

Określenie symetrii przerw energetycznych w dwupasmowych nadprzewodnikach $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ i $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ w oparciu o badania dolnego pola krytycznego

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Obecnie, dzięki bezprecedensowym zdobyczom fizyki ciała stałego w XX w., jesteśmy świadkami lawinowego rozwoju cywilizacji informacyjnej. Przestrzeń internetowa, powszechna cyfryzacja, globalne łańcuchy dostaw czy sztuczna inteligencja to tylko niektóre aspekty zmian cywilizacyjnych wymagających przetwarzania coraz większych zbiorów informacji. Patrząc z optymizmem w przyszłość, należy jednak stwierdzić, że rewolucja technologiczna nie tylko przyczynia się do poprawy jakości życia, ale również stwarza szereg nowych wyzwań np. dla cyberbezpieczeństwa czy rosnącego światowego zużycia energii. Odpowiedzią na eksponencyjny wręcz wzrost zapotrzebowania na nowe moce obliczeniowe może być komputer kwantowy. Nadprzewodnictwo topologiczne stanowi jeden z głównych kierunków poszukiwań realizacji zero-energetycznych modów Majorany, które mają olbrzymi potencjał aplikacyjny jako jednostka informacji w komputerze kwantowym. Spośród wąskiej grupy obiecujących materiałów mogących stanowić platformę dla tak wyjątkowych własności, szczególne miejsce zajmują nadprzewodniki chiralne – trójwymiarowe materiały topologiczne, w których pary Coopera o niezerowym momencie pędu krążą wokół wyróżnionej osi, w ten sposób spontanicznie łamiąc symetrię względem odwrócenia czasu.

Jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących stan nadprzewodzący jest gęstość par Coopera ρ_s , z której zależności temperaturowej $\rho_s(T)$ można wnioskować o symetrii przerwy energetycznej, która pełni rolę parametru porządku. Najczęściej $\rho_s(T)$ wyznacza się z pomiarów głębokości wnicania $\lambda(T)$, jednak alternatywnie można wykorzystać pomiary temperaturowej zależności dolnego pola krytycznego $H_{c1}(T)$, gdyż wielkości te znormalizowane do ich wartości w granicy $T = 0$ K są ze sobą powiązane bliską relacją: $\tilde{\rho}_s(T) = \rho_s(T)/\rho_s(0) = \lambda^2(0)/\lambda^2(T) \simeq H_{c1}(T)/H_{c1}(0)$. Oznacza to, że staranne pomiary $H_{c1}(T)$ mogą stanowić użyteczne narzędzie w określeniu symetrii przerwy energetycznej. W niniejszej rozprawie doktorskiej wyznaczono $H_{c1}(T)$ dla wybranych nadprzewodników przy pomocy pomiarów lokalnego namagnesowania wykorzystujących mikroczipy Halla o powierzchni aktywnej $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ i czułości na pole magnetyczne $0,86 \Omega/\text{mT}$. Zaletą tej metody jest możliwość badania strumienia magnetycznego przechodzącego przez obszar znacznie mniejszy od wymiarów próbki. Dzięki temu trudności związane z zakrzywieniem linii pola magnetycznego na jej krawędziach są zminimalizowane, co umożliwia dokładniejsze określenie pola magnetycznego, w którym pierwszy wir wnika do próbki [1]. Badania $H_{c1}(T)$ przeprowadzono w Laboratorium Fizyki INTIBS PAN we Wrocławiu na wytworzonym w ramach pracy doktorskiej stanowisku badawczym. Zminiaturyzowane czujniki Halla zostały zaimplementowane w kriostacie ^3He ($T_{\text{bazowa}} = 300$ mK) [2] oraz na chłodziarce rozcieńczalnikowej ^3He – ^4He ($T_{\text{bazowa}} = 160$ mK) [3].

Przedmiotem rozprawy jest określenie symetrii przerw energetycznych w dwupasmowych nadprzewodnikach $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ($T_c \simeq 1,85$ K) [4] i $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ ($T_c = 10,4$ K) [5]. Układy te należą do rodziny wypełnionych skutterudytów $\text{MT}_4\text{Pn}_{12}$ (M = metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych, lantanowce lub lekkie aktynowce, $T = \text{Fe, Os}$ lub Ru , $\text{Pn} = \text{P, As}$, lub Sb) krystalizujących w układzie regularnym typu $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ (grupa przestrzenna $Im\bar{3}$, nr 204). Zjawisko nadprzewodnictwa w $\text{MT}_4\text{Pn}_{12}$ wzbudza szczególne zainteresowanie z uwagi na obserwacje efektów wielopasmowych oraz możliwy niekonwencjonalny mechanizm parowania, który rozumiany jest jako zmiana znaku funkcji falowej opisującej przerwę energetyczną. Wielopasmowe nadprzewodnictwo jest rozważane zarówno w kontekście nadprzewodnictwa o symetrii parametru porządku typu s , jak i przypadku, w którym dwie przerwy energetyczne mają różne symetrie. Najciekawszym spośród wszystkich wypełnionych skutterudytów jest nadprzewodnik ciężkofermionowy $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, dla którego badania relaksacji spinu mionów oraz badania efektu Kerra dostarczyły silnych przesłanek na spontaniczne złamanie symetrii względem odwrócenia czasu przy przejściu

do stanu nadprzewodzącego [6, 7]. Obserwacje te wraz z uwzględnieniem cech struktury krystalicznej wypełnionego skutterudytu sugerują możliwość wystąpienia kwazicząstek Majorany [8]. Niemniej, po prawie dwóch dekadach intensywnych badań tego potencjalnego nadprzewodnika chiralnego, nadal nie rozwiązano problemu naukowego jakim jest określenie symetrii parametru porządku, tym bardziej że istnieją spore kontrowersje dotyczące występujących w nim efektów wielopasmowych. Podczas gdy wyniki badań przewodnictwa cieplnego opisane w pracy [9] wskazały na dwie przerwy energetyczne o symetrii typu s , to zaobserwowane przez inną grupę niezerowej wartości elektronowego przewodnictwa cieplnego w $T = 0,1$ K ($T = 0,05T_c$) wskazuje na obecność struktury nodalnej [10]. Innym związkiem z rodziny wypełnionych skutterudyków, dla którego zaobserwowano szereg przesłanek wykazujących na wielopasmowe nadprzewodnictwo jest $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ o znacznie wyższej wartości $T_c = 10,4$ K [5]. Z kolei $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$ ($T_c = 2,3$ K) i $\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$ ($T_c = 3,2$ K) wykazują jednopasmowe nadprzewodnictwo opisywane teorią BCS. W przypadku tego ostatniego związku w literaturze nie znalazła się analiza ciepła właściwego, którą przeprowadzono w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Wyniki badań porównano do wcześniejszych rezultatów dla dwupasmowego nadprzewodnika $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ [5]. Analizując zależność temperaturową elektronowej składowej ciepła właściwego, zaobserwowano niewielkie odstępstwo od modelu jednopasmowego, co zasugerowało możliwość występowania nadprzewodnictwa wielopasmowego. Dla $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ najważniejszym argumentem dotyczącym nadprzewodnictwa wielopasmowego są wyniki badań wpływu pola magnetycznego na elektronowe ciepło właściwe w granicy $T = 0$ K [5]. Jednakże z uwagi na trzykrotnie niższą wartość T_c dla $\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$ przy tym samym dolnym limicie pomiarowym $0,38$ K nie uzyskano jednoznacznych wyników [11]. Problem ten został rozstrzygnięty poprzez wyniki badań lokalnego namagnesowania, które wykazały zależność $H_{c1}(T)$ zgodną z teorią BCS [3].

Podczas realizacji badań wszystkie próbki były w postaci monokryształów, które zostały wyhodowane w INTiBS PAN we Wrocławiu. Monokryształy $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ zostały uzyskane przez doktoranta, a w przypadku związków arsenowych skorzystano z wcześniej uzyskanego przez prof. dr. hab. Zygmunta Henkie materiału badawczego. Hodowla monokryształów wypełnionych skutterudyków arsenowych była ważną umiejętnością zdobytą podczas realizacji pracy doktorskiej, co pozwoliło na samodzielne otrzymanie monokryształów nowego związku $\text{ThOs}_4\text{As}_{12}$ [12]. Zainteresowanie tym związkiem wynikało z przypuszczenia, że wypełnienie matrycy $[\text{Os}_4\text{As}_{12}]^{4-}$ atomem toru może skutkować otrzymaniem nowego nadprzewodnika. Tym bardziej, że dla spokrewnionego układu $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ nadprzewodnictwo zaobserwowano w około $4,7$ K [13, 14]. Niestety, badania zmiennoprądowej podatności magnetycznej nie wykazały sygnału diamagnetycznego w $\text{ThOs}_4\text{As}_{12}$ do $0,08$ K [12].

Przeprowadzone badania lokalnego namagnesowania wykazały anomalne charakterystyki temperaturowej zależności dolnego pola krytycznego w dwupasmowych nadprzewodnikach $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ i $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$, które określono odpowiednio do $\sim 0,03T_c$ i $\sim 0,08T_c$. Z kolei paraboliczną zależność $H_{c1}(T)$ zgodną z teorią BCS wykazały jednopasmowe nadprzewodniki $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$ (do $\sim 0,13T_c$) i $\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$ (do $\sim 0,09T_c$). Taką samą charakterystykę $H_{c1}(T)$ zaobserwowano dla $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ i $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ jedynie w zakresie wyższych temperatur powyżej $\sim 0,3T_c$. Dalsze obniżanie temperatury ujawniło wyraźny wzrost $H_{c1}(T)$, co wskazuje, że $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ i $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ stanowią rzadki przypadek nadprzewodników dwupasmowych o słabym sprzężeniu międzypasmowym. Podczas gdy zależność $H_{c1}(T)$ dla $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ opisywana jest dwiema przerwami energetycznymi o symetrii typu s , w $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ tylko większa przerwa energetyczna wykazuje konwencjonalny charakter, a różnica między dużą a małą przerwą energetyczną jest uderzająca. Zaobserwowana quasi-liniowa zależność $H_{c1}(T)$ poniżej ok. $0,5$ K dla $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ wraz z brakiem tendencji do wysycenia do najniższych mierzonych temperatur $T = 0,16$ K stanowi silną przesłankę, że mniejsza przerwa energetyczna charakteryzuje się zmianą znaku parametru porządku w przestrzeni pędów. Jest to kluczowa obserwacja, która definiuje $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ jako nadprzewodnik dwupasmowy, którego przerwy energetyczne charakteryzują się odmiennymi symetriami. Innymi słowy, w niniejszej rozprawie przedstawiono szereg argumentów, że dla nadprzewodnika wielopasmowego $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ mniejsza przerwa energetyczna wykazuje niekonwencjonalny charakter. W szerszym kontekście na przykładzie potencjalnego nadprzewodnika chiralnego $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, dla którego mniejsza przerwa energetyczna determinuje zależność $H_{c1}(T)$ poniżej $T \simeq 0,3T_c$, pokazano, że oddziaływania wielopasmowe mogą skutkować wystąpieniem nietrywialnych własności topologicznych dopiero głęboko w stanie nadprzewodzącym.

Referencje

1. K. R. Joshi, N.M. Nusran, M.A. Tanatar, Kyuil Cho, W.R. Meier, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, and R. Prozorov. Measuring the Lower Critical Field of Superconductors Using Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Optical Magnetometry. *Phys. Rev. Applied* 11, 014035 (2019).
2. **J. Juraszek**, R. Wawryk, Z. Henkie, M. Konczykowski, and T. Cichorek. Anomalous enhancement of the lower critical field deep in the superconducting state of $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$. *Phys. B: Condens. Matter* 536, 813 (2018).
3. **J. Juraszek**, R. Wawryk, Z. Henkie, M. Konczykowski, and T. Cichorek. Symmetry of Order Parameters in Multiband Superconductors $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ and $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ Probed by Local Magnetization Measurements. *Phys. Rev. Lett.* 124, 027001 (2020).
4. E. D. Bauer, N. A. Frederick, P.-C. Ho, V. S. Zapf, and M. B. Maple. Superconductivity and heavy fermion behavior in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. *Phys. Rev. B* 65, 100506(R) (2002).
5. L. Bochenek, R. Wawryk, Z. Henkie, and T. Cichorek. Evidence for multiple superconducting gaps in the filled skutterudite compound $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$. *Phys. Rev. B* 86, 060511(R) (2012).
6. E. M. Levenson-Falk, E. R. Schemm, Y. Aoki, M. B. Maple, and A. Kapitulnik. Polar Kerr Effect from Time-Reversal Symmetry Breaking in the Heavy-Fermion Superconductor $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. *Phys. Rev. Lett.* 120, 187004 (2018).
7. Y. Aoki, A. Tsuchiya, T. Kanayama, S. R. Saha, H. Sugawara, H. Sato, W. Higemoto, A. Koda, K. Ohishi, K. Nishiyama, and R. Kadono. Time-Reversal Symmetry-Breaking Superconductivity in Heavy-Fermion $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ Detected by Muon-Spin Relaxation. *Phys. Rev. Lett.* 91, 067003 (2003).
8. V. Kozii, J. W. F. Venderbos, and L. Fu. Three-dimensional Majorana fermions in chiral superconductors, *Sci. Adv.* 2, e1601835 (2016).
9. R. W. Hill, S. Li, M. B. Maple, and L. Taillefer. Multiband Order Parameters for the $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ Skutterudite Superconductors from Thermal Conductivity Measurements. *Phys. Rev. Lett.* 101, 237005 (2008).
10. G. Seyfarth, J. P. Brison, M.-A. Méasson, J. Flouquet, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato. Multiband Superconductivity in the Heavy Fermion Compound $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. *Phys. Rev. Lett.* 95, 107004 (2005).
11. **J. Juraszek**, Z. Henkie, and T. Cichorek. Specific heat of the filled skutterudite superconductor $\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$. *Acta Phys. Pol. A* 130, 597 (2016).
12. **J. Juraszek**, K. Rola, M. Daszkiewicz, M. Samsel-Czekala, T. Cichorek, Z. Henkie. Crystal growth, low-temperature specific heat, and electronic structure of the filled skutterudite compound $\text{ThOs}_4\text{As}_{12}$. *Phil. Mag.* 100, 1355 (2020).
13. D. Kaczorowski and V. H. Tran, Superconductivity in the actinoid-bearing filled skutterudite $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$, *Phys. Rev. B* 77, 180504 (2008).
14. E. Bauer, X.-Q. Chen, P. Rogl, G. Hilscher, H. Michor, E. Royanian, R. Podloucky, G. Giester, O. Sologub, and A. P. Gonçalves. Superconductivity and spin fluctuations in $\text{Th}_2\text{UPt}_4\text{Ge}_{12}$ skutterudites, *Phys. Rev. B* 78, 064516 (2008).