

島根大学プロジェクト研究推進機構 『萌芽研究部門』	平成23年度	年度報告書	提出日 平成24年2月20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。)			
<p>① 電荷揺らぎ、構造の揺らぎあるいは軌道揺らぎを媒介とした新しいタイプの超伝導発現機構が実際に実現している可能性のある物質が相次いで発見されており、非常に注目されている。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で、理論的に正しい超伝導機構を確立する。</p> <p>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、実験的には未だ確定的な証拠が得られていないのが現状である。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。</p> <p>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。本プロジェクトの研究者は、より高い圧力発生とその応用技術を持続的に発展させながら、質が高く他の追随を許さない研究成果を挙げていきたいと考えている。</p>			
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>新対向アンビル型クランプセルの開発・応用 より高い圧力を再現性よく発生させるために、小型の対向アンビル型クランプセルの開発を行なう。</p>	<p>(自己評価) A 汎用の極低温あるいは高磁場環境で容易に使用可能な小型(34mmφ×45mm)の圧力セルの開発に成功した。比較的大きな試料空間(2.2mmφ×)を備えながら、極低温域でも7万気圧弱の圧力発生が可能である。試料空間が大きいので、様々な実験手法への応用が容易に図られると期待できる。</p>
<p>4万気圧以上のCeCu₂Si₂の高圧NQR測定を遂行し、Ceの電荷状態の圧力変化を調べる。 新開発の対向アンビル高圧セルを用いて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 新開発の圧力セルを用いてCeCu₂Si₂のCu核のNQR周波数を5.4GPaまでの圧力まで測定することに成功した。その実験結果は、英国ケンブリッジで開催された強相関電子系の国際会議および富山大学で開催された日本物理学会で発表されて高い評価を受けた。</p>
<p>CeCu₂Si₂の単結晶NMR実験の遂行 CeCu₂Si₂の単結晶試料のCu核のNMRを圧力下で観測する。ナイトシフト測定により、世界で初めて高圧相の超伝導のバリエーションに関する情報を得る。価数揺らぎを考慮した理論から、磁場印加によりNQR周波数が転移的に大きく変化することが予想されている。そこで、NQR周波数の磁場依存性を精度良く測定することにより、価数揺らぎ超伝導機構の検証を行う。</p>	<p>(自己評価) B ドイツ・マックスプランク研究所よりCeCu₂Si₂の良質の単結晶試料の提供を受けたのでCu-NMR実験を開始した。実験には、総合科学研究支援センターの西郡の協力の下、センターのPPMS(多目的な極低温物性測定装置)を用いている。NMRスペクトル測定により、確かに単結晶であることが確認されたので、高圧・高磁場下でNQR周波数の測定を12月から開始し、現在も測定を継続している。</p>
<p>重い電子系CeAl₂、CeCoGe₃のNMR 反転対称性の無い新奇な超伝導体CeCoGe₃の良質試料の提供を受けたので、Co核の高圧NMRを遂行する。昨年度開始したCeAl₂の²⁷Al-NMRも引き続き実験を行なう予定である。</p>	<p>(自己評価) B CeCu₂Si₂の関連物質であるCeAl₂の²⁷Al-NMRの信号観測に成功した。しかしながら、信号強度が微弱であり大型の圧力容器を用いて試料を増量した上で再実験する必要がある。さらに、新たな関連物質であるCeIn₃の良質試料を入手できたので高圧下でIn-NQR実験を開始している。 阪大・大貫研究室より反転対称性の無い新奇な超伝導体CeCoGe₃の良質試料の提供を受けたので、Co核の高圧NMRも開始したが、提供試料が余りにも小さく信号観測には成功していない。</p>
<p>Cd₂Re₂O₇の高圧NQR実験 パイロクロア化合物Cd₂Re₂O₇では、2GPa付近における構造相転移の消失と同時に超伝導転移温度が増大する原因、結晶構造やReの価数や電子状態の関係を調べる予定である。</p>	<p>(自己評価) B Cd₂Re₂O₇のNQR周波数は80MHz帯の高周波域にある。高感度の実験を行うには、チューニングとインピーダンス・マッチングをコントロールする可変キャパシタを内蔵したプローブ開発が必須である。我々のグループの保持するGM冷凍機(最低到達温度:3K)に使用可能なプローブを設計・試作し、Re-NQR信号の観測に成功した。</p>

<p>Fe 系超伝導体の超伝導機構の研究</p> <p>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・熱物性実験を遂行する。</p>	<p>(自己評価) A</p> <p>単相の FeSe 超伝導体の高圧磁化測定からこの系の圧力相図を調べてきており、その成果が論文[1]として報告された。さらに、今年度はフラックス法を用いて FeSe 超伝導体の単結晶育成に成功した。現在、詳細な高圧磁化測定を行っており、西郡による電気抵抗率測定も開始する予定である。</p>
<p>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)は、2 万気圧程度の圧力に止まっていた。大型インデンター圧力セルを用いて、4 万気圧級の圧力下での熱物性の絶対値測定を目指している。</p>	<p>(自己評価) A</p> <p>4 万気圧の圧力発生が可能なインデンターセルを用いて、高圧力下熱電能測定が可能かどうか実験を開始した。インデンターセルは試料容積が狭小であり、超えるべき技術レベルは非常に高い。現在までに、常圧ではあるが圧力セル内に試料をセッティングして熱電能測定を行い、定性的な考察が可能な実験結果が得られた。</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)</p> <p>今年度において最も大きな成果は、7 万気圧程度の圧力発生が可能な対向アンビル型クランプセルの開発に成功した点にある。これまで使用してきたインデンターセルの 4 万気圧をはるかに超える圧力発生が可能である。クランプセルサイズは小さいので汎用の低温・磁場発生装置で容易に使用可能であり、非常に将来性が高い。同じ対向アンビル型であるダイヤモンドアンビルセル(DAC)に比較すると発生圧力では劣るものの、非常に低コストであること、大きな試料空間が確保されておりあらゆる実験手法に使用可能であること等勝っている点が多い。また、セッティングの際の高度なスキルの必要が無いのも重要な点である。</p> <p>前段の対向アンビル型の成功により、CeCu_2Si_2 の 4GPa 以上の NQR 周波数の測定実験は大きく進展した。特に 5.4GPa という高圧力下において重い電子系 CeCu_2Si_2 の Cu-NQR の信号観測に成功したこと、NQR 周波数 ν_Q が臨界圧力 ($P_C = 4.5 \text{ GPa}$) 近傍で急に減少する(図 2 参照)ことを見出した。バンド計算と比較すると、この減少は Ce 価数が P_C 近傍で突然増大することを意味している。5GPa 近傍で ν_Q の直線的な圧力依存性が回復しており、Ce 価数が臨界圧力 $P_C=4.5\text{GPa}$ を境に高価数状態へクロスオーバーするように見えるのは注目に値する結果である。</p> <p>Fe 系超伝導体の研究も良質の単相、単結晶試料の合成に成功しており、今後の研究進展には大きな期待がもたれる。NMR や磁化測定 of 技術に加えて、電気抵抗率やホール測定、熱電能測定を高圧下で遂行するための技術開発も進んでおり、近日中にその成果を発表できるものと確信している。</p> <p>●各グループ間またはメンバーとの連携状況</p> <p>西郡の所属する総合科学研究支援センターでは、共同利用の目的で磁化測定装置である MPMS と多目的な低温物性測定装置である PPMS が設置されている。三好は、長期にわたって、西郡と協力しながら高圧磁化測定を精力的に遂行してきている。また、藤原は 9T の高磁場実験可能な PPMS を用いて、NMR/NQR 可能なプローブを自作して、単結晶 CeCu_2Si_2 や多結晶 CeAl_2 の実験を遂行している。</p> <p>西郡は、藤原がこれまで開発してきたインデンターセルでの熱電能測定に取り組み、定性的な温度依存性の測定に成功した。(大学院物質科学専攻の修士論文研究で発表) この技術は、インデンターセルより試料容積が 5 倍程度大きい対向アンビル型圧力セルに容易に応用可能であり、6万気圧級の熱電能測定 of 扉を開くものである。また、西郡は共同利用のためのホール効果 of 高い測定技術も有しており、多彩な実験が高圧下で実行できる体制が整備されつつある。</p> <p>武藤は、実験系 of 3 名と物理学会 of 同じ領域に所属する研究者であり、重い電子系や超伝導 of 理論に関する豊富な知識と経験を有している of、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 of 妥当性や検証実験 of 提案など、実験家にはありがたい存在である。</p>	
<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。)</p>	

論文掲載（総件数）	2
学会発表（総件数）	10
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] **Tetsuya Mutou**, Dai S. Hirashima, Spin fluctuation spectrum of electron-doped high TC superconductor, Journal of Physics and Chemistry of Solid 72 (2011) 350-353.

[2] **K. Miyoshi**, E. Mutou, **K. Fujiwara** and J. Takeuchi, Pressure Dependence of Superconductivity in FeSe Studied by DC Magnetic Measurements, Journal of Physics: Conference Series, in press.

●学会発表(代表的なものを数件記入して下さい)

[1] K. Fujiwara, Y. Okazaki, K. Miyoshi, J. Takeuchi, S. Araki, T. C. Kobayashi, C. Geibel and F. Steglich, Cu-NQR of CeCu₂Si₂ Under High Pressure, International Conference on Strongly Correlated Electron System, August 2011 (Cambridge, UK)

[2] S. Nishigori and I. Kurahashi, Thermoelectric Power of CeTSi₃ (T=Rh, Ir) Under Pressure, International Conference on Strongly Correlated Electron System, August 2011 (Cambridge, UK)

[3] T. Mutou, E. Nagira and H. Kusunose, Interplay between Magnetic Correlation and Evolution of Fermi Liquid in the Periodic Anderson Model, International Conference on Strongly Correlated Electron System, August 2011 (Cambridge, UK)

●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)		1	配分額 650
(2) 科研費以外の外部資金	受託研究	0	
	共同研究	0	
	寄附金・助成金	0	
	合計	1	650

【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」(研究代表者:藤原) 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

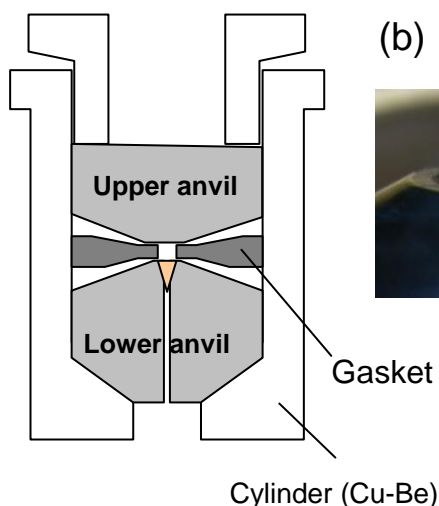
⑧その他特筆すべき成果(受賞, シンポジウムの開催, 産学連携・地域連携に関する各種見本市, 展示会への出展等も含む)

なし

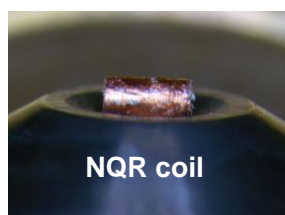
⑨ 本年度の主要な研究成果 (図, 表, ポンチ絵などを多用して, 2 ページ以内にわかりやすくまとめてください)

(1) 新型対向アンビル高圧セルの開発

(a)



(b)



(c)

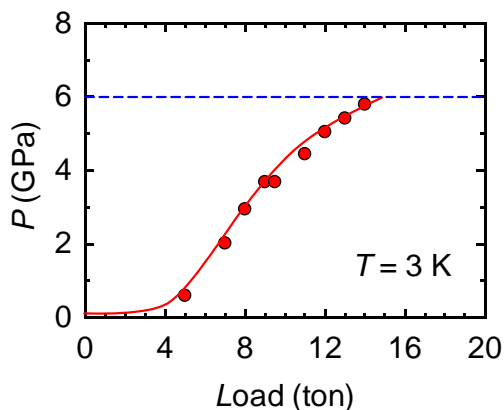


図1 対向アンビルセルの断面図とその発生圧力

本研究で開発された圧力セルの概略図を上を示した。タングステン・カーバイド(WC)製の上下のアンビルでNi-Cr-Al製のガスケットを挟み込み加圧することにより、圧力を発生させる。基本構造はダイヤモンド・アンビルセル(DAC)と似ているが、試料容積を非常に大きく取れる点に特徴がある。実際、最高圧力発生時の試料空間は、 $2.2\text{mm}\phi \times 0.6\text{mm}$ であり、ほぼ全ての種類の低温物性実験が可能となっている。

図1(b)は、NQRコイルを下部アンビルにセットした状態の拡大写真であり、図(c)はそのときの典型的な荷重 L (ton)と発生圧力 P (GPa)の関係を示したグラフである。高圧力下 NQR 実験では、NQR コイルのサイズが大きく周辺部分にデッドスペースが多いため、電気抵抗率実験などと比較して発生圧力が低くなる。それでも、 $T=3\text{K}$ の低温域で 6GPa 程度の圧力発生に成功している。CeCu₂Si₂を初めとする重い電子系超伝導体、パイロクロア酸化物 Cd₂Re₂O₇や鉄系超伝導体の物性研究には十分な圧力である。

(2) CeCu₂Si₂の高圧 NQR 測定

一昨年までインデント型圧力セルを用いて高圧測定をしてきたが、最近明らかに発注先の非磁性タングステン・カーバイドの脆性が劣化しており(原因は不明)、4GPaを超えると主要パーツの割れや欠けが頻発して実験が停滞していた。これまでの測定結果はデータ数が少ないために、残念ながら定性的な議論しかできなかったのが現状であった。

前述の対向アンビル型の成功により、CeCu₂Si₂の4GPa以上のNQR周波数の実験は大きく進展した。インデント型セルよりも試料の量を3~4倍程度増やすことが可能となり、信号強度も倍増したのでより高精度の実験が可能になった。5.4GPaという高圧力まで重い電子系CeCu₂Si₂のCu-NQRスペクトル測定に成功し、NQR周波

数 ν_Q が臨界圧力 ($P_c = 4.5$ GPa) 近傍で急に減少する(図 2 参照)ことを見出した。NQR 周波数の圧力依存性をかなり正確に見積もることができたので、理論計算との比較も可能となった。実際にバンド計算と比較すると、この減少は Ce 価数が P_c 近傍で突然増大することを意味している。バンド計算は、学外の共同研究先である岡山大学の小林教授等が Spring8 において、高圧力下高輝度粉末 X 線回折実験により決定した構造パラメータを用いて計算されたものである。5GPa を超えると ν_Q の直線的な圧力依存性が回復しており、Ce 価数が臨界圧力 $P_c=4.5$ GPa を境に高価数状態へクロスオーバーするよう見えるのは注目に値する結果である。[これらの結果は、昨年 8 月英国ケンブリッジで開催された強相関電子系の国際会議、および 9 月富山大学で開催された日本物理学会で成果発表され、高い評価を得ている。](#)

最近フランスの研究グループにより報告された X 線吸収スペクトル実験では、Ce の価数は圧力下で単調に増大し、臨界圧力近傍での急な変化は観測されていない。ただ、彼等の実験は $T=14$ K で行われているのに対して、我々の実験は $T=3$ K という低温で行われている点に違いがある。そこで、現在 $T=3$ K および 15 K で NQR 周波数の圧力依存性を測定している。もし、Ce の価数の圧力変化が温度により変化しているというのが本当ならば、価数揺らぎによる引力機構の決定的証拠となる可能性がある。[\(現在測定を継続しており、その成果は 3 月関西学院大学で開催予定の日本物理学会で口頭発表される予定である。\)](#)

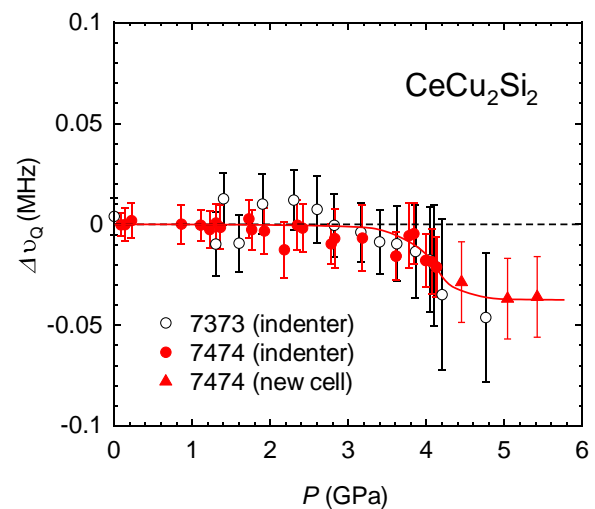


図2 $\Delta\nu_Q (= \nu_Q - 3.435 - 0.0592 \times P)$ の圧力依存性

(3) 単結晶 $CeCu_2Si_2$ の高圧 NMR 測定

良質の単結晶 $CeCu_2Si_2$ をドイツのマックスプランク研究所のグループより提供を受けたので、Cu 核の NMR 実験を開始している。この実験の目的は、理論の予想する**磁場誘起価数転移の有無を検証すること**にある。もし転移を確認できれば価数揺らぎ超伝導機構を実証できることになるので、非常にインパクトが大きい実験である。現在までに、実際に単結晶であることを意味する鋭い 3 本の NMR の共鳴線の観測に成功しており、実験を継続中である。[2012 年度上期までには 9 テスラまでの磁場下での検証実験を終了させる予定である。](#)

(3) その他

Fe 系の超伝導研究において、三好により大きな進展があった。それは、**FeSe 系の単結晶試料育成の成功**であり、今後大きな進展が見込まれる。未発表の実験データなので今回の報告書に記載するのは見送った。

西郡によりインデント型圧力セル中での熱電能測定に目処が立ったのは、非常に大きな進展であるということが出来る。前述のより大きな試料空間をもつ対向アンビル型高圧セルと組み合わせれば、世界的に見ても例を見ない 7GPa 級の熱電能測定が実現することになる。

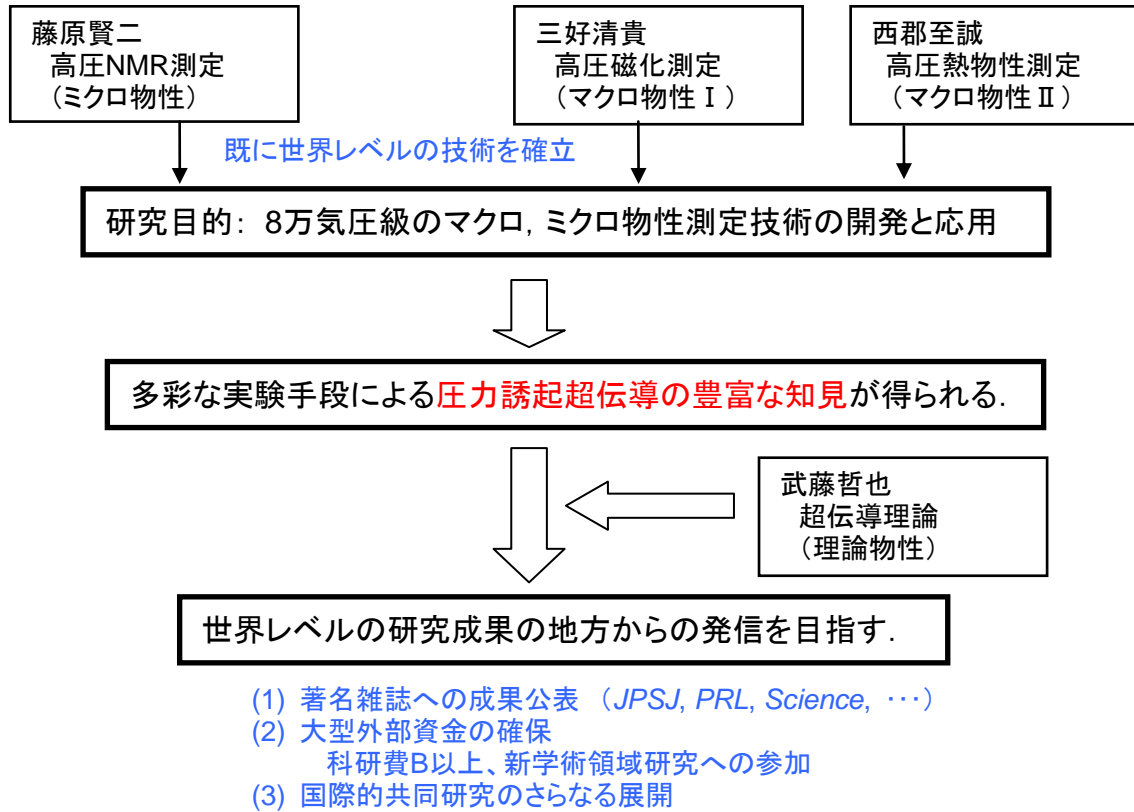
⑩研究終了後の展開（科研費などへの申請等）図などで解りやすく示してください。

申請時からこの研究プロジェクトの目指すのは、高圧実験の高度な技術を有する研究者が互いに連携しながら、島根大学オリジナルであると同時に世界レベルの研究成果を発信できる体制を構築することにある。我々の研究グループが認知されつつあるのは、下記のように、他の研究機関との共同研究が活発になっている事を見ても明らかである。

藤原・・・ドイツ・マックスプランク研究所や大阪大学から試料提供、岡山大との共同研究・情報交換

三好・・・東北大との共同研究

武藤・・・名古屋大、愛媛大との共同研究



今回の萌芽研究の支援を受けて、我々は大いに研究を進展させることができた。実際、プロジェクト代表者である藤原は、研究代表者として科研費基盤研究(B)を申請中である。藤原、三好は2年間の成果を来年度中にまとめてその成果を発表する予定である。特に、三好と東北大との共同研究は、サイエンスあるいは米国物理学会の Physical Review Letters へ投稿される予定である。今後とも学内の連携を図りつつ国内外との共同研究を進めていきたいと考えている

