

氏 名	張 智炎 (Zhiyan Zhang)		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	理 学		
学位授与番号	博甲第	7 1 2 9	号
学位授与の日付	2 0 2 4 年	9 月	2 5 日
学位授与の要件	自然科学研究科 学際基礎科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Study on superconducting properties of new Bi-based compounds and noncentrosymmetric LaPtGe crystal (新しい種類の Bi 由来化合物ならびに空間反転対称性の欠如した LaPtGe 結晶の超伝導特性に関する研究)		
論文審査委員	准教授 後藤 秀徳	教授 横谷 尚睦	教授 山方 啓 教授 久保園 芳博
学位論文内容の要旨			
<p>This doctoral thesis reports the crystal structures and superconducting properties of the Bi-based compounds, $\text{Bi}_2(\text{Rh}_{1-y}\text{Pd}_y)_3(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$, to elucidate the interplay between superconductivity and charge density wave (CDW) state; the CDW ordered state would either suppress or enhance superconductivity due to the suppression of lattice fluctuation or strengthening electron-phonon coupling. This doctoral thesis also explores superconductivity of LaPtGe, which is a noncentrosymmetric superconductor. Such a breaking of spatial inversion symmetry (parity symmetry lacking) induces magnetic field induced electric polarization or electric field induced magnetic polarization and Edelstein effect (electrical current induced magnetization). Furthermore, the admixture of spin singlet and triplet in superconducting ground state may be expected <i>via</i> the emergence of antisymmetric spin-orbit coupling (ASOC). Thus, both materials are highlighted from their potentiality to exhibit exotic physical properties.</p> <p>In chapter 3, the structural and superconducting properties of the Bi-based compound $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$ in a wide pressure range is reported. The sample showed a superconducting transition temperature (T_c) of about 3.0 K, different from previous report.¹ Powder X-ray diffraction (XRD) indicated a monoclinic structure (space group $C2/m$ (No. 12)). No clear CDW transition was found from temperature dependence of magnetic susceptibility, while the temperature dependence of electrical resistance showed a signature of CDW transition at ~ 230 K, but it was unclear in comparison with $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$.² Pressure-dependent XRD patterns showed no structural phase transitions up to 22.7 GPa, and the value of T_c remained constant up to 13.7 GPa, indicating the clear difference between $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ and $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$.</p> <p>Chapter 4 focuses on the local structure analysis of $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ using Bi $L\alpha$ and $L\gamma$ X-ray fluorescence holography. $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ shows a CDW transition at ~ 240 K and a monoclinic lattice (space group $C2/m$) at room temperature.² However, the crystal structure below 240 K was still unclear. The author attempted to determine the structures at 300 K and 200 K by comparing the reconstructed atomic images obtained from Bi $L\gamma$ holograms with simulated atomic images derived from some model structures. Consequently, it was found that the structural variation occurred above and below the CDW transition, and the 'supercell structure' was indicated for the low-temperature structure. In chapter 5, the synthesis, crystal structure, and superconducting properties of $\text{Bi}_2\text{Rh}_3(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ are systematically described. The CDW transition was found for $\text{Bi}_2\text{Rh}_3(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ($x \leq 0.5$), and the transition temperature decreased gradually against x (or by a replacement of Se by S). The CDW transition temperature changed to metal-metal transition in $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$, and the transition temperature was not continuously connected between $x \leq 0.5$ and $x \geq 0.5$. In chapter 6, the structural and superconducting properties of noncentrosymmetric superconductor LaPtGe³ under pressure is reported, and the breaking of spatial inversion symmetry was confirmed up to ~ 7.91 GPa. Above ~ 7.91 GPa, the LaPtGe was broken to produce La_5Ge_4 and Ge. The value of T_c decreased slightly against pressure up to 3.72 GPa.</p> <p>(1) Phys. Rev. B 2008, 78, 024509; (2) Phys. Rev. B 2007, 75, 060503(R); (3) Phys. Rev. B 2018, 98, 214505.</p>			

論文審査結果の要旨

ZHANG Zhiyan氏は、新しい種類のBi由来化合物である $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$ ならびに $\text{Bi}_2\text{Rh}_3(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ の広い圧力領域での結晶構造ならびに電子的特性に関して実験的な研究を行って、超伝導と電荷密度波 (CDW) 状態が共存する系での物理と化学に関する新しい知見を得た。また、常圧で空間反転対称性の欠如した結晶構造を有する LaPtGe の結晶構造と電子的特性を広い圧力領域で調べて、この物質の超伝導に関して新しい知見を得ることに成功した。

ZHANG氏の最初の研究成果は、従来報告されてきた $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$ とは異なり、CDW転移の兆候が観測され、超伝導転移温度(T_c)が3 Kを示す新規な物質を発見したことである。この物質は、Pdの組成の異なる $\text{Bi}_2\text{Pd}_{3.5}\text{Se}_2$ であろうと結論されたが、この物質ではCDW転移が $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ とは異なり不完全なために $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ より T_c が高くなっており、「CDW転移が超伝導と競合していること」を示す証拠となっている。圧力下ではCDWは完全に消失するが T_c はほとんど変化しない。これは $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ において、「CDW抑制とともに T_c の上昇が見られた」と対照的であり、CDWの「不完全性」がこのような挙動を生み出したものと推測される。さらに、ZHANG氏は、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ と $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ の結晶構造が類似していることに着目して、SeとSの固溶した $\text{Bi}_2\text{Rh}_3(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ を作製可能であると推定し、この物質の作製に成功した。これにより、 x の変化に伴うCDW転移ならびに超伝導特性の変化を系統的に追求することができた。CDW転移は x の増加 (Sの増加) とともに連続的に減少しており、 $x=0.6$ 以上では見えなくなる。しかし、 $x=1$ では不連続的に転移温度が上昇しており、CDW転移において見られる「金属－絶縁体転移」とは異なる「金属－金属転移」となっていることから、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ は、従来述べられていたように、「CDW転移とは異なる転移」と結論できる。また、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ のCDW転移温度以下での結晶構造が未決定だったので、X線蛍光ホログラフィーを使って、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ が低温で取る「超格子構造」と同じであることを明らかにした。さらに、空間反転対称性の欠如した LaPtGe をアーク溶融法で作製し、これの結晶構造が7.91 GPaまでは常圧の結晶構造と同じく空間反転対称性をもたないこと、それ以上の圧力では壊れてしまうこと、超伝導のペアリングは s 波であることを明らかにした。このように、空間反転対称性の欠如にもかかわらずスピン多重度の混合が生じないのは「ラシュバスピン軌道相互作用」のパラメータが何らかの原因で小さいためと結論付けた。

このように、ZHANG氏は試料作製を行うとともに、輸送特性評価ならびに構造解析を高圧領域で総合的に実施することにより、「超伝導と他の秩序構造の相関」を明らかにし、さらには、「超伝導の発現機構」に踏み込んで議論を行った。これらの研究成果は、新規な「超伝導の物理と化学」の開拓に寄与するものと評価でき、「博士 (理学)」の学位を受けるにふさわしいものと判断する。