

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度

修士論文

空間反転対称性のない超伝導体  
Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の発見

Discovery of superconductors  
without inversion symmetry- Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> and Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub>

2007年1月30日 提出  
指導教員：高木 英典 教授  
野原 実 助教授



学籍番号：56121  
芝山 武志

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	超伝導の研究における物質探索の意義	1
1.2	超伝導の研究を進化させてきた発見	2
1.2.1	局在型磁性超伝導	2
1.2.2	重い電子系超伝導	2
1.2.3	遍歴電子強磁性超伝導	4
1.2.4	高温超伝導	4
1.3	空間反転対称性のない物質における超伝導	4
1.3.1	空間反転対称性とは	5
1.3.2	スピン軌道相互作用	5
1.3.3	フェルミ面上のスピン構造	7
1.3.4	常磁性極限 (パウリ・リミット)	9
1.3.5	CePt <sub>3</sub> Si	10
1.3.6	Li <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> B と Li <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> B	12
1.3.7	現在までの報告例の欠点	12
<b>第2章</b>	<b>本研究の目的と方針</b>	<b>15</b>
2.1	新物質探索～TM-Ga, In 系	15
2.2	空間反転対称性のない結晶構造に着目した既存の超伝導体の探索	16
<b>第3章</b>	<b>試料の合成方法及び測定方法</b>	<b>18</b>
3.1	試料の合成と評価	18
3.2	物性測定	18
3.2.1	電気抵抗率	18
3.2.2	磁化	18
3.2.3	比熱	19
3.2.4	<sup>3</sup> He による断熱蒸発冷却	20
<b>第4章</b>	<b>空間反転対称性の破れた超伝導体 Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の発見</b>	<b>23</b>
4.1	粉末 X 線回折	23
4.2	磁化・電気抵抗率	24
4.3	比熱	27
4.3.1	電子比熱係数・デバイ温度	27
4.3.2	超伝導ギャップ構造	27
4.3.3	クーパーペアのスピン部分の対称性	27

<b>第5章</b>	<b>新規超伝導体 IrIn<sub>2</sub> の発見</b>	<b>33</b>
5.1	粉末 X 線回折 . . . . .	33
5.2	磁化・電気抵抗率 . . . . .	34
5.3	比熱 . . . . .	34
<b>第6章</b>	<b>空間反転対称性の破れた超伝導体 IrZr<sub>3</sub> と PtGa の研究</b>	<b>38</b>
6.1	粉末 X 線回折 . . . . .	38
6.2	磁化 . . . . .	39
6.3	比熱 . . . . .	39
6.3.1	電子比熱係数・デバイ温度 . . . . .	39
6.3.2	超伝導ギャップ構造 . . . . .	41
6.3.3	クーパーペアのスピン部分の対称性 . . . . .	41
<b>第7章</b>	<b>総括</b>	<b>45</b>
7.1	新物質探索～TM - Ga, In 系～ . . . . .	45
7.2	空間反転対称性の破れに着目した超伝導体の探索 . . . . .	46
7.3	さいごに . . . . .	46
	<b>参考文献</b>	<b>47</b>
	<b>謝辞</b>	<b>50</b>

# 目次

1.1	ErRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub> の磁化率と抵抗率の温度依存性 . . . . .	2
1.2	Ce <sup>3+</sup> イオンの主な軌道の電子密度 . . . . .	3
1.3	超伝導状態の対称性 . . . . .	5
1.4	Nb <sub>3</sub> Sn の結晶構造 . . . . .	6
1.5	CePt <sub>3</sub> Si の結晶構造 . . . . .	6
1.6	スピン軌道相互作用によって2つに分裂したフェルミ面の模式図 ( $k_x$ - $k_y$ 平面) . . . . .	8
1.7	スピン軌道相互作用によって2つに分裂したフェルミ面の模式図 ( $k_x$ - $k_z$ 平面) . . . . .	8
1.8	分裂したフェルミ面上のクーパーペア . . . . .	8
1.9	CePt <sub>3</sub> Si の $H_{c2}$ の温度依存性 . . . . .	10
1.10	CePt <sub>3</sub> Si の比熱の温度依存性 . . . . .	11
1.11	CePt <sub>3</sub> Si の磁場侵入長の温度依存性 . . . . .	11
1.12	Li <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> B の結晶構造 . . . . .	13
1.13	Li <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> B の磁場侵入長の温度依存性 . . . . .	14
2.1	TM-Ga 二元系の超伝導体 . . . . .	16
3.1	四端子法による電気抵抗率測定 . . . . .	19
3.2	緩和法による比熱測定を行う場合の熱系の概念図 . . . . .	20
3.3	緩和法測定におけるヒーターに加える熱エネルギーと試料の温度の時間変化 . . . . .	20
3.4	<sup>3</sup> He と <sup>4</sup> He の蒸気圧 . . . . .	21
3.5	液体 <sup>3</sup> He を減圧して低温を得る装置の概略図 . . . . .	22
4.1	Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の XRD パターン . . . . .	23
4.2	Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の XRD パターン . . . . .	23
4.3	Co <sub>2</sub> Al <sub>9</sub> 型構造と Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の結晶構造 . . . . .	24
4.4	Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の磁化の温度依存性 . . . . .	25
4.5	Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の磁化の温度依存性 . . . . .	25
4.6	Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の電気抵抗率の温度依存性 . . . . .	26
4.7	Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の電気抵抗率の温度依存性 . . . . .	26
4.8	Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> と Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の比熱の温度依存性 . . . . .	28
4.9	Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> と Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の電子比熱の温度依存性 . . . . .	28
4.10	磁場下における Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の比熱の温度依存性 . . . . .	29
4.11	磁場下における Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の比熱の温度依存性 . . . . .	31
4.12	Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> と Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> の臨界磁場 $H_c(T)$ の温度依存性 . . . . .	32
5.1	IrIn <sub>2</sub> 多結晶試料の XRD パターン . . . . .	33
5.2	Ir-In 二元相図 . . . . .	33

5.3	IrIn <sub>2</sub> の結晶構造	34
5.4	IrIn <sub>2</sub> の磁化の温度依存性	35
5.5	IrIn <sub>2</sub> の電気抵抗率の温度依存性	35
5.6	IrIn <sub>2</sub> の比熱の温度依存性	36
6.1	IrZr <sub>3</sub> の XRD パターン	38
6.2	PtGa の XRD パターン	38
6.3	IrZr <sub>3</sub> ( $\alpha$ -V <sub>3</sub> S 型) と $\beta$ -V <sub>3</sub> S 型の結晶構造	39
6.4	PtGa の結晶構造	40
6.5	IrZr <sub>3</sub> の磁化の温度依存性	40
6.6	PtGa の磁化の温度依存性	41
6.7	IrZr <sub>3</sub> の比熱の温度依存性	42
6.8	PtGa の比熱の温度依存性	42
6.9	IrZr <sub>3</sub> の比熱の温度依存性	43
6.10	IrZr <sub>3</sub> の上部臨界磁場 $H_{c2}(T)$ の温度依存性	44

# 第1章 序論

## 1.1 超伝導の研究における物質探索の意義

1911年のKamerlingh Onnesによる水銀の超伝導の発見以来 [1]、超伝導の研究は新物質の発見とともに進化を遂げてきた。黎明期に行われた約40年の単体元素、金属間化合物の研究の蓄積は1957年BCS理論に結実した。電子-格子相互作用による電子対（クーパー対）形成を基礎とするBCS理論によりそれまでに発見された超伝導をほぼ完全に説明できる理論的な描像が得られた。従って、BCS理論の出現以降、超伝導は物理学の中で比較的良く理解された分野と考えられてきた。1969年に発行されたこれまでの超伝導研究の総括とでも言うべきR. D. Parksによる「Superconductivity」の序文には「It would be "the last nail in the coffin of superconductivity"」（これが超伝導の棺の最後の釘になるだろう）とまで書かれている [2]。

この状況を再び活性化させたのは、新物質による新規な超伝導の発見であった。1977年の磁性超伝導体の発見は、磁性と超伝導の共存という従来の常識を覆す新しい概念を研究者に提供した。1979年には重い電子系で超伝導が発見され、磁氣的相互作用を媒介とした超伝導の発現機構が提案された。そして1986年、BednorzとMüllerらにより転移温度  $T_c = 35\text{K}$  の超伝導が銅酸化物で発見され、これにより超伝導研究は大きな転換を迎える。銅酸化物以外にも、フラーレン化合物、硼化物などで常識を塗り替えるような高温の超伝導体が続々と発表されてきたことは記憶に新しい。

この様に超伝導の研究には、未知の現象を発現する物質の発見のたびに描像の変更を迫られ、それと同時に次の段階へと歩を進めていったという経緯がある。

そして近年再び研究者に超伝導の理解について再考を迫る発見があった。それはCePt<sub>3</sub>Siを代表とする空間反転対称性が破れている物質が示す超伝導である。このタイプの超伝導に研究者が注目しているのは、次のような理由からである。結晶に空間反転対称性があるときには、クーパーペアの波動関数は電子対の交換に関して反対称でなくてはならないという要請から、波動関数の軌道部分とスピン部分は(1)*s*波(または*d*波)+スピン・シングレットまたは(2)*p*波+スピン・トリプレットの2つの場合に明確に分類される。実際、BCS超伝導は*s*波スピン・シングレット、高温超伝導は*d*波スピン・シングレット、磁性超伝導のあるものは*p*波スピン・トリプレットであり、この分類を破る物質は今まで1つも無かったのである。しかし、結晶に空間反転対称性がないと、軌道部分は*s*波と*p*波、スピン部分はスピン・シングレットとスピン・トリプレットが混成する状態が実現する可能性が出てくる。これは、超伝導研究者が今まで一度も直面したことの無い状況である。

しかしこの種の超伝導体は現在7種が報告されているのみであり、また後に述べるように種々の欠点を含んでいる。これらの欠点を克服する理想的なモデル物質を開発することが出来れば、空間反転対称性の欠損が超伝導に与える影響についての研究は大きく進展し、我々は超伝導の新しい知見を獲得できるはずである。

## 1.2 超伝導の研究を進化させてきた発見

BCS理論の出現以降、比較的良く理解された分野と考えられてきた超伝導研究を再び活性化させる契機となったエキゾチックな超伝導を紹介する [3]。

### 1.2.1 局在型磁性超伝導

超伝導と磁性は共存しないという常識を覆す超伝導体は1977年に発見された。MatthiasとMapleらによって発見された希土類のロジウム硼化物  $\text{RERh}_4\text{B}_4$  [7] やIshikawaとFischerらによって発見された希土類モリブデン硫化物  $\text{REMo}_6\text{S}_8$  [8] においては、超伝導と磁気秩序が同一の化合物で起こる。しかし、これらの磁性と超伝導は共存しているというより競合しているといった方が正しい。図1.1に  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の磁化率と電気抵抗の温度依存性を示す。図1.1に  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  に見られるように、いったん超伝導に転移した後、更に低温で強磁性秩序が発生すると超伝導は壊れてしまい常伝導状態に戻ってしまう。これは強磁性にオーダーすることによって、内部磁場が超伝導の臨界磁場  $H_{c2}$  を超えてしまったために、強磁性発現とともに超伝導が破壊されたと考えることができる。

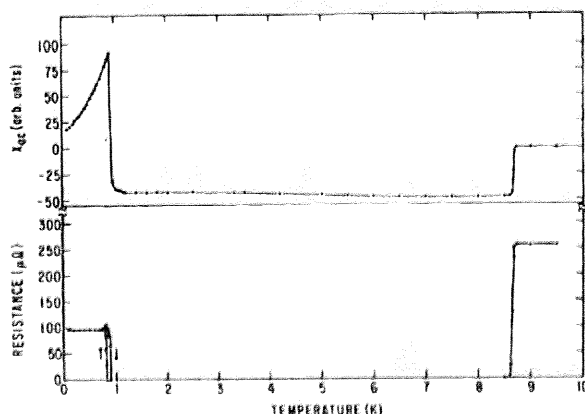


図 1.1:  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の交流磁化率（上）及び直流電気抵抗率（下）の温度依存性。上部臨界温度  $T_{c1} \sim 8.7\text{K}$  以下で超伝導状態になり、下部臨界温度  $T_{c2} \sim 0.9\text{K}$  で再び常伝導状態に戻る。

これらの化合物では、磁気モーメントは格子点上に局在した希土類の  $4f$  電子によって担われており、超伝導は主に遷移金属からの  $d$  電子によって担われている。このため超伝導の発現のメカニズムに磁性はあまり寄与しておらず、クーパ対の形成機構は従来型超伝導と同様に、電子-格子相互作用を媒介としている。

### 1.2.2 重い電子系超伝導

誰もが認める磁性と共存する超伝導の代表といえば、重い電子系超伝導と呼ばれる物質群である。最初の強相関電子系超伝導である  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  が1979年に発見されて以来 [9]、多くのCe、U化合物において重い電子系超伝導が発見されており、その歴史は20年を超えている。重い電子系とは、電子の有効質量が通常の金属の数百倍から数千倍にも達するものを指す。つまり、見かけ上非常に重い粒子が伝導電子となっている系が重い電子系で

ある。このような系において発現する超伝導は重い電子系超伝導と呼ばれ、その発現機構には磁氣的相互作用が重要な役割を担っている。

重い電子系の化合物は、Ceのような  $f$  電子を持つイオンを含んでいる。 $f$  電子の軌道は、図 1.2 に示したようにならかなり原子核に近く、他の軌道との混成が少ない。つまり局在性が強く、そのため同じ軌道に2個電子が入った場合のクーロン反発エネルギーが非常に大きい、すなわち、電子相関が非常に強い。このため、通常は  $Ce^{3+}$  の場合、各格子点に1個の  $4f$  電子が局在している方が安定である。これらの  $4f$  電子間には、伝導電子を介した磁氣的相互作用として知られる RKKY 相互作用が存在しており、多くの Ce 化合物では反強磁性秩序を示す。

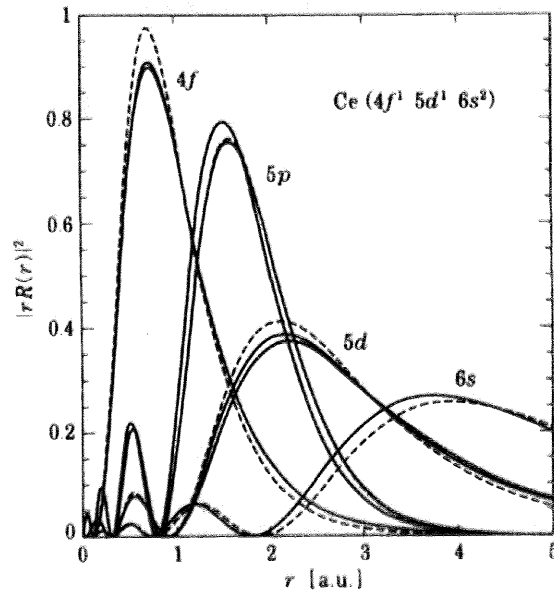


図 1.2:  $Ce^{3+}$  イオンの主な軌道の電子密度。点線は非相対論、実線は相対論の結果。

RKKY 相互作用以外に、 $f$  電子系化合物、特に Ce 化合物では近藤効果と呼ばれる  $4f$  電子と伝導電子の混成による効果が多く見られる。元来局在の性質を持った  $4f$  電子が、伝導電子と混成することでバンド中に伝導電子として広がる。重い電子系化合物では、局在的な性質を持つ RKKY 相互作用と、遍歴的な性質を持つ近藤効果が競合している。その結果電子相関が強く、多くの場合で反強磁性的な相互作用を有した、有効質量の非常に大きな系が出来上がる。

電子相関が非常に強い、つまり電子間の斥力が大きいということは、クーパー対を形成する電子間引力を生じにくいということである。事実、重い電子系超伝導では BCS 型の電子-格子相互作用を媒介としたクーパー対形成は起こっていない。では超伝導のクーパー対にはどのような引力が働いているのかということ、強い電子相関からくる磁氣的相互作用が時として有効な引力を生じるのである。この様な磁氣的スピン揺らぎを媒介としてクーパー対が形成されている。このような磁氣的スピン揺らぎを媒介とした超伝導体では、 $s$  波対称性のクーパー対が形成されにくく、NMR による核スピン格子緩和率やナイトシフトの測定から、異方性のある  $d$  波対称性のクーパー対が形成されることが明らかになっている。



### 1.2.3 遍歴電子強磁性超伝導

重い電子系超伝導の多くは、反強磁性的スピン揺らぎを媒介にクーパー対が形成されていた。2000年の遍歴電子強磁性体初の超伝導体である  $\text{UGe}_2$  の発見は強磁性的スピン揺らぎも対形成の要因になることを示した [14]。このタイプの超伝導がこれまでのものと大きく異なる点は、強磁性体であること、そしてその強磁性を担っているのが超伝導に関与している伝導電子であることの2点である。同じ電子が強磁性秩序と超伝導の両方を担っていることから、強磁性とミクロに共存した超伝導であると考えられており、実際  $\text{UGe}_2$  において、NMRの研究から、バルク超伝導と強磁性の共存を強く示唆する結果が報告されている [10]。

BCS超伝導、局在磁性超伝導、そして異方性を有する重い電子系超伝導の多くは、そのクーパー対がスピン・シングレットになるペアを組んでいた。しかし、遍歴電子強磁性体においてはシングレットのペアを形成できない。バンド強磁性は、アップスピンバンドとダウンスピンバンドの間に交換分裂が生じ、全体でアップスピンとダウンスピンの数が異なることによって、自発的な磁化を生じる。このため、強磁性状態においてはフェルミ面上に  $|+\mathbf{k}\uparrow\rangle$  の電子とスピン・シングレットと組む  $|-\mathbf{k}\downarrow\rangle$  の電子は存在しないことになる。よって、遍歴強磁性状態で発現する超伝導においては  $|+\mathbf{k}\uparrow\rangle$  と  $|-\mathbf{k}\uparrow\rangle$  の電子がペアを組んだスピン・トリプレットのクーパー対が形成されていると考えられている。そしてその媒介をしているのが強磁性的スピン揺らぎということである。スピントリプレットが実現している場合には、クーパー対の波動関数の軌道部分についても変更が加えられる。フェルミ粒子である電子は、粒子の交換に際して符号が変化しなくてはならない。このため、粒子の交換に対してスピン部分が符号を変えないトリプレットの場合は、軌道部分は奇関数、すなわち  $p$  波（あるいは  $f$  波）の対称性ともっていなければならない。

### 1.2.4 高温超伝導

IBM チューリッヒ研究所の Bednorz と Müller が La-Ba-Cu-O 系で 30K を超える高温超伝導の存在を示唆したのは、1986年に発表した論文中である [12]。11月には東京大学工学部の田中グループの内田と高木らによってマイスナー効果の存在が確認され [11]、これをきっかけとしてその年末から翌年にかけて世界的な研究フィーバーが巻き起こり、社会現象にまでなった。1987年初頭から数年間にわたる高温超伝導物質の探索・合成と物性についての全世界規模での集中的な研究は、科学史上特筆されるべきものである。1987年の初めには早くも転移温度が 90K を超える画期的な高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [13]、およびその類縁物質が多く発見された。現在、水銀系で常圧下で最高の約 135K、また高圧下では 150K を超える高温超伝導体が発見されている。

## 1.3 空間反転対称性のない物質における超伝導

前節紹介した磁性超伝導、高温超伝導は研究に大きなインパクトを与えたエキゾチック超伝導であったが図 1.3 に示す対称性の分類から外れるものは無かった。しかし、空間反転対称性がなくなるとこの分類はもう成り立たなくなり、これらの超伝導状態が混成する可能性が示唆されている。この節では結晶構造の空間反転対称性の破れがどのように、電

子状態に影響するのか、順を追って説明する [30]。



	軌道部分	スピン部分
BCS超伝導 高温超伝導	 s波      d波 偶	$ ↑↑\rangle -  ↓↓\rangle$ スピンシングレット
磁性超伝導の一部	 p波 奇	$ ↑↑\rangle \quad  ↑↓\rangle +  ↓↑\rangle \quad  ↓↓\rangle$ スピントリプレット

図 1.3: 超伝導状態の対称性。結晶構造の空間反転対称性が破れている場合は、この分類に従わない超伝導状態が実現する可能性がある。

### 1.3.1 空間反転対称性とは

空間反転対称性がある状態とは、ある原点に関して座標変換  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  を行った場合、座標変換前と同一の状態になることである。その原点を反転中心と呼ぶ。空間反転対称性のある結晶構造の例として  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  の結晶構造を、空間反転対称性の無い結晶構造の例として  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の結晶構造を示す。

典型的な A15 型超伝導体である  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  の単位格子は立方晶であり、図のように、非常に対称性の高い構造を有している。反転中心は単位格子の中心に位置している Sn 原子であることは容易に分かる。確かに、単位格子の中心の Sn 原子を原点にとって、各原子に対して座標変換  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  を行った場合、座標変換する前と同一の構造になる。

一方、空間反転対称性の破れた超伝導の研究のさきがけとなった物質  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の単位格子は正方晶であり、 $c$  軸は他の  $a$  軸  $b$  軸とは区別される。仮に  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  の様に、単位格子の中心を原点として座標変換した場合、Ce 原子は変換後も同一の位置に収まるが、Pt 原子及び Si 原子は変換の前後で位置が変化してしまう。この単位格子中には反転中心は存在しない。すなわち、この系は座標変換  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  に関して一般に非対称であり、このことをもってして「系に空間反転対称性が無い」と言う。

### 1.3.2 スピン軌道相互作用

このような空間反転対称性の無い結晶構造を有する超伝導体の電子構造は、スピン軌道相互作用を通して変更を受ける。

電場  $\mathbf{E}$  中を速度  $\mathbf{v}$  で走る電子は、次のスピン軌道相互作用のエネルギーを持つ。

$$H_{\text{SO}} = -\frac{e\hbar}{2mc^2} [\mathbf{v} \times \mathbf{E}] \cdot \mathbf{S} \equiv \mathbf{G} \cdot \mathbf{S}. \tag{1.1}$$

結晶に空間反転対称性があれば、電子の感じるポテンシャル  $V(\mathbf{r})(\mathbf{E} = \nabla V(\mathbf{r}))$  は単位格子中に反転中心を持ち、結晶中の電子の Bloch 関数を  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  として、スピン軌道相互作用  $H_{\text{SO}}$  の単位格子中の平均は零となる [4]:

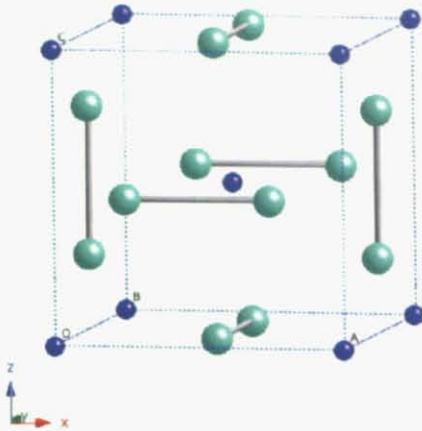


図 1.4:  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  の結晶構造。空間反転対称性がある例。単位格子の中心に位置する Sn 原子を原点とした場合、座標変換  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  の前後で全く構造を変えない。

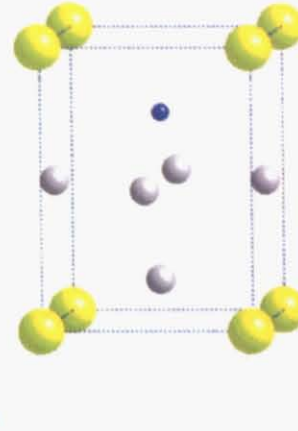


図 1.5:  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の結晶構造。空間反転対称性が無い例。単位格子中にその座標変換の前後で構造が同一になるような原点は存在しない。

$$\begin{aligned} \int_{u.c.} \phi_k^*(\mathbf{r}) \mathbf{G} \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \int_{u.c.} \phi_k^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{e\hbar}{2mc^2} [\mathbf{v} \times \mathbf{E}] \right) \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{e\hbar}{2mc^2} \int_{u.c.} \mathbf{J}_k(\mathbf{r}) \times \nabla V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{J}_k(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2mi} [u_k^*(\mathbf{r})(i\mathbf{k} + \nabla)u_k(\mathbf{r}) + u_k(\mathbf{r})(i\mathbf{k} - \nabla)u_k^*(\mathbf{r})]. \quad (1.3)$$

つまり、結晶に空間反転対称性が破れている場合、スピン軌道相互作用の影響は無いのである。

しかし、空間反転対称性が欠損している系では、電子の感じるポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  もまた空間反転対称性を失っているため、式 (1.2) は有限の値をとる、すなわち、有限のスピン軌道相互作用がもたらされることになる。

このような、空間反転対称性の欠損によって生じるスピン軌道相互作用を考慮して、 $\text{CePt}_3\text{Si}$  の電子構造を記述するモデルとして次のようなハミルトニアン  $H = H_0 + H_1$  が考えられた [5]。 ( $c_{\mathbf{k}\eta}^\dagger$  と  $c_{\mathbf{k}\eta}$  は波数  $\mathbf{k}$ 、スピン  $\eta$  の準粒子の生成消滅演算子。  $\epsilon(\mathbf{k})$  はスピン軌道相互作用の無い時の分散関係。  $\hat{\sigma}$  はパウリ行列からなるベクトル。  $\alpha$  はスピン軌道相互作用の強さを表すパラメーター。 )

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \eta} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\eta}, \quad (1.4)$$

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}, \eta, \eta'} \alpha \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\sigma}_{\eta\eta'} c_{\mathbf{k}\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\eta'}, \quad (1.5)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{k_F} (-k_y, k_x, 0). \quad (1.6)$$

この  $H_1$  と  $\alpha \mathbf{g}(\mathbf{k})$  はそれぞれ、上述のスピン軌道相互作用  $H_{\text{SO}}$  と  $\mathbf{G}$  の単位格子中の平均に対応している。式(1.6)では  $\mathbf{g}(\mathbf{k})$  の具体的な形を与えているが、この形のスピン軌道相互作用を「Rashba型のスピン軌道相互作用」と呼ぶ [6]。そのベクトルの形は、CePt<sub>3</sub>Siのように  $z \leftrightarrow -z$  の鏡像反転が破れている系では、電場は  $\mathbf{E} \parallel \hat{z}$  であり、したがって  $\mathbf{G} \sim \mathbf{v} \times \mathbf{E} \sim \mathbf{k} \times \mathbf{E}$  は  $\mathbf{G} \sim \mathbf{k} \times \hat{z} = (k_y, -k_x, 0)$  となることから導かれる。係数は規格化因子である。別の結晶対称性の系に対しては、別の形の  $\mathbf{g}(\mathbf{k})$  を考えることになる。

### 1.3.3 フェルミ面上のスピン構造

1.3.2のスピン軌道相互作用の影響が、どのように超伝導状態に反映されるのかを見ていく。ハミルトニアン  $H = H_0 + H_1$  は次式のようにスピン空間の  $2 \times 2$  行列で表すことが出来るが、スピン軌道相互作用  $H_1$  があるために非対角行列になっている。

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \epsilon(-\mathbf{k}) \end{pmatrix} - i\alpha \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{k_F} \begin{pmatrix} 0 & k_- \\ -k_+ & 0 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

ただし、 $k_\pm \equiv k_x \pm k_y$  とする。この  $\hat{H}$  は次のユニタリ行列によって対角化される [26], [31]。

$$\hat{U}_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i\bar{k}_- \\ -ik_+ & 1 \end{pmatrix}, \hat{U}_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i\bar{k}_- \\ k_+ & 1 \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

ただし、 $\bar{k}_\pm = k_\pm / |k_\pm| = (k_x \pm ik_y) / \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  である。これにより、

$$\hat{U}_k^\dagger \hat{H} \hat{U}_k = \begin{pmatrix} \epsilon(\mathbf{k}) - \alpha |\mathbf{g}(\mathbf{k})| & 0 \\ 0 & \epsilon(\mathbf{k}) + \alpha |\mathbf{g}(\mathbf{k})| \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

となる。このことは、スピン軌道相互作用  $H_1$  によってスピン縮退が解けて、バンドが2つ ( $\xi_\pm(\mathbf{k}) \equiv \epsilon(\mathbf{k}) \pm \alpha |\mathbf{g}(\mathbf{k})|$ ) に分裂していることを意味する。 $\mathbf{g}(\mathbf{k})$  として Rashba 型の式(1.6)を採用した場合の2つに分裂したフェルミ面の模式図を図 1.6, 1.7 に示す。

図 1.6, 1.7 に示すように、フェルミ面のスピン構造が非常に特徴的であることが分かる。式のユニタリ行列  $\hat{U}_k$  は、スピン空間での回転を表す。そしてその  $\hat{U}_k$  は波数の方向  $\mathbf{k}$  に依存している。スピン量子化軸が  $z$  軸である非対角ハミルトニアンの式に  $\hat{U}_k$  を作用させて各波数の方向  $\mathbf{k}$  ごとにスピン空間で回転を行い、その結果対角化された式を得るので、スピン量子化軸は各波数の方向  $\mathbf{k}$  ごとに回転している。従って、図 1.6 のようにフェルミ面上の各点ごとに、それぞれ異なった方向にスピン量子化軸が向くことになる。

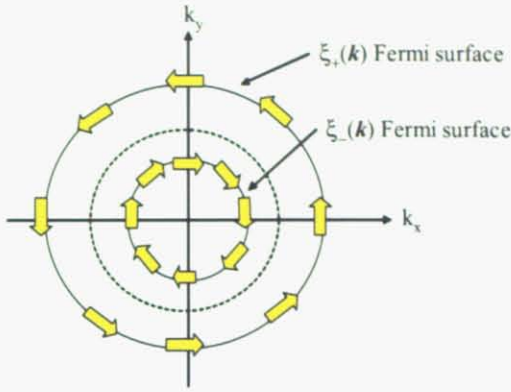


図 1.6: スピン軌道相互作用によって2つに分裂したフェルミ面の模式図 ( $k_x$ - $k_y$  平面)。点線は分裂前のフェルミ面。矢印はそれぞれのフェルミ面上のスピンの向きを表す。

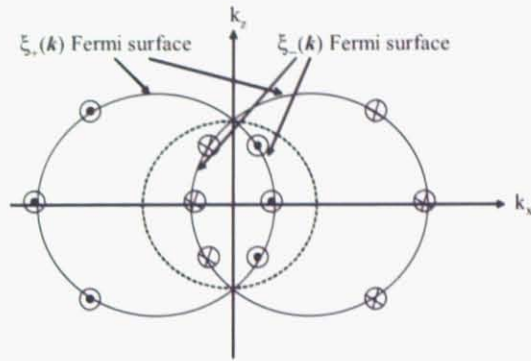


図 1.7: スピン軌道相互作用によって2つに分裂したフェルミ面の模式図 ( $k_x$ - $k_z$  平面)。点線は分裂前のフェルミ面。黒丸は紙面から手前方向、バツ印は手前から紙面方向を示す。

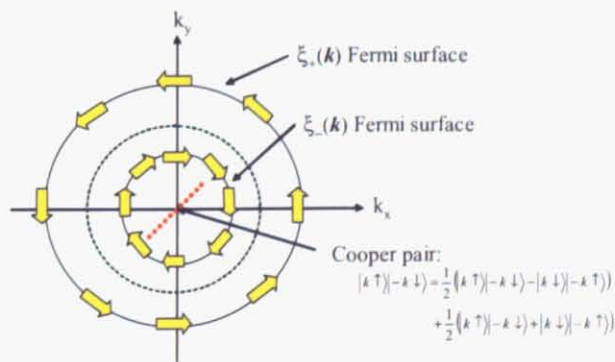


図 1.8: 分裂したフェルミ面上のクーパーペア。クーパーペアはスピン・シングレットではなく、スピン・シングレットとスピン・トリプレットと混成状態になる。

これは、一様磁場によってゼーマン分裂した2つのフェルミ面では、全ての波数方向について磁場に平行な共通の量子化軸を持つことと対照的である [32]。

このようにスピン軌道相互作用の影響でフェルミ面が2つに分裂している場合、クーパーペアは単純なスピン・シングレットにはなれない。図 1.8 に示すように、波数  $k$ 、アップスピン↑の電子  $|k \uparrow\rangle$  と波数  $-k$ 、ダウンスピン↓の電子  $|-k \downarrow\rangle$  がクーパーペア  $|k \uparrow\rangle|-k \downarrow\rangle$  を組むとする。このとき、スピン・シングレットのもう一つの状態  $|k \downarrow\rangle|-k \uparrow\rangle$  は他方のフェルミ面に形成されなければならないので、その2つの状態の重ねあわせ、すなわちスピン・シングレットの形成は不可能である。このとき、状態  $|k \uparrow\rangle|-k \downarrow\rangle$  は、

$$\begin{aligned} |k \uparrow\rangle|-k \downarrow\rangle &= \frac{1}{2} (|k \uparrow\rangle|-k \downarrow\rangle - |k \downarrow\rangle|-k \uparrow\rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2} (|k \uparrow\rangle|-k \downarrow\rangle + |k \downarrow\rangle|-k \uparrow\rangle) \end{aligned} \quad (1.10)$$

と表現することが出来る。第一項がスピン・シングレット成分、第二項がスピン・トリプレット成分であることをから、状態  $|k \uparrow\rangle|-k \downarrow\rangle$  はスピン・シングレットとスピン・トリプレットの混成状態であると言える [33]。

### 1.3.4 常磁性極限 (パウリ・リミット)

スピン・シングレットのクーパーペアに磁場を印加していくと、アップスピンとダウンスピンが対となっているシングレットのクーパーペアを組むよりもクーパーペアを壊してスピンの向きをそろえパウリ常磁性を示した方がエネルギーの利得が大きくなる局面が現われる。この超伝導の凝縮エネルギーとパウリ常磁性のエネルギー利得の競合によって決まる上部臨界磁場  $H_{c2}$  の制限をパウリの常磁性極限 (パウリ・チャンドラセカル・クログストン・リミット) と呼ぶ [28]。上部臨界磁場  $H_{c2}$  がパウリ・リミットを越えているかどうかを調べることで、超伝導クーパーペアのスピン部分の対称性に関する情報を得ることが出来る。

クーパーペアがスピン・シングレットのときを考える。パウリ常磁性の磁化率を  $\chi_P$  とすると、 $H$  の磁場中でパウリ常磁性を示すことによる系のエネルギー利得は

$$E_P = \int M dH = \frac{1}{2} \chi_P H^2 \quad (1.11)$$

である。 $T = 0\text{K}$  でのアップスピンバンドとダウンスピンバンドのフェルミ準位における状態密度をそれぞれ  $D(\epsilon_F)$  とすると、パウリ常磁性磁化率は  $\chi_P = 2\mu_B^2 D(\epsilon_F)$  であり、エネルギー利得は

$$E_P = (\mu_B H)^2 D(\epsilon_F) \quad (1.12)$$

となる。一方、BCS 理論によると  $T = 0\text{K}$  における凝縮エネルギーは、絶対零度のエネルギーギャップを  $\Delta(0)$  として

$$E_{\text{S.C.}} = \frac{1}{2} D(\epsilon_F) \Delta^2(0) \quad (1.13)$$

と書けるので、式 (1.12) と式 (1.13) より

$$H = \frac{\Delta(0)}{\sqrt{2}\mu_B} \quad (1.14)$$

となる。この磁場の値は状態密度  $D(\epsilon_F)$  には依存していない。 $2\Delta(0) = 3.5k_B T_c$  を仮定することで最終的な表式

$$H_{\text{Pauli}} = \frac{3.5k_B}{2\sqrt{2}\mu_B T_c} = 1.84T_c \quad (1.15)$$

を得る。磁場の単位は T で、例えば  $T_c = 2\text{K}$  の超伝導体の場合、パウリ・リミットは  $H_{\text{Pauli}} = 3.68\text{T}$  となる。クーパーペアがスピン・シングレットの対称性を持つならば、上部臨界磁場  $H_{c2}$  はこれを超えることができない。

しかし、スピン・トリプレットの場合は、もともとクーパーペアのスピン向きはそろっているため、パウリ常磁性のエネルギー利得による制限はなく、パウリ・リミットを超える上部臨界磁場  $H_{c2}$  が可能となる。従って、上部臨界磁場  $H_{c2}$  が超伝導転移温度  $T_c$  から見積もられるパウリ・リミットを超えるならば、超伝導クーパーペアの状態は単純なスピン・シングレットではないことが示唆される。

### 1.3.5 CePt<sub>3</sub>Si

CePt<sub>3</sub>Si は重い電子系の超伝導体としてはじめての、空間反転対称性の欠損した結晶構造を持つ物質として発見された [15]。図 1.9 に見るように、上部臨界磁場  $H_{c2}$  の測定値 ( $\sim 3-5\text{T}$ ) が、超伝導転移温度  $T_c \approx 0.75\text{K}$  から評価されるパウリ・リミット ( $\sim 1\text{T}$  をはるかに超えていることから [15] [16]、クーパーペアは従来のスピン・シングレットではないことが推察されている。この物質では Ce 原子サイトに磁気モーメントが存在していると考えられ、中性子散乱実験によると、モーメントは  $ab$  面内に向いており、その面内で強磁性的、 $c$  軸方向に沿って反強磁性的にオーダーしている [18]。図 1.10 に示すようにこの磁気オーダーは  $T_N = 2.2\text{K}$  以下で起き、 $T_c$  以下では超伝導と共存している [17] [19]。

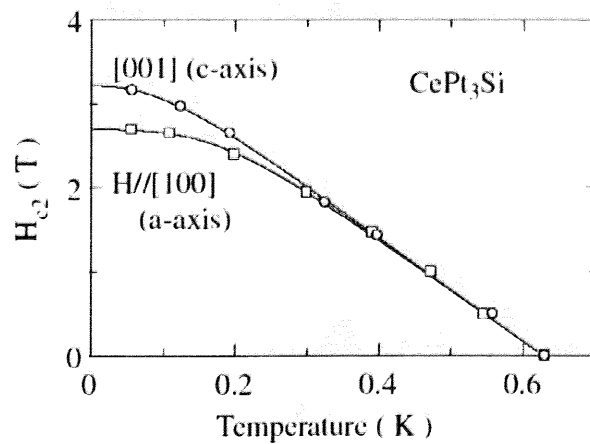


図 1.9: CePt<sub>3</sub>Si の  $H_{c2}$  の温度依存性 [16]。  $H_{c2}(0)$  が約 3T であり、パウリ・リミット  $\sim 1\text{T}$  を大きく超えている。クーパーペアの状態は単なるスピン・シングレットではないと考えられる。

比熱の初期の測定結果においては、零温度の極限での  $C/T$  の値に大きな残留値が見られていた [15]。ところが最近の試料の質の向上により、実験において  $C/T$  の残留値はほぼ零に近くなっている [20]。また、従来の試料において、超伝導転移に伴う比熱の跳びが

かなりブロードであったため、 $\text{UPt}_3$  のような超伝導二段転移の可能性がかつては指摘されてきた [22] [23]。しかし、比熱の跳びがよりシャープな質の良い試料での実験結果は、跳びは一段だけであり、 $T_c = 0.46\text{K}$  を示し、またそのピークは高温側に小さなテールを  $0.8\text{K}$  あたりまで持つ [21]。そして、その  $0.8\text{K}$  付近は、同じ試料の電気抵抗が減少をはじめめる温度に等しいことから、従来の転移温度  $0.75\text{K}$  はもしかすると真のバルクの転移温度ではないかもしれない。

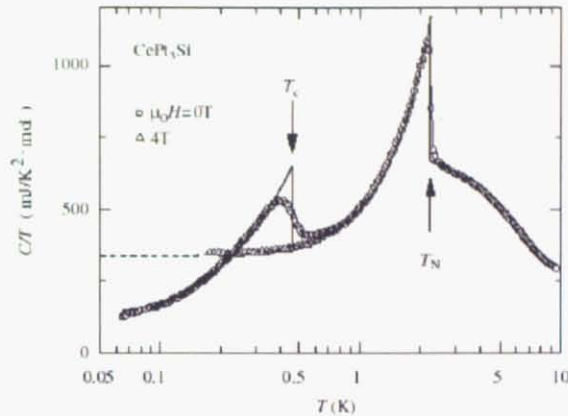


図 1.10:  $\text{CePt}_3\text{Si}$  純良単結晶の比熱の温度依存性 [21]。反強磁性的磁気秩序が  $T_N = 2.2\text{K}$  以下で起き、 $T_c = 0.46\text{K}$  以下では超伝導と共存している。 $T_c$  はサンプルの質に依存する。

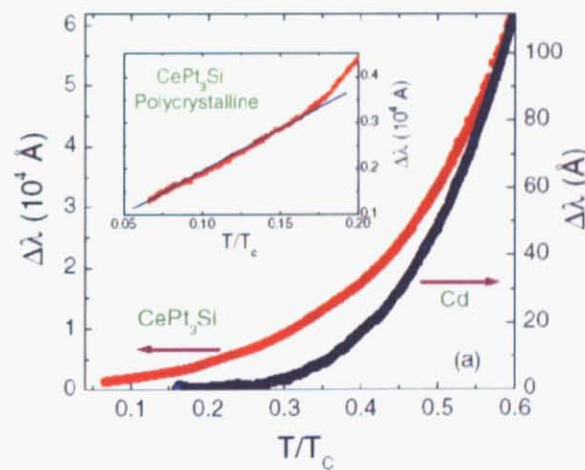


図 1.11:  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の磁場侵入長の温度依存性 [25]。低温の温度依存性が  $T$  のべき乗になっている。超伝導ギャップ中にノードが存在することを示唆している。

超伝導のギャップ構造については、熱伝導 [24] 及び磁場侵入長 [25] の測定から、超伝導状態の準粒子励起のギャップ構造において、ラインノードが存在していることが実験的に確かめられている。ラインノード出現の起源には諸説があり、未だ確定していないのが現状である。結晶構造の空間反転対称性の破れに伴う、スピン・シングレットとスピン・トリプレットの混成によるノードの出現という機構以外にも、例えば、(1) $\text{CePt}_3\text{Si}$  では反強磁性的磁気秩序と超伝導が共存していると考えられるため、その磁気秩序の影響で超伝導ギャップにノードが出来る [26] [27]、(2) $\text{CePt}_3\text{Si}$  のフェルミ面の特異性によりギャップ



ノードが出現する、(3)FFLO状態のように超伝導ギャップは実空間において値が零になるノードをもち、零磁場でも熱力学量の温度依存性はべき上の振る舞いとなる、というシナリオが提案されている。

### 1.3.6 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$

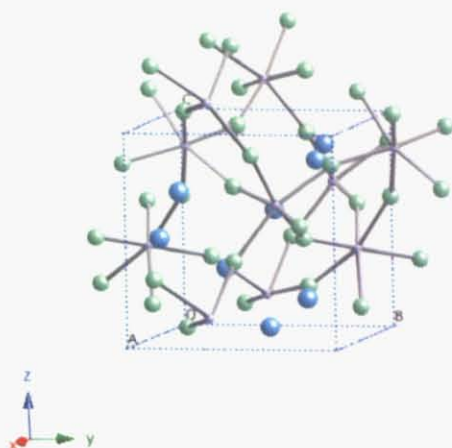
$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  は、互いに同じ立方晶の結晶構造を持ち、結晶の  $a, b, c$  軸にそれぞれ垂直な面についての鏡像反転対称性が欠損している [34], [35], [36] [37]。これらの物質は磁気秩序や強相関電子の存在の兆候は示していない [38] [39]。しかも、これらの物質では、Pt原子とPd原子の違い、すなわちスピン軌道相互作用というパラメーターの違いが与える影響を露わに見ることが出来ると考えられる。したがって、この2つの超伝導体はこの分野の研究における現在のところの理想的モデル物質ということが出来るだろう。

前節までに述べたように、スピン・シングレットとトリプレットの混成という新奇な超伝導が起こるための必要条件が、結晶の空間反転対称性の欠損とスピン軌道相互作用の大きな元素を含むことの2点だったことを考えると、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  が  $s$  波スピン・シングレットのコンベンショナルな超伝導体で  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  が非  $s$  波のアンコンベンショナルな超伝導体であることが予想される。実際、実験的に  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  は超伝導ギャップがフルに開いた  $s$  波超伝導体 [40] [41] [42] [43] [44]、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  はギャップにラインノードがあるアンコンベンショナルな超伝導体 [40] [41] である事が示唆されている。

また、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  の組で興味深い点は、Pd原子をPt原子で置換した物質  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  もまた超伝導を示しており、その際、超伝導転移温度  $T_c(x)$  が、置換率  $x(0 \leq x \leq 1)$  の変化に伴ってスムーズに変化しているように見えることである [36]。転移温度  $T_c(x)$  に異なったペアリング間での相転移を起こす兆候は見られていない。前述のように  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  ( $x = 0$ ) で  $s$  波超伝導のフル・ギャップ状態、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  ( $x = 1$ ) でアンコンベンショナル超伝導を示唆するラインノード・ギャップ状態であるため、もしそれらの互いに異なるペアリング間での相転移がどこかの  $x(0 \leq x \leq 1)$  で起きるならば、転移温度  $T_c(x)$  にもなんらかのアンローマリーが観測されてもおかしくないはずである。しかし、そのようなアンローマリーは実験的に観測されていない。このことは、これら空間反転対称性が欠損した超伝導体において、シングレット・トリプレット混合の超伝導状態が実現しているのであれば、Pd→Pt置換率  $x$  の変化に伴うスムーズな転移温度の変化は、シングレット・トリプレット混合比の相転移を伴わないスムーズな変化によって自然に理解できる可能性がある。このことは是非はまだ十分には調べられておらず、今後の研究を待たなくてはならない。

### 1.3.7 現在までの報告例の欠点

現在までのこの分野に関連する報告は、 $\text{CePt}_3\text{Si}$ 、 $\text{CeIrSi}_3$ 、 $\text{CeRhSi}_3$ 、 $\text{UIr}$ 、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 、 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  のわずか7例のみである。 $\text{CePt}_3\text{Si}$ 、 $\text{CeIrSi}_3$ 、 $\text{CeRhSi}_3$ 、 $\text{UIr}$  はCeやUの  $f$  電子の磁気モーメントを持っている。この様な系では、磁気秩序と超伝導が共存しているため、超伝導の本質は非常に複雑であり、1.3.5で述べたようなアンコンベンショナルな超伝導の起源を空間反転対称性の欠損のみに求めることは難しい。事実、そのアンコンベンショナルな超伝導を、磁性超伝導のような磁気秩序を介した超伝導として説明する理論も存在しているのである。また  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 、 $\text{KOs}_2\text{O}_6$  ではLiやKのような不定比性につながる

図 1.12:  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  の結晶構造

アルカリ金属を含むことから、転移温度以下の物理量のべき乗温度依存性はサンプルの汚さ、すなわち不定比性によるものではないだろうかという懸念もある。汚いサンプルでは、超伝導ギャップがフルに開いていても、有限の状態密度がギャップ中に存在しており、そのため物理量の低温温度依存性が指数関数に乗らない。実際、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  の過去の文献 [39] では、比熱は指数関数的温度依存性をもつとしており、低温での不一致は不定比性によるものとしている（その後の論文では温度の2乗でフィッティングしている）。

このように空間反転対称性の破れた超伝導の分野における現在までの物質例には、少数であるとともに、磁性との共存や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る。

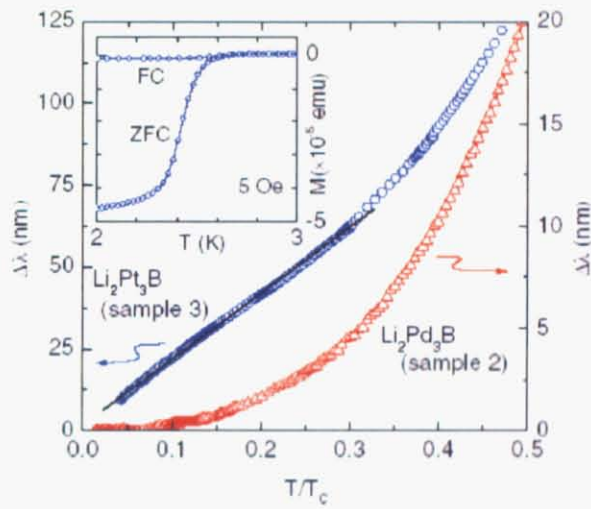


図 1.13:  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  の磁場侵入長の温度依存性 [40]。  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  で低温の温度依存性が  $T$  のべき乗になっている。超伝導ギャップ中にノードが存在することを示唆している。  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  とのスピンの軌道相互作用の違いを見ていると考えられる。

## 第2章 本研究の目的と方針

前節で述べたように、空間反転対称性の破れた結晶構造では、スピン軌道相互作用が十分大きいとき、スピン・シングレットとスピン・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・リミットを超える上部臨界磁場  $H_{c2}$  などの特異な超伝導状態の発現が示唆されている。実際、実験的に、そのような空間対称性の破れた物質中で非BCS的な振る舞いが報告されており、その代表例は重い電子系  $\text{CePt}_3\text{Si}$  や  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  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。

本研究の目的は、そのような現在の状況を打開する、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、次の指針のもとに物質探索を行った。

### 2.1 新物質探索～TM-Ga, In系

上記のモデル物質の条件を全て満たす新規の超伝導体を開発するため、探索の舞台として、遷移金属元素と典型金属 Ga, In の二元系金属間化合物に着目した。表 2.1 に遷移金属-Ga 二元系で発見されている超伝導体を示す。表 2.1 に示すように、遷移金属・ガリウム二元系金属間化合物は80個以上報告されている。そのうち超伝導を発現するものは16個で、それは3～6族及び10、11族の白金と金との化合物である。7～9族の遷移金属との組み合わせで超伝導は発現していない。さらに、7族の遷移金属・ガリウム二元系金属間化合物  $\text{FeGa}_3$ ,  $\text{RuGa}_3$ ,  $\text{OsGa}_3$  は金属元素のみから組成されているにもかかわらず半導体的電気伝導性を示す [45]。このことから、この系は超伝導探索の舞台としてだけでなく、新奇な電子物性の探索の舞台としても期待できる。一方、遷移金属・インジウムの二元系金属間化合物では、インジウムの単体が常圧で約3Kのバルク超伝導体であるにもかかわらず超伝導はほとんど報告されていない。従って、遷移金属・インジウムの二元系も新規超伝導の探索の舞台になる。また、ガリウムやインジウムの化合物はフラックス法によって比較的容易に純良単結晶を育成できるものが多いこともこの系の長所である。

この系で、大きなスピン軌道相互作用を持つ重元素である Ir を用いて物質開発を行うことで目標を達成することが可能であると考えた。

結果、空間反転対称性のない超伝導体  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$ ,  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  と空間反転対称性のもつ超伝導体  $\text{IrIn}_2$  の計3つの新規超伝導体を発見した。

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21 <b>Sc</b> ScGa ScGa <sub>2</sub> ScGa <sub>3</sub>	22 <b>Ti</b> Ti <sub>2</sub> Ga Ti <sub>3</sub> Ga	23 <b>V</b> V <sub>3</sub> Ga V <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub> VGa	24 <b>Cr</b> CrGa CrGa <sub>4</sub> Cr <sub>3</sub> Ga	25 <b>Mn</b> MnGa Mn <sub>2</sub> Ga MnGa <sub>6</sub>	26 <b>Fe</b> FeGa <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Ga Fe <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	27 <b>Co</b> CoGa <sub>3</sub>	28 <b>Ni</b> NiGa <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	29 <b>Cu</b> Cu <sub>3</sub> Ga CuGa <sub>2</sub>	30 <b>Zn</b>
39 <b>Y</b> YGa <sub>2</sub> YGa Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub>	40 <b>Zr</b> Zr <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Ga ZrGa <sub>3</sub>	41 <b>Nb</b> Nb <sub>3</sub> Ga NbGa <sub>3</sub>	42 <b>Mo</b> MoGa <sub>2</sub> MoGa <sub>4</sub> Mo <sub>3</sub> Ga	43 <b>Tc</b>	44 <b>Ru</b> RuGa <sub>3</sub> RuGa <sub>2</sub>	45 <b>Rh</b> Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub> RhGa <sub>3</sub> RhGa	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b> AgGa	48 <b>Cd</b>
57 <b>La</b> La <sub>3</sub> Ga LaGa LaGa <sub>2</sub>	72 <b>Hf</b> Hf <sub>2</sub> Ga HfGa HfGa <sub>2</sub>	73 <b>Ta</b> TaGa <sub>3</sub>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b> ReGa <sub>3</sub>	76 <b>Os</b> OsGa <sub>3</sub>	77 <b>Ir</b> Ir <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub>	78 <b>Pt</b> PtGa PtGa <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>	79 <b>Au</b> AuGa AuGa <sub>2</sub>	80 <b>Hg</b>

図 2.1: 遷移金属-Ga 二元系の超伝導体。赤字は超伝導体、青字は半導体的電気伝導性を示す。

## 2.2 空間反転対称性のない結晶構造に着目した既存の超伝導体の探索

通常の BCS 超伝導体であると思われてきた既存の超伝導体も結晶構造の空間反転対称性の破れという視点で見直してみると興味深い研究対象となる。web で利用できる超伝導体データベースで大きなスピン軌道相互作用を持つ第 6 周期の遷移金属元素を含んだ超伝導体を調査した結果、表 2.1 に示すように 9 個の目的に適合する超伝導体を確認した [46]。これらの中から、合成の難易、超伝導転移温度、安全性の観点から PtGa と IrZr<sub>3</sub> を研究対象として選択した。

表 2.1: 空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ超伝導体

compound	space group	$T_c$ (K)
Pb <sub>3</sub> Au	$\bar{I}42m$	4.4
IrZr <sub>3</sub>	$I42m$	2.13
Au <sub>4</sub> Al	$P2_13$	0.7
AuBe	$P2_13$	2.64
PtGa	$P2_13$	1.7
Au <sub>5</sub> Ca	$F43m$	0.34
Au <sub>2</sub> Ga	$Cmc2_1$	1.2
TaSi <sub>2</sub>	$P6_222$	0.353
Mg <sub>10</sub> Ir <sub>19</sub> B <sub>16</sub>	$I43m$	~ 5
LaPtSi	$I4_1md$	3.9

## 第3章 試料の合成方法及び測定方法

### 3.1 試料の合成と評価

原料として Ir, Rh (3N, レアメタリック), Ga, In (4N, 高純度化学), Pt (99.5%, 田中貴金属), Zr (99.5%, ) を用いた。Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub>, Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub>, IrIn<sub>2</sub>, PtGa 及び IrZr<sub>3</sub> の多結晶試料は化学量論比に秤量した原料を Ar 雰囲気下でアーク溶融することにより合成した。同質性を増すために、数回試料を反転させアーク溶融を繰り返した。Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> は 500 °C、IrIn<sub>2</sub> は 1000 °C で一週間アニールした。粉末 X 線回折により試料の同定を行った。

### 3.2 物性測定

常伝導状態から超伝導状態への相転移は、電気抵抗の消失、マイスナー効果（完全反磁性）及び比熱の跳びとして現われる。これら 3 つの物理量の測定方法について述べる。

#### 3.2.1 電気抵抗率

電気抵抗率  $\rho$  は、試料中に均一な電流  $I$  を流し、電圧降下  $V$  を測定することで求められる。試料の断面積を  $S$ 、電圧端子間距離を  $l$  とすると、

$$\rho = R \frac{S}{l} = \frac{VS}{Il} \quad (3.1)$$

である ( $R$  は試料の電気抵抗)。PPMS では交流四端子測定法で測定した。四端子法で測定することで、電圧端子の接触抵抗の影響を取り除くことが出来る (図 3.1)。試料の抵抗を  $R_s$ 、電圧端子の接触抵抗を  $R_V$ 、電流源から流す電流を  $I_1$ 、電圧計に流れる電流を  $I_2$  とすると、電圧計で読み取る電位差は、

$$V = I_2 R_V + (I_1 + I_2) R_s \quad (3.2)$$

である。このため測定される抵抗  $R$  は

$$R = \frac{V}{I_1} = \frac{I_2}{I_1} R_V + \left(1 + \frac{I_2}{I_1}\right) R_s \quad (3.3)$$

となる。よって  $I_1 \gg I_2$  のとき  $R \approx R_s$  となり、正しい抵抗が測定できる。

#### 3.2.2 磁化

1.8 K から室温までの磁化測定には、Quantum Design 社製の MPMS (Magnetic Property Measurement System) を用いた。測定原理は、超伝導磁石から発生した外部磁場に対し

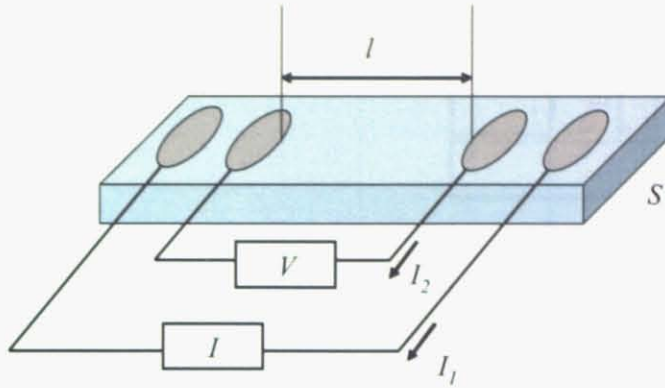


図 3.1: 四端子法による電気抵抗率測定

て、試料を上下に動かし、それによる誘導電流の変化分を SQUID 素子 (Superconducting Quantum Interference Device) をプローブとして試料の磁化を取り出す方式である。本研究では、マイスナー効果の観測のために約 10 Oe の磁場下で FC (磁場中冷却)、ZFC (零磁場中冷却) の 2 通りの方法で測定を行った。二重のストローの間に測定試料を挟み込み、ストローを試料ホルダーにはめ込むことによって試料を固定した。ストローの反磁性は、試料の磁化に対して無視できるほど小さい事を確認した。測定に用いた試料の質量は、数十 mg 程度である。

### 3.2.3 比熱

零磁場中の比熱測定には、Quantum Design 社製の PPMS (Physical Property Measurement System) を、磁場中の比熱測定には理化学研究所の Oxford 社製の Heliox を用いた。どちらも緩和法により比熱を測定している。図 3.2 に緩和法による比熱測定概念図を示す。小型の温度計と、ヒーターを貼り付けた試料ステージと、正確に温度制御可能な熱浴部から構成され、その両者は熱的に弱く結合している。試料部と熱浴の間には熱抵抗  $R_1 = k^{-1}$  ( $k$  は熱伝導率) があり、その間を熱が流れると考える。試料部を断続的に加熱すると、図 3.3 に示したような温度変化が得られ、それを解析することにより比熱を算出する [29]。

熱浴温度を  $T_0$ 、試料部の温度を  $T$ 、熱浴と試料部間の熱伝導率を  $k$ 、試料に単位時間に与えられる熱量を  $Q$  をするとエネルギー収支の方程式は次のように与えられる。

$$C_p \frac{dT}{dt} = Q - k(T - T_0) \quad (3.4)$$

ここで、試料ヒーターに電流を流して加えられる熱量と熱浴に逃げていく熱量が釣り合っている状態を考えると、 $dT/dt = 0$  から方程式は

$$Q = k(T - T_0) = k\Delta T \quad (3.5)$$

となり、熱伝導率  $k$  を決定することが出来る。次に試料ヒーターの加熱を停止すると  $Q = 0$  となり、試料温度  $T$  は熱浴温度  $T_0$  に向かって

$$C_p \frac{dT}{dt} = -k(T - T_0) \quad (3.6)$$



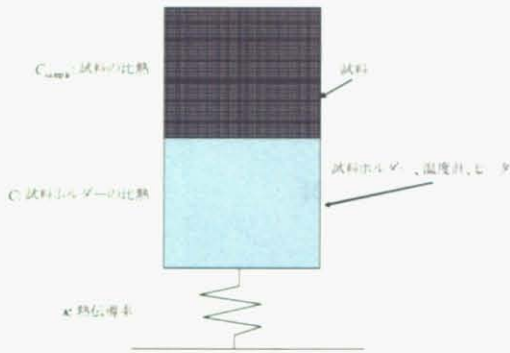


図 3.2: 緩和法による比熱測定を行う場合の熱系の概念図

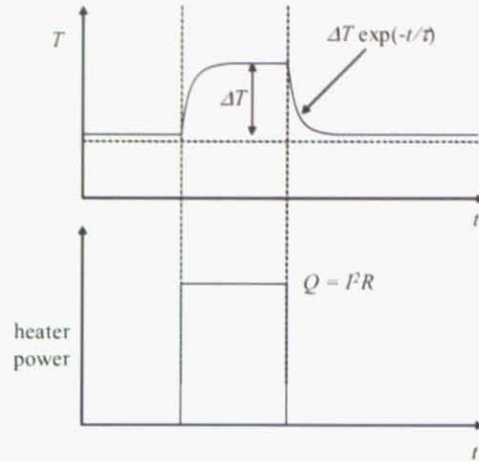


図 3.3: 緩和法測定におけるヒーターに加える熱エネルギーと試料の温度の時間変化

に従って緩和してゆく。この微分方程式を解くことにより

$$T = \Delta T \exp\left(-k \frac{t}{C_p}\right) \tag{3.7}$$

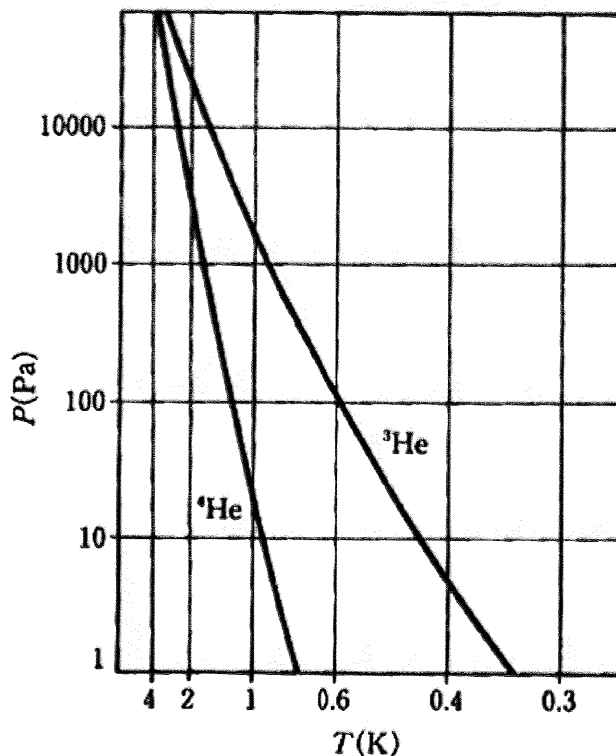
を得る。緩和の時定数  $\tau = C_p/k$  から試料部の比熱  $C_p$  が決まる。

試料内部の熱伝導がよく、試料と試料ステージの熱接触も十分に良好であるという理想モデルが実現されている場合には、加熱時の定常状態を待たずにヒーターを切り、緩和カーブの一部をフィッティングすることで解析することも可能である。また、その場合は緩和プロセスだけではなく、加熱時の温度の立ち上がり曲線を解析することにより測定の効率化を図ることも可能である。

一方、試料と試料ホルダーとの熱接触が悪いなどの理由で、熱系のモデルが単純な指数関数からずれる場合もある。これを  $\tau_2$  効果という。そのずれが小さいという過程もとで試料の比熱を解析的に求める方法が考案されている。本来の緩和を支配する  $\tau_1$  の時定数のほかに熱接触の悪い部分からくる緩和の時定数を  $\tau_2$  を取り入れ、緩和曲線全体を double exponential 的に解析する方法である。実際、PPMS のソフトウェアでは  $\tau_2$  効果を取り入れた解析法が取り入れられている。

### 3.2.4 $^3\text{He}$ による断熱蒸発冷却

低温環境を実現するためのもっとも重要な寒剤は液体  $^4\text{He}$  である。液体  $^4\text{He}$  の沸点は 4.2 K であることから、4.2 K までの低温は用意に作り出すことが出来る。PPMS と MPMS では 1.8 K までの低温を  $^4\text{He}$  の断熱蒸発冷却によって実現している。断熱蒸発冷却とは、液体状態と気体状態のエントロピーの差を利用した冷却である。断熱条件下で液体を蒸発させることにより、系から  $L = T\Delta S$  の蒸発潜熱を奪うことが出来る。しかしこの方法で限りなく温度を下げられるわけではない。図 3.4 に  $^4\text{He}$  と  $^3\text{He}$  の平衡蒸気圧曲線を示す。温度が下がるにつれ、蒸気圧も低下してしまい、ポンプの減圧による蒸発の促進が起らなくなるといふ限界があることが分かる。また液体  $^4\text{He}$  は 2.17 K 以下で超流動の相に入っ

図 3.4:  $^3\text{He}$  と  $^4\text{He}$  の蒸気圧

てしまい、容器の壁との van der Waals 力によって重力に逆らって壁をのぼってくる。壁の上部は温かい為、蒸気圧が高く、従って外のポンプの排気の実力はこの蒸気の為にはほとんど費やされてしまうことも、断熱蒸発冷却には不利に働く。このため  $^4\text{He}$  の潜熱を使った冷却の実用的な下限は 1.1 K 程度になってしまう [47]。

一方  $^3\text{He}$  の場合は、温度の低下につれ蒸気圧は低下してゆくが、 $^4\text{He}$  のそれよりも高い蒸気圧を維持している。つまり、 $^3\text{He}$  はより低温まで減圧により蒸発させることが可能であり、結果 0.3 K 程度まで冷却させることができる。これよりも更に低温の環境を実現するためには、希釈冷凍などの他の方法が必要となる。図 3.5 に  $^3\text{He}$  と  $^4\text{He}$  を組み合わせた冷却装置の概略図を示す。

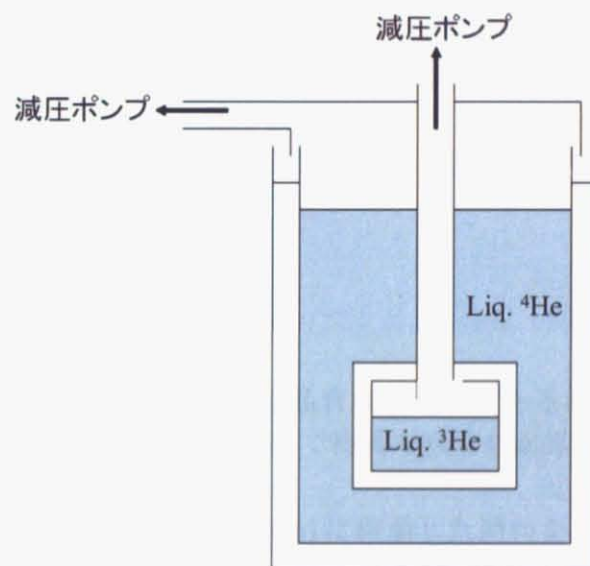


図 3.5: 液体  $^3\text{He}$  を減圧して低温を得る装置の概略図

## 第4章 空間反転対称性の破れた超伝導体 Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub>とIr<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub>の発見

第9族遷移金属元素 Ir, Rh, Co と典型金属元素 Ga の二元系を探索した結果、空間反転対称性の破れた超伝導体 Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> を発見した。1.3 で述べたように、特異な超伝導状態の発現のためには空間反転対称性の破れた結晶構造とともに大きなスピン軌道相互作用が必要である。よって、スピン軌道相互作用の小さな Rh を含む Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> 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<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> は特異な超伝導体であることが期待された。Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の電子比熱は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。磁場中の比熱測定から上部臨界磁場を調べた結果、Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> は化合物では珍しい第1種超伝導体であることが明らかになった。Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> 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状態が発現している可能性がある。以下詳細を報告する。

### 4.1 粉末X線回折

Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub>, Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> は Ga フラックス法で単結晶育成が可能であるが、さしあたり、アーク溶融によって多結晶試料を合成し、その試料で特異な物性を確認した後に、純良単結晶による物性測定を行うこととした。

化学量論比 TM : Ga = 2 : 9 (Rh, Ir = Ir, Rh) に秤量した原料をアーク溶融し、500 °C で1週間アニールした試料に対し粉末X線回折を行った。図4.1, 4.2 に示すように、Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> は単相であることが分かった。

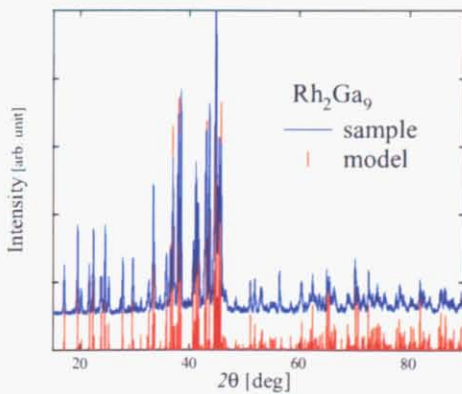


図 4.1: Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の XRD パターン

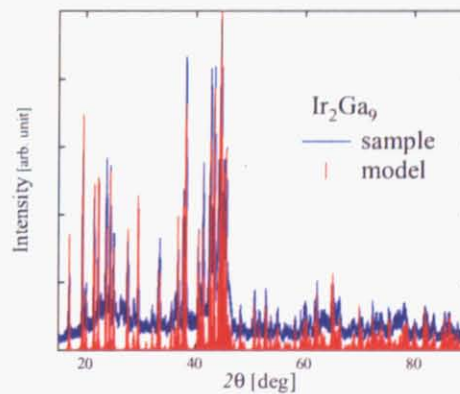


図 4.2: Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の XRD パターン

Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の結晶構造は、過去の文献では Co<sub>2</sub>Al<sub>9</sub> 型構造 (空間群  $P2_1/c$ ) と報告

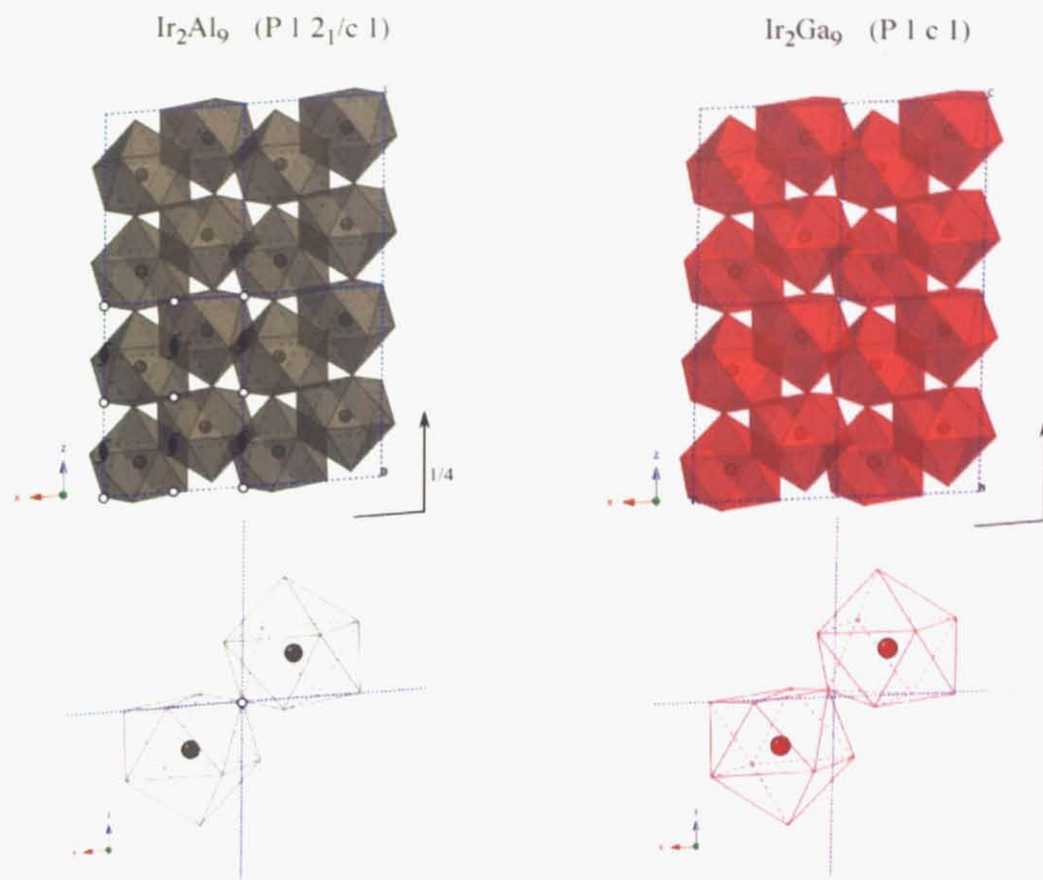


図 4.3:  $\text{Co}_2\text{Al}_9$  型構造 (左) と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の結晶構造 (右)

されていたが、近年の詳細な構造解析の結果 [48] 歪んだ  $\text{Co}_2\text{Al}_9$  型構造 (空間群  $Pc$ ) であることが明らかになった。図 4.3 に示すように、遷移金属元素の周りを Ga または Al が取り囲んだ多面体が  $c$  軸方向に積み重なっている。 $\text{Co}_2\text{Al}_9$  型構造においては、多面体の頂点である Al 原子の位置に反転中心が存在する。一方、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  及び  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の構造においては、多面体の頂点である Ga 原子の位置が反転中心から変位しており、その結果、空間反転対称性の失った構造になっている。

## 4.2 磁化・電気抵抗率

図 4.4, 4.5 に示すように、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の超伝導転移温度はそれぞれ  $T_c = 2.0 \text{ K}$ ,  $2.2 \text{ K}$  であった。また FC の反磁性から見積もった超伝導体積分率はそれぞれ 21.6%, 12.8% であり、バルクの超伝導であることを示している。図 4.4, 4.5 のインセットは 1 T の磁場を印加したときの磁化の温度依存性を示している。どちらも室温までの温度域で  $10^{-4} \text{ emu/mol}$  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、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  は磁性と共存しない、空間反転対称性の破れた超伝導体である。

図 4.6, 4.7 に示すように、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  はそれぞれ  $T_c = 2.0 \text{ K}$ ,  $2.2 \text{ K}$  で超伝導転移した。零抵抗も観測している。常伝導状態の  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  は測定した全温度域で金属的電気伝導性を示した。

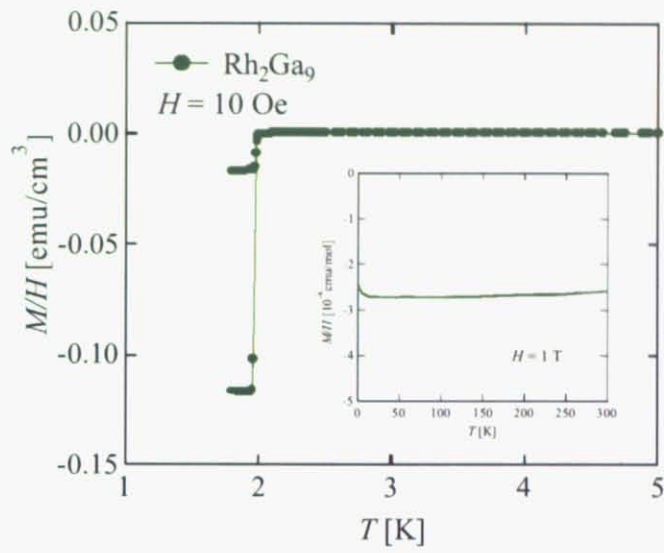


図 4.4:  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  の磁化の温度依存性

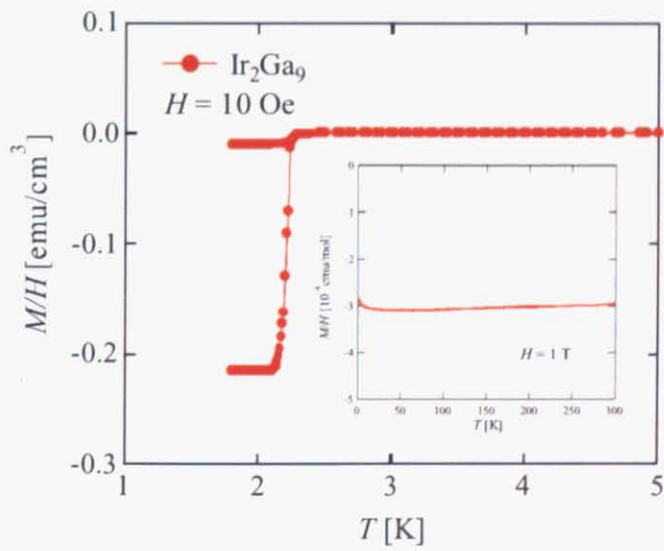


図 4.5:  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の磁化の温度依存性

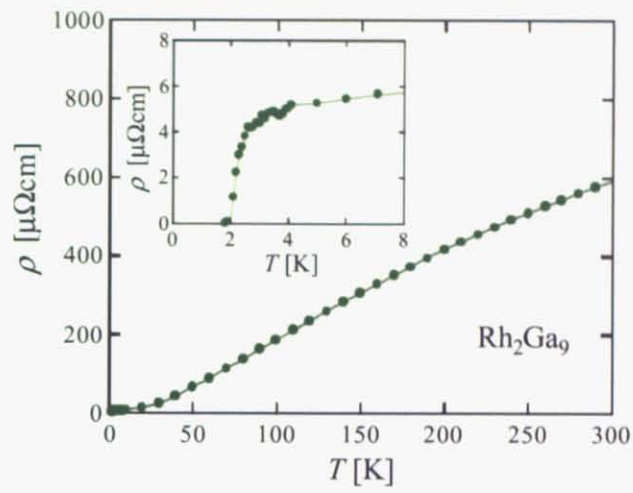


図 4.6:  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  の電気抵抗率の温度依存性

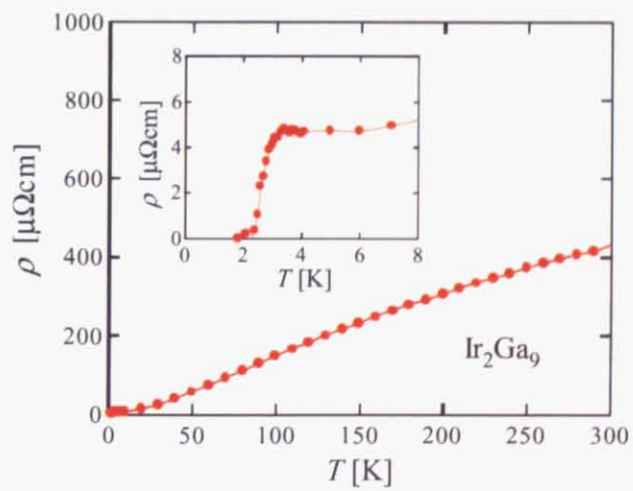


図 4.7:  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の電気抵抗率の温度依存性

## 4.3 比熱

### 4.3.1 電子比熱係数・デバイ温度

図 4.8 に示すように、Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> は超伝導転移に伴うシャープな比熱のとびを示した。このことは、マイスナー効果の反磁性の大きさとともに、バルクの超伝導体であることの証拠である。エントロピーのバランスを考慮して Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の超伝導転移温度はそれぞれ  $T_c = 1.91$  K,  $2.16$  K に決定した。電子比熱係数  $\gamma$  は常伝導状態の比熱の温度依存性を

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.1)$$

と仮定することで見積もった。デバイ温度  $\Theta_D$  は関係式

$$\Theta_D = \left( \frac{12\pi^4 N_A r k_B}{5\beta} \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

を用いて求めた。ただし、 $N_A$  はアボガドロ数、 $r$  は組成式に含まれる原子の数、 $k_B$  はボルツマン定数である。その結果、Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> で  $\gamma = 8.14$  mJ/molK<sup>2</sup>,  $\Theta_D = 317$  K, Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> で  $\gamma = 7.04$  mJ/mol K<sup>2</sup>,  $\Theta_D = 265$  K となった。Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の電子比熱係数はどちらも小さく、電子相関は強くない。従って、Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> は弱相関で、磁性と共存しない、空間反転対称性の破れた超伝導体である。

### 4.3.2 超伝導ギャップ構造

超伝導ギャップ構造の情報を得るために、超伝導転移温度  $T_c$  以下の超伝導状態の電子比熱の温度依存性を調べた。通常の BCS 超伝導体ではフェルミ面全体にわたって等方的なギャップが開くため、低エネルギーの準粒子の励起状態が存在しない。従って、通常の BCS 超伝導の等方的ギャップ構造の場合は、比熱の温度依存性は  $T \rightarrow 0$  K に向かって指数関数的な減少を示す。一方ノードを持ったギャップ構造の場合は、ノード付近では低エネルギー状態の準粒子の励起状態が存在するため、低温での比熱の振舞いは、指数関数的ではなく  $T^n$  というべき乗の振る舞いになる。べきの指数  $n$  はギャップノードの状態によって決まり、例えば、点状のノードならば  $\propto T^3$ 、線上のノードならば  $\propto T^2$  となる。

図 4.9 に軸を無次元化した Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の電子比熱の温度依存性を示す。Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> の電子比熱は等方的ギャップ構造をもつ 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。Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> と Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> のギャップ構造は等方的に開いた構造であり、結晶の空間反転対称性の破れと大きなスピン軌道相互作用による特異な状態は現われていないと考えられる。

### 4.3.3 クーパーペアのスピン部分の対称性

空間反転対称性の破れた結晶構造では、スピン軌道相互作用が大きいとき、 $s$  波 (または  $d$  波) スピン・シングレット、あるいは  $p$  波・スピン・トリプレットというパリティによる分類が成り立たなくなり、それぞれのパリティが混じりあった状態が実現することが示



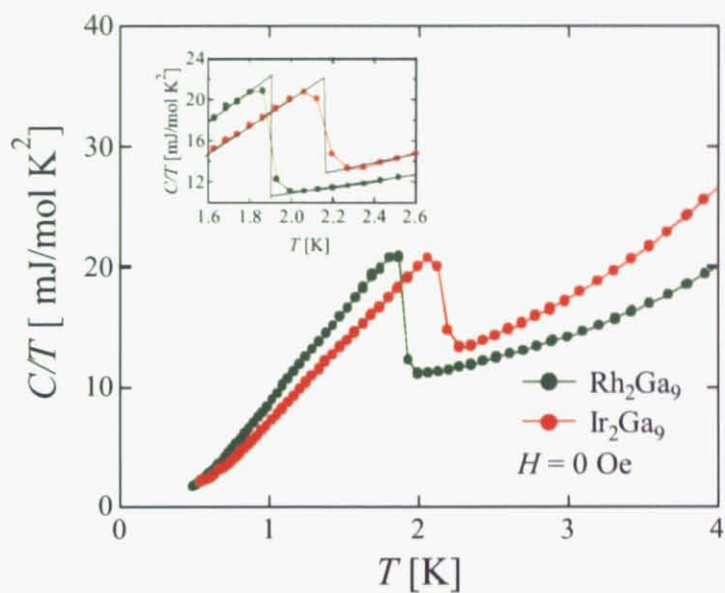


図 4.8:  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の比熱の温度依存性。

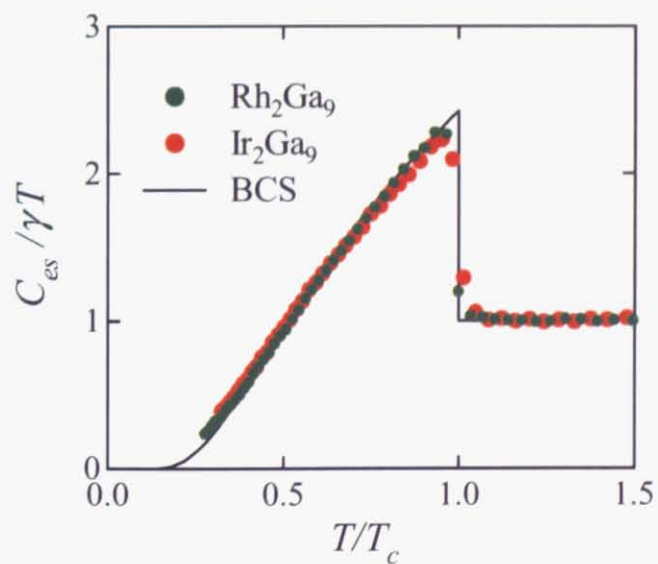


図 4.9:  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の電子比熱の温度依存性。

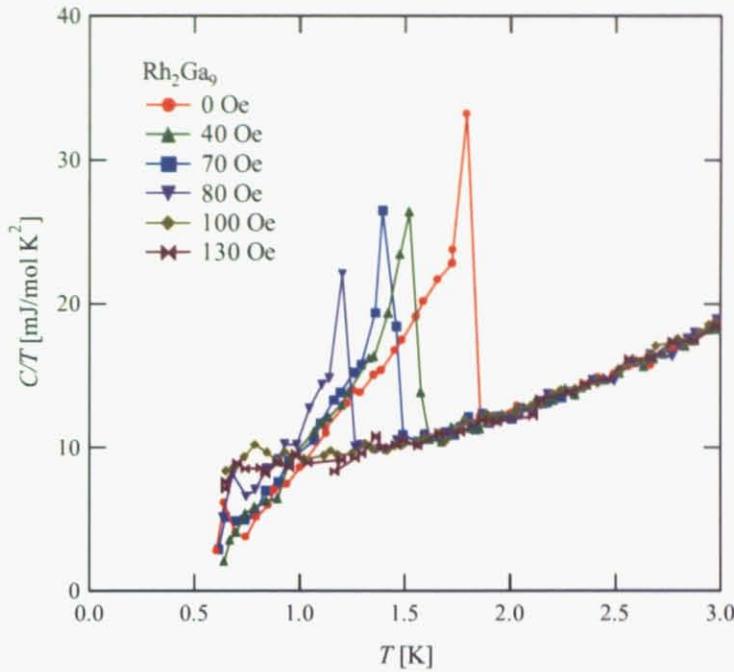


図 4.10: 磁場下における  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  の比熱の温度依存性

唆されている。もし、クーパーペアの状態がスピン・シングレットとスピン・トリプレットの混成状態ならば、1.3.4 で述べたパウリ常磁性による上部臨界磁場  $H_{c2}$  への制限であるパウリ・リミットを超える可能性がある。パウリ・リミットと磁場中の比熱測定から求めた上部臨界磁場  $H_{c2}$  を比較することでクーパーペアのスピン部分の対称性を調べた。

### $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$

図 4.10 に示すように、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  の超伝導は 130 Oe の磁場下で消失した。この磁場は超伝導転移温度  $T_c = 1.91 \text{ K}$  から見積もったパウリ・リミット  $H_{\text{Pauli}} = 1.84T_c \approx 3.51 \text{ T}$  を越えていない。このことは、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  は結晶の空間反転対称性は破れているが、Rh のスピン軌道相互作用がそれほど大きくないことから通常のスピン・シングレットの超伝導体であるという予想に合致している。

超伝導が消失した 130 Oe という磁場は上部臨界磁場としてはかなり小さく、表 4.1 に示すように、むしろ第一種超伝導体の熱力学的臨界磁場の大きさに近い。そこで、次のように  $C/T$  を温度に関して二回積分し凝縮エネルギーを求め、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  の絶対零度における熱力学的臨界磁場  $H_c(0)$  を見積もった；

$$\begin{aligned}
 F_s(T) - F_n(T) &= - \int_0^T dT \int_0^T \left( \frac{C_{es}(T') - C_{en}(T')}{T'} \right) dT' \\
 &= - \frac{H_c(T)^2}{8\pi}.
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

その結果、凝縮エネルギーは  $772 \text{ erg/cm}^3$ 、絶対零度の熱力学的臨界磁場は  $H_c(0) = 139 \text{ Oe}$  であることが分かった。超伝導が消失した磁場の大きさは、この比熱から見積った絶対零度の熱力学的臨界磁場  $H_c(0)$  にほぼ等しく、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  は第一種超伝導体であるといえ

表 4.1: 第1種超伝導体の  $c$  超伝導転移温度  $T_c$  と絶対零度における熱力学的臨界磁場  $H_c(0)$ 。化合物で第1種超伝導体であるものはごく少数である。

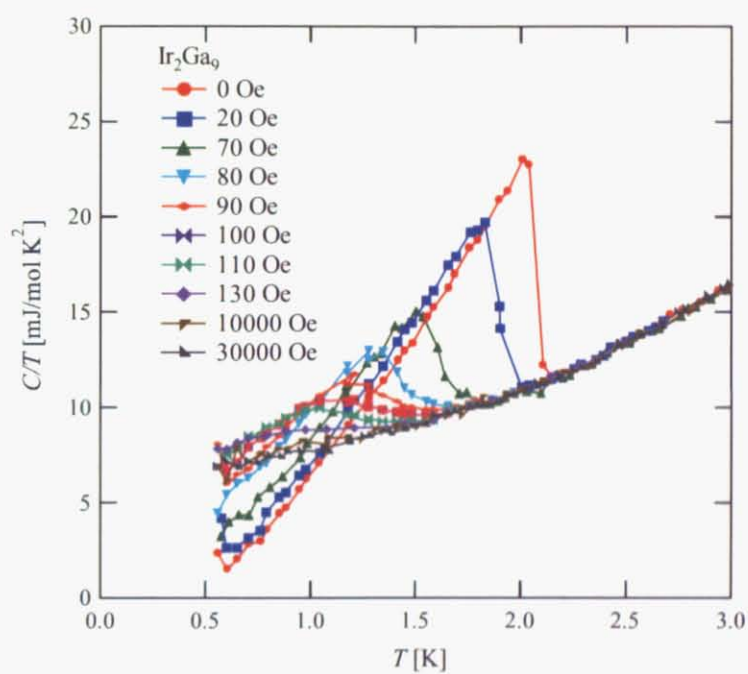
Element and compound	$T_c$ (K)	$H_c(0)$ (Oe)
Sn	3.72	309
Al	1.14	105
Zn	0.875	53
Ga	1.09	51
$\text{YbSb}_2$	1.25	46
$\text{TaSi}_2$	0.353	29.8
$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$	0.0524	2

る。また、図 4.10 のように、印加磁場を大きくしていても比熱の跳びがシャープな転移を維持している点も第1種超伝導体であることを支持している。

### $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$

図 4.11 に示すように、 $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の超伝導は 130 Oe の磁場下でも消失しなかった。式 (4.3) を用いて、零磁場の比熱から見積もった  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の絶対零度における熱力学的臨界磁場は  $H_c(0) = 136$  Oe であることから、 $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  は第2種超伝導体の可能性がある。

また、 $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の磁場下の比熱の振る舞いは図 4.10 に示した  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  の振る舞いと大きく異なっている。 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  の比熱の転移は印加磁場を大きくしていても、シャープであったのに対し、 $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の比熱の転移は印加磁場の増大とともに鈍くなっており、10000 Oe の磁場下でも超伝導状態であるようにも見える。もし、上部臨界磁場  $H_{c2}$  が超伝導転移温度  $T_c$  から見積もったパウリ・リミット  $\sim 3.6$  T を超えるならば、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。したがって、図 4.12 に示すように、130 Oe 以降の高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。

図 4.11: 磁場下にお  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の比熱の温度依存性

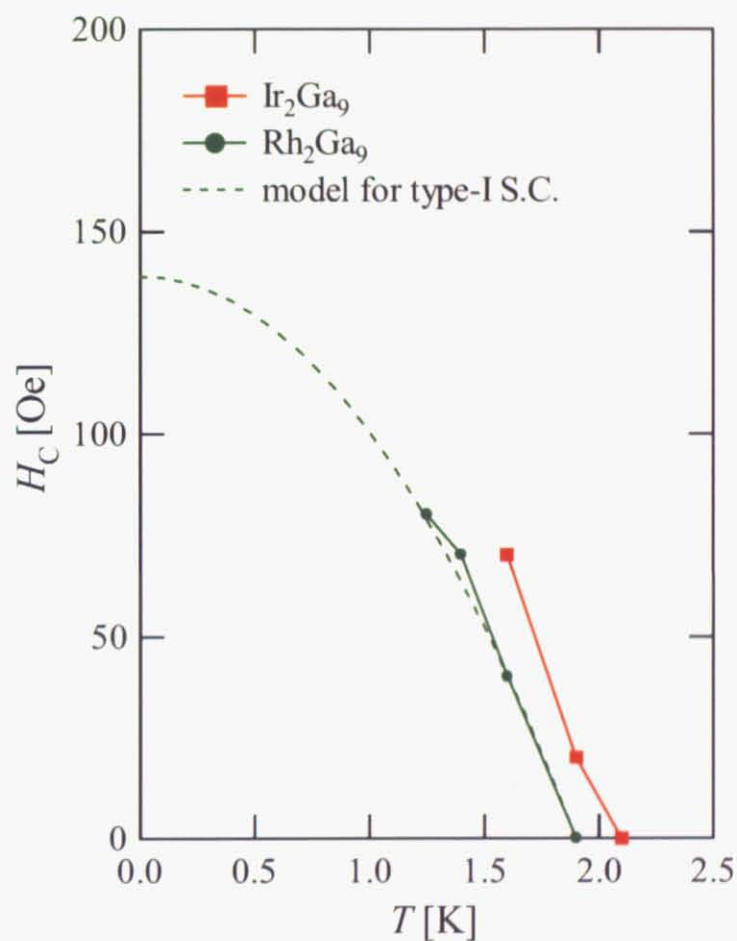


図 4.12:  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の臨界磁場  $H_c(T)$  の温度依存性。 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  の臨界磁場は第 1 種超伝導体を利用される慣用式:  $H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]$  によく一致している。70 Oe 以降の  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  の比熱の跳びはブロードであるため、 $T_c$  を決定できない。

## 第5章 新規超伝導体 $\text{IrIn}_2$ の発見

第9族遷移金属元素 Ir, Rh, Co と典型金属元素 In の二元系を探索した結果、超伝導転移温度  $T_c = 2.25 \text{ K}$  の新規超伝導体  $\text{IrIn}_2$  を発見した。 $\text{IrIn}_2$  の結晶構造は空間反転対称性を持っている。比熱測定の結果は、 $\text{IrIn}_2$  は BCS 弱結合超伝導体であることを示唆している。以下詳細を報告する。

### 5.1 粉末 X 線回折

化学量論比  $\text{Ir} : \text{In} = 1 : 2$  に秤量した原料をアーク溶融した試料に対し粉末 X 線回折を行った。図 5.1 に示すように、アーク溶融直後の試料には第2相として  $\text{IrIn}_3$  が含まれていた。相図上 (図 5.2) で  $\text{IrIn}_3$  は  $\text{IrIn}_2$  の隣に位置しているため、析出したものと考えられる。1000 °C、一週間のアニールによって  $\text{IrIn}_2$  の単相化に成功した。

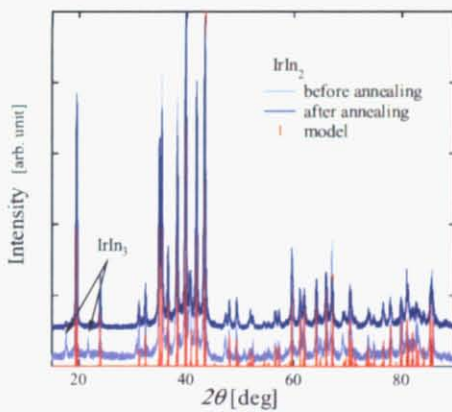


図 5.1:  $\text{IrIn}_2$  多結晶試料の XRD パターン。アニールによって  $\text{IrIn}_3$  のピークが消えた。試料は  $\text{IrIn}_2$  の単相であることが明らかになった。

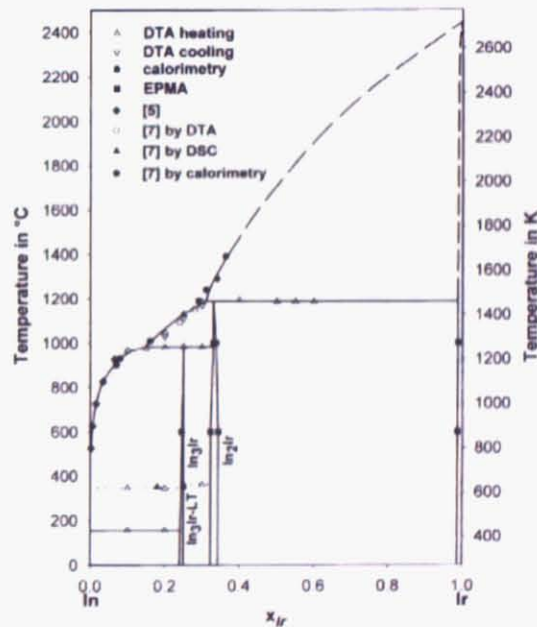


図 5.2: Ir-In 二元相図。 $\text{IrIn}_3$  は  $\text{IrIn}_2$  の隣の相なので析出しやすい [50]。

文献 [49] によると、 $\text{IrIn}_2$  は図 5.3 に示すように特徴的な構造を持っている。2つの In 原子の網状構造が互いに絡み合い、その中を Ir 原子の 1 次元鎖が貫いている。それら 2つの In 原子の網状構造のうち、 $ab$  面に垂直な方はらせん状の網状構造になっている。この結晶構造は  $\text{CuMg}_2$  型構造 (空間群  $Fddd$ ) であり、空間反転対称性を持つ。

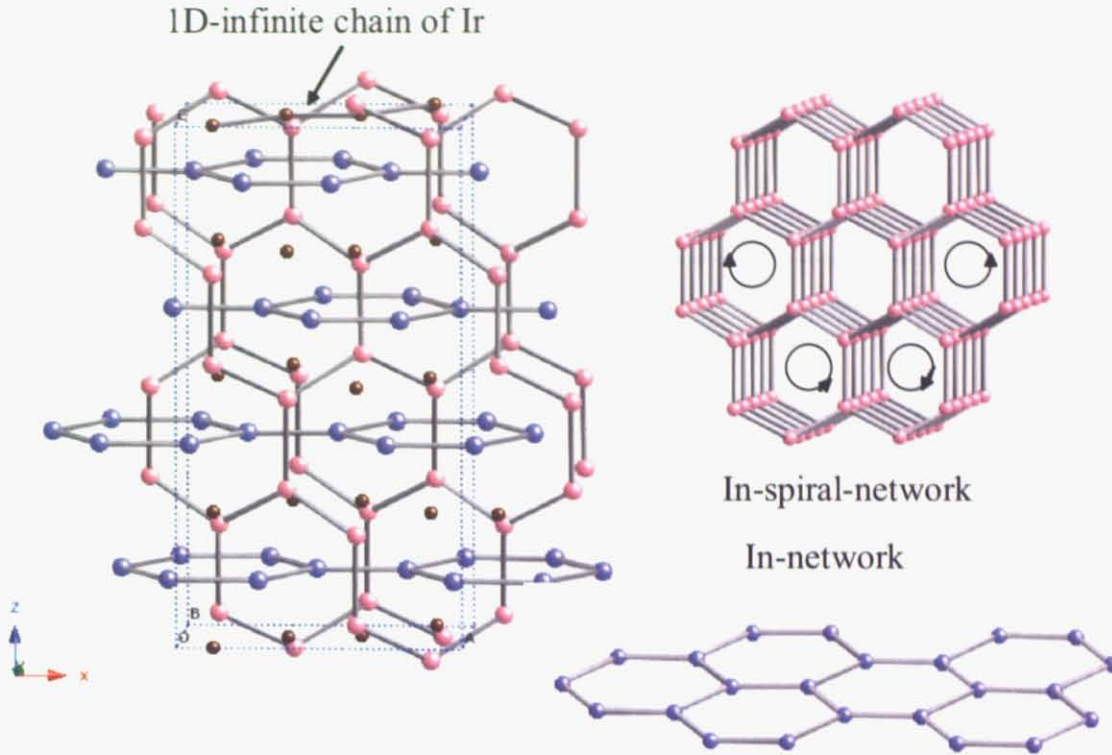


図 5.3: IrIn<sub>2</sub> の結晶構造。2つの In 原子の網状構造のうち1つはらせん状の網状構造である。Ir 原子の一次元鎖をもつ。

## 5.2 磁化・電気抵抗率

アニールを行った試料の磁化測定を行った。図 5.4 に示すように、2.3 K で超伝導転移に伴うマイスナー効果を観測した。FC (磁場中冷却) の反磁性から見積もった超伝導体積分率は 16.5 % であり、バルクの超伝導であることを示している。この IrIn<sub>2</sub> の結晶構造は空間反転対称性をもつため、本研究の目的であるモデル物質にはならない。しかし、IrIn<sub>2</sub> の超伝導に関する報告は今まででなされておらず、これが初の報告となる。

図 5.5 に示すように IrIn<sub>2</sub> は、測定した全温度域で金属的電気伝導性を示した。室温の電気抵抗率は 60  $\mu\Omega\text{cm}$  であった。2.3 K で超伝導転移し零抵抗を観測した。

## 5.3 比熱

図 5.6 に示すように、IrIn<sub>2</sub> はシャープな比熱の跳びを示した。これもバルクの超伝導であることを支持している。エントロピーのバランスを考慮して決めた超伝導転移温度は  $T_c = 2.25$  K であった。電子比熱  $\gamma$  とデバイ温度  $\theta_D$  は常伝導状態の比熱の温度依存性から得られる。超伝導転移温度以下の常伝導状態の比熱は、以下のように見積もった。転移温度以下の常伝導状態の比熱の温度依存性を

$$C = \gamma T + \beta T^3 \tag{5.1}$$

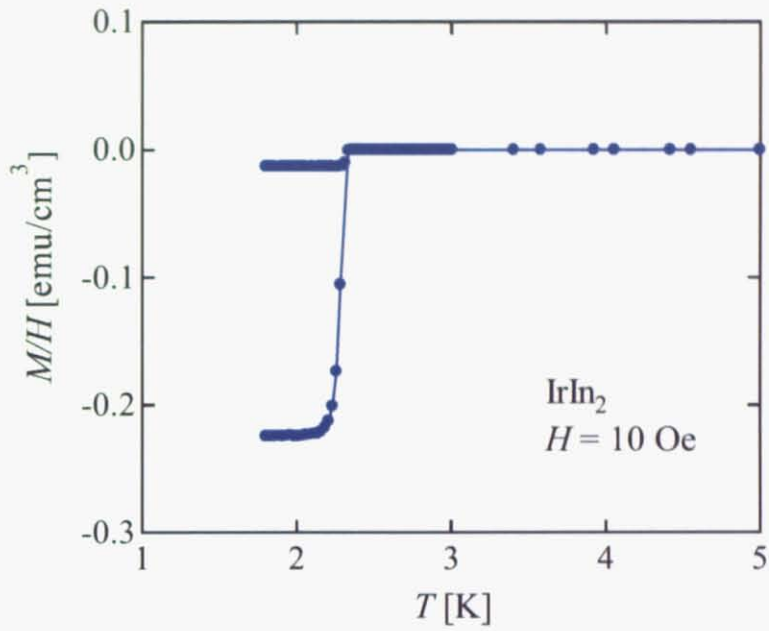


図 5.4: IrIn<sub>2</sub> の磁化の温度依存性。 $T_c = 2.3$  K で超伝導転移している。

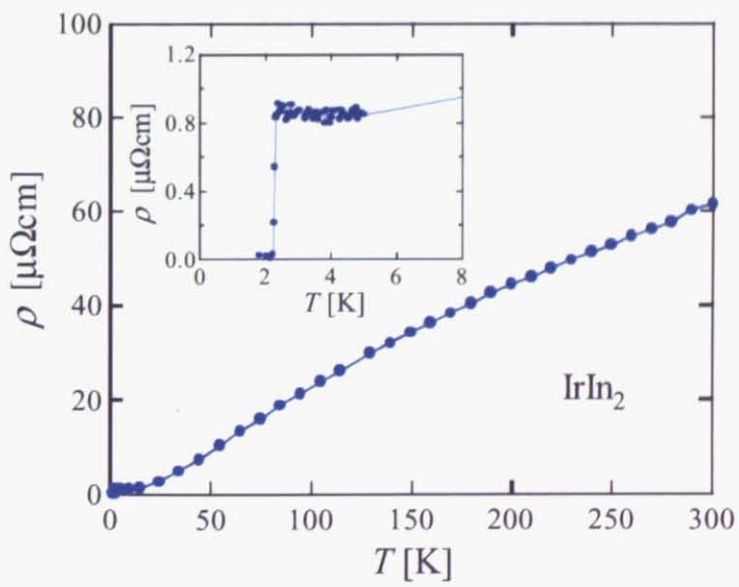


図 5.5: IrIn<sub>2</sub> の電気抵抗率の温度依存性。2.3 K 以降零抵抗状態である。



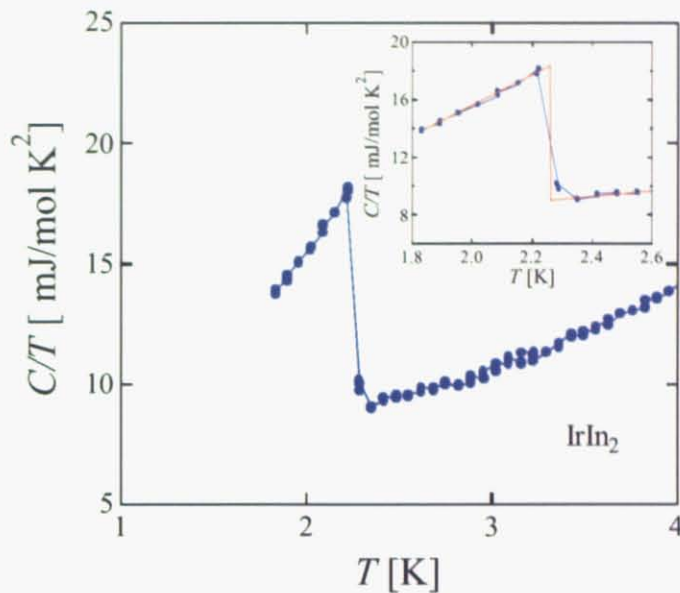


図 5.6: IrIn<sub>2</sub> の比熱の温度依存性。

と仮定し、超伝導転移直前の温度範囲  $2.3 \leq T \leq 3$  でフィッティングして係数を決定した。その結果、電子比熱は  $\gamma = 6.76 \text{ mJ/mol K}^2$ 、デバイ温度は関係式

$$\Theta_D = \left( \frac{12\pi^4 N_A r k_B}{5\beta} \right)^{1/3} \quad (5.2)$$

を用いて、 $\Theta_D = 239 \text{ K}$  であることが明らかになった。ただし、 $N_A$  はアボガドロ数、 $r$  は組成式に含まれる原子の数、 $k_B$  はボルツマン定数である。電子比熱係数  $\gamma$  の値は大きくないことから、IrIn<sub>2</sub> は電子相関は強くないと言える。

また、BCS 理論では、弱結合超伝導体の無次元化された比熱の跳び  $\Delta C/\gamma T_c$  は 1.43 になることが予言されている。IrIn<sub>2</sub> の比熱の跳びは  $\Delta C \approx 24 \text{ mJ/mol K}$  であることから、 $\Delta C/\gamma T_c = 1.58$  である。表 5.1 に、単体元素超伝導体の比熱の跳び  $\Delta C/\gamma T_c$  を示す。

IrIn<sub>2</sub> の値は代表的 BCS 弱結合超伝導体である Al の値にほぼ等しいことから、IrIn<sub>2</sub> は BCS 弱結合超伝導体であると考えられる。

表 5.1: 単体元素超伝導体の比熱の跳び  $\Delta C/\gamma T_c$  [51]

Element	$\Delta C/\gamma T_c$
Pb	2.65
Hg	2.18
Nb	2.07
Sn	1.60
Al	1.60
V	1.57
Zn	1.25
Tl	1.15
BCS Theory	1.43

## 第6章 空間反転対称性の破れた超伝導体 IrZr<sub>3</sub> と PtGa の研究

通常のBCS超伝導体と思われてきた既存の超伝導体も結晶の空間反転対称性の破れという視点で見直してみると興味深い研究対象になる。調査した結果、表2.1に示したように、空間反転対称性の破れた結晶構造で大きなスピン軌道相互作用を持つ重元素を含む超伝導体を9個確認した。それらの中のIrZr<sub>3</sub>とPtGaに焦点をあて超伝導状態に特異性があるかどうかを調べた。その結果、IrZr<sub>3</sub>はBCS弱結合超伝導体であり、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性は発現していないと考えられる。PtGaについては、過去の文献に $T_c = 1.74$  Kの超伝導であるとする報告と超伝導体ではないとする報告があったが、比熱の測定の結果0.5 Kまで超伝導を示さず、通常の金属であると考えられる。以下詳細を報告する。

### 6.1 粉末X線回折

IrZr<sub>3</sub>とPtGa多結晶試料は化学量論比に秤量された原料をアルゴン雰囲気下でアーク溶解することで合成した。図6.1に示すように、IrZr<sub>3</sub>は少量の不純物を除いてほぼ単相であった。図6.2に示すように、PtGaは単相であることが明らかになった。

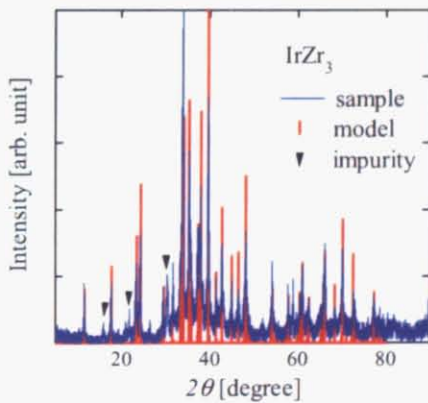


図 6.1: IrZr<sub>3</sub> の XRD パターン

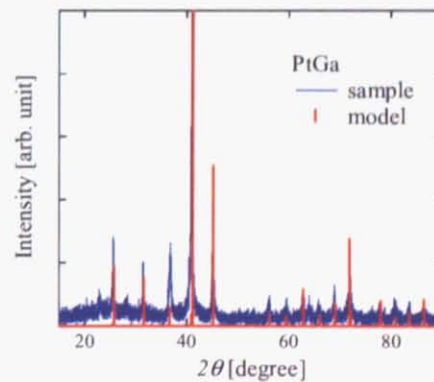


図 6.2: PtGa の XRD パターン

IrZr<sub>3</sub>は1971年に発見された超伝導転移温度 $T_c = 2.13$  Kの超伝導体である[52]。文献[53]によると、IrZr<sub>3</sub>の結晶構造は図6.3に示す $\alpha$ -V<sub>3</sub>S型構造(空間群 $I42m$ )であり、空間反転対称性を持たない。図6.3に示すように、関連する $\beta$ -V<sub>3</sub>S型の構造は空間反転対称性を持つ。IrZr<sub>3</sub>( $\alpha$ -V<sub>3</sub>S型)の構造を $\beta$ -V<sub>3</sub>S型の構造と同様の位置に反転中心を置いて座標変換 $r \rightarrow -r$ を行うと、Zr原子のひし形は座標変換前と同一の位置に来るものの、その

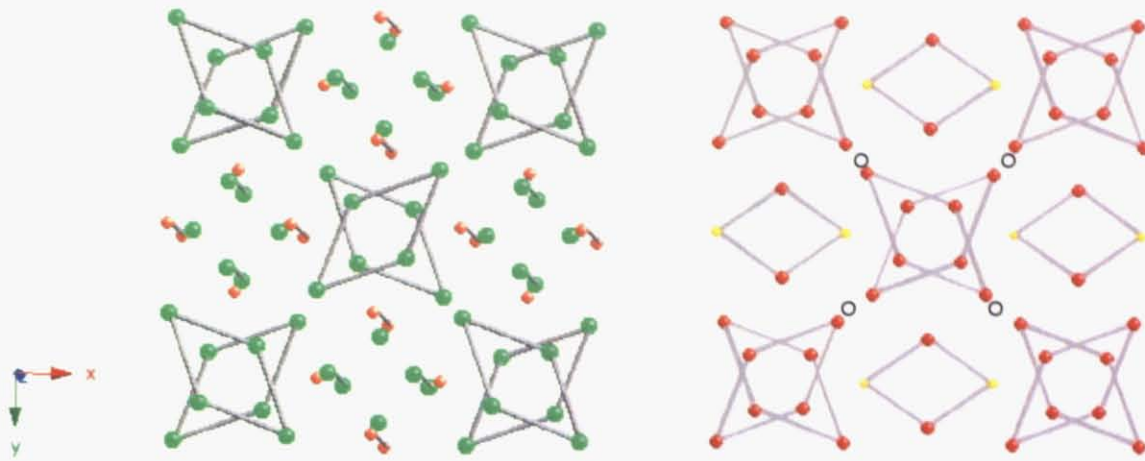


図 6.3: IrZr<sub>3</sub>( $\alpha$ -V<sub>3</sub>S 型) と  $\beta$ -V<sub>3</sub>S 型の結晶構造。白丸は反転中心。

他の原子の位置は元の位置とは異なる。

PtGa の超伝導に関する最初の報告は 1962 年である [54]。それによると PtGa は超伝導転移温度  $T_c = 1.74$  K の超伝導体である。しかし、1965 年の別のグループによる報告では超伝導は確認されていない [55]。このように超伝導が発現するかどうか分からない PtGa を研究対象にした理由は、その結晶構造にある。PtGa の結晶構造は、図 6.4 に示すような FeSi 型構造 (空間群  $P2_13$ ) という、結晶に空間反転対称性がないことが直ちに分かる、非常にシンプルな結晶構造である。このようにシンプルな系で特異な超伝導状態が発現するならば、それはこの分野の研究だけではなく、物性物理一般に大きなインパクトを与えるだろう。

## 6.2 磁化

図 6.5 に示すように、IrZr<sub>3</sub> の超伝導転移温度は  $T_c = 2.07$  K であった。シーリングの超伝導体積分率は 100 % を超えており、バルクの超伝導であることを示している。図 6.5 のインセットは 1 T の磁場を印加したときの磁化の温度依存性を示している。室温までの温度域で  $10^{-4}$  emu/mol 程度の常磁性を示すのみで、磁気秩序は形成されていない。従って、IrZr<sub>3</sub> においては超伝導は磁性と共存していないので、本研究のモデル物質の条件を満たしている。一方、PtGa は図 6.6 に示すように MPMS の限界である 1.8 K までには超伝導転移を起こさなかった。1.8 K 以下で超伝導転移が起こるか否かは、<sup>3</sup>He の断熱蒸発冷却を用いた低温比熱測定によって調べた。

## 6.3 比熱

### 6.3.1 電子比熱係数・デバイ温度

図 6.7 に各磁場の大きさにおける IrZr<sub>3</sub> の比熱の温度依存性を示す。零磁場下において、IrZr<sub>3</sub> は超伝導転移に伴うシャープな比熱の跳びを示した。このことは、磁化の測定結果

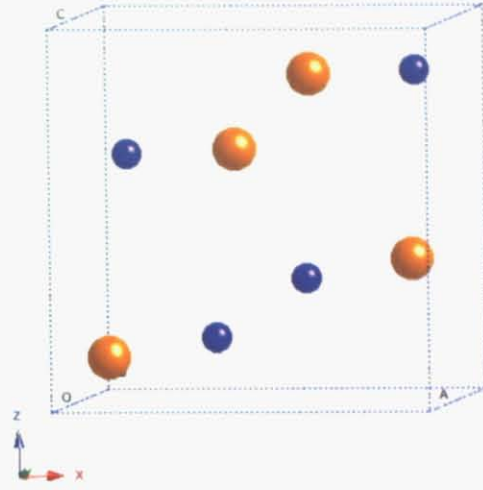


図 6.4: PtGa(FeSi 型) の結晶構造

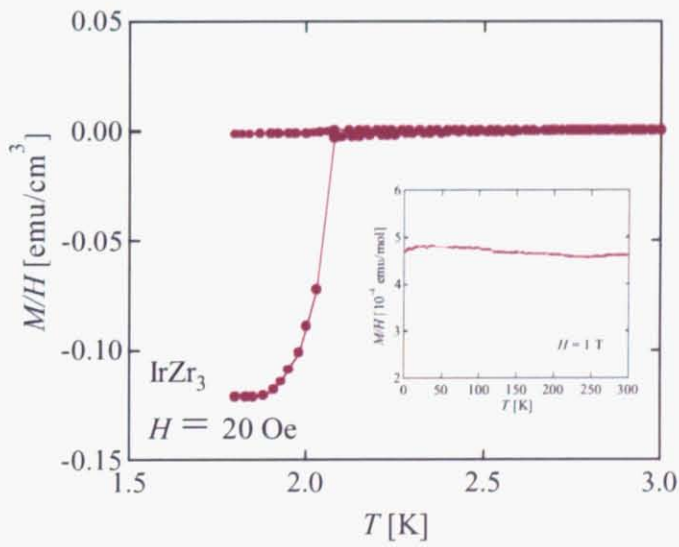


図 6.5: IrZr<sub>3</sub> の磁化の温度依存性

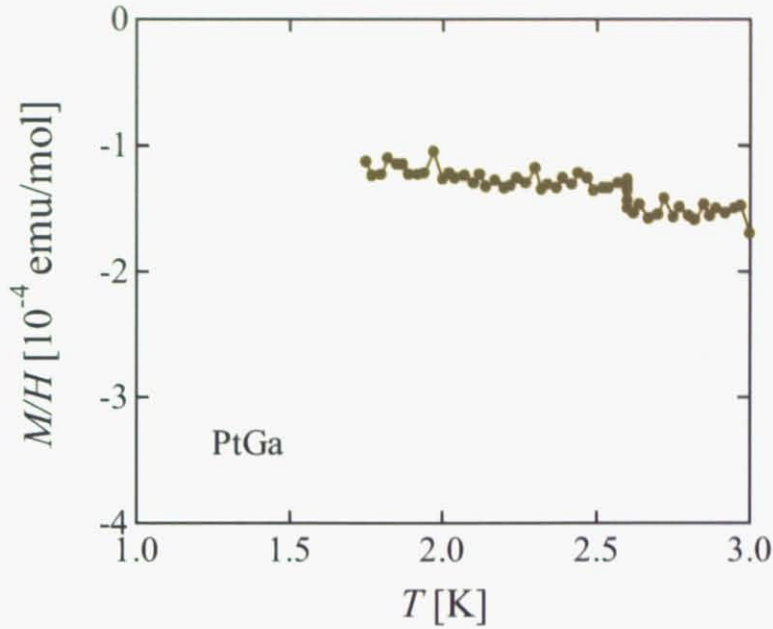


図 6.6: PtGa の磁化の温度依存性

とともに、バルクの超伝導体であることの証拠である。5000 Oe の磁場下の常伝導状態の比熱に対して、5.3 で行ったように解析した結果、電子比熱係数とデバイ温度はそれぞれ  $\gamma = 21.1 \text{ mJ/mol K}^2$ ,  $\theta_D = 182 \text{ K}$  であった。一方、図 6.8 に示すように、PtGa は 0.5 K まで超伝導に伴う比熱の跳びを示さなかった。電子比熱係数とデバイ温度はそれぞれ  $\gamma = 0.97 \text{ mJ/mol K}^2$ ,  $\theta_D = 277 \text{ K}$  であった。PtGa は 0.5 K までは超伝導体ではなく、通常の金属であるといえる。

### 6.3.2 超伝導ギャップ構造

前節までで IrZr<sub>3</sub> 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ことが明らかになった。この物質中で特異な超伝導状態が発現しているか否かを調べるために、超伝導転移温度  $T_c$  以下の超伝導状態の電子比熱の温度依存性を調べた。低温の電子比熱の振る舞いが、指数関数的ならば等方的なギャップ構造であることが、温度のべき乗ならばノードを持ったギャップ構造であることが分かる。

図 6.9 に軸を無次元化した IrZr<sub>3</sub> の電子比熱の温度依存性を示す。IrZr<sub>3</sub> の電子比熱は等方的ギャップ構造を持つ 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。IrZr<sub>3</sub> のギャップ構造は等方的に開いた構造であり、結晶の空間反転対称性の破れと大きなスピン軌道相互作用に起因する特異な状態は現われていない。

### 6.3.3 クーパーペアのスピン部分の対称性

クーパーペアのスピン部分の対称性の異常を調べるために、パウリ・リミットと上部臨界磁場  $H_{c2}$  を比較した。もし、スピン波導関数がスピン・シングレットとスピン・トリプレットとの混成状態になっているならば、上部臨界磁場  $H_{c2}$  はパウリ・リミットを超える

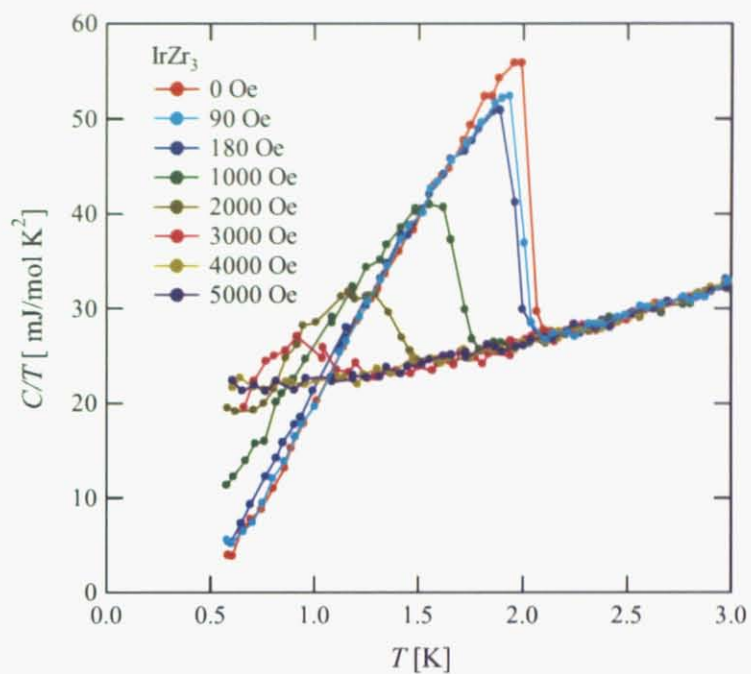


図 6.7: IrZr<sub>3</sub> の比熱の温度依存性

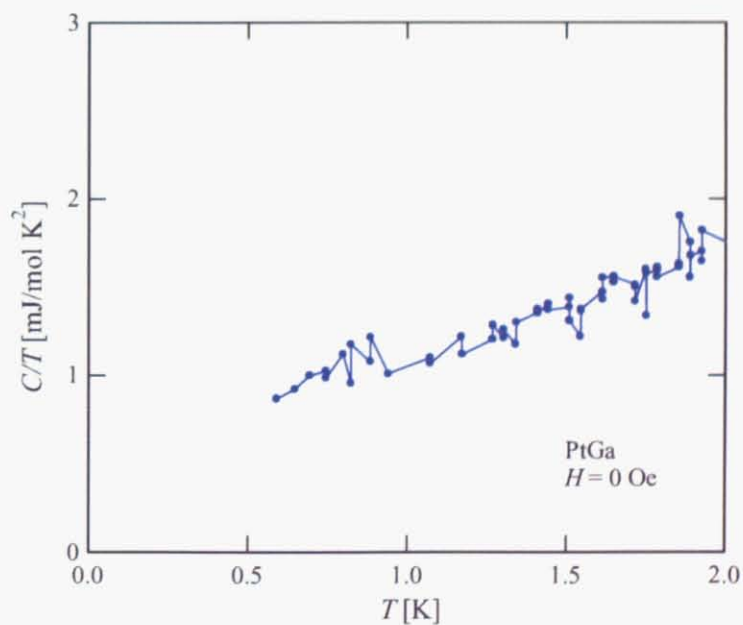


図 6.8: PtGa の比熱の温度依存性

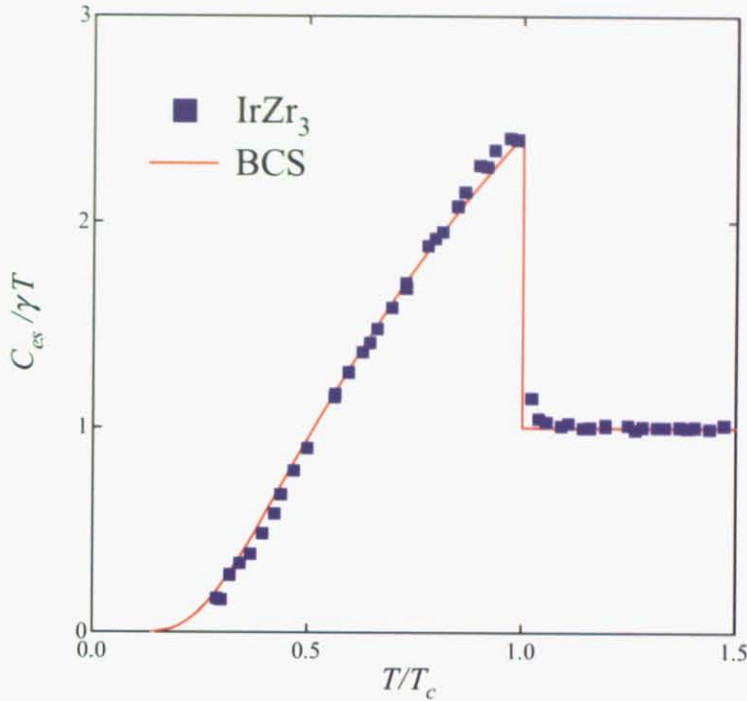


図 6.9: IrZr<sub>3</sub> の比熱の温度依存性

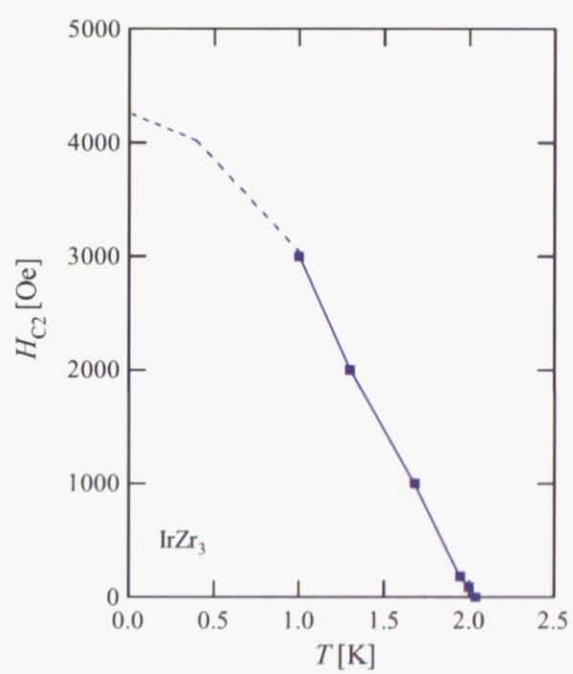
可能性がある。

図 6.7 に示すように、IrZr<sub>3</sub> の超伝導は 4000 Oe の磁場下で超伝導転移温度  $T_c$  は 0.5 K 以下になっている。従って、図 6.10 に示すように、IrZr<sub>3</sub> の絶対零度における上部臨界磁場は  $H_{c2}(0) \approx 4000$  Oe 程度と見積もられる。この磁場の大きさは超伝導転移温度  $T_c = 2.08$  K から見積もられるパウリ・リミット  $\sim 3.6$  T を超えていない。このことは、IrZr<sub>3</sub> のクーパーペアの状態に空間反転対称性の破れに起因する特異性は発現していないことを示唆している。

また、比熱から見積もった絶対零度における熱力学的臨界磁場は  $H_c(0) = 387.6$  Oe であることから、IrZr<sub>3</sub> は第 2 種超伝導体である。

IrZr<sub>3</sub> は、空間反転対称性の破れた結晶構造とスピン軌道相互作用の大きな Ir を持つにもかかわらず、なぜ特異な超伝導状態を示さないのだろうか。1.3.6 で述べたように、ラインノードをもつ特異な超伝導体 Li<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>B と通常の *s* 波超伝導体 Li<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>B の固溶系 Li<sub>2</sub>(Pd<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>)<sub>3</sub>B でも超伝導が発現する。その際、超伝導転移温度  $T_c(x)$  は置換率  $x(0 \leq x \leq 1)$  の変化に伴ってスムーズに変化している。置換率  $x$  はスピン軌道相互作用の大きな Pt の比率であることから、置換率  $x$  を変化させることはスピン軌道相互作用の大きさをパラメーターとして変化させることに対応している。超伝導転移温度  $T_c(x)$  が  $x$  の変化に伴って相転移を起こさないという事実を、パリティの異なる超伝導状態がスムーズにその比率を変えながら混成していくと解釈することも出来るかもしれない。その立場に立つならば、IrZr<sub>3</sub> において、クーパーペアはパリティが混合しているものの、限りなく *s* 波スピン・シングレットに近い状態であるため、特異な超伝導状態を示さなかったと言える。ただ、パリティの異なる超伝導状態がそのようにスムーズに混成するのか、それとも相転移として混成するのかは定かではなく、今後の研究を待たなくてはならない。



図 6.10: IrZr<sub>3</sub> の上部臨界磁場  $H_{c2}(T)$  の温度依存性

## 第7章 総括

本研究では空間反転対称性の破れた超伝導研究におけるモデル物質開発に取り組んだ。モデル物質に要求される条件を1. 超伝導体、2. 空間反転対称性の破れた結晶構造、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つに定め、以下の2つの方針の下、物質探索を行った。

### 7.1 新物質探索～TM - Ga, In系～

第9族遷移金属元素 Ir, Rh, Co と典型金属元素 Ga, In の二元系を探索した結果、空間反転対称性の破れた超伝導体  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$ ,  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  と空間反転対称性を持つ超伝導体  $\text{IrIn}_2$  の計3つの新規超伝導体を発見した。電気抵抗率、磁化、比熱の測定を行い物理特性を明らかにした。3つの新規超伝導体の物理特性を表7.1にまとめる。

表 7.1: 新規超伝導体  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$ ,  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$ ,  $\text{IrIn}_2$  の物理特性

	$\text{Rh}_2\text{Ga}_9$	$\text{Ir}_2\text{Ga}_9$	$\text{IrIn}_2$
crystal structure	Distorted $\text{Co}_2\text{Al}_9$ type		$\text{CuMg}_2$ type
space group		$Pc$	$Fddd$
$T_c$ (K)	1.91	2.16	2.25
$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	8.14	7.04	6.76
$\Theta_D$ (K)	317	265	239
$\Delta C/\gamma T_c$	1.44	1.38	1.58
$\chi_{300K}$ ( $\times 10^{-5}$ emu/mol)	-26	-29	-5.3

$\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  は弱相関の磁性と共存しない、空間反転対称性の破れた超伝導体である。どちらも Ga フラックス法により容易に単結晶の育成が可能である。また、 $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  では Rh と Ir のスピン軌道相互作用の違いを議論できる。従って、上記の5つの条件を全て満たした系の開発に成功したと言える。

$\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  は等方的ギャップをもつ BCS 弱結合超伝導体であり、化合物では珍しい第1種超伝導体であることを明らかにした。

$\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  においては、ギャップ構造は等方的に開いている構造であるものの、上部臨界磁場の測定結果から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る。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。

$\text{IrIn}_2$  は等方的ギャップをもつ BCS 弱結合超伝導体であることを明らかにした。

## 7.2 空間反転対称性の破れに着目した超伝導体の探索

通常のBCS超伝導体であると思われてきた既存の超伝導体 IrZr<sub>3</sub> と PtGa の超伝導特性を結晶の空間反転対称性の破れという観点で再検討した。IrZr<sub>3</sub> は等方的ギャップ構造を持ったBCS弱結合超伝導体であり、結晶の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とされる特異な超伝導状態は発現していないことを明らかにした。

PtGaについては、 $T_c = 1.74$  Kの超伝導体であるという報告と、通常の金属で超伝導体ではないという報告の2件の研究結果が存在していたが、本研究では通常の金属であることを明らかにした。

表 7.2: IrZr<sub>3</sub> と PtGa の物理特性

	IrZr <sub>3</sub>	PtGa
cristal structure	$\alpha$ -V <sub>3</sub> S type	FeSi type
space group	$I42m$	$P2_13$
$T_c$ (K)	2.08	-
$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	21.1	0.97
$\Theta_D$ (K)	182	277
$\Delta C/\gamma T_c$	1.44	-
$\chi_{300K}$ ( $\times 10^{-4}$ emu/mol)	4.8	-

## 7.3 さいごに

空間反転対称性の破れた系で発現する超伝導の研究において、最も望まれることは特異な状態を発現する新たな物質例であろう。その意味で物質開発にかかる期待は大きい。物質開発の面からこの分野の新たな物質例を供給してゆくことで超伝導研究は大きく進展し、我々は超伝導に関する新たな知見を獲得できるはずである。

## 参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes: Leiden Commun. 120b, 122b, 124c (1911)
- [2] R. D. Parks: SUPERCONDUCTIVITY (DEKKER 1969)
- [3] 高島信也: 修士論文 (平成 16 年)
- [4] P. A. Frigeri, D.F. Agterberg and M. Sigrist: New J. Phys. **6** (2004) 115.
- [5] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg, A. Koga and M. Sigrist: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 097001; **93** (2004) 099903(E)
- [6] E.I.Rashba: Sov.Phys.Solid State **1** (1959) 368.
- [7] W. A. Ferting *et al*: Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 987.
- [8] M. Ishikawa *et al*: Solid State Commun. **23**(1977) 37.
- [9] F. Steglich *et al*:Phys. Rev. Lett. **43**(1979) 1892.
- [10] H.Kotegawa *et al*: J. Phys. Condens. Matter **15** 2003 S2043.
- [11] S. Uchida, H. Takagi, S.tanaka and K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1987) L1.
- [12] J.G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- [13] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett.**58** (1987) 908.
- [14] Saxena, S. S.; Agarwal, P.; Ahilan, K.; Grosche, F. M.; Haselwimmer, R. K. W.; Steiner, J. J.; Pugh, E.; Walker, I. R.; Julian, S. R.; Monthoux, P.; Lonzarich, G. G.; Huxley, A.; Sheikin, I.; Braithwaite, D.; Flouquet, J: Nature **406** (200) 587.
- [15] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. W. Scheidt, A. Gribanow, Yu. Seropegin, H. Noël, M. Sigrist and P. Rogl : Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 027003.
- [16] T. Yasuda, Hshishido, T. Ueda, S. Hashimoto, R. Settai, T. Takeuchi, T. D. Matsuda, Y. Haga and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **73**(2004) 1657
- [17] M. Yogi, Y. Kitaoka, S. Hashimoto, T. Yasuda, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, P. Rogl and E. Bauer: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 027003.
- [18] N. Metoki *et al*: J. Phys. condens. Matt. **16** (2004) L207.

- [19] A. Amato *et al*: Phys. Rev. B **71** (2005) 092501.
- [20] E. Bauer, I. Bonalde and M. Sigrist: Low Temp Phys. **31** (2005) 748.
- [21] T. Takeuchi, M. Tsujino, T. Yasuda, S. Hashimoto, R. Settai and Y. Onuki: to be published in J. Mag. Magn. Mater.
- [22] E. W. Scheidt, F. Mayr, G. Eickerling, P. Rogl and E. Bauer: J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) L121.
- [23] J. S. Kim, D. J. Mixson, D. J. Burnette, T. Jones, P. Kumar, B. Andraka, G. R. Stewart, V. Craciun, W. Acree, H. Q. Yuan, D. Vanderverde and M. B. Salamon: Phys. Rev. B **71**(2005) 212505.
- [24] K. Izawa, Y. Kasahara, Y. matsuda, K. Behnia, T. Yasuda, R. Settai and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 197002.
- [25] I. Bonalde, W. Brämer-Escamilla and E. Bauer: Phys. Rev. Lett. **94**(2005) 207002.
- [26] S. Fujimoto: Phys. Rev. B **72**(2005) 024515.
- [27] S. Fujimoto: cond-mat/0605723.
- [28] A. M. Clogston: Phys. Rev. Lett. **9** (1962) 266.
- [29] 第5版 実験化学講座6 (丸善、2003年)
- [30] 林 伸彦, M. Sigrist: 固体物理 **41** (2006) 631.
- [31] P. Frigeri, D. Agterberg, I. Milat and M. Sigrist: cond-mat/0505108.
- [32] S. Saxena and P. Monthoux: Nature **427** (2004) 799.
- [33] S. Fujimoto: cond-mat/0605290.
- [34] K. Togano, P. Badica, Y. Nakamori, S. Orimo and K. Hirata: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 247004.
- [35] P. Badica, T. Kondo, T. Kudo, Y. Nakamori, S. Orimo and K. Togano: Appl. Phys. Lett. **83** (2004) 4433.
- [36] P. Badia, T. Kondo and K. Togano: J. Phys. Soc. Jpn **74** (2005) 1014
- [37] P. Badica, K. Togano, H. Takeya, K. Hirata, S. Awaji and K. Watanabe: cond-mat/0607626
- [38] T. Yokota, T. Muro, I. Hase, H. Takeya, K. Hirata and K. Togano: Phys. Rev. B **71** (2005) 092507.
- [39] H. Takeya, K. Yamaura, K. Togano, M. Massalami, R. Rapp, A. Chaves and B. Oulad-diaf: Phys. Rev. B **72** (2005) 104506.

- [40] H. Yuan, D. Agterberg, N. Hayashi, P. Badica, D. Vandervelde, K. Togano, M. Sigrist and M. B. Salamon: *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 017006.
- [41] M. Nishiyama, Y. Inada and G. Q. Zheng: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 220505.
- [42] R. Khasanov, I. Landau, C. Baines, F. Mattina, A. Maisuradze, K. Togano and H. Keller: *cond-mat/0601156*.
- [43] I. Landau, R. Khasanov, K. Togano and H. Keller: *cond-mat/0605346*
- [44] M. Doria, S. Salem-Sugui, Jr., P. Badia and K. Togano: *Phys. Rev. B.* **73** (2006) 184524.
- [45] U. Häussermann, M. Boström, P. Viklund, Ö. Rapp and T. Björnängen: *J. Solid State Chem.* **165** (2002) 94.
- [46] 超伝導材料データベース <http://supercon.nims.go.jp/>
- [47] 小林俊一: 低温の物理. (産業図書、1980)
- [48] M. Boström, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt and Y. Grin: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 534.
- [49] M. Zumdick, G. Landrum, R. Dronskowski, R. Hoffmann and R. Pöttgen: *150* (2000) 19.
- [50] H. Flandorfer, K. Richter, E. Hayer, H. Ipser, G. Borzone and J. Bros: *J. Allys and Compouds* **345** (2002) 130.
- [51] J. Bardeen and J. Schrieffer: *Recent Developments in Superconductivity*, north-holland.
- [52] S. Mccarthy *et al*: *J. Low Temp. Phys.* **4** (1971) 489.
- [53] K. Cenzual and E. Parthe: *Acta. Cryst.* **C41** (1985) 820.
- [54] N. Alekseevskii, N. Mikhailov *et al*: *J.E.T.P.* **16** (1963) 1493.
- [55] D. Hamilton, C. Raub and B. T. Matthias: *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965) 665.

## 謝辞

修士課程の2年間に本当に多くの方々にお世話になりました。指導教官である高木英典教授と野原実助教授には、高木・野原研究室という充実した研究環境を与えていただき大変感謝しております。また、理化学研究所での実験の機会を与えて頂いたおかげで、本研究をまとめることが出来ました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。野原実助教授には、本研究の全てにおいて御世話になりました。装置の使い方、実験結果の考察、発表の仕方など様々なことを厳しさの中にも暖かさを交えながら指導して下さいました。至らない点も数多くありましたが、2年間本当にありがとうございました。中村吉伸助手には、主に試料の合成で御世話になりました。電気炉の使い方や廃液の処理など豊富な経験に裏打ちされた中村さんの助言には何度も助けられました。Helioxを用いた低温比熱測定では理化学研究所の香取浩子先任研究員に大変御世話になりました。布野さんをはじめとする高木・野原研究室の秘書の皆さんには大変感謝しております。書類の書き方などで迷惑をおかけしたこともあったと思います。ありがとうございました。岡本佳比古さんには、学部まで違う分野にいた私に実験のイロハから教えて下さいました。高島信也さんには、公私共々御世話になりました。研究ではヘリウム3オプションの使い方やデータの解析の仕方などを教えて下さいました。また、夕食時には車を出して下さったおかげで、この2年間栄養状態は良好でした。片山尚幸さんには親身に研究の相談にのって頂きました。鈴木智之さんにはプライベートの面でも非常に御世話になりました。今後も諸先輩方の御活躍をお祈りしています。かわいい後輩の皆さん、色々ありがとうございます。そして、同期の矢島健君、栗山博道君、松本亮君、八木ヶ谷謙一君、富田仁君、ピョンスンセン君、学生時代の最後の2年間を君たちと過ごせてとても楽しかったです。ありがとう。

最後に、私の長かった学生生活を支えてくれた両親、姉、叔父、叔母に感謝を捧げ終わりにしたいと思います。ありがとうございました。