

## 論文の内容の要旨

論文題目  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  の熱処理中における固相変態に関する研究

提出者氏名 吉積 正晃

高磁場中で臨界電流密度  $J_c$  がピークを持つことなど、高磁場中での応用に有利な特性をもつ酸化物高温超伝導体の一種、 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  ( $\text{Nd123ss}$ :  $0 \leq x \leq 1$ ) はバルク、線材、デバイスなどの形態で様々な分野における実用化が期待されている。実用化にあたっては、高い超伝導臨界温度  $T_c$  および臨界電流密度  $J_c$  が求められる。ここで、 $T_c$  は組成によって決定される物理特性であるため、高  $T_c$  化のためには  $\text{Nd123ss}$  の場合、陽イオン組成および陰イオン組成の両方を最適化する必要がある。一方、 $J_c$  特性は  $T_c$  のみならず微細構造によって決定されるプロセス依存性の強い特性であり、熱処理履歴などによって大きく変化する。

$\text{Nd123ss}$  の作製プロセスは結晶成長プロセスと熱処理プロセスに大別される。結晶成長プロセスは比較的高温で行われ、平均的な陽イオン組成が決定される。この平均陽イオン組成の制御においては状態図研究なども進められ、かなり明らかになりつつあるが、 $\text{Nd123ss}$  結晶成長においては温度、組成に加えて雰囲気中の酸素分圧も重要な因子であり、雰囲気をパラメーターとした状態図研究については十分とはいえない。一方、結晶成長後に比較的低温で行われる熱処理プロセスにおいては、RE123系で最も一般的な Y123 等の stoichiometric な系で見られる陰イオン (=酸素) 濃度制御が行われ、正方晶-斜方晶相転移が起こる。Nd系では加えて、固溶体が存在することに

より陽イオンに関連した123-213相分離が起こり、これらがTc、Jc特性に影響を及ぼすことが明らかになっているが、それらの詳細な相互関係や相分離機構、相図といった固相変態を制御するため、ひいては超伝導特性を制御するための重要な知見が明らかになっていない。このため、本研究ではNd123ssの高特性化のを目的として、プロセスに関する知見を得ること、特に熱処理中における固相変態挙動を明らかにするために、様々な酸素分圧雰囲気下での状態図を作成して結晶成長に関する検討を行い、熱処理条件の正方晶-斜方晶相転移およびNd123-Nd213相分離に与える影響を調査した。更にに得られた結果を基にJc-B特性などを評価した。

## 1. Nd123ss 作製プロセス

図1に作成した状態図の一例を示す。図に示されるようにNd123ssは高酸素分圧雰囲気中では広い組成領域にわたり固溶体を形成しており、また液相組成と固相組成はタイラインで結ばれており、高い置換量を有するNd123はCuO 富化液相と平衡している。異なる酸素分圧、温度において状態図を作成した結果、低酸素分圧雰囲気においては置換が抑制されたNd123ssのみが成長するということが明らかになった。以上の知見より低置換量Nd123ssは低酸素分圧雰囲気かBaO 富化液相からの結晶成長によって得られる。逆に酸素分圧、液相中の

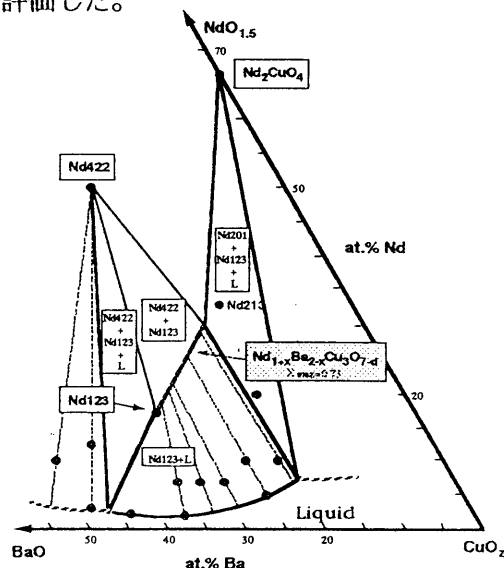


図1. 酸素中、1090°CにおけるNdO<sub>1.5</sub>-BaO-CuO系擬3元系平衡状態図。○は出発組成を示す。

のBaO/CuO比によって置換量が制御可能であることも明らかとなった。これらの知見をもとに引き上げ法を用いて固相変態の超伝導特性への影響調査に必要な、異なる置換量を有するNd123ssの単結晶の作製に成功した。ここでは結晶性制御としてキネティクスを考慮した結晶成長機構について考察した。

## 2. 熱処理プロセス

熱処理プロセス時には、正方晶-斜方晶相転移とNd123-Nd213相分離が同時に起こるが、正方晶-斜方晶相転移は主に酸素の移動によって引き起こされる反応であるため、陽イオンの移動によって進行する相分離よりも速やかに固相変態が進行すると考えられる。そこで、試料内外との酸素の出入りが速やかに行われる粉末試料を用いることにより、それぞれの反応による変化が顕れる時間帯を分離し、それぞれの固相変態挙動を調査した。

図2には異なる熱処理温度でのTcの時間依存性を示す。ここで、低温である300°Cではイオンの拡散係数は小さく、500°Cではより大きな拡散係数である。300°C熱処理においては変化が見られず、90 K以上と高いTcであるため、酸素は十分に導入されていると考えられる。しかし500°CではTcが熱処理時間の増加につれて徐々に上昇した。酸素の影響とは考えられない為、これは相分離が起こった結果であると考えられる。このことはTEM-EDSを用いた微小領域の組成分布観察によっても裏付けられ、相分離を巨視的に観察できた結果であることが明らかになった。また、30時間から100時間の間は殆どTcに変化が見られない為、30時間熱処理時は相分離の影響が小さく、酸素のみ十分拡散している状態であるとみなされる。そこで、30時間熱処理において、正方晶-斜方晶相転移について調査し、図3のような相図を得た。酸素分圧の上昇または熱処理温度の低下につれて斜方晶安定領域は拡大し、正方晶+斜方晶の2相共存領域は確認されなかった。また、これらのTc特性を測定し、陽イオン組成によるTc特性の最適化のための熱処理条件決定のための知見を得た。

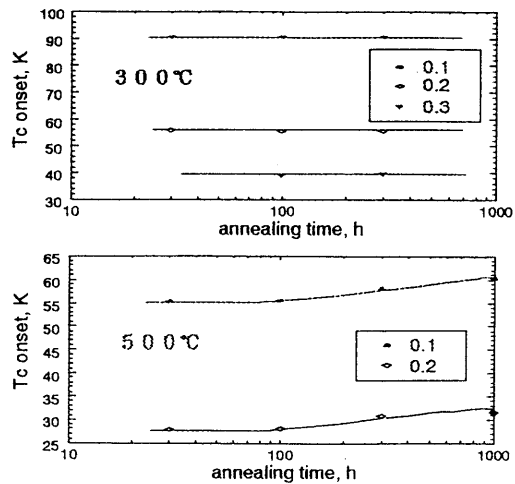


図2 酸素中500°CにおけるNd123ssのTc<sup>onset</sup>の熱処理時間依存性

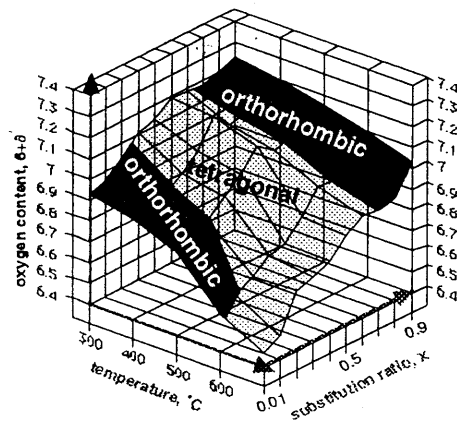


図3 酸素雰囲気におけるNd123ssの相図

このような手法を用いて相分離発生領域を調査し、正方晶-斜方晶相境界と比較した結

果、相分離は置換量の少ない斜方晶Nd123ssからのみ発生し、分離した2相のうち置換量の大きい領域は斜方晶Nd123ssに属することが明らかになった。次に、異なる熱処理時間においてTEM-EDSを用いてNd123ss中の組成変動観察を行った結果、初期において熱処理時間とともに組成変動の振幅が増大するという現象が見られた。さらに、磁化率測定などの結果、本研究の実験範囲内においては析出による相分離は確認できず、熱力学的には安定状態として存在するであろう、正方晶+斜方晶2相共存状態も確認されなかった。

相分離過程で組成変動の振幅が増大するという本実験の結果および相分離過程にあるNd123ss結晶粒に、スピノーダル分解の特徴である変調構造が見られたという報告もまた、本系における相分離機構はスピノーダル分解によると考えられる。

析出による相分離は確認されなかったことから、スピノーダル分解によつては相分離するものの、この系においては析出は起こりにくいということが示唆される。このことは熱力学的には歪みエネルギーが大きいと考えることによつて説明できる。界面において組成変化が大きくそれによる格子変化も大きい析出の場合には歪みエネルギーも大きくなり、析出のためのエネルギー障壁が大きいため発生困難となる。これに対して発生初期の組成変化が緩やかなスピノーダル分解の場合には歪みエネルギーによる障壁が小さいものと考えられる。

以上の結果をふまえてNd123-Nd213系擬二元系における自由エネルギー-組成図を用いてNd123ssの固相変態挙動について考察した。その結果、Nd123ssの固相変態は、2段階のプロセスを経て進行することが明らかになった。まず酸素の導入による正方晶-斜方晶相転移が行われ、その後低置換量を有する斜方晶Nd123ssのみがスピノーダル分解によつて準安定斜方晶領域を経由してNd123-Nd213相分離を起こす。高置換量を有するNd123ssは、スピノーダル分解を起こすSpinodal pointよりも外側（この場合高置換量側）に位置しているため、相分離の相境界より内側に位置しながらもスピノーダル分解によつては分離できない領域であるものと考えられ、実験結果をうまく説明できる。

### 3. Nd123ssの高特性化

高特性化のための条件である、組成制御および微細組織制御を達成するためのプロセスについてまとめ、単結晶を使って超伝導特性を測定した。まず、結晶作製プロセスにおいては雰囲気中の酸素分圧と溶液組成のBaO/CuO比を制御することによりNd123ss結晶組成を効果的に制御することが可能である。さらに、熱処理プロセスにおいては酸素中500°Cにおいて100時間程度熱処理を行い相分離を起こさせ、その後高Tc達成のため300°Cで酸素導入を行うことにより、ピーク効果を示しかつ高Tcを有するNd123ssの作製が可能となる。

これに基づき熱処理を行い、Tc=96 K、図5の様なピーク効果を示すNd123ss結晶を得た。また、単結晶試料のJc-B特性におけるピーク効果の有無によつて相境界を確定した。

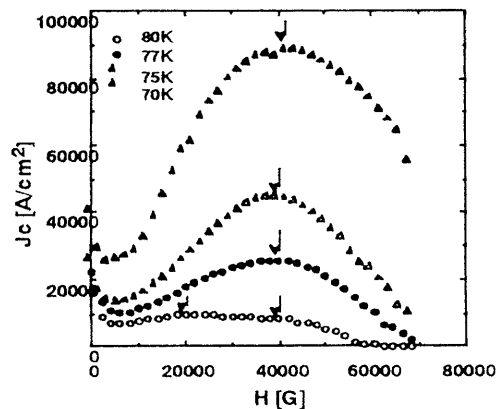


図4 500°C-100時間+300°C-100時間の熱処理を施したNd123ss単結晶のJc-B特性