

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05146

研究課題名(和文) 超強磁場下におけるCe化合物の圧力誘起価数転移の探索と軌道効果の研究

研究課題名(英文) Study of pressure induced valence transition and orbital effect on Ce compounds under high field

研究代表者

藤原 賢二 (Fujiwara, Kenji)

島根大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：50238630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：重い電子系CeCu₂Si₂のCu核のNMRを高圧・強磁場下で遂行した。5.4～7.0 GPaの圧力、7～22Tの強磁場下で、Cu位置の電場勾配からCeの価数状態を、ナイトシフト(K)、核磁気緩和時間(T₁)からスピン状態を調べた。5GPa以上では電場勾配、K、T₁が同一の温度(T*)で減少することが明らかとなった。これは、電場勾配の変化を伴うクロスオーバーが起こっていることを示している。T*は、加圧により5.4GPaの20Kから7GPaの50Kまで単調に増大することが分かった。さらに、T*の磁場依存性は7～22Tの範囲で見られないことから、磁場誘起の価数転移の可能性は低いことも分かった。

研究成果の概要(英文)：Cu-NMR of heavy fermion superconductor CeCu₂Si₂ was performed under high pressure (5.4, 6.2 and 7.0 GPa) and high field (5～22 T). Ce valence and spin state were investigated by electric field gradient (EFG) at Cu sites, and by Knight Shift (K) and nuclear spin lattice relaxation time (T₁), respectively. Above 5 GPa, EFG, K and 1/T₁ decrease below identical temperature (T*). These behavior suggest that new crossover with valence change occurs below T*. T* monotonically increases with applying pressure (ex. T*=20, 40, 55K at 5.4, 6.2 and 7.0 GPa). Furthermore, T* is independent of magnetic field between 7 and 22 T. Therefore, the crossover at T* field induced valence transition does not result from field induced valence transition predicted by valence fluctuation model.

研究分野：低温物性

キーワード：超伝導 重い電子系 圧力効果 強磁場 核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

一般に重い電子系では、加圧により f 電子と伝導電子の混成が大きくなると、Ce の結晶場分裂した f 軌道状態や価数状態は大きな影響を受ける。近年、 $CeCu_2Si_2$ の T_C が高压で急上昇する現象は、価数揺らぎ機構の説明できるという提案がなされ脚光を浴びている。同様の T_C の増大が $CeCu_2Ge_2$ や $CeIrIn_5$ でも発見された点、Yb 化合物でも価数揺らぎが重要な役割を果たしている点から、**価数状態の臨界的挙動は、格子揺らぎ、磁気揺らぎとは異なる新たな(第三の)引力機構となる可能性がある**。研究代表者は、 $CeCu_2Si_2$ の Cu 核の高压 NQR 実験から、 T_C が高压で急上昇する 4GPa 以上で Ce 価数増大することを明らかにした (K. Fujiwara, *et al.*, *JPSJ* 77 (2008) 123711, *Papers of Editors' Choice*)

一方、 $CeCu_2Si_2$ の電気抵抗率の温度依存性には 2 つの極大からなる特有のダブルピークが観測されるが、これは結晶場分裂した軌道効果によるものである。高压下では、このダブルピークが合体して 1 つのピークになることが知られているが、このピークが合体する圧力で T_C が最大になることから、軌道揺らぎが超伝導機構を担っているのではないかと提案がなされている。電気抵抗率のダブルピーク構造は、数多くの Ce 化合物で観測されているにもかかわらず、圧力下における軌道効果の研究はほとんど報告例が無いのが現状である。

2. 研究の目的

価数揺らぎの超伝導理論では、強磁場中で静的な価数転移が有限温度で出現する可能性が指摘されている。そこで、超強磁場下で $CeCu_2Si_2$ の NMR スペクトル測定を行い核四重極周波数 ν_Q を決定し、磁場誘起価数転移の有無を検証する。高压下で Ce 化合物の価数状態や軌道状態を微視的な観点から調べ、両者の関連・超伝導との関係を解明する。

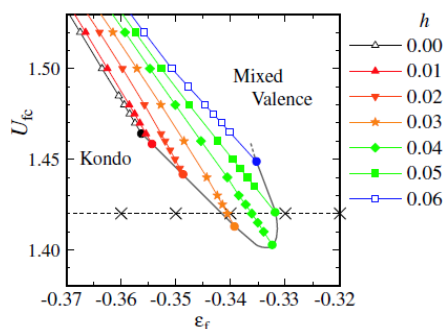


図 1 Ground-state phase diagram

渡辺等による価数揺らぎ機構の理論的考察から、図のように磁場中で価数転移の臨界終点が有限温度に上昇して、静的な「磁場誘起価数転移」が起こることが予言されている。高压下で $CeCu_2Si_2$ の単結晶の Cu-NMR スペクトルを測定して、Cu 核のサテライトピークから NQR 周波数

を高精度に決定する。実際に磁場中で価数転移が起これば、Cu 核の位置での電場勾配が急変して、価数変化を容易に検知できると予想している。

3. 研究の方法

独・マックスプランク研究所より $CeCu_2Si_2$ の結晶試料の提供を受けて、Cu 核の NMR スペクトルを圧力下で観測する。7~20 テスラ超級の強磁場中で 8GPa 超級の圧力発生が可能な高压セルを開発し、核磁気共鳴実験を遂行し、軌道、価数状態と超伝導との相関を解明する。 $CeCu_2Si_2$ の超強磁場 NMR は、東北大学・金研(25T 超)のマグネットを使用し、NMR スペクトルから核四重極周波数 ν_Q を決定し磁場誘起価数転移を探索する。サテライトピーク間の磁場から Cu 核の NQR 周波数を精密に決定可能なので、NQR 周波数の磁場および圧力依存性を測定して、磁場誘起の価数転移の探索を行う。

4. 研究成果

平成 28 年度までの高压 Cu-NMR 実験 ($H = 18$ T) では、5.4GPa および 6.2GPa の圧力発生に成功し、Cu 核の NQR 周波数 ν_Q 、ナイトシフト K 、核磁気緩和率 $1/T_1$ 、全ての物理量が 20 K および 40 K で顕著に減少することが明らかになった。NQR 周波数の減少は、Ce 価数の増大を意味しており、高压・高磁場下で価数の変化を伴う新たなクロスオーバー現象を見出したと考えている。この変化が磁場誘起転移かどうかを確認するために、磁場を 13T まで下げて測定したが、いずれの圧力でもクロスオーバーの消失は観測されなかった。

高压実験には超高压アンビルセル(到達圧力 8GPa)を用いて実験が行われている。アンビルセルを用いることにより、高压超伝導相について広い圧力領域の強磁場実験が可能となる。

新たに発見されたクロスオーバーがどのような圧力依存性を示すのかを明らかにするには、5GPa 以下あるいは 7GPa 以上という広範な圧力領域での実験が望まれる。したがって、29 年度は 7GPa 程度の圧力を発生させ、28 年度までに見出されたクロスオーバー現象の圧力・磁場依存性を調べることにした。25T-CSM を用いて Cu 核の核四重極周波数 (ν_Q)、ナイトシフト、核磁気緩和率の圧力、温度、磁場依存性を測定して、Ce 価数およびスピン状態を調べた。

29 年度には 7.0GPa の圧力下で実験を遂行した。13、18、22 テスラの磁場中で慎重に実験を行った結果、 T^* には顕著な磁場依存は無いことが明らかになってきた。後述のナイトシフト、核磁気緩和率にも、磁場依存性は観測されておらず、 T^* 以下でいずれも減少することが明らかとなっている。さらに磁場を下げた実験あるいはゼロ磁場核四重極共鳴(NQR)の実験を行うことにより、磁場誘起の変化かどうかを確かめる必要がある。

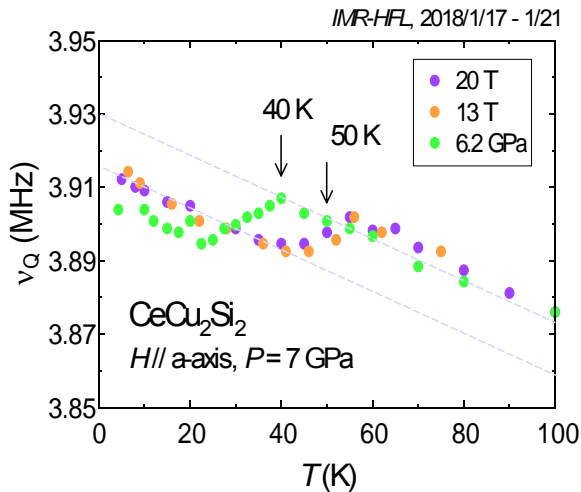


図2 $^{63}\nu_Q$ の温度依存性 (6.2 and 7.0 GPa)

ナイトシフト、核磁気緩和率は、センターピークを用いて決定された。これまでの実験から、5.4 GPa および 6.2 GPa いずれの圧力下でも、 T^* 以下の温度でナイトシフト、核磁気緩和率に明瞭な変化が観測されている。低圧領域では、ナイトシフトは温度の低下とともに単調に増加する。これは、帯磁率のキュリーワイス的な変化を反映するものである。それに対して 5 GPa 以上の高圧領域 (5.4, 6.2, 7.0 GPa) では、高温ではフェルミ液体的な緩やかな温度依存を示すものの、ナイトシフトは T^* 以下で顕著に減少することが分かる。 $(T_1T)^{-1}$ は、常圧では低温での反強磁性スピン揺らぎの発達を反映して増大し続ける。加圧により反強磁性スピン揺らぎは大きく抑制される。5.4 および 6.2 GPa の圧力では、高温域でフェルミ液体特有のコリン八則が観測される。ところが、5.4 GPa では $T^*=20\text{K}$ 以下で、6.2 GPa では $T^*=40\text{K}$ 以下で、7.0 GPa の圧力では $T^*=50\text{K}$ でいずれの $(T_1T)^{-1}$ も顕著に減少する。

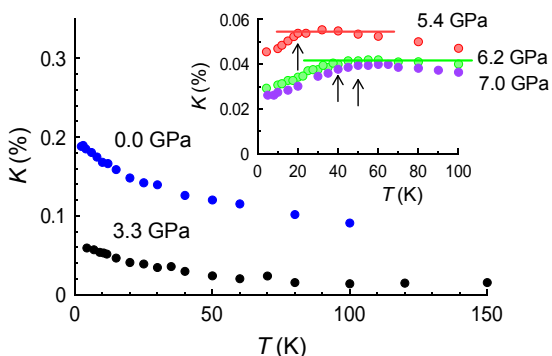


図3 高圧下でのナイトシフトの温度依存性

フェルミ液体状態では、 $(T_1T)^{-1}$ はフェルミ面の状態密度の二乗に比例する (あるいは、電子の有効質量を反映する) 物理量である。これは、 T^* 以下で電場勾配の減少 (価数の増大) が起こると同時に、有効質量の軽い電子状態へと変化していることを示している。

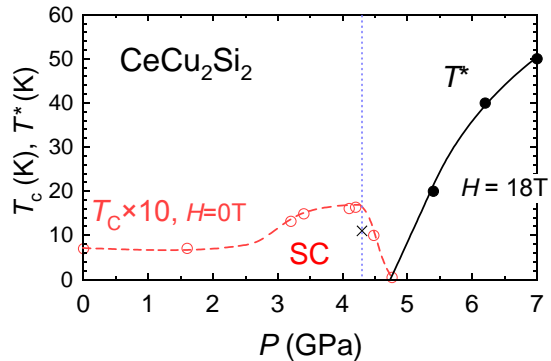


図4 高磁場下での圧力相図

これまでの $^{63}\nu_Q$, K , および $1/T_1$ の実験結果を総合すると、非磁性的な電場勾配の変化とスピン由来の磁気的なナイトシフトおよび核磁気緩和率の温度変化に同一の温度 (T^*) で変化が起こっている点に特徴がある。Ce の電子状態 (価数状態) の変化は、一次転移特有のヒステリシスや相分離が観測されていないので、クロスオーバーの可能性が高い。したがって、 CeCu_2Si_2 の高圧相では価数変化をとまなう転移 (クロスオーバー) が起こっていると考えられる。今回までに明らかになったクロスオーバーの挙動は過去のマクロ測定ではまったく報告例がなく、他の実験手段による実験的検証が待たれる。

一方、 $^{63}\nu_Q$, K , $(T_1T)^{-1}$ いずれの物理量にも顕著な磁場依存性が見出されなかった。5 GPa 以上でのゼロ磁場 NQR の結果無くして即断は避ける必要があるが、6.2 GPa の圧力では 9~22 テスラの範囲で全く磁場変化の兆候が見られていないことを考慮すると、磁場誘起の現象ではない可能性が高いのではないかと考えている。三宅、渡辺らの価数揺らぎ超伝導機構の理論の予測とは一見相容れない結果であり、超伝導の引力機構を考える上で重要な実験結果であると言える。

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 1 件)

(1) G. Motoyama, S. Ogawa, K. Matsubayashi, K. Fujiwara, K. Miyoshi, S. Nishigori, T. Mutou, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, Y. Uwatoko, Point-Contact Spectroscopy of Heavy Fermion Compounds CeCu_6 and CeAl_3 in Magnetic Field, Physics Procedia 75 (2015) 296-302

〔学会発表〕(計 11件)

(1) Kenji Fujiwara, Tatsuo C. Kobayashi, Kentaro Kitagawa, Michihiro Hirata, Takahiko Sasaki, Hisashi Kotegawa, Hideki Tou, Takayuki Goto, Silvia Seiro, Christoph Geibel, Frank Steglich, NMR Study of $CeCu_2Si_2$ under High Field and Pressure, J-Physics Annual Meeting FY2017

(2) 大谷篤, 藤原賢二, 本山岳, 三好清貴, 西郡至誠, 高圧・強磁場下におけるCe化合物のNM、日本物理学会 2017年秋季大会、2017年9月

(3) 藤原賢二, 高松祐弥, 本山岳, 三好清貴, 小林達生, 北川健太郎, 佐々木孝彦, 後藤貴行, 小手川恒, 藤秀樹, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, $CeCu_2Si_2$ の高圧・強磁場領域のCu-NMR、日本物理学会 2017年秋季大会、2017年9月

(4) Kenji FUJIWARA, Yuuya TAKAMATSU, Yuuki SUWADA, Tatsuo C. KOBAYASHI, Takahiko SASAKI, Takayuki GOTO, Silvia SEIRO, Christoph GEIBEL, Frank STEGLICH, NMR study of $CeCu_2Si_2$ under high field and pressure, Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2017年7月, in Prague.

(5) 高松祐弥, 藤原賢二, 須和田裕貴, 本山岳, 三好清貴, 小林達生, 北川健太郎, 佐々木孝彦, 後藤貴行, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich $CeCu_2Si_2$ の強磁場・高圧下における価数状態の研究-III, 日本物理学会第72回年次大会、2017年3月

(6) 本山岳, 瀬崎真澄, 郷地順, 三好清貴, 西郡至誠, 武藤哲也, 藤原賢二, 上床美也, 新奇重い電子系化合物 Ce_3TiBi_5 の圧力下電気抵抗測定、日本物理学会第72回年次大会、2017年3月

(7) 瀬崎真澄, 本山岳, 藤原賢二, 三好清貴, 西郡至誠, 郷地順, 上床美也, ビスマス系重い電子系化合物の探索、日本物理学会2016年秋季大会、2016年3月

(8) 藤原賢二, 小山健太, 梅澤拓也, 本山岳, 三好清貴, 重い電子系化合物 $CeAl_2$ の高圧下Al-NMR、日本物理学会2016年秋季大会、2016年3月

(9) 高松祐弥, 藤原賢二, 須和田裕貴, 本山岳,

三好清貴, 小林達生, 北川健太郎, 佐々木孝彦, 後藤貴行, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, $CeCu_2Si_2$ の強磁場・高圧下における価数状態の研究-II, 日本物理学会2016年秋季大会、2016年3月

(10) 加藤駿一, 三好清貴, 本山岳, 藤原賢二, FeSe純良単結晶の圧力下直流磁化測定、日本物理学会2016年秋季大会、2016年3月

(11) 大塚啓右, 三好清貴, 本山岳, 藤原賢二, 西郡至誠, 北川裕之, $LaFeAsO_{1-x}F_x$ ($x=0.03 \sim 0.04$) のパルス通電焼結試料を用いた圧力下物性測定、日本物理学会2016年秋季大会、2016年3月

(12) 藤原賢二, 須和田裕貴, 本山岳, 三好清貴, 小林達生, 北川健太郎, 佐々木孝彦, 後藤貴行, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, $CeCu_2Si_2$ の強磁場・高圧下における価数状態の研究, 日本物理学会第71回年次大会、2016年3月

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 賢二 (FUJIWARA KENJI)
島根大学・総合理工学研究科・教授
研究者番号：50238630