氏 名 李 歓

授与した学位 博士

専攻分野の名称 理 学

学位授与番号 博甲第 6492 号

学位授与の日付 2021年 9月 24日

学位授与の要件 自然科学研究科 学際基礎科学専攻

(学位規則第4条第1項該当)

学位論文の題目

Structural and electronic properties of novel superconducting materials over a wide pressure range

(広い圧力領域での新規な超伝導物質の構造ならびに電子的特性)

論文審查委員 教授 久保園 芳博 准教授 後藤 秀徳 准教授 小林 夏野

学位論文内容の要旨

Superconductivity of Fe-based, Bi-based and 4d/5d element-based compounds has been recently investigated owing to their exciting and exotic properties, different from conventional superconductors. These compounds often showed the pressure-induced superconductivity and pressure induced structural / electronic transitions producing new superconducting phases. It is well known that the pressure induced high superconducting phase (called 'SC-II') which shows the high superconducting transition temperature, T_c , as high as ~ 50 K is found in metal-doped FeSe compounds [1]. Also various superconducting phases, which may have topological nature, are observed in Bi-based compounds under pressure [2]. Therefore, the study on the preparation and superconducting properties of the above compounds is currently one of hot topics in the research community of superconductors. In this doctoral thesis, the divalent metal doped FeSe ((NH₃)_yAE_xFeSe (AE: Ca, Sr and Ba)) and KBi₂ and ABi₂ (A: Rb and Cs) were prepared using a liquid ammonia (NH₃) technique which is different from a common technique such as high-temperature annealing method, and their superconducting properties were fully investigated over a wide pressure range. Moreover, the polycrystalline powder samples of CaRh₂ and CaIr₂ were synthesized by a high temperature annealing method, and their crystal structures and superconducting properties were investigated at ambient and high pressures. The atoms of Rh and Ir correspond to the 4d and 5d elements, respectively, the superconductivity of which is expected to be influenced from strong spin orbit coupling (SOC) and electron correlation (U).

In chapter 4 of this doctoral thesis, the preparation of $(NH_3)_yAE_xFeSe$, and their superconducting properties at ambient and high pressures are reported, demonstrating the emergence of multiple superconducting phases in each sample of $(NH_3)_yAE_xFeSe$, and a pressure-induced new superconducting phase. However, the maximum T_c of high pressure superconducting phase in each sample did not show the higher T_c than that at ambient pressure. In chapters 5 and 6, the preparation, crystal structures and superconducting properties of KBi_2 and ABi_2 are reported, demonstrating a successful synthesis using a liquid NH_3 technique and a type-II superconductivity. In chapter 7, the stability, crystal structures and superconducting properties of KBi_2 and $RbBi_2$ over a wide pressure range are fully described. These samples decompose to KBi or RbBi and Bi at high pressure. The samples displayed two superconducting phases with different onset superconducting transition temperatures, T_c^{onset} s, in a low pressure range, and the phase with lower T_c^{onset} disappeared above ~ 2.0 GPa. With further increasing pressure, the T_c^{onset} slightly increased in KBi_2 . In chapter 8, the pressure dependence of structural and superconducting properties of $CaRh_2$ and $CaIr_2$ is reported, indicating that the values of T_c of these samples decreases slowly with pressure but saturates in a high pressure range, which is similar to that of $SrIr_2$ reported previously [3]. Thus, in this doctoral thesis, the preparation, stability, crystal structures, superconducting properties and mechanism (pairing symmetry) of the recent topical materials over a wide pressure range are explored based on the detailed discussion.

[1] M. Izumi *et al.* Sci. Rep. **5**, 9477 (2015); [2] T. He *et al.* Phys. Rev. B **97**, 104503 (2018); [3] X. Yang *et al.* J. Phys.: Condens. Matter **32**, 025704 (2020).

論文審査結果の要旨

Li Huan氏の学位論文は、液体アンモニア法を駆使して作製したアルカリ土類金属原子ドープFeSe $((NH_3)_yAE_xFeSe$ (AE: アルカリ土類金属原子)ならびにKBi2やRbBi2などのBi系物質の超伝導特性についての研究と、高温アニール法によって作製した4dならびに5d遷移金属原子とアルカリ土類金属原子からなる物質の超伝導特性に関する研究から構成されている。また、それらの物質の0から20 GPa程度の広い圧力範囲に渡っての結晶構造と超伝導特性についても調べている。学位論文の研究目標は、従来型でない興味深い超伝導特性の発見と、高い超伝導転移温度(T_c)を実現することであり、新規な超伝導物質の合成と、圧力印加による新規な超伝導相の発見を最重要課題として研究が展開され、学位論文が作成されている。学位論文において明らかにされている点は以下のとおりである。

- (1) $(NH_3)_yAE_xFeSe$ において、高い T_c を有する48 K超伝導相を発見した。この超伝導相は準安定相で、常温で数日程度のうちに38 K超伝導相に変化する。2価の金属原子をドープした $(NH_3)_yAE_xFeSe$ においても、 T_c が格子定数Cによってスケーリングできることがわかった。 $(NH_3)_yAE_xFeSe$ においては、圧力下において圧力誘起超伝導相が出現することが見いだされた。
- (2) KBi₂, RbBi₂およびCsBi₂が従来の高温アニーリング法ではなく,液体アンモニア法で作製可能であることを示した。また,作製される試料は,NH₃を含んでいないことがわかった。
- (3) 圧力下で, KBi_2 と $RbBi_2$ は安定ではなく,KBiあるいはRbBiに分解する。また,圧力下で実現した超 伝導相は,p波超伝導である可能性があり,今後更なる研究が必要である。
- (4) $CaRh_2$ や $CaIr_2$ においては、「 T_c がある圧力範囲で変化しない」特徴的な T_c の圧力依存性が観測される。また、その超伝導にスピン軌道相互作用が影響するかを追求した。

これらの結果は、非従来型超伝導特性の追求という点において興味深いだけでなく、新規な超伝導物質 合成法の確立、超伝導相の安定性の追求、超伝導と構造の相関の解明という点において興味深く、博士論 文として高い評価を与えることができる。したがって、最終試験の結果を合とする。