

銅酸化物超伝導体に対する 2 段階ポストアニール効果

Effects of two step post-annealing on superconducting properties of cuprates

青学大理工¹, 東大院工²○下山 淳一¹, 武田 泰明², 小池 遼¹, 松丸 周佑¹, 元木 貴則¹Aoyama Gakuin Univ.¹, Univ. of Tokyo²○Jun-ichi Shimoyama¹, Yasuaki Takeda², Ryo Koike¹, Shusuke, Matsumaru¹, Takanori Motoki¹

E-mail: shimo@phys.aoyama.ac.jp

ほぼ全ての銅酸化物超伝導体は酸素不定比性を持ち、酸素組成はキャリア濃度に直接影響することから、その制御による超伝導特性の最適化が最終熱処理過程で行われることが多い。一方、金属サイト間置換を伴う金属組成の不定比性の調整は、仕込金属組成と焼成条件（温度、酸素分圧）の制御によって行われてきた。RE123 系超伝導体では RE³⁺ の Ba²⁺ サイトへの部分置換が起こると急激に超伝導特性が劣化することから、仕込金属組成比は通常 RE:Ba:Cu = 1:2:3 の整数比であり、自発的に起こる部分置換抑制の必要がある RE123 に対しては Ba²⁺ サイト周囲の陰イオンを減らす、つまり還元雰囲気下での焼成が有効である。一方、Bi2212 や Bi(Pb)2223 では、Bi 過剰、Sr 欠損の出発組成からの合成で単相となりやすく、さらに Sr と Ca の組成比も大きく変化する。しかし、このような酸素、金属両方の不定比化学組成と超伝導特性の関係は、これまでの研究により T_c については概ね明らかになっているが、臨界電流特性、特に多結晶体での粒間の J_c については粗っぽい定性的な傾向が見出されているだけである。

我々は、これまでに相生成や焼結のための熱処理と酸素組成制御のためのポストアニールの間に、金属組成やその置換サイトを制御するための還元ポストアニール過程の追加が、RE123 や Bi(Pb)2223 焼結体の粒間 J_c や不可逆磁場の改善に有効であることを報告してきた。Fig. 1 に Y123、Y(Ca)123、Dy123 焼結体の還元ポストアニール過程導入による 20 K での粒間 J_c の変化を示す。還元ポストアニール条件は 800°C、6 h または 24 h、 $P_{O_2} = 1$ kPa で、全ての試料に対して最後に 400°C から 250°C まで十分に時間をかけて酸素アニールを行っている。なお、還元ポストアニール過程の追加による密度や粒径の変化は認められていない。粒間 J_c は焼結体の密度、粒間の接触面積、粒界部の局所化学組成や不純物相の介在の程度によって決まるがいずれの試料においても、必ず還元ポストアニール過程導入によって上昇していることがわかる。特に Y123 よりも Ba サイトへの RE 置換が起こりやすい Dy123 では大きく改善しており、この結果は還元ポストアニール過程において粒界部の金属組成が変化していることを示唆する。また、粒間 J_c は酸素量の増加とともに単調に上昇することもわかっている。なお、Y123 への Ca ドープは Ca が Y サイトだけでなく Ba サイトにも置換することが最近わかり、 T_c や粒間 J_c の挙動は焼成条件によって変わることが明らかになってきた。Y(Ca)123 の熱処理条件と超伝導特性の関係や、Bi2212、Bi(Pb)2223 焼結体に対する 2 段階ポストアニールと粒間 J_c の関係も報告し、さらに還元ポストアニールに最適条件が存在する理由についても議論する。

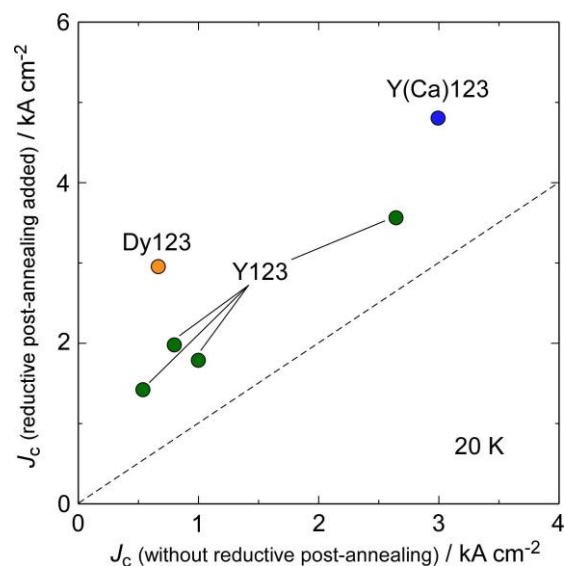


Fig. 1 Enhancement of intergrain J_c of Y123, Y(Ca)123 and Dy123 sintered bulks by addition of post-annealing process at 800°C under $P_{O_2} = 1$ kPa before oxygen annealing down to 250°C.