研 究

レーザ照射による超電導体の接合

堀田 勝喜^{☆1}, 宮沢 肇^{☆1}, 小川 義光^{☆2}, 村川 正夫^{☆1}, 廣瀬 治男^{☆1}^{☆1} 日本工業大学, 〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1. ^{☆2} 同和鉱業(株), 〒192 八王子市戸吹町277-1.

Connecting Superconductors by Laser Irradiation

Katsuyoshi Hotta^{☆1}, Hajime Miyazawa^{☆1}, Yoshimitsu Ogawa^{☆2}
Masao Murakawa^{☆1} and Haruo Hirose^{☆1}^{☆1} Nippon Institute of Technology, 4-1 Gakuendai Miyashiro-machi Minamisaitama-gun, Saitama 345.^{☆2} Dowa Mining Co., Ltd., 277-1 Tobuki-cho, Hachioji 192.

Received February 15, 1995

A study on connecting of superconductors through laser treatment was conducted. Two kinds of Bi systems i.e., 2223 phase(sintered bulk) and 2212 phase(thin film prepared on MgO substrate) were used as the substances to be connected. Powders of the system which were pasted with two kinds of solvents, 2-butoxyethyl acetate and mixture of ethyl cellulose and terpeneol, were used as the medium materials. Two pieces of respective specimen filled with the medium between them were installed on a jig system and settled on an X-Y table to be exposed to laser beam irradiation. A 160~350 W output CO₂ laser beam accompanied by oxygen gas blow was irradiated, along the contact line of the substance, onto the medium at a speed 10 mm/min. Before laser treatment, the electric resistance of all specimen revealed almost constant value of about 600 Ω at temperature range concerned. After laser treatment, for the specimen which used the medium powder pasted with mixture of ethyl cellulose and terpeneol, T_c(end) of 67.6 K and 47.0 K was obtained for 2223 phase and 2212 phase respectively, which leads to the connection of superconductors.

key words

superconductor, Bi system, connection, medium material, solvent

1 緒言

著者らは、これまでに大面積超電導厚膜の作製法として溶剤法により製膜し、超電導化の方法として大気中で大面積を処理できるレーザを使用する方法を試み、同方法が溶剤膜の超電導化に有効な手段となることを示し¹⁾、Bi系バルク材表面に

レーザ照射をしたとき、超電導特性はX線回折において、レーザ照射前に比べ高T_c相の強度が上昇することも示した²⁾。また、Bi系超電導バルク材を2つ組合せ、接合部に同系の媒体を入れ、レーザを照射することが、バルク間の形成に有効な手段となる可能性を示した³⁾。本報告では、レーザ

照射による超電導体の接合について検討した。

2 実験方法

バルク試料の作製は、 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO (純度99.9%以上)の粉末を組成式 $\text{Bi}_{0.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.90}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_{3.05}\text{O}_y$ (2223組成)となるように秤量し、大気中で3時間混合した。この粉末を大気中で800℃12時間仮焼成した。その後、粉碎し325メッシュのふるいを通し、大気中で850℃50時間本焼成した。得られた粉末を325メッシュのふるいを通して粉砕し、12X70X2.5mmの角柱状に圧力294MPaで成形し、大気中において850℃50時間焼成した。このバルク材は $T_{c(\text{end})}=98.5\text{K}$ を示した。一方、組成式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ (2212組成)については先の2223組成と同様に作製し、本焼成粉末を MgO 基板上にスクリーン印刷し、885℃で5分間部分熔融し0.1℃/minで850℃まで冷却し、その後炉冷した。得られたものは30~50 μm の膜厚で $T_{c(\text{end})}=87\text{K}$ であった。これら超電導体を4.0X4.5X2.0mmの大きさにカットし、2ピースを用いて接合のための試料とした。またこれとは別に接合しやすくするための媒体として、本焼成した同系の超電導体粉末にエチレングリコール-n-ブチルエーテルアセテート (2-ブトキシエーテルアセテート) やエチルセルロースとテルピネオールの混合液等を混ぜ合わせペースト状にし、接合面に塗布した。このとき接合面に対し垂直方向から軽くプレスしながら、熱伝導性の良い真鍮を台座にした治具に納めた。レーザーは、図1に示すように CO_2 レーザーを使用し、酸素ガスを98kPaの圧力で吹き付けながら、出力160~350W、デフォーカス120mm一定として照射し、接合面に沿って10mm/minで5往復

した。評価は直流四端子法による温度-電気抵抗特性、SEM観察で行った。

3 実験結果並びに検討

図2にBi系2223組成の超電導バルク材を2つ組み合わせたとき、接合部におけるレーザー照射前と各種出力でレーザー処理したときの四端子法による温度-電気抵抗特性曲線を示す。レーザー照射前の試料においては、いずれの試料についても抵抗値は約600 Ω で電氣的につながっているが、温度を下げて抵抗値は変化せず温度依存性は見られなかった。エチルセルロースとテルピネオールの混合液を混ぜたペーストを接合面に塗布した2223組成の試料に、出力170Wでレーザー照射した後の接合部の特性は、300Kのときの電気抵抗は2.53 Ω と非常に小さくなり、温度を下げていくと110Kおよび80K付近で高 T_c 相および低 T_c 相の $T_{c(\text{onset})}$ が見られたが、47Kでも0.5 Ω を示し $T_{c(\text{end})}$ には至っていない。レーザー出力を200Wと大きくすると、300K

Fig.2 Temperature vs electric resistance for samples with phase 2223 before and after laser irradiation.

Fig.1 Schematics of experimental apparatus and setup of specimen.

の電気抵抗は $164\text{m}\Omega$ とさらに小さな値を示し、高 T_c 相と低 T_c 相の $T_{c(\text{onset})}$ が観察され 67.6K で $T_{c(\text{end})}$ を示した。230Wの出力でレーザ照射した結果では、レーザ照射により接合部が熔融し 300K での電気抵抗は 2450Ω と非常に大きくなり超電導特性は示さなかった。これらの傾向は、接合部に2-ブトキシエーテルアセテートのペーストを用いた場合でも同様の特性を示した。以上の結果から、レーザ出力は接合部の表面が熔融する直前の出力が最適であることがわかった。

図3に2212組成のバルク試料を用いて2つ組み合わせ、接合部にレーザ照射をする前と、表面が熔融する直前の出力350Wでレーザ照射したときの温度-電気抵抗特性を示す。レーザ照射前は2223組成のときと同様に約 600Ω の特性を示した。レーザ照射することにより 300K の電気抵抗は 2.55Ω を示し、 $T_{c(\text{onset})}$ をすぎると急激に低下し、そのご尾を引き 47.0K で $T_{c(\text{end})}$ を示した。

図4はレーザ照射した後に $T_{c(\text{end})}$ を示した2223組成の試料の接合部をカットし、エッチングせずそのままの状態を観察したSEM像を示す。レー

Fig. 3 Temperature vs electric resistance for samples with phase 2212 before and after 350W laser irradiation.

Fig.4 SEM images of the cross sections of the connecting part for the sample cut off see (a) using diamond cutter after laser irradiation (no etching).

ザ照射した表面の近くはバルクとペースト部がわからないほど非常に良く接合している。しかし、中程になると粒子状のものも観測され、底部に近いと熱がこもり接合は良くなるもののクラックが見られた。底部の白い部分は、試料を埋め込んだ樹脂か治具の真鍮と思われる。

4 結論

1. Bi形超電導バルク材を2つ組合せ、接合部に同系の媒体をいれ、レーザ照射する事により超電導接合接合することが出来た。
2. バルク間の $T_{c(end)}$ は2223組成で67.6K, 2212組成で47.0Kであった。

3. $T_{c(end)}$ の低下は、接合部の焼結の程度によるものと思われる。

文献

- 1) 宮沢, 堀田, 廣瀬, 村川: 粉体および粉末冶金, 39(1992)PP. 748-751.
- 2) 堀田, 宮沢, 村川, 廣瀬, 船戸: 粉体および粉末冶金, 41(1994)PP. 412-415.
- 3) 宮沢, 堀田, 船戸, 村川, 廣瀬: 粉体および粉末冶金, 41(1994)PP. 1516-1519.
K. Hotta, H. Miyazawa, K. Funato, M. Murakawa and H. Hirose: Physica C 235-240 (1994)PP. 3429-3430.