

氏 名(本 籍)	石垣徹 (千葉県)
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 997 号
学位授与年月日	平成 4 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	高分解能粉末中性子回折法による酸化物超伝導体の結晶構造の研究
主 査	筑波大学教授 理学博士 浅 野 肇
副 査	筑波大学教授 Ph. D. 工学博士 井 口 家 成
副 査	筑波大学教授 工学博士 滝 田 宏 樹
副 査	筑波大学助教授 工学博士 吉 崎 亮 造

論 文 の 要 旨

本論文は、高分解能粉末中性子回折法を用いて、銅酸化物高温超伝導体 Y (Ba_{0.7}Sr_{0.3})₂Cu₄O₈ (YBSCO) および Pb (BaSr) (Y, Ca) Cu₃O₇ の精密構造解析を行い、高温超伝導発現の機構を結晶構造の観点から明らかにしたものである。

Y (Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu₄O₈ は、75 K に T_c をもつ YBa₂Cu₄O₈ (Y-124) の Ba を一部 Sr で置換したものである。Y-124 は、90 K に T_c をもつ YBa₂Cu₃O₇ (Y-123) と類似の結晶構造をもっているが、Y-123 が頂点共有の CuO₄ 平面の一次元鎖をもつものに対して、稜共有の CuO₄ 平面からなる二重鎖をもっている。Y-124 は高圧下で T_c の著しい上昇 (dT_c/dp = 5.5 K GPa⁻¹) を示すことが知られており、圧力効果の解明のために高圧下における構造解析が粉末中性子回折および単結晶 X 線回折を用いて行われている。これらの研究の結果は、圧力による原子間距離の縮みが一様ではなく、高圧下でホールが二重鎖から CuO₂ 平面へ移動することを示している。

ところで、Ba をイオン半径の小さい Sr で置換した Y (Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu₄O₈ 系 (0 ≤ x ≤ 0.4) では、Sr の置換量とともに格子定数は単調に減少しており、この物質には一種の「化学的圧力」が加えられているとみなすことができる。しかしながら、x の全領域で T_c は一定の値をとる。そこで、Sr を置換した物質の構造解析を行い、その構造パラメータよりマードリング・エネルギーを計算し、ホールが二重鎖および CuO₂ 平面にどのように分配されるかが調べられた。

YBSCO の単位胞の体積 (V = 0.3991 nm³) を V_{-p} グラフ上にプロットすると、YBSCO には 2.42 GPa の「化学的圧力」が加えられているとみなすことができる。Y-124 は高圧下で、Cu (2) - O (1) および Ba - O (4) の原子間距離が大きく収縮し、このことは CuO₂ 平面上のホールが増加しているこ

とを示している。これに対して、YBCOではCu(1)-O(1)結合がCu(2)-O(1)結合と同様に大きく収縮している。また、Ba(Sr)-O(4)結合はほとんど変化しない。これらの結果は、「化学的圧力」を加えることによって、CuO₂平面上のホール濃度により変化が見られないことを示唆している。

そこで、ホールを二つの銅位置：二重鎖上のCu(1)とCuO₂平面上のCu(2)の間に分配してマードルンク・エネルギーを計算した。YBCOの18Kのデータを用いて計算されたマードルンク・エネルギーの極小値は、Cu(2)原子1個あたりのホール数 $n_p=0.26$ を与えており、この値はY-124の値に非常に近い。したがって、YBCOとY-124のCuO₂平面上のホール数はほとんど同じであると結論される。このことは、Y(Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu₄O₈固溶体系においてT_cが変化しないことのよい説明となっている。

Pb(BaSr)YCu₃O_y(Pb-1213)は、PbO-Cu二重層をもつPb系銅酸化物である。この物質は、熱処理によって酸素量 y が7から8.4まで大きく変化する。また、Y位置にCaをドーピングすることによって、T_c=65Kの超伝導体となる。この物質については、高分解能電子顕微鏡および粉末X線回折による構造解析が行われており、PbO-Cu二重層のPbとCuが、(Pb, Cu)(Ba, Sr)₂(Y, Ca)Cu₂O₇(Pb-1212)のように不規則に配列することにより、空間群14/mmmをとるモデル(D-model)が示されている。しかしながら、Pb₂Sr₂YCu₃O₈(Pb-2213)のPbO-Cu-PbO層のように、PbとCuが規則配列することが可能な空間群14/mm(O-model)も否定できない。そこで、この結晶構造を精密化することを目的として、Pb(BaSr)YCu₃O_yとPb(BaSr)(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu₃O_yの $y=7$ と8.4の4種類の試料について中性子回折実験が行われた。

中性子回折ではPbとCuの原子散乱因子に大きな差がないため、構造解析には粉末X線回折も併用した。中性子回折では二つの空間群のR因子にそれほど大きな差は見られなかったが、X線回折では金属原子の配列の寄与のため、O-modelのR因子が低くなっていることが示された。このことより、酸素量の少ない($y=7$)試料で規則化が顕著で、酸素量を増やした試料($y=8.4$)では(0, 0, z)および(0, 1/2, z)位置に過剰酸素が侵入し、その結果PbとCuの不規則化が生ずることが示された。

bond valence sum法によりCuおよびPbの価数を求めた結果、Cu原子の価数は4試料ともほぼ+2.2付近となっている。これに対して、Pbの価数は、急冷試料($y=7$)では+2となっているのに対して、酸素アニールを行った試料($y=8.4$)では+4へと大きく変化している。すなわち、酸素アニールを行うことによりこの系に導入されたホールは、CuO₂平面にドーピングされるのではなく、PbO-Cu二重層に局在化している。このことから、Pb系銅酸化物ホール・ドーピングには、酸素アニールよりもむしろY位置への元素置換が有効であると考えられる。

審 査 の 要 旨

本研究では、Y(Ba, Sr)₂Cu₄O₈とPb(BaSr)(Y, Ca)Cu₃O_yの2つの高温超伝導体を取りあげ、

その結晶構造を精密化するとともに、得られた構造パラメータをもとにして高温超伝導発現の機構を議論している。

Y (Ba, Sr)₂Cu₄O₈では、Sr添加による結晶格子の収縮が、著しい圧力効果を示す未添加の物質YBa₂Cu₄O₈の高圧下の振舞いと必ずしも同一ではないことを原子間距離を詳細に比較して示している。さらに、マードルング・エネルギーの計算から、CuO₂平面上のCu 1 原子あたりのホール数 ($n_p=0.26$)がSr添加による格子の収縮によって変化しない、したがってT_cが変化しないことを定量的に導いた。

Pb (BaSr) (Y, Ca) Cu₃O_yのCuO₂平面にホールをドーピングして超伝導を実現するためには、元素置換と酸素導入の2つの可能性が考えられる。このうち、導入された過剰酸素はPbO-Cu二重層内に侵入し、層内のPbとCuの不規則化を引き起こすとともに、Pbの価数を+2から+4に変化させることを示した。このことから、酸素導入はホール・ドーピングには有効ではないことが結論される。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。