

高温超電導セラミックス $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の噴霧乾燥法による作製とその特性*

川崎製鉄技報
21 (1989) 4, 300-305

Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Ceramics by Spray-Drying Technique and Its Superconducting Properties



中村 尚道
Naomichi Nakamura
ハイテック研究所 新素
材研究センター超電導
材料グループ



石田 昌義
Masayoshi Ishida
ハイテック研究所 新素
材研究センター超電導
材料グループ 主任研
究員(掛長)・理博



小関 良広
Yoshihiro Koseki
ハイテック研究所 新素
材研究センター超電導
材料グループ



下斗米 道夫
Michio Shimotomai
ハイテック研究所 新素
材研究センター超電導
材料グループ 主任研
究員(部長補)・工博

要旨

噴霧乾燥法を用いて酸化物高温超電導セラミックス $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の作製を行った。平均粒径約 $1\mu\text{m}$ の酢酸塩噴霧乾燥粉を 900°C で仮焼した後、 950°C で焼成して理論密度の 98% に達する緻密な超電導セラミックスを得た。結晶性の尺度である比抵抗は、臨界温度直上で約 $150\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と、単結晶薄膜での値の 3 倍にまで低下した。しかしながら、緻密化はマイクロクラックの発生を誘起し、臨界電流密度はかえって低下した。下部臨界磁場以下の低磁場領域で現れる結晶粒間での磁束クリープは、緻密化によって著しく低減できることがわかった。速度論的な解析を行って、粒間磁束クリープの活性化エネルギーとして 4meV を得た。

Synopsis:

A spray-drying technique was worked out to prepare high temperature superconducting ceramics $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ by using an aqueous solution of acetic salts of component metals. The spray-dried powders of about $1\mu\text{m}$ in diameter were calcined at 900°C in air followed by sintering at 950°C . The apparent density of the sintered body amounted to 98% of the theoretical value. Its specific resistivity, a measure of density and homogeneity, was as low as $150\mu\Omega\cdot\text{cm}$ at the onset temperature. Densification, however, caused microcracking, resulting in degradation of critical current density. Intergranular flux creep rate in the densified superconducting ceramics was found to be negligibly small in a magnetic field less than the lower critical field. A kinetic analysis yielded a value of 4meV as activation energy of the intergranular flux creep.

1 結 言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は、液体窒素温度を超える超電導転移温度を持つ物質として、その発見¹⁾以来、実用化への期待を集めてきた。しかし、その構造や基本的特性の解明が進むにつれて、実用化へ向けて克服すべき多くの課題を抱えている物質であることも明らかになってきた。

酸化物超電導体を従来の金属系の超電導材料と比較して特徴的なのは、結晶粒界が超電導特性に強い影響を持つことである。これは酸化物超電導体のキャリア濃度が $10^{21}/\text{cm}^3$ ²⁾、コヒーレント長が $7\sim 34\text{\AA}$ ³⁾ と金属系の超電導体に比べた違いに小さく、その結果、粒界部でポテンシャルの障壁を作りやすいためとされている⁴⁾。この障壁により、結晶粒界は超電導的な意味で弱い結合 (weak link)

として機能する。この弱結合粒界には磁束が容易に侵入するため⁵⁾、磁気シールド等の応用に重要な反磁性特性が低下する。また、弱い結合は臨界電流密度 J_c の大きさを制限する⁶⁾。

粒界での弱い結合とならんで実用化へ向けて克服すべき課題とされているのは、酸化物超電導体における大きな磁束クリープである⁷⁻⁹⁾。磁束クリープ (flux creep) とは、超電導体内部でピン止めされている磁束が熱活性によりピン止め場所からはずれて別のピン止め場所へと飛び移り、磁束密度の勾配によってドリフトする現象である¹⁰⁾。磁束クリープによって超電導体の臨界電流密度 J_c は制限され⁸⁾、また時間の経過とともにシールドされた磁束の漏洩が生じる。従来の金属系の超電導体ではこの現象は無視できるほど小さいが、酸化物高温超電導体では磁束クリープの活性化エネルギーが小さく、そのうえ使用温度が高いため磁束クリープが起こりやすい⁹⁾とされている。さらに焼結体の場合、下部臨界磁場 H_{c1} 以下の低磁場でも結晶粒界に沿って磁束の経時的な漏洩が起こる¹¹⁾こと

* 平成元年7月20日原稿受付

が報告されている。これらの磁束クリープのために酸化物超電導体の応用分野が制限される可能性も指摘されている。

上述のような、粒界に關与する物性を調査する上では焼結体の微構造を制御することが必須である。著者らは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 焼結体の均一性や緻密性の向上を目的として、一般的な粉末混合法にかえて、成分金属元素の酢酸塩水溶液を用いた噴霧乾燥法による作製を行い、この方法によって作製した試料で電磁気特性の評価を行っている。その結果の一部はすでに報告した^{3), 12-14)}。本報では第2章で緻密な焼結体の作製法、第3章で微構造と比抵抗・臨界電流密度・磁化過程などの関係を述べた後、第4章で結晶粒間での磁束クリープの挙動を論じる。

2 噴霧乾燥法による焼結試料の作製

噴霧乾燥法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 焼結試料の作製フローを Fig. 1 に示した。出発原料の Y, Ba, Cu の酢酸塩（純度 99.99% 以上）を、Y:Ba:Cu=1:2:3 のモル比となるように秤量し、蒸留水を加えて約 5 wt.% の水溶液とした後、小型のスプレッドライヤーを用いて約 200°C の熱風中に噴霧して乾燥粉末を得た。乾燥粉末の SEM 写真を Photo 1 に示した。粒度分布がシャープな平均直径約 1 μm の球状粒子になっている。

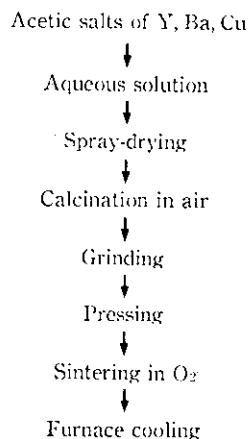


Fig. 1 Process for preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics using spray-drying technique

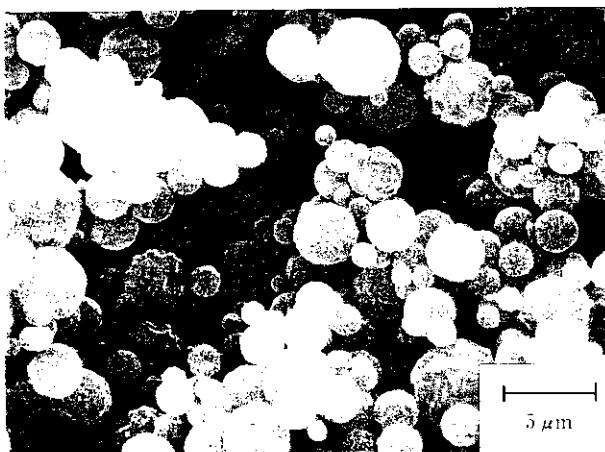


Photo 1 SEM micrograph of the spray-dried powder

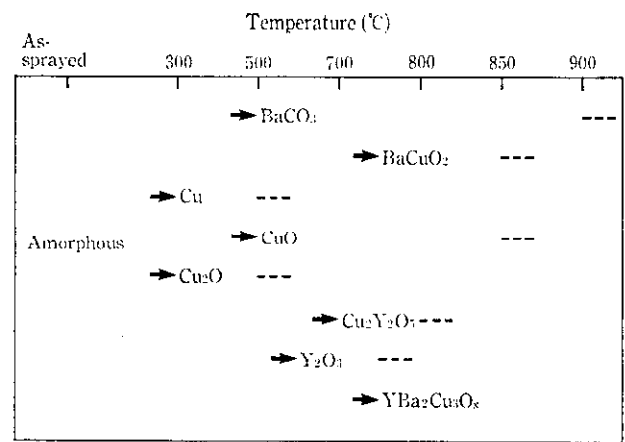


Fig. 2 Schematic diagram of pyrolysis process for spray-dried powders (Arrows and dots denote the appearance and disappearance of each compound, respectively)

酢酸塩噴霧乾燥粉の、空気中での仮焼工程での熱分解および相変換の過程を、X線回折によって追跡した結果を Fig. 2 に模式的に示した。噴霧乾燥したままの粉体の回折パターンには原料の酢酸塩のピークに見られず、アモルファス的なブロードなパターンであるが、200°C では酢酸銅が分解して Cu と Cu_2O が現れる。500°C になるとさらに酢酸バリウムが分解されて生成した BaCO_3 が現れ、600°C で噴霧乾燥粉は Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO の混合物となる。目的の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は 740°C から現れはじめ、900°C ではほぼ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 単相となる。

従来、最も一般的な作製法とされてきた、 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO の粉末を混合・焼成する粉末混合法では以下の問題点があると考えられる。

- (1) 原料粉末粒子が μm オーダーの大きさを持つため混合粉末の粒子組成が微視的には不均質であり、固相反応を十分行わせるため、950°C 程度の温度での仮焼を数回繰り返すことが必要である¹⁵⁾。
- (2) Ba 源として用いている BaCO_3 は分解しにくく、他の成分との反応が遅いため $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 生成反応を律速する¹⁶⁾。また BaCO_3 の分解は雰囲気中の CO_2 分圧に敏感に支配されることも報告されている¹⁷⁾。この BaCO_3 の生成を避けるために、出発原料として各構成元素の硝酸塩を用いる方法が報告されているが、空気中の CO_2 と容易に反応するため BaCO_3 の生成は避け難いようである^{18, 19)}。

もちろん、噴霧乾燥法においても出発原料として有機酸である酢酸塩を用いる限り、仮焼段階での BaCO_3 の生成は避けられないが、噴霧乾燥粉では各成分が分子レベルで混合されているため固相反応が容易に進むと考えられる。また、酢酸塩噴霧乾燥粉は仮焼中に大きく発泡し、それが酸素の流通を良くして、生成した CO_2 の系外への排出を促して反応を促進する効果があると思われる。なお、この発泡は酢酸塩ゲルから $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のワイヤや膜などの成形体を作製する場合の大きな障害となっている²⁰⁾。

噴霧乾燥粉を 900°C で 12 時間仮焼した後アルミナ製乳鉢で粉碎し、プレス成型して酸素雰囲気中 950°C で 12 時間焼結した試料の破断面の SEM 像を Photo 2 (a) に示した。Photo 2 (b) は、比較のため粉末混合法で作製した仮焼粉を 950°C で焼結した試料の破断面の SEM 像である。どちらの試料も X 線回折によると $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 単相であるが、微構造は大きく異なり、Photo 2 (a) の試料の方が結晶粒が大きく成長し、粒間空隙も少ないことが明ら

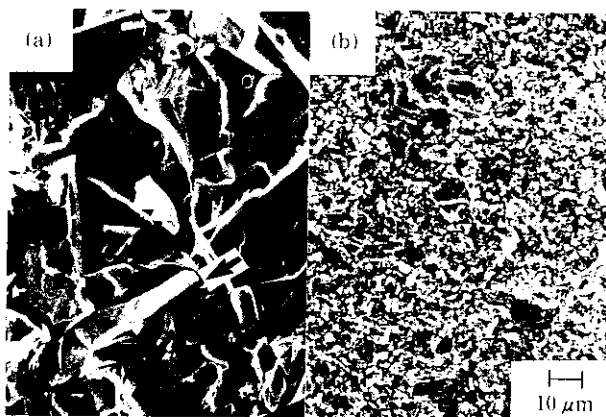


Photo 2 SEM micrographs of the fractured surfaces of sintered materials prepared by (a) spray-drying and (b) powder-mixture technique (The arrow in (a) shows an example of cracking)

かである。

アルキメデス法で測定した焼結密度は、噴霧乾燥法による試料では理論値 (6.36 g/cm^3) の 98% に達した。これに対して粉末混合法試料では 80% である。このように、噴霧乾燥法で作製した仮焼粉は焼結性が高いことがわかる。

さらに、元素分布の均一性についても、噴霧乾燥法による試料が粉末混合法による試料に勝っていることが EPMA 観察によって確認された。

3 微構造と超電導特性

3.1 電気的特性

試料の電気抵抗の温度依存性はインジウムを用いて電極付けした四端子法で測定された。その結果を Fig. 3 に示した。噴霧乾燥法試料、粉末混合法試料の臨界温度 T_c はそれぞれ 94 K, 91 K である。噴霧乾燥法試料の T_c 直上の温度での比抵抗 (オンセット抵抗) は約 $150 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ で、粉末混合法試料の約 $500 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ に比べ小さな値である。しかしながら、現在までに知られている最も良質な単結晶薄膜におけるオンセット抵抗は約 $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ であり²¹⁾、焼結体の場合、結晶格子欠陥、粒界による散乱、マイクロクラック・ポアなどによる有効断面積の低下等によって比抵抗が $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度大きくなっていると考えられる。

噴霧乾燥法試料と粉末混合法試料の臨界電流密度 J_c の磁場依存性を Fig. 4 に比較して示した。両試料とも 100 Oe 程度の弱い印加磁場で J_c は 1 けた以上低下する。この低磁場中の J_c の挙動はジョセフソン接合を流れる臨界電流の磁場依存性でよく説明され^{6, 22)}、焼結体の結晶粒界が弱い結合となっている証拠の 1 つと考えられている。クロエルステッドのオーダーの高磁場領域では噴霧乾燥法による緻密な試料のほうが J_c の低下が小さく、ジョセフソン接合のモデル⁹⁾ から計算される値よりも 2 けた近く大きい。このことは、緻密な試料の高磁場中での J_c 挙動は、弱い結合を通じて流れる電流よりも磁場依存性の小さい別な機構に支配されている可能性を示唆する⁶⁾。この機構とその微構造に対する依存性とを解明することが焼結体の J_c の磁場依存性の向上に必要であろう。

J_c に及ぼす緻密化の効果を調べるため、密度の異なる試料を焼結温度を $850^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の間で変えることによって作製した。これらの試料の零磁場での J_c の値を測定し、焼結密度に対してプロッ

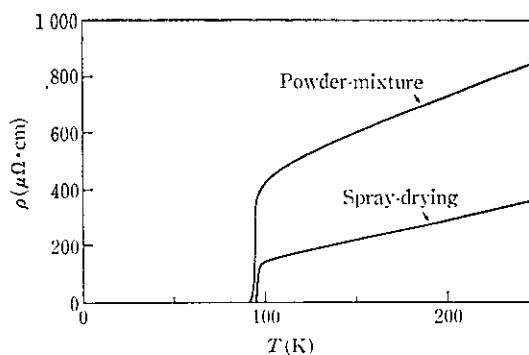


Fig. 3 Temperature dependences of the resistivities of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics prepared by spray-drying and powder-mixture techniques

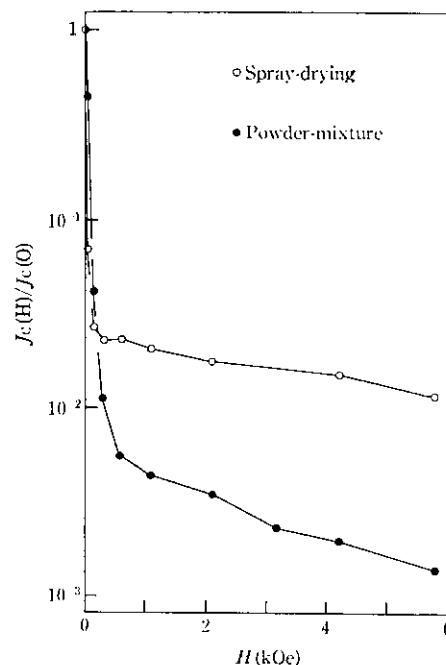


Fig. 4 Magnetic field dependences of the normalized critical current density of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics prepared by spray-drying (open circles) and powder-mixture (solid circles) techniques

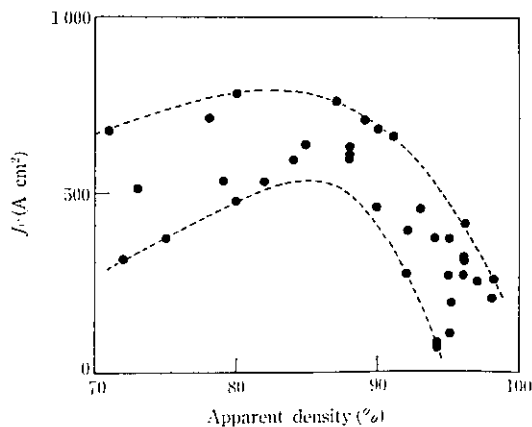


Fig. 5 Correlation between zero field critical current density and apparent density for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics

トしたのが Fig. 5 である。80% 程度の密度の試料で最大の J_c が得られており、焼結密度が 90% を越えると J_c は急激に減少する。焼結密度の向上は必ずしも J_c の向上には結びつかないことがわかる。

Photo 2 の矢印部分に見られるように、緻密化された試料にはマイクロクラックが多発している。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の c 面内と c 軸方向との熱膨張率の異方性により、焼結温度から室温まで冷却する過程で発生するものとされている²³⁾。試料の緻密化には粒成長が伴い、それにしたがってマイクロクラックの発生頻度が高くなる。このマイクロクラックのために電流が流れ得る有効断面積が減少し、緻密化による J_c の低下が生じるものと考えられる。したがって、 J_c 向上のためにはマイクロクラックの抑制が必須であると考えられる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ においてクラックが自発的に発生しない臨界結晶粒径は約 $1\mu\text{m}$ と計算されており²⁴⁾、これを達成するにはサブミクロンの粒径の原料粉末の製造技術と、粒成長の抑制と同時に緻密化を促す焼結技術の開発が今後必要である。

3.2 磁気的特性

前節で作製した焼結密度 95% の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 焼結試料の 77 K での初磁化曲線を Fig. 6 に示した。振動試料型磁力計を用い、試料

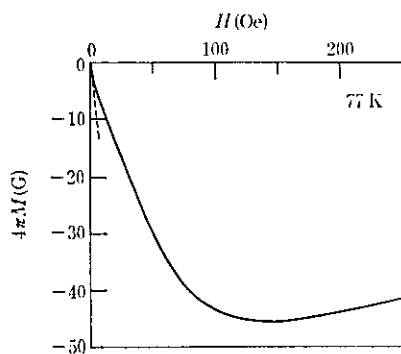


Fig. 6 Magnetization curve of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramic body (apparent density: 95% of the theoretical value)

を零磁場中で所定の測定温度まで冷却した後、所定の大きさの磁場を印加して測定した。図中の点線は完全反磁性を示す場合に予測される測定値を表す。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 単結晶による測定では、77 K での下部臨界磁場 H_{c1} は磁場と c 軸が平行な場合 290 Oe、垂直な場合 40 Oe であると報告されているので²⁵⁾、これよりも低い磁場ではマイスナー効果により完全反磁性を示すはずである。ところが焼結試料では、零磁場付近では完全反磁性的な振る舞いを示すが、 H_{c1} よりも小さい 10 Oe 付近ですでに完全反磁性からはずれ、磁化の絶対値が小さくなる。この振る舞いは、結晶粒間部を通じて磁束線が試料内部に侵入したためと解釈される^{5,25)}。

その様子を模式的に図示したのが Fig. 7 である。多結晶焼結体では Fig. 7 (a) に示したように H_{c1} よりも低い印加磁場でも磁束線は結晶粒間部を通じて侵入し、そのために磁化の大きさが減少する。また、 H_{c1} を超える印加磁場では、結晶粒内にも磁束線が侵入し始める (Fig. 7 (b))。このように多結晶焼結試料内部への磁束線の侵入は、印加磁場を増加させるにしたがい、まず結晶粒間部へ、次いで結晶粒内へと 2 段階で起こると考えられる。

結晶粒間部への磁束の侵入過程をもっとよく調べるために、焼結密度が 75%、85%、95% の試料について、 H_{c1} よりも小さい低磁場中での磁化の経時変化を測定した。77 K での 30 Oe の印加磁場

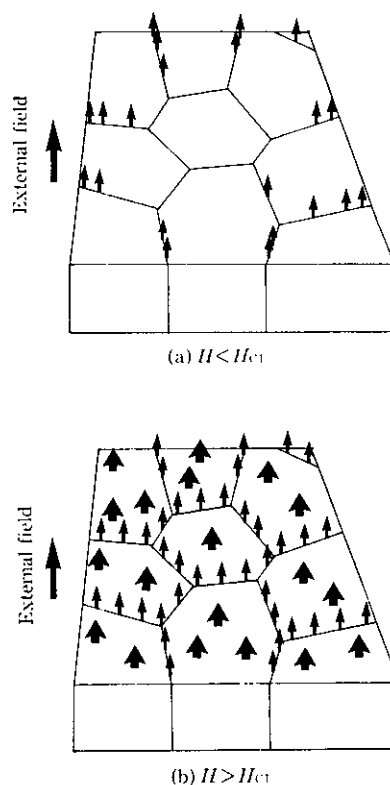


Fig. 7 Schematic models showing flux penetration into a polycrystalline sample

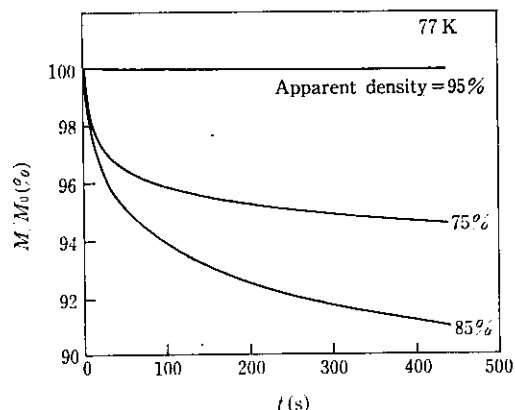


Fig. 8 Temporal decay of magnetization (normalized to the initial value M_0) for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics of various densities under a magnetic field of 30 Oe

下での磁化の経時変化の測定結果を Fig. 8 に示した。ただし、時間の原点は測定開始時刻とし、磁化の値は最初の測定点での値 M_0 で規格化してある。焼結密度が 75%、85% の試料では測定開始後 500 秒でそれぞれ約 6%、9% の磁化の減衰が見られたが、密度 95% の試料ではほとんど磁化の経時変化が見られなかった。磁化の時間変化が最も顕著であった密度 85% の試料について、磁化の時間に対する減衰率の温度変化を測定した結果を Fig. 9 に示した。印加磁場はやはり 30 Oe である。時間に対する減衰率は温度の低下とともに小さくなり、4.2 K ではほとんど起こっていない。

従来、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 単結晶においては、 H_{c1} を超える磁場中に一定温度下で試料を保持すると磁化が時間とともに変化する現象が既に観測されている^{7,9,26)}。Yeshurun らは、この現象を、熱擾乱によ

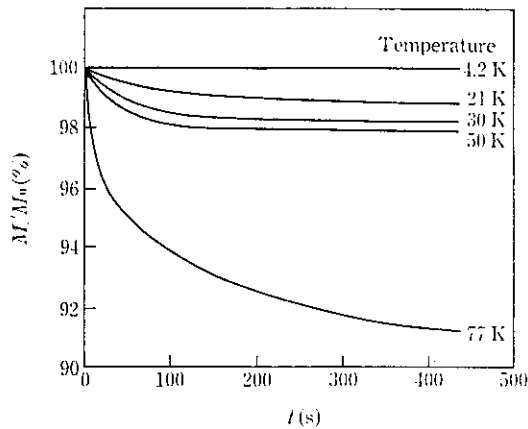


Fig. 9 Temporal decay of magnetization for an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramic sample (apparent density: 85% of the theoretical value) under a magnetic field of 30 Oe

り磁束線が磁束密度の勾配を緩和する方向にドリフトするという磁束クリープのモデルで説明している⁹⁾。Fig. 9の結果は、 H_{c1} よりも小さい印加磁場で多結晶焼結体の結晶粒間に侵入した磁束線においても結晶内部の磁束線におけるような熱活性プロセスが存在することを示唆している。

密度 95% の試料は Photo 2 (a) と類似の微構造を持っており、粒間ボアが少なく、結晶粒径が $10\ \mu\text{m}$ を超えるほど大きな粒成長が見られた。それに対して密度 75%, 85% の試料は Photo 2 (b) と類似の微構造であり、結晶粒径は数 μm で多くの粒間ボアが見られた。このように焼結密度の変化によって結晶粒径、空隙率といったパラメータが同時に変化するので、緻密化による粒間磁束クリープの抑制に有効なパラメータは現在のところ特定するに至っていない。

結晶粒間での磁束クリープが小さいことは、超電導体を H_{c1} よりも小さい弱磁場の磁気シールド等に用いる場合重要な意味を持つ。この場合、磁束は結晶粒内には入らず、結晶粒間を通じて侵入あるいは漏洩するが、Fig. 8の結果は、焼結密度が 75%, 85% と比較的低い試料では粒間からの経時的な磁束の漏洩量が大きく、磁気シールドとしての用をなさないことを意味する。焼結密度が 95% にまで達する緻密な焼結体を作製することにより、初めて結晶粒間での磁束の経時的な漏洩を抑制できることがわかる。

4 結晶粒間での磁束クリープの解析

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 単結晶の磁束クリープの活性化エネルギーは、速度論的な解析法^{27,28)}によって磁場と c 軸が平行、垂直な場合にそれぞれ 20 meV, 150 meV と報告されている⁹⁾。これに対して結晶粒間での磁束の運動の活性化エネルギーはどの程度であるのかは興味深い。以下では、結晶粒間に侵入して、ある場所にピン止めされている磁束線が、熱活性によって別のピン止め場所に飛び移るプロセスを仮定して、Fig. 9 のデータを基にこの活性化エネルギーの導出を試みる。活性化エネルギーを U_0 とすれば、磁束線が熱擾乱によってピン止め位置から離脱する確率は、

$$\omega = \omega_0 \exp(-U_0/kT) \quad (1)$$

で与えられる。ここに ω_0 は磁束線が井戸から抜け出そうと試行する振動数である。超電導体に外部磁場を印加すると、超電導体中には磁束密度の勾配ができる。この場合、熱活性によるクリープ速度 v は、

$$v = a_0 \omega_0 \exp(-U_0/kT) \sinh(\Delta W/kT) \quad (2)$$

で与えられる。ここに ΔW は磁気応力が磁束線に対してなした仕事であり、 $\Delta W = BJa_0V_c$ で与えられる^{8,27)}。 B は試料中の局所的な磁束密度、 J は磁束密度の勾配によって誘導される電流密度、 V_c は 1 つのピン止め位置にトラップされている磁束線の体積、 a_0 は 1 回のホッピングによる移動距離である。 v はこの場合、試料の径に沿って中心を向いている。

観測にかかるほどの大きさの磁束クリープが起こるためには、 ΔW は活性化エネルギーと同程度でなければならない。したがって単結晶の場合、 ΔW は 20 meV ないし 150 meV と評価される。この場合、 B は測定磁場の程度 ($\sim 1\ \text{kOe}$)、 J は単結晶における J_c の程度 ($\sim 10^8\ \text{A/cm}^2$) のオーダーとなる。一方、多結晶セラミックスの磁束クリープを 30 Oe の外部磁場中で測定する Fig. 9 のような測定条件では $B \sim 10\ \text{Oe}$ 、 J は J_c ($\sim 10^8\ \text{A/cm}^2$) と同じオーダーであると評価される。この場合、 B と J との積は単結晶の場合よりも 5 けた程度小さくなり、したがって、 a_0V_c が極端に大きくない限り、Fig. 9 の測定温度範囲では $\Delta W \ll kT$ という関係が成立するとしてよい。ここで a_0 , ω_0 , V_c , U_0 を定数と仮定し、(2) 式を磁束の保存の式、

$$\partial B / \partial t + \text{div}(vB) = 0 \quad (3)$$

に代入し、

$$4\pi M = \int B dV / \int dV - H \quad (4)$$

の関係を用いる。円柱状の試料の軸に平行に磁場を印加した場合を考え、表面での J の温度、時間変化が小さいと仮定すれば、

$$\frac{d(4\pi M)}{dt} = -C \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \quad (5)$$

という簡単な式で磁化の時間変化が与えられる。

Fig. 9 の曲線の $t=100, 300, 500\ \text{sec}$ における接線の傾きを dM/dt とし、(5) 式にしたがって $\ln(T \cdot dM/dt)$ を $1/kT$ に対してプロットしたのが Fig. 10 である。プロットした点は $T < 30\ \text{K}$ の範囲ではほぼ直線にのり、互いにはほぼ平行である。この直線の傾きから U_0 を見積ると、 $U_0 \sim 4\ \text{meV}$ である。これは単結晶での測定結果に比べて 1~2 けた小さく、測定温度と同じオーダーである。すなわち、結晶粒間に侵入した磁束線は熱擾乱によって容易にピン止め位置からはずれ、わずかの磁束密度の勾配を与えることにより粒間での磁束クリープが容易に起こり得ることがわかる。

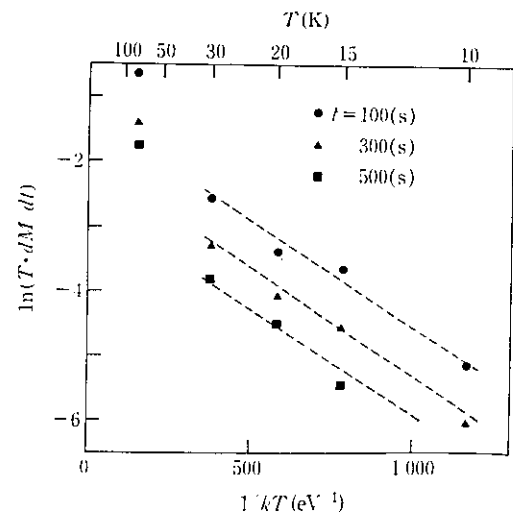


Fig. 10 Plot of $\ln(T \cdot dM/dt)$ versus $1/kT$ for flux creep data taken in a field of 30 Oe

77 K での測定点は $T < 30 \text{ K}$ での直線の変化から大きくはずれている。その理由として、(3) 式導出のために定数と仮定したパラメーターが温度依存性を持つこと^{7,27)}、臨界温度が近いために超電導的なゆらぎ²⁹⁾の影響が大きいこと、などが考えられる。

これまでの議論は現象論的であり、粒間磁束クリープにおける磁束のピン止めの位置の実態や熱擾乱による素過程については今後の研究を待たなければならない。

5 結 言

噴霧乾燥法を用いて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 焼結体の作製を行い、試料の緻密化、均一化を図った。この方法によって作製した試料を用いて、試料の緻密化が超電導特性に与える効果について調査した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 噴霧乾燥法により、950°C の焼成で理論値の 95~98% の焼結密度を持つ緻密でかつ均質な焼結体の作製が可能となった。

(2) この試料の比抵抗は T_c 直上で約 $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と、単結晶での測定値 ($\sim 50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) と比肩し得るほど小さい。しかしながら試料の緻密化はマイクロクラックの発生を誘起し、そのために J_c の向上は見られなかった。

(3) 緻密化によって、結晶粒間での磁束クリープによる磁化の経時的な減衰量がほぼ 0 となった。試料の緻密化が粒間からの磁束の漏洩を抑制し、磁気シールド等への応用の際、重要な反磁性特性の経時的低下の抑制につながる事が明らかになった。

(4) 結晶粒間での磁束クリープの速度論的な解析を行って、粒間にピン止めされている磁束線が、結晶粒内にピン止めされた磁束線に比べ 1~2 けた小さい約 4 meV の活性化エネルギーで熱離脱することがわかった。

今後の課題はマイクロクラックの抑制と磁場下での大電流密度の実現である。そのためには、緻密で、かつ微細な結晶粒が高度に配向したセラミックスの作製法を確立して行く必要がある。

参 考 文 献

- 1) 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
- 2) Z. Z. Wang, J. Clayhold, N. P. Ong, J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, and G. W. Hull: *Phys. Rev.* **B36** (1987), 7222
- 3) T. K. Worthington, W. J. Gallagher, and T. R. Dinger: *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 1160
- 4) 北沢宏一: 日本応用磁気学会誌, **12** (1988), 564
- 5) S. Gotoh, N. Nakamura, M. Ishida, and M. Shimotomai: "Research Update 1988, Ceramic superconductors", ed. by M. F. Yan, the American Ceramic Soc., Inc., Westerville, OH, (1988), 562
- 6) H. K pfer, I. Apfenstedt, R. Fl kiger, C. Keller, R. Meier-Hirmer, B. Runtsch, A. Turowski, U. Wiech, and T. Wolf: *Cryogenics*, **23** (1988), 650
- 7) Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff: *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 2202
- 8) T. T. M. Palstra, B. Batlogg, R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989), 763
- 9) Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff, F. Holtzberg, and T. R. Dinger: *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 11828
- 10) P. W. Anderson: *Phys. Rev. Lett.*, **9** (1962), 309
- 11) E. Tjukkanov, R. W. Cline, R. Krahn, M. Hayden, M. W. Reynolds, W. N. Hardy, J. F. Carolan, and R. C. Thompson: *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 7244
- 12) N. Nakamura, T. Nakano, S. Gotoh, and M. Shimotomai: "Processing and Application of High T_c Superconductors", ed. by W. E. Mayo, Proceedings of the Northwest Meeting of TMS, Piscataway, NJ, (1988), 17
- 13) 中村尚道, 石田昌義, 小関良広, 下斗米道夫: 日本物理学会第44回年会, (1989), 31P-PS-102
- 14) 下斗米道夫, 中村尚道: セラミックス, **24** (1989), (印刷中)
- 15) G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai, and G. L. Chien: *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1446
- 16) E. Ruckenstein, S. Narain, and N.-L. Wu: *J. Mater. Res.*, **4** (1989), 267
- 17) H. Fjellvag, P. Karen, A. Kjekshus, P. Kpfstad, and T. Norby: *Acta Chemica Scandinavia*, **A42** (1988), 178
- 18) S. J. Keating, I-Wei Chen, and T. Y. Tien: "Research Update 1988, Ceramic superconductors", ed. by M. F. Yan, the American Ceramic Soc., Inc., Westerville, OH, (1988), 43
- 19) 淡野正信, 谷川 満, 高木弘義, 島居保良, 都築明博, 村山寛光, 石井英一: 日本セラミックス協会学術論文誌, **96** (1988), 426
- 20) 作花清夫, 幸塚広光, 梅田 鉄: 日本セラミックス協会学術論文誌, **96** (1988), 468
- 21) 坂東尚周: 日本応用磁気学会誌, **12** (1988), 581
- 22) R. L. Peterson and J. W. Ekin: *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 9848
- 23) S. Nakahara, G. J. Fisanick, M. F. Yan, R. B. Vandover, T. Boone, and R. Moore: *J. Crystal Growth*, **85** (1987), 639
- 24) T. M. Shaw, S. L. Shinde, D. Dimos, R. F. Cook, P. R. Duncombe, and C. Kroll: *J. Mater. Res.*, **4** (1989), 248
- 25) H. D rsch and G. Blatter: *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 11391
- 26) M. Tuominen and A. M. Goldman: *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 548
- 27) D. Dew-Hughes: *Cryogenics*, **23** (1988), 674
- 28) M. R. Beasley, R. Labus, and W. W. Webb: *Phys. Rev.*, **181** (1969), 682
- 29) M. Oussena, S. Senoussi, G. Collin, J. M. Broto, H. Rakoto, S. Askenazy, and J. C. Ousset: *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 4014