

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16076212

研究課題名（和文） p 電子系および d 電子系における新奇超伝導の開発

研究課題名（英文） Evolution of novel superconductivity in p- and d- electron systems

研究代表者

秋光 純 (AKIMITSU JUN)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：80013522

研究成果の概要：

p 電子系および d 電子系において、B ドープ SiC や $T_2\text{Ga}_9$ (T=Ir, Rh) などの新規超伝導体の開発に成功した。また、それらの詳細な物性測定、電子状態の計算や計算手法の確立を通じて数多くの超伝導体の超伝導発現メカニズムについて解析を行った。特に、 Ln_2C_3 (Ln=Y, La) における 2 ギャップ超伝導、CaAlSi における長周期構造と超伝導特性との相関、B ドープ SiC の超伝導発現機構を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	54,100,000	0	54,100,000
2005 年度	27,900,000	0	27,900,000
2006 年度	12,200,000	0	12,200,000
2007 年度	8,500,000	0	8,500,000
2008 年度	8,500,000	0	8,500,000
総計	111,200,000	0	111,200,000

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：超伝導材料・素子、強相関電子系、低温物性、物性理論、先端機能デバイス

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物における高温超伝導の発見以来、多種多様な超伝導物質が報告された。特に、d-電子系ばかりではなく p-電子系にもその探索がおよび、超伝導発現のメカニズムおよび物性理解の基礎となる電子状態の解明が急務であった。p-電子系と d-電子系を包括的に取り扱うことによって、これらの系に共通な新たな物質設計指針を導き出すことが期待されていた。

強い電子相関効果による非フェルミ液体の生成機構が大きな注目を集めていたが、その成因について十分な理解は得られてい

なかった。また、超伝導の機構と常伝導相での非フェルミ液体との関係に十分な理解が得られていなかった。

理論模型の性質を解明する上では、十分高精度な数値解析手法がなく、手法を開発しながら応用を進める必要があった。

2. 研究の目的

物質設計、新超伝導機構の提案に基づいた p-電子系、d-電子系の高温超伝導体の開発を目的とする。その中でも、特に 2p 電子系であるホウ素、炭素で形成された 2 次元ネットワークを有する物質、また、flat band 等に

着目した、新しい構造を有する Cu を中心とする磁性元素に注目した新物質開発を目的とする。

また、これら新奇超伝導物質の探索に資するため、p 電子系及び d 電子系の種々の物質群に対してその電子状態を第一原理計算により明らかにする。

幾何学的な格子形状に由来する軌道やバンド構造の特徴などが超伝導に及ぼす影響を調べる。

電子相関を扱う量子モンテカルロ法、動的平均場などのシミュレーションによって、強相関効果を高精度に取り入れた計算を行い、超伝導機構の探求及び新量子相の機構解明、物質設計を行う。

3. 研究の方法

物質設計、新超伝導機構の提案に基づいた p-電子系、d-電子系物質の合成を、従来の固相反応法・アーク溶解法に加え、超高压・超高温などの多重極限下での合成やソフト化学的手法による合成を行い、新奇物質を開発する。以下に具体的な方法を列挙する。

- ①梯子格子物質に対する、ソフト化学的手法での、電子ドーピングや格子定数の収縮による、高温超伝導発現の可能性の追求
- ②p 電子系ワイドギャップ半導体へのキャリアドーブによる超伝導化の追求
- ③新奇結晶構造を有する金属間化合物超伝導体における、超伝導特性と結晶構造との相関関係の解明
- ③クラスレート型遷移金属化合物における高温超伝導体の探索
- ④新しいフラストレーション系酸化物の開発
- ⑤金属間化合物における新超伝導体の探索

理論担当者は以下の研究方法を適用した。

(1) 最先端の高精度数値シミュレーション法を開発しながら応用する。特に経路積分繰り込み群法、ガウス基底モンテカルロ法、多変数変分モンテカルロ法、クラスター動的平均場法によって、理論模型の高精度計算を行なう。

(2) 第一原理計算に基づいて電子状態を解明する。また、それに基づいた有効理論模型を導出する。

4. 研究成果

得られた研究成果を以下に列挙する。

・2ギャップ超伝導体 Y_2C_3 , Lu_2C_3

p電子系超伝導体 Y_2C_3 ($T_c=15-18K$) において、超伝導状態の解明を目的とした研究を進めてきた。超伝導状態における比熱測定から、電子比熱の温度依存性が指数関数に従うことから、 Y_2C_3 は等方的なエネルギーギャップを持つ s 波の超伝導体であることを明らかに

した。ギャップの大きさ ($2\Delta_0/k_B T_c$) は、4.1 となり、BCS理論で与えられる理論値 (3.52) と比べ、大きな値となったことより電子格子相互作用の強い強結合超伝導体であることが明らかになった。また、磁場下における比熱測定を行い、上部臨界磁場を見積もったところ、 $H_{c2} = 24$ T となった。この値は MgB_2 ($H_{c2} = 18T$) や Nb_3Sn ($H_{c2} = 24T$) と比較しても非常に大きな値である。

さらに、極低温までのNMR測定から、スピンシングレットを示唆するナイトシフトの減少と、3K以下における $1/T_1 T$ の異常が観測され、単一の超伝導ギャップでは再現できない結果を得ており、この結果は Y_2C_3 の超伝導状態における2ギャップ超伝導を示唆する結果である。

また、A01 班・門野グループと共同で μ SR 測定を行い、類似物質である La_2C_3 においても2つの超伝導ギャップを有することを示唆する明確な結果を得た。

・超伝導体 $CaAlSi$

Al/Si原子の二次元ネットワークを有する層状型ケイ素化合物超伝導体 $CaAlSi$ (CAS) に着目し、大型単結晶試料育成後、放射光X線及び中性子回折を相補的に併用し詳細な結晶構造解析を行ったところ、c軸方向に沿って5倍 (5H-CAS : $T_c = 6$ K) もしくは6倍 (6H-CAS : $T_c = 8$ K) の長周期構造を有する系と、全く disorder のない MgB_2 -like な結晶構造 (1H-CAS : $T_c = 7$ K) の存在を明らかにした。特に 1H-CAS は平坦な AlSi 層のみが存在し sp^2 混成軌道が主に二次元性を反映している一方、長周期構造をもたらす歪んだ AlSi 層の六員環の内角は 118° であり sp^3 混成軌道の寄与も同時に考えなくてはならない。これら混成軌道間のエネルギー差は eV オーダーであることから両者の電子状態は大きく異なる事が予想される。事実、マクロ測定から得られた磁気応答・輸送特性において長周期構造を有する系は各結晶軸に対し強い異方性を示すが、1H-CAS はおおそ等方的な超伝導特性を有する事が明らかとなった。また両者においてミクロな視野から超伝導ギャップ・フェルミ面の対称性及び磁束状態における準粒子励起の機構を明らかにする為にトンネル分光測定及び μ SR 測定を行ったところ、1H-CAS は三角格子を磁束状態の基底とし、等方的なキャリア有効質量及びフェルミ面を有することが示唆され従来型のBCS超伝導体で説明できる事が判明した。一方で長周期構造を有する系においてはc軸に垂直な方向に対しギャップ構造の異方性が発達することが示唆され、現在のところ両者におけるクーパー対形成機構は大きく異なる事が予想されている。

・新しいフラストレーション系酸化物の開発
スピニングがフラストレートした新しい物質 Cu_2OCl_2 に着目し、磁化率および比熱の測定を行ったところ、低次元スピニング系特有の緩やかな磁化率の極大を観測した。これはスピン $S=1/2$ 四面体格子におけるフラストレーションを反映したものであると推測され、量子スピン液体状態実現に向け大きな前進になるものと期待される。

・クラスレート型遷移金属酸化物 $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{MX}$

クラスレート型遷移金属酸化物 $\text{Cu}_6\text{O}_8\text{MX}$, $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{MX}$ (M: 陽イオン, X: 陰イオン) は、遷移金属イオンと酸素イオンからなる籠状構造の内部に陰イオンを内包した構造をもつ。この籠状構造は、遷移金属イオンで形成される $\text{Cu}_3(\text{Ag}_3)$ 三角形と遷移金属イオンと酸素イオンとで形成される $\text{Cu}_4\text{O}(\text{Ag}_4\text{O})$ 四角形で構成されており、擬似的に $\text{CuO}_2(\text{AgO}_2)$ 二次元平面を丸く包んだような構造と見ることが出来る。クラスレート型遷移金属酸化物では、 $\text{Cu}_6\text{O}_8\text{LnCl}$, $\text{Cu}_6\text{O}_8\text{LnNO}_3$, $\text{Cu}_6\text{O}_8\text{Pb}(\text{In})\text{Cl}$, $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgNO}_3$, $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgBF}_4$, $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgHF}_2$ などが報告されており、銅酸化物高温超伝導体との比較の観点から非常に興味深い物質である。

$\text{Ag}_6\text{O}_8\text{MX}$ では、 $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgNO}_3$ ($T_c=1.04\text{K}$), $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgBF}_4$ ($T_c=0.3\text{K}$), $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgHF}_2$ ($T_c=1.5\text{K}$) において超伝導の報告がなされている。我々は、この「特徴的なネットワーク構造」を有するクラスレート遷移金属酸化物における物性の解明及び新超伝導体の開発を目標に研究を行ってきた。

これまで我々は、単結晶育成が容易である $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgNO}_3$ ($T_c=1.04\text{K}$) を中心に研究を進めてきた。この物質では、低温において複数の構造相転移が報告されている。各種物性測定を行った結果、90, 180 K において、明確な転移点を確認することができた。この転移の起源については、現在のところ明らかにはなっていないが、構造相転移の可能性の観点から詳細な研究を進めている。

また、電気抵抗率測定から、15 K 以下で T^2 に依存したフェルミ液体的な振舞いを示すことを確認し、磁場下における電気抵抗率・交流磁化率の温度依存性測定の結果、上部臨界磁場: $H_2 = 0.074\text{ T}$, コヒーレンス長: $\xi(0)=68.1\text{ nm}$ となった。この系における超伝導相、非超伝導相の相違点は、内包陰イオンのイオン半径の差 ($\text{NO}_3^- = 1.79\text{ \AA}$, $\text{SO}_4^{2-} = 2.58\text{ \AA}$) にあるのでは無いかと考えている。電気伝導には、Ag-O の結合からなる Ag_6O_8 ケージが重要な役割を担うと考え、内包陰イオンの大きさによって Ag_6O_8 ケージの Ag-O 距離に差が生じるために、その物性に影響が現れたと考えている。

・キャリアドーピングされた半導体 SiC

Bドーピングされた半導体 SiC が、化合物超伝導体としては珍しい第 1 種超伝導 ($T_c=1.5\text{K}$) を示すことを明らかにした。さらに B 以外の元素として、Al ドーピング (ホールドーピング) した SiC においても超伝導化 ($T_c=1.5\text{K}$) することを明らかにした。さらに、これらの結果を統一的に理解することによって、ドーピングされた半導体の超伝導を系統的に理解できる道筋を示した。

・磁性と超伝導が共存する $\text{Tm}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$

Rh 内包型 Tm-Sn クラスタが配列した結晶構造を有する超伝導体 $\text{Tm}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ ($T_c=2.2\text{K}$) の大型の純良単結晶の育成に成功し、その極低温における物性を μSR 測定によって詳細に調べたところ、 T_c 以上において磁気秩序を形成し、その秩序が T_c 以下においても生き残るために磁性と超伝導とが共存しており、それらが拮抗しているために有限磁場下においてリエントラント現象という特異な現象を示すことを明らかにした。また、磁化率測定、比熱測定、中性子回折実験から、本系に発現する磁気秩序 ($T_M \sim 6\text{K}$) は長距離秩序ではなく、結晶中の Tm-Sn クラスタに起因した局所的なスピニクスターが存在する短距離秩序を形成していることを明らかにした。

・反転対称中心を持たない結晶構造を有する超伝導体 T_2Ga_9 (T=Ir, Rh)

近年、結晶の構造に空間反転の対称性が欠損している結晶構造をもつ物質のうち超伝導性を示すものがいくつか報告されており、通常の超伝導体とは異なった物性を示す兆候があるといった点で、現在、空間反転対称性のない超伝導体が注目されている。

我々は、そのような特徴を有する化合物として、その結晶構造が既知である T_2Ga_9 (T=Ir, Rh) に着目し、その単結晶育成を行い、極低温における詳細な物性測定を行ったところ、それぞれ Ir_2Ga_9 ($T_c=2.2\text{K}$), Rh_2Ga_9 ($T_c=1.9\text{K}$) の超伝導体であることを発見した。

さらに超伝導状態における比熱測定から、それぞれ弱結合 BCS 理論の範疇で記述できる超伝導体であり、印加磁場の増加、減少過程において不可逆な振る舞いを示す第 1 種超伝導の振る舞いを観測した。

・FeAs系高温超伝導体 (Ba, K) Fe_2As_2

FeAs系高温超伝導体 (Ba, K) Fe_2As_2 ($T_c=38\text{K}$) の純良試料の合成に成功し、A01 班・門野グループと共同で μSR 測定を行い、極端な強結合超伝導体であることを明らかにし、2 つの超伝導ギャップの存在を示唆する結果を得た。

・フラストレーション効果のある 2 次元ハバード模型などにおいて、モット転移近傍に量

子スピン液体相が存在し、その液体がギャップのない特異なスピン励起を持つことを突き止めた。

・キャリア密度の変化が駆動する 1 次転移と連続転移の境界に今まで知られていなかったタイプの普遍性を持つ量子臨界点(マージナルな量子臨界点)を発見した。この量子臨界点はトポロジー変化と対称性の破れという異なる量子相転移の性格を併せ持つ。

・モット転移の量子臨界性を包括的に解明した。イジング型、マージナル量子臨界型、量子臨界線型の 3 種類存在することを示し、遷移金属酸化物、有機導体のモット転移の実験結果を統一的に説明した。

・マージナルな量子臨界点のまわりのゆらぎが誘起する超伝導機構を明らかにした。

・強相関電子系における新しいタイプのリフシッツ転移の存在を指摘し、ZrZn₂などの実験結果を説明した。

・非フェルミ液体の生じる機構を解明した。特に電子相関によって生じる絶縁体近傍の金属が非フェルミ液体となる原因を解明し、1 電子グリーン関数のゼロ面とフェルミ面の絡み合いと相互作用が非フェルミ液体を生み出すプロセスを明らかにした。フェルミアークと擬ギャップの成因を理論的に解明した。

・強相関電子系のためのシミュレーション手法の開発、改良を進めた。特に量子数射影経路積分繰り込み群法、ガウス基底モンテカルロ法、多変数変分モンテカルロ法を開発、改良、実用化した。

・ガウス基底モンテカルロ法から得られる最も精度の高い数値計算手法をハバード模型に適用し、銅酸化物高温超伝導の機構解明の問題点を指摘した。

・鉄系新超伝導体の低エネルギー有効模型を第一原理計算から導出し、多バンドであるが局所相互作用 U がトランスファーの 10 倍程度という比較的強相関の系であることを明らかにした。

・乱れと電子相関が共存するときに集団励起によって今まで知られていなかった擬ギャップ、ソフトギャップが生じることを明らかにした。

・電子格子相互作用が強い場合に対して多項式展開モンテカルロ法を適用し、電子状態を調べた。

・部分ライングラフ上の特異な分散を持つ電子系に対する超伝導および磁性の発現を調べた。

・フラストレートしたフェルミオン系に対する新たな厳密対角化手法を開発した。

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] (計 151 件)

- 1) Kouhei Wakui, Satoshi Akutagawa, Naoki Kase, Kenji Kawashima, Takahiro Muranaka, Yasufumi Iwahori, Jiro Abe, and Jun Akimitsu, Thermodynamic Properties of the Non-centrosymmetric Type-I Superconductor Rh₂Ga₉ and Ir₂Ga₉, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 034710/1-5. 査読有
- 2) S. Sakai, Y. Motome and M. Imada, “Evolution of Electronic Structure of Doped Mott Insulators: Reconstruction of Poles and Zeros of Green’s Function”, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 056404-1-4. 査読有
- 3) H. Shinaoka and M. Imada, “Soft Hubbard Gaps in Disordered Itinerant Models with Short-Range Interaction”, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 016404-1-4. 査読有
- 4) T. Misawa, Y. Yamaji and M. Imada, “YbRh₂Si₂: Quantum Tricritical Behavior in Itinerant Electron Systems”, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 093712-1-4. 査読有
- 5) K. Matsuda, S. Miyahara, and N. Furukawa, Momentum Distributions of a Spinless Fermion t-V Model on a Triangular Lattice in the Strong Coupling Region, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 042118/1-4 (2009). 査読有
- 6) Mitake Miyazaki, Chisa Hotta, Shin Miyahara, Keisuke Matsuda, Nobuo Furukawa, Variational Monte Carlo Study of a Spinless Fermion t-V Model on a Triangular Lattice: Formation of a Pinball Liquid, J. Phys. Soc. Jpn. **78** No.1 (2009) 014707/1-7. 査読有
- 7) T. Oguchi, Spin-Orbit Effects on the Ru-d Orbital Hybridization and Fermi Surface in Ca_{2-x}Sr_xRuO₄, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 044702/1-6, 2009, 査読有
- 8) R. Yoshida, H. Okazaki, K. Iwai, K. Noami, T. Muro, M. Okawa, K. Ishizaka, S. Shin, Z. Li, J. Luo, G. Zheng, T. Oguchi, M. Hirai, Y. Muraoka and T. Yokoya, Superconducting Gap and Valence Band of Mg₁₀Ir₁₉B₁₆ Studied by Laser and Synchrotron Photoemission Spectroscopy, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 034705/1-4, 2009, 査読有
- 9) H. Okazaki, R. Yoshida, T. Muro, T. Wakita,

- M. Hirai, Y. Muraoka, Y. Takano, S. Iriyama, H. Kawarada, T. Oguchi and T. Yokoya, Soft X-ray Core-Level Photoemission Study of Boron Sites in Heavily Boron-Doped Diamond Films, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 034703/1-4, 2009, 査読有
- 10) S. Kuroiwa, Y. Saura, J. Akimitsu, M. Hiraishi, M. Miyazaki, K. H. Satoh, S. Takeshita, and R. Kadono, Multigap Superconductivity in Sesquicarbides La_2C_3 and Y_2C_3 , *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 097002. 査読有
- 11) K. Matsuda, S. Miyahara, and N. Furukawa, Projection Method for Exact Diagonalization in the Strong Coupling Limit for Frustrated Models with Highly Degenerate Ground States, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** No. 8 (2008) 085002/1-2. 査読有
- 12) Zhi-An Ren, Junya Kato, Takahiro Muranaka, Jun Akimitsu, Markus Kriener, and Yoshiteru Maeno, Superconductivity in Boron-doped SiC, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**(10) (2007) 103710 /1-4. 査読有

他 139 件

〔学会発表〕(計 134 件)

- 1) 下志万貴博, 石田行章, 石坂香子, 片山尚幸, 大串研也, 木須孝幸, 大川万里生, 富樫格, X.-Y. Wang, C.-T. Chen, 渡部俊太郎, 小口多美夫, 幸埴, レーザー角度分解光電子分光 による BaFe_2As_2 のフェルミ面観測, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27-30 日, 立教大学
- 2) 小口多美夫, ダイヤモンドにおける高濃度ドーパボロンのつくる欠陥:理論, 日本物理学会第 64 回年次大会シンポジウム, 2009 年 3 月 27-30 日, 立教大学
- 3) 小口多美夫, $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ のバンド構造とフェルミ面, 日本物理学会 63 回年次大会, 2008 年 3 月 23-26 日, 近畿大学
- 4) キャリアドーパされた SiC の超伝導 菊池善剛, 大野正人, 村中隆弘, 白川直樹, 秋光純, 2009 年 3 月日本物理学会 2009 年第 64 回年次大会
- 5) 銀酸化物クラスレート $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgX}$ ($\text{X}=\text{NO}_3, \text{HF}_2$) の NMR II 成輪啓史, 金武史弥, 椋田秀和, 北岡良雄, 川島健司, 石井勝, 秋光純, 2009 年 3 月日本物理学会 2009 年第 64 回年次大会
- 6) μ SR で見た $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Co})\text{AsF}$ 及び $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ における超伝導と磁性 竹下聡史, 平石雅俊, 宮崎正範, 幸田章宏, 門野良典, 岡部博孝, 秋光純, 松石聡, 神原陽一, 細野秀, 2009 年 3 月日本物理学会 2009 年第 64 回年次大会
- 7) M. Imada, “Electronic Structure Calculation of Real Strongly Correlated Materials”,

- Supercomputing in Solid State Physics, 2009 年 2 月 17 日, 東京大学, 柏
- 8) 今田正俊, “スピンをめぐる電子・ヘリウム・冷却原子の問題”, 物性科学領域横断研究会, 2008 年 12 月 1 日, 東京大学, 東京
- 9) M. Imada, “Electron-Hole Pockets, Fermi Arc, Unusual Metal and Mott Transition”, The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials and the 7th Asia-Pacific Workshop, 2008 年 11 月 10 日, 東京大学, 東京

他 125 件

〔図書〕(計 3 件)

- 1) 村中 隆弘, 秋光 純, 非金属系新規超伝導体, “エコマテリアルハンドブック” III部 4 章 473-478, 丸善株式会社, 山本良一監修 (2007).
- 2) Satoshi Akutagawa, Takahiro Muranaka and Jun Akimitsu, Superconductivity in magnesium Diboride and its related materials, Electron Correlation in New Materials and Nanosystems, K. Scharnberg and S. Kruchinin (*eds.*), 2007 Springer, 73-92.
- 3) T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Shimoyama and J. Akimitsu, Superconductivity in MgB_2 , “Frontiers in Superconducting Materials” (2005) 937-981. Springer edited by A. Narlikar.

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋光 純 (AKIMITSU JUN)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 80013522

(2) 研究分担者

今田 正俊 (IMADA MASATOSHI)

東京大学大学院・工学系研究科・教授

研究者番号: 70143542

小口 多美夫 (OGUCHI TAMIO)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授

研究者番号: 90253054

古川 信夫 (FURUKAWA NOBUO)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 00238669

(3) 連携研究者