

令和元年6月4日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05451

研究課題名(和文) ファンホープ特異性を有する八ニカム格子化合物におけるカイラルd波超伝導状態の探索

研究課題名(英文) Exploration of chiral d-wave superconducting states in honeycomb-lattice compounds with van Hove singularity

研究代表者

工藤 一貴 (Kudo, Kazutaka)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授

研究者番号：40361175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：八ニカム構造を持つ化合物において、カイラルd波超伝導状態の探索を行った。(1) PtSb八ニカムネットワークを持つ新超伝導体SrPtSb型BaPtSbを報告した。ミュオンスピン回転/緩和実験により、超伝導転移温度以下で自発磁場の発生が示唆された。この結果は、BaPtSbがカイラルd波超伝導体の有力な候補物質であることを示している。今後、単結晶を使用して更なる検証実験を行う。(2) PtAs八ニカムネットワークを持つ新超伝導体SrPtSb型BaPtAsとYPtAs型BaPtAsを報告した。これらの発見により、構成元素や構造が異なる化合物を使用した系統的な実験が可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カイラル超伝導は、電子対が自発磁化を持ち時間反転対称性を破る新奇な超伝導状態である。典型的なカイラル超伝導物質を開発できれば、マヨナラ粒子の研究やエッジ状態の物理に進展が期待できる。本研究では、スピン一重項のカイラルd波電子対に着目して研究を行い、その候補物質を見出した。研究開始当初、その超伝導状態を示す典型物質は見つかっていなかった。

研究成果の概要(英文)：A chiral d-wave superconducting state was explored in compounds with honeycomb structures. (1) We reported a new superconductor SrPtSb-type BaPtSb with a PtSb honeycomb network. Our muon spin rotation / relaxation experiments suggested the occurrence of a spontaneous magnetic field below the superconducting transition temperature. This compound can be regarded as a candidate for a chiral d-wave superconductor. In the future, we plan to conduct experiments with improved statistical accuracy using single crystals. (2) We reported new superconductors SrPtSb-type BaPtAs and YPtAs-type BaPtAs with PtAs honeycomb network. These discoveries enabled systematic verification experiments using compounds with different constituent elements and structures.

研究分野：固体物理学

キーワード：カイラル超伝導 八ニカム構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

カイラル超伝導は、電子対が自発磁化を持ち時間反転対称性を破る新奇な超伝導状態である。典型的なカイラル超伝導物質を開発できれば、マヨナラ粒子の研究やエッジ状態の物理に進展が期待できる。本研究では、スピン一重項のカイラル d 波電子対に着目した。電子対が内部自由度を持たないためスピン三重項のカイラル p 波やカイラル f 波よりも単純であり、そのため学術的に有用であると考えられるが、研究開始当初、そのような超伝導状態を示す典型物質が見つかっていなかった。本研究の着想は、上述のカイラル超伝導に関する状況、および、以下に記述する超伝導体 SrPtAs における研究の結果から得た。

研究代表者らは、本研究開始以前、SrPtAs の超伝導（超伝導転移温度 $T_c = 2.4$ K）を発見した[引用文献①]。その報を受け、スイス ETH の理論グループが、SrPtAs の超伝導状態としてカイラル d 波を提案した[引用文献②③]。直ちにその提案を実証しようとする2つの実験[引用文献④⑤]が続いたが、決定的な証拠が得られなかった。カイラル d 波の理論的提案を実験的に検証するには複数の候補物質が必要であると考えられたため、研究代表者は、SrPtAs で積み上げた知見に基づき、ハニカム構造を持つ新超伝導体の開発を進めた。ハニカム構造では、構造の対称性により $d_{x^2-y^2}$ 波と d_{xy} 波の超伝導状態が縮退・混成し、 $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ 波の超伝導状態を形成すると考えられる[引用文献③]。それがカイラル d 波の超伝導対称性である。超伝導電子対が軌道角運動量を持ち自発磁場を発生するため、その磁場を捉えることができればカイラル d 波超伝導状態の決定的な証拠となる。

2. 研究の目的

カイラル d 波超伝導の候補となるハニカム構造を持つ新超伝導体を開発し、電子対の自発磁場を捉え、カイラル d 波超伝導の発現を実証することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、試料の合成、粉末・単結晶 X 線回折による評価、化学組成分析、 T_c の決定と電子対対称性についての予備実験、ミュオンスピン回転/緩和法による内部磁場の検出からなる。カイラル d 波超伝導体の候補となるハニカム構造物質を開発し、超伝導発現の有無を調べる。その物質を用いて、微弱な磁場を局所的に測定することができるミュオンスピン回転/緩和法の実験を行い、カイラル d 波超伝導電子対の軌道運動によって生じる内部磁場を検出する。

4. 研究成果

(1) 六方晶 BaPtSb における超伝導の発見とミュオンスピン緩和率増大の観測

図1に示すように、プラチナニクタイト AEPtPn (AE = Ca, Sr, Ba; Pn = P, As, Sb) は、PtPn ハニカムを有する多様な六方晶構造を示す。例えば、CaPt_xP_{2-x}、SrPtAs、BaPtSb は、それぞれ、AlB₂ 型 ($P6/mmm, D_{6h}^4, \text{No. 191}$) [図1(a)]、KZnAs 型 ($P6_3/mmc, D_{6h}^4, \text{No. 194}$) [図1(b)]、SrPtSb 型 ($P6m2, D_{3h}^1, \text{No. 187}$) [図1(c)] の結晶構造をとる。SrPtAs は、上述の通り、 $T_c = 2.4$ K の超伝導体である[引用文献①]。本研究では、図2に示す通り、新たに、BaPtSb において $T_c = 1.64$ K の超伝導を発見した [雑誌論文②]。

BaPtSb [図1(c)] は、Pt と Sb が秩序配列したハニカム層を有する。ハニカム層が、Pt の上に Pt、Sb の上に Sb が位置するように積層するため、空間反転対称性が破れている。一方、SrPtAs [図1(b)] では、Pt と As が秩序配列したハニカム層が、Pt の上に As、As の上に Pt が位置するように積層しており、空間反転対称性が保たれている。

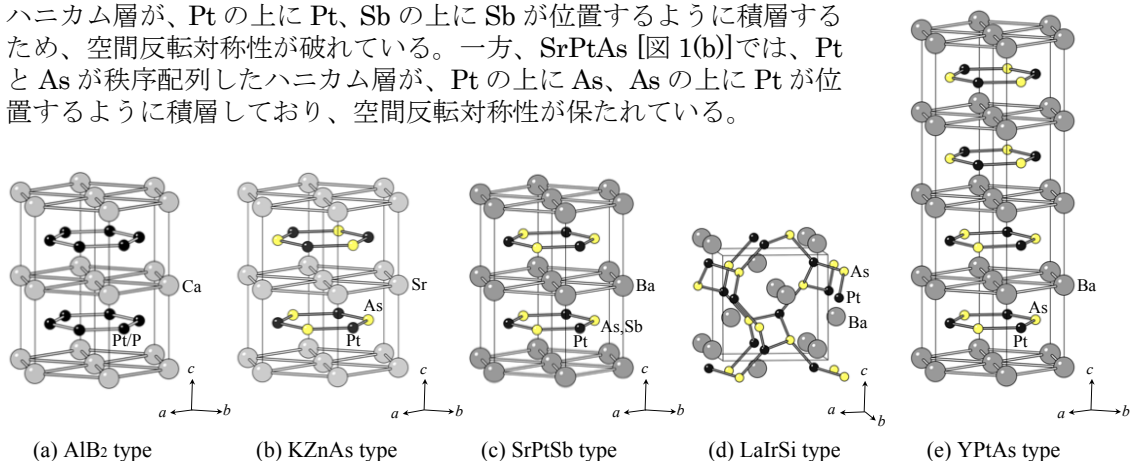


図1. 六方晶プラチナニクタイトの結晶構造 [雑誌論文①].

BaPtSb においてミュオンスピン回転/緩和実験を行った結果、 T_c 以下の温度でミュオンスピン緩和率のわずかな増加を捉えた。この結果は、 T_c 以下の温度で自発磁場が発生していることを示唆する [その他①]。今後、実験の統計精度を上げて更なる検証実験を行う必要があるが、これは BaPtSb におけるカイラル d 波超伝導の発現を強く支持する結果と言える。

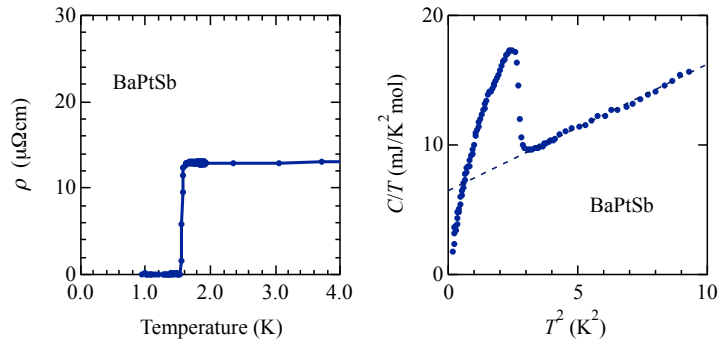


図 2. BaPtSb における電気抵抗と比熱の温度依存性 [雑誌論文②].

(2) BaPtAs における六方晶多形と超伝導の発見

他のプラチナニクタイトド $AEPtPn$ とは異なり、BaPtAs は立方晶 $LaIrSi$ 型 ($P2_13$, T^4 , No. 198) [図 1(d)] の化合物として知られていた。一方、研究代表者は、本研究開始当初、六方晶 $SrPtSb$ 型の BaPtAs ($P6/mmm, D_{6h}^1$, No. 191) [図 1(c)] を発見していた。本研究では、さらに、もう一つの六方晶 BaPtAs を発見した [雑誌論文①]。その化合物は YPtAs 型 ($P6_3/mmc, D_{6h}^4$, No. 194) [図 1(e)] の結晶構造をとり、Pt と As が秩序配列したハニカム層を持つ。SrPtSb 型 BaPtAs では、BaPtSb 同様、空間反転対称性が破れている。一方、YPtAs 型 BaPtAs では、Pt の上に Pt、As の上に As が位置するように積層する 2 層の間で、Pt の上に As、As の上に Pt が位置するように積層するため、空間反転対称性が保たれている。

図 3 に示す通り、SrPtSb 型 BaPtAs が $T_c = 2.8$ K、YPtAs 型 BaPtAs が $T_c = 2.1\text{--}3.0$ K の超伝導を発現した [雑誌論文①]。現在、超伝導状態を明らかにするための実験を進めている。それら 2 つの BaPtAs の第一原理計算の結果は、BaPtSb と良く似たバンド構造を示した。今後、構造と構成元素の異なる 3 つの化合物において系統的な実験を行い、ハニカム構造を持つ物質におけるカイラル d 波超伝導の実験的検証を更に進める。

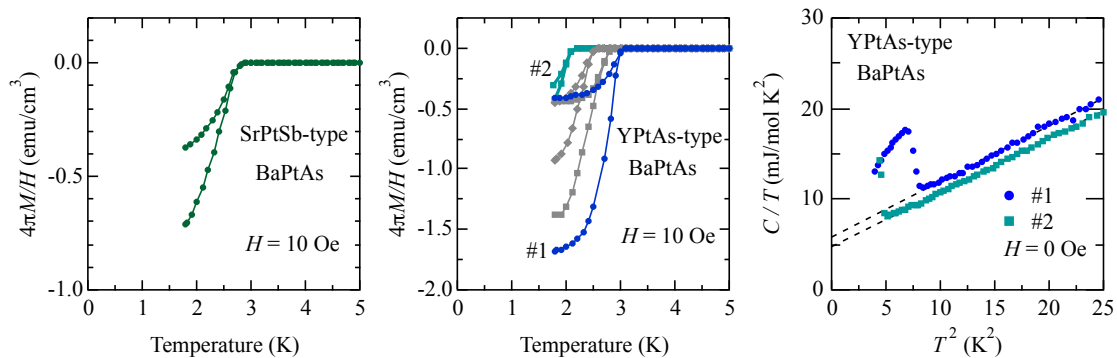


図 3. 六方晶 BaPtAs の磁化と比熱の温度依存性 [雑誌論文①].

(3) まとめと今後

カイラル d 波超伝導体の候補物質として新超伝導体 BaPtSb を見出すことができた。更なる検証実験が必要ではあるものの、ミュオンスピン回転/緩和実験の結果はカイラル d 波超伝導の発現を支持している。さらに、結晶構造の対称性からカイラル d 波超伝導の発現が期待される新超伝導体 BaPtAs を 2 種報告した。現在、超伝導状態を詳しく調べるための実験を進めている。構造と構成元素の異なる 3 つの関連化合物の発見は、系統的な実験を可能にした。それがカイラル d 波超伝導の実験的検証に繋がるものと考えている。

SrPtSb 型 BaPtAs と BaPtSb は空間反転対称性を破っている。一方、KZnAs 型 SrPtAs と YPtAs 型 BaPtAs は空間反転対称性を保っている。したがって、これらの化合物は、ハニカム構造において予測されているエキゾチックな超伝導状態 [引用文献②③⑥] の実験的検証だけでなく、空間反転対称性が破れた結晶構造において、Pt の強いスピン軌道相互作用から生じるエキゾチック状態に関して研究する機会も提供すると考えられる。

<引用文献>

- ① Y. Nishikubo, K. Kudo, and M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 055002 (2011).
- ② J. Goryo, M. H. Fischer, and M. Sigrist, Phys. Rev. B **86**, 100507(R) (2012).

- ③ M. H. Fischer, T. Neupert, C. Platt, A. P. Schnyder, W. Hanke, J. Goryo, R. Thomale, and M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **89**, 020509(R) (2014).
- ④ P. K. Biswas, H. Luetkens, T. Neupert, T. Sturzer, C. Baines, G. Pascua, A. P. Schnyder, M. H. Fischer, J. Goryo, M. R. Lees, H. Maeter, F. Bruckner, H.-H. Klauss, M. Nicklas, P. J. Baker, A. D. Hillier, M. Sigrist, A. Amato, and D. Johrendt, *Phys. Rev. B* **87**, 180503(R) (2013).
- ⑤ K. Matano, K. Arima, S. Maeda, Y. Nishikubo, K. Kudo, M. Nohara, and G.-q. Zheng, *Phys. Rev. B* **89**(14), 140504(R) (2014).
- ⑥ W.-S. Wang, Y. Yang, and Q.-H. Wang, *Phys. Rev. B* **90**, 094514 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 22 件)

- ① K. Kudo, T. Takeuchi, H. Ota, Y. Saito, S. Ayukawa, K. Fujimura, and M. Nohara, “Superconductivity in Hexagonal BaPtAs: SrPtSb- and YPtAs-type Structures with Ordered Honeycomb Network”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**(7), 073708 (5 pages) (2018), 査読有, DOI:10.7566/JPSJ.87.073708.
- ② K. Kudo, Y. Saito, T. Takeuchi, S. Ayukawa, T. Kawamata, S. Nakamura, Y. Koike, and M. Nohara, “Superconductivity in BaPtSb with an Ordered Honeycomb Network”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**(6), 063702 (2 pages) (2018), 査読有, DOI:10.7566/JPSJ.87.063702.
- ③ N. Shimamura, K. Sugawara, S. Sucharitaku, S. Souma, K. Iwaya, K. Nakayama, C. X. Trang, K. Yamauchi, T. Oguchi, K. Kudo, T. Noji, Y. Koike, T. Takahashi, T. Hanaguri, and T. Sato, “Ultrathin Bismuth Film on High-Temperature Cuprate Superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ as a Candidate of a Topological Superconductor”, *ACS Nano* **12**(11), 10977-10983 (2018), 査読有, DOI:10.1021/acsnano.8b04869.
- ④ K. Terashima, E. Paris, L. Simonelli, E. Salas-Colera, A. Puri, T. Wakita, Y. Yamada, S. Nakano, H. Idei, K. Kudo, M. Nohara, Y. Muraoka, T. Mizokawa, T. Yokoya, and N. L. Saini, “Temperature-dependent local structure and superconductivity of BaPd_2As_2 and SrPd_2As_2 ”, *Phys. Rev. B* **98**(9), 094525 (5 pages) (2018), 査読有, DOI:10.1103/PhysRevB.98.094525.
- ⑤ S. Ideta, D. Zhang, A. G. Dijkstra, S. Artyukhin, S. Keskin, R. Cingolani, T. Shimojima, K. Ishizaka, H. Ishii, K. Kudo, M. Nohara, and R. J. D. Miller, “Ultrafast dissolution and creation of bonds in IrTe_2 induced by photodoping”, *Sci. Adv.* **4**(7), eaar3867 (7 pages) (2018), 査読有, DOI:10.1126/sciadv.aar3867.
- ⑥ M. Yoshida, K. Kudo, M. Nohara, and Y. Iwasa, “Metastable Superconductivity in Two-Dimensional IrTe_2 Crystals”, *Nano Lett.* **18**(5), 3113-3117 (2018), 査読有, DOI:10.1021/acs.nanolett.8b00673.
- ⑦ E. Paris, T. Wakita, O. Proux, T. Yokoya, K. Kudo, D. Mitsuoka, T. Kimura, K. Fujimura, N. Nishimoto, S. Ioka, M. Nohara, T. Mizokawa, and N. L. Saini, “Distinct local structure of superconducting $\text{Ca}_{10}\text{M}_4\text{As}_8(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ (M = Pt, Ir)”, *Phys. Rev. B* **96**(22), 224507 (6 pages) (2017), 査読有, DOI:10.1103/PhysRevB.96.224507.
- ⑧ O. Ivashko, L. Yang, D. Destraz, E. Martino, Y. Chen, C. Y. Guo, H. Q. Yuan, A. Pisoni, P. Matus, S. Pyon, K. Kudo, M. Nohara, L. Forró, H. M. Rønnow, M. Hücker, M. v. Zimmermann, and J. Chang, “Charge-Stripe Order and Superconductivity in $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$ ”, *Sci. Rep.* **7**, 17157 (7 pages) (2017), 査読有, DOI:10.1038/s41598-017-16945-7.
- ⑨ S. Kitagawa, T. Sekiya, Y. Fujiyoshi, S. Araki, T. C. Kobayashi, N. Nishimoto, T. Mizukami, S. Ioka, K. Fujimura, K. Kudo, and M. Nohara, “Pressure-Induced Superconductivity from Doping-Induced Antiferromagnetic Phase of 112-type $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**(11), 113705 (4 pages) (2017), 査読有, DOI:10.7566/JPSJ.86.113705.
- ⑩ T. Noda, K. Kudo, M. Takasuga, M. Nohara, T. Sugimoto, D. Ootsuki, M. Kobayashi, K. Horiba, K. Ono, H. Kumigashira, A. Fujimori, N. L. Saini, and T. Mizokawa, “Orbital-dependent band renormalization in $\text{BaNi}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ (x = 0.00 and 0.092)”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**(6), 064708 (8 pages) (2017), 査読有, DOI:10.7566/JPSJ.86.064708.
- ⑪ K. Kudo, Y. Yamada, T. Takeuchi, T. Kimura, S. Ioka, G. Matsuo, Y. Kitahama, and M. Nohara, “Strong-Coupling Superconductivity in BaPd_2As_2 Induced by Soft Phonons in the ThCr_2Si_2 -type Polymorph”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**(6), 063704 (4 pages) (2017), 査読有, DOI:10.7566/JPSJ.86.063704.
- ⑫ M. Nohara and K. Kudo, “Arsenic chemistry of iron-based superconductors and strategy for novel superconducting materials”, *Adv. Phys.: X* **2**(2), 450-461 (2017), 査読有, DOI:10.1080/23746149.2017.1317024.
- ⑬ K. Kudo, Y. Kitahama, K. Iba, M. Takasuga, and M. Nohara, “Enhanced

- Superconductivity in Close Proximity to the Structural Phase Transition of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{P}_2$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. **86**(3), 035001 (2 pages) (2017), 査読有, DOI:10.7566/JPSJ.86.035001.
- ⑭ H. Ota, K. Kudo, T. Kimura, Y. Kitahama, T. Mizukami, S. Ioka, and M. Nohara, “Site-selective antimony doping in arsenic zigzag chains of 112-Type $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. **86**(2), 025002 (2 pages) (2017), 査読有, DOI:10.7566/JPSJ.86.025002.
- ⑮ E. Paris, L. Simonelli, T. Wakita, C. Marini, J.-H. Lee, W. Olszewski, K. Terashima, T. Kakuto, N. Nishimoto, T. Kimura, K. Kudo, T. Kambe, M. Nohara, T. Yokoya, and N. L. Saini, “Temperature dependent local atomic displacements in ammonia intercalated iron selenide superconductor”, Sci. Rep., **6**, 27646 (8 pages) (2016), 査読有, DOI:10.1038/srep27646.
- ⑯ K. Kudo, H. Ishii, and M. Nohara, “Composition-induced structural instability and strong-coupling superconductivity in $\text{Au}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Te}_2$ ”, Phys. Rev. B **93**(14), 140505(R) (5 pages) (2016), 査読有, DOI:10.1103/PhysRevB.93.140505.

[学会発表] (計 37 件)

- ① K. Kudo, “Superconductivity in Pt-based pnictides with ordered honeycomb networks”, International Meeting on Study of Matter at Extreme Conditions, 2019 年.
- ② K. Kudo, “Superconductivity and polymorphism in Pt and Pd pnictides”, RIIS Mini-workshop on Exploration of Novel Energy Materials, 2019 年.
- ③ 工藤一貴, 竹内貴亮, 齋藤有紀, 野原実, “Pt ニクタイトの結晶多形と超伝導”, 東京大学物性研究所 短期研究会「量子多体効果が生み出す液晶的電子状態」, 2018 年.
- ④ K. Kudo, T. Takeuchi, Y. Saito, and M. Nohara, “Superconductivity in hexagonal BaPtAs with an ordered honeycomb network”, International Workshop on j-fermion Physics and Materials, 2018 年.
- ⑤ 工藤一貴, 竹内貴亮, 齋藤有紀, 野原実, “秩序型ハニカム構造を持つ新超伝導体 BaPtAs と BaPtSb の発見”, 第 12 回物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会), 2018 年.
- ⑥ K. Kudo, “Superconductivity and polymorphism in hexagonal Pt-based pnictides”, 2018 E-MRS Fall Meeting, 2018 年.
- ⑦ 工藤一貴, 竹内貴亮, 太田弘道, 齋藤有紀, 鮎川晋也, 藤村一徳, 野原実, “秩序型ハニカム構造を持つ六方晶 BaPtAs の超伝導”, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年.
- ⑧ 齋藤有紀, 工藤一貴, 竹内貴亮, 鮎川晋也, 川股隆行, 中村慎一郎, 小池洋二, 野原実, “秩序型ハニカム構造を持つ BaPtSb の超伝導”, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年.
- ⑨ K. Kudo, T. Takeuchi, H. Ota, and M. Nohara, “Superconductivity in Novel Hexagonal BaPtAs with an Ordered Honeycomb Network”, The 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M2S2018), 2018 年.
- ⑩ Y. Saito, K. Kudo, T. Takeuchi, S. Ayukawa, T. Kawamata, S. Nakamura, Y. Koike, and M. Nohara, “Discovery of Superconductivity in BaPtSb with a Noncentrosymmetric Structure”, The 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M2S2018), 2018 年.
- ⑪ K. Kudo, T. Takeuchi, Y. Saito, H. Ota, and M. Nohara, “Superconductivity and polymorphism in hexagonal BaPtAs with an ordered honeycomb network”, J-Physics 2018: International Workshop on New Materials and Crystal Growth, 2018 年.
- ⑫ K. Kudo, T. Takeuchi, H. Ota, Y. Saito, S. Ayukawa, K. Fujimura, T. Kawamata, S. Nakamura, Y. Koike, and M. Nohara, “Superconductivity in hexagonal BaPtAs and BaPtSb with an ordered honeycomb network”, J-Physics : 多極子伝導系の物理 平成 30 年度領域全体会議, 2018 年.
- ⑬ K. Kudo, “Exploration of novel superconductors in transition-metal pnictides and chalcogenides”, Emergent Condensed-Matter Physics 2018, 2018 年.
- ⑭ 工藤一貴, “中性子と放射光を利用した超伝導体の物質開発”, 東北大学金属材料研究所ワークショップ「中性子科学研究における J-PARC と JRR-3 の相補利用」, 2017 年.
- ⑮ K. Kudo, “Superconductivity in the 112-type iron-based arsenides”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2017), 2017 年.
- ⑯ K. Kudo, “Electronic singularity and strong-coupling superconductivity induced by gold doping in trigonal PdTe_2 ”, CEMS-QPEC Topical Meeting on Superconductivity under Extreme Conditions, 2017 年.
- ⑰ K. Kudo, “Development of new superconductors in iron-based and related materials”, 1st Asian ICMS-CSSJ 50th Anniversary Conference, 2016 年.
- ⑱ 工藤一貴, “カイラル d 波超伝導状態の探索に向けたハニカム構造を有する超伝導物質の開発”, 2016 年度応用物理・物理系学会中四国支部合同学術講演会, シンポジウム「超伝導における新しい対称性と機構」, 2016 年.

[その他]

① 報告書

T. Adachi, T. Sumura, K. Kawabata, S. Onishi, Y. Saito, K. Kudo, M. Nohara, I. Watanabe, A. Koda, H. Okabe, R. Kadono, and W. Higemoto, KEK-MSL Report 2017, 54 (2018).

② ホームページ

https://www.okayama-u.ac.jp/up_load_files/press30/press-180531-5.pdf

③ 報道

平成30年7月28日, 日本経済新聞(電子版), 東大と岡山大、光励起による超高速原子変位を観測-光メモリ等のデバイス開発につながる光制御

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：足立 匡

ローマ字氏名：(ADACHI, Tadashi)

研究協力者氏名：太田 弘道

ローマ字氏名：(OTA, Hiromi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。