

GdBaCuO 超電導バルクの結晶成長と超電導特性

平成 24 年度入学 藤代・内藤研究室
20212036 高橋勇矢

1. Introduction

REBaCuO (RE:希土類元素) 超電導バルク磁石は従来の永久磁石よりもはるかに高い磁場を発生させることができあり、擬似永久磁石として磁気浮上や船舶用モータ、MRI など多岐にわたる応用開発が期待されている。しかし、REBaCuO 超伝導バルクは結晶構造に依存した異方性があり、コヒーレンス長も短いことから、応用には配向化や単結晶化が不可欠である。そのため、 c 軸配向させるために種結晶を用いる Top-seed-melting-Growth (TSMG) 法と呼ばれる溶融法が一般的に用いられる。

これまでの研究からイオン半径の大きい希土類元素 (La~Gd) は、イオン半径が近い Ba サイトに容易に置換 (RE/Ba 置換) することが分かっている。RE/Ba 置換は磁場誘起型のピンニングセンターとなり高磁場での J_c を増加させている。一方で、弱超電導相でもあるため超電導特性を下げるのも知られている。RE/Ba 置換は低酸素雰囲気で成長させることで抑制できることが分かっている。しかし、雰囲気制御は製造システムの複雑化やコストの問題あまり望まれない。Gd は RE/Ba 置換を起こす元素の中で最もイオン半径が Ba と離れており、Gd/Ba 置換した相の固溶範囲が小さいため RE/Ba 置換が最も起こりにくい。そのため、Gd 系は大気中でも比較的 RE/Ba 置換を抑制した成長が可能である。本研究室のこれまでの研究では GdBaCuO 超電導バルクの成長温度パターンや再現性が確立していない。そこで、本研究では GdBaCuO 超電導バルク成長の再現性を高めることを目的とし、成長温度パターンの決定及び捕捉磁場と臨界電流密度の向上に向けた研究を行った。

2. Experimental details

試料は Gd123:Gd211=10:3 のモル比で混合し、Gd211 粒子の粗大化抑制のために 0.5 wt% の CeO₂ を添加した。その後、直径 20mm のペレット状に圧粉成型した。種結晶には、MgO を 2 wt% 添加して融点を上げた NdBaCuO の Generic seed を用いた。作製方法は TSMG 法を用いた。図 1 にその成長温度パターンを示す。ペレットを最高処理温度 1068°C まで昇温させ、半溶融体を安定させるために 1 h 保持した。その後 Gd 211 粒子の粗大化を抑制するために包晶温度 1030°C 直前の 1036°C まで急冷させ、徐冷により 995°C まで結晶成長を行った後、室温へ急冷した。さらに、成長終了後に酸素量を調整する目的で 400°C の酸素中で 240 h アニール処理を行った。評価として、バルクや種結晶の配向は X 線回折法で評価した。バルクは 1 T の静磁場下で液体窒素温度下まで冷却後、磁場を取り除き磁場を捕捉させた。捕捉磁場分布はバルク表面 1 mm 上方において axial 型ホールセンサを走査し測定した。SQUID 磁束計により c 軸と平行な磁場を加えて磁化的磁場依存性を測定して、臨界電流密度を拡張型 Bean モデルにより算出した。

3. Results and discussion

3.1 結晶成長

本研究では種々の条件で 24 個のバルク成長を行った。図 2 に代表的な GdBaCuO バルクの表面写真を示す。図 2 より 4 本の成長領域境界 [GSB (Growth-sector-boundary)] が確認できる。X 線回折パターンより、成長したバルクと成長に用いた種結晶から (00l) 面ピークが確認でき、 c 軸配向しているこ

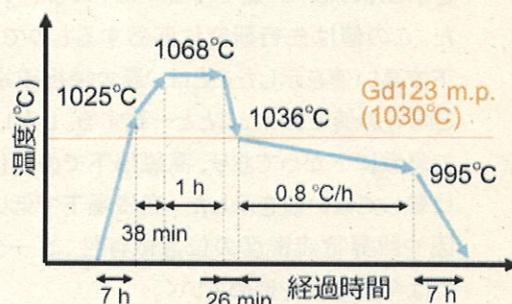


図 1 最適化した結晶成長温度パターン

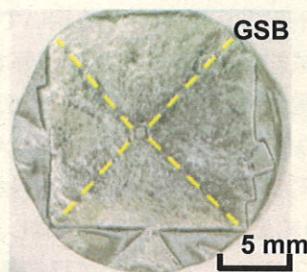


図 2 結晶成長した GdBaCuO バルク

とが分かった。この結果からバルクが種結晶の結晶構造を引き継いでいることが確認できた。しかし、バルクの外側からサブグレインが出来ており、それにより成長が妨げられることで端まで成長していない。サブグレインの発生の原因は、成長が端まで伸びる前にバルクが冷えてしまうことである。本研究で用いた炉は温度勾配が小さいためバルクの端が冷えてサブグレインが発生したと考えられる。そこで徐冷速度を小さくして端から発生するサブグレインを抑制することで、成長を伸ばすことが可能であると考える。本研究において徐冷速度を $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ に設定した結晶成長を試みており、サブグレインの発生を確認している。そこでさらに徐冷速度を下げる必要があると考えている。

3.2 超電導特性

図3に図2に示したバルクの1.0 mm上方での捕捉磁場分布を示す。ピークが1つであることが確認でき、割れやひびがないことが分かる。バルク表面では 0.453 T を示し、1.0 mm上方での最大捕捉磁場は 0.159 T であった。捕捉磁場が大きなバルクはa、b軸の成長に加えてc軸に大きく成長していることが分かった。先行研究で、 $\phi 36\text{ mm}$ のGdBaCuOバルク表面において 0.88 T を測定したという報告があった。先行研究におけるバルクが $\phi 20\text{ mm}$ だと仮定し、Beanモデルより概算すると約 0.49 T である。本研究のバルクは端まで成長が終えていないため、端まで成長することで先行研究のバルクの値に近づくと考える。

図4に図2に示したGdBaCuOバルクの臨界電流密度の磁場依存性を示す。自己磁場下で最も高い値を示したのはC点で $5.2 \times 10^4\text{ A/cm}^2$ (77 K)であった。この値は先行研究に匹敵するものである。低磁場下で高い値を示したことは、最大捕捉磁場が他の研究と同等の値であったことと一致する。しかし、1.5 T付近で急激に下がっており、高磁場下での値は他の研究と比較して低い値を示した。高磁場下で低い値を示す要因や臨界電流密度の位置依存性、ピーク効果については今後研究を進めていく。

4. Conclusions

本研究では、TSMG法を用いてc軸配向したGdBaCuOバルクを成長させることができた。今後はさらに成長領域を伸ばしていくことが必要である。本研究において、最大捕捉磁場(バルク表面)は 0.453 T であった。臨界電流密度は自己磁場下で $5.2 \times 10^4\text{ A/cm}^2$ (77 K)を示した。どちらも、先行研究におけるGdBaCuOバルクの値に匹敵するものである。今後は高磁場下での臨界電流密度を向上させるべく更に研究を進めていく。

本研究を通して、成長の再現性を高めるためには種結晶と成長温度パターンの2つが重要であると考えている。種結晶はc軸配向を確認し、傷や割れなどを極力減らすことが必要である。特に成長温度パターンは重要で、TG-DTA装置によって種結晶と前駆体の融点や包晶温度を測定し、さらに炉の温度校正を行い、炉の温度勾配も考慮した上で何度も試行錯誤を繰り返し決めていくことが必要であると考える。

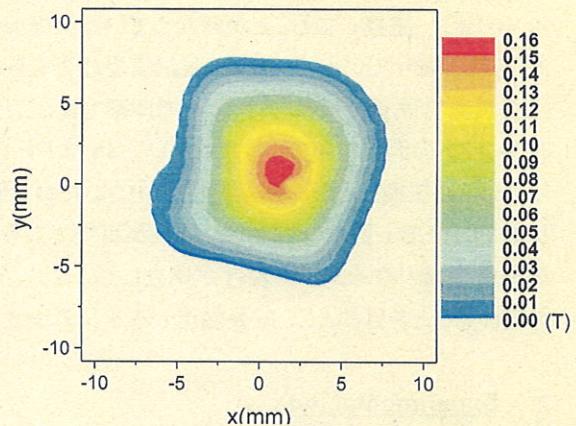


図3 図2のGdBaCuOバルクの
捕捉磁場分布(1.0 mm上方)

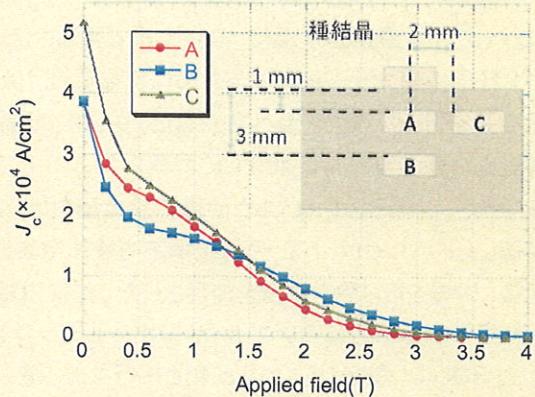


図4 図2に示したGdBaCuOバルクの
臨界電流密度の磁場依存性(77 K)