

論文内容要旨 (和文)

2019年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 島袋 義仁



論 文 題 目 Bi系超伝導体におけるPb置換効果の解明

銅酸化物超伝導体はブロック層と CuO_2 層から構成される。Bi 系銅酸化物超伝導体は、 CuO_2 層の数が異なる $\text{Bi2201, 2212, 2223}$ 相と呼ばれる 3 つの結晶構造が存在し、 CuO_2 層の数が増加するほど超伝導転移温度(T_c)は向上する。また、銅酸化物超伝体の T_c はキャリア量によって変化する。キャリアがドーピングされていない状態では絶縁体であり、キャリア量が増加することで半導体、超伝導体、金属への転移が確認される。Bi 系銅酸化物超伝導体はブロック層の BiO 層と CuO_2 層のミスマッチにより固有の変調構造を持つ。この変調構造は Bi を Pb で置換をすることで BiO 層と CuO_2 層のミスマッチを緩和することができることが知られている。

Bi 系超伝導体 Bi2201, Bi2212 相では、形式価数が増加するとキャリア量も増加するモットハバード理論と一致する傾向を示す。しかし、Pb を置換した Bi 系超伝導体における形式価数、キャリア量と構造に関する報告はほとんどない。そこで本研究では、Bi 系超伝導体における Pb 置換効果を電子物性、構造から明らかにすることを目的とした。

結果として、Pb 置換 Bi2201, Bi2223 相では、Pb に優先的にドーピングされ、さらに CuO_2 面のホールも Pb へ移動し局在することが分かった。また、Pb 置換 Bi2212 相では、 CuO_2 面に優先的にドーピングされるが濃度に上限があり、それ以上のホールドーピングによって、Pb にホールが局在化することが分かった。

Pb 置換 $\text{Bi2201, 2212, 2223}$ 相において、ホールが優先的にドーピングされる層が異なる理由として、 Bi2201 と Bi2223 相では、ホール源が Bi(Pb)O 層に隣接しているのに対し、 Bi2212 層では、 CuO_2 層に隣接しているという違いがあることが考えられた。また、Pb への局在化は、モジュレーション周期と Pb のイオン半径の関係からも示唆された。

博士論文は、以下の計 6 章と補遺より構成する。

第一章は序論である。Bi 系超伝導体は $\text{Bi2201, 2212, 2223}$ 相と呼ばれる 3 つの結晶構造が存在し、 T_c がそれぞれ 10 K, 85 K, 107 K であること、 Bi2201, 2212 相は Pb 置換なしで単相合成可能だが Bi2223 相は Pb 置換が単相合成に必須であること、Bi を Pb 置換すると BiO 層の変調構造が緩和され、超伝導転移温度(T_c)や臨界電流(I_c)、臨界磁場(H_c)が変化することが知られていること等を説明した。また、このメカニズムを解明すれば、Bi 系超伝導体の応用にも資することを説明した。さらに、Pb 置換なしの Bi2201, 2212 相については、モットハバード理論に従うことが分かっているが、Pb 置換 Bi 系超伝導体について詳しい報告はほとんどなく、本研究の目的が、Cu 価数に相当する形式価数とホール効果より見積もったホール濃度という 2 つの関係から、Pb 置換が Bi 系超伝導体の電子状態にどのような影響を与えるかを明らかにすることであることを記載した。

第二章は実験方法である。元素置換、酸素量制御による形式価数制御、物質合成、結晶構造同定、形式価数及びホール濃度測定の方法について説明した。

第三章は Bi2201 相の電子物性における Pb 置換効果である。形式価数とホール濃度の関係か

ら、Pb置換によって、ホールはPbへ優先的にドーピングされ、加えてCuからPbへホールが移動し局在することを明らかにした。

第四章はBi2212相の電子物性におけるPb置換効果である。形式価数とホール濃度の関係から、Pb置換では、CuO₂面に優先的にドーピングされるが濃度に上限があり、それ以上のホールドーピングによって、Pbにホールが局在化することを明らかにした。

第五章はBi2223相の電子物性におけるPb置換効果である。形式価数とホール濃度の関係から、Pb置換によって、ホールはPbへ優先的にドーピングされ、加えてCuからもPbへホールが移動し局在することを明らかにした。

第六章は総括である。Pb置換Bi2201, 2212, 2223相において、ホールが優先的にドーピングされる層が異なる理由を考察した。Bi2201とBi2223相では、ホール源がBi(Pb)O層に隣接しているのに対し、Bi2212層では、CuO₂層に隣接しているという違いがあることを明らかにした。

補遺はBi2212相のモジュレーション構造である。Pb置換によって、モジュレーション構造が緩和され、その周期はほとんど一定となることから、Pbの価数変化によるイオン半径の変化が、モジュレーション周期を一定にして安定化していることを述べた。この結果は、ホールが、CuO₂層のみならずBi(Pb)Oへもドーピングされるという論拠を補強するものである。

論文内容要旨 (英文)

2019年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 島袋義仁



論 文 題 目 Pb-substitution effect on the Bi-based cuprate superconductors

A cuprate superconductor consists of a blocking layer and a CuO_2 layer. In Bi-based cuprate superconductors, Bi2201, Bi2212 and Bi2223 phases, transition temperature (T_c) increases with increasing the number of CuO_2 planes. T_c of the cuprate superconductor also depends on carrier concentration. In cuprates, with increasing the carrier concentration, transition from semiconductor via superconductor to metal is observed. Bi-based cuprate superconductors have an intrinsic modulation structure due to the lattice mismatch between the CuO_2 layer and the BiO layer. This modulation structure is relaxed by the substitution of Pb for Bi.

In Bi2201 and Bi2212 phases, the carrier concentration increases with increasing formal valence. This tendency is coincide with Mott-Hubbard theory. However, only few papers are reported for Pb-substituted Bi-based cuprate superconductors. The purpose of this study is to clarify the effect of Pb-substitution on the electronic structure of the Bi-based cuprate superconductors.

It was found that for the Pb-substituted Bi2201 and Bi2223 phases, the holes are doped in the Pb ion preferentially. At the same time, other holes migrate from Cu to Pb ions and localize there. Moreover, for the Bi2212 phase, it was found that the holes are doped in the Cu ion preferentially, but above a certain value, the holes are doped in the Pb ion.

For Pb-substituted Bi2201, Bi2212 and Bi2223 phases, we consider why the holes are doped in the different ions preferentially. For the Pb-substituted Bi2201 and Bi2223 phase, the hole source lies the Bi(Pb)O layer. On the other hand, for the Bi2212 phase, the hole source lies the CuO_2 layer. Therefore, it is considered that the ion in which a hole is preferentially doped is nearer to the hole source. The localization of holes at the Pb ion is also suggested from relation between the modulation period and the ionic radius of Pb ion.

This doctoral thesis consists of the following six chapters and one appendix.

In Chapter 1, introduction is written. Bi-based cuprate superconductors Bi2201, Bi2212 and Bi2223 exhibits superconductivity at 7 K, 85 K and 107 K, respectively. The single phases of Bi2201 and Bi2212 can be prepared without Pb substitution, but the single phase of Bi2223 is prepared by substituting Pb for Bi. The modulation structure is relaxed by the substitution, leading to the change in transition temperature (T_c), critical current (I_c) and critical magnetic field (H_c). Elucidation of this mechanism contributes to the application of Bi-based cuprate superconductors. For Pb-free Bi2201 and Bi2212 phases, the relation between formal valence and hole concentration follows the Mott-Hubbard theory. However, for Pb-substituted Bi-based superconductors, the trend is not sure because only few papers are reported. The purpose of this study is to clarify the effect of Pb-substitution on the electronic structure of Bi-based cuprate superconductors.

In Chapter 2, experiments are written. Control of the formal valence by elemental substitution and oxygen content, preparation of the specimens, identification of the crystal structure, and measurement of the formal valence and the hole concentration are explained.

In Chapter 3, Pb substitution effect on the electronic structure of Bi2201 phase is studied. For the Pb-substituted Bi2201 phase, it is found that the holes are doped in the Pb. Additionally, the holes migrate from Cu to Pb and localize there.

In Chapter 4, Pb substitution effect on the electronic structure of Bi2212 phase is studied. For the Pb-substituted Bi2212 phase, it is found that the holes are doped in the CuO₂ plane preferentially, but above a certain value, the holes are doped in the Pb ion.

In Chapter 5, Pb substitution effect on the electronic structure of Bi2223 phase is studied. For the Pb-substituted Bi2223 phase, it is found that the holes are doped in the Pb ion. Additionally, the holes migrate from the Cu to the Pb ion and localize there.

In Chapter 6, summary is written. It is considered that the holes are doped in different sites preferentially for the Bi2201, Bi2212 and Bi2223 phases. For the Bi2201 and Bi2223 phases, the hole source lies the Bi(Pb)O layer. On the other hand, for the Bi2212 phase, the holes source lies the CuO₂ layer. The difference of the hole source position explains the difference of position where a hole is doped preferentially.

In Appendix, modulation structure of Bi2212 phase is written. The modulation structure of Bi2212 phase is relaxed by Pb substitution and its period becomes constant. This result suggests the idea that the holes are not only in the CuO₂ layer but also in the Bi(Pb)O layer.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和4年2月4日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 神戸 士郎

副査 遠藤 昌敏

副査 松嶋 雄太



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻 物質化学工学専攻	氏名	島袋 義仁
論文題目	Bi系超伝導体におけるPb置換効果の解明		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和4年1月27日～ 令和4年2月3日
論文公聴会	令和4年2月3日	場所	工学部9-300-2教室及びオンライン
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和4年2月3日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

序論では、Pb置換Bi系超伝導体の電子物性について詳しい報告がほとんどなく、BiのPb置換は、3価のBiが2価のPb置換に置換する事によってホールドーピングされると考えられてきたことを説明した。そして、本研究の目的が、Pb置換がBi系超伝導体の電子状態にどのような影響を与えるかを明らかにすることであることを述べた。

実験方法では、元素置換、酸素量制御による形式価数制御、物質合成、結晶構造同定、形式価数及びホール濃度測定の方法について説明した。

第三章では、Bi2201相の電子物性におけるPb置換効果である。Pb置換によって、ホールはPbへ優先的にドーピングされ、加えてCuからPbへホールが移動することを明らかにした。

第四章では、Bi2212相の電子物性におけるPb置換効果である。Pb置換では、CuO₂面に優先的にドーピングされるが濃度に上限があり、それ以上のホールドーピングによって、Pbにホールが局在化することを明らかにした。

第五章では、Bi2223相の電子物性におけるPb置換効果である。Pb置換によって、ホールはPbへ優先的にドーピングされ、加えてCuからもPbへホールが移動することを明らかにした。

第六章総括では、Pb置換Bi2201, 2212, 2223相において、ホールが優先的にドーピングされる層が異なった。その理由として、Bi2201とBi2223相では、ホール源がBi(Pb)O層に隣接しているのに対し、Bi2212層では、CuO₂層に隣接しているという違いがあることを明らかにした。

補遺では、Pb置換によって、モジュレーション周期が一定となることから、モジュレーション構造にPbの価数変化によるイオン半径の変化が関係していることを明らかにした。これは、ホールが、CuO₂層のみならずBi(Pb)Oへもドーピングされるという論拠を補強するものである。

審査の結果、本論文を以下のように評価した。(a)Pb置換Bi系超伝導体の電子物性を詳しく調べた前例はなく、研究テーマは新規性・独自性をもつ。(b)研究背景と目的は、従来の結果を援用しつつ正しく述べられている。(c)Bi2201, 2212, 2223相に章を分け、論文は適切に構成されている。(d)Pb置換によってホールがドーピングされないという従来の考えを覆す結果が論理的かつ明確に述べられている。

また、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要なく、本学位論文が審査基準をみたしており、学位論文審査結果を合格と判定した。

最終試験の結果の要旨

公聴会実施後に、学位論文に関係する科目である物理化学と英語について口頭による試験を行った。物理化学については、実験に関する物理化学的手法、現状の問題点を解決する手法などを諮問した。英語については、学位論文の一部の英訳を行わせた。その結果、いずれの科目においても、十分な知識を持ち、それを運用する能力を有していることを確認した。よって、最終試験を合格と判定した。