

Discovery of superconductors without inversion symmetry – Rh_2Ga_9 and Ir_2Ga_9 空間反転対称性のない超伝導体 Rh_2Ga_9 と Ir_2Ga_9 の発見

物質系専攻 56121 芝山 武志

指導教員：高木英典 (教授)、野原実 (助教授)

キーワード: 超伝導, 空間反転対称性, スピン軌道相互作用

【はじめに】

1957年のBCS理論の発表以来、超伝導研究はBCS理論を越える新奇超伝導の発見とともに進化を遂げてきた。近年注目されている空間反転対称性の破れた物質で発現する超伝導も、そのような超伝導の理解に再考を促す発見の1つである。現在までに研究対象になってきたほとんど全ての超伝導体は空間反転対称性を持つ。そのような物質中での超伝導クーパーペアの波動関数は、対称性の要請から、 s 波（または d 波）スピン・シングレット、あるいは p 波・スピン・トリプレットの二つに厳密に分類される。しかし、空間反転対称性がない結晶構造では、スピン軌道相互作用が充分大きいとき、上記の分類に当てはまらない超伝導状態の発現、例えばスピン・シングレットとトリプレットの混成、超伝導ギャップ中のノードの形成、パウリ極限を超える上部臨界磁場 H_{c2} 、が指摘されている。実際、実験的に、そのような空間反転対称性が破れた物質中で非BCS的な振る舞いが報告されている。その代表例は重い電子系 CePt_3Si [1]や $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ [2]である。しかしながら、これらの系では、Ceの $4f$ モーメントに伴う磁性との共存や、Liを含むことによる試料の不定比性という問題があり、空間反転対称性の破れが超伝導に及ぼす影響だけを議論することが困難であった。

【目的・方針】

本研究の目的は、空間反転対称性のない超伝導研究におけるモデル物質の開発である。モデル物質に要求されることは、1. 超伝導体、2. 空間反転対称性のない結晶構造、3. 大きなスピン軌道相互作用を持つ重元素を含む化合物、4. 弱相関の非磁性体、5. クリーンな試料の5つである。これらを踏まえて、舞台を第9族遷移金属元素 Ir, Rh, Co と典型金属元素 Ga, In の二元系に定め探索を行った。その理由は、第一にこの二元系では超伝導探索が行われていないように見えること、第二にスピン軌道相互作用の大きな重元素 Ir を含んだ化合物が開発可能なこと、第三に Ga もしくは In フラックス法により純良単結晶の育成が容易であることである。この方針に従い探索を行った結果、図1に示すような空間反転対称性のない超伝導体 Rh_2Ga_9 , Ir_2Ga_9 と、空間反転対称性をもつ超伝導体 IrIn_2 の計3つの新規超伝導体を発見した。

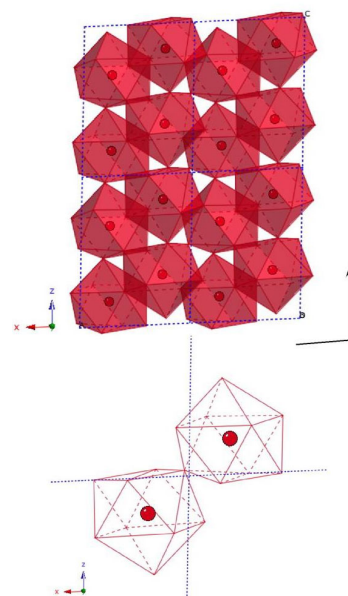


図1. Rh_2Ga_9 及び Ir_2Ga_9 の結晶構造。歪んだ Co_2Al_9 型構造 (空間群 Pc)。この結晶構造は反転対称性を持たない。

【実験方法】

Rh_2Ga_9 , Ir_2Ga_9 および IrIn_2 多結晶試料は化学量論比に秤量した原料をアーク溶融することにより合成した。 Rh_2Ga_9 と Ir_2Ga_9 は 500°C で、 IrIn_2 は 1000°C でそれぞれ 1 週間アニールした。粉末 X 線回折により試料の同定を行った。超伝導特性を明らかにするために、電気抵抗率、磁化、比熱を測定した。磁化及び零磁場中の抵抗と比熱の測定には MPMS と PPMS (Quantum Design 社製) を用いた。磁場中の比熱測定には理化学研究所の Heliox (Oxford 社製) を用いた。

【実験結果・考察】

粉末 X 線回折の結果から、 Rh_2Ga_9 , Ir_2Ga_9 および IrIn_2 が単相として得られたことが明らかになった。図 1 に示すように、 Rh_2Ga_9 と Ir_2Ga_9 の結晶構造は歪んだ Co_2Al_9 型構造 (空間群 Pc) であり、空間反転対称性を持たない[3]。 IrIn_2 の結晶構造は CuMg_2 型構造 (空間群 $Fddd$) であり、空間反転対称性を持つ。図 2 と図 3 に示すように、 Rh_2Ga_9 , Ir_2Ga_9 および IrIn_2 の超伝導転移温度はそれぞれ $T_c = 2.0$ K, 2.2 K, 2.3 K であった。これら 3 つの超伝導体の常伝導状態の電子比熱係数は小さく、電子相関は強くない。また磁性は 10^{-4} emu/mol 程度の反磁性を示すのみで、磁気秩序は形成されていない。従って、 Rh_2Ga_9 と Ir_2Ga_9 は磁性と共存していない、空間反転対称性の破れた超伝導体である。スピン軌道相互作用の小さな Rh を含む Rh_2Ga_9 は通常の BCS 超伝導体、スピン軌道相互作用の大きな Ir を含む Ir_2Ga_9 は特異な超伝導体であることが期待された。

Rh_2Ga_9 と Ir_2Ga_9 の電子比熱は、図 4 のように、等方的ギャップをもつ BCS 弱結合超伝導体において期待される温度依存性を示した。 IrIn_2 も BCS 弱結合超伝導体において期待される比熱の跳びを示した。

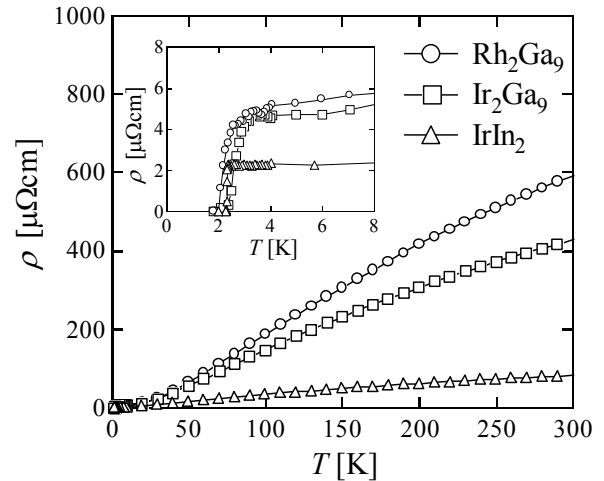


図 2. 電気抵抗率の温度依存性

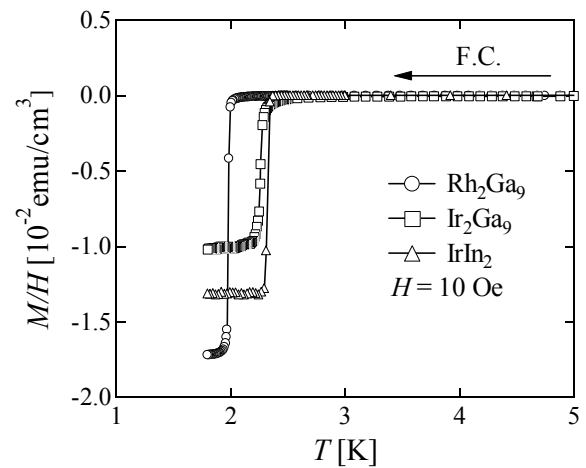


図 3. 磁化率の温度依存性

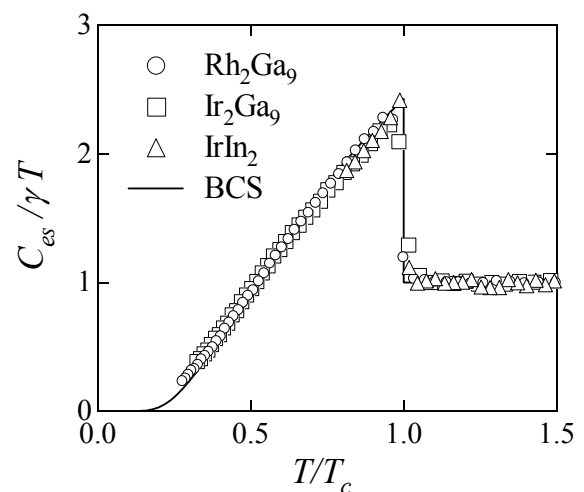


図 4. 電子比熱の温度依存性。軸は無次元化した。 Rh_2Ga_9 , Ir_2Ga_9 は 0.3 K まで IrIn_2 は 1.8 K まで測定した。

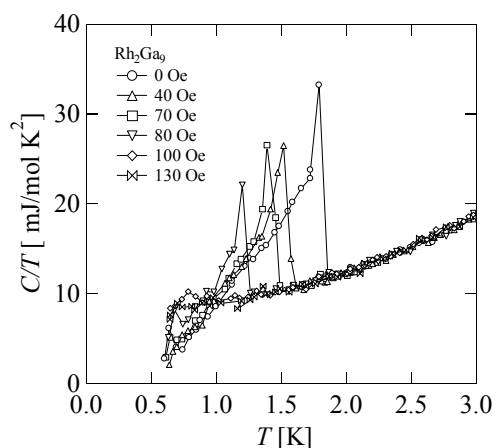


図5. 磁場下における Rh_2Ga_9 の比熱の温度依存性。

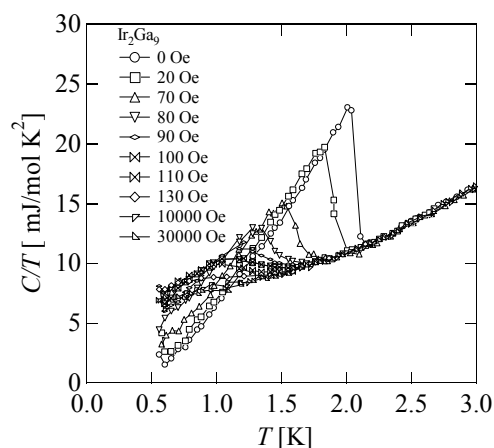


図6. 磁場下における Ir_2Ga_9 の比熱の温度依存性。

図5に示すように、 Rh_2Ga_9 の超伝導は約130 Oeの磁場下で消失した。この磁場は比熱より見積もった熱力学的臨界磁場とほぼ等しく、第I種超伝導体であるといえる。印加磁場を大きくしていても比熱の跳びはシャープな一次転移を維持している点も第I種超伝導体であることを支持している。一方、 Ir_2Ga_9 の超伝導は図6に示すように、130 Oeの磁場下でも消失していないことから、第II種超伝導体の可能性がある。1 Tの磁場下でも超伝導状態であるようにも見えることから、もし上部臨界磁場 H_{c2} がパウリ極限 ~ 3.6 Tを越えるならば、クーパーペアは単純なスピン・シングレットではないことが示唆される。

最後に3つの新規超伝導体の物理特性を表1にまとめる。

表1. 新規超伝導体の物理特性

	IrIn_2	Ir_2Ga_9	Rh_2Ga_9
crystal structure, space group	CuMg_2 type ($Fddd$)	Distorted Co_2Al_9 type (Pc)	
T_c , transition temperature (K)	2.25	2.16	1.9
γ , electronic specific-heat coefficient (mJ/mol K^2)	5.74	7.04	8.14
Θ , Debye temperature (K)	222	265	317
$\Delta C/\gamma T_c$	1.44	1.38	1.44
$\chi_{300\text{K}}$, magnetic susceptibility at 300K ($\times 10^{-5}$ emu/mol)	-5.3	-29	-26

【まとめ】

第9族遷移金属元素 Rh, Ir と典型金属元素 Ga, In を含む二元系金属間化合物を探索した結果、空間反転対称性のない超伝導体 Rh_2Ga_9 , Ir_2Ga_9 と、空間反転対称性をもつ超伝導体 IrIn_2 の計3つの新規超伝導体を発見した。 Ir_2Ga_9 において、空間反転対称性の破れとスピン軌道相互作用に起因する特異な超伝導が発現している可能性があり、より大きい磁場を印加することで、上部臨界磁場 H_{c2} の異常を調べる必要がある。

【参考文献】 [1] E. Bauer *et al.*: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 027003.

[2] H. Q. Yuan *et al.*: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 017006.

[3] M. Boström *et al.*: Z. Anorg. Allg. Chem. **631** (2005) 534.

【学会発表】 芝山武志、野原実、香取浩子、高木英典、「空間反転対称性のない Rh_2Ga_9 と Ir_2Ga_9 の超伝導」(日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島大学、2007 年 3 月 20 日)。