



Title	Single Crystal Growth and Lower Critical Magnetic Field of the Lithium Doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor
Author(s)	堀内, 健
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39065
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	堀 内 健
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学 位 記 番 号	第 1 1 5 3 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 6 年 9 月 26 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Single Crystal Growth and Lower Critical Magnetic Field of the Lithium Doped Bi - Sr - Ca - Cu - O Superconductor (リチウム固溶 Bi - Sr - Ca - Cu - O 超伝導体の単結晶育成および下部臨界磁場)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 川合 知二 (副査) 教 授 山口 兆 教 授 金丸 文一

論 文 内 容 の 要 旨

Bi - Sr - Ca - Cu - O 超伝導体は Cu - O 平面の二次元的連なりを含む超伝導層と Bi - O 二重層のような電荷溜を含む非超伝導層を交互に積層した層状超伝導体の一つである。Cu - O 平面に電荷が供給されることにより、超伝導が発現することが知られている。申請者は最初に、多結晶試料合成の手法を用いて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体 (Bi2212相) の電荷溜部分へ Li から Cs までのアルカリ金属置換を試み、Li 置換の場合に T_c が最高値を示す現象を見いだした。さらに、Li 置換に伴ない CuO の X-ray ピークが同時に現れること、出発組成から Cu を減らして等モルの Li を置換することによりほぼ単相の Bi 系超伝導体が得られることがわかった。

Li が Cu 位置に置換するのではないかと考え、これらの試料とは純度の点、および粒界現象を含まない点で Li の置換位置の検討および高い T_c を示す機構の検討に有利な単結晶試料を用いて研究を進めた。

分解溶融化合物の単結晶育成には溶媒移動浮遊帯域法を用いることが不可欠である。まず、種々の Li 量を含む Bi2212 相と平衡な融液組成を決定することが重要であった。6 元素を含む多元素系のゆえに 0.5mm/h の非常に低速度の成長により、最大で $20 \times 3\text{mm}^2$ のへき開面を持つ単結晶試料を得ることに成功した。Li は粒界に偏析せずに単結晶粒内にあり、モル分率で 13% ($\text{Li} + \text{Cu} = 100$) まで固溶することを確かめた。13% 固溶試料において無添加単結晶試料に比べて T_c が 5K 高い (93K) 試料が得られることがわかった。

Bi2212 相は重原子の Bi を含むために回折法のみでは軽原子 Li の位置決定は困難である。本研究では EXAFS、ラマン分光、 ^{7}Li -NMR および密度測定のデータを併せて検討した。Li の Cu 位置置換モデル; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_{8-x/2}$ 、Li の Ca 位置置換モデル; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x} - x\text{Li}_x)\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{8-5x/2}$ 、Li インターカレイションモデル、 $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x/2}\text{x}$ を検討した。Li の Cu 位置置換モデルにより EXAFS、ラマン分光測定および密度測定結果を比較的良く説明できる。NMR の結果を解釈するには、Li 置換に伴う配位酸素の再配列を検討する必要があり、今後の課題である。

下部臨界磁場、 H_{c1} の評価法を提案し、Li 固溶量依存性の決定に成功した。印加磁場が層に垂直方向の H_{c1} 、 $H_{c1\perp}$ は Li 固溶量に依存しないが、層に平行方向の H_{c1} 、 $H_{c1\parallel}$ は Li 固溶により低下する。即ち、異方性パラメーター、 γ ($= H_{c1\perp} / H_{c1\parallel}$) は Li 固溶により大きくなり、固溶 Li は Bi2212 相の異方性にも影響を与えることが明らかとなった。これは c

軸方向の磁気遮蔽電流の減少、またはこれに対応する磁場侵入長 λ_c の増加を示唆する。一方、Cu - O 平面内方向の磁気遮蔽電流に対応する λ_{ab} の大きさが Li 固溶量に依存しないことを意味している。 λ_{ab} の低温からの温度変化量も Li 固溶量に依らず、 T/T_c に比例する。不純物散乱により温度変化量は $(T/T_c)^2$ に比例することが知られている。Li 固溶の場合には磁場侵入長からみると散乱の影響が現れていず、高い T_c を示すことと関係があると思われる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 高温超伝導体において Cu 原子の一部を置換した単結晶の育成を行い、Li 固溶および高 T_c を確認するとともに、EXAFS、ラマン分光、Li - NMR の手法で結晶構造中の Li 位置の検討を加え、さらに超伝導下部臨界磁場が Li 含有量に依存することを見いたしたものである。これらの成果は高温超伝導物質研究の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値有るものと認める。