

様式 C-19 (記入例)

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 6 月 3 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
研究期間：2007～2009
課題番号：19350030
研究課題名 (和文) フラストレーション系化合物における新規遍歴電子物性の探索
研究課題名 (英文) Research of the novel physical properties of the itinerant-electrons on the frustrated compounds
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)：スピン・フラストレーション効果の期待される三角格子やパイロクロア格子を有する遍歴電子化合物を中心に新奇量子物性を示す新規物質の探索および物性研究を行い、コバルト酸化物超伝導体や $\text{Pb}_3\text{V}_4\text{O}_9$ 等において電子相図の詳細を明らかにすることに成功し、また最近注目を集めている鉄系超伝導体 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ において超伝導の発現に密接に関係した磁気揺らぎの存在を NMR を用いて明らかにすることに成功した。

研究成果の概要 (英文)：On and around the triangular lattice and pyrochlore lattice, we searched the new itinerant electronic compounds which show the novel quantum phenomena. As the results, we successfully draw the electronic phase diagram of cobalt oxide superconductor and of $\text{Pb}_3\text{V}_4\text{O}_9$, and in the $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ system, one of the iron-based superconductors, we clarified the existence of magnetic fluctuations which are important for the realization of superconductivity by utilizing the NMR.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2008年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009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：無機化学

キーワード：強相関電子系、金属物性、超伝導材料・素子、磁性、物性実験

1. 研究開始当初の背景

新しい固体物性の開拓にもっとも重要なキーは新しい凝縮系の発見であると考えられる。それらを創出すべき遍歴電子系、フラストレーション系化合物はもっとも有望な系である。

(1) 遍歴電子系におけるフラストレーションの役割が極めて重要であると考えられる化合物は、二次元系では三角格子酸化物であり、三次元系ではパイロクロア酸化物である。前者は $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.35\text{H}_2\text{O}$ 、後者は $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ と、ともに興味深い超伝導が発見されて注目されている。

(2) 新たな注目すべき遍歴電子系として、本研究期間中に LaFeAsO の置換系を発端とする鉄系超伝導が発見されて世界的なブレイクスルーとなった。

(3) 新たな凝縮系における量子効果の発現の舞台として、遍歴電子系のみならず、一次元量子スピン系において磁場誘起の相転移が注目されている。これは、スピンは局在しているが、遍歴する磁場誘起されたマグノンがボーズ・アインシュタイン凝縮すると理解され、興味深い。

2. 研究の目的

(1) 超伝導体 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.35\text{H}_2\text{O}$ の発現機構と周辺物質の物性研究を目的とした。

(2) 新たに発見された鉄系超伝導体のうち、最もシンプルな構造を有するカルコゲナイド系に注目し、その超伝導とスピン揺らぎの関係を明らかにすることを目的とした。

(3) 量子スピン系における磁場誘起相転移の詳細を明らかにするため、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ に着目し、その磁気相図の詳細を研究することを目指した。

(4) フラストレーションを有する遍歴電子系としてパイロクロア酸化物 $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ に着目し、その特異な相転移の詳細を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導の発現機構を明らかにするために、 ^{59}Co NMR および NQR から微視的物性を明らかにした。また低温合成の技術を駆使し、異なる CoO_2 層の厚みをもつ $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を系統的に作成し、母体である $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ とあわせて Na NMR を研究することにより、その普遍的な磁気揺らぎについて研究した。

(2) $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 系の超伝導発現機構を明らかにするために、Se の量を系統的に変化させた単結晶の育成に取り組み、巨視的物性と、NMR を用いた微視的物性を観測した。

(3) 一次元結合交替鎖 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶を作成し、高磁場、極低温での磁化、比熱の詳細な測定を行った。

4. 研究成果

(1) 最も高い超伝導転移温度を有する $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ について ^{59}Co NQR と NMR 測定研究から以下のような結果を得た。

- ・常磁性状態において Co の磁気モーメントは CoO_2 面内において異方的である。またその磁気揺らぎも異方的である。

- ・ナイトシフトの大部分は Co の軌道モーメントに起因する。

- ・超伝導状態においてナイトシフトは高磁場では減少しない(トリプレットを示唆)が低い磁場では減少する(シングレットを示唆)。

- ・上記のような状況においてナイトシフトのスピンパートを見積もることは難しく、多角的な研究が必要である。

- ・核スピン-格子緩和率($1/T_1$)とナイトシフトは T_c 直上でもともに増強され、強磁性的な揺らぎが存在することを示している。

- ・核スピン-格子緩和率は T_c 以下で T^3 に比例するように減少しコヒーレンスピークは現れない。→超伝導ギャップにラインノードを有し、異方的超伝導体になっている。

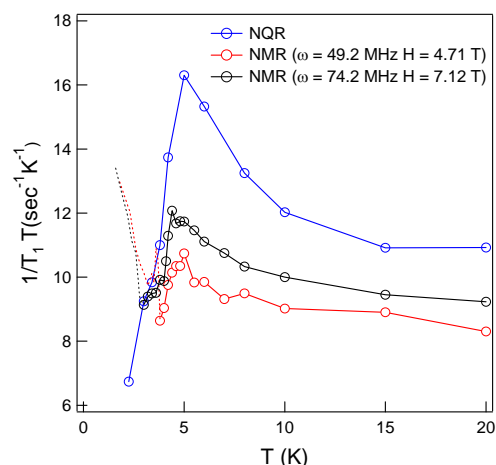


図1 核スピン-格子緩和率を T で割ったもの ($1/T_1 T$) の温度依存性。

超伝導転移温度 T_c が異なる試料 (BLH1: $T_c < 1.9\text{K}$, BLH2: $T_c = 4.5\text{K}$, BLHs2: $T_c = 3\text{K}$) の ^{23}Na NMR 測定を行った。核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ には以下に記すような特徴的な温度変化と試料依存性が認められた。

- ・約 40K 以下温度のべき乗に従う振る舞いが見られ、その指数はおおよそ 0.7 であった。

- ・40K から 200K にかけて温度変化のない傾

域が見られ、より高温の領域では急激な緩和率の増大が見られた。

- $1/T_1$ の値に試料依存性がみられ、保持時間の長い試料（保持時間については次節参照）ほど値が小さかった。また全体的に平行移動したような振る舞いがみられた。

- 母物質である $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の $1/T_1$ の値と比較すると、温度変化は水二層試料と母物質でよく似た振る舞いであることがわかった。またその値は大きく異なっていた。

$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ では中性子非弾性散乱の結果から、 CoO_2 面に強磁性的な、面間に反強磁性的な、いわゆる A-type 反強磁性スピンの揺らぎの存在が報告されている。 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の $1/T_1$ に見られる低温でのべき乗に従う振る舞いは、この A-type スピン揺らぎを反映していると考えられる。図のように対数スケールで $1/T_1$ を評価すると、 $1/T_1$ が全体的に y 軸方向に平行移動している傾向が明らかで、水二層体でも同様な揺らぎが存在していることを示している。また水の挿入によりカップリング定数が減少したことで大きさの違いは説明できる。試料依存性から、 T_c と Na 近傍の環境が密接に関係していることがわかる。

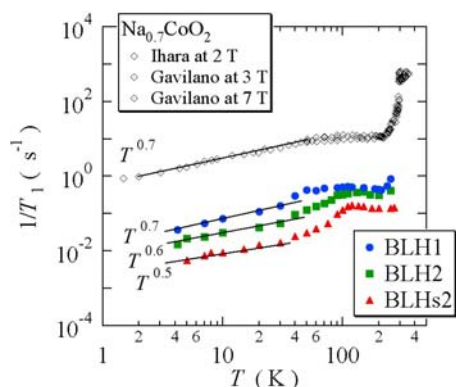


図 2 核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性。

水二層 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ は合成後、高湿度中で保存しておくこと、その保持時間とともに T_c が変化することがわかった。左図はある水二層試料の合成後の湿度 43% 中での保持時間に対する T_c の変化を表している。時間とともに T_c が大きく変化している。注目すべきことに、約 10 日後に消失した超伝導が約 1 ヶ月後回復し、最高温度 $T_c = 4.7\text{K}$ まで到達した。核四重極共鳴や粉末 X 線回折からは試料の劣化や著しい変質は認められておらず、電子状態が変化した結果として T_c が変化していることが明らかになった。これらの電子状態を決めている化学的要素は今のと

ころ明らかではないが、その物性が Co 核四重極共鳴(NQR)の共鳴周波数に敏感であることがわかり、その性質を利用し超伝導磁気相図を作成した(右図)。その結果 2 つの超伝導相があることが明らかになり、磁気秩序相がその 2 つの超伝導相の真ん中に位置することがわかった。

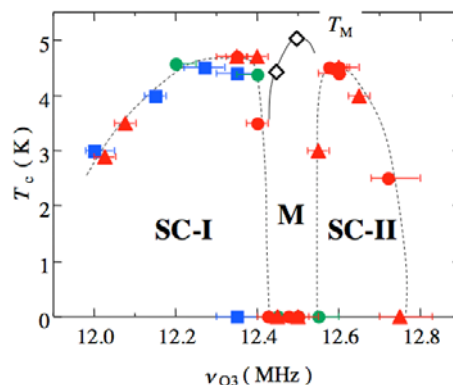


図 3 超伝導磁気相図。

水が挿入された超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の NMR 研究から、超伝導ギャップにラインノードを有する異方的超伝導体であることが明らかになった。またその発現機構には面内強磁性的の磁気揺らぎが重要であることがわかった。経時変化という物質の特殊な状況を利用し、さまざまな電子状態の $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を合成することに成功した。その系統的な研究からこの物質系における磁性を以下のように理解できることがわかった。

磁気揺らぎ（磁氣的相互作用）が強くなると転移温度が高くなる。より強い磁気揺らぎは超伝導を抑制し、さらに強くなると磁気秩序をもたらす。また同程度の転移温度を有する異なる超伝導状態がより磁気揺らぎの大きいところに存在する。

(2) 近年発見されて盛んに研究がなされている鉄系超伝導体に関して、もっとも単純な構造で超伝導の本質を研究できるカルコゲナイド $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 系に注目した。反強磁性体 FeTe と超伝導体 FeSe は全固溶する。FeTe に Se を混ぜていくと反強磁性転移温度が低下し、量子臨界点を経て超伝導が発現する。超伝導転移温度は FeSe の 8 K より FeTe の Te サイトを Se で置換した場合の方が高く、Se の量 x が 0.4 付近で最大の約 14 K となる。図 4 に超伝導転移温度が 14 K の $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ の ^{125}Te 核における核スピン-格子緩和率の温度変化を示す。超伝導状態において核スピン-格子緩和率はべき的な挙動で減少する。これは超伝導ギャップが 0 となるノードが存在していて通常の BCS 理論で説明できないエキゾチック超伝導体であることを示している。また超

伝導ギャップにラインノード、もしくはポイントノードがある場合、核スピン-格子緩和率はそれぞれ温度の3乗、5乗に従い変化する。図に示すように超伝導転移温度付近で核スピン-格子緩和率は温度の5乗に、より低温ではべきの指数が小さくなる傾向にある。

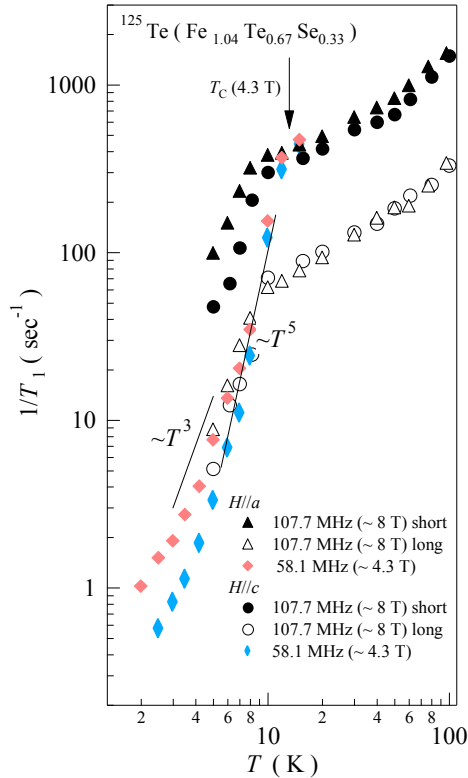


図4 $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ におけるスピン-格子緩和率の温度変化。

図5に同じく超伝導転移温度が最大の14 Kである $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ における電子比熱の温度変化を示す。磁場を14 Tまで印加しても、比熱の挙動において定性的に変化はしない。図中に full gap と示したものがBCS理論から期待される熱活性型の比熱の挙動である。核スピン-格子緩和率の温度変化同様、BCS理論の範疇にない超伝導体であることは明らかである。また図中に axial, polar と示した温度の3乗、2乗に比例する線はそれぞれポイントノード、ラインノードを仮定した超伝導ギャップの存在下で期待される比熱の温度変化である。超伝導転移温度以下ではこの場合も比較的ポイントノードで説明されるように見える。また極低温ではギャップレスと示された温度に比例する挙動が見られる。これは不純物や磁場によりギャップが抑制された常伝導状態があらわれていることを示している。非s波超伝導体では、磁性不純物のみならず通常の不純物散乱もクーパ対の対形成を破壊することが知られている。

したがってこのことも超伝導の起因が、BCS理論であらわせられる電子-格子相互作用ではなく、反強磁性揺らぎであることを間接的に示している。

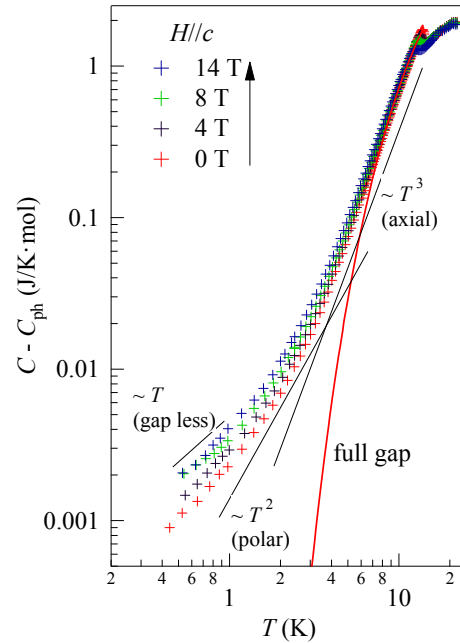


図5 $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ における電子比熱の温度変化。

(3) $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ は V^{4+} が $S=1/2$ の一次元結合交替鎖を形成している。一元結合交替鎖とはスピンの一次元的に配列し、スピン間の交換相互作用が1つ置きに変化する系を指す。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ は多結晶を用いた、磁化の温度・磁場変化がスピンギャップ系に特徴的な振る舞いを示すこと、 $H=4\sim 38$ Tにおいて磁場誘起反強磁性秩序相が存在することが明らかになった。

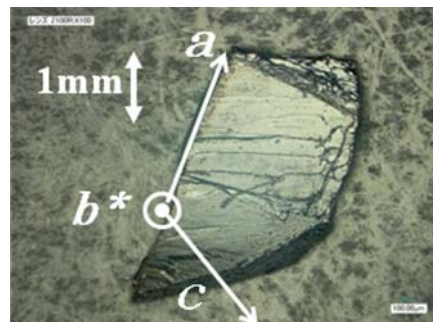


図6 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体。

単結晶は溶融法、フラックス法、化学輸送法、浮遊帯域溶融法による育成を試みた。その結果、再結晶法、浮遊帯域溶融法で単結晶の育成に成功した。浮遊帯域溶融法で得ら

れた単結晶体を図 6 に示す. $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体に関する磁化の温度変化は一次元結合交替鎖モデルで良く説明され, 交換相互作用の大きさは $J_0=31.5$ K, $J_1=23.0$ K と見積もることができた. また, 磁場中比熱の測定を行い, 詳細な転移磁場及び転移温度が明らかになり, 磁場印加方向による磁気相図の異方性が見られないことがわかった. 以上の物性測定により得られた磁気相図を図 7 に示す. 臨界磁場近傍では平均場近似から導かれる相図曲線の磁場の軸に垂直な振る舞いではなく, マグノンの BEC から導かれる $T^0 = A(H-H_c)$ のべき乗則に従う振る舞いを見せた. したがって本系はマグノンの BEC で説明されると考えられる.

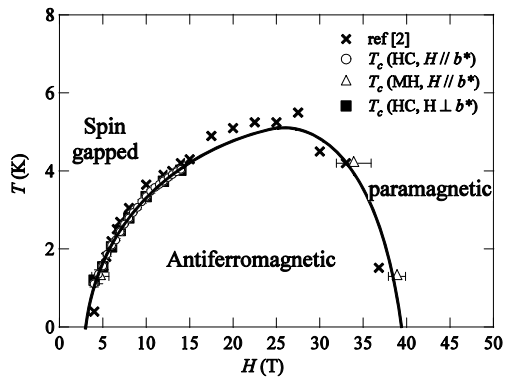


図 7 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体の磁気相図.

(4) パイロクロア格子は図 8 に示すように 4 面体が頂点共有するように連なっているため, 氷における水素結合と同様にフラストレーションを生じる. パイロクロア酸化物 $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_{7.5}$ の単結晶を水熱合成法を用いて作成し, その物性を調べた. 比熱測定から 300 K における二次相転移が明らかになり, その温度以下で帯磁率が減少すること, 電気抵抗率が減少すること, 構造が変化することがわかった.

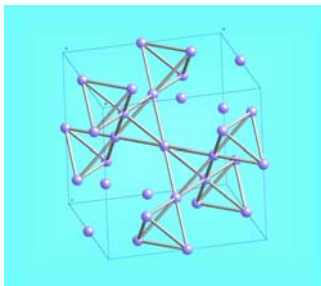


図 8 パイロクロア構造.

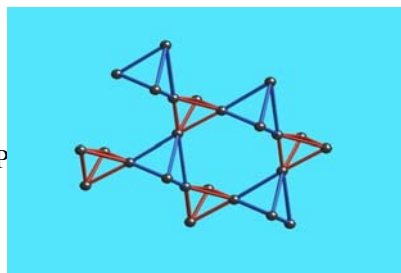


図 9 $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_{7.5}$ の構造.

式図.

その構造は図 9 に示したように, 4 面体が交互に大きく, および小さくなるものである. ^{207}Pb の NMR からこの相転移は磁気秩序ではなく, 基底状態でスピン一重項となっていることがわかった. これらの事実と電気抵抗率の温度変化を鑑みると, CDW 転移ではなく, 四面体一つでスピン一重項状態をつくるスピンパイエルス的な相転移であることが考えられる.

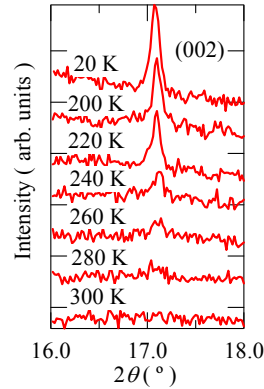


図 10 $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_{7.5}$ における低温構造に特徴的な(002)反射の温度変化.

図 10 は X 線回折測定における, 高温相の対称性 $Fd-3m$ では消滅している, 低温相の $14m2$ で現れる(002)ピークの温度変化をあらわしている. この積分強度を温度に対してプロットしたものを図 11 に示した. 赤線は BCS 理論から導き出されるギャップの二乗で, 全体として温度変化を良く説明する. また青い点線は積分強度 $I \propto (T_c - T)^{2\beta}$ について, 三次元イジングモデルの臨界指数 $\beta=0.325$ をあらわしている. これらの結果はスピンパイエルス化合物 CuGeO_3 と一致していて, $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_{7.5}$ においてフラストレーションに起因する特異なスピン一重項状態が実現していることをあらわしている.

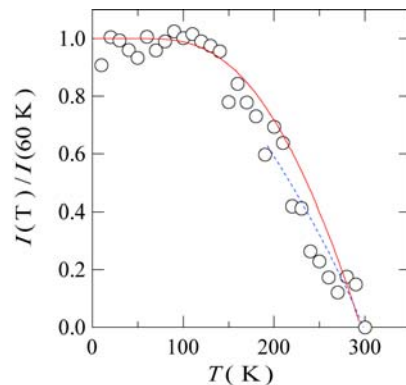


図 11 $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_{7.5}$ における(002)反射の積分強度.

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

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24件)

- ① J. Yang, M. Matsui, M. Kawa, H. Ohta, C. Michioka, C. Dong, H. Wang, H. Yuan, M. Fang, K. Yoshimura, Magnetic and Superconducting Properties in Single Crystalline $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x < 0.50$) System, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol.79, 2010, *Accepted*.
- ② H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, Duration dependences of electric and crystal structures of *bi* layer hydrated $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, Physica B, 査読有, Vol.404, 2009, pp.3227–3230.
- ③ Y. Itoh, H. Ohta, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, ^{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., 査読有, Vol.47, 2008, pp.329–341.

[学会発表] (計31件)

- ① 道岡千城, 太田寛人, 松井まみ, 楊金虎, 吉村一良, 方明虎, 新しい擬二次元超伝導体 Fe(Te-Se)系の NMR 研究 1, 物理学会, 2010年3月23日, 岡山大学
- ② 太田寛人, 道岡千城, 松井まみ, 楊金虎, 吉村一良, 方明虎, 新しい擬二次元超伝導体 Fe(Te-Se)系の NMR 研究 2, 物理学会, 2010年3月23日, 岡山大学
- ③ 道岡千城, 片岡祐亮, 太田寛人, 山本直一, 吉村一良, 遍歴電子系パイロクロア酸化物 $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_{7-\delta}$ の NMR 研究及び周辺物質の元素置換効果, 物理学会, 2009年9月26日, 熊本大学
- ④ 那波和宏, 道岡千城, 伊藤豊, 吉村一良, $S=1/2$ 一次元結合交替鎖 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の磁気相図, 物理学会, 2009年3月27日, 立教大学
- ⑤ 片岡祐亮, 道岡千城, 伊藤豊, 山本直一, 吉村一良, パイロクロア酸化物 $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性と置換効果, 物理学会, 2008年9月21日, 岩手大学

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