

## 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24年 5月21日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21740266

研究課題名（和文） 鉄族金属間化合物におけるエキゾチック超伝導の研究

研究課題名（英文） Study of exotic superconductivity in the iron-family-based intermetallic compounds

研究代表者

渡辺 忠孝 (WATANABE TADATAKA)

日本大学・理工学部・講師

研究者番号：70409051

研究成果の概要（和文）：

本研究では複数の鉄族化合物について、エキゾチック超伝導および幾何学的フラストレーション効果の研究を行った。その結果、鉄珪化物  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  におけるエキゾチック超伝導の研究、およびコバルトスピネル  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  における幾何学的フラストレーション効果の研究において、特に顕著な研究成果を得た。

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  は、3次元的なフェルミ面で構成されるマルチバンドの電子状態を有し、いわゆる鉄砒素系とは一線を画すユニークなマルチバンド超伝導体である。本研究では、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  における超伝導への非磁性不純物効果の研究、および磁場中熱伝導率測定を行い、符号反転マルチギャップ超伝導を強く示唆する研究成果を得た。

$\text{GeCo}_2\text{O}_4$  は、軌道自由度を有する幾何学的フラストレート磁性体であり、強磁性相関が支配的であるにも関わらず反強磁性転移を示す。本研究では、非弾性中性子散乱実験を行い、代表的な幾何学的フラストレーション効果であるスピン分子励起の観測に成功した。また、本研究では超音波音速測定を行い、スピン分子励起由来の弾性異常の観測、および磁場誘起の軌道秩序間転移を強く示唆する弾性異常の観測に成功した。

研究成果の概要（英文）：

This project performed studies of exotic superconductivity and geometrical frustration effects in several iron-family-based compounds. And remarkable research results were obtained especially in the study of exotic superconductivity in the iron silicide  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , and the study of geometrical frustration effects in the spinel cobaltite  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$ .

The iron silicide superconductor  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  has three-dimensional multiband structure which is demarcated from the multiband structure in the iron arsenide superconductors. This project performed study of non-magnetic impurity effects on the superconductivity, and magneto-thermal transport experiments in  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ . And we obtained research results which strongly suggest the sign-reversed multigap superconductivity.

The spinel cobaltite  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  is a geometrically-frustrated magnet with orbital degrees of freedom, where an antiferromagnetic transition occurs despite the dominance of ferromagnetic exchange interactions. Inelastic neutron scattering experiments in  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  observed a typical frustration effect of molecular spin excitations. Furthermore, ultrasound velocity measurements in  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  observed elastic anomalies driven by the molecular spin excitations, and elastic anomalies which strongly suggest the occurrence of magnetic-field induced orbital order-order transitions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000



年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

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：エキゾチック超伝導、マルチギャップ超伝導、不純物効果、熱伝導率、フラストレーション、超音波測定、中性子散乱、スピン分子、軌道整列

### 1. 研究開始当初の背景

2008年の鉄砒素系高温超伝導体の発見は、鉄族元素 (Fe, Co, Ni) を含有する物質群がエキゾチック超伝導をはじめとする新奇特性探索の対象として高いポテンシャルを有することを示唆した。この発見を機に鉄砒素系とは異なる鉄族化合物においてエキゾチック超伝導をはじめとする新奇特性の探索を行うことは、新たな新奇特性発現ルートの探索という観点から意義深いと考えられた。

### 2. 研究の目的

本研究は、鉄族元素を含有する化合物について、鉄砒素系とは一線を画すエキゾチック超伝導、および新奇特性として幾何学的フラストレーション効果の探索を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

研究対象物質の純良単結晶試料は、全てフローティング・ゾーン法により作製した。

エキゾチック超伝導の研究においては、超伝導への非磁性不純物効果の実験、超音波吸収測定、熱伝導率測定を行った。これらの実験により、超伝導ギャップ対称性を研究し、エキゾチック超伝導の可能性を検証した。

幾何学的フラストレーションの研究では、非弾性中性子散乱実験によりフラストレーション由来の特異な磁気励起の観測を試みた。また、フラストレーションの研究手法としては全く新しいアプローチである超音波音速測定を行い、フラストレーション由来の弾性異常の観測を試みた。

### 4. 研究成果

本研究では、複数の鉄族化合物について、エキゾチック超伝導および幾何学的フラストレーション効果の研究を行った。その結果、エキゾチック超伝導の研究では鉄珪化合物  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ 、幾何学的フラストレーション効果の研究ではコバルトスピネル  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  について特に顕著な研究成果を得た。

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  は、3次元的なフェルミ面で構成されるマルチバンドの電子状態を有し、鉄砒素系とは一線を画すユニークなマルチバンド超伝導体である。本研究では、まず  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  における超伝導への非磁性不純物

効果の研究を行った。その結果、非磁性不純物が超伝導を強く抑制することが明らかになった。この結果は、超伝導ギャップに符号反転が生じていることを示すものである。また、本研究では磁場中熱伝導率測定を行い、マルチギャップ超伝導を示唆する準粒子励起の観測に成功した。以上の研究結果は、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  が符号反転マルチギャップ超伝導体であることを強く示唆するものである。

$\text{GeCo}_2\text{O}_4$  は、軌道自由度を有する幾何学的フラストレート磁性体であり、強磁性相関が支配的であるにも関わらず反強磁性転移を示す。本研究では、非弾性中性子散乱実験を行い、代表的な幾何学的フラストレーション効果であるスピン分子励起の観測に成功した。また、本研究では超音波音速測定を行い、反強磁性相内においてスピン分子励起由来の弾性異常の観測に成功した。また、反強磁性相内での超音波音速測定においては、磁場誘起の軌道秩序間転移を強く示唆する弾性異常の観測にも成功した。これらの結果は、 $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  においてスピンと軌道の自由度が強く結合した特異な幾何学的フラストレーション効果が生じていることを強く示唆するものである。

### 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 10 件)

1) K. Tomiyasu, M. K. Crawford, D. T. Adroja, P. Manuel, A. Tominaga, S. Hara, H. Sato, T. Watanabe, S. I. Ikeda, J. W. Lynn, K. Iwasa, and K. Yamada: Molecular spin-orbit excitations in the  $J_{\text{eff}} = 1/2$  frustrated spinel  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$ , Phys. Rev. B **84**, 054405-1~7 (2011), 査読有。

2) T. Watanabe, S. Hara, S. I. Ikeda, and K. Tomiyasu: Elastic instabilities in an antiferromagnetically ordered phase of the orbitally frustrated spinel  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$ , Phys. Rev. B **84**, 020409(R)-1~4 (2011), 査読有。

3) S. Hara, N. Umeyama, H. Oshima, T.



Mastuda, S. I Ikeda, T. Watanabe, and K. Tomiyasu: Magnetism of the Single Crystal Mg-V-O Spinel, J. Phys.: Conf. Ser. **320**, 012053-1~6 (2011), 査読有.

4) K. Tomiyasu, A. Tominaga, S. Hara, H. Sato, T. Watanabe, S. I. Ikeda, H. Hiraka, K. Iwasa, and K. Yamada: Spin-orbit coupling inactivity of  $\text{Co}^{2+}$  ion in geometrically frustrated magnet  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$ , J. Phys.: Conf. Ser. **320**, 012038-1~5 (2011), 査読有.

5) H. Okuyama, K. Takase, Y. Takano, T. Watanabe, F. Yoshida, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa: Disorder-Sensitive Superconductivity and Bonding Network in the Iron-Silicide Superconductor  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , Solid State Phenomena **170**, 118~121 (2011), 査読有.

6) Y. Machida, S. Sakai, K. Izawa, H. Okuyama, and T. Watanabe: Enhanced Quasiparticle Heat Conduction in the Multigap Superconductor  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , Phys. Rev. Lett. **106**, 107002-1~4 (2011), 査読有.

7) T. Baba, T. Yokoya, S. Tsuda, T. Watanabe, M. Nohara, H. Takagi, T. Oguchi, and S. Shin: Angle-resolved photoemission observation of the superconducting-gap minimum and its relation to the nesting vector in the phonon-mediated superconductor  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , Phys. Rev. B **81**, 180509(R)-1~4 (2010), 査読有.

8) T. Watanabe, H. Okuyama, K. Takase, Y. Takano: Non-magnetic and magnetic impurity effects on superconductivity in the ternary iron-silicide  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , Physica C **470**, S768~S769 (2010), 査読有.

9) T. Watanabe, H. Sasame, H. Okuyama, K. Takase, and Y. Takano: Disorder-sensitive superconductivity in the doped iron silicide superconductor  $(\text{Lu}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{and Dy}$ ), Phys. Rev. B **80**, 100502(R)-1~4 (2009), 査読有.

*\*Editors' Suggestion*

10) X. Jin, T. Watanabe, K. Takase, and Y. Takano: Electrical and magnetic properties of La deficient superconductor  $\text{La}_{1-x}\text{OFeP}$ , J. Alloys Compds. **488**, L14~L16 (2009), 査

読有.

[学会発表] (計 38 件)

1) 尾崎泰文, 櫻井渉, 佐久間健一, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝: 擬一次元鎖炭化物  $\text{YCoC}$  の Co サイトの元素置換効果, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日, 関西学院大学

2) 小塩潤三, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝:  $\text{Lu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Si}_5$  の電気伝導性・磁気特性への元素置換効果, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日, 関西学院大学

3) T. Watanabe, Y. Kouska, and K. Tomiyasu: Ultrasound velocity measurements in the geometrically frustrated spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , APS March Meeting 2012, March 1 2012, Boston (US)

4) 渡辺忠孝, 鈴木春樹, 石川慎一, 高阪勇輔, 富安啓輔: 幾何学的フラストレート系スピネル  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  の常磁性相における弾性異常, 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」最終成果報告会, 2012 年 1 月 7 日, 大阪大学

5) 原茂生, 松田崇弘, 大久保晋, 梅山規男, 大島祐之, 高橋美和子, 渡辺忠孝, 富安啓輔, 池田伸一:  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  の磁化率の圧力効果, 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」最終成果報告会, 2012 年 1 月 7 日, 大阪大学

6) 山崎達也, 大久保晋, 太田仁, 櫻井敬博, 池田伸一, 大島弘行, 高橋美和子, 原茂生, 富安啓輔, 渡辺忠孝: スピネル化合物  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  の単結晶 ESR 測定 II, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学

7) 小塩潤三, 西野翔, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝:  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  における Fe サイトの Mn/Co 置換効果, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学

8) 佐久間健一, 永野貴史, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝: 一次元鎖鉄族炭化物  $\text{Sc}_3[\text{T}(\text{C}_2)_2]$  ( $\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) における新奇物性探索, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学

9) 尾崎泰文, 櫻井渉, 佐久間健一, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝: 擬一次元鎖炭化物  $\text{YCoC}$  における元素置換による電子相関効果の検証, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学



- 10) T. Matsuda, T. Watanabe, N. Umeyama, S. Hara, and S. I. Ikeda: Frustration effects in the spinel oxide  $\text{Ge}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_4$ , SCES2011, August 31 2011, Cambridge (UK)
- 11) J. Koshio, H. Okuyama, K. Takase, Y. Takano, and T. Watanabe: Substitution effects in the Iron-Silicide Superconductor  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , SCES2011, August 31 2011, Cambridge (UK)
- 12) S. I. Ishikawa and T. Watanabe: Ultrasound velocity measurements in the vortex-state of  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , SCES2011, August 30 2011, Cambridge (UK)
- 13) T. Yamasaki, S. Okubo, H. Ohta, T. Sakurai, S. Ikeda, H. Oshima, M. Takahashi, S. Hara, K. Tomiyasu, T. Watanabe: Possible new temperature phase observed in  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  spinel by high field ESR, LT26, August 11 2011, Beijing (China)
- 14) 渡辺忠孝, 原茂生, 池田伸一, 富安啓輔: 超音波測定でみた軌道フラストレート系スピネル  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  の反強磁性秩序相における弾性不安定性, 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」第7回トピカルミーティング「フラストレーションとスピン・電荷・軌道・格子自由度」, 2011年7月1日, 彦根ビューホテル
- 15) 佐久間健一, 佐藤光馬, 光山端穂, 宮田拓哉, 高野良紀, 高瀬浩一, 渡辺忠孝: 一次元鎖炭化物  $\text{YCoC}$  および  $\text{Sc}_3[\text{Co}(\text{C}_2)_2]$  における元素置換による新奇物性探索, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月26日, 新潟大学
- 16) 石川慎一, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝:  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の磁束状態における超音波音速測定, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月26日, 新潟大学
- 17) 松田崇弘, 渡辺忠孝, 梅山規男, 原茂生, 池田伸一: スピネル酸化物  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  の大型単結晶作製と磁性, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月25日, 新潟大学
- 18) 小塩潤三, 奥山浩朗, 佐久間崇聡, 高野良紀, 高瀬浩一, 渡辺忠孝:  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  の Fe サイトにおける Mn および Co の元素置換効果, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月25日, 新潟大学
- 19) S. Hara, H. Oshima, T. Matsuda, N. Umeyama, S. I. Ikeda, M. Takahashi, T. Watanabe, and K. Tomiyasu: Magnetism of the Single Crystal Mg-V-O Spinel, International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM), January 11 2011, Sendai (Japan)
- 20) K. Tomiyasu, A. Tominaga, S. Hara, H. Sato, T. Watanabe, S. I. Ikeda, H. Hiraka, K. Iwasa and K. Yamada: Spin-orbit coupling inactivity of  $\text{Co}^{2+}$  ion in geometrically frustrated magnet  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$ , International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM), January 11 2011, Sendai (Japan)
- 21) 佐久間健一, 佐藤光馬, 高野良紀, 高瀬浩一, 渡辺忠孝:  $\text{Sc}_3[\text{T}(\text{C}_2)_2]$  の超電導特性, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学
- 22) 石川慎一, 和泉洋, 高野良紀, 高瀬浩一, 渡辺忠孝:  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $\text{R}=\text{Tm}, \text{Y}$ ) の磁束状態における超音波音速測定, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 23 日, 大阪府立大学
- 23) 小塩潤三, 奥山浩朗, 高野良紀, 高瀬浩一, 渡辺忠孝:  $\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  型構造物質  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  および  $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_5$  の元素置換効果, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 23 日, 大阪府立大学
- 24) H. Okuyama, K. Takase, Y. Takano, T. Watanabe, F. Yoshida, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa: Disorder-Sensitive Superconductivity and Bonding Network in the Iron-Silicide Superconductor  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , 17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE2010), September 9 2010, Annecy (France)
- 25) T. Watanabe, K. Sato, K. Takase, Y. Takano: Effects of substitution in  $\text{YCoC}$ , 17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE2010), September 6 2010, Annecy (France)
- 26) 富安啓輔, Mike K. Crawford, D. T. Adroja, Pascal Manuel, 富永あやか, 原茂生, 渡辺忠孝, 池田伸一, 横堀利夫, 高阪勇輔, 秋光純, 岩佐和晃, 山田和芳: 幾何学的フラストレート系におけるスピン励起と格子振動の中性子非弾性散乱研究, 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」平成 22 年度立ち上げ全体会議, 2010 年 5 月 11 日, 理化学研究所

27) 佐藤光馬, 永田浩巳, 山内貴生, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝: YCoC における元素置換効果, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日, 岡山大学

28) 奥山浩朗, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝, 吉田芙美子, 森吉千佳子, 黒岩芳弘:  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  における精密構造解析と超伝導への不純物効果サイト依存性, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日, 岡山大学

29) 前坂敏秀, 佐久間健一, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝: ホウ窒化物超伝導体  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_{3-5}$  の試料単相化の試み, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日, 岡山大学

30) 酒井翔, 町田洋, 井澤公一, 渡辺忠孝, 奥山浩朗: 熱伝導率でみたマルチギャップ超伝導体  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  の準粒子低エネルギー励起, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日, 岡山大学

31) T. Watanabe, H. Okuyama, K. Takase, Y. Takano, F. Yoshida, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa: Disorder-Sensitive Superconductivity and Bonding Network in the Iron-Silicide Superconductor  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , APS March Meeting 2010, March 18 2011, Portland (US)

32) 富安啓輔, 富永あやか, 原茂生, 渡辺忠孝, 池田伸一, 横堀利夫, 高阪勇輔, 秋光純, 岩佐和晃, 山田和芳: 幾何学的フラストレート系におけるスピン励起の中性子非弾性散乱研究, 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」平成 21 年度領域成果報告会 兼基研研究会, 2010 年 1 月 8 日, 京都大学

33) 町田洋, 酒井翔, 井澤公一, 渡辺忠孝, 奥山浩朗: 鉄珪化物超伝導体  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  の熱伝導率, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 28 日, 熊本大学

34) 富安啓輔, 富永あやか, 原茂生, 佐藤博彦, 渡辺忠孝, 池田伸一, 岩佐和晃, 山田和芳: 幾何学的フラストレート系  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  の単結晶中性子非弾性散乱によるスピン励起測定, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本大学

35) 前坂敏秀, 佐久間健一, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝: ホウ窒化物  $\text{La}_3(\text{MM}')_2\text{B}_2\text{N}_{3-6}$  ( $\text{MM}' = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) の超伝導特性, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009

年 9 月 25 日, 熊本大学

36) 奥山浩朗, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝:  $\text{Y}_2\text{M}_3\text{X}_5$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) における新奇物性探索, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学

37) 佐藤光馬, 永田浩巳, 山内貴生, 高瀬浩一, 高野良紀, 渡辺忠孝:  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)\text{C}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$ ) における新奇物性探索, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学

38) T. Watanabe, H. Okuyama, K. Takase, and Y. Takano: Non-magnetic and magnetic impurity effects on superconductivity in the ternary iron-silicide  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , 9<sup>th</sup> International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), September 9 2009, Tokyo (Japan)

【その他】  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 忠孝 (WATANABE TADATAKA)

日本大学・理工学部・講師

研究者番号: 70409051

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: