

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03689

研究課題名(和文) Cr系超伝導体の新奇超伝導状態の解明と探索

研究課題名(英文) Elucidation and search of exotic superconducting state in Cr-based superconductor

研究代表者

小手川 恒 (Kotegawa, Hisashi)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30372684

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：CrAsの圧力誘起超伝導の発見を受け、CrAs及び類似ジグザグ構造物質の電子状態の解明、また新奇のCr、Mn系超伝導体の探索を行った。CrAsの圧力下NMR測定から低温に向けてのスピンの磁化率が增大、つまりCrAsが強磁性に近い相関を持つことを明らかにした。また、線形磁気抵抗という特異的な振舞を明らかにした。類似構造物質RuAsに対しては単結晶試料の作製に成功し、絶縁体相の結晶構造を明らかにした。新奇の超伝導体探索として複数の物質の試料作製、及び置換効果、圧力効果を調べた。Cr₂GaN、HfMnGa₂、CrNiAs、Mn₃Piに対しては磁気秩序相の抑制に成功したものの、超伝導は出現しなかった。

研究成果の概要(英文)：Motivated by a discovery of pressure-induced superconductivity in CrAs, we performed an elucidation of electronic state of CrAs and materials with similar zig-zag structure, and searched new exotic Cr- and Mn-based superconductor. NMR measurement revealed spin susceptibility of CrAs increases toward low temperature, indicating that CrAs possesses a magnetic correlation close to ferromagnetic one. We succeeded in synthesizing a single crystal of RuAs with the same crystal structure to CrAs, and revealed a crystal structure in the insulating state. For a search of new exotic superconductor, we synthesized several materials and investigated the substitution effect and pressure effect. We succeeded in suppressing the magnetically-ordered state in some materials, but superconductivity does not occur.

研究分野：低温物性物理

キーワード：超伝導 磁性 圧力効果 核磁気共鳴 量子相転移

1. 研究開始当初の背景

2008年以降、鉄系超伝導体の研究が盛んに行われてきたが、その一方で鉄以外の遷移金属元素を含む超伝導体の探索も活発に行われてきた。その中で、2014年、中国科学院と東大物性研の共同研究グループ、及び我々神戸大のグループが独立に CrAs において圧力誘起超伝導を発見した。CrAs は古くから知られたヘリカル磁性体であったが、約 0.7 GPa の加圧により、磁気秩序相は消失し約 2.2 K の超伝導が出現することが分かった。これは磁気的な Cr 系化合物としては初の超伝導であると位置づけられる。また、その後、類似構造の MnP においても圧力誘起超伝導が発見され、これも磁気的な Mn 系化合物としては初である。CrAs や MnP は非共型空間群 (nonsymmorphic space group) に属しており、Cr や Mn がジグザグ鎖を有することが特徴である。有名な銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体は 2 次元的な層状構造を有しているのとは対照的な結晶を持っており、むしろ強磁性超伝導体 UGe₂, UCoGe, URhGe との類似性が強い。果たしてジグザグ構造において CrAs がどのような電子状態で超伝導を引き起こしているのか不明であった。また、Cr 系化合物や Mn 系化合物での超伝導探索はそれほど盛んに行われてきてはならず、その探索を行うことに十分に意義が見出された。

2. 研究の目的

(1) CrAs の超伝導機構の解明

CrAs がどのような電子状態を持ち超伝導を引き起こしているのかを実験的に明らかにすることを目的とした。

(2) 類似構想における電子状態の解明

類似のジグザグ構造を持つ物質の特異な電子状態を解明することを目的とした。具体的には金属絶縁体転移を示し、化学置換によって超伝導も示す RuAs, 及び強磁性状態でありながら超伝導を示す UGe₂ を対象とした。

(3) 新奇の超伝導の探索

新しい Cr 系、また Mn 系化合物において超伝導を発見することを目的とした。

3. 研究の方法

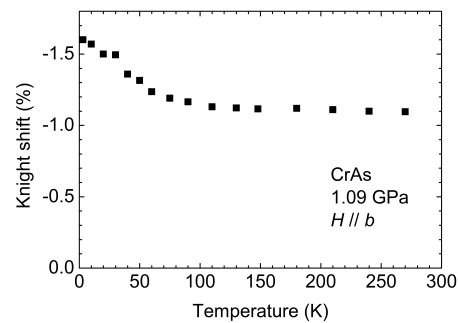
(1,2) 主に核磁気共鳴法 (NMR) を用いて微視的な電子状態の観測を行った。また、CrAs に関しては磁気抵抗の測定、RuAs に関しては精密単結晶構造解析、バンド計算を行った。

(3) 新奇超伝導の探索に関しては純良試料の作製、及び低温電気抵抗測定、圧力下電気抵抗測定を通して行った。

4. 研究成果

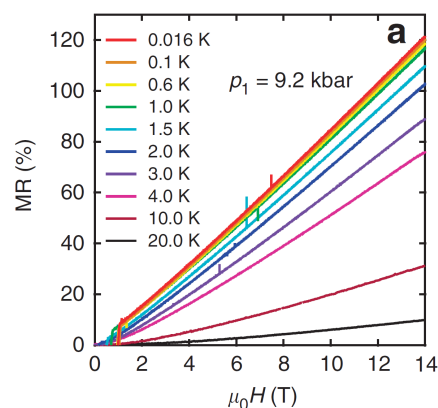
(1) CrAs の電子状態解明のための精密な物性測定に移る前に、当初、CrAs にはシングルドメインの単結晶が得られにくいという問題があった。これは CrAs が 900 度以上で直

方晶構造から六方晶構造へ相転移することに原因があった。そこで Sn フラックス法による結晶成長温度を下げることによって、試料の純良度を表す残留抵抗比が 500 にも及ぶ純良な単結晶試料を得ることに成功した。得られた単結晶を用いて圧力下の NMR 測定を行ったところ、下図のような Knight shift の温度変化の測定に成功した。Knight shift は核位置での磁化率を表し、超微細結合定数の符号のため、縦軸を反転させている。1.09 GPa は磁気秩序が消失しており、超伝導が出現する常磁性領域である。Knight shift の絶対値は低温に向けて増大していることから、超伝導転移に向けてスピン磁化率が増大していることが分かった。これは通常の金属とは明らか



に異なる振舞であり、CrAs は強磁性に近い相関を持っていることが分かった。また、Knight shift 及び核スピン - 格子緩和率 (1/T₁) の磁場に対する異方性を測定することによって、CrAs の磁気異方性は弱いことを明らかにした。

また、下図に示すように、圧力下の磁気抵抗が線形の振舞を示すことを明らかにした。通常金属は磁気抵抗が磁場の 2 乗に比例することが知られており、この結果も CrAs の電子状態の特異性を示すものである。ディラック的な分散をもつバンドが磁気抵抗に寄与している可能性を指摘した。この結果は Nature Commun. 誌に出版され (雑誌論文)、プレスリリース等を行った。



(2) 類似構造物質 RuAs の金属絶縁体転移の起源を明らかにするため、まずは RuAs の単結晶試料の作製を行った。当初、RuAs は単結晶の報告例はなかったが、試行錯誤の結果、Bi フラックス法での単結晶試料作製に成功した。得られた単結晶試料に対する X 線

構造解析の結果、低温の絶縁体状態において $3 \times 3 \times 3$ の超格子構造が形成されていることが分かった。また、バンド計算の結果から非共型の対称性によって保護されたバンド縮退が金属相を不安定化させ、バンド Jahn-Teller 的に相転移を引き起こしていることが分かった。このバンド縮退は CrAs にも共通しており、この非共型空間群に属する物質において物性の鍵を握るポイントだと考えられる。

また、Ru サイトを Rh 置換すると超伝導が出現するため、Rh 置換試料に対しても核四重極共鳴法 (NQR) を行った。その結果、Rh 置換により、金属 - 絶縁体転移に起因した何らかの自由度の揺らぎが低温に向かって増大する置換領域は存在するが、超伝導が出現する領域ではむしろ通常の金属的な振舞であることが分かった。また、 $1/T_1$ の測定から発現している超伝導は電子 - 格子相互作用を介していることを明らかにした。

同様のジグザグ構造をもつ強磁性超伝導体に対しては圧力下 NQR 測定を重点的に行い、超伝導発現領域が強磁性相内にありながらも磁気ゆらぎと関連していることを示す結果を得ている。この結果も検証を重ねた上で公表する予定である。

(3) 新奇の超伝導体探索として以下の物質の試料作製、及び圧力印加実験を行った。磁気秩序を示す物質に対して圧力等によって磁気相を抑制させ、超伝導を誘起させることが目的である。

Cr₂GaN の圧力効果、C 置換効果

170 K に転移温度を持つ反強磁性体 Cr₂GaN に対して圧力印加を試みたが、反強磁性転移点は圧力に対して鈍感であった。一方、N サイトを C で置換することによって磁気秩序を抑制させることに成功した。しかしながら、超伝導は観測されなかった。

HfMnGa₂ の圧力効果

強磁性体 HfMnGa₂ は 26 K に転移温度を持つ強磁性体である。単結晶試料を作製し、圧力印加により強磁性を抑制させることには成功したが、超伝導は出現しなかった。現状では試料の純良度が良くないため、試料の純良化が望まれる。

CrNiAs の圧力効果

CrNiAs は転移温度 190 K の強磁性体である。単結晶試料に対して圧力印加により強磁性を抑制させることには成功したが、超伝導は出現しなかった。この試料に対しても純良化が望まれる。

Mn₃P の圧力効果

Mn₃P は転移温度 30 K の反強磁性体である。フラックス法により純良単結晶の作製に成功した。また、圧力印加により反強磁性状態の抑制、及び量子臨界点の誘起に成功した。残念ながら、超伝導は観測されなかったが、Mn 系化合物としては珍しい量子臨界点を示す物質であり、また重い電子系の特徴を持っているため、今後の研究の展開にも期待が

持てる。

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 7 件)

H. Kotegawa, K. Matsushima, S. Nakahara, H. Tou, J. Kaneyoshi, T. Nishiwaki, E. Matsuoka, H. Sugawara and H. Harima, Superconductivity and magnetic fluctuations developing in the vicinity of strong first-order magnetic transition in CrAs, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 査読有, **29**, 2017, 234002-1-6

<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa6e7d>

Q. Niu, W. C. Yu, K. Y. Yip, Z. L. Lim, H. Kotegawa, E. Matsuoka, H. Sugawara, H. Tou, Y. Yanase and S. K. Goh, Quasilinear quantum magnetoresistance in pressure-induced nonsymmorphic superconductor chromium arsenide, *Nature Communications*, 査読有, **8**, 2017, 15358-1-6

DOI: 10.1038/ncomms15358

Y. Noma, H. Kotegawa, T. Kubo, H. Tou, H. Harima, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, A. Nakamura, Y. Homma, F. Honda, and D. Aoki, Anisotropic Magnetic Fluctuations in Ferromagnetic Superconductor UGe₂: ⁷³Ge-NQR Study at Ambient Pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, **87**, 2018, 033704 -1-5

<https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.033704>

H. Kotegawa, S. Nakahara, K. Matsushima, H. Tou, E. Matsuoka, H. Sugawara, and H. Harima, NMR spectrum analysis for CrAs at ambient pressure, *Physics B*, 査読有, **536**, 2018, 810-812

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.015>

「⁷³Ge-NMR study on magnetic fluctuations of ferromagnetic superconductor UGe₂」

Y. Noma, H. Kotegawa, T. Kubo, H. Tou, H. Harima, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, A. Nakamura, Y. Homma, F. Honda, and D. Aoki, *Physics B*, 査読有, **536**, 2018, 543-545.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.023>

H. Kotegawa, K. Takeda, Y. Kuwata, J. Hayashi, H. Tou, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, and H. Harima, Superlattice formation lifting degeneracy protected by nonsymmorphic symmetry through a metal-insulator transition in RuAs, *Phys. Rev. Materials*, 査読有, **2**, 2018, 055001-1-10

<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.055001>

Y. Kuwata, H. Kotegawa, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, H. Tou, ⁷⁵As-NQR investigation of relationship between

metal-insulator transition and superconductivity in $Ru_{1-x}Rh_xAs$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, (掲載決定済)

[学会発表](計 20 件)

松島恵, 圧力誘起超伝導体 CrAs と $CrAs_{1-x}P_x(x=6\%)$ の NMR による研究, 日本物理学会年次大会, 2018

桑田祥希, RuAs 及び類似ジグザグ構造を持つ物質の基底状態, 日本物理学会年次大会, 2018

野間雄一郎, ^{73}Ge -NQR 測定による強磁性超伝導体 UGe_2 の磁気揺らぎの研究, 日本物理学会年次大会, 2018

野間雄一郎, 強磁性超伝導体 UGe_2 の圧力下 ^{73}Ge -NQR 測定, 日本物理学会秋季大会, 2017

松島恵, 圧力誘起超伝導体 CrAs の NMR による研究, 日本物理学会秋季大会, 2017

桑田祥希, 単結晶 $Ru_{1-x}Rh_xAs$ の金属絶縁体転移と超伝導に関する NMR/NQR, 日本物理学会秋季大会, 2017

H. Kotegawa, Unconventional superconductivity of CrAs in the vicinity of the masked quantum critical point, SCES2017 (プラハ), 2017

野間雄一郎, 強磁性超伝導体 UGe_2 の圧力下 ^{73}Ge -NQR による磁気ゆらぎの研究, 日本物理学会秋季大会年次大会, 2017

松島恵, 圧力誘起超伝導体 CrAs の NMR による磁気異方性の研究, 日本物理学会秋季大会年次大会, 2017

野間雄一郎, 強磁性超伝導体 UGe_2 の圧力下 ^{73}Ge -NQR による磁気揺らぎの研究, 日本物理学会秋季大会, 2016

南太美雄, 反強磁性体 Cr_2GaN の置換効果と NMR 測定, 日本物理学会秋季大会, 2016

松島恵, 圧力誘起超伝導体 CrAs の NMR による研究, 日本物理学会秋季大会, 2016
小手川恒, 金属 - 絶縁体転移を示す RuAs の単結晶 NQR 測定, 日本物理学会秋季大会, 2016

H. Kotegawa, Pressure-induced superconductivity and magnetic fluctuations in CrAs: comparison with Fe-based superconductors, EMN-meeting (プラハ), 2016

野間雄一郎, 強磁性超伝導体 UGe_2 の ^{73}Ge -NQR/NMR による磁気ゆらぎの研究, 日本物理学会年次大会, 2016

南太美雄, Cr, Mn 化合物の圧力下における量子臨界点の探索 II, 日本物理学会年次大会, 2016

中原真悟, 圧力誘起超伝導体 CrAs の NMR, 日本物理学会秋季大会, 2015

野間雄一郎, 強磁性超伝導体 UGe_2 の ^{73}Ge -NMR による磁気ゆらぎの研究, 日本物理学会秋季大会, 2015

南太美雄, Cr, Mn 化合物の圧力下におけ

る量子臨界点の探索, 日本物理学会秋季大会, 2015

小手川恒, ヘリカル磁性体 CrAs の圧力誘起超伝導と NQR 測定, 基研研究会(京都大学), 2015

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

・研究室ホームページ

<http://www.lab.kobe-u.ac.jp/sci-It/topics.html>

・神戸大学ホームページ

http://www.kobe-u.ac.jp/research_at_kobe/NEWS/news/2017_07_24_01.html

・マイナビニュース

<https://news.mynavi.jp/article/20170728-a024/>

・AlphaGalileo

英語:
<http://www.alphagalileo.org/ViewItem.aspx?ItemId=177612&CultureCode=en>

日本語:
<http://www.alphagalileo.org/ViewItem.aspx?ItemId=177612&CultureCode=ja>

・EurekAlert!

英語:
https://www.eurekalert.org/pub_releases/2017-07/ku-ncs072517.php

日本語:
https://www.eurekalert.org/pub_releases_ml/2017-07/ku-4072517.php

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小手川 恒 (KOTEGAWA, Hisashi)

神戸大学・理学研究科・准教授
研究者番号：30372684

(2)研究分担者

藤 秀樹 (TOU, Hideki)
神戸大学・理学研究科・教授
研究者番号：60295467

(3)研究分担者

菅原 仁 (SUGAWARA, Hitoshi)
神戸大学・理学研究科・教授
研究者番号：60264587

(4)研究協力者

Swee K. Goh (Swee K. Goh)

(5)研究協力者

野間 雄一郎 (NOMA, Yuichiro)

(6)研究協力者

南 太美雄 (MINAMI, Tamio)

(7)研究協力者

松島 恵 (MATSUSHIMA, Kei)

(8)研究協力者

桑田 祥希 (KUWATA, Yoshiki)