

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 焼田 裕之

超伝導材料は様々な応用分野を持ち、今後も更にエネルギー・環境問題に貢献することが期待されている。中でも 2008 年に発見された鉄系超伝導体は銅酸化物高温超伝導体に次ぐ超伝導転移温度 (T_c) と高い上部臨界磁場を持ち、今後の応用が期待されている物質群である。一方で高 T_c と低異方性を両立した物質が存在しないこと、化学的な不安定性など様々な欠点も存在する。本研究ではこれらを解決した鉄系超伝導体の新しい実用材料候補を見出そうとするものである。

第 1 章では本論文の序論として、超伝導体及び超伝導体探索の歴史、鉄系超伝導体に関するこれまでの研究について概説されている。

第 2 章では本研究の目的と方針について述べており、本研究の物質探索に当たって参考にした関連研究、及び物質探索の指針について説明されている。

第 3 章では本研究で用いた試料合成方法及び各評価手法についての詳細が述べられている。

第 4 章では、新超伝導体(Ca,Pr)FeAs₂の発見までの経緯及び構造・電子構造の特徴についてまとめられている。予備実験として行った(Ca,Pr)Fe₂As₂単結晶の評価から超伝導を発現している異相を見出したこと、様々な組成・合成条件で試料を作製することで超伝導を発現する単結晶試料の作製に成功し、TEM 観察と構造解析により構造を決定したことが述べられている。発見された(Ca,Pr)FeAs₂は鉄系超伝導体では初となる単斜晶の構造を有しており、FeAs 層、(Ca,Pr)層及び As チェーン層より成り立っていることが明らかにされた。As チェーン層中の As は-1 価として存在し、As 同士が共有結合で繋がったネットワーク形成しており、これも鉄系超伝導体としては初めての例である。

第 5 章では、第 4 章で報告された(Ca,RE)FeAs₂の高特性化の試みがまとめられている。高圧合成法を用いた試料作製により不純物が低減できること、Fe サイトに Co などの遷移金属を部分置換することによりキャリアドーピングを行い、超伝導特性の改善に成功したことが述べられている。高圧合成で作製した La、

Co 共ドーピング試料は 39 K と高い T_c を持ち、かつ高い臨界電流密度も併せ持つことを示した。

第 6 章では RE を変えて作製された $(Ca, RE)FeAs_2$ の超伝導特性について述べられている。高圧合成法を用いることで $RE = La \sim Tb$ で $(Ca, RE)FeAs_2$ を合成できることが明らかにされた。また、すべての RE で Fe サイトに Co や Ni をドーピングすることで超伝導特性が向上すること、これらが電子ドーピングとして働いていることが報告された。 RE^{3+} のイオン半径の違いにより T_c や超伝導面間距離が系統的に変化すること、一方で $RE = Eu$ の場合のみ Eu^{2+} , Eu^{3+} が共存するために傾向から外れた物性を示すことが明らかにされた。

第 7 章では、 $(Ca, RE)FeAs_2$ 合成時に生成する不純物低減の試みについて述べられている。様々な条件下での試料作製を試み、仕込み RE 量を増やすことや $Fe \cdot As$ の組成を変化させることで不純物を低減できること、高濃度 RE ドーピング試料は非超伝導となるが、Co を共ドーピングすることで再び超伝導が発現することなどが明らかにされた。

第 8 章では $(Ca, RE)FeAs_2$ 周辺物質の探索として $LaFeSb_2$ 相の単相化、Fe サイトの全置換及び Ca サイト置換の結果について述べられている。また $(Ca, RE)FeAs_2$ の派生物質として共同研究者により発見された $(Eu, RE)FeAs_2$ についても報告されている。

第 9 章では本研究のまとめ及び今後の展望が述べられている。超伝導体の応用のためには高 T_c かつ低異方性であることが望ましいが、従来鉄系超伝導体では高 T_c の物質は高異方性、低異方性の物質は低 T_c であるという問題があった。本研究で見出された $(Ca, RE)FeAs_2$ はブロック層に共有結合性のネットワークを持つためにこの傾向に従わず、高 T_c と低異方性が両立することが示されており、これは鉄系超伝導体として初の例である。よって本論文で見出された $(Ca, RE)FeAs_2$ は新しい構造を持つ鉄系超伝導体であるということに留まらず、今後の鉄系超伝導体の実用化に当たって非常に重要な知見を与えるものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。