

氏名	松本 凌
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第9388号
学位授与年月日	令和2年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

高圧力下電気抵抗測定装置の開発と超伝導体の圧力効果

主査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(理学)	高野 義彦
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(工学)	三谷 誠司
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(理学)	小林 伸彦

論文の要旨

1. 博士論文の要旨

超伝導現象の発見から100年以上が経過し、多くの超伝導体が発見されてきたが、その中でも近年注目されるのが、超高圧力を印加した水素化物系超伝導体における、200 Kを超える高い T_c の報告である。さらに水素化物の他にも、様々な超伝導体の T_c における圧力効果が報告されており、超伝導と圧力の関係が注目されている。本論文では、まず前半に、高圧力下で簡便に電気抵抗測定を行うことのできる装置の開発について述べられている。具体的には、電極にホウ素ドープダイヤモンドを用いることにより、電極の端子付が不要なダイヤモンドアンビルセル(DAC)の開発である。後半には、この開発したダイヤモンドアンビルセルを用いて、新規超伝導体の探索や、既存超伝導体の T_c に対する圧力効果の検証を行った研究が述べられている。既存超伝導体の圧力効果としては、銅酸化物超伝導体や、水素化物超伝導体に対する実験を行い、過去に報告されている結果との比較を行った。超伝導体探索では、データベース中の化合物から、電子状態のスクリーニングを通して選出した候補物質に対して実験を行うことにより、 SnBi_2Se_4 などの新規超伝導物質を発見することに成功している。

第3章では、高圧力下で電気抵抗測定を行う機能をDACに付加する新しい装置開発について述べられている。電気抵抗は基本的な物性パラメータであるので、開発した装置は超伝導のみならず広く物性物理分野で役立つものである。本章では、ホウ素ドープダイヤモンドやアンドープダイヤモンドを成膜するプロセスについて、特に詳しく示されている。

第4章では、まず典型的なBCS超伝導体であるPbについて、開発したダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧力下電気抵抗測定を行い、圧力印加によって T_c が単調減少するという、BCS超伝導体に対する圧力効果の正しさを検証するとともに、開発したダイヤモンドアンビルセルで実際に超伝導特性を測定できることを述べている。その後、銅酸化物超伝導体、鉄系超伝導体、 BiS_2 系超伝導体の圧力下電気抵抗測定の結果について議論し、水素化物超伝導の合成に関しても、最近の結果をまとめている。

第5章では、超伝導に有利な電子状態であるフラットバンドを持つ化合物に着目して、新規圧力誘起超伝導体を発見することを目的に行った“データ駆動型超伝導探索”について述べている。この検討によって、27個の超伝導候補物質を選定し、その中から SnBi_2Se_4 、 PbBi_2Te_4 、 AgIn_5Se_8 、 GeZrTe_4 、 GeHfTe_4 の5つの新規圧力誘起超伝導体を発見している。今後も残りの候補物質の中から新たな超伝導体が発見されることが期待される。また、5つの新規超伝導体を母物質として考えて、構成元素の置換などから、より多くの超伝導体が見つかっていくことが期待される。

上述のように、本論文では、高圧力下で電気抵抗測定を簡便に行うことのできるダイヤモンドアンビルセルを開発し、この装置を用いて、銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体、 BiS_2 系超伝導体や水素化物系超伝導体などの圧力効果測定が可能であることを実証した。さらに、開発した装置と電子状態スクリーニングを組み合わせることで、効率的に新規超伝導物質を発見することが可能であることを述べている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

超伝導体とは、ある転移温度 T_c 以下に物質を冷却したときに、完全反磁性や完全電気伝導性、ジョセフソン効果などの特異な現象を示す物質の総称であり、これらの性質を活かして、超伝導マグネットやゼロ抵抗送電ケーブルなどの重要な技術が開発されてきた。しかしながら、現在実用化されている超伝導体の T_c は 10 K 程度と非常に低く、液体ヘリウムによる冷却を強いられるために、応用の幅が狭まっている。この問題を解決するためには、 T_c がより高い超伝導体の発見が必要であり、望ましくは T_c が室温以上である、いわゆる室温超伝導体の発見が期待されている。近年になり、データ科学で予想された金属水素化物が 200K 以上の超伝導転移温度を示すことが報告され注目を集めている。2019 年には、 LaH_{10} が $T_c=260\text{K}$ の超伝導転移温度最高記録を更新し、いよいよ室温超伝導も現実味を帯びてきた。これらの超伝導体はすべて超高圧力下で実現するものであり、超高压と超伝導の関係についての研究が重要な局面となっている。

本博士論文は、超高压と超伝導の関係について研究を行うために、高圧力下で電気抵抗を容易に測定可能にする電極挿入型ダイヤモンドアンビルセルを新たに開発するとともに、それを用いた圧力下電気抵抗の測定結果や、データ科学を用いた新規超伝導体の探索の研究成果について述べたものであり、大変優れた内容がまとめられている。電極導入型圧力セルの開発においては、ホウ素ドープダイヤモンドが電流を流す最も硬い電極材料であることに着目し、これを片方のアンビルに微細加工し、これまで困難とされていた圧力下の電気抵抗測定を、短時間のトレーニングで誰でも行えるレベルにまで改良することに成功した。さらに、圧力を印可することにより超伝導が発現するいわゆる圧力誘起超伝導体の探索を行い、データ科学に基づくアプローチをデモンストレーションし、実際に、多数の新規超伝導体の発見に至

ったことは誠に新しい取り組みである。直接発見した新規超伝導体だけでも 5 個あり、その関連物質を含めると約 10 個の新規圧力誘起超伝導体の発見に成功している。このことはデータに基づく材料開発が極めて有効であることを示唆するものであり、超伝導体にとどまらず様々な機能性材料開発に発展する価値ある知見である。

圧力下の電気抵抗測定結果は、常圧の測定のように綺麗であり、これから理論とのコラボレーションにより様々な解析や議論が可能となることがうかがえる。なかでも、超伝導転移温度が不連続に上昇する現象がいくつかの試料で観測されているが、構造相転移との関係が議論されると素晴らしいがこれは将来の課題であろう。しかし、ダイヤモンドが透明であるため、ラマン分光を用いる事で、結晶構造や電気伝導、超伝導特性との相関を議論することが今後の発展として望まれる。

現在話題となっている金属水素化物についても圧力実験を行っている。硫化水素の圧力下電気抵抗測定では、High-Tc 相は観測されなかったものの、新しい超伝導相と思われる HS₂ 相を発見している。この新超伝導の発見自体も興味深いのが、同時に、この新しい圧力セルが常温常圧で気体や液体状態である試料に対しても有効に機能することを示す実験結果であり、今後、金属水素化物の研究に発展する上で、大変意義深い成果であると考えられる。上述のように、本博士論文では多くの研究成果がまとめられており高い評価に値すると思われる。

〔最終試験結果〕

令和 2 年 2 月 13 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の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、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。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。