

氏 名	黒 田 潔 くろ だ きよし
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3374 号
学位授与の日付	平 成 10 年 9 月 24 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	溶媒移動型浮遊帯域溶解法によるNdBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} の単結晶育成と、結晶性及び超伝導性に関する研究

(主査)

論文調査委員 教授 長村光造 教授 志賀正幸 教授 酒井 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は溶媒移動型浮遊帯域溶解法 (TSFZ法) で銅酸化物高温超伝導体NdBa₂Cu₃O_{7-x} (Nd123) 単結晶の育成を試みるとともに磁束ピン止め特性の解明と、実用上重要な臨界電流密度 (J_c) の向上について論じたもので、全6章から構成されている。

第1章は序論であり、123系酸化物高温超伝導体の状態図と結晶成長法の関係や、超伝導特性の特徴とNd123結晶の応用上の重要性について従来の研究を概観し、本研究の背景と目的について述べている。

第2章ではTSFZ法によるNd123単結晶育成に必要な垂直断面状態図を作成し、もっとも広い2相共存域が得られる液相線範囲を特定した。状態図から予測される組成の溶融帯形成物質を用いることにより、大型のNd123単結晶育成が可能であることを実証した。さらに長尺の結晶を得るため、ホットプレス法による約96%の充填密度の原料棒を用い、低酸素分圧 (0.001気圧) 中で鉛直下方向に結晶育成を行うなどの技術的改良を加えた結果をまとめている。

第3章では作製したNd123単結晶の結晶性の評価を行っている。中性子回折により、双晶を含むがモザイク角の小さな全体として良好な単結晶であることを確認した。TEM及びSTMにより伝導性が母相とは異なり、また結晶格子に歪をもたらす数十nm程度の島状の微細な領域が存在することを明らかにした。ICPやEPMAによるマクロな化学分析の結果を併せることにより島状の領域では一部のBaサイトがNdに置換されていると論証している。

第4章ではNd123単結晶の超伝導性、とくに磁束のピン止め特性の評価を行っている。Nd123単結晶のJ_cの磁界依存性にピーク効果が現れるのが特徴であるが、その原因として双晶、Nd/Ba置換領域の2種類が考えられる。実験結果によると、Nd/Ba置換量に応じて超伝導性が変化し、J_cの高いピーク効果が得られるようになる。これらのことよりNd/Ba置換領域は磁場によって誘起される弱超伝導性の磁束のピン止め中心になることが示された。双晶は磁束のピン止めに対して高温領域での広い磁場範囲である程度の寄与を与えていることが明らかとなった。つまり双晶境界によるピン止めよりもNd/Ba置換領域でピン止めされる効果の方が強いことを明確にした。

第5章ではNd123単結晶の超伝導性に対する熱処理効果について検討を行っている。900℃という高温で熱処理すると双晶の数密度が高くなることが、TEMによる微細構造の観察から明らかとなった。磁化測定の結果と比較することにより、双晶境界の存在により、酸素の結晶内への導入が容易になることが明かにされた。酸素1気圧中500℃の熱処理により大きなピーク効果が現れることが観測された。熱重量測定によりNd123の斜方晶-正方晶転移温度を調べた結果、マトリックスは斜方晶に、一方置換領域は正方晶であることが推定された。島状の置換領域の存在する結晶に500℃で酸素導入した場合、それらの界面付近では格子歪や酸素欠陥が生じると考えられ、その程度はマトリックスと置換領域の結晶構造が異なるときもっとも大きいと予測される。そのとき界面付近の超伝導性は低下し、マトリックスとの超伝導オーダーパラメーターの差が大きくなり、要素的ピンニング力が増加するという理論的推論と実験結果は一致することを明かにした。さらにこれらの熱処理による特性の変化から、超伝導特性を最適にする熱処理条件を決定した。

第6章は結論であり、本論文の成果がまとめられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は溶媒移動型浮遊帯域熔融法（TSFZ法）で銅酸化物高温超伝導体NdBa₂Cu₃O_{7-x}（Nd123）単結晶の育成を試みるとともに磁束ピン止め特性の解明とその向上について実証した結果についてまとめたもので、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. Nd123相を含むNd-Ba-Cu-O4元系垂直断面状態図を作成し、TSFZ法によるNd123単結晶育成に必要な熔融帯形成物質の組成を定量的に決定した。また大型長尺の結晶を得るため、ホットプレス法による約96%の充填密度の原料棒を用い、低酸素分圧（0.001気圧）中で鉛直下方向に結晶育成を行うなどの技術的改良を加えた。
2. Nd123単結晶の結晶性の評価を行い、TEM、STMおよびマクロな化学分析の結果から、結晶格子に歪みをもたらす数十nm程度の島状の微細な領域では一部のBaサイトがNdに置換されており、伝導性が母相とは異なることを明かにした。
3. Nd123単結晶の超伝導性、とくに臨界電流密度（Jc）の磁界依存性にピーク効果が現れるのが特徴であるが、磁束ピン止めの原因とされるもののうちで、双晶境界よりもNd/Ba置換領域でのピン止め効果の方がはるかに強いことを実証した。
4. Nd123単結晶の超伝導性を最適化する熱処理として、900℃および500℃の2段階熱処理を行うのが効果的であることを明らかにした。これは900℃の熱処理により高い数密度の双晶を導入し、酸素の結晶内への拡散を容易にすること、酸素1気圧中500℃での熱処理により斜方晶のマトリクスに弱超伝導性の正方晶Nd/Ba置換領域が分散するようになり、それにより磁束のピン止め特性が最適化されることを明かにした。

以上要するに本論文は、Nd123単結晶の育成方法を完成させるとともに、得られた単結晶の超伝導特性を調べ、磁束のピン止め特性と微細組織の関連を明かにし、臨界電流密度を最適化する熱処理方法を提案をしたもので、学術上、實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10年8月5日、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。