

氏 名	藤 原 忍
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1440 号
学位授与の日付	平成 7 年 3 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	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	STUDIES ON THE SYNTHESIS, PROPERTIES AND CHEMICAL MODIFICATION OF SUPERCONDUCTING OXIDES (超伝導酸化物の合成, 物性及び化学修飾に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 横尾俊信 教授 山邊時雄 教授 曾我直弘

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、超伝導酸化物及び遷移金属酸化物の新しい合成法の開発と、化学修飾による新規超伝導物質の探索に関する実験結果をまとめたものであって、5章からなっている。

第1章では、常圧下での分解温度が800°Cと低いため固相反応法では困難な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導体の合成に対し、ゾルゲル法を適用することにより良質な単一相が容易に得られることを見出している。また、ゾルゲル合成では $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ と $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.9}$ との反応及び $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (テトラ-I相)と CuO との反応という二つの過程により $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が生成することを明らかにしているが、これは低温安定相である中間物質 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.9}$ および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (テトラ-I相)の生成に対してゾルゲル法の特長である原料の原子レベルでの均一性及び熱分解により生成する粉末の超微細性による高い反応性が有効に作用したためであると結論づけている。

第2章では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導体に対する化学修飾の効果を調べている。第1節では、 Ba^{2+} の一部を Sr^{2+} 、 K^+ あるいは Na^+ で置換した結果、 Sr^{2+} 置換では格子定数が減少するとともに T_c がやや上昇すること、価数の低い K^+ および Na^+ で置換した場合には格子定数の変化が小さい上、電荷補償が酸素欠陥の生成により行われるため期待されたホール・ドーピングの効果もなく、 T_c の変化はほとんど観測されないと述べている。第2節では、 Cu^{2+} の一部を Li^+ で置換し、超伝導性に対する影響を調べているが、結果として Li^+ 置換量の増加とともに T_c が単調に低下することが明らかとなり、この原因としては不純物効果のために CuO_2 面に磁性が現れ、超伝導特性を劣化させると考えている。

第3章では、常圧合成では作製が難しいペロブスカイト型 NdNiO_{3-y} が、ゾルゲル法を用いると酸素1気圧下で合成できることを明らかにするとともに、新たな相として酸素欠損相が存在することを見出している。高圧下で合成された NdNiO_3 は200 Kで金属-半導体転移を示すが、酸素欠陥の生成やNdをYで置換するといった化学修飾により転移温度の変化が観測されている。変化の原因としては格子定数及び

Ni-O-Ni 結合角の観点から考察しており、この系における金属-半導体転移はバンド幅の変化と関係し、格子定数が減少するにつれ Ni-O-Ni 角が 180 度から減少するためバンド幅が狭くなり、最終的には、Ni-3d と O-2p バンドの間にギャップが生じ、半導体に転移すると説明している。

第 4 章では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 超伝導体に対する化学修飾として、Cu-O 及び Cu-S 結合の共有性の差に着目し、酸素の一部を硫黄で置換し構造及び物性の変化に対する影響を調べている。第 1 節では、最高の T_c (40 K) を示す $x = 0.16$ における硫黄置換の結果、硫黄量の増加に伴って格子定数 a が単調に増加、 c は単調に減少し、それとともない T_c が単調に減少することを明らかにしている。第 2 節では、超伝導性が消失する $x = 0.26$ および 0.30 に対して硫黄置換を行った結果、硫黄量の増加とともに超伝導性が再び発現することを見出している。これらの結果を Cu-S 結合の存在によるホール濃度の変化により説明している。

第 5 章では、超伝導体の化学設計として、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 超伝導体と同様の K_2NiF_4 構造を持つ LaSrFeO_4 の物性を調べるとともに、La をアルカリ土類金属 (Ca, Sr, Ba) あるいは Y で置換し、構造と物性に対する効果を調べている。結果として、 LaSrFeO_4 は半導性を示すが、Ca, Sr, Ba といったアルカリ土類金属で La を置換すると Fe^{3+} の一部が Fe^{4+} に酸化され、置換量の増加に伴ってホール濃度が増加し、伝導の活性化エネルギーが低下するために比抵抗が減少することを明らかにしている。また、La を同じ 3 価の Y で置換した場合には格子定数は変化するが物性は変化せず、また、置換するアルカリ土類金属の違いによる格子定数の変化も物性の変化を伴わないことから、 LaSrFeO_4 では、構造変化は電子構造の変化ほど物性を変化させる効果がないと結論づけている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超伝導酸化物の新しい合成法の開発及び新規超伝導酸化物の設計と探索を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 通常の固相反応法では合成が困難な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導体 (Y-124 相) にゾル-ゲル法を適用することにより、低温 (780°C)、常圧下での合成が可能になることを見出し、併せて、その生成機構を明らかにした。
2. Y-124 相に対する元素置換の効果を調べ、 T_c は格子定数と密接に関係していること、 CuO_2 面の Li 置換は超伝導特性を劣化させることを明らかにした。
3. 金属-半導体転移を示すペロブスカイト型 NdNiO_{3-y} に着目し、常圧合成が困難なこの化合物にゾル-ゲル法を適用することにより、酸素 1 気圧下で合成できることを見出した。酸素欠陥の導入および Nd を Y で置換することにより金属-半導体転移温度の変化が観測された。その原因をバンドモデルにより説明した。
4. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 超伝導体に対し、本来超伝導性を示さない高 Sr 濃度領域で硫黄置換により超伝導性が発現することを明らかにした。これを Cu-S 結合の共有性とホール濃度の関係をもとに説明した。
5. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 類似構造を持つ LaSrFeO_4 において La をアルカリ土類金属で置換した系の構造と物性を調べた結果、置換により Fe^{3+} の一部が Fe^{4+} に酸化されると同時にホールが導入され、伝導

の活性化エネルギーおよび比抵抗が減少することを明らかにした。

以上の成果は、超伝導酸化物の合成法としてのゾル-ゲル法の有用性を示すとともに、新規酸化物超伝導体の開発の基礎的知見を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成7年2月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。