

# 論文審査の結果の要旨

氏名 清 良輔

Bi アニオンが正方格子を組む層状化合物は、二次元電子状態と大きなスピン軌道相互作用の協奏による新奇量子現象発現の場として注目を集めている。Bi<sup>-</sup> 正方格子を持つ層状化合物は豊富な物質群を形成しており、ディラック電子や近藤効果など多彩な量子現象の発現が報告されている。一方、Bi<sup>2-</sup> 正方格子を持つ層状化合物は報告例が極端に少なく、詳細な物性は明らかになっていない。本論文では、Bi<sup>2-</sup> 正方格子を持つ層状化合物  $R_2O_2Bi$  ( $R$ : 希土類) に着目している。新しい試料合成手法の開発を通じて、二次元超伝導をはじめとする Bi<sup>2-</sup> 正方格子に固有な物性を明らかにし、同物性を制御するための指針について議論している。

本研究は以下の7章より構成されている。

第1章は序論であり、本論文の背景および目的が述べられている。本章では、まず層状化合物において発現する特異な超伝導現象と物質探索手法について概観している。また、スピン軌道相互作用の大きい Bi 層状化合物が、新奇量子物質の候補であることに言及している。以上の背景のもと、多くの物質が探索された Bi 正方格子では多彩な量子現象が観測されている一方で、報告例の少ない Bi<sup>2-</sup> 正方格子の性質は未解明であると述べている。以上から、Bi<sup>2-</sup> 正方格子を持つ  $R_2O_2Bi$  のエピタキシャル薄膜と多結晶粉末の物質探索手法を確立し、固有な性質を解明することを本論文の目的として掲げている。

第2章は実験手法とその原理の説明である。まず、薄膜試料の作製手法であるパルスレーザー堆積法とスパッタ法、さらに多結晶粉末試料の合成手法である真空封管法について詳説している。続いて、試料の結晶構造の解析手法である X 線回折、リートベルト解析、原子間力顕微鏡、そして試料の化学組成分析手法である X 線光電子分光、電子線マイクロアナライザ、誘導結合プラズマ質量分析計について、それぞれの原理を記述している。さらに、物理特性の評価法として、超伝導量子干渉計による磁化測定、4端子法とホール効果による輸送特性測定、希釈冷凍機を用いた熱緩和法による熱容量測定について解説している。

第3章は2種類の新しい固相エピタキシー法の開発と、それを用いた  $Y_2O_2Bi$  エピタキシャル薄膜の作製について述べている。前半では、アモルファス薄膜と金属粉末とを直接反応させる還元性固相エピタキシーの開発によって  $Y_2O_2Bi$  エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功したことを述べ、Y による Bi の優先的な還元が  $Y_2O_2Bi$  相の合成に重要であると指摘している。後半では、反応前駆体を全て薄膜化した多層膜固相エピタキシーの開発と  $Y_2O_2Bi$  エピタキシャル薄膜の品質向上について議論している。輸送特性評価により Bi<sup>2-</sup> 正方格子が大きなスピン軌道相互作用を伴う二次元的な電子状態を有することを明らかにし、トポロジカル絶縁体の候補物質として有望であることを指摘している。

第4章は酸素量を制御した  $Y_2O_2Bi$  の多結晶粉末試料を作製し、その物性について系統的

に議論している。酸化条件下で合成した  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{Bi}$  試料では格子間へ酸素が導入され、超伝導が発現することを報告している。また、試料が二次元超伝導体の性質を持つことを明らかにし、今回の発見が Bi 正方格子における初めての超伝導発現であることを強調している。さらに、従来のキャリアドーピングに伴う超伝導発現とは異なり、伝導層の二次元性増大が超伝導発現に寄与していることを示し、次元性制御が新たな層状超伝導体探索の指針となりうると指摘している。

第5章は  $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{Bi}$  多結晶粉末試料の合成とその物性について述べている。他の  $\text{R}_2\text{O}_2\text{Bi}$  化合物には見られない、電荷密度波相が出現することを見出している。また、 $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{Bi}$  の物性制御手法として、F 置換や CaO 混合を介した  $\text{Bi}^{2-}$  正方格子の二次元性制御を考案し、電荷密度波の抑制や超伝導の発現に成功している。さらに、超伝導、電荷密度波、反強磁性という多彩な電子相が、二次元性の制御により複雑に競合することを示しており、 $\text{Bi}^{2-}$  正方格子超伝導の異常性を議論している。

第6章は  $\text{R}_2\text{O}_2\text{Bi}$  における超伝導の普遍性について議論している。新たに  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{Bi}$  および  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{Bi}$  多結晶試料を合成し、いずれの系でも二次元性の増大により超伝導が発現することを報告している。 $\text{Bi}^{2-}$  正方格子の二次元性を表現するために正方性  $c/a$  というパラメータを導入し、 $c/a > 3.42$  という条件で普遍的に超伝導が発現することを見出している。

第7章は結論と総括である。

以上のように、本論文は、 $\text{Bi}^{2-}$  正方格子における普遍的な超伝導の発見とその制御手法について報告しており、層状化合物の新奇物性探索に大きく貢献する。これらの研究は理学の展開に大きく寄与する成果であり、博士（理学）に値する。なお本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与は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。