

溶融法による Y123 超伝導体の作製と超伝導特性の向上

静岡市立高等学校 科学探究科

3 年 石垣秋斗 石川建 内田待望

1 研究目的

超伝導の技術はリニアモーターカーなどに応用されており、これらの性能を上げるには、超伝導特性の高い超伝導体が必要となる。私たちは「溶融法」で Y123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) 超伝導体を作製し、その特性の向上を目的として研究を行うことにした。なお超伝導特性は、「磁石が受ける反発力」と「磁石の浮上高」から判断した。

2 研究背景

本校の先輩方は「焼結法」で Y123 超伝導体を作製し、その特性の向上に向けた研究を行った。そして、るつぼ・セッターの材質、使用する材料が、超伝導特性に影響を与えることを論文にまとめている。「焼結法」は、固体状態の前駆体を高温に保って表面積を小さくし、密度を高くして多結晶体を作製する方法であるのに対し、私たちが挑戦する「溶融法」は、Y123 を一度分解して溶融させる方法である。図 1 に示すとおり、Y123 を Y211 (Y_2BaCuO_6) と液相を生じさせた後に温度を下げて包晶反応 ($\text{Y211} + \text{液相} \rightarrow \text{Y123}$) を起こし、この反応を利用して Y123 結晶^(N)を作製する。私たちは、一度分解して溶融させた後に結晶化させる溶融法の方が超伝導体の内部の粒子構成を均一化でき、超伝導特性を向上させることができるのではないかと考えたのである。試料の配合比やヒートパターン、使用器具を変えて様々な超伝導体を作製し、それぞれの超伝導特性を比較することにした。

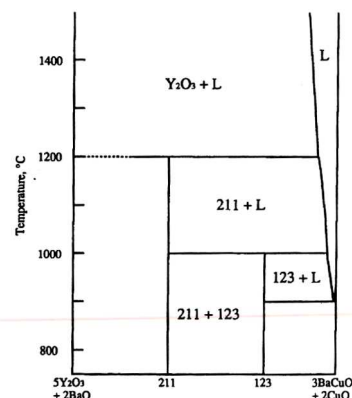


図 1

3 超伝導特性の測定

超伝導特性に関する測定を行う際には必ず、事前に液体窒素下での電気抵抗ゼロを測定した。液体窒素を使用したのは、Y123 超伝導体の臨界温度は約 -183°C であり、液体窒素の沸点 -196°C より高いからである。なお抵抗値は、微小な抵抗を測るのに適した四端子法 (図 2) を用いて測定した。この方法で電気抵抗ゼロを確認し、超伝導体と判断された物質の超伝導特性を調べるために以下の二つの測定をした。図中の「SPARK」とは、データロガー装置のことである。

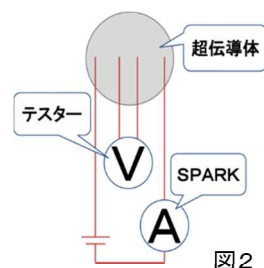


図 2

(1) 磁石への反発力

液体窒素で満たした発泡スチロール容器に超伝導体を入れて十分に冷やし、これに図 3 の装置を近づけることで「反発力」を測定した。図 3 の装置は、フォースゲージの先端にネオジウム磁石 (直径 13mm、厚さ 1mm、重さ 1.0g) を取り付け、これを垂直方向に一定の速度で超伝導体に近づける装置であり、レゴマインドストームを利用して組み立てたものである。この装置の完成により、再現性の高い反発力のデータを得ることが可能になった。フォースゲージの値をグラフ化すると図 4 のようになる。超伝導体に接触するまでの間、ネオジウム磁石は反発力だけを受けるが、接触した後は新たに垂直抗力が加わるためグラフは急に跳ね上がる。その境界の点を反発力の最大値とした。先輩方も同様に反発力の測定を試みていたが、先輩方の装置では目視に頼る測定しかできなかった。我々の測定方法はグラフから反発力を判断することが可能とな



図 3

り、かつ再現性も高めることに成功した。

(2) 磁石の浮上高

液体窒素で満たした発泡スチロール容器に超伝導体を入れて十分に冷やし、その上にネオジム磁石(直径 13mm、厚さ 1mm、重さ 1.0g)を浮かせ、その浮上高をものさしで測った。ネオジム磁石が斜めに傾いて浮くことが多かったので、高さの最大値と最小値を3回ずつ測定した。

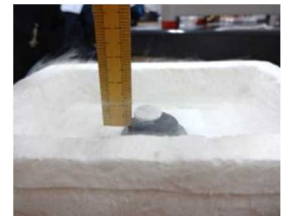
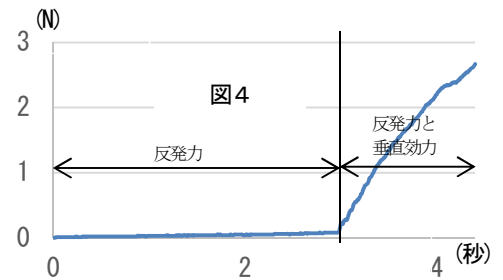


図5

4 実験1<溶融法による超伝導体の作製—①>

試薬の組成は、焼結法の時と同じ $Y_2O_3 : BaO_2 : CuO = 1:4:6$ (モル比) とし、包晶反応が起こるように本焼きのヒートパターンを考えた。

(1) 実験手順

- ① 試料 Y_2O_3 (3.61 g) BaO_2 (10.84 g) CuO (7.64 g) を電子天秤で量りとる。
- ② 量った試料を乳鉢に入れて、1時間混ぜる。
- ③ 混ぜた試料を電気炉(ヤマト科学:F0100)で仮焼きを行う。ヒートパターンは図6に示した。
- ④ 試料をプレスし、直径3cmのペレット状にする。
この状態を「前駆体」と呼ぶ。
- ⑤ 前駆体をアルミナセッターの上に置き、電気炉で本焼きを行う。ヒートパターンは図7に示した。

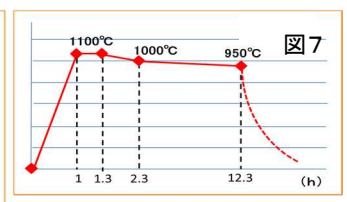
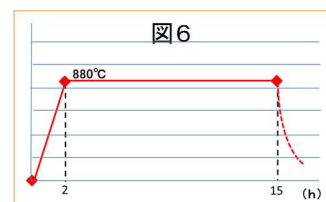


図8

(2) 結果

本焼き後、前駆体は図8のようにペレット状を保てなかった。また、電気抵抗ゼロも確認できなかった。

(3) 考察

ペレット状を保てなかったので結晶が作られず、密度も上がらなかったため前駆体を超伝導体にすることができなかった。ペレット状を保てなかった理由は、前駆体が部分熔融したときにペレット状を保つだけの十分な固相がなかったことが考えられる。

5 実験2<溶融法による超伝導体の作製—②>

1000°Cで融けない Y_{211} を仮焼きで多く生成させておき、部分熔融したときの固相の割合を増加させることにした。これにより液相が前駆体から流出するのを阻止できると予想し初期組成を変更することにした。

(1) 実験方法

前駆体の組成比が $Y_{123} : Y_{211} = 1 : 0.5$ (モル比) になるように、試薬の混合比を $Y_2O_3 : BaO_2 : CuO = 2 : 5 : 7$ (モル比) に変更した。 Y_2O_3 (5.65 g)、 BaO_2 (10.58 g)、 CuO (6.96 g) を量りとり混合し、その後は実験1と同じ方法で作製した。

(2) 結果

本焼き後、図9のようにペレット状を保った物質が焼きあがったが、電気抵抗ゼロを確認することはできなかった。つまり、前駆体は超伝導体にならなかった。図9の表面に見られる結晶は Y_{123} と考えられる。

(3) 考察

実験1の前駆体は黒色だったのに対し実験2の前駆体は緑色だったことから、この混合比であれば、実験1の時よりも Y_{211} を多く生成することができるとわかった。ペレット状に保たれたのもこれが理由だろう。また表面に Y_{123} 結晶が見られるので、包晶反応が起きたことがわかる。しかし、超伝導体にならなかったの



図9

は、焼成中に、超伝導体の構造が徐々に変化していったことが考えられる。

6 実験3<溶融法による超伝導体の作製—③>

Y123 は、高温になると酸素が離れて結晶構造が斜方晶から正方晶に変わり、これが原因で超伝導を示さなくなることが知られている。図10に示すCuOチェーンの有無が超伝導物質になるかならないかに影響を与えるのだが、図7のヒートパターンで高温に保つうちに酸素が離れてしまったのかもしれないと考え、本焼きの後に、さらに焼きなましの手順を加えてみることにした。

(1) 実験方法

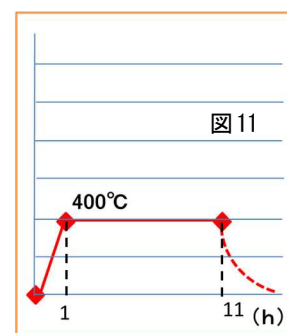
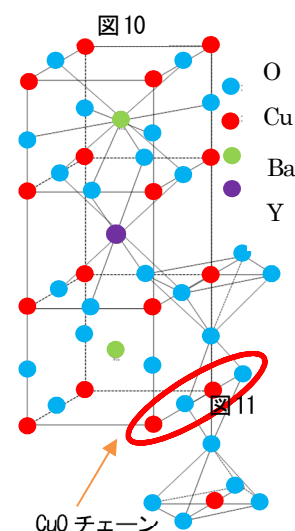
実験2で作製した化合物に対し、400℃に設定した電気炉内でさらに10時間焼く「酸素アニール」を行った。ヒートパターンは図11に示した。

(2) 結果

焼き上がった物質の形状は、実験2での結果と大きな違いはなかった。しかし、実験2では示さなかった電気抵抗ゼロを実験3では確認できた。溶融法による超伝導体の作製に成功したと言えるので、これらの超伝導特性を調べて、焼成法で作製した超伝導体の超伝導特性とを比較することにした。

(3) 考察

図12より、溶融法で作製した超伝導体の超伝導特性は、焼結法で作製した超伝導体の超伝導特性よりも低いことがわかる。溶融法では、ペレット状を保つためにY211を多く生成させたので、超伝導特性が下がってしまったと考えられる。



7 実験4<超伝導体特性の向上に向けて (①セッターの比較)>

実験3で、その特性は焼成法には及ばないものの、溶融法で超伝導体を作製することに成功した。よって、その特性を向上させるためにまず目をつけたのはセッターである。これまで、仮焼き後の前駆体をアルミナのセラミックス板の上に置いて本焼きを行ってきたが、アルミナはY123超伝導体を汚染し、超伝導特性を下げることで有名である。図13は、焼結法で本焼きした後のセッター表面の写真であり、わずかに黒く変色している様子が見て取れる。

そこでアルミナを含まないセッターを探したところ、超伝導体の構成元素と同じY（イットリウム）の酸化物を使用したセッターを見つけた。これを用いれば、セッターから超伝導体内部への汚染を防げるのではないかと考え、YSZ（イットリア安定化ジルコニア）セッターを使用して超伝導体を作製することにした。なお、実験1～3を経て完成させた溶融法を「溶融法α」と命名し、これを下に記載した。

(1) 実験方法 「溶融法α」

- ① Y_2O_3 (5.65 g)、 BaO_2 (10.58 g)、CuO (6.96 g) を電子天秤で量りとる。
- ② 量った試料を乳鉢に入れて、1時間混ぜる。
- ③ 混ぜた試料を電気炉で仮焼きを行う。
- ④ 試料をプレスし、直径3.0cmのペレット状の前駆体を作製する。
- ⑤ ④をアルミナセッターまたはYSZセッターの上に置き、電気炉で本焼きを行う。
- ⑥ 酸素アニールを行う。

(2) 結果

アルミナ、YSZ、どちらのセッターを用いても、溶融法αで作製した物質の電気抵抗ゼロを確認することができたので、これらの超伝導特性を測定し、図14、15の結果を得ることができた。図14、15中、Alはアルミ

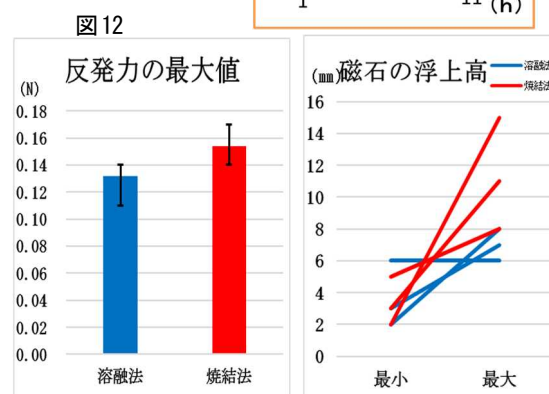
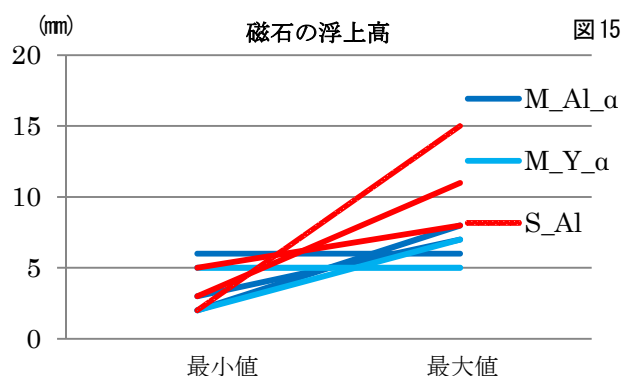
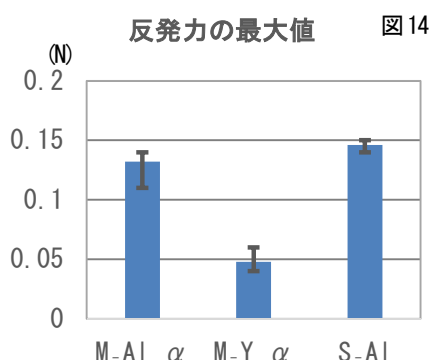


図13

ナセッターを、YはYSZセッターを表し、Mは溶融法を、 α は「溶融法 α 」を、Sは焼結法を表している。

予想に反して、YSZセッターの方がアルミナセッターよりも超伝導特性が低い結果になり、いずれの場合も、焼結法で作製した超伝導体の超伝導特性には及ばなかった。

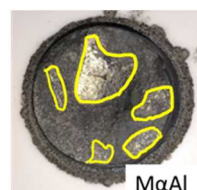


(3) 考察

YSZセッターの方がアルミナセッターよりも超伝導体を汚染するようだ。図16は、溶融法 α で本焼きした後のYSZセッター表面の写真である。図13の結果よりも、黒く変色している面積が大きくなっている。また、2つのセッターの違いは超伝導体の表面にも表れていた。図17は、それぞれの超伝導体の表面である。アルミナセッターを使用した超伝導体の表面には少量の大きなY123結晶が、YSZセッターを使用した超伝導体の表面には小さなY123結晶が多くできていた。(囲まれた所がY123結晶)



図16



M α Al



M α Y

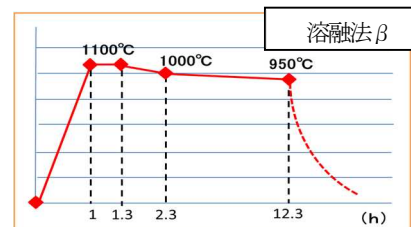
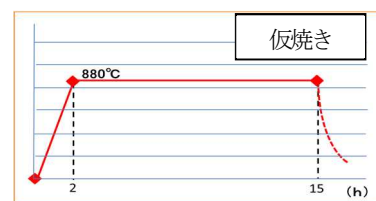
図17

8 実験5 <超伝導体特性の向上に向けて(②試薬の配合比の変更)>

次に、試薬の配合比に注目した。実験2以降、Y123:Y211=1:0.5(モル比)になるように、試薬の混合比を Y_2O_3 : BaO_2 :CuO=2:5:7(モル比)としてきたが、焼成後に本当にY123:Y211=1:0.5(モル比)になっているかどうかの判断が難しい。そこで、実験5では、Y123とY211を予め別々に作製しておき、これらをY123:Y211=1:0.5(モル比)になるように混合してから前駆体を作製してみることにした。この溶融法を「溶融法 β 」と命名し、これを下に記載した。

(1) 実験方法 「溶融法 β 」

- ① Y123用に Y_2O_3 (2.13 g)、 BaO_2 (6.38 g)、CuO (4.50 g)を、Y211用に Y_2O_3 (6.19 g)、 BaO_2 (4.64 g)、CuO (2.18 g)を電子天秤で量り取る。
- ② それぞれを乳鉢に入れて、1時間混ぜる。
- ③ それぞれ混ぜた試料を電気炉に入れ、仮焼きする。
- ④ 仮焼き後の試料をY123:Y211=1:0.5になるように混合し、1時間混ぜる。
- ⑤ プレスし、直径3.0cmのペレット状の前駆体を作製する。
- ⑥ 前駆体を電気炉で本焼きを行う。
- ⑦ 電気炉で400℃、10時間酸素アニールをする。



(2) 結果

アルミナ、YSZ、どちらのセッターを用いても、溶融法 β で作製した物質の電気抵抗ゼロを確認することができたので、これらの超伝導特性を測定し、図19,20の結果を得ることができた。図19,20中、Alはアルミナセ

ッターを、YはYSZ セッターを表し、Mは溶融法を、Sは焼結法を、 β は溶融法 β を表している。

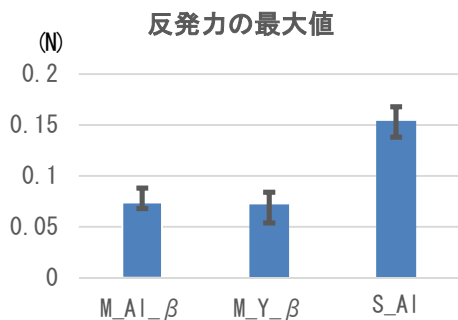


図 19

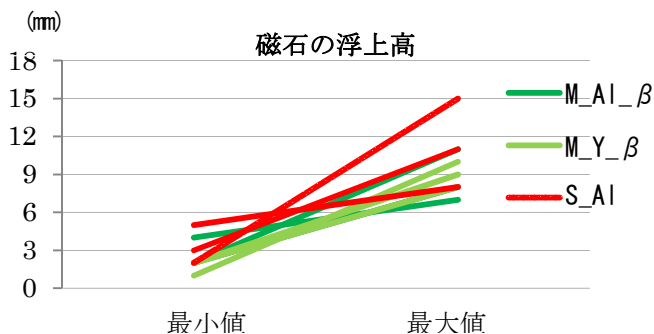


図 20

(3) 考察

実験4の結果と比較すると、アルミナセッターを使用した超伝導体の超伝導特性は下がってしまったが、YSZ セッターを使用した超伝導体の超伝導特性は上げることができた。超伝導体の表面の様子は実験4で見られた傾向と同じであることを考えると、超伝導特性の低下または向上の原因は、セッターから超伝導体への汚染のメカニズムの違いにあると考えられる。

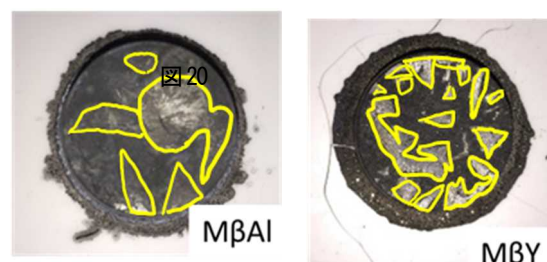


図 21

9 結論

残念ながら、溶融法で、焼結法より超伝導特性の高い超伝導体を作製することはできなかった。溶融法 α と溶融法 β では全く異なる結果が出たのは、溶融法 α では前駆体の時点でY123 : Y211 = 1 : 0.5 (モル比) にはなっていないことが原因のひとつであると考えられる。前駆体の組成を正確に把握するためには、溶融法 β の方が好ましいだろう。しかし、超伝導特性の向上には、試薬の配合比だけではなく、セッターの素材、ヒートパターン、酸素アニール長さなど、様々な要因が様々な影響を与えていることが予想される。

10 今後の展望

Y123 の単結晶を作るために、結晶成長にかかる時間をより長くするような本焼きのヒートパターンを考え、さらに、種結晶も使用したいと考えている。また、より正確に超伝導特性を評価するためにも、新たに臨界温度の測定も行いたい。

11 感想

超伝導は物理分野だと思って研究を始めたが、固体化学にも関係があることがわかった。高校の授業の範囲を超えて多くの論文に触れることができたのは、楽しい経験だった。

12 謝辞

本研究に当たり、芝浦工業大学学長 村上雅人氏、村上研究室の皆様、静岡大学理学部 嶋田大介教授には多くの御教示をいただきました。また、静岡県立科学技術高等学校ロボット工学科 大石隆史先生および生徒の皆さんには、ペレット作成に欠かせない金型を作ってくださいました。ここに厚く御礼申し上げます。

13 参考文献

焼結法による超伝導物質の作製 静岡市立高校, 超伝導の謎を解く C&R研究所, ウェスト固体化学入門 講談社サイエンティフィク, 固体化学 東京化学同人,
溶融法によるYBaCuOの合成と臨界電流特性 低温工学 vol 25 No 2 (1990) p 77