

資 料

YBCO 超伝導体バルク結晶の育成法

今清水雄二*・永田明彦*

Growth Method for Obtaining Bulk Crystal of YBCO Superconductor

Yuji Imashimizu* and Akihiko Nagata*

Abstract

Bulk crystals of YBCO superconductor have been produced by two kinds of growth techniques, that is, the flux method, such as the slow cooling, the top-seeded solution growth, the traveling solvent floating zone and the solute rich liquid-crystal pulling methods and the melt texture growth method, such as the temperature gradient freezing and the zone melting methods. In this note, after the studies concerning those methods are surveyed, the results obtained in the experiments which the authors have done for the crystal growth of YBCO superconductor are shown and discussed for improvements in the growth method.

1. はじめに

臨界温度の非常に高い酸化物超伝導体の発見⁽¹⁾以来, いくつかの種類の高温度超伝導体が見出されたが, 中でも液体窒素温度以上において超伝導性を有するY系酸化物超伝導体は, Bi系およびTl系酸化物超伝導体とともに広い分野における応用が期待されている. これまでその構造, 物性, 製法に関して多くの研究がなされてきたが, 酸化物超伝導体の超伝導特性は構造的な異方性による電気的異方性が大きく, また, 構造敏感であり, 多結晶体では粒界における結晶方位の変化や析出不純物の存在に強く影響されるので, 物性研究用の試料として単結晶を得ることがとくに必要とされ, そのための研究が行われてきている⁽²⁾. Y系酸化物超伝導体の場合, 超伝導相のY123($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$)相は1000°C付近において不一致融解する (incongruent melting) 化合物であり, 高温安定相のY211(Y_2BaCuO_5)相とYの希薄なBaO-CuO液相との包晶反応によって生成する. そのためY123相の結晶育成は, Y123とBaO-CuO溶剤を容器中で溶解した後 ゆっくり冷却するフラックス徐冷法^{(3)~(6)}により行われる. しかし, 徐冷法によって得られる結晶は小さく, せいぜい1mm~3mm程度の板状であり, 大きい結晶を得るためにTSSG (フラッ

クス引上げ) 法⁽⁶⁾, TSFZ (溶媒移動 (送) 浮遊帯溶融法) 法^{(7)~(9)}およびSRL-CP (Solute Rich Liquid-Crystal Pulling) 法⁽¹⁰⁾などの方法による結晶育成が行われた. SRL-CP法では成長界面に四角い渦巻き状ステップ模様, 波状ステップ模様, マクロステップを有する最大径 8mm×8mm, 長さ 7mmの結晶の育成が報告されている.

一方, 酸化物高温超伝導体の研究においてはその構造および物性の研究とともに, 実用材料として要求される性能を満たし, 最適形状, 寸法を有するような超伝導体を得るために, 前述のようにその構造的な異方性による電気的異方性が大きいことから, 粒界面積を小さく (結晶粒径を大きく) し, 特定の結晶方位に揃った配向組織を得るための材料プロセスの研究が行われてきている. Y系酸化物超伝導体の場合, 結晶配向しにくいという性質があり, Bi系酸化物超伝導体でなされるような加工熱処理の方法による線材加工は行えない⁽¹¹⁾ということもあり, 溶融凝固法⁽¹²⁾による組織の配向化, 特性向上およびその応用の研究がなされている. これらの研究において, 種々の物質のバルク単結晶の製作に用いられる温度勾配凝固法および帯溶融法のような融液成長法を応用した方向性凝固により比較的大きな擬単結晶が得られている. ただし, Y系酸化物超伝導体のY123相は前述のように不一致融解化合物であるため, 高温で安定な化合物のY211相とYの希薄なBaO-CuO液相とが共存する部分溶融状態からある型の包晶反応凝固により成長する⁽¹³⁾点が通常

2002年7月22日受理

* 秋田大学工学資源学部材料工学科, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University

の融液成長法とは異なる。

このように、Y系酸化物超伝導体（以降YBCOと呼称）のバルク結晶は

1) Y希薄溶媒からのフラックス成長

2) 部分熔融状態からの包晶反応による凝固成長
 の二つのタイプの結晶成長法によって育成されると考えられる。一般にフラックス成長においては結晶相成分がその希薄な環境相から成長界面に付着することによって結晶は成長し、晶癖が現れやすい。それに対し、融液（凝固）成長は濃厚環境相からの結晶成長であり、両相における結晶成分の濃度差は小さく、フラックス成長にくらべ成長速度は1桁程度大きい⁽¹⁴⁾。しかし、YBCOの部分熔融状態からの温度勾配下における方向性凝固の場合、結晶成長は温度勾配の大きさに依存するが、成長速度はかなり小さくフラックス成長と同程度の速度においてなされる。また、平均組成をY211成分が過剰になるように調整したYBCO試料を部分熔融状態から凝固することによって配向した大きな結晶は得られる⁽¹³⁾。そのため成長結晶はY211粒子を含んでいる。細かいY211粒子の分散は磁力線をピンニングする効果のあることからY123結晶の超伝導特性（臨界電流密度）を向上させ^{(11),(13)}、実用的には有用であるが、結晶の完全性を悪化させる。これに対して、SRL-CP法ではY211粒子を含まない比較的完全性の高い大きい結晶の育成が報告⁽¹⁰⁾されている。このように二つのタイプの成長法による育成結晶は成長法固有の構造を有し、完全性は異なるが、いずれもYの溶媒中の拡散過程に依存する機構⁽¹³⁾によって成長すると考えられる。

Y系酸化物超伝導体の熔融凝固法による組織の配向化は線材製造ための応用研究もなされているが、磁石浮上材料のバルク超伝導体の製造法として利用がはかられている⁽¹¹⁾。また、超伝導体のバルク結晶の製作研究は物性研究用の試料を得るのみでなく、エレクトロニクス応用における超伝導デバイスの基板結晶（格子整合性の観点から、ホモエピタキシャル成膜できる酸化物超伝導結晶が望まれている⁽¹⁵⁾）を得るためにも進められており⁽¹⁰⁾、バルク結晶の製法においては熔融凝固法による結晶育成も含め、その完全性向上のための研究が期待される。

著者らは、二種類の育成法により得られるYBCO結晶の相違に注目し、完全性の高いYBCOバルク結晶の育成法を研究するために、これまでいくつかの方法による結晶育成実験を試みた。本資料では、部分熔融凝固法およびフラックス成長法による結晶育

成実験の結果について、結晶育成法における問題点を中心にまとめた。

2. YBCOバルク結晶の育成例

2.1 フラックス成長法

MenkenおよびMenovsky⁽⁴⁾は非化学量論組成の初材料を空气中、930℃付近で部分的に熔融し、室温まで10℃/hの速度で冷却することにより、るつぼ壁付近に多くのRE123結晶(RE:Y, Er)が成長することを示している。この実験ではRE123化合物は反応性の高い物質であることから、MgO, Al₂O₃, ZrO₂, Au, PtおよびThO₂の種々のるつぼが試された。適当な容器はZrO₂で、RE:Ba:Cu=1:4:8.5の組成の溶液から1mm²の厚さ0.3mmのab面から成る結晶を得ている。また、Inoue et al⁽⁵⁾は(123)(DyBa₂Cu₃O₇)とCuOあるいはCuO-BaOの割合を変えた圧粉成形体をAl₂O₃るつぼ内で部分熔融(970℃~1050℃, 12h)したのち17℃/hの速度で冷却することにより、るつぼ底部に生じる溶液溜りから3mm×3mmの成長ステップ構造を有する薄い板状結晶が成長するのを観察している。この結晶はO₂中で50h焼鈍することにより双晶構造を示した。OkaとUnoki⁽⁶⁾は25%NdBaCu₂O₇と75%Ba₃Cu₃O₈をPtるつぼに入れ、1100℃で2, 3 h加熱した後、10℃/hの速度で900℃までゆっくり冷却する徐冷法により、3mm×3mmの大きさのc面を有する厚さ0.5mmのNdBa₂Cu₃O_{7-y}の結晶を得ている。また、直径50mm、高さ50mmのPtるつぼ内で初材料をRF誘導加熱して溶解し、融液を5~10℃/hの速度で冷却しつつ、種軸を20~30rpmで回転し0.5mm/hの速度で引き上げるTSSG法により、さしわたし1mm、長さ5~6mmの角柱状の結晶を得ている。ただし、電気抵抗および帯磁率測定によればTSSG結晶は50K以上で超伝導性を示したことを報告している。しかしながら、以上のように徐冷法では、多くの場合、小さい結晶しか得られておらず、制御下において大きい結晶を得るためにTSFZ法^{(6)~(9)}やSRL-CP法⁽¹⁰⁾による結晶育成が行われた。

TSFZ法（溶媒移動（送）浮遊帯溶融法）はTSM法（溶媒移動（送）法）を縦型でるつぼを用いずに行う方法であり、一定の組成を有する結晶と原料棒により熔融した溶媒帯をはさみ、温度勾配下において全体を低温側へ移動させることにより、結晶を成長させる方法である⁽²⁾。また、これに類似した方法として、ヒーターによって熔融した溶媒帯を移動させるTHM法（ヒーター移動法）を縦型の浮遊帯溶融法方式にした方法、すなわち、ヒーター移動により

溶媒の浮遊帯における結晶-溶媒界面の過飽和溶液から結晶成長させる方法があり、これもTSFZ法と称されており^{(8),(16)}、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ⁽¹⁶⁾などの結晶育成が行われている。先のTSFZ法によるY系酸化物超伝導体の結晶育成⁽⁹⁾は、原料RE(Y,La,Pr,Nd,Sm) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 棒に1.5gの溶媒を加え2~10mm/hの速度で熔融凝固した高密度結晶化棒とRE:Ba:Cu=1:4:6~1:25:66の溶媒により、レーザー集光加熱炉を用いて上述の方法によって行われている。このTSFZ法により0.5~1.0 mm/h速度でRE $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶の育成が報告されている。この研究では雰囲気酸素分圧が小さく、Ar:O₂=99:1~99.9:0.1、であれば熔融帯は安定であるが、酸素分圧が大きく、その比が93:7、および大気中では保持すること困難になることが指摘されている⁽⁹⁾。

SRL-CP法では、Y211の層を底部に置いたるつば内で溶剤を溶解し、Y211層近傍の高温溶液を対流によって運ばせ低温の表面において過飽和となる溶液に種結晶を置き、それを引き上げることによって結晶成長を行わせる。この方法によるY123単結晶の成長条件⁽¹⁰⁾として、出発組成:Y:Ba:Cu=5:30:65、成長温度:970~1000°C、雰囲気:大気、種:Sm123、Y123、引き上げ速度:0.1~0.5 mm/h、回転速度:10~120 rpm、るつば材質:イットリア、が示されている。この条件のもとで最大直径 8 mm×8mm、長さ 7mmのa軸およびc軸方位の結晶が得られること、Y211粒子はないが、Yを含まない帯状介在物が数本導入されること、成長界面には四角い渦巻き状ステップ模様、波状ステップ模様、マクロステップ(0.5 mm 高さ)構造が観察されること、また、結晶は酸素気流中において600°C~400°Cを60 h ゆるやかに冷却することにより、 $T_c=90\text{K}$ において鋭く超伝導状態へ遷移することが報告⁽¹⁰⁾されている。

2.2 熔融凝固法

Y系酸化物超伝導体では、熔融凝固法により高い臨界電流密度の大きな結晶粒からなる配向組織の超伝導体得られることがJin et al⁽¹²⁾により知られ、その後、

- 1) YBCO試料を包晶温度以上の高温から温度勾配下をゆっくり冷却する、
- 2) 長い棒状原料の一部をヒーターにより加熱して熔融帯をつくり、原料またはヒーターを移動させる、

などの方向性凝固法により単結晶化させることが行われている。また、この関係の研究としては、Salama et.al⁽¹⁷⁾により、Sm123種結晶を用いること

により成長方向を制御する改良など多くなされているが、ここでは次の例をあげる。

森ら⁽¹⁸⁾は、横型炉の温度勾配下に設置した白金ボート内にアルミナ板と試料と同一組成の圧粉体を置き、その上にY $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 凝固粉圧粉体試料(28×7×3 mm³)を置いて、炉温を一定速度 V_c で冷却することにより方向性凝固を行っている。その結果、温度勾配 G と凝固速度 $R=V_c/G$ に依存して凝固界面ないし凝固組織は異なり、

$G=2^\circ\text{C}/\text{mm}$, $R=2.1\times 10^{-4}\text{mm}/\text{s}$: フェセット界面

$G=1.2\sim 1.9^\circ\text{C}/\text{mm}$, $R=2.9\sim 4.6\times 10^{-4}\text{mm}/\text{s}$: 柱状晶

$G=0.17\sim 0.59^\circ\text{C}/\text{mm}$, $R=4.8\sim 17\times 10^{-4}\text{mm}/\text{s}$: 等軸晶となることを示している。

また、Maedaら⁽¹⁹⁾は、縦型炉によるYBCOの帯熔融を、Y211成分が過剰になるようにY:Ba:Cu=1.2:2.1:3.1の組成比に調整し、Ag添加した試料棒を用いて行っている。それによれば温度勾配 $G=32^\circ\text{C}/\text{mm}$ の下で成長速度 R を10および6mm/hとした場合、成長するY123相は不連続でおかゆ状(mushy)あるいは塊状(blocky)構造になるが、3, 2および1 mm/hの速度で育成した場合には、連続成長しセル組織になり、セル間隔は成長速度の低下とともに大きくなり、フェセット界面が認められ、 $G/R=33^\circ\text{C}/\text{h}/\text{mm}^2$ を臨界値として平らな界面になる。こうした R の低下にともなうおかゆ状からフェセット状への形態変化の傾向は組成的過冷却理論によって説明される⁽¹³⁾。このように適当な条件下の方向性凝固においてはフェセット界面による成長が進行し、Y123相の3次元形態は(100), (010), (001)面により構成されたピラミッド形状になる^{(18)~(20)}。(001)_{ab}面の成長速度 R_c と(100)_{ac}面の成長速度 R_a の過冷却度依存性は異なり、また、Y211粒子の巨視的分布は成長条件に依存し、成長速度、方位によって異なることなどが示されている^{(13),(21)}。一方、熔融法におけるY123相の凝固にY211粒子の大きさの影響は認められない⁽¹⁸⁾とされているが、Y123相中に分散した細かいY211粒子は磁束ピンニング効果により臨界電流密度(J_c)特性を向上させることから、Y211成分を過剰に含みその粒子サイズを制御するQMG, MPMG, PMPおよびPDMG法と呼ばれる方法が開発された⁽¹³⁾。方向性凝固においてもY211成分を過剰になるように配合した前駆体を用いてY123相のバルク結晶を成長させることが行われる^{(19)~(21)}が、熔融凝固した試料におけるY211粒子のサイズと形状は前駆体の粉末のタイプによっても異なる。Y123とY211の粉末をY211が過剰になるよ

うに配合し加圧して成形した棒の帯溶融では、細かい約 $3\mu\text{m}$ のY211粒の均一に分散した単領域のY123相が育成されている⁽²²⁾。また、Y211-BaCuO₂-CuO粉末の場合でもY211成分を過剰にするとY211粒子は比較的細かくなり、PtO₂やCeO₂を添加するとさらに非常に微細になる⁽²³⁾ことが示されている。

このような溶融凝固法におけるY123相の結晶成長は、界面前方の液体中に分散したY211相粒子からY123相へのY成分の溶媒中の拡散、界面拡散層($X_d = 10 \sim 20\mu\text{m}$)におけるYの濃度差 ΔC を駆動力とする相互拡散、によりY211相の溶解とY123相の晶出をともなう包晶反応によって進行すると考えられる^{(13),(18)}。すなわち、部分溶融状態からの包晶反応による凝固におけるY123相の成長過程は、溶質成分の拡散によるフラックス成長過程と本質的に類似している。しかし前者の結晶はY211粒子を含み、分散した細かいY211粒子による磁力線ピンニング効果はY123結晶の超伝導特性(臨界電流密度)を向上させるが、完全性は低い。

通常の酸化物は融点が高く結晶成長機構の研究は金属ほどなされていないが、高温で安定なY211相とYの希薄なBaO-CuO液相とのある型の包晶反応によって形成されるY123相の結晶成長機構は興味もたれている。この成長機構のより詳しい解明と育成結晶の完全性向上のための研究が期待される。

3. 実験方法と結果の概要

3.1 YBCO焼結体試料の調製および組織

本研究では、溶融凝固法およびフラックス成長法によるバルク結晶の育成法について検討するために、試料として、Y:Ba:Cu=1:2:3の組成およびY211成分過剰組成(以降それぞれ標準YBCOおよびY211過剰YBCOと呼称)の焼結体あるいは圧粉成形体を従来の研究^{(24),(25)}を参考に調製した。その調製法および焼結組織は以下のとおりである。

(1) 原料の秤量と混合

標準YBCOの場合、Y:Ba:Cu=1:2:3、総重量10.000 gになるように、原料粉末の99.99%Y₂O₃(日本イットリウム社)、99.99%BaCO₃(レアメタリック社)および99.99%CuO(高純度化学研究所)をそれぞれ1.513 g、5.290 gおよび3.197 gを秤量し、ボールミルによる30min(15min×2回)混合を行い、調整した。

(2) 仮焼

アルミナボートに混合粉末を8~10gとり横型電気抵抗炉により空気中で940°C、12h仮焼を行った。仮焼

後ボールミルによる30min(15min×2回)の粉碎混合を行い、調整した。この仮焼と粉碎混合を繰り返した粉末試料の組成分析を、X線回折分析装置(日本電子、JDX-3530)および全物質データ検索ソフトウェア(日本電子、DX-SMA1W)により行った。その結果、仮焼1回の粉末の回折図形にはY123相の他にY211相など他の回折図形が含まれていたが、仮焼2回の粉末の回折図形はほぼY123相の回折図形に一致し、仮焼3回行っても回折図形は殆ど変化しなくなったことを確かめた。以上よりY123相の粉末を合成するために上記のように原料粉末の仮焼および粉碎混合を2回行うことにした。

(3) 焼結

ダイスにより仮焼粉末 0.254 gあるいは0.515 gを100MPaで圧粉成型し、 $3 \times 1.5 \times 14\text{mm}^3$ あるいは $3 \times 3 \times 14\text{mm}^3$ の成型体を得た。圧粉成型体をアルミナボートの縁に橋渡しするように載せ、カンタル横型炉の均熱帯に設置し、空気中において、940°C、24h保持し、焼結を行った。

このようにして標準YBCO試料を調製したが、同様にして原料粉末をY:Ba:Cu=1.2:2.1:3.1になるように秤量することにより6.5%Y211過剰YBCO試料を調製した。また同様にして調製したY211およびBaCuO₂の仮焼粉末(後者の仮焼温度900°C)とCuOを混合することにより20%Y211過剰YBCO試料を、さらにY123とY211の仮焼粉末を混合することにより15%Y211過剰YBCO試料を調製した。Fig.1は(a)標準YBCO試料、(b)6.5%Y211過剰YBCO試料、(c)20%Y211過剰YBCO試料の焼結体の顕微鏡組織である。標準YBCOおよびY211過剰YBCOの焼結組織には大きな差異はなく、いずれにもYBCO特有の双晶構造(後者では現れにくく、(b)では観察されない)が導入された典型的な組織となっている。しかし、Y211過剰YBCOにはY123結晶粒内にY211と推測される小さい粒子の形成が認められる。

3.2 溶融凝固法によるバルク結晶の育成

3.2.1 横型法

溶融凝固法によるバルク結晶の育成条件について知見を得るために横型炉による一方向凝固を行った。炉長300mmのシリコニット炉の最高温度を約1200°Cに保持し、Fig.2のような温度分布におけるY123包晶温度1010°Cの位置(温度勾配:3.85°C/mm)(炉長約200mm位置)に寸法: $3 \times 1.5 \times 14\text{mm}^3$ のYBCO焼結試料を、その長軸を炉長方向に一致させて設置した。この状態において炉温度を一定速度で降温することにより、YBCO試料あるいはY211過剰YBCO

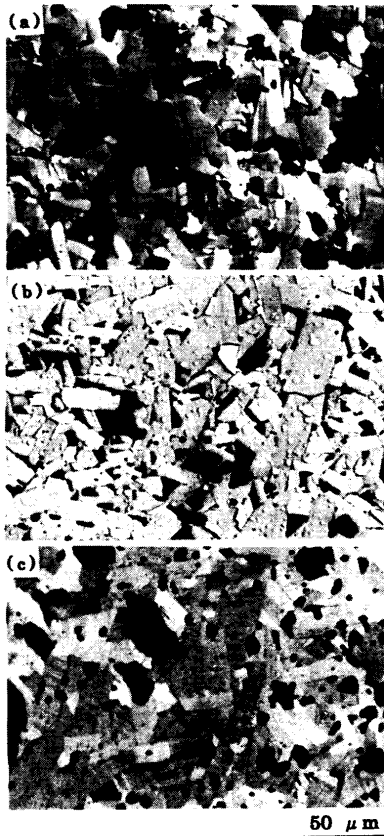


Fig.1 Microstructures of sintered YBCO pellets. (a) Y123, (b) Y123-6.5%Y211 and (c) Y123-20%Y211.

試料を温度勾配下において熔融凝固させた。試料のボート内の設置の仕方により熔融凝固組織は異なり、

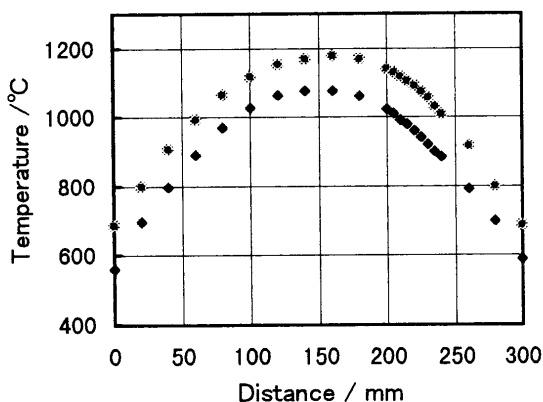


Fig.2 Temperature distributions of the horizontal furnace for freezing of semi-solid of YBCO under the temperature gradient. They (● and ◆) were measured under regulating the maximum temperatures at 1176°C and 1077°C, respectively.

Fig.3のような結果が得られた。以下にFig.3(a),(b)および(c)に示される組織について、それらの熔融凝固条件を記した後、解説する。

(a) 標準YBCO焼結体試料を Al_2O_3 ボート内に置き、炉（炉心管）内の1010°C位置に試料中心部が一致するように設置し、炉温度を $1.2 \times 10^{-4} \text{C/s}$ および $5.8 \times 10^{-4} \text{C/s}$ （凝固速度：30 nm/sおよび150 nm/s）の速度で約30°C降温した。

(b) 部分熔融したYBCO試料と Al_2O_3 ボートとの反応の影響がないようにするため⁽¹⁸⁾、ボート底部にY211仮焼粉を敷き、その上に6.5%Y211過剰YBCO焼結体試料を置き、炉（炉心管）内の1056°C位置（温度勾配：4.2°C/mm）に試料中心部が一致するように設置した。炉温度を $5.6 \times 10^{-4} \text{C/s}$ （凝固速度：130 nm/s）の速度で100°C降温した。

(c) 20%Y211過剰YBCO成形体試料を、小型の磁製ボートの両側の縁に橋渡した2本の直径0.5mmのPt

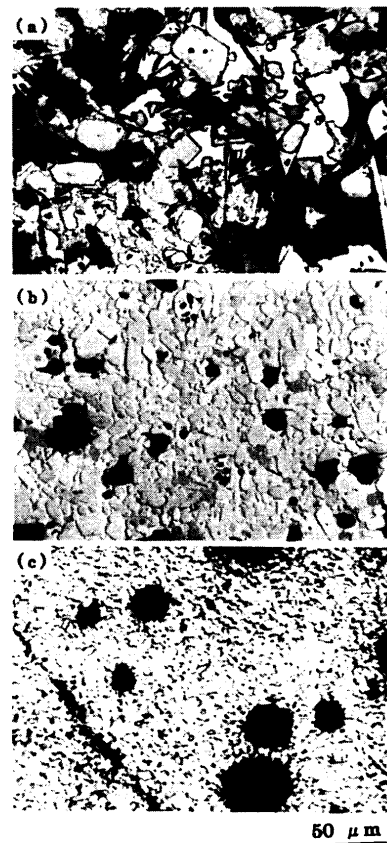


Fig.3 Microstructures of the pellets after horizontal gradient freezing. The pellets were set on (a) the bottom of alumina boat and (b) the packed Y211 powder bed. (c) The pellet was frozen under supercooling about 30°C on two platinum wires 0.5 mm in diameter.

線の上に載せ、試料直下には直径0.1mmのR熱電対を設置した。この小型磁製ポートを長い磁製保護管の先端に装着し、最高温度を1020℃に設定した横形炉の中央部に挿入し30 min保持して試料を部分溶解させた後、試料直下の温度が980℃あるいは960℃になる位置にポートを引き出して一定時間保持することにより、ほぼ一定の過冷却度のもとで凝固させ、次いで試料を炉外に引き出し急冷した。

従来 Al_2O_3 ポート中での熔融凝固⁽²⁶⁾は行われているが、(a)の場合、2種類の炉温度の降下速度に対応する温度勾配 G と凝固速度 R の比、 G/R の推定値は $36^\circ\text{C}/\text{h}/\text{mm}^2$ と $7.1^\circ\text{C}/\text{h}/\text{mm}^2$ であり、前者はファセット界面成長する臨界値 $33^\circ\text{C}/\text{h}/\text{mm}^2$ ⁽¹³⁾より大きく、後者は小さい。しかし両条件下の組織の差はなく、いずれも、とくに温度勾配下で大きく成長したと考えられる結晶粒は観察されず、Fig.3(a)のように配向性のない組織となっていた。これはこの試料がY211を過剰に含んでいないことも関係しているかもしれないが、熔融凝固組織に焼結組織には見られないようなY123相とは異なると推察される相の形成が認められるのは、 Al_2O_3 ポートとの接触部分に試料の一部が溶出した跡があることから、熔融成分が流出したためと思われる。(b)では、YBCOと Al_2O_3 との反応の影響は避けられたと考えられるが、大きく成長した結晶粒はとくに観察されず、下地のY211相と反応したためかむしろ細かい。これには、 G/R

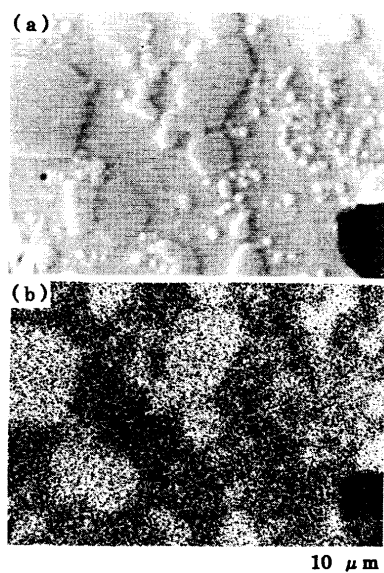


Fig.4 Electron micrographs of the microstructure shown in Fig.3(c). (a) SEM image and (b) YL_{α_1} image.

の推定値 $9.0^\circ\text{C}/\text{h}/\text{mm}^2$ は臨界値⁽¹⁸⁾より小さいことが関係しているのかもしれない。一方、(c)の場合は、とくに配向していないが、多くの細かい粒子が分散した大きい結晶粒からなる組織が形成された。Fig.4はその一部のSEM像と YL_{α_1} 線特性像であるが、分散粒子はY濃度が高く、Y211相であることを示していると考えられる。以上、横型法によるYBCOの部分溶解では、YBCO試料を Al_2O_3 ポートに直接置くことは適当でなく、Y211過剰試料をPt線で支える状態で行うことによりよい結果が得られた。

3.2.2 縦型法（帯溶融法）

部分溶解するYBCO試料が炉材と接触しないようにするつばを使用しない方式^{(19),(22)}で縦型炉による熔融凝固を試みた。本実験の炉装置をFig.5に示す。図のように、20%あるいは15%Y211過剰YBCO試料 ($3 \times 3 \times 14 \text{ mm}^3$)を直径2mm、長さ100mmの Al_2O_3 質磁製支持棒上端にPt線により固定し、電気炉の加熱帯の部分に設置した。この電気炉の温度分布はFig.6のようであり、炉の最高温度を1035℃としたときの包晶温度1010℃以上の温度領域の長さは5mm、包晶温度における温度勾配は $23^\circ\text{C}/\text{mm}$ である。炉の最高温度、包晶温度における温度勾配を変えて (1020°C , $6^\circ\text{C}/\text{mm}$ および 1050°C , $30^\circ\text{C}/\text{mm}$)、 $0.2 \text{ mm}/\text{h}$ の速度で炉体を移動させることにより結晶育成を行った。因

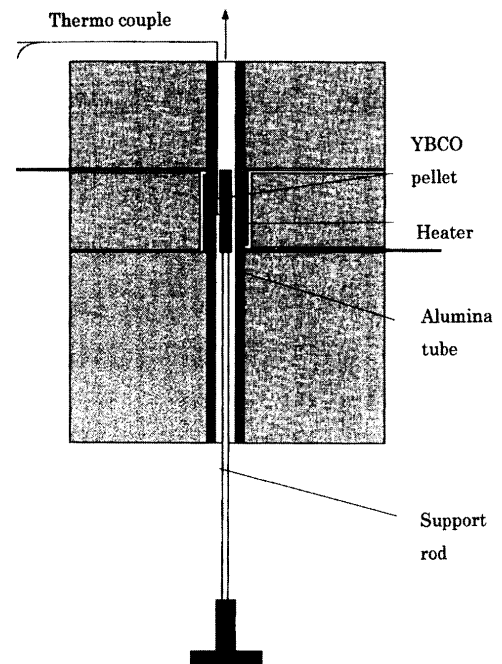


Fig.5 Schematic illustration of the apparatus for vertical zone melt of YBCO pellet.

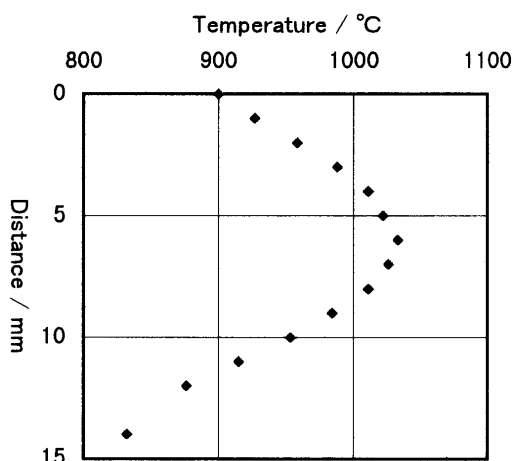


Fig.6 Vertical temperature distribution along the heated zone of the furnace shown in Fig.5 the maximum temperature of which was regulated at 1035°C.

みに炉体の移動速度を成長速度 R とすれば温度勾配 G との比, $G/R=115^\circ\text{C}\cdot\text{h}/\text{mm}^2$ は, フェセット成長する臨界値⁽¹³⁾以上である. 実験では, 図のように試料の中央部が炉の最高温度位置に一致するように設置し, 炉を所定温度に加熱して1 h保持後, 0.2mm/hの速度で55 h上昇させることにより, 帯熔融凝固させた. Fig.7に帯熔融凝固させた試料の代表的な部分の顕微鏡組織写真を示す. このように熔融しないと考えられる下部(a)は焼結組織(Fig.1)のままであるが, 部分熔融した中央部分(b)から上半分の領域(c)は多くの

Y211粒子および空洞を含むが, 大きい結晶粒からなる組織となっていた.

以上のように, YBCOバルク結晶は, Y211過剰のYBCO圧粉成形体をPt線で保持し一定過冷却度のもとで, あるいは従来行われている^{(19),(20),(22)}ように, 縦型炉によりつぼを使用しない方式で, 温度勾配と成長速度との比の大きい条件のもとで部分熔融凝固することにより得られることが知られた. 今後は長尺化と熔融凝固条件を吟味することにより, デバイスの基板結晶として利用できるような完全性の高い結晶を育成することが課題である.

3.3 フラックス成長法

3.3.1 TSFZ法

本実験では, 縦型の小型電気炉の高温部において熔融浮遊させた溶媒帯を移動させるTSFZ方式による結晶育成を試みた.

育成装置をFig.8に示す. 2本の Al_2O_3 質の支持棒の端部に固定した標準YBCO焼結体 ($1.5 \times 3 \times 14 \text{ mm}^3$)を原料棒とし, 2本の原料棒の端部間に900°Cで焼結した溶剤試料 ($1.5 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$)を挟み, 縦型の小型電気炉内に設置した. 炉の温度分布をFig.9のように最高温度を940°Cに保ち溶剤試料を大気中において熔融し, 炉体を0.08mm/hの速度で上方に移動させることにより, 上部の原料棒を溶解し下部の焼結棒の上端に結晶を成長させることを試みた. 溶剤としては2種類の組成 ($\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:19\sim 20:32\sim 34, 1:34\sim 39:56\sim 65$)の試料を用い, 炉の最高温度を変えて(920~950°C)行った.

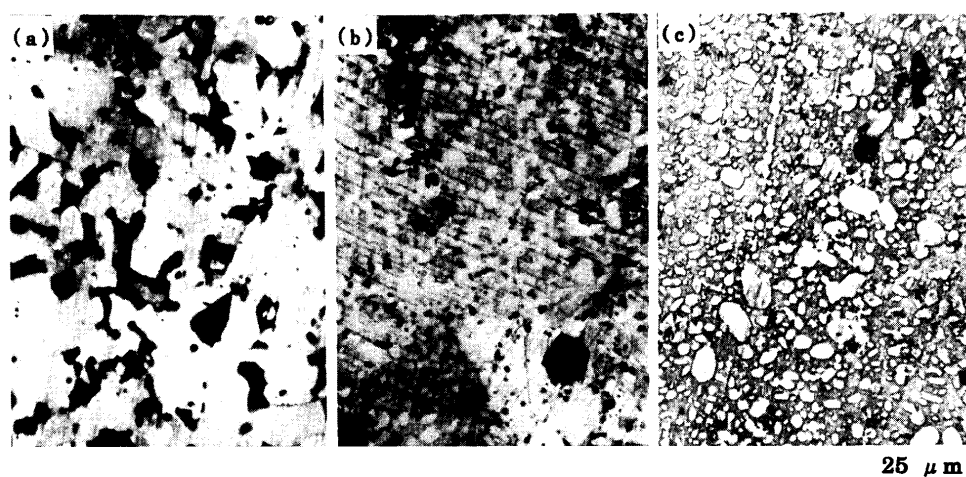


Fig.7 The microstructures of the zone melted pellet with a composition of Y123-15%Y211. (a) The lower portion, (b) the intermediate portion and (c) upper portion of the pellet.

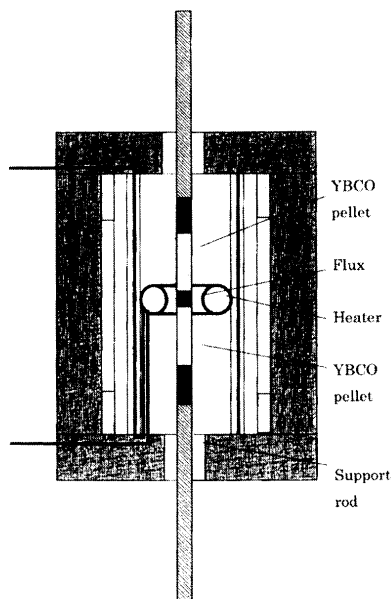


Fig.8 Schematic illustration of the apparatus for TSFZ melting of YBCO.

Figure 10は育成後の溶媒帯部分全体の状態を示した写真である。このように溶媒帯が炉体の移動とともに移動した形跡はなく、いわゆるTSFZ法による結晶成長は行えていない。しかし、溶媒帯と下部焼結体とは融接しており、また、上部の焼結体の接合部分に変色し太さが収縮している。これは溶媒が焼

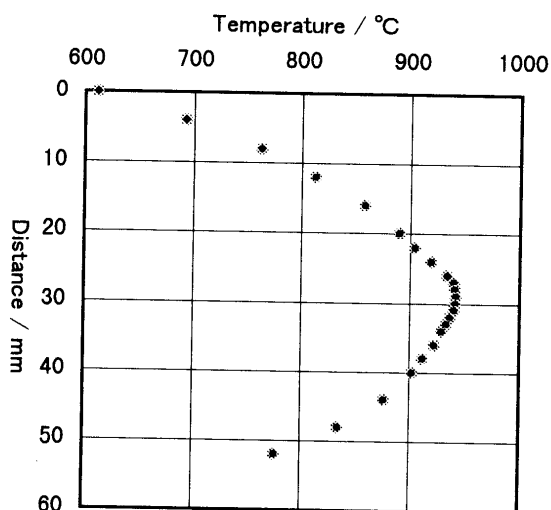


Fig.9 Vertical temperature distribution along the axial length of the TSFZ furnace shown in Fig.8.



Fig.10 Photograph of the solvent zone melted between the parts of its upper and lower YBCO pellets.

結体中に浸潤したことを示していると考えられる。また、溶媒帯部分にはボイドが多く、これらは熔融した後の凝固時の収縮孔と推測され、熔融したこと

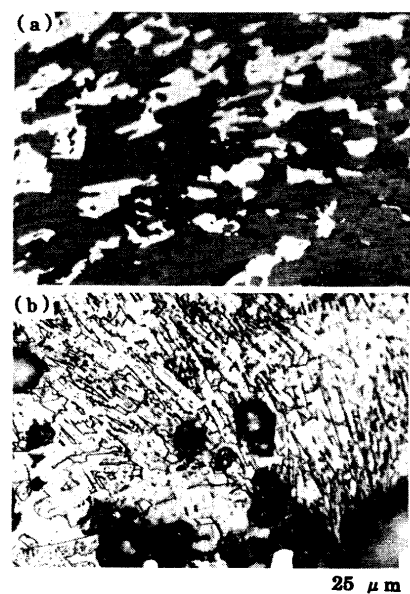


Fig.11 Microstructures observed in the portion of lower YBCO pellets near the solvent zone. Composition of solvents are (a) Y : Ba : Cu = 1 : 19 : 32 and (b) Y : Ba : Cu = 1 : 39 : 65.

が窺える。Fig.11は溶媒帯直下のY123焼結体上部の組織の例である。これは溶媒が浸潤し、焼結体のY123結晶粒の一部が溶融したのち成長した組織と考えられる。焼結体の組織 (Fig.2) と比較すると、ポイドは比較的少なく、結晶粒のエッジが直線的になっており、ファセット界面成長したことが窺える。しかし、溶媒組成、温度による組織の明白な変化は認められなかった。このように炉を移動させることにより上部の原料棒を溶解させ下部の焼結棒の上端に結晶を成長させるまでに至っていない。しかし、TSFZ法は縦型でるつぼを用いずに行う方法であり、YBCOのように反応しやすく、適当な材質のるつぼを得るのが難しい場合の結晶育成法としては有利であり、また原料棒の調製法、炉装置の設計、安定した溶媒帯の調整法に検討の余地があり、今後なおこの方式による結晶育成が検討されるべきである。

3.3.2 引き上げ法

TSSG法による $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の結晶育成⁽⁶⁾や La_2CuO_4 系の結晶引き上げ⁽⁷⁾は誘導加熱法により行われており、本実験でも高周波誘導加熱引き上げ装置 (DP150FB 国際電気製) を用いてSRL-CP法によるYBCO結晶の育成を試みた。Fig.12のように、同装置内に高密度イットリア製の内るつぼ (内径30mm 深さ45mm 厚さ5 mm) と Al_2O_3 質外るつぼとの間に白金るつぼを重ねて設置し、誘導加熱するさいの発熱体とした。イットリアるつぼにY供給材として、Y123

焼結体と同様の要領で調整したY211の焼結体を5g入れ、その上に溶媒材 (大気中で仮焼した粉末, Y:Ba:Cu=5:26:69) 22gを装填した。また、Y123焼結体 ($3 \times 3 \times 14 \text{ mm}^3$) の種試料を引き上げ軸のステンレスチャックの先端部にPt線により固定した。炉内雰囲気常圧空気に保ち、誘導加熱し、るつぼ底部に設置した熱電対によりるつぼ温度を検出し、制御装置により誘導コイル出力を調整し温度制御した。目視によりるつぼ内の溶媒の溶融状態を観察し、種試料を30rpmの速度で回転させながら降下させ、直上で1h保持した後、ゆっくりと降下して溶液に接触させてさらに1h保持した。次いで1mm/hの速度で5h引き上げを行った。引き上げ後は早送り装置でフラックスから種試料を引き離し、約4°C/mmの速度で冷却した。

Figure 13は、引き上げ冷却後の、(a)溶融凝固したるつぼ内の溶剤を上方から観察した状態、(b)るつぼを縦割りした断面、および(c)種試料の先端部の写真である。種試料は殆ど溶解し、原形をとどめておらず、一部残留している状態である。一方、るつぼ内部の溶媒とY211層とは溶融混合しているように見え、また冷却の際にできたものかどうかは不明であるが大きな空洞がある。また上部からの観察写真 (a) に示されるように種試料の接触していた部分に窪みが残留していた。

技術的な問題点として、溶媒が溶融しているかど

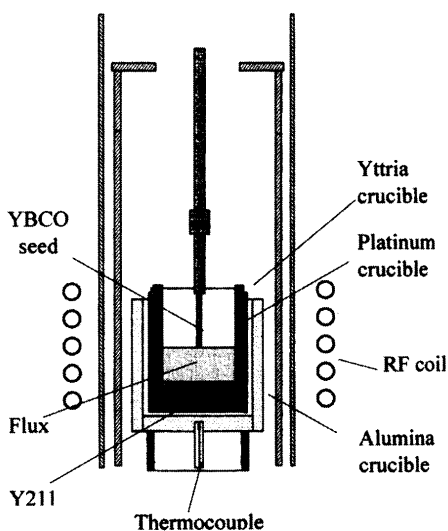


Fig.12 Schematic illustration of the pulling apparatus used for SRL-CP experiment of YBCO crystal.

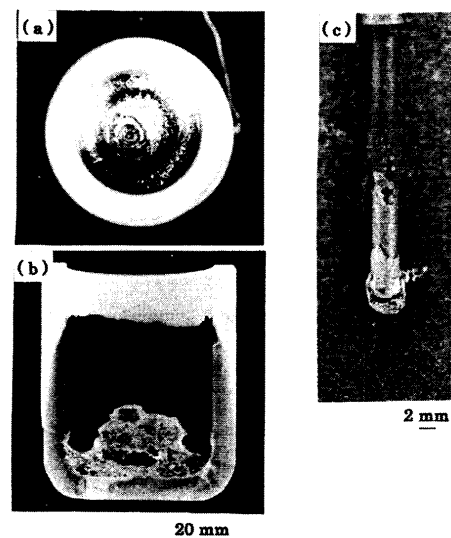


Fig.13 Photographs of (a) top view of the solvent solidified in the crucible after pulling experiment, (b) its vertical cross section and (c) YBCO seed.

うかを目視によって判定することが難しく、種試料を溶液に接触させるとき、しばしば種試料を折ることがあった。るつぼ内部の溶媒とY211層とは熔融混合しているように見えることと、溶媒から種試料を引き離れた表面に種試料と接触した跡が残留していることから、溶媒とY211は熔融混合し半熔融状態になっていたと推察される。また、溶媒がるつぼ壁に付着して這い上がったことが窺えるが、一方、溶媒は中央部が盛り上がるように固まっている。これは誘導加熱方式が関係しているのか、あるいは溶解材料が少なかつたためかもしれないが、Y211層の一部のみを溶解させたフラックスが得られていない。また、溶解材料がるつぼと反応し、るつぼ壁が変質しており、Y系酸化物超伝導体の溶媒はぬれ性、反応性が高く、適当な材質のるつぼを用意するのが課題とされている⁽¹⁰⁾ように、本実験においてもこのことが認識された。るつぼ内の溶媒の熔融状態および温度の制御が難しく、結晶を成長させるまでに至っていない。今後加熱方式も含めて育成法の検討がさらに必要である。

4. まとめ

熔融凝固法によるYBCOの結晶育成は、Y211過剰YBCO試料を用いて、炉材と接触しないようにして行われるならば、バルク結晶は比較的容易に得られることが知られた。今後、育成方法の改良によるY211粒子、ポイドおよびクラックの導入の制御と完全性の向上の研究が期待される。また、フラックス法の場合、YBCOが炉材と反応しやすいことを考えれば、るつぼを使用しないTSFZ法は有利であり、SRL-CP法とともに、TSFZ法によるYBCO結晶の育成法の確立と高完全度化の研究が望まれる。

謝 辞

本実験の遂行に協力された本学部卒業生の渡部生男、石井充、笹倉崇玄、倉野由之、鈴木大輔、中村久美子、土平英未、仲本善之、伊藤健一、竹山佳津雄、守護ゆかり、の諸氏に感謝いたします。また、ご助言頂いた鎌田真一助教授、魯小葉助教授、菅原和久技官に感謝の意を表します。

参考文献

- (1) Bednolz, J.G. and Müller, K.A., (1986) : Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, *Z.Phys.B-Condensed Matter*, **64**, pp.189-93.
- (2) 福山秀俊, 石川征晴, 武居文彦, (1988) : セミ

ナー高温超伝導,丸善,107-136頁.

- (3) 武居文彦, 竹屋浩幸, (1987) : 日本結晶成長学会誌, **14**, 177-182頁.
- (4) Menken, M.J.V. and Menovsky, A.A., (1988) : The Crystal Growth of $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE = Y AND Er) High- T_c Superconducting Compounds, *J. Crystal Growth*, **91**, pp.264-7.
- (5) Inoue, T. Hayashi, S. Shimizu, M and Komatsu, H., (1988) : Growth conditions and Twin Formation in $DyBa_2Cu_3O_y$ Crystals, *J. Crystal Growth*, **91**, pp.287-9.
- (6) Oka, K. and Unoki, H., (1988) : Primary Crystallization Fields and Crystal Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, *J. Crystal Growth*, **91**, pp.922-4.
- (7) 岡邦彦, 鶴木博海, (1987) : 溶液ひきあげ法による La_2CuO_4 系単結晶の育成, 日本結晶成長学会誌, **14**, No.3&4, 183-90頁.
- (8) Oka, K. Ito T., (1994) : Crystal growth of $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE = Y, La, Pr, Nd and Sm) by the travelling-solvent floating-zone method, *Physica C* **227**, pp.77-84.
- (9) 岡邦彦, 伊藤利充, (1994) : 低酸素分圧下における銅酸化物単結晶育成, 日本結晶成長学会誌, **21**, No.3, 113頁.
- (10) 山田容士・塩原融, (1993) : 高温超伝導YBCO単結晶の大型化, 応用物理, **62**, 459-62頁.
- (11) 村上雅人, (1999) : 高温超伝導の材料科学, 内田老鶴圃, 209-25頁.
- (12) Jin, S. Tiefel, T.H. Sherwood, R.C. van Dover, R.B. Davis, M.E. Kammlott, G.W. and Fastnacht, R.A., (1988) : Melt-textured growth of polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with high transport J_c at 77 K, *Phys.Rev. B*, **37**, pp.7850-3.
- (13) Shiohara, Y. and Endo, A., (1997) : Crystal growth of bulk high- T_c superconducting oxide materials, *Materials Science and Engineering R*, **19**, pp.1-86.
- (14) 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会編(1995) : 結晶成長ハンドブック, 共立出版 270頁.
- (15) 並川靖生, 江上雅裕, 塩原融, (1995) : 引上げ法による $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 単結晶成長における融液対流の影響, 日本金属学会誌, **59**, 1047-54頁.
- (16) 児島弘直, (1997) : 熔融塩からの超伝導体単結晶の育成, *DENKI KAGAKU*, **65**, No.4, 285-9頁.
- (17) Salama, K. and Lee, D.F., (1994) : Progress in the melt texturing of $YBa_2Cu_3O_x$ superconductor, *Supercond. Sci. Technol*, **7**, pp.177-93.

- (18) 森 信幸, 秦 弘毅, 大城桂作,(1992): $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系超伝導酸化物の包晶凝固, 日本金属学会誌, **56**, 648-55頁.
- (19) Maeda, J. Izumi T. and Shiohara, Y., (1999): Influence of oxygen partial pressure on growth morphologies in unidirectionally solidified YBCO-Ag superconducting composites, *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, pp.232-7.
- (20) Cabré, R. Gavalda, J. Massons, J. Solé, R. Ruiz, X. Aguiló, M. and Díaz, F., (1998): Improvements in obtaining YBCO single domains using the partial melting zone method, *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, pp.30-4.
- (21) Nakamura, Y. Endo, A. and Shiohara, Y., (1996) : The relation between the undercooling and the growth rate of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ superconductive oxide, *J. Mater. Res.*, **11**, pp.1094-100.
- (22) Cabré, R. Martínez, E. Gavalda, J. Solé, R. and Massons J. Rillo, C. Aguiló, M. and Díaz, F., (1999) : Texture analysis and microstructural features in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zone-partial-melted samples with $\text{Y}_2\text{BaCu}_3\text{O}_5$ additions, *J. Mater. Res.*, **14**, pp.1711-9.
- (23) Kim, C-J. Kim, K-B. Jee, A. Kuk, I-H. and Hong, G-W., (1999) : *J. Mater. Res.*, **14**, pp.1212-20.
- (24) 平林正之, (1987) : 酸化物高温超伝導体の合成法, 日本金属学会会報, **26**, 943-9頁.
- (25) 木村一弘, 松下明行, 青木晴善, 池田省三 上原 満, 本多均一, 松本武彦, 小川恵一,(1988) : Y系酸化物超伝導体の前処理と焼結挙動, 日本金属学会誌, **52**, 441-7頁.
- (26) Sano, M. Hayakawa Y. and Kumagawa, M., (1996) : Crystal growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in boat crucibles under a horizontal thermal gradient, *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, pp.864-8.