

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 27 日現在

機関番号：24506  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21540370  
 研究課題名（和文） Ce 系および 4d 電子系超伝導体の外部パラメータ変化にともなう強相関の微視的描像  
 研究課題名（英文） Microscopic Description of Strongly Electronic Correlation Accompanied by Variation of External Parameters in Ce- and 4d-electron Superconductors  
 研究代表者 小原 孝夫 (KOHARA TAKAO)  
 兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授  
 研究者番号：70107986

研究成果の概要（和文）：結晶構造内に反転対称性をもたない超伝導 Ce 化合物（CePt3Si、CeCoSi3）と 4d 電子系超伝導化合物（Mo3Al2C、NbRe、Rh17S15、Mo3Sb7）で試料作製の改善、Mo を Cr や W 置換、Rh を Pd 一部または全部置換による格子間隔の変化を試み、超伝導特性と NMR（核磁気共鳴）による微視的電子情報を得た。Ce 化合物では、試料の質的な問題点が残りに、他の系では BCS 超伝導が主機構であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：We tried to improve the sample-preparation of Ce-based superconductors and some interesting superconductors with 4d-electrons and to substitute some impurities for the constituent atoms in non-centrosymmetric superconductors such as CePt3Si and CeCoSi3 in the crystal structure. After that, some kinds of measurements for superconducting properties and NMR on these materials were done. As a result, some serious problems concerning quality in Ce compounds have still remained. BCS mechanisms, however, were found to be dominant in other 4d-electron systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：核磁気共鳴、超伝導機構、核四重極共鳴、不純物効果、反転対称性

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 結晶中に空間反転対称をもたない Ce 化合物系と新規の 4d 電子系化合物の超伝導体については、それらの超伝導機構に多くの研究者の関心が集まり、すでに多くの出版論文がある。しかし、一般的な傾向としてこれらは良質試料作製が困難でより精密な測定を

行なううえで、深刻な問題点となっている。  
 (2) '85 に発見された URu2Si2 では、この物質特有の 25 年間以上謎のままの hidden order（隠れた秩序）についての本質の解明が待たれている。

(3) 印加圧力により格子間隔を収縮させたり、不純物原子の添加により格子間隔を制御す

ることで、超伝導の新現象の発見とそれらの発現機構の解明が期待されている。

## 2. 研究の目的

(1) 外部パラメタの変化としては、高圧印加と不純物原子の添加によって格子間隔を制御し、超伝導特性の変化と NMR による微視的な観点で電子状態の変化を議論する。(2) NMR 測定では、対象核についての NMR スペクトラム、核磁気緩和率、ナイトシフト(スピン磁化率)の広範な温度変化/磁場変化をおもな測定目標にする。

## 3. 研究の方法

(1) 試料作製は、アーク溶解法による多結晶試料が主であったが、さらなる良質試料作製のために、化学量論比からの意識的な「ずらし」と熱処理の最適化をおこなった。もちろん、X線による構造解析(不純物相の存否)をしてから各種測定を始めた。(2) NMR 測定の前に磁化率と比熱の測定をかならず試みて、試料の評価を徹底した。(3) URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>では、北大から提供の単結晶試料に加え、多結晶ではあるが濃縮化した <sup>73</sup>Ge を添加することで、Si サイト (I=1/2) での非対称パラメタの異常の検出を試みた。

## 4. 研究成果

(1) ① Ce 系化合物のうち、CePt<sub>3</sub>Si では、通常の方法では出来やすい 2 相 (高 T<sub>c</sub> 相と低 T<sub>c</sub> 相) の単相化に、ほぼ成功したが、新たに NMR 測定用のための粉末化による質の低下が発生することがわかった。しかし、いくつかの試行の結果、熱処理、粉末化の改良による試料の改善が出来、その試料で、NMR 測定を行なった。その結果、常磁性状態での磁場による配向と直行する方向で磁気モーメントの配列(磁気秩序)が起きるため、粉末試料の結晶方位の固定化をしてから低温での NMR 測定をしなければならなくなった。② CeCoSi<sub>3</sub> 系では、Si を Ge に置換することで約 50mK、また Co を Ir に置換することで、650mK で新たに超伝導の発現を観察できた。③ Ce<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> での Ir の Co 置換、Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C での Mo の W 置換、Rh<sub>17</sub>S<sub>15</sub> での Rh の Pd 置換、Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> の Mo の Cr ならびに W 置換をおこない、超伝導転移温度の変化とあわせて NMR 測定により BCS 機構がこれらの物質群の超伝導の主機構であるという結果ならびに経過を日本物理学会と関連学術誌 (Material Research Bulletin) で発表した。(2) URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> については、約 17K での hidden order による非対称パラメタの異常の検出を Ru の NMR/NQR また、濃縮 <sup>73</sup>Ge を用いた試料で NMR をかなりの精度でおこなったが、それぞれ 0.001、0.01 の精度内で異常の検出に至らなかった。

## 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 14 件)

著者名: 水戸 毅、服部 翠、本山 岳、小原孝夫 (5 名省略、7 番目)、論文表題: 73Ge-NMR Investigation of the Hidden Order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、雑誌名: J.Phys.Soc.Jpn.、査読: 有、巻: 80Suppl.、発行年: 2011、ページ: SA016-1-3、DOI: [10.1143/JPSJS.80SA.SA016](https://doi.org/10.1143/JPSJS.80SA.SA016)

著者名: 小山岳秀、阿部真依子、小原孝夫 (3 名省略、5 番目)、論文表題: NMR Study of half-Heusler type compounds YbPtSb and LuPtSb、雑誌名: J.Phys.Soc.Jpn.、査読: 有、巻: 80Suppl.、発行年: 2011、ページ: SA097-1-3、DOI: [10.1143/JPSJS.80SA.SA097](https://doi.org/10.1143/JPSJS.80SA.SA097)

著者名: 小山岳秀、阿部真依子、小原孝夫 (3 名省略、5 番目)、論文表題: NMR Study in the half-Heusler type compound YbPtSb、雑誌名: J.Phys. Conf.Series.、査読: 有、巻: 273、発行年: 2011、ページ: 012040-1-4、DOI: [10.1088/1742-6596/273/1/012040](https://doi.org/10.1088/1742-6596/273/1/012040)

著者名: 小山岳秀、上田光一、小原孝夫 (8 名省略、5 番目)、論文表題: Partial Gap opening on the Fermi surface of the non-centrosymmetric superconductor Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C、雑誌名: Phys.Rev. B.、査読: 有、巻: 84、発行年: 2011、ページ: 212501-1-4、DOI: [10.1103/PhysRevB.84.212501](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.212501)

著者名: 小山岳秀、本山 岳、上田光一、小原孝夫 (3 名省略、6 番目)、論文表題: 103Rh NMR investigation of the superconductor Rh<sub>17</sub>S<sub>15</sub>、雑誌名: Physica C.、査読: 有、巻: 470Suppl.、発行年: 2010、ページ: S734-S735、<http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2009.11.110>

著者名: 水戸 毅、小山岳秀、小原孝夫 (9 名省略、6 番目)、論文表題: Magnetic Field Effect on Yb-based Heavy Fermions near Magnetic-Nonmagnetic Transition、雑誌名: Acta Physica Polonica.、査読: 有、巻: 118、発行年: 2010、ページ: 870-872、<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/118/a118z5p063.pdf>

著者名: 小山岳秀、中村裕之、小原孝夫、高橋慶紀、論文表題: Magnetization Process of Narrow-Gap Semiconductor FeSb<sub>2</sub>、雑誌

名 : J.Phys.Soc.Jpn.、査読 : 有、巻 : 79、  
発行年 : 2010、ページ : 093704-1-4  
DOI : [10.1143/JPSJ.79.093704](https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.093704)

著者名 : 小山岳秀、本山 岳、上田光一、小原孝夫 (4名省略、6番目)、論文表題 : Electron Correlation in the Superconductor Rh17S15 Studied by 103Rh NMR and Specific Heat Measurements、雑誌名 : J.Phys.Soc.Jpn.、査読 : 有、巻 : 79、発行年 : 2010、ページ : 114723-1-5、  
DOI : [10.1143/JPSJ.79.114723](https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.114723)

著者名 : 上田光一、小山岳秀、小原孝夫、論文表題 : NMR Study of Some Ce-based Superconductors with non-centro symmetric Crystal Structure、雑誌名 : J.Appl.Physics、査読 : 有、巻 : 107、発行年 : 2010、ページ : 09E139-1-3、  
DOI : [10.1063/1.3365059](https://doi.org/10.1063/1.3365059)

著者名 : 小山岳秀、上田光一、小原孝夫 (3名省略、5番目)、論文表題 : 103Rh NMR studies in the superconductor Rh15S15、雑誌名 : J.Phys. Conf.Series、査読 : 有、巻 : 200、発行年 : 2010、ページ : 012095-1-4、  
DOI : [10.1088/1742-6596/200/1/012095](https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/1/012095)

著者名 : 西山まさみ、小原孝夫、中村裕之、論文表題 : Transition from weak ferromagnetism to metamagnetism in the itinerant-electron system Y1-xLaxCo9Si4、雑誌名 : J.Phys. Conf. Series、査読 : 有、巻 : 200、発行年 : 2010、ページ : 012145-1-4、  
DOI : [10.1088/1742-6596/200/1/012145](https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/1/012145)

著者名 : 上田光一、本山 岳、小原孝夫、論文表題 : Two superconducting phases in CePt3Si confirmed by NMR、雑誌名 : J.Phys. Conf.Series、査読 : 有、巻 : 150、発行年 : 2009、ページ : 052276-1-4、  
DOI : [10.1088/1742-6596/150/5/052276](https://doi.org/10.1088/1742-6596/150/5/052276)

著者名 : 小山岳秀、小原孝夫 (3名省略、3番目)、論文表題 : Structural transition in the normal state of the superconductor Mo3Sb7、雑誌名 : Material Research Bulletin、査読 : 有、巻 : 44、発行年 : 2009、ページ : 1132-1135、  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.10.009](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.10.009)

著者名 : 田畑吉計、小山岳秀、小原孝夫 (2名省略、3番目)、論文表題 : Structure transition in Mo3Sb7 probed by muon spin relaxation、雑誌名 : Physica B、査読 : 有、巻 : 404、発行年 : 2009、ページ : 746-748、

[http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2008.11.183](https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.11.183)

[学会発表] (計 31 件)

発表者 : 本山 岳、発表表題 : 空間反転対称性が破れた超伝導体 LaPt3Si の磁場中磁化率測定、学会等名 : 日本物理学会第 67 回年次大会、発表年月日 : 2012 年 3 月 25 日、発表場所 : 関西学院大学 (兵庫県、西宮市)

発表者 : 西谷孝二、発表表題 : 価数転移を示す EuPtP の 31P-NMR、学会等名 : 日本物理学会第 67 回年次大会、発表年月日 : 2012 年 3 月 25 日、発表場所 : 関西学院大学 (兵庫県、西宮市)

発表者 : 上田光一、発表表題 : 層状超伝導体 LaPt2Si2 の電子状態の NMR による研究 II、学会等名 : 日本物理学会第 67 回年次大会、発表年月日 : 2012 年 3 月 25 日、発表場所 : 関西学院大学 (兵庫県、西宮市)

発表者 : 中野裕仁、発表表題 : 遍歴強磁性 UGe2 の保持力における試料サイズ依存性の測定、学会等名 : 日本物理学会第 67 回年次大会、発表年月日 : 2012 年 3 月 24 日、発表場所 : 関西学院大学 (兵庫県、西宮市)

発表者 : 阿部真依子、発表表題 : YbPtSb における緩和率の磁場依存性、学会等名 : 日本物理学会第 67 回年次大会、発表年月日 : 2012 年 3 月 24 日、発表場所 : 関西学院大学 (兵庫県、西宮市)

発表者 : 原 宏樹、発表表題 : 近藤絶縁体 CeRhSb における Rh-Pd 置換効果の研究 Sb-NQR、学会等名 : 日本物理学会第 67 回年次大会、発表年月日 : 2012 年 3 月 24 日、発表場所 : 関西学院大学 (兵庫県、西宮市)

発表者 : 服部 翠、発表表題 : NMR/NQR で得られる URu2Si2 の微視的情報、学会等名 : 日本物理学会第 67 回年次大会、発表年月日 : 2012 年 3 月 24 日、発表場所 : 関西学院大学 (兵庫県、西宮市)

発表者 : 小山岳秀、発表表題 : The Observation of the Partial Fermi Surface in the non-centrosymmetric Mo3Al2C、学会等名 : Int'l Workshop on Heavy Fermions TOKIMEKI 2011、発表年月日 : 2011 年 11 月 26 日、発表場所 : 大阪大学 (大阪府、豊中市)

発表者 : 小山岳秀、発表表題 : 空間反転対称性のない超伝導体 Mo3Al2C の常伝導状態の相転移、学会等名 : 日本物理学会秋季大会、

発表年月日：2011年9月24日、発表場所：富山大学（富山県、富山市）

発表者：阿部真依子、発表表題：YbPtSbのNMRスペクトルと緩和率、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2011年9月23日、発表場所：富山大学（富山県、富山市）

発表者：上田光一、発表表題：層状超伝導体LaPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の電子状態のNMRによる研究、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2011年9月23日、発表場所：富山大学（富山県、富山市）

発表者：服部 翠、発表表題：URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>での隠れた秩序相における対称性低下検出の試み-NMR/NQR測定、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2011年9月23日、発表場所：富山大学（富山県、富山市）

発表者：上田光一、発表表題：2相共存しているCePt<sub>3</sub>Si中のLow T<sub>c</sub>相のNMR III、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2011年9月21日、発表場所：富山大学（富山県、富山市）

発表者：小山岳秀、発表表題：Phase transition in the normal state of the non-centrosymmetric superconductor Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C、学会等名：Strongly Correlated Electron System (SCES) Conf.、発表年月日：2011年8月31日、発表場所：Cambridge (UK)

発表者：服部 翠、発表表題：URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>におけるNMR/NQR測定による対称性の検証、学会等名：日本物理学会第66回年次大会、発表年月日：2011年3月25日、発表場所：新潟大学（新潟県、新潟市）

発表者：阿部真依子、発表表題：YbPtSbの195Ptの緩和率、学会等名：日本物理学会第66回年次大会、発表年月日：2011年3月25日、発表場所：新潟大学（新潟県、新潟市）

発表者：水戸 毅、発表表題：URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の隠れた秩序のNMR/NQR測定による再検証、学会等名：日本物理学会2010年秋季大会、発表年月日：2010年9月25日、発表場所：大阪府立大学（大阪府、堺市）

発表者：上田光一、発表表題：2相共存しているCePt<sub>3</sub>Si中のLow T<sub>c</sub>相のNMR II、学会等名：日本物理学会2010年秋季大会、発表年月日：2010年9月24日、発表場所：大阪府立大学（大阪府、堺市）

発表者：阿部真依子、発表表題：Half-Heusler型RPtSb(R=Yb,Lu)のNMR、学会等名：日本物理学会2010年秋季大会、発表年月日：2010年9月23日、発表場所：大阪府立大学（大阪府、堺市）

発表者：上田光一、発表表題：CDW転移と超伝導が共存するLa<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>系のNMR測定、学会等名：日本物理学会2010年秋季大会、発表年月日：2010年9月23日、発表場所：大阪府立大学（大阪府、堺市）

発表者：小山岳秀、発表表題：NMR Study of half-Heusler compound YbPtSb、学会等名：Int'l Conf. of Heavy Electrons、発表年月日：2010年9月18日、発表場所：首都大学東京（東京都、八王子市）

発表者：小山岳秀、発表表題：NMR Studies of Half-Heusler type compounds YbPtSb and LuPtSb、学会等名：Strongly Correlated Electron System (SCES) Conf.、発表年月日：2010年7月27日、発表場所：Santa Fe (USA)

発表者：境 秀樹、発表表題：URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の秩序相における電気抵抗率及び磁化率から求めた励起エネルギー、学会等名：日本物理学会第65回年次大会、発表年月日：2010年3月21日、発表場所：岡山大学（岡山県、岡山市）

発表者：塩月聖博、発表表題：LaPt<sub>3</sub>Si多結晶および単結晶の磁場中比熱測定、学会等名：日本物理学会第65回年次大会、発表年月日：2010年3月20日、発表場所：岡山大学（岡山県、岡山市）

発表者：上田光一、発表表題：2相共存しているCePt<sub>3</sub>Si中のLow T<sub>c</sub>相のNMR、学会等名：日本物理学会第65回年次大会、発表年月日：2010年3月20日、発表場所：岡山大学（岡山県、岡山市）

発表者：小原孝夫、発表表題：NMR Study of Some Ce-based Superconductors with Non-centrosymmetric Crystal Structure、学会等名：第11回MMM-Intermag Joint Conf.、発表年月日：2010年1月19日、発表場所：Washington D.C. (USA)

発表者：小山岳秀、発表表題：超伝導体Rh<sub>17</sub>S<sub>15</sub>のNMR比熱測定、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2009年9月28日、発表場所：熊本大学（熊本県、熊本市）

発表者：上田光一、発表表題：2相共存している CePt<sub>3</sub>Si 中の Low Tc 相の NMR 緩和時間、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2009年9月27日、発表場所：熊本大学（熊本県、熊本市）

発表者：上田光一、発表表題：常圧下で超伝導を示す CeCoSi<sub>3</sub> の混晶系の NMR 測定、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2009年9月25日、発表場所：熊本大学（熊本県、熊本市）

発表者：塩月聖博、発表表題：LaPt<sub>3</sub>Si 等重い電子系化合物に関連した超伝導体の比熱測定、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2009年9月25日、発表場所：熊本大学（熊本県、熊本市）

発表者：境 秀樹、発表表題：URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の秩序相における電気抵抗率及び磁化率から求めた励起エネルギーの比較、学会等名：日本物理学会秋季大会、発表年月日：2009年9月25日、発表場所：熊本大学（熊本県、熊本市）

〔図書〕（計1件）  
物質科学の世界（2010年、共立出版）：15～28ページの執筆

〔産業財産権〕  
○出願状況（計0件）  
名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）  
名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/electro\\_phys/index-j.html](http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/electro_phys/index-j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小原 孝夫 (KOHARA TAKAO)  
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授  
研究者番号：70107986

### (2) 研究分担者

上田 光一 (UEDA KOHICHI)  
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教  
研究者番号：20203440  
小山 岳秀 (KOYAMA TAKEHIDE)  
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教  
研究者番号：30397666  
本山 岳 (MOTOYAMA GAKU)  
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教  
研究者番号：20360050

### (3) 連携研究者

なし

