

## 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 6月 1日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22840014

研究課題名（和文） 実践的な大容量超高压装置の開発と強相関電子系核磁気共鳴への適用

研究課題名（英文） Development of practical space-efficient high-pressure apparatus and its application for NMR studies of strongly-correlated-electron systems.

## 研究代表者

北川 健太郎 (KITAGAWA KENTARO)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号：90567661

## 研究成果の概要（和文）：

10 GPa(万気圧)を超える超高压核磁気共鳴 (NMR) 技術の開発を行なってきた。本研究ではこれまでにない、試料室が大きく使用しやすい高压装置を初めて開発した。具体的には、新しい配線方法、10 万気圧超まで多配線とルビー蛍光法の為の光ファイバーを簡単に導入可能な方法を見出した。物性測定では、鉄系超伝導体の単結晶を作成し、母物質の詳細な磁気状態、化学圧力による磁性・超伝導共存状態等を報告した。

## 研究成果の概要（英文）：

We have developed new ultrahigh-pressure NMR technique to reach 10 GPa and over. This time we improved wiring method for our high-pressure cell, which features very large sample. The new method enables us to handle many electrodes and optical fiber beyond 10 GPa for the first time. Also we have performed single-crystal growth of iron-based superconductors, and reported detailed magnetic structures of the parent compound, and magnetism/superconducting coexisting state induced by a chemical pressure.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011 年度	1,130,000	339,000	1,469,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,380,000	714,000	3,094,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 II

キーワード：超高压環境、対向アンビル型圧力装置、高压 NMR、鉄系高温超伝導体、高压核磁気共鳴

## 1. 研究開始当初の背景

圧力は、固体物性分野の特に強相関電子系において系の基底状態をコントロールする手段の一つとして大きな役割を担っている。化学的ドーピングに対する大きな強みは、結晶中に乱れを導入しないことである。量子相転移・磁性共存超伝導等、近年注目されてい

るテーマにおいては純良で格子欠陥の少ない単結晶を用いた研究が不可欠であるから、圧力下において様々な測定を行うことには大きな意義がある。しかしながら、今までの主な弱みは、i)物性を大きく変化させる高压を発生するのは困難であること、ii)試料体積が小さいことや試料室へのアクセスの手段

に限られること等があげられ、しかも i) と ii) にはトレードオフがある。希土類化合物などの圧力に敏感な系を除くと金属間化合物や金属酸化物が大きな変化を示すには、10 GPa 前後の超高压圧力を必要とする。しかし、大きな試料室を実現できるのは、NiCrAl 合金などのシリンダーと超合金のピストンを用いたピストン・シリンダー型であり、これは 3 GPa 前後までしか利用できない。それ以上の圧力域での有力な装置として、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) およびキュービックアンビル装置があり、前者は試料体積が極めて小さく (<0.01 mm<sup>3</sup>)、後者は装置全体が巨大で光学的に不透明という欠点があった。これらの制約により現在まで超高压域の低温測定の手段は、ほぼ電気抵抗に限られていて、電子状態・磁気状態を観測する手段、およびそれに適した高压装置が求められていた。

代表者は、試料室体積効率のよい 9 GPa までの超高压装置を報告してきた。この装置は、新しいタイプの対向アンビル型装置である。小型装置としては試料体積がこれまでのもの(改良ブリッジマン型/DAC 等)に比べて 10-100 倍程大きい。また、アルゴン圧力伝達媒体による高い静水圧性、ルビー蛍光法圧力測定、2 軸回転等の特徴によりこれまででない精密な NMR 実験を可能としてきた。

## 2. 研究の目的

本課題「実践的な大容量超高压装置の開発と強相関電子系核磁気共鳴への適用」では、超高压域[4 万気圧(GPa)を大きく超える圧力]において固体物性物理学分野における低温物性 (特に、磁性、超伝導) の研究を進展させる為に、小型の装置で大きな試料体積を持つ圧力装置を開発すること、その圧力下で精密な核磁気共鳴 (NMR) を可能にし、超高压域での微視的測定を現実にするを目的とした。本課題の特色は、単に圧力値を追求するだけでなく高い静水圧性、正確な圧力値測定、磁場下 2 軸回転による単結晶実験等を同時に実現し、常圧と同様に精密で微視的測定を可能にすることで超高压下物性分野を開拓することにある。

また、本課題では鉄系高温超伝導体を初めてして多くの d 電子強相関電子系において圧力をパラメータとして量子相転移等の研究を行うことを主眼に、20 GPa 弱までの超高压力域における NMR 実験を実現することを目標とした。

## 3. 研究の方法

圧力開発に際しては、これまでの経験を生かし、低コストで効率のよい方法を探った。光学透明な素材を通したルビー蛍光法による連続的で正確な圧力測定を行い、最良の圧力発生形状・を早期に決定することを目指し

た。また、鉄系超伝導体の良質な単結晶をセルフフラックス法により育成し、物理圧力、化学圧力下を含む単結晶 NMR 実験を 2 軸回転機構を用いて詳細に行なった。

## 4. 研究成果

装置開発に関しては、多数の試行を行い、これまでに開発した、嵌めこみ光学窓方式 (図 1(a), (b)) では、10GPa 程度が限界であることを見出した。これは、モアッサナイトやダイヤモンドのような材質による違いや、シール材には殆ど依存しなかったため、10GPa 超では光学的なアクセス方法として別の方法が必要であることが判明した。また、これまでのガスケット上の溝内で行う電気配線方法では、2 本でも歩留まりが悪かったため、より多配線が必要なバルク測定への展開を図る上で問題があった。これらの問題を解決するために、超合金アンビル内の穴に電気配線と光ファイバーを通す、画期的な方法を開発した (図 1(c), (d))。少なくとも 10 GPa 前後までは多本数の配線でも歩留まりが高く、安価な光ファイバーによりルビー蛍光法による正確な圧力値測定が行えるため、超高压バルク/NMR 測定が極めて簡単に行えるようになった。詳細は、高圧力学会の来年度の会誌に掲載される予定である。

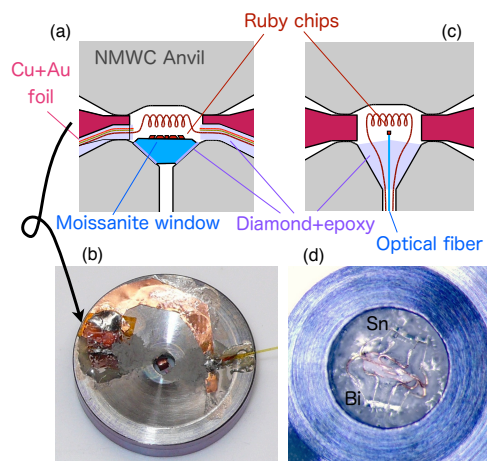


図 1 : (a) (b) 以前までの配線方法、(c) (d) 今回開発した配線方法。

物性測定では、鉄系超伝導体の高压下超伝導の NMR 実験を行なった。自ら作成したセルフフラックス法による NaFeAs 単結晶を用いて常圧下で行った NMR 実験 (論文 2) では、45K 以下の反強磁性状態において、非整合スピン密度波状態と整合反強磁性状態間のクロスオーバーが観測された。この系において化学量論比の乱れのない結晶での非整合状態の報告は殆ど無く、また温度励起のクロ

スオーバーも珍しいために本論文は JPSJ 誌において "Papers of editors' choice" に選ばれている。続いて行っている超高压下実験では、1.5GPa 以上で構造相転移線と反強磁性転移線が重なること、4GPa では 1 次相転移的に相分離した反強磁性・超伝導共存状態であること、7GPa ではクリーンな超伝導状態であることなどが NMR 実験により判明した。また、反強磁性ゆらぎは相境界近傍の圧力で大きく増大していることが特徴的であった。

また、これまで鉄系の物理圧力下超伝導を行ってきたが、比較のために As/P 置換による化学圧力効果を SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の NMR を用いて研究した。P ドープ系は BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> において精力的に研究されてきており、高い転移温度を持つ鉄系超伝導の中では異例となるラインノードの対称性が報告されてきた。また、最近、反強磁性と超伝導の共存も報告されている。しかし、単結晶育成が難しく、P ドープ系では単結晶 NMR 実験は殆ど行われていなかった。その中、SrAs セルフフラックス法により、mm サイズの単結晶を育成することに初めて成功した。P 量を 25% 付近の相境界にチューニングして単結晶 NMR 実験を行なった結果、ある試料ではほぼ同温度で反強磁性と超伝導の共存状態に転移した。ただし、以前報告した物理圧力下の共存状態と異なり、空間的に均一に近いと思われる共存状態であったため、両者の違いを明らかにする予定である。

なお、代表者は、超高压 NMR 測定手段の開発と、鉄系超伝導体の研究に対して、第 6 回凝縮系科学賞 (実験部門) (2011 年)、第 6 回日本物理学会領域 8 若手奨励賞 (2012 年) の各賞を授与されている。

## 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 5 件)

- ① Y. Imai, H. Takahashi, T. Okada, T. Yoshinaka, S. Komiya, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, I. Tsukada, Y. Uwatoko, and A. Maeda, "Microwave surface impedance measurements of LiFeAs, LiFe(As,P) and FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> single crystals" 査読有り、Physica C 誌、471 巻, pp. 630-633, 2011 年, doi:10.1016/j.bbr.2011.03.031
- ② Kentaro Kitagawa, Yuji Mezaki, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Masashi Takigawa, "Crossover from commensurate to incommensurate antiferromagnetism in stoichiometric NaFeAs revealed by

single-crystal <sup>23</sup>Na,<sup>75</sup>As-NMR experiments."

査読有り、Journal of the Physical Society of Japan 誌、80 巻, pp. 033705-1-4, 2011 年, DOI: 10.1143/JPSJ.80.033705

- ③ Nobuyuki Kurita, Kentaro Kitagawa, Kazuyuki Matsubayashi, Ade Kismarahardja, Eun-Sang Choi, James S. Brooks, Yoshiya Uwatoko, Shinya Uji, and Taichi Terashima, "Determination of the Upper Critical Field of a Single Crystal LiFeAs: The Magnetic Torque Study up to 35 Tesla." 査読有り、Journal of the Physical Society of Japan 誌、80 巻, pp. 013706-1-4, 2011 年, DOI: 10.1143/JPSJ.80.013706
- ④ Yoshinori Imai, Hideyuki Takahashi, Kentaro Kitagawa, Kazuyuki Matsubayashi, Noriyuki Nakai, Yuki Nagai, Yoshiya Uwatoko, Masahiko Machida, Atsutaka Maeda, "Microwave Surface Impedance Measurements of LiFeAs Single Crystals." 査読有り、Journal of the Physical Society of Japan 誌、80 巻, pp. 013704-1-4, 2011 年, DOI: 10.1143/JPSJ.80.013704
- ⑤ 北川健太郎、瀧川 仁、 「超高压環境下での NMR — 9 万気圧級高体積効率高圧セルの開発 —」 査読無し、固体物理 45 巻, 307-318 頁, 2010 年, <http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1045.htm#no532>

[学会発表] (計 8 件)

- ① 北川健太郎 「鉄系超伝導体の微視的研究と超高压下 NMR 測定法の開発」 (領域 8 若手奨励賞受賞講演) 日本物理学会、2012 年 3 月 25 日、関西大学 (兵庫県)
- ② 北川健太郎、松林和幸、上床美也、瀧川 仁 「P ドープ SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> における反強磁性共存超伝導状態の NMR」 日本物理学会、2012 年 3 月 25 日、関西大学 (兵庫県)
- ③ 北川健太郎、後藤弘匡、片山尚幸、八木健彦、大串研也、松本健彦、上床美也、瀧川 仁 「10GPa 級対向アンビル型装置での NMR 技術の開発と鉄系超伝導への適用」 高压討論会、2011 年 11 月 10 日、沖縄キリスト教学院 (沖縄県)

- ④ 北川健太郎 「NMR で見た鉄系の遍歴  
反強磁性と超伝導」(領域3・8シンポ  
ジウム「遍歴磁性と超伝導 - 両者の統  
合的な理解に向けて」)  
日本物理学会、2011年9月23日、  
富山大学(富山県)
- ⑤ 北川健太郎、松林和幸、上床美也、瀧川  
仁 「Pドーブ SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の化学圧力誘  
起超伝導のNMR」  
日本物理学会、2011年9月22日、  
富山大学(富山県)
- ⑥ 北川健太郎、後藤弘匡、八木健彦、松  
本武彦、上床美也、瀧川 仁  
「10GPa 級対向アンビルセルを用い  
た固体 NMR 実験」  
高圧討論会、2010年10月22日、仙台  
市戦災復興記念館(宮城県)
- ⑦ 北川健太郎、目崎雄二、松林和幸、上床  
美也、瀧川 仁 「化学量論比  
NaFeAs 単結晶の超高压 NMR 実験」  
日本物理学会、2010年9月24日  
、大阪府立大学(大阪府)
- ⑧ Kentaro Kitagawa, Kazuyuki  
Matsubayashi, Yuji Mezaki, Naoyuki  
Katayama, Kenya Ohgushi, Hirotada  
Gotou, Takehiko Yagi, Takehiko  
Matsumoto, Yoshiya Uwatoko, and  
Masashi Takigawa “NMR  
experiment on clean iron-pnictide  
superconductors up to 8 GPa.”  
International Conference on Core  
Research and Engineering Science of  
Advanced Materials、2010年6月2日、  
Osaka University (大阪府)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cc.kochi-u.ac.jp/~kitag/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北川 健太郎 (KITAGAWA KENTARO)  
東京大学・物性研究所・特任研究員  
研究者番号：90567661

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし