平成 27 年度　未来研究ラボシステム　研究成果報告書

研究種目：　新領域開拓　　　　　　　**研究期間**：平成２７年１０月～平成２９年９月
研究課題名：原子価スキップ現象が引き起こす新しいコヒーレント量子伝導現象の解明
ラボ長
所属：物質創成専攻・物性物理工学領域
氏名：椋田秀和

研究成果（当初の研究目的と得られた結果を記載してください。図表を含め３ページ程度）：

【 研究目的 】

これまでに例のない新しい超伝導発現機構が提唱されている未解明物質群において、核磁気共鳴によるミクロな実験手法により検証し、新超伝導機構の探索を行うことを目標にした研究を行っている。具体的に本研究でその候補として取り上げているのが、原子価スキップ元素(Tl)をドープした新奇超伝導体($Pb_{1-x}Tl_xTe$)で提唱されている「原子価スキップ現象に由来する新しい超伝導機構」の可能性である。ここでは、Tl イオンの価数が+1 価(6s に 2 個)か+3 価(6s に 0 個)しかとれず、中間の+2 価(6s に 1 個)のエネルギーが高いのでとれないため、電荷 $2e^-$をもつ 2 電子のペアがすでに高いｴﾈﾙｷﾞｰｽｹｰﾙで束縛されている。それら+1 価(2 電子)か+3 価(空)の状態が縮退する状況が起これば、束縛電子対がコヒーレントに動き回り超伝導になることが理論的に提唱されている。バルク物性測定から超伝導は電気抵抗ゼロとして明瞭にわかるが、それだけでは「なぜ超伝導になるか？」など発現機構に関しては何もわからない。

本研究では、原子スケールの視点から局所的に原子価が揺らぐことに伴う電子状態の異常を、世界で初めて核磁気共鳴法によって解明し、まだ誰も実証してない原子価スキップ超伝導機構の存在を検証する。

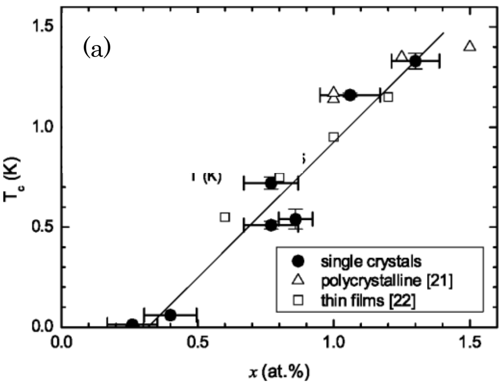

図１　$Pb_{1-x}Tl_xTe$ の超伝導転移温度の Tl ドープ量依存性（Y.Matsushita et al., PRL,2005 より引用）

【 実験結果 】

今回測定に用いた試料は、Stanford 大の I. Fisher 氏(共同研究者)らから提供を受けた単結晶、実際に電気抵抗上昇が観測され、かつ超伝導転移が明瞭に確認されている単結晶 (x=0.01)と、超伝導にならない単結晶(x=0.0035)である。過去に行った阪大工学系研究科の村上博成氏(共同研究者)からいただいた多結晶 $Pb_{1-x}Tl_xTe$ (x=0.006)の試料も参照に用いた。

これまでに、この低温での抵抗上昇が観測されかつ超伝導を示す x=0.01 の単結晶試料では、電子状態の揺らぎを見る核スピン緩和率($1/T_1T$)が、超伝導を示さない x=0.006 の多結晶に比べ劇的に大きいことがわかってきていた。僅かなドープ量の違いがこれほど大きな変化を生むことは驚きであり、それが単結晶か多結晶かによる結晶性の違いから来る可能性もあり、信頼できる実験

結果かどうかを再度確かめることから始めた。過去の測定を行った大学院生の牧翔太氏が卒業したため、今年度に入って、在学中の大学院生であった松村隆史氏に引き継いでもらった。まず、前任者の行った x=0.01 の単結晶試料、および x=0.006 の多結晶試料の結果の再現性の確認から行い、これまで行ってなかった x=0 と x=0.0035 の測定を行うこととした。

より厳密な比較のため、一回のマシンタイムの間に、測定と試料交換を順次繰り返しながら、連続して測定した。その結果、図 2(上)に示すような NMR スペクトルのドープ量依存性が得られた。図 2(下)に示すように、ドーパントである Tl の濃度 x が増えるに従い、NMR スペクトルは比例して増大することがわかった。このことは、ドーパントである Tl 原子が、Pb サイトをある程度偏りなく置換していることを意味している。本測定において、過去に行った多結晶体 x=0.006 の測定も同時に行ったが、NMR 線幅は極端に狭く、この傾向から大きく外れていることがわかった。これは多結晶 x=0.006 試料内では、Tl が一部に偏って置換している可能性が示唆された。この実験結果から、過去に行った多結晶体 x=0.006 のデータは、本測定および議論において比較対象から外すべきであることがわかった。

以後、単結晶試料について順次測定し、議論していくこととした。まず、信号強度を増す工夫をして、単結晶試料 x=0.01 の結果の再現性を確かめる実験を行った。x=0.01 の単結晶試料では、精度よい測定で詳細を調べたところ、図３に示すように、^{125}Te- NMR スペクトルのやや高周波側に共鳴をもつ Te サイトでは、緩和時間(T_1)がとても短く、やや低周波側に共鳴をもつ Te サイトでは比較的長いことがわかった。共鳴スペクトル(図 2(上))との対応から、高周波側に共鳴をもつ Te サイトは、ドープされた Tl に近い Te サイトで、一方低周波側に共鳴をもつ Te サイトは、ドープされた Tl に遠い Te サイトと解釈できる。

つまり、この単結晶 x=0.01 の振る舞いは、わずかにドープされた Tl に近い Te サイトは緩和時間が短く、比較的遠いところの Te サイトの間

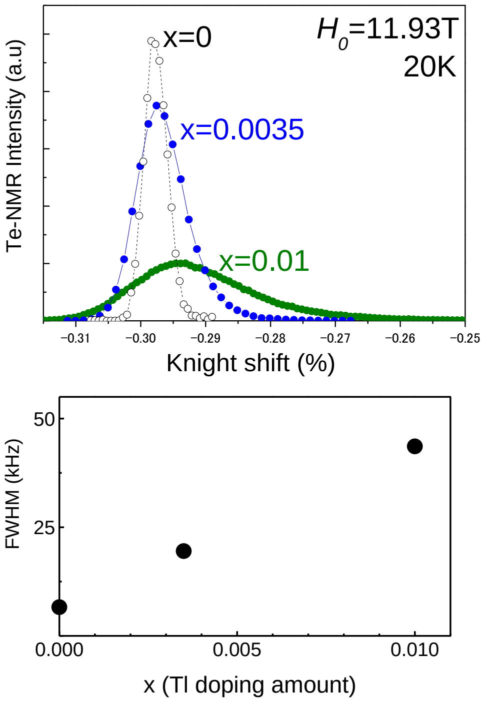

図 2　Te-NMR スペクトルの x 依存性(上)。および、それらの半値幅の x 依存性（下）。dopant である Tl 原子が、Pb サイトをある程度偏りなく置換していることを示唆する

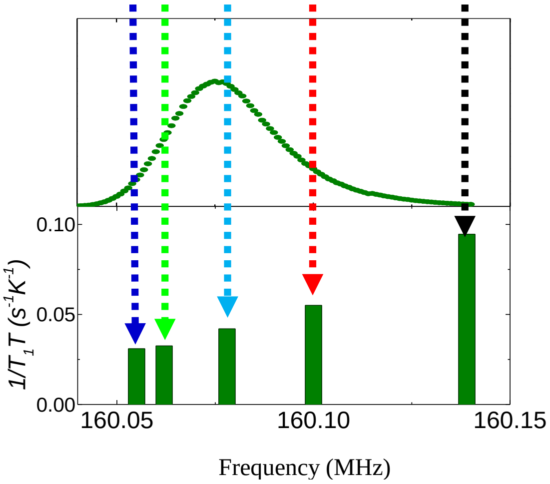

図３　x=0.01 単結晶における Te-NMR スペクトル(上)とその共鳴周波数点ごとに異なる緩和時間($1/T_1T$)の値(下)。Tl 近傍と遠方で局所電子状態が異なることを示唆する

では長いことが本質であると理解され、Tl が原子価スキップ元素であることを考えると、1 価と 3 価状態が縮退して揺らいでいることによる電子状態の揺らぎが Tl 近傍で局所的に起こっていることを強く裏付けている。これは、前任者の x=0.01 の結果をきれいに再現しており、単結晶試料の示す本質的な物性であることが裏付けられた。

次に、x=0.0035 の単結晶ではどうなのかを調べた。図４に示すように、x=0.01 で見られたものと同様に、^{125}Te-NMR スペクトルのやや高周波側に共鳴をもつ Te サイトでは、緩和時間(T_1)がとても短く、やや低周波側に共鳴をもつ Te サイトでは比較的長いことがわかった振る舞いが観測された。ただし、絶対値はこちらの方がやや小さいこともわかった。これらがドーパントである Tl 由来のものかどうかを確実にするに、x=0 のものでそのような振る舞いがないか調べようとしたが、マシンタイムの都合で、十分な測定ができなかった。少しだけ行えた簡単な予備実験の範囲では、x=0.0035 や x=0.01 で見られた異常は x=0 では見られてない傾向にある。つまり、ドーパントである Tl 由来の局所揺らぎ、おそらく Tl の電荷揺らぎに帰するものである可能性が高いと思われる。次年度には、すぐにこの点を明らかにしたい。

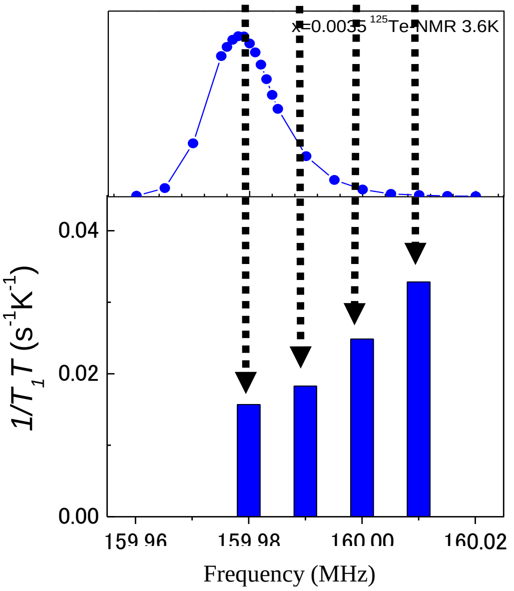

図４　x=0.0035 単結晶における Te-NMR スペクトル(上)とその共鳴周波数点ごとに異なる緩和時間($1/T_1T$)の値(下)。

【 今年度のまとめ　と　来年度に残された課題 】

純良単結晶試料であるにもかかわらず、わずかにドープされた Tl に近いところの Te サイトは緩和時間が短く、比較的遠いところの Te サイトの間では長いという奇妙な結果が、より確実に言える段階にまで進展した。私の知る限り、このような Tl まわりの局所揺らぎがこれまで報告されたことのないものであり、これまでの超伝導体では見たことのない振る舞いである。その本質的な振る舞いをようやくつかんだ実験経過をこの報告書では示した。来年度早々にも、ドーパント Tl を含まない x=0 でも同様の測定を行い、x=0.0035 や 0.01 で見られた Tl まわりの局所揺らぎが、ドーパントである Tl 由来のものであることを決定させたい。

さらに来年度は、本研究の最も重要な点である「局所異常状態と超伝導の出現」との関連を示す実験へと展開する。10K 以下の極低温で $Pb_{1-x}Tl_xTe$ の電気抵抗が上昇し始めることが超伝導試料にのみ現れるが、Tl の 1 価と 3 価状態が縮退して揺らいでいることと関連する「電荷近藤効果」と三宅らは指摘しており、本当にそれに由来するものであるか？電荷近藤効果と超伝導との関係を調べるために、Tl まわりの局所揺らぎの温度依存性を調べていきたい。Tl まわりの局所揺らぎが超伝導と関係しているならば、超伝導になる x=0.01 では、低温に向けて異常がどんどん発達し、一方、超伝導にならない x=0.0035 では温度変化として顕著に現れないと予想される。この緩和時間の温度依存性は、より時間を要する実験となるが、同様の測定を x=0.01 と x=0.0035 単結晶で行い、局所揺らぎの空間分布の温度依存性を検証していきたい。現在のタイミングで、これまでにわかってきたことを来年度中に学術論文にまとめる予定である。

キーワード：超伝導、原子価スキップ元素、電荷近藤効果、新しい超伝導機構

研究経費（H27 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
392,309 円	1,207,691 円	0 円	0 円	0 円	1,600,000 円

共同研究者等

(1)共同研究者（氏名・所属）
共同研究者　　村上博成　大阪大学大学院工学研究科
共同研究者　　Ian R. Fisher　Stanford university
共同研究者　　Ted H. Geballe　Stanford university
共同研究者　　八島光晴　大阪大学大学院基礎工学研究科
共同研究者　　北岡良雄　大阪大学大学院基礎工学研究科
(2)研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））
共同研究者　　P. Giraldo-Gallo　Stanford university
共同研究者　　松村隆史　大阪大学大学院基礎工学研究科　M2
共同研究者　　牧　翔太　大阪大学大学院基礎工学研究科　H27.3 修了

発表論文等（平成 28 年 3 月 31 日現在）
〔雑誌論文〕　　投稿準備中
〔著書〕　なし
〔学会発表〕
（１）「Tl をドープした PbTe 超伝導体における単結晶 Te–NMR」　松村隆史，牧翔太，椋田秀和，八島光晴，北岡良雄，村上博成，P. Giraldo–Gallo，I. Fisher，T.Geballe　（阪大院基礎工，阪大院工，スタンフォード大）
日本物理学会　2015 年秋季大会　一般講演(口頭) 16pCD–4、
関西大学、大阪、2015 年 9 月 16 日
（２）「強相関電子系高温超伝導物質における強磁場 NMR」椋田秀和、招待講演、金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター研究会「20 テスラ超強磁場 NMR による物性研究 II」、仙台、東北大、2015 年 11 月 11 日
（３）「Te–NMR による $Pb_{1-x}Tl_xTe$(x=0～0.01)超伝導体における電荷移動揺らぎの探索」松村隆史，牧翔太，椋田秀和，八島光晴，北岡良雄，村上博成，P.Giraldo–Gallo，I. Fisher，T.Geballe（阪大院基礎工，阪大院工，スタンフォード大）

日本物理学会　第71回年次大会　一般講演(口頭)　19aBN–7、
東北学院大、仙台、2016年3月19日

〔その他〕

外部資金獲得状況・申請状況（本研究課題に関連して、科研費、JST等の競争的資金、受託研究、奨学寄付金等を受給された場合、また、申請された場合はその状況を記入ください）

類似のテーマで科研費の挑戦的萌芽研究に採択されており、H26-H28年までの3年間で290万円のサポートを受けているが、本研究課題からのサポートが決まった時点で、その残額はH28年の80万円のみとなり、不足している。未来ラボの研究支援により、目標であったドープした原子価スキップ元素の周辺で局所的な電子系の揺らぎの実証実験を滞りなく実施できている。

来年度もよろしくお願いします。

参考となるＨＰ等