

角度分解光電子分光で探るカゴメ格子超伝導体への化学置換効果

加藤剛臣¹, 中山耕輔¹, 佐藤宇史^{1,2}

¹東北大学 大学院理学研究科物理学専攻, ²東北大学 材料科学高等研究所

Chemical Substitution Effects on Kagome Superconductors Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy

Takemi KATO¹, Kosuke NAKAYAMA¹, Takafumi SATO^{1,2}

¹Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University

²Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University

Abstract

カゴメ格子を結晶構造に持つ金属 CsV_3Sb_5 は電荷密度波 (CDW) と超伝導を示すが、そのメカニズムは明らかにされていない。本稿では、カゴメ格子を形成する V を Nb で置換して超伝導転移温度を上昇させ、かつ CDW 転移温度を低下させた $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$ における角度分解光電子分光 (angle-resolved photoemission spectroscopy; ARPES) の結果について報告する。本研究の結果から、カゴメ格子に由来するエネルギーバンドの鞍点構造が CDW の安定化に重要な役割を果たし、Nb 置換によって鞍点がフェルミ準位から離れることで CDW が抑制されることを明らかにした。また、V と Sb 由来のエネルギーバンドが協調して Nb 置換による超伝導転移温度の上昇に寄与していることを見出した。

1. はじめに

カゴメ格子 [Fig. 1(a)] は電子相関と非自明なバンドトポロジーに由来するエキゾチックな量子現象を探求するための格好の舞台である。歪みの無い理想的なカゴメ格子のバンド構造 [Fig. 1(b)] は、六角形のブリルアンゾーンの波数空間全域に亘る平坦なバンド、ブリルアンゾーンの角 (K 点) のディラックコーン、ブリルアンゾーンの境界 (M 点) 近傍の鞍点構造から構成される。このような特異なバンド構造を持つカゴメ格子は、フェルミ準位 (E_F) の位置によって様々な興味深い物性を示す。例えば E_F が平坦バンド近傍に位置する場合には強磁性や分数量子ホール効果、 E_F がディラック点近傍に位置する場合にはトポジカル絶縁体や磁性ワイル半金属相の実現が提案され、これらに対応するバンド構造や物性の観測結果が相次いで報告されている。一方、 E_F が鞍点やその近傍にある場合には、超伝導や密度波秩序などの興味深い量子現象が理論的に予測されているが、鞍点近傍に E_F がある物質は稀であるため、実験的な理解は進んでいなかった。

最近、V 原子がカゴメ格子を作る金属 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) [Fig. 1(c)] が発見され [1]、密度汎関数理論によるバンド計算や ARPES 実験によって鞍点が E_F 付近に存在することが明らかになり、鞍点構造に関連する現象を研究する新しいプラットフォームとして注目されている [2]。 AV_3Sb_5 はアルカリ金属 (A) 元素の種類によらず超伝導 ($T_c = 0.9-2.5$ K) と ab 面内 2×2 周期の電荷密度波 (CDW; $T_{CDW} = 78-103$ K) を示す [2-4]。これらのメカニズムは、ブ

リルアンゾーンの M 点に鞍点を持つ特徴的なバンド構造 [Fig. 1(b)] の観点から集中的に議論されてきた [4,5]。例えば、異なる鞍点同士を結ぶ電子散乱は、非従来型の超伝導を引き起こす可能性がある [6,7]。一方、同一の散乱が面

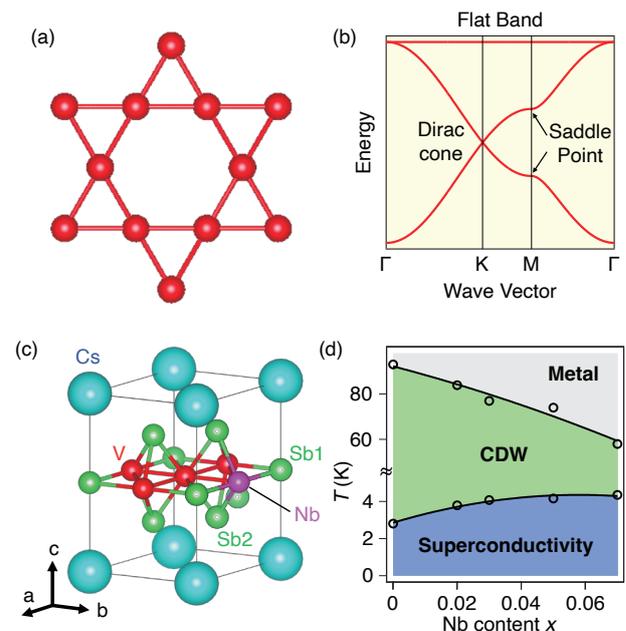


Figure 1 (a) Kagome lattice. (b) Tight binding band structure of kagome lattice. (c) Crystal structure of $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$. (d) Superconducting and CDW transition temperatures of $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$ plotted against x [10].

内2x2の周期性を持つカイラルCDWを安定化する可能性も指摘されている[4]。

超伝導やCDWと電子状態の関係を実験的に解明する上で有望な戦略は、圧力やキャリア濃度など、電子相図を特徴づける主要な物理パラメータを変化させた際のバンド構造の変化を調べることである。実際、 AV_3Sb_5 でも電子相図について詳細な研究が進められている。例えば、高圧下での輸送測定により、 T_c と T_{CDW} の競合関係や、二重の超伝導ドーム構造が明らかになってきている[8]。また、元素置換によって化学的圧力やキャリア濃度を調整した系の電子相図も報告されている[9,10]。例えば、 CsV_3Sb_5 のカゴメ格子を構成するVを同族のNbで置換した $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$ では、Fig. 1(d)に示す相図のように固溶限界の $x = 0.07$ まで T_c が単調に上昇する一方で、 T_{CDW} は逆に単調に低下することが明らかになっている[10]。しかし、これらの特徴的な電子相図とバンド構造の関係についてはほとんど未解明のままとなっている。これまで我々は、 AV_3Sb_5 及びそれに元素置換やキャリアドープを施した物質の電子状態について高分解能ARPESを用いた研究を進めてきた[11-16]。本稿では、Photon Factory BL-28Aなどで実施したNb置換による物性変調の起源を明らかにした最近のARPES実験結果[14]を紹介する。

2. Nb置換したカゴメ格子超伝導体 CsV_3Sb_5 のARPES

2-1. Nb-7%置換試料の電子状態

まず、Nbを最大限に置換した試料($x = 0.07$)での電子構造を示す。Fig. 2(a)は、 $T = 120$ K ($> T_{CDW}$)において測定した E_F 上のARPES強度を波数 k_x と k_y の関数としてプロットした結果を示している。Fig. 2(a)において Γ 点を中心とする円形のフェルミ面は、 Γ KMカット(黄破線)に沿ったARPES強度[Fig. 2(b)]に見られるように、放物線状のエネルギー分散を示す電子バンド α によって形成されている。この α バンドは、カゴメ格子面に埋め込まれたSb1原子[Fig. 1(c)]の $5p_z$ バンドに由来する。六角形のフェルミ面は直線的な分散を示すバンド β/γ に由来し、主にV $3d_{xz}$ 軌道と $3d_{yz}$ 軌道($3d_{xz}/3d_{yz}$)に起因する。K点中心の三角形のフェルミ面は δ バンドと ε バンドに由来し、これらはV $3d_{xy}/3d_{x^2-y^2}$ 軌道に帰属される。また、興味深いことに、 δ バンドと ε バンドの分散形状はFig. 1(b)に示したカゴメ格子由来のバンド分散と比較的良好な一致を示す。具体的には、結合エネルギー(E_B) ~ 0.3 eVで δ バンドと ε バンドが交差してディラックコーン型の分散を形成し、さらに δ バンドが E_F の直上で鞍点構造を形成する。以上のバンドに加えてM点ではV $3d_{xz}/3d_{yz}$ 軌道に由来する ζ バンドと η バンドがそれぞれ $E_B \sim 0.05$ eV付近と 0.45 eV付近に存在する。

2-2. バンド構造に対するNb置換効果

Fig. 3(a)とFig. 3(b)は、Nb置換前($x = 0$)と置換後($x = 0.07$)の試料について $T = 120$ Kで Γ KMカットに沿って測定したARPES強度の比較である。両測定とも、 Γ 点の電

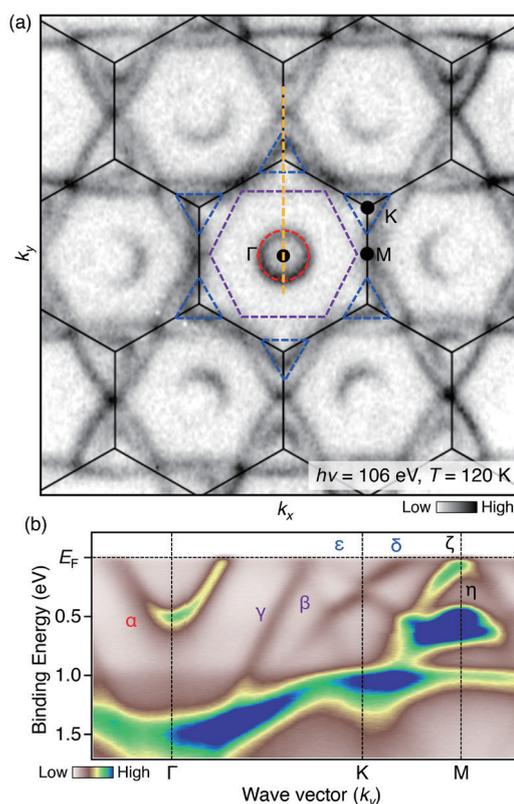


Figure 2 (a) ARPES-intensity map of $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ at E_F plotted as a function of k_x and k_y , measured at $T = 120$ K with $h\nu = 106$ eV, which probes $k_z \sim 0$ plane. Red, purple, and blue dashed lines are guides for the eye to trace the experimental Fermi surfaces. (b) ARPES intensity at $T = 120$ K measured along a yellow dotted line in (a).

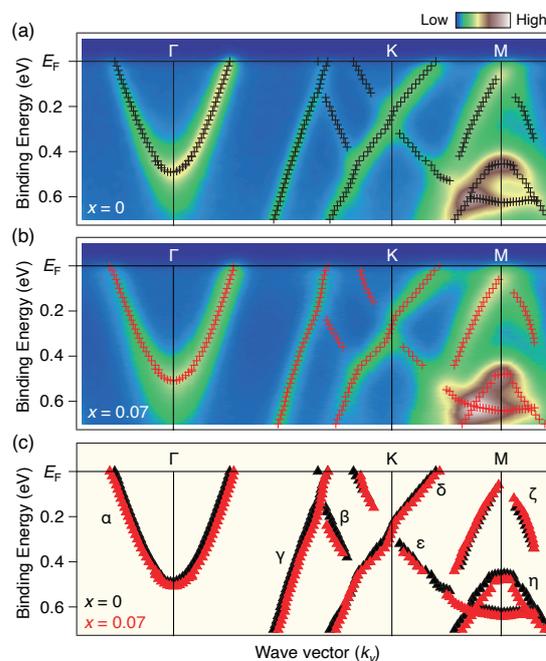


Figure 3 (a), (b) ARPES-intensity plot along the Γ KM cut for $x = 0$ and $x = 0.07$, respectively, measured at $T = 120$ K with $h\nu = 106$ eV. Crosses show experimental band dispersion extracted from the peak positions of ARPES spectra. (c) Comparison of band dispersions between $x = 0$ and $x = 0.07$ [same as red and black crosses in (a) and (b)].

子的な α バンド、線形分散を示す γ/ε バンド、M 点で鞍点を形成する δ バンドが共通して観測されており、Nb 置換後もバンド構造に大きな変化は見られない。そこで、それぞれのバンド分散の定量的な違いの有無を詳しく調べるため、Fig. 3(a) と Fig. 3(b) のスペクトルのピーク位置を抜き出して実験的なバンド分散を決定し、直接比較した結果が Fig. 3(c) である (赤と黒の十字)。一見したところ、Nb 置換前後のバンド構造はよく重なり合っている。しかしよく見ると、 α バンドのエネルギー位置にわずかな違いがあり、Nb 置換によって 20 meV ほど下方にシフトしていることを見出した。また、Nb 置換によって M 点の ε バンドの底と η バンドのトップが約 20 meV 下方にシフトしていることも分かる。これらの結果は、Nb 置換が Sb 由来と V 由来の両方のバンドに影響を与えていることを示している。

α , ε , η バンドの下方へのシフトとは対照的に、 E_F 近傍の γ および δ バンドは比較的变化がないように見える。この点について更に詳しく検証するため、より高いエネルギー分解能で $x = 0, 0.03, 0.07$ の 3 つの組成に対して MK カットで測定した ARPES 強度プロットを Fig. 4(a)-4(c) に示す。M 点と K 点の中間で E_F を切る δ バンドは共通して見られるが、その強度分布に違いがあることが分かる。具体的には、Nb 置換前は M 点に強度の極大があるが、置換

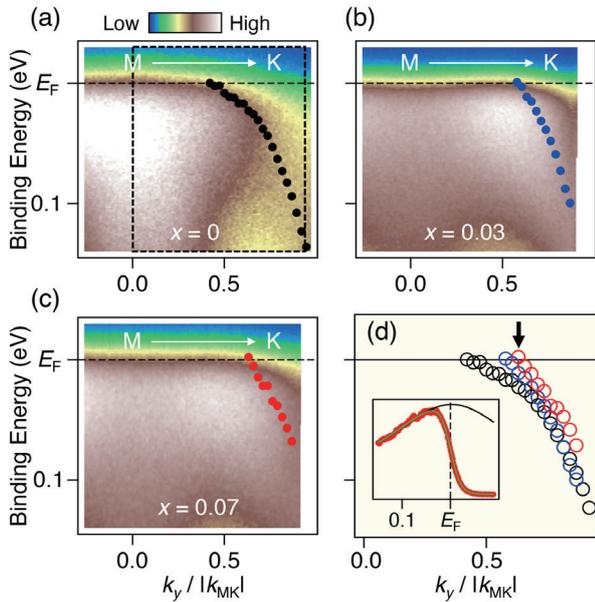


Figure 4 (a)-(c) ARPES intensity near E_F around the M point measured with the He-I α line ($h\nu = 21.218$ eV) for $x = 0, 0.03,$ and $0.07,$ respectively, plotted as a function of binding energy and the k_y value in units of the MK length, $k_y/|k_{MK}|$. Temperature of the measurement was set above T_{CDW} (120, 90, 120 K for $x = 0, 0.03,$ and $0.07,$ respectively). (d) Comparison of experimental band dispersions in the E- k_y window shown by a black dashed box in (a) among $x = 0$ (black circles), 0.03 (blue circles), and 0.07 (red circles). Inset shows the representative fitting result (green curve) to the EDC at the k_F point for $x = 0.07$ (red circles). The k_F point is indicated by black arrow in (d). The fitting assumes a single Lorentzian peak (black curve) multiplied by the Fermi-Dirac distribution function convoluted with a resolution function.

後はそれが M 点からわずかに離れており、この結果はフェルミ波数 (k_F) のわずかな違いを示唆している。 δ バンドの分散の定量的な変化を明らかにするために、各組成におけるエネルギー分布曲線 (EDC) スペクトルに対してフィッティングを行った [代表的なフィッティング結果を Fig. 4(d) の挿入図に示す]。Fig. 4(d) のバンド分散の直接比較から、 E_F のごく近傍では Nb 置換量の増加につれてバンドの傾きが増加し、 k_F が系統的に M 点から遠ざかる様子を見出した。これは、Nb 置換によって K 点における三角形のフェルミ面が縮小することを示しており、 Γ 点の電子フェルミ面の拡大とは対照的な振る舞いである。このようなバンド/フェルミ面の逆向きのシフトは、 Γ 点と K 点付近でキャリア量が補償しあっていることを示唆しており、V と Nb による等価元素置換によって有効なキャリアドーピングが生じないことと矛盾しない。

2-3. Nb 置換による CDW ギャップの変調

CDW に対する Nb 置換の効果を明らかにするために、CDW が最も強く抑制される $x = 0.07$ に対して T_{CDW} ($= 58$ K) より低い $T = 10$ K で高分解能 ARPES 測定を行った。Fig. 5(a) は、MK カットに沿って測定した ARPES 強度を示している。Fig. 4(c) の $T = 120$ K の場合とは異なり、 $E_B \sim 60$ meV と ~ 20 meV に 2 つの強度の極大が存在し

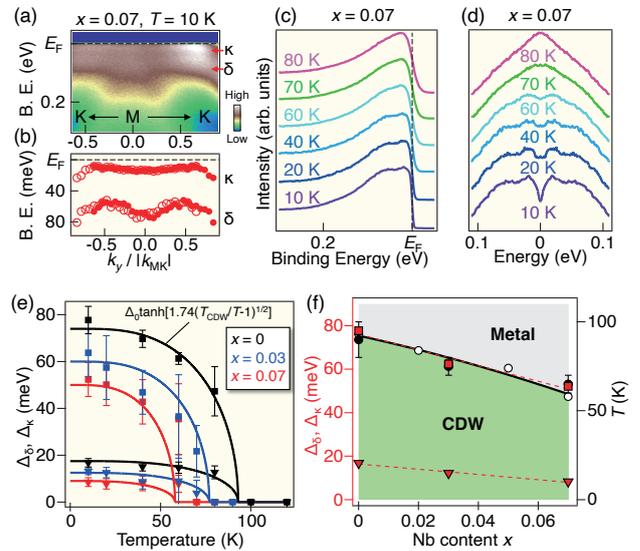


Figure 5 (a) Plot of ARPES intensity near E_F along the MK cut for $x = 0.07$ measured at $T = 10$ K with the He-I α line. Red arrows indicate the κ and δ bands. (b) Experimental band dispersion obtained by numerical fittings to the EDCs with double Lorentzian peaks multiplied by the Fermi-Dirac distribution function convoluted with the resolution function. (c),(d) Temperature dependence of the EDC and symmetrized EDC for $x = 0.07$. (e) Plots of Δ_δ (squares) and Δ_κ (triangles) against temperature for each x . Curves represent the fitting result with the mean-field form $\Delta \tanh[1.74(T_{CDW}/T-1)^{1/2}]$ with $T_{CDW} = 93$ K, 77 K, and 58 K for $x = 0, 0.03,$ and $0.07,$ respectively. (f) Plots of Δ_δ (red squares) and Δ_κ (red triangles) against x , compared with the experimental T_{CDW} from ARPES (black circles) and transport (white circles) measurements.

ており、それぞれ δ バンドで開く大きなCDWギャップと、 $k_x = \pi$ の浅い電子バンド(κ)で開く小さなCDWギャップのエネルギーに関連している[11]。これは、光電子の有限の脱出深さに起因する k_x ブロードニング効果、及び、 c 軸方向に2倍周期を持つ3次元CDWを反映し、 $k_x = 0$ と $k_x = \pi$ の電子状態を同時に観測していることに対応する(なお、CDWの面内 2×2 周期によって誘起されるバンドの折り返しは、同じ実験条件で行われた以前の研究[11]の場合と同様に、行列要素効果により明確には観測されていない)。Fig. 5(b)の実験的バンド分散に見られるように、 δ と κ の両バンドともM字型の分散を示している。続いて、これらのバンドについて温度変化測定を行った。Fig. 5(c)に δ バンドの k_F で測定したEDCを示すが、 $T = 10$ Kでは大きなCDWギャップ(E_F と δ バンドのエネルギー差: Δ_δ)に対応する約60 meVの肩構造と、小さなCDWギャップ(E_F と κ バンドのエネルギー差: Δ_κ)に対応する約20 meVのピークが見られる。温度の上昇にしたがって、これらの特徴的な構造は消失していくように見える。ギャップの明瞭化のため E_F についてEDCを対称化すると[Fig. 5(d)], 低温ではCDWギャップに起因して E_F 付近で強度の凹みが見られるのに対して、 $T = 60$ -70 Kで凹みがほぼ消失している。この温度は、 $x = 0$ の T_{CDW} (93 K)よりも低いため、Nb置換によってCDWギャップが閉じる温度が低下している。Fig. 5(e)に示したギャップサイズ(Δ_δ と Δ_κ)の温度依存性から、各組成においてギャップサイズが T_{CDW} をオンセットとする平均場近似(実線)に従った温度依存性を示すことを見出した。この結果からも観測したギャップの起源がCDWであることが支持される。加えて、Fig. 5(f)に示す $T = 10$ KでのCDWギャップの大きさと T_{CDW} の比較では、 Δ_δ と T_{CDW} のNb置換量 x 依存性がよく重なっており、 T_{CDW} とCDWギャップのスケーリングが示唆される。

2-4. Nb置換によるCDWおよび超伝導変調の起源

以上の結果はCDWや超伝導のメカニズムに重要な示唆を与える。第一に、Nb置換に伴って δ バンドが低結合エネルギー側へシフトするという結果は、カゴメ格子に特徴的なバンド構造である鞍点も E_F から離れることを意味する。このことは、Nb置換による T_{CDW} の低下が、鞍点の E_F からのわずかな逸脱と関連していることを示唆しており、鞍点間の電子散乱が面内 2×2 周期のCDWを安定化させていることを裏付けている。第二に、CDWは超伝導状態でも存在するため、超伝導対形成はCDWギャップが存在しない金属的な波数領域で起こるはずであることを考慮すると[11]、CDW相でもギャップレスな特徴を維持する α バンドが超伝導に重要な役割を果たすと考えられる。Nb置換によって α ポケットの下方へのシフトが観測されたことから、 E_F における状態密度が増加することが予想される。さらに、Nb置換によるCDWギャップの抑制は、ブリルアンゾーン境界付近のV由来の状態密度も増加させる。これらの状態密度の増加が T_c の上昇に寄与することが示唆される。したがって、本研究で観測された δ バン

ドと α バンドの逆向きのシフトは、Sb由来とV由来の両方の電子にとって超伝導に有利な条件をもたらし、より高い T_c での超伝導を協調的に促進することにつながる。

3. まとめ

カゴメ格子超伝導体CsV₃Sb₅のVを同族のNbで置換した試料についてPhoton Factory BL-28Aなどを用いてARPES測定を行い、Nb置換が電子状態に与える影響を明らかにした。Nb置換により、V由来の δ バンドは上向きに、Sb由来の α バンドは下向きにシフトする逆位相の変化を見出した。また、 δ バンドが E_F に近いほど T_{CDW} が高くなることを見出し、鞍点構造とCDWの密接な関係を明らかにした。また、Nb置換による T_c の上昇は、Sb由来の α ポケットの拡大と E_F におけるV由来の状態密度の回復が協調して引き起こされていると結論した。

謝辞

本研究は、北京理工大学のZhiwei Wang, Yongkai Li, Yugui Yao, 東北大学の相馬清吾, 組頭広志, 高橋隆, 分子科学研究所の松井文彦, 高エネルギー研究機構の北村未歩, 量子科学技術研究機構の堀場弘司の各氏との共同研究によるものであり、この場を借りて厚くお礼申し上げます。また、本研究に係る論文[14]は2022年度PF-UA学生論文賞を受賞しました。この場を借りて感謝申し上げます。本研究はJST-CREST(No. JPMJCR18T1), JST-PRESTO(No. JPMJPR18L7), 科学研究費補助金(No. JP21H04435, JP20H01847), KEK-PF(No. 2021S2-001), UVSOR(No. 22IMS1205), 日本科学協会笹川科学研究助成, 東北大学GP-Spin, JST-SPRING(No. JPMJSP2114)などの支援を受けて行われました。

引用文献

- [1] B. R. Ortiz, L. C. Gomes, J. R. Morey, M. Winiarski, M. Bordelon, J. S. Mangum, I. W. H. Oswald, J. A. Rodriguez-Rivera, J. R. Neilson, S. D. Wilson, E. Ertekin, T. M. McQueen, and E. S. Toberer, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 094407 (2019).
- [2] T. Neupert, M. M. Denner, J.-X. Yin, R. Thomale, and M. Z. Hasan, *Nat. Phys.* **18**, 137 (2022).
- [3] B. R. Ortiz, S. M. L. Teicher, Y. Hu, J. L. Zuo, P. M. Sarte, E. C. Schueller, A. M. Milinda Abeykoon, M. J. Krogstad, S. Rosenkranz, R. Osborn, R. Seshadri, L. Balents, J. He, and S. D. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 247002 (2020).
- [4] Y.-X. Jiang *et al.*, *Nat. Mater.* **20**, 1353 (2021).
- [5] T. Park, M. Ye, and L. Balents, *Phys. Rev. B* **104**, 035142 (2021).
- [6] R. Nandkishore, L. S. Levitov, and A. V. Chubukov, *Nat. Phys.* **8**, 158 (2012).
- [7] X. Wu, T. Schwemmer, T. Muller, A. Consiglio, G. Sangiovanni, D. Di Sante, Y. Iqbal, W. Hanke, A. P. Schnyder, M. M. Denner, M. H. Fischer, T. Neupert, and

- R. Thomale, Phys. Rev. Lett. **127**, 177001 (2021).
- [8] K. Y. Chen, N. N. Wang, Q. W. Yin, Y. H. Gu, K. Jiang, Z. J. Tu, C. S. Gong, Y. Uwatoko, J. P. Sun, H. C. Lei, J. P. Hu, and J.-G. Cheng, Phys. Rev. Lett. **126**, 247001 (2021).
- [9] H. Yang, Y. Zhang, Z. Huang, Z. Zhao, J. Shi, G. Qian, B. Hu, Z. Lu, H. Zhang, C. Shen, X. Lin, Z. Wang, S.J. Pennycook, H. Chen, X. Dong, W. Zhou, and H.-J. Gao, Sci. Bull. **67**, 2176 (2022).
- [10] Y. Li, Q. Li, X. Fan, J. Liu, Q. Feng, M. Liu, C. Wang, J.-X. Yin, J. Duan, X. Li, Z. Wang, H.-H. Wen, and Y. Yao, Phys. Rev. B **105**, L180507 (2022).
- [11] K. Nakayama, Y. Li, T. Kato, M. Liu, Z. Wang, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato, Phys. Rev. B **104**, L161112 (2021).
- [12] K. Nakayama, Y. Li, T. Kato, M. Liu, Z. Wang, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato, Phys. Rev. X **12**, 011001 (2022).
- [13] T. Kato, Y. Li, T. Kawakami, M. Liu, K. Nakayama, Z. Wang, A. Moriya, K. Tanaka, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato, Commun. Mater. **3**, 30 (2022).
- [14] T. Kato, Y. Li, K. Nakayama, Z. Wang, S. Souma, F. Matsui, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato, Phys. Rev. Lett. **129**, 206402 (2022).
- [15] T. Kato, Y. Li, K. Nakayama, Z. Wang, S. Souma, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, and T. Sato, Phys. Rev. B **106**, L121112 (2022).
- [16] T. Kato, Y. Li, M. Liu, K. Nakayama, Z. Wang, S. Souma, F. Matsui, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato, Phys. Rev. B **107**, 245143 (2023).

(原稿受付日：2023年12月11日)

著者紹介

加藤剛臣 Takemi KATO



東北大学 大学院理学研究科 博士後期課程3年

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

e-mail: t.kato@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴：2021年東北大学大学院理学研究科博士前期課程修了，同博士後期課程進学。

最近の研究：角度分解光電子分光によるカゴメ格子超伝導体の研究。

中山耕輔 Kosuke NAKAYAMA



東北大学 大学院理学研究科 助教

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

e-mail: k.nakayama@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴：東北大学大学院理学研究科博士後期課程修了。博士（理学）。

最近の研究：角度分解光電子分光による新奇超伝導体やトポロジカル絶縁体関連物質の研究。

佐藤宇史 Takafumi SATO



東北大学材料科学高等研究所 教授

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

e-mail: t-sato@arpes.phys.tohoku.ac.jp

略歴：2002年東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了，2002年日本学術振興会特別研究員(PD)，2002年東北大学大学院理学研究科助手，2007年同助教，2010年同准教授，2017年同教授，2019年東北大学材料科学高等研究所教授。博士（理学）。

最近の研究：トポロジカル物質の電子状態。