

氏 名	かつ やま しげる 勝 山 茂
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1351 号
学位授与の日付	平 成 4 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>y</sub> (M=Fe, Co) の微視的構造と物性に及ぼす熱処理の効果

論文調査委員 (主 査)  
教授 小菅皓二 教授 坂東尚周 教授 齋藤軍治

### 論 文 内 容 の 要 旨

1986年、ベドノルツとミュラーによる酸化物高温超伝導体の発見を契機として、超伝導銅酸化物に関する研究が世界中で精力的に行なわれてきた。これらの物質のうち、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (YBCOと略記)はTcがはじめて液体窒素温度を越えた物質として知られている(Tc~90K)。この物質のCuは他の金属元素(Fe, Co, Ni, Znなど)で置換可能であることが知られている。これらの置換原子をプローブとして、YBCOの物性および超伝導発現機構を明らかにしようとする研究が多く行われている。

申請者は、YBCOのCuをFe, Coで置換した物質YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>y</sub>について、その置換原子のサイト選択性や物性が合成時の熱処理法によりどのように変化するかを固体化学的見地より検討している。空気中の固相反応による通常の方法で合成したYBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>y</sub>に、次の(A)、(B)2種類の熱処理を加えた。すなわち、熱処理(A)では酸素気流中850°Cで2時間焼鈍後、室温まで除冷する。熱処理(B)では窒素気流中800°Cで20時間焼鈍後、窒素気流中において室温まで除冷、その後酸素気流中400°Cで20時間焼鈍して室温まで除冷して試料をえた。

これらの熱処理により合成した試料の結晶構造は主としてX線回折により検討し、(A)の試料ではx=0.04で斜方晶から正方晶への転移が起こるのに対し、(B)の試料では斜方晶相の領域が拡大されてx=0.15(Fe置換試料の場合、Co置換試料ではx=0.12)で転移が起こることを見出した。超伝導性は、電気抵抗・複素帯磁率測定により調べている。Fe置換試料では、試料(A)と(B)の超伝導性について明白な違いが観察された。(A)では電気抵抗測定によるTcは置換原子の増加につれて単調に低下するのに対し、(B)では置換原子濃度にほとんど依存しない90K程度のTcが観察された。粉末試料による複素帯磁率測定によっても、(B)の試料においては90K付近から超伝導相の出現が観察された。一方、Co置換試料では電気抵抗測定によるTcについては(A)と(B)の差は明確ではなく、ともに置換原子濃度の増加につれて単調に低下が、複素帯磁率測定では(B)においてより高いTcの超伝導相の出現と二段階の転移を観察した。

置換原子の置換サイトおよびその分布は $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Co}$  メスバウアー分光法により詳細に検討している。YBCO には Cu1, Cu2 サイトと呼ばれる 2 種類の Cu サイトがある。置換原子がどちらのサイトに分布しているかは非常に重要である。さらに, Cu1 サイトでは酸素 2 配位から 6 配位までの幅広い配位状態をとることができるため, 置換原子の周囲の金属および酸素の配位を検討することは超伝導性と関連して非常に重要である。実験結果によると, 熱処理 (A) では Fe, Co ともに主として Cu1 サイトを占めており, Cu1 面上では酸素 4 配位, 6 配位状態で存在している。Co 方が 4 配位をとる傾向が強くなっている。一方, 熱処理 (B) では Cu2 サイトを占める割合が大きくなり, Cu1 面上では, 酸素 6 配位をとった置換原子の割合が大きくなる。その傾向は Fe 置換試料の方が強い。

申請者は以上の結果を総合して, 熱処理 (A) で Fe, Co 原子は Cu1 面上にランダムに分布しているのに対し, 熱処理 (B) では, Fe, Co 原子の小さなクラスターが Cu1 面に生成していると結論づけた。この小さなクラスターは窒素中高温での熱処理中に生成していると考えている。置換原子のクラスター化により熱処理 (B) では Cu1 サイトで 6 配位をとった置換原子の割合が増え, Cu-O-Cu の一次元長距離秩序がより広い範囲に保たれるため, 斜方晶-正方晶転移が置換原子高濃度領域に移動し, 90K 程度の  $T_c$  が観測されると考えた。Fe, Co 置換試料の結果の若干の違い (特に超伝導性において) の原因としては, Cu1 面上における置換原子のクラスター状態の違いや Cu2 面上における置換原子の分布の差などを可能性として挙げている。

以上, 本研究は, YBCO の Cu を Fe, Co など置換した試料を異なる熱処理下で合成し, 結晶構造・超伝導性がどのように変化するかを調べ, それらの変化を置換原子のサイト選択性その分布と関連づけて議論したものである。

参考論文10編は, 以上の研究を相補するもの他, 遷移金属カルコゲナイドの状態図の研究, 誘電体への不純物添加効果の研究などが内容である。

## 論文審査の結果の要旨

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (YBCO) の Cu を他の金属元素で置換する研究は, これまでも多くの研究者により行われている。これらの研究は, 超伝導発現機構の解明という点からだけでなく, 結晶化学的ないしは固体化学的にも興味深い問題を含んでいる。これらの置換により例外なく超伝導転移温度  $T_c$  は低下するが, その低下の度合いは置換元素の種類により大きく異なっている。また, Fe, Co などは置換に伴い結晶構造が斜方晶から正方晶へ転移するが, Ni, Zn などはこのような転移が起こらない。このような置換効果を議論する際には, 置換された原子のサイト選択性に注意を払わなければならない。すなわち YBCO には, Cu1, Cu2 サイトと呼ばれる 2 種類の Cu サイトがあり, さらに Cu1 サイトでは酸素配位数に 2 配位から 6 配位までの任意性があることである。したがって, 置換効果を議論する際には次のような置換原子の微視的構造に注目しなければならない。

- (1) 2つの Cu サイト (Cu1, Cu2 サイト) 間での置換原子の分布
- (2) 1つの Cu サイト内での置換原子の分布
- (3) 置換原子の酸素配位状態

たとえば上述の例では、Fe、Coは主として、Cu<sub>1</sub>サイトのCuと置換し、Ni、Znは主としてCu<sub>2</sub>サイトのCuと置換するということがこれまでに報告されている。FeやCoが斜方晶から正方晶への転移を引き起こすのは、これらが主としてCu<sub>1</sub>サイトのCuと置換し、Cu<sub>1</sub>サイトにおいて5配位以上の高酸素配位をとるためCu-O-Cuの一次元長距離秩序が乱されるためと一般に理解されている。一方、Ni、ZnはCu<sub>2</sub>サイトを優先的に占めるため、一次元鎖の長距離秩序が乱されず、このような転移が起こらないのだと考えられている。このような置換原子の微視的構造と物性の関係はこれまでも議論されているが、そのほとんどは異なる置換原子間での比較である。申請者は1種類の元素についても熱処理法の違いにより物性が大きく変化することを見出し、置換原子の微視的構造と結び付けて議論したところが注目される。

申請者は、試料を窒素中高温で長時間焼鈍して還元した後、酸素中低温で長時間酸化することにより試料の斜方晶領域が置換原子高濃度領域まで延びることを見出した。そしてメスバウアー分光による実験から、このような試料ではCu<sub>2</sub>サイトを占めた置換原子の割合が増えること、Cu<sub>1</sub>面上においては置換原子のクラスターが生成していることを見出した。高温での還元によりCu<sub>2</sub>サイトを占めた置換原子の割合が増えるという指摘はこれまでもあったが、Cu<sub>1</sub>面上での置換原子の分布にも言及し、置換原子の分布と物性の関係を系統的に議論したのは本研究が初めてであり評価できるものである。また、メスバウアースペクトルの解析においては研究者の間にかかなりの混乱が見られたが、本研究はその問題に対しても重要な情報を提供している。さらに、この熱処理により作られた置換原子のクラスターが超伝導状態の試料中に侵入した磁束線のピン止め中心となる可能性もあり、応用面においても興味深い問題を提供している。

以上のことから、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。