

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ペロブスカイト型の厚いブロック層をもつ鉄系超伝導体の単結晶作製と異方的物性評価
Title(English)	Crystal Growth and Anisotropic Properties of Iron-based Superconductors Having Thick Perovskite-type Blocking Layers
著者(和文)	片桐隆雄
Author(English)	Takao Katagiri
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9492号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:笹川 崇男,東 正樹,吉本 護,舟窪 浩,中村 一隆
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9492号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

## 博士論文要約

鉄系超伝導体は発見以来盛んに研究が行われ、様々な物質群が見出されてきた。中でもペロブスカイト型の厚いブロック層を有する鉄系超伝導体が近年、数多く発見されている。これらの物質は比較的高い超伝導転移温度  $T_c$  を有している点、また2次元性の高い結晶構造であるため、常伝導状態および超伝導状態において非常に異方的な物性を持つことが予想される点から注目されている。しかし、単結晶を用いた研究はほとんどされていない。本研究では、 $\text{Ca}_{n+1}(\text{Mg,Ti})_n\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{3n-1}$  や  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  の単結晶育成に挑み、磁場中での磁化および抵抗率測定を通して超伝導状態の異方性を評価することで、鉄系超伝導体における結晶構造と異方性の関係を系統的かつ定量的に検証し、その異方性と応用において重要な臨界電流密度  $J_c$  の関係を明らかにした。

第1章“General Introduction”では、本研究の背景および目的を述べた。はじめに、超伝導に関して述べ、鉄系超伝導体の種類およびその特徴を紹介した後、鉄系超伝導体の結晶構造と異方性の関係について言及した。最後に本研究の目的を述べた。

第2章“Experimental”では、本研究で用いた単結晶の構造解析方法および超伝導特性の評価方法を述べた。

第3章“Results in  $\text{Ca}_{n+1}(\text{Mg,Ti})_n\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{3n-1}$  Superconductors”では、 $\text{Ca}_{n+1}(\text{Mg,Ti})_n\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{3n-1}$  の単結晶育成方法および超伝導特性とその異方性に関して述べた。はじめに、ホモロガス化合物  $\text{Ca}_{n+1}(\text{Mg,Ti})_n\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{3n-1}$  におけるこれまでの研究を紹介した。まず、単結晶の育成条件の最適化を行い、FeAs をセルフフラックスとし、アルミナるつぼを用いることや二重石英封管を行うこと、そして成長条件の最適化を行うことは大型な単結晶を得る上で重要であることを明らかにした。得られた単結晶を用いて、単結晶 X 線回折を行ったところ、結晶毎に  $c$  軸長が異なり、様々な組成の単結晶になっていることが確認された。その結果、一つのバッチから  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Ti})\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_2$  ( $n=1$ )、 $\text{Ca}_4(\text{Mg,Ti})_3\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_8$  ( $n=3$ )、 $\text{Ca}_5(\text{Mg,Ti})_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$  ( $n=4$ ) の単結晶が得られた。その中で大型な単結晶が得られた  $\text{Ca}_5(\text{Mg,Ti})_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$  の超伝導特性とその異方性を評価した。抵抗率測定から常伝導状態の抵抗は金属的な振舞であり、 $T_c$  はオンセットで 41 K、ゼロ抵抗で 34 K であることを確認した。磁場を増大させるとオンセットはあまり動かず、ゼロ抵抗は低温にシフトするというブロードニング的な挙動が観測された。シフト量は  $H//c$  の方が  $H//ab$  に比べて顕著であった。この結果から、超伝導特性が大きな異方性を持つことが明らかにした。磁場中での抵抗率の角度依存性を測定し、異方的 Ginzburg-Landau 理論を用いることで、より定量的に異方性パラメータを見積もった。その結果、異方性パラメータ  $\Gamma$  は 80~180 となり、これまで観測されている鉄系超伝導体の中で最大の異方性を持つことがわかった。

第4章“Results in  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  Superconductors”では、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  の単結晶育成方法および超伝導特性とその異方性に関して評価し、酸素量依存性を評価することにより電子相

図を決定した。単結晶育成としてはフラックス法を用いて、アルミナるつぼや二重石英封管を用いること、さらには得られた小さな結晶を種結晶とし、もう一度同じ作業を繰り返すことにより、大型な単結晶を得た。抵抗率測定からオプティマム組成である  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$  の  $T_c$  はオンセットで 33 K、ゼロ抵抗で 27 K であることがわかった。また磁場を増大させていくとブロードニング的に超伝導転移がシフトしていくことから、異方性は大きそうであることがわかった。異方的 Ginzburg-Landau 理論を用いて、異方性パラメータを定量的に決定した。その結果、異方性パラメータは 20 程度となり、これは第 3 章で観測された  $\text{Ca}_5(\text{Mg,Ti})_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$  の異方性よりは小さいが、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  系や  $\text{NdFeAsO}$  系に比べると大きいことを明らかにした。次に、仕込み組成を変えることにより酸素欠損量を変化させ、超伝導特性のキャリア濃度依存性を評価した。それぞれの単結晶において、単結晶 X 線回折を用いて格子定数を決定すると、酸素欠損量によらず、結晶構造はほとんど変化しないことを明らかにした。抵抗率測定から、 $T_c$  は酸素欠損に伴い、低下していき、 $\delta=0.75$  において超伝導を示さなくなることが明らかになった。また、磁場中での抵抗率の角度依存性から異方性パラメータを見積もると 20 程度となり、酸素を欠損させていっても異方性はほとんど変化していないことが明らかとなった。磁化測定から酸素を欠損させた組成において、強磁性が発現することを見出し、超伝導と強磁性が共存する特異な超伝導体であることを明らかにした。またそれぞれの組成において、キュリー温度を決定し、 $T_c$  と共にまとめることにより、電子相図を決定した。

第 5 章“General Discussion”では、本研究全体を通して総合的な議論を述べた。第 3 章、第 4 章で見積もった異方性パラメータが結晶構造と密接な相関があることがわかった。その結果、異方性パラメータはブロック層の厚さで見積もることができることを明らかにした。また、1 層毎の厚さは大きく変わらないことから、単純にブロック層の枚数のみで異方性パラメータを予測することができる新たな一般則を提案した。異方性は応用において重要である臨界電流密度  $J_c$  に大きな影響を及ぼすことを実験結果から系統的に示した。異方性が大きくなるに伴って、 $J_c$  は急速に劣化したが、これは厚いブロック層中では超伝導のコヒーレンスが失われており、パンケーキ状になっているためだと考察した。一方でブロック層に注目すると、酸素を欠損させた  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$  ではブロック層が強磁性を発現していると考えられ、第一原理計算との比較からブロック層は強磁性絶縁体である可能性が高いと考察した。この系はブロック層が厚いため、超伝導と絶縁体が自然に積層した固有ジョセフソン接合になっている可能性がある。さらには酸素を欠損させることで強磁性を発現することから、これまで存在していなかった強磁性固有ジョセフソン接合を研究できる。そこで展望として、メサ構造の作製および評価を行うことを提案した。

第 6 章“Summary”では、論文全体の総括を述べた。