

氏 名	い け だ や す の り 池 田 靖 訓
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	論 理 博 第 1480 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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	銅酸化物超伝導体およびその関連化合物の状態図的研究

論文調査委員 (主 査)  
教授 島 川 祐 一 教授 高 野 幹 夫 教授 小 野 輝 男

### 論 文 内 容 の 要 旨

銅酸化物高温超伝導体が発見されて20年を経る。この発見は新しい産業革命の到来すら期待されたほどのインパクトをもち、より高い転移温度を持つ新物質探索を目指して状態図の研究も非常に盛んに行われた。しかし、数多く発見されてきた銅酸化物超伝導体はほとんど全てが3種以上の金属元素と逃散能の高い酸素を含む多元系であるために、物質合成において検討すべき重要な問題が沢山残されている。本論文は、特に基本的で重要であると思われる Bi-Sr-Cu-O 系、La-Ba-Cu-O 系、および La-Pr-Cu-O 系の状態図と反応過程を詳細に再検討した結果を報告するものである。注目した物質はいずれも広い固溶域をもち、その組成範囲内であっても、合成過程の違いや極微量の酸素量の変化で構造の異なる相への分離を起こすなど、固体化学的観点からみて非常に重要なものばかりである。

理想組成が  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  と表される Bi-Sr-Cu-O 系2201相に関しては、合成条件を変えると Bi/Sr 比、BiSr/Cu 比、および酸素量のいずれもが幅広く変化する事が明らかになった。特に金属元素比2201では7種類もの相が出現するが、P1~P6 相では基本構造は同じであるが構造変調周期が僅かに異なるだけである。これらの中で出発原料から直接生成するのは P1 相だけで、他の相は P1 相からの熱処理によってのみ生成する。P1~P6 相間での変調周期の不連続な変化は、酸素量が段階的に変化するためであり、一連の熱処理過程で途中を飛ばすと相分離が起こる。このような注意深い熱処理により、Bi-Sr-Cu-O 系で従来知られていた転移温度よりも高い  $T_c=26\text{K}$  の超伝導相が存在する事を明らかにした。また、 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_6$  については、過剰酸素の存在に関係して相の安定温度域が  $x$  により大きく異なることを明らかにした。この過剰酸素は珍しい  $\text{Bi}^{5+}$  イオンを生んでいると考えられる。

一般に金属酸化物の研究では、900~1000°C 程度の高温であれば、平衡状態を達成するのに十分なイオンの拡散速度が保証されると考えられているが、本研究で扱った系にはこれが当てはまらない場合があった。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$  ( $x=0.15$ ) では、900°C で生成する過剰酸素相が 1000°C での熱処理により酸素不足相へと変化するが、この相は再び 900°C でアニールしても酸素過剰相へ戻らないという非可逆現象が見出された。

$\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  ( $1.35 \leq x \leq 1.5$ ) では微量の酸素量変化を伴って、高温で安定な T 型構造が室温では徐々に T' 型構造に変化すると同時に格子体積変化に起因する微粒子化が起こるといってこれまで報告例のない特異な相分離と相変態を見出した。この相転移速度は大きな組成依存性を示し、 $x=1.4$  では約20分に変態が完了する。これらの結果は、電子ドープ型超伝導体で問題にされている  $\text{Pr}^{3+}$  の  $\text{Ce}^{4+}$  による置換および還元処理による酸素の侵入位置や量の変化の真相を明らかにする重要な手がかりになると考えられる。

以上のように本研究では、銅酸化物超伝導体および関連化合物の状態図の検討から、広いカチオン固溶域や酸素の不定比性が存在することを明らかにし、その中で、特異な反応過程や多数の新しい化合物(相)を見出した。本論文で得られた状態図は、銅酸化物超伝導体および関連化合物の合成指針となる。組成と構造が精密に制御された試料を作製すれば、銅酸化物超伝導体の理解も更に深まると期待される。

## 論文審査の結果の要旨

1986年に、20世紀中の科学的発見の一つといわれる銅酸化物の高温超伝導が見出された。銅酸化物は一般に熱的にも化学的にも安定であり安価な材料から合成できるので様々な応用の可能性が広く検討されるとともに、より高い転移温度をもつ材料探索研究が一挙に世界中に広まった。金属酸化物の合成と結晶化学的および電氣的・磁氣的特性の解明に当時既に約20年間の長きにわたり取り組んできた申請者は、この研究に参入して非常に基礎的かつ重要な固体化学上の業績を挙げた。銅酸化物超伝導体はほとんど全てが3種以上の金属元素と酸素の高い酸素を含む多元系である。申請者は、多くの系について複雑な平衡状態図を作成するとともに、生成に至る反応経路は各種の条件により多岐になりうる点に注目し、最も典型的でよく知られていると理解されている銅酸化物高温超伝導体を含む系であっても、思いがけない相分離や分解反応が起こりうること、僅かな酸素含有量の違いが異なる相を生み出すことなどを明らかにしている。

理想組成が  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$  と表される Bi-Sr-Cu-O 系2201相に関しては、非常に丁寧な合成実験により、基本構造を同じくしながらも僅かな酸素量の変化により構造変調周期の異なる6種類もの相が生まれることを明らかにした。さらに、Bi-Sr-Cu-O 系では従来の報告例よりもはるかに高い転移温度を示す  $T_c=26\text{K}$  の超伝導相を発見した。

また、高温超伝導発見の舞台となった La-Ba-Cu-O 系での非可逆現象や Pr-La-Cu-O 系急冷試料でのこれまでに報告例のない微粒子化を伴った特異な相分離と相変態現象の発見は、単純な相平衡やイオンの拡散速度では説明することができない予想外の現象である。これらの結果は従来の合成実験では見過ごされてきたものであるが、銅酸化物の超伝導特性を議論する場合には改めて注意しなければならない問題である。

本研究は、銅酸化物超伝導体および関連化合物の状態図を詳細に検討したものであるが、新しい銅酸化物超伝導体および関連化合物の合成指針とも成り得る。

なお、申請者は、本申請内容以外にもチタン、マンガン、鉄などを含む酸化物の合成に関する多大な研究を行ってきている。

以上のように本論文の学問的意義は大きく、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものとして認める。また、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。