

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                               |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            |                                                                                                                                                                                               |
| Title(English)    | Exploration of new iron pnictide superconductors utilizing high pressure synthesis                                                                                                            |
| 著者(和文)            | 村場善行                                                                                                                                                                                          |
| Author(English)   | Yoshinori Muraba                                                                                                                                                                              |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第9505号,<br>授与年月日:2014年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:細野 秀雄,阿藤 敏行,須崎 友文,平松 秀典,松石 聡                                                                         |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第9505号,<br>Conferred date:2014/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                          |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                               |
| 種別(和文)            | 論文要旨                                                                                                                                                                                          |
| Type(English)     | Summary                                                                                                                                                                                       |

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

|                |       |    |                           |           |      |
|----------------|-------|----|---------------------------|-----------|------|
| 専攻：            | 材料物理学 | 専攻 | 申請学位 (専攻分野)：              | 博士        | (工学) |
| Department of  |       |    | Academic Degree Requested | Doctor of |      |
| 学生氏名：          | 村場 善行 |    | 指導教員 (主)：                 | 細野 秀雄     |      |
| Student's Name |       |    | Academic Advisor(main)    |           |      |
|                |       |    | 指導教員 (副)：                 | 平松 秀典     |      |
|                |       |    | Academic Advisor(sub)     |           |      |

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文 “Exploration of new iron pnictide superconductors utilizing high pressure synthesis” (高圧合成による鉄ニクタイド系新超伝導体の探索) は、2008 年に発見された鉄ニクタイド系超伝導体に関する研究で、高圧合成を駆使して水素化物アニオンを高濃度に含有する新物質の探索を行った成果をまとめたものであり、6 章から構成されている。

#### Chapter 1 “General Introduction”

鉄系超伝導体発見までの経緯、および鉄系超伝導体の特徴 (結晶構造や超伝導特性) に関するこれまでの報告を総括し、本研究の意義・目的を記した。

#### Chapter 2 “High pressure synthesis of the indirectly electron-doped 122 iron superconductor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ with maximum $T_c=22\text{K}$ ”

高圧合成法による  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  への間接電子ドーピングと、その超伝導特性について述べた。 $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  では間接正孔ドーピング ( $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{h}^+$ ) と、直接電子ドーピング ( $\text{Fe}^{2+}(3d^6) \rightarrow \text{Co}^{2+}(3d^7 + e^-)$ ) によって超伝導が報告されている。しかし、間接電子ドーピングに成功した報告は皆無で、理論計算によって電子的不安定性の存在が報告がなされていた。そこで高圧合成により  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の合成を試み、これに成功した。その結果、 $x=0.4$  で最高 22K の  $T_c$  を示すことが分かった。既報の直接電子ドーピング (Co 置換) と間接正孔ドーピング (K 置換) を比較することで、直接/間接というドーピングの様式の違いよりも、ドーピングするキャリア極性が、122 系鉄系超伝導体の  $T_c$  を支配していることを明らかにした。

#### Chapter 3 “Hydrogen in layered iron arsenides: Indirect electron doping to induce superconductivity”

本章では、FeAs 層を含有する新規 1111 系水素化物  $\text{CaFeAsH}$  の合成について述べた。高圧合成法を用い、高圧セル内に試料と共に水素源を配置することにより、 $\text{CaFeAsH}$  の合成に成功した。中性子粉末回折実験 (NPD) の結果、 $\text{CaFeAsH}$  は  $\text{LnFeAsO}$  と同じ結晶構造を有しており、水素イオンはブロック層内のアニオンサイトに組み込まれていることが明らかになった。さらに 10K での NPD の結果、 $\text{CaFeAsH}$  も  $\text{LnFeAsO}$  と同様に低温で正方晶から斜方晶へ相転移することを確認した。また DFT によるバンド計算の結果、基底状態は  $\text{LnFeAsO}$  と同様にストライプ型の AFM 相が安定であること、水素の 1s バンドは完全に占有されており、-1 価に近い状態であることがわかった。以上の結果から、 $\text{CaFeAsH}$  は鉄系超伝導体の新しい母物質になり得ることを示唆した。

#### Chapter 4 “Enhancing the three-dimensional electronic structure in 1111-type iron arsenide superconductors by H-substitution”

1111 型  $\text{CaFeAsH}$  の電子構造と Co ドープで誘起された超伝導物性について考察した。DFT 計算によって、 $\text{CaFeAsF}$  は  $\text{LnFeAsO}$  と類似した 2 次元的なフェルミ面を持つが、 $\text{CaFeAsH}$  はこれらの 2 次元的なフェルミ面に加え、3 次元的なホール面を持つ事が分かった。この 3 次元的なバンドは、水素の 1s 軌道が砒素の 4p 軌道との間に弱い共有結合を作り、間接的に鉄の 3d バンドを変調させたために生じたものである。しかし、Co ドープ時の超伝導特性は、最高  $T_c$  および超伝導が生じる Co 濃度ドーム幅ともに、 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$  と酷似していた。これは 3 次元的なホールフェルミ面と電子面間のネスティング条件が悪いため、電子構造の違いが磁気ゆらぎの発生やそれを媒介する超伝導の特性に殆ど影響を与えないと説明された。

#### Chapter 5 “La-substituted $\text{CaFeAsH}$ superconductor with $T_c = 47\text{K}$ ”

$\text{La}^{3+}$  イオンを  $\text{Ca}^{2+}$  サイトに置換することにより、 $\text{CaFeAsH}$  への間接電子ドーピングを試み、超伝導の発見を見出した結果について記した。 $\text{LnFeAsO}$  へ間接電子ドーピングする際に、H は  $\text{O}^{2-}$  サイトを 50% 以上置換することができる。また、水素化ランタノイド ( $\text{LnH}_{2-3}$ ) は 1111 系のブロック層と同じ蛍石型の結晶構造を持つ。これらの事実から、 $\text{Ca}^{2+}$  サイトを  $\text{La}^{3+}$  で置換することで、 $\text{CaFeAsH}$  への間接電子ドーピングが可能ではないかと考えた。そこで本研究では La ドープ  $\text{CaFeAsH}$  の高圧合成を試み、 $x=0.3$  までの範囲で  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAsH}$  の合成に成功した。その結果、 $x=0.2$  において最高 47K の超伝導を見出した。

#### Chapter 6 “General Conclusions”

高圧合成法を用いることで、122 系および  $\text{CaH-1111}$  への間接電子ドーピングに初めて成功し、その結果、直接および間接電子ドーピング間の  $T_c$  比は 122 系、 $\text{CaH-1111}$ 、 $\text{Ln-1111}$  系の順で大きくなることが明らかとなった。これは各系の Fermi 面が上記の順で二次元的になることを反映している。よって、本研究から鉄系超伝導体においては、異なるドーピング法によって誘起される超伝導特性が電子構造の次元性を強く反映すると結論した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

|                |       |    |
|----------------|-------|----|
| 専攻 :           | 材料物理学 | 専攻 |
| Department of  |       |    |
| 学生氏名 :         | 村場 善行 |    |
| Student's Name |       |    |

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| 申請学位 (専攻分野) :             | 博士 (工学)   |
| Academic Degree Requested | Doctor of |
| 指導教員 (主) :                | 細野 秀雄     |
| Academic Advisor(main)    |           |
| 指導教員 (副) :                | 平松 秀典     |
| Academic Advisor(sub)     |           |

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

In this study, three new iron-based superconductors were successfully synthesized by high pressure synthesis technique and the effect of the electron-doping mode, the crystal structure and the electronic structure on superconducting properties was investigated. Indirectly electron doped  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , which have not been reported due to difficulty of synthesis under ambient pressure, was successfully fabricated by high pressure synthesis. In 122-system,  $T_c$  for indirectly electron doped case (La) is comparable to that for directly electron doped case (Co). The reason for this small difference in electron doping mode, either direct or indirect is probably that even the element substitution to blocking layer provides the perturbation for conducting layer due to 3-dimensional electronic structure in 122-system. In addition,  $\text{CaFeAsH}$  in which block layer are fully occupied by  $\text{H}^-$  are successfully synthesized as new parent material for iron-based superconductor and electron doped  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAsH}$  and  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsH}$  were synthesized by high pressure synthesis. The maximum  $T_c$  (47 K) in La-substituted  $\text{CaFeAsH}$  are two times higher than that (23 K) of direct electron doped  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsH}$ . Although  $\text{CaFeAsH}$  has the same structure as 1111-type  $\text{LnFeAsO}$  and  $\text{CaFeAsF}$  with two-dimensional electronic structures, the calculated Fermi surface of  $\text{CaFeAsH}$  is a small three dimensional hole pocket due to weak covalent bonding. Considering the dimensionality of electronic structure in iron-based superconductor, in the order of  $\text{AeFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaFeAsH}$ , and  $\text{LnFeAsO}$  ( $\text{CaFeAsF}$ ), two dimensionality of electronic structure in  $\text{AeFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaFeAsH}$ , and  $\text{LnFeAsO}$  ( $\text{CaFeAsF}$ ) is increased. With increasing two-dimensionality,  $T_c$  for indirectly electron doped case to that for directly electron doped case ratio become large. In other words, difference in  $T_c$  between indirectly electron doped case and directly electron doped case become larger with increasing two-dimensionality. In this study, I concluded that the difference in superconducting properties between indirectly electron doped and directly electron doped case is caused by the dimensionality of the electronic structure.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).