

カゴメ格子金属で実現する不純物に強い非従来型超伝導

東京大学大学院新領域創成科学研究科 六本木 雅生、橋本 顕一郎、芝内 孝禎
物性研究所・附属物質設計評価施設 上床 美也

研究背景

カゴメ格子物質は、磁性絶縁体を中心に、長らく、カゴメ格子がもつ幾何学的フラストレーションに起因した量子スピン液体の舞台として研究されてきた。ところが近年、カゴメ格子をもつ金属や半金属において、ディラック点やフラットバンド、ファン・ホーベ特異点に関連した創発物性に大きな注目が集まっている。そのような中、2019年に発見された新規カゴメ格子金属 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) (図1a) が大きな注目を集めている[1-3]。これらの物質群では、Vのd軌道から構成されるバンド分散に、カゴメ格子で期待されるディラック点やファン・ホーベ特異点が存在することが明らかにされている。さらに電荷密度波(CDW)転移および超伝導転移が観測されることから、カゴメ格子系における多様な量子相を理解する上で、非常に重要なプラットフォームとしてこの系が盛んに研究されている。特にCDW相では、時間反転対称性の破れや結晶の持つ回転対

称性の破れが報告されており、その起源について活発な議論が行われている[3]。これらの物質群では、このような特異なCDW相において超伝導が発現するため、超伝導が非従来型であるのか、また時間反転対称性を破っているのかということに興味を持たれる。本物質群の超伝導ギャップ構造に関しては、発見当初は、熱伝導率[4]などのいくつかの実験においてノードを示唆する実験結果が報告されたが、その後、磁場侵入長[5]やSTM[6]などの多くの実験において、フルギャップ超伝導を支持する実験結果が報告されている。

また、本物質群では、圧力を印加すると、CDW相が抑制される一方で、超伝導転移温度 T_c は上昇し、CDW相が消失する圧力で T_c は最大値を示し、超伝導ドームを形成する[7]。興味深いことに、CDW相が消失した高压超伝導相において、 T_c 直下でゼロ磁場ミュオンスピン緩和率の増大が観測されており、高压超伝導相で時間反転対称性の破れた超伝導が実現している可能性が指摘されている[8]。カゴメ格子系の超伝導は、ハバードモデルによって研究されており、ファン・ホーベ特異点近傍のフィリングでは時間反転対称性が破れたフルギャップのカイラルd波超伝導が実現する可能性が理論的に指摘されている[9]。

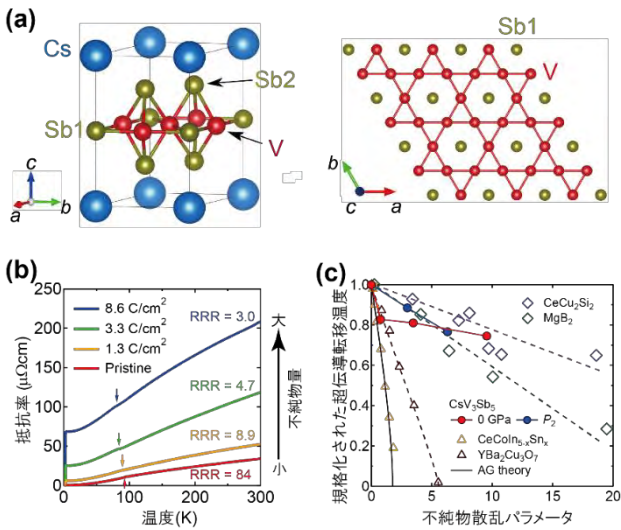


図1: (a) CsV_3Sb_5 の結晶構造。V と Sb1 からなる二次元シートが左図のようなカゴメ格子構造を形成しており、二次元カゴメ格子のシート間に Cs がインターカレートされた構造になっている。(b) 不純物導入前後における CsV_3Sb_5 の電気抵抗率の温度依存性。不純物量は C/cm^2 の単位で表され、pristine は不純物導入前の試料を表している。(c) 超伝導転移温度 (T_c) の不純物散乱パラメータ依存性。横軸は不純物量に対応しており、 CsV_3Sb_5 の超伝導転移温度は赤丸(常圧下)と青丸(高压下、二番目の超伝導ドームのピークに対応する圧力 (P_2)) で表している。

研究目的と方法

以上述べてきたように、本物質群の超伝導対称性を明らかにするためには、常圧下と高压下において、時間反転対称性の破れの有無も含めて、超伝導ギャップ構造を調べる必要がある。特に、カゴメ格子系の場合、ノードのないフルギャップ超伝導であっても、s波の超伝導ではなく、カイラル超伝導の可能性があるため、超伝導ギャップの位相に敏感な測定が求められる。そこで我々は、超伝導波動関数の位相に敏感なバルク測定として、不純物効果に着目した。

一般的に超伝導ギャップに符号反転がないs波超伝導は非磁性不純物に強く、非磁性不純物を導入しても、超伝導転移温度や超伝導ギャップ構造は大きく変化しないことが知られている[10]。一方、超伝導ギャップに符号反転が存

在する銅酸化物高温超伝導や重い電子系超伝導などの非従来型超伝導では、非磁性不純物によって超伝導転移温度が大きく抑制され、超伝導ギャップがゼロになるノード近傍に不純物状態密度が形成されることが知られている[11]。したがって、カイラル d 波超伝導の場合、乱れが少ないときにフルギャップ超伝導であっても、乱れを導入すると、不純物状態密度が形成され、磁場侵入長などの超伝導準粒子の低エネルギー励起に敏感な物理量の温度変化は熱活性型から冪乗へと変化することが期待される。

そこで本研究では、不純物効果が CsV_3Sb_5 の超伝導転移温度や超伝導ギャップ構造にどのような影響を与えるかを系統的に調べた[12]。物質中への非磁性不純物の導入には、高エネルギーの電子線を試料に照射することで不純物量を制御できる電子線照射と呼ばれる手法を用いた。この手法により不純物量を制御した CsV_3Sb_5 単結晶試料に対し、常圧および高圧下での電気抵抗測定から超伝導転移温度の変化を調べ、さらに磁場侵入長の温度依存性測定から超伝導電子密度を導出し、不純物が超伝導ギャップ構造に与える影響を詳細に調べた。

実験結果

図1bに電子線照射量が0, 1.3, 3.3, 8.6 C/cm²の CsV_3Sb_5 単結晶試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。電子線照射量を増やすにつれて、電気抵抗率が大幅に増大し、それに伴い、CDW 転移温度 T_{CDW} および超伝導転移温度 T_c が低下することが分かった。図1cに T_c の不純物依存性を示す。 T_c は不純物量が少ない領域で大きく抑制される一方で、その後は不純物量を増やしても転移温度がほとんど変化しないことが分かった。このような不純物応答は従来型のBCS超伝導体とも非従来型の銅酸化物高温超伝導体で見られる応答とも異なっている。

そこで、本物質の超伝導に対する不純物効果をより詳細に調べるために、希釈冷凍機に搭載されたトンネルダイオード発振器を用いて、50 mK の極低温まで磁場侵入長測定を行い、超伝導電子密度の温度依存性を導出した(図2a)。不純物導入前でも、超伝導電子密度は低温領域において平坦な熱活性型の温度依存性を示しており、フルギャップ超伝導が実現していることが分かる。しかしながら、単一の等方的なフルギャップ超伝導では超伝導電子密度の全温度域の実験結果を説明することができず、むしろ図2bのように、マルチバンドかつ異方的なギャップ構造を持っていると実験結果をうまく再現できることが分かった。非常に興味深いことに、試料に不純物量を導入していくと、超伝

導電子密度が平坦になる温度領域が高温側に広がっていく振る舞いが観測された。この結果は、不純物の導入により、もともと異方的であった超伝導ギャップが平均化され、最終的に2つのギャップが等方的でほとんど同じ大きさになると考えるとうまく解釈できる。このことは、 CsV_3Sb_5 においては、不純物を導入しても、フルギャップ超伝導が維持され、符号反転のないフルギャップ超伝導が実現している、つまりカイラル超伝導は実現していないことを意味している。本実験により明らかになった超伝導転移温度の非単調な不純物依存性および異方的なフルギャップ超伝導は、CDW 秩序に関係したボンド秩序揺らぎにより実現する異方的 s 波超伝導において理論的に期待される振る舞い[13]とよく一致しており、 CsV_3Sb_5 における超伝導が格子揺らぎではなく、ボンド秩序の揺らぎによって生じる非従来型であることを示唆している。

さらに、高圧下で現れる超伝導相に対する不純物効果を調べるために、ピストンシリンダーセルを用いて、電子線照射量が0, 4.8, 8.6 C/cm²の CsV_3Sb_5 単結晶試料の圧力下電気抵抗率測定を行い、圧力下電子相図を作成した(図3(a-c))。全ての照射量において、圧力を印加するとCDW相が抑制され、2つのピークをもつ超伝導ドームが観測される。上述した通り、不純物を導入するとCDW相が抑制され、 T_{CDW} が0 Kになる圧力(P_2)が低圧側にシフトする。それに伴い、超伝導ドームも低圧側にシフトする。ここで重要なことは、残留抵抗比(RRR)が3である電子線照射量 8.6 C/cm²の試料においても、超伝導が生き残っていることであり、このことは、高圧下の超伝導相でも不純物に非常に

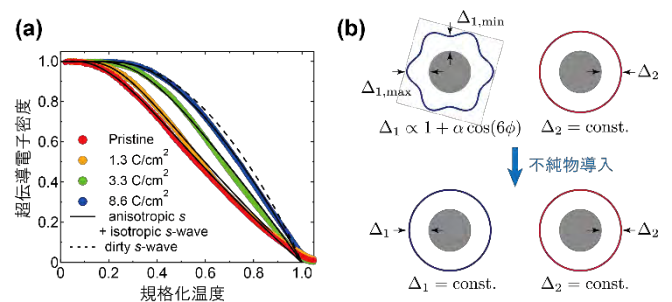


図2: (a) 不純物導入前後における超伝導電子密度の温度依存性。実線は等方的 s 波と異方的 s 波超伝導を仮定したフィッティングより得られた結果を表し、破線は dirty な等方的 s 波超伝導の場合の結果を表している。(b) CsV_3Sb_5 における不純物による超伝導ギャップ構造の変化。不純物導入前では異方的な超伝導ギャップ構造をしているが、不純物量を増やしていくと、超伝導ギャップの大きさが平均化され、最終的には2つのギャップが等方的でほとんど同じサイズになる。

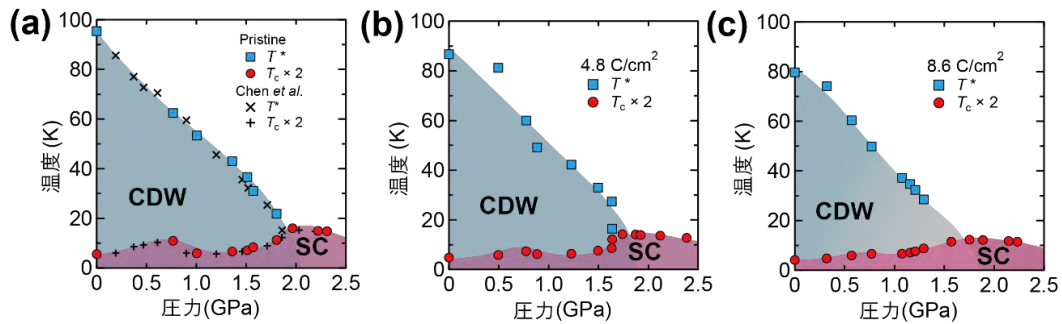


図 3: CsV₃Sb₅ の圧力下電子相図。それぞれ(a) 電子線未照射、(b) 4.8 C/cm²、(c) 8.6 C/cm² 電子線照射後の試料における相図。見やすさのために、超伝導転移温度(T_c)は 2 倍で表示している。

強い符号反転のない s 波超伝導が実現していることを強く示唆している。そこで、高圧下の超伝導相において、 T_c の不純物効果を調べるために、 P_2 における T_c の不純物効果を調べた(図 1c)。高圧下の超伝導相においても、 T_c の不純物に対する減少は穏やかで、符号反転のない s 波超伝導で期待される振る舞いと非常に良い一致を示している。常圧下の結果とあわせて考えると、CsV₃Sb₅ では、常圧下、高圧下ともに、符号反転のない s 波超伝導が実現していると結論できる。

まとめ

今回我々は、CsV₃Sb₅ において、超伝導転移温度や超伝導ギャップ構造に対する不純物効果を系統的に調べた。その結果、CsV₃Sb₅ において、常圧下および高圧下ともに、不純物に強い、符号反転のない s 波超伝導が実現していることを明らかにした。本結果は、CsV₃Sb₅ において、格子揺らぎではなく、ボンド揺らぎによる非従来型超伝導が実現していることを示唆している。

謝辞

本研究は科学研究費学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」(領域代表者：関修平教授)[JP20H05869]、新学術領域研究(研究領域提案型)「量子液晶の物性科学」(領域代表：芝内孝禎教授)[JP19H05824]、科学研究費基盤研究(A)「複合環境下における圧力誘起物性現象の研究」(研究代表：上床美也)[JP19H00648]等の助成を受けて行われました。

参考文献

- [1] B. R. Ortiz *et al.*, Phys. Rev. Mater. **3**, 094407 (2019).
- [2] B. R. Ortiz *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 247002 (2020).
- [3] T. Neupert *et al.*, Nat. Phys. **18**, 137–143 (2022).
- [4] C. C. Zhao *et al.*, arXiv:2102.08356 (2021).
- [5] W. Duan *et al.*, Sci. China Phys. Mech. Astron. **64**, 107462 (2021).
- [6] Han-Shu Xu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **127**, 187004 (2021).
- [7] K. Y. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **126**, 247001 (2021).
- [8] R. Gupta *et al.*, Commun. Phys. **5**, 232 (2022).
- [9] X. Wu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **127**, 177001 (2021).
- [10] P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **11**, 26–30 (1959).
- [11] D. A. Bonn *et al.*, Czechoslov. J. Phys. **46**, 3195–3202 (1996).
- [12] M. Roppongi *et al.*, Nat. Commun. **14**, 667 (2023).
- [13] R. Tazai *et al.*, Sci. Adv. **8**, eabl4108 (2022).

