

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

【 研究目的 】

銅酸化物超伝導体の発見から 30 年近く世界中で新超伝導体探索が行われてきたが、それを凌駕する高い超伝導転移温度を持つ物質(常圧下)は発見されていない。このことは、革新的な夢の室温超伝導材料は、現在知られている超伝導物質の改良やわずかな工夫では得られないことを暗示している。それ故に根本的に全く新しい超伝導機構が期待される物質からアプローチすべきと考え、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説明物質群において、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。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)をドーブした新奇超伝導体($Pb_{1-x}Tl_xTe$)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。 $Pb_{1-x}Tl_xTe$ では、Tl でわずかに置換した $x > 0.3at\%$ で近藤効果のような電気抵抗の振る舞いが観測される。ドーパントである Tl は、 $Tl^{2+}(6s^1)$ はエネルギーが高く Tl^{1+} か Tl^{3+} のみ可能なバレンススキップ元素として知られ、通常のスピン自由度に起因する近藤効果と異なり $Tl^{1+}(6s^2)$ と $Tl^{3+}(6s^0)$ の電荷の縮退状態が関連した電荷近藤効果として注目されている。特筆すべきは、電気抵抗の上昇が見られる $x > 0.3at\%$ の組成域の試料でのみ超伝導の発現することであり、電荷近藤効果に伴う Negative-U(負のクーロン相互作用=電子間引力)が対形成となる新しい超伝導機構の可能性が理論的に指摘される。これまでバルク測定と理論研究が主導してきた本物質系において、我々はミクロな視点から電気抵抗上昇が本質かどうか、超伝導の起源と関連するのかどうか明らかにするため、単結晶試料の Te-NMR 測定により Tl ドープによる電子状態の変化を Te サイトの局所状態から行った。

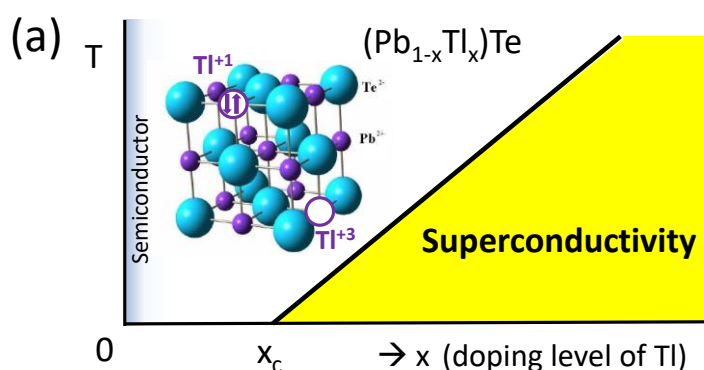


図 1 $Pb_{1-x}Tl_xTe$ の新奇な超伝導相図. NMR 測定を行い、ミクロな視点から原子価スキップ元素 Tl の電荷揺らぎと超伝導の関係を解明することを目的とする。

【 研究成果 】

研究の当初は、NMR 強度を十分に得やすい多結晶試料 $x=0.6at\%$ の $Pb_{1-x}Tl_xTe$ 試料から実験をス

ターゲットした。Te-NMR スペクトルはシャープで精度のよいデータが得られたが、広い温度域までスペクトルを観測し、Knight shift、線幅および核スピン緩和率($1/T_1T$)の温度依存性を丁寧に測定していったが、10K 以下の低温での電荷近藤効果に伴う異常が明確に観測できなかった。電荷近藤効果や超伝導が出るか不明な試料であることが原因ではないかと考え、本研究で電荷近藤効果や超伝導の関係を調べた第一人者である Stanford 大の I. Fisher 氏(共同研究者)のグループに共同研究を持ちかけ、実際に低温での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 ($x=1$ at%)と、超伝導にならない単結晶($x=0.35$ at%) の良質試料の提供を受けることができた。それらを用いて近藤効果に類似する電気抵抗の上昇がマイクロな電子状態とどのように対応しているのか NMR 実験を通じて調べた。比較のため、ドーピングされていない $x=0$ の試料を阪大工学系研究科の村上博成氏(共同研究者)からいただき NMR 実験も行った。

その過程で明らかになった重要なこととして、この低温での抵抗上昇が観測されかつ超伝導を示す $x=1$ at%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($1/T_1T$)など、超伝導を示さない $x=0.6$ at%の多結晶大きく異なることがわかってきた。実験を進めると、単結晶の方がより系統性が見られることから本質的であると判断し、以後単結晶試料を中心に以下のような検証実験を進めてきた。さらに、超伝導にならない $x=0$ や $x=0.35$ at%試料の測定と比較することで、超伝導の背景にある電子状態を議論することにした。

単結晶での系統的な NMR 測定の結果、 ^{25}Te -NMR スペクトルには、TI のドーピング量(x)の増加に伴う線幅の増大が観測された。図 2 (上図)に示すように、スペクトル形状から単結晶試料ではドーピングされた TI が試料内でおおよそ偏りなくランダムに分布していることが示唆された。ドーピング量(x)が増すに従って高周波側(=高シフト側)に全体がシフトしていることから、Te サイトの中でも TI に近いところほど高周波側にシフトし、TI から遠い Te サイトはあまりシフトしていないことが推測された。つまりドーパント TI からの距離に依存して局所電子状態が空間変化していることが示唆された。そこで核スピン緩和率($1/T_1T$)の測定をしたところ、図 2 (下図)に示すように、同一試料の同一核種であるにも関わらず、共鳴周波数(スペクトルのどの位置か)によって緩和率が大きく異なることがわかった。TI からの距離が近い Te サイトほど共鳴周波数が高周波側にシフトしていることと考え併せると、TI に近い Te サイトほど緩和時間が短いことを示唆している。この現

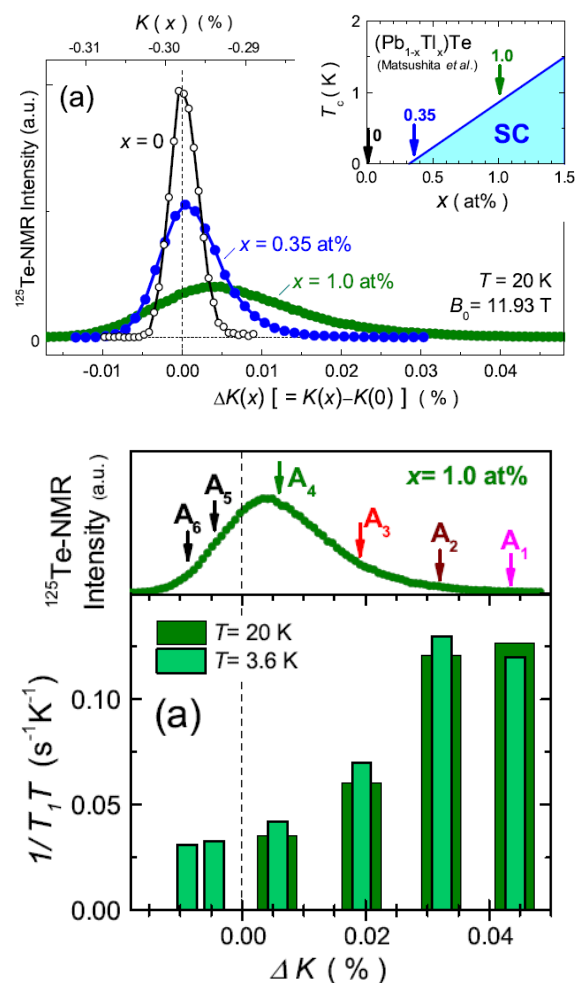


図 2 (上図) ^{125}Te -NMR スペクトルの x 依存性。 (下図) $x=0.01$ 単結晶におけるスペクトルの共鳴周波数点ごとに異なる緩和率($1/T_1T$)の値

象は母物質には見られず、Tl ドープした試料(x=0.35, 1.0at%) においてのみ観測されたことから、Tl ドープによって新たに発生した局所状態に由来するものと考えられる。

特筆すべきは、図 3 に示すように、核スピン緩和率 ($1/T_1T$)の温度依存性において、超伝導になる試料にのみ 10K 以下で $1/T_1T$ の上昇が観測されたことである。10K という温度は電気抵抗の上昇が見られる温度に対応することから、 $1/T_1T$ の低温での異常が、本系で示唆されている Tl の 1+または 3+の縮退に伴う電荷揺らぎと関係していることを示唆している。電気抵抗などのマクロ測定と理論から電荷近藤効果と示唆されてきたこの現象が、ミクロな視点からもこの系において本質的であることを裏付けできた。超伝導との関連として、その異常が超伝導を示す試料にのみ見られることを本研究で明らかにすることができ、電荷近藤効果が超伝導の発現とも深く関係している可能性が示唆された。Tl の 6s 軌道は特に大きく広がっており、伝導電子との混成も強まり、さらに超伝導の組成域 (x~1.0at%)になると Tl ドープの 6s 軌道間の混成も増大していることが予想される。ドープの局在 6s 軌道の電子が伝導電子と混成しながら、試料全体へ渡って広くそのコヒーレンスを発達させていることが超伝導の出現条件と関連していると思われる。

【 成果まとめ と 残された課題 】

ドープ Tl からの距離に依存して局所電子状態が空間変化していることが Te サイトの NMR 実験から示唆された。さらに、電気抵抗の上昇と対応するミクロな情報として、電子状態の動的性質を反映する $1/T_1T$ が 10K 以下の低温で異常に上昇していることが、超伝導の組成域の試料 (x=1.0at%)のみで観測された。一方超伝導にならない組成域の試料(x=0, 0.35at%)にはその異常は観測されなかった。異常な揺らぎを伴う局所電子状態が超伝導を示す試料にのみ見られることを明らかにすることができた。マクロ測定と理論から電荷近藤効果と呼ばれてきたこの現象が、今年度の実験により、ミクロな視点からも本質的であることを裏付けることができた。ドープの局在 6s 軌道の電子が、伝導電子と混成しながら、試料全体へ渡って広くコヒーレンスが発達していることが超伝導の出現条件と関連していると思われる。

以上、ミクロな視点から Tl からの距離に依存した局所電子状態と、電荷近藤効果に起因する動的な電子状態について新しい知見が得られ、電荷近藤効果と超伝導の関係を示唆する新しいミクロな視点の研究成果として、日本物理学会など国内の会議をはじめ、国際会議での口頭研究発表、ならびに学術論文で成果を出版した。

残された課題としては、この動的な電子状態の存在を特徴付けている不純物サイト Tl サイトでの NMR 測定に着手したい。これまでは host の Te サイトの NMR で調べてきたが、このような異常の発信源になっている Tl サイトの局所情報を得られるとこの実験事実はより決定的となる。Tl

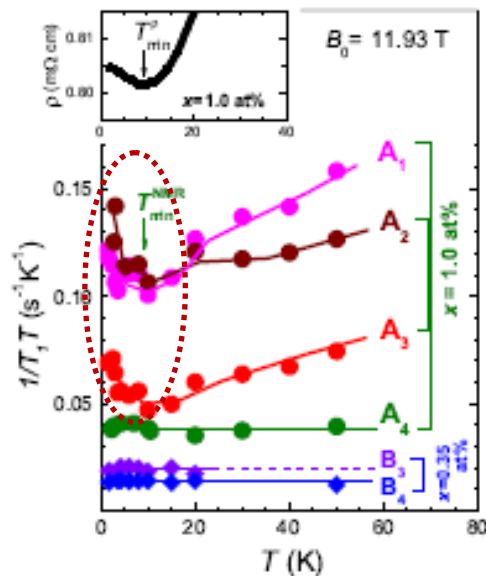


図 3 $(1/T_1T)$ の温度依存性。図中 A_i は図 2 の共鳴点に相当。挿入図は本試料における電気抵抗の低温部での温度依存性。

図 3 $(1/T_1T)$ の温度依存性。図中 A_i は図 2 の共鳴点に相当。挿入図は本試料における電気抵抗の低温部での温度依存性。

はドーピング量が1%と少ないため、NMR信号はとても弱いものと思われるが、なんとか工夫を重ねてその困難な実験を遂行したい。

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（H29年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0円	619996円	0円	0円	0円	619996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
共同研究者 牧 翔太 大阪大学大学院基礎工学研究科

発表論文等（平成30年3月31日現在）

研究代表者および主な共同研究者の研究業績のうち、本研究課題に関連するもののみを、現在から順に発表年次を過去に遡って記入してください。

[雑誌論文]

- (1) Anomalous ^{125}Te Nuclear Spin Relaxation Coincident with Charge Kondo Behavior in Superconducting $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$, H. Mukuda, T. Matsumura, S. Maki, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Miyake, H. Murakami, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, and I. R. Fisher, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 023706 (2018)
- (2) Three superconducting phases with different categories of pairing in hole- and electron-doped $\text{LaFeP}_{1-x}\text{As}_x\text{O}$, S. Miyasaka, M. Uekubo, H. Tsuji, M. Nakajima, and S. Tajima, T. Shiota, H. Mukuda, H. Sagayama, H. Nakao, R. Kumai, and Y. Murakami, Phys. Rev. B 95, 214515 (2017).

- (3) Superconductivity and Antiferromagnetic Spin Fluctuations in $\text{LaFe}(\text{As}_{1-x}\text{Px})(\text{O}_{1-y}\text{F}_y)$ probed by ^{31}P -NMR, T. Shiota, H. Mukuda, M. Uekubo, F. Engetsu, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. T. Lai, H. Usui, K. Kuroki, S. Miyasaka, and S. Tajima,
Journal of Physics: Conference Series, 807, 052006 (2017)
- (4) Enhancement of T_c in $\text{CeIr}(\text{In}_{1-x}\text{Cdx})_5$ studied by In-NQR
M. Yashima, K. Tani, K. Nishimoto, H. Mukuda, Y. Kitaoka, F. Honda, R. Settai, and Y. Onuki
Journal of Physics: Conference Series, 807, 052004 (2017)
- (5) Novel Interplay between High- T_c Superconductivity and Antiferromagnetism in Tl-based Six-CuO₂-Layered Cuprates : ^{205}Tl and ^{63}Cu -NMR Probes
H. Mukuda, N. Shiki, N. Kimoto, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Tokiwa, and A. Iyo,
J. Phys. Soc. Jpn. 85, 083701 (2016)
- (6) Multiple Antiferromagnetic Spin Fluctuations and Novel Evolution of T_c in Iron-based superconductors $\text{LaFe}(\text{As}_{1-x}\text{Px})(\text{O}_{1-y}\text{F}_y)$ revealed by ^{31}P -NMR Studies
T. Shiota, H. Mukuda, M. Uekubo, F. Engetsu, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. T. Lai, H. Usui, K. Kuroki, S. Miyasaka, and S. Tajima
J. Phys. Soc. Jpn.85, 053706 (2016) [日本物理学会学術誌(JPSJ)注目論文賞 受賞論文]
- (7) Reemergent phase of antiferromagnetic order in iron-based superconductor $\text{LaFe}(\text{As}_{1-x}\text{Px})\text{O}$ probed by ^{31}P -NMR, F. Engetsu, T. Shiota, K. T. Lai, H. Mukuda, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Miyasaka, and S. Tajima, Journal of Physics: Conference Series 592 (2015) 012072
- (8) NMR evidence for an intimate relationship between antiferromagnetic spin fluctuations and Extended s-wave superconductivity in monocrystalline $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{Px})_2$,
M. Miyamoto, H. Mukuda, T. Kobayashi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Miyasaka, and S. Tajima,
Phys. Rev. B, 92, 125154/1-7 (2015)

[著書]

- (1) 和文学術雑誌「複数の電子軌道が絡んだ多重スピン揺らぎ生み出す鉄系超伝導」執筆
固体物理 (2017年1月号, Vol.52) / アグネ出版 p23 – p30

[学会発表]

- (1) 「Tl をドーピングした PbTe 超伝導体における単結晶 ^{205}Tl -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 $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ ($x=0\sim 0.01$) 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
- (4) Search for valence fluctuations on superconductor $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ by ^{125}Te -NMR, H. Mukuda, 招待講演、J-Physics: Mini International Workshop: Physics of Strongly Correlated Electron Systems under Extreme Conditions, Kobe univ., Kobe, 2016 年 4 月 14 日
- (5) Search for valence fluctuations on superconductor $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ by ^{125}Te -NMR H. Mukuda, 一般講演(Poster), International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2016), Hangzhou, China, May 8-13, 2016
- (6) 「Te-NMR による $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ ($x=0\sim 0.01$) 超伝導体における電荷移動揺らぎの探索」椋田秀和, 招待講演、豊田理研ワークショップ「高温超伝導をめぐる最近の発展と展望」トヨタ産業技術記念館、名古屋、2016 年 7 月 31 日
- (7) 「単結晶 NMR による $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ における電荷近藤効果の可能性」椋田秀和, 松村隆史, 牧翔太, 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 72 回一般講演(口頭) 15aJB-9, 金沢大、金沢、2016 年 9 月 15 日
- (8) 「原子価スキップ現象が引き起こす新奇量子伝導現象の微視的研究」椋田秀和, 一般講演(poster), 第 1 回豊中地区研究交流会 (阪大), 2016.12.20
- (9) 「Development of diamond-anvil-NMR for study of sulfur hydride and exotic superconductivity in valance skipper-doped PbTe」 H. Mukuda, 招待講演、RIKEN-CEMS-QPEC Topical Meeting on Superconductivity under Extreme Conditions, Univ. of Tokyo, Tokyo, 2017 年 1 月 16 日
- (10) 「バレンススキップ元素をドーピングした超伝導体における電荷近藤効果」椋田秀和, 松村隆史, 牧翔太, 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 73 回一般講演(口頭) 20pL21-10, 大阪大、大阪、2017 年 3 月 20 日
- (11) 「バレンススキップ現象が引き起こす電荷近藤効果と超伝導～ $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ における NMR 緩和率の異常～」椋田秀和, 一般講演(口頭)、京都大学基礎物理学研究所研究会「超伝導研究の最先端：多自由度、非平衡、電子相関、トポロジー、人工制御」湯川記念館パナソニック国際交流ホール、京大、21 June / 2017
- (12) ”Charge Kondo Effect and Superconductivity in $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ with Valence Skipping Dopants: ^{125}Te -NMR Probe”, H. Mukuda, 一般講演(Poster), International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2017), Prague, Czech, July 19(17-22), 2017
- (13) 「バレンススキップ現象が引き起こす電荷近藤効果と超伝導～ $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ における NMR

緩和率の異常～」椋田秀和，一般講演(口頭)、 高温超伝導フォーラム第5回会合
岩手大学理工学部テクノホール、2017年9月25日(月)

- (14) ”Charge Kondo Effect and Superconductivity in $Pb_{1-x}Tl_xTe$ probed by ^{125}Te -NMR”、
J-Physics 2017 International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena、
H. Mukuda、一般講演(口頭)、 Hachimantai Iwate, Sep 27, 2017
- (15) 「バレンススキップ現象に由来する電荷近藤効果と新奇超伝導機構の探索」
椋田秀和，一般講演(poster)，第2回豊中地区研究交流会(阪大)，2018.1.10
- (16) 「新奇超伝導機構の探索」椋田秀和，一般講演(口頭)、ワークショップ「高温超伝導体と
その関連物質における新奇な物理」Sendai, Tohoku univ., 31Jan -1 Feb / 2018
- (17) PbTe系における電荷近藤効果の微視的電子状態とドーパント依存性
八島光晴，堀川琉星，松村隆史，牧翔太，椋田秀和，三宅和正 村上博成，P. Walmsley,
P. Giraldo-Gallo, T. Geballe, I. Fisher、日本物理学会 第73回
一般講演(口頭) 24pK504-12, 東京理科大、野田、2018年3月24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)**

今年度、科研費新学術領域の公募研究、挑戦的萌芽研究を始め、いくつかの民間助成などに申請した。これらの研究計画には、この未来ラボの共同研究者のメンバーに入ってもらっている。原子価スキップ現象が巨大な電子の集団となったときに現れる物性物理学の新概念の創成へ向け、阪大を中心に拠点形成ができる新しい段階へ研究を加速させたい。

参考となるHP等