

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	高橋 秀光
論文題目	Discovery of nontrivial transitions and their relationship to superconductivity in the Dirac line-nodal materials CaSb_2 and $\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$ (Dirac ラインノード物質 CaSb_2 および $\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$ における 非自明な転移の発見とその超伝導との関係)		
(論文内容の要旨)			
本博士論文では、トポロジカル物質に属するDiracラインノード物質CaSb_2と$\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$についてその物性を調べたものである。Diracラインノード物質とは、波数空間において、伝導帯と価電子帯の線形なバンドがブリルアン域の線上で交差しているバンド構造をもつ物質のことで、両物質ともこの特徴的なバンド構造を有する超伝導体である。 [1] CaSb_2は転移温度$T_c = 1.8 \text{ K}$の超伝導体である。高橋氏はSb核の核四重極共鳴(NQR)を低温まで行い、この超伝導は通常金属で見られるs波超伝導体であることを明らかにした。この超伝導体では、Diracラインノードの特徴を持ったフェルミ面とは別のフェルミ面が存在することが知られており、常圧の超伝導はそのフェルミ面の寄与が大きいものと考えられる。その後この超伝導体の圧力依存性が調べられ、3GPaに向けて$T_c = 3 \text{ K}$まで上昇し、その後減少に転じ6GPaで超伝導が消失することが報告された。高橋氏はこの超伝導の奇妙な圧力変化の起源を、圧力下Sb-NQRの測定から調べた。通常、超伝導の転移温度は状態密度の変化に起因している場合が多く、Sb-NQRから測定される核スピン格子緩和率$1/T_1$は状態密度を反映した物理量である。圧力下測定の結果、T_c直上の$1/T_1$の値には圧力依存性が見られず、状態密度の変化がT_c上昇の要因でないことが明らかになった。ただSb-NQR信号の共鳴線幅は圧力印加で増大を続け、格子系に何らかの異常の存在を示唆する結果であった。高橋氏は放射光を用いた高分解X線回折による圧力下結晶構造解析を行い、10GPaまで結晶の対称性は変わらないこと、格子定数の圧力依存性において超伝導転移温度が最大を示す3 GPaあたりに微小な異常が存在することを見出した。解析の結果、これは体積弾性率のソフト化を伴う1次転移であることがわかった。さらに高橋氏は得られた構造を用いて第一原理計算を行い原子位置最適化の結果、CaSb_2の圧縮挙動はSb(1)サイトのネットワークが1次元的なジグザグ鎖から2次元的な格子へ変化する過程として理解できることを明らかにした。ソフト化および格子の変形という特徴から、NQR測定により提案したフォノンの異常がより確からしくなった。また高橋氏は状態密度の圧力依存性も計算し、NQR測定を行った2 GPaまでに限らず、測定した圧力範囲全体においてT_cと整合しないことも明らかにした。これらの内容を2編の論文に筆頭著者として報告した。 [2] $\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$ はスピン軌道相互作用を無視した場合の理想的な Dirac ラインノード物質の候補である。更に 1.7-1.8 K で比熱のとびを伴わない超伝導を示し、トンネル分光法により非従来型表面超伝導、特に p 波超伝導の可能性も報告されている。一方で角度分解光電子分光からは $\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$ はホールキャリアを持つ通常金属であるとも報告されており、電子状態は未解明であった。高橋氏は ^{31}P 核の核磁気共鳴 (NMR) 測定から、$\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$ が通常の金属では説明できない性質を示し、Dirac ラインノード物質であることを支持する結果を得た。また、20-30 K において弱い反強磁性的な異常を発見した。磁性元素を含まない sp-電子系である本物質が磁気異常を示すのは驚くべきことである。高橋氏は注意深く考察を行った後、この磁気異常はドラムヘッド表面状態の表面強磁性によって誘起されたバルクの反強磁性であると結論付けた。			

このような実験的報告例は初めてのものであり、トポロジカルなバンド構造に由来する新たな磁性のメカニズムを実験的に示した。発見された磁気異常と超伝導はどちらも **Pd** 置換によって出現温度が上昇するという傾向を示し、互いに関連している可能性もある。強磁性超伝導体はトポロジカルスピン三重項超伝導体の筆頭候補であるため、ドラムヘッド表面状態の強磁性は表面 p 波超伝導のシナリオと整合的であり、トポロジカル超伝導の可能性を示唆する結果である。これらの内容を筆頭論文としてまとめた。

(論文審査の結果の要旨)

現在、物性物理学において、物質のバンド構造に非自明な構造をもつトポロジカル物質が基礎、応用も両面から注目を集めている。このトポロジカル物質ではバンド構造の非自明なトポロジに起因して、バルクとは異なる特異な表面状態が現れることが知られている。この概念を超伝導に拡張したトポロジカル超伝導では、ギャップレス表面状態が存在し、そこには未知のマヨラナ粒子が存在すると考えられ、理論・実験の両面から盛んに研究がなされている。高橋氏の研究対象物質Diracラインノード物質もこのトポロジカル物質に属し、 CaSb_2 と $\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$ はトポロジカル超伝導体の候補物質として注目を集めている。研究対象物質としての意義は十分認められる。高橋氏はこの2つの超伝導体の物性を調べ本博士論文にまとめている。以下にそれぞれの研究の概要と意義について述べる。

[1] CaSb_2 は2020年に前野教授のグループにより発見された新しい超伝導体で、高橋氏の研究以前には、超伝導に関する研究は皆無であった。高橋氏はSb核のNQRを低温まで行い、この超伝導がs波超伝導体であることを明らかにした。この結果から超伝導はDiracラインノードの特徴を持ったフェルミ面とは別のフェルミ面によることを指摘した。その後この超伝導体の圧力依存性が報告されたが、高橋氏は圧力下NQR測定から、圧力による超伝導の転移温度の上昇は状態密度の変化が T_c 上昇の要因ではないことを明らかにし、格子系によるものと推察した。これを確かめるために高分解X線回折による圧力下結晶構造解析を行い、10GPaまで結晶の対称性は変わらないこと、超伝導転移温度が最大を示す3 GPaあたりに格子定数の圧力依存性に微小な異常が存在することを見出した。解析の結果、体積弾性率のソフト化を伴う1次転移であることを明らかにし、NQR測定からの推測が正しいことを示した。さらに高橋氏は得られた構造を用いて第一原理計算を行い CaSb_2 の圧縮挙動はSb(1)サイトのネットワークが1次元的なジグザグ鎖から2次元的な格子へ変化する過程として理解できること、状態密度の圧力依存性の計算結果は圧力範囲全体において T_c と整合しないことを示し、超伝導の圧力依存性はフォノンによるものであることを明らかにした。結果として、測定圧力域では CaSb_2 はトポロジカル超伝導であることを示すことは出来なかったが、 CaSb_2 の超伝導が示す異常な圧力依存性の起源を解明したことは評価に値する。

[2] $\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$ はスピン軌道相互作用を無視した場合の理想的なDiracラインノード物質の候補である。更に1.7-1.8 Kで比熱のとびを伴わない超伝導を示し、トンネル分光法により非従来型表面超伝導、特にp波超伝導の可能性も報告されていたが、常伝導の電子状態については未解明であった。高橋氏は ^{31}P 核の核磁気共鳴(NMR)測定から、 $\text{CaAg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{P}$ が通常の金属では説明できない性質を示し、Diracラインノード物質であることを支持する結果を得た。また、本物質が20-30 Kにおいて弱い反強磁性的な異常を示すことを発見した。高橋氏は注意深く考察を行った結果、この磁気異常がトポロジカルな表面状態に起因した表面強磁性によって誘起されたバルク反強磁性であると結論付けた。磁性元素を含まない本物質が磁気異常を示すことは驚くべき実験結果であり、トポロジカルなバンド構造に由来する新たな磁性のメカニズムを実験的に示したことは特筆に値する。強磁性超伝導体はトポロジカルスピン三重項超伝導体の筆頭候補であるため、ドラムヘッド表面状態の強磁性は表面p波超伝導のシナリオと整合的であり、トポロジカル超伝導の可能性を示唆する興味深い実験結果である。

以上のように、本博士論文はトポロジカル超伝導の研究において大きな貢献をした。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、令和7年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認

めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降