

②

シングル T1-O 層系超電導物質の線材化
に関する基礎的研究

平成 8 年

土井俊哉

目 次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 高温超電導物質の歴史	2
1.3 高温超電導物質の基礎物性	3
1.4 液体窒素冷却で使用する高温超電導線材の開発課題	10
1.5 シングルTl-O層系超電導物質の現状	11
1.6 本研究の構成と内容	11
<第1章の参考文献>	14
第2章 シングルTl-O層系の超電導物質の合成、結晶構造及び諸特性	17
2.1 緒言	17
2.2 実験方法	17
2.2.1 試料の合成方法	17
2.2.2 測定方法	18
2.2.3 結晶構造解析	21
2.3 実験結果及び考察	21
2.3.1 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の単相合成	21
2.3.2 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の結晶構造解析	25
2.3.3 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 結晶からの酸素の出入りと臨界温度(T_c)	33
2.3.4 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の単相合成	36
2.3.5 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の結晶構造解析	38
2.3.6 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の臨界温度(T_c)	44
2.4 まとめ	44
<第2章の参考文献>	46
第3章 各原子サイトの元素置換による諸特性の変化	47
3.1 緒言	47
3.2 実験方法	47
3.2.1 試料の合成	47
3.2.2 測定方法	48

3. 2. 3	低温 X 線回折測定と結晶構造解析	48
3. 3	実験結果及び考察	49
3. 3. 1	TlSr ₂ CaCu ₂ O ₇ のCaサイトのY置換による結晶構造、 Tcの変化	49
3. 3. 2	低温 X 線回折によるTlSr ₂ Ca _{1-x} Y _x Cu ₂ O ₇ の結晶構造解析	54
3. 3. 3	元素置換による(Tl _{1-x} Pb _x)Sr ₂ (Ca _{1-y} Y _y)Cu ₂ O ₇ のTc変化	65
3. 3. 4	TlSr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉ のTlサイトのPb置換によるTcの変化	67
3. 3. 5	TlSr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉ のSrサイトのBa置換によるTcの変化	67
3. 4	まとめ	70
	<第3章の参考文献>	72
第4章	シングルTl-O層系超電導体の磁場中における超電導特性	73
4. 1	緒言	73
4. 2	実験方法	74
4. 2. 1	試料の作製方法	74
4. 2. 2	試料の評価方法	74
4. 3	実験結果及び考察	76
4. 3. 1	TlSr ₂ CaCu ₂ O ₇ と同種の結晶構造を有する 超電導物質へのピンニングセンタの導入	76
4. 3. 2	TlSr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉ と同種の結晶構造を有する 超電導物質へのピンニングセンタの導入	76
4. 3. 3	種々の焼結体試料の磁化ヒステリシス測定	83
4. 4	まとめ	88
	<第4章の参考文献>	90
第5章	シングルTl-O層系超電導物質の不可逆磁場	91
5. 1	緒言	91
5. 2	実験方法	92
5. 2. 1	試料の作製方法	92
5. 2. 2	不可逆磁場の測定方法	93
5. 3	実験結果	93
5. 3. 1	(Tl _{0.5} Pb _{0.5}) ₁ (Sr _{0.8} Ba _{0.2}) ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉ 単結晶の 不可逆磁場	93

5. 3. 2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の 不可逆磁場	96
5. 3. 3	元素置換を行った焼結体試料の不可逆磁場の变化	96
5. 4	考察	99
5. 4. 1	超電導物質による不可逆磁場の違い	99
5. 4. 2	キャリア濃度による不可逆磁場の違い	101
5. 4. 3	高温超電導体のピンニングを支配する因子	103
5. 5	まとめ	106
<第5章の参考文献>		108
第6章	Powder-in-tube 法による超電導線材の作製	110
6. 1	緒言	110
6. 2	実験方法	111
6. 2. 1	超電導物質粉末の合成	111
6. 2. 2	線材試料の作製	111
6. 2. 3	試料の評価方法	114
6. 3	実験結果及び考察	114
6. 3. 1	$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 超電導粉末の 液相生成温度	114
6. 3. 2	$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単相粉末の合成	122
6. 3. 3	Ag シースTPSB-1223線材の熱処理条件の検討	124
6. 3. 4	Au-5%Pd シースTPSB-1223線材の熱処理条件の検討	129
6. 3. 5	Au-5%Pd シースTPSB-1223線材の J_c の 印加磁場依存性	129
6. 4	まとめ	134
<第6章の参考文献>		136
第7章	スプレーパイロリシス法による線材化の検討	137
7. 1	緒言	137
7. 2	実験方法	138
7. 2. 1	試料の作製方法	138
7. 2. 2	試料の評価法	138
7. 3	実験結果及び考察	140

7. 3. 1	SrTiO ₃ 単結晶基板上に作製したTBS-1223膜の特性	140
7. 3. 2	Agテープ上に作製したTBS-1223膜の特性	143
7. 3. 3	異なる基板上に作製したTBS-1223膜の結晶配向性及びJ _c 値の違い	146
7. 3. 4	シングルTi-O層系超電導物質の結晶配向性と輸送J _c の関係	151
7. 4	まとめ	154
	<第7章の参考文献>	156
第8章 シングルTi-O層系超電導物質の3軸結晶配向線材の開発		157
8. 1	緒言	157
8. 2	実験方法	158
8. 2. 1	{110}<211>集合組織を有するAgテープの作製方法	158
8. 2. 2	{100}<001>集合組織を有するAgテープの作製方法	158
8. 2. 3	超電導膜の作製方法	158
8. 2. 4	試料の評価方法	159
8. 3	実験結果及び考察	159
8. 3. 1	{110}<211>集合組織Agテープ上に作製したTB-1223膜の特性	159
8. 3. 2	{100}<001>集合組織を有するAgテープの開発	161
8. 3. 3	輸送J _c 値の向上に必要な3軸配向度の見積もり	166
8. 3. 4	Agテープの{110}<211>配向度の向上	171
8. 3. 5	Agテープ上での3軸配向TB-1223膜の作製	179
8. 3. 6	Agテープ上に作製した3軸配向TB-1223膜の輸送J _c	185
8. 4	まとめ	187
	<第8章の参考文献>	188
第9章 総括		189
第10章 謝辞		192

第1章 序論

第1章 序 論

1.1 本研究の背景と目的

超電導を特徴づける性質は、“電気抵抗ゼロ”と“完全反磁性”である。特に、この“電気抵抗ゼロ”の特徴は産業応用上、大きなメリットを発揮し、様々な実用機器が開発されている。例えば、電気抵抗ゼロは即ちエネルギーロスがゼロであることであり、発電、送電、変電、電力貯蔵に利用すれば非常に高効率にすることが可能になる。また、電気抵抗ゼロである導体に電流を流しても熱は一切発生しないことから、銅線を用いては作製できないような非常に磁場の高いマグネットをコンパクトに作製することができる。この超電導マグネットを利用した応用機器は多岐にわたり、医療診断用MRI-CT(Magnetic Resonance Imaging-Computer Tomography)、加速器、磁気浮上列車等の実用製品が既に開発されている。現在、実用化されている機器で用いられている超電導物質は何れも、液体ヘリウムを用いて冷却することで超電導性を発現する。しかしヘリウムは稀少資源で高価であるだけでなく、沸点が4.2 Kと非常に低いため、十分な断熱措置が必要になる。また極低温であるために比熱が非常に小さく、僅かの擾乱で超電導状態が急激に破れる不安定性(クエンチ)に対する対策が必要となる。これらの制約は超電導機器の利用を極く特殊な用途に限定している。そこで、少しでも高い超電導臨界温度(T_c)を有する超電導物質を使用することは、超電導機器をこれらの制約条件から解放し、利用範囲の拡大をもたらす。高温超電導物質を工業的に利用できるレベルにまで高めることができれば、全ての超電導利用機器の動作温度を液体窒素の沸点温度(77K)にまで高めることができ、飛躍的な利用範囲の拡大が約束される。

高温超電導物質を用いた機器を開発するためには、まず、その前段階の高温超電導線材を開発する必要がある。これまでに、Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系¹⁾の超電導物質を中心にして精力的な研究が続けられており、既に、20K以下の極低温或いは77K近傍の弱磁場中でのアプリケーションを実現できるレベルの臨界電流密度(J_c)を有する線材が開発できている²⁻⁴⁾。例えば、 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) を使用したPIT (Powder-in-tube) 線材では接続無しで1kmのもの

が製造され、その J_c は77K、無磁場中で $10,000\text{A}/\text{cm}^2$ を越えるようになってきた⁴⁾。そしてこの線材を用いて、パワーリード⁵⁾、ブスバー⁶⁾、冷凍機で20K程度に冷却して動作するマグネット⁷⁾等のアプリケーションも実用化されつつある。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) を使用したPIT線材では、4.2K、23Tの磁場中において $110,000\text{A}/\text{cm}^2$ の J_c 値が報告されており⁸⁾、超強磁場超電導マグネットの最内層用コイルとしての開発が進んでいる。しかしながら、実用化が最も期待される液体窒素冷却可能な温度領域においては、Bi-2223或いはBi-2212の何れの超電導物質を用いた線材においても、磁場中 J_c が低いため⁹⁾、応用対象が極めて限定された範囲に留まっている。それ以外の超電導物質を用いて線材を作製しようとする研究も精力的に進められているが、何れも十分な J_c を得る状況には至っていない¹⁰⁻¹²⁾。

これまでに約100種類にもものぼる高温超電導物質が発見されているが¹³⁾、応用を目指した研究の殆どは超電導物質として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹⁴⁾、 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ¹⁾、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ ¹⁾及び $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ¹⁵⁾を用いたものに限定されている。実用化を考えた際、 T_c が液体窒素の沸点温度を越えている事が必要であり、また物質の合成が困難であること等の理由から、これら以外の超電導物質に関しては十分な研究が進んでいない状況にある。現在のところ、実用化された際に最も市場ニーズの大きい、液体窒素冷却可能な温度領域で十分な特性を有する超電導線材の開発の目処は立っていない状況である。

以上のような状況を踏まえて、本研究では、高い T_c を有することが示されているにも拘わらず、これまでその合成の難しさから研究が立ち後れていたTl-Sr-Ca-Cu-O系（シングルTl-O層系）¹⁶⁾の超電導物質に焦点を絞って検討を行う。まず、単相試料を作製することから始め、結晶構造をはじめとする諸物性の決定、元素置換による実用化に適した組成の探索、線材作製に特に重要な要因であるピンニング特性及び結晶粒界接合性の解明、そして実用線材作製のための新しいプロセスの開発とその実証を行う。

1.2 高温超電導物質の歴史

超電導の歴史は、1911年にカマリン・オンネスが水銀の電気抵抗が4K以下

の温度で突然消失すること発見した時に始まる。以来、超電導現象を解明するための研究が重ねられ、1957年には、BCS理論¹⁷⁾が発表されて超電導のメカニズムが理論的に解釈されるようになった。BCS理論は、極めて整合性のとれた理論とされており、そこから超電導転移温度 (T_c) の式が導かれている。

$$T_c = 1.13 \theta_D \exp[-1/UD(E_F)] \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

ここで θ_D はデバイ温度、 U は電子-格子-電子相互作用、 $D(E_F)$ はフェルミ準位のところの1方向スピンの電子状態密度である。ここから、いわゆる「BCSの壁」30~40Kというものがでてくる¹⁸⁾。こうして「絶対温度で数十度まで冷やさないと超電導は現れない」と最近まで、ほとんどの研究者が考えていた。実際、カマリン・オンネス以来75年間、 T_c の最高値は僅か19度上昇しただけであった。しかも1973年の Nb_3Ge ($T_c=23K$) の発見以来、13年間は T_c の向上は見られなかった¹⁹⁾。ところが、1986年にベドノルツとミュラー²⁰⁾が発見した $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ によってこれまでの最高の T_c 値は大きく破られ、超電導の新しい時代を迎えた。さらにBaをSrに置き換えることで、 T_c は35Kまで上昇し²¹⁾、液化ネオン(27.2K)が使用可能な超電導物質が出現した。そして、1987年にはChuらによって、 T_c が90Kの $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ が発見され¹⁴⁾、一気に使用温度が液体窒素の沸点温度(77.3K)にまで達したことで、超電導の応用範囲の飛躍的な拡大が期待されて、世界中を巻き込んだ超電導フィーバーが始まった。さらに、驚くべきスピードで T_c は上昇を続け、翌年の1988年には、 T_c が110KのBi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系¹⁾、125K級のTl-Ba-Ca-Cu-O系¹⁵⁾の超電導物質が相次いで発見された。その後、4年間、 T_c の最高記録の更新はなかったが、Tl-Sr-Ca-Cu-O系¹⁶⁾やPb-Sr-Ca(Y)-Cu-O系²²⁾の超電導物質、(Sr, Ba)CuO₂²³⁾、(Nd, Ce)CuO₂²⁴⁾、炭素で構成されたフラーレン構造の K_3C_{60} ²⁵⁾、 Rb_3C_{60} ²⁶⁾等、数多くの超電導物質の発見もなされている。また最近、 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{9.8}$ が発見されて、5年ぶりに T_c の最高値が133.5Kに更新され²⁷⁾、新超電導物質探索の研究がまた活発化している。

1.3 高温超電導物質の基礎物性

ここでは、高温超電導物質に共通な基本的な物性について取り上げ、従来の金属系超電導物質との相違点及び特徴について説明する。

これまでに発見された高温超電導物質は銅-酸素に加えて種々の金属イオンの組み

合わせからなり、一般的には $(L^{3+}, X^{2+}, Y^{4+})_m CuO_y$ の組成式で表される²⁸⁾。ここで、L、X、Yは3価、2価、4価の金属イオンであり、Cu 1個に対しm個、また酸素原子がy個の割合であるとする。非銅金属サイト $(L^{3+}, X^{2+}, Y^{4+})_m$ は各種の金属イオンが固溶或いは秩序配列化した構造を取り、 O_y と共にCuの形式価数を決めている。La_{2-x}Ba_xCuO₄やYBa₂Cu₃O_{7-δ}においては、このCuの形式価数が+2より少し大きい時に超電導が発現し^{29, 30)}、(Nd, Ce)CuO₂の超電導物質系においては+2より少し小さい時に超電導が発現する事が報告されている³¹⁾。

77K以上のTcを有する代表的な高温超電導物質、YBa₂Cu₃O_{7-δ}（以下、YBCOと呼ぶ）、Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系（BSCC）及びTl-Ba-Ca-Cu-O系（TBCC）の超電導物質の結晶構造を図1.1、1.2、1.3に示した。何れの結晶構造においてもCu原子の回りを5個の酸素原子がピラミッド型に配位した部分を有し、それらを(CuO)、(BiO)₂、(TlO)₂、(BaO)、(SrO)等の金属イオンが秩序配列化した構造部分（以下、ブロッキング層と呼ぶ）が隔てた結晶構造となっている。そして、超電導性はこのCuと酸素原子の部分が担っていて、ブロッキング層はそこにキャリアを供給する役目をしていると考えられている²⁸⁾。

代表的な高温超電導物質、及び高温超電導物質群には属さないが酸化物超電導物質である(Ba_{0.6}K_{0.4})BiO₃の物性値を表1.1に示した³⁰⁾。これより高温超電導物質の特徴として、上部臨界磁場(B_{c2})が非常に大きく、またコヒーレンス長(ξ)が短いことが分かる。特に結晶のc軸方向のコヒーレンス長は単位結晶のc軸長より短い値となっており、高温超電導物質の諸物理特性に大きな影響を与えているものと予想できる。

超電導物質の基本的特性の中でも、ピンニングは、実用化の観点から最も重要な特性であり、非常に早い時期から研究が行われていた。従来の金属系超電導体の常識から見て、高温超電導体を磁場中に置いたときの奇妙な振る舞いは、高温超電導物質の出現直後から指摘されている。試料の温度を変化させながら磁化を測定したとき、超電導転移温度(Tc)からある温度(T*：不可逆温度と呼ばれる)まで広い範囲で磁場履歴を示さない領域（可逆領域と呼ばれ、ピンニング力がゼロである領域）が存在すること³²⁾、磁場中で電気抵抗を測定すると磁場の増加と共に超電導転移がブロードになること^{33, 34)}、T* < T < Tcの温度領域では電気抵抗の発生が磁場(H)と電流(I)のなす角度に依存しないこと^{35, 36)}（ローレンツ力に無関係であるということ）等の実験結果は従来の超電導体には見られなかった新しい現象であった。これらの現象は超電導体に侵入した量子化磁束線の振る舞いに基づく現象であり、高温超電導体の

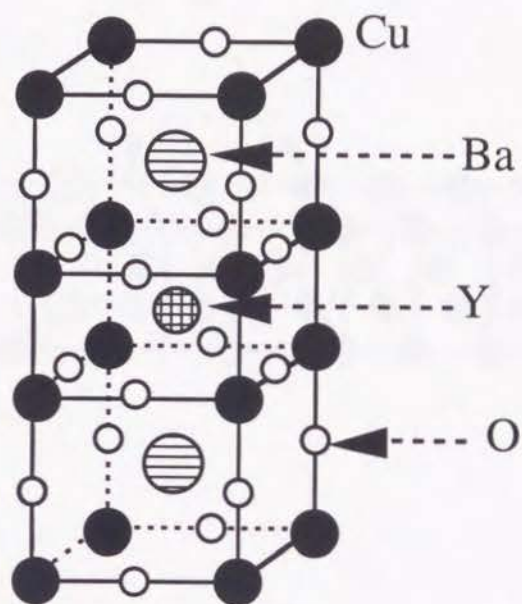


図1.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導物質の結晶構造

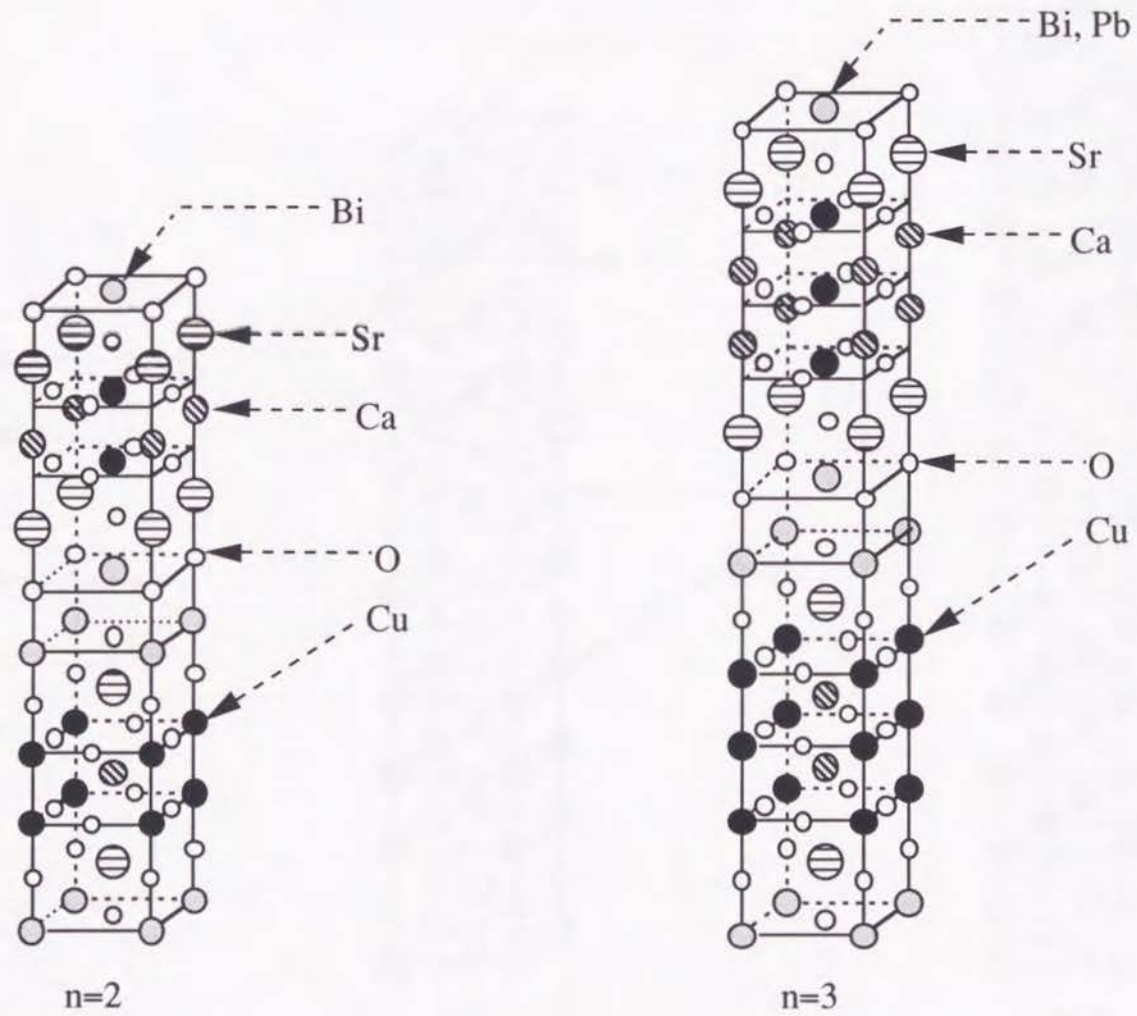


図1.2 Bi-Sr-Ca-Cu-O系超電導物質の結晶構造
(組成式は $(\text{Bi, Sr})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$)

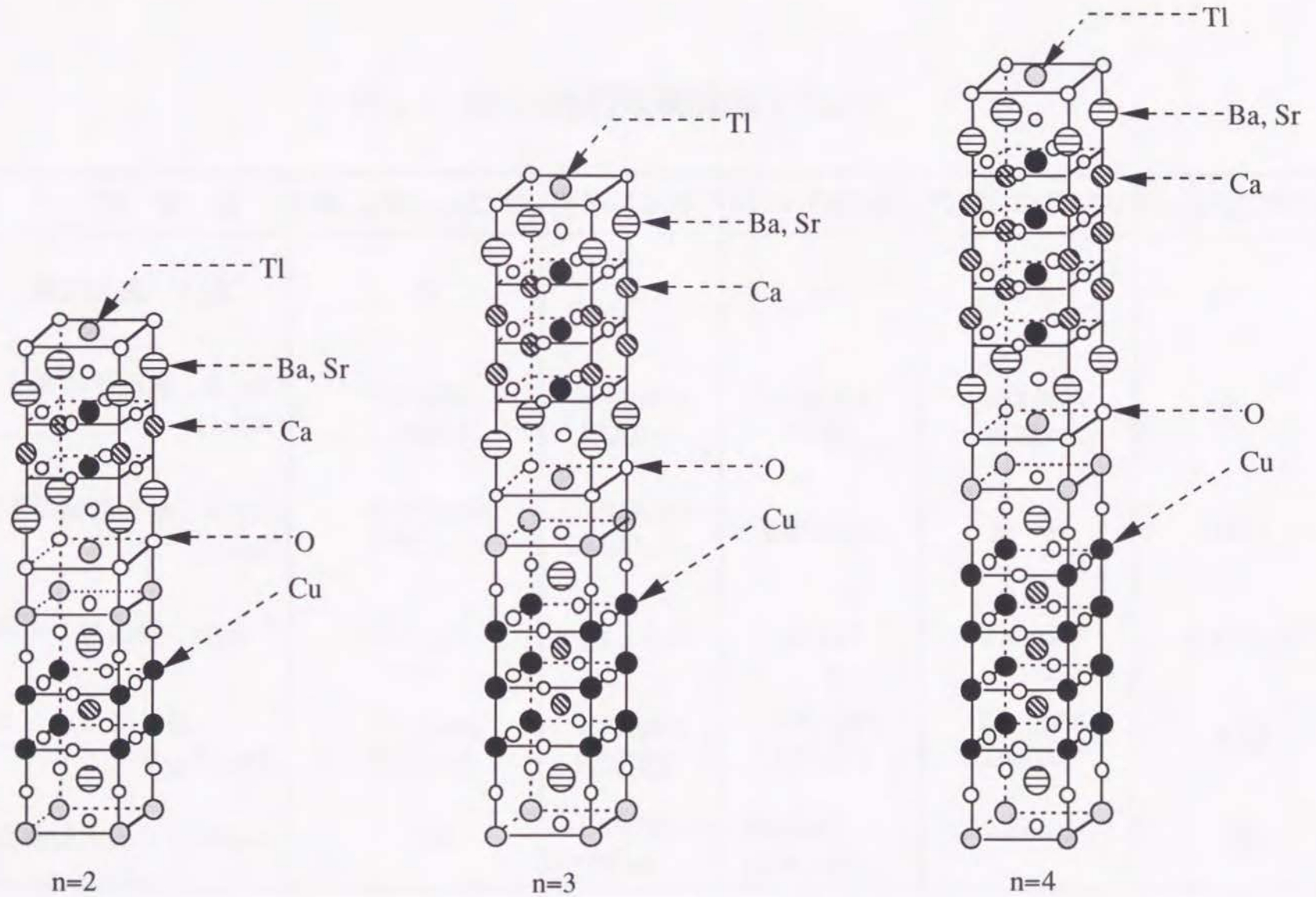


図1.3 Tl-Ba-Ca-Cu-O系超電導物質の結晶構造
(組成式は $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$)

表1.1 酸化物超電導物質の物性

物質名	$(\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_2\text{CuO}_4$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	$(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{BiO}_3$
臨界温度 $T_c(\text{K})$	38	92	85	106	30
上部臨界磁場 $B_{c2}(\text{T})$ ($T=0\text{K}$)	125(//ab) 24(//c)	674(//ab) 122(//c)	533(//ab) 22(//c)	1400(//ab) 42(//c)	22.7
下部臨界磁場 $B_{c1}(\text{T})$ ($T=0\text{K}$)	0.007(//ab) 0.03 (//c)	0.025(//ab) 0.085(//c)	0.085(//c)	—	0.011
キャリア密度 $n(\text{cm}^{-3})$	6×10^{21}	1.5×10^{22}	3×10^{21}	4×10^{21}	2.1×10^{22}
コヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)(\text{nm})$	3.2 (ξ_{ab}) 0.27(ξ_c)	1.15(ξ_{ab}) 0.15(ξ_c)	3.8 (ξ_{ab}) 0.16(ξ_c)	2.8 (ξ_{ab}) 0.08(ξ_c)	3.68
磁場侵入長 $\lambda(0)(\text{nm})$	250	$141.5 \pm 3(\lambda_{ab})$ $>700(\lambda_c)$	$300(\lambda_{ab})$ $1.0 \times 10^5(\lambda_c)$	$221(\lambda_{ab})$	220

ピンニングの問題が臨界電流密度 (J_c) とは別の形で現われたものである。それゆえ多くの研究者の関心を集め、様々なモデルのもとでこれらの奇妙な現象の説明が試みられてきた。代表的な例として、Tinkhamが提唱した磁束クリープ理論³⁷⁾が挙げられる。この理論では、通常強いピンニングセンターに捕まっているために動きにくい磁束線が、熱的に活性化されて、ピンニングしているポテンシャルの井戸を出て運動し始めると説明している。これによって電流と磁束線の形成するローレンツ力によって磁束線が押し流されるクリープが生じ、それに伴ってエネルギー損失が発生する。この概念自体は新しいものではないが、高温超電導体の場合、ピンニングポテンシャルが金属系超電導体に比べて小さい上に、測定温度領域が高いために、顕著にこのクリープが認められるもと考えられている。しかし、ローレンツ力の働かない条件でも同じ現象が認められることから、このクリープ理論で高温超電導体の奇妙なピンニング現象を完全に説明できるものではない。この他にも、フラックスフロー³⁸⁾、磁束のゆがみ³⁹⁾、磁束のからみあい⁴⁰⁾、巨大磁束クリープ^{41, 42)}、磁束ガラスモデル⁴³⁾等、数多くの説明が試みられている。また、一方では高温超電導物質のc軸方向のコヒーレンス長が極端に短い事に注目して、磁束線の状態が従来の金属系超電導体のものと異なっているとの提案がなされ^{44, 45)}、古典的なピンニングの概念以外の解釈が必要であるとの指摘もある。いずれにしても、高温超電導物質のピンニング特性を正確に説明できる現状にはない。

実用超電導線材を作製したとき、その線材は多数の結晶粒から構成される。それ故、ピンニング特性に優れた超電導体を用いて超電導線材を作製しても、結晶粒界部分を通り抜ける超電導電流の値が小さければ、超電導線材の J_c は低いものとなる。この様な理由から高温超電導物質の結晶粒界に関する研究も、実用化の観点からは非常に重要である。従来の金属系超電導物質を使用した線材においては、コヒーレンス長が結晶粒界部分に比べて十分に長かった故に、結晶粒界で超電導電流の通過が妨げられるようなことはなかった。しかしながら、高温超電導物質のコヒーレンス長は非常に短いため、結晶粒界そのものが超電導電流にとってのバリアーになる可能性がある。この課題についての報告例は少なく、超電導物質としてYBCO或いはBSCCを用いたものに関して数例あるのみである。YBCO超電導物質においては、通常に形成される結晶粒界は超電導電流に対してジョセフソン接合的(弱接合的)に振る舞い、粒界部分での J_c は結晶粒内の J_c に比べて1桁以上も低下すること、そして粒界部分での J_c 低下を

防ぐには、結晶のc軸の方向を揃えた上でa軸の方向を5度以内に揃える必要のあることが示されている⁴⁶⁾。これに対して、BSCC超電導物質の場合は、c軸が揃っていない場合でも粒界部分での J_c 劣化はそれ程深刻ではなく⁴⁷⁾、c軸の方向を揃えるのみで粒界部分での J_c 劣化を防止できるものと考えられている¹⁰⁾。

1.4 液体窒素冷却で使用する高温超電導線材の開発課題

高温超電導物質を強電分野の応用に使用する為には、磁場中での高い臨界電流密度(J_c)を得ることが必須である。高温超電導線材は、当然ながら多結晶として作製されるので、その実用線材の開発には「超電導結晶粒内のピンニング」と「結晶粒界での良好な接合」の両方が同時に達成されねばならない¹⁰⁾。

前述のように、BSCCに関しては、結晶粒界部分での J_c 劣化が少ないこと、及びc軸を揃えることが容易であることから線材化の研究は最も進んでいる¹⁰⁾。線材化の手法としてはPowder-in-tube法¹⁰⁾が主として採用されている。この手法を一言で述べると、「金属パイプの中に超電導粉末を充填し、線材形状に加工した後、内部の超電導体の粉末を焼結させる」方法である。線材の長尺化が他のプロセスに比較して格段に容易で、経済性に優れた手法である。現状で既に「結晶粒界での良好な接合」は確保されていて、20K以下の極低温或いは77K近傍の弱磁場中でのアプリケーションを実現できるレベルの J_c を有する線材が開発できている²⁻⁴⁾。しかしながら、実用化が最も期待される液体窒素冷却可能な温度領域においてはピンニング力が非常に弱く、0.5T程度の磁場が印加されただけで J_c はほぼゼロになってしまう¹⁰⁾。この77K近傍でのピンニング力の弱ささえ克服できれば、その先には大きな応用製品展開が約束されている。それ故にBSCCにピンニングセンタを導入して磁場中での J_c を高めようとする試みは数多くなされ、これまでに20K以下の低温領域、或いは77K近傍の弱磁場中では有効なピンニングセンタも幾つか報告されている。しかし残念ながら、77K近傍の温度領域、0.5T以上の磁場中の J_c は未だに非常に低く、実用上最も重要性が高いと考えられるこの領域で有効なピンニング方法は見つかっていない状況にある。

YBCOに関しては、前述した結晶粒界部分での J_c 劣化の問題が深刻であり、線材化の研究は進展していない。単結晶基板の上に、スパッタリング法やレー

ザー蒸着法等の薄膜的手法で作製したエピタキシャル膜では非常に高い J_c 値が得られているものの、Powder-in-tube法で作製した線材の J_c は77K、無磁場においてさえ $3000\text{A}/\text{cm}^2$ 程度と非常に低いものでしかない¹²⁾。さまざまな試みが成されてはいるものの、結晶軸を揃えることが難しく、高い J_c を有する線材が得られるには至っていない。

BSCC及びYBCO以外の超電導物質の線材化に関しては、TBCCに関して若干の報告例があるが、 J_c は低いレベルにとどまっている¹¹⁾。

現在のところ、何れの超電導物質を使用しても、それぞれに一長一短であり、既存の超電導物質と既存の線材化プロセスの組み合わせでは、液体窒素冷却で使用する高温超電導線材の開発の目処は立っていない。画期的な方法でBSCCの77K近傍でのピンニング力を向上させるか、画期的な方法でYBCOの結晶の方向を揃えて線材を作製するプロセスを開発するか、或いは新しい超電導物質に活路を見出すかの選択が考えられる。

1.5 シングルTl-O層系超電導物質の現状

Tl-Sr-Ca-Cu-O系（シングルTl-O層系超電導物質）の超電導物質は、BSCCやTBCCの約3カ月後に発見されている¹⁶⁾。しかしながら、試料中に含まれる超電導相が僅かであったため、超電導相の存在こそ示されていたものの、結晶構造を含め、その詳細な特性は未だ明らかになっていない⁴⁸⁻⁵⁰⁾。超電導物質を構成するTl元素の原料の、合成温度条件下での蒸気圧が高いために蒸発して試料中に残りにくいことや、反応に時間が掛かること等の理由で単相試料すら合成されておらず、研究は殆ど進展していない状況にあった。

液体窒素冷却での高温超電導の実用化に関して、YBCOやBSCCを用いての研究は、大きな困難に直面している。このような状況の下で、本研究では、これまで十分な研究が行われてこなかったシングルTl-O層系超電導物質を選択し、実用化の可能性を検討して行くものとする。

1.6 本研究の構成と内容

以上の観点から、本研究では、シングルTl-O系超電導物質の単相合成から始めて、結晶構造の決定、元素置換による物質の安定化や物性値の変化等、シングルTl-O系超電導物質に関する様々な特性の検討を行い、そして、実用超電導線材の開発に特に重要な意味を持つピンニング特性と粒界接合性に関しては詳細な検討を行なう。その後、シングルTl-O系超電導物質を用いた実用線材の開発に取り組むこととする。

第2章では、シングルTl-O層系超電導物質の諸特性を調べるために、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 及び $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の単相合成を行った。そして、X線回折測定結果を解析することによって、それらの結晶構造を決定した。また T_c 、酸素の出入り等の特性を明らかにした。

第3章では、シングルTl-O層系超電導物質のベースである $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 及び $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の元素置換を行った試料を作製して結晶構造の変化を調べた。また、低温X線回折測定を行って、格子定数の温度変化、或いは詳細な結晶構造解析を実行した。また、価数の異なる元素によって置換を行うことで、結晶中のCuの形式価数を変化させて、 T_c の変化をしらべた。元素置換によって、シングルTl-O層系超電導物質の性質がどのように変化して行くかを詳細に検討した。

第4章では、シングルTl-O層系超電導体へのピンニングセンタ導入を試みた。溶融凝固法によって作製した試料が77Kにおいても非常に高い粒内 J_c を有することを見だし、シングルTl-O層系超電導物質が高いピンニング力を有する、実用線材作製に有望な候補となることを明らかにした。

第5章では、種々の高温超電導物質の単結晶、及び元素置換によってキャリア濃度を変化させた焼結体試料を用いて、不可逆磁場の温度依存性を測定し、高温超電導体におけるピンニング力の支配因子について検討した。高温超電導体のピンニング力は、ピンニングセンタよりはむしろ、物質そのものの性質による部分が非常に大きく、特に超電導CuO面間距離と非超電導ブロッキング層部分のキャリア濃度が重要なパラメータであることを明らかにした。

第6章では、Powder-in-tube法による超電導線材の作製を試みた。しかしながら、Powder-in-tube法では粒界弱接合の問題を解決できないため磁場中の輸送 J_c が低いレベルに止まり、シングルTl-O層系超電導物質を用いた実用線材の作製には新しい線材作製プロセスが必要であることを明確にした。

第7章では、新しい線材作製プロセスの開発を試みた。将来の実用線材作製を考慮して連続的、高速成膜が可能である常圧下の成膜法であるスプレーパイロリシス法に取り組み、膜作製手法はそのものは非常に優れたプロセスであることを示した。また、シングルTl-O層系超電導物質の輸送 J_c は結晶の配向度に強く依存している事を見だし、結晶粒界部分の弱接合を克服して実用線材に要求されるレベルの高い輸送 J_c を得るためには、c軸配向を達成するだけでは不十分で、3軸配向が必要であることを明らかにした。

第8章では、液体窒素冷却で使用する実用線材作製の基本プロセスを確立した。まず、基材として使用する $\{100\}<001>$ 集合組織を有するAgテープを開発し、そしてこのAgテープの上にスプレーパイロリシス法でシングルTl-O層系超電導物質膜を作製して、液体窒素冷却、磁場中においても実用レベルの輸送 J_c が得られることを実証した。

第9章では、本研究で得られた結果を総括し、結論とした。

<第1章の参考文献>

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fujimoto, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)L209.
- 2) K. Osamura, S. Ochiai and T. Murayama, *Advances in Superconductivity V*, Eds. Y. Bando and H. Yamauchi, Springer-Verlag, Tokyo, 1993, p.689.
- 3) J. Shimoyama, N. Tomita, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Nomura and M. Seido, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**(1992)L1328.
- 4) H. Mukai, K. Ohkura, N. Shibuta, T. Hikata, M. Ueyama, T. Kato, J. Fujikami, K. Muranaka and K. Sato, *Advances in Superconductivity V*, Eds. Y. Bando and H. Yamauchi, Springer-Verlag, Tokyo, 1993, p.679.
- 5) K. Yamamoto, M. Takahashi, Y. Yamada, T. Masegi, H. Onoda, T. Kuriyama, H. Nakagome, M. Nakade, T. Okuma and T. Hara, *Advances in Superconductivity VII*, Eds. K. Yamafuji and T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p.1239.
- 6) T. Kato, N. Shibuta, K. Sato, T. Isono, T. Ando and H. Tsuji, *Advances in Superconductivity V*, Eds. Y. Bando and H. Yamauchi, Springer-Verlag, Tokyo, 1993, p.1243.
- 7) M. Ueyama, K. Ohkura, S. Kobayashi, K. Muranaka, T. Kaneko, T. Hikata, K. Hayashi and K. Sato, *Advances in Superconductivity VII*, Eds. K. Yamafuji and T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p.847.
- 8) M. Okada, K. Tanaka, J. Sato, S. Awaji and K. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(1995)4770.
- 9) H. Piel, D. Busch, B. Fischer, B. Lehndorff and R. Theisejans, *Advances in Superconductivity VII*, Eds. K. Yamafuji and T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p.757.
- 10) 熊倉浩明、前田弘：応用物理 第62巻(1993)455.
- 11) 清藤雅宏、細野史一、相原勝蔵：低温工学 27(1992)70.
- 12) M. Okada, A. Okayama, T. Morimoto, T. Matsumoto, K. Aihara and S. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)1429.
- 13) 岸尾光二、下山淳一、北沢宏一：応用物理 第63巻(1994)332.
- 14) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y.

- Q. Wang, and C. W. Chu *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987)908.
- 15) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332**(1988)138.
 - 16) T. Nagashima, K. Watanabe, H. Saito and Y. Fukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)L1077.
 - 17) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**(1957)1175.
 - 18) 井原秀雄、戸叶一正：超伝導材料、東京大学出版会、1987、p.17.
 - 19) 一ノ瀬昇、太刀川恭治、山香英二：高温超伝導入門、1984、pp.2-5.
 - 20) J.G Bednorz and K.A.Muller:*Z.Phys.B* **64**(1986)189.
 - 21) K. Kishio, K.Kitazawa, S. Kanbe, I.Yasuda, N.Sugii, H.Takagi, S.Uchida, K. Fueki, and S. Tanaka, *Chem. Lett.* (1987)429.
 - 22) A. Tokiwa, T. Oku, M. Nagoshi, M. Kikuchi, K. Hiraga and Y. Shono, *Physica C* **161**(1989)459.
 - 23) M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi, Y.Bando and Y. Takeda *Physica C* **176**(1991)441.
 - 24) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzal, A. Bezing, T. C. Huang and S. S. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **61**(1988)1127.
 - 25) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, et. al., *Nature* **350**(1993)600.
 - 26) K. Holczer, et al., *Science* **252**(1991)1154.
 - 27) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, *Nature* **363**(1993)56.
 - 28) 十倉好紀：固体物理 第25卷(1990)618.
 - 29) 北沢宏一、岸尾光二：応用物理 第57卷(1988)1644.
 - 30) 低温工学協会：超伝導、極低温ハンドブック、オーム社、1993、p.1104.
 - 31) 寺倉清之：固体物理 第25卷(1990)672.
 - 32) K. A. Muller, M. Takashige and J. G. Bednorz:*Phys. Rev. Lett.* **58**(1987)1143.
 - 33) N. Kobayashi, K. Oh-ishi, T. Sasaoka, M. Kikuchi, T. Sasaki, S. Murase, K. Noto, Y. Syono and Y. Muto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**(1987)1309.
 - 34) Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya and H. Takai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**(1987)L1057.
 - 35) K. Kitazawa, S. Kambe, M. Naito, I. Tanaka and H. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(1989)L555.
 - 36) K. Kadowaki, *Physica C* **185-189**(1991)1811.
 - 37) M. Tinkham *Phys. Rev. Lett.* **60**(1988)2202.
 - 38) 小林典男：固体物理、25(1990)139.

- 39) J. P. Clem: J. Low Temp. Phys. **38**(1980)353.
- 40) D. R. Nelson: Phys. Rev. Lett. **60**(1988)1973.
- 41) T. K. Worthington, W.J. Gallapher and T. R. Dinger, Phys. Rev. Lett. **59**(1987)1160.
- 42) Y. Yesurun and A. P. Malozemoff: Phys. Rev. Lett. **60**(1988)2202.
- 43) M. P. A. Fisher: Phys. Rev. Lett. **62**(1989)1415.
- 44) P. H. Kes, J.Aarts, V.M.Vinokur and C. J. van der Beek, Phys. Rev. Lett. **64**(1990)1063.
- 45) J. R. Clem, Physical Review B **43**(1991)7837.
- 46) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, Phys. Rev. B **41**(1990)4038.
- 47) M. Okada, K. Tanaka and Y. Kamo, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)2634.
- 48) Z. Z. Cheng, A. M. Hermann, D. C. Vier, S. Schultz, S. B. Oseroff, D. J. George and R. M. Hazen, Phys. Rev. B **38**(1988)7074.
- 49) W. L. Lechter, M. S. Osofsky, R. J. Soulen, V. M. LeTourneau, E. F. Skelton, S. B. Qadri, W. T. Elam, H. A. Hoff, R. A. Hein, L. Humphreys, C. Skowronek, A. K. Singh, J. V. Gilfrich, L. E. Toth and S. A. Wolf, Solid State Comm. **68**(1988)519.
- 50) S. Matsuda, S. Takeuchi, A. Soeta, T. Suzuki, K. Aihatra and T. Kamo, Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)2062.

第2章 シングルTl-O層系超電導物質 の合成、結晶構造及び諸特性

第2章 シングルTl-O層系超電導物質の合成、 結晶構造及び諸特性

2.1 緒言

高温超電導体の研究は、1986年に発見されたTcが約30 KのLa-Ba-Cu-O系超電導物質に始まり¹⁾、1987年にはTcが92 KのY-Ba-Cu-O系超電導物質が発見された²⁾。このTcが液体窒素の沸点温度(77 K)を越える超電導物質の出現により、幅広い分野への超電導応用の可能性が開け、実用化に向けて全世界で激しい開発競争が展開されている。これまでに発見された高温超電導物質として先の2例の他に、Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系^{3, 4)}(Tc ≒ 110 K)、Tl-Ba-Ca-Cu-O系^{5, 6)}(Tc ≒ 120 K)、Tl-Sr-Ca-Cu-O系⁷⁾(Tc ≒ 100 K)、Tl(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系⁸⁾(Tc ≒ 120 K)で高超電導物質が確認されている。これらの中で、本研究で取り扱うTl-Sr-Ca-Cu-O系以外の超電導物質に関しては既に単相として合成がされており、結晶構造の詳細も明らかになって、臨界温度その他の物性についても多くの報告がなされている⁹⁻¹²⁾。しかしながら、Tl-Sr-Ca-Cu-O系については少なくとも2種類の超電導物質相が存在することは示されているが、単相として合成された例もなく、結晶構造すら明らかになっていない。

本章では、Tl-Sr-Ca-Cu-O系の2つの超電導物質の単相合成を行い、Tcを明らかにする。そして室温、及び低温で粉末X線回折測定を実施し、データをリートベルト法¹³⁾で解析することで詳細な結晶構造を決定する。また、Y-Ba-Cu-O系超電導物質においては顕著であった、結晶からの酸素の出入りを調べた。

2.2 実験方法

2.2.1 試料の合成方法

試料の合成は、固相反応法によって行った。出発原料としては市販の純度99%のTl₂O₃、SrO、CaO純度99.9%のCuOを使用した。出発原料としてSrCO₃、CaCO₃を用いた場合、これら炭酸塩が非常に安定であるため、超電導物質の生

成反応が現実的な時間内に進行しなかったため、本研究ではSrO、CaOを用いている。ただし、これらの原料塩は保管中に大気中の水分や二酸化炭素を吸収している恐れがあるため、純酸素中で950℃で48時間以上焼成した後、試料の合成に使用した。

合成の手順を図2.1に示す。Ti₂O₃以外の原料を陽イオンの比が所定の割合になるように秤量、めのう製の遠心ボールミルで30分混合、アルミナ製ルツボに入れて、合成空気（20%酸素、80%窒素）フロー中で900℃にて10時間焼成する。この操作を2回繰り返した後、この前駆体粉末に所定量のTi₂O₃を加え、遠心ボールミルで30分混合する。この混合粉末を、直径30mm、厚さ1mmのペレット状に圧粉成型し、これと同組成で重量約10倍量の粉末と共にすり合わせの蓋のついたアルミナ製ルツボに入れて、合成空気（20%酸素、80%窒素）フロー中で所定温度、所定時間の熱処理を行った後、室温まで炉冷した。また必要に応じて、最終熱処理後のペレット状試料を再び粉碎、ペレット状に圧粉成型し、先のTi₂O₃を加えた焼成前の混合粉末と共に蓋付きルツボに入れて熱処理することを繰り返し行った。

Tiを含む超電導物質を構成する際、最も問題となるのは、熱処理時に起こる試料からのTiの蒸発損失である。本研究では試料からのTiの蒸発損失を抑制するため、図2.2に示すように試料と同じ組成を持つ粉末をペレット状試料の回りに配置することで、試料周辺に部分的な擬平衡状態を与え、長時間の熱処理を可能とした。

2.2.2 測定方法

試料中の結晶相の同定を行うため粉末X線回折（ $\theta - 2\theta$ スキャン）を行った。装置は理学電機製RU-2000型X線回折装置を使用した。測定にはCu K α 線を用い、ターゲット加速電圧40kV、電流30mA、ゴニオメーターの走査は0.04度ごとのステップスキャンとした。

作製した試料の組成はICP（Inductively Coupled Plasma Spectrometer）法によって決定した。

試料からの酸素の離脱は、図2.3に概略を示す装置を用いて、以下の手順で

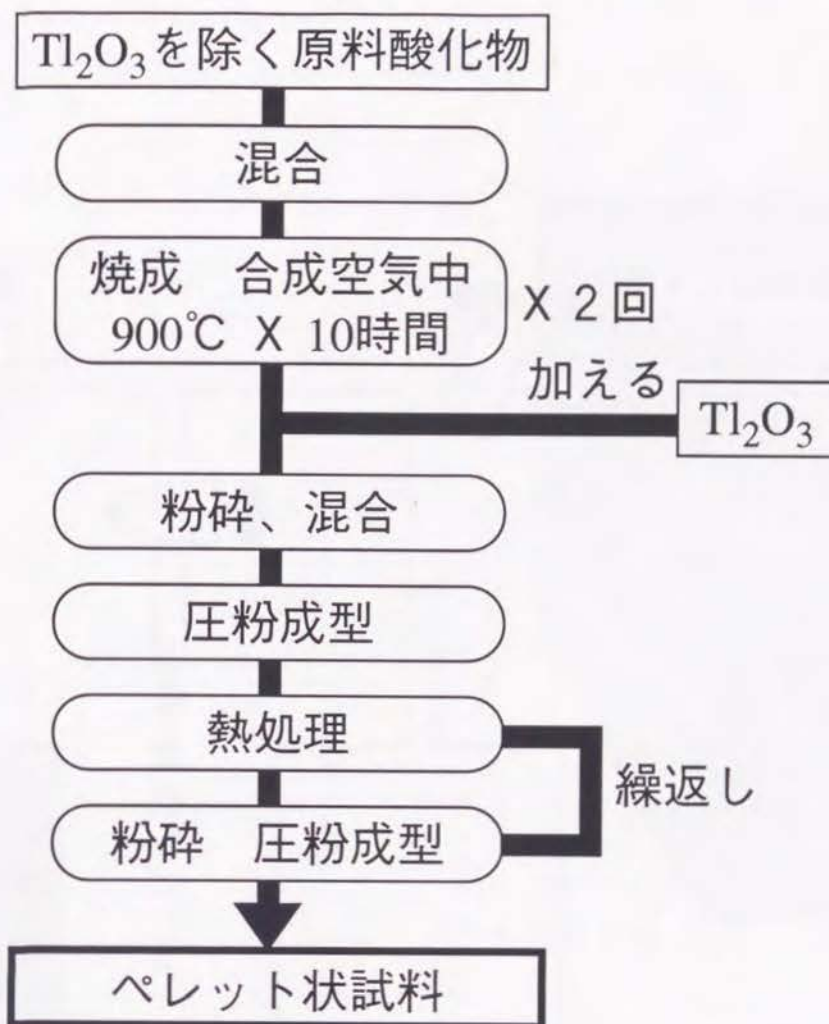


図2.1 試料の作製手順

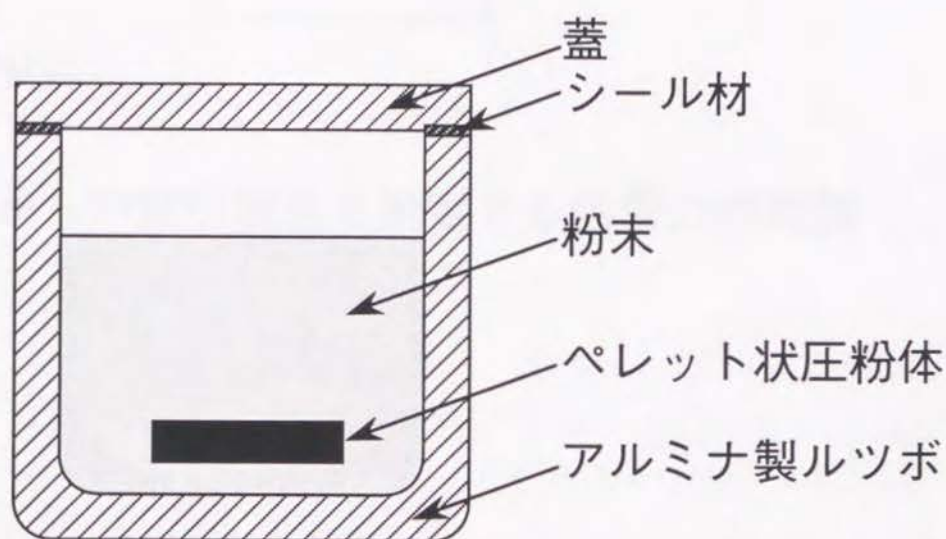


図2.2 Tl蒸発損失防止の為の熱処理方法

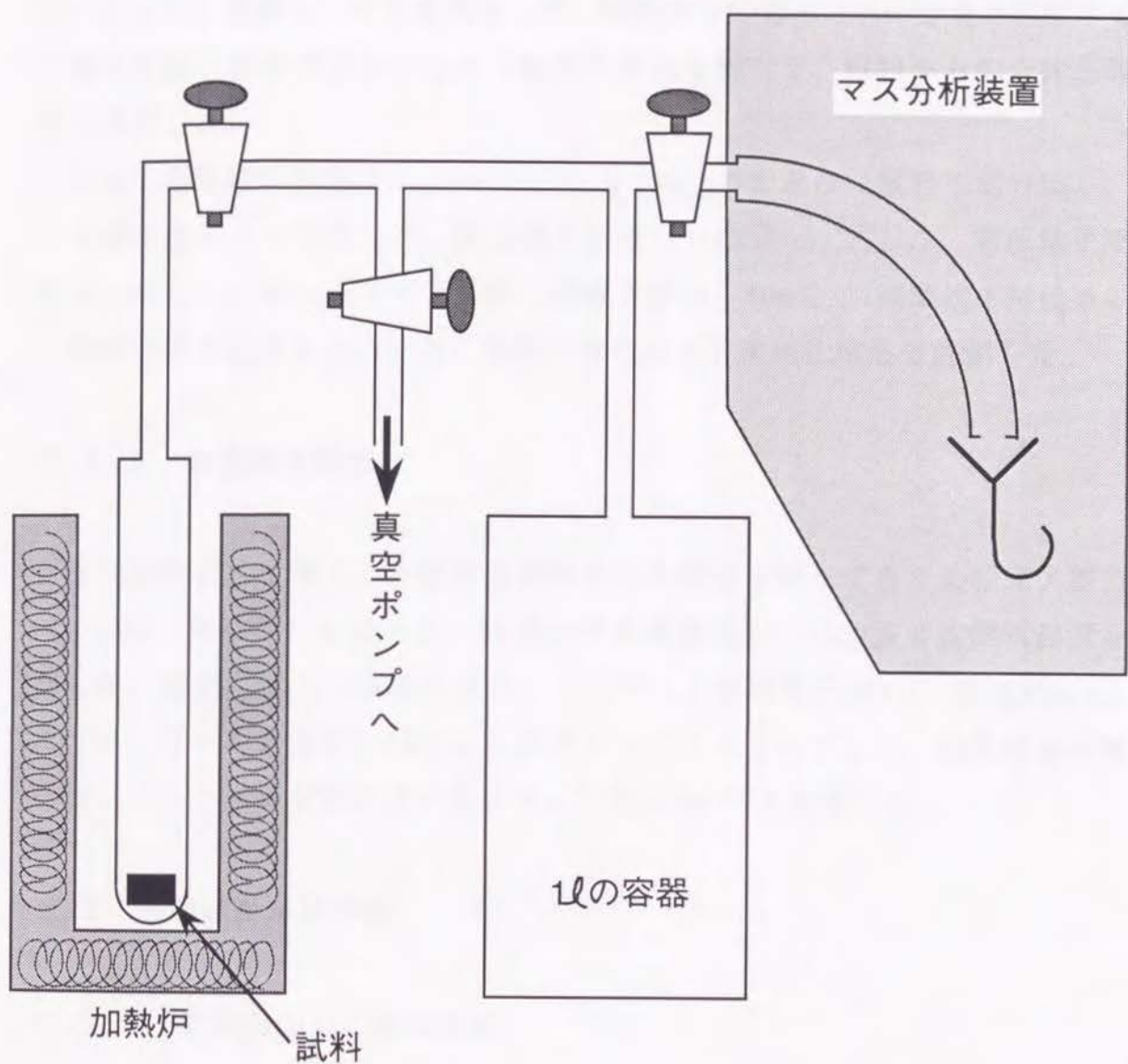


図2.3 試料からの離脱酸素を測定する装置の概略図

測定した。まず試料を加熱する前に、試料室、配管系及び容器を 10^{-6} Torr以下に真空排気しておく。次に、試料を所定温度まで加熱して容器内部の圧力が定常になるのを確認し、圧力を測定して、試料からの発生ガスの全量を把握する。質量分析計で放出ガス中にしめる酸素の割合を調べて、試料からの全放出酸素量を決定した。

試料の電気抵抗測定は、 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 25\text{mm}$ の大きさに試料を切り出し、直流4端子法によって行った。測定電流密度は $100\text{mA}/\text{cm}^2$ とした。電圧端子間距離は 5mm とし、銀ペーストで試料に銀線を付け、 400°C で1時間焼き付けることで接触抵抗を低減した。また、試料の磁化率を交流磁化率法で評価した。

2.2.3 結晶構造解析

単相試料として得られた超電導物質の結晶構造を解析するため粉末X線回折($\theta - 2\theta$ スキャン)を行った。装置は理学電機製RU-2000型X線回折装置を使用した。測定にはCu K α 線を用い、ターゲット加速電圧 40kV 、電流 30mA 、ゴニオメーターの走査は 0.04 度ごとのステップスキャンとした。結晶構造の解析には、リートベルト解析用プログラム"RIETAN"¹⁴⁾を使用した。

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の単相合成

Tl-Ba-Ca-Cu-O系、Tl-Sr-Ca-Cu-O系及びTl-Pb-Sr-Ca-Cu-O系のこれまでの研究より、この系ので超電導を示す物質相の一つを $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ であろうと予想した。

まず、熱処理時間を3時間として、熱処理温度を変化させて焼結体試料を製作した。図2.4に、 870°C 、 880°C 、 890°C 、 900°C で熱処理した試料の粉末X線回折パターンを示す。図中、○印を付けたピークは格子定数が $a=3.8\text{Å}$ 、 $b=12.1\text{Å}$ の正方晶からの回折線であるとして指数付けできるものである。何れの熱処理温度においても、単相の試料を得ることはできず、複数の結晶相が混

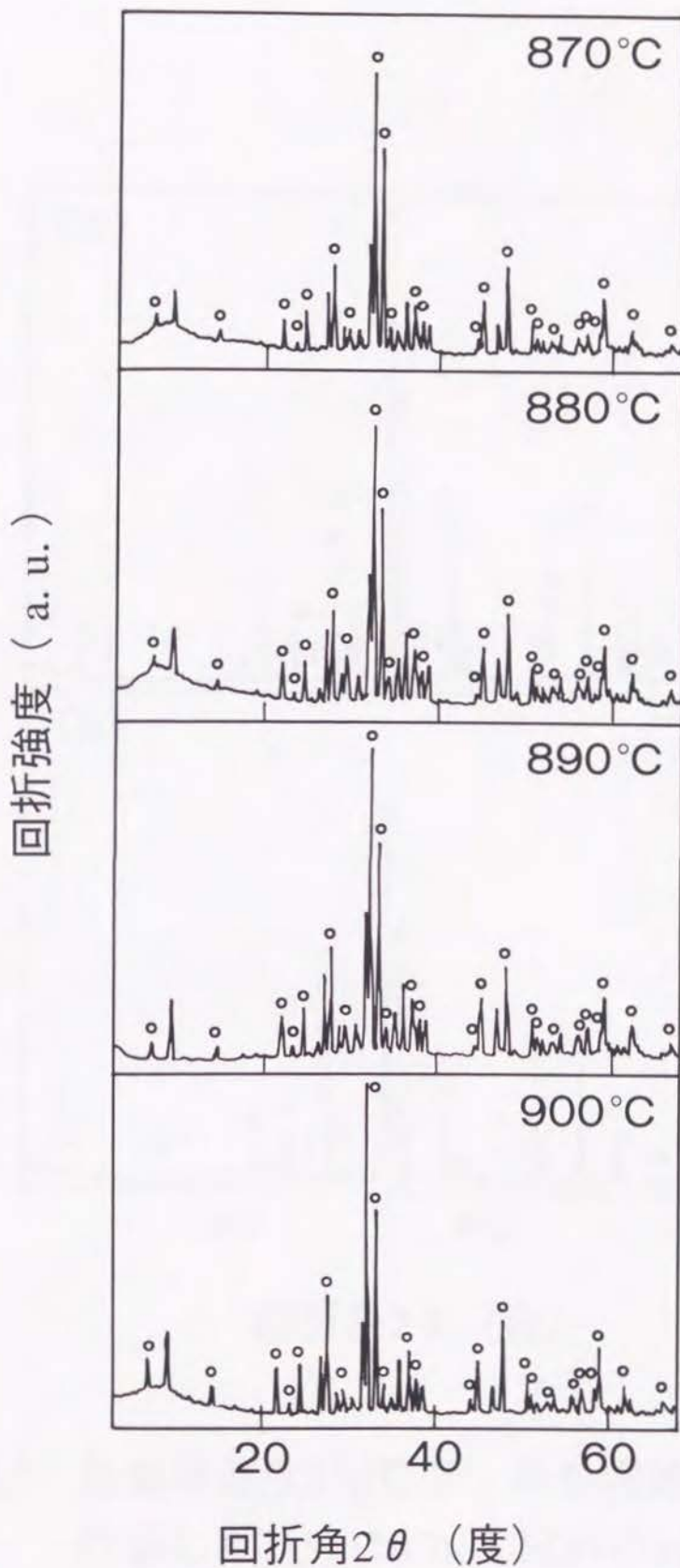


図2.4 熱処理温度を変えて作製した $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 試料の粉末X線回折測定結果

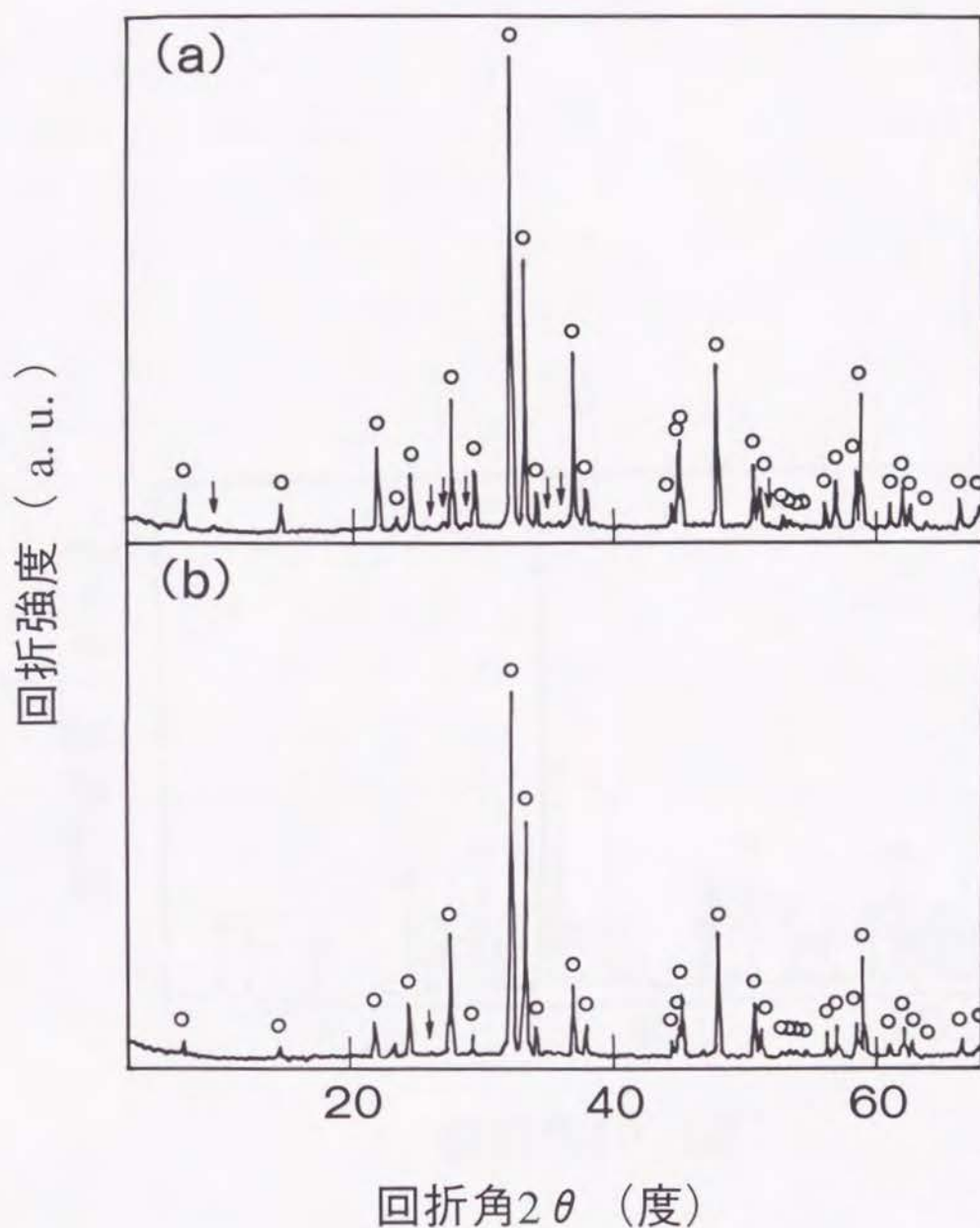


図2.5 熱処理温度870°Cで、熱処理時間を変えて作製した $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 試料の粉末X線回折測定結果

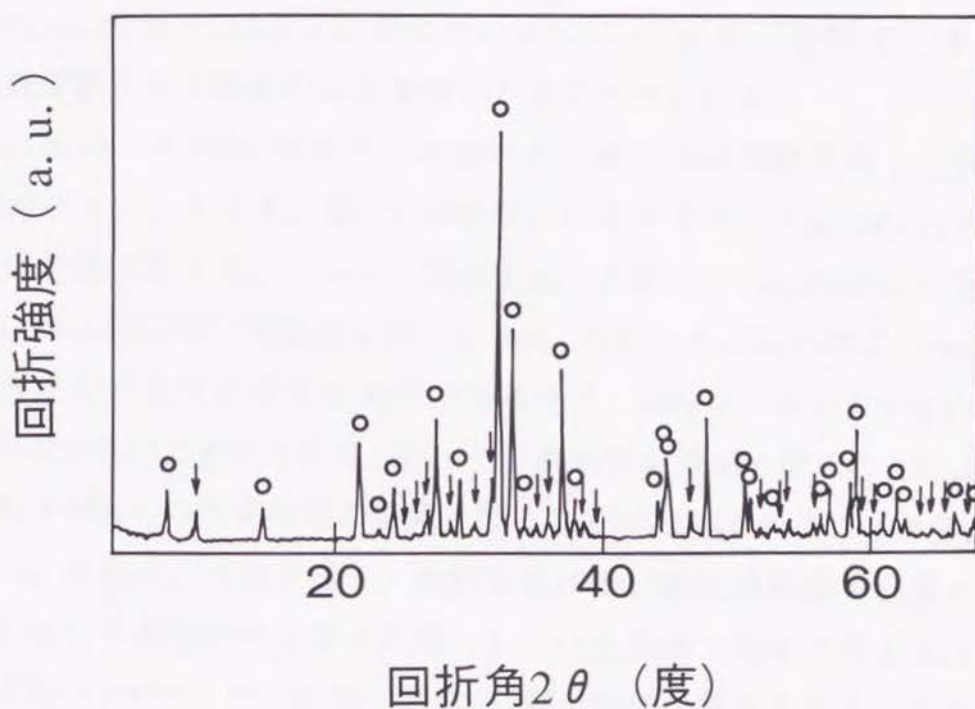


図2.6 温度900°Cで、13時間熱処理した試料の粉末X線回折測定結果

在していることが分かる。Tl-Ba-Ca-Cu-O系及びTl-Pb-Sr-Ca-Cu-O系においては、1時間程度の熱処理時間で単相試料が得られているが、Tl-Sr-Ca-Cu-O系ではこれらの系と異なる何らかの要因で、超電導相の生成反応速度が遅く、系がまだ十分に平衡に達していない可能性が残る。

そこで、次に870°C、900°Cで熱処理した試料に、更に熱処理を追加した。図2.5(a)は870°Cで3時間熱処理した試料を再度粉碎し、ペレット状に圧粉成型後、更に870°Cで10時間熱処理を追加した試料の粉末X線回折パターンを示す。↓を付けた小さなピークは指数付けできない回折線である。図2.5(b)には、(a)の試料を更に粉碎、圧粉成型、870°Cで20時間熱処理を追加した試料の粉末X線回折パターンを示す。2θ=25度付近に、極僅かな異相からの回折線が見られるが、試料はほぼ単相であることが分かる。試料の組成分析結果は、モル比でTl:Sr:Ca:Cu=0.95:2.0:1.0:2.0であった。このことから、試料は化学組成が $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ で表される物質のほぼ単相であることがわかる。

図2.6に、900°Cで3時間熱処理した試料を、更に10時間熱処理した試料の粉末X線回折パターンを示す。図2.5の結果と比較すると、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の生成が進行している様に見える。しかし、図2.4(a)と比較して $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の生成割合は少ない。同じ13時間の熱処理を行った場合、870°Cでの熱処理より900°Cでの熱処理の方が生成速度が早くなる筈であるから、900°Cにおいて $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 単相は平衡相ではないことが分かる。従って、熱処理温度を上げることによって、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 単相試料の合成時間の短縮を図ることは困難であることが分かる。

この様に、生成反応速度が遅く、試料合成に長い熱処理時間を必要とすることが、これまで単相試料の合成を困難にしていた理由であると考えられる。今回、合成空气中で870°Cで33時間、途中で3回の粉碎工程を入れることで、初めて $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ を単相試料として合成することに成功した。

2.3.2 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の結晶構造解析

2.3.1で $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の単相試料が得られたので、リートベルト法により、結晶構造を決定した。本研究で使用した解析プログラム"RIETAN"では、観測値と計算値の一致の良さを表す尺度として次のRf因子を計算している。

$$R_f = \frac{\sum | [I_k(\text{obs})]^{1/2} - [I_k(\text{cal})]^{1/2} |}{\sum [I_k(\text{obs})]^{1/2}} \dots\dots\dots (2.1)$$

$I_k(\text{obs})$: k番目の反射の積分強度の観測値

$I_k(\text{cal})$: k番目の反射の積分強度の計算値

通常この値が5%以下であれば、計算結果はほぼ正しい結晶構造に収束していると考えられている。

リートベルト解析を実行する際には結晶構造の概略を仮定し、初期値として入力する必要がある。格子定数は、2.3.1の結果より $a=3.8 \text{ \AA}$ 、 $c=12.1 \text{ \AA}$ を用い、各原子の初期座標の位置は透過型電子顕微鏡(TEM)の格子像の観察結果を参考に設定した。結晶の対称性、空間群は、電子線回折結果から絞り込んだ。熱振動パラメータ(B)は等方的であるとし、酸素の熱振動パラメータはどのサイトでも同じ値を持つものとして取り扱った。

図2.7に試料の(100)方向から観察した格子像及び電子線回折結果を示す。格子像より、c軸方向に約12Åの周期で金属原子が並んでいることが分かる。また、電子線回折結果は、消滅している回折点はなく結晶は単純格子であることを示している。

表2.1に、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の単相試料の粉末X線回折測定結果をリートベルト法によって解析した結果を示す。結晶構造は空間群P4/mmmに属し、a軸長 $3.7859(1) \text{ \AA}$ 、c軸長 $12.104(1) \text{ \AA}$ であった。図2.8に測定データ(黒い点)、解析結果から計算したシュミュレーションパターン(実線)とその両者の差(ΔY)を示す。両者は非常に良く一致していることが分かる。また、 R_f 因子は3.8%と十分に低い値となっており、これらのことから解析は十分に正しい値に収束しているものと考えられる。図2.9に解析結果を基に描いた結晶構造モデルを示す。 $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ と同様の構造であることが分かる。O(2)及びO(3)がそれぞれSr、Cuと同じ平面上にはなく、O(2)-Sr-O(2)、O(3)-Cu-O(3)の結合角度が180度ではないことが特徴的である。

席占有率(g)の解析結果からは、Sr及びCu原子サイトには特に欠損はなかった。酸素の原子散乱因子は他の原子に比べてかなり小さいため、g値を正確に決定することは困難である。酸素原子のg値を精密化したところ0.9から1.1の範囲であったので、本解析では酸素サイトに特に欠損はないものと考え、それ以後 $g(\text{O})=1.0$ として取り扱った。

Caサイトの席占有率は最初1.45と計算されたが、このことはCaサイトに原子散乱因

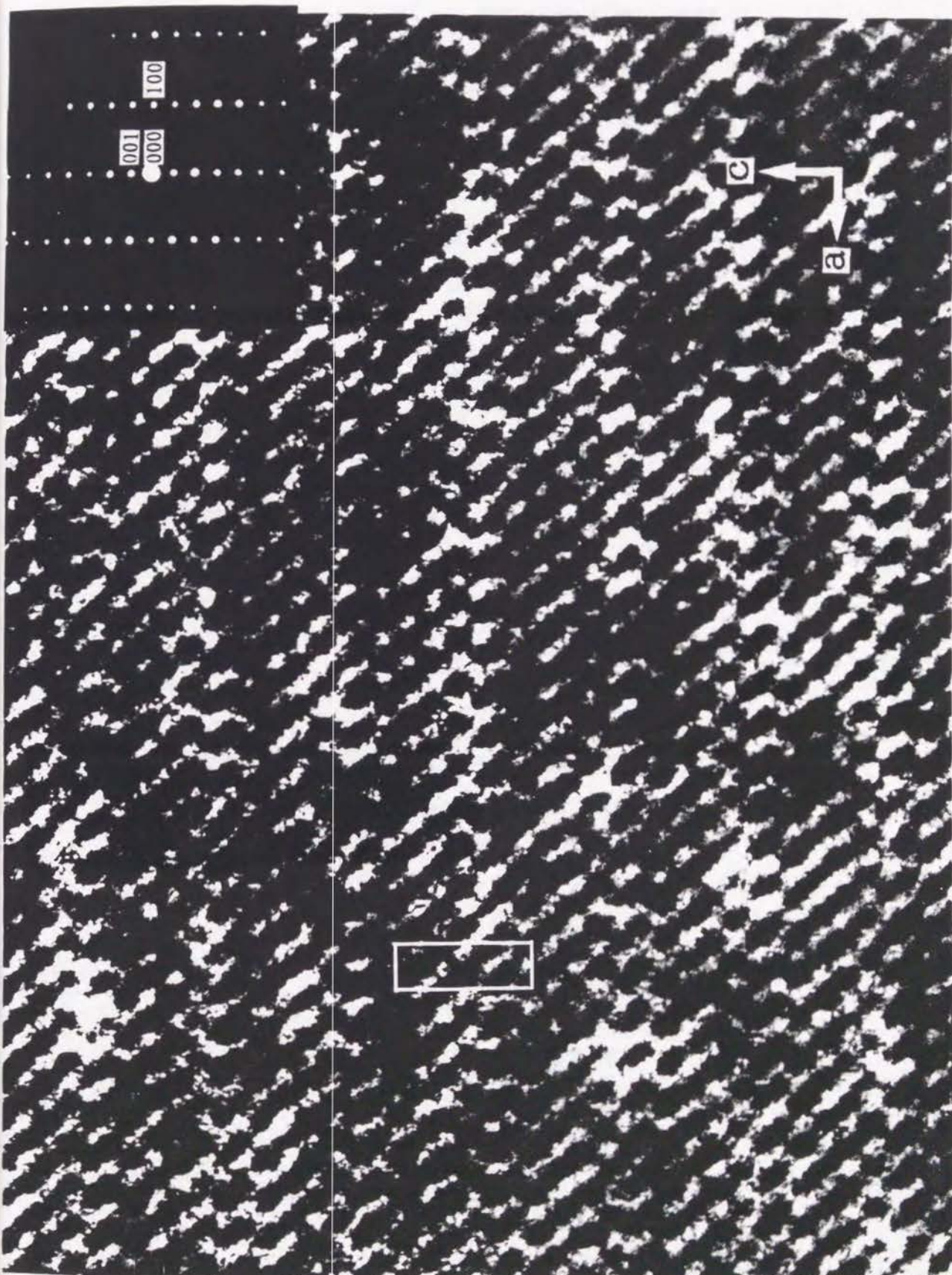


図2.7 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ の格子像及び電子線回折結果

表2.1 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の結晶構造解析結果

Rf = 3.8%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl(1)	1b	0	0	0.5	2.9(3)	1
Sr	2h	0.5	0.5	0.2872(4)	0.5(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.3(3)	0.86(1)
Tl(2)	1c	0.5	0.5	0	0.3	0.14
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.3(2)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.3(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.333(4)	0.3	1
O(3)	4i	0	0.5	0.129(3)	0.3	1

a = 3.7859(Å), c = 12.104(Å)

表2.2 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の最近接原子間の距離 (Å)

Tl(1) - O(1)	2.68
Tl(1) - O(2)	2.05
Sr - O(1)	2.58
Sr - O(2)	2.73
Sr - O(3)	2.67
Ca - O(2)	2.47
Cu - O(2)	2.31
Cu - O(3)	1.90

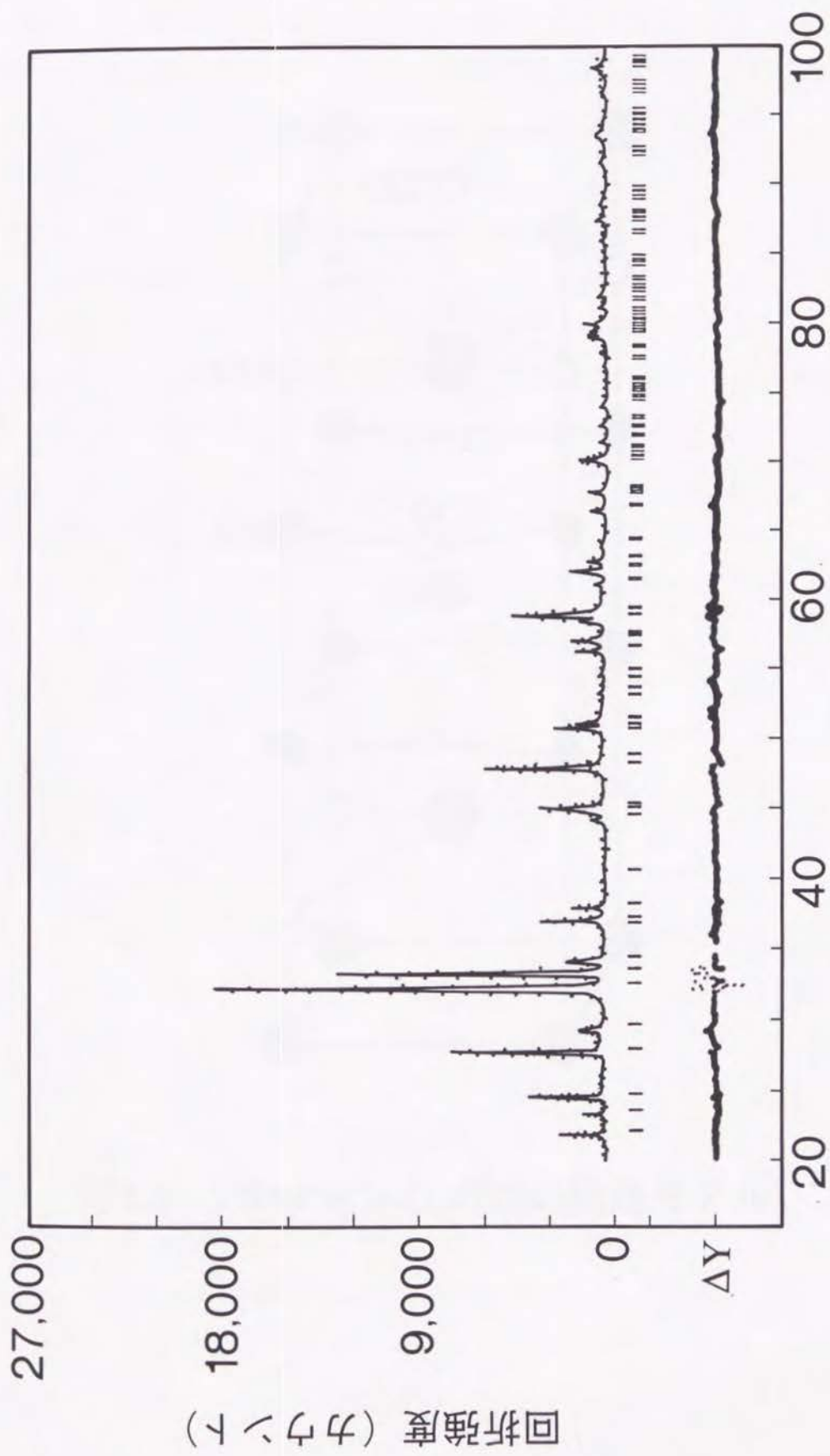


図2.8 TlSr₂CaCu₂O_{7-d}の結晶構造解析結果と測定データの比較

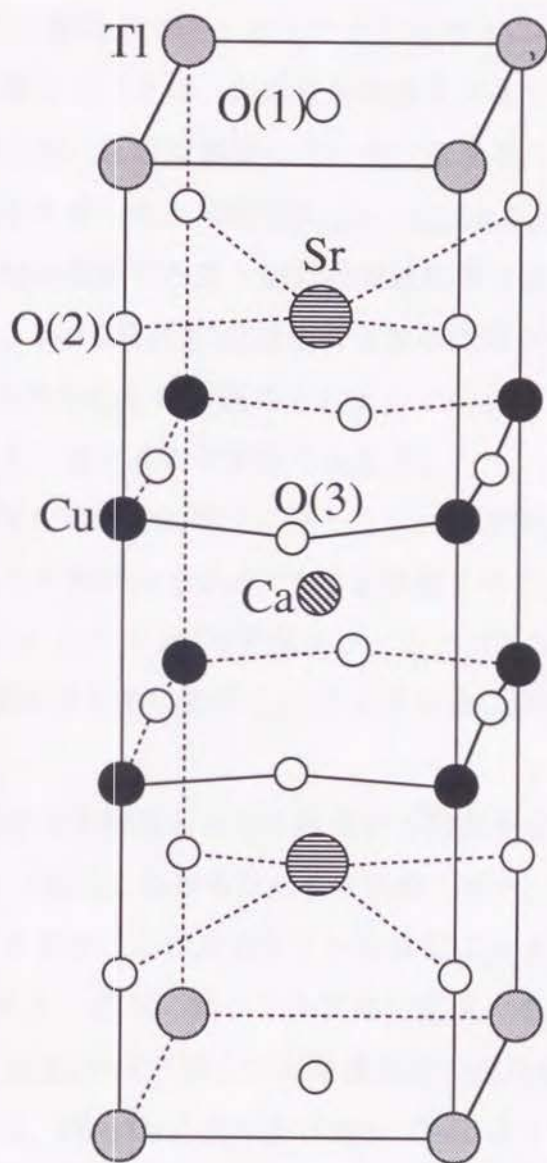


図2.9 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の結晶構造モデル

子のより大きな原子が入っていることを示している。Ca原子サイトにTl原子が一部置換していると考えて解析すると、このサイトの席占有率は $g(\text{Ca})=0.86$ 、 $g(\text{Tl})=0.14$ となった。Sr或いはCu原子が置換していると考えたところ、 $g(\text{Ca})=0.5$ 、 $g(\text{Sr})=0.5$ 、或いは $g(\text{Ca})=0.5$ 、 $g(\text{Cu})=0.5$ と計算された。席占有率が負の値となることは物理的に意味がないので、Cu原子が置換しているようなことは考えにくい。Ca原子の50%をSr原子が置換していると考えすることは、組成分析結果と大きく食い違いを生じる。従って、CaサイトにはTl原子が14%程度置換していると考えるのが妥当であろう。図2.10に、TlとCaの相互置換を考慮した出発組成 $\text{Tl}_{1+x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($x=-0.2\sim 0.2$)で2.3.1と同様にして作製した焼結体試料の粉末X線回折測定結果を示す。図中、▽印は異相からの回折ピークである。 $x=0.0$ 及び 0.1 の場合には単相試料が得られ、 $x=-0.1$ 或いは 0.2 の時には $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 以外の結晶相が認められる。このことから、CaサイトにはTl原子が一部置換していると考えるのは妥当であろう。

解析より求まる見かけの散乱因子に関して g と B は相補的であるので、粉末X線回折測定データを使っての解析からのみでは B を決定することは難しい。本研究の計算結果では、Sr、Ca、Cu、Oサイトの B の値はリーズナブルな値に収束しているが、Tlサイトの $B=2.9$ は熱振動と考えるには少し大きすぎる値に収束しており、別の解釈が必要である。

表2.2に、解析結果から計算した各金属原子と酸素原子間の距離を示す。Tl(1)とO(1)の距離が 2.677 \AA と、 Tl_2O_3 におけるTl-O結合距離 $2.20\sim 2.32\text{ \AA}$ ^{15, 16)}よりも長くなっていることが特徴的であるが、これがTlサイトの異常に大きな熱振動パラメータ B の遠因であろうと推測される。これに関しては次章で低温X線回折データを使用して検討を行う。高い T_c (77 K以上)を示す酸化物超電導物質の結晶構造に特徴的なCuと酸素のピラミッド構造の部分、即ちCuとO(2)及びO(3)の距離はそれぞれ 2.31 、 1.90 \AA であり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の場合の値¹⁷⁾ 2.30 及び 1.93 、 1.96 \AA と比較してかなり近い値となっている。

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ は非常に良く似た結晶構造をしている。即ち、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ のCaをYで、Srを同じアルカリ土類のBaで、そしてTlをCuで置換してO(1)を(0.5, 0.5, 0.5)の位置から(0, 0.5, 0.5)に少し移動すれば $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の結晶ができる。そして、酸化物超電導性の鍵を握ると考えられているCuと酸素のピラミッド構造の部分は両者でほとんど同じである。この様なことから、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ においても $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ と同様な $T_c\sim 90\text{ K}$ 程度の超電導性が期待できるものと予想される。

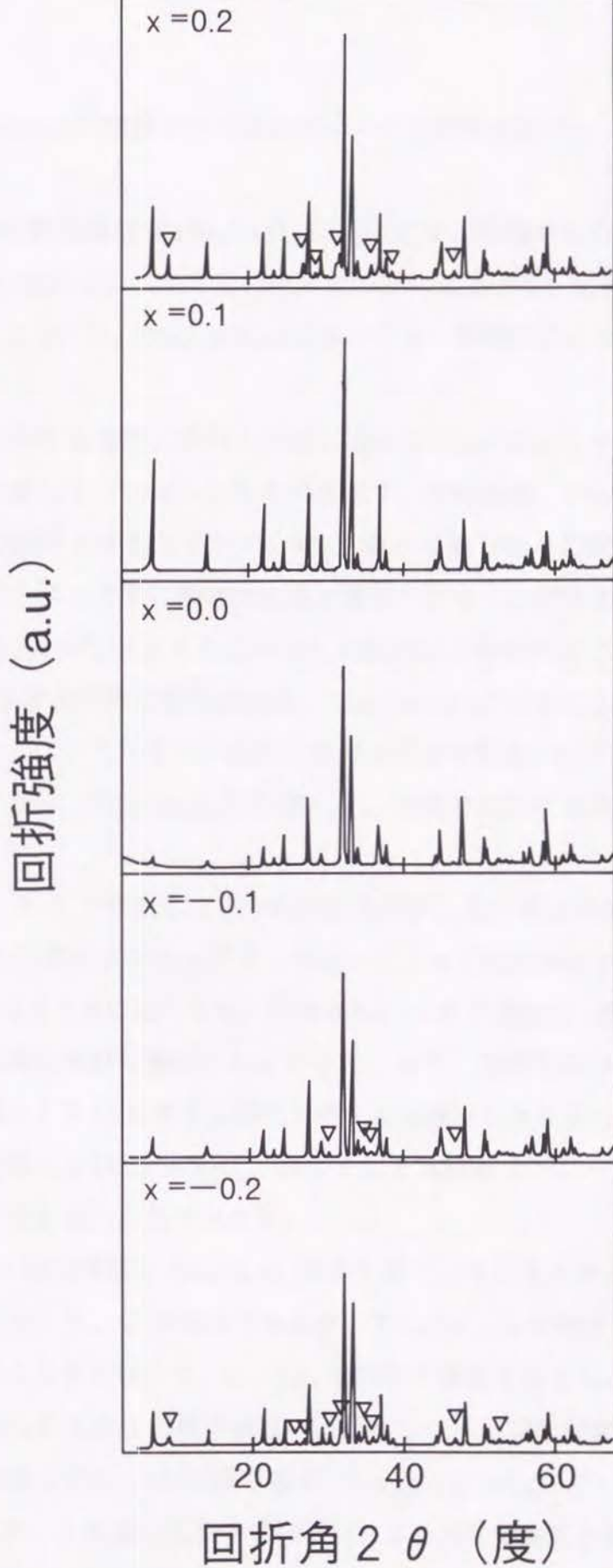


図2.10 出発組成 $\text{Tl}_{1+x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_7$ として作製した焼結体試料の粉末X線回折結果

2.3.3 TlSr₂CaCu₂O₇結晶からの酸素の出入りと臨界温度(T_c)

Y-Ba-Cu-O系の超電導物質YBa₂Cu₃O_{7.8}においては、結晶からの酸素の出入りが非常に容易に起こり(0 ≤ δ ≤ 1)、またその酸素量の変化によって、超電導臨界温度(T_c)は非常に大きく変化した^{9, 18)}。TlSr₂CaCu₂O₇においても、同様のことが起こるか否かを調べた。

図2.11に、試料を各温度に保持した時に1molのTlSr₂CaCu₂O₇から放出される酸素量を、保持温度に対してプロットしたものを示す。比較の為、YBa₂Cu₃O_{7.8}について行った同様の測定の結果を併記しておく。400℃あたりから徐々に酸素の離脱が始まり、アニール温度の上昇とともに酸素放出量は増加してゆく。測定後の試料の粉末X線回折測定結果から、700℃以上でアニールした試料には分解が生じていることが確かめられ、700℃以上での急激な酸素放出は、TlSr₂CaCu₂O₇の分解によるものであることが分かった。図2.12に、それぞれの温度における酸素欠損量δを示す。600℃における欠損量δは0.075であり、YBa₂Cu₃O_{7.8}に比較して、酸素の出入りは非常に少ないことが分かる。

図2.13に、2.3.1で作成したままの焼結体試料、及び真空中600℃でアニールした試料の電気抵抗の温度依存性を示す。作成したままの焼結体試料、真空中600℃でアニールした試料のどちらにおいても、室温から4.2Kまで連続的に抵抗が減少してゆき、電気抵抗の不連続な挙動は観測されなかった。また、交流帯磁率の測定を行ったが、何れの試料に関しても4.2Kまで反磁性シグナルは検出されなかった。これらのことから、空气中で作成したTlSr₂CaCu₂O₇、及びそれを真空中でアニールしたTlSr₂CaCu₂O_{7.8}は、超電導性を示さないことが分かる。

TlSr₂CaCu₂O₇の結晶構造はYBa₂Cu₃O_{7.8}に良く似ているにもかかわらず、4.2Kまで超電導性を示さなかった。この理由であるが、TlSr₂CaCu₂O₇が理想的な結晶構造通りの組成を有しているとするれば、Tl、Sr、Ca、Oの原子価をそれぞれ+3価、+2価、+2価、-2価と考えるとCuの見かけの原子価は+2.5価となり、上記の酸素の欠損及び14%のTlの部分置換を考慮しても、+2.36価である。(La_{1-x}Sr_x)₂CuO_{4-d}に於いて、T_cが置換率xによって変化するが、これはCuの原子価の変化によるものであると解釈されている^{9, 19)}。従って、TlSr₂CaCu₂O₇が超電導性を示さない理由は、Cuの見かけの原子価が高すぎるためであって、これを適切な値まで低下させれば超電導性が発現すると考えることが

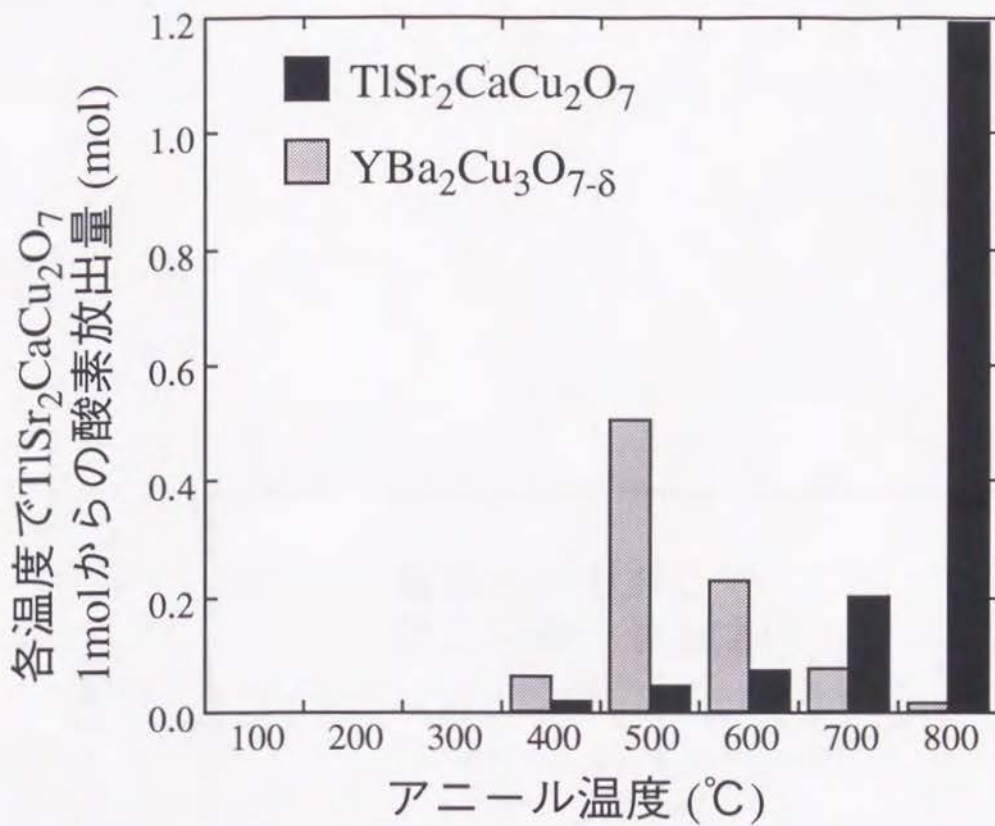


図2.11 各温度でのTlSr₂CaCu₂O₇からの酸素の離脱量

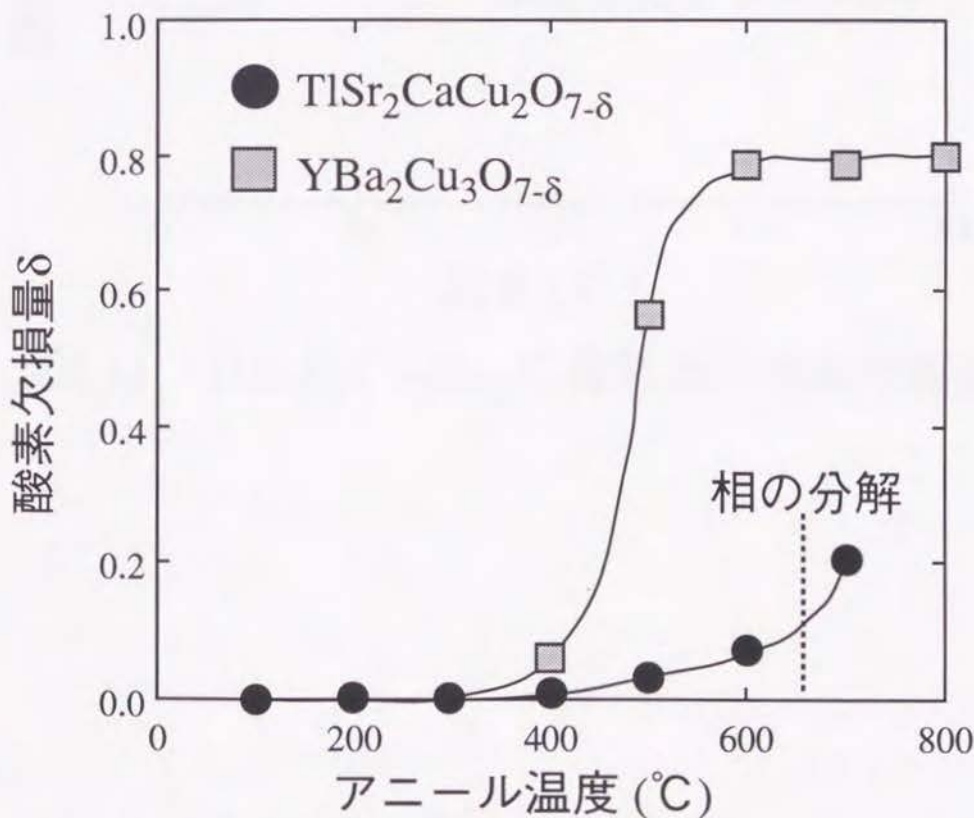


図2.12 各温度におけるTlSr₂CaCu₂O_{7-δ}からの酸素欠損量δ

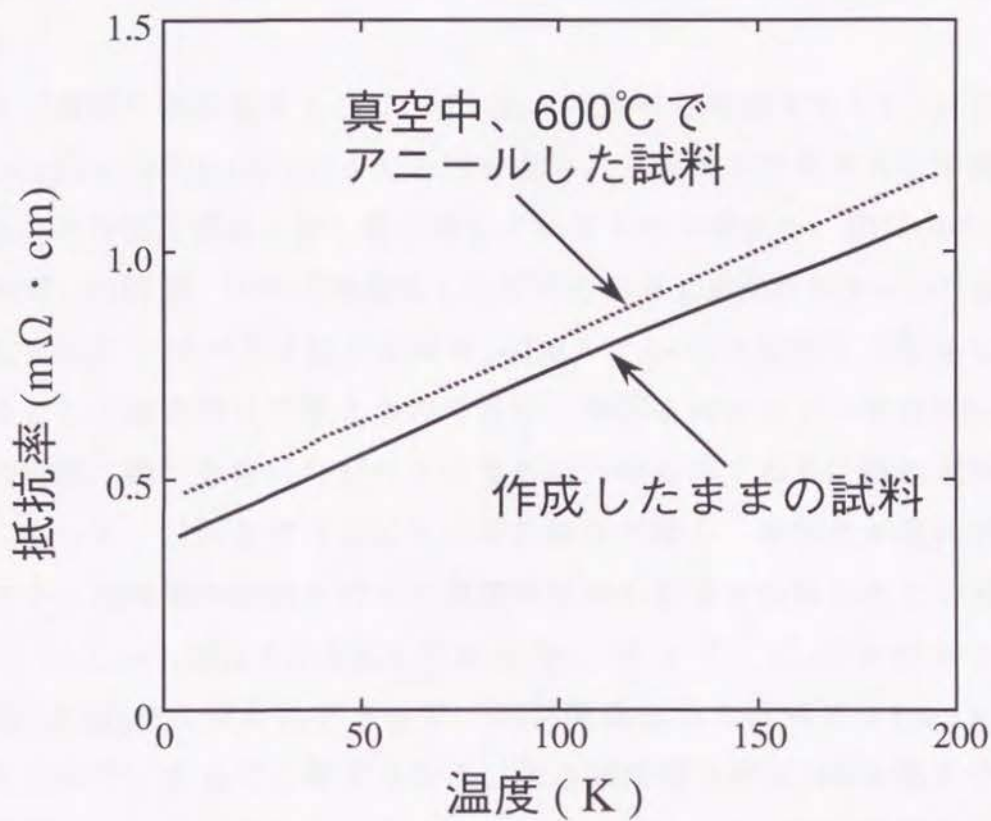


図2.13 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ の電気抵抗の温度依存性

可能である。この点に関して、次章ではCuの見かけの原子価を下げる為に元素置換を行った結果を示す。

2.3.4 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の単相合成

Tl-Ba-Ca-Cu-O系、Tl-Sr-Ca-Cu-O系及びTl-Pb-Sr-Ca-Cu-O系のこれまでの研究より、この系で超電導を示すもう一つの物質相は $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ であろうと予想した。

まず最初の合成温度として、2.3.1で述べた経験をもとに 850°C を選んだ。 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ は $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ よりも大きなユニットセルを有すると予測されることから、その安定領域も少し低温側にずれるものと考えた。図2.14に、 850°C で、10時間、20時間、70時間熱処理した試料の粉末X線回折パターンを示す。図中、○印を付けたピークは格子定数が $a=3.8\text{ \AA}$ 、 $b=15.3\text{ \AA}$ の正方晶からの回折線であるとして指数付けできるものであり、▼印を付けたピークは $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ からの回折線、■印を付けたピークはそれ以外のものである。熱処理時間が長くなるに従って、○印を付けたピーク群の割合が増し、単相化が進んで行くことが分かる。70時間熱処理を行った焼結体試料の組成を分析したところ、モル比で $\text{Tl}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.85:2.0:2.0:3.0$ であった。従って、○印を付けたピークは $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ からのものであって、70時間熱処理の試料では $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ が大部分を占めているものと考えられる。熱処理時間を最大200時間まで行ったが、70時間熱処理の結果から改善はされなかった。また、熱処理温度を 20°C 上下させた 830°C 、 870°C で10時間の熱処理を行ったが、何れの場合も $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ は生成しなかった。

以上のことから、合成空气中で $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ を合成できる温度範囲は非常に狭く、そして合成に非常な時間が掛かることが分かる。本研究で試料合成に採用した固相反応法では現実的は時間内に単相試料を合成することは非常に困難であると考えられ、現在までのところ、本研究以上の高い体積率で $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ を合成した報告はない。本研究では、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ が大部分を占める焼結体試料を作製することに成功したが、単相には至らなかった。とりあえず、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 相の結晶構造、超電導特性等を評価するには十分であろうと思われるが、今後

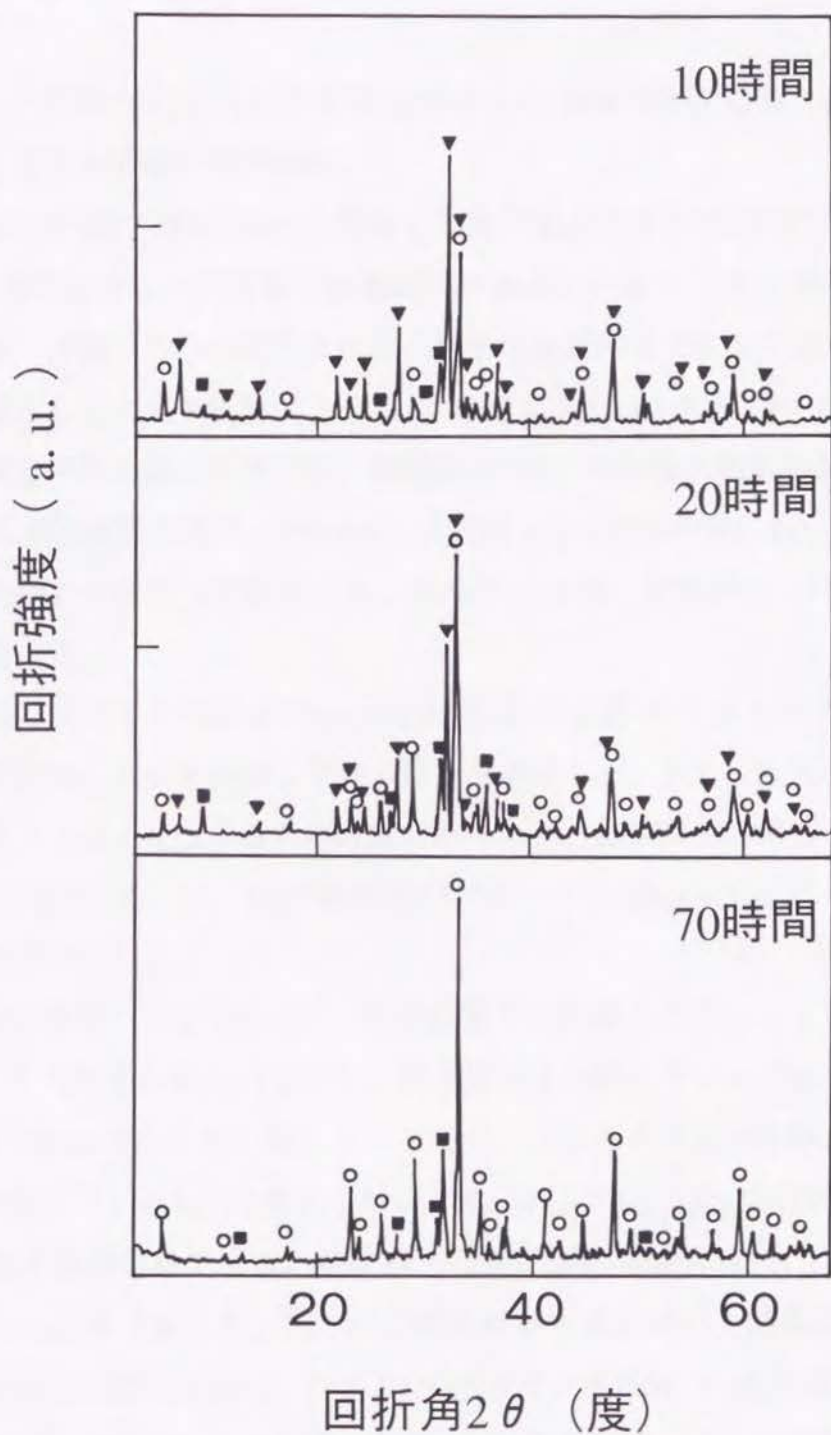


図2.14 熱処理温度850°Cで、熱処理時間を変えて作製した試料の粉末X線回折測定結果

より単相化を図るには合成雰囲気等の検討等を行う必要があると考える。

2.3.5 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の結晶構造解析

2.3.4で $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ を含む割合の多い焼結体試料が得られたので、リートベルト法による結晶構造の解析を試みた。

図2.15に試料の(100)方向から観察した格子像及び電子線回折結果を示す。格子像より、c軸方向に約15Åの周期で金属原子が並んでいることが分かる。また、電子線回折結果は、消滅している回折点はなく結晶は単純格子であることを示している。解析の初期値として、格子定数は、2.3.4の結果より $a=3.8\text{Å}$ 、 $b=15.3\text{Å}$ を用い、各原子の初期座標の位置は透過型電子顕微鏡(TEM)の格子像の観察結果を参考に、また2.3.2での解析結果を基に、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の歪んだCuO面の間にもう1枚のCuO平面が挿入された構造を仮定して設定した。結晶の対称性、空間群は、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ と同じであると考えた。

本解析に使用した試料は $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 以外の結晶相を含むため、それらの未同定相からの回折ピークを削除してから解析を実行した。また、Rf因子に与える重みの小さいパラメータを決定するのは困難であるため、酸素原子の席占有率(g)、熱振動パラメータ(B)やTl、Sr、Ca、Cuの熱振動パラメータは $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ と同じであると仮定して、解析を実行した。

図2.16に測定データ(黒い点)、解析結果から計算したシュミュレーションパターン(実線)とその両者の差(ΔY)を示す。両者は良く一致していることが分かる。また、Rf因子は7.76%と十分に低い値となっており、これらのことから解析は基本的には正しい値に収束しているものと考えられる。表2.3に、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の解析結果を示す。カッコ内の値は標準偏差である。結晶構造は空間群 $P4/mmm$ に属し、a軸長 $3.8093(3)\text{Å}$ 、c軸長 $15.273(2)\text{Å}$ であった。図2.17に解析結果を基に描いた結晶構造モデルを示す。 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の場合と同様に、O(2)及びO(3)がそれぞれSr、Cu(2)と同じ平面上にはなく、O(2)-Sr-O(2)、O(3)-Cu-O(3)の結合角度が180度ではないことが特徴的である。O(4)はCu(1)と同一平面上に存在し、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ は $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の歪んだCuO面の間にもう1枚のCuO平面が挿入された結晶構造であることが分かる。

表2.4に、解析結果から計算した各金属原子と酸素原子間の距離を示す。各金属原子

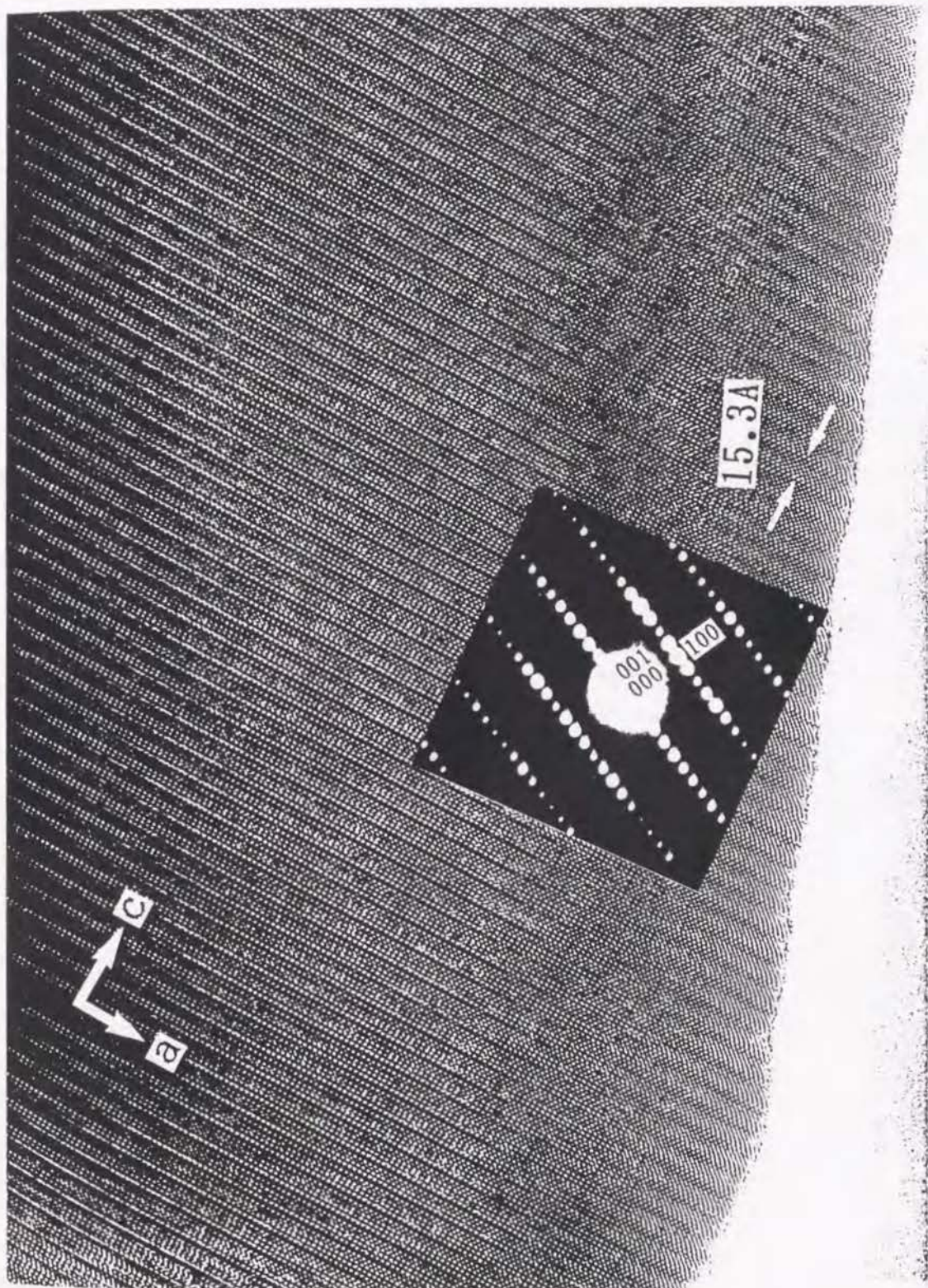


図2.15 TlSr₂Ca₂Cu₃O_{9-δ}の格子像及び電子線回折結果

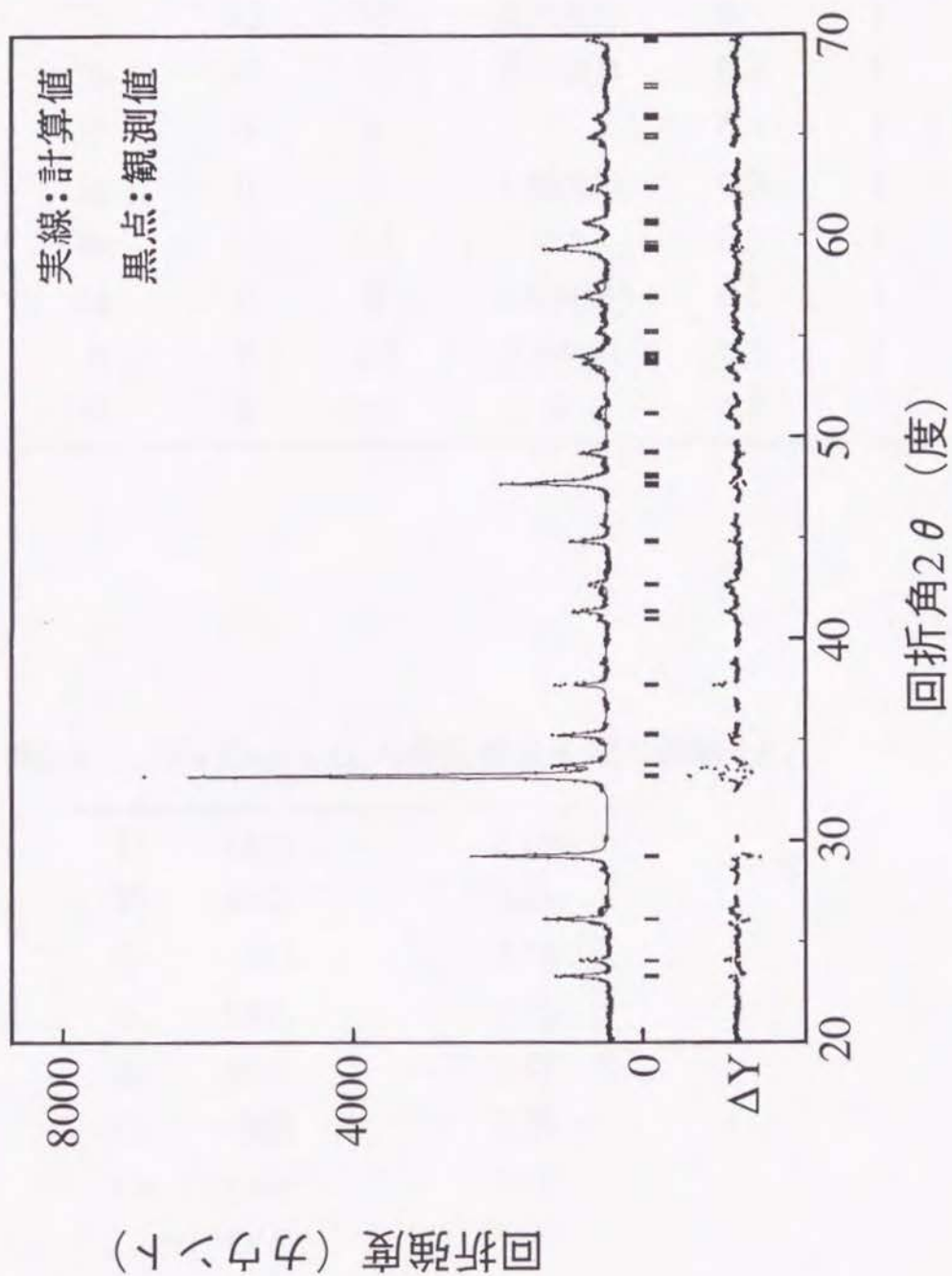


図2.16 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-8}$ 構造解析結果と測定データの比較

表2.3 TlSr₂Ca₂Cu₃O₉の結晶構造解析結果

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl	1l	0	0	0.5	2.9	1
Sr	2h	0.5	0.5	0.334(2)	0.5	1
Ca	2h	0.5	0.5	0.199(3)	0.3	1
Cu(1)	1b	0	0	0	0.3	1
Cu(2)	2g	0	0	0.215(2)	0.3	1
O(1)	4n	0.5	0.5	0.5	0.3	1
O(2)	2g	0	0	0.363(11)	0.3	1
O(3)	4i	0	0.5	0.199(8)	0.3	1
O(4)	1e	0	0.5	0	0.3	1

表2.4 TlSr₂Ca₂Cu₃O₉の最近接原子間の距離 (Å)

Tl	- O(1)	2.69
Tl	- O(2)	2.09
Sr	- O(1)	2.54
Sr	- O(2)	2.73
Sr	- O(3)	2.81
Ca	- O(3)	2.38
Ca	- O(4)	2.50
Cu(1)	- O(4)	1.90
Cu(2)	- O(2)	2.26
Cu(2)	- O(3)	1.90

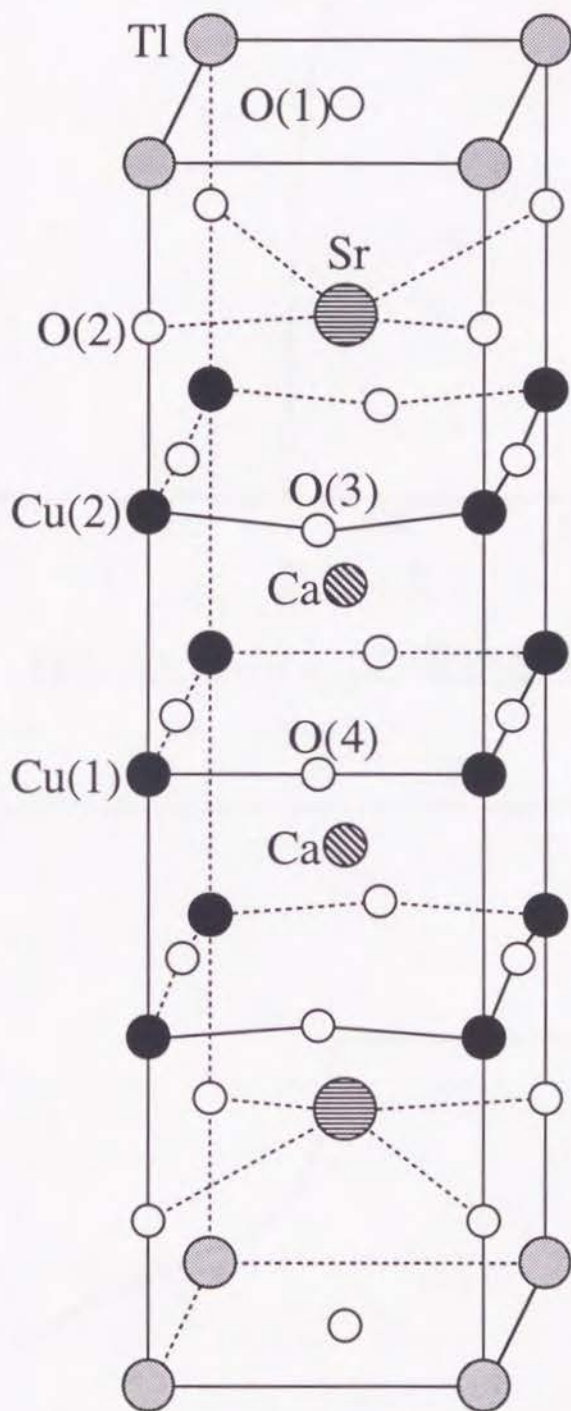


図 2.17 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の結晶構造モデル

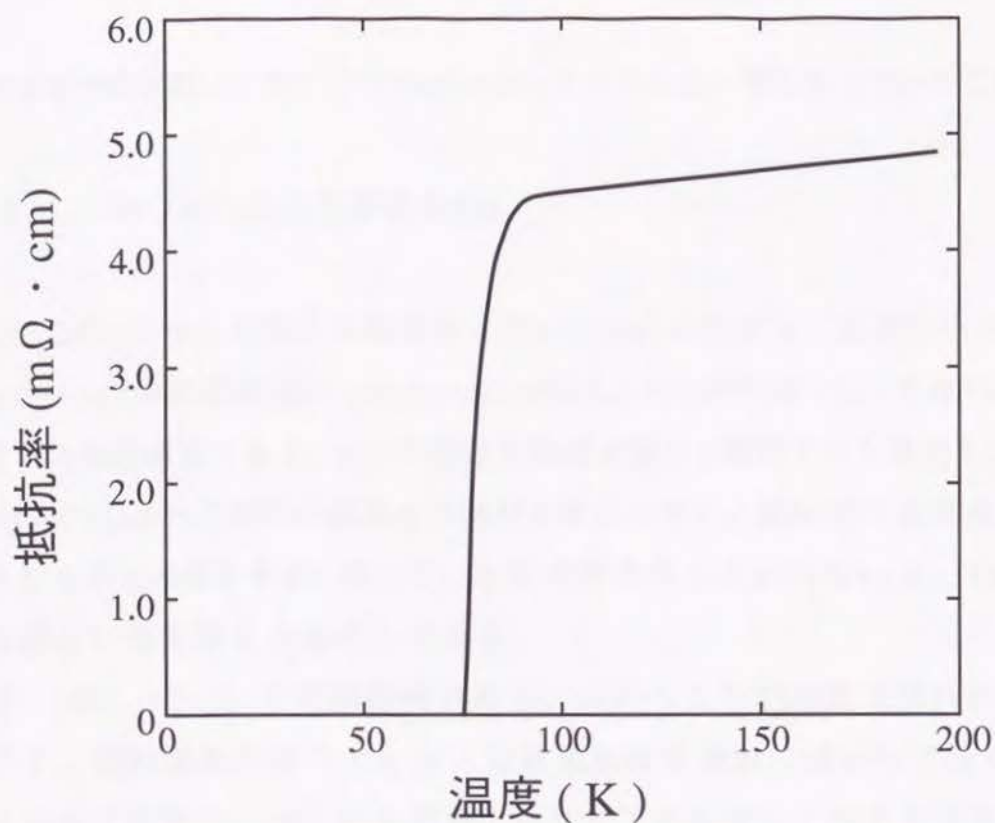


図2.18 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ の電気抵抗の温度依存性

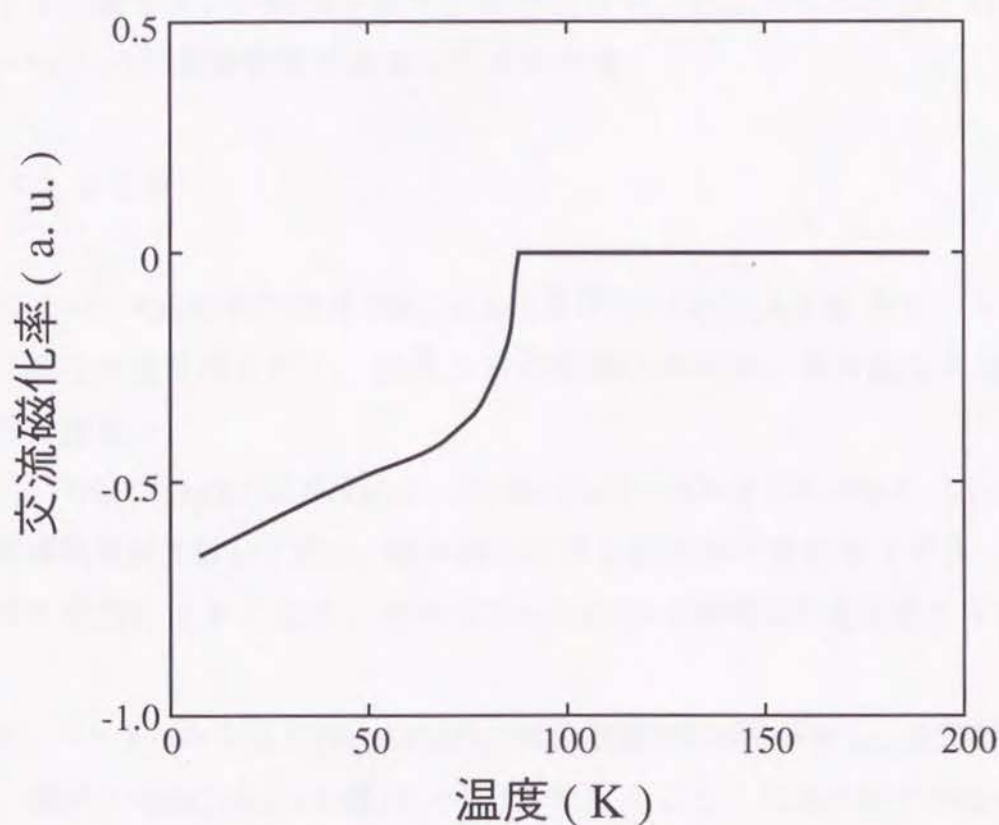


図2.19 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ の交流磁化率の温度依存性

と酸素原子の距離は、表2.2の $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ のものと近い値となっていることが分かる。

2.3.6 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の臨界温度(T_c)

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ からの酸素の離脱は、図2.12に示したように非常に小さい。そして $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の結晶構造は $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の歪んだCuO面の間にもう1枚のCuO平面が挿入された結晶構造である。CuO平面から酸素が容易に離脱するとは考えにくいので、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ からの酸素の離脱もやはり非常に小さく、試料間で酸素量のバラツキはないものと推測できる。従って、本研究で合成した試料の T_c は、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の一般的な T_c 値を与えるものと考えられる。

図2.18に、2.3.5で結晶構造解析に使用した試料の電気抵抗の温度依存性を示す。試料温度の低下とともに電気抵抗は直線的に減少して行くが、100 K付近からずれ始め、90 Kから急激に抵抗が下がり出し、80 Kで抵抗は零となった(厳密には $0.1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを確認)。図2.19には試料の交流磁化率の温度依存性を示す。90 K以下の温度で負の磁化率が観測され、試料は90 K付近より低温では、反磁性を示すことが分かる。以上のことから、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ は $T_c \sim 90$ Kの超電導物質であることが分かる。

2.4 まとめ

Tl-Sr-Ca-Cu-O系の物質 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 及び $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ を合成し、リートベルト法で結晶構造解析を行い、結晶からの酸素の出入り、臨界温度を調べ、以下の結論を得た。

(1) $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の生成反応は、Tl-Ba-Ca-Cu-O系及びTl-Pb-Sr-Ca-Cu-O系等の超電導物質に比較して遅い。試料周辺に部分的な擬平衡状態を与え、長時間の熱処理を可能にすることで、初めて $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の単相試料を合成することに成功した。

(2) リートベルト法で $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の結晶構造の詳細を解析し、空間群 $P4/mmm$ に属し、a軸長 $3.7859(1)\text{\AA}$ 、c軸長 $12.104(1)\text{\AA}$ であること、結晶内部での各元素の位置座標、金属原子の席占有率及び熱振動パラメータを決定した。結晶構造は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$

と類似であること、CaサイトにはTlが置換していることを明らかにした。

(3) $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 結晶からの酸素の出入りは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の場合の1/10以下と小さいことを明らかにした。

(4) $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ は超電導性を示さず、4.2 Kまで温度に対して直線的に電気抵抗が減少することを見出した。これはCuの見かけの原子価が高すぎる為に、超電導性を発現しなかったものと解釈できる。

(5) $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の生成速度は $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ よりも更に遅く、非常に長時間の熱処理が必要であることを示し、その合成に初めて成功した。

(6) リートベルト法で $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の結晶構造の詳細を解析し、空間群 $P4/mmm$ に属し、a軸長 $3.8093(3)\text{\AA}$ 、c軸長 $15.273(2)\text{\AA}$ であること、結晶内部での各元素の位置座標を決定した。 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の歪んだCuO面の間にもう1枚のCuO平面が挿入された結晶構造であることを明らかにした。

(7) 電気抵抗の温度依存性及び交流磁化率の温度依存性から、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ は $T_c \sim 90\text{ K}$ の超電導物質であることを明らかにした。

<第2章の参考文献>

- 1) J.G Bednorz and K.A.Muller, Z.Phys.B, **64**(1986) 189.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett., **58**(1987)908.
- 3) H. Maeda, Y.Tanaka, M. Fujimoto, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988)L209.
- 4) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988)L1476.
- 5) Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. E. Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta and R. J. Matson, Phys. Rev. Lett. **60**(1988)937.
- 6) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature **332**(1988)138.
- 7) T.Nagashima, K.Watanabe, H.Saito and Y.Fukai: Jpn.J.Appl.Phys., **27**(1988)L1077.
- 8) M.A.Subramanian, C.C.Torardi, J.Gopalakrishnan, P.L.Gai, J.C.Calabrese, T.R.Askew, R.B.Flippen, A.W.Sleight, Science **24**(1988) 249.
- 9) 十倉好紀：固体物理 第25巻(1990)618.
- 10) 北沢宏一、岸尾光二：応用物理 第57巻(1988)1644.
- 11) 低温工学協会：超伝導、極低温ハンドブックpp.1104(オーム社、1993).
- 12) 新技術開発事業団：高温超電導データブック、丸善株式会社、1988年.
- 13) H.M.Rietveld : J.Appl.Crystallogr. **2**(1969)65. F.Izumi : J.Crystallogr.Soc.Jpn. **27**(1985) 23.
- 14) F.Izumi : J.Crystallogr.Soc.Jpn. **27**(1985) 23.
- 15) H. H. Otto, R. Baltrusch and H. -J. Brandt, Physica C **215**(1993)205.
- 16) C. T. Prewitt, R. D. Shannon, B. B. Rogers and A. W. Sleight, Inorganic Chemistry **8**(1969)1985.
- 17) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishimawa, Jpn.J.Appl.Phys., **26**(1987)L649.
- 18) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzal, A. Bezing, T. C. Huang and S. S. Parkin, Phys. Rev. Lett. **61**(1988)1127.
- 19) 寺倉清之、固体物理 第25巻(1990)672.

第3章 各原子サイトの元素置換 による諸特性の変化

第3章 各原子サイトの元素置換による諸特性の変化

3.1 緒言

第2章で、Tl-Sr-Ca-Cu-O系の2つの物質、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ と $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の合成を行い、結晶構造及び T_c を明らかにした。その結果、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ¹⁾と結晶構造が非常に似ていて超電導物質であることが期待されるにも拘わらず、4.2Kまで超電導性を発現しないことを示した。また、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ は通常の固相反応法では単相合成が非常に難しいことを明らかにした。

本章では、広くシングルTl-O層系超電導物質の特性を把握するため、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ のCaサイトをYで、TlサイトをPbで置換した試料、及び $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ のTlサイトをPbで、SrサイトをBaで置換した試料を作製して結晶構造、 T_c 等の特性の変化を調べた。

また、2.3.2では未解決であったTlサイトの異常に大きな熱振動パラメータの原因を明らかにするため、低温で粉末X線回折測定を行い、結果をリートベルト法で解析した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料の合成方法

試料の合成は、2.2.1と同様の方法で行った。出発原料としては市販の純度99%の Tl_2O_3 、SrO、CaO、BaO、純度99.9%のCuO、 Y_2O_3 、PbOを使用した。出発原料として SrCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 を用いた場合、これら炭酸塩が非常に安定であるため、超電導物質の生成反応が現実的な時間内に進行しなかったのでSrO、CaO、BaOを用いている。ただし、これらの原料塩は保管中に大気中の水分や二酸化炭素を吸収している恐れがあるため、純酸素中で950°Cで48時間以上焼成した後、試料の合成に使用した。

合成の手順は2.2.1と同様である。 Tl_2O_3 以外の原料を陽イオンの比が所定の割合になるように秤量、めのう製の遠心ボールミルで30分混合、アルミナ製

ルツボに入れて、合成空気（20%酸素、80%窒素）フロー中で900℃にて10時間焼成する。この操作を2回繰り返した後、この前駆体粉末に所定量の Ti_2O_3 を加え、遠心ボールミルで30分混合する。この混合粉末を、直径30mm、厚さ1mmのペレット状に圧粉成型し、これと同組成で重量約10倍量の粉末と共にすり合わせの蓋のついたアルミナ製ルツボに入れて、合成空気（20%酸素、80%窒素）フロー中で所定温度、所定時間の熱処理を行った後、室温まで炉冷した。また必要に応じて、最終熱処理後のペレット状試料を再び粉砕、ペレット状に圧粉成型し、先の Ti_2O_3 を加えた焼成前の混合粉末と共に蓋付きルツボに入れて熱処理することを繰り返し行った。

3.2.2 測定方法

試料中の結晶相の同定を行うため粉末X線回折（ $\theta - 2\theta$ スキャン）を行った。装置は理学電機製RU-2000型X線回折装置を使用した。測定にはCu K α 線を用い、ターゲット加速電圧40kV、電流30mA、ゴニオメーターの走査は0.04度ごとのステップスキャンとした。

作製した試料の組成はICP（Inductively Coupled Plasma Spectrometer）法によって決定した。

試料の電気抵抗測定は、1mm x 1mm x 25mmの大きさに試料を切り出し、直流4端子法によって行った。測定電流密度は100mA/cm²とした。電圧端子間距離は5mmとし、銀ペーストで試料に銀線を付け、400℃で1時間焼き付けることで接触抵抗を低減した。

3.2.3 低温X線回折測定と結晶構造解析

より精密な結晶構造解析を行うため、試料を冷却した状態での低温X線回折測定も行った。装置は理学電機製RU-2000型X線回折装置を使用した。低温のX線回折測定は、Bragg-Brentano集中法のゴニオメーターの上に、極低温小型冷凍機と真空チャンバで構成されたクライオスタットを搭載して行った。測定にはCu K α 線を用い、ターゲット加速電圧40kV、電流30mA、ゴニオメーター

の走査は0.04度ごとのステップスキャンとした。試料温度は20~300 Kの範囲で設定し、所定温度に2時間保持した後、測定を行った。結晶構造の解析には、第2章と同様にリートベルト解析用プログラム"RIETAN"を使用した。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ のCaサイトのY置換による結晶構造、 T_c の変化

図3.1に、 $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 及びそのCaサイトをYで20、40、60、80、100%置換した試料の粉末X線回折測定結果を示す。何れのY置換率の試料に関しても、 $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ と同様の結晶構造を仮定することで、全ての回折ピークに指数付けを行うことができた。また、SEMによって試料破断面を数箇所ずつ観察したが、特に異相らしき結晶粒は見られなかった。また、組成をICP分析によって調べたところ、表3.1に示す通りほぼ出発組成が保たれていることが確認できた。これらのことより、作製した $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ 試料は何れも単相であることが分かる。

図3.2にY置換率による格子定数の変化を示す。Y置換率が増すにつれてa軸長は3.785 Åから3.815 Åまで増加し、c軸長は12.104 Åから11.978 Åまで連続的に減少して行く。このような格子定数の連続的な変化は、Yが結晶内部に置換して入ってゆくことを示していると考えられる。

図3.3に、Y置換を変えた試料の電気抵抗の温度依存性を示す。300Kでの抵抗率は、Y置換率の増加につれて、 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ オ-ダ-から $1 \Omega \cdot \text{cm}$ まで大幅に増大してゆく。また70Kから300Kの範囲の抵抗-温度曲線は、金属的なものから半導体的な振舞に変化してゆく。 $x=0.0$ の試料は金属的な抵抗温度変化を示し4.2K以上の温度で超電導転移を示さなかった。 $x=0.2$ 、0.4とCa原子の一部をY原子で置換することによって、80K付近で超電導転移が起こっていることを示す抵抗のドロップが観測されるようになった。 $x=0.6$ の試料の電気抵抗は、温度低下につれて80K付近までは半導体的に増加してゆき、80Kからは減少してゆく。更にY置換率を上げた $x=0.8$ 、1.0の試料の抵抗は半導体的に増加してゆくのみであった。 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ の抵抗特性はY置換率が増すにつれて、金属的・非超電導→金属的・超電導→半導体的・超電導→半導体的・非超電導、と連続的に変化してゆくことが分かった。 $x=0.2$ 、0.4、0.6の場合に超電導となり、

回折強度 (a. u.)

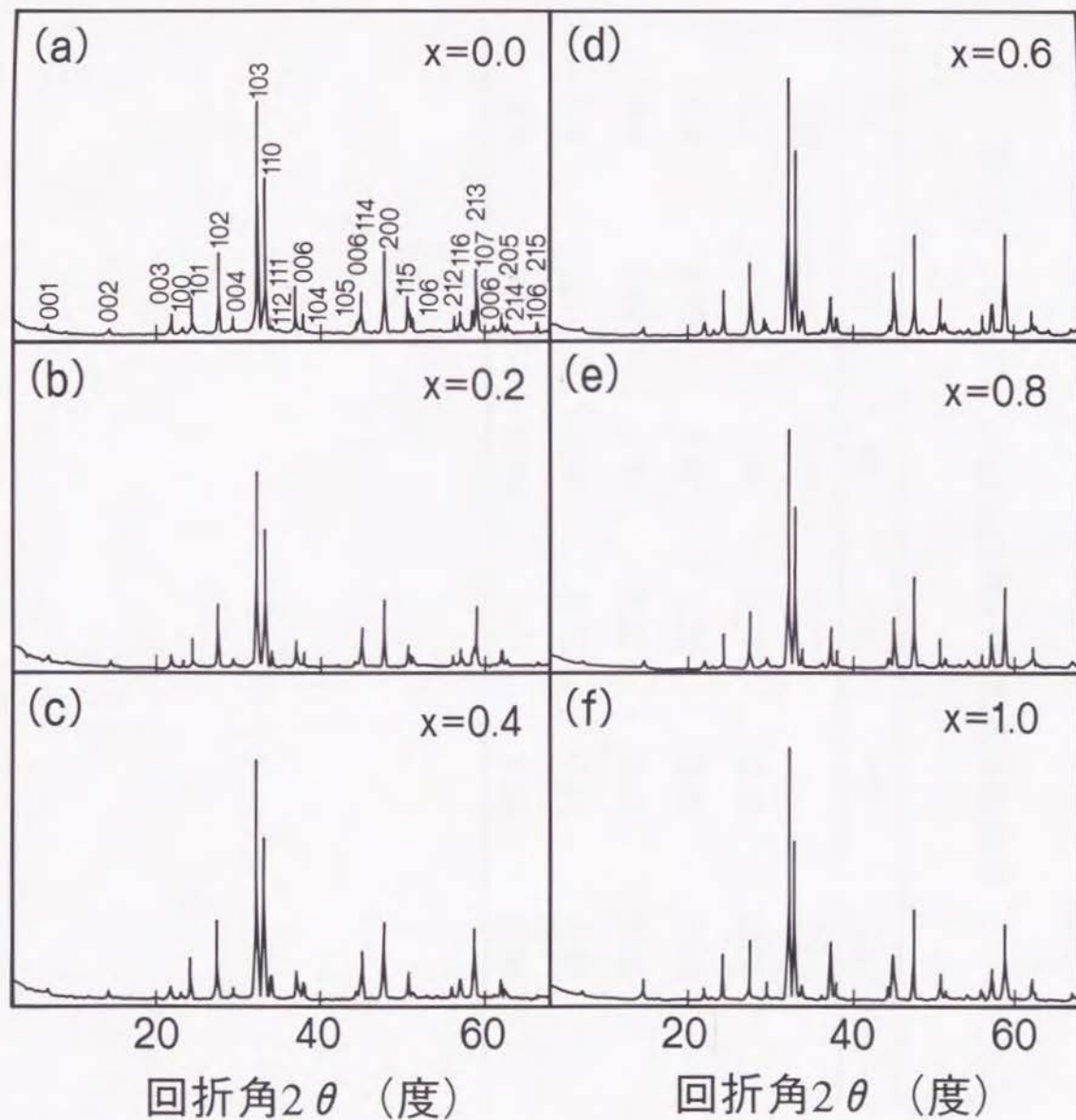


図3.1 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)
焼結体試料の X 線回折測定結果

表 3.1 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ 試料の組成分析結果

x	Tl	Sr	Ca	Y	Cu
0.0	0.94	1.90	1.02	-	2.00
0.2	1.00	1.90	0.77	0.20	2.00
0.4	0.98	1.92	0.58	0.40	2.00
0.6	1.02	1.91	0.38	0.62	2.00
0.8	1.03	1.96	0.18	0.18	2.00
1.0	0.92	1.96	-	1.05	2.00

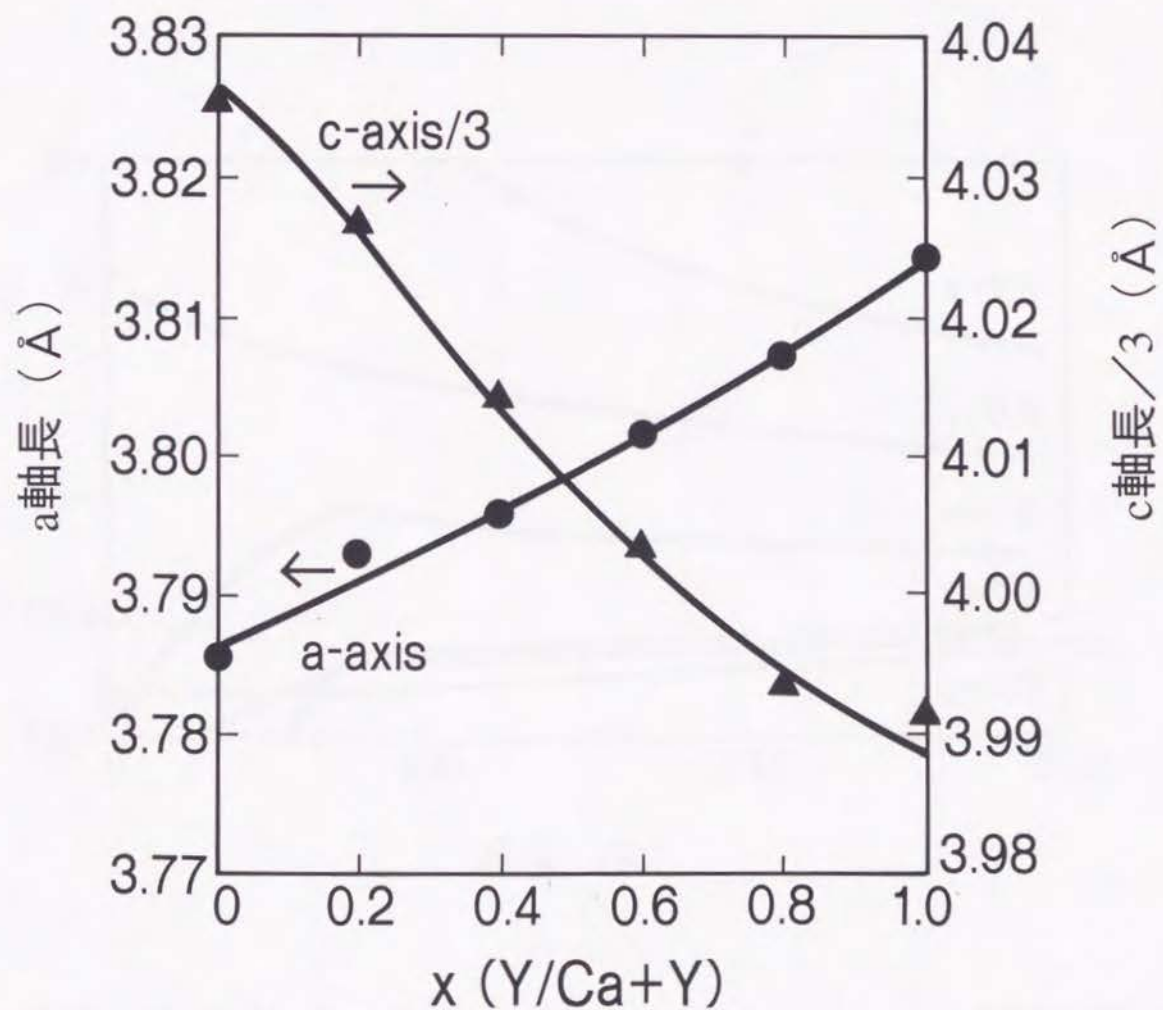


図3.2 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)のY置換率による格子定数の変化

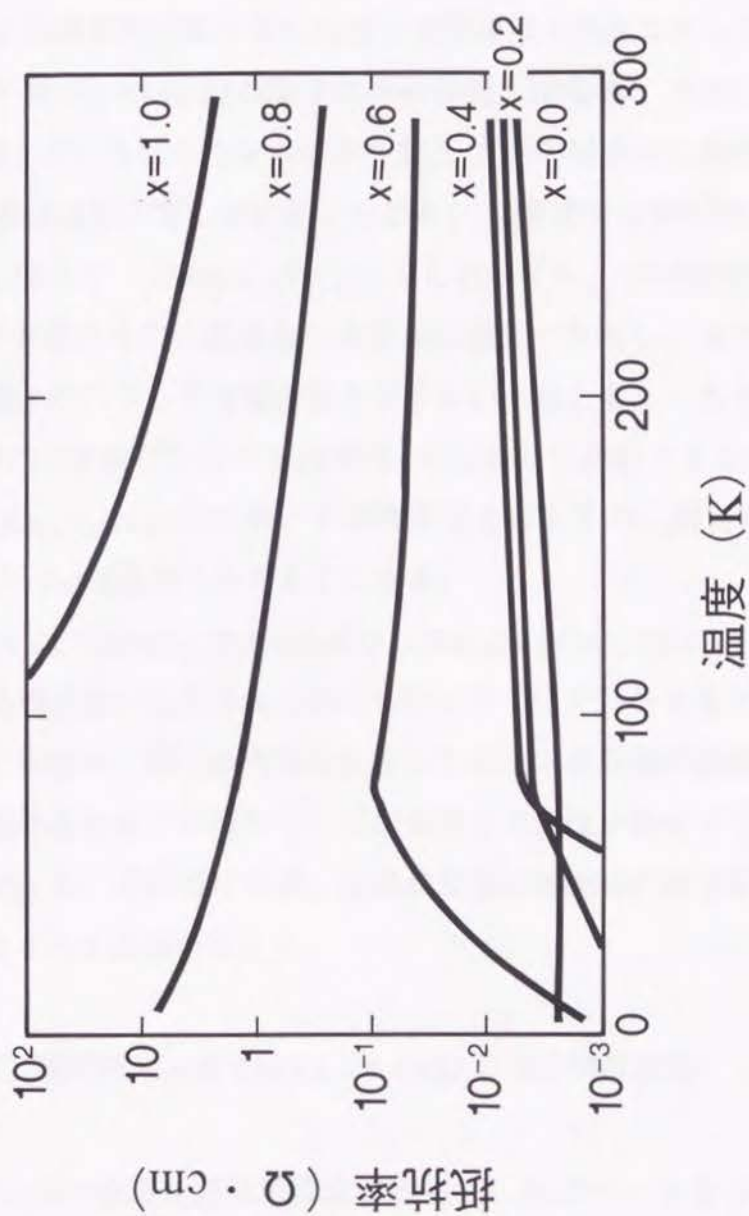


図3.3 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)焼結体試料の電気抵抗の温度変化

その T_c (オンセット)はいずれも80Kと同じであり、ゼロ抵抗となる温度のみが変化した。 $TlSr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ において、各酸素原子の席占有率は完全に1.0であり、Tl、Sr、Ca、Y原子は結晶中では3、2、2、3価で存在していると仮定すれば、Cuの原子価はY置換率の増大にともなって2.43から2.0まで変化する($x=0$ の場合、Ca原子サイトにTl原子が14%程度置換していたので)。そこで、このような観点から先程の図3.3の結果を整理しなおしてみる。 $x=1.00$ 、 0.8 のとき、Cu原子価は2.0、2.1であり、電気抵抗の温度依存性は半導体的であって4.2Kまで超電導性を示さなかった(半導体的・非超電導)。Cu原子価が2.2($x=0.6$)の場合は半導体的・超電導、2.3、2.4(Ca原子サイトにTl原子が置換していればもう少し小さな値となる)の場合は金属的・超電導を示す。さらにCu原子価が増加して2.43となったとき、超電導性は再び消失し、金属的・非超電導となる。従って、 $TlSr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ 系においても、他の超電導物質系^{2,3)}と同様に、超電導性が発現するのに最適なCu原子価の範囲が存在し、高すぎれば金属的に、低すぎれば半導体的になって超電導性を示さないものと考えられる。そして、見掛けのCu原子価より2.0を減じたものをCu原子1個あたりに存在するホ-ルキャリア数と考えると、 $TlSr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ 系において超電導性を与えるのに適当なホ-ル濃度はCu原子1個あたり0.2~0.4個程度であることになる。

強調すべき点は、 $TlSr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ 系は、 $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ (MはBa、Sr或いはCa)系以外で、そして比較的高い T_c を与えるCuとOのピラミッド部分を有する結晶構造をしているものとしては唯一、同じ結晶構造を保ったままCu原子価の調整のみで、金属的・非超電導から超電導を経て半導体的・非超電導まで特性が変化する超電導物質系であると云うことである。この系は今後、高温超電導発現機構の研究において、非常に有用な役割を果たすことが期待される。

3.3.2 低温X線回折による $TlSr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ の結晶構造解析

$TlSr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ の低温X線回折測定を行って、測定データをリートベルト法で解析し、結晶構造の温度変化を調べるとともに、Tlサイトの異常に大きい熱振動パラメータの原因を調べた。測定に用いた試料は、金属的・非超電導の $TlSr_2CaCu_2O_7$ 、金属的・超電導の $TlSr_2Ca_{0.6}Y_{0.4}Cu_2O_7$ ($T_c \sim 80$ K)、半導体的・非超電導の $TlSr_2YCu_2O_7$ の3試料である。測定温度は20、60、75、90、200、300 Kとし、 T_c 近傍の温度では詳細に測定する

こととした。

表3.2(a)～(e)に $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 、表3.3(a)～(e)に $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_7$ 、表3.4(a)～(e)に $\text{TlSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ の粉末X線回折測定を20～300 Kで行い、データをリートベルト法で解析した結果を示す。解析は、2.3.2と同様に、熱振動パラメータ(B)は等方的であるとして取扱い、3種類の酸素のBは全て等しいと仮定した。いずれの組成、温度においても結晶構造は $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の300 Kの場合と基本的に同じであった。

図3.4に結晶のa軸及びc軸の長さの温度変化を示す。 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ の格子定数は何れの温度においても、温度低下とともに連続的に減少して行くが、100 K以下ではその割合が小さくなる。このような挙動は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の振舞い⁴⁾と同様である。表3.5に20～90 K及び200～300 Kの間の平均の熱膨張係数の値を示す。 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の熱膨張係数の値は比較的似通っていることが分かる。これらの物質は、構成元素は異なっているが、良く似た結晶構造を有しているため、格子定数の温度依存性は似通っているものと推察される。ただし、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ においては T_c 前後の温度で、格子-電子の相互作用にもとづく格子定数の温度依存性の不連続な変化が報告されているが⁵⁾、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_7$ ではその様な不連続な挙動は観測されなかった。

図3.5に、種々のY置換率 $x=0, 0.4, 1.0$ の場合のTl原子の熱振動パラメータ $B(\text{Tl})$ の温度依存性を示す。Y置換率が大きくなるに従って、若干は $B(\text{Tl})$ の値は小さくなっているが、何れのY置換率、温度においても、 $B(\text{Tl}) \geq 1.4$ と異常に大きな値となっている。これが本当に熱振動によるものであるならば、試料を十分に低温に冷却することで $B(\text{Tl})$ は妥当な値まで下がるはずである。従って、何れの温度の解析結果においても、この様に大きな $B(\text{Tl})$ の値に収束することは、Tl原子が格子点(0, 0, 0.5)に存在しているのではなく、個々の単位格子内では若干ずれた位置($\delta, 0, 0.5$)に存在していることを示していると考えられる。ただし、電子線回折或いは粉末X線回折結果からは長周期構造を示すような回折ピークは認められないことから、このずれの方向は各単位格子毎にランダムであり、その全てを平均した位置が(0, 0, 0.5)となっているものと考えべきであろう。この原因としては、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ においてTl及びOが理想的な位置に存在した場合のTl-O結合距離2.677 Åが、 Tl_2O_3 におけるTl-O結合距離2.20～2.35 Å⁶⁾に比較して長すぎることに起因していると考えられる。本研究においては、O(1)の熱振動パラメータに関しては詳細な解析を行っていないが、これに関してもTlと同様の理由で、理想位置(0.5, 0.5, 0.5)から若干ずれた位置に存在することが予想される。

表3.2 低温での $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の結晶構造解析結果

(a) 測定温度 20 K

Rf=4.0%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl(1)	1b	0	0	0.5	2.8(3)	1.00(3)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2865(7)	0.4(4)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.1(5)	0.86(1)
Tl(2)	1c	0.5	0.5	0	0.1	0.14
Cu	2g	0	0	0.139(1)	0.3(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.6(9)	1
O(2)	2g	0	0	0.332(4)	0.6	1
O(3)	4i	0	0.5	0.132(3)	0.6	1

a=3.7748(1) \AA , c=12.065(1) \AA

(b) 測定温度 60 K

Rf=5.4%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl(1)	1b	0	0	0.5	3.2(4)	1.01(3)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2864(7)	0.7(5)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.4(5)	0.86(1)
Tl(2)	1c	0.5	0.5	0	0.4	0.14
Cu	2g	0	0	0.139(1)	0.5(5)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.6(9)	1
O(2)	2g	0	0	0.332(4)	0.6	1
O(3)	4i	0	0.5	0.133(3)	0.6	1

a=3.7758(1) \AA , c=12.066(1) \AA

(c) 測定温度 75 K

Rf=6.0%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl(1)	1b	0	0	0.5	3.3(4)	1.01(4)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2862(7)	0.7(4)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.7(6)	0.86(1)
Tl(2)	1c	0.5	0.5	0	0.7	0.14
Cu	2g	0	0	0.139(1)	0.4(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.7(9)	1
O(2)	2g	0	0	0.331(4)	0.7	1
O(3)	4i	0	0.5	0.134(3)	0.7	1

a=3.7759(1) \AA , c=12.068(1) \AA

(d) 測定温度 90 K

Rf=5.5%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl(1)	1b	0	0	0.5	3.4(4)	1.00(4)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2868(7)	1.1(4)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	1.0(6)	0.86(1)
Tl(2)	1c	0.5	0.5	0	1.0	0.14
Cu	2g	0	0	0.139(1)	0.8(5)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.7(10)	1
O(2)	2g	0	0	0.334(4)	0.7	1
O(3)	4i	0	0.5	0.134(3)	0.7	1

a=3.7762(1) Å, c=12.070(1) Å

(e) 測定温度 200 K

Rf=4.8%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl(1)	1b	0	0	0.5	3.5(5)	1.00(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2872(5)	0.8(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.9(6)	0.86(1)
Tl(2)	1c	0.5	0.5	0	0.9	0.14
Cu	2g	0	0	0.140(1)	0.8(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.5(9)	1
O(2)	2g	0	0	0.339(4)	0.5	1
O(3)	4i	0	0.5	0.134(3)	0.5	1

a=3.7782(1) Å, c=12.085(1) Å

(f) 測定温度 300 K

Rf=3.8%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl(1)	1b	0	0	0.5	2.9(3)	1
Sr	2h	0.5	0.5	0.2872(4)	0.5(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.3(3)	0.86(1)
Tl(2)	1c	0.5	0.5	0	0.3	0.14
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.3(2)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.3(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.333(4)	0.3	1
O(3)	4i	0	0.5	0.129(3)	0.3	1

a=3.7859(1) Å, c=12.104(1) Å

表3.3 低温での $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_7$ の結晶構造解析結果

(a) 測定温度 20 K

Rf=3.3%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl	1b	0	0	0.5	2.1(3)	0.99(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2878(7)	0.1(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.1(5)	0.34(4)
Y	1c	0.5	0.5	0	0.1	0.66
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.1(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.1(7)	1
O(2)	2g	0	0	0.327(4)	0.1	1
O(3)	4i	0	0.5	0.127(3)	0.1	1

a=3.7885(1) \AA , c=11.998(1) \AA

(b) 測定温度 60 K

Rf=3.4%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl	1b	0	0	0.5	2.1(3)	0.98(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2878(7)	0.5(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.1(5)	0.36(6)
Y	1c	0.5	0.5	0	0.1	0.64
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.1(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.1(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.327(4)	0.1	1
O(3)	4i	0	0.5	0.126(3)	0.1	1

a=3.7888(1) \AA , c=11.999(1) \AA

(c) 測定温度 75 K

Rf=3.4%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl	1b	0	0	0.5	2.2(3)	0.99(3)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2879(7)	0.3(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.1(5)	0.34(3)
Y	1c	0.5	0.5	0	0.1	0.66
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.1(5)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.1(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.328(4)	0.1	1
O(3)	4i	0	0.5	0.127(3)	0.1	1

a=3.7889(1) \AA , c=12.000(1) \AA

(d) 測定温度 90 K

Rf=3.1%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl	1b	0	0	0.5	2.4(3)	0.99(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2877(7)	0.3(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.1(5)	0.33(5)
Y	1c	0.5	0.5	0	0.1	0.67
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.1(5)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.1(10)	1
O(2)	2g	0	0	0.328(4)	0.1	1
O(3)	4i	0	0.5	0.125(3)	0.1	1

$$a=3.7890(1)\text{Å}, c=12.001(1)\text{Å}$$

(e) 測定温度 200 K

Rf=4.0%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl	1b	0	0	0.5	2.4(3)	1.00(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2871(8)	0.4(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.1(5)	0.33(4)
Y	1c	0.5	0.5	0	0.1	0.67
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.1(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.5(7)	1
O(2)	2g	0	0	0.328(4)	0.5	1
O(3)	4i	0	0.5	0.126(3)	0.5	1

$$a=3.7907(1)\text{Å}, c=12.013(1)\text{Å}$$

(f) 測定温度 300 K

Rf=3.0%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl	1b	0	0	0.5	2.3(3)	1.00(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2895(8)	0.1(3)	1
Ca	1c	0.5	0.5	0	0.2(3)	0.30(4)
Y	1c	0.5	0.5	0	0.2	0.70
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.2(5)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.8(8)	1
O(2)	2g	0	0	0.326(5)	0.8	1
O(3)	4i	0	0.5	0.126(4)	0.8	1

$$a=3.7969(1)\text{Å}, c=12.045(1)\text{Å}$$

表3.4 低温での $\text{TlSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ の結晶構造解析結果

(a) 測定温度 20 K

Rf=2.3%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl	1b	0	0	0.5	1.4(3)	1.01(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2904(6)	0.1(3)	1
Ca	1c	-	-	-	-	-
Y	1c	0.5	0.5	0	0.1(3)	0.99(2)
Cu	2g	0	0	0.137(1)	0.1(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.3(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.326(4)	0.3	1
O(3)	4i	0	0.5	0.120(3)	0.3	1

a=3.8066(1) \AA , c=11.930(1) \AA

(b) 測定温度 60 K

Rf=2.1%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl	1b	0	0	0.5	1.4(3)	1.01(3)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2903(6)	0.1(3)	1
Ca	1c	-	-	-	-	-
Y	1c	0.5	0.5	0	0.1(4)	0.98(3)
Cu	2g	0	0	0.137(1)	0.1(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.4(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.326(4)	0.4	1
O(3)	4i	0	0.5	0.120(3)	0.4	1

a=3.8067(1) \AA , c=11.931(1) \AA

(c) 測定温度 75 K

Rf=2.4%

Atom	Site	x	y	z	B(\AA^2)	g
Tl	1b	0	0	0.5	1.5(2)	1.01(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2904(6)	0.1(3)	1
Ca	1c	-	-	-	-	-
Y	1c	0.5	0.5	0	0.3(4)	0.99(2)
Cu	2g	0	0	0.137(1)	0.1(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.5(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.326(4)	0.5	1
O(3)	4i	0	0.5	0.119(3)	0.5	1

a=3.8073(1) \AA , c=11.933(1) \AA

(d) 測定温度 90 K Rf=2.2%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl	1b	0	0	0.5	1.5(2)	1.00(3)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2904(6)	0.2(3)	1
Ca	1c	-	-	-	-	-
Y	1c	0.5	0.5	0	0.2(4)	0.99(3)
Cu	2g	0	0	0.137(1)	0.2(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.5(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.326(4)	0.5	1
O(3)	4i	0	0.5	0.120(3)	0.5	1

a=3.8072(1) Å, c=11.933(1) Å

(e) 測定温度 200 K Rf=2.2%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl	1b	0	0	0.5	1.7(2)	1.01(2)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2908(6)	0.2(3)	1
Ca	1c	-	-	-	-	-
Y	1c	0.5	0.5	0	0.1(3)	0.97(3)
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.1(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.5(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.327(4)	0.5	1
O(3)	4i	0	0.5	0.119(2)	0.5	1

a=3.8090(1) Å, c=11.945(1) Å

(f) 測定温度 300 K Rf=3.3%

Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)	g
Tl	1b	0	0	0.5	2.0(2)	1.01(1)
Sr	2h	0.5	0.5	0.2910(8)	0.6(3)	1
Ca	1c	-	-	-	-	-
Y	1c	0.5	0.5	0	0.5(3)	0.99(2)
Cu	2g	0	0	0.138(1)	0.3(4)	1
O(1)	1d	0.5	0.5	0.5	0.4(6)	1
O(2)	2g	0	0	0.324(4)	0.4	1
O(3)	4i	0	0.5	0.118(3)	0.4	1

a=3.8154(1) Å, c=11.978(1) Å

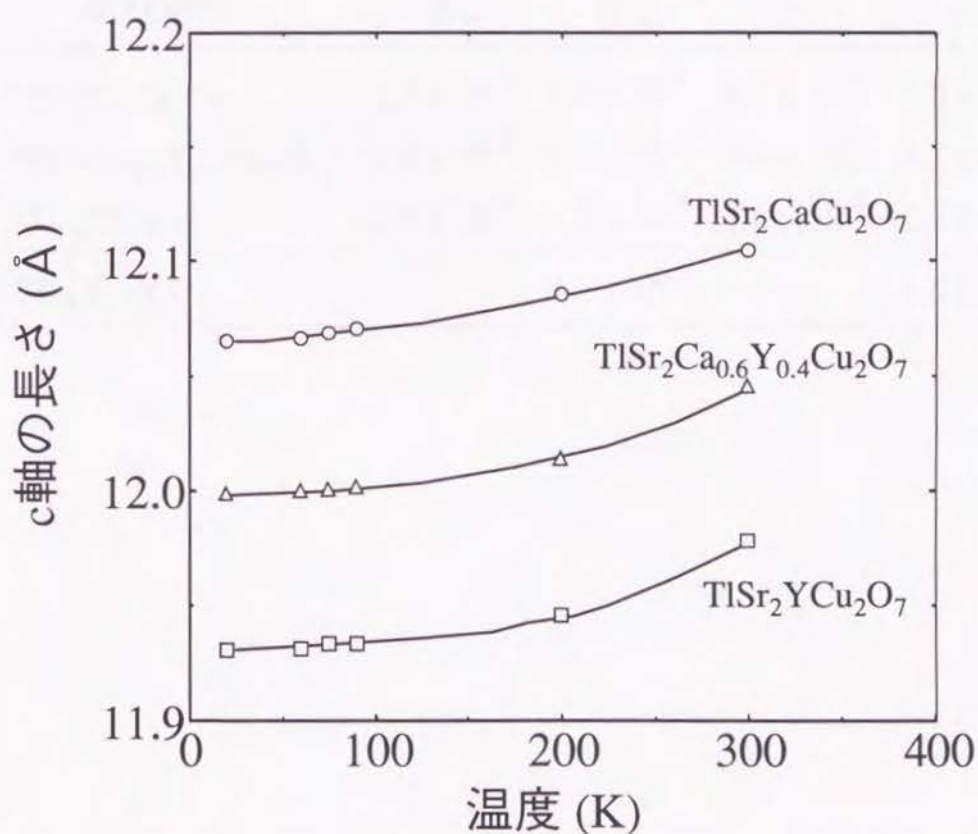
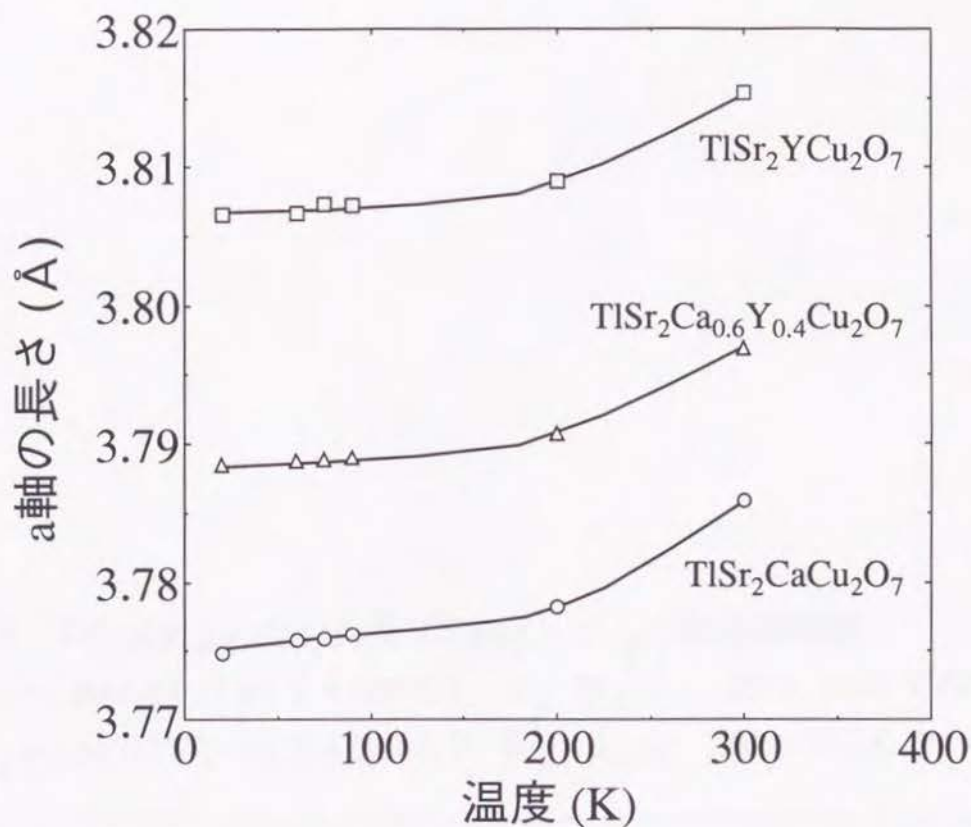


図3.4 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ の格子定数の温度依存性

表3.5 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ 及び $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の線膨張係数

$\beta_a = [\Delta a / \Delta T] / a$ ($T = 300 \text{ K}$) $\beta_a \beta_c$: 20 ~ 90 K での平均値

$\beta_c = [\Delta c / \Delta T] / c$ ($T = 300 \text{ K}$) $\beta'_a \beta'_c$: 200 ~ 300 K での平均値

試料組成	β_a	β'_a	β_c	β'_c
$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	3.5×10^{-6}	2.0×10^{-5}	4.1×10^{-6}	1.6×10^{-5}
$\text{TlSr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_7$	1.9×10^{-6}	1.6×10^{-5}	3.6×10^{-6}	2.7×10^{-5}
$\text{TlSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$	2.3×10^{-6}	1.7×10^{-5}	3.6×10^{-6}	2.7×10^{-5}
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$		0.9×10^{-5}		1.6×10^{-5}

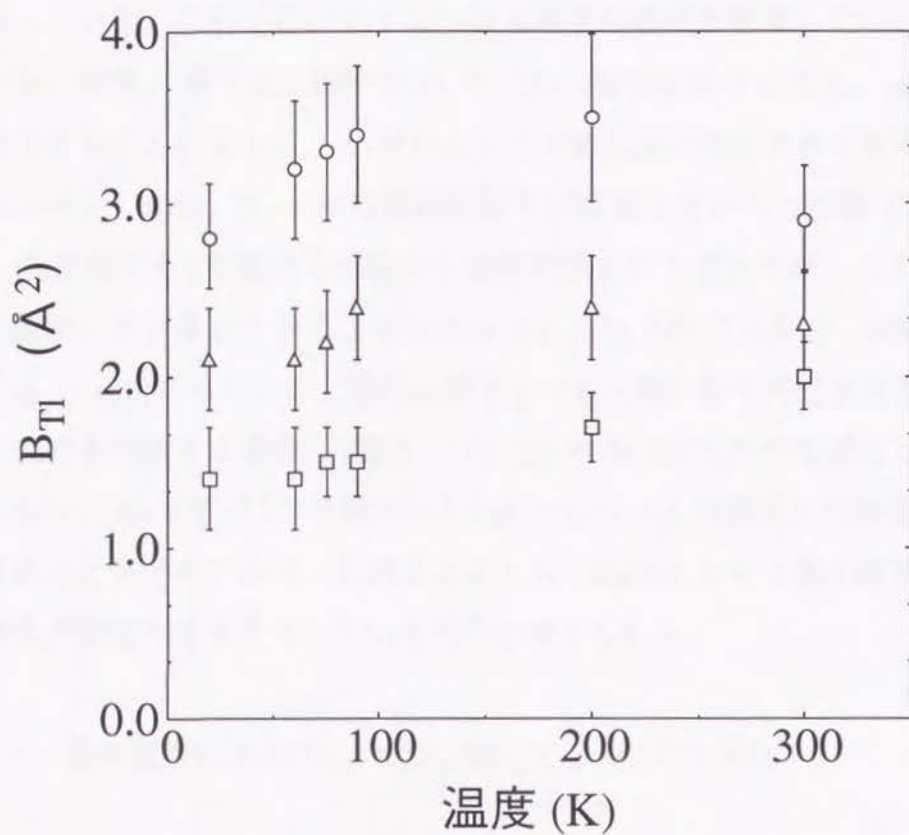


図3.5 $TlSr_2Ca_{1-X}Y_XCu_3O_7$ のTl原子の熱振動パラメータ (B_{Tl}) の温度依存性

- : $TlSr_2CaCu_2O_7$
- △ : $TlSr_2Ca_{0.6}Y_{0.4}Cu_2O_7$
- : $TlSr_2YCu_2O_7$

TlSr₂CaCu₂O₇においては、2.3.2で、Caサイトの14%はTlによって置換されていることを示した。表3.3(a)~(e)に、Caの40%をYで置換した組成の解析結果を示しているが、TlSr₂Ca_{0.6}Y_{0.4}Cu₂O₇においても、やはりCa(Y)サイトへのTl置換が生じている。即ち、Ca原子の席占有率が0.6ではなく0.3と小さい値で、Y原子の席占有率が0.7と組成と大きく違っている。これはこのサイトへのTl原子の置換を考慮していない為であると考えられる。即ち、原子散乱因子はTl、Y、Caの順に小さくなる為、g(Ca)を小さくg(Y)を大きくすることによって、トータルとしての散乱因子の大きさを合わせている。従ってこのサイトにはTl、Y、Caの3種類の原子が存在していると結論できる。表3.4(a)~(e)に、Caの全てをYで置換した組成の解析結果を示しているが、この場合はYサイトをTlが置換しているようなことはなかった。これらのことから、TlSr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O₇においては、Ca(Y)サイトには2価のCa原子よりも3価の原子が好まれることが分かる。実際、試料を作製する場合、Y置換していないTlSr₂CaCu₂O₇の合成には長時間の熱処理を要したが、CaをすべてYで置換したTlSrYCu₂O₇は3時間程度の熱処理で単相試料を作製することができており、このことから、Caサイトを3価の原子で置換することは、結晶の安定化をもたらしているものと考えられる。

3.3.3 元素置換による(Tl_{1-x}Pb_x)Sr₂(Ca_{1-y}Y_y)Cu₂O₇のTc変化

前節で、TlSr₂CaCu₂O₇のCaサイトをYで置換してキャリア量を調節することでTc~80Kを得た。また最近、TlサイトのPbに依る部分置換によってもTcの向上が図れ、その最高値は置換率50%の時でTc=85Kであることが報告されている⁷⁾。しかしながら、これらの値は何れも、液体窒素冷却時の温度マージンが小さく、実用に供する為には更に高いTcが望ましい。そこで、TlサイトとCaサイトをPb及びYで同時に置換した。図3.6に置換なし、Tlサイトのみ、Caサイトのみ、そして両サイトを置換した試料の電気抵抗の温度依存性を示す。両サイトを置換した(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr₂(Ca_{0.8}Y_{0.2})Cu₂O₇の場合、Tc~105Kと大幅な向上が認められた。TlサイトのPb置換率を50%に固定し、CaサイトのY置換率を変化させたところ、10~20%の間でTc~105Kと最も高く、それ以上のY置換率ではTcが低下した。PrとCeを除く希土類元素をYの代わりに用いても、Tcに顕著な変化はなかった。

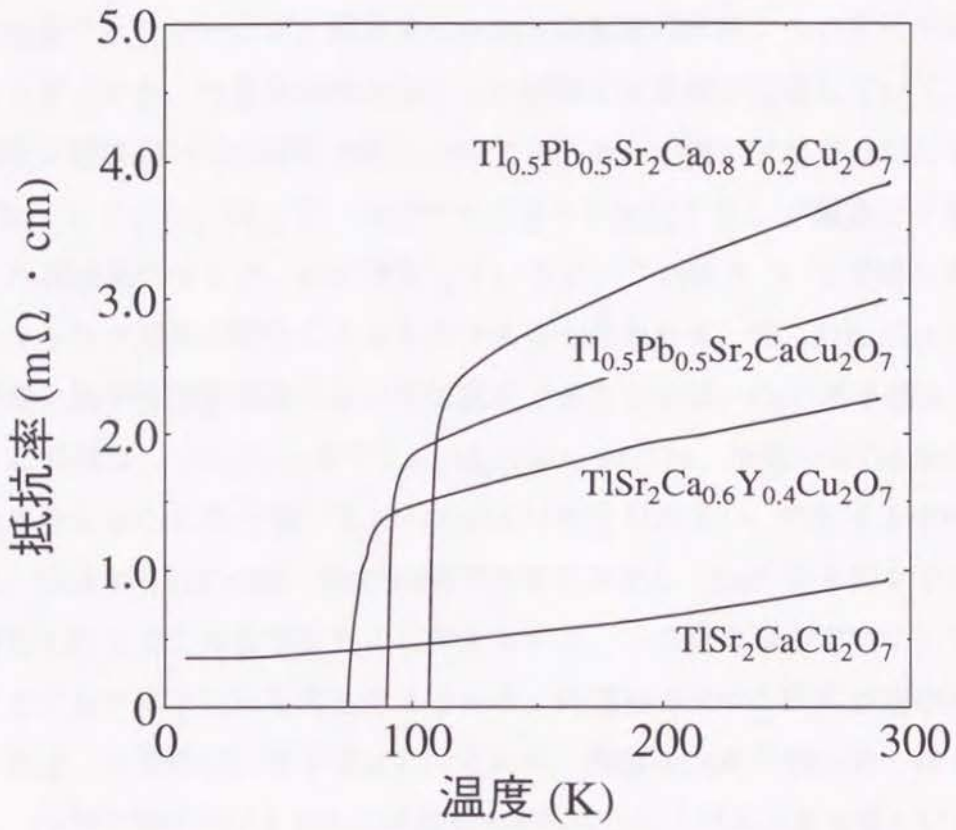


図3.6 (Tl_{1-x}Pb_x)Sr₂Ca_{1-y}Y_yCu₂O₇の電気抵抗の温度依存性

3.3.4 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ のTlサイトのPb置換による T_c の変化

第2章で $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の T_c は90Kであることを示したが、このTlサイトの50%をPbで置換した $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の T_c は120Kであることが報告されている⁷⁾。そこで、TlサイトをPbで順次置換した焼結体試料を作製し、Pb置換率に対する T_c の変化を調べた。結果を図3.7に示す。Pb置換率ゼロの時の $T_c=90\text{K}$ から置換率50%の時の $T_c=120\text{K}$ まで、Pb置換率の増加に従って T_c は単調に増加している。Pb置換を行わない場合、単相試料を合成できなかったが、置換率10~50%の組成の試料については単相試料として得ることができた。Pb置換率を60%とした試料には異相が生成していて、 T_c のオンセット温度は置換率50%の試料と同じ120Kであったが、電気抵抗がゼロになる温度が70Kまで低下していた。従って、PbはTlサイトを約50%までしか置換できないことが分かる。Pb置換率50%まで、 T_c が増加しているが、これは3.3.2で得られた結果と同様に、キャリア濃度の変化によるものであると思われる。今、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 焼結体試料が酸素欠損や相互置換等のない理想組成であるならば、Cuの原子価は2.33と計算できる。この値は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系や $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ (MはBa、Sr或いはCa)系において最も高い T_c を与えるCuの原子価^{2, 3)}2.15~2.20よりかなり大きい。TlサイトをPbで置換することは、結晶中でTlが+3価、Pbが+4価であることから、Cuの原子価を下げて最適な値に近づけて行くこと相当するものと考えられる。この様な理由でTlサイトをPbで置換することで T_c が向上したものと考えられる。Pb置換率50%の試料が理想組成であると仮定すれば、その時のCu原子価は2.19であり、最適なCu原子価に近い値となっている。また、Cu原子価を下げるためにPb置換率50%以上に上げることは難しいことから、 $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 系の T_c の最高値は120Kである事が分かる。

3.3.5 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ のSrサイトのBa置換による T_c の変化

3.3.3項においては、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ のTlサイトの50%をPbで置換した後、更にCaサイトの10~20%を希土類元素で置換する事によって、 T_c は更に向上した。3.3.4項において $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 系の T_c の最高値は120Kである事が分かったが、超電導物質の実用化を考えたとき、その T_c は高いほど良い。そこで、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ のCaサイトをYで置換することを試みたが、置換のために加えたYは

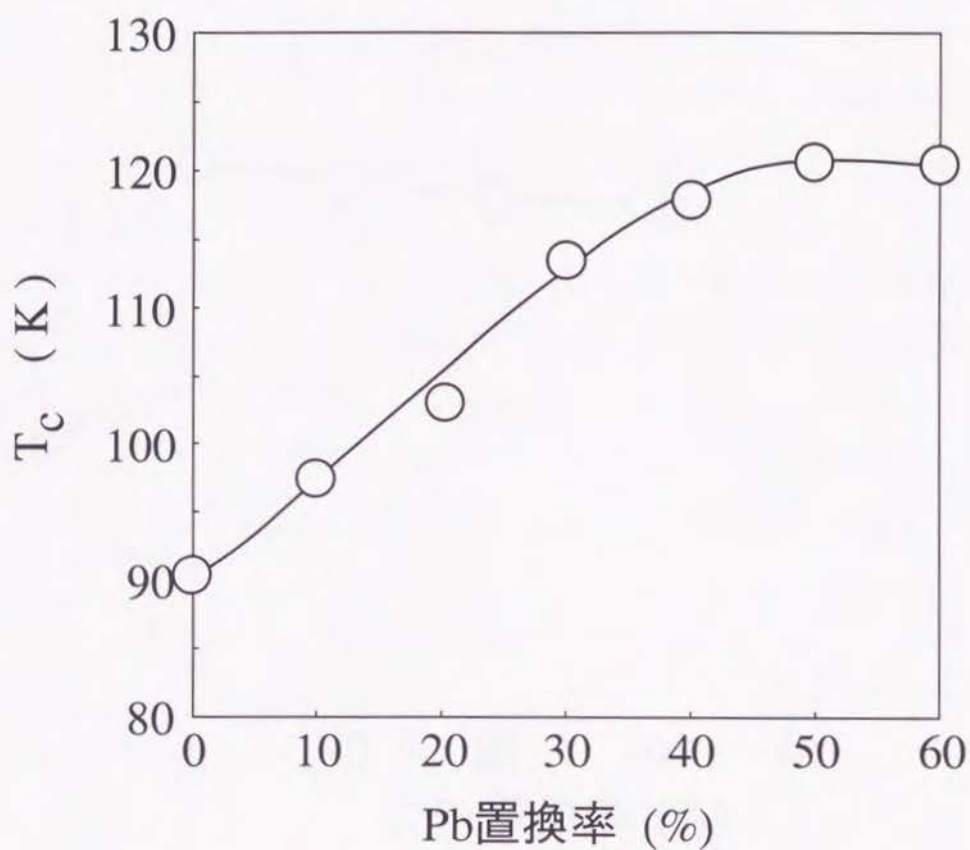


図3.7 $(Tl_{1-x}Pb_x)Sr_2Ca_2Cu_3O_9$ の T_c (オンセット)のPb置換率依存性

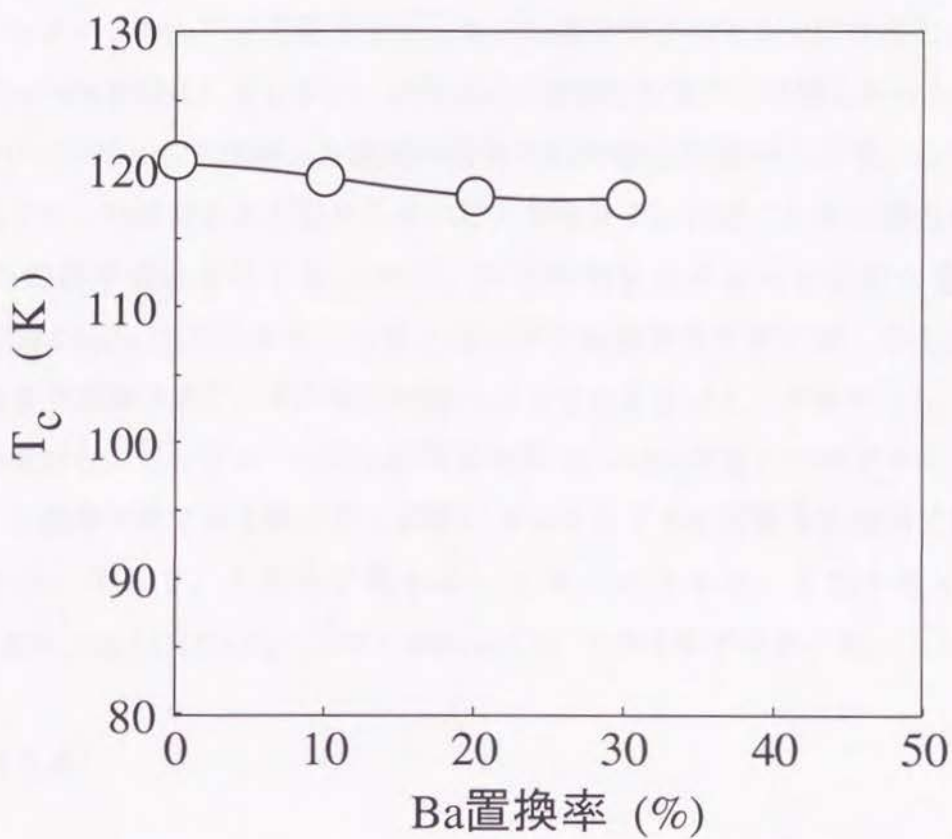


図3.8 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の
 T_c (オンセット)のBa置換率依存性

$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ のCaサイトを置換せずに、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ と同様の結晶構造を有する結晶相を生成する結果となった。3.3.2項でCaサイトを3価の原子で置換することは、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 型の結晶の安定化をもたらしている事を指摘したが、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ にYを持ち込むことによって、より安定な $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ が形成されて、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 型の結晶構造を有する超電導相の生成が妨げられたものと推測できる。

次に、SrサイトのBaによる置換を行った。Ba置換率が40%以上になると、BaがPbと反応して BaPbO_3 を形成してしまい、40%以上の置換を行うことは難しかった。そこで、置換率を0~30%として作製した焼結体試料の T_c の変化を図3.8に示す。SrサイトをBaで置換しても、 T_c はほとんど変わらないことが分かる。+2価のSrを+2価のBaで置換しても、Cuの原子価は変化しないので、 T_c の変化は小さかったものと思われる。 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ のCaサイトを希土類元素では置換できない事、またSrサイトはBaで20%まで置換できて、その時の T_c 変化はほとんどないことが分かった。

以上の事から、シングルTl-O層系超電導物質はCu以外の全ての原子サイトを別の元素によって置換可能である組成的に非常にフレキシブルな超電導物質系であることが分かる。そして、その中で最も高い T_c は120Kであり、それを与える組成は $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (ただし $0 \leq x \leq 0.3$)である事が分かった。

3.4 まとめ

シングルTl-O層系超電導物質全般についての特徴を把握するため、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 及び $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の各サイトの部分置換を行って、結晶構造、 T_c 等の変化を調べた。

(1) $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ のCaサイトはYによって0~100%まで置換することが可能で、その抵抗特性はY置換率が増すにつれて、金属的・非超電導→金属的・超電導→半導体的・超電導→半導体的・非超電導、と連続的に変化してゆくことを明らかにした。

(2) $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ の低温X線回折データのリートベルト解析から、単位格子内でTl原子は理想位置から若干ずれた位置($\delta, 0, 0.5$)に存在していて、そのずれの方向は各単位格子毎にランダムである事を明らかにした。

(3) $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 型の結晶構造を持つ超電導物質の中で最も高い T_c を与える組成は $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.8}\text{Ln}_{0.2})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (ただしLnはPrとCeを除く希土類元素)であって、その

ときの T_c は約105Kであることを明らかにした。

(4) $TlSr_2Ca_2Cu_3O_9$ のTlサイトをPbで順次置換して行くと、Pb置換率ゼロの時の $T_c=90K$ から、置換限界の50%の時の $T_c=120K$ まで、 T_c は単調に増加する事を明らかにした。

(5) $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_9$ のCaサイトを希土類元素では置換できない事、またSrサイトはBaで20%まで置換できて、その時の T_c 変化はほとんどないことを示した。

(6) シングルTl-O層系超電導物質の T_c 値も、 $YBa_2Cu_3O_7$ 系や $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ (MはBa、Sr或いはCa)系と同様に、Cuの原子価によって変化する事を見いだした。

(7) シングルTl-O層系超電導物質はCu以外の全ての原子サイトを別の元素によって置換可能である組成的に非常にフレキシブルな超電導物質系であることを示した。

(8) シングルTl-O層系超電導物質の中で最も高い T_c は120Kであり、それを与える組成は $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{1-x}Ba_x)_2Ca_2Cu_3O_9$ (ただし $0 \leq x \leq 0.3$) である事を明らかにした。

<第3章の参考文献>

- 1) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishimawa, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **26**(1987)L649.
- 2) 十倉好紀：固体物理 第25巻(1990)618.
- 3) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzal, A. Bezinge, T. C. Huang and S. S. Parkin, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988)1127.
- 4) K. Usami, N. Kobayashi and T. Doi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**(1991) L96.
- 5) P. M. Horn, D. T. Keane, G. A. Held, J. L. Jordan-Sweet, D. L. Kaiser, F. Holtzberg and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **59**(1987)2772.
- 6) H. H. Otto, R. Baltrusch and H. -J. Brandt, *Physica C* **215**(1993)205.
- 7) M.A.Subramanian, C.C.Torardi, J.Gopalakrishnan, P.L.Gai, J.C.Calabrese, T.R.Askew, R.B.Flippen, A.W.Sleight, *Science* **24**(1988) 249.

第4章 シングルTl-O層系超電導体の 磁場中における超電導特性

第4章 シングルTl-O層系超電導体の 磁場中における超電導特性

4.1 緒言

液体窒素冷却で動作する高温超電導応用機器の開発の第一ステップは、高い超電導臨界電流密度を持った線材の開発にある。そのために避けて通れない技術的課題として”ピンニング力向上”と、”超電導結晶粒子の超電導的接合性の向上”がある¹⁾。本章では、シングルTl-O層系超電導体へのピンニングセンタ導入について検討を行う。

従来からの金属系超電導体の研究に依れば、超電導体に導入された非超電導部分、例えば非超電導析出物、結晶粒界、空孔、転位、面欠陥等の全てが一応ピンニングセンタになる可能性を持っている²⁾。理想的には、超電導物質のコヒーレンス長と同程度の大きさで、超電導体内部に侵入した量子化磁束線の分布に等しい密度で導入された時、最も効率が良い。酸化物超電導体の場合、外部磁場を1T与えたとき、直径数nmのサイズの非超電導部分を、平均距離は数十～数百nmで導入するのが理想的であろうと考えられる。

YBa₂Cu₃O_{7.8} (以下YBCOと略す) では、SnO₂³⁾、BaSnO₃、BaZrO₃⁴⁾や熔融凝固法によって導入した非超電導物質Y₂BaCuO_x⁵⁾がゼロ磁場から数Tの磁場範囲で有効なピンニングセンタとして働くと報告されている。また、プロトン照射⁶⁾、重イオン照射^{7, 8)}によって導入される欠陥等も有効なピンニングセンタであることが報告されている。(Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} (以下BSCC) においても、(Ca, Sr)₂CuO₃やPt-Sr-O析出物⁹⁾、重イオン照射によって導入される欠陥¹⁰⁻¹²⁾等が、低温領域或いは弱磁場中で有効なピンニングセンタとして働くことが報告されている。しかしながら、BSCC或いはTl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} (以下TBCC) においては、液体窒素で冷却可能な比較的高温領域では1T程度の磁場中の臨界電流密度(J_c)がほぼゼロであり¹⁾、実用上最も重要性が高いと考えられるこの領域で有効なピンニング方法は未だに見つかっていない。

本章では、シングルTl-O層系超電導体に液体窒素で冷却可能な温度領域で有効に働くピンニングセンタを導入することを試みた。まず、YBCOの場合に有

効であった熔融凝固法によってピンニングセンタの導入を試み、次に、組成を変えた数種類の焼結体試料の結晶粒内の臨界電流密度(粒内 J_c)を調べた。その後、シングルTI-O層系超電導体におけるピンニングセンタに関して考察を行う。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の作製方法

図4.1に試料の作製手順を示す。焼結体試料は、第2章と同様の固相反応法によって合成した。熔融凝固体試料は、上記で作製した焼結体試料4gを、同じ組成の超電導体粉末20gとともにアルミナ性ルツボに入れ2重に密封し、液相が生成する960°Cに加熱して30分保持した後、880°Cまで6°C/時間の速度で冷却、その後室温まで炉冷する事によって作製した。凝固後、試料中には多量の非超電導相が存在するため、試料と同一組成の超電導体粉末とともにルツボに入れ蓋をシールした後、880°Cで40時間のアニールを行って超電導相の回復を図った。

4.2.2 試料の評価方法

臨界温度 (T_c) の測定は、1mm x 1mm x 25mmの大きさに試料を切り出し、直流4端子法によって行った。測定電流密度は100mA/cm²、電圧端子間距離は5mmとし、銀ペーストで試料に銀線を付け、400°Cで1時間焼き付けることで接触抵抗を低減した。また、試料中の結晶相の同定は、通常のX線回折 ($\theta - 2\theta$ スキャン) によった。試料の組織観察及び結晶粒径は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって行った。組成はICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer) 法及びSEMに付属のEDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) 装置によって決定した。

結晶粒内の臨界電流密度 (粒内 J_c) は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて評価した。測定により得られた磁化-ヒステリシス曲線より、ビーン・ロンドンモデルに従い、以下の式¹³⁾で算出した。

$$\Delta M = J_c \cdot d / 30 \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

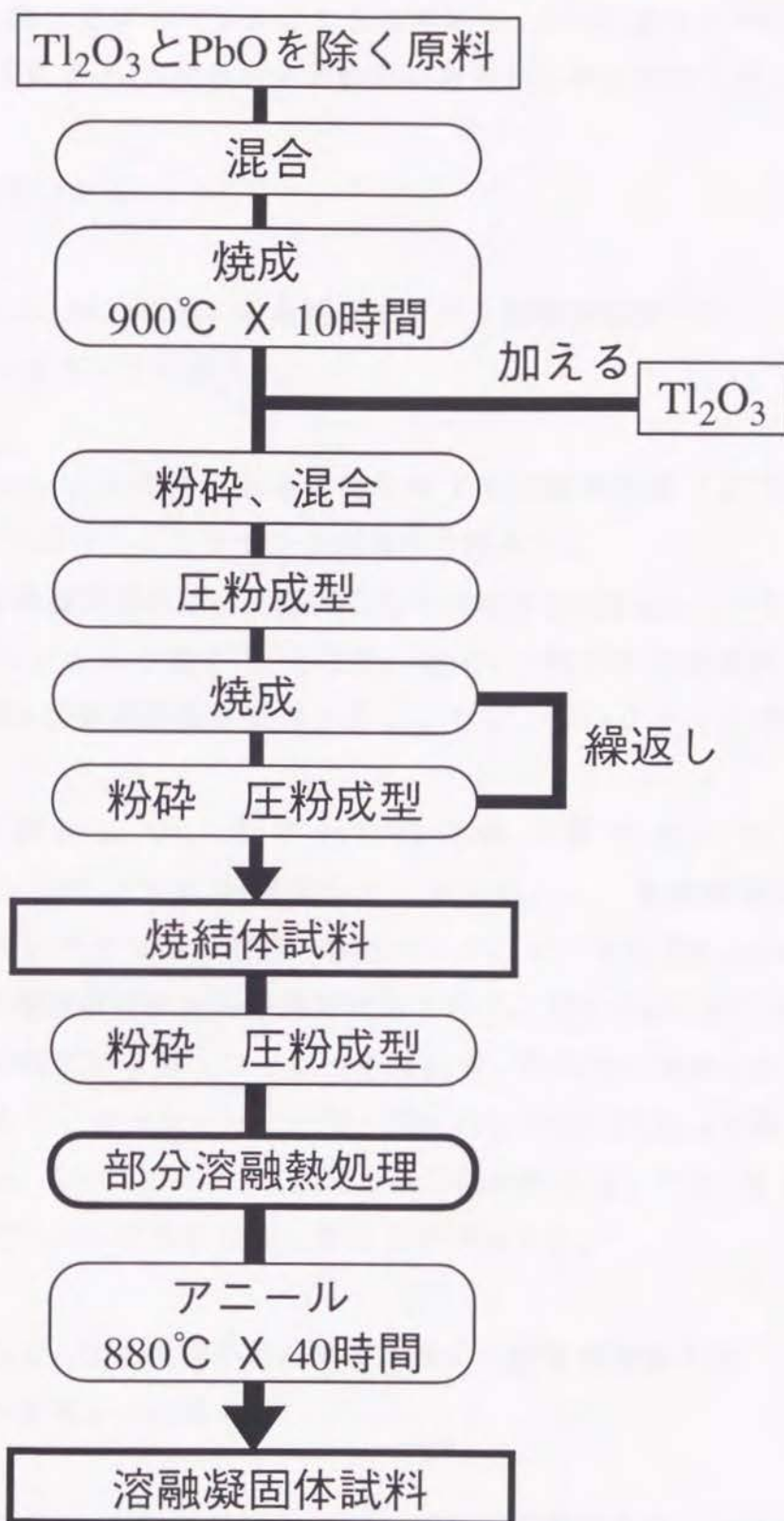


図4.1 溶融凝固試料の作製手順

ここで、 ΔM は磁化ヒステリシスの大きさであり、 d は電流ループの平均の大きさである。本研究では d は結晶の平均粒径に等しいものと仮定した。

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 $TlSr_2CaCu_2O_7$ と同種の結晶構造を有する超電導物質へのピンニングセンタの導入

まず、 $TlSr_2CaCu_2O_7$ と同種の結晶構造を有する超電導物質（以下総称してTl-1212と呼ぶ）へのピンニングセンタの導入を試みた。

YBCOでは、溶融凝固法によって導入した非超電導相 Y_2BaCuO_x が非常に有効なピンニングセンタとして働く⁴⁾。そこで、YBCOと類似の結晶構造を有するTl-1212に、同様の溶融凝固法を適用することでピンニングセンタの導入を試みた。

第2章での検討より、まずTl-1212の中で最も高い T_c の組成 $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})_1Sr_2(Ca_{0.8}Y_{0.2})Cu_2O_7$ を選択した。図4.2(a)に、溶融凝固体試料の77Kにおける磁化ヒステリシス曲線（B-Hカーブ）を、また図4.2(b)には比較のため、TBCCの溶融凝固体試料の測定結果を示す。図4.2(a)において、 ΔM は77K、1Tの磁場中に於いてもゼロとなっておらず、試料中に有効なピンニングセンタが存在することが分かった。一方、図4.2(b)では0.5T以上の磁場中での ΔM はゼロ、即ち J_c はゼロであり、TBCC溶融凝固体試料では、77K、0.5T以上の磁場中で有効なピンニング力が存在しないことが分かる。

4.3.2 $TlSr_2Ca_2Cu_3O_9$ と同種の結晶構造を有する超電導物質へのピンニングセンタの導入

次に、 $TlSr_2Ca_2Cu_3O_9$ と同種の結晶構造を有する超電導物質（以下総称してTl-1223と呼ぶ）へのピンニングセンタの導入を試みた。第3章の検討を基に、Tl-1223の組成としては、最も高い T_c を与える $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{1-x}Ba_x)_2Ca_2Cu_3O_9$ を選択し、複数のBa置換率について試料合成を試みたが、置換率20%の組成が

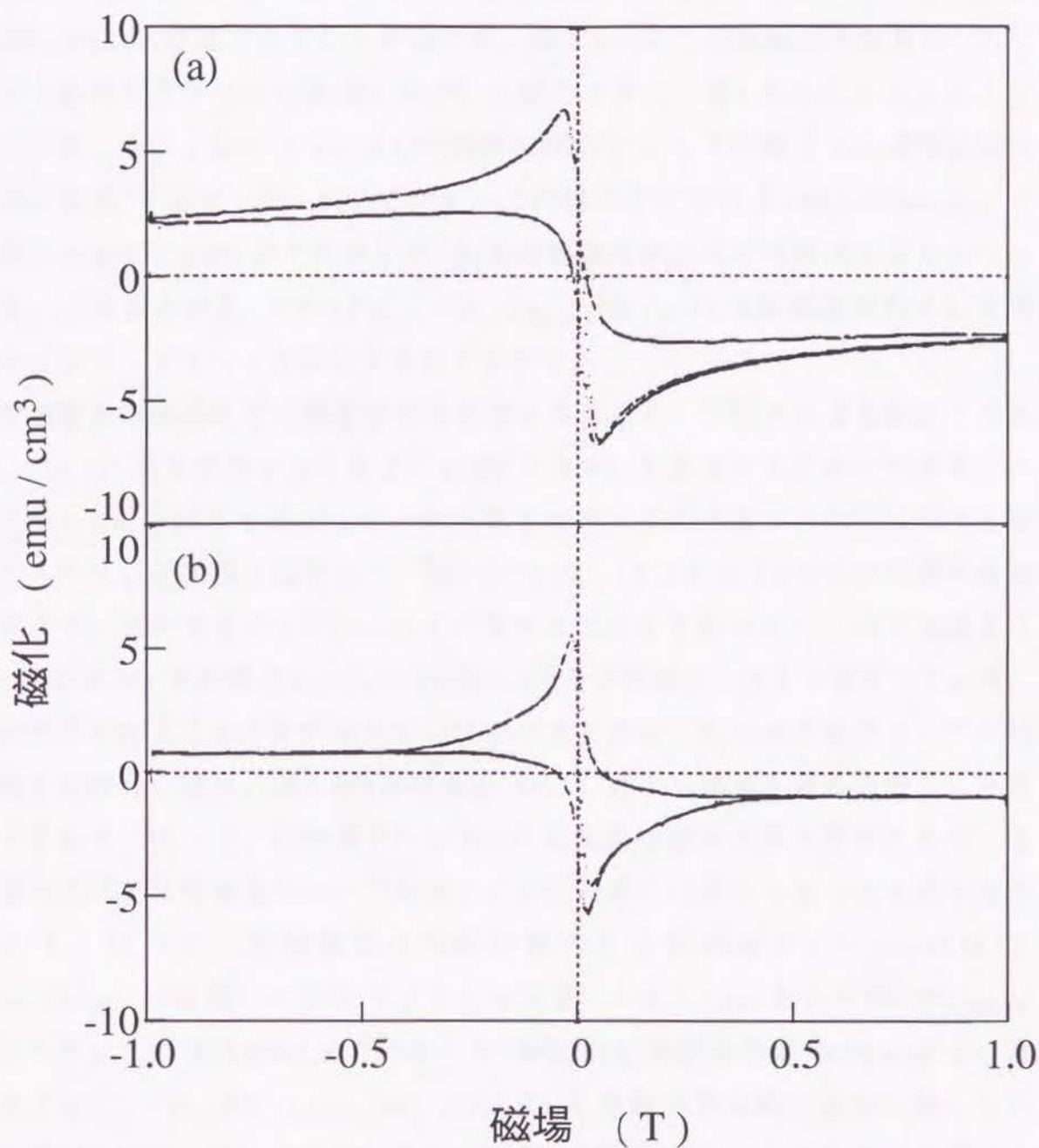


図4.2 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{Cu}_2\text{O}_7$ の溶融凝固体(a)、及びTl-2223溶融凝固体(b)の77Kにおける磁化ヒステリシス曲線

最も熔融凝固体を作製しやすかったので、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ を採用した。

図4.3、図4.4に熔融凝固体試料の電気抵抗及び帯磁率の温度変化を示す。試料の T_c は120K程度であることが分かる。図4.5(a)に、熔融凝固体試料の77Kにおける磁化ヒステリシス曲線を示す。比較のために、図4.5(b)にはピンニング力が非常に強いと云われているYBCOのQMG法によって作製された熔融凝固体試料の結果⁴⁾を示す。図4.5(a)で77K、1Tの磁場中に於ける ΔM は $58\text{emu}/\text{cm}^3$ と非常に大きく、QMG法で作製したYBCO熔融凝固体とほぼ同程度の値となっている。このことから、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 熔融凝固体試料中にも有効なピンニングセンタが存在することが分かる。

熔融凝固体試料中での超電導電流の流れる電流ループの大きさを決定できれば、(4.1)式を使用することで、 ΔM から粒内 J_c を計算することが出来る。そこで図4.5(a)の試料を研磨して、試料厚さを削って行きながら77Kにおける磁化ヒステリシス曲線を測定した。図4.6に77K、1Tにおける ΔM の試料厚さ依存性を示す。試料厚さが0.025cm以上の測定点は原点を通らない1本の直線上に乗っているが、試料厚さ0.012cmの時の ΔM はその直線から大きくはずれている。試料厚さを変えても J_c は変わらないはずであるから、試料中の電流ループが試料厚さに等しい限り、図4.6の測定点は(4.1)式より原点を通る直線上にあるはずである。従って、試料厚さ0.012cmの測定点は原点を通る直線にあり、2直線の交点で超電導電流ループの大きさが試料厚さに等しくなったものと考えられる。従って、熔融凝固体試料の粒内 J_c は試料厚さ0.012cmの時の $\Delta M=26\text{emu}/\text{cm}^3$ を用いて計算することができ、77K、1Tにおいて $60,000\text{A}/\text{cm}^2$ であった。この値はQMG法で作製したYBCO熔融凝固体の $43,000\text{A}/\text{cm}^2$ より高い値であり、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 熔融凝固体試料が非常に高いピンニング力を有していることが分かる。図4.7に厚さ0.012cmとした試料の種々の温度における磁化ヒステリシス曲線を示す。低温になるに従って、 ΔM は大きくなっていることが分かる。また磁化ヒステリシス曲線から(4.1)式を用いて計算した熔融凝固体試料の磁場中の J_c の値を図4.8に示す。試料温度5Kにおいて J_c は何れの磁場下でも $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の非常に高い値となっている。60K以下の温度に於いては5Tの磁場下においても J_c は $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の高い値となって

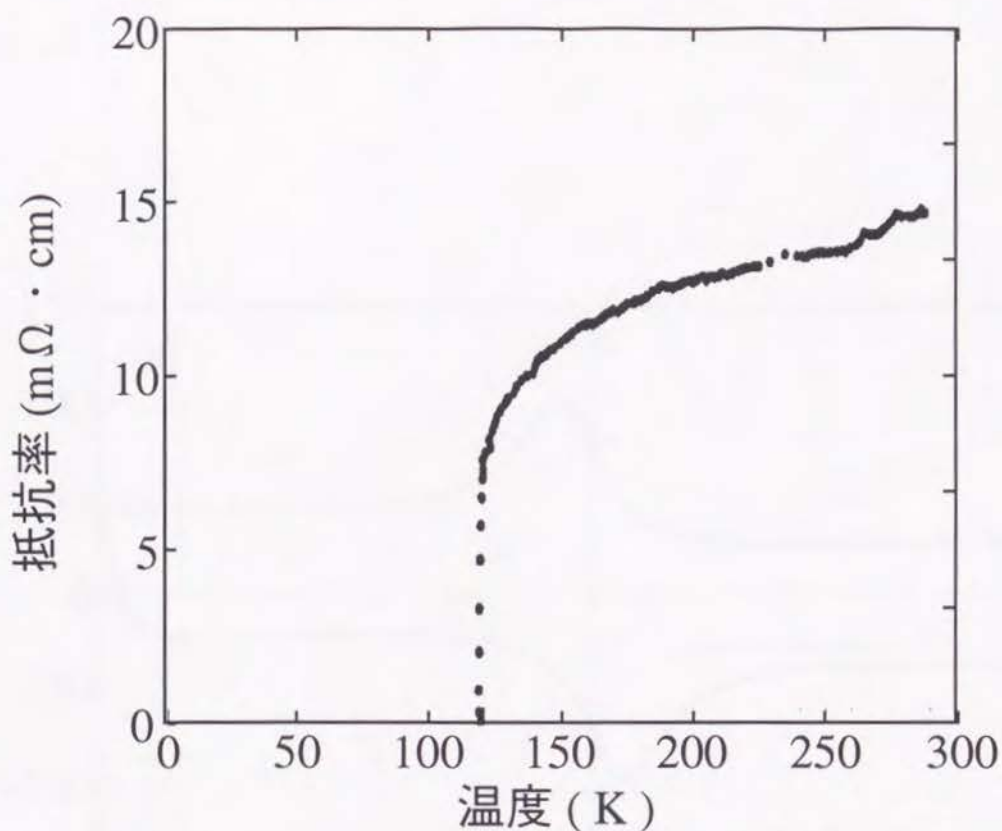


図4.3 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 溶融凝固試料の電気抵抗の温度依存性

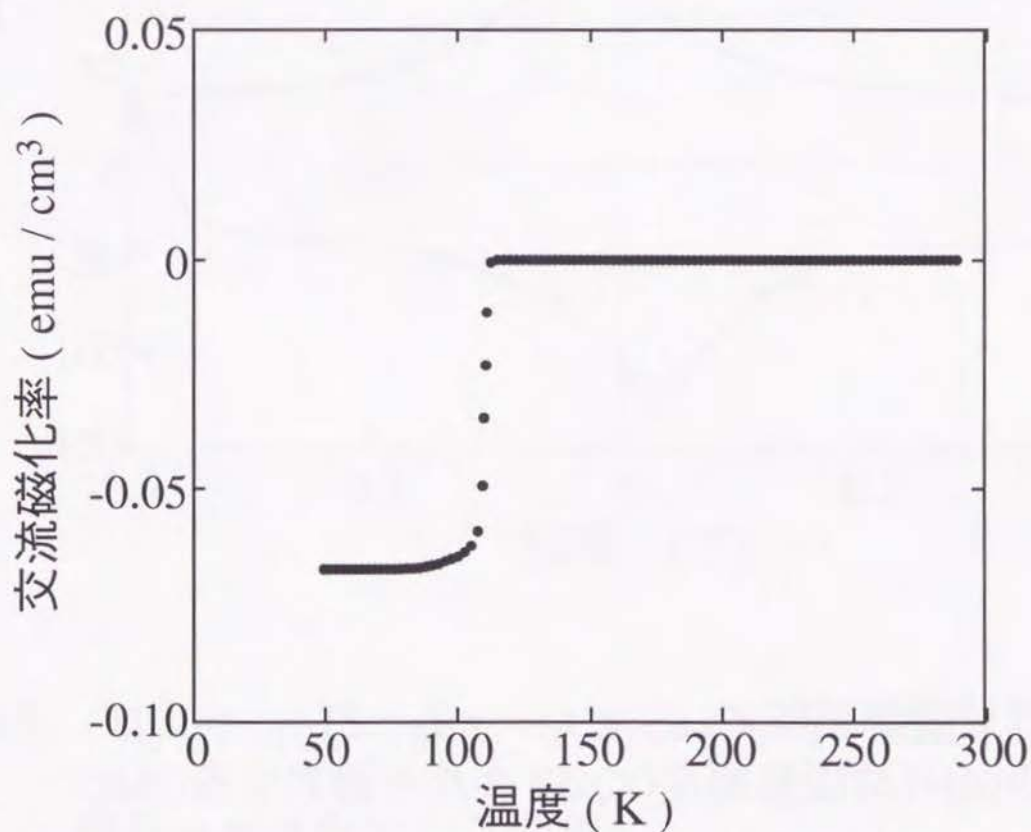


図4.4 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 溶融凝固試料の磁化率の温度依存性

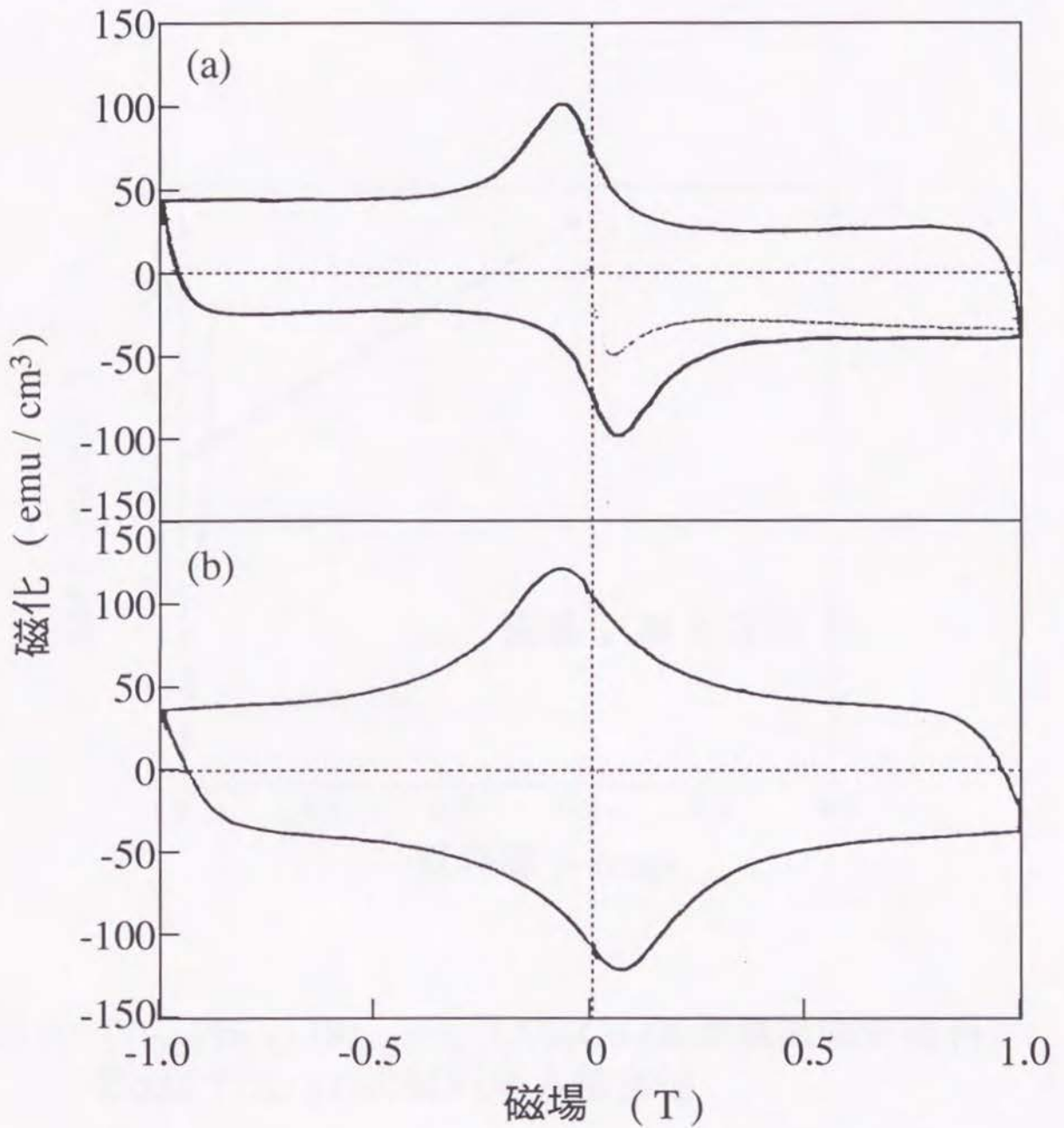


図4.5 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 溶融凝固試料(a)と QMG法で作製された YBCO 溶融凝固試料(b)の 磁化-ヒステリシス曲線

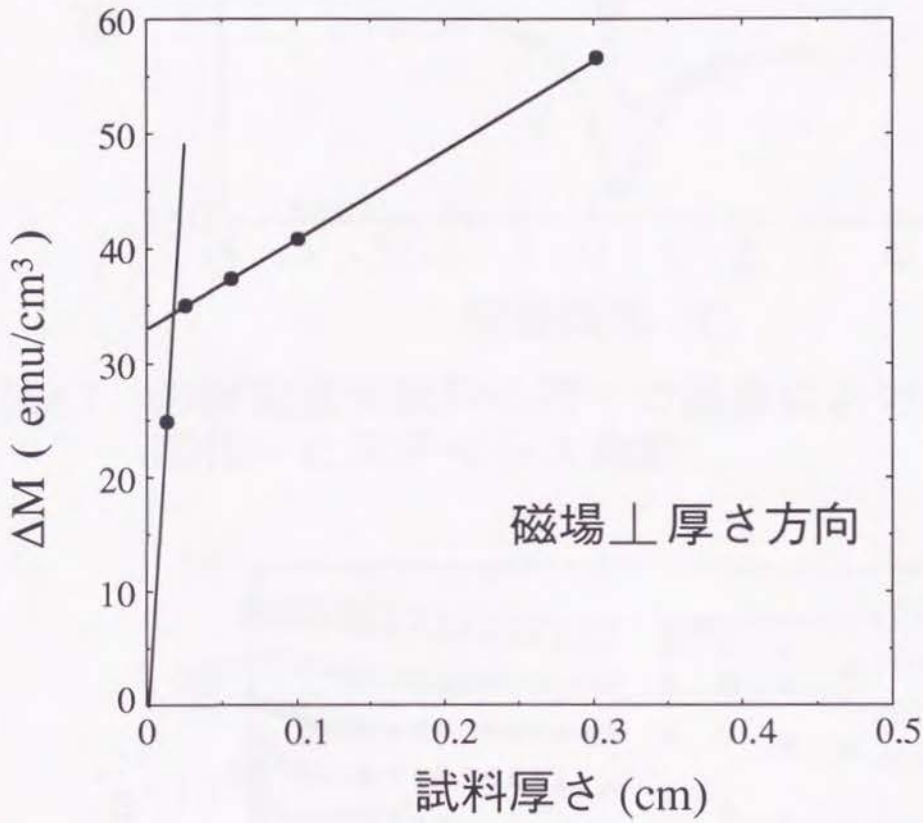


図4.6 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 溶融凝固体試料の $\Delta M(77\text{K}, 1\text{T})$ の試料厚さ依存性

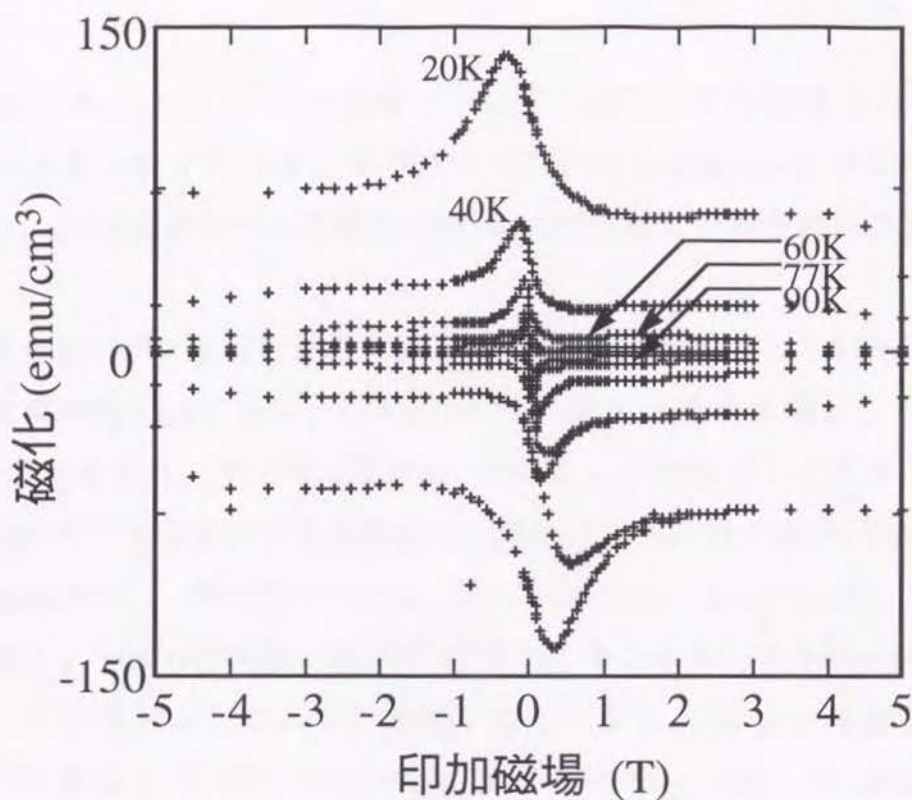


図4.7 溶融凝固体試料の種々の温度における磁化—ヒステリシス曲線

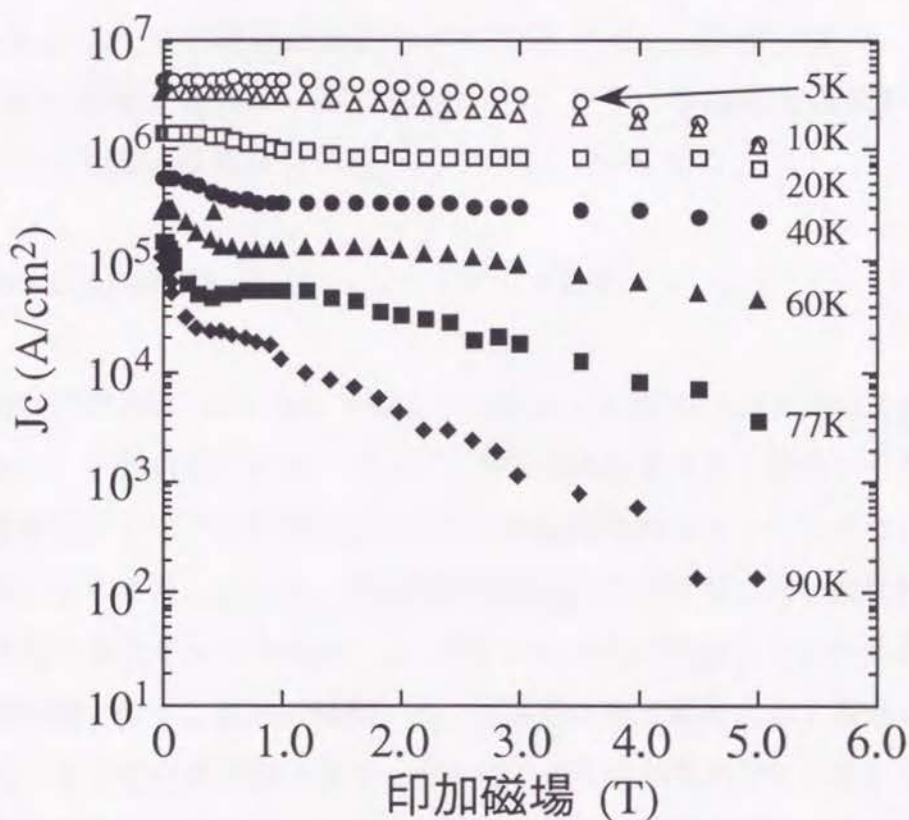


図4.8 磁化—ヒステリシス曲線から求めた種々の温度における溶融凝固体試料の J_c の磁場依存性

いる。77Kにおける J_c はゼロ磁場で $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、1Tの磁場下においても $6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ と高い値であるが、磁場が5Tの場合 $3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ とかなり低い値になっている。試料温度が90Kの場合は磁場が1Tを越えてからの J_c の低下は急激である。

熔融凝固体試料のX線回折結果を図4.9、試料断面を研磨してSEMによる観察を行った結果を図4.10に示す。図4.9から試料中には超電導相としてTl-1223相とTl-1212相が含まれ、その他に BaPbO_3 が存在していることが分かる。図4.10において、EDXによる組成分析結果から、灰色の部分はTl-1223相とTl-1212相、白い部分は BaPbO_3 、黒い部分は $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ と $(\text{Ca}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38}$ とからなると推測出来た。YBCOの場合、凝固体試料中に導入された Y_2BaCuO 相が非常に有効なピンニングセンタであると報告されている⁴⁾。しかし、本研究の熔融凝固体試料の場合、これらの非超電導相 BaPbO_3 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38}$ の粒径は数 μm から数十 μm であり、これらがピンニングセンタとしての主役を演じていると考えるには少し大きすぎると考えられ、ピンニングセンタとしての役割を担うものとしては別のものを考える必要がある。また、SEM観察結果より求めた超電導結晶の平均粒径は100 μm 程度であり、超電導結晶の平均粒径が超電導電流ループに等しいことから、熔融凝固体試料において超電導電流ループ径は結晶粒径に等しかったことが分かる。

4.3.3 種々の焼結体試料の磁化ヒステリシス測定

熔融凝固体試料の77K、1Tにおける磁化ヒステリシス及び J_c はYBCOのそれと同等かそれ以上であり、試料内部には強いピンニング力が存在することが分かった。しかしながら、熔融凝固によって試料中に導入された非超電導相はピンニングセンタと考えるには粒径が大きすぎた。そこで、非超電導相がほとんど存在しない焼結体試料を作製し、その磁化ヒステリシスを測定した。図4.11に測定に使用した焼結体試料の粉末X線回折測定結果を示す。何れの試料でも、回折線は全て単相として同定され、非超電導相は存在しないことが確認できた。図4.12に焼結体試料の77Kにおける磁化ヒステリシス曲線を示す。Ba置換の有無、Tl-1212及びTl-1223の結晶構造の違いによらず、何れの試料においても77K、1Tにおける ΔM はゼロではないことが分かる。SEM観察

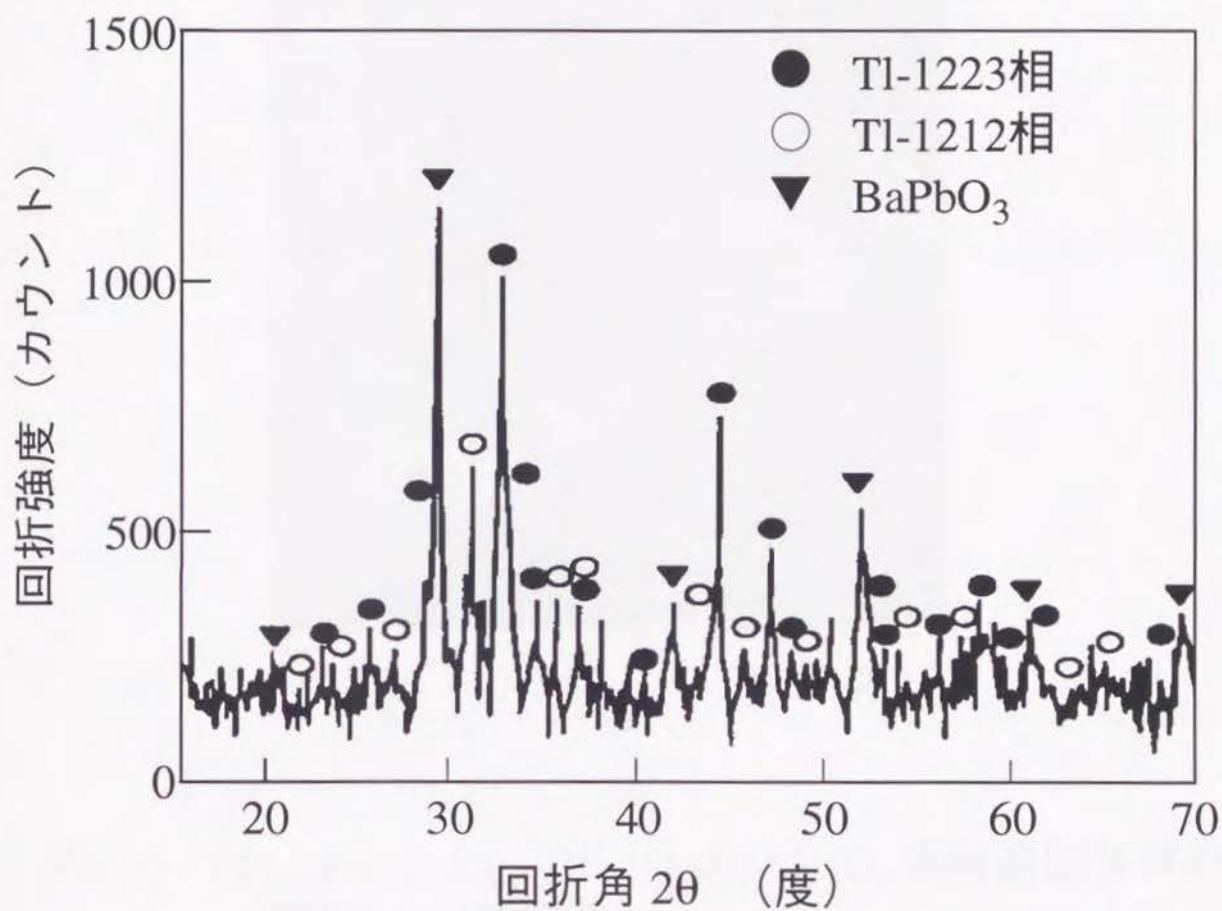


図4.9 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 溶融凝固体試料のX線回折測定結果



20 μ m

図4.10 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 溶融凝固体試料の断面SEM観察像

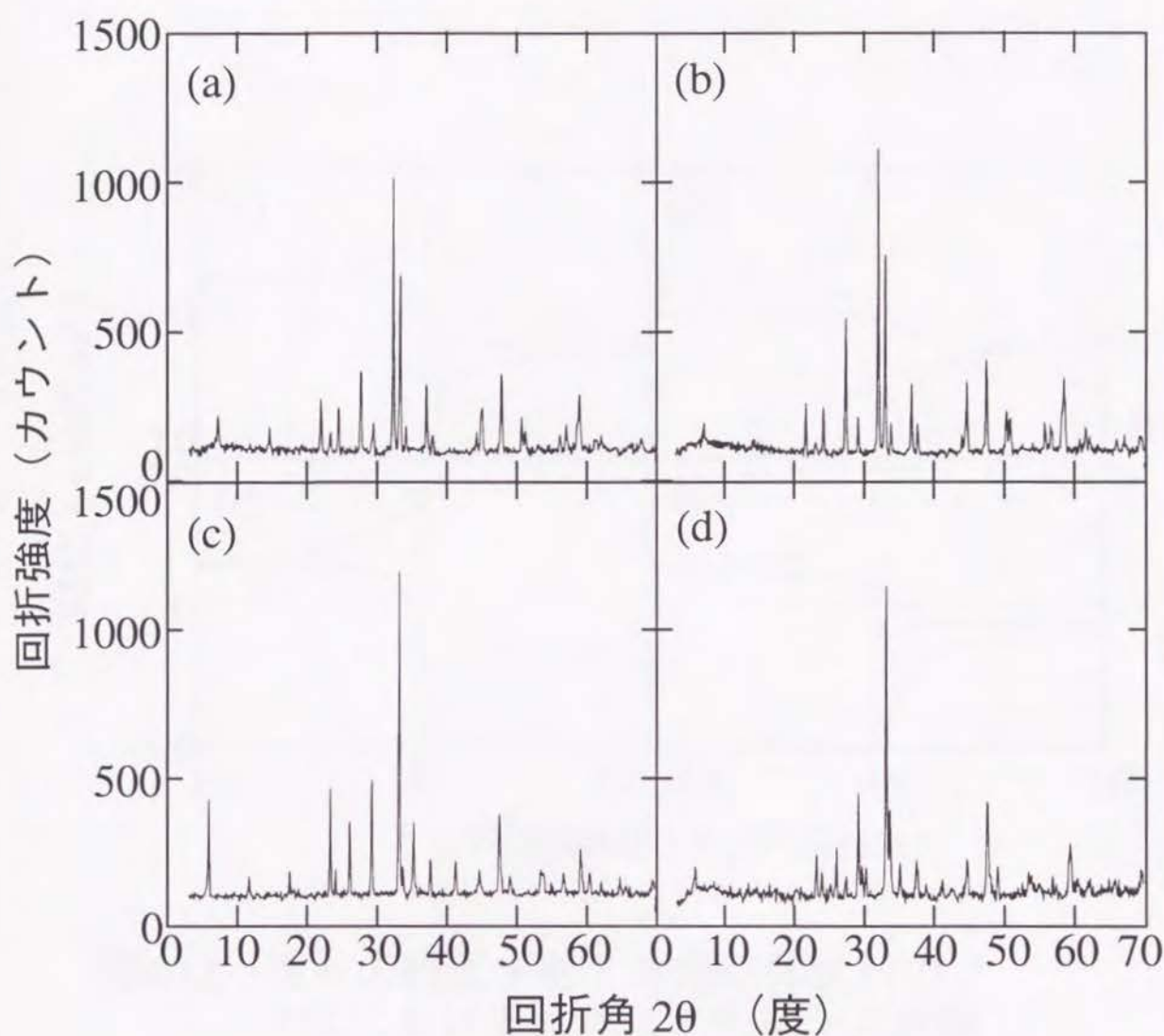


図4.11 Tl-1212及びTl-1223焼結体試料
のX線回折測定結果

- (a) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$,
- (b) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$,
- (c) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$,
- (d) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$.

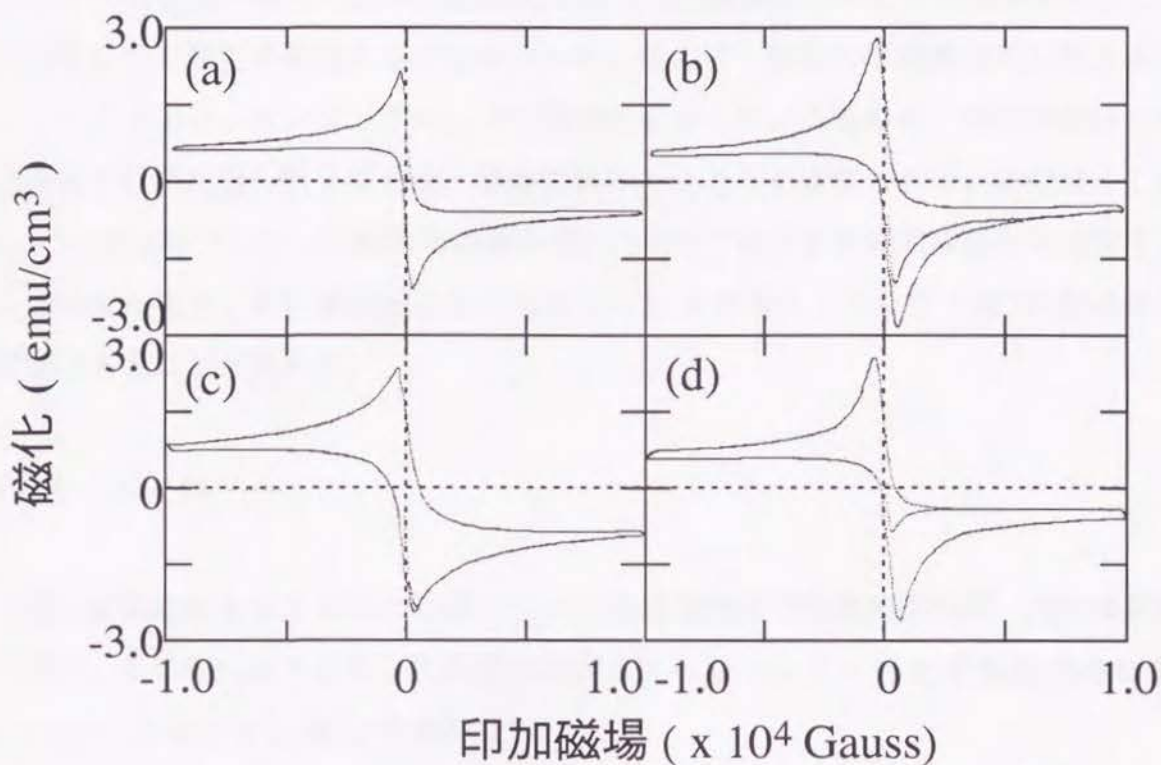


図4.12 種々の組成を有する焼結体試料の
 77Kにおける磁化ヒステリシス曲線
 (a) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$,
 (b) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$,
 (c) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$,
 (d) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$.

によって結晶の平均粒径を調べたところ、Ba置換した試料では約 $8\mu\text{m}$ 、Ba置換していない試料では約 $3\mu\text{m}$ であった。これらの結晶粒径を超電導電流ループの大きさであるとして(4.1)式より J_c を計算すると、(a)~(d)何れの試料の場合も77K、1Tにおける J_c は 10^4A/cm^2 以上であった。このことから、Ba置換の有無に拘わらず、Tl-1212或いはTl-1223の結晶構造を有する超電導物質による焼結体試料中には有効なピンニング力が存在することが分かる。そして、試料に非超電導相は導入されていないことより、ピンニングセンタの役割を果たしているものは、試料作製時に自然に導入される欠陥、例えば転位、積層欠陥等であろうと推察される。この様なことから、Tl-1212或いはTl-1223超電導物質を用いて77Kで使用する超電導線材を作製することを考えた場合、特に意図的にピンニングセンタを導入しなくても数Tの磁場発生が可能であることが分かる。

4.4 まとめ

幾つかの組成を有するTl-1212及びTl-1223超電導物質の溶融凝固試料、焼結体試料を作製し、その磁化ヒステリシス曲線の測定を行ってシングルTl-O層系超電導物質のピンニングセンタに関して検討した。

(1) $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 溶融凝固試料の J_c は、温度5Kにおいては何れの磁場下でも 10^6A/cm^2 以上と非常に高い値であった。また、77Kにおいてはゼロ磁場で $2 \times 10^5\text{A/cm}^2$ 、1Tの磁場下においても $6 \times 10^4\text{A/cm}^2$ と高いピンニング力を持つとされるQMG法で作製したYBCO試料と同等以上の高い値であった。

(2) 溶融凝固体試料において、超電導電流が流れるループの径は試料厚さではなく、超電導結晶の粒径に等しいことが分かった。

(3) 組成の異なるTl-1212或いはTl-1223の焼結体試料において、試料中には非超電導相が存在しないにも拘わらず77K、1Tにおける J_c は 10^4A/cm^2 を越えており、焼結体試料中には有効なピンニング力が存在することが分かった。

(4) Tl-1212或いはTl-1223の結晶構造を有する超電導物質による試料中には、試料の作製方法に拘わらず、有効なピンニング力が存在することが分かった。そして、ピンニングセンタの役割を果たしているものは、試料作製時に自然に導入される欠陥、

例えば転位、積層欠陥等であろうと推察される。

(5) Tl-1212或いはTl-1223超電導物質を用いて77Kで使用する超電導線材を作製し、数Tの磁場を発生させることを考えた場合、特に意図的なピンニングセンタ導入の必要がないことが分かった。

<第4章の参考文献>

- 1) 熊倉浩明、前田弘：応用物理 第62巻(1993)455.
- 2) A. C. ローズ-インネス、E. H. ロディリック著：超電導入門、産業図書株式会社、1978年.
- 3) K. Osamura, N. Matsukura, Y. Kusumoto, S. Ochiai, B. Ni and T. Matsushita, Jpn. J. Appl. Phys. **29**(1990)L1621.
- 4) K. Osamura T. Kizu and T. Oku, Physica C **226**(1994)113.
- 5) M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto and H. Hamada, Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989)L399.
- 6) L. Civale, M. W. McEfresh, A. D. Marwick, F. Horzbelg, C. Field, J. R. Thompson and D. K. Christen, Phys. Rev. B **43**(1991)13732.
- 7) M. Konczykowski, E. Rullier-Albenque, E. R. Yacoby, A. Shauiov, Y. Yeshurun and P. Lejay, Phys. Rev. B **44**(1991)7167.
- 8) L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem and F. Horzbelg, C. Field, Phys. Rev. Lett. **29**(1991)143.
- 9) T. Umemura, K. Egi, M. Wakata, and S. Utsunomiya, Physica C **185-189**(1991)2219.
- 10) A. Gupta, P. Esquinazi, H. F. Braum, H. W. Neumller, G. Ries, W. Schmidt and W. Gerhuser, Physica C **170**(1990)95.
- 11) W. Gerhuser, G. Ries, H. W. Neumller, W. Schmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ischenko and S. Klaumnzer, Phys. Rev. Lett. **68**(1992)879.
- 12) J. R. Thompson, Y. R. Sun, H. R. Kerchner, D. K. Christen, B. C. Sales, C. Chakoumakos, A. D. Manwick, L. Civale and J. O. Thomson, Appl. Phys. Lett. **60**(1992)2306.
- 13) H. Kumakura, K. Togano, E. Yanagisawa, J.Kase and H.Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **29**(1990)L1652.

第5章 シングルTl-O層系超電導物質 の不可逆磁場

第5章 シングルTl-O層系超電導物質の不可逆磁場

5.1 緒言

第4章で、シングルTl-O層系超電導体の77K、ITにおけるピンニング力は $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ （以下BSCCと略す）や $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ （以下TBCC）に比較して非常に大きく、結晶粒内を流れうる超電導電流の大きさ（以下粒内 J_c と略す）は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （以下YBCO）と同等かそれ以上であることを示した。しかしながら、その差は超電導体に導入されたピンニングセンタの差によると考えるには、少し難があった。

高温超電導体を磁場中に置いたときの奇妙な振る舞いは、非常に早い時期から指摘されてきた。試料の温度を変化させながら磁化を測定したとき、超電導転移温度（ T_c ）からある温度（不可逆温度： T^* ）まで広い範囲で磁場履歴を示さない領域（可逆領域）が存在すること¹⁾、磁場中で電気抵抗を測定すると磁場の増加と共に超電導転移がブロードになること^{2,3)}、 $T^* < T < T_c$ の可逆領域では電気抵抗の発生が磁場と電流のなす角度に依存しないこと^{4,5)}（ローレンツ力に無関係であるということ）等の実験結果は従来の超電導体には見られなかった新しい現象であった。これらの現象は超電導体に侵入した量子化磁束線の振る舞いに基づく現象であり、高温超電導体のピンニングの問題が臨界電流密度（ J_c ）とは別の形で現われたものである。それゆえ多くの研究者の関心を集め、様々なモデルのもとでこれらの奇妙な現象の説明が試みられてきた。フラックスクリープ⁶⁾、フラックスフロー⁷⁾、巨大磁束クリープ^{8,9)}等は従来超電導体で使われてきたピンニング理論の延長上にあるモデルである。また、従来の金属系超電導体が研究対象としていた温度領域は主に4.2Kと極低温だが、高温超電導体がターゲットとする液体窒素温度領域はそれに比べて非常に高い温度であり、従って、従来は考慮の対象とならなかった熱的な励起を重視し、磁束グラスモデル¹⁰⁾が提案されている。また、高温超電導物質のコヒーレンス長は金属系超電導物質に比べて2桁程度も短く、またその異方性が数十～数百倍と非常に大きく、2次元性の強い電子構造をしている¹¹⁾。これらの要因を考慮に入れて、従来の金属系超電導体では考慮されていなかった量子化磁束線そのものが従来の超電導体で考えられていたものと異なって、c軸方向に弱く結合したパンケー

キ状の磁束線構造を取っているとするモデルも提案されている^{12, 13)}。もし、量子化磁束線が状態変化を起こしていれば、超電導体のピンニング力を決定付ける要因は、ピンニングセンタのみではなく、量子化磁束線の構造そのものが非常に大きな役割を果たしている可能性があり、その説明は応用上の観点からも非常に重要である。

本章ではまず、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単結晶を作製し、その不可逆磁場（可逆領域と不可逆領域の境界を与える磁場、不可逆磁場以上の磁場が印加されるとその超電導体の電気抵抗はゼロでなくなる）の温度依存性を調べた。また比較のため、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶試料の不可逆磁場も併せて測定した。その後、不可逆磁場に及ぼす因子を調べるため、元素置換によってキャリア濃度を変化させた $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ($x=0, 0.5$) と $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)_1\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-z}\text{Y}_z)_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($x=0.3, 0.5, z=0.2$) の焼結体試料、及び窒素アニールによってキャリア濃度を減少させた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶試料を用いた測定を行った。

その後、種々の超電導物質の不可逆磁場の温度依存性を比較検討し、高温超電導体のピンニング力に及ぼすピンニングセンタ以外の因子について考察を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 試料の作製方法

単結晶の合成はフラックス法を用いた。原料は Tl_2O_3 、 PbO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 、 CuO を使用し、金属元素のモル比が $\text{Tl}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu} = 3.5:0.5:1.6:0.4:2.0:6.0$ となるように混合した。 Tl_2O_3 と CuO を過剰に加えることによって多量のフラックスを生成させた。この粉末をアルミナ性ルツボに入れ、2重に密封した後、 940°C まで5時間で昇温し、1時間保持後、90時間掛けて 850°C まで徐冷して単結晶を成長させた。その後、単結晶試料は 600°C で50時間、酸素中でアニールした。

焼結体試料は、第2章と同様の固相反応法によって合成した。キャリア量の

調節は、3価のTlを4価のPbで、また2価のCaを3価のYで置換することによって行なった。

5.2.2 不可逆磁場の測定方法

不可逆磁場の測定は、SQUID磁束計を用いて行なった。試料を10Kに冷却し、所定の磁場を印加して、超電導が破れる150Kまで昇温しながら磁化を測定する。試料温度が150Kに達したら次は磁場を印加したまま、磁化を測定しながら試料を冷却して行く。昇温時と降温時の磁化曲線がずれ始める温度を不可逆温度として記録し、種々の磁場に対してこの不可逆温度を測定して不可逆曲線を得、これより不可逆磁場を求めた。磁化曲線のずれの定義は、ビーンモデルによって磁化を J_c に換算した値¹⁴⁾が $100\text{A}/\text{cm}^2$ となる磁化をもってクライテリオンとした。

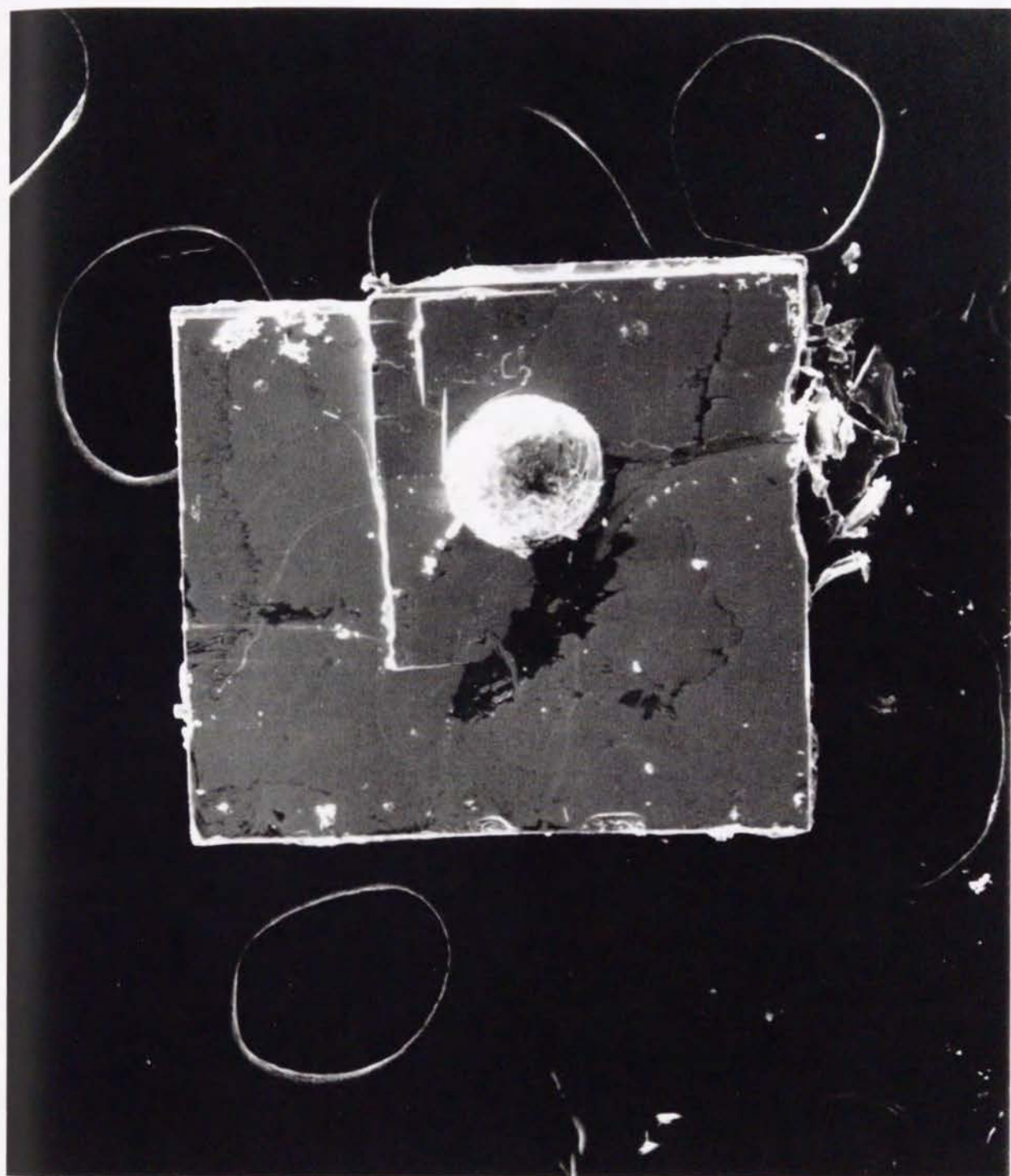
5.3 実験結果

5.3.1 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単結晶の不可逆磁場

測定に用いた単結晶試料の外観を、図5.1に示す。厚さ0.06mm、0.5mm X 0.5mmの板状の単結晶が得られていることが分かる。板状結晶の上のドーム状のものはTlとCuが過剰なフラックスの残留物である。本単結晶試料は、数枚の板状の結晶が積層したものであり、また細かな非超電導相が表面に付着しており、厳密な意味では単結晶となっていない。しかし、本章での不可逆磁場の測定を行う限りにおいては、十分であると考ええる。EDXによる組成分析結果は $\text{Tl}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu} = 0.6:0.5:1.4:0.5:2.1:3.0$ であり、意図した組成の単結晶が得られたものと考えられる。

図5.2に、印加磁場10 Gaussで測定した単結晶試料の磁化の温度依存性を示す。113K以上の温度では磁化はゼロであり、112.5K以下の温度で磁化はマイナスの値となった。本試料の T_c は112.5Kである。 T_c 以下の温度で、超電導転移はシャープであり、良質の単結晶試料が得られていると考えられる。

図5.3にSQUIDによる直流磁化測定から求めた不可逆磁場の温度依存性を示



0.2 mm

図5.1 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単結晶試料の外観写真

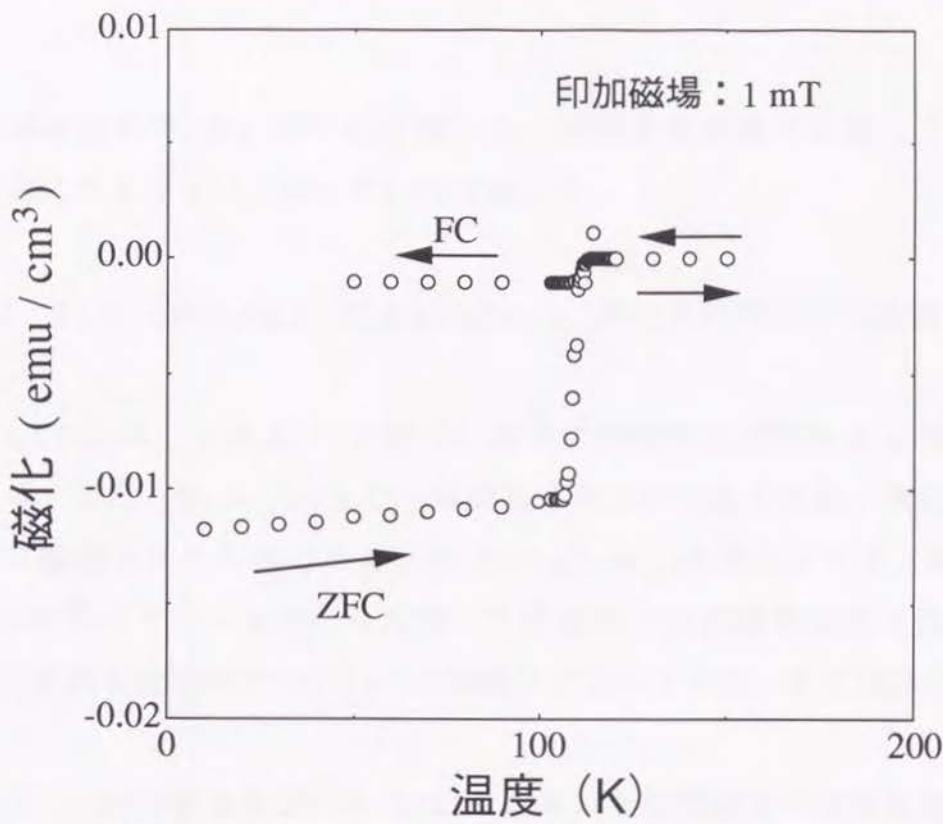


図5.2 印加磁場を10 Gaussとした時の $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単結晶試料の磁化の温度依存性

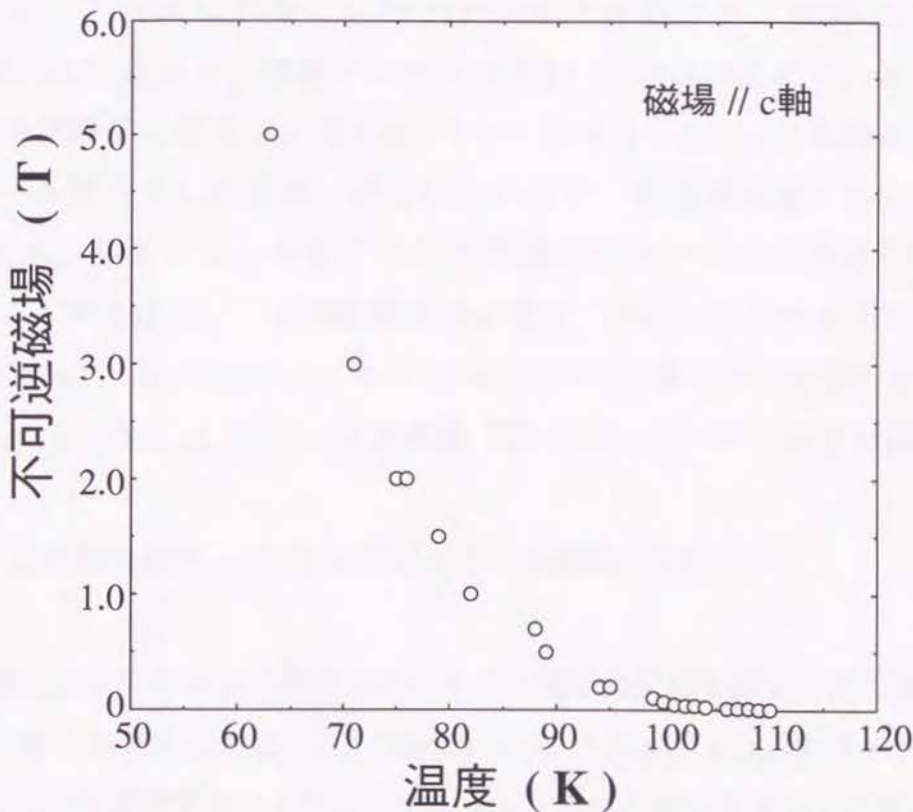


図5.3 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単結晶試料の不可逆磁場の温度依存性

す。磁場は試料のc軸に平行に印加した。試料温度の低下に従って、不可逆磁場は急速に大きくなり、77Kで1.5Tであった。

5.3.2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶試料の不可逆磁場

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶 (Tl-2212) は日立研究所の添田氏より提供されたものである。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶は日立化成株式会社、茨城研究所の立木氏より提供されたものである。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶はまず、酸素中で700℃ x 100時間のアニールを行った後、1回目の不可逆磁場測定を行った。その後、同じ試料を窒素中で700℃ x 100時間のアニールを行って2回目の測定を行った。

図5.4にTl-2212単結晶及びBi-2212単結晶の不可逆磁場の温度依存性を示す。磁場は結晶のc軸に平行に印加した。◇印はTl-2212 ($T_c=105\text{K}$)、□印は酸素アニール後のBi-2212 ($T_c=82\text{K}$)、■黒丸は窒素アニール後のBi-2212 ($T_c=90\text{K}$)の測定結果である。何れの場合も、温度の低下に従って不可逆磁場はゆっくりと増加してゆく。Tl-2212は60K付近から、酸素アニール後のBi-2212は40K付近から、窒素アニール後のBi-2212は30K以下の温度で急激に不可逆磁場が増加し始める。図5.4のスケールでは、Bi-2212単結晶の不可逆磁場のアニール雰囲気による違いが見にくいので、低磁場領域を拡大したものを図5.5に示す。酸素アニール後の不可逆磁場が窒素アニール後の不可逆磁場より大きいことが分かる。液体窒素の沸点温度 (77K) における不可逆磁場は、Tl-2212で70mT、Bi-2212ではどちらも5mT以下と非常に小さな値となっており、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単結晶 (TPBS-1223) の1.5Tと対照的である。

5.3.3 元素置換を行った焼結体試料の不可逆磁場の変化

元素置換によってキャリア濃度を変化させた焼結体試料を用いて不可逆磁場の測定を行った。第3章で示したように、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ のTlサイトをPbで、またCaサイトをYで置換することによってキャリア濃度を減少させることが出来る。

まず、 $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ($x=0, 0.5$) 焼結体試料の不可逆磁場

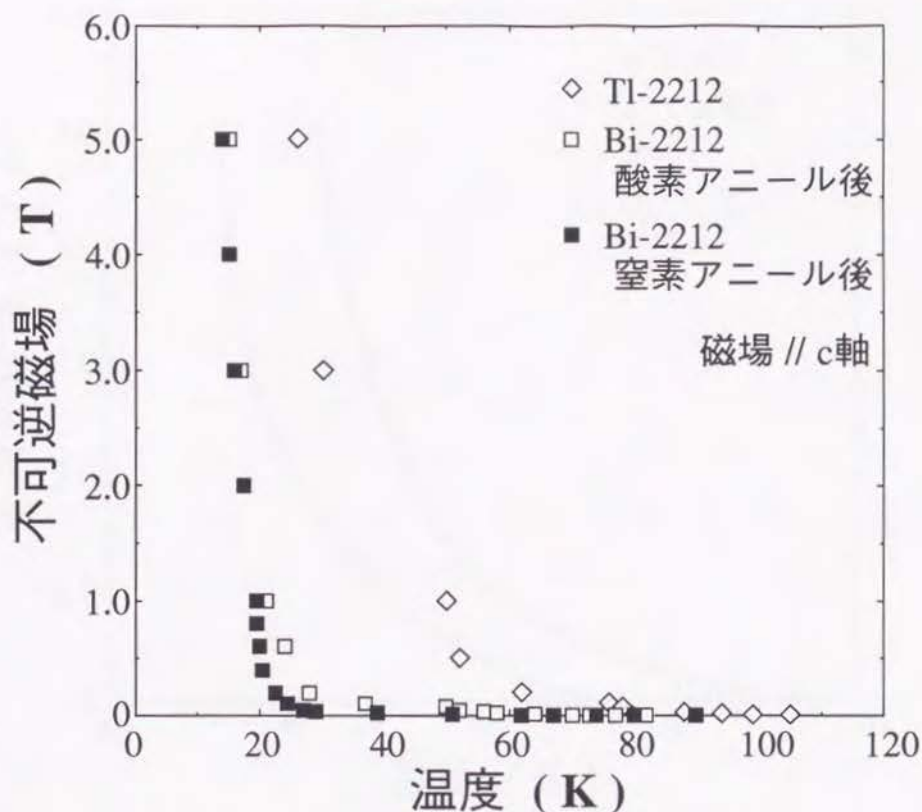


図5.4 $\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 及び $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶試料の不可逆磁場の温度依存性

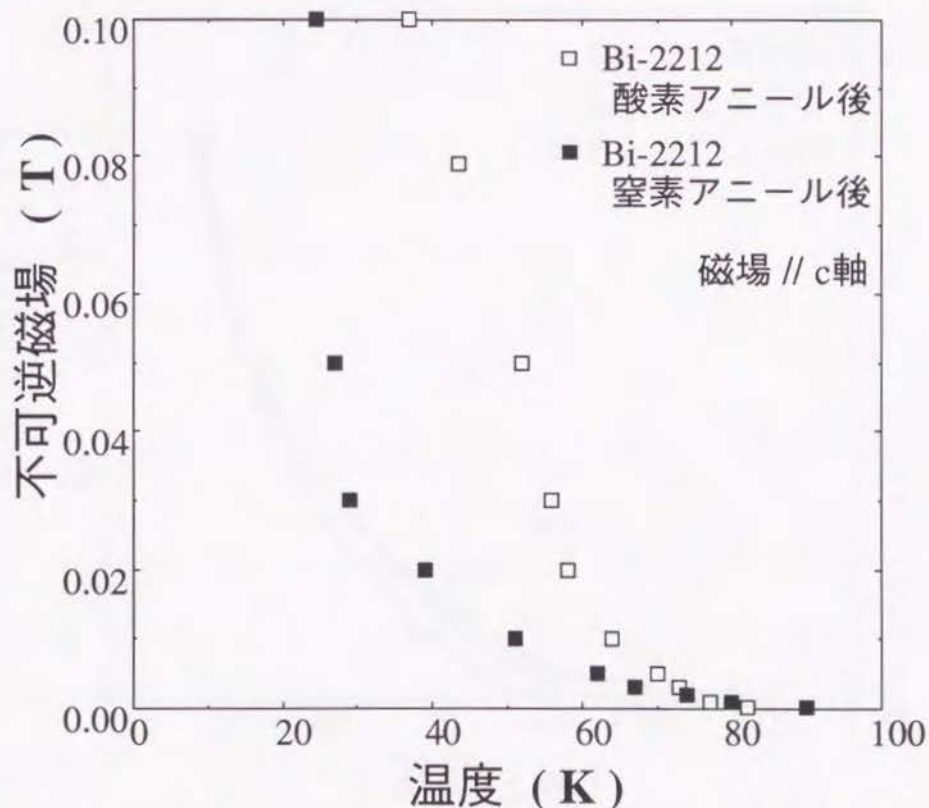


図5.5 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶試料の不可逆磁場の温度依存性の低磁場領域を拡大した図

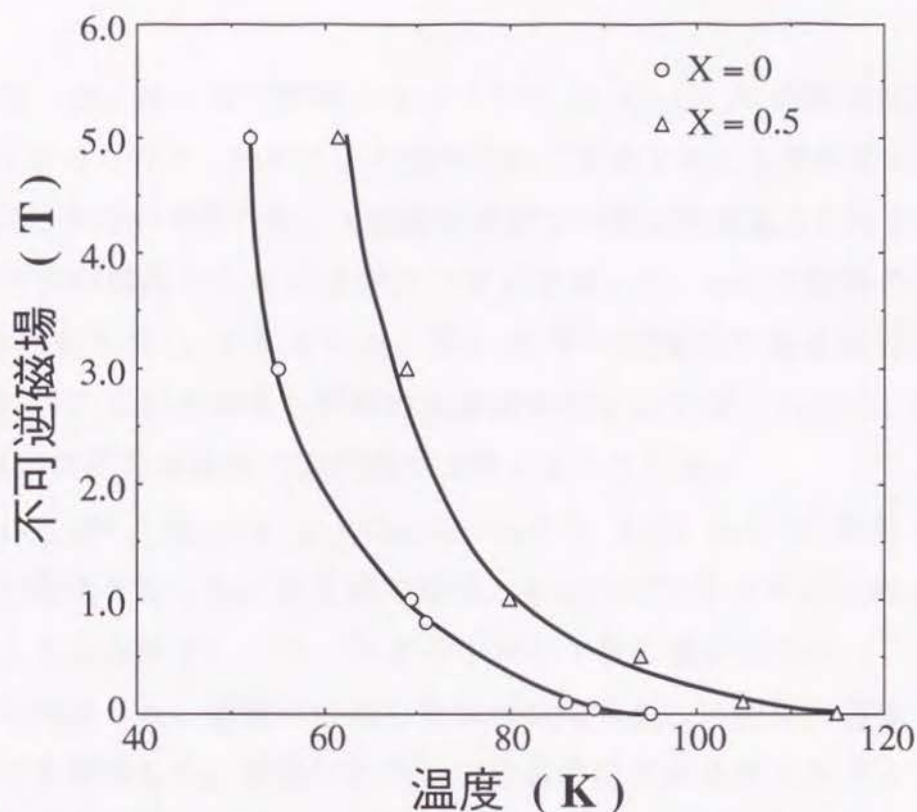


図5.6 $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ($x=0, 0.5$)
焼結体試料の不可逆磁場の温度依存性

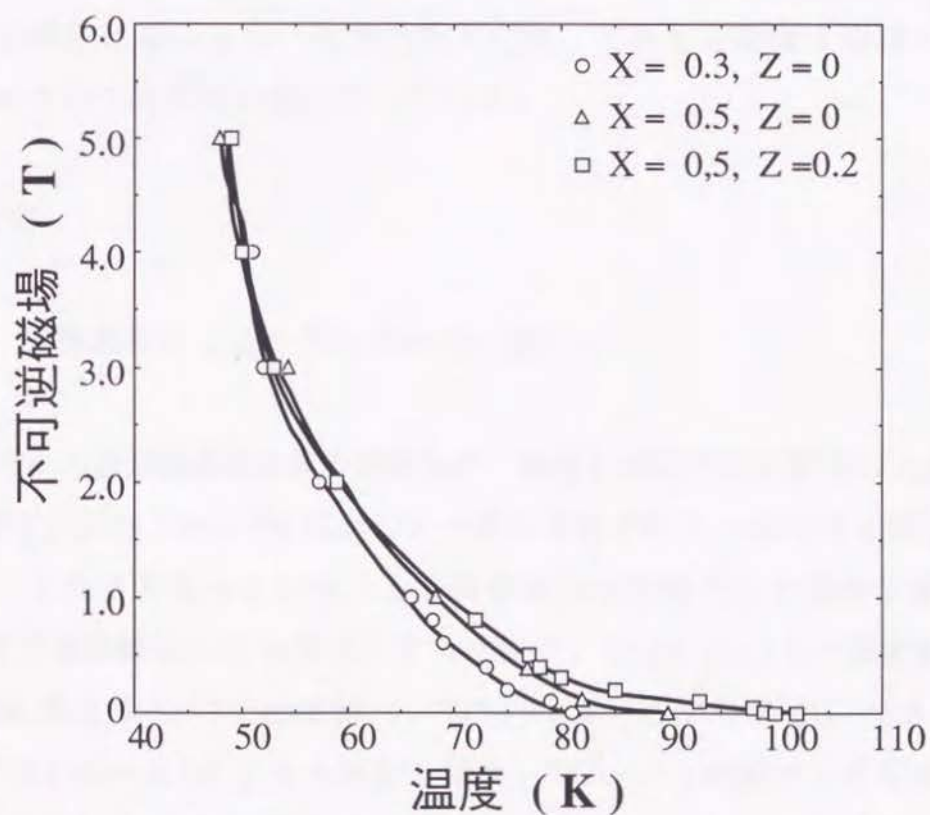


図5.7 $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)_1\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-z}\text{Y}_z)_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($x=0.3, 0.5, z=0.2$)
焼結体試料の不可逆磁場の温度依存性

の測定を行った。第2章で説明したように $Tl_1Sr_2Ca_2Cu_3O_9$ の単相試料を得ることが出来なかったため、Srサイトの20%をBaで置換することで単相試料を得た。測定に使用した試料は何れも、X線回折測定で単相試料であることを確認した。焼結体試料中の結晶の向きはほぼランダムであった。x=0の試料の T_c は95K、x=0.5の試料の T_c は115Kであった。図5.6に不可逆磁場の温度依存性を示す。どちらの試料の不可逆磁場も類似の温度依存性を示すが、 T_c が20K高いため、x=0.5の試料の不可逆磁場の値の方が大きくなっている。

次に、 $(Tl_{1-x}Pb_x)_1Sr_2(Ca_{1-z}Y_z)_1Cu_2O_7$ (x=0.3、0.5、z=0.2) 焼結体試料の不可逆磁場の測定を行った。第3章で説明したようにTlサイトの50%以上をPbで置換することは出来ないため、更なるキャリア量の減少はCaサイトをYで置換することで代用した。測定に使用した試料は何れも、X線回折測定で単相試料であることを確認した。焼結体試料中の結晶の向きはほぼランダムであった。x=0の組成の場合、第2章で述べたように超電導性は示さないため、置換率x=0.3の組成から実験を行った。図5.7に不可逆磁場の温度依存性を示す。x=0.3、x=0.5、x=0.5 & z=0.2の試料の T_c はそれぞれ81K、90K、102Kであった。何れの組成に於いても、温度の低下に従って不可逆磁場は単調に減少してゆき、50K付近でほぼ同じ値になっている。

5.4 考察

5.4.1 超電導物質による不可逆磁場の違い

図5.8に種々の高温超電導物質の単結晶の、磁場をc軸に平行に印加した場合の不可逆磁場を示す。図中、YBCO単結晶のデータは報告されているものを使用した¹⁵⁾。物質によって T_c が異なっているため、横軸は T_c で規格化した温度で表現した。YBCOの不可逆曲線は T_c から急激に立ち上がり、TPBS-1223では温度低下に従って不可逆磁場はゆっくりと増加し、 $T/T_c \sim 0.8$ 付近から急激に大きくなる。Tl-2212では $T/T_c \sim 0.7$ 付近から増加し始め、 $T/T_c \sim 0.5$ 付近から不可逆曲線は急激に立ち上がる。Bi-2212の場合は、アニール条件によって若干異なるが、不可逆磁場は $T/T_c \sim 0.4$ 付近まで非常に小さな値であり、 $T/T_c \sim 0.2$ 付近から急激

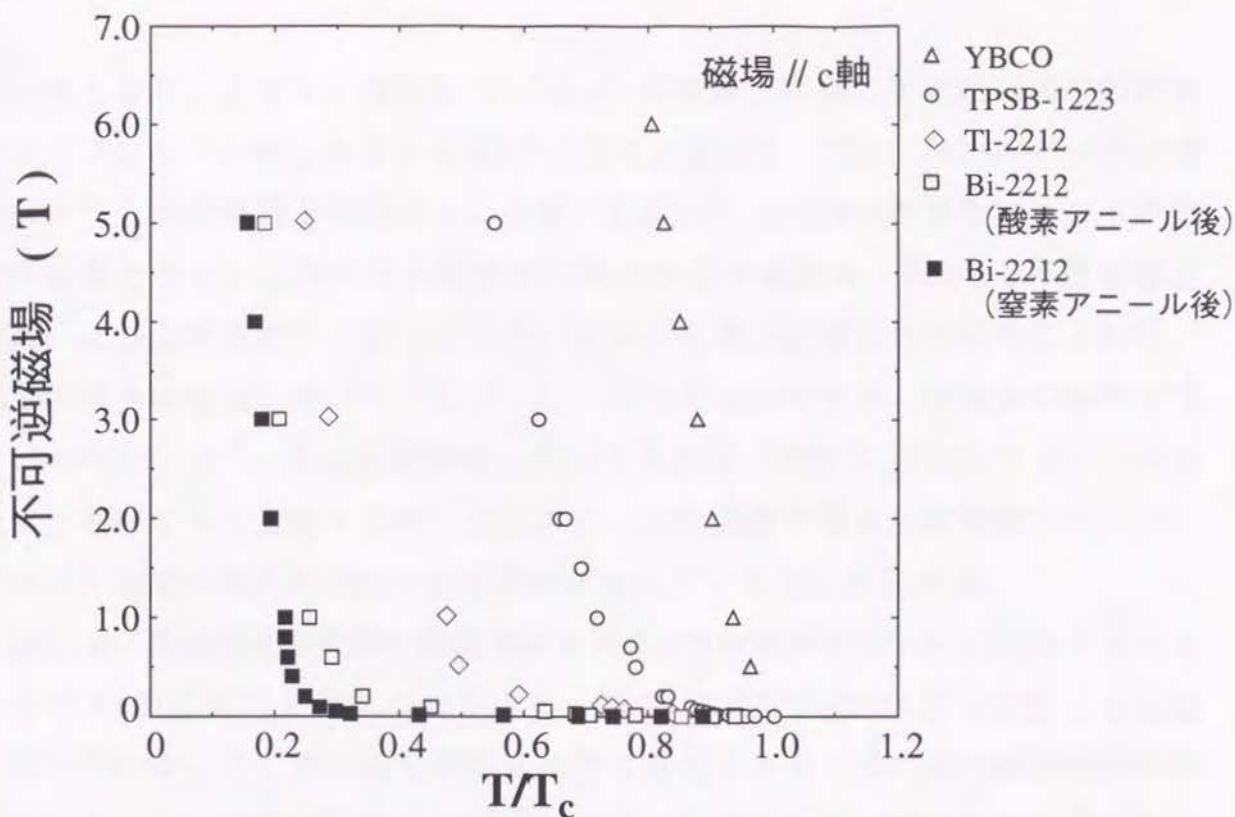


図5.8 種々の高温超電導物質の不可逆磁場の温度依存性

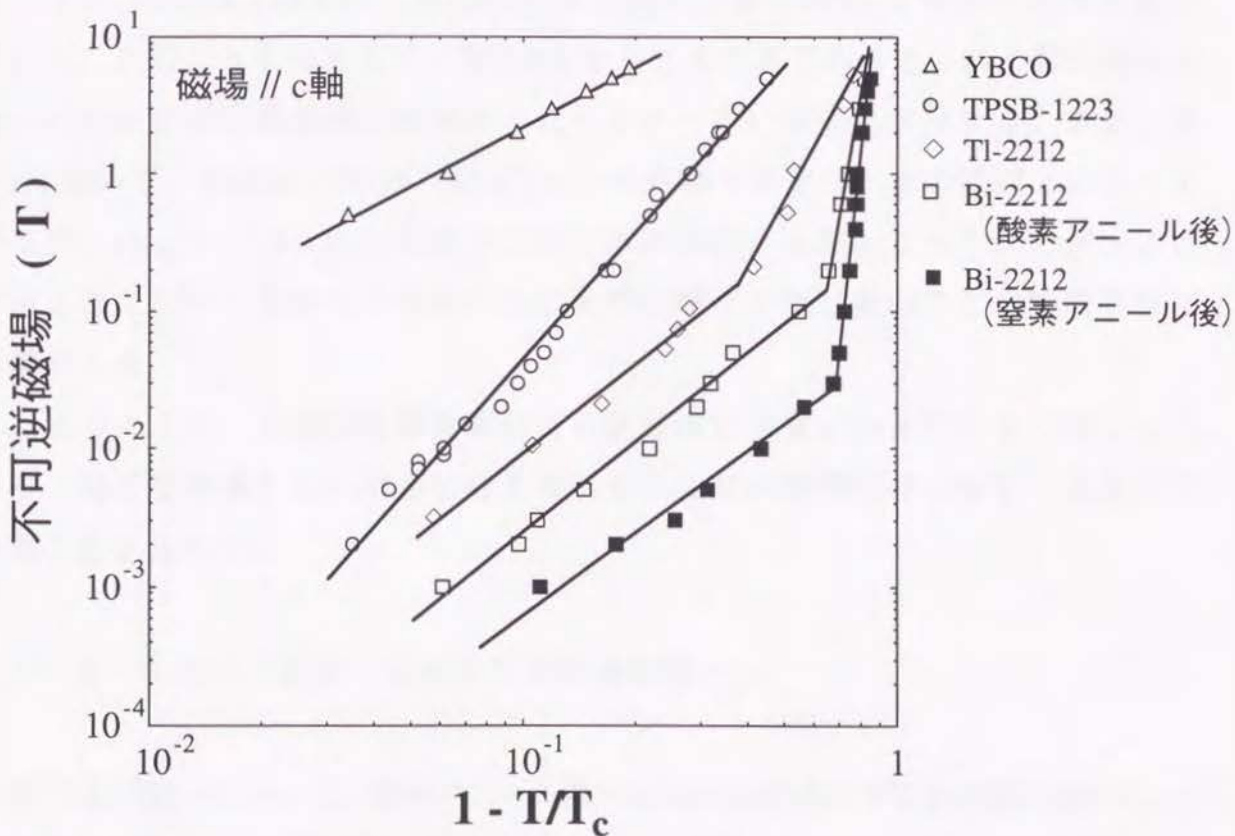


図5.9 種々の高温超電導物質の不可逆磁場の温度依存性

に大きくなる。これを、横軸に $(1-T/T_c)$ の対数、縦軸に不可逆磁場の対数をとってプロットし直したものを図5.9に示す。YBCO、TPBS-1223のデータ点はそれぞれ1本の直線上に乗っているが、Tl-2212、Bi-2212の場合には2本の直線が必要となる。この2本の直線が交差する点の温度は、図5.8不可逆曲線が急激に立ち上がる点に一致している。従来の金属系超電導体の研究によれば、直線の傾きは有効に働いているピンニングセンタのサイズ、形状等に依存するといわれている¹⁶⁾。高温超電導体に於いても同様の解釈が成り立つかどうかは後ほど検討することとするが、とにかく、この温度で量子化磁束線とピンニングセンタの間の相互作用に大きな変化が生じていることが分かる。

図5.10に高温超電導物質の結晶構造を示す。YBCO及びTPBS-1223は2ユニットセルをc軸方向に2個重ねたものを、Tl-2212及びBi-2212は1ユニットセルを描いている。ここで、超電導性を担うと考えられているCuOの面間距離に注目すると、YBCOが一番短く、TPBS-1223、Tl-2212、Bi-2212の順に長くなっている。そして、YBCOとTPBS-1223の差、及びTl-2212とBi-2212の差は比較的小さく、TPBS-1223とTl-2212の面間距離の差は0.28nmとかなり大きくなっている。このことを踏まえて、図5.8をあらためて見てみると、CuO面間距離が短いものほど不可逆曲線は高温から立ち上がっていることが分かる。また、図5.9において、YBCO、TPBS-1223のデータ点はそれぞれ1本の直線上に乗っているが、Tl-2212、Bi-2212の場合には2本の直線が必要となっていたが、これは前2者に比べて後者の2物質のCuO面間距離がかなり長いことに起因すると推察できる。

以上のように、高温超電導物質の不可逆磁場は物質によって大きく異なり、特に超電導を主に担うと考えられるCuO面の面間距離に大きく依存していることが分かる。

5.4.2 キャリア濃度による不可逆磁場の違い

図5.8及び図5.9において、酸素アニール後のBi-2212単結晶の不可逆磁場は窒素アニール後のそれより大きい値を取っている。Bi-2212の結晶中の2重Bi-O層の間には酸素が容易に出入りすることはよく知られている。酸素アニールにより、酸素が結晶中に導

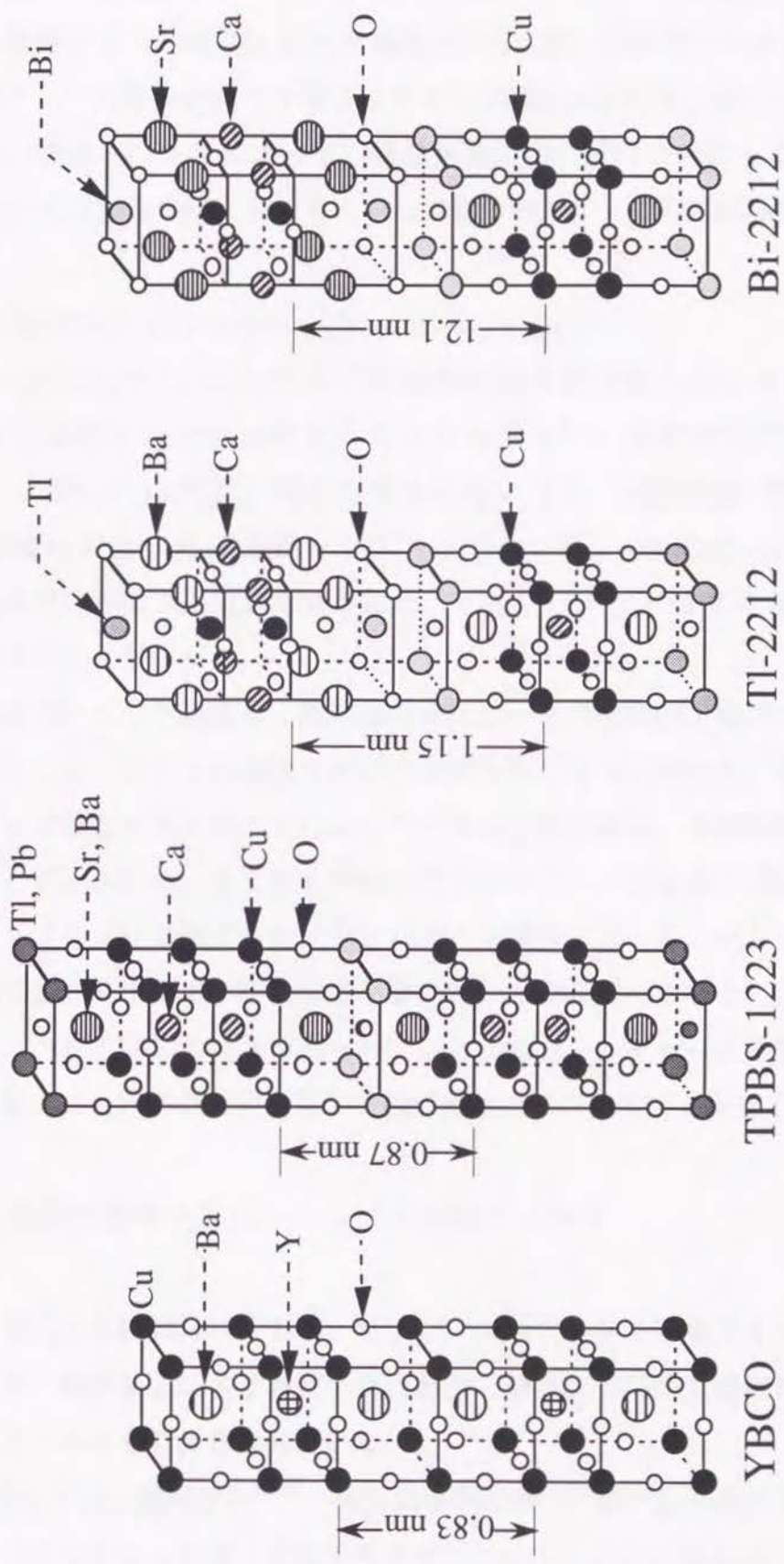


図5.10 種々の高温超電導物質の結晶構造

入され、キャリア濃度が増加し、 T_c は低下する。また還元雰囲気中でアニールすることで酸素が結晶から離脱し、キャリア濃度が減少して T_c が90K程度まで向上する¹⁷⁾。本研究では酸素アニール後のBi-2212単結晶は T_c は82K、窒素アニール後の T_c は90Kであり、酸素アニール後の試料では確かにキャリア濃度が相対的に高いものと考えられる。窒素及び酸素アニールによって、結晶構造に特に変化は起こらないことから、Bi-2212においては酸素の導入によるキャリア量の増加が、不可逆磁場を向上させることが分かる。

図5.4及び図5.5に $(Tl_{1-x}Pb_x)_1(Sr_{0.8}Ba_{0.2})_2Ca_2Cu_3O_9$ と $(Tl_{1-x}Pb_x)_1Sr_2(Ca_{1-z}Y_z)_1Cu_2O_7$ の不可逆磁場の温度依存性を示したが、試料の T_c が異なっているので互いに比較することが出来ない。温度を T_c で規格化した結果を図5.11と図5.12に示す。何れの場合に於いても、置換率が増加するに従って不可逆曲線は高温、高磁場側へシフトしておいた。 $TlSr_2CaCu_2O_7$ 、 $TlSr_2Ca_2Cu_3O_9$ と同様の結晶構造を持つ超電導物質群においても、キャリア濃度の増加が不可逆磁場を向上させることが分かる。

超電導物質のキャリア濃度を、酸素量の変化と、元素置換の2種類の方法によって変化させたところ、どちらの場合も不可逆曲線は同じ方向に動いた。即ち方法には依らず、キャリア濃度を高めることによって不可逆曲線を高温、高磁場側に動かすことができることが示された。もしも1種類の方法のみでしかこの様な結果が得られていないならば、「キャリア濃度を変化させるような操作によって、ピンニングセンタの質、あるいは量が変化して不可逆曲線が動いた」との解釈もできる。しかしながら2種類の方法によって同様の結果が得られていることから、キャリア濃度の変化が磁束線の状態を変化させ、その結果不可逆曲線が動いたと考える方が妥当である。

5.4.3 高温超電導体のピンニングを支配する因子

本研究で使用した試料はいずれも、特にピンニングセンタを導入する様な操作は行なっておらず、熱平衡的に含まれてしまう転位、積層欠陥等の欠陥以外にはピンニングセンタとなるべきものは含まれていない。

YBCOに関しては、照射欠陥¹⁸⁻²⁰⁾、非超電導析出物^{21, 22)}等が全温度領域に渡って有効なピンニングセンタとして働くことが報告されている。また、BSCCに関しては、

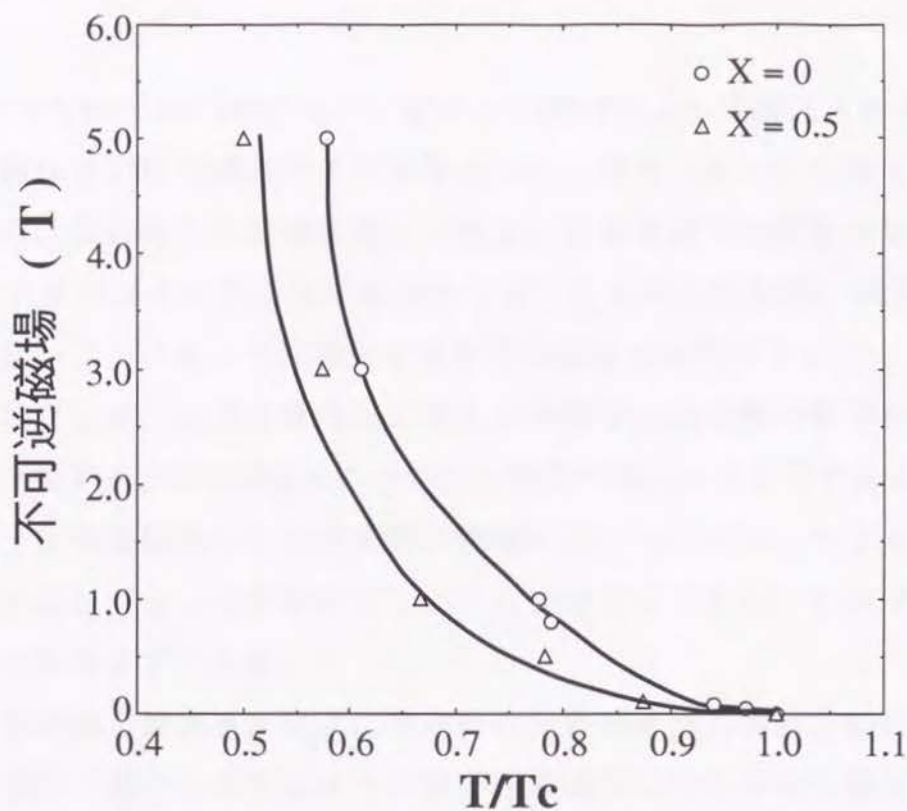


図5.11 $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ($x=0, 0.5$)
焼結体試料の不可逆磁場の温度依存性

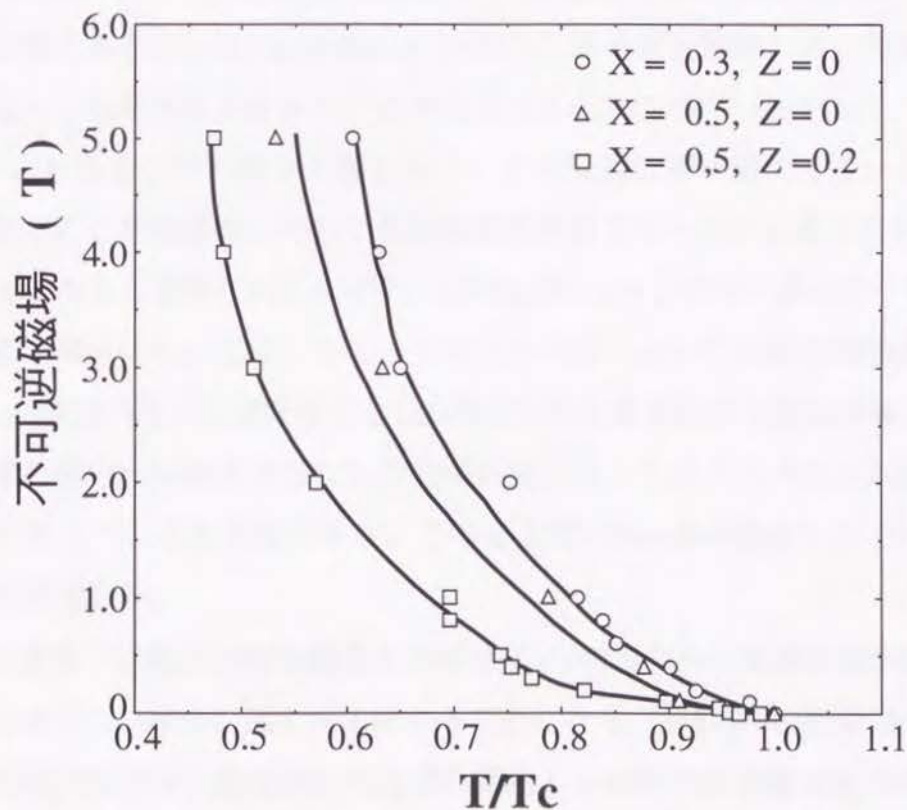


図5.12 $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)_1\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-z}\text{Y}_z)_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($x=0.3, 0.5, z=0.2$)
焼結体試料の不可逆磁場の温度依存性

(Ca, Sr)₂CuO₃やPt-Sr-O析出物²³⁾、重イオン照射によって導入される欠陥²⁴⁻²⁶⁾等が、低温領域或いは弱磁場中で有効なピンニングセンタとして働くことが報告されている。この様に不可逆曲線より低温、低磁場側では多数の有効なピンニングセンタが報告されているにも拘わらず、77Kの比較的高い磁場中でBSCCに有効なピンニングセンタが導入できた例は報告されていない。

ピンニングとは、超電導体内部に侵入した量子化磁束線の格子全体と、超電導体中に存在する非超電導部分の全体的な相互作用によるものである。従って、もしも量子化磁束線格子自体が非常に剛性の低いものであったならば、そこに適切なピンニングセンタが存在していても全体としてのピンニング力は非常に弱いものとなるはずである。

薄い超電導層と絶縁層が交互に積み重なった積層体の積層方向に平行に磁場を掛けた場合、量子化磁束線はその薄い超電導層にのみ存在し積層体全体で見れば、薄いパンケーキ状の量子化磁束が磁場の印加方向に弱く積み重なった磁束線構造をとり、このような場合、積層体のピンニング力は非常に弱くなることが指摘されている^{12, 13)}。高温超電導物質の結晶構造は、導電性が高く低温で超電導になると考えられているCu₂AO₄部分 (AはCa、希土類元素等) と、相対的にキャリア密度が低く、超電導性は示さないと考えられるBO, CO面²⁷⁾ (BはCu(I), Tl, Pb, Bi, CはBa, Sr、これらをブロッキング層と呼ぶ) とが交互に積み重なっている構造をしていると見なすことが出来る。そして層の垂直方向のコヒーレンス長は百分の数nmから十分の数nmであると見積られており¹¹⁾、これはブロッキング層の厚さよりも短い。従って、高温超電導体においては、ユニットセルの内部においても超電導の強さは均一でなく、0.3nm程度の厚さの超電導面と1nm程度の非超電導面が交互に積層されていて、非超電導層の部分へは超電導面からの近接効果によってクーパーペアが浸みだして弱い超電導になっていると予想される。これは上記のKes達が提案したモデル^{12, 13)}に非常に近い状態である。

このような状態では量子化磁束線格子の剛性は、c軸方向への超電導電子の近接効果、或いはジョセフソン結合の強さが支配することになる。c軸方向の近接効果或いはジョセフソン結合の強さは、超電導CuO面間の距離とその間の非超電導層のキャリア濃度でおおよそ決まる²⁸⁾のであるから、結局、量子化磁束線格子の性質を支配するものは、超電導CuO面間の距離とその間の非超電導層のキャリア濃度であると予想される。本

章で得られた2つの実験事実、(a)超電導CuO面間距離の短い物質ほど不可逆磁場が高い、(b)同じ結晶構造（同じCuO面間距離）であればキャリア濃度の高い物質ほど不可逆磁場が高い等の事実はこの仮説と良く整合性がとれている。本研究の他にも、Kim達は、CuO面間距離と不可逆磁場の間に明確な相関があること指摘している²⁹⁾。また、最近、更に多くの高温超電導物質に関して、CuO面間距離が小さい物質ほど不可逆磁場が高いことが確認されている³⁰⁾。また $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ においてもキャリア量の増加に伴って不可逆磁場が増加することも確認されている³¹⁾。

以上のことより、高温超電導体の不可逆磁場は、ピンニングセンタと云うよりはむしろ、結晶構造中の超電導CuO面間の距離と面間（ブロッキング層内）のキャリア濃度が主に支配していることが分かった。ブロッキング層が薄くかつキャリア濃度が高い高温超電導物質ほど、高い不可逆磁場を持っている。これらは、高温超電導物質の結晶構造と電子構造にもとづく性質であり、超電導性を低下させずに独立に変化させることは困難である。そして、応用上重要な結論として、ピンニングセンタの導入等のエンジニアリング的な手法で、不可逆磁場を向上させることは非常に難しく、液体窒素冷却で作動する高温超電導マグネットを作製する場合には、本質的に不可逆磁場の高い超電導物質を使用することが好ましいことが分かる。

5.5 まとめ

種々の高温超電導物質の単結晶、及び元素置換によってキャリア濃度を変化させた焼結体試料を用いて、不可逆磁場の温度依存性を測定し、高温超電導体におけるピンニングの支配因子について検討した。

(1) TPBS-1223単結晶を作製し、その不可逆磁場を決定した。77Kにおける不可逆磁場は1.5TとYBCOに次ぐ大きな値であり、実用上有利な物質であることが分かった。

(2) 高温超電導物質の不可逆曲線は、超電導CuO面間距離の短い物質ほど、高温、高磁場側にあることを明らかにした。

(3) 結晶中の酸素量の調節、或いは価数の異なる元素による置換によって超電導物質のキャリア量を増加させると、不可逆曲線が高温、高磁場側にシフトすることを明らかにした。

(4) 高温超電導体の不可逆曲線は、ピンニングセンタではなく、結晶構造中の超電導CuO面間の距離と面間（ブロッキング層内）のキャリア濃度が主に支配していることが分かった。

(5) 高温超電導体のピンニング力向上に関して、不可逆曲線より低温、低磁場領域ではピンニングセンタ導入が有効な手段となるが、不可逆曲線そのものを高温、高磁場側に大きくシフトさせることは難しい。液体窒素冷却で作動する超電導マグネットの開発にはYBCOかシングルTl-O層系超電導物質の使用が好ましいことが分かった。

<第5章の参考文献>

- 1) K. A. Muller, M. Takashige and J. G. Bednorz: Phys. Rev. Lett., **58**(1987)1143.
- 2) N. Kobayashi, K. Oh-ishi, T. Sasaoka, M. Kikuchi, T. Sasaki, S. Murase, K. Noto, Y. Syono and Y. Muto: Jpn. J. Appl. Phys., **56**(1987)1309.
- 3) Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya and H. Takai: Jpn. J. Appl. Phys., **26**(1987)L1057.
- 4) K. Kitazawa, S. Kambe, M. Naito, I. Tanaka and H. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989)L555.
- 5) K. Kadowaki, Physica C, **185-189**(1991)1811.
- 6) M. Tinkham, Phys. Rev. Lett., **60**(1988)2202.
- 7) 小林典男：固体物理、25(1990)139.
- 8) T. K. Worthington, W.J. Gallagher and T. R. Dinger: Phys. Rev. Lett., **59**(1987)1160.
- 9) Y. Yesurun and A. P. Malozemoff: Phys. Rev. Lett., **60**(1988)2202.
- 10) M. P. A. Fisher: Phys. Rev. Lett., **62**(1989)1415.
- 11) 低温工学協会：超伝導、極低温ハンドブック、オーム社、1993年、p1104.
- 12) P. H. Kes, J.Aarts, V.M.Vinokur and C. J. van der Beek, Phys. Rev. Lett., **64**(1990)1063.
- 13) J. R. Clem, Physical Review B, **43**(1991)7837.
- 14) H. Kumakura, K. Togano, E. Yanagisawa, J.Kase and H.Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **29**(1990)L1652.
- 15) P. L. Gammel, L. F. Schneemeyer, J. V. Wasczak and D. J. Bishop: Phys. Rev. Lett., **61**(1988)1666.
- 16) A. C. ローズ-インネス、E. H. ロデイリック著：超電導入門、産業図書株式会社、1978年.
- 17) S. Kambe, T. Matsuoka, M. Takahashi, M. Kawai and T. Kawai, Phys. Rev. B, **42**(1990)2669.
- 18) L. Civale, M. W. McEfresh, A. D. Marwick, F. Horzbelg, C. Field, J. R. Thompson and D. K. Christen, Phys. Rev. B **43**(1991)13732.
- 19) M. Konczykowski, E. Rullier-Albenque, E. R. Yacoby, A. Shauiov, Y. Yeshurun and P. Lejay, Phys. Rev. B **44**(1991)7167.

- 20) L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem and F. Horzbelg, C. Field, *Phys. Rev. Lett.* **29**(1991)143.
- 21) K. Osamura, N. Matsukura, Y. Kusumoto, S. Ochiai, B. Ni and T. Matsushita, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **29**(1990)L1621.
- 22) M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto and H. Hamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(1989)L399.
- 23) T. Umemura, K. Egi, M. Wakata, and S. Utsunomiya, *Physica C* **185-189**(1991)2219.
- 24) A. Gupta, P. Esquinazi, H. F. Braum, H. W. Neumller, G. Ries, W. Schmidt and W. Gerhuser, *Physica C* **170**(1990)95.
- 25) W. Gerhuser, G. Ries, H. W. Neumller, W. Schmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ischenko and S. Klaumnzer, *Phys. Rev. Lett.* **68**(1992)879.
- 26) J. R. Thompson, Y. R. Sun, H. R. Kerchner, D. K. Christen, B. C. Sales, C. Chakoumakos, A. D. Manwick, L. Civale and J. O. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **60**(1992)2306.
- 27) 十倉好紀、固体物理 第25卷(1990)618.
- 28) 田仲由喜夫、塚田捷：固体物理、第23卷(1988)153.
- 29) D. H. Kim, K. E. Gray, R. T. Kampwirth, J. C. Smith, D. S. Richeson, T. J. Marks and M. Eddy, *Physica C* **177** (1991) 431.
- 30) T. Nabatame, J. Sato, Y. Saito, K. Aihara, T. Kamo and S. Matsuda, *Physica C* **193** (1992) 390.
- 31) J. Shimoyama, S. Hahakura, R. Kobayashi, K. Kitazawa, K. Yamafuji and K. Kishio, *Physica C* **235-240**(1994) 2795.

第6章 Powder-in-tube法による 超電導線材の作製

第6章 Powder-in-tube法による超電導線材の作製

6.1 緒言

第4章及び第5章で、シングルTl-O層系超電導体の77K、1Tにおけるピンニング力は $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ （以下BSCCと略す）や $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ （以下TBCC）に比較して非常に大きく、結晶粒内を流れうる超電導電流の大きさ（以下粒内 J_c と略す）は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （以下YBCO）と同等かそれ以上であることを示した。これは液体窒素冷却で作動する超電導機器を開発する上で、非常に重要な性質であるが、十分条件ではない。シングルTl-O層系超電導体を実用に供するためには、その第1ステップとして線材を開発する必要があるが、超電導線材は多結晶で構成されるため、線材としての高い J_c を得るためには、高い粒内 J_c だけではなく、結晶粒界を流れる超電導臨界電流密（粒界 J_c ）も高くする必要がある。

高温超電導物質を線材化する方法として種々のプロセスが提案されているが、現在最も広く用いられているのはPowder-in-tube法（PIT法）¹⁾である。この手法を一言で述べると、「金属パイプの中に超電導粉末を充填し、線材形状に加工した後、内部の超電導体の粉末を焼結させる」方法である。線材の長尺化が他のプロセスに比較して格段に容易で、経済性に優れた手法であるとともに、BSCC系超電導物質の線材化で非常に成功している手法でもある。既に、20K以下の極低温或いは77K近傍の弱磁場中でのアプリケーションを作製できるレベルの J_c を有する線材が開発できている¹⁻⁵⁾。例えば、 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ （Bi-2223）を使用したPIT線材では接続無しで1km長のもので製造され、その J_c は77K、無磁場中で $10,000\text{A}/\text{cm}^2$ を越えるようになってきた²⁾。そしてこの線材を用いて、パワーリード³⁾、ブスバー⁴⁾、冷凍機で20K程度に冷却して動作するマグネット⁵⁾等のアプリケーションも作製されつつある。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ （Bi-2212）を使用したPIT線材では、4.2K、23Tの磁場中において $110,000\text{A}/\text{cm}^2$ の J_c 値が報告されており⁶⁾、超強磁場超電導マグネットの最内層用コイルとしての開発が進んでいる。

しかしながら、第5章で議論した結果より、これらBSCC超電導物質を使用した線材では77K、磁場中での実用化を図ることは難しい。そこで、本章ではBSCC系超電導物質の線材化で成功しているPIT法を用いて、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$

(以下、本章ではTPSB-1223と略す)の線材化を試みた。まず初めに、超電導線材に使用するTPSB-1223粉末の単相合成を行い、次にTPSB-1223線材を様々な条件で熱処理して J_c の向上を図った。

6.2 実験方法

6.2.1 超電導物質粉末の合成

超電導物質粉末の合成は、第2章と同様にして行った。作製手順を図6.1に示す。まず、 PbO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 、 CuO を金属元素のモル比が $Pb:Sr:Ba:Ca:Cu = 0.5:1.6:0.4:2.0:6.0$ となるように秤量、めのう製の遠心ボールミルで30分混合、アルミナ製ルツボに入れて、合成空気(20%酸素、80%窒素)フロー中で $900^{\circ}C$ にて10時間焼成する。この操作を2回繰り返した後、この前駆体粉末に金属元素のモル比が $Tl:Pb:Sr:Ba:Ca:Cu = 0.5:0.5:1.6:0.4:2.0:6.0$ となるように Tl_2O_3 を加え、遠心ボールミルで30分混合する。この混合粉末を、直径30mm、厚さ5mmのペレット状に圧粉成型し、これと同組成で重量約2倍量の粉末と共にすり合わせの蓋のついたアルミナ製ルツボに入れて、合成空気(20%酸素、80%窒素)フロー中 $860^{\circ}C$ で、10時間の熱処理を行った後、室温まで炉冷した。

また、線材用の超電導粉末は、十分な単相化を図るため、異なった温度で複数回の熱処理によって作製した。前駆体粉末に Tl_2O_3 を加え、ペレット状に圧粉成型したものを、 $880^{\circ}C$ で10時間熱処理。再度、粉碎し、ペレット状に圧粉成型したものを、 $880^{\circ}C$ で10時間熱処理した。更に粉碎した後、2回の熱処理で蒸発した分の Tl_2O_3 を加えてペレット状に圧粉成型し、 $875^{\circ}C$ で50時間の熱処理を行った。

6.2.2 線材試料の作製

超電導線材は、報文¹⁾を参考に、図6.2に示す手順で行った。まず超電導物質の粉末を作製し、外径6mm、内径5mmのAgパイプもしくはAu-5%Pd合金パイプに充填する。

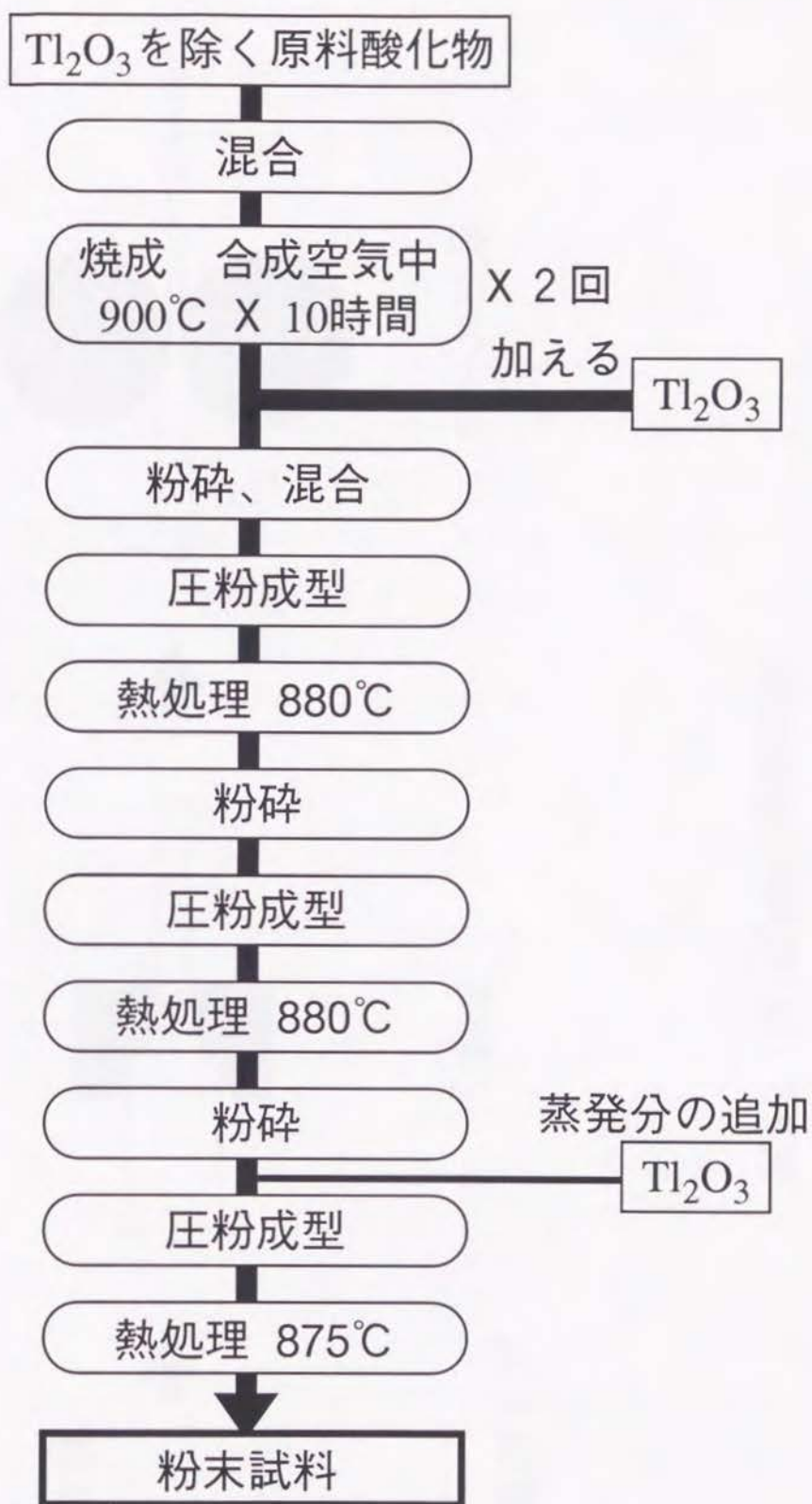
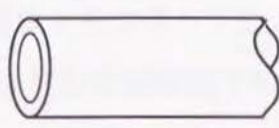


図6.1 線材用超電導粉末の作製手順

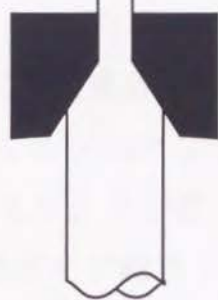
超電導物質粉末



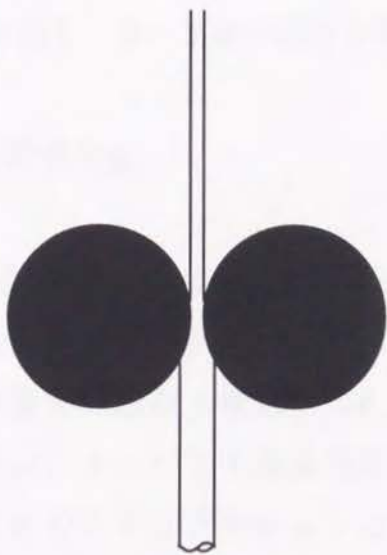
充填



Agパイプ
Au/Pd合金パイプ



引抜き



ロール圧延

図6.2 PIT線材の作製手順

これを室温で、外径1.4mmになるまで引抜き加工を施し、引き続いて厚さ0.3mmになるまで冷間圧延を施し、テープ状の線材を得た。

6.2.3 試料の評価方法

線材試料の T_c 及び J_c の測定は直流4端子法によって行った。端子の接続にはインジウム半田を用い、抵抗発生クライテリオンは $0.1 \mu\text{V}/\text{cm}$ とした。超電導粉末中の結晶相の同定は通常の粉末X線回折($\theta - 2\theta$ スキャン)により行った。測定にはCu $K\alpha$ 線を用い、ターゲット加速電圧40kV、電流30mA、ゴニオメーターの走査は0.04度ごとのステップスキャンとした。試料の研磨面及び破断面の組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX)にて組成を分析した。また、示差熱分析計(DTA)を用いて、おおよその試料の分解温度等を見積もった。

6.3 実験結果及び考察

6.3.1 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 超電導粉末の液相生成温度

まず初めに、860℃で合成した粉末試料のDTA測定を行った。結果を図6.3に示す。大気中、500℃から1000℃の範囲で、878℃、906℃、938℃の3カ所に吸熱ピークが観測された。そこで、まず初めに最も低温側の吸熱ピークの温度878℃で、どのような反応が起こっているかを詳しく調べることにした。

温度を変えての複数の熱処理実験を行う代わりに、図6.4に示す様な熱処理方法(サーマルグラディエント法)を用いた。長さ40cmのAu-5%Pd合金シース線材を、1℃/cmの熱勾配を掛けた電気炉中に設置し、試料の最低温部を860℃、最高温部を900℃にセットして、大気中で24時間の熱処理を行った。熱処理中、試料の数カ所に熱電対を接触させ、正確な試料温度をモニターした。

熱処理後の試料の研磨断面を光学顕微鏡で観察したところ、878℃で熱処理された部分(試料の低温端から18cmの部分)を境に組織が大きく異なっていた。そこで878℃を中心に上下3℃の温度でアニールされた部分をSEMにより観察した。

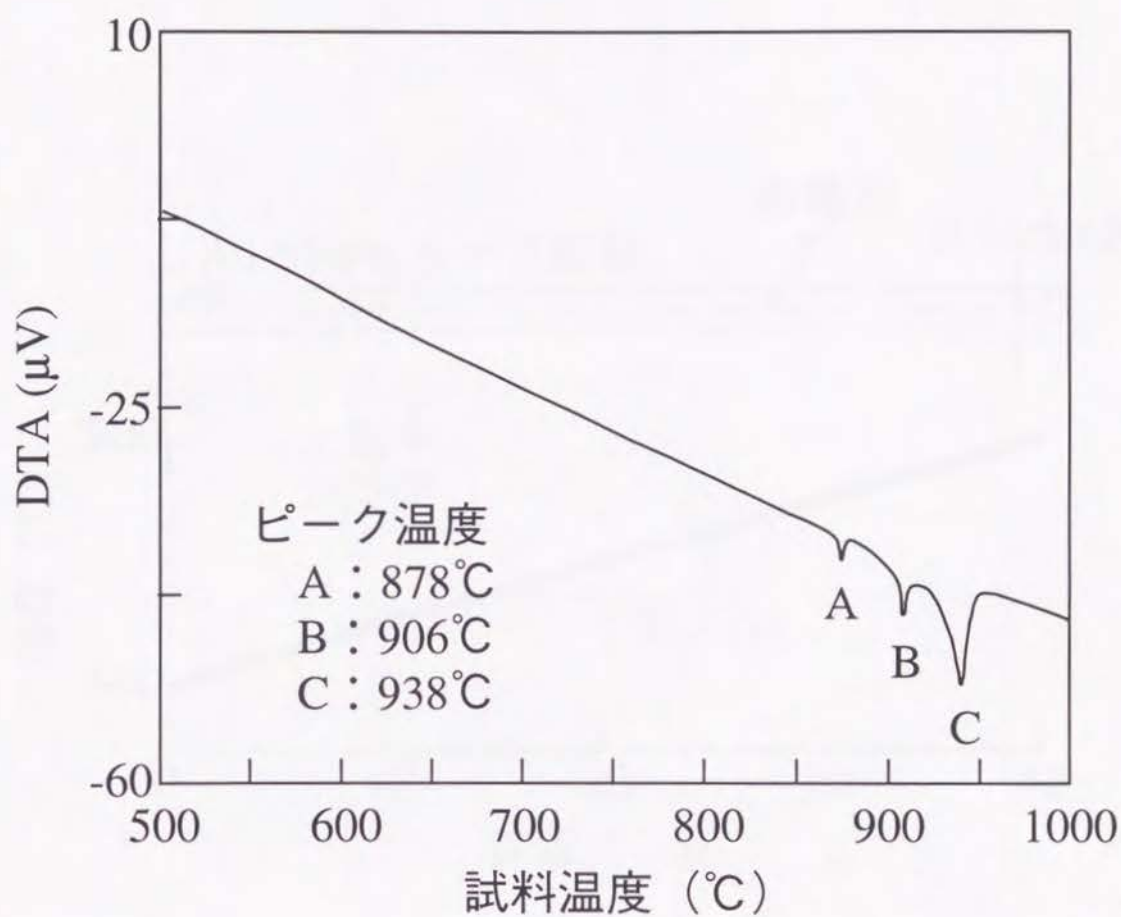


図6.3 TS-1223粉末試料のDTA測定結果

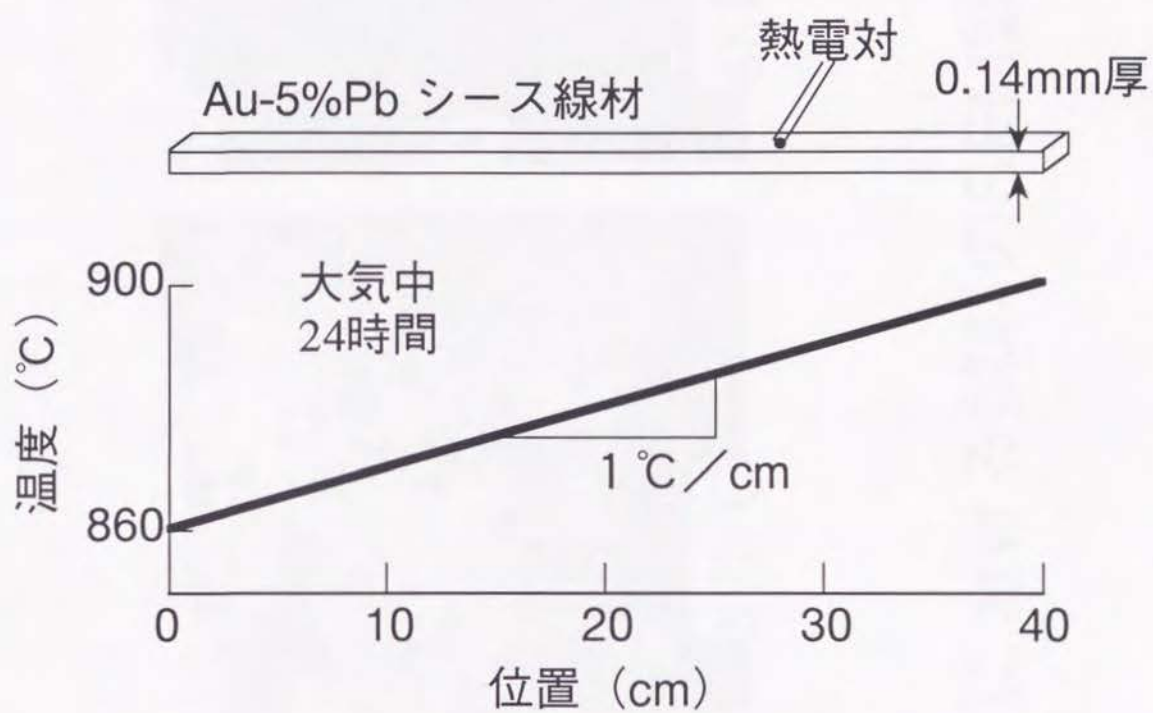


図6.4 サーマルグラディエント法による試料の熱処理

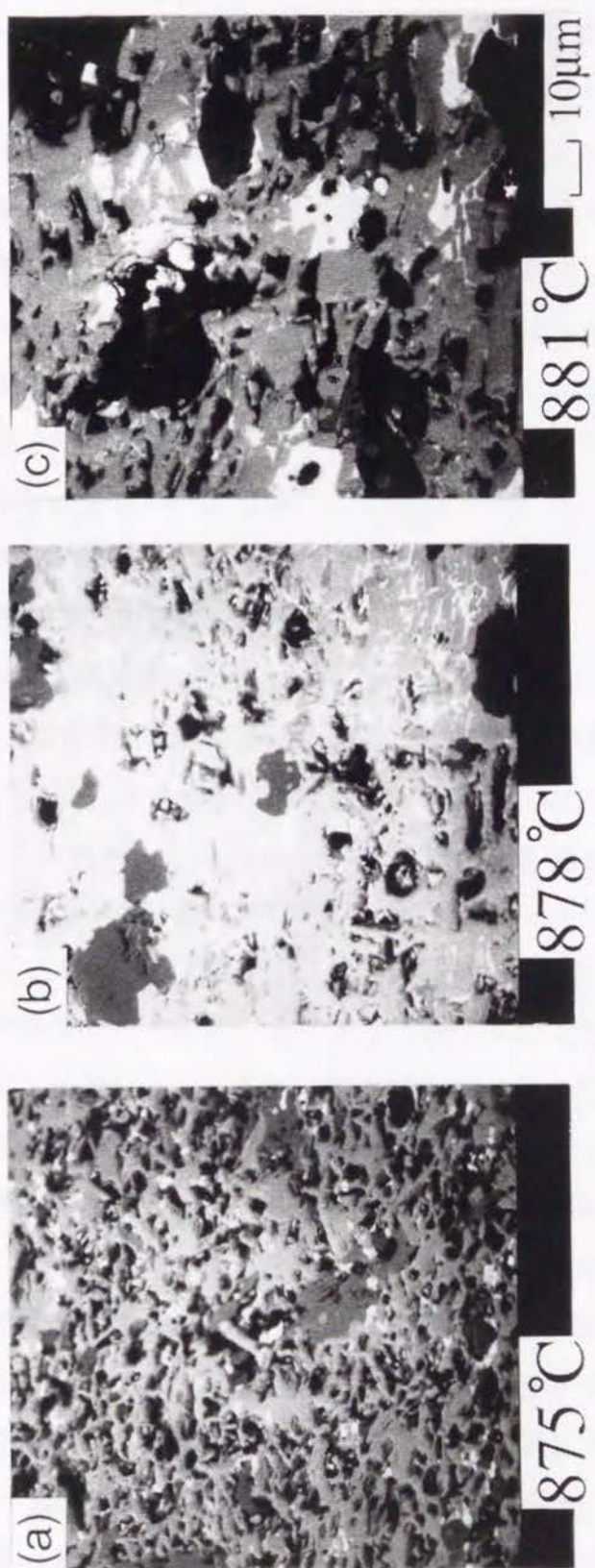


図6.5 各温度における試料のSEM観察結果

図6.5(a), (b), (c)に875, 878, 881°Cでアニールされた部分のSEMによる反射電子像を示す。図6.5(a)において白色、淡灰色、暗灰色、黒色の部分はそれぞれ、 Ca_2PbO_4 , TPSB-1223, $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$, 空隙である。875°Cでアニールされた部分は結晶粒が小さく、また空隙も多くなっており、反応、焼結が進んでいないことが分かる。図6.5(b)において白色、淡灰色、暗灰色の部分は BaPbO_3 , TPSB-1223, $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$ である。878°Cでアニールされた部分では結晶は $10\ \mu\text{m}$ 程度に大きく成長し、またTPSB-1223と BaPbO_3 の境界が直線状になっていて、TPSB-1223がかなり自由に成長したと見られることから、何らかの液相が存在したものと推測できる。図6.5(c)において白色、淡灰色、暗灰色の部分は BaPbO_3 , TPSB-1223, $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$ である。881°Cでアニールされた部分に存在する結晶相の種類は878°Cでアニールされた部分に存在したものと同じであるが、TPSB-1223の割合が少なく、より多くの BaPbO_3 と $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$ が存在していることが分かる。以上の事から、875°Cから878°Cの間に、TPSB-1223の分解をともう液相生成反応の開始温度が存在することが分かる。

次に、この液相生成反応を詳しく調べるため、元素マッピングによる解析を行った。概略手順を図6.6に示す。観察領域を 256×256 の領域に分割し、点(1,1)から点(256,256)まで各点毎の組成をEDX分析によって決め、点(i,j)における各元素のEDX強度を位置(i,j)の関数として計算機に取り込んでおき、全点の測定が終了した後、注目する元素を3種類選んで、赤、緑、青の3原色を割り当て、点(i,j)におけるその元素の存在量に比例した濃さでそれぞれの色を与えて点(i,j)の色を計算機上で合成する。全ての点について同様の操作を行うことによって、生成している化合物ごとに異なった色を有する元素マッピング像が合成できる。例えば、Pbに赤、Caに緑、Baに青を与えてマッピングを行えば、 Ca_2PbO_4 が存在する部分は黄色に、 CaPbO_3 の部分は橙色に、 BaPbO_3 の存在箇所は紫色に、と云ったように化合物毎に違った色に表示される。

図6.7に876°Cでアニールされた部分の、図6.8に878°Cでアニールされた部分の試料断面のSEM反射電子像及び元素マッピング結果を示す。図6.7(b)と図6.8(b)に注目すると両温度で存在している結晶相が異なっていることが一目で分かる。図6.7(b)では黄色系の色の部分がないことから、PbとBaは別々に存在していることが分かる。一方図6.8(b)では赤色や緑色の部分はほとんど観察されず、PbとBaは同じ位置に存在していることが分かる。そして黄橙色に見える BaPbO_3 と赤茶色の部分が存在していることが分かる。次に図6.7(d)と図6.8(d)を比較する。図6.7(d)では赤色の部分はほとんどな

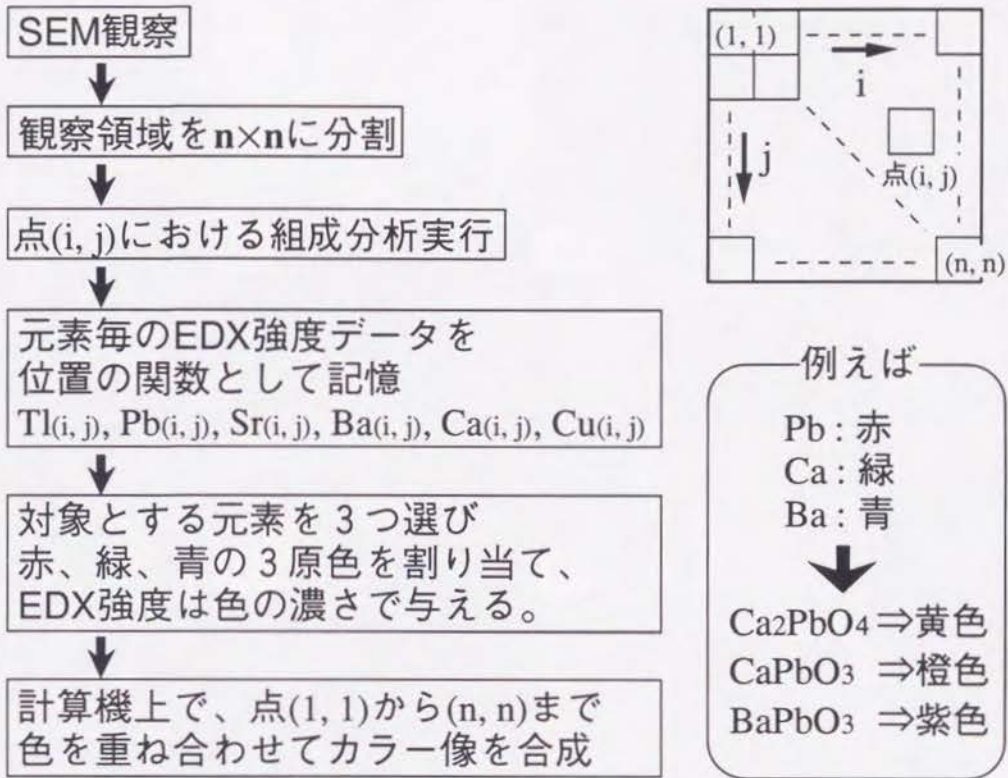
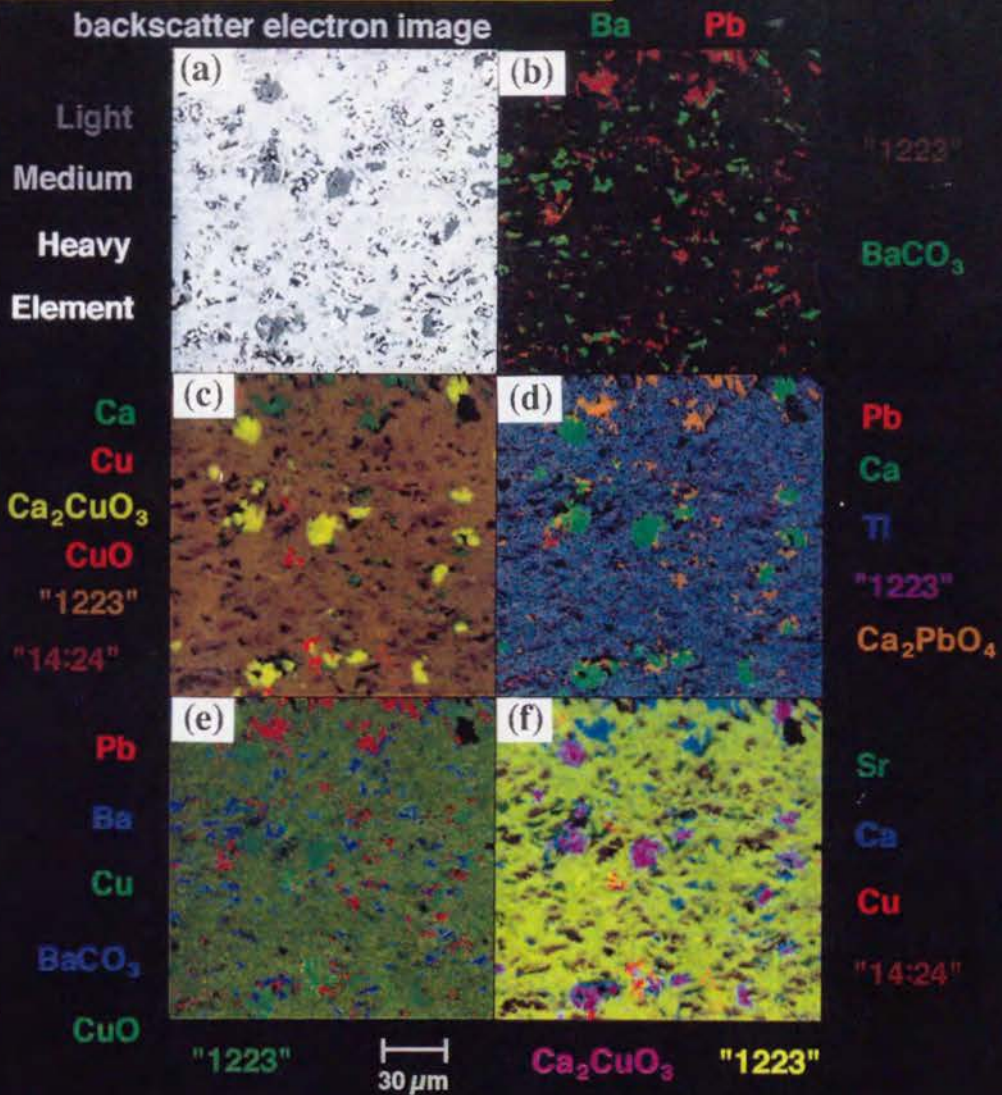


図6.6 EDXによる元素マッピングの手順

" 1 2 2 3 " * at 876°C
 (~1°C below the eutectic)



* nominally $(\text{Pb}_{0.5}\text{Tl}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

図6.7 876°Cでアニールされた部分の
 元素マッピング図

(a) 反射電子像、(b) Pb+Ba、(c) Ca+Cu、
 (d) Pb+Ca+Tl、(e) Pb+Ba+Cu、(f) Sr+Ca+Cu

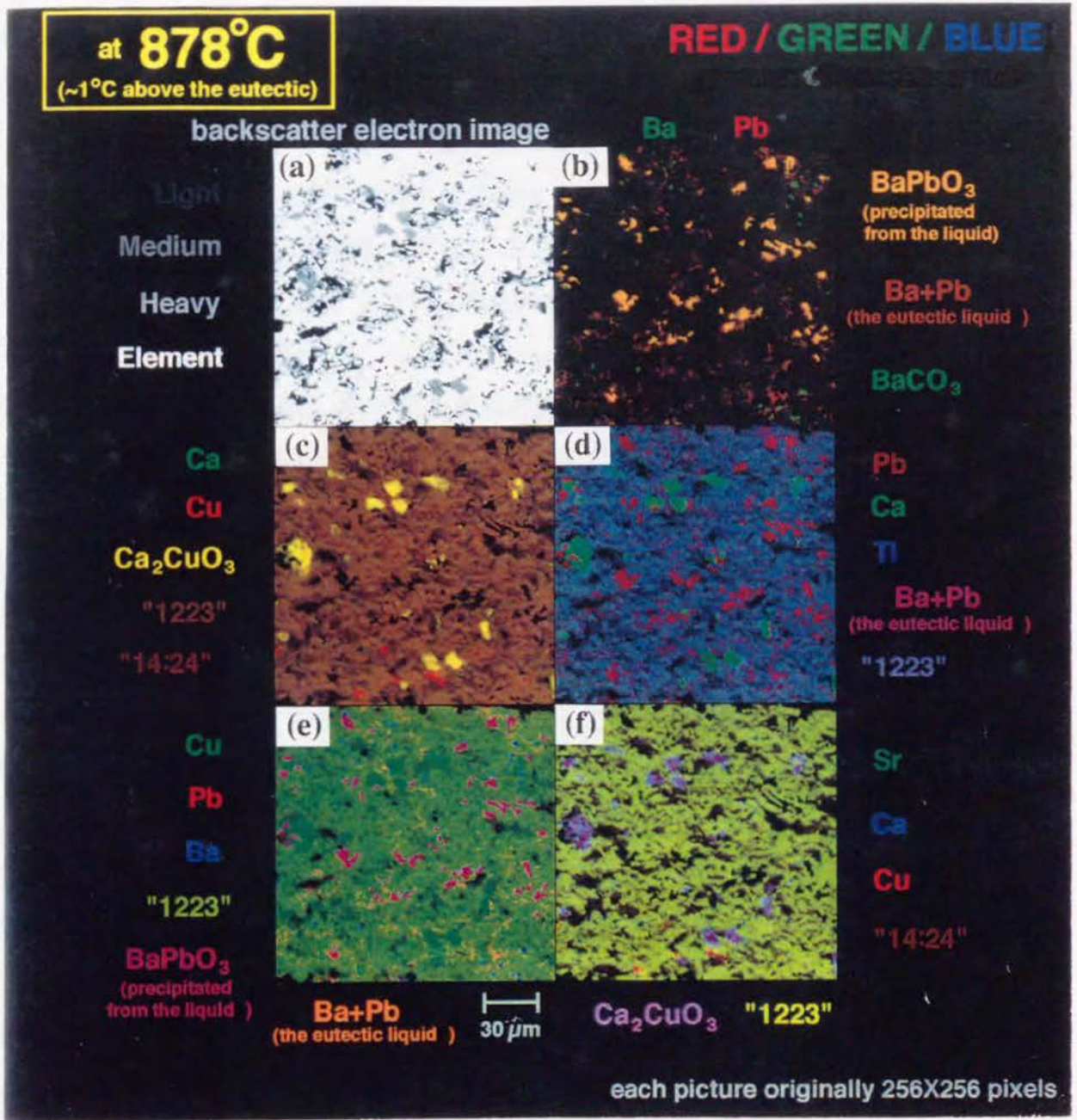


図6.8 878°Cでアニールされた部分の
元素マッピング図
(a) 反射電子像、(b) Pb+Ba、(c) Ca+Cu、
(d) Pb+Ca+Tl、(e) Pb+Ba+Cu、(f) Sr+Ca+Cu

く、全てのPbはCaと一緒に存在していることが分かる。EDX分析の結果、 Ca_2PbO_4 であることが分かった。一方図6.8(d)では黄色系の色の部分は存在せず、TPSB-1223相以外にはPbとCaを同時に含んだ結晶相は存在しないことが分かる。

図6.7(f)と図6.8(f)を比較すると、図6.7(f)における青色の部分は図6.7(d)と比較して Ca_2PbO_4 であることがわかるので除外して考える。図6.7(f)と図6.8(f)に現れる色は何れにおいても同様であり、黄緑色、紫色、エンジ色に見える結晶相が存在している。EDX分析より、黄緑色の部分はTPSB-1223相で、紫色の部分は $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ (CaとSrの量は不定比、図中ではスペースの関係で Ca_2CuO_3 と表記している) であり、エンジ色の部分は $(\text{Ca}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38}$ (CaとSrの量は不定比) であることが分かった。

図6.8(b)において茶色に見えている部分に注目する。図6.8(a)のSEM反射電子像と比較すると、これはTPSB-1223相の結晶粒界に沿って薄く存在していることが分かる。そして図6.3のDTA測定結果で 878°C に吸熱ピークが存在したこと等から、 876°C と 878°C の間に液相生成をともう反応が存在したものと推測できる。図6.8(b)において茶色の部分が図6.8(d)においては赤紫色である。青色の成分を含み、緑色の成分を含まないことより、液相はTlを含むがCaは含まないことが分かる。また図6.8(e)においては橙色であることからCuも含むことが分かる。以上のことから、この系では、 877°C において、Tl-Pb-Ba-Cu-Oからなる液相が生成する反応が起こっていることが分かる。以上の結果から、 877°C 前後で存在した結晶相を図6.9にまとめる。ここで、 877°C 以上では液相が介在するので系の反応は比較的早いと仮定し、 877°C 以下では、固相6成分+酸素の系であるので系は十分に平衡に達しておらず、TPSB-1223以外の観察された相は反応途中の準安定なものであると仮定した。

6.3.2 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単相粉末の合成

一般的に考えて、6つの固相成分と酸素ガスからなる系の反応によって、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_1(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 単相試料を得るには非常に長い反応時間を必要とする。実際、6.3.1項の結果からは化学量論組成で混合した原料粉末を 877°C 以下で24時間反応させても、TPSB-1223単相にはなっていない。そこで 877°C に生成する液相を利用して、単相化を図った。即ち、 877°C 直上で液相が介在した反応が早いと推測される状態でTPSB-1223を合成し、その後 877°C

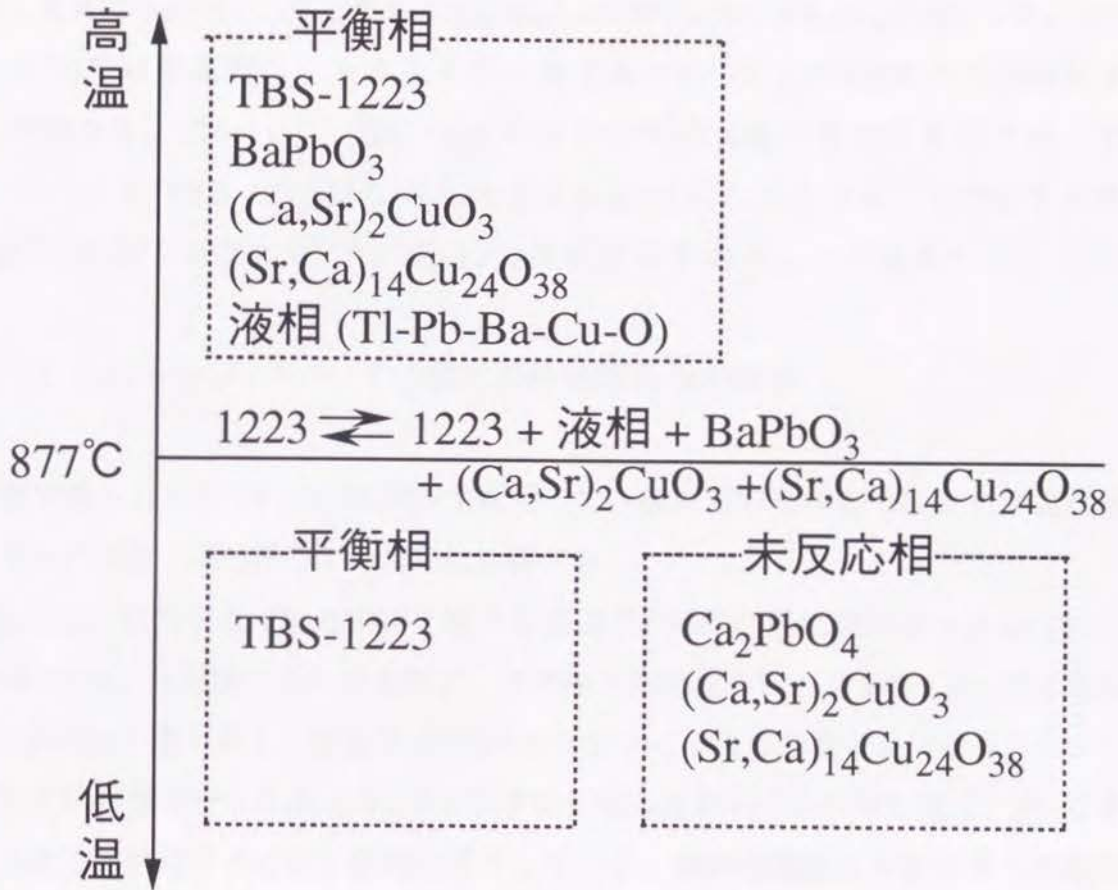


図6.9 877°C近傍で観察された結晶相

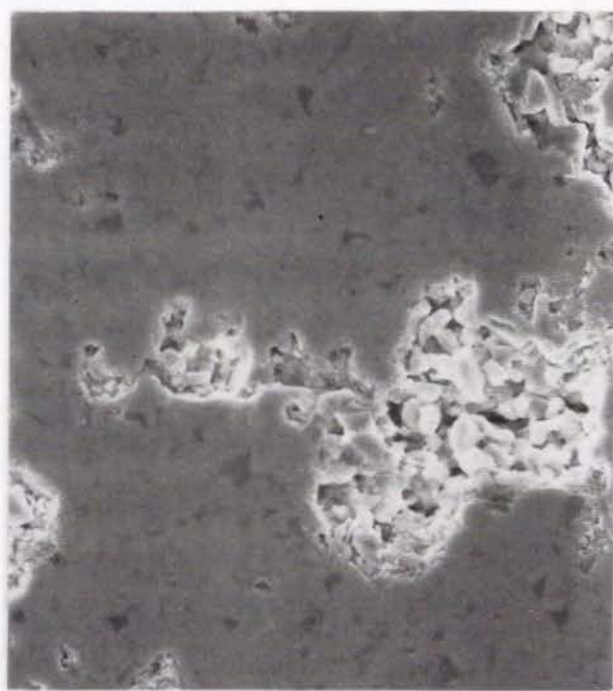
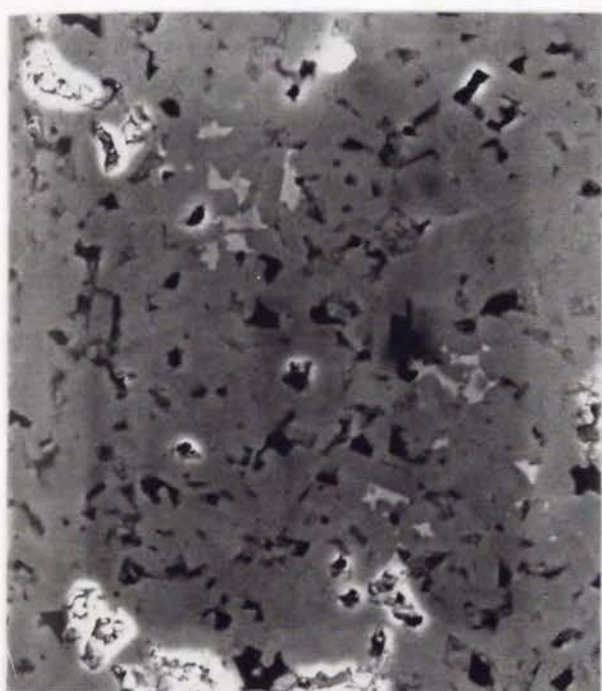
直下のTPSB-1223単相安定領域で長時間熱処理して残存する異相をTPSB-1223に変換する事を試みた。図6.10(a)に880℃で10時間熱処理した焼結体、図6.10(b)には、880℃で10時間熱処理し、粉碎した後再度圧粉成型して再び880℃で10時間熱処理し、粉碎した後再度圧粉成型して875℃で50時間熱処理した試料の研磨断面のSEM写真を示す。図6.10(a)では灰色に見えるTPSB-1223の他に白く見えるBaPbO₃、黒く見える(Ca, Sr)₂CuO₃や(Ca, Sr)₁₄Cu₂₄O₃₈が混じっているが、図6.10(b)では写真のコントラストが一定でありTPSB-1223以外の結晶相はないことが分かる。図6.11に、図6.10(b)の試料の粉末X線回折結果を示すが、すべてのピークはTPSB-1223からのものである。以上のことから、877℃で生成する液相を利用することで、TPSB-1223単相粉末を得ることが出来た。

6.3.3 AgシースTPSB-1223線材の熱処理条件の検討

前項で得られたTPSB-1223単相粉末を用いて、線材試料を作製し、空气中及び酸素中、種々の温度で熱処理してJ_cの変化を調べた。

図6.12に、空气中及び酸素中にて様々な温度で20時間の熱処理を行ったAgシース線材試料の77K、無磁場でのJ_c値を示す。空气中で熱処理を行った場合、800℃で熱処理した試料のJ_cが最も高く、熱処理温度が840℃以上になると急激にJ_cが低下している。酸素中で熱処理を行った場合は、840℃で熱処理した試料のJ_cが最も高く、880℃を超える温度で熱処理するとJ_cは急速に低下している。熱処理雰囲気気を空気から純酸素に変えると、J_cの熱処理温度依存性は40℃高温側にシフトしていることが分かる。

超電導物質としてBi-2223を用いたPIT線材の場合、線材の熱処理後にプレス加工を行って、更に熱処理を繰り返すことによって高いJ_cが得られることが報告されている¹⁾。そこで、TPSB-1223線材についても同様の事を試みた。熱処理温度は、酸素中の熱処理で最も高いJ_cが得られた840℃を採用して、プレス後に10時間の熱処理を施した。図6.13にJ_cのプレス回数依存性を示す。プレス回数を増やすに従ってJ_cは少しずつ向上してゆき、4回のプレス+熱処理後の試料は77K、無磁場中で6000A/cm²のJ_cであったが、プレス5回目以降はJ_cが低下し始めた。これは、累積で50時間に及ぶ熱処理によって試料中のπ含有量が低下したためであると考えられる。従って、プレス+熱処理の繰り返しによって、Agシースを使用したTPSB-1223のJ_c値をこれ以上大幅に向上させ



20 μ m

図6.10 880 $^{\circ}$ Cで熱処理した焼結体試料(a)、及び880 $^{\circ}$ Cで熱処理した後875 $^{\circ}$ Cで熱処理した焼結体試料(b)の研磨断面のSEM観察写真

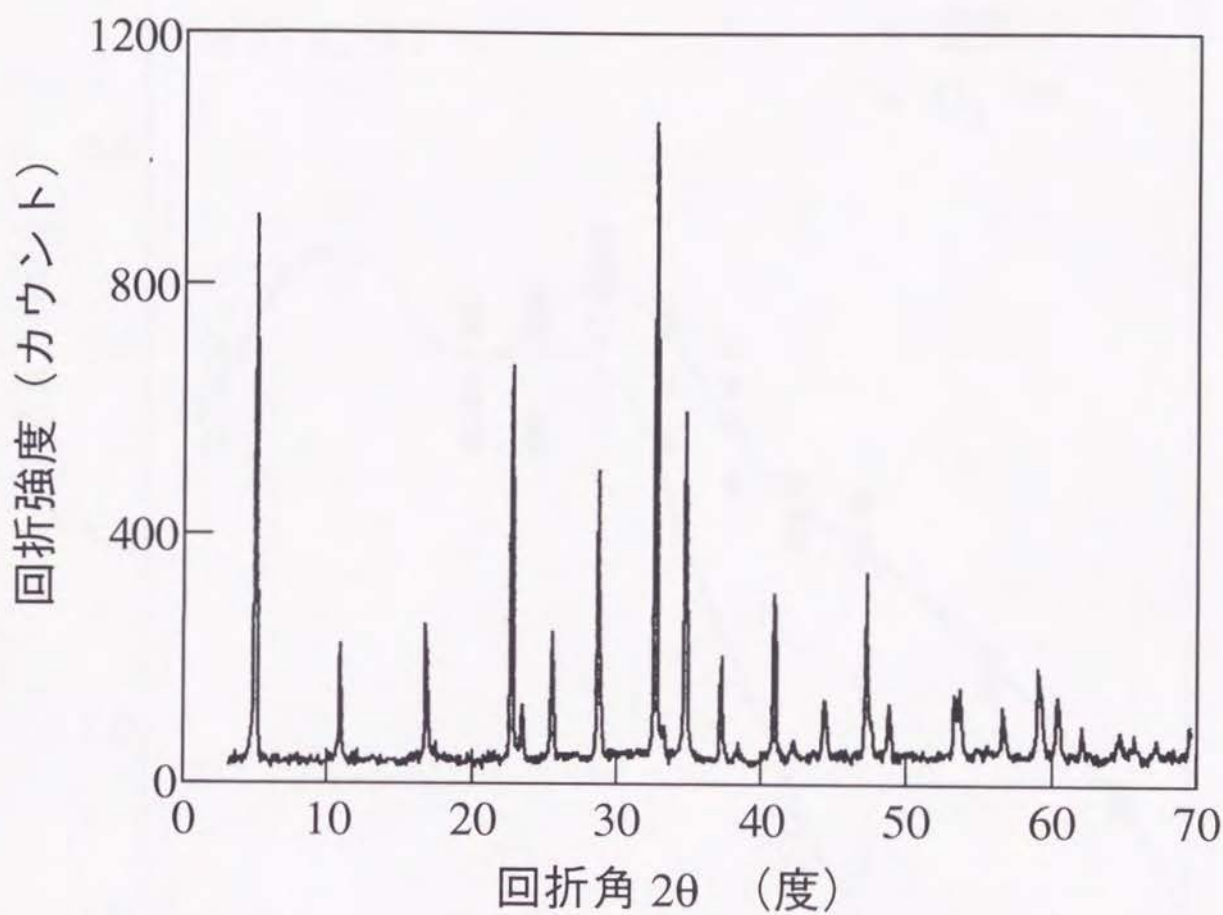


図6.11 880℃で熱処理した後、875℃で熱処理した焼結体試料の粉末X線回折結果

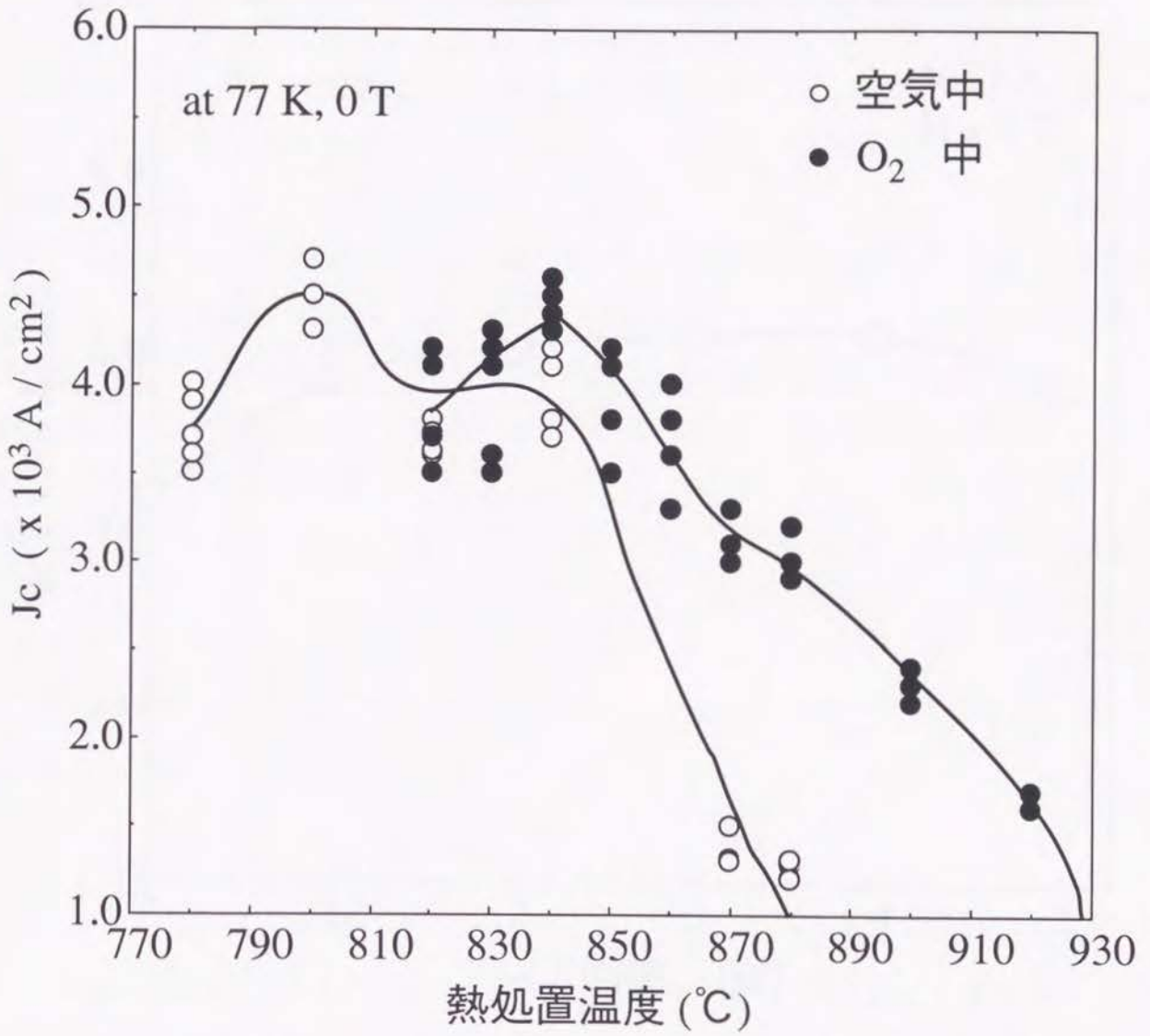


図6.12 空気中及び酸素中で熱処理したPIT線材試料の77K、無磁場中での J_c の熱処理温度依存性

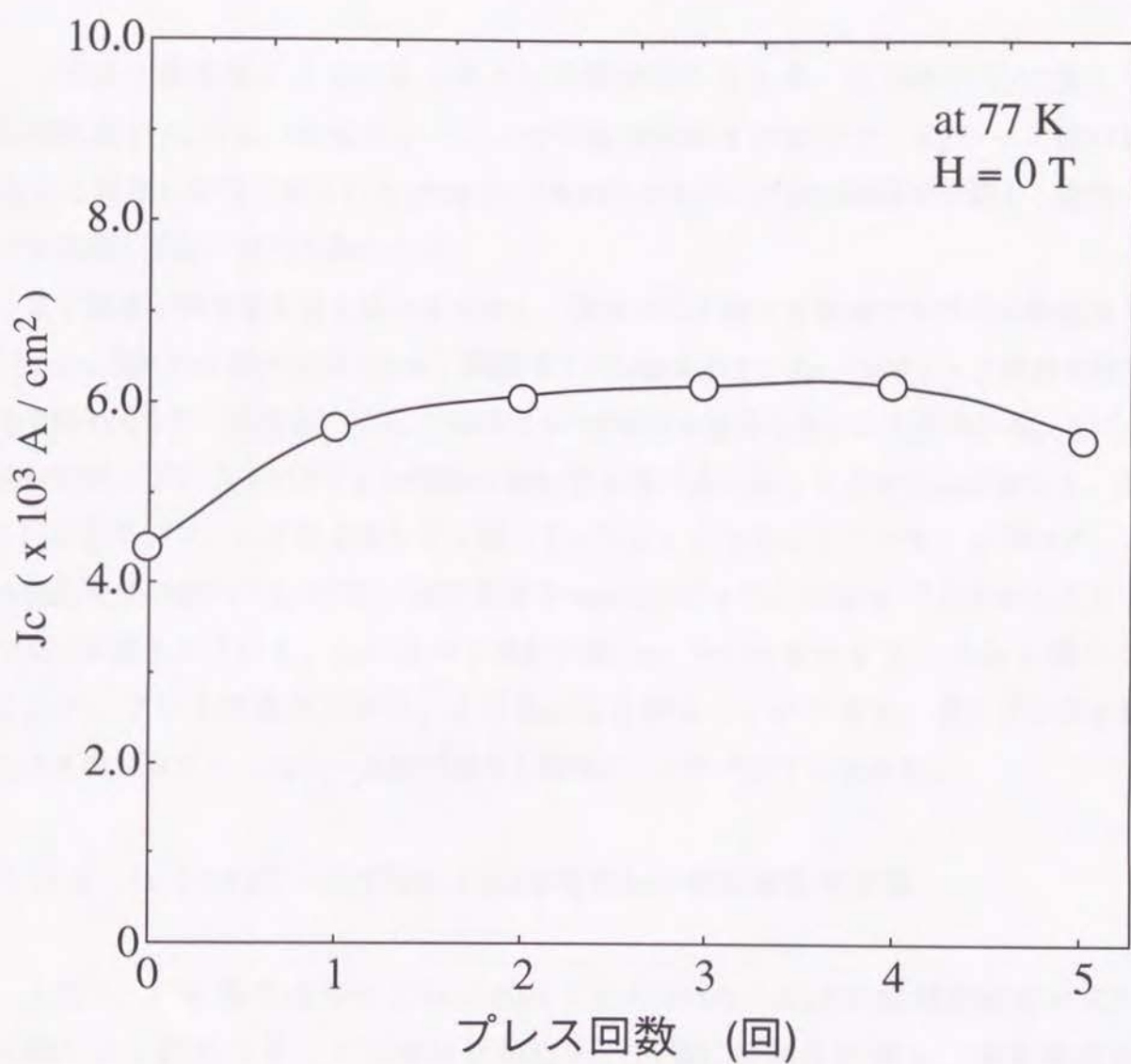


図6.13 AgシースPIT線材試料の77K、無磁場中での J_c のプレス回数依存性

ることは難しいと推測できる。

6.3.4 Au-5%PdシースTPSB-1223線材の熱処理条件の検討

プレス+熱処理による J_c 向上をより効果的に行うため、柔らかいAgに換えて比較的固いAu-5%Pd合金をシースとする線材試料を作製した。Agシース線材の場合と同様に前項で得られたTPSB-1223単相粉末を用いて線材試料を作製し、酸素中で熱処理して J_c の変化を調べた。

まず最適な熱処理温度を調べるために、酸素中にて様々な温度で20時間の熱処理を行った。図6.14に線材試料の77K、無磁場での J_c 値を示す。Au-5%Pdシース線材を酸素中で熱処理を行った場合、870°Cで熱処理した試料の J_c が最も高いことが分かる。次に、線材試料にプレス+870°C x 20時間の熱処理を繰り返し施したときの J_c の変化を、図6.15に示す。プレス回数を増やすに従って J_c は少しずつ向上してゆき、4回のプレス+熱処理後の試料の J_c は77K、無磁場中で18000A/cm²と他の報告値^{7, 8)}と比較してかなり高いが得られている。Agに比べて硬度の高いAu-5%Pd合金をシース材に用いることで、プレス効果が上がり、より高い J_c を得ることができた。更にプレス+熱処理を繰り返すと、Agシース線の場合と同様に、 J_c 値が低下し始めた。

6.3.5 Au-5%PdシースTPSB-1223線材の J_c の印加磁場依存性

上記6.3.4項で得られたAu-5%PdシースTPSB-1223PIT線材の磁場中の J_c を調べた。磁場はテープ状線材試料のテープ面に垂直に印加し、測定温度は77Kとした。結果を図6.16に示す。無磁場の J_c 値は18000A/cm²と高い値を示しているものの、数十mT程度の弱い磁場が印加されただけで、 J_c は急激に低下している。これは、超電導結晶粒界部分の接合が弱接合的（粒界がWeak-Linkである）であることを示している^{9, 10)}。印加磁場1Tにおける J_c 値は僅か800A/cm²でしかない。しかしながら、PIT法によるBi-2223やTl-2223線材¹¹⁾の場合と異なって、8Tもの高い磁場中においても400A/cm²程度の J_c を維持している（ゼロではない）ことは特筆すべきである。第4及び5章の結果から得られた期待通り、77Kにおいても高いピンニング力を有するシングルTl-O層系超電導物質は、

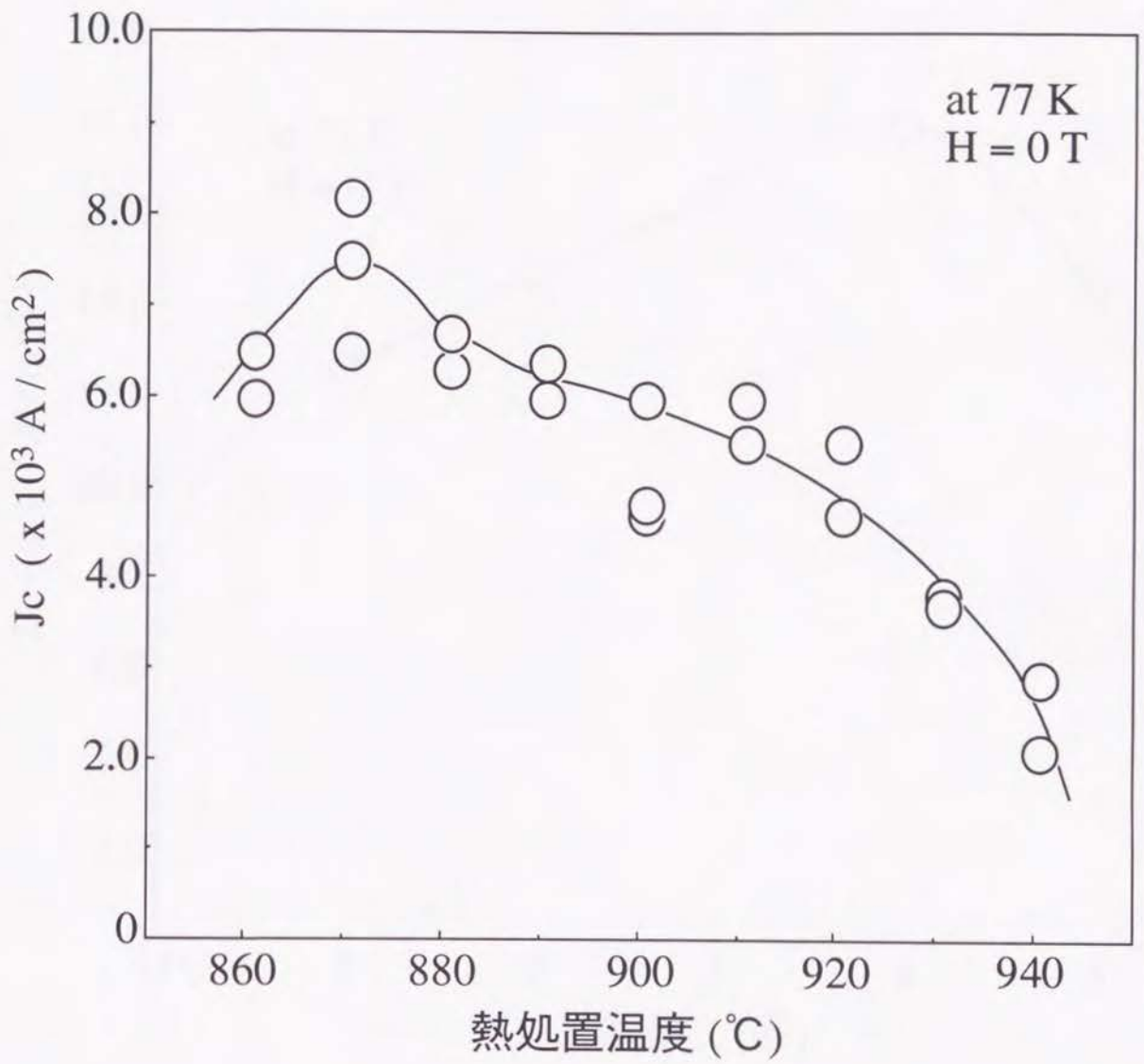


図6.14 酸素中で熱処理したPIT線材試料の
77K、無磁場中でのJcの熱処理温度依存性

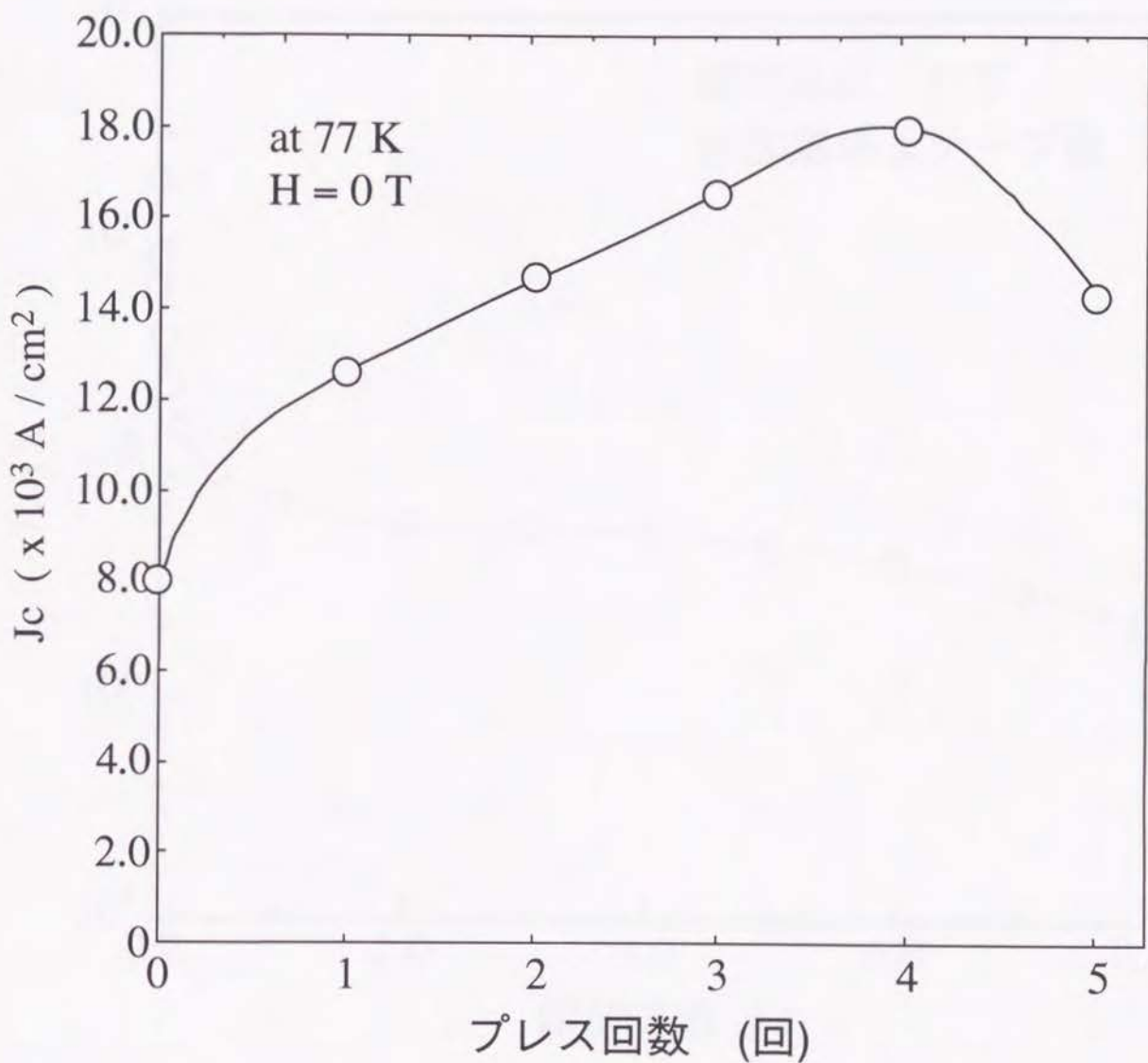


図6.15 Au-5%PdシースPIT線材試料の77K、無磁場中でのJcのプレス回数依存性

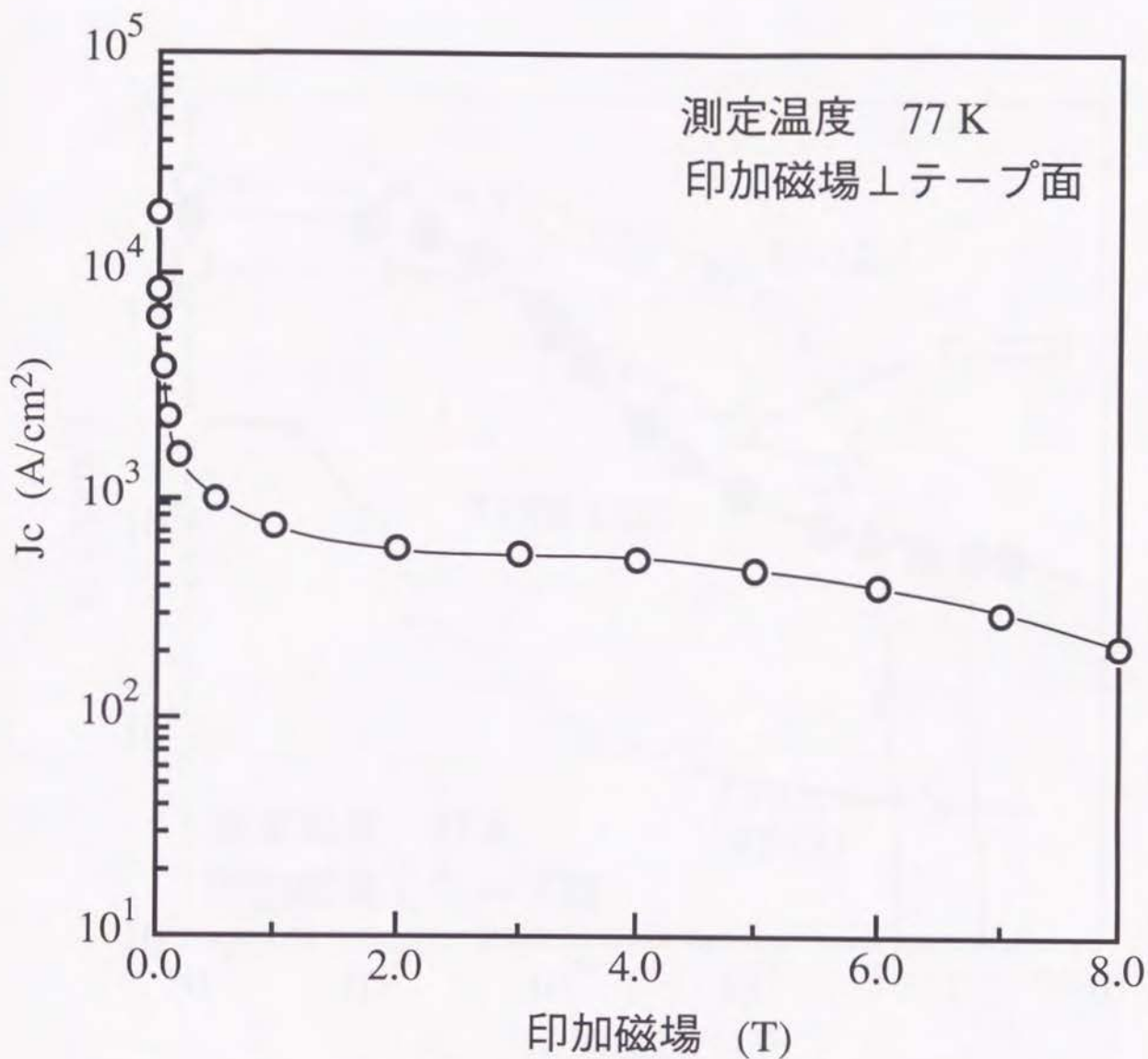


図6.16 4回のプレス+熱処理を繰り返し施した Au-5%Pd シースPIT線材試料の77Kにおける Jcの磁場依存性

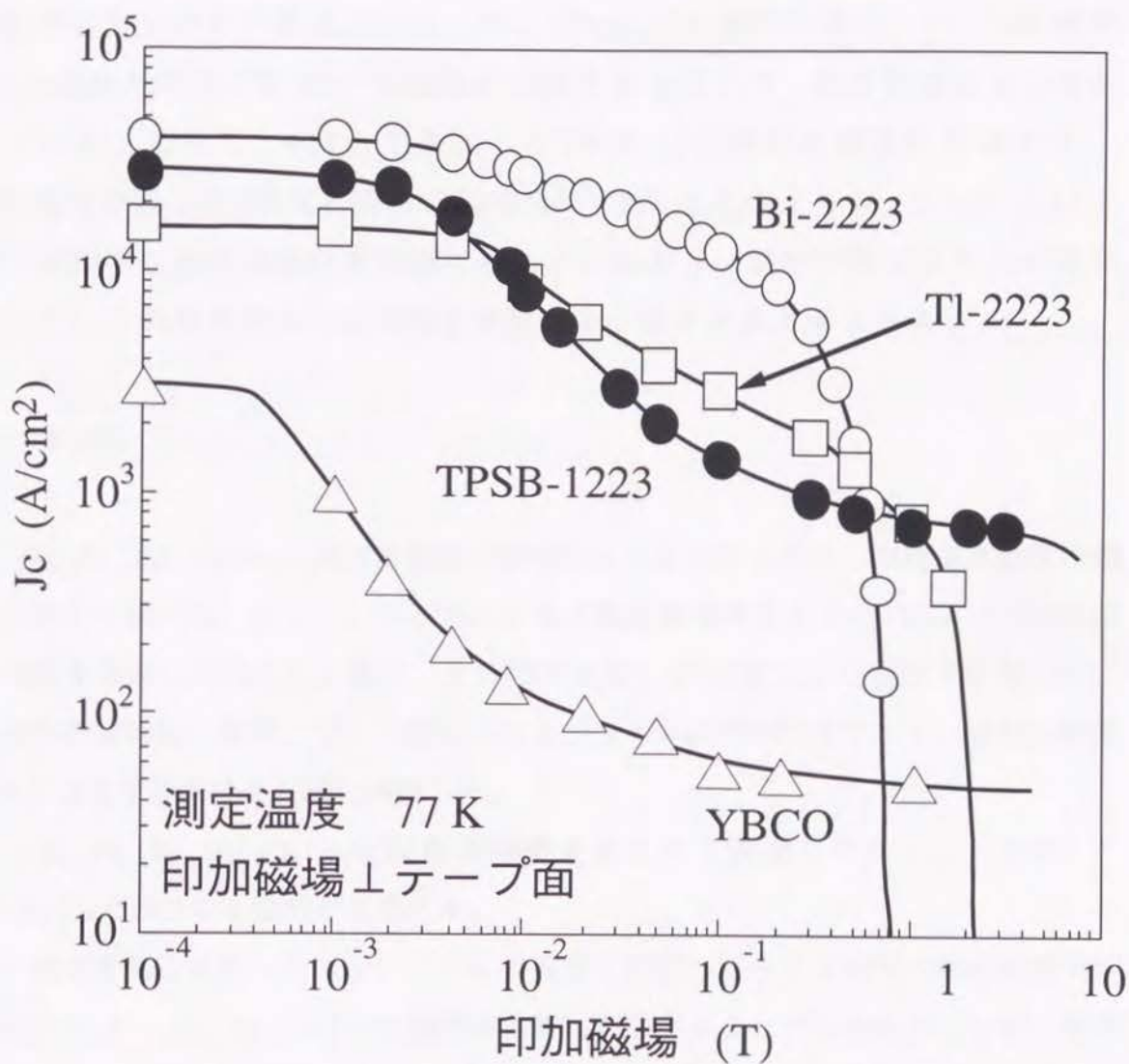


図6.17 種々の高温超電導物質を用いて作製した PIT線材の J_c の77Kにおける磁場依存性

液体窒素で作動する超電導マグネット用の線材として非常に有望であることが確認できる。

種々の高温超電導物質を用いて作製したPIT線材¹²⁾の77Kにおける磁場中の J_c を図6.17にまとめて示す。Bi-2223線材の場合、数十mTの磁場が印加されても J_c の低下は数分の1であるのに対して、TPSB-1223線材の場合、YBCO線材やTl-2223線材と同様に数十mTの磁場が印加されただけで、約1桁以上も J_c が低下している。従って、PIT法で作製したTPSB-1223線材の結晶粒界部分は、YBCO線材やTl-2223線材と同様に弱接合^{9, 10)}であると考えられ、TPSB-1223を用いて実用的な超電導線材を作製するためには新しい線材作製プロセスの開発を行って、この粒界弱接合の問題を克服する必要があると考えられる。

6.4 まとめ

$Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ 超電導物質の単相粉末を合成するため、合成温度近傍の相平衡を詳しく調べた。そして、得られた知見を基に異相を含まないTPSB-1223単相粉末を作製する事に成功した。更に、その粉末を用いてPIT法により線材を作製して、熱処理時の雰囲気、温度、プレス回数、およびシース材の検討を行って、線材作製条件が J_c に及ぼす諸条件を詳細に検討した。

(1) $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ 超電導物質を大気中で昇温してゆくと、878°CでTl-Pb-Ba-Cu-Oからなる液相が生成する。

(2) 固相反応法を用いた場合、いかなる温度を使用しても2-4時間の熱処理時間内で単相の $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ 超電導物質粉末を得ることが出来なかったが、液相生成温度の上下での熱処理を組み合わせることで、単相粉末を得ることが出来た。

(3) Agシースを使用した場合、空気中での最適熱処理温度は800°C、酸素雰囲気中の最適熱処理温度は840°Cであった。熱処理雰囲気を空気から酸素に変えると、最適熱処理温度が約40°C高温シフトする事が分かった。

(4) シース材をAgからAu-5%Pdに変えることで、酸素雰囲気中の最適熱処理温度は840°Cから870°Cへと約30°C高温側にシフトする事が分かった。

(5) TPSB-1223線材においても、プレス+熱処理の繰り返しによって J_c 値が向上する事が分かった。その効果はシースにAgを用いた場合に比べ、より硬度の

高いAu-5%Pd合金をシース材に使用した線材の方が顕著である。

(6) Au-5%Pd合金をシース材に使用し、プレス+870°C x 20時間の熱処理を4回繰り返した試料において、77K、無磁場中の J_c 値として18000A/cm²と高い値を得ることが出来た。しかしながら、磁場の印加とともに J_c は急激に低下し、印加磁場1Tにおける値は800A/cm²であった。しかしながら、8Tもの高い磁場中においても400A/cm²程度の J_c を維持しており、TPSB-1223の77Kにおける高いピンニング力が改めて確認できた。

(7) PIT法で作製したTPSB-1223線材の J_c は、数十mTの磁場が印加されただけで約1桁以上も低下しており、YBCO線材やTl-2223線材と同様に超電導結晶の粒界は弱接合的であると考えられる。TPSB-1223を用いて実用的な超電導線材を作製するためには新しい線材作製プロセスを開発して、この粒界弱接合の問題を克服する必要があると考えられる。

<第6章の参考文献>

- 1) K. Osamura, S. Ochiai and T. Murayama, *Advances in Superconductivity V*, Eds. Y. Bando and H. Yamauchi, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p689.
- 2) H. Mukai, K. Ohkura, N. Shibuta, T. Hikata, M. Ueyama, T. Kato, J. Fujikami, K. Muranaka and K. Sato, *Advances in Superconductivity V*, Eds. Y. Bando and H. Yamauchi, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p679.
- 3) K. Yamamoto, M. Takahashi, Y. Yamada, T. Masegi, H. Onoda, T. Kuriyama, H. Nakagome, M. Nakade, T. Okuma and T. Hara, *Advances in Superconductivity VII*, Eds. K. Yamafuji and T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p1239.
- 4) T. Kato, N. Shibuta, K. Sato, T. Isono, T. Ando and H. Tsuji, *Advances in Superconductivity V*, Eds. Y. Bando and H. Yamauchi, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p1243.
- 5) M. Ueyama, K. Ohkura, S. Kobayashi, K. Muranaka, T. Kaneko, T. Hikata, K. Hayashi and K. Sato, *Advances in Superconductivity VII*, Eds. K. Yamafuji and T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p847.
- 6) M. Okada, K. Tanaka, J. Sato, S. Awaji and K. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(1995)4770.
- 7) H-T. Peng, Q-Y. Peng, X-Y. Lung, S-H. Zhou, Z-W. Qi, Y-S. Wu, J-P. Chen, Y. Zhong, B-S. Cui, J-R. Fang and G-H-Gao, *Supercond. Sci. Technol.* **6**(1993)790.
- 8) P. J. Kung, P. G. Wahlbeck, M. E. McHenry, M. P. Maley and D. E. Peterson, *Physica C* **220**(1994)310.
- 9) J. W. Eikin, T. M. Larson, A. M. Hermann, Z. Z. Sheng, K. Togano and H. Kumakura, *Physica C* **160**(1989) 489.
- 10) R. L. Peterson and J. W. Ekin, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9848.
- 11) 清藤雅宏、細野史一、相原勝蔵：低温工学 第27巻(1992)70.
- 12) 熊倉浩明、前田弘：応用物理 第62巻(1993)455.

第7章 スプレーパイロリシス法 による線材化の検討

第7章 スプレーパイロリシス法による線材化の検討

7.1 緒言

実用に供される超電導線材は必ず多結晶体であるので、結晶粒内の J_c が高く、かつその高い J_c 値が結晶粒界部分を通り抜ける必要がある。第4、5章において、シングルTI-O層系超電導物質は特に意図的な操作をしなくても77Kにおけるピンニング力は十分に高いことを示した。そして前節ではシングルTI-O層系超電導体のPIT法による線材化を試みた。PIT法で作成した $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ （以下、本章ではTPSB-1223と略す）線材の J_c として、77K、無磁場において $18000A/cm^2$ と高い値を得ることが出来たが、磁場の印加とともに J_c は急激に低下した。印加磁場8Tにおいて J_c が数百 A/cm^2 流れることを確認したが、実用にはほど遠い値でしかない。PIT法で作成したTPSB-1223線材は、77Kで高いピンニング力を有するものの、結晶粒界部分での結合が弱接合的であり、その為磁場中での輸送 J_c は低い値にとどまっている。同様のことが $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ （以下、本章ではTB-1223と略す）でも確認されており¹⁾、従って $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ や $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ に対しては非常に有効であったPIT法によってシングルTI-O層系超電導物質の実用的な線材を作製することは難しいものと考えられる。

一方でシングルTI-O層系超電導物質を使用した場合でも、マグネトロンスパッタリング法やレーザー蒸着法等の薄膜的手法で作製した薄膜試料においては、非常に高い J_c 値が得られ^{2,3)}、その時の粒界接合性も良いことが確認されている。従って、このような薄膜的手法を用いれば、高い輸送 J_c を有するシングルTI-O層系超電導線材を作製する事が出来ると期待できる。しかしながら、このような成膜手法は真空装置を必要とし、長尺線材を作製する際の製造コストを考えたとき工業的プロセスとして利用するには適切でないと考えられる。成膜を真空中ではなく常圧中で行うことが出来れば、装置のスケールアップが容易になり、装置の大型化によって線材作製速度を大きくできる。そこで本研究では、スプレーパイロリシス法⁴⁾に注目して、常圧下での成膜プロセスを利用した新しいシングルTI-O層系超電導物質の線材作製方法の開発を行う事とした。

まず初めに、薄膜作製の際に使用されているのと同じ $SrTiO_3(100)$ 単結晶基板を使用し、スプレーパイロリシス法によって $TlBa_{1.6}Sr_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ （以下、本章ではTBS-1223

と略す)の薄膜試料を作製して、成膜手法として十分な輸送 J_c が得られる手法であるか否かの確認を行った。次に、実用線材として使用するためには $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板を使用する事は出来ないので、Agテープ上に膜を作製して特性の評価を行った。そして、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板及びAgテープ上に作製した超電導膜の特性を比較して、実用プロセスとして確立する為に必要な課題点の抽出を行った。

7.2 実験方法

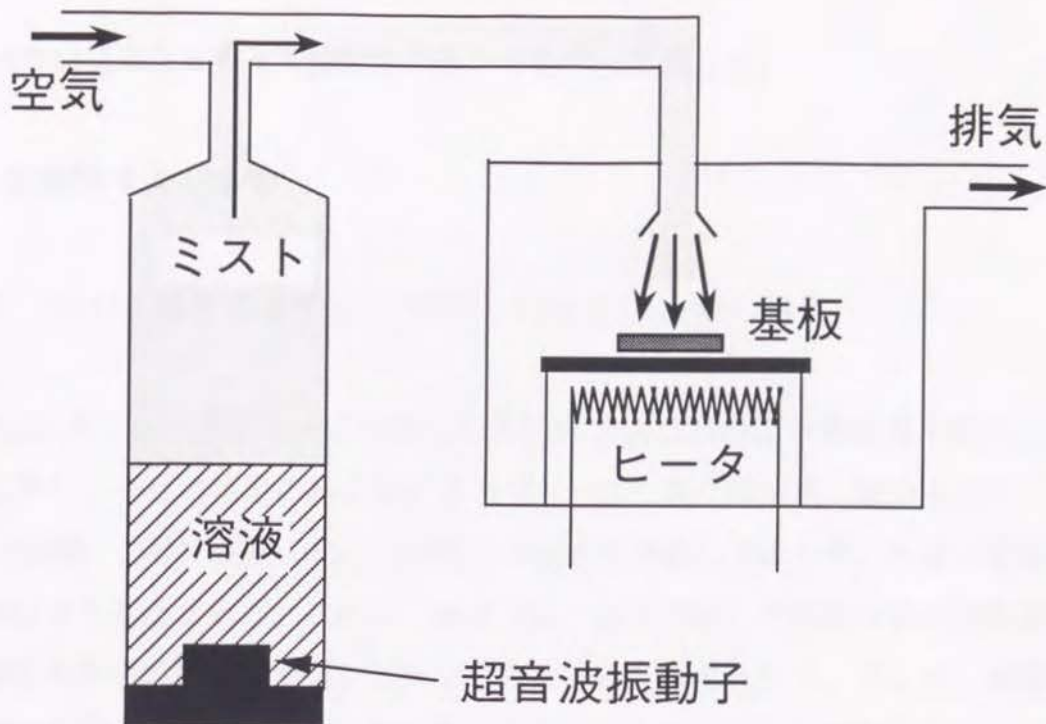
7.2.1 試料の作製方法

TBS-1223超電導膜は、2段階の工程で作製した。まず、スプレーパイロリシス法によってTl元素以外の成分からなる前駆体膜を形成し、その後、前駆体膜を Ti_2O 蒸気中で熱処理してTBS-1223膜を作製した。図7.1に、スプレーパイロリシス法(以下スプレー法と略す)の装置概要図を示した。原料溶液はTlを除くBa, Sr, Ca, Cuの成分の硝酸塩を蒸留水に溶解し、トータルの金属イオン濃度が 0.14mol/l の水溶液とした。超音波振動子を用いて溶液を $1\mu\text{m}$ 程度の霧状にし、流速 10m/分 の乾燥空気にて $500\text{-}700^\circ\text{C}$ に加熱した基板まで搬送し前駆体を得る。基板としては $10 \times 10 \times 0.5\text{ mm}^3$ の $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶(以下STOと略す)、及び市販のAgテープを使用した。 SrTiO_3 の格子定数は 3.91 \AA で、TBS-1223のa軸長 3.82 \AA との格子整合性は良い(ミスフィットは 2.4%)。Tl蒸気中での熱処理は、Tl:Ba:Sr:Ca:Cu = $1:1.6:0.4:2:3$ となるように混合した酸化物粉末を Ti_2O 蒸気源とし、前駆体膜と共に蓋付のアルミナるつばに充填して、酸素雰囲気中 $800\text{-}900^\circ\text{C}$ の温度で $0.5\text{-}50$ 時間の熱処理を行った。

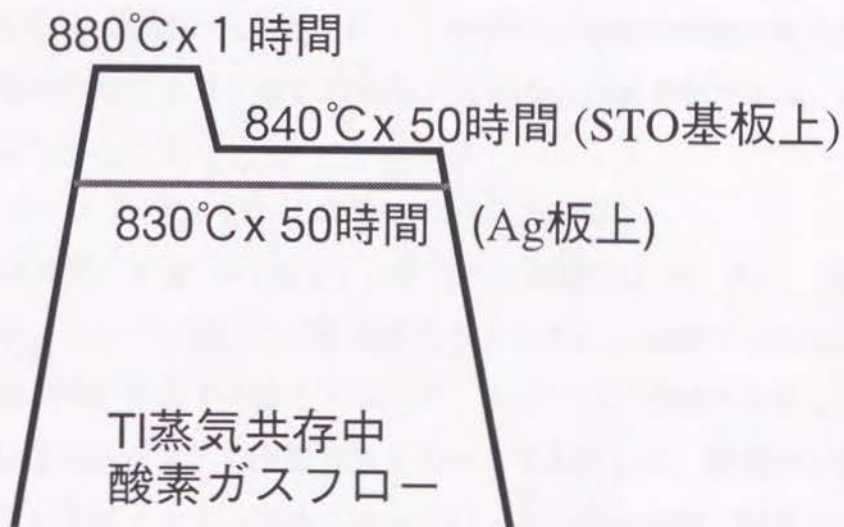
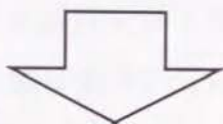
TPSB-1223超電導膜は、Agテープ上には上記と同様にスプレー法で、STO基板上にはレーザー蒸着法³⁾で作製した。

7.2.2 試料の評価法

生成した結晶相の同定および結晶配向性の評価はX線回折法(通常の $\theta\text{-}2\theta$ スキャン)、X線ポールフィギュア測定によって行った。作製した薄膜試料の表面観察、組成のチェックはSEM-EDX装置により行った。また、試料の J_c は直流4端子法によって測定し、



前駆体膜成膜装置の模式図



後熱処理の条件

図7.1 スプレー法による超電導膜の作製方法

0.3 μ V/cmの抵抗発生をもって超電導が破れたものと定義した。

7.3 実験結果及び考察

7.3.1 SrTiO₃単結晶基板上に作製したTBS-1223膜の特性

図7.2(a)にスプレー法によって作製した典型的な試料の表面観察結果を示す。空隙が非常に多く、一目で特性の良くないことがわかる。熱処理温度(800-900 $^{\circ}$ C)、時間(1-50時間)、酸素分圧(0.2-1.0気圧)を色々と検討してみたが、十分に密度の高い膜組織は得られなかった。これは、本スプレー法で作製した前駆体膜の初期密度が低く、結晶粒同士の焼結が十分に進まない為であると考えられる。そこで、結晶粒の成長、焼結を促進させるために、反応系に液相を介在させることを試みた。

単純に熱処理温度を上げるだけでは、液相が生成すると同時に超電導相の分解が始まってしまった。Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Tl-2223)系の研究において、Agを添加することによりCuOが共晶を作って液相生成温度が低下することが報告されている⁵⁾。そこで本研究においても反応系にAgを添加し液相の生成を促進することとした。図7.2(b)は、STO基板上に金属Agを10nm蒸着した基板上にスプレー法で作製した前駆体膜を、酸素中で880 $^{\circ}$ C X30分+850 $^{\circ}$ C X50時間の熱処理を行った薄膜試料の表面観察結果である。図中、丸い部分は金属状のAgであり、板状の結晶がTBS-1223超電導相である。EDXによって膜の組成を分析したところ

$$\text{Tl} : \text{Ba} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 0.95 : 1.5 : 0.4 : 2.0 : 3.0$$

であり、試料の組成は意図した通りになっていることが確認できた。また、図7.2(a)と比較すれば明らかなように、TBS-1223結晶が大きく成長し、空隙のほとんどないことがわかる。Agが反応系に介在することによって、より低温で液相が生成し、超電導結晶の焼結および結晶成長が大きく促進されたものと考えられる。膜表面に多くの金属Ag粒子が析出していることから、加えたAgはTBS-1223結晶内部に固溶するのではなく、液相の生成を助ける役割を担っているものと考えられる。また、最終熱処理後の超電導膜の厚さは1 \pm 0.1 μ mであった。図7.3に、Agを蒸着したSTO基板上に作製した膜の熱処理後のX線回折結果を示す。基板からの強い回折ピークと金属状態のAgからの回折ピーク以外は全てTBS-1223からの(00l)反射であり、少なくともc軸配向し

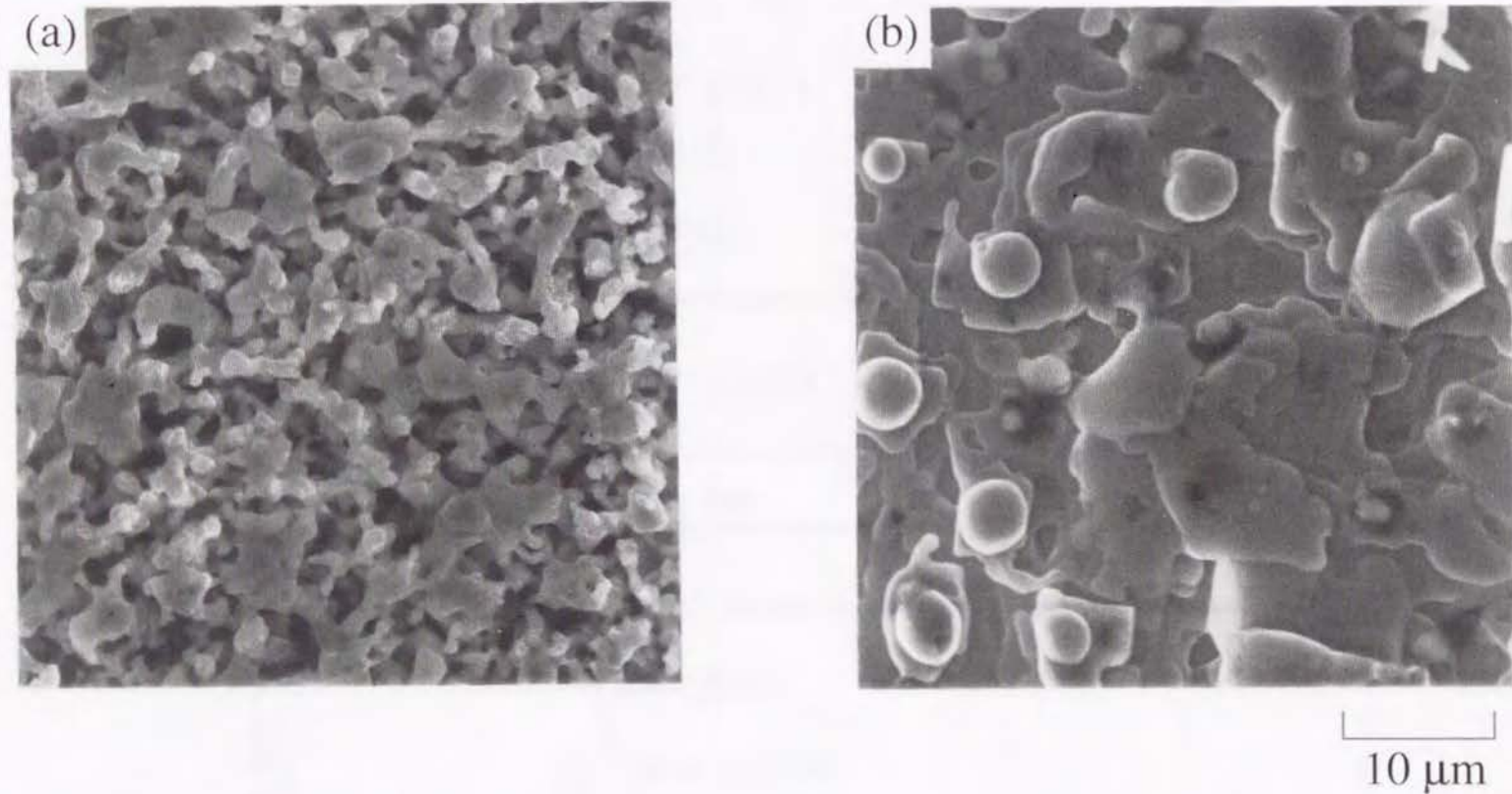


図7.2 STO基板上(a)、及びAg蒸着したSTO基板上(b)に
スプレー法で作製した熱処理後のTBS-1223膜の表面の
SEM観察結果

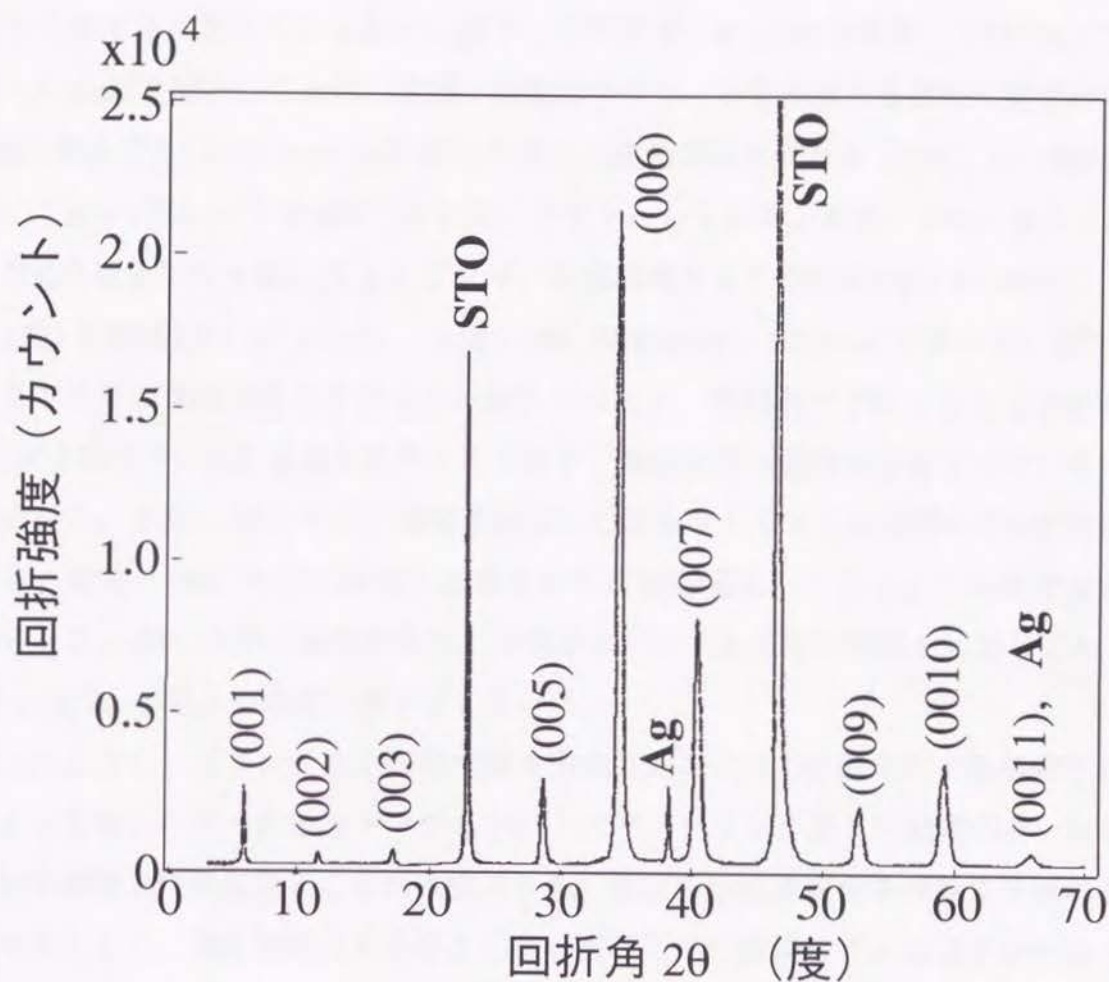


図7.3 STO基板の上に作製したTBS-1223超電導膜のX線回折測定結果

ている単相膜であることが確認できる。

図7.4に、STO基板上に作製したTBS-1223膜の J_c の磁場依存性を示す。測定温度は液体窒素の沸点(77K)と凝固点(63K)の2点で、磁場の印加方向は結晶のc軸に平行及び垂直とした。 J_c の値は、77K、無磁場において $2.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ と非常に高い値が得られた。磁場を印加するに従って J_c は徐々に低下して行くが、 $B \perp c$ 軸の場合、1 Tにおいても $1.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ を維持しており、実際に超電導マグネットを作製する場合に重要となる $B // c$ 軸の場合でも $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ と実用化の為の一応の目安とされる「77K、 $B // c$ 軸)=1 Tにおいて $J_c = 1 \text{ 万 A/cm}^2$ 」の条件⁶⁾を十分にクリアーしている。また、63Kにおける J_c 値は、77Kの場合より大幅に向上しており、印加磁場が0 Tの時は $3.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、1 T ($B \perp c$ 軸)の時は $2.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、1 T ($B // c$ 軸)の時は $1.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であった。図7.5には、8 Tまでの印加磁場中で行った J_c 測定の結果を、両対数でプロットしたものを示す。 10^2 T 以下での J_c の急激な低下は見られず、結晶粒界は弱接合とはなっていないことが分かる。また、c軸に平行に磁場を印加した場合は1 T以上の磁場中で J_c が急激に低下し、磁場をc軸に平行に印加した場合の不可逆磁場は1 T以上2 T未満であることが分かる。c軸に垂直に磁場を印加した場合は、8 Tもの高い磁場を印加しても、 J_c は $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 以上もの高い値を示している。

以上のように、スプレー法で前駆体膜を形成した後に Ti_2O 雰囲気中で熱処理する方法によってもレーザー蒸着法やマグネトロンスパッタリング法と同程度の高い J_c を有する超電導膜を作製出来ることが確認できた。膜状の超電導線材を作製する為の成膜プロセスとして、真空雰囲気を必要としない常圧下での成膜法であるスプレー法が非常に有効なプロセスであることが分かった。

7.3.2 Agテープ上に作製したTBS-1223膜の特性

前項において、真空を全く使わないプロセス、スプレー法+後熱処理によっても、通常の薄膜作製プロセスで作製した超電導膜と同等の J_c を有するTBS-1223膜を作製できることが確認できた。しかしながら、実用線材の作製を考えたとき、基板として単結晶を使用することは出来ず、金属テープを用いる必要がある。そこで次の段階として、Agテープの上にTBS-1223膜の作製を行った。

STO基板上にTBS-1223膜を作製する場合には、STO基板にAgを蒸着して反応系にAg

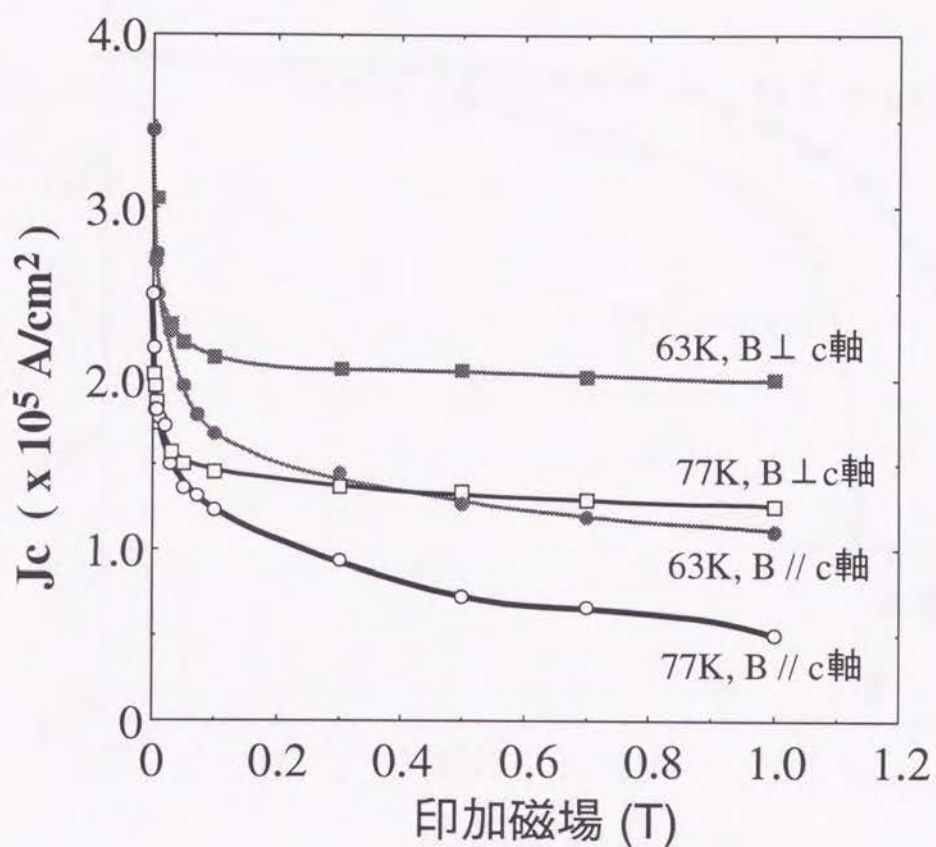


図7.4 STO基板上に作製したTBS-1223超電導膜の77K及び63Kにおける J_c の磁場依存性

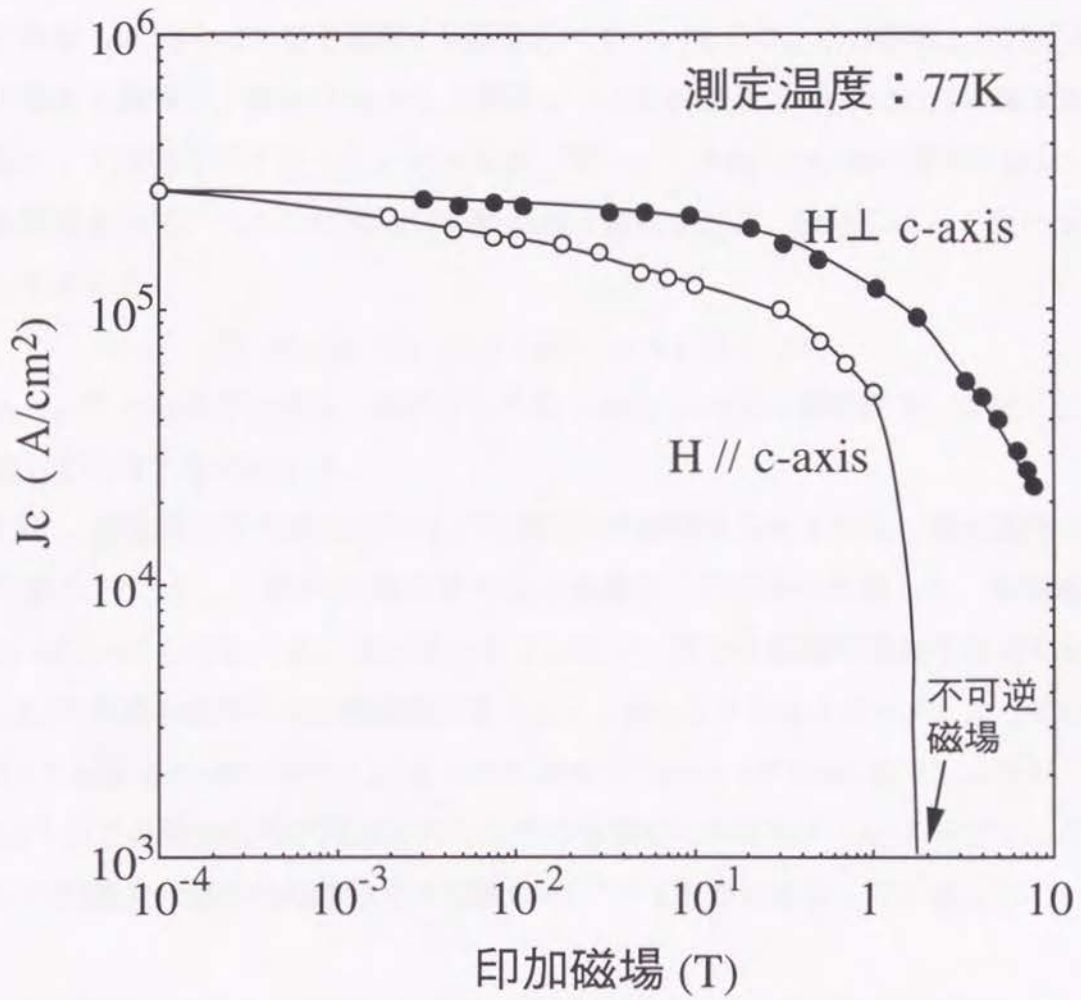


図7.5 STO基板の上に作製したTBS-1223超電導膜の77Kにおける J_c の磁場依存性

を導入することで、液相の生成を助け、膜密度の向上を図った。基板にAgテープを使用した場合には、前駆体膜をプレスして膜の初期密度を高くしてから Tl_2O 雰囲気中での熱処理を行った。また、基板からAgが供給されるので、特に反応系にAgを導入する操作は行わなかった。図7.6に、Agテープ上に作製した前駆体膜を $840^{\circ}C$ で50時間熱処理して作製したTBS-1223超電導膜のX線回折パターンを示す。STO基板上に作成した試料の場合と同様に、基板のAgからの回折ピーク以外は全てTBS-1223超電導相の(00l)回折線として指数付けを行うことが出来た。図7.7に、TBS-1223膜の表面のSEMによる観察結果を示す。TBS-1223相以外の結晶相は観察されず、EDXによって膜の組成を分析したところ

$$Tl : Ba : Sr : Ca : Cu = 1.05 : 1.6 : 0.4 : 2.0 : 3.0$$

であった。これらのことから、銀板上に作製したTBS-1223は単相膜で、少なくともc軸配向していることが分かる。

図7.8に、銀基板上に作成したTBS-1223膜の J_c の磁場依存性を示す。測定温度は液体窒素の沸点(77K)とし、磁場はc軸に平行及び垂直の2方向から印加した。無磁場での J_c は $8 \times 10^4 A/cm^2$ とかなり高い値が得られているが、僅かな磁場の印加で急激に J_c は低下し、0.1T程度の磁場中では無磁場の場合より1桁も小さな値となってしまう。そして1Tの磁場がc軸に平行に印加された状態では $6.9 \times 10^3 A/cm^2$ まで J_c は低下している。0.1T以下の弱い磁場が印加されたときの急激な J_c の低下は、Agテープ上に作製したTBS-1223膜の大部分の結晶粒界が弱接合的^{7,8)}であることを示している。

7.3.3 異なる基板上に作製したTBS-1223膜の結晶配向性及び J_c 値の違い

STO基板及びAgテープのどちらの基板上に作製したTBS-1223膜においても、結晶のc軸は基板面に垂直な方向を向いて揃っていた。しかしながら、その J_c の絶対値及び J_c の磁場依存性は明らかに異なり、Agテープ上に作製したTBS-1223膜の特性は、STO基板上に作製したものに比べて特性はかなり悪かった。その原因を探るため、結晶のa軸方向の揃い方を調べた。

図7.9にSTO基板とAgテープ上に作製したTBS-1223膜のX線ポールフィギュア測定の結果を示す。測定には(102)回折ピークを用いた。STO基板上に作成したTBS-1223膜では、 $\psi=64.1$ 度の角度に ϕ 方向に90度の間隔で4回対称のスポットが観察された。

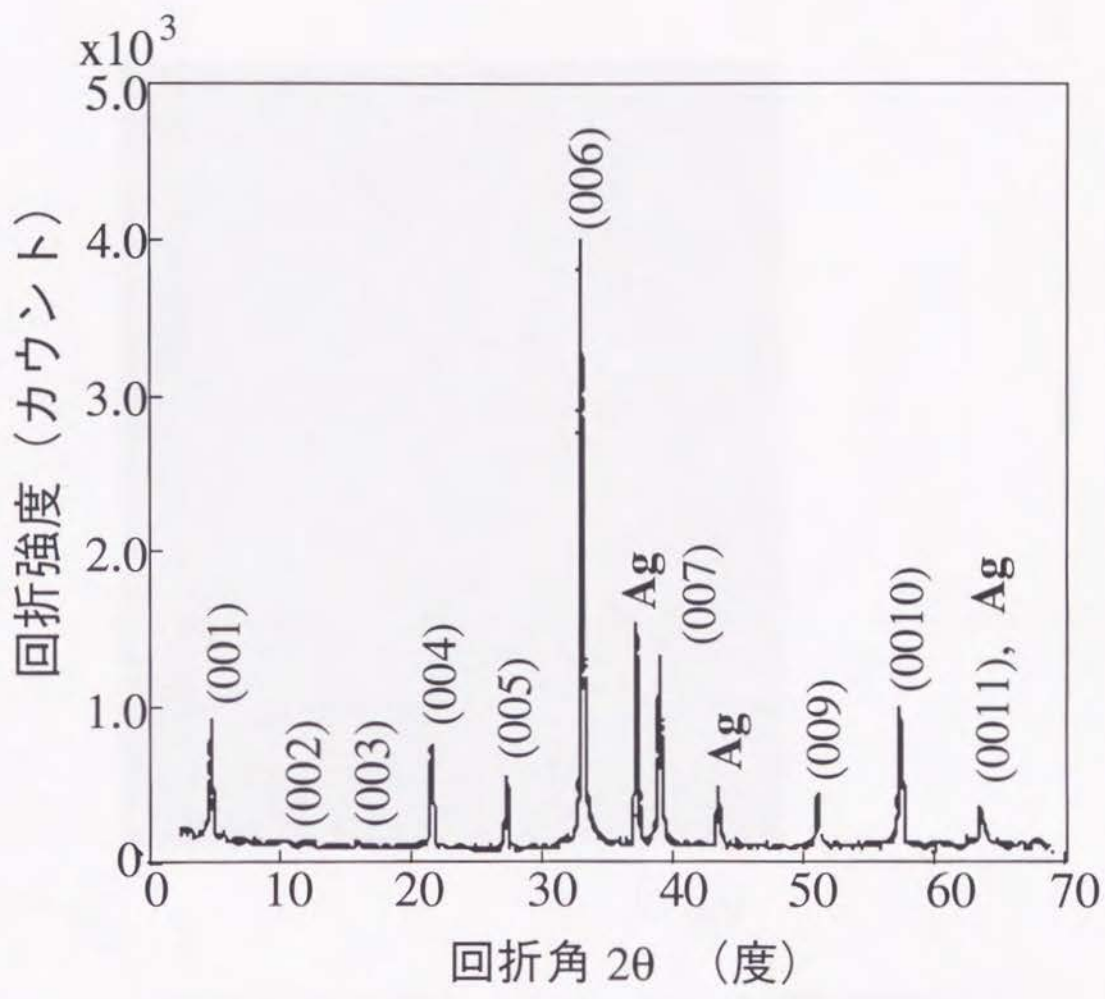


図7.6 Ag基板上に作製したTBS-1223超電導膜のX線回折測定結果



20 μm

図7.7 Ag基板の上に作製したTBS-1223超電導膜の表面SEM観察結果

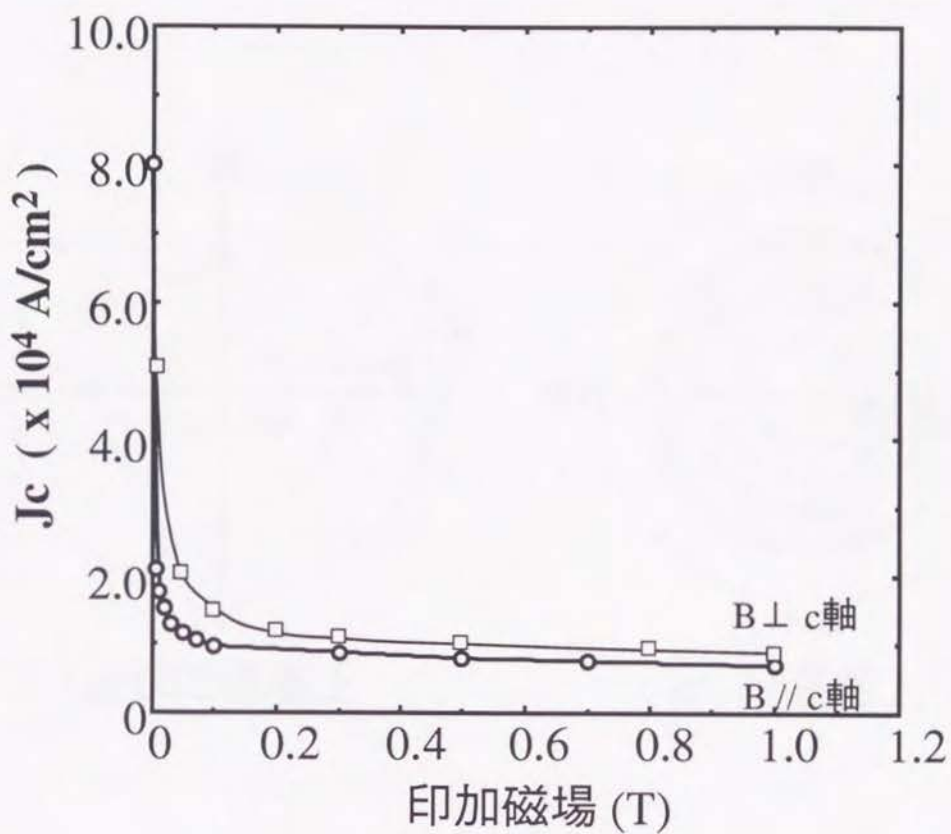
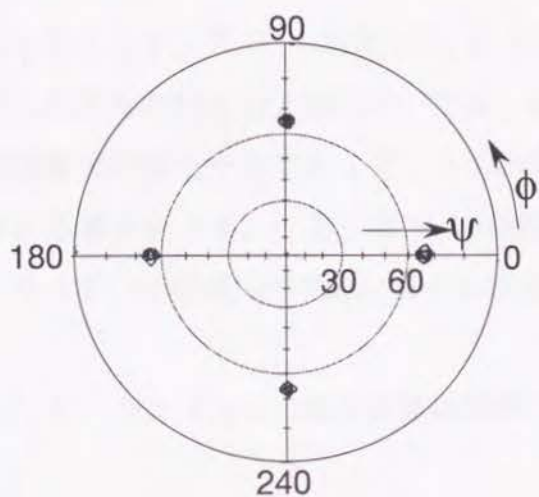
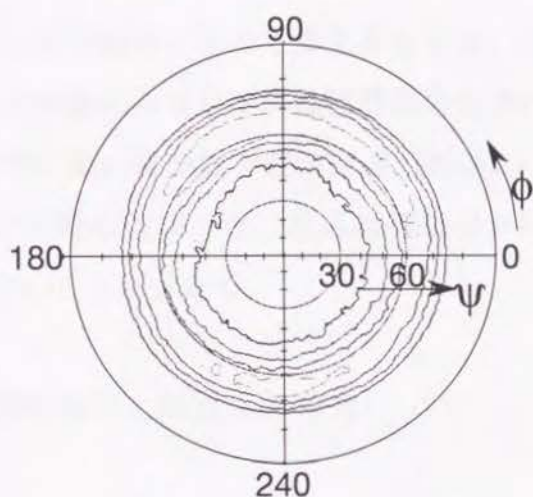


図7.8 Ag基板上に作製したTBS-1223超電導膜の77Kにおける J_c の磁場依存性



(a) STO基板上



(b) Ag基板上

図7.9 (a)STO基板及び(b)Ag基板上に作製した
TBS-1223超電導膜の(102)極点図

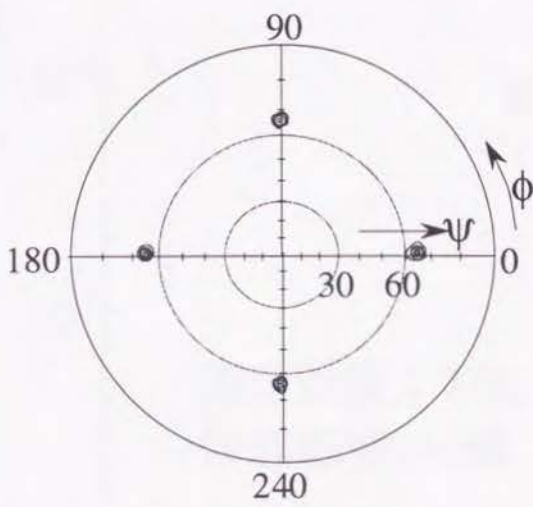
このことから、結晶のc軸が基板に垂直に立った状態で、かつ全ての結晶のa軸の方位が同じ方向を向いていることが分かる（以下このような状態を3軸配向と呼ぶ）。一方、Ag基板上に作成したTBS-1223膜では、 $\psi=64.1$ 度の位置にリング状のパターンが観察され、また ψ 方向の回折強度分布がSTO基板上のものに比べてブロードである。この結果から、銀基板上に作成したTBS-1223膜の場合には、結晶のc軸が基板に垂直に立った状態ではあるが、a軸の方向は揃っていない（以下この状態をc軸配向と呼ぶ）、そしてc軸の向く方向はSTO基板上のTl-1223膜に比べてかなりゆらいでいることが分かる。

以上のことを、7.3.1項及び7.3.2項の J_c 測定結果と併せて考えるならば、3軸配向した状態のTBS-1223膜においては、結晶粒内部のみならず結晶粒界部分を通る超電導電流の値も十分であって、その結果非常に高い輸送臨界電流密度（輸送 J_c ）が得られる事が分かる。一方、単なるc軸配向の状態の試料では、結晶粒界部分が弱接合となっていて磁場中の輸送 J_c はそれ程高くないことが分かる。

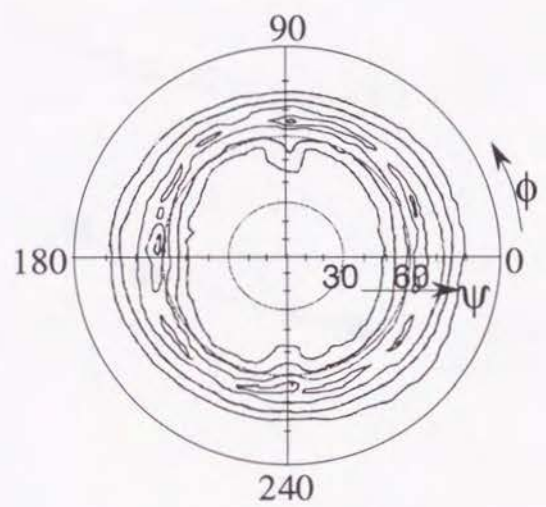
7.3.4 シングルTl-O層系超電導物質の結晶配向性と輸送 J_c の関係

シングルTl-O層系超電導物質として $TlBa_{1.6}Sr_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ の組成の物質を使用してスプレー法で膜を作製した結果、3軸配向した膜では非常に高い J_c 値が得られるが、c軸配向のみでは弱磁場中での急激な J_c 低下が見られるた。この結果はシングルTl-O層系超電導物質（以下総称してTl-1223と呼ぶ）全般に共通する性質であるのかを検討するため、 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ の組成の物質についても、STO基板とAg基板上に膜を作製して、 J_c の磁場依存性を調べた。

まず、7.3.1と同様にしてSTO基板上での膜作製を試みたが、Ag蒸着したSTO基板を使用しても十分な膜密度を得ることが出来なかった。十分な量の液相を生成することが出来なかった為かと推測できる。前章6.3.1項の結果から、高い膜密度を得るために利用する液相はTl-Pb-Ba-Cu-Oであることが分かっているのでBa置換量を増やすことで十分な量の液相を生成させて、高い膜密度を得ることは可能であると考えられるが、ここでは組成は固定して、レーザー蒸着法でTPSB-1223膜を作製した。基板にAg板を用いた場合は、前駆体膜の初期密度が低くてもプレスによって膜密度を高めてから Tl_2O 雰囲気中で熱処理することで、緻密なTPSB-1223を作製することが出来た。



(a) STO基板上



(b) Ag基板上

図7.10 (a)STO基板及び(b)Ag基板上に作製した
TPSB-1223超電導膜の(102)極点図

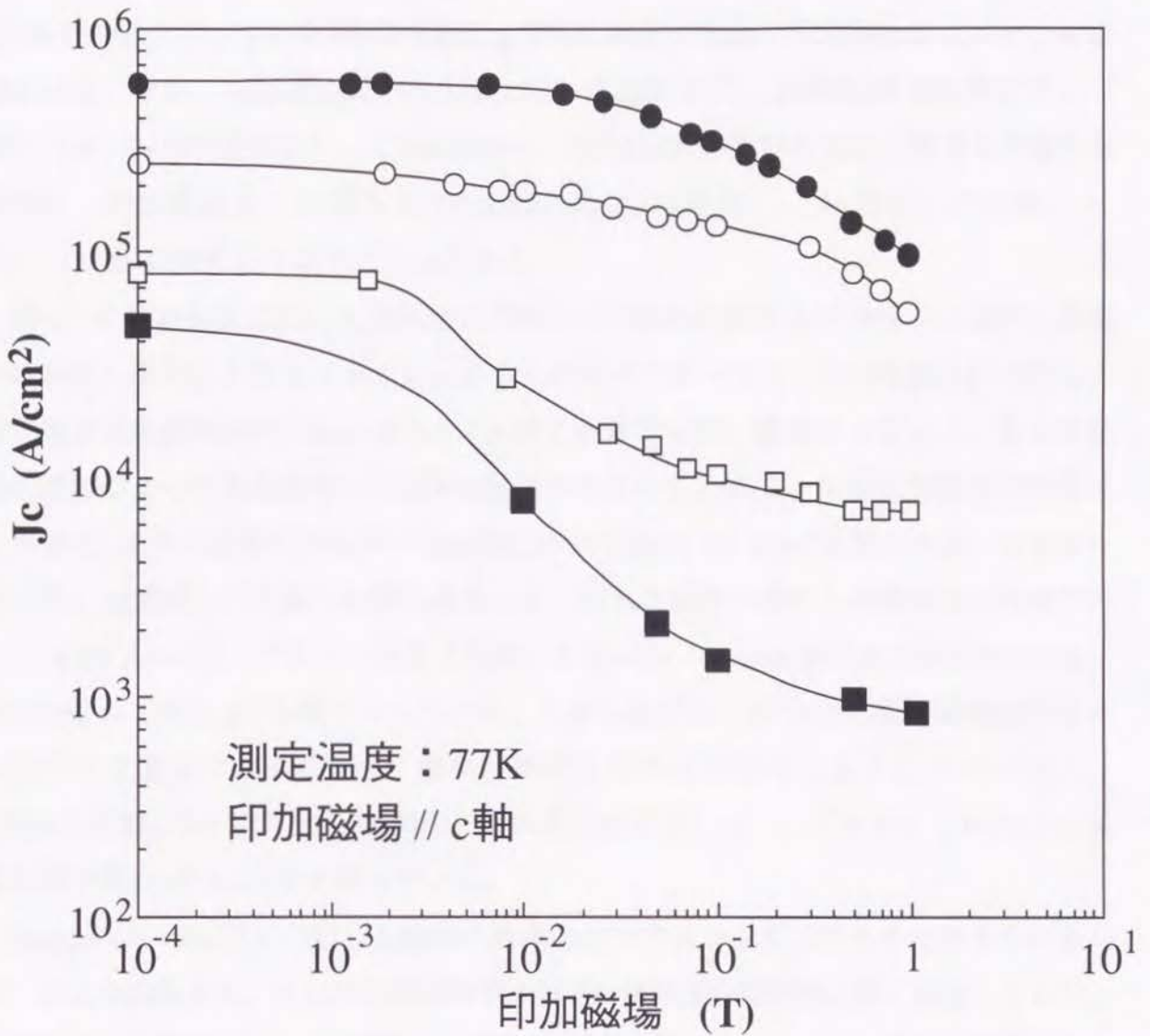


図7.11 STO基板上及びAg基板上に作製したTBS-1223及びTPSB-1223膜の J_c の磁場依存性

- STO基板上に作製したTBS -1223膜
- STO基板上に作製したTPSB-1223膜
- Ag基板上に作製したTBS -1223膜
- Ag基板上に作製したTPSB-1223膜

図7.10にSTO基板上及びAg基板上に作製したTPSB-1223膜のX線ポールフィギュア測定の結果を示す。測定には(102)回折ピークを用いた。STO基板上に作成したTPSB-1223膜では、 $\psi=63.5$ 度の角度に ϕ 方向に90度の間隔で4回対称のスポットが観察された。また、Ag基板上に作成したTPSB-1223膜では、 $\psi=63.5$ 度の位置にリング状のパターンが観察された。この結果から、TI-1223としてTBS-1223を使用した場合と同様に、STO基板上に作製したTPSB-1223膜は3軸配向し、Ag基板上に作製したTBS-1223膜はc軸配向であることが分かる。

図7.11にSTO基板上及びAg基板上に作成したTPSB-1223膜及びTBS-1223膜の J_c の磁場依存性を両対数でプロットした。どちらの組成であっても、STO基板上に作製した超電導膜は無磁場中での J_c は 10^5 A/cm²を越える非常に高い値となっている。そして磁場の印加によっても急激な J_c の低下は観測されないことから、結晶粒界部分の接合性も良好で、1 Tの磁場が印加された状態においても 5×10^4 A/cm²を越える高い J_c を保っている。Ag基板上に作製した膜の場合には、何れの組成の場合も磁場がない状態での J_c は 5×10^4 A/cm²以上であり、前章で作製したPowder - in - tube法による線材の $J_c=1.8 \times 10^4$ A/cm²の2倍以上の J_c 値となっている。しかしながら、 10^{-2} 以下の弱い磁場が印加されただけで急激に J_c が低下し、結晶粒界の大部分は弱接合であることが分かる。TPBS-1223膜に比べてTBS-1223膜の J_c 値の方が若干高いが、いずれにしても0.1 Tの磁場印加で既に 10^4 A/cm²を下回っている。

Powder - in - tube法で作製した線材の結晶の並び方はランダムであると考えられるので、以上の結果から、TI-1223超電導物質の輸送 J_c は結晶の配向度に強く依存しており、"無配向" \Rightarrow "c軸配向" \Rightarrow "3軸配向"と結晶配向性が高まるにしたがって J_c は急激に向上する事が分かる。そして、結晶粒界部分の弱接合を克服して実用線材に要求されるレベルの高い輸送 J_c を得るためには、c軸配向を達成するだけでは不十分で、3軸配向が必要であることが分った。

7.4 まとめ

超微細な粉末作製に利用されているスプレーパイロリシス法を、常圧下での成膜プロセスとして転用し、シングルTI-O層系超電導物質の線材作製方法の開発を行った。そして、実用化を念頭においたAg基板上への成膜を試み、課題の抽出を行った。

(1) スプレーパイロリシス法でTi以外の成分からなる前駆体膜を形成し、その後Ti₂O₃雰囲気中で熱処理する事によって、SrTiO₃単結晶基板の上に3軸結晶配向したTBS-1223膜を作製することが出来た。その膜のJ_cの値は77K、無磁場において 2.5×10^5 A/cm²、印加磁場1 T (B⊥c軸) で 1.4×10^5 A/cm²、印加磁場1 T (B//c軸) で 5×10^4 A/cm²と非常に高い値であった。本研究で開発した常圧下での膜作製法は非常に有効な線材作製プロセスとなりうることが示された。

(2) Ag基板の上に作製したTBS-1223及びTPBS-1223膜は何れも結晶のc軸が基板に垂直方向に揃っており、磁場がない状態でのJ_cは 5×10^4 A/cm²以上であり、前章でPowder-in-tube法によって作製した線材のJ_c= 1.8×10^4 A/cm²の2倍以上のJ_c値であった。しかしながら、10²以下の弱い磁場が印加されただけで急激にJ_cが低下し、依然、結晶粒界の大部分は弱接合であった。

(3) シングルTi-O層系超電導物質の輸送J_cは結晶の配向度に強く依存しており、"無配向" ⇒ "c軸配向" ⇒ "3軸配向"と結晶配向性が高まるにしたがってJ_cは急激に向上する事を見いだした。結晶粒界部分の弱接合を克服して実用線材に要求されるレベルの高い輸送J_cを得るためには、c軸配向を達成するだけでは不十分で、3軸配向が必要であることを明らかにした。

<第7章の参考文献>

- 1) P. J. Kung, P. G. Wahlbeck, M. E. McHenry, M. P. Maley and D. E. Peterson, *Physica C* **220**(1994)310.
- 2) Z. F. Ren and J. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **61**(1992)1715.
- 3) C. A. Wang, Z. F. Ren, J. H. Wang and D. J. Miller, *Physica C* **245**(1995)171.
- 4) J. A. DeLuca, P. L. Karas, J. E. Tkaczyk, P. J. Bednarczyk, M. F. Garbaskas, C. L. Briant and D. B. Sorensen, *Physica C* **205**(1993)21.
- 5) P. E. D. Morgan, M. Okada, T. Matsumoto and A. Soeta, *Advances in Superconductivity II*, Eds. T. Ishiguro and K. Kajimura, Springer-Verlag, 1990, p435.
- 6) 熊倉浩明、前田弘：応用物理 第62巻(1993)455.
- 7) J. W. Eikin, T. M. Larson, A. M. Hermann, Z. Z. Sheng, K. Togano and H. Kumakura, *Physica C* **160**(1989) 489.
- 8) R. L. Peterson and J. W. Ekin, *Phys. Rev. B* **37**(1988) 9848.

第 8 章 シングルTl-O層系超電導物質の 3 軸結晶配向線材の開発

第 8 章 シングルTl-O層系超電導物質の 3 軸結晶配向線材の開発

8.1 緒言

高温超電導体の強電応用には、磁場中での高い臨界電流密度 (J_c) を得ることが重要であり、そのためには「超電導結晶粒内のピンニング」と「結晶粒界での良好な接合」の両方が同時に達成されねばならない¹⁾。第 4, 5 章で示したように、シングル Tl-O 層系超電導体は特に意図的な操作をしなくても 77K におけるピンニング力は十分に高い。従って、「結晶粒界での良好な接合」を確保できるような線材作製プロセスが開発できれば、高温超電導体の液体窒素冷却での実用化が現実のものとなる。第 6 章においては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ や $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ の線材作製プロセスとして成功を納めている Powder-in-tube 法を用いて、シングル Tl-O 層系超電導物質の線材作製を試みたが、粒界弱接合の問題を解決できず磁場中の J_c が低いレベルに止まった。第 7 章においては、将来の実用線材作製を考慮して連続的、高速成膜が可能である常圧下の成膜法であるスプレー法の開発を行って、成膜プロセスそのものには問題がなく十分に実用化への適用が可能であることを示した。しかしながら、Ag 板上に超電導膜を作製した場合には Powder-in-tube 法で作製した線材に比べて J_c 値は向上するものの、粒界接合性が不十分で、実用線材のレベルにはもう一步であった。SrTiO₃ 単結晶基板上に作製した超電導膜との比較から、シングル Tl-O 層系超電導物質で実用レベルの J_c 値を得るためには結晶の c 軸のみならず、a 軸の方向も揃える（以下 3 軸配向と呼ぶ）必要のあることが分かった。

第 7 章において、シングル Tl-O 層系超電導物質の c 面との格子マッチングが良い SrTiO₃ 単結晶を基板に使用した場合には、スプレー法によっても 3 軸配向した超電導膜が得られることを確認した。しかしながら、実用線材の作製を考えたとき、セラミックス単結晶を基材に用いることは不可能である。従って、実用線材の開発には単結晶のように結晶方位の揃った基材テープが必要である。この様な観点から、YBa₂Cu₃O₇ 超電導膜の作製に使用されている、Ion-beam-assisted deposition 法²⁾によって 3 軸配向したイットリア安定化ジルコニア膜を薄くコーティングしたテープは、有力な候補ではある。しかし、実用線材の場合にはキロメートルのオーダーの長さの線材を作製する必

要があるので、このような本質的に生産性の悪いプロセスを採用することは好ましくない。ところで、一般的に金属を強く圧延加工して再結晶させると、特定の方向に結晶が揃うことは良く知られている³⁾。現在、高温超電導物質と反応しない金属はAgのみであるので、本章においては、Agの加工及び再結晶条件を詳細に検討して、結晶が一定の方向に揃ったAgテープの作製を試みた。

まず最初に、通常に得られる $\{110\}\langle 211\rangle$ 集合組織のAgテープを作製し、その上にスプレー法で $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 超電導膜を作製した。次に、従来は出来ないと考えられていた³⁾Agの $\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織を有するテープを作製して、その上に $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 超電導膜を作製して、結晶の3軸配向性と輸送 J_c の値を調べた。

8.2 実験方法

8.2.1 $\{110\}\langle 211\rangle$ 集合組織を有するAgテープの作製方法

市販の純度99.9% (3 N)、厚さ3mm x 幅5mm x 長さ200mmのAg板から出発し、圧延前に400°Cで1時間の焼鈍を行って、室温で加工度95%まで圧延し、その後800°Cで10時間熱処理した。

8.2.2 $\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織を有するAgテープの作製方法

純度99.99% (4 N)、直径10mm x 長さ400mmの市販のAg棒から加工を開始した。まず最初に直径10mmから2mmまで途中で焼鈍を行うことなしに冷間引き抜き加工を施し、その後種々の温度で圧延を行った。圧延には、電気炉の内部に圧延ロールを設置したタイプの圧延装置を使用し、雰囲気温度は圧延ロールに接触させた熱電対でモニターした。銀の圧延温度は室温から200°Cまで検討した。圧延率は95%、再結晶させる熱処理の温度は400~850°Cで検討した。

8.2.3 超電導膜の作製方法

超電導膜の作製は、第7章と同様にして行った。本章では、シングルTl-O層系超電

導物質の中で最もシンプルな組成の $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ （以下TB-1223と略す）を超電導物質として使用した。

8.2.4 試料の評価方法

作製したAgテープの表面は走査型電子顕微鏡（SEM）によって、結晶の状態はX線回折法（通常の θ - 2θ スキャン）、X線ポールフィギュア測定によって行った。

また、超電導膜に関して、試料の表面観察、組成のチェックはSEMに付属のEnergy Dispersive X-ray Analysis（EDX）装置により行った。生成した結晶相の同定および結晶配向性の評価はX線回折法（通常の θ - 2θ スキャン）、X線ポールフィギュア測定によって行った。また、試料の輸送 J_c は直流4端子法によって測定し、 $1\mu V/cm$ の電圧発生をもって超電導が破れたものと定義した。 J_c を計算するために必要な膜厚は、Agテープ上に存在するTB-1223のトータル量をICP（Inductively Coupled Plasma Spectrometer）法によって求め、それを膜面積で除して求めた。

8.3 実験結果及び考察

8.3.1 $\{110\}<211>$ 集合組織Agテープ上に作製したTB-1223膜の特性

一般的に、Agの圧延集合組織として $\{113\}<211>$ 或いは $\{110\}<211>$ が得られることは良く知られている⁴⁾。この様な集合組織を有したAgテープは、結晶軸の方向が揃っている結晶粒で構成されているのであるから、第7章における $SrTiO_3$ 単結晶基板と類似の効果を、TB-1223膜に与えることが期待できる。一方で、基板の結晶方位の影響を受けた状態でTB-1223結晶を成長させる場合、基板表面の原子の配列も当然ながら重要な要因であると考えられる。図8.1(a)に $\{113\}<211>$ 、(b)に $\{110\}<211>$ 集合組織を有するAgテープの表面におけるAg原子の配列の状態を、また(c)にはTB-1223の結晶構造を示す。Agテープ上にTB-1223を作製したとき、第7章の結果よりc軸はAgテープ面に垂直になるので、Agテープとの界面でのTB-1223結晶の原子の並び方は、一辺 $0.382nm$ の正方形である。この正方形を図8.1(a)或いは(b)に重ねるとき、明らかに(b)に重ねた場合の方が、原子同士の重なり具合は良い。即ち、 $\{110\}<211>$ 集合組織のAgテー

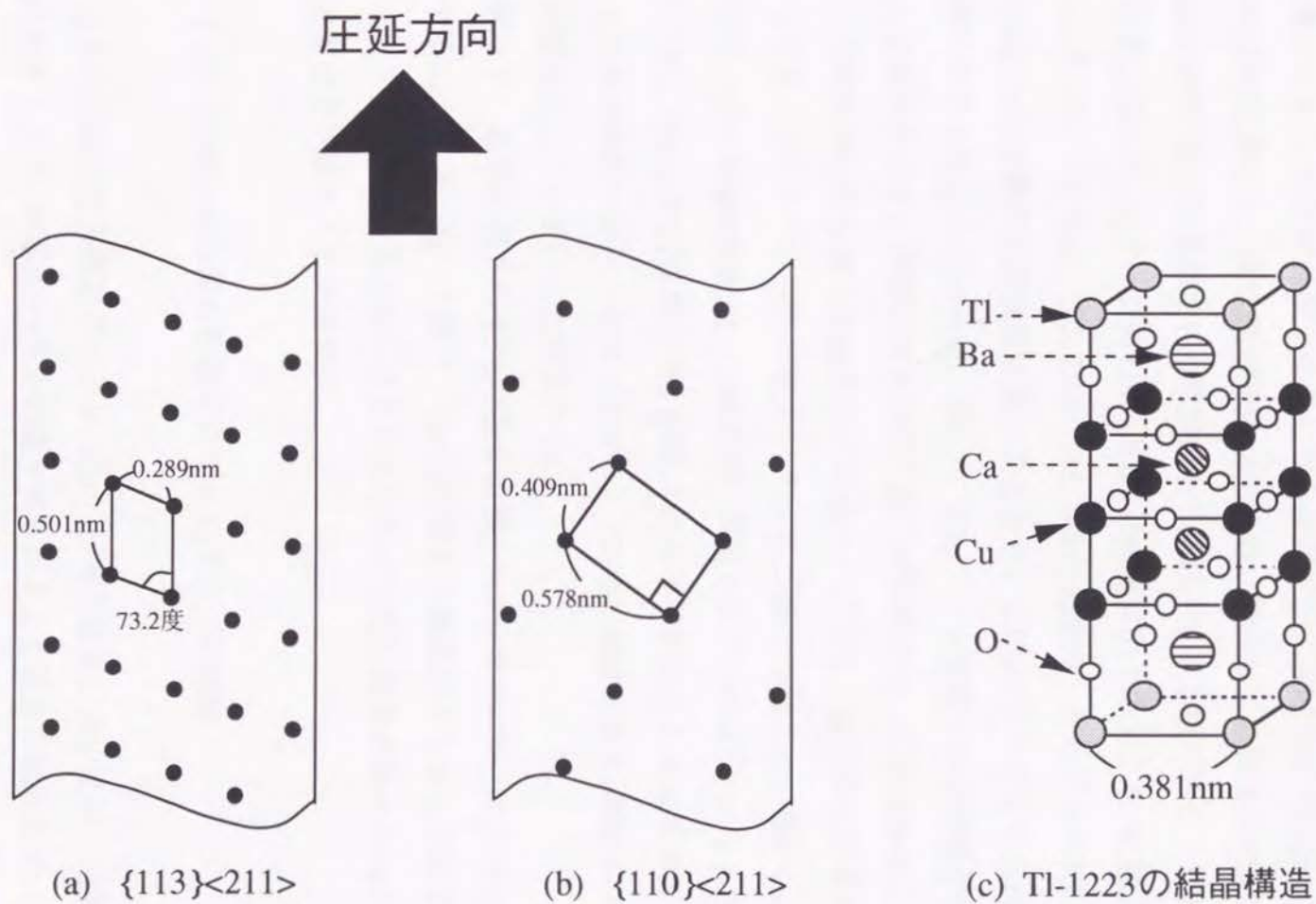


図8.1 $\{113\}\langle 211\rangle$ 及び $\{110\}\langle 211\rangle$ 集合組織を有するAgテープの表面におけるAg原子の配列の状態、及びTB-1223の結晶構造を表す図

プを使用した方が、 $\{113\}<211>$ 集合組織のAgテープを使用した場合に比べて、TB-1223結晶との界面エネルギーが低く、即ちTB-1223結晶の3軸配向組織が得られる可能性が高いと予想される。

Agの $\{110\}<211>$ 集合組織は、室温で圧延した後再結晶化させることで、比較的容易に得られる⁴⁾。市販の純度3NのAg板を室温で加工度95%まで圧延し、その後800°Cで10時間熱処理した。熱処理温度が800°Cと高い理由は、この上にTB-1223膜を作製する際には800°C以上の温度で Ti_2O 雰囲気中で熱処理する工程があることを考慮してのことである。図8.2にAgテープの $\{100\}$ 及び $\{110\}$ 極点図を示す。 $\{100\}$ 極点図において $(\psi, \phi)=(45, 20)$ 、 $(45, 160)$ 、 $(45, 200)$ 、 $(45, 340)$ の位置の、そして $\{110\}$ 極点図において $(\psi, \phi)=(0, 0)$ の位置の回折強度が強いことから、このAgテープでは $\{110\}<211>$ 集合組織が得られていることが分かる。図8.3にはAgテープ表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を示す。表面には多数の”筋”が観察され、凹凸のあることが分かる。

上記の $\{110\}<211>$ 集合組織を有するAgテープ上に、第7章と同様のスプレーパイロリシス法（以下スプレー法と略す）でTB-1223膜を作製した。図8.4にその (103) 極点図を示す。もし理想的な配向（3軸配向）が得られていれば、 $(\psi, \phi)=(54, 0)$ 、 $(54, 90)$ 、 $(54, 180)$ 、 $(54, 270)$ の位置に強い回折スポットが観測されるはずであるが、図8.4ではリング状の回折パターンとなっている。TB-1223膜は単なるc軸配向をしているのみで3軸配向はしていないことが分かる。

従って、通常に得られるAgの集合組織、 $\{110\}<211>$ 或いは $\{113\}<211>$ 集合組織を有するAgテープを用いる限り、TB-1223膜を3軸配向させることはできないことが分かる。3軸配向を得るためにはこれら以外の方位に結晶が揃ったAgテープを開発することが必要であることが分かる。

8.3.2 $\{100\}<001>$ 集合組織を有するAgテープの開発

Agと同じ面心立方構造であるAl、Cu、Au等の金属においては、冷間圧延後に再結晶させることで $\{100\}<001>$ 集合組織が得られることは良く知られている³⁾。ところで、もしAgにおいても $\{100\}<001>$ 集合組織が得られれば、そのAgテープ表面におけるAg原子の配列状況は図8.5(a)に示すものとなり、また幸いにしてAgの格子定数は0.409nmとTB-1223のa軸長0.382nmに近い値であり、TB-1223膜との原子同士の重なり具合は

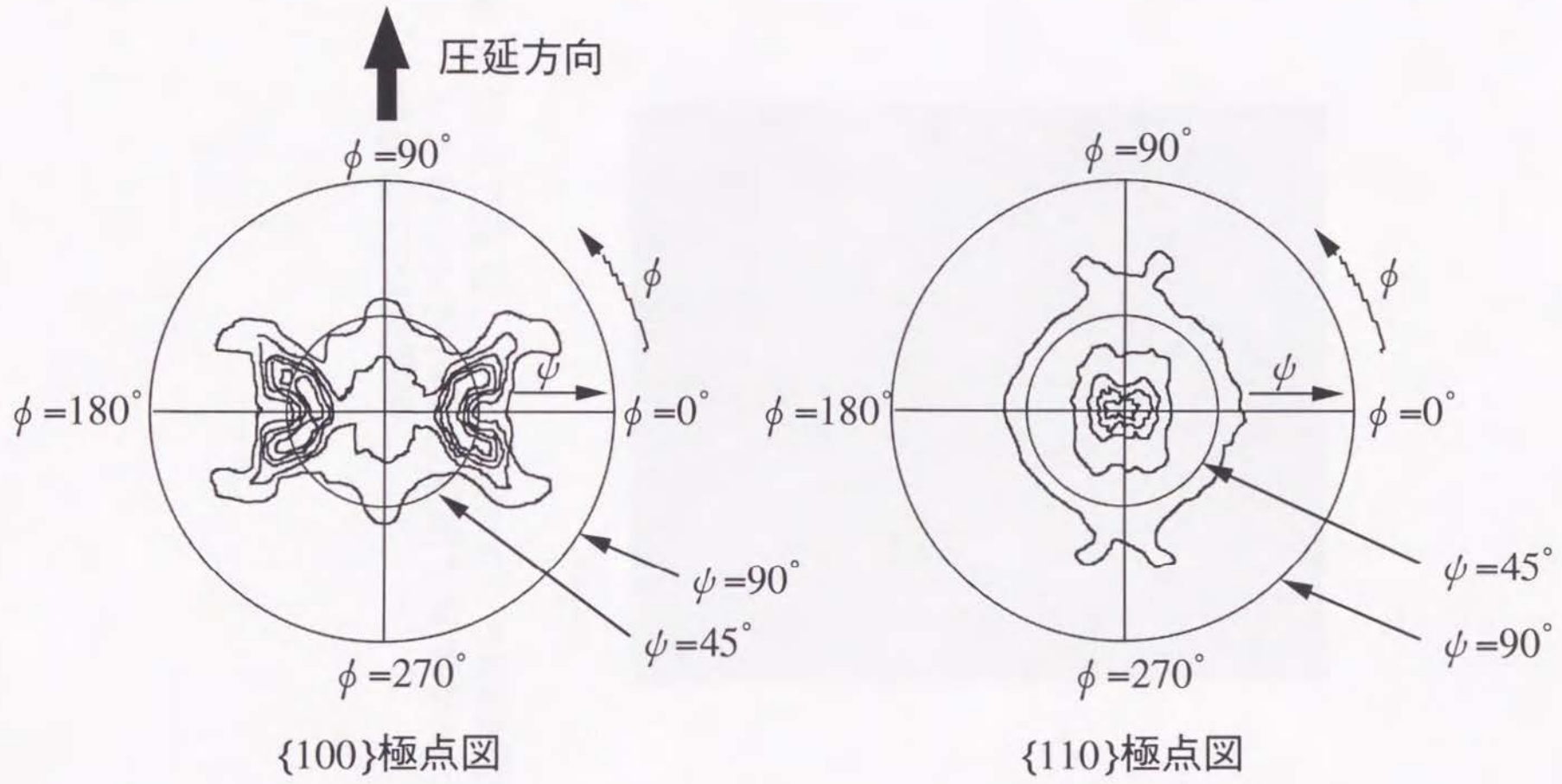


図8.2 室温で圧延した後、800°Cで10時間熱処理した銀テープの {100}及び{110}極点図



20 μm

図8.3 室温で圧延し、その後800°Cで10時間熱処理した $\{110\}\langle 211\rangle$ 集合組織を有するAgテープの表面SEM観察像

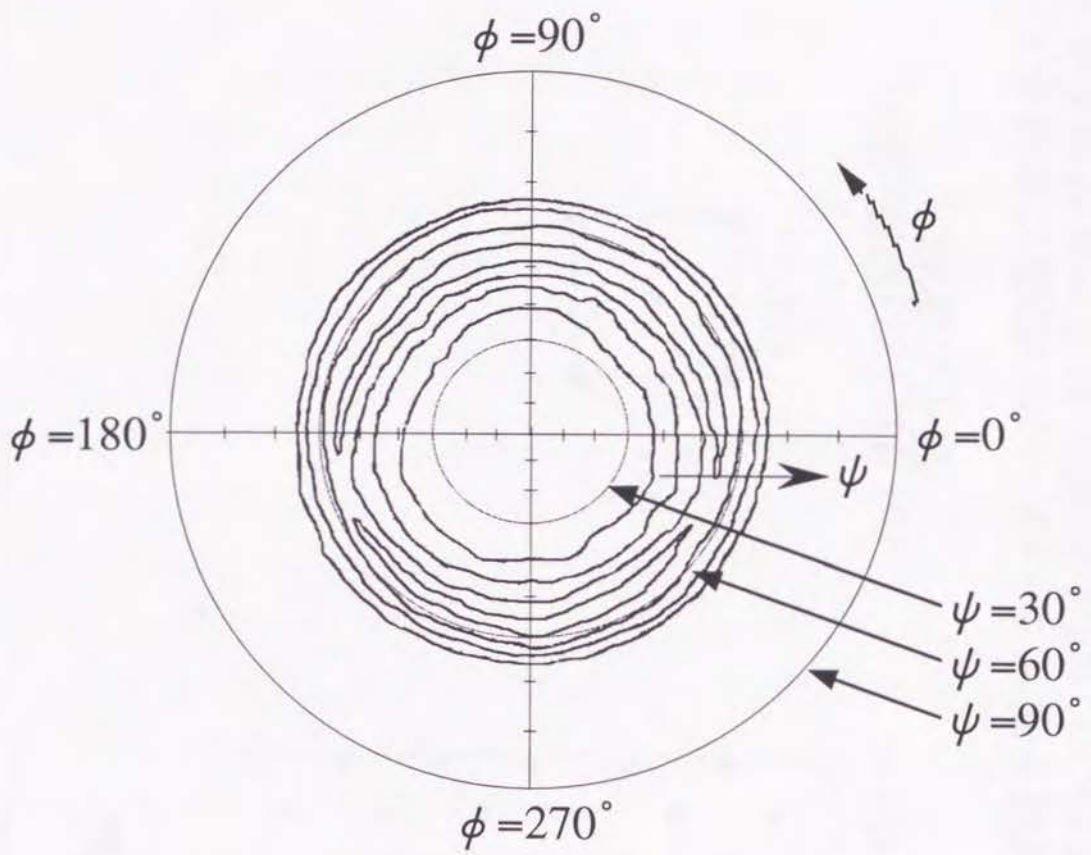


図8.4 $\{110\}\langle 211\rangle$ 集合組織を有するAgテープ上に作製したTB-1223膜の(103)極点図

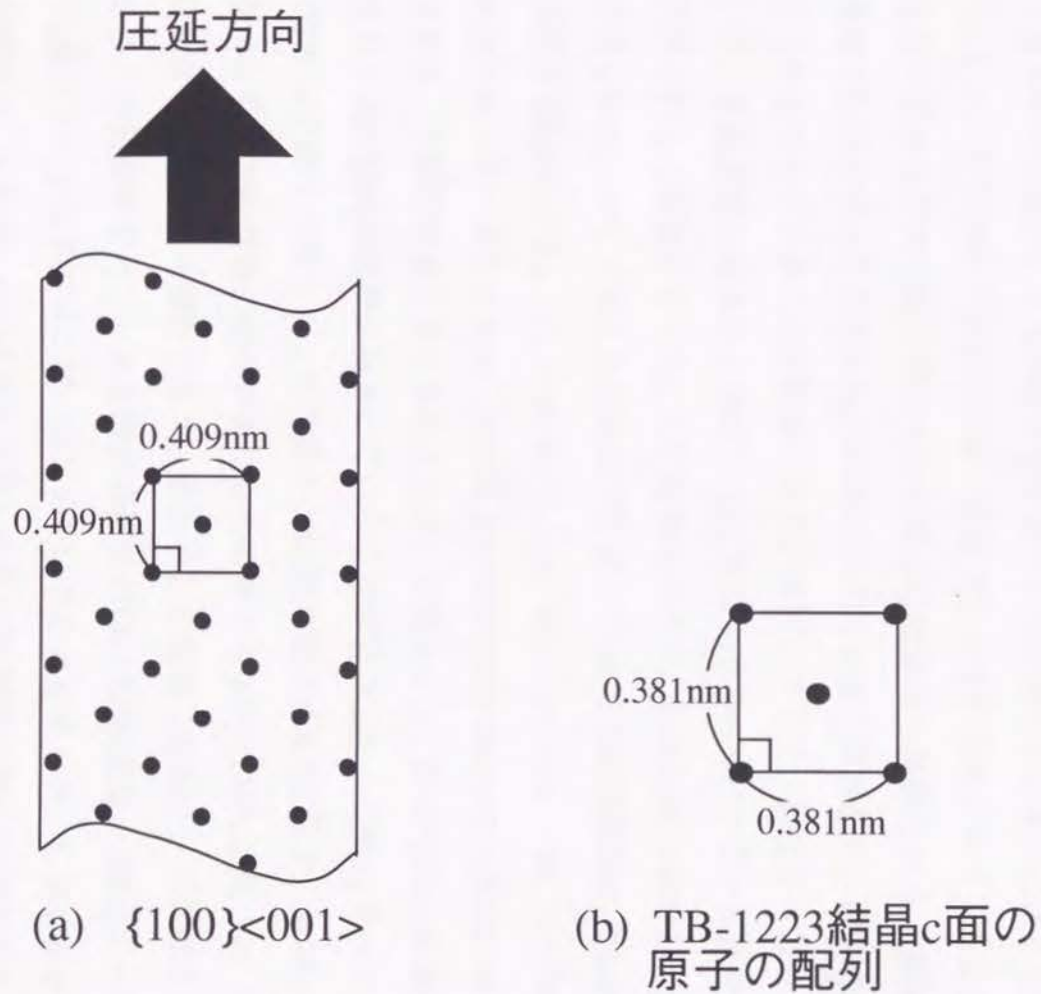


図8.5 $\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織を有するAgテープの表面におけるAg原子の配列の状態、及びTB-1223結晶のc面の原子の並び方を表す模式図

{110}<211>或いは{113}<211>集合組織を有するAgテープの場合に比べて良いものと考えられる。そこで、3軸配向したTB-1223膜を作製するための基板テープとして、{100}<001>集合組織を有するAgテープを開発することとした。

前述したように、Agの圧延-再結晶集合組織として通常得られるものは、{110}<211>或いは{113}<211>集合組織であり、現在までに{100}<001>集合組織が報告された例はない³⁾。合金である黄銅等は別として、Al、Cu、Au等のFCC純金属の圧延-再結晶集合組織は通常{100}<001>であり、Agは例外的である。この原因は積層欠陥エネルギーの違いによる圧延変形を受けた際の滑り系の違いによると説明されている³⁾。もし、その説明が正しければ、圧延するときの温度を高くすることで、Agにおける滑り系を他のFCC純金属のものと同じに出来ると推察される。実際、150℃程度の温度で圧延を行ったときのAgの組織は冷間圧延後（再結晶前）の銅の組織にかなり近いものとなっていることが報告されている^{4,5)}。そこで、純度3N及び4NのAg板を用いて、圧延温度は室温から200℃、加工度は50から95%、アニール温度300～850℃の範囲内で詳しく実験を行った。この実験条件内で、{100}<001>集合組織に最も近いものが得られた、80℃で加工度95%まで圧延して900℃で60時間熱処理した試料の{110}極点図を図8.6に示す。 $(\psi, \phi) = (45, 0), (45, 90), (45, 180), (45, 270)$ の位置の回折強度が強くなっていることから、ある程度の結晶粒は{100}<001>方向に揃っていることが分かる。X線回折強度からおおざっぱに見積もると、約50%のAg結晶が{100}<001>方位から10度以内の範囲に集まっていることが分かった。このAgテープ上にスプレー法でTB-1223膜を作製した。その膜の(102)極点図を図8.7に示す。 $\psi = 64^\circ$ の部分にリング状に回折強度の強い部分があり、その中でも $\phi = 90, 180, 270, 360^\circ$ の位置に特に回折強度の高い部分が観察される。基板として使用したAgテープの結晶方位が揃っていることの影響を受けて、ある程度の割合のTB-1223結晶は、c軸がテープ面に垂直でかつa軸がテープ長手方向に揃いはじめていることが分かる。しかしながら、輸送Jcの測定結果は、Jcの値、Jcの磁場依存性とも単なるc軸配向膜と同程度であって、この程度の3軸配向ではJc向上に効果はなかった。

8.3.3 輸送Jc値の向上に必要な3軸配向度の見積もり

上記8.3.2節で、圧延温度、加工度、熱処理温度等を詳細に検討して、約50%の

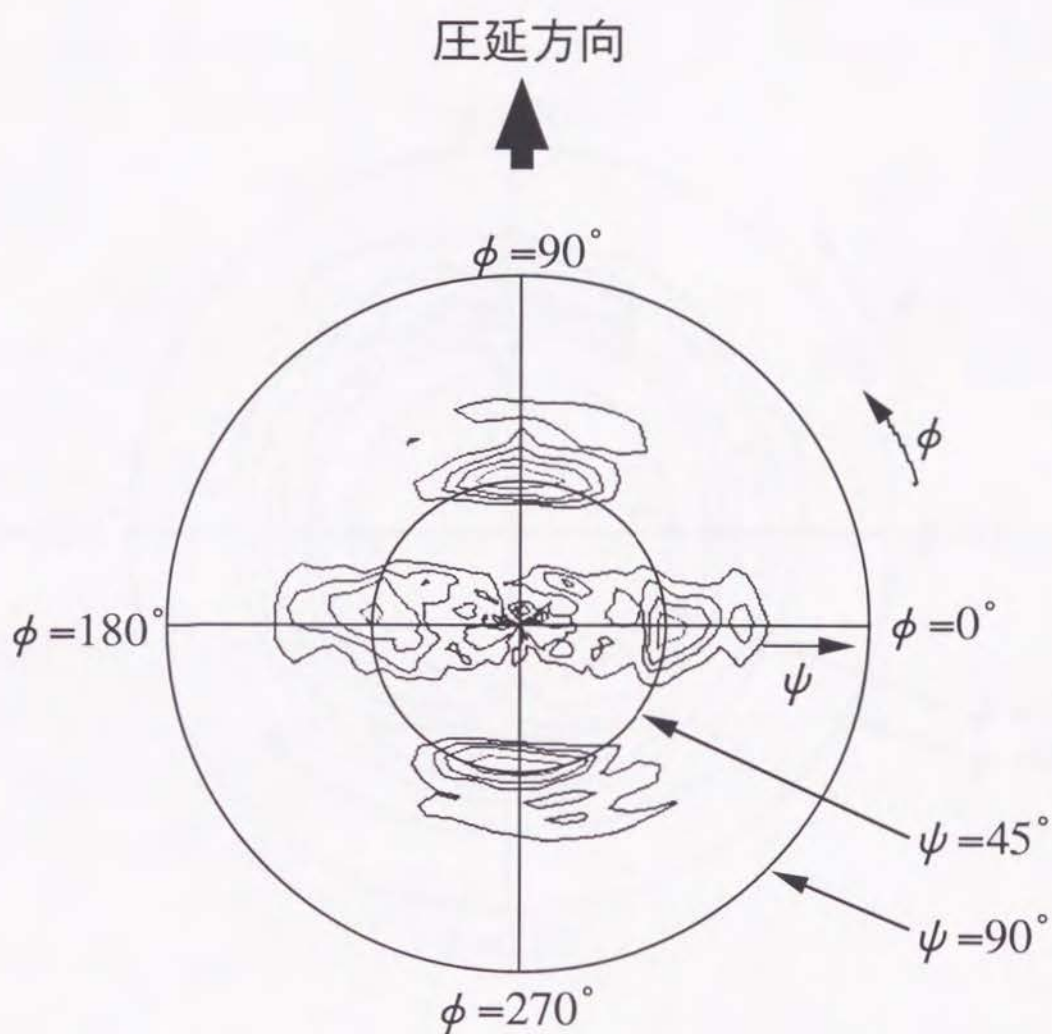


図8.6 80°Cで圧延した後、900°Cで60時間熱処理したAgテープの{110}極点図

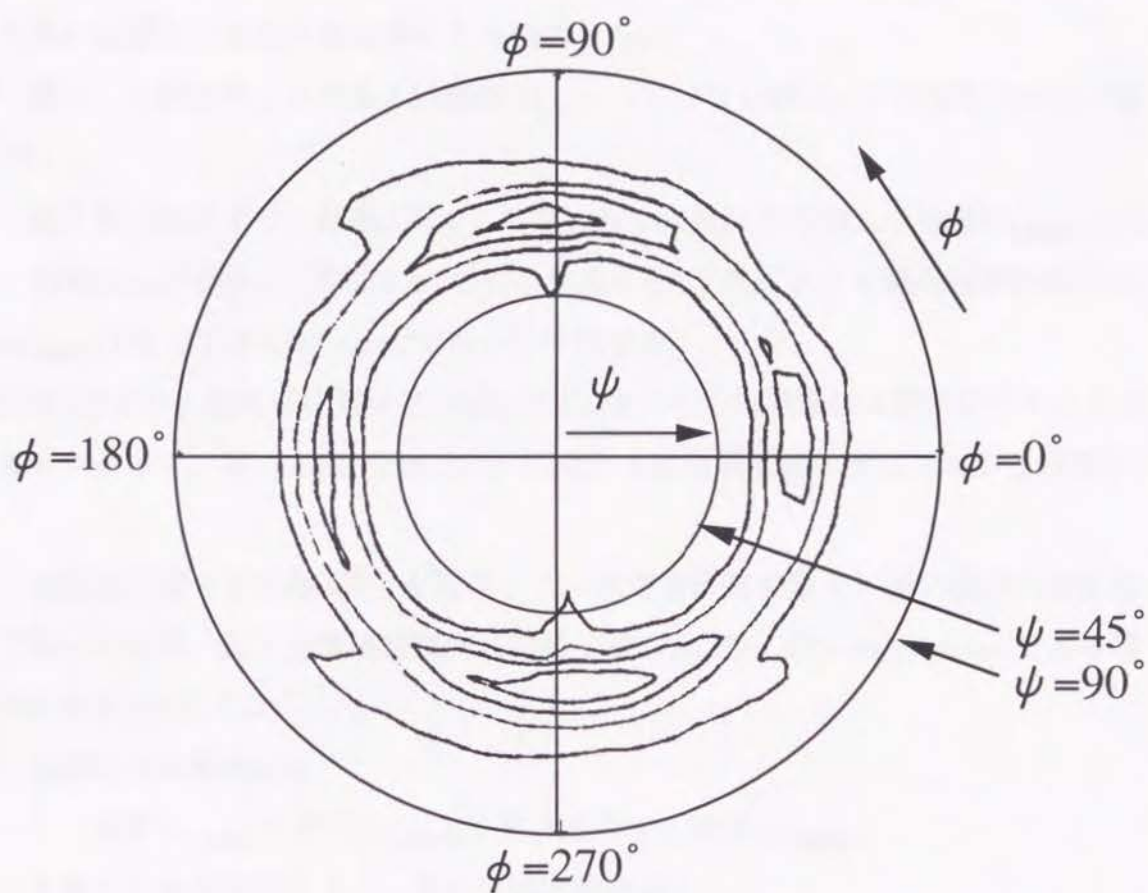


図8.7 ある程度の結晶が $\{100\}\langle 001\rangle$ 方向に揃った Agテープ上に作成したTB-1223膜の(102)極点図

Ag結晶が{100}<001>方向を向いたAgテープを作製し、その上に少し3軸配向したTB-1223膜を作製することが出来たが、輸送Jcの値は単なるc軸配向膜のものと同じであった。ある程度の3軸配向が得られたにも拘わらず輸送Jcが向上しなかった理由を探る為に、次のように単純化したモデルを用いてシュミレーションを行った。超電導応用製品を作製するための目安として、一般的に1Tの磁場中でのJcが10,000A/cm²を越える性能の超電導線材の登場が必要であると云われているので、この目標値をクリアするために必要な3軸配向度も併せて見積もった。

(1) 膜は、3軸配向した結晶Aとc軸配向しかしていない結晶Bから構成される(図8.8参照)。

(2) 第7章の結果より、結晶A同士で形成される結晶粒界を流れる粒界Jc_{3軸配向}(77K, 1T)は50,000A/cm²であり、結晶BとB或いは結晶BとAで形成される結晶粒界を流れる粒界Jc_{c軸配向}(77K, 1T)は6,900A/cm²であると仮定する。

(3) 報文⁶⁾より、超電導物質結晶のc軸方向に流れる超電導電流は非常に小さいものと考えられるので、厚さ方向(c軸方向)に流れる超電導電流はゼロであると仮定する。

(4) 全経路に渡って結晶A同士が隣接している電流経路の数を、膜の幅方向の結晶の数で割ったもの、即ち全電流経路内に占める粒界Jc(77K, 1T)=50,000A/cm²である電流経路の割合をPとする。

(5) 結晶粒内の粒内Jcは

$$\begin{aligned} & \text{粒界Jc}_{3\text{軸配向}} + \text{粒界Jc}_{c\text{軸配向}} < \text{粒内Jc} < 2 \cdot \text{粒界Jc}_{3\text{軸配向}} \\ & \text{を満たすもの仮定すると、膜の全輸送電流は} \\ & \text{Jc}_{\text{All}}(77\text{K}, 1\text{T}) = P \cdot \text{粒界Jc}_{3\text{軸配向}}(77\text{K}, 1\text{T}) + (1-P) \cdot \text{粒界Jc}_{c\text{軸配向}}(77\text{K}, 1\text{T}) \\ & \quad = 6900 + 43100 \cdot P \end{aligned}$$

である。

(6) 目標の値を達成するためには、Jc_{All}(77K, 1T) > 10000 であるからP > 0.07、即ち全経路に渡って結晶A同士が隣接している電流経路の割合が7%以上になる程度の3軸配向を達成すれば良いと見積もれる。

(7) 膜の幅方向、長手方向の結晶数をm、n個、全ての結晶粒界が結晶A同士で形成されているルート数をx、3軸配向結晶の割合、即ち結晶Aの数を全結晶の数で割ったもの(3軸配向結晶の割合)をRとする。P = x/mである。

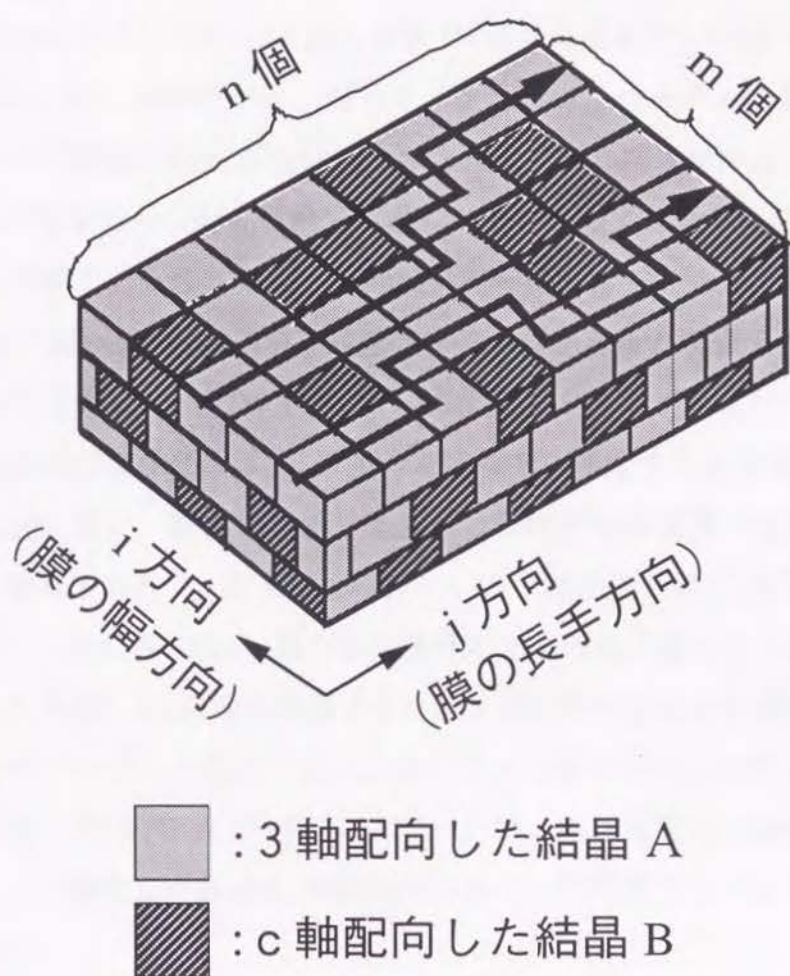


図8.8 目標 J_c 値の達成に必要な3軸配向度を見積もる為のモデルの説明図

(8) 結晶Aと結晶Bをランダムに配置し、3軸配向結晶の割合Rを変化させた時のPの変化を数値シミュレーションする。これは、2次元のパーコレーションモデル⁷⁾を解くことに相当する。

3軸配向した結晶の割合Rを変化させたときの高Jcパスの割合Pを数値シミュレーションした結果を図8.9に示す。Rが0.5を越えるまでPはゼロであり、0.6を越えてから急激にPの値が大きくなるのが分かる。従って、上記のようなモデルを仮定した場合、3軸の方位が揃った結晶の割合が全体の5割を越えて高Jcパスが形成される始めるまでは、3軸配向の効果はJcに全く反映されないことが分かる。また、図8.9でP=0.07となるのはR=0.65の時であることから、実用線材の一応の目安とされる値をクリアするためには全体の65%程度の結晶が3軸配向する必要があると予想できる。

最近、3軸配向とはどの程度まで結晶のa軸を揃える必要があるかについての研究がなされ⁸⁻¹⁰⁾、TB-1223の場合にはc軸が揃った状態で、隣接する結晶粒同士のa軸のなす角度が10度を越えると、結晶粒界部分を流れうる臨界電流密度(粒界Jc)は急激に低下することが報告された¹⁰⁾。即ち、本研究でいう3軸配向とは、c軸の方位が揃っていて、かつ隣接する結晶粒同士のa軸のなす角度が10度以内に揃っていることである。このような観点から図8.7の結果を評価すると、X線回折強度から見積もった3軸配向した結晶の割合はせいぜい十数%であり、高Jcパスは全く形成されていなかったことが分かる。この為、8.3.3項で作製したTB-1223膜はある程度の3軸配向が得られたにも拘わらず、その輸送Jcは単なるc軸配向膜のものと同程度でしかなかったものと考えられる。

8.3.4 Agテープの{100}<001>配向度の向上

前項で行ったシミュレーションの結果より、3軸配向した結晶とc軸配向した結晶がランダムに配置されたTB-1223超電導膜において、実用化に必要な輸送Jcを得るためには、約65%以上の結晶が3軸配向している必要のあることが分かった。現実には、膜の厚さ方向へバイパスする電流もゼロではないであろうし、一つの結晶に隣接する結晶も4個に限られない。また、高Jcパスを形成するためには隣接する結晶同士のなす角度が10度以下である必要があるのであって、必ずしも65%以上の結晶が基板テープに対して同じ方向に揃っている必要はない。従って、現実には高Jcパスが形成さ

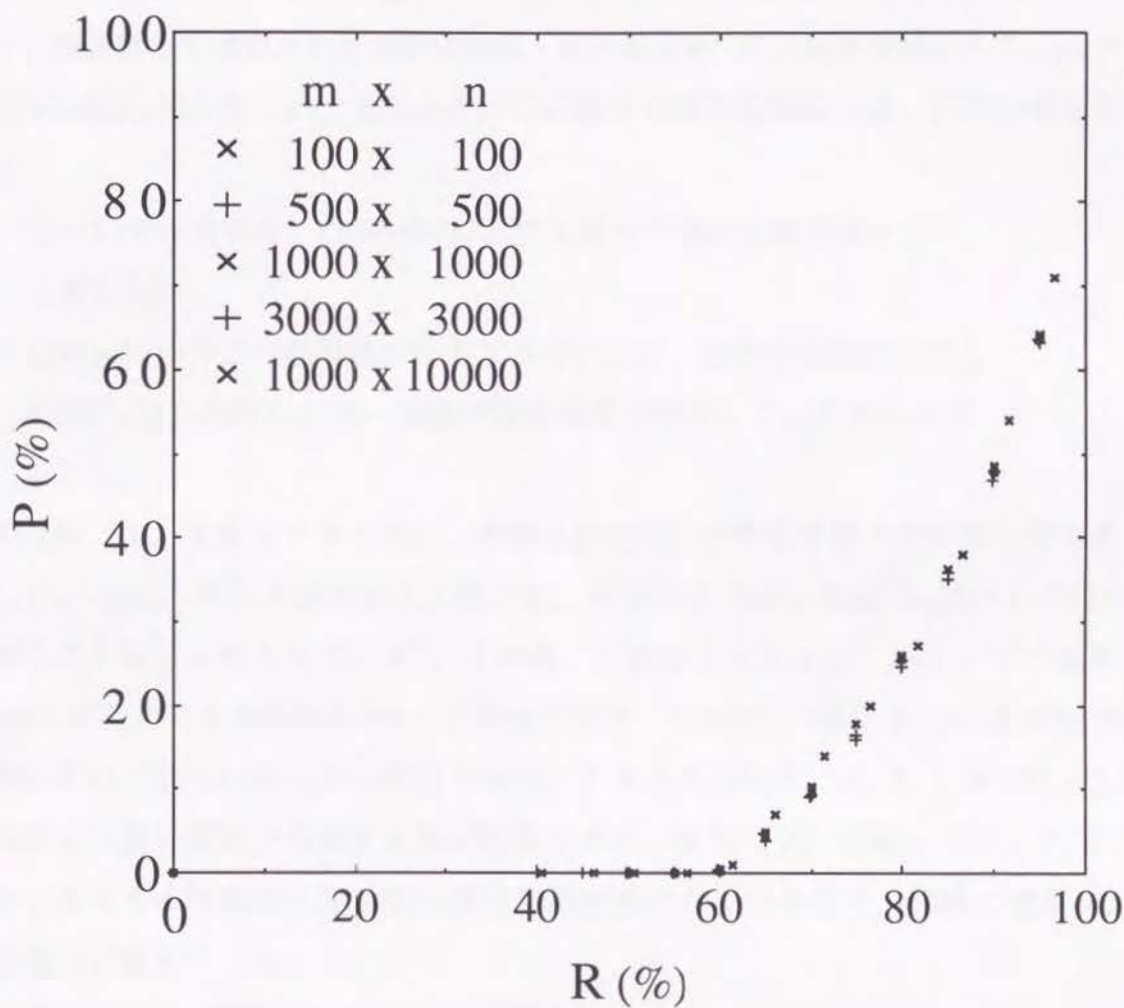


図8.9 3軸配向した結晶の割合Rを変化させたときの
高Jcパスの割合Pの変化の数値シュミレーション結果

れ始める3軸配向度及び実用線材作製に必要な3軸配向度は、8.3.3項で行ったシュミレーション結果から予想される50%、65%という値より低くなっている可能性は高い。

しかしながら、いずれにしても現在の3軸配向度では高 J_c パスは全く形成されておらず、実用線材開発のためにはTB-1223膜の3軸配向度を向上させる必要があり、その為には、基板として使用するAgテープの結晶の配向度を更に向上させる必要がある。そこで、最近新しく提唱された選択核生成・選択成長説¹¹⁾の立場を取り入れて、Agテープの $\{100\}<001>$ 配向度の向上を試みた。この集合組織形成機構とは、以下の様なものである。

- (1) $\{100\}<001>$ 方位は、 $\{100\}<001>$ 方位を持った微細な結晶核から成長する。
- (2) $\{100\}<001>$ 方位の結晶核が成長するためには、隣の結晶粒の方位との間に $<111>$ 軸回りに40~50度の回転関係が存在していなければならない。

上記の条件(1)を満足するために、今回は新たに、冷間引き抜き行程を導入する事とした。Agに冷間引き抜き加工を施すと、引き抜き方向に結晶の $<001>$ と $<111>$ 方向が揃うことは良く知られている³⁾。その後、圧延加工を施せば、Agテープの長手方向に $<001>$ が平行である結晶はかなりの割合で残り、その中の一部には $\{100\}$ 面がAgテープ表面に平行(即ち $\{100\}<001>$ 方位を持つ)である結晶粒が、8.3.2項で行った実験の場合より高い割合で存在する事が期待できる。条件(2)に関しては、8.3.2項においてもある程度の $\{100\}<001>$ 集合組織が得られているので、同様に室温~200℃の範囲で圧延を行った。

加工度99%まで冷間引抜き加工したAg線を室温、100、110、120、130、150、200℃で圧延加工し、その後400℃~850℃で1時間アニールして再結晶化させた。試料のX線回折測定(通常 $\theta-2\theta$ スキャン)を行った結果を図8.10に示す。横軸は熱処理温度、縦軸は $2\theta=0\sim140^\circ$ の範囲で観測された全ての $(h00)$ 回折ピーク強度の和を全回折ピーク強度の和で割ったものを示している。目的とするAgの集合組織は $\{100\}<001>$ であるから、まず $\{100\}$ 面が圧延テープ表面に平行になる割合が多い事が必要条件である。室温で圧延した場合、400℃でアニールした試料の $I(h00)/\Sigma I(hkl)$ は0.9を越えている。しかし、アニール温度が上がるに従って $I(h00)/\Sigma I(hkl)$ は低下し、

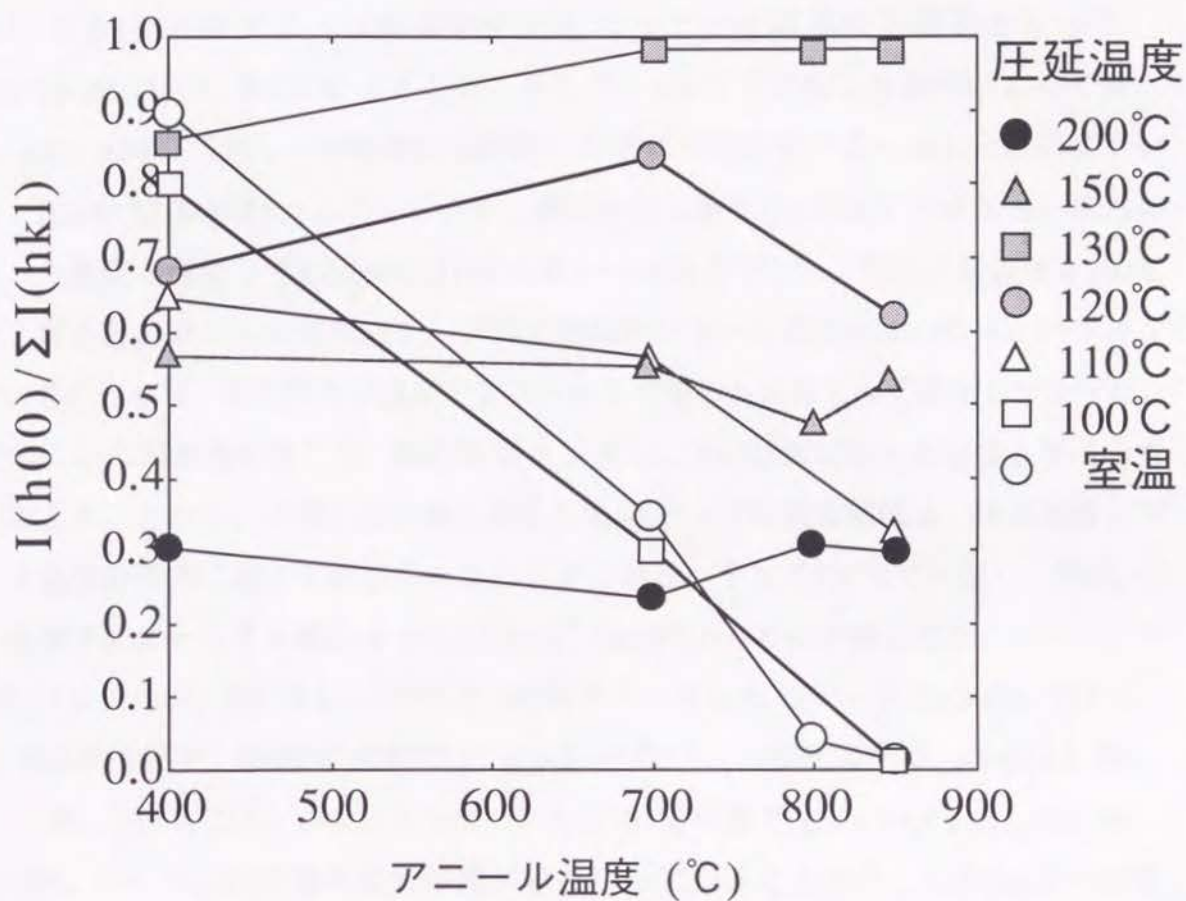
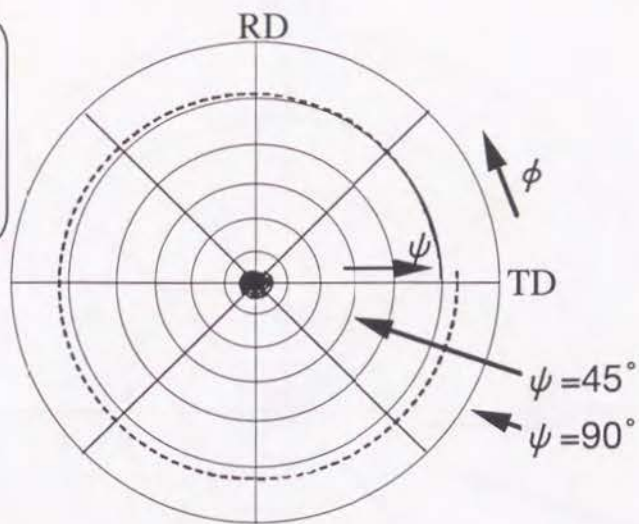


図8.10 集合組織に及ぼす圧延温度とアニール温度の影響

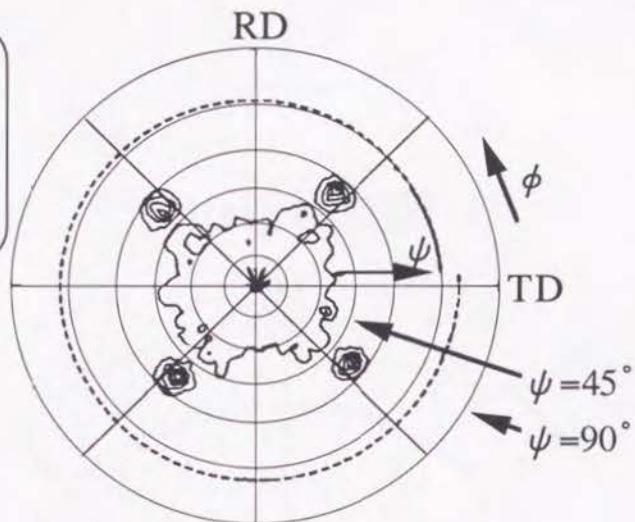
850℃でアニールした試料においてはゼロとなっている。Agテープ上に超電導体を作製する場合、その試料は850℃以上の温度に数時間以上さらされる。従って、400℃でアニールした場合に{100}<001>集合組織が得られても、それが850℃で安定でなければ本研究の目的には合致しない。100℃で圧延した場合も同様で、400℃でアニールすることで強い $I(h00)/\Sigma I(hkl)$ が得られているが、850℃アニールによって $I(h00)$ 強度はゼロとなっている。圧延温度を110、120℃と更に上げると、850℃でアニールした試料においても{100}面がテープ表面に平行となっている結晶粒が安定となって、 $I(h00)/\Sigma I(hkl)$ は0.3、0.6となってくる。そして、130℃で圧延した試料においては、700、800、850℃（アニール時間は10時間）の何れの温度でアニールした試料においても、 $I(h00)/\Sigma I(hkl)$ は1.0となっている。更に圧延温度を150℃まで上げると、何れのアニール温度を採用しても $I(h00)/\Sigma I(hkl)$ は0.5~0.6と低下した。更に圧延温度を200℃まで上げると、アニール前のAgテープのX線回折パターンは完全なパウダーパターンに近いものとなり、また何れの温度でアニールしてもそれはほとんど変化しなかった。圧延中にAgの再結晶が起こり、結晶粒はランダムに近い状態になったものと考えられる。以上のことから、冷間引抜き後に圧延したAgテープの集合組織は、圧延温度とアニール温度の両方に極めて敏感であることが分かる。そして130℃で圧延し、700℃以上の温度でアニールする事によって $I(h00)/\Sigma I(hkl)$ が1.0のものが得られた。

図8.11に、130℃で圧延し、850℃で1時間アニールしたAgテープの{100}、{111}、{110}極点図を示す。{100}極点図で $(\psi, \phi)=(0, 0)$ の、{111}極点図で $(\psi, \phi)=(54.7, 45)$ 、 $(54.7, 135)$ 、 $(54.7, 225)$ 、 $(54.7, 315)$ の、また{110}極点図で $(\psi, \phi)=(45, 0)$ 、 $(45, 90)$ 、 $(45, 180)$ 、 $(45, 270)$ の位置の回折強度が強くなっていることから、このAgテープは{100}<001>集合組織となっていることが分かる。X線回折強度から計算すると、約70%のAg結晶が{100}<001>を向いていることが確認できた。

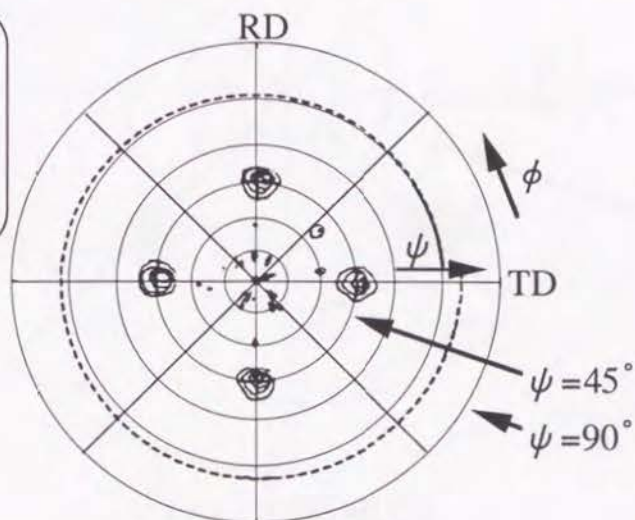
130℃で圧延し、850℃で1時間アニールする事で約70%のAg結晶を{100}<001>方向に揃えることに成功したが、配向度は高いほど好ましい。そこで、2次再結晶を利用して{100}<001>配向度を向上させる事を検討した。図8.12に、130℃で圧延し、700℃で1時間アニールした後、更に850℃で10時間アニールしたAgテープの{100}、{111}極点図を示す。{100}極点図で $(\psi, \phi)=(0, 0)$ の、{111}極点図で $(\psi, \phi)=(54.7, 45)$ 、 $(54.7, 135)$ 、 $(54.7, 225)$ 、 $(54.7, 315)$ の位置の回折強度が、図8.11に比べて更に強くなり、かつ上記の位置以外には回折強度の強い部分が全くないことから、このAgテープは非常



{100}極点図

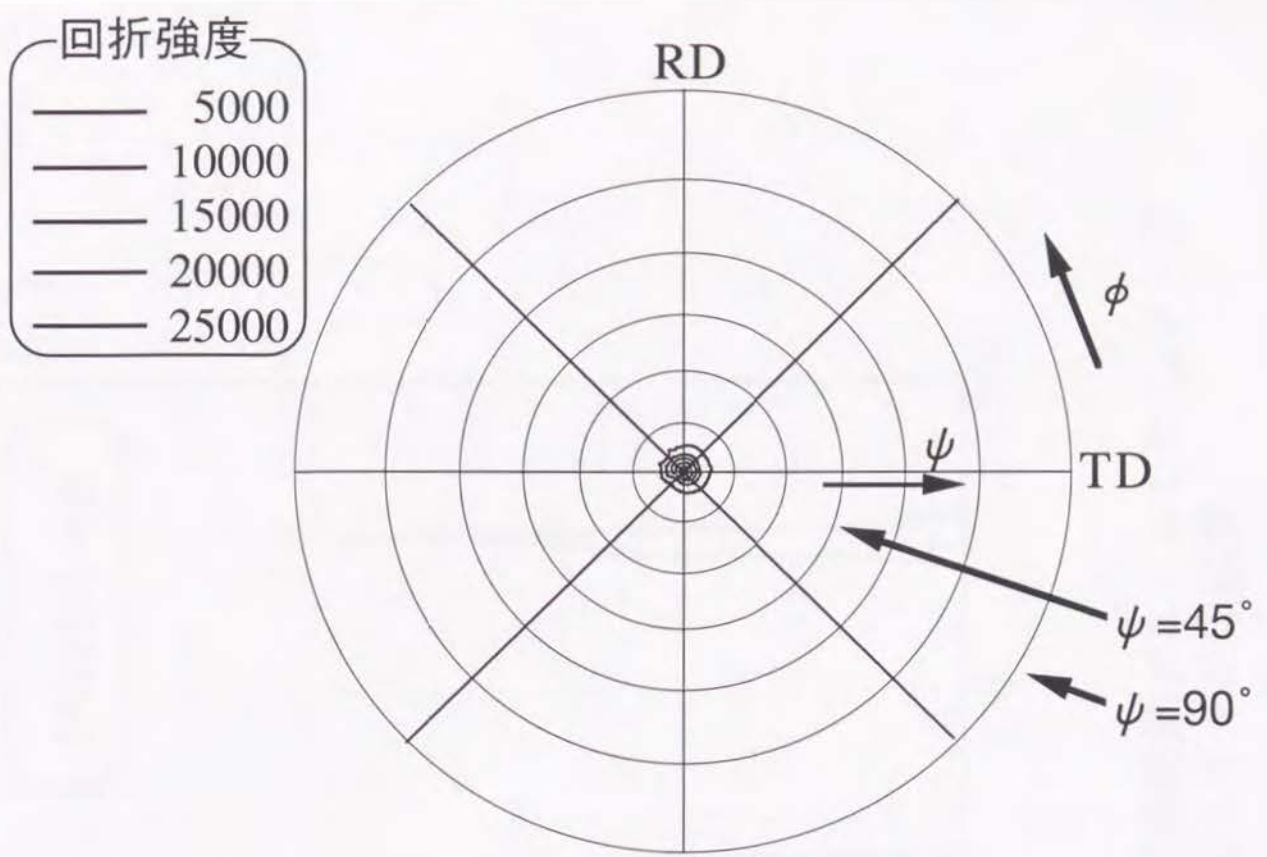


{111}極点図

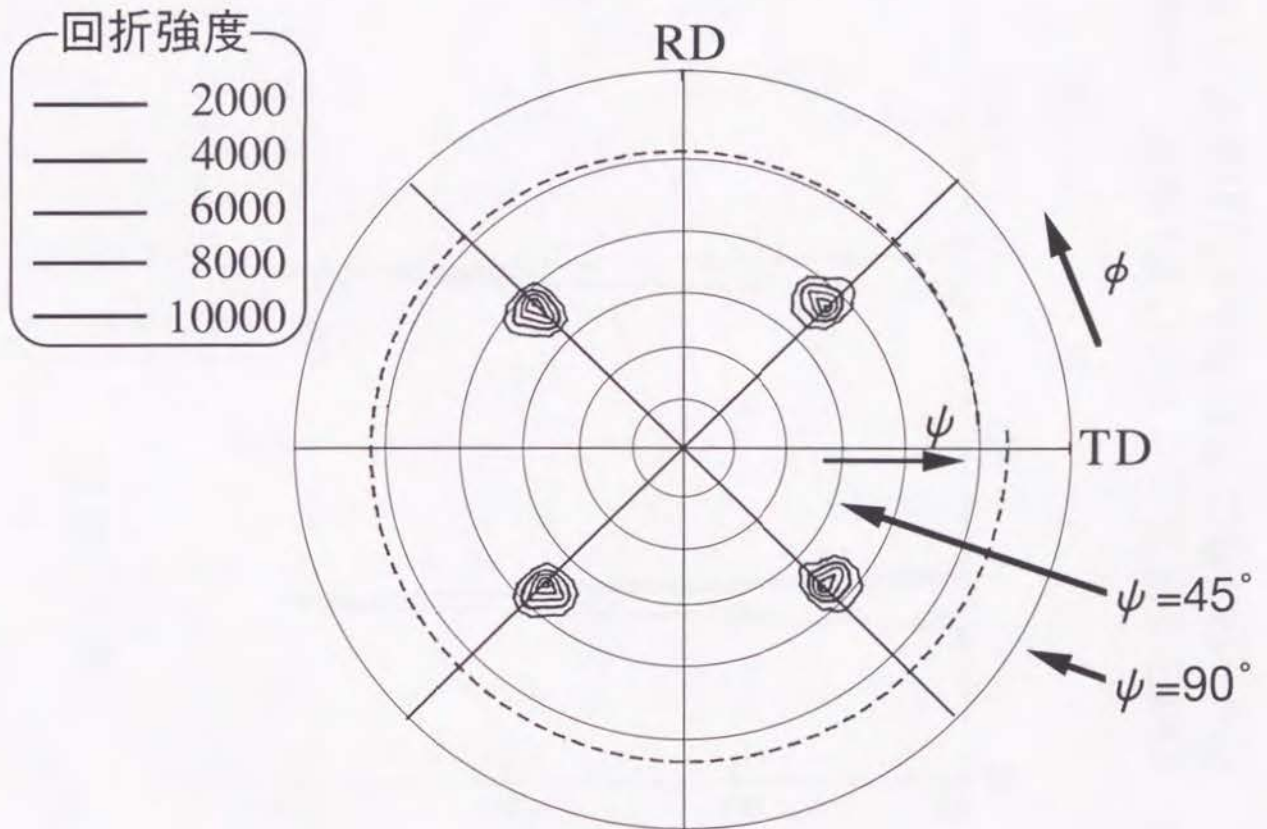


{110}極点図

図8.11 130°Cで圧延し、850°Cで1時間アニールしたAgテープの{100}、{111}、{110}極点図



{100} 極点図



{111} 極点図

図8.12 冷間引抜き加工後、130°Cで圧延し、700°C x 1時間+850°C x 10時間のアニールを行ったAgテープの{111}及び{100}極点図

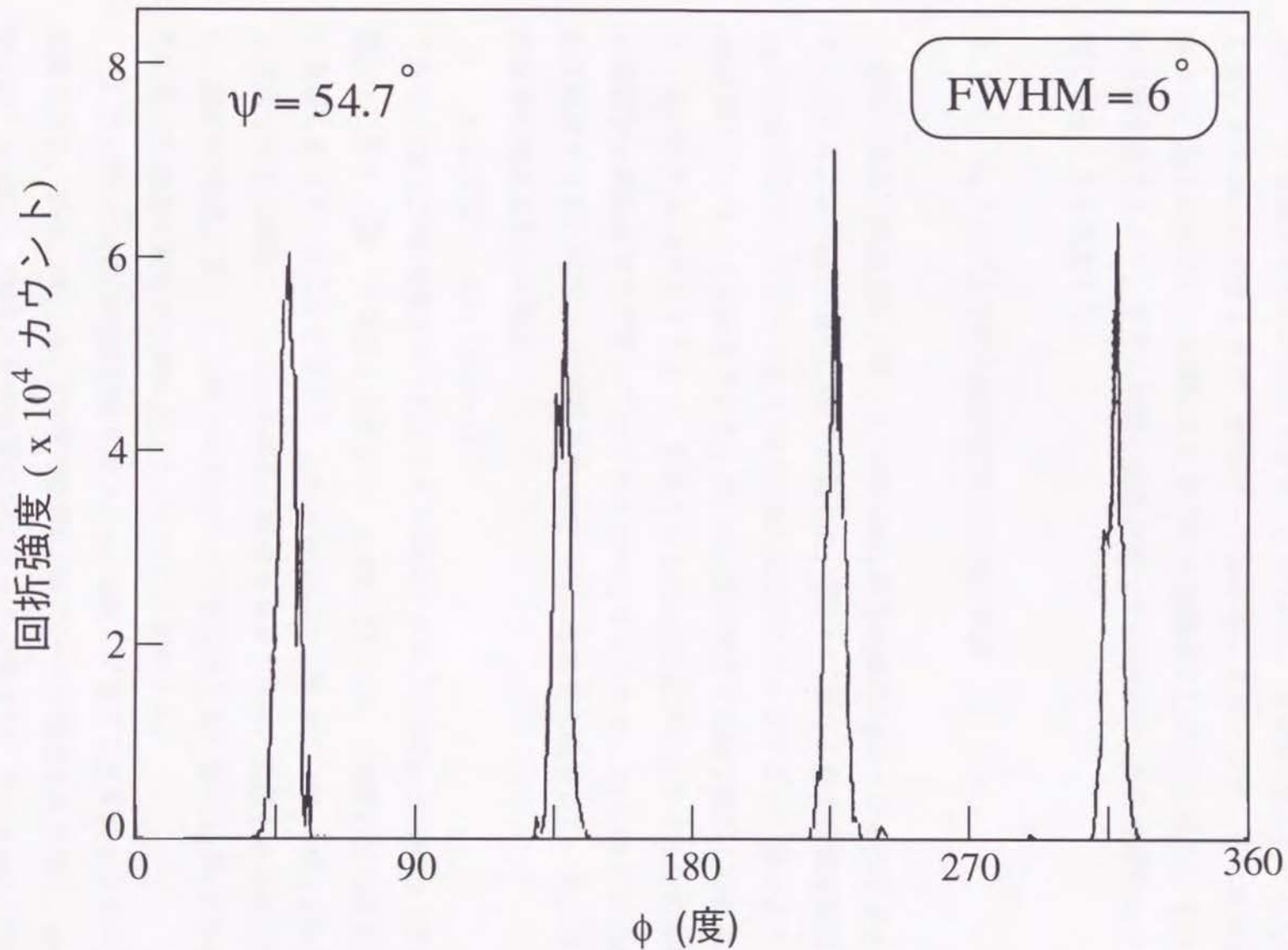


図8.13 130°Cで圧延し、700°Cで1時間、850°Cで10時間アニールしたAgテープの $\psi = 54.7^\circ$ におけるAg(111)回折のX線 ϕ スキャンの結果

に良好な{100}<001>集合組織となっていることが分かる。X線回折強度から計算すると、約90%のAg結晶が{100}<001>を向いており、図8.11の結果より更に配向度が向上したAgテープを得ることができた（厳密には、{100}<001>方向から10度以内の方向に入っている結晶の割合が約90%である）。図8.13に、 $\psi=54.7$ 度におけるAg(111)のX線 ϕ スキンの結果を示す。回折ピークは非常にシャープで、その半値幅は6度であった。以上のように、冷間引き抜き工程を実施後に130℃で圧延し、その後2段の熱処理を行うことで、非常に綺麗に結晶が揃った{100}<001>集合組織のAgテープを作製できることを見出した。

8.3.5 Agテープ上での3軸配向TB-1223膜の作製

非常に綺麗に結晶方位が揃った{100}<001>集合組織のAgテープを作製できたので、その上にスプレー法でTB-1223膜を作製した。図8.14に膜のX線回折測定結果を示す。Agの(200)回折ピーク以外は全てTB-1223の(00n)回折ピークであり、膜が少なくともc軸配向していることは確認できた。図8.15に膜の表面をSEMで観察した結果を示す。白く丸い粒子はAgの粒子であり、前駆体からTB-1223膜が生成する反応の過程で、Agが基板から膜表面まで拡散して出てきたものと考えられる。AgとTB-1223以外の結晶相は観察されず、またTB-1223結晶粒は10~20 μm と大きく成長している。EDXによる膜全体の組成分析の結果は、

$$\text{Tl:Ba:Ca:Cu} = 0.95:1.9:2.0:3.1$$

であり、TB-1223単相膜が得られたことが確認できる。このTB-1223膜の(103)極点図を図8.16に示す。図8.7の結果と比較して、 ϕ が0、90、180、270度の部分の回折強度が一層強くなっていることが分かる。 $(\psi, \phi)=(54, 0)$ 、 $(54, 90)$ 、 $(54, 180)$ 、 $(54, 270)$ から ϕ 方向 ± 10 度の範囲に入っている結晶の割合をおおざっぱに見積もると40~50%程度と、図8.7の結果に比べて、a軸方向がAgテープの長手方向、即ちAgの<100>方向に平行に揃った結晶の割合が大幅に向上していることが分かる。

図8.17にTB-1223の(103)回折線を用い、 $\psi=54$ 度にて実行したX線 ϕ スキン測定の結果を示す。 $\phi=0, 90, 180, 270$ 度の位置に強いピークが観察される他に、 $\phi=0\pm 27, 90\pm 27, 180\pm 27, 270\pm 27$ 度の位置に別のピークが重なり、更に $\phi=45, 135, 225, 315$ 度の位置に小さなピークが存在していることが分かる。 $\phi=0$ の方向をAgテープの

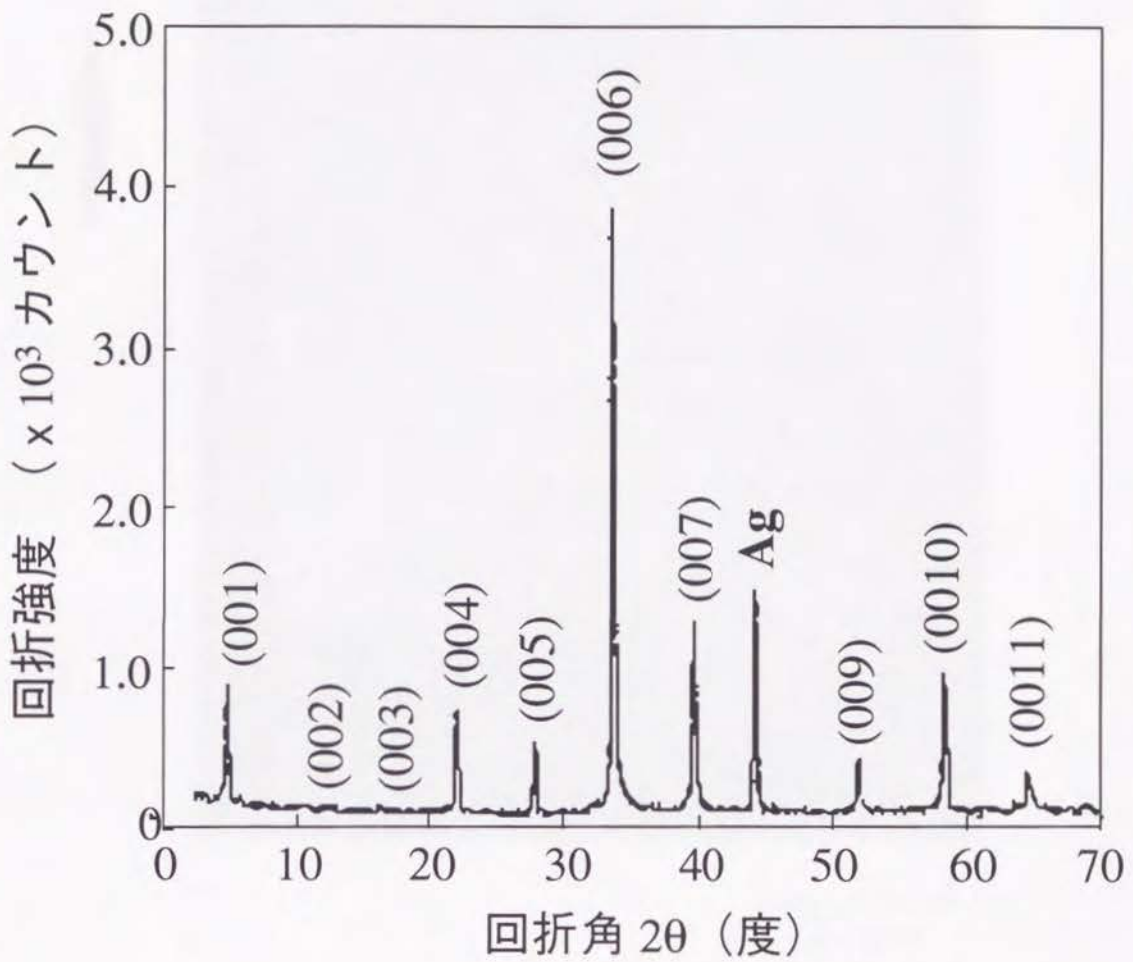
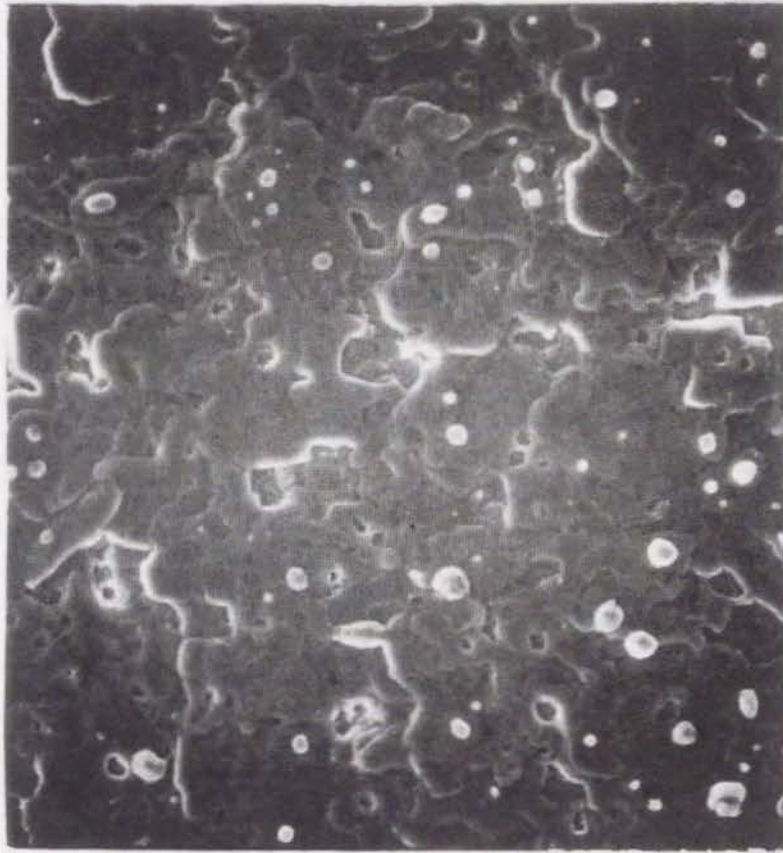


図8.14 {100}<001>集合組織を有するAgテープ上に作製したTB-1223膜のX線回折結果

RD



20 μm

図8.15 $\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織を有するAgテープ上に作製したTB-1223膜の表面観察像

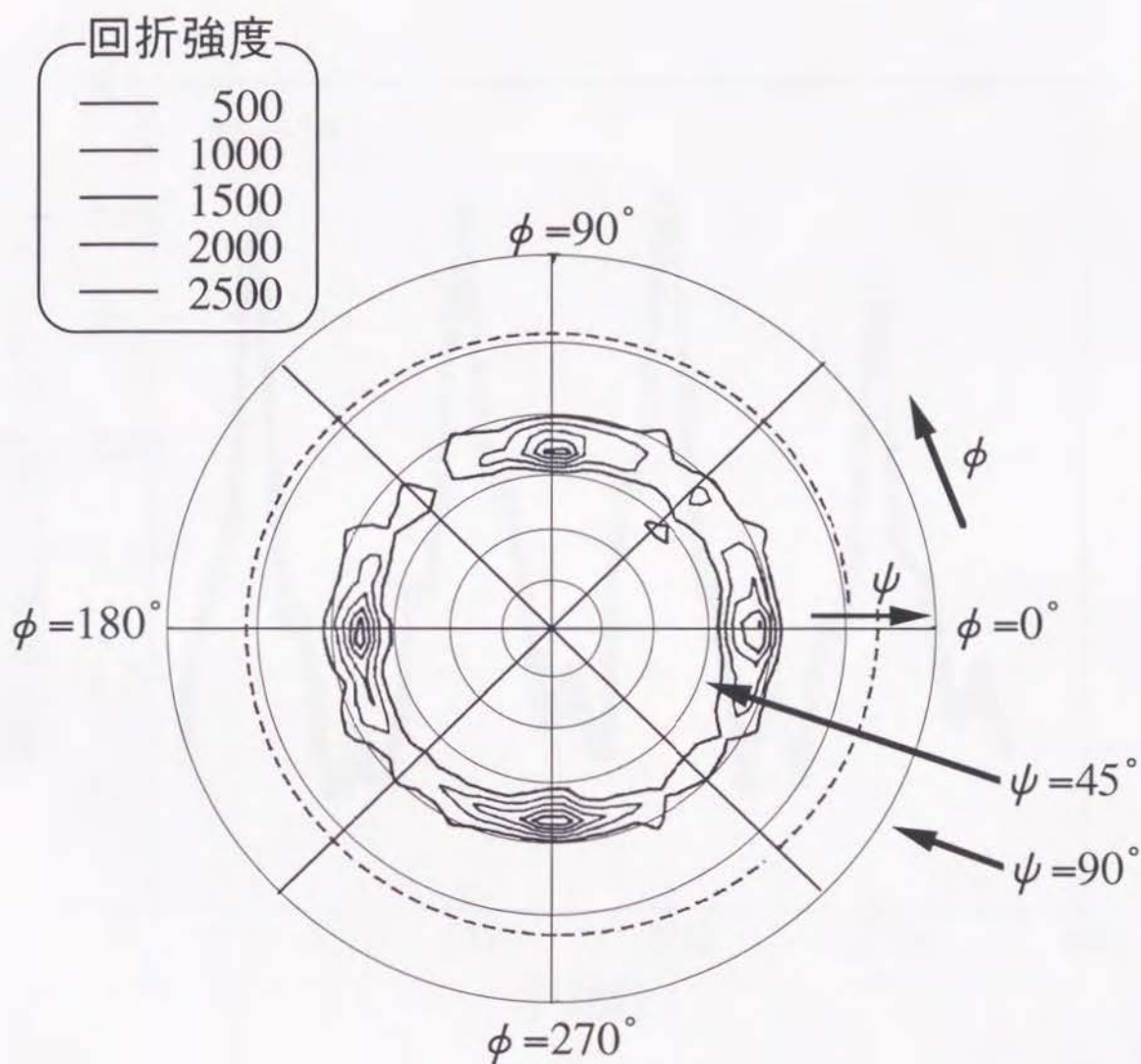


図8.16 $\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織を有するAgテープ上に作製したTB-1223膜の(103)極点図

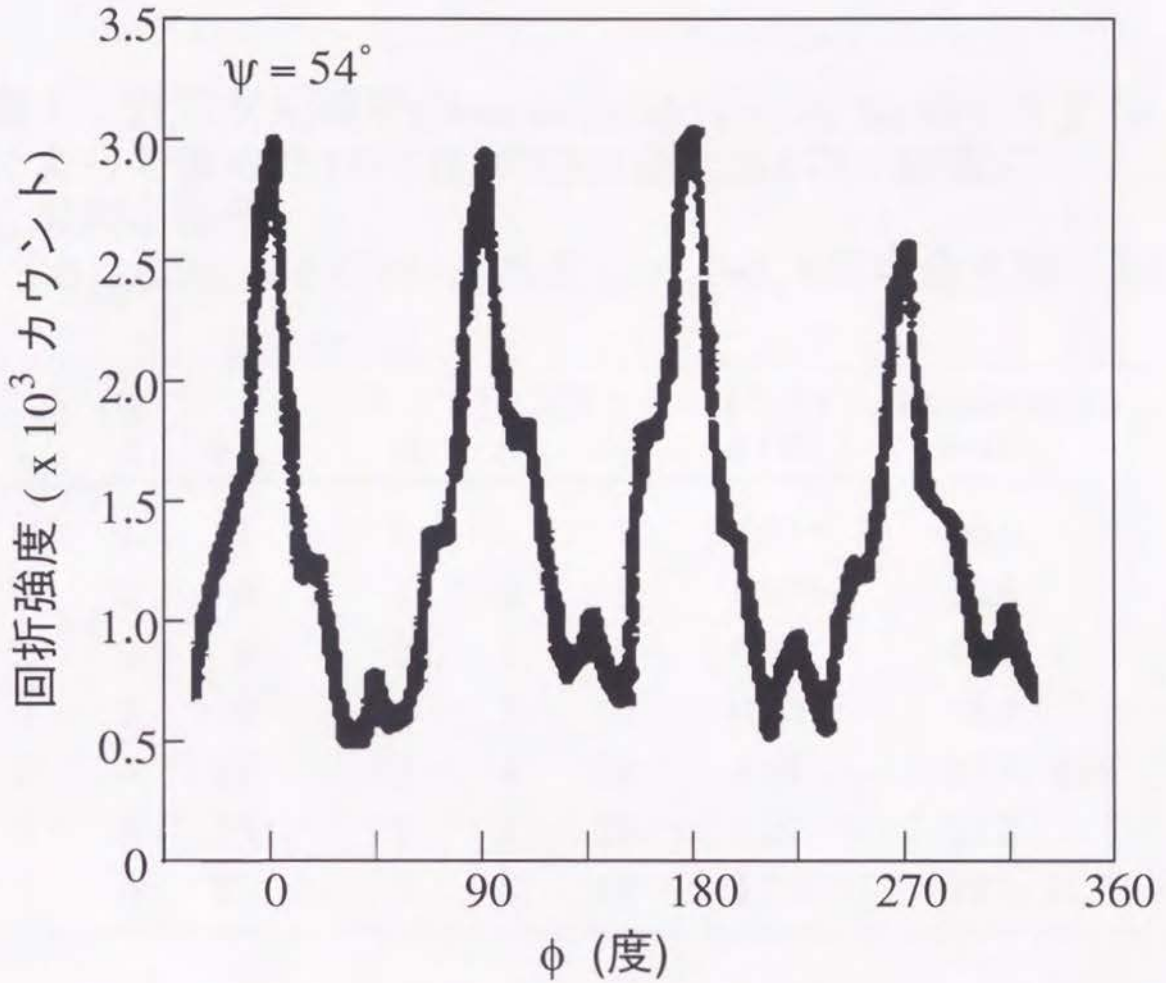


図8.17 $\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織を有するAgテープ上に作製したTB-1223膜の $\psi = 54$ 度における(103)回折のX線 ϕ スキャンの結果

表1 近似対応格子(Near coincidence site lattices)モデル
 によって求めたTB-1223の(001)面とAgの(100)面の
 近似対応格子
 ($\sigma_{Ag} \leq 25$ & $\delta < 3\%$ 、ただし $\sigma_{Ag}=1, 4$ の場合を除く)

k	Ag		Tl-1223			Misfit δ (%)	Misorientation θ (deg)
	l	σ_{Ag}	m	n	σ_{Tl}		
0	1	1	0	1	1	6.21*	0.0
0	2	4	1	2	5	4.95*	26.6
2	2	8	0	3	9	0.32	45.0
0	3	9	1	3	10	0.94	18.4
1	4	17	2	4	20	1.92	12.5, 40.6
0	5	25	2	5	29	1.21	21.8
3	4	25	2	5	29	1.21	15.1, 31.3

圧延方向としているので、TB-1223結晶のa軸とAg結晶のa軸のなす角度 (θ) が0、±27、45度であるTB-1223結晶から膜が構成されていることが分かる。これらの角度がどのようなものであるのかを調べるため、近似対応格子モデル^{12, 13)}による計算を行った。結果を表8.1に示す。図8.17で観測された回折強度の強い位置は、AgとTB-1223結晶を重ねたときにエネルギー極小値を与える角度に対応していることが分かる。{100}<001>集合組織のAgテープ上に作製したTB-1223膜は、基板からの影響を十分に受けて成長したものと考えられる。この共存する3軸配向の成分の比率は、どのような要因で決定されているのかは明らかではないが、今後TB-1223膜の作製条件によっては、 $\theta=0$ 度の成分のみを優先的に成長させることも可能であろうと推測できる。

図8.16の極点図の結果からは、一見、作製したTB-1223膜は3軸配向した結晶とa軸方向にはランダムな結晶粒から構成されている見えたが、非常に良く結晶が配向したAgテープ上に作製したTB-1223膜には、3種類の3軸配向成分が共存していることが分った。

8.3.6 Agテープ上に作製した3軸配向TB-1223膜の輸送 J_c

上記のように、Ag結晶の方位が揃ったAgテープ上に3軸配向TB-1223膜を作製することに成功したので、その輸送 J_c 値の測定を行った。図8.18に、本章で得た3軸配向膜の温度77K、磁場をc軸に平行に印加した場合の輸送 J_c の磁場依存性を示す。比較のため、第7章で作製したc軸配向したTBS-1223膜の結果も併せて示す。

3軸配向したTB-1223膜の J_c は、無磁場で100,000A/cm²、1.0Tで15,000A/cm²と非常に高い値が得られている。特にc軸配向のみの膜に比べて、弱磁場中での急激な J_c 低下が大幅に緩和されている。{100}<001>集合組織を有するAgテープ上に作製した3軸配向したTB-1223膜においては、結晶粒界での良好な接合が確保され、高 J_c パスが形成されて磁場中においても高い輸送 J_c の得られることが実証できた。

{100}<001>集合組織を有するAgテープは、塑性加工と熱処理によって作製できるので長尺のテープを作製することは容易である。また、第7章で説明したようにスプレー法は常圧のもとでの成膜方法であるので、Agテープを連続的に送って超電導膜を作製することや、装置の大型化によって成膜速度の向上は容易である。

以上のように、シングルTl-O層系超電導物質を、本研究で初めて作製に成功した

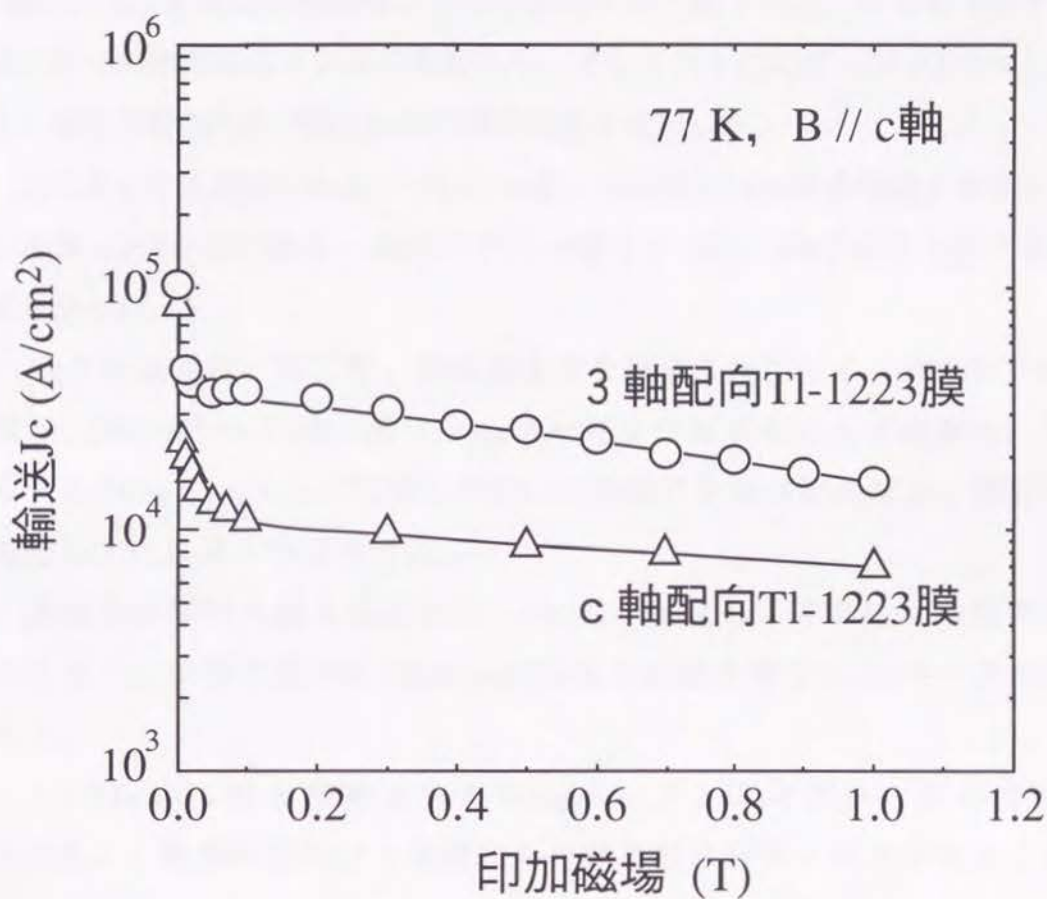


図8.18 {100}<001>集合組織を有するAgテープ上にスプレー法で作製したTB-1223膜の磁場中の輸送Jc

{100}<001>集合組織を有するAgテープ上に、本研究で開発したスプレー法を用いて作製することで、液体窒素冷却で使用する超電導機器に使用する実用線材の作製が初めて可能になった。

8.4 まとめ

3軸配向した超電導線材開発に必要な結晶方位の揃ったAgテープを作製するために、加工及び熱処理条件を詳細に検討した。そして、そのAgテープ上にTB-1223膜を作製し、結晶の配向性及び輸送 J_c の磁場依存性を検討した。

(1) Agにおいて通常得られる{110}<211>或いは{113}<211>集合組織を有するAgテープ上に作製したTB-1223膜は、c軸の方向こそ揃うものの、a軸の結晶方位は揃わないことが分かった。

(2) Agの圧延温度、加工度、熱処置温度を詳細に検討して、約50%の結晶粒の方位が{100}<001>方向に揃ったAgテープを作製することが出来た。しかしながら、このAgテープ上に作製したTB-1223膜の3軸は配向度は、輸送 J_c の向上をもたらすには不十分であった。

(3) 強度の冷間引き抜き加工後に、130℃で圧延し、その後2段階の熱処理を行うことで、世界で初めて{100}<001>集合組織を有するAgテープの作製に成功した。

(4) {100}<001>集合組織を有するAgテープ上にスプレー法で作製したTB-1223膜は3種類の方向に3軸配向した結晶粒子群から構成されることを明らかにした。

(5) 開発した膜の磁場中の J_c は、無磁場で100,000A/cm²、c軸に平行に1.0Tの磁場を印加した場合でも15,000A/cm²と非常に高い値であった。{100}<001>集合組織を有するAgテープを使用することで粒界弱接合の問題を解決し、TB-1223膜状線材の磁場中の J_c を実用レベルまで引き上げることに成功した。

(6) 世界で初めて、液体窒素冷却で使用する超電導機器に使用する実用線材の作製可能な方法を開発した。シングルTi-O層系超電導物質を、本研究で初めて作製に成功した{100}<001>集合組織を有するAgテープ上に、本研究で開発したスプレー法を用いて作製することで、実用的な長尺線材の作製が可能となった。

<第8章の参考文献>

- 1) 熊倉浩明、前田弘：応用物理 第62巻(1993)455.
- 2) Y. Iijima, K. Onabe, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno and Y. Ikeno, *Advances in Superconductivity VI*, Eds. T. Fujita and Y. Shiohara, Springer-Verlag, Tokyo, 1994, p749.
- 3) 長嶋晋一編：「集合組織」、丸善出版、1984、p117-p188.
- 4) 森井賢二、中山豊：日本金属学会誌、第44巻(1980)1414.
- 5) H. Hu, R. S. Cline and S. R. Goodman, *J. Appl. Phys.* **32**(1961)1392.
- 6) T. Hasegawa and K. Kitazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**(1990)L434.
- 7) D. Stauffer, "Introduction to Percolation Theory", Taylor & Francies, 1985.
- 8) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, *Phys. Rev. B* **41**(1990)4038.
- 9) D. Shi, *Applied Superconductivity* **1**(1993)61.
- 10) T. Nabatame, H. Suhara, S. Koike, O-B. Hyun, K. Nakamura and I. Hirabayashi, *Advances in Superconductivity VII*, Eds. K. Yamafuji and T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo, 1995, p917.
- 11) S. Kikuchi, E. Kimura and M. Koiwa, *J. Materials Science* **27**(1992)4927.
- 12) D. M. Hwang, T. S. Ravi, R. Ramesh, S-W. Chan, C. Y. Chen, L. Nazar, X. D. Wu, A. Inam and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **57**(1990)1690.
- 13) T. S. Ravi, D. M. Hwang, R. Ramesh, S-W. Chan, C. Y. Chen, L. Nazar, A. Inam and T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* **42**(1990)10141.

第9章 総括

第9章 総括

液体窒素で冷却して使用できる高温超電導線材が開発できれば、非常に広範囲の応用製品が作製できるものと期待されている。それ故、多くの研究者達によって、合成、物性、線材化、薄膜化、アプリケーション等、基礎から応用まで幅広い観点から精力的な研究活動が展開されている。とりわけ、臨界温度 T_c が液体窒素の沸点温度77Kを越え、またその合成が比較的容易な $YBa_2Cu_3O_7$ 、 $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ や $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ に関しては多くの報告が行われている。しかしながら、未だにこれらの高温超電導物質を用いた線材で、液体窒素冷却温度領域において磁場中でも実用に耐える臨界電流密度 J_c を有するものは得られていない。

それらの超電導物質より少し遅れて発見されたシングルTl-O系超電導物質に関しては超電導物質の存在は示されてはいたものの、単相として合成された例もなく、結晶構造すら明らかになっていなかった。

本研究では、シングルTl-O系超電導物質の単相合成から初めて、結晶構造の決定、元素置換による物質の安定化や物性値の変化を調べた。そして実用超電導線材の開発に必須なピンニング特性については特に詳細な検討を行ない、その後シングルTl-O系超電導物質を用いた実用線材の開発に取り組んだ。まず、Powder-in-tube法による線材化を試み、続いて新しい線材作製プロセスとしてスプレーパイロリシス法の開発を行い、更に実用線材に必要となる $\{100\}<001>$ 集合組織を有するAgテープの開発に取り組み、最終的に液体窒素冷却温度領域でも実用レベルの輸送 J_c 値を有する線材の開発を行った。

第1章では酸化物超電導物質の歴史と基礎物性を概説し、実用線材を開発してゆく上での課題を明確にして、本研究の意義及び目的について述べた。

第2章のシングルTl-O層系超電導物質の合成、結晶構造及び諸特性では、元素置換を行わないシングルTl-O層系超電導物質のベースとなる $TlSr_2CaCu_2O_7$ 及び $TlSr_2Ca_2Cu_3O_9$ の単相合成を初めて行ない、それらの結晶構造を決定した。また T_c 等の特性を明らかにした。

第3章の各原子サイトの部分置換による諸特性の変化では、ベースとなる $TlSr_2CaCu_2O_7$ 及び $TlSr_2Ca_2Cu_3O_9$ の元素置換を行って、結晶構造の変化、 T_c 等の超電導特性の変化を調べて、シングルTl-O層系超電導物質が組成的に非常に

フレキシブルであることを示した。

第4章ではシングルTl-O層系超電導体へのピンニングセンタ導入を試みて、溶融凝固法によって作製した試料が77K、ゼロ磁場で $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、1Tの磁場下においても $6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ と非常に高い粒内 J_c を有することを見いだした。そしてシングルTl-O層系超電導物質を用いて超電導線材を作製し、液体窒素冷却で数Tの磁場を発生させることを考えた場合、特に意図的にピンニングセンタを導入する必要のないことを明らかにした。

第5章では、種々の高温超電導物質の単結晶、及び元素置換によってキャリア濃度を変化させた焼結体試料を用いて、不可逆磁場の温度依存性を測定し、高温超電導体におけるピンニングの支配因子について検討した。高温超電導物質の不可逆磁場は物質によってほぼその大きさが決まっている事、及び結晶中の酸素量の調節、或いは価数の異なる元素による置換によって超電導物質のキャリア量を増加させるとによって不可逆磁場が高温、高磁場側にシフトすることを実験的に示した。高温超電導体の不可逆磁場は、ピンニングセンタではなく、物質そのものの性質による部分が非常に大きく、特に超電導CuO面間距離と非超電導ブロッキング層部分のキャリア濃度が重要なパラメータであることを初めて明らかにした。

第6章ではPowder-in-tube法による超電導線材の作製を試みた。非常に良く単相化した粉末を使用し、線材の熱処理条件を詳細に検討した結果、77K、無磁場中の輸送 J_c 値として 18000 A/cm^2 と世界最高の値を得ることが出来た。しかしながら、Powder-in-tube法では粒界弱接合の問題を解決できないため磁場中の輸送 J_c が低いレベルに止まり、シングルTl-O層系超電導物質を用いた実用線材の作製には新しい線材作製プロセスが必要であることを明らかにした。

第7章では、将来の実用線材作製を考慮して連続的、高速成膜が可能である常圧下の成膜法であるスプレーパイロリシス法の開発を行った。SrTiO₃単結晶基板上に作製した超電導膜において、77K、無磁場において $2.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、印加磁場1T (B⊥c軸)で $1.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、印加磁場1T (B//c軸)で $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ と非常に高い輸送 J_c 値を得ることができ、本研究で開発した常圧下での膜作製手法は非常に有効な線材作製プロセスであることを示した。また、シングルTl-O層系超電導物質の輸送 J_c は結晶の配向度に強く依存しており、"無配向"⇒"c軸配向"⇒"3軸配向"と結晶配向性が高まるにしたがって輸送 J_c は急激に向上する事を見だし、結晶粒界部分の弱接合を克服して実

用線材に要求されるレベルの高い輸送 J_c を得るためには、 c 軸配向を達成するだけでは不十分で、3軸配向が必要であることを初めて明らかにした。

第8章では、世界で初めて液体窒素冷却で使用する実用線材作製の基本プロセスを確立した。まず、3軸配向線材の基材として必須要素である $\{100\}<001>$ 集合組織を有するAgテープを世界で初めて作製した。そしてこのAgテープの上にスプレーパイロリシス法で $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ (TB-1223)超電導膜を作製して3軸配向している事を確認し、無磁場で $100,000A/cm^2$ 、 c 軸に平行に1.0Tの磁場を印加した場合でも $15,000A/cm^2$ と磁場中で実用レベルの輸送 J_c を、世界で初めて達成した。

以上のように、本研究では、シングルTl-O系超電導物質の単相合成から初めて、結晶構造の決定、元素置換による物質の安定化や物性値の変化を調べ、そして実用超電導線材の開発に必須な「超電導結晶粒内のピンニング」と「結晶粒界での良好な接合」の両方を同時に達成するため、ピンニング特性と粒界接合性に関して特に詳細な検討を行った。そしてそれらの知見を基にして、液体窒素冷却で使用する実用線材の作製の為の新しいプロセスを開発した。従来は得ることが出来なかった $\{100\}<001>$ 集合組織を有するAgテープの作製方法を見だし、そのAgテープ上にシングルTl-O系超電導物質を膜状に形成することで結晶の3軸配向が達成できて、結晶粒界での良好な接合性を確保できる事を実証した。本研究では長尺線材の作製は行ってはいないが、 $\{100\}<001>$ 集合組織を有するAgテープは、塑性加工と熱処理によって作製できるので長尺のテープを作製することは容易である。また、スプレーパイロリシス法は常圧のもとでの成膜方法であるので、Agテープを連続的に送って超電導膜を作製することや、装置の大型化によって成膜速度の向上は容易であるので、実用長尺線材の作製に際して、今後は重大な障害はないものと考えられる。本研究によって液体窒素冷却で使用する実用線材作製の基本プロセスが確立できた。

第 1 0 章 謝 辞

第 10 章 謝辞

本論文は、1987年以来約8年間にわたって、(株)日立製作所・日立研究所で行った研究成果をまとめたものである。

この間、論文の執筆にあたり終始懇切な御指導とご鞭撻をいただいた京都大学大学院教授長村光造博士に厚く感謝の意を表します。また適切なる助言を与えて下さいました京都大学大学院教授粟倉泰弘博士、京都大学大学院教授志賀正幸博士に感謝いたします。滋賀県立大学教授菊池潮美博士には、 $\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織を有するAgテープの作製に際して適切なアドバイスを頂きましたことを深く感謝いたします。

(株)日立製作所・日立研究所におきましては、所長渡辺篤美博士、エネルギー素子研究部長小園祐三博士、エネルギー第1研究部長飯野利喜博士、超電導センタ長山口潔氏及び主任研究員東山和寿博士より、本論文の執筆に対して深いご理解を頂きましたことを感謝いたします。また、研究遂行に際しては元超電導センタ長松田臣平博士、技術主幹加茂友一氏、MCRセンタ技術主管宇佐見勝久氏より様々な助言を頂いたことを感謝いたします。また実験にご協力頂きました武内静士氏、小沢武氏、湯浅豊隆氏、杉山直美さん、田中和英氏、小林憲雄氏、及び実験に使用する単結晶試料を提供して下さいました福見厚子さん、日立化成株式会社の立木秀康氏に深く感謝いたします。また実験に際して様々な便宜を図っていただいた超電導センタの皆様に感謝いたします。

この様に、本論文は多くの方々のご協力によってはじめて成し得たものであり、ここに特記して関係各位に深甚なる謝意を表す次第であります。