様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２８ 年　 ６ 月 ２１ 日現在

機関番号：８２１１８
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2014～2015
課題番号：２６８００１９６

研究課題名（和文）多極子自由度がもたらす異方的超伝導および新奇量子現象の開拓

研究課題名（英文）Search for anisotropic superconductors and exotic materials in multipole systems

研究代表者
岡部　博孝（Okabe, Hirotaka）

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別助教

研究者番号：２０４０６８３８

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,000,000円

研究成果の概要（和文）：電子のスピンと軌道の自由度が結合した“多極子自由度”を有する系は、新奇物性の宝庫として大きな注目を集めている。我々は先端的な量子ビーム技術（ミュオンや中性子）を駆使して、（１）スピン軌道相互作用誘起モット絶縁体Ba2IrO4における異方的超伝導の可能性と（２）新物質β’-LiCoPO4における異常物性の解明を追求した。その結果、Ba2IrO4の超伝導化については電子ドーピングが有効であるという実験的な裏づけを、β’-LiCoPO4については長時間磁気相変態メカニズムの解明に向けての足がかりを得ることができた。

研究成果の概要（英文）：A multipole system where spin and orbital degrees of freedom are strongly coupled, is a great source for unprecedented physical properties such as anisotropic superconductivity. We carried out studies on (1) a possibility of anisotropic superconductivity in the spin-orbit induced Mott insulator Ba2IrO4, and (2) an anomalous magnetic behavior “longtime magnetic phase transformation” in the new geometrically frustrated material b'-LiCoPO4 by using muSR and neutron diffraction techniques. As a result, we found that electron doping is advantageous to emerge superconductivity in Ba2IrO4 compared with hole doping. Further we obtained a foothold to clarify the mechanism of the long time magnetic transformation in b'-LiCoPO4.

研究分野：数物系科学

キーワード：強相関系

１．研究開始当初の背景

近年、スピン軌道相互作用誘起モット絶縁体の理論研究の進展から、スピンと軌道が強く結合した J_{eff} = 1/2 擬スピンシングレットによる異方的超伝導の出現が予測されている。Ba_2IrO_4 は銅酸化物高温超伝導体の母物質 La_2CuO_4 と同じ結晶構造を持つ物質であることから、J_{eff} = 1/2 モット絶縁体系における超伝導体候補の一つとして有力視されている。研究代表者らによるミュオンスピン回転緩和法（μSR）や、共鳴X線散乱法および角度分解光電子分光法による研究から Ba_2IrO_4 の磁気状態について以下の事実が判明している。(1) 高温（400 K 以上）から緩やかにスピン相関が発達し、240 K 以下で反強磁性長距離秩序を示す、(2) 反強磁性転移の臨界指数βが異方的な 2 次元ハイゼンベルクモデルで表現できる、(3)イリジウムの磁気モーメントは、通常の 1/3 程度にまで収縮している。これらの事実は、Ba_2IrO_4 がスピンゆらぎの強い、擬二次元反強磁性体であることを示唆しており、S = 1/2 の銅酸化物高温超伝導体系 La_2CuO_4 の電子状態との類似性を示すものである。また、高圧下において、Ba_2IrO_4 は圧力誘起の金属絶縁体転移を示し、異常金属状態へと変化する。この転移の臨界指数δの解析から、高温超伝導にも関わるマージナルな量子臨界点（MQCP）と呼ばれる特殊な量子臨界点が存在している可能性もある（図 1）。

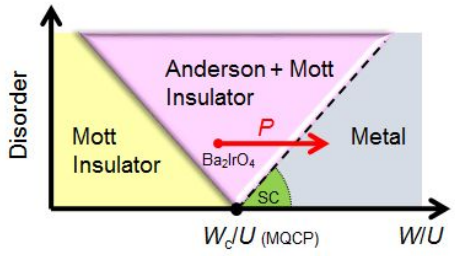

図１. Ba_2IrO_4の電気抵抗圧力（P）依存性から予想されるマージナルな量子臨界点。緑の領域において、超伝導が発現する可能性がある。

不純物置換効果については、Ba^{2+}の一部をK^+、あるいはLa^{3+}に置換することにより、p 型と n 型、2つの異なるキャリアによる半導体化を実現している。残念ながら現時点において超伝導は確認できていないが、理論計算によると 20% 以上の電子ドーピング（$Ba_{2-x}La_xIrO_4$: x > 0.2）を施すことによって、超伝導化の可能性が高まることが予測されている。

スピンと軌道角運動量が結合した多極子自由度（全角運動量 J の系）の影響は 3d 遷移金属酸化物においては小さいが、イリジウム酸化物等の 5d 遷移金属酸化物では無視できない大きさである。これらの系ではバンド幅 W とクーロン反発力 U がほぼ同程度(W/U ~ 1)であることに加えてスピン軌道相互作用 ξ_{so} も強いため、電子の角運動量を S ではなく、J として取り扱う必要がある。これら複数の相互作用（W, U, ξ_{so}）が、同じエネルギースケールでせめぎ合う状況下では、既存の物性を超えた“異常”物性が出現することが期待される。超伝導を例に挙げると、J_{eff} = 1/2 擬スピンシングレット系では、一重項と三重項が共存するパリティの破れたクーパー対が形成されるはずである。しかしながら、この予想の実験的な証拠は未だ得られていない。

２．研究の目的

本研究では、電子のスピンと軌道の自由度が結合した“多極子自由度”が主役を担う超伝導および異常量子物性を開拓することである。超伝導に関しては、スピン軌道相互作用誘起モット絶縁体 Ba_2IrO_4 に対するキャリアドーピングの効果を、異常量子物性に関しては新たに発見したコバルト酸化物 β'-$LiCoPO_4$ の長時間磁気相変態現象を研究対象にする。特に後者においては、珍しい磁気一次相転移が見出され、コバルトの電子スピンによる多量体の形成と磁気フラストレーションがもたらした新奇量子現象であることが期待されている。

これらはいずれも高圧合成により初めて合成可能になった物質であり、未だその物性の多くが未解明の状態である。本研究では量子ビーム（ミュオンと中性子）を用いた最先端の観測技術を駆使することによって、スピンと軌道の結合による自由度、すなわち多極子自由度がもたらす異方的超伝導および新奇量子現象の開拓を目指すものである。

３．研究の方法

本実験は大きく分けて、（１）超高圧環境下の試料合成、（２）マクロな物性測定、（３）μSR や中性子などの大型施設を利用したミクロな物性測定、と３つの専門領域に跨っている。研究代表者は、（３）の最先端の量子ビームを用いた実験を担当しており、Ba_2IrO_4 とβ'-$LiCoPO_4$ の磁気状態解明に向けた精密な測定を行う。これらの実験は、茨城県東海村の大強度陽子加速器施設（J-PARC）および、一部は海外の加速器施設（カナダの TRIUMF 研究所,スイスの PSI 研究所）を利用する。（１）および（２）の高圧合成、構造解析、基礎物性測定については、物質・材料研究機構および北海道大学の研究グループとの共同研究として推進される。

４．研究成果

（１）Ba_2IrO_4の磁気状態解明

A サイトイオンの置換によって電子またはホールをドーピングした Ba_2IrO_4 に対し、μSR 法を用いた局所磁場状態解析を行った。図 2 は、母物質（Ba_2IrO_4）、ホール（$Ba_{1.9}K_{0.1}IrO_4$）および電子（$Ba_{1.97}La_{0.03}IrO_4$）をドーピングした試料の

μSR タイムスペクトルの比較である。10%のホールドーピングにより、多少の転移温度の減少（～13 K）が見られるが、依然として反強磁性長距離秩序は保たれている（図 2 中の振動スペクトルに相当）。しかしながら、わずか 3%の電子ドーピングによって、この長距離秩序は著しく抑制される。過去の研究から、Ba_2IrO_4 は銅酸化物とは反対の（電子 - ホールが反転した）ドーピング依存性を持つことが予想されている。本結果は、電子ドーピングがより効果的に長距離磁気秩序を破壊し、超伝導発現へと導く可能性が高いことを明確に示している。これは、類似物質 Sr_2IrO_4 における理論予測「電子ドーピングによる異方的超伝導化」と一致する傾向であり、今後の J=1/2 モット絶縁体の超伝導化研究に弾みをつけることが期待される。

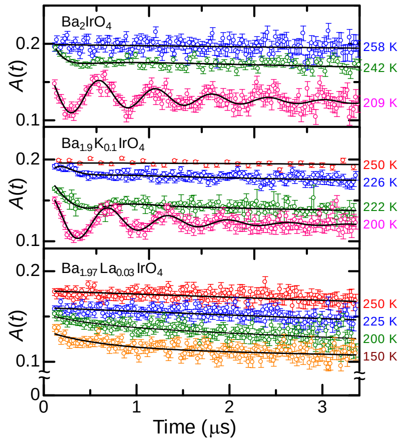

図２．Ba_2IrO_4 母物質（上）、ホールドープ（中）、電子ドープ（下）試料のゼロ磁場下におけるμSR タイムスペクトル

（２）新奇物質β'-$LiCoPO_4$ の発見

新奇量子現象開拓の一環として、オリビン型 $LiCoPO_4$ を高温高圧処理することにより、新しい鎖状コバルト酸化物β'-$LiCoPO_4$ の合成に成功した。本物質は、辺共有した CoO_6 八面体が c 軸方向に連なる擬 1 次元鎖構造を有しており、c 面内に二等辺三角格子が形成されている（図 3 左）。このため鎖間相互作用が反強磁性的ならば、磁気フラストレーションが存在することが予想される。

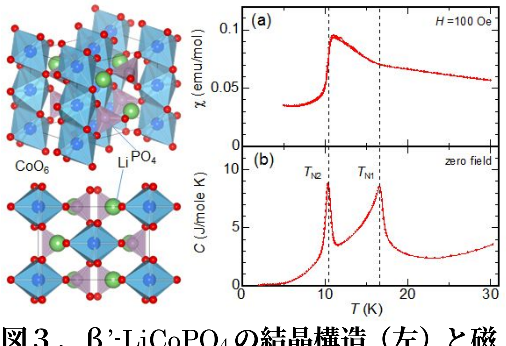

図３．β'-$LiCoPO_4$ の結晶構造（左）と磁化率（右上）および比熱（右下）の温度依存性。

図 3（右図）に磁化率χおよび比熱 C の温度依存性（30 K 以下）を示す。χ^{-1}は室温以上の常磁性領域においてキュリーワイス則によく従い、キュリー定数は 3.99 emu･K/mol、ワイス温度は-51 K であった。これより Co は 2 価の高スピン状態($3d^7$, S = 3/2)に近く、スピン間相互作用は反強磁性が優勢であると考えられる。また 16.5 K および 10.5 K において逐次相転移を示していることから、幾何学的なフラストレーションによる効果が現れていると予想される。

現在、磁気フラストレーション分野では、量子スピン系(S = 1/2)が盛んに研究されているが、古典スピン系においてもスピンの異方性に由来する興味深い磁気状態（カイラリティ秩序や KT 転移等）が存在する。本物質はイジング性の強いハイゼンベルグスピン系であると思われるが、このような中間的な異方性に属する物質が有限温度でどのような磁気状態を示すのかは自明ではなく、本物質が古典三角格子スピン系の新たなモデル物質となる可能性がある。

（３）β'-$LiCoPO_4$ の長時間磁気相変態

粉末中性子回折実験により、β'-$LiCoPO_4$ では強磁性的に配列したコバルトスピン鎖の周期が、多彩な磁気秩序の形成に一役買っていることが分った。また低温側の磁気転移温度（10.5 K）以下では、数時間にも及ぶゆっくりとした整合－非整合型反強磁性転移が観測された。我々はこの相転移を長時間磁気相変態（longtime magnetic phase transformation）と名づけた。

長時間磁気相変態のメカニズムを解明するため、低温領域で測定した縦磁場(LF)μSR の結果を図４に示す。縦磁場（H_{LF}）が強くなるにつれ、Co 電子スピンの静的成分は、動的成分から徐々に分離（デカップリング）される。このデカップリングを詳細に解析した結果、長時間磁気相変態を示す低温相では、スピンゆらぎの周波数が広範囲（kHz～GHz オーダー）に分布した複数の磁気秩序が共存している状態であることが判明した。このような動的な不均一性は、一次相転移に伴う物質の過冷却状態やガラス転移近傍で見られる非平衡ダイナミクスにも通じると考えられる。

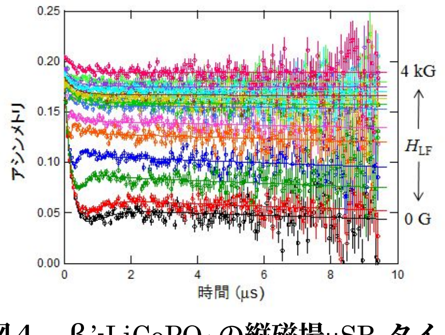

図４．β'-$LiCoPO_4$ の縦磁場μSR タイムスペクトル（2 K で測定）

（４）スピン多量体形成と核生成・成長機構

中性子およびミュオンによる低温磁気状態の時間変化を追跡した結果、長時間磁気相変態を発現するメカニズムとして、Co 電子スピンによる核生成・成長機構が有力であることが判明した（図５）。

β'-$LiCoPO_4$ では Co 強磁性スピン鎖の強磁性－反強磁性相互作用の微妙なバランスによって、様々なスピン相関長をもつ磁気秩序（非整合型反強磁性相）が出現する。この状態はあたかも一次元的に連なった電子スピンが高分子鎖のような多量体（スピンポリマー）を形成し、その長さ（相関長）が連続的に変化しているように見える。このようなスピンポリマーを単位とした磁気秩序の形成は、単一スピンによる秩序形成よりも長い時間がかかることが予想される。すなわち、多量体間という新しい自由度が追加されることによって、非常に遅い磁気秩序化現象が出現したと予想される。

β'-$LiCoPO_4$ の長時間磁気相変態は、高分子の結晶化との類似性が高く、水などの一般的な物質の結晶化（核生成・成長）過程とも本質的には同一の現象であると推察される。すなわち、長時間磁気相変態機構の解明は、水や合金、ガラスの相転移など、物性物理学における普遍的な現象のさらなる理解へとつながるだけでなく、レオロジー（流動学）などの、より広い学術分野へと展開する可能性をも秘めていると予想される。

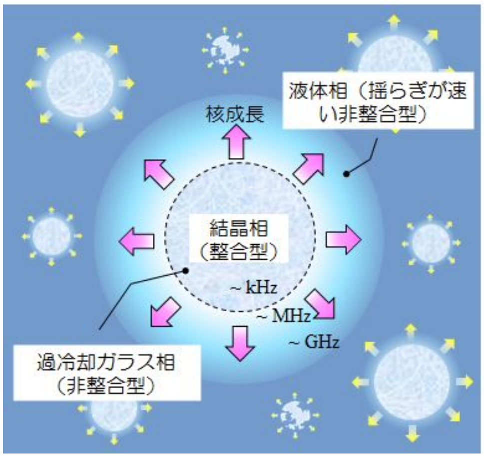

図５．β'-$LiCoPO_4$ のスピン揺らぎと核生成・成長の模式図。

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　０件）

〔学会発表〕（計　８件）

① 岡部博孝，平石雅俊，山内一宏，竹下聡史，幸田章宏，小嶋健児，門野良典，吉田紘行，宮川仁，松下能孝，μSR で見た三角格子反強磁性体β'-$LiCoPO_4$ の長時間磁気相変態現象，日本物理学会，2016 年 3/22，東北学院大学（宮城県仙台市）

② 岡部博孝，平石雅俊，山内一宏，竹下聡史，幸田章宏，小嶋健児，門野良典，吉田紘行，宮川仁，松下能孝，磁気過冷却相におけるβ'-$LiCoPO_4$ のスピン核生成，量子ビームサイエンスフェスタ，2016 年 3/15，つくば国際会議場（茨城県つくば市）

③ H. Okabe, M. Hiraishi, K. M. Kojima, I. Yamauchi , S. Takeshita, A. Koda, Y. Yoshida, M. Miyakawa, Y. Matsushita, and R. Kadono, Ultra slow magnetic phase transformation in β'-$LiCoPO_4$, International USMM &CMSI Workshop, 2016 年 1/5-9，東京大学（東京都文京区）

④ 岡部博孝，平石雅俊，山内一宏，竹下聡史，幸田章宏，小嶋健児，門野良典，吉田紘行，宮川仁，松下能孝，三角格子反強磁性体β'-$LiCoPO_4$ のμSR II，日本物理学会，2015 年 9/17，関西大学（大阪府吹田市）

⑤ 吉田紘行，岡部博孝，Sanghyun Lee，Ping Miao，鳥居周輝，神山崇，宮川仁，松下能孝，三角格子反強磁性体β'-$LiCoPO_4$ の磁気構造解析，日本物理学会，2015 年 9/17，関西大学（大阪府吹田市）

⑥ 岡部博孝，宮崎正範，平石雅俊，山内一宏，竹下聡史，幸田章宏，小嶋健児，門野良典，吉田紘行，宮川仁，松下能孝，三角格子反強磁性体β'-$LiCoPO_4$ のμSR，日本物理学会，2015 年 3/22，早稲田大学（東京都新宿区）

⑦ 吉田紘行，宮川仁，松下能孝，岡部博孝，三角格子反強磁性体β'-$LiCoPO_4$ の合成と物性，日本物理学会，2015 年 3/22，早稲田大学（東京都新宿区）

⑧ 岡部博孝，吉田紘行，宮川仁，松下能孝，宮崎正範，平石雅俊，山内一宏，竹下聡史，幸田章宏，小嶋健児，門野良典，β'-$LiCoPO_4$ の磁気物性，日本物理学会，2014 年 9/7，中部大学（愛知県春日井市）

〔図書〕（計　０件）

〔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

岡部　博孝（OKABE, Hirotaka）

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別助教

研究者番号：２０４０６８３８

(2)研究分担者　なし

(3)連携研究者　なし