The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	強相関電子系を舞台とする“高温”超伝導研究の最近の進展
Author(s)	椋田, 秀和; 北岡, 良雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 2009, 148, p. 3-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10437
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」

拠点リーダー：北岡　良雄（基礎工学研究科）

事業推進者

氏　名	所属・役職	GCOEでの役割
北岡　良雄※	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	全体総括、革新的多元環境下 **NMR** を用いた新物理現象の発見と解明
三宅　和正	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	強相関電子物理の探求と新しい超伝導機構の理論的探索
井元　信之	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	量子情報処理に向けた光と物質の相互作用の解明量子情報理論および実験
鈴木　義茂	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	ナノ構造磁性体の作製とそれらを用いた新物理現象の発見と解明
夛田　博一	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	分子スケールエレクトロニクス素子の構築と基礎特性解明
木村　　剛	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	新しい電磁応答物質の創製
吉田　　博	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	計算機ナノマテリアル・デバイスデザイン
関山　　明	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	先端的広エネルギー励起光電子分光の開発と強相関電子系の物性解明
草部　浩一	基礎工学研究科（物質創成専攻）・准教授	世界最高精度をもつ第一原理電子状態計算理論の開発と機能性新物質の設計
芦田　昌明	基礎工学研究科（物質創成専攻）・准教授	超広帯域時間領域分光法による超高速光学応答の解明とナノ構造物質の新奇創成・制御技術の開発
白石　誠司	基礎工学研究科（物質創成専攻）・准教授	分子系へのスピン注入現象を用いた新規素子の構築と単一スピン操作の実現
宮坂　　博	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	単一分子レベルの光化学反応に対するコヒーレント及びインコヒーレント制御手法の開発
清水　克哉	極限量子科学研究センター（量子基礎科学大部門）・教授	超高圧発生を中心とした極限物性研究
萩原　政幸	極限量子科学研究センター（量子基礎科学大部門）・教授	超強磁場を利用した極限物性研究と生体物質研究
岡本　博明	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	アモルファス・ナノ半導体の電子物性解明と新光電変換材料・デバイスの創成
占部　伸二	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	レーザー冷却イオンを用いた量子情報処理
北川　勝浩	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	スピンを用いた量子情報処理実験および理論
大貫　惇睦	理学研究科（物理学専攻）・教授	量子物質の創製、重い電子系の実験的研究
野末　泰夫	理学研究科（物理学専攻）・教授	ナノ構造量子物質の作製と新物性の発見と解明
田島　節子	理学研究科（物理学専攻）・教授	エキゾチック超伝導をはじめとする新奇量子現象の発見と解明
川村　　光	理学研究科（宇宙地球科学専攻）・教授	フラストレート系の新奇秩序化現象の理論的研究
廣田　和馬	理学研究科（宇宙地球科学専攻）・教授	中性子・X線散乱を用いて、極限環境下での強相関系および磁性体・誘電体の構造物性の研究
齋藤　伸吾	（独）情報通信研究機構（新世代ネットワーク研究センター）・主任研究員	テラヘルツ波を用いた半導体ナノ構造の微視的測定の開発
湯浅　新治	（独）産業技術総合研究所（エレクトロニクス研究部門）・スピントロニクスグループグループ長	エピタキシャルナノ構造磁性体の作製

※印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

強相関電子系を舞台とする“高温”超伝導研究の最近の進展

基礎工学研究科　椋田　秀和*（内線 6437）
北岡　良雄　（内線 6435）

1．はじめに

1979年に重い電子系と呼ばれる$CeCu_2Si_2$という物質で1 K以下の低温で非従来型の超伝導が発見されて以来、1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体、そして新たに2008年に発見された鉄を含む超伝導体など、いずれも反強磁性相に隣接して新奇な超伝導が発見され、磁性と超伝導が絡み合う境界領域に超伝導の新しいフロンティアがあることが近年強く認識されてきてきた。銅酸化物超伝導体は、母物質は反強磁性絶縁体であるが、キャリアドープにより160 Kを越える高温で超伝導を示す物質へと変貌する。また、ここ10年で新しい超伝導の発見が相次いだ重い電子系物質群では、超伝導転移温度は1 K程度と低いものの、非常に豊かな物理と多様性、高温超伝導との共通性をもっていることが分かってきた。その他にも様々な系で非従来型の超伝導が発見され、共通する「強相関電子系」を舞台として起こる超伝導機構の解明とそれらの背景にある電子状態の系統的理解を進めることが現在の重要な課題となっている。果たして、この新しいフロンティアで起こる超伝導に、夢の「室温」超伝導が眠っているのか？　まずはそれら未踏物質群において起こる新しい超伝導を理解し、夢に向かう指針を与えたいというのが、このG-COEでの我々の大きな目標とするところである。我々のグループでは、磁性・超伝導などのミクロな性質を明らかにできる核磁気共鳴（NMR）という実験手法を用いて、これらの超伝導機構の解明に向けた研究に取り組んでいる。この稿では、世界で最も高い超伝導転移温度（T_c）をもつ物質群である「銅酸化物系」と、2番目に高い物質群である「鉄ニクタイト系」に絞り、我々の最新の研究成果を報告したい。

2．“高温”超伝導を生み出す「銅酸化物系 vs 鉄ニクタイト系」

2－1　銅酸化物系はなぜこんなにT_cが高いのか？　－多層型物質を通じた最近の進展

銅酸化物超伝導が発見後23年を経てなお完全なる理解に至っていない一つの要因として、現在信じられている単層La系の磁気超伝導相図が理論的に説明できないことがある。さらに低ドープ域では、CuO_2面の見せる多彩かつ繊細な物理（擬ギャップ、ストライプ構造、磁性との共存など）

と、それらの超伝導との関係は重要であるが未解決の課題として残っている。超伝導の出現には化学的置換によるキャリアドープが必須であるが、それは結晶の乱れも同時に引き起こす。我々は、複数の銅酸素面が層状に積み重なった多層型構造をもつ銅酸化物では乱れがほとんど無いことに着目した。「多層型」の結晶構造には結晶学的に非等価な 2 種類のCuO_2 面（外側のピラミッド型CuO_2 面（OP）と、内側の平面型CuO_2 面（IP））があるが、層毎に核磁気共鳴（NMR）の共鳴条件が異なることを利用して、多層構造であっても層毎の磁気・超伝導特性を引き出せる。

我々はキャリア量をコントロールした複数の多層型銅酸化物試料において、系統的なCu-NMR測定を行ってきた。その結果わかってきた多層型の特徴としては、①CuO_2 面（とりわけIP）はどの銅酸化物よりも極めて平坦性の高い理想的な面であり、キャリアが均一にドープされる。②ドープされたホールは電荷供給層に近いOPに多く入り、中心近くのIPにはホール濃度は不足気味となり、ホール濃度が層ごとに異なる。③それ故にバルク超伝導転移温度は一つでも、ミクロに見るとIPとOPでキャリア密度の違いから超伝導転移温度が異なって観測される[1,2]。さらに面白いことに、5 層型で初めて、④OPで超伝導が起こりつつ、IPで反強磁性が起こるという新奇な振舞いが観測された[3]。そして、5 層型で最も低ドープ試料（T_c =72K）において、銅酸化物では初めて反強磁性と超伝導の一様融合相の存在を示した[4]。さらに最近、新たな最適ドープ試料（T_c =110K）において、理想的なCuO_2 面であるIPにおいても、反強磁性と超伝導の一様融合相を観測し、一連の試料における実験結果から、図 1 に示すような相図を得た[5]。その特徴は（1）反強磁性金属相（AFMM）はキャリア濃度17％程度まで張り出していること、（2）T_c がその臨界点近傍で高くなっていること（3）反強磁性と超伝導は同一CuO_2 面で共存でき、少なくとも15～17％には一様共存相（AFMM + SC）があること（4）四重臨界点の存在を示唆していることである。これらの結果は高温超伝導の起源が反強磁性秩序と深く関係していることを強く示唆している[5]。

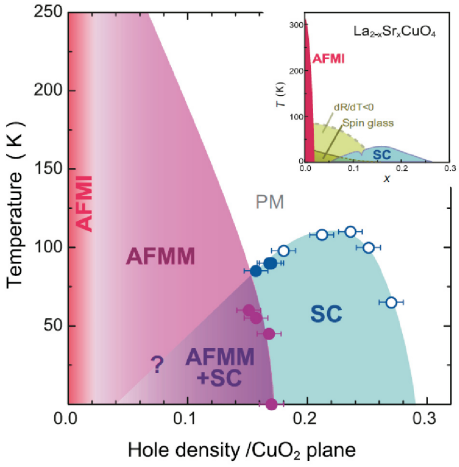

図 1　理想的なCuO_2面の相図[5]。挿入図は、現在多くの人に信じられているLa系で作製された相図であるが、乱れの影響や、層間結合の弱さを反映していると思われる。

この相図は、長年研究されてきた単層型$La_{2-x}Sr_xCuO_4$（LSCO）、二層型$YBa_2Cu_3O_{6+x}$（YBCO）において、それぞれ 2 ％、5 ％程度で反強磁性長距離秩序は消失する相図とは著しく異なる（図 1 挿入図）。5 層型銅酸化物では、低ドープのIP 3 枚が隣接したことにより、有効的な層間磁気的結合が大きくなり、最適ドープ域まで反強磁性秩序が安定したものと考えられる。最近、頂点F系 4 層型銅酸化物で類似の実験を行い、反強磁性臨界点が15％程度まで下がることが確かめられた[6]。層の数によらずCuO_2 面内の磁気的な結合は同程度（J～1300 K）であるはずなので、上記の結果は、均一にドープされた乱れのない理想的なCuO_2 面には、17％程度までは本質的に反強磁性モーメントがあることを示唆している。このように考えると、LSCOやYBCOでは弱い層間結合のため、最適ドープ域まで面内に反強磁性秩序が隠れていると推測でき、これまで未解決の問題である低ドー

プ域での異常（磁場誘起反強磁性、ホールポケットの観測、ストライプ相の反強磁性など）の解決への糸口になると考えている。以上の結果より、高温で超伝導が発現するのは、強い反強磁性相互作用に由来していることが実験的に示唆された。発見当初から指摘されてきたことであるが、より高温で超伝導を引き起こすには、より強い磁気的相互作用のある系をいかに不安定化させるかという問題に帰結すると思われる。

2－2　鉄ニクタイト系の新しい高温超伝導の起源

鉄ニクタイト系超伝導体**$LaFeAsO_{1-x}F_x$**は**Fe**を含む新奇な高温超伝導体（T_c **=26K**）で、**2008**年に初めて報告された。**La**を**Sm**に置換した系でT_cは最高**55 K**にまで達している。結晶構造は**LaO**層と**FeAs**層が**c**軸方向に交互に積層しており、**FeAs**面が超伝導発現の舞台であると考えられている。反強磁性体である母物質に元素置換を施すと超伝導が発現するという点、また、母体は反強磁性体であり、遷移金属を含む**2**次元的結晶構造を有するという点では、銅酸化物超伝導体に類似している。しかし、母物質が絶縁体ではなく半金属であり、多バンド系で複数の、**Fermi**面を持つ、T_cのキャリア依存性が非常に小さい等、相違点も多い。我々は、超伝導の性質とその発現機構を明らかにすることを目的とし、**$LaFeAsO_{1-y}$**（最高T_c **=28 K**）および姉妹物質**$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$**（T_c **=38 K**）において**Fe-NMR**実験を行っている。

その結果、ナイトシフト測定から両物質とも超伝導状態は「スピン**1**重項」状態であることがわかった。さらに核磁気緩和率**$1/T_1$**の温度依存性は**Fe**及び**As**サイトで共に従来型の超伝導特徴であるT_c直下にコヒーレンスピークがなく、**La**系ではT^3、**Ba**系ではT^5に近い振る舞いを示すことがわかり、いずれも低温において残留状態密度が観測されなかった（図**2**上）[7－10]。この結果は、スピン一重項で等方的ギャップをもつ「**S**±波」モデルを用いると共通して理解できることを示した[9]。

また常伝導状態における**$1/T_1T$**は、T_c **=28 K**の**La**系では低温に向かって減少すること、つまり反強磁性ゆらぎが低温で抑制されているように見え、T_c **=38 K**の**Ba**系では上昇すること、つまり反強磁性スピン揺らぎが低温で発達していることがわかった（図**2**下）[7－10]。これらの結果は、反強磁性ゆらぎの存在が超伝導の発現（T_cの上昇）に深く関連していることを示唆する。しかし、銅酸化物と異なり、反強磁性相に近い**La**系の不足ドープ試料（**UD**）においても同様の減少が観測され、反強磁性相に近づいても必ずしも反強磁性ゆらぎが発達する系でないことがわかった。つまり、反強磁性が

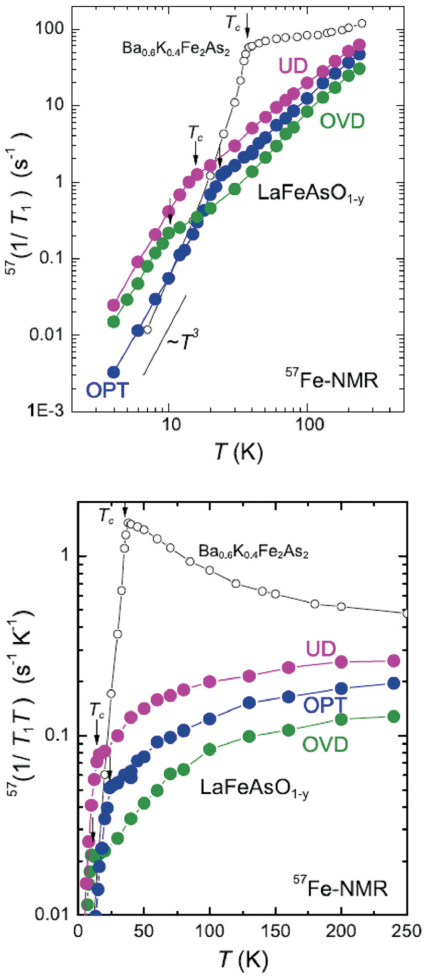

図**2**　$1/T_1T$の温度依存性[9]
超伝導状態（上）および常伝導状態（下）

超伝導の発現（T_c の上昇）に深く関連しているであろうことは、銅酸化物と類似しているが、反強磁性の起源として、銅酸化物では面内の超交換相互作用によるものであったのに対し、鉄系超伝導では、フェルミ面のトポロジーが反強磁性の重要な因子であると予想される[10]。これは、現在までに得られている結果に基づく見解であることをあらかじめお断りしておくが、発見直後から理論的に指摘されていたフェルミ面のトポロジーをベースとして「**S**±波」が起こるとする理論モデル[11]との整合性もよい。

３．まとめと展望

これまでよく調べられてきた単層または **2** 層の**CuO_2** 面を有する銅酸化物高温超伝導体では、**CuO_2** 面の傍にある電荷供給層の電荷量を化学的な置換で調整し、**CuO_2** 面にキャリアをドープするため、「キャリア」と同時に「乱れ」も導入されることは避けられない問題であった。それに対し、今回取り上げた五層型超伝導体では、電荷供給層の酸素欠損で電荷量が調整されるが、積層構造により内側の層（**IP**）は電荷供給層から離れるため、極めて平坦性に優れている。それと同時に、ドープ量もかなり抑制されているため、理想的な**CuO_2** 面の低ドープ域の物性を調べることができる。その結果、反強磁性絶縁体から反強磁性金属へと変わり、反強磁性金属と超伝導の共存相を経て、超伝導相と連続的に移り変わる新奇な相図が見いだされた。あるキャリア濃度域では、張り出した反強磁性金属相と超伝導相は一様に混ざった安定状態があり、そのような状況においても高い超伝導転移温度が維持できている。この事実から、高温超伝導は反強磁性と「競合」しているというよりも、「協奏・協力」しているとしか考えられない。その高温超伝導の起源は「反強磁性を生み出すものと同一のもの」、つまり反強磁性を生み出す超交換相互作用（**J**）と考えることで全体を非常にすっきりと見通せると思われる。

一方、鉄系の高温超伝導では、現在までの研究成果から、反強磁性が超伝導の発現（T_c の上昇）に深く関連していることが示唆され、この点では銅酸化物と類似しているが反強磁性の起源が異なり、「フェルミ面のトポロジーが生み出す反強磁性ゆらぎ」が超伝導発現の重要な因子であることなどを指摘している。まだ、この研究は始まったばかりであり、これからの研究の物質依存性など系統的理解が必要であり、鉄系超伝導の共通の性質として論じるには早計である。これからの研究の進展が非常に楽しみである。

当研究成果は、歴代の北岡研のメンバーが中心となり積み上げてきたものであり、銅酸化物の試料は産総研の伊豫グループから、鉄系超伝導の試料は伊豫グループ（産総研）ならびに田島グループ（理学研究科）から提供して頂いた共同研究である。最後に、我々の研究室では毎年大量の液体ヘリウムを使って極低温までの実験を日夜行っており、低温センターの皆様が安定して供給してくださる液体ヘリウムがあってこそできた実験であり、ここに感謝します。

参考文献

［１］**Y. Tokunaga** *et al*. **Phys. Rev. B** 61, **9707**（**2000**）

［２］**H. Kotegawa** *et al*. **Phys. Rev. B** 64, **064515**（**2001**）

［3］ **H. Kotegawa** *et al*. **Phys. Rev. B** 69, **014501**（2004）
［4］ **H. Mukuda** *et al*. **Phys. Rev. Lett** 96, **087001**（2006）
［5］ **H. Mukuda** *et al*. **J. Phys. Soc. Jpn** 77, **124706**（2008）
［6］ **S. Shimizu** *et al*. **J. Phys. Soc. Jpn.** 78, **064705** （2009）
［7］ **H. Mukuda** *et al*., **J. Phys. Soc. Jpn.** 77, **093704**（2008）
［8］ **N. Terasaki** *et al*., **J. Phys. Soc. Jpn.** 78, **013701**（2009）.
［9］ **M. Yashima** *et al*., **J. Phys. Soc. Jpn.** 78, **103702**（2009）.
［10］ **H. Mukuda** *et al*. **J. Phys. Soc. Jpn.** 78, **084717**（2009）.
［11］ **K. Kuroki** *et al*. **Phys. Rev. Lett.** 101, **087004**（2008）.