

211 相を含まない DyBaCuO 系超伝導バルクの結晶成長

平成 14 年度入学 池部研究室 佐久山 蒼生

1. はじめに

DyBaCuO 系酸化物超伝導は他の希土類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という利点も有する。通常、バルク材には磁束のピン止めセンターとして RE₂BaCuO 相(211 相)を 5-50%程度添加するが、DyBaCuO 系バルクの熱伝導率が低い原因を検討するには、211 相が含有しないバルクでの検討が重要であると考えている。しかし 211 相が添加されない場合は、熔融法では成長が難しい。そこで本研究では、Cold-Seeding 法により Dy₂BaCuO(Dy211)相を含まないバルク超伝導体の結晶成長条件を確立させ、Dy211 相が含まないバルクの熱伝導率の測定を行った。

2. 実験

2.1 試料作製

DyBa₂Cu₃O_y(Dy123)粉末は、その組成に一致するよう適切なモル比率で原料粉(Dy₂O₃、BaCO₂、CuO)を秤量し、乳鉢でよく混合した後、空气中 900°C で 24 時間仮焼きしたものを用いた。Dy123 粉末に 0.1wt%Pt 粉末を加え乳鉢で混合し、空气中 900°C で 24 時間仮焼きした。仮焼きした粉末を乳鉢でよく混合し、一軸プレスで直径 20mm のペレットにした。ペレット上の中心に Nd123 種結晶を置き、電気炉内に設置後、空气中で Cold-Seeding 法により結晶成長を行った。最高温度 T_{max} まで加熱し、1-2 時間保持後、融点より 10°C 前後高い成長開始温度 T_s まで 0.5-2 時間で下げ、成長終了温度 T_F まで 0.2-0.5°C/h の割合で降温した。作製したバルク体は純酸素中、400°C で 200 時間の酸素アニールを行った。比較のため Dy123:Dy211=100:5 のモル比率の試料も作製した。

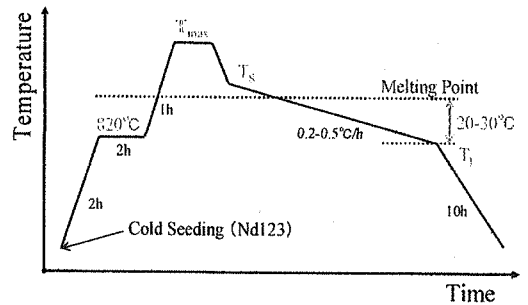


図 1. cold-seeding 法

2.3 超伝導特性の評価

超伝導転移温度 T_c は試料から 2×2×3mm³ 程度の試験片を切り出し、SQUID を用いて、10G 中 Zero-Field-Cool により磁化率を測定して求めた。臨界電流密度 J_c は、77K で 0.5 T 印加し、M-H 曲線を求め、そこからビーンの状態モデルを用いて求めた。補足磁場は、Field-Cool により 2T 印加し、ホールセンサで、また、電気抵抗率は直流四端子法で測定した。熱伝導率 κ は定常熱流法で測定した。

2.2 微細組織観察

バルク体の 211 相の分布状態、クラック等の観察をするため、バルク体を a-b 面に垂直な断面を研磨後、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて微細組織を観察した。

3. 実験結果

3.1 超伝導バルク体の作製

図 2 と表 1 はそれぞれ、13 回目、14 回目、32 回目、45 回目に作製した表面写真と結晶成長パラメータである。示差熱分析の結果から、融点 T_p は 1005°C である。45 回目には Ag₂O を 10wt% 添加したため、融点は 985°C という結果であった。13 回目、32 回目、45 回目には典型的な 4 つの成長領域境界が確認できる。14 回目は T_{max} の設定が低く、使用した電気炉内部の温度分布が適していないため、結晶成長しなかった。13、32 回目は成長が途中で止まり、内部にはクラックが数多く存在した。Ag₂O を添加した 45 回目は、バルク体の端まで成長し、クラックも減少する。検討の結果、T_{max}=1030°C(種結晶が溶解しない温度)、

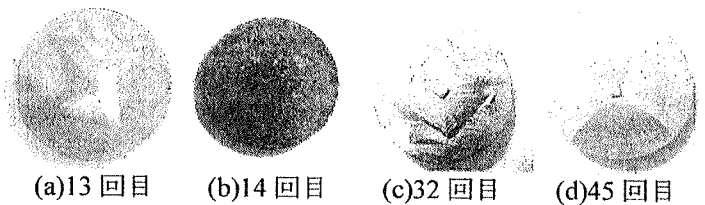


図 2. 試料の表面写真

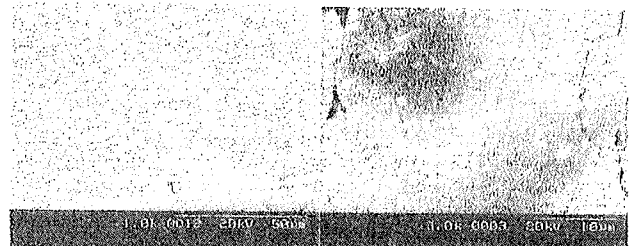
| | T _{max} (°C) | T _{max} 保持時間(h) | T _s (°C) | T _F (°C) | 冷却速度 (°C/h) | 電気炉 |
|------|-----------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|-------------|--------|
| 13回目 | 1020 | 1 | 1015 | 985 | 0.5 | takao炉 |
| 14回目 | 1040 | 1 | 1015 | 980 | 0.5 | 1号炉 |
| 32回目 | 1040 | 1 | 1015 | 965 | 0.25 | 1号炉 |
| 41回目 | 1030 | 2 | 995 | 965 | 0.25 | 1号炉 |

表 1. 結晶成長パラメータ

$T_S=T_p+10^\circ\text{C}$ 、 $T_F=T_p-20^\circ\text{C}$ 、成長速度は 0.3°C/h 以下に設定したときが最適である。使用する電気炉によっても結晶成長の形態が変わった(計測はできないが、炉の径、炉内断片方向の温度分布が重要であることがわかった)。

3.2 微細組織観察

図3(a)(b)に13回目のc軸方向における微細構造のSEM写真を示す。(a)はバルク体の中心付近のもので、(b)はバルク体の中心から0.5mm程度外側のものである。(b)に見られる白い斑点は、Dy211粒子である。黒い部分はクラックである。211相を故意に添加していないが、半溶融状態から結晶成長するときに微量の211相が析出してることが分かる。(a)では211相が確認できないが、おそらく、外側にプッシングされたためと考える。



(a)中心付近 (b)中心から0.5mm付近
図3. 13回目微細構造SEM画像

3.4 磁化率 χ の温度依存性

図4に規格化した磁化率 χ の温度依存性を示す。内部から切り出した $2 \times 2 \times 3 \text{mm}^3$ 程度の単結晶は、どの試料も90K付近で超伝導に転移することが確認できた。14回目以外は超伝導転移がシャープに見られたが、14回目は、結晶成長してないため転移の幅が広いことが確認できる。表2に、60Kにおける磁化率を示した。超伝導性がよいと磁化率は1に近い値を示す。13回目 center と Dy211 を5%添加したバルクの center の値は1に近く、結晶性が良いことが分かる。14回目の磁化率は他のバルクの値より小さく、結晶性が悪いことが分かる。

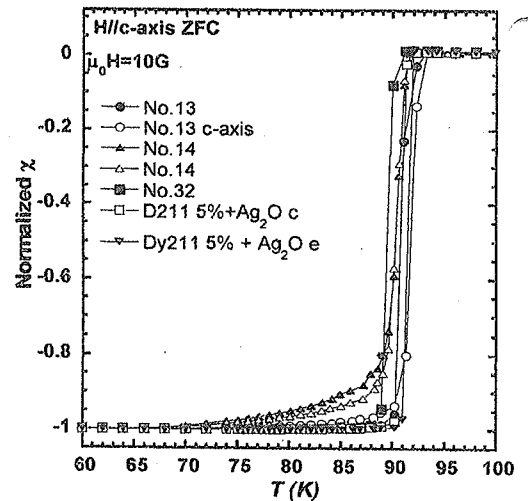


図4. 磁化率の温度依存性

3.5 熱伝導率の温度依存性

図5に熱伝導率 κ の温度依存性を示す。比較のため、Er123:Er211=3:1のモル比の試料と Dy123:Dy211=100:30のモル比の試料の熱伝導率も測定した。酸化物超伝導の κ は室温から温度を下げていくと減少するが、臨界温度以下で折れ曲がって増大する。どのDy系試料の熱伝導率も低い。13回目のab面方向に熱を流した試料の κ は、臨界温度以下で折れ曲がり増大した。14回目の κ には、そのような特徴的な増大が確認できなかった。C軸方向の κ が ab 面方向の κ に比べ非常に低いのは、熱伝導がフォノンの寄与のみのためと考える。

| | 13回目 center | 13回目 edge | 14回目 center | 14回目 edge | 32回目 center | D211 5% center | D211 5% edge |
|---------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|-------------------|-----------------|
| 磁化率 @ 60 K | 0.90507 | 0.24066 | 0.50166 | 0.49522 | 0.5256 | 0.98336 | 0.66127 |

表2. 60Kにおける磁化率

4. 結論

Dy211を含まないDyBaCuO系超伝導バルク体の結晶成長条件を検討した。 $T_c=90\text{K}$ 程度の211相を含まないc軸配向バルクの作製ができた($2 \times 2 \times 3 \text{mm}^3$)。結晶成長は難しく、成長が途中で止まり、クラックが数多く確認できた。温度や時間の調節だけでなく、使用する電気炉にも依存している。熱伝導率はクラック等の影響もあるかもしれないが、ErBaCuO系バルクのものより低い値を示し、 T_c 以下でのエンハンスが確認できた。

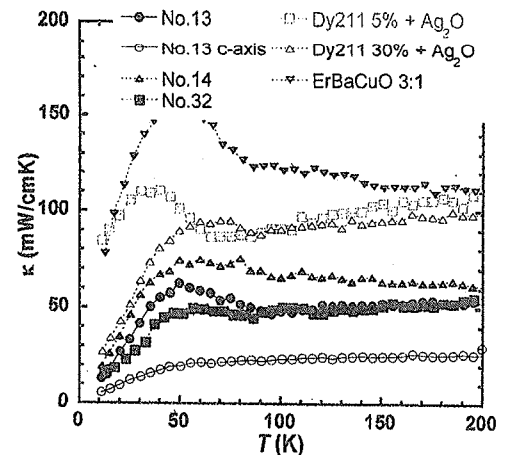


図6. 熱伝導率の温度依存性