

## 【学位論文審査の要旨】

### 1 研究の目的

近年、カイラル構造を持つ物質、あるいはそれらを組み合わせた物質系における特殊な輸送特性や磁気状態に関する研究が精力的に行われている。このカイラルあるいはカイラリティとは、左手や右手のように実像と鏡像が重なり合わない状態を示す言葉であり、実像と鏡像が区別できるということである。このようなカイラル対称性については、物質科学においてパスツールによる酒石酸の発見に始まり、化学や生命科学等、幅広い分野において長年研究が行われている。また物質科学のみならず、宇宙物理学や素粒子物理学においても重要な対称性として認識され、複数のノーベル賞受賞研究に関わるキーワードとしてよく知られている。結晶構造を持つ物質系におけるカイラル構造の定義は、第1種対称操作のみを持つ構造とされている。すなわち、回転操作と並進操作のみを有する空間群に属する結晶構造である。結果として本質的な対称性の破れとしては、反転対称性のみならず鏡映対称性の破れた構造に対応する。物性物理学において、前者に関わる現象は強誘電体等で良く知られているが、2000年代において金属における超伝導状態の対波動関数の対称性の議論をきっかけに、改めて研究が進展してきた。反転対称性の破れは、反対称スピン軌道相互作用・奇パリティ混成により、スピン縮退を解き伝導バンドの分裂を生じさせる。また磁性の観点からは Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用により、磁気モーメントの配列がねじれ、複雑な磁気構造が発現する。カイラルな構造においてはさらに鏡映対称性を破るため、特徴的なフェルミ面上のスピン構造や、磁気スキルミオン相、カイラル磁性等が発現し、系のトポロジカルな性質や外場に対する特殊な応答(非相反伝導、交差相関現象)が顕著に現れる。しかしながら、これらの現象を定量的に調べ、カイラル構造由来の物性を議論する研究は始まったばかりで、充分に行われていない。その理由は根本的な問題として、金属間化合物において単一カイラリティの高純度な単結晶を育成し分離することが極めて難しいという点にある。

そこで申請者は、カイラル構造を持つ非磁性金属間化合物を研究対象として、カイラル構造由来の物性を定量的に明らかにするため、単一カイラリティの高純度単結晶を育成し、基礎物性及びドハース・ファンアルフェン(dHvA)効果測定によるフェルミ面の研究を行った。

### 2 研究の方法と結果

申請者の研究手法は以下の通りである。まず、研究対象となるカイラル構造物質の決定には、化合物のデータベースを活用し、結晶の対称性や構成元素等の条件から候補物質を絞り込み、最終的に三方晶系の化合物群  $TrX_4$  ( $Tr = Rh, Ir; X = Ge, Sn$ ) について研究を行うこととした。これらの物質の構造は空間群  $P3_121$  (No. 152) もしくは  $P3_221$  (No. 154) に属し、カイラル構造をとる物質としてよく知られた単体テルルや水晶の結晶構造の空間群と同じである。

4つの化合物について、Sn 自己フラックス法を用いて  $\alpha$ -IrSn<sub>4</sub>、 $\alpha$ -RhSn<sub>4</sub> を、Czochralski 引き上げ法を用いて IrGe<sub>4</sub> の単結晶を育成した。RhGe<sub>4</sub> に関しては、4 GPa の高圧下において多結晶試料を育成した。その結果、残留抵抗  $\rho_0 = 0.052 \mu\Omega\text{cm}$ 、残留抵抗比 RRR = 1250 という、金属間化合物としては超高純度の単結晶育成に成功した。

次に、単結晶 X 線回折実験を行い、Flack パラメーターを導入した結晶の絶対構造を決定する解析により、数十個もの  $\alpha$ -IrSn<sub>4</sub>、 $\alpha$ -RhSn<sub>4</sub>、IrGe<sub>4</sub>、および RhGe<sub>4</sub> の結晶について一つずつ丁寧に構造解析を行った。その結果、すべての結晶において、右手系と左手系が全く混ざっていない単一カイラリティであることを確認し、それぞれの結晶はカイラルな空間群  $P3_121$  (No. 152) もしくは  $P3_221$  (No. 154) に属していることを明らかにした。

電気抵抗測定及び比熱測定より IrGe<sub>4</sub> と RhGe<sub>4</sub> において、バルクの超伝導状態を発見した。超伝導転移温度  $T_{sc}$  は IrGe<sub>4</sub> で 1.12 K、RhGe<sub>4</sub> では 2.55 K であった。超伝導転移点での比熱の変化量より、どちらも弱結合の BCS 型超伝導体である可能性を示した。IrGe<sub>4</sub> に関して、絶対零度に外挿した上部臨界磁場  $H_{c2}(0)$  は異方的であり、 $H \parallel [11\bar{2}0]$  と  $[10\bar{1}0]$  に対しては 11.5 mT、 $[0001]$  に対しては 22.5 mT であった。この異方性から有効質量モデルをもとに、 $k_x$ - $k_y$  平面に潰れた楕円体のフェルミ面が存在することを示した。楕円体の大きさは  $k_a$ 、 $k_c$  をそれぞれ長軸半径、短軸半径としたとき  $k_a : k_c \approx 9 : 4$  と推測した

単結晶が得られている  $\alpha$ -IrSn<sub>4</sub>、 $\alpha$ -RhSn<sub>4</sub>、および IrGe<sub>4</sub> の3つの化合物について、それぞれ磁気抵抗効果の異方性を測定し、巨大な磁気抵抗効果の観測に加え、 $[0001]$  方向においてフェルミ面の開軌道が存在することを明らかにした。

次に申請者は、これらの化合物のフェルミ面の特性を明らかにするために、超伝導マグネット及び冷凍機を用いた dHvA 測定装置を組み上げた。測定原理として、メンブレン型メカニカルセンサーを用いた精密磁気トルク測定法を採用し、ステッピングモーターと歯車を組み込んだ試料回転プローブの制御システムを構築することで、dHvA 効果の磁場に対する角度依性測定が可能なシステムを構築した。このシステムを用いて  $\alpha$ -IrSn<sub>4</sub>、 $\alpha$ -RhSn<sub>4</sub>、IrGe<sub>4</sub> の dHvA 周波数の角度依性測定を成功させた。これらの結果から、基礎物性測定から予想されていた、比較的大きな楕円形のフェルミ面の存在を直接確認することに成功した。そのフェルミ面のサイズはブリルアンゾーンの約 35 % を占め、バンド計算との比較により、ブリルアンゾーンの A 点を中心とするホールフェルミ面であることも明らかにした。また、観測された dHvA 周波数の角度依性から、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の特徴を捉えることに成功した。これらは元素置換から期待されるスピン軌道結合の系統的な違いを反映しているものと解釈した。

dHvA の角度依性からは、極めて基礎的ながら、特徴的な振る舞いを捉えた。それは  $[0001] \rightarrow [11\bar{2}0] \rightarrow [000\bar{1}]$  の角度依性において dHvA 周波数は  $[11\bar{2}0]$  を中心として対称となるのに対し、 $[0001] \rightarrow [10\bar{1}0] \rightarrow [000\bar{1}]$  での角度依性では、 $[10\bar{1}0]$  を中心に非対称となることである。これは本物質系の結晶点群  $D_{3d}(321)$  を考慮することで説明できることではあるが、驚くべきことにこれまで実験的に確認された例はなく、本研究が三方晶系の詳細

なフェルミ面の対称性に関する世界初の確認例となった。

### 3 審査の結果

カイラル構造を持つ物質系に現れる様々な物性の特徴や、外場に対する応答研究は、様々な分野における共通の問題であることから、学際的な領域へと発展している。一方で、それらを統一的に理解するための基礎研究に必要不可欠な技術発展や研究対象の開発が不足している状況にあるが、その課題に正面から取り組み、その成果は研究対象の開発及び結晶の評価方法について一つの指針を示すものとなった。加えて伝導現象に深く関わるフェルミ面の構造・対称性を明らかにし、博士論文にまとめ上げたという点で、今後の電子状態の研究の礎となる極めて重要な成果であると評価できる。

申請者の物理的ターゲットに対する理解度と探究心の高さに加え、それを研究する手法として、メンブレン型メカニカルセンサーを用いた精密磁気トルク  $dHvA$  測定装置をほぼ一人で立ち上げた技術力と知識の獲得能力も高く評価できる。以上の結果、本論文は博士(理学)の学位に値するものと判定した。

### 4 最終試験の結果

本学の学位規定に従って、最終試験を行った。公開の席上で論文内容の発表を行い、物理学専攻教員による質疑応答を行った。また、論文審査委員による本論文および関連分野の試問を行った。これらの結果を総合的に審査した結果、合格と判定した。