

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26800183

研究課題名(和文)新物質開発及び精密熱量測定から切り開く乱れに強い異方的超伝導の物理

研究課題名(英文)Anisotropic superconducting gap with robustness against the intrinsic disorder

研究代表者

加瀬 直樹 (Kase, Naoki)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：10613630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：微小試料でも測定が可能な精密比熱装置を開発し、乱れに強い異方的超伝導ギャップを有する新物質の開発及び超伝導対称性の解明を行った。Y5Ir6Sn18の回転磁場中比熱測定から明確な四回対称を示す振動振幅が観測され、異方的な超伝導ギャップの存在を示唆する振る舞いが得られた。またミュオン測定からR5Rh6Sn18(R = Sc, Y, Lu)において時間反転対称性の破れを観測した。超伝導探索を行った結果、SrPd2Sb2などの7つの新超伝導体を発見することに成功した。さらに、精密比熱測定の技術を微小結晶に適用してBiS2系超伝導体の比熱測定を行い、超伝導対称性を比熱測定の観点から初めて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated anisotropic superconducting gap with robustness against intrinsic disorder. Specific heat measurements suggest that Y5Ir6Sn18 has anisotropic superconducting gap. Specific heat in rotating magnetic field shows clear four-fold symmetry in Y5Ir6Sn18, suggesting anisotropic superconducting gap. μ SR measurements indicate that time-reversal symmetry is broken in R5Rh6Sn18 (R = Sc, Y, Lu). We find seven new superconductors, SrPd2Sb2 etc. We have succeeded in performing specific heat measurements of BiCh2-based superconductors with single crystal of less than 1 mg, and revealed superconducting gaps symmetry from specific heat measurements. Thermal conductivity measurements shows existence of minor superconducting gap of Ca3Rh4Sn13, suggesting that superconducting gap is multiband.

研究分野：強相関電子系

キーワード：超伝導 比熱 極低温

1. 研究開始当初の背景

異方的超伝導と呼ばれる、超伝導ギャップにノードを有する超伝導体は不純物散乱に弱く、僅かな不純物の存在によって超伝導が破壊されてしまうことが知られている。また、異方的 s 波(ノードではなく非常に小さいギャップ最小値が存在する)として知られる YNi_2B_2C 等でも、異方的なギャップ自体は僅かな不純物によって等方的なギャップにならされてしまうことが知られている。

我々は、 $Y_5Rh_6Sn_{18}$ ($T_c = 3$ K) という物質において以下に示す各種物性測定から異方的な超伝導ギャップが不純物散乱の強い系で実現していることを示唆する結果を得ることに成功した。

比熱の温度及び磁場依存性から T^3 及び $H^{0.5}$ が観測され、異方的な超伝導ギャップの存在を示唆する振る舞いが得られた。さらに、回転磁場下比熱測定から異方的な超伝導ギャップの存在を明らかにし、そのギャップ構造を明らかにしている。また、ホール効果の測定から、通常の金属的なキャリア数数を有していることから、大きな残留抵抗値 ($350 \mu\Omega\text{cm}$) は強い散乱が起源であると考えられる。この強い散乱の起源については、組成分析や構造解析等から、結晶中に存在する disorder が起因していると考えている。

2. 研究の目的

(1) 我々が発見した強い散乱下で実現する異方的な超伝導ギャップはこれまでの常識では考えられず、なぜこのような現象が生じているかを明らかにするのは容易ではない。そこで我々は、新たな乱れに強い異方的超伝導体を発見し、その物質間の相違や類似点を明らかにすることでこの系の理解を深め、乱れに強い系で実現する異方的超伝導という新しい物理の基盤を構築することを目的とした。

(2) また、各種精密測定から超伝導ギャップ構造を明らかにするために精密装置の開発を行い、様々な角度から測定を行うことで、超伝導発現機構の解明の足がかりにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新たな不純物散乱に強い超伝導体を発見するために、類似化合物の超伝導探索を行った。さらに、新たな可能性を追求するために類似化合物以外にも超伝導探索を行った。

(2) 微小結晶の比熱測定を可能にするために、装置の改善に取り組んだ。また、比熱以外の観点から超伝導対称性を明らかにするために熱伝導率測定装置の開発を行った。

(3) 比熱測定だけでなく、熱伝導率やミュオンなど様々な手法を用いて超伝導対称性の解明を行った。さらに、電気抵抗率だけで

なくホール効果の測定を行うことで、単結晶にしては高い残留抵抗値の起源がキャリアの少なさではなく、不純物散乱によるものであることを確認した。

4. 研究成果

(1) $Y_5Ir_6Sn_{18}$ の超伝導ギャップ構造を明らかにするために、東京大学物性研究所において希釈冷凍機とベクトルマグネットを用いて磁場角度分解比熱測定を行った。その結果、明確な四回対象を示す比熱の振動振幅を確認し、極低温下で符号反転する振る舞いが観測された。等方的なフェルミ面を有すると仮定した場合、Rh 化合物と同様に 110 方向にノード(ギャップ最小値)が存在することが明らかとなった。

また温度依存性は Rh 化合物とは異なり明確な T^3 の振る舞いは見えず、むしろマルチギャップで説明が可能であった。また磁場依存性は単純な等方的なギャップではないことは明らかだが、ノード的というよりはどちらかといえばマルチギャップで説明が可能である。角度分解の比熱測定から明確な四回対称が見えていることから、ノード(ギャップ最小値)があると思われるため、 KFe_2As_2 のようにマルチバンドの超伝導に異方性がある超伝導ギャップが最も適切であると考えられる。

一方で $Lu_5Ir_6Sn_{18}$ は比熱の温度・磁場依存性から等方的な超伝導ギャップを示唆する振る舞いが観測され、Rh の場合と同様の結果が得られ、超伝導ギャップが R サイトのイオンに依存していることを示した。

また $Y_5Co_6Sn_{18}$ に関しては転移温度が低く ($T_c \sim 0.8$ K)、希釈冷凍機を用いた測定が必要なたため超伝導状態を明らかに出来ていない。 $Lu_5Co_6Sn_{18}$ においては比熱の多段転移が観測されたが、この物質も転移温度が低く ($T_c \sim 1.0$ K)、超伝導対称性は明らかに出来ていない。

(2) 超伝導対称性を違う側面から明らかにするため、海外の研究グループとミュオンを用いた実験に関して共同研究を行った。 $R_5Rh_6Sn_{18}$ ($R = Sc, Y, Lu$) のミュオン測定はイギリスのラザフォードアップルトン研究所において行った。その結果、ゼロ磁場下におけるミュオン測定において、時間対称性の破れが実現していることを示唆する興味深い結果が得られた。

(3) $Sc_5Tr_6Sn_{18}$ ($Tr = Co, Rh, Ir$) の超伝導状態を比熱測定から調べた結果、超伝導対称性は異方的ではなく Lu と同様に等方的であることを明らかにした。また $Tr = Co$ に関しては 0.3 K まで電気抵抗率を測定した結果、超伝導転移は見られなかった。さらに $Tr = Ir$ に関しては過去の報告 ($T_c = 1.0$ K) とは異なり、 $T_c = 2.5$ K で超伝導転移することを明らかにした。この超伝導転移のずれは結晶中の

disorderにより状態密度に差が生じたためだと考えられ、このような転移温度や物性の違いはEr-Ir-Sn化合物で知られている現象である。

(4)異方的な超伝導ギャップを有する新たな超伝導体の探索を行った結果、目的の超伝導体を発見することはできなかったが、新超伝導体として以下の物質を発見した。

SrPd₂Sb₂はThCr₂Si₂型類似構造を有し、低温相(CaBe₂Ge₂型)と高温相(ThCr₂Si₂型)でそれぞれ転移温度が異なることを明らかにした。低温相では $T_c = 2$ K、高温相では $T_c = 1$ Kで超伝導転移を確認し、それぞれ第二種超伝導体であること、等方的な超伝導ギャップを持つことを明らかにした。さらにこの系の超伝導体の T_c は状態密度よりむしろ電子格子相互作用結合定数でスケールできることを明らかにした。

TiIrSi ($T_c = 1$ K)、NbPtSi ($T_c = 0.7$ K)の超伝導体を発見し、それぞれの超伝導状態を明らかにすることに成功した。さらに、ピーナツ型のカゴ状構造を有する $Y_6Tr_4Al_{43}$ ($Tr = Nb, Mo, Ta$)において、 $T_c = 0.85, 0.75, 0.7$ Kを発見した。

(5)結晶が小さく比熱が非常に小さい試料でも、比熱測定が可能となるように測定装置の高感度化に取り組んだ。ヒーターと温度計のみで構成し、試料をそれらに挟み込む形で比熱測定する装置を開発した。その結果、バックグラウンドが0.3 Kで1 nJ/K²程度の比熱セルの開発に成功し、極めて高精度な比熱測定が可能となった。

さらに、この比熱装置を使用してこれまで比熱の温度依存性から超伝導対称性の議論が行われていないLaOBiS₂系化合物の測定を行った。1 mgに満たない試料を緩和法によって測定を行った結果、比熱の値は最低温(0.3 K)でもバックグラウンドと同等の値を示し、超伝導対称性を議論するのに十分な精度であった。温度の依存性は指数関数な振る舞いで説明することが可能であり、磁場依存性もH-linearで増大することから等方的な超伝導ギャップを示唆する結果が得られた。転移温度における比熱の飛びは強結合を示す結果が得られた。

(6)比熱以外の測定から超伝導対称性を明らかにするため、熱伝導率測定装置の開発に取り組んだ。二つの温度計とヒーターを用いた定常法による測定装置を開発した。開発に成功した測定装置を用いて、超伝導対称性を明らかにするために、Ca₃Rh₄Sn₁₃の熱伝導率測定を行った。比熱測定では観測できなかった、マイナーバンドからの寄与を観測し、マルチバンドの超伝導体であることを明らかにし、これはNMRの結果と一致する。

不純物散乱に強い $Y_5Tr_6Sn_{18}$ についても測定を行ったが、超伝導転移温度が低い($T_c = 3$

K)ため、³He冷凍機では測定温度が高く、超伝導対称性を明らかにするためには希釈冷凍機範囲での測定が必要であった。より低温での測定を目指して断熱消磁装置の開発を行ったが、液体ヘリウムの供給トラブル等で熱伝導率測定まで行うことができなかった。

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 19 件)

1. “Upper critical field of the single crystal La(O,F)BiSe₂”
H. Matsuzaki, K. Hida, N. Kase, T. Nakano, and N. Takeda
To be published in J. Phys.: Conf. Ser. (2017) (査読あり)
2. “Superconducting gap of the single crystal β -PdBi₂”
H. Matsuzaki, K. Nagai, N. Kase, T. Nakano, and N. Takeda
To be published in J. Phys.: Conf. Ser. (2017) (査読あり)
3. “Heavy-Fermion Compound of the Ternary Phosphide Ce₂Pt₈P with the Non-Centrosymmetric Structure”
N. Kase, S. Furukawa, T. Nakano, and N. Takeda
J. Phys. Soc. Jpn. **86**, (2017) 014704 (査読あり)
4. “Superconductivity in $Y_6Tr_4Al_{43}$ ($Tr = Nb, Mo, Ta$) with the Peanut-Shaped Cage Structure”
N. Kase, R. Satoh, T. Nakano and N. Takeda
J. Phys. Soc. Jpn. **85**, (2016) 105001 (査読あり)
5. “Superconductivity in Ternary Pnictide SrPd₂Sb₂ Polymorphs”
N. Kase, H. Suzuki, T. Tsukamoto, T. Nakano and N. Takeda
J. Phys. Soc. Jpn. **85**, (2016) 043701 (1-5) (査読あり)
6. “Superconductivity in the Ternary Silicide TrIrSi ($Tr = Ti, Zr, \text{and Hf}$)”
N. Kase, H. Suzuki, T. Nakano, and N. Takeda
Supercond. Sci. Technol. **29**, (2016) 035011. (査読あり)
7. “Thermal Conductivity Measurements of Caged Structural Superconductors”
H. Matsuzaki, K. Hida, N. Kase, T. Nakano, and N. Takeda
Physics Procedia **81**, (2016) 61-64 (査読あり)
8. “Superconducting and Normal State Properties in the Ternary Silicide NbIrSi, TaIrSi, and NbPtSi”
H. Suzuki, N. Kase, T. Nakano, and N. Takeda

Physics Procedia **81**, (2016) 57-60(査読あり)

9. “Single crystal growth and superconducting properties of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_2$ ”

Y. Terui, K. Saitoh, N. Kase, T. Nakano, and N. Takeda

Physics Procedia **81**, (2016) 53-56(査読あり)

10. “Low temperature superconducting phase of the ternary pnictide SrPd_2Sb_2 with CaBe_2Ge_2 -type structure”

N. Kase, H. Suzuki, T. Tsukamoto, T. Nakano, and N. Takeda

J. Phys.: Conf. Ser. **683**, (2016) 012034 (1-5) (査読あり)

11. “Low temperature properties of $\text{ZrTr}_2\text{Zn}_{20}$ (Tr = transition metal) with a pyrochlore lattice”

S. Hasegawa, K. Morihira, N. Kase, T. Nakano, and N. Takeda

J. Phys.: Conf. Ser. **683**, (2016) 012021 (1-5) (査読あり)

12. “Low-temperature study of the Sm-based compound $\text{SmOs}_2\text{Zn}_{20}$ ”

M. Tanahashi, K. Adachi, T. Sasahara, N. Kase, T. Nakano, and N. Takeda

J. Phys.: Conf. Ser. **683**, (2016) 012019 (1-5) (査読あり)

13. “Unconventional superconductivity in $\text{Y}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ probed by muon spin relaxation”

A. Bhattacharyya, D. T. Adroja, N. Kase, A. D. Hillier, J. Akimitsu, and A. Strydom

Sci. Rep. **5**, (2015) 12926. (査読あり)

14. “Broken time-reversal symmetry probed by muon spin relaxation in the caged type superconductor $\text{Lu}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ ”

A. Bhattacharyya, D. T. Adroja, J. Quintanilla, A. D. Hillier, N. Kase, A. M. Strydom, and J. Akimitsu

Phys. Rev. B **91**, (2015) 060503(R) (1-5). (査読あり)

15. “Antiferromagnetic transition of the caged compound $\text{TmTi}_2\text{Al}_{20}$ ”

N. Kase, Y. Shimura, S. Kittaka, T. Sakakibara, S. Nakatsuji, T. Nakano, N. Takeda, and J. Akimitsu

J. Phys.: Conf. Ser. **592**, (2015) 012052 (1-4) (査読あり)

16. “Field-induced incommensurate phase in the strong-rung spin ladder with ferromagnetic legs”

H. Yamaguchi, H. Miyagai, M. Yoshida, M. Takigawa, K. Iwase, T. Ono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Shimokawa, T. Okubo, K. Okunishi, A. Matsuo, and Y. Hosokoshi

Phys. Rev. B **89**, 220402(R) (1-4) (2014). (査読あり)

17. “Fine-Tuning of Magnetic Interactions in Organic Spin Ladders”

H. Yamaguchi, H. Miyagai, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, K. Okunishi, and Y. Hosokoshi

J. Phys. Soc. Jpn. **83** 033707 (1-4) (2014). (査読あり)

18. “Anisotropic Superconductivity of the Caged Compound $\text{Y}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ with Unusual Normal-State Electrical Resistivity”

N. Kase, S. Kittaka, T. Sakakibara, and J. Akimitsu

JPS Conf. Proc. **3**, (2014) 015042 (1-5) (査読あり)

19. “Magnetization and Specific Heat of the Cage Compound $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ ”

K. Araki, S. Shimura, N. Kase, T. Sakakibara, A. Sakai, and S. Nakatsuji

JPS Conf. Proc. **3**, (2014) 011093 (1-5) (査読あり)

〔学会発表〕(計 81 件)

1. “ BiS_2 系化合物超伝導体の熱物性”

加瀬 直樹、照井 祐輔、永井 維、松崎 遥、中野 智仁、武田 直也

日本物理学会第 70 回年次大会, **18pK-PS-42**, 大阪大学豊中キャンパス, 2017, 大阪府豊中市, 年 3 月 18 日

2. “Superconductivity of the Sr-intercalated Bi_2Se_3 ”

K. Nagai, H. Matsuzaki, N. Kase, T. Nakano, N. Takeda

International Symposium on Superconductivity 2016 (ISS 2016), **Poster/PCP2-11**, Tokyo, Japan, 13th Dec. 2016

3. “Superconducting gap symmetry of the single crystal $\beta\text{-PdBi}_2$ ”

H. Matsuzaki, K. Nagai, N. Kase, T. Nakano, N. Takeda

International Symposium on Superconductivity 2016 (ISS 2016), **Poster/PCP2-12**, Tokyo, Japan, 13th Dec. 2016

4. “Large Upper-Critical Field of the Se-doped BiS_2 -based Superconductor”

Y. Terui, N. Kase, T. Nakano, N. Takeda

International Symposium on Superconductivity 2016 (ISS 2016), **Poster/PCP2-13**, Tokyo, Japan, 13th Dec. 2016

5. “ $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 単結晶の Se 置換量に対する超伝導状態の変化 ”

加瀬 直樹、照井 祐輔、中野 智仁、武田 直也

日本物理学会秋季大会, **15pJD-2**, 金沢大学角間キャンパス, 石川県金沢市, 2016年9月22日

6. “比熱測定から見た $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 単結晶の超伝導状態”

加瀬 直樹、照井 祐輔、齋藤 健太、中野 智仁、武田 直也

日本物理学会第 71 回年次大会, **22aBN-2**, 東北学院大学泉キャンパス, 宮城県仙台市泉区, 2016年3月22日

7. “Single-Crystal Growth and Superconducting State of LaOBiCh_2 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$)”

Y. Terui, K. Saitoh, N. Kase, T. Nakano, N. Takeda

International Symposium on Superconductivity 2015 (ISS 2015), **Poster/PCP-18**, Tokyo, Japan, 18th Nov. 2015

8. “Superconductivity in the Ternary Silicide TrIrSi ($\text{Tr} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)”

H. Suzuki, N. Kase, T. Nakano, N. Takeda

International Symposium on Superconductivity 2015 (ISS 2015), **Poster/PCP-11**, Tokyo, Japan, 18th Nov. 2015

9. “Development of Thermal Conductivity Measurement System and Its Application to Caged Superconductors”

M. Haruka, K. Hida, N. Kase, T. Nakano, N. Takeda

International Symposium on Superconductivity 2015 (ISS 2015), **Poster/PCP-2**, Tokyo, Japan, 18th Nov. 2015

10. “Superconducting Gap Symmetry of the BiCh-based Superconductor $\text{La}(\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5})\text{BiCh}_2$ ”

N. Kase, Y. Terui, K. Saitoh, T. Nakano, N. Takeda

International Symposium on Superconductivity 2015 (ISS 2015), **Oral/PC-21**, Tokyo, Japan, 17th Nov. 2015

11. “Superconducting and normal state of the ternary antimonide SrPd_2Sb_2 with both ThCr_2Si_2 -type and CaBe_2Ge_2 -type structure”

N. Kase, H. Suzuki, T. Tsukamoto, T. Nakano, N. Takeda

TMU International Symposium on “New Quantum Phases Emerging from Novel Crystal Structure” **Poster/P44**, Tokyo, Japan, 24th Sep. 2015

12. “カゴ状構造を有する $\text{Y}_5\text{Tr}_6\text{Sn}_{18}$ (Tr : 遷移金属)の超伝導ギャップ構造の研究”

加瀬 直樹、橘高 俊一郎、榊原 俊郎、照井 祐輔、中野 智仁、武田 直也、秋光 純

日本物理学会第 70 回年次大会, **22pBC-9**, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 東京都新宿区戸塚町, 2015年3月22日

13. “カゴ状構造を有する $\text{Sc}_5\text{Tr}_6\text{Sn}_{18}$ ($\text{Tr} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)の超伝導特性”

加瀬 直樹、照井 祐輔、中野 智仁、武田 直也、橘高 俊一郎、榊原 俊郎、秋光 純

日本物理学会秋季大会, **10aBK-8**, 中部大学春日井キャンパス, 愛知県春日井市, 2014年9月10日

14. “正方晶 CaBe_2Ge_2 型構造を有する新超伝導体の探索”

加瀬 直樹、塚本 壮紀、中野 智仁、武田 直也

日本物理学会秋季大会, **9aPS-64**, 中部大学春日井キャンパス, 愛知県春日井市, 2014年9月9日

15. “Low temperature magnetic properties of the cage compound $\text{TmTr}_2\text{Al}_{20}$ ($\text{Tr} = \text{Ti}, \text{V}$)”

N. Kase, Y. Shimura, S. Kittaka, T. Sakakibara, S. Nakatsuji, T. Nakano, N. Takeda, J. Akimitsu

The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES '14), **Poster/Mo-008**, Grenoble, France, 7th July 2014
他 66 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加瀬 直樹 (KASE Naoki)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号: 10613630