| 氏 名 | 苗・晓 |
|---------|---|
| 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 5607 号 |
| 学位授与の日付 | 平成29年 9月29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4条第1項該当) |
| 学位論文の題目 | Syntheses of new superconductors based on two-dimensional layered materials (2 次元層状物質に基づく新規超伝導体の合成) |
| 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 神戸 高志 学位論文内容の概要 |

学位論文内容の概要

In this Doctor thesis, the author reports new superconductors prepared by metal-doping of two-dimensional (2D) layered materials, in particular metal-doping of MoSe₂ and FeSe_{1-z}Te_z ($0 \le z \le 1$), for the sake of a realization of the materials with high superconducting transition temperature (T_c). The first purpose of this Doctor thesis is to report new superconductors prepared by metal-doping of MoSe₂ and FeSe_{1-z}Te_z ($0 \le z \le 1$) using liquid NH₃ and organic solvents. The author pursued the preparation of superconducting materials with high superconducting volume fraction and high- T_c value, by optimizing the experimental condition for preparation. The second purpose is to systematically clarify the fundamental features of superconducting materials obtained in this study, *i.e.*, to elucidate the correlation between intercalated metal atom and T_c , and that between crystal structure (in particular layer-spacing) and T_c . This study may lead to the elucidation of superconducting pairing mechanism of new superconductors. The third purpose is to search for the high- T_c superconducting phase which may emerge at high pressure. The study would clarify the superconducting properties in a high-pressure range, and may lead to a pressure-driven high- T_c superconducting phase. The crystal structure was also investigated under pressure to elucidate the correlation between superconductivity and structure.

The syntheses and characterizations of $(NH_3)_yM_xMoSe_2$ (M: Li, Na and K) are fully reported in chapter 3. The T_c values of the prepared samples were ~5 K. The T_c did not change against x for $(NH_3)_yNa_xMoSe_2$, implying the formation of a fixed stoichiometric compound showing superconductivity. In chapter 4, The metal-doping of $FeSe_{1-z}Te_z$ using ethylenediamine (EDA: $C_2H_8N_2$) was performed to prepare new superconductors with a large $FeSe_{1-z}Te_z$ plane spacing. The T_c values of $(EDA)_yM_xFeSe$ (M: Li and Na) and $(EDA)_yM_xFeSe_{0.5}Te_{0.5}$ (M: Li, Na and K) were 31-45 K and 19-25 K, respectively. The T_c-c phase diagram for $M_xFeSe_{0.5}Te_{0.5}$ was newly plotted, showing that larger c (or layer spacing) leads to higher T_c , but an extreme expansion of c suppresses the T_c . In chapter 5, the author reported a successful preparation of metal-doped FeSe and $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ using various organic solvents. In chapter 6, pressure dependence of T_c in $(NH_3)_yNa_xMoSe_2$ was investigated, indicating the presence of two superconducting phases (SC-I and SC-II) in a pressure range of 0-25 GPa. The structural phase transition was not observed in the pressure range of 0-20 GPa, indicating that the transition from SC-I to SC-II does not relate to the structural variation, *i.e.*, the paring mechanism is different between these two phases. Consequently, these studies substantially achieved the research purposes in this Doctor thesis, and must contribute to physics and chemistry of superconductors based on 2D layered materials.

論文審査結果の要旨

MIAO Xiao氏は、2次元層状物質への金属原子ドーピングを通じた新規な超伝導体の合成ならびにその物性についての研究を体系的に行った。

MIAO Xiao 氏の学位論文においては、2 次元層状物質を使う超伝導体の作製の研究上の意義が詳細に示され た後に、研究の目的として、「①液体アンモニアや有機溶媒を使って 2 次元層状物質への金属原子ドーピング を行い新規な超伝導体を作製すること、②作製された超伝導体の性質を解明すること、③圧力下での超伝導特 性を解明して圧力に対する超伝導相図を作りあげること」が掲げられた。この目的を実現するために、液体ア ンモニアを使った MoSe₂ への金属原子ドーピングを実施し新規な超伝導体を作製し、得られた金属原子ドー プ MoSe₂ の超伝導特性ならびに結晶構造を明らかにした。この中で、金属原子ドープ量と超伝導転移温度の 関係、常伝導状態での電子特性についても研究が行われている。さらに、金属原子の種類を変えたときの超伝 導特性の変化が詳細に調べられた。学位論文では、液体アンモニア以外の有機溶媒を使った金属原子ドープ FeSel-zTez物質の合成と結晶構造が詳細に報告された。とくに、有機溶媒の van der Waals サイズがアンモニ ア分子より大きいことから、金属原子ドープ FeSe_{1-z}Te_zにおいて FeSe_{1-z}Te_z面間隔を大きく拡張させ、超伝導 転移温度と FeSe1-zTez 面間隔の関係が詳細に調べられた。これより、「面間隔が広がると超伝導転移温度が上 昇すること、極端な FeSe_{1-z}Tez 面間隔の拡張は超伝導転移温度の抑制を引き起こすこと」がわかった。これは、 「2次元性の拡張によるフェルミ面のネスティングの改良が超伝導転移温度の上昇の鍵であるが、極端に拡張 すると FeSe_{1-z}Te_z面間の相互作用が失われ超伝導転移温度が低下する」という解釈を可能にする。また、金属 ドープ MoSe2 の圧力に対する超伝導転移温度の変化を詳細に調べて, 2 つの超伝導相が存在することを示した。 以上述べたように、学位論文に記載した研究内容は、超伝導体合成化学と超伝導物性研究における重要な発見 を含んでおり、超伝導物性科学全体に大きな貢献をするものと評価される。以上の理由によって、MIAO Xiao 氏の学位審査の最終試験を合と判定した。