

論文の内容の要旨

論文題目 「斜方晶無双晶 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($x\sim 0$) 単結晶の作製と
臨界電流密度-磁場特性のピーク効果」

氏名 岡 昭宏

酸化物超電導体単結晶の応用の一つとして、超電導デバイス用グランドプレーンへの適用が期待されている。 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ (Nd123)単結晶は、臨界温度 (T_c) が高いこと (96K)、より大型の単結晶の作製が可能であること、平坦性が優れていること ($\sim 10 \text{ \AA}$ (単位胞)) 等の理由により、グランドプレーン用材料として特に有望である。グランドプレーンに超電導特性を発現させるためには、酸素熱処理が必要である。しかし、酸素熱処理中の正方晶から斜方晶への構造相転移に伴って双晶構造が形成される。この双晶構造は双晶構造を形成しないグランドプレーン上の絶縁層との間に格子不整合を生み、素子特性が阻害される要因となる。そこで、酸素熱処理後も単一の分域構造を有する斜方晶の無双晶 Nd123 単結晶の作製が強く望まれている。無双晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123)単結晶の作製プロセスについては、既に多くの研究がされている。これまでのプロセスは、Y123 単結晶の有する強弾性としての性質を利用して、双晶を形成している単結晶を[100]あるいは[010]方向に面で一軸加圧することによって、一軸加圧の方向が b 軸方向と一致している分域で、a 軸と b 軸を反転させて除双晶するものである。しかし、このプロセスでは、双晶境界の一部が残存したり、あるいは

面の加工精度に依存して試料中の応力分布が変化して除双晶されない領域が存在するという問題が生じていた。ここで、Y123 単結晶では、陰イオンにのみ不定比性を有し、熱処理中には酸素原子のみが大きく拡散する。一方、Nd123 単結晶では、陽イオンと陰イオンが共に不定比性を有し、熱処理中には Nd/Ba と酸素原子が共に大きく拡散する。そこで、本研究では、酸素熱処理後も双晶の残存がない新規の無双晶単結晶作製プロセスを提案し、Nd123 単結晶に対する作製プロセス条件を検討した。さらに、Nd123 単結晶は、臨界電流密度-磁場 (J_c -B) 特性にピーク効果を示すという特徴を有している。そして、Nd123 単結晶のピーク効果に対するピンニングセンターは、酸素熱処理中の Nd と Ba の組成変動の進行によって生じる Nd-rich 相であることが報告されている。ここで、Y123 単結晶の場合には、一軸加圧下での酸素熱処理によって Cu-O 面の酸素配置が一次元配列することが報告されている。Nd123 単結晶の場合には、酸素熱処理中に Nd/Ba と酸素原子が相互に影響を及ぼし合いながら配置が変化する可能性がある。そこで、本研究では、高磁場側での応用に対して有望である Nd123 バルク体に対する熱処理条件の指針を与えるために、一軸加圧下での酸素熱処理による J_c -B 特性のピーク効果の変化についても検討した。

(1) 無双晶 Nd123 単結晶の作製

図 1 に、新規の無双晶単結晶の作製プロセスの概念図を示す。本作製プロセスは、二つの特徴を有する。一つは、正方晶の単結晶を [100]あるいは[010]方向に直接一軸加圧することにより、酸素熱処理中に双晶形成の履歴を有しないことである。もう一つは、試料の角から点で一軸加圧することにより、プロセス因子として加工精度を含まないことである。最適なプロセス条件は、荷重点に 1.4×10^{-3} 程度のせん断歪み γ_{xy} (x、y 軸は [100]あるいは [010]方向と一致) をかけた状態で、100% 酸素ガスフロー中、正方晶領域 (700℃) から斜方晶領域 (300℃) まで徐冷 (200h) することであった。また、本作製プロセスを用いた時、同一の一軸荷重をかけた時のせん断歪み γ_{xy} は、試料の寸法に拘わらず同じであった。このことから、より大型の試料に対しても、同一の一軸荷重によって無双晶化ができると考えられた。図 2 に、寸法

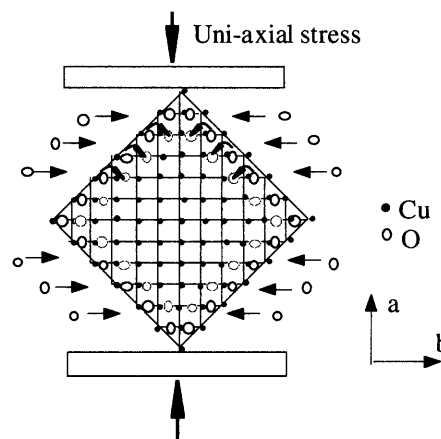


図 1 新規の Nd123 単結晶の作製プロセスの概念図

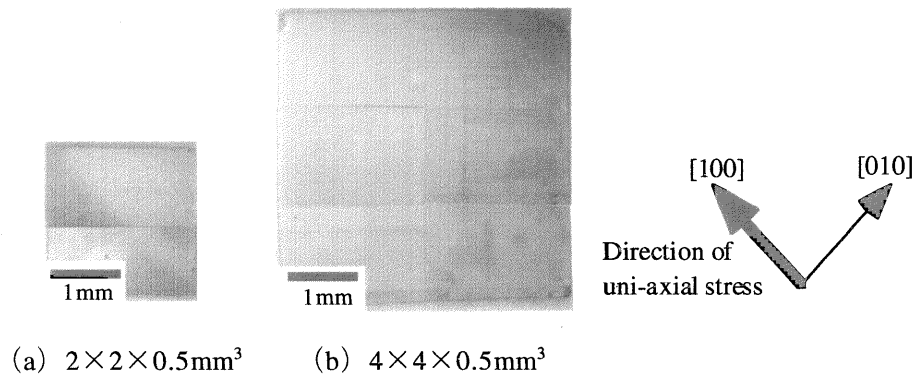


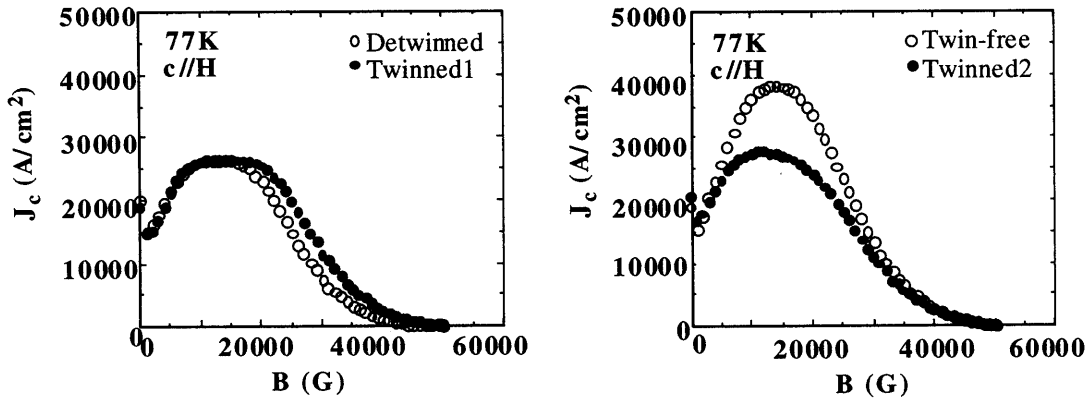
図2 寸法の異なった試料の角から同一の一軸荷重 400gf をかけて酸素熱処理を行った後の Y123 単結晶試料の偏光顕微鏡写真

の異なる $2 \times 2 \times 0.5 \text{mm}^3$ 、 $4 \times 4 \times 0.5 \text{mm}^3$ の Y123 単結晶試料について、無双晶化のための臨界の同一の一軸荷重 (400gf) をかけて酸素熱処理を行った後の偏光顕微鏡写真を示す。試料の大きさに拘わらず、酸素熱処理後には双晶のない斜方晶単結晶を作製することが可能であることを確認した。これらのことから、本研究で提案した新規の無双晶単結晶の作製プロセスは、無双晶化に有利なだけでなく、より大型の無双晶単結晶を作製するためにも有利なプロセスであると言える。

(2) 一軸加圧下での酸素熱処理による Nd123 単結晶の J_c -B 特性のピーク効果の変化

一軸加圧下での酸素熱処理については、二通りの熱処理プロセスを用いた。一つは、従来の無双晶単結晶の作製プロセスである双晶を形成している Nd123 単結晶を除双晶するプロセスである。もう一つは、前節で検討した新規の無双晶単結晶の作製プロセスである。各プロセスで熱処理を行った Nd123 試料を、それぞれ Detwinned 試料、Twin-free 試料と称す。Detwinned 試料では、あらかじめせん断歪み γ_{xy} をかけない状態で、100%酸素ガスフロー中、500℃で 200h の熱処理を行って試料に双晶を形成させた。その後、荷重点から [100]あるいは[010]方向に 400gf の一軸荷重をかけながら、100%酸素ガスフロー中、500℃で 100h の熱処理を行い、さらには 300℃で 200h の熱処理を行って除双晶を行った。また、Detwinned 試料、Twin-free 試料と J_c -B 特性を比較するために、一軸加圧をかけない状態で、各々と同じ加熱条件で双晶試料を作製した。これらの Nd123 試料を、各々 Twinned 試料 1、Twinned 試料 2 と称す。

図 3 に、Detwinned 試料、Twin-free 試料の c 軸に平行に磁場をかけた時の 77K での J_c -B 特性を、Twinned 試料 1、Twinned 試料 2 と比較して示す。Detwinned 試料と Twinned



(a) Detwinned 試料と Twinned 試料 1
の比較

(b) Twin-free 試料と Twinned 試料 2
の比較

図 3 Detwinned 試料、Twin-free 試料、Twinned 試料 1、2 の J_c -B 特性の比較

試料 1 の J_c -B 特性には大きな違いはなかった。一方、Twin-free 試料と Twinned 試料 2 の J_c -B 特性では、ピーク磁場に大きな違いはなかったものの、ピーク効果の大きさは Twin-free 試料の方が大きかった。これらのことから、一軸加圧下での酸素熱処理後の J_c -B 特性のピーク効果にはプロセス依存性があることがわかった。

Twin-free 試料でピーク効果が増大することについては、Twin-free 試料のみが酸素熱処理の初期から一軸加圧下で Nd と Ba の組成変動が進行するためと考えた。これまでに、Nd と Ba の組成変動の進行の機構については、スピノーダル分解による可能性があることが報告されている。そこで、一軸加圧下での酸素熱処理が Nd と Ba のスピノーダル分解に与える影響について考察した。Nd と Ba の組成変動の差が小さいスピノーダル分解の初期では、Nd-rich 相とマトリックスとの格子定数の差がゼロに近いために、二相界面における弾性歪みエネルギーもゼロに近い。一方、試料中には、一軸加圧によって $1 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 程度の弾性歪みエネルギーが付加される。スピノーダル分解機構では、弾性歪みエネルギーは組成変動の波長や分解進行の時間依存性に影響を与える。これらのことから、スピノーダル分解の初期に、一軸加圧による弾性歪みエネルギーによって組成変動の波長や分解進行の時間依存性が変化し、その影響が酸素熱処理後まで残っている可能性があると考えた。