

DyBaCuO 系超伝導バルクの作製と評価—2006

平成 13 年度入学 学籍番号 21201040 藤代研究室 田澤淳一

1. 序論

c 軸配向した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{RE}123$: $\text{RE}=\text{希土類元素 Y}$) 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を得る事が可能である。また、Dy 系は他の RE 系と同様に磁場中で高い臨界電流密度 J_c を示し、他の RE 系に比べ熱伝導率が低くなるので近年は磁場中・大電流応用での電流リード用材料として応用されている。

本研究室では 2004 年から本研究をスタートし前年度までは Ag_2O を添加して結晶成長を行っていた。 Ag_2O は成長温度を低くし、機械的強度を向上させるという利点があるが、本研究では Ag_2O 添加無しの Dy123 系超伝導バルクの結晶成長と評価を行った。

2. 実験

2-1 結晶成長

Dy123 と $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ (Dy211) は市販の Dy_2O_3 , BaCO_3 , CuO 粉末から固相反応法で作製した。Dy123 焼結体は仮焼きを 900°C で 12h 本焼きを 940°C で 24h 行い、Dy211 焼結体は 900°C で 24h 焼成した。いずれも空气中で作製した。Dy123 及び Dy211 粉末は粉末 X 線回折法によって単相である事を確認した。これらの粉末を Dy123:Dy211=1:0.3 のモル比で混合し、更に 0.5wt% の CeO_2 を添加した。 CeO_2 は Dy211 粒子のオストワルト成長を抑制し、Dy211 を微細に分散させ捕捉磁場や J_c を向上させると報告されている。

そして混合粉 8g を一軸圧縮装置で直径 20 mm、厚さ 5.0 mm のペレット状に成形した。超伝導バルクは Cold-seeding-technique を用いた熔融法により空气中で作製した。核生成を制御し Dy123 を c 軸成長させるため、ペレット表面 (ab 面) に Nd123 種結晶の ab 面が接するように置いた。Fig.1 に結晶成長の温度パターンを示す。ペレットを最高温度 (T_{max}) 1030°C で 1~3 時間、半熔融状態を保つ。その後 $20\sim 100^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で、示差熱天秤 (DTA) により 1003.4°C と決定した融点の直前 1005°C まで急冷した。そこから $0.2\sim 0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ の徐冷速度で 983°C まで結晶成長を行い、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。Fig.2 は熔融法で作成したバルクの表面写真の一例である。特徴的な 4 つのファセット面成長が見られ結晶成長している。最終的に 400°C で 200 時間、1atm の純酸素雰囲気中で熱処理し超伝導化した。

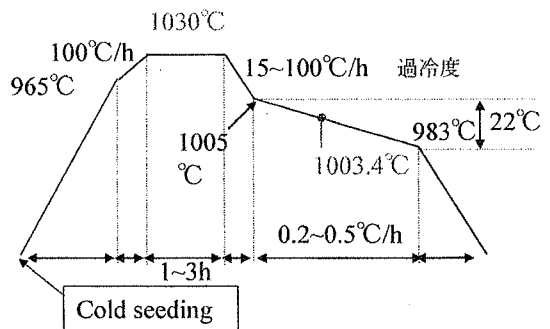


Fig. 1 Dy123 系結晶成長の温度パターン

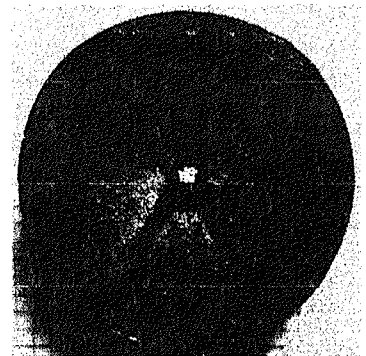


Fig. 2 直径 20mm の Dy123 系超伝導バルクの表面写真

2-2 測定

77 K における捕捉磁場分布は 2 T の磁場を c 軸に平行に印加し、磁場中冷却 (FC) により着磁させた後、ホール・センサーをバルク表面で走査して測定した。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試料を SQUID 磁束計で 77 K において 5T まで磁場を印加して磁化曲線を測定し、得られたデータから拡張型 Bean-model を用いて J_c - B 曲線を得た。電気抵抗率の測定は直流四端子法を用いて行った。育成されたバルクの微細構造や Dy211 の粒径及び分布を調べるため、 c 軸に平行な面を研磨した後、走査電子顕微鏡 (SEM) を使用して表面観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 結晶成長条件の確立

T_{max} による成長への影響については 1030°C 以上であればマルチドメインの成長となり、極端に低ければ不均一核生成が起こる事がわかった。本研究では T_{max} の保持時間を長く、急冷速度を遅くすることにより、不均一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したり遅冷した場合は成長がうまくいかなかった。これは種結晶の熔融や、Dy211 の粗大化を導いたため

あると考えられる。また成長領域の徐冷速度を速くすると不均一核生成が生じた。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、不均一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ためと考えられる。結晶成長の過冷度は、融点から 10~30°C の幅をとった。狭い場合、途中で成長が打ち切られる。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。

3-2 超伝導特性

Fig.3 に Dy-Ba-Cu-O(DBCO)バルクの電気抵抗率を示す。ここで銀添加無しの Dy-Ba-Cu-O バルク(sampleA)と比較するために前年度の銀添加した Dy-Ba-Cu-O バルク(sampleB)のデータを使用した。Dy系バルクは銀添加の有無にかかわらず超伝導転移温度(T_c)89~90Kの間で急激に電気抵抗率が減少し超伝導状態になっている。また、 T_c 以上の電気抵抗率に注目すると銀は電気伝導率が良いので添加したバルクの方がしていないバルクに比べて電気抵抗率が小さかった。Fig.4 に sampleA 断面の SEM 写真を示す。白く見えるものが Dy211 粒子で、細かく分散しているのが分かる。黒く見える部分は空孔である。空孔は Dy123 に分解反応が起こる時に発生される酸素が原因で生じる。このバルクには空孔が少ないことが SEM 写真で見てわかる。空孔による結晶性への影響は小さかったと考えられる。ここで Fig.5 に sampleA の捕捉磁場分布を示す。最大捕捉磁場(B_{Tmax})は 0.19T であった。それに対し比較している sampleB の B_{Tmax} は 0.16T である。銀添加には成長温度を低くし、機械的強度を向上させるという利点はあるが不純物なので Dy211 の均一分布を阻害する。よって粗い銀粒子の周りに Dy211 の無い領域ができ、その結果 sampleA の方が大きい磁場を捉えたと考えられる。Fig.6 に DBCO バルク(sampleA, sampleB)の J_c -B 曲線を示す。図のように、sampleA が sampleB よりも高磁場で高い臨界電流密度(J_c)を示した。また、1T 前後で2次のピーク効果が見られる。Dy系ではイオン半径が小さく Ba 置換が起こらない。そのため酸素欠損がこのピークの原因と考えられる。

4. まとめ

本研究では銀無添加 Dy-Ba-Cu-O バルクの結晶成長を様々な温度パターンで行い、その超伝導特性について評価した。現時点での最適条件は T_{max} が 1030°C、急冷速度が 60~100°C/h、徐冷速度が 0.25°C/h であった。 T_{max} の設定、保持時間、成長領域の徐冷速度などのパラメーター、及び炉内の水平方向の温度勾配を無くす事が単一ドメイン化を成し遂げるうえで重要であるとわかった。銀添加しない Dy系バルクは T_c 以上の電気抵抗率は高いが B_{Tmax} , J_c 共に銀添加有りのバルクより高い数値を得た。 J_c は B_{Tmax} が大きいほど高くなる。磁場捕捉能力の向上、そして J_c の増大のためには Dy211 の微細化、空孔粗大化の抑制による結晶性の向上が必要で、そのための温度パターンについては現在考察中である。

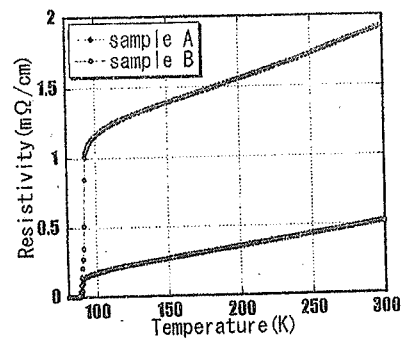


Fig.3 DBCO バルクの電気抵抗率

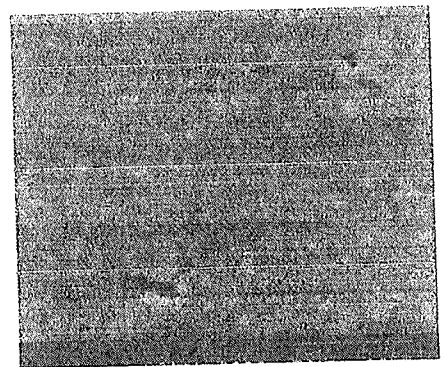


Fig.4 sampleA の SEM 写真

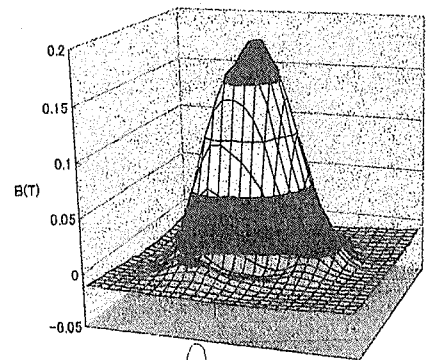


Fig.5 sampleA の捕捉磁場分布

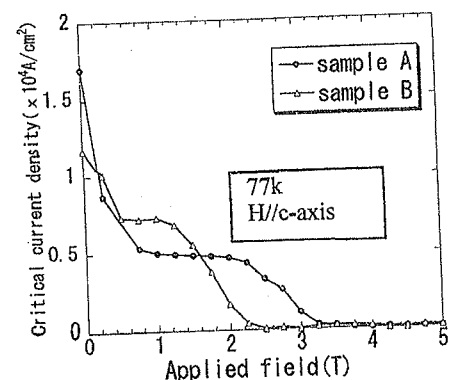


Fig.6 DBCO バルクの J_c -B 曲線