

# YBCO 超伝導バルクにおける Y サイトの La, Pr 置換効果と超伝導特性

岩手大学大学院 工学研究科 材料物性工学専攻 博士前期課程 23207009 佐藤清知

## 1.はじめに

REBaCuO 超伝導バルク (RE=Y,Nd,Gd,など)の臨界電流密度  $J_c$  向上の手段の一つとして元素置換によるピン止め中心の導入がある。GdBCO において超伝導を担う相である  $\text{CuO}_2$  面の Cu を Zn で置換することで超伝導転移温度  $T_c$  は減少するが新たなピン止め点が形成されて  $J_c$  が向上することや、YBCO において Y サイトを Lu で微量に置換することでイオン半径の違いから局所的な格子歪みが起こり、それらの超伝導の弱い領域がピン止め点として働くことで  $J_c$  が向上することなどが報告されている。本研究では YBCO の Y サイトをイオン半径の大きい La 又は Pr で微量置換した場合の  $J_c(B)$  特性の向上について検討した。

## 2.実験方法

$(Y_{1-x}RE_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  (RE= La, Pr) [ $x=0, 0.005, 0.01$ ] 焼結体は  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  および、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (または  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) を秤量・混合し  $900^\circ\text{C}$  で 24h の仮焼、 $920^\circ\text{C}$  で 48h の本焼を行い作製した。 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) 焼結体は  $940^\circ\text{C}$ 、48h で焼成し作製した。 $(Y_{1-x}RE_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  と Y211 焼結体をモル比 10:3 で用意し、0.5wt% の  $\text{CeO}_2$  を加えた混合粉を直径 20mm 厚さ 10mm のペレット状に加圧・成形し前駆体とした。バルク試料は cold seeding による TSMG (Top Seeded Melt Growth) 法で大気中にて作製した。種結晶には Nd123 単結晶を使用した。Fig.1 にバルク作製の温度パターンを示す。1010°C まで昇温し 2h 保持した後、包晶温度付近まで  $80^\circ\text{C}/\text{h}$  で急冷し、そこから  $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$  で徐冷して結晶成長を行った。得られたバルクは不足酸素を補うために  $400^\circ\text{C}$  で 200h 酸素アニールした。磁化測定は SQUID 磁束計を用いて行った。測定試料は種下 1mm、3mm の位置から切り出し sample A, sample B とした。磁化の温度依存性から超伝導転移温度  $T_c$  を、77K, 50K での磁化の磁場依存性から拡張型 Bean モデルを用いて臨界電流密度  $J_c$  の磁場依存性を見積もった。Y211 の微細化による  $J_c$  の向上を検討するため焼成条件  $800^\circ\text{C}$ , 100h で作製したものでもバルクを作製し同様の評価を行い、更に粒径分布測定、SEM 観察を行った。

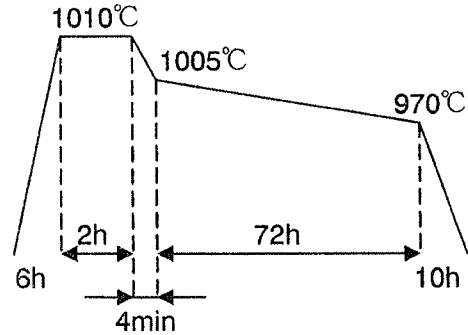


Fig.1.バルク作製の温度パターン

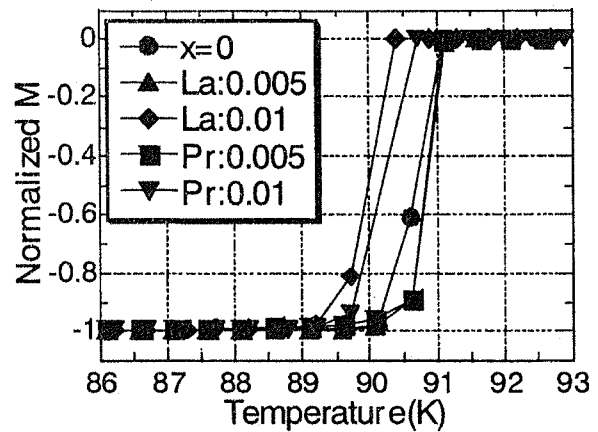


Fig.2.  $(Y_{1-x}RE_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  の M-T 曲線

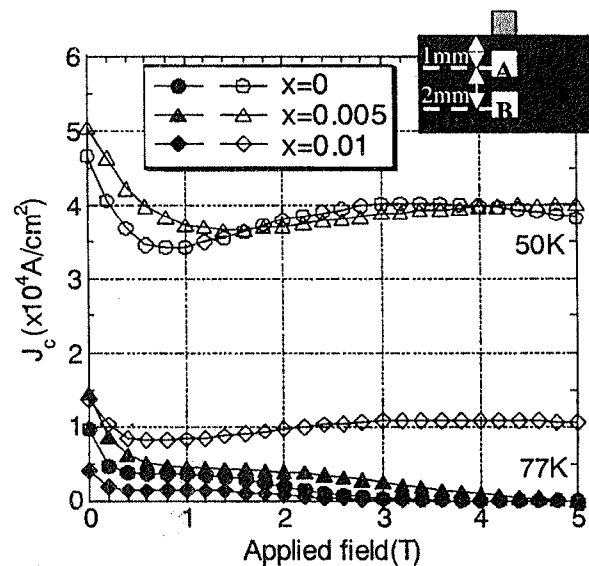


Fig.3.  $(Y_{1-x}La_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  における種下 3mm (sample B) 試料の  $J_c$ -B 曲線

### 3. 結果と考察

Fig.2に $(Y_{1-x}RE_x)BCO$ バルクの各置換量における磁化の温度依存性を示す。置換による超伝導転移温度 $T_c$ の減少は最大で約0.5K程度と大きな影響は見られなかった。Fig.3に $(Y_{1-x}La_x)BCO$ バルクの種下3mmにおける77K, 50Kでの $J_c$ の磁場依存性を示す。La0.5%置換試料で77K, 50Kにおいて低磁場での $J_c$ の向上と、第2ピークの高磁場側へのシフトが見られた。Fig.4に $(Y_{1-x}Pr_x)BCO$ バルクの種下3mmにおける77K, 50Kでの $J_c$ の磁場依存性を示す。Pr0.5%置換試料で低磁場での $J_c$ の向上が77K, 50Kで見られ、Pr1%置換試料で77Kにおいて高磁場側で若干の $J_c$ の向上が見られた。高磁場での $J_c(B)$ 特性の改善は、置換によって生成された $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 固溶体(RE = La, Pr)が磁場誘起型のピン止め点として働いたことが起源の可能性として挙げられる。 $J_c(B)$ 特性の向上は50Kよりも77Kでより顕著であったことから、La,Pr置換は比較的高温で有効である可能性がある。

Fig.5に焼成温度の異なる211を用いたYBCOのSEM写真を示す。粒径分布測定の結果から940°Cで焼成したY211の粒径は3~9.5 $\mu m$ 、800°C焼成は2.5~9 $\mu m$ 、800°C焼成した後ボールミルを行ったものは2~8.5 $\mu m$ であった。SEM写真においてY211のサイズの違いを確認することは困難であった。Fig.5に焼成温度の異なる211を用いたYBCOの種下1mm(sample A)試料の $J_c$ の磁場依存性を示す。Y211の粒径が小さくなったことにより $J_c$ は改善されたが、一般的なYBCOの $J_c$ (零磁場77Kで約40000A/cm<sup>2</sup>程度)までには至らなかった。本研究におけるYBCOの $J_c$ の低さの根本的な起源は他の要因によるものである。作製プロセスの改善が必要である可能性がある。粒径の小さいY211を用いて作製したLa,Prを置換した $(Y_{1-x}RE_x)BCO$ バルクの $J_c(B)$ 特性についても当日は報告する予定である。

#### 4. まとめ

本研究ではYBaCuOバルクのYサイトをLa,Prで微量置換することによって $J_c(B)$ 特性の向上が見られるかどうかの検討を行った。77KにおいてはLa0.5%置換で全体的に、Pr0.5%置換で低磁場側、Pr1%置換で高磁場側の $J_c$ が改善された。一方、同様の改善が50Kではあまり見られなかった。このことからLa,Pr置換は比較的高温で有効である。

本研究で作製しているYBCOバルクの $J_c$ が他の報告値と比較し低い。その要因がY211の粒径、分布にあると考え、微細分散させるためにY211の作製条件を変えて微細化を試みた。しかし $J_c$ の改善は確認されたものの、YBCOの一般的な $J_c$ (零磁場77Kで約40000A/cm<sup>2</sup>程度)には大きく及ばなかった。Y211の粒径は低 $J_c$ の起源ではなく、根本的な原因は他の要因によるものである。バルクの作製条件の改善が今後の課題となる。

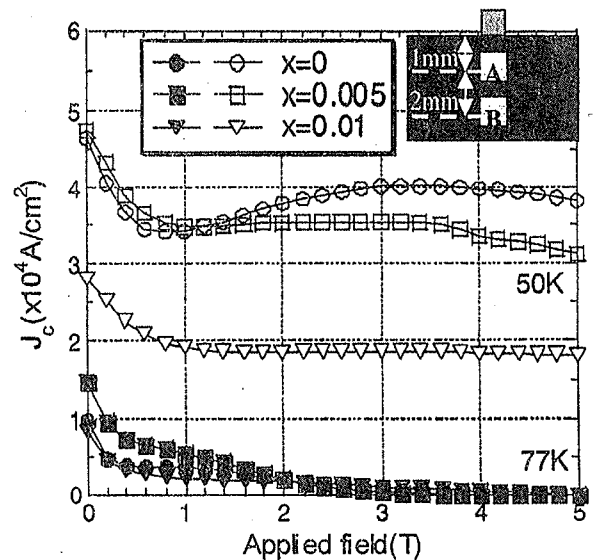


Fig.4.  $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-d}$ における種下3mm(sample B)試料の $J_c$ -B曲線

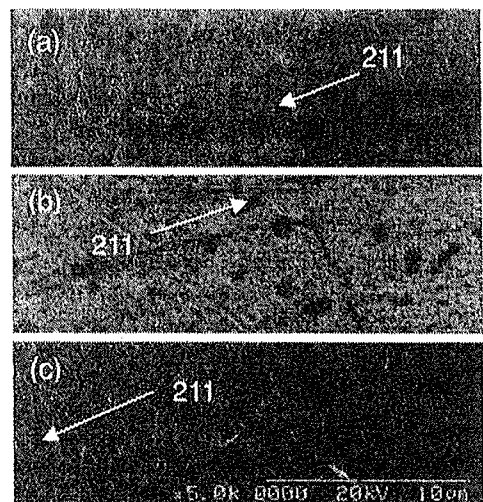


Fig.5. 焼成温度の異なるY211を用いたYBCOのSEM写真(a)940°C(b)800°C(c)800°C+mill

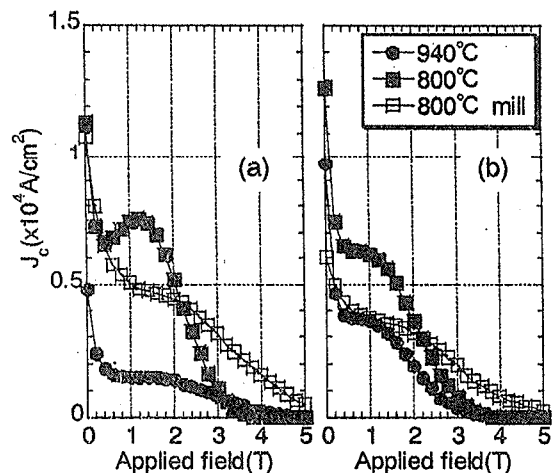


Fig.6. 焼成温度の異なる211を用いたYBCOの種下(a)1mm(sample A)、(b)3mm(sample B)の $J_c$ -B曲線