

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540366

研究課題名(和文) 重い電子が織りなす反強磁性と超伝導が競合・共奏する系の量子臨界点

研究課題名(英文) Quantum Critical Point of Heavy Fermion System with Anti-ferromagnetism and superconductivity

研究代表者

梅原 出 (UMEHARA, Izuru)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90251769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：反強磁性重い電子系の化合物の高圧力下での超伝導出現に関して、熱容量測定を通して研究した。結晶構造に反転対称性を有しないCeRhSi<sub>3</sub>やCeIrSi<sub>3</sub>、また典型物質であるCeRhIn<sub>5</sub>、CeIn<sub>3</sub>などが研究対象となった。これらの物質系総てにおいて、量子臨界点近傍で熱容量が発散する傾向が出現し、フェルミ液体状態でない強電子相関あるいはスピンの揺らぎの著しい増大があることがユニバーサルに実現し超伝導出現に大きな役割を果たしていることが示唆される結果を得た。さらに、超伝導状態で回転磁場中の測定を行ったところ、その異方性からS波ではない超伝導が実現している可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：It has been investigated the properties of superconducting states of anti-ferromagnetic heavy fermion system under high pressure by heat capacity measurements. We shed light on the non-inversion symmetry compounds CeRhSi<sub>3</sub> and CeIrSi<sub>3</sub> and typical pressure induced superconductor CeRhIn<sub>5</sub> and CeIn<sub>3</sub>. In all compounds, we found the increasing phenomena in heat capacity at Quantum Critical Points (QCP). These results suggest the states of the Non-Fermi-Liquid (NFL) and/or the Spin Fluctuation (SF) appeared universally. The increasing of the NFL and/or the SF at QCP plays important role creating the Cooper Pair in these compounds. Moreover, p or d symmetry superconducting states (the anisotropic superconducting gap) would be appeared in this system by the observation of heat capacity measurements in the rotation magnetic fields.

研究分野：固体物性実験

キーワード：重い電子系 超伝導 反強磁性 異方的ギャップ 回転磁場中比熱測定 高圧下比熱測定

1. 研究開始当初の背景

1911年のカマリンオネスの超伝導の発見から100年である。長い超伝導の歴史で、多くの重要な発見がなされ、物理学に新たな概念をもたらしたことは言うまでもない。その中でも、1986年に発見された銅酸化物の超伝導、いわゆる高温超伝導の発見は、物理学者のみならず、極めて強いインパクトを人々に与え社会現象にもなった。最近では、我が国発の鉄系超伝導の発見も記憶に新しいところである。超伝導の研究の歴史の中で、最も物理学者にインパクトを与えたものは、1979年のステグリッヒ等による  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の超伝導の発見であろう。通常金属のバンド電子の1000倍もの有効質量を持ったいわゆる重い電子系の超伝導の発見である。**重い電子系の超伝導の研究は、21世紀に入り急展開を見せている。**まず、 $\text{UGe}_2$ 、 $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  などの圧力誘起の超伝導の発見があげられよう。また、 $\text{Ce}_m\text{TlIn}_{3m+2}$  ( $T: \text{Rh, Co, Ir, m: } \infty \sim 2$ ) で記述される一連の物質群、なかでも  $\text{CeCoIn}_5$ 、 $\text{CeIrIn}_5$  の常圧での超伝導の発見、 $\text{CeRhIn}_5$  での高圧下での超伝導の発見など枚挙にいとまがないほどである。さらに最近、**重要な新展開**があった。**空間反転対称性のない超伝導体**である  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の発見である。

空間反転対称性のない重い電子系超伝導体の発見は、極めて重要なものである。すなわち、重い電子系を含めて、従来の超伝導は、空間反転対称性を有することが大前提となっているからである。重い電子系超伝導であることに加えて、空間反転対称性で期待される新奇な物性として、1) スピンシングレット-スピントリプレット混合状態 2) 巨大なパウリリミット 3) ヘリカル渦糸状態などが理論的に予想されている。これらはいずれも、結晶対称性とスピン-軌道相互作用が絡み合って織り成す新奇な物性であって、 $^3\text{He}$  の超流動から続くボーズ・アインシュタイン凝縮の研究に、新たな  $\text{CePt}_3\text{Si}$  で発見されたこの系は、圧力下で超伝導を示す  $\text{CeRhSi}_3$ 、 $\text{CeIrSi}_3$  の発見を経てさらに発展した。本申請では、**極低温での物理量の測定を電氣的・熱的測定に応用し、圧力と磁場方向をパラメーターとした熱容量測定を行い、空間反転対称性のない重い電子系超伝導体とその関連物質の量子臨界現象について、新たな知見を得ることを目的とする。**

2. 研究の目的

申請者は、これまで、 $\text{CeRhSi}_3$ 、 $\text{CeIrSi}_3$  などの系について、圧力下での熱容量特性の研究を行って来たが、磁性と超伝導の共存あるいは、競合に関する極めて重要な知見を得た。例えば、 $\text{CeRhSi}_3$  では、常圧下で 1.6K にあった反強磁性転移点は、圧力の上昇とともに、約 1GPa までは上昇し、その後、下降に転じ、

約 2.5GPa の圧力下で反強磁性転移が消失する。また、反強磁性の消失する圧力までは、反強磁性と超伝導が共存する。これは、Kimura 等の電気抵抗の結果とよく一致する。図1に非常に静水圧性の高いグリセリンを圧力媒体として用い詳細に測定した  $\text{CeRhSi}_3$  の圧力下熱容量の結果を示す。2.13GPa まで、反強磁性と超伝導による異常が観測されている。このとき、超伝導による比熱の跳びは極めて小さい。ところが、2.13GPa から 0.05GPa だけ加圧した 2.18GPa においては、反強磁性と超伝導はクロスオーバーせず、突然反強磁性が消失し、超伝導のみが明確に生き残る。繰り返しになるが、この間の圧力差は極めて狭く 0.05GPa であり、1次的な相転移と共に反強磁性の消失と強結合の超伝導の出現がおこった様子にみえる。これは、圧力媒体がダフニオイル 7373 を用いた以前の申請者らの研究結果でも同様であり、静水圧性の質によらず普遍的な現象であることが明らかになった。

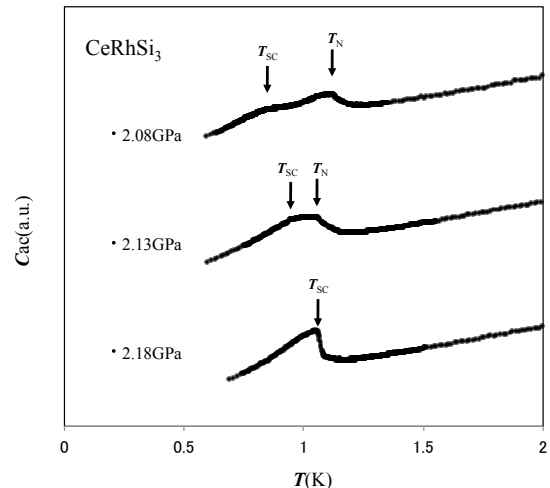


図1  $\text{CeRhSi}_3$  の圧力下熱容量測定

以前、共存領域における超伝導は、熱容量の跳びが極めて小さいため、ギャップレス超伝導の可能性を示唆したが、最近、Aso 等による中性子回折の実験結果から  $\text{CeRhSi}_3$ 、 $\text{CeIrSi}_3$  両物質とも Ce の有する磁気モーメントが  $0.1 \mu_B$  の程度であり、かつ複雑な非整合型の磁気構造を有しており、反強磁性秩序がスピン密度波 (SDW) であることが示唆された。すなわち、この系では、SDW による秩序化によってフェルミ面にネステイングが生じ、フェルミ面全体に超伝導ギャップがフルに開くことを許さない、いわば、SDW と超伝導によるフェルミ面の取り合い-競合-の状態にあることが中性子回折と申請者の熱容量測定の結果から強く示唆される。このような SDW と超伝導の共存・競合の問題は、銅酸化物超伝導、鉄系超伝導などでも重要な意味を持っており、極めて重要な研究課題で

あると認識するところである。また、現在進行中の研究課題ではあるが、磁場中での圧力下の熱容量測定の結果（申請者代表による平成 21 年度から平成 23 年度 基盤研究（C）一般）から、非共存領域の超伝導相内では、磁場の印加で、CeRhIn<sub>5</sub>で見られたような反強磁性もしくは SDW が生き返ることが無い様にみえ興味深い。

本申請による研究課題は以上のことをふまえ、この共存領域から非共存領域への変化がいかなるものであるのか明らかにするため CeRhSi<sub>3</sub>、CeIrSi<sub>3</sub> と研究がことごとに進んでおり、かつ、同様の共存領域-非共存領域の変化をもつ CeRhIn<sub>5</sub> に対しても、1 K 以下の極低温下で温度を固定し、磁場方向をパラメーターとして変化させ in-situ で熱容量の測定を行う。しかしながら、このような物性測定は常圧においてのみで行われて来たものである。実験計画・方法で詳述するが、圧力と磁場方向をパラメーターとした熱容量測定の実験方法を確立させ、この分野の内外の研究に新たな地平を開拓することも目的とする。

### 3. 研究の方法

横浜国大の申請者の研究室にある既存の装置やクライオスタットを改造し、**極低温下・回転磁場下の熱容量測定**でも 3 GPa の圧力を安定して供給できるようにする。この in-situ での高圧下・回転磁場での熱容量測定は世界中で皆無である。本研究を通して得られる観測結果は、**強相関電子系（重い電子系）の圧力誘起超伝導の量子臨界点と超伝導ギャップに関する情報、磁性と超伝導の共存・競合の問題に対する重要な知見を得て、新たな超伝導の世界を拓きうる。**

### 4. 研究成果

興味深い研究成果を 2 つに分けて記述する。

#### ① 量子臨界点近傍での熱容量の振る舞いと非フェルミ液体もしくはスピンの揺らぎ

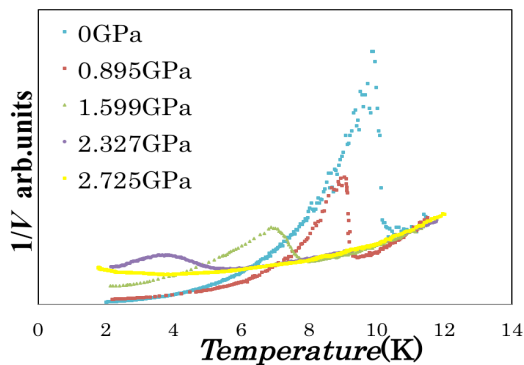


図 2 CeIn<sub>3</sub> の圧力下熱容量測定

一例として CeIn<sub>3</sub> をあげる。CeIn<sub>3</sub> は、約 10K に反強磁性転移を持つ重い電子系物質である。約 2.5 GPa で量子臨界点を迎え超伝導体になる。

図 2 に、圧力下での比熱の温度依存性を示した。反強磁性転移点が圧力の印加に従って低温側にシフトしていくことがわかった。磁気転移にともなう比熱の異常が小さくならなくなっていく様子が見える。磁気秩序が抑制されていることが分かる。

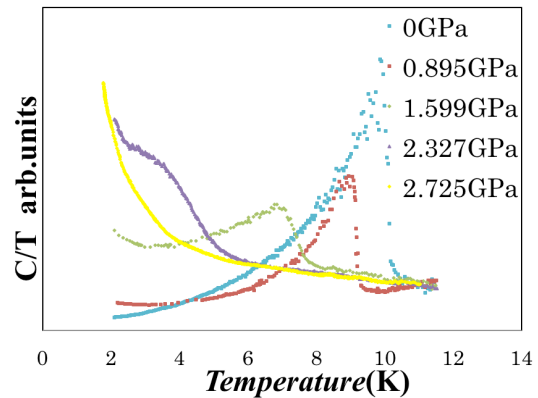


図 3 CeIn<sub>3</sub> の C/T vs T

図 3 は、圧力ごとの C/T の温度依存性のグラフである。1 GPa 程度までは比熱のグラフとあまり変わらないように見えるがそれ以降は低温部分でアップターンがうかがえる。圧力印加により反強磁性転移点が低温側にシフトし磁気秩序が抑制されていくことについて考える。低温側に反強磁性転移点がシフトすることに関しては電気抵抗の測定より知られていたものの今回交流法により比熱測定を行ったことでバルクとして磁性の変化であることが分かった。比熱の飛びが小さくなりブロードな転移になることに関しては近藤効果と RKKY 効果の競合によるものであり圧力を印加するごとに近藤効果が支配的になり磁気秩序が抑制され、磁気揺らぎが増大するためであると考えられる。SCR 理論から求められる反強磁性体の C/T の依存性は  $T^{0.5}$  であり本研究の 2.725 GPa での測定は 1.8 ~ 2.2 K ではその結果と一致した。また、C/T に顕著に現れる 5 K 以下での比熱の増大は、**いわゆる非フェルミ液体的振る舞いの特徴**である。先行研究で行われている電気抵抗の温度依存性で、2.5 GPa 付近で  $T^{-6}$  に比例することが報告されている<sup>[3]</sup>。フェルミ液体で記述される場合、 $T^2$  に比例するとされている。この結果は、本研究で得られた量子臨界点近傍の振る舞いと矛盾しない。

次に CeRhIn<sub>5</sub> で観測された結果を図 4 にあげた。

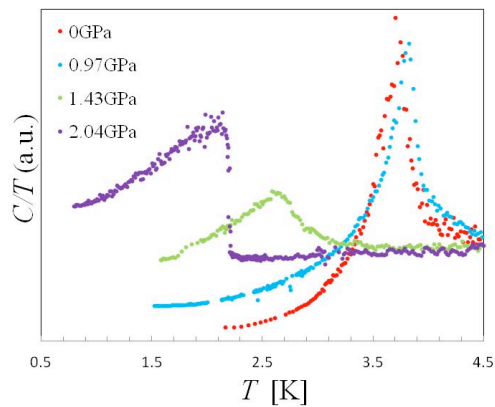


図4 CeRhIn<sub>5</sub>の圧力下比熱測定  $C/T$  vs  $T$

CeIn<sub>3</sub>と同様に量子臨界点近傍で残留エントロピーがあるように見える。また、非フェルミ液体の特徴であるアップターンも観測された。これらのふるまいは、CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>やCeRhSi<sub>3</sub>、CeIrSi<sub>3</sub>（申請者代表による平成21年度から平成23年度 基盤研究(C)一般）でも観測しており、これら反強磁性重い電子系の圧力誘起超伝導体にユニバーサルに出現することが明らかになった。

## ②回転磁場下での高圧熱容量測定と異方的超伝導ギャップ

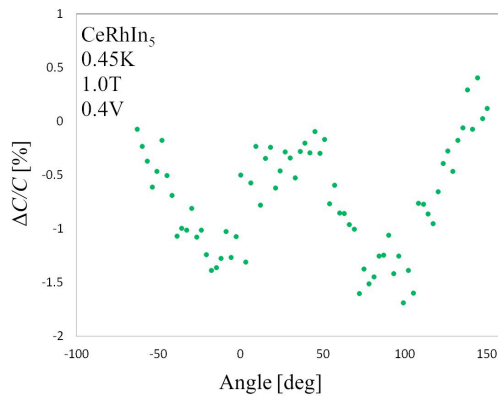


図5 CeRhIn<sub>5</sub>の比熱の角度依存性

まず、CeRhIn<sub>5</sub>の圧力下での回転磁場中熱容量について議論する。図5は、2.04GPaを印加した状態で回転磁場中での比熱の角度依存性を測定したものである。c軸方向は-10°である。-10°と80°で極小をとる4回対称の振動を確認する事が出来る。これによりCeRhIn<sub>5</sub>の超伝導ギャップの異方性を確認する事が出来た。比熱の角度磁場依存性においては、極小をとる方向にノードが存在するので、今回の測定ではa、c軸それぞれにノードのある異方的な超伝導ギャップ構造を持つと判断した。

また、BCS理論に基づく超伝導では超伝導ギャップは等方的であり、s波・スピンシングレットが期待される。我々の実験結果では、CeRhIn<sub>5</sub>は異方的な超伝導ギャップをもつことが示唆され、CeRhIn<sub>5</sub>はunconventional超伝導であると考えられる。CeRhIn<sub>5</sub>がs波超伝導体ではなくd波あるいはp波超伝導体である可能性や、スピンシングレットではなくト

リップレットを持つ可能性も示唆される。

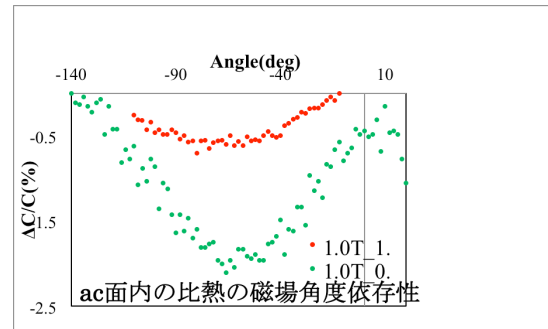


図6 CeIrSi<sub>3</sub>の比熱の角度依存性

図6にCeIrSi<sub>3</sub>の比熱の角度依存性を示した。CeIrSi<sub>3</sub>は、反転対称性を持たない結晶構造ではあるが、正方晶の対称性を持つ。このac面内で磁場を回転させた。明瞭な角度依存性が観測され、水平ライノードのギャップを持つことが示唆される。

以上のように、本研究においては、圧力下で磁場の角度回転を行う比熱測定法を確立させ、反強磁性の重い電子系化合物の超伝導ギャップの異方性を見出し、これら系がunconventionalな超伝導体であることの見を得た。

## 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 “Magnetic Properties of HoNi Single Crystal under High pressure”, Nobuyuki Kinami, Guanghui Hu, Izuru Umehara, JPS Conf. Proc. **3** (2014)1-4(017012)

② “Pressure effects of Nd<sub>3.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and La<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>6</sub>”, Yoshiki Sakurai, Shunsuke Sakura, Guanghui Hu, Shunpeita Suzuki, Izuru Umehara, Yoshihide Kimishima, Masatomo Uehara, JPS Conf. Proc. **1** (2014)1-4(012086)

③ “Magnetic Properties and magnetocaloric effect of GdCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> compound under hydrostatic pressure” Li Linwei, Hu Gauanghui, I. Umehara, D. Huo, T. Namiki, K. Nishimura, Journal of Alloys and Compounds, **575** (2013) 1-4

④ “Pressure Effects on Magnetic and Magnetocaloric Properties of GdCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub>”, Li Linwei, Umehara Izuru, Huo Dexuan, Namiki Takahiro, Nishimura Katsuhiko, Journal of Physical Society of Japan, **81** (2012)0737-073703

〔学会発表〕（計 14 件）

① “圧力誘起超伝導体  $\text{CeTSi}_3$  の超伝導ギャップ”、梅原出、木村憲彰、松林和幸、上床美也、高圧討論会、2014年11月22日～2014年11月24日、徳島大学

② “Magnetic Transitions under Pressure in  $\text{GdCo}_2\text{B}_2$  “、Guanhui Hu、Izuru Umehara、ICM2012、2012年7月9日～2012年7月11日、釜山（韓国）

③ “ $\text{CeRh}_3\text{Si}_2$  の圧力下での熱容量測定”、亀井由樹、梅原出、上床美也、松林和幸、日本物理学会、2014年9月7日～2014年9月10日、中部大学

④ “ $\text{CeRhIn}_5$  の圧力下での比熱測定”、國見遼一、梅原出、上床美也、松林和幸、日本物理学会、2014年9月7日～2014年9月10日、中部大学

⑤ “ $\text{CeIn}_3$  の高圧下での比熱測定”、加藤貫、梅原出、上床美也、松林和幸、日本物理学会、2014年9月7日～2014年9月10日、中部大学

⑥ “ $\text{CeRhIn}_5$  の高圧下での比熱測定”、國見遼一、朝日啓太、梅原出、上床美也、松林和幸、高圧討論会、2013年11月14日～2013年11月16日、朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター

⑦ “ $\text{CeIn}_3$  の高圧下での比熱測定”、加藤貫、梅原出、上床美也、松林和幸、高圧討論会、2013年11月14日～2013年11月16日、朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター

⑧ “ $\text{CeRhSi}_3$  の圧力下磁場中熱容量測定”、梅原出、福村啓介、篠塚真仲、木村憲彰、高圧討論会、2012年11月7日～2012年11月9日、大阪大学

⑨ “ $\text{CeRhSi}_3$  の高圧下磁場中熱容量”、篠塚真仲、福村啓介、朝日啓太、梅原出、木村憲彰、松林和幸、上床美也、日本物理学会、2012年9月18日～9月21日、横浜国立大学

⑩ “ $\text{CeIrSi}_3$  の高圧下磁場中交流法熱容量測定”、朝日啓太、篠塚真仲、福村啓介、梅原出、接待力生、松林和幸、上床美也、辺土正人、日本物理学会、2012年9月18日～9月21日、横浜国立大学

⑪ “ $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  と  $\text{YbMn}_2\text{Ge}_2$  の高圧下交流法熱容量測定”、鈴木俊平太、梅原出、藤原哲也、日本物理学会、2012年9月18日～9月21日、横浜国立大学

⑫ “FeSe 系の圧力下超伝導特性”、小松誠治、梅原出、水口佳一、高野義彦、Shixun Cao、日本物理学会、2012年9月18日～9月21日、横浜国立大学

⑬ “ $\text{Gd}_2\text{Te}_5$  の高圧下物性”、加田野隼矢、梅原出、綿貫竜太、鈴木和也、杉山大樹、日本物理学会、2012年9月18日～9月21日、横浜国立大学

⑭ “希土類金属の Te 化合物の基礎物性”、杉山大樹、梅原出、綿貫竜太、鈴木和也、加田野隼矢、日本物理学会、2012年9月18日～9月21日、横浜国立大学

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梅原出 (Izuru UMEHARA)  
横浜国立大学・工学研究院・教授  
研究者番号：90251769

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：