

氏名	たつき ただし 田 附 匡
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成10年 6月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	平成5年3月 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻前期課程 修了
学位論文題目	超高压下における水銀2重層系および頂点塩素系酸化物の合成と超伝導特性に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 岡田 益男 東北大学教授 本間 基文 東北大学教授 池田 圭介

論文内容要旨

第1章 緒論

酸化物超伝導体は臨界温度 (T_c) が液体窒素温度を越えて以来、エネルギー問題対策等への応用が期待され、研究開発が盛んに行われている新材料の一つである。現在最高の T_c を有する Hg 系超伝導体が 1993 年に発見されて以降、常圧下での合成では新物質の発見がほとんど皆無であるのに対し、超高压下 (5 ~ 6 万気圧) での合成では多数の新超伝導体が発見されている。超高压下における合成物質はコスト、量産性など応用上多大な制約を受けるが、超伝導材料の種類を増やすことにより常圧合成、薄膜合成における新材料探索への指針を得ることが可能であるため新超伝導体の超高压合成は重要な研究課題であると考えられる。

酸化物超伝導体の電荷供給層による分類において、Hg 1 重層系 > Tl 2 重層系 > Tl 1 重層系の順番で高い T_c が得られている。また、単位ブロック (1 組の Cu-O ピラミッドと 1 つの電荷供給層を含む基本単位となるブロック) 中の CuO₂ 面が 3 枚あるいは 4 枚の物質がその系の最高の T_c を示すことが知られている。これらの経験則より、より高い T_c が期待される Hg 2 重層系における CuO₂ 面が 3 枚以上の物質はこれまで作製されていない。また、これまで発見された酸化物超伝導体において液体窒素温度以上の T_c を示す物質は全て頂点酸素 (Cu-O ピラミッドの頂点に位置する酸素) を構造中に有し、CuO₂ 面へホールが導入された p 型である。高 T_c を示す物質の構造上の特徴として頂点酸素と Cu との距離が長いことが知られている。そこで頂点位置と Cu との距離が長く、また頂点酸素の機能解明の対照物質となる頂点塩素系化合物が注目されていたが、これまで超伝導体化の報告は数例しかなく T_c の最適化もまだされていない。さらに頂点塩素を有する化合物に対してはこれまで例のない酸素と塩素の部分置換によるホールドーピングの可能性はあるが、成功した報告はない。

本研究では酸化物超伝導体の高 T_c 化の可能性を追求し、新組成を有する物質の合成を目的とした。試料の作製には超高压合成法を用い、新超伝導体としては水銀 2 重層系と頂点塩素系の検討を行った。

第2章 実験方法

本章では試料の合成法及び評価法について述べる。試料の作製には全てアンビル式超高压合成装置を用い

た。超高压合成条件は 1073~1473 K、5.0~6.5 GPa、1~8 h とした。超高压合成に用いた粉末としては、あらかじめ常圧下熱処理を施した粉末と、市販の原料を直接混合した粉末との 2 種を併用した。相の同定ならびに結晶構造解析は粉末 X 線回折法と高分解能電子顕微鏡により行われた。また、磁気特性には SQUID 磁束計と試料振動型磁束計を用いた。電気抵抗率の測定は通常の 4 端子法により行われた。組成の決定には SEM-EDX および TEM-EDX を用い、酸素数の決定にはヨードメトリー法を用いた。ドーピング状態は熱電能測定により判定された。

第 3 章 水銀 2 重層系酸化物の合成と構造

水銀 2 重層を含む物質は CuO_2 面が単位ブロック中に 2 枚含まれる物質のみ作製されており、それらは構成元素 Hg-Ba-Ca-Cu-O 以外に構造安定化元素として Y や Tl を用いていた。また、より高い T_c が期待される CuO_2 面が 3 枚以上の物質はこれまで作製されていない。そこで構造安定化元素として、電荷供給層を構成することが知られ Hg とイオン半径に近い Tl、Pb、Bi を検討した結果、Tl のみによって CuO_2 面が 3、4 枚の水銀 2 重層系酸化物 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x)_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=3, 4$) の合成に成功した。Tl の固溶限を調査したところ $n=3, 4$ の両相とも Hg に対し約 40~60% であった。合成時の酸素分圧の影響を調査したところ、酸素分圧が高いほど n の小さい相が生成する明確な傾向が確認された。さらに水銀 2 重層系の特徴の調査のため他の n 相の作製を試み、酸素分圧、Tl 量の最適化により $n=1, 5, 6$ 相の作製に成功した。

第 4 章 水銀 2 重層系酸化物の超伝導特性

$(\text{Hg}, \text{Tl})_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1\sim 5$) の試料において種々の還元熱処理を施したところ、 $n=2, 3$ の試料で明確な T_c の増加がみられ、 $n=4, 5$ の試料ではほとんど変化が認められなかった。 $n=1$ の試料においては Ba サイトへの Nd 置換で超伝導特性が出現した。 $n=3, 4$ の試料における Tl 量の影響の調査では、Tl 量の増加に伴い $n=3$ で顕著な T_c の増加が確認され、 $n=4$ で僅かな T_c の減少が認められた。最高の T_c は $n=3$ の試料において 5% H_2 熱処理後に 122 K の値となった。 $n=3$ における T_c の増加は、還元熱処理では酸素数の減少が、Tl 量の増加では Hg^{2+} と Tl^{3+} 置換がホールを減少させ最適ドーピング状態へ近付けていることに起因すると考えられる。 $n=2\sim 5$ の試料における熱電能測定より n の小さい相ほどオーバードーピング側で作製されることが確認された。各 n 相において水銀 2 重層系は他の系と比べオーバードーピング側に位置する特徴が示された。

第 5 章 陰イオン置換による頂点塩素系酸化物の合成と超伝導特性

高 T_c を示す酸化物超伝導体の構造上の特徴として頂点酸素と Cu との距離が長いことが知られている。頂点位置と Cu との距離が長い他の銅酸化物として頂点塩素系がある。頂点塩素系の超伝導体化は数例報告されているが、単位ブロック中の CuO_2 面数は 2 枚以下で、かつ陽イオン置換によりホールドーピングが達成されている。高 T_c が期待される CuO_2 面が 3 枚以上の物質を考えた場合、頂点塩素系の構造には電荷供給層が存在しないため陽イオン置換によるホールドーピングは困難であると考えられる。そこで頂点位置の塩素と酸素の陰イオン部分置換によるホールの導入が考えられるが成功した報告はこれまでない。そこで $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x\text{Cl}_y$ において $n=1$ の物質より順にその陰イオン置換を検討した。 $n=1$ の試料では Cl^- サイトへの O^{2-} 置換に伴う格子の縮小、抵抗率の減少および銅の平均価数の上昇が確認された。 $n=2$ の試料では超伝

導体化が達成され $T_c = 83$ K が得られた。この値は頂点塩素系では最高の値である。また熱電能測定によりアンダードーピング状態にあることが示された。 $n=3$ の試料においても超伝導相の作製に成功し ($T_c = 35$ K)、生成領域が非常に狭いことと $n=2$ 相よりもさらにアンダードーピング状態にあることが確認された。 T_c が最適化されれば $n=2, 3$ の両相とも T_c の改善が可能であると考えられる。また水銀 2 重層系同様、酸素分圧が高いほど n の小さい相が安定化される傾向が確認された。

第 6 章 陽イオン置換による頂点塩素系酸化物の合成と超伝導特性

数例報告されている頂点塩素系超伝導体において T_c の最適化はまだ十分ではない。そこで超伝導体化されている Ca-Cu-O-Cl 系へいくつかの陽イオン置換を試み T_c の最適化を検討した。Ca₂CuO₂Cl₂ 化合物の Ca サイトに対しイオン半径の大きい Ba 置換を試み、10% の塩素欠損が確認されたが、0201 型構造は維持されることが示された。Ca サイトへの Ba の全置換が達成されたことから、Ba よりさらにイオン半径の大きい K の部分置換も可能と考え、作製を試みた結果、(Ca,K)₂CuO₂Cl₂ 超伝導体 ($T_c = 24$ K) の合成に成功した。報告されている (Ca,Na)₂CuO₂Cl₂ 超伝導体より a 軸の拡張に成功したが K の固溶限は Na と同程度に留まり、オーバードープ状態まで固溶限を拡大することはできず、 T_c の最適化は達成されなかった。次に逆に格子を縮小させることにより T_c の最適化を試みた。Ca₂CuO₂Cl₂ に CaF₂ 型ブロックが導入された構造を有する CaRCuO₃Cl において、より小さい希土類元素を置換した化合物 ($R = Y, Ho, Er$) の作製に成功し、 $R = Er$ において Ca₂CuO₂Cl₂ より a 軸を小さくすることが達成された。しかし強磁性相の存在により高酸素分圧下における超伝導体化は困難であることが判明した。

第 7 章 総括

本研究では超高压合成法を用いて、Hg 2 重層系酸化物と頂点塩素系酸化物の 2 系列の作製と超伝導特性を調査した。

第 1 章では「緒論」として、本研究の背景と目的、ならびに論文の構成を述べた。

第 2 章では「実験方法」について述べた。

第 3 章では「水銀 2 重層系酸化物の合成と構造」について述べた。水銀 2 重層系酸化物 (Hg_{1-x}Tl_x)₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_y ($n = 3, 4$) は Tl によって構造が安定化された。Tl の固溶限は Hg に対し約 40~60% であることと、酸素分圧が高いほど n の小さい相を安定化させる傾向が確認された。

第 4 章では「水銀 2 重層系酸化物の超伝導特性」について述べた。

(Hg,Tl)₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_y ($n = 1 \sim 5$) における還元熱処理および Tl 量のおよぼす超伝導特性への影響が調査された。 $n=3$ の試料において 5% H₂ 熱処理後 $T_c = 122$ K が達成された。 $n=2 \sim 5$ の試料における熱電能測定より n の小さい相ほどオーバードープ側で作製されることが確認された。各 n 相において水銀 2 重層系は他の系と比べオーバードープ側に位置することが示された。

第 5 章では「陰イオン置換による頂点塩素系酸化物の合成と超伝導特性」について述べた。Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_xCl_y において $n=1$ の試料では Cl⁻/O²⁻ 部分置換による抵抗率の低下と銅の平均価数の上昇が確認された。 $n=2, 3$ の試料では超伝導体化が達成され、 $n=2$ において頂点塩素系最高の $T_c = 83$ K が示された。 $n=2, 3$ の両相ともアンダードーピング状態であることが確認された。また水銀 2 重層系同様に酸素分圧が高いほど n の小さい相を安定化させる傾向が認められ、この傾向は常圧合成への適用が期待される。

第6章では「陽イオン置換による頂点塩素系酸化物の合成と超伝導特性」について述べた。頂点塩素系における T_c の最適化を目的とし、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 化合物の Ca サイトに対しイオン半径の大きい Ba 置換、K 置換を試み、前者では全置換においても構造が維持されることが示され、後者では $(\text{Ca},\text{K})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 超伝導体が作製された。しかし T_c の最適化は達成されなかった。また $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 化合物へ a 軸の小さい CaF_2 型ブロックを挿入した CaRCuO_3Cl ($R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$) が作製されたが超伝導体化は困難であることが判明した。

本研究では2系列の新超伝導体の作製を検討し、水銀2重層系では $n=1\sim 5$ 相の広範囲にわたる合成に成功し、ドーピング状態の詳細な検討によりこれまで必ずしも明確にされていなかった最高の T_c を有する構造中の CuO_2 面の枚数 n は3であることを提言した。頂点塩素系の検討では頂点位置でのドーピングに初めて成功した物質が作製された。この新ドーピングプロセスは他の系におけるドーピング状態の制御へ応用できる可能性がある。また両系を通じて確認された酸素分圧が高いほど n の小さい相が生成する傾向は、常圧合成・薄膜合成においても適用できる可能性を示唆している。

審査結果の要旨

酸化物超伝導体は、広範な応用が期待されるため研究開発が最も盛んな新材料の1つである。本研究は水銀2重層系と頂点塩素系の2系列の新酸化物超伝導体を超高压合成法を用いて作製し、高Tc(超伝導臨界温度)化への指針を得ることを目的としたもので、全編7章から成る。

第1章では緒論で、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では超高压合成法の詳細を中心に実験方法について述べている。

第3章では水銀2重層系酸化物の合成と構造について述べている。水銀2重層系酸化物 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x)_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3, 4$) はTlによって構造が安定化され、Tlの固溶限はHgに対し約40~60%であることと、酸素分圧が高いほどCuO₂面数nの小さい相を安定化させる傾向とが示されている。

第4章では水銀2重層系酸化物の超伝導特性について述べている。 $(\text{Hg},\text{Tl})_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 相($n = 1\sim 5$)における還元熱処理およびTl量のおよぼす超伝導特性への影響を調査し、 $n = 3$ 相において5%H₂熱処理後、 $n = 4$ 相より高いTc = 122 Kが達成された。

第5章では陰イオン置換による頂点塩素系酸化物の合成と超伝導特性について述べている。 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x\text{Cl}_y$ 相($n = 1\sim 3$)において頂点位置での塩素-酸素部分置換によるホールドーピングが達成され、 $n = 2, 3$ 相では超伝導特性が確認されている(Tc = 83 K)。これは頂点塩素系で最高のTcである。また酸素分圧が高いほどnの小さい相を安定化させる傾向が認められている。

第6章では陽イオン置換による頂点塩素系酸化物の合成と超伝導特性について述べている。Tcの最適化を目的とし、Ca₂CuO₂Cl₂のCaサイトへより大きいBa置換、K置換を試み、前者では全置換でも構造が維持されることが示され、後者では超伝導体が作製されている。またCa₂CuO₂Cl₂へa軸の小さいCaF2型ブロックを挿入したCaRCuO₃Cl (R = Y, Ho, Er) が作製されている。

第7章は総括である。

以上、本論文では2系列の新超伝導体の作製を検討し、水銀2重層系では $n = 1\sim 5$ 相の広範囲にわたる合成に成功し、ドーピング状態の詳細な検討によりこれまで必ずしも明確にされていなかった最高のTcを有する構造中のCuO₂面の枚数nは3であることを提言している。頂点塩素系の検討では頂点位置での塩素と酸素の部分置換によりホールがドーピングされた超伝導体の作製に初めて成功している。この新ドーピングの達成は、他の系において頂点位置を元素置換することにより、新超伝導物質が合成できる可能性を示している。また両系の合成を通じて酸素分圧と生成する相のnの大きさとの明確な傾向が示されている。この傾向は常圧合成においても適用できる可能性がある。つまり、常圧合成においても酸素分圧の制御により目的とするnを有する相が作製できる可能性を示唆している。これらの研究結果は材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。