

京都大学	博士（理学）	氏名	江口 学
論文題目	Non-centrosymmetric superconductivity in <i>d</i> -electron compounds		
(論文内容の要旨)			
空間反転対称性を持たない結晶構造の物質の中には、特異な超伝導状態を示すものがあることが最近明らかになった。本論文は、その発現条件と機構について新たな知見を得るために行った、遷移金属元素の <i>d</i> 電子の役割が期待されるいくつかの物質の超伝導の研究成果をまとめたものである。 第 1 章では反転対称性を持たない結晶構造の超伝導体 (NCSCs) の中には、特異な超伝導状態が発現する場合があることを紹介し、既知の NCSCs についてまとめている。その中で、大きな上部臨界磁場など特異性を示す超伝導体の多くは、反転対称性の破れ以外に、強い電子相関による重い電子状態や磁気転移、量子臨界性を伴っている。したがって本研究の目的として、それら付加的性質の無い系を対象として NCSC の特異性が発現する条件を探ることを挙げている。具体的には <i>d</i> 電子系物質の中で CaMSi_3 ($M = \text{Ir, Pt}$) と $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ を取り上げた。 第 2 章では超伝導状態に対するスピン軌道相互作用の効果を述べている。まず運動量に対して対称的なスピン軌道相互作用からいわゆる <i>LS</i> 結合が導かれる。一方、非対称スピン軌道相互作用(ASOI) は一軸性のラシュバ相互作用を代表例として、フェルミ面の分裂をもたらし、パリティの定まらないスピン一重項・三重項混合の超伝導状態が可能になる。 第 3 章では単結晶育成を含む試料作製、行った様々な実験の原理と装置、それに第 1 原理計算に用いた WIEN2k についてまとめている。 第 4 章では CaMSi_3 ($M = \text{Ir, Pt}$) の多結晶試料での研究成果をまとめている。電気抵抗、比熱、交流磁化率の測定から、上部臨界磁場が通常の軌道対破壊によることを明らかにした。ウィーン工科大学に滞在中に行った実験での、加圧下での超伝導性も述べている。圧力下で特異な超伝導状態が発現する可能性を念頭に行ったが、結果として大きな変化は見られなかった。しかし電気抵抗率から電子の散乱には電子・格子相互作用が主要であることがわかった。なお、多結晶試料合成過程で現れる不純物相の特定と超伝導相の分離に成功し、単結晶育成に必要な情報を得ている。また共同研究でのエックス線回折実験からは結晶構造と原子位置を決定し、確かに NCSC であることを基礎づけている。 第 5 章は本研究の主要な成果を記述している。まず単結晶合成に成功した CaIrSi_3 の合成法の詳細を記述している。次に常伝導相での硬エックス線光電子分光スペクトルとバンド計算を比較して、ASOI の大きさが 0.3 eV 程度という結果を得ている。超伝導相については、磁化率、磁化の磁場依存性（磁気曲線）、電気抵抗の温度依存性、比熱の温度・磁場依存性からの結果を記述している。比熱からは従来型の BCS 弱結合超伝導で理解できることを明らかにした。ラシュバ軸に平行磁場に対して上部臨界磁場が 10% 程度大きい比較的弱い異			

方性がある。

第 6 章は本研究のもう一つの主要な対象である $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ について、主に比熱測定から初めて明らかにした常伝導状態および超伝導性についてまとめている。最近、 $x = 0.84 \sim 1.00$ の領域で構造歪の急速な増加が明らかになっている。本研究では比熱から組成 x の増加と共にフォノンの非調和性が増大し、 $x = 0.5$ では $x = 0.84 \sim 1.00$ の領域と同程度の大きさに達することを明らかにした。超伝導性は、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ に近い組成領域では強結合のフルギャップになっている。また超伝導性が顕著に変化し始める $x = 0.84$ 以下の、 $x = 0.5$ でも $x = 1.00$ の $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ と同様に、超伝導ギャップに大きな異方性があることを明らかにした。核磁気共鳴(NMR)緩和時間は $x = 0.5$ で従来型の超伝導を示しているが、非調和フォノンによる超伝導ギャップの異方性増大とは矛盾しない。一方、 $x = 1.00$ での NMR 結果をふまえて比熱結果を解釈すると、比熱の磁場依存性からも NCSC で予想されるスピン三重項成分の混合による超伝導ギャップの分裂がある場合と矛盾しない。

第 7 章では結論として、取り上げた 2 種の d 電子系 NCSCs の研究結果を踏まえ、重い電子状態による有効質量の増大等が無い場合にでも、特異な超伝導状態が出現する条件について考察・結論している。すなわち第 5 章の結果より、ASOI が強い状態がフェルミ面以下にあってもスピン三重項状態が顕著に出るわけではないことが実証でき、また 6 章の結果より、電子相関が強くない状況であってもスピン三重項状態が出現可能である、という知見も得られた。これらから ASOI の大きな d 電子軌道がフェルミ面の状態に大きな寄与を持つことも必要条件として重要であろうと結論付けている。

付録 A 章では本研究で取り上げた超伝導体の関連物質について、まず CaIrSi_3 や CePt_3Si と同一組成の物質の探索結果をまとめている。次に CaIrSi_3 の類縁化合物のうち実験を行った超伝導体 2 種を含む物質のバンド計算に基づく系統性を指摘している。次に NCSC を探索する中で超伝導を発見した La_3Pt_4 や、 CaIrSi_3 の合成過程で発見した新物質 CaIr_3Si_7 についてまとめている。

付録 B 章では基礎となる理論的背景として、まずディラック方程式からスピン軌道相互作用の導出、次に電子状態に対する第一原理計算の基礎を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

結晶構造に空間反転対称性がない物質での超伝導が特に注目されたのは、2004 年に CePt_3Si で見つかった超伝導の上部臨界磁場が通常の予想値よりずっと大きく、その理由として空間反転対称性がない系ゆえのスピン一重項と三重項との混合状態のせいであると理論的に提唱されたのがきっかけである。その後、同様の報告がいくつもなされたが、ごく少数の例外を除き、特異な超伝導性がみられる物質は重い電子系物質で、磁性も示す。また、良質の単結晶が得られるものが少なく、さらに高圧下でのみ超伝導になる場合も多い。そこで、反転対称性の破れと強い反対称スピン軌道相互作用だけを特徴とする物質で特異な超伝導性がみられるのかどうか重要な課題となっている。江口氏はそのような超伝導体の探索と単結晶化、そして超伝導性の詳しい研究によってこの問題に新たな知見を与えることを目的に研究を行った。

具体的には遷移金属元素の d 電子が超伝導に寄与する物質の中で CaMSi_3 ($M = \text{Ir, Pt}$) と $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ を取り上げた。これらは原子番号が大きくスピン軌道相互作用が強いことが期待される遷移金属元素の Ir, Pd, Pt などを含む。

江口氏は CaIrSi_3 について初めて単結晶試料の育成に成功し、緻密な物性解明を可能にする道を拓いた。また第一原理計算を自ら行うことで、物質設計の指針にするともに、測定データの解析に役立てた。また、高圧下での超伝導性を調べる実験ではウィーン工科大学に滞在し、硬エックス線光電子分光による電子状態の測定には自ら SPring8 での実験を行って、データ解析や論文執筆もこなすなど幅広い経験と研究能力を積んできた。

もう一つの主要な研究対象である $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ は、核磁気共鳴の先行研究から、白金の組成比 x が 0.84 を超えると超伝導性に顕著な変化が現れ、特にスピン三重項が主要となることを強く示唆する結果が得られている。江口氏の比熱による超伝導性の研究では、まず $x = 0.5$ でも超伝導ギャップ構造が線上ノードか、あるいは大きな異方性を持つ超伝導ギャップに代わっていることが明らかになった。

空間反転対称性を持たない物質の超伝導について、その典型物質の熱力学的性質等についての本研究の成果は、この分野の今後の研究に重要な知見を提供するものと評価できる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 1 月 17 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。