

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), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9505号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 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), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9505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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	村場善行	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	細野秀雄	教授	審査員	松石聡	准教授
	審査員	阿藤敏行	准教授			
		須崎友文	准教授			
		平松秀典	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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ト系新超伝導体の探索) は、2008 年に発見された鉄ニクタイト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” では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・目的を記している。

Chapter 2 “High pressure synthesis of the indirectly electron-doped 122 iron superconductor La-substituted SrFe_2As_2 with $T_c = 22 \text{ K}$ ” では、高圧合成法による SrFe_2As_2 への間接電子ドーピングと、その超伝導特性について記述している。 SrFe_2As_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 ($\text{Fe}^{2+} (3d^6) \rightarrow \text{Co}^{2+} (3d^6) + e^-$) によって超伝導が報告されていたが、間接電子ドーピングに成功した報告は皆無で、理論計算では電子的不安定性の存在が指摘されていた。そこで申請者は高圧合成により $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の合成を試み、これに成功している。その結果、 $x=0.4$ で最高 22 K の T_c を示すことを見出している。既報の直接電子ドーブ (Co 置換) と間接正孔ドーブ (K 置換) を比較することで、直接/間接というドーピング様式の違いよりも、ドーブするキャリア極性が、122 系鉄系超伝導体の T_c を支配していると結論している。

Chapter 3 “1111-type hydro arsenide CaFeAsH : a possible candidate for a parent compound of iron-based superconductors” では、 FeAs 層を含有する新規 1111 系水素化物 CaFeAsH の合成について記している。高圧セル内に試料とともに水素源を配置することにより、 CaFeAsH の合成に成功している。中性子粉末回折実験 (NPD) より CaFeAsH は 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している。さらに 10 K での NPD の結果、 CaFeAsH も LnFeAsO と同様に低温で正方晶から斜方晶へ転移することを確認している。また DFT によるバンド計算の結果、基底状態は 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を明らかにした。以上の結果から、 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ている。

Chapter 4 “Superconductivity of $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsH}$: Enhancement of 3-dimensionality in 1111-type iron arsenide via hydrogen substitution” では、1111 型 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ている。CaFeAsFはLnFeAsOと類似した2次元的なフェルミ面をもつが、CaFeAsHはこれらの2次元的なフェルミ面に加え、3次元的なホール面が存在することをDFT計算によって見出している。この3次元的なバンドは、水素の1s軌道がヒ素の4p軌道との間に弱い共有結合を作り、その結果で鉄の3dバンドを変調させたために生じるとしている。Coドーピング時の超伝導特性は、最高 T_c および超伝導が生じるCo濃度ドーム幅ともに、CaFe_{1-x}Co_xAsFと酷似していた。これは3次元的な正孔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される超伝導の特性に殆ど影響を与えないと解釈している。

Chapter 5 “La-substituted hydro arsenide CaFeAsH superconductor with $T_c = 47$ K” では、La³⁺イオンをCa²⁺サイトに置換することにより、CaFeAsHへの間接電子ドーピングを試み、超伝導の発現を見出した結果について記している。LnFeAsOへ間接電子ドーピングする際に、HはO²⁻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(LnH₂₋₃)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、Ca²⁺サイトをLa³⁺で置換することで、CaFeAsHへの間接電子ドーピングが可能ではないかと発想している。そこでLaドーピングCaFeAsHの高圧合成を試み、 $x = 0.3$ までの範囲でCa_{1-x}La_xFeAsHの合成に成功し、 $x = 0.2$ において最高47 Kの超伝導を見出している。

Chapter 6 “General Conclusions”では、本研究で得られた結果について総括している。

以上、本研究では高圧合成法を駆使することで、これまでキャリアドーピングが困難であった鉄ニクタイトへのドーピングや水素化物イオンを高濃度に含有する新物質の合成とその電子状態の特徴を明らかにしている。これらの知見は鉄系超伝導体の物質科学の進展に明確な寄与をなすものである。よって、博士(工学)に値すると判断される。