

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14006

研究課題名（和文）La系層状金属間化合物における電荷秩序と超伝導の相関関係の解明

研究課題名（英文）Correlation between charge order and superconductivity in La-based intermetallic compounds

研究代表者

秋葉 和人 (Akiba, Kazuto)

岡山大学・環境生命自然科学学域・助教

研究者番号：60824026

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）：本研究では電荷秩序、特に電荷密度波（CDW）が消失する臨界点において超伝導が増強される機構の解明を目的とした。我々はLaAgSb<sub>2</sub>が常圧においてCDWと超伝導が共存する系であることを初めて明らかにし、さらにCDWが消失する臨界圧力近傍のみで超伝導転移温度（T<sub>c</sub>）が上昇する振る舞いを見出した。また類縁物質であるLaCuSb<sub>2</sub>、LaAuSb<sub>2</sub>との比較対照により、CDWと超伝導が同一のFermi面上で生じている点がT<sub>c</sub>の非自明な増強において重要であることを示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで磁気秩序の量子臨界点における非従来型超伝導発現の可能性については多くの物質での先行研究が見られる一方で、電荷秩序の臨界点と超伝導の関係性に関する知見は乏しく十分な理解が得られているとは言い難い。その中で本研究は、LaAgSb<sub>2</sub>およびその類縁物質が圧力を調整パラメータとしてCDWと超伝導を制御できる好都合な舞台であることを示した。また第一原理計算を用いて実験結果を解釈することで、LaAgSb<sub>2</sub>で超伝導に寄与するFermi面を確定するとともに従来のフォノン媒介機構だけでは実験で観測されたT<sub>c</sub>の増強を説明できないことを明確にした。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to understand the enhancement mechanism of superconductivity at a critical point of charge density wave (CDW) state. We clarified for the first time that LaAgSb<sub>2</sub> hosts both CDW and superconductivity at ambient pressure, and the superconducting transition temperature (T<sub>c</sub>) is enhanced only near the CDW critical pressure. Considering the superconducting properties of related materials, we suggest that the realization of CDW and superconductivity in an identical Fermi surface is an important factor for the nontrivial enhancement of T<sub>c</sub>.

研究分野：極限環境物性

キーワード：超伝導 電荷密度波 圧力 Fermi面 量子臨界点 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

一つの物質中で複数の秩序が共存する系では、互いに異なる起源を持つと思われていた秩序同士が思わぬ協奏を見せることがある。特に興味を引くのは、超伝導と他秩序との相関関係である。重い電子系や高温超伝導体などの非従来型超伝導の多くは、スピンの量子力学的なゆらぎが支配する  $T = 0$  K での磁気相転移点 (量子臨界点) 近傍で発現しているとみなすことができる。このため電子の持つスピン自由度のゆらぎは超伝導の発現と密接に関わっていると考えられており、その関係性の解明を目指した研究が数多くなされてきた。

一方で、超伝導と電荷自由度の関係性にも近年注目が集まっている。銅酸化物高温超伝導体では超伝導転移直前にしばしば電荷密度波 (CDW) 状態が現れることが最近の研究で報告されており [1]、超伝導の発現において電荷自由度もまた重要な役割を担っていることが示唆される。この例以外にも、CDW 転移を示す物質を舞台として CDW と超伝導の相関関係に焦点を当てた研究がある。TiSe<sub>2</sub> に Cu をインターカレートした Cu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> や Lu(Pt<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>In では、置換量  $x$  を制御することで CDW 転移温度を連続的に 0 K 付近まで抑制可能であり、かつその臨界点近傍のみで超伝導転移温度 ( $T_c$ ) の顕著な上昇が起こる [2, 3]。BCS 理論に基づく  $T_c$  の表式では、CDW 消失に伴う単なる状態密度の増加やフォノンのソフトニングの効果だけではこのピーク状の振る舞いは説明できず、新奇な機構の存在を示唆する。しかし電荷秩序と超伝導が共存しかつ外部から物性を都合よく制御可能な系は稀であり、またあらゆる CDW の臨界点で必ずしも超伝導との明確な相関が見られるわけではない。現在までに超伝導と電荷秩序の関係の本質や、電荷秩序に関連する量子ゆらぎが臨界点で存在し得るのかは未解決である。

## 2. 研究の目的

本課題では、La 系金属間化合物に着目して電荷密度波状態と超伝導状態の関係性を研究する。本課題開始前の時点で、申請者は LaAgSb<sub>2</sub> に見られる CDW 転移温度が圧力印加で単調に低下し、3.2 GPa 以上では CDW が存在しない通常金属相が実現することを示した。また希釈冷凍機を用いた極低温領域における電気抵抗測定によって、この物質が常圧において 300 mK 以下で超伝導を示すとともに圧力印加によって転移温度が上昇していることを示唆する結果を得ていた。上述の結果は、LaAgSb<sub>2</sub> が CDW と超伝導の相関関係を系統的に調べる上で好都合な舞台となることを期待させる。本課題ではまず LaAgSb<sub>2</sub> の電子状態・超伝導特性を精査し、さらに関連する超伝導体 LaCuSb<sub>2</sub> および LaAuSb<sub>2</sub> との比較対照から CDW の臨界点近傍で  $T_c$  の向上を引き起こす電子状態の必要条件は何かを解明する。

## 3. 研究の方法

本課題では、まず対象物質である LaAgSb<sub>2</sub>、LaCuSb<sub>2</sub>、LaAuSb<sub>2</sub> の良質単結晶合成をおこなったのちに常圧および圧力下における電気抵抗・比熱・磁化など種々の物理量測定によって電子状態・超伝導特性を明らかにする。

試料はいずれも Sb 自己フラックス法によって合成した。原料を La : Ag, Cu, Au : Sb = 1 : 2 : 20 のモル比でアルミナるつぼに入れ石英管中に封入したアンプルを用意した。これを 1150°C まで昇温ののちに約 4°C/h で徐冷することによって数ミリ角程度の大型単結晶を得た。いずれの試料も低温で量子振動の観測ができる程度に良質であることを確認している。

圧力はインデーター型圧力セル (< 4 GPa)、対向アンビル型圧力セル (< 10 GPa) により発生した。圧力媒体として daphne7474 を使い、圧力決定には試料とともに封入した Pb の超伝導転移温度に基づいて決定した。磁場は超伝導マグネットを用いて最大 8 T を発生した。低温環境は超伝導マグネットの温度可変インサート (> 1.4 K)、希釈冷凍機 (> 50 mK) により実現した。圧力下角度分解磁気抵抗測定はインデーターセル・超伝導マグネット・自作回転機構を組み合わせて行った。

## 4. 研究成果

(1) LaAgSb<sub>2</sub> [K. Akiba *et al.*, Phys. Rev. B **106**, L161113 (2022).]

LaAgSb<sub>2</sub> に関しては、本課題開始前に観測していた 300 mK 以下での零抵抗と思われる現象が超伝導によるものであるかを明確にするために、まず常圧における電気抵抗・比熱・磁化を精査した。電気抵抗の温度依存性においては 300 mK 付近に急激な減少を観測し、超伝導の存在を強く示唆した。比熱に関しては測定セルの開発から行った。希釈冷凍機で熱緩和法による測定を行うために、試料ステージ (銀の薄片) をマンガニン線によって真空中に吊って浮かせると同時に

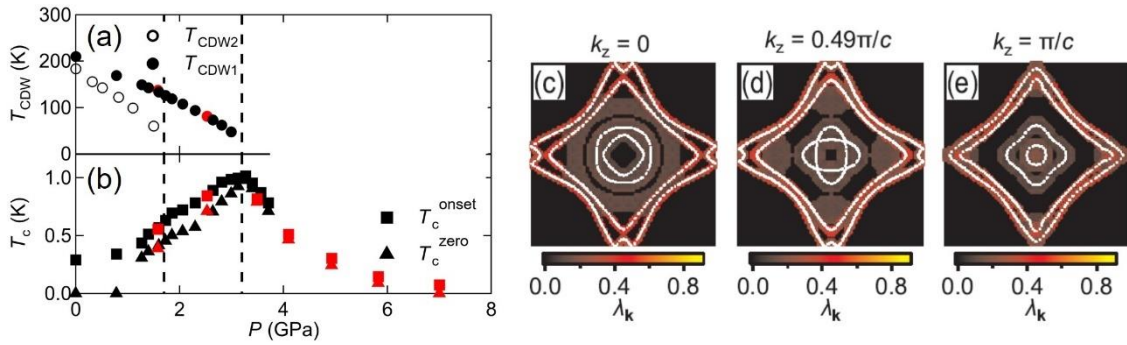


図 1：温度-圧力平面における LaAgSb<sub>2</sub> の (a) CDW 相図と (b) 超伝導相図。 (c-e) Fermi 面を  $k_z$  に垂直ないくつかの面で切断したときの断面 (白) と、キャリアがもつ電子格子結合強度 (カラーマップ) の分布。

熱浴に弱く接触させた。温度計である RuO<sub>2</sub> チップ抵抗およびヒーターであるひずみゲージを試料ステージの裏に張り付けた。これを用いることで 100 mK の極低温に至る比熱の温度依存性の測定に成功した。LaAgSb<sub>2</sub> では Sb サイトにおける大きな電場勾配のために低温で Schottky 型の核比熱の寄与が顕著になるが、本課題で開発した比熱セルによってこれに重畳する超伝導転移に伴う比熱のとびを観測した。常圧における比熱のとびの大きさは BCS 理論から予想される値とおおよそ整合していることが分かった。これにより LaAgSb<sub>2</sub> がバルクの超伝導体であり、常圧において CDW と超伝導が共存する系であることを初めて明らかにした。さらに超伝導が本質的なものであることを裏付けるために、磁化における Meissner 効果の観測を行った。磁化測定は希釈冷凍機に取り付けた SQUID 素子と、試料周りの磁束変化をとらえるための自作ピックアップコイルを用いて行った。その結果、電気抵抗における零抵抗・比熱のとびに対応して Meissner 効果による磁化の急激な変化を観測し、超伝導が本質的なものであることを明確にした。

次に CDW と超伝導が圧力下でどのように相関するかを詳しく調べるために、対向アンビル型圧力セルと希釈冷凍機により 7 GPa, 50 mK に至る高圧力・極低温下の電気抵抗測定を行った。図 1(a, b) に示すように、常圧で 300 mK であった超伝導転移温度  $T_c$  が加圧とともに上昇し、ちょうど CDW が消失する臨界圧力 (3.2 GPa) の直上で最大値 1 K となった。さらなる加圧で  $T_c$  は急激に減少に転じ、最大圧力の 7 GPa では 100 mK 以下となった。臨界圧力から離れると  $T_c$  は急激に抑制されることから、臨界圧力近傍のみで何らかの超伝導増強機構が働いていることを示す結果と考えられる。この振る舞いをより深く理解するために、最も基本的な超伝導機構であるフォノン媒介機構を仮定した場合にどの程度の  $T_c$  が期待できるかを、第一原理計算に基づく電子格子結合計算によって精査した。その結果、計算によって得られる電子格子結合強度は小さく、理論的  $T_c$  も数 mK のオーダーであることが分かった。したがって実験で観測された 1 K オーダーの  $T_c$  は上述の枠組みだけでは説明できず、CDW の崩壊に関連する非自明な機構の存在を示唆する。また比較的大きな電子格子結合をもつキャリアは、正方格子を組む Sb 原子の  $p_x, p_y$  軌道からなる 2 次元的 Fermi 面に偏在していることも明らかにした (図 1(c-e) の赤色が濃い部分)。このことは Sb 正方格子がこの物質における CDW の形成・異方的 Dirac バンドの起源のみならず、超伝導においても重要な役割を担っていることを示している。

(2) LaCuSb<sub>2</sub> [K. Akiba and T. C. Kobayashi, Phys. Rev. B **107**, 245117 (2023).]

続いて申請者は同一結晶構造をもつ LaCuSb<sub>2</sub> の物性測定を行った。LaCuSb<sub>2</sub> は常圧で CDW 転移を示す異常は認められない一方で、常圧で  $T_c = 1$  K の超伝導体であるとの報告がなされていた。ただし超伝導の存否に関しては先行研究の間でも矛盾した結果が得られており、バルク由来の本質的なものであるかは議論の余地が残されていた。申請者は、LaCuSb<sub>2</sub> の単位胞体積が LaAgSb<sub>2</sub> よりも有意に小さいことから、常圧で既に CDW の臨界点近傍に位置した物質とみなせるのではないかという期待のもと、その電子状態と超伝導特性を精査した。我々は電気抵抗・磁化・比熱の測定より、LaCuSb<sub>2</sub> がバルクの超伝導体であることを確立した (図 2)。また理

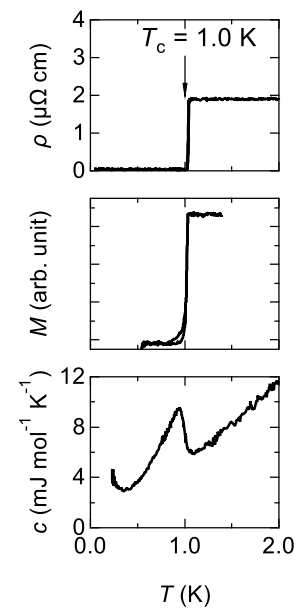


図 2：LaCuSb<sub>2</sub> の電気抵抗 (上)、磁化 (中)、比熱 (下) の温度依存性。

論計算を援用して磁場中輸送現象を解析し、その Fermi 面を確定した。実験的に決定した Fermi 面に基づき電子格子相互作用の理論計算を行った結果、(1) 低周波数フォノンバンドが比較的大きな電子格子結合を持つこと、(2) フォノンと強く相互作用するキャリアが Fermi 面全体にわたって存在することを明らかにした。(1) は LaAgSb<sub>2</sub> には見られなかった特徴であり、(2) は比較的大きな電子格子結合をもつキャリアが特定の Fermi 面に偏在していた LaAgSb<sub>2</sub> の場合とは対照的な特徴である。計算で得られる  $T_c$  は実験値を良く再現することから、我々は LaCuSb<sub>2</sub> が典型的なフォノン媒介型超伝導体であると結論した。LaAgSb<sub>2</sub> に比べて高い  $T_c$  をもつ理由は上述の (1)、(2) で説明でき、CDW の臨界に関連する現象はこの物質では見えていないものと考えられる。

### (3) LaAuSb<sub>2</sub>

さらに申請者は、常圧において  $T_c = 600$  mK の超伝導と CDW が共存する LaAuSb<sub>2</sub> についても物性測定を進めている。申請者は試料合成方法を最適化することで残留抵抗比を先行研究の 30 倍にあたる約 80 に向上することに成功した。この試料では、常圧の CDW 転移温度が先行研究の約 80 K から 120 K に上昇した。この試料を用いて磁場角度分解も含む圧力下磁気抵抗測定を行うことで、常圧および圧力下の Fermi 面の詳細が明らかになりつつある。我々の試料における CDW 臨界圧力は 1.4 GPa であり、先行研究の 0.6 GPa よりも有意に高压側にシフトした。また CDW 臨界圧力を境に Hall 抵抗の急激な減少が観測され、これは LaAgSb<sub>2</sub> の CDW 臨界圧力における振る舞いと類似している。このことから LaAuSb<sub>2</sub> も LaAgSb<sub>2</sub> と同様に、正方格子を組む Sb の Fermi 面が主に CDW の形成に寄与していると考えられる。また、CDW 臨界圧力で  $T_c$  は LaAgSb<sub>2</sub> と類似のピーク構造をとり、また超伝導転移温度の最大値 (1.8 K) は先行研究の 1.1 K に比べて上昇した。CDW の臨界圧力が先行研究より高压側に移動しているにも関わらず超伝導転移温度が向上することは理論計算による予想と対照的であり、転移温度を増強する何らかの機構の存在を示唆する。試料の質によって  $T_c$  が影響を受ける点も、単純な *s* 波超伝導でない可能性を示唆する。また理論計算により、LaAuSb<sub>2</sub> でも比較的大きな電子格子結合をもつキャリアが CDW 形成に寄与する Fermi 面状に偏在している傾向が示された。したがって本系でも CDW と超伝導が同一の Fermi 面上で発現していると考えられる。本課題の期間中に LaAuSb<sub>2</sub> に関する論文の出版には至らなかったが、今後引き続き研究を行い、結果を学術論文として公表する予定である。

2 年間の研究期間で当初予定していた La 系化合物全てに関して電子状態および超伝導特性を精査し、共通点と差異を明らかにすることができた。本課題開始当初は、Ag, Cu, Au の違いによる *d* バンド状態の違いやスピン軌道相互作用の大きさの違いが超伝導特性に影響を与えるのではないかと予想していた。しかし研究の結果、前者に関しては Ag, Cu, Au の *d* バンドは Fermi 準位にほとんど状態密度をもたず、電子物性に寄与していない可能性が高い。また後者に関しても、スピン軌道相互作用の有無によるバンド構造への影響は限定的であることが第一原理計算により示されている。超伝導の増強現象を確認した LaAgSb<sub>2</sub> と LaAuSb<sub>2</sub> に共通する事情として、CDW と超伝導が同一の Fermi 面 (正方格子を組む Sb に由来) で発現していることが挙げられる。現状ではこの条件が CDW 臨界点における超伝導の増強が起こるうえで重要であると結論する。今後は超伝導の増強が CDW に由来する量子臨界性と関連するか否かに注目すべきであると考えられる。Lu(Pt<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>In の先行研究では、 $T_c$  の増強に呼応する形で格子比熱係数も増大することが示されている [3]。したがって LaAgSb<sub>2</sub> と LaAuSb<sub>2</sub> でも類似の現象が普遍的にみられるかは興味深い問題である。本課題開始当初の計画に含まれていた圧力下の比熱測定についても開発が進んでおり、実用できる段階に至りつつある。期間内に LaAgSb<sub>2</sub> と LaAuSb<sub>2</sub> への適応とはならなかったが、今後圧力下比熱測定をはじめとする格子の情報をより直接的に得られる物理量の測定によって、超伝導増強機構のより具体的なメカニズムを探求したいと考えている。

[1] J. Chang *et al.*, Nat. Phys. **8**, 871 (2012).

[2] E. Morosan *et al.*, Nat. Phys. **2**, 544 (2006).

[3] T. Gruner *et al.*, Nat. Phys. **13**, 967 (2017).

## 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 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takahashi Hidefumi, Akiba Tomoki, Mayo Alex Hiro, Akiba Kazuto, Miyake Atsushi, Tokunaga Masashi, Mori Hitoshi, Arita Ryotaro, Ishiwata Shintaro	4. 巻 6
2. 論文標題 Spin-orbit-derived giant magnetoresistance in a layered magnetic semiconductor AgCrSe <sub>2</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 54602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevmaterials.6.054602	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 Manago Masahiro, Motoyama Gaku, Nishigori Shijo, Fujiwara Kenji, Kinjo Katsuki, Kitagawa Shunsaku, Ishida Kenji, Akiba Kazuto, Araki Shingo, Kobayashi Tatsuo C., Harima Hisatomo	4. 巻 91
2. 論文標題 Site Split of Antiferromagnetic -Mn Revealed by 55Mn Nuclear Magnetic Resonance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 113701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.91.113701	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 Kanazawa Naoya, Fujishiro Yukako, Akiba Kazuto, Kurihara Ryosuke, Mitamura Hiroyuki, Miyake Atsushi, Matsuo Akira, Kindo Koichi, Tokunaga Masashi, Tokura Yoshinori	4. 巻 91
2. 論文標題 Topological Phase Transitions and Critical Phenomena Associated with Unwinding of Spin Crystals by High Magnetic Fields	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 101002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.91.101002	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 Akiba Kazuto, Umeshita Nobuaki, Kobayashi Tatsuo C.	4. 巻 106
2. 論文標題 Observation of superconductivity and its enhancement at the charge density wave critical point in LaAgSb <sub>2</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L161113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.106.L161113	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 -

1. 著者名 Takahashi Hidefumi, Akiba Kazuto, Takahashi Masayuki, Mayo Alex H., Ochi Masayuki, Kobayashi Tatsuo C., Ishiwata Shintaro	4. 巻 92
2. 論文標題 Superconductivity in a Magnetic Rashba Semimetal EuAuBi	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 13701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.92.013701	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 Akiba Kazuto, Kobayashi Tatsuo C.	4. 巻 107
2. 論文標題 Phonon-mediated superconductivity in the Sb square-net compound LaCuSb2	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.245117	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6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Kazuto Akiba
2. 発表標題 Superconductivity and its enhancement at the charge-density-wave critical point in LaAgSb2
3. 学会等名 Progress in Superconductivity Research; RIIS Mini-Workshop
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋葉和人, 梅下暢朗, 小林達生
2. 発表標題 LaAgSb2の圧力誘起CDW臨界点における電荷揺らぎ超伝導の可能性
3. 学会等名 第1回 アシンメトリ量子研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋葉和人, 梅下暢朗, 小林達生
2. 発表標題 LaAgSb <sub>2</sub> の圧力誘起CDW臨界点における超伝導の増強現象
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋葉和人, 小林達生
2. 発表標題 圧力下のLaAuSb <sub>2</sub> における電荷密度波と超伝導の相関関係
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 秋葉和人, 小林達生
2. 発表標題 CeAgSb <sub>2</sub> の圧力下交流比熱測定
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 秋葉和人
2. 発表標題 圧力による連続制御と極限環境下精密測定で拓く新奇電子物性
3. 学会等名 第64回高圧討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------