

氏名	原 裕
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 甲 第 8968 号
学位授与年月日	平成 31年 3月 25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	希土類系および水銀系銅酸化物高温超伝導体の合成に関する研究
主査	筑波大学准教授 博士(理学) 小林伸彦
副査	筑波大学教授 博士(工学) 長谷宗明
副査	筑波大学教授 博士(工学) 柳原英人
副査	筑波大学教授(連係大学院) 博士(理学) 高野義彦

論 文 の 要 旨

本論文は希土類系銅酸化物高温超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE:希土類; RE124)および水銀系銅酸化物高温超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+m}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$; Hg 系)の合成について著したものである。RE124は酸素ストイキオメリーで超伝導を示し、かつ、その単結晶は双晶を形成しないため高温超伝導体の性質を解明するために理想的な物質である。Hg 系は常圧下の超伝導の中で最高の超伝導転移温度 (T_c)を示すため、高温超伝導体のモデル物質として考えられている。さらに、これらの物質は圧力を印加すると大きく T_c が向上する性質を持っていることが知られている。他の圧力下超伝導の研究も鑑みると、圧力は超伝導にとって重要なパラメーターであることがいえる。圧力下における超伝導体の物性を解明し、データ科学を用いて圧力下超伝導の特性を常圧下の物質で実現できれば、これまでよりも高い T_c を持った超伝導体を常圧下で得られる可能性がある。本論文は圧力効果の大きい RE124 および Hg 系を合成し、その圧力効果を詳細にすることで圧力下高温超伝導のメカニズムを解明し、今後の高温超伝導体の物質設計に指針を与えることを目指したものである。

第 3 章では RE124 の実験結果について述べられている。RE124 は圧力により大きく T_c が変化することが知られており、例えば、Y124 に物理的に圧力を印加することで T_c が 80 K から約 100 K まで上昇する。さらに、RE124 は RE サイトを様々な RE 元素で置換することが可能であり、その元素置換により RE124 の格子定数が変化し T_c が 70 K から 80 K まで変化する。元素置換により格子定数が変化することは化学的に圧力を印加させられることを意味し、Y124 の物理圧力効果を鑑みると、RE124 の T_c は化学圧力効果により変化することが予想される。しかし、これまで報告されている RE124 の実験結果は多結晶体で得られ

たものがほとんどであるため、RE124 における化学圧力効果を実証するためには単結晶を合成してその効果を確かめる必要がある。著者は RE124 の単結晶を KOH フラックス法により常圧下でソフト化学的に合成することに成功した。粉末 X 線回折測定から RE が Gd、Dy、Ho、Er、Tm において RE124 の単相が得られることが判明した。同時に、RE のイオン半径が減少するに従い RE124 の格子定数が減少する傾向が確認された。得られた RE124 単結晶の磁化率の温度依存性を測定し、 T_c と格子定数(特に c 軸長)との関係を検討することで、格子定数が減少するに従い T_c が上昇する傾向が得られた。すなわち、化学圧力を印加することで T_c が上昇することを実証した。また、著者は KOH フラックス法により RE124 で最高の T_c を持つと予想される Lu124 単結晶の合成も取り組み、Lu の一部をイオン半径の大きい Nd で置換し、初めて Lu124 単結晶の合成に成功した。Nd 置換した Lu124 は、予想される最高 T_c を示さず、Tm124 の T_c および格子定数を再現した。すなわち、二つの RE 元素を組み合わせることで任意の T_c を示す RE124 が実現できることを意味している。この事実は RE124 の T_c と格子定数の関係を網羅することが可能であることを示唆しており、それはより詳細に RE124 の圧力効果を解明することに繋がる。

第 4 章では Hg 系の実験結果について述べられている。Hg 系は常圧下の超伝導の中で最高の T_c を示すため、基礎研究および応用開発の両方において魅力的な物質である。さらに、圧力を印加することにより T_c が大きく上昇するため、常圧下のみならず高压下における銅酸化物高温超伝導体の物性を明らかにするのに適している。しかし、原料の Hg が毒性元素であることおよび反応温度域で Hg が蒸発するため Hg 系を合成するのが非常に困難であることが課題である。著者は Hg 系を簡便に合成する方法を開発することに成功した。まず、Hg の蒸発を克服するために石英封管法により Hg 系の合成を試みた。その際、管内の分圧に着目し、特に酸素圧を制御して焼成することにより Hg 系の相が形成される条件を見出した。さらに、少量の CsCl を出発原料に混合して焼成することで特性が良好な試料を短時間で合成することに成功した。さらに、走査型電子顕微鏡により試料は約 20 μm 四方の Hg 系の組成を示す微小結晶を多く含んでいることが分かった。以上の結果は微小ではあるが Hg 系の単結晶を簡便に合成することが可能であることを意味しており、新しく開発した方法は今後の Hg 系の基礎研究、特に高压下物性測定の発展に繋がるものであると考えられる。

本研究は圧力効果の大きい RE124 および Hg 系に着目した。RE124 については、その単結晶をシリーズで合成し、 T_c と格子定数の関係を明らかにすることで RE124 における化学圧力効果を検証し、銅酸化物高温超伝導体の圧力効果の解明に貢献した。一方、Hg 系については、合成方法を工夫することで簡便に微小な Hg 系の単結晶を育成する方法を開発することに成功し、今後の Hg 系の基礎研究に貢献する成果が得られたと考えられる。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

原裕君は、銅酸化物高温超伝導体の中でも酸素不定比の非常に少ない RE124 系と、常圧で最も超伝導転移温度の高い Hg 系に着目し、新合成法を開拓するとともに、新しい相を発見することに成功した。RE124 系については、Re=Gd、Dy、Ho、Er、Tm において単相が得られることを実験的に検証した。同時に、RE のイオン半径が減少するに従い RE124 の格子定数が減少する傾向が確認され、それに伴い超伝導転移温度が上昇する結果を得た。関連する先行データはあるものの合成手法により T_c が異なり、統一した比較が難しかった。本研究では合成条件を統一し系統立った結果を得ることに成功している。さらに、元素戦略的手法を採用し、Lu の一部をイオン半径の大きい Nd で置換し、初めて Lu124 系単結晶の合成に成功した。このような視点で物質を設計し、合成に成功した例は極めて少ない。また、Hg 系については、Hg₂223 相の作製が大変困難なことで知られているが、一般にはフラックスとして使われている CsCl を触媒として用いる事を考案し、通常の合成手法に比べ極めて短時間で合成できることを発見した。これは発想の転換によるもので極めて優れた発見である。本手法は、例えば Hg 系超伝導線材の作製など、これまで困難とみなされていた応用を可能にする可能性を秘めており、今後の高温超伝導応用に貢献する成果と考えられる。本論文の主要な成果はすでに論文投稿しており、RE124 系については既に国際学術誌に掲載されており、本成果は広く認められている。

〔最終試験結果〕

平成 31 年 2 月 15 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。