

氏名	郑璐
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第5223号
学位授与の日付	平成27年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Syntheses and characterisations of new metal-doped iron chalcogenide superconductors (新規な金属ドーブ鉄カルコゲナイド超伝導体の合成と評価)
論文審査委員	教授 久保園 芳博 教授 黒田 泰重 教授 横谷 尚睦 准教授 工藤 一貴

学位論文内容の要旨

In this Doctor thesis, the author reports on superconductivity of metal doped $\text{FeSe}_{1-z}\text{Te}_z$ ($0 \leq z \leq 1$), $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}_{1-z}\text{Te}_z$, synthesised using a liquid NH_3 technique. The first purpose of this study is to clarify systematically the chemical and physical properties of superconducting $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}$ materials. For this purpose, various $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}$ materials were synthesised using the liquid NH_3 technique, and their magnetic and transport properties were investigated in wide pressure and temperature ranges. The incorporation of NH_3 and Cs in FeSe provided the T_c as high as 31.2 K which is higher by 3.8 K than that, 27.4 K, of non-ammoniated Cs_xFeSe [1]. The T_c decreased with increasing pressure up to 3.2 GPa.

The second purpose is to determine the parameters dominating the T_c in $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}$. Throughout this study, it was found that the T_c was scaled with the FeSe plane spacing, and that the FeSe plane spacing was closely associated with the location of metal atoms. This shows the importance of an increase in Fermi nesting caused by the increase in two-dimensionality in $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}$.

The third purpose of this study is to determine the exact structure of metal doped FeSe. The exact crystal structure of $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_x\text{FeSe}$ was determined by Rietveld refinement for the X-ray diffraction pattern at low temperature; the space group was $I4/mmm$. The Cs atom occupied the $2a$ site, while the N of NH_3 occupied the $4c$ site; this structure is called as ‘on-centre structure’. This structure is different from that of $(\text{NH}_3)_y\text{Li}_x\text{FeSe}$ [2] in which the N atom occupied $2a$ site and the Li atom occupied $4c$ and $2b$ site, which is called ‘off-centre-structure’.

Two superconducting phases exhibiting the T_c of 32 and 45 K were discovered in $(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$, *i.e.*, multiple superconducting phases were confirmed. To clarify the origin of presence of two superconducting phases, the x dependence of T_c was investigated in $(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$, showing that the low- T_c and high- T_c phases were produced in the low- x and high- x ranges, respectively. The author concluded from the analogy of the T_c and c of each phase of $(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$ with those of $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_x\text{FeSe}$ or $(\text{NH}_3)_y\text{Li}_x\text{FeSe}$ that the on-centre structure in the low- T_c phase changed to the off-centre structure in the high- T_c phase with increasing x .

Furthermore, the author investigated the behaviour of T_c in both phases of $(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$ under high pressure and the isotope effect of T_c using $(\text{ND}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}$. The isotope effect showed that NH_3 did not play an important role in superconductivity. The syntheses and characterisations of $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ materials were also performed.

[1] A. Krzton-Maziopa *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter, **23**, 052203 (2011).

[2] M. Burrard-Lucas *et al.*, Nature Mater. **12**, 15 (2013).

論文審査結果の要旨

Lu Zheng氏は、液体アンモニア法を使って鉄カルコゲナイド物質 (FeSe) への多様な金属原子の挿入に成功し、得られた超伝導体の超伝導転移温度(T_c)とFeSe層間隔の間にはっきりした相関関係があることを見いだした。また、Naを挿入したFeSe ($(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$) においては、2種類の超伝導相が存在することを見いだした。この2種類の超伝導相の出現が何に起因するかを調べるために、Naの挿入量を変えながら T_c の変化を調べると、Naの量が多い場合に層間隔が大きくなって高温超伝導相が、Naの量が少ない場合に層間隔が小さくなって低温超伝導相が出現することを明らかにした。これは、最初に述べた T_c とFeSe層間隔の関係を支持するものである。さらに、 $(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$ において、Na原子の占めるサイトの違いが T_c の変化に関係することを、イオン半径の異なるLiとCsの精密な構造解析の結果に基づいて明らかにした。すなわち、高温超伝導相ではオフセンター位置を金属原子が占め、低温相ではオンセンター位置を金属原子が占めるというモデルを提案した。このモデルを提案するために、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_x\text{FeSe}$ の構造を、低温のX線回折のRietveld refinementにより精密に決定した。さらに、 NH_3 を ND_3 に変化させた場合の超伝導特性に変化がないことから、 NH_3 が超伝導に直接関係しないこと、すなわち単なるスペーサーに過ぎないことを明らかにした。また、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ へのNa原子挿入によって新規な超伝導相が創出できることを明らかにした。Lu Zheng氏の研究は、FeSeの金属挿入化合物の超伝導発現機構の解明にとって、FeSe層間隔を考慮することが重要であることを示している。また、FeSe層間隔が、金属原子の占める位置とも関係することを明らかにしている。この研究を通じて、Lu Zheng氏は、FeSeの金属挿入化合物の特性を詳細に明らかにするとともに、それを統一的に理解するやり方を見いだすことに力を傾注した。その結果、FeSe層の間隔が T_c を評価する尺度となりうることを明らかにした。これは、二次元性の増大が T_c を上昇させることを示したもので、 $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}$ (M: 金属原子)の今後の理論的取扱いにも貢献するものと考えられる。以上のことより、Lu Zheng氏の学位論文について、博士の学位を与えるにふさわしいものと判断する。