

令和 2 年 7 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07349

研究課題名(和文) 高圧下量子振動の測定によるパリティ揺らぎ超伝導体のフェルミ面の同定

研究課題名(英文) Determination of Fermi surfaces of the mixed-parity superconductor by quantum oscillation measurement under high pressure

研究代表者

廣瀬 陽代(HIROSE, Hishiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・NIMSポスドク研究員

研究者番号：40804076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：パリティ揺らぎ超伝導体の候補と考えられているパイロクロア酸化物Cd₂Re₂O₇には、強いスピン軌道相互作用に由来した電子系の不安定性の存在が予想されており、超伝導との関係に興味を持たれていた。そのため、電子状態の詳細を明らかにすることが求められていた。量子振動の測定と第一原理計算を組み合わせることで、最低温における電子状態を詳細に明らかにすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パイロクロア酸化物Cd₂Re₂O₇は常圧では室温の立方晶から低温の正方晶へ2回の構造相転移を示す。この構造相転移における原子位置の変化は非常に小さく、これまで精密に決定することができていなかった。今回の研究で、電子状態を量子振動によって直接観測し、第一原理計算を用いて観測された電子状態を再現する原子位置を同定することができた。得られた電子状態や原子位置の情報を用いれば、特異な構造相転移の起源や超伝導の性質などについて、電子状態に根ざした議論を行うことが可能になる。そのため、本研究の成果は、Cd₂Re₂O₇におけるこれらの物性を解明するために大きく資するものである。

研究成果の概要(英文)：The pyrochlore oxide Cd₂Re₂O₇ is considered as a candidate for a mixed-parity superconductor. It is believed that Cd₂Re₂O₇ has an electronic instability due to the strong spin-orbit coupling. The relationship between this instability and superconductivity was of great interest. Thus, it is necessary to elucidate the details of its electronic state. By combining measurements of quantum oscillations and first-principles calculations, we have succeeded in elucidating the details of the electronic state at base temperature.

研究分野：物性物理

キーワード：パイロクロア酸化物 超伝導 量子振動 電子状態

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) スピン軌道結合金属と呼ばれる強いスピン軌道相互作用をともなう遍歴電子系では、空間反転対称性の下で電子系に奇パリティな不安定性が存在し、自発的に空間反転対称性を破る秩序が生じることが理論的に予想されている[1]。パイロクロア酸化物の $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、常圧では $T_{s1} = 200 \text{ K}$ で空間反転対称性の破れた $I4m2$ 相へ構造相転移を示すこと[2]から、このスピン軌道結合金属の候補物質と考えられている。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は T_{s1} よりさらに低温の $T_{s2} = 120 \text{ K}$ で異なる対称性の $I4122$ 相へと構造相転移を示し、これらの構造相転移では電子状態に大きな変化が生じていることが磁気抵抗や磁化率の異方性として測定されている[3,4]。しかし、そのような電子状態の変化を駆動する不安定性の起源について、それが本当に電子系の不安定性であるかどうかはこれまでに確かめられていなかった。

(2) $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は高圧下でも多彩な構造相転移を示し、最低温で空間反転対称性の破れが回復する 4.3 GPa の近傍に様々な対称性の構造相が現れる[5]。興味深いことに、それぞれの構造相ごとに発現する超伝導の相転移温度や臨界磁場が異なる[6]。そのため、超伝導の性質と対称性の破れによる電子状態の変化には関係があることが予想され、低温相の電子状態の詳細を明らかにすることが強く求められている。

2. 研究の目的

パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の最低温における電子状態の詳細を明らかにする。

3. 研究の方法

電子状態を直接測定する手法として、本研究では量子振動を測定する。量子振動とは、極低温・強磁場中で伝導電子が形成するランダウ準位の磁場依存性による、自由エネルギーの磁場（正確には磁場の逆数）に対する振動である。この振動は、磁化などの自由エネルギーに依存するあらゆる物性値を介して測定される。振動数がフェルミ面の磁場に垂直な断面積の極大値および極小値に比例するため、量子振動からフェルミ面の形状を決定することができる。

4. 研究成果

(1) 一般に、観測する物性値によってフェルミ面の極値断面ごとの量子振動の強度は異なる。これを利用して、可能な限り多くの振動数を観測してフェルミ面の情報を集めるために、様々な物性値の量子振動の測定を試みた。その結果、常圧下の $I4122$ 相において、カンチレバーを用いた磁気トルクの量子振動、磁場変調法による交流磁化の量子振動、および電気抵抗率の量子振動の観測にそれぞれ成功した。

(2) 当初の予定では、圧力セルを用いて、高圧下の量子振動の観測を行う予定であった。しかし、常圧下の電子状態の詳細を同定することが当初の想定以上に困難であった。常圧の電子状態を明らかにしなければ、高圧相の電子状態を議論することができないため、常圧下の実験および結果の解析に注力した。

(3) 通常、量子振動の測定で得られるのはフェルミ面の極値断面積の情報であるから、解析には第一原理計算による電子状態の推定が必要である。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の低温相の結晶構造パラメータはほとんど報告されていない。唯一報告されているS.-W. Huangらの構造パラメータ[7]を用いた第一原理計算の結果を元にして、量子振動の解析を行った[8]。しかし、実験結果と計算結果には大きな隔たりがあり、両者の対応付けは不完全なものであった。

一方、通常密度汎関数法(DFT)を用いて構造最適化を行うと、得られる原子変異の大きさはS.-W. Huangらのパラメータよりも1桁大きく、対応するフェルミ面は実験結果と大きくかけ離れたものであった。

そこで、量子振動の解析で得られたサイクロトロン有効質量とDFTで計算された値との比に注目した。この値は、電子格子相互作用の強さを反映し、通常は1から2の値を取るが、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ではこれを大きく超えた6という値であった。この乖離は電子相関が強いことを示している。そこで、電子相関の効果を取り入れたDFT + U + J の計算手法を用いた構造最適化を様々な U と J の値で行い、得られるフェルミ面を量子振動の実験値と比較した。その結果、 $U = 4.5 \text{ eV}$, $J = 0.3$

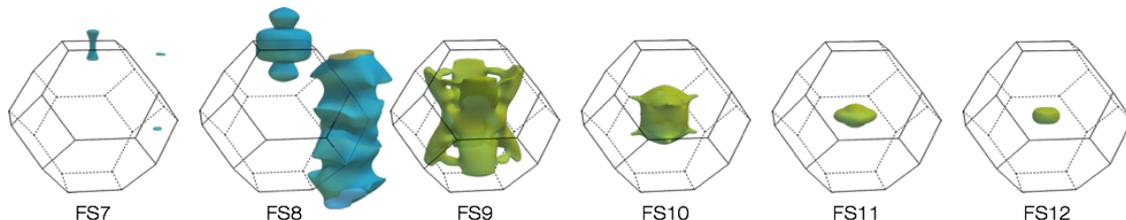


図1 DFT + U + J による構造最適化で得られた、量子振動の実験結果を最もよく再現するフェルミ面。

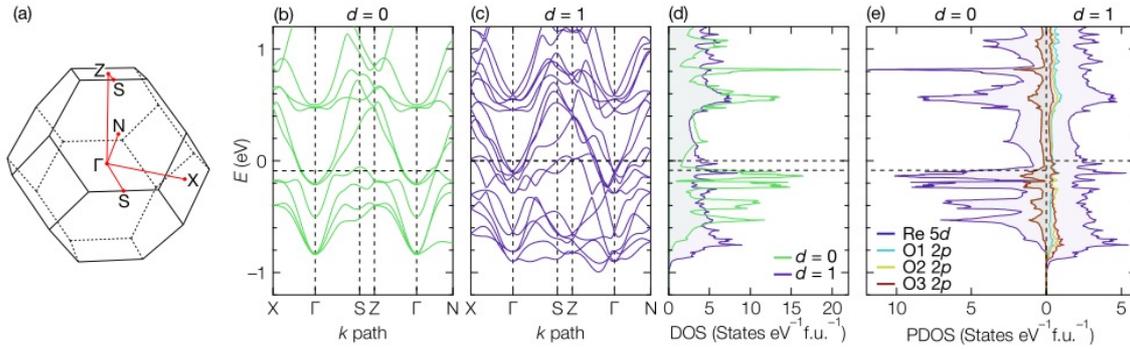


図 2 (a) $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のブリルアンゾーンと高対称点。 (b) $d=0$ の構造におけるバンド構造。 (c) $d=1$ の構造におけるバンド構造。 (d) $d=0$ と $d=1$ の構造における状態密度の比較。 (e) $d=0$ と $d=1$ の構造における Re $5d$ 電子状態と O1, O2, O3 サイトの $2p$ 電子状態の部分状態密度。

eV という強い電子相関をともなう条件において、観測されたフェルミ面を忠実に再現できる結晶構造パラメーターが得られることを突き止めた。最終的に得られたフェルミ面を図1に示す。2つのホール面 (FS7とFS8) と4つの電子面 (FS9, FS10, FS11, FS12) が存在する。

(4) 電子状態を再現する計算条件を同定できたため、この条件を用いて室温の $Fd\bar{3}m$ 相と $I4_122$ 相の電子状態を比較し、エネルギー安定化の起源を調べた。当初、ホールのフェルミ面の片方 (FS7) がほとんど消失し、もう片方 (FS8) が拡大化していることから、このホールバンドにおける反対称スピン軌道相互作用 (ASOI) に由来したスピン分裂がバンドヤーンテラー効果のようなエネルギー利得を与えていると考えられた。しかし、電子状態の全体像を見ると、これが間違っていることが判明した。

まず、原子変異の大きさ d を、室温の $Fd\bar{3}m$ 相が $d=0$ 、低温の $I4_122$ 相が $d=1$ となるように定義した。図2には、 $d=0$ と $d=1$ におけるバンド構造と状態密度 (DOS)、部分状態密度 (PDOS) を示す。原子変異にともなう、DOSのピークを形成しているホールバンドのS点およびZ点の状態が高エネルギー側にシフトし、フェルミ準位 (E_F) が相対的に高くなることが明らかとなった。結果として、ASOIによって沈んだホールバンド (FS7) はエネルギーの利得にほとんど寄与しておらず、フェルミ準位近傍の電子状態が相転移を駆動している描像が誤りであることが示唆される。また、 $d=1$ ではピークの広がりにともない、 $d=0$ に比べて E_F から離れた低い準位のDOSの割合が増大していることも明らかとなった。

次に、PDOSに注目すると、 E_F 近傍の状態は主にReの $5d$ 電子の寄与が大きい。そして、 $d=0$ と比較すると、 $d=1$ では E_F より低いエネルギー帯ではO3サイトの寄与が増大してO1サイトの寄与が減少している。一方で、 E_F より高いエネルギー帯では逆にO3サイトの寄与が減少してO1サイトの寄与が増大していることが分かる。これは原子変位にともなう、Re-O1間距離が長くなる一方でRe-O3間距離が短くなることに対応している。したがって、Re-O1間の結合が弱くなる一方でRe-O3間の結合が強くなったことで、低エネルギー帯の状態密度が増大し、系が安定化していることを示している。

(5) この結果は、原子変異を駆動しているのは E_F 近傍の電子状態ではなく、 E_F よりも低いエネルギー帯で化学結合に寄与している電子状態であることを示しており、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の相転移では格子のエネルギーが重要であることを示している。これは、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ にはスピン軌道結合金属における電子系の不安定性が存在するという当初の予想とは異なる結果であり、今後の $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の研究に大きく影響を与えると期待される。

<引用文献>

- ① L. Fu, Phys. Rev. Lett. 115, 026401 (2015).
- ② J. Yamaura & Z. Hiroi J. Phys. Soc. Jpn. 71, 2598 (2002).
- ③ Z. Hiroi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 71, 1634 (2002).
- ④ Y. Matsubayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 104604 (2018).
- ⑤ J. Yamaura *et al.*, Phys. Rev. B 95, 020102(R) (2017).
- ⑥ T. C. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 023715 (2011).
- ⑦ S.-W. Huang *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 21, 195602 (2009).
- ⑧ Y. Matsubayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 053702 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Matsubayashi Yasuhito, Sugii Kaori, Hirose Hishiro T., Hirai Daigorou, Sugiura Shiori, Terashima Taichi, Uji Shinya, Hiroi Zenji | 4. 巻 87 |
| 2. 論文標題 Split Fermi Surfaces of the Spin-Orbit-Coupled Metal Cd ₂ Re ₂ O ₇ Probed by de Haas-van Alphen Effect | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 053702 ~ 053702 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.87.053702 | 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 Hishiro T. Hirose, Taichi Terashima, Taichi Wada, Yoshitaka Matsushita, Yoshihiko Okamoto, Koshi Takenaka, Shinya Uji | 4. 巻 101 |
| 2. 論文標題 Real spin and pseudospin topologies in the noncentrosymmetric topological nodal-line semimetal CaAgAs | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 245104 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.245104 | 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 - |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 廣瀬 陽代, 寺嶋 太一, 平井 大悟郎, 松林 康仁, 菊川 直樹, David Graf, 杉井 かおり, 杉浦 栞理, 広井 善二, 宇治 進也 |
| 2. 発表標題 スピン軌道結合金属Cd ₂ Re ₂ O ₇ のスピン分裂したフェルミ面における大きなサイズの違い |
| 3. 学会等名 日本物理学会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hishiro T. Hirose, Taichi Terashima, Daigorou Hirai, Yasuhito Matsubayashi, Naoki Kikugawa, David Graf, Kaori Sugii, Shiori Sugiura, Zenji Hiroi, and Shinya Uji |
| 2. 発表標題 Inversion-breaking structural distortion driven by strong spin-orbit coupling in Cd ₂ Re ₂ O ₇ |
| 3. 学会等名 Spectroscopies in Novel Superconductors 2019（国際学会） |
| 4. 発表年 2019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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|