

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05162

研究課題名(和文)希土類化合物における価数揺らぎを媒介とした新規超伝導と異常電子状態の研究

研究課題名(英文) Study of new super conductivity and anomalous electronic state mediated by valence fluctuation on Rare earth compounds

研究代表者

中野 智仁 (NAKANO, Tomohito)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：60507953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では価数などの揺らぎを媒介とした新奇の超伝導や状態の探索とその起源の解明のため、圧力や元素置換によってこれらが実現する可能性がある化合物を探索し、その物性を測定を行った。以下に主な結果を示す。(1) 圧力誘起超伝導体CePtSi₂単結晶試料を用いた測定から詳細な圧力相図を作成した。(2) CePtGe₂多結晶および単結晶試料を作成し3.8 Kで反強磁性転移をすることを明らかにした。(3) SmPtSi₂多結晶および多結晶および単結晶試料を作成し、2段階の秩序を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have investigated compounds that have the possibility of fluctuation of the valence, orbital, spin and so on, and revealed their properties. Main results are listed below. (1) The detail phase diagram under pressure of pressure induced conductor CePtSi₂ was constructed. (2) We prepared poly- and single crystals of CePtGe₂, and we revealed it shows antiferromagnetic transition at 3.8 K. (3) We discovered new compound SmPtSi₂ and revealed that it show two step transitions at TH = 8.6 and TL = 5.6 K.

研究分野：数物系科学

キーワード：価数揺らぎ 新物質 圧力誘起超伝導

1. 研究開始当初の背景

磁気秩序を外部パラメータで抑制し、転移温度が0になるときを量子臨界点と呼び、この領域では磁気揺らぎを媒介とした超伝導が度々出現することが知られている。一方、CeやSm、Yb等、2つの価数状態を取り得る希土類元素を含むf電子系-重い電子系化合物において「価数揺らぎ」を媒介とした新しい型の超伝導の発現が理論的に提唱されている。CeCu₂Si₂の圧力誘起超伝導はその候補であるものの、実例は少なく実験的検証が急務である。また、この超伝導は従来型に比べて高いT_cが見込まれ、我々が発見したCePtSi₂の圧力誘起超伝導もその候補であることがこれまでの研究からわかっていた。CePtSi₂を初めとするRPtSi₂(R:希土類)化合物は非コングレント組成であることなどから単結晶育成が困難であったが、我々はフラックス法により純良単結晶の育成に成功した。しかしながら、未だ大型化は困難であり、種々の測定は難航し、微小試料での測定が必要であった。また、価数の揺らぎはCeなど希土類元素に限ったものではなく、価数が変化する元素を内包する化合物でも起こりうるため、主に価数の、さらに他の揺らぎを示す試料探索の必要があった。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究はCePtSi₂の価数揺らぎと超伝導の詳細、価数が変化する可能性のある化合物の探索およびその基礎物性と圧力効果に着目し、価数揺らぎによる新規超伝導も含めた新規電子状態の探索、そしてその発現機構の詳細と普遍性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究に関する実験は新潟大学工学部および自然科学研究科、東京大学物性研究所、カレル大学(チェコ)にて行った。CePtSi₂およびその関連物質の単結晶試料はインジウムを用いたフラックス法によって作成した。多結晶試料はアーク炉を用いて作成した。圧力発生にはピストンシリンダー型圧力セルおよびキュービックアンビル圧力セルを用いた。また、磁場中の実験は超伝導磁石を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 圧力誘起超伝導体 CePtSi₂ の詳細な圧力相図

電子比熱係数 $\gamma = 600 \text{ mJ/molK}^2$ を示す重い電子系化合物 CePtSi₂ は常圧下で $T_N = 1.8 \text{ K}$ で反強磁性転移を示す。この T_N は圧力印加にともなって低温側にシフトし、約 1 GPa で消失する。反強磁性に変わって 1.4 GPa から 2.4 GPa $T_c = 0.15 \text{ K}$ 程度の超伝導が出現することがこれまでの多結晶を用いた研究からわかっていた。この超伝導相は反強磁性が消失した後に出現することや特徴的な近藤温度の圧力効果など

から、反強磁性相に関連したスピン揺らぎを媒介とした超伝導ではなく、価数揺らぎを媒介とした超伝導であることが示唆されており、単結晶を用いた詳細な研究が必要とされていた。そこで、フラックス法により作成した純良単結晶試料を用いて圧力下電気抵抗測定を行うことにより、反強磁性消失から超伝導相近傍の詳細な圧力相図を作成した。ゼーベック係数の温度依存性 $S(T)$ の測定から、電子比熱係数に比例すると考えられる S/T の大きさが元素置換を用いた負の圧力効果で減少し、量子臨界点から遠ざかっていることを示唆した。この結果はゼーベック係数がこの系の電子状態の解明に有効であることを示す。

現在本件に関する論文を執筆中であり、現時点での公開を差し控えたい。

(2) 複数の希土類サイトを持つ CePtGe₂ の純良試料作成とその基礎物性

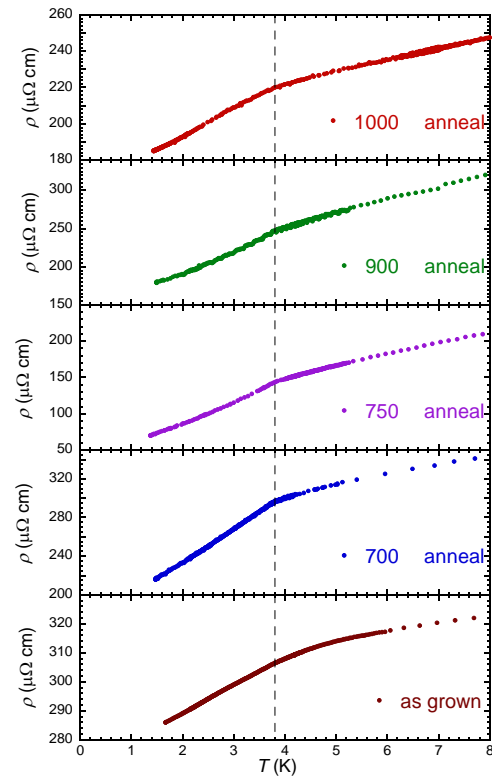


図1 CePtGe₂ 多結晶のアニール効果。様々な温度でアニールした多結晶試料の電気抵抗。なお、As-grown および 1000 でアニールした試料には不純物が含まれている。

Ce³⁺の状態は圧力引加によってCe⁴⁺の状態へシフトしていくことが知られている。価数揺らぎを媒介とした超伝導の実現にはこの変化が急激に起こることが必要であると言われている。しかし、どのような条件でこれが起こるかは明らかになっておらず、系統的な研究が必要とされる。我々は結晶構造は違うものの圧力誘起超伝導体 CePtSi₂ と同じ組

成比である CePtGe₂ に着目した。

CePtGe₂ は非等価な 2 つの Ce のサイトを持つ。これまで 3.8 K でフェリ磁性を示すという報告と、5 K で強磁性を示すという競合する報告があり、結果として物性が不明な状況であった。そこで我々は新たに多結晶および単結晶試料を作成し、本物質の真の性質を明らかにした上で価数などの揺らぎの探索を行うことを目的として研究を行った。

初めにアーク炉を用いた多結晶試料を作成した。As-grown の試料は不純物が含まれていたため、熱処理によって純良化を試みた。結果として 900 が最適であることが明らかになった。様々な熱処理温度を施した試料の電気抵抗を図 1 に示す。As-grown 試料を除き 3.8 K 付近で折れ曲がりが見られた。一方、5 K 付近に異常は観測されなかった。多結晶試料における電気抵抗 $\rho(T)$ 、磁化率 $\chi(T)$ 、比熱 $C(T)$ の測定結果を図 2 に示す。いずれも電気抵抗と同様に $T_N = 3.8$ K で異常を示した。また、強磁性的な異常は全く観測されなかったことから、CePtGe₂ の転移温度は 3.8 K であることが明らかになった。さらに $\chi(T)$ においては明らかに反強磁性的なピーク構造を示し、磁化の磁場依存性からはヒステリシスや自発磁化は観測されなかったことなどから 3.8 K における相転移は反強磁性転移であることが明らかになった。

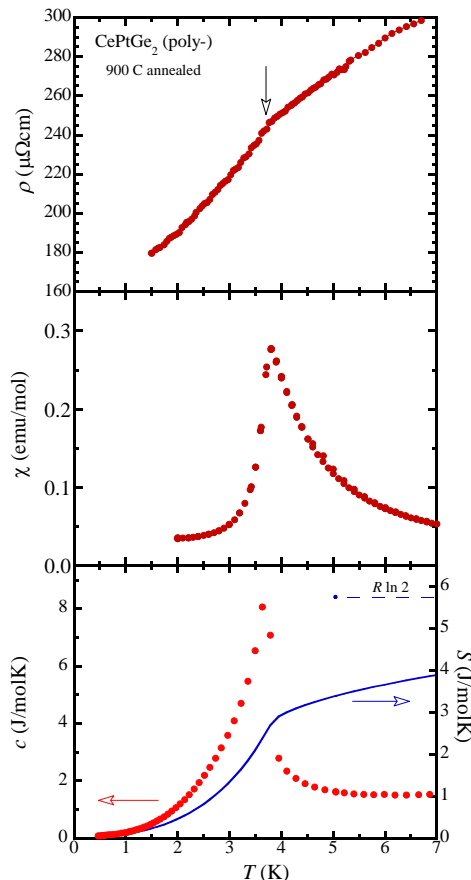


図 2 CePtGe₂ の電気抵抗，磁化率および比熱の温度依存性

比熱から見積もったエントロピーは T_N 以上の温度においても $R \log 2$ に到達していない。これは Ce サイトが二つあることに関連していると考え、また図 3 に示すようにフラックス法による単結晶試料の作成にも成功し、概ね同様の結果が得られた。

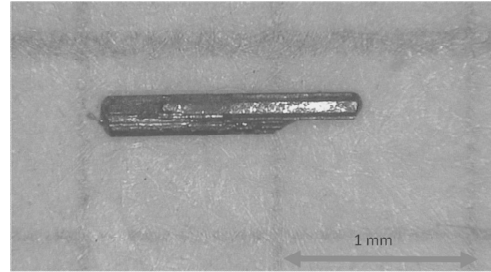


図 3 CePtGe₂ 単結晶

現在本件に関する論文を執筆中であり、現時点での公開を差し控えたい。

(3) 新物質 SmPtSi₂ の物性

価数揺らぎを媒介とした超伝導は価数の急激な変化を必要とするが Ce 化合物に限定されるのではなく、価数が増える可能性がある化合物などでも起こりうると考えられる。我々は CePtSi₂ の Ce を Sm や Tm, Yb に置換した試料の作成を試みた。非コングレントであることなどから試料育成は難航したが、SmPtSi₂ の作成に成功した(図 4)。

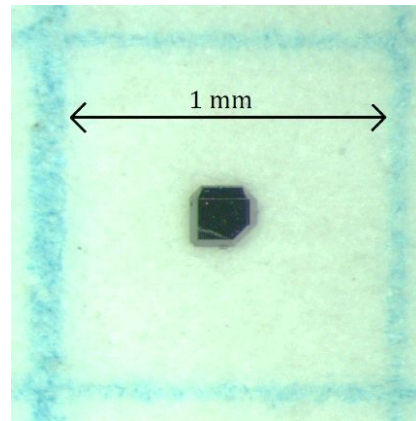


図 4. SmPtSi₂ 単結晶

図 5 に SmPtSi₂ の比熱，電気抵抗およびゼーベック係数の温度依存性を示す。いずれも $T_H = 8.6$ K および $T_L = 5.6$ K で異常を示し、相転移をしていることが明らかになった。 T_H における電気抵抗のハンプ型の異常や、ゼーベック係数の半導体的上昇はこの温度でのエネルギーギャップの形成を示唆しており、SDW などのギャップ型の秩序化が考えられる。一方、 T_L での異常は非常に鋭く一次相転移の可能性が考えられる。

現在本件に関する論文を執筆中であり、現時点での公開を差し控えたい。

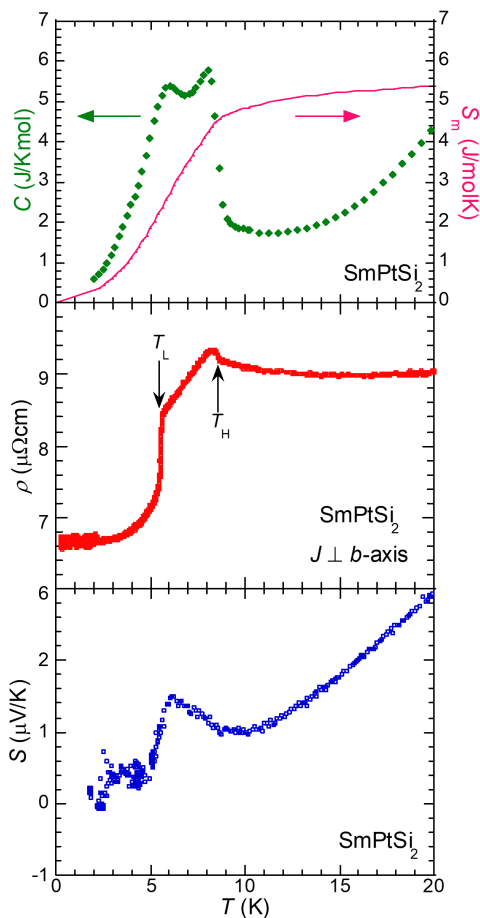


図 5. SmPtGe₂ の比熱(多結晶), 電気抵抗(単結晶)およびゼーベック係数(多結晶)の温度依存性。

(4) 価数, 軌道等の揺らぎの探索

価数を含めた電子の自由度に由来する揺らぎは f 電子系のみならず, d 電子系でも可能性がある。そこで, 遷移金属を含む α -Mn, および 1T-TaS₂ 単結晶を作成し圧力下電気抵抗, 比熱, ゼーベック係数測定などを行った。図 6 に多段の CDW(電荷密度波)を示す圧力誘起超伝導体 1T-TaS₂ の圧力下ゼーベック係数の温度依存性を示す。CDW 転移を示す温度が圧力によって低温側にシフトする様子が観測された。同様の变化は電気抵抗においては観測されず, ゼーベック係数が CDW 秩序に対してはより敏感であることがわかった。

一方 α -Mn について圧力下で電気抵抗, ゼーベック係数および交流比熱測定を行った。反強磁性転移温度が圧力によって減少するが, 1 GPa 程度の圧力でその傾向がかわり, 新たな秩序相が形成されている可能性が示唆された。

現在本件に関する論文を執筆中であり、現時点での公開を差し控えたい。

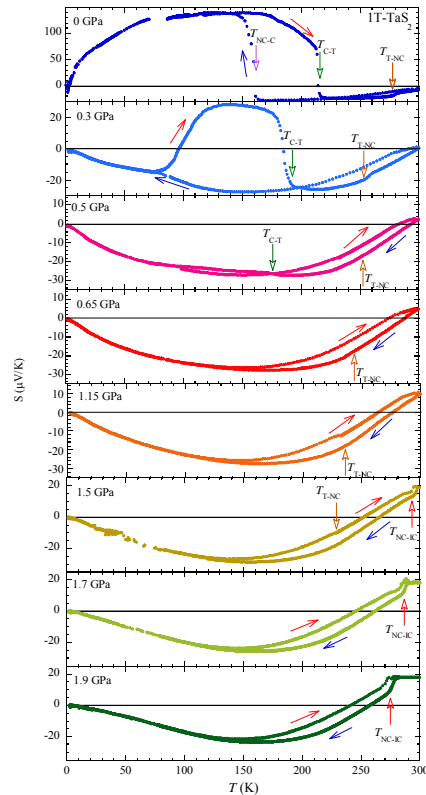


図 6 1T-TaS₂ の圧力下ゼーベック係数

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 7 件)

1. S. Yamaguchi, E. Takahashi, N. Kase, T. Nakano, N. Takeda, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, "Fundamental properties of a new samarium compound SmPtSi₂" Physica B 536(2018) 297-299. 査読あり
DOI: 10.1016/j.physb.2017.10.028

(学会発表) (計 30 件)

1. 大沼翔馬, 山口嵩人, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 上床美也, "CePtGe₂ の試料作成とその基礎物性" 日本物理学会 第 72 回年次大会, 大阪大学, 2017 年 03 月 18 日
2. 松本紘祐, 佐藤晴紀, 大沼翔馬, 荒木遼太, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也 "TaS₂ の熱電物性の圧力効果" 金沢大学日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 15 日
3. 山田和弘, 佐藤晴紀, 松本紘祐, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 松林和幸, 上床美也, "CePtSi₂ の圧力下ゼーベック係数", 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学 泉キャンパス, 2016 年 03 月 20 日
4. 山田和弘, 佐藤晴紀, 松本紘祐, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 松林和幸, 上床美也 "圧力誘起超伝導体 CePtSi₂ 単結晶の圧力下ゼーベック係数", 第 56 回高圧討論会, JMS アステールプラザ, 2015 年 11 月 11 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野智仁 (NAKANO Tomohito)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号: 60507953