

氏名	山下 愛智
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博 甲 第 8984 号
学位授与年月日	平成 31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	電気化学法による鉄カルコゲナイド超伝導体の合成
主査	筑波大学教授 (連係大学院) 博士 (理学) 高野 義彦
副査	筑波大学教授 (連係大学院) 博士 (工学) 武田 良彦
副査	筑波大学教授 博士 (工学) 長谷 宗明
副査	筑波大学准教授 博士 (理学) 小林 伸彦

論 文 の 要 旨

本博士論文は、安価で簡便な超伝導テープ線材の作製法確立のために、電気化学法を用いた鉄カルコゲナイド系超伝導体の合成について研究したものである。従来の銅酸化物系超伝導体を用いた線材作製では、銅酸化物系超伝導体の特性上、複雑かつ精密な成膜工程が必要とされる。大掛かりな装置や維持費、製造工程の複雑さ、また、貴金属やレアアースの使用に伴い、コスト面が普及の課題となっている。著者は、この課題を解決すべく、簡便で安価な超伝導線材の作製に向けた電気化学法を用いた鉄カルコゲナイド系超伝導体の合成法の開発を行った。電気化学法は、原料を溶かした電解液に電極を浸し、負の電圧を印加するだけで、還元反応により負極表面に試料が堆積させられる。PLD 法などと比較して、高真空などの特殊な環境を必要とせず、装置自体も安価であり、大面積に試料が合成できる特徴がある。更に、連続的に導電性のテープ基板を溶液に送り込めば、理想的には一工程で超伝導線材が作製可能である。これにより、簡便で安価に超伝導線材を生産できる可能性がある。著者は、電気化学的に合成する超伝導体として、FeSe を母物質とする鉄カルコゲナイド系超伝導体に着目した。FeSe は超伝導が壊れる磁場である 上部臨界磁場 (H_{c2}) が約 37T と非常に高く、優れた超伝導特性を有する。また、Se の一部を Te に置き換えることで T_c は 15 K 程度まで上昇する。さらに FeSe の T_c は圧力の印加や層間へのアルカリ金属イオンの挿入により 40 K まで上昇する。そのため、堆積させた FeSe に対して、さらに電気化学的にアルカリ金属イオンを挿入することで 40 K 程度の T_c を有する超伝導線材の作製も将来的には期待できる。そのため、電気化学法を用いた鉄カルコゲナイド系超伝導線材の作製法が確立出来れば、将来的に高い T_c を有する超伝導線材の低コスト生産への発展が期待できる。

本博士論文の核となる第3章では、電気化学堆積法によるFeSe超伝導体の合成について述べられている。FeSe超伝導体は、鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を有する。また、構成元素が2元素のみであり、出発原料が水に可溶であることから電気化学的な堆積に適している。著者は、電気化学法による鉄カルコゲナイド系超伝導線材の作製法の確立に向けた実験的な試みを行った。電気化学法による超伝導体合成に関する先行研究では、溶液の温度は室温に固定されており、溶液温度の影響は検討されておらず、反応に時間を要していた。そこで、溶液温度を変えた際の最適な合成条件の探索を行った。溶液温度と印加電圧値を様々に変え、FeSe単相が得られる条件を探索した結果、ITO (Indium Tin Oxide) 基板、RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) テープのいずれを用いた場合でも溶液温度が上昇するほど結晶性が向上する傾向が見られた。また、溶液温度70°C付近が溶液の蒸発などを抑えて反応が行え、結晶性の良い試料が得られる最適な条件であることを見出した。さらに、試料を堆積させる基板をITO基板からRABiTSテープに変えることで、より低い電圧値で結晶性の良い試料が得られる条件を見出した。これにより、溶液の電気分解などの副反応を抑えて合成が可能となり、より効率的にFeSe超伝導体を作製可能となった。しかしながら、これまでのところ、電気抵抗測定により超伝導転移を観測した結果は報告されておらず、超伝導線材として使用する上でゼロ抵抗の実現は重要な課題となっている。著者は、用いている溶液のpH値が2.1と酸性であり、溶液温度も比較的高いことから、基板を溶液に浸した際、基板の表面状態が溶液の影響により変化するのではないかと着想した。そして、電圧印加前の基板の表面状態に着目し、基板を溶液に浸してから電圧を印加するまでの浸漬時間が基板表面の初期状態に及ぼす影響を検証した。電圧を印加せずに基板を溶液に浸し、表面の組織観察と組成分析を行ったところ、溶液に浸っていた個所にSeが堆積していることを明らかとした。このSe膜の形成により基板とFeSe試料との密着性の阻害や基板表面の初期状態の変化が懸念された。この問題を解決するため、基板を溶液に浸す前に、電圧を印加し、電圧が安定した後に、瞬時に溶液に浸してFeSeを堆積させることで、Se膜の形成を抑制して反応を行った。また、浸漬時間がFeSeに及ぼす影響も併せて検証した。組成分析の結果、浸漬時間が長いほど試料の組成が化学両論比から外れていく傾向が見られ、Fe:Se比が1:1の試料を得るには、浸漬時間を極力無くすることが重要であることを明らかにした。さらに、浸漬時間を極力無くした試料において、約8.4 Kで超伝導転移を観測し、約2.5 Kでゼロ抵抗を実現することに成功した。

審 査 の 要 旨

[批評]

山下愛智氏は、電気化学反応を促進する上で、溶液温度の向上が重要であることに着目し、様々に溶液温度を変えた際の電圧値などの電気化学条件を探索することで、従来よりも短時間で結晶性の良い試料が得られることを実証した。さらに、堆積プロセスを改善することで、電気化学合成のみでゼロ抵抗を示す試料を得ることに成功し、電気化学法により鉄カルコゲナイド系超伝導線材が作製できる可能性を実験的に示したことの価値は大きい。このような簡便かつ安価な手法でテープ状超伝導線材の試作に成功するとともにゼロ抵抗の観測まで成功した例は他になく、本研究は極めて独創的であり、世界に先駆ける

研究成果であるといえる。

本審査においては、研究テーマの着想や実験の詳細、および関連する学問の基礎から応用に関する知見について多角的に質疑応答を繰り返すことにより、本人の学識が博士に値するものであることを確認した。さらに、本論文の主となる成果は国際学術誌に掲載されており、研究内容の高さとオリジナリティーを実証するものであるとともに科学技術の普及と発展に寄与している。

〔最終試験結果〕

2019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。