

整理番号	2022-J-005	報告者氏名	椋田 秀和
------	------------	-------	-------

## 研究課題名

送受信回路系の極低温設置による超微小物質の高感度 NMR 測定法の開発と新奇物性探索

<代表研究者> 機関名： 大阪大学 職名：准教授 氏名：椋田秀和

<共同研究者> 機関名： 物材機構 職名：研究員 氏名：西岡颯太郎

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

格子振動を媒介としたクーパー対形成による超伝導機構(BCS 機構)で長らく理解されてきた超伝導現象であるが、近年その機構では説明が困難な超伝導体が次々と発見されている。これら未解明の超伝導物質の機構を実験的に解明すること、格子振動以外の根本的に新しい超伝導機構を見出すこと、超伝導転移温度上昇の機構を見出すこと、などを目標に、我々は核磁気共鳴(NMR)実験を用いてミクロな視点から研究を推進している。特に近年、超高圧下や薄膜などで新奇な高温超伝導現象が報告されてきたが、超微小試料の実験の困難さが機構解明の実験研究を阻んでいる。超伝導発現機構に関わるスピン、電荷、軌道などの動的な揺らぎを検出できる核磁気共鳴 (NMR) 測定は、極めて重要な実験手法であるが、未だほとんど行われていない。我々は NMR 測定法をより微小物質にも適用できるように、送受信回路系の極低温設置により高感度化を計る測定法の開発を行いながら、工夫した測定手法を用いて新奇物性探索実験を行った。本成果報告書では、この期間に行ってきた微小物質測定の技術開発の進展状況と、それと並行して行ってきた独自の NMR 測定法による未解明の超伝導物質の研究成果について報告する。前者に関しては、独自開発した低温組み込み型プリアンプと平面型コイルに改良を重ねて NMR 信号を高感度で検出できることを確かめた。低温で組み合わせたとき安定性を確保できる最適化を現在行っている。後者に関しては、大きな核(電気)四重極モーメント  $Q$  を持つ元素で一部置換した物質系を合成し、その置換核を核磁気共鳴(NMR)プローブとして同位体 NMR 比較法を用いる工夫により、過去の NMR 測定では観測が難しかった軌道揺らぎの抽出に成功した。大きな単結晶を必要としない NMR 実験で、多結晶試料でもスピンと軌道や構造の揺らぎを同時に見ることができ、それらが複雑に絡んだ異常電子相で起こる新奇な物性研究に応用できることが示された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭講演】

- (1) 複合電子自由度に由来する新奇な物性の開拓、椋田秀和、核磁気共鳴法を用いた物性研究討論会、岡山大、9.25 (2023)
- (2) 微量試料 NMR を目指した極低温小型低ノイズアンプの開発、西岡颯太郎、椋田秀和ら、日本物理学会秋季大会, 17aB103-2, 東北大、仙台、 Sep.17 (2023)
- (3) 核磁気共鳴(NMR)によるミクロな視点からの物性研究、椋田秀和、第2回 QuaRC 研究会トピカルミーティング、大阪公立大、May. 21 (2023)
- (4) 同位体 Sb 核 NMR による電氣的緩和を用いた鉄系物質の超伝導状態、小内貴祥、西岡颯太郎、椋田秀和ら 日本物理学会春季大会, 25pH1-10, オンライン、Mar. 22-25 (2023)
- (5) 複合電子自由度が創発する新物質相の NMR による探索、椋田秀和、八島光晴、小形研究室セミナー、東京大、オンライン、Nov. 4 (2022)

【ポスター講演】

- (1) Observation of dynamics of orbital degrees of freedom by isotope Sb-NMR in Sb doped La1111-based compounds, T. Kouchi, S. Nishioka, H. Mukuda et al. , 国際会議 International conference on Strong Correlated Electron System 2023, Incheon, Korea, Jul. 2-7 (2023)

【誌上発表】

- (1) Dynamics of orbital degrees of freedom probed via isotope  $^{121,123}\text{Sb}$  nuclear quadrupole moments in Sb-substituted iron-pnictide superconductors, T. Kouchi, S. Nishioka, H. Mukuda et al. Physical Review B 108, 014507 (2023). (Physical Review B 誌において Editors' Suggestion に選出)
- (2) Doping Dependence of Moderate Spin Fluctuations in Sb-substituted Iron-based Superconductor  $\text{LaFe}(\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3})\text{O}_y(\text{F}/\text{H})_{1-y}$ , T. Kouchi, S. Nishioka, H. Mukuda et al. JPS Conf. Proc. 38, 011022 (2023)
- (3) Isotope  $^{121,123}\text{Sb}$ -NMR study in iron-based superconductor  $\text{LaFe}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ , T. Kouchi, S. Nishioka, H. Mukuda, et al., New Physics: Sae Mulli, in press.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【研究背景および目的】

1911年に発見された超伝導現象は、格子振動(フォノン)を媒介としたクーパ対形成による超伝導機構(BCS機構)で長らく理解されてきた。しかし1986年に超伝導転移温度( $T_c$ )が150Kを超える銅酸化物高温超伝導(1986-)が発見され、その後も従来の超伝導機構では説明が困難と思われる超伝導体が続々と発見されてきた。さらに最近、地球の内部の圧力にも匹敵する200 GPaを超える超高压下の水素化物で室温に迫るような高温の超伝導転移温度  $T_c$  をもつ超伝導体が発見されてきた。応用上必要となる常圧のバルク超伝導体としては、135K という転移温度をもつ銅酸化物高温超伝導体が現在最高で、高压の印加で  $T_c \sim 160$  K 近くまで上昇する。2008年に発見された、常圧で55K もの高い超伝導転移温度をもつ鉄系物質においても、高压印加で新たに  $T_c \sim 60$  K にも達する高温超伝導相が出現すること、さらに超薄膜化により  $T_c$  が低いもの(8 K)でも60 K 以上まで上昇するなど、 $T_c$  が劇的に上昇する高温超伝導現象が超高压下や薄膜化で続々と報告されている。ごく最近でも、銅酸化物に類似した構造をもつニッケル酸化物が超高压で80 K の  $T_c$  を示すことが最近報告され、銅酸化物との関連から話題となっている。このような高温超伝導現象の普遍性および多様性の追究、ならびにそれらの  $T_c$  向上の原理解明は非常に重要な課題である。

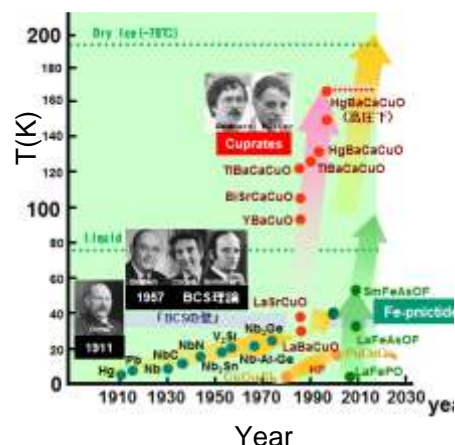


図1 超伝導転移温度の変遷

我々はこれら未解明の超伝導物質の機構を実験的に解明すること、フォノン以外の根本的に新しい超伝導機構を見出すこと、超伝導転移温度上昇の機構を見出すことなどを目標に、核磁気共鳴 (NMR) 実験を用いてミクロな視点から研究を推進している。特に、超高压下や薄膜など超伝導現象に関しては、超微小試料の実験の困難さから、電気抵抗や磁化率などのバルク測定以外の実験研究はほとんどない。超伝導発現機構に関わるスピン、電荷、軌道などの動的な揺らぎを検出できる核磁気共鳴 (NMR) 測定は、極めて重要な実験手法であるが、未だほとんど行われていない。そのためこれらの  $T_c$  向上の鍵となる超伝導の機構解明は実験的に謎に包まれている。このような微小物質へのアプローチできる実験手法の改良、開発なども重要となってきた。本成果報告では、この助成期間に行ってきた未解明の超伝導物質の機構の解明を目指した研究と、それと並行して行ってきた微小物質測定の技術開発経過について報告する。

### 【研究成果】

超高压下や超薄膜試料など極端条件下でおこる高温超伝導現象の探索に向け、原子スケールでミクロに調査できる NMR 実験においては、微量試料に伴う信号強度の減少が測定の大きな妨げとなってきた。微量試料測定を可能にする NMR(NQR)測定システムの高感度化を進めてきた。まずは、微小物質 NMR 測定の技術開発の進展状況について述べる。現在標準的に使われている固体 NMR 測定装置では、試料と NMR 共鳴回路は低温クライオスタット内に設置することで外来ノイズから遮蔽されているが、室温部に置かれた受信側の高周波伝送路とプリアンプ周辺で、熱雑音や外来ノイズがのり、感度が低下する。この問題を解決するために、我々は、試料と共に送受信回路系をすべて直接低

温クライオスタット内へ設置することで熱雑音や外来ノイズを大きく抑制させる。しかし、一般に市販の NMR プリアンプは室温でしか動作保証のない電子回路部品からなっているため、我々は低温でも動作する電子部品を選別し電子回路を独自に設計し、試作を繰り返した。性能を確保しながらプローブに組み込める超小型化に取り組み、いくつか試行錯誤を繰り返し、改良を重ねる中で低温設置可能な独自の超小型プリアンプを作製した。超伝導体の NMR 研究のためにはより強磁場、より低温でも動作する必要もあるが、現在までにある程度の低温・高磁場でのアンプ機能の動作確認をすることを確かめた。この低温組み込み型プリアンプと組み合わせる予定の平面型コイルも異なるタイプのものを作成して比較し、対象物形状に対して最適な組み合わせを探究した。それらすべてを組み合わせる NMR 測定プローブに組み込む過程で、新たに低温アンプ部に誤動作するなど問題が生じ、それを防ぐために高周波かつ低温で動作するスイッチを現在数種の方式を検討している。実際に測定する条件では制約も多く一筋縄ではいかないが、一つ一つ問題解決しながら進展している。その手法や開発の途中経過を日本物理学会などで報告した(2023 年日本物理学会秋季大会, 微少試料 NMR を目指した極低温小型低ノイズアンプの開発、西岡颯太郎, 椋田秀和ら)。現在論文準備中のためこの報告書では本内容の詳細は割愛させていただいた。

上記の開発研究の一方で、従来型 NMR 装置を用いた新奇物性探索の研究にも進展があった。ここでは論文にまとめることができた以下の研究成果を報告する。研究対象とした多軌道強相関係物質の典型である鉄系高温超伝導においては、スピン揺らぎと軌道揺らぎのどちらがどのように超伝導出現と関わっているか長年の議論に決着がついていない。特に我々が着目した LaFeAsO 系高温超伝導物質では、元素置換や圧力印加により、軌道成分、軌道縮重度、電子ドーピング量、電子相関を制御できることを巧みに利用し、高温超伝導相が複数現れることで知られ、スピンと軌道の揺らぎと超伝導の関係を調べることでできる数少ない物質系である。

図 2 は、鉄系超伝導 1111 系の  $\text{LaFePnO}_{1-y}(\text{F/H})_y$  ( $\text{Pn}=\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x, \text{As}_{1-x}\text{P}_x$ ) の電子相図であり、広範な電子ドーピング域に渡りフェルミ面の構成軌道成分・電子相関を連続的に制御でき、2つの山をもつ超伝導相(過剰電子ドーピング域の再出現相まで)の電子状態を調べることができる。そこで我々はこの系において、大きな核(電気)四重極モーメント  $Q$  を持つ元素で一部置換した物質系を合成し、その置換核を核磁気共鳴(NMR)プローブとして同位体 NMR 比較法を用いるアイデアで、「軌道揺らぎ」成分の抽出に取り組んだ。従来の手法を用いることで解明できるスピン揺らぎに加え、この独自のアプローチにより、共通する NMR プローブで「軌道揺らぎ」を観測できる可能性がある。電子のスピンと軌道の両面を絡めた超伝導との相関の議論が可能になると考えた。

まずスピン揺らぎに関しては、過剰電子ドーピング域にあたる SC3 相 (H:25%) において  $^{75}\text{As}$  サイトで核スピン格子緩和率  $^{75}(1/T_1T)$  を測定したところ、低温に向かってスピン揺らぎの増大は抑制され、低エネルギーにギャップを持つ有限エネルギー域のスピン揺らぎが  $T_c$  と関連することを示した。類似サイズのホール面と電子面からなる電子構造をもつ典型的な鉄系で見られてきた、低エネルギースピン揺らぎが  $T_c$  に向けて増大する特徴と大きく異なることを明らかにした。さらに、その過剰電子ドーピング域でのギャップ的特徴をもつスピン揺らぎがドーピングやニクトゲン高さを制御したとき、

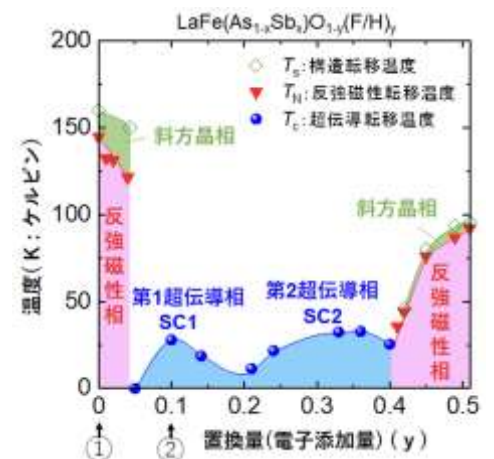


図 2 複数高温超伝導相が現れる LaFeAsO 系高温超伝導物質の相図



どのように連続または不連続に変化し超伝導と相関するかを引き続き調べた。鉄面からのニクトゲン高さを制御した場合、ニクトゲン高さが高くなるほどその傾向が顕著になることがわかった。さらにこの振る舞いは、電子ドーピング量をコントロールした場合でも、過剰電子ドーピング領域に至るにつれ、その傾向が顕著になることを示した(T. Kouchi, S. Nishioka, H. Mukuda et al. JPS Conf. Proc. 38, 011022 (2023))。

一方、軌道揺らぎに関して、Sb核 ( $I \geq 1$ ) が磁気モーメントに加え、大きな電気四重極モーメント( $Q$ )を持つことに着目し、Sb核を置換した系で同位体 Sb-NMR により観測を試みた。母物質  $\text{LaFe}(\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})\text{O}$  での  $^{121,123}\text{Sb}$ -NMR 測定により、縮退した  $d_{xz}/d_{yz}$  軌道が  $T_s$  に向け縮退がとけて軌道整列へ向かう揺らぎを、Sb核が感じる電場勾配の揺らぎとして初めて観測に成功した(図3)。

さらにこの手法を低ドーピング域の第一超伝導相(SC1)でも行ったところ、わずかながら低温に向かい増大する軌道揺らぎが観測された。この SC1 相は低エネルギーのスピンの揺らぎの増大が観測されているが、軌道揺らぎも共に存在する超伝導状態にあることが明らかになった(T. Kouchi, H. Mukuda et al. Phys.Rev.B (2023))。一方、さらに過剰電子ドーピングした再出現超伝導相(SC3)では、同様の測定方法では軌道揺らぎは急速に抑えられることがわかってきた。

以上のように、同位体  $^{121,123}\text{Sb}$ -NMR を用いた手法により、過去の NMR では観測が難しかった軌道自由度の特徴を捉えることができ、大きな単結晶を必要としない NMR で、多結晶試料でもスピンと軌道の両者を同時に見ることができる点が本研究で拓かれたところである。本系の広範な電子ドーピング域でスピン/軌道揺らぎがどのように超伝導と相関を議論できるようになった。その結果、少なくともスピンのゆらぎは超伝導全体の発現には欠かせない要素になっていることがわかってきた。

本研究成果は、原著学術論文として出版、国際会議およびそのプロシーディングス、日本物理学会の講演などで報告した。特に上記学術論文は アメリカ物理学会発行の Physical Review B 誌において注目論文として Editors' Suggestion に選出された。

### 【謝辞】

本研究助成を拝領することができ、開発研究と解明を目指す実験研究の両者がともに大きく進展させることができました。当財団および関係者の皆様には深く感謝しております。ありがとうございました。今後は、前半に述べた開発研究を引き続き進めていき、さらに後半で述べたスピンと軌道の二面性の観測手法を応用発展させて、それらを組み合わせた実験手法を最適化して未解決の超伝導機構の解明を目指した研究を進めます。さらに多様な物質系に横断的に適用できる NMR の利点を生かし、超伝導に限らずスピンや軌道や電荷の協奏に由来する新しい物理現象、多自由度が絡む異常物性の探索も目指します。

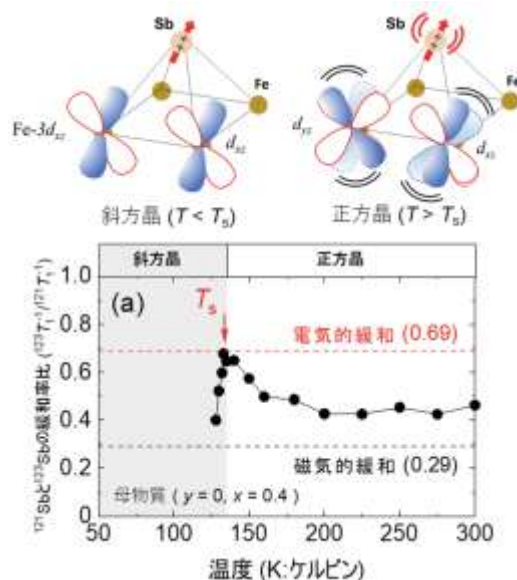


図3 同位体Sb-NMR実験による超伝導体での軌道揺らぎの観測