

## 16aC9

NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 結晶成長のその場観察Direct observation of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> crystallization

静岡大学電子工学研究所 新村光世、D.K.Aswal、小山忠信、早川泰弘、熊川征司

Res. Inst. Elec., Shizuoka Univ. M. Shinmura, D.K. Aswal, T. Koyama, Y. Hayakawa and M. Kumagawa

The pseudo-binary phase diagram between NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> and Ba<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>O<sub>13</sub>, and the crystallization of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> in air have been observed in-situ using high temperature optical microscopy. For Ba<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>O<sub>13</sub> composition range of 0-60mol%, the crystallization of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> via the peritectic reaction (Nd<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>+L→NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>) has been directly observed. On the other hand, for higher flux composition the growth mechanism of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> changed from polyhedral via stacked to dendritic crystals with increasing cooling rate.

【はじめに】本研究では高温顕微鏡を用いて以下の2つの実験を行った。まず、試料の溶解する様子をその場観察することによりNdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>(Nd123)-Ba<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>O<sub>13</sub>擬似二元相図を作成し確認した。次に、この擬似二元相図を元に徐冷成長を行い、「Nd422+液相→Nd123+液相」過程と「液相→Nd123+液相」過程でのNd123の結晶成長過程を比較した。

【実験方法】実験用試料は、あらかじめ焼成したNd123粉末とBa<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>O<sub>13</sub>粉末を5~10mol%刻みに混合し準備した。この試料は約3mm角のMgO薄片に乗せた状態でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩堝内に配置し、以下の過程で実験を行った。(1)Nd123-Ba<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>O<sub>13</sub>擬似二元相図の作成：1200℃まで10℃/minで昇温し20分間保持した後、室温まで急冷した。(2)Nd123の核形成及び結晶成長：1130℃まで50℃/minで昇温し20分間保持した後、室温まで1,5,10℃/minで徐冷した。

【結果】(1)Nd123-Ba<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>O<sub>13</sub>擬似二元相図の作成：図1にその場観察により作成したNd123-Ba<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>O<sub>13</sub>擬似二元相図を示す。その場観察により作成したこの相図は、Kuroda等<sup>1)</sup>が報告した擬似二元相図とほぼ一致した結果が得られた。(2)Nd123の核形成及び結晶成長：60mol%を境に二つの異なる過程における結晶成長の様子をその場観察した。まず「液相→Nd123+液相」過程では徐冷速度が速くなるにつれ、結晶は板状→層状→デンドライト状と変わった。対照的に「Nd422+液相→Nd123+液相」過程では、成長機構は徐冷速度に依存せず、成長速度が遅いために板状のNd123結晶が成長した。この過程でのNd422の消滅とNd123の形成の様子を図2に示す。まず、Nd422が溶液と反応することで表面層にNd123が形成され、その後Nd123の領域が増加すると共にNd422が減少していった。そして、ある時Nd123がNd422の表面からはがれ落ちて溶液中に溶解し、溶液中にはNd422のみが観察できた。その後またNd422の表面にNd123が形成され、はがれ落ちるという過程を何度か繰り返した後、Nd422は消滅し、また溶液中のNd123が過飽和に足した時、Nd123が成長し始めた。

1)K.Kuroda et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 36(1997)6730

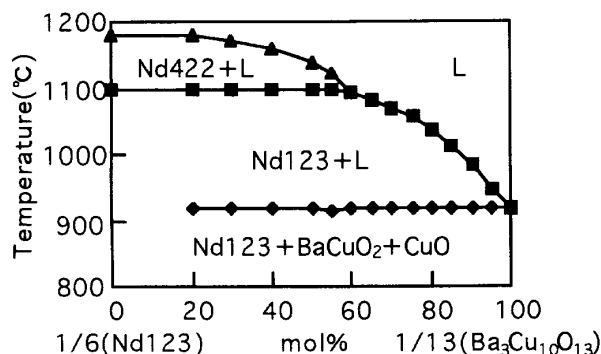


図1 NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>-Ba<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>O<sub>13</sub>擬似二元相図

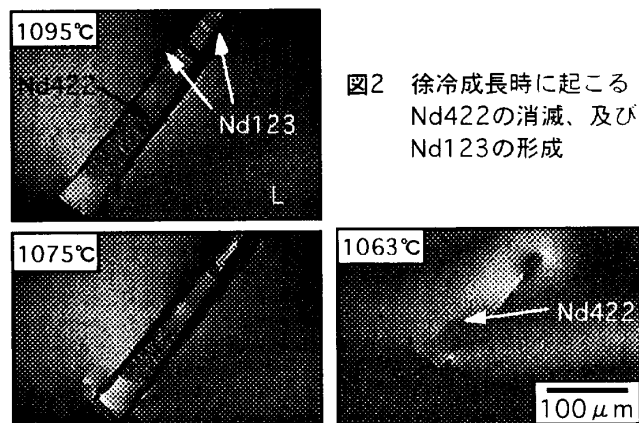


図2 徐冷成長時に起こるNd422の消滅、及びNd123の形成