

ErBaCuO 超伝導バルクの結晶成長と熱伝導率  
平成 15 年度入学 21203037 藤代研究室 野村幸靖

1. 序論

RE-Ba-Cu-O (RE=Y,ランタノイド) 酸化物高温超伝導体は抵抗ゼロで電流を流すことができるので、超伝導モーターやフライホイールエネルギー貯蔵装置や強力磁石等への応用に期待されている。実用化のためには高温超伝導体の性能を向上させる(=臨界電流密度( $J_c$ )や臨界磁界( $H_{c2}$ ))を上げることが必要で、結晶性の揃ったバルクを得るため、熔融法による結晶成長が行われている。また、近年、熔融法によって作成された Dy-Ba-Cu-O バルクで、軽希土類元素を含む材料と同様にピーク効果が報告された。これは高磁場での  $J_c$  が高いことを意味している。Dy のイオン半径に近い Ho 系でも 1~2T で 30000A/cm<sup>2</sup> のピーク効果が観測されている。Er では Er123:211=1:0.05 のときで 1~2T で 25000A/cm<sup>2</sup> のピーク効果が観測されている。Dy, Ho などはイオン半径が小さいため、Ba 置換が起こらない。そのため酸素欠損がピーク効果の原因と考えられている。また、Dy 系超伝導体は熱伝導率が低いことが知られている。

本研究では、イオン半径が Dy と近い Er 系超伝導バルクを熔融法により結晶成長条件を確立することを第一の目的とする。そして、得られた結晶を用いて熱伝導率の測定を行い、低い熱伝導率が重希土類の特徴であるか検討することを第二の目的とする。

2. 実験方法

本研究では、原料粉として Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO を使用し、ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 粉末 (Er123) と Er<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 粉末 (Er211) を固相反応法で作製した。Er123 は原料粉を十分に良く混ぜ、880°C 12 時間で仮焼き、910°C で 12 時間本焼きを 2 回行った。Er211 は原料粉を十分に良く混ぜ、940°C で 24 時間本焼きを行った。Er123 と Er211 を 1:0.4 で混合し、更に Er211 相の分散を良くするため 0.5wt% CeO<sub>2</sub> を添加したものを自動乳鉢で 2 時間混ぜた後、一軸圧縮装置を使ってペレット状(直径 20mm)に成形した。超伝導バルクを c 軸方向に成長させるため、ペレット表面に種結晶として用いる Nd123 の ab 面を接するように置いた。その後、MMTG (Modified-Melt-Textured-Growth) で結晶成長を行った。図 1 に典型的な MMTG 法の温度パターンを示す。結晶成長をするにあたり、示差熱分析 (DTA) 法で Er123:Er211=1:0.4+0.5wt% CeO<sub>2</sub> の融点を 974°C と決定した。本研究では保持時間と急冷時間を変えたバルクを 2 つ作った。バルク A は最高温度( $T_{max}$ )=1030°C で 3h 半熔融状態に保ち、984°C まで 1h で急冷する。その後、960°C まで 0.5°C/h で徐冷する。バルク B は  $T_{max}$ (=1030°C) 保持時間 2h、急冷時間を 2h、他の条件はバルク A の条件と同じにした。結晶成長が終了したら、400°C、200h 酸素雰囲気中でアニールを行った。電気抵抗率は直流四端子法で測定した。熱伝導率は定常熱流法を用い 10K~300K で ab 面内の測定を行った。また、捕捉磁場分布は 77K で 2T をかけて磁場中冷却により着磁させ、ホールセンサーにより測定した。また、SQUID 磁束計を用いて測定した磁化曲線から bean モデルにより  $J_c \cdot B$  (磁場) 曲線を求めた。

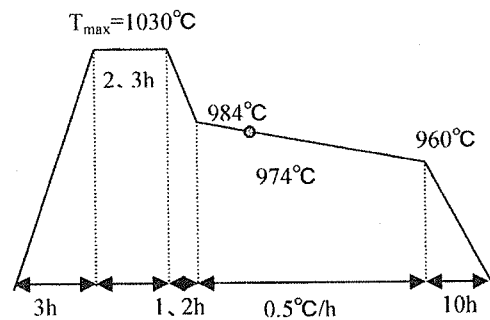


図1 MMTGによる温度パターン

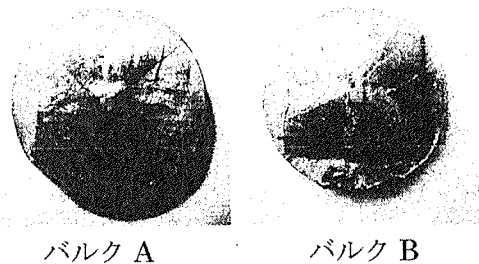


図2 結晶成長した Er-Ba-Cu-O の写真

3. 結果と考察

図 2 は結晶成長したバルクである。バルク A はきれいに結晶成長しており、種結晶から 4 本の GSB (Growth-sector-boundary) が確認できる。バルク B は結晶成長しているが、成長面の表面に不均質

核生成が生じており、GSBは観測できなかった。これは、 $T_{max}$ 保持時間を短くしたことにより結晶性が悪くなったためと考えられる。

図4にEr-Ba-Cu-Oバルクの電気抵抗率曲線を示す。86Kで抵抗率がゼロとなり超伝導状態になったことを示している。

図5にEr-Ba-Cu-Oバルクの熱伝導率の温度依存性を示す。比較のためISTEC-SRL製のDy<sub>123</sub>:211=1:0.4+0.5wt%Ptバルクの熱伝導率も示す。Er-Ba-Cu-Oでは $T_c$ 以下でDy-Ba-Cu-Oよりも大きな熱伝導率のエンハンスが確認できる。また、Erは熱伝導率がDyと同じ位低いことがいえる。熱伝導率が低いのは単に結晶性が悪い可能性があり得るので、結晶性についても考察していく必要がある。また、 $T_c$ 以上の振舞いについては、バルクAでは熱伝導率が増加していき、バルクBで減少している。これについての原因ははっきり分からないが、酸素欠損量の違いや結晶性の違いなどが考えられる。

図6に $J_c$ -B曲線を示す。種下(種より2mm下)ではバルクA、バルクBの両方で、1~2Tでピーク効果が観測された。ErもDyと同じようにイオン半径が小さくBa置換が起こらないと考えられるので、Er<sub>123</sub>の酸素欠損が原因だといえる。そのため、酸素欠損量とピーク効果についても考察していく必要がある。また、エッジ(バルク成長の端)では高い $J_c$ を得ることができなかった。これはバルクの端では結晶性が悪くなっていることが考えられる。また、77Kで2Tでの磁場中冷却による着磁では、バルクAで最大捕捉磁場が0.20T捕捉でき、バルクBでは0.25T捕捉することができた。 $J_c$ -B曲線からはバルクAとバルクBの種下では大きな差はないが、バルクBのエッジではピーク効果が見られた、このピーク効果が捕捉磁場を高くしていると考えられる。バルクBは $T_{max}$ での保持時間が短いのでEr<sub>211</sub>のオストワルト成長が抑制され、粗大化しなかったためと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究ではEr系の結晶成長の評価と、超伝導の性質を熱伝導率から評価した。結晶成長においては $T_{max}$ 保持時間が短いほどEr<sub>211</sub>は粗大化しにくく、より多く捕捉磁場が得られることが分かった。しかしながら、不均質核生成ができるという問題があるので、他のパラメータを変えるなどして、結晶成長の最適化を確立する必要がある。また、 $J_c$ -B曲線ではEr<sub>123</sub>:211=1:0.4でもピーク効果が見られ、1~2Tで10000A/cm<sup>2</sup>の $J_c$ を観測することができた。また、本研究の結果からイオン半径の小さい重希土類の熱伝導率は小さい傾向があると予想できる。それらが正しいかどうかErやDyとイオン半径の近いHo系との比較も検討が必要である。電気抵抗率や $J_c$ -B曲線、捕捉磁場についてのDy系との比較は検討中である。

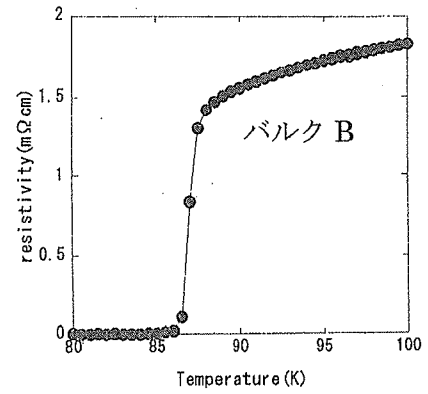


図3 Er-Ba-Cu-Oバルクの電気抵抗率

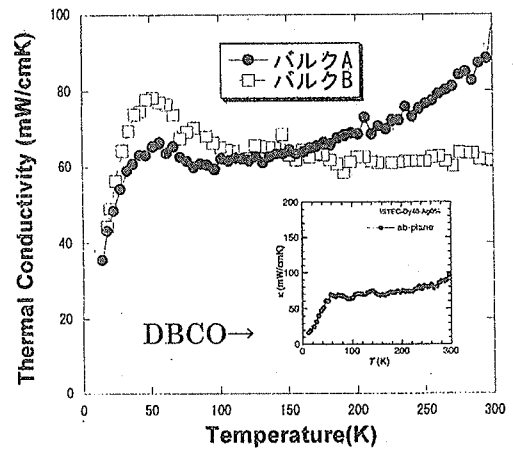


図4 Er-Ba-Cu-OとDy-Ba-Cu-Oの熱伝導率

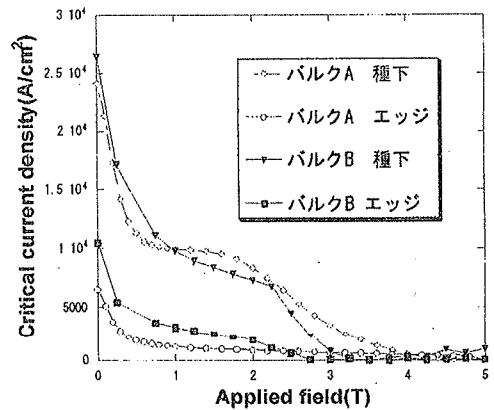


図5 Er-Ba-Cu-Oの $J_c$ -B曲線