

### 1, Introduction

REBaCuO(RE:希土類元素)系超電導バルクは、超電導を担う超電導相  $REBa_2Cu_3O_{7-d}$  (RE123)とピン止め点として作用する常電導相  $RE_2BaCuO_5$  (RE211)から成る複合酸化物である。RE123 は超電導を担う  $CuO_2$  面を持つ。磁場中でのピン止め力が強いのでテスラ級の磁場を捕捉でき様々な応用に期待されている。RE 系超電導バルクは、種結晶を用いた溶融法により作製される。これは、c 軸配向した種結晶を用いて、半熔融状態の前駆体に結晶化する起源を与えるというもので、c 軸に結晶方向が揃った単一粒バルクが作製できる。単一粒バルクにすることで、粒界の弱結合による  $J_c$  低下の問題を回避することが出来る。但し、バルクの直径が大きくなるにつれて種結晶以外からの不均一核生成が起こることで、単一粒を得ることが難しくなり歩留まりが低下するという問題点がある。最近の報告例として、バッファー層を用いることにより再現性の向上や、特性の向上が確認されている[1]。本研究では、歩留まりの向上と特性の向上のため、第 1 に種結晶と前駆体の間にバッファー層を挟んで結晶成長を行い、その特性評価を行った。また、第 2 にバッファー層を用いたバルクの捕捉磁場の温度依存性や 211 粒子の分布の報告については行われていなかったため、これらを本研究により明らかにする。さらに、種結晶はバルクを劈開して作製するため、種の均一性についての問題があった。ここで、第 3 に均一である薄膜種結晶を用いて歩留まりの向上を図ることを目的とした。

### 2, Experimental

本研究で用いた YBCO ペレットは、モル比で Y123:Y211=10:3 と Y123:Y211=10:3.5 で混合し、Y211 を微細分散させるためそれぞれに 0.5 wt%  $CeO_2$  を添加した。ペレットは直径 20 mm と 25 mm に圧粉成形した。また、バッファー層ありとなしのバルクを作製した。バッファー層の組成はペレットと同様である。図 1 に結晶成長のセッティング図を示す。バッファー層は種結晶と前駆体の間に挟んで用いる。種結晶には、それぞれ c 軸配向を示した、劈開した NdBCO バルクと、名古屋大学から頂いた MgO 基板の SmBCO 薄膜を用いた。バルク底面には  $Yb_2O_3$  を塗布した。結晶成長の基本的な温度パターンを図 2 に示す。T<sub>max</sub> は最高温度、T<sub>g1</sub> は成長開始温度、T<sub>g2</sub> は成長終了温度を示す。T<sub>max</sub> まで昇温し半熔融状態とした後に Y123 生成温度直前まで急冷を行う。その後、徐冷によって包晶反応を利用して成長させる。Y の包晶温度は 1000°C である。それぞれの成長を見て、適宜温度を変化させた。サンプルはすべて結晶中の酸素量を最適化させるため、酸素中 430°C で 3 日間、450°C で 7 日間アニール処理をした。本研究における着磁方法は FCM を用いた。捕捉磁場分布測定は、77 K においてホールセンサーを用い試料の 1 mm 上を走査し行った。最大捕捉磁場は試料中心をガウスメーターにより 0 mm 上で測定した。捕捉磁場の温度依存性は、ホールセンサーを用いてバルク表面中心の印加磁場と捕捉磁場を測定し、セルノックス抵抗温度計を用いてバルク表面の温度を測定した。また、SEM を用いてバルクの微細組織観察を行った。T<sub>c</sub> と J<sub>c</sub> 測定を SQUID 磁束計により行った。

### 3, Results and discussion

本研究では、成長領域がバルクの表面積に対し半分以上伸びているものをバルクが成長したと定義した。劈開バルクの種結晶と薄膜種結晶を用いて、バッファー層ありのバルクとなしのバルクで同時成長を行ったところ、どちらも 8 個中 8 個が成長し、ここではバッファー層による歩留まり向上の効果を確認出来なかった。薄膜種結晶を用いたバルクは 13 個中 13 個が成長し、劈開バルクの種結晶を用いたバルクの成長が 18 個中 13 個であったのに比べると、歩留まりが向上した。また、サブグレインの抑制には、徐冷速度を遅くし  $Yb_2O_3$  を塗布することが有効であった。 $Yb_2O_3$  を塗布していないバルクは 18 個中 14 個にサブグレインが発生したのに対し、 $Yb_2O_3$  を塗布したバルクは 30 個中 2 個にしかサブグレインが発生しなかった。図 3 に劈開バルクの種結晶

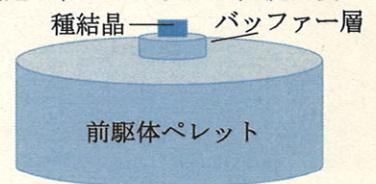


図 1 結晶成長セッティング図

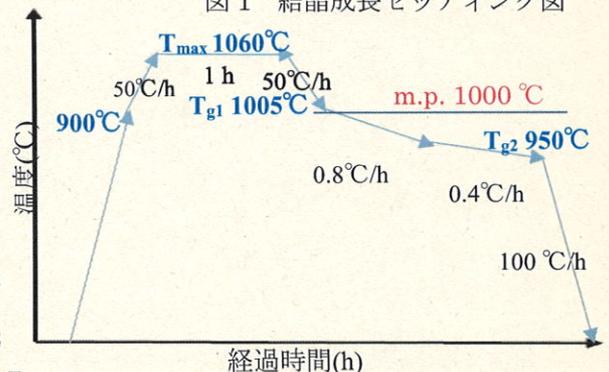


図 2 結晶成長温度パターン

を用いた直径 25 mm のバッファ層ありのバルクとバッファ層なしのバルク写真を示す。捕捉磁場は 77 K においてバッファ層ありでは最大 0.54 T(0 mm up)、バッファ層なしでは最大 0.57 T(0 mm up)を測定し、バッファ層の有無で捕捉磁場に大きな違いは見られず、成長の良し悪しに依存する結果となった。図 4 に劈開バルクの種結晶を用いた直径 25 mm のバッファ層ありのバルクとバッファ層なしのバルクの捕捉磁場の温度依存性を示す。こちらも、バッファ層の有無は捕捉磁場に大きく影響はせず、また Y211 の割合が少ない No.3 と No.5 バルクの捕捉磁場が向上した。図 5 に劈開バルクの種結晶を用いた直径 25 mm のバッファ層ありのバルクとバッファ層なしのバルクの種下 1 mm 小片試料の磁化の温度依存性を示す。これらの  $T_c$  は、約 91 K を測定し、報告例と同程度の値を示した[2]。図 6 に劈開バルクの種結晶を用いた直径 25 mm のバッファ層ありのバルクとバッファ層なしのバルクの種下 1 mm 小片試料の 77 K における  $J_c$ -B 特性を示す。本研究では、77 K において自己磁場下で最大  $5.5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> の臨界電流密度を測定した。バッファ層の有無で  $J_c$  を比較すると、ゼロ磁場領域、高磁場領域においてバッファ層ありのバルクの  $J_c$  向上が確認出来た。バッファ層ありのバルクの  $J_c$  が向上した理由としては、種結晶に含まれる Nd とバルク中の Ba の置換がバッファ層を用いることにより抑えられたため、 $J_c$  の低下を防ぐことが出来たと考える。また、薄膜種結晶を用いたバルクもバッファ層ありのバルクで  $J_c$  向上が確認出来た。SEM によるバッファ層ありのバルクとバッファ層なしのバルクの断面の微細組織観察では、種結晶下や中間、端など観察を行ったがバッファ層の有無で 211 粒子の大きさや分散等に大きな違いは見られなかった。

#### 4, Conclusion

本研究では、成長領域がバルクの表面積に対し半分以上伸びているものをバルクが成長したと定義した。バッファ層ありのバルクとなしのバルクで同時成長を行ったところ、どちらも 8 個中 8 個が成長し、ここではバッファ層による歩留まり向上の効果を確認出来なかった。薄膜種結晶を用いたバルクは 13 個中 13 個が成長し、劈開バルクの種結晶を用いたバルクの成長が 18 個中 13 個であったのに比べると、歩留まりが向上した。しかし、こちらは同時成長ではないので、今後同時成長による比較が必要になると考える。また、サブグレインの抑制には、徐冷速度を遅くし Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を塗布することが有効であった。捕捉磁場は、バッファ層を用いていない直径 25 mm のバルクにおいて、77 K で最大 0.57 T(0 mm up)の捕捉磁場を測定し、バッファ層の有無で大きな違いは見られなかった。また、バッファ層の有無で  $J_c$  を比較すると、ゼロ磁場領域、高磁場領域においてバッファ層を用いたバルクの  $J_c$  向上が確認出来た。SEM での微細組織観察では、バッファ層の有無で 211 粒子の大きさや分散等に大きな違いは見られなかった。

#### 5, Reference

- [1] Namburi Devendra Kumar, et al., Cryst. Growth Design 2015, 15, 1472-1480  
 [2] Wei Zhai, et al., Cryst. Growth Design 2015, 15, 907-914

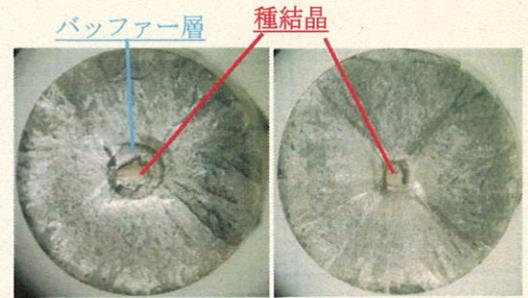


図 3 直径 25 mm のバルク写真

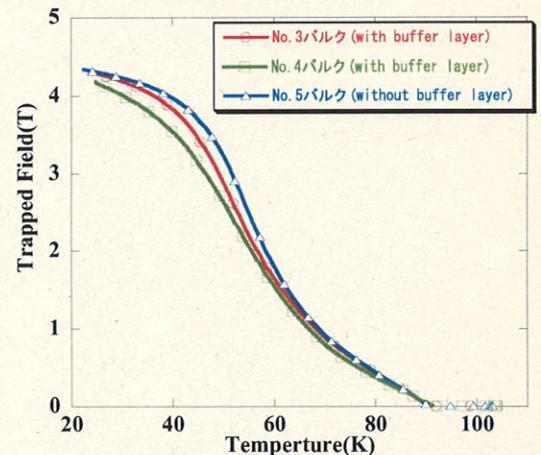


図 4 捕捉磁場の温度依存性

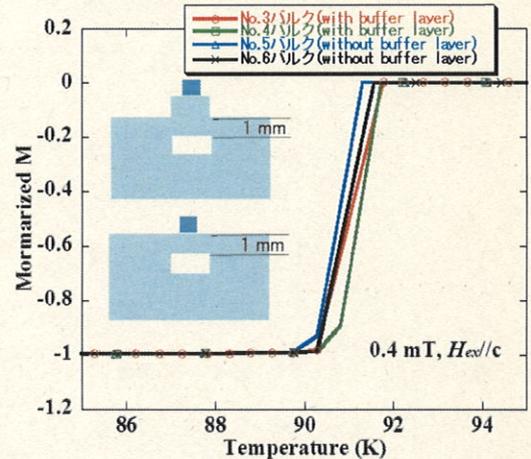


図 5 磁化の温度依存性

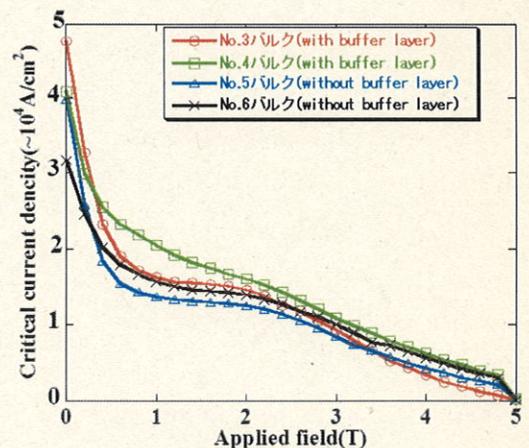


図 6 77 K における  $J_c$ -B 特性