

氏名	中村 直貴
所属	理学研究科 物理学専攻
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理学博 第48号
学位授与の日付	令和5年3月25日
課程・論文の別	学位規則第4条第1項該当
学位論文題名	Fermi Surface and Superconducting Properties of $TrX_4$ ( $Tr = Rh, Ir; X = Ge, Sn$ ) with Chiral Crystal Structure カイラル構造を持つ $TrX_4$ ( $Tr = Rh, Ir; X = Ge, Sn$ ) のフェルミ面と超伝導特性 (英文)
論文審査委員	主査 教授 松田 達磨 委員 准教授 水口 佳一 委員 准教授 宮田 耕充

### 【論文の内容の要旨】

固体の様々な物性を決める要素として結晶構造の対称性は極めて重要であるが、特に反転対称性の破れは、超伝導状態の対波動関数の対称性の議論をきっかけに、近年の物性物理学において、物質の様々な応答や物性との関係に深く関わることから精力的に研究が行われてきている。例えば結晶の空間反転対称性が破れた金属間化合物においては、反対称スピン軌道相互作用が仮想磁場のような形で伝導電子に影響を及ぼす。その結果、フェルミ面の分裂やスピンの波数ベクトルに依存するスピントクスチャと呼ばれるものが、結晶構造の対称性に依存して発現する。このような特徴的な電子状態に起因して、前述した非従来型超伝導状態の発現や多極子秩序、マルチフェロイクス現象やトポロジカル絶縁体・超伝導体など、多彩な状態の実現に関与することから、精力的に研究がなされてきた。

上記の結晶反転対称性が破れた構造の一つとしてカイラルな構造が存在する。カイラルな構造とは実像と鏡像が区別できる構造である。すなわち、我々の右手と左手のように右手系の構造と左手系の構造が存在する。対称操作の観点から述べると、反転対称性だけでなく鏡映対称性が破れている。それゆえ、反転対称性の破れに起因した特異な現象に加えて、鏡映対称性の破れに由来する現象が期待できる。実際、右手系と左手系で磁場中の電気抵抗率が異なる **Magneto-Chiral Anisotropy** と呼ばれるいわゆる非相反伝導現象や、光の偏光面が回転する光学活性、磁性体における渦状の磁気構造であるスキルミオンなど、カイラル化合物特有の物性が報告されており、幅広い研究分野へと進展している。しかし、これらの研究は分子結晶や半導体、または半金属の化合物に限られており、カイラル構造

を持つ金属間化合物を対象とした研究はほとんどなされておらず、金属においてカイラル構造由来の一般的な電子状態の特徴を詳細に調べた研究例はない。そこで申請者は、化合物群  $TrX_4$  ( $Tr = Rh, Ir; X = Ge, Sn$ ) に焦点を当て、純良な単結晶を育成しその電子状態を調べることを目的に研究を行った。

## 研究の方法および結果

本研究の研究対象である  $TrX_4$  は三方晶の結晶構造をとり、空間群  $P3_121$  (No. 152) もしくは  $P3_221$  (No. 154) に属する。 $c$  軸と平行にらせん軸が伸び、それぞれの元素でらせん構造が作られる。電子状態を明らかにする上で、純良かつ右手系・左手系が混ざっていない単一カイラリティを持つ単結晶試料が必要であるため、結晶育成は本研究の核となる部分である。申請者は、蒸気圧や融点、状態図などの構成元素の化学的な性質等を考慮し、結晶育成に取り組んだ。 $\alpha$ - $IrSn_4$ 、 $\alpha$ - $RhSn_4$  については  $Sn$  の自己フラックス法、 $IrGe_4$  については、Czochralski 法を用いて単結晶を育成した。 $RhGe_4$  は常圧下では存在しないため、高压合成炉を用い、4GPa の高压下において多結晶試料を育成した。特に  $\alpha$ - $IrSn_4$  に関しては、通常のフラックス法に加え、横型の 2 ゾーン炉を用いて温度勾配のもとフラックス法を行い、残留抵抗  $\rho_0 = 0.052 \mu\Omega \cdot cm$ 、残留抵抗比  $RRR = 1250$  という高純度単結晶の育成に成功した。育成した試料に対して単結晶構造解析を行い、Flack パラメーターと呼ばれる元素の異常散乱項を利用した手法を用いて、結晶の絶対構造を決定した。これにより右手系と左手系の単結晶を区別・分離し、すべての化合物において単一カイラリティの単結晶を得ることに成功した。育成した試料の電気抵抗率、比熱、磁気抵抗、ホール係数そして de Haas-van Alphen(dHvA) 効果を測定し、以下のような成果を得ることに成功した。

### 1. $IrGe_4$ と $RhGe_4$ における超伝導状態の発見

比熱測定により、 $IrGe_4$  および  $RhGe_4$  がバルクの超伝導体であることを発見した。三方晶のカイラル構造を持つ化合物におけるバルクの超伝導状態の確認は初めてである。 $IrGe_4$ 、 $RhGe_4$  の超伝導転移温度  $T_{sc}$  はそれぞれ約 1.1 K と 2.6 K であり、どちらも弱結合の BCS 型超伝導体であることを明らかにした。 $IrGe_4$  に関して、絶対零度での上部臨界磁場  $H_{c2}(0)$  が異方的であり、 $H \parallel [11\bar{2}0]$  と  $[10\bar{1}0]$  ( $k_x$ - $k_y$  面内) に対しては 11.5 mT、 $[0001]$  に対しては 22.5 mT であった。有効質量モデルを仮定し、 $k_x$ - $k_y$  平面に潰れた楕円体のフェルミ面が存在する可能性を明らかにした。

### 2. $\alpha$ - $IrSn_4$ における飽和しない巨大な磁気抵抗効果とフェルミ面における開軌道の存在

電流方向が  $J \parallel [11\bar{2}0]$ 、磁場方向が  $H \parallel [\bar{1}100]$  であるとき、飽和しない横磁気抵抗が観測され、その大きさ  $\{\rho(9T) - \rho(0)\}/\rho(0)$  は 400 をも超えることが明らかになった。さらにその磁場依存性は全磁場領域 ( $H \leq 9T$ ) において  $H^{1.6}$  に比例しており、通常の横磁気抵抗で期待される  $H^2$  とは異なる振る舞いであることが明らかになった。また  $\alpha$ - $IrSn_4$  は電子数と正孔数が異なる非補償金属であることを考慮すると、 $[0001]$  方向にフェルミ

面の開軌道がある可能性を明らかにした。

### 3. $\alpha$ -IrSn<sub>4</sub>、 $\alpha$ -RhSn<sub>4</sub>、IrGe<sub>4</sub>における dHvA 周波数の角度依存性

$\alpha$ -IrSn<sub>4</sub>の dHvA 周波数の角度依存性に関して、 $H \parallel [11\bar{2}0]$ と $[10\bar{1}0]$ において比較的大きな dHvA ブランチ $\alpha$  ( $\alpha'$ )と $\beta$  ( $\beta'$ )を観測した。 $\alpha$  ( $\alpha'$ )は IrGe<sub>4</sub>の上部臨界磁場の有効質量モデルより示唆された楕円体のフェルミ面に対応するブランチであると仮定すると、ブリルアンゾーンの約 35 %を占めることがわかった。バンド計算の結果より、楕円フェルミ面はブリルアンゾーンの A 点を中心とする正孔フェルミ面であることが明らかになった。この結果はホール係数の符号が正であることと矛盾しない。 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ブランチの角度依存性は似ているため、カイラル構造に起因する反対称スピン軌道相互作用によって分裂したフェルミ面に対応すると推測され、その分裂幅 $\Delta\varepsilon(\mathbf{K})$ は 190 K と求められた。その他、分裂した dHvA ブランチを観測した。 $\varepsilon$  ( $\varepsilon'$ )ブランチはその角度依存性から $[0001]$ 方向に伸びる双曲面状のフェルミ面であることが推測される。また、 $\eta$  ( $\eta'$ )ブランチからは、 $[0001]$ 方向から約 40 度傾いた 3 本の円柱状のフェルミ面が、2 対存在することが考えられる。双曲面、および円柱状のフェルミ面は、フラットな楕円フェルミ面を $[0001]$ 方向で繋いでおり、 $[0001]$ 方向の開軌道を担っていると推測される。 $\alpha$ -RhSn<sub>4</sub>と IrGe<sub>4</sub>に関しても分裂したフェルミ面が観測された。

### 4. $\alpha$ -IrSn<sub>4</sub>と $\alpha$ -RhSn<sub>4</sub>における dHvA 周波数の特徴的な角度依存性

$[0001] \rightarrow [11\bar{2}0] \rightarrow [000\bar{1}]$ での角度依存性では、dHvA 周波数は $[11\bar{2}0]$ および $[0001]$ に対して対称的であったのに対し、 $[0001] \rightarrow [10\bar{1}0] \rightarrow [000\bar{1}]$ での角度依存性では、 $[10\bar{1}0]$ および $[0001]$ に対して非対称的であった。 $\eta$  ( $\eta'$ )の角度依存性から得られた傾いた 6 本の円柱状フェルミ面と、 $\alpha$ -IrSn<sub>4</sub>が属する結晶点群 $D_3$ を考慮することで、これらの対称性が説明できることを明らかにした。三方晶化合物において、結晶対称性に由来した特徴的な角度依存性を観測したのは本研究が初めてであり、三方晶系における金属間化合物の電子状態の知見を与えるものである。また、 $[11\bar{2}0] \rightarrow [01\bar{1}0] \rightarrow [\bar{1}2\bar{1}0]$ での角度依存性では、 $[11\bar{2}0]$ ならびに $[01\bar{1}0]$ では対称的であった。

以上、本研究では、 $TrX_4$  ( $Tr = \text{Rh, Ir}$ ;  $X = \text{Ge, Sn}$ )について単一カイラリティの高純度単結晶の育成方法を確立し、三方晶系金属間化合物で初めて結晶対称性に起因した特徴的な電子状態を明らかにした。ゼーマン型である反対称スピン軌道相互作用を持つ三方晶化合物として初めて、スピン軌道結合の異なる元素を用いた研究であり、バンド分裂やフェルミ面のトポロジーなどを系統的に明らかにしたことで、元素置換によるバンド分裂幅の傾向や制御の可能性についての知見を与える成果となった。また反転対称性の破れた超伝導体であることから、クーパー対はスピナー重項・三重項混合状態であることが期待されるため、超伝導状態の研究対象としての発展性も期待される研究となった。