

審査の結果の要旨

氏名 石井 航

複合アニオン化合物 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ は特異な電子秩序と超伝導を示す物質系として注目されている。その電子状態と超伝導の起源を探るために、様々な元素置換実験とゼーベック効果などの物性測定を行った。 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ においては Ba サイトへの Tl 置換を行い、超伝導転移温度のホールドープ依存性を調べた。また、 Pn を As、Sb、Bi と代えた固溶系において他の超伝導体には見られない特徴的な電子相図を得た。As 側で安定な電子秩序相を Sb 置換で抑制すると超伝導が現れ、Sb を Bi で置換していくと超伝導転移の 2 つのドーム構造が現れることを示し、特殊な超伝導機構の可能性を指摘した。

本論文は 6 章からなり、第 1 章は本論文の基礎となる超伝導現象に関する基礎概念の説明と様々な超伝導体の電子相図に関する説明があり、さらに複合アニオン化合物 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ に関するこれまでの研究がまとめられている。第 2 章は $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ における秩序相について述べ、第 3 章は $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における Ba サイト置換効果について報告し、第 4 章では $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ における 2 つの超伝導相に関する実験結果がまとめられている。第 5 章では以上の結果を総合的な電子相図にまとめ、さらに第 6 章で研究全体のまとめと今後の展望について述べている。

第 1 章では、まず超伝導現象の一般的な性質について説明があり、様々な系における電子相図が紹介されている。次に本論文で取り上げる複合アニオン化合物 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の結晶構造、超伝導転移、化学置換効果、電子秩序相に関してこれまでの研究の概観がまとめられ、未解決の問題を整理している。最後に本研究の目的が述べられている。

第 2 章では、 $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$ 系の試料合成、評価と、物性評価のための電気抵抗、磁化、ゼーベック効果測定実験の結果が述べられている。電子秩序相（論文では CDW 相と呼んでいる）における異常の観測から転移温度 T_a を決定し、これを基に相図を決定した。さらに、ゼーベック効果の転移温度における変化から、電子秩序相は As リッチ側でホール面に、Sb リッチ側では電子面にギャップを開くものであることを示した。

第 3 章では、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における Ba サイト Tl 置換効果について試料合成と T_a および超伝導転移温度 T_c の組成依存性をまとめている。Tl 置換によるホールドープにより T_a が低下し、 T_c は僅かに上昇することが分かった。他のアルカリ元素置換によるホールドープ効果との比較を通して、Tl 置換がバンド構造に大きな影響を与えることを示した。

第 4 章は $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$ における 2 つの超伝導相に関する実験結果を報告している。

これまで超伝導が消失すると報告されていた中間組成領域においても、低い T_c をもつ超伝導が実現することを示した。さらに $0.55 < y_c < 0.60$ の組成において、 T_c およびゾンマーフェルド係数が急峻に変化することを突き止めた。そこで何らかの電子状態の変化が起こっていると思われる。

第 5 章では、以上の結果を As-Sb-Bi 組成を横軸に、温度を縦軸に取った電子相図にまとめた。さらに横軸を陰イオン半径の平均値に取り直した電子相図を提案した。そこには高温に 2 種類の電子秩序相と低温に 2 種類の超伝導相が含まれる。

第 6 章では、研究の総括と今後の展望が述べられている。

なお、本論文の第 2-4 章は矢島健、廣井善二氏との共同研究成果であるが、論文提出者が主体となって合成・物性実験を行い、結果の分析および検証を行ったものであり、その寄与が十分であると判断する。

以上の複合アニオン化合物 $BaTi_2Pn_2O$ に関する研究は、試料が大気中不安定であることから、注意深い試料合成手法の確立と試料劣化を防ぐ工夫を凝らした電気抵抗、磁化、比熱、ゼーベック効果測定が必要であった。論文申請者はこれらの困難な実験をほぼ独力で行ったものであり、その努力は賞賛に値する。さらに、得られた結果は $BaTi_2Pn_2O$ の物性を理解する上で重要な情報を含んでおり、高く評価される。また、論文申請者は、本論文の成果の一部を英文論文「Electronic phase diagram of the titanium oxypnictide superconductor $BaTi_2(Sb_{1-x}Bi_x)_2O$, Wataru Ishii, Takeshi Yajima, Zenji Hiroi」として Journal of Physics: Conference Series 誌に投稿し、平成 29 年 10 月 30 日に受理されている。

以上の理由により、論文申請者に博士（ 科学 ）の学位を授与できると認める。

以上 1935 字