



Title	酸化物高温超伝導体YBa ₂ Cu ₃ O _{7-y} 中の酸素拡散に関する研究
Author(s)	津久井, 茂樹
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42817
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 津 久 井 茂 樹

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 1 5 8 4 5 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 13 年 1 月 29 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 名 酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中の酸素拡散に関する研究

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 中嶋 英雄

(副査)
教 授 白井 泰治 教 授 弘津 禎彦 教 授 南埜 宜俊

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) の超伝導特性や結晶構造に顕著な影響を与える結晶中の酸素の拡散挙動に関する研究をまとめたものであり、6章から構成されている。

第1章では、YBCO 超伝導体中の酸素拡散に関する従来の主な研究を紹介し、それらの説明と問題点を指摘している。実験的な解明に関しては多くの報告がなされているが、データのばらつきが大きく、広い温度範囲で正確な拡散係数を求める必要性を述べている。また、理論的な解析では、それらを説明できる信頼性の高い実験データに乏しく、拡散機構を理論的に解明するモデルが確定していないことを述べている。

第2章では、低温から高温まで幅広い温度範囲における YBCO 単結晶内の ab 面内と c 軸方向の拡散係数を求めている。精度の高いデータを得るため、拡散焼鈍後の酸素分布を高感度で視覚的にとらえることが出来る二次イオン質量分析装置と酸素同位体、および YBCO 単結晶試料を用いた新しい手法により、データの信頼性を著しく向上させている。その結果、斜方晶と正方晶の相転移温度において、酸素拡散係数のアレニクスプロットに折れ曲がりが存在することを明らかにしている。

第3章では、YBCO 超伝導体中の酸素拡散に関する理論の中で、斜方晶と正方晶との転移温度で折れ曲がりが存在することを示唆した熱力学理論に着目し、第2章で得た実験データにフィッティングしている。その結果、この熱力学モデルにより得られた酸素原子に作用する相互作用エネルギーにより、 CuO 面内の酸素拡散挙動が説明できることを明らかにしている。

第4章では、YBCO 単結晶の低温での酸素化および脱酸素化を目的として、水素の存在が酸素の拡散速度に与える影響を調べている。第2章で使用した手法と水素同位体を用い、酸素と水素の拡散挙動を高感度で測定している。その結果、水素が存在する時の酸素の拡散係数は、存在しないときよりも大きくなることを明らかにしている。

第5章では、YBCO 超伝導体のデバイス応用の際に重要となる薄膜中の酸素拡散挙動を調べている。薄膜の作製には高品質の膜が得られるレーザーアブレーション法を用い、第2章で使用した手法を用いて酸素拡散挙動を観測している。その結果、薄膜に存在するピットやクラックなどが酸素拡散の経路となり、薄膜の深部まで速く拡散し、その後 ab 面の速い拡散により酸素拡散が進行することを明らかにしている。

第6章では、本研究の総括を行い、本研究の成果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

YBa₂Cu₃O_y (YBCO) 超伝導体は、限流素子や電流リード線（線材）、磁気軸受けなどの応用分野では実用化に目処が立ち、超伝導量子磁場干渉装置（SQUID）に至っては商品化されるようになった。しかし、YBCO 超伝導体の超伝導特性や結晶構造に大きな影響を及ぼし、実用化に際して欠点の一つとなっている結晶中の酸素の拡散挙動に関する研究は、その重要性から今まで多くの報告がなされているにもかかわらず、測定の高難度から統一した見解は得られていない。本論文は、それらの問題を解決して、YBCO 超伝導体中の酸素の拡散挙動を広い温度範囲で測定し、理論の適用による詳細な解析と、YBCO 超伝導体の実用化に際して重要となる低温での酸素処理の可能性、および薄膜中の酸素拡散挙動に関する知見を得た結果をまとめたものである。その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 本研究では、酸素同位体と二次イオン質量分析を用い、一つの結晶で YBCO 単結晶中の拡散焼鈍後の酸素分布を高感度で視覚的にとらえることで、広い温度範囲における酸素の拡散係数を精度よく求めている。その結果、今までの報告では存在しないとされてきた斜方晶と正方晶の相転移温度におけるアレニウスプロットの折れ曲がりの存在を明らかにし、YBCO 超伝導体中の酸素拡散機構に対する重要な知見を得ることに成功している。
- (2) 上記の結果に基づき、YBCO 超伝導体中の酸素拡散挙動を熱力学モデルにより解析し、拡散する酸素原子に作用する相互エネルギーを詳細に評価している。その結果、モデル計算により得られた相互エネルギーが、実験で得られる値で評価できることを示している。
- (3) 473K 以下の低温における YBCO 超伝導体と水および水素の反応に着目し、YBCO 超伝導体の実用化に際して重要となる低温での酸素化および脱酸素化の可能性を、重水素と重酸素を使用した二次イオン質量分析法を利用して検討している。水素（重水素）の存在が酸素の拡散速度に与える影響を調べた結果、重水素が存在する時の拡散係数は、存在しないときよりも一桁以上大きくなることを明らかにし、低温での酸素化および脱酸素化の可能性を示唆している。
- (4) YBCO 超伝導体のデバイス応用の際に重要となる薄膜中の酸素拡散挙動を重酸素を使用した二次イオン質量分析法を利用して観察している。薄膜の作製には、高品質の膜が比較的容易に得られるレーザーアブレーション法を使用している。その結果、薄膜中では単結晶と同様の酸素拡散挙動を示すが、薄膜に存在するピットやクラックなどが酸素拡散の経路となり、薄膜の深部まで速く拡散することで、単結晶から評価される拡散係数よりも速く酸素が拡散することを明らかにしている。

以上のように、本論文は、YBCO 超伝導体中の酸素拡散挙動を、単結晶や薄膜と同位体元素を使用した二次イオン質量分析法を利用して、広い温度範囲での拡散係数を高精度に測定することによって実験的および理論的に酸素拡散機構を解明し重要な知見を得たものであって、その成果は材料物性工学、超伝導工学の発展に寄与するところが大い。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。