

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350029

研究課題名（和文） 新規二次元遍歴電子系化合物の創製と異常物性の探索

研究課題名（英文） Syntheses of New 2-Dimensional Itinerant-Electron Compounds and Search for Novel Physical Properties

研究代表者

吉村 一良 (YOSHIMURA KAZUYOSHI)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70191640

研究成果の概要（和文）：

二次元格子系における遷移金属化合物において電子状態を制御し、新たな二次元遍歴電子系化合物の構築を目指す研究を行った。その結果、二次元遍歴電子系の SrCo_2P_2 の強磁場磁化過程において、60T 付近で遍歴電子メタ磁性転移を初めて見出した。また Sr を Ca に置換することでこの系が強磁性量子臨界点に近づく振る舞いを明らかにした。さらに超伝導を示す二次元遍歴電子系 $\text{Fe}(\text{Te}-\text{Se})$ において、 ^{125}Te NMR による微視的物性研究を行い、この系の超伝導が反強磁性揺らぎによることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The research on 2-dimensional itinerant-electron systems has been conducted in order to investigate and to establish novel 2-dimensional itinerant-electron systems by controlling the electronic states of transition-metal elements. As a result, we newly found the itinerant-electron metamagnetic transitions around 60 T in the high-field magnetization process of SrCo_2P_2 . By substituting Ca for Sr, the system was found to approach the QCP of the 2D itinerant ferromagnetism. In the 2-dimensional superconducting system $\text{Fe}(\text{Te}-\text{Se})$, furthermore, physical properties were investigated by utilizing ^{125}Te NMR. Consequently, the mechanism of this superconductivity was found to be due to the antiferromagnetic spin-fluctuation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2011 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：無機固体化学、遍歴電子化合物、強相関電子系化合物、二次元電子系、遍歴磁性、超伝導、スピン揺らぎ、スピンプラストレーション

 1. 研究開始当初の背景
 新たな量子物性を生み出す新物質の創製

 は、無機化学・物性化学の基礎研究・実用
 研究の両分野の発展に大きな貢献をもた

らす重要な役割を担っている。酸化物高温超伝導体や有機超伝導体、重い有効質量をもった電子系化合物の発見以来、強い電子相関に由来する現象に興味もたれ、物性科学分野において研究の一大トピックスとして多くの研究が精力的に行われてきている。その中でも磁性と超伝導は、現代の物性化学も含めた固体物性分野での最も重要なテーマであり、新たな遍歴電子磁性体やエキゾチック超伝導体を構築・創製し、新規な電子状態を明らかにすることは、新たなブレイクスルーにつながる研究となり得る。最近発見された超伝導転移温度 T_c が 50 K 以上にも及ぶ一連の超伝導体 $RO_{1-x}F_xFeAs$ (R =希土類金属)は、銅酸化物超伝導体に代わる新たな研究材料として、応用・基礎研究の両面から注目されているのはその典型例である。この超伝導体 $RO_{1-x}F_xFeAs$ は RO 層と $FeAs$ 層が交互に積層した物質の酸素の一部をフッ素で置き換えた物質である。この化合物の構造においてもっとも重要な特徴は、二次元電子面を形成する正方格子 $FeAs$ 層にある。その二次元遍歴電子状態が磁気揺らぎの大きさや波数に依存し超伝導をはじめとする様々な物性を生み出していると考えられる。我々はその二次元格子系における、鉄をはじめとする遷移金属元素の電子状態を制御し、高温超伝導体や二次元遍歴電子強磁性体を創製し、それらの相関関係や電子状態制御に伴う新奇物性の開発の重要性に注目し、新たな二次元遍歴電子系化合物系の構築を目指す研究を計画するものである。

2. 研究の目的

新たな量子物性を生み出す新物質の創製は、無機・物性化学の基礎研究・実用研究の両分野の発展に大きな貢献をもたらす重要な役割を担っている。本研究では、二次元格子における、鉄をはじめとする遷移金属元素の電子状態を制御し、高温超伝導体や二次元遍歴電子強磁性体を創製し、それらの相関関係や電子状態制御に伴う新奇物性の開発の重要性に注目し、新たな二次元遍歴電子系化合物系の構築を目指す研究を計画するものである。具体的には、 $(Sr-Ca)FeO_2$ 系、 $Fe(Te-Se)$ 系、および、 Fe_3GeTe_2 系や $SrCo_2P_2$ 系を中心に、新規の二次元遍歴電子化合物を探索・創製し、単結晶合成・化学的評価を行い、その遍歴電子物性を、マクロな基礎物性および、ミクロな面から核磁気共鳴を用いて詳細に調べ、新奇二次元遍歴電子系の構築することを目的とする。 $Fe(Te-Se)$ 系の結晶構造と類似の層状構造となっていて、この物質に組成制御してキャリアー濃度を変化させることを試み、その二次元強磁性の観点から量子臨界点に近づけることにより、非フェルミ液体的挙動や異方的超伝導の発現など、異常な二

次元系遍歴電子の振る舞いが見出される可能性が高い。このような磁気的な異常や磁気揺らぎは、異方的な強相関系超伝導発現に結びつくと考えられ、新たな高温超伝導系発見へも大いに結びつくと考えている。また、 ACo_2P_2 (A =アルカリ土類、希土類)などの二次元遍歴電子強磁性の系に関しても同様に新規物質創製を行い、新規異常物性探索を行い、二次元遍歴電子強磁性の系の物性を明らかにし、遍歴電子系のスピン揺らぎ理論と定量的に比較検討することによって二次元遍歴電子磁性系についても明らかにし無機物性化学を確立していくことを目的としている。

3. 研究の方法

二次元積層構造の組み合わせの制御と酸素などの不定比性に着目して新物質探索・合成を行う。その際、通常の固相反応法、フラックス法、化学輸送法などに加えて、最近、鉄化合物に対して申請者たちが開発した金属ハイドライド還元法 (*Nature* 450, 1062 (2007), *Nature Chemistry* 1, 371 (2009), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 5740 (2008), *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3764 (2008); 131, 221 (2008)) による低温合成や、熱間静水圧プレス (HIP) 法および冷間静水圧プレス (CIP) 法を用いた高压合成法による合成を行うことにより幅広く新物質探索・開発を行う。上記二次元遍歴系物質開発で合成を行った化合物について、電気抵抗、磁気、比熱といったマクロ測定と核磁気共鳴などのミクロ物性評価測定を総合して行い、新奇二次元遍歴電子物性を探索・創製し確立していく。

本研究では、二次元格子系における、鉄をはじめとする遷移金属元素の電子状態を制御し、高温超伝導体や二次元遍歴電子強磁性体を創製し、それらの相関関係や電子状態制御に伴う新奇物性の開発の重要性に注目し、新たな二次元遍歴電子系化合物系の構築を目指す研究を計画するものである。申請者らは、鉄酸化物に対して金属ハイドライドを用いた低温固相反応を行うことにより、通常の手法より遥かに多くの欠損を導入することに成功し、鉄が酸素により平面状に囲まれた画期的な配位状態をもつことを明らかにした。その結果、 Fe 酸化物系で無限層化合物である $SrFeO_2$ (*Nature* 450, 1062 (2007))、二本足梯子化合物 $Sr_3Fe_2O_5$ (*Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 5740 (2008)) とを合成することに初めて成功した。これらはネール温度 $T_N=470K$, $280K$ の反強磁性絶縁体であるが、これらの化合物を金属化し二次元遍歴電子系化させることにより、高温超伝導体または高いキュリー温度 T_C の強磁性体の創製につ

ながらと考えている。実際、最近では高圧下において SrFeO_2 の遍歴電子強磁性化に成功しており (*Nature Chemistry* 1, 371 (2009))、さらにキャリアドープや FeO_4 構造の変化させ、新規遍歴電子系の創製に成功すれば、異方性の大きな超伝導体や強磁性体が合成でき、実用化にも非常に重要な系となり得る。また、二次元遍歴電子系の理論体系を構築する上でも非常に大きな実験的情報を提供する重要な研究となることが期待される。また、最近の注目されている東工大の細野らのグループによる鉄系高温超伝導体の発見は、本研究を遂行する上で非常に参考になり、同様の構造を有する超伝導体 $\text{Fe}(\text{Te-Se})$ や二次元遍歴電子磁性系 ACo_2P_2 (A =アルカリ土類、希土類) の単結晶化にごく最近成功しており、この系を用いた研究をスタートさせており本研究において発展させ、新規遍歴電子系の創製に結びつけていく。

4. 研究成果

本研究は新規二次元電子系化合物の物質探索とその物性評価を目的としている本研究の中心は、所謂 1-1 系と呼ばれる $\text{Fe}(\text{Te-Se})$ 系と ThCr_2Si_2 型構造 ($I4/mmm$) を有する化合物群であり、 Fe カルコゲナイド系での高温超伝導 (エキゾチック超伝導)、および、 SrCo_2P_2 での遍歴電子メタ磁性転移、 LaCo_2P_2 、 ACo_2Se_2 (A =アルカリ金属など) における二次元遍歴電子強磁性性についての研究である。

AEC_2P_2 (AE =アルカリ土類、希土類など) や ACo_2Se_2 は辺共有した Co_2P_2 四面体層と AE や A サイト層が交互に積層した構造であり、鉄砒素系超伝導体と同じ構造である。また $AE-A$ サイトに入る原子によって種々の磁性を示すことが明らかになっているが、基本的に本物質群での秩序相においては、 Co_2P_2 面内で磁気モーメントが強磁性的に揃っており、二次元遍歴電子強磁性が本質である。これらの強磁性体において、共通してキュリー温度近傍でアロット・プロットは成り立たず、 $M^2=H$ が成立することが明らかになり、自由エネルギーのランダウ展開の磁化の 6 次項が非常に重要であることが明らかになった。

また SrCo_2P_2 で遍歴電子メタ磁性転移が新たに発見された (図 1)。この実験結果において、遍歴電子メタ磁性転移は基本的に 2 段階ステップの転移となっていることが明らかになり (図 1)、これまでの単純な自由エネルギーの展開理論では説明がつかず、新たな遍歴電子メタ磁性転移の理論体系の構築の必要性を促す結果となっている。すなわち常磁性状態の中で一旦メタ磁性転移が起こり、その後、強磁性状態へメタ磁性転移すると考えることによって初めて説明がつくと考えられ、自由エネルギーの磁化の 6 次項の重要性を明確に裏付けていて、遍歴電子理論的

にも新展開へとつながる可能性を示唆している。

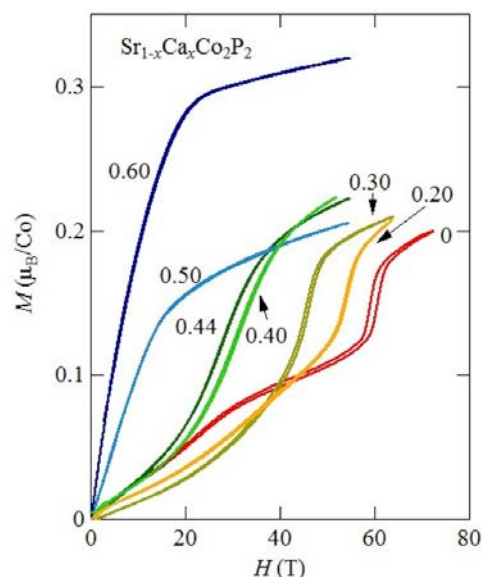


図 1. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ 系のメタ磁性転移

さらに、NMR を用いた実験や遍歴電子強磁性に対する拡張されたスピンゆらぎ理論による定量的解析によって、これら遍歴電子系の二次元強磁性およびメタ磁性転移が定量的に理解できることがわかった。

また超伝導を示す二次元遍歴電子系化合物である $\text{Fe}(\text{Te-Se})$ 系において、 ^{125}Te NMR から微視的物性の研究を行った。反強磁性体 FeTe の Te サイトを Se で置換していくと反強磁性が抑えられ超伝導を発現するが、このことから本系の超伝導は、反強磁性量子臨界近傍の超伝導であることが示唆される。この鉄カルコゲナイド系の研究では、微視的なスピン揺らぎの描像から、確かにこの超伝導が反強磁性揺らぎと密接に関わっていることが明らかになった。またその反強磁性揺らぎは母体の FeTe の示す反強磁性とは関係のない、隠れた秩序変数であることを明らかにした。さらに、同様の構造をもつ高温超伝導体である AFe_2Se_2 ($A=\text{K, Cs, Tl}$ など) についても同様の振る舞いで見つかかり、反強磁性スピン揺らぎが超伝導発現に重要であることが明らかになった。これらの研究結果は本物質群が基本的に二次元遍歴電子 (反) 強磁性量子臨界点近傍の物質群であることを示していて、鉄系における超伝導と対比すべき系であり興味深い結果と言える。

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 60 件)

1. Magnetic properties of layered compounds LnCoAsO ($\text{Ln} = \text{lanthanoids}$) with itinerant-electron ferromagnetism”, Hiroto Ohta, Chishiro Michioka and Kazuyoshi Yoshimura, *Journal of Physics: Conference Series* **344**, 012025/1-7 (2012) 査読有 (10.1088/1742-6596/344/1/012025).
2. “Magnetic Properties of Itinerant Ferromagnet $\text{La}_{12}\text{Fe}_{57.5}\text{As}_{41}$ ”, Bin Chen, JinHu Yang, Sho Takehara, Hiroto Ohta, Chishiro Michioka, Kazuyoshi Yoshimura, *Journal of Physics: Conference Series* **344**, 012019/1-4 (2012) 査読有 (10.1088/1742-6596/344/1/012019).
3. “An oxyhydride of BaTiO_3 exhibiting hydride exchange and electronic conductivity”, Yoji Kobayashi, Olivier J. Hernandez, Tatsunori Sakaguchi, Takeshi Yajima, Thierry Roisnel, Yoshihiro Tsujimoto, Masaki Morita, Yasuto Noda, Yuuki Mogami, Atsushi Kitada, Masatoshi Ohkura, Saburo Hosokawa, Zhaofei Li, Katsuro Hayashi, Yoshihiro Kusano, Jung eun Kim, Naruki Tsuji, Akihiko Fujiwara, Yoshitaka Matsushita, Kazuyoshi Yoshimura, Kiyonori Takegoshi, Masashi Inoue, Mikio Takano and Hiroshi Kageyama, *Nature Materials* **3302/1-5** (2012) 査読有 (10.1038/NMAT3302).
4. “ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ ($0.4 \leq x \leq 1$): a New Oxygen-Deficient Perovskite Structure”, Takafumi Yamamoto, Yoji Kobayashi, Naoaki Hayashi, Cédric Tassel, Takashi Saito, Shoji Yamanaka, Mikio Takano, Kenji Ohoyama, Yuichi Shimakawa, Kazuyoshi Yoshimura, and Hiroshi Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11444-11454 (2012) 査読有 (10.1021/ja3007403).
5. “Superlattice Quantum Critical Point in the Cubic Metal $(\text{Sr}/\text{Ca})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ ”, Lina E. Klintberg, Swee K. Goh, Patricia L. Alireza, Paul J. Saines, David A. Tompsett, Peter W. Logg, Jinhu Yang, Bin Chen, Kazuyoshi Yoshimura, and F. Malte Grosche, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237008/1-5 (2012) 査読有 (10.1103/PhysRevLett.109.237008).
6. “Superconductivity and Itinerant Magnetism in Layered Fe-Chalcogenide and Co-Pnictide Systems”, Kazuyoshi Yoshimura, Chishiro Michioka, and Hiroto Ohta, *Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition*, 16F-T14-19/1-8 査読有.
7. “Large magnetoresistance effects in LnCoAsO ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) with a ferromagnetic-antiferromagnetic transition”, Hiroto Ohta, Chishiro Michioka and Kazuyoshi Yoshimura, *Phys. Rev. B* **84**, 134411-1-5 (2011) 査読有 (10.1103/PhysRevB.84.134411).
8. “Determination of the Co Valence in Bilayer Hydrated Superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy”, H. Ohta, K. Yoshimura, Z. Hu, Y. Y. Chin, H. -J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 066404-1-5 (2011) 査読有 (10.1103/PhysRevLett.107.066404).
9. “Macroscopic physical properties and spin dynamics in the layered superconductor $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_{1-x}\text{Se}_x$ ”, C. Michioka, H. Ohta, M. Matsui, J. Yang, K. Yoshimura, M. Fang, *Phys. Rev. B* **82**, 064506/1-7 (2010) 査読有 (10.1103/PhysRevB.82.064506).

[学会発表] (計 136 件)

1. K. Yoshimura, “Itinerant-Electron Magnetism in Fe(Co)-Based Transition-Metal Pnictide and Chalcogenide Layered Systems”, *The 11th International Conference on Ferrite* (招待講演), 2013年04月15日~2013年04月18日, Okinawa, Japan.
2. Kazuyoshi Yoshimura, “Superconductivity and Itinerant Magnetism in Layered Fe-Chalcogenide and Co-Pnictide Systems”, *The 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition* (口頭発表), 2012年10月14日~2012年10月18日, Yokohama, Japan.
3. K. Yoshimura, “Itinerant-Electron Metamagnetic Transition in layered $(\text{Sr}-\text{Ca})\text{Co}_2\text{P}_2$ System”, *The 10th International Conference on Research in High Magnetic Fields 2012* (口頭発表), 2012年07月03日~2012年07月06日, Wuhan, China.

4. K. Yoshimura, “Superconductivity and Itinerant-Electron Magnetism in Fe Chalcogenide and Co Pnictide layered Systems”, *International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2012)* (招待講演), 2012年04月29日～2012年05月04日, Istanbul, Turkey.
5. Kazuyoshi Yoshimura, Chishiro Michioka, and Hiroto Ohta, “Systematic investigations on superconductivity and itinerant magnetism in layered Fe-chalcogenide and Co-pnictide systems”, *INTERNATIONAL CONFERENCE ON LASER, MATERIALS SCIENCE & COMMUNICATION (ICLMSC-2011)* (招待講演), 2011年12月7日～2011年12月9日, Burdwan, India.
6. Kazuyoshi Yoshimura, Hiroto Ohta, Chishiro Michioka, Jinhua Yang and Minghu Fang, “Superconductivity and Itinerant-Electron Magnetism in Layered Fe(Co)-Based Chalcogenide and Pnictide Systems”, *Asian Powder Metallurgy Association (APMA2011)* (招待講演), 2011年10月30日～2011年11月2日, Jeju, Korea.
7. Kazuyoshi Yoshimura, Mami Matsui, Masatomo Kawa, Jinhua Yang, Hiroto Ohta, Chishiro Michioka, “Superconductivity and Itinerant-Electron Magnetism in layered Fe(Co)-based Chalcogenide and Pnictide Systems”, *2010 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem 2010)* (口頭発表), 2010年12月15日～2010年12月20日, Hawaii, USA.
8. Kazuyoshi Yoshimura, Chishiro Michioka, Mami Matsui, Hiroto Ohta, Jinhua Yang and Minghu Fang, “Intrinsic magnetization in the novel quasi-two-dimensional superconducting and magnetic $Fe_{1+\delta}Te_{1-x}Se_x$ system”, *International Conference on Magnetic Materials (ICMM-2010)* (招待講演), 2010年10月25日～2010年10月29日, Kolkata, India.

[図書] (計1件)

1. 「遍歴磁性とスピンゆらぎ」、高橋慶紀・吉村一良、(内田老鶴圃、2012年4月25日)、A5版・総ページ数：272 (ISBN978-4-7536-2081-4)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 一良 (YOSHIMURA KAZUYOSHI)
 京都大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：70191640

(2) 研究分担者

道岡 千城 (MICHIOKA CHISHIRO)
 京都大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：70378595