

Bi 系超伝導ウイスカのガラスからの成長

大阪工業技術試験所 松原 一郎
山下 博志

Growth of the Bi-based superconducting whiskers from the glass.

Ichiro Matsubara and Hiroshi Yamashita
Government Industrial Research Institute, Osaka

1. はじめに

ウイスカとは一般に「断面積が $8 \times 10^{-5} \text{in}^2$ ($\sim 5 \times 10^{-2} \text{mm}^2$) 以下で、長さが断面の平均直径に対して 10 倍以上の単結晶」¹⁾と定義されているが、最近では広義に解釈されて、多結晶のものまで含めて扱われている。本稿で紹介する Bi 系超伝導ウイスカの大部分は、数枚の板状単結晶が板バネ状に積層したものであり厳密な意味で単結晶とは言えない。しかし、ウイスカの長軸方向に粒界は存在せず、さらに一部、一枚の単結晶だけから成るものもあること、断面積および長さに対する比に関しても定義を満たしていることから“ウイスカ”と呼んで差し支えないものと思われる。

本誌でもすでに紹介されている様に²⁻⁴⁾、Bi 系超伝導体組成は容易にガラス化でき、これを結晶化させていわゆる“ガラスセラミックス”の手法により、多結晶超伝導体が作製できる。当所においてもこの手法を用いて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223 相) から成る超伝導体の作製を目指して研究を開始した。2223 相の単相化には、鉛の添加と低酸素分圧が有効であることが報告されていたので、この 2 つの条件をガラスアニール法に取り入れた。さらに 2223 相の単相化には長時間のアニールが

必要とされていたので、正月休みを利用し、所定の酸素分圧のガス気流下、150 時間のアニールを行なった。正月明けに、試料を取り出すと、長いものでは 10 mm に達するウイスカが生成していた。これ以前にも、アニール後の結晶化ガラスの表面に 1 mm 程度あるいは、それ以下のウイスカが生成することには気付いていたが、電極付けの困難さ等により、キャラクタリゼーションは行なっていなかった。十分に長いウイスカが得られたので、早速、X 線回折と抵抗値の温度変化を測定した。その結果、これが $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212 相) 構造を持ち、シャープな超伝導転移を示すことが明かとなった。以来、主にウイスカの生成メカニズム、ウイスカの超伝導特性、機械的特性に関して研究を進めている。本稿では、ウイスカの生成に関する二、三の特徴、および、CAP 法 (Conversion by Annealing in Powder) による 2223 相ウイスカの作製とその特性について紹介する。

2. ウイスカの成長

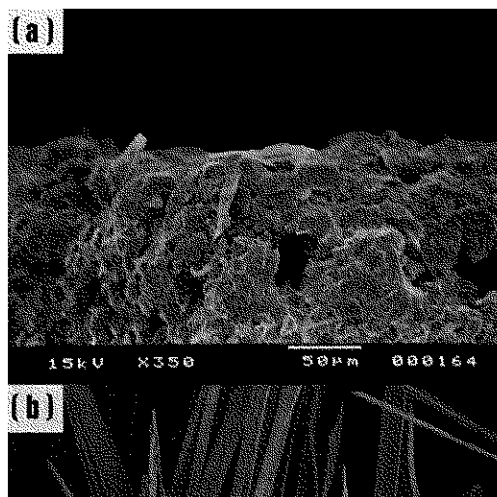
ウイスカの作製例を以下に示す。原料として、 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 、および添加物として PbO を用い、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_4\text{Pb}_{0.5}\text{O}_x$ の組成

に混合する。混合物をアルミナるつぼ中、1200℃、15～20 分間熔融し、融液を銅板を用いて挟みつける方法で急冷しガラスを作製した。これを酸素あるいは酸素と不活性ガスの混合ガス気流下、840℃、100 時間以上アニールを行なうことにより、結晶化ガラス表面より長さ数 mm のウイスカが生成する⁵⁾。ウイスカの生成に鉛は必ずしも必要でなく、鉛を添加しない系、あるいは鉛の代わりに Li, Na, Sb 等を添加した系でもウイスカは生成する⁶⁾。また、ウイスカの生成には中間体としてガラスを経由することが重要であり、この様子を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (a) は、熔融後、急冷せずに、炉中で徐冷して得た多結晶体を粉碎し、ペレットに成形後アニールした試料であり、Fig. 1 (b) は、融液を急冷して得たガラスを、粉碎し、形成後アニールした試料である。Fig. 1 の (a) と (b) は、組成、アニール条件を同じにし、融液の冷却プロセスだけを変化させ比較したものである。その差は明かであり、ガラスを経由した場合にのみウイスカが生成する。

Fig. 1 に示した試料の表面付近の破断面の SEM 写真を Fig. 2 に示す。徐冷試料 (Fig. 2 (a)) に対しガラスを経由した試料 (Fig. 2 (b)) では、ウイスカが生成するとともに約 10 μm のフレーク状の結晶が基盤内に見られる。同様のフレーク状結晶は、通常の固相法による焼結体の破断面にも見られ、ウイスカの成長が報告されている⁷⁾。これは原料の酸化物、及び炭酸塩を混合し、仮焼後、

焼結することによって、焼結体の表面からウイスカが生成するというものである。しかし、焼結法によって得られるウイスカは最大長 1 mm 程度、平均数百ミクロンであり、ガラスをアニールすることによって得られるウイスカ (最大長 15 mm、平均長さ mm) に比べ約 1/10 以下の長さである。大型のウイスカの生成には、ガラスからの結晶化というプロセスが大きな役割を果たしている。

ウイスカの成長方向と a, b 軸の関係についてはラマン分光測定により決定した。X 線回折より c 軸は板状単結晶の積層方向と一致していることが明かとなったが、ウイスカの成長方向が a 軸であるのか b 軸であるかは、偏光ラマン分光法で決定した。Fig. 3 に示す様にウイスカの成長方向に対して垂直な偏光で測定をした場合は 300 cm^{-1} と 630 cm^{-1} にブロードなピークが現れた。これらのピークは成長方向に平行な偏光では観測されない。これらのピークは b 軸方向に存在する変調構



造によるとされており、このことから、ウイスカの成長軸はa軸であることが分る⁸⁾。(100)面は(010)面に比べ原子位置のずれが大きく、活性化されているため、ウイスカはa軸方向に優先的に成長すると考えられる。

一般にウイスカの成長機構には①結晶表面に露頭したらせん転位による優先的スパイラル成長、②基盤である固体表面上に生成した結晶の根元部にだけ分子の補給が行なわれる根元補給成長、

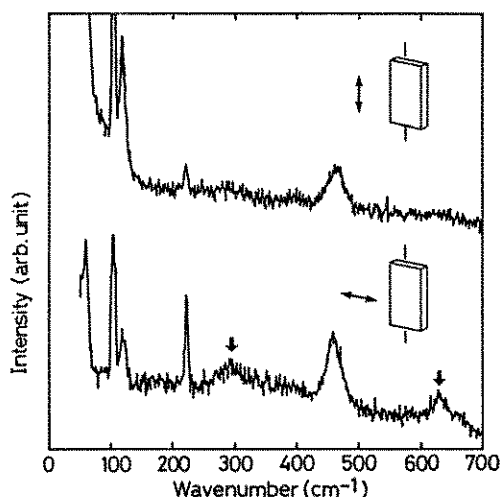


Fig. 3 Raman spectra of superconducting whisker under the polarized light.

③ウイスカの先端に常に液滴をのせながら成長するVLS(Vapour-Liquid-Solid)機構、などがある。Fig. 4にガラスアニール法によるウイスカ生成前後の写真を示す。基盤となるガラス板をアルミナ板の上にのせ、アニールすると、基盤の上面だけでなく、下面からもウイスカが成長し、基盤は生成したウイスカに支えられる形で持ち上がる。さらにFig. 5に示す様に、ウイスカの先端にはVLS機構特有の液滴の跡が見られない。また、SEM観察の結果、らせん転位も見られないことにより、ウイスカの成長機構としては②の根元補給機構が有力である。しかし、ウイスカの成長点である根元への原料の補給機構、核生成機構等、不明な点も多い。ウイスカの形状制御、収率の向上に向けて、今後これらの解明が必要である。

3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ウイスカの作製

ウイスカの成長性とともに重要なのは、得られたウイスカの超伝導特性である。2212構造を持つウイスカの臨界温度は、鉛をドーブした試料で70~72 K、ドーパントを含まない試料で76~78 Kと液体窒素温度あるいはそれ以下である。リチウムをドーブすることでTcは82 Kまで上昇するが、それでも液体窒素温度との温度マージンは5 Kと小さい。2223相から成るウイスカが作製でき

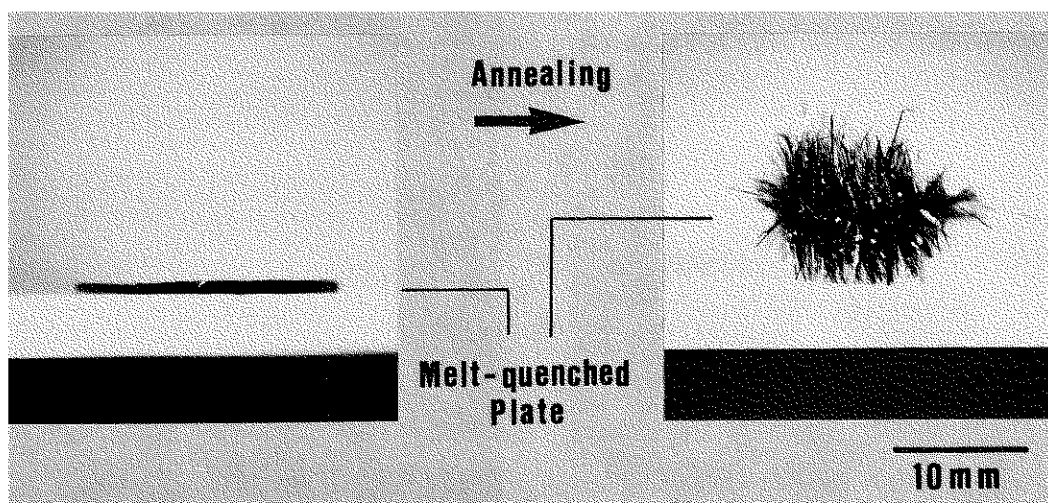


Fig. 4 Side view photographs of glass plate before and after the annealing.

れば、 T_c は約 30 K 上昇すると期待でき、液体窒素温度で利用する場合、その効果は非常に大きい。2223 相ウイスカを作製すべく、出発組成、熱処理温度、雰囲気を変化させ実験を試みたが、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ 相 (2201 組) および 2212 相のウイスカが生成する条件は発見できたものの、2223 相ウイスカの作製は今のところ成功していない⁹⁾。そこで 2212 相ウイスカを CAP 法 (Conversion by Annealing in Powder) により、2223 相に相変化させることで 2223 相ウイスカを作製した¹⁰⁾。

Ca および Cu を余剰に含む $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_6\text{Pb}_{0.5}\text{O}_x$ の組成比に原料粉末を混合した後、820°C 20 時間焼成し、仮焼粉を作製する。あらかじめ作製した 2212 相ウイスカをこの仮焼粉中に埋込み、

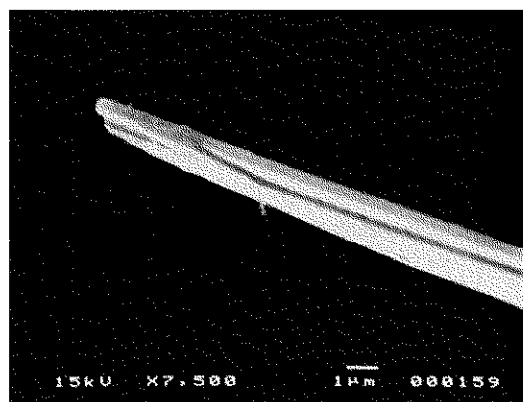


Fig. 5 Scanning electron micrograph of the top part of the whisker.

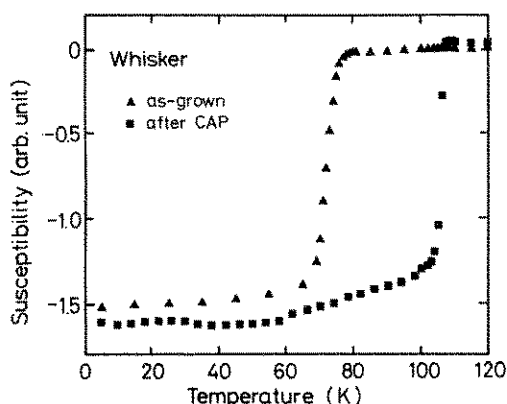


Fig. 6 Temperature dependence of susceptibility for (▲) the as-grown whiskers and (■) the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_6\text{O}_x$ whiskers.

840~850°C で 120~180 時間熱処理を行い、終了後、仮焼粉とウイスカを分離する。処理後のウイスカの形状はほぼ原形を保っている。この CAP 処理前後の磁化率の温度依存性を Fig. 6 に示す。CAP 後のウイスカは 106 K においてシャープな転移を示し、ほぼ完全に 2223 相に変換していることが分る。2223 相への変換は、X 線回折および EPMA でも確認した。CAP 法のキーポイントは熱処理温度である。熱処理温度が高くなるとウイスカは仮焼粉と分離不可能となり、低ければ 2223 相への変換が進行しない。熱処理温度を適切に選ぶと、CAP 前の形状を維持したまま 2223 相に変換したウイスカが得られる。但し、CAP 後のウイスカの表面には浸食の跡が見られ、CAP 前の平滑さが失われており、熱処理中ウイスカの周辺に液相が存在していたと予想される。即ち、2223 相の生成には部分熔融状態が必要である。一般に Bi 系に対して鉛は部分熔融温度範囲を広げ、結果的に 2223 相の生成に貢献することが報告されている¹¹⁾。CAP 法の場合もこの性質を生かすべく、仮焼粉中に鉛を添加している。熱処理中、ウイスカの周辺に生成した液相を介して、Ca および Cu がウイスカに供給され、2212 相から 2223 相に変換したものと思われる。また、CAP 後の EPMA より、鉛もウイスカ中に取り込まれていることを確認している。

Fig. 7 に 2223 相ウイスカの 77 K における臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性を、CAP 前の 2212 相

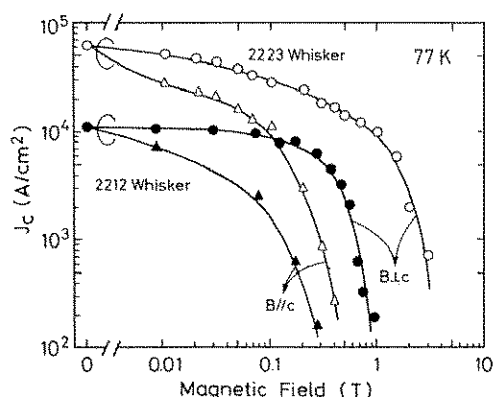


Fig. 7 Magnetic field dependence of the critical current density for the 2223 whisker and the 2212 whisker at 77K.

ウイスカと比較して示す¹²⁾。ここで比較のために用いた 2212 相ウイスカは、リチウムをドーブした試料であり、 T_c は 81 K である。また、2223 相ウイスカのゼロ抵抗温度は 106 K である。2223 相ウイスカでは、磁場を c 軸に対して垂直に印加した場合、磁場の増加と共に J_c は徐々に減少するが、1 テスラ (T) まで 10^4 A/cm^2 以上を維持している。多結晶体の様に粒界を持つ試料では、0.01 T 程度の低磁場領域と高磁場領域で、 J_c は 2 段階に低下する現象がしばしば見られる。低磁場での J_c の低下は、粒界、すなわち弱結合に起因するもので、高磁場での J_c 低下は、フラックスフローによるものである。しかし 2223 相ウイスカには、低い磁場での急激な J_c の低下が見られないことから、CAP によって新たな弱結合部分が生成することなく、相変化が達成されていることを示す。また、CAP を行なうと、ウイスカ中に鉛が取り込まれることを述べたが、同様にして、あらかじめ仮焼粉中に他元素を添加しておき、これを 2223 相中に入れる事が可能である。これにより結晶中に格子欠陥を生成させ、人工的にピン止め中心を導入し、高磁場下での J_c 特性をさらに改善できる可能性がある。

4. おわりに

以上、Bi 系超伝導ウイスカのガラス前駆体からの成長について、いくつかの特徴を述べるとともに、CAP 法による 2223 相ウイスカの作製について紹介した。ウイスカの成長機構についてはある程度明かになってきたものの、任意に制御された形状を持つウイスカの作製には、核生成機構、成長点への補給機構も含めた総合的な機構説明が必要である。また、最近 V 系ガラスからも同様なプロセスでウイスカが生成することが確認でき、ガラスを前駆体としたウイスカの作製法が他の系へ広がることが期待できる。一方、CAP 法はウイスカに限らず単結晶にも応用でき、大型の 2223 相結晶が作製できる。従来、2223 相の単結晶作製は、数多くの試みにもかかわらず成功しておらず、このため 2223 相の物性については、コヒーレンス長、磁場侵入長など超伝導に関する基礎的なパラメーターについて、十分なデータが得られていな

かった。CAP 法による 2223 相結晶がこれらの基礎物性の解明に多少なりとも貢献できるものと考えている。

参考文献

- 1) H. W. Rauch, Jr., W. H. Sutton, and L. R. McCreight "Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials", Academic Press, New York (1968).
- 2) 小松高行, 松下知正, NEW GLASS, No. 8, 7 (1988).
- 3) 阿部良弘, NEW GLASS, 5, No. 4, 8 (1990).
- 4) 南努, 辰巳砂昌弘, NEW GLASS, 5, No. 1, 4 (1990).
- 5) I. Matsubara, H. Kageyama, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L 1121 (1989).
- 6) I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita, and T. Kawai, Physica C167, 503 (1990).
- 7) J. Jung, J. P. Franck, D. F. Mitchell, and H. Glaus, Physica C156, 494 (1988).
- 8) M. Hangyo, private communication.
- 9) I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita, and T. Kawai, J. Cryst. Growth in press.
- 10) I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett., 58, 409 (1991).
- 11) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura, and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L 2055 (1988).
- 12) I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett., 57, 2490 (1990).

〔筆者紹介〕



松原 一郎 (まつばら いちろう)
 昭和60年 大阪大学理学部高分子
 学科卒業
 昭和62年 同大学院理学研究科修
 士課程修了
 同 年 大阪工業技術試験所に
 入所現在に致る

〔筆者紹介〕



山下 博志 (やました ひろし)
 昭和45年 京都大学理学研究科博
 士課程修了
 同 年 大阪工業技術試験所に
 入所
 現 在 ガラスセラミック材料
 部機能性セラミックス
 研究室室長
 理学博士

〔連絡先〕

〒563 池田市緑丘1-8-31
 大阪工業技術試験所ガラス・セラミック材料部
 TEL 0727-51-8351

Abstract

We briefly summarize the preparation and properties of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212) and the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) whiskers. The 2212 whiskers have been prepared by annealing a glass plate in a stream of oxygen containing gas. Each whisker is composed of several plate-like single crystals which are stacked in a layered structure. The 2223 whiskers have been prepared by CAP (Conversion by Annealing in Powder) method. Phase conversion from the 2212 phase to the 2223 phase is completed for the whiskers by annealing the 2212 whiskers in a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_6\text{Pb}_{0.5}\text{O}_x$ powder.