

氏名（本籍地）	出口 啓太（長崎県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 6842 号
学位授与年月日	平成26年 3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

層状カルコゲナイド化合物の合成と超伝導特性に関する研究

主査	筑波大学教授	工学博士	三木 一司
副査	筑波大学教授	工学博士	喜多 英治
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	小林 伸彦
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	高野 義彦

論 文 の 要 旨

本論文は近年発見された層状構造を持つ超伝導である鉄カルコゲナイド系超伝導体および硫化ピスマス系超伝導体に着目し、その超伝導特性の向上に関する研究である。鉄カルコゲナイド系超伝導体は、母物質が二元系でブロック層が無いという特徴から鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造である。これは実験と理論の比較を容易にするため、鉄カルコゲナイド系は鉄系超伝導の発現メカニズムを議論するうえで最適な物質として注目されている。ところが、鉄カルコゲナイド系を実際に合成すると層間に過剰鉄が存在することが知られている。これまでの理論計算および実験結果から、過剰鉄は伝導層に電子を供給しフェルミ面の構造を変化させることで、超伝導発現を阻害することが明らかとなっている。そのため、過剰鉄量の多い  $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$  超伝導体はフィラメンタリーな超伝導しか現れない。過剰鉄による超伝導阻害効果を抑制出来れば、バルク超伝導が現れるのではないかと考え、超伝導特性を向上させる手法の開発を試みた。

合成直後は超伝導が発現しない  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  試料を用いて研究を行った結果、酸素アニール、酒アニール、硫黄アニールというメカニズムの異なる 3 つのアニール効果を発見し、バルク超伝導化に成功した。はじめに見出したのが酸素アニール効果である。試料を大気中に置くと超伝導特性が徐々に向上していく現象を発見し、その原因が酸素にあることを突き止めた。これは酸素が層間にインターカレートすることで、過剰鉄による電子ドーブを抑制した結果、超伝導特性が向上していた。このメカニズムは酸素アニールした試料から酸素を取り除くと過剰鉄効果が再び現れたことから明らかになった。次に我々は試料をワインやビール等の酒に漬け、 $70^\circ\text{C}$  で 24 時間加温すると超伝導特性が向上する効果を発見した。酒アニール効果の原因物質の解明に取り組んだところ、酒の中に含まれているリンゴ酸などの有機酸が寄与していることがわかった。更に、アニール後の溶液に着目し分析を行ったところ、過剰鉄が試料から溶出していることが明らかになった。つまり酒・有機酸アニールによる超伝導特性の向上

は過剰鉄のデインターカレーションによって発現したといえる。硫黄アニールでは、試料の一部に  $\text{FeS}_2$  相が新たに形成されていることが確認された。このとき、鉄カルコゲナイド相では過剰鉄の量が減少していることがわかった。これは、 $\text{FeS}_2$  を形成する際に、鉄カルコゲナイド相の過剰鉄がデインターカレーションされたために、バルク超伝導が発現するというメカニズムを示している。

これまでの理論や中性子実験等の報告から、鉄カルコゲナイド系は層間に存在する過剰鉄によって超伝導が抑制されていると示唆されていたが、本研究によって過剰鉄効果を抑制すると実際に超伝導特性の向上が行えることが明らかとなった。バルク超伝導が発現した鉄カルコゲナイド系を用いることで、過剰鉄によって抑制されていたこの系本来の性質を理解することができるため、今後更なる知見が得られるとともに応用化に向けた研究が進展することが期待できる。

近年発見された硫化ビスマス系超伝導体は、層状構造を有する新規な超伝導体であるため大変注目されている。硫化ビスマス系で見られるブロック層と超伝導層の積層による結晶構造は、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体と非常に似ており、優れた超伝導特性が期待できる。本研究では硫化ビスマス系のなかでも  $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  超伝導体に着目し研究を進めた。 $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  は、ブロック層の  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  構造が鉄系超伝導体と非常に類似していることから、 $\text{Ln}$  サイトの置換が可能ではないかと考えられ、実際に多くの類似超伝導体の開発が成功している。我々は  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  系試料に高圧アニールを施すと  $T_c$  が 2.7 K から 10 K まで上昇することを発見したが、最適な F ドープ量や高圧アニールによる結晶構造の変化に関して詳細は明らかになっていなかった。そこで、様々な F ドープ量の試料を作製し、高圧アニール処理によって超伝導特性や結晶構造がどのように変わるか研究を行った。その結果、高圧アニール処理した  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の超伝導転移温度は F ドープ量の増加に伴い高くなっていき、 $x = 0.5$  において最大値 10.7 K を示す事を見出した。結晶構造の変化を追う為、粉末 X 線回折測定を行ったところ、高圧アニールによって  $c$  軸長は顕著に短縮するが、 $a$  軸長は大きな変化を示さないことがわかった。これは試料に不均一な圧力がかかっていることを示唆しており、これが超伝導特性の向上に寄与している可能性がある。理論計算からも硫化ビスマス系の超伝導転移温度は局所構造と関係していると示唆されていることから、今後、単結晶試料による 1 軸圧での測定を行うことで、更なる詳細が明らかになると考えられる。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

近年大変注目を集めている鉄系超伝導であるが、その中でも、鉄カルコゲナイド系は、結晶構造が超伝導層のみで構成されており、層間にブロック層を含まないシンプルな結晶構造であるため、鉄系超伝導の発現メカニズムを明らかにするためにも大変注目される超伝導体である。この超伝導体は、 $\text{FeTe}$  に近い組成では特に、バルクな超伝導が現れにくく、その原因が過剰鉄であることが理論を中心に明らかになっ

てきたが、具体的な実験例は少なかった。本論文では、様々なアニール手法を用いて、バルクな超伝導を発現することに成功した。なかでも、酸素アニール、酒アニール、硫黄アニールは、それぞれ大変独創的な研究であり、それぞれ異なるメカニズムで過剰鉄の超伝導阻害効果を抑制することを明らかにした。これらの発見は、鉄系超伝導体に、どのようにしてバルクな超伝導を発現させるかを基礎から明らかにするもので、この知見は基礎研究から応用まで幅広く発展可能な成果である。さらに、硫化ビスマス系超伝導体の開発にも取り組み、鉄系にとどまらず様々な超伝導材料開発に取り組み、合成や評価で多くの成果を上げたことは、高く評価できると思う。

#### 〔最終試験結果〕

平成26年 2月 14日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。