

審査の結果の要旨

論文提出者氏名

吉積 正晃

酸化物超伝導体 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (Nd123ss) は高い臨界温度 (T_c) と臨界電流密度 (J_c) 特性を有し、実用化に近い超伝導材料として注目されている。さらに Nd123ss は Nd-Ba 置換に起因する T_c 、 J_c 特性の変化など同種の結晶構造を有する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ にはない特徴を有する興味深い材料である。本論文は Nd123ss 超伝導体の作製プロセスを検討、熱処理による固相変態挙動に関する知見を得るとともに実用化に向け超伝導特性への影響を明らかにしたもので、全 6 章からなる。

第 1 章は序論である。本論文の背景、目的と構成について述べている。

第 2 章では熱処理プロセスの主たる目的である酸素の導入に着目し、これにより起こる正方晶-斜方晶構造相転移や超伝導特性への影響を明らかにしている。粉末試料、短時間熱処理という陽イオンの移動が無視できる状態での酸素の平衡状態に関する相図を作成し、熱力学的解析を行い Y 系と比較している。Y 系、Nd 系の酸素に関する部分モルエントロピー、部分モルエンタルピーの相違を格子定数の違いに起因すると説明している。さらに熱処理条件による T_c 特性の変化を明らかにし、熱処理条件の最適化について検討している。その結果、置換量の大きい Nd123ss においては正方晶でも超伝導特性を発現すること、また、高 T_c を達成する最適熱処理温度は置換量の大きい Nd123ss 程低いことが明らかにされた。

第 3 章では熱処理時に発生するもう一つの固相変態である Nd123-Nd213 相分離機構と固相変態挙動の解明を目的とし、第 2 章で明らかになった酸素の移動に関する知見を踏まえて酸素が十分拡散した後の熱処理による陽イオンの移動について粉末試料を用いて調査している。その結果、1) 相分離の発生は酸素拡散の終了後低置換量 Nd123 領域に現れる、2) 陽イオンの移動による析出反応は非常に起こりにくい、3) 酸素の拡散による相変態に比して相分離の反応進行速度は非常に遅い、という重要な知見を得ている。これらの事実と、相分離の進行にともなう組成変化観察、平衡組成に関する実験結果などから、本系における相分離はスピノーダル分解によって起こることを明らかにしている。また、スピノーダル分解における原子の易動度から相分離する条件下での Nd-Ba の拡散係数を、同条件下における酸素の拡散係数に比べて 6 桁程度小さい値として得ており、陽イオンの移動は酸素に比べ極めて遅いことを明らかにした。相転移機構と相分離機構の解析をもとに、Nd123ss の固相変態が次のように進行することを示している。Nd123ss は酸素の移動による相転移を起こしたのちスピノーダル分解によって相分離するという、2 段階の過程で固相変態する。これらの結果をもとに、熱処理プロセスの最適化に関する

知見を得ている。

第4章は結晶成長プロセスにおける組成制御に関する知見を得ることと、固相変態挙動の超伝導特性への影響を解明するために必要な単結晶の作製を目的とし、様々な酸素分圧下での包晶温度近傍のNd₂O₃-BaO-CuO系擬三元系平衡状態図を作成し、結晶成長プロセスを検討したものである。状態図研究の結果、Nd123ssの組成は、1) 雰囲気中の酸素分圧、2) 液相組成、3) 結晶作製温度、の3つにより決定されることを示している。このうち、1)はOCMG法の有効性を支持するものであり、2) 3)は新たに判明した組成制御に関する重要な知見である。この結果、異なる置換量を有するNd123ss単結晶の作製プロセスとして、酸素雰囲気中での溶液組成制御による方法を考案し、これを用いて異なる置換量を有するNd123ss単結晶の作製に成功している。結晶成長の様子からキネティクスを考慮した結晶成長機構を検討し、結晶成長速度の違いを過飽和度の違いにより説明している。

第5章では熱処理を施したNd123ss単結晶のJ_c-B特性を測定した結果について述べている。相分離発生条件とピーク効果の発生条件はほぼ一致していること、また、ピーク効果が発生させるピン止め点は相分離によって生じることを明らかにしている。これまでに得られた知見とピンニング機構についてまとめ、Nd123ssのピーク効果の機構について考察している。この成果は、相分離に関する知見からピーク効果の制御を可能としたものである。

第6章は本論文の総括である。Nd123ss超伝導体の熱処理による固相変態挙動と、実用化に必要とされる高T_c、J_c化を達成する要因を明らかにして、組織制御プロセスの新たな展開を示したもので、材料工学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。