

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 1日現在

機関番号：14401

研究種目：特別推進研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20001004

研究課題名（和文） 多元環境下の新しい量子物質相の研究

研究課題名（英文） New Quantum Phases of Matter in Multidimensional Environments

研究代表者

北岡 良雄 (KITAOKA YOSHIO)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：70110707

研究成果の概要（和文）：

①多層型銅酸化物高温超伝導物質の系統的な研究から、高温超伝導現象の起源は反強磁性磁気秩序を生み出す超交換相互作用に起因することを明らかにし、発見以来 25 年経過してもなお混沌としていた銅酸化物高温超伝導現象を解明。②Fe ニクタイト系新高温超伝導体が超伝導状態は等方的なギャップを有するマルチギャップ符号反転 S_{\pm} 波モデルによって説明できることを示した。③六方晶フェライト $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ において電気磁気効果の室温弱磁場動作を世界で初めて実現。④価数転移の量子臨界点が磁場により誘起されることを理論的に示した。以上の多彩な系において「新しい量子物質相の発見や現象を解明。

研究成果の概要（英文）：

The research achievements include: (a) that the origin of high- T_c superconductivity (HTSC) in multilayer high- T_c copper-oxides materials is a super-exchange interaction that induces antiferromagnetic ordering; (b) that new iron-based HTSC can be well explained using a multiple gap sign-reversing s_{\pm} wave model with isotropic gaps and its T_c is highest when the FeAs local structure is regular tetrahedral; (c) that the room-temperature magneto-electric effect was realized in $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ at very weak magnetic field; (d) that the theory has theoretically shown that the quantum critical point of valence transitions is induced by a magnetic field, unraveling the existence of a novel quantum criticality.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	95,200,000	28,560,000	123,760,000
2009年度	83,600,000	25,080,000	108,680,000
2010年度	90,900,000	27,270,000	118,170,000
2011年度	90,800,000	27,240,000	118,040,000
2012年度	90,100,000	27,030,000	117,130,000
総計	450,600,000	135,180,000	585,780,000

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：強相関電子系物質、高温超伝導、磁気秩序、強誘電性、核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

物理学上の二つの重要な物理現象である「磁性」と「超伝導」は、長い間、相反する

ものと考えられてきたが、実は、両者が互いに深い関連をもっていることが分かってきた。これは、1986年に電子スピンの反対向

きに揃っている反強磁性絶縁体である銅酸化物に、キャリアをわずかにドーピングすることによって電気伝導を生じさせた結果、液体窒素温度(77K)を遥かに超える**高温超伝導現象**が発見されたことが契機となっている。さらに、2006年には、鉄ニクタイト系においても、最高転移温度($T_c=55K$)をもつ新高温超伝導物質が発見された。「なぜこのような遷移金属を含む系が高温超伝導現象を示すのか」、「どこまで T_c を上げることができるのか」など、これらの系の超伝導発現機構の解明は、物性物理学上の重要な研究課題である。

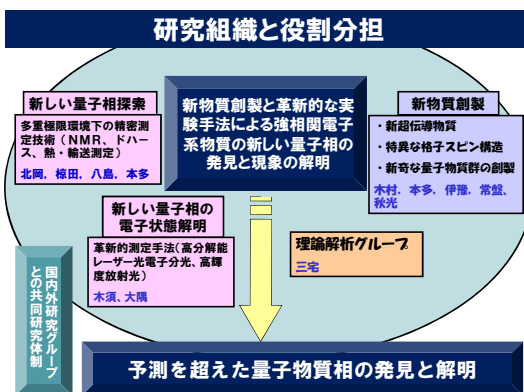
さらに、強相関電子系では、スピン・電荷・格子などの多自由度が複雑に絡み合う現象が起こることが分かってきた。「磁性と超伝導の協奏」以外にも、従来では相容れることのないと考えられてきた複数の電子物性の新しい協奏現象が生み出される。例えば磁性と相反する電子物性として長年考えられてきた「強誘電性」が、螺旋(らせん)磁気秩序を有する磁性体において出現することが、ここ数年の研究で明らかになってきた。このことは多彩な物性現象を俯瞰的な視野でとらえ、統一的な観点から研究を推進することが、強相関電子系物質の新しい量子相の発見と現象の解明には重要であることを示唆している。

2. 研究の目的

これまでの固体物理の研究では、従来は独立の物理現象としてとらえられていた磁性、超伝導、強誘電性の協奏効果および競合効果によって出現する「多元環境下での新しい量子物質相」の発見と現象を対象として、その発現機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

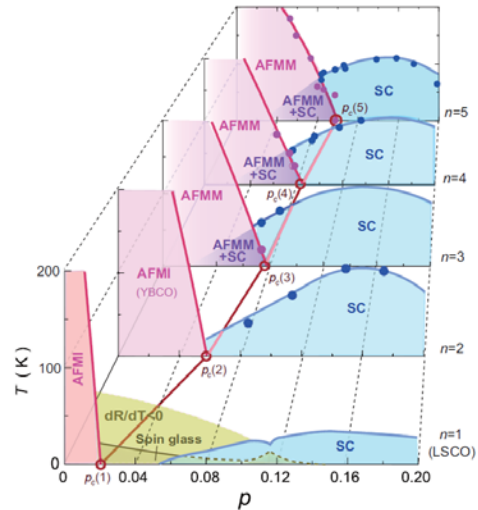
下図のような、研究体制の下で、強相関電子系物質における①新しい量子相探索グループ、②新しい量子相の電子状態解明グループ、③新物質創製グループ、④理論解析グループの4つのグループを構成して研究を実施した。



4. 研究成果

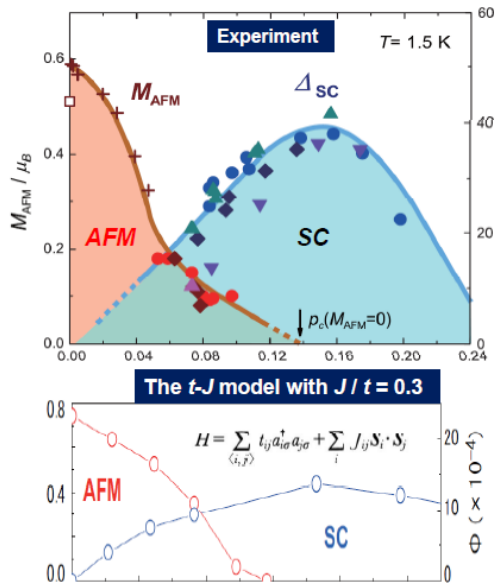
(1) 銅酸化物高温超伝導現象の解明

銅酸化物高温超伝導が発見後 25 年を経てもなお完全なる理解に至っていない一つの要因として、現在「銅酸化物高温超伝導体の相図」として信じられている単層 La-Cu-O 系の磁気超伝導相図が理論的に説明できないことにある。



単層 La-Cu-O 系(上図: $n=1$)ではキャリアドーピングによる CuO_2 面の乱れの影響が避けられない問題として残っていた。銅酸素面 (CuO_2 面)が3枚以上の多層型結晶構造では、 CuO_2 面が極めて理想的な平坦性を有する。特に内側の CuO_2 面には、わずかなキャリアがドーピングされている状態になることに着目し、理想的な CuO_2 面を有する多層型銅酸化物高温超伝導体の系統的な研究を進めてきた。Hg 系の5層型では10%程度のキャリア濃度まで反強磁性金属が安定し、超伝導ともミクロに共存するという、従来の高温超伝導の相図とは全く異なる結果を得た(上図: $n=3\sim 5$)。さらに、2層から5層に至る n 層型銅酸化物へと研究を展開した。その結果、反強磁性秩序と超伝導相の一樣共存相は低ドーピングの CuO_2 面に普遍的な性質であること、 CuO_2 層数の増大と共に、共存領域が拡大すること、枚数 (n) が減るに従い、反強磁性臨界点は低ドーピング側へ移ることが明らかにした(上図)。

この一連の研究を通じて明らかになった理想的な CuO_2 面の基底状態のホール濃度相図(下図)ドーピングされたモット絶縁体を記述する理論 (t - J) モデルによって定量的に説明できること、すなわち、高温超伝導の起源は「反強磁性秩序を生み出すものと同じのもの」、つまり反強磁性秩序を生み出す超交換相互作用 (J) に起因することを明らかにした。本成果は、発見以来 25 年経過してもなお混沌としていた高温超伝導現象の解明に導くものである。



(2) 鉄ニクタイト超伝導物質の新奇な超伝導状態の研究

LaFeAsO系(La1111系)の最適ドープ($T_c=28\text{K}$)から超過剰ドープ域($T_c=5\text{K}$)、さらにLaサイトの部分置換した30K以上の高い T_c をもつ物質系、ホールをドープした $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 系(BaK122系)、ペロフスカイトブロック層をもつ鉄系超伝導体($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{6-y}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (Al-42622系)などのFe系新超伝導物質を系統的に調べた。その結果、超伝導状態は等方的なギャップを有するマルチギャップ符号反転 S_{\pm} 波モデルを用いると、Fe系超伝導体のNMR緩和率の結果を矛盾なく説明できることを示した。一方、常伝導状態は、Al-42622系、BaK122系では明確な反強磁性スピン揺らぎの存在が観測されたのに対し、La1111系ではドープ量に依らず明確な反強磁性スピン揺らぎの発達は見られない。これらの結果から、超伝導発現の起源は、反強磁性スピン揺らぎだけでは説明できず、Fe系物質特有の軌道縮重効果などが何らかの役割を果たしていることを示唆した。

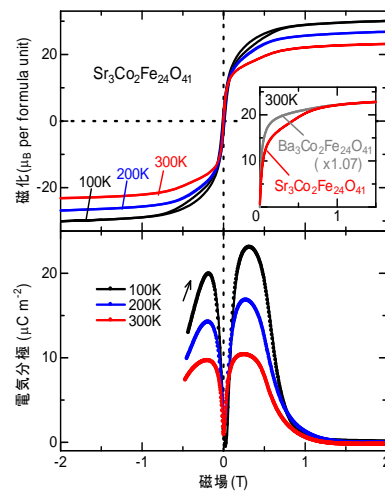
(3) 鉄系超伝導体における T_c とFeAs四面体構造との相関および逆同位体効果の発見

超伝導転移温度は、FeAs四面体局所構造が正四面体のときに、最大 T_c となることを発見した。高圧下での特別な試料合成手法を用いて作製した代表的な2種類の鉄系超伝導体($\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (ホール型、 $T_c=38\text{K}$)と鉄系では最高の T_c を持つ SmFeAsO_{1-y} (電子型、 $T_c=54\text{K}$)について、前者では、同位体効果が通常とは逆に、原子量が大きくなる程、 T_c が高くなること($T_c \sim M^\alpha$, $\alpha = -0.18$, M は同位体原子量)、後者では、鉄同位体効果がほとんど無い($\alpha = -0.02$)ことを見いだした。この逆

同位体効果は、鉄系の超伝導メカニズムを解明する上で学術的に重要な発見である。これらの鉄系の逆同位体効果は、この系の超伝導発現が何らかの単純な電子格子相互作用に起因するものでないことを示唆し、超伝導発現機構の解明に寄与すると期待される。

(4) 室温での弱磁場による電気磁気効果の実現

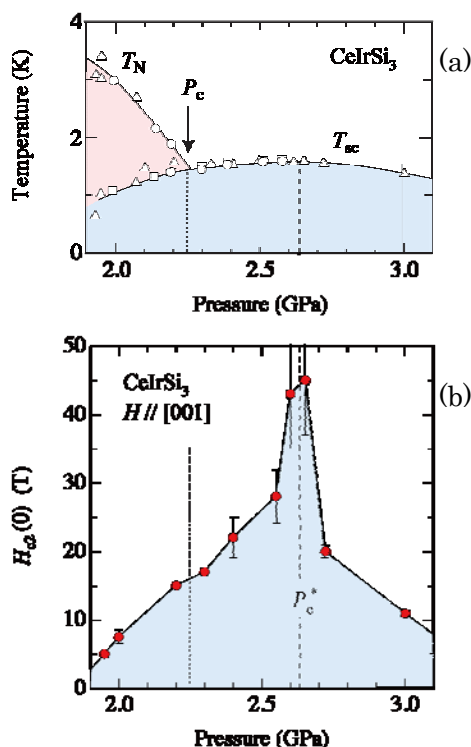
これまで報告されている多くのマルチフェロイクス材料においては、室温よりはるかに低い温度でしか電気磁気効果が観測されていない。さらに、これらの材料における電気磁気効果発現のためには、数万ガウスという非常に強い磁場を必要としていた。これらの理由のため、これまで電気磁気効果を応用した実用的な各種デバイス、メモリ等を構成することが困難であった。本研究によって、「Z型六方晶フェライト」と呼ばれるストロンチウム、コバルト、鉄及び酸素からなる酸化物セラミックス(化学式 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)が、下図に示すように室温領域かつ数百ガウスという弱い磁場の印加で顕著な電気磁気効果を示すことが明らかとなった。本成果によって、室温において弱磁場で動作する電気磁気効果が実現され、同効果を利用したメモリ素子などの電子デバイスへの応用に向けた研究・開発が加速することが期待される。



(5) 空間反転対称性のない CeTX_3 の特異な超伝導の発見

正方晶の(001)面の鏡映が破れる CeTX_3 (T:遷移金属、X:Si, Ge)について、フェルミ面の分裂と圧力誘起超伝導について、 CeIrSi_3 、 CeCoGe_3 、 CeIrGe_3 を中心に研究した。 CeIrSi_3 ($T_N=5.0\text{K}$)では、加圧とともに下図(a)に示すように、ネール点は減少し、 $P_c=2.25\text{GPa}$ で1.9GPaから発現した超伝導と接する。超伝導転移温度 T_c は $P_c^*=2.63\text{GPa}$ で最高値の $T_{sc}=1.6\text{K}$ を示し、また、 $H \parallel [001]$

での超伝導臨界磁場 $H_{c2} \sim 45$ T と著しく大きくなる。空間反転対称性が破れることに伴って $H \parallel [001]$ では常磁性効果がはたらかないこと、反強磁性の量子臨界点にあることなどが原因となって、 $T_{sc}=1.6$ K で $H_{c2} \sim 45$ T というのは、 H_{c2}/T_{sc} の値から期待される上部臨界磁場の値と比べて、とてつもなく大きな上部臨界磁場となっている(下図(b))。結晶反転対称性のないことに起因するスピン-軌道相互作用の効果によって、上部臨界磁場は、極めて大きく増強されることを発見した。



(6) 重い電子系超伝導の反強磁性と超伝導の相図の解明

発見から 30 年を迎える重い電子系超伝導物質群でも、銅酸化物高温超伝導体の電子相図と共通の特徴をもっていることが分かった。中でも、常圧で反強磁性を示す重い電子系化合物 CeRhIn₅ で、反強磁性相、整合反強磁性相と超伝導相のマイクロな共存相、超伝導相、常磁性相が接する 4 重臨界点を発見した。整合反強磁性出現と超伝導出現が密接に関係していることが明らかになるとともに、さらに整合反強磁性と超伝導とのマイクロな共存状態で反強磁性磁気モーメントが減少するとともに超伝導ギャップが増大することが分かった。

(7) カゴ状化合物 YbT₂Zn₂₀ (T: Co, Rh, Ir) の量子臨界現象

YbCo₂Zn₂₀ が量子臨界点近傍に位置し、dHvA 効果から $H = 0$ kOe では、 $100 \sim 500$ m₀ のサイクロトロン有効質量を持つ重い電

子系であることを明らかにした。重い電子の有効質量は磁場の増大とともに著しく減少するとともに、メタ磁気現象を示すことを明らかにした。

(8) 重い電子系における価数揺らぎの量子臨界現象に関する研究

Ce や Yb を含む重い電子系で価数転移の量子臨界点が磁場により誘起されることを理論的に示し、CeIrIn₅ や YbAgCu₄ などのメタ磁性的振る舞いが理解できることを指摘した。これは全く新しいメタ磁性の起源を与えるものである。

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 279 件)

1. High-T_c Superconductivity and Antiferromagnetism in Multilayered Copper Oxides -A New Paradigm of Superconducting Mechanism-, H. Mukuda, S. Shimizu, A. Iyo, and Y. Kitaoka, J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 011008/1-19 (2012). 査読有
【DOI: 10.1143/JPSJ.81.01008】
2. Novel superconducting phases in copper oxides and iron-oxynictides: NMR studies, Yoshio Kitaoka, Hidekazu Mukuda, Sunao Shimizu, Shin-ichiro Tabata, Parasharam M. Shirage, Akira Iyo, J. Phys. Chem. Solids, **72**, 486-491 (2011). 査読有
【DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.10.020】
3. High-T_c Superconductivity with T_c = 52K under Antiferromagnetic Order in Five-Layered Cuprate Ba₂Ca₄Cu₅O₁₀(F,O)₂ with T_N=175 K:¹⁹F- and Cu-NMR Studies, S. Shimizu, S. Tabata, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Parasharam M. Shirage, H. Kito, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn., **80**, 043706/1-4 (2011). (Editor's choice) 査読有
【DOI: 10.1143/JPSJ.80.043706】
4. Low-field magnetoelectric effect at room temperature, Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, and T. Kimura, Nature Materials, **10**, 797-802 (2010). 査読有
【DOI: 10.1038/NMAT2826】
5. Spin Susceptibility of Noncentrosymmetric Heavy-Fermion

- Superconductor CeIrSi₃ under Pressure: ²⁹Si Knight-Shift Study on Single Crystal, H. Mukuda, T. Ohara, M. Yashima, Y. Kitaoka, R. Settai, Y. Onuki, K. M. Itoh, and E. E. Haller, Phys. Rev. Lett. **104**, 017002/1-4 (2010). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevLett.104.017002
6. Strong-Coupling Spin-Singlet Superconductivity with Multiple Full Gaps in Hole-Doped Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ Probed by ⁵⁷Fe-NMR, M. Yashima, H. Nishimura, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, K. Kihou, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 103702 /1-4 (2009). **(Editor's choice)** 査読有 【DOI: 10.1143/JPSJ.78.103702】
7. Antiferromagnetic Phase Transition in Four-Layered High-T_c Superconductors Ba₂Ca₃Cu₄O₈(F_yO_{1-y})₂ with T_c=55–102 K: ⁶³Cu- and ¹⁹F-NMR Studies, S. Shimizu, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Kito, Y. Kodama, P. M. Shirage, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 064705/1-6 (2009). 査読有 【DOI: 10.1143/JPSJ.78.064705】
8. Spin Fluctuations and Unconventional Superconductivity in the Fe-based Oxypnictide Superconductor LaFeAsO_{0.7} probed by ⁵⁷Fe-NMR, N. Terasaki, H. Mukuda, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P.M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 013701/1-4 (2009). 査読有 【DOI: 10.1143/JPSJ.78.013701】
9. Phase diagram for antiferromagnetism and superconductivity in the pressure-induced heavy-fermion superconductor Ce₂RhIn₈ probed by ¹¹⁵In-NQR, M. Yashima, S. Taniguchi, H. Miyazaki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki, Phys. Rev. B **80**, 184503/1-5 (2009). 査読有 【DOI: 10.1103/PhysRevB.80.184503】
10. Strong coupling between antiferromagnetic and superconducting order parameters of CeRhIn₅ studied by ¹¹⁵In nuclear quadrupole resonance spectroscopy, M. Yashima, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki, Phys. Rev. B **79**, 214528/1-5 (2009). 査読有 【DOI: 10.1103/PhysRevB.79.214528】
11. Uniform mixing of antiferromagnetism and high- T_c superconductivity in multilayer copper oxides Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}F₂ (n=2,3,4) with apical fluorines: ⁶³Cu-NMR/NQR and ¹⁹F-NMR studies, S. Shimizu, T. Sakaguchi, H. Mukuda, Y. Kitaoka, P. M. Shirage, Y. Kodama, and A. Iyo, Phys. Rev. B **79**, 064505/1-9 (2009). 査読有 【DOI: 10.1103/PhysRevB.80.184503】
- [学会発表] (計 630 件)
1. H. Mukuda, The 10th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), 1 Aug..2012, Washington DC(USA), Antiferromagnetism and High-T_c Superconductivity in multilayered cuprates, (Invited talk).
2. K. Miyake, International Conference on Magnetism, July 8-13, 2012, Busan, Korea, “Critical Valence Fluctuations and Transport Anomalies” (invited talk).
3. Y. Kitaoka, FIRST-QS²C WS on “Emergent Phenomena of Correlated Materials”, December 12-15, 2011, Okinawa, Japan, “High-T_c Superconductivity and Antiferromagnetism in Multilayered Copper Oxides –A New Paradigm of SC Mechanism– “. (Invited talk).
4. Y. Kitaoka, Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2010), Jun. 27 - Jul. 2, 2010, Santa Fe, USA, “Novel Superconducting Phases in Copper Oxides and Iron Pnictides”. (Invited talk).
5. H. Mukuda, The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), Tokyo (Japan), 10 Sep (2009), “Phase Diagram of Ideally flat CuO₂ plane In Cuprate Superconductors” (Invited talk).
6. Y. Kitaoka, Gordon Research Conferences "Superconductivity", June 7-12, 2009, Hong Kong University of Science and Technology, China, “The antiferromagnetism, quantum criticality and superconductivity in cuprates“. (Invited talk).
- [図書] (計 5 件)
1. 佐藤憲昭、三宅和正、名古屋大学出版会、磁性と超伝導の物理—重い電子系の理解

のために、(2013)、400 ページ.

2. Y. Ōnuki and R. Sttai, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Non-Centrosymmetric Superconductors, Lecture Notes in Physics Vol.847, (2012), p81-126.

3. 北岡良雄、三宅和正、秋光純ほか、朝倉書店、超伝導ハンドブック、(2009)、312 ページ.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：電気磁気効果材料及びその製造方法

発明者：木村剛ほか

権利者：大阪大学

種類：特許

番号：特願 2010-138467

出願年月日：平成 22 年 6 月 17 日

国内外の別：国内

名称：超伝導材料、超伝導薄膜及びその製造方法

発明者：伊豫彰等

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2009-220102

出願年月日：平成 21 年 9 月 25 日

国内外の別：国内

名称：多バンド超伝導体及び該超伝導体を用いた超伝導デバイス並びに該超伝導体の作成方法

発明者：田中康資、伊豫彰等

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2009-189974

出願年月日：平成 21 年 8 月 19 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北岡 良雄 (KITAOKA YOSHIO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：7 0 1 1 0 7 0 7

(2) 研究分担者

三宅 和正 (MIYAKE KAZUMASA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：9 0 1 0 9 2 6 5

木村 剛 (KIMURA TSUYOSHI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：8 0 3 2 3 5 2 5

木須 孝幸 (KISU TAKAYUKI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：2 0 3 9 1 9 3 0

(H23 年度より分担者として参画)

伊豫 彰 (IYO AKIRA)

(独)産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：5 0 3 5 6 5 2 3

秋光 純 (AKIMITSU JUN)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：8 0 0 1 3 5 2 2

(H21 年度より分担者として参画)

大隅 寛幸 (OOSUMI HIROYUKI)

(独)理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員

研究者番号：9 0 3 6 0 8 2 5

(H23 年度より分担者として参画)

常盤 和靖 (TOKIWA KAZUYASU)

東京理科大学・基礎工学部・准教授

研究者番号：6 0 3 0 7 7 0 9

(H24 年度より分担者として参画)

大貫 惇睦 (OONUKI Yoshichika)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：4 0 1 1 8 6 5 9

(H24 年 3 月 停年退職まで分担者として参画)

八島 光晴 (YASHIMA MITSUHARU)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：1 0 3 9 7 7 7 1

(H20 年度は分担者として H21-24 年度は連携研究者として参画)

(3) 連携研究者

椋田 秀和 (MUKUDA HIDEKAZU)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：9 0 3 2 3 6 3 3