

強相関電子系における新奇量子臨界現象

Novel Quantum Critical Phenomena in Strongly Correlated Electron Systems

(日本物理学会推薦)

代表研究者 東京大学
協同研究者 東京大学

中辻 知
松本洋介

The University of Tokyo
The University of Tokyo

Satoru Nakatsuji
Yosuke Matsumoto

4*f* electron systems exhibit a large variety of nontrivial ground states by tuning the hybridization between localized 4*f* and conduction electrons. Especially, emergence of exotic superconductivity with the large effective mass from unconventional quantum criticality has attracted much attention. While most of the examples have been reported at the border of magnetism, similarly exotic states of matter may be found in the vicinity of quantum phase transition with different degrees of freedom of *f*-electron, such as electrical quadrupole. In particular, experimental exploration of the quadrupolar instability is important since few studies on the associated quantum criticality has been made to date.

In such exploration, we found PrTi₂Al₂₀ and PrV₂Al₂₀ are the best candidates for the study of hybridization between quadrupolar moments and conduction electrons. They have non-magnetic Γ_3 ground state of crystal electric field and exhibits strong hybridization effects such as Kondo effect. In this study, we synthesized high quality single crystals and revealed various physical properties at ultralow temperature region by using dilution refrigerator. As a result, we discovered heavy fermion superconductivity in both compounds as the first case for a non-magnetic Γ_3 system. This superconductivity is unique as it comes from the interaction between quadrupolar moments. These results suggest the existence of quantum critical point of quadrupolar ordering. Furthermore, the study in PrTi₂Al₂₀ shows the possibility of unconventional superconductivity, related to high T_c super conductivity in Fe pnictides.

研究目的

ランタノイド・アクチノイド化合物では重い電子状態、量子臨界現象、異方的超伝導を始めとした様々な興味深い現象が起こることが知られている。これらの現象は近藤効果(局在磁気モーメントを伝導電子が遮蔽する現象)と RKKY 相互作用(伝導電子を通じて磁気モーメントが秩序化する現象)の拮抗によって理解できる。これまで研究の対象はほぼ全て局在磁気モーメントの近藤効果であり、高温超伝導と同じく磁気秩序の量子臨界点の近傍に新奇な超伝導状態が現れているものばかりであった。そこで、新しい超伝導や量子臨界現象の機構の探索として、軌道(電気四極子)自由度のみの系で混成効果がどのように現れるかは大変興味深い研究対象である。

実験的にこれを確認しようという試みはこれまででなされてきたが、(1)低温で四極子自由度のみを有する結晶場(非磁性 Γ_3 二重項)をとる物質が限られて

いる(PrPb₃, PrMg₃, PrInAg₂)[1-3]、(2)そのような物質で伝導電子と *f* 電子の混成が強いと考えられる系が存在しない、という困難があった。そこで、本研究では、我々の開発した混成の強い立方晶 Γ_3 物質の候補となる PrTr₂Al₂₀(Tr: 遷移金属)[4]に着目して合成と物性測定を行ない、特に四極子と伝導電子の相互作用による超伝導など、新しい物性の探求を目的として研究を行ってきた。

研究経過

1. PrTi₂Al₂₀における常圧下超伝導

PrTi₂Al₂₀は Pr の周りを 20 個の Al が囲んでおり、対称性は立方晶である。このことから Γ_3 の結晶場基底状態と、強い混成が期待される。実際に、これまでの超音波実験[5]、中性子実験[6]から結晶場の基底状態が非磁性 Γ_3 であると分かっており、 $T_Q = 2.0$ K で四極子転移を示す。また、光電子分光実験[7]や、

電気抵抗率の測定で磁氣的近藤効果が見られており、混成が強いと言える。

四極子と伝導電子の混成による量子臨界点近傍の重い電子超伝導が発現する可能性を追究して、混成が強い Γ_3 系である $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ を極低温まで冷やして電気抵抗率を測定したところ、強四極子秩序相内 $T_c = 0.2 \text{ K}$ において、実際に、重い電子超伝導を発見した[8]。この超伝導は AC および DC 帯磁率で、Al の参照試料と同程度の大きさの反磁性シグナルが確認でき、さらに比熱でも異常が確かめられ、バルクの超伝導であることがわかった。

磁場を印加しながら磁化率、電気抵抗率を測定し、超伝導の臨界磁場を求めたところ、高磁場領域では Werthamer–Helfand–Hohenberg フィットに従い、BCS 理論に基づいた解析を行なうと、有効質量は $16m_0$ と見積もられる。つまり、比較的重い電子が超伝導を担っていることがわかる。

また残留抵抗率 RRR が最も高い RRR ~ 150 のものでは $T_c \sim 0.2 \text{ K}$ であるが、RRR ~ 60 では超伝導転移温度が 0.13 K まで低下する。このことから、RRR が悪くなるにしたがって非磁性不純物量が増え、 T_c は大きく減少すると考えられ、異方的超伝導の特徴を表している。また磁場温度相図が低磁場付近で下に凸になっていることからマルチバンド超伝導体の可能性があることも考えられる。

2. $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の圧力下における重い電子超伝導

$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は上で記したように常圧下 0.2 K で超伝導を示す。圧力を印加した際、物質の格子定数が小さくなり、混成効果が強くなると考えられる。そこで、共同研究により $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に静水圧を加えながら電気抵抗率を測定することにより、超伝導転移温度をはじめとした物性の変化を調べた。

$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に圧力を印加すると、超伝導転移温度は約 8 GPa の高圧で約 1.0 K まで上昇し有効質量は $100 m_0$ を超える重い電子超伝導となることを明らかにした[9]。この圧力から四極子転移温度は減少しており、四極子秩序の量子臨界点に近づいたことを示す。従来の量子臨界現象はすべて磁気秩序のものであり、四極子(=軌道)自由度のみの系での量子臨界現象および重い電子超伝導は世界で初めての発見となる。

3. $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の La 希釈による超伝導特性の解明

La は $4f$ 電子を持たない元素であり、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の

Pr に対して La を置換すると、理論との比較から超伝導の特性を調べることができる。

La 希釈系 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_2\text{Al}_{20}$ はすべての濃度において超伝導を示す。これは超伝導を示す Pr スクッテルダイト化合物と共通した特徴であり、そこで議論されているようなマルチバンド超伝導の可能性を示唆する。しかし T_c の x 依存性は $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_2\text{Al}_{20}$ の場合滑らかではなく、 $x = 0, 1$ 付近で急激に落ち込む。特に $x \sim 0$ の振る舞いは、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に非磁性不純物に弱くかつ有効質量と臨界磁場を大きくするバンドがあると考えると自然に理解できる。

4. $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ のサンプル依存性

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と同じ結晶構造を持ち、 Γ_3 の結晶場基底状態を持つ。さらに、格子定数は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ よりも小さく、常圧下でも $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に対して化学的に圧力がかかった状態に相当し混成が強い。実際に、電気抵抗率測定では $T \sim 100 \text{ K}$ において電気抵抗率が $-\ln T$ に比例する磁氣的近藤効果が観測され、 $5 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ においては電気抵抗率、磁化率が $T^{1/2}$ に比例、比熱を温度で割った C/T は $T^{-3/2}$ に比例する等、異常な金属状態が見られている[4]。これは、四極子と伝導電子の混成が強いために従来見られなかった性質が見られているものと考えられる。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ において結晶の質が超伝導転移温度に影響を及ぼすことを踏まえて、四極子の自由度で発現する物性の結晶依存性を調べた。

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の RRR ~ 2 から 7 のサンプルについて電気抵抗率を調べ、比較した。その結果、異常な金属相の $T^{1/2}$ 依存性は結晶の質によらずみられるのに対して、 $T_0 = 0.6 \text{ K}$ の四極子転移は RRR に大きく依存することが分かり、RRR ~ 3 以下のサンプルでは明確な四極子転移が観測されなかった。これは、RRR が低いサンプルでは結晶の欠陥が多くなり、局所的な歪みが生じるために長距離の秩序状態を確立しにくくなっているためと考えられる。このように、四極子に関する物性は結晶の質に大きく依存することが分かった。

5. $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の超伝導

先に見たように、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ よりも混成が強く、量子臨界点に近いと考えられる。さらに結晶の純度によって四極子に関する性質が大きく変化することが分かっている。そこで、結晶を純良化する

ることにより、常圧下で重い電子超伝導を発現する可能性があった。

PrV₂Al₂₀ の過去の合成方法を分析し、育成パラメーターを改善することにより非常に純良な単結晶の合成に成功した。そして、希釈冷凍機を用いて電気抵抗率、磁化率、比熱の測定を行った。その結果、四極子秩序相内である $T = 0.05$ K において超伝導を発見した。比熱測定から、電子比熱係数は約 1.1 J/mol K² で、電子の有効質量は自由電子の 100 倍を超えている。また、上部臨界磁場の温度依存性もそれを支持している。つまりこれは、非磁性 Γ_3 系で初めて観測された常圧下重い電子超伝導であることがわかった。この結果は四極子モーメントの量子臨界点の存在を強く支持している。さらに、常圧下で超伝導が実現されたことは、電気四極子モーメントという新しい自由度による重い電子系および超伝導の研究を大きく進めるうえでの重要な礎になると考えられる。

考察

本研究では PrTi₂Al₂₀, PrV₂Al₂₀ を用いて四極子と伝導電子の相互作用による量子臨界現象と重い電子超伝導、また、それに関わる物性を発見した。さらに、発見された超伝導の特性を調べるために幅広い研究を行った。これら 2 つの物質で発現した重い電子超伝導は Γ_3 系としては過去に例がないものであり、四極子と伝導電子の相互作用による量子臨界点の存在を実験的に支持する初めての結果である。このことから、本研究で得られた成果は、今後の強相関電子系の研究においても、重要な知見を与えるものである。

【参考文献】

- [1] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H. S. Suzuki, and T. Takeuchi, Phys. Rev. Lett. **94**, 197201 (2005).
- [2] H. Tanida, H. S. Suzuki, S. Takagi, H. Onodera, and K. Tanigaki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 073705 (2006).
- [3] A. Yatskar, W. P. Beyermann, R. Movshovich, and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett. **77**, 3637 (1996).
- [4] A. Sakai, and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 063701 (2011).
- [5] M. Koseki, Y. Nakanishi, K. Deto, G. Koseki, R. Kashiwazaki, F. Shichinomiya, M. Nakamura, M.

Yoshizawa, A. Sakai, and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **80** SA049 (2011)

- [6] T. J. Sato, S. Ibuka, Y. Nambu, T. Yamazaki, T. Hong, A. Sakai, and S. Nakatsuji, Phys. Rev. B **86**, 184419 (2012)
- [7] M. Matsunami, M. Taguchi, A. Chainani, R. Eguchi, M. Oura, A. Sakai, S. Nakatsuji, and S. Shin, Phys. Rev. B **84**, 193101 (2011)
- [8] A. Sakai, K. Kuga, and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 083702 (2012).
- [9] K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. Lett. **109**, 187004 (2012)

研究の発表

口頭発表

1. Akito Sakai, Kentaro Kuga and Satoru Nakatsuji, "Anomalous hybridization effect in cubic quadrupole system PrTr₂Al₂₀ (Tr = Ti, V)", The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems (SCES'12) (Busan, Korea, 2012.6)
2. Satoru Nakatsuji, "Anomalous metals with strong valence / orbital fluctuations", The 19th International Conference on Magnetism (Busan, Korea, 2012.7)
3. Satoru Nakatsuji, "Anomalous Metal due to Orbital Fluctuations in PrTr₂Al₂₀ (Tr = Ti, V)", 12th Japanese-German Symposium on "Emergent Phenomena in Novel Quantum Phases of Condensed Matter (Izu, Japan, 2017.7)
4. Satoru Nakatsuji, "Unconventional Quantum Criticality and Anomalous metals with strong valence / orbital fluctuations", International Workshop on Innovations in Strongly Correlated Electron Systems (Trieste, Italy, 2012.8)
5. Satoru Nakatsuji, "Anomalous metals with strong valence / orbital fluctuations", International Conference on Quantum Criticality and Novel Phases (Dresden, Germany, 2012.8)
6. Akito Sakai, Kentaro Kuga, E. C. T. O'Farrell, and Satoru Nakatsuji, "Kondo Effects and Multipole Orders in the cage compounds RTr₂Al₂₀ (R = Pr and Sm, Tr = Ti, V, Cr)", 新学術領域研究「重い電

子系の形成と秩序化」ワークショップ〜カゴ状構造に宿る強相関物性〜 (首都大学東京, 東京, 2012.9)

7. Yosuke Matsumoto, Akito Sakai, Kentaro Kuga and S. Nakatsuji, "Low Temperature Specific Heat Study of the Superconductivity in the Ferroquadrupolar State in PrTi₂Al₂₀", 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」ワークショップ〜カゴ状構造に宿る強相関物性〜 (首都大学東京, 東京, 2012.9)
8. 辻本真規、酒井明人、中辻知, "籠状化合物 PrTi₂Al₂₀ の元素置換効果", 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」ワークショップ〜カゴ状構造に宿る強相関物性〜 (首都大学東京, 東京, 2012.9)
9. 酒井明人, 久我健太郎, E. C. T. O'Farrell, 松本洋介, 柄木良, 中辻知, "四極子近藤格子系 PrTr₂Al₂₀ (Tr=Ti,V) における極低温物性", 日本物理学会 2012 年秋季大会 (横浜国立大学, 神奈川, 2012.9)
10. 辻本真規、酒井明人、後藤弘匡、中辻知, "PrTi_xTr_{2-x}Al₂₀ (Tr : 遷移金属)の単結晶育成と低温物性", 日本物理学会 2012 年秋季大会 (横浜国立大学, 神奈川, 2012.9)
11. 酒井明人, 久我健太郎, E. C. T. O'Farrell, 松本洋介, 柄木良友, 中辻知, "四極子近藤格子 PrTr₂Al₂₀ (Tr =Ti, V)における四極子秩序と超伝導", 第 6 回 物性科学領域横断研究会 (東京大学, 東京, 2012.11)
12. 辻本真規、酒井明人、中辻知, "籠状物質 PrTr₂Al₂₀(Tr: 遷移金属元素)の低温物性", 第 6 回 物性科学領域横断研究会 (東京大学, 東京, 2012.11)
13. Satoru Nakatsuji, "Anomalous metallic phases with strong valence / orbital fluctuations", QS²C Theory Forum: International Symposium on "Strongly Correlated Quantum Science (Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, 2013.1)
14. Akito Sakai, Masaki Tsujimoto, E. C. T. O'Farrell, Yosuke Matsumoto and Satoru Nakatsuji, "Superconductivity and multipole in the cage compounds PrTr₂Al₂₀ (Tr = Ti, V)", 重い電子形成と秩序化第 4 回研究会 (東京工業大学, 東京, 2013.1)

15. 辻本真規、酒井明人、E.C.T.O'Farrell、中辻知, "四極子近藤系 PrTi₂Al₂₀ の超伝導と元素置換", 重い電子形成と秩序化第 4 回研究会 (東京工業大学, 東京, 2013.1)
16. Masaki Tsujimoto, Akito Sakai, Satoru Nakatsuji, "Anomalous metal phase in the quadrupolar Kondo system PrV₂Al₂₀", The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems "SCES13" (Univ. Tokyo, Tokyo, 2013.8)
17. Akito Sakai, Masaki Tsujimoto, Kentaro Kuga, "Superconducting properties in ferroquadrupole ordered state of PrTi₂Al₂₀", The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems "SCES13" (Univ. Tokyo, Tokyo, 2013.8)
18. Satoru Nakatsuji, "Anomalous metallic phases without magnetic criticality", International Conference on conference on "Quantum Criticality: Experiment and Theory (Freudenstadt-Lauterbad, Germany, 2013.9)
19. 酒井明人, 辻本真規, 松本洋介, 中辻知, "PrTr₂Al₂₀ (Tr = Ti, V)における極低温磁場応答", 日本物理学会 2013 年秋季大会 (徳島大学, 徳島, 2013.9)
20. 辻本真規, 酒井明人, 中辻知, "四極子近藤系 PrV₂Al₂₀ における磁気抵抗効果", 日本物理学会 2013 年秋季大会 (徳島大学, 徳島, 2013.9)
21. 辻本真規, 富田崇弘, 酒井明人, 松本洋介, 志村恭通, 中辻知, "PrV₂Al₂₀ における磁化及び輸送特性の磁場印加効果", 日本物理学会第 69 回年次大会 (東海大学, 神奈川, 2014.3)

誌上発表

1. Akito Sakai, Kentaro Kuga, and Satoru Nakatsuji, "Superconductivity in the Ferroquadrupolar State in the Quadrupolar Kondo Lattice PrTi₂Al₂₀", J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 083702 (2012).
2. K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, " Pressure-Induced Heavy Fermion Superconductivity in the Nonmagnetic Quadrupolar System PrTi₂Al₂₀", Phys. Rev. Lett. **109**, 187004 (2012)
3. Taku J. Sato, Soshi Ibuka, Yusuke Nambu, Teruo Yamazaki, Tao Hong, Akito Sakai, and Satoru Nakatsuji, "Ferroquadrupolar ordering in

- PrTi₂Al₂₀*”, Phys. Rev. B **86**, 184419 (2012)
4. Akito Sakai and Satoru Nakatsuji, “*Thermal properties of the nonmagnetic cubic Γ_3 Kondo lattice systems PrTr₂Al₂₀ (Tr = Ti, V)*”, J. Phys.: Conference Series **391**, 012058 (2012).
 5. Yasuyuki Shimura, Yasuo Ohta, Toshiro Sakakibara, Akito Sakai, and Satoru Nakatsuji, “*Evidence of a High-Field Phase in PrV₂Al₂₀ in a [100] Magnetic Field*”, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 043705 (2013).
 6. Akito Sakai, Satoru Nakatsuji, “*Low temperature transport properties of the quadrupolar Kondo lattice system PrTi₂Al₂₀*”, J. Korean Phys. Soc. **63**, 398-400 (2013).
 7. Yo Tokunaga, Hironori Sakai, Shinsaku Kambe, Akito Sakai, Satoru Nakatsuji, and Hisatomo Harima, “*Magnetic excitations and c-f hybridization effect in PrTi₂Al₂₀ and PrV₂Al₂₀*”, Phys. Rev. B **88**, 085124 (2013).
 8. Akito Sakai, Kentaro Kuga, and Satoru Nakatsuji, “*Superconducting properties of the ferroquadrupolar cubic Γ_3 compound PrTi₂Al₂₀*”, J. Phys. Soc. Jpn. (in press)
 9. Masaki Tsujimoto, Akito Sakai, and Satoru Nakatsuji, “*Sample dependence of the quadrupolar transition in the nonmagnetic cubic Γ_3 compound PrV₂Al₂₀*”, J. Phys. Soc. Jpn. (in press)