

(Y,Gd)-Ba-Cu-O 超電導バルクの結晶成長と超電導特性

藤代・内藤研究室 20214032 澤田溪人

1. 序論

REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超電導バルク (REBCO, RE123, RE: 希土類元素) は高い超電導転移温度 T_c (> 90 K) を示し、また高い磁場を捕捉することができるため広範な磁石応用が期待されている。超電導バルクの捕捉磁場は臨界電流密度 J_c に依存しており、 J_c を向上させるにはピンニングセンタの導入が有効である。代表的なものとして REBCO バルク内に微細分散させた RE₂BaCuO₅ (RE211) や酸素欠損領域、RE 元素の Ba サイトへの部分固溶 (RE / Ba 固溶) 領域がある[1, 2]。RE / Ba 固溶は Ba とイオン半径の近い RE 元素で特に生じやすく、低濃度の RE / Ba 固溶領域は弱超電導相として磁場誘起型のピンニングセンタとして働き、 $J_c(B)$ 特性の第 2 ピークとして捕捉磁場特性の向上に寄与する。また先行研究において、REBCO 超電導バルクに一定の割合で様々な RE を混合したバルクが作製されており、RE 混合によって RE / Ba 固溶量の制御が可能であり、 J_c の向上に有効であることが示された[3]。しかし、RE 混合による J_c 向上の機構は十分に理解されていない。本研究では、YBCO にイオン半径の比較的大きい Gd を様々な割合で混合することによって (Y,Gd)BCO バルクを作製し、RE / Ba 固溶量の増加による J_c 向上を目指すと共に、RE 混合効果の解明を目的とした。

2. 実験方法

Y₂O₃, Gd₂O₃, BaCO₃, CuO を原料粉として固相反応法により Y123, Y211, Gd211 粉末を作製した。これらの前駆体粉末を表 1 に示すモル比で混合し、RE211 の微細分散を目的として CeO₂ を添加した。種結晶は NdBCO バルク結晶を用いた。図 1 にバルク作製に用いた成長温度パターンを示す。包晶温度以上の T_{max} まで昇温することで RE123 相を半熔融状態にした後、 T_{g1} から T_{g3} まで緩やかに徐冷を行うことで結晶成長を行った。 T_{g1}, T_{g2}, T_{g3} の詳しい温度を表 1 に示す。成長したバルクの種下 1mm の部分から小片を切り出し、酸素量を調整する目的で酸素雰囲気中 450°C, 120 h の条件でアニール処理を行った。磁化の温度及び磁場依存性を SQUID (超電導量子干渉磁束計) を用いて行った。磁化の磁場依存性から Extend Bean モデルを用いて J_c を算出した。微細組織観察には SEM (走査型電子顕微鏡)、定量分析には EDS (エネルギー分散型 X 線分光器) を用いた。また粒径測定ソフトにより RE211 の粒径及び粒度分布を見積もった。

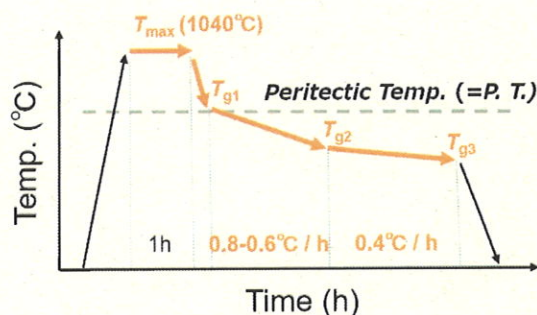


図 1. バルク作製に用いた成長温度パターン

表 1. 各バルクの混合モル比と温度条件

| | Y123 | Y211 | Gd211 | P. T. | T_{g1} | T_{g2} | T_{g3} |
|----------------|------|------|-------|-------|----------|----------|----------|
| YBCO[3:0] | 10 | 3 | 0 | 994 | 1005 | 985 | 975 |
| (Y,Gd)BCO[2:1] | 10 | 2 | 1 | 1009 | 1015 | 995 | 985 |
| (Y,Gd)BCO[1:2] | 10 | 1 | 2 | 1012 | 1017 | 1002 | 992 |
| (Y,Gd)BCO[0:3] | 10 | 0 | 3 | 1017 | 1022 | 1007 | 997 |

3. 結果と考察

図 2 に (Y,Gd)BCO バルクの J_c - B 特性を示す。Gd を混合したバルクでは J_c が低下しており、YBCO バルクと比べても大きな第 2 ピークは確認されなかった。図 2 の挿入図に (Y,Gd)BCO バルクの磁化

の温度依存性を示す。Gd の混合割合を増やすごとに超電導転移幅が増加していることが確認できた。これは低 T_c 相である RE (Gd) / Ba 固溶領域が増加したためである。

Gd 混合バルクの J_c 低下の理由を考察するために、バルク表面の SEM 観察を行った。図 3 に (Y,Gd)BCO[0:3] バルクの反射電子像を示す。通常、RE を混合していないバルクでは 211 相は単一となるが、Gd 混合バルクでは 211 相が shell 構造となり、粗大化していることが確認できた。定量分析より shell 構造の黒い部分が Y-rich な 211 相、白い部分が Gd-rich な 211 相であることが分かった。

図 4 に (Y,Gd)BCO バルクの 211 粒の累積粒度分布を示す。Gd の混合割合を増やすごとに、系統的に 211 相の粒径が増大しており、Gd の混合に応じて shell 構造の外側に析出する Gd211 が増加していることを示唆する。Gd の混合による J_c の低下は 211 相が shell 構造を形成して粗大化したために、バルク内の超電導電流が流れる領域が減少したためだと考える。

図 5 に shell 構造 211 相の形成プロセスを示す。熔融過程において、液相中の 211 相の間に溶解度の大きいものから小さいものへの濃度勾配 (本実験の系では Gd から Y) が生じる。そのため溶解度の大きい 211 元素が小さい 211 相の周囲に析出する。粗大化の抑制のためには、母相と混合元素で溶解度の差が小さい元素を用いるなど、濃度勾配を小さくする方法が考えられる。

4. 結論

本研究では YBCO に Gd を混合した (Y,Gd)BCO バルクの作製条件の確立と、RE / Ba 固容量の増加による J_c 向上、RE 混合効果の解明を目指した。Gd の混合割合が小さいバルクでは大きな成長領域が確認でき、混合割合の大きいバルクにおいては温度パターンの改良が今後の課題である。また磁場領域によって J_c の向上と低下の両方が見られた。 J_c の低下は Y と Gd の溶解度の違いによる 211 相の粗大化が原因だと考える。RE 混合バルクにおいて、粗大化を抑制するためには 211 相間の濃度勾配を小さくすることが課題である。

参考文献

- [1] S Nariki et al.; *Physica C*, **439**, 62-66 (2006)
- [2] N Ogawa et al.; *Physica C*, **177**, 101-105 (1991)
- [3] Y Setoyama et al.; *Supercond. Sci. Technol.*, **28**, 015014 (2014)

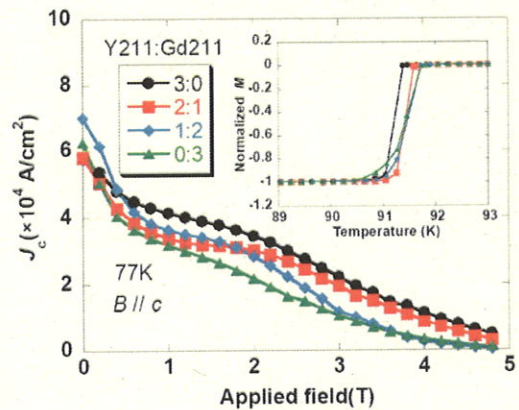


図 2. (Y,Gd)BCO バルクの J_c -B 特性、磁化の温度依存性 (挿入図)

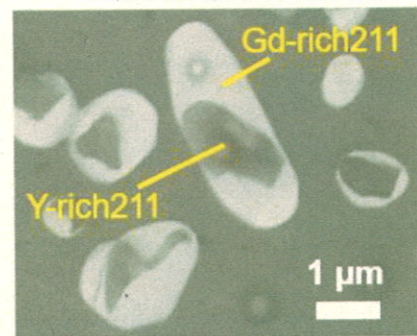


図 3. (Y,Gd)BCO[0:3] バルクの反射電子像

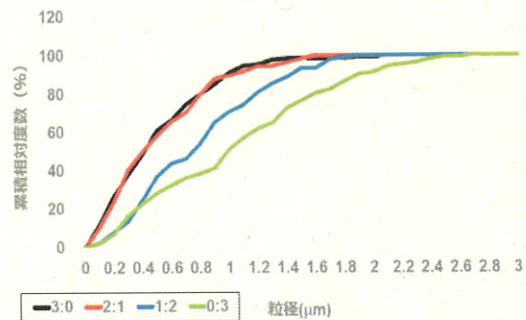


図 4. (Y,Gd)BCO バルクの 211 粒の累積粒度分布

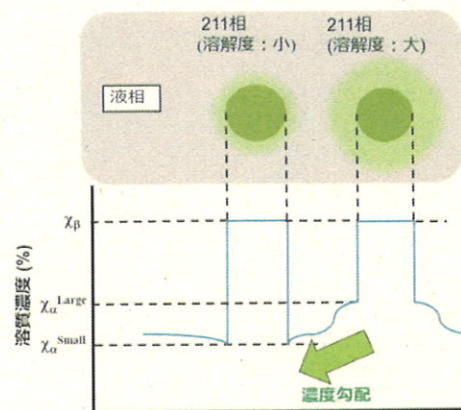


図 5. shell 構造 211 相の形成プロセス