

Title	純良単結晶と圧力技術でつくりだす重い電子と超伝導
Author(s)	本多, 史憲; 八島, 光晴; 関山, 明 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2012, 159, p. 22-29
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/23327">https://hdl.handle.net/11094/23327</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 純良単結晶と圧力技術でつくりだす 重い電子と超伝導

基礎工学研究科 ①本多 史憲、八島 光晴、関山 明  
†渡辺 真仁

極限量子科学研究センター 三宅 厚志、加賀山朋子  
低温センター 竹内 徹也

理学研究科 †撰待 力生、中野 岳仁

現所属はそれぞれ、①東北大学金属材料研究所、

†九州工業大学大学院基礎科学研究系、†新潟大学理学部

① E-mail: honda@imr.tohoku.ac.jp

## 1. はじめに

平成21年7月に表題のプロジェクト名で大阪大学ときめき研究推進事業に採択いただき、理学研究科、基礎工学研究科、低温センター、極限量子科学研究センターの若手研究者の連携により研究を進めております。今回はこの場をお借りして、終了まであと半年となりました我々の研究内容やプロジェクトの目標について述べさせていただきます。

1911年、カマリン・オネスによる水銀の電気抵抗がゼロになるという衝撃的な発表の後、超伝導における完全反磁性（マイスナー効果）が見つかり、1950年代になって超伝導の根幹を説明するBCS理論が構築され超伝導研究は1つの節目を迎えました。この頃、超伝導はその性質から磁性とは相容れないものと考えられていましたが、1976年に反強磁性と共存する超伝導が重い電子系物質CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>で発見、またその10年後にはそれまでの予測を大きく超える超伝導転移温度を持つ、反強磁性的なスピンゆらぎを媒介とするクーパ対形成機構による高温超伝導体が発見されたことで、「磁性」が「超伝導」の形成に重要な役割を持つことがわかってきました。そして、超伝導が発見されてから100年が過ぎ、いわば新しい世紀に突入した超伝導の研究は、新たなメカニズムによる超伝導の探索へと進んでいます。

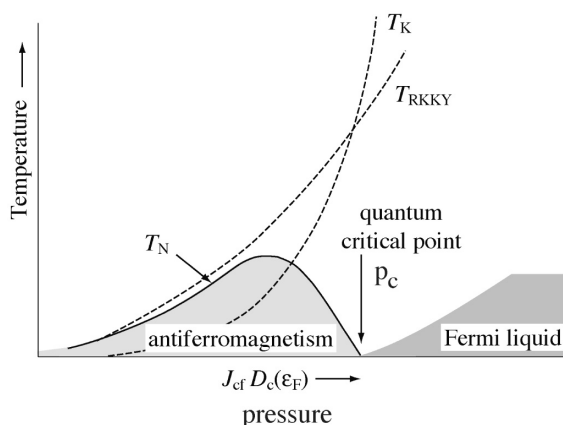


図1. ドニアックの相図

$f$ 電子を持つ希土類・アクチノイド化合物では、比較的局在性の強い $f$ 電子と結晶中を自由に動き回る伝導電子とが混成し、磁気・電荷・多極子秩序、異方的超伝導など特色ある物性が発現します。これらの現象は、Ruderman-Kittel-糟谷-芳田 (RKKY) 相互作用と近藤効果のバランスによって生まれますが、これらが拮抗した場合、磁気モーメントをもつ局在した $f$ 電子が原子の外に引きずり出され、磁性が抑制された状態となります。この時の電子は通常の伝導電子に比べて動きが遅くゆっくりとしており、あたかも電子の質量そのものが大きくなったように見えるため、「重い電子状態」と呼ばれます。この状態は量子効果が顕著に現れ、わずかな相互作用の変化で磁氣的、電氣的な秩序化を起こす量子臨界状態です。電子の“みかけ”の重さ、つまり有効質量を反映する電子比熱係数( )は、重い電子状態では通常金属の数10~1000倍程度もある極めて特異な状態となっています。このような基底状態は交換相互作用 $J_{cf}$ とフェルミ面における状態密度 $D_c(\epsilon_f)$ の積によってシンプルなドニアックの相図(図1)で表現されることがわかっています<sup>[1]</sup>。4 $f$ 電子を1つ持つセリウム(Ce)の化合物において $J_{cf} D_c(\epsilon_f)$ は圧力下で増加していくことが知られています。つまりRKKY相互作用とKondo効果は原子間距離と密接に関係しているため、圧力は相互作用をコントロールする重要で便利なツールです。重い電子状態は当初、セリウムやウラン化合物などで多く見つかってきましたが、近年特殊なカゴ状の結晶構造を持つ希土類スクッテルダイト化合物や超ウラン化合物、イッテルビウム(Yb)化合物でも次々と重い電子状態が発見されており。研究対象は様々な $f$ 電子系化合物へと広がっています。特にYb化合物ではYbAlB<sub>4</sub>における重い電子超伝導の発現<sup>[2]</sup>や、通常の電子の8000倍もの有効質量にあたる7900 mJ/mol・K<sup>2</sup>にも及ぶ巨大な電子比熱係数をもつカゴ状物質YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>の発見と立て続けに重要な発見がなされ<sup>[3]</sup>、重い電子系の研究は新たな局面を迎えたといえます。ただし、Ybは4 $f$ のホール(正孔)を1つ持つので、4 $f$ 電子を1つ持つCeとは電子ホール対称性の関係にあり、圧力効果はCeの場合とは異なります。これについては、後のセクションで紹介します。これらの4 $f$ 電子化合物の多彩な物性の発現機構を明らかにするためには、上記の相互作用をコントロールし、それぞれの電子状態がどのように実現されていくかを系統的に調べる必要があります。このため $f$ 電子系化合物の研究は様々な化合物を育成すること、また圧力によって相互作用を精密かつ任意に変化させ極低温や強磁場といった物性を調べることなどによって精力的に研究が行われています。われわれのプロジェクトチームでは、圧力による相互作用のコントロールを物質開発の一手段と位置づけ、それぞれのメンバーが得意とする希土類化合物の純良単結晶育成技術、100 GPaを超える超高压発生技術を融合し、極低温や強磁場といった極限環境下での物性測定を行うことにより、 $f$ 電子系化合物が示す新しい電子状態を探索していくことを目的としています。本稿では最近主に取り組んでいる、結晶構造に反転対称性を持たないCeTX<sub>3</sub>(T:遷移金属、X:Si, Ge)化合物、4 $f$ 電子の価数がほぼ3価で量子臨界点に近い重い電子系物質YbT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>(T: Co, Rh, Ir)と、4 $f$ 電子の価数が2価に近いYbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>について電子状態とその圧力効果を概観し、我々の研究手法と研究で目指しているものを紹介します。

## 2. 実験方法

前節でも述べたように本研究の根幹は純良単結晶育成技術と圧力技術です。単結晶育成としては、

テトラアーク炉を用いた引き上げ法、金属を溶融するつばに温度差をつけて単結晶を育成する炉温降下法（ブリッジマン法）や融点の低い金属（フラックス）に原料を溶け込ませ育成するフラックス法などがあります。単結晶の育成法が確立していない物質も多いため、多くの場合は複数の手法で単結晶育成を試み、得られた試料の組成や結晶構造を詳しく調べることで結晶を同定していきます。結晶の純良度は、室温の電気抵抗と低温における残留抵抗の比（residual resistivity ratio, RRR）によって評価され、できるだけRRRの大きい試料が測定に選ばれます。圧力装置としては、比較的低下力の2～3 GPa（1 GPaは約1万気圧）を発生できるピストンシリンダー型、5～6 GPaを発生でき試料容積も比較的大きいブリッジマン対向アンビル型、そして試料容積は微小ながら～100 GPa超の圧力を発生できるダイヤモンド対向アンビル型高压発生装置（DAC）などがあり、必要な圧力領域に応じて使い分けます。測定する物理量は、電気抵抗をはじめ、比熱、帯磁率、磁化などのバルク量の他に、フェルミ面の形や大きさを調べるために必要なドハース・ファンアルフェン（dHvA）効果測定や、結晶格子位置における内部磁場や電場勾配を調べることのできる核磁気共鳴（NMR）および四重極共鳴（NQR）などの微視的測定も可能です。以下に、これまで得られた実験結果と今後の課題について述べていきます。

### 3．実験結果と考察

#### 3．1．CeTX<sub>3</sub>化合物

CeTX<sub>3</sub>（T:遷移金属、X:Si, Ge）化合物はc軸方向に空間反転対称性を持たないBaNiSn<sub>3</sub>型正方晶の結晶構造をもちます。図2はこれまで知られているいくつかのCeTX<sub>3</sub>化合物の反強磁性転移温度（ $T_N$ ）および電子比熱係数と平均の原子間距離との関係です。ここで平均の原子間距離はユニットセルの体積の3乗根をとったものです。これは図1のDoniachの相図に対応しており、横軸を圧力に対応する量と考えれば、圧力下で反強磁性が次第に抑制され、磁性が消失することに対応します。ここで重要なのは、元素比が1:1:3の純粋な物質では、この図から予想される臨界点（平均原子間距離が5.6 Å付近）の化合物を作ることには困難だという点です。このような場合、たとえばSiをイオン半径の違うGeで置き換えたり、圧力を使うことで直接的に原子間距離を精密に変化させることができます。実際にCeRhSi<sub>3</sub>、CeIrSi<sub>3</sub>、CeCoGe<sub>3</sub>など<sup>[4]</sup>では圧力をかける、つまりこの図で右側に進んでいくと、やがて磁性が消失し圧力誘起重い電子系超伝導が発現しています。図から想像されるように、CeRhGe<sub>3</sub>やCeIrGe<sub>3</sub>でもより高い圧力で超伝導

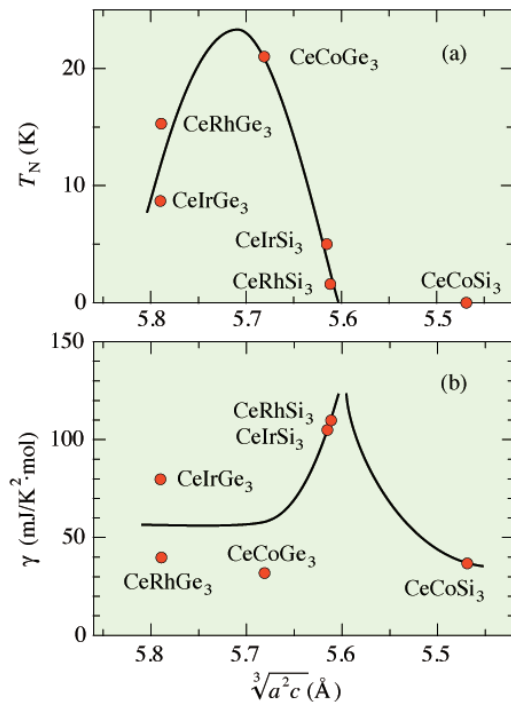


図2．CeTX<sub>3</sub>の $T_N$  と平均原子間距離の関係

の発現が予想されたため、臨界点から最も遠いCeIrGe<sub>3</sub>について圧力下実験を行いました。

図3(a)はCeIrGe<sub>3</sub>の24 GPaまでの高圧下における電気抵抗の温度依存性です。0 GPaでは約8 Kと4 Kに磁気転移を反映した電気抵抗の異常が見られ、8.6 GPaでは一旦 $T_N$ は増加するものの、その後減少に転じます。20 GPaでは $T_N$ が約4 Kとなり、さらに温度を下げていくと1.6 K付近で超伝導による電気抵抗の減少が見られました。24 GPaに加圧すると $T_N$ の異常は観測されず、1.5 Kで超伝導となります。図3(b)はこの実験から得られたCeIrGe<sub>3</sub>の圧力 - 温度相図です。 $T_{N1}$ と $T_{N2}$ は4 GPa付近でマージし、10 GPa以上で大きく減少、15~20 GPaでふたたび一定値を取った後24 GPaで消失することがわかりました。24 GPaでは温度依存性がこれまでと大きく変わって、降温に従い電気抵抗は単調減少し、70 K以下では温度に対してほぼ線形な非フェルミ液体的な電気抵抗を示しています。磁性と重い電子による超伝導の共存はCeRhIn<sub>5</sub>では確認されていますが、結晶構造に反転対称性を持たないCeTX<sub>3</sub>では、スピン3重項 $p$ 波の対称性をもつ可能性がありこのような系での反強磁性相と超伝導相の共存状態は新しい物理を内包していると考えられます。実際、磁場を正方晶の $c$ 軸、つまり[001]方向に8 Tかけた磁場中でも超伝導転移温度は1.1 Kまでしか減少せず、上部臨界磁場 $H_{c2}(0)$ は15 Tを超えるようです。このように大きな $H_{c2}(0)$ の値はCeRhSi<sub>3</sub>やCeIrSi<sub>3</sub>でも観測されており、強相関効果と反転対称性のない結晶構造をもつCeTX<sub>3</sub>の特徴だと考えられています。

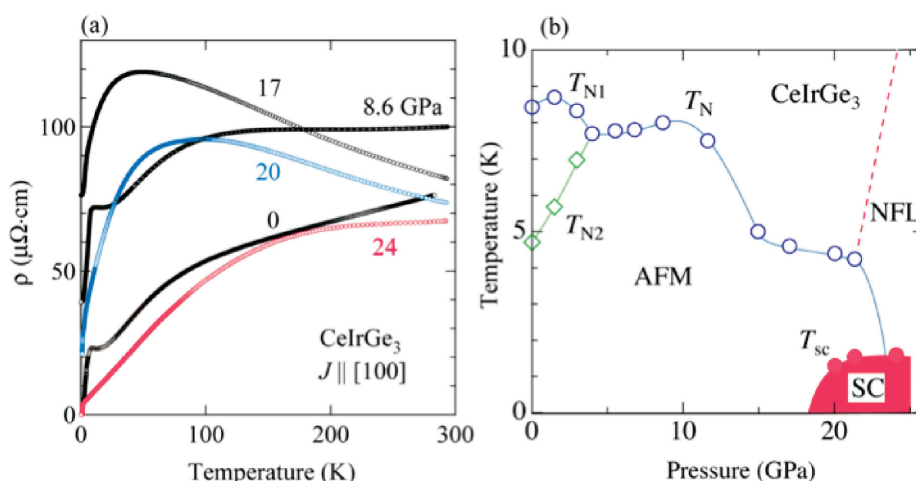


図3 (a) CeIrGe<sub>3</sub>の24 GPaまでの高圧下における電気抵抗の温度依存性と圧力-温度相図

### 3.2 . CeTIn<sub>5</sub>化合物

CeTIn<sub>5</sub> (T:遷移金属)はCeIn<sub>3</sub>層とTIn<sub>2</sub>層が $c$ 軸方向に積層したHoCoGa<sub>5</sub>型正方晶の結晶構造をもつ層状化合物です。この物質系では $T_N = 3.8$  Kの反強磁性体CeRhIn<sub>5</sub>が、約1.7 GPaの圧力下で重い電子による超伝導を示すことが発見され注目されました。またCeCoIn<sub>5</sub>やCeIrIn<sub>5</sub>では常圧で超伝導が観測されています。このうち超伝導転移温度 $T_{sc} = 0.4$  Kの超伝導体CeIrIn<sub>5</sub>は強磁場下で重い電子系特有のメタ磁性が見られ、CeRhIn<sub>5</sub>と異なる超伝導メカニズムが関与している可能性があることをNMR/NQR測定により見いだしました<sup>[6]</sup>。その概要は以下の通りです。

図 4 (a)、4 (b) に  $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{In}_5$  の混晶系と  $\text{CeIrIn}_5$  の圧力下の相図を示します。Ir を置換すると、反強磁性 (AF) が抑制され、磁気的な臨界点付近で超伝導 (SC) が発現し、 $x = 0.7$  付近で  $T_{\text{sc}}$  がピークを示します。また  $\text{CeIrIn}_5$  に圧力をかけていくと  $T_{\text{sc}}$  が上昇していき、約 3 GPa で  $T_{\text{sc}}$  が最大となります。ここで SC1 は反強磁性スピンゆらぎを媒介とした超伝導であるというのが有力ですが、臨界点を超えた約 3 GPa で最大の  $T_{\text{sc}}$  を示す SC2 の超伝導相の発現機構は SC1 と異なることが考えられます。これは In-NQR による緩和時間 ( $T_1$ ) の測定で反強磁性スピン揺らぎを反映する  $1/T_1 T$  の  $T_{\text{sc}}$  付近での上昇が  $\text{CeIrIn}_5$  では圧力下で観測されない一方で、2 GPa 付近でも電子比熱係数が  $\sim 250 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$  であり強い電子相関を持っていることからいえます。この相図

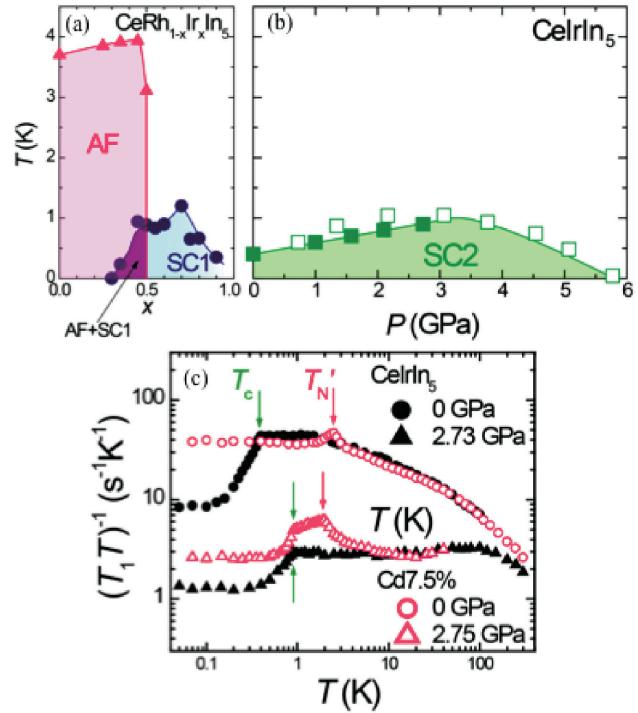


図 4 .  $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{In}_5$  の (a) 温度-Ir 濃度相図、(b) 温度-圧力相図と (c) 圧力下における  $\text{CeIr}(\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x)_5$  の  $1/T_1 T$  の温度依存性

からは、 $x = 0.6$  付近の試料に圧力を加えると、SC1 が抑えられた後に SC2 が現れると期待されますが、実際には  $x = 0.6$  の試料に圧力をかけると SC1 は消失するものの、さらに圧力を加えても SC2 は出現しないことがわかりました。

次に、In サイトを Cd で置換した系  $\text{CeIr}(\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x)_5$  の場合、 $x = 7.5\%$  のとき常圧では反強磁性ですが、圧力下で超伝導が現れます。 $x = 0$  と  $x = 7.5\%$  の  $1/T_1 T$  の温度依存性を図 4 (c) に示します。ここから分かることは、 $x = 0$  と  $x = 7.5\%$  の常伝導相での  $T_1$  が圧力下でも一致していることから Cd の置換が電子系に対して局所的な影響しか与えていないこと、そして  $T_{\text{sc}}$  付近での上昇がほとんど観測されないことから、生じた超伝導は SC1 ではなく SC2 であることです。これらの結果を総合的に判断して、我々はこの SC2 相が価数ゆらぎを媒介とする新しいクラスの超伝導である可能性が高いと考えています。これらの研究のより詳細な議論につきましては、参考文献<sup>[6]</sup>をご参照下さい。

### 3 . 3 . $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ (T: Co, Rh, Ir)

ここからはこれまでと違う希土類元素イッテルビウム (Yb) の化合物の話になります。最初に述べたように、これまでの Ce 化合物と Yb 化合物では圧力効果が対照的になると考えられています。 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$  (T: 遷移金属元素) は 2007 年に Torikachvili 氏らによって発見された重い電子系物質群であり、中でも  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  は電子比熱係数が  $7900 \text{ mJ}/(\text{K}^2\cdot\text{mol})$  と非常に大きいことで注目されています<sup>[3]</sup>。

$\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$  の結晶構造は立方晶  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  型であり、格子定数が約 14 Å と大きく、Yb と T 元素がそれ

それZnによって球形に近いカゴ状に囲まれている点が特徴です。最近接のYb原子間距離が6.1 Åと大きいいためYb原子間の直接的な相互作用が非常に小さく低温まで磁気秩序を示さず、近藤温度 $T_K$ が極端に低い状態が実現され巨大な電子比熱係数が実現していると考えられています。YbT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>は帯磁率が極大を示す温度 $T_{max}$ 以下で重い電子系に特徴的なメタ磁性を示します。このメタ磁性磁場 $H_m$ と $T_{max}$ は他のCe、U化合物と同様 $H_m$  (kOe) = 15  $T_{max}$  (K)、すなわち、 $\mu_B H_m = k_B T_{max}$ の関係が成り立ちます。このメタ磁性と対応して、低温での電気抵抗  $R = R_0 + AT^2$ のA値が $H_m$ 付近でブロードなピークを持つことを見いだしました。図5に圧力下におけるYbIr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>のA値の磁場依存性を示します。圧力の増大とともに急激にA値は増大し、かつシャープなピークとなり、5.0 GPaでは常圧の約1000倍もの値を示すことがわかりました。5.5 GPaではメタ磁性が観測されず、またA値も減少に転じることから、臨界圧力約5.2 GPaで $H_m = 0$

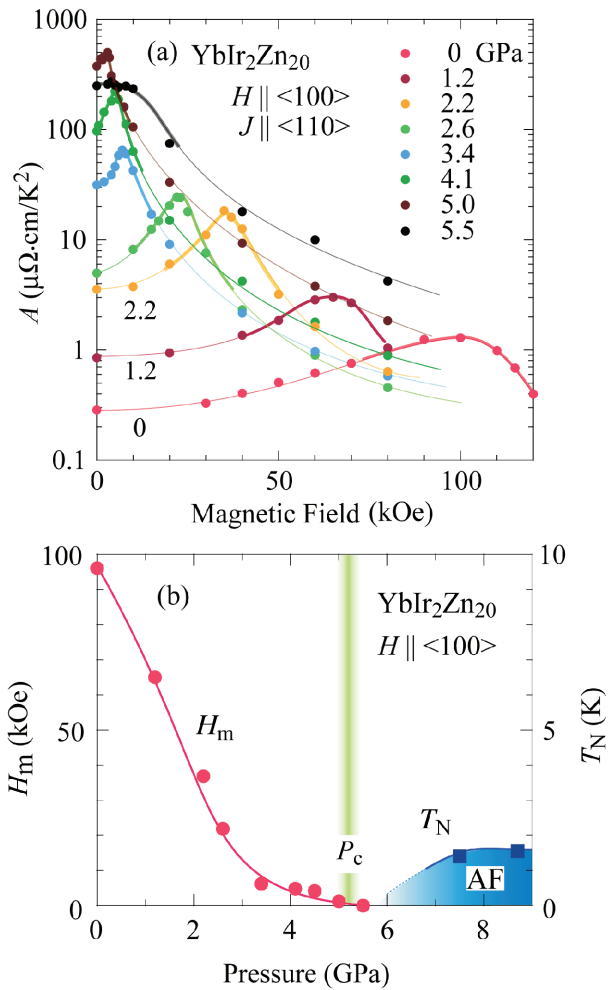


図5 . 圧力下におけるYbIr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>の (a) A値の磁場依存性と、 $H_m$ ,  $T_N$ の圧力依存性

の量子臨界点に達することが明らかになりました。Kadowaki-Woodsの関係から量子臨界点近傍での電子比熱係数は約20 J/(K<sup>2</sup>·mol)にも達するスーパーヘビーともいえる電子状態です。さらに圧力を加えると7.6 GPaでは圧力誘起の反強磁性状態が観測されました<sup>[7]</sup>。YbRh<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>についても同様の研究を進め、YbIr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>と同じく5 GPa超で重い電子状態が実現することがわかりました<sup>[8]</sup>。このような電子状態の変化は、4fホールを1つ持つYbでは多くの場合Ceと対照的に、圧力をかけていくと非磁性基底状態から、量子臨界点を通り、磁気秩序が現れてくるというドニアックの相図の考え方で一見説明できそうです。しかしながら、量子臨界点付近でみられる急激な残留抵抗の増加や電気抵抗率の温度に対する線形な振る舞いなど単純な磁気揺らぎでは説明できない部分もあり、価数ゆらぎに基づく臨界現象の可能性も興味あるところです。一方、YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>では重い電子のメタ磁性の他に $H // \langle 111 \rangle$ で興味ある磁場誘起の反強四極子秩序 (FIOP相)を見いだしており<sup>[9]</sup>、「局在」と「遍歴」、「反強磁性」と「反強四極子秩序」が複雑に絡み合った複雑な電子状態がどのように実現されているのか、より詳細な相図を作成しているところです。

### 3.4. YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

最後に、Ybの価数が2価に近いThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>型正方晶構造を持つYbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>の圧力効果について紹介いたします。同一構造で約10%小さな体積を持つYbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>はYbが約2.8価の典型的な価数揺動物質で、 $\sim 150 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ であり、圧力下で重い電子状態及び圧力誘起強磁性転移を示すことが報告されています。YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>において、圧力で価数を2価から3価に変化させることで、価数揺動状態、(磁気、価数)量子臨界点、磁気秩序相と基底状態が連続的に移り変わることが期待できます。常圧における電気抵抗の温度依存性は図6に示すとおり金属的な振る舞いですが、圧力を加えていくと、重い電子系物質に見られるような上に凸の温度依存性が顕著になっていく様子が観測されました<sup>[10]</sup>。さらに内挿図に示すように10 GPa以上で残留抵抗、電気抵抗の $T^2$ 依存性の係数が急激に大きくなってきており、圧力下で明らかにYb<sup>3+</sup>の成分が顔を出していることが分かります。16.8 GPaでは有効質量が常圧に比べて、1桁程度大きくなっていると考えられ、重い電子状態を形成しはじめていることが分かってきました。体積は常圧下でのYbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>と同程度と見積もることができ、重い電子系の形成には磁気揺らぎというよりも価数揺らぎが効いていると考えています。今後はより高い圧力下でより3価に近づけ電子物性の移り変わりを探索していきます。

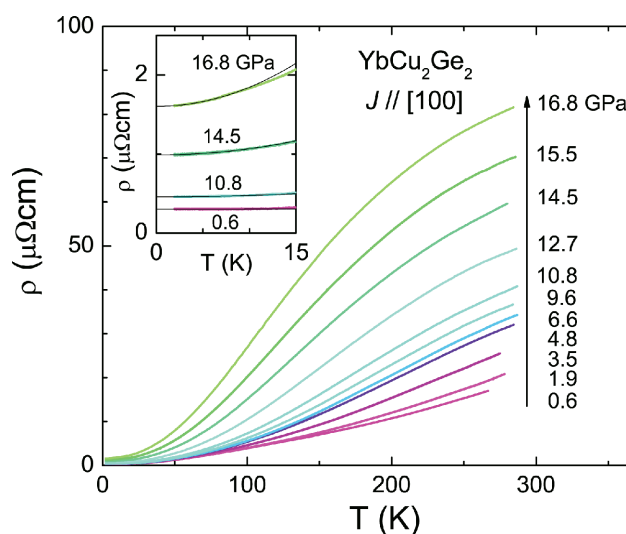


図6. 圧力下におけるYbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>の電気抵抗

## 4. まとめ

上記のようにわれわれのプロジェクトでは希土類化合物で見られる多彩な電子状態を純良単結晶育成と圧力技術を融合することにより、新奇な電子状態の発現メカニズムを調べるとともに、圧力下で発現するこれまでにない新しい電子状態の探索を目的として研究を推進しています。また大阪大学の地の利を活かし、基礎工学研究科、理学研究科、低温センター、極限量子科学研究センターの若手研究者が横断的に連携を行い、密接に情報交換を行うことで、世界でも類を見ない研究チームの形成を目指して活動を行っているところです。われわれの“ときめきプロジェクト”は今年度で終了いたしますが、今後も協力して心がときめくような物質の発見に邁進していきます。なお、結晶育成や高圧下、(強磁場下、極低温下)物性測定などの共同研究のご提案などありましたらぜひご連絡下さい。



## 参考文献

- [ 1 ] S. Doniach: *Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*, ed. R. D. Parks ( Plenum, New York, 1977 ), p. 169.
- [ 2 ] S. Nakatsuji *et al.*: *Nature Physics* 4 ( 2008 ) 603.
- [ 3 ] M. S. Torikachvili *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104 ( 2007 ) 9960.
- [ 4 ] Y. Ōnuki and R. Settai: *Non-Centrosymmetric Superconductors, Lecture Notes in Physics*, Eds. E. Bauer and M. Sigrist ( Springer-Verlag Berlin Heidelberg ) 847 ( 2012 ) 81 and references therein.
- [ 5 ] J. L. Sarrao and J. D. Thompson: *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 ( 2007 ) 051013 and references therein.
- [ 6 ] M. Yashima *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* 109 ( 2012 ) 117001.
- [ 7 ] F. Honda *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 ( 2012 ) SB063.
- [ 8 ] F. Honda *et al.*: *submitted to J. Phys. Soc. Jpn.*
- [ 9 ] Y. Taga *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 ( 2012 ) SB064.
- [ 10 ] A. Miyake *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 ( 2012 ) SB054.