

博士論文審査報告書

氏名	土屋 優 (ツヤ ユウ)
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	博理第 99 号
学位授与報告番号	甲第 295 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条 1 項該当
論文題目	鉄系超伝導体及びその関連物質の鉄の電子状態の研究
論文審査委員	(主査) 教授 小林 寿夫 (副査) 教授 赤浜 裕一 (副査) 教授 住山 昭彦 (副査) 教授 田中 義人 (副査) 教授 水木純一郎

(関西学院大学理工学部)

1. 論文内容の要旨

近年発見された鉄系高温超伝導体は、その超伝導転移温度が銅酸化物高温超伝導体以外で初めて $T_c \sim 50$ K を超え、他の鉄系高温超伝導体物質の探索や超伝導発現機構の解明を目指して活発に研究が進められている。その結果現在、配位子と混成した鉄原子 $3d$ バンドが、超伝導発現機構において重要な役割を担っていることが明らかとなってきた。しかし、その混成を制御した環境下での鉄系高温超伝導体での鉄の電子状態の詳細は明らかとなっていない。さらに、本論文の研究対象物質である $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Ch}_2$ ($A: \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{Ch}: \text{S}, \text{Se}$) は、温度で ($T_s \sim 580$ K) 半導体相を含んだ自発的相分離を示すことから、銅酸化物高温超伝導体との関連においても注目されている。本論文の目的は、純良単結晶試料の育成から始め、元素選択的手法を用いて圧力・温度により混成を制御した環境下で鉄系超伝導体及びその関連物質での鉄の電子状態の詳細を明らかにすることである。

試料作製において申請者は、これまでのフラックス法での育成条件を改良することで純良単結晶試料の育成に成功した。特に、 LiFeAs 試料ではフラックスに Li_7Sn_2 化合物を用いることで、低融点リチウム原子の蒸発を抑え、最も超伝導温度の高い純良単結晶試料の育成に成功した。

^{57}Fe メスバウア分光法や近年の放射光施設の充実により測定精度が向上した高圧力下 X 線回折法及び低温・高圧力下 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法などを用いて、育成された純良単結晶試料 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Ch}_2$ と LiFeAs での伝導性と鉄の電子状態との関連について詳細な研究を行った。 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$ では、相分離による鉄原子欠損の秩序化で観測される超格子回折線の圧力依存性から、鉄原子欠損秩序の消失と不連続な体積変化を伴う圧力誘起構造相転移が 5.9 GPa で起こることを初めて見出した。さらに低

温・高圧力下 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱など測定結果から、この構造相転移により相分離は消失し $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$ が非磁性金属状態になることも実験的に明らかにした。

申請者は、鉄の電子状態を明らかにするために原子核と電子間の相互作用を決める超微細相互作用定数（センター・シフトと四重極分裂）に注目した。そこで、 ^{57}Fe メスバウア分光法及び圧力下 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法より $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Ch}_2$ の ^{57}Fe のセンター・シフトと四重極分裂を精度良く求めた。さらに、過去の FeSe 系高温超伝導体の実験結果を含めて議論することにより、これらの超微細相互作用定数と伝導性及び超伝導転移温度に強い相関があることを初めて示した。この相関は、鉄原子の $3d$ 電子数と占拠されている $3d$ バンドの対称性が超伝導の発現及び超伝導転移温度に強く関与することを実験的に示す結果である。

2. 論文審査結果

本論文は、鉄系高温超伝導体及びその関連物質での鉄の電子状態と伝導性及び超伝導転移温度との関係を解明することを目的としている。対象とする化合物を $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Ch}_2$ と LiFeAs とし、配位子 p バンドと鉄原子 $3d$ バンドの混成を制御した環境下での元素選択的実験手法を用いて、目的の達成を目指した。

申請者は、試料育成条件を改良したフラックス法により、純良な単結晶試料を育成することに成功した。修士課程の LiFeAs の研究に引き続き、申請者は自発的相分離を示す $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Ch}_2$ に注目した。高圧力下 X 線回折法による構造解析と低温・高圧力下 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法を用いることで、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$ が 5.9 GPa で自発的相分離状態が消失し非磁性金属状態になることを発見した。さらに、 ^{57}Fe メスバウア分光法及び圧力下 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法より $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Ch}_2$ の ^{57}Fe のセンター・シフトと四重極分裂を精度良く求め、現在までに得られている FeSe 系超伝導体の実験結果を合わせて議論した。その結果、これらの超微細相互作用定数と伝導性及び超伝導転移温度に強い相関があることを初めて示した。この相関から、超伝導状態の鉄の電子状態を考察し、占拠された $3d$ バンドの対称性が超伝導発現及び超伝導転移温度に強く関与していることも指摘した。

以上のように、本論文の成果は、近年発見された鉄系高温超伝導体における超伝導発現機構と鉄の電子状態と関係を議論する上で、超微細相互作用から得られる電子状態情報が重要な示唆を与えることを示す知見である。さらに、本研究成果は、圧力により混成バンド制御を行う今後の物性研究にも示唆を与えるものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成29年1月24日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。