

島根大学プロジェクト研究推進機構 『萌芽研究部門』	平成22年度	年度報告書	提出日 平成23年2月14日
------------------------------	--------	-------	-------------------

① プロジェクト名	強相関電子系物質の新奇な超伝導機構の解明		
-----------	----------------------	--	--

② プロジェクトリーダー	藤原 賢二	所属	総合理工学部
		電子メール	fujiwara@riko.shimane-u.ac.jp

③ プロジェクトの概要 (プロジェクトの最終年度における到達目標を簡潔に記入してください。)

① 電荷揺らぎを媒介とした超伝導については、重い電子系 $CeCu_2Si_2$ の高圧相の実験から、初めてその可能性が指摘され非常に注目されている。また、パイロクロア酸化物 $Cd_2Re_2O_7$ では、高圧下で構造相転移と超伝導が密接に関係していることが明らかになっている。さらに、 β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 では、K イオンのオフセンター振動(ラトリグ)が顕著に出現し、このラトリグと超伝導が密接に関係していることが報告されている。このように、電荷や構造の揺らぎと超伝導の新奇な相関現象が相次いで発見されている。最近になって鉄元素を含む高温超伝導物質が発見され、その超伝導機構に非常に注目が集まっている

本研究では、ミクロな観点から電荷揺らぎや静的な電荷状態(電荷秩序を含む)を敏感に測定可能な NMR/NQR 測定を、マクロな観点から帯磁率、電気抵抗、熱測定を遂行することにより、新奇な超伝導機構の解明を目指している。NMR/NQR 実験からは圧力下での電荷の状態や結晶構造の変化を調べ、同時にマクロ測定から得られる超伝導の転移温度や体積分率、電子状態の変化を調べることにより、理論的に正しい超伝導機構を確立する。

② 電荷揺らぎや構造揺らぎを媒介とした超伝導機構は理論的には可能性があることが指摘されているが、実験的には見出されていない。このような新奇な超伝導機構が存在することが確定すれば、全く新しい超伝導物質開発の道を拓くことが期待される。NMR で測定される物理量は電気抵抗測定とは異なり、バルク超伝導かどうかを敏感に反映する点が重要である。また、NQR 周波数は周囲の金属イオン価数や配置を敏感に反映する量であり、格子の微細な変形や価数変化を調べることが可能となる。本プロジェクトでは、NMR のようなミクロな観点からだけでなく、磁化や熱測定等のマクロな観点から超伝導特性を明らかにし、電子状態の本質的な変化を理論的にも明らかにする点に大きな特徴がある。

③ 高圧実験は非常に困難な技術開発が要求されるが、大型施設を必要としない点に特徴がある。したがって、地方大学からも世界レベルの研究が可能である。実際、藤原は高圧下 NMR/NQR で、三好は高圧下磁化測定において、**世界トップクラスの技術を確立している**。(その技術は、次ページの2つの研究成果として結実している。) 今回のプロジェクトにより、島根大学が国内における**高圧物性の重要な研究拠点**としての地位を確立できるものと考えている。

④ プロジェクトのメンバー及び役割

氏名	所属(職)	本年度の役割分担
(プロジェクトリーダー) 藤原 賢二	総合理工学部(教授)	プロジェクト総括、高圧力下核磁気共鳴(NMR)実験の遂行 (ミクロな観点からの実験)
三好 清貴	総合理工学部(准教授)	試料作製、高圧力下磁化測定実験の遂行 (マクロな観点からの実験 I)
西郡 至誠	総合科学研究支援センター (准教授)	高圧力下熱物性測定実験の遂行 (マクロな観点からの実験 II)
武藤 哲也	総合理工学部(准教授)	電子状態の理論的解明

⑤ (1) 本年度の研究計画目標の達成状況及び自己評価

(本年度当初の計画書に書かれた内容に沿って、計画と達成目標を箇条書きにしてください。また、その達成目標の項目ごとにその達成状況を記入し、以下の基準に従って自己評価して下さい。A: 目標以上に成果をあげた B: ほぼ目標通りの達成度で予定した成果をあげている C: 計画より遅れ気味であるが年度末には目標達成が可能である D: 年度末までに目標達成は不可能である。自己評価が B 以外の

場合には、その原因についても記載して下さい。2～3月に行う計画のため未執行の場合には評価を空欄にして下さい。）

計画と達成目標	達成状況と自己評価
<p>① 高圧下電気抵抗測定技術の確立</p> <p>(1) 圧力校正用鉛(Pb)の4端子抵抗測定 鉛(Pb)の電気抵抗率を測定し、その超伝導転移温度(T_c)の圧力依存性から圧力セルの試料空間の圧力を決定する。電気抵抗測定は最も高感度な測定手段の一つであり、高精度の圧力決定を可能とすることができる。</p> <p>(2) 強相関電子系超伝導体の電気抵抗測定 $Cd_2Re_2O_7$ や Fe 系超伝導体、あるいはその関連化合物の良質単結晶試料を合成し、高圧力下での超伝導特性の変化を観測する。</p>	<p>(自己評価) A</p> <p>(1) 電気抵抗率測定の設定用に光学顕微鏡、マイクロニュービレータ、スポット溶接機を導入した。圧力決定に鉛(Pb)を切断、成形し電気抵抗率を測定することに成功した。Pb に関しては全く問題なく測定が可能である。(物質科学科・物理分野の卒業研究で発表予定)</p> <p>(2) $Cd_2Re_2O_7$ 及び FeSe の試料はスポット溶接不可能であることが分かった。現在銀ペーストを用いた設定を検討中である。重い電子系超伝導体 $CeCu_2Si_2$ の関連物質である $CeAl_2$ のスポット溶接、インデンター型圧力セルへの封入を行い、2.1GPa までの電気抵抗率測定に成功した。</p>
<p>② $CeCu_2Si_2$ の高圧下高精度 NQR 測定</p> <p>これまで圧力分布の大きかった 4 万気圧以上の領域において、静水圧性の良い新規圧力媒体ダフネオイル 7474 を使用し、Cu 核の NQR 周波数の圧力変化を高精度に測定する。これにより、NQR 周波数の圧力変化が相転移なのか、クロスオーバーなのかを決定する。</p>	<p>(自己評価) A</p> <p>科研費で購入した NMR 用高感度受信機と昨年導入された 4K 冷凍機を組み合わせるとして 3K 以上の高圧 NQR 測定が可能となった。特に、総合理工学部 1 号館の改修後、実験室の外来ノイズが著しく、実験の阻害要因となっていたので、ノイズトランスフィルタの設置等のノイズ低減措置を講じた。また、圧力容器中の試料温度と容器外に置かれた温度計の温度差を小さくすると同時に、冷凍機の温度振動を 10 分の 1 まで抑えることに成功している。</p> <p>新圧力媒体ダフネオイル 7474 を使用して、圧力分布の少ない実験を遂行し、4.1GPa までの圧力依存性を明らかにできた。これまでの成果は、9 月 17～20 日に首都大学東京で開催される International Conference on Heavy Electrons 2010、および 9 月 23～26 日に大阪府立大学で開催される日本物理学会で発表した。</p> <p>さらに、11 月 8～12 日に松江・くにびきメッセで開催された 5th Asian Conference on High Pressure Research の招待講演の依頼を受け、$CeCu_2Si_2$ の研究成果を発表した。他に、同国際会議で本プロジェクトに関連する1件の報告を行った</p>
<p>③ 単結晶 $CeCu_2Si_2$ の高圧 NMR 実験の遂行</p> <p>最近になって良質の $CeCu_2Si_2$ の単結晶試料が合成可能となった。そこで、Cu 核の NMR を圧力下で観測し、ナイトシフトを測定することにより、世界で初めて高圧相の超伝導のパリティに関する情報を得る。</p>	<p>(自己評価) C</p> <p>単結晶と多結晶試料の間にわずかではあるが、マクロ物性に差があることが明らかになった。現在ドイツの共同研究グループにおいてより良質の試料合成が進行中である。3 月末までに試料を入手し実験を開始する。</p> <p>単結晶では信号が弱いと予想されるので、総合科学研究支援センターの PPMS 装置の 9 テスラ超伝導マグネットを用いて、高圧 NMR を行なう予定である。</p>

<p>④ Fe系超伝導体の超伝導機構の研究</p> <p>昨年発見された鉄系超伝導体は世界レベルでの研究が競われており、非常に注目度が高い。良質試料を育成して、高圧 NMR・帯磁率・電気抵抗実験を遂行する。</p>	<p>(自己評価) A</p> <p>鉄系超伝導体 FeSe の単相合成は非常に困難であり、世界でもわずかな報告例しかない。出発原料の見直しや純良化により、最近になって良質の単相の試料合成に成功した。</p> <p>これまでの成果は、9月23～26日に大阪府立大学で開催される日本物理学会、および11月8～12日に松江・くにびきメッセで開催された 5th Asian Conference on High Pressure Research において研究成果を発表した。</p> <p>10月以降に合成された単相試料の高圧下における電気伝導率、交流帯磁率、NMR 実験を遂行する予定である。</p>
<p>⑤ 圧力下熱測定技術の開発</p> <p>これまで開発してきた圧力下における熱測定技術(比熱、熱電能、熱伝導度)のより一層の充実をはかる。</p>	<p>(自己評価) B</p> <p>高圧下における熱電能および熱伝導率の研究成果を、9月27～29日に三重大学で開催される日本熱測定学会、11月8～12日に松江・くにびきメッセで開催されるアジア高圧会議(5th Asian Conference on High Pressure Research)において発表した。</p>
<p>(2)プロジェクト全体の自己評価(プロジェクト全体としての達成目標から、今年度の研究成果がこれまでの経過・成果にもとづいてどの段階にあるのかを明示して下さい。また、各グループ間での連携状況についても記入してください。)</p>	
<p>●プロジェクト全体評価(自己評価) プロジェクト全体としての達成目標に対する今年度の研究成果の達成状況について(自己評価) A</p> <p>本年度の最大の目標の一つは、プロジェクト予算によって購入した、高圧電気抵抗率測定用のマイクロマンジュピレータ・スポット溶接装置の本格的運用にある。1月までに重い電子系化合物 CeAl₂ を用いた測定に成功し、今後の幅広い展開が可能であることを確認した。今後は、他の物質への応用やホール効果、磁気抵抗、熱物性測定への展開を予定している。</p> <p>CeCu₂Si₂ の研究は、新圧力媒体ダフネオイル 7474 を用いて、4.1 万気圧までの高圧下 NQR の全ての実験を(島根大学において)遂行した。静水圧性の良い実験が可能であり、現在 4.5 万気圧の圧力発生に挑んでいるところである。本成果の一部は高い評価を受け、国際会議において招待講演を行った。ただ、ドイツのマックスプランク研究所に依頼している良質単結晶の入手が遅れており、3月末には実験に取りかかりたいと考えている。</p> <p>Fe 系の超伝導物質の研究においては、FeSe 系の研究に大きな進展があった。この物質は試料合成のプロセスが複雑で良質なものが得られにくいことが報告されているが、今回非常に良質な単相試料の合成に成功した。高圧下での直流帯磁率実験が既に行われ、3月開催の日本物理学会において発表予定である。</p> <p>●各グループ間またはメンバーとの連携状況</p> <p>三好の FeSe 系の良質な単相試料の合成の成功と藤原の CeAl₂ を用いた高圧電気抵抗率測定の進展を受けて、両者協力して FeSe 系試料の電気抵抗率測定を開始している。この試料は、スポット溶接が不可能なことが分かったので、現在銀ペーストを用いた端子付けを検討中である。</p> <p>これまで西郡は、主に 2 万気圧程度発生可能なピストンシリンダー型の圧力セルを用いて熱物性測定の技術開発に取り組んできた。今夏から藤原が使用してきた試料空間がはるかに狭小なインデント型圧力セルへの実験を開始している。(物質科学科・物理系 卒業研究で発表予定) 本実験には、今年度購入したマイクロマンジュピレータ・スポット溶接装置の応用が検討されており、今後の開発の進展が期待される。</p> <p>武藤は、重い電子系や超伝導の理論に関する豊富な知識と経験を有しているので、常に実験結果に関する議論をしながら研究を進めている。特に、新しい超伝導理論の妥当性や検証実験の提案など実験家にはありがたい存在である。</p>	

⑥ 公表論文、学会発表など(当該研究に関連した本年度の公表論文、学会発表、特許申請の件数を一覧表に記入して下さい。発明等に関しては、差し支えない範囲で記載して下さい。)

論文掲載 (総件数)	3
学会発表 (総件数)	12
特許出願 (総件数)	0

【内訳】

●論文(別途添付して頂く個人調書の中から年度末までに発行される学術雑誌等(紀要も含む)に掲載が確定しているものも含め、代表的なものを10件程度選んで記入してください。)

- (1) **K. Miyoshi**, C. Iwai, H. Kondo, M. Miura, **S. Nishigori**, and J. Takeuchi, Magnetic and Electronic Properties of Li_xCoO_2 Single Crystals, Phys. Rev. B **82** (2010) 075113.
- (2) **T. Mutou**, Hada, Y. Sekiya, in press, Journal of Physics Society of Japan, **80** (2011).

●学会発表(代表的なものを数件記入して下さい)

- (1) **K. Fujiwara**, ^{63}Cu NQR study of CeCu_2Si_2 under high pressure, International Conference on Heavy Electrons, September, 2010 (Tokyo, Japan)
- (2) **K. Fujiwara**, Y. Okazaki, **K. Miyoshi**, J. Takeuchi, T. C. Kobayashi, C. Geibel and F. Steglich, NQR Study of Novel Superconducting State near Valence or Structural Instability, 5th Asian Conference on High Pressure Research, November 2010 (Matsue, Japan), **invited presentation**.
- (3) **S. Nishigori** and I. Kurahashi, Thermoelectric Power of CeTX_3 (T=Rh, Ir and X= Si, Ge) under pressure, 5th Asian Conference on High Pressure Research, November 2010 (Matsue, Japan)

●特許出願 なし

⑦外部資金獲得状況(当該プロジェクトに関連した外部資金について一覧の各項目に総件数、金額を記入して下さい。)

■外部資金獲得状況一覧		件数	金額(千円)
(1) 科研費 (配分額は間接経費を含む)		2	配分額 1,300
(2) 科研費以外の外部資金	受託研究	0	0
	共同研究	0	0
	寄附金・助成金	0	0
	合計	2	1,300

【一覧内訳】

(1) 科研費(科目ごとに、テーマ、研究者、金額をそれぞれ列挙してください。)

(例) 基盤(A)「研究テーマ」(研究者:〇〇) 〇〇〇千円

基盤(C)「核四重極共鳴法による電荷揺らぎ超伝導機構の検証」(研究者:藤原) 650千円

基盤(C)「10GPa級高圧下磁化測定を中心にした強相関化合物の圧力誘起物性の研究と探索」(研究者:三好) 650千円

(2) その他外部資金(一覧の項目別に、テーマ、研究者、金額を列挙してください。)

(例) 受託研究「研究テーマ」(事業名)(研究者)〇〇千円

⑧その他特筆すべき成果(受賞, シンポジウムの開催, 産学連携・地域連携に関する各種見本市, 展示会への出展等も含む)

昨年 11 月 8~12 日に松江・くにびきメッセで開催された 5th Asian Conference on High Pressure Research の招待講演の依頼を受け, CeCu_2Si_2 の研究成果を発表した。

⑨ 本年度の主要な研究成果 (図, 表, ポンチ絵などを多用して, 2 ページ以内にわかりやすくまとめてください)

(1) マイクロマニピレータ・スポット溶接装置を用いた電気抵抗率測定技術の開発

右写真(図1)は、今年度プロジェクト研究予算で購入した装置であり、左右から粗動および油圧駆動微動マニピレータに連結された端子付け用の針が試料にアクセスしている。顕微鏡視野内で 1mm 程度の微小試料に $26\mu\text{m}$ の微細導線をスポット溶接可能となっている。実際に、インデント型圧力セルに試料 CeAl_2 (赤枠)と圧力校正用の鉛(Pb、青枠)取り付けの様子を拡大したものを図 2 に示した。長さ 1mm 程度の試料および鉛に 4 端子のリード線が溶接されていることが分かる。このような微細配線は、油圧微動マニピレータなしには実現できないものである。スポット溶接時の電圧、針の材質や形状や、導線の配置方法など検討して最適な条件を調べた。



図1 マニピレータ・スポット溶接装置

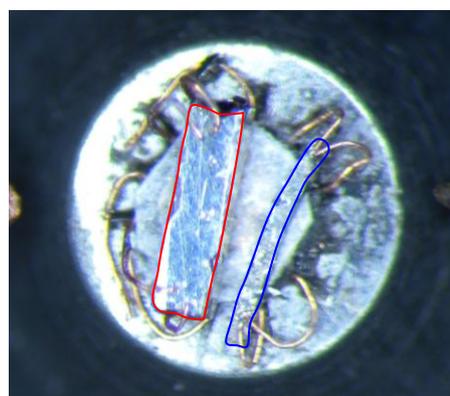


図2 CeAl_2 および Pb の端子付け

赤枠: CeAl_2 , 青枠: Pb

技術開発の目的が立ったので、重い電子系化合物として CeAl_2 の圧力下電気抵抗率の測定を行った。 CeAl_2 は $T_N = 3.8 \text{ K}$ で反強磁性磁気秩序を示し、圧力下で RKKY 相互作用と近藤効果が競合する典型的な重い電子系化合物としてよく知られている。結晶構造は、立方晶 C15 ラーベス構造 (MgCu_2 構造) である。4f 電子の電子構造(あるいは、結晶場分裂した 4f 準位)に起因する 2 ピーク構造を示す電気抵抗の圧力依存性が、超伝導体 CeCu_2Si_2 とよく似ていることが報告された。4f 準位の変化に伴う臨界的な軌道揺らぎが物性に重要な影響を与える可能性が指摘されており、 CeCu_2Si_2 では引力機構の可能性が指摘されている。現在までに、2GPa の圧力までの実験は進行しており、既に報告された実験結果と定量的に一致している。これは、高精度の圧力下電気抵抗率測定に成功していることを意味している。

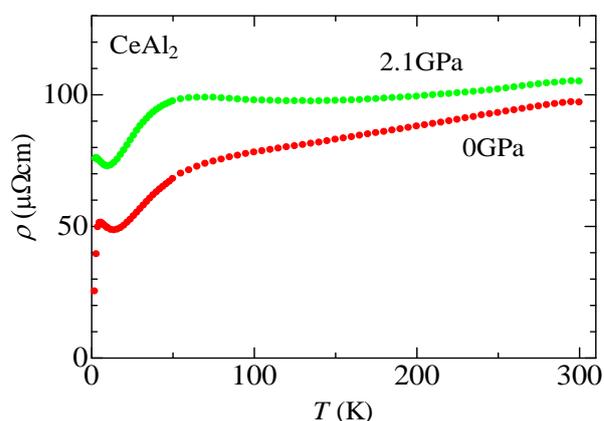


図3 圧力下における CeAl_2 の電気抵抗率の温度依存性

(2) 重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 の高圧 NQR 測定 —Ce の電荷揺らぎ超伝導機構の検証—

藤原は 2008 年 12 月に、Cu-NQR 法により CeCu_2Si_2 のスピンや価数状態を調べ、高圧の超伝導相が低圧のスピン揺らぎ超伝導機構では説明が困難であること、高圧で価数の変化の兆候を初めて捉えたことを Journal of Physics Society of Japan に報告し、Editor's choice を受賞した。しかしながら、4GPa 以上で静水圧性の劣化により、実験誤差がやや大きく定量的な議論は困難であった。

そこで、静水圧性の良い新媒体ダフネオイル 7474 を用いて、4GPa 以上の高圧下で高精度の Cu-NQR 実験を行った。7474 を用いると NQR 周波数の線幅はシャープとなり、媒体の静水圧性が向上していることを確認した。現在までに 4.13GPa までの圧力実験に成功している。図 4 は、低圧領域の直線的依存性からのズレ、 $\Delta\nu_Q$ を示しているが、4GPa 近傍から急激に直線から外れることが分かる。このような変化は、圧力により伝導電子と Ce-4f 電子の混成が大きくなり、Ce イオンの価数が 3 価から 4 価へ、すなわち 4f 電子が局在から遍歴状態へと徐々に移り変わるという、通常の f 電子化合物の挙動とは対照的である。CeCu₂Si₂ における NQR 周波数の急激な変化は、周囲のイオンの価数の変化による Cu 核の位置の電場勾配の変化を示していると考えており、何らかの転移的な変化を起こしている可能性がある。

また、4GPa 以下の NQR 周波数、常伝導状態の $(T_1T)^{-1}$ の大きさの圧力依存性は、7373 の結果と完全に一致していることが確認できた。本実験において、4.2GPa 以上では、圧力発生時の重要部品であるインデンターの破損に悩まされている。破損の問題は、7474 の静水圧性が良いために、最も圧力に弱い部分に均等に圧力が加わっていることに原因があると考えている。磁性をもつ WC 製インデンターは脆性破壊を起こし難いことが報告されているようなので、今後使用を検討したい。これらの成果は、昨年 9 月に首都大学東京で開催された国際会議 ICHE2010、および大阪府立大学で開催された日本物理学会で発表された。さらに、11 月に開催された 5th ACHPR の招待講演の依頼を受けて発表した。

(4) Fe 系超伝導体 FeSe の良質単相試料合成と 高圧 DC 帯磁率測定

超伝導体 FeSe が Fe 系の超伝導体で最も単純な構造である点は、超伝導機構を研究する上で大きなアドバンテージがある。ただし、良質な単相試料を得るのが困難で、空間的にランダムな不純物混入より、低温で発達するスピン揺らぎも分布してしまう。スピン揺らぎは Fe 系の超伝導に深い関係がある可能性があるため、試料の純良化は避けて通れない問題である。三好は、最近、この純良化により成功し、高圧帯磁率測定の実験が現在進行中である。(図 6, 7 参照)これらの成果は、11 月に開催された国際会議である 5th ACHPR において発表された。また、さらに進展した実験結果を 3 月に新潟大学で開催される日本物理学会で発表予定である。

圧力下における帯磁率の情報は、超伝導研究において非常に重要な情報を与えることは周知のとおりである。しかしながら、質の高い帯磁率実験の結果を世界に発信している研究グループは、世界を見渡してもほとんどいないのが現状である。多くの研究グループが電気抵抗率の測定のみで済ましてしまう中で、非常にユニークな存在であるといえることができる。今後は、三好と藤原で協力しながら高圧下で FeSe の電気抵抗率測定を推進して、この系の本質的な超伝導の性質を明らかにしていきたいと考えている。

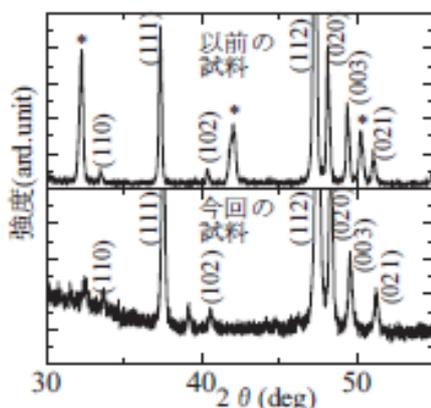


図 6 FeSe の X 線回折パターン

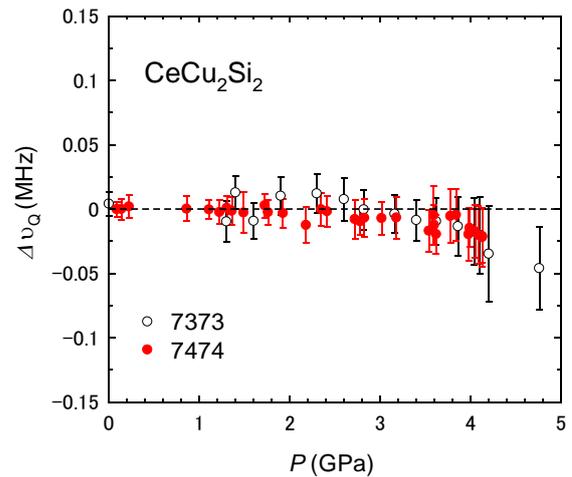


図 4 NQR 周波数の直線的な圧力依存からのズレ、 $\Delta\nu_Q$

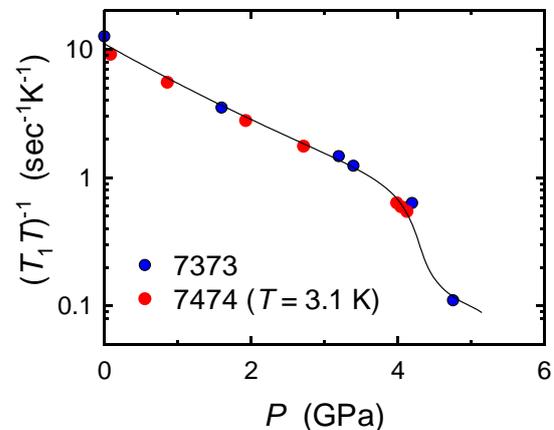


図 5 $(T_1T)^{-1}$ の圧力変化

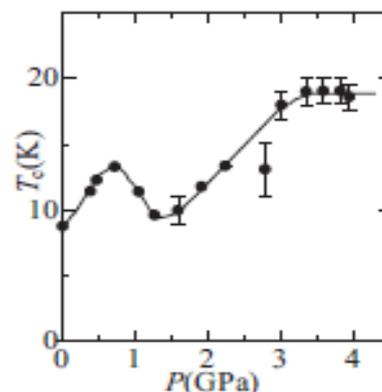


図 7 T_c の圧力依存性