

令和 3 年 10 月 22 日現在

機関番号：13101
研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）
研究期間：2016～2018
課題番号：15KK0156
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（国際共同研究強化）
研究課題名（英文）Study of new super conductivity and anomalous electronic state mediated by valence fluctuation on Rare earth compounds(Fostering Joint International Research)
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） 10,800,000円
渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究はスピン，軌道，および価数の自由度をもった希土類元素を含むf電子-重い電子系化合物において，新規物質探索から物性測定を行い，価数揺らぎによる新規超伝導および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，カレル大学物理数学部に半年間滞在し純良試料作成および物性測定を行った。主な研究成果を以下に示す。(1) マルチサイトCe化合物CePtGe2における重い電子状態と反強磁性の共存状態および，(2) SmPtSi2における2段階転移を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2つのCeサイトを持つCePtGe2はこれまで強磁性体であるという報告と，反強磁性であるという報告があった。本研究により反強磁性を示すこと，多形の存在を示唆した。また，反強磁性と重い電子状態をそれぞれのCeが担うことを明らかにした。これらはマルチサイト希土類化合物において，それぞれのサイトの協力および競合関係によってこれまでになかった新しい状態が期待される。一方，圧力誘起超伝導体CePtSi2と同じ結晶構造をもつSmPtSi2は2段階のSDW-反強磁性転移を示すことが明らかになった。これらを圧力や元素置換で抑制したときに実現する状態が新たな状態を実現させる可能性があり，今後の研究が期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to investigate new/novel state, transition, and superconductivity, we synthesized high quality single crystals and measured their fundamental properties at Charles University in Czech Republic. The important results are (1) Coexistence of the heavy fermion state and antiferromagnetic order in multisite Ce Compound CePtGe2 (2) 2-stap second and first order transition in SmPtSi2.

研究分野：強相関電子

キーワード：新規物性 マルチサイト化合物 2段階相転移 重い電子系

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

磁気秩序状態が圧力や元素置換などによって抑制されて実現する量子臨界点近傍において、磁気揺らぎによる超伝導状態や非フェルミ液体状態が実現することが知られている。近年では、価数や軌道を媒介とした「揺らぎ」によっても超伝導状態が実現することが示唆されてきており、いくつかの実験結果も報告されている。このように電子の持つ自由度に由来する「揺らぎ」は新しい超伝導や状態を実現する可能性を秘めており、その探索と発現機構や普遍性などの解明のため精力的な研究が必要である。我々は、特にスピンや価数の揺らぎに着目し、 $R\text{Pt}(\text{Si},\text{Ge})_2$ (R :希土類元素)の作成および物性測定を行い、新規超伝導や新規状態の探索を行ってきた。例えば CePtSi_2 では超伝導が 1 GPa 程度の圧力によって実現することを明らかにした。同様の結晶構造を持つ SmPtSi_2 単結晶の作成にも成功し、2 段階の相転移を示すことを明らかにしたが、その起源は不明であった。二つの非等価な Ce サイトを持つ CePtGe_2 は、これまで反強磁性体であるという報告と、強磁性であるという報告があり、その本質は不明であった。これらを明らかにするために、より純良な単結晶と精密な測定が必要であり、カレル大学理数学部に滞りし試料育成と物性測定を行った。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究は希土類のもつ自由度の示す新しい超伝導や状態の探索を目的として、主にマルチサイト Ce 化合物 CePtGe_2 および 2 段階転移を示す SmPtSi_2 の純良結晶作成および物性測定を行った。

3. 研究の方法

本研究に関する実験は新潟大学工学部、自然科学研究科、東京大学物性研究所、およびカレル大学(チェコ)にて行った。 CePtGe_2 多結晶および Bi フラックスおよび Pb フラックス法によって育成した。 SmPtSi_2 単結晶は In フラックス法によって育成した。作成された試料に対して電気抵抗、磁化、比熱およびゼーベック係数測定を行った。また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を用いた圧力下電気測定を行った。

4. 研究成果

(1) 2 つの Ce サイトを持つ CePtGe_2 における局在状態および重い電子状態の共存

Ce^{3+} は f 電子を一つ持ち、 $J = 5/2$ の角運動量を示すが、圧力を加えることによって非磁性の Ce^{4+} 状態になることが知られている。価数揺らぎを媒介とした超伝導や非フェルミ液体状態は価数の変化が急激におこる必要があるとされているが、その発現機構の詳細はわかっておらず、系統的な研究が必要である。そこで我々は 2 つの Ce サイトを持つ CePtGe_2 に着目した。 CePtGe_2 は斜方晶 YIrGe_2 型(空間群 Immm)の結晶構造を持つが、結晶学的な二つの Ce サイト、Ce-1(4i)および Ce-2(4h)を持つ(図 1)。これまで 3.8 K 反強磁性またはフェリ磁性を示すという報告と、5.1 K で強磁性を持つという報告があり、本質的な性質が明らかになっていないも同然であった。そこで我々は多結晶および単結晶試料を作成し、本物質の詳細を明らかにし、新しい揺らぎの探索を行った。

アーク溶解で作成した多結晶は当初不純物相が含まれていたが、900 °C のアニールによって単相の CePtGe_2 を得ることができた。図 3(a) に多結晶 CePtGe_2 の電気抵抗を示す。電気抵抗は室温から降温とともに上昇し、50 K 付近で近藤効果的な極大を示す。その後、減少に転じ、3.8 K で折れ曲がりを見せる。また、700 および 750 °C でアニールした試料においても同様であったが、熱処理前および 1000 °C で熱処理した量に関しては異常がブロードになった。X 線粉末パターンからも不純物の混入が示唆されており、そのためだと考えられる。図 3(b) に磁化率の温度依存性を

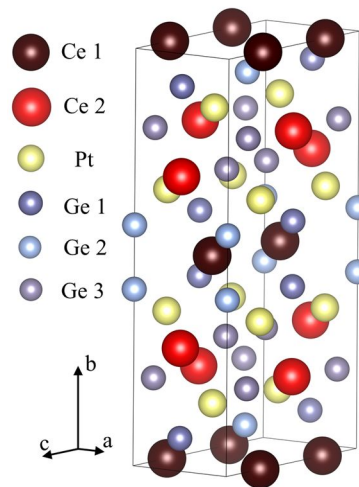


図 1 CePtGe_2 の結晶構造。

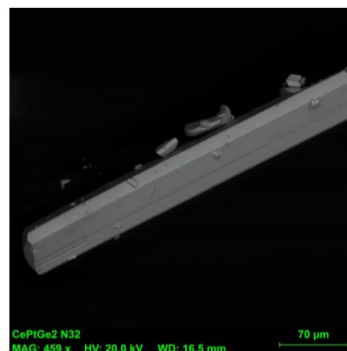


図 2 Pb フラックス法によって作成した CePtGe_2 単結晶試料。

示す。磁化率は高温領域ではキュリーワイス的な温度依存性を示し、3.8 Kで反強磁性的なピークを示した。3.8 Kの磁化率の値は重い電子系状態のそれに比べて大きく、局在状態であることが示唆されるが、0 Kに外挿して予期される残留磁化率の値 0.03 emu/mol は、むしろ重い電子系化合物の値に近い。図3(c)に CePtGe₂の比熱の温度依存性を示す。比熱は 3.8 Kで2次相転移的なラムダ型の異常を示した。また、転移温度以上で電子比熱係数 γ は 150 mJ/molK²と通常金属の電子比熱係数と比べて大きく重い電子状態にあることが示唆されるが、転移温度以下においても同程度の γ が残留していることが示唆された。以上の結果は我々が作成した CePtGe₂はいずれも $T_N = 3.8$ の反強磁性体であることを示す一方で、不純物を含む多結晶試料においても強磁性の兆候は見られなかった。結晶多形の存在が示唆され、強磁性 CePtGe₂の詳細については今後の課題であり、以下は反強磁性を示す CePtGe₂について記述する。

反強磁性を示す CePtGe₂において、 T_N 近傍の大きな磁化率は f 電子が良く局在していることを示すが、大きな残留磁化率や T_N 以下での電子比熱係数は f 電子が遍歴した重い電子状態でもあることを示唆する。この矛盾を解決するために我々は Bi および Pb を用いたフラックス法による単結晶試料育成を行った(図2に Pb フラックスによる単結晶を示す)。

単結晶試料の磁化率の温度依存性を図4に示す。a 軸と垂直方向の磁化率は単結晶試料と同様に $T_N = 3.8$ Kで反強磁性的なピークを示す。最大値は 0.5 emu/mol に到達し、良く局在した状態であることが示唆される。また、印加磁場が増加するにつれ、反強磁性的なピークは低温側にシフトし、0.3 T 以上では観測されなくなった。一方、a 軸と平行方向の磁化率は、ほとんど温度依存性を示さず強い結晶場効果が示唆された。

図4の挿入図に磁化の磁場依存性を示す。a 軸と垂直方向の磁化は 0.2 T で急激に増加し、それ以上の磁場ではほとんど変化しなかった。

図5に CePtGe₂ 単結晶試料の比熱の温度依存性を示す。多結晶試料と同様に T_N でラムダ型のピークを示し、磁場によって低温側にシフトした。一方 0.5 T 以上ではショットキー型の異常を示し、磁場増加によって高温側にシフトした。以上の結果から我々は、CePtGe₂における局在性と遍歴性の共存の原因として、CePtGe₂の一つのサイトの Ce が局在性を担い、もう片方が遍歴状態であるモデルを提案した。これに基づいて比熱の結果を解析したところ、図3(c)に示すように、エントロピーは T_N 近傍で全ての f 電子が局在していると仮定した場合の 1/2 程度にしか到達せず、また 0.5 T 以上のショットキー型の比熱もまた全てが局在した場合の場合の 1/2 程度しか示

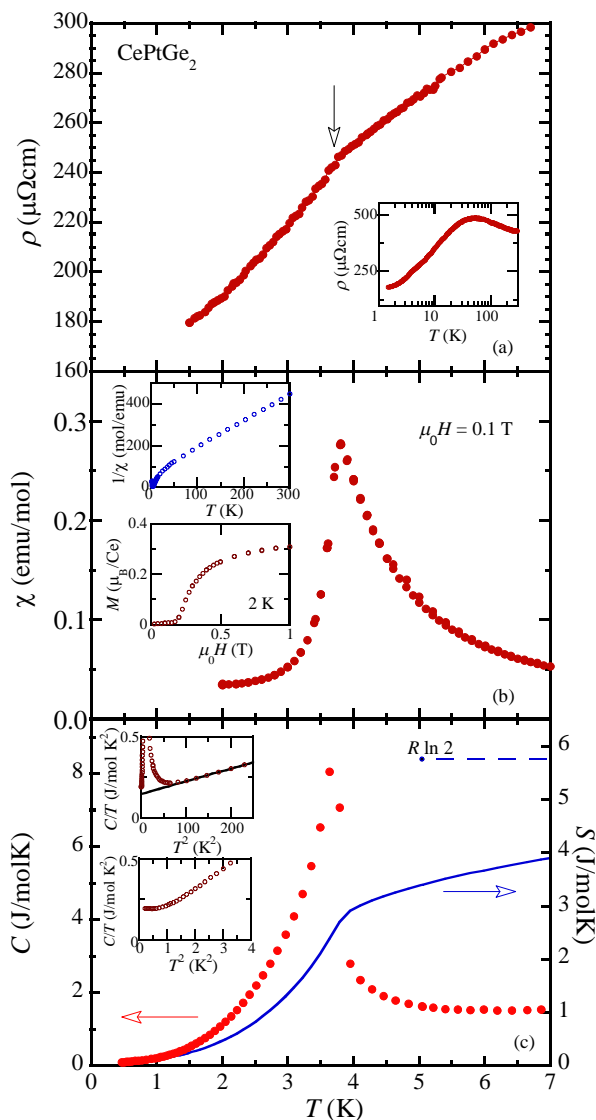


図3 CePtGe₂ 多結晶試料の(a)電気抵抗, (b)磁化率, (c)比熱の温度依存性。

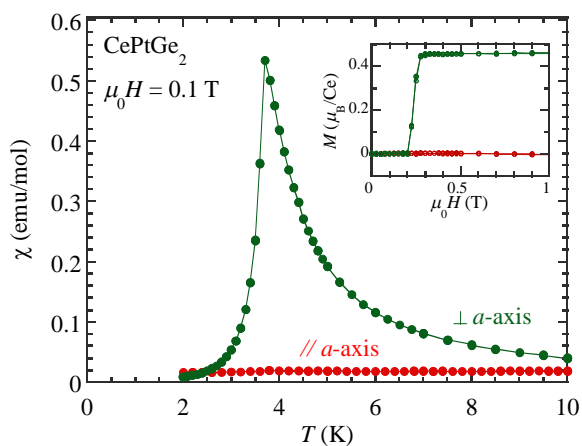


図4 CePtGe₂ 単結晶試料の磁化。挿入図は磁化の磁場依存性。

す。これに基づいて比熱の結果を解析したところ、図3(c)に示すように、エントロピーは T_N 近傍で全ての f 電子が局在していると仮定した場合の 1/2 程度にしか到達せず、また 0.5 T 以上のショットキー型の比熱もまた全てが局在した場合の場合の 1/2 程度しか示

さなかった。これらは片方のサイトが局在的性質を持つという上記のモデルを裏付ける。一方で、0.2 T 付近の磁化の急激な上昇の起源は明らかになっていない。重い電子状態の f 電子と局在 f 電子の競合あるいは協力現象である可能性もあり、それらによる新しい電子状態の発見が期待される。

(2) 2 段階転移を示す SmPtSi₂ の純良結晶作成および物性測定

Sm³⁺は Ce³⁺と同じ角運動量 $J = 5/2$ を持ち、一方で非磁性の Sm²⁺状態も取り得ることから、磁気および価数揺らぎを媒介した超伝導や新奇状態が期待されている。我々は圧力誘起超伝導 CePtSi₂ と同じ結晶構造を持つ SmPtSi₂ を作成し、新規な状態や相転移を探索することを試みた。しかしながら非コングルエントであることなどから結晶育成は難航し、結局単相の多結晶試料は得られなかった。一方単結晶試料の育成には成功したが、0.3mm 程度の試料しか得られず特に磁化の測定が難航した。しかし測定方法の改良等によって成功に至った。

図 5(a)に SmPtSi₂ の電気抵抗の温度依存性を示す。電気抵抗は $T_H = 8.6$ K においてハンプ型の異常、 $T_L = 5.6$ K において急激な減少を示し、2 段階の相転移があることが明らかになった。一方、比熱は T_H で 2 次相転移的なラムダ型の異常、 T_L で一次転移的なシャープなピークを示した。また、磁化は T_H で下方向への折れ曲がりを示し、 T_H での相転移がフェルミ面のエネルギーギャップをともなったスピン密度的であることが明らかになった。一方、 T_L では下方向への飛びが見られた。 T_L での相転移の起源を明らかにするため圧力下の電気抵抗測定を行ったところ、 T_L は圧力増加にともなって高温側にシフトし、3 GPa 異常では観測されなくなった。熱力学的な解析から、この結果は T_L での相転移が Sm³⁺反強磁性から Sm²⁺非磁性状態であることを明確に否定し、スピン密度波—反強磁性転移であることが示唆された。また、 T_L での転移は一次相転移であり、体積変化も伴うことから価数の変化も期待できるが、その変化はごく僅かであることが示唆される。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

Yamaguchi Shuto, Takahashi Eisuke, Kase Naoki, Nakano Tomohito, Takeda Naoya, Matsubayashi Kazuyuki, Uwatoko Yoshiya, “Fundamental properties of a new samarium compound SmPtSi₂” Physica B, 査読あり, 536 (2018) 297-299.
DOI: 10.1016/j.physb.2017.10.028

Nakano Tomohito, Onuma Shoma, Takeda Naoya, Klára Uhlířová, Jan Prokleška, Vladimír Sechovský, Gouchi Jun, Uwatoko Yoshiya, “Coexistence of Localized and Heavy Itinerant States in Antiferromagnetic CePtGe₂”, Phys. Rev. B, 100 (2019) 035107(1-6)

[学会発表] (計 2 3 件)

郷地順, 大沼翔馬, 中野智仁, 武田直也, 上床美也, “CePtGe₂ の圧力下における低温物性 II”,

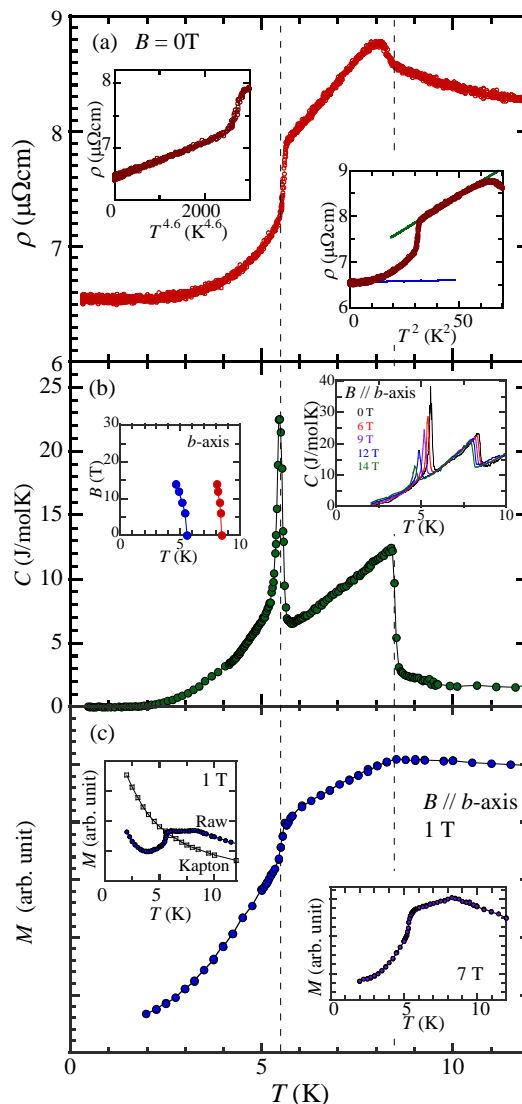


図 5 SmPtSi₂ 単結晶試料の(a)電気抵抗, (b)比熱, (c)磁化の温度依存性。

日本物理学会 第 74 回年次大会, 九州大学, 2019 年 3 月 14 日
郷地順, 大沼翔馬, 中野智仁, 武田直也, 上床美也, 反強磁性を示す CePtGe₂ の圧力効果, 第 59 回高圧討論会, 2018 年
山口嵩人, 高橋英亮, 中野智仁, 武田直也, 松林和幸, 上床美也, K. Uhlirova, J. Pronkleska, V. Sechovsky, SmPtSi₂ の試料作成と基礎物性日本物理学会 2018 年秋季大会 2018 年 9 月 10 日
郷地順, 大沼翔馬, 中野智仁, 武田直也, 上床美也, CePtGe₂ の圧力下における低温物性, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年 9 月 10 日
Yamaguchi Shuto, Takahashi Eisuke, Kase Naoki, Nakano Tomohito, Takeda Naoya, Matsubayashi Kazuyuki, Uwatoko Yoshiya, Fundamental properties of a new samarium compound SmPtSi₂, the International Conference on Strongly Correlated Electron, 2017 年 7 月 20 日
大沼翔馬, 山口嵩人, 加瀬直樹, 中野智仁, 武田直也, 上床美也, K. Uhlirova, J. Prokleska, V. Sechovsky, 反強磁性を示す CePtGe₂ の低温物性, 日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018 年 3 月 23 日)

6 . 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名 : Vladimír Sechovský

所属研究機関名 : Charles University

部局名 : Department of Condensed Matter Physics

職名 : Professor

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名 : 武田直也

ローマ字氏名 : TAKEDA Naoya

研究協力者氏名 : Klára Uhlířová

研究協力者氏名 : Jan Prokleška

研究協力者氏名 : Jiří POSPÍŠIL

※ 科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。