

氏名(本籍)	茂 ^も 筑 ^{ちく} 高 ^{たか} 士 ^し (東京都)
学位の種類	工学博士
学位記番号	博甲第891号
学位授与年月日	平成3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	層状銅酸化物超伝導体の設計と結晶構造
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

現在までに数多くの層状銅酸化物超伝導体が発見され、構造的な共通性を議論することが可能となった。本研究では、これらの超伝導体の構造を分類し、統一的に理解することから出発して、新物質の設計、その結晶構造の決定を試みた。結晶構造解析には粉末X線解析データを用い、Rietveld法によって精密化を行った。

一連の超伝導体を構造的な観点から整理すると、次のような共通性が見い出せる。

(i) CuO_2 面をもつペロブスカイト型構造 MCuO_3 (Mはアルカリ土類金属、希土類元素) を基礎としている。

(ii) CuO_2 面をもつペロブスカイト型構造と、 CuO_2 面をもたない酸化物層との積み重ねにより層状構造を形成している。

とくに注目すべき点は、 CuO_2 面をもつペロブスカイト型構造とそれ以外の CuO_2 面をもたない酸化物層の二つの構成単位から成るということあり、基本的な数種類のユニットの組み合わせによって結晶構造を記述することができる。その基本的ユニットとはペロブスカイト型、岩塩型およびホタル石型構造をもつユニットである。

したがって、層状銅酸化物超伝導体を探索するうえで、既存の物質にはないユニットの組み合わせから新物質の可能性が示唆される。本研究における物質設計とは、このようにして予言される新物質を、結晶化学的知見を駆使することにより具現化する過程であり、その結果は結晶構造解析によって実証される。本研究では、既知物質と同じ構造をもつ物質、既知物質の構造から当然その存在が予測される物質、様々な既知物質の折衷構造をもつ物質の設計を試みた。

1988年に発見された $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_3$ 超伝導体は、繰り返し周期中に CuO_5 ピラミッド

のユニットが孤立して存在するというきわめて特異な構造をもつ。非銅金属原子と銅、酸素の比が 2 : 1 : 4 の割合をもつ銅酸化物は、比銅金属原子のイオン半径によって結晶構造が異なり、イオン半径が大きい場合には K_2NiF_4 型構造が、また小さい場合には Nd_2CuO_4 型構造が安定化される。この新しい超伝導体の場合には、イオン半径の大きい $Nd_{1-x}Sr_x$ と小さい $Nd_{1-y}Ce_y$ の規則配列により、 K_2NiF_4 型構造と Nd_2CuO_4 型構造を折衷した構造が安定化している。このようなイオン半径の大小関係に着目して、 $Nd_{1-x}Sr_x$ をイオン半径が同程度の $La_{1-x}Sr_x$ に、また $Nd_{1-y}Ce_y$ を Sm に置きかえることにより、 $(Nd_{1-x}Sr_x)(Nd_{1-y}Ce_y)CuO_4$ 型構造 (T 型構造) をもつ新しい超伝導体の合成を試みた。

$(La_{1-x}Sr_x)SmCuO_4$ ($x \sim 0.25$) なる組成でほぼ単相が得られ、結晶構造解析によりねらい通りに $La_{1-x}Sr_x$ と Sm が規則配列して、T 型構造が安定化していることが明らかとなった。

つぎに、T10 単層をもつ T1 系層状銅酸化物超伝導体に着目した。この系には、ペロブスカイト型ユニットの層数 n の異なるものが存在し、その一般式には $T1M_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ($M = Ba, Sr$) と書ける。M サイトには Ba と Sr の両方が固溶し、原子価の高い元素を一部置換したり、酸素欠損を導入することにより構造を安定化し、超伝導性を改善できる。そこで、M サイトに 3 価イオンを一部置換することにより銅の原子価を下げ、 $n = 1$ に対応する $T1(Sr_{1-x}La_x)_2CuO_5$ ($x = 0.5$) を合成することに成功した。さらに、T1 サイトに銅を一部置換するか、あるいは T1 欠損を導入することにより、 CuO_2 平面上の正孔濃度を適正化して、この物質が $T_c \sim 40K$ 程度の超伝導体になることを明らかにした。

以上 2 つの系の発見は、異なるイオン半径をもつ非銅金属原子の規則配列と銅の原子価の適正化により、新物質の安定化を可能にすることを示している。そこで、T1 系および鉛系の層状銅酸化物超伝導体において T 型ユニットを挿入したような構造をもつ新物質の合成を試みた。T1 系においては $T1(Sr_{1-x}La_x)_2(Gd_{1-y}Ge_y)_2Cu_2O_9$ ($x = 0.2-0.4, y = 0.15$)、Pb 系においては $Pb_2Sr_2(Nd_{1-y}Ce_y)_2Cu_3O_{10+2}$ ($x = 0.5$) なる酸化物が安定化でき、結晶構造解析の結果 $Sr_{1-x}La_x$ と $Ln_{1-y}Ce_y$ ($Ln = Gd, Nd$) が規則配列することにより、T 型ユニットをもつ新しい層状酸化物が安定化されていることが明らかとなった。本研究で発見された $T1(Sr_{1-x}La_x)_2(Ga_{1-y}Ce_y)_2Cu_2O_9$ と $Pb_2Sr_2(Nd_{1-y})_2Cu_3O_{10+2}$ では超伝導性は確認されなかったが、有効な正孔添加による超伝導化の可能性は否定できない。

審 査 の 要 旨

一連の酸化物超伝導体は、 CuO_2 面をもつペロブスカイト層と CuO_2 面をもたない酸化物層の積み重ねにより構成されている。本研究では、これらの層の組み合わせに対する考察から、新しい物質の設計を試みた。

R_2CuO_4 型酸化物には K_2NiF_4 構造 (T 構造) と Nd_2CuO_4 構造 (T' 構造) が存在する。本研究では、イオン半径の大きい $La_{1-x}Sr_x$ と小さいイオン半径の Sm 化合物 $(La_{1-x}Sr_x)SmCuO_4$ を合成し、T と T' の折衷構造 (T' 構造) が存在することを明らかにした。

つぎに、T10 単層をもつ T1 系超伝導体 $T1M_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ に着目した。本研究では、M サイト

の Sr に 3 価イオンを一部置換することにより, $n = 1$ に対応する化合物 $T1 (Sr_{1-x}La_x)_2 CuO_5$ を合成することに成功した。

さらに, $T1$ 系および鉛系超伝導体において, T' 型ユニットを挿入した新物質の合成を試みた。 $T1$ 系では $T1 (Sr_{1-x}La_x)_2 (Gd_{1-y}Ce_y)_2 Cu_2 O_9$, Pb 系で $Pb_2 Sr_2 (Nd_{1-y}Ce_y)_2 Cu_3 O_{10+z}$ の T' 型ユニットをもつ新しい層状酸化物の存在を見い出した。

これらの研究成果は, 高温超伝導機構の解明に重要な知見を与えるものと考えられる。

よって, 著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。