

学 位 論 文 題 名

銅系酸化物超伝導物質の設計に関する実験的研究

学位論文内容の要旨

陶器や磁器など窯業の分野における新材料としてファインセラミックスが注目を集めている。従来の窯業製品の原料が吟味・選択された自然物であったのに対し、ファインセラミックスの原料は化学精製された高純度なもので微細組織や組成が高度に制御されている。こうしたファインセラミックスは従来ではとうてい得られなかった特性を有している。近年、ファイン化からさらに一步進んで材料自体がある機能を有するインテリジェント化も叫ばれており、それを現実するためには『材料設計』手法の確立が必要不可欠な鍵とされている。

1986年に Bednorz と Muller によってセラミックスの銅系酸化物超伝導体（高温超伝導体）が発見された。以来、基礎データの蓄積およびその応用に関する研究が同時に世界中で精力的に行われている。しかし、発見から間もないこともあって基礎データの蓄積は不十分であり、『材料設計』手法も未確立である。

超伝導研究の3本の大きな柱は、(1)新しい超伝導物質の探索、(2)超伝導発現機構の解明、(3)実用化である。このうち(1)の新物質探索は(2)(3)にとっても大変重要である。本研究では、銅系酸化物超伝導体の物性・構造・合成方法に関するデータをもとに、主として結晶構造の特徴から新しい分類法を提案する。さらに、その分類法をもとに独自の『物質（材料）設計』手法を策定し、新規な酸化物超伝導体を合成することを試みる。なお本研究では、比較的高い T_c が報告されており、超伝導発現機構のみならず実用化の観点からも興味深い p 型の銅系酸化物超伝導体を研究の対象とした。

本論文は四つの章で構成される。第1章（緒言）で本研究の意義を明確にし、第2章（銅系酸化物超伝導体の作製）では、 T_c を左右するパラメータについて整理し、数種の酸化物超伝導体について T_c の最適化条件を探った。第3章（結晶構造による分類および物質設計）では、独自の分類法を提案し、その分類をもとに新規物質の設計および合成を試みた。第4章（結言）で本研究を総括した。

酸化物超伝導体は結晶構造中に二次元的に広がった $\text{Cu}-\text{O}_2$ 平面を有しており、そこに適当な

キャリアを導入することで超伝導性が現れることが知られている。しかし、それだけが T_c の決定因子ではない。第2章では T_c を左右するパラメータとして酸化物超伝導物質を構成するカチオンの原子価とサイズ、酸素の不定比性および原子の規則配列 (“ordering”) 注目し、四つの物質 ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $YBa_2Cu_4O_8$, $(Pb/Cu)Sr_2(Ca/Y)Cu_2O_y$, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$) について T_c の最適化を試みた。その結果、注目したパラメータは互いに複雑に錯綜しており、単純な操作では T_c の最適化は困難であることが浮き彫りになった。 T_c の最適化方法は酸化物超伝導物質ごとに異なっていることを再認識した。また、ここで得られた成果として特筆すべきは、 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ の高 T_c 化 (T_c (Meissner)=127 K) に成功したことである。原子の規則配列が高 T_c 化に重要であることを実験的に指摘することができた。

第3章では、結晶構造上の特徴をもとに酸化物超伝導体の新しい分類法を提案した。さらに、その分類法をもとに独自の『物質設計』設計方法を策定し、その実験的検証を行った。酸化物超伝導体 (p 型) は結晶格子中に $Cu-O_2$ ピラミッド構造を有している。このピラミッド構造の並び方にある種の規則性があり、これをもとに酸化物超伝導体の基本構造を次に示す四点で特徴付けることができる。(1)底面の $Cu-O_2$ が二次元的に広がった $Cu-O_2$ ピラミッド構造を有する。(2)同一 $Cu-O_2$ 面で頂点酸素のある方向がそろっている。(上下両方、上のみ、下をみのいずれか)、(3)頂点酸素が上にある $Cu-O_2$ ピラミッド二次元平面と下にある平面とが交互に積み重なっている。(4)向き合った $Cu-O_2$ ピラミッドの頂点-頂点間(10種類)および底面-底面間(5種類)の結晶構造パターンで整理できる。この結晶構造パターンの組合せで既存の酸化物超伝導体は全て表すことができる。提案した分類法の最大の特徴は“単純さ”と“認識の容易さ”である。また、この分類をもとに提案した表記法は結晶構造と対応しており議論を進める上で便利である。

この分類法をもとに次にあげる二つの物質設計指針をたてた。(1)頂点間および底面間の構造パターンの新しい組合せと、(2)結晶構造パターンの複合化である。前者は $Cu-O_2$ ピラミッド上下の結晶構造パターンの組合せが新しい物質を仮想的に描き、構成する元素をイオン半径や原子価のデータから選び出し、実際に合成を試みる。後者は、頂点間および底面間の構造パターンを三つ以上規則配列することで新超伝導体を得ようとするものである。

これら策定した新規物質の設計指針に沿った五つの新規物質を想定(設計)し、実験的検証を行った。(1)Bi 系超伝導体の $Cu-O_2$ 多層化、(2)Pb 系超伝導体の $Cu-O_2$ 多層化、(3) $(Pb/Cu)(Pr/Sr)_2Pr_2Cu_2O_y$ の合成、(4) $(Pb/Cu)SrLaCuO_y$ の合成、(5)Tl 系超伝導体におけるブロック層複合化である。(1)、(2)および(5)の試みでは、目的とした結晶構造を有する単一相試料は得られなかったが、積層欠陥で部分的に設計した物質が実現されていることが確かめられた。(3)

および(4)の実験では、設計した新規物質の単一相試料合成に成功した。また、設計・合成に成功した新規物質が両者とも超伝導を示すことが確かめられた。

第4章は結言であり、本研究を総括した。第1章では、セラミックス材料、特に酸化物超伝導体の分野に『材料（物質）設計』思想を導入することの意義を述べた。第2章では、酸化物超伝導体の T_c の最適化条件検討をととして合成方向や結晶化学にかかわる基礎データを蓄積した。第3章では、結晶構造をもとにした酸化物超伝導体の分類法を提案し、その分類法をもとに物質設計の方針をたて、実験的検証を行った。その結果として“新規超伝導体”を発見できたことは、本研究の方法論が新しい物質の設計手法として極めて有効に機能したことを実証している。

最後に、今後の酸化物超伝導体の物質設計の方向として注目される方向について議論し、さらに、 Cu-O_2 二次元平面を基礎としながらもピラミッド構造を持たない銅系酸化物超伝導体（本研究では除外した系）についてもコメントする。

学位論文審査の要旨

主査	教授	阿部	寛
副査	教授	山科	俊郎
副査	教授	小平	紘平
副査	助教授	山谷	和彦

1986年に Bednorz と Muller によって新しい高温超伝導体が発見されて以来、精力的な研究がこの分野で行われてきたが、現在、その本質的な発現機構の解明の基礎的なデータがようやく確立されつつある段階である。本研究は、この超伝導体に関する初期段階において著者が行った新しい高温超伝導体の探索に関する独自の研究をまとめたもので、全体の四章から構成されている。

第1章は、序論で、著者が新しいセラミック系超伝導体を探索するための基本となる考え方と新材料合成の意義とその効果について述べている。

第2章は、酸化物超伝導体の超伝導転移温度 T_c に対するカチオンの原子価とサイズ、酸素の不定比、原子の規則的な配列の効果に注目し、これらのパラメータを制御することによる T_c の向上を実験的に試行した結果を述べている。実際には、これらのパラメーターは複雑な相関を示

しており、物理的な予測と化学的な安定性の二面の考察が重要であることを具体的に明らかにしている。この研究の過程で $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ において T_c として当時の最高値127Kを得ることに成功している。

第3章は、本論文の中心となる著者独自の超伝導体探索の指針を明らかにしたもので、酸化物超伝導体の結晶構造を新たな視点から巨視的な構造パターンによる分類法を提案し、それによる新しい超伝導体の探索を実際に試行した結果をまとめて述べたものである。著者は、酸化物超伝導体中の Cu-O_5 ピラミッド構造に着目し、このピラミッド構造の並び方に注目するとある規則的な配列パターンが得られることを初めて提案している。具体的には、次の四点である；

- 1) 底面の Cu-O_2 が二次元的に広がった Cu-O_5 ピラミッド構造をもつ。
- 2) 同一 Cu-O_2 面で頂点酸素のある方向が揃っている。
- 3) 頂点酸素が上にある Cu-O_5 ピラミッド二次元面と下の面は交互に積み重なっている。
- 4) 向き合った Cu-O_5 ピラミッドの頂点-頂点間、および底面-底面間の構造パターンをもとに15種類のパターンに分類可能である。

この分類法によって従来の酸化物超伝導体を整理することより、新しい超伝導体を生み出すための指針が得られるという重要な結果をここで示している。著者の提案した分類法は、直感的に結晶構造を頭に描くことを可能にするもので、その単純さが一方で非常に有効な探索の指針となっている。

著者は次に、 Cu-O_5 ピラミッド構造の上下に新しい構造パターンを組み合わせることによって新超伝導体の合成を考案し、この構造パターンを構成する元素をイオン半径、原子価のデータをもとに選択し、その指針により実際に合成を実行している。具体的には

- 1) Bi 系超伝導体における Cu-O_2 の多層化
- 2) Pb 系超伝導体における Cu-O_2 の多層化
- 3) $(\text{Pb}/\text{Cu}) (\text{Pr}/\text{Sr})_2\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ の合成
- 4) $(\text{Pb}/\text{Cu}) \text{SrLaCuO}_y$ の合成
- 5) Tl 系超伝導体における複合化

の5つのプロジェクトを実行している。5) は、頂点間および底面間に三つ以上の規則的な構造パターンを配列することにより、新しい超伝導体を得ようとするユニークな試みである。

1), 2) および 5) では、試料全体にわたる単一層を実現することには成功していないが、部分的な合成が行われていることを実験的に確認している。ここでも現象論的な物理的予測と実際の結晶化学的な安定性の問題との間にもう一つの解決すべき問題点が存在することを明らかに

している。3), 4) では単一相が合成され, 新物質探索の指針の正当性が検証されている。合成された物質はいずれ超伝導性をもつことが実験的に明らかにされている。

第4章は, 著者によって得られた以上の成果の総括と, 今後の発展の展望についてまとめたものである。

これに要するに, 本論文は, ペロブスカイト酸化物超伝導体を, 著者独自の提案による新しい結晶構成要素による分類法を駆使して新酸化物超伝導体の合成を試行し, その有効性を実験的に明らかにしたもので, 超伝導材料工学, 新物質開発へ貢献するところ大である。よって, 著者は博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。