Preparation of rare earth (Gd, Sm, Nd)-123 high T_c superconductors through the diffusion process

拡散法による希土類 (Gd, Sm, Nd)-123 系高温超電導体の作製

Noriyoshi TAKAOKA, Nobuaki KOHCHI, Akihiro KIKUCHI and Kyoji TACHIKAWA

Faculty of Engineering, Tokai University

Hiratsuka, Kanagawa 259-12, Japan

Tel: +81-463-58-1211 (EXT. 5312), FAX: +81-463-50-2096

(Accepted for publication 6 November 1997)

The diffusion reaction between 211 oxide substrate (e. g., 211 is the atomic ratio of RE:Ba:Cu; RE : Gd, Sm, Nd) and 035 oxide coating layer has been studied. Thick and uniform high- T_c superconducting 123 layer is synthesized for all RE systems. Moreover, in Sm and Nd systems the 224 layer is formed between the substrate and the 123 layer. The thickness of the 224 layer depends on the O_2 partial pressure when reacted in the mixed gas of O_2 and Ar. The formation of the 224 layer is suppressed by controlling the reaction temperature and the atmosphere. The Gd-123 layer formed by the diffusion reaction is composed of relatively large columnar and random grains. The transition temperature (T_c) of RE-123 phases depends on the O_2 partial pressure of O_2 /Ar mixed gas atmosphere. T_c of the specimen reacted in open air is appreciably improved by the post annealing in O_2 . The highest offset T_c obtained in the present study for Gd, Sm and Nd systems are 94.0 K, 92.3 K and 91.4 K, respectively, which are higher than that of the Y-123 phase.

Keywords: Diffusion reaction, Critical temperature, RE-123 phase, RE-224 phase, O_2 partial pressure

I. INTRODUCTION

高融点成分と低融点成分との拡散反応によって新しく希土類系高温超電導体を合成した。この拡散法では今までに Y-123 ($YBa_2Cu_3O_x$),¹ Bi-2212 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$),² Tl-1223 ($TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$)³ などの高温超電導体の作製が報告されている。中でも Y 系では 211 (Y:Ba:Cu の原子比) 基盤と Y-035 の被覆層を拡散反応させて厚さ約 100 μ m 程度の超電導層が得られており、すでに磁気シールド管などにも応用されている。この拡散法を用いて希土類 (Gd, Sm, Nd) 系高温超電導体を作製し、その組織と超電導特性について研究を行った。

II. EXPERIMENTAL

RE_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 粉末を RE:Ba:Cu の比で 2:1:1 となるように秤量・混練後、950 $^{\circ}$ C で 18h の仮焼を行った。再び混練した粉末を短冊状にプレス成形し 950 $^{\circ}$ C で 12h の焼結を行い高融点基盤とした。また同様に、RE:Ba:Cu の比で 0:3:5 となるように秤量・混練後、850 $^{\circ}$ C で 18h の仮焼を行い、再び混練

して低融点成分である RE-035 粉末を作製した。

この高融点基盤の表面にエタノールでスラリー状にした低融点成分を被覆し、充分乾燥させた後に大気中及び異なる酸素雰囲気中で 900~1000 $^{\circ}$ C の拡散処理を行った。また、一部の試料については、酸素中で 600 $^{\circ}$ C で 12h の焼鈍処理を行った。

作製した試料は、断面を金属顕微鏡、EPMA (Electron Probe Microanalyzer) 及び SEM (Scanning Electron Microscope) による組織観察を行った。また、直流四端子法によって超電導特性の測定を行った。

III. RESULTS

図 1 に大気中、950 $^{\circ}$ C で 10h の拡散処理を行った Gd 系試料破断面の SEM 写真を示す。形成された拡散層は厚さ約 150 μ m でブロック状の結晶粒がほぼランダムに成長した組織を示している。この拡散層は XRD 及び EPMA 分析の結果、均質な Gd-123 相であることが同定された。

同様な拡散処理を 20% O_2 /Ar 雰囲気中で行った Nd

FIG. 1. SEM structure on the fractured surface of the cross-section of the Gd-based diffusion composite reacted at 950 °C for 10 h in open air.

系試料断面の EPMA 写真を図 2 に示す。Gd 系とは異なり、拡散層は 2 層に分かれており、EPMA 線分析の結果、試料表面側には Nd-123 相、基盤側には Nd:Ba:Cu の比で 1:1:2 の Nd-224 相が形成されている。この Nd-224 相は Nd と Ba とが置換した相であると考えられ、Sm 系試料においても同様の結果を示しているが、イオン半径が Ba により近い Nd 系試料の方が RE-224 相の割合が大きく生成する。この RE-224 相の生成は、より低い温度での拡散処理によって抑制することができる。

拡散処理雰囲気中の酸素分圧と、拡散層の厚さ及び RE-224 相の割合 (f) の関係を図 3 に示す。拡散層の厚さは酸素分圧に依存しており、Gd, Sm 系試料においては 20%O₂/Ar で以上の高酸素分圧で拡散層が厚くなっているのに対して、Nd 系では高酸素分圧ほど薄く形成されている。また、RE-224 相の

FIG. 2. EPMA mapping of cross-section of the Nd-based diffusion composite reacted at 950°C for 10h in 20%O₂/Ar.

FIG. 3. Thickness of the diffusion layer and the fraction of 224 layer versus O₂ partial pressure in O₂/Ar mixed atmosphere for: (a) Gd-based diffusion composite, (b) Sm-based diffusion composite, and (c) Nd-based diffusion composite; all composites were reacted at 950°C for 10h.

割合は、Sm 系においては 100%O₂ では生成されないのに対して、Nd 系では 20%O₂/Ar で最も厚く、100%O₂ においても 224 相が形成される。このように、拡散法によると厚く均質な RE-123 相を形成することができ、また、Nd, Sm 系の RE-224 相は、希土類元素の種類によって条件は異なるが、熱処理温度と酸素分圧を制御する事によって生成が抑制できる。

本研究で得られた Gd, Sm, Nd 系試料の最高の offset T_c はそれぞれ 94.0K, 92.3K, 91.7K であり、いずれも拡散法で作製した Y-123 試料の offset T_c の約 90K より高かった。また、大気中で生成後 600°C で酸素中焼鈍を行うと T_c が明瞭に向上した。

REFERENCES

1. K. Tachikawa, N. Sadakata, M. Sugimoto and O. Kohno, Jpn. J. Appl. Physics, 27 : L1501(1988).
2. K. Tachikawa, T. Watanabe, T. Inoue and K. Shirasu, Jpn. J. Appl. Physics, 30 : 639(1991).
3. A. Kikuchi, T. Nakamura and K. Tachikawa, J. Japan. Inst. Materials Vol 60, No7(1996) 668.

'97 SAS Intelligent Symposium