

# 論文審査の結果の要旨

氏名 平井 大悟郎

本論文は、題目「New Transition Metal Pnictide Superconductors (新規遷移金属ニクタイト超伝導体)」に表現されるように、遷移金属ニクタイトにおいて、「二次元的結晶構造」・「秩序相との競合」というキーワードのもとに、新超伝導体を開発した研究である。論文は全六章からなる。

第一章では、研究の背景が述べられている。まず、2008年以降に発見された鉄を含む一連の超伝導体について物質開発の経緯と、その物理的・化学的特徴が紹介されている。鉄系超伝導体は、最高で 50 K をこえる超伝導転移温度  $T_c$  と、磁気相関に媒介されていると思われるエキゾチックな対形成機構という観点から大きな注目を集めている。これまで  $T_c$  が 50K を超える唯一の超伝導体であった、銅酸化物高温超伝導体と新たに発見された鉄系超伝導体には共通する特徴がある。二つの高温超伝導体の共通点は、さらなる高温超伝導体探索の指針となり、本研究の動機につながっている。第一章の最後では、超伝導探索の舞台である遷移金属ニクタイトは、強相関電子系研究の中心である酸化物や、超伝導研究の中心であった合金化合物と異なる物理的、化学的性質を持ち、その中間というべきユニークな電子状態が期待されることが強調されている。遷移金属ニクタイトを超伝導探索の舞台として選択した点に本研究の特徴がある。

第二章では、研究の目的、超伝導探索の戦略が述べられている。鉄系超伝導体と銅酸化物高温超伝導体の共通点である、「二次元的結晶構造」と「電子的秩序相と競合する超伝導」に着目し、遷移金属ニクタイトにおける新超伝導の発見が研究の目的として掲げている。まず、「二次元的結晶構造」という観点での目的実現のために、鉄系超伝導体と同じ構造を有し、化合物のバリエーションが非常に豊富な、 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  型構造を持つ化合物群に着目したことが述べられている。次に、「電子的秩序相と競合する超伝導」を達成する舞台として、これまでの研究から多彩な電子相の発現が予想される、 $\text{TMPn}$  型の物質群を選択したことが述べられている。

第三章では、「二次元的結晶構造」に着目し超伝導探索を行った結果として、 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  型構造を持つ化合物における  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$ ,  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$ ,  $\text{SrIr}_2\text{As}_2$  の 3 つの超伝導の発見が述べられている。まず、抵抗測定・磁化率測定・比熱測定によりバルクの超伝導が確認されたことが説明されている。次に、 $\text{BaRh}_2\text{P}_2$ ,  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$ ,  $\text{SrIr}_2\text{As}_2$  の三つの超伝導体と鉄系超伝導体の超伝導特性、磁氣的性質の相違点が実験データに基づいて比較されている。発見された三つの超伝導体は、鉄系超伝導体に比べて、転移温度  $T_c$  が低く、磁氣的な揺らぎが確認されない。鉄系超伝導体との相違点は、遷移金属が鉄からイリジウムやロジウムに変化することで、電子構造の次元性が変化することに起因していることを、第一原理計算の結果をもとに指摘している。

第四章では、RuP, RuAs において金属-絶縁体転移を発見したことが述べられている。まず、磁化率と抵抗率の急激な変化から、RuP と RuAs における、Pauli 常磁性金属状態から非磁性絶縁体状態への金属絶縁体転移が示されている。さらに、X 線回折実験と電子線回折実験の結果より、RuP, RuAs において2つの構造相転移が存在し、物性の変化と密接に関わっていることが指摘されている。RuSb は Pauli 常磁性金属であり、RuP から RuSb までの系統的な物性の変化が、ニクタイトの  $p$  軌道の広がり起因していると結論付けられている。また、RuP, RuAs の金属絶縁体転移の起源として、Fermi 面付近のフラットバンドの電子不安定性が、第一原理計算の結果をもとに議論されている。

第五章では、RuAs, RuP に対する化学置換効果と、臨界点での超伝導の発現が述べられている。まず、RuAs に対する Rh 置換によるキャリアドーピングにより、低温の非磁性絶縁体相が抑制されたことが、抵抗率・磁化率測定をもとに説明されている。次に、低温の電子相が完全に抑制された臨界点において、超伝導が観測され、臨界点付近に限定された超伝導相が発現することが電子相図により示されている。RuP に関しても、同様に Rh 置換による非磁性絶縁体層の抑制と、臨界点付近のみ出現する超伝導相の発現が述べられている。RuP と RuAs は実質的に同じ相転移と電子相図を有することが指摘されており、両者の秩序相の安定性と  $T_c$  の比較から、秩序相の消失に伴う臨界性が超伝導発現に重要な役割を果たしていることが推測されている。また、鉄系超伝導体や銅酸化物高温超伝導体との類似性から、非従来型の超伝導発現機構の可能性が指摘されている。

第六章では、論文のまとめと今後の展望および研究の意義について述べられている。

なお、本論文は高木英典、高山知弘との共同であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本研究は鉄系超伝導体と銅酸化物高温超伝導体の共通点に着目し、遷移金属ニクタイトという化合物群に対し、固体化学・物性物理の視点に基づいて、新超伝導物質の探索を行った。実際に、新超伝導体を発見し、遷移金属ニクタイトが、新超伝導探索の舞台として有望な系であることを実証した。特に、RuP, RuAs における超伝導は、磁性とは異なる臨界点における超伝導という、これまでにないタイプの超伝導発現である。これらの結果は、超伝導物質科学、さらには物性物理、固体化学に貢献するところが大きい。したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。