

## 審査の結果の要旨

論文提出者 桂 ゆかり

本論文は、次世代超伝導材料の候補物質として注目される新規ホウ化物超伝導体の電子構造設計と探索に関わる研究について著したものである。金属ホウ化物は、ホウ素間の共有結合や3中心2電子結合、金属-ホウ素間の共有結合など独特かつ多彩な結合様式を有するため構造自由度が高く、新奇化合物の設計と探索が可能な物質群である。また、ホウ素原子の小さな質量は高い格子振動数を有するため、古典的なBCS理論からは大きな電子-格子相互作用が予想され、高い臨界温度を有する超伝導材料を設計、探索出来ると期待できる。いっぽう、金属ホウ化物は一般に高温で安定であるため、材料創製をするためには新たな精密合成手法の確立が必要で、材料化学、固体物理などからの多角的な視点が必要となる。

本論文は、「新規ホウ化物超伝導体の電子構造設計と探索」と題し、ホウ素を含む共有結合にキャリアが存在する金属ホウ化物において超伝導体を探索した研究結果をまとめたものであり、全6章で構成されている。すべての章において、第一原理電子状態計算を物性の予測と化学結合の理解に活用している。また、対象とする物質系の化学を積極的に調べて結晶構造設計に生かし、多くの新規化合物の合成に成功している。

第1章では、金属における固体電子論の基礎と、第一原理電子状態計算の手法を紹介し、BCS超伝導体における超伝導現象の起源と、 $T_c$ の上昇指針について紹介している。さらに、これまでに見つかった代表的なBCS超伝導体の電子構造と超伝導発現機構を紹介し、特に $MgB_2$ において高い $T_c$ が実現する理由を電子構造と電子-格子相互作用の観点から説明している。

第2章では、金属ホウ化物の化学的な性質に関して、独自の分類と体系化を試みており、特に、金属ホウ化物がホウ素リッチホウ化物と金属リッチホウ化物に分類でき、生成機構が異なるという独自の視点を紹介している。さらに、電気陰性度を用いた共有結合性の説明や単位構造の考察により、3元系ホウ化物を含む多様なホウ化物の結晶構造を説明することに成功している。また第一原理電子状態計算から、超伝導の発現が期待できる金属ホウ化物の組成について検討している。

第3章では、 $MgB_2$ において超伝導を担う $\sigma$ バンドの状態密度を、格子定数の伸長によって改善する試みとして、 $MgB_2$ のMgサイトへイオン半径の大きな希土類元素 $RE=La-Lu$ の置換を試みた結果を報告している。Sc以外の $RE$ をMgサイトに置換させた初めての研究であり、置換量が $RE$ のイオン半径と生成相の安定性に依存すること、電子ドーピングによる $N(E_F)$ の低下、磁性による対破壊、バンド間散乱の増強により $T_c$ が低下すること、特にYb添加試料において顕著な $T_c$ の低下が起こることを報告している。

第4章では、 $MgB_2$ と同様に、ホウ素の共有結合バンドが伝導を担う金属と予測される $KB_6$ について、本質的な物性の解明と、キャリアドーピングによる超伝導化を試みている。まず第一

原理計算から電子構造へのフォノンの影響を評価し、 $\text{KB}_6$  は金属的な物質と予想している。また、ホールドープ  $\text{KB}_6$  として  $\text{K}_{1-x}\text{B}_6$  ( $x=0.02-0.16$ ) の合成、電子ドープ  $\text{KB}_6$  として  $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{B}_6$  ( $x > 0.70$ ) の合成を報告しているが、超伝導の発見には至っていない。また、 $\text{K}_{1-x}\text{B}_6$  の TEM 観察から  $\text{KB}_6$  が絶縁体的挙動を示す原因として、粒界における酸化被膜の存在を指摘している。

第5章では、新規3元系ホウ化物超伝導体の探索について報告している。1次元チャンネル構造をもつ不整合構造ホウ化物を中心に、 $\text{Gd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$  型構造をもつ  $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$  や新規ホウ化物  $\text{Ca}_{1+x}\text{Co}_4\text{B}_4$ ,  $\text{Ca}_{1+x}\text{Ru}_4\text{B}_4$  などの結晶構造と物性を報告している。超伝導体は見つかっていないものの、これらの化合物の物性、特に不整合構造をとる原因について電子構造の観点から説明することに成功している。

第6章では、得られた知見を総括し、結論の工学的重要性と展望を述べている。

以上本研究では、第一原理電子状態計算を化学結合と物性の理解に活用することで、BCS 超伝導発現の要件である金属的伝導と常磁性を満たす多くのホウ化物の設計と合成に成功している。これより、同様の手法による類縁物質の探索が新規超伝導体の発見につながる可能性が考えられ、意義深い研究であると言える。

本論文の内容は、応用化学を基礎とした物性化学、物性物理、低温工学などにまたがる融合学問分野でとして超伝導材料開発に対して大きく貢献するものと期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。