

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 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21340092

研究課題名（和文） 圧力誘起超伝導体の高圧力下電子状態の解明と新奇超伝導の探索

研究課題名（英文） Investigation of electrical properties under pressure

研究代表者 上床 美也 (Uwatoko Yoshiya)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：40213524

研究成果の概要（和文）：

超高圧下でも高い静水圧性を発生出来るキュービックアンビル型圧力発生装置(CAC)を小型化した、パーム CAC 圧力発生装置を用いた諸物性測定を多重環境下、(0.45 K、磁場 5 T、圧力 9 GPa 程度)で可能とした。極低温、磁場中で磁化および比熱を高圧下(2 GPa 程度)で測定する事を可能とした。これらの本装置を用いた、様々な化合物の研究により、圧力誘起超伝導現象をはじめとする新奇の諸物性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this investigation, we completed Palm Cubic Anvil High Pressure Cell (PCAC) as a device to perform the physical properties measurements. Magnetization and specific heat have been measured under high magnetic field up to 2 GPa. By using these devices, we clarified physical properties of superconducting phenomena under pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2010 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2011 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：

科研費の分科・細目：数物系科学、物理学、物性Ⅱ

キーワード：高圧力、相転移、キュービックアンビル

1. 研究開始当初の背景

近年、強相関係物質における低温物性研究は、高圧力で誘起される様々な興味深い物性が数多く発見され、その出現機構解明のため世界中の研究者が高圧力下での詳細な物性研究を精力的に行っていた。申請者は、温度 30 mK、磁場 20 T および、圧力 11 GPa 程度の多重環境下の電気抵抗を始めとする様々な物性測定を行っていた。しかし、この多重環境は、一つの圧力装置ですべての実験は行えず、研究目的にあった圧力・装置を選

び、研究を行なわざる得ない状態であった。例えば、3 GPa 以上での圧力が必要であれば、キュービックアンビル型圧力装置 (CAC) を用いた研究が可能であるが、磁場 (3 T 以下) および温度 (2 K 以上) が制限される。同様に、30 mK 程度の低温が必要であれば、ピストンシリンダー型圧力装置を用いた研究が可能であるが、発生圧力が制限され 3 GPa 程度までの高圧力環境下での実験しか行えない。本研究の目的である、圧力誘起相転移現象の解明の中で、最も興味深いのは、圧力誘

起超伝導の出現機構の解明である。当時報告されていた、圧力誘起超伝導体の超伝導が出現し始める圧力は、1.5 GPa 程度から 10 GPa 以上まで様々であったが、その転移温度は、ほとんどの物質で 2 K 以下であった。この圧力誘起超伝導の出現機構を明らかにするためには、極低温までの多重環境下での詳細な圧力相図を得る研究が必須であった。また、2008 年度には Fe を含む高温超伝導の発見がなされ、Cu 系酸化物高温超伝導体に次ぐ物質群として注目され始めており、その圧力効果の研究も重要な研究課題の一つであった。さらに、申請者らは、擬一次元有機導体(TMTTF)₂SbF₆が 5GPa~9GPa の広い範囲で超伝導を示すことを明らかにし、(TMTXF)分子を含む有機導体の包括的な磁気相図を提唱した。以上の様な圧力誘起超伝導においては、大雑把には常圧、低温で磁気秩序を示すが、圧力を加えることにより磁気相互作用が減少し、磁気秩序性と超伝導の共存、非磁性超伝導、非磁性金属と変化とし、多くの共通点が存在する。この様な圧力誘起相転移が、何をトリガーにして出現しているのか?を探るためには、20 GPa 程度までの高圧下、極低温および磁場中の複合環境下における精密物性測定を伴った研究が必要であった。

また、静水圧下での物性実験は、液体圧力媒体を用いて行われるが、室温では 2 GPa 程度の圧力を加えることによりほとんどの液体は固化してしまい、その圧力以上では静水圧性が損なわれてしまう。しかし、CAC を用いることにより 2 GPa 以上の圧力下においても、良い静水圧性を維持した実験が可能となる。当時は、重量を従来の装置の 10 分 1 以下にした小型(パーム)の CAC(PCAC)を用いた予備実験に成功し、圧力 6 GPa、温度 0.6 K、磁場 5 T での複合環境下における、電気抵抗測定が可能な状態であった。

2. 研究の目的

本研究は、圧力下で出現する諸物性の中で圧力誘起相転移近傍の物性に焦点を絞り、その出現機構の解明を主目的とした。具体的には下記のそれぞれの研究目的の下で行った。

(1) 3 GPa 以上の高圧下で良い静水圧性を実現する為の装置の改良・開発。(2) 高圧下でも常圧と同程度の物性測定が可能な高圧下精密物性測定技術の開発。(3) 本研究を遂行するための、測定試料および良質単結晶の探索。(4) 各研究対象物質の詳細な温度-圧力-磁場相図を決定し、この圧力誘起相転移の起源について明らかにする。

3. 研究の方法

以下に研究目的に沿った研究方法を列挙する。

(1) 小型キュービックアンビル圧力発生装置 (Palm Cubic Anvil 圧力発生装置: PCAC) の装置改良: ①発生圧力を 8 GPa および測定温度範囲を 0.5 K 以下にするために、クランプケースの改良および³He 冷凍機の熱交換システムおよび断熱方法の改良を行う。また、圧力効率を高めるために、MgO の固体圧力媒体をパイロフェライトに変えて圧力校正を行う。②断熱法による磁場中比熱測定用圧力装置の開発。③中性子回折用 PCAC として、ZrO₂ アンビルを用いた装置の開発を行う。

(2) 高圧下での諸物性の精密測定方法の開発: ①電気抵抗とその磁場効果の測定: この測定はこれまで数多く行って来たので、より静水圧性を高めるために、様々な圧力媒体(フロリナート、ダフネオイル、グリセリン等)を用いた測定を行い、最良の圧力媒体を見つける。②比熱測定: PCAC を用いた高圧下での比熱は、交流測定法を用いて行う。交流法比熱の絶対値を議論するため、低圧(2 GPa 以下)は、断熱法で測定出来る用に整備し、その結果を用いて 2 GPa 付近での測定 DATA をそれぞれノーマライズする事により、2 GPa 以上の高圧下での結果の絶対値もある程度議論出来る様にする。また、2 GPa 以下の測定は、磁場中でも行えるように、核比熱の小さい合金を使用して作製する。③高圧下中性子回折測定: タングステンカーバイドのアンビルを ZrO₂ のアンビルに交換した装置用い、アンビルを通した中性子回折実験を単結晶試料を用いて行い、高圧下での磁気構造を 4 K 程度までの温度範囲で決定する。そのための、圧力媒体をはじめとする装置諸材料の最適化を行う。

(3) 純良試料作成と試料探索: 純良な試料を用いた研究は、個々の物質の本質を見極める上で重要な鍵となる。さらなる純良化と共に大型単結晶の作成をフラックス法を用いて目指し、上記測定に使用可能な純良単結晶試料を作成する。と同時に新物質開発についても積極的に取り組む。

(4) 具体的な研究対象物質について: ①重い電子系物質: YbCo₂Zn₂₀、YbPtSb をはじめとする Yb 化合物、Ce 化合物として、Ce₂Ni₅C₃、CeRu₂Al₁₀ や CePtSi₂ の、高圧下で磁気秩序や超伝導状態の研究。②Fe 系超伝導物質 (AFe₂As₂、AFe₂P₂ (A: Ca, Ba, Sr および Eu)、LiFeAs および NaFeAs 等の、高圧下で物性測定を行い、超伝導出現機構解明を目指す。③擬 1 次元有機物質の高圧下物性研究。新物質 (TMTTF)₂TaF₆ の圧力依存性の研究を行い、一連の物質同様に圧力誘起超伝導が出現するかを明らかにする。また (TMTTF)₂SbF₆ については、電荷秩序や磁気秩序の圧力依存性を詳細に明らかにし、絶縁層から金属相への相転移の知見を得る。④その他の物質: トポロジカルインシュレータ物質 Bi₂Te₃、およびエキ

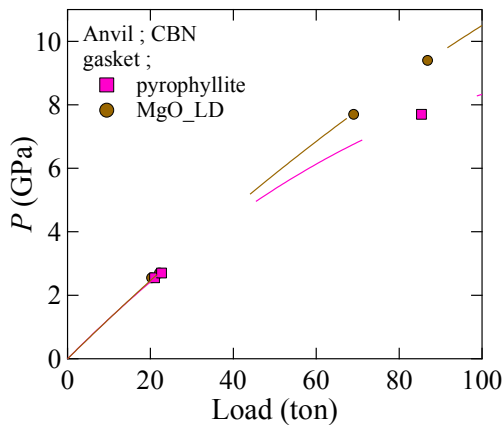
シトニック絶縁体 Ta_2NiSe_5 および四極子秩序物質 PrM_2Al_{20} ($M = Ti, Cr, V$) おける圧力効果の研究を行い、圧力誘起超伝導をはじめとする諸物性の出現機構解明等を積極的に進める。

4. 研究成果

以下に研究方法に沿った研究成果を列挙する。

(1) Palm Cubic Anvil 圧力発生装置の開発:

①研究方法で述べたような改良及びチューニングを行い、下図に示されているような圧力校正曲線を得ることが出来た。最終的に、温度 0.46 K、磁場 5 T、圧力 8.7 GPa での多重環境下での物性研究が可能となった。

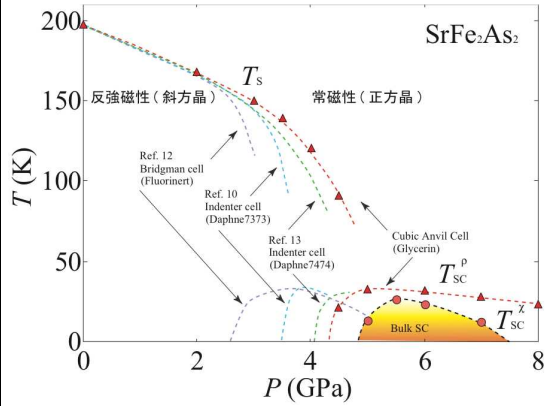


②核比熱の大きな Cu の割合の少ない Ag-Pd-Cu 合金を用いた小型ピストンシリンダー型圧力装置を開発し、Cu-Be 合金製の圧力装置では不可能であった極低温磁場中比熱の測定を高精度で行うことを可能にした。測定範囲は、圧力 \sim 2 GPa、温度 \sim 100 mK、磁場 \sim 10 T 程度である。

③アンビルを ZrO_2 に変更した改良型 PCAC を用いた中性子回折実験においては、圧力範囲 7 GPa 程度、温度範囲 4 K 程度までの低温での測定が可能となった。また、バックグラウンドを低くするため、アンビルを単結晶 Al_2O_3 (サファイア) に交換した装置においては、3 GPa までの加圧に成功したが、それ以上の圧力ではアンビルの破壊が起こった。

(2) 高圧下での諸物性の精密測定方法の開発:

①諸物性測定における静水圧性: 圧力媒体としては、グリセリンオイルを使用することにより、もっとも良い静水圧性が 10 GPa 程度まで得られることが判った。下図に $SrFe_2As_2$ の圧力相図を、圧力装置および圧力媒体を変えて測定した結果を示す。静水圧性を挙げることにより、超伝導相は、より高圧下でしか起こらないことを明らかにした。



②比熱測定: PCAC を用いた比熱測定法を確立し、8 GPa までの高圧低温での AC 比熱測定が可能となった。また、低圧 (2 GPa 以下) は、断熱法により、絶対値測定を可能とした。

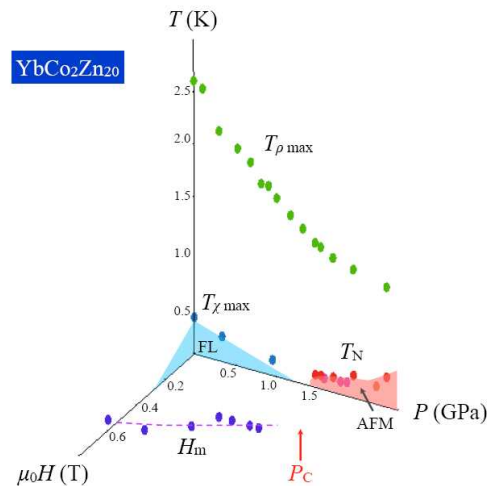
③高圧下中性子回折測定: 焼結 ZrO_2 アンビルを用いることにより、7 GPa 程度まで圧力範囲での弾性散乱実験を 4 K まで行うことが出来るようになった。

(3) 純良試料作成と試料探索: フラックス法を用いた多くの単結晶試料の作製に成功した。その中でも、 $LiFeAs$ については純良試料を作成することに成功し、STM によるボルトックスの研究を行うことが出来た。

(4) 諸物質の圧力効果:

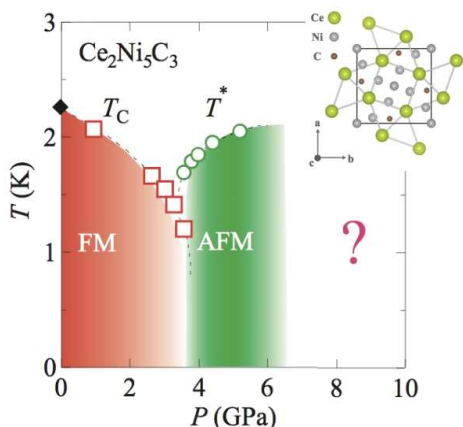
①重い電子系物質:

$YbCo_2Zn_{20}$ は、1GPa 以上の圧力下において低温で圧力誘起反強磁性秩序を示す物質である。また、常圧下では磁場誘起のメタ磁性転移も示す。この物質の圧力下・磁場中における比熱測定を行い、臨界点近傍において比熱の温度依存性が、 T^{-n} ($0.44 < n < 0.54$) に比例することを実験的に明らかにした。このような振る舞いは、既存の理論的モデルでは説明されないが、Yb 系化合物の量子臨界点において特徴的なふるまいである事を指摘した。下図に様々な物性測定で得られた、圧力・磁場相



図を示す。

強磁性物質 $Ce_2Ni_5C_3$ について、PCAC を用いた電気抵抗および AC 帯磁率の圧力依存性の測定を 0.6 K および 6 GPa までの圧力範囲で行った。電気抵抗測定では、高圧下で磁気転移を示すピークがブロードになり、明確な転移温度を決定することは出来なかったが、AC 帯磁率を測定することにより、より明確に転移温度を決定できた。下図にその圧力相図を示す。強磁性転移温度は、約 3.7 GPa 程度で消失するが、3 GPa 以上の圧力で新たな相転移 (3 GPa で 1.5 K) が出現する。この新たな相転移は、反強磁性秩序に起因すると考えられる。この相転移は 5.2 GPa では、2.1 K 程度まで上昇する。今後、この反強磁性秩序が消失する、より高圧下までの測定を行い、この物質の圧力相図を明らかにする予定である。



その他、 $YbPtSb$ 、 $CeRu_2Al_{10}$ 、 $CePtSi_2$ の等の重い電子系物質の高圧下での物性測定を行った。特に $CePtSi_2$ は、圧力誘起の超伝導物質であることを明らかにした。

②Fe 系超伝導物質：

鉄系超伝導物質 $SrFe_2As_2$ 、 $BaFe_2As_2$ および $EuFe_2As_2$ については、電気抵抗および AC 帯磁率を測定した。その結果、 $SrFe_2As_2$ における圧力誘起超伝導は、より 5 GPa 以上の高圧下でなければ出現せず、バルクな超伝導の出現圧力範囲は 2 GPa 程度でありきわめて狭いことを明らかにした。 $BaFe_2As_2$ においては、8 GPa まで超伝導は出現しない事を指摘した。以上は、この物質が、圧力の質に非常に敏感であることを示しており、CAC を用いた研究により始めて明らかになったことである。特に $SrFe_2As_2$ については、中性子回折実験を行い、圧力誘起超伝導状態での磁気秩序の有無の測定を行った。6 GPa 程度の圧力における磁気散乱ピークの探索を 4 K で行ったが、長距離秩序を示すピークを見つけることは出来なかった。このことより、超伝導が出現した状態では、通常の反強磁性秩序は存在しないと考えられ、磁気秩序と超伝導は共存してい

ないと結論づけられた。

③擬 1 次元有機物質の高圧下物性研究：

擬 1 次元有機導体 $(TMTTF)_2TaF_6$ の高圧下での物性変化を測定し、その圧力相図を明らかにし、この物質が約 6 GPa 程度で超伝導を低温で示すことを発見した。これは、一連の $(TMTTF)_2XF_6$ ($X=Ta, Sb, As, P \dots$) の中でもっとも体積の大きな物質であり、これらの物質が圧力をパラメータとした一つ圧力相図で説明できることを再確認した。しかし、この物質の示す圧力誘起の超伝導は、 $X=Sb$ の物質で観測された超伝導とは、性質が異なっている可能性がある。今後、この圧力誘起超伝導の性質についてさらに明らかにする予定である。

④その他の物質：

トポロジカルインシュレータ物質 Bi_2Te_3 、エキシトニック絶縁体 Ta_2NiSe_5 および四極子秩序物質 PrM_2Al_{20} ($M=Ti, Cr, V$) における圧力効果の研究を行った。特に、軌道四極子秩序を示す、 $PrTi_2Al_{20}$ の電気抵抗および AC 比熱の測定を高圧下で行った結果、四極子秩序温度は圧力と共に最初、緩やかに上昇するが、7 GPa 以上では逆に急激に減少する事を見出した。この圧力依存性は、Ce 化合物でよく見られる磁気秩序温度の圧力依存性と酷似しており、同様に考察できる可能性があることを明らかにした。

以上本研究で得られた結果を総括すると、圧力効果の研究においては、静水圧性の物性におよぼす影響が顕著に現れる場合がある事を明らかにした。本研究で開発装置を用いることにより、0.4 K、8 GPa 程度の多重環境下での物性研究が可能となった。今後は、さらに多くに新奇物性が発見されると期待される。

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 55 件)

Pressure-induced changes in the magnetic and valence state of $EuFe_2As_2$,
K. Matsubayashi, K. Munakata, M. Isobe, N. Katayama, K. Ohgushi, Y. Ueda, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, M. Hedo, I. Umehara, Y. Uwatoko, Phys. Rev. B **84**. (2011) 024502(1-6)
High-pressure ac specific heat technique with cubic anvil apparatus,
K. Matsubayashi, M. Hedo, I. Umehara, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, J. Phys. : Conf. Ser. **215** (2010) 012187(1-5)
Pressure-induced variation of Kondo behavior on the heavy fermion compounds

YbT₂Zn₂₀ (T = Co, Rh, Ir), K. Matsubayashi, Y. Saiga, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012112(1-5)
Magnetic ordering and dense Kondo behavior in EuFe₂P₂, CM. Feng, Z. Ren, SG. Xu, SA. Jiang, ZA. Xu, GH. Cao, I. Nowik, I. Felner, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Phys. Rev. B **82** (2010) 094426(1-8).

Fermi-liquid properties of the heavy fermion systems YbT₂Zn₂₀ (T = Ir, Rh and Co) under pressure, K. Matsubayashi, Y. Saiga, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, J. Phys.: Conf. Ser. **150** (2009) 042117(1-5)

Intrinsic Properties of AFe₂As₂ (A = Ba, Sr) Single Crystal under Highly Hydrostatic Pressure Conditions, K. Matsubayashi, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 073706. (1-4)

[学会発表] (計 80 件)

Pressure- and Magnetic Field-induced Quantum Critical Phenomena in Yb-based Heavy Fermion Compounds, K. Matsubayashi, TOKIMEKI 2011 International workshop on heavy fermions 2011. 9. 23 Osaka University
Low Temperature Properties of a Low Carrier Heavy Fermion YbPtSb,

K. Matsubayashi, H. Suzuki, R. Yamanaka, K. Munakata, Y. Uwatoko, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2011), 2011. 8. 31 Cambridge, UK

Possible Superconductivity at the Border between Exotic Insulating and Metallic States, K. Matsubayashi, T. Terai, R. Yamanaka, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, CQ Jin, J.S. Zhou, Y. Uwatoko, International Conference on High Pressure Science and Technology 2011. 9. 26

Bhabha Atomic Research Center
Effect of Pressure on the physical properties of EuFe₂As₂, K. Matsubayashi, K. Munakata, M. Isobe, N. Katayama, K. Ohgushi, Y. Ueda, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, M. Hedo, I. Umehara, Y. Uwatoko, International Conference on High Pressure Science and Technology 2011. 9. 26
Bhabha Atomic Research Center

Pressure induced physical phenomena of Ce and Yb Compounds, Yoshiya Uwatoko, 26th Rare Earth Research Conference 2011. 6. 20 Inn and Spa at LORETTO

EuT₂As₂ (T=Co, Ni)における反強磁性秩序の圧力効果, 松林和幸, 平山貴士, 磯部正彦, 大串研也, 上田寛, 上床美也, 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 西宮上ヶ原キャンパス

小型キュービックアンビル圧力発生装置の開発とエキシトニック絶縁体 Ta₂NiSe₅ における圧力誘起超伝導, 松林和幸, 山中里奈, 片山尚幸, 久田旭彦, 平山貴士, 野原実, 高木英典, 上床美也, 高圧討論会 2011 年 11 月 10 日 沖縄キリスト教学院大学

重い電子系物質 YbCo₂Zn₂₀ における圧力・磁場中相図, 松林和幸, 山中里奈, 才賀裕太, 河江達也, 上床美也, 日本物理学会 2011 年秋季大会 富山大学五福キャンパス 2011 年 9 月 23 日

重い電子系反強磁性体 YbPtSb の高圧下・磁場中における物性測定, 松林和幸, 鈴木博之, 宗像孝司, 上床美也, 日本物理学会第 66 回年次大会 2011 年 3 月 25 日 新潟大学五十嵐キャンパス

鉄系超伝導体 AFeAs (A=Li, Na) 単結晶試料の静水圧下における温度・圧力相図, 松林和幸, 北川健太郎, 目崎雄二, 瀧川仁, 上床美也, 第 51 回高圧討論 2010 年 10 月 22 日, 仙台市戦災復興記念館

NaFeAs 純良単結晶試料における圧力誘起バルク超伝導, 松林和幸, 目崎雄二, 北川健太郎, 宗像孝司, 瀧川仁, 上床美也, 日本物理学会 2010 年秋季大会 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス 2010 年 9 月 25 日

鉄系超伝導体 LiFeAs の純良単結晶における超伝導特性, 松林和幸, 北川健太郎, 目崎雄二, 宗像孝司, 瀧川仁, 上床美也, 日本物理学会第 65 回年次大会 岡山大学津島キャンパス, 2010 年 3 月 21 日

Development of a Palm Cubic Anvil Cell for Low Temperature, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi, K. Munakata, T. Matsumoto, A. Yamada, M. Hedo, S. Tabata, K. Takagi, M. Tado, H. Kagi, 第 50 回高圧討論会お台場・東京国際交流館, 2009 年 7 月 28 日

Ac Specific Heat Measurement under Pressure with Cubic Anvil Apparatus, K. Matsubayashi, A. Yamada, K. Munakata, M. Hedo, I. Umehara, N. Katayama, K. Ohgushi, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, 第 50 回高圧討論会 お台場・東京国際交流館, 2009 年 7 月 29 日

[図書] (計 1 件)

Thermal and Electronic Properties of Rare Earth Compounds at High Pressure” Y. Uwatoko, I. Umehara, M. Ohashi, T. Nakano, and G. Oomi, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by G. B. Jean-Claude, and K. P. Vitalij (Elsevier, 2012) Vol. 42, Chap 252, pp. 1-164

6. 研究組織

(1)研究代表者

上床 美也 (Uwatoko Yoshiya)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号：40213524

(2)研究分担者

松林 和幸 (Matsubayashi Kazuyuki)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：10451890
宗像孝司 (Munakata Koji)
東京大学・物性研究所・技術職員
研究者番号：00363408
(H21-H22：研究分担者)

(3)連携研究者

梅原 出 (Umehara Izuru)
横浜国立大学・工学研究科・教授
研究者番号：90251769
阿曾 尚文 (Aso Naofumi)
琉球大学・理学部・准教授
研究者番号：40313118
中村 敏和 (Nakamura Toshikazu)
分子科学研究所・准教授
研究者番号：50245370
繁岡 透 (Shigeoka Toru)
山口大学・理工学研究科・教授
研究者番号：50167441
藤原 哲也 (Fujiwara Tetsuya)
山口大学・理工学研究科・助教
研究者番号：10432733
辺土 正人 (Hedo Masato)
琉球大学・理学部・准教授
研究者番号：00345232