

Bi-2212 の一方向溶融凝固過程に対する磁場効果

Magnetic Field Effects on the Unidirectional Solidification Process of Bi-2212

高山知弘*・植竹宏往*・池添泰弘*・廣田憲之**・北澤宏一**

*東京大学, 文京区本郷 7-3-1 (〒113-0033)

**科学技術振興事業団, 埼玉県川口市本町 4-1-8 (〒332-0012)

T. Takayama*, H. Uetake*, Y. Ikezoe*, N. Hirota** and K. Kitazawa**

*University Of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

**Japan Science and Technology Co., 4-1-8 Hon-cho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

The effect of a magnetic field on the unidirectional solidification process of the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) was studied. The apparatus used in this study was a high-frequency heating furnace located in the room-temperature bore of a superconducting magnet. A sintered rod of Bi-2212 was put into an alumina tube, then moved parallel to the applied magnetic field direction through the high-frequency coil. The magnetic field intensity was about 7 T in the molten zone. After solidification, the initial and later parts of the samples thus obtained were cut into blocks, and X-ray diffraction and magnetization measurements were performed to evaluate their orientations. When a conventional unidirectional solidification process such as the floating-zone method is used, Bi-2212 crystals tend to grow with their c -axes perpendicular to the direction of motion. On the other hand, when a high magnetic field is applied during the solidification process, samples with their c -axes parallel to the direction of motion were obtained. This phenomenon was due to the paramagnetic anisotropy of Bi-2212 crystals. It can be said therefore that a magnetic field can be used to control the grain orientations in melt-solidification processes of even feeble magnetic substances.

Key words: magnetic field, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, unidirectional solidification, magnetic anisotropy, magnetic alignment, crystal growth rate

1. はじめに

近年の超伝導技術の発展により液体ヘリウムを必要としない冷凍機冷却型の超伝導マグネットが開発され、強磁場の利用が身近なものとなった。そのため、これまで磁場の影響をほとんど受けないとされていた、磁化率の小さい、常磁性、反磁性のいわゆる弱磁性物質に対しても様々な基礎物理化学的な磁場効果が見つかっている^{1)~5)}。そこで現在では、それらの基礎研究の成果を踏まえ、各種応用プロセスへ磁場の導入を検討する段階となってきた。本研究では、材料創製プロセスへの磁場の導入を目的とし、溶融凝固プロセスに注目した。対象物質としては、酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (以下 Bi-2212 と記す) を扱った。酸化物超伝導体は、異方性が大きいという特徴を有する。このため、これまでも樹脂中に微結晶を分散させ磁場配向を利用することで、方位をそろえた材料を作製しようとする試みがなされている⁶⁾。しかし、これらの物質群の電気的特性は、粒界の影響を強く受けるので、良質の材料を作製するためには、溶融凝固過程が不可欠である。Y 系酸

化物超伝導体に関しては、その溶融凝固過程に磁場を印加することにより、配向した試料を作製したという報告があり⁷⁾、また Bi-2212 についても同様の研究が行われてきている^{8)~9)}。本研究では、Bi-2212 を対象として、これまで行われてきた炉中で溶融状態から徐冷する方式とは異なり、浮遊帯域法への適用を念頭に置き、高周波加熱炉を用いた強磁場中での一方向溶融凝固を行った。浮遊帯域法に磁場を導入することは、磁気浮上効果を利用した融液の安定化、対流の抑制などの効果が期待されている。今回は、磁場配向効果という観点から、一方向溶融凝固過程に対する磁場の効果を評価した。

2. 実験方法

Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO の原料粉末を元素比が 2.1:1.9:1.0:2.0 となるように秤量し、混合した後、炉中 800 °C で 24 時間仮焼成を、850 °C で 24 時間本焼成を行うことで Bi-2212 粉末を得た。次に、得られた Bi-2212 粉末に Ag_2O 粉末を 30 wt.% 加え混合した後、静水圧プレスにより直径 6 mm、長さ 50 mm 程度の棒状に成型し、830 °C で 5 時間焼成した。ここで、 Ag_2O は試料の導電性を増し、高周波加熱されやすくするために加えた。また、この焼成の過程で Ag_2O は Ag に還元される。得られた焼結棒は、内径が棒の直径と同程度のアルミナ管に入れ、充填密度を増すため、炉中 920 °C で 10 時間、一次溶融した。一次溶融後の試料は、試料の移動速度 1.0 mm/h、3.5 mm/h の 2 通りの条件で高周波加熱による一方向溶融凝固を行った。この際、本研究で用いた高周波加熱炉は、超伝導磁石の室温ボア内に設置してあり、凝固は、試料をアルミナ管の底面部分から、高周波コイル内を下方に移動させることにより、コイル面内にできる狭い溶融領域を移動させる方式で行った。移動させた距離はおおよそ 30 mm である。磁場は、試料の移動方向と平行な方向に印加し、溶融領域での磁場強度は 7 T となる。また、対照として、磁場を印加しない条件でも同様の実験を行った。一方向溶融凝固後の試料は、下方から 5 mm (成長初期部分)、20 mm (成長後期部分) を底面として厚さ 2 mm の円盤状に切り出し、これらをさらに $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ のブロック状に成形した。このブロック状試料をもちいて、X 線回折、および SQUID による磁化測定を行い、配向性を評価した。

3. 実験結果

3.1 X 線回折

Fig. 1 に試料の移動速度が 1.0 mm/h のときの、Fig. 2 には 3.5

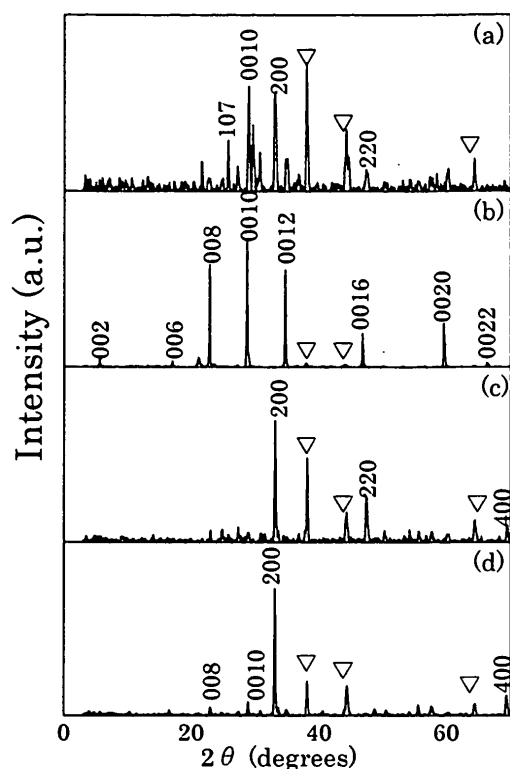


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of samples grown while moving at a slow rate (1.0 mm/h) with (a) the initial part grown without a field, (b) the initial part grown under a magnetic field, (c) the later part grown without a field, and (d) the later part grown under a magnetic field.

mm/h のときに得られた試料の X 線回折測定の結果を示す。これらの測定はすべて、試料の移動方向と垂直な面で行っている。▽で示すピークは Ag のピークである。移動速度 1.0 mm/h の際の成長初期段階では、無磁場の場合、配向性を示さず、粉末の場合とほぼ同様のピークを示している (Fig. 1(a)) のに対し、7 T の磁場を印加した場合には (00) であらわされる *ab* 面に由来するピークのみが観測され、測定面に *ab* 面が現れていることを示している (Fig. 1(b))。このことは、通常は見られない、移動方向と結晶の *c* 軸が平行となっていることを表すものである。これは、これまでの研究でも見られてきた^{9,10}ように、印加磁場と結晶の *c* 軸が平行となっているためであると考えられる。一方、これに対して、成長後期段階では、磁場を印加した(d)、していない(c)ともに、*ac* 面または *bc* 面に由来するピークが強く現れている。したがって、この位置では、印加磁場の有無に依らず、通常、浮遊帯域法などで見られるように、試料の移動方向と結晶の *c* 軸とが垂直になっている^{10,11}と考えられる。

移動速度が 3.5 mm/h の場合、成長初期段階では、移動速度が 1.0 mm/h のときと同様に、磁場を印加しない条件では配向性を示さず (Fig. 2(a))、磁場を印加した場合には、*ab* 面に由来するピークが強く現れ、この条件でも、印加磁場と結晶の *c* 軸が平行になっている事がわかる (Fig. 2(b))。成長後期段階では、1.0 mm/h の時の結果とは異なり、磁場を印加しない場合は、顕著な配向性を示さず (Fig. 2(c))、磁場を印加した時は、印加しない場合と比べ

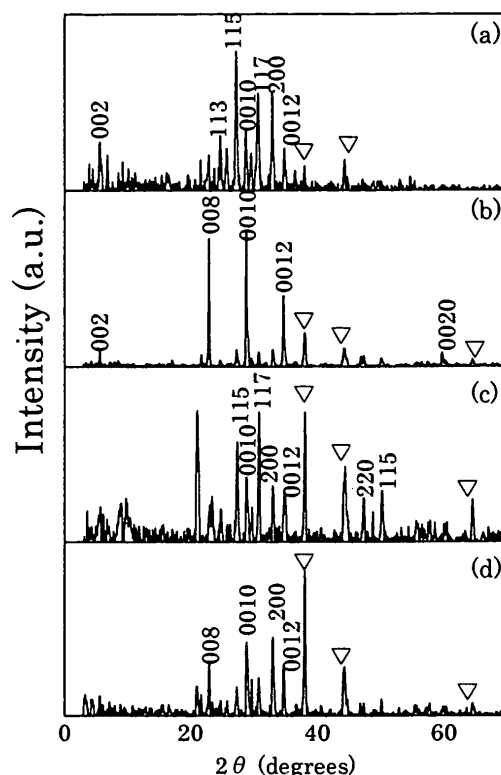


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the samples grown while moving at a fast rate (3.5 mm/h) with (a) the initial part grown without a field, (b) the initial part grown under a magnetic field, (c) the later part grown without a field, and (d) the later part grown under a magnetic field.

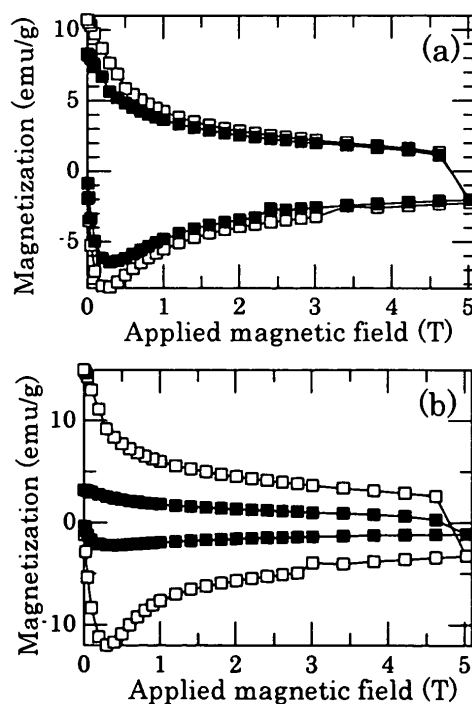


Fig. 3 Magnetization curves of sample whose initial parts were grown while moving at a slow rate (1.0 mm/h) (a) without a field and (b) under a magnetic field.

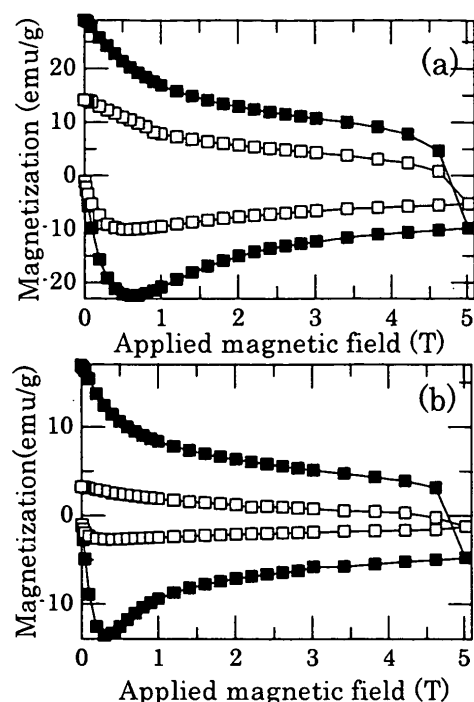


Fig. 4 Magnetization curves of samples whose latter parts were grown while moving at a slow rate (1.0 mm/h) (a) without a field and (b) under a magnetic field.

ると、 ab 面に由来するピークが強く現れる結果が得られた(Fig. 2(d)). すなわち、速い移動速度の場合は、成長後期段階においても磁場による配向効果が残っていると考えられる結果が得られた。

3.2 磁化測定

SQUIDによる磁化測定の結果をFig. 3からFig. 5に示す。測定はすべて5 Kで行っている。ここでは、測定磁場0 Tから5 Tまでの磁化を、ブロック状試料の溶融凝固時の移動方向と平行および垂直な方向で測定した。移動方向と測定時の磁場印加方向が平行な場合を□の、垂直な場合を■のシンボルで表している。この温度ではBi-2212は超伝導状態であるため、磁束ピンギングのため、増磁過程では負の磁化、減磁過程では正の磁化を示し、測定結果にヒステリシスが生ずる。ピンギング力は磁束が c 軸方向と平行に侵入する場合の方が大きくなるため、磁化測定時の印加磁場方向が c 軸と平行になっている時にヒステリシスが大きくなる。

Fig. 3に、移動速度1.0 mm/h、成長初期段階の試料に関する結果を示す。(a)、(b)はそれぞれ、試料作製時に磁場を印加しない場合、印加した場合の結果である。(a)では、磁場印加方向による磁化の違いは小さい。これは結晶がランダムに配置しているためである。これに対して、(b)では、移動方向と平行な方向、すなわち溶融凝固時の印加磁場と平行な方向の磁化が大きくなっていることから、この方向に結晶の c 軸が揃っていると考えられる。Fig. 4 (a),(b)には、移動速度1.0 mm/h、成長後期段階での測定結果を示す。(a)は磁場を印加しない場合、(b)は磁場を印加した場合である。成長後期段階では、両者とも移動方向と垂直な方向の磁化が大きくなっている。これは、印加磁場の有無によらず、移動方向

に対し結晶の c 軸が垂直に揃っていることを表している。

次に、磁場印加下で、移動速度3.5 mm/hの試料に関する磁化測定結果をFig. 5 (a), (b)に示す。(a)は成長初期段階、(b)は成長後期段階である。移動速度1.0 mm/hの場合と同様、成長初期段階では、移動方向、すなわち溶融凝固時の印加磁場と平行な方向の磁化が大きくなっており、この方向に結晶の c 軸が揃っている様子がわかる。また、この場合は移動速度1.0 mm/hの場合と比べて、差が小さくなっている。これは磁化曲線に対しては粒径などの効果もあるためだと考えられる。またこの条件下では、成長後期段階においては、方向による磁化の大きさの違いはほとんど見られなかった。これは、この段階でも、移動速度1.0 mm/hの場合のように、 c 軸が移動方向と垂直に揃うのではなく、磁化のシグナルとしてはランダムに近いことを表している。ただし、X線回折の結果と合わせて考えると、この場合は、依然として結晶が完全にランダムな配置よりも、 c 軸を印加磁場と平行に向けた割合がわずかながら多くなっていると考えられる。すなわち、成長後期においても磁場配向の影響が現れていると考えられる。

4. 考察

以上の結果より、一方向溶融凝固過程において磁場を印加することにより、通常の浮遊帯域法などでは見られない、試料の移動方向と結晶の c 軸が平行となる凝固体が得られた。このような効果が得られたのは、Bi-2212の結晶磁気異方性に起因する磁場配向効果であると考えられる。Bi-2212の常温における各軸方向の体積磁化率は、単結晶を用いての測定結果から、 $\chi_a = 7.73 \times 10^{-6}$

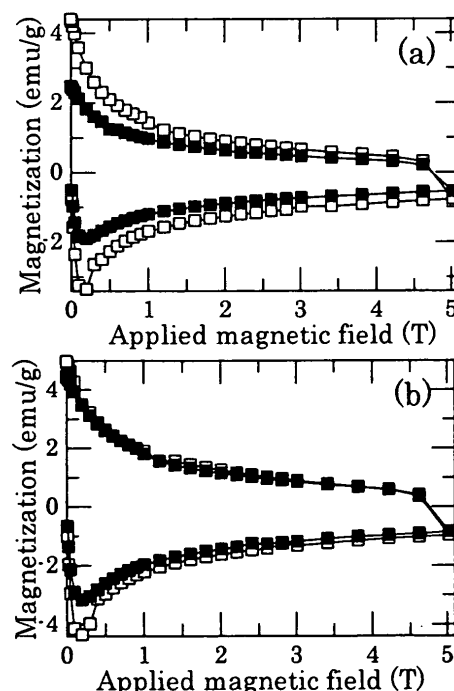


Fig. 5 Magnetization curves of samples grown while moving at a fast rate and under a magnetic field: (a) initial parts, (b) later parts.

[in SI unit], $\chi_c = 15.5 \times 10^{-6}$ [in SI unit]である (χ_a , χ_c はそれぞれ a 軸および c 軸方向の体積磁化率)。このため, c 軸が印加磁場と平行になった方がエネルギー的に安定となる。この磁場配向のエネルギーは以下の式で表される。

$$\Delta U = (\Delta\chi B^2 \times V) / 2\mu_0 \text{ [J]}$$

ここで $\Delta\chi = \chi_c - \chi_a$ [in SI unit], μ_0 は真空の透磁率 $4\pi \times 10^{-7}$ [H/m], B は印加磁場 [T], V は結晶の体積 [m³]である。この配向エネルギーが熱擾乱のエネルギー $k_B T$ (k_B はボルツマン定数, T は絶対温度)より大きいとき, 結晶がエネルギー的に安定な方向を向こうとして回転し, 磁場配向効果が起こり得る。今回の実験条件, $B = 7$ T, $T = 1200$ K では結晶の体積が $10^2 \mu\text{m}^3$ 以上, 必要となる。SEM による組織観察から, 得られた結晶の大きさはこの条件を十分に満たしているため, 磁場配向効果が観測されたと考えられる。

ここで成長初期および後期段階における配向性の違いについて考えてみる。Bi-2212 では ab 面に拡がった平板状の結晶が育成される¹²⁾。これは結晶の成長速度に異方性があるためである。一方向溶融凝固において, このような成長速度の異方性があると, 試料の移動速度が遅い条件では, 温度勾配の生じる移動方向に成長速度の速い方位が優先的に, 延伸するように成長する。Bi-2212 の場合では, 移動方向に沿うように, ab 面が優先的に成長しようとするため, 結果として, 移動方向と結晶の c 軸とが垂直になる。ただし, これは移動速度 1.0 mm/h で, 磁場を印加していない条件下での結果からもわかるように, 成長の初期段階では, その効果は現れず, 結晶成長を続けていくにつれて現れてくるものである。そのため, 成長後期においては, この効果が支配的となり, 結晶が下方から順次連続的に成長していくため結晶が回転することが難しく, 磁場配向効果は現れなかった。これに対して成長初期においては, 結晶の成長方向がまだ定まっていないために, 回転できる結晶が多く存在し, 磁場配向効果が現れたと考えられる。一方, 既に析出した結晶から順次連続的に成長してゆくには移動速度が速すぎる場合, 結晶は移動方向に沿うようには成長できず¹¹⁾, 溶融領域から生成した結晶核周囲での局所的な結晶成長が中心となる。このため, 成長後期においても, 析出した結晶が回転できる状況が実現していると考えられる。速い溶融凝固条件下で成長後期段階においても磁場配向の効果が観測されたのは, この影響であると考えられる。

5. まとめ

今回, 強磁場下で Bi-2212 の一方向溶融凝固を行うことにより, 通常の溶融凝固法では得られない, 結晶の c 軸が成長方向と平行となる凝固体が得られた。通常, Bi-2212 では c 軸方向に長い結晶は得られないため, この結果は興味深いものであると考えられる。

また, 今回の結果から, 磁場印加に加えて, 試料の移動速度を制御することにより, その配向の領域や程度が制御可能であることが示唆された。すなわち, 磁場が, 弱磁性物質の高温プロセスにおいても, 配向性の制御法として有効であることが示された事となり, 今後, 材料プロセスの新しい制御パラメータとしての利用が期待される。

文献

- 1) N. Hirota, T. Homma, H. Sugawara, K. Kitazawa, M. Iwasaka, S. Ueno, H. Yokoi, Y. Kakudate, S. Fujiwara, and K. Kawamura : *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L991 (1996)
- 2) E. Beaunon and R. Tournier : *Nature*, **349**, 470 (1991)
- 3) Y. Ikezoe, N. Hirota, J. Nakagawa, and K. Kitazawa : *Nature*, **393**, 749 (1998)
- 4) J. Nakagawa, N. Hirota, K. Kitazawa, and M. Shoda : *J. Appl. Phys.* **86**, 2923 (1999)
- 5) H. Uetake, J. Nakagawa, N. Hirota, and K. Kitazawa : *J. Appl. Phys.* **85** (8) 5735 (1999)
- 6) D. E. Farrel, B. S. Chandrasekhar, M. R. Deguire, M. M. Fang, V. G. Kogan, J. R. Clem, and D. K. Finnemore : *Phys. Rev. B* **36**, 4025 (1987)
- 7) P. de Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, M. Ingold, P. Germi, and M. Pernet : *Nature*, **349** 770 (1991)
- 8) S. Pavard, C. Villard, D. Bourgault, and R. Tournier : *Supercond. Sci. Technol.* **11** 1359-1366 (1998)
- 9) W. P. Chen, H. Maeda, K. Kamimoto, P. X. Zhang, K. Watanabe, and M. Motokawa : *Physica C* **320** 96-100 (1999)
- 10) N. Motohira, K. Kuwabara, T. Hasegawa, K. Kishio, and K. Kitazawa : *J. Ceram. Soc. Jpn.* **97**[10] 1009-14 (1989)
- 11) A. Tanaka, S. Kishida, A. Shibasaki, H. Tokutaka, and K. Fujimura : *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L761-763 (1997)
- 12) Peter Majewski : *J. Mater. Res.*, **15** (4) 854-870 (2000)

2001 年 10 月 15 日受理, 2002 年 1 月 17 日採録