

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)

研究期間： 2006~2008

課題番号： 18540349

研究課題名 (和文) 重い電子系物質における新規量子物性の熱膨張による研究

研究課題名 (英文) Novel quantum phenomena in heavy fermion compounds studied by thermal expansion measurements

研究代表者 竹内 徹也 (TAKEUCHI TETSUYA)

大阪大学・低温センター・助教

研究者番号： 90260629

研究成果の概要：本申請研究による  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の超伝導の研究から、超伝導状態における比熱の残留電子比熱係数  $\gamma_s$  が約  $34 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$  と多結晶試料 ( $\gamma_s \sim 200 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ ) に比べ非常に小さくなっており、試料の純良度の大幅な向上に成功した。育成に成功した単結晶における比熱の反強磁性転移と超伝導転移によるピークは、これまでの結果と比較し非常にシャープであった。

平成 20 年度は超伝導状態における残留電子比熱係数  $\gamma_s$  が真に有限なのか、あるいは試料の純良性をさらに向上させればゼロに近づくのか否かを、微小単結晶試料 ( $\sim 10 \text{ mg}$ ) を用いた比熱測定により研究した。電気抵抗測定による残留抵抗比から純良度を判断した。その結果、試料の純良度をさらに向上させた場合、超伝導転移や反強磁性転移による比熱のピークは若干鋭くなるものの、残留電子比熱係数に関しては大きな変化は観測されなかった。このことは  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の超伝導状態では本質的に残留状態密度が存在することが明らかとなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	1,200,000	0	1,200,000
19年度	1,100,000	330,000	1,430,000
20年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	600,000	3,800,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：結晶反転対称性, 超伝導, 比熱, 熱膨張,  $\text{CePt}_3\text{Si}$ ,  $\text{RRhIn}_5$ ,  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$ 

## 1. 研究開始当初の背景

セリウム・ウラン化合物の  $f$  電子系は、比較的局在性の強い  $f$  電子と結晶中を自由に動きまわってバンドを形成する伝導電子とが混成して、低温で多彩な物性を示すいわゆる強相関電子系である。研究開始当初の著しい発展は量子臨界点 (QCP) 近傍の新規物性の発見であった。圧力、磁場、化学組成などの外部パラメータを変化させることにより磁気秩

序温度  $T_{\text{ord}}$  を制御することができ、磁気秩序温度がある臨界値 (圧力、磁場、化学組成比) で  $T_{\text{ord}} \rightarrow 0$  となることがわかってきた。この量子臨界点近傍では新規な物性が出現し、例えば低温で非フェルミ液体的振る舞いを示したり、異方的超伝導を発現する。これらの量子臨界点近傍で観測される特異な物性の解明は、現在の物性研究の最重要課題の一つとなっていた。

## 2. 研究の目的

そこで本課題研究では、量子臨界点近傍に位置する物質、すなわち(加圧下で)超伝導を示す重い電子系物質(CeCoIn<sub>5</sub>, CeRhIn<sub>5</sub>, CeIrIn<sub>5</sub>, CeIn<sub>3</sub>, CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CePt<sub>3</sub>Si)を対象を絞り、熱膨張、比熱などの熱物性測定を行うことにより、量子臨界点近傍での低いエネルギースケールを持つ電子状態を明らかにすることを目的とした。量子臨界点近傍に位置する重い電子系超伝導体の熱膨張、比熱測定を詳細に行い、それぞれの臨界点の特徴を明らかにすることを目的とした。磁場、圧力、化学組成などの外部パラメータをコントロールし、量子臨界点近傍の電子状態(価数、フェルミ面)の変化にも注目した。

## 3. 研究の方法

### (1) CePt<sub>3</sub>Si

CePt<sub>3</sub>Siは常圧下の $T_N=2.2$  Kで反強磁性転移を示し、さらに低温の $T_c=0.75$  Kで超伝導に転移する。Ce化合物では常圧で反強磁性と超伝導が共存する初めての物質である。我々の研究から、 $T_N$ ,  $T_c$ 共に加圧に従って減少し、 $T_N$ は約0.6 GPaで、また $T_c$ は約1.5 GPaで消失することがわかっている。ドハース・ファンアルフェン効果の実験によればCePt<sub>3</sub>Siのf電子は局在していると考えられている。CePt<sub>3</sub>Siに関して、良質の単結晶育成も並行して進め、常圧での反強磁性と超伝導についても詳細な研究を進めた。

### (2) RRhIn<sub>5</sub> (R:ランタノイド元素)の磁性研究

本研究ではRRhIn<sub>5</sub> (R:ランタノイド元素)の磁性を系統的に研究するため単結晶育成を試み、ほぼすべてのランタノイド元素に対して単結晶を得ることに成功した。育成された単結晶に対して、格子定数を決定し、さらに電気抵抗、比熱、磁化率と磁化の測定を行った。それらの結果を結晶場モデルに基づいて解析したところ、ランタノイド元素の違いによる結晶場状態の系統的な変化を見いだした。これらの結果は特に新しい物理を提示するものではないが、一つの組成比を持つ物質でランタノイド元素を変えて実験を行い、系統的な解析を行った研究は、著者が知る限りではあまりないのではないかとと思われる。

### (3) RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R:ランタノイド元素)の電子状態の研究

RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の中でも、特にCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は重い電子系物質で初めて超伝導を示す物質であることが見いだされて注目を浴びたが、1-2-2の組成比のわずかな変化により電子状態が大きく変わり、基底状態が超伝導状態(S相)、小さな磁気モーメントによる反強磁性状態(A相)、超伝導と反強磁性の共存状態(A/S

相)と変化することから、反強磁性磁気揺らぎと超伝導が深く関係していると考えられている。最近、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>と圧力誘起超伝導体CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>に関して、圧力に関して2つの超伝導相が存在することから、価数揺動という観点に立って詳しい議論がなされている。重い電子系超伝導体のプロトタイプであるCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>における磁性と超伝導の相関をより深く理解するためにも、他のRCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の物性を理解しておくことは重要である。本研究ではYC<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>からLuCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>に至る希土類化合物について、磁性を中心にした電子状態を研究した。

## 4. 研究成果

### (1) CePt<sub>3</sub>Si

筆者らは引き上げ法、フラックス法、ブリッジマン法、炉温降下法など様々な方法でCePt<sub>3</sub>Siの単結晶育成を試みたが、育成に成功したのはモリブデンのつぼを用いた炉温降下法だけである。ただしCePt<sub>3</sub>Siの参照物質であるLaPt<sub>3</sub>Siは単結晶育成が比較的容易で、ブリッジマン法を用いて単結晶育成に成功した。現在CePt<sub>3</sub>Siの単結晶育成に成功しているのは著者らのグループのみである。育成に成功した純良単結晶による比熱測定の結果を図1に示す。

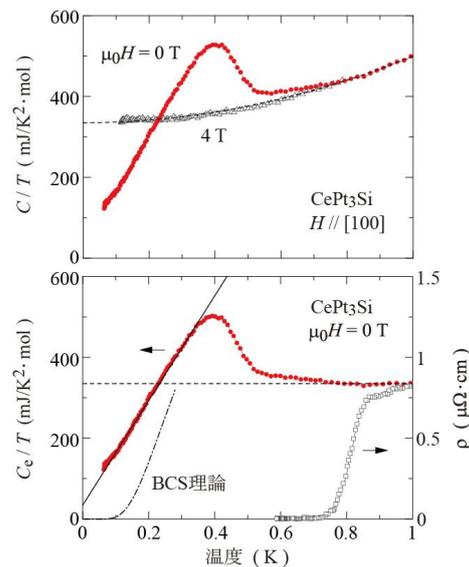


図1 CePt<sub>3</sub>Siのゼロ磁場と4 Tの磁場下での比熱の温度変化。

上図はゼロ磁場と上部臨界磁場 $H_{c2}$ 以上の磁場4 Tのもとで測定された結果である。すなわち4 Tの結果は常伝導状態の温度変化を示している。4 Tの結果から分かるように、図示されている温度域の常伝導状態の比熱には反強磁性(と格子比熱)による寄与があるため、これを点線で近似してゼロ磁場の結果

から差し引き、電子比熱係数の温度変化として示したものが下図である。超伝導相内の約 0.3 K より低温での  $C_p/T$  の温度依存性は直線的であり、一点鎖線で示されている BCS 理論による指数関数的な温度変化とは対照的である。この結果から超伝導ギャップ構造に線状のノードが存在することが明らかとなった。超伝導状態の電子比熱係数  $\gamma_s$  の値は多結晶試料で報告されている値  $\gamma_s \sim 200 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$  に比較して非常に小さくなっているもの、まだ有限の値が残っていることがわかった。鎖線で示されているのは常伝導状態の電子比熱係数  $\gamma_n$  に対応し、 $\gamma_n = 335 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$  と重い準粒子を反映し大きな値を持つ。

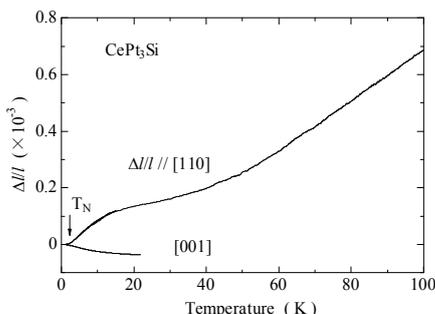


図 2 CePt<sub>3</sub>Si の常圧の熱膨張

図 2 は常圧で測定された CePt<sub>3</sub>Si の熱膨張を示しているが、[110] 方向の熱膨張は約 20 K 以下で急激な格子の収縮が観測されており、この振る舞いは *f* 電子が局在している CeRhIn<sub>5</sub> よりむしろ非磁性超伝導体の CeCoIn<sub>5</sub> や CeIrIn<sub>5</sub> と似ていることが明らかとなった。

(2) RRhIn<sub>5</sub> (R:ランタノイド元素) の磁性研究

図 3 に本研究で決定された各物質の結晶場準位を示す。CeRhIn<sub>5</sub> で約 325 K の最も大きい結晶場分裂を示すが、4*f* 電子の増加に伴って分裂エネルギーはしだいに減少し、ErRhIn<sub>5</sub> で約 44 K と最も小さくなる。

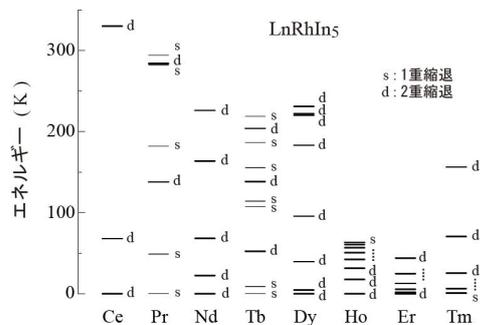


図 3 RRhIn<sub>5</sub> における結晶場準位の分裂。

結晶場パラメータ  $B_2^0$  は系の 2 次の磁気異方性に関連する量であるが、磁化率の温度変化で観測された HoRhIn<sub>5</sub> と ErRhIn<sub>5</sub> の間での磁化容易軸の入れ替わりは、 $B_2^0$  の符号の変化と良く対応している。RRhIn<sub>5</sub> における  $B_2^0$  のランタノイド元素による変化を図 4 に示す。

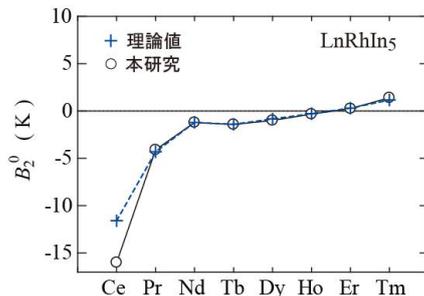


図 4 本研究で決定した RRhIn<sub>5</sub> における結晶場パラメータ  $B_2^0$  の変化と理論値。

結晶場理論に基づく計算による理論値は、実験から求められた  $B_2^0$  の値と良く一致することがわかる。このことは、RRhIn<sub>5</sub> の結晶場状態が、同じ点電荷配置 (同じ対称性と格子定数) に置かれたランタノイドイオンの種類の違いのみで説明できることを示している。

(3) RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R:ランタノイド元素) の電子状態の研究

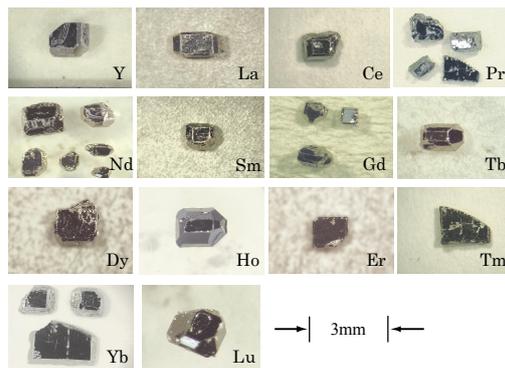


図 5 RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の単結晶。上から見て平らな面は(001)面。

RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の単結晶は Sn を用いたフラックス法で育成された。原料となる純度 99.9(3N) の希土類金属、純度 5N の Cu、純度 6N の Si とフラックスである 5N の Sn を R:Cu:Si:Sn = 1:15:3:50 の組成比でアルミナるつぼに挿入し、約 1000 °C で 1 気圧になるようにアルゴンガスを導入して石英管に封入する。ここで、原材料を 1:2:2 のストイキオメトリー組成からずらすことが効果的である。図 5 に示すように、この方法により EuCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> を除く全ての RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> に対して、2×2×1 mm 程度の単

結晶を育成することに成功した。ほとんどの単結晶では(001)面に対応する平らな成長面が見られる。

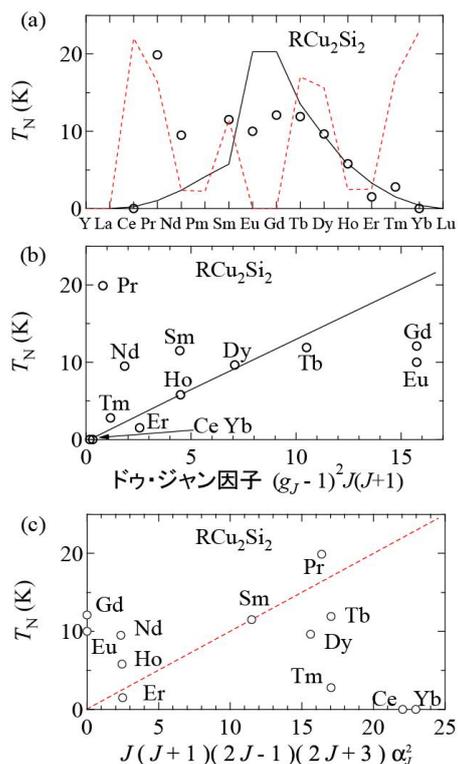


図 6  $RCu_2Si_2$  における (a) ネール温度とドゥ・ジャン スケーリング(実線) と四極子相互作用  $\langle O_2^0 O_2^0 \rangle \alpha_J^2$  によるスケーリング(破線), (b) ドゥ・ジャン スケーリング, ならびに (c) 四極子相互作用  $\langle O_2^0 O_2^0 \rangle \alpha_J^2$  によるスケーリング。

図 6 (a)に  $RCu_2Si_2$  のネール温度をプロットした。そのネール温度はおおむねドゥ・ジャン スケーリングされるが、図 6 (b)に示すように  $PrCu_2Si_2$  などは大きくずれている。そこで、四極子相互作用  $\langle O_2^0 O_2^0 \rangle \alpha_J^2$  によるスケーリングも試みた。それが図 6 (c)である。 $SmCu_2Si_2$  のネール温度で規格化した、 $PrCu_2Si_2$  はそのスケーリングに近づいている。このことから、正方晶  $RCu_2Si_2$  のネール温度は、RKKY 相互作用に基づくドゥ・ジャン スケーリングとともに四極子相互作用が支配していることが分かった。その結果  $\rho_{mag}$  がネール温度でスケールされるのであろう。では、ドゥ・ジャン スケーリングから大幅にずれた  $PrCu_2Si_2$  で、四極子相互作用が本当に起きているのかが次の研究ステップである。

## 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 7 件)

① N. D. Dung, Y. Ota, K. Sugiyama, T. D. Matsuda, Y. Haga, K. Kindo, M. Hagiwara, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Ōnuki

“Magnetic Properties of Single Crystalline  $RCu_2Si_2$  (R: Rare Earth)” J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 024712, 査読有。

② H. Mukuda, S. Nishide, A. Harada, K. Iwasaki, M. Yogi, M. Yashima, Y. Kitaoka, M. Tsujino, T. Takeuchi, R. Settai, Y. Onuki, E. Bauer, K. M. Itoh, E. E. Haller

“Multiband superconductivity in heavy fermion compound  $CePt_3Si$  without inversion symmetry: An NMR study on a high-quality single crystal” J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 014705, 査読有。

③ Y. Onuki, Y. Miyauchi, M. Tsujino, Y. Ida, R. Settai, T. Takeuchi, N. Tateiwa, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Harima  
“Superconducting properties of  $CePt_3Si$  and  $CeIrSi_3$  without inversion symmetry in the crystal structure” J. Phys. Soc. Jpn. 77, Issue SUPPL.A, (2008) 37-42, 査読有。

④ 竹内徹也, Nguyen Van Hieu, 撰待力生, 杉山清寛, 松田達磨, 芳賀芳範, 大貫惇睦  
“ $LnRhIn_5$  (Ln: ランタノイド元素) おける磁性と結晶場効果” 固体物理, 43 (2008) 431-441, 査読有。

⑤ Y. Takeda, N.D. Dung, Y. Nakano, T. Ishikura, S. Ikeda, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai, Y. Onuki, “Calorimetric study in single crystalline  $RCu_2Si_2$  (R: rare earth)”, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 104710, 査読有。

⑥ N. V. Hieu, T. Takeuchi, H. Shishido, C. Tonohiro, T. Yamada, H. Nakashima, K. Sugiyama, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga, M. Hagiwara, K. Kindo, S. Araki, Y. Nozue and Y. Ōnuki “Magnetic Properties and Crystalline Electric Field Scheme in  $RRhIn_5$  (R: Rare Earth)” J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 064702, 査読有。

⑦ 竹内徹也, 撰待力生, 大貫惇睦, 播磨尚朝  
“空間反転対称性が破れた重い電子系  $CePt_3Si$  の超伝導” 固体物理 Vol. 42 (2007) 431-441, 査読有。

〔学会発表〕 (計 10 件)

① 竹内徹也, 結晶の空間反転対称性が破れた  $CaPtSi_3$  の単結晶育成と超伝導, 日本物理学会, 2009年3月30日, 立教大学

② N. D. Dung, The effect of crystalline electric field on magnetic properties in

RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>(R:rare earth), 日本物理学会, 2009年9月21日, 岩手大学

③竹内徹也, 空間反転対称性を RPt<sub>3</sub>Si と RIrSi<sub>3</sub>における超伝導の研究, 日本物理学会, 2008年3月24日, 近畿大学

④辻野真彦, CePt<sub>3</sub>Si の圧力下における超伝導, 日本物理学会, 2007年9月22日, 北海道大学

⑤辻野真彦, CePt<sub>3</sub>Si の純良単結晶育成と超伝導, 日本物理学会, 2007年3月18日, 鹿児島大学

⑥竹内徹也, CePt<sub>3</sub>Si における磁性と超伝導の比熱による研究 II, 日本物理学会, 2006年9月23日, 千葉大学

⑦竹内徹也, CePt<sub>3</sub>Si の電子状態と超伝導, 日本物理学会, 2006年9月24日, 千葉大学

⑧竹内徹也, CePt<sub>3</sub>Si における磁性と超伝導の比熱による研究, 日本物理学会, 2006年3月27日, 愛媛大学・松山大学

⑨下田哲哉, CeTX<sub>3</sub>(T:遷移金属, X:Si, Ge)の磁性, 日本物理学会, 2006年3月27日, 愛媛大学・松山大学

⑩N. V. Hieu, Metamagnetic transition in RRhIn<sub>5</sub> compounds (R: Nd, Tb, Dy and Ho), 日本物理学会, 2006年3月27日, 愛媛大学・松山大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹内 徹也 (TAKEUCHI TETSUYA)

大阪大学・低温センター・助教

研究者番号: 90260629

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者