

氏名(本籍)	川嶋哲也(茨城県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博乙第1,506号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	High Pressure Synthesis and Superconducting Properties of New Series of High-Tc Oxide Superconductors (新しい酸化物高温超伝導体の高圧合成と超伝導特性)
主査	筑波大学教授 理学博士 末野重穂
副査	筑波大学教授 理学博士 宮野敬
副査	筑波大学助教授 理学博士 加藤工
副査	無機材質研究所総合研究員 理学博士 室町英治

論文の内容の要旨

1986年の酸化物高温超伝導体の発見を契機に超伝導研究は急速な発展を遂げ、21世紀を担う材料の一つとしてますます注目されてきているが、酸化物超伝導体研究における最大の関心の1つは、超伝導転移温度(T_c)がどこまで上昇するかという点である。しかし、最近では常圧合成での新物質発見の報告は急激に減少している。こうした探索研究の突破口を開くと期待されているのが高圧合成である。

著者は1993年以来、フラットベルト型高圧装置を用いて酸化物超伝導体の高圧下における新物質探索研究に従事し、常圧下では合成不可能だった多数の新しい酸化物超伝導体の合成に成功した。本論文は、著者が高圧合成した新しい酸化物超伝導体について、代表的物質をまとめたものである。

(1) Cu-C系超伝導体の高圧合成

著者は、高圧合成によりA-siteと呼ばれる原子位置に炭酸基(CO_3 基)を含む一連の新しい炭酸塩型超伝導体の合成に成功した。いずれも5 GPa, 1200~1250°Cで合成されたものであり、合計で6種の新物質がバルク試料として得られている。結晶構造はTl(Hg)型超伝導体と同形と見なすことができるが、a軸とb軸方向に2倍の超周期構造が実現している。これらの構造では、少なくとも一つの炭酸基がそれぞれのBa原子と結合しており、このことが本来化学的に不安定と考えられるBaに富むブロック層の安定化に大きな役割を果たしているものと思われる。この系で特徴的なことは T_c の値が非常に高いことである。特に(Cu, C)-1234の117Kは炭酸塩型超伝導体の中で最高値の一つに数えられる。

(2) BSr系酸化物超伝導体の高圧合成

ホウ素を含む超伝導体の研究は、国内外の研究機関で多く試みられてきたが、報告された超伝導体はいずれもブロック層の炭素原子の一部をホウ素原子で置換した物質であった。著者らは、6 GPa, 1300°Cの条件下において炭酸塩型超伝導体の炭素原子サイトがホウ素で全置換された2種類のBSr系新酸化物超伝導体の高圧合成に成功した。 T_c はそれぞれ75K, 85kである。

(3) A-site vacant Sr-Ca-Cu系酸化物超伝導体の高圧合成

この系列はアルカリ土類と銅のみを含む酸化物超伝導体で、この系の詳しい超伝導特性を明らかにするために5~6 GPa, 900~1300°Cという幅広い条件下で単相試料の合成を目指したが、単一相の合成には至らなかった。しかし各相を主相として含むバルク試料の合成には成功したので、それぞれの試料の超伝導特性を詳細に比較検討した結果、これまで超伝導相と報告されていた $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.44}$ 相は超伝導を示さないこと、及び他の3種の相がそれ

ぞれ $T_c=77\text{K}$, 109K , 83K の超伝導体であることが明らかにした。

(4) A-site vacant Sr-Ca-Cu-F系酸化物超伝導体の高圧合成

上記(3)の超伝導体の頂点酸素をハロゲン元素のフッ素で置換した超伝導体で構造的に見ればフッ素置換によって安定化されているため、高圧下ではさらに高次の化合物が合成できる可能性が高いことが考えられる。著者は 5.5GPa , 1250°C の条件下で物質探索実験により、2種の合成に成功した。 T_c はそれぞれ 99K , 111K である。

審査の結果の要旨

著者の高圧合成による新超伝導体は現在30種類を越えるが、 T_c の記録を更新するような物質の合成には未だ至っていない。しかし、これらの新物質の発見が物質探索における高圧合成の有効性、および多くの酸化物超伝導体の構造が高圧安定型であることを実証したことは間違いない。このように高圧合成が今後の新物質探索の主流の1つとなり得ることを示した点で、この研究は大いに意義のあるものだと考えている。高圧下における酸化物超伝導体の探索研究は未だ第一歩を踏み出したばかりであり、今後の展開が大いに期待される。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。