

含浸成長法による DyBaCuO 系超伝導バルクの作製と超伝導特性

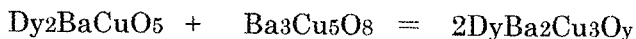
平成15年度入学 学籍番号 21203021 藤代研究室 佐藤清知

1. 序論

c 軸配向した REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE123 : RE = 希土類元素、Y)系高温超伝導バルクは液体窒素温度で高い臨界電流密度 (J_c) を示すことから応用上有用な材料であることが知られている。種々の RE についてバルクが作製されているが、その中で Dy123 は他の RE123 に比べ熱伝導率が低く、磁場中で高い J_c を示すという特徴を持ち応用面で有利である。代表的なバルク作製法に Melt Textured Growth (MTG)法があるが、この方法では結晶中に歪み、割れ、空孔が生じるため良質な試料が得にくいという問題がある。それに対し Infiltration and growth (IG=含浸成長)法で作製された試料は歪みが小さい、空孔が少ない、及び細かい RE₂BaCuO₅ (RE211) が分散しているといった特徴を有することが報告されている。そこで本研究では IG 法による Dy123 バルク作製条件の確立と作製したバルク試料の超伝導特性を評価することを目的とする。

2. 実験

本実験で使用する Dy123、Dy211、Ba₃Cu₅O₈ (Dy035) は市販の Dy₂O₃、BaCO₃、CuO を用いて固相反応法で作製した。Fig.1 に IG 法における成長前の配置の様子を示す。まず 0.5wt%CeO₂ を添加した Dy211 でペレットを作製する。CeO₂ の添加は 211 相を微細に分散させる効果を持ち、それによって捕捉磁場や J_c を向上させると報告されている。それを Dy123 : Dy035=1 : 1 の重量比で混合した液相源ペレットの上に重ねる。次式の反応によって Dy123 は得られる。



更にそれらを高温で液相源ペレットをサポートする Dy₂O₃ の上に乗せる。これらのペレットは全て直径 20mm であり一軸圧縮装置を用いて作製した。なお Dy211 は 10g、液相源は 12g、Dy₂O₃ は 1.2g の重量比とした。超伝導バルクは Cold seeding 法により空气中で作製した。c 軸に沿っての核生成を制御するために Nd バルク種結晶を Dy211 ペレット表面に置き、これらを ZrO₂ 焼結体 (棒状) の上に設置した。

Fig.2 に IG 法の温度パターンを示す。この試料は Dy211 の融点以下の温度 (T_{max}) 1010~1050°C まで

6 時間で急激に加熱され、そこで 2 時間保持される。この段階で液相 (Dy123+Dy035) が毛細管現象によって Dy211 に含浸する。その後 Dy211 の粗大化を防ぐため 5~50°C/h の速度で融点直前の 1025°C まで急冷する。そして 0.3~0.5°C/h の徐冷速度で 970°C まで結晶成長を行い、最終的に室温まで冷やすことによってバルクを作製した。Dy123 の融点は示差熱分析 (DTA) により、1025°C と決定した。最終的にバルク表面を研磨した後 400°C で 200 時間、酸素雰囲気中で熱処理し、酸素量を調節した。

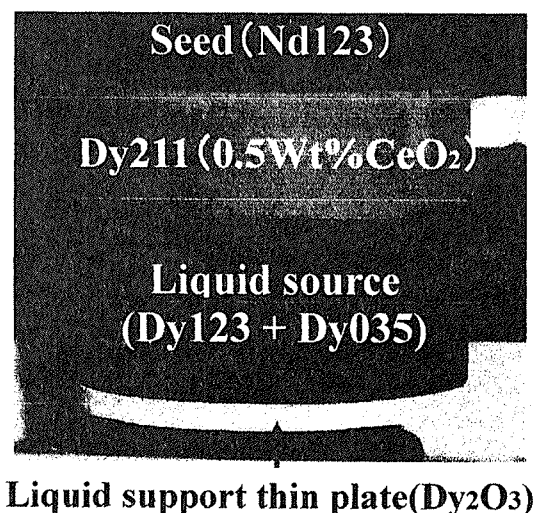


Fig.1 IG法の配置

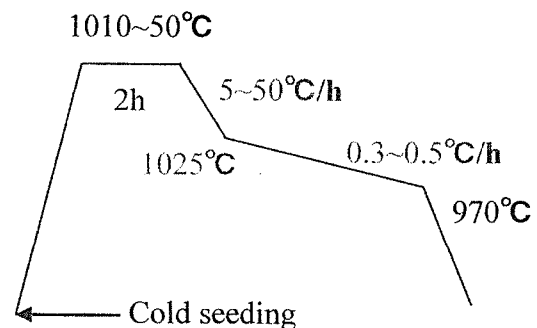


Fig.2 IG法による結晶成長の温度パターン

3. 結果・考察

Fig.3 に育成後のバルク表面写真の一例を示す。一部不均一核生成があるため成長が妨げられている。MTG サンプルの寸法は約 27%収縮したのに対し、IG サンプルにはほぼ収縮は見られなかった。 T_{max} については 1010°C~1050°Cの範囲で 1030°Cがマルチドメインの発生や不均一核生成が少なかったことから T_{max} として適切であると思われる。

Fig.4 に IG サンプルの電気抵抗率と熱伝導率の温度依存性を示す。マルチドメインが発生した $T_{max}=1050^\circ\text{C}$ の場合でも超伝導転移温度 (T_c) は 90K と確認できたが $T_{max}=1030^\circ\text{C}$ に比べ高い抵抗率を示した。一方、熱伝導率は超伝導転移に伴い小さなエンハンスが見られた。

Fig.5 に IG サンプルの J_c -B 曲線を示す。これは SQUID 磁束計で得た M-H 曲線から拡張型 Bean-model を用いて得た。同じ T_c を得た $T_{max}=1050^\circ\text{C}$ と $T_{max}=1030^\circ\text{C}$ を比較すると前者は J_c が低く結晶性は悪い。急冷速度 5°C/h と 50°C/h (どちらも $T_{max}=1030^\circ\text{C}$) の試料を比較したところ 50°C/h の方が高い J_c を示したことから、急冷速度においては速い方が良いと考えられる。同試料を 77K、2T で磁場中冷却 (FC) による磁場捕捉実験を行ったところ、5°C/h で $B_T=0.16\text{T}$ 、50°C/h で $B_T=0.20\text{T}$ であった。成長速度は 0.5°C/h と 0.3°C/h で成長させたが両者に大きな違いは見られなかった。Fig.6 にバルク断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。MTG サンプル (右側) 断面の針状のものは 123 相の分解反応によって生成された Dy211 である。分解反応は酸素も発生させるため空孔も確認できる。一方 IG サンプル (左側) の断面は空孔がなく、Dy211 が細かく分布しているのがわかる。これは IG に Dy123 の分解反応が無いためであると考えられる。本実験における試料は図のように Dy123 に比べ圧倒的に Dy211 の割合が多いがその原因はわかっていない。

4. まとめ

本研究では IG 法による Dy123 バルクの結晶成長を行い、その超伝導特性を評価した。最適な T_{max} は 1030°C であった。1050°C でも T_c は 1030°C とほぼ同じ 90K を示したが J_c の低さから結晶性の悪さが明らかになった。急冷速度は速いほうが大きい捕捉磁場、高い J_c を得られた。IG 法は MTG 法に比べ寸法の変化が無い、空孔が少ないといった利点を明らかにした。SEM 観察の結果から Dy211 と Dy123 の割合の向上、つまり超伝導分率の向上が必要であるので温度パターンにおいて急冷速度、徐冷速度についてさらに考慮、改善していく必要がある。



Fig.3 IGバルクの表面

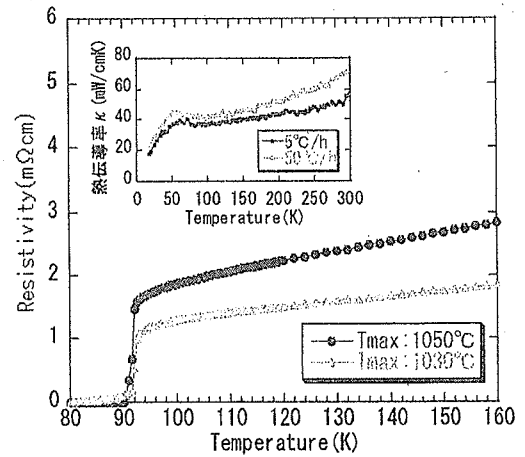


Fig.4 IG サンプルの電気抵抗率と熱伝導率

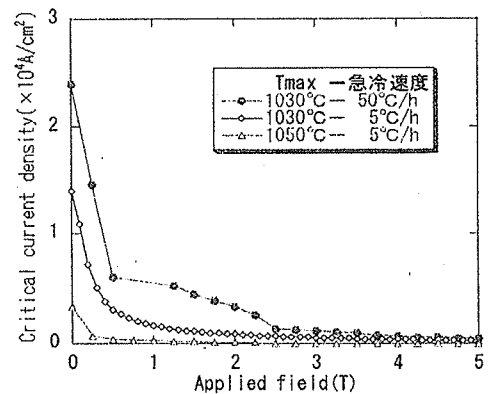


Fig.5 IG サンプルの J_c -B 曲線

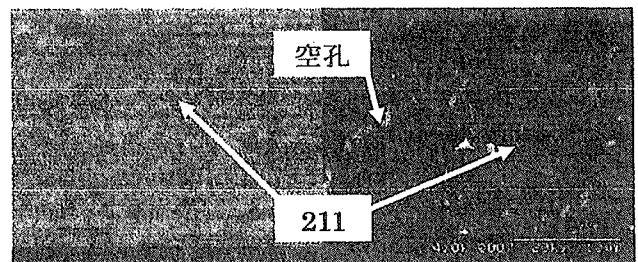


Fig.6 バルクの SEM 写真 左: IG 右: MTG