

Y-Ba-Cu-O バルク超伝導体の結晶成長と Y211 粒子の微細化に関する研究

平成 17 年度入学 学籍番号 21205013 藤代研究室 菊池康晃

1. 序論

RE-Ba-Cu-O(RE=希土類元素)バルク超伝導体は超伝導体である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE123)と非超伝導体である $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211)からなる複合材料である。RE-Ba-Cu-O は熔融法で結晶成長させることで直径数十 mm の非常に大きい結晶を作製することが可能である。この RE-Ba-Cu-O バルクに磁束を高密度で捕捉させるとテスラ級の磁石となるが、バルク磁石の応用用途を広げるためにはより強力な磁石にすることが必要である。従って、磁束を補足する能力、すなわち磁束ピン止め特性の向上が重要となる。RE211 は非超伝導のため磁束ピン止めセンターとして働くことが知られている。磁束ピン止め中心がコヒーレンス長程度の大きさを持つ時、最も有効に磁束はピン止めされることから RE211 粒子径の制御は磁束ピン止め特性に対して重要である。

本研究では、異なる粒径を持つ Y211 を用いて、Y-Ba-Cu-O バルクを作製し磁束ピン止め特性と Y211 の粒径の関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

本研究では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123)と Y_2BaCuO_5 (Y211)を $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3, \text{CuO}$ を原料粉として作製した。Y123 は、 880°C 24 時間で仮焼した後、 920°C で 72 時間本焼を行った。Y211 は 800°C 100h と 940°C 48h の 2 つの条件で焼結した。その後、直径 8mm のボールを使ってそれぞれ 30 分間、ボールミル(BM)を行った。Y123 と Y211 を 1:0.4 で混合し 211 相の分散を良くするため CeO_2 を 0.5wt% 添加したものを自動乳鉢で 2 時間混合した後、一軸加圧器を使って直径 20mm 厚さ 10mm のペレット状に加圧成形した。c 軸に沿って結晶成長させるため、ペレット表面に Nd123 種結晶の a-b 面がバルク上面に接するように置いた。その後、皿との反応を避けるためペレットを ZrO_2 棒の上に設置し、熔融法の 1 つである TSMG(Top-Seeded-Melt-Growth)法を用い結晶成長を行った。

Fig.1 に TSMG 法による温度パターンを示す。最高温度 (T_{max}) 1010°C で 2 時間半溶融状態を保持し、その後、211 相の粗大化を抑制するため包晶温度付近である $1005^\circ\text{C}(T_{g1})$ まで 80°C/h で急冷する。その後、包晶反応によって結晶成長させるため $970\sim 980^\circ\text{C}$ まで 0.5°C/h で徐冷した。Fig.2 に結晶成長したバルク写真を示す。4 本の結晶粒界 [GSB(Growth-sector-boundary)]が確認され、結晶成長が順調であったことを意味する。結晶成長が終了後、酸素量を調整するため 400°C 、200h 酸素雰囲気中でアニールを行った。磁束ピン止め特性評価として、捕捉磁場分布と磁化測定を行った。前者は、2T の磁場中冷却により着磁させ、バルク全体の磁場分布を Hall 素子を用いてバルク上面から 1.2mm 上部を測定した。後者は、バルクの種下 1mm と 3mm の位置から 2mm 角の測定サンプルを切り出し、SQUID 磁束計を用いて測定した。超伝導転移温度 T_c は M-T から決定した。一方、磁化の磁場依存性から拡張型 Bean model を仮定して J_c を見積もった。Y211 の粒径は散乱式粒度分布測定装置で測定した。

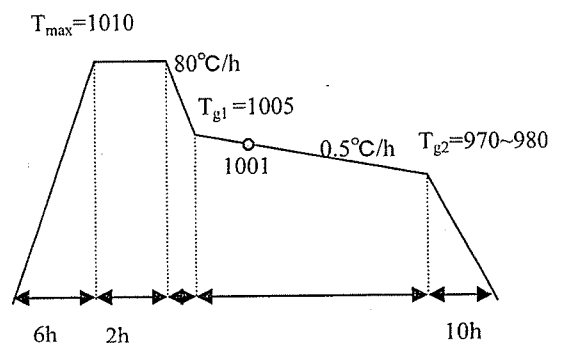


Fig.1 TSMGによる温度パターン

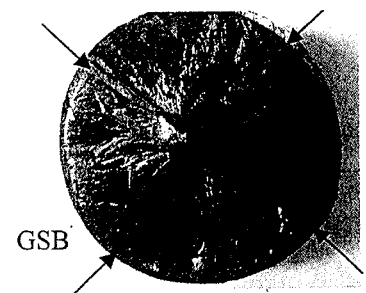


Fig.2 結晶成長したY-Ba-Cu-Oバルク

CaM.

表.1

	作製条件	粒径(mm)	最大捕捉磁場(T)
A	940°C 48h	5.394	0.235
B	940°C 48h milled	5.269	0.195
C	800°C 100h	4.807	0.157
D	800°C 100h milled	4.646	0.127

3.結果と考察

表.1に今回の実験で用いた Y211 の作製条件、粒径および Y-Ba-Cu-O バルクの最大捕捉磁場を示す。Fig.3 に Y211 の粒度分布測定の結果を示す。それぞれの分布[50%](縦軸 50%到達時の横軸の値)は、

(940°C 48h)(以下 サンプル A)で 5.394 μ m、(940°C 48h milled)(以下 サンプル B)で 5.269 μ m、(800°C 100h)(以下 サンプル C)で 4.807 μ m、(800°C 100h milled)(以下 サンプル D)で 4.646 μ m となった。Fig.3 でサンプル D が、わずかに左にシフトしており、粒径が小さい粒子がわずかながら増加していることが確認できたが、基本的には作製条件による大きな違いは見られなかった。

Fig.4 にサンプル A とサンプル C の捕捉磁場分布を示す。1.2mm 上部での最大捕捉磁場($B_{\phi_{max}}$)は、サンプル A は 0.235T、サンプル B は 0.195T、サンプル C は 0.157T、D は 0.127T となった。SEM によるバルク表面観察から捕捉磁場が高いバルクほど Y211 粒子の数が多いことが分かった。

Fig.5 に Y-Ba-Cu-O の 77K における J_c の磁場依存性を示す。サンプル A、C については種下 3mm 試料より種下 1mm 試料のほうが高い値を示した。今回の最高の値は、サンプル C の種下 3mm で 12800A/cm²(77K 0T)であった。BM 試料の J_c が低い原因としては、BM 後、Y211 粉が固まってしまって Y123 と Y211 の混合時に混合しきらず、それが 211 粒子の分散に影響したためと考えられる。

4.まとめ

本研究では、Y211 粒子を微細化しピンニングセンターを増やすことで Y-Ba-Cu-O バルクの捕捉磁場や J_c が向上するかどうか検討した。Y211 を BM することで若干、粒径は小さくなったことが粒度分布測定で確認できたが、捕捉磁場、 J_c については BM していない Y211 のほうが高くなった。原因としては、BM 後、Y211 粉が固まってしまって Y123 と Y211 の混合時に混合しきらなかったのではないかとということが挙げられる。今後は、超音波を用いて固まった Y211 を分解させることや、BM 時間を延ばすことでさらに粒子が細くなるか検討したい。

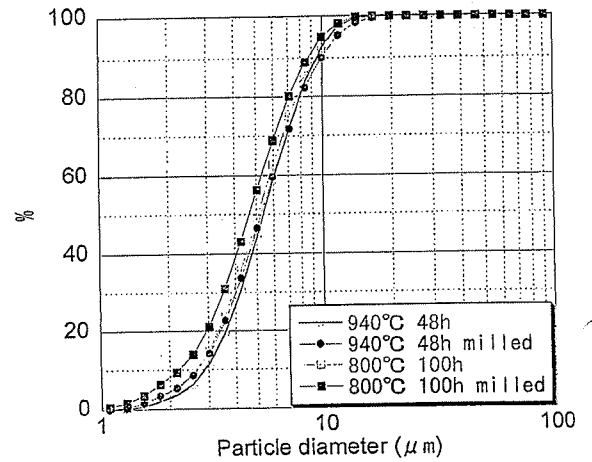


Fig.3 Y211 粒度分布の累計%

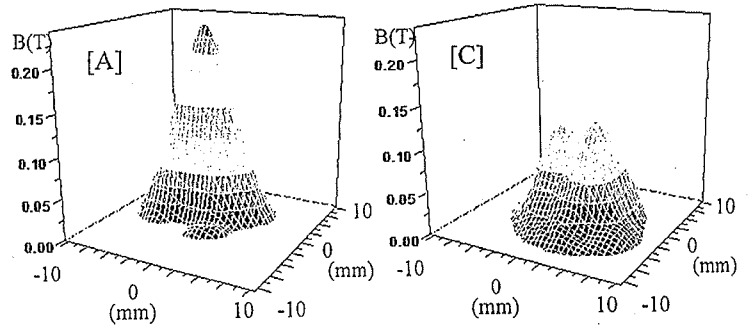


Fig.4 Y-Ba-Cu-O バルクの捕捉磁場分布

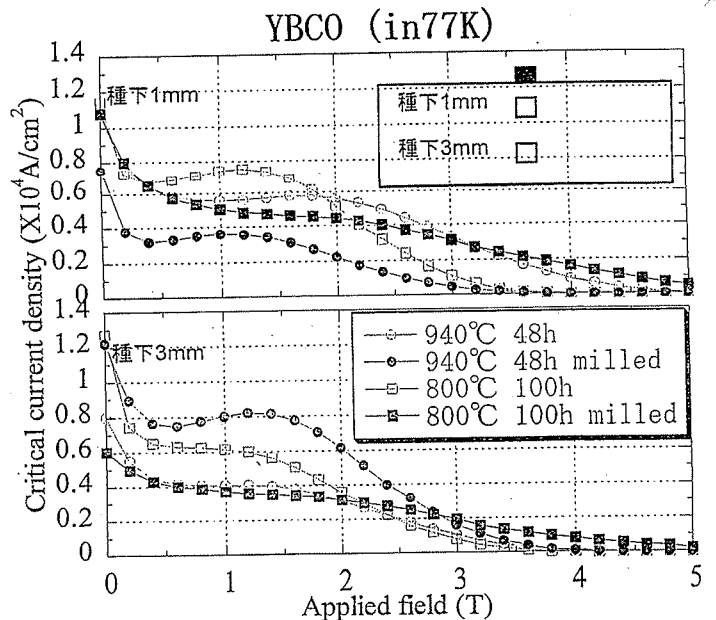


Fig.5 Y-Ba-Cu-O バルクの J_c -B 曲線