

論文の内容の要旨

論文題目

スピン軌道結合金属 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の純良単結晶育成とパリティを破る相転移に関する研究
(Crystal growth and parity-breaking phase transitions of
the spin-orbit-coupled metal $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$)

氏 名 松林 康仁

1. 緒言

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、化学式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表されるパイロクロア酸化物の中で唯一の超伝導体($T_c = 1 \text{ K}$)である^[1]。200 K(T_{s1}) でI相 ($Fd-3m$) からII相 ($I-4m2$) へ、120 K(T_{s2}) で更にIII相 ($I4_122$) へと構造相転移を示し、 T_{s1} において反転対称性を失う^[2]。 T_{s1} の反転対称性を破る相転移[Inversion symmetry breaking (ISB)転移]では、磁化率測定・核磁気共鳴などにより状態密度の減少が確認されていることから、フェルミ面のバンド縮退を解くバンドヤーンテラー転移が起きたのではないかと考えられていた。近年、このISB転移

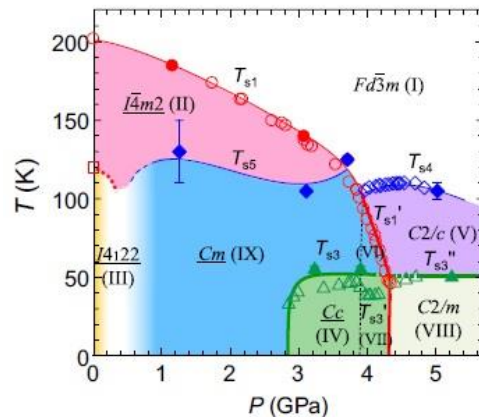


図1 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の温度圧力相図^[6]

に関して、スピン軌道相互作用に駆動されるという新しい機構が提案された。スピン軌道相互作用が強く働く反転対称性を有する金属の系スピン軌道結合金属 (SOCM: Spin-Orbit-Coupled Metal) "において、パリティを破る遍歴電子の秩序が起り、フェルミ面の變形に伴い、反転対称性を失う構造相転移が生じると示唆されている^[3]。SOCMで提案されている、3つの対称性の異なる秩序の中で、多極子秩序の秩序変数は、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の相転移のソフトモードである E_u であるため、多極子秩序を示すSOCMのモデル物質として $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ が挙げられている。更に、スピン軌道結合金属では、ISB転移の不安定性(パリティ揺らぎ)により p 波などの三重項超伝導が誘起されるという理論も提案されている^[4,5]。実験的には、高圧下においては圧力の上昇とともに T_{s1} は低下してゆき、約4

GPa で消失し (図1) ^[6]、この圧力付近で、超伝導相の上部臨界磁場はパウリリミットを超え、理論で提案されている三重項超伝導の実現が示唆されている^[7]。このように、近年SOCM として注目を集めている $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ であるが、構造相転移や常圧の超伝導状態に関して単純な理論の枠組みでは理解できないいくつかの謎が残されている。相転移に関しては、結晶構造の対称性の低下を伴わない T_{s2} の転移や、高圧下で現れる4つの相の存在など、 E_u モードの不安定性のみでは理解できない相転移を示すことが挙げられる。そして、電子比熱の実験値と計算値の比較から5倍以上のキャリアの有効質量増加が示唆されており、強い電子格子相互作用があると考えられるが、常圧の超伝導は弱結合BCS であるなど矛盾がある。本研究では、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性の理解を目指し、純良単結晶育成、de Haas-van Alphen振動測定、高圧下ラマン散乱、偏光顕微鏡を用いた正方晶ドメイン観察を行った。

2. 純良単結晶育成

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 単結晶を用いた物性測定に関する研究が多く報告されているが、結晶の質について言及した報告はほとんどない。また、結晶の質の目安となる残留抵抗比RRRは40が最高値であった。本実験では、先行研究と同様の化学気相輸送法を用いて、原料試薬の精製と合成温度を低温にした合成法Aと、結晶を原料として再結晶させた合成法Bにより、結晶の純良化を図った。合成法Aでは、先行研究を上回るRRR:60程度の結晶の合成に成功し、更に合成法Bでは、RRR:360の過去最高のRRRを示す純良単結晶の育成に成功した。RRRの低い結晶では、EPMAにおいてCd/Reが1より大きいという組成ずれが観測された。RRRと残留抵抗のプロットを解析し(図2)、結晶の純良化には、結晶中の格子欠陥等の不純物密度の減少と組成ずれの解消が必要であることが示唆された。合成法Bでは、再結晶により、余剰Cdが結晶から取り除かれることで質が向上していると考えられる。

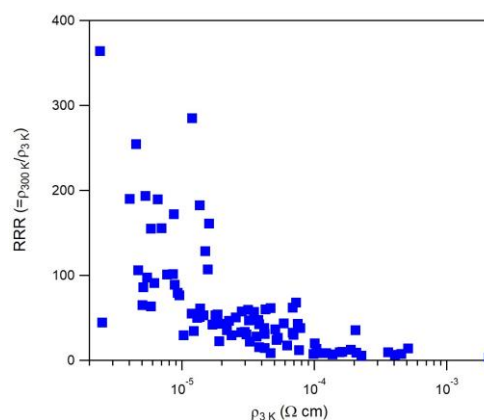


図 2 RRR と残留抵抗 ρ_{3K} の関係

3. de Haas-van Alphen振動測定

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ では、多極子秩序に由来したフェルミ面の変形とスピン分裂が生じているはずである。本研究では、相転移機構に迫るべくフェルミ面の観測を目指し、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の純良単結晶を用いて、30 mKにおいてde Haas-van Alphen (dHvA) 振動実験を行った。III相のブリルアンゾーンの51%に相当するフェルミ面の観測に成功し、主要なフェルミ面全てを観測できたと考えている(図3)。反対称スピン軌道相互作用(ASOC, Antisymmetric

Spin-Orbit Coupling)によるフェルミ面のスピン分裂は67 K程度と見積もられた。これは超伝導ギャップに比べて十分大きく、*s*波超伝導であることと一貫している。周波数2000 T以上のフェルミ面においては、5-9倍の電子の有効質量増加が確認された。高圧下では、電子相関とASOCによる分裂幅が狭まり、*p*波超伝導が発現すると考えられる。

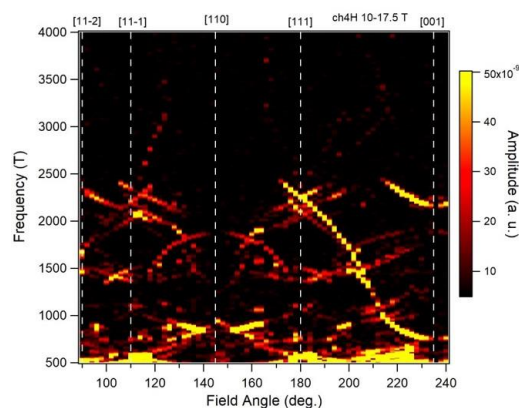


図 3 dHvA 振動の角度依存性

4. 高圧下ラマン散乱

近年行われた高圧下 XRD により、常圧の3相に加えて、4つの monoclinic の相 (IV(*Cc*), V(*C2/c*), VIII(*C2/m*), IX(*Cm*))が観測されている[6]。しかし、観測された結晶格子の歪は非常に小さく、構造パラメータの決定には至っていない。本研究では、反転対称性の有無、及びサイトシンメリー変化に敏感なラマン散乱の高圧下測定を行った。IX相 → IV相 (1.9-3.0 GPa)、および IV相 → VIII相 (4.0-4.8 GPa)への転移に対応すると考えられるスペクトルの変化が観測された。後者の転移では、ISB転移のソフトモードである E_u モードに由来したモードの大きな減衰が観測され、反転対称性の復活が確認された。

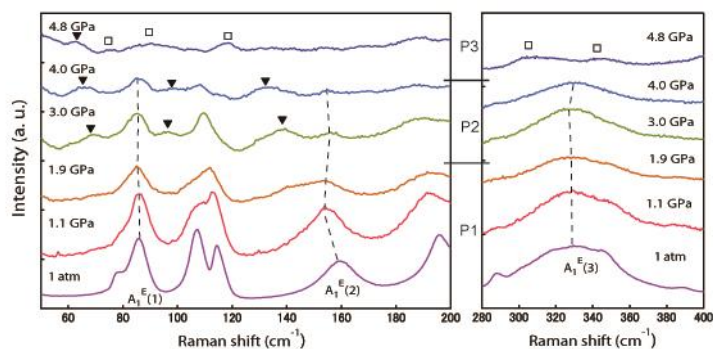


図 4 各圧力におけるラマンスペクトル (12 K)

5. 偏光顕微鏡を用いた正方晶ドメイン観察

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は T_{s1} において、立方晶から正方晶へと転移する。その際、*c* 軸を選ぶ自由度に由来する三種類のドメインが生じる。低温の物性を議論する上で、その正方晶ドメイン構造に関する情報は不可欠である。本研究では、偏光顕微鏡を用いて、正方晶ドメイン構造の発展を捉えた。正方晶ドメインは T_{s1} で形成され、 T_{s2} の相転移で再構成された。各ドメインの偏光の回転を解析し、*a* 軸と *c* 軸が入れ替わっていることが明らかとなった。ドメインの形成が歪の境界条件で決定していると考えれば、これは *a* 軸と *c* 軸の長さの比の大小が T_{s2} で入れ

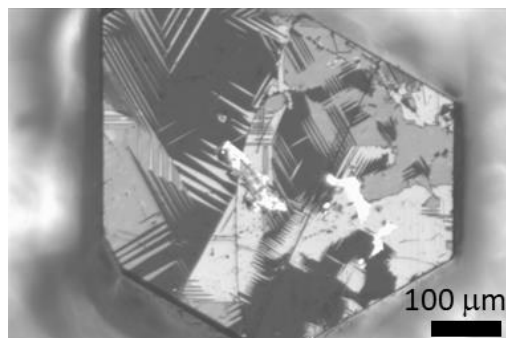


図 5 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の正方晶ドメイン (8 K)

替わるというLandau理論からの示唆を支持するものである。RRR: 190の純良単結晶では、100 μm オーダーの正方晶ドメインが形成される一方で、RRR: 10の結晶では、10 μm 程度の小さいドメインが確認された。RRRが低い結晶では、伝導電子がドメイン壁により散乱されることで残留抵抗が大きくなっていると考えられる。

6. 結言

近年SOCMとして理解が進められてきた $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の基礎物性、及び相転移の起源について明らかにするべく、純良単結晶の育成、および基礎物性測定を行った。過去最高のRRRの純良単結晶の育成に成功し、磁場による正方晶ドメインの整列、容易軸のスイッチングなど新現象が観測され、これらとSOCMの多極子秩序との関連が期待される。育成した結晶は高圧測定を行っているグループなどに提供しており、今後高圧下で発現が示唆されている p 波超伝導の理解も進むであろう。また、dHvAのシグナルが明瞭に観測され、フェルミ面の形状など電子状態も明らかになって来た。加えて、高圧下ラマン散乱では高圧下の構造、及びフォノンの不安定性に関する情報も得られた。

謝辞

dHvA 測定はNIMS 強磁場ステーションにて、NIMS 量子輸送特性グループ(宇治進也グループリーダー)のご指導・ご協力のもと、行わせていただきました。高圧下ラマン散乱実験は、広島大学荻田教授、長谷川助教のご指導・ご協力のもと、行わせていただきました。低温偏光顕微観察実験は、東京大学物性研究所の徳永将史准教授のご指導・ご協力のもと、行わせていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] M. Hanawa *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 187001. [2] J. Yamaura and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 2598. [3] L. Fu: *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015) 026401. [4] V. Kozii *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015) 207002. [5] Y. Wang *et al.*: *Phys. Rev. B* **93** (2016) 134512. [6] J. Yamaura *et al.*: *Phys. Rev. B* **95** (2017) 020102(R). [7] T. C. Kobayashi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 023715. [8] Y. Ishibashi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 044604.