

論文内容要旨 (和文)

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻機能センサー工学講座

学生番号 03522405

氏名 藤原 正彰



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 In を含む銅酸化物の作製と物性評価

銅酸化物超伝導体において CuO_2 層中の Cu-Cu 距離 l と転移温度 T_c の間には密接な関係があることが知られている。しかし、 $3.914 \text{ \AA} \leq l \leq 3.944 \text{ \AA}$ を持つホールドープ系銅酸化物がまだ報告されていないため、 l が 3.914 \AA 以上での T_c がどのように変化するのは明らかではない。またそのため、 3.944 \AA 以上の Cu-Cu 距離を持つ電子ドープ系超伝導体との境界も明らかではない。よって、Cu-Cu 距離と T_c の関係をより明確にするため、 3.914 \AA より長い Cu-Cu 距離をもつ銅酸化物を合成することを目指した。そこで a 軸長が 4.18 \AA と長く CuO_2 層から酸素が 74% 欠損しているため室温で $28.8 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の絶縁性を示す In を含む銅酸化物の $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.44}$ に注目し、高圧合成法、元素置換法、 $\text{InBa}_2\text{LnCu}_2\text{O}_y$ の合成によって酸素欠損を防ぐ試みを行った。

高圧合成法においては、 $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.44}$ の構造が 60 MPa の酸素雰囲気中で 400°C 、 10 時間の条件で高圧処理を行うと正方晶系から立方晶系に近づくことを明らかにした。この構造は a 軸長 4.2 \AA 、 c 軸長が 8.4 \AA の正方晶系であることがわかった。、 CuO_2 層の酸素占有率は、 26.5% から 27% へ増加し、抵抗率も室温で $90.3 \text{ k}\Omega\text{cm}$ であり $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.44}$ に比べて室温抵抗率は約 $1/320$ まで減少した。しかし、高圧合成を行ったため、ブロック層の In 原子と CuO_2 層の Cu 原子が相互置換してしまい、 CuO_2 層が壊れてしまっている。この In 原子と Cu 原子の相互置換によって構造が立方晶系に近づくことが明らかになった。これは 60 MPa 以上での酸素ドープが難しいこと示している。構造変化がない 50 MPa においても室温抵抗率は $374 \text{ k}\Omega\text{cm}$ であり、さらに酸素をドープする必要がある。

元素置換法において、新しい物質である $\text{InBaLaCuO}_{5.06}$ の単相を合成することに成功した。焼成条件は $\text{InBa}_2\text{CuO}_y$ の条件と同様に 970°C 、 20 時間である。構造は正方晶系であり a 軸長が 4.1 \AA 、 c 軸長が 8.1 \AA であることがわかった。また、 $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.44}$ の構造との違いは Ba 原子の位置に La が Ba と $1:1$ の割合で置換しており、酸素の欠損が CuO_2 層だけではなく、全体の酸素が 20% 欠損しているところである。またこの物質の注目すべき特徴は、Ba と La の混合比を $1:1$ から少しでもずらすと単相を得られないという点である。これは Ba と La の置換の割合が $1:1$ のときだけ安定して構造が保てることを意味している。また、この物質の抵抗-温度特性は室温で約 $97 \text{ }\Omega\text{cm}$ であり半導体的に温度を下げると抵抗率が増加した。酸素アニールを 400°C 、 10 時間を行うと室温抵抗率は $2.56 \text{ }\Omega\text{cm}$ まで減少した。酸素量、抵抗率から見ても $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.44}$ に酸素をドープする方法として高圧法より元素置換法の方が有効であることがわかる。しかし、抵抗率は $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.44}$ の $28.8 \text{ M}\Omega\text{cm}$ から $1/10000000$ まで減少したが、超伝導性を示すまでには至っていない。

$\text{InBa}_2\text{LnCu}_2\text{O}_y$ の合成において、新しい物質ある $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_{6.79}$ の合成に成功した。焼成条件は 960°C 、20 時間であり、 960°C の焼成温度が最適であると考えられる。構造は a 軸長 3.91 \AA 、c 軸長 11.81 \AA の正方晶である。また、Rietveld の結果から、In はブロック層のサイトに置換されてなく、 $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の構造でいう 2 層になっている CuO_2 層の Cu 原子と置換していることがわかった。そのため、 CuO_2 層は $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の構造でいうブロック層の位置に形成されている。そのため、 CuO_2 層からの酸素欠損はない。また、クーロメトリ法で求めた銅価数も 2.1 であり、構造のほぼ等しい一般的な銅酸化物超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、 $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が超伝導性を示すには十分な値まで増加させることが出来た。しかし、抵抗-温度特性を見ると室温抵抗率が $60\ \Omega\text{cm}$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ や $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に比べて非常に高く、半導体的な性質を示し超伝導性を示さなかった。さらに、酸素をドーピングするため常圧下、高圧下 (35MPa) で酸素アニールを行った。その結果、常圧下、高圧下ともに銅価数が 2.17、酸素量が 6.88 に増加した。常圧下、高圧下酸素処理後の酸素量が同じことから酸素アニールによるこれ以上の酸素ドーピングが難しいことを示している。抵抗-温度特性は室温で約 $0.1\ \Omega\text{cm}$ まで減少したが超伝導性を示すまでには至っていない。このことから十分である銅価数に比べ抵抗率が非常に高いことがわかる。このことを明らかにするため、Hall 係数測定を行い実際のホール数を測定した。この結果から、 $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_{6.79}$ のホール密度は $1.0 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ であり、酸素アニールを行った $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_{6.88}$ は $6.9 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ であり、抵抗-温度特性の結果と一致している。しかし、同じ銅価数での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76}$ のホール密度は約 $1 \times 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ であり、この二つの値は非常に少ないことがわかる。以上のことは $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$ における銅価数は 2.17 と充分な大きさを示しているが、実際のキャリアとしてのホールは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76}$ 超伝導体のホールと比べて非常に小さい値になっているということである。したがって、酸素アニールによってドーピングされたホールは CuO_2 面に十分にドーピングされていないことを示している。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76}$ 超伝導体の p/v で表されるホール割合は 100%~200%であるのに対して、 $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$ は 0.001%から 10%までの変化であり非常に少ない。これは大部分のホールが In, Cu (2) 層に捕らえられキャリアになっていないことが考えられる。

銅酸化物における CuO_2 層の Cu-Cu 距離と転移温度 (T_c) の関係については、本研究で合成された $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.54}$ 、 $\text{InBaLaCuO}_{5.06}$ 、 $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$ の点を新たに Cu-Cu 距離と転移温度 (T_c) の関係に加えると、 $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$ は Cu-Cu 距離が 3.914 \AA から 3.944 \AA までの間に位置し、ホールドーピングの銅酸化物の Cu-Cu 距離の領域がより長く、電子ドーピング系の領域に非常に近づいていることがわかった。また、 $\text{InBaLaCuO}_{5.06}$ と $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.54}$ は 4.10 \AA と 4.18 \AA の間に位置づけられる。以上のことにより新しい化合物から、電子ドーピング超伝導体 $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ の Cu-Cu 距離の領域はホールドーピング系の銅酸化物の間にあることが明らかになった。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻機能センサー工学講座

学生番号 03522405

氏名 藤原 正彰



論文題目 Preparation of In-based copper oxides and characterization of their physical properties

It was reported that superconductivity of high T_c superconductors was closely related to the planar Cu-O bond length. However, it is not clear whether T_c continues to decrease gradually as l becomes larger than 3.914 Å, because copper oxides with $3.914 \text{ Å} \leq l \leq 3.944 \text{ Å}$ have not been reported yet. As l exceeds 3.944 Å, electron-doped superconductors [4], $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ with $3.944 \text{ Å} \leq l \leq 3.984 \text{ Å}$ have been reported. In the region of $3.914 \text{ Å} \leq l \leq 3.944 \text{ Å}$, there should be a boundary of hole-doped and electron-doped copper oxides. When l is larger than 4.15 Å, no oxide superconductors have been found. As described above, the structures and physical properties of copper oxides with $l > 3.914 \text{ Å}$ should be examined in more detail. It was reported that $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.44}$ has a double perovskite structure with $l = 4.182 \text{ Å}$. The objective of this study is to prepare In-based copper oxides with Cu-Cu lengths larger than 3.914 Å and to elucidate the dependence of T_c on Cu-Cu length.

Result of this research, we prepared new copper oxides, $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.54}$, $\text{InBaLaCuO}_{5.06}$, and $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$. While $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.54}$ has an a-axis length of 4.19 Å, $\text{InBaLaCuO}_{5.06}$ has the a-axis length of 4.07 Å. The structures of $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.54}$ and $\text{InBaLaCuO}_{5.06}$ are generally similar to that of $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.44}$, and the increase in the oxygen content of $\text{InBa}_2\text{CuO}_{4.54}$ and $\text{InBaLaCuO}_{5.06}$ leads to a decrease in the resistivity, suggesting that these compounds are hole-doped conductors. Structure of $\text{In}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Ba}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$ is tetragonal with a-axis length of $3.91 \pm 0.03 \text{ Å}$ and a c-axis length of $11.81 \pm 0.09 \text{ Å}$, and is similar in structure to $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ except the partial substitution of In for Cu(2). Its resistivity was semiconducting.

In this study, it was found that the hole doping region was extended to longer Cu-Cu lengths and that the hole doping region was very close to the electron doping region, where the Cu-O(apex) length is shortened to compensate the long Cu-O(plane) length, with the result that these samples were not metallic but semiconducting. From the novel compounds, it was found that the region of electron-doped $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ superconductors lines between the regions of hole-doped copper oxides.

(12pt シングルススペース 300 語程度)

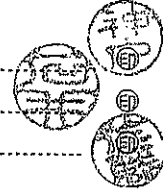
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 18 年 2 月 13 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 神戸 士郎
副査 石井 修
副査 佐藤 学



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 生体センシング機能工学専攻 専攻
氏 名 藤原 正彰

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

..... In を含む銅酸化物の作製と物性評価

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 18 年 2 月 7 日
場 所 9:300:2 講義室

4. 審査年月日

論文審査 平成 18 年 2 月 6 日 ~ 平成 18 年 2 月 8 日
最終試験 平成 18 年 2 月 9 日 ~ 平成 18 年 2 月 10 日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合 格
(2) 最終試験 合 格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	生体センシング機能工学専攻	氏名	藤原正彰
学位論文の審査結果の要旨			
学位論文の構成			
<p>本論文は、In を含む銅酸化物の作製と物性評価に関する論文である。</p>			
<p>第一章は序論である。超伝導現象、超伝導の原理、高温超伝導体の発見について述べた後、酸化物超伝導体の構造、電子状態についてまとめられている。その後、新しい層状銅酸化物の設計、銅酸化物における CuO₂ 層の Cu-Cu 距離と超伝導転移温度の関係を総覧している。</p>			
<p>第二章は実験方法である。試料合成の方法、高圧合成法について述べた後、結晶構造の決定、超伝導物性の測定、その他の物性評価法についてまとめている。</p>			
<p>第三章は実験方法及び考察である。申請者は、InBa₂CuO_y, InBaLaCuO_y, InBa₂LnCu₂O_y の3種類の銅酸化物を新たに合成し、その構造と物性を明らかにしている。いずれも超伝導にはならなかったものの、ホールドーピング系であること、酸素アニールによってホールがドーピングされ抵抗が激減することを明らかにした。これらのデータを元に、電子ドーピング系よりも Cu-Cu 距離の長いところにホールドーピング系酸化物が存在することが分かった。</p>			
<p>第四章は結論である。以上の議論をまとめてある。</p>			
投稿論文			
<p>1. <u>Masaaki Fujihara</u>, Fumiaki Sato, Tatsuaki Nakano, Shiro Kambe, Osamu Ishi, and Masahiko Nishijima, SYNTHESIS OF A NEW COPPER OXIDE “In_{0.3}Cu_{0.7}Ba₂LaCu₂O_y” AND CHARACTERIZATION OF ITS PHYSICAL PROPERTIES, Journal of the American Ceramic Society. (accepted)</p>			
<p>2. Masaaki Fujihara, Fumiaki Sato, Tatsuaki Nakano, Shiro Kambe, and Osamu Ishii, Masahiko Nishijima, Preparation of novel layered cuprate, In_xCu_{1-x}Ba₂LaCu₂O_y, Physica C (投稿中)</p>			
<p>3. Fumiaki Sato, <u>Masaaki Fujihara</u>, Naokazu Komiyama, Shiro Kambe and Osamu Ishii, Development of microcoulometry for measuring oxygen content in copper oxides, Applied Physics Letters (accepted)</p>			
<p>4. Fumiaki Sato, <u>Masaaki Fujihara</u>, Shiro Kambe and Osamu Ishii, Micro-coulometry for measuring oxygen content in copper oxides, Journal of the American Ceramic Society. (accepted)</p>			
<p>レフリースキ英語投稿論文は4報で、2報がファーストオーサーである。このうち、1報がアクセプトされ印刷中である。</p>			
判定			
<p>以上のように、申請者は3種類の銅酸化物を見だし、その構造、物性を明らかにした。これにより、電子ドーピング系よりも Cu-Cu 距離の長い構造にホールドーピング系酸化物が存在することを明らかにした。これは、酸化物超伝導体のメカニズムに寄与するばかりでなく、銅酸化物の化学と物性に新たな知見を与えるものである。研究成果は、申請者がファーストオーサーであるレフリースキ英語投稿論文2報としてまとめられ、1報はすでにアクセプトされている。よって、上記の研究を博士論文に値すると認め、合格と判定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>論文に関連し、結晶構造の解析法、ホール係数の測定結果に関する評価法、In 系銅酸化物の今後の展望について口答試問を行った。</p>			
<p>いずれの質問に対しても、的確な受け答えを行い、博士研究に関する知識は十分習得したものと判断される。</p>			
<p>よって、最終試験の結果を合格と判定した。</p>			