

令和3年3月31日

令和2年度研究助成実績報告書

一般財団法人日本産業科学研究所
宮地尚 理事長 殿

下記の通り一般財団法人日本産業科学研究所研究助成金の研究実績を報告致します。

棕田秀和 (大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授)

研究課題: 低温寒剤不要となる熔融バルク超伝導体着磁方式の核磁気共鳴(NMR)装置の開発
～高温超伝導の性能向上指針の解明と新しい高温超伝導体の応用へ向けて～

近年 100%輸入に依存するヘリウムの供給不足と価格高騰により低温寒剤としてヘリウムを利用する NMR および MRI 装置の将来は大きな危機に直面している。低温寒剤不要となる新しい高温超伝導材料の探索および超伝導バルク材料の新たな利用方法が模索されている。我々は、(1)未解明の高温超伝導物質の性能向上を目指した基礎研究および (2)高温超伝導バルク着磁方式 NMR 装置の開発を行っている。それらの主な成果および進展状況を報告する。

(1) 未解明の高温超伝導物質の性能向上を目指した基礎研究

革新的な室温バルク超伝導実現に向け、我々は従来型のフォノン以外の根本的に新しい超伝導機構が期待される未解明の超伝導現象を対象とし、核磁気共鳴(NMR)法で物質横断的に調べることでミクロな視点から超伝導機構の多様性および普遍性の解明を目指している。ここでは新奇な超伝導現象と思われている未解明高温超伝導物質群(鉄系、バレンススキップ系、銅酸化物系など)を対象とした新しい超伝導機構の解明に取り組んだ成果をいくつか紹介したい。

近年発見された新しい鉄系高温超伝導体の中でも、特に過剰電子ドーピングされた鉄系超伝導体の超伝導機構は未だ解明されていない。最近これまでにない超過剰電子ドーピング域の組成に相当する新しい超伝導体 LaFe_2As_2 が発見され、注目を集めた。我々の NMR 実験により、常伝導状態ではごく僅かながらも反強磁性スピン揺らぎがあること、 T_c 以下の超伝導状態は非従来型ギャップをもつことを明らかにした。また、ホールドーピング側 ($\text{La}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5+x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = +0.3$)) では、強い反強磁性スピン揺らぎを背景にした複数の超伝導ギャップを持つ非従来型超伝導が観測された。組成(x)を唯一のパラメータとしてホールドーピングから電子ドーピングまで変化できる本系 ($\text{La}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5+x}\text{Fe}_2\text{As}_2$) において、新しい電子-ホールの非対

称性な電子状態と非従来型超伝導相の関連を明らかにした。また過剰電子ドーピング状態でより高い転移温度を持つインターカレート系 FeSe 高温超伝導体 $\text{Li}_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ の純良結晶で NMR 測定を行い、低エネルギーが抑制された新奇なスピン揺らぎの特徴を観測した。その振る舞いが物質系を超えて他の過剰電子ドーピング域でも見られるか、類似の系へと展開して超伝導転移温度向上因子としての普遍性を探索している。

また、バレンススキップ元素をドーピングした新奇超伝導体で提唱されている新しい超伝導機構の可能性を検証するため、バレンススキップ元素 Tl をドーピングした PbTe において、NMR による原子サイトごと空間分解し、局所的な動的な挙動を捉える NMR 緩和率の実験を行った。わずかしかなかったドーパントの Tl サイトの NMR に成功し、広い温度域に渡ってかつドーピング量を変えたいくつかの試料で行った。過去の Te サイトの NMR 緩和率の異常を上回る異常が検出され、本物質の低温異常に関して、Tl サイトが異常の起源となっていることを直接的に裏付けた。また、バレンススキップ元素ではないドーパントを変えた系においても同様の実験を行ったところ、それらには異常は観測されないことが実験的に明らかになり、ドーパントが Tl のときだけ異常が起こることが明確となった。この成果は、バレンススキップ現象に由来する価数の局所的な電子自由度が巨大伝導電子系と混成したときに創発される異常物性と捉えることができる初めてのマイクロな実験証拠である。今後新しい高温超伝導の開発の道筋になることが期待される。

(2) 溶融バルク着磁方式 NMR 装置の設計および予備実験の経過報告

液体ヘリウムを用いない簡易な固体 NMR 装置の開発に向け、超伝導リングを無冷媒タイプの均一磁場中に置き、冷却して超伝導に転移させ、リング内部に着磁させた磁場を利用することを目標とした研究を開始している。これまでに固体 NMR 用の無冷媒マグネットを自作し、液体窒素冷却式の NMR プリアンプも同時に冷凍機で冷却するオリジナルな装置を開発してきた。着磁用の新しい NMR プローブの設計も始め、装置の細かいパーツなどできたものから組み立て予備試験および調整を繰り返している。準備段階の現在は低温実現に液体ヘリウムが一部必要となるので、この無冷媒冷凍機を本研究用の着磁用マグネットにできるように改造を加えている。まだ試行錯誤しながらの開発状況であるため、直接の成果はないが、開発途中の段階で(1)で述べた実験を遂行し、固体 NMR 装置として運用実績をあげながら不具合を解消し、着実にノウハウを蓄積している。今後は、超伝導バルク体と無冷媒冷凍機を組み合わせ、固体 NMR に必要な高均一な高磁場を液体ヘリウム不要で半永久的に維持できる独自の NMR 装置を目指し開発を続けていく。将来(1)で述べた新しい超伝導材料の基礎研究においてさらに優良なバルク超伝導体の候補物質が見つければ、それらを組み合わせる独自の超伝導応用研究へ展開して行きたいと考えている。

以上の成果を学術論文(5 編)で発表し、日本物理学会や研究会などの講演(19 件)で報告してきた。そのリストを以下に示している。

■ 2020 年度に発表した学術論文のリスト

- (1) NMR investigations toward understanding the variety of ground states in iron-based superconductors
S. Nishioka, T. Kouchi, F. Sakano, M. Yashima, H. Mukuda, M. Yogi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, S. Miyasaka, S. Tajima, H. Eisaki, A. Iyo, M. Kodani, T. Kakuto, J. -H. Lee, T. Kambe, *Journal of Physics: Conference Series*, in press.
- (2) ^{181}Ta nuclear quadrupole resonance study of the noncentrosymmetric superconductor PbTaSe_2
K. Yokoi, M. Yashima, H. Murakawa, H. Mukuda, K. Yamauchi, T. Oguchi, H. Sakai, and N. Hanasaki, *Physical Review B* 102, 214504 (2020).
- (3) ^{75}As -NMR/NQR studies on new iron-based 122 superconductors $(\text{La}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5+x})\text{Fe}_2\text{As}_2$
T. Kouchi, M. Yashima, H. Mukuda, S. Ishida, H. Eisaki, Y. Yoshida, K. Kawashima, and A. Iyo, *JPS Conf. Proc.*, 30, 011051/1-6 (2020)
- (4) Charge Kondo Effect induced by valence skipping dopants in $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_x\text{Te}$ probed by ^{125}Te -NMR,
R. Horikawa, M. Yashima, T. Matsumura, S. Maki, H. Mukuda, K. Miyake, H. Murakami, P. Walmsley, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, and I. R. Fisher, *JPS Conf. Proc.*, 30, 011126/1-5 (2020)
- (5) Electronic State of V_3Si Probed by ^{29}Si NMR, A. Nojirino, M. Aki, Y. Kawasaki, Y. Kishimoto, K. Nakamura, Y. Nakai, T. Mito, M. Yashima, H. Mukuda, H. Kotegawa, and H. Sugawara, *JPS Conf. Proc.*, 30, 011050 (2020)
- (6) Unconventional superconductivity and spin fluctuations with gap at low energies in intercalated iron selenide superconductor $\text{Li}_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2-\delta\text{Se}_2$ probed by ^{77}Se NMR, S. Nishioka, T. Kouchi, K. Suzuki, M. Yashima, H. Mukuda, M. Kodani, T. Kakuto, J. -H. Lee, T. Fujii, T. Kambe, Submitted.

■ 2020 年度の学会などでの成果報告リスト

- (1) 3 層型銅酸化物 $\text{Bi}_2\text{223}$ 単結晶の Cu-NMR による超低ドーブ域の新奇な磁気基底状態, 高間一平, 坂本拓矢, 八島光晴, 椋田秀和, 高橋英史, 佐々木菜絵, 山口隼平, 足立伸太郎, 石田茂之, 永崎洋, 内田慎一, 伊豫彰, 渡辺孝夫, 日本物理学会(年次大会) 13aH1-8, オンライン, 3/12-15 (2021)
- (2) $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ 純良結晶における二重鎖超伝導相の NQR/NMR による検証, 西岡颯太郎, 中川俊作, 八島光晴, 椋田秀和, 興儀護 A, 池田宏輔, Dwi Prananto, 佐々木進, 下山淳一, 日本物理学会(年次大会) 13aH1-9, オンライン, 3/12-15 (2021)
- (3) ニクトゲンの高さを Sb 置換により制御した La_{1111} 系の新しい高温超伝導相の電子状態, 小内貴祥, 吉永享平, 鈴木一弘, 西岡颯太郎, 八島光晴, 椋田秀和, 宮坂茂樹, 田島節子, 日本物理学会(年次大会) 15pH1-9, オンライン, 3/12-15 (2021)
- (4) 高出力因子を持つ $\text{Yb}(\text{Si},\text{Ge})_2$ の熱電特性と局所電子状態, 古和航, 八島光晴, 椋田秀和, 西出聡悟, S. Tanusilp, 早川純, 牟田浩明, 黒崎健, 日本物理学会(年次大会) PSH-21, オンライン, 3/12-15 (2021)
- (5) スピン液体候補物質 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ における Ti-NMR 及び Mg-NMR, 吉見光平, 八島光晴, 椋田秀和, 薦田匠, 村川寛, 花咲徳亮, 日本物理学会(年次大会) PSH-52, オンライン, 3/12-15 (2021)
- (6) 鉄系超伝導体 $\text{LaFeAs}_{1-x}(\text{Sb/P})_x\text{O}_{1-y}(\text{F/H})_y$ におけるフェルミ面制御と超伝導の相関, 吉永享平, 小内貴祥, 西岡颯太郎, 八島光晴, 椋田秀和, 宮坂茂樹, 田島節子, 日本物理学会(年次大会) PSH-69, オンラ

イン, 3/12-15 (2021)

- (7) 三層型銅酸化物 Bi2223 単結晶の超低ドーブ域の反強磁性と超伝導, 椋田秀和, 高温超伝導フォーラム 第8回会合, オンライン, 3/11 (2021)
- (8) Search for universality in iron-based High-Tc superconductors through microscopic NMR probes, H. Mukuda, (招待講演), ISS2020, Tsukuba (online), Japan, Invited, 3rd Dec. (2020).
- (9) 局所自由度が伝導系と相関して創発する新奇な異常物性の探究, 八島光晴(招待講演)、(椋田秀和, 共同研究者), 兵庫県立大物性セミナー 12/18, 2020
- (10) 過剰電子ドーブ鉄系物質における高温超伝導の多様性と普遍性, 椋田秀和, 京都大学基研の研究会「高温超伝導・非従来型超伝導研究の最前線: 多様性と普遍性」オンライン 2020年10月
- (11) 核磁気共鳴(NMR)実験の原子スケール局所状態解析による熱電材料の物性研究, 椋田秀和, 古和航, 角谷卓海, 小松亮平, 小内貴祥, 西岡颯太郎, 八島光晴, 西出聡悟, S. Tanusilp, 早川純, 牟田浩明, 黒崎健, 木方邦宏, 李哲虎, 日本熱電学会 2020年9月 (S3A3)
- (12) $^{29}\text{Si-NMR}$ による熱電物質 $\text{Yb}(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 系の強相関効果と局所構造欠陥, 古和航, 八島光晴, 椋田秀和, 西出聡悟, S. Tanusilp, 早川純, 牟田浩明, 黒崎健, 日本物理学会 2020年秋季大会 2020年9月 (PSH-64)
- (13) スピン液体候補物質 MgTi_2O_4 における希薄 Al ドープ NMR, 吉見光平, 八島光晴, 椋田秀和, 薦田匠, 花咲徳亮, 日本物理学会 2020年秋季大会 2020年9月 (PSH-83)
- (14) 低熱伝導率を持つ熱電物質 Mg_3Sb_2 系における Sb 同位体-NMR による局所動的挙動, 角谷卓海, 小内貴祥, 西岡颯太郎, 小松亮平, 八島光晴, 椋田秀和, 木方邦宏, 李哲虎. 日本物理学会 2020年秋季大会 2020年9月 (PSH-103)
- (15) Cu-NMR による 3層型銅酸化物 Bi2223 単結晶の超低ドーブ域の新奇な磁気基底状態, 高間一平, 坂本拓矢, 八島光晴, 椋田秀和, 佐々木菜絵, 山口隼平, 足立伸太郎, 石田茂之, 永崎洋, 内田慎一, 伊豫彰, 渡辺孝夫, 日本物理学会 2020年秋季大会 2020年9月 (8aH1-1)
- (16) 過剰電子ドーブ域鉄系超伝導におけるフェルミ面制御による電子状態変化と超伝導の相関, 小内貴祥, 鈴木一弘, 八島光晴, 椋田秀和, 伊豫彰, 石田茂之, 永崎洋, 吉田良行, 川島健司, 宮坂茂樹, 田島節子, 日本物理学会 2020年秋季大会 2020年9月 (9aH1-6)
- (17) 電子ドーブインターカレート系 FeSe 高温超伝導体 $\text{Li}_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2-\delta\text{Se}_2$ の $^{77}\text{Se-NMR}$, 西岡颯太郎, 小内貴祥, 八島光晴, 椋田秀和, 三田魁人, 小谷柁史, 角藤壮, 李智鉉, 藤井達生, 神戸高志. 日本物理学会 2020年秋季大会 2020年9月 (10pH1-17)
- (18) $^{181}\text{Ta-NQR}$ による空間反転対称性の破れた超伝導体 PbTaSe_2 の超伝導状態, 横井滉平, 八島光晴, 村川寛, 椋田秀和, 山内邦彦, 小口多美夫, 酒井英明, 花咲徳亮 日本物理学会 2020年秋季大会 2020年9月 (11aH1-4)
- (19) 新規シリサイド $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Gex})_2$ の混合原子価と熱電変換特性, 西出聡悟, Sora-at Tanusilp, 古和航, 八島光晴, 南部英, 牟田浩明, 椋田秀和, 早川純, 黒崎健, 日本応用物理学会、2020年秋季大会 2020年9月