

Nd123 単結晶は、超電導デバイスのグランドプレーン用材料として極めて有望な材料である。しかし、この材料は酸素熱処理に伴って双晶が形成され、素子特性を阻害する。従って、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 単結晶の作製に期待がかけられている。さらに、Nd123 単結晶の臨界電流密度-磁場 (J_c - B) 特性のピーク効果を利用することにより、この超電導体の高磁場側での応用が有望となる。本論文は、一軸加圧下での酸素熱処理プロセスにより斜方晶の無双晶 Nd123 単結晶を作製するとともに、一軸加圧によるピーク効果の変化を詳細に検討して Nd123 単結晶の酸素熱処理条件の最適化のための指針を与えることを目的としたものであり、全6章より成る。

第1章は序論であり、Nd123 単結晶の構造や物性の特徴を述べた後、既往の単結晶作製プロセスの概要を述べた。また、この超電導体の構造相転移と双晶形成、 J_c - B 特性のピーク効果など、本研究の背景となるこれまでの研究の進展を要約するとともに本研究の目的について述べている。

第2章では、高温偏光顕微鏡を用いた双晶形成のその場観察による Nd123 単結晶の正方晶-斜方晶構造相転移温度の測定、結晶中の平衡酸素量の測定および酸素の化学拡散係数の評価を行った結果を述べている。Nd123 単結晶の正方晶-斜方晶の構造相転移温度や酸素の化学拡散係数に対しては Nd と Ba の不定比性や Nd と Ba の組成変動が無視できることを明らかにしている。また、Nd123 単結晶の酸素の化学拡散係数は、正方晶や斜方晶の結晶構造に依存しないことを示している。この酸素の化学拡散係数の酸素濃度依存性は小さく、活性化エネルギーも他の酸化物と比較して小さいことを見出し、これらの結果から、Nd123 単結晶では、平衡状態で Cu-O 面の酸素空孔濃度が極めて高いことについて考察している。

第3章では、高温偏光顕微鏡付き一軸加圧装置を用いて、斜方晶の無双晶 Nd123 単結晶の作製プロセス条件を検討した結果を述べている。その結果、as-grown の Nd123 単結晶試料に 100%酸素ガスフロー中、正方晶の温度領域 (700°C) であらかじめ平衡酸素量まで酸素を導入した後、試料の隅から [100] あるいは [010] 方向に一軸圧縮荷重をかけて、荷重点に 1.4×10^3 程度のせん断歪みが生じる状態で、斜方晶の温度領域 (300°C) まで結晶中の酸素濃度勾配ができるだけ小さくなるように徐冷するプロセスが最適であることを見出している。このプロセス条件を用いて、 $4 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の寸法の無双晶単結晶を作製することに成功している。このような大型の Nd123 単結晶の作製は、この新しいプロセスによって初めて可能となったものであり、超電導デバイスのグランドプレーン材料への応用に向けて大きな寄与をしたものである。

第4章は、Y123 単結晶の J_c - B 特性のピーク効果について調べて結果である。無双晶 Y123 単結晶の J_c - B 特性は、双晶を含む単結晶に比べてピーク効果が現れる温度が低温度側にシフトし、ピーク磁場が高磁場側に大きくシフトすることを見出している。また、これらのピーク効果の変化は、双晶を含む単結晶を徐双晶する場合と無双晶単結晶のいずれにおいても同じであり、無双晶化プ

プロセスに依存しないことを明らかにしている。ピーク効果の変化の結果から、ピンニングセンターは Cu-O 面の酸素欠損部分であると結論している。また、一軸加圧下での酸素熱処理によって酸素欠損部分の酸素欠損量や大きさ、数に変化することを指摘し、EXAFS 測定による Cu-O 面の酸素配置評価の結果から、これらの変化は、一軸加圧中に単ドメイン内で Cu-O 面の酸素原子が b 軸サイトに一次的に配列されるためであると解釈している。

第 5 章では、Nd123 単結晶について、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の検討を行った結果を述べている。第 4 章と同一の二通りのプロセスで作製した無双晶 Nd123 単結晶の J_c -B 特性に現れるピーク効果が、プロセスに依存することを見出している。正方晶単結晶から直接無双晶単結晶を作製するプロセスで作製された Nd123 単結晶では、徐双晶した単結晶に比べて、ピーク効果が大きくなることを明らかにしている。そして、このピーク効果が Nd と Ba の組成変動に起因すること、またピンニングセンターが T_c の低い Nd 置換量の多い領域であると説明している。EXAFS 測定による Nd と Ba の組成変動の評価、TEM 観察明視野像のコントラストや電子線回折図形の解析結果から、正方晶単結晶から直接無双晶単結晶を作製する場合には、徐双晶した単結晶に比べて Nd 置換量の多い領域の寸法がより小さく、かつ数がより多くなることを確認している。Nd と Ba の組成変動が生じている時に一軸加圧下で酸素熱処理を行うと、Nd 置換量の変動が小さいスピノーダル分解の早期段階で、一軸加圧による弾性歪みエネルギーによって Nd と Ba の組成変動の周期や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結論している。

第 6 章は本論文の総括である。

以上要するに、本論文は、新規の斜方晶無双晶 Nd123 単結晶の作製プロセスを確立するとともに、本プロセスで作製された Nd123 単結晶の J_c -B 特性のピーク効果を明らかにしたもので、超電導工学の進展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）学位請求論文として合格と認められる。