



Title	Control and optimization of the critical temperature for Tl-based cuprate superconductors
Author(s)	兼子, 哲幸
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38409">https://hdl.handle.net/11094/38409</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	かね 子 哲 幸
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 5 5 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 5 年 3 月 3 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	Control and optimization of the critical temperature for Tl-based cuprate superconductors  (タリウム系銅酸化物超電導体の臨界温度制御と最適化)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 朝山 邦輔  (副査) 教 授 西田 良男    教 授 小林 猛

### 論 文 内 容 の 要 旨

超電導体の臨界温度 ( $T_c$ ) を上昇させることは、応用上においてはもちろん重要なことでありかつ、学術的な見地から高  $T_c$  化の経験則が超電導発現機構の解明に役立つものと考えられる。本研究は Tl (タリウム) を含む銅酸化物超電導体において、超電導性を担っている  $\text{CuO}_2$  層を 3 枚あるいは 4 枚含む構造の物質に関して、その高品質 (単一相) 試料の合成法とそれらの高  $T_c$  化の手法開発及び、 $T_c$  をコントロールしている要因の解明を目的として行われた。

まず Tl-O 層を 2 枚含む  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  (2223),  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_z$  (2234) 構造の単一相試料合成には、それぞれ理想組成より Ca を増加した出発組成  $\text{Tl}_{1.7}\text{Ba}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_3\text{O}_z$  及び、 $\text{Tl}_{1.7}\text{Ba}_2\text{Ca}_{3.3}\text{Cu}_3\text{O}_z$  が最適であることが判明した。またこの Tl-O 層を 2 枚持つ一連の構造 ( $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ,  $n = 1, 2, 3, 4$ ) において、 $\text{CuO}_2$  層数 ( $n$ ) が多い構造ほどその焼成時の最適酸素分圧が低下することが解かった。この挙動は各構造に含まれる銅イオンと酸素イオンとの配位の状況によって説明できる。

このようにして得られた 2223 型および 2234 型試料を真空引きしたカプセル中に封入し、焼成温度より約  $100^\circ\text{C}$  低い温度で約 200 時間アニールしたところ、2223 型においては  $T_c$  が 120K から 130K に、2234 型においては 112K から 120K にそれぞれ上昇した。特に 2223 型で得られた値 (130K) は従来観測されていた全ての超電導体の  $T_c$  を越える最高値である。このアニール前後の試料のホール濃度を測定したところ、アニール処理によってホール濃度が増加が見られた。また組成分析の結果からアニール処理によって Tl の含有量が減少していることがわかった。これらより  $T_c$  上昇の要因としてアニール前の試料は 2223 型、2234 型いずれもアンダードープ状態にあり、アニール処理による Tl の欠損がホールを生み、ホール濃度の適性化が行われたことによると考えられる。また焼成後 119K の  $T_c$  を持つ ( $\text{TlPbBi}$ )  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  (1223 型) 試料においても同様のアニール処理を行うことによって、その  $T_c$  の上昇が見られた。この場合も Tl の欠損が  $T_c$  上昇の要因と考えられる。

上述のように Tl を含む銅酸化物超電導体において、Tl の含有量を変化させることによってホール濃度を変え、その  $T_c$  を制御できることが明らかになった。

## 論文審査の結果の要旨

臨界温度 ( $T_c$ ) の高い超伝導物質を合成することの重要性は論を俟たない。今までの最高の  $T_c$  は  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_z$  の 125K であった。銅酸化物超伝導体で高い  $T_c$  を得るためには、成分元素の酸化物を適当に混合・焼成するが、一般には複数の相が混在する。

本研究では高  $T_c$  を得る処方として、まず、不純物相を含まない単一相の試料を合成し、次にその  $T_c$  を上昇させる手法を開発した。即ち  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_z$  と  $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_z$  について、それぞれ  $Tl_{1.7}Ba_2Ca_{2.3}Cu_3O_z$  および  $Tl_{1.7}Ba_2Ca_{3.3}Cu_3O_z$  の組成比から出発し、焼成することにより単一相の合成に成功した。さらにこれを真空引きしたカプセルに封入して焼成温度より 100°C 低い温度で長時間焼鈍することにより  $T_c$  の上昇を得た。とくに、 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_z$  に関して世界最高の 127K (オンセット 130K) を得た。

熱起電力等の測定から焼鈍によりホール濃度が増大していることを確認し、これが  $T_c$  増大の要因であること、さらに化学組成分析によりこのホール増大が焼鈍により Tl の欠損ができたことによるものと結論した。

この様に、この研究は材料の高品質化と、それに続く高  $T_c$  化という、二段階による  $T_c$  上昇の手法を開発し、世界記録を得ると共に、その  $T_c$  制御の要因を明らかにしたものであり、博士論文としての価値があるものと認められる。