

論文審査の結果の要旨

氏名 石垣 賢卯

本論文は6章からなる。第1章は序論であり、超伝導研究の歴史を振り返り、層状化合物である銅酸化物超伝導体および鉄系超伝導体において、高い超伝導転移温度 T_c をはじめとする従来の超伝導体とは異なる振る舞いが観測されることなどが述べられるとともに、近年発見された層状超伝導体である BiS_2 系においても高い T_c が期待されることや超伝導研究における圧力効果の重要性が述べられている。

第2章では、銅酸化物超伝導体、鉄系超伝導体、および本研究の対象である BiS_2 系超伝導体について、圧力効果を中心に先行研究を具体的に紹介した上で、未解明点およびそれを踏まえた本研究の目的が述べられている。本研究の対象物質の一つである $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は、Eu の価数揺動により BiS_2 層に伝導電子が供給されるが、供給量の違いから母物質である EuBiS_2F よりも高い T_c が期待される。先行研究において、圧力印加による T_c の急激な上昇が報告されているが、測定範囲は 3 GPa 以下にとどまっている。また、 T_c の上昇は構造相転移に起因すると推測されたが、高圧下 X 線回折による検証は行われていない。本研究では 10 GPa を越える広い圧力範囲で、X 線回折により結晶構造の変化を調べつつ、電気抵抗測定による超伝導研究を行うことを目的とした。また、化学圧力効果やドーパ量の違いによる効果を調べるために、Eu の一部を Sr に、S を Se に置換した $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) に対しても測定が行われた。

第3章では、共同研究者より提供された試料に対する X 線回折、電気抵抗・磁化測定による評価および不純物の同定、高圧発生技術、および高圧下での物性測定技術について述べられている。

第4章では、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ および $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ に対する高圧下での実験結果が述べられている。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では、先行研究でも報告されていた 1.5 GPa 付近の他に、9 GPa 付近でも T_c や常伝導抵抗率の圧力依存性に不連続な跳びが観測された。X 線回折の測定結果からいずれも結晶構造の変化によるものと結論づけられている。また、13 GPa 付近においても構造相転移が起きていることを示唆する結果が得られている。 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ では、1.5 GPa 付近、3-4 GPa、8 GPa 付近で、 T_c もしくは常伝導抵抗率の圧力依存性に不連続な跳びが観測されたが、これらについても X 線回折の測定結果から構造相転移に起因すると結論された。なお、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ 、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ に対する測定結果は、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ と近い結果であったため補遺に掲載されている。

第5章では、各試料の高圧下での結晶構造の比較、および低圧相である正方晶相における T_c の圧力変化に関する議論が述べられている。高圧下での結晶構造については、単斜晶($P2_1 / m$)構造をはじめとする様々な結晶構造を仮定した解析が試みられたが、X 線回折の測定結果を再現する結晶構造を見つけ出すことはできなかった。しかし、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ 、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ 、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ の中で、

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ だけが高压下の回折パターンが異なることが明らかになった。常圧における結晶構造はいずれも正方晶($I4 / mmm$)であるが、圧力印加により異なる結晶構造をもつ高压相へ相転移すると考えられる。高压相での T_c は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ で 10 K 程度、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x=1, 2, y=1.5, 2$) で 3 K 程度であり、結晶構造の違いが T_c の違いに大きく関わっていることが示唆される。

第6章では、まとめと今後の展望が述べられている。

本研究では、近年発見された層状超伝導体である $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ および $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x=1, 2, y=1.5, 2$) に対して、高压下の X 線回折および電気伝導の測定を行い、結晶構造が異なる複数の高压相の存在を明らかにし、各相における超伝導転移温度を圧力の関数として決定した。現時点で、高压相の結晶構造やその T_c との関連については明らかにされていないが、今後の研究の重要な第一歩となるものと期待され、物理学にとって大いに意義があると言える。また、実験の遂行には高い技術力が要求され、解析も適切に行われており、論文提出者の学識が博士にふさわしい水準にあると判断できる。

なお、本論文は、所属研究室の上床美也氏をはじめとするメンバーや試料提供グループとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって超高压環境下での電気伝導測定、データ解析および理論的考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。