

氏名	鈴木 皓 司
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 乙 第 2911 号
学位授与年月日	平成 31年 3月 25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	層状超伝導体 BiS ₂ 系化合物の合成と圧力印加による超伝導特性変化に関する研究
主査	筑波大学准教授 博士(理学) 小林伸彦
副査	筑波大学教授 博士(工学) 長谷宗明
副査	筑波大学教授 博士(工学) 柳原英人
副査	筑波大学教授(連係大学院) 博士(理学) 高野義彦

論 文 の 要 旨

本博士論文は、層状構造を持つ超伝導体である BiS₂ 系化合物群の中で強磁性と超伝導の共存が示唆されている Ce(O,F)BiS₂ および元素置換によるキャリアドーピングのなされていないノンドープの状態での超伝導発現が報告されている EuFBiS₂ の 2 つの物質における超伝導の特性や起源に関する問題に、圧力効果の観点から検討を加えたものである。第 1 章では、超伝導の性質や理論的解釈、超伝導体研究の歴史とその中での BiS₂ 系超伝導体の位置付け、BiS₂ 系超伝導体のこれまでの研究成果が述べられている。第 2 章では、本研究で用いた実験手法の説明や実験装置の動作原理について述べられている。第 3 章では磁気転移-超伝導転移共存系 CeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂ について、第 4 章ではノンドープ型超伝導体 EuFBiS₂ について試料合成と高圧力下での超伝導特性に関する実験結果および解析について述べられており、第 5 章でそれらの結果について総括している。

BiS₂ 系化合物は 2012 年に水口らにより発見された超伝導体である。この物質は、伝導を担う層と電荷供給層が交互に積み重なった層状の結晶構造を有する点、バンド絶縁性の母相へのキャリアドーピングにより超伝導が発現する点、超伝導特性が顕著な圧力効果を示す点において、銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体と共通の性質を持っている。そのため、第 3 の高温超伝導体となる可能性を期待され、電荷供給層の組み替え等による新物質合成の研究が精力的になされてきた。その中で他とは異なる一風変わった特性を示す物質が報告されている。Ce(O,F)BiS₂ は、キャリアドーピングによる超伝導発現とともに強磁性的な磁化率の上昇が見られており、強磁性と超伝導の共存が示唆されている。EuFBiS₂ は、元素置換によるキャリアドーピングがなされていない状態で超伝導の発現が報告されている。本研究ではこれら 2 つの化合物

に着目している。

Ce(O,F)BiS₂については、強磁性と超伝導の共存特性が顕著に現れる F70%ドープの CeO_{0.3}F_{0.7}BiS₂ を合成し、そこに種々の圧力値で高圧力下アニール処理により圧力効果を与えて磁化率の測定を行い、超伝導特性および強磁性的挙動の圧力効果を検討している。超伝導特性は印加圧力によって大きく向上していくが、圧力値が 3 GPa を超えると逆に抑制されており、大きな圧力依存性を示している。一方で強磁性的な磁気転移については、圧力依存性はほぼ示さない。圧力による応答が異なるため、磁気転移と超伝導転移は起源が異なる可能性を示唆している。また、磁気特性についても磁化測定によって評価を行っている。磁化の磁場依存性では強磁性に特徴的なヒステリシスカーブが現れているが、磁化率の温度依存性に Curie-Weiss 則によるフィッティングを適用させると負の Weiss 温度を示すため、この磁性は単純な強磁性ではなく、傾角反強磁性である可能性を示唆している。

EuFBiS₂ については、合成した試料は電気抵抗が半導体的な温度依存性を示しているが、ピストンシリンダーセルを用いて高圧力下で電気抵抗測定を行うと、圧力下で絶縁体-金属転移を起こしてゼロ抵抗が観測された。圧力印加とともに T_c は上昇していき、1.8 GPa の圧力下で最高 T_c となる 8.6 K が得られた。この超伝導のバルク性の評価には、磁化測定用ピストンシリンダーセルの上限圧力の関係により、1.0 GPa 以内の圧力で超伝導を誘起させる必要がある。そこで、高圧力下アニール処理により圧力効果を加えた試料に対してさらにピストンシリンダーで高圧力を印加させる手法を用いている。それによって、圧力によって負の磁化率が大きく成長している挙動が観測されており、バルクの超伝導であることを検証している。一方、この物質における超伝導キャリアの起源は、Eu イオンの混合価数状態によるセルフキャリアドーピングによるものであるということが先行研究により示唆されている。そこで本研究では、Eu イオンの価数状態について磁化率による分析を行い、圧力印加によって Eu³⁺ の割合が増えていることが確かめられ、すなわち圧力効果によって超伝導キャリア密度が増えていることが明らかにしている。したがって、EuFBiS₂ で発現している超伝導特性の圧力効果は、この研究成果によって、高圧相への構造相転移だけでなく Eu イオンの価数状態によるキャリア密度の増大が起こっており、この機構によって、 T_c が 1 K 未満から 9 K 付近まで大きく上昇していることが明らかとなり、この上昇幅は BiS₂ 系超伝導体の中で最大である。今後は純良な単結晶試料の合成条件を確立して、高圧力下アニール処理により単結晶に圧力効果を与えることができれば、Eu イオンの価数状態と局所構造の関係性について検討することができ、より詳細に T_c の上昇機構について明確にすることができると考えられる。

審 査 の 要 旨

鈴木皓司君は、層状構造を持つ超伝導体である BiS₂ 系化合物群に着目し、その中でも、強磁性と超伝導の共存する Ce(O,F)BiS₂ 系およびノドープ系と呼ばれている EuFBiS₂ 系について、試料合成さらには圧力効果に関する実験および解析を行った。Ce(O,F)BiS₂ 系については、出村らによって強磁性と超伝導の共存について指摘されていたが、本研究において特に磁性の解析を精力的に進め、磁気モーメントと価数の関係などを解明し、キャリアを通して超伝導と連動していることを明らかにした。特に圧力下におい

て超伝導と磁性が顕著になることから、圧力によるキャリアの誘起の可能性が示唆され、圧力による Ce 価数の変化が議論された。EuFBiS₂ 系については化学的に元素置換することなく、圧力で超伝導が出現することが興味深い。Eu イオンの価数状態について磁化率による分析を行い、圧力印加によって Eu³⁺の割合が増えていることが確かめられた。すなわち圧力効果によって超伝導キャリア密度が増加することが明らかになった。本物質においても Ce 系と類似して圧力による Eu 価数の変動が実質的なキャリアドープとなり超伝導が発現することが示唆された。本研究は価数の変動するアニオンをもつ BiS₂ 系超伝導体の物性を解明した先駆的研究であり、その中心となる成果は国際学術誌に出版されており、本研究成果は広く認められている。

〔結論〕

平成 31 年 2 月 15 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において、審査委員全員の出席のもと、本論文について著者に説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。