

複数の希土類元素を含む高温超電導バルク結晶の成長と超電導特性

藤代・内藤研究室 22216019 高橋 勇矢

1. Introduction

REBaCuO (REBCO, RE = 希土類元素) 超電導バルク磁石は高い超電導転移温度 T_c (>90 K) や、従来の永久磁石 (Nd-F-B : 約 0.5 T) の 30 倍以上の 17 T を超える捕捉磁場 B_t を示す。そのため擬似永久磁石として多岐に渡る磁場応用が期待されている。 B_t はバルク内を流れる臨界電流密度 J_c に依存しており、 J_c 向上が重要となる。これまで $\text{RE}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE211) といった常電導析出物や、RE イオンの Ba サイトへの低濃度部分固溶 (RE/Ba 固溶) 領域が J_c 向上に有効であることが知られている^{1,2}。RE/Ba 固溶はイオン半径が Ba^{2+} (1.42 Å) と近い RE 元素で特に生じる。最近、様々な RE 元素を一定の割合で 2 種類組み合わせた RE 混合バルクにおいて J_c 向上が報告された³。その起源として、RE 元素の組み合わせによってマトリックス ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, RE123) 相の RE/Ba 固溶量を制御できることが示唆された。しかし、RE 混合効果のメカニズムは十分に理解されていない。本研究では、RE 元素間のイオン半径差に着目して、 Ba^{2+} と固溶を起こしやすい Gd^{3+} (1.053 Å) と固溶を起こしにくい Dy^{3+} (1.027 Å) を混合した YBCO 溶融凝固バルクを作製した。超電導特性の評価や微細組織観察から RE 混合効果を明らかにすることを目的とした。

2. Experimental details

RE_2O_3 (RE = Y, Dy, Gd), BaCO_3 , CuO 原料粉末を用いて、固相反応によって RE123, RE211 粉末を作製した。Table 1 に前駆体の混合比 (モル比) を示す。前駆体に、RE211 粒の微細化を目的に 0.5 wt.% CeO_2 を添加して混合した。その後、20 mm φ のペレット状に圧粉成形した。種結晶に NdBCO バルク結晶を用いて溶融凝固を行った。Fig.1 に成長温度パターンを示す。まず包晶温度を超える最高温度 T_{\max} まで昇温して半溶融状態とした後に、RE211 粒の粗大化抑制のため包晶温度付近 T_{g1} まで急冷した。その後、 T_{g1} から T_{g3} まで徐冷して結晶成長を行った。成長したバルクの種下 1 mm の部分から $1 \times 1 \times 0.5$ mm³ の小片を切り出し、酸素量調節を目的に 430-450°C で 120 h 酸素アーナーした。超電導量子干渉計 (SQUID) によって磁化の温度及び磁場依存性を測定した。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。走査型電子顕微鏡 (SEM) による微細組織観察、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による定量分析を行った。また、粒径測定ソフトにより RE211 粒の粒径及び粒度分布を見積もった。

3. Results and discussion

Fig. 2 に(Y, Dy)BCO の J_c -B 特性 at 77 K、挿入図に磁化の温度依存性を示す。挿入図より、全てのバルクでシャープな超電導転移を確認した。YBCO[3:0]、DyBCO の T_c^{mid} はそれぞれ 91.2 K, 91.6 K であった。Dy 添加バルクの T_c^{mid} はわずかに YBCO[3:0] よりも高い値を示した。原因是同アーナー温度で T_c^{mid} が高い DyBCO を添加したと考えられる。 J_c -B 特性より、DyBCO はピーク効果により高い J_c を示した。Dy 添加バルクは、(Y, Dy)BCO[1:2] を除いて YBCO[3:0] と同程度の J_c を示した。(Y, Dy)BCO[1:2] の特性低下は、211

Table 1 前駆体の混合比 (モル比)

| | Y123 | Dy123 | Y211 | RE211 RE = Dy, Gd |
|-----------------|------|-------|------|----------------------|
| YBCO[3:0] | 10 | 0 | 3 | 0 |
| (Y, RE)BCO[2:1] | 10 | 0 | 2 | 1 |
| (Y, RE)BCO[1:2] | 10 | 0 | 1 | 2 |
| (Y, RE)BCO[0:3] | 10 | 0 | 0 | 3 |
| DyBCO | 0 | 10 | 0 | 3 (Dy211) |

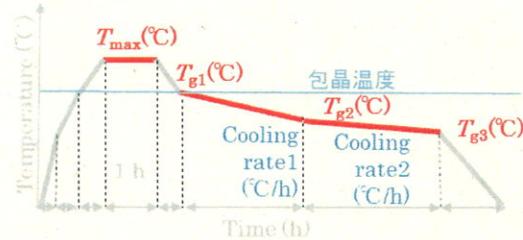


Fig. 1 成長温度パターン

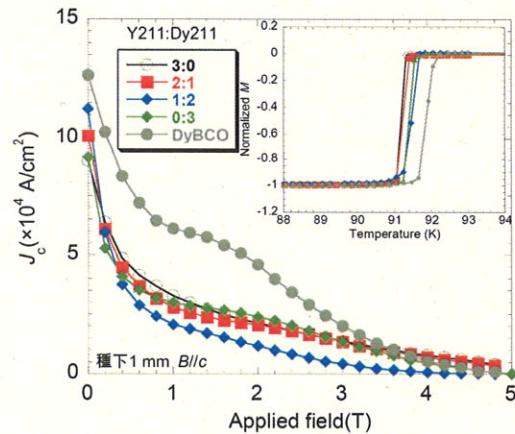


Fig. 2 (Y, Dy)BCO の J_c -B 特性 at 77 K
挿入図：磁化の温度依存性

粒の粗大化、結晶性の低下が考えられる。 $(Y, Gd)BCO$ バルクは、全てのバルクにおいて T_c 、 J_c が全て大きく低下していた。Gd 添加バルクの特性低下は、 T_c の低下から RE/Ba 固溶の増加や結晶性の低下が考えられる。本実験において、 $J_c - B$ 特性は RE 混合によって向上しなかった。さらに、結晶性の低下などにより特性が低下したバルクが多くみられた。

Fig. 3 に $(Y, RE)BCO[1:2]$ ($RE = Dy, Gd$) の反射電子像を示す。明るい領域は原子番号が大きい元素をより多く含む。先行研究同様、RE211 粒を別の組成の RE211 粒が包む shell 構造が確認された。Dy 添加バルクは Y-rich211 粒、Dy-rich211 粒それぞれを中心とする shell 構造が確認できたが、Gd 添加バルクは Y-rich211 粒を中心とする shell 構造のみ確認された。

Fig. 4 に $(Y, Dy)BCO$ の RE211 粒の累積粒度分布を示す。Dy 元素を添加することで粒径が粗大化する傾向が見られる。Gd 元素を添加したバルクも RE211 粒が粗大化していた。この結果から、RE 混合は RE211 粒の粗大化を引き起こす可能性が示唆された。RE211 粒の粗大化によって J_c は低下していると考えられる。しかし、YBCO[3:0] と Dy 添加バルクの J_c が同程度であるため、Dy 添加バルクにおいて酸素欠損等のピン止め点が働いていると考えられる。

RE 混合バルクにおける RE211 粒粗大化の原因として、半溶融時の RE 元素の溶解度の差が挙げられる。Fig. 5 に RE 混合バルクの 211 粒粗大化機構の模式図を示す。溶解度の異なる 2 種類の RE 元素を用いることで濃度勾配が生じて、溶解度が小さい RE211 粒の周りに溶解度が大きい RE211 粒が供給されるモデルが考えられる。よって、溶解度が近い RE 元素を混合する等、濃度勾配を小さくすることが粗大化の抑制に繋がると考えている。しかし、RE 元素の組み合わせによって shell 構造 211 粒の様子が異なっているため、より厳密な粗大化モデルが必要である。粗大化メカニズムを明確化することで粗大化抑制の更なるアプローチが見つかる可能性がある。

4. Conclusion

本実験では、Y211, Dy211, Gd211 粒を様々な割合で混合した YBCO 溶融凝固バルクを作製して、超電導特性評価や微細組織観察から RE 混合効果を明らかにすることを目的とした。 $J_c - B$ 特性からは RE 混合による特性向上は見られず、結晶性の低下などにより特性が低下したバルクが多くみられた。微細組織観察から、RE 混合バルクにおいて RE 元素の組み合わせによって異なる shell 構造 211 粒を示すことや RE211 粒径が増大することが分かった。この結果から、RE 混合バルクは RE211 粒が粗大化して特性が低下する可能性がある事が示唆された。RE211 粒粗大化機構は、RE 元素の溶解度の違いによる濃度勾配が原因の 1 つとして挙げられる。しかし、RE 元素の組み合わせによって shell 構造が異なるため、さらに粗大化メカニズムを明確化する必要がある。

参考文献

1. S.Nariki et al. *Physica C*, **357-360**, 811-813 (2001)
2. M. murakami et al. *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 1015 (1996)
3. Y. Setoyama et al. *Supercond. Sci. Technol.*, **28**, 015014 (2015)

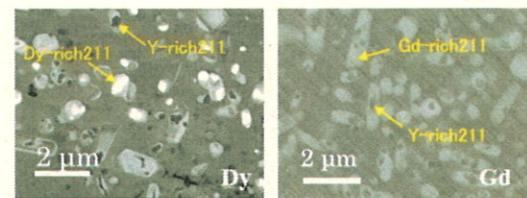


Fig. 3 $(Y, RE)BCO[1:2]$ ($RE = Dy, Gd$) の反射電子像

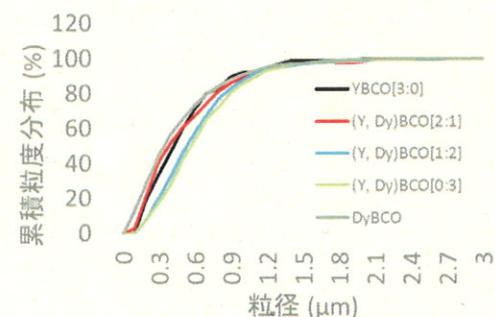


Fig. 4 $(Y, Dy)BCO$ の 211 粒の累積粒度分布

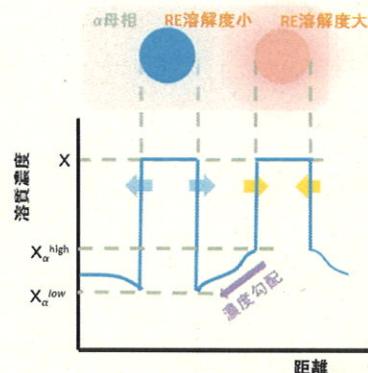


Fig. 5 RE 混合バルクの RE211 粒粗大化機構の模式図