

FZ 法による Bi-2223 系超伝導体の単結晶育成に関する研究

平成 22 年度入学 20210016 藤代・内藤研究室 貫洞翔太

1. Introduction

Bi 系銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ は n の値が大きくなるにつれて ($1 \leq n \leq 3$)、 CuO_2 面数が増え、超伝導転移温度も上昇する。このことで大きな注目を集め、原子配置、微細構造、電子状態、磁性、輸送、超伝導特性について多くの研究が行われてきた。これらの物性測定には大型の単結晶が必要である。Bi 系銅酸化物の単結晶育成には FZ (Floating Zone) 法が適している。しかし、広い温度範囲で結晶化する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) ($n=2$) に対して温度範囲が狭い $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223) ($n=3$) では成功例が少ない。大きな Bi-2223 単結晶を得るには成長速度を遅くし、温度勾配を大きくする必要があるという報告がされている。本研究では Bi-2223 単結晶を FZ 法で育成し、その超伝導特性、結晶構造について評価した。

2. Experimental

多結晶試料と FZ 法で用いる原料棒は固相反応法で作製した。 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の原料粉を陽イオン比が $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2.1:1.9:2.0:3.0$ となるように秤量し、乳鉢で混合した。その後、 780°C で 48 時間仮焼した。多結晶試料は仮焼粉をペレット状に成形した後、 850°C で 50 時間、空気中で焼結した。原料棒は仮焼粉を棒状に成形した後、約 70 MPa の静水圧をかけた後 850°C で 50 時間、空気中で焼結した。結晶成長で用いる種結晶、原料棒にはプレメルトした棒状試料を用いた。結晶成長はハロゲンランプを 4 つ備えた赤外線集光炉で行った。育成は空気中で行い、成長速度は 0.20 mm/h であった。育成後の単結晶を O_2 中で 50 時間、 850°C でアニールした。結晶構造は XRD 法とラウエ法を用いて評価した。X 線源には Cu の $\text{K}\alpha$ 線を用いた。ラウエ法のターゲットには Co 管球を用いた。超伝導転移温度 T_c は SQUID 磁束計で測定した磁化及び電気抵抗率から決定した。電気抵抗率は四端子法を用いて $10\sim 300\text{ K}$ の範囲で測定した。

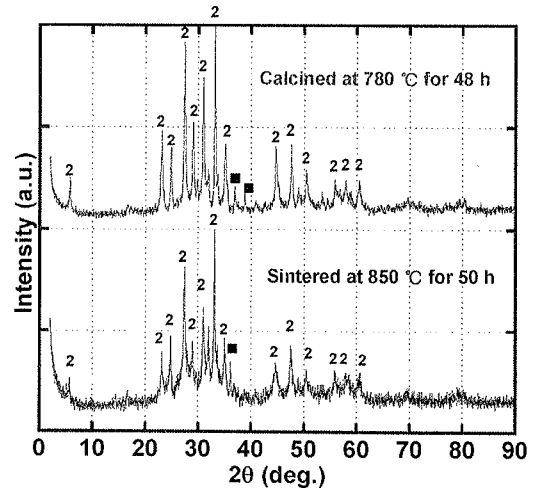


図 1. 多結晶試料の粉末 XRD パターン
"2": Bi-2212 相 ■: Ca_2CuO_3 ,

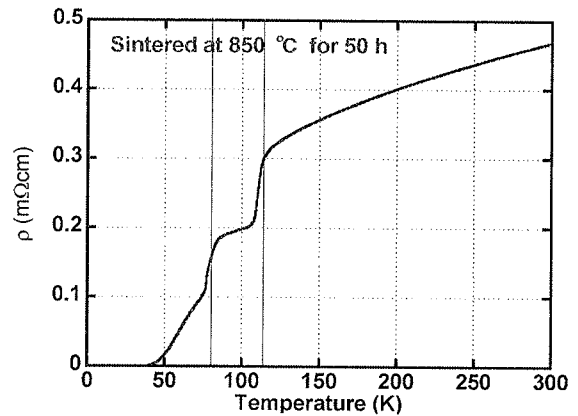


図 2. 多結晶の抵抗率の温度依存性

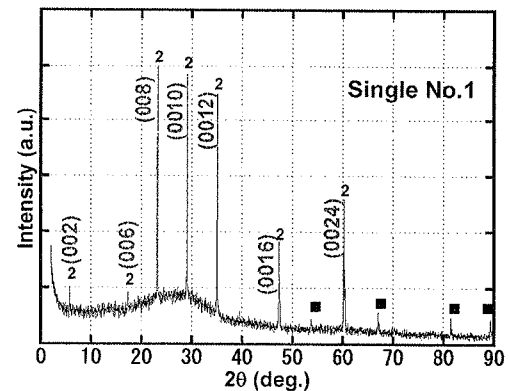


図 3. Single No.1 の XRD パターン
"2": Bi-2212 相 ■: Ca_2CuO_3 ,

3. Results and discussion

・多結晶の評価

図1に仮焼粉と多結晶体(原料棒)の粉末XRDパターンを示す。仕込み組成はBi-2223であるが、原料棒は主にBi-2212相のピークが見られた。図2に多結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す。二段転移(82 K、112 K)が見られた。従って、XRDパターンからは確認できなかったが、部分的にBi-2223相が形成していることが分かった。

・単結晶の評価

成長速度 0.20 mm/h、空气中で四本の単結晶を育成した。以下、これらの単結晶をsingle No.1~4とする。Single No.1、2は約1 cm、Single No.3、4はそれぞれ約4 cm、6 cm 育成した。

図3にSingle No.1から劈開させた単結晶試料のXRDパターンを示す。ほとんどが(00l)面ピークで示され、c軸配向していることが確認できた。このピークはBi-2212相を示す。また、Bi-2212相に加え、Ca₂CuO₃の不純物相がみられた。

図4にsingle No.3のas-grown試料とアニール試料の粉末XRDパターンを示す。as-grown試料は種結晶からそれぞれ2 cm、3 cm、4 cmの部分を用いて測定した。アニールは種結晶から4 cmの部分について行った。主にBi-2212ピークがみられた。育成時間、アニールによる変化はXRDパターンからは確認できなかった。

図5にas-grown試料とアニール試料の磁化の温度依存性を示す。as-grown試料で約85 Kで転移を示しているのに対して、アニール試料では約80 Kでの転移に加えて、約110 Kで反磁性が見られた。このことから育成後のアニールによってBi-2223相が形成することが分かった。

図6にas-grown試料とアニール試料の電気抵抗の温度依存性を示す。as-grown試料は二段転移(85 K、112 K)しているのに対して、アニール試料は約115 Kでほぼ転移している。育成後のアニールによってBi-2223相の形成及び転移温度の上昇が見られた。

4. Conclusion

本研究ではFZ法でBi_{2.1}Sr_{1.9}Ca₂Cu₃O_{10+δ}(Bi-2223)の単結晶を育成し、その結晶構造、超伝導特性について評価した。成長速度0.20 mm/hで育成させた単結晶の主体相はBi-2212相であった。育成後に850°Cで50時間酸素中アニールすることでわずかながらにBi-2223相が形成されることが磁化と電気抵抗の温度依存性からわかった。長時間のアニールによりさらにBi-2223相が形成されることが期待できる。

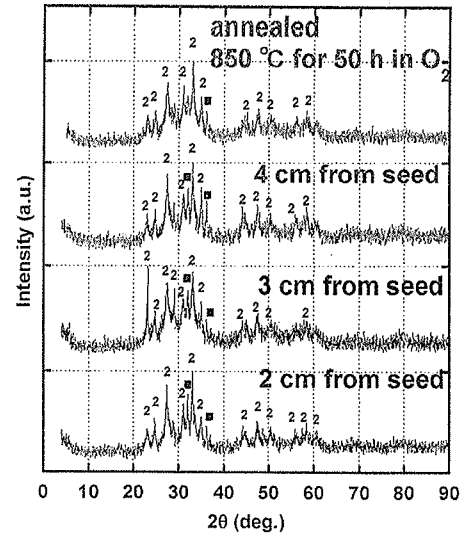


図4. as-grown試料とアニール試料の粉末XRDパターン

“2” : Bi-2212相, “■” : Ca₂CuO₃

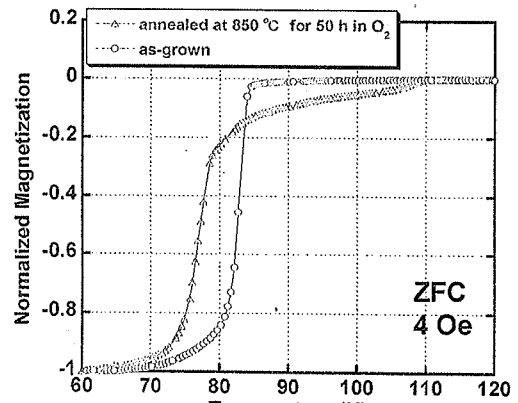


図5. Single No.3の磁化の温度依存性

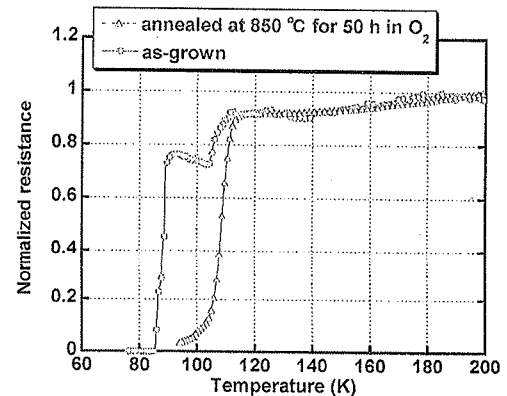


図6. Single No.3の200 Kで規格化した抵抗の温度依存性