

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03442

研究課題名（和文）高圧力下での精密熱物性測定による新奇量子相の開拓

研究課題名（英文）High-pressure study of novel quantum phases via thermal properties

研究代表者

松林 和幸（Matsubayashi, Kazuyuki）

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：10451890

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：物性物理学において高圧力は新規物性探索およびその電子状態解明の有力な手法として広く用いられている。本研究では高圧力下での熱物性測定法の開発と精密化により、スピンや軌道、価数不安定性による新奇な量子相の解明と開拓を目指した研究を行った。高圧力制御による系統的な研究により、非従来量子臨界現象を示す典型物質と共通する興味深い特徴を明らかにすることに成功した。また、希土類元素を含む熱電材料の特性を向上させるための指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は非従来型の量子臨界現象の起源解明に加えて、希土類化合物における高い熱電特性の高圧力制御による理解という点で当該分野の進展に寄与するものである。特に、希土類元素を含む熱電材料に関して高い熱電特性を得るための指針が得られたことは新規材料開発のための重要な成果である。また、本研究を通じて培われた高圧力下での熱物性測定法は幅広い物質系における新奇物性の開拓に有用であり、この学術的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In condensed matter physics, high pressure is widely used as a powerful tool to search for new physical properties and to elucidate their electronic states. In this study, we have developed and improved experimental methods of thermal properties under pressure, aiming to explore novel quantum phases due to spin, orbital and valence instabilities. Systematic studies under high pressure tuning have successfully revealed intriguing features common to prototypical materials exhibiting unconventional quantum critical phenomena. Furthermore, new routes to improve the properties of thermoelectric materials containing rare earth elements have been obtained.

研究分野：高圧力物性

キーワード：量子臨界現象 熱電特性 圧力効果

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体や重い電子系物質に代表される強相関電子系物質では、絶対零度における秩序-無秩序転移(量子相転移)の近傍において非従来型超伝導や異常な金属状態が観測されることから、その起源の解明を目指した活発な研究が行われている。外場などの制御によって磁気秩序が消失する近傍では磁気揺らぎが支配的であると考えられるが、近年、従来の量子臨界現象の枠組みでは説明不可能な量子臨界現象が Yb 系化合物において相次いで報告されている。また、磁気双極子の自由度を持たず、四極子(軌道)自由度に起因した量子相転移や近藤効果という新しい量子現象の探索も立方晶の Pr 系化合物を中心として活発に行われている。同様の問題意識は 4f 電子系物質のみならず、例えば鉄系超伝導体の研究でも重要なトピックとなっており、スピンゆらぎによる超伝導発現機構に加えて軌道ゆらぎの効果が議論されているが、スピンと軌道自由度の寄与を分離して議論することが難しいことが問題となっていた。

本研究で主たる対象物質とした Pr および Yb を含む 1-2-20 系物質はいずれも立方晶の結晶構造を有しており、希土類サイトは 16 個の Al または Zn イオンに取り囲まれているために f 電子と伝導電子の強い混成効果が期待できる。この特徴的な構造を反映し、四極子(軌道)自由度を有する PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> においては強四極子秩序が圧力印加によって消失する量子相転移近傍において圧力誘起重い電子超伝導を示すこと[1]、また YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> では 1 万気圧程度の低い圧力で圧力誘起反強磁性秩序を示すこと[2]を我々は見出ししていた。本研究では従来の電気抵抗や交流磁化率測定に加えて、準粒子の低エネルギー励起やフェルミ面のトポロジー変化に敏感な物理量である熱電能や比熱測定手法を開発し、より精緻な実験に基づいた電子状態の理解を目指した。なお、比熱と熱電能の比はフェルミ液体状態では物質によらないユニバーサルな関係が成り立つことが知られているが、量子臨界点近傍におけるゆらぎの効果によりその比にずれが生じることが理論的にも指摘されていたが、実験的には未解明である。また Yb 系 1-2-20 系物質では、低温域における大きな電子有効質量の特性を生かした新たな研究の展開として、断熱消磁冷却効果[3]や熱電材料[4]に着目した研究も報告されている。この熱電特性に関しては、我々が育成した純良な単結晶試料ではより大きな熱電性能指数を有することを見出ししており、その圧力効果も含めた系統的な研究を行うことには重要な意義がある。

### 2. 研究の目的

これまでに技術的な蓄積のある高圧下での電気伝導および交流磁化率測定に加えて、開発を進めてきた比熱および熱電能測定を駆使することにより、高圧力と高磁場、極低温を複合的に組み合わせた多重極限環境下で発現する超伝導や量子臨界現象のメカニズムを解明するとともに、高い熱電特性を示す指導原理を探ることが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

高温域における熱電能測定には熱電対を用いるが、極低温および磁場中での測定には高感度かつ小型で高圧耐性のある酸化ルテニウム抵抗温度計を試料に直接接着させることで温度差を評価した。なお、この抵抗温度計は交流比熱測定にも用いることができるが、高圧力下での交流比熱測定では振幅変調法による測定システムを構築したことにより、従来よりも高い周波数領域に至るまでの実験精度を向上させることが可能となった。また、高圧力下での熱容量の絶対値を議論する際に問題となる圧力媒体の寄与に関しては、測定試料と同体積の参照試料の熱容量を測定することにより、バックグラウンドの寄与をその圧力依存性も含めて評価した。

### 4. 研究成果

(1) PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> と同型構造をとり、低温で反強四極子秩序を示す PrV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> に対する高圧下物性測定を行った。PrV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> においては常圧下で発現する超伝導および反強四極子秩序に強い試料依存性があることが問題となっていたが、同一試料を用いて高圧力下電気抵抗と交流磁化率を同時測定することにより、超伝導バルク性に基づいた相図の決定を試みた。その結果、反強四極子秩序が低温へと抑制され、超伝導発現によるゼロ抵抗を示す圧力領域においても、交流磁化率測定における反磁性シグナルが観測されないことが明らかとなった。これと類似した振る舞いは、反強磁性量子臨界点近傍で重い電子超伝導を示す典型物質である CeRhIn<sub>5</sub> においても報告されており、同物質では反強磁性が完全に消失した領域ではバルク超伝導となり、明瞭な比熱異常が観測されることが報告されている。PrV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の反強四極子秩序が消失する高圧領域における比熱測定を完遂するには至らなかったが、CeRhIn<sub>5</sub> との類似性を踏まえたさらなる実験的検証を行う必要性が明確となった。また、5d 電子系物質において四極子秩序を示す Ba<sub>2</sub>MgReO<sub>6</sub> の圧力効果に関する研究成果については以下の内容の論文を出版することができた。Ba<sub>2</sub>MgReO<sub>6</sub> は常圧で四極子秩序に加えてキャント反強磁性を示すことが知られていたが、5 GPa 以上の高圧域での四極子転移温度の急激な抑制と低温域における磁気秩序状態の変化することが実験的に突き止めた。また、関連物質における化学置換効果も含めた包括的な体積-温度相図および平均場近似による理論相図との比較により、Ba<sub>2</sub>MgReO<sub>6</sub> は四極子秩序によって安定化されるキャント反強磁性とコリニアな反強磁性秩序の相境界領域近傍に常圧で位置することが明らかとなった。四極子秩序を

示す 5d 電子系物質の圧力効果の研究はこれまでほとんど例がなく、今後のさらなる展開につながることを期待できる。

(2) 重い電子系物質  $\text{YbRh}_2\text{Zn}_{20}$  において電気抵抗率と熱電能から評価される出力因子が従来の報告と比較して 10 倍程度大きな値を示すことを突き止めていたが、本研究ではさらにその圧力効果について調べた。まず、電気抵抗率および熱電能の温度依存性には近藤効果に起因する極大値および極小値が観測されるが、高圧力印加によりこれらの特徴的な温度は低温側にシフトすることがわかった。また、出力因子の最大値は加圧により系統的に減少することが明らかとなった。 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  においても同様の傾向が圧力効果にみられており、系を特徴づける近藤温度と出力因子の相関が明らかとなった。さらに、各圧力における熱電能の特徴的な温度変化は 4f 電子由来の共鳴バンドを仮定したモデルでよくフィットできることがわかり、高圧力により制御された幅広いパラメータ領域での系統的な理解につながった。特筆すべき点として、近藤温度が同程度である他の Yb 化合物と比較して、 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$  (T = Co, Rh) の出力因子は 1 桁程度大きいことが挙げられる。大きな出力因子が生じる理由としては、Yb サイト周りの高い局所対称性を反映した強い混成効果や結晶場分裂のエネルギースケールが比較的小さいことによる高い縮重度が関係していることが考えられる。これらの知見は今後の熱電物質開発における重要な指針となると期待されるが、本成果については論文を執筆中である。

さらに、極低温領域で十分な感度と高圧耐性を兼ね備えた酸化ルテニウム抵抗温度計を用いた高圧力および磁場中での熱電能と比熱測定を  $\text{YbRh}_2\text{Zn}_{20}$  の単結晶試料に対して行った。極低温領域での実験精度の確認のために、5 K 前後の低温領域で従来の熱電対を用いた手法での熱電能の値と比較したところ、良い一致を示すことが確認できた。数 K 以下の熱電能を温度で除した値 (S/T) は極低温域で一定となるが、圧力を印加すると電気抵抗の温度依存における A 係数および電子比熱係数の圧力依存と対応して顕著に増大することを明らかにした。興味深いことに、熱電能 (S/T) はフェルミ液体状態から期待される値よりも大きな値を示すことから、フェルミエネルギー近傍に非自明な電子構造が存在することが示唆された。また極低温領域における磁場依存性においては、加圧により増大した熱電能 (S/T) の値がメタ磁性クロスオーバーを特徴づける磁場に向かって急激に減少することを見出した。同様の測定を  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  に対しても行ったところ、圧力誘起反強磁性を示す高圧領域においては反強磁性相関の発達に起因して熱電能の絶対値が抑制されていることがわかった。高圧力下で顕在化した特徴的振舞いは特異な量子臨界現象を示す典型物質と類似しており、メタ磁性に関わる特異な電子状態と異常金属相との関連性を理解するためのさらなる研究が必要である。

(3) 開発および改良が進んだ高圧力下での熱電能測定法を付加的に用いることにより、我々のグループで圧力誘起超伝導を発見した  $\text{BiS}_2$  系層状化合物  $\text{LaOBiPbS}_3$  および  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$  に関する研究成果を論文として出版した。特に、フェルミ準位近傍の電子状態の変化に敏感な熱電能を測定できたことにより、精密な圧力温度相図を明らかにすることに成功した。また今後の新たな物質開発の指針を定めるために、高い熱電能特性を示すノーダルライン半金属物質である  $\text{YbMnSb}_2$  において電気抵抗率と熱電能の圧力効果を調べた。その結果、電気伝導性が加圧により向上したために、その出力因子が常圧と比較して 3 倍程度も高い値をとることを見出した。この成果は熱電物性における特徴的なトポロジカルバンドの役割の理解に貢献すると期待される。

#### <引用文献>

- [1] K. Matsubayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 187004 (2012)
- [2] Y. Saiga, K. Matsubayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053710 (2008)
- [3] Y. Tokiwa *et al.*, Sci. Adv. **2**, e1600835 (2016)
- [4] K. Wei *et al.*, Sci. Adv. **5**, eaaw6183 (2019)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Higemoto Wataru, Satoh Kazuhiko, Ito Takashi U, Ohishi Kazuki, Saiga Yuta, Kosaka Masashi, Matsubayashi Kazuyuki, Uwatoko Yoshiya	4. 巻 2462
2. 論文標題 Magnetic ground state of YbCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub> probed by muon spin relaxation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 12039
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/2462/1/012039	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 Yamaoka Hitoshi, Yamashita Aichi, Nakahira Yuki, Ochi Masayuki, Kuroki Kazuhiko, Arima Hiroto, Matsubayashi Kazuyuki, Ishii Hirofumi, Hiraoka Nozomu, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 106
2. 論文標題 Crystal and electronic structures of BiS <sub>2</sub> -based compounds Sr <sub>0.5</sub> X <sub>0.5</sub> FBiS <sub>2</sub> (X=rare earth) under pressure: Correlation with the change in the superconductivity from unconventional to conventional	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205122
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.205122	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 Y. Yuan, H. Arima, M. Masaoka, Y. Naito, Y. Hijikata, R. Jha, Y. Mizuguchi, and K. Matsubayashi	4. 巻 105
2. 論文標題 Pressure tuning of localization and superconductivity in LaOPbBiS <sub>3</sub> and La <sub>202</sub> Bi <sub>3</sub> AgS <sub>6</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 64509
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.064509	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 該当する
1. 著者名 Hiroto Arima, Yoshiaki Oshita, Daigorou Hirai, Zenji Hiroi, and Kazuyuki Matsubayashi	4. 巻 91
2. 論文標題 Interplay between Quadrupolar and Magnetic Interactions in 5d <sup>1</sup> Double Perovskite Ba <sub>2</sub> MgReO <sub>6</sub> under Pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 13702
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.013702	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 -

[学会発表] 計13件(うち招待講演 1件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 鈴木雄大, 工藤一輝, 辺土正人, 上床美也, 松林和幸
2. 発表標題 重い電子系物質YbT <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub> (T = Co, Rh)における熱電特性の高圧力制御
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木雄大, 工藤一輝, 橋高俊一郎A, 辺土正人, 上床美也, 松林和幸
2. 発表標題 高圧力下・極低温におけるYbRh <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub> の熱電能および交流比熱測定
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 竹内將暁, 辻貴丹, 加藤謙介, 河野洋平, 橋高俊一郎, 松林和幸A, 北川健太郎, 上床美也, 榊原俊郎
2. 発表標題 高圧下精密交流比熱測定技術の開発及びCeCoIn <sub>5</sub> の超伝導転移における圧力効果の検証
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木雄大, 工藤一輝, 辺土正人, 上床美也, 松林和幸
2. 発表標題 熱電能からみたYbT <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub> (T = Co, Rh)の高圧力下・極低温物性
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河野洋平, 辻貴丹, 加藤謙介, 竹内將暁, 北川健太郎A, 松林和幸, 上床美也, 榊原俊郎, 橘高俊一郎
2. 発表標題 希釈冷凍機域における圧力下交流比熱の精密定量測定実現に向けての研究
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuki Kudo, Yudai Suzuki, Masato Hedo, Yoshiya Uwatoko, Kazuyuki Matsubayashi
2. 発表標題 Thermopower of heavy fermion compounds YbT <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub> (T = Co, Rh)
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木雄大, 工藤一輝, 辺土正人, 上床美也, 松林和幸
2. 発表標題 重い電子系物質YbCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub> の極低温・高圧下における熱物性測定
3. 学会等名 日本物理学会 秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木雄大, 辺土正人, 上床美也, 松林和幸
2. 発表標題 高圧力下における重い電子系物質YbT <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub> (T=Co, Rh)の熱電能
3. 学会等名 日本物理学会 春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江見方敏, 小島慶太, 塩見学, 片山尚幸, 松林和幸, 門林宏和, 平尾直久, 河口沙織, 澤博
2. 発表標題 CuRh <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> の高圧下における超伝導相を含む低対称化相の発見
3. 学会等名 日本物理学会 春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松林和幸
2. 発表標題 層状構造を有するナローギャップ半導体における圧力誘起超伝導
3. 学会等名 ISSPワークショップ 高圧セミナー “最近の話題から” (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有馬寛人, 大下宜晃, 平井大悟郎, 廣井善二, 松林和幸
2. 発表標題 Ba <sub>2</sub> MgReO <sub>6</sub> における四極子秩序と磁気秩序の圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本高圧力学会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 500
3. 書名 高圧力の科学・技術事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ウェブサイト  
http://www.m-lab.es.uec.ac.jp

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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		
中国	Central South University		