

DyBaCuO 系超伝導バルクの結晶成長と超伝導性

平成 13 年度入学 2 番 池部研究室 赤間和也

1. 序論

REBaCuO 系超伝導バルク材は $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ マトリックス中に $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ 粒子が分散し、強いピン止め特性を示す。中でも DyBaCuO は他の系に比べ熱伝導率が低く、磁場中で高い臨界電流密度を示し、電流リード用材料として期待されている。この系は YBaCuO 系材料同様、大気中で作製しても臨界温度が低下しない材料である。本研究では、なぜこの系は熱伝導率が低いのかを明らかにする目的で cold-seeding 法による DyBaCuO バルク超伝導体の結晶成長条件の確立と特性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 バルク体の作製

Dy123 粉末と Dy211 粉末を 1:0:3 のモル比になるよう秤量した。ここで、Dy123 粉末と Dy211 粉末は $\text{Dy}_2\text{O}_3, \text{BaO}_2, \text{CuO}$ の混合粉を 900°C で 24 時間仮焼きし、 940°C で 30 時間本焼きした粉末を用いた。これらの粉末に Ag_2O 粉末を 10wt% および Pt 粉末を 0.5wt% 添加、混合したものを出発原料とした。混合粉約 8 g を直径 20mm の金型に充填し、一軸プレスで成形を行い、前駆体を作製した。この前駆体上の中心に Nd123 種結晶を置き、皿との反応を防ぐために Dy211 相を敷いた。電気炉内に設置後、図 1 に示すように cold-seeding 法により結晶成長を行った。最高温度 (T_{max}) で 1 時間加熱し、Dy123 相を分解溶融させた。成長開始温度 $T_s=1012^\circ\text{C}$ に下げ、 $T_e=982^\circ\text{C}$ まで $-0.3^\circ\text{C}/\text{h}$ で結晶成長させた。 $T_e=982^\circ\text{C}$ は混合バルク体の融点であり、示差熱分析法により決定した。以上の溶融プロセスはすべて大気中で行った。このプロセスで T_{max} を 1200°C から 1000°C まで変化させプロセスの最適化を行った。計 35 回の成長を行った。作製したバルク体は純酸素中、 450°C で 200 時間の酸素アニールを行った。

2.2 微細組織観察

バルク体の Ag 粒子の分布状態、クラック、ボイド等の観察を目的として、バルク体 a-b 面に垂直な断面を研磨後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて微細組織の観察を行った。

2.3 超伝導特性の評価

サンプルの超伝導転移温度 (T_c) を評価するため、バルク体から大きさ $6\text{mm} \times 3\text{mm} \times 2\text{mm}$ 程度の試験片を切り出し、電気抵抗率の温度依存性を測定した。また、臨界電流密度 (J_c) 及び超伝導転移温度 (T_c) はバルク体から大きさ $2.5\text{mm} \times 1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 程度の試験片を切り出し、SQUID を用いて測定した。

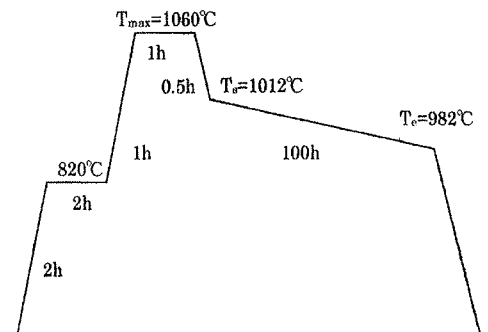


図 1. cold-seeding 法

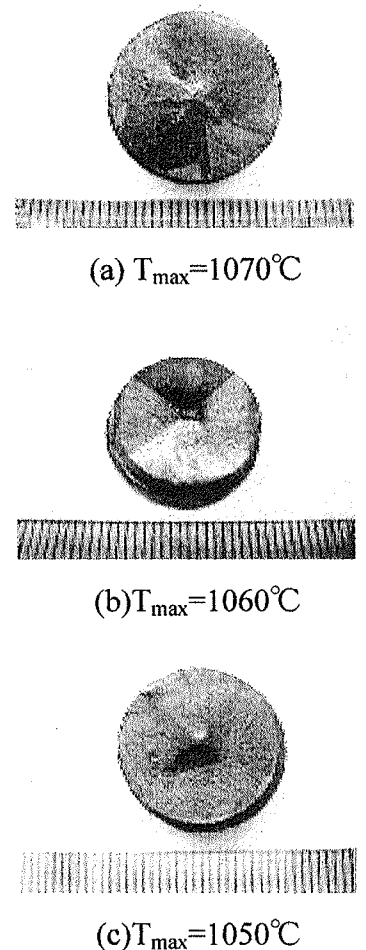


図 2 結晶成長後の上面

3. 実験結果

3.1 バルク体の作製

成長が確認されたのは T_{\max} が 1050~1070°C の範囲であり、図2に結晶成長後の DyBaCuO バルク体の写真を示す。 $T_{\max}=1060^\circ\text{C}$ では Nd123 種結晶を中心に結晶成長し、全体が単一粒からなるバルク体を得ることができた。バルク体下部には微量の Ag 粒子の析出が見られた。バルク体の直径は約 17mm になり、外観からクラックは観察されなかった。種結晶を融かすのではなく、バルク体が半熔融状態になる適切な最高温度の探索が重要だった。

3.2 微細組織観察

図3に最高温度(T_{\max})=1060°Cの種結晶直下の SEM 写真を示す。図3に見られる小さな白い粒子は Dy211 であり、直径約 $1\mu\text{m}$ で分布している。また、黒い部分はボイドを示している。クラックの発生は降温時における熱応力の発生、Dy211 粒子と Dy123 相の熱膨張係数の違いによる応力の発生、及び酸素アニールによる正方晶から斜方晶への転移により発生する応力が原因と考えられているが、この試料では ab 面に少量のクラックを観察された。図4では観測されないが、Ag 粒子は直径約 $10\mu\text{m}$ の球状粒子としてバルク体内下部に分布していた。この微細組織観察から半熔融状態で Ag 粒子の分布はバルク体下部に移動し完全に融け流れていないことがわかった。

3.3 超伝導特性の評価

図4にバルク体の種結晶付近から切り出した試験片の電気抵抗率の温度依存性を示す。結晶成長したサンプルの電気抵抗は 300K で $0.5\sim 0.6\text{m}\Omega\text{cm}$ となり、結晶成長しなかったサンプル($T_{\max}=1090^\circ\text{C}$)の 1/5 程度になった。図5には磁化の温度依存性を示す。図4ではすべてのサンプルの超伝導転移幅はシャープになっていたが、図5では転移幅にバラつきがあることがわかった。

4. 結論

Dy123:Dy211=1:0.3 に 10wt%Ag₂O と 0.5wt%Pt を添加した DyBaCuO 系超伝導バルク体の最適な結晶成長条件の検討を行った。結晶成長においては適切な最高温度範囲を探ることが重要であることがわかった。表面状態をみると $T_{\max}=1060^\circ\text{C}$ が最適であったが超伝導特性を測定した結果、 $T_{\max}=1070^\circ\text{C}$ が最適な温度であった。結晶成長が成功した試料でも超伝導性はバルク体の測定位置によって異なっている。更なる特性の向上には、Dy211 粒子の微細で均一な分散が必要であると考えている。

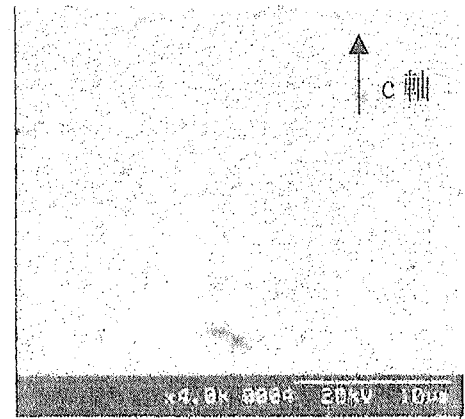


図3. DyBa₂Cu₃O₇バルク体の a-b 面に垂直な断面の微細組織

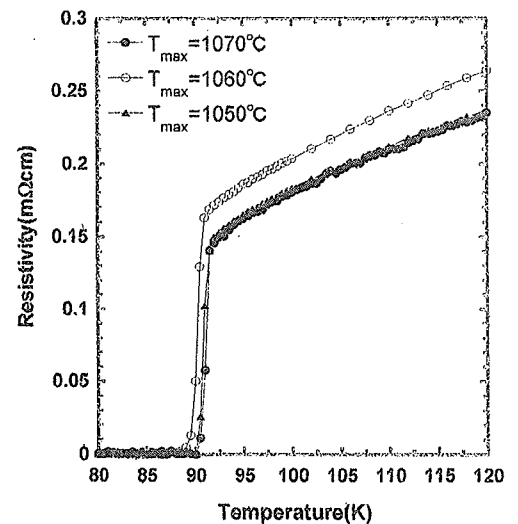


図4. 電気抵抗率の温度依存性

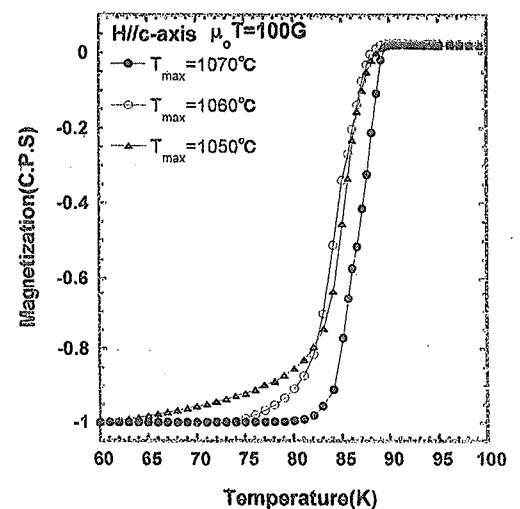


図5. 磁化率の温度依存性