

京都大学	博士（工学）	氏名	村上泰斗
論文題目	Synthesis and Physical Properties of Low Dimensional Pnictides（新規低次元ニクタイトの合成と物性）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、低次元構造を有するニクタイトに関して新規化合物の合成を行い、得られた物質の構造と物性の相関関係についてまとめたものである。論文は序論および5章から構成される。</p> <p>ニクタイトは15族元素P, As, Sb, Bi（ニクトゲン）が形式的に負の電荷を持つ物質の総称であり、アニオン種の大きさや電気陰性度といった化学的性質の違いから、酸化物とは異なる結晶構造・物性を示す物質が多く知られている。低次元構造を持つニクタイトは、2008年の鉄ヒ素系超伝導体LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>の発見以降、大きく注目を集めている物質群である。この発見以降、様々な結晶構造を持つ低次元ニクタイトが合成されており、超伝導（K<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>As<sub>3</sub>など）の他、高い熱電性能（Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub>など）やトポロジカル電子系としての性質（SrMnBi<sub>2</sub>など）を示す物質が報告されている。しかし、莫大な研究例のある酸化物と比べ、ニクタイトの報告数と構造の多様性は圧倒的に見劣りしている。そのため、ニクタイトの構造の次元性を制御する手法は確立されておらず、物性との相関も未解明な点が多い。本論文では、「金属秩序」と「超原子価結合」という二つの指針を戦略に新規低次元ニクタイトの開拓に取り組んだ。</p> <p>固体結晶中において大きさ・電荷の異なる二種類の金属を同一サイトに導入した際、金属の秩序化が起こる場合があり、元の構造にはない様々な機能性をもたらす手段として盛んに研究が行われている。こうした同一配位環境における金属秩序は、酸化物のようにイオン性の強い化合物では一般的に見られるが、共有結合性の強いニクタイトのような化合物ではほとんど見られない。第1章から第4章では、物質探索の結果得られた金属秩序構造を有するニクタイトについて、構造解析・物性測定を行い、金属の秩序状態と磁氣的性質の相関を調べた。</p> <p>第1章では、NiAs型（hcp）構造において金属秩序を有する新規アンチモン化物HfMnSb<sub>2</sub>の合成、構造、磁氣的性質について述べている。イオン性の強い酸化物ではNaCl型（ccp）構造における金属秩序が頻繁に観測されているのに対し、NiAs型構造をとる共有結合性の強いニクタイト化合物で金属秩序が観測されたのは本研究が初めてである。また、同物質への磁化測定と中性子回折測定により、270 K以下でMnモーメントが長周期のコニカル秩序を示すことを明らかにした。このような磁気構造はこれまでNiAs型構造を持つニクタイトでは知られていないことから（例えば、MnSbは強磁性を示す）、コニカル秩序の起源が金属の層状秩序に伴う二次元的な構造に由来することを示した。</p> <p>第2章では、固溶系Hf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>MnSb<sub>2</sub>の合成を行い、金属の秩序状態と磁氣的性質の関係を調べた。シンクロトロンX線回折測定より、Hf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>MnSb<sub>2</sub>はx = 0.15まで金属秩序状態を保つ一方、0.2 ≤ x ≤ 0.3では固溶体が形成されず、x ≥ 0.4では金属が完全に無秩序化していることを示した。磁化測定から、コニカル磁気秩序は金属秩序相でのみ見られ、無秩序相では強磁性が観測されたことから、本系では金属の秩序・無秩序状</p>			

京都大学	博士 ( 工 学 )	氏名	村上泰斗
<p>態と磁気基底状態が密接に結びついていることを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、金属秩序 NiAs 型構造を他の元素の組み合わせに拡張する過程で得られた新規ヒ素化物 <math>\text{HfMnAs}_2</math>, <math>\text{A}_2\text{MnAs}_3</math> (<math>\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}</math>) について述べている。構造解析の結果、<math>\text{HfMnAs}_2</math> が <math>\text{HfMnSb}_2</math> と金属秩序 NiAs 型構造を示す一方、<math>\text{A}_2\text{MnAs}_3</math> は hcp 層と ccp 層のインターグロース構造を有していることを明らかにした。このようなインターグロース構造はこれまで TiP のような二元系に限られていたが、本系において磁性を担う Mn 層が 2 つの非磁性 (Zn, Hf) 層に挟まれたことで <math>\text{HfMnSb}_2</math> に比べ二次元性が向上し、磁気移温度が顕著に低下することが明らかとなった。</p> <p>第 4 章では、金属秩序構造を 16 属元素がアニオンとして含まれるカルコゲナイド化合物に拡張し、新規層状カルコゲナイド <math>\text{Sb}_2\text{MnTe}_4</math> の合成に成功した。磁化測定、比熱測定、中性子回折測定より、<math>\text{Sb}_2\text{MnTe}_4</math> が 25 K 以下でフェリ磁性を示すことを明らかにするとともに、第一原理計算により同物質が磁性タイプ 2 Weyl 半金属と呼ばれる、新しい種類のトポロジカル半金属である可能性を示唆した。</p> <p>第 5 章では、新規超原子価化合物 <math>\text{La}_3\text{MBi}_5</math> (<math>\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}</math>) について述べている。超原子価結合は、Sb, Bi などの重元素のアニオンに特有のものであり、正方格子など様々なアニオンネットワークを形成することができる。これらはアニオン格子そのものが電子伝導を示すという特徴により、酸化物にはない物性の舞台として注目を集めている。<math>\text{La}_3\text{MBi}_5</math> は Bi の一次元鎖からなる超原子価ネットワークを有しており、磁化測定、電気抵抗測定、第一原理計算によりその電子物性を明らかにした。</p> <p>結論では本論文で得られた結果を要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、低次元構造を有するニクタイト化合物に関して、「金属秩序」と「超原子価結合」という二つのアプローチから新規化合物の合成を行い、その構造と物性の相関関係について報告している。論文は5章から構成されており、得られた主な成果の概要は以下の通りである。

第1章では、金属秩序 NiAs 型構造を持つ初のニクタイト化合物である  $\text{HfMnSb}_2$  の合成に成功した。また、 $\text{HfMnSb}_2$  の Mn モーメントがコニカル秩序を示すことを明らかにするとともに、その起源が金属の層状秩序 (Hf 層、Mn 層の交替積層) に伴う二次元的な構造に由来することを示した。

第2章では、固溶系  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MnSb}_2$  を合成し、金属の秩序・無秩序状態と磁気構造に密接な相関があることを示した。

第3章では、3種の新規ヒ素化物  $\text{HfMnAs}_2$ ,  $\text{A}_2\text{MnAs}_3$  ( $\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) の合成に成功した。 $\text{HfMnAs}_2$  が金属秩序 NiAs 型構造を示す一方で、 $\text{A}_2\text{MnAs}_3$  は、ccp 型と hcp 型のインターグロース構造からなる。このようなインターグロース構造はこれまで TiP のような二元系に限られていた。しかし、 $\text{A}_2\text{MnAs}_3$  において磁性を担う Mn 層が2つの非磁性 (Zn, Hf) 層に挟まれたことで  $\text{HfMnAs}_2$  に比べ二次元性が向上し、磁気移温度が顕著に低下することを示した。

第4章では、金属秩序を示す層状カルコゲナイド  $\text{Sb}_2\text{MnTe}_4$  を新規に合成し、フェリ磁性を見出すとともに、第一原理計算により、同物質が磁性タイプ 2 Weyl 半金属と呼ばれる新しいトポロジカル半金属である可能性を示唆した。

第5章では、Bi の一次元鎖からなる超原子価化合物  $\text{La}_3\text{MBi}_5$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) を新規に合成し、電子物性を明らかにした。

以上のように本論文は、低次元構造を有するニクタイトの次元性と物性の相関について新規性と独創性のある結果を報告するものであり、博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。よって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。また、平成 31 年 2 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。