

TSMG法によるYBaCuO超電導バルクの作製と評価

平成23年度入学 藤代・内藤研究室 20211047 高杉 弥

1. Introduction

高温超伝導体である REBaCuO (RE:希土類元素) は、超電導相である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE123) と常電導相で磁束ピン止めを担う $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) からなる複合材料である。酸化物超電導体は超伝導転移温度 T_c が約 90 K と高温であり、液体窒素温度(77 K)下においても応用可能である。また、高磁場下でも高い臨界電流密度 J_c を示すことから、擬似永久磁石としての応用が進められている。発見当初は焼結法により作製が行われていたが、弱結合の問題から実用化には遠く及ばなかった。この問題点の解決法として Top Seeded Melt Growth Method (TSMG) 法という結晶成長法がある。これは種結晶の結晶方位を引き継ぐことで c 軸配向した单一粒バルク作製を可能にする方法である。

これまで本研究室ではバルク作製に対して、ピン止め点増加のため、RE211をボールミルして粒径を微細化させること、熱伝導率の改善のために、ペレット時にRE211を添加させないこと、格子歪みによるピン止め点導入を他元素ドープによるREサイトへの置換など多様な試作が行われてきた。しかし、単一粒の結晶成長が困難であることから改善点が生かされず、局所的な結果しか得られていなかった。そのため本研究では TSMG 法を用いて歩留まりの高い単一粒の YBaCuO バルクを作製することを目的とし、結晶性の評価、超電導特性の評価を行った。

2. Experimental

Y123、Y211 は市販の Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 粉末から用意した。これらの粉末をモル比 $\text{Y123}:\text{Y211} = 10:3$ で秤量し、0.5 wt% CeO_2 を加えて混合した。 CeO_2 は Y211 の粒成長を防ぐ為に添加した。混合粉末は固相反応法によりペレット状に成型し、c 軸方向に劈開した NdBaCuO バルクを種結晶として用いて、TSMG 法によりバルクを育成した。図 1 に TSMG 法による熱処理パターンの概略図を示す。室温から最高温度(T_{\max})まで昇温し、Y123 を半溶融状態で 1 時間保持した。その後、Y211 の粒成長を防ぐために、融点($T=1000^{\circ}\text{C}$)付近の成長開始温度(T_{g1})まで急冷し、成長終了温度(T_{g2})まで結晶成長を行った。結晶成長したバルクは Y123 の酸素量 $\text{O}_{7-\delta}$ の δ を変化させ、正方晶から超電導特性をもつ斜方晶に転移させるために 400 °C で 240 時間、酸素雰囲気中でアニールした。c 軸配向の確認としてバルクと種結晶に X 線回折(XRD)を行った。バルクは磁場中冷却着磁(FCM)法により、2 T の磁場中で 40 K まで冷却させることで磁場を捕捉した。捕捉磁場はバルク表面の歪みを切削した後、切削表面 1 mm 上方でホール素子により測定し、バルク温度はセルノックス抵抗温度計を用いて測定した。またバルク内の Y211 の粒径と分布は、走査型電子顕微鏡 SEM を用いて切削表面の観察を行った。

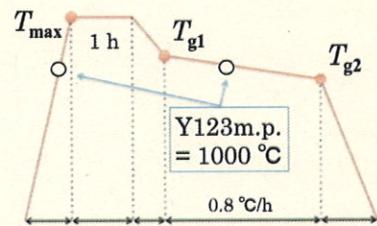


図 1 バルク作製の熱処理パターン



図 2 本研究で作製した No6 Bulk

3. Results and discussion

バルクは全て 9 個作製し、作製順に No1~No9 Bulk と名付ける。その内 8 個が超電導特性を示し、内 4 つのバルク表面には 4 本の結晶粒界(GSB)並びに成長領域(GSR)が観察され、縁まで結晶成長していることが確認できた。一例として図 2 に本研究で作製した No6 Bulk を示す。この時の条件として $T_{\max}=1045$ °C, $T_{g1}=1001$ °C, $T_{g2}=965$ °C で成長時間は 45 時間であった。GSB、GSR が確認された 4 つのバルクを切り出し、X 線回折(XRD)で結晶配向を確認した。図 3 に種結晶と単結晶成長したバルクの XRD パターンを示す。バルクのピークが、種結晶の(0 0 l)面へ配向していることが観察され、c 軸方向へ配向していることが分かった。図 4 に No2、No5 Bulk における捕捉磁場の温度依存性を示す。捕捉磁場値は 40 K において No2 Bulk、No5 Bulk でそれぞれ 0.68 T、0.95 T であった。2 つのバルクは同条件で作製し、切削後の寸法も同等だが、捕捉磁場値は異なった。理由として、ピン止め点となる Y211 の不均一な拡散と、粒成長による粗大化が考えられる。図 5 に SEM を用いて観察したバルク表面中心部での 2 次電子像を示す。No5 Bulk では No2 Bulk よりも Y211 粒径が細かいことが観察できた。No2 Bulk では Y211 粒径が 1 μm 程度に対し、No5 Bulk では 1 μm 以下の微細な粒が点在していることが分かる。またバルク表面縁部では、No5 Bulk は Y211 が分散されていたが、No2 Bulk では局所的にしか存在していなかった。このことより、バルク中心部での Y211 粒径の微細化によって、磁束ピン止め点が増加したこと、また磁束ピン止め点が均一に分散したことが No5 Bulk における捕捉磁場値の向上に繋がったと考える。

4. Conclusion

本研究ではYバルクのTSMG法による歩留まりの高いバルク作製を目指し、結晶性の評価、超電導特性の評価を行った。バルクは 9 個作製し、内 4 つで単結晶成長したバルクが作製できた。結晶性の評価として GSB、GSR の観察されたバルクには、XRD の結果より c 軸配向が確認できた。また SEM 観察より、作成条件が同等のバルクでも Y211 の粒径や内部での拡散に差が出ることが分かった。課題として、常電導相である Y211 の微細化、バルク内での Y211 の均一な分散が挙げられる。今後は、液相と Y211 との最適な成長速度を見つけるために温度パターンの思索や、他元素添加による Y211 粒成長の抑制も考えられる。またペレット作製の仕込み組成を改善することもバルク全体での Y211 の均一化に起因すると考える。

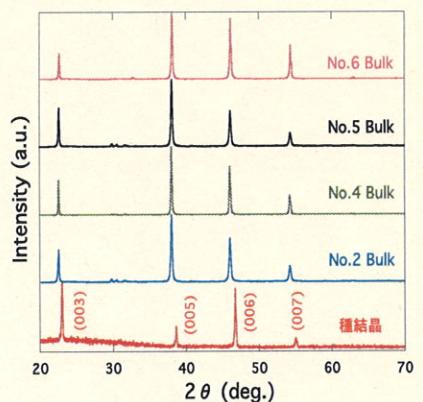


図 3 種結晶とバルクの XRD パターン

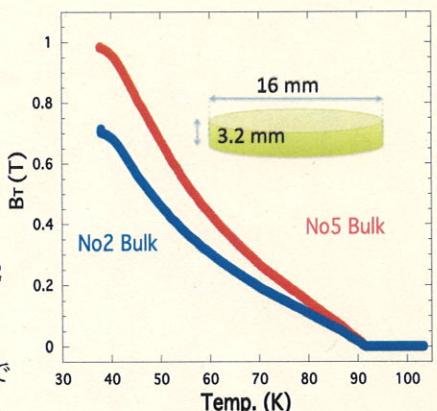


図 4 捕捉磁場の温度依存性

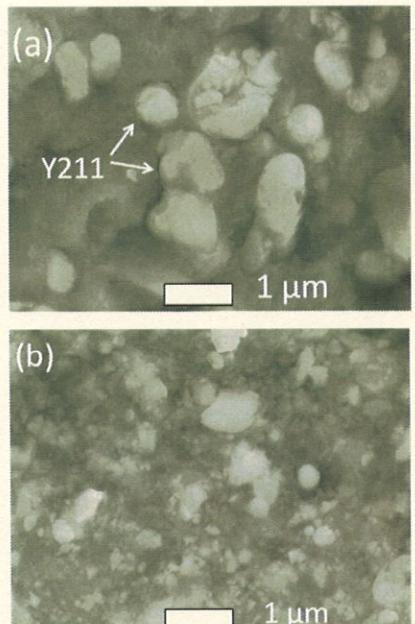


図 5 バルク表面中心部における(a)Bulk No2、

(b)Bulk No5 の 2 次電子像($\times 20000$)