

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	鉄、マンガン基四面体配位化合物の新物質と不純物効果
Title(English)	New Materials and Impurity Effect in Tetrahedral Fe, Mn Based Compounds
著者(和文)	石田純一
Author(English)	Junichi Ishida
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10835号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,川路 均,平松 秀典,松石 聡,神谷 利夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10835号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		石田純一		
			氏名	職名			
論文審査 審査員	主査		細野秀雄	教授	審査員	神谷利夫	教授
	審査員		川路 均	教授			
			平松秀典	准教授			
			松石 聡	准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、遷移金属ニクタイトにおいて一般的な四面体構造からなる化合物に着目し、その電子・磁気物性について研究したもので、全7章から構成されている。

第1章 General Introduction (緒論) では、3d 遷移金属の四面体配位化合物に関する研究の歴史的な変遷とその物性を、対応するペロブスカイト酸化物と比較しながら概観した。現在の研究動向と今後の展望に基づき、本研究の意義と目的を記している。

第2章 Comparison of Impurity Effect between Two Tc Domes in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  ( $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の2つの超伝導ドームにおける不純物効果の比較) では2つの超伝導相を有する鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  ( $x = 0.10, 0.35$ ) のクーパー対の対称性の同定を目的として、Zn イオンの鉄サイト置換に伴う超伝導特性への効果を検討している。いずれの超伝導相においても超伝導転移温度 ( $T_c$ ) の急峻な減少が見られ、異方的な超伝導ギャップの存在が示唆された。一方で、極低温領域において金属絶縁体転移が見出された。残留抵抗の解析から、いずれの相の超伝導もシート抵抗の臨界値 6.45 k $\Omega$  近傍で消失することが明らかとなった。このことから、Zn 置換による超伝導の消失は金属絶縁体転移に起因すると結論している。

第3章 Effects of Disorder on the Intrinsically Hole-Doped Iron-Based Superconductor  $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$  by Cobalt-Substitution (内在性ホールドープ型鉄系超伝導体  $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$  におけるコバルト置換に伴うディスオーダーの影響) では、近年見出された、未ドープでホールが内在する新規超伝導体  $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$  ( $T_c=33\text{K}$ ) への Co イオンの置換を行い、その効果を検討している。未ドープ状態では、Fe イオンの価数が +2.25 で、超伝導は 25% の Co 置換で消失した。また、電子の注入にともなう電荷補償をホール効果測定で確認した。このとき、第一原理計算からフェルミ面におけるネステイングとそれに付随するスピン密度波転移の発現が期待されたが、主キャリアが電子側に転じた場合にもその兆候は得られなかった。これらの結果から、超伝導および磁気秩序の抑制は不純物置換によって生成されたディスオーダーによるものと結論している。

第4章 Orbital Degeneracy in Triangular Lattice System  $\text{CaFeOS}$  with  $\text{FeS}_3\text{O}$  Trigonal Pyramid Structure ( $\text{FeS}_3\text{O}$  三角錐構造を有する三角格子系  $\text{CaFeOS}$  における軌道縮退) では、新物質探索によって見出された四配位化合物  $\text{CaFeOS}$  の物性解析を行った結果を記している。 $\text{FeS}_3\text{O}$  四面体が頂点共有することで2次元層を形成しており、三角格子上に配置された Fe イオンに起因する幾何学的フラストレーションの効果が期待された。電気抵抗率は絶縁体的な挙動を示し、超伝導転移は観測されなかった。磁化率測定から反強磁性的な短距離秩序の存在が示唆され、低温でスピングラス転移を観測している。また、 $\text{CaFeOS}$  の磁気エントロピーの定量的な評価ならびに  $\text{CaCoOS}$  との比較から、本系における軌道自由度の存在が示唆され、低温での構造相転移と残留エントロピーが観測されなかったことから、スピンと軌道のガラス状態が実現していると推測している。

第5章 New Structural Series in the Ternary A-Mn-As System (A = Alkali Metal): Double-layer-type  $\text{CsMn}_4\text{As}_3$ ,  $\text{RbMn}_4\text{As}_3$  and Tunnel-type  $\text{KMn}_4\text{As}_3$  (3 元系 A-Mn-As における新たな構造系列 (A = アルカリ金属): ダブルレイヤー型  $\text{CsMn}_4\text{As}_3$ ,  $\text{RbMn}_4\text{As}_3$  およびトンネル型  $\text{KMn}_4\text{As}_3$ ) では、3 元系マンガン砒化物に着目し新物質探索を行い、3つの新物質  $\text{CsMn}_4\text{As}_3$ ,  $\text{RbMn}_4\text{As}_3$  および  $\text{KMn}_4\text{As}_3$  を見出した結果を記している。 $\text{CsMn}_4\text{As}_3$ ,  $\text{RbMn}_4\text{As}_3$  は、PbO 型の2つの MnAs 層が中間層を介さずに接続したダブルレイヤー構造を有し、 $\text{KMn}_4\text{As}_3$  は  $\text{FeAs}_4$  四面体ならびに  $\text{FeAs}_5$  四角錐からなるトンネル型の骨格をもち、空隙を K イオンが占有している。ダブルレイヤー型からトンネル型への構造変化は、アルカリ金属の砒素に対するイオン半径比の減少とアルカリ金属イオンの周りの配位数の低下に対応していることを見出している。さらに三元系 A-Mn-As (A = アルカリ金属) ならびに AE-Mn-As (AE = アルカリ土類金属) における構造系列も、同様にイオン半径比と配位数に関係していることを示している。ま

た、亜鉛砒化物でもマンガン系に類似した結晶構造が報告されていることから、Mn イオンと Zn イオンの電子配置に起因して（擬）閉殻の電子配置をもつ二価遷移金属化合物が安定化されることを指摘している。

第6章 Neutron Diffraction Measurement for the Double Layer Manganese Arsenides  $\text{RbMn}_4\text{As}_3$  and  $\text{CsMn}_4\text{As}_3$  (ダブルレイヤー型マンガン砒化物  $\text{RbMn}_4\text{As}_3$  と  $\text{CsMn}_4\text{As}_3$  の中性子散乱測定) では、ダブルレイヤー構造を有する  $\text{RbMn}_4\text{As}_3$  および  $\text{CsMn}_4\text{As}_3$  の磁気構造を粉末中性子回折実験によって解析している。両者はともに面内、面間で反強磁性相互作用する G 型反強磁性体であることが明らかとなった。第一原理計算によって求めた磁気構造の安定化エネルギーは G 型で最安定であり、実験結果と整合した。一方で、ダブルレイヤー構造に起因して面間の Mn スピン対に強い交換相互作用が働くことが示唆された。また、面間方向に異なる相互作用をもつ二つの磁気構造が強いクーロン反発力のもとで競合することが示され、新しいタイプの磁氣的フラストレーションが生じる可能性を指摘した。

第7章 General Conclusion (結言) では、以上の結果を総括し、今後の展望を記している。

以上を要するに本研究は、鉄系ニクタイト化合物について、超伝導に対する不純物効果、三角格子系での磁性の解明、およびマンガン系での 3 つの新物質の発見とその磁気構造の解明を明らかにしたもので、新たな高温超伝導体の母物質系の一つと期待されている 3d 遷移金属ニクタイトの物質科学に資するところが大きい。よって博士 (工学) に値すると判断される。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

(博士課程)