

JAERI - M
91-029

酸化物高温超電導体における
メカノケミカル効果

1991年3月

山田 太一*・永井 良治*・竹内 学*・峰原 英介

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1991

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 原子力資料サービス

酸化物高温超電導体におけるメカノケミカル効果

日本原子力研究所東海研究所物理部

山田 太一*・永井 良治*・竹内 学*

峰原 英介

(1991年2月4日受理)

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体について、粉碎処理による粒径の変化と超電導特性の劣化の様子を調べた。粉碎処理は乳鉢を用いて、2分から100分間の間で行った。粉末試料の粒径の変化は光透過式沈降法で、超電導特性の劣化の様子はX線回折パターンによる結晶性の評価と交流磁化率の温度依存性による超電導部の体積比の測定から調べた。2分および100分間の粉碎後のそれぞれの値は、

- 1) 平均粒径(50%径)；10.8 μm , 7.2 μm ,
- 2) 結晶性；40.0%, 24.8%,
- 3) 超電導部の体積比；91.5%, 30.0%であった。

また、粉碎処理を施した試料について再焼成と酸素中でのアニールを行い、結晶性と超電導特性の回復について調べた。完全に最初の状態にまで回復していないことが確認できた。

Mechanochemical Effects on High-Tc Superconductor Powders

Taichi YAMADA^{*}, Ryoji NAGAI, Manabu TAKEUCHI^{*}
and Eisuke MINEHARA

Department of Physics
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 4, 1991)

We have investigated the mechanochemical effects on high-Tc superconductor ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) powders. The powder was mechanically ground in air using an agate mortar with a pestle. The grinding time was varied from 2 to 100 min. The mean particle sizes of the powders were measured by a sedimentation method. The degradation of superconductivity was evaluated by the measurements of the crystallinity and volume fraction of the superconducting phase. The crystallinity was estimated from X-ray diffraction patterns. The volume fraction of the superconducting phase was estimated from the diamagnetization. The results of these changes of 2 min. and 100 min. grinding are respectively as follows.

- 1) mean particle size; 10.8 μm and 7.2 μm ,
- 2) crystallinity; 40.0 % and 24.8 %,
- 3) volume fraction of superconducting phase; 91.5 % and 30.0 %

Recovery of the crystallinity and superconductivity of the ground specimens by re-sintering and re-annealing was also studied. It was found that the recovery of both of the characteristics was not complete.

Keywords: Mechanochemical Effect, High-Tc Superconductor, Crystallinity, XRD, Grinding, Degradation

* Ibaraki University

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
3. 実験結果および検討	3
4. 結 言	5
謝 辞	6
参考文献	7
付 録	22

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
3. Results and Discussions	3
4. Conclusion	5
Acknowledgment	6
Refernces	7
Appendix	22

1. 緒 言

1986年に J. G. Bednorz と K. A. Müller によって La 系酸化物高温超電導体が発見¹⁾された。その後 90 K 級の転移温度を持つ Y 系²⁾、100 K 以上の転移温度を持つ Bi 系³⁾ および Tl 系⁴⁾ の発見が続き、これまでに数多くの基礎物性の研究がなされてきた。これと並行して薄膜化、厚膜化、線材化などの応用研究が着実に行われている。臨界温度は物質によって決まるが、臨界電流密度 J_c などは作製法によって大きく変わる特性値である。Y 系高温超電導体の場合、温度 77 K、ゼロ磁界での J_c は薄膜単結晶では 10^6 A/cm^2 を越えているが⁵⁾、通常が多結晶焼結体では 10^2 から 10^3 A/cm^2 の値をとっている。熔融凝固法⁶⁾ や銀シース線材の圧延テープ化^{7), 8), 9)} などの試みにより、ようやく 10^4 A/cm^2 を越える試料が作られるようになった。しかし、これら酸化物高温超電導体の応用面において高密度で高品質な結晶相の作製法や、外部環境に対する安定性など、今後解決しなければならない問題も多く残されている。

物質に粉碎、摩擦、衝撃、切削などの機械的な力が加えられることによって、物質の物理的、化学的性質が変化する現象をメカノケミカル効果という¹⁰⁾。また機械力により生じる物理的・化学的反応をメカノケミカル反応といい、粉碎による食塩からの塩素ガスの発生、粉碎による炭酸塩からの炭酸ガスの発生、セッコウの粉碎による脱水、石英の衝撃圧縮による細粉化と無定形化などがある¹¹⁾。さらに粉碎操作により格子欠陥、格子不整、無定形化、比表面積の増大が起こることは一般によく知られている。

酸化物高温超電導体の応用面では、例えば、磁気シールド用超電導体厚膜や線材を作製するときなど、バルク材を粉碎しもう一度成形する方法が多く用いられている。このとき超電導特性が壊れていくことが予想される。また、バルクの超電導体を切削、研磨などの機械加工をして空洞共振器等のデバイスを作製する方法もあるが、このとき加えられる機械的な力によって、超電導特性の劣化が起こる可能性がある。これらはメカノケミカル効果と関係しており、超電導体の表面の変化や歪の生成などがその原因と考えられる。しかし、この酸化物超電導体のメカノケミカル効果は全く調べられていない。アニールによる超電導特性の回復についてもよく調べられていない。

本研究は、Y 系酸化物高温超電導体のメカノケミカル効果について調べた。まず高品質の超電導特性を示すバルク状の試料を作製し、これを出発試料とした。この試料にメノウ乳鉢で機械的な粉碎を行い、粉末試料を作製した。この粉末試料について、粉碎による粒径の減少、結晶性の変化をそれぞれ光透過式沈降法、X 線回折により観察した。また、超電導特性の変化は磁化率の温度依存性を測定することにより評価した。そして、粉碎によって劣化した粉末試料に再焼成および酸素中でのアニールを施し、超電導特性の回復の様子を調べた。

2. 実 験

2.1 試料の作製

本研究で使用する粉末試料は以下のプロセスにより作製した。

- (1) Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 粉末を $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の組成になるよう秤量
- (2) 混合し, 乾燥した後, 600 kg/cm^2 の圧力でディスク状 (直径 10 mm, 厚さ 1 mm) に成形
- (3) ディスクを空气中, 920°C で 3 時間仮焼成, 焼成後は炉内で室温まで冷却
- (4) 5 分間粉碎, 混合し, ディスク状にプレス成形
- (5) ディスクを空气中, 920°C で 3 時間本焼成, 焼成後は炉内で室温まで冷却
- (6) 酸素フロー中, 400°C で 8 時間アニールし, 88 K の T_c を持つ超電導体試料を作製, これを出発試料とした。
- (7) ディスク状の超電導体試料 4 - 5 片 (約 2 g) を空气中, 室温においてメノウ乳鉢で粉碎し, 超電導粉末試料を得た。

2.2 粒度分布の測定

粉碎に伴う粉末試料の粒度分布の変化を, 光透過式粒度分布測定器 (セイシン企業製, SKN 型) を用いて測定した。この方法は液体中における粉末の沈降によって生じる濁度の変化を光により検出し, 粉末の光遮断量から間接的に粒度分布を測定するものである。

ここでは分散媒 (液体) に水を選び, ビーカー中の水に粉末試料を投入し十分に超音波分散して上記の測定を行った。

2.3 X 線回折分析

試料の結晶性を評価するため X 線回折 (理学電機製, RAD-1C) を測定し, 出発試料であるディスク状超電導体, それを粉碎した粉末試料について観測し比較した。一般には一定量の物質に X 線が入射したとき, 散乱してくる全ての X 線の強度は原子の配列状態とは無関係で一定とされている。結晶部分による回折 X 線の強度 I_c と非結晶部分による散乱 X 線 (ハロー) の強度 I_a の比 I_c/I_a は結晶部と非結晶部の質量比 M_c/M_a に相当する (Fig. 2.1)。このことから X 線回折により試料の結晶度が評価できることがわかる¹²⁾。

本研究では結晶度 W を式 (2.1) のように定義した。

$$W = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (2.1)$$

また、X線回折ピークの半値幅より粉末試料の結晶子径 D を求めた¹³⁾。 D は (200) のピークの形状から式 (2.2) を用いて決定した。

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

ただし、 λ は測定に用いたX線の波長 (Å)、 θ はブラッグ角、 β は半値幅の広がり (rad) で $\beta^2 = b^2 - b'^2$ である。なお b' は結晶子の大きさが数 μm 以上に発達した結晶から回折されたX線ピークの半値幅 (ここではディスク状にして焼成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のX線ピークの半値幅) であり、 b が試料のX線ピークの半値幅である。ただし、この D の値は単に結晶子径ではなく、格子欠陥が多いほど D の値は小さくなるというように結晶の不完全さも含まれる。

2.4 磁化率の温度依存性

粉碎による超電導特性の劣化の様子を磁化率の変化から調べた。粉末試料を 600 kg/cm^2 の圧力でディスク状にプレス成形し、これを有機物のカプセルの中に入れ交流磁場中に置き相互誘導変化を利用して磁化率を測定した。磁化率から粉碎時間 0 分 (メノウ乳鉢を用いて手で軽く粉碎したもの) の試料に含まれている超電導部の体積 % を 100 % とし、各粉碎時間の試料に含まれる超電導部の体積 % を算出した。

2.5 再焼成

粉碎により得た粉末試料を以下のプロセスで再焼成し、超電導特性の回復について調べた。

- (1) 粉末試料を 600 kg/cm^2 の圧力でディスク状に成形
- (2) 空气中、 920°C で 3 時間または 6 時間再焼成、再焼成後は炉内で室温まで冷却
- (3) この試料について X 線回折、磁化率の温度依存性を調べ超電導特性の回復について調べた。
- (4) 再焼成した試料を酸素フロー中、 400°C でアニール
- (5) (3) と同様の測定を行い、超電導特性の回復について調べる。

3. 実験結果および検討

3.1 粒度分布

Fig. 3.1 に粉末試料の粒度分布曲線を示す。縦軸は累積百分率である。この結果より粉碎時間が長くなるにつれて粉末試料のうち粒径の大きいものは減少し、粒径の小さいものが増加してい

また、X線回折ピークの半値幅より粉末試料の結晶子径 D を求めた¹³⁾。 D は (200) のピークの形状から式 (2.2) を用いて決定した。

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

ただし、 λ は測定に用いたX線の波長 (Å)、 θ はブラッグ角、 β は半値幅の広がり (rad) で $\beta^2 = b^2 - b'^2$ である。なお b' は結晶子の大きさが数 μm 以上に発達した結晶から回折されたX線ピークの半値幅 (ここではディスク状にして焼成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のX線ピークの半値幅) であり、 b が試料のX線ピークの半値幅である。ただし、この D の値は単に結晶子径ではなく、格子欠陥が多いほど D の値は小さくなるというように結晶の不完全さも含まれる。

2.4 磁化率の温度依存性

粉碎による超電導特性の劣化の様子を磁化率の変化から調べた。粉末試料を 600 kg/cm^2 の圧力でディスク状にプレス成形し、これを有機物のカプセルの中に入れ交流磁場中に置き相互誘導変化を利用して磁化率を測定した。磁化率から粉碎時間0分 (メノウ乳鉢を用いて手で軽く粉碎したもの) の試料に含まれている超電導部の体積 % を 100 % とし、各粉碎時間の試料に含まれる超電導部の体積 % を算出した。

2.5 再焼成

粉碎により得た粉末試料を以下のプロセスで再焼成し、超電導特性の回復について調べた。

- (1) 粉末試料を 600 kg/cm^2 の圧力でディスク状に成形
- (2) 空气中、 920°C で3時間または6時間再焼成、再焼成後は炉内で室温まで冷却
- (3) この試料についてX線回折、磁化率の温度依存性を調べ超電導特性の回復について調べた。
- (4) 再焼成した試料を酸素フロー中、 400°C でアニール
- (5) (3) と同様の測定を行い、超電導特性の回復について調べる。

3. 実験結果および検討

3.1 粒度分布

Fig. 3.1 に粉末試料の粒度分布曲線を示す。縦軸は累積百分率である。この結果より粉碎時間が長くなるにつれて粉末試料のうち粒径の大きいものは減少し、粒径の小さいものが増加してい

くことがわかる。特に10分間以上粉碎した試料では25 μm より大きい粒子はなくなっている。また累積分布百分率が50%を示している粒径を平均粒径(50%径)として、これをFig. 3.2に示した。Fig. 3.2より粉碎によって平均粒径が減少していくことがわかる。

Fig. 3.1では粉碎時間が長くなるにつれて粒径の小さい粒子が増加しているが、平均粒径で見ると(Fig. 3.2)100分以後1000分まで特に減少はみられない。しかし6000分の粉碎を行ったときの平均粒径は5.0 μm であった。そしてこれ以上平均粒径は減少しないと考えられている。

3.2 X線回折

粉碎時間をパラメータとして、X線回折パターンが変化していく様子をFig. 3.3に示す。この図より粉碎によってピーク強度が小さくなり、ピーク幅が広がっていくことがわかる。この結果は粉碎により結晶子径が小さくなったこと、および結晶歪が大きくなったことによるものと考えられる。そこで(200)ピークの形状から式(2.2)を用いてそれぞれの粉碎時間における結晶子径 D を求めた。結晶子径 D の粉碎による変化をFig. 3.4に示す。この図では10分間の粉碎以後、その減少が止まっているように見えるが、これは長時間の粉碎をした試料のX線回折ピークの強度が弱いため、ピークの半値幅の測定が不正確になったためであり、実際は粉碎時間が長くなるにつれて結晶子の減少は続いているものと考えられる。また、X線回折パターンの結晶部と、非結晶部より試料の結晶度を求め、Fig. 3.5に示す。この図から2分間の粉碎では結晶部の比率は40%であるが、100分間では24.8%にまで低下していることがわかる。これらの結果より、粉碎によって結晶子径の縮小が生じ結晶部の減少、非結晶部の増加が起こって試料の結晶性が低下していく様子がわかる。

3.3 磁化率の温度依存性

粉碎した試料の磁化率の温度依存性をFig. 3.6, Fig. 3.7に示す。縦軸は測定プローブで観測された電位差(詳しくは付録参照)で磁化率についての相対値である。この図から、粉碎時間の長い試料ほど観測される電位差が小さくなっていき、超電導特性が劣化していく様子がわかる。Fig. 3.6では、2分の粉碎でもオリジナルと比較するとかなり磁化率の転移幅が狭くなっている。これは粉碎によりバルク試料をいったん粉末にしたため遮蔽効果がなくなったことが主な原因と考えられる。Fig. 3.7は、Fig. 3.6で示した粉碎試料の磁化率の温度依存性を拡大したものである。図中、0分粉碎の試料はメノウ乳鉢を用いて手で軽く粉碎したものである。Fig. 3.8に、Fig. 3.7の磁化率から求めた各粉末試料に含まれる超電導部の体積%を示す。0分粉碎の試料に含まれる超電導部の体積%を100%と仮定した。この図から、各粉末試料に含まれる超電導部の体積%は2分間の粉碎では91.5%あったものが、10分間粉碎した試料では50.0%になっており比較的短い時間の粉碎で大きく減少していることがわかる。また、100分間の粉碎では30.0%含まれており、10分間の粉碎のときと比べてそれほど減少していなく、長い粉碎では緩やかに減少していることがわかる。

3.4 再焼成

3.4.1 再焼成, アニールによるX線回折の変化

空气中, 920 °C で3時間または6時間再焼成した試料についてのX線回折の結果を, それぞれ Fig. 3.9 (a) ~ (f), Fig. 3.10 (a) ~ (f) に示す。これらの結果より, 各時間粉碎した試料は3時間または6時間再焼成したとき, 回折ピークの強度は多くの場合焼成前よりわずかではあるが強くなっている。そしてさらに酸素フロー中, 400 °C でアニールすることによりピークの形状がより強く, はっきりしてくる。しかし, 長い時間粉碎を行った試料では, 再焼成を行った後でも回折ピークの強度は十分に強くなっておらず, 粉碎の影響が残ったままであることがわかる。

3.4.2 再焼成, アニールによる磁化率の温度依存性の変化

粉碎後3時間再焼成した試料の磁化率の温度依存性を Fig. 3.11 に示す。また, 再焼成したあと酸素フロー中, 400 °C でアニールしたときの磁化率の温度依存性を Fig. 3.12 に示す。Fig. 3.6 で示した粉末試料をプレス成形しただけのときと Fig. 3.11 を比較すると, 超電導転移に伴う磁化率の転移の大きさがオリジナル試料に対して2分間の粉碎試料で90%程度あり, 超電導性が回復していることがわかる。しかし粉碎時間の長い試料ほど磁化率の転移強度が小さく粉碎の影響が残っている。Fig. 3.12 からこの試料にアニールを施すと空气中での再焼成のみのときよりも転移の温度幅が狭くなり, 超電導性が向上していることがわかる。粉碎後, 6時間再焼成したとき, およびその後アニールを施したときの磁化率の温度依存性をそれぞれ Fig. 3.13, Fig. 3.14 に示す。

Fig. 3.13 でも粉碎による影響が残っていて, 転移温度は約25 Kである。これは6時間の再焼成によって酸素が脱離してしまい, 試料が転移温度の低い超電導相(オルソ-II)になったためと思われる。そして, この試料を酸素中でアニールすると転移温度は約80 Kまで上昇し, 磁化率の超電導転移の温度幅は鋭くなっている。

4. 結 言

ディスク状の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ をメノウ乳鉢で粉碎し, 結晶性と超電導性の変化を観測した。粉碎によって粉末試料の粒径, および結晶子径はともに減少し, 結晶度が低下することが判明した。粉碎により試料中に含まれる超電導部の体積%は減少するが, 10分間までの比較的短い粉碎時間のとき減少の割合は大きく, 10分間より長い時間粉碎した試料では緩やかに減少していた。次に, 粉碎によって劣化した試料の結晶性および超電導性の回復を調べるため3時間または6時間の再焼成と8時間の酸素中のアニールを行った。その結果, 粉碎の影響が残るものの, 再焼成により超電導性が回復した。再焼成後, 酸素中でアニールを施すとさらにより結果が得られた。

本研究によって得られたこれらの結果より, 比較的短時間の粉碎でも超電導特性の劣化の度合

3.4 再焼成

3.4.1 再焼成, アニールによるX線回折の変化

空气中, 920 °C で3時間または6時間再焼成した試料についてのX線回折の結果を, それぞれ Fig. 3.9 (a) ~ (f), Fig. 3.10 (a) ~ (f) に示す。これらの結果より, 各時間粉碎した試料は3時間または6時間再焼成したとき, 回折ピークの強度は多くの場合焼成前よりわずかではあるが強くなっている。そしてさらに酸素フロー中, 400 °C でアニールすることによりピークの形状がより強く, はっきりしてくる。しかし, 長い時間粉碎を行った試料では, 再焼成を行った後でも回折ピークの強度は十分に強くなっておらず, 粉碎の影響が残ったままであることがわかる。

3.4.2 再焼成, アニールによる磁化率の温度依存性の変化

粉碎後3時間再焼成した試料の磁化率の温度依存性を Fig. 3.11 に示す。また, 再焼成したあと酸素フロー中, 400 °C でアニールしたときの磁化率の温度依存性を Fig. 3.12 に示す。Fig. 3.6 で示した粉末試料をプレス成形しただけのときと Fig. 3.11 を比較すると, 超電導転移に伴う磁化率の転移の大きさがオリジナル試料に対して2分間の粉碎試料で90%程度あり, 超電導性が回復していることがわかる。しかし粉碎時間の長い試料ほど磁化率の転移強度が小さく粉碎の影響が残っている。Fig. 3.12 からこの試料にアニールを施すと空气中での再焼成のみのときよりも転移の温度幅が狭くなり, 超電導性が向上していることがわかる。粉碎後, 6時間再焼成したとき, およびその後アニールを施したときの磁化率の温度依存性をそれぞれ Fig. 3.13, Fig. 3.14 に示す。

Fig. 3.13 でも粉碎による影響が残っていて, 転移温度は約25 Kである。これは6時間の再焼成によって酸素が脱離してしまい, 試料が転移温度の低い超電導相(オルソ-II)になったためと思われる。そして, この試料を酸素中でアニールすると転移温度は約80 Kまで上昇し, 磁化率の超電導転移の温度幅は鋭くなっている。

4. 結 言

ディスク状の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ をメノウ乳鉢で粉碎し, 結晶性と超電導性の変化を観測した。粉碎によって粉末試料の粒径, および結晶子径はともに減少し, 結晶度が低下することが判明した。粉碎により試料中に含まれる超電導部の体積%は減少するが, 10分間までの比較的短い粉碎時間のとき減少の割合は大きく, 10分間より長い時間粉碎した試料では緩やかに減少していた。次に, 粉碎によって劣化した試料の結晶性および超電導性の回復を調べるため3時間または6時間の再焼成と8時間の酸素中のアニールを行った。その結果, 粉碎の影響が残るものの, 再焼成により超電導性が回復した。再焼成後, 酸素中でアニールを施すとさらによい結果が得られた。

本研究によって得られたこれらの結果より, 比較的短時間の粉碎でも超電導特性の劣化の度合

は大きく、超電導体を粉碎、研磨、切削などの機械加工を行う場合にはその加工法に注意が必要であることがわかった。特に厚膜、線材の作製時に粉碎の工程を含む場合はより注意を要する。また、超電導特性が劣化していると考えられるとき、その回復のためにはもう一度高温で再焼成し、続いて酸素中でアニールを施す必要があることがわかった。しかし、劣化の度合いが比較的大きい場合その影響が再焼成やアニール後も残っており、完全に最初の状態にまで回復しない。同様のことがBi系超電導体においても報告されており^{14),15)}、これらのことから酸化物超電導体の実用化に向けてできるだけ劣化が起きない作製方法が開発される必要がある。そして再焼成による劣化した超電導体の回復のデータとの組み合わせで最も優れた加工法が確立されるべきである。これらのことによって比較的簡単に大面積の膜が得られる超電導厚膜やその他多くの超電導デバイスをより高品質に作製、保全できるようになると期待できる。

謝 辞

本研究は日本原子力研究所と茨城大学工学部の共同研究の一環として行われたものであり、本研究を進めるに際してご助力頂いた日本原子力研究所物理部の方々に感謝の意を表す。また、本論文をまとめるに際し、ご協力頂いた電気工学科材料研究室の渡辺裕氏、小野瀬敦士氏に感謝の意を表す。

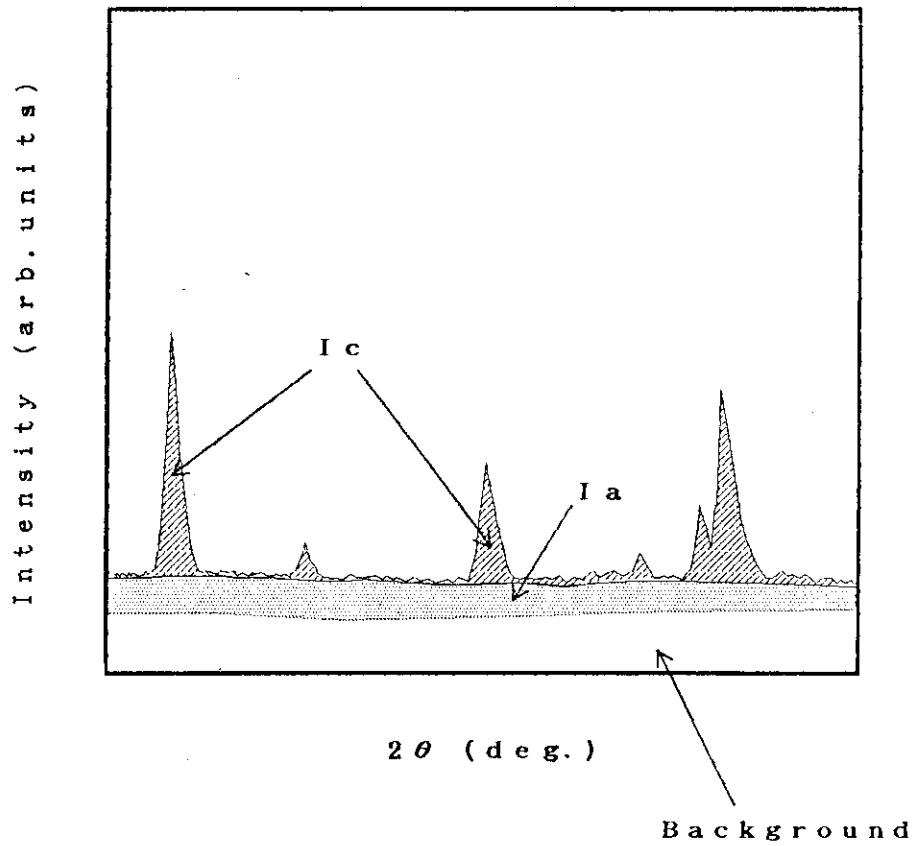
は大きく、超電導体を粉碎、研磨、切削などの機械加工を行う場合にはその加工法に注意が必要であることがわかった。特に厚膜、線材の作製時に粉碎の工程を含む場合はより注意を要する。また、超電導特性が劣化していると考えられるとき、その回復のためにはもう一度高温で再焼成し、続いて酸素中でアニールを施す必要があることがわかった。しかし、劣化の度合いが比較的大きい場合その影響が再焼成やアニール後も残っており、完全に最初の状態にまで回復しない。同様のことがBi系超電導体においても報告されており^{14),15)}、これらのことから酸化物超電導体の実用化に向けてできるだけ劣化が起きない作製方法が開発される必要がある。そして再焼成による劣化した超電導体の回復のデータとの組み合わせで最も優れた加工法が確立されるべきである。これらのことによって比較的簡単に大面積の膜が得られる超電導厚膜やその他多くの超電導デバイスをより高品質に作製、保全できるようになると期待できる。

謝 辞

本研究は日本原子力研究所と茨城大学工学部の共同研究の一環として行われたものであり、本研究を進めるに際してご助力頂いた日本原子力研究所物理部の方々に感謝の意を表す。また、本論文をまとめるに際し、ご協力頂いた電気工学科材料研究室の渡辺裕氏、小野瀬敦士氏に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) J.G. Bednorz et al.: Z. Phys., B64, 189 (1986)
- 2) M.K.Wu et al.: Phys Rev. Lett., 58, 908 (1987)
- 3) H. Maeda et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 27, L209 (1988)
- 4) Z.Z. Sheng et al.: Nature, 332, 55 (1988)
- 5) Y. Enomoto et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1248 (1987)
- 6) S. Jin et al.: Appl. Phys. Lett., 52, 2074 (1988)
- 7) 清藤 他: 日立電線, No.8, 45 (1989)
- 8) T. Matsumoto et al.: ISTEK, ISTEK Workshop on Super Conductivity, 111 (1989)
- 9) K. Sato et al.: *ibid*, 119 (1989)
- 10) 久保輝一郎: 「メカノケミストリー概論」, p.1 (1971) 東京化学同人
- 11) 川北公夫 他: 「粉体工学(基礎編)」, p.149 (1987) 槇書店
- 12) 大野勝美 他: 「X線分析法」, p.40 (1987) 共立出版
- 13) 中村利廣 他: 「X線分析法」, p.88 (1987) 日本化学学会編
- 14) T. Kanai et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 29, L412 (1990)
- 15) M. Awano et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 29, L254 (1990)



Ic: Integrated intensity of the crystalline part
Ia: Integrated intensity of the amorphous part

Fig. 2.1 XRD pattern of a sample which contains amorphous phase

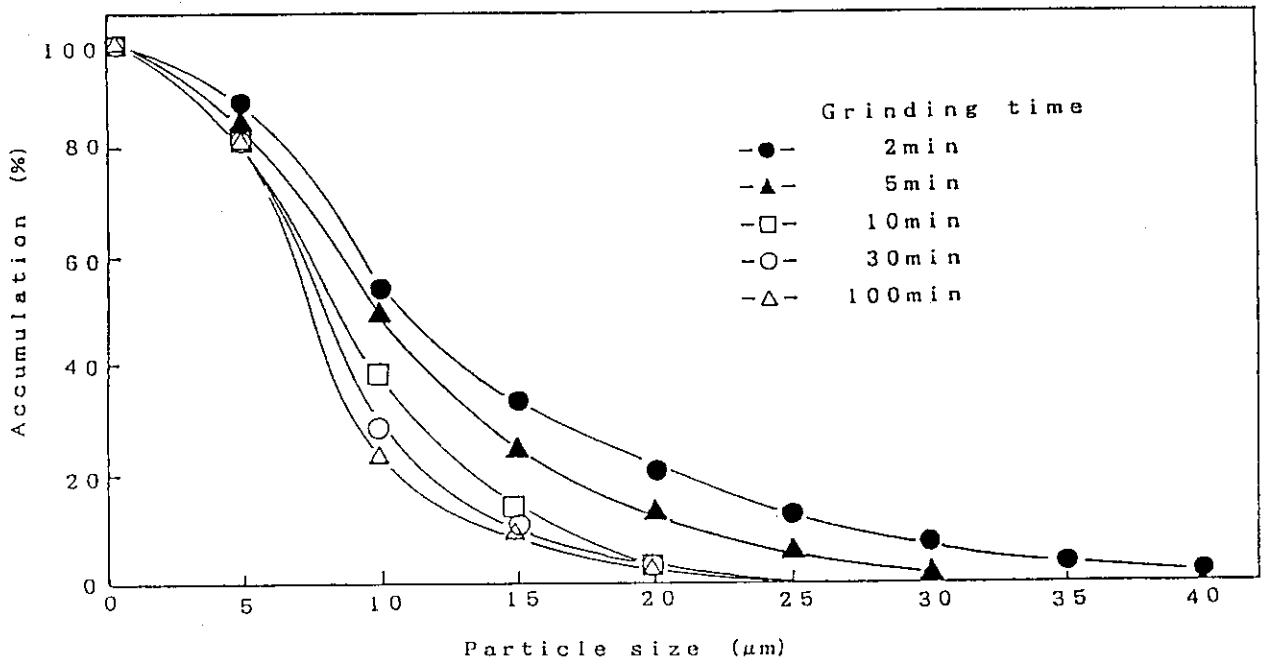


Fig. 3.1 Change in the particle size distribution associated with grinding

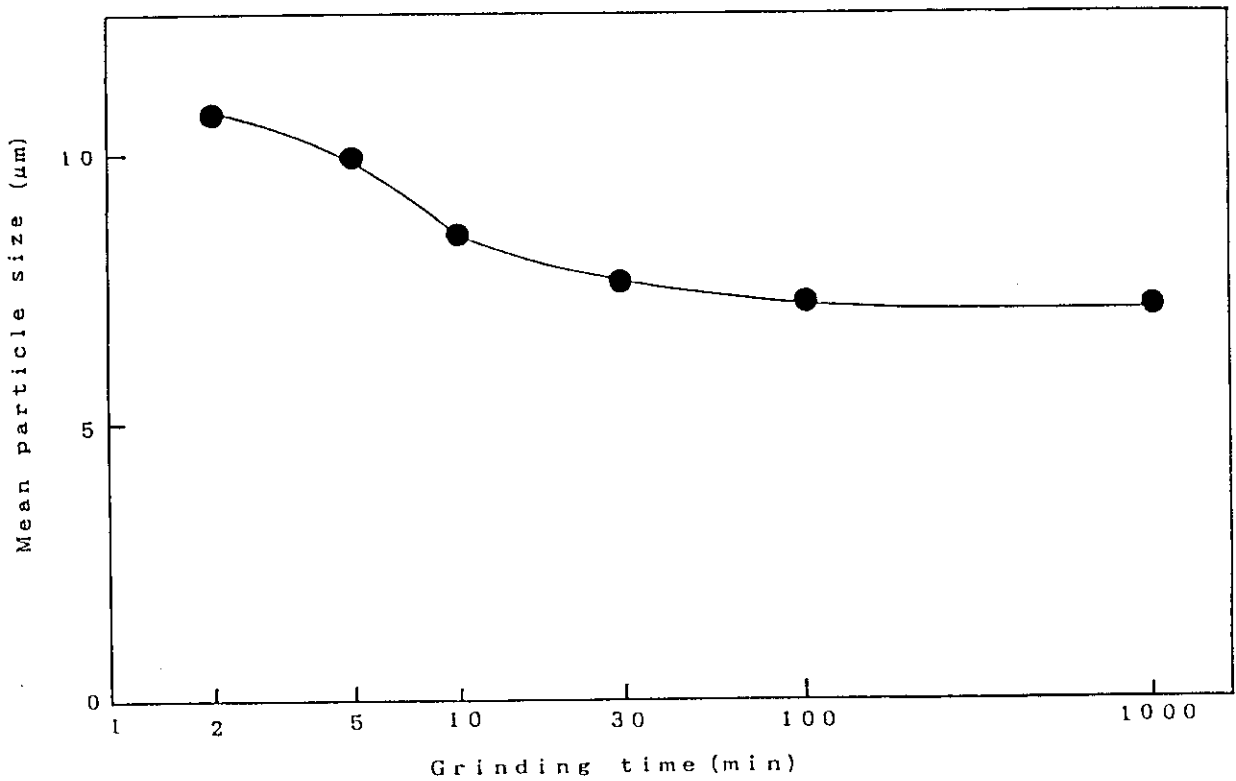


Fig. 3.2 Effect of grinding time on mean particle size

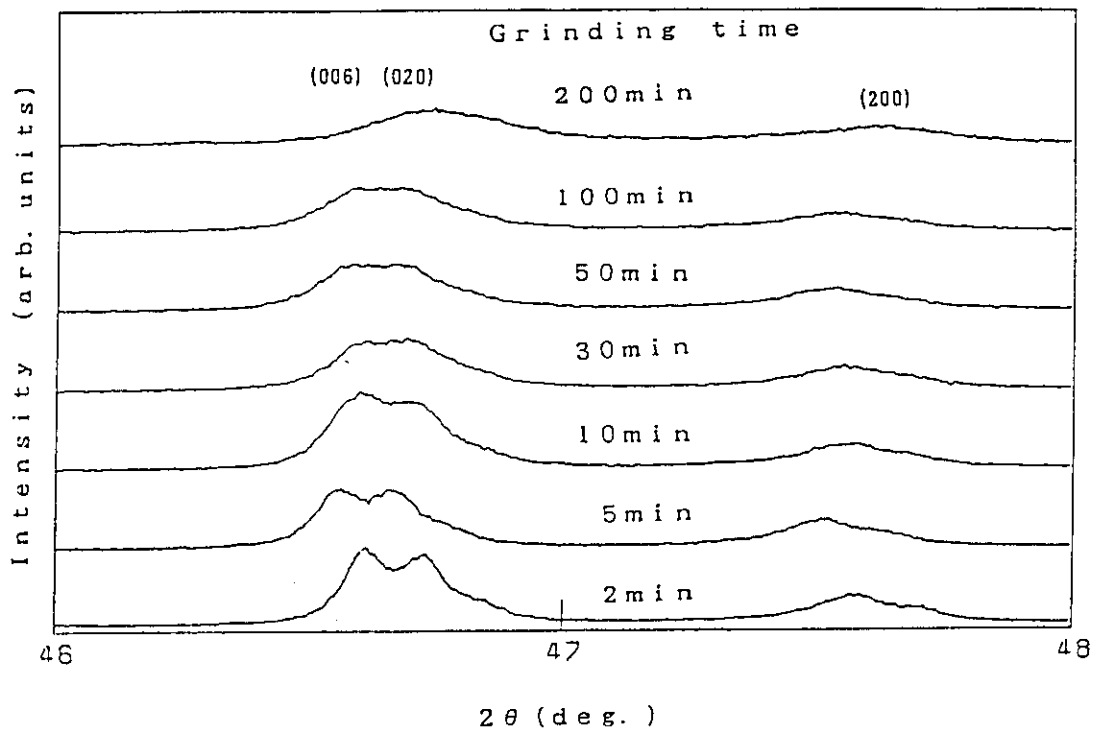


Fig. 3.3 Effect of grinding time on X-ray diffraction patterns

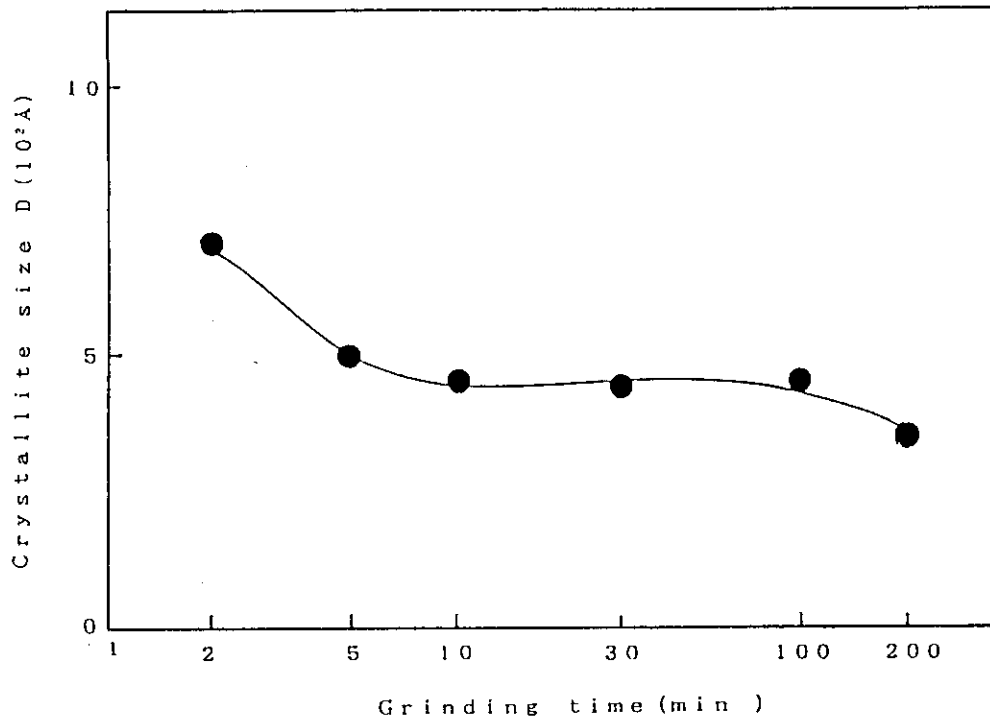


Fig. 3.4 Effect of grinding time on crystallite size

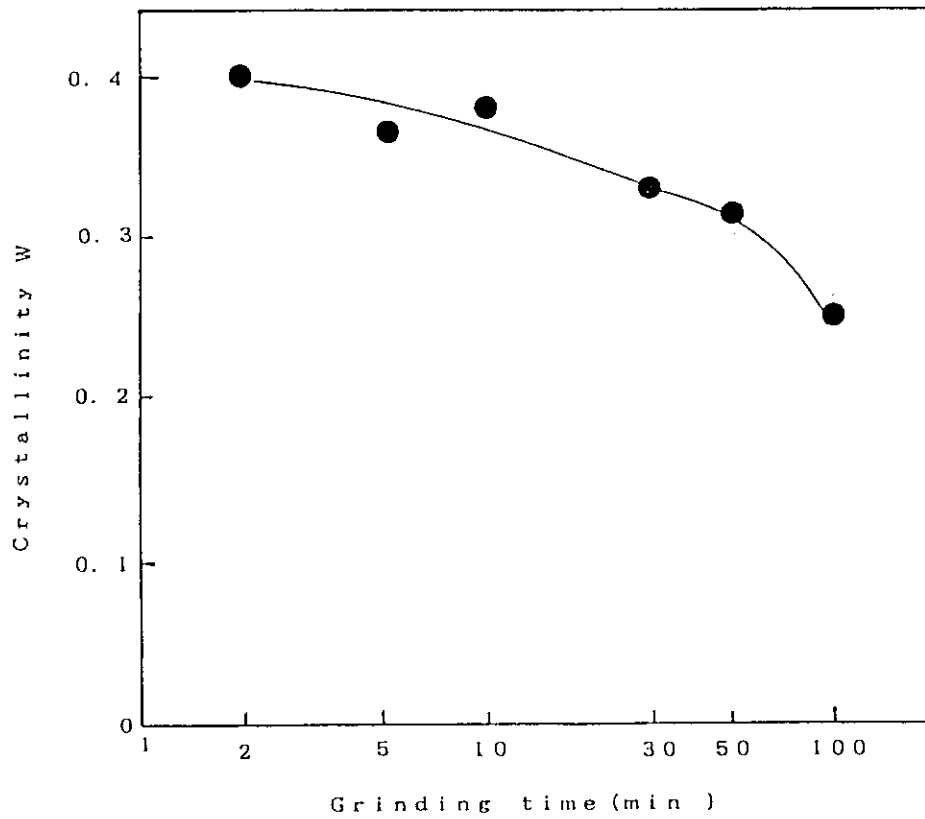


Fig. 3.5 Effect of grinding time on crystallinity

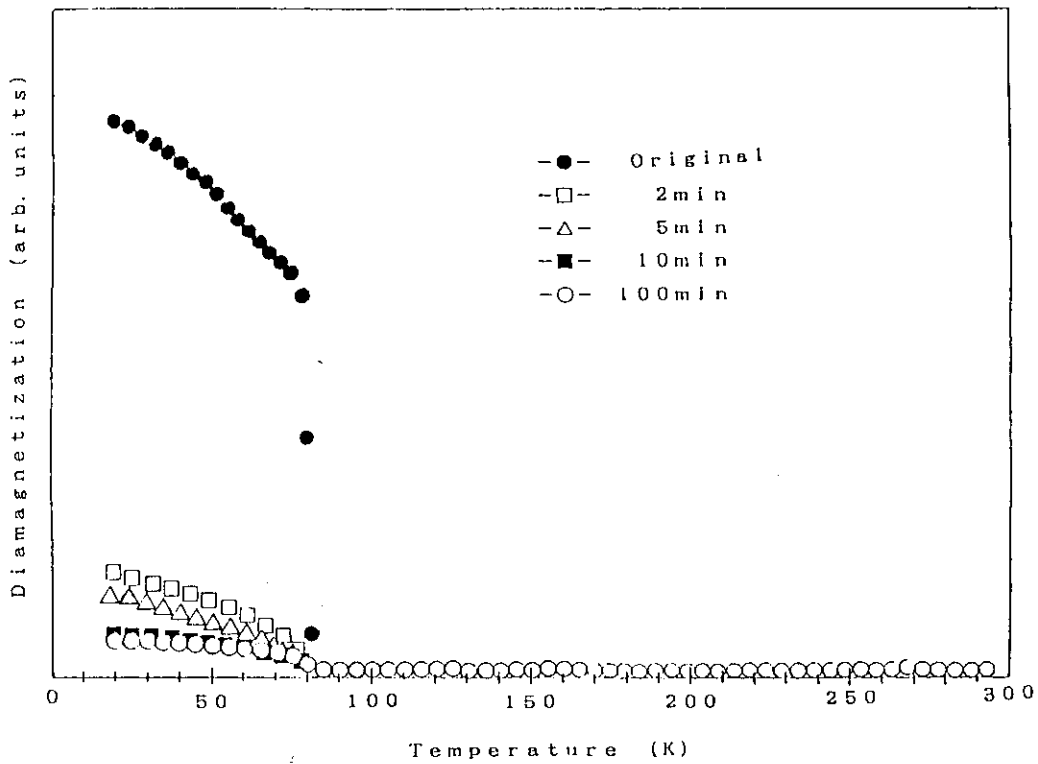


Fig. 3.6 Temperature dependence of diamagnetization for ground specimens

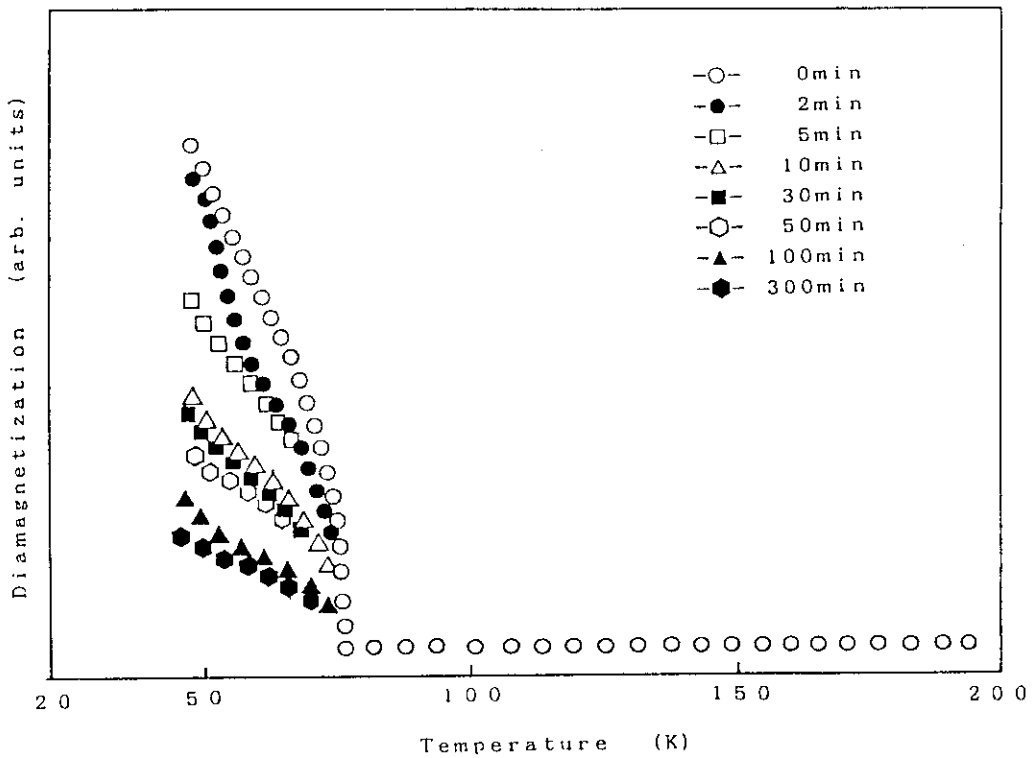


Fig. 3.7 Temperature dependence of diamagnetization for ground specimens

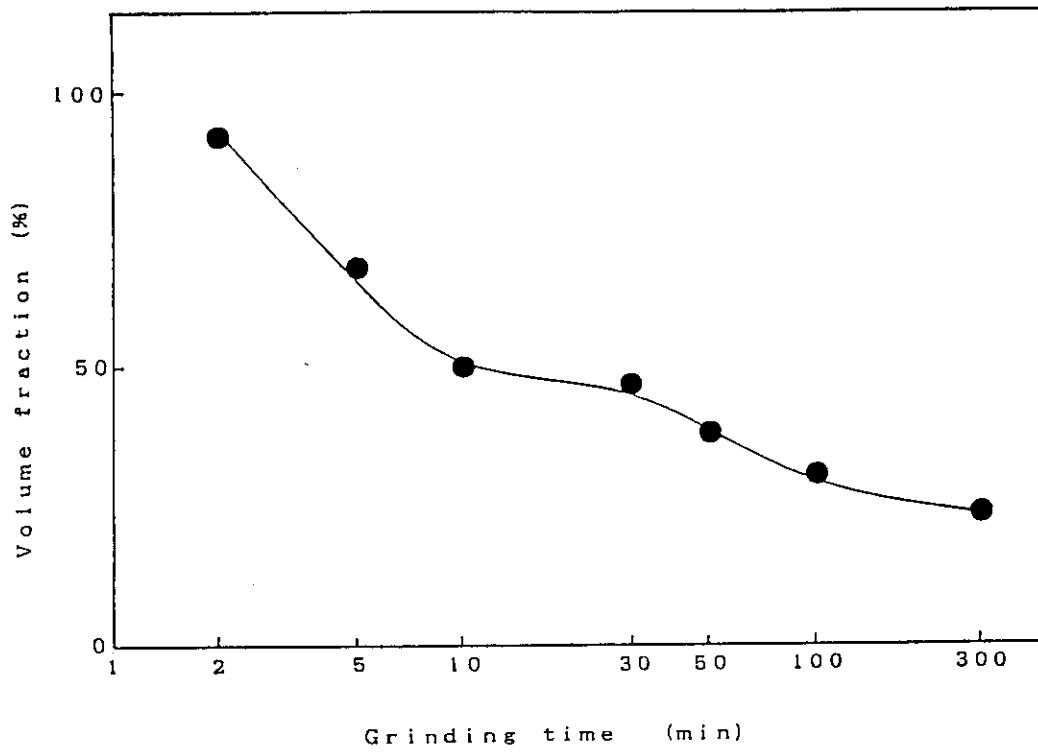


Fig. 3.8 Effect of grinding time on volume fraction of superconducting phase

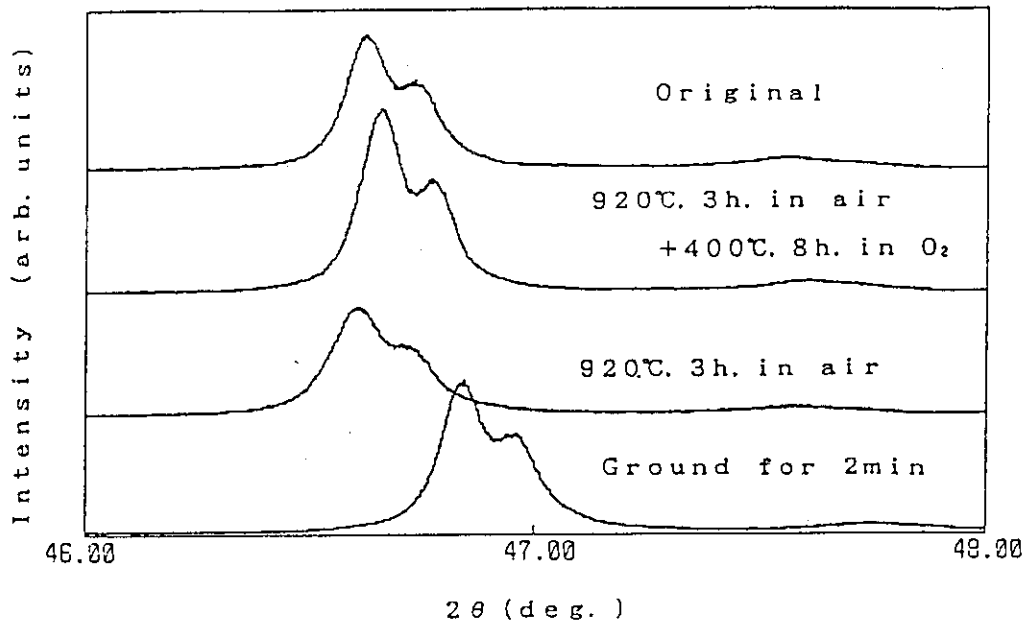


Fig. 3.9(a) X-ray diffraction patterns

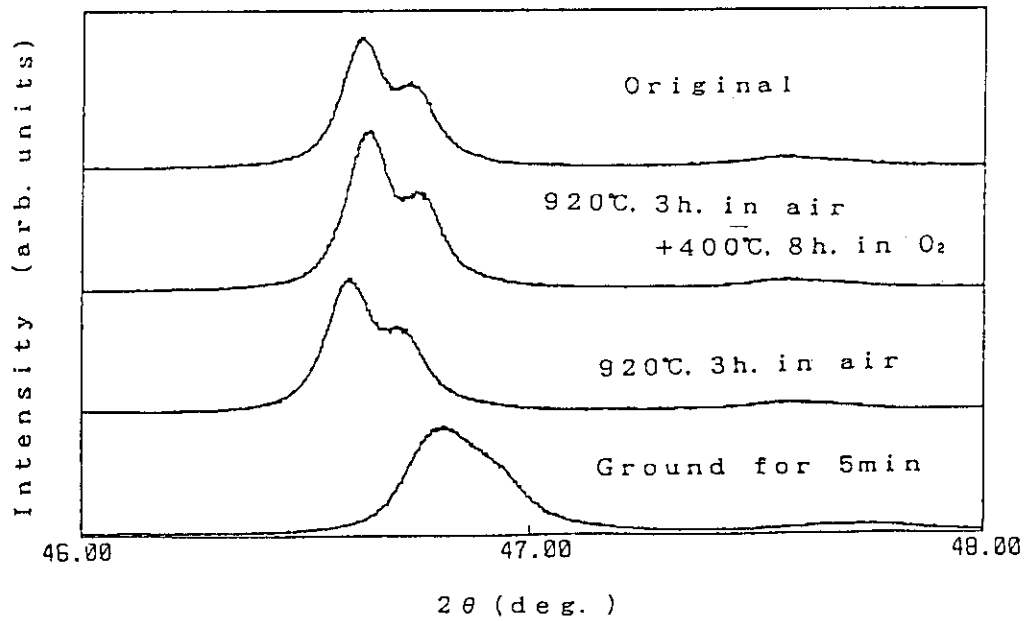


Fig. 3.9(b) X-ray diffraction patterns

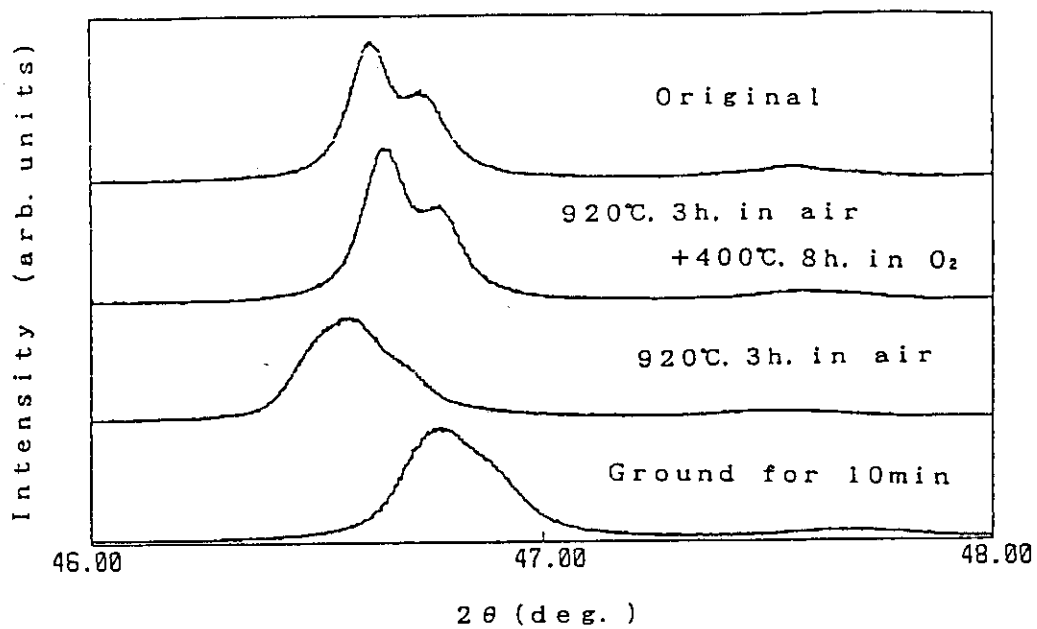


Fig. 3.9(c) X-ray diffraction patterns

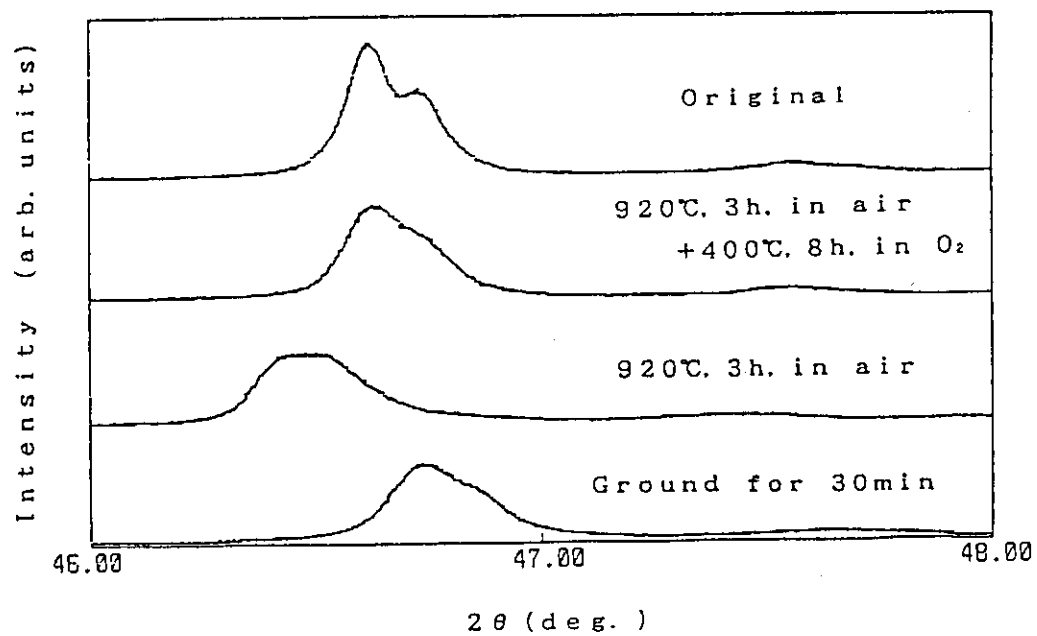


Fig. 3.9(d) X-ray diffraction patterns

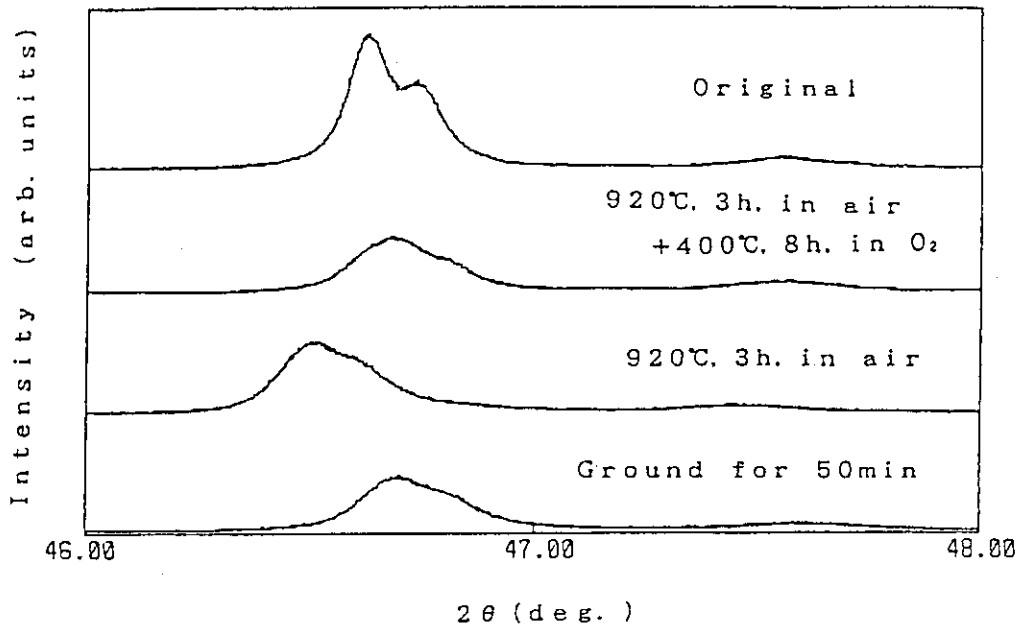


Fig. 3.9(e) X-ray diffraction patterns

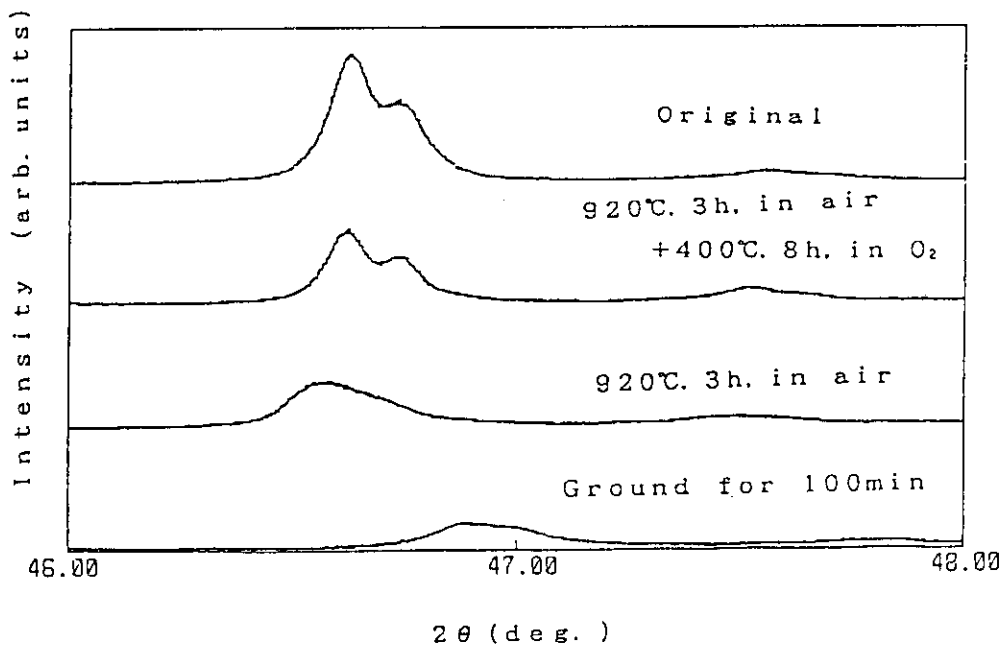


Fig. 3.9(f) X-ray diffraction patterns

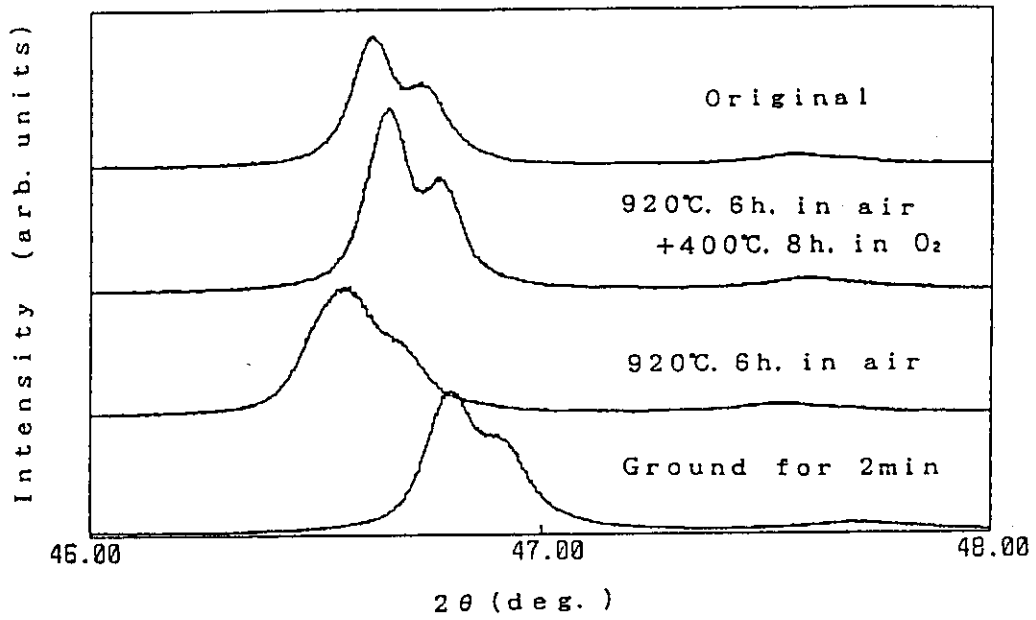


Fig. 3.10(a) X-ray diffraction patterns

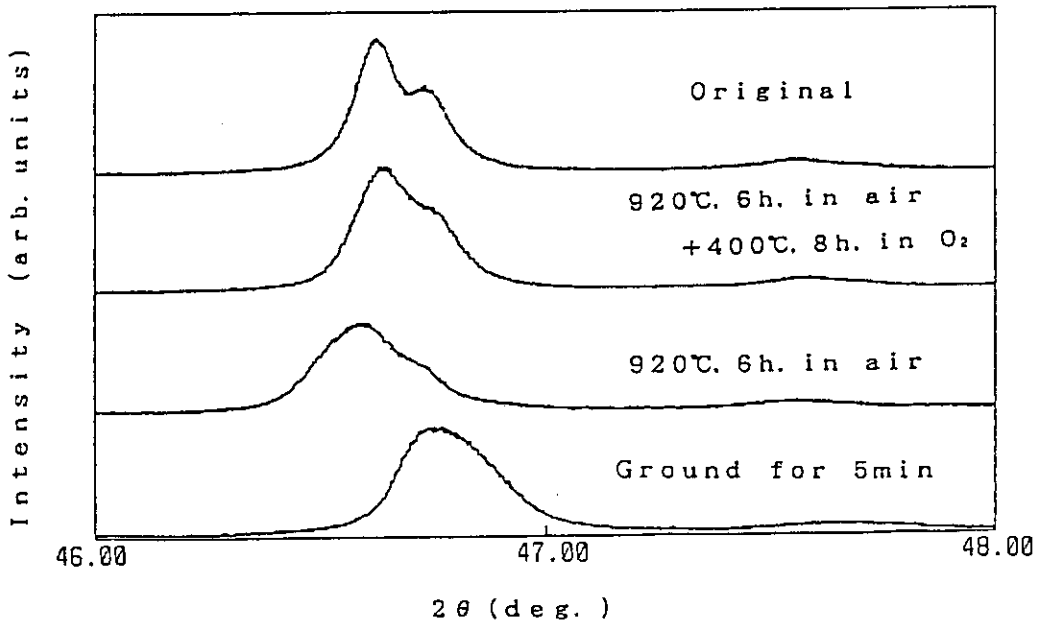


Fig. 3.10(b) X-ray diffraction patterns

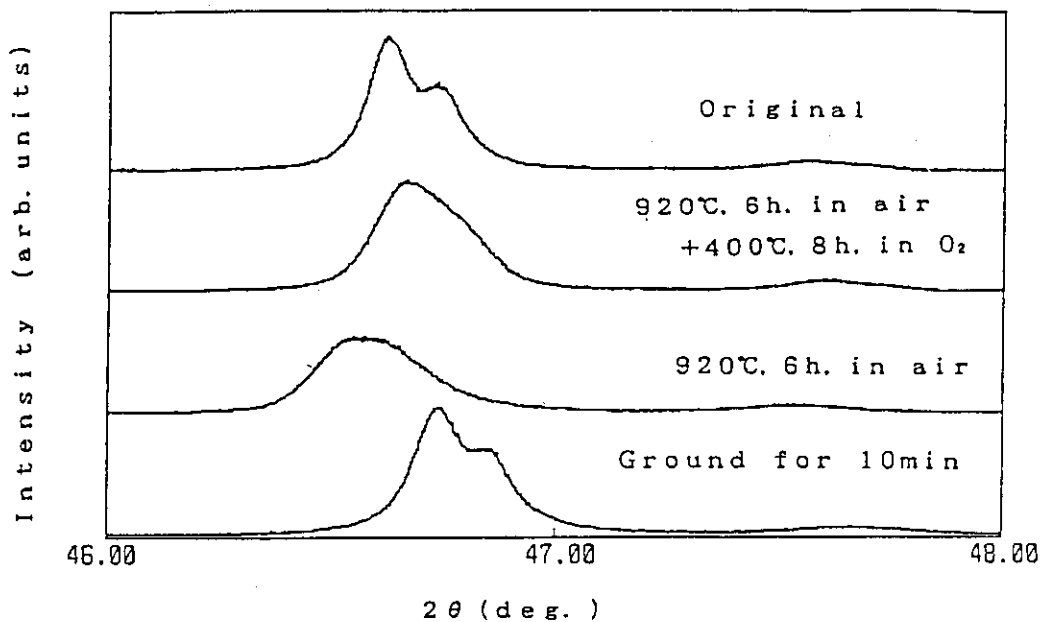


Fig. 3.10(c) X-ray diffraction patterns

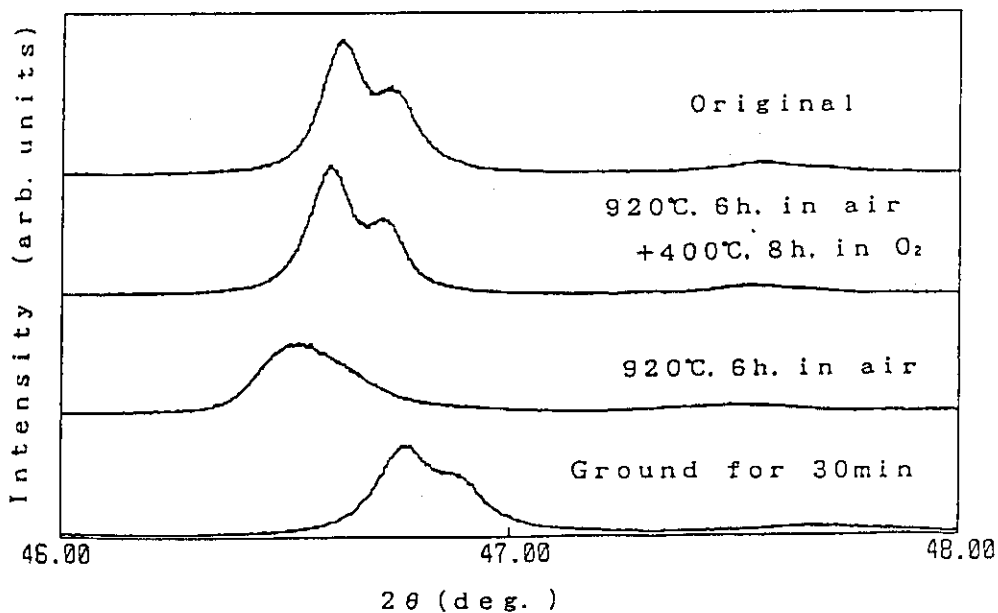


Fig. 3.10(d) X-ray diffraction patterns

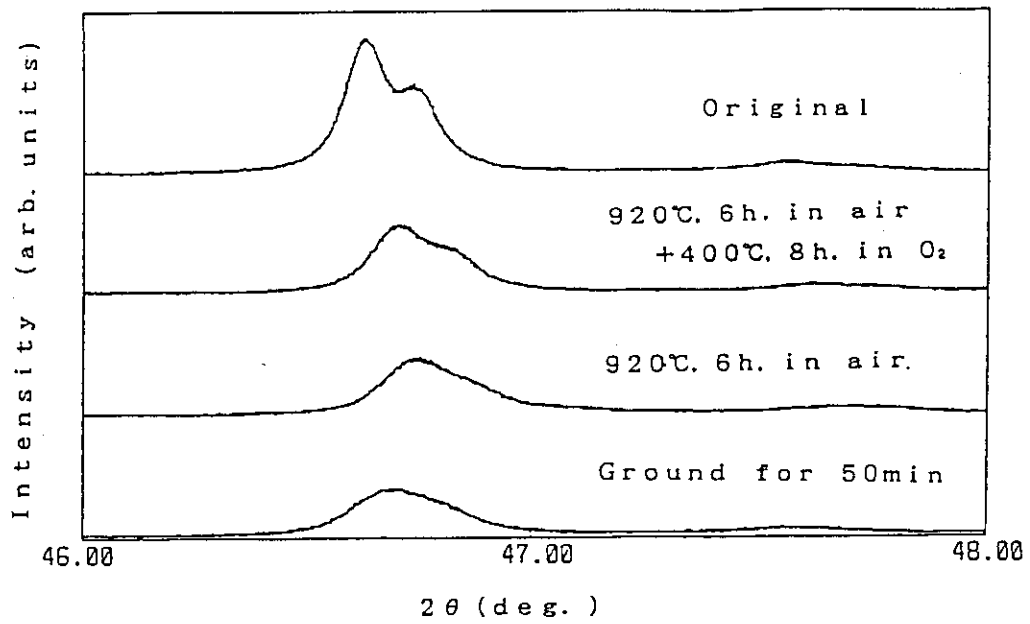


Fig. 3.10(e) X-ray diffraction patterns

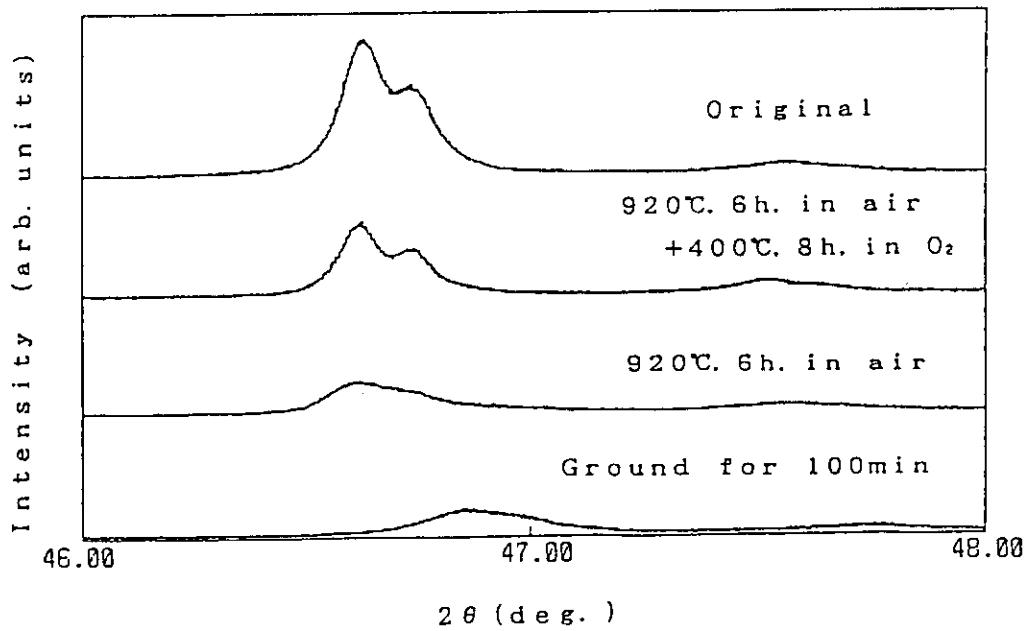


Fig. 3.10(f) X-ray diffraction patterns

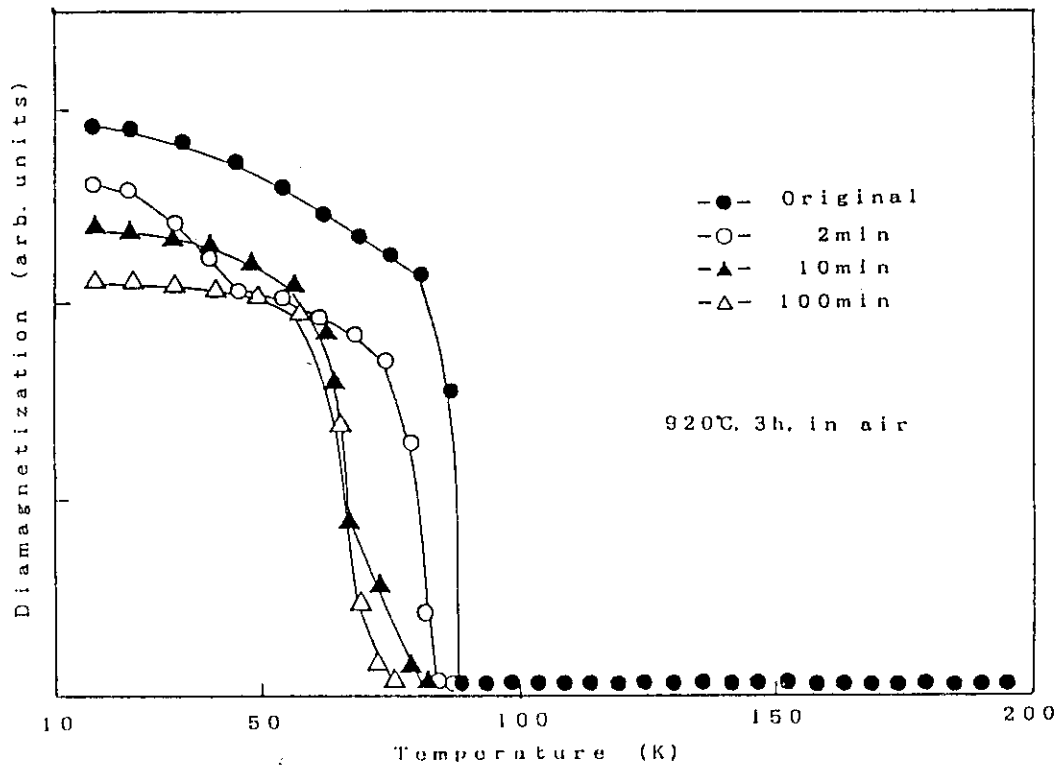


Fig. 3.11 Temperature dependence of diamagnetization for annealed specimens

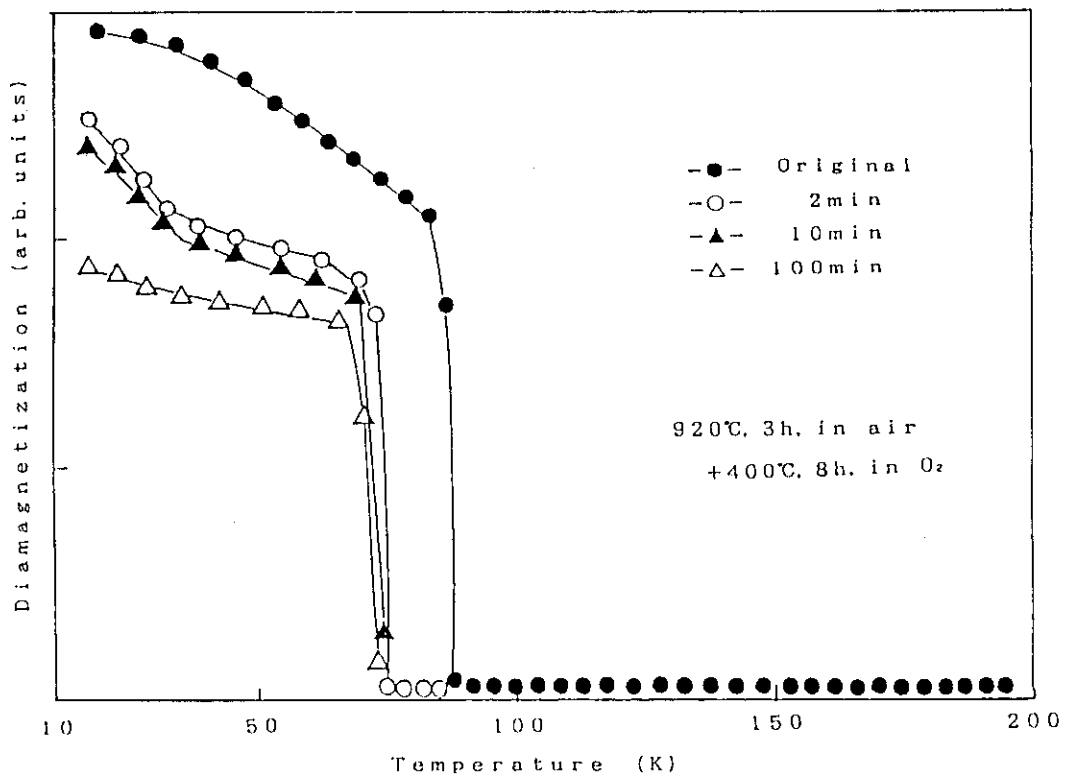


Fig. 3.12 Temperature dependence of diamagnetization for annealed specimens

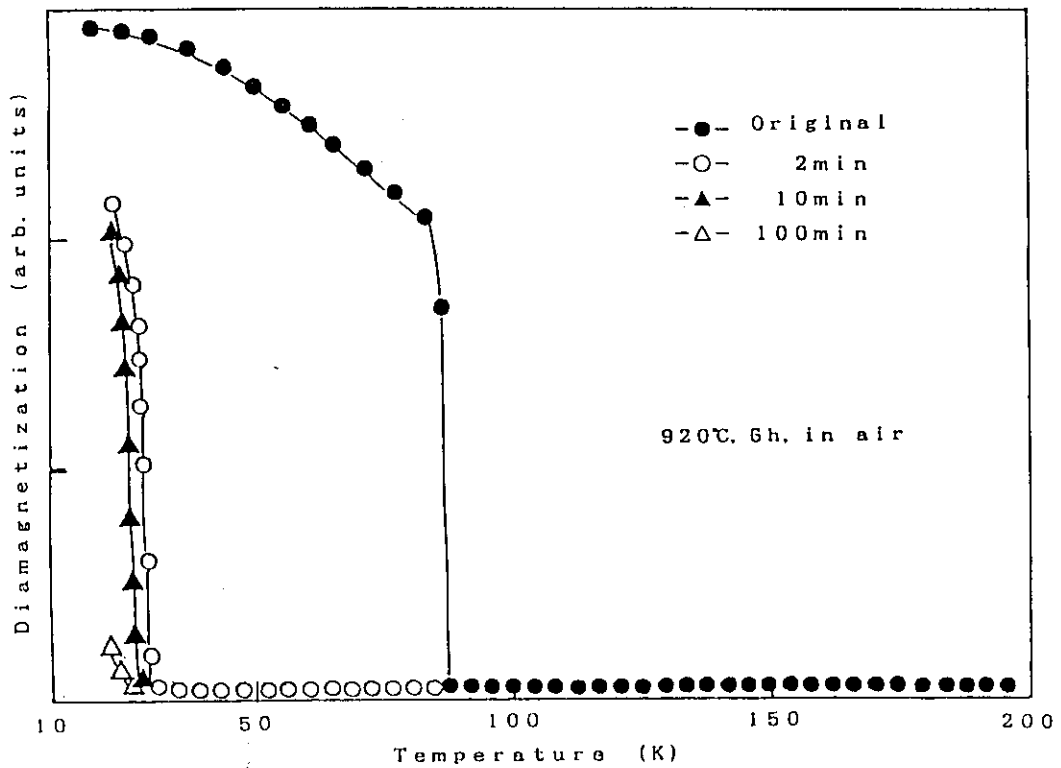


Fig. 3.13 Temperature dependence of diamagnetization for annealed specimens

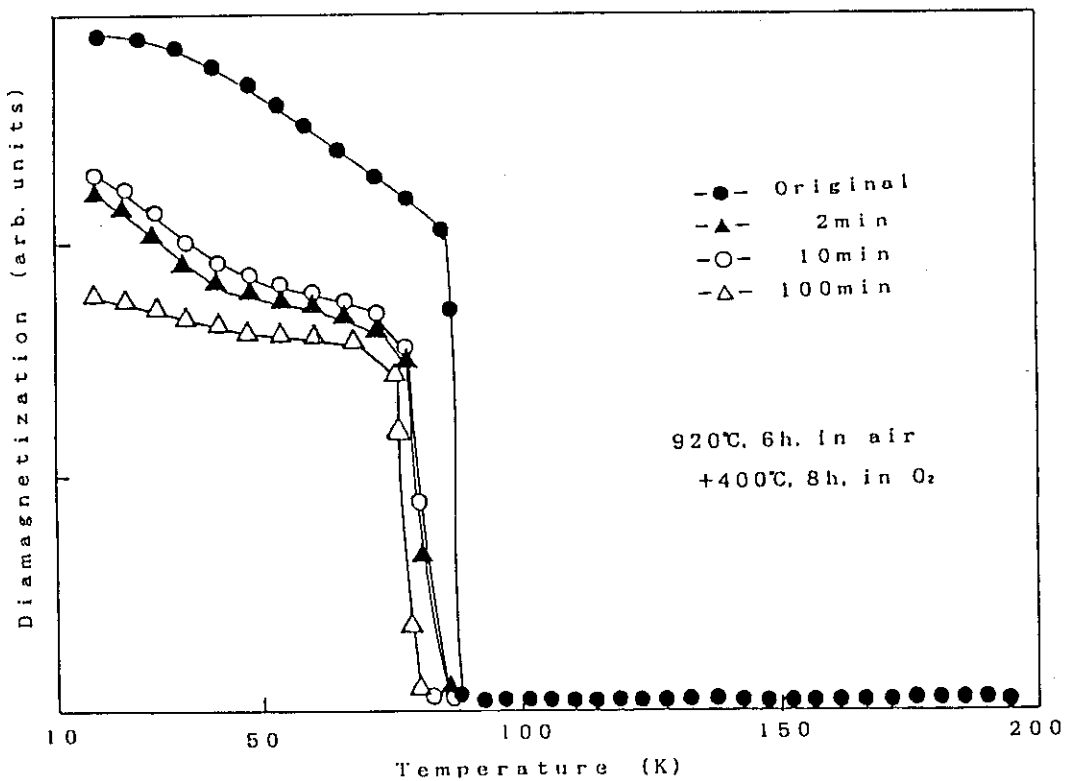


Fig. 3.14 Temperature dependence of diamagnetization for annealed specimens

付 録

粒度分布の測定法

粉末試料の粒度分布は、粉末の沈降によって生じる濁度の変化を光によって検出し、粉末の光遮断量から間接的に粒度分布を測定する光透過式粒度分布測定器（セイシン企業製，SKN 型）を用いて測定した。

液体中における固体粒子の沈降速度は式（A.1）のストークスの法則より求めることができる。

$$v = 0.03267 \cdot \frac{\rho_s - \rho_f}{\mu_f} x^2 \quad (\text{A.1})$$

- v : 沈降速度 (mm/min)
 μ_f : 液体の粘度 (C. P.)
 ρ_s : 粉体の真密度 (g/cm³)
 ρ_f : 液体の密度 (g/cm³)
 x : 粉体粒子の直径 (μm)

Fig. A.1 に粉体粒子が液体中を沈降していく様子を示す。Fig. A.1 (a) は測定開始時の状態を示すもので、測定用セル内の液体中には粉体粒子が均一に分散している。粉体粒子は式（A.1）で表される速度で沈降するため、Fig. A.1 (a) はやがて Fig. A.1 (b) の状態になる。このとき破線から上には粒径 x_1 の粒子はなくなっている。粒径 x_1 の粒子が液面から沈降した深さを h とするとき、沈降に要した時間 t_1 は

$$t_1 = \frac{h}{v_1} = \frac{h}{0.03267 \cdot \frac{\rho_s - \rho_f}{\mu_f} x_1^2} \quad (\text{A.2})$$

で記述され、粒径と沈降速度はこの関係に従う。

光透過法による測定装置の概略を Fig. A.2 に示す。測定用セルの左側から細い光線を当てるとセル中にある濁った液体のために光は弱められる。右側の光電管で光の強さを測定し液体の濁りの程度を観測する。光の強さと濁りの関係は次式で表される。

$$\log I = (\log I_0) - k \int_0^\infty (n_x x^2) dx \quad (\text{A.3})$$

- k : 装置によって定まる定数
 n_x : 光の通路に存在する直径 x の粒子の個数
 I_0 : 濁りのない状態での光の強さ
 I : 光の強さ

磁化率の測定法

磁化率の温度依存性を測定した装置の概略を Fig. A. 3 (a) に示す。Fig. A. 3 (b) の 1 次コイル (励磁コイル) に低周波 (数 Hz ~ 数 kHz) の交流磁場を発生させる。2 次コイル (検出コイル) は試料がない状態での交流磁場による起電力を打ち消すため、逆向きに巻いた同じコイルが 2 個接続されている。そこで、一方の 2 次コイルに試料を入れたとき相互誘導係数が L_{M0} から L_{M1} に変化したとすると、 L_{M1} は

$$L_{M1} = L_{M0} (1 + \kappa \chi) \quad (\text{A. 4})$$

で与えられる。 κ は装置と試料の大きさに依存する定数である。これより、

$$\chi = \frac{(L_{M1} - L_{M0})}{\kappa L_{M0}} = \frac{\Delta L_M}{\kappa L_{M0}} \quad (\text{A. 5})$$

として $\Delta L_M = L_{M1} - L_{M0}$ を測定することにより磁化率 χ が求められる。

$$\Delta V = L_{M1} \cdot dI/dt - L_{M0} \cdot dI/dt \quad (\text{A. 6})$$

であるので、

$$\Delta L_M = \frac{\Delta V}{dI/dt} \quad (\text{A. 7})$$

なる関係が得られ、実際には 2 次コイルの両端の電位差を測定する。

具体的にはまずロータリーポンプを用いて試料室、クライオスタット内部を十分真空にする。そして、試料室だけにヘリウムガスを満たす。ヘリウムガス閉回路型冷凍器により、試料は試料室に満たされたヘリウムガスによって冷却される。ヘリウムガスを用いたのは低温でも液化せず、十分に熱を伝導するからである。コールドヘッドとの接触によって冷却する場合には、よい熱接触が得られないと十分に冷却できないが、ガスを用いて冷却すれば試料室に試料を置くだけで十分な熱接触が得られる。試料室の温度は、Pt-Co 抵抗温度計によって測定した。磁化率測定用プローブは、Fig. A. 3 (b) に示すように 1 つの励磁コイルとお互いに逆向きに巻かれた 2 つの検出コイルの 3 つのコイルからなる。このプローブ中に試料をおいて、2 つの検出コイルの両端の電位差をロックインアンプを用いて測定することにより磁化率を測定した。励磁コイルには、313 Hz、50 mV の交流電圧を加えた。

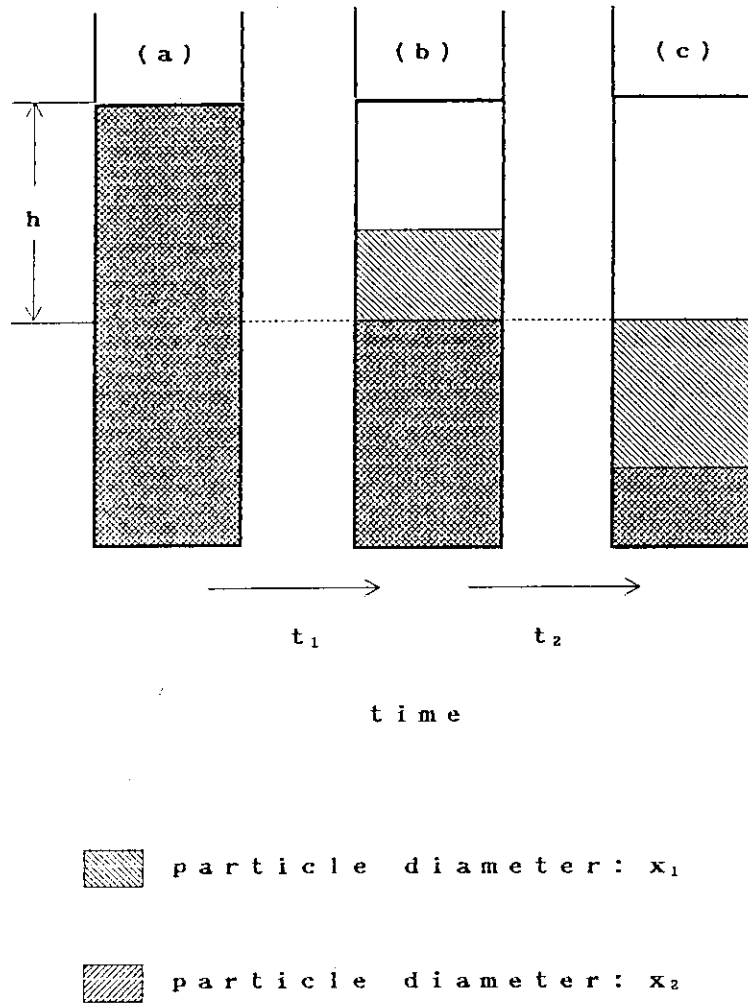


Fig. A.1 Sedimentation of particles

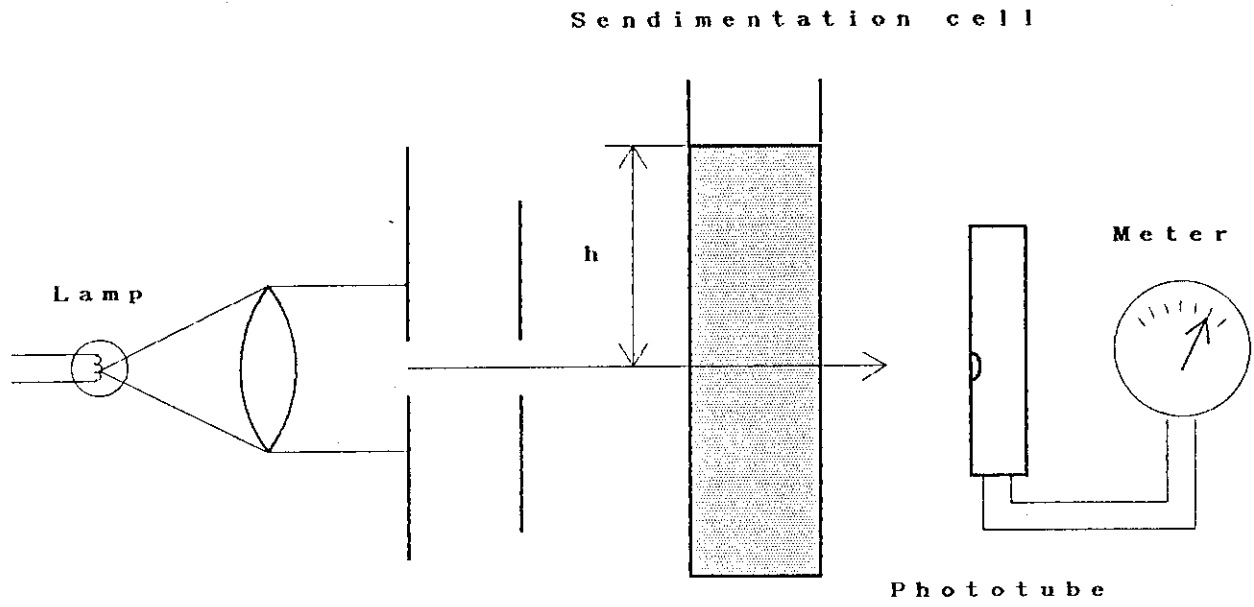


Fig. A.2 Schematic diagram of the measuring setup for the distribution of particle diameter

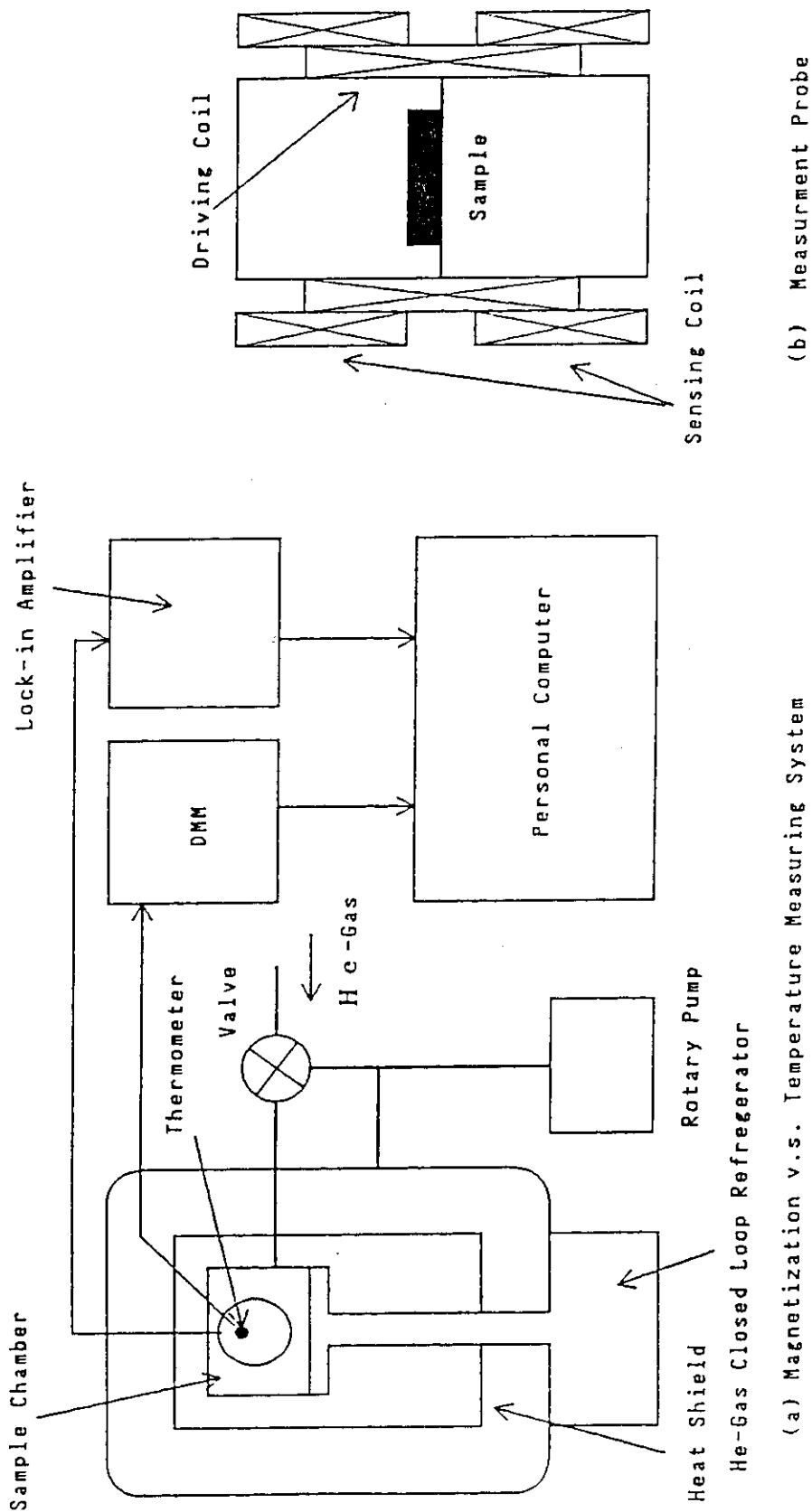


Fig. A.3 Schematic diagram of the measuring setup for temperature dependence of the magnetization