

平成 21 年 6 月 1 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：16076210

研究課題名（和文）エキゾチック・ペアリング超伝導の探索・評価

研究課題名（英文）Searches and Investigations of Superconductors with Exotic Pairings

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：

強い磁気相互作用を媒介とした新たな超伝導発現機構を持ったスピン-重項 d 波やスピン三重項状態 p 波・f 波のクーパー対称性を有したエキゾチック・ペアリング超伝導体の探索合成・物性評価を行い、その理論的解明を目的に研究を行うことによって水を層間に挟んだコバルト酸化物系の超伝導や銅酸化物高温超伝導体および様々な関連物質におけるエキゾチック超伝導の振る舞いを実験的、理論的に明らかにすることができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	9,400,000	0	9,400,000
2005 年度	9,400,000	0	9,400,000
2006 年度	9,400,000	0	9,400,000
2007 年度	9,400,000	0	9,400,000
2008 年度	9,400,000	0	9,400,000
総計	47,000,000		47,000,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：なし

キーワード：1. エキゾチックペアリング, 2. 磁性超伝導, 3. フラストレーション, 4. スピン三重項, 5. 電子相関, 6. 遷移金属酸化物, 7. 三角格子, 8. スピンの揺らぎ, 9. 層状化合物

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化物高温超伝導体や重い電子系化合物の発見以来、強い電子相関（クーロン斥力）に由来する金属・非金属転移や磁性をはじめとした多彩な現象は、物性研究や機能性材料研究の一大トピックスとして実験・理論両面から多くの研究が行われてい

る。特にそれら強相関化合物の母体物質となる低次元構造の系や磁気的な相互作用が幾何学的にフラストレートする構造の系では、スピン間の量子効果に由来して低温の基底状態が非磁性となり、励起状態との間にギャップが開くいわゆるスピンギャップ状態をとるものも多数報告され、強相関物

性の発現機構とも関連して非常に注目されている。さらに、フラストレートした系や軌道の縮重度の高い系では、軌道秩序によるスピン-重項の実現がバナジウムや銅の化合物で報告されるなど、強相関電子系におけるスピンと軌道の関連、あるいはそれらの相互作用が凝縮系化合物全体の電子状態や機能性を知る上で非常に重要な要素として注目されている。

(2) 高温超伝導の発見以来、強相関電子系化合物として銅や 3d 遷移金属のペロブスカイト酸化物が大きく注目されてきた。その中で、銅酸化物と同様の構造の Ru 酸化物 Sr_2RuO_4 は、Ru の 4d 電子の d 軌道縮重に起因したスピン三重項対称性のクーパー対による超伝導体であることが示され注目されている。また、吉村らは幾何学的フラストレート系の中で代表的なパイロクロア構造での初めての超伝導を $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ で実現した実績を持つ。さらに、山田らの理論グループでは、フェルミ液体の摂動論に基づく議論に基づき、磁性（スピン揺らぎ）の重要性を包含しつつ、さらに電子相関を一般的・包括的に扱うことによって、d 波・p 波・f 波のエキゾチック・ペアリング超伝導発現機構に対して理論的説明を与えることに成功を収めている。

3. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、「新奇な物質から新しい物理を創る」という視点を軸にして、3d・4d・5d 系遷移金属酸化物の電子相関と電子機構超伝導の連性を明らかにし、エキゾチック・ペアリング超伝導体の探索・創製と物性評価・解明を目指すと共に、その機構の統一的な理解を深めることにある。このために、ペロブスカイトやパイロクロア構造、または二次元三角格子等の層状構造をもち、強い磁氣的相互作用やスピン・

フラストレーションを内在した遷移金属酸化物の物質群において、新奇超伝導体の探索を行い、マクロ（熱・電気磁気測定）・ミクロ（NMR 測定）両面から、その電子状態や磁氣的性質を調べ、また更に、摂動計算を基盤とした超伝導理論を適用することによって、s 波以外の異方的電子対形成によるエキゾチックな超伝導機構について統一的な理解を深め、その解明を行い、本研究によって、強い（反）強磁性相互作用を媒介とした新たな超伝導発現機構を持ったスピン-重項 d 波やスピン三重項状態 p 波・f 波のクーパー対対称性を有したエキゾチック・ペアリング超伝導体が発見され確立されることが大いに期待される。その結果として、学術的なブレイクスルーが期待でき、また磁気耐性の高いデバイスや新奇な超伝導秩序変数を利用したデバイスへの応用原理開拓の期待も大きく、学術的社会的影響が大変大きい。我々の研究グループは、これまで発見されたエキゾチック超伝導体の研究に密接に関わってきており、酸化物系エキゾチック超伝導体の探索・評価・理論的解明を目的として本研究をスタートさせた。

3. 研究の方法

(1) ペロブスカイト型、パイロクロア型および二次元層状構造型（三角格子を含む）の 3d・4d・5d 遷移金属酸化物を中心に、超伝導化が期待できる系の合成・単結晶育成、および新奇化合物の探索・合成を行った。

(2) 現有の強力粉末 X 線回折装置、単結晶用 4 軸 X 線回折装置、熱重量分析装置、透過型・走査型電子顕微鏡およびそれらに設置されている EDS 分析装置を用いて、試料の結晶構造や酸素量の不定比性などに関する化学的なキャラクタリゼーションを行った。

(3) 種々の測定システムを用いて、超伝導探索を主眼とした 10 mK までの電気抵抗・交流磁化率測定をはじめ、0.1 K 以下までの低温、19 テスラまでの強磁場の下での磁化、比熱およびホール係数測定を行い、マクロな物性から超伝導対称性やギャップ異方性の情報を得る実験を行った。

(4)(1) で得られた 3d・4d・5d 遷移金属酸化物系超伝導体のバルク試料および単結晶試料の核磁気共鳴 (NMR) 測定により、超伝導ギャップに関して調ベクーパー対の対称性に関する知見を得るための実験を行った。

(5) これらの実験結果を基に、フェルミ液体状態についての摂動論に基づいた超伝導理論を適用し、エキゾチック・ペアリング超伝導の機構について検討を行った。

4. 研究成果

強い磁気相互作用を媒介とした新たな超伝導発現機構を持ったスピン三重項 d 波やスピン三重項状態 p 波・f 波のクーパー対対称性を有したエキゾチック・ペアリング超伝導体の探索合成・物性評価を行い、その理論的解明を目的に研究を行うことによって以下の研究成果を得た。

(1) 水を層間に挟んだコバルト酸化物系で発見されている超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に関して、核磁気共鳴 (NMR) によるナイトシフトや核四重極共鳴 (NQR) による縦緩和時間の測定を詳細に行うことによって、三角格子面内が強磁性的なスピン揺らぎで面間が反強磁性的なスピンの揺らぎ (A タイプの磁気相関) という、この系に特有の三角格子の磁気相関を媒介したスピン三重項超伝導体である可能性が高いことを実験的に明らかにした。さらにソフト化学の手法を用いてその超伝導転移温度 T_c が連続的に変化する試料を合成することに成功し、それらが ^{59}Co 核の NQR の共鳴周波数 ν_Q によって系統的に整理できる

ことを見出し、超伝導・磁気相図を作成することに成功した。その結果、この系には磁気相 (M) とこれを挟む二つの超伝導相 (SC-I, SC-II) が存在することが明らかになり、超伝導機構が磁気的な相互作用を媒介している可能性が明らかになった。さらに経時変化を利用してソフト化学的に系統立って作成し超伝導相 (SC-II) 磁性相 (M) 超伝導相 (SC-I) と連続的に電子状態が変化するリエントラント超伝導現象を見出した。これらの結果から、三角格子の磁気相関を媒介したスピン三重項超伝導体である可能性が高いことが実験的に明らかになった。さらに、理論的にも軌道縮退と 6 つの小ホールによる強磁性揺らぎを介して p 波または f 波のスピン 3 重項ペアリングを形成する超伝導となることを示し、実験結果をうまく説明することを明らかにした。

(2) 銀のカゴメ格子を含む層状酸化物 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ が転移温度は約 50 mK ときわめて低い超伝導を示すことを見出した。4d 遷移金属元素の銀は周期表で銅の真下に位置し、銅酸化物高温超伝導体の電子状態との詳しい比較が今後の研究課題となる。この $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の転移温度は約 50 mK と低い、酸化物で初めての第 1 種超伝導体であること、フェルミ面が自由電子系とみなせるほど単純であることから、他に例を見ない超伝導性をもつことを指摘した。

(3) 擬 1 次元有機超伝導体について長年未解決である上部臨界磁場の低温発散現象の研究を $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 単結晶を用いて行なった。 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 単結晶の超伝導性を精確に方位制御した磁場のもとで測定し、電子軌道運動の二次元化と、クーパー対が有限運動量をもつ (いわゆる FFLO) 状態によって説明できる新たな知見を得ることができた。

(4) ボロンを高濃度にドーブしたシリコン

カーバイド SiC の超伝導を青山学院大学の秋光純教授のグループとの共同研究で発見した。ダイヤモンド構造に関連するが反転対称性を持たない構造であることを指摘し、特に 1 K 以下での物性研究を担当し、磁化率から磁場-温度相図を決定し、比熱から従来型の超伝導であることを明らかにした。

(5) TI を含む Ru 系パイロクロアの金属絶縁体転移において、3 次元的構造の物質であるにもかかわらず、一次元的なハルデンチェーンが形成されている事を ^{125}Ti NMR 測定や中性子散乱実験によって明らかにした。また、TI 系同酸化物高温超伝導体に関して、弱磁場の TI NMR 実験を詳細に行うことによって Vortex Core の振る舞いを調べ、反強磁性オーダーが存在せずブラッググラスになっていることを示した。

(6) 青山学院大学の秋光研究室との共同研究を行い、高温超伝導体の一つである MgB_2 と同構造の遍歴電子磁性体である CrB_2 の単結晶試料を用いて、NMR 等のミクロな実験を行うことにより、SDW 的遍歴電子反強磁性の振る舞いを明らかにした。

(7) 銅酸化物超伝導に関しては La 系と YBCO 系の T_c 違い (電子相関の強い LSCO が YBCO より T_c が低くなる) を d-P モデルを用いて理論的に説明することに成功した。さらに、 UPt_3 のスピン三重項超伝導のメカニズムをクーロン斥力の 3 次摂動し実験で示されているスピン三重項の超伝導を理論的に再現することができた。また、典型的な重い電子系の超伝導体 CeCoIn_5 の超伝導機構と対称性、転移温度を理論的に説明した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 25 件)

論文は多数で頁数におさまらないので、大乗的なもののみとする。

1. Y. Ihara, K. Yoshimura (6名省略, 4番目), "Magnetic Anomalies of Hydrated Cobaltate

Compound $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Detected by NMR and NQR Measurements", Phys. Rev. B 有, **79**, 024510-1-10 (2009).

2. Y. Itoh, K. Yoshimura (3名省略, 5番目), " ^{59}Co , ^{23}Na , and ^1H NMR Studies of Double-Layer Hydrated Superconductors $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", Adv. in Solid State Phys. 有, **47**(329-341) (2008).

3. Y. Itoh, K. Yoshimura (1名省略, 3番目), "Emergence of Antiferromagnetic Correlation in $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ via ^7Li NMR", J. Phys. Soc. Jpn. 有, **77**(12), 123713-1-4 (2008).

4. Y. Itoh, K. Yoshimura (1名省略, 3番目), "Novel Critical Exponent of Magnetization Curves near the Ferromagnetic Quantum Phase Transitions of $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{RuO}_3$ (A = Ca, $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$, and La)", J. Phys. Soc. Jpn. 有, **77**(12), 123702-1-4 (2008).

5. Y. Ihara, K. Yoshimura (2名省略, 4番目), "Co-NMR Measurements on Crystalline Sample of the Bilayered Hydrate $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 有, **77**(7), 07302-1-4 (2008).

6. T. Nomura, D.S.Hirashima, K. Yamada, "Possible Collective Spin Excitation in the Spin-Triplet Superconducting State of Sr_2RuO_4 : Multi-Band Theory", J. Phys. Soc. Jpn. 有, **77**(2), 024701(10pages) (2008).

7. M. Kriener, Y. Maeno (5名省略, 2番目), "Specific Heat and Electronic States of Superconducting Boron-Doped Silicon Carbide", Phys. Rev. B. 有, **78**, 024517 (2008).

8. S. Yonezawa, Y. Maeno (6名省略, 3番目) In-Plane Anisotropy of the Onset of Superconductivity in $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, Phys. Rev. Lett. 有, **100** (11), 117002-1-4 (2008).

9. K. Yoshimura (3名省略, 1番目) "In-Plane Ferromagnetic Spin Fluctuations in Novel Superconducting System $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", J. Magn. & Magn. Mater., 有, **310**, 693-695 (2007).

10. Y. Itoh, K. Yoshimura (3名省略, 3番目) "Site-Selective ^{63}Cu NMR Study of the Vortex Cores of $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}$ ", J. Phys. Chem. Solid, 有, **68**,2031-2034 (2007).
11. H. Kontani, T. Tanaka, K. Yamada, "Theory of Intrinsic Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Metals on the Multi d-Orbital Tight-Binding Model", Phys. Rev. B. 有, **75**, 184416(11pages) (2007)
12. Y. Ihara, K. Yoshimura, (8名省略, 5番目) "Quantum Critical Behavior in Superconducting $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ observed in a High - Field Co NMR Experiment", Phys. Rev. B 有, **75**,212506-1-4 (2007).
13. H. Chudo, K. Yoshimura (2名省略, 4番目), " ^{125}Te NMR Studies of Single-Crystal CeTe_3 ", Phys. Rev. B 有, **75**,045113-1-7 (2007).
14. T. Waki, K. Yoshimura, (3名省略, 4番目), "Bi and Sr Substitution Effects on the Spin-Gap System $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ ", Phys. Rev. B 有, **73**,064419-1-8 (2006).
15. C. Michioka, K. Yoshimura, (2名省略, 4番目) " ^{59}Co Nuclear_Quadrupole Resonance Studies of Superconducting and Nonsuperconducting Bilayer Water Intercalated Sodium Cobalt Oxides $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 有, **75**(6), 063701-1-4 (2006).
16. S. Lee, K. Yoshimura (10名省略, 8番目) "Spin Gap in $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ and the Possible Formation of Haldane Chains in Three-Dimensional Crystals", Nature Materials 有, **5**,471-476 (2006).
17. M. Sutherland, Y. Maeno (3名省略, 5番目), "Nearly Free Electrons in the Layered Oxide Superconductor", Phys. Rev. Lett. 有, **96**, 097008/1-4 (2006).
18. M. Kato, K. Yoshimura (8名省略, 5番目), "Possible Spin Triplet Superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ^{59}Co NMR Studies", J. Phys.: Condens. Mat.有, **18**,669-682 (2006).
19. Y. Ihara, K. Yoshimura (8名省略, 6番目), "Unconventional Superconductivity Induced by Quantum Critical Fluctuations in Hydrate Cobaltate $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Relationship between Magnetic Fluctuations and Superconductivity Revealed by Co Nuclear Quadrupole Resonance", J. Phys. Soc. Jpn. 有, **75**(12), 124714-1-11 (2006).
20. Y. Ihara, K. Yoshimura (9名省略, 7番目), "Anisotropic Behavior of Knight Shift in Superconducting State of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", J. Phys. Soc. Jpn.有, **75**(1), 013708-1-4 (2006).
21. S. Shinkai, H. Ikeda, K. Yamada, Study of Superconducting Transition Temperature in d-p Model on Basis of Perturbation Theory, J. Phys. Soc. Jpn., 有, **75**(10), 104712(6pages) (2006)
22. N. Tsujii, K. Yoshimura (1名省略, 3番目), "Universality in Heavy Fermion Systems with General Degeneracy", Phys. Rev. Lett.有, **94**(5), 057201-1-4 (2005).
23. H. Ohta, K. Yoshimura (2名省略, 4番目) "Novel Phase Diagram of Superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ in 75% Relative Humidity", J. Phys. Soc. Jpn.有, **74**(12), 3147-3150 (2005).
24. Y. Ihara, K. Yoshimura (7名省略, 5番目), " ^{170}Yb NMR Measurements on Superconducting $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", J. Phys. Soc. Jpn.有, **74**(8), 2177-2180 (2005).
25. Y. Ihara, K. Yoshimura (7名省略, 5番目) "Weak Magnetic Order in Bilayered-Hydrate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Structure Probed by Co Nuclear Quadrupole Resonance -Proposed Phase Diagram in Superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ - ", J. Phys. Soc.

Jpn. 有, **74**(3), 867-870 (2005).

[学会発表](計11件)

学会発表は多すぎて頁数におさまらないので, 国際会議で招待講演を行ったもののみ記す.

1. K. Yoshimura, Low-Temperature Reducing Chemistry: Synthesis of Infinite Layer SrFeO_2 , First Symposium on E-JUST Curricula Development, 2008年11月25日-27日 Research and Innovation Directions, Bibliotheca Alexandrina, Alexandria, Egypt
2. C. Tassel, Y. Tsujimoto, T. Watanabe, Kageyama, K. Yoshimura, Low-Temperature Reducing Chemistry: Synthetic Conditions of SrFeO_2 . The 10th International Conference on Ferrites, 2008年10月10日-13日 Chengdu, China
3. K. Yoshimura, NMR Study of the 2D-Triangular-Lattice Superconducting System $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Mobile Fermions and Bosons on Frustrated Lattices 2007, 2007年1月11日-13日, Max Planck Institut Dresden, Germany
4. K. Yoshimura, Low Energy Magnetic Excitations in Triangular-Lattice Superconducting System $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. The 10th Asia Pacific Physics Conference, 2007年8月21日-24日, POSCO International Center, POSTECH, Pohang, Korea
5. K. Yoshimura, NMR and NQR Studies of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. The Gordon Godfrey Workshop 2007, 2007年9月25日 School of Physics The University of New South Wales Sydney, Australia
6. K. Yoshimura, Phase Diagram and In-Plane Spin Fluctuation in Novel Superconducting System, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. German Physical Society 2007, 2007年

3月26日-30日, Regensburg, Germany

7. K. Yoshimura, Quantum Critical Behaviors in Itinerant 2D-Spin Systems. International Conference on Magnetic Materials 2007, 2007年12月14日, Saha Institute of Nuclear Physics, Kolkata, India
8. Y. Maeno, Superconductivity in Diamond, Silicon, and SiC, UK-Japan Workshop, 2007年12月11日-12日, Edinburgh, Scotland, UK.
9. K. Yoshimura, H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh, ^{23}Na NMR Study of In-Plane Ferromagnetic Spin Fluctuations in Superconducting System $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. First International Workshop on the Physical Properties of Lamellar Cobaltates, 2006年7月16日-20日, Université Paris Sud, 91405, ORSAY France
10. K. Yoshimura, Preparation and NMR Studies of Non-Super and Superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. 4th Asia-Pacific Workshop on Strongly Correlated Systems Novel Quantum Phenomena in Emergent Materials, 2005年5月27日-30日, Beijing, China
11. Y. Maeno, Newly Discovered Superconductivity in the Layered Silver Oxide $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, International Workshop on Novel Electronic Materials, 2005年4月25日-27日, University of Kentucky, Lexington, KY, USA [図書](計2件)
 1. 山田耕作, 基礎物理学研究所出版, 相関の強い電子系の理論の進展(「基礎物理学の現状と未来」 - 学問の系譜・湯川・朝永をうけて -) 2008, p88-113
 2. 吉村一良(執筆部分), 丸善株式会社, 第5版 実験化学講座 8, 2006, p222-227, p364-378
6. 研究組織
 - (1) 研究代表者
吉村 一良(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
前野 悦輝(京都大学・大学院理学研究科・教授) 研究者番号: 80181600
山田 耕作(立命館大学・理工学部・講師) 研究者番号: 90013515