

氏名(本籍)	伊 豫 彰 (熊本県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 甲 第 1,239 号
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審査研究科	工 学 研 究 科
学位論文題目	BaBiO ₃ に誘起される超伝導の研究
主 査	筑波大学教授 理学博士 植 寛 素
副 査	筑波大学教授 理学博士 大 成 誠之助
副 査	筑波大学教授 工学博士 吉 崎 亮 造
副 査	筑波大学教授 工学博士 滝 田 宏 樹

論 文 の 要 旨

BaBiO₃を母体とする酸化物超伝導体の作製と物性を研究の内容としている。

Ba_{1-x}K_xBiO₃ (BKB) と Ba_{1-x}Rb_xBiO₃ (BRB) の還元雰囲気中における相図 (室温~800℃) を作製した。BKB は還元雰囲気中, 組成範囲 $0.08 \leq x \leq 0.28$ において, ある温度 T_N (組成 $x=0.2$ で 760℃) 以上でのみ単相として存在し, T_N 以下で 2 層に相分離する。二段階焼成法で作製可能な BKB の組成範囲は, $0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.5$ である。BRB は還元雰囲気中, ある温度 T_N (組成 $x=0.3$ で 640℃) 以上でのみ安定であり, T_N 以下で 2 相に相分離する。相図をもとに, 通常の二段階焼成法では相分離のため合成できない組成 x の BRB を得ることに成功した。

二段階焼成法における酸素アニール時の酸素分圧 (1, 0.2, 0.1 気圧) をパラメータとして作製することにより, 酸素量の異なる Ba_{1-x}K_xBiO_{3-d} ($0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.46$) の試料を得た。酸素量 $3-d$ は, 半導体相 ($x < 0.28$) で一定であるが, 金属相 ($x \geq 0.28$) で組成 x の増加と共に減少することを見出した。そのため, Bi の形式価数は, 半導体相では K 置換に従い直線的に増加するが金属相では飽和もしくは減少する。

格子定数は K 置換により減少し, 酸素欠損により増加する。この格子定数の変化は, イオン半径の異なる Bi+3 と Bi+5 の比だけでなく酸素欠損量にも依存する。格子定数 a (Å) は, 酸素欠損量 d と Bi の形式価数 v を変数とする式 a (Å) = $4.348 - 0.30d + 0.165(4 - v)$ で表される。

抵抗率や超伝導反磁性の測定などの実験結果は, この系の半導体・金属転移は組成 $x=0.28$ 付近で生じることを示す。この結論は, BKB の半導体・金属転移は, 低温での斜方晶・立方晶の構造相転移境界である組成 $x=0.37$ で生じ, 超伝導は立方晶のみで起きるという従来の説を覆す。つまり,

この系の超伝導は必ずしも立方晶だけで生じるものではない。

T_c を組成および酸素量の関数として求め、組成 x vs 酸素量グラフ上に等 T_c 線を描いた。等 T_c 線は、低温での構造相転移境界の組成で折れ曲がる。この図は、酸素量が一定であるなら、 T_c は必ずしも半導体・金属転移境界の組成で最高になるわけではないことを示している。

上部臨界磁場 H_{c2} を組成 x およびアニール時の酸素分圧の関数として求めた。1気圧酸素中でアニールした試料について、 H_{c2} の温度勾配 ($-dH_{c2}/dT$) の組成依存性は、低温での構造相転移境界に対応する組成 (状態密度 $N(0)$ が極大となる組成) $x=0.36$ で鋭いピークを示す。超伝導のコヒーレンス長 $\xi(0)$ は、この系の等方的な結晶構造を反映して40~75Åと長く、比較的大きく組成 x に依存する。

常伝導状態の帯磁率は、この系の小さな状態密度 $N(0)$ を反映し、全ての温度と組成 x に対して弱い反磁性を示す。帯磁率の温度勾配は、半導体・金属転移が生じる組成 ($x=0.28$) 付近で最も大きくなる。これは、BaBiO₃を母体とする超伝導体の半導体・金属転移に付随して現れる特徴的な性質である。

状態密度 $N(0)$ を反映する常磁性成分の組成依存性を求めた。状態密度 $N(0)$ は、低温での結晶構造の境界 (斜方晶・立方晶) に対応し金属相で極大値をとる。つまり、半導体・金属転移後、斜方晶において $N(0)$ は組成 x とともに増加し、立方晶において $N(0)$ は組成 x とともに減少する。

半導体・金属転移に近い組成 (低温での結晶構造が斜方晶) では、 T_c は主として大きな電子間の引力相互作用に支配される。 $x=0.5$ 付近から組成 x を小さくしていくと、 $N(0)$ と、と電子・格子相互作用が大きくなり T_c を引き上げる。そして、ある組成で結晶構造が変わり $N(0)$ は減少し始めるが、電子・格子相互作用は大きくなり続け高い T_c を維持する。さらに組成 x を小さくすると電子・格子相互作用が強くなり過ぎ、半導体に転移するという描像が考えられる。

ある温度 T_{QC} (組成 $x=0.36$ で600°C) において何等かの構造相転移が存在する。 T_{QC} 以上の相は超伝導に不利であり、 T_{QC} 以下の相は超伝導に有利である。試料を焼成温度から徐冷すると、 T_{QC} 以下の相をゆくり通過するため、超伝導に有利な相が発達し T_c は上昇する。逆に、 T_{QC} 以上から急冷すると超伝導に不利な相となり T_c は低下する。

以上を論文の要旨としている。

審 査 の 要 旨

相図を明らかにしたうえで試料作製を合理的に行い、再現性を有する試料作製方法を確立したこと、酸素欠損が大きく存在していることを明らかにしたこと、K組成-酸素欠損の2次元平面上で超伝導相図を考慮することが重要であると指摘したこと、立方相以外の相でも超伝導が出現することを明らかにしたこと等、いずれもこの酸化物超伝導を理解するための重要な知見が得られている。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。