

博士論文(要約)

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 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$)

松林 康仁
Yasuhito Matsubayashi

目次

1	緒言	1
1.1	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$	2
1.1.1	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ について	2
1.1.2	パイロクロア酸化物	2
1.1.3	基礎物性と構造相転移	2
1.1.4	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のバンド構造	4
1.1.5	T_{s1} の相転移の機構	4
1.1.6	Landau 理論による構造相転移の解釈	6
1.1.7	超伝導とは	6
1.1.8	一重項超伝導と三重項超伝導	7
1.1.9	反転対称性が破れた系の超伝導	7
1.1.10	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導状態	7
1.1.11	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の高圧相	7
1.2	スピン軌道結合金属	8
1.2.1	スピン軌道相互作用	9
1.2.2	反対称スピン軌道相互作用	9
1.2.3	スピン軌道結合金属	10
1.3	本研究の目的	11
2	結言	13
	参考文献	15
	謝辞	17

図目次

1.1	パイロクロア酸化物の結晶構造（左）とパイロクロア格子（右）	2
1.2	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度依存性	3
1.3	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の磁化率の温度依存性	3
1.4	Re サイトに注目した $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の構造相転移	4
1.5	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の I 相のバンド計算	5
1.6	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のホール係数の温度依存性	5
1.7	T_{s1} の相転移におけるバンド構造の変化の模式図	5
1.8	$Fd\bar{3}m$ の group-subgroup 関係	6
1.9	E_u モードの原子変位	6
1.10	超伝導転移に伴う電子比熱の飛びとフィッティング（点線）	8
1.11	超伝導相の磁場-温度相図	8
1.12	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の温度-圧力相図	9
1.13	高圧下の超伝導相の磁場-温度相図	9
1.14	スピン軌道相互作用の概念図	9
1.15	スピン軌道相互作用がバンド構造にもたらす影響	10
1.16	SOCM の秩序の量子臨界点	11

表目次

1.1	パイロクロア酸化物の構造パラメータ	3
-----	-------------------	---

1 緒言

初めに、本研究の固体物性研究における位置づけを説明する。固体物性研究においては、電子間の相互作用が大きい、いわゆる強相関電子系が広く研究されてきた [1]。強相関電子系では、電子は局在と遍歴の状態を取りうる。特に、局在と遍歴の境界領域では、様々な対称性の揺らぎにより、金属絶縁体転移や高温超伝導、巨大磁気抵抗など多彩かつドラスチックな物性が発現し、多くの研究が現在もなされている。近年は、そのような電子相関に加えて、スピン軌道相互作用が加わることで発現する、新たな量子相について研究がなされている [2]。強相関電子系の舞台であった $3d$ 酸化物では弱いスピン軌道相互作用が、 $5d$ 酸化物では摂動として扱えないほど大きくなり、物性に影響を与える。スピン軌道相互作用は f 電子系や半導体表面物性、トポロジカル絶縁体などの分野で熱心に研究されていたが、強相関電子系の物性研究にも取り入れられようとしている。スピン軌道相互作用は電子配置やバンド構造に大きな影響を与えうることが明らかとなってきたが、スピン軌道相互作用が駆動力となって相転移やエキゾチックな超伝導などの興味深い物性が起きているのではないかと理論的に示唆されている物質が、本研究の対象である $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ である。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 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 [3, 4, 5]。200 K (T_{s1}) で I 相 ($Fd\bar{3}m$) から II 相 ($I\bar{4}m2$) 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 [6]。 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これ、フェルミ面の変形に伴い、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 [7]。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 の規約表現に属するため、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 [8, 9]。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 [10]、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 [11]。

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、 E_u モードの不安定性のみでは理解できない高圧下で現れる 4 つの相への相転移が挙げられる。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、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の純良単結晶育成、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の de Haas-van Alphen 効果、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の磁性、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の高圧下ラマン散乱、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の低温偏光顕微鏡を用いた正方晶ドメイン観察を行った。

1.1 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$

1.1.1 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ について

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 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である。超伝導が見出された 2001 年以降 [3, 4, 5]、その超伝導状態と構造相転移について熱心に研究されてきた。200 K における反転対称性を破る構造相転移や、120 K における対称性の下がる構造相転移 [6]、また高圧下でパウリリミットを超える上部臨界磁場が観測されるなど [11]、いくつか興味深い現象が確認されている。本章では、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性について紹介する。

1.1.2 パイロクロア酸化物

パイロクロア酸化物（化学式： $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ）の結晶構造は、図 1.1 に示すように、 BO_6 の八面体と A と酸素の三次元的なネットワークから構成される。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のように、 A^{2+} , B^{5+} の組み合わせでは、A サイトには Cd や Hg が、B サイトには Os や Ir などの遷移金属が入る。 A^{3+} , B^{4+} の組み合わせの場合、A サイトには Yb や Dy などの希土類が入り、B サイトには Ti や Ir などの遷移金属が入る。A サイト、または B サイトに着目すると、正四面体が向き合うようなパイロクロア格子が得られる。パイロクロア格子は幾何学的フラストレーションを有することから、磁性に関する研究が盛んに行われている [12]。構造パラメータを表 1.1 に示す。結晶構造は、空間群 $Fd\bar{3}m$ の cubic である。酸素の原子位置は 2 サイト (O, O') あり、O の X 座標に自由度がある。

1.1.3 基礎物性と構造相転移

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率と磁化率の温度依存性を図 1.2, 1.3 に示す。電気抵抗測定では、構造相転移に対応した異常が観測される。300 K から冷却してゆくと、200 K ($=T_{s1}$) から低下し始め、120 K ($=T_{s2}$) において一次転移的なヒステリシスを示し、 $T_c = 1\text{ K}$ において超伝導転移する [13]。磁化率測定では、 T_{s1} における磁化率の減少が観測されている [3]。

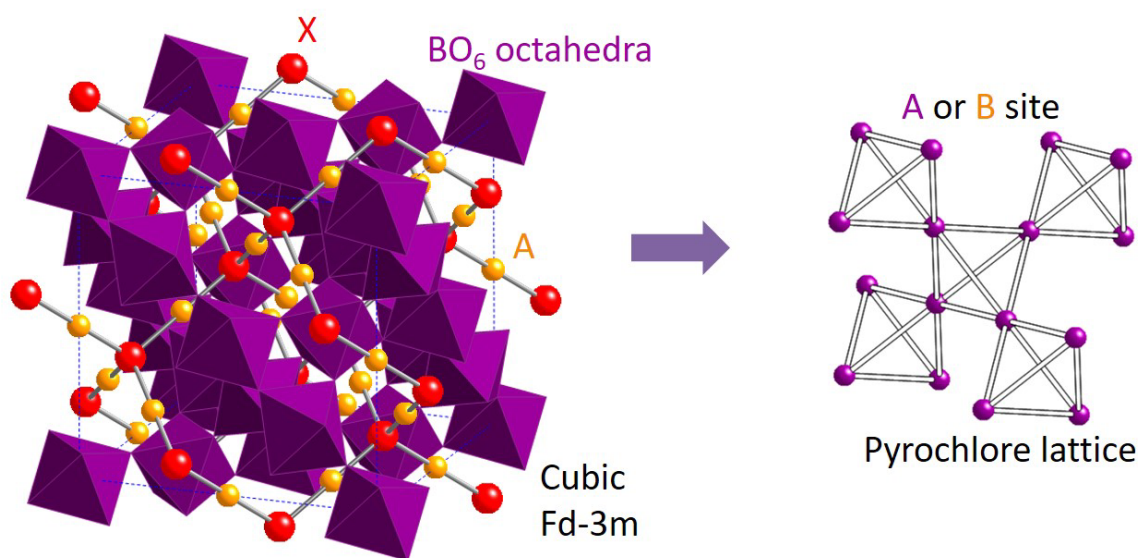
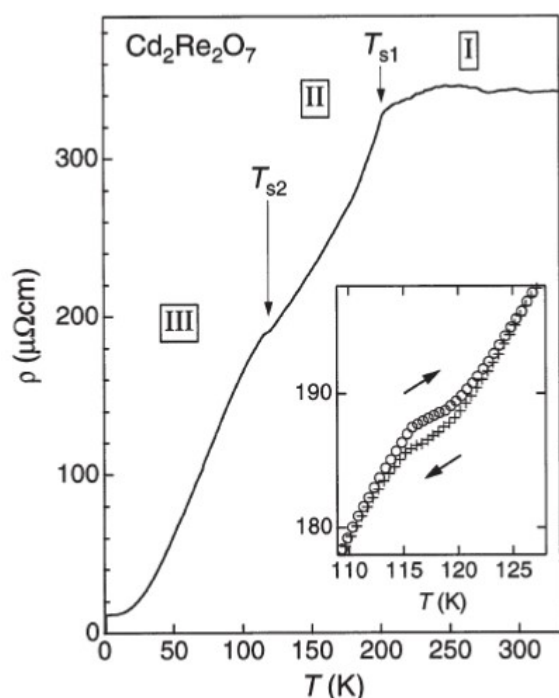
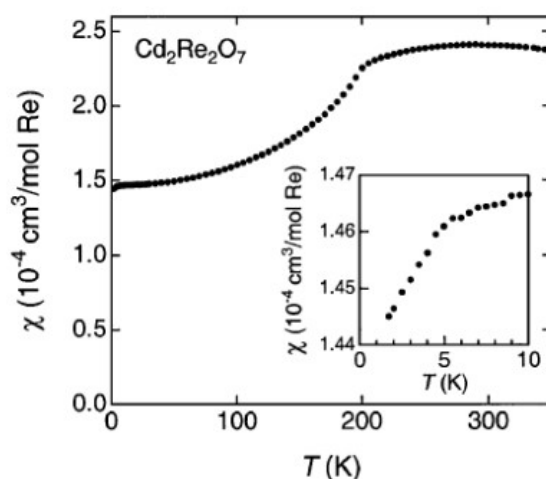


図 1.1 パイロクロア酸化物の結晶構造（左）とパイロクロア格子（右）

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は 200 K ($= T_{s1}$) と 120 K ($= T_{s2}$) で構造相転移を示す [6]。この三つの相をそれぞれ高温の相から I 相、II 相、III 相と呼ぶ。 T_{s1} の相転移では、空間群は $Fd\bar{3}m$ から $I\bar{4}m2$ となり、tetragonal へと歪み、反転対称性を失う。そして T_{s2} の相転移により、III 相では空間群 $I4_122$ となる。図 1.4 に示すように、Re サイトに注目してこれらの構造相転移を説明する。I 相では、Re サイトは等価な正四面体が向き合った構造を取っている。 T_{s1} の相転移により、この正四面体は、比較的大きな四面体と小さな四面体へと変わる。図中の太字の数字は原子間距離の違いを表しており、対称性から同じ結合距離のものに付されている。正四面体では、Re サイトに反転対称性がある。一方で II 相のように、四面体が歪むと反転対称性が失われる。すなわち、一つの Re に注目して反転操作を加えたとき、原子間距離が異なるため、動いた Re が重ならない。そして、 T_{s2} の相転移では、再び全ての四面体が同じ大きさとなるが、三つの異なる原子間距離から成り、依然として反転対称性は失われたままである。なお、空間群は収束電子線回折により決定されている。各原子の Wyckoff 位置は推定されているが、原子位置は決められていない。

表 1.1 パイロクロア酸化物の構造パラメータ

元素	Wyckoff 位置	X	Y	Z
A	16d	0.5	0.5	0.5
B	16c	0	0	0
O	48f	x	0.125	0.125
O'	8b	0.375	0.375	0.375

図 1.2 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度依存性 [13]図 1.3 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の磁化率の温度依存性 [3]

1.1.4 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のバンド構造

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のバンド計算は 3 つのグループから報告されている [14, 15, 16]。図 1.5 に I 相のバンド計算結果を示す [14]。左がスピン軌道相互作用なし、右がスピン軌道相互作用ありの場合であるが、スピン軌道相互作用がバンド構造に大きな影響を与えていることが分かる。Re のような重い $5d$ 遷移金属では、スピン軌道相互作用が無視できなくなる。スピン軌道相互作用ありの計算結果は光電子分光の結果と一貫しており、 Γ 点に電子ポケット、K 点にホールポケットがある compensated セミメタルであるという描像が正しいと考えられる。II 相と III 相に対する計算は一つの報告のみであり [16]、二次元的なフェルミ面の存在が示唆されている。

1.1.5 T_{s1} の相転移の機構

反転対称性を破る相転移 [Inversion symmetry breaking (ISB) 転移] は、絶縁体では普遍的なものであり、強誘電体や焦電体などで見られる。絶縁体の ISB 転移は、電気的な双極子-双極子相互作用により駆動されるが、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のような金属の系では、そのような長距離のクーロン相互作用は遍歴電子により遮蔽されてしまう。そのため、別の相転移機構を考える必要がある。

図 1.3 に示したように、350 K から冷却してゆくと、 T_{s1} において磁化率が低下し始める [3]。常磁性金属の磁化率は主に、下式に示すパウリ常磁性 χ_{Pauli} で与えられる [17]。

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{1}{4} g^2 \mu_B^2 D(E_F) \quad (1.1)$$

(g : g 値, μ_B : ボーア磁子, $D(E_F)$: フェルミエネルギーにおける状態密度)

この式から、 T_{s1} の相転移はフェルミエネルギー付近の状態密度の低下をもたらしていると考えられ

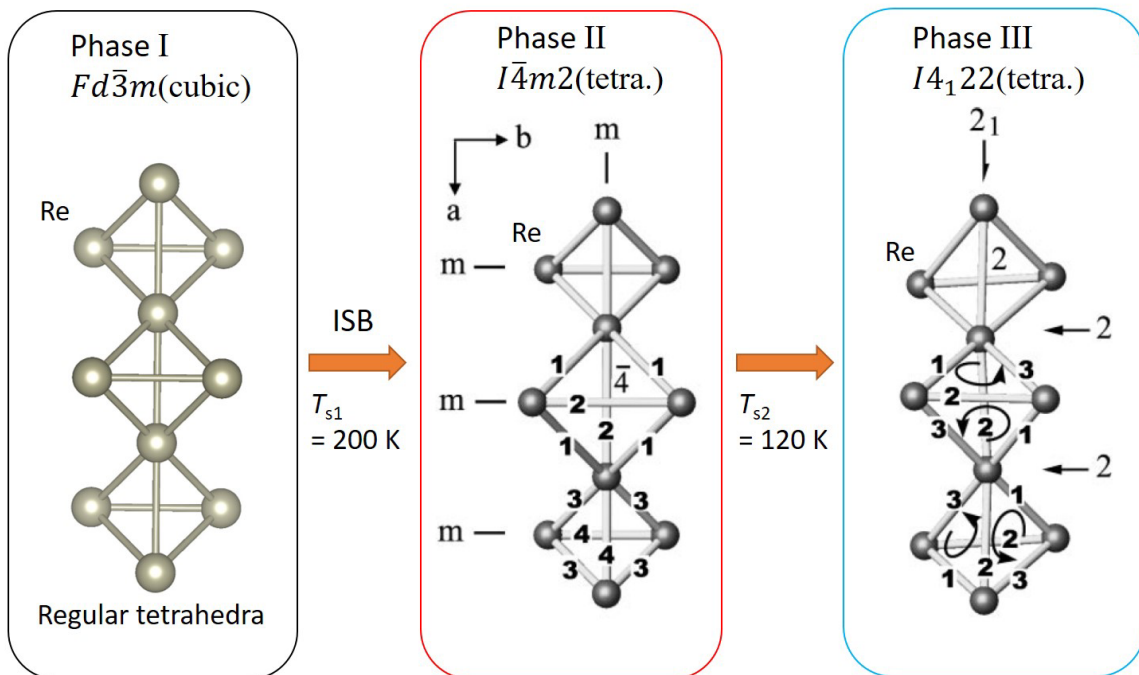


図 1.4 Re サイトに注目した $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の構造相転移 [6]。太字の数字は原子間距離を表す。

る。したがって、 T_{s1} の相転移は、フェルミ面のバンド縮退を解くようなバンド Jahn-Teller 転移が起きたのではないかと考えられていた。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の電気伝導は主に Re が担い、その電子配置は d^2 であり、ゾーンセンターの Γ 点に電子ポケット、ゾーン境界の K 点にホールポケットがあるセミメタルである。図 1.6 に示すホール係数測定から、 T_{s1} 以下でホール係数が負となっている。したがって、図 1.7 に示すように、 T_{s1} の相転移により主にホールポケットが消失し、状態密度が減少したと考えられる [18]。なお、 T_{s2} の相転移に関しては、それぞれの空間群、 $I\bar{4}m2$ と $I4_122$ は対称性の観点から縮退しており、相転移機構は解明されていない。

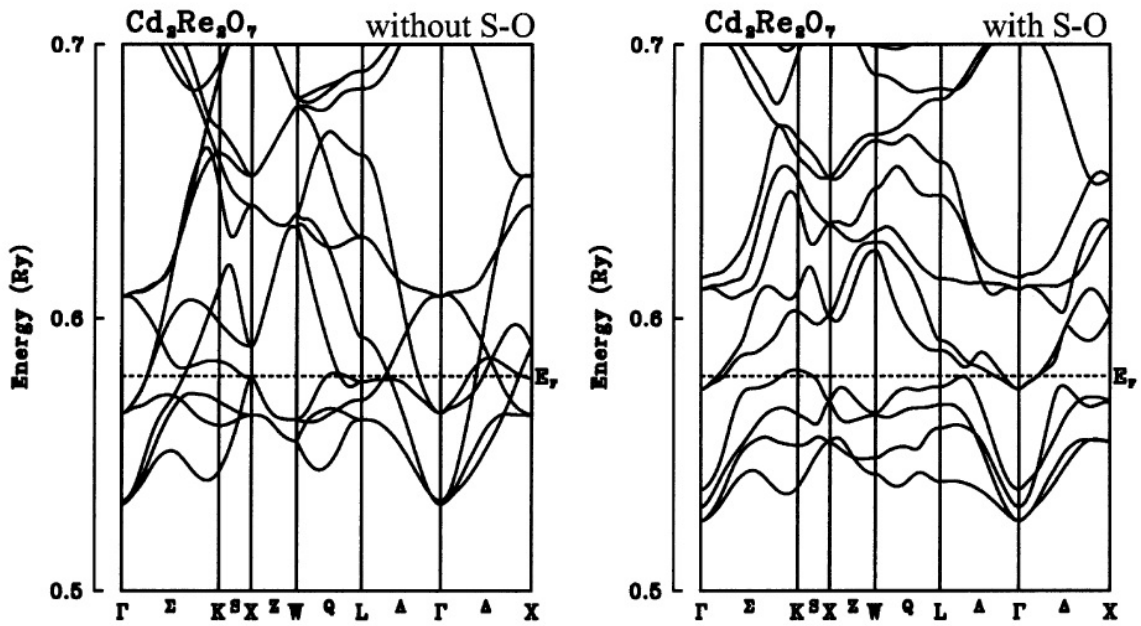


図 1.5 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の I 相のバンド計算 [14]. スピン軌道相互作用なし (左), スピン軌道相互作用あり (右).

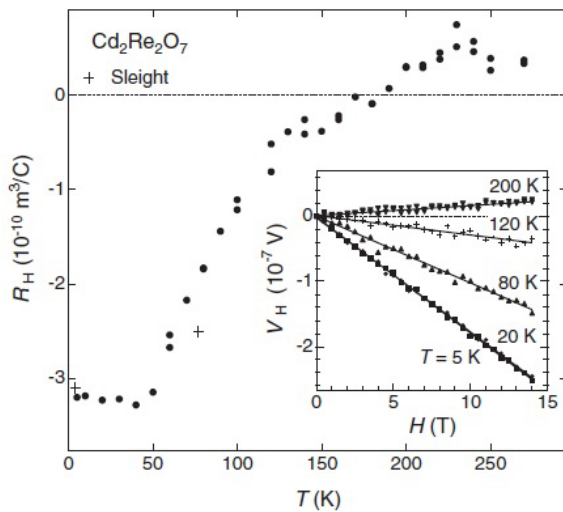


図 1.6 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のホール係数の温度依存性 [6]

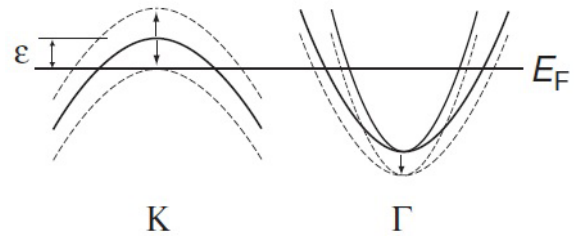


図 1.7 T_{s1} の相転移におけるバンド構造の変化の模式図. 実線: I 相, 破線: II 相 [18].

1.1.6 Landau 理論による構造相転移の解釈

Landau 理論は、自由エネルギーを秩序変数により展開し、現象論的に相転移を捉えるものである。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の構造相転移は、Landau 理論を用いて解釈されている [19, 20]。図 1.8 に、 $Fd\bar{3}m$ の group-subgroup 関係を示す。このように、II 相と III 相はどちらも、I 相の subgroup であり、図 1.9 に示す I 相の E_u フォノンモードの凍結により記述できる。 E_u モードは二重縮退したモードであり、それぞれ図 1.9 の η_1 と η_2 で表される。 $\eta_1 = 0, \eta_2 \neq 0$ の時が II 相となり、 $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0$ の時が III 相となる。そして、 E_u モードは奇対称モードであり、反転対称性を破るため、これが凍結すると結晶の反転対称性が失われる。Landau 理論によれば、II 相と III 相で、(I 相の軸の取り方での) a 軸長と c 軸長の比が逆転することが予想されている [20]。また、磁化率に関しても、a 軸方向の磁化率 χ_a と c 軸方向の磁化率 χ_c の比が逆転することが示されている [21]。しかし、これらを実験的に観測した例はない。

1.1.7 超伝導とは

超伝導とは、十分低い温度に冷却した際に、金属の電気抵抗が 0 になる現象である [23]。超伝導は多くの金属元素、合金などで見いだされている。超伝導体は医療用 MRI (magnetic resonance imaging) の電磁石などに応用されており、より高い転移温度 T_c を示す物質の探索が行われている。

多くの物質の超伝導転移の機構は Bardeen、Cooper、Schrieffer により提案された理論 (BCS 理論) により説明される。定性的には以下のように考えられる。電子が金属中を運動しているとする。正電荷を持つイオンは電子に引き付けられ、電子が通過した場所はイオン密度が上昇する。ここに別の電子が引き付けられる。したがって、電子間には格子振動を媒介とした引力が働くということになる。そして、フェルミ粒子である電子が対を形成する (Cooper 対)。Cooper 対の束縛エネルギーにより、基底状態と励起状態に有限のエネルギーギャップが開く。このエネルギーギャップモデルでは、電子が散乱されてフェルミ面上の別の場所に動くためには最小限 Δ だけのエネルギーが必要であり、そのエネルギーが補給されない限りは散乱が起きない。また、BCS 理論からは、転移温度 T_c

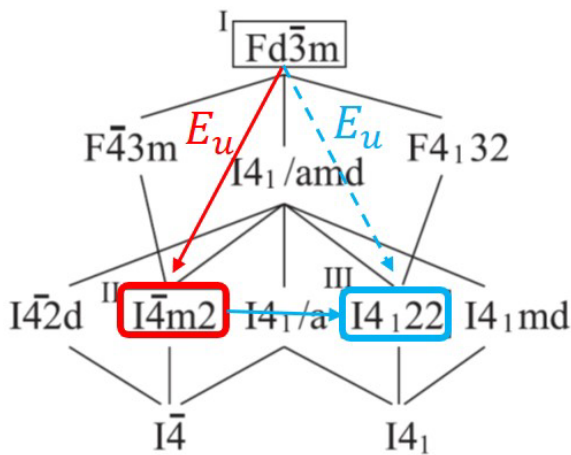


図 1.8 $Fd\bar{3}m$ の group-subgroup 関係 [18]

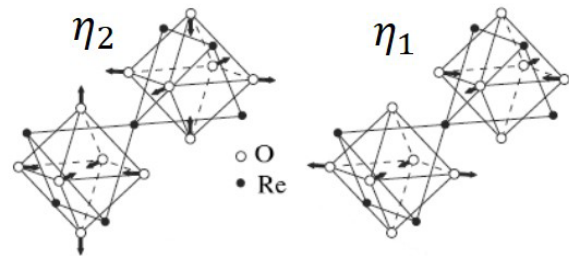


図 1.9 E_u モードの原子変位 [22].

と 0 K でのエネルギーギャップ Δ_0 の間に以下の関係が示唆される。

$$2\Delta_0/k_{\text{B}}T_{\text{c}} = 3.50 \quad (1.2)$$

多くの物質がこの関係を満たすが、Pb などの電子格子相互作用が大きい物質では、式 1.2 の左辺は 3.5 よりも大きくなる。このような電子格子相互作用が大きい超伝導体を強結合であると言い、弱いものを弱結合と言う。

1.1.8 一重項超伝導と三重項超伝導

BCS 理論では、対になっている電子の運動量は \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ であり、且つ逆向きのスピンを有し、一重項となる。一方でスピンの同じ向きを向いた電子対による超伝導を三重項超伝導と言う。層状ペロブスカイト化合物である Sr_2RuO_4 で、三重項超伝導の実現が示唆されているほか [24]、強磁性と超伝導が共存する U 化合物 (UCoGe 等) においても実現が示唆されている [25]。

一重項と三重項では、超伝導相の上部臨界磁場に大きな差が生じる。上部臨界磁場は常磁性対破壊効果と軌道対破壊効果で決定される。常磁性対破壊効果は、超伝導体に磁場を印加すると、ゼーマンエネルギーの利得が生じ、これが超伝導ギャップを上回る時、対破壊が起こることである。この臨界磁場をパウリリミットと呼ぶ。一方、軌道対破壊効果は、磁場によって生じるクーパ対の運動エネルギーが超伝導ギャップを超えることで対破壊が起こることであり、その臨界磁場を軌道リミットと呼ぶ。BCS 理論に基づくパウリリミットは、 $1.84 T_{\text{c}}(K)$ T となる [26]。一重項超伝導では、上部臨界磁場はパウリリミットで決まるが、三重項の場合は、スピンの同じ向きを向いているため、パウリリミットは存在せず、軌道リミットにより上部臨界磁場が定まる。

1.1.9 反転対称性が破れた系の超伝導

1.1.10 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導状態

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、 $T_{\text{c}} = 1 \text{ K}$ で超伝導転移を示す。反転対称性が破れた結晶構造においては、後述の反対称スピン軌道相互作用が働くことにより、一重項 (s 波、 d 波等) と三重項 (p 波、 f 波等) が混合したようなクーパ対が実現する [27]。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導状態は、比熱測定からほとんど s 波の一重項超伝導状態であるとして説明できる [28]。図 1.10 に超伝導転移に伴う電子比熱 C_e の飛びを示す。これを

$$C_e = T^{-3/2} \exp(-\Delta_0/k_{\text{B}}T) \quad (1.3)$$

(Δ_0 : 超伝導ギャップ、 k_{B} : ボルツマン定数)

でフィットすると、 $\Delta_0/k_{\text{B}}T_{\text{c}} = 3.6$ が得られる。これは弱結合 BCS 超伝導で予想される値 3.53 に近い。Cd の NMR(Nuclear Magnetic Resonance)、及び Re の NQR(Nuclear quadrupole resonance) からも、超伝導相は弱結合 BCS で説明できると示唆されている [29]。

1.1.11 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の高圧相

圧力実験は、原子密度の増加に伴う物性の変化を捉えられるため、物性研究において非常に有用な手段である。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の高圧下測定は、XRD [30, 10]、電気抵抗測定 [31, 32, 30, 11]、熱起電力測定 [32] が行われている。電気抵抗測定、及び XRD から図 1.12 に示す温度-圧力相図が得られている [10]。常圧の三相に加えて、4 つの monoclinic の相の出現が示唆されている。100 K 以下、約 4

GPa にある点線は、電気抵抗測定で観測された電気抵抗率の変曲からプロットしたものであり、別の相の出現が示唆されているが、XRD からは相転移に対応した変化は観測されていない。 T_{s1} の転移の転移温度は圧力とともに低下してゆき、4 GPa 付近で消失する。一方で T_{s2} に関しては、1 GPa 程度の圧力で消失すると報告されている [32, 11, 10]。また、室温で 14 GPa 以上の圧力で $R\bar{3}m$ の相が現れるという報告もある [30]。反転対称性を破る相転移は E_u フォノンモードの不安定性に由来すると考えられるが、その相転移を圧力で潰した 4 GPa 以上の領域においても構造相転移は存在し、 E_u 以外のフォノンの不安定性の存在が考えられる。

また、超伝導転移は高圧下においても観測されている。 T_c は最大で 2 K 程度まで上昇する。最も特徴的な点は、図 1.13 に示すように、約 4 GPa 付近で上部臨界磁場が大きく上昇し、パウリリミットを上回るという点である [11]。この結果から、この圧力領域では、クーパー対が単純な一重項ではないと示唆されている。

1.2 スピン軌道結合金属

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性の実験的研究は、超伝導が発見された 2002 年頃に盛んに行われた。2015 年にスピン軌道相互作用が強い反転対称性のある金属「スピン軌道結合金属」(SOCM: Spin-Orbit-Coupled Metal) という新しい系として、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ が提案されており、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性理解に向けて再検討され始めている。本節では、スピン軌道結合金属となぜ $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ がそれに属しうるかについて説明する。

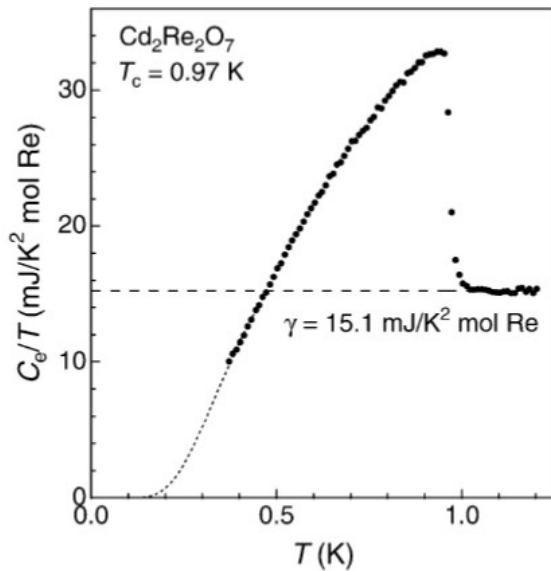


図 1.10 超伝導転移に伴う電子比熱の飛びとフィッティング (点線) [28]

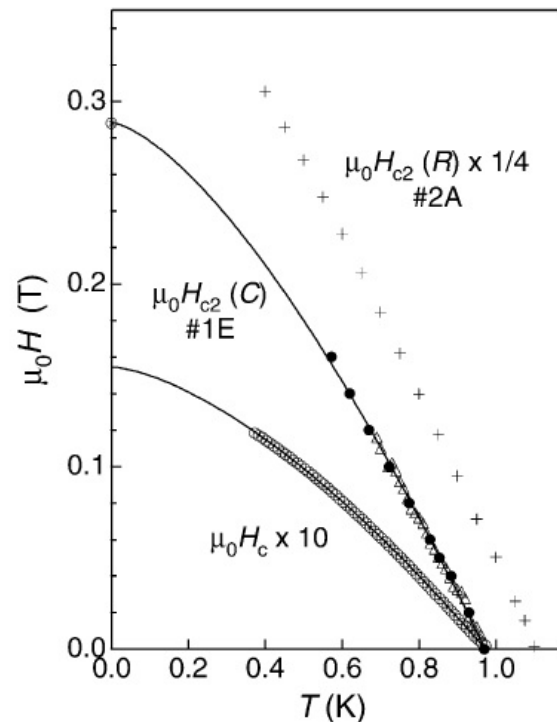


図 1.11 超伝導相の磁場-温度相図 [28]

1.2.1 スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用とは、電子のスピンと軌道角運動量の結合のことである。図 1.14 の左部のように、原子核の周囲を電子が運動量 \mathbf{k} で周回運動している場合を考える。この時、電子の運動により原子核がある場所に磁場が生じる。この時、電子に加わる力を考える。電子に注目すると、電子の周囲を原子核が周回運動することになり、その運動により生じる磁場を電子が感じることになる。その磁場によりゼーマン効果が働くため、電子のスピン向きによって、エネルギーが変わることになり、スピン縮退が解ける。

1.2.2 反対称スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用はスピン縮退を解くように働く。しかし、空間反転対称性を有する結晶中においては、対称性からの要請によりバンド構造に変化を与えない。空間反転対称性から $E(\mathbf{k}, \sigma) = E(-\mathbf{k}, \sigma)$ であり、時間反転対称性から $E(\mathbf{k}, \sigma) = E(-\mathbf{k}, -\sigma)$ となるからである (\mathbf{k} : 運動量、 σ : スピンの向き)。空間反転対称性が破れると、図 1.15 に示すように、バンドのスピン分裂が生じる

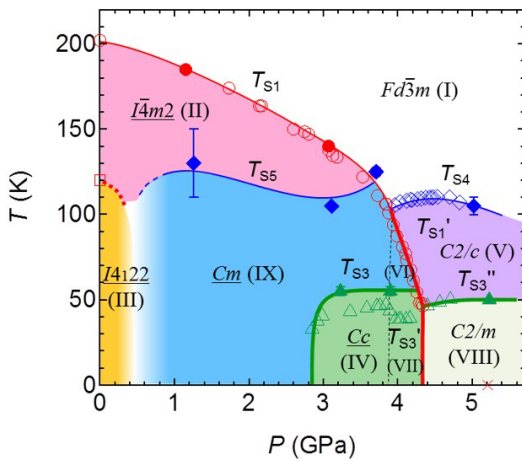
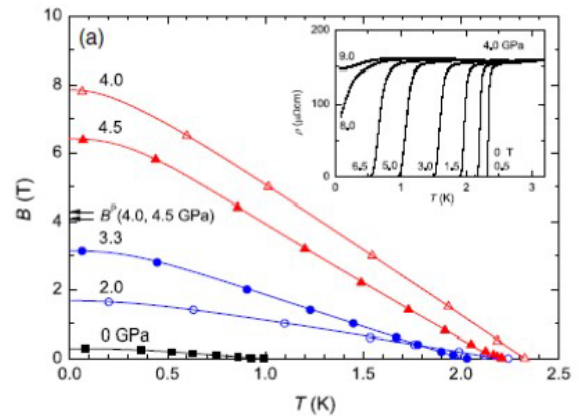
図 1.12 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の温度-圧力相図 [10]

図 1.13 高圧下の超伝導相の磁場-温度相図 [11]

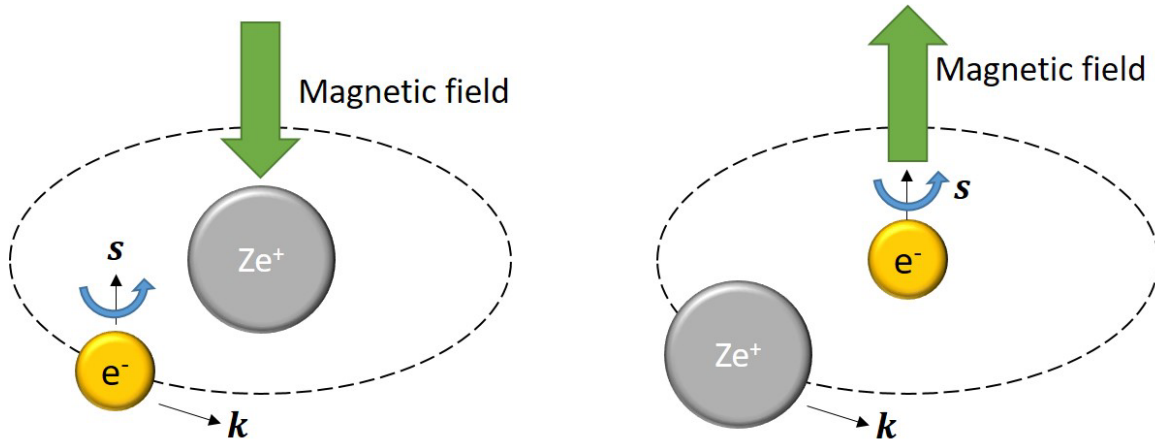
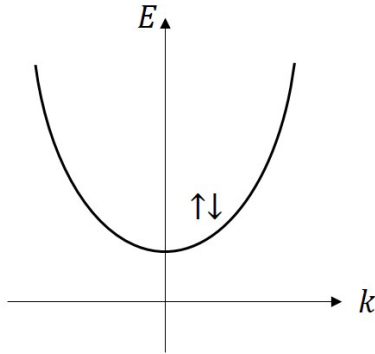


図 1.14 スピン軌道相互作用の概念図

With spatial inversion symmetry



Without spatial inversion symmetry

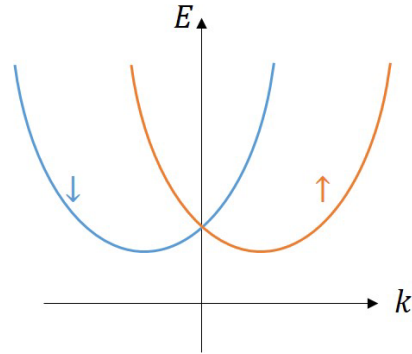


図 1.15 スピン軌道相互作用がバンド構造にもたらす影響

反転対称性が破れることにより現れるスピン軌道相互作用を反対称スピン軌道相互作用（ASOC, Antisymmetric Spin-Orbit-Coupling）と呼ぶ。反対称スピン軌道相互作用の対称性は、結晶が属する点群によって定まり、特に Polar な点群などで現れる Rashba 型の ASOC は、 f 電子系の超伝導体で研究が行われているほか [27]、スピントロニクス分野でも研究が行われている [33]。Rashba 型のスピン分裂は、 LaTGe_3 （T：遷移金属）と PrCoGe_3 の de Haas-van Alphen 効果 [34] や BiTeI のスピン・角度分解光電子分光 [35] において実験的に観測されている。

1.2.3 スピン軌道結合金属

遍歴電子系においては、スピン分裂が生じるような反転対称性のない物質が注目を集めている。スピン軌道相互作用が強い反転対称性のある金属 SOCM では、フェルミ面が自発的にスピン分裂を引き起こし、それに引きずられて格子の反転対称性が自発的に失われる転移が生じると主張されている [7]。論文の中ではスピン間の相互作用について検討し、Gyrotropic、Ferroelectric、多極子の三種類の秩序が生じると主張されている。いずれの秩序変数も奇対称表現に属し、その転移によりパリティが破れる。それらがフォノンと結合することで反転対称性を失う構造相転移を引き起こすと示唆している。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の I 相の空間群 $Fd\bar{3}m$ が属する点群 O_h においては、Gyrotropic 秩序の秩序変数は擬スカラーである A_{1u} に属し、Ferroelectric 秩序の秩序変数はベクトルである T_{1u} に属する。一方、多極子秩序の秩序変数は擬テンソルである E_u または T_{2u} に属する。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の逐次相転移は E_u フォノンの凍結により表されるため、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は多極子秩序を示す SOCM の候補物質として挙げられている。一方、第二高調波発生実験の報告では、電子系の不安定性は T_{2u} 表現に属し、それと結合した E_u 歪により構造相転移が生じると主張されている [36]。

SOCM のパリティを破る相転移がどのような秩序であるかについて説明する。SOCM の相転移は自発的にフェルミ面のパリティを破るような相転移となるが、この際フェルミ面がスピン分裂、フェルミ面変形をもたらす。この転移は ASOC が 0 から non 0 になる転移であることを意味する。ASOC の対称性は、基礎点群（より高い対称性の反転対称性のある点群）から、その subgroup に下ろしたとき全対称となる規約表現となる。これは Landau 理論による相転移の解釈におけるソフトモードと同じ規約表現となる。

更に、SOCM ではパリティの揺らぎを媒介として、三重項超伝導の実現が示唆されている [8]。図

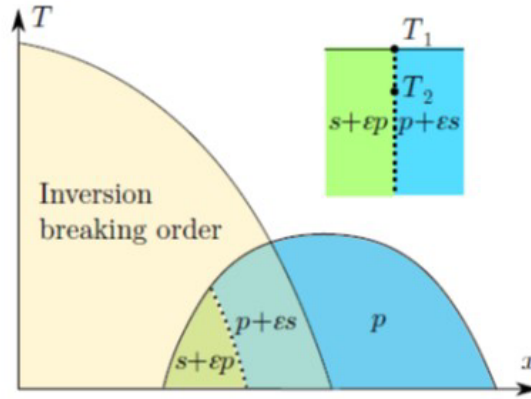


図 1.16 SOC の秩序の量子臨界点 [9]. x は圧力, ドープ濃度等.

1.13 に示すように、SOC のパリティを破る相転移の量子臨界点近傍の相図も提案されている [9]。秩序相では、反転対称性が破れているため、一重項の s 波と三重項の p 波が混合しうるが、特に、転移温度が 0 K に近づく量子臨界点近傍においては p 波が主要となり、秩序が無い相でも、揺らぎが大きい量子臨界点近傍では p 波超伝導が発現すると示唆されている。

1.3 本研究の目的

本章で説明したように、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は反転対称性を破る構造相転移を示す超伝導体である。その構造相転移や、高圧下での超伝導相の上部臨界磁場上昇など興味深い現象が確認されている。それらを説明しうるモデルとしてスピン軌道結合金属 (SOCM) が提案され、再び $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は注目を集めている。しかし、依然として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。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、**?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の純良単結晶育成、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の低温偏光顕微鏡を用いた正方晶ドメイン観察、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の de Haas-van Alphen 効果、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の磁性、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の高圧下ラマン散乱を行った。**本研究の目的は、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性の理解を通し、スピン軌道結合金属が示す物理を実験的に解明することである。

本博士論文中、2 章 (pp.12-27)、3 章 (pp.28-40) の部分は、論文誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネットでの公表をすることができません。

本博士論文中、4 章 (pp.41-62)、5 章 (pp.63-77) の部分は、論文誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネットでの公表をすることができません。

本博士論文中、6 章 (pp.78-104) の部分は、論文誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネットでの公表をすることができません。

2 結言

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は反転対称性を破る構造相転移を示す超伝導体である。その構造相転移や、高圧下での超伝導相の上部臨界磁場上昇など興味深い現象が確認されている。それらを説明しうるモデルとしてスピン軌道結合金属 (SOCM) が提案され、再び $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は注目を集めている。しかし、依然として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。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、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の純良単結晶育成、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の低温偏光顕微鏡を用いた正方晶ドメイン観察、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の de Haas-van Alphen 効果、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の磁性、?? $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の高圧下ラマン散乱を行った。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ について、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かった。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、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。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は T_{s1} において、立方晶から正方晶へと相転移し、その際に c 軸を選ぶ自由度に対応する三種類の正方晶のドメインが生じると報告されていた。本実験では、偏光顕微鏡を用いて正方晶ドメインの観察を行い、そのドメイン構造のサンプル依存性と温度依存性を明らかにした。RRR とドメインサイズには明確な負の相関が見られ、小さい RRR の結晶では 10 μm オーダーのドメインが形成された一方で、RRR が 30 以上の結晶では 100 μm オーダーのドメインが形成された。これは、RRR が高い結晶においてはドメインの形成核となるようなクラック、格子欠陥、不純物の密度が小さいことを示唆している。また、ピエゾ素子による引っ張り歪を印加した実験により、III 相では、引っ張り歪で単ドメインへと近づき、II 相では、引っ張り歪ではモザイクのドメイン構造となっていることが示唆された。応力印加によるドメイン制御が可能であることが示唆され、今後単ドメインでの輸送特性測定も可能になると考えられる。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の最低温の電子状態を捉えるべく、de Haas-van Alphen 振動測定実験を行った。合成した純良単結晶により明瞭な dHvA 振動の観測に成功した。RRR が 200 程度の大きい結晶では、より多くのフェルミ面の観測に成功し、RRR が 60 の結晶と比べて、3.3 倍の平均自由行程 (117 nm) を持つことが明らかとなった。また、700 T 以上の主要と考えられるフェルミ面においては、5-9 倍の有効質量増加が確認された。有効質量増加の機構については明らかとなっていないが、ASOC や軌道揺らぎなど、新たな機構の存在が期待される。スピン分裂した電子面の面積の差から、ASOC の

エネルギーが $2|\alpha\mathbf{p}| = 67\text{ K}$ と見積もられた。先行研究の Rashba 型の物質群と比べるとエネルギーは一桁二桁小さいが、有効質量が大きいためにフェルミ面の波数空間内での分裂は大きくなっていることが示唆された。

本研究で合成に成功した $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の純良単結晶の磁化率測定において、磁場誘起ドメイン整列が観測された。また、磁場の方向に対する磁化率の大小関係のシミュレーションから、 T_{s2} において χ_a と χ_c の大小が逆転している、すなわち容易軸がスイッチングしていることが示唆された。磁化率の異方性は主にスピン軌道相互作用とキャリアの有効質量の異方性に由来する。今まで T_{s2} の相転移は些細な構造相転移と考えられていたが、ここで電子状態が大きく変化していると考えられる。また、磁気トルク測定においては、磁場に線形な 2θ 成分と非線形な 4θ 成分の検出に成功した。 T_{s1} 付近の強度の温度依存性から、 4θ 成分がオーダーパラメーターとして振る舞い、 2θ 成分が2次的なオーダーパラメーターとして振る舞っていることが示唆された。 4θ 成分は、ASOC に由来する van Vleck 的な軌道常磁性の異方性を捉えていると考えられるが、これはスピン軌道結合金属の多極子秩序（奇対称四極子秩序）のオーダーパラメーターを捉えられていることを示唆している。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の温度 12 K, 圧力 4.8 GPa までの高圧の構造変化をラマン散乱実験により調べた。4.0-4.8 GPa において、 $Fd\bar{3}m$ 相の E_u モードに由来する、 A_1 モードが大きく減衰したことが確認され、反転対称の復活が確認された。これは過去の構造解析結果と符合し、さらに電気抵抗測定から三重項超伝導の実現が示唆されている圧力領域 ($P_c = 4.2\text{ GPa}$) に対応する。また、1.9-3.0 GPa 間で XRD で示唆されている Cc 相への相転移に伴う、ラマンピークの出現が確認された。一方、XRD で示唆されている III-IX 相のクロスオーバーと、電気抵抗測定で示唆されている VI 相, VII 相の出現に対応するスペクトルの変化は観測されなかった。

また、偶対称フォノンである T_{2g} のソフト化が P_c 付近において確認された。奇対称フォノンである $A_1^F(3)$ モードのソフト化も P_c 付近で確認された。 P_c では、偶奇いずれのフォノンの不安定化が示唆された。圧力により低下する T_{s1} の相転移のソフトモードである A_1^F モードの不安定化は、スピン軌道結合金属として期待される奇対称の不安定性である。一方で、偶対称の不安定性は理論的には提案されていないが、バンド Jahn-Teller などの電子系の不安定性に由来していると考えられる。その偶対称の不安定性が P_c 付近で大きくなる理由は明らかではないが、スピン軌道結合金属の多極子秩序を潰した際に現れるものである可能性がある。また、最低温の高圧下で電子格子相互作用が大きくなっていることが示唆され、これは高圧下電気抵抗測定で示唆されていた、高圧下の有効質量増大に寄与していると考えられる。

本研究により、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の純良単結晶育成に成功し、常圧下の ASOC によるスピン分裂、 T_{s1} の相転移でオーダーパラメーターのように振る舞う磁気トルクの 4θ 成分、高圧下の奇パリティフォノンと偶パリティフォノンの不安定性の共存、 T_{s2} における a 軸長と c 軸長の長さの比の反転などが実験的に明らかとなった。スピン軌道結合金属としての物性が徐々に明らかになって来たと考えている。本研究で合成に成功した純良単結晶は、高圧下比熱測定、高圧下 NMR、高圧下 dHvA 振動測定、磁気抵抗測定を行っているグループに提供しており、今後一層 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性が明らかとなると期待している。

参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura: *Reviews of Modern Physics* **70** (1998) 1039.
- [2] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, and L. Balents: *Annual Review of Condensed Matter Physics* **5** (2014) 57.
- [3] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi: *Physical Review Letters* **87** (2001) 187001.
- [4] R. Jin, J. He, S. McCall, C. Alexander, F. Drymiotis, and D. Mandrus: *Physical Review B* **64** (2001) 180503.
- [5] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, and Y. Onuki: *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001) L785.
- [6] J.-I. Yamaura and Z. Hiroi: *Journal of the Physical Society of Japan* **71** (2002) 2598.
- [7] L. Fu: *Physical Review Letters* **115** (2015) 026401.
- [8] V. Kozii and L. Fu: *Physical review letters* **115** (2015) 207002.
- [9] Y. Wang, G. Y. Cho, T. L. Hughes, and E. Fradkin: *Physical Review B* **93** (2016) 134512.
- [10] J.-i. Yamaura, K. Takeda, Y. Ikeda, N. Hirao, Y. Ohishi, T. C. Kobayashi, and Z. Hiroi: *Physical Review B* **95** (2017) 020102.
- [11] T. C. Kobayashi, Y. Irie, J.-i. Yamaura, Z. Hiroi, and K. Murata: *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 023715.
- [12] J. S. Gardner, M. J. Gingras, and J. E. Greedan: *Reviews of Modern Physics* **82** (2010) 53.
- [13] Z. Hiroi, J.-I. Yamaura, Y. Muraoka, and M. Hanawa: *Journal of the Physical Society of Japan* **71** (2002) 1634.
- [14] H. Harima: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63** (2002) 1035.
- [15] D. J. Singh, P. Blaha, K. Schwarz, and J. Sofo: *Physical Review B* **65** (2002) 155109.
- [16] S.-W. Huang, H.-T. Jeng, J. Lin, W. Chang, J. Chen, G. Lee, H. Berger, H. Yang, and K. S. Liang: *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 195602.
- [17] 川村光: (2016) 『重点解説 スピンと磁性 2016 年 05 月号 [雑誌] (数理科学別冊)』. サイエンス社.
- [18] Z. Hiroi, M. Hanawa, Y. Muraoka, and H. Harima: *Journal of the Physical Society of Japan* **72** (2003) 21.
- [19] I. A. Sergienko and S. H. Curnoe: *Journal of the Physical Society of Japan* **72** (2003) 1607.
- [20] Y. Ishibashi and M. Iwata: *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (2010) 044604.
- [21] I. Sergienko and S. Curnoe: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272** (2004) 497.
- [22] C. Kendziora, I. Sergienko, R. Jin, J. He, V. Keppens, B. C. Sales, and D. Mandrus: *Physical Review Letters* **95** (2005) 125503.
- [23] チャールズ・キッテル: (2005) 『キッテル 固体物理学入門 第 8 版 <下>』. 丸善 第 8 ed.
- [24] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: *Nature* **396** (1998) 658.
- [25] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J.-P. Brison, E. Lhotel, and

- C. Paulsen: *Nature* **413** (2001) 613.
- [26] A. M. Clogston: *Physical Review Letters* **9** (1962) 266.
- [27] M. Smidman, M. Salamon, H. Yuan, and D. Agterberg: *Reports on Progress in Physics* **80** (2017) 036501.
- [28] Z. Hiroi and M. Hanawa: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63** (2002) 1021.
- [29] O. Vyaselev, K. Kobayashi, K. Arai, J. Yamazaki, K. Kodama, M. Takigawa, M. Hanawa, and Z. Hiroi: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63** (2002) 1031.
- [30] P. S. Malavi, S. Karmakar, and S. Sharma: *Physical Review B* **93** (2016) 035139.
- [31] Z. Hiroi, T. Yamauchi, T. Yamada, M. Hanawa, Y. Ohishi, O. Shimomura, M. Abliz, M. Hedo, and Y. Uwatoko: *Journal of the Physical Society of Japan* **71** (2002) 1553.
- [32] N. Barišić, L. Forró, D. Mandrus, R. Jin, J. He, and P. Fazekas: *Physical Review B* **67** (2003) 245112.
- [33] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. MacDonald: *Physical Review Letters* **92** (2004) 126603.
- [34] T. Kawai, H. Muranaka, T. Endo, N. D. Dung, Y. Doi, S. Ikeda, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Harima, R. Settai, et al.: *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (2008) 064717.
- [35] K. Ishizaka, M. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, et al.: *Nature materials* **10** (2011) 521.
- [36] J. Harter, Z. Zhao, J.-Q. Yan, D. Mandrus, and D. Hsieh: *Science* **356** (2017) 295.

謝辞

本博士論文研究は、2015 年 4 月より東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻 廣井研究室において行われたものです。本研究は、以下の方々のご協力により行われたものであり、ここに謝辞を述べたいと思います。

指導教員である廣井善二教授には、固体物性の研究について、面白さや難しさなど、非常に多くのことを教えていただきました。この分野に関して全くの素人であった私を博士課程から受け入れて頂き、最後までご指導いただいたことを大変感謝しております。平井大悟郎助教には、本研究に関してご指導いただきました。物性研究の初歩からお教えいただき、誠にありがとうございました。矢島健助教（X 線室）、那波和宏博士（現在東北大助教）、石川孟博士、廣瀬陽代博士には、実験技術や結果に関する考察など、研究の進め方についてお教えいただきましたこと、感謝申し上げます。

本研究の SEM/EDX 分析は、東京大学物性研究所物質設計評価施設の浜根大輔博士に行っていました。また、EPMA は、日本電子株式会社の森憲久様に行っていました。誠に感謝申し上げます。

本研究の de Haas-van Alphen 振動測定は、東大物性研山下研究室の杉井かおり研究員、NIMS 機能性材料研究拠点副拠点長の宇治進也グループリーダー、寺嶋太一主席研究員、廣瀬陽代博士、杉浦栞理様のご指導ご協力のもと、行わせていただきました。本実験に関して、ほとんど知識の無い私に一からお教えいただきましたこと、大変感謝しております。

本研究の磁気トルク測定は、NIMS 機能性材料研究拠点副拠点長の宇治進也グループリーダー、廣瀬陽代博士、杉浦栞理様のご指導ご協力のもと、行わせていただきました。夜分遅くまで実験、解析にお付き合いいただきまして、誠にありがとうございました。

本研究の高圧下ラマン散乱は、広島大学大学院総合科学研究科の長谷川巧助教、荻田典夫教授、東京工業大学元素戦略研究センターの山浦淳一特任准教授のご指導ご協力のもと、行わせていただきました。深夜休日まで実験にお付き合いいただき、誠にありがとうございました。

本研究の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。大変お忙しい所、直接ご指導いただき、誠にありがとうございました。

東京大学 統合物質科学リーダー養成プログラム (MERIT) には、修士課程 1 年秋よりコロキウムや合宿など、他の分野の学生との交流の機会を提供いただきました。また、MERIT の副指導教員である工学系研究科マテリアル工学専攻の近藤高志教授には、研究の進捗に関してご指導、及び激励いただきました。誠にありがとうございました。

また、岡山大学大学院自然科学研究科の小林達生教授、神戸大学大学院理学研究科の播磨尚朝教授とは大変有意義なディスカッションを行わせていただきました。

修士課程において担当教員でありました、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の寺嶋和夫教授と、伊藤剛仁准教授には共同研究や進路に関して相談に乗っていただきました。誠にありがとうございました。

廣井研究室の原口祐哉博士、石井航君、大熊隆太郎君、田中秀岳君、鳥巢崇生君、岩崎類君、片岡亨太君、嶋津拓君、小金聖史君、中島穂嵩君、秘書の吉田理絵さんには、研究室の雰囲気をもよくしていただき、私は大変楽しく研究室生活を過ごすことが出来ました。

最後に、私の生活面において多大な支援をいただいた家族に感謝の意を表します。