研究速報

SiC サセプターを用いた家庭用電子レンジでの Bi 系銅酸化物超伝導体の急速な合成

岡野 佑輔^{☆1}, 中村 寿樹^{☆2}, 伊納 義孝^{☆2}, 安藤 智公^{☆3}, 大橋憲太郎^{☆1}^{☆1} 金沢工業大学, 〒 921-8501 石川郡野々市町扇が丘 7-1.^{☆2} 高砂工業(株), 〒 509-5401 土岐市駄知町 2321-2.^{☆3} 大研化学工業(株), 〒 536-0011 大阪市城東区放出西 2-7-19.Rapid Preparation of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y by Using a Domestic Microwave Oven with a SiC susceptorYusuke Okano^{☆1}, Toshiki Nakamura^{☆2}, Yoshitaka Inou^{☆2}, Tomohiro Ando^{☆3} and Kentaro Ohhashi^{☆1}^{☆1}Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921-8501, Japan.^{☆2}Takasago Industry Co., Ltd, 2321-2 Dachi-machi, Toki 509-5401, Japan.^{☆3}Daiken Chemical Co., Ltd, 2-7-19 Hosyutunishi Jyoto-ku, Osaka 536-0011, Japan.

Received July 24, 2007

SYNOPSIS

Nearly single-phase samples of high-T_c superconductors of the Bi-2212 phase have been prepared using a domestic microwave oven. Since it is to be important for the preparation to control the temperature of the sample environment, the samples were placed into thermally insulated box whose inner surface is made by SiC. An industrial microwave (2.45 GHz) furnace was used with repeating the microwave radiation processes with intermediate grinding. The comparison among microstructures of the samples obtained by domestic and industrial microwave ovens as well as those of TSFZ single crystals and polycrystals by solid state method was reported.

KEY WORDS

Microwave radiation, Bi-2212 superconductor, susceptor, SEM

1 緒 言

マイクロ波加熱によるセラミックスの焼結は、短時間、安価、省エネルギーと、様々なメリットがあり、従来の電気炉を用いた固相反応法に替わる合成方法として幅広い分野での利用が期待されている。

マイクロ波を用いたセラミックス焼結は、従来の抵抗炉などの外部加熱による焼結方法と比較して以下のような利点を供する。(1)急速・内部加熱が可能、(2)選択加熱が可能、(3)従来より低温かつ短時間のうちに緻密化が進行する、その場合には、(4)著しい粒成長を伴うことなく高密度の焼結体を作製が可能である¹⁾。マイクロ波を用いた加熱は工業、医療など広い分野で使用されており、短時間で急速に加熱できるので省エネルギー化に適したクリーンな加熱が行なえるのが大きな利点である。そこで、これまで長時間外部加熱が必要とされていた銅酸化物超伝導体に対して、マイクロ波加熱による急速合成を試みた。

銅酸化物超伝導体のマイクロ波による合成は原料のひとつである酸化銅 CuO が、2.45 GHz のマイクロ波を吸収して急速に発熱するのを利用したものである。1988 年、Baghurs ら²⁾は酸化銅がマイクロ波で加熱されることを発見し、電子レンジ

のマイクロ波加熱と、電気炉による加熱を併せて使用し、超伝導体の合成に成功した。1997 年、東北大学の加藤ら³⁾は、試料周辺の熱消散を防ぎ、マイクロ波による加熱のみで、銅酸化物超伝導体の合成に成功している。しかし、Baghurs らの方法では、マイクロ波照射後の電気炉によるアニールが不可欠であり、加藤らの方法では、マイクロ波加熱と試料の粉碎・混合を繰り返さなければ単相試料が得られないなどの問題点があった。

マイクロ波加熱によるセラミックス合成での最大の問題点は、マイクロ波加熱が自己発熱(内部発熱)であるため、試料は高温になっているが試料周辺の温度が室温のため温度差が生じ放熱が起き、試料の内部と表面とで温度が異なり均一な焼結ができない点であった。このため、従来のマイクロ波加熱の方法では、良質な試料の再現性が低かった。そこで試料の確実な焼結のために本研究では、①マイクロ波照射中の試料の熱消散を防ぐ、保温性の高い石英ウールを用い、②等温熱障壁(サセプター)を使用した。このサセプターでは、発熱部の炭化ケイ素 SiC が約 10 分のマイクロ波照射でおよそ 1000 °C まで温度が上昇し、放射熱によって試料が焼結する。これにより CuO の直接発熱の他に、同時に外部からの加熱を加える

ことによって、従来の家庭用電子レンジにおけるマイクロ波加熱の問題点の解決を図り、従来の電気炉を用いた固相法より短時間での焼結を試みた。

サセプターを使用した酸化物超伝導体の焼結方法は、我々が知る限り初めての独自の方法であり、マイクロ波加熱を利用した良質な超伝導体の急速合成は重要なことである。本研究では家庭用電子レンジを改造し、マイクロ波焼結した超伝導体を、単結晶や電気炉加熱、工業用マイクロ波炉（高砂工業製）と比較し、これらに匹敵するものを作製することができたので報告する。

2 実験方法

本研究では、Bi系銅酸化物超伝導体の中でも、比較的単相化が容易で、高い T_c 値を持つBi2212 (T_c =約90 K)を用いた。Bi2212を①家庭用電子レンジを用いた2.45 GHzマイクロ波加熱、②工業用マイクロ波炉を用いた2.45 GHzマイクロ波加熱、③溶媒移動浮遊帯域(TSFZ)法を用いた単結晶、および④電気炉加熱を使用した固相法の4種類で作製し、それぞれの作製方法で得た試料を評価・比較することで、電子レンジによる急速加熱合成の最適条件を検討した。

家庭用電子レンジを使用した超伝導体の作成では、サセプター（相田化学工業株式会社、商品名：アートボックス・ミニ「5エモン」、外形： $\phi 120 \times H80$ mm、内径： $\phi 70 \times H40$ mm）を使用し、マイクロ波加熱により焼結した。Fig.1に市販の家庭用電子レンジを改造した加熱装置を、Fig.2に加熱内部を示す。試料は原料粉として Bi_2O_3 、 SrO 、 CaO 、 CuO を使用し、金属イオンモル比が4:3:3:4になるように秤量した。原料粉を粉碎混合後、30 MPaで一軸加圧成形し、ペレット状にした。作製したペレットを、30 mLのアルミナるつぼに石英ウール0.2 gを入れ、その中心にペレットと同じ組成比である混合粉末0.4 gを、るつぼ底部から15 mm上方に載せ、表面を平らにした。混合粉末の中央にペレットを置き、その上から混合粉末0.4 gを掛けて混合粉末でペレットを囲むようにした。更にペレットを入れたるつぼをサセプター中央に置き、内側にSiCでコーティングされた蓋を被せた。家庭用電子レンジは、マイクロ波の出力を2.45 GHzで700 Wに統一し、加熱温度の

Fig.1 View of the domestic microwave oven and a susceptor coated with SiC.

測定はシースしたKタイプ熱電対(OKAZAKI)を使用した。焼結は、785°Cまでマイクロ波照射し、その後、電子レンジスイッチON-OFFによって温度制御を行い、785°Cを10分間保温することで、超伝導試料の焼結を試み、焼結後は、サセプター内に入れたままレンジ内に放置し、室温まで冷却した。サセプターを用いてマイクロ波加熱したサンプルの表示温度はサンプルそのものの温度ではなく、サンプルと熱電対の放電を防ぐためにサンプルから5 mm上方の温度である。このため、固相法の場合とは見かけ上の温度差がある。

工業用マイクロ波焼結炉の加熱（高砂工業株式会社）は、電気炉による固相法とほぼ同じ温度プログラム865°Cで48時間焼結した。原料粉は、 Bi_2O_3 、 SrO 、 CaO 、 CuO を使用し、金属イオンモル比をBi: Sr: Ca: Cu=2: 2: 1: 2になるように秤量した。試料を粉碎混合後、30 MPaで一軸加圧成形し、マイクロ波バッチキルン（高砂工業株式会社）によって試料の焼結を行った。ジルコニア製の器の中央で金板上に試料を置き、内面をSiCでコーティングしたサセプターに入れ、2.45 GHzで700 Wのマイクロ波を照射した。一回の照射の後、試料を粉碎・混合してペレット化し、同じ温度条件で再度マイクロ波照射を行った⁴⁾。その際、放射温度計を用いて試料温度を測定した。

溶媒移動浮遊帯域(Traveling Solvent Floating Zone: TSFZ)法を用いた単結晶作製では、原料粉は Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO で、それらの純度は99%以上のものを使用した。上記の原料粉を金属イオンモル比がBi: Sr: Ca: Cu=2: 2: 1: 2になるような棒状焼結体をSeed rod（育成結晶棒）とFeed rod（原料棒）とし、ハロゲンランプ赤外線加熱単結晶育成装置(NEC製SC-M15HD)を使用し、結晶成長速度25 mm/hでプレメルトを行った後、1 mm/hで単結晶を育成した。なお育成は乾燥空気中で行った⁵⁾。

電気炉加熱を使用した固相法は、外部加熱を利用した方法なので、試料を十分に焼結するためには、長時間の加熱が必要である。この方法で作成した試料を、マイクロ波焼結との

Fig.2 Schematic view of the sample environment mixed powder (a), pellet of the mixed powder (b), quartz wool (c), sheathed thermocouple (d), a susceptor coated with SiC (e).

比較における基準とした。その際、原料粉、金属イオンモル比は単結晶と同じものを使用し、810°Cで20時間仮焼成した。仮焼成後の試料を粉碎後30 MPaで一軸加圧成形し、862°Cで46時間本焼成し、これを2回繰り返した。

各実験で得られた試料をアルミナ乳鉢で一時間粉碎した後、ガラス製のホルダーに加圧充填し、X線回折法(マックスエンス MXP3 粉末 X線回折装置、使用 X線: Cu K α)によって分析した。得られた値を既知物質の JCPDS (ASTM) 回折データと比較することにより結晶相の同定を行った。電気抵抗測定は、直流四端子法による電気抵抗測定を行ない、低温度域における各試料の超伝導性を評価する。表面形状の観察は、走査型電子顕微鏡(トプコン, ABT-60)および走査型電子顕微鏡(JEOL, JSM-5600)を用い、各実験で得られた試料の SEM 写真を撮ることで、加熱方法による表面構造の変化を観察した。

3 実験結果および考察

3.1 X線回折

Fig.3にサセプターを使用した電子レンジマイクロ波加熱で得た試料及び、各種加熱方法で得られた試料のXRDパターンを示す。TSFZ法で作製した単結晶試料は、JCPDSカードと比較した結果、不純物を含まないBi2212単相試料であることが判明した。試料は不純物を含まないことから、原料の各元素が十分に反応して過不足なく結合し、各回折線の半幅幅がかなり小さく、強度も強くなっていることから、結晶性が良好なものである。単結晶とそのほかの試料でピークにずれがあるのは単結晶と酸素量が違うためと考えられる。工業用マイクロ波焼結炉による加熱で得た試料は、電気炉加熱で得た試料と同じ回折面でピークが現れており、Bi2212相の単相試料であることが分かる。これにより、原料を、空气中で不安定な酸化物に変えて、固相法における仮焼成の工程を省略し

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the samples obtained by heating with the domestic microwave oven (a), by heating with the oven including the susceptor (b), by heating with an industrial microwave furnace (c), by heating with a conventional electrical furnace (d), and by TSFZ single crystal method (e).

ても良質な単相試料の合成が可能であることが判明した。電子レンジマイクロ波加熱で得た試料はBi2201相が主要相である試料が得られ、サセプターを用いた試料ではBi2212相が支配的な試料となった。これは、超伝導Bi2212相の生成時間が必要なことを表しており、マイクロ波による急激な加熱に対して、Bi2212相生成温度(850°C付近)での安定した加熱温度保持がサセプターを使用することによって可能になったためだと考えられる。

3.2 電気抵抗測定

Fig.4にサセプターを使用した電子レンジマイクロ波加熱で得た試料及び、各種加熱方法で得られた試料の電気抵抗率温度依存性及び、Table 1に超伝導開始温度($T_{c_{on}}$)ゼロ抵抗温度($T_{c_{off}}$)および主要な結晶相を示す。TSFZ法によって作製した単結晶はc-軸方向での測定をした。単結晶のc-軸方向では半導体的な挙動を示し、電気抵抗率は $T_{c_{on}}=102$ Kのとき最大1.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ となり、 $T_{c_{off}}=92$ Kのとき抵抗率はゼロとなった。工業マイクロ波焼結炉の加熱によって得られた試料は、電気炉加熱で得た試料に比べて、超伝導転移温度 T_c が超伝導開始温度 $T_{c_{on}}$ 、ゼロ抵抗 $T_{c_{off}}$ 共に上昇しており、超伝導特性の高い、良質な試料であることが分かる。これは、マイクロ波加熱の特徴である試料全体で同時且つ、均一に発熱することにより、結晶粒の部分的な溶融が、より試料内部まで進んだためと考えられる。

電子レンジマイクロ波のみ、及びサセプターを使用した電子レンジマイクロ波加熱で得た試料は、共に、85 Kで超伝導

Fig.4 Temperature dependence of the electrical resistivity for the samples obtained by □ (a), ▽ (b), ◇ (c), △ (d) and ○ (e) in the Fig. 3.

Table 1 Major phases vs heating methods.

Heating method	$T_{c_{on}}$ (K)	$T_{c_{off}}$ (K)	Major phase
(a)	85	—	Bi2201
(b)	85	79	Bi2212
(c)	87	83	Bi2212
(d)	82	75	Bi2212
(e)	102	92	Bi2212

Fig.5 SEM microstructures of the samples obtained by (a), (b), (c), (d) and (e) in the Fig. 3.

転移を開始している。マイクロ波のみの場合は、それ以下の温度に冷却してもゼロ抵抗が観測されなかったのに対し、サセプターを使用した加熱によって得られた試料は、79 Kでゼロ抵抗を示し、電気炉加熱で得た試料とほぼ同等の超伝導特性を有する試料となった。これは、マイクロ波のみの加熱で得た試料ではBi2201相($T_c=20$ K)が支配相であるのに対し、サセプターを使用した加熱で得られた試料ではBi2212相($T_c=90$ K)が主要な相であったことによる、試料内の結晶支配相の違いに起因したと考えられる。

3.3 SEM 像

Fig.5にサセプターを使用したマイクロ波加熱で得た試料及び、各種加熱方法で得られた試料のSEM像を示す。作成した単結晶試料は、しっかりと溶融しており、一枚の大きな結晶に成長している。電気炉加熱及び工業用マイクロ波焼結炉による加熱で得た試料は、結晶粒が隙間なく密集しており、長時間の加熱によって十分に焼結されたことが分かる。家庭用電子レンジを使用した加熱に関しては、マイクロ波のみの電子レンジ加熱、サセプターを使用した電子レンジ加熱どちらの試料においても結晶粒間に空隙が存在していた。作製した単結晶のかさ密度は 7.22 g/cm^3 であるのに対して、電子レンジ加熱前の試料と電子レンジ加熱を1回行った試料のかさ密度は、それぞれ 4.57 g/cm^3 と 2.60 g/cm^3 となり、単結晶を100%とすると加熱前は63.3%、加熱後は36.1%までかさ密度は低下し、加熱することによって空隙が大きくなった。しかし、1度加熱した試料を粉碎し、再び加熱を行ったもののかさ密度は 5.33 g/cm^3 となり73.8%と単結晶には及ばないものの、一度だけの加熱と比べると焼き固められた。加熱が1回の場合は家庭用電子レンジのマイクロ波加熱により、原料粉の酸化物に含まれた水分や水蒸気が急激に膨張したためであると考

えられ、2度加熱することで原料粉が安定し、粉碎することで未反応の原料粉が反応するためだと考える。工業用マイクロ波焼結炉の加熱で得た試料及びサセプターを使用した電子レンジ加熱で得た試料は共に、結晶粒の縁が丸くなって、試料の部分溶融が起こっていることを示している。結晶粒の部分的な溶融は結晶子の配向を促し、超伝導転移温度を上昇させる効果がある⁹⁾。工業用マイクロ波とサセプターを用いた焼結で超伝導転移温度が上昇したのはこのためであり、試料内部まで十分加熱されたと言える。

4 結 論

原料粉を全て酸化物に変えることにより、固相法における仮焼成(810°C, 20hで脱炭酸)工程の省略が可能となり、サセプターを使用して焼結すると、1回のマイクロ波照射でBi2212相の支配的な超伝導体を作製できた。また、サセプターによる外部加熱とマイクロ波加熱を同時に用いた試料の焼結により、電気炉加熱とほぼ同等の超伝導体を作製できた。電子レンジのマイクロ波加熱で得た試料は、試料内部の空隙が大きく非常に脆い試料となるが、一度加熱した試料を粉碎し再び加熱することにより未反応の原料粉の反応を促し、焼き固められ強固な試料が作製できた。以上から、家庭用電子レンジによるBi系銅酸化物超伝導体の合成において、CuOの直接発熱にサセプターによる外部加熱プロセスを加えることで、試料の部分的な溶融を可能とし、より少ない工程で高い超伝導特性を持つ試料の合成ができる。しかし、同時に、結晶内の原料粉の未反応物や、焼結体としての脆さがあるため、より良質な超伝導試料合成には、工業用マイクロ波照射炉で試みた中間粉碎混合や長時間焼成で作製することが必要であることが今回の実験から見出された。

文 献

- 1) Sangyo-Sozo-Kenkyujo: "Syoho-karamanabu-Microwave-ohyo-gijyutsu", Kogyo-chosakai, (2004)12, 73.
- 2) D.R.Baghurs, A.M.Chippindale and D.M.P.Mingos: "Microwave Syntheses for Superconducting Ceramics", Nature, **332**(1988)311.
- 3) M.Kato, K.Sakakibara and Y.Koike: "Rapid Preparation of High- T_c Superconductors of the Bi-2212 Phase Using a Domestic Microwave Oven", Jpn. J. Appl. Phys., **38**(1999) 5867-5868.
- 4) Y.Nishimura, M.Yasuoka, T.Nagaoka and K.Watari: "High Efficiency Sintering of Ceramics Using a Domestic Microwave Oven", J. Ceram. Soc. Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, **112**(5)(2004)s126-s129.
- 5) K.Ohashi, T.Horiuchi, S.Nasu and E.Sugimata: "Synthesis and properties of HgI_2 intercalation of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ superconductor", Journal of Physics and Chemistry of Solids, **65**(2004)603-607.
- 6) S.K.Agarwal, V.P.S.Awana, V.N.Moorthy, P.Maruthikumar, B.V.Kumaraswamy, C.V.Narasimha Rao and A.V.Narlikar: "Superconductivity Above 90K in Low T_c Phase $Bi_2Ca_1Sr_2Cu_2O_x$ ", Physica C, **160**(1989)278-280.