

氏 名	はら だ たく や 原 田 琢 也
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 72 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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	エ ネ ル ギ ー 科 学 研 究 科 エ ネ ル ギ ー 基 礎 科 学 専 攻
学位論文題目	The Study of Chemical Doping Effects on the Flux Pinning Properties in Y-123 Cuprate Superconductors (Y-123 高温超伝導体の磁束ピンニング特性にもたらす化学ドーピング効果)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 田 起 國 教 授 伊 藤 靖 彦 教 授 八 尾 健

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、エネルギーの輸送や貯蔵の技術革新に向けた次世代超伝導材料として期待されているイットリウム系銅酸化物高温超伝導体 Y-123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) に着目して、化学ドーピング（不純物による化合物結晶内の元素置換）により形成された磁束ピンニングセンターが磁場印加状態の超伝導特性にもたらす効果について研究した成果をまとめたものであり、序論と結論を含めて5つの章から構成されている。

第1章の序論では、銅酸化物高温超伝導体 Y-123 がエネルギー材料として高い应用能力を持ち、それを活用するためには、臨界電流の特性の改善、とくに磁場印加状態で引き起される超伝導劣化を阻止するための効果的な磁束ピンニングセンター形成が重要な課題であることを述べている。臨界電流の特性を決定する物理的機構について基本的な事柄とこれまでのピンニングセンターの形成に関する物理的・化学的手法に関する従来の研究を概括し、それを背景に、本研究において対象とした化学ドーピング法によるピンニングセンター形成に着目するに至った動機とその研究意義および期待される成果について説明している。

第2章では、Y-123 に希土類元素 Pr を添加し、それが結晶内の Y と部分的に置換することにより、臨界電流の特性にどのような効果が現れるかについて実験的に調べた結果と考察を述べている。Pr は Y-123 の Y と完全に置換可能な希土類元素であるが、その添加量が増大するにつれて母相の超伝導を劣化させるような働きを持つ。Pr 添加によって、液体窒素温度において臨界電流の磁場による低下が著しく抑制されること、しかし、極低温ではこの抑制効果が顕著でないことを見出した。Y と置換した Pr サイトは欠陥として働き、そのごく近傍に臨界温度 T_c が局所的に低下（または超伝導のオーダーパラメーターが低下）した領域が形成される。実験結果は、高温では磁場印加によりこの T_c の局所的低下が一層強められ、その場所が磁場誘起型ピンニングセンターとして機能することにより説明されると論じている。

第3章では、Pr と Ca の2元素の同時添加（共ドーピング）により、臨界電流の特性にどのような効果が現れるかについて実験的に調べた結果と考察を述べている。前述したように Pr 単独の添加は母相そのものの超伝導を低下させる働きを持つので、この作用を相殺するために正孔（超伝導キャリアー）の濃度を増大させると期待される Ca を添加して、全体としての超伝導を強める（すなわち母相の T_c の低下を抑止する）可能性を調べた。しかし、Ca 添加量 y の増加と共に T_c が単調に減少するという期待に反する結果を得た。それにもかかわらず、 y の増加とともに磁場中の臨界電流が著しく増大するという予期しない事実を見出したことを述べている。この事実は、Ca 存在の下では、Pr は必ずしも Y サイトで置換するわけではなく、一部が Ba と置換して、そのサイトが磁場誘起型ピンニングセンターとして現れること、さらに Pr のイオン磁性がこのピンニングセンターの作用を強めていることを示唆すると論じている。

第4章では、Y-123 に3種類の希土類元素（La, Pr と Nd）をそれぞれ添加して、それを Ba と置換させた場合に、臨界電流の特性にどのような効果が現れるかについて実験的に調べた結果と考察を述べている。この実験は第3章で述べた実験をさらに進展させるためのもので、Ba サイトにおける磁性の影響を調べるために、非磁性の La イオン (La^{3+}) と磁性を

持つ Pr と Nd のイオン (Pr^{3+} と Nd^{3+}) の 2 つのグループをセンサーとして用いたものである。いずれの添加元素に対しても磁場中の臨界電流の低下を抑止する効果が見られたが、Nd や Pr の添加の場合は、La 添加と比較して、その効果が著しく、特に Nd 添加では臨界電流が磁場中で増大する傾向すら見られた。この事実は第 3 章の考察を支持するもので、Ba サイトに存在する希土類元素イオンの磁気モーメントが臨界電流の増大に重要な役割を果たすことを論じている。

第 5 章では、銅酸化物高温超伝導体 Y-123 の臨界電流について、以上の一連の実験結果を総括し、希土類元素の化学ドーピングが高温でしかも磁場印加状態にある臨界電流の増強に効果的であること、とくに Ba サイトで置換した希土類磁性イオンの役割がその効果を著しく高めることを結論として、臨界電流特性における化学ドーピング法の有効性および最適条件に関して得られた知見をまとめている。また、これらの知見が高温超伝導材料の開発にもたらす意義や将来展望についても述べている。

論文審査の結果の要旨

銅酸化物高温超伝導体は従来の金属超伝導体にくらべ遙かに高い温度と磁場において超伝導を実現させ、エネルギーの貯蔵や輸送の分野に関わって技術革新をもたらすことが期待される物質である。特に重要な応用として着目されているのが、強磁場において高い超伝導電流を可能にする次世代超伝導線材の開発である。その最も有望な物質として最近着目されているのが、イットリウム系超伝導銅酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) であり、そこでの臨界電流の強化に有効な磁束ピンングセンターの導入法の開拓とそのピンング挙動の解明が重要な課題となっている。本論文は、この化合物に不純物元素を添加(化学ドーピング)して、微細な磁束ピンングセンターを形成させ、これが磁場中の臨界電流の増強に効果的に働くことを系統的に検証したもので、幾つかの新しい現象を見出している。得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 銅酸化物 Y-123 における Y を希土類元素 Pr で一部置換した試料では液体窒素温度近傍において臨界電流の磁場による低下が著しく抑制されること、しかしそれより十分低い極低温ではこの抑制効果は現れないことを観測した。本来の母相にくらべ臨界温度 T_c が局所的に低い領域が Pr サイトの近傍に形成され、高温では磁場印加により T_c の局所的低下が一層強められる結果、その場所がピンングセンターとして機能することを示した。この機構は磁場により誘起されるピンング作用を説明するもので、この効果が磁場印加状態での臨界電流の低下を防いでいることを明らかにした。
- (2) Y-123 に Pr と Ca を同時に添加した試料では、Pr 濃度が高くなるほど Ca の添加により上記の磁場誘起型ピンング効果の作用が強くなることを見出した。この新たに見出された相乗効果は、Ca との共存により Pr の置換が Y サイトのみならず Ba サイトにおいても生じやすくなる結果、そのサイトでの Pr イオンの磁気モーメントが超伝導の局所的劣化を強めることにより発現することを示した。
- (3) 上記の可能性を検証するために、Y-123 の Ba を磁気モーメントを持つ Nd や Pr のイオンで置換した場合とそのモーメントを持たない La で置換した場合の試料について臨界電流の挙動を調べた。磁場誘起型のピンング効果は、Nd や Pr の添加の場合には顕著であるのに対し、La 添加の場合には弱いことを明らかにした。この実験結果は(2)で述べた見解を支持するものであり、これによりイオン磁気モーメントを持つ希土類元素の Ba サイトでの置換が磁場誘起ピンングセンターの導入に極めて有効であることが初めて見出された。

以上の研究は、銅酸化物 Y-123 における磁場中での臨界電流がイオン磁性を持つ希土類元素の添加により顕著に高められることを検証し、この現象が磁場誘起型のピンング効果により説明されることを明らかにしたものである。この研究成果は、高温超伝導線材の開発へ重要な知見を与えるばかりではなく、銅酸化物高温超伝導そのものの基礎的解明にも資する有意義なもので、得られた知見は学術上、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(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年2月20日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。