い、超伝導と電荷状態の相関を明らかにしたい。

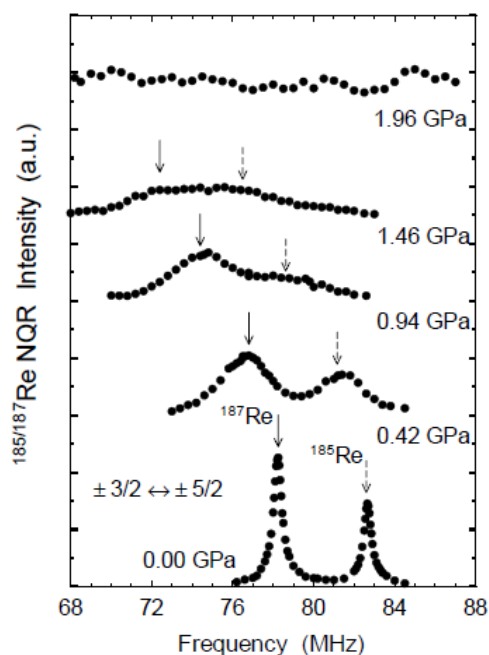


図4  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のRe核のNQRスペクトル

#### 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4件)

- ① K. Fujiwara, K Morimoto, E Maeda and S Nishigori, Pressure Effect on Superconductivity in  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ , Journal of Physics: Conference Series, 査読有、200 巻、2010、012043 - 1~4
- ② K. Miyoshi, Y. Takaichi, E. Mutou, K.

Fujiwara, J. Takeuchi, Magnetic measurements of FeSe superconductor under high pressure, Journal of Physics: Conference Series, 査読有、200 巻、2010、012126 - 1~4

- ③ 藤原賢二、小林達生、重い電子系超伝導体  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の価数揺らぎ超伝導機構の検証 —Cu-NQR からのアプローチ—、固体物理、査読無、44 巻、2009、43 - 48
- ④ K. Miyoshi, Y. Takaichi, E. Mutou, K. Fujiwara, J. Takeuchi, Anomalous Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature in  $\text{FeSe}_{1-x}$  Studied by DC Magnetic Measurements, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有、78 巻、2009、093703 - 1~4

[学会発表] (計24件)

- (1) 小嶋詠子、鉄系超伝導体  $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  (R=La, 希土類)の高压下磁化測定、日本物理学会 第67回年次大会、2012年3月25日、関西学院大学
- (2) 岩田真和、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ におけるCu核のNQR周波数の圧力依存性-2、日本物理学会 第67回年次大会、2012年3月25日、関西学院大学
- (3) 林田みなみ、 $\text{U}_3\text{P}_4$ の高压下ホール効果、日本物理学会 第67回年次大会、2012年3月24日、関西学院大学
- (4) 岩田真和、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ におけるCu核のNQR周波数の圧力依存性、日本物理学会 2011年秋季大会、2011年9月23日、富山大学
- (5) 小嶋詠子、鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高压下磁化測定、日本物理学会 2011年秋季大会、2011年9月22日、富山大学
- (6) K. Fujiwara, Cu-NQR of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  Under High Pressure, International Conference on Strongly Correlated Electron System, 2011年8月30日、ケンブリッジ (英国)
- (7) K. Miyoshi, Pressure Dependence of Superconductivity in FeSe Studied by DC Magnetic Measurements, 26th International Conference on Low Temperature Physics, 2011年8月12日、北京 (中国)
- (8) K. Fujiwara, NQR Study of Novel Superconducting State near Valence or Structural Instability, 第5回アジア高压会議、2010年11月9日、くびきメッセ (松江市)
- (9) Y. Okazaki, NQR Study of heavy fermion compound  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  under high

- pressure, 第5回アジア高压会議、2010年11月9日、くにびきメッセ(松江市)
- (10) K. Miyoshi, DC Magnetization Measurements of Iron-Based layered Superconductor  $\text{Li}_x\text{FeAs}$  under High Pressure, 第5回アジア高压会議、2010年11月8日、くにびきメッセ(松江市)
- (11) E. Mutou, DC Magnetization Measurements of  $\text{FeSe}_x$  under High Pressure, 第5回アジア高压会議、2010年11月8日、くにびきメッセ(松江市)
- (12) 岡崎裕、高压下における  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の Cu-NQR、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- (13) 武藤絵里子、FeSe 系および Fe (Se, Te) 系超伝導体の高压下磁化測定 II、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- (14) K. Fujiwara,  $^{63}\text{Cu}$  NQR study of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  under high pressure, International Conference on Heavy Electrons, 2010 年 9 月 19 日、首都大学東京
- (15) 荒木新吾、 $\text{U}_3\text{P}_4$  の压力誘起強磁性・非磁性転移、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学
- (16) 藤原賢二、パイロクロア酸化物超伝導体  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の高压下 NQR、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学
- (17) 武藤絵里子、FeSe 系および Fe (Se, Te) 系超伝導体の高压下磁化測定、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学
- (18) 小川紗季、 $\text{Li}_x\text{FeAs}$  の高压下磁化測定、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学
- (19) 岡崎裕、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  における Cu-NQR 周波数の压力依存性-2、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25 日、熊本大学
- (20) 小川紗季、 $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  (R=La, Sm) の高压下磁化測定、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 26 日、熊本大学
- (21) 武藤絵里子、FeSe 系超伝導体の高压下磁化測定、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 26 日、熊本大学
- (22) K. Fujiwara, NQR study of pressure induced superconductivity in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , International Conference on Quantum Criticality and Novel Phases, 2009 年 8 月 3 日、Dresden (ドイツ)
- (23) K. Miyoshi, Magnetic measurements of FeSe superconductor under high pressure, International Conference on Magnetism, 2009 年 7 月 30 日、Karlsruhe (ドイツ)

- (24) K. Fujiwara, Pressure Effect on Superconductivity in  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ , International Conference on Magnetism, 2009 年 7 月 28 日、Karlsruhe (ドイツ)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤原 賢二 (FUJIWARA KENJI)  
島根大学・総合理工学部・教授  
研究者番号：50238630

### (2) 研究分担者 なし ( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者 なし ( )

研究者番号：