

平成21年4月30日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16076209

研究課題名（和文） フラストレート系における超伝導探索

研究課題名（英文）

Search and Studies for New Superconductors in Frustrated Systems

研究代表者

佐藤 正俊 (SATO MASATOSHI)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：40092225

研究成果の概要：銅酸化物高温超伝導体以後初の 3d 電子超伝導体である $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導状態を、特に、その 2 次元三角格子がもつ幾何学的フラストレーションに注目しながら多様な実験手段で研究した。その結果、この系が、大方の予想に反して、スピナー重項の超伝導電子対を持つことを確立した。また、類似系でいくつかの超伝導体を発見した。さらに、各種フラストレート系酸化物の異常ホール効果、マルチフェロイック現象に新規物質・物性を開拓した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	8,700,000	0	8,700,000
2005年度	8,700,000	0	8,700,000
2006年度	8,700,000	0	8,700,000
2007年度	8,700,000	0	8,700,000
2008年度	8,700,000	0	8,700,000
総計	43,500,000	0	43,500,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：超伝導、物質開発

1. 研究開始当初の背景

幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系（強く相互作用する電子系）を中心に、新型超伝導や他の新物性を開拓する研究の機が熟していた。電子同士の相互作用によって現れるエキゾチックな超伝導や、フラストレーションがもたらす新規な磁気・輸送特性の発掘が、銅酸化物高温超伝導体の研究が進むにつれて現実的なものとなっていたからである。例えば、2次元三角格子系 NaCoO_2

へ水分子をインターカレートして得られる $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$, $y \sim 1.3$) の超伝導が室町らによって発見されたが、これは、磁気ゆらぎが大きい 2 次元 RVB (Resonating-valence bond) 状態を持つとされる銅酸化物高温超伝導体と同様にも考えられる新規な系であった。銅酸化物高温超伝導体研究において培った知識を基盤に研究すれば、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に限らない新規物質を発見し、それに続く新規な物性の開拓、物理概念の構築が期待される

状況であった。

2. 研究の目的

銅酸化物高温超伝導体研究で培った物質に関する新たな知識をもとに、強相関電子系を中心にしての、興味ある物質と物性の開拓を進める。これによって、物性研究分野における新たな物理概念の発見、構築を進める。

3. 研究の方法

(1) $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$, $y \sim 1.3$) の磁気・輸送・熱特性の巨視的物性量や核磁気共鳴、中性子散乱等、微視的測定を進め信頼性の高いデータを取り、その超伝導状態を理解し、その超伝導の起源を明らかにする。特に大型単結晶を用いた中性子非弾性散乱実験によって磁気励起スペクトルを観測し、その超伝導発現における磁性の役割を明らかにする。 T_c への不純物効果の実験的確立も超伝導対称性の決定のために重要である。また、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の修飾、例えば、高圧処理、高酸素圧処理、低湿度処理等を行い、超伝導特性の変化を解析するとともに、より高度な探索研究を行う。

(2) Co 酸化物では、そのスピン状態が温度によってしばしば移り変わることが知られている。電子状態のこのような微妙さに留意して、構造や電子キャリア数等の各種物質パラメータを変化させた物性制御が可能である。これに基づいた物質合成により新規物性の創成を試みる。また、このスピン状態変化を伴った電子励起が超伝導の発現に寄与する可能性についても追究する。

(3) 遷移金属元素をふくむ磁気フラストレート系（三角格子系、スピネル系、パイロクロア系等）を対象にした物質探索を進める。これによって新規物質のバラエティを増やしながら、これまでにない新しい物理現象を追求し、これに基づいた物理概念の構築へとつなぐ。

4. 研究成果

(1) $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導を理解するため、母物質の Na_xCoO_2 をも対象にして、多岐にわたる方面から研究を進めた結果、以下のような成果をあげた。

① NMR ナイトシフトの測定によって、この系が spin singlet の超伝導電子対を持つことを示し、理論、実験の双方から世界の多くの研究者が主張した spin triplet 説を覆した。この結果は、大型単結晶を用いた中性子磁気非弾性散乱実験によって観測した磁気励起スペクトルの振舞いが指し示す結果ともよ

く合致する。さらに超伝導転移温度 T_c を Co の核四重極周波数 ν_Q に対してプロットした T_c - ν_Q 相図を確立し、この相図のどこでもこの超伝導が spin singlet の電子対を持つことを曖昧さのない形で示した。

② 超伝導転移温度 T_c の非磁性不純物による減少は、 d 波の対称性のようなエキゾチック超伝導に期待されるものよりはるかに小さく、むしろこの超伝導が通常の電子・格子相互作用によって生じていることを示唆する。これは、 ^{16}O を ^{18}O で置換して求めた T_c の変化（アイソトープ効果）が極めて小さいことと矛盾するようであるが、じつは電子の強相関効果を考えれば理解される。ただ、NMR 核磁気緩和率 $1/T_1$ の温度変化にいわゆるコヒーレンスピークが見られないことに、この超伝導がエキゾチックである可能性をわずかに残す。

③ $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ に見られる二つの相転移に関して、NMR、中性子散乱実験を行い、秩序相での磁気構造を決定した。これによって、この系の電子系が持つ磁氣的相互作用がどのようなものであるかが解決され、それに追従する研究が数多くなされた。

④ ソフト化学的合成や化学分析の手法で水和物の真の化学式を $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z(\text{H}_2\text{O})_n\text{CoO}_2$ ($x \approx 0.35$, $z \approx 0.16$, $n \approx 1.14$) と決定し、さらその構造も精密に理解した。また、従来の P2 型 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ とは異なる積層様式を持つ、新超伝導体 P3 型 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を発見した。こわえて、コバルト価数を +3.4 に保った相図の詳しい情報を提供した。

(2) パイロクロア型酸化物 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ の特異な異常ホール効果の発見とそれに続く理解を進めた。異常ホール効果は、古くから解決されていなかった、物性分野の重要課題である。我々が $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ に発見したその特異な振舞いは、異常ホール効果の理解の大きなきっかけになった。見つかった振舞いが極めて特徴的に理論のまな板にのせやすかったからである。この特異さの起源について、3 個の局所電子スピンのひとつの面でない (coplanar でない) ことによって生じるスピカイラリティの効果が考えられた。すなわち、その電子波動関数の位相（ベリー位相）への効果が、その異常ホール効果の起源であるとされたが、我々は、磁気構造の磁場依存性を中性子散乱実験によって調べた結果をベースに考察しそれを否定した。最近、そのことに関して、異なった機構に基づいた理論が出され、我々の主張が正しいことが判明した。これは、固体電子論において未解決であった問題を解明した重要な仕事である。

(3) 量子スピン系におけるマルチフェロイック現象を初めて発見した。マルチフェロイック現象とは nontrivial な構造への磁気秩序と強誘電性が同時に生じる現象をさす。こ

れは、外部からの電場（もしくは磁場）によって、その磁気構造（もしくは電気分極）をコントロールできる可能性を与えるばかりでなく、物理現象自体に対する興味を与えてくれる。我々は特に CuO_2 四角形が辺を共有して作り出す、いわゆる CuO_2 リボン鎖系に注目した。これが、幾何学的フラストレーションのために、nontrivial な磁気秩序を示すからである。その結果として、 LiVCuO_4 がマルチフェロイック物質であることを発見した。これは、スピンの大きさが $1/2$ の量子スピン系であり、他のマルチフェロイック物質には無い特徴を持ち合わせる初のものとなった。同時に、 CuO_2 リボン鎖をもつ類似物質に対する研究を進め、例えば、 LiCu_2O_2 について、多くの研究者がなし得なかった磁気構造決定を行い、マルチフェロイック現象研究に大きな情報を与えた。

(4) 高温超伝導体研究分野での成果について。銅酸化物の高温超伝導体については、特に、一次元的磁気・電荷複合秩序といわれる“ストライプ秩序”に関して中性子非弾性散乱を進め、フォノンの挙動について情報を与えた。これは、銅酸化物の超伝導研究に関して、本研究代表者が行った最も新しい結果である。一方、最近発見された鉄プニクタイト超伝導体の研究を、特に Co をドーピングした系について進め、Co ドーピングが T_c を大きくは変えないことを指摘し、さらには NMR 核磁気緩和率の測定から、この超伝導が、大方の予想する超伝導対称性を持ち合わせているかどうかについて、解決しなくてはならない重要課題を指摘している。

(5) Co の酸素欠損型ペロフスカイト化合物系のスピン状態変化がどのような因子に支配されているかを明らかにし、それによって大きな影響を受ける物性の制御法を明らかにした。

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] (主なもの 11 件収録、他の論文を含め総計 23 1 件)

- ① S. C. Lee, A. Kawabata, T. Moyoshi, Y. Kobayashi and M. Sato
Distinct transport behaviors of $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{AsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x=0.11$) between the superconducting and nonsuperconducting metallic y regions divided by $y \sim 0.05$
J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) No. 4 043703(1-4) 有
- ② T. Moyoshi, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato and K. Kakurai
Magnetic Excitations of $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{D}_2\text{O}$

-Neutron Scattering-

- J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) No. 7 073709 (1-4) 有
- ③ Y. Naito, K. Sato, Y. Yasui, Y. Kobayashi, Y. Kobayashi and M. Sato
Ferroelectric Transition Induced by the Incommensurate Magnetic Ordering in LiCuVO_4
J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) No. 2 023708 (1-3) 有
- ④ Y. Yasui, T. Kageyama, T. Moyoshi, M. Soda, M. Sato and K. Kakurai
Studies of the Anomalous Hall Effect and Magnetic Structure of $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ - Test of the Chirality Mechanism-
J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) No. 8 84711-(1-11) 有
- ⑤ M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, M. Soda, Y. Yasui, M. Sato and K. Kakurai: Magnetic Correlation of Na_xCoO_2 and Successive Phase Transitions of $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ -NMR and Neutron Diffraction Studies- 有
J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) No. 11 3046-3056.
- ⑥ Y. Kobayashi, H. Watanabe, M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Mori and M. Sato
 ^{59}Co -NMR Knight Shift of Aligned Crystals and Polycrystalline Samples of Superconducting $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2\cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$
J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) No.6 1800-1805 有
- ⑦ Tachibana M, Yoshida T, Kawaji H, Atake T, and Takayama-Muromachi E
Evolution of electronic states in RCoO_3 (R=rare earth): Heat capacity measurements
PHYSICAL REVIEW B **77** 094402/1-5 2008 有
- ⑧ Isobe M, Onoda M, Shizuya M, Tanaka M and Takayama-Muromachi E
Structure of the monoclinic-form misfit-layer compound, $(\text{Ca}_{0.85}\text{OH})_{2\alpha}\text{CoO}_2$ ($\alpha \sim 0.57822$)
PHYSICAL REVIEW B **129** 14585-14596 2007 有
- ⑨ Sakurai H, Tsujii N, Suzuki O, Kitazawa H, Kido G, Takada K, Sasaki T, and Takayama-Muromachi E
Valence and Na content dependences of superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$
PHYSICAL REVIEW B **74** 092502/1-4 2006 有
- ⑩ Sakurai H, Takada K, Sasaki T and Takayama-Muromachi E
Phase diagram of superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$
JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN **74** 2909-2912 2005 有
- ⑪ Takada K, Sakurai H,

Takayama-Muromachi E, Izumi F, Dilanian RA, and Sasaki T
A new superconducting phase of sodium cobalt oxide
ADVANCED MATERIALS 16
1901-1905 2004 有

〔学会発表〕（11件収録、他の学会発表を含めた研究代表者分が248件、分担者分は略）

- ① M. Sato
Relationship between Magnetic Structure and Ferroelectricity of Systems with CuO_2 Ribbon Chains
Int. Symposium on Structure-Property Relationship in Solid State Materials
June 29-July 3, 2008 Nantes France
- ② M. Sato, Y. Kobayashi, M. Yokoi and T. Moyoshi On the Superconducting State of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
Int. Symposium on Anomalous Quantum Materials 2008 and the 7th Asia-Pacific Workshop, Nov. 8-10, 2008 Tokyo.
- ③ 佐藤正俊
Nontrivial な磁気構造を持つ系の異常ホール効果—パイロクロア系、スピングラス系を中心に—
日本応用磁気学会 第25回化合物新磁性材料研究会「磁氣的フラストレーションが誘起する異常磁気伝導現象 - 異常ホール効果を中心に」
青山学院大学 2007年6月20日
- ④ 佐藤正俊
高温超伝導研究とその後の物質開発
第18回佐々木学術講演会 Dec. 21-22日 (2007) 東京大学山上会館
- ⑤ M. Sato
Unusual Behavior of the Anomalous Hall Effect of Systems with Non-Trivial Magnetic Structures
Int. Conf. Magnetism Kyoto, August 20-25 2006
- ⑥ M. Sato
NMR and Neutron Scattering Studies on the Superconductivity of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
First International Workshop on the Physical Properties of the Lamellar Cobaltates
July 16-17, 2006 Orsay France
- ⑦ Takayama-Muromachi E
Ferrimagnetic Ordered perovskite of $\text{Sr}_8\text{Cu}_4\text{ARe}_3\text{O}_{24}$ (A=Sr, Ca) prepared under high pressure
Magnetic Materials & Their Applications for 21st Century 2008年10月21日
National Physical Laboratory, India, New Delhi, India

- ⑧ Takayama-Muromachi E
High pressure synthesis and physical property measurements of perovskite transition-metal oxides
XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2008) 2008年8月27日
大阪国際会議場
- ⑨ Takayama-Muromachi E
Chemical aspect of the sodium cobalt oxyhydrate superconductor
International Conference on Electronic Materials 2008 2008年7月28日
Hilton Sydney, Sydney, Australia
- ⑩ Takayama-Muromachi E and Kishi T
Research and Development of Fine Ceramics - Roadmaps in Japan and Strategies in NIMS
The 1st International Congress on Ceramics (ICC) 2006年6月26日
Westin Harbour Castle, Toronto, Canada
- ⑪ Takayama-Muromachi E
Search for New Superconductors and Related Materials
18th International Symposium on Superconductivity 2005年10月24日
つくば国際会議場

〔図書〕（計4件）

- ① 佐藤正俊
コバルト酸化物の超伝導
パリテイ23 (2008) No. 5 p17-21.
- ② 佐藤正俊、小形正男
コバルト酸化物の超伝導
「新超電導物質探索に関する調査」報告書
p126-132 2008年3月
- ③ Y. Ihara, K. Ishida, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi
Nova Science Publishers
Phase diagram for $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_2\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.
In: B. P. Martins (Ed), New Research on Superconductivity,
2007 p59-p103
- ④ K. Takada, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi
Springer
Physics and Chemistry of the Cobalt Oxide Hydrate Superconductor. In: A. V. Narlikar (Ed) Frontiers in Superconducting Materials
2005 p651-p682

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
佐藤正俊 (SATO MASATOSHI)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：40092225

(2) 研究分担者 (H16-19)

室町英治 (MUROMACHI EIJI)
物質・材料研究機構 超伝導材料センター
グループリーダー
物質・材料研究機構 フェロー
研究者番号：30343833

(3) 連携研究者 (H20)

室町英治 (MUROMACHI EIJI)
物質・材料研究機構 フェロー
研究者番号：30343833