

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05531

研究課題名(和文)交流比熱測定を用いた梯子構造鉄化合物のモット転移と圧力誘起超伝導の研究

研究課題名(英文) Study for Mott transition and pressure induced superconductivity in the iron-based ladder compounds using ac-specific measurements

研究代表者

山内 徹 (yamauchi, touru)

東京大学・物性研究所・技術専門員

研究者番号：10422445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>とbeta-Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で絶縁体相から超伝導相に転移する臨界圧力前後で、これらの結晶を使って熱量計を作成し、広範囲の温度領域で高圧下交流比熱測定を行った。前者では超伝導相とMott絶縁体相が隣接する臨界圧力領域に比熱の増強が見られ、超伝導転移温度よりも高温でもこの傾向は観測された。これは軌道選択的なモデルで提唱されているクロスオーバー現象だけでは説明がつかず、なんらかの転移があることを示している。さらには、明確な対称性の破れを伴う相転移のある後者でも、臨界圧力近傍の比熱増強異常も観測され、更に温度を下引時に電荷秩序転移と超伝導転移をも明確に観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

測定技術開発を行い成功することは、シンプルに意義がある。強相関電子系として典型的な絶縁相基底状態を持つ系が、乱雑さを加えない方法で、超伝導相に転移をする場合、その背景で如何なる変化が起こっているかは、銅酸化物高温超伝導体発見以来の現代物性物理学上の中心的課題の一つである。この課題への実現可能なアプローチとして、15GPa程度の範囲で圧力誘起超伝導相探索に威力を発揮してきたキュービックアンビル型圧力装置での交流比熱測定を志向した。比熱はエントロピーを介して、ボルツマン関係式で系の状態数に直接結びついてい物理量なので、圧力誘起される強相関電子系金属の物理学を議論する上で強力な測定法である。

研究成果の概要(英文)：Calorimeters were constructed using BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and beta-Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and AC specific heat measurements under high pressure were carried out over a wide temperature range at around the critical pressure, where the insulating phase transitions to the superconducting phase. In the former case, the specific heat enhancement was observed in the critical pressure region where the superconducting phase and the Mott insulating phase are adjacent, and this trend was also observed at temperatures higher than the superconducting transition temperature. This is not explained by the crossover phenomenon proposed in the orbital-selective model, but indicates that there is some kind of transition. In the latter case, where there is a clear symmetry-breaking phase transition, the specific heat enhancement anomaly near the critical pressure was also observed. Furthermore, the charge-ordering and superconducting transitions were also clearly observed when the temperature was swept.

研究分野：高圧物性

キーワード：高圧下交流比熱測定 圧力誘起絶縁体超伝導転移

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 本課題研究代表者を含む研究グループが発見した、2つの圧力誘起超伝導体である3d遷移金属化合物は、 $BaFe_2S_3$ と $\beta-Na_{0.33}V_2O_5$ という組成式で表すことのできる、共に擬1次元伝導性物質である。これらの物質は常圧(0.0 GPa)下で、前者は2+イオン電荷状態に伴う3d<sup>6</sup>電子配置をもつFe原子が、S原子の配位を伴って梯子状の結晶構造をもつ、Mott絶縁体と考えられており、実際に室温以下で半導体的電気伝導性を示す。後者はV原子が(5-1/6)+価、すなわち6つのV原子のうちひとつが3d<sup>1</sup>、残りが3d<sup>0</sup>の電子配置をもつ混合原子価物質で、V原子が、O原子の配位を伴って3本の梯子状格子が連携した結晶構造をもち、約130 Kで金属から電荷秩序型絶縁体の基底状態に転移する。この2つの系は圧力を印加してゆくと、其々10と7 GPaで超伝導相がその基底状態になる。

(2) 上述の系は超伝導相に転移することは、圧力下の電気伝導測定及び交流磁化測定で検出されていたのみであった。超伝導相になるか否かに関しては上記の測定法で十分ではあるが、その超伝導ギャップの対称性を議論することは難しい。更には、強相関電子系として典型的な絶縁相基底状態を持つ系が、系に乱雑さを加えない方法で、基底状態に超伝導相を伴う金属相に転移をする場合、その背景で如何なる電子物性的変化が起こっているかは、銅酸化物高温超伝導体発見以来の現代物性物理学上の中心的課題の一つであり、大変魅力的なテーマである。

### 2. 研究の目的

上記背景のもと、7-10 GPaという圧力下では取りうる選択肢は多くはないなかで、課題への実現可能なアプローチとして交流比熱測定を選択した。比熱はエントロピーを介して、ボルツマンの関係式で系の取りうる状態数に直接結びついている物理量なので、圧力誘起される強相関電子系金属の物理学を議論する上で強力な方法であると考えたのである。本研究の第一の目的は、系の基底状態が絶縁体相から超伝導相に転移する臨界圧力前後で、できるだけ広範囲の温度領域で、測定精度を担保しつつ、温度の関数として比熱測定を行うことである。そして、そこで得られた情報をもとに、2つの特徴的な圧力誘起超伝導体に於いて、臨界圧力で起こっている現象を議論することを第二の目的とする。

### 3. 研究の方法

上の目的を達成する上で、圧力誘起超伝導相発見に威力を発揮してきた、キュービックアンビル型圧力発生装置に搭載可能な比熱測定方法を開発する必要がある。最大の制約は試料空間に導入可能な電氣的端子は4本に限られていることである。一方、比熱測定用の熱量計(図1)は試料のほか、加熱用ヒータと温度計の2つの主要部品から形成される。そこで、4本の端子をヒータに2本温度計に2本割り振る。この時点で、ヒータの発生させている熱量の絶対値を測定することは困難になる。従って比熱の絶対値は、常圧のそれと比較して半定量的に議論することになる。ヒータは市販のストレインゲージを分解して作成する方法と、chromel細線を用いる方法、試料結晶に薄く銀ペーストを塗布する方法などを採用した。一方、温度計の選択肢は多くはなく、試料空間の体積的制約と室温以下の広い温度領域での感度を担保し、計測を2端子で行う為、AuFe-chromel熱電対を採用した。これらを試料結晶に熱的に接着させる接着剤は、熱伝導度が高いことが必要なので、stycast2850, epotekT7110, 同H20sなどを状況に応じて使った。このように作成した熱量計を、圧力媒体とともに圧力セルに圧媒体とともに封入し、圧力を印加した。圧力媒体はアルコール系、オイル系など試した結果、グリセリンを採用した。測定はヒータに交流電圧を印加し、熱電対で発生する周波数2倍波成分を、その振幅と遅延位相を、温度圧力の関数として測定した。この2つの量は、ある条件下で試料の比熱情報を含むため、Sullivan等によって1968年に議論された、熱浴と比較的強く結合したモデルに従って解析を行うと、比熱が求まる。従って、温度圧力関数としての比熱が求まる訳である。

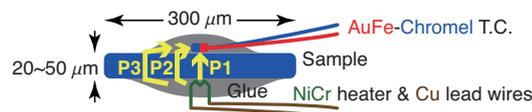


図1. 本研究で開発作成した熱量計。この図でsampleと示した処に、単結晶試料を置く。接着剤の量は、熱量計個体差があるが、測定に対して、特に大きな影響はなかった。

### 4. 研究成果

まず最初の試行として、金属鉛の30  $\mu\text{m}$ 厚の試料を使って熱量計を作成し、圧力印加して比熱測定を行い、超伝導転移による比熱ピークの圧力依存性が観測されることを確認した。またその比熱ピークの大きさを、先行研究によるそれと比較することで、鉛の超伝導転移温度付近の限定的な温度範囲ではあるものの、従来知られていなかったAuFe-chromel熱電対の圧力依存性を明らかにした。またこの測定で超伝導転移観測に適した周波数やヒータ駆動電力などの測定条件を大まかに求めた。金属鉛に続いてBaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>と $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶を使って熱量計を作成し、高圧下交流比熱測定を行った。

まずBaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>についての熱量計作成は困難を極めた。大気安定な物質ではあるが、結晶は極めて脆く擬1次元伝導方向へ針状に崩れやすい。従って、熱量計作成上有利な薄い平板状の結晶を得ることは、偶然に頼らざるを得ない。しかも、力学的に安定で高い熱伝導度が期待できる銀系のペースト(epotek H20s)は、硫黄と反応するので使えない。しかも脆性があるため熱量計作成時に使用する接着剤が、試料の量に対して多くなってしまふ。この条件を克服する組み合わせが、接着剤にstycast2850ft、ヒータにchromel細線を使用する組み合わせであった。作成した熱量計で、様々な周波数、ヒータ駆動電力で交流比熱測定を試みた。その結果、最もはっきりした異常を捉えたのが、約10 GPa程度に超伝導相とMott絶縁体相が隣接する臨界圧力領域に、比熱の増強が見られることとである。超伝導転移温度よりも高温でもこの傾向は観測され、以前の報告と整合する(図2)。

一方、超伝導転移に関しては、温度関数として比熱に見られるはずの異常、例えば反強磁性秩序転移や超伝導転移は温度帰引時に観測できるが、あまりはっきりとした比熱異常は見えなかった。もう一方の $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ に関しても、結晶の脆さはややマシな程度で、やはり熱量計の作成は困難であったが、BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>に比べて有利な点は銀系のペーストが利用可能で、ヒータと結晶間の熱接触が改善できることである。この物質も電荷秩序型(Mott型ではない)絶縁体相から超伝導相に圧力印加で転移する特徴がある。この時の臨界圧力近傍の比熱増強異常も観測されている。さらにこの系では、この異常に加えて温度帰引時に電荷秩序転移と超伝導転移をも明確に観測することにも成功した(図3)。

以上の観測の中で特に興味ふかいことは、圧力の関数としての超伝導転移温度と比熱の増強のoptimum圧力が、共にずれているように見えることである。以上の結果は(1)キュービックアンビル型装置での圧力下交流比熱測定法技術開発、(2)BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>での圧力下比熱測定、(3) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の圧力下比熱測定、以上3本の論文として現在出版準備を行っている。

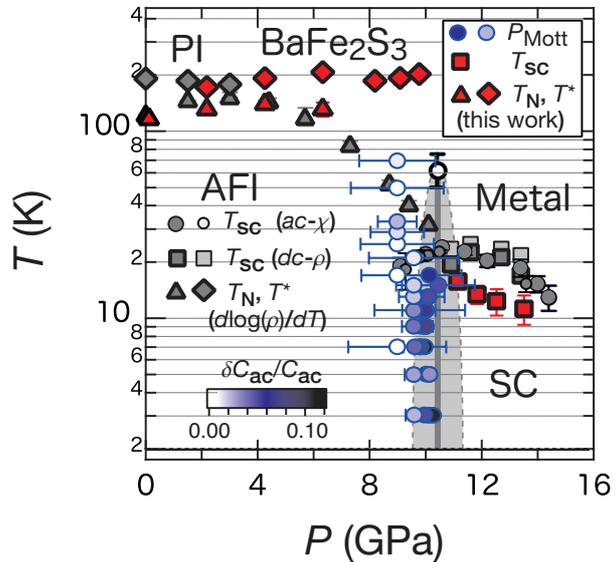


図2. BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の温度圧力相図、グレースケールは抵抗、帯磁率測定から求めたもの、青赤マーカーは本研究から求めたもの。

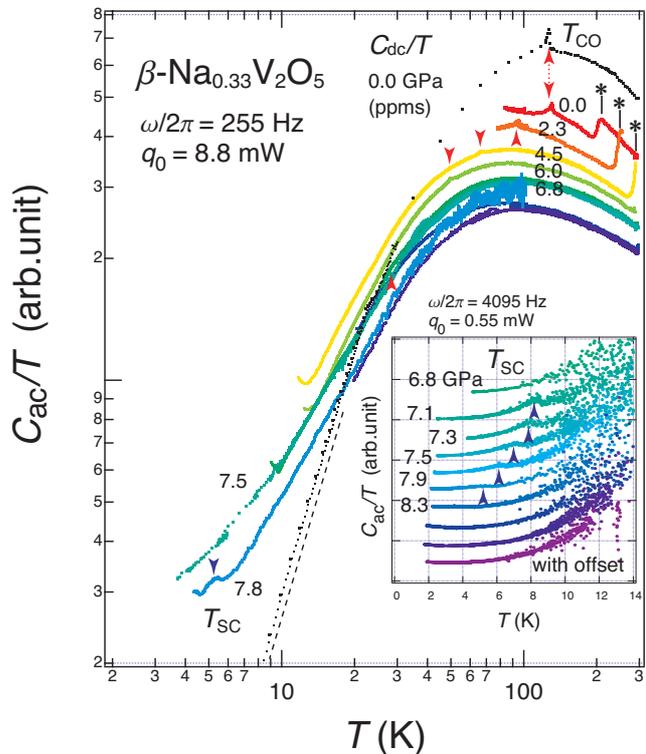


図3.  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の圧力下交流比熱温度( $C/T$ - $T$ )曲線。黒点で示した直流比熱曲線とは完全には一致しないが、相転移による比熱異常は捉えている。赤矢印は電荷秩序、青矢印は超伝導転移、黒いアスタリスクは圧力媒体の固液転移に伴う異常。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hikaru Takeda, Touru Yamauchi, Masashi Takigawa, Hajime Ishikawa, Zenji Hiroi	4. 巻 103
2. 論文標題 Pressure-induced phase transition in the J1 - J2 square lattice antiferromagnet RbMoPO4Cl	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 104406-1-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.104406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Ryo, Yamaguchi Tomoki, Sugimoto Koudai, Yamauchi Touru, Sakurai Hiroya, Ohta Yukinori	4. 巻 30
2. 論文標題 Pressure-Induced Restoration of the Reversed Crystal-Field Splitting in -Sr2CrO4	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011026-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamauchi Touru, Shimazu Taku, Nishio-Hamane Daisuke, Sakurai Hiroya	4. 巻 123
2. 論文標題 Contrasting Pressure-Induced Metallization Processes in Layered Perovskites, -Sr2MO4 (M=V, Cr)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 156601-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.123.156601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Aoyama Takuya, Emi Kazutoshi, Tabata Chihiro, Nambu Yusuke, Nakao Hironori, Yamauchi Touru, Ohgushi Kenya	4. 巻 88
2. 論文標題 A Semimetallic State in La3Ir3O11 with the KSb03 Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 093706-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.093706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大串研也, 平田靖透, 山内徹	4. 巻 160
2. 論文標題 梯子型鉄系超伝導体の元素置換効果	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 FSST NEWS	6. 最初と最後の頁 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山内徹, 平田靖透, 高橋博樹, 南部雄亮, 佐藤卓, 大串研也	4. 巻 54
2. 論文標題 梯子型鉄系化合物BaFe2S3における圧力誘起超伝導	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 27-42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山内徹, 植田浩明, 大和田謙二, 中尾裕則, 上田寛,	4. 巻 31
2. 論文標題 奇数選択的電荷秩序と悪魔の階段, ---擬一次元伝導性酸化物 -バナジウムブロonzの電荷自由度上に咲いた新奇な悪魔の花---	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本放射光学会誌「放射光」(執筆依頼記事)	6. 最初と最後の頁 315-324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamauchi Touru, Ueda Hiroaki, Ohwada Kenji, Nakao Hironori, Ueda Yutaka	4. 巻 97
2. 論文標題 Devil's staircase of odd-number charge order modulations in divalent -vanadium bronzes under pressure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125138-1 -23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.125138	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kengo, Yamauchi Touru, Kanungo Sudipta, Shimazu Taku, Oh-ishi Katsuyohi, Uwatoko Yoshiya, Azuma Masaki, Saha-Dasgupta Tanusri	4. 巻 87
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Studies of the Metallic Conductivity in Cubic PbVO <sub>3</sub> under High Pressure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024801-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.024801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamauchi Ichihiro, Itoh Masayuki, Yamauchi Touru, Yamaura Jun-Ichi, Ueda Yutaka	4. 巻 96
2. 論文標題 Local magnetic susceptibility, spin dynamics, and charge order in the quasi-one-dimensional conductor -Li <sub>0.33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> investigated by site-selective V <sub>51</sub> NMR	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205114-1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.96.205114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 山内徹, 今泉聖司, 青山拓也, 大串研也, 植田浩明
2. 発表標題 BaFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> の圧力下交流比熱測定
3. 学会等名 日本物理学会2020年春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 強相関高圧下物性研究2: 交流比熱法で眺める「絶縁体-超伝導転移」2例
2. 発表標題 山内徹
3. 学会等名 第19回琉球物性研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tou ru Yamauchi
2. 発表標題 Pressure Induced Superconductivity Viewed by AC-calorimetry
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron System (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内徹, 植田浩明
2. 発表標題 -Na0.33V205での圧力下交流比熱測定 (II)
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内徹, 植田浩明,
2. 発表標題 beta-Na0.33V205での圧力下交流比熱測定 (I) 電荷, 磁気秩序転移を中心に,
3. 学会等名 日本物理学会秋の分科会 (同志社大), 9pB206-6
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田晃, 山内徹, 吉田誠, 瀧川仁, 石川孟, 廣井善二
2. 発表標題 S=1/2正方格子物質RbMoPO4Clの圧力誘起磁気転移
3. 学会等名 日本物理学会秋の分科会 (同志社大), 9aPS-50
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋諒, 山口伴紀, 杉本高大, 山内徹B, 櫻井裕也, 太田幸則
2. 発表標題 alpha-Sr2CrO4の高圧下電子状態
3. 学会等名 日本物理学会秋の分科会 (同志社大), 10aPS-23
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山内徹, 植田浩明,
2. 発表標題 beta-Na0.33V2O5での圧力下交流比熱測定 (II) 超伝導転移を中心に,
3. 学会等名 日本物理学会春の年会 (九州大学), 15pS303-13
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木悠太, 松田康弘, 三宅厚志, 徳永将史, 山内徹, 櫻井裕也
2. 発表標題 メガガウス領域でのSr2VO4の磁化過程
3. 学会等名 日本物理学会春の年会 (九州大学), 15aS-PS-2
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田暁彦, 野村和哉, 松田康弘, 山内徹, 磯部正彦
2. 発表標題 Observation of spin gap and high-field phase up to 150 T in CaV4O9 : A spin 1/2 Heisenberg antiferromagnet on 1/5 depleted square lattice
3. 学会等名 日本物理学会2018年春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田晃, 山内徹, 吉田誠, 瀧川仁, 石川孟, 廣井善二
2. 発表標題 S=1/2正方格子物質RbMoOP <sub>4</sub> Clの圧力誘起磁気相の研究
3. 学会等名 日本物理学会2018年春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中祐二郎, 山内徹, 田村隆治
2. 発表標題 Au-Ga-Yb準結晶の電子物性
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大岡隆太郎, 重田出, 梅津理恵, 野村明子, 湯蓋邦夫, 山内徹, 鹿又武, 廣井政彦
2. 発表標題 高スピン分極ホイスラー合金Co <sub>2</sub> TiGa <sub>(1-x)</sub> Sn <sub>x</sub> と超伝導体Pbのアンドレーエフ反射接合における微分コンダクタンスの温度依存性
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高圧下強相関物質物性研究：圧力誘起超伝導とその向こう側
2. 発表標題 山内徹
3. 学会等名 第17回琉球物性研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------