

Title	Crystal Growth of Bi-based Cuprate Whiskers and Their Superconducting Properties
Author(s)	Matsubara, Ichiro
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3080040">https://doi.org/10.11501/3080040</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	まつばら 一 郎
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )
学 位 記 番 号	第 1 1 5 5 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 1 0 月 5 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	Crystal Growth of Bi - based Cuprate Whiskers and Their Superconducting Properties (ビスマス系銅酸化物ウィスカーの結晶成長と超伝導特性)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 川 合 知 二 (副査) 教 授 俣 徂 道 夫 教 授 金 丸 文 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

酸化物高温超伝導体は液体窒素温度を越える臨界温度を持ち、広い分野から注目されている物質である。高温超伝導物質を理解するためには、様々な角度からの物性測定が必要であり、このためには大型で良質の単結晶試料が望まれる。本研究者は、代表的な高温超伝導物質であるビスマス系超伝導体の単結晶性ウィスカーの合成法を新たに開発した。ビスマス系超伝導体には  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$  (Bi-2201相:  $T_c < 30\text{K}$ ),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212相:  $T_c = 80\text{K}$ ),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi-2223相:  $T_c = 110\text{K}$ ) の3種の超伝導相が存在する。本研究では、これら3種の超伝導相それぞれに対してウィスカーの合成法を開発すると共に、ウィスカーの結晶成長機構および超伝導特性を明らかにした。

Bi-2212ウィスカーは、 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$  融液を急冷して得られたガラス前駆体をアニールすることにより成長する。また、ガラス前駆体の組成およびアニール条件を変えることでBi-2201ウィスカーが成長することを明らかにした。Bi-2212ウィスカーのゼロ抵抗温度は75Kであった。臨界電流密度 ( $J_c$ ) は、ゼロ磁場下63Kで  $10^5 \text{A/cm}^2$  と小さな温度マージンにもかかわらず高い値を示した。また、ウィスカーを曲げた状態で  $T_c$ ,  $J_c$  を測定した結果、曲げ歪み0.2%まで超伝導特性が劣化しないことが明らかとなった。Bi-2212ウィスカーの成長には、以下の2点が重要である。(1) ガラス前駆体にアルミニウムを添加する。(2) ガラス前駆体を熱処理する間、酸素ガス気流が必要である。これらの成長条件およびウィスカーの成長点である根元部分、すなわちアニール後結晶化したガラス基板の表面付近の組織観察、組成分析の結果より、結晶成長機構に対するモデルを提案した。

Bi-2223相は100Kを越える臨界温度を持ち、ビスマス系超伝導体の中で最も注目されている物質であるが、これまで単結晶試料は合成されていなかった。このためBi-2223相に関しては、基本的な超伝導パラメーターの精度良い測定は行われていなかった。本研究において、Bi-2212ウィスカーをBi-Sr-Ca-Cu-Pb-O粉末中で熱処理しBi-2223相に変換させる方法を開発し、Bi-2223ウィスカーの合成に成功した。Bi-2212ウィスカーのBi-2223相への変換は、X線回折、磁化率測定、組成分析より確認した。Bi-2223ウィスカーは100K以上でゼロ抵抗を示す。このBi-2223ウィスカーを用いて、基本的な超伝導パラメーターの1つであるコヒーレンス長 ( $\xi$ ) とその異方性を評価し、Bi-2212相と比較した。その結果、Bi-2223相とBi-2212相の  $\text{CuO}_2$  面方向の  $\xi$  はほぼ等しいが、それと

垂直方向の $\xi$ はBi-2223相の方が大きく、Bi-2212相とBi-2223相の結晶構造とコヒーレンス長との間に相関があることが明らかとなった。

### 論文審査の結果の要旨

本研究者は、ビスマス系高温超伝導物質のウィスカー成長を初めて見出し、その結晶成長機構を明らかにした。さらに、この方法を発展させ、110Kをこえる高臨界温度をもつ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 化合物の単結晶を合成し、主要な超伝導パラメータを決定した。以前に多くの研究者が求めて得ることのできなかつたこれらの結果は、超伝導物質研究のみならず、広く無機化合物結晶成長分野の発展に寄与するところが大い。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として、十分価値あるものと認める。