

研究種目： 新領域開拓 研究期間：平成 29 年 10 月～平成 31 年 3 月
 研究課題名：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物質探索
 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 】

最近、超微小空間に閉じ込めた超高压下の硫化水素で驚くべき高温($T_c=203K$)の超伝導が発見された。応用上はバルク体での実現が必須であり、世界中を巻き込んで超伝導物質探索が行われているが、まだ室温に迫るような高温超伝導物質は発見されていない。フォノンを媒介とした BCS 理論(1957)で説明される通常金属の超伝導に対し、近年発見されてきた重い電子系超伝導(1979-)、銅酸化物高温超伝導(1986-)などではスピン機構が有力視されており、超伝導機構に驚くべき多様性があることが認識されつつある。革新的な室温超伝導実現の夢に向け、我々はフォノンやスピン以外の根本的に全く新しい超伝導機構が期待される物質探索に着手してきた。

本研究では、原子価スキップ元素をドーパした新奇超伝導体で提唱されている「原子価スキップ現象に由来する新しい超伝導機構」の可能性に着目する。例えば、Tl イオンの場合+1 価($6s^2$)か+3 価($6s^0$)しかとれず、中間の+2 価($6s^1$)のエネルギーが高いのでとれない。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、電荷 $2e$ をもつ束縛 2 電子がコヒーレントに動き回って電荷近藤効果を示すと共に、それに由来する新しい機構の超伝導の発現が理論的に提唱されてきた。

我々の現在までの研究で、その候補物質の一つであった $Pb_{1-x}Tl_xTe$ において、図 1 および図 2 に示すように、局所的な原子価の揺らぎに伴う電子状態の異常を原子スケールの視点から観測することに成功し、その異常が超伝導を示す組成でのみ観測されることを明らかにした。原子価スキップ現象と超伝導の相関を強く示唆している。

本研究期間において、その異常が価数の揺らぎに由来するかどうかのさらなる直接検証を進め、本質的であるかどうかを追究するため、ドーパントを違う元素で置き換えた検証実験や、ドーパントサイトの直接の NMR 実験などを行う。また、類似する新しい物質群へ研究を拡大し、新奇超伝導機構の物質探索への共同研究を展開し、新しい領域および研究コミュニティの形成を目指す。

【 今年度の研究成果 】

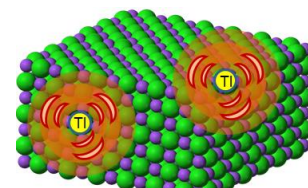


図 1 ドーパントの Tl からの距離に依存した局所電子状態の原子スケール空間変化を Te サイトで観測

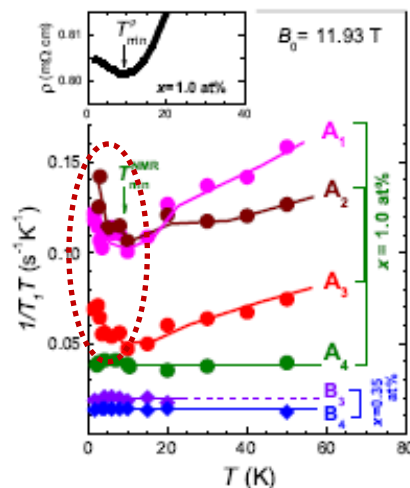


図 2 10K 以下の低温で異常な上昇を示す核スピン緩和率($1/T_1T$)の観測(点線で囲んだところ)。電気抵抗(挿入図)の上昇と対応。電荷近藤効果と Tl 近傍の Te サイトで電子状態の揺らぎを初観測

(1) バレンススキップ元素でない Na をドーピングした PbTe との比較による検証実験

上述の TI をドーピングした PbTe での低温における核スピン緩和率 $1/T_1T$ の異常な増大は、 Tl^{1+} と Tl^{3+} 縮退に伴う価数/電荷揺らぎと関係していると示唆されたことをうけて、そのさらなる検証のため、TI ではなく Na で置換した $Pb_{1-x}Na_xTe$ ($x \sim 0.01$) の Te-NMR 測定を行った。Na はバレンススキップ元素ではないため、TI ドーピング試料と異なり価数・電荷ゆらぎは存在せず、TI で見られた低温における $1/T_1T$ の増大は起きないはずである。ドーピング量は TI のときと同じキャリア数になるように調整をしてもらった試料を Stanford 大の共同研究者に新たに作成していただいた。電気抵抗測定まで Stanford 大で行ってもらい、抵抗の上昇がないこと、つまり、電荷近藤効果はみられないことを確認した上で送付していただいた。

実際に Na ドーピング試料の Te-NMR 測定をしてみたところ、図 3 (b) に示すように、10K 以下の $1/T_1T$ の温度依存性に注目してみると、TI ドーピングと異なり $1/T_1T$ が増大しないことがわかった。つまり、Na ドーパントのときは電荷近藤効果に対応するような振る舞いはないことが NMR から確かめられた。この成果は、TI ドーパントのとき、TI がバレンススキップ元素であるが故に、電荷近藤効果を起こしているとするこれまでの成果をより強く裏付ける成果となった。

NMR スペクトルとの対応に関しては、TI ドーピングのときと同様、スペクトルの高周波側の方が緩和時間 T_1 が短いことが分かった。TI ドーパントと Na ドーパント周りでの局所状態密度の違いなど、電子状態の違いの詳細の実験と解析をさらに進めるため、ドーピング量を変えた試料との比較を行っているところである。

(2) 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

上記の結果は、TI が 1 価か 3 価しかとらない原子価スキップ元素であることから、TI での価数揺らぎを近隣の Te サイトで局所電子状態の異常として観測した結果であるが、この動的な電子状態の異常の発信源になっている不純物 TI サイト自身の局所情報を得るため、TI サイトでの NMR 測定に着手している。これまでの Te サイトの情報に対し、より本質的でダイレクトな価数揺らぎの情報が得られ、より決定的な証拠となる。

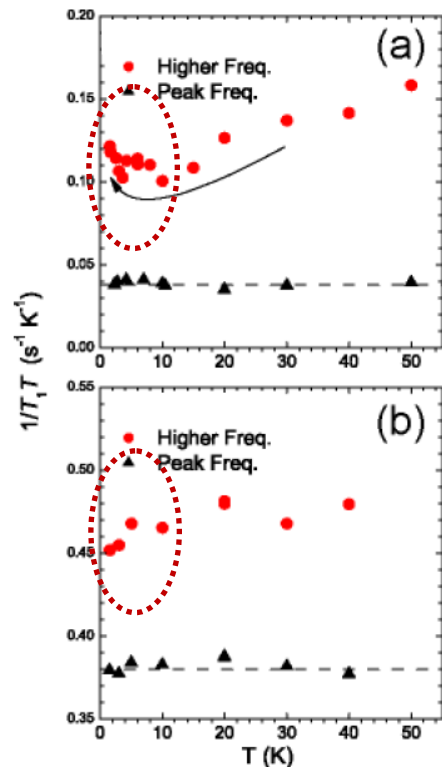
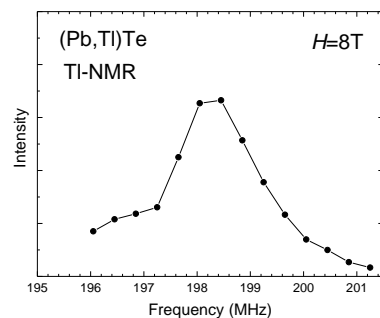


図 3 (a) $Pb_{1-x}Tl_xTe$ ($x \sim 0.01$) および (b) $Pb_{1-x}Na_xTe$ ($x \sim 0.01$) における核スピン緩和率 $1/T_1T$ 。赤線で囲んだように、ドーパントが TI のときだけ $1/T_1T$ の上昇が見られ、Na では見られなかった

TIはドーパ量が1%と少ないため、NMR信号はとても弱いはずで、なかなか信号を検出できなかった。何度かのトライアルを経ながら工夫を重ねることで、図にしめすように、ようやく極低温でとても微弱な信号の検出に成功した。この物性の本質にさらに迫るため、これは来年度測定を続けていって明らかにしたい。過去のTeサイトの結果と併せて原子サイトを空間的に選別したNMR法により、電荷近藤効果の原子スケールでの空間依存性など、電子状態の詳細に迫る実験ができそうである。



【 まとめと今後の計画 】

今年度、バレンススキップ元素でないNaをドーパしたPbTeとの比較による検証実験を始めた。TIドーパントのときと同様に、Naドーパント周りでの局所状態密度の違いなど電子状態の違いが観測できているが、Naドーパントのときは電荷近藤効果に対応するような振る舞いはないことがNMRからも確かめられた。この成果は、TIドーパントのとき、TIがバレンススキップ元素であるが故に、電荷近藤効果を起こしているとするこれまでの成果をより強く裏付ける成果となった。

また、TIドーパントのときに見られる動的な電子状態の異常の発信源になっている不純物TIサイト自身の局所情報を得るため、TIサイトでのNMR測定に着手し、極低温でとても微弱な信号の検出に成功した。これまでのTeサイトの情報に対し、より本質的でダイレクトな価数揺らぎの情報が得られ、より決定的な証拠となるため、この実験を今後も続けていきたい。

以上のように、本研究は当初、村上氏(阪大工)とFisherグループ(Stanford大)から試料提供を受けて国際(国内)共同研究とした萌芽的な段階が長く続いたが、ようやく昨年度の重要な進展を受けて、さらにStanford大と関連物質での国際共同研究の拡大させることができている。本研究の波及効果の一つとして、理論面では、我々の成果を受けて三宅和正氏(豊田理研)と松浦氏(東大理)らは、図2に示した我々の観測した異常なNMR緩和率を説明する理論を現在構築中である。

今後も、PbTe系だけにとどまらず、類似する新しい物質群へ研究を拡大することを目指し、原子価スキップ元素を含んだ新超伝導物質を探索している伊豫彰氏(産総研)に類似の性質をもつ可能性のある物質合成を提案する、国内の実験家とも共同研究をスタートさせている。その中で産総研の長谷泉氏は第一原理計算からの新しい候補物質の提案をしてくれている。

このように、様々な研究者を巻き込んで進展させることができている、新奇超伝導機構の物質探索への共同研究を展開し、新しい領域および研究コミュニティの形成を目指す、という未来ラボでの目標へ向けて順調に進んでいる。

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（H29年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0円	2,000,000円	0円	0円	0円	2,000,000円

共同研究者等

(1)共同研究者（氏名・所属）

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 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 P. Walmsley Stanford university
共同研究者 Ted H. Geballe Stanford university
共同研究者 三宅和正 大阪大学大学院理学研究科 強磁場センター

(2)研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

研究協力者 P. Giraldo-Gallo Stanford university
研究協力者 堀川瑠星 大阪大学大学院基礎工学研究科 B4
研究協力者 伊豫彰 産総研
研究協力者 長谷泉 産総研
研究協力者 松浦弘泰 東京大学大学院理学研究科

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).

[学会発表]

- (1) 「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～Pb_{1-x}Tl_xTe 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 岩手大学工学部テクノホール、2017.9.25
- (2) ”Charge Kondo Effect and Superconductivity in Pb_{1-x}Tl_xTe probed by ¹²⁵Te-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
- (3) 「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
- (4) 「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
- (5) 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

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。