

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05161

研究課題名(和文) 軌道自由度に起因する量子相転移と新奇超伝導の高圧下物性研究

研究課題名(英文) High-pressure study of quantum phase transition and exotic superconductivity associated with orbital degrees of freedom

研究代表者

松林 和幸 (Matsubayashi, Kazuyuki)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・准教授

研究者番号：10451890

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)：非磁性二重項の基底状態をもつPrT₂Al₂₀(T=Ti,V)は、四極子と伝導電子との強い混成効果による四極子近藤効果や超伝導などの興味深い現象を研究する格好の舞台として知られている。本研究では、PrT₂Al₂₀(T=Ti,V)の圧力効果の研究を行い、その詳細な相図をもとに四極子秩序と超伝導の相関を調べることを目的とした。その結果、圧力印加による四極子秩序の抑制とドーム状の超伝導相が出現することを両物質において見出した。また、幅広い圧力、磁場領域において、四極子近藤効果を示唆する振る舞いを観測することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：PrT₂Al₂₀ (T=Ti,V) with non-magnetic doublet ground state provides the unique opportunity to study the strong hybridization effect between the ground doublet and conduction electrons, which gives rise to the quadrupolar Kondo effect as well as superconductivity. In this study, we have investigated the effect of pressure on PrT₂Al₂₀ (T=Ti,V) and constructed the detail phase diagrams to shed light on the interplay between the quadrupole order and superconductivity. In both compounds, applying pressure suppresses the quadrupole order and a dome-like superconducting phase emerges. We also found that the anomalous metallic state emerges in wide pressure and field range, as predicted for the quadrupole Kondo lattice model.

研究分野：高圧物性

キーワード：高圧力 超伝導 軌道 量子相転移 近藤効果

1. 研究開始当初の背景

圧力や磁場などをコントロールパラメータとして、有限温度における相転移を絶対零度へと抑制することによって実現する相転移は量子相転移と呼ばれる。この量子臨界点近傍においては、量子揺らぎを反映した異常物性や非従来型超伝導などの興味深い物性が発現することが知られており、実験および理論の両面から活発な研究が行われている。従来の研究の多くは磁気的な秩序状態の消失に伴うスピンゆらぎに関するものであったが、最近では電荷(価数)や軌道(四極子)自由度に起因した量子臨界現象に関する研究が新奇な物性発現の舞台として注目を集めている。実際に、銅酸化物や鉄系超伝導体の研究においては、スピン揺らぎによる超伝導発現機構に加えて、軌道およびネマティックゆらぎの存在が指摘されていたが、それぞれのゆらぎの寄与を区別して議論することは難しく、その本質は未解明であった。

本研究で対象とした $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) における $4f$ 電子の結晶場基底状態は、磁気双極子自由度を持たず、高次の多極子自由度のみを有する。このため低温では四極子秩序を示すが、興味深いことにより低温域では超伝導も示すことがわかっている。したがって、この系は四極子秩序と超伝導の相関を研究する格好の対象物質である。さらに、本研究代表者らは、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の強四極子秩序が圧力によって抑制される高压域近傍において、重い電子超伝導が発現することを過去に報告した。したがって、同型構造で類似の物性を示す $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ においても圧力効果の研究を行うことは、その電子状態の系統的な理解のために重要な意義があると期待されていた。

2. 研究の目的

本研究では、四極子自由度が活性な非磁性基底二重項状態を有する $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の圧力効果を調べることで、四極子秩序と超伝導の相関、さらには四極子の不安定性に起因する新奇な量子臨界現象の実験的解明を目指した。また、局在性が強い四極子が伝導電子との強い混成により遍歴性を獲得していく過程では、四極子自由度が関与した近藤効果が発現することが理論的に指摘されていた。本研究で用いた高圧力による電子状態の制御は、系に与える乱れの影響が小さく、四極子近藤効果を実験的に検証するための大変有力な手法である。本研究では、従来からの研究の蓄積がある $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に加えて、反強的な四極子秩序を示す $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ においても高圧実験を行い、この系で実現している電子状態の類似および相違点を調べた。また、本研究を遂行するにあたっては、複合極限環境下(極低温、高圧、高磁場)で用いることができる圧力セルの開発、改良にも取り組むことで、10 万気圧を超える超高压域までの精密な相図の作成を目指した。

3. 研究の方法

高圧下電気抵抗測定には、フラックス法によって育成された単結晶試料を用いた。圧力の印加には、比較的大きな試料空間を有する対向アンビルセルを用いたが、そのアンビルトップやガasketのサイズや形状を工夫することで、従来型の圧力セルにおける最高発生圧力を大幅に更新し、最大で約 12 万気圧(GPa)までの安定的な高圧力発生が可能となった。また圧力媒体として、アルゴンをを用いたことで、10 GPa 級の高圧力域においても圧力の不均一性の効果が小さく、精密かつ再現性のよい実験結果を得ることに成功した。

4. 研究成果

まず最初に、常圧で反強四極子秩序を示す $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の高圧下、磁場中電気抵抗測定を行った。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は常圧において $T_{sc} \sim 50$ mK の極低温で超伝導を示すことが報告されていたが、圧力印加による反強四極子秩序の抑制に伴って超伝導転移温度が急激に上昇し、常圧における T_{sc} と比較して約 10 倍程度にも達することを見出した。また、純良性が異なる試料を用いた系統的な実験により、高圧下で顕在化する超伝導状態はその試料の質と強い相関があることもわかった。

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の反強四極子秩序は、圧力のみならず、磁場を印加することによっても転移温度が抑制されることに着目し、圧力と磁場を複合的に用いて反強四極子秩序が消失する領域を含む精密な相図の作成と電気抵抗の詳細な温度依存を調べた。その結果、反強四極子秩序が極低温へと抑制および消失した領域において、電気抵抗率の温度依存に非フェルミ液体的挙動が観測されることを見出した。さらに興味深いことに、同領域の電気抵抗率のデータは幅広い圧力・磁場領域でスケールリング則が成り立ち、そのスケールされた電気抵抗率の温度依存は四極子近藤格子モデルから期待されるものとよい一致を示すことがわかった。したがって、圧力印加により四極子自由度と伝導電子の混成効果が増強し、四極子近藤効果が顕在化したことで、反強四極子秩序が不安定化したと解釈される。

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の反強四極子秩序が消失する臨界圧力は $P_c \sim 5$ GPa 程度であったのに対し、強四極子秩序を示す $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の P_c は本研究で用いた高圧セルにおける従来の最高発生圧力を超えた 10 GPa 以上に存在することがわかっていた。そこで、圧力セルに改良に取り組み、12 GPa までの超高压力領域における電気抵抗測定を行なったところ、 $P_c \sim 11$ GPa で $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の強四極子秩序が消失することが明らかとなった。同様の実験は数回にわたって行なったが、いずれも同じ結果を再現性し、精密な温度-圧力相図を得ることに成功した。さらに P_c 近傍では、希釈冷凍機温度域までの上部臨界磁場および常伝導

状態における電気抵抗率の温度依存の精密測定を行った。その結果、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の上部臨界磁場は、パウリリミットを超えた高い値を示すこと、また、上部臨界磁場のイニシャルスロープから評価した有効質量は P_c に向かって急激な増大を示すことがわかった。これらの結果は、この系を記述する有効理論模型において超伝導を担う電子が f 電子を含むことで生じる質量不均衡によって上部臨界磁場が異常な増大を示すという理論予測とも整合する。また、超伝導を磁場によって抑制した常伝導領域では、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ と同様に四極子近藤効果を示唆する非フェルミ液体的挙動が観測された。ここで、四極子近藤モデルを用いて電気抵抗率の温度依存性の解析を行ったところ、強四極子秩序が消失する臨界圧力付近から四極子近藤効果の特徴付けるエネルギースケールが圧力とともに顕著な増大を示すことを見出した。同様の解析を $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ に対しても適用し、近藤温度や相図を比較した結果、四極子秩序および四極子近藤効果の特徴的エネルギースケールの大きさの違いによって秩序相の消失に伴うゆらぎと四極子近藤ゆらぎのいずれかが支配的となり、相図上において非フェルミ液体的な振る舞いを示す領域の顕著な違いとして現れることを見出した。これらの結果は、従来の磁気的な量子臨界点近傍における非フェルミ液体的挙動や超伝導の振る舞いとは異なった様相を呈しており、四極子自由度と伝導電子の混成効果による新奇な振る舞いの一端を初めて明らかにできたと考えられる。また、改良に成功した対向アンビル圧力セルを用いることで、 Yb 系の重い電子系物質や、非磁性の層状化合物で実現する新規な秩序状態と超伝導の相関などに関する研究を進展させることができた。

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 7 件)

- (1) K. Matsubayashi “ A Glimpse of Novel States in a Non-Kramers Doublet System ” JPSJ News Comments **14** 04 (2017), 査読無
DOI:http://dx. doi. org/10. 7566/JPSJN C. 14. 04
- (2) B. Wang, Y. Liu, K. Ishigaki, K. Matsubayashi, J. Cheng, W. Lu, Y. Sun, Y. Uwatoko “ Pressure-induced bulk superconductivity in a layered transition-metal dichalcogenide 1T-tantalum selenium ” Phys. Rev. B **95** 220501(R) (2017), 査読有
DOI:10. 1103/PhysRevB. 95. 220501
- (3) R. Kobayashi, H. Takamura, Y. Higa Y. Ikeda, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Yoshizawa, N. Aso “ Zn-site

Substitution Effect in $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ ” J. Phys. Conf. Ser. **807** 012009 (2017), 査読有

DOI:10. 1088/1742-6596/807/1/012009

- (4) A. Sakai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, M. Iwatani, P. Gegenwart “ T/B scaling without quasiparticle mass divergence: YbCo_2Ge_4 ” Phys. Rev. B **94** 041106(R)/1-4 (2016), 査読有
DOI:10. 1103/PhysRevB. 94. 041106
- (5) J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Shimozawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J.-Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J.-G. Cheng, T. Shibauchi “ Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe ” Nat. Commun. **7** 12146/1-7 (2016), 査読有
DOI:10. 1038/ncomms12146
- (6) B. Wang, K. Matsubayashi, J.-G. Cheng, T. Terashima, K. Kihou, S. Ishida, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, Y. Uwatoko “ Absence of superconductivity in the collapsed tetragonal phase of KFe_2As_2 under hydrostatic pressure ” Phys. Rev. B **94** 020502(R)/1-5 (2016), 査読有
DOI:10. 1103/PhysRevB. 94. 020502
- (7) K. Matsubayashi, N. Kawamura, M. Mizumaki N. Ishimatsu “ Pressure-induced valence change toward the QCP in 4f-electron compounds determined by X-ray absorption spectroscopy ” HIGH PRESSURE RESEARCH, **36** 419-428 (2016), 査読有
DOI:10. 1080/08957959. 2016. 1199695

[学会発表] (計 24 件)

- (1) 元山史都, 辻本真規, 酒井明人, 中辻知, 北川健太郎, 上床美也, 松林和幸「高圧下における $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の超伝導と非フェルミ液体的挙動」日本物理学会 第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月 22 日~25 日
- (2) 有馬寛人, 片山尚幸, 野原実, 魯楊帆, 高木英典, 上床美也, 松林和幸「励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 における高圧下ホール効果」日本物理学会 第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月 22 日~25 日
- (3) 桑田凌, 岩谷誠, 北川健太郎, 上床美也, 松林和幸「 YbCo_2Ge_4 における非フェルミ液体的挙動とメタ磁性の圧力効果」日本物理学会 第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月 22 日~25 日
- (4) 瑞慶覧長星, 佐藤信, 高村治希, 小林理

- 気, 阿曾尚文, 植田大地, 池田陽一, 吉田雅洋, 吉澤英樹, 松林和幸, 郷地順, 上床美也「重い電子系化合物 $\text{Yb}(\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Zn}_{20}$ の物性」日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月 22 日~25 日
- (5) 松林和幸「高圧力によって誘起される強相関電子系物質の新奇な量子相転移」第 61 回化合物新磁性材料専門研究会高圧力技術を利用した超伝導研究(招待講演), 東京大学本郷キャンパス, 2018 年 03 月 26 日
- (6) K. Matsubayashi, F. Motoyama, M. Tsujimoto, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Uwatoko, K. Kitagawa「High pressure studies of quadrupole order and superconductivity in $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ (T=Ti, V)」J-Physics:多極子伝導系の物理 平成 29 年度領域全体会議, 東京大学物性研究所, 2018 年 3 月 15 日~17 日
- (7) K. Matsubayashi「Pressure tuning of quadrupole order, superconductivity and non-Fermi liquid behavior in $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ (T = Ti, V)」J-Physics Topical Meeting: Exotic Phenomena in Itinerant Multipole Systems(招待講演), 東京大学物性研究所, 2017 年 12 月 18 日
- (8) 元山史都, 辻本真規, 酒井明人, 中辻知, 北川健太郎, 上床美也, 松林和幸「 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における強四極子秩序と超伝導の圧力効果」日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 2017 年 9 月 21 日~24 日
- (9) 桑田凌, 岩谷誠, 北川健太郎, 上床美也, 松林和幸「 YbCo_2Ge_4 における圧力誘起磁気秩序」日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 2017 年 9 月 21 日~24 日
- (10) 有馬寛人, 片山尚幸, 野原実, 魯楊帆, 高木英典, 上床美也, 松林和幸「励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 における高圧下電気抵抗とホール効果」日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 2017 年 9 月 21 日~24 日
- (11) K. Matsubayashi「Pressure temperature phase diagram of possible excitonic insulator Ta_2NiSe_5 」European Materials Research Society 2017 Fall Meeting(招待講演), Warsaw University of Technology (Poland), 2017 年 9 月 18 日~21 日
- (12) K. Matsubayashi, M. Tsujimoto, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Uwatoko, K. Kitagawa「Novel phase diagram in antiferroquadrupolar $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ under pressure and magnetic field」SCES, Prague (Czech Republic), 2017 年 7 月 16 日~21 日
- (13) 松林和幸「 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ (T = Ti, V) における四極子秩序と超伝導の圧力効果」J-Physics トピカルミーティング「局在多極子と伝導電子の相関による新現象」(招待講演), 東京大学物性研究所, 2017 年 4 月 17 日~18 日
- (14) 松林和幸「4f 電子系物質における圧力誘起量子臨界現象」高圧力と量子ビームのマリアージュによる新規物性分野開拓の物質科学研究会(招待講演), 茨城大学, 2017 年 3 月 24 日~25 日
- (15) 松林和幸, 辻本真規, 酒井明人, 中辻知, 上床美也, 北川健太郎「反強四極子秩序を示す $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の高圧下における磁場-温度相図と非フェルミ液体的振る舞い」日本物理学会 秋季大会, 金沢大学, 2016 年 9 月 13 日~16 日
- (16) K. Matsubayashi「Pressure-induced heavy fermion superconductivity in $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ (T=Ti, V)」The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High-pressure Study on Superconducting (WHS) (招待講演), Sanjo Conference Hall (Tokyo), 2016 年 8 月 7 日~11 日
- (17) K. Matsubayashi「Quantum Criticality and Superconductivity in Non-magnetic Quadrupolar System $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ (T=Ti, V)」Rare Earths 2016 (2016) (招待講演), 北海道大学, 2016 年 6 月 5 日~10 日
- (18) 松林和幸「 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ (T=Ti, V) における四極子秩序と超伝導の圧力効果」新学術領域研究 J-Physics: 多極子伝導系の物理 平成 28 年度 領域全体会議 (招待講演), 北海道大学, 2016 年 5 月 26 日~28 日
- (19) K. Matsubayashi, J. Suzuki, J. Cheng, M. Tsujimoto, A. Sakai, S. Nakatsuji, K. Kitagawa, Y. Uwatoko「Heavy fermion superconductivity and non-Fermi liquid behavior in $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ (T=Ti, V) under pressure」Toyota RIKEN International Workshop 2015 (招待講演), 名古屋大学, 2015 年 11 月 17 日~19 日
- (20) K. Matsubayashi, J. Suzuki, J. -G. Cheng, M. Tsujimoto, A. Sakai, S. Nakatsuji, K. Kitagawa, Y. Uwatoko「Pressure-temperature phase diagram of $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ (T = Ti, V): Interplay between quadrupole order and superconductivity」TMU International Symposium on “New Quantum Phases Emerging from Novel Crystal Structure” (招待講演), 首都大学東京, 2015 年 9 月 24 日~25 日
- (21) 松林和幸, 辻本真規, 中辻知, 北川健太郎, 上床美也「 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の高圧下・磁場中における非フェルミ液体的振る舞い」日本物理学会 第 71 回年次大会, 東北学

院大, 2016年3月19日~22日

- (22) 松林和幸「強相関電子系物質における多自由度に起因する圧力誘起量子相転移の研究」日本物理学会 第71回年次大会(招待講演), 東北学院大学, 2016年3月19日~22日
- (23) 志村恭通, 辻本真規, Bin Zeng, Luis Balicas, 松林和幸, 上床美也, 中辻知「 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ における極低温磁気抵抗効果と異方的磁気相図」日本物理学会 秋季大会, 関西大学, 2015年9月16日~19日
- (24) 松林和幸, 鈴木淳一郎, 辻本真規, 中辻知, 北川健太郎, 上床美也「 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の反強四極子秩序と超伝導の圧力効果」日本物理学会 秋季大会, 関西大学, 2015年9月16日~19日

[図書] (計 2 件)

- (1) 松林和幸, 上床美也「4f 電子系物質における高圧力を用いた新奇な量子相転移の開拓」日本物理学会誌 **73** 292-296 (2018)
- (2) 松林和幸, 上床美也「良質な高圧力環境下で開拓された強相関電子系物質における圧力誘起超伝導」高圧力学会誌 高圧力の科学と技術 **26** 8-13 (2016)
DOI:<https://doi.org/10.4131/jshpreviaw.26.8>

[その他]

ホームページ等

http://www.m-lab.es.ucc.ac.jp/Matsubayashi_Group

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松林 和幸 (Matsubayashi Kazuyuki)
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・
准教授
研究者番号 : 10451890