

ビスマス系を中心とした酸化物超電導体の
基礎物性・反応解析と線材応用

長谷川 隆 代

①

ビスマス系を中心とした酸化物超電導体の
基礎物性・反応解析と線材応用

平成 8 年 2 月

長 谷 川 隆 代

ビスマス系を中心とした酸化物超電導体の基礎物性・反応解析と線材応用

目次

第1章 序論	1
1-1 超電導体と超電導現象	3
1-2 酸化物超電導体	5
1-3 酸化物超電導体の応用	14
1-4 本研究の目的と構成	16
参考文献	
第2章 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系超電導体の反応解析	18
2-1 本章の目的	18
2-2 実験方法	20
2-3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ の高温X線回折法による反応過程の研究	23
2-4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ のクエンチ法による反応過程の研究	28
2-5 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ の反応過程に及ぼす冷却速度の影響	37
2-6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ の反応過程に及ぼす銀の影響	43
2-7 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ の反応過程に及ぼす熱処理雰囲気の影響	54
2-8 $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の反応過程の研究	63
2-9 まとめ	70
参考文献	
第3章 酸化物超電導体の線材への応用	72
3-1 線材化技術と問題点	72
3-2 Y-Ba-Cu-O系の線材化	75
3-2-1 有機酸塩熱分解法による $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超電導線材の作製	75
3-2-2 有機酸塩熱分解法による $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ 超電導線材の作製	77
3-3 Bi-Sr-Ca-Cu-O系超電導体の線材化	89
3-3-1 有機酸塩熱分解法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 超電導線材の作製	89
3-4 まとめ	95
参考文献	
第4章 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系超電導体のFe置換効果と メスバウアー分光	97
4-1 本章の目的	97
4-2 メスバウアー分光法の原理	98
4-3 実験方法	104
4-4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のFe置換効果とメスバウアー分光	106
4-4-1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ へのCu/Fe置換効果	106
4-4-2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{CuFe})_3\text{O}_7$ のメスバウアー分光	122

4-5	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ の Fe 置換効果とメスbauer分光	124
4-5-1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ への Cu/Fe 置換効果	124
4-5-2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{CuFe})_2\text{O}_7$ のメスbauer分光	128
4-6	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_7$ の Fe 置換効果とメスbauer分光	131
4-6-1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_7$ の微細構造と Fe 置換効果	131
4-6-2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{CuFe})\text{O}_7$ のメスbauer分光	138
4-7	磁気相転移との関係 (低温での挙動)	141
4-8	まとめ	145
参考文献		
第5章	総括	147
謝辞		149
本研究に関する発表論文		150

第1章 序論

1-1 超電導体と超電導現象

超電導現象は、ヘリウムの液化に成功し、4.2 K以下という極低温を得ることに成功したオランダのOnnesによって1911年にHgにおいて発見されたことに始まる[1]。この後、鉛など多くの金属が極低温で超電導現象を示すことが見いだされた。このときの超電導体は、高純度の金属を用いることによって得られる第1種超電導体であった。これら第1種超電導体は、図1-1-1に示した[2]超電導の領域において臨界磁界(H_c)が非常に低いため、ほとんど電流が流せず、実用的な超電導体として用いることはできない。これに対して、実用材料として使用されているのは、超電導状態と常電導状態が共存する混合状態が存在する第2種超電導体である。おもな第1種および第2種超電導体を表1-1-1に示す。第2種超電導体では、 H_{c1} で完全反磁性の状態は消失し、磁束が超電導体に侵入し始めるが、上部臨界磁場(H_{c2})まで抵抗0の状態を保持する。また、この上部臨界磁場が第1種超電導体の臨界磁場に比べて高いことも第2種超電導体が実用的な超電導体となることの1つの要因となっている。 H_{c1} と H_{c2} の間の混合状態において、超電導部分と混在する常電導部分には、不純物、欠陥、結晶境界などが相当し、これらが超電導体に侵入する磁束線をトラップし、ローレンツ力によって磁束線が移動することにより超電導状態を壊す現象を防ぐためのピンニングセンターとして働く。

これらの超電導現象の理論的な説明は、1957年にBardeen, Cooper, Schriefferによって発表されたBCS理論によって与えられた。この理論によれば、超電導状態と常電導状態との基本的な相違点は、電子状態にある。常電導状態では、伝導電子はパウリの禁制原理に基づいて、フェルミ統計に従うフェルミ粒子である。これに対して、超電導状態では、伝導電子がフォノンを介した電子格子相互作用によって2個ずつ対(クーパー対)を作る。このようなとき、合成スピンの偶数となるためボーズ粒子となり、1つの量子状態に無限に粒子が存在可能なボーズ・アインシュタイン統計に従う。このため、ある温度以下では、最低エネルギー順位に大量の粒子が落ち込んだボーズ凝縮の状態となる。この状態は、このクーパー対が熱振動等によって壊れない限り電気抵抗は生じない。この理論では、超電導体の臨界温度(T_c)は、

$$T_c = 1.14 \Theta_0 \exp [-1/N(0)V]$$

の式で表わされる。ここで、 Θ_0 はデ바이温度、 $N(0)$ はフェルミ面での電子のエネルギー状態密度、 V は電子とフォノンとの相互作用により生ずる電子間の引力を示す。この式からは、 Θ_0 、 $N(0)$ 、 V が大きいと T_c が高くなるが、予想される臨界温度の最大値は、 $< \Theta_0 / 10$ で30 Kとなり、これがBCSの壁と言われていた。しかし、酸化物超電導体の発見で、この壁が破られた。

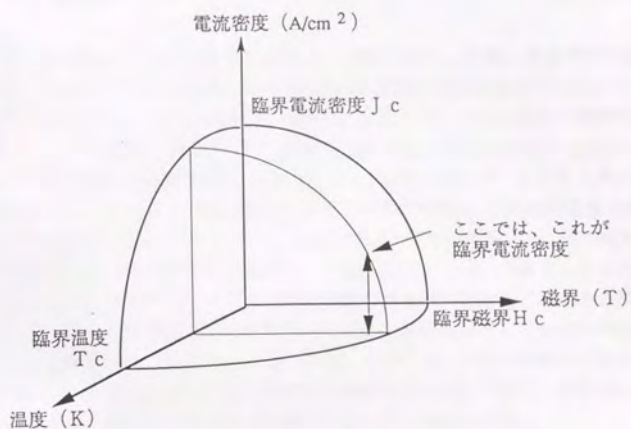


図 1-1-1 超電導の領域

表 1-1-1 代表的な超電導体

第 1 種超電導体			第 2 種超電導体		
	臨界温度 (K)	臨界磁界 (T)		臨界温度 (K)	臨界磁界 (T)
A	1.18	0.01	V	5.38	0.142
T	0.39	0.01	Nb	9.50	0.198
Zn	0.88	0.005	Nb-Zr	11	10.5
Ga	1.09	0.005	Nb-Ti	10	11.0
Zr	0.54	0.005	Nb ₃ Sn	18	21.5
Mo	0.92	0.009	V ₃ Ga	15	22.0
Ru	0.51	0.007	Nb ₃ Ge	23.2	37
Rh	0.00	0.049			
Cd	0.56	0.003			
In	3.40	0.029			
Sn	3.72	0.031			
Ta	4.48	0.083			
W	0.01	0.000			
Hg	4.15	0.041			
Pb	7.19	0.080			

1-2 酸化物超電導体

1911年以来の臨界温度の変遷を図1-2-1に示す[2]。実際、超電導体の臨界温度は、酸化物超電導体が発見されるまでは、3~4年に1K程度の上昇に過ぎず、BCSの壁に近づくことが目標とされてきた。この上昇傾向の傾きを変えたのが、1986年のBednorzとMullerの発見であった[3]。これは、30K近辺から抵抗の急激な低下が見られたというものであったが、この発見により超電導体の臨界温度の上昇の速度は、格段に早まり、1987年には、90Kに臨界温度を持つY-Ba-Cu-O系[4]、1988年の100K以上に臨界温度を持つBi-Sr-Ca-Cu-O系[5]、Tl-Ba-Ca-Cu-O系の発見[6]につながった。現在は、高圧をかけた特殊な合成条件下であるが、Hg-Ba-Cu-O系で150K以上の臨界温度が報告されるに至っている。これらの酸化物超電導体に共通なのは、その構造が基本的にはペロブスカイト構造が積層された形となっており、酸素と結合した他の元素からなるブロック層がCu-O面を挟みこんでいることである。このCu-O面が導電面であるとされている。それゆえに、これらの超電導体は、銅系の超電導体とよばれており、超電導の発現メカニズムの研究のためにも非銅系の超電導体の研究も盛んに行われている。



図1-2-1 超電導体の臨界温度上昇の経緯

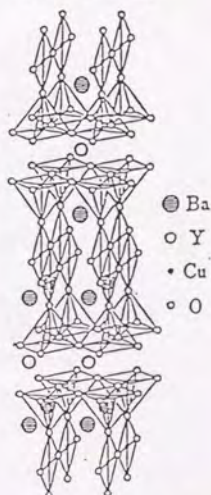
酸化物超電導体が発見されて以来、その超電導メカニズムについて様々な理論が提唱されてきた。代表的なものでは、超電導に關与する2次元の CuO_2 面の結合が $3dx^2-y^2$ と $2p_x$ 軌道にあるとする“d-pモデル”[7]がある。これによれば、ドーピングされていない場合、Cu上に1個のホールが存在し反強磁性的に配列する。これにホールが導入されると導入された O_{2p} ホールのスピンと Cu_{3d} のスピン相関により、2つのスピンは結合したほうが安定化するという考え方に基づいた理論が“t-J”モデル[8]である。これに基づき平均場近似を用いて得た電子状態図から“共鳴価電子対結合(RVB)モデル”[9]が提唱された。ここでは、スピンは2個ずつ対を作って安定化し、量子力学的に種々の組み合わせが重なり合っており、対をなさないスピンはスピノンと呼ばれ、電子のないサイトはホロンと呼ばれる。いずれにしても、 CuO_2 平面上の2つの粒子が、電荷揺らぎあるいはスピンの揺らぎにより1重項を作るという立場から出発している。しかし、現在のところ、BCS理論の適応性も含めて、その真偽は未だにはっきりしていない。

にもかかわらず、現在すでに銅系の酸化物超電導体は“物質”から工学的に応用される“材料”へと移行しつつある。以下に、代表的な銅系酸化物超電導体の概要を述べる。

(1) Y-Ba-Cu-O系

Y-Ba-Cu-O系超電導体は、1987年にアメリカ、ヒューストン大のC. W. Chuらによって発見された[4]もので、初めて液体窒素の沸点を超えた臨界温度をもつ超電導体として超電導フィバーの火付け役となった物質である。この系では、図1-2-2に示す様に、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ の主として2種類の構造が知られている。これらの物質は、一般的にY:Ba:Cuの組成比によって、それぞれ123相、124相と呼ばれている。

〔1-2-4型〕



〔1-2-3型〕

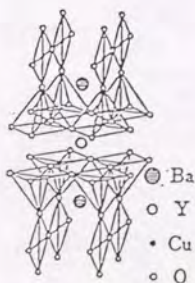


図1-2-2 Y-Ba-Cu-O系超電導体の構造

123相は、 ABO_3 と書かれるペロブスカイト構造が3層重なった形が基本構造となっており、Aサイトが3層目ごとにYで占められた結晶構造をとる。この層では、Oが全く欠落しており、Y原子のみで占められている。構造中の酸素数は作製条件等によって異なり、酸素量によって連続的に異なった構造をとる。このうち、酸素量の最も少ない構造では、Ba-Baに隣接した銅原子(Cu1)を中心として八面体の配置をしている酸素の頂点酸素のみが残る。この構造では、酸素原子の欠落の為に、Ba-Baの距離がのびると共に、a軸b軸のいずれに対しても等価となることから、構造は正方晶となる。これに対して、構造中に酸素が取り込まれると、Cu1サイトの面内に酸素が配位し、結晶系は斜方晶系となる。このとき、酸素の配位の仕方に2通りあり、これによって2タイプの斜方晶系をとる。1つは、酸素が無秩序配位した場合であり、 $a=3.856\text{Å}$ 、 $b=3.870\text{Å}$ 、 $c=11.67\text{Å}$ となる。他方、**図1-2-3 [10]**に示すように他の構造では酸素が秩序配位をしており、 $a=3.823\text{Å}$ 、 $b=3.886\text{Å}$ 、 $c=11.68\text{Å}$ となり、この構造を取るとき、最も良い超電導特性を示すと言われており、90K以上の臨界温度をもつ。この図1-2-3の下に示す図の(a)

(b)はそれぞれCu1及びCu2のa-b面での酸素の配位を示し、(c)はb-c面から見た酸素の配位を示す。このような相転移は、温度を変化させることによって起こり、温度の上昇に伴って、斜方晶系から正方晶系へと転移する。通常の焼結体では、酸素気流中で焼成あるいは斜方晶系→正方晶系の相転移温度(500~600℃)近辺での酸素アニールによって斜方晶系をとり、超電導性を得ることができる。ところが、焼結密度が低い場合、いったん構造中に入り、結合した酸素が徐々に脱離し超電導性の劣化(特にTcの低下)を引き起こす。また、構成元素中のBaが空気中の水分と反応して Ba(OH)_2 となり、これに CO_2 が反応して BaCO_3 を形成することもこの超電導体の問題点の1つとなっている。

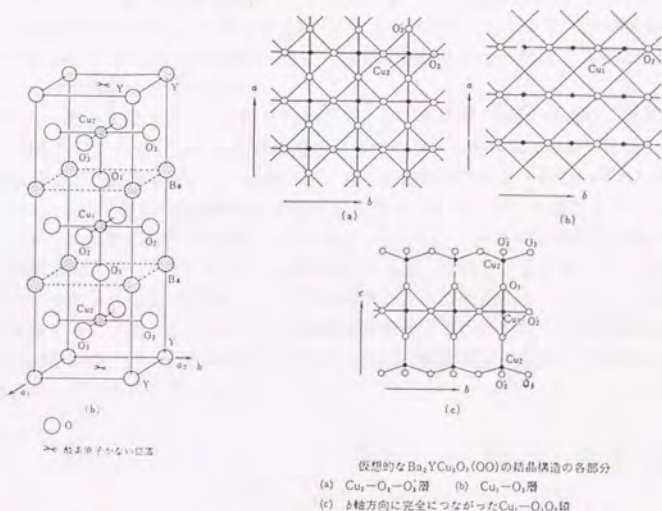


図1-2-3 Y系123相の結晶構造中のCu-O層

しかし、これらの問題はQMG (Quench-Melt-Growth) [11]あるいはMPMG (Melt-Powder-Melt-Growth) 法[12]等の熔融-凝固プロセスを用いることによって、結晶粒を大きくし単結晶に近い密度とすることで改善され、数cm径のバルク体を作製することができる様になっている。また、この方法では、非超電導相である Y_2BaCuO_5 (211) 結晶の微細粒を均一分散させ、これをピンニング中心とすることによって、磁場中でも良好な超電導特性を維持することが知られている。これを応用した1つのデモンストレーションとして、この方法で良く調整されたバルク体を冷却し、永久磁石を近づけることによって、バルク体中に均一分散した微細な(211)結晶が磁束線をトラップし、数十キロの重量体を超える物体を浮上させる実験が行われている。

この123相に対し、従来から高温高压酸素雰囲気下で安定に生成する化合物として知られている124型化合物($YBa_2Cu_3O_7$)は、800℃程度まで安定に存在し、酸素の脱離による特性の劣化が無いと言うことが報告されている[13]。この構造では、酸素の出入りのあるCu1サイトにあたるCu-O層が2重層となっており、秩序配位した酸素を固定している。この124化合物は臨界温度が70K程度であり、液体窒素中での応用が困難である。しかし、CaをBaの一部に置換することによって臨界温度を80K以上に上げることが可能となり[14]、この化合物の実用材料としての可能性を開いた。

(2) Bi-Sr-Ca-Cu-O系超電導体

この超電導体は、金属材料技術研究所の前田らによって1988年に発見された[5]ものであり、臨界温度が100Kを超えた初めての物質である。発見当初、オンセットは110K程度に現われたものの、複数の相の混相であった。その後の研究により、Bi-Sr-Ca-Cu-O系超電導体は、基本的に図1-2-4に示す様な3つの結晶相に分類された。 $Bi_2Sr_2CuO_7$ (2201) 相、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_9$ (2212) 相、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{13}$ (2223) 相の3種類であり、臨界温度はそれぞれ20K、85K、110Kである。この中で、Cu-O面は3種類の配位をとり、2201相では八面体構造、2212相ではピラミッド構造、2223相では平面およびピラミッド構造をとっている。

微細構造では、たとえば2212相に見られるような、長周期のb軸の長さが、短期の整数倍でないという図1-2-5に示す不整合構造となっていることが特長である[15]。この変調構造の起源は、まだ明確にはされていないが、Biの価数が3価と5価のいずれも取り得ることから、(BiO)₂層での酸素濃度が部分的に変化することによって起こる[16]と言う説、またCu-Oの結合距離が変わると、この面と(BiO)₂面の不整合性を解消しようとするために変調構造が発生[17]するという説などがある。この2212相においては、酸素量をアニールやクエンチによって変え、ホール濃度をコントロールすること、あるいは組成の変更等で点欠陥を導入することによって、変調周期が変化するだけでなく、臨界温度やピンング力、不可逆磁界も変化することが知られており、Cuの酸素配位の問題との関連において、研究の対象となっている。

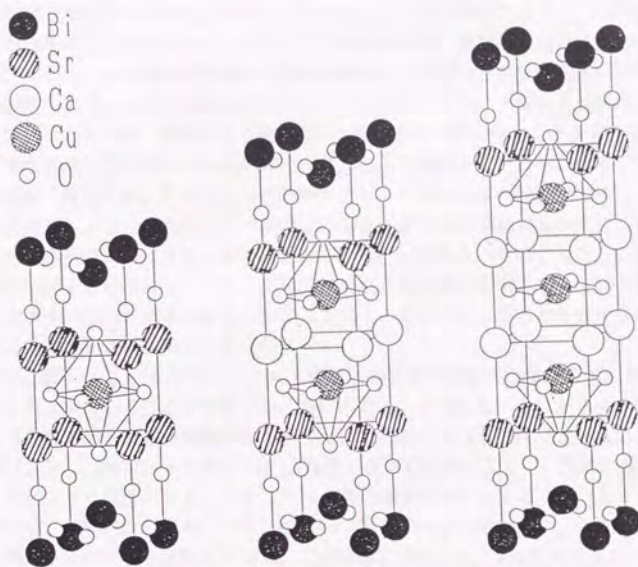


図1-2-4 Bi-Sr-Ca-Cu-O超電導体の結晶構造

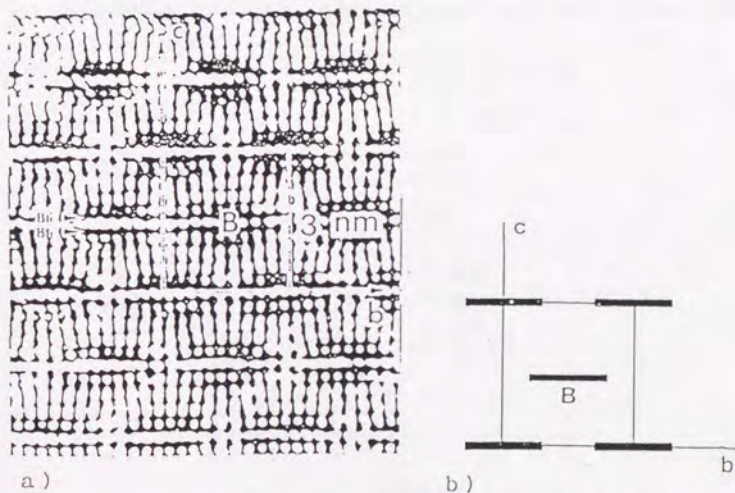


図1-2-5 Bi系2212相中のb-c面で観察される変調構造

実用化に関しては、基板の上で部分熔融温度まで昇温し固相と液相に分解させた後、2212相の凝固温度まで徐冷を行うことにより、基板に対してc軸が垂直になるように配向した膜を作製する技術が確立されている[18]。このようにして作製した2212相厚膜は、優れた臨界電流密度を持つだけでなく、30K以下の低温では、優れた磁場特性を持つことが知られている。しかし、この熱処理過程の、部分熔融後から凝固までの反応および相変化、2212相の凝固メカニズム、配向組織形成のメカニズムに関しては、不明な点が多かった。さらに、この作製プロセスでは、銀基板上で最も優れた特性を示す膜を得ることができることから、この基板と部分熔融-徐冷プロセスとの関連性についても興味をもたれるところである。

2223相は、発見当初、2212相を前駆体とし、これにCa,Cuが拡散することによって生成される相であり、2212相の部分熔融領域の非常に狭い温度範囲でしか生成しないため、単一相の合成が困難であるとされてきた。しかし、Biの一部をPbで置換することによって、部分熔融領域が広がるだけでなく、2212相で見られた変調構造が消失するという現象が見られた。これによって合成が容易になったばかりでなく、変調による構造の不安定さも解消したため、2223相の安定性も向上した[19]。

実用的には、図1-2-6及び図1-2-7に示す様に、臨界電流密度の磁場依存性の挙動が温度によって大きく異なっていることが特徴としてあげられる。すなわち、20から30K以下の低温では、優れた臨界電流密度の磁場依存性をもつが、これ以上の温度では測定温度の上昇とともに低下する[20]。特に、77K中では1T程度の磁場の印加によって、急速に臨界電流密度が低下し、1/100程度になる。この低下は、臨界温度の高い2223相の方が2212相に比べ小さいが、いずれにしても、77Kで外部から磁場のかかる環境においては、使用条件がY系に比べて限定されることを意味している。この問題に対しては、Y系における2211相の様な有効なピンニングサイトがまだ発見されていない。これに対して、照射欠陥の導入、Cuに対して異元素（たとえばTi）を置換する事による線欠陥あるいはアモルファス相の導入[21]、カーボンナノチューブの分散[22]等によるピンニングセンターの導入の試みが行われている。

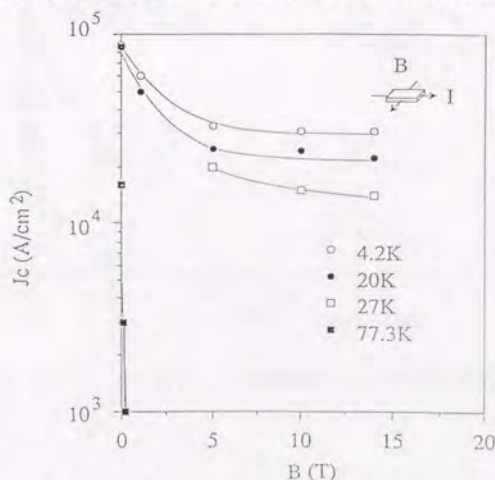


図1-2-6 Bi2223相銀シース線材の J_c -B特性の温度依存性

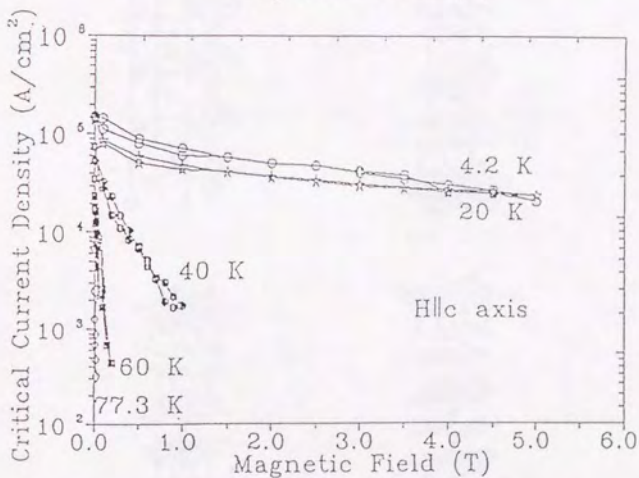
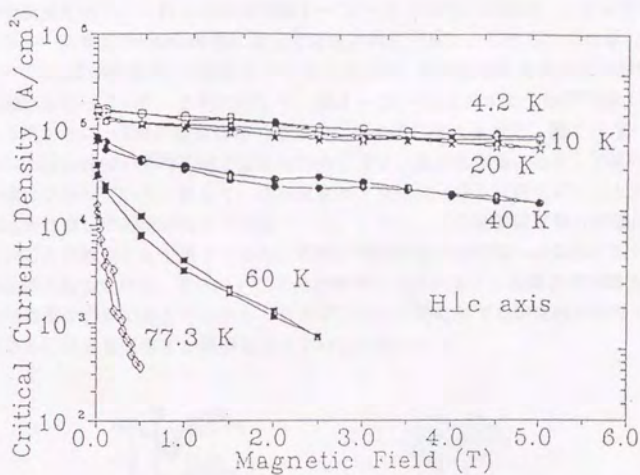


図1-2-7 Bi系2212相厚膜の J_c -B特性の温度依存性

(3) Tl-Ba-Ca-Cu-O系超電導体

π 系超電導体は、基本的にはBi系超電導体と同じ構造を持ち、 (TiO) 層が (BiO) 層の位置にくる。この場合も、2 2 0 1, 2 2 1 2, 2 2 2 3の層が存在し、それぞれ、7 5 K, 1 1 0 K, 1 2 3 Kの臨界温度を持つ。これらの構造を図1-2-8に示す。これは、1988年にアメリカ、アーカンソー大学のHarmann教授によって発見された[6]。しかし、この系においても、Bi系と同様に (TiO) 層が構造的に絶縁層となっているため、液体窒素温度付近での磁場特性が悪いことが問題点となっていた。これに対して、図1-2-9に示すような (TiO) 層1層系の合成が可能になったことは、 π 系の超電導体の磁場特性を格段に向上させた。図1-2-10にこれまでに述べた超伝導体の不可逆磁場温度依存性を示す。図から判るとおり、 π 系の1層系はY系に近い特性を示している。加えて、臨界温度がY系に比べ30 K近く高いことから、液体窒素中での応用に対して期待がもてる物質である。しかし、この物質はY系と同様に、粒界の接合性が悪いことが難点として残っており、実際に電流を流す線材等への応用に関しては、さらに検討が必要となっている。さらに、この化合物中に含まれるTlの毒性が指摘されており、実際に特別な装置が必要であることから、日本でのこの化合物に対する研究例が少なく、これも特性改善のための研究を阻害する要因となっていると思われる。

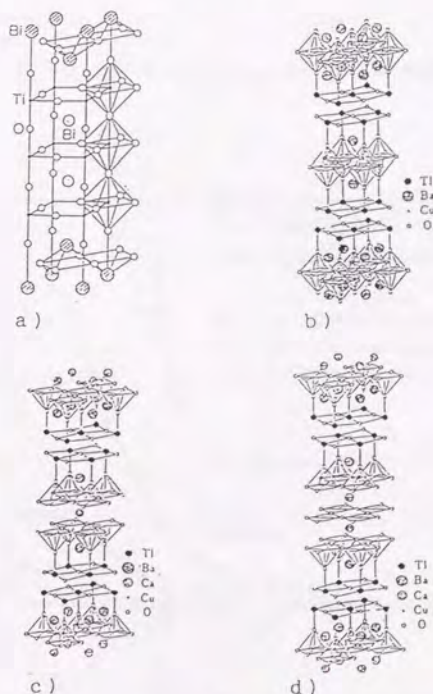


図1-2-8 Tl-Ba-Ca-Cu-O系超電導体の結晶構造

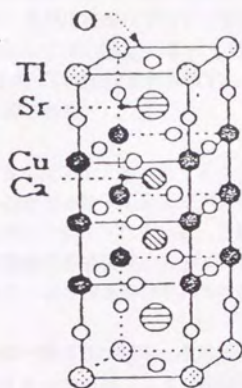


図 1-2-9 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の結晶構造

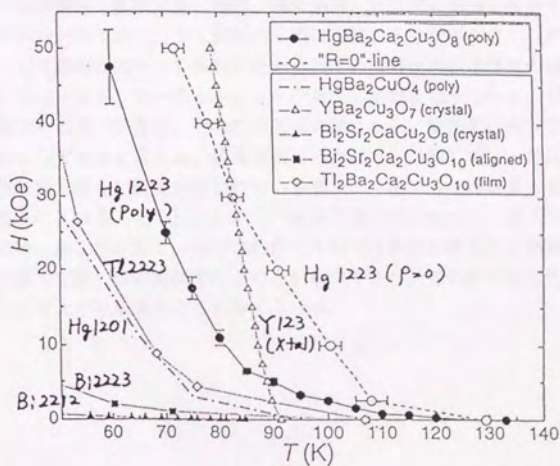


図 1-2-10 種々の酸化物超電導体の不可逆磁場
A.Scilling, O.Jeanduquek, J.D.Guo and H.R.Ott, Physica C216, 6 (1993)

1-3 酸化物超電導体の応用

酸化物超電導体の研究は、その導電メカニズム、ピンニングメカニズムの解明、反応過程の調査等基礎的な研究の充実と共に、実用化に向けてのアプローチが盛んに行われる様になってきた。酸化物超電導体の応用範囲としては、図1-3-1に示される様な展開樹木図で網羅できる。酸化物超電導体は、さまざまなプロセスで作製されているが、形態で分けると、“バルク”、“線材”、“薄膜”の三つに大別される。

バルク体では、 $Y123$ 相、 $Bi2212$ 相、 $Bi2223$ 相が用いられている。 $Y123$ 相では前述のようなピンニング中心となる粒子を含んだバルク体が、一方凝固法などによって80mm径、10mm厚の大きさまで合成されている。これを用いて、フライホイールやクリーンルーム内での搬送に用いる非接触型搬送装置のモデル装置が作製され、実験されている[23]。また $Bi2212$ 相及び $Bi2223$ 相を用いたバルク体応用例としては、磁気シールド、電流リードがあげられる。

薄膜応用では、ジョセフソン素子等のコンピュータ用素子及び表面抵抗が低いことを利用したアンテナやMRIの検出用コイルへの応用[24]が期待されている。また、移動体通信用のフィルターは、早期の実用化が見込まれている用途の一つである。これらに使用されている系は、表面の平滑性が必要なことから、Y系、Tl系がほとんどである。

線材に関しては、基本的には金属系の超電導体での応用と同じ可能性を持つと考えられており、高磁場マグネット、MRI用コイル、磁気浮上用列車、電力貯蔵用コイル、モーター、発電機などがあげられている。しかし、超電導ケーブルの様に、コストやシステムを考えると液体窒素を使用できる酸化物超電導体が実用化になってこそ実現できるものもある。ケーブルに関しては、設置可能な条件、敷設工法、接続、端末処理、緊急時の系統の安定化に対する設計など具体的な検討が行われており、21世紀の早期に実証に入る計画が立てられている。現在のところ、線材として応用に向かって検討が進められている酸化物超電導体の種類は、主に $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 系、 $Y-Ba-Cu-O$ 系の2種類となっている。 Bi 系超電導体を用いた線材作製プロセスの研究は、その応用展開の早さから、実用化に向けて最も期待がもたれている分野の1つであると言える。超電導線材の作製方法に関しては、後述の第3章に詳しく述べるが、現在最も盛んに研究が行われている銀シース法では、線材長1kmの多芯線を作製した例が報告されている[25]。しかし、金属である銀とセラミックスである超電導体の複合体であるため、加工性が悪く、長尺にわたって均一な特性を得ることが難しい。また、熱処理に対しては極めて狭い温度範囲で行うことが必要であり、この長尺加工性の困難さが今後の応用展開にとって大きな課題となると考えられる。

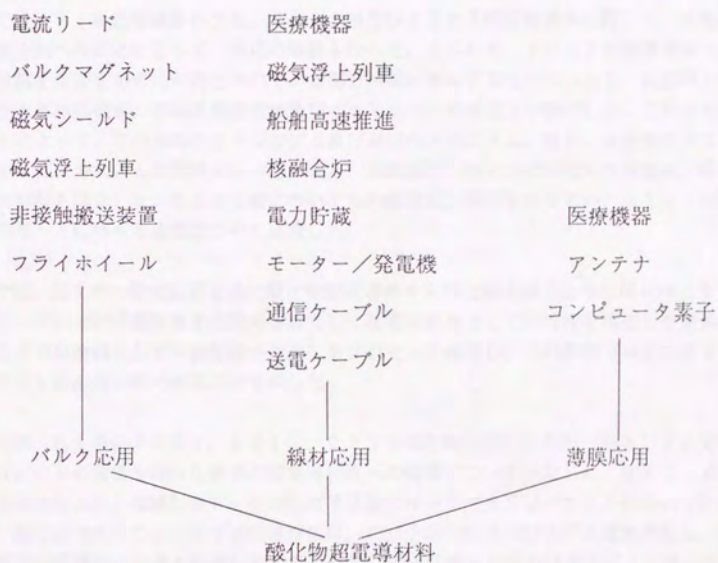


図 1-3-1 酸化物超電導体応用の展開樹木図

1-4 本研究の目的と構成

本研究では、上記の酸化物超電導体のうち、主にBi系についてその合成時における化学反応と物性に関して研究をおこなった。また、これらの結果をもとに応用の一例として酸化物超電導線材を作製し、作製プロセスと超電導特性の相関性についての研究を行った。また、ピング中心の導入、加えて超電導現象と各相の導電を担うCuO₂面の関係を解明の目的で、Feを添加し、超電導特性に与える影響を調べた。また、メスバウアー分光により電子状態、O原子の配位、磁気転移等の基礎物性を研究した。

第1章は序論であり、現在実用材料として有望とされている酸化物超電導体の概要を述べた。

第2章では、Bi系超電導体のうち、2212相及び2223相超電導体に関して、熱処理中の相変態を調べることによって、反応の解析を行った。すなわち、2212相超電導体で、配向性の厚膜を作製するのに有効とされている部分溶融-徐冷プロセスについて、反応時の各温度で存在する結晶相を、高温X線回折法及びオイルクエンチ法により研究した。これらを解析することによって、この系の反応メカニズム及び凝固のメカニズム、特に、高配向の2212相が晶出するメカニズムの解明を行った。また、この反応プロセスに及ぼす冷却速度、雰囲気、基板の影響を調査した。2223相についても同様な反応解析手法を用い、2212相から2223相へと転移する過程について研究した。

第3章では、第2章の研究結果を基に酸化物超電導体を実用に耐え得るような線状体とするため、銀テープの上に厚膜作製する技術を確認し、超電導線材としての特性を調査した結果を述べる。ここでは原料として有機酸塩を使用したプロセスを適用し、この作製プロセスがBi系のみならずY系応用可能であることを示した。

第4章では、Bi系の2201、2212、2223化合物の銅サイトの一部を⁵⁷Feで置換し、Cu/Feの置換を行った場合の超電導特性への影響について研究した。加えて、メスバウアー分光法により、置換したFeを囲む電子状態のキャラクタリゼーションについて研究を行った。先に述べたように、Bi系超電導体は、Cuを囲む酸素の配位が3種類存在し、その電子状態が超電導性に大きく影響している。また、Cu⁺⁺サイトにおけるスピンの揺らぎと反強磁性から超電導相への転移に本来は意味を持っている。そこで、磁気秩序を調べるために、低温でのメスバウアー分光の測定と解析を行った。

参考文献

- [1] H.Kammerlingh Onned, Akad. van Wetenschappen 14 (1911) 113 818
- [2] 「超電導考現学」 荻原宏康著 (1993)
- [3] J. G. Bednorz, K. Muller, Z. Phys. B64 (1986) 189
- [4] M. K. Wu, J. R. Asburn, C. J. Trong, P.H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y.Q. Wang and W. Chu, Phys. Rev. Lett., 58, (1987) 908
- [5] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn.J.Appl. Phys.,27(1998)L209
- [6] A.M. Harman, Z. Z. Shang, A. El. Ali, C. almsan, J. Estrada and T. Datta, Phys. Rev. Lett., 60(1987)937
- [7] 前川禎通, 太田幸則, 遠山貴己、日本物理学会誌 47、26 (1994)
- [8] 今田正俊、高温超電導体の理論の現状、電子情報通信学会誌 76、No8、9、10、12 (1993)、77、No1 (1994)
- [9] P.W. Anderson, Science 235,1196(1987)
- [10] 「超電導セラミックス」 長谷川、岡村、小野著 (1987)
- [11] M. Murakami, M.Morita, K. Doi and K.Miyamoto, Jpn. J. Appl.Phys.,28 (1989) L1189
- [12] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, T. Tanaka, Y. Shiohara, N.Koshizuka and S. Tanaka, Proc.of ISS'89 Springer Verlag (1990)11
- [13] D.E.Monis, J.H.Nickel, Y.T.Wei, N.G. Asmar, J.S.Scott, U.M.Scheven, C.T. Hultgran and A.G.Markeig. Phys. Rev.B.39(1989)3747
- [14] T.Miyatake, S.Gotoh, N.Koshizuka and S.Tanaka, Nature, 341(6237)(1989)7347
- [15] Z.Z.Sheng and A.M.hermann, Nature 332 (1988) 55
- [16] J.M. Tarascon, P.F.Miceli, P.Borboux, D.M.Hwang, G.W.Hull, M.Griroud and L.H. Greene Phys. Rev.B 39 (16) (1989)11587
- [17] 神戸、大嶋、奥山、'94 春期応用物理学会連合講演会予稿 (1994) 112
- [18] J.Kase, K.Togano,H.Kumakura, D.R.dietderich, N.Irisawa, T.Morimoto and H.Maeda, Jpn.J.Appl. Phys.,29 (1990) L10
- [19] M.Takano, J.Takeda, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii, H.Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys, 27(1988) L1041
- [20] T. Hasegawa, T.Kitamura, Y.Kamisada, Proc. of US-Japan Workshop for High Tc Superconductors(1993)
- [21] T.W.Li and P.H.Kes, Proc. for The 1995 International Workshop on super-conductivity (1995) 91
- [22] K.Fossheim, T.Webbesen and J.Shwartz, The 1995 International Workshop on super - conductivity (1995)
- [23] H.Okada, K.Yamamoto, Y.Yamada, T.Koizumi, T. Hasegawa, J.van Heteren, D.Goldhaber and L.Kaufman, The 1995 International Workshop on super - conductivity (1995) 282
- [24] K.Sato, K.Ohkura, K.Hayashi, T.Hikata, T.Kaneko, T.Kato, M.Ueyama, J.Fujikami, K.Muranaka, S. Kobayashi and N.Saga, The 1995 International Workshop on superconductivity (1995)

第2章 Bi (Pb) - Sr - Ca - Cu - O系超電導体の反応解析

2-1 本章の目的

第1章に述べたように、Bi系超電導体は実用材料として使われている酸化物超電導体のうち最も広く研究されているものの1つである。これは、2223相で110K、2212相で85Kと液体窒素温度以上に臨界温度を持つことのみならず、これらの結晶が極めて加工性が良いことが理由となっている。2223相は、機械加工と熱処理の繰り返しによって鱗片状の結晶が配向することを利用して銀シース法を用いての線材化への応用が盛んに行われている。

他方、2212相は、機械加工により配向させても弱結合が多く、実用上重要な大きい臨界電流密度を得ることはできない。この相異は両者の成長メカニズムの違いにある。2223相は、前駆体である2212相と CaPbO_4 、 CuO 、 Ca_2CuO_3 等の結晶の反応によって生成する。これらの混合相を昇温すると、840℃近辺で CaPbO_4 相が溶融し始め、僅かな液相が形成される。これが、2212相へのCa、Cu原子の供給源となる[1]。このように、2223相の成長には僅かながら液相が存在することによって結晶粒の粗大化、弱結合の改善をもたらす。これに対して2212相では、このような混合相の存在の必要性が無く、完全な固相反応となるため、かなり長時間熱処理しても弱結合が改善されなかった。この問題を解決したのが加瀬らの提案した部分溶融-徐冷プロセスであった[2]。これは、2212相を液相と固相とに分解する900℃近辺まで昇温し徐冷することによって大きな2212相を形成する方法である。この方法は、容易に基板に対してc軸が垂直になるように配向した2212相を与えるが、部分溶融時に存在する固相が巨大に成長し、不純物となるという欠点もあった。これを解決するためには、この熱処理時に起こる反応を研究し、組織のコントロールを行うことが最も重要であり、これに関していくつかの研究がなされている。

Majevskiらは、Bi-(SrCa)-Cuの系において部分溶融温度からクエンチし、図2-1-1に示すような相図を報告している[3]。また、Hellstromらは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の組成の粉末を充填した銀シース線材を用いて、部分溶融-凝固のプロセス中の組織の変化をオイルクエンチ法を用いて観察している[4]。これらの報告において、2212相は部分溶融後に液相と(SrCa)-Cu-O、Bi-(SrCa)-Oの固相に分解し、2212相の晶出温度に至るまでこの相平衡を維持する事、2212相はランダムに核生成して巨大に成長することが指摘されている[5]。しかし、一般に銀シース線材よりも配向性が増すとされている厚膜に関する反応メカニズムについての実験例は少なく、また、プロセス中の様々な要因の影響に関しては不明な点が多い。本章では、この2212相厚膜の部分溶融-徐冷プロセスにおける相変化と2212相の配向メカニズムに関する知見を得るとともに、これに対する冷却速度、基板、銀の添加、反応雰囲気の影響について研究を行った。

また、同様な手法を用いて、2212相から2223相への反応過程についても研究した。

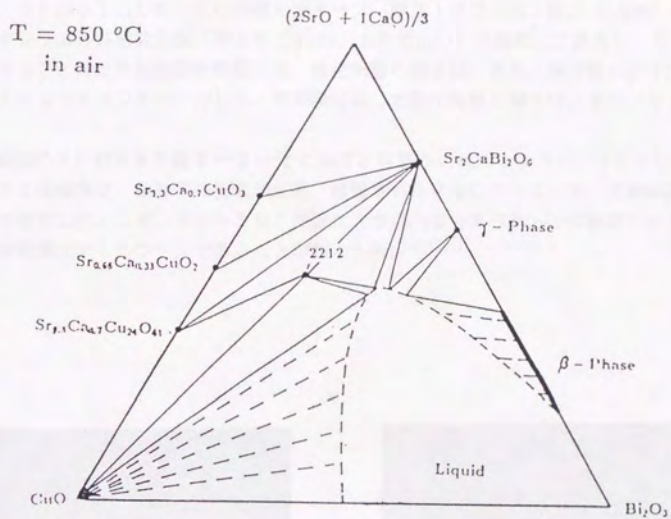


図 2-1-1 Majeovski により報告された
 $\text{BiO}-(\text{CaSr})\text{O}-\text{CuO}$ の相図

2-2 実験方法

(1) Bi₂Te₂相

試料は、有機酸塩熱分解法を用いて調製した厚膜を用いた〔6〕。出発原料は、オクチル酸ビスマス (Bi (C₇H₁₅COO)₃)、オクチル酸ストロンチウム (Sr (C₇H₁₅COO)₂)、オクチル酸カルシウム (Ca (C₇H₁₅COO)₂)、オクチル酸銅 (Cu (C₇H₁₅COO)₂)を用い、各金属元素比率が所定量となるように秤量し、n-オクタンに溶解させた。このときの各金属の配合量はBi : Sr : Ca : Cu = 0.02 mol : 0.02 mol : 0.01 mol : 0.02 molとした。この溶液を銀テープ (厚さ100 μm、幅3.5 mm) あるいは酸化マグネシウムの多結晶基板 (厚さ0.5 mm、10 mm□) の基板上に塗布し、500℃で熱分解させることにより仮焼膜を作製した。酸化物層の厚さは、塗布、熱分解のサイクルを繰り返すことによってコントロールした。本実験に供した酸化物層の厚さは、30~40 μmであった。

この仮焼膜のSEM写真を図2-2-1に示す。写真からわかるように、500℃で熱分解して得られる仮焼膜は、微粒子の粉末が圧縮、積層された状態になっている。X線回折法でこの仮焼膜を測定したところ、 $2\theta = 30^\circ$ 付近に大きなハロースペクトルが観測されたことから、この仮焼膜はアモルファスであることがわかった。



(a) 表面



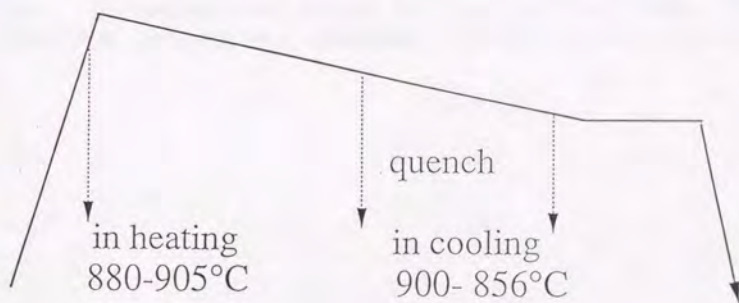
(b) 断面

図2-2-1 有機酸塩熱分解法で作製したBi₂Te₂仮焼膜のSEM写真

このようにして作製した膜を、図2-2-2に示す様な手順で分析を行なった。本研究は、実際の熱処理時における化学反応を解明するものであり、この熱処理は非平衡で進行する。従って、実験方法には、反応を動的にとらえられる手法を選択する必要がある。

まず、熱処理中の結晶相の変化を調べる方法としては、高温X線回折法を採用した。この方法は、昇温を行いながらX線回折によって結晶相の同定ができることから、相変態を調べる上で最も有効な手法の1つとされている。本研究では、上記の方法で作製した仮焼膜を白金ヒーター上に設置し、実際の熱処理と同様なパターンで昇温-冷却を行った。500℃から910℃までの昇温速度は60℃/h、最高温度から750℃までの冷却速度は5℃~20℃/hとした。X線線源はCuK α 線を使い、 $2\theta = 3 \sim 57^\circ$ の範囲で測定を行った。測定中に液相の構成原子及び白金原子が拡散し、反応することを防ぐため、仮焼膜の下に100 μm の銀シートを挿入した。

高温X線回折法は、結晶の変化に関する知見を得る上で有効ではあるが、測定時のX線の侵入深さは数ミクロンと超電導膜厚の30~40 μm に対して極めて浅い。これを補うため、深さ方向の組織の変化は反応途中のテープを電気炉からオイルクエンチすることによって組織を凍結し、その断面をSEM観察を行うことによって調べた。これは、縦型の電気炉中に銀線でテープをつるし、所定の温度に達した時に銀線を切断してシリコンオイル中に落下させることによって調製した。この際、クエンチによって高温での組織を凍結し得たか否かは、X線回折法によって確認した。凝固させた試料中に存在する相の組成は、EDX法によって同定した。



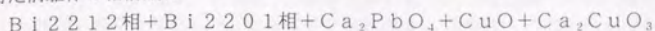
Analysis technique

Oil-quench → SEM, EDX, XRD
High Temperature X-ray Diffraction

図2-2-2 2212相厚膜の熱処理方法と本研究で用いた分析手法

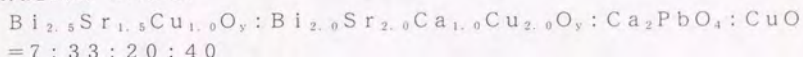
(2) Bi₂223相

一般に、Bi₂223相はBi₂212相とその他の結晶相の混合物（前駆体と呼ぶ）を熱処理することによって得られる。この前駆体は、Bi₂223相の組成となるように各元素の酸化物、あるいは炭酸塩を混合し800℃付近で仮焼して得られる。このようにして作製して得た前駆体の相構成は

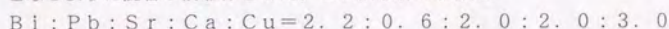


となっていることが一般的であるが、その構成比率は焼成温度、雰囲気等により異なるため、はつきりしない。

本実験では、反応過程を解明するためには、このような相の構成比を予め把握することが必要と考え、次のようにして前駆体を作製した。出発原料は、99.99%以上の純度を有するBi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃、CuOを用い、これをBi_{2.5}Sr_{1.5}Cu_{1.0}O_y、Bi_{2.0}Sr_{2.0}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_y、Ca₂PbO₄となるように所定量混合した。これらを600～750℃で仮焼後、粉碎、圧粉成形し、800～870℃で50～72時間熱処理して各結晶相を作製した。目的とする結晶相が生成したか否かについては、粉末X線回折法を用いて同定した。これらを、



となるように混合し前駆体とした。この前駆体の組成は



となる。

この前駆体を、TG-DTAを用いて熱的挙動を観察した。また、加熱中の相変化は、この前駆体粉末を圧粉成形し、銀基板の上にのせ高温X線回折法に供することによって測定した。これに加えて、バルク体全体の相構成を見るため、銀ホイルに包んだバルク体を加熱し、所定の温度で保持した後、オイルクエンチして組織を凍結し、SEM及びEDXによる分析を行った。

2-2項に示した様に、熱分解直後の仮焼膜はアモルファスな微粒子の積層体になっており、**図2-3-1**に示した様な熱処理を加えることにより、配向した超電導膜となる。この熱処理の過程、非平衡状態で、どのような結晶相が形成されるかを調べる為、高温X線回折法を用いて各温度で測定を行なった。従来より、相の変化の解析は、焼成炉から取り出す等のクエンチ法により行なわれてきたが、この超電導体の場合、2201相の結晶化速度が非常に速く、高温状態の組織の凍結は難しかった。このような困難さは、高温であたかも2201相が存在しているかの様な誤った考えを与えた。

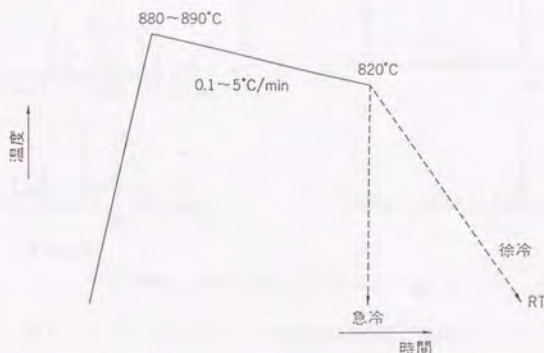


図2-3-1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 厚膜の典型的な熱処理パターン

この測定では、試料を $60^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温及び $15^\circ\text{C}/\text{h}$ で冷却し、各温度に達したところで $2\theta = 3 \sim 40^\circ$ でスキャンを行なった。用いた試料の組成は、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 2.0:2.0:1.0:2.0$ である。その結果を**図2-3-2**に示す。図より、仮焼膜では、X線回折において明瞭なピークは見られないが、昇温過程の 725°C 近辺でまず2201相が生成する。 850°C では、2212相と2201相の混相となり、更に昇温することによって2212相単相となるが、 880°C になると2212相のピークは消失し、 $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 相と $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{O}$ 相が生成することがわかる。この $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 相は、 2θ が低角にずれていることから推察すると、 Ca_2CuO_3 相の Ca の一部が Sr で置換されたものと考えられる。この結果は、2201相は、2212相に比べて低温安定相であることを示し、高温での2201相の存在を直接的に否定するものである。

冷却過程では、 850°C 近辺で2212相のピークが検出されはじめ、冷却にともなって急速に成長する。この温度以下では、2212相と $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 相、 $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{O}$ 相が混在している。この間の結晶相の変化を詳細に見る為、観察される主な結晶相の回折線強度の温度依存性を**図2-3-3**に示した。

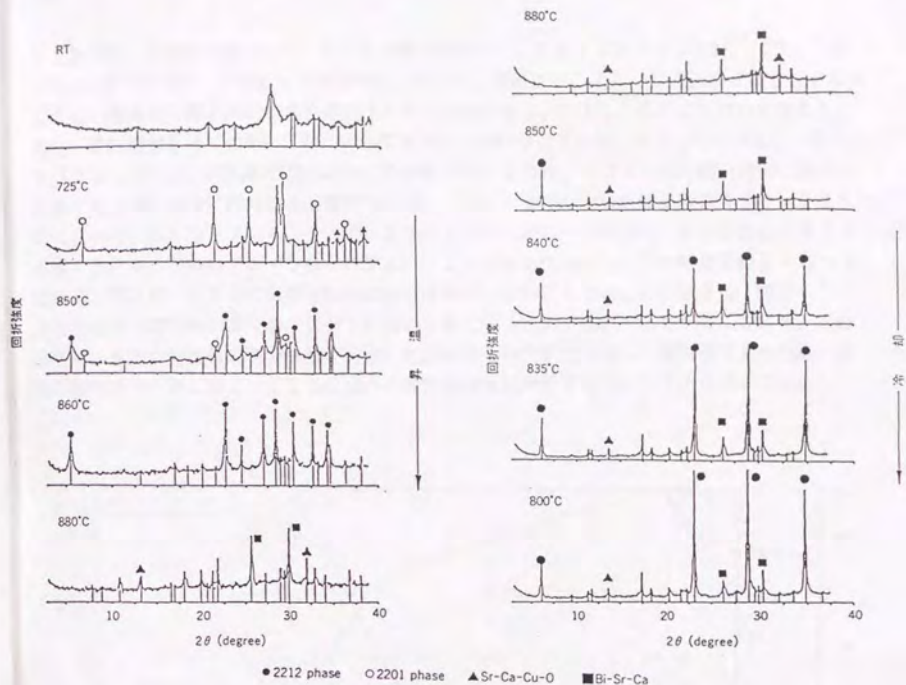


図 2-3-2 Bi₂2212 相厚膜の高温 X 線回折パターン

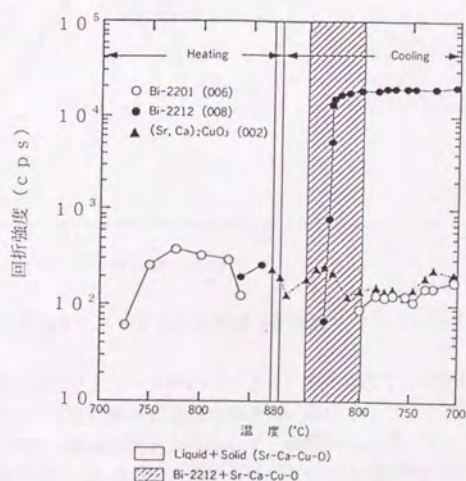


図 2-3-3 高温 X 線回折で観測された主要回折線強度の温度依存性

ここでは、主要回折線として、2201相(006)、2212相(008)、(SrCa)CuO₂相(002)の各ピークを用いた。図より、昇温に伴い700℃付近から2201相が生成し、温度の上昇と共に結晶性が向上することがわかる。しかし、800℃付近になるとこのピークは減少をはじめ。これに伴って2212相が生成するが、870℃で消失し、代わって(SrCa)₂CuO₃相が現われることがわかる。これは、2212相の部分溶解に伴う現象であるが、一般に言われる固相法で作製した2212相の部分溶解温度の880~885℃に比べて、低くなっている。そこで、この870℃でのピークの消失の原因を改めて確認する為、熱天秤-示差熱分析(TG-DTA)による測定を行なった。その結果を図2-3-4に示す。図より、865℃に部分溶解に伴う吸熱ピークが見られる。この結果は、図2-3-3に見られる結晶相の変化が、2212相の分解に伴うものであることを示唆している。この結果は、また、有機酸塩熱分解法で作製した膜は原子の分散性が良く、微粒子であるため、通常の固相法で作製した2212相に比べて部分溶解温度が低下していることも示している。

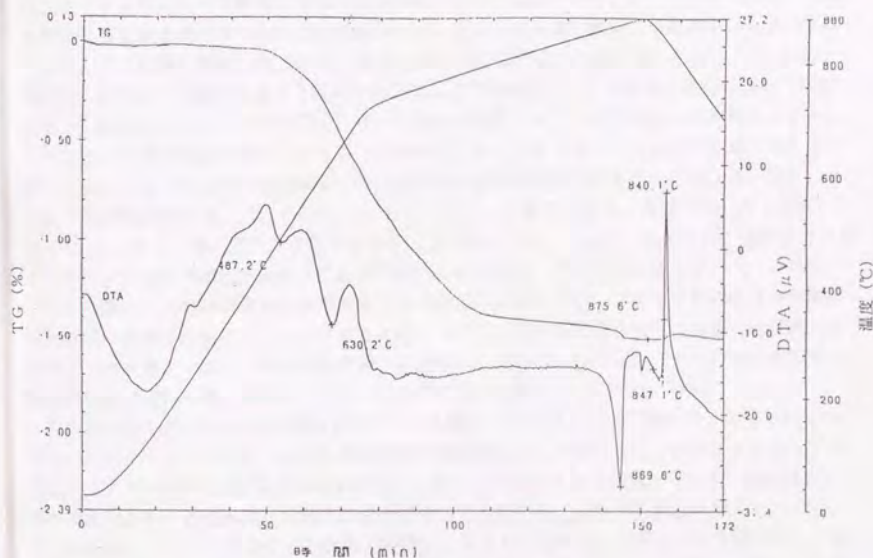


図2-3-4 Bi2212厚膜(仮焼膜)のTG-DTAパターン

冷却過程では、840℃で2212相の(008)面に起因する回折強度は、部分溶解前の100倍近くになる。この回折強度の急激な増大は、晶出した2212相の体積分率が增大するだけではなく、生成した組織が膜表面に体してc軸配向性の強いものであることを示唆している。更に冷却を続けると、800℃付近から再び2201相が現われる。これは、部分溶解時に固相として存在するSr-Ca-Cu-O相とBi-Sr-Ca-O相が凝固時に完全に

2212相へと相変化せず、Bi-Sr-Ca-O相が2201相として析出すること、あるいは、2212相がこの温度では、不安定であり、徐冷によってより安定な2201相に分解したことが原因であると考えられる。

以上のように、この部分熔融-徐冷による熱処理時における反応は、次の4つの段階に分類することができる。

- (1) 前駆体から2201相を経て2212相が生成する温度領域
- (2) 部分熔融状態
- (3) 2212相が晶出する温度領域
- (4) 2212相の成長が終了し、2201相が出現する温度領域

このうち、晶出後の2212相の配向性、不純物の種類と分散状態を決定するのは(2)及び(3)である。そこで、これらの領域について、更に詳細な調査を行なった。

まず、(2)に関して更に詳しい知見を得るため、膜厚40 μ mの仮焼膜を用い、910℃までの昇温過程に於て、高温X線回折測定を行なった結果を図2-3-5に示す。この測定では、2212相に比べて格子定数の小さいSr-Ca-Cu-O相とBi-Sr-Ca-O相に関する相変化を調べることが目的であるため、図2-3-2の測定より高角側の $2\theta=20\sim57^\circ$ での回折を測定した。また、昇温速度を50℃/h、冷却速度を10℃/hとした。図より、先に述べた様に2212相は860℃以上ではそのピークは認められなくなり、代わって30°近辺にメインピークを持つCu-free相と、45°近辺にピークを持つSr-Ca-Cu-O相が出現する。このうち、Cu-free相は900℃近辺まで安定に存在するが、Sr-Ca-Cu-O相は昇温に伴ってその結晶構造は変化することがわかる。即ち、2212相分解直後には、(SrCa)CuO₂:(11)相であるが、高温では(SrCa)₂CuO₃:(21)相、更910℃に至ると(SrCa)O:(10)相となり、結晶中の(SrCa)/Cu比が増大するように変化する。この変化は、この状態に於ては、(SrCa)/Cuの高い化合物が高温安定相であることを示している。また、2212相の部分熔融温度以上では、低温では液相とCu-free相、(11)相が相平衡を保ち、高温では液相、Cu-free相と(21)相が平衡を保つことを示している。しかし、(10)相が出現する程度的高温においては、液相と(10)のみの平衡となる。

これを冷却させた際の高温X線回折パターンを図2-3-6に示す。図より、900℃では、液相、Cu-free相と(21)相の平衡が再び見られ、冷却するにしたがって885℃までは、(21)相が成長することがわかる。しかし、この温度以下では、(21)相は減少し、代わって(11)相が出現し、温度の低下に伴って成長する。860℃近辺に至ると、Cu-free相、(11)相のピーク強度は減少し、2212相のピークが見られる様になり、成長する。これらの結果から、冷却過程に於ても昇温で見られたと同様な相の変化が起こっており、昇温時の逆反応が起こっているといえる。しかし、昇温過程、冷却過程いずれに於ても

(11)相+(21)相の温度領域あるいは(21)相+(10)相の温度領域が見られることから、反応は完全に平衡状態を保ちながら変態を起こしているのではなく、非平衡の状態で行っていることがわかる。また、これらの高温X線回折パターンで見られるSr-Ca-Cu-O相のピークは、いずれの相に於ても(002)面がメインピークであり、通常の粉末X線回折パターンと比べて各面の強度比のバランスが異なっている。測定時のX線の侵入深さから考えて、これらの回折パターンは表面層のみが反映しているものと考えられることから、こ

これらの固相は液相上である特定の結晶面を表面に向けて浮遊している存在状態が想定できる。

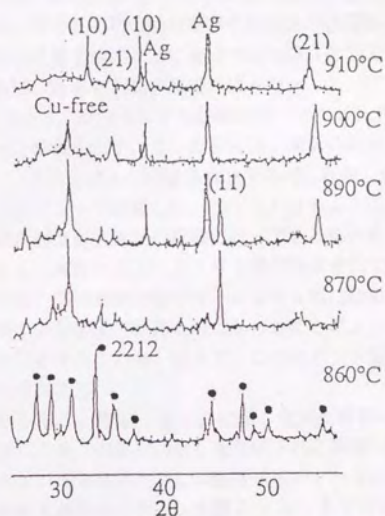


図 2-3-5 Bi₂2₁2 厚膜の昇温過程における高温 X 線回折パターン

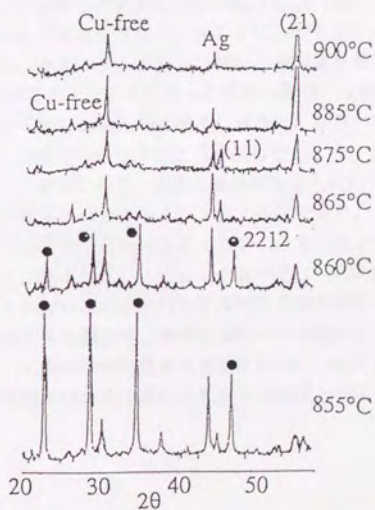


図 2-3-6 Bi₂2₁2 厚膜の冷却過程における高温 X 線回折パターン

前述の様に、高温X線回折法は、高温状態での相の同定及び変化の観察に有用な分析方法である。しかし、この解析からは、存在する相の同定及びその変化の過程は追跡できるものの、その分布状態や深さ方向の変化の状態を観察することはできない。そこで、高温で存在する相の状態を更に詳細に調査する為に、高温の状態の凍結を試みた。

図2-4-1に凝固過程において、所定温度から液体窒素中にクエンチした試料について、SEMによる破面観察を行なった結果を示す。用いた試料は、通常のボックス型焼成炉で300℃/hで900℃まで加熱し、10℃/hで所定温度まで冷却した後、焼成炉から取りだし、迅速に液体窒素中に投入することによって作製した。図からわかるように、890℃及び880℃から取り出した試料は、膜内部は溶融体状の組織になっているものの、表面の結晶性をX線回折法によって測定してみると、表面には主に2201相が形成されている。前述の高温X線回折で観測されたパターンでは、部分溶融状態では、2201相は認められなかったことから、この2201相は、液相が十分な速度で冷却されなかったことによって析出したものであり、高温で存在するものではないと考えられる。従って、このクエンチ速度では当初目的したような、高温相の凍結は難しいと言える。

そこで、クエンチ速度を早める為に、図2-4-2に示した様な縦型の電気炉を用い、試料を銀線で吊りし、所定温度に達した後、銀線を切断し電気炉下部に設置したオイルを入れた容器中に落下させることによるクエンチを試みた。この装置を用いて、900℃からクエンチした試料のX線回折パターンと高温X線回折パターンを図2-4-3で比較した。図より、この方法でクエンチを行なった試料のX線回折パターンは、高温X線回折法の場合と良い一致を示しており、クエンチが十分に行なわれたことを表している。この方法を用いて組織の凍結を行ない、SEM及びEDXによって分析した結果について以下に述べる。

この装置を用い、300℃/hで昇温を行ない、880℃、890℃、900℃、905℃に到達した時点で10分保持し、クエンチを行なった試料の表面をSEMで観察した結果を図2-4-4に示す。880℃からクエンチを行なった試料の場合、4種類の相が確認される。即ち、2種類の針状結晶（大きく暗い結晶と細く明るい結晶）、小さい粒状の結晶及び液相が凍結されたものである。これらの組成をEDXにより分析したところ、大きく暗い針状結晶は、 $\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=27:21:52$ であり、高温X線回折で見られた(11)相に相当する。細く明るい針状結晶は、 $\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=13:53:33$ であり、(21)相であり、また、小さい粒状の結晶は、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}=36:37:26$ (Bi-free相)と確認された。液相の組成は、 $\text{Bi}:(\text{SrCa}):\text{Cu}:\text{Ag}=2.0:2.4:1.8:0.1$ であった。出発原料には、銀が入っていないにもかかわらず液相から銀が検出されたことは興味深いものであり、部分溶融後、基板である銀より、液相に銀原子の拡散が有ることを示すものである。この試料を、XPSを用いて表面の銀の量を定量した結果について図2-4-5に示す。これによっても表面には銀が確認され、その量は、EDXの結果と良く一致している。

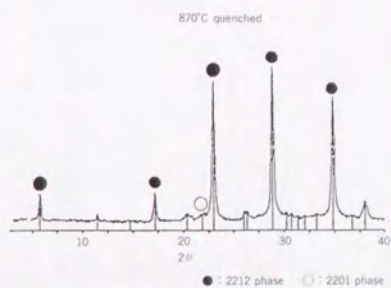
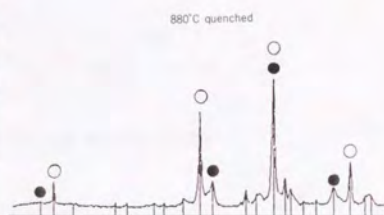
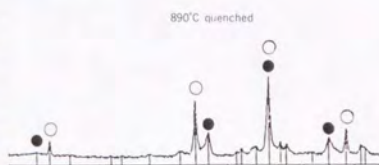


図 2-4-1 液体窒素クエンチ試料のSEM及びXRDパターン

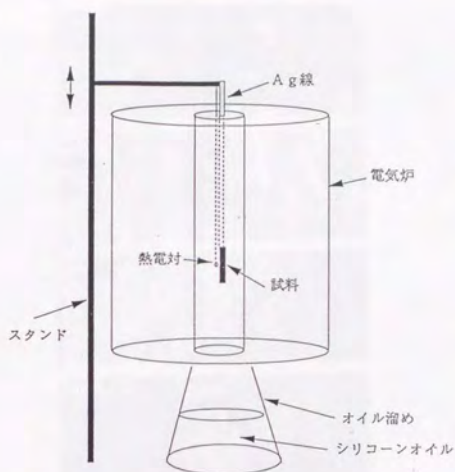


図 2-4-2 オイルクエンチ用縦型電気炉の概念図

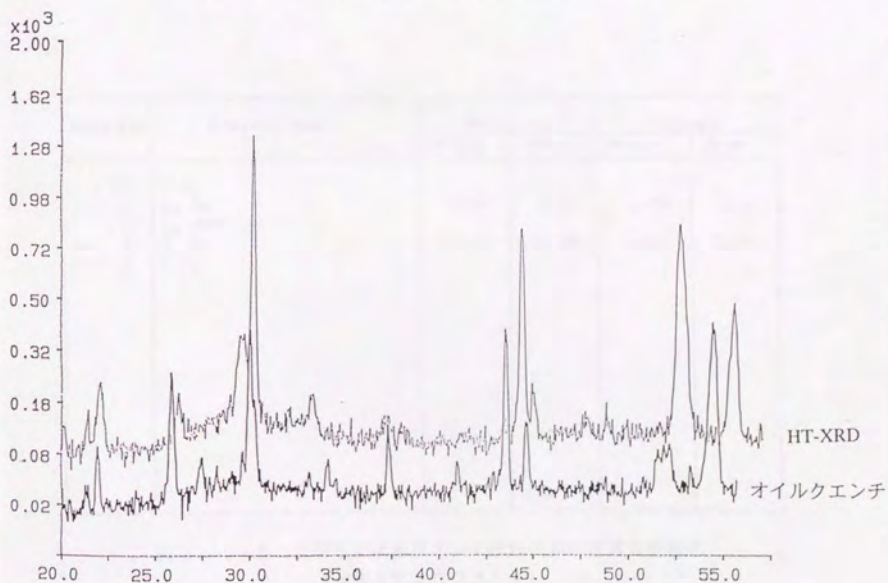


図 2-4-3 高温 X 線パターンとオイルクエンチ試料の XRD パターンの比較

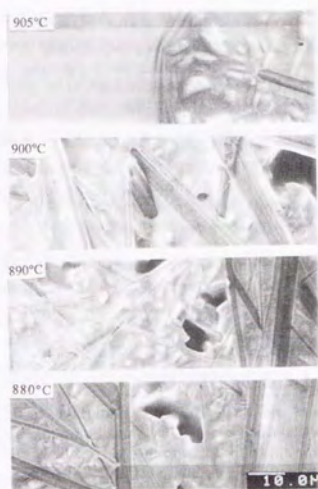


図 2-4-4 昇温過程でオイルクエンチしたBi2212/Ag厚膜の表面組織

Scan No.	Element Name	Relative		Standard	
		Height	Area	Height	Area
50	Wide				
* 2	Ag 3d	4.24	5.14	.09	.11
3	Ag MNM				
** 8	Bi 4f	95.76	94.86	2.00	2.00
9	C 1s				

図 2-4-5 XPSによるクエンチ試料表面の定量分析結果
(880℃よりクエンチ)

先の図2-4-4からわかる様に、クエンチ温度の上昇に伴って(11)相/(21)相の比は小さくなってゆき、900℃に至ると(11)相はほとんど見られなくなる。905℃からクエンチした場合は、液相の領域が広がり、黒い粒状の結晶が確認された。これは、 $Sr:Ca:Cu=2:94:1$ の組成を持ち、高温X線回折で認められた(10)相であった。

880℃及び900℃からクエンチした試料の断面をSEM観察した結果を図2-4-6に示す。これは、エポキシに試料を埋め込み、 Al_2O_3 粉末を用いて研磨することによって作製した研磨面を観察したものである。図より、いずれのクエンチ温度に於ても、表面に比べて膜内部は固相の量が少なく、液相の領域がかなりの量を占めていることがわかる。固相は認められるが、液相のなかに浮いた様な状態となっている。このことは、部分熔融状態に於ては、固相は液相の表面に浮かぶ様に優先的に存在していることを示している。この試料は、吊るして作製していることから、この現象は液相の表面張力によるものと推察される。

これらの写真の結果を表にまとめたものを表2-4-1に示す。表中の○の数は、その結晶の存在量を示すものである。この表からも、Cu-free相は部分熔融直後に生成し比較的高温まで安定に存在するが、昇温に伴ってその量は減少すること、Bi-free相は、低温では、Cu比の多い(11)相が生成するが、昇温に伴ってCu比は減少し、高温では(10)相となることがわかる。このことは、先に述べた高温X線回折の結果と非常に良く一致するものである。

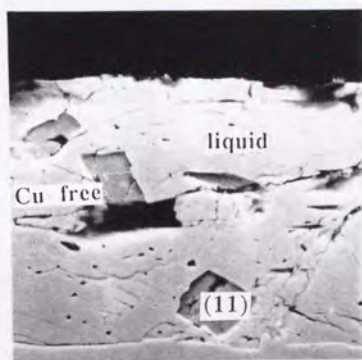


図2-4-6 880℃からオイルクエンチしたBi2212厚膜の断面SEM写真

表 2-4-1 昇温過程におけるオイルクエンチ試料のEDX分析結果

	880°C		890°C		900°C		905°C	
	Surface Cross section		Surface Cross section		Surface Cross section		Surface Cross section	
Bi(SrCa)2Oy	○○○	—	○○○	○	○○	○	○	○
(SrCa)CuO2	○○○	○○	○	○	—	○	—	—
(SrCa)2CuO3	○	—	○○	○○	○○○	○○	○	○
(CaSr)O	—	—	—	—	—	—	○	—
Liquid	○	○○	○	○○	○	○○	○○	○○○

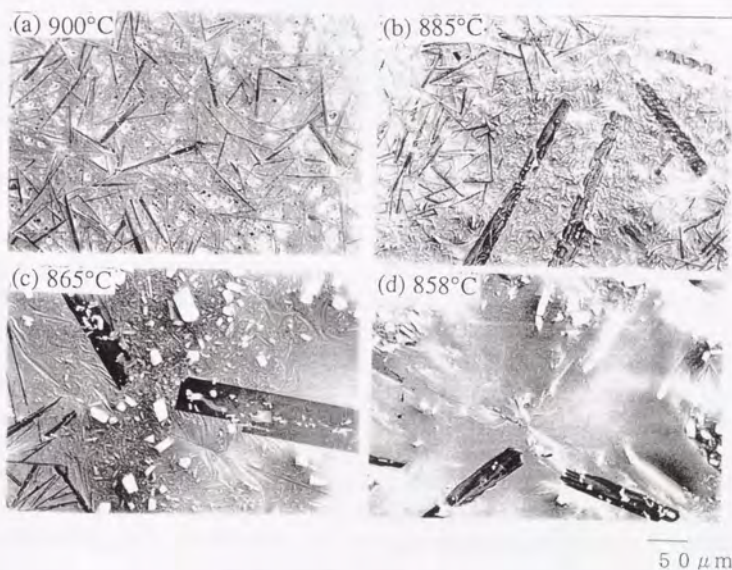


図 2-4-7 冷却過程でオイルクエンチしたBi2212/Ag厚膜の表面組織

次に、冷却過程における組織の変化を同様の方法で調査した。試料の作製は、 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で 900°C まで昇温し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で冷却させ、 885°C 、 870°C 、 865°C 、 860°C 、 858°C 及び 856°C に達した時点でクエンチを行なった。図2-4-7には、このうち 900°C 、 885°C 、 865°C 、 858°C からクエンチしたサンプルの表面モフォロジーを示す。 900°C では、ほとんどが細い針状結晶の(21)相に覆われており、少量のCu-free相が白い粒状の結晶として認められる。これに対して、 885°C まで冷却した試料については、これに加えて、大きな針状の(11)相が生成していることがわかる。この(11)相を囲む様に小さい波の様に生成しているものは、EDX分析の結果、Cu-free相であった。更に、この写真から、(11)相+Cu-free相の領域は、(21)相が消失した領域に生成しており、この2つの領域は、比較的明瞭に分離していることが観察される。このことから、この反応過程において、Cu-free相は高温では(21)相と平衡し、低温では(11)相と平衡していると考えられる。しかし、系全体に於ては、高温X線回折の結果から推定したとおり、非平衡反応でありサンプル全体で均一に進行する訳では無い。

これらの結晶は、温度の低下に伴って、徐々に結晶成長して行くが、写真(c)で見られる様に、 865°C に至るとこれらの固相が減少し始める。また、写真でCu-free相、(11)相を囲む様にして形成されている液相の暗い部分は、高温から認められた液相に比べてSr比の高い液相で有る。即ち、この温度での液相組成は、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}:\text{Ag}=32:23:12:27:6$ であったのに対して、この暗い部分は、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}:\text{Ag}=26:39:12:18:5$ であった。これより低温では、2212相の晶出温度に至るまで、徐々に固相の量が減少してゆき、このような組成の異なる液相が、固相を取り囲んで観察された。このことは、液相に浮かんだ状態で存在する固相は、2212相の晶出温度近辺で、一旦液相にもどることを示唆しているもので、一般の包晶反応とは反応機構が異なることが考えられる。

更に温度を下げ、 858°C に至ると、その表面モフォロジーは一変する。即ち、写真(d)で見られる様に、液相であったマトリックスが凝固し、表面全体が平板状の結晶で覆われ、それまで液相上に認められたCu-free相、(11)相、(21)相は、大きく粒成長した(11)相を除いて、その数が激減している。この平板状の結晶は、EDX及びXRDの結果から、c軸配向した2212相であり、組成は $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=30:27:14:31$ であった。このクエンチ試料で見られた様に、2212相がわずかな温度範囲の間で表面層を覆うような相変化は、高温X線回折で観測された2212相ピークの急激な増加と良く一致している。また、凝固後の2212相からは、液相で見られた銀は認められなかった。

このように、2212相の凝固速度は非常に速く、上記の観察からは2212相の生成メカニズム及び核生成サイトの特定は難しかった。また、液相の際に検出された銀は、2212相から認められなかったばかりでなく、銀の粒子としても検出されていない。そこで、これらの疑問点を調査するため、断面をSEMにより観察した。その結果を図2-4-8に示す。これらは、それぞれ 885°C 、 870°C 、 858°C 及び 856°C からクエンチしたサンプルの断面である。ここで見られるサンプルのクラックは、観察用試料を作製する際、エポキシ樹脂に埋め込み、研磨する際に入ったものであり、クエンチの際に導入されたものではない。図のなかで、(a)及び(b)は、部分熔融状態の断面であり、マトリックスは液相である。これらの写真からも、 $(\text{SrCa})-\text{Cu}-\text{O}$ 及びCu-free相の数は、表面から観察した場合に比べて極めて少なく、固相は液相の表面に浮かび、液相内部はかなり均一になっていることが

わかる。しかし、この状態でも、表面から観察した際に大きく粒成長した(11)相に関しては、(c)に見られるように液相全体を横切る様に成長している。写真(d)は、表面は平板状の2212相で全面が覆われているが、内部では、2212相の成長が始まったばかりであるところを捕えている。この写真から明らかに、2212相はの凝固は表面から優先的に起こり、続いて液相内部及び銀基板-液相界面に及ぶことが示されている。

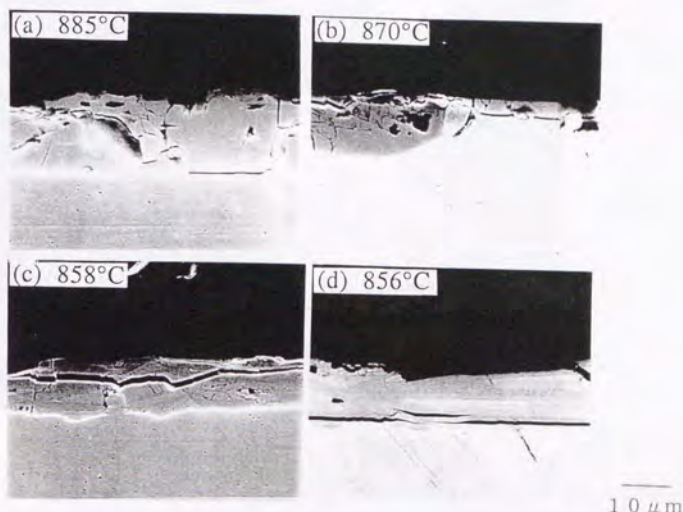


図2-4-8 冷却過程でオイルクエンチしたBi2212厚膜の断面SEM写真

858℃からクエンチした試料の高倍率のSEM写真を図2-4-9に示す。この写真において、Aの部分は液相をcの部分は2212相を示している。各々の組成は、表2-4-2に示した通りである。写真からわかる様に、2212相は明るいBで示された層で囲まれており、この層と液相の界面にはさらに明るい粒状の相が析出している。この2212相を囲む薄いB相は、表に示された通り、他の部分に比べてBiリッチな相である。この層は、2212相のグロスフロントにあることから、Bi濃度が2212相に比べて高い液相から2212相が晶出する際、2212相が液相と平衡を保つ為に生成した相であると推察される。即ち、液相から2212相が生成する際、余剰のBiを液相中に排出しながら成長するが、Biが液相中に拡散する速度に比べ2212相の成長速度が速いため、この両者の界面にBiリッチな層が形成されたのではないかと推定される。また、この写真は、Biの移動ばかりではなく、先に述べた銀に対する回答も示している。2212相を取り囲むBと液相との界面に見られる明るい粒状の物質は、EDX分析の結果、銀の粒子であることがわかった。また、液相中に見られる小さく明るい粒も銀であった。この写真においても2212相中には銀は認められていない。これらの結果は、先のBiの場合と同様に、2212相が成長する際に液相中に吐き出される銀が液相の溶解限界を越えた為に晶出したものと考えられる。このことは、部分溶融時に液相

に拡散した銀は、凝固の際に吐き出され、2 2 1 2 相結晶粒界に銀粒子を形成することを示しており、作製した高配向膜の内部に時折見られる銀粒子は、このようにして生成されたものと考えられる。

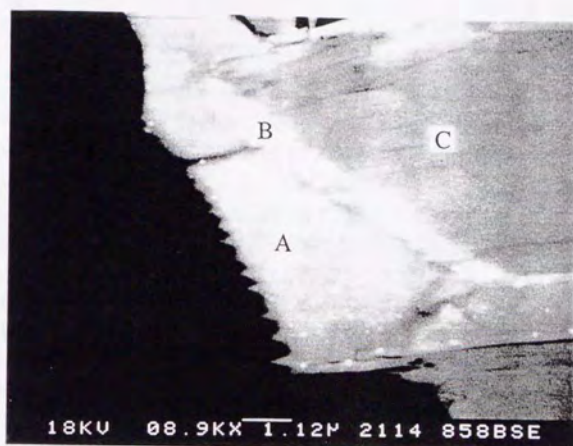


図 2-4-9 858℃からクエンチした試料で観察されたBi₂2₁2結晶の成長端

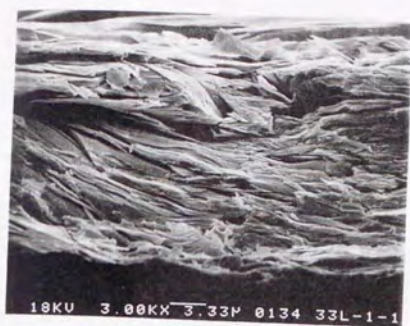
表 2-4-2 図 2-4-9 の各点におけるEDX結果

位置	Bi	Sr	Ca	Cu	Ag
A	33	19	14	29	5
B	38	20	12	26	4
C	30	23	14	33	0

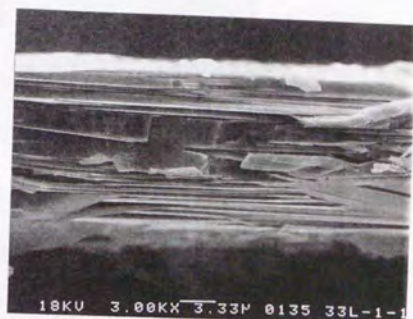
(a t %)

上述のように、Bi系2212相の部分溶融-凝固反応は非平衡反応であり、その反応時の相の変化は、徐冷の条件によって異なることが考えられる。そこで、有機酸塩熱分解法で作製したテープを用い、 890°C からの冷却速度を $6^\circ\text{C}/\text{h} \sim 300^\circ\text{C}/\text{h}$ と変化させ、その組織を観察した。図2-5-1に冷却速度を $12^\circ\text{C}/\text{h}$ あるいは $300^\circ\text{C}/\text{h}$ とし、 $830^\circ\text{C}/\text{h}$ から急冷した膜の破断面のSEM写真を示す。X線回折によれば、両者ともc軸配向性を示しているが、図から判るとおり内部の粒の配向性は異なり、冷却速度が遅いほど優れた配向性を持つ組織となる。図2-5-2に冷却速度を $6^\circ\text{C}/\text{h}$ から $60^\circ\text{C}/\text{h}$ とした場合の膜の表面のSEM写真を示す。写真で針状に膜表面に析出している結晶は、前項で述べた Sr-Ca-Cu-O 系結晶のうち(11)相及び(21)相である。また、下地の平板状の結晶は、2212相である。図より、冷却速度が遅くなるに従い、針状結晶が小さくなることが判る。これらにことは、冷却速度が、2212結晶のは配向性を支配するだけでなく、前章で述べた2212相が凝固する近辺の温度での、固相の液相へのとけ込みに影響を及ぼしていることを示唆するものである。

このことを調査するために、高温X線回折法及びオイルクエンチ法を用い、相の変化に及ぼす冷却速度の影響を調査した。図2-5-3に、 900°C から冷却速度 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ で冷却し、 885°C 、 870°C 、 865°C 、 860°C 、 858°C および 856°C からクエンチした試料の表面のSEM写真を示す。 885°C からクエンチした試料においては、細い針状の(21)相が液相上に均一に分散していることがわかる。温度を低下させると、 870°C クエンチ試料にみられる様に(21)相は部分的に消失し、この領域ではこれに代わって、長方形の(11)相と白い粒状の Cu-free 相が生成する。この2つの領域は、完全に分離しているように見受けられ、これは前項で述べた $10^\circ\text{C}/\text{h}$ の冷却の場合と同様な組織となっている。 860°C からクエンチした試料では、(11)相と Cu-free 相を含む領域が広がり、結晶も成長していることが判る。このことは、(11)相と Cu-free 相は相平衡を保っており、この安定温度領域は(21)相の安定温度領域よりも低温であることを示すものである。しかし、 858°C クエンチ試料に見られるように、2212相の晶出温度に近づくことこれらの結晶の数は減少する。EDXの結果より、この写真で見られる右上部の細かい固相のない部分では、2212相が析出しており、左半分の針状の(21)相が見られる領域では、未だ液相が残っていることが判った。この結果は、固相の減少は、2212相が凝固し始めた領域で著しいことを示すものである。 856°C に至ると表面モフォロジーは大きく変化し、表面は2212相結晶で覆われる。この温度では、大きく粒成長した(11)および Cu-free 相をのぞいては、 858°C で見られた(21)相のような固相は、ほとんど認められないことがわかる。これらの結果から、液相中に存在する固相は、2212相がBi濃度の高い液相から凝固し、成長する過程で液相の組成の変化を補償するために液相に融解するのではないかと推察される。



5°C/min



0.2°C/min

図 2-5-1 Bi₂2212/Ag 厚膜の断面組織に及ぼす冷却速度の影響



1°C/min



0.3°C/min



0.1°C/min

図 2-5-2 Bi₂2212/Ag 厚膜の表面組織に及ぼす冷却速度の影響

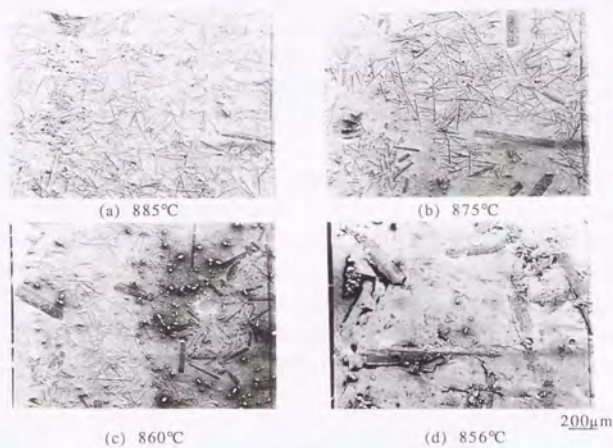


図2-5-3 5°C/hで冷却したBi₂2212厚膜の表面組織

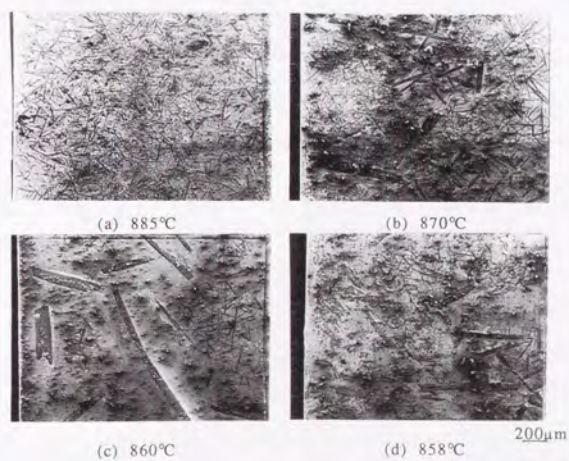


図2-5-4 20°C/hで冷却したBi₂2212厚膜の表面組織

次に、冷却速度を20℃/hとし、885℃、870℃、865℃、862℃、860℃および858℃からオイルクエンチを行った。その表面をSEMで観察した結果を図2-5-4に示す。885℃からクエンチした試料のモフォロジーは、5℃/hで冷却した場合と同様、(21)相で覆われている。しかし、結晶の大きさは、5℃/hの場合に比べて小さくなっていることが判る。温度の低下に伴って、(21)相が消失し、(11)相+Cu-free相の領域が形成されることは5℃/hの場合と同様であるが、これら2つの領域は、明瞭に分かれていない。さらに温度を下げ、860℃近辺に至ると、(11)相及びCu-free相が著しく成長する。特に、5℃/hで冷却した際の同温度のモフォロジーに比べると、(11)相の結晶の大きさが著しく大きい。これより、2℃低い858℃からクエンチした試料においては、2212相が覆っている。しかし、その表面モフォロジーは、5℃/hで冷却した試料に比べて異なっており、表面には大きい(11)相だけではなく、小さい(11)相及び(21)層までも残留している。これらの結果は、20℃/hと言う冷却速度では、さきの5℃/hでの冷却の際に起こったと同様なSr-Ca-Cu-O相の相変化と、2212相の凝固に伴う固相の液相への溶け込みが、起こらなかったことを示唆するものである。すなわち、この冷却速度では、元来非平衡であるこの冷却過程での反応の平衡が大きく崩れたために、本来、固相へとけ込むべき固相が、液相中に取り残され、表面モフォロジーが悪くなったものと考えられる。

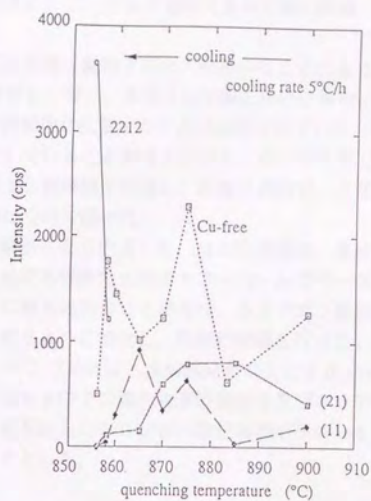
表2-5-1 液相の組成と冷却速度の関係

冷却速度	クエンチ温度	観察	Bi	Sr	Ca	Cu	Ag
5℃/h	885℃	表面	31	27	12	27	3
		断面	31	20	11	32	5
	858℃	表面	33	21	11	30	6
		断面	32	20	11	30	5
10℃/h	885℃	表面	32	26	12	26	4
		断面	34	21	12	28	5
	858℃	表面	34	23	12	27	5
		断面	33	19	14	29	5
20℃/h	885℃	表面	32	26	12	26	3
		断面	32	22	12	27	7
	860℃	表面	33	22	13	27	5
		断面	35	20	13	26	6

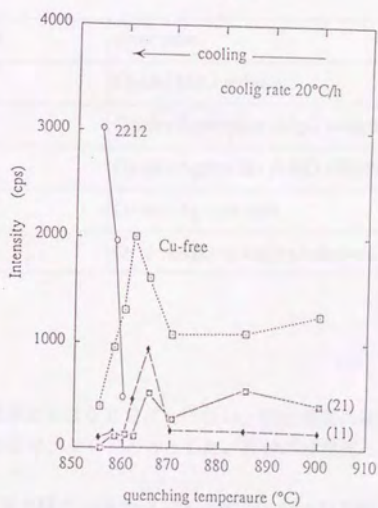
このように、冷却速度が異なることは、熱処理中における液相としての存在時間に差異があるばかりではなく、固相の相変化にも違いが生ずることが判った。このような場合、液相の組成にも差異があることが考えられたため、クエンチ試料の液相部分の組成をEDXで調査した。その結果を表2-5-1に示す。ここでは、十分に融液が存在する885℃と2212相の凝固が始まった温度(5℃/h、10℃/hでは858℃、20℃/hでは860℃)からクエンチした試料について測定を行った。いずれの温度においても885℃では、表面と内部とでSr量およびCu量に差異が見られる。表面では、内部にくらべてSrリッチ、Cuプアの組成となっている。凝固温度近辺に至ると、表面と内部との組成差は小さくなるが、それは、5℃/hの場合で最も近くなる。また、凝固した2212相の組成は、Bi: Sr: Ca: Cu = 30: 27: 14: 31であり、いずれの冷却速度においても、液相の組成はBiリッチ、アルカリ土類プアだが、Cuの組成に関する限り、冷却速度の違いが、2212相のCu組成に近づいていることがわかる。これは、冷却速度の違いが、液相内での元素の拡散が十分に起こり、液相の表面近辺に存在する固相が相変化を起こすことが可能になることから、全体に均一な液相となり、2212相の凝固反応の際に結晶粒が大きく成長することができるものと考えられる。

つぎに、これらクエンチ試料の結晶相を定量する目的で、X線回折法により測定を行った結果を図2-5-5にまとめた。(a)より、900℃では、(21)相とCu-free相がメインフェーズであり、わずかに(11)相が認められる。(21)相は、880℃近辺まで成長するが、さらに温度の低下に伴って単調に減少する。これとは逆に、Cu-free相と(11)相は、のピークは増大し始め875℃近辺で最大値をとるが、これも冷却に伴って減少する。他方、冷却速度の速い(b)では、ピークハイトが870℃付近までほとんど変化しないことから、(21)相から(11)相への相変化が十分起こっていないことがわかる。

(11)相及びCu-free相のピークハイトが最大をとる温度は、5℃/hの場合より10℃低い865℃である。すなわち、冷却速度の速いものは、相変化が低温にシフトし、これが不十分な状態で2212相の凝固が起こることを意味するものと考えられる。以上のX線回折の結果は、SEM観察結果とよく一致しており、これまでに述べたような相変化が、ある一定の領域に限られたものではなく試料全体に及んでいることを示している。



(a)



(b)

図2-5-5 冷却過程でクエンチしたBi₂2₁2/Ag厚膜のX線回折結果のまとめ

2-6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の反応過程に及ぼす銀の影響

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 相は、部分熔融-凝固プロセスを用いることによって、配向性の良い厚膜を基板上に形成することができる。特に、基板として銀を用いた場合、前述のように、部分熔融している際に、基板の銀が液相中に拡散することが確認されている。従って、この反応において、基板は重要な役割を果たしていることが考えられる。そこで本章では、基板に銀及び MgO を用い、銀を添加した 2212 相厚膜を作成し、高温 X 線回折、SEM 観察を行うことによって反応の違いと基板の役割について調べた。

試料は、有機酸塩熱分解法により作成した。 MgO 基板は、多結晶基板を用い、厚膜は、これにあらかじめ熱分解させた有機酸塩の粉末をアルコールでペースト状にして、塗布することによって作成した。膜中に銀を添加させる場合は、ネオデカン酸銀あるいは銀粉末を $\text{Bi}/\text{Ag} = 2.0/0.15$ となるように混合し、同様に成膜を行った。本章で用いたサンプルを表 2-6-1 にまとめた。サンプル A は、多結晶 MgO 上に $60\text{ }\mu\text{m}$ の酸化物層が形成されている。サンプル B および C は MgO 上の酸化物層に銀粉末及びネオデカン酸銀として銀を添加してある。サンプル D は、銀基板上に $50\text{ }\mu\text{m}$ の酸化物層が形成しており、この酸化物層に銀を添加したものをサンプル E とした。

表 2-6-1 実験に用いた試料一覧

sample name	composite
sample-A	Oxide/ MgO substrate
sample-B	Oxide+Ag octylate / MgO substrate
sample-C	Oxide+Ag powder / MgO substrate
sample-D	Oxide / Ag substrate
sample-E	Oxide+Ag octylate / Ag substrate

高温 X 線回折は、昇温速度を $300^\circ\text{C}/\text{h}$ で行い、所定温度に達した時点で 5 分間保持し、測定した。また、冷却速度は、 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。部分熔融温度と凝固温度は、TG-DTA を用いて測定を行った。

昇温過程の DTA の結果を図 2-6-1 にまとめた。 MgO 基板上に成膜した試料では、各々 2 つの吸熱ピークが見られる。ここで低温側は、反応の中間生成物とした得られる $\text{Bi}-\text{Cu}-\text{O}$ 相の熔融であり、高温側の吸熱ピークは 2212 の部分熔融温度であると考えられる。この部分熔融温度は、銀を添加することによって低下することがわかる。銀粉末は、部分熔融温度の低下に対して有機酸塩よりも有効である。これらに対して、銀基板上の 2212 相 (サンプル D) は、吸熱ピークは 1 つであり、部分熔融温度は MgO 基板の場合と比べると約 20°C

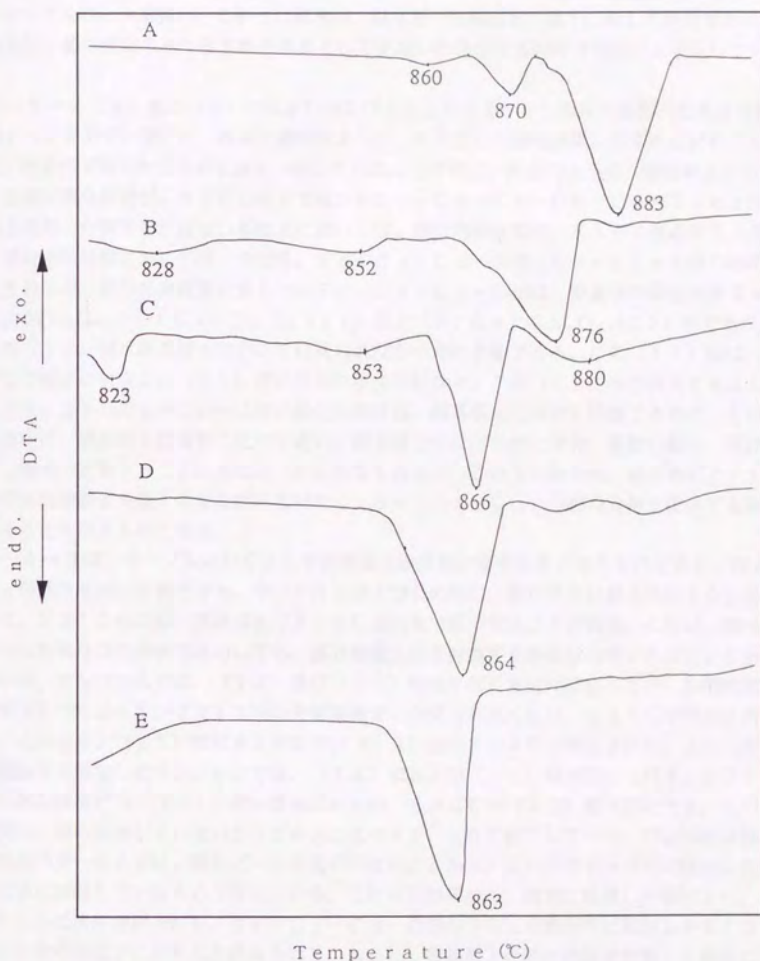


図2-6-1 各試料の昇温過程におけるD T Aピーク

A : Oxide/MgO、B : Oxide+Ag octylate/MgO、C : Oxide+Ag powder/MgO

D : Oxide/Ag、E : Oxide+Ag octylate/Ag

低温にシフトしている。サンプルDに銀を加えたサンプルEでは、2212相の部分熔融温度は、サンプルDと大差無い。これらの結果は、銀は部分熔融温度の低下に対して有効であり、この効果は、銀の添加のみならず銀を基板として使用した場合でも同様であることを示している。

図2-6-2 (a) 及び (b) にMgOおよびAg上の2212化合物の典型的な高温X線回折パターンを示す。図より、高温X線回折より得られた部分熔融温度は、いずれの試料においても、熱分析で得られたものと良く一致していることが判る。前述のように、銀基板上では、2212相は部分熔融が、870℃以下で起こりSr-Ca-Cu-O相とCu-free相の固相と液相に分解する。MgO基板上においては、部分熔融温度は、880℃近辺まで上昇する。部分熔融状態においては、やはり、Sr-Ca-Cu-O相とCu-free相の固相が形成されるが、部分熔融直後に見られるSr-Ca-Cu-O相は、銀基板の場合と異なっている。これらは、(SrCa)CuO₂ (11) 相と (SrCa)Cu₂O₃ (12) 相であり、このうち (12) 相は銀基板上においては見られなかった化合物である。この (12) 相は、910℃で完全に消失し、(21) 相が見られるようになる。この (12) 相の消失する以上の温度では、Sr-Ca-Cu-O相の変化の順序は、銀基板上の場合と同様であるが、その分解の速度は、銀基板上の場合に比べて遅い。銀基板上で反応させた場合、基板の銀は、部分熔融時に液相へ拡散することは先に述べたとおりであるが、これらの結果は、銀元素が2212相の部分熔融温度を低下させるだけでなく、Sr-Ca-Cu-O相の分解も促進する働きもあることを示すものである。

図2-6-3は、サンプルAからEまでの高温X線回折に結果をまとめたものである。図より、MgO基板を用いた場合でも、サンプルBおよびCの様に、酸化物中に銀を添加することによって、2212相の部分熔融温度は870℃近辺まで低下することが判る。これは、銀はどのような形態及び化合物で添加しても、部分熔融反応を促進する効果は同様であることを意味している。サンプルAでは、(12) 及び (11) 相はかなり安定に存在したが、有機酸銀を添加することによって、2212相の分解直後で見られなくなり、880℃で完全に消失する。このとき、(21) 相は870℃で、(10) 相は900℃で検出された。これに対して、銀粉末を添加したサンプルCでは、(12) 相および (11) 相は認められず、2212相の分解の直後には、(21) 相が直接認められ、890℃で(10) 相に変化する。この分解温度は、銀の添加していないサンプルAに比べると、50℃低下している。部分熔融状態では、回折パターン上では、銀のピークは見られないことから、これらのサンプルに添加した銀は、完全に溶解しているものと考えられる。これらの結果から、液相に拡散した銀により、液相中のCuの溶解度が上がり、Sr-Ca-Cu-O相からCuが液相中に拡散しやすくなり、この分解が促進されたものと考えられる。しかし、銀基板上に酸化膜を作製した場合には、銀の添加の効果は小さく、部分熔融点の低下及びSr-Ca-Cu-O相の分解に対して僅かに効果が認められたのみであった。このことは、液相に対する銀の溶解限界があり、これ以上に銀を添加しても反応の促進に寄与しないことを示唆するものと考えられる。

(a)

(b)

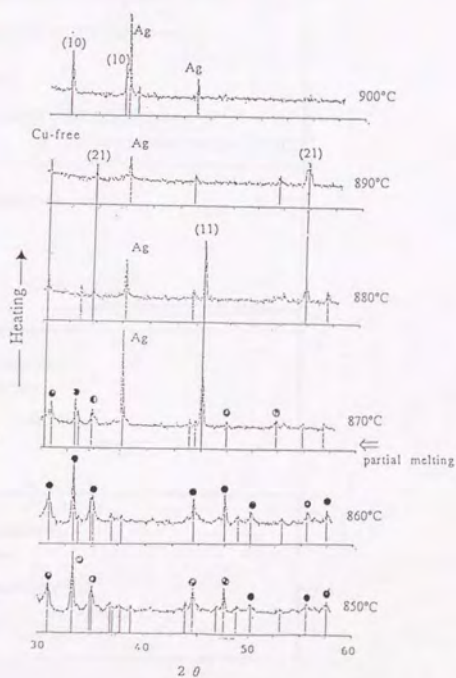
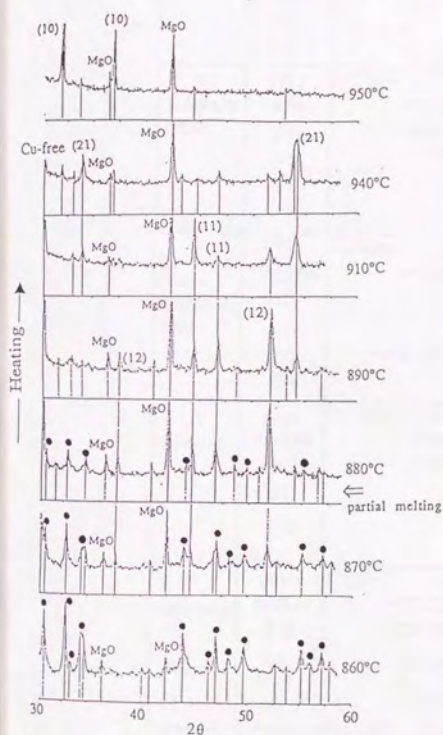


図2-6-2 MgO基板とAg基板上での高温X線パターンの比較

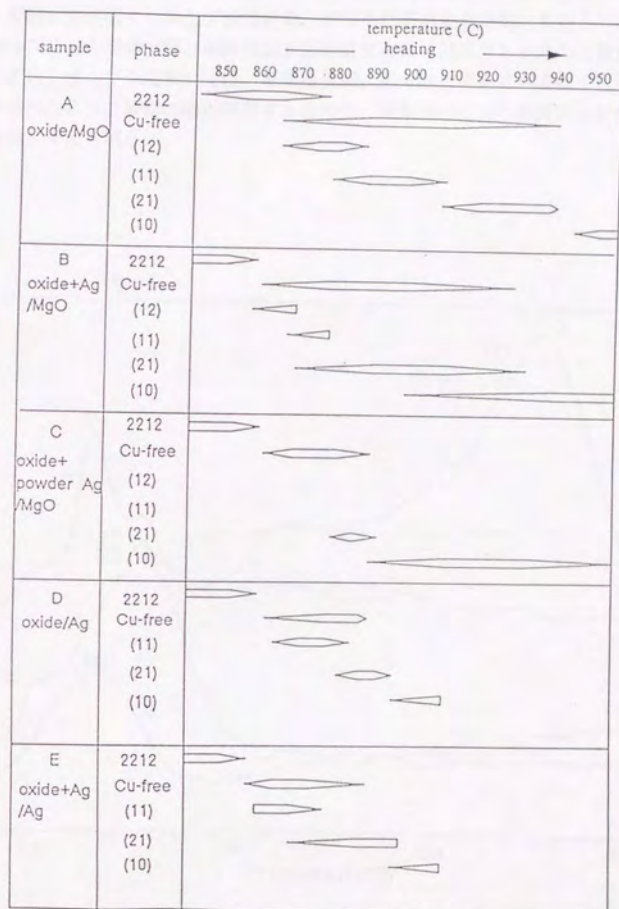


図 2-6-3 B i 2 2 1 2 相の部分溶融後に存在する結晶相の温度上昇に伴う推移

図2-6-4にサンプルA、C、D及びEの冷却過程におけるDTAの結果を示す。この図における、発熱ピークは凝固に起因するものである。試料のうち最も高い部分熔融温度を持つサンプルAは、凝固温度も最も高く、875℃である。これに対して、銀と接触している他のサンプルは、凝固温度が低く、サンプルC、D、Eでそれぞれ842℃、845℃、843℃であった。サンプルAの場合、部分熔融温度が凝固温度とほぼ同じであったのに対して、これら銀と接触しているサンプルにおいては、凝固温度は、部分熔融点に比べて低くなっている。これは、先に述べたように液相に銀が存在するために、液相中のCuの濃度が上がり、凝固点が低下したものと考えられる。

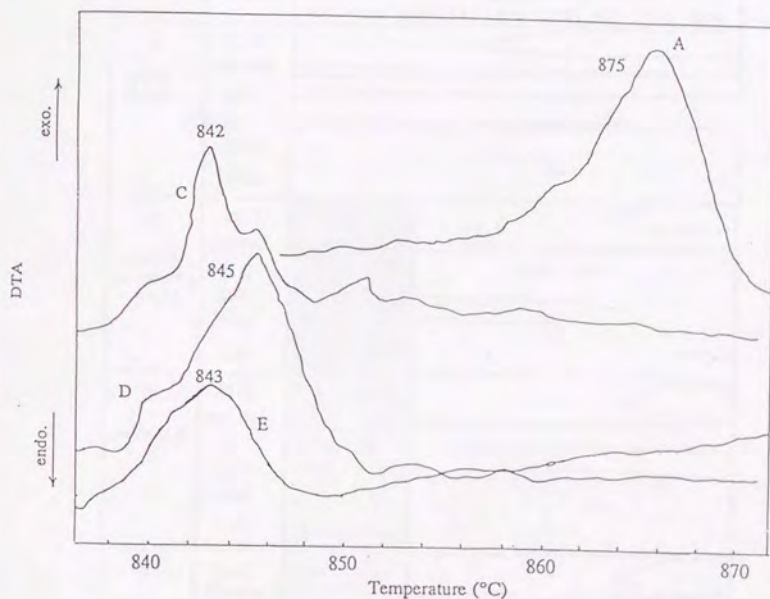


図2-6-4 各試料の冷却過程におけるDTAピーク
(図中の試料番号は表2-6-1に同じ)

図2-6-5には冷却過程における高温X線回折の結果をまとめた。本実験では、実用的な部分熔融プロセスにおける熱処理パターンに高温X線回折の測定条件を近づけるため、最高温度を2212相の部分熔融温度より30℃高温と設定した。サンプルAでは、Sr-Ca-Cu-O相としては、(21)相と(11)相のみが見られ、昇温過程で見られた(12)相は認められなかった。酸化物層にAgが含まれるとき、高温では(10)相と(21)相が見られ、これらの消失とともに、低温相である(11)相が、870℃近辺になって出現した。2212相は、850℃近辺で凝固し、急激に成長する。これらの凝固温度は、熱分析で得られた発熱温度と良く一致している。

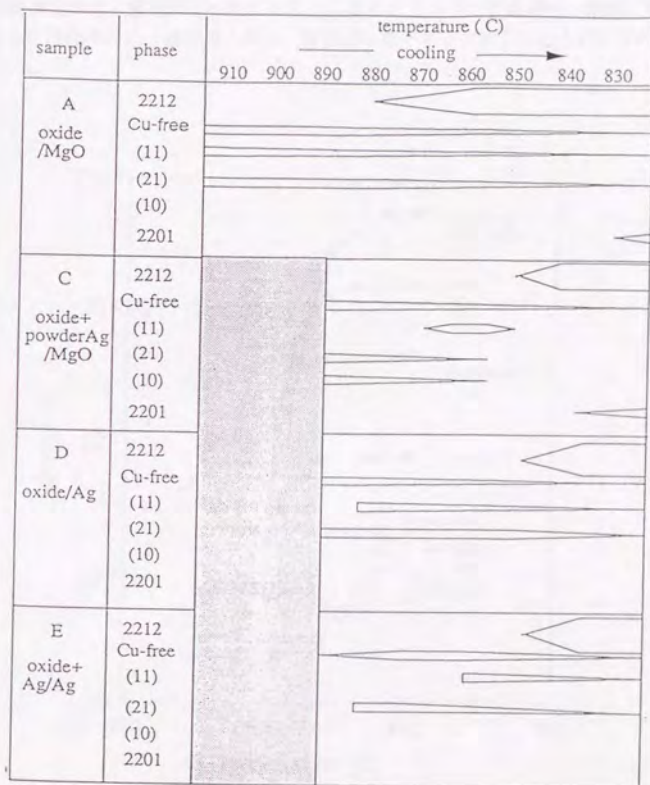


図2-6-5 B i 2 2 1 2相の部分熔融後に存在する結晶相の冷却に伴う推移

凝固点近辺の2212相の成長の状態を詳細に見るために、2212相(006)のピークと2201相(008)のピークの強度の温度による変化を図2-6-6に示した。銀と接触のないサンプルAでは、2212相は、880℃から検出され始め、840℃近辺まで徐々に成長する。これに対し、膜中に銀を含んだサンプルCでは、2212相の生成する温度は、約35℃低下し、冷却とともに急激に成長する。基板に銀を用いたサンプルDとEでは、2212相の生成温度はサンプルCよりさらに低下するだけでなく、(006)ピーク強度は著しく高くなる。これは、Ag基板上に生成した2212相のc軸配向性は、MgOの場合に比べて良いことを示しており、MgO上では、銀を添加しても銀基板の場合よりも配向性が上がらないことを示している。また、サンプルDとEを比較すると、銀基板を用い、さらに膜中に銀を添加したEの方が、凝固点も低く、配向性も増していることが判る。このことは、液相中に溶解する銀の濃度限界は、基板から拡散する以上にあり、サンプルEの場合、過剰に添加した銀によってさらに液相中のCu濃度が上がり、凝固点の低下を引き起こしたものと考えられる。

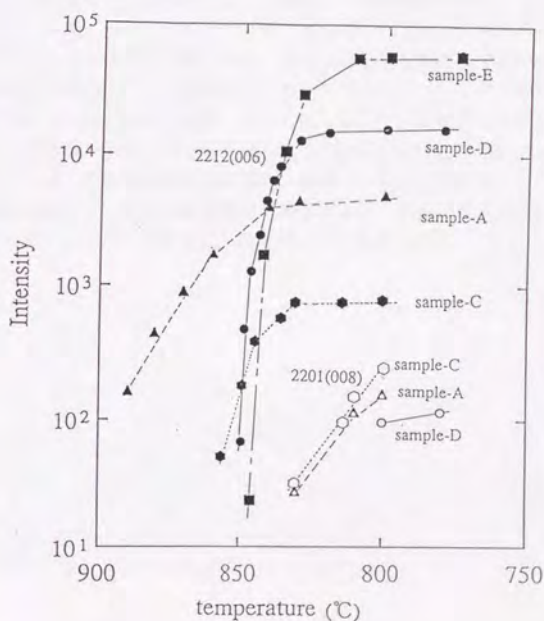


図2-6-6 Bi2212(006)、2201(008)の晶出過程における回折強度の変化

A : Oxide/MgO、C : Oxide+Ag powder/MgO、D : Oxide/Ag、E : Oxide+Ag octylate/Ag

また、図より、2201相の出現は、2212相のピーク強度が最高値に達した温度から起こることが判る。これの出現には、2つの可能性が考えられる。1つは、先に述べたように、2201相は2212相に比べ低温安定相であることから、徐冷を行うことにより、2212相が分解を起こし、2201相になったものと考えられる。もう一方は、 Sr-Ca-Cu-O 相が存在していることから、液相はBiリッチとなっており、この余剰の過冷却液体から2201相の核になったものと考えられる。十分な銀を酸化物膜に添加し、液相にCu濃度が十分にあると考えられるサンプルEでは、770℃まで徐冷しても2201相の生成は起こっていないことから、後者の方が可能性が高いものと推察される。

サンプルA、C、D、Eの表面及び破断面のSEM写真を図2-6-7および-8に示す。これらの写真から明らかなように、MgO基板とAg基板の間では、表面モフォロジーが異なっていることがわかる。MgO基板上では、酸化物層へのAgの添加の有無に関わらず、酸化物層表面は平坦ではなく“盛り上がり”が形成されていることがわかる。サンプルAの写真から、このクラスターは細かい板状の結晶が膨れたように盛り上がっており、この周囲には配向性の良い2212相が形成されていることがわかる。EDX分析によると、このクラスターを形成している板状の結晶は、主に2212相であることがわかった。また、サンプルCの写真からは、このクラスターを形成している2212相の中に不純物が認められる。これらの不純物相は、Cu-free相、(11)相、(21)相あるいはAg粒子であった。これに対して、Ag上で形成した2212相粒の配向性は、酸化物層全体にわたってきわめて良いことがわかる。また、銀基板を用い、さらに銀を添加したサンプルEについては、配向性についてはサンプルDと同様であったが、断面を研磨したところ、銀の粒子が検出された。以上の結果から、平滑な表面は、銀基板を使用した時のみ得られることがわかった。したがって、凝固後の平坦な膜を得るためには、部分溶融の状態の際に、基板との界面が平坦であることが必須であり、熱処理の全過程において、液相の表面張力が適正であり、基板に対する濡れ性が良く、基板上に液相を安定に保つことができることが必要であると考えられる。

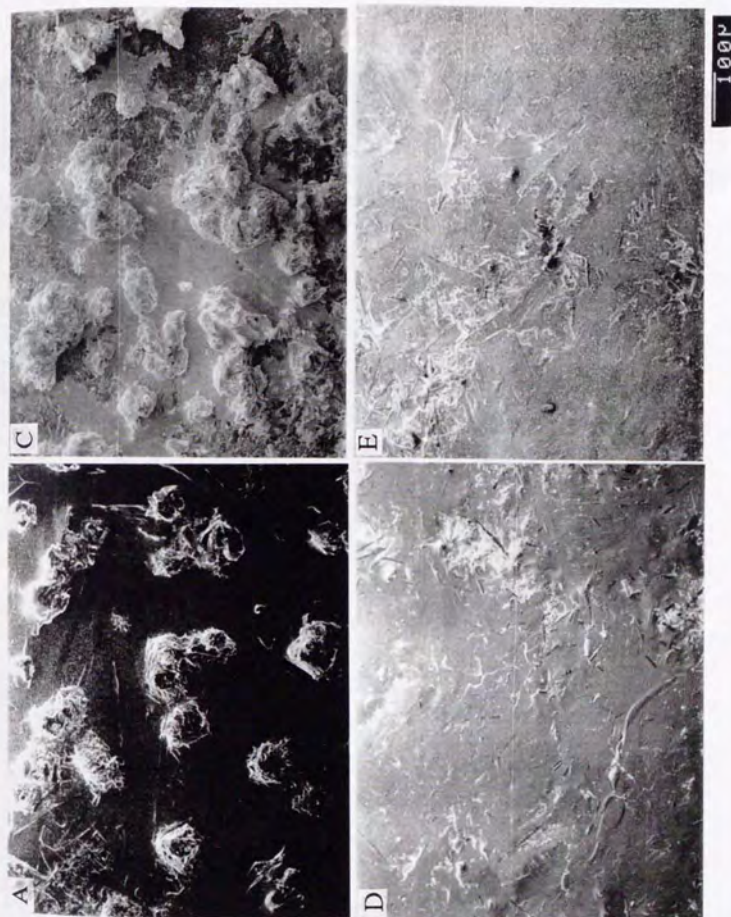


図2-6-7 各試料の冷却後の表面モρφロジー
 A : Oxide/MgO, C : Oxide+Ag powder/MgO
 D : Oxide/Ag, E : Oxide+Ag octylate/Ag

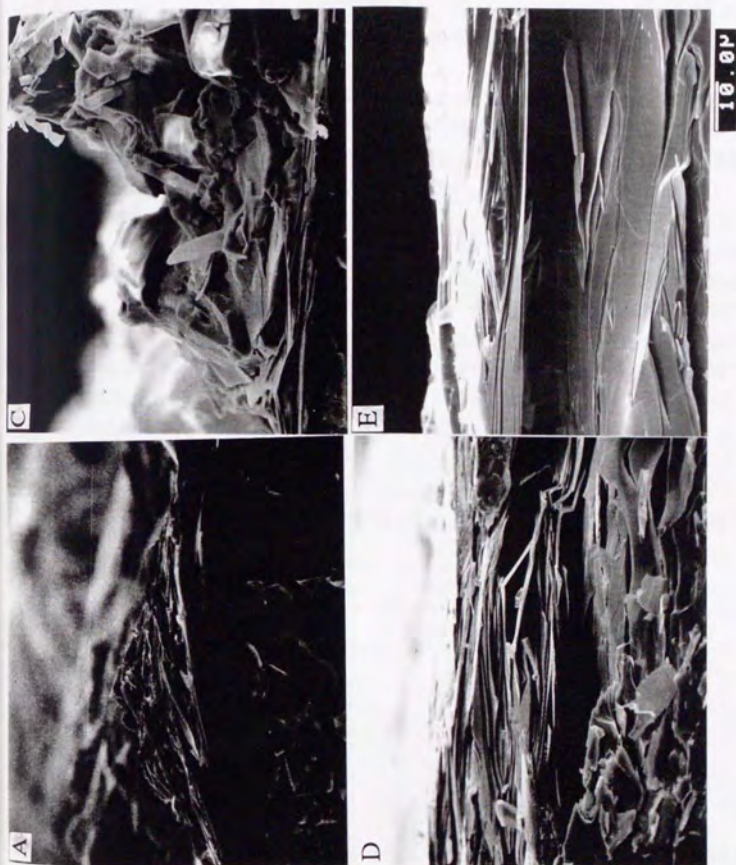


図2-6-8 各試料の冷却後の断面モフォロジー
 A : Oxide/MgO、C : Oxide+Ag powder/MgO
 D : Oxide/Ag、E : Oxide+Ag octylate/Ag

2-7 Bi₂Sr₂CaCu₂O₃の反応過程に及ぼす熱処理雰囲気の影響

これまでの研究で、Bi系2212相は熱処理時に液相+Bi-free相+Cu-free相と言う部分熔融状態から徐冷する際に基板上にc軸が垂直になるように晶出する事がわかった。このときにBi-free相とCu-free相は徐冷時に結晶成長するものの2212相の晶出時の液相の組成の変化によって液相に再び取り込まれると言う反応が起こると考えられる。しかし、このときこれらの結晶が大きく成長していると十分に反応が起こらずBi-free相とCu-free相は不純物相として超電導膜中に残存し、超電導特性を低下させることになる。特にBi-free相は(SrCa)CuO₂となるとときに、時には数百ミクロンにもなる針状結晶となるためこれを減少しようと言う試みが数多くなされてきた。2-5及び6節で述べた冷却速度依存性、基板物質依存性の研究も、この不純物相を減らして超電導膜のモフォロジーをコントロールしようと言う目的を含んでいる。本節では、部分熔融-徐冷反応時の雰囲気と結晶相の関係について研究し、これによって組織のコントロールを試みた結果を述べる。

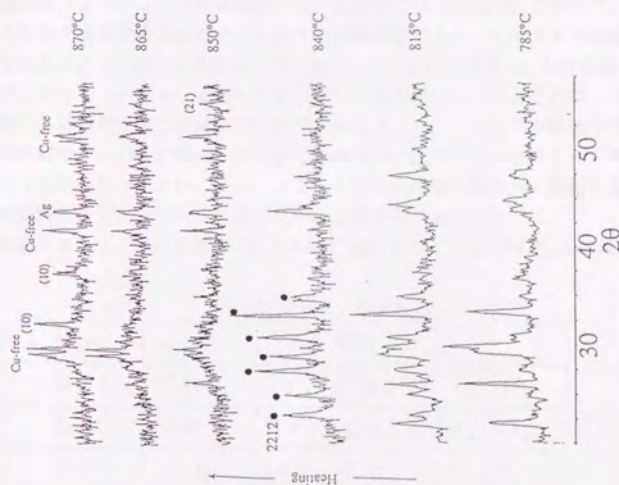
本実験に用いた雰囲気は、O₂1%、7%、20%、100%（すべて窒素との混合）の4種類である。ここで、1%の酸素濃度を選んだ理由は、これ以下の酸素濃度で反応させて場合にCuO₂が生成し、Bi2212相が形成されなかったため、この相が部分熔融法で形成させる最低の酸素濃度として選択した。また、7%は一般にBi2223相を成長させる際に用いられる酸素濃度であることからこれを選択した。Bi2212相をこれらの雰囲気で昇温させた際の部分熔融温度を下の表2-7-1に示す。これらの温度はTG-DTAで測定し、吸熱ピークの頂点の温度を持って部分熔融温度とした。

表2-7-1 反応雰囲気とBi2212相の部分熔融温度の関係

酸素濃度/%	部分熔融温度/℃
1	850
7	860
20	880
100	890

このうち、酸素濃度1、7、20%中での高温での相変化の様子を高温X線回折法で調べた。酸素濃度1%と20%の結果を図2-7-1に示す。酸素濃度100%に関しては部分熔融温度が高く、昇温に用いる白金ヒーターを損傷させる恐れがあることから実験を行わなかった。又、図より、酸素濃度7%の場合20%に比べて、部分熔融によりBi2212相のピークが消失する温度に変化はあるものの、部分熔融後に存在する結晶相の種類には差異がなかった。

1% O₂



Air

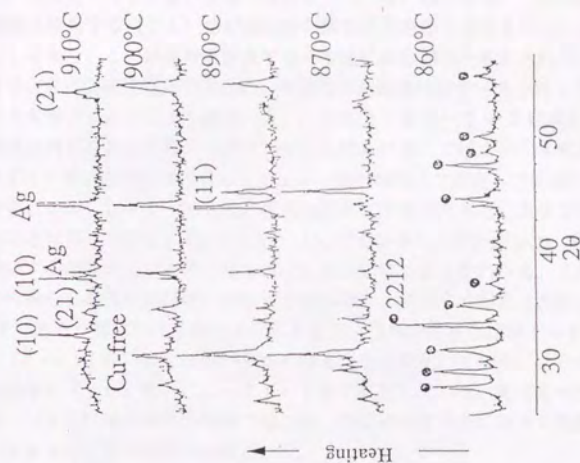


図 2-7-1 Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Cu_{2.0}O_x/Ag 試料の高温での結晶相に及ぼす加熱雰囲気の影響

これに対し、酸素濃度1%雰囲気中では、2212相の消失直後においても(11)相は認められず、(21)相も850℃と言う低温で消失して(10)相となる。これらの結果は、冷却中に巨大な結晶に成長する(11)相が反応時の酸素濃度を低下させることによって不安定となることを示しており、この結晶相を除去する一手法になり得ると考えられる。

この反応過程をさらに詳細に追跡するため、昇温時の組織変化をオイルクエンチ法を用いて調整した試料をSEM/EDXにより観察した。その結果を図2-7-2に示す。図より、高温X線回折の結果と同じく850℃からクエンチした試料においては2212相は存在せず、細かい針状の(21)相と白色粒状のCu-free相が液相上に混在していることがわかる。EDXの結果から、このCu-free相の組成は前章まで述べてきた空気中で存在するBi₂(SrCa)₄O₇とは異なるBi₂(SrCa)₃O₆相であることがわかった。昇温に従って、(21)相は減少するがこのCu-free相は成長してゆくことがわかる。このようにしてクエンチ試料から得られた部分溶融後に存在する結晶相を、空気中の場合と比較して示した図が図2-7-3である。反応が非平衡反応ではあるが、空気中の場合はBi-free相は(11)→(21)→(10)とCu量が少なくなるように変化してゆく。900℃においても(21)相は残存し(10)相とCu-free相が混在している。先に述べたように1%酸素濃度中では、(21)相の消失が低温で起こり、空気中の900℃以上で実現される組織と同様な組織が865℃と言う低温で実現される。

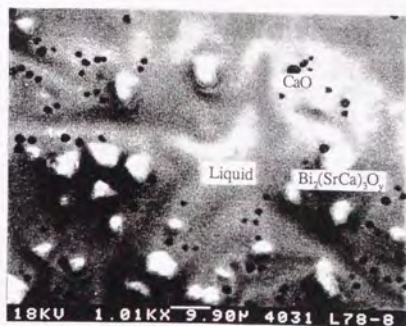
冷却過程におけるクエンチ試料のSEM観察結果を図2-7-4にEDX検出された結晶相を図2-7-5にまとめた。空気中の結果は先に述べたので省略するが、これらに比べて870℃での組織をBi2212相の晶出温度に近い低温まで保ったまま冷却されていることがわかる。830℃まで冷却すると針状の(11)相が検出されるが、この大きさは図中の写真倍率の違いでもわかるように極めて微細なものである。これらの結果から、酸素濃度1%中では、冷却過程においてもBi-free相は成長しないことを示している。これは、Bi2212相の融点が低下し液相が安定に低温まで存在するためBi-free相が晶出する温度領域がせばまり、核生成サイトの数が増大したために結晶成長が起こらなかったものと推察される。また、このように結晶粒が小さいことは、2212相晶出の際の液相への変化も促進されることから、超電導膜のモフォロジーを改善したものと考えられる。

この1%酸素濃度中での焼成を種々の配合の膜に適用することを試みた。膜の配合を下記の表に示す。

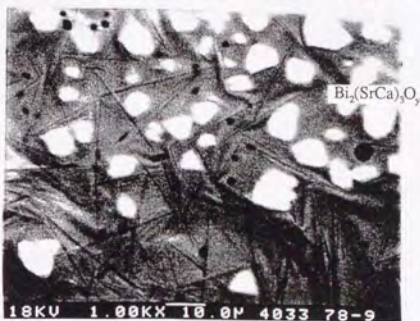
表2-7-2 供試配合

No	配合
D2	Bi _{2.0} Sr _{2.1} Ca _{0.9} Cu _{2.0} O _x
D4	Bi _{2.0} Sr _{2.1} Ca _{0.9} Cu _{1.9} O _x
D8	Bi _{2.0} Sr _{2.2} Ca _{0.8} Cu _{1.9} O _x

一般に、Bi-free相を減少させるためには、Ca、Cuの組成を2212から減少させることが有効であるとされていることからD4、D8にはそのような組成を採用した。これらの配合を持つ膜を部分溶融の最高温度870℃、冷却速度5℃/hで熱処理させた場合の膜表面の組織を図2-7-6に示す。図より、いずれの配合においても空気中で熱処理した場合には大きな針状の(11)相が析出していることがわかる。これに対して、1%酸素濃度雰囲気



865°Cquench



855°Cquench



850°Cquench

倍率× 1000

図2-7-2 酸素濃度1%中で部分溶解させた試料をオイルクエンチにより凍結させた組織
(昇温過程)

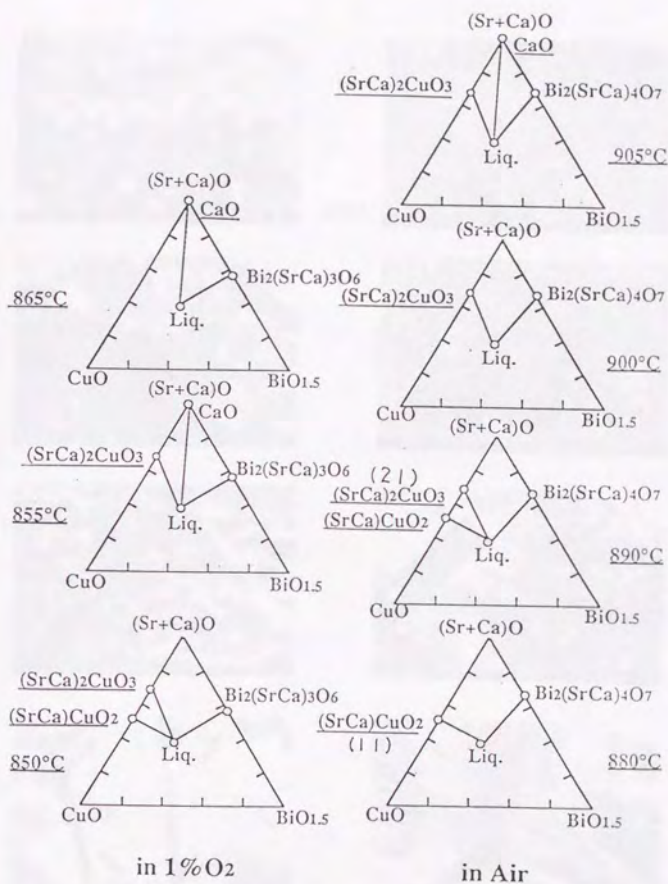
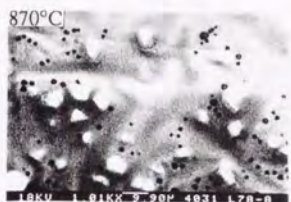
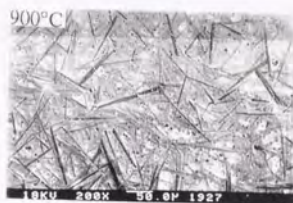


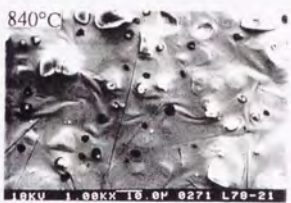
図 2-7-3 昇温中にクエンチした試料のEDX分析結果のまとめ



20μm



100μm



(a) 1%O₂

(b) air

図2-7-4 酸素濃度1%及び空气中で部分熔融させた試料をオイルクエンチにより凍結させた組織の比較 (冷却過程)

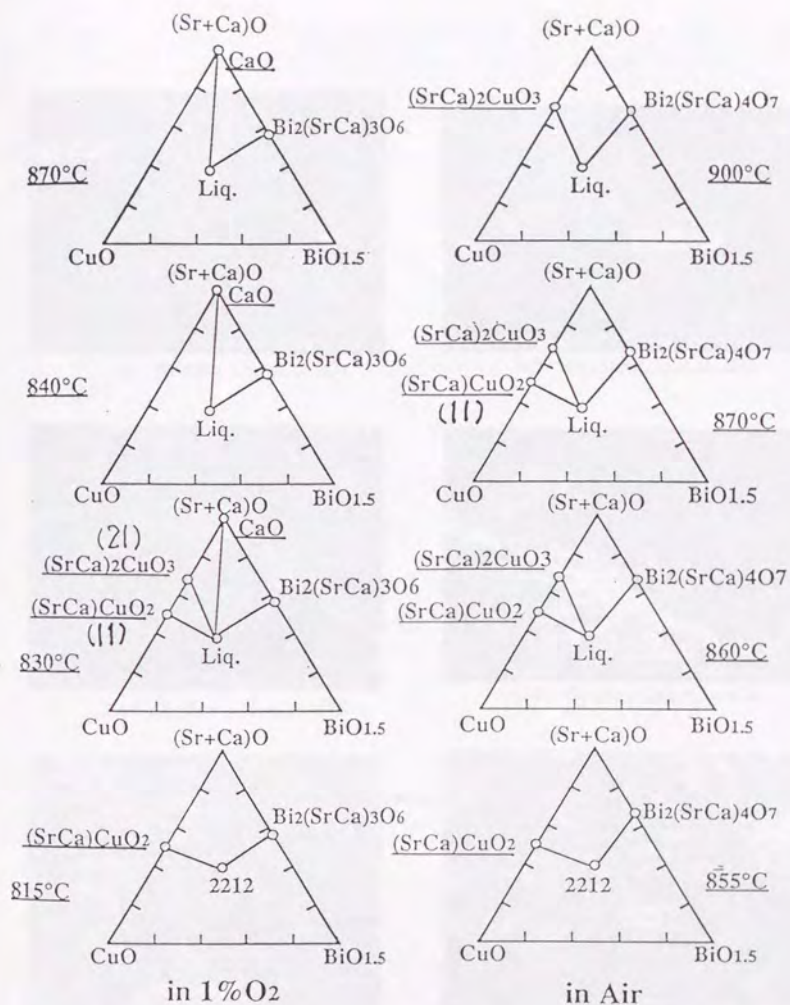
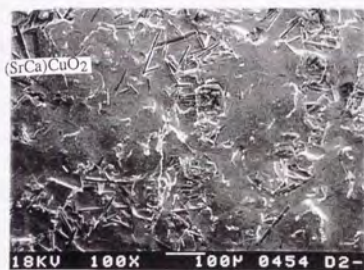
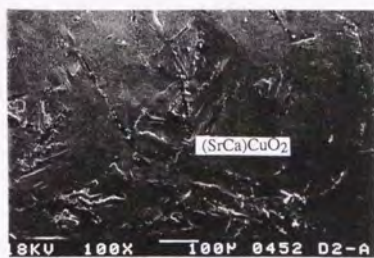


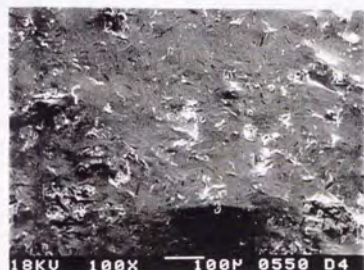
図 2-7-5 昇温中にクエンチした試料のEDX分析結果のまとめ



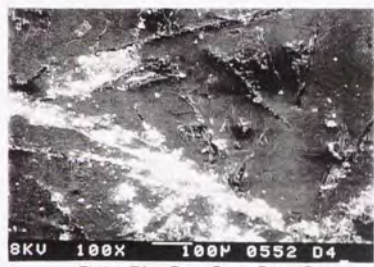
D2 : $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$



D2 : $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$



D4 : $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$

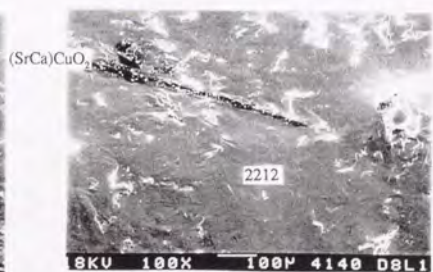


D4 : $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$



D8 : $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$

1% O_2



D8 : $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$

Air

図 2-7-6 種々の組成の膜厚組織に対する焼成雰囲気中の酸素濃度の影響

では(11)結晶が著しく微細化されている。しかし、D8では一部に粒状のCu-free結晶の累積している様子が確認された。

これらの超電導特性を測定した結果を図2-7-7に示す。図より、いずれの配合においても1%酸素濃度中で熱処理し、膜の組織を改善した方が良好な J_c -B特性を示していることがわかる。このことは、超電導膜中の不純物のうち巨大に成長した(11)結晶が超電導粒の間に存在し、超電導パスを切る、超電導粒子の配向性を低下させる等の影響を及ぼしていたことを示唆する。すなわち、雰囲気の変更により安定な結晶相を変え、モフォロジーを変えるとこの手法は1つの解決方法であると考えられる。しかし、Bi2212相中の酸素量を考えるとこの手法が必ずしも最善の方法ではない。結晶中の酸素濃度は、Bi2212相の T_c に影響を及ぼすだけではなく、ピンニング特性にも影響を与えるということが報告されており、 T_c を上げるためにはアンダードープが、ピンニング特性を改善するためにはオーバードープにすることが有効である[7]。この手法は銀シース法によって作製したBi2212線材で良く用いられている手法である。銀シース線材の場合、酸素量のコントロールだけではなく熱処理中にシースよりでる酸素ガスを防ぐという2つの効果がある。この酸素濃度と特性に関しては作製する超電導体の形状、希望する特性、使用条件によって様々な選択が可能であり、これまでのデータを基にコントロール可能な物質となってきた。

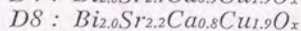
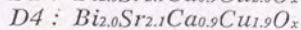
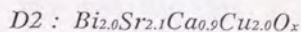
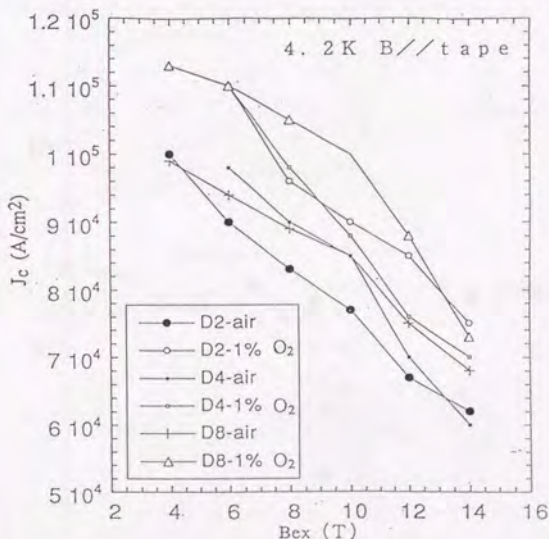


図 2-7-7 種々の組成の厚膜の超電導特性に及ぼす熱処理雰囲気の影響

Bi₂223相は、2212相を前駆体とし、これにCa及びCuが拡散して生成される相であることは一般に知られている。このBi₂223相超電導体は、広く応用に用いられているにもかかわらず、単相化する事が難しい物質であるといわれている。これの原因の一つは、その生成過程に未だ未知な部分が多いことにある。本項では、Bi₂212相で反応解析を行ったと同様な手法を用い、この解明を試みた。

2-2(2)項に記載した方法で作製した試料の熱的挙動をTG-DTAを用いて測定した。このとき、昇温速度は1℃/minとした。その結果、840~880℃で大きな2つの吸熱ピークが検出された。これらの吸熱ピークは、いずれも10℃以上の広がりを持っていた。使用した化合物のそれぞれは、840℃では溶融しないことから、供試試料は4種類の化合物の混合物であるために、これらのうちいくつかの化合物が共融し、低温で吸熱反応が認められたものと考えられる。この吸熱反応が起こった原因を究明するために、各結晶相の変化を高温X線回折法により調べた。その結果を図2-8-1に示す。

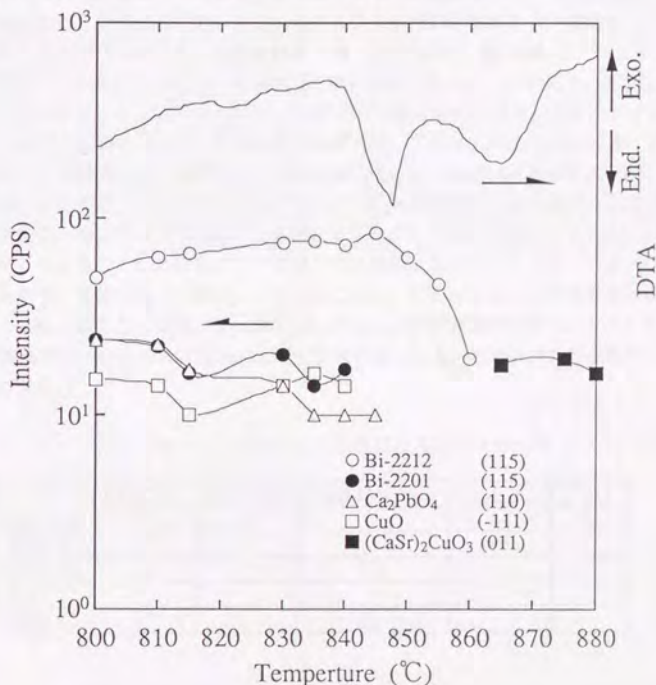


図2-8-1 Bi₂223相前駆体を構成する結晶相の昇温に伴うTG-DTA及びX線回折強度の変化

図より、840℃近辺からDTAで吸熱反応が観測されるが、高温X線回折の結果を勘案すると、この反応はまずBi₂201相、CuOが共融し、これにより更にCa₂PbO₄の共融が引き起こされたものと考えられる。これらの相の共融に伴って、Bi₂212相ピークの減少が開始する。この減少は、第2の吸熱ピークが現れる865℃近辺まで続き、完全に消失する。代わって、(CaSr)₂CuO₃が現れ、更に高温まで安定に存在する。この結果から、この865℃の吸熱ピークはBi₂212相の部分熔融に伴うものと推定される。前述の様に固相法で作製したBi₂212相の部分熔融温度は880℃近辺であることから、この第2の吸熱ピークで示される温度はこれに比べてかなり低温である。この違いは、Bi₂201相、Ca₂PbO₄、CuOの共融によって生成した液相の存在により、Bi₂212相の部分熔融温度を低下させたためと考えられる。更に高温のBi₂212相の部分熔融温度以上の温度領域では、前記のBi₂212相の反応過程で見られた相変化と同様の反応が起こるものと推察される。

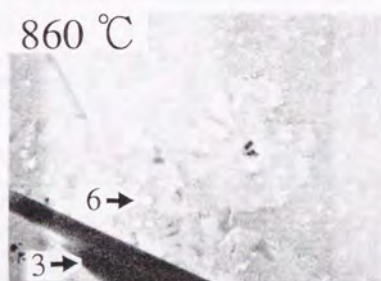
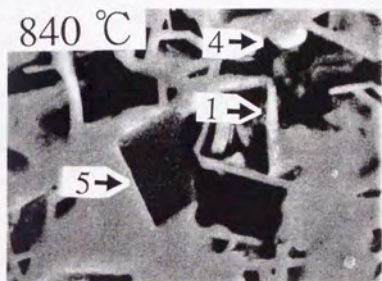
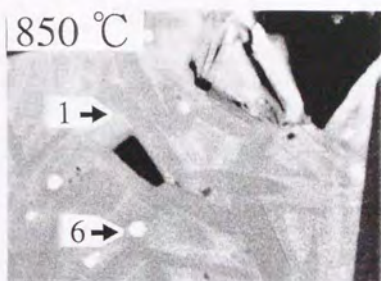
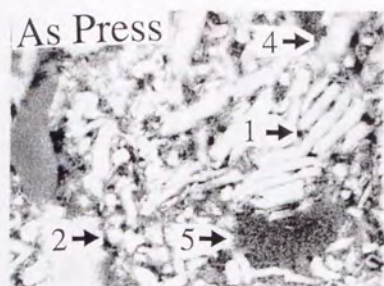
一般に、Bi₂223相の生成には吸熱開始温度で100時間～300時間熱処理することが必要とされている。この温度は、図2-8-1では840℃にあたり、固相のBi₂212相と液相及びCa₂PbO₄が存在する温度に当たる。この高温X線回折の結果を検証し、存在状態を調べるために、昇温過程においておけるクエンチを行い、凍結させた組織をSEM及びEDXを用いて観察を行った。その結果を図2-8-2に示す。図において、“As Press”と表記された写真は、前駆体（混合物）を成形加工したペレットであり、混合したBi₂212、2201、Ca₂PbO₄、CuOがすべて検出されている。これを840℃まで加熱すると、液相が凝固したと思われる組織（写真では、下部に広がる平坦な部分）が観察され、Bi₂201相は検出されなかった。これに対して、CuO相は写真からは判断しづらいがその量は減少しており、Bi₂212相、Ca₂PbO₄相は特に変化が認められない。845℃では、液相が一面に広がっており、この中にBi₂212相、(CaSr)₂CuO₃が固相として存在していることがわかる。ここでは、CuO相、Bi₂212相、Ca₂PbO₄相は全く認められず、液相にAgが拡散し、析出している。このAgはバルク体を包み込んだ銀フォイルから拡散したものである。更に温度を上げると、液相領域が広がり、860℃では2212相も溶融し、(CaSr)₂CuO₃相と液相のみとなる。検出された結晶相の一覧を表2-8-1に示す。

表2-8-1 昇温時にEDXにより検出された相

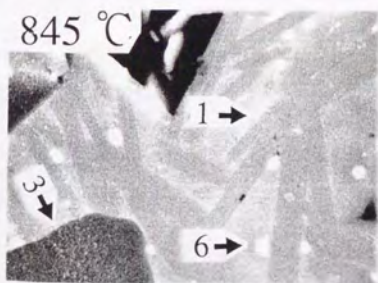
	Bi-2212	Bi-2201	(CaSr) ₂ CuO ₃	Ca ₂ PbO ₄	CuO
As Press	○	○		○	○
840℃	○			○	○
845℃	○		○		
850℃	○				
860℃	○		○		

この一連のオイルクエンチによる実験は、先に述べた高温X線回折の結果を裏付けるものであり、実際の焼成においては初期の段階では、Bi₂201相、CuOの共融混合物の中にB

Bi₂212相、Ca₂PbO₄相が存在している状態が形成されていると考えられる。



2 μm



- 1. Bi-2212
- 2. Bi-2201
- 3. (CaSr)₂CuO₃
- 4. Ca₂PbO₄
- 5. CuO
- 6. Ag

図 2-8-2 昇温中にオイルクエンチした前駆体の組織

更に、この焼成温度で保持した際の組織の経時変化を調べた結果を図2-8-3及びこれを高倍率で観察した結果を図2-8-4に示す。

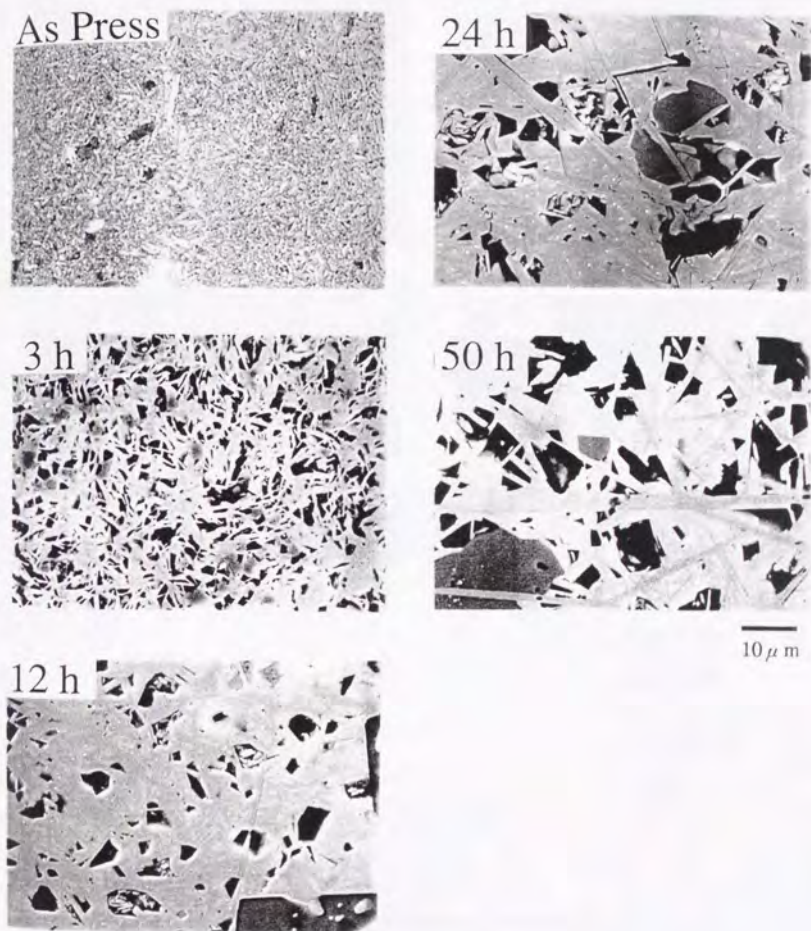
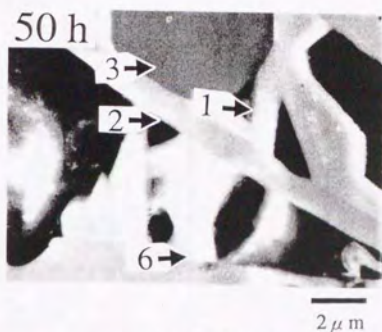
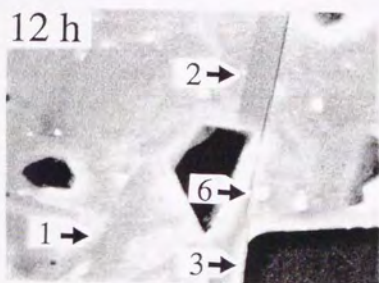
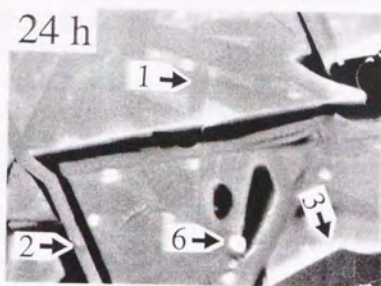
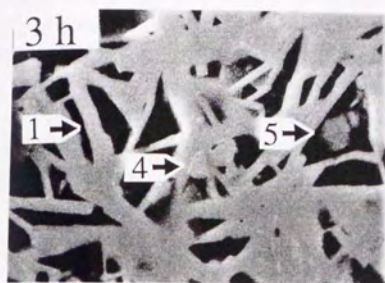


図2-8-3 840℃で所定時間保持した前駆体の組織（1000倍）



- 1. Bi₂2212
- 2. Bi₂2223
- 3. (CaSr)₂CuO₃
- 4. Ca₂PbO₄
- 5. CuO
- 6. Ag

図 2-8-4 840℃で所定時間保持した前駆体の組織 (5000倍)

図2-8-3より、焼成後3時間では、前駆体のうちBi2201相、CuO相の共融した成分の一部が液相を形成し始め、各所に空隙が広がり始めていることがわかる。12時間後には、この液相部分の領域が広がり、空隙も数が減少している。24時間後になると、鱗片状結晶が大きく成長し、液相にはAgと思われる白色の粒状結晶が観測される。50時間後では、鱗片状結晶はさらに大きくなり、これとともに液相領域の量が減少し、再び空隙が広がってくる。高倍率の図2-8-4で各相の同定を行った。3時間後で見られる鱗片状結晶はBi2212相であり、液相の中に Ca_2PbO_4 及びCuOが存在している。この液相は、Bi2212相を取りまくように、Bi2212相の粒間を埋めるように存在している。12時間後は $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ が生成し、大きく成長している。ここで見られた鱗片結晶は、Bi2212相だけではなくBi2223相も混在していた。また、このBi2212及び2223相には鉛が含まれており、共融した Ca_2PbO_4 相に含まれていた鉛がBi2212相に拡散したことを示している。このようにして、液相に囲まれた鱗片状結晶の割合はBi2223相の含有量を増してゆく。50時間経過すると、2223相の割合は2212相より増し、液相の量は減少する。 $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ 相は更に成長する。

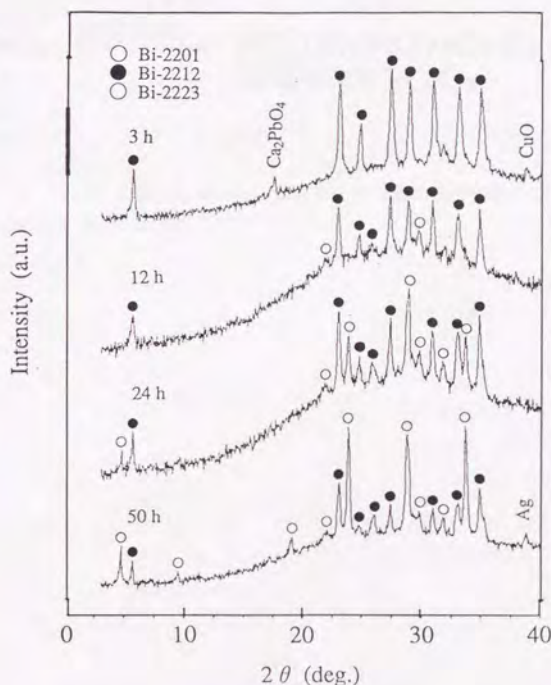


図2-8-5 840℃で保持したクエンチ試料のX線回折パターン

これら試料の相の同定をX線回折法を用いて行った結果を図2-8-5に示す。図より、時間とともにB i 2 2 2 3相が生成していることが明らかであり50時間経過すると約6割程度はB i 2 2 2 3相になっている。SEMによる組織観察の結果から、この程度B i 2 2 2 3相が形成されると、液相量がかなり減少し2 2 2 3相の生成速度が初期に比べて低下することが推察される。実際、第3章で述べるが、2 2 2 3相の生成は50時間までは急速で6から7割が生成するが、これを過ぎると非常に低下し300時間までかかってようやく10割に達する。この生成速度の変化は、Ca、Cu移動速度が低下したことを示唆するものであり、反応初期の固液拡散から、固相拡散に変わったことが原因であると考えられる。

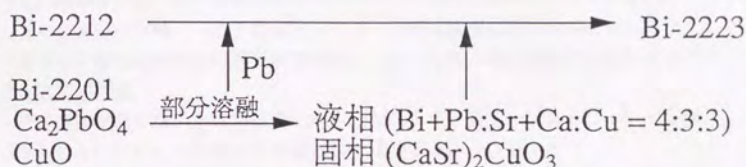


図2-8-6 Bi2223相の生成過程

本章では、Bi系2212相の部分熔融-徐冷時における結晶相の変化及びBi系2223相の生成過程を高温X線回折法、オイルクエンチ法を用いて調べ、次に示すような知見を得た。

(1) Bi系2212相

部分熔融-徐冷反応全体

- ・Bi2212相は860~880℃で部分熔融を起こし、Biリッチな液相とBi-(SrCa)-O、(SrCa)-Cu-Oの固相に分解する。
- ・部分熔融温度は、膜の作製プロセスによって変化し、有機酸塩熱分解法で作製した膜は、固相法で作製した場合より10℃~20℃低下する。
- ・部分熔融後、温度の上昇に従って、(SrCa)-Cu-O結晶は(SrCa)CuO₂→(SrCa)₂CuO₃→CaOと結晶中のCu量が減少するように相変化する。冷却時には、逆の反応が起きるが、2212相の晶出に伴ってBi-(SrCa)-O相、(SrCa)-Cu-O相は液相に溶解消失してゆく。
- ・2212相の晶出の核は膜表面で生成し、a-b面方向に優先的に成長する。

冷却速度の影響

- ・冷却速度が遅くないとこの相変化が十分おこらず、Bi-(SrCa)-O相、(SrCa)-Cu-O相は不純物として残存する。

基板の影響

- ・基板の銀は部分熔融時に液相中に拡散し、2212相の晶出に伴って粒界に押し出される。銀基板が他の基板に比べて良い理由は、2212相の部分熔融後の固相の相変化を促進する効果があること、液相の濡れ性が良いこと、拡散した銀が2212相中に固溶せず超電導特性になんら影響を及ぼさないことなどが挙げられる。

熱処理雰囲気の影響

- ・熱処理雰囲気中の酸素濃度を下げることによって2212相の部分熔融温度は低下する。酸素濃度1%では、(SrCa)-Cu-O相の相変化が非常に低温で起こり、また、冷却時においても結晶成長しないため、不純物の低減が可能となる。

以上の結果により、Bi2212相厚膜の組織のコントロールを行うことが可能となり、超電導体の特性を向上させる上で有益な知見となると考えられる。

(2) Bi系2223相

反応初期には、Bi2201相、CuO、Ca2PbO4相の共融して形成した液相とBi2212相の固液拡散によりCa、Cu等の元素の拡散が起こり、2223相が成長する。これに対し、後期では、液相が減少し(SrCa)₂CuO₃相との固相反応が元素の拡散を律速するため、Bi2223相の成長速度が極めて遅くなる。

参考文献

- [1] G.Zorn, B.Seebacher, B.Jobst and H.Gobel, Physica C117(1991)494
- [2] J.Kase, K.Togano, H.Kumakura, D.R.Dietderick, N.Irisawa, T.Morimoto and H.Maeda, Jap. J.Appl. Phys. 29 (1990) L10
- [3] P.Majewski, B.Freilinger, B.Hettich, T.Popp, K.Schulze, High-Temperature Superconductors Material Aspects(1992)
- [4] E.E.hellstrom and R.D.Ray II, Proc.for The International Workshop on Superconductivity (1992) 201
- [5] W.Zhang, A.Pashitski and E.E.Hellstrom, Proc.for 6th Annual Conference on Superconductivity and Application (1992)
- [6] T.Hasegawa, T.Kitamura, H.Kobayashi, F.Takeshita, H.Kumakura, H.Kitaguchi and K.Togano, Physica C(1991)81
- [7] S.Nomura, H.Onoda, Y.Yamada, S.Murase, T.Hasegawa and Y.Kamisada, Proc.for The International Workshop on Superconductivity (1994) 31

第3章 酸化物超伝導体の線材への応用

3-1 現状の技術と問題点

第1章で述べたように、超伝導体を用いた線材作製プロセスの研究は、その応用展開の早さから、実用化に向けて最も期待がもたれている分野の1つであると言える。これらに用いられる線材は、その長さ、臨界電流値のいずれにおいても開発当初に比べ大きく進歩している。Bi系超伝導線材の臨界電流密度に関しては、実用化の目標とされていた 10^4 A/cm^2 と言う値を液体窒素温度中において既にクリアしており、現在の最高値は、約 $7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ と言う値を達成している[1]。Y系では、レーザーアブレーションにより合金基板上に作製した薄膜線材では 10^6 A/cm^2 というJ_c値が報告されている[2]。Bi-Sr-Ca-Cu-O系の超伝導体では77Kにおける高磁場特性に問題はあるものの、40K以下の低温に冷却することによって、20T以上の高磁場中においても高い臨界電流密度を保つことが知られる様になってからは、20K程度の、冷凍機で冷却する温度領域での高磁場マグネットとしての応用[3]、および液体ヘリウム中での高磁場マグネット、およびインサートマグネットに対する応用[4]にも着目されている。

線材の長さに関しては、開発当初の数cmと言う長さから現在では銀シース線で、1kmという長さの線材が作成される様になってきた。しかし、実用化と言う観点から見ると、これらの酸化物超伝導線材の実験結果は、まだ最初の第一歩でありコイルやケーブルへの応用例は、実験室レベルであり、将来への可能性を示しているに過ぎない。現在のこの状況の第一の原因は、作製できる線材の長さに限界があることにある。現状の技術で作製しうる線材長は、1kmという値が最高であるがこの線材長の臨界電流密度は短尺サンプルの1/4以下に低下する。このことは、セラミックスの焼結体である酸化物超伝導体と金属被覆材を細線化し、長尺に加工し、安定な特性を保つことが難しいことを物語るものである。これに対し、さまざまなアプローチが続けられており、年々そのデータは更新されている。

線材に用いられている酸化物超伝導体には、主にY系、Bi系、Tl系の3種類があり、それぞれに90K、80~110K、125Kの臨界温度を有している。これらのうち、最も広く用いられている材料は、Bi系であり、これは結晶粒が鱗片状をしており、加工によって配向しやすく、熱処理に依って良好な粒界の接合が得られるという特徴をもっていることに起因している。しかし、この材料は、先に述べた様に60K以上の温度では、急激に磁場特性が低下することが知られており、ピンングサイトの導入などによる特性の改善が望まれている。Y系、Tl系については77Kにおいては、磁場特性は優れているものの、加工性が悪く弱結合による磁場特性の低下という問題が残っている。これを長尺にわたって加工することを考えると、粒界の接合を良くすることがさらに難しくなる。したがって、材料の点においても一長一短があり、これらの材料の特徴を生かし、欠点を改善しうるプロセスの開発が進められている。

酸化物超伝導線材の作成プロセスのうち代表的なものを以下に述べる。

(1) 銀シース法[5]

この方法は、図3-1-1に示す様に、銀パイプに酸化物超伝導粉末を充填し、伸線加工で縮径し、さらに圧延加工によりテープ状に加工する方法である。最終形状で幅2~4mm、厚

さ0.3-0.1mmのテープとなる。この方法は従来の加工設備が応用できること、特にBi系の超電導体においては、圧延加工により結晶粒が容易に配向するという特徴を有していることから広範囲で研究が行われており、プロトタイプのコイルもこれによって作成されている。しかし、本方法は粉体である超電導体と金属シースとの複合材料であるため、硬度の異なる複合体を圧延によって加工する際に見られる、複合界面での“うねり”を生じる。この現象は、断面積のばらつきをもたらすばかりでなく、最も配向性上がる銀/超電導体界面における配向性を乱すことになり、電気特性のばらつきの原因となる。従って、長尺にわたって均一な特性を保つことは極めて難しく、この解決がこの分野での課題の1つとされている。また、実用を考えると、補強材として、銀は強度が弱く、曲げ歪み特性の改善、強度の向上も実用化に向けて解決すべき問題となっている。これらに関しては、数十ミクロンの線を50~60本束ねて最外層にさらに銀シースを施した多芯線の作製、銀に少量の第2元素を添加した強化銀シースによって解決しようとする研究がされている。

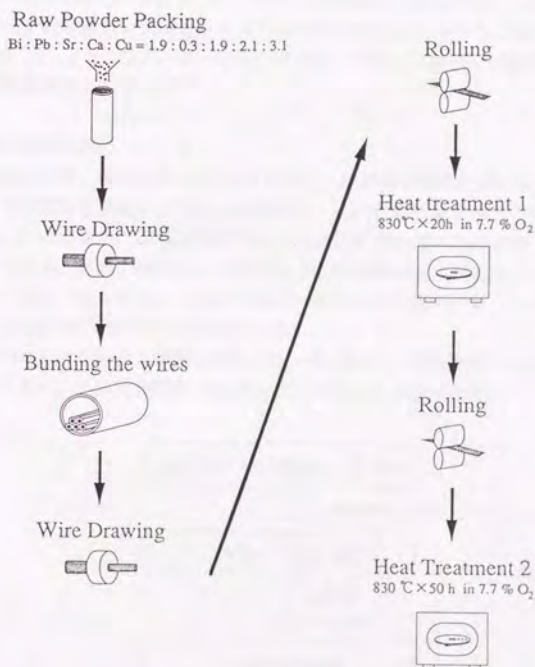


図3-1-1 銀シース線材作製プロセス

(2) ディップコート法 [6]

科学技術庁金属材料研究所が旭硝子、日立電線と共同で開発したプロセスであり、超電導粉

末を溶媒、分散剤、バインダーとともに混合したペーストを用いる。基板には、銀テープを用い、テープを粘性のあるペースト中に浸し、引き上げることによって厚膜を形成する。このテープを500度で脱媒し、さらに部分溶融-徐冷プロセスを用いて熱処理することによって超電導線を作製している。このグループでは、主にBi系の2212相を用いており、30K以下の温度でのコイル用の線材として期待が持たれている。しかし、この方法においても線材の強度は銀基板によって規定されているため、高磁場マグネット用の線材として使用するためには、強度の向上が必要であり、強化銀を基板として用いることが検討されている。

(3) PVD法 [7]

本来、薄膜を作製するプロセスを応用したものである。系としては、Y123系が主である。真空チャンバー内を一定速度で線を通させながら、スパッタによってターゲットから飛ばした粒子を積層させる方法である。線の基材には、銀およびハステロイが多く用いられており、ハステロイの場合には、Y安定化ジルコニア (YSZ) がバッファ層として使用される。最近、このYSZをスパッタする際に、基材にイオンビームを照射し、さらにスパッタの角度を45°とすることによって面内配向を実現させたとの報告がある。これを行うことによって、 J_c が77Kにおいて 10^5 A/cm^2 のオーダーに達している。これは、薄膜に匹敵する値であり、今後長尺化への応用が期待されている。

(4) 有機酸塩熱分解法 [8、9]

有機酸塩熱分解法とは、図3-1-2に示す様に、超電導体構成元素の有機酸塩を有機溶媒に完全に溶解させた溶液を基板上に塗布、熱分解し、これを熱処理することにより超電導膜とする手法である。この方法は、原料が液体であるため長手方向にわたって均一な線材を作製できることが特徴である。また、原料の均一性が良く、熱処理の際にアモルファスライクの中間生成物を經由して反応が起るため、反応が良く、低温での処理が可能となっている。この方法は、Bi系、Y系のいずれにも応用されている。

本研究では、この方法を用いて厚膜を作製した。その際に、実用線材への応用を考えて基板を長尺の銀テープとし、連続的な製膜工程が可能なプロセスを適用した。

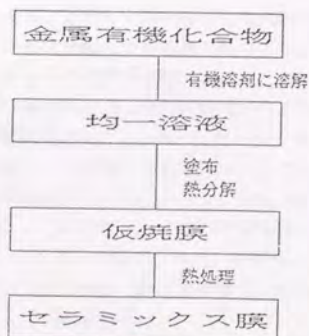


図3-1-2 有機酸塩熱分解法プロセス

3-2 Y-Ba-Cu-O系の線材化

Y系の超電導体のうち最も応用に供されているものは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の組成で表わされ、3層のペロブスカイト構造をとるものである。この物質は、第1章に述べた様に、QMG (Quench-Melt-Growth) 法等の合成方法を用いて Y_2BaCuO_5 の微結晶を分散させることにより、77 KにおいてもJc-B特性のすぐれたバルク体を作ることが可能である[10]。これらの製法では、融液から徐冷することにより単結晶ライクなバルク体とし、浮上用のバルクマグネットとしての応用が期待されている。

この物質は、その結晶形態から1000℃以上の高温から徐冷を行わなければ、粒界の接合が難しい。さらに、この物質は600℃近辺に酸素量の変化を伴う相変態があるため、熱処理中に物質内に十分酸素が吸収されるような状態を作ることが必要である。このため、一般的に行われている銀シース法で線材を作製することは、困難であった。そこで、基材の上に超電導の前駆体をコートして熱処理する有機酸塩熱分解法での線材化を試みた。この方法によれば、超電導体が表面に露出していることから、酸素の出入りに関しては問題がないうえ、前駆体から生成する仮焼膜がアモルファス状になっており元素の分散性が良いことから、一般の固相法に比べて反応性が高く、反応温度の低下が期待できる。すなわち、基板となる銀の融点以下の温度で部分熔融を起こし、結晶粒界の接合性が向上することが期待できる。以下に、有機酸塩熱分解法を用いてY系123構造及び124構造の線材の作製に関する研究結果を示す。

3-2-1 有機酸塩熱分解法による $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超電導線材の作製

3-2-1-1 実験方法

テープ作製プロセスの概要を図3-2-1に示す。原料となる有機酸塩は、オクチル酸イットリウム $[\text{Y}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3]$ 、オクチル酸バリウム $[\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2]$ およびオクチル酸銅 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2]$ を用い、これらを1:2:3となるように秤量しキシレンに完全に溶解させた。この溶液を幅2mm、厚さ100μmのAgテープに塗布し熱分解することにより仮焼する。具体的には、この塗布-熱分解の工程は図3-2-2に示す連続焼成炉により行った。連続焼成炉は電気炉の手に前に設置した液溜めのなかをAgテープが通過することにより溶液が塗布され、それに連続して設けられた電気炉を通過することによって熱分解を行わせるものである。モーターで基板を一定速度で動かすことによりこの作業を自動で行わせている。ここで、電気炉は500℃に設定されており、この中を線速10m/hでAg基板を移動させた。1回の塗布-熱分解で約0.5μmの仮焼膜が生成される。本実験では、この工程を繰り返すことにより膜厚の調整を行い10μmとした。テープの諸特性は、このようにして作製した仮焼テープを数cmに切断し、所定条件で熱処理を行って評価した。

熱処理中の反応の調査は、高温X線回折を用いて行った。仮焼テープを2cmに切断し、Pt (Rh)製のヒーター上に乗せ、昇温した。このとき、ヒーターと仮焼テープとの反応を防ぐために100μmの銀シートをサンプルとヒーターの間に挟んだ。昇温は、10℃/Hで行い、酸素雰囲気での測定の際には200ml/minの流量で高純度酸素ガスを流した。2θの測定範囲は20°から45°とし、線源はCu Kα線を用いた。

電気特性は4端子法を用い液体窒素あるいは、液体ヘリウム中で評価した。Icの基準は、比抵抗基準とし、 $10^{-1}\Omega \cdot \text{m}$ とした。

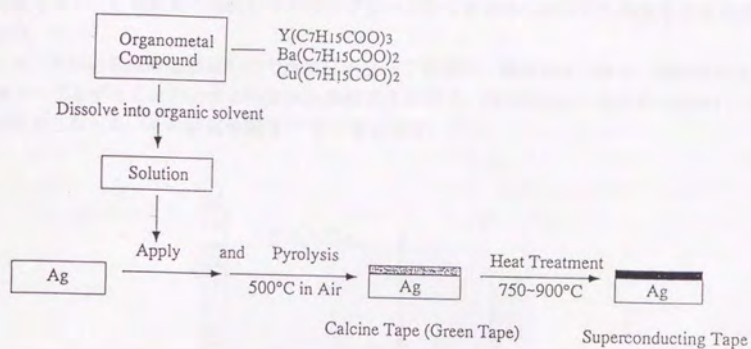


図 3-2-1 有機酸塩熱分解法による線材作製プロセス

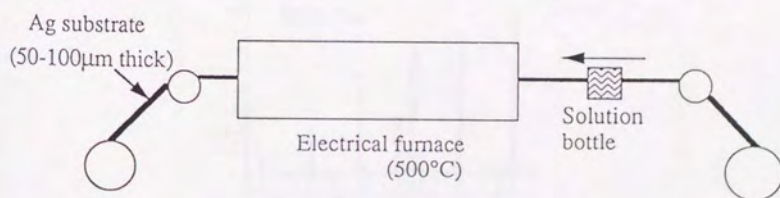


図 3-2-2 有機酸塩塗布装置概略

3-2-1-2 線材の特性と考察

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ は前述の様に、77 KでのJc-B特性が良いため、この温度での実用材料として期待されている。しかし、OMG法等の溶融-徐冷プロセスを用いなければ粒界の接合性の良い成型体とはならず、テープ状のものを作ることは難しかった。一般のパウダーインチュール法を用いた場合、高温での被覆材と超電導体との反応性から、このプロセスを適用することは不可能であり、この粒界の接合性のみならずシース中で結晶粒の配向を行わせることも困難であった。

そこで、上記の有機酸塩熱分解法で作製したテープを用い、焼結密度が高く、配向性の良い超電導テープとすることができるか否かを検討する目的で、熱処理温度と結晶性の関係について調査をおこなった。その結果を図3-2-3に示す。

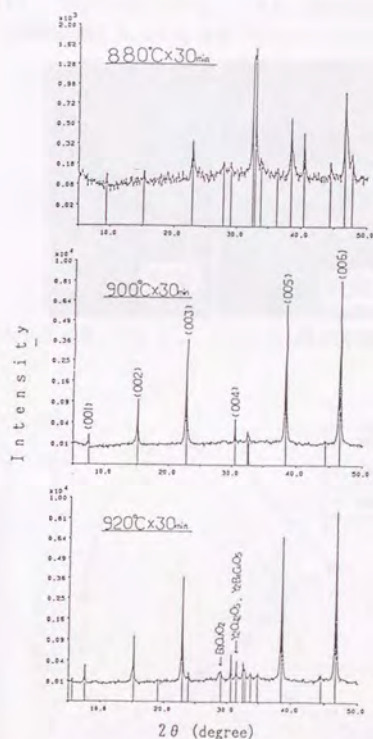


図3-2-3 各温度で熱処理した $YBa_2Cu_3O_y$ 膜のX線回折パターン

図より、880°Cで30 min間焼成することによりY系123型構造を有する膜が得られることがわかる。焼成温度を上げ900°Cとすると配向性が急激に変化し、c軸配向性の強い膜と

なる。このテープはTG-DTAを用いて熱分析を行うと、895℃に部分熔融温度観測された。これらの結果を考え併せると、このテープは900℃以上の温度での熱処理を行うことによって、部分熔融状態を経るため、結晶性、c軸配向性ともに向上させることができることを示している。

このようにして生成した膜のSEM観察結果を図3-2-4に示す。図より、粒成長により銀基板上に均一な膜が生成していることがわかる。しかし、さらに温度を上げて920℃で焼成すると一部分解が起こりBaCuO₂・211相等が生成する。

さらに焼成条件を詳細に把握するため、焼成条件と臨界電流密度との関係を調べた結果を図3-2-5に示す。図より、部分熔融点よりわずかに低温の890℃で焼成した場合は、焼成時間の経過ともなってJ_cの上昇が見られるが、1.5時間程度でその傾向も飽和し、J_cは1×10⁴A/cm²となる。これに対して、部分熔融温度より高温の900～910℃では、30minで極大をとり1.5×10⁴A/cm²となる。しかし、焼成時間を延長するとJ_cは低下する。これは、部分熔融温度に長時間曝したために分解が起こったことが原因であると考えられる。

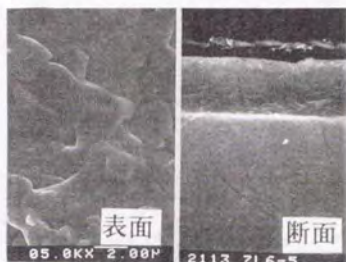


図3-2-4 YBa₂Cu₃O₇₋₀膜の表面SEM写真

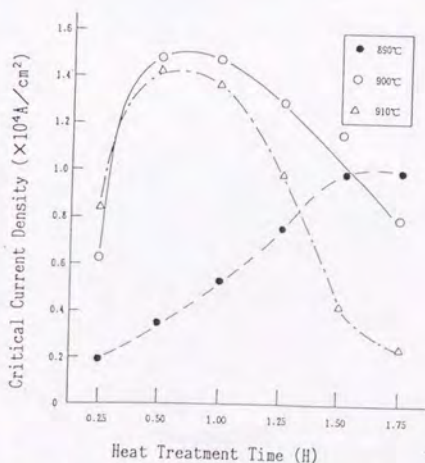


図3-2-5 YBa₂Cu₃O₇₋₀膜の熱処理時間と臨界電流密度の関係

これらのことから、有機酸塩熱分解法によれば、部分熔融を用いたプロセスによって $1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 程度の J_c を有するテープを作製できることがわかった。作製したテープ全長にわたって J_c のばらつきを調べた結果を図 3-2-6 に示す。図より、 J_c のばらつきは、非常に小さく全体にわたって均一であるといえる。この事は、原料が均一溶液であることから、長尺にしても生成する膜の組成および膜質が均質となることに起因するものであり、溶液法の1つの長所である。なお、得られた膜の T_c は $T_{c(\text{on})} = 90 \text{ K}$ 、 $T_{c(\text{end})} = 84 \text{ K}$ であった。

次に、 $900^\circ\text{C} \times 300 \text{ min}$ の焼成を行ったテープについて J_c の磁場依存性を測定した結果を図 3-2-7 に示す。この測定で、磁場は c 軸にテープ面に平行に印加した。77 K では、0 T で $9 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ であるが、0.1 T の磁場の印加によって急激に低下し $1/10$ 程度となる。これを 4.2 K で測定すると、磁場の印加による J_c 低下は著しく小さく、0 T で $9 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の膜に 5 T の磁場を印加しても $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の J_c を保持している。これは、上述の様に、配向性および焼結密度が一般の焼結体に比べ向上したものの、この膜がまだ結晶粒の集合体であり、粒界が多く存在することに起因するものと考えられる。

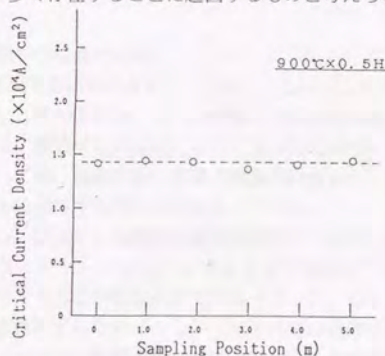


図 3-2-6 YBa₂Cu₃O_{7-0.5} テープ線材の J_c のばらつき

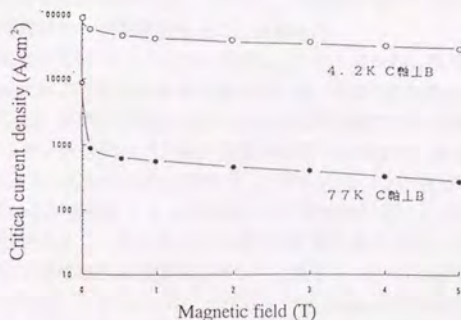


図 3-2-7 YBa₂Cu₃O_{7-0.5} テープ線材 J_c -B 特性

3-2-2 有機酸塩熱分解法による $Y_1Ba_2Cu_4O_7$ 超電導線材の作製

3-2-2-1 実験方法

原料である有機酸塩のオクチル酸イットリウム $[Y(C_7H_{15}COO)_3]$ 、オクチル酸バリウム $[Ba(C_7H_{15}COO)_2]$ およびオクチル酸銅 $[Cu(C_7H_{15}COO)_2]$ を1:2:4となるように秤量しキシレンに完全に溶解させた。この溶液を幅2mm、厚さ $100\mu m$ のAgテープに塗布し熱分解することにより仮焼する。1回の塗布-熱分解で約 $0.5\mu m$ の仮焼膜が生成される。本実験では、この工程を繰り返すことにより膜厚の調整を行い $10\mu m$ とした。テープの諸特性は、このようにして作製した仮焼テープを数cmに切断し、所定条件で熱処理を行って評価した。

熱処理中の反応の調査は、高温X線回折を用いて行った。測定条件は、3-2-1項と同様である。

電気特性は4端子法を用い液体窒素あるいは、液体ヘリウム中で評価した。Icの基準は、比抵抗基準とし、 $10^{-3}\Omega \cdot m$ とした。

3-2-2-2 線材の特性と考察

Y系酸化物超電導体に関する研究の多くは、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ に関するものであり、実用化に最も近い材料の1つとなっていること、この化合物には耐水性が悪い、構造内の酸素量が不安定である等の欠点があり、特性劣化の原因となることが知られていることはすでに述べた。特に、酸素量の問題に関しては、高温に曝した際に酸素量が減少し、臨界温度が低下するため高温加工が必要なプロセスに適用する際の障害となっていた。

この123構造に対し、従来から高温高压酸素雰囲気下で安定に生成する化合物として知られている124型化合物($YBa_2Cu_4O_7$)が $800^\circ C$ 程度まで安定に存在し、酸素の抜けによる特性の劣化が無いと言うことが報告されている[11]。しかし、この化合物の合成には高温高压酸素雰囲気が必要とするため[12]、HIP等の特殊な装置が必要であった。常圧合成に関しては、Cavaraが硝酸塩を原料とし、アルカリ金属炭酸塩を触媒として用いるものがある[13]。また、山内らは金属アルコキシドを原料としたゾル-ゲル法でこの合成に成功している[14]。しかし、これらの方法は、バルク材を作成する方法であり、長尺の線材に応用することは困難であった。そこで、通常の固相法に比べて反応性のよい有機酸塩熱分解法を用いてこの化合物の合成すること、さらに、この膜を銀テープの上に作製することにより長尺の124型超電導テープを作製することを試みた。

まず、この有機酸塩熱分解テープを用いて作成したテープから、高温高压酸素雰囲気下で安定な124相の生成が起こりえるか否かを調べるため、高温X線回折法により反応過程における結晶状態を調査した。空气中で測定を行った場合の各温度におけるXRDパターンを図3-2-8に示す。図より、仮焼テープでは、ほぼ非結晶である膜が、温度の上昇により結晶化し $700^\circ C$ では $BaCO_3$ 、 CuO 等が生成することがわかる。これをさらに昇温すると、 $850^\circ C$ で $BaCO_3$ のピークが消失し、123相のピークが生成する。これは、熱分析による $BaCO_3$ の脱 CO_2 の温度が $820-830^\circ C$ であることを考え併せると、妥当な結果であると思われる。しかし、同様な測定を酸素気流中で行うと、図3-2-9に示したように、その反応は異なってくる。すなわち、 $BaCO_3$ は、 $700^\circ C$ でわずかに認められるが、その結晶性はきわめて悪く、メインピークがわずかに検出される程度である。 $800^\circ C$ に至ると、このピークは完全に消失し、124相のパターンが見られる。さらに昇温すると、124相は123相に転

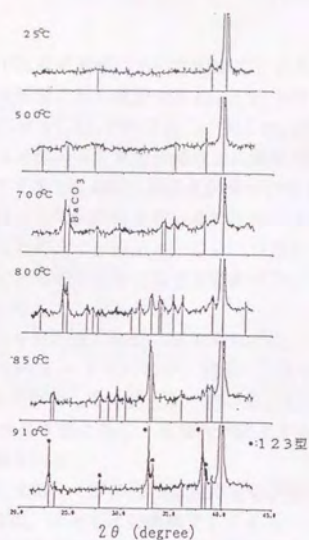


図3-2-8 Y-Ba-Cu-O膜の空気中における高温X線パターン

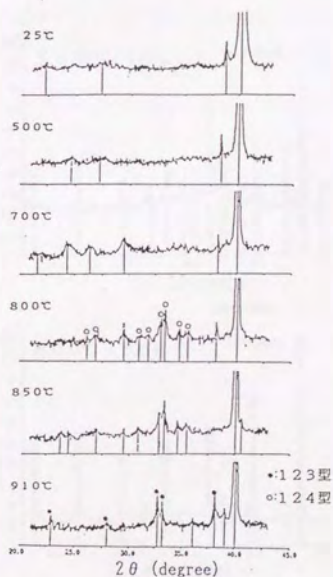


図3-2-9 Y-Ba-Cu-O膜の酸素中における高温X線パターン

移る。このように、酸素中では昇温過程において明瞭に124相が形成される温度領域があり、それは123相の反応温度領域よりも低温である。これらのことから、空气中で反応させた場合、酸素分圧が低いために BaCO_3 が結晶化し、脱 CO_2 が起こる800℃以上まで反応が十分に進行しないため、124相の安定温度領域以上の温度でしか Y-Ba-Cu-O 系化合物が生成しないことが、124相合成の際に雰囲気効果が存在する原因であると推定される。

この様なことから、出発原料として炭酸塩を用いる固相法では、124相の生成は難しいことがわかった。また、昇温時に効率良く Y-Ba-Cu-O 系化合物を生成できる分散性の良さも124相を合成させる上で、重要な要因となると思われる。したがって、本プロセスで作成した仮焼膜はこの合成に適したものであると思われる。

このようにして得られた124相の安定温度の結果をもとに、仮焼テープを熱処理して得られた膜のXRDパターンを図3-2-10に示す。図より、750℃-50時間の熱処理を行うことにより不純物相のほとんど無い124相となっていることがわかる。熱処理温度を上げ、800℃とすると、c軸配向性を示す様になり、結晶性が向上する。さらに、温度を上げると、123相と124相の混合状態を取る。

このようにして作製した124相テープの高分解能透過電子顕微鏡像を図3-2-11に示す。図の(a)からわかるように、ほとんどの領域で124ユニットを形成している。しかし、(b)に示すように124ユニットのCu層に沿って、欠陥が入っていることも認められた。この欠陥によってドメインが形成されていることはなく、124構造中のスタッキングフォルトとして存在していると見受けられた。しかし、観察視野内において、123相の混在している箇所はみられなかった。

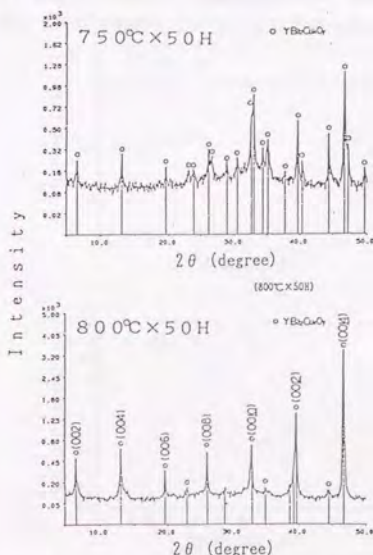


図3-2-10 各温度で熱処理した $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ 膜のX線回折パターン

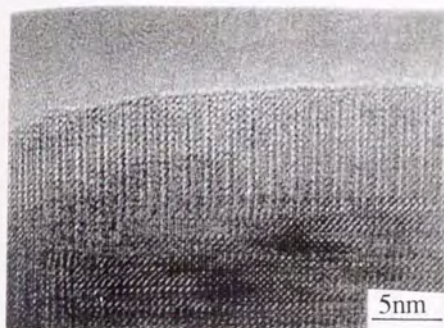


Image (a)



Image (b)

図3-2-11 YBa₂Cu₄O_y膜の高分解能TEM像

800℃-50時間の熱処理を行った膜の臨界温度を測定した結果を図3-2-12に示す。帯磁率の測定結果によると、77Kから変化が始まっており、123相の混合による影響は認められないものと考えられる。4端子法では、 $T_{c(on)} = 80\text{ K}$ 、 $T_{c(off)} = 70\text{ K}$ であった。この膜のSEM観察結果を図3-2-13に示す。これらからわかるとおり、800℃と言う低温で処理しているために、結晶粒が小さく、焼結密度は低い。また、断面写真からは、この粒が厚さ方向に対して層をなす状態で積層していることがわかった。

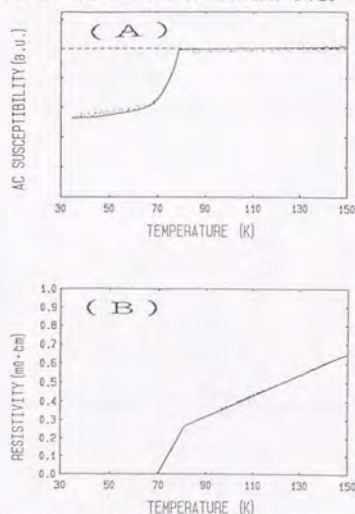


図3-2-12 YBa₂Cu₄O_y膜の帯磁率 (A) 及び抵抗 (B) の温度依存性



図3-2-13 YBa₂Cu₄O₇膜の表面及び断面SEM像

このように、124相は、このプロセスを用いることにより比較的容易に配向膜を形成することがわかった。しかし、その臨界温度は70Kであり、これでは液体窒素温度での使用は望めない。この問題に対して、田中らは124相のYの一部をCaで置換することによって、臨界温度を90Kとすることができるという報告を行っている[15]。本プロセスにおいてもこの手段が有効であるか否かの実験を行った。Yに対しCaを10%置換して作成した仮焼テープを800℃-50時間の熱処理を行った。

そのXRDパターンを図3-2-14にTcの結果を図3-2-15に示す。図より、結晶構造は置換しない場合とほとんど変わりなく、格子定数は置換なしの結晶で $a=3.85\text{ \AA}$, $b=3.84\text{ \AA}$, $c=27.04\text{ \AA}$ であり、10%置換を行った結晶においては、 $a=3.86\text{ \AA}$, $b=3.85\text{ \AA}$, $c=27.04\text{ \AA}$ とその変化は小さかった。Tcは上昇し、4端子法で $T_{c(on)}=85\text{ K}$, $T_{c(off)}=77\text{ K}$ となった。また、SEM観察を行った場合、図3-2-16に示すように結晶粒の成長が進み、膜の密度も上がっていることがわかった。このことから、添加したCaは、融点を低下させ、一種の焼結助剤としての効果ももっていることが考えられる。

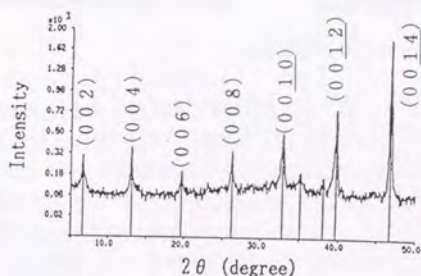


図3-2-14 Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₄O₇膜のX線回折パターン

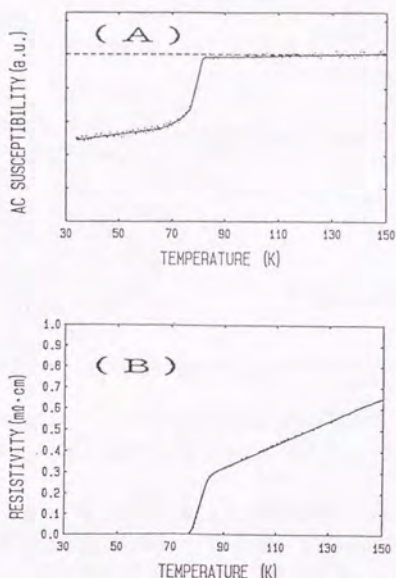


図3-2-15 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ 膜の帯磁率(A)及び抵抗(B)の温度依存性

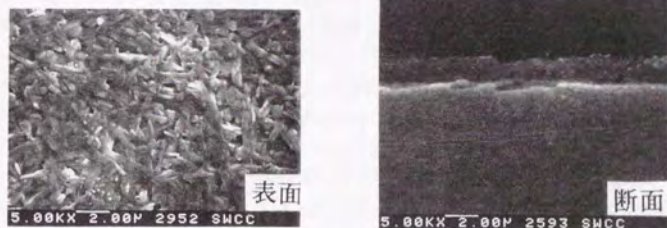


図3-2-16 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ 膜の表面及び断面SEM像

このようにして作製したテープを通電法を用いて、4.2 Kにおいて測定した臨界電流密度の磁場依存性を図3-2-17に示す。置換なしの124相は、外部磁場なしの状態で、 $2.4 \times 10^4 A/cm^2$ であるが、外部磁場をかけると急激に減少する。1.5 Tの磁場を印加すると、約1/100程度になる。Caを添加した場合、 J_c は増加し0 Tで $3.2 \times 10^4 A/cm^2$ となる。磁場印加時の J_c の低下は、無添加の場合に比べてかなり、改善されている。これは、SEM写真からもわかる様に、Caを添加したテープにおいては、置換なしの場合に比べて、粒が成長しており粒界の接合性もよくなっている。これによって、ウィークリンクが減少したことが、この特性改善の原因であると考えられる。

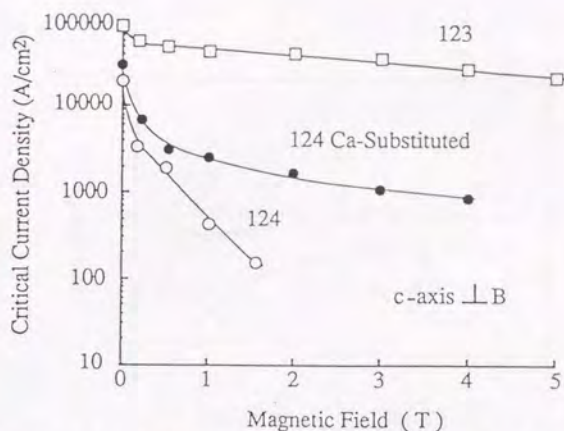


図3-2-17 Y123相及びY124相タイプの4.2 K中の J_c -B特性

このCa置換Y-124相をVSMを用いて磁化測定を行なった結果を図3-2-18 (a)、(b)に示す。磁場をc軸に垂直にかけた場合、 ΔM のヒステリシスは小さく、磁場依存性も小さい。これに比べて、磁場をc軸に平行にかけた場合、 ΔM の磁場依存性は大きく、特に、4.0 Kでは磁場の印加によって著しく減少し、2 Tの外部磁場に印加によって0となる。これらの結果は、2次元性が大きいと言われているBi系での挙動と本質的に同様であると考えられる。図3-2-19にY-124相及びY-123相のM-Bカーブから求めた J_c -B特性の温度依存性を示す。図より、4.0 K以上の温度に於て、両者には顕著な差異が認められ、Y-124相では、磁場の印加によって急激に J_c が低下する。この原因には、2つの可能性が考えられる。Y-123相では、磁場をツインバウンダリーに平行に印加したとき、有効なピンニングセンターとして働き、高温領域で有効であることが知られている[16]。Y-124相では、このツインバウンダリーが存在しないことから、高温での J_c -B特性の低下がおこったものと考えられる。もう1つの可能性としては構造に関することである。前述の様にCu-O面が超電導電流の導電面と考えると、Y-124相はその構造から、Y-123相に比べて、CuO₂面同志の面間距離が大きく、このカップリングが弱くなっている可能性がある。このため、一般的にBi系で知られている2次元バンカーキモデルと同様に、温度の上昇と共にデビニングが起り、 J_c -B特性の低下をもたらしたということである。

このように、本プロセスによれば、124相も常圧で容易に合成でき、配向膜とすることもできた。しかし、特性的には、123相に比べ高温で J_c -Bの異方性が大きくなることや、 J_c 値自身が小さい等の本質的な問題も認められた。従って、実用材料としては、更に検討が必要と考えられる。

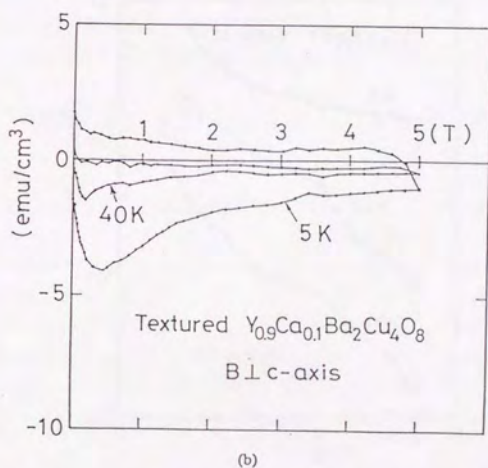
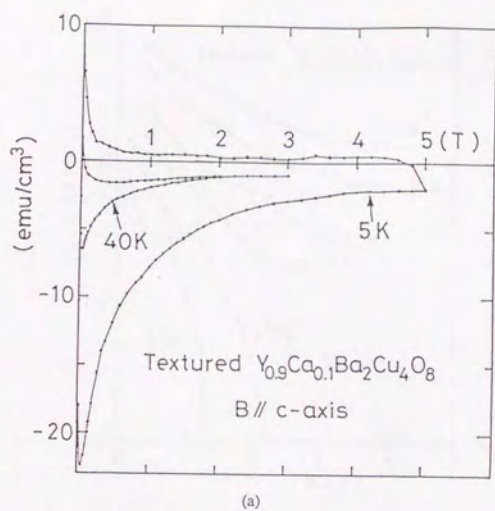


図3-2-18 $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 膜の5 K及び40 K中のDC磁化曲線

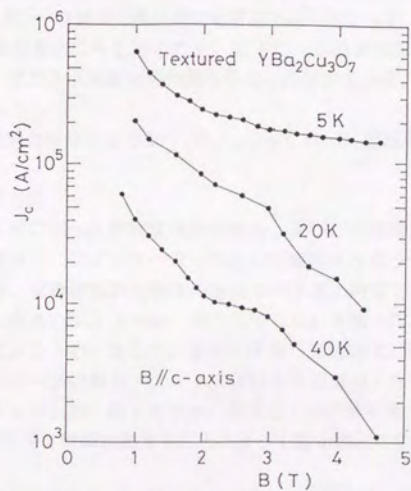
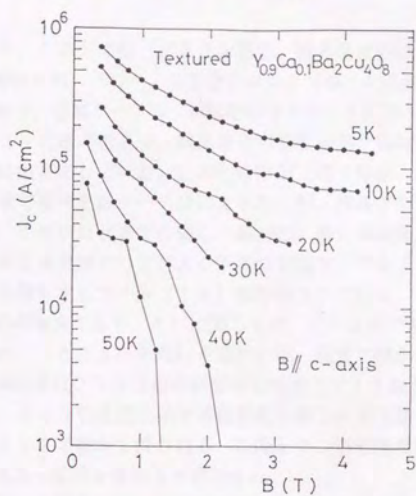


図3-2-19 $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 膜の J_c - B 特性に及ぼす温度の影響

3-3 Bi-Sr-Ca-Cu-O系超電導体の線材化

Bi系超電導体のうち、2212相、2223相は、臨界温度が液体窒素の沸点以上であるために実用材料として着目され、パワー、エレクトロニクス等への応用研究が進められている。線材開発もその一つであり、送電ケーブル、MRI等のマグネット応用への期待が高まっている。Bi-Sr-Ca-Cu-O系の結晶は、鱗片状の形態を持ち、機械的な圧力をかけることにより、配向するという特徴を有している。このため作製工程で伸線、圧延という機械的な圧力が材料にかかる3-1項で述べた銀シース法による加工が、作成プロセスとして有効であることは良く知られている。このプロセスで作製した線材は、酸化物超電導線材として最も実績があり、これを用いて液体窒素温度での2 KAクラスの送電ケーブル[17]、液体ヘリウム温度で3 Tを超える磁場を発生するコイル[18]が作製されている。しかし、まだ数多くの問題点が、残されているのが事実であり、それに関しては、3-1項で述べた通りである。

熱処理方法に関しては、2223相を用いる場合には、通常の焼結法が用いられている。この場合、加工前の超電導粉末は2223相の前駆体である2212相と Ca_2CuO_3 、 Ca_2PbO_3 、 CuO からなる混合体であり、840℃近辺に部分熔融温度を持つ。加工後、熱処理を施すことにより、これら前駆体から2223相が生成される。このとき、熱処理温度は、部分熔融の開始温度近辺とすることが効率良く反応を進める方法である。

他方、2212相を用いる場合には、これまで述べてきたような部分熔融-徐冷プロセスをとる。このプロセスは、銀シース線材の熱処理に応用されるのみならず、3-1項で示したディップコート法、有機酸塩熱分解法にも応用される。以下に、これまで調査してきた部分熔融-徐冷プロセスを応用して、2212相線材の作製を行なった結果を示す。

3-3-1 有機酸塩熱分解法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 超電導線材の作製

3-3-1-1 実験方法

線材の作製は、3-1項に述べた有機酸塩熱分解法、及びこの原料溶液に共沈法により作製した2212相粉末を混合し、アプリケーションによって成膜を行なうアプリケーション法を用いて行なった。出発原料は、有機酸塩熱分解法の場合3-1項と同じであり、基板には銀テープ（厚さ100 μm 、幅2あるいは3.5 mm、長さ100 m）を用いた。塗布した酸化物層の膜厚は、30~40 μm にコントロールした。塗布に使用した装置は、図3-2-1に示したものをを用いた。アプリケーション法の場合、2212相粉末を固形分75%以上となるように混合した。銀テープは、厚さ50 μm 、幅10 mm、長さ10 mの物を用い、膜厚は25~50 μm とした。これを500℃で2時間加熱することによって酸化物層に含まれる有機分を分解し、仮焼膜とした。

熱処理プロセスは、部分熔融-徐冷処理を用い、最高温度および冷却速度を変化させ、その J_c -B特性を調査した。電気特性の評価は、直流4端子法を用いて行なった。

3-3-2-2 線材の特性と考察

部分熔融-徐冷処理において、冷却速度が相変態に影響を及ぼし、最終的に得られる膜の不純物相の大きさのみならず、2212相の配向にも影響を及ぼすことは、先に述べたとおりである。まず、このモフォロジー変化が、超電導特性にどの程度影響を及ぼすかについて調査を

行なった。試料は、有機酸塩熱分解法により作製したテープを用い、熱処理の最高温度を880℃とし、冷却速度を6℃/h～60℃/hと変化させて作製した。図3-3-1に4.2K（液体ヘリウム）中におけるJ_cの磁場依存性を示す。図より、J_c値は、冷却速度に依存し、6℃/hとすることによって、2T中で1.5×10⁵A/cm²、14T中で7×10⁴A/cm²という値を示す。これは、配向性の向上と不純物量の減少によるモフォロジーの改善が、かなりJ_c-B特性の改善に有効である事を示しており、特に冷却速度の遅い領域でかなりの特性の変化をもたらす。そこで、更に冷却速度を下げ、2℃/hとしてサンプルを作製した。その結果、特性は、6℃/hのばあいと同様になり、これ以上の特性の向上は認められなかった。また、この条件では、一部、基板の銀が露出しているところがあり、均一な膜は得られなかった。これは、部分溶融の状態に長時間保持してあったため、液相から成分（特に蒸気圧の高いBiと思われる）の蒸発がこったことが原因であり、有機酸熱分解法で作製した膜では、極端な冷却速度の低下は、特性の低下を招く事がわかった。しかし、この6℃/hでのJ_cの値は、ディップコート法等の従来の2212相厚膜の特性に匹敵する値であり、有機酸塩熱分解法においても超電導線材の作製は十分に可能であることを示している。

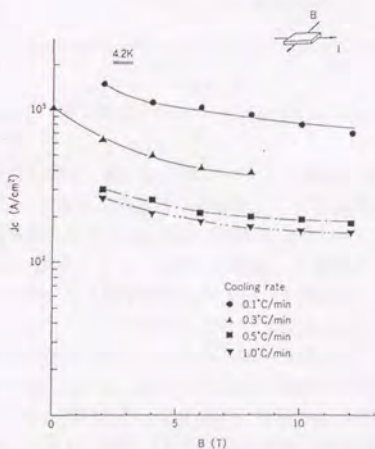


図3-3-1 Bi2212テープのJ_c-B特性に及ぼす冷却速度の影響

次に、J_cに及ぼす銀の添加効果について調査した。先に述べたように、酸化物層に銀を接触させることによって、2212相の部分溶融温度が低下すると共に、分解後のBi-free相の分解が促進され、液相成分が増大する。この効果は、銀基板状において反応させた場合でも見られるが、更に膜中に銀を添加した場合、冷却過程において、高温相である(21)相が低温まで安定となり、液相中のCu量が多いために2212相の結晶化が低温にシフトする。この2212相は、銀を添加しない場合に比べると、X線回折強度が高く、配向性が向上している。これらの効果が、電気特性に与える影響について調査を行なった。その結果を図3-3-2に示す。

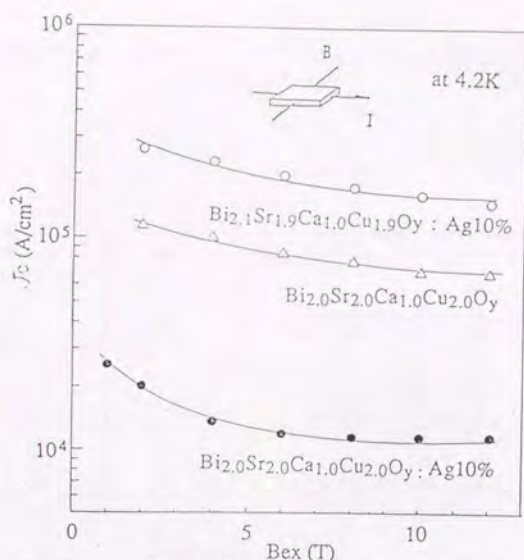


図3-3-2 銀を添加したBi₂2₁2テープのJ_c-B特性

図より、銀を10%添加した場合、銅の組成を2.0とした場合に比べて、1.9としたほうがJ_c-B特性は著しく向上している。この値は、配合を2212の理論組成とした場合と比べても向上している。この原因を調べるために、高温X線回折を用いて、両者の反応性を調査した結果を図3-3-3に示す。図より2212組成に銀を10%添加することによって、かなり反応が促進され、880℃においても固相が極くわずかしが存在していないことがわかる。特に、30°近辺に見られるCu-free相が890℃では見られなくなっている。先に述べた様に、固相は、液相表面に存在しやすいことから、この状態では、ほとんどCu-free相が消失していると考えられる。しかし、図に示すように配合を変更することによって、この反応はある程度抑制されている。すなわち、この場合、部分熔融温度は、先に述べた銀の無添加の場合より低下しており、(21)相は(11)相と同様に部分熔融直後から認められるものの、Cu-free相は比較的高温(910℃)まで安定に存在している。これらの結果から、Cu-free相の分解により、さらに膜からのBiの蒸発量が増し、焼成中に組成のずれが大きくなったことが、特性低下の原因になったものと考えられる。従って、銀の添加によって反応は促進されるが、これによって膜からのBiの蒸発を防ぐために、BiリッチCuプアに組成の変更を行う必要があることがわかった。

この組成での銀の適正添加量を調べるために、銀を0~20%添加した場合の4.2K中でのJ_c-B特性を図3-3-4に示す。図より、銀を10%添加する事によってJ_c値は上昇し、2T中で約3×10⁵ A/cm²となる。図3-3-5に示す様に、膜表面の不純物の量も減少する。しかし、さらに添加量を20%まで増やすと、逆にJ_cは低下した。この原因を調べるために、これらの膜のSEM観察を行った。その結果を図3-3-6に示す。

$\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_y : \text{Ag}10\%$

$\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_y : \text{Ag}10\%$

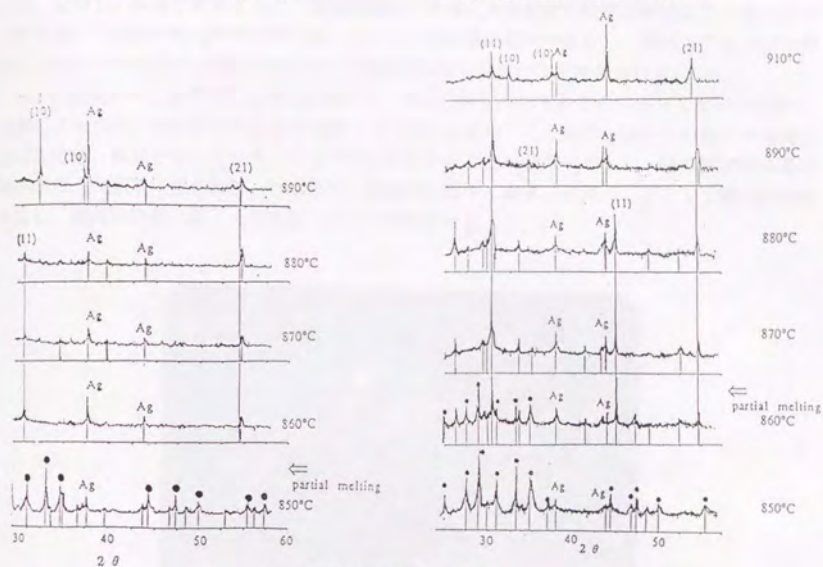


図3-3-3 組成の異なる銀添加Bi2212テープの高温X線回折パターン

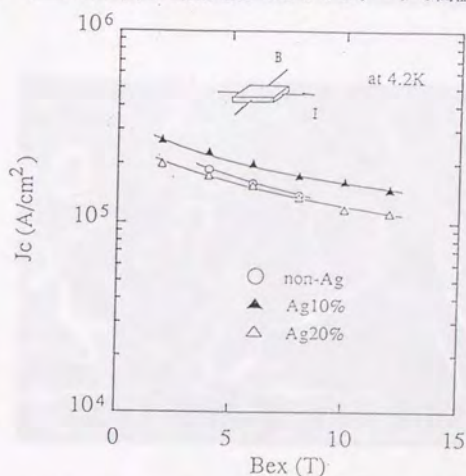
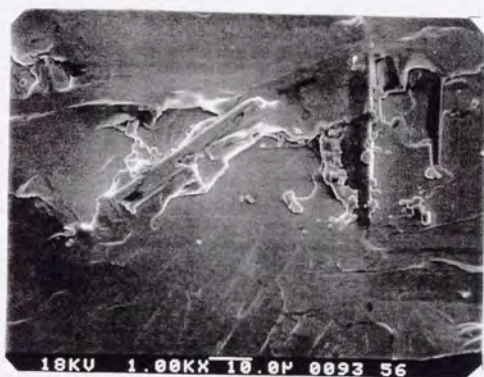


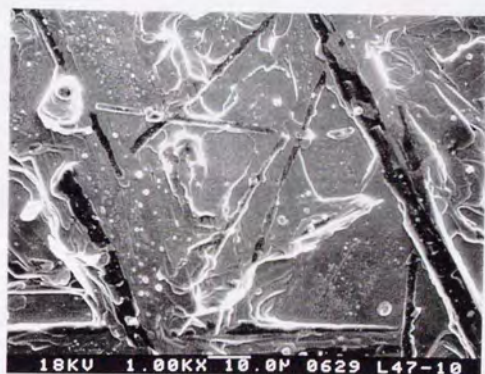
図3-3-4 J_c -B特性に及ぼす銀添加量の影響

図より、銀を添加することにより、表面に見られる大きな針状の $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 相は小さくなり、量も減少していることがわかる。この量は、銀の添加量が多い方が少なくなっている。しかし、断面を観察すると、超電導膜の中央部に大きな銀の粒子が析出していることがわかった。この銀の粗大粒子の析出は、 2212 相結晶の配向性を乱し、表面モフォロジーが良いにもかかわらず J_c が低下するという現象をもたらしたものと考えられる。

以上の結果から、銀基板を使用した際でも、膜中に銀を添加することによって反応を促進し、表面モフォロジーを改善することが可能であった。しかし、この場合、膜からの Bi の蒸発を防ぐために、組成を Bi リッチ、 Cu プアに変更することが必要であった。銀の添加量は適正値があり、大過剰に銀を添加した場合は、凝固時に膜中に凝集、析出し、 2212 相の配向性を乱し、超電導特性の低下を引き起こすことがわかった。



Ag 10%



Ag 0%

図 3-3-5 Bi2212 相テープ線材の組織に及ぼす銀添加の影響

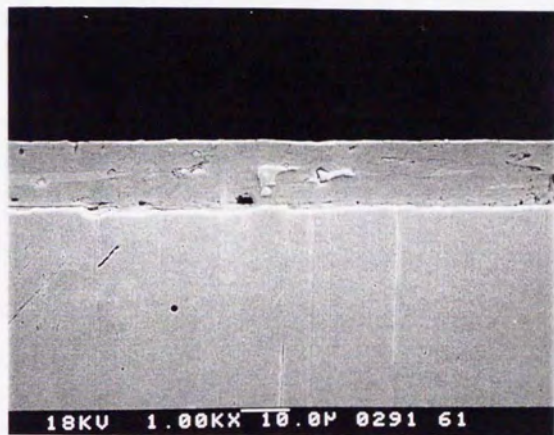


図 3-3-6 銀 20% 添加試料の表面及び断面 SEM 像

以上の結果から、有機酸塩熱分解法を用いて銀テープ上にY系、Bi系のいずれの系においても超電導膜を作製するプロセスを確立することができた。特に、Y系では、この作製プロセスで融点が高い膜が作製できることを利用して、焼結密度の高い膜を作製することができた。また、出発原料がアモルファスであり酸素気流中では炭酸塩を形成しないことから、高温高压をかけずに124相化合物の生成が可能になった。

Bi系では、基板からの銀の拡散がおこるが、膜中にさらに5%~10%の銀を添加することによってJ_c及びJ_{c0}-B特性の向上が計れた。

本研究では、まだ長尺線材の作製にまでいたっていないが、このプロセスの長尺化への可能性を示すものである。これは、原料の形態から長尺線材を安定に作製できることによるものであり、加えて合成温度が低温であることが、基板に銀を用いる必要性がある以上極めて重要となる。しかし、特性的にはまだ改善の必要があることからさらに検討が必要である。

参考文献

- [1] Y.Yamada, M.Satou, T.Masegi, S.Nomura, S.Murase, T.Koizumi and Y.Kamisada
Proc.of ISS'93 vol.2(1993)609
- [2] O.Kohno, Y.Iijima, K.Onabe, N.Tanabe, N.Sadakata, T.Saito, J.Yoshitomi, S.Nagaya,
Proc. of The 1995 International Workshop on superconductivity(1995) 210
- [3] H.Hase, K.Shibutani, S.Hayashi, R.Ogawa and Y.Kawate, Cryogenics 35 (1995) 127
- [4] M.Okada, K.Tanaka, N.Inoue, J.Sato, H.Kitaguchi, H.Kumakura, T.Kumakura,
K.Inoue and K. Togano, Jap. J. Appl. Phys., 34(1995)981
- [5] 北村、長谷川、竹下、山本、村瀬、荻原、昭和電線レビュー、第41巻2号
(1991) 35
- [6] J.Kase, K.Togano, H.Kumakura, D.R.Dietderick, N.Irisawa, T.Morimoto and
H.Maeda, Jap. J.Appl. Phys. 29 (1990) L10
- [7] Y.Iijima, K.Onabe, N.Futaki, N.Tanabe, N.Sadakata, O.kohmo and Y.Ikeno,
Proc.of ISS'91(1991)517
- [8] 雨宮、小林、仲本、長谷川、粉体及び粉末冶金、第37巻5号、37
(1992) 185
- [9] 長谷川、北村、小林、熊倉、北口、戸叶、昭和電線レビュー、第42巻2号
(1992) 27
- [10] M.Murakami, M.Morita, K.Doi, and K.Miyamoto, Jpn. J. Appl., Phys., 28(1989)
L1189
- [11] D.E.Moris, J.H.Nickel, Y.T.Wei, N.G.Asmar, J.S.Scatt, U.M.Scheven,
C.T.Hultgren and A.G.Markeig. Phys. Rev. B, 39(1989)81
- [12] 山田、松本、日本金属学会会報 29 (2) (1990) 81
- [13] R.J. Cava, J.J.Krajewski, W.F. Peck Jr., B.Batlogg, L.W.Rupp Jr., R.M.Fleming,
A.C.W.P.James and P.Marsh, Nature, 338(23) (1989) 328
- [14] K.Yamaguchi, T.Miyatake, T. Takata, S. Gotoh, N.Koshizuka and S. Tamaka,
Jpn. J. Appl. Phys. 28(11) (1989) L1942
- [15] T.Miyatake, S.Gotoh, N.Koshizuka and S.Tanaka, Nature, 341 6237(1989) 41
- [16] U.Welp, W.K.Kwok, G.W.Crabtree, K.G.Vandervoort and J.Z.Lui, Appl.
Phys.Lett. 64 (1990) 996
- [17] K.Sato, K.Ohkura, K.Hayashi, M.Ueyama, J.Fujikami and T.Kato, to be published in
the Proc. for International Workshop on Advances High Magnetism Field (1995)

4-1 本章の目的

酸化物超電導体のうちBi系超電導体は、これまで述べたように実用上大きな役割を果たしているが、最も期待されている液体窒素中で高磁場を発生させるという目的に対しては、磁場特性の上から不十分である。これに対し、Bi₂223相、あるいは2212相に対して異種元素を添加し、ピンニング中心を導入しようとする試みが行われてきた。

また、添加元素にFe、Sn等の元素を用いることによって観測されるメスbauer分光からは、置換サイトの周囲に関する原子オーダーの局所的な情報、及び超電導発現機構に関連した磁気モーメントについての知見を得ることができる。超電導発現機構に関しては、現在のところ決定的な説明はできていないが、いずれにしてもCu-O層が超電導機構に対して重要な役割を演じていることは間違いない。Bi系酸化物超電導体はCu-O層の枚数が異なる幾つかの相を持ち、また含まれるCuサイトにおける酸素原子の配位数や結合距離などの局所的環境も複雑であることから、これらのCu-O相に関する知見を得ることは超電導現象との相互関係を知る上で興味深いことである。

本研究では、Feを添加したBi₂223、2212、2201各相についてその結晶特性、超電導特性に関する研究を行った。また、メスbauer分光法を用いることによって、3種類のBi系超電導体のCu-O相に関する知見を得た。ここで、メスbauer分光を測定するためには、メスbauer核として⁵⁷Feをドーピングする必要がある。特にBi系超電導体では、メスbauer効果を起こす14.4 KeVのγ線の吸収が大きいBiやPbが含まれているため、⁵⁷Feの添加が不可欠である。そこで、本章ではメスbauer分光の測定に先立ち、Cu/Feの置換による超電導特性及び結晶特性への影響を調べた。

また、La系、Y系では組成や酸素濃度の変化によってCu原子が反強磁性的秩序を持った半導体に転移することが知られている。Bi系超電導体でも組成を制御することによって反強磁性的秩序を持った絶縁体に転移することから、低温でメスbauer分光を測定することによって超電導状態と磁性との関係について考察した。

4-2 メスバウアー分光法の原理 [1, 2, 3]

機器分析で用いられる分光法では、原子や分子におけるエネルギー準位間の光や電磁波の放出、共鳴吸収による遷移が用いられることが多い。同様に、原子核にもエネルギー準位があり、このことは原子核においても同様な現象が期待できることを示している。これは、1929年 Kuhn によって指摘されたが、この現象の確認は、長い間行われなかった。これは、光のエネルギーが $\sim 1 \text{ eV}$ 程度であるのに対し、原子核の準位間の遷移エネルギーが 1000 倍以上 ($> 1 \text{ keV}$) であるため、放出、吸収に伴う原子核の反跳が大きいことに起因する。

今、孤立して静止した原子核が、何らかの原因である瞬間励起状態にあるとする。図 4-2-1 に示した E_0 のエネルギーを持つ励起状態 B から、基底状態 A に遷移する際に放出される電磁波は、次の式で表されるエネルギー (E_γ) を持つ。

$$E_\gamma = mc^2 = h\nu = hc/\lambda \quad (4-1)$$

ここでは、放出される γ 線を光子と考え、 m をその静止質量、 c を光の速度とする。この光子の持つ運動量 (P_γ) は、

$$P_\gamma = E_\gamma / c \quad (4-2)$$

であり、図 4-2-2 に示すように、原子核の質量を M 、反対方向への速度を v とすると、運動量保存の法則より、

$$P_\gamma = Mv \quad (4-3)$$

となる。従って、このとき原子核は、

$$E_R = Mv^2/2 = (E_\gamma/c)^2/2M \quad (4-4)$$

$$E_R < E_0 \text{ より } E_\gamma \sim E_0 \text{ ゆえに } E_R = (E_0/c)^2/2M \quad (4-5)$$

の反跳エネルギーを受けることになる。このとき、放出される γ 線のエネルギーは、

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (4-6)$$

となる。

一種の崩壊である γ 線の放出は、励起された原子核において、ある平均寿命 τ で起こる。このとき、 γ 線のエネルギーは Heisenberg の不確定原理から、

$$\Delta E = h/2\pi\Delta t = h/2\pi\tau = \Gamma \quad (4-7)$$

の不確定さを持つ。この Γ は、励起準位のエネルギーの広がりを表し、準位幅と呼ばれる。

励起状態が、エネルギー巾を持っていることと、反跳エネルギーを与えることを考慮すると、孤立した原子核から吸収される γ 線のエネルギー分布は図 4-2-3 の様になる。これまで、励起状態から基底状態へ、エネルギーを放出する場合について考えたが、逆に基底状態から励起状態へ上がるためには、反跳エネルギー R だけ高いエネルギーを与える必要がある。このため、原子核から放出された γ 線で別の原子核を励起するためには、 $2E_R$ のエネルギーが不足になる。もし、 $2R$ が準位幅 Γ より十分に小さければ、共鳴現象は観測されるが、原子核ではこれが大きいことが、共鳴現象が観測されない 1 つの原因となっていた。

メスバウアー効果の測定において重要なことは、結晶中の原子核において反跳を伴わずに γ 線の放出吸収が起こる現象が存在することである。固体内で結合によって束縛されている系においては γ 線を放出、吸収した原子核は単独で反跳を受けることができず一見剛体のように結晶全体で反跳を受け持ち、ほとんどエネルギーを失うことなく γ 線の放出、吸収が可能となる。着目しているメスバウアー核のうち、反跳しないで γ 線を放出吸収する核の割合 (確立) を無反跳分率と言い、 f で示す。Einstein モデルによれば、固体中の原子が全て同一の振動数 ω_E

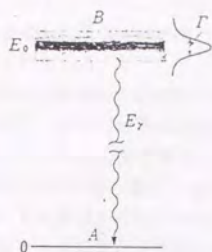


図 4-2-1 励起状態と基底状態の概念

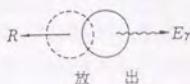


図 4-2-2 γ 線の放出

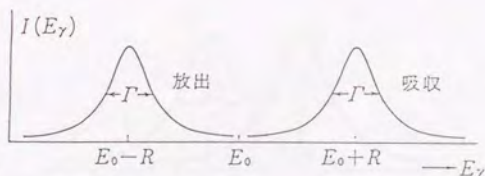


図 4-2-3 孤立した原子核から吸収される γ 線のエネルギー

で振動していると仮定する。格子系のエネルギー準位の間隔は、 $k\Theta_E \sim 10^{-2}$ eVであるのに対して⁵⁷Feが γ 線を放出する際のエネルギーは 10^{-3} eVとなることからほとんど格子系を励起することはできない。この格子系を全く励起しない過程をメスバウアー効果とよぶ。しかし、熱エネルギーによって一部励起する確率が存在する。この確率は、 Θ_E が小さい物質ほど、 R が大きい物質ほど大きくなる。このモデルでは f は次のように計算される。

$$f = \exp(-E_R / h\omega_D) \quad (E_R \text{は反跳エネルギー})$$

しかし、実際の格子振動は複雑でゼロから最大値の振動数まで分布している。Debyeモデルではこの振動数がゼロから ω_D まで ω^2 に比例した分布をとると仮定する。Debyeモデルからは、

$$k^2 x^2 = (h/2M) \int_0^{\omega_D} (N(\omega)/\omega) \coth(h\omega/2k_B T) d\omega$$

が導かれる。この式に $N(\omega) \propto \omega^2$ を代入して積分すると

$$f = \exp[-6E_R/k_B\Theta_D \{ (1/4) + (T/\Theta_D)^2 \int_0^1 x dx / (e^x - 1) \}]$$

$$\text{となり } f = \exp[-E_R/k_B\Theta_D \{ (3/2) + (\pi^2 T^2/\Theta_D^2) \}]$$

と近似される。絶対零度では、

$$f = \exp[-3E_R/2k_B\Theta_D] \quad \text{となる。}$$

⁵⁷Feの場合は、 $E_0 = 14.4$ keV、 $E_R = 0.19$ keV、 $\Theta_D = 355$ Kであり、 $f =$

0.9 (at OK) となる。このようなことと、親核 (^{57}Co) が得やすい、半減期 (270日) が適当、 γ 線の吸収断面積が大きい等の実験しやすさ ^{57}Fe はメスbauer効果を示す代表的な核種として知られている。

反跳の無い γ 線の共鳴吸収が観測されるとき、放射線源または吸収体のいずれかの γ 線のエネルギーをわずかにずつ変化させることによって共鳴吸収曲線を得ることができる。放射線源が γ 線の放出方向に v の一定速度で動くとき、 γ 線のエネルギーはDoppler効果のために $E_\gamma + (v/c)E_\gamma$ となる。この状態を図4-2-4に示す。ここで、 a は吸収体の励起状態のエネルギー分布であり、 b は線源から放出される γ 線のエネルギー分布である。吸収体によって吸収される γ 線の量は a と b の重なり部分の面積に関係する。 v を微量ずつ変えて透過 γ 線の強度を測定すると図4-2-5のようなスペクトルが得られる。

このメスbauer効果に影響を与える要因には、吸収体原子核の周囲の電子状態と格子振動がある。以下に主な相互作用とそれによって測定される物理量について説明する。

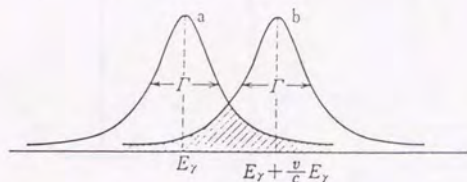


図4-2-4 Doppler Broadeningによるエネルギーの重なり

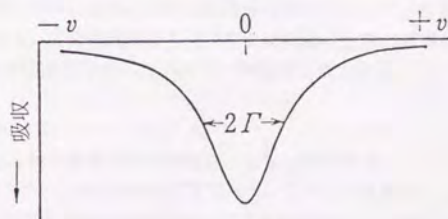


図4-2-5 吸収曲線

アイソマーシフト

原子核の基底状態と励起状態ではそれぞれの原子半径が異なっているため、正の電荷を持ち原子核と周りの電子との間に作る静電ポテンシャルに変化が生じる。これによって原子核が点電荷と仮定した場合に放出される γ 線とはエネルギーが異なる。原子核の位置に電荷密度を持つものはs電子であるが、原子の結合状態(電子状態)によってその密度が異なってくる。たとえ同一の核種であっても異なる物質中にある場合は基底状態と励起状態のエネルギー差に違いがある。この違いがアイソマーシフトと言われ、放射線源と吸収体で原子核の位置におけるs電子の密度を $|\psi(0)|_s$ 、 $|\psi(0)|_a$ とすると

$$\delta = (4/5) \pi e^2 R^2 (\Delta R/R) (|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2)$$

と表される。この様子を図4-2-6に示す。 ^{57}Fe の場合、 10^{-7}eV (0.15mm/s)程度である。s電子密度が低くなればFeの場合アイソマーシフトが増大する。

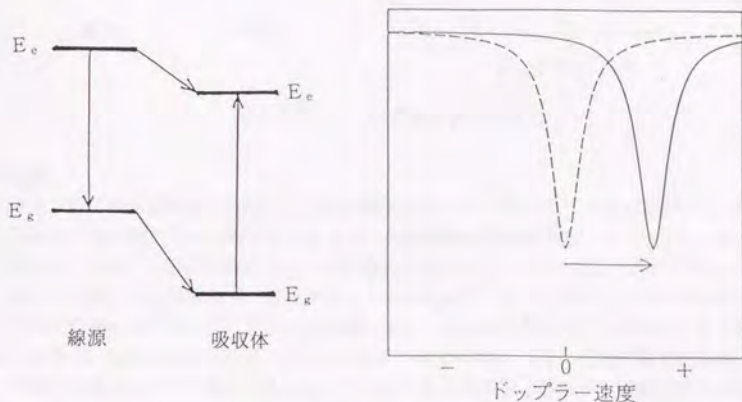


図4-2-6 アイソマーシフトの概念

四重極分裂

核スピン量子数Iが1以上になると核内の電荷分布は球対象でなくなるため、核四重極モーメントを持つようになる。この核四重極モーメントは周囲の化学的環境において核位置に引き起こされる電場勾配と相互作用を生じエネルギー準位を分裂させる。これを四重極分裂と呼び、次の式で表される。

$$QS = (1/2) e^2 q Q (1 + (\eta^2/3))$$

ここで $e q = V_{zz}$ でz軸を電場勾配の主軸にとったときの主値、

$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ で非対称性定数である。この様子を図4-2-7に示す。

電場勾配が生ずる原因は核周囲の電荷分布の非対称性である。これはメスバウアー原子自体の電子分布と周囲のイオンの電荷、結合軌道にトランスファーされる結合軌道の分布の立法対称性からのずれが原因として上げられる。

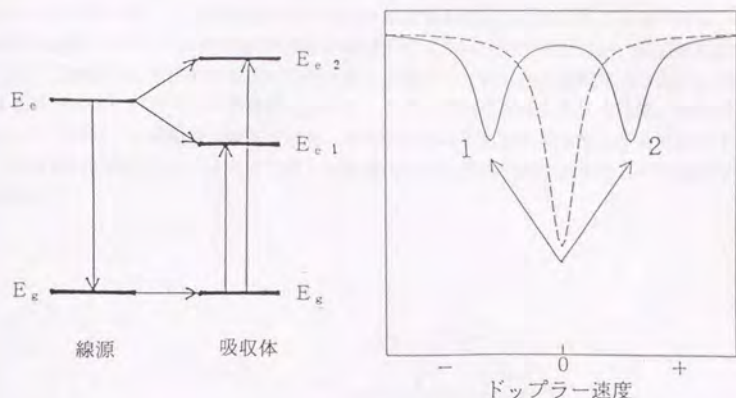


図4-2-7 四重極分裂の概念

内部磁場

原子核は、固有な角運動量 I を持ち、これが磁気を伴っているために一様な磁場の中に置かれるとZeeman分裂を起こす。この分裂によって、 γ 線遷移の種類が増え、メスバウアースペクトルがいくつかのスペクトルに分裂する。これを磁気分裂という。メスバウアースペクトルでは、前記の様に自然幅 Γ だけエネルギーの分布を持っているので、このエネルギー幅以上の磁場が原子核位置に存在しなければスペクトルが分離しない。原子核位置に生じる磁場は、原子自身に由来するもの、交換相互作用によって生じるもの、及び外部から与えられる磁場がある。しかし、外部から与えられた磁場やそれによって生成する反磁場などは原子や結晶自身に由来する磁場より十分小さく、メスバウアー効果の場合、問題にするのは主として原子核のまわりの電子が作っている、内部磁場である。

内部磁場は、原子の核外不対電子スピンによって生じる。Fe の場合、3d 軌道に不対電子があればこのスピンの3d 軌道より内側にある1s, 2s 軌道の電子のうち平行の方を外側に膨張させ、逆平行の方を相対的に内側に収縮させる。3d スピンと逆平行の1s, 2s 電子スピンの核位置に多く集まることによって、核位置でのs 電子のスピン密度のかたよりが生じ、内部磁場を生じる。

原子核の核磁気モーメント μ と磁場 H との相互作用は、次のハミルトニアンで表される。

$$H_m = -\mu \cdot H = -g \mu_N I \cdot H$$

μ_N はボーア磁子、 g は原子核の g 因子である。このハミルトニアン固有値は、

$$E_m = -\mu H_m I / I = -g \mu_N H m_I$$

となる。ここで、 m_I は核スピン I の z 成分を規定する磁気量子数であり、 $2I+1$ の値をとる。メスバウアー遷移は遷移前後で m_I の変化が0 または、 ± 1 の時に起こるので、 ^{57}Fe の分裂の様子は図4-2-8の様になる。 ^{57}Fe の場合、強度比が3:2:1:1:2:3 となっており、2-4 (3-5) の間隔が基底状態の分離 $g_N \mu_N H$ に、1-2 (2-3, 4-5, 5

-6) の間隔が励起状態の $g_e \mu_n H$ になっている。したがって、 H の値がわかれば μ_n 、 μ_e を知ることができる。実際の測定では、内部磁場で分離しているところに外部磁場を加えると分離の大きさが変化する、この変化の大きさから内部磁場の大きさを求めることができる。

核外に不対電子を持っていれば必ず内部磁場が生じるというわけではない。常磁性体の場合はスピンの熱運動のため、内部磁場の方向は絶えず変化しており磁気分裂は生じない。低温に冷却することによってスピンの熱運動を抑えて、スピン方向の変動に要する時間（緩和時間）を長くしてやれば、内部磁場が観測される。強磁性体のように磁気的な相互作用によって電子スピンの運動が抑制されているものでは、核位置に一定の内部磁場が存在するので磁気分裂は観測される。

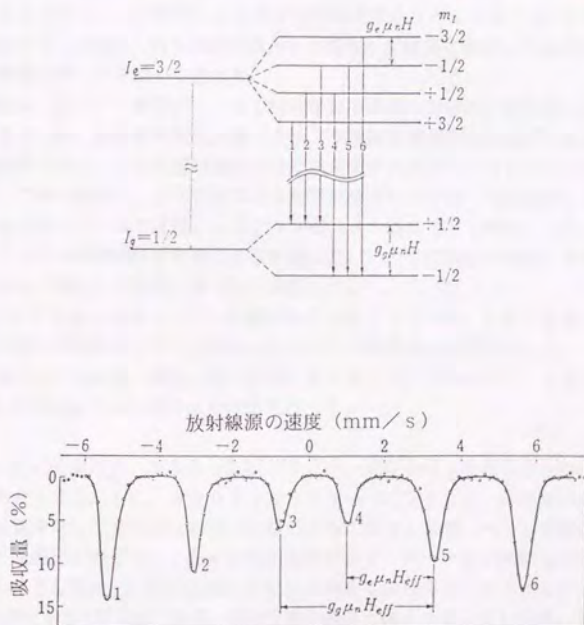


図4-2-8 ^{57}Fe の内部磁場による分裂とメスbauerアースペクトル

4-3 実験方法

試料は、固相法及び硝酸熱分解法によって作製した。原料は、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の粉末（純度99.9%以上）を用いた。添加した鉄は、添加による超電導特性の変化及び、結晶構造の変化を確かめるためにはFe（粉末またはボイル状）を用い、メスバウアー分光測定用には、Feのアイソトープである ^{57}Fe を用いた。

2223相の作製には固相法を用いた。上記の原料を所定量秤量した後、エタノールを加えてスラリー状にし、自動乳鉢を用いて約3時間混合した。これを乾燥、粉碎した後、800℃で24時間空気中で仮焼を行った。これを自動乳鉢を用いて約2時間粉碎を行った。鉄の添加は、最初に原料に所定量加えて混合を行う方法と、仮焼粉に添加し、再度スラリー状にして混合を行う方法の2種類をとった。この場合、スラリー状での混合を約1時間行った後、乾燥させた。いずれの方法においても、作製した仮焼粉末を2tの圧力をかけてペレット成型した。これを空気中850℃で250時間から300時間焼成することによって2223相を作製した。作製された2223相は、鉄を最初に添加した場合も仮焼後に添加した場合も同一であり、混在する不純物相に関しても同一であった。

硝酸熱分解法は、2212相及び2201相を作製する際に用いた。原料は、固相法の場合と同じものを使用した。原料を所定量秤量した後、濃硝酸と蒸留水を同量ずつ混合した溶液に加熱しながら溶解させた。これを蒸発乾固させた後電気炉において、600℃5時間加熱して脱硝を行った。これを粉碎し、750℃で24時間仮焼を行った後、再度粉碎した。この後、固相法と同様な方法でペレット成型し、2212相は870℃で72時間、2201相は750℃～850℃で72時間焼成する事により作製した。これらの焼成温度は、TG-DTAによる熱分析によって測定した結果に基づいて決定した。

上記のようにして作製したFe/Cuの置換を行った2223相、2212相、2201相の各試料は、X線回折法及びEDX分析により存在する結晶相の同定を行った。モフォロジーの観察はSEMにより行った。また、鉄の置換位置を明らかにするために、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)による測定を行った。

メスバウアー分光の測定は、次のようにして行った。焼成を行った成型体を粉碎し、吸収量をできるだけ大きくするために、500メッシュスルー（ $<25\mu\text{m}$ ）の粉末のみ採取した。この粉末を所定量秤量し、でんぷんと均一になるように混合した後、ペレット状に成型した。メスバウアー分光測定の際には、 γ 線を放出する原子が全く同一の化学的環境にあるような線源をリファレンスとして用い、同じ元素を含む化学物質を吸収体としてそれぞれの遷移におけるわずかな差を測定するのが普通である。測定装置の概略を図4-3-1に示す。トランスデューサーによって線源に等加速度運動をさせると時間軸と線源の速度 v は比例関係を持つ。また、4-2項で述べたように、ドップラー効果のために γ 線のエネルギーは $(v/c)E$ だけ増えるので、エネルギーの変化量と v も比例関係を持ち、一定時間ごとに γ 線のカウントを行うことによって γ 線のエネルギーとカウント数との関係が得られることになる。

実際の実験においては、上記の様に作製したメスバウアー測定用試料を装置に取り付け、トランスデューサーにより線源（ ^{57}Co ）に速度を与え、14.4keVとドップラーエネルギーの、 γ 線を試料に照射した。試料に吸収されず、透過した γ 線をカウントしてスペクトルを得た。試料厚さは、 ^{57}Fe の有効厚さが2程度となるように調整した。ここで有効厚さは、

$$T_A = \sigma_0 n_A f_A$$

で与えられる量である。ここで σ_0 はメスbauer共鳴断面積で

$$\sigma_0 = 2.363 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

である。試料にはBi等の原子番号の大きい原子がかなり含まれているので、各測定は3から10日にわたり行った。また、ドップラーエネルギーの原点を定めるためのリファレンスとしては、 $\alpha\text{-Fe}$ を用いた。

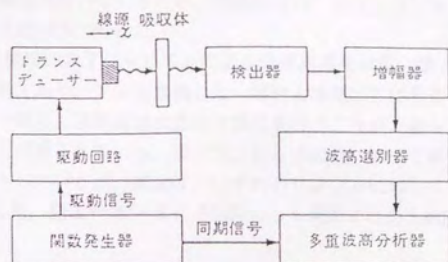


図4-3-1 メスbauer分光測定装置の概念図

4-4 (BiPb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_yのメスバウアー分光

4-4-1 (BiPb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_yへのCu/Fe置換の

キャラクターゼーション

XRD, EDXによるキャラクターゼーション

メスバウアー分光の実験を行うにあたり、Cu/Feの置換が(2223)相を壊さずにどの程度まで可能なのか、そして置換した際の超電導特性はどのように変化するかに関して知見を得る必要がある。このため、配合をBi_{1-x}Pb_xSr₂Ca₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_yとし、xを0、0.01、0.03、0.05、0.1と変化させた試料を作製した。この組成は、Feの置換のない場合に最も2223相の成長速度が速かった配合を用いているため、理論組成の"2223"からはずれている。作製は、4-3項で示した固相法で行った。

図4-4-1に各仮焼粉末のTG-DTAによる分析結果を示す。図より、熔融による吸熱ピークは、2段に分かれており、Feを置換しない場合と本質的には差異はない。このような熱分析結果において、一般に、吸熱開始点近辺で焼成を行うことが、最も効率よく2223相を生成させるということが知られている。従って、Feの置換によって低温側の吸熱ピークが5℃程度低温側にシフトしているが、焼成は、いずれのサンプルに対しても部分熔融にあたる850℃で行うこととした。図4-4-2に各試料の50時間ごとのX線回折パターンを示す。

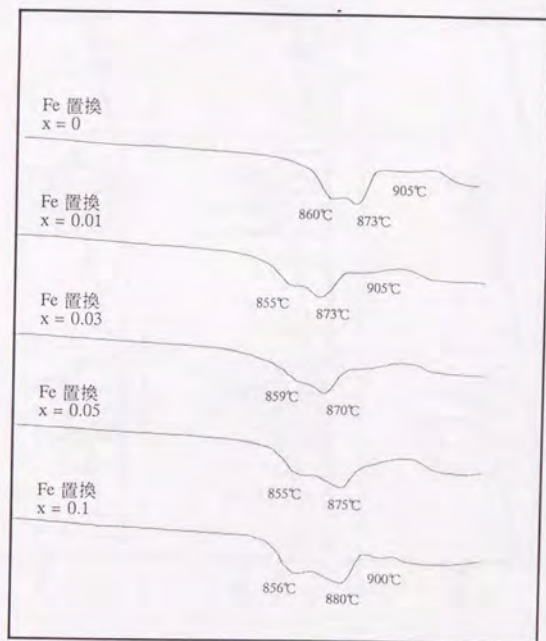
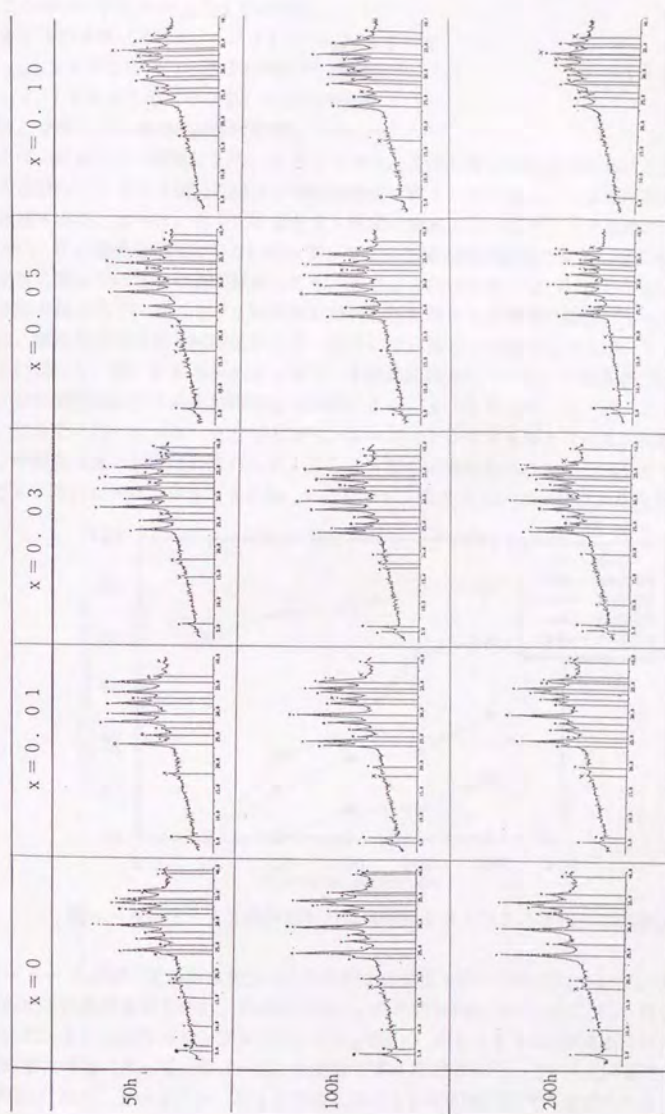


図4-4-1 Fe置換仮焼粉末のTG-DTA曲線



● 2 2 3 相
 ○ 2 2 1 2 相
 × 不純物相

図 4-4-2 Fe 添加試料の焼成時間と X 線回折パターン

また、図4-4-3には、焼成による2223相の成長の過程を2223相分率として示した。この分率は下記の式によって求めた。

$$2223 \text{ 相分率 (\%)} = I_H / (I_L + I_H) \times 100$$

I_H : 2223相(002)のピーク強度

I_L : 2212相(002)のピーク強度

(ここでは、不純物相の割合は勘案していない。)

図より、Cu/Fe置換により、2223相の成長は、著しく阻害されることがわかる。 $x=0$ の場合は、2223相分率は50時間の焼成で約80%に達し、250時間の焼成で100%に達するが、 $x=0.01$ とすると50時間の焼成によっても2223相の成長はみとめられない。Fe置換量が増加するに従って、2223相の成長速度はさらに遅くなり、 $x=0.1$ の試料に至っては250時間焼成しても、2223相が出現しないばかりでなく、2212相の分解も起きている。250時間焼成後の各試料のSEM観察の結果、 $x=0$ の試料においては、鱗片状の2223相結晶が大きく成長していることが認められるが、Feの置換量が増えるに従って、鱗片状結晶が小さくなり、不純物が増加していた。X線回折のピーク面積から250時間焼成後の不純物相の割合を概算すると、 $x=0$ で1%、 $x=0.01$ で3%、 $x=0.03$ で7%、 $x=0.05$ で13%、 $x=0.10$ で30%となった。これを考慮して250時間焼成後の試料に含まれるBi2223相の体積分率は、 $x=0$ で99%、 $x=0.01$ で78%、 $x=0.03$ で46%、 $x=0.05$ で22%、 $x=0.10$ で0%となった。

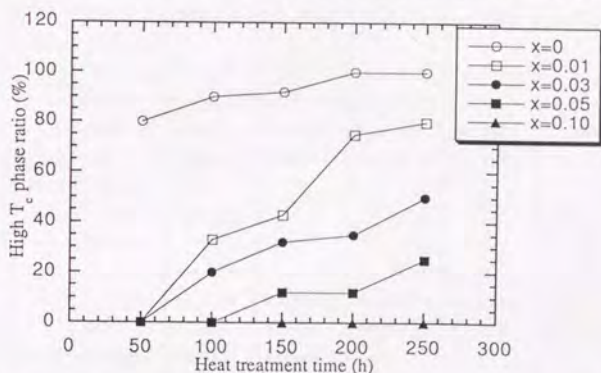


図4-4-3 Fe置換試料の焼成時間とBi2223相分率の関係

表4-4-1には、仮焼粉末及び250時間まで焼成を行った試料について、XRDにより同定された不純物相をまとめた。仮焼粉では、いずれの試料においても Ca_2PbO_4 が最も多く検出され、 $x=0$ 以外のサンプルでは、 Ca_2CuO_3 や $CaFeO_4$ が検出された。また、Feの置換量の増加に伴って、 $Ca-Fe$ 化合物が多く検出された。これらの不純物相のうち、 Ca_2PbO_4 相は、 $x=0, 0.01$ の場合には250時間焼成後でも認められた。この相は、 $x=0.03$ 以上では、仮焼粉では存在していたが50時間あるいは100時間の焼成で消失し、代わって、 Ca_2CuO_3 、 Sr_2PbO_4 が主な不純物相となった。これらの同定結果を確認するために、250時間焼成後の試料について、EDXを用いて不純物相の同定を行った。

この結果を表4-4-2に示す。この結果からも、Feの置換量が増すとCa-Pb化合物が消失し、Sr-Pb化合物が出現することが確認される。さらに、 $x=0.03$ 以上では、Sr-Ca-Cu化合物が新たに確認された。不純物相の量に関しては、表4-4-1のXRDによる解析結果のほうに良く反映されていると考えられるが、Feで置換することによって、2212相から2223相へのCaの供給源となっている低融点の Ca_2PbO_4 相が消失し、高融点の Ca_2CuO_3 または $(\text{CaSr})_2\text{CuO}_3$ が主な不純物相となっていることが、2223相の成長が遅い原因となったと考えられる。なお、XRD同定した不純物のうち、Ca-Fe化合物は、EDXでは検出されなかった。

表4-4-1 Fe置換試料のX線回折線図から同定された不純物相

X	仮焼	50H	100H	150H	200H	250H
0	Ca_2PbO_4 CuO Sr_2PbO_4	Ca_2PbO_4	Ca_2PbO_4	Ca_2PbO_4	Ca_2PbO_4	Ca_2PbO_4
0.01	Ca_2PbO_4 CuO Sr_2PbO_4 Ca_2CuO_3	Ca_2PbO_4 CuO	Ca_2CuO_3 Ca_2PbO_4	Ca_2PbO_4 Ca_2CuO_3	Ca_2PbO_4 Ca_2CuO_3	Ca_2PbO_4 Ca_2CuO_3
0.03	Ca_2PbO_4 CuO Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4 CaFe_2O_4	Ca_2CuO_3 Ca_2PbO_4 CuO CaFe_2O_4	Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4	Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4	Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4	Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4
0.05	Ca_2PbO_4 CuO Sr_2PbO_4 CaFe_2O_4 Ca_2CuO_3 CuO	Ca_2CuO_3 Ca_2PbO_4 CaFe_2O_4 CuO Sr_2PbO_4	Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4 CaFe_2O_4	Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4	Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4	Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4
0.10	Ca_2PbO_4 CaFe_2O_4 Sr_2PbO_4 Ca_2CuO_3 CuO	Ca_2CuO_3 CaFe_2O_4 Sr_2PbO_4	Ca_2CuO_3 CaFe_2O_4 Sr_2PbO_4	CaFe_2O_4 Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4	CaFe_2O_4 Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4	CaFe_2O_4 Ca_2CuO_3 Sr_2PbO_4

表4-4-2 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{3.2}\text{O}_y$ の250時間焼成試料で
EDXで同定された不純物

X	Sr-Ca-Cu	Ca-Cu	Ca-Pb	Sr-Pb	Cu
0	—	○	○	—	○
0.01	—	○	○	—	—
0.03	○	○	—	○	—
0.05	○	○	—	○	○
0.10	○	○	—	○	○

図4-4-4には、250時間焼成後の交流帯磁率測定結果を示す。この帯磁率測定の結果と先に述べたX線回折の結果を表4-4-3にまとめた。

表4-4-3 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{3.2}\text{O}_y$ のFe置換量と
超電導相分率、帯磁率変化の関係

Fe置換量X (%)	X線回折		帯磁率 χ	T _c (K)
	超電導相 (%)	2223相 (%)		
0	99	99	100 (基準)	110
0.01	97	78	100	105, 95
0.03	93	46	82	95, 85
0.05	87	22	10	85
0.10	70	0	0	—

$x=0$ では、110 K級の2223相の転移だけが見られるが、 $x=0.01$ では、転移開始温度が5 K程度低下している。これに加えて、95 Kに僅かながらショルダーが認められた。 $x=0.03$ では、95 Kと85 Kに2つの転移が現れ、 $x=0.05$ では、85 Kで転移が確認された。 $x=0.1$ の試料においては、測定温度範囲において転移は全く見られなかった。Fe/Cu置換をおこなうと、2223相の相分率が低下し2212相の存在割合が高くなることから、低温に転移温度が見られることが考えられるが、2223相の転移温度自身も低温側へシフトしている。このことは、Feが超電導特性に寄与するサイトに(すなわちCuサイトに)置換していることを示すものであり、2価のイオンのサイトに3価のFeが置換するこ

とによって、オバードーピング状態となり、転移温度を低下させたことが原因であると考えられる。

帯磁率のシグナルの大きさは、置換量 0.01 まではほとんど変化しない。0.03 では、X線回折で検出された超電導相の分率は 9.3% であるにもかかわらず、帯磁率のシグナルの大きさはこれ以上に低下し 8.2% となった。このうち、高温側のシグナルが 2223 相に起因するものとする、Fe 置換によるシグナルの減少は 2223 相でより明瞭に現れる。すなわち、2223 相分率が 4.6% あるにもかかわらず、9.5 K での帯磁率変化は置換なしを 100 とすると約 2.5 まで減少した。更に、置換量を増し 0.05 とすると、X線回折で 2223 相が確認されているにもかかわらず、帯磁率で 2223 相に起因したシグナルは見られず、2212 相のシグナルも急激に小さくなる。これらの結果から推測されることは、添加した Fe 原子は 2223 相の Cu を優先的に置換し、 T_c を下げるのみならず、周囲の Cu 原子に影響を及ぼし、Cu 原子を含む緩やかなクラスターを形成して非超電導の領域を形成する可能性である。従って、この置換効果は Fe 原子のサイトのみならず広い領域に広がり、微量の置換量で大きく超電導性を低下させることにつながったものと推察される。

この置換の優先性の原因について 2 つの考え方ができる。一つは、Fe 原子が前駆体の中で X線回折で検出されたような CaFe_2O_4 として存在する場合である。この化合物は、第 2 章で述べたような 2223 相生成過程において、固相で存在すると考えられることから、Fe 原子は液相からの原子の拡散が終了した反応後期での固相拡散が主となる。このため、超電導結晶表面に存在する 2223 相の Cu 原子に優先的に置換するという考え方である。二つ目は、Fe 原子は仮焼の際に前駆体の 2212 相の Cu 原子にすでに置換しており、熱処理によって生成される 2223 相の中へ有る一定の分配則で拡散、分配されるという考え方である。このいずれが優位で有るかは、仮焼粉中の Fe の存在の仕方を調べることによって明らかになると考えられるが、実際、仮焼粉末は微粒子であり、低濃度の置換の場合、EDX による分析では明らかにならなかった。これに関しては、中性子線回折等の更に精密な分析を行う必要が有ると考えられる。

Fe 置換による超電導相分率の減少に関しては、腰塚らが [4] $\text{Bi}_2\text{212}$ 単結晶について報告しており、 $x = 0.005$ の添加量で ΔM が 5.0% 程度に減少し、 T_c が 7℃ 低下している。更に、0.03 の置換では ΔM は 2.0% となり、0.06 では超電導転移は認められなくなった。本研究で用いた試料の場合、焼結体であるため、腰塚らの報告に見られるほど顕著ではないが、同様の効果が示されているものと考えられる。更に、腰塚らはこの単結晶の磁化曲線より算出した、Fe 置換量 $x = 0.005$ の試料の J_c は無添加の試料に比べて増加しており、不可逆磁界も 30 K 以上の高温で僅かではあるが上昇していることを示している。このことは、Cu に置換した Fe の影響で非超電導体部分が形成され、これが分散してピンニング中心として作用していることを示唆する。従って、本研究で用いた試料においても同様な効果が期待できるものと考えられる。

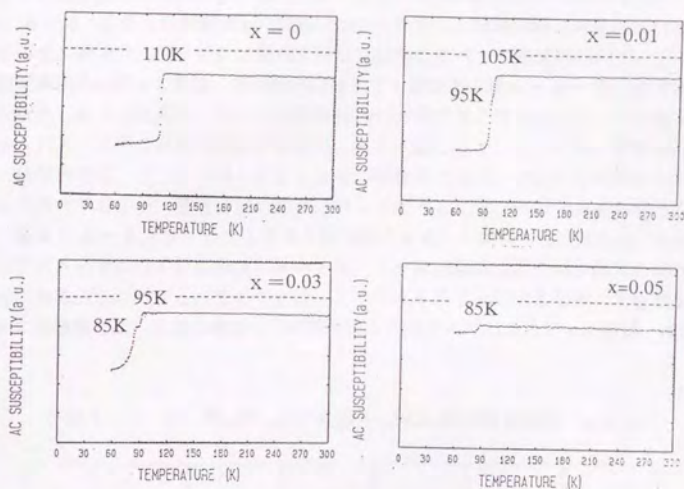


図4-4-4 250時間焼成後の $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{3.2}\text{O}_y$ の交流帯磁率

表4-4-4 EDX分析で検出された $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{3.2}\text{O}_y$
(250時間焼成)中の超電導相の組成 (at %)

X	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fe
0	20.0	2.5	17.5	23.5	36.0	—
0.01	18.5	2.5	18.0	25.5	35.0	0.5
0.03	23.5	4.0	21.5	19.0	30.5	1.5
0.05	23.5	4.0	21.0	19.0	30.0	3.0
0.10	25.0	3.0	21.5	19.0	26.0	5.0

このときの置換サイトに関して、更に、XRDとEDXの結果からも考察を加えてみる。表4-4-4には、250時間焼成した試料について生成した超電導相の組成をEDXで測定した結果を示す。表より、Fe/Cu置換を行った試料のすべての超電導相内で、Feが検出された。超電導相内のFeの量は、どの試料に対しても配合量(表4-4-5)より多い。このことから配合したFe元素は、すべて超電導相内に存在すると考えられる。Fe量の増加に伴い、Bi, Pb, Sr含有量は増加する傾向にあり、逆にCa, Cuは減少する傾向にある。しかし、超電導相は、2223相と2212相の混合相であり、2223相分率もFeの置換量によって変化するので、超電導相の組成に関して述べるには、その効果を考慮しなければならない。表4-4-6及び-7に2223相分率を考慮した場合の理論組成とこれと実際の分析結果のずれを示す。いずれの組成においても、Srは理論組成より減少傾向にあり、Caは増加傾向にあることがわかる。このことは、SrサイトのCaによる置換の可能性を示している。Feの置換量と他の元素の増減との相関はほとんどなく、CuとFeの量は、ほぼ計算値

表4-4-5 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{3.2}\text{O}_y$ の配合組成 (at%)

X	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fe
0	23.7	5.3	26.3	28.9	42.1	—
0.01					41.7	0.4
0.03					40.8	1.3
0.05					40.0	2.1
0.10	23.7	5.3	26.3	28.9	37.9	4.2

に近いと考えられることから、FeはCuに置換して入っているのではないかと推察される。そして、これらの結果からメスbauer測定に適した試料としては、置換量は3%が上限であろうと考えられる。特に、超電導特性に大きく影響せず、2223相が形成される範囲としては、1%程度の置換量が望ましい。これらの実験に加えてさらに、試料をESCAにより分析し、置換サイトを明らかにすることを試みた。

表4-4-6 Bi₂223相分率を考慮したFe置換試料の超電導相の理論組成 (at%)

x	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fe
0	22.2	0	22.2	22.2	33.3	0
0.01	23.3	0	23.3	20.9	32.2	0.4
0.03	25.6	0	25.6	17.9	29.5	1.3
0.05	27.0	0	27.0	16.2	27.6	2.1
0.10	28.6	0	28.6	14.3	24.4	4.2

表4-4-7 EDX測定結果の理論組成からのずれ (at%)

x	Bi+Pb	Sr	Ca	Cu	Fe
0	+0.3	-4.7	+1.3	+2.7	-
0.01	-2.3	-5.3	+4.6	+2.8	+0.1
0.03	+1.9	-4.1	+1.1	+1.0	+0.2
0.05	+0.5	-0.6	+2.8	+2.4	+0.9
0.10	-0.6	-7.1	+4.7	+1.6	+0.8

ESCAによるキャラクタリゼーション

ESCAは、固体表面の構成元素やその化学的結合状態を分析する光電子分光法の1つである。固体試料表面にX線を照射すると、X線によって励起された原子から光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーを測定することによって、原子内における電子の結合エネルギー、つまり、原子核に結合している内殻電子を叩き出すのに必要なエネルギーが求められる。この結合エネルギーは、それぞれの固有の値を有するので、光電子スペクトルを観測する事によ

て構成元素の同定が可能となる。また、原子の結合状態が異なると、結合エネルギーの値が変化するの、このシフト（ケミカルシフト）から化学結合状態を評価することができる。

本分析に用いた装置（島津製作所製 ESCA-850）の概略を図4-4-5に示す。

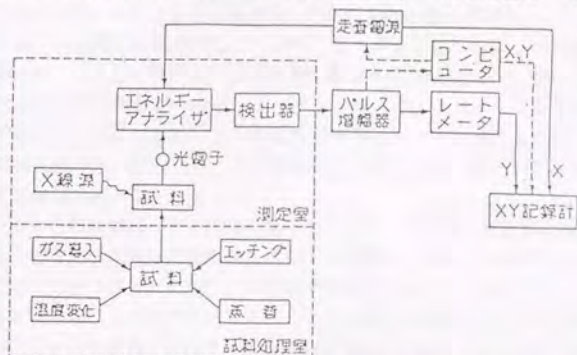


図4-4-5 ESCA装置の基本構成

使用したX線源はMgK α 線であり、試料表面の清浄化にはArイオンエッチングを用いた。測定条件は、X線管電圧8KV、管電流30mA、X線ビーム圧2KV、フィラメント電流5mAである。スムージングは15回行い、サンプリングはステップエネルギー0.1eVで800msec行い、5回の繰り返し測定を行った。構成元素のうち、Feのみは、50から100回の繰り返し測定を行った。分析に用いた試料は、焼成粉末の場合、ペレットをグローブボックス内で粉砕し、再度成型したものを用いた。これは、焼成したままの状態であると、焼成による蒸発成分の存在及び電気炉からの汚染等の原因により、表面と内部とでスペクトルにかなりおきな差異が認められたためである。

Biに関する代表的な測定結果を図4-4-6に示す。Biについては、163eVと158eVに4f電子に起因したピークが現れる。本測定の結果では、163.9eVと158.6eVにこれらに相当するピークが見られている。この高エネルギー側へのケミカルシフトは、Bi-Oの結合によるものと考えられる。また、Feの置換量を変化させてもこのスペクトルに変化は認められなかった。さらに、Arイオンによるエッチングを行っても、このスペクトルは、変化しなかった。これらの結果は、岸田らの結果と一致するものであり、この2223相の場合、Feの置換は、Biの価数及び結合状態に影響を及ぼさないものと推定される。

Pb及びSrの代表的なスペクトルを図4-4-7に示す。この場合も、Biの場合と同様にFeの置換量及びエッチングによる影響は見られなかった。Pb原子は、Biに置換していると考えられるため、これらの結果は、Fe/Cu置換によるBiサイトへの影響は少ないことを示すものと考えられる。Srに関しても、Feの置換による変化は見られなかったが、図に示すように、エッチング前後におけるピークの形状に大きな変化が認められている。すなわち、エッチングすることにより、134.5eVのピークが明瞭に分離してくる。Srは、135eVと133eVに3d電子に起因するピークを有するが、SrOに起因するピークは、134.5eV近辺に観測される。従って、この実験で観測されたピークは、SrOに相当するものであり、Arイオンの照射によってSr-Oの結合がより強くなり、あたかもSrOが遊離した様なスペクトルが観測されたのではないかと考えられる。このようなエッチングによ

るスペクトルの変化は、仮焼粉では見られなかった。これは、仮焼粉では、2223相が形成されておらず、2212相、 $(\text{SrCa})_2\text{PbO}_4$ 相、 $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ 相、 CuO 相等の混合状態であることから、エッチングによる結合状態の変化が無かったものと考えられる。従ってこのような変化は、2223相超電導体に特有なものと考えられる。

Caに関しては、2p電子に起因するピークが、347 eVと350 eVに現れ、Ca-Oのピークは、346.5 eVに現れる。測定結果を図4-4-8に示す。図から、エッチング前に346.8 eVに見られたピークは、エッチング後には、346.2 eVと低エネルギー側にシフトして観測された。これは、Srの場合と同様にエッチングにより、Ca-Oの結合がより鮮明に観測されるようになったことを意味するものである。また、Feの置換量がスペクトルに及ぼす影響は、ほとんどなかった。

Cuのスペクトルの関しては、Feの置換量によってピーク位置に変化が見られている。Feを3%、5%及び10%置換した試料のスペクトルを図4-4-9に示す。Cuは、2p電子に起因するピークを931 eVに持つ。本実験で測定されたピークは、Fe 3%置換試料で約933.0 eV、5%、10%で約934.0 eVとなっており3%と5%の間に明瞭な差異が認められる。このような高エネルギー側へのケミカルシフトは、Cuの原子価が大きくなっていることを意味しており、Feの置換量の増大によってCuの原子価の増加、すなわち、Cuと結合する酸素数の増大が起きていることを示していると考えられる。また、ここで超電導特性の大きく変化する3から5%の置換量の間でシフトが最も大きいことが興味深い。エッチング前後のピークには、ピーク幅に違いはあるものの、ピーク位置に関しては変化は認めなかった。

Feに関するスペクトルを図4-4-10に示す。Feは、2p電子に起因するピークを707 eVに持つ。酸化物の場合は、いずれも高エネルギー側へケミカルシフトし、 Fe_3O_4 では711 eVに、 Fe_2O_3 では710.7 eVとなる。本実験の結果では、焼成粉ではFeの濃度に関わらず、710.4 eVにピークが観測されており、仮焼粉では710 eVに観測されている。従って、 $\alpha\text{-Fe}$ に比べて高エネルギー側へのケミカルシフトが見られたことになり、 Fe^{3+} に近い状態であり、2223相の方が原子価が高くなっていると言える。

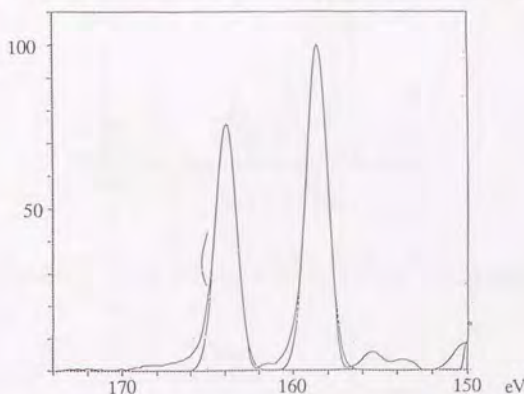


図4-4-6 BiのESCAスペクトル (Fe 3%)

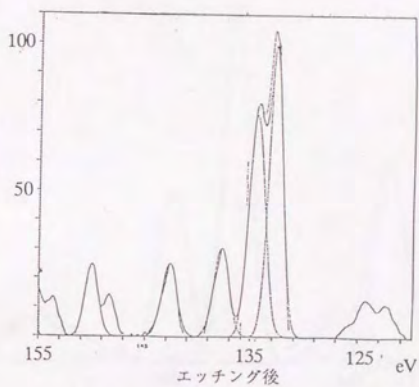
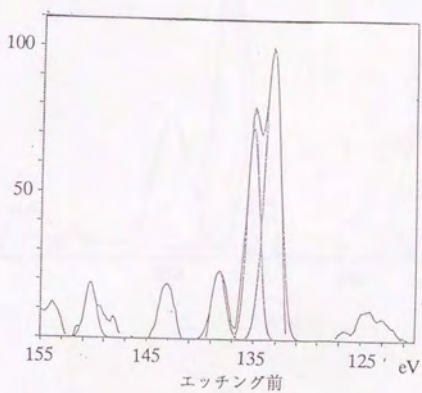
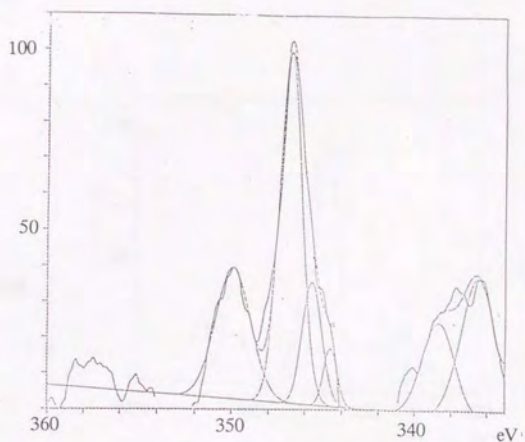
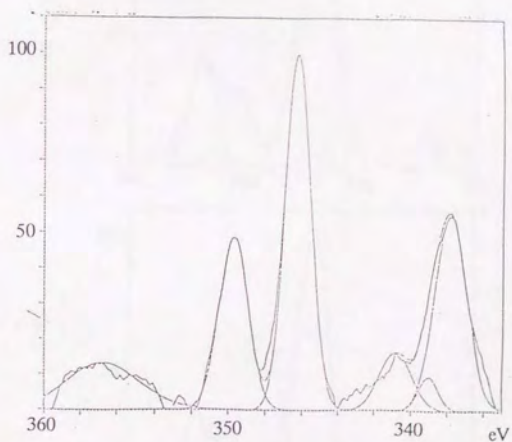


図4-4-7 Sr, PbのESCAスペクトル (Fe 3%置換)



エッチング前

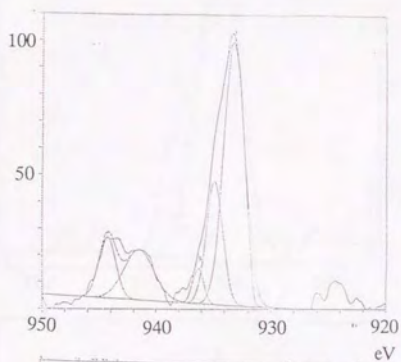


エッチング後

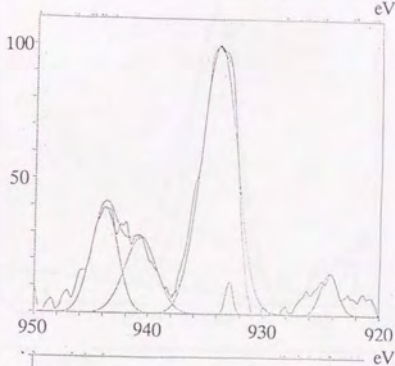
図4-4-8 CaのESCAスペクトル (Fe 3%置換)

Fe置換量

3 %



5 %



10 %

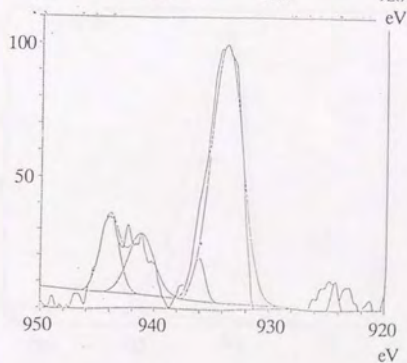


図4-4-9 CuのESCAスペクトルに及ぼすFe置換量の影響

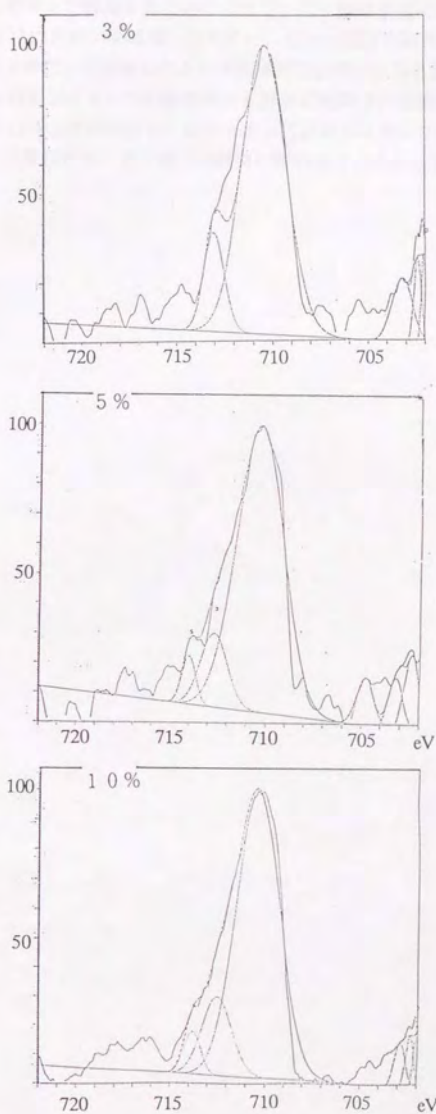


図4-4-10 FeのESCAスペクトルに及ぼすFe置換量の影響

以上の結果から、CuをFeで置換することによって、Cuの原子価のみが変化することがわかった。これは、 Cu^{2+} に Fe^{3+} が置換したために、Cu-O面の酸素量が増大したことによるものと考えられ、FeがCuに置換したという間接的な証明になると思われる。また、エッチングによって、Sr-O及びCa-Oの結合がより鮮明に観測されるようになることがわかった。このことは、Cu-O面の結合が弱く、Arイオンによるエッチングにより、この結合が容易に切断され、Sr-O及びCa-Oの結合が鮮明に現れたことを示していると考えられる。

4-4-2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{CuFe})_3\text{O}_7$ のメスbauer分光

図4-4-11に ^{57}Fe 3%置換のメスbauerスペクトルを示す。このスペクトルは、前章に述べたような分析結果から、超電導相のCuサイトに置換した ^{57}Fe 原子によるものと考えられ、酸素の配位等の局所構造を反映したものと考えられる。スペクトルは、ピーク幅がやや広いものの、典型的な四極子分裂の1組のダブルレットから成っており、核の位置において電場勾配を生じていることが判る。

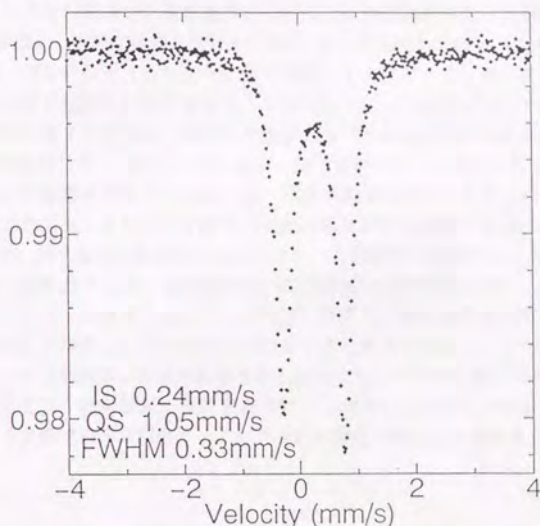


図4-4-11 $\text{Bi}_2\text{223}$ 相のメスbauerスペクトル

表4-4-8に ^{57}Fe 1%及び3%置換試料のメスbauerパラメーターを示す。

表4-4-8 メスbauerパラメーター

Fe置換量	Q. S. (mm/s)	I. S. (mm/s)	FWHM (mm/s)
1%	1.14	0.24	0.30
3%	1.03	0.17	0.33

先の第1章に示したように、 $\text{Bi}_2\text{223}$ 相にはCuの周りの酸素の配位にはピラミッドサイトとプレーンサイトの2種類を持つ。しかし、スペクトルから、わかるように置換サイトは1種類であろう。本実験データのみから置換位置を決定することは難しいが、後述する(22

12) 相のスペクトルと比較して、プレーンサイトのCuと置換をしていると考えられる。また、置換を行なうことが超電導特性を低下させることから、最も超電導特性に影響を及ぼすと考えられるプレーンサイトを置換していると考えるのが妥当である。このことに関しては、2212相のスペクトルと比較して後に再び検討する。

Li [5] らは、2223相のメスバウアースペクトルに関して同様なスペクトルを報告しており、これを3つのダブレット(1つのメジャーダブレットと2つのマイナーダブレット)に分割し、Cuを囲む酸素の2種類及びCu-Oの結合距離が変化した場合に関して点電荷近似で電場勾配を求め、実測のメスバウアーパラメーターと比較している。これによれば、メジャーダブレットは、プレーンサイトに、マイナーダブレットはピラミッドサイトと変形したプレーンサイトにそれぞれ起因したものであり、プレーンサイトに起因するピークの占める割合は、変形したプレーンサイトを含めて全ピーク面積の97%となっている。本実験で求められた表4-4-5のメスバウアーパラメーターは、上記文献のプレーンサイトに当たるものである。

しかし、ここで疑問となってくることは、前章の結果で得られたFeの価数に関する問題である。これらの結果は、3価のFe原子で2価のCu原子を置換することになるにもかかわらず、Fe原子が、最も酸素の配位数の少ないサイトに選択的に置換することを示すものである。従って、少ない置換量ではホール濃度の変化等の補償が可能であったが、置換量の多いところでは、近接するサイトに置換されたFeが相互に作用して酸素原子を引き寄せ、プレーンサイト状の酸素の配位が存在しにくくなるのではないかと考えられる。このため、Fe/Cuの置換によって2223相構造の形成が阻害される結果となったものと思われる。

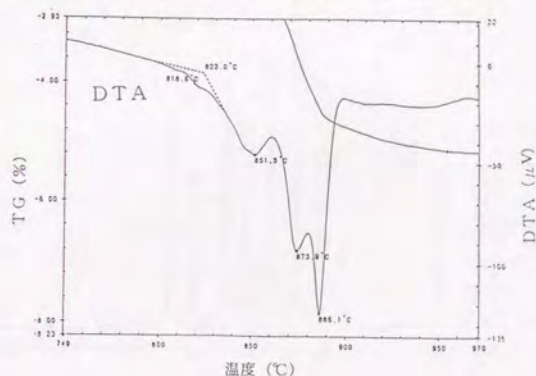
本節の(2223)相の結果と比較するために、次にCuの周りの酸素の配位を1種類しかもたない2212相でのメスバウアースペクトルの測定を行なった結果を次節で述べる。

4-5 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ のメスbauer分光

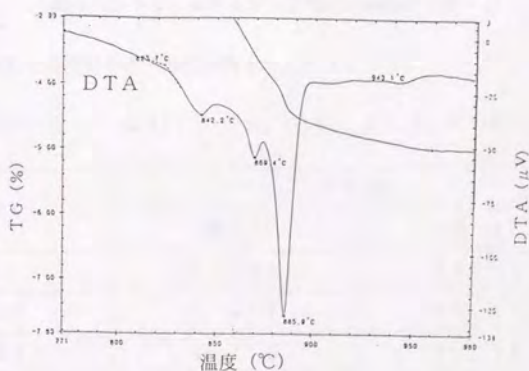
4-5-1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ への Cu/Fe 置換のキャラクタリゼーション

4-4章で述べたように2223相の場合、Cu/Feの置換を行うことによって超電導転移温度の低下、不純物相の増加等の変化が起こる。2212相の場合にも同様な変化が起こるか否かを調査するため、本章では2212相でCu/Fe置換を行った試料について種々の分析を行った結果について述べる。Feの置換量は2223相結果から3%が限度であり、これ以上の置換量では多くの不純物相が検出されることがわかっている。このため、本章の2212相において、Feの置換量は1%及び3%とした。

試料の作製方法は、4-2章で示した硝酸塩熱分解法を用いた。これら試料の焼成温度を知るために仮焼粉末のTG-DTAによる熱分析結果を図4-5-1に示す。



Fe 1%置換



Fe 3%置換

図4-5-1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ のTG-DTA曲線

図より、いずれの試料も3つの吸熱ピークを持ち、部分熔融を起こしながら885℃近辺でそのほとんどが熔融することがわかる。2試料での部分熔融温度の差異はほとんどなく、またFeの置換の無い場合の2212相の熔融温度も885℃であったことから、3%までの置換において熱的な変化は無いものとみなされる。またこの分析結果より焼成温度は、第1の部分熔融の起こる840℃より低温であることが必要と考えられたことから835℃とした。

850℃で60時間焼成を行った試料のX線回折結果を図4-5-2に示す。図より、いずれの試料においても2212相が主生成相であることがわかる。しかし、Bi-Ca-O径の不純物相に起因するピークが30°近辺に数多く見られ、この量はCu/Feの置換量にしたがって増大することがわかる。

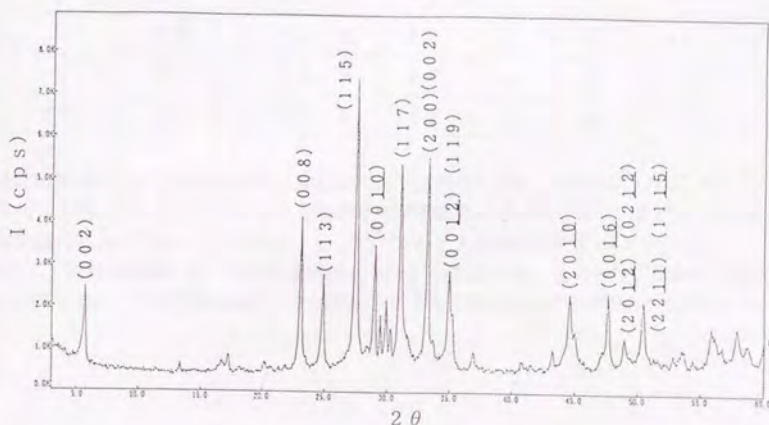


図4-5-2 Bi2212相のX線回折パターン

X線回折より求めた各試料の格子定数を表4-5-1に示す。

表4-5-1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_y$ の格子定数

x (%)	格子定数	
	a軸 (Å)	c軸 (Å)
0	5.403	30.83
0.01	5.407	30.82
0.03	5.410	30.75

このように、3%のCu/Fe置換によりわずかにa軸長の増大とc軸長の減少がおこる。これは、2212相中にFeが導入されたことを示すのであり、 Cu^{2+} を Fe^{3+} で置換する

ことによって電荷補償のために酸素が導入されたことを示唆するものである。

さらに超電導相にFeの入っていることを確認するために、EDXを用いて超電導相の組成を測定した。試料はFe 3%置換のものを用いた。その結果を表4-5-2に示す。

表4-5-2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})_2\text{O}_x$ の組成

測定 ポイント	組成 (at%)				
	Bi	Sr	Ca	Fe	Cu
1	22.7	13.8	17.2	1.3	45.0
2	28.9	19.4	19.3	1.7	30.7
3	27.3	18.3	19.2	1.2	34.0
平均	26.3	17.2	18.6	1.4	36.6

表に示す様に2212相の組成は測定点によりばらつきがあるものの、Cuに対してFeが約3%含まれていること、アルカリ土類の比率が理論式からずれており、SrとCaの割合がほぼ同様になっていることがわかる。そこで、2212相の組成を $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$ として試料を作製した。このX線回折パターンを図4-5-3に示す。図より理論組成の配合の場合に比べて不純物相のピークが消失し2212相のみのピークのみが検出された。

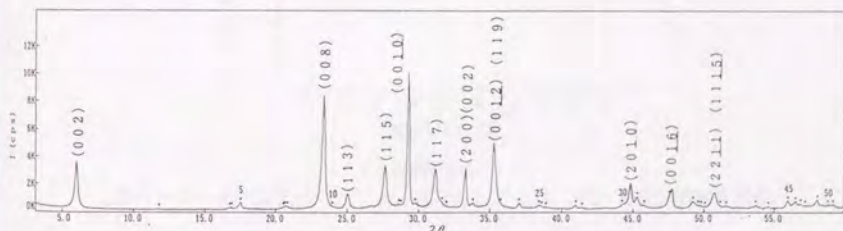
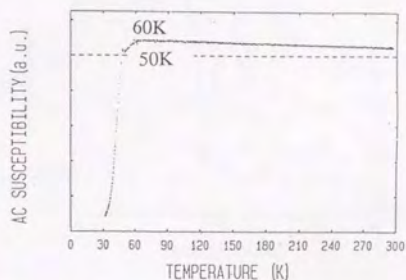


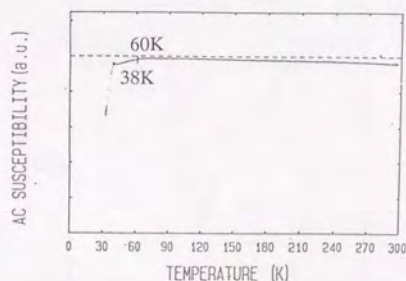
図4-5-3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$ のX線回折パターン

Cu/Feの置換による臨界温度に及ぼす影響を調べるために交流帯磁率測定を行った結果を図4-5-4に示す。図より、2223相の場合と同様にFeの置換によって T_c が低下し、1%の置換で T_{c0} が70Kとなり50Kから大きな転移を示す。置換なしの場合、80K近辺で転移が起こっていることから、わずかな置換量でも超電導特性に大きな影響を及ぼしている。この変化はBi2223相の場合に比べて顕著である。さらに、3%置換した場合にはそ

の変化が更に著しく、転移開始点は60 Kであるが38 Kにいたって初めて大きな転移が観測された。また、変化率も1%添加の1/3となっており、この減少量もBi₂2₂3相の場合に比べて大きい。超電導X線回折の結果からは不純物相の量の変化は見られたものの2212相以外に新たな超電導相（たとえば2201相）は認められていない。このことは、この転移温度は2212相に起因するものであり、置換による酸素の導入によってキャリア濃度に変化をもたらし、低下したことが考えられる。



Fe置換量1%

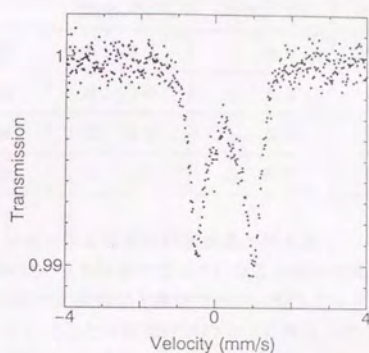


Fe置換量3%

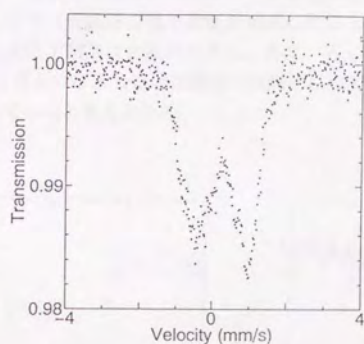
図4-5-4 Bi₂Sr₂Ca₁(Cu_{1-x}Fe_x)₂O₇の交流帯磁率変化

4-5-2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{CuFe})_2\text{O}_7$ のメスbauer分光

図4-5-5に置換量1%、3%の ^{57}Fe のメスbauerスペクトルを示す。



Fe 置換量 1%



Fe 置換量 3%

図4-5-5 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ のメスbauerスペクトル

図より、メスbauerスペクトルはメインの大きなダブルレットとこれよりQ, S. の小さなダブルレットの2組のダブルレットから構成されている。これらのパラメーターを表4-5-3に示す。

表4-5-3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ のメスバウアーパラメータ

x		I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	FMHM (mm/s)	強度比 (%)
0.01	outer	0.27	1.49	0.43	76
	inner	0.30	0.62	0.57	24
0.03	outer	0.23	1.56	0.63	65
	inner	0.29	0.69	0.54	35

図4-5-5、表4-5-3よりFeの置換量が増えることによってメスバウアースペクトルの半値幅が広がりinnerピークも小さくなっていることがわかる。一般に知られているように、2212相のCu-Oの配位の種類は1種類であり、ピラミッド構造をとる。にもかかわらず、2種類のピークが検出されたことの原因は次のように考えられる。置換量を減らすことによってinnerのスペクトルが減少していることから、outerのスペクトルが酸素原子がピラミッド配位した ^{57}Fe に起因するものと考えられる。これに対してinnerのスペクトルに対しては不純物、酸素の配位数の異なるもの（Fe置換によって導入された酸素が配位したもの）、結晶性の悪さから導入された欠陥等に起因するものと考えられる。このうち、Fe置換により導入された酸素の配位に関しては、8面体になることによって対象性が増すことでQ. S. が小さくなること、酸素の配位によって3d軌道の電子密度が増大したことによってI. S. が大きくなることなどスペクトルの変化の傾向は合理的である。また、Ar中、300℃で120時間処理すると図4-5-6に見られるように3%置換の試料においてもinnerピークが減少していることもこの考察を支持していると考えられる。

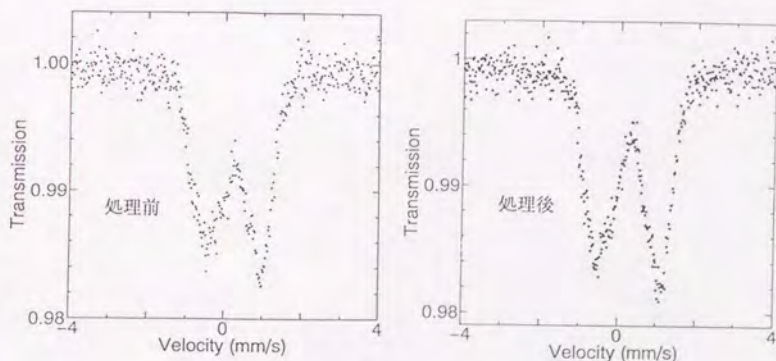


図4-5-6 Ar中300℃120時間熱処理を行った
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ のメスバウアースペクトル

しかし、配合組成を $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$ とし、X線回折で不純相のピークの認められない試料のメスバウアースペクトルでは図4-5-7に見られるように $Q. S. = 1.5$ 7 mm/s 、 $I. S. = 0.26 \text{ mm/s}$ と表4-5-3のouterスペクトルに相当する1本のダブルレットしか観測されなかった。従って、不純物相、結晶性の悪さなどの可能性も完全に消されたわけではない。このマイナーダブルレットの原因に関しては、さらに試料の単相化を計って測定を積み上げることが必要である。

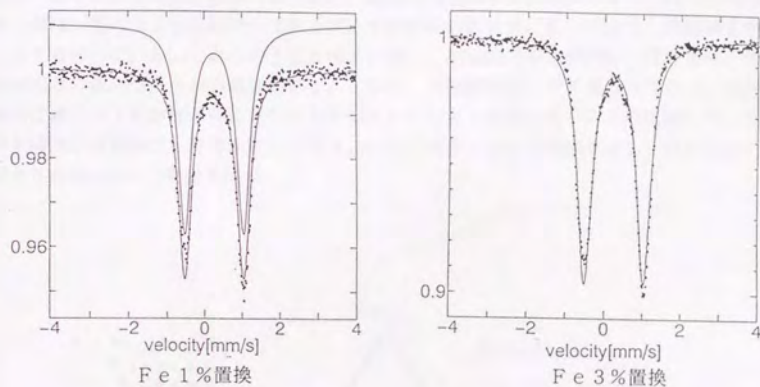


図4-5-7 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$ のメスバウアースペクトル

4-6 Bi₂Sr₂Cu₁O₇のメスbauer分光

4-6-1 Bi₂Sr₂Cu₁O₇化合物と微細構造

まず、図4-6-1に池田らによって発表された[6] Bi-Sr-Cu-O系の平衡状態図を示す。これによると、一般に2201相と呼ばれる超電導体には、Bi_{2-x}Sr_{2-x}Cu_{1+y}O_z (A相)をはじめとしてBi_{1.7}Sr_{1.6}Cu_{1.7}O_{7.9} (B相)、Bi₂Sr₃Cu₂O₈ (C相)、Bi₄Sr₈Cu₅O₉ (D相)の4つの相が存在する。A相は、一般に20K近辺に超電転移温度がある2201超電導相として知られるものである。これに対して他の相は、超電導体とはならない相とされている。松井らは[6]、超高压透過顕微鏡の観察によりこれらの4つの2201相は、基本ユニットは同一であるが、その組み合わせ方に違いがあり、微細構造が異なることを報告している。これらのうちA相とB相は、相図的にも比較的近い相であり、合成の際には両者の混相が得られる場合がある。しかし、微細構造は、全く異なっており、A相では一般的に他のBi系超電導体に見られるモジュレーション構造が見られるのに対して、B相では基本構造が周期的にc軸方向に1/2ユニットずれるステップ構造を有し、モジュレーションが見られないという特徴を持つ。

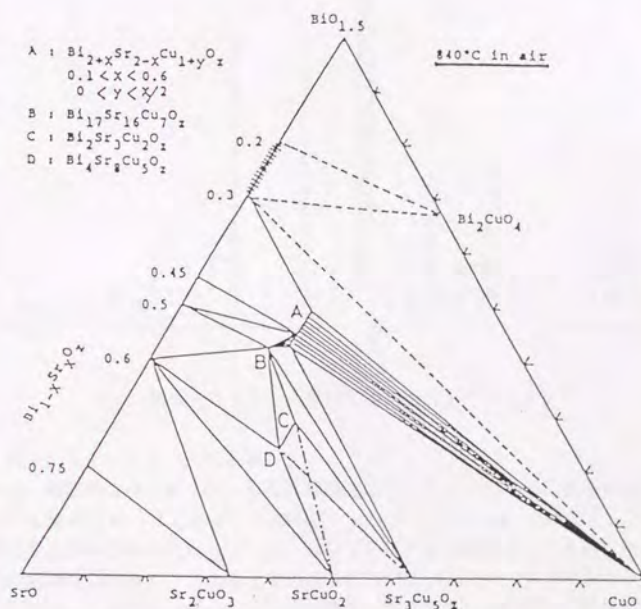


図4-6-1 池田らによって報告されたBi-Sr-Cu-O系の相図 [6]

(1) $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_z$ (A相)

先に述べたように、2201化合物のうち超電導転移を起こす相がこの相である。 T_c は x が0.1近辺で最も高い値を示し、20 K程度となる。典型的なX線回折パターンを図4-6-2に示す[5]。この相は、 $a=b=5.41 \text{ \AA}$ 、 $c=24.53 \text{ \AA}$ の正方晶であり、 c 軸に垂直方向に Bi-O 、 Sr-O 、 Cu-O の各層が広がっている。また、 b 軸に沿って変調構造があり、X線回折パターンにはこれによって現れるサテライトピークが見られる(図中には、*で示してある)。池田らによれば、この相は、表記の x 及び y の量において $0.1 < x < 0.6$ 、 $0 < y < x/2$ の範囲で安定であり、この範囲内において、 Bi の量が増えると b 軸長が伸び c 軸長が縮む。また、HRTMによる研究[6]により、 $x=0.2$ では斜方晶系の長周期構造を持つが、 $x=0.5$ では単斜晶系と変化することが報告されている。

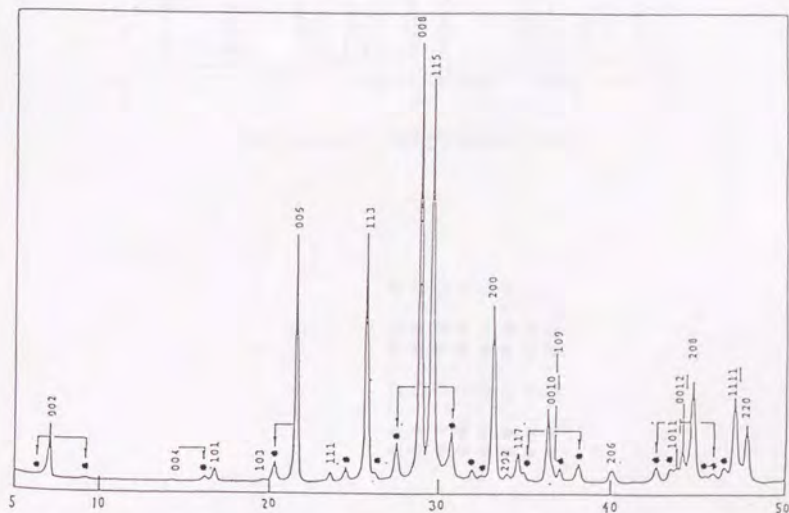


図4-6-2 A相のX線回折パターン[6]

(2) $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_8$ (B相)

この相は、組成的にはA相と近いが長周期構造は全く異なっている。典型的なB相のX線回折パターンを図4-6-3に示す。この相は、 $a=5.425 \text{ \AA}$ 、 $b=23.254 \text{ \AA}$ 、 $c=24.427 \text{ \AA}$ の斜方晶系となっている。HRTMによる観察から、A相で見られたような b 軸方向の変調構造は無く、2201相の基本構造がハーフユニットずれたようなステップ構造をとっている。X線回折パターンがA相の場合と異なっているのは、この長周期構造の違いによるものである。

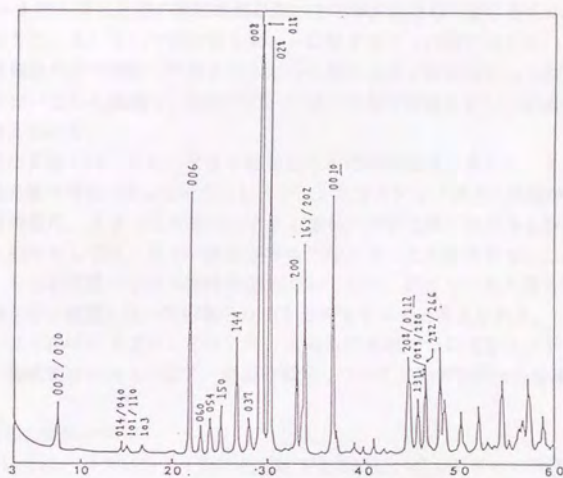


図4-6-3 B相のX線回折パターン

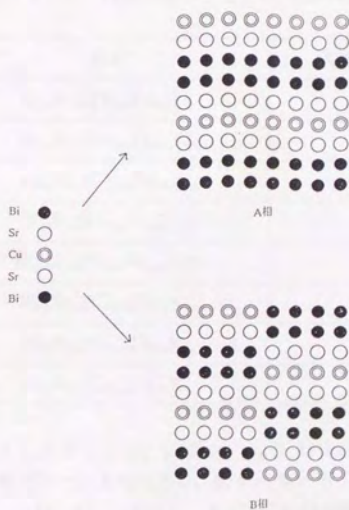


図4-6-4 A相とB相の微細構造のモデル図

図4-6-4にA相とB相の微細構造の違いをモデル図として表したものを示す[8]。図に見られるように、A、Bいずれの相もCu-O層をSr-O層ではさみ、さらにBi-O層で挟むという積層の仕方と同じであることから、図のように単位ユニットがA相ではBi-O相での変調を伴いながら連続し、B相では、一定の周期で段差を生じていると考えるのがわかりやすいと考えられる。

このA相及びB相では、Cu/Feの置換反応が比較的容易に起こり、80%までの置換においては、置換量の増加に伴ってモジュレーション及びステップ構造の周期が小さくなる[7, 9]。この置換量は、2223あるいは2212相に対する値に比べると非常に大きな値であり、2201相に対しては、Feの置換が容易に起こることを意味する。このことは、2201構造では、Cuの周囲のOは八面体構造を有しており、同じくOを八面体状に配位するFe原子との置換が他の構造に比べて容易となることを示すものと考えられる。

本章では、以上述べた2201相のうち、A相及びB相についてCu/Fe置換を行った試料を作製し、微細構造とメスパワー効果の関係についての研究を行った結果を述べる。

(3) 作製した試料の同定

本研究においては、メスパワー効果を測定するために、Cu/Feの置換を行っているが、この置換量のみならず、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_z$ の様にBi及びSrの組成をかえて試料を作製した。これらの試料については、X線回折法、SEM/EDXにより結晶相ならびに不純物相の同定を行った。また、微細構造の観察は、高分解能透過型電子顕微鏡を用いて行った。作製した試料の配合組成を表4-6-1に示す。

表 4-6-1 作製したBi2201相の組成と主結晶相

No	組成	X線回折で検出された相
1	$\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_x$	B (+A)
2	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_x$	A (+B)
3	$\text{Bi}_{2.5}\text{Sr}_{1.5}(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_x$	A
4	$\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_{1.6}(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_x$	B
5	$\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{1.6}(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_x$	A
6	$\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}(\text{Cu}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})\text{O}_x$	A (+B)
7	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Cu}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})\text{O}_x$	A
8	$\text{Bi}_{2.5}\text{Sr}_{1.5}(\text{Cu}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})\text{O}_x$	A

このうち、No4の $\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_x$ は先に示した池田らの相図にしめされたB相の組成にFe置換を行ったものである。図4-6-5にX線回折パターンを示す。またNo5の $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{1.6}(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_x$ はA相の固溶範囲の中で典型的なものであり、図4-6-6のX線回折に示すようにA相単相である。これら2つの試料のHRTMの格子像を図4-6-7及び-8に示す。No4では、前述の様にBi-O層が連続的に繋がっ

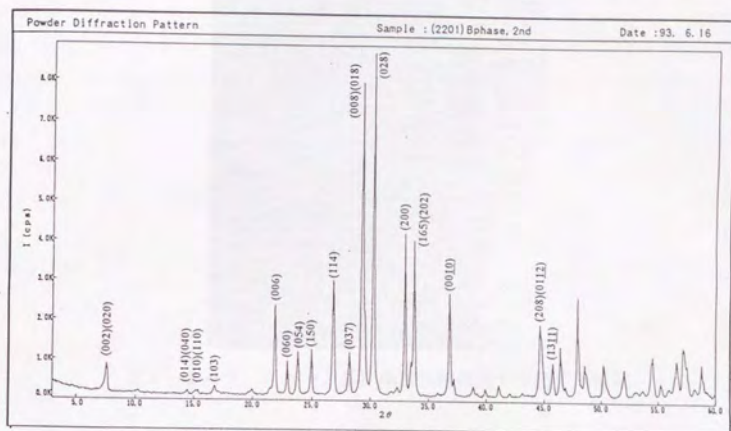


図 4-6-5 Fe (3%) 添加B相のX線回折パターン

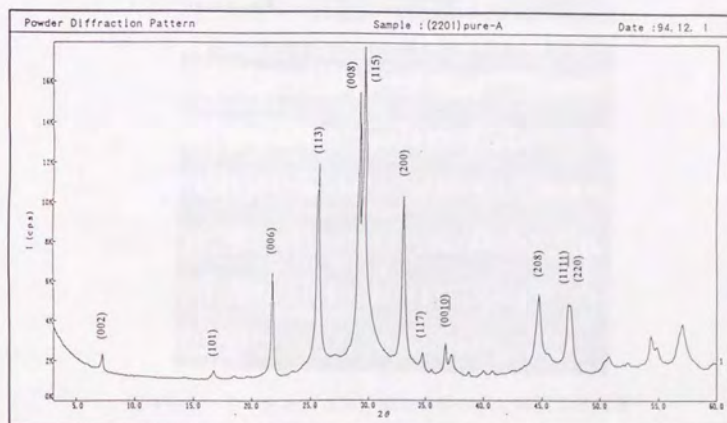


図 4-6-6 Fe (3%) 添加A相のX線回折パターン

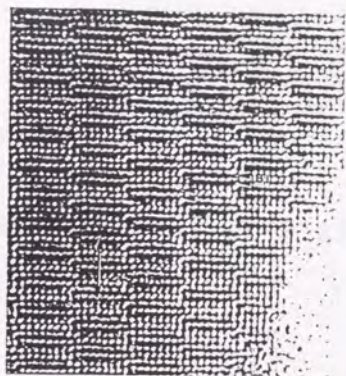


図4-6-7 Fe (3%) 添加B相の高分解能TEM像

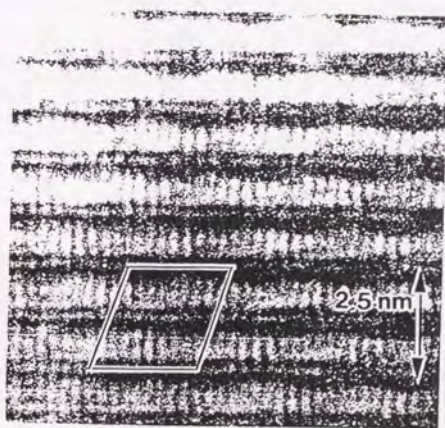


図4-6-8 Fe (3%) 添加B相の高分解能TEM像

ていないB相が観察された。これに対して、No 5では変調構造を持つA相となっていることがわかる。柳沢らによれば、これらA及びB相の2201相でCu/Fe置換をおこなっても、基本的な相自体は変化せず、A相ではモジュレーション周期が、B相ではステップの周期がそれぞれ短くなる〔7、10〕。特に、A相では、単斜晶系の長周期構造がCu/Fe置換によって正方晶系となることが報告されている。作製した試料の格子定数の変化をX線回折より算出した結果を表4-6-2に示す。この表ではBi/Sr置換効果を明らかにするためにxの大きさの順にまとめた。

表4-6-2 作製した試料の格子定数

No	Bi/Sr	結晶相	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1	2.00/2.00 (Fe3%)	B	5.404	23.26	24.42
6	2.00/2.00 (Fe50%)	B	5.440		23.85
4	2.06/1.94 (Fe3%)	B	5.430	23.26	24.39
2	2.20/1.80 (Fe3%)	A	5.390	5.390	24.58
7	2.20/1.80 (Fe50%)	A	5.450	5.450	23.72
5	2.40/1.60 (Fe3%)	A	5.409	5.409	24.40
3	2.50/1.50 (Fe3%)	A	5.421	5.421	24.41
8	2.50/1.50 (Fe50%)	A	5.495	5.495	23.50

以上に示した各試料の構造に関する結果をまとめると次のようになる。

(1) 鉄置換量によらず、Bi/Srの比が大きくなるに従ってb軸長が伸び、c軸長が縮む傾向が見られた。

(2) Bi/Srの比によらず、鉄置換量が多い方がb軸長が伸び、c軸長が縮む傾向が認められた。

上述の様にCu/Fe置換とSr/Bi置換の場合で格子定数の変化の仕方が類似している。この原因として考えられるのは、これらの置換によって化合物中に含まれる酸素量の増大である。Tarascónらは、2201相のCuサイトに対する M^{3+} 原子（たとえば Fe^{3+} 、 Co^{3+} ）によって、a軸の増加とc軸の減少に加えてモジュレーション周期の変化を観測してい

る[11]。これらの現象“過剰酸素モデル”によって説明されている。これは、2価の原子に対して3価の原子を置換することにより、電荷補償するために導入された酸素原子はBi-O層に入り、周期的にBiに配位することからBi-Oの配位状態に“rock salt”型と“bridge”型の2種類が存在するようになり、これがそれぞれ酸素濃縮帯と酸素希薄帯となる。過剰酸素量が增大することによって、酸素希薄帯の割合が増大するためにモジュレーション周期の減少を引き起こす。本研究で行った置換は、いずれも2価の元素を3価に置き換えるものでありCuに対する置換でなくとも、電離補償のために陰イオンである酸素量の増大が起こることが考えられる。この酸素がBi-O層に入り、電子密度が上がるためにb軸長が伸びたものと考えられる。また、置換量が増大することによって酸素量がさらに上昇し、濃縮帯の割合が増大することによって変調構造の周期が短くなると考えられる。このような格子定数、モジュレーション周期の変化は、A相、B相いずれについても起こる。

4-6-2 Bi₂Sr₂(CuFe)O₇のメスバウアー分光

本研究で作製した試料の内、Fe置換量が3%のもののメスバウアー分光の結果を図4-6-9に示す。ここで3%のみとしたのは、Fe置換量が増大するとFe-Feの近接する確率が増大し、この効果が無視できなくなりCuサイトの情報を観察できなくなる恐れがあるからである。

各スペクトルのパラメータを表4-6-3に示す。

表4-6-3 メスバウアースペクトルパラメーター

Bi/Sr	結晶相	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	FWHM (mm/s)	比 (%)
2.00/2.00	B (+A)	0.21	2.16	0.46	64
		0.25	0.81	0.56	36
2.06/1.94	B	0.24	2.30	0.50	100
2.20/1.80	A (+B)	0.24	1.92	0.47	81
		0.31	0.62	0.55	19
2.40/1.60	A	0.27	1.71	0.42	56
		0.29	0.70	0.68	44
2.5/1.5	A	0.30	1.73	0.43	65
		0.30	0.85	0.61	35

表のメスバウアースペクトルの内、単相が得られた試料を比較するとA相は2組、B相は1組のダブルレットからなっていることがわかる。また、メジャーダブルレットを比較するとB相のスペクトルはA相のそれに比べて大きいQ. S. 値を示している。先に述べたようにQ. S. 値はFe原子の周りに配位した酸素原子の対象性を示すもので、B相のCu-Oピラミッドの対象性はA相より低いことを示している。これは、前出の結晶構造で述べた様にB相が斜方晶

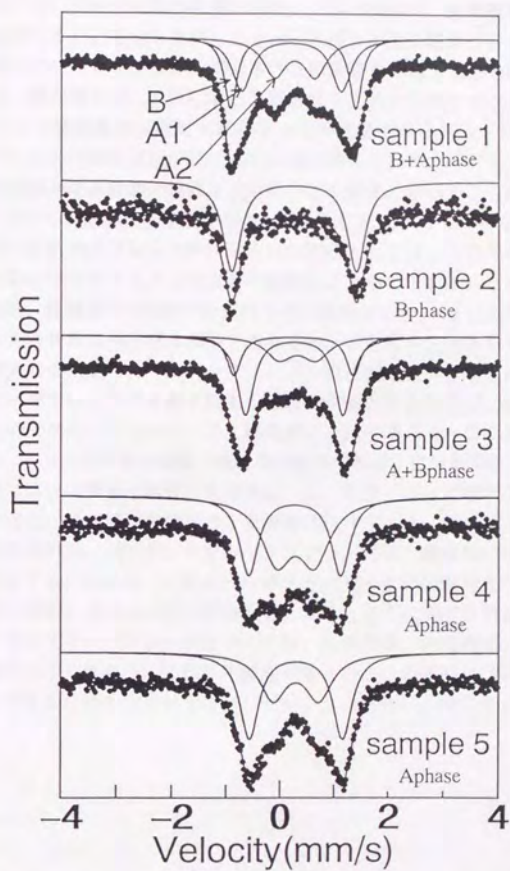


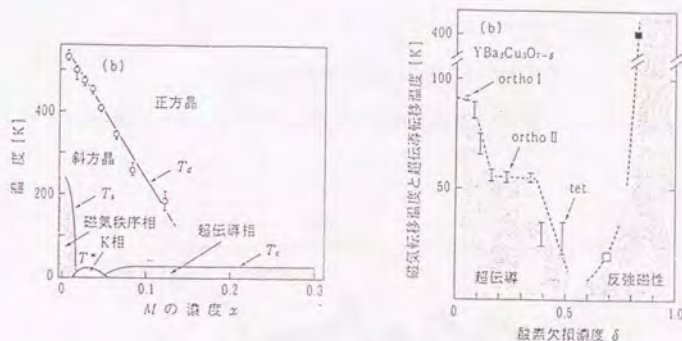
図4-6-9 Feを3%置換したBi₂201相のメスバウアースペクトル

系の結晶構造を有していることに起因するものと考えられる。A相の中では、Bi/Sr置換量が增大するに従ってI. S. 値は増大し、Q. S. 値は減少する。I. S. 値の増大は、Fe原子の3d電子のシールドリングが増大することによっておこり、Fe原子の価数の減少を意味する。前節に示した格子定数の結果からBi/Sr置換が“過剰酸素”が格子内に導入され、c軸長が減少することを示したが、Fe-O八面体の頂点酸素のFe原子への接近がs電子に対するd電子のシールドリングを増大させ、核位置での電子密度を増大させたものと考えられる。I. S. 値の増大は、これによって引き起こされたものであろう。このような変化がおこるのは、Feの置換量から考えられるFeの存在確立からFe-Oばかりでなく、Cu-O八面体においても同様な変化が起こっていると考えられる。Q. S. 値の減少は、元々Cuと頂点酸素の距離が平面酸素の距離よりも長いこの結晶において、b軸長の増大とc軸長の減少によってCu-O八面体の対象性が増大したことに起因するものと考えられる。

ここで、A相で2組のダブルレットが検出された理由としてはいくつかの推論が考えられる。その1つは、試料中に存在するFeを含む不純物によるものである。SEM/EDXにより試料を分析した結果、極微量の不純物が含まれており組成は $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$ であった。この不純物に含まれるFeの含有量は検出感度以下であること、またこの化合物自体の全体に対する含有量も5%以下であることから、マイナーダブルレットの原因となりうるものではないと考えている。このマイナーダブルレットがA相そのものに起因するとするならば、考えられる可能性は変調構造によるものである。すなわち、Bi濃縮帯に近接するCu-O八面体とBi希薄帯に近接するそれとは、Cu-Oの結合距離（特に頂点酸素の距離）に差異があると推察される。従ってこれが対称性によって鋭敏に影響を受けるQ. S. の差となって現れたものと考えられる。このように考えると、Bi濃縮帯ではBi希薄帯に比べて、I. S. 値が小さくQ. S. 値は大きいことが予想される。従って、メジャーダブルレットはBi濃縮帯にマイナーダブルレットはBi希薄帯に相当する。しかし、このような考え方はピークの面積比やNo 1の試料のように混相の場合ように説明しきれない部分があることから、さらにモデル計算との比較が必要である。さらに、このマイナーダブルレットについては、焼成温度、焼成時間、酸素量等によって強度、Q. S. 値が大きく異なり、かなり不確定であった。この原因については不明であり、試料の純度の向上やさらに精密なキャラクタリゼーションを行い、明らかにする必要があると考えられる。

4-7 磁気相転移との関係

酸化物超電導体では組成を僅かに変化させるだけで、容易に絶縁体に転移する。La系、Y系では図4-7-1に示したような相図が報告されており[12]、超電導体が金属相と反強磁性相(絶縁体相)の間に存在していることがわかる。Bi系超電導体でも2212相のCaの一部をYに置換することで絶縁体に転移することが報告されている[13, 14]。このような絶縁体中のCu-O相ではCu原子間に酸素原子を仲介して反強磁性的な相互作用が存在することが確認されている。このとき、常磁性と反強磁性の転移温度(Neel温度: T_N)は超電導相に近づくほど低下してゆくが、超電導体においてはどのようにになっているかについての研究例は少ない。そこで、本章ではメスバウアースペクトルを測定することによって超電導状態での磁気的相互作用の存在を調べた。



La-Ba-Cu-O系

Y-Ba-Cu-O系

図4-7-1 La系、Y系における磁気転移

測定試料は上述のCu/Fe 3%の置換を行った2223相と2212相を用いた。2223相のメスバウアースペクトルを温度を変えて測定した結果を図4-7-2に示す。図より、9 K以上の温度で常磁性体を示すダブルレットが明瞭に観測できるが、6 Kではこのピークが認められていない。これは、6 Kでは磁気分裂がおりピークがブロードになったことによるものと考えられる。すなわち、9 Kでは2223中のFe原子は常磁性状態であり、6 K以下では核位置に内部磁場が生じているものと考えられる。

図4-7-3には4.2 K無磁場および50 kOe中でのメスバウアースペクトルを室温でのスペクトルと比較して示した。先に述べたように室温での2223相のメスバウアースペクトル(a)は $Q, S, = 1.08 \text{ mm/s}$ を持つ常磁性ダブルレットからなっている。4.2 K中でのスペクトルは図中に示したように0から400 kOeの内部磁場の値に分布を持ったスペクトルに分裂する。これは2223相の磁気モーメントが4.2 Kで熱的に振動し、この熱振動の周期が ^{57}Fe の励起状態の寿命($\sim 0.1 \mu\text{s}$)と同程度であることを示すものである。

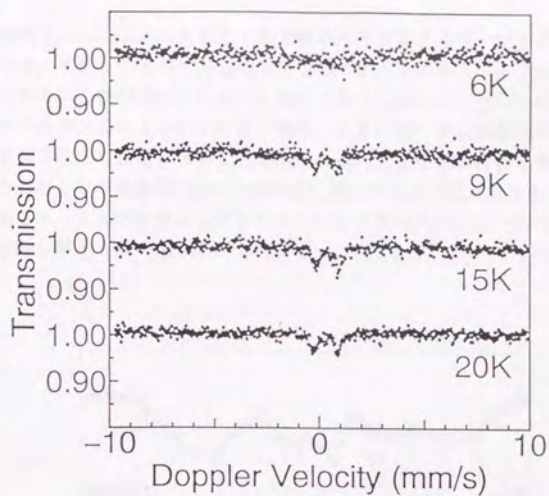


図4-7-2 Bi2223相の低温メスバウアースペクトル

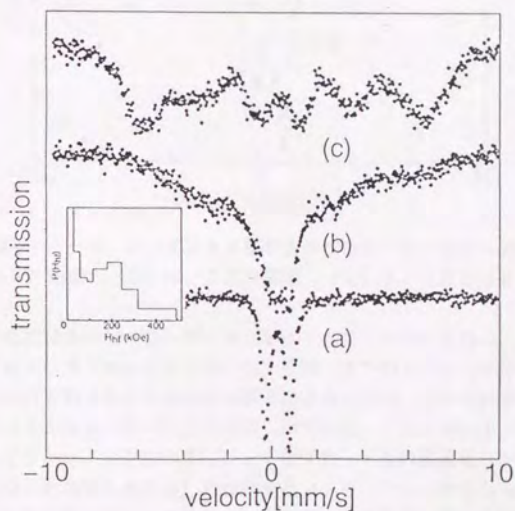


図4-7-3 Bi2223相のメスバウアースペクトルの比較
(a) 室温、(b) 4.2 K 無磁場、(c) 4.2 K 50 kOe

このことは磁気モーメントを揃えるための交換相互作用エネルギーが非常に弱いことによるものと考えられる。50 kOeの外部磁場を印加したスペクトル(c)はブロードな6本のピークからなっており、これは試料中のすべてのFe原子は約400 kOeの内部磁場に起因する磁気モーメントを持つことを示している。また、6本のピークの強度比がおおよそ3:2:1:1:2:3であることは注目すべきことであり、このことはFeの磁気モーメントの軸が γ 線に平行に50 kOeの外部磁場のかかった状態においてもランダムであることを示唆する。

2212相の4.2 K無磁場および50 kOe中でのメスバウアースペクトルを室温でのスペクトルと比較を図4-7-4に示す。

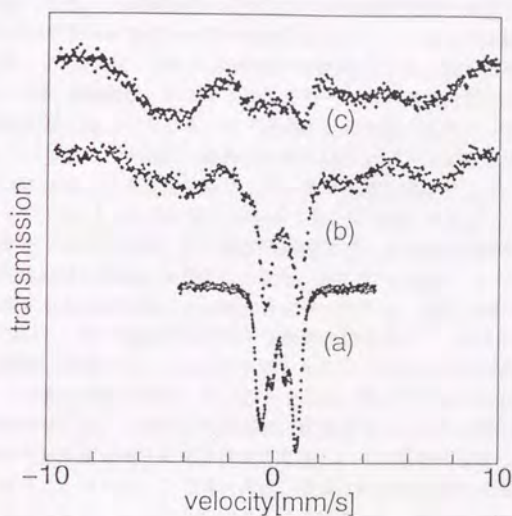


図4-7-4 Bi2212相のメスバウアースペクトルの比較
(a) 室温、(b) 4.2 K無磁場、(c) 4.2 K 50 kOe

2212相は室温ではメジャーコンポーネントは 1.57 mm/s のQ. S.を持ち、マイナーコンポーネントは 0.57 mm/s のQ. S.を持つ2つのダブルレットに分解できる。このメジャーコンポーネントは2212相のFe原子によるもので、ピラミッド状に酸素原子が配位したサイトであることは先に述べたように明らかである。これに対して、4.2 K無磁場ではQ. S. = 1.43 mm/s をもつダブルレットとブロードな内部磁場(平均の内部磁場の値がおおよそ400 kOeと見積もられる)に起因するコンポーネントからなるスペクトルが得られる。室温と4.2 Kのスペクトルを比較すると室温で常磁性コンポーネントは4.2 Kでは常磁性成分と磁気分裂を示す成分に分かれる。このうち常磁性成分はおおよそ40%と見積もられる。4.2 Kで γ 線と平行に50 kOeの磁場をかけると(c)に示すような複雑な磁気分裂をもつ構造となる。この中で $\Delta m = 0$ に起因する2番目と5番目のピークが認められること

からFeの磁気モーメントは外部磁場の方向にむかないことがわかる。4. 2 K中での2つのスペクトル(b)(c)を比較すると(b)に見られる常磁性成分は磁場をかけることによって消失し、磁気分裂したスペクトルに一致することがわかる。

このように低温でのメスバウアースペクトルは、いずれの相においても超電導性と磁気秩序が共存することを示している。また、Fe原子は約400 kOeと言う大きな内部磁場を持っている。磁気モーメントの値が一般的鉄合金、あるいは化合物のように内部磁場に比例すると仮定すると、2223相及び2212相中のFeの磁気モーメントは1原子あたり $2.7 \mu_B$ と見積もられる。この4. 2 K中で見られる磁気分裂の起源としては次の3つの可能性が考えられる。まず、磁気分裂が常磁性緩和効果の結果おこると言うものである。常磁性状態にあるFe原子の対電子スピンは熱エネルギーにより振動しているが、この熱振動の周期は温度の低下によって大きくなる。この周期がメスバウアーの観測時間より非常に短い場合には、メスバウアー測定時間内で平均するとFe原子核位置ではスピンによって励起される内部磁場は、見かけ上0となる。ところが、この2つの周期が同程度とすると測定時間中に内部磁場が観測されるようになる。次の可能性は、Fe原子の磁気モーメントは近接するCuサイトに置換されたFe原子の相互作用によって生じることである。この場合、本来Cu原子間には磁氣的相互作用が存在しない。しかし、作製した試料においてはCu/Feの置換は3%であり、これらのFe原子が均一に分布したと仮定すると、Fe原子の第1近接サイトにFe原子がくる可能性は $1 - 0.97^4 \sim 0.11$ となって十分小さくなっている。従って、Fe同士の相互作用によって内部磁場が生じるとすると、約9割の常磁性ダブルレット成分が検出される筈である。測定結果では常磁性成分はこの値より少ない。また、先に述べた表4-4-3の様に T_c の値が添加量に敏感に依存することからも、Feはクラスターを作ることなく均一分散しているものと推察される。しかし、先の帯磁率の結果から推測されるように、Fe原子が置換されることによって、その周囲に近接するCu原子に影響を与え、これをも含んだ希薄なクラスターもしくは相対的にFeの濃い部分を形成しているとなると、置換した原子の量以上に常磁性成分を形成している可能性がある。3番目の可能性は、超電導相のCu原子間に磁氣的相互作用が存在し、ドーピングされたFe原子がその相互作用を促進し、その結果を反映して磁気分裂したスペクトルを示すと言うことである。この考え方は、金属-絶縁体転移の中間状態として超電導が発現していると言う考え方に基づくものである。前述のように絶縁体組成ではCu-O層に反強磁性的相互作用が存在するが、超電導組成に近づくにつれて T_c は低下してゆく。また金属組成では T_c は観測されない。超電導体では T_c が存在するかどうかははっきりしないが、Feを含む超電導相においてこの転移があると仮定すると、置換したFe原子がその相互作用を反映して磁気分裂したメスバウアースペクトルを与えると考えられる。これらの可能性を考えると、3番目の原因が最も可能性が高いと考えられる。また、2番目の考え方のうち、希薄なクラスターを形成するというモデルは、相互作用の原因としては3番目の考え方に近い。

本章の結果より、Bi系(2223)相、(2212)相、(2201)相の各相のに添加したFe原子は、Cuサイトを置換し結晶性、超電導特性に影響を及ぼす。

結晶性に関しては、a軸長が増大し、c軸長が減少する。これは Fe^{3+} が Cu^{2+} を置換することによっておこる現象と考えられ、電荷補償のために導入された酸素原子がBi-O層に”過剰酸素”として入ることによって説明される。この現象は、Cu-Oが八面体構造をとっている(2201)相において顕著である。(2201)相においてはFeはCuに対する置換量の増大とともに長周期構造に変化をもたらす。(2223)相、(2212)相に関しては、置換量は3%程度までであり、これ以上置換すると不純物相が増大して単相が得られない。また、Feの置換量の増大とともに超電導転移温度は低下する。

メスバウアー効果の測定からは、いずれの相においてもドーブされたFe原子は+3価の高スピン状態をとり、(2201)相では八面体サイト、(2212)相ではピラミッドサイト、(2223)相ではプレーンサイトにはいる。Feの価数から考えて、いずれのサイトにおいてもFeは八面体構造にOを配位させるが、Q、S.の比較から(2223)相に入った場合が最も対称性が良いと考えられる。

また、低温でのメスバウアー効果の測定から、Fe原子は6 K以下の温度で超電導体のCuサイトの性質に起因する内部磁場を持つ。磁気モーメントの値が一般的な鉄合金のように内部磁場に比例すると仮定すると、2223相及び2212相中のFeの磁気モーメントは1原子あたり $2.7 \mu_B$ と見積もられる。このように、超電導状態と内部磁場が共存することは興味深いことであり、さらに電子状態の詳細な検討が望まれる。

参考文献

- [1] Mossbauer Spectroscopy, N.N.Greenwood and T.C.Gibb
- [2] メスバウアー分光学概論、佐野博敏
- [3] メスバウアー解説
- [4] G.D.Gu and N.Koshizuka, Proc.for ISS'95
- [5] Y.Li, R.Ma and G.Cao, Physica C177(1991)36
- [6] Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Y.Oue, K.Inaba, Z.Hiroi and M.Takano, Physica C 159 (1989)93
- [7] K.Yanagisawa, Y.Matsui, T.Hasegawa, T.Koizumi and S.Takekawa, Physica C222 (1994)184
- [8] 松井、柳澤、日本結晶学会誌 3 4、3 1 6 (1 9 9 2) 4 6
- [9] Y.Matsui, S.Takekawa, H.Nozaiki and A.Umezono, Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)62
- [1 0] K.Yanagisawa, Y.Matsui, T.Hasegawa and T.Koizumi, Physica C 208(1993) 51
- [1 1] J.M.Tarascon, P.F.Miceli, P.Barbour, D.M.Hwang, G.W.Hull, M.Giroud and L.H.Greene, Physial Review B, 39 (16) (1989) 11587
- [1 2] 固体物理 (磁性、超電導) 作道恒太郎
- [1 3] R.Yoshizaki, Y.Saito, Y.Abe, H.Ikeda, Physica C 152 (1989) 408
- [1 4] T.Tamegai, K. Koga, K.Suzuki, M.Ichihara, F.Sakai, Y.Iye, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L112

本研究は、主にBi系の酸化物超電導体について、その合成時における反応プロセスの解析と物性に関する知見を得るために研究を行った。この結果をもとに、有機酸塩熱分解法を用いて酸化物超電導線材を作製し、作製プロセスと超電導特性の相関性についての研究を行った。また、(2223)、(2212)、(2201)の3種類の超電導体中のCu原子の周囲の局所的状態に関する知見を得るために、Fe原子をCu原子に一部置換し、メスbauer分光を測定した。

その結果、Bi系2212相の合成時の反応解析の結果、昇温中860~880℃で部分熔融を起こし、Biリッチな液相とBi-(SrCa)-O、(SrCa)-Cu-Oの固相に分解し、温度の上昇に従って、(SrCa)-Cu-O結晶は $(\text{SrCa})\text{CuO}_2 \rightarrow (\text{SrCa})_2\text{CuO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ と結晶中のCu量が減少するように相変化する事がわかった。又、冷却時には、逆の反応が起きるが、2212相の晶出に伴ってBi-(SrCa)-O相、(SrCa)-Cu-O相は液相にとけ込み消失してゆく。なお、2212相の晶出の核は膜表面で生成し、a-b面方向に優先的に成長することが明らかになった。また、基板の銀は部分熔融時に液相中に拡散し、2212相の晶出に伴って粒界に押し出される。銀基板が他の基板に比べて良い理由は、2212相の部分熔融後の固相の相変化を促進する効果があること、液相の濡れ性が良いこと、拡散した銀が2212相中に固溶せず超電導特性を低下させないことなどがわかった。熱処理雰囲気中の酸素濃度を下げることによって2212相の部分熔融温度は低下する。酸素濃度1%では、(SrCa)-Cu-O相の相変化が非常に低温で起こり、また、冷却時においても結晶成長しないため、不純物の低減が可能となった。

この解析で得た知見を基に、有機酸塩熱分解法を用いて銀テープ上に超電導膜を作製するプロセスを確立した。Bi系では、基板からの銀の拡散がおこるが、膜中にさらに5%~10%の銀を添加することによって J_c 及び J_c-B 特性の向上を計ることができた。また、Y系では、この作製プロセスで融点が高い膜が作製できることを利用して、焼結密度が高く、 J_c が液体窒素中で $2\text{万A}/\text{cm}^2$ を超えるY系123相厚膜を作製することができた。出発原料がアモルファスであり酸素気流中では炭酸塩を形成しないことから、高温高压をかけずに124相化合物の生成を行い、これをテープ線材とすることに成功した。

本研究では、基板表面に形成した酸化物超電導厚膜の反応解析を行い、ほぼその全体を解明できたが、一般に広く用いられている銀シースプロセスの様に自由表面のない場合や、作製条件の更なる適正化など実用プロセスを考えた場合に残された問題は多く、今後の課題となった。

メスbauer分光測定のためにBi系(2223)相、(2212)相、(2201)相各相に添加したFe原子は、Cuサイトを置換し、超電導特性、格子定数に影響を及ぼす。Feの置換量の増大とともに超伝導転移温度は低下した。これは、Fe原子がCuサイトを置換していることの1つの証明である。格子定数は、a軸長が増大し、c軸長が減少する。これは Fe^{3+} が Cu^{2+} を置換することによっておこる現象と考えられ、電荷補償のために導入された酸素原子がBi-O層に“過剰酸素”として入ることによって説明される。(2201)相においてはFeはCuに対して全置換が可能であり、置換量の増大とともに長周期構造が変化する。

(2 2 2 3) 相、(2 2 1 2) 相に関しては、置換量は3%程度までであり、これ以上置換すると不純物相が増大して単相が得られない。

メスバウアー効果の測定では、いずれの相においてもドーブされたFe原子は+3価の高スピン状態をとり、(2 2 0 1) 相では八面体サイト、(2 2 1 2) 相ではピラミッドサイト、(2 2 2 3) 相ではプレーンサイトにはいることが推定された。低温でのメスバウアー効果の測定から、Fe原子は6 K以下の温度で超電導体の内部磁場を持つことが明らかになった。内部磁場は0~400 kOeで分布を持っており、200 kOe付近で山がみられる。磁気分裂の原因としては、Fe原子がCu-O面上のCu原子を介して磁氣的相互作用を起こしているためと考えられ、磁気秩序と超電導状態の共存が示唆された。

謝辞

本研究は1989年より約5年間をかけて、昭和電線電纜株式会社において進めた研究を、東京大学工学部材料科学科材料物性研究室の井野博満教授のご指導の元においてまとめたものです。この研究を進められたのは、自分自身の力だけではなく井野博満教授、会社の方々、共同研究をして下さった方々をはじめとして周囲のみなさまの暖かいご支援があってこそなしたものと厚く感謝しております。

井野博満教授には、メスbauer分光の測定をはじめとする物性測定及び解析に対する考え方、論文に対する考え方にいたるまでご指導いただき、とかく散文的になる研究を一つの論文としてまとめあげることができました。ここに深く感謝の意を表します。

東京大学工学部の木村薫助教授、筑波大学物質工学系の小田克朗講師にはメスbauer測定及びその解析にあたり多くのご助言をいただいたことに感謝しております。また、研究の当初から共同で研究を行い、卒業して行かれた井野研究室の福田氏、藤森氏、杉原氏、加藤氏、南本氏、現在大学院で研究をしておられる椎橋氏に深く感謝いたします。

科学技術庁 金属材料技術研究所 第1研究グループの熊倉浩明研究官、戸叶正一総合研究官、北口仁研究官には、第2章、第3章のB12212相の反応解析、特性評価において大変有効なご意見を数多くいただくと共に、実験もお手伝いいただき深く感謝しております。特に、熊倉研究官におかれてはデータの収集、解析に関する助言のみならず、興味ある新たな研究テーマの発掘、開発する上での考え方等に対して豊富な助言と励ましをいただき心から感謝しております。この研究の多くの部分は、熊倉氏のご協力なしではなし得なかったものであります。

昭和電線電纜株式会社の諸先輩、同僚のみなさまには、この研究の全般にわたり色々な御助言をいただきました。常にもの作りを優先させる必要のある環境において、基礎的な研究をじっくり行えることができたことは、会社の方々の理解があってこそと深く感謝しております。先般退職された笠原氏、細川氏におかれては、この研究の機会を与えていただきました。また、現在の上司でいらっしゃる曾田技術研究本部長、竹下基盤技術研究部長には本論文を書き進める上での仕事上でのご配慮、暖かい励ましをいただきました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

分析研究室の小林公樹氏には本研究の開始時より、多くの分析を担当し、有益な議論をしていただいたことに感謝しております。この研究を行うにあたり、ゆうに千枚を越す走査電子顕微鏡像をとっていただきました。試料の作製者の多くのわがままな観察の要求に快く応えていただき、実に困難な仕事を引き受けていただき、どうもありがとうございました。また、北村祐氏、石関多喜夫氏、小泉勉氏、仲本隆夫氏には実験の手伝いをしていただき、この場を借りてお礼を申し上げます。

透過電子顕微鏡像の撮影にあたっては、科学技術庁 無機材料研究所の松井良夫研究官、株式会社神戸製鋼所の柳澤かすみ氏にお骨折りいただき厚く御礼申し上げます。

この論文をまとめる上で多くの有益な助言をいただきました、東京大学工学部 梅田教授、北沢教授、寺嶋助教授、生産技術研究所 七尾教授に深く感謝いたします。

他にも、この研究を行うにあたり、数多くの方々の助言とご協力をいただきました。どうもありがとうございました。

本研究に関する発表論文

第2章

- 1.T.Hasegawa, T.Kitamuta, H.Kobayashi, F.Takeshita, H.Kumakuta, H.Kitaguchi and K.Togano, Physica C 190 (1991) 81
- 2.T.Hasegawa, T.Kitamuta, H.Kobayashi, H.Kumakuta, H.Kitaguchi and K.Togano, Appl. Phys. Lett.60(21) (1992)p2692
- 3.T.Hasegawa, T.Kitamuta, H.Kobayashi, H.Kumakuta, H.Kitaguchi and K.Togano, Physica C 222 (1994)111
- 4.T.Hasegawa, T.Kitamuta, H.Kobayashi, H.Kumakuta and K.Togano, Supercond.Sci.Technol.7(1994) 579
- 5.T.Hasegawa, T.Kitamuta, H.Kobayashi, H.Kumakuta and K.Togano, IEEE Trans. Appl.Super.5 (2) (1995)1845

<Proceedings>

- 6.T.Hasegawa, H.Kobayashi, H.Kumakuta, H.Kitaguchi and K.Togano, Advanced in Superconductivity V (1992)737
- 7.T.Hasegawa, H.Kobayashi, H.Kumakuta, H.Kitaguchi and K.Togano, Advanced in Superconductivity VI (1993)707
- 8.T.Hasegawa, H.Kobayashi, H.Kumakuta and K.Togano, Advanced in Superconductivity VI (1995)719
- 9.T.Hasegawa, H.Kobayashi, H.Kumakuta, H.Kitaguchi and K.Togano Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. vol.19A(1993)377
- 10.H.Kumakuta, T.Hasegawa, H.Kobayashi, H.Kitaguchi K.Togano and H. Maeda, Advanced in Cryogenic Engineering, vol.40 (1994) 1855

第3章

- 1.雨宮、小林、仲本、長谷川、粉体および粉末冶金第37巻第5号 (1990) 185
- 2.雨宮、小林、山口、長谷川、粉体および粉末冶金第37巻第5号 (1990) 188
- 3.I.Amemiya, H.Kobayashi,T.Nakamoto and T. Hasegawa, IEEE Trans. Mag.vol27 (2)(1991) 905

4.H.Kumakura, H.Kitaguchi, K.Togano, T.Hasegawa and F.Takeshita, Jpn.J.Appl.Phys.
vol.31(1992) L1031

5.T.Hasegawa, Y.Hikichi, H.Kumakura,H.Kitaguchi and K.Togano, to be published in
Jpn.J.Appl.Phys.

<Proceedings>

6.T.Hasegawa and T.Kitamura, International Workshop on Superconductivity (1992)197

7.T.Hasegawa, T.Kitamura and Y.Kamisada, US-Japan Workshop for High Tc
Superconductivity (1993)157

8.T.Hasegawa, T.Koizumi, Y.Hikichi and Y.Aoki, International on Superconductivity
(1995)259

9.T.Hasegawa, Y.Hikichi, T.Koizumi, H.Kumakura, H.Kitaguchi and K.Togano, to be
published in Advanced in Cryogenic Engineering

10.T.Hasegawa, Y.Hikichi, T.Koizumi, H.Kumakura, H.Kitaguchi and K.Togano, to be
published in Advanced in Superconductivity VIII

第4章

<Proceeding>

1.K.Oda, T.Hasegawa, Y.Fujimori, K.Sugihara, S.Kato and H.Ino, Hyperfine Interactions 70
(1992) 1175

2.H.Minamimoto, T.Hasegawa, K.Kimura and H.Ino, Advanced in Superconductivity
VII(1994)147

3.H.Ino, H.Minamimoto, H.Shiibashi, K.Kimura and T.Hasegawa, Proc. for International
Conference on the Application of Mossbauer(1995)

