

氏名(本籍)	やまもと たかし 山本卓(愛媛県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第4257号		
学位授与年月日	平成19年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) における単結晶育成と不純物置換効果の研究		
主査	筑波大学教授	理学博士	門脇和男
副査	筑波大学教授	理学博士	大嶋建一
副査	筑波大学教授	工理学博士	吉崎亮造
副査	筑波大学助教授	理学博士	黒田眞二
副査	筑波大学講師	博士(理学)	掛谷一弘

### 論文の内容の要旨

山本卓君のこの博士学位論文は、高温超伝導体の単結晶  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の Cu サイトを他の 3d 遷移金属元素である Co, Ni, Zn で置換し、その不純物効果を、良質単結晶を用いて正常状態、および超伝導状態で測定し、超伝導機構を考える上で重要となる基礎データを提供するとともに、超伝導発現に対する不純物の影響を実験的にあきらかにしたものであり、ドーピングレベルまで制御した単結晶を用いておこなわれた研究としては世界で初めてのものである。高温超伝導体が発見されてから丁度 20 年が経過したが、このような基礎データがなかったことは、如何にこの高温超伝導物質が困難な物質であるかを如実に物語っている。この基礎データの欠落が高温超伝導体の超伝導機構を理解する上で大きな障害になっていたが、この研究はその意味に於いてその突破口となる画期的な成果であると高く評価できる。

山本卓君は大変根気よく単結晶育成に努力を重ね、大型で世界最高水準の単結晶育成技術を身につけた。この技術的な能力は、まれに見る忍耐力と結晶育成に対する情熱と、直感がそろって初めて可能となることであり、まず、この能力を高く評価したい。

不純物のない純粋な単結晶を、3種類の典型的な不純物 Co, Ni, Zn (Ni の場合,  $x=0.5\text{at.}\%$ ,  $1\text{at.}\%$ ,  $2\text{at.}\%$ ,  $5\text{at.}\%$ , Co の場合,  $x=1\text{at.}\%$ , Zn の場合,  $x=3\text{at.}\%$ ,  $5\text{at.}\%$ ) を含む、合計 8 種類育成した。育成されたすべての試料に対し EPMA を用いて組成分析を精密に行い、すべての試料に於いて元素比を求めた。なぜなら、陽イオン比が代わるとドーピングも代わるからである。その結果、Zn 置換の場合を除いては  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2.15:1.80:1.02:1.98$  であり、誤差は約 1% 程度以下である。Zn 置換の場合は数%だけ Bi の量が少なく、組成比がずれていることから、ドーピングを統一して既述する際注意を要した。これらの試料を、酸素ドーピング量を統一するため同一条件でアニールして 8 種類の異なったドーピングレベルを持つ試料を作成し、それらの磁気帯磁率を、*c*-軸方向、および *ab*-面内方向でそれぞれ系統的に 400K から  $T_c$  を経て極低温まで測定した。まず、不純物の種類に対して、同じドーピングレベルの場合、超伝導転移点の減少率をもとめた。すなわち、Co 置換では、 $-6.5\text{K/at.}\%$  Co, Ni 置換では、 $-5.0\text{K/at.}\%$  Ni, Zn の場合は、 $-10.5\text{K/at.}\%$  Zn を得た。この結果は、これまで報告されている多結晶での値とそれほど違わない。

次に、磁気帯磁率を系統的に調べ、不純物スピンの寄与、超伝導ゆらぎの寄与、反磁性の寄与に分けてそれぞれを分離した。超伝導揺らぎは、不純物を置換しない系を基準として、不純物置換した帯磁率から差し引いた。もちろん反磁性項も差し引いた。その残りの項をキュリーワイス則でフィットした。その結果、有効磁気モーメントは  $H//ab$  の場合、Ni 置換では、濃度によらず約  $2.4\mu_B$  であるが、Co の場合は  $4.1\mu_B$  程度から  $4.8\mu_B$  程度まで増加し、Zn 置換の場合も約  $1.0\mu_B$  から  $1.5\mu_B$  程度まで増加することがわかった。 $H//c$  の場合は Ni 置換では、約  $2.0\mu_B$  であり、Co 置換では  $2.8-2.25\mu_B$ 、Zn 置換では  $1.0-1.95\mu_B$  程度と大きく増加することがわかった。これは、Co の場合、 $H//ab$  では  $H//c$  より強い磁気モーメントが発生し、Ni の場合はほぼ等方的であることに対応しており、不純物の電子状態が単純な  $Co^{2+}$  や  $Ni^{2+}$  ではないことを示唆している。超伝導揺らぎは Zn の場合抑制されるが Co の場合は逆に増大していると結論された。

また、超伝導磁束状態の不純物効果を測定し、磁束線格子融解現象がどの不純物レベルでも観測され、Co の場合、磁束相図に最も大きな影響が現れることがわかった。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

このように、高品質の単結晶を育成し、その磁気特性を高温から低温まで広い範囲で測定し、超伝導揺らぎの寄与、不純物スピンの寄与、反磁性項の寄与を分離できた。このことは過去 20 年間、なされなかったことであり極めて貴重な実験データであると考えられる。また、磁束状態のピン止め作用に不純物元素がどの様に寄与するかを詳細に調べ、磁束線格子融解にはこの程度の濃度では影響がないこと、不可逆線、HF 線は高温高磁場へ移動することなど、臨界電流密度を求めることで定性的な解釈を行った。単結晶を基に、このような不純物効果の実験結果は過去に例がなく、これについても高く評価できる。

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。