

氏 名	と い とし や 土 井 俊 哉
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3161 号
学位授与の日付	平 成 8 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	シングル T1-O 層系超電導物質の線材化に関する基礎的研究

(主 査)  
論文調査委員 教授 長村光造 教授 志賀正幸 教授 粟倉泰弘

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、液体窒素冷却で使用可能な高温超電導線材の開発を目的とし、T1-O 一層系超電導物質の合成および基礎物性の解明から、実用線材作製の基本プロセスの確立までの研究成果をまとめたものであり、全9章から構成されている。

第1章では酸化物超電導物質の歴史と基礎物性を概説し、実用線材を開発してゆく上での問題点の整理と研究課題をまとめ、本論文の目的を位置付けしている。

第2章では、T1-O 一層系超電導物質のベースとなる  $T1Sr_2CaCu_2O_7$  及び  $T1Sr_2Ca_2Cu_3O_9$  の単相合成を初めて行い、リートベルト法によりそれらの結晶構造を決定した。また超電導臨界温度 ( $T_c$ ) 等の特性を明らかにした。

第3章では、ベースとなる  $T1Sr_2CaCu_2O_7$  及び  $T1Sr_2Ca_2Cu_3O_9$  について Pb, Y の元素置換を行い、結晶構造の変化,  $T_c$  等の超電導特性の変化を調べて、T1-O 一層系超電導物質が組成的に非常に広い範囲で安定であることを示した。

第4章では T1-O 一層系超電導体へのピンニングセンタ導入を試みて、溶融凝固法によって作製した試料が 77K, ゼロ磁場で  $2kA/mm^2$ , 1T の磁場下においても  $600A/mm^2$  と結晶粒内では非常に高い臨界電流密度 ( $J_c$ ) を有することを見いだした。このことより T1-O 一層系超電導物質を用いて超電導線材を作製し、液体窒素冷却で数テスラの磁場を発生させることを考えた場合、特に外部から意図的にピンニングセンタを導入する必要のないことを明らかにした。

第5章では、高温超電導体におけるピンニングの支配因子について検討している。高温超電導物質の不可逆磁場は物質によってほぼその大きさが決まっていること、及び結晶中の酸素量の調節、或いは価数の異なる元素による置換によって超電導物質のキャリア量を増加させることによって不可逆磁場が高温、高磁場側にシフトすることを実験的に示した。高温超電導体のピンニング力は、超電導 CuO 面間距離と非超電導ブロッキング層部分のキャリア濃度が重要なパラメータであることを明らかにした。

第6章では Powder-in-tube 法による超電導線材の作製を試みた。原料粉末、線材の熱処理条件等を

詳細に検討した結果、77K、無磁場中の輸送  $J_c$  値として  $180\text{A}/\text{mm}^2$  と高い値を得ている。しかしながら、Powder-in-tube 法では粒界弱接合の問題を解決できないため磁場中の輸送  $J_c$  が低いレベルに止まり、Tl-O 一層系超電導物質を用いた実用線材の作製には新しいプロセスが必要であることを明らかにした。

第7章では、連続的、高速成膜が可能である常圧下の成膜法であるスプレーパイロリシス法の開発を行った。SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板上に作製した超電導膜において、77K、無磁場で  $2.5\text{kA}/\text{mm}^2$ 、印加磁場 1T (B//c 軸) で  $500\text{A}/\text{mm}^2$  と非常に高い輸送  $J_c$  値を得ることができ、本研究で開発した手法は非常に有効な線材作製プロセスであることを示した。また、Tl-O 一層系超電導物質の輸送  $J_c$  は結晶の配向度に強く依存しており、“無配向” ⇒ “c 軸配向” ⇒ “3 軸配向” と結晶配向性が高まるにしたがって輸送  $J_c$  は急激に向上する事を見だし、結晶粒界部分の弱接合を克服して実用線材に要求されるレベルの高い輸送  $J_c$  を得るためには、c 軸配向を達成するだけでは不十分で、3 軸配向が必要であることを明らかにした。

第8章では、液体窒素冷却で使用実用線材作製の基本プロセスを確立した。まず、3 軸配向線材の基材として必須要素である  $\{100\} \langle 001 \rangle$  立方体集合組織を有する Ag テープを開発した。そしてこの Ag テープの上にスプレーパイロリシス法で TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 超電導膜を作製して 3 軸配向している事を確認し、無磁場で  $1.0\text{kA}/\text{mm}^2$ 、c 軸に平行に 1.0T の磁場を印加した場合でも  $150\text{A}/\text{mm}^2$  と磁場中での実用レベルの輸送  $J_c$  を実証した。

第9章は、本研究で得られた結果を総括し、要約している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、液体窒素のような比較的高温で使用できる超電導材料を開発するために、理論的に優れた特性をもつタリウム (Tl) 系酸化物超電導物質の合成、基礎物性の解明、実用線材開発を行った結果をとりまとめたもので、主な成果は次の通りである。

1) Tl-O 一層を含む TlSr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 及び TlSr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub> の単相合成に初めて成功し、それらの結晶構造と超電導特性を明らかにした。さらに Pb, Y 等の元素置換に伴う物性の変化や安定性について調べた。これらの合成した物質群の特性、とくに不可逆磁場及び 77K における臨界電流特性について詳細な検討を行った。不可逆磁場は結晶中の酸素量、置換元素の価数等に依存し、とくに c 軸方向に沿う超電導 CuO 面の間隔と非超電導ブロッキング相部のキャリアー濃度が重要なパラメータであることを明らかにした。

2) 本研究で得られた TlSr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 相を超電導線材化するための開発研究を行った。まず powder-in-tube 法により線材の作製を行ったが、超電導層が配向しない多結晶であるため粒界弱結合が顕在化し、目的とする高い輸送臨界電流を達成することができなかった。

3) そこで工業化の可能性のある下地基板上に Tl を含まない前駆体酸化物薄膜を形成し、その後 Tl 蒸気中で超電導化するスプレーパイロリシス法の開発を試みた。SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板上に作製した超電導膜は非常に良好な超電導特性を示した。そこでさらに  $\{100\} \langle 001 \rangle$  立方体集合組織を有する Ag テープを下地基板に用いて TlSr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 薄膜を作製すると酸化物薄膜 c 軸が膜面に垂直に、a 軸がテープ長手方向に配向するいわゆる “3 軸配向” が達成されることを見出し、作製条件の最適化により 1 テスラの

磁場中においても非常に高い輸送臨界電流が得られることを明らかにした。

以上要するに T1-O 一層系超電導相の物性を明らかにするとともに、液体窒素温度で使用可能な実用線材作製の基本プロセスを確立したもので学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成 8 年 10 月 2 日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。