



令和2年9月16日

希土類プラセオジウムを含む化合物の超伝導の発現に  
電気四極子のゆらぎが必要不可欠であることを  
世界で初めて実験的に立証

## 【本研究成果のポイント】

- ◆ 希土類プラセオジウム (Pr) を含む化合物において、Pr の電気四極子が空間整列した状態（電気四極子秩序）で超伝導が発現するには、電気四極子のゆらぎが必要不可欠であることを、世界で初めて実験的に立証しました。
- ◆ 単結晶試料の電気抵抗を圧力下で測定した際、静水圧性の高い圧力媒体（アルゴン）を使用した場合は電気四極子秩序温度以下で超伝導が常に観測されました。一方、静水圧性の低い圧力媒体（グリセリン）の場合には、試料に異方的な歪み加わることで、電気四極子秩序と同時に超伝導も消失しました。これらの実験事実は、電気四極子のゆらぎが超伝導の発現に必要な不可欠であることを示します。
- ◆ 自然科学研究支援開発センター低温実験部で独自に開発した、10 万気圧の超高压を発生できる圧力容器と絶対温度 0.1 K (=−273.05 °C) 以下の極低温での電気抵抗を測定できるシステムを用いて、超伝導と電気四極子秩序の相関を捉えることに成功しました。

## 【概要】

広島大学自然科学研究支援開発センターの梅尾和則 准教授と同大学大学院先進理工系科学研究科の鬼丸孝博 教授の研究グループは、希土類 Pr を含む化合物において、Pr の電気四極子の秩序温度以下で発現する超伝導状態には、電気四極子のゆらぎが必要不可欠であることを、世界で初めて実験的に立証しました。

われわれの研究グループでは、2010 年に Pr カゴ状化合物 ( $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ ) が、絶対温度 0.11 K で電気四極子秩序を示し、それより低温の 0.05 K で超伝導を示すことを見出しました。しかし、その後の研究では、その超伝導と電気四極子の関係は不明のままでした。本研究では、融液固化法によって育成した  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の純良単結晶試料に自作の圧力セルを用いて 10 万気圧までの圧力を印加し、断熱消磁冷凍機を用いて絶対温度 0.1 K 以下の極低温まで冷却して、電気抵抗率を自作の測定システムにより精密に測定しました。その際、静水圧性の高い圧力媒体であるアルゴンを使用した場合には、電気四極子秩序温度以下で超伝導が常に観測されました。一方、静水圧性の低い圧力媒体であるグリセリンを用いた場合には、試料に異方的な歪み加わることで、電気四極子秩序と超伝導が同時に消失しました。このことは、電気四極子のゆらぎが超伝導の発現に必要な不可欠であることを示します。

本研究の成果は、令和2年9月9日にアメリカ物理学会の学術誌 Physical Review B のオンライン版に掲載されました。

## 【論文情報】

論文タイトル

Simultaneous collapse of antiferroquadrupolar order and superconductivity in  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  by nonhydrostatic pressure

著者名

\*梅尾和則<sup>1</sup>、瀧川莉穂<sup>2</sup>、鬼丸孝博<sup>2</sup>、安達誠<sup>3</sup>、松本圭介<sup>4</sup>、高畠敏郎<sup>2</sup>

(\*責任著者)

1. 広島大学自然科学研究支援開発センター
2. 広島大学大学院先進理工系科学研究科
3. 広島大学大学院先端物質科学研究科
4. 愛媛大学大学院理工学研究科

掲載雑誌

Physical Review B

DOI

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094505>

## 【背景】

希土類元素<sup>(1)</sup>を含む金属間化合物では、希土類イオンの最外閉殻の  $5s^25p^6$  電子よりも内側に局在している  $4f$  軌道に電子が14個まで入り、これが磁性を担っています。局在した  $4f$  電子が遍歴的な伝導電子と強く相互作用 ( $c-f$  交換相互作用) することにより、多彩な物理現象を創出することが知られています。この  $c-f$  交換相互作用は、加圧や元素置換で化合物の体積を変化させることで制御することができます。例えば、 $4f$  配位をとる Ce の化合物を加圧すると、通常フェルミ液体状態からずれて特異な超伝導を示すので、物性物理学の主要な研究テーマとして世界中で研究されています。

われわれはこれまでに、 $4f^2$  配位をとる Pr を含む立方晶カゴ状化合物 ( $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ ) において、結晶場効果<sup>(2)</sup>によって  $4f$  電子の電気四極子<sup>(3)</sup>が活性となることを見出し、電気四極子の秩序ならびにそれと共存する超伝導を発見していました。しかし、この超伝導と電気四極子の相関に関する実験的な確証は得られていませんでした。

## 【研究成果の内容】

本研究では、Pr イオンを含むカゴ状化合物  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の純良単結晶を、広島大学大学院先進理工系科学研究科磁性物理学研究室に設置された試料育成炉を用いて、融液固化法によって作製しました。この単結晶試料に、自作の対向型アンビルを用いた圧力セルによって10万気圧までの圧力を印加し、同大学自然科学研究支援開発センターに設置された断熱消磁冷凍機を用いて0.1 K以下の極低温まで冷却して、電気抵抗率を自作の測定システムによって精密に測定しました。その際、10万気圧まで静水圧性の高い圧力を伝達できるアルゴンと5万気圧以上で固化して静水圧性<sup>(4)</sup>が低下するグリセリンを圧力媒体に選び、実験しました。図1に示すように、静水圧性が高い場合には、試料の立方対称性が保持されて  $4f$  電子の電気四極子の自由度が残り、静水圧性が低い場合には、試料に異方的な歪みが加わり、立方晶の対称性が低下して電気四極子の自由度が失われることが予想されます。静水圧性に応じて超伝導がどのように変化するかを調べることで、超伝導と電気四極子秩序との相関の検証を試みました。

図2に、圧力下における  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の電気抵抗率の温度変化  $\rho(T)$  を、また図3には、図2の結果から決めた電

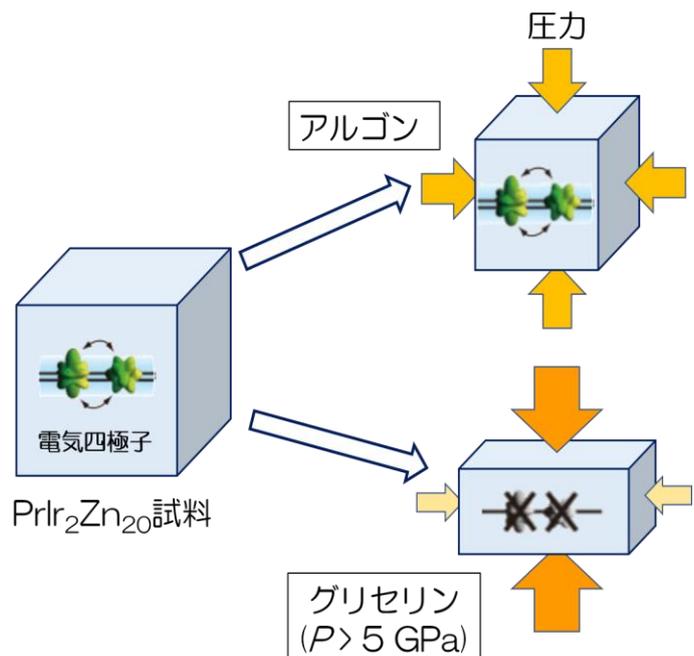


図1. 圧力媒体として静水圧性の高いアルゴンと  $P > 5$  GPa で静水圧性の低いグリセリンを用いた場合の試料変形の模式図

電気四極子転移温度  $T_Q$  と超伝導転移温度  $T_c$  の圧力変化を示しています。アルゴンを用いた場合、電気四極子秩序に起因した  $\rho$  の肩構造は加圧とともに高温側へ移動し、超伝導転移に起因する  $\rho$  の急減は 10.6 GPa (10.6 万気圧) まで観測されました。グリセリンを用いた場合、それが液体状態を保持している 5 GPa 以下の圧力では、アルゴンを用いた場合と同様に、電気四極子秩序と超伝導転移に起因する  $\rho$  の変化が明確に観測されました。しかし、グリセリンが固体となる 5 GPa 以上に加圧すると、その電気四極子秩序に起因する  $\rho$  の肩構造は消失し、超伝導転移による  $\rho$  の急減も観測されませんでした。5 GPa 以上での電気四極子秩序の消失は、固体のグリセリンで加圧することで試料に異方的な歪みが加わって立方晶の対称性が低下し、電気四極子の自由度が消失したためと考えられます。その圧力で同時に超伝導が消失したことは、この物質の超伝導の発現に電気四極子の揺らぎが必要不可欠であることを明確に示しています。

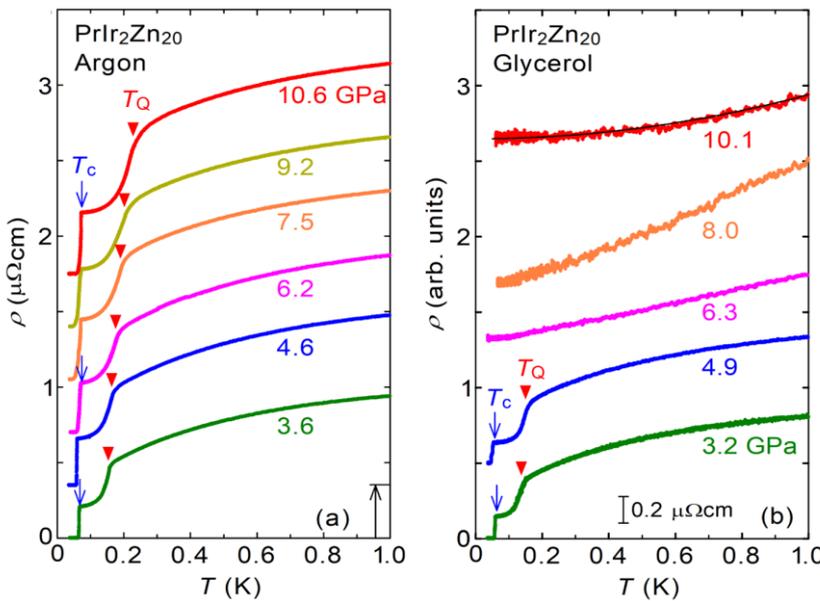


図 2. 圧力下における  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の電気抵抗率の温度変化。圧力媒体として (a) アルゴンと (b) グリセリンを用いた結果。赤矢印は電気四極子秩序に起因した抵抗異常、青矢印は超伝導転移による抵抗の低下。

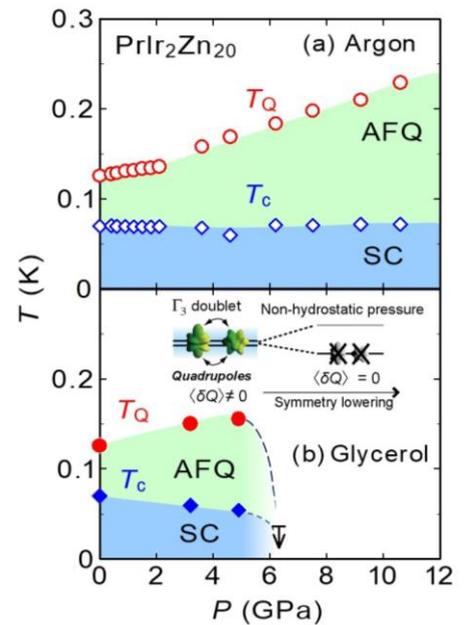


図 3.  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の電気四極子転移温度  $T_Q$  と超伝導転移温度  $T_c$  の圧力変化。(b) の内挿図は電気四極子の自由度が対称性の低下によって失われる様子を模式的に示したものの。

### 【今後の展開】

1986 年の銅酸化物高温超伝導体の発見以降、鉄系超伝導体や希土類元素を含む重い電子系超伝導体など、非従来型の超伝導状態が発見され、その超伝導発生機構について、実験と理論の両面から世界中で盛んに研究されています。それらの超伝導電子対の形成機構に対して磁気的なゆらぎや電子の軌道ゆらぎが提案されていますが、未だに全体的な理解は得られていません。

本研究では、Pr カゴ状化合物の  $4f$  電子の軌道ゆらぎに起因する電気四極子のゆらぎがその超伝導に必要な不可欠であることを実験的に明確に証明しました。今後は、単結晶試料に加わる歪を制御して、電気四極子のゆらぎと超伝導の詳細な関係を解明する予定です。今回の研究が発端となり、電子の軌道ゆらぎに起因した超伝導機構が解明されれば、他の非従来型超伝導の機構解明だけでなく、新たな超伝導体の有用な設計指針を与えると期待されます。

なお、本研究は、日本学術振興会の科学研究費である、基盤研究 B(課題番号 JP18H01182)、基盤研究 C(課題番号 JP25400375、JP26707017、

JP18K03518)、新学術領域(研究領域提案型)「J-Physics:多極子伝導系の物理」課題番号 JP15H05882(研究代表者: 播磨尚朝)における研究計画班「D01:強相関多極子物質の開発」課題番号 15H05886(研究代表者: 野原実)の一環として行われました。

### 【参考資料】

#### (1) 希土類元素

周期律表で、原子番号 21 のスカンジウム (Sc)、29 のイットリウム (Y) に、57 のランタン (La) から 71 のルテチウム (Lu) のランタノイド元素を加えた 17 元素の総称。18 世紀の終わりにそれらの一部が発見されたとき、その希少性から「希土類」と名付けられた。

#### (2) 結晶場効果

結晶中のある 1 個のイオン(または原子)に局在している電子において、自由な場合には縮退していたエネルギー準位が、その隣接イオンの幾何学的配置からくる対称性を反映した静電ポテンシャルにより分裂すること。結晶場は配位子場とも呼ばれる。

#### (3) 電気四極子

大きさの等しい 2 つの電気双極子が反対向きにおかれたものを対として見なすとき、電極が 4 つあることからこれを電気四極子という。ここでは、有限の広がりをもった電荷分布がこれと同等の場をつくる場合に拡張して用いる。4f 電子の電荷分布が球対称からずれているときに電気四極子が現れる。

#### (4) 静水圧性

静止した流体中の任意の面にかかる圧力を静水圧という。例えば、注射器のようなシリンダーに水を入れてピストンで圧力を加えると、ピストンによる一方の力は水中ではどの方向にも同じ圧力となって伝達する。このように流体中のどの方向にも同じ圧力が伝わる場合、「静水圧性が高い」と表現される。常温・常圧の空気や水、油などは高い静水圧性をもつ。一方、流体の粘り気(粘度)が大きくなると、流体中の場所によって圧力に違いが生じる。このような場合、「静水圧性が低い」と呼ばれる。(古く固まりかけたチューブ入り接着剤を押し出そうと強くつぶしても、なかなか出てこないのは静水圧性が低くなっているため。)

### 【お問い合わせ先】

自然科学研究支援開発センター 准教授 梅尾 和則

Tel、FAX : 082-424-6276

E-mail : kumeo@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数 : A 4 版 4 枚 (本票含む)