

Pr 置換した YBCO 系超伝導バルクの作製と超伝導特性  
平成 16 年度入学 21204052 藤代研究室 山口 大吾

1. 序論

RE-Ba-Cu-O (RE=Y,ランタノイド) 酸化物高温超伝導バルクは大きな磁場を捕捉できるため、超伝導モーターやフライホイールエネルギー貯蔵装置や強力磁石等への応用に期待されている。超伝導バルクの性能を向上させるには臨界電流密度  $J_c$  を上げることが必要で、RE サイトや  $\text{CuO}_2$  平面などに意図的に他の元素を置換しそれをピン止めセンターとして使う研究が行われてきた。本研究では、第一に Y-Ba-Cu-O 酸化物超伝導バルクの結晶成長の条件を見つけること、第二に、ピン止めセンターとして REBCO 酸化物の中で超伝導にならない Pr イオンを Y サイトへ微量に置換したバルクを作製し、超伝導特性の向上を目指し検討した。

2. 実験方法

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y123) と  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) 粉末は市販の原料粉  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  粉末から作製した。Y123 は Y:Ba:Cu がモル比で 1:2:3 の割合になるように原料粉を秤量し、自動乳鉢で 2 時間ほど混合し焼結した。作製条件は種々の条件を検討した結果、 $900^\circ\text{C}$  で 24 時間空気中で仮焼きし、砕粉後同じ条件で再度仮焼き、 $940^\circ\text{C}$  で 48 時間本焼きを行って作製することが最適だとわかった。この作製条件で Y サイトに Pr を置換した  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  焼結体も作製し、電気抵抗率を測定した。Y211 粉は Y:Ba:Cu=2:1:1 の割合で秤量後、 $900^\circ\text{C}$  24 h で仮焼きをし、 $940^\circ\text{C}$  48 h で本焼きを行って作製した。粉末を Y123:Y211=1:0.3 のモル比で混合し、Y211 粒子を微細拡散させる目的で 0.5wt% の  $\text{CeO}_2$  を添加した。超伝導バルクは一軸圧縮装置を使って直径 20 mm、厚さ 10 mm のペレット状に圧縮し Cold-seeding 法により c 軸に沿って Y123 を成長させるために、Nd123 種結晶(ab 面)をバルク表面に置き、熔融法の 1 つである MMTG (Modified-Melt-Textured-Growth) 法を用い、図 1 に示す温度パターンで結晶成長を行った。まず、最高温度( $T_{\text{max}}=1010\sim 1030^\circ\text{C}$ )で 2 時間保持し半熔融状態に保ち、その後 211 相の粗大化を抑制するため融点より  $10^\circ\text{C}$  高い温度まで  $75^\circ\text{C}/\text{h}$  で急冷する。その後  $986^\circ\text{C}$  まで  $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$  で徐冷することによってバルクを作製した。結晶成長した試料は  $400^\circ\text{C}$  で 168 時間、酸素雰囲気中で熱処理を行い、超伝導化した。

3. 実験結果

図 2 に  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  焼結体の電気抵抗率の温度依存性を示す。Pr の添加量 (X) が増えるほど超伝導転移温度が低くなっていくのがわかる。図 3 に Pr

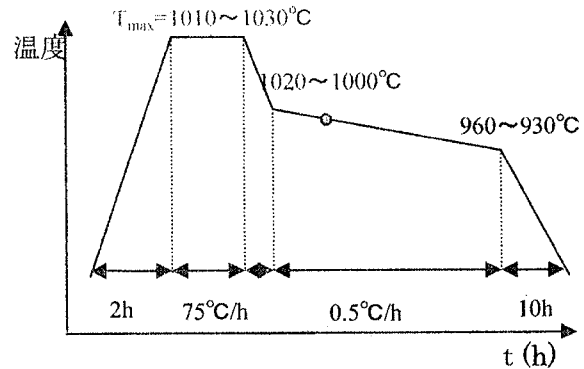


図 1 MMTG 法による成長温度

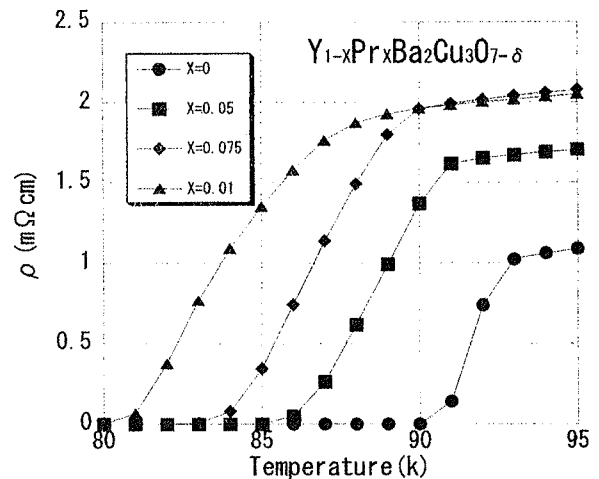


図 2 焼結体の電気抵抗率の温度依存

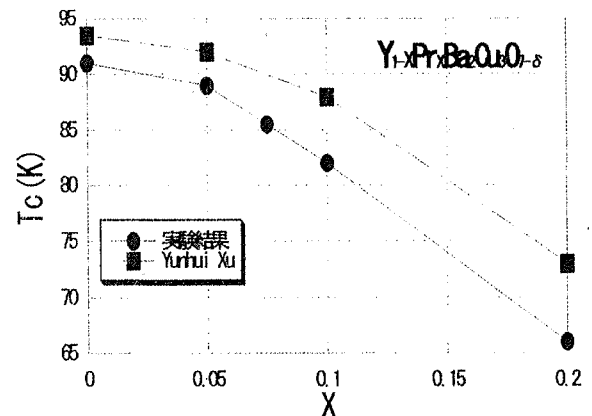


図 3 転移温度の置換量依存性

置換量(X)による転移温度の推移を示す。置換量が  $0 \leq X < 0.05$  の転移温度の変化率は  $0.05 \leq X \leq 0.1$  までの変化率より低くなっている。これは Yunhui Xu らの研究結果とほぼ一致する。図4は結晶成長したバルクの写真を示す。Prを置換していない YBCO バルクを結晶成長させる温度パターンは  $T_{max}$  を  $1010^\circ\text{C}$ 、急冷後の温度を  $1005^\circ\text{C}$  が最適であることを確認した。同じ条件で Pr を  $X=0.05$  置換したバルクの結晶成長を行ったが、同じ温度パターンではまったく結晶成長が見られなかった。そこで  $T_{max}=1020$  に上昇させたところ、種結晶の周りにはきれいに結晶成長したが、外周までは成長が進まなかった。これは今までの結果から温度が低かったときによく見られる現象である。次に  $T_{max}=1025^\circ\text{C}$ 、及び  $T_{max}=1030^\circ\text{C}$  の温度パターンで結晶成長を行ったが、結果は  $T_{max}=1020^\circ\text{C}$  の結果と同様であり、 $X=0.05$  の端までの結晶成長は温度パターンの改良だけでは実現できないことがわかった。次に  $X=0.01$  と  $X=0.03$  の結晶成長を試みた。温度パターンは  $T_{max}=1020^\circ\text{C}$  で行った  $X=0.01$  のほうは端まできれいに結晶成長した。再現性を見るため同じ温度パターンでもう一度成長を行ったが、これも上手く成長させることができ再現性を確認できた。一方、 $X=0.03$  の方は  $X=0.05$  と同じように種結晶を中心に僅かに成長した。そこで  $X=0.05$  と同様に  $T_{max}=1030^\circ\text{C}$  で結晶成長させた。その結果、結晶成長の領域は増えたが端まで成長は進まなかった。図5に磁化と温度の関係を示す。これは結晶成長させたバルクの種結晶下  $1\text{mm}$  と  $3\text{mm}$  を  $2 \times 2 \times 1\text{mm}$  の大きさに切り取り測定したものである。超伝導への転移がわかり、焼結体と同じように Pr の置換量 X が増えるほど転移温度が低くなっていく。図6はバルクと焼結体の電気抵抗率の比較である。バルクの方が抵抗が低く、超伝導への転移もシャープであった。転移の始まる温度に違いは見られなかった。

#### 4. まとめ

YBCO バルクおよび Pr 置換 YBCO バルクの結晶成長条件の確立と、超伝導特性を調べてみた。YBCO 超伝導バルクは MMTG 法で  $T_{max}=1010^\circ\text{C}$  の温度パターンで結晶成長させることが出来た。Pr 置換した試料は  $X=0.01, 0.03, 0.05$  と置換量が多くなるほど結晶成長しにくく、 $T_{max}$  を高くしていく必要があることがわかった。バルク結晶は焼結体よりも転移がシャープであった。

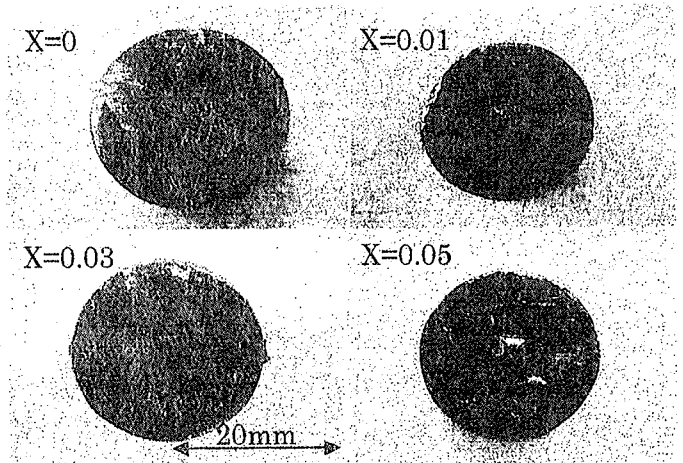


図4 結晶成長した YPrBCO バルクの表面写真

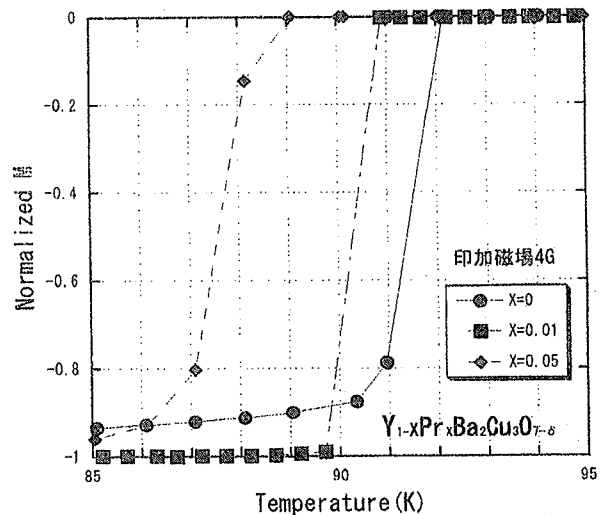


図5 Pr 置換した YBCO バルクの M-T 曲線

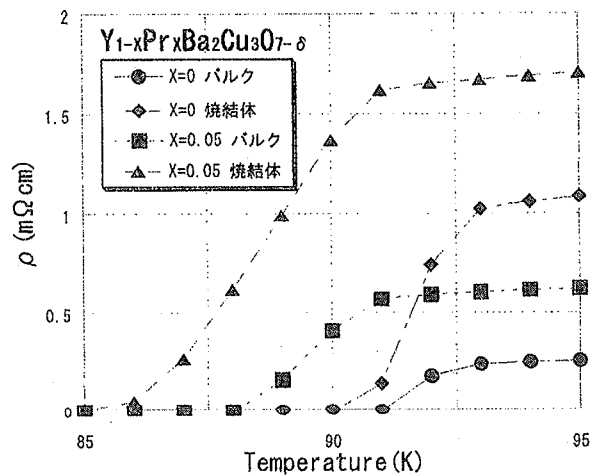


図6 バルクと焼結体の電気抵抗率の比較