

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26610102

研究課題名(和文)パレンススキップイオンを含む物質における電荷近藤効果と超伝導発現機構の微視的解明

研究課題名(英文)Charge Kondo effect in valence-skipper-doped superconductor

研究代表者

椋田 秀和 (Mukuda, Hidekazu)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：90323633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：パレンススキップ元素(Tl)をドーブした新奇超伝導体において提唱されている新しい超伝導機構の可能性を核磁気共鳴実験から追究した。ミクロな視点から局所電子状態がTlからの距離に依存して変化していること、電荷近藤効果に起因する動的な電子状態と超伝導の関係を示唆する新しいミクロな視点からの知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：We report a ^{125}Te -NMR study of single-crystalline $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$, revealing an increase in the average density of states (DOS) coupled to a strong spatial variation in the local DOS surrounding each Tl dopant. For the superconducting composition, the nuclear spin relaxation rate for Te ions that are close to the Tl dopants is unexpectedly enhanced in the normal state below a characteristic temperature of 10 K. This temperature coincides exactly with the temperature below which the normal state resistivity experiences an upturn. These observations provide microscopic evidence for dynamical charge fluctuations, and is consistent with expectations for charge Kondo behavior associated with the Tl dopant ions. In contrast, such anomalies were not detected in the non-superconducting samples, suggesting a connection between dynamical valence fluctuations and the occurrence of superconductivity in $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$.

研究分野：物性物理

キーワード：超伝導 原子価スキップ

1. 研究開始当初の背景

これまでに例のない新しい超伝導発現機構が提唱されている未解明超伝導物質群において、核磁気共鳴によるミクロな実験手法により検証し、新超伝導機構の探索を行うことを目標にした研究を行ってきた。本研究でその候補として取り上げているのが、原子価スキップ元素(Tl)をドーブした新奇超伝導体($\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$)で提唱されている原子価スキップ現象に由来する新しい超伝導機構の可能性である。

2. 研究の目的

$\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ では、 $x > 0.3\text{at}\%$ の組成域で超伝導が発現する。Tlでわずかに置換した $x > 0.3\text{at}\%$ で近藤効果のような電気抵抗の振る舞いが観測される。ドーパントである Tl は、 Ti^{2+} ($6s^1$) はエネルギーが高く Ti^{1+} か Ti^{3+} のみ可能なバレンススキップ元素として知られ、通常のスピン自由度に起因する近藤効果と異なり $\text{Ti}^{1+}(6s^2)$ と $\text{Ti}^{3+}(6s^0)$ の電荷の縮退状態が関連した電荷近藤効果として注目されている。

特筆すべきは、電気抵抗の上昇が見られる $x > 0.3\text{at}\%$ の組成域の試料でのみ超伝導の発現することであり、電荷近藤効果が関連した Negative-U(負のクーロン相互作用=電子間引力)が対形成となる新しい超伝導機構の可能性が理論的に指摘される。これまでバルク測定と理論研究が主導してきた本物質系において、我々はミクロな視点から電気抵抗上昇が本質かどうか、超伝導の起源と関連するのかどうか明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

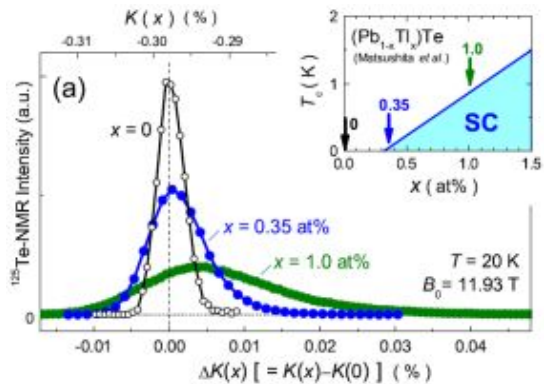
試料に関しては、Stanford 大の I. Fisher 氏(共同研究者)のグループから、実際に低温での電気抵抗上昇が観測されかつ超伝導転移が明瞭に確認されている単結晶($x=0.01$)と、超伝導にならない単結晶($x=0.0035$)の提供を受けた。それらを用いて近藤効果に類似する電気抵抗の上昇がミクロな電子状態とどのように対応しているのか、単結晶試料の Te-NMR 測定により Tl ドープによる電子状態の変化を Te サイトの局所状態から行っている。NMR 実験を通じて調べた。比較のため、ドーブされていない $x=0$ の試料を阪大工学系研究科の村上博成氏(共同研究者)からいただき NMR 実験も行った。

低温での抵抗上昇が観測されかつ超伝導を示す $x=0.01$ の単結晶試料では、電子状態の揺らぎを見る核スピン緩和率($1/T_1T$)など、超伝導を示さない $x=0.006$ の多結晶大きく異なることがわかってきた。実験を進めると、単結晶の方がより系統性が見られることから本質的であると判断し、単結晶試料

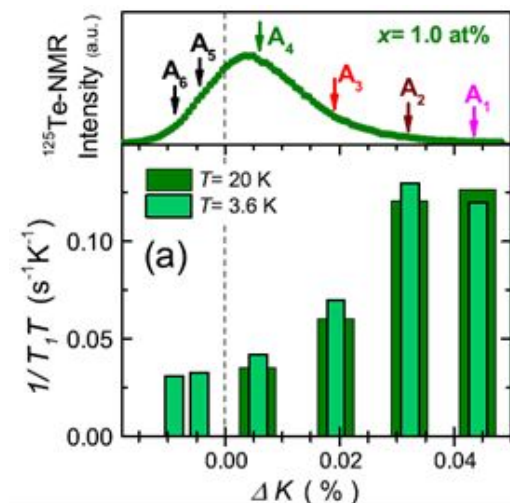
を中心に、以下のような検証実験を進めてきた。さらに、超伝導にならない $x=0$ や $x=0.0035$ 試料の測定と比較することで、超伝導の背景にある物性を議論することにした。

4. 研究成果

単結晶での系統的な NMR 測定の結果、 ^{25}Te -NMR スペクトルには、Tl のドーブ量(x)の増加に伴う線幅の増大が観測された。スペクトル形状から単結晶試料ではドーブされた Tl が試料内でおおよそ偏りなくランダムに分布していることが示唆された。ドーブ量(x)が増すに従って高周波側(=高シフト側)に全体がシフトしていることから、Te サイトの中でも Tl に近いところほど高周波側にシフトし、Tl から遠い Te サイトはあまりシフトしていないことが推測された。つまりドーパント Tl からの距離に依存して局所電子状態が空間変化していることが示唆された。

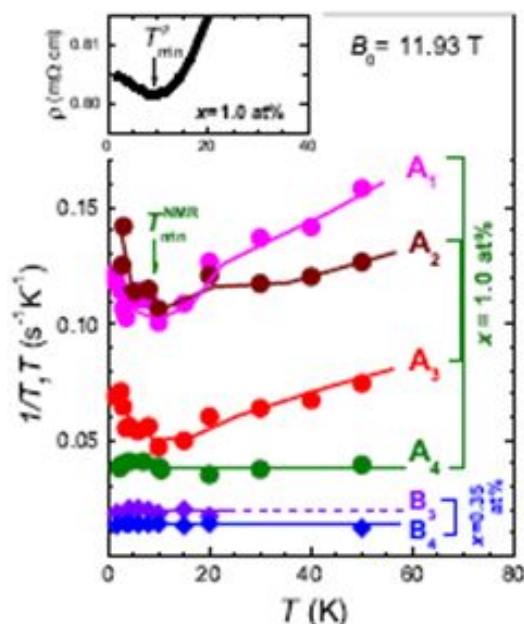


そこで核スピン緩和率($1/T_1T$)の測定をしたところ、同一試料の同一核種であるにも関わらず、共鳴周波数(スペクトルのどの位置か)によって緩和率が大きく異なることがわかった。Tl からの距離が近い Te サイトほど共鳴周波数が高周波側にシフトしていることと考え併せると、Tl に近い Te サイトほど緩和時間が短いことを示唆している。この現象は母物質には見られず、Tl ドープした試料($x=0.35, 1.0\text{at}\%$) においての



み観測されたことから、TI ドープによって新たに発生した局所状態に由来するものと考えられる。

特筆すべきは、核スピン緩和率 ($1/T_1T$) の温度依存性において、超伝導になる試料にのみ 10K 以下で $1/T_1T$ の上昇が観測されたことである。10K という温度は電気抵抗の上昇が見られる温度に対応することから、 $1/T_1T$ の低温での異常が、本系で示唆されている TI の 1+ または 3+ の縮退に伴う電荷揺らぎと関係していることを示唆している。電気抵抗などのマクロ測定と理論から電荷近藤効果と示唆されてきたこの現象が、ミクロな視点からもこの系において本質的であることを裏付けできた。超伝導との関連として、その異常が超伝導を示す試料にのみ見られることを本研究で明らかにすることができ、電荷近藤効果が超伝導の発現とも深く関係している可能性が示唆された。



TI の 6s 軌道は広がっており伝導電子との混成も強いことが予想される。ドーパントの局在 6s 軌道の電子が伝導電子と混成しながら、試料全体へ渡って広くそのコヒーレンスを発達させていることが超伝導の出現条件と関連していると思われる。

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 12 件)

(1) Novel Interplay between High-Tc Superconductivity and Antiferromagnetism in TI-based Six-CuO₂-Layered Cuprates : 205TI and 63Cu-NMR Probes

H. Mukuda, N. Shiki, N. Kimoto, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Tokiwa, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 083701 (2016)

(2) Multiple Antiferromagnetic Spin Fluctuations and Novel Evolution of Tc in Iron-based superconductors LaFe(As_{1-x}Px)(O_{1-y}Fy) revealed by 31P-NMR Studies

T. Shiota, H. Mukuda, M. Uekubo, F. Engetsu, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. T. Lai, H. Usui, K. Kuroki, S. Miyasaka, and S. Tajima J. Phys. Soc. Jpn.85, 053706 (2016) [日本物理学会学術誌(JPSJ)注目論文賞 受賞論文]

(3) Superconductivity and Antiferromagnetic Spin Fluctuations in LaFe(As_{1-x}Px)(O_{1-y}Fy) probed by 31P-NMR

T. Shiota, H. Mukuda, M. Uekubo, F. Engetsu, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. T. Lai, H. Usui, K. Kuroki, S. Miyasaka, and S. Tajima Journal of Physics: Conference Series, in press. (2017)

(4) Enhancement of Tc in CeIr(In_{1-x}Cdx)₅ studied by In-NQR

M. Yashima, K. Tani, K. Nishimoto, H. Mukuda, Y. Kitaoka, F. Honda, R. Settai, and Y. Onuki Journal of Physics: Conference Series, in press. (2017)

(5) Reemergent phase of antiferromagnetic order in iron-based superconductor LaFe(As_{1-x}Px)O probed by 31P-NMR

F. Engetsu, T. Shiota, K. T. Lai, H. Mukuda, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Miyasaka, and S. Tajima Journal of Physics: Conference Series 592 (2015) 012072 doi:10.1088/1742-6596/592/1/012072

(6) NMR evidence for an intimate relationship between antiferromagnetic spin fluctuations and extended s-wave superconductivity in monocrystalline SrFe₂(As_{1-x}Px)₂,

M. Miyamoto, H. Mukuda, T. Kobayashi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Miyasaka, and S. Tajima, Phys. Rev. B, 92, 125154/1-7 (2015) doi:10.1103/PhysRevB.92.125154

(7) Antiferromagnetic spin fluctuations enhancing superconducting transition temperature in LaFeAsO-based high-Tc superconductors

H. Mukuda, K. Yamamoto, K. T. Lai, F. Engetsu, M. Yashima, Y. Kitaoka, A. Takemori, S. Miyasaka, and S. Tajima JPS conf. Proc. 3, 015038 (2014)

(8) Superconducting characters under pressure in heavy fermion compounds CeIr(In_{1-x}Cdx)₅ studied by In-NQR

M. Yashima, N. Tagami, T. Unemori, K. Uematsu,

H. Mukuda, Y. Kitaoka, F. Honda, R. Settai, and Y. Onuki

JPS Conf. Proc. 3, 011094 (2014)

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.3.011094>

(9) Imbalance of Hole Density between Inner and Outer Planes and Superconducting Transition Temperature in Multilayered Cuprates,

S. Iwai, H. Mukuda, S. Shimizu, Y. Kitaoka, S. Ishida, A. Iyo, H. Eisaki, and S.-i. Uchida

JPS conf. Proc.1, 012105 (2014)

DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.1.012105>

(10) Enhancement of Superconducting Transition Temperature Due to Antiferromagnetic Spin Fluctuations in Iron-pnictides

LaFe(As_{1-x}P_x)(O_{1-y}F_y): 31P-NMR Studies

H. Mukuda, F. Engetsu, K. Yamamoto, K. T. Lai, M. Yashima, Y. Kitaoka, A. Takemori, S. Miyasaka, and S. Tajima

Phys.Rev.B 89, 064511/1-6 (2014)

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.064511

(11) Emergence of Novel Antiferromagnetic Order Intervening Between Two Superconducting Phases in LaFe(As_{1-x}P_x)O: 31P-NMR Studies

H. Mukuda, F. Engetsu, T. Shiota, K. T. Lai, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Miyasaka, and S. Tajima

J. Phys. Soc. Jpn. 83, 08370 (2014)

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.083702>

(12) Evolution of the Phase Diagram of LaFeP_{1-x}As_xO_{1-y}F_y (y = 0 - 0.1)

K. T. Lai, A. Takemori, S. Miyasaka, F. Engetsu, H. Mukuda, and S. Tajima,

Phys. Rev. B 90, 064504 (2014)

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.064504

(注)以下、2 偏は現在投稿中のため、論文数からはずしている。

(1) Anomalous Nuclear Spin Relaxation with Charge Kondo Behavior in Pb_{1-x}Tl_xTe with Valence Skipping Tl Dopants: 125Te-NMR Probe
H. Mukuda, T. Matsumura, S. Maki, M. Yashima, Y. Kitaoka, H. Murakami, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, and I. R. Fisher, 投稿中

(2) Three superconducting phases with different categories of pairing in hole- and electron-doped LaFeP_{1-x}As_xO, S. Miyasaka, M. Uekubo, H. Tsuji, M. Nakajima, and S. Tajima, T. Shiota, H. Mukuda, H. Sagayama, H. Nakao, R. Kumai, and Y. Murakami,

Submitted 投稿中

〔学会発表〕(計 24 件*)

*以下は棕田自身が登壇発表したリスト。学生が日本物理学会を中心に発表したリス

トは多数のためここでは省略した。

(1) Search for valence fluctuations on superconductor Pb_{1-x}Tl_xTe by 125Te-NMR, H. Mukuda、招待講演、J-Physics: Mini International Workshop: Physics of Strongly Correlated Electron Systems under Extreme Conditions, Kobe univ., Kobe, 2016 年 4 月 14 日

(2) Search for valence fluctuations on superconductor Pb_{1-x}Tl_xTe by 125Te-NMR

H. Mukuda、一般講演(Poster), International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2016), Hangzhou, China, May 8-13, 2016

(3) 「Te-NMR による Pb_{1-x}Tl_xTe (x=0~0.01)超伝導体における電荷移動揺らぎの探索」
棕田秀和、招待講演、豊田理研ワークショップ「高温超伝導をめぐる最近の発展と展望」
トヨタ産業技術記念館、名古屋、2016 年 7 月 31 日

(4) 「単結晶 NMR による Pb_{1-x}Tl_xTe における電荷近藤効果の可能性」

棕田秀和, 松村隆史, 牧翔太, 八島光晴, 北岡良雄, 村上博成, P. Giraldo-Gallo, I. Fisher, T. Geballe (阪大院基礎工, 阪大院工, スタンフォード大) 日本物理学会 第 72 回 一般講演(口頭) 15aJB-9, 金沢大、金沢、2016 年 9 月 15 日

(5) 「Development of diamond-anvil-NMR for study of sulfur hydride and exotic superconductivity in valence skipper-doped PbTe」

H. Mukuda、招待講演、RIKEN-CEMS-QPEC Topical Meeting on Superconductivity under Extreme Conditions, Univ. of Tokyo, Tokyo, 2017 年 1 月 16 日

(6) 「バレンススキップ元素をドーブした超伝導体における電荷近藤効果」

棕田秀和, 松村隆史, 牧翔太, 八島光晴, 北岡良雄, 村上博成, P. Giraldo-Gallo, I. Fisher, T. Geballe (阪大院基礎工, 阪大院工, スタンフォード大) 日本物理学会 第 73 回 一般講演(口頭) 20pL21-10, 大阪大、大阪、2017 年 3 月 20 日

(7) 「原子価スキップ現象が引き起こす新奇量子伝導現象の微視的研究」
棕田秀和, 一般講演(poster), 第 1 回豊中地区研究交流会(阪大), 2016.12.20

(8) 水素置換系 LaFe(As_{1-x}P_x)(O_{1-y}Hy)における超伝導状態、京都大学基礎物理学研究所: 「超伝導研究の最先端: 多自由度、非平衡、電子相関、トポロジ」, 京都大、棕田、一般講演(口頭). 2016.10.10

(9) Novel phase diagram of superconductivity and antiferromagnetism in iron-pnictide superconductors

H. Mukuda [招待講演], EMN Qingdao Meeting, June 14-17, 2015 (Qingdao, China)

(10) High T_c superconductivity and antiferromagnetism in Hg-based six-layered cuprates by Cu-NMR study, H. Mukuda, M2S 2015, August 23-28, 2015 (Geneva, Switzerland)

(11) SrFe₂(As_{1-x}Px)₂ と他の As/P 置換系鉄系超伝導の電子相図の 31P-NMR による比較

H. Mukuda, 鉄系超伝導ミーティング, 2015年3月12日(大阪)

(12) 高温超伝導と磁性 ~ 銅酸化物と鉄系超伝導を中心に ~

H. Mukuda [招待講演], 計算機ナノマテリアルデザイン新元素戦略研究会, 2015年3月13日 (高等研、京都)

(13) 高温超伝導と磁性に関する最近の進展

H. Mukuda, 「高温超伝導フォーラム」第3回会合, 2015年3月25日(東京理科大)

(14) 電子線照射した SrFe₂(As_{1-x}Px)₂ における反強磁性と超伝導: P-NMR 実験

H. Mukuda, 京都大学基礎物理学研究所研究会「多自由度と相関効果が生み出す超伝導の新潮流~BCSからBECまで~, 2015年6月9日~10日(京都大学)

(15) 強相関電子系高温超伝導物質における強磁場 NMR

H. Mukuda (招待講演), 金研強磁場センター研究会: 20 テスラ超強磁場 NMR による物性研究, 2015年11月10日~11日(東北大)

(16) NMR による電子ドープ Pr₂CuO₄ とホールドープ多層系における平面四配位銅酸素面の基底状態

H. Mukuda (招待講演), CMRC-plus 研究会, 2015年11月18日(つくば)

(17) 電子ドープ Pr₂CuO₄ とホールドープ多層系における平面四配位銅酸素面の基底状態

H. Mukuda (招待講演), CMRC-キックオフミーティング, 2016年3月10日(つくば)

(18) NMR studies in multilayered cuprates and Fe pnictides

H. Mukuda [招待講演], 13th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC2014), June 8-13, 2014 (Tuscany, Italy)

(19) Superconducting transition temperature and re-emergence of antiferromagnetic order in LaFe(As_{1-x}Px)(O_{1-y}Fy)

H. Mukuda, Strongly Correlated Electron Systems SCES2014, July 6-11, 2014 (Grenoble, France)

(20) Superconducting transition temperature and re-emergence of antiferromagnetic order in LaFe(As_{1-x}Px)(O_{1-y}Fy)

H. Mukuda [招待講演], International workshop "Superconductivity research advanced by new materials and spectroscopies", Sep. 30 - Oct. 2, 2014 (Sendai, Japan)

(21) NMR による超伝導体 Pb_{1-x}TlxTe (x=0,0.006) の電子状態

H. Mukuda, 研究会「特異な結晶構造に創出する新奇量子相の解明」, 2014年9月26日(首都大学東京)

(22) 核磁気共鳴による新奇超伝導体の発現機構の研究

H. Mukuda, 基研研究会「多自由度電子状態と電子相関が生み出す新奇超伝導の物理」, 2014年10月26日(京都)

(23) 高温超伝導体における磁性と超伝導-多層型銅酸化物と鉄系物質の NMR 実験から-

H. Mukuda [招待講演], 黒木研究室セミナー, 2014年11月14日(大阪大学)

(24) 鉄系超伝導体 LaFe(As_{1-x}Px)(O_{1-y}Fy)系の 31P-NMR

H. Mukuda [招待講演], CMRC 研究会「超伝導研究の新展開(鉄系・銅酸化物系+非平衡系)」, 2014年11月18日(つくば)

〔図書〕(計 1件)

(1) 固体物理 (2017年1月号, Vol.52) / アグネ出版 p23-p30 トピックス「複数の電子軌道が絡んだ多重スピン揺らぎが生み出す鉄系超伝導」執筆

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

棕田 秀和 (MUKUDA, Hidekazu)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 90323633