

学 位 論 文 題 名

Structural and Electrical Stabilities of (Y,Ln) Ba₂Cu₃O_x Superconductors in Atmosphere

((Y,Ln)Ba₂Cu₃O_x 高温超伝導体の結晶構造および
電気的性質の大気環境下における安定性)

学位論文内容の要旨

1986 年に Bednortz と Muller が La-Ba-Cu-O 系において超伝導遷移温度 T_c が 30K を越える高温超伝導体を発見して以来、さらに高い T_c を有する数多くの酸化物超伝導体が探索されてきた。一方で、臨界電流や臨界磁場の向上、電子デバイス用薄膜や電力用線材等の開発研究が盛んに行われている。しかしながら、使用に際して重要な大気環境下における超伝導体の安定性に関する研究は比較的少ない。

YBa₂Cu₃O_x (YBCO) 高温超伝導体および Y をランタノイド (Ln=Er, Gd, Sm, Nd) で置換した LnBa₂Cu₃O_x (LnBCO) の酸素濃度 (x) は、雰囲気温度や酸素分圧によって変化する。酸素濃度の減少に対して T_c は $7 > x > 6.8$ (90K) と $6.6 > x > 6.5$ (60K) に平坦領域を示して、 $x=6.4$ 付近で 0K まで低下する変化を示す。一方、結晶構造は酸素濃度 x の低下に伴って斜方晶から正方晶に変化する。結晶構造と超伝導性の相関について多くの報告はあるが、構造と酸素濃度の関係において研究者間で著しい相違が見られる。

本論文は、YBCO および LnBCO について酸素濃度、構造と超伝導性との関係、および大気環境下における本物質の結晶構造および電気的性質の安定性を研究したものである。特に本物質系は大気中の水蒸気と強く相互作用して、その超伝導性、構造に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

本論文は 9 章から構成されている。以下、各章の概要を述べる。

第 1 章では緒論で、これまでに発見された酸化物高温超伝導体を組成によって分類した。次に、YBCO 系高温超伝導体の結晶構造および超伝導性と酸素濃度との関係を整理し、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、結晶構造および超伝導遷移温度 T_c と酸素濃度 x との関係を調べた。固相反応法で作製した多結晶 YBCO を大気中で 450~900°C に 6 時間保持した後、液体窒素中に急冷して酸素濃度 x を $6.1 < x < 6.9$ に調整した。試料の結晶構造は粉末 X 線回折法で、超伝導性は直流四端子法による電気抵抗測定および Hartshornブリッジ回路を用いた交流磁化率測定で調べた。バルク試料、粉末試料とも酸素濃度の減少に対して、 T_c はほぼ前述の x の範囲で 90K、60K の平坦領域を示し、 $x=6.35$ 付近で常伝導体になった。一方、斜方晶から正方晶へ構造変化はバルク試料で $x=6.35$ 、粉末試料で $x=6.15$ で生じた。この相違は試料表面

層と内部の結晶構造の違いによるものと推定された。

第3章では、急冷方法による結晶構造の違いとその原因について研究した。すなわち、正方晶領域から急冷した試料について、表面を $5\mu\text{m}$ 削る毎に粉末 X 線回折法で結晶構造を調べた。冷却速度が遅い厚い試料では、深さ方向に正方晶から斜方晶へと構造が分布し、試料厚みを薄くして冷却速度を速くすると、正方晶と斜方晶の境界が浅くなる傾向が明瞭に観察された。これは、表面層の正方晶が高温構造の凍結によらないことを示している。酸素分圧 0 の液体窒素中での急冷過程において、酸素濃度が固相拡散によって減少すると仮定して計算した結果、酸素濃度と構造の深さ方向分布を良く説明できた。これにより、斜方晶から正方晶への遷移が $x=6.15$ 付近で起こるものと結論された。

第4章では、急冷した試料の結晶構造と超伝導性の大気下における安定性を調べた。急冷した試料を大気中で昇温すると電気抵抗に異常な増加が観察された。次に、加熱後の試料について直流電気抵抗と交流磁化率の温度依存性を測定したところ、試料は半導体的な抵抗変化を示す常伝導体に変化していた。また、室温における構造を粉末 X 線回折法によって調べたところ、元の斜方晶の格子定数 c と比較して約 10% も大きな格子定数をもつ未知の構造に変化していた。構造変化と大気成分の関係を調べた結果、水の吸収により著しい構造変化が生ずることが明らかになった。

第5章では、吸水した試料の加熱に伴う結晶構造と超伝導性の変化を調べた。水を吸収させた試料を He ガス流中で加熱しながら、重量変化および吸発熱現象を熱重量分析計 (TG) および示差走査熱量計で測定した。その結果、 $230\sim 275^\circ\text{C}$ において脱水による重量減少および 260°C にピークをもつ吸熱変化が観察された。また、脱水にともない超伝導性が回復することを磁化率測定および X 線回折法によって明らかにした。

第6章では、Y 原子を Er, Gd, Sm, Nd で置換した LnBCO を作製し、水蒸気中での加熱による結晶構造と超伝導性の変化、および脱水によるこれらの回復現象について調べた。その結果、YBCO 系超伝導体と同様の構造変化および超伝導性の変化が生ずることが分かった。さらに、酸素濃度 $x=7$ 付近の YBCO 系および LnBCO 系超伝導体に対する水蒸気中加熱の影響と回復について調べた結果、酸素濃度を減少させた試料と同様の変化が生じていることを確認した。

第7章では、 $x=6.4$ の粉末試料を用いて水分子の拡散係数を重量緩和法により調べた。水蒸気中 $131^\circ\text{C}\sim 173^\circ\text{C}$ で恒温加熱した場合の拡散係数は、 $10^{-14}\sim 10^{-13}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ と求まり、拡散の熱活性化エネルギーは $E=0.83\text{ eV}$ であった。求めた拡散係数は、酸素の拡散係数に近い値であり、これらのことから、水は YBCO 系超伝導体中では OH^- として吸収されているものと推測された。

第8章では、YBCO 系超伝導体の単結晶をフラックス法で作製し、吸水による構造変化を四軸回折計を用いた X 線回折法によって調べた。この結果、吸水した多結晶で観察された構造は、元の斜方晶と同じ方位関係を保ちながら c 軸が大きく伸び、 a 軸、 b 軸の格子定数がほぼ等しくなって生じたものであることが明らかになった。また、この構造変化が c 軸方向に 2 倍の周期をもつ長周期構造の生成をともなっていることも明らかとなった。

第9章は、本研究の総括を述べている。

学位論文審査の要旨

主査	教授	石井邦宜
副査	教授	毛利哲夫
副査	教授	工藤昌行
副査	助教授	高間俊彦

学位論文題名

Structural and Electrical Stabilities of (Y,Ln) Ba₂Cu₃O_x Superconductors in Atmosphere

((Y,Ln)Ba₂Cu₃O_x 高温超伝導体の結晶構造および
電気的性質の大気環境下における安定性)

YBa₂Cu₃O_x (YBCO)系高温超伝導体の発見以来、臨界電流や臨界磁場の向上、電子デバイス用薄膜や電力用線材などの開発研究が盛んに行われている。しかしながら、使用に際して重要な大気環境下における安定性に関する研究は少ない。本論文は、YBCO 系高温超伝導体の酸素濃度、結晶構造と超伝導性との関係、およびこれらに基づいて、大気環境を模擬した条件下における結晶構造および超伝導性の安定性について研究したものである。

本論文は9章から構成されており、その成果は以下のように要約できる。

第1章では、YBCO 系高温超伝導体の結晶構造および超伝導性と酸素濃度との関係を整理し、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、酸素濃度を $6.1 < x < 6.9$ に調整した試料の電気抵抗および交流磁化率を測定し、超伝導遷移温度 T_c は $x=6.35$ 付近で観測されなくなり、それ以下では常伝導体になることを確認した。さらに、斜方晶から正方晶への構造変化が、バルク試料は $x=6.35$ 、粉末試料は $x=6.15$ と異なった酸素濃度で生じることを明らかにした。

第3章では、試料形状の違いによる構造遷移温度の変化について実験した。正方晶領域から急冷した場合、冷却速度が遅い厚い試料では、深さ方向で正方晶から斜方晶へと構造が変化し、試料厚みを薄くして冷却速度を速くすると、正方晶－斜方晶境界が浅くなることを見いだした。そして、この現象は酸素分圧が0に等しい液体窒素中の急冷過程において、表面層の酸素が固相拡散によって減少するために生ずることを計算から明らかにした。これらから、正方晶－斜方晶遷移が $x=6.15$ 付近で起こるものと決定した。

第4章では、酸素濃度を調整した試料を大気中で $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ に恒温加熱し相変化につい

て研究した。加熱により電気抵抗は異常に増加し、半導体的な常伝導体に変化し、その未知物質の格子定数 c は元の斜方晶と比較して 10 数% 大きな格子定数をもつ、などのことを見いだした。そして、構造変化と大気成分の関係を調べた結果、これら著しい構造変化は水の吸収により生ずることを明らかにした。

第 5 章では、水蒸気圧飽和の大気をシミュレーションした条件下で吸水させた試料の加熱に伴う回復現象を研究した。He 気流中で加熱しながら重量変化および吸発熱現象を測定した結果、脱水は $230\sim 275^{\circ}\text{C}$ で急激に起こり、以後 500°C 付近まで緩慢に続く。また、 350°C 加熱後に c 軸の収縮など結晶構造は斜方晶に回復しているが、超伝導性は 500°C 加熱まで回復しない、などの事実を明らかにした。

第 6 章では、Y 原子を Er, Gd, Sm, Nd で置換した LnBCO を作製し、吸脱水にともなう結晶構造と超伝導性の変化、およびそれらの回復現象について調べた。その結果、YBCO 系超伝導体と同様の構造変化および超伝導性の変化が生ずることを明らかにした。さらに、酸素濃度 $x=7$ 付近の YBCO 系および LnBCO 系超伝導体に対する吸脱水の影響と回復について実験した結果、酸素濃度が低い高温超伝導体にくらべ、水に対する耐性は大きい、回復は遅れる、などの特徴を明確にした。

第 7 章では、YBCO 系高温超伝導体の中の水が水酸基イオン OH^- であると仮定し、拡散係数を重量緩和法により測定した。その結果、 $x=6.4$ の粉末試料の $131^{\circ}\text{C}\sim 173^{\circ}\text{C}$ における拡散係数は、 $10^{-14}\sim 10^{-13}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 、拡散の活性化エネルギーは 0.83 eV であることを明らかにした。得られた拡散係数は、酸素の拡散係数に近い値である。これらのことから、 OH^- は YBCO 系超伝導体格子中で基底面に配位する O^{2-} イオンと協働するものと推定した。

第 8 章では、YBCO 系超伝導体の単結晶をフラックス法で作製し、吸水による構造変化を四軸回折計を用いた X 線回折法によって調べた。この結果、吸水した多結晶は、元の斜方晶と同じ方位関係を保ちながら c 軸が大きく伸び、 a 軸、 b 軸の格子定数がほぼ等しくなっているものであることを明らかにした。また、この構造変化が c 軸方向に 2 倍の周期をもつ長周期構造の生成をともなうことを見いだした。

第 9 章は、本論文の総括である。

これを要するに、著者は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系高温超伝導体の酸素濃度と結晶構造、超伝導性の関係を明確にし、大気環境下における水蒸気がそれら性質の安定性に及ぼす影響を明らかにしたものであり、材料工学ならびに超伝導工学に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。