

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06712

研究課題名（和文）空間反転対称性の破れた超伝導体の物性解明と上部臨界磁場の高度化

研究課題名（英文）Physical properties and upper critical field of noncentrosymmetric superconductors

研究代表者

磯部 雅朗（ISOBE, Masaaki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：10354309

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：空間反転対称性の破れた超伝導とは、結晶構造に対称中心が無い空間的に非対称な系で起こる超伝導のことを指す。クーパー対の波動関数の対称性に奇関数の成分が混じると共に、上部臨界磁場が巨大化する可能性が指摘されている。本課題の遂行者は、空間反転対称性の破れた超伝導のメカニズムを明らかにするため、自らが発見した新しい超伝導体SrAuSi₃の超伝導状態を詳細に調べた。結果的に、SrAuSi₃はBCS型の弱結合超伝導で十分説明できることが判明したが、その物性と電子構造などから得た知見を基に更なる物質探索を行った結果、別の新しい超伝導体BaIrSi₂を発見することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超伝導のより広い社会利用を実現するには、転移温度（ T_c ）・上部臨界磁場（ H_{c2} ）・臨界電流（ J_c ）のブレークスルー的な改善が欠かせない。そのためには、単なる既存物質の材料化では不十分であり、いわゆる“異常金属”と呼ばれる物質を取り上げ、その電子論に立ち返った超伝導発現メカニズムの解明に関する研究が必要である。様々なアプローチがある中、本研究課題では、“空間反転対称性の破れた超伝導”に着目し、その物性解明と新物質開発に取り組んだ。このような基礎研究を多く積み上げることで、将来的に、従来物質の性能を大幅に凌駕する新しい超伝導物質の発見に繋がると考える。

研究成果の概要（英文）：Noncentrosymmetric superconductivity refers to the superconductivity that occurs in an asymmetric system which has no inversion center in structure. It has been theoretically predicted that in such a system, odd parity component is mixed in the Cooper pair wave function, and the upper critical magnetic field may become huge. In order to clarify the mechanism of noncentrosymmetric superconductivity, we studied the superconducting state in the new superconductor SrAuSi₃. As a result, it was found that SrAuSi₃ is a BCS-type weak coupling superconductor. Furthermore, we conducted new material search based on knowledge obtained from the electronic structure in SrAuSi₃. We succeeded in discovering a new type of noncentrosymmetric superconductor BaIrSi₂.

研究分野：材料工学（金属物性・材料）

キーワード：超伝導 強相関電子系 空間反転対称性 電子構造 磁性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超伝導のより広い社会利用を実現するには、高性能化、即ち、転移温度 (T_c)・上部臨界磁場 (H_{c2})・臨界電流 (J_c) の高度化が欠かせない。しかし、通常の金属は BCS 理論によってその性能の上限が決まっており、 T_c は最高でも約 40 K 程度、 H_{c2} は T_c の 1.86 倍 (単位: テスラ T) とされている (パウリ極限)。つまり、限界を超えるより高性能の超伝導を実現するには、BCS 理論に従わない“異常な (Unconventional) 超伝導”に目を向ける必要がある。

Unconventional 超伝導のひとつに“空間反転対称性の破れた超伝導”がある。これは、結晶構造に対称中心が無い、空間的に非対称な系で起こる超伝導のことを指す。従来の超伝導理論は空間対称性があることを前提としており、クーパー対の波動関数は偶奇性 (パリティ) で分類できる。即ち、波動関数のスピンと軌道の成分は、(i) シングレット () + s 波か d 波、(ii) トリプレット () + p 波か f 波の何れかである。対称性は、超伝導ギャップ構造を通じて超伝導特性に影響を与える。一方、空間反転対称性がない場合にはパリティは保存されない。反対称スピン・軌道相互作用によりバンドのスピン縮退が解け、フェルミ面が分裂する。その結果、クーパー対は、シングレットとトリプレットの両者を成分とする“パリティ混合超伝導”となる。

空間反転対称性の破れた超伝導の最も際立った性質は、その高い上部臨界磁場 (H_{c2}) にある。例えば、 CeRhSi_3 は、僅か 1 K 程度の T_c にも拘わらず、20 T にも及ぶ巨大な H_{c2} を示す。 H_{c2} は常磁性対破壊効果であるパウリ極限 H_p とローレンツ力対破壊効果である軌道極限 H_{orb} で制限され、両者を越えることはできない。しかし、空間反転対称性が破れた系では、反対称スピン軌道相互作用を介してスピンの向きが波数ベクトル k と垂直な方向に強く固定されるため、 H_p は著しく増大する。さらに、重い電子の有効質量を通じて、 H_{orb} も増大する。

空間反転対称性の破れた超伝導は、パリティ混合と高上部臨界磁場の二点に於いて、基礎・応用の両面で重要な研究対象となり得る。特に、従来物質の特性を超える新物質を開発することは極めて重要である。最近、本研究代表者は、対称中心のない新しい超伝導体 SrAuSi_3 ($T_c = 1.6$ K) を合成発見することに成功した。本物質は、Au 原子を含む初めての空間反転対称性の破れた超伝導体である。それ故、その電子状態や超伝導状態には不明な点が多い。 CeRhSi_3 などのように磁性元素 (Ce) を含まないため、空間反転対称性破れの効果を直接観測できるという利点がある。これらの観点から、 SrAuSi_3 の超伝導物性を明らかにすることが、空間反転対称性の破れた超伝導の本質を探る上で重要であると考えに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、空間反転対称性の破れた超伝導体を対象として、その異常な超伝導状態の性質を明らかにすると共に、高い上部臨界磁場 (H_{c2}) を持つ新たな超伝導体を開発することにある。

具体的には、申請者が最近合成に成功した対称中心を持たない新しい超伝導体 SrAuSi_3 を取り上げ、試料の高品質化を図ると共にその物性を詳細に調べる。比熱測定、 μSR (ミュオン・スピン回転) 測定、第一原理バンド計算等を行い、超伝導ギャップ構造と電子構造を明らかにする。さらに、これらの知見を基に物質探索を行い、高い H_{c2} を有する新しい超伝導体を見いだす。

3. 研究の方法

空間反転対称性の破れた新超伝導体 SrAuSi_3 に関して、良質試料の作製、結晶構造解析、基礎物性測定、 μSR 測定 第一原理バンド計算、を行う。これにより、 SrAuSi_3 の超伝導状態と電子状態を明らかにする。さらに、物質探索により、高い上部臨界磁場を持つ新規の超伝導物質を合成する。

手順としては、先ず、超高压合成法を用いて良質の SrAuSi_3 試料を作製する。この試料を用いて X 線回折により結晶構造を決定する。次に、電気抵抗・磁化率・比熱を測定し、超伝導特性とギャップ構造を検討する。さらに、横磁場 μSR の磁場侵入長の低温励起からギャップ構造を決定する。同時に、精密化された構造パラメータを用いてバンド計算を行い、電子構造を決定する。これらの知見を基に物質探索を行う。Au 以外の元素をベースとする新物質を作製し、スピン軌道相互作用によるフェルミ面分裂の最適化を図る。

4. 研究成果

本研究課題を遂行した結果、新規超伝導体 SrAuSi_3 に関して、以下の結果を得た。

(1) 試料作製

ベルト型超高压プレス装置を用いて試料合成を行った。 SrAuSi_3 の初期の試料には、主相の SrAuSi_3 (BaNiSn_3 型構造) 結晶粒内に副相の SrAu_2Si_2 (ThCr_2Si_2 型構造) がインターグロースの混入しており、その原因は高温でのエントロピー増加による原子の Disorder によるものと推察された。そこで、合成圧力と温度が異なる複数の試料を作製し、合成条件の最適化を行った。その結果、6 GPa、1000-1100 の合成条件において単相試料が得られることを見いだした。

(2) 結晶構造

SrAuSi_3 の結晶構造は、X 線 Rietveld 解析法を用いて構造パラメータの精密化を行った。図 1 に X 線回折プロファイル (Rietveld 解析結果) 及び、精密化された結晶構造の図を示す。結晶構造は BaNiSn_3 型構造 (I4/m) であり、Au-Si 結合が作る籠状の骨格が Sr を取り囲む構造となっている。

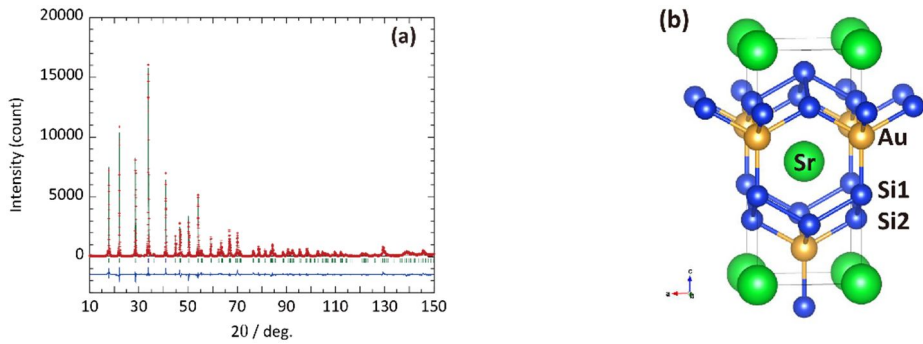


図1 (a) SrAuSi₃の粉末X線回折プロファイル、及び、(b)結晶構造

(3) 電気抵抗、磁化率

図2(a)に SrAuSi₃ の電気抵抗の温度依存性を示す。常伝導部分は通常金属でよく見られるブロッホ・グリュナイゼンのモデルでよくフィットでき、格子散乱が支配的と推察された。デバイ温度は320 K程度と見積もられた。約2 K以下の低温では超伝導転移による抵抗減少が観測された。ゼロ磁場のときのオンセット T_c は1.9 K、ゼロ抵抗は1.6 Kである。磁場下に於いて超伝導は急激に抑制され、2.5 kOeにおける T_c (オンセット) は0.5 K程度である。

図2(b)に磁化率の温度依存性を示す。約1.8 K以下でマイスナー反磁性が観測された。バルク T_c は1.6 K程度である。測定最低温度の0.5 K付近におけるシールドング・シグナルは -7.7×10^{-2} emu/cm³ で、完全反磁性の磁化率 $-1/4\pi$ に近い。磁化曲線は40 Oe付近にピークを持ち、第2種超伝導体の典型である。しかし、初期磁化の直線部は10 Oe以下であり、低磁場での磁束の侵入が認められる。よって、下部臨界磁場 H_{c1} は10 Oe程度以下と推測された。一方、上部臨界磁場 H_{c2} は磁化 M = 0 で定義され、0.5 Kでは H_{c2} = 1.7 kOe と見積もられた。

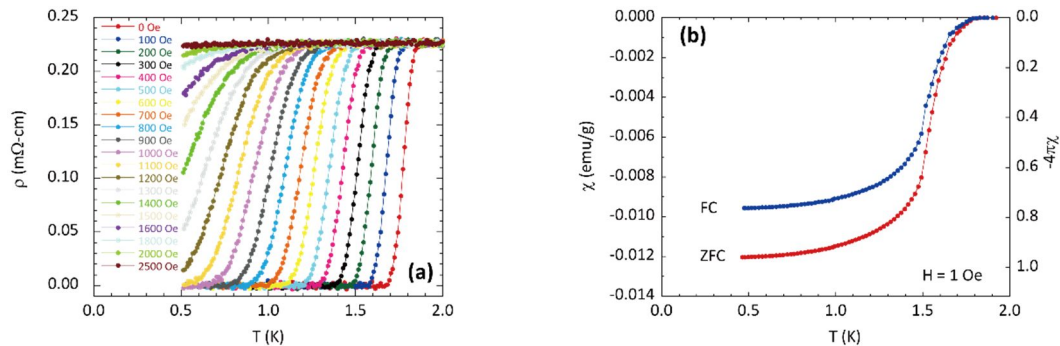


図2 SrAuSi₃の電気抵抗率と磁化率の温度依存性

(4) 比熱

図3(a)に低温比熱 (T < 2 K) の温度依存性を示す。超伝導転移に伴う比熱の跳びが観測された。電子比熱係数 γ_n は約 3.9 mJ/molK²、デバイ温度 θ_D は約 330 K程度と見積もられた。図3(b)は、電子比熱 C_{e1} の温度依存性である。超伝導転移温度 (T_c = 1.6 K) は、転移前後のエントロピー・バランス、及び、超伝導状態 (H = 0) と常伝導状態 (H = 2.5 kOe) の間のエントロピー・バランスを補償するように決められた。転移温度 (T_c = 1.6 K) に於ける比熱の跳び (C_{e1}/T_c) は、γ_n の約 1.27 倍であり、BCS 理論の予想値 1.43 に近い。このことから、本系は弱結合超伝導であることが示唆された。電子・格子結合定数 λ_{ep} は、フェルミレベルでの状態密度 N(E_F) (計算値: 1.2 states/eV/cell) を用いて、P. B. Allen の式と W. L. McMillan の式から求められた。結果として、弱結合的な値 λ_{ep} = 0.4 ~ 0.5 が見積もられた。

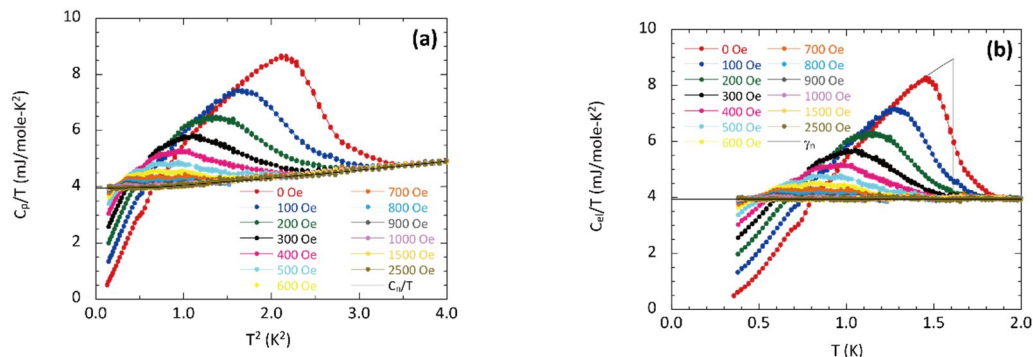


図3 SrAuSi₃の比熱の温度依存性: (a)測定値 C_p、及び、(b)電子比熱 C_{e1}

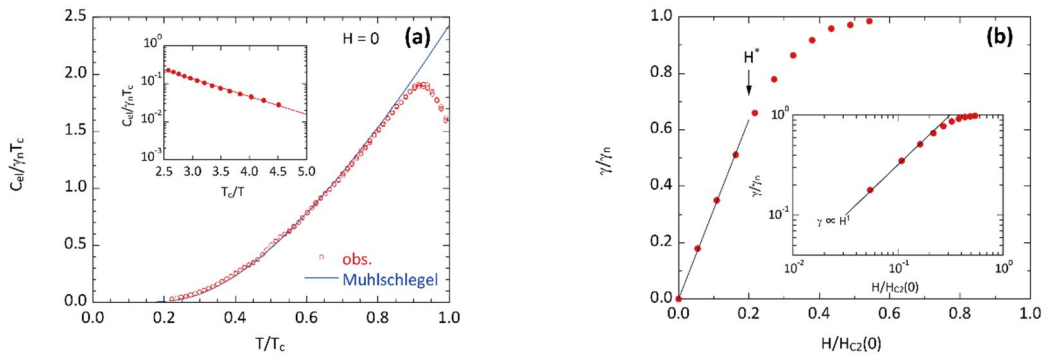


図4 SrAuSi₃における(a)電子比熱の温度依存性、及び、(b)電子比熱係数の磁場依存性

図4は、(a)ゼロ磁場電子比熱の温度依存性、及び、(b)電子比熱係数 $\gamma(T=0)$ の磁場依存性を示す。両軸ともに単位は規格化されている。両図ともに、縦軸は準粒子の密度に比例し、その低温励起と低磁場励起を表現している。図4(a)からは電子比熱の Arrhenius 的な熱励起が観られ、また、図(b)からは電子比熱係数の磁場に比例した励起が観測された。何れも、BCS 的な均一超伝導ギャップが開いていることを示唆するものである。

図5に上部臨界温度 H_{c2} の温度依存性を示す。BCS 模型による WHH 曲線ではなく、むしろ低温まで直線的に H_{c2} は上昇するよう見える。測定方法(電気抵抗、磁化率、比熱)の違いや、転移幅のどこを取るかによって多少の差はあるものの、 $T=0$ への外挿値は概ね1.5~3 kOeの範囲にあると推定される。比熱のバルク T_c の外挿線は、 $H_{c2}(0) \sim 1.8$ kOeを与える。いずれにしても、BCS 理論のパウリ・リミット $1.86 \times T_c \sim 3$ Tよりも大幅に低いことから、本系の H_{c2} はオービタル・リミットで制限されていることが分かる。本系の H_{c2} がWHH曲線のような形状を示さない理由は不明であるが、二次元的なフェルミ面(後述)のトポロジーが関与している可能性がある。

超伝導状態と常伝導状態の比熱の差から超伝導凝縮エネルギー、即ち、熱力学的臨界磁場を求めることができる。これらから、下部臨界磁場 H_{c1} は40e程度と見積もられた。さらに、GL理論の関係式を用いて、磁場侵入長 $\lambda \sim 550$ nm、コヒーレンス長 $\xi \sim 40$ nm、GLパラメータ $\kappa_{GL} \sim 13$ と見積もられた。

(5) μ SR

図6(a)に横磁場 μ SR測定($H=20$ mT)から得られた Asymmetry の時間スペクトルを示す。 $T=0.02$ Kの超伝導状態で、Abrikosov 磁束格子による内部磁場の不均一分布に起因した Asymmetry の減衰が観測された。ダンピング・パラメータ σ から超伝導に寄与する成分 σ_n を抜き出し、磁場侵入長 λ を求めた。

図6(b)は、 λ^{-2} の温度依存性である。 λ^{-2} はsuperfluid density; n_s に比例する。図から分かるように、 $T < T_c/3 \sim 0.5$ K以下での λ^{-2} (即ち、superfluid density)は、温度に対して殆ど変化が見られず、ほぼ一定である。これは、超伝導ギャップの対称性が、ノードの無い均一ギャップに相当することを意味する。さらに、 λ^{-2} の温度依存性は、BCS理論の弱結合s波超伝導模型から予想される曲線(計算値)と良く一致する。この理論曲線への数値フィットにより、 $T_c \sim 1.5$ K、 $\lambda \sim 400$ nm、超伝導ギャップ $\Delta(0) \sim 0.21$ meVが求められた。ギャップ・パラメータ $\Delta/k_B T_c \sim 1.65$ は、BCS理論の値1.76よりも僅かに小さく、本系が弱結合超伝導体であることを示している。

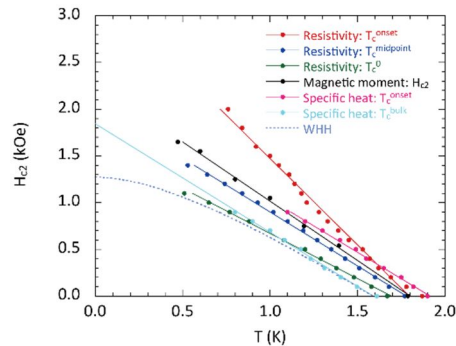


図5 SrAuSi₃の上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性

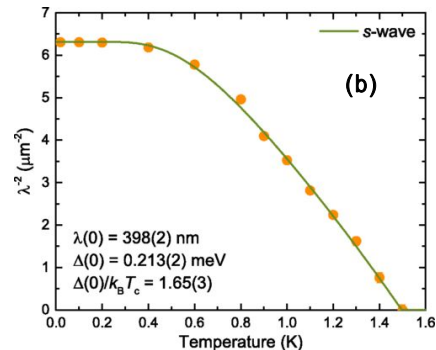
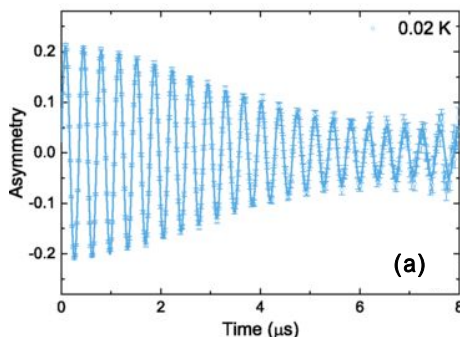


図6 SrAuSi₃の横磁場 μ SRの(a) Asymmetry 時間スペクトル、及び、(b)磁場侵入長 λ^{-2} の温度依存性

(6) 電子構造

図7にSrAuSi₃のバンド構造を示す。スピン軌道相互作用によるバンド分裂が観測される。部分状態密度も同様に計算されており、フェルミレベルE_F付近は主にAu 5dとSi 3pの混成軌道から構成されていることが判明した。Au 5d軌道の状態は、E_Fよりもやや深い-8 < E < -4 eV付近を中心に広がっていることも分かった。スピン軌道相互作用によるバンド分裂はE_Fでも見られるが、その程度は僅かで、むしろAu 5dの寄与が大きい-8 < E < -4 eV付近での分裂が顕著である。

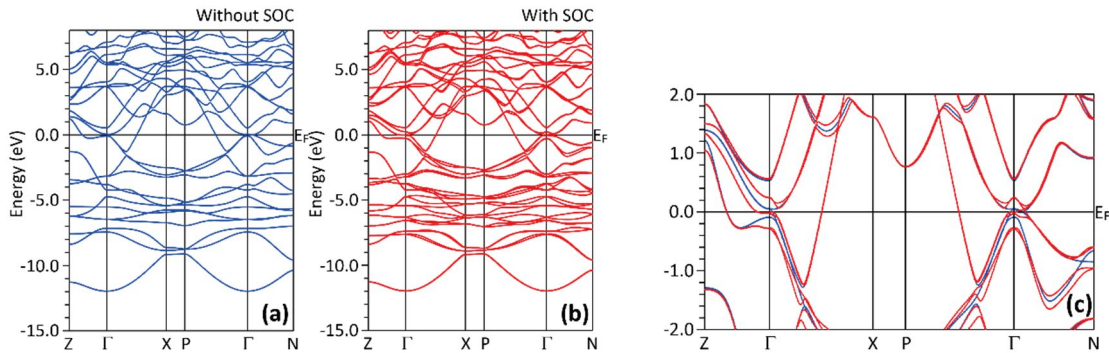


図7 SrAuSi₃のバンド構造：(a)スピン軌道相互作用有 (SOC) 無し、(b)SOC 有り、(c)フェルミレベル付近の拡大図

図8にフェルミ面形状 (SOC 有り) を示す。基本的に3枚のフェルミ面から構成されている。ひとつは、X-P軸周りの円柱状の二次元的なフェルミ面、2つめは、Γ-Z軸周りのダンベル形状のもの、3つめは、Z点周りの小さなフェルミ面である。断面図を用いてスピン軌道相互作用によるフェルミ面分裂の大きさを解析したところ、3つのフェルミ面ともに分裂の程度は小さいことが分かった。特に、円柱状の二次元フェルミ面はスピン軌道相互作用によって殆ど分裂しない。このフェルミ面はフェルミレベルをΓ点-X点の間で横切るエネルギー幅の広いバンドから成り、Si 3p軌道成分が主要素となっていることが推察される。実空間の結晶構造 (図1(b)) と対応すると、a-b面内にSi1, Si2から成る二重層が結晶構造に含まれているので、これが二次元伝導面となっている可能性がある。結晶構造は、一見、三次元的であるが、電子構造としては二次元的であることが本系の特徴のひとつである。いずれにしても、SrAuSi₃では、本来スピン軌道相互作用が大きいはずのAu 5d軌道がバンド伝導に十分寄与しておらず、フェルミ面分裂が弱いために、空間対称性の破れが有効的でないことが示唆される。“Auでは電子フィリング (化学ポテンシャル) が高すぎる”ということが本物質の物性、及び、電子構造解析から知見の一つとして得られた。

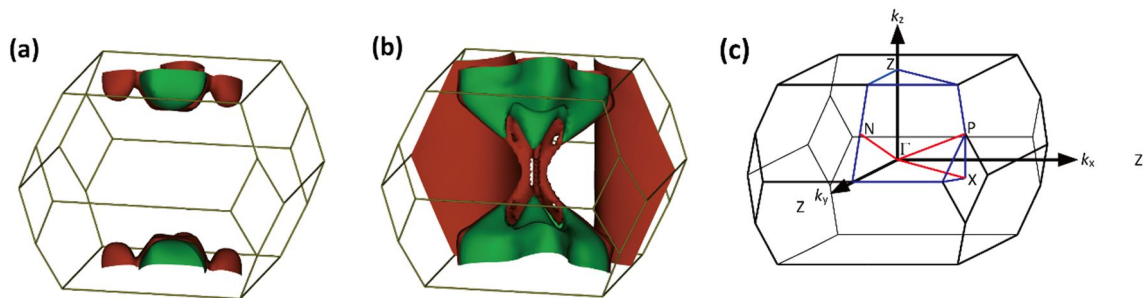


図8 SrAuSi₃のフェルミ面 (スピン軌道相互作用有 (SOC) 有りの場合) :

(a) band-1、(b) band-2、(c) Brillouin zone

SrAuSi₃の超伝導物性研究により、スピン軌道相互作用によるバンド分裂をフェルミレベルで実現するには、Auよりも電子フィリングの少ない元素 (Auよりも原子番号の小さい元素) が有効であることが分かった。この知見を元に、IrやOsのシリサイド新化合物を合成探索した結果、対象中心の無い新しい結晶構造を有する新超伝導物質BaIrSi₂ (T_c = 6 K, H_{c2} ~ 6 T) を合成発見することに成功した。その超伝導物性の詳細な解明については、次期の科研費課題「基盤研究(c) : 空間反転対称性を持たない新型結晶構造物質の超伝導状態」として採択され、現在、進行中である。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Masaaki Isobe, Koji Kimoto, Masao Arai, and Eiji Takayama-Muromachi	4. 巻 99
2. 論文標題 Superconductivity in BaIrSi ₂ : A 5d electron system with a noncentrosymmetric crystal structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 054514-1, -14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.99.054514	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 N. Barbero, P. K. Biswas, M. Isobe, A. Amato, E. Morenzoni, A. D. Hillier, H.-R. Ott, J. Mesot, and T. Shiroka	4. 巻 97
2. 論文標題 Microscopic investigation of the weakly correlated noncentrosymmetric superconductor SrAuSi ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical review B	6. 最初と最後の頁 024501-1, -6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.97.024501	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 H. Yoshida, H. Okabe, Y. Matsushita, M. Isobe, and E. Takayama-Muromachi	4. 巻 95
2. 論文標題 Superconductivity in noncentrosymmetric Ag ₂ Pd ₃ S	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical review B	6. 最初と最後の頁 184514-1, -8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.95.184514	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 Masaaki Isobe, Masao Arai, and Naoki Shirakawa	4. 巻 93
2. 論文標題 Superconductivity in noncentrosymmetric SrAuSi ₃	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Physical review B	6. 最初と最後の頁 054519 -1, -11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.93.054519	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 Shunsuke Tsuda, Hirotaka Okabe, Masaaki Isobe, and Shinya Uji	4. 巻 85
2. 論文標題 Two-Magnon Scattering in Spin-Orbital Mott Insulator Ba2IrO4	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 023703-1, -3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.85.023703	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 K Horigane, K. Takeuchi, D. Hyakumura, R. Horie, T. Sato, T. Muranaka, K. Kawashima, H. Ishii, Y. Kubozono, S. Orimo, M. Isobe, and J. Akimitsu	4. 巻 21
2. 論文標題 Superconductivity in a new layered triangular-lattice system Li2IrSi2	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Physics	6. 最初と最後の頁 093056-1, -9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1367-2630/ab4159	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 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Masaaki Isobe
2. 発表標題 Superconductivity in Noncentrosymmetric Transition-Metal Compounds
3. 学会等名 EMN Bali Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 磯部雅朗、木本浩司
2. 発表標題 Ca-Pd-Si三元系化合物の超伝導
3. 学会等名 日本物理学会第72回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masaaki Isobe
2. 発表標題 Magnetic and Transport Properties of the Spin-Orbit Mott Insulating Antiferromagnets
3. 学会等名 EMN Meeting on Magnetic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 磯部雅朗、木本浩司、新井正男、室町英治
2. 発表標題 空間反転対称性の破れた新型結晶構造を有する5d電子系新超伝導体BaIrSi ₂
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 Masaaki Isobe, Koji Kimoto, Masao Arai, Eiji Takayama-Muromachi
2. 発表標題 BaIrSi ₂ : A 5d Electron System Superconductor with a New Type of Noncentrosymmetric Crystal Structure
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (SCES2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属間化合物材料、その製造方法、および、それを用いた超伝導体材料	発明者 磯部雅朗	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-137317	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・上席研究員ホームページ
<https://www.nims.go.jp/research/researcher/masaaki-isobe.html>

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
研究 分 担 者	新井 正男 (ARAI Masao) (40222723)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部 門・ステーション長 (82108)	