

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03540

研究課題名(和文) ドープされたNaCl型ディラック電子系に現れるバレンススキップ超伝導機構の解明

研究課題名(英文) Valence-skip mechanism of superconductivity in doped Dirac electron system

研究代表者

小林 夏野 (Kobayashi, Kaya)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授

研究者番号：60424090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se₂においてディラック電子実現の可能性と、バレンススキップ超伝導におけるバンド構造への興味から単結晶合成と物性測定を行った。超伝導転移温度の異なる二つの組成で単結晶を合成した。価数が2+、4+と異なれば、Sn-Seの結合長が2種類あることが強く期待されたため、広域X線吸収微細構造(EXAFS)、核磁気共鳴(NMR)を行ったが、どちらもSnの単一価数を強く示唆する結果であった。第一原理計算においても結合長の変化が見られなかったことから、異なる価数のSnは空間的に局在して分布しているのではなく、一様な金属的な電子状態内に重なって存在している可能性を強く示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回得られた結果は強相関係で実現するバレンススキップ超伝導に関して初めて実験的にバレンススキップを確認することが出来たなど、バレンススキップ超伝導に関して得られた重要な結果である。また、これまで考えられてきたような、空間的に局在した電子が動き出す描像ではなく、電子は一見金属的に見えるもののスナップショット的な測定を行うことによって分裂した状態の重ね合わせとみることもできるなど、超伝導発現に関して新しい局面をもたらすものであると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We study cubic superconductor Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se₂ for its possible Dirac electrons in superconductivity and for its uniqueness being a valence skipping superconductor candidate. The synthesis of single crystals and polycrystalline crystals of wide variety are performed and confirmed that superconducting transition temperatures, T_cs, vary depending on the ratio between Ag and Sn. Due to the discontinuous valence state changes of Sn, 2+ and 4+, charge disproportionation in spatial forms is expected. It is also expected to have two distinct Sn-Se distances, however, the observed electronic states in nuclear magnetic resonance (NMR) show only one state, while distinct two states observed in X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The contradicting results suggests the valence skipping behavior in the superconductivity depend on the timescale and the two valence states overlap and distributed uniformly.

研究分野：超伝導物性

キーワード：バレンススキップ超伝導 超伝導 ディラック物質

1. 研究開始当初の背景

(1) 銅酸化物の発見以来、強相関電子系は物性研究の大きな柱である。電子間に働くクーロン相互作用はその大きなエネルギースケールから、何らかの形で電子間引力として 2 電子間に働くようになった場合には強い超伝導対結合が実現すると期待できる。バレンススキップ超伝導は、BaBiO₃ に K をドーブすると現れる超伝導を説明するために提唱された、このようなモデルの一つである。電荷秩序が実現し空間的に価数 3+, 5+ をもつ Bi が配列した BaBiO₃ に電子を添加(Kドーブ)することによってその二つの価数の状態が強い結合を持ち動き回ることが可能となり、結果として強い結合の超伝導対が実現していると考えられた。対象として提唱されている物質は、上述の K-doped BaBiO₃ 以外には Tl ドープした PbTe, In ドープした SnTe など限られた物質である。しかし、期待されているような不連続な価数の Bi, Tl, Inなどはモデル物質のいずれでも見られていなかった。

(2) 物質中の電子状態を記述するバンド構造に着目し、トポロジカルな性質が現れるトポロジカル物質、例えばトポロジカル絶縁体、トポロジカル結晶絶縁体は近年精力的に研究されている。特に、単層炭素シートであるグラフェンのようなギャップレスバンド・ディラック点が存在するフェルミ面は、現実の物質では実現が難しく、フェルミ面において開くギャップの存在はバンド計算からの予測は難しいなどの困難から、他の物質においてディラック点を持つ物質探索は進んでいなかった。

2. 研究の目的

(1) このようなバレンススキップ超伝導が実現する系として、前述の PbTe, SnTe と同様の結晶構造を持つ Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se₂ に着目し、その超伝導実現メカニズムを明らかにすることを目指して研究を行った。具体的には、超伝導が発現する組成と発現しない組成において、価数の変化などの違いがあるのか。あるとすれば、その相違がどのように超伝導発現に寄与するかを明らかにする。

(2) 本研究で対象とする Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se₂ は、現実には存在しない NaCl 構造 SnSe の一部を Ag で置換した化学ドーブ系とみなすことが可能である。NaCl 構造の SnSe はバンド構造を計算した際にディラック点をフェルミ面付近に持つことが提唱された。Ag ドープを行うことによって提案されたディラック点実際に物性測定に有意な影響を与える準位に近づき、新規トポロジカル物性を持つ超伝導が実現することを目指す。

3. 研究の方法

(1) Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se₂ の $x = 0 \sim 0.25$ の範囲で多結晶合成を行い、超伝導転移温度、結晶格子定数などのパラメータが系統的に変化していることを確認する。得られた多結晶試料を用いて価数を明らかにする X 線光電子分光 (XPS) 測定、核磁気共鳴(NMR) 測定を行う。

(2) 異なる組成において単結晶を合成し、計算で予測されたような特異な電子状態を持つバンド構造が実現するかどうかを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 光電子分光を用いて Sn の価数が 2+, 4+ で共存していることを示した

研究対象である Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se₂ は $x = 0$ においては Ag⁺Sn³⁺Se⁻² と考えられる。Sn は通常 2+ または 4+ の価数しか持たないバレンススキップ元素であるため、 $x = 0$ では同数の Sn²⁺ と Sn⁴⁺ が存在し、 x の変化に伴ってその比率が変化すると期待される。しかし、背景で示したようにこれまで超伝導を示す二つの価数が共存する振る舞いが見られたことはない。半導体である SnSe、超伝導転移温度 (T_c) が 4 K 程度である $x = 0$ 、 $T_c \sim 6$ K の $x = 0.25$ の 3 種類の試料を用いた光電子分光測定を行い、図 1 に示すように、超伝導を示す $x = 0, 0.25$ においては Sn²⁺、Sn⁴⁺ に対応するピークと、その比率が x に応じて変化する振る舞いを観測した。こ

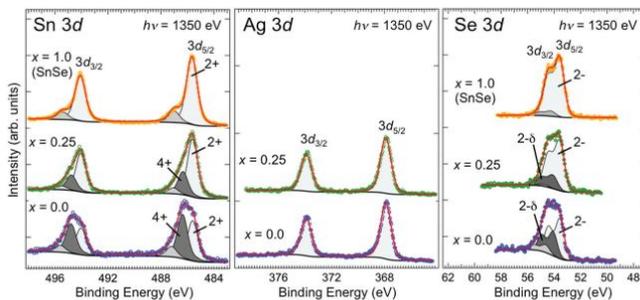


Fig. 5 Photoemission spectra of Sn 3d, Ag 3d and Se 3d for Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se₂ ($x = 0, 0.25$ and 1.0) measured with the photon energy of 1350 eV.

図 1 SnSe, Ag_{0.75}Sn_{1.25}Se₂, AgSnSe₂ の組成における Sn 3d, Ag 3d, Se 3d の光電子スペクトル。Ag は一つ、Sn は 2 つのピークでフィットできる。Sn のスペクトルの分裂と対応して Se にも軌道混成を示唆するピークが現れた。[1]

の結果は超伝導体において超伝導を担う元素が二つの価数に分かれて観測されたことはなく、これはバレンススキップ超伝導の実現を強く示唆する結果となった。また、この価数の分裂が見られた組成においては Se のピークに混成軌道を示す新しいピークが存在するなど、 $\text{Sn}^{2+}\text{-Se}^{2-}$ が超伝導に強く寄与することを示した。

(2) Sn^{2+} , Sn^{4+} の空間的な分布の検証 核磁気共鳴(NMR)測定

多結晶試料において観測された Sn^{2+} , Sn^{4+} に対応する電荷分布を調べるため、局所的な電子状態を調べる核磁気共鳴を行った。試料全体で観測される X 線回折では平均化される Sn-Se の結合が局所的な電子状態を調べる NMR 測定においては Sn^{2+} , Sn^{4+} で異なることが強く期待される。しかし、実際に観測された結果は図 2 に示すように単一の電子状態を示すシングルピークであった。加えて、電子状態は金属的でありコリン八則に従うことが示された。以上の結果から、強い電子間相互作用によって非従来型の超伝導が実現しているのではなく、金属的な電動が超伝導をもたらしていることを示している。得られた結果は(1) で示した XPS の結果と反するのを見えた。この二つの結果を理解するために、Sn-Se の原子間距離について第一原理計算を用いて調べてみた。

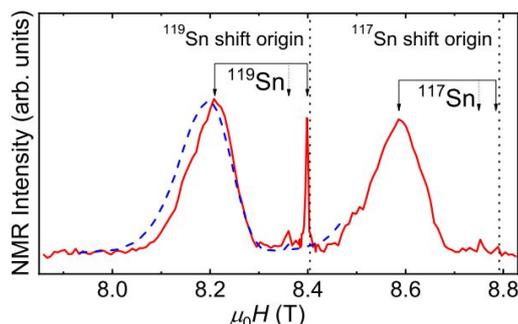


図 2 Sn の NMR 測定結果。価数による二つのピークは見られない。[2]

(3) 第一原理計算による Ag-Se, Sn-Se 間距離の分布

上述の通り Sn の価数は Sn^{2+} , Sn^{4+} の二つが存在しているが、NMR ではその違いが見られなかった。しかし、価数の違いは電子の分布の違いを示しており、その相違に対応して距離が異なるであろうことが期待される。平均的に測定される粉末 X 線回折測定では見られない局所的な原子間距離を調べるため、電子状態とその構造安定性を第一原理計算で求めた。得られた結果は図 3 のようにどの位置にある Sn-Se, Ag-Se に対しても全く変化がなく、局所的な価数の異なる Sn の可能性は低いことが分かった。このような結果は、バレンススキップ超伝導の描像としてこれまで提唱されてきた、空間的に分布した価数の異なる原子からの電子が強い相互作用によって結合している超伝導対という仮定では説明できない。計算から予測される電子状態は金属的であり、強い電子相関作用である可能性は低いことが示された。この結果は(2)で示した NMR の実験結果とよく一致している。(1)で示した XPS の結果と比較すると、時間スケールが短い測定では二つの価数が存在する可能性があるが、定常状態として秩序だった分布は存在せず、動き回る電子がスナップショット的に 2+ または 4+ をとることを示している。

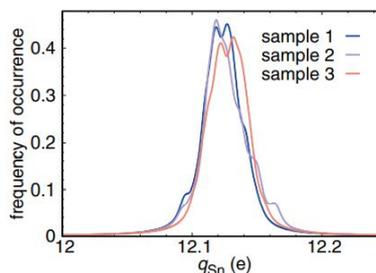


図 3 異なる Sn における電荷の分布。ランダムに選んだ 54 原子ユニット中すべてが同じ電荷であることが示された。

今回の研究により得られた結果は、理論が先行して実験としてバレンスが不連続な状態が観測されてこなかったバレンススキップ超伝導に関して、スナップショット的な測定では分裂した価数が観測されるが、定常状態としては一様な金属としてみなすことが出来ることを示した。これはバレンススキップ超伝導に関して新たな知見を与え、スナップショット的な測定が空間的に広がっているのかなどの測定可能性を議論することが可能となったものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 6件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Naijo Y., Hada K., Furukawa T., Itou T., Ueno T., Kobayashi K., Mazin I. I., Jeschke H. O., Akimitsu J.	4. 巻 101
2. 論文標題 Unusual electronic state of Sn in AgSnSe ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 75134
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.101.075134	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Watanabe K., Naijo Y., Hada K., Furukawa T., Itou T., Ueno T., Kobayashi K., Akimitsu J.	4. 巻 30
2. 論文標題 Superconducting Properties of AgSnSe ₂ Studied by ⁷⁷ Se-NMR and ¹¹⁹ Sn-NMR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11057
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.30.011057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Smylie M. P., Kobayashi Kaya, Takahashi T., Chaparro C., Snezhko A., Kwok W.-K., Welp U.	4. 巻 101
2. 論文標題 Nodeless superconducting gap in the candidate topological superconductor Sn _{1-x} In _x Te for x=0.7	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 94513
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.094513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Terashima Kensei, Paris Eugenio, Salas-Colera Eduardo, Simonelli Laura, Joseph Boby, Wakita Takanori, Horigane Kazumasa, Fujii Masanori, Kobayashi Kaya, Horie Rie, Akimitsu Jun, Muraoka Yuji, Yokoya Takayoshi, Saini Naurang Lal	4. 巻 20
2. 論文標題 Determination of the local structure of Sr _{2-x} MxIrO ₄ (M = K, La) as a function of doping and temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 23783 ~ 23788
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CP03756F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Uesugi Eri, Uchiyama Takaki, Goto Hidenori, Ota Hiromi, Ueno Teppei, Fujiwara Hirokazu, Terashima Kensei, Yokoya Takayoshi, Matsui Fumihiko, Akimitsu Jun, Kobayashi Kaya, Kubozono Yoshihiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Fermi level tuning of Ag-doped Bi ₂ Se ₃ topological insulator	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5376-5376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-41906-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Yuki, Matsuoka Hideki, Nakano Masaki, Wang Yue, Sasakura Sana, Kobayashi Kaya, Iwasa Yoshihiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Superconducting 3R-Ta _{1+x} Se ₂ with Giant In-Plane Upper Critical Fields	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 1725 ~ 1730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b04906	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Rodriguez Diego, Tsirlin Alexander A., Biesner Tobias, Ueno Teppei, Takahashi Takeshi, Kobayashi Kaya, Dressel Martin, Uykur Ece	4. 巻 124
2. 論文標題 Two Linear Regimes in Optical Conductivity of a Type-I Weyl Semimetal: The Case of Elemental Tellurium	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 136402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.136402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Rodriguez Diego, Tsirlin Alexander A., Biesner Tobias, Ueno Teppei, Takahashi Takeshi, Kobayashi Kaya, Dressel Martin, Uykur Ece	4. 巻 101
2. 論文標題 Optical signatures of phase transitions and structural modulation in elemental tellurium under pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 174104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.174104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Das Debarchan, Kobayashi K., Smylie M. P., Mielke C., Takahashi T., Willa K., Yin J.-X., Welp U., Hasan M. Z., Amato A., Luetkens H., Guguchia Z.	4. 巻 102
2. 論文標題 Time-reversal invariant and fully gapped unconventional superconducting state in the bulk of the topological compound Nb _{0.25} Bi ₂ Se ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 134514
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.134514	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Furukawa Tetsuya, Watanabe Yuta, Ogasawara Naoki, Kobayashi Kaya, Itou Tetsuaki	4. 巻 3
2. 論文標題 Current-induced magnetization caused by crystal chirality in nonmagnetic elemental tellurium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 23111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.023111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計17件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Teppei Ueno, Takanori Wakita, Tetsuya Furukawa, Tetsuaki Itou, Takayoshi Yokoya, Jun Akimitsu, Kaya Kobayashi
2. 発表標題 Possible valence skipping superconductivity in doped Dirac metal
3. 学会等名 APS March Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内條雄介, 羽田健吾, 古川哲也, 伊藤哲明, 上野哲平, 小林夏野, 秋光純
2. 発表標題 AgSnSe ₂ のNMRから見た超伝導相電子状態の解明
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 羽田健吾, 内條雄介, 古川哲也, 伊藤哲明, 上野哲平, 小林夏野, 秋光純
2. 発表標題 NMRから見たValence Skipping候補物質AgSnSe ₂ の金属相電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇田高德, Eugenio Paris, 小林夏野, 寺嶋健成, Muammer Yasin Hacisalioglu, 上野哲平, Federica Bondino, Elena Magnano, Igor Pis, Luca Olivi, 秋光純, 村岡祐治, 横谷尚睦, Naurang L. Saini
2. 発表標題 Ag _{1-x} Sn _{1+x} Se ₂ (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.25 及び1.0) のEXAFS解析
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会(2019年)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内條雄介, 羽田健吾, 古川哲也, 伊藤哲明, 上野哲平, 小林夏野, 秋光純
2. 発表標題 119Sn-NMR測定によるValence Skipping候補物質AgSnSe ₂ の超伝導相電子状態の検証
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会(2019年)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kaya Kobayashi, Takeshi Takahashi, Harald O. Jeschke, Jun Akimitsu
2. 発表標題 Chemical doping effect on a topological superconductor candidate
3. 学会等名 APS March Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kaya Kobayashi
2. 発表標題 Possible valence skipping superconductivity in doped Dirac metal
3. 学会等名 Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Takahashi, Harald O. Jeschke, J. Akimitsu, Kaya Kobayashi
2. 発表標題 Chemical substitution effect in a possible topological superconductor
3. 学会等名 Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaharu Shirata, Jun Akimitsu, Kaya Kobayashi
2. 発表標題 Misfit chalcogenide superconductors: $(\text{BiSe})_{1+}(\text{NbSe}_2)_m$
3. 学会等名 Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sana Sasakura, Jun Akimitsu, Kaya Kobayashi
2. 発表標題 Polymorphs of Transition Metal Dichalcogenide and the superconductivity modulated by the structures
3. 学会等名 Material Research Meeting (MRM)2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Takahashi, Harald O. Jeschke, J. Akimitsu, Kaya Kobayashi
2. 発表標題 Chemical substitution effect in a possible topological superconductor
3. 学会等名 Material Research Meeting(MRM)2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 脇田高德, Eugenio Paris, 小林夏野, 寺嶋健成, Muammer Yasin Hacisalioglu, 上野哲平, Federica Bondino, Elena Magnano, Igor Pis, Luca Olivi, 秋光純, 村岡祐治, 横谷尚睦, Naurang L. Saini,
2. 発表標題 Ag _{1-x} Sn _{1+x} Se ₂ (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.25 及び1.0)の局所構造のx依存性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内條雄介, 渡邊勘太, 羽田健吾, 古川哲也, 伊藤哲明, 上野哲平, 小林夏野, 秋光純
2. 発表標題 77Se-, 119Sn-NMR測定から見たAgSnSe ₂ の常伝導相と超伝導相の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀川瑠星, 八島光晴, 吉見光平, 松村隆史, 牧翔太, 椋田秀和, 三宅和正, 村上博成, P. Walmsley, P. Giraldo-Gallo, T. Geballe, I. Fisher, 高橋武士, 小林夏野
2. 発表標題 PbTe系超伝導体におけるドーパントに依存した電荷近藤効果の異常と超伝導状態
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀川瑠星, 八島光晴, 棕田秀和, 三宅和正A, 村上博成B, P. WalmsleyC, P. Giraldo-GalloC, T. Geballe, I. Fisher, 高橋武士, 小林夏野
2. 発表標題 (Pb1-xTlx)Te超伝導体における不純物サイトのNMR緩和率とナイトシフト測定から見た電荷近藤効果
3. 学会等名 2020年3月日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 脇田高德, 片岡範行, Li Ya Jun, 室隆桂之, 小林夏野, 上野哲平, 秋光純, 村岡祐治, Naurang L. Saini, 横谷尚睦
2. 発表標題 Ag0.8Sn1.2Se2 単結晶の顕微光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaya Kobayashi
2. 発表標題 Possible valence skipping superconductivity in doped Dirac metal
3. 学会等名 Material Research Meeting (MRM)2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	Navel Research Lab.	Argonne Natl. Lab.	Hofsta University	
イタリア	サピエンツァ大学			