

京都大学	博士 (理学)	氏名	森山 広大
論文題目	遍歴電子系Co化合物における多彩な量子物性		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は様々なCo化合物の遍歴電子が示す多彩な量子物性とその原因について報告したものである。強磁性相互作用を有するCo化合物について、元素置換により強磁性量子臨界点へと接近した場合、強い強磁性揺らぎに起因した新奇物性が現れる可能性がある。また、バンド構造にディラック点などの特異点が存在する物質では、異常磁気抵抗効果などの新奇物性の発現が期待される。本論文では、$\text{SrCo}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$および$\text{RCo}_9\text{Si}_4$($R=\text{Y}, \text{La}$)における遍歴電子磁性と磁気揺らぎとの関連、籠状超伝導体$\text{A}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$($\text{A}=\text{Ca}, \text{La}$)における異常磁気抵抗効果について詳細な実験を行い、特異な物性とその原因について議論を行っている。第1章では研究の背景および遍歴電子強磁性の理論の要点、第2章では実験方法、第3章～第5章では各物質に対する実験結果および考察、第6章では結論をそれぞれ述べている。以下で第3章～第5章の概要を述べる。</p> <p>第3章では層状化合物$\text{SrCo}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$の遍歴電子強磁性について述べた。本物質については過去に多結晶の合成と磁気相図についての報告がなされていたが、強磁性相の詳細な性質や量子臨界点近傍の物性については不明であった。今回自己フラックス法により初めて単結晶試料の合成に成功し、EDX測定やX線回折測定による試料評価と、磁化測定や比熱測定、^{31}P-NMR測定による物性評価を行った。その結果、先行研究で報告された強磁性は本質的な物性であり、典型的な弱い遍歴強磁性として理解できることが判明した。また、本物質の磁気相図が、磁性を担う擬二次元CoX層間のX-X化学結合のランダムネスを考慮した構造相図を用いて理解されることが判明した。さらに、強磁性を示す$0.39 \leq x \leq 0.58$の両端に、それぞれ性質の異なる量子臨界点が存在することが示唆された。NMR測定による磁気揺らぎの解析の結果、P置換率を変えても揺らぎのエネルギーは変化しないが、波数成分の分布が変化して強磁性相が出現している可能性が示唆された。</p> <p>第4章ではRCo_9Si_4($R=\text{Y}, \text{La}$)の遍歴電子強磁性について述べた。本物質はRサイトの元素に依存して磁気秩序の有無が異なり、格子定数の大きいLaCo_9Si_4において磁気秩序が消失しているが、これは直感的なリジッドバンドモデルの帰結とは異なる。本研究ではその原因解明を目指して磁化測定と^{59}Co-NMR測定を行った。その結果、いずれの物質についても強磁性揺らぎが支配的であるが、強磁性量子臨界点からの距離を表すワイス温度の符号がそれぞれ異なることが判明した。さらに、磁気揺らぎのエネルギースケールを表すパラメータT_0の値が両物質間で2倍程度異なり、dバンドのエネルギー幅が磁気秩序の有無を決定付けている可能性が示唆された。</p> <p>第5章では籠状超伝導体$\text{A}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$($\text{A}=\text{Ca}, \text{La}$)の異常磁気抵抗効果について述べた。本研究では、Co化合物における新奇トポロジカル物質の開拓を目指し、$\text{A}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$($\text{A}=\text{Ca}, \text{La}$)の単結晶育成と磁場中での電気抵抗測定を行った。その結果、いずれの物質も低温において外部磁場のおよそ1乗に比例する異常な磁気抵抗効果を示すことが判明した。また、バンド計算やホール抵抗測定の結果から、この異常磁気抵抗がフェルミ面近傍のディラック電子に由来している可能性が見出された。</p>			

本研究成果は、Co化合物における強磁性量子臨界現象と磁気揺らぎの関係についての理解につながるとともに、化学結合のランダムネスに起因した特異な量子臨界点やバンドの非自明なトポロジーに起因した異常磁気抵抗など、Co化合物の新奇物性を開拓する重要な結果であると考えられる。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

無機固体物性の研究において、種々の相転移の量子臨界点近傍における物性探索が精力的に進められてきた。高温超伝導や重い電子系の研究から、反強磁性の量子揺らぎが新奇物性の発現に重要な役割を果たすと考えられており、強磁性の量子臨界点近傍についても新奇物性の開拓が期待される。また近年では、バンド構造に非自明なトポロジーを有する物質の物性研究が盛んに展開されており、バルクがディラック電子を内包するディラック半金属などの候補物質の探索が重要な課題となっている。

以上のような背景から、申請者は強磁性量子臨界点近傍物質 $\text{SrCo}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$ および RCo_9Si_4 ($R=\text{Y}, \text{La}$)、籠状超伝導体 $\text{A}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($A=\text{Ca}, \text{La}$)に着目して試料合成や巨視的・微視的物性の測定を行い、強磁性量子臨界現象や異常磁気抵抗などの特異な物性を発見している。本研究によって得られた知見は以下の通りである。

(1)層状化合物 $\text{SrCo}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$ はP置換率 x の変化によって結晶構造および磁気基底状態が逐次的に変化する。両エンド付近では低温まで磁気秩序が見られない一方で、CoX層間のX-X化学結合がランダムに形成された中間構造を有する組成範囲において強磁性相が出現する。強磁性相の両端ではそれぞれ性質の異なる量子臨界点が存在し、 $\text{Ge}\rightarrow\text{P}$ 置換による電子ドーピング効果とX-X結合の乖離による相互作用の変化が量子臨界性をもたらしている。

(2)強磁性を示す YCo_9Si_4 と低温まで磁気秩序を示さない LaCo_9Si_4 について、逆帯磁率、 $1/K$ 、 T_1T の温度依存性がユニバーサルな直線で表され、強磁性揺らぎが支配的であると考えられる。強磁性SCR理論を用いた解析の結果、磁気揺らぎスペクトルの周波数分布を表すパラメータである T_0 の値は LaCo_9Si_4 の方が2倍程度大きく、Coのdバンドの広がり基底状態の差異をもたらしていることが示唆される。

(3)超伝導体 $\text{A}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($A=\text{Ca}, \text{La}$)について、高純度の試料のみ低温で線形磁気抵抗効果を示す。バンド構造についてのDFT計算、磁気抵抗のKohler則の破れ、キャリア密度や移動度の顕著な温度変化から、この線形磁気抵抗はフェルミ面近傍に存在するディラック電子に起因する物性である可能性が示唆される。比較物質である $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ においては、通常金属と同様に外部磁場の2乗に比例する弱い磁気抵抗効果が見られることから、ディラック電子がCoのdバンドに由来する可能性が示唆される。

このようにCo化合物について、強磁性量子臨界現象からトポロジカル物性に至るまで多岐に渡る特異な物性を見出し、NMR測定を用いた微視的な磁性の解析を中心にその起源を論じている点は意義深い。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降