

1. 序論

c 軸配向した REBaCuO 系高温超伝導バルクは、高い磁気浮上力や大きな捕捉磁場が可能であり、空气中で作製された Dy123 系超伝導体が Y123 系超伝導体より高い臨界電流密度 J_c を示すことが報告された。また、Dy 系は他の RE 系に比べ熱伝導率が低く、磁場中で高い J_c を示すので、近年は磁場中・大電流応用での電流リード用材料として期待されている。本研究では 2004 年度より Dy 系バルクの結晶成長をスタートし、77 K での J_c は自己磁場中 $3.2 \cdot 10^4$ A/cm² を得ている。

2. 目的

本研究では、2004 年度を凌ぐ J_c や捕捉磁場の向上を目的とし、Dy123 系超伝導バルクの結晶成長方法をさらに最適化し、結晶成長と評価を行った。

3. 実験

3-1 結晶成長

Dy123 と Dy211 は市販の Dy₂O₃、BaCO₃、CuO 粉末から用意した。ピン止め中心となる Dy211 原粉は仮焼き時間が 900°C (Dy900) と 800°C (Dy800) の 2 種類の異なる粒径を用意した。その後さらに微細にするためにボールミル(BM)を行った。これらの粉末を Dy123:Dy211=1:0.3 のモル比で混合し、10wt% の Ag₂O と 0.5wt% の Pt を添加した。Ag₂O は融点を低くし、機械的強度を向上させる。Pt は Dy211 粒子のオストワルト成長を抑制する。さらに本研究では、1wt% の CeO₂ や 0.025wt% の ZnO を添加したバルクも作製した(各々 DY900(CeO₂) と DY900(ZnO))。これらの添加は捕捉磁場や J_c を向上させる。この前躯体を 900°C で 24 時間、空气中で仮焼きし、一軸圧縮装置を使って直径 20 mm、厚さ 5.0 mm のペレット状に圧縮した。また捕捉磁場を向上させるため直径 30mm や厚さ 10mm の大型のバルクも作製した。超伝導バルクは Cold-seeding 法により空气中で作製した。c 軸に沿って Dy123 を成長させるために、Nd123 種結晶をバルク表面(ab 面)に置いた。その後、ペレットを棒状の ZrO₂ 焼結体の上に設置し、最高温度(T_{max})の 1030°C で 1~3 時間、半熔融状態を保ち、その後 20~100°C/h の温度勾配で融点前の 974°C まで急冷した。その後、0.2~0.5°C/h の徐冷速度で 950°C まで単一ドメイン結晶成長を行い、最終的に室温まで冷却することによってバルクを作製した。試料の融点は示差熱天秤(DTA)により 969°C と決定した。Dy211 の含有率による融点の違いは見られなかった。Fig. 1 は熔融プロセスで作成した代表的なバルクの表面写真である。特徴的な 4 つのファセット面成長が見られる。最終的に 400°C で 200 時間、純酸素雰囲気中で熱処理し、超伝導性を示す Dy123 系バルクを得た。

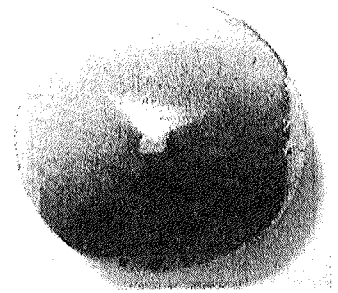


Fig. 1 直径 20mm の Dy123 系超伝導バルクの表面写真

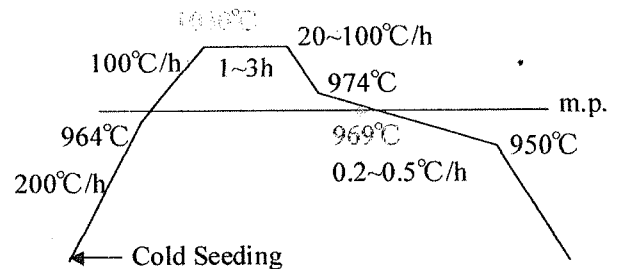


Fig. 2 Cold-seeding による Dy123 系結晶成長の温度パターン

3-2 測定

酸素熱処理前後の Dy123 の酸素量 $O_{7.8}$ の変化は処理後の酸素量を O_7 として計算した。77 K における捕捉磁場分布はバルク表面を研磨した後、磁場中冷却(FC)により 2 T の磁場を c 軸に平行に印加し、ホール・センサーを面内で走査して測定した。その後約 $2.0 \times 2.0 \times 3.0$ mm³ の試料をバルクの c 軸に沿って種結晶から 1.0 mm の深さで切り出した。SQUID 磁束計を用いてゼロ磁場冷却(ZFC)により 1 mT の磁場を同様に印加し、 $M-T$ 曲線を、77 K において 5 T まで印加して特長的なヒステリシスループを示す $M-H$ 曲線を表し、その結果から拡張型 Bean-model を用いて J_c-B 曲線を示した。電気抵抗率の測定は直流四端子法を用いた。単一ドメインの微細構造や Dy211 の粒径を調べるため、c 軸に平行な面を研磨した後、SEM を使用して観察を行った。また Dy211 粉末は X 線回折装置(XRD)を用いて調べた。

4. 結果と考察

4.1 結晶成長の確立

Fig. 2 に Cold-seeding 法の温度パターンを示す。 T_{max} は 1030°C 以上であればマルチドメインの成長となり、極端に低くければ不均質核の発生を避けることができなかった。これは T_{max} が種結晶の Nd123 の融点(約 1030 ± 5°C)より高くなると、種結晶が包晶分解・反応を起こし、精製したさらに細かい種結晶から各々成長が始まったと考えられる。また低い時はポアの粗大化を抑制できない可能性がある。そのため T_{max} の保持時間を長く、急冷速度を遅くすることにより、不均質核の発生を制御することができた。だが極端に長時間保持するこ

とや遅冷は種結晶の溶融や、Dy211の粗大化を導くため、著しく捕捉磁場が低下した。また成長領域の徐冷速度を速くすると成長が全くされなかった。あるいは不均質核が発生した。これはDy123の成長速度が徐冷速度に追いつかないことや、融液中のDy211が偏析してDy123過飽和度が高くなり、不均質核が生成しやすくなったと考えられる。また極端に遅いと結晶成長が途中で停止してしまった。結晶成長界面からのDy211プッシング作用が強まり、融液中のDy211と成長界面間のDy123濃度勾配が低くなり、結晶成長駆動力が低下したと考えられる。結晶成長の過冷度は、融点から10~30℃の幅をとった。狭い場合、育成段階の途中で成長を打ち切ってしまった。また使用する電気炉により同じ温度パターンでも作製したバルクの成長に差が見られた。熱的な環境による温度のムラや炉の温度が安定しなかったためと考えられる。結晶性が良いバルクはアニール前後の酸素の吸収量が多く、逆に悪いものは少なかった。このことから包晶分解時に発生した酸素バブルがRE123の結晶成長の際に十分使われたことを示している。

4-2 超伝導特性

Fig.3に77Kにおける J_c - B 曲線を示す。77KにおけるDY900の最大捕捉磁場(B_{Tmax})は0.15Tであるのに比べ、DY800及びDY900(CeO₂)の捕捉磁場は0.21Tに達した。それに伴い自己磁場中の J_c もおおよそ1.5~2倍の違いが見られた。Fig.4にバルク表面のSEM写真を示す。結晶成長後のDy211の平均粒径はDY900が0.75 μ m、DY800が0.73 μ mに減少した。Dy211の微細化が磁場捕捉能力の向上、そして J_c の増大を招いたと考えられる。しかし、DY900(ZnO)は結晶性の悪さからDY900より低い B_{Tmax} 、 J_c となってしまった。また1T前後で第2のピーク効果が見られる。これはDy系では酸素欠損が原因と考えられている。また酸素のアンダードープによる不可逆磁場の変化はあまりないことから、無理に酸素を入れるより適度な酸素欠損を作った方が良いと思われる。DY800粉末作製の場合、原料粉末の炭酸塩が分解温度まで達しないため長時間の焼成が必要である。そのため用意したDY800は微量の残BaCO₃と生成RE123(黒)のためRE211(緑)と混ざってDY900より深い緑色をしている。だがこれらの不純物は結晶成長に使われるので影響は無視できる。CeO₂添加は

$L(Ba-Cu-O) + CeO_2 \rightarrow BaCeO_3$ (1)

の反応が起こり、RE211の粗大化に使う分のBaをCeO₂が横取りするためRE211が微細化する。だが、同時にRE123の成長の

$L(Ba-Cu-O) + RE211 + O_2 \rightarrow RE123$ (2)

にも影響を与えるので成長しづらくなった。ZnO添加は超伝導を担うCuO₂面のCuをZnに置換するために超伝導の局所的な抑制をし、ピン止め中心を誘発する。だが同時に T_c と不可逆磁場を著しく低下させる欠点を持つ。磁化 M と電気抵抗率 ρ との温度依存性は臨界温度(T_c)に差が見られた。磁化は c 軸に平行に測定するのに対し、電気抵抗率は ab 面を測定するためマルチドメインや結晶性の悪さが直に影響したためと考えられる。サンプルによる T_c の違いは結晶性の悪さや不純物添加の他に、不十分な酸化によるものが原因と考えられるが、再アニール後の T_c に変化が見られなかったことから不十分な酸化による T_c の低下の可能性は低い。

にも影響を与えるので成長しづらくなった。ZnO添加は超伝導を担うCuO₂面のCuをZnに置換するために超伝導の局所的な抑制をし、ピン止め中心を誘発する。だが同時に T_c と不可逆磁場を著しく低下させる欠点を持つ。磁化 M と電気抵抗率 ρ との温度依存性は臨界温度(T_c)に差が見られた。磁化は c 軸に平行に測定するのに対し、電気抵抗率は ab 面を測定するためマルチドメインや結晶性の悪さが直に影響したためと考えられる。サンプルによる T_c の違いは結晶性の悪さや不純物添加の他に、不十分な酸化によるものが原因と考えられるが、再アニール後の T_c に変化が見られなかったことから不十分な酸化による T_c の低下の可能性は低い。

5. まとめ

本研究では結晶成長の温度パターンの重要性や超伝導特性について調査した。特に T_{max} の設定、保持時間、成長領域の徐冷速度のパラメーターは単一ドメイン化を成し遂げるうえで重要である。捕捉磁場や J_c を向上させる手段として不純物の添加やDy211の初期粒径を小さくすることは効果的である。本年は捕捉磁場分布が測定できるようになり、捕捉磁場と J_c の依存性を確認することができた。また結晶性の向上により、 T_c がオンセットで今年の89Kから91Kに向上し、シャープな転移が見られた。自己磁場中の J_c の向上は実現できなかったが、結晶性の向上により、2次のピークを生み出すことができ、不可逆磁場を向上させることができ、実用性への期待が一步近づいた。現在、バルクの大型化によりどれだけ捕捉磁場や磁束密度が向上するか、過冷度と不均質核の発生の関係を調べている。

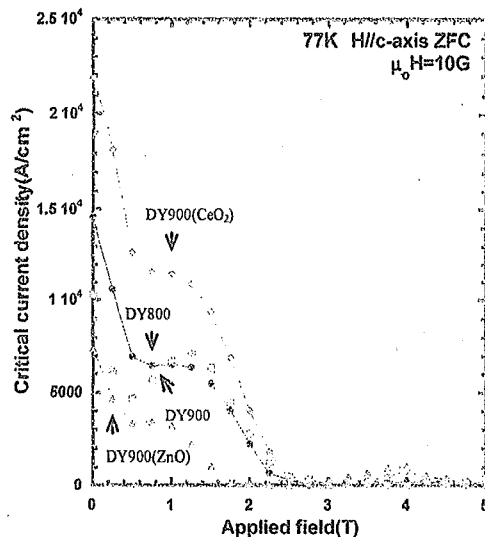


Fig. 3 77 KにおけるDy123系超伝導バルクの J_c - B 曲線

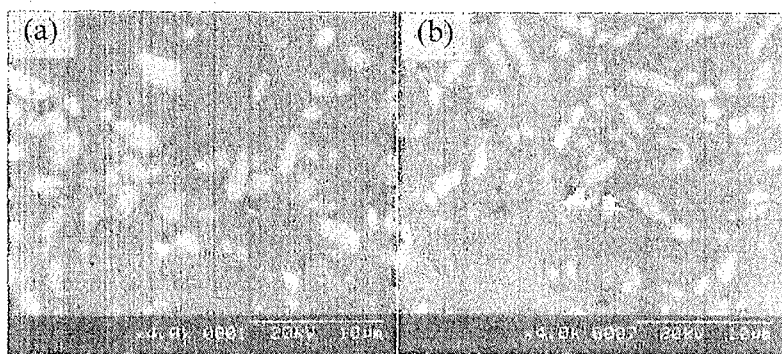


Fig.4 バルクのSEM写真 (a)DY900 (b)DY800