The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	極性構造をもつトポロジカル半金属での磁性と共存する新規超伝導の発見
Author(s)	髙橋, 英史
Citation	大阪大学低温センターだより. 2024, 174, p. 2-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/94814
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

極性構造をもつトポロジカル半金属での磁性と共存する新規超伝導の発見

基礎工学研究科　高橋　英史
E-mail: takahashi.hidefumi.es@osaka-u.ac.jp

1．概要

BCS理論で記述される従来型のs波超伝導では、フォノンを媒介として超伝導電子対（クーパー対）が形成されており、この電子対は時間反転対称性と空間反転対称性を持ちます。このため、これらの対称性を破る磁性や極性は，一般にs波超伝導と相容れない関係にあります。一方で、時空間反転対称性が破れた物質で実現する超伝導は非従来型となることが期待されます。特に空間反転対称性が破れた系では、シングレットとトリプレットが混成した超伝導電子対の存在が提案されています。また近年では、バンド構造に非自明な幾何学的性質を有するトポロジカル物質において、その特異な表面状態に起因した表面超伝導の可能性も指摘され、トポロジカル物質における超伝導探索が精力的に行われています。本稿で取り上げる3元系化合物EuAuBiは、磁性を担うEu層と電子伝導を担うAu-Bi層が積層した層状構造を持つトポロジカル半金属です。著者らはこの物質の単結晶合成に成功し、4 Kでの反強磁性転移と2.4 Kでの超伝導転移を初めて観測しました。さらにこの物質では、ハニカム格子を形成するAuとBiイオンが面間方向に交互に変位することで極性構造を実現しており、極性構造を持ちながらも磁気秩序と超伝導を示す珍しい系です[1]。

2．極性構造をもつ半金属材料の基礎物性

本研究で対象とした3元系材料XYZ(X: アルカリ土類や希土類、Y: 遷移金属，Z:14,15属元素)は、X元素のイオン半径とY+Zの金属結合半径の比によって様々な構造をもつことが知られています(図1)[2]。代表的なものにMgAgAs構造と記述したハーフホイッスラー型の構造が知られ、この構造をもつYPtBiでは$T_c = 0.77$ Kにおいて超伝導が観測されています[3]。このような多彩な構造の中で、著者のグループではLiGaGe型の極性構造をもつEuAuBiに注目しました[図2(a)]。極性構造は反転対称性をもたない結晶構造の一つで、絶縁体の場合には圧電性や強誘電性を持ちます。金属の場合には自由電子の遮蔽効果により、このような結晶内部の電気分極に起因した誘電応答は生じませんが、強いスピン軌道相互作用が有る場合に

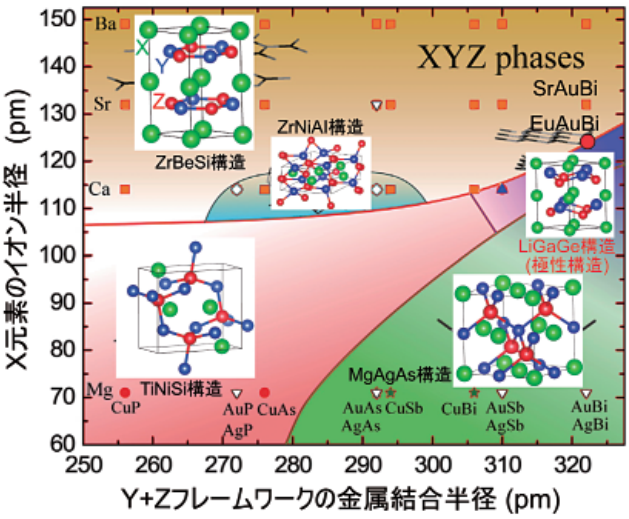

図1. 3元系化合物XYZでの元素の組み合わせによる結晶構造相図

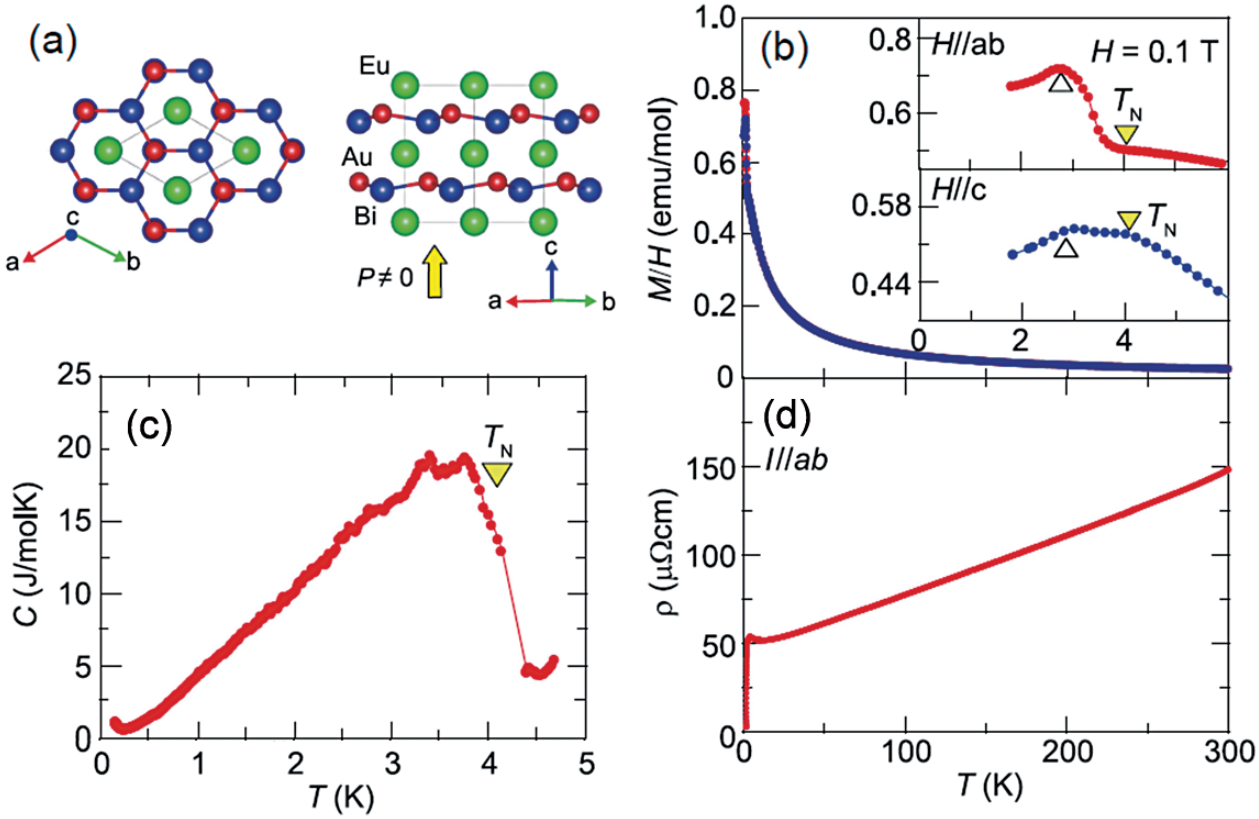

図2. (a)EuAuBiの結晶構造. (b)磁化率の温度依存性. (c)低温での比熱の温度依存性. (d)電気抵抗率の温度依存性.

は、結晶の反転対称性の破れに起因して、バンド構造にラシュバ型のスピン分裂が生じることが知られています。さらにEu^{2+}(S=7/2)のような磁性イオンを持つ場合には、局在スピンを介した交換分裂により、特異な電子状態の実現とそれに由来した機能応答が期待できます。

EuAuBiの単結晶はBiフラックス法を用い、アルミナ坩堝に原料を入れ、石英管で真空封入し合成しました。これにより最大で4 mm角程度の単結晶を得ることに成功しました。図2(b)に磁化率の温度依存性を示します。キュリーワイス的な温度依存性と4 K付近での反強磁性転移が観測されました。さらに比熱を測定すると、4.2 K付近において磁気転移に対応した比熱の飛びが見られます[図2(c)]。電気抵抗率の温度依存性は金属的な振る舞いを示し、2 K付近において急激な減少する超伝導転移が観測されました。

3．超伝導特性

ここで、低温での超伝導特性について詳細に示します。電気抵抗率は2.4 K付近から急激に減少し、2 K付近でゼロ抵抗を示します[図3(b)]。さらに、面内・面直磁場のどちらの測定においても、最大で50%を超える体積分率を持つマイスナー効果が観測されました[図3(a)]。一方で、マイスナー効果を測定したときの磁場は0.1 Oe程度の大変小さく、数Oe程度の磁場を加えるとマイスナー効果が消失してしまいます。このことから、極めて弱い磁場で完全反磁性を示さなくなると考えられます。このような、弱磁場でのマイスナー効果の消失は類似物質であるYPtBiにおいても報告されています[4]。その要因として、半金属的な電子構造に起因しフェルミエネルギー近傍での状態密

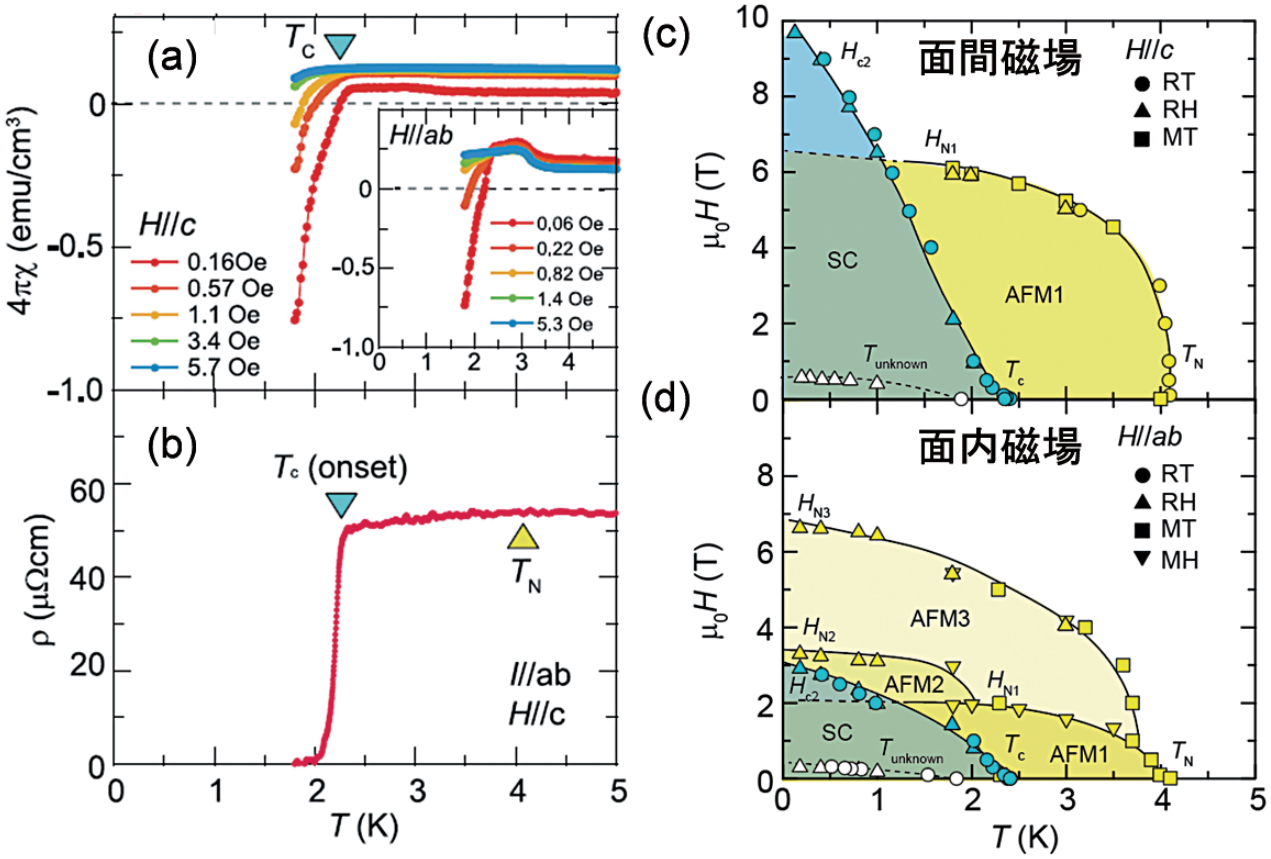

図3. (a)低温での磁化率の温度依存性(マイスナー効果の測定). (b)低温での電気抵抗率の温度依存性. (c)面間磁場と(d)面内磁場での磁気・超伝導相図.

度が極めて小さく、超伝導電流密度が小さいためであると議論されています。実際、EuAuBiのバンド計算から予想される電子比熱係数は1 mJ/molK^{2}程度と見積もられます。この小さな電子状態密度のため、比熱測定においても超伝導転移による飛びが観測されていないと考えられます[図2(c)]。

次に、面間磁場($H//c$)と面内磁場($H//ab$)での電気抵抗率の測定から低温での磁気相図と超伝導相図を作成しました[図3(c,d)]。面間磁場では4 K以下で1つの反強磁性相が存在し、最低温度において約6 Tで飽和磁場に到達し強制強磁性状態となります。一方で、面内磁場では、3つの磁気相が観測されており、最低温度では面間磁場と同様6 T付近で飽和磁場に達します。そして、面間磁場での超伝導臨界磁場は、約10 Tと非常に大きな値を示します。この臨界磁場はBCS理論で予想される臨界磁場であるH_P = 3.5 T(T_c = 2 K)を大きく超えており、特殊な超伝導状態の実現を示唆しています。さらに面内磁場の場合には、臨界磁場は3 T程度と小さく顕著な異方性を示します。一般的な2次元系の材料では、面間磁場での超伝導臨界磁場は面内磁場に比べ小さく、EuAuBiとは対照的な振る舞いを持ちます。そのため、この異方性の結果からも、EuAuBiは一般的な2次元超伝導ではない特殊な超伝導状態が実現していることが示唆されます。

この特異な超伝導特性の起源を探るため、第一原理によるバンド計算を行いました。図4(a)にスピン軌道相互作用を考慮した場合での、バンド計算結果を示します。ここで、黒線で示したのは、Eu^{2+}のスピンをc軸方向に強磁性的にそろえた場合で、赤色はc軸方向へ反強磁性的にそろえた場合での計算結果です。さらに強磁性の時のフェルミ面を図4(b)に載せます。フェルミエネルギー近傍

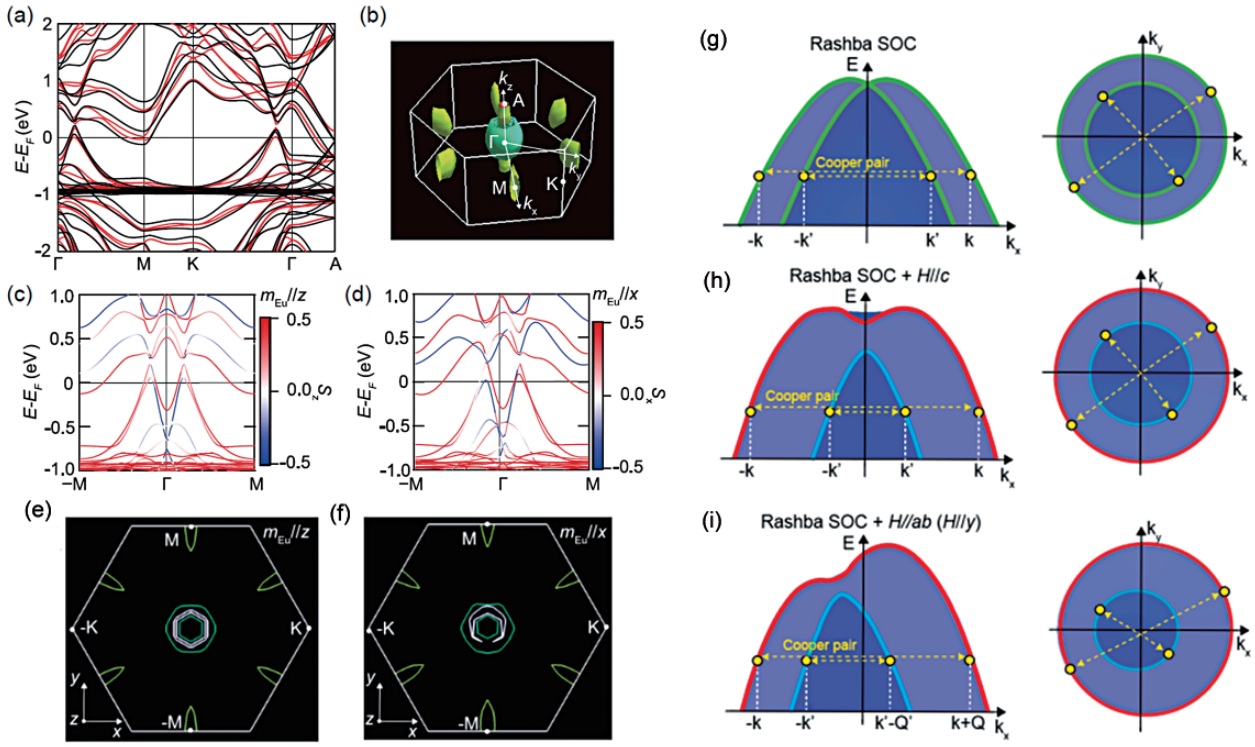

図4. (a)強磁性(黒線)と反強磁性(赤線)でのバンド計算結果. (b)強磁性でのフェルミ面. (c)面間強磁性と(d)面内強磁性でのバンド構造. (e)面間強磁性と(f)面内強磁性での面内のフェルミ面. (g)磁場がない場合でのラシュバ型のスピン分裂バンドの模式図. (h)面間磁場と(i)面内磁場でのラシュバ型のスピン分裂バンドの模式図.

では、Γ点付近に価電子バンドが存在し、M点とA点近傍に伝導バンドが存在する半金属的な電子状態を持ちます。さらに、Γ点近傍のバンドはBiのp軌道とAuのs軌道の混成軌道であり、Biのp軌道に由来した強いスピン軌道相互作用が存在します。そして、この場合に面間磁場と面内磁場を考慮して、Eu^{2+}のスピン方向を面間方向と面内方向に強磁性的に配列した場合に、バンドのスピン分裂の仕方が大きく異なります。図4(c,e)は面間強磁性でのΓ点近傍のバンド構造とフェルミ面です。面間強磁性の場合には、面内方向に等方的にスピン分裂が生じています。それに対して、図4(d,f)で示した面間強磁性の場合では(ここでは図4(f)のx方向にスピンをそろえている)、－M-Γ-Mで非対称なバンド分裂をしています。この非対称なバンド分裂は強いスピン軌道相互作用と極性構造を考慮することで説明できます。まず$c(x)$軸方向に極性ベクトルを持つ極性構造の場合、図4(g)のようにラシュバ型のスピン分裂が生じます。そしてこのようなラッシュバ型のバンド分裂が存在する場合に、磁場をc軸方向に印加すると、図4(h)のように面内（xy面）で等方的にバンドが分裂します。一方で、図4(i)で示すように、y方向に磁場が存在する場合、y方向は対称的に分裂しますが、x方向では非対称に分裂します。そして、このような磁場（Eu^{2+}のスピン方向）に対するバンド分裂の違いによって、超伝導臨界磁場の違いが生じているのではないかと考えられます。さらに、Γ点においてBiのp軌道とAuのs軌道の混成によるバンド反転に起因したトポロジカルなバンド構造が期待されます。そのため、このトポロジカルなバンド構造に由来した表面バンドによる超伝導の可能性も秘めています。実際にこの物質の超伝導は表面の状態に敏感であり、目の細かいラッピングフィルムで表面を磨くことで転移温度の変化やゼロ抵抗への落ちが急峻になります。

以上のようにこの系では、磁性と極性構造と超伝導が共存する大変珍しい物質であり、トポロジ

カルなバンド構造をもつため、表面超伝導の実現や、バルク超伝導と表面超伝導の共存の可能性があります。その他にも類似系のYPtBiでは、強いスピン軌道相互作用と反転対称性が破れた結晶構造に由来して、トリプレットを越えた、クインテットやセプテットといった特殊な超伝導対称性が期待されています[5]。

４．まとめと今後の展望

本研究は、磁性と極性構造を併せ持つトポロジカル半金属EuAuBiにおいて、超伝導とその特異性を初めて明らかにしました。この系における超伝導は大きな磁化を持つEu^{2+}と共存できるため、新しい外場応答を示すスピントロニクスとしての可能性を秘めています。また、超伝導転移温度は2 Kと低いため、元素置換や圧力を加えることで超伝導転移温度を向上できる可能性があります。さらに最近、Euを非磁性のSrに変えたSrAuBiにおいて、250 K付近での極性構造相転移と2.5 Kにおける超伝導転移を発見している[6]。しかしながら、この系の超伝導については、トポロジカル表面状態や極性構造による影響などの詳細が明らかになっておらず、今後の研究の進展が期待されます。

謝辞

本研究は岡山大学秋葉和人助教、小林達生教授、大阪大学越智正之との共同研究による成果である。最後に平素よりヘリウム液化業務及び寒剤の安定供給にご尽力頂いている低温センターの職員の皆様に感謝致します。

参考文献

[1] H. Takahashi *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. 92, 013701 (2023).

[2] L.S. Xie *et al*., Solid State Sciences 30, 6 (2014).

[3] N. P. Butch *et al*., Phys. Rev. B 84, 220504 (2011).

[4] T. V. Bay *et al*., Solid State Commun. 183, 13 (2014).

[5] Kim, H. *et al*., Sci Adv 4, eaao4513 (2018).

[6] H. Takahashi *et al*., npj Quantum Mater. 8, 77 (2023).