

Dy-Ba-Cu-O 系超電導バルクの作製と Dy サイトの元素置換効果

平成 21 年度入学 学籍番号 22209011 藤代研究室 菊池康晃

1. 序論

RE-Ba-Cu-O(RE=希土類元素)超電導バルク体は超電導相である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (RE123)と非超電導相である $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211)からなる複合材料である。RE-Ba-Cu-O バルクは熔融法で結晶成長させることで直径数十 mm の非常に大きい c 軸配向結晶を作製することが可能である。この RE-Ba-Cu-O バルクに磁束を高密度で捕捉させるとテスラ級の磁石となるが、バルク磁石の応用用途を広げるためにはより強力な磁石にすることが必要である。そのためには、磁束を捕捉する能力、すなわち磁束ピン止め特性の向上が重要となる。特性向上の手段の一つとして、元素置換によって結晶格子を歪ませることで構造欠陥を導入しそれをピン止め中心とする方法がある。これまでの研究で Cu サイトや RE サイトへの微量元素置換を行うことで、臨界電流密度 $J_c(B)$ 特性が向上することが報告されている[1][2]。本研究では、以前研究室で置換効果を確認した Y-Ba-Cu-O バルクに比べて熱伝導率が低く電流リードなどへの応用に適している Dy-Ba-Cu-O バルクに着目し、Dy サイトに La, Pr, Gd を最大 2%置換したバルクを作製し、 $J_c(B)$ 特性と置換量の関係を検討した。

2. 実験方法

$(\text{Dy}_{1-x}\text{RE}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (RE=La, Pr, および Gd) [$x=0\sim 0.020$] 焼結体は Dy_2O_3 , BaCO_3 , CuO および La_2O_3 (又は Pr_6O_{11} , Gd_2O_3)を秤量・混合し 900°C で 24 h の仮焼、 940°C で 24 h の本焼を行い作製した。 $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ 焼結体は 800°C で 24 h の仮焼を 6 回行った後、 820°C で本焼きを行い作製した。 $(\text{Dy}_{1-x}\text{RE}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ と $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ をモル比 10:3 で秤量し、これに 0.5 wt% の CeO_2 、10 wt% の Ag_2O を加えた混合粉を直径 20 mm、厚さ 10 mm のペレット状に加圧・成形し前駆体とした。バルク試料は種結晶に劈開した NdBCO バルクを使用した。 c 軸に沿って結晶成長させるため、ペレット表面に劈開 Nd123 バルクの ab 面がバルク上面に接するように置いた。その後、皿との反応を避けるためペレットを ZrO_2 棒の上に設置し、熔融法の 1 つである TSMG (Top Seeded Melt Growth)法を用い結晶成長を行った。得られたバルクを 400°C で 2 週間酸素アニールした。磁束ピン止め特性評価として、捕捉磁場分布と磁化測定を行った。前者は、2T の磁場中冷却により着磁させ、バルク全体の磁場分布を Hall 素子を用いて測定した。後者は、SQUID 磁束計を用いて行った。測定試料は種下 1、3 mm の位置から切り出した。77 K、50 K 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。さらに、不可逆温度(T_{irr})は 80 ~ 100 K の磁場中電気抵抗を行い、 ρ の温度依存性のグラフを log 表示にしたときに 0 ~ 5 T においてノイズレベルが一番高い場所に外挿線を引き、それぞれのラインと重なる温度と定義した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各置換 (RE=La, Pr, Gd)における総磁束量 (捕捉磁場の正の値の積分値)の置換量依存性 ($x = 0.000 \sim 0.020$)を示す。それぞれの置換で、同じような振る舞いをしており、La 置換試料は置換量 0.001、Pr、Gd 置換試料は置換量 0.003 で最大捕捉磁場、総磁束量の最大値を示した。また、置換量 0.010 以上では、多少のアップダウンはあるがほぼ横ばいの結果となり、最大値を示した置換量以上の値は観測されずに、ほぼ同じか低下が観測さ

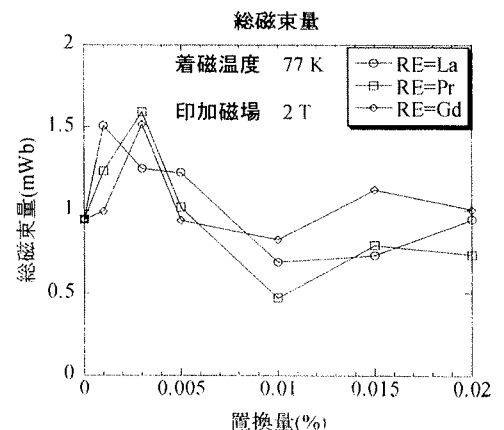


Fig. 1 総磁束量の置換量依存性

れた。これは、置換量を増やしたことにより有効なピン止め点が増えた可能性はあるが、過剰置換によって T_c の低下が起こり、捕捉特性が下がったのではないかとと思われる。

Fig. 2 に La を置換した超電導バルク体試料の種下 1mm から切り出した $T_{c, mid}$

(転移曲線の接線の間中点) と J_c の置換量依存性を示す。 T_c mid は $x = 0.001, 0.010, 0.020$ 置換では T_c の減少はわずかだったが、その他の置換量で転移はシャープなもの、 T_c の減少が著しく見られた。 J_c は $x = 0.010$ 置換では T_c mid を見てみると無置換のものに比べて T_c mid が減少しているにも関わらず、 J_c の向上が見られた。これは、置換によって生成された $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ 固溶体が狙い通り有効なピンニングセンターとして働いたことが起源の可能性として挙げられる。一方、 $x = 0.020$ 置換試料は無置換試料と比べて T_c の低下が少ない割に J_c は低下した。これより、 $x = 0.020$ 置換は過剰置換であると思われる。

Fig. 3 に各置換における不可逆温度 (T_{irr}) の磁場依存性について示す。 $(Dy_{1-x}RE_x)BCO$ ($RE = La, Gd$) について、 $x = 0.001$ 置換において T_{irr} ラインが $x = 0.000$ 置換のラインに比べて高温側にシフトしている。このとき $x = 0.001$ 置換では $x = 0.000$ 置換に比べて大きく T_c が低下していないため、 T_{irr} ラインが高温側にシフトしたのは $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ [$RE = La, Gd$] 固溶体が有効なピンニングセンターとなっているのではないかとと思われる。 $(Dy_{1-x}Pr_x)BCO$ の結果は全ての置換量において $x = 0.000$ の T_{irr} ラインより低温側にシフトしており、有効な置換量を見出すことは出来なかった。

4.まとめ

本研究では、 $Dy-Ba-Cu-O$ 超電導バルク体を作製し、磁束ピン止め特性の向上を目指し、 $Dy-Ba-Cu-O$ の Dy サイトに La, Pr, Gd を置換することでバルクの性能が向上するか検討した。本研究において J_c, T_{irr} については、 La, Gd 置換によって特性の向上は確認されたが、全体的に T_c の低下が著しかった。今後は T_c の低下を抑えてその上で、 La, Gd 置換効果を確認することで、今研究の信頼性を証明することが課題となる。

参考文献

- [1] Y. X. Zhou *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) S556 [2] Y. Ishii *et al.*, Physica C **460-462** (2007) 1345

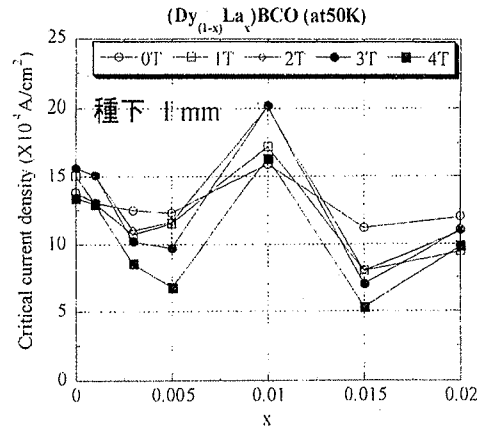
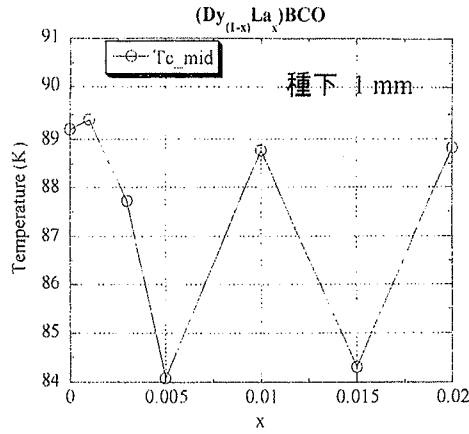


Fig. 2 La置換における $T_{c, mid}$ と J_c の置換量依存

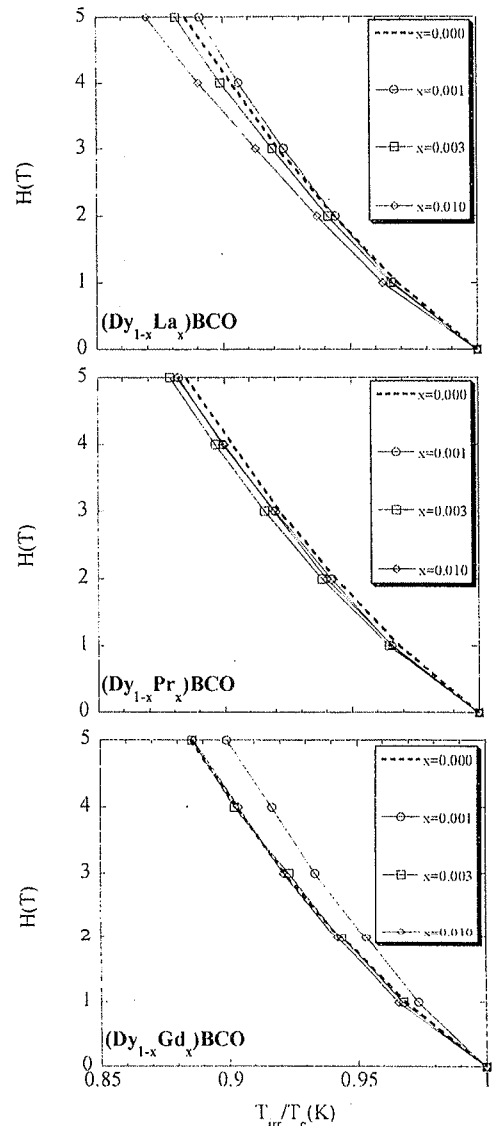


Fig. 3 各置換における T_{irr} の磁場依存性