

平成 21 年 6 月 3 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004 年度～2008 年度

課題番号：16076204

研究課題名（和文）エキゾチック超伝導体の物性解明

研究課題名（英文）Physical properties of exotic superconductors

研究代表者

瀧川 仁 (TAKIGAWA MASASHI)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：10179575

研究成果の概要：超伝導体の微視的な性質解明に威力を発揮するミュオンスピン回転や中性子散乱に関して、新しい方法を実現する装置や従来の性能を大幅に改善する装置を開発した。これらに加えて、核磁気共鳴や輸送現象の測定により、超伝導の新しいメカニズムや電荷やスピンの秩序と関連した新規な超伝導状態を見出した。更に、さまざまな物質を合成する中で、数多くの新しい超伝導体を発見した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	46,800,000	0	46,800,000
2005年度	35,800,000	0	35,800,000
2006年度	20,200,000	0	20,200,000
2007年度	20,200,000	0	20,200,000
2008年度	20,200,000	0	20,200,000
総計	143,200,000	0	143,200,000

研究分野：超伝導・磁性

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：銅酸化物超伝導体、重い電子超伝導体、鉄系超伝導体、異方的超伝導体、核磁気共鳴、ミュオンスピン回転、中性子散乱、輸送現象

## 1. 研究開始当初の背景

近年、銅酸化物、フラーレン、ルテニウム酸化物、コバルト酸化物など、物性物理学に新概念をもたらした超伝導体が次々と発見されてきた。これらの超伝導体の持つエキゾチックな性質が確立されるためには、良質な単結晶試料の合成と高度な測定技術を駆使した実験の積み重ねが必要であった。例えば銅酸化物超伝導体中でクーパー対が異方的な d 波対称性を持つことは、NMR 緩和率やマイクロ波を用いた磁場浸入長の測定を契機に、光電子分光による異方的超伝導ギャッ

プの観測や量子干渉素子を用いたジョゼフソン接合での超伝導位相差の測定といった独創的な実験によって確認されてきた。

## 2. 研究の目的

本研究グループは高度に洗練された専門的な測定手段と単結晶育成のエキスパートから構成されており、以下の2点を目的とする。(1) コバルト酸化物など最近発見された超伝導体、あるいは本領域のグループによって今後発見されるであろう新奇な超伝導体について様々な測定を行い、超伝導の発現

機構に関わる基本的な物性を解明することによって、更に高い超伝導転移温度を目指す物質設計に指針を提供すること、(2)更に超伝導体以外の物質を含めて各種物性測定を行い、電子状態や励起スペクトル、揺らぎの特徴を解明し、本領域の目標の1つである磁場、電場、光に対する特異な応答を実現する手がかりを得ること。

### 3. 研究の方法

銅・コバルト酸化物、今後発見される新奇超伝導体や関連する強相関電子系物質について多面的な実験を行い、それらの結果を総合して新物質創成の次のステップへの指針を得るために以下のような研究方法を用いる。

(1) 輸送現象およびマイクロ波電磁応答：異方的超伝導体の磁場中混合状態における熱伝導率は、超伝導ギャップのノード方向と磁場との相対角度に依存することが知られている。このことを利用して、磁場方位の精密制御が可能なベクトル・マグネットを用いて超伝導体の熱伝導率を測定し、超伝導クーパー対の対称性を決定する。またマイクロ波表面インピーダンスの計測から磁場侵入長や準粒子伝導度を決定し、クーパー対凝縮機構、準粒子のダイナミクスについての知見を得る。

(2) 角度分解光電子分光：角度分解光電子分光からは、超伝導ギャップの異方性のみならず、1電子のスペクトルが強相関電子系に特有の集団的な揺らぎによってどのような影響を受けるかが直接観測できる。スピン・電荷・格子の集団励起を観測する中性子や磁気共鳴実験に対して相補的で、必要不可欠な実験手段である。

(3) 超音波吸収およびアイソトープ効果：構成元素の同位体置換に対する超伝導転移温度の変化(アイソトープ効果)は、クーパー対形成に対する電子格子相互作用の寄与を直接反映する。超音波吸収については、音波の伝播方向と偏向方向の組み合わせを変えることにより、超伝導ギャップ構造の詳細な解明が期待されるほか、強相関電子系一般に対して電子格子相互作用に関する詳細な情報が得られる。

(4) 中性子・X線散乱：これらの散乱実験はスピンや電荷の秩序状態や空間的・時間的相関、格子のダイナミクス、電子格子相互作用を知るのに必要不可欠の手段である。近い将来の課題として、(1)銅酸化物超伝導体におけるスピンや電荷の秩序状態とその空間的均一性がキャリア濃度

とともにどのように変化するか、(2)ホールドーブ系で観測された共鳴磁気励起が電子ドーブ系でも存在するか、(3)Co酸化物における磁気励起、が挙げられる。また検出感度の向上が実現すれば、ホウ化物などの2p電子系の磁気励起の検出も試みる。

### (5) ミュオンスピン回転・核磁気共鳴：

核磁気共鳴(NMR)およびミュオンスピン回転は原子レベルのミクロなプローブとして、超伝導ギャップの異方性、超伝導と磁気秩序相との共存、各相の空間的均一性、低エネルギーの磁気励起、磁束格子の構造やダイナミクス、などについて有益な情報を与える。ゼロ磁場下ミュオン共鳴は時間反転対称性の破れに伴う微小な内部磁場の検出に威力を発揮する。核四重極共鳴(NQR)からは、各原子サイトの回りの結晶対称性、電荷分布、ミクロな構造の均一性などに関する知見が得られ、これらを併用することにより強相関電子系の基底状態と揺らぎの性質の微視的理解を目指す。

### 4. 研究成果

#### (1) 研究装置の開発：

高周波パルス法によるミュオンスピン共鳴を行うための、大出力高周波増幅器を高エネルギー機構ミュオン科学研究施設に設置し、200MHzまでの回転実験に成功した。この方法はパルスミュオン実験法の最大の弱点である低い時間分解能を克服する優れた方法であり、最近稼働を開始したJ-PARC(大強度陽子加速器計画)においてその真価が発揮されるものと期待される。三軸型中性子分光器のアップグレードを行い、大幅なS/N比の改善に成功した。また、スーパーミラー集光な呼び実験を行ない、中性子ビームの高輝度化と新しい中性子分光法の手がかりが得られた。

#### (2) 銅酸化物高温超伝導体における磁気励起と電子状態：

高温超伝導体における磁気相関を中性子散乱実験により測定した。ストライプ秩序を示す酸化物超伝導体LBCO( $x=1/8$ )の高エネルギー磁気励起において、YBCOと類似の「砂時計型」分散関係を見いだした。更に、従来の結果と合わせて、低エネルギーと高エネルギー成分の境界エネルギー $E_{cross}$ が、不足ドーブ領域でドーピングと共に比例して増加することを示した。また電子型超伝導体の磁気励起スペクトルを広いエネルギー範囲で測定することに初めて成功した。次に、STMの観測により、ストライプ型電荷秩序の形成温度が巨大同位体効果を示すこと、これに伴って超伝導転移温度の同位体効果が増強される事を見出した。またTi:2201系の強磁場中輸送現象の詳細な測定を行い、強磁場中で非フェル

ミ流体からフェルミ流体へのクロスオーバーを観測した。

(3) 重い電子系における新規な超伝導状と量子臨界性：

角度分解熱伝導率測定により、反強磁性と超伝導が共存する  $UPd_2Al_3$  および空間反転対称性が破れた超伝導体  $CePt_3Si$  の超伝導ギャップの異方性を調べた。次いで、準2次元重い電子超伝導体  $CeCoIn_5$  の低温強磁場超伝導相において、理論的に可能性が指摘されていた FFL0 相の存在を超音波と核磁気共鳴により明らかにした。また、量子臨界点近傍にある  $CeCoIn_5$  の常伝導状態における非フェルミ流体的振る舞い、そして、ホール効果、磁気抵抗、ネルンスト係数の測定により観測した。更に、圧力により非フェルミ流体からフェルミ流体へ連続的に電子状態が変化する2次元重い電子系  $CeRIn_5$  ( $R=Co, Rh, Ir$ ) における電気抵抗、ホール係数、磁気抵抗、ネルンスト効果などの輸送係数の測定から、非フェルミ流体の領域では高温超伝導体同一の温度・磁場依存性を示すことを見出し、量子臨界点に近い非フェルミ流体の輸送現象の普遍的振る舞いを明らかにした。

(4) 核磁気共鳴・ミュオンスピン回転実験による超伝導特性の解明：

パイロクロア型オスミウム酸化物超伝導体において、カリウム・サイトの核磁気緩和率がラットリングと呼ばれる非調和格子振動によって引き起こされていることを見出し、これが超伝導と強く結合していることを実験的に示した。次に、磁場誘起超伝導を示す有機分子性固体  $(BETS)_2FeBr_4$  においてセレン核の核磁気共鳴スペクトルを観測し、交換磁場と外場がキャンセルすることによって超伝導が出現するという Jaccarino Peter 機構を検証した。更に、鉄ヒ素系超伝導体の母物質である  $BaFe_2As_2$  単結晶試料に対してヒ素サイトの NMR を行ない、1 次構造・反強磁性同時相転移を検証し、常磁性状態における異方的反強磁性スピン揺らぎを見出した。一方、ミュオンスピン回転法を用いてピスマス系銅酸化物、層状チッ化物、および鉄砒素系層状化合物などの超伝導体において、超流体密度が温度・磁場に対して示す応答を測定し、超伝導秩序変数の異方性や実空間での分布、擬ギャップについての情報を得た。また、軽元素ネットワーク型超伝導体  $Ln_2C_3$  ( $Ln=La, Y$ ) について、ミュオンスピン回転法による磁場侵入長の測定から明確な二重ギャップの証拠を得ることができた。また、ホウ化物超伝導体  $YB_6$  の磁束格子状態を明らかにした。

(5) 新規超伝導体の開発：

ミスフィット層状硫化物に水分子を層間に導入して新たな超伝導体を発見した。また  $Ca$  をインターカレートしたグラファイト ( $CaC_6$ ) において、8GPa の圧力下で転移温度  $T_c$  が 15.1K まで上昇すること、さらに高い圧力では構造が不安定となり、3K 程度の低い転移温度の相に一次転移することを発見した。一方、空間反転対称性を有さない結晶構造からなる新規超伝導体を多数発見した。約 2K の超伝導転移温度を示す  $Rh_2Ga_9$ 、 $Ir_2Ga_9$  の他、スピン-軌道相互作用が期待される Pt, Ir などの 5d 遷移元素を含んでいる物質、更には鉄砒素超伝導体と同じ構造を有する Ir リン化合物があり、エキゾチックな対状態も期待できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 20 件)

K. Kitagawa, N. Katayama, K. Ohgushi, and M. Takigawa, "Antiferromagnetism of  $SrFe_2As_2$  studies by single crystal  $^{75}As$ -NMR", J. Phys. Soc. Jpn. in press 査読有

M. Yamashita, N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Thermal-transport measurements in a quantum spin-liquid state of the frustrated triangular magnet  $k-(BEDT-TTF)_2Cu_2(CN)_3$ ", Nature Physics, **5** 44-47, (2009) 査読有

K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, and Y. Matsuda, "Microwave Penetration Depth and Quasiparticle Conductivity of  $PrFeAsO_{1-y}$  Single Crystals: Evidence for a Full-Gap Superconductor", Phys. Rev. Lett. **102**, 017002-1-4, (2009) 査読有

M. Hiraishi, R. Kadono, S. Takeshita, M. Miyazaki, A. Koda, H. Okabe, and J. Akimitsu, "Full Gap Superconductivity in  $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$  Probed by Muon Spin Rotation", J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 023710-1-4 (2009) 査読有

K. Kitagawa, N. Katayama, K. Ohgushi, M. Yoshida and M. Takigawa, "Commensurate Itinerant Antiferromagnetism in  $BaFe_2As_2$ :  $^{75}As$ -NMR Studies on a Self-Flux Grown Single Crystal", J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114709-1-6 (2008) 査読有

M. Matsuda, M. Fujita, S. Wakimoto, J. A. Fernandez-Baca, J. M. Tranquada and K. Yamada, "Magnetic Dispersion of the Diagonal Incommensurate Phase in Lightly Doped  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ", Phys. Rev. Lett. **101**, 197001-1-4

(2008) 査読有

S. Kuroiwa, Y. Saura, J. Akimitsu, M. Hiraishi, M. Miyazaki, K. H. Satoh, S. Takeshita and R. Kadono, "Multigap Superconductivity in Sesquicarbides  $\text{La}_2\text{C}_3$  and  $\text{Y}_2\text{C}_3$ ", Phys. Rev. Lett. **100**, 097002-1-4 (2008) 査読有

T. Hanaguri, Y. Kohsaka, J. C. Davis, C. Lupien, I Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, M. Ono and H. Takagi, "Quasiparticle interference and superconducting gap in  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ", Nature Physics **3**, 865-871 (2007) 査読有

T. Shibayama, M. Nohara, H. A. Katori, Y. Okamoto, Z. Hiroi, and H. Takagi, "Superconductivity in  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  and  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  without Inversion Symmetry", J. Phys. Soc. Jpn. **76** 073708-1-4 (2007) 査読有

R. Kadono, S. Kuroiwa, J. Akimitsu, A. Koda, K. Ohishi, W. Higemoto, and S. Otani, "Microscopic properties of vortex states in  $\text{YB}_6$  probed by muon spin rotation", Phys. Rev. B **76**, 094501-1-11 (2007) 査読有

S. Wakimoto, K. Yamada, J.M. Tranquada, C.D. Frost, R.J. Birgeneau and H. Zhang, "Disappearance of Antiferromagnetic Spin Excitations in Overdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ", Phys. Rev. Lett. **98**, (2007) 247003-1-4 査読有

H. Hikara, S. Ohta, S. Wakimoto, M. Matsuda and K. Yamada, "Ni-Impurity Effects on Incommensurate Spin Correlations in the Superconducting Phase of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  near the Spin-Glass Phase Boundary", J. Phys. Soc. Jpn. **76** 074703-1-6 (2007) 査読有

M. Yoshida, K. Arai, R. Kaido, M. Takigawa, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, "NMR Observation of Rattling Phonons in the Pyrochlore Superconductor  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ ", Phys. Rev. Lett. **98** 197002-1-4 (2007) 査読有

A. Gauzzi, S. Takashima, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, N. Emery, C. Herold, P. Lagrange, and G. Loupiau, "Enhancement of superconductivity and evidence of structural instability in intercalated graphite  $\text{CaC}_6$  under high pressure", Phys. Rev. Lett. **98** 067002-1-4 (2007) 査読有

Y. Matsuda and H. Shimahara, "Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov state in heavy Fermion superconductors", J. Phys. Soc. Jpn. **76** 0510 05-1-16(2007) 査読有

S. Fujiyama, M. Takigawa, J. Kikuchi, H.-B. Cui, H. Fujiwara, and H. Kobayashi, "Compensation of Effective Field in the Field-Induced Superconductor  $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{FeBr}_4$  Observed by  $^{77}\text{Se}$  NMR", Phys. Rev. Lett. **96** 217001-1-4 (2006) 査読有

Y. Matsuda, K. Izawa and I. Vekhter, "Nodal structure of unconventional superconduct

ors probed by angle resolved thermal transport measurements", J. Phys. Soc. Jpn. **18** R705-R752 (2006) 査読有

H. Matsui, K. Terashima, T. Sato, T. Takahashi, M. Fujita and K. Yamada, "Direct observation of a nonmonotonic  $\text{dx}^2\text{-y}^2$ -wave superconducting gap in the electron doped High-Tc superconductor  $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ ", Phys. Rev. Lett. **95**, 017003-1-4 (2005) 査読有

R. Kadono, K. Ohishi, A. Koda, S.R. Saha, W. Higemoto, M. Fujita and K. Yamada, "Field-Induced Uniform Antiferromagnetic Order Associated with Superconductivity in  $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **74** 2806-2812 (2005) 査読有

GH.Gweon, T.Sasagawa, SY.Zhou, J.Graf, H.Takagi, DH.Lee, A.Lanzara, "An unusual isotope effect in a high-transition-temperature superconductor", Nature, **430** 187-190 (2004) 査読有

[学会発表](計4件)

M. Takigawa, "Novel Ordered Phases in the Shastry-Sutherland Spin System  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ", 4<sup>th</sup> international Conference on Highly Frustrated Magnetism, 2008年9月7-12日 Braunschweig, ドイツ 招待講演

M. Matsuda, "Exotic Superconducting State Embedded in the Hidden Order of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ ", American Physical Society, March Meeting 2008年3月10-14日、New Orleans, アメリカ合衆国 招待講演

K. Yamada, "Neutron scattering study on dual nature of magnetic excitations in high temperature superconductors", 8<sup>th</sup> International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors, 2007年8月20-24日、仙台 招待講演

H. Takagi, "Spin and charge frustration in new Ir and Rh spinel oxides", International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2007年5月13-18日 Houston アメリカ合衆国 招待講演

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

瀧川 仁 (TAKIGAWA MASASHI)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：10179575

(2)研究分担者

松田 裕司 (MATSUDA YUJI)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50099816

高木 英典 (TAKAGI HIDENORI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教

授

研究者番号：40187935

山田 和芳 (YAMADA KAZUYOSHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：70133293

門野 良典 (KADONO RYOUSUKE)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学

研究所・教授

研究者番号：10194870