

令和 3 年 5 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03518

研究課題名(和文) 20GPaの高圧下でPrおよびNdの金属間化合物に誘起される多極子量子臨界現象

研究課題名(英文) Multipolar quantum critical phenomena in Pr and Nd compounds under high pressures up to 20 GPa

研究代表者

梅尾 和則 (Umeo, Kazunori)

広島大学・自然科学研究支援開発センター・准教授

研究者番号：10223596

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電気四極子秩序温度 $T_Q=0.11\text{K}$ 以下の $T_c=0.05\text{K}$ で超伝導を示すPrIr₂Zn₂₀の超伝導と四極子の関係を圧力下電気抵抗測定によって調べた。比較的静水圧性の高いアルゴンやフロリナートを圧力媒体に用いると、 T_Q 以下で超伝導が10.6GPaまで観測された。一方、グリセリンの場合には、それが固化する5 GPa以上で試料に異方的な歪みが加わることで、四極子秩序と超伝導が同時に消失したことは、電気四極子のゆらぎが超伝導の発現に必要な不可欠であることを示す。

また、NdCo₂Zn₂₀の電気抵抗の下凸の温度変化は13 GPaまで2チャンネル近藤効果の理論式で再現できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類プラセオジウム(Pr)を含む化合物において、Prの電気四極子が空間整列した状態(電気四極子秩序)で超伝導が発現するには、電気四極子のゆらぎが必要な不可欠であることを、世界で初めて実験的に立証した。この研究によって、これまでに発現機構が解明されていない特異な超伝導の機構解明につながり、さらに、新しい高温超伝導などの新規材料開発の指針を与える。

研究成果の概要(英文)：Superconductivity in PrIr₂Zn₂₀ appears at $T_c = 0.05\text{K}$ in the presence of an antiferroquadrupolar order below $T_Q = 0.11\text{K}$. We have studied pressure dependences of T_c , T_Q by using two pressure transmitting media: argon maintaining highly hydrostatic pressure and glycerol which solidifies above 5 GPa producing non-hydrostatic pressure. Upon applying P with argon up to 10.6 GPa, T_c hardly changes while T_Q monotonically increases from 0.11 K to 0.23 K. With glycerol, however, T_Q and T_c simultaneously fall below 0.04 K at 6.3 GPa. The contrasting results indicate that onsite quadrupolar fluctuations induce superconductivity in this compound. The downward behavior in the resistivity of NdCo₂Zn₂₀ up to 13 GPa can be reproduced by the theoretical formula based on the two channel Kondo effect.

研究分野：低温高圧下における磁性

キーワード：電気四極子秩序 超伝導 静水圧力 異方的圧力 反強磁性秩序 2チャンネル近藤効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、Ce や Yb 等を含む強相関電子系において、磁気秩序を圧力や元素置換によって絶対零度まで抑制した量子臨界点(QCP)近傍で電気抵抗 ρ や比熱 C 、磁化率に現れる特異な臨界現象($\rho \propto T^n$ ($1 < n < 2$), $C \propto -\log T$), 所謂非フェルミ液体的挙動や非従来型超伝導が盛んに研究されてきた。その特異な臨界現象は守谷らによるスピン揺らぎの SCR 理論を拡張したモデル[1]や、渡辺と三宅による臨界価数揺らぎのモデルで説明された[2]。

一方、Pr や U を含む化合物において、その f 電子の持つ電気四極子や多極子のモーメントの秩序相が、外場で消失する QCP 近傍での研究例はほとんどない。四極子による非フェルミ液体的挙動は最初、U を含む希薄合金の電気抵抗や比熱の特異な温度依存性($\rho \propto T^{1/2}$, $C \propto -\log T$)が注目された。Co_x は、それらの特異な物性を四極子モーメントをもつ 4f 電子と伝導電子との軌道混成に起因した 2 チャンネル近藤効果の一種である四極子近藤効果で説明した[3]。四極子が周期的に配置した系の QCP では、上記の希薄四極子近藤系や、時間反転対称性を破る磁気秩序由来の QCP とは異なる新奇な量子臨界現象の発現が期待される。特に、その QCP 近傍の超伝導は非従来型の対形成機構によると予想される。

最近、電気四極子秩序の QCP 近傍の研究に適した PrIr₂Zn₂₀ が研究協力者の鬼丸らによって発見された[4]。この Pr 化合物は四極子モーメントの自由度を有する非磁性 Γ_3 二重項を基底状態にもち、反強四極子秩序を $T_0=0.11$ K で起こす。さらに興味深いことに、 T_0 以下で超伝導転移を $T_c=0.05$ K で示す[4]。また、PrIr₂Zn₂₀ の電気抵抗 $\rho(T)$ と比熱 $C(T)$ は、 T_0 以上で特異な温度変化($\rho \propto T^{1/2}$, $C \propto -\log T$)を示す[5]。その特異な温度変化を、鶴田と三宅は 2 チャンネルアンダーソン格子模型に基づく四極子近藤効果で説明した[6]。しかし、その四極子近藤効果と超伝導の相関は実験的にも理論的にも確立していない。

さらに最近、堀田は 4f³ 配位の Nd を含む金属間化合物が磁気的な 2 チャンネル近藤効果を示すことを理論的に予言し、その候補物質として NdIr₂Zn₂₀ を挙げた[7]。この化合物は $T_N=0.65$ K で反強磁性秩序を示し[8]、 T_N 以上の電気抵抗は 2 チャンネル近藤効果から予想される上凸の温度変化を示す。そこで、この化合物を加圧し T_N を抑制した時、電気抵抗や比熱の臨界現象を捉え、圧力誘起超伝導を探索することは喫緊の課題である。我々の予備実験では、 T_N は常圧から 9 GPa までは単調に上昇した。その T_N を抑制するには、さらに高圧力が必要である。

2. 研究の目的

本研究の当初の目的は、PrIr₂Zn₂₀ と NdIr₂Zn₂₀ についての下記の 3 点であった。

- (1) 10 GPa 以上で PrIr₂Zn₂₀ の四極子秩序が消える量子臨界点(QCP)を検出し、その近傍で重い電子の超伝導の発現と、電気抵抗や比熱が示す臨界現象を捉える。
- (2) PrIr₂Zn₂₀ の四極子秩序を一軸圧力で制御し、 T_c や四極子近藤効果に起因した特異な電気抵抗と比熱の温度依存性がどのように変化するかを調べることによって、超伝導に対する四極子の自由度と四極子近藤効果の役割を明確にする。
- (3) NdIr₂Zn₂₀ の 10 GPa 以上での QCP を検出し、その近傍での超伝導と 2 チャンネル近藤効果による電気抵抗や比熱の臨界現象を探索する。その臨界現象を Pr 系の現象と比較検討することで、波動関数の全く異なる多極子による量子臨界現象を統一的に理解する。

3. 研究の方法

PrIr₂Zn₂₀ と NdIr₂Zn₂₀ の単結晶試料は研究協力者である広島大学の鬼丸孝博氏から提供を受けた。それらの電気抵抗を、12 GPa までの超高压、0.05 K までの極低温下で測定し、それらの T_0 と T_N の圧力変化を調べた。加圧には、これまで私が改良してきた対向アンビル型圧力セル

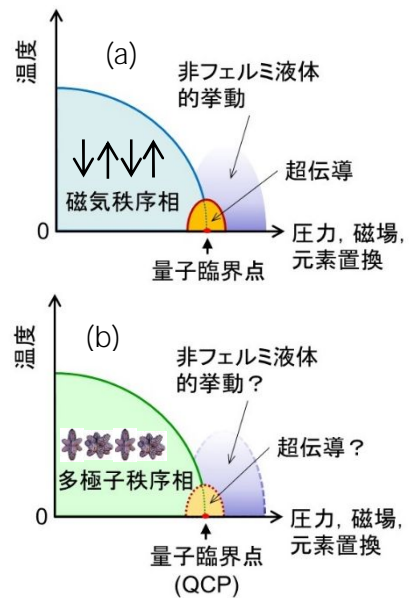


図1. 磁気量子臨界点(a)と多極子量子臨界点(b)の模式

を用いた。圧力セルの冷却には、現有の断熱消磁冷凍機を用いた。

4. 研究成果

(1) PrIr₂Zn₂₀ の超伝導と四極子自由度の相関

表題の相関を調べるため、静水圧性の異なる二つの圧力媒体(アルゴン,グリセリン)を用いて、10 GPa までの圧力下における電気抵抗率 $\rho(T)$ を 0.04 K まで測定した。図 2 に、その結果を示す [9]。また、図 3 には、図 2 の結果から決めた T_Q と T_c の圧力変化を示す。アルゴンを用いた場合、電気四極子秩序に起因した ρ の肩構造は加圧とともに高温側へ移動し、超伝導転移に起因する ρ の急減は 10.6 GPa まで観測された。グリセリンを用いた場合、それが液体状態を保持している 5 GPa 以下の圧力では、アルゴンを用いた場合と同様に、四極子秩序と超伝導転移に起因する ρ の変化が明確に観測された。しかし、グリセリンが固体となる 5 GPa 以上に加圧すると、その四極子秩序に起因する ρ の肩構造は消失し、超伝導転移による ρ の急減も観測されなかった。5 GPa 以上での電気四極子秩序の消失は、固体のグリセリンで加圧することで試料に異方的な歪みが加わって立方晶の対称性が低下し、四極子の自由度が消失したためと考えられる。その圧力で同時に超伝導が消失したことは、この物質の超伝導の発現に四極子の揺らぎが必要不可欠であることを明確に示している。

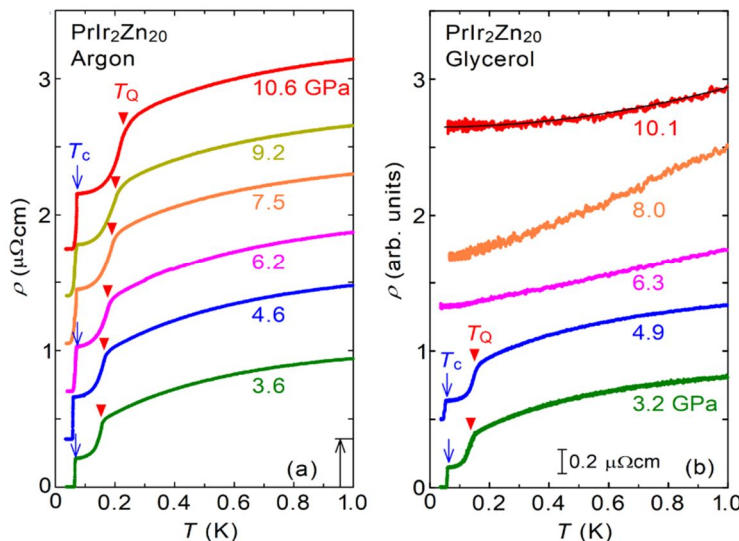


図 2. 圧力下における PrIr₂Zn₂₀ の電気抵抗率の温度変化。圧力媒体として(a)アルゴンと(b)グリセリンを用いた結果。赤矢印は電気四極子秩序に起因した抵抗異常、青矢印は超伝導転移による抵抗の低下[9]。

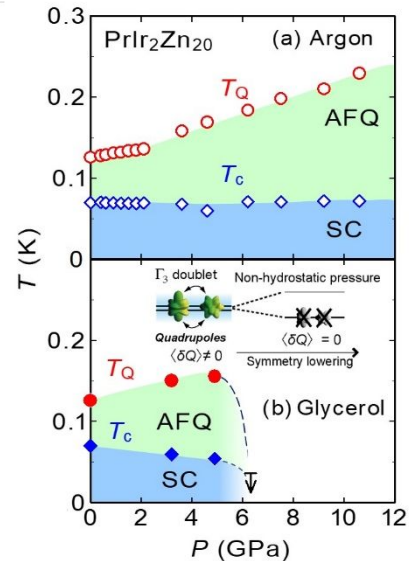


図 3. PrIr₂Zn₂₀ の T_Q と T_c の圧力変化。(b)の内挿図は電気四極子の自由度が対称性の低下によって失われる様子の模式図[9]。

そこで、そのことを検証するために、静水圧性の異なる別の圧力媒体(フッロリナート, 固化圧 1 GPa)を用いて、圧力下の電気抵抗を測定した。その結果を図 4 に示す。固化圧を超えた 9 GPa まで加圧しても、四極子秩序に起因する電気抵抗の折れ曲がりは消失しなかったが、超伝導に起因する電気抵抗の急減も消失しなかった。このことは、超伝導に四極子の自由度が必要であるという上記の結論に矛盾しない。

1986 年の銅酸化物高温超伝導体の発見以降、鉄系超伝導体や希土類元素を含む重い電子系超伝導体など、非従来型の超伝導状態が発見され、その超伝導発生機構について、実験と理論の両面から世界中で盛んに研究されている。それらの超伝導電子対の形成機構に対して磁気的なゆらぎや電子の軌道ゆらぎが提案されているが、未だに全体的な理解は得られていない。

本研究では、Pr カゴ状化合物の 4f 電子の軌道ゆらぎに起因する電気四極子のゆらぎがその超伝導に必要不可欠であることを実験的に明確に証明した。今後は、単結晶試料に加わる歪を制御して、電気四極子のゆらぎと超伝導の詳細な関係を解明する予定である。今回の研究が発端となり、電子の軌道ゆらぎに起因した超伝導機構が解明されれば、他の非従来型超伝導の機構解明だけでなく、新たな超伝導体の有用な設計指針を与えると期待できる。

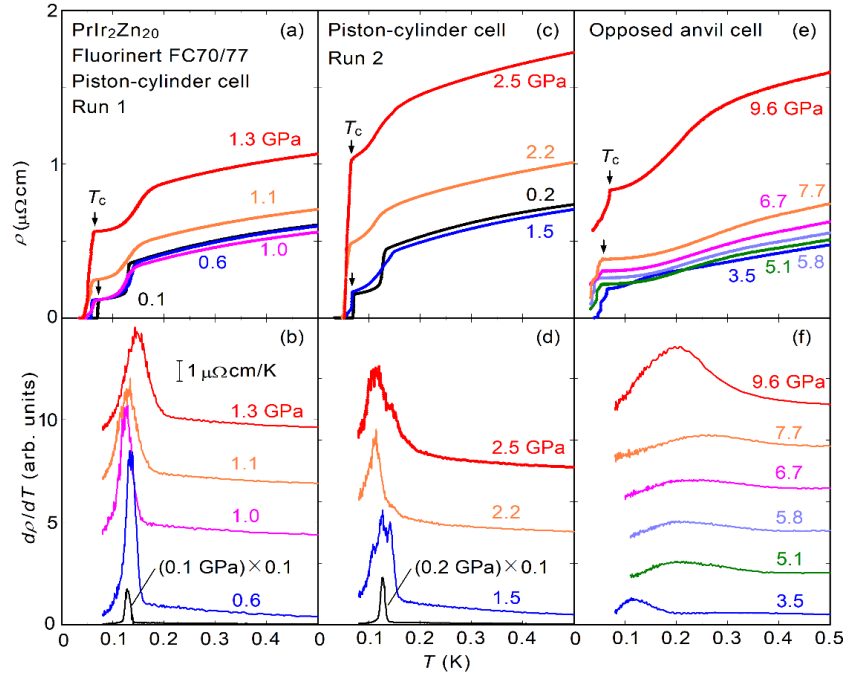


図4. (a) (c) (e) 圧力下におけるPrIr₂Zn₂₀の電気抵抗率の温度変化。圧力媒体としてフ
ロリナート70と77の混合液を用いた。(a)と(c)はピストン・シリンダー型圧力セルを、
(e)は対向アンビル型圧力セルを用いた結果。(b) (d) (f) 上記のデータに対する電気
抵抗率の温度微分、 $d\rho/dT$ の温度変化を示す[9]。

(2) NdTr₂Zn₂₀ (Tr=Ir, Co, Rh)の反強磁性秩序に対する圧力効果

表題化合物について、加圧によって c - f 混成を強めたときに2チャンネル近藤効果が発現するかを調べるために、12 GPa までの圧力下 $\rho(T)$ を測定した。図5にその結果を示す。それらの化合物の反強磁性転移温度 T_N は常圧から10 GPaまではほぼ同じ割合で単調に上昇した。しかし、Tr=Irの T_N は10 GPa以上でわずかに低下した。また、Tr=Rh, Coの T_N の増加率も10 GPa以上で低下した。これらのことから、12 GPa以上の圧力下で T_N が抑制されQCPに達すると期待される。

図5 (b) (c)の破線は、Tr = Rh, Coの常圧および最高圧における $\rho(T)$ を、それぞれ格子系の2チャンネル近藤効果の理論式(図5(b)右下)[6]でフィットした結果である。

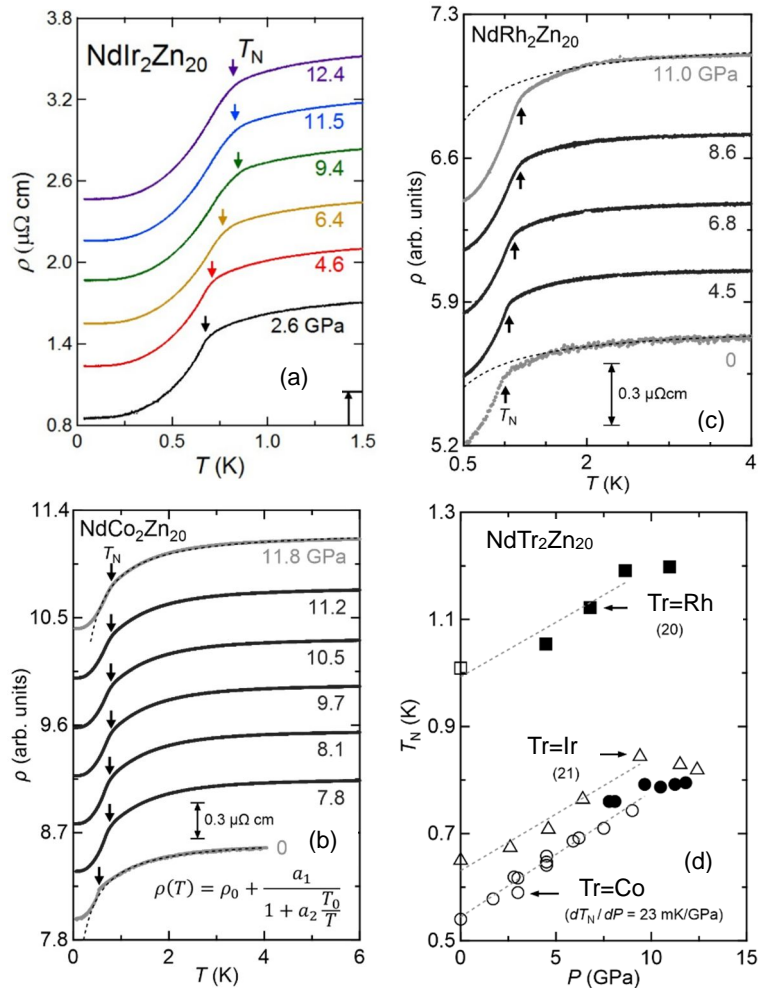


図5. (a) (b) (c) 圧力下におけるNdTr₂Zn₂₀ (Tr=Ir, Co, Rh)の電気抵抗率 $\rho(T)$ 。(b)と(c)中の破線は $\rho(T)$ を格子系2チャンネル近藤効果の理論式[6] ((b)の図中)で再現した結果。(d) T_N の圧力変化。図中の数字は T_N の圧力微分 dT_N/dP (mK/GPa)を示す。

式中の ρ_0 , T_0 はそれぞれ残留抵抗率と 2 チャンネル近藤効果の特性温度, a_1 , a_2 は任意定数である。Tr = Co の場合, $\rho(T)$ の上凸の温度変化は, どの圧力下でも理論式[6]でよく再現できる。したがって, Tr = Co は, T_N は消失していないものの, $c-f$ 混成による 2 チャンネル近藤効果の発現を示唆する。一方, Tr = Rh の場合, どの圧力下の $\rho(T)$ の上凸の温度変化も, 2 チャンネル近藤効果の理論式[6]で再現できない。したがって, Tr = Rh においては 2 チャンネル近藤効果の発現は断定できない。ここでは示していないが, Tr = Ir の $\rho(T)$ も 2 チャンネル近藤効果の理論式[6]で再現できなかった。その理由は, 常圧下で既に Tr = Co の格子定数(14.11 Å)が, Tr = Ir, Rh のそれら(14.25 Å, 14.24 Å)よりも小さく, 化学的圧力効果により Tr = Co の方が Tr = Ir, Rh よりも $c-f$ 混成が強いからであると考えられる。しかし, Tr = Ir と Rh の上凸の振舞いは加圧すると顕著になり, 2 チャンネル近藤効果の増強を示唆する結果が得られた。

本研究によって, $\text{NdTr}_2\text{Zn}_{20}$ (Tr = Ir, Co, Rh) の反強磁性秩序の QCP が 12 GPa 以上の圧力下に存在することが示唆された。今回の研究が発端となり, これらの Nd 系化合物の QCP 近傍の異常物性の研究が進めば, 量子臨界現象研究の新たな分野の創生も期待できる。

(参考文献)

- [1] T. Moriya and T. Takimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 960.
- [2] S. Watanabe and K. Miyake, J. Phys. Cond. Mat. **24** (2012) 294208.
- [3] D. L. Cox, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1240.
- [4] T. Onimaru *et al.*, Phys. Rev. Lett., **106** (2011) 177001.
- [5] T. Onimaru and H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2017) 082002.
- [6] A. Tsuruta and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 114714.
- [7] T. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 083704.
- [8] R. Yamamoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88** (2019) 044703.
- [9] K. Umeo *et al.*, Phys. Rev. B **102** (2020) 094505.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yu Yamane, Takahiro Onimaru, Yasuyuki Shimura, Kazunori Umeo, and Toshiro Takabatake	4. 巻 29
2. 論文標題 Non-Kramers 3 Doublet Ground State in a Diluted Pr System Y1-xPrxCo2Zn20	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 015001-1/6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.29.015001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Rikako Yamamoto, Takahiro Onimaru, Yu Yamane, Yasuyuki Shimura, Kazunori Umeo, and Toshiro Takabatake	4. 巻 29
2. 論文標題 Magnetic Properties of a Diluted Nd System Y1-xNdxCo2Zn20 for x = 0.20 with a 6 Doublet Ground State	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 015006-1/6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.29.015006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shuntaro Asatani, Kazue Urashima, Takahiro Onimaru, Yu Yamane, Kazunori Umeo, and Toshiro Takabatake	4. 巻 30
2. 論文標題 Collapse of Ferroquadrupolar Order and Emergence of Non-Fermi Liquid Behavior in La1-xPrxTi2Al20	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011159-1/5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 R. J. Yamada, T. Onimaru, K. Uenishi, Y. Yamane, K. Wakiya, K. T. Matsumoto, K. Umeo, and T. Takabatake	4. 巻 88
2. 論文標題 Effects of Ga and Cd substitutions for Zn in PrIr2Zn20 on the quadrupole-driven non-Fermi liquid behaviors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 054704-1/5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.054704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Umeo Kazunori, Watanabe Daichi, Araki Koji, Katoh Kenichi, Takabatake Toshiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Uniaxial-Pressure-Induced Release of Magnetic Frustration in a Triangular Lattice Antiferromagnet YbCuGe	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 30-1 ~ 30-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/met11010030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Umeo Kazunori, Takikawa Riho, Onimaru Takahiro, Adachi Makoto, Matsumoto Keisuke T., Takabatake Toshiro	4. 巻 102
2. 論文標題 Simultaneous collapse of antiferroquadrupolar order and superconductivity in PrIr ₂ Zn ₂₀ by nonhydrostatic pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 094505-1 ~ -5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.094505	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 梅尾和則	4. 巻 2月号
2. 論文標題 5. 圧力で熱電変換材料の大振幅原子振動をコントロール/熱電変換の高効率化に道筋	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 加藤 大輔, 梅尾 和則, 山本 理香子, 安達 誠, 鬼丸孝博, 高島敏郎
2. 発表標題 4f3配位系NdRh ₂ Zn ₂₀ の反強磁性秩序に対する圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Umeo, M. Adachi, K. T. Matsumoto, T. Onimaru, T. Takabatake
2. 発表標題 Simultaneous collapse of antiferroquadrupolar order and superconductivity in PrIr ₂ Zn ₂₀ by non-hydrostatic pressure
3. 学会等名 The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Umeo, M. Adachi, K. T. Matsumoto, T. Onimaru, and T. Takabatake
2. 発表標題 Simultaneous suppression of antiferroquadrupolar order and superconductivity in PrIr ₂ Zn ₂₀ by non-hydrostatic pressure
3. 学会等名 J-Physics 2019 International Conference & KINKEN-WAKATE 2019 Multipole Physics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山根 悠, 鬼丸 孝博, 志村 恭通, 梅尾和則, 高畠 敏郎
2. 発表標題 Pr希薄系Y(Pr) _{1-x} T ₂ Zn ₂₀ (T = Ir, Co)における非フェルミ液体の挙動
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 理香子, 山根 悠, 鬼丸 孝博, 梅尾 和則, 志村 恭通, 高畠 敏郎
2. 発表標題 Nd希薄系Y _{1-x} NdxCo ₂ Zn ₂₀ における非フェルミ液体の挙動
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本理香子, 山根悠, 鬼丸孝博, 梅尾和則, 志村恭通, F. Damay, J.-M. Mignot, D. Le, D. T. Adroja, 高畠敏郎
2. 発表標題 反強磁性体NdCo ₂ Zn ₂₀ の磁気ゆらぎが誘起する一次相転移と磁気構造
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅尾和則, 安達誠, 原真司, 松本圭介, 高畠敏郎, 鬼丸孝博
2. 発表標題 立方晶PrIr ₂ Zn ₂₀ の反強四極子転移と超伝導転移の非静水圧力による同時消失
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安達誠, 梅尾和則, 山田怜志, 高畠敏郎, 鬼丸孝博
2. 発表標題 反強磁性体NdIr ₂ Zn ₂₀ の電気抵抗率の圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安達誠, 梅尾和則, 山本理香子, 高畠敏郎, 鬼丸孝博
2. 発表標題 4f ³ 配位系NdCo ₂ Zn ₂₀ の反強磁性秩序に対する圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会2019年春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀧川莉穂, 梅尾和則, 山根悠, 松本圭介, 高島敏郎, 鬼丸孝博
2. 発表標題 立方晶PrIr ₂ Zn ₂₀ の反強四極子秩序と超伝導転移に対する非静水圧効果
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	鬼丸 孝博 (Onimaru Takahiro)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------