

# Co をドーブした繊維状(Nd,Sm,Gd)-Ba-Cu-O の磁場中臨界電流特性

## Critical current properties in magnetic fields for Co-doped (Nd,Sm,Gd)-Ba-Cu-O filaments

名城大・理工 坂 ねり子, 池邊 由美子  
東北大・金研 西島 元, 渡辺 和雄

E. Ban<sup>1</sup>, Y. Ikebe<sup>1</sup>, G. Nishijima<sup>2</sup> and K. Watanabe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Meijo University

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

金属など不純物の添加が  $J_c$  値向上に有効であることは数多く報告されているが、添加物が母体マトリックス中でピンニングセンターとして有効にはたらくためには、添加する金属不純物の種類、添加量および添加物粒子の分散性とその挙動を知ることが重要である。最近では、金属元素の種類により、RE123 超伝導体のピン止めの働きが異なることが明らかになってきた[1, 2]。Zn や Ni などを添加した場合には、Cu との置換によりクーパー対が破壊され、局所的に  $T_c$  値が低下した領域はピンニングセンターとなる[3, 4]。また、Zr や Sn は、高温での熱処理の間に BaZrO<sub>3</sub> や BaSnO<sub>3</sub> の化合物を生成し、これらがピンニングセンターとなって  $J_c$  値が向上する[5]。さらに、Pt や Sn はピンニングセンターとしてだけでなく、高温からの冷却時に希土類元素などの拡散係数を向上させることから[6, 7]、これらの金属を添加した超伝導体では包晶反応が進み、良好な超伝導相の結晶成長が促進される。しかしながら、多くの報告において金属不純物の添加はほとんどが固相の微粒子を用いており、不純物元素の分散性に課題が残る。それに対し、本研究で用いた溶液紡糸法は化学的液相を経由した方法であることから、不純物をイオンレベルで一様に分散させることが可能である。一方、遷移元素は多種類の電荷数を有し、それによりイオン半径が変化することから超伝導特性への影響が興味深い。本報告では、鉄族に分類される遷移元素の Co を微量添加した繊維状 (Nd,Sm,Gd)123 超伝導体を作製し、Co 添加が試料の超伝導特性に及ぼす影響を調べた。

### 2. 実験方法

溶液紡糸法を用いて前駆体繊維試料を作製した。出発組成は、(Nd<sub>0.33</sub>Sm<sub>0.33</sub>Gd<sub>0.33</sub>) : Ba : Cu = 1.18 : 2.12 : 3.09、また、Co の添加量が 0.05 at% となるよう、それぞれの金属酢酸塩を計量し、蒸留水に溶解させた。この水溶液に有機酸および PVA (ポリビニルアルコール) 水溶液を混合させた後、エバポレータでの濃縮と粘度調整を行い、得られた紡糸ドープを乾式紡糸し、前駆体試料とする。

紡糸後の前駆体試料は、100%O<sub>2</sub> ガス雰囲気中で

950 °C、15 分の熱分解後、酸素濃度を厳密に制御した 0.1%O<sub>2</sub>+Ar ガス中で 1050 °C、30 分の部分熔融熱処理を行い、引き続き、910 °C まで冷却速度を系統的に変えて部分熔融凝固処理を行った。その後、100%O<sub>2</sub> ガス中で 500 °C、5 h および 340°C、10 h の 2 段階酸素アニールを行い、評価試料とした。

熱処理後、接触抵抗を軽減させるために試料表面の端子部分に Ag 蒸着を行い、電流端子に  $\Phi = 100 \mu\text{m}$ 、電圧端子に  $\Phi = 75 \mu\text{m}$  の Ag 線を Ag ペーストで接着した。臨界電流 ( $J_c$ ) および  $T_c$  の測定は、直流 4 端子法を用いて行った。また、磁場中での  $J_c$  測定のため、試料はエポキシ樹脂を用いて基板に固定し、測定温度 77-90 K を変えて、 $J_c$  の磁場依存性を評価した。さらに、XRD, SEM および EDXA を用いて結晶相の同定、微細構造の観察および分析を行った。

### 2. 実験結果と考察

予備実験から、繊維状 NSG123 無添加試料の部分熔融温度から 900 °C までの冷却速度と  $J_c$  (77 K, 0 T) の関係を検討した結果、10-50 °C/h で冷却したいずれの試料も  $10^4 \text{ A/cm}^2$  を上回る  $J_c$  値が得られ、20-40 °C/h で冷却した試料では  $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  以上の高い  $J_c$  値であった。その中で、40 °C/h 試料は最も高い  $J_c = 3.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  を示したが、冷却速度の速い 60 °C/h 試料では  $3.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  程度の  $J_c$  値に留まった。Table 1 に代表的な試料の特性値をまとめた。繊維状 NSG123 超伝導体の  $J_c$  値は部分熔融熱処理時の冷却速度に大きく依存するが、速い冷却速度を用いた場合でも、Co 添加試料では無添加試料に比較して  $J_c$  値は高く、電気抵抗率も大きく改善されている。

Table 1 Superconducting properties for NSG123 samples.

sample	Cooling rate (°C/h)	$J_c$ ( $\times 10^4 \text{ A/cm}^2$ )	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	Resistivity at 100 K ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ )
NSG123	20	2.7	91.3	0.8	0.08
	60	0.3	91.8	2.2	0.54
NSG123+ 0.05at% Co	20	1.4	92.6	1.3	0.22
	60	2.0	92.0	1.0	0.03

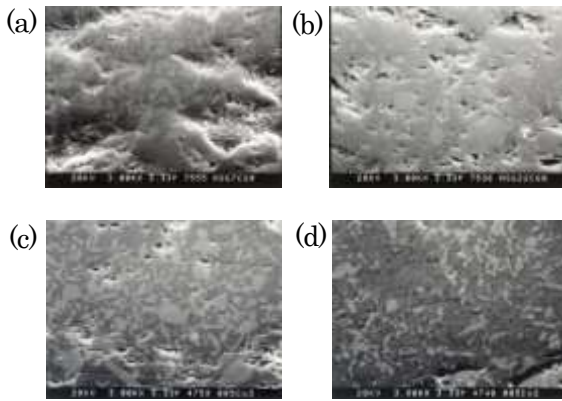


Fig. 1 SEM photographs of polished surface on the longitudinal cross-section for pure NSG123 samples cooled at (a) 20 °C/h and (b) 60 °C/h, Co-doped samples cooled at (c) 20 °C/h and (d) 60 °C/h.

次に、これらの試料について微細構造を調べた。縦断面 SEM 写真を Fig.1 に示す。これらの写真で観察されるコントラストの明るい粒子は NSG211 相であり、いずれの試料でも観察されるが、60 °C/h で冷却した無添加試料(b)では粒子サイズが不均一な NSG211 相が生成されているのに対し、速い冷却速度を用いても Co を添加すると(d)に見られるように NSG211 相が微細化する。また、液相中で過剰となった Cu が 0.5  $\mu\text{m}$  程度の極めて微細な CuO 相として析出している。Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した Y123 バルク超伝導体でも、Co が Cu (1) と置換することが報告されている[8]。Co 添加により微細な NSG211 相が多数生成されていることから、酸素欠損が減少するものと考えられるが、Co は Cu と置換し、 $T_c$  値の低い NSGBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-q</sub>Co<sub>q</sub>O<sub>y</sub> を生成する。よって、 $T_c$  値への影響は Co を添加してもほとんどなく、無添加試料とほぼ同等の値を示したものと考えられる。

超伝導体の作製コスト削減と時間の短縮から、急速焼成下においても高い  $J_c$  値を得られることが望まれる。この点を考慮し、これ以降は速い冷却速度で作製した繊維状 NSG123 の外部磁場  $B$  と  $J_c$  の関係について調べる。

Fig. 2 は無添加および Co を添加した試料の 77-90 K における  $J_c$ - $B$  の関係を示したグラフである。測定時に、試料と電極との接触部分に発生する接触抵抗による発熱から試料が焼ききれることを避けるために、 $I_c$  は 0.3 A を上限として測定したため、図中の矢印は  $J_c$  値がそれ以上の値であることを示している。測定温度が 77 K の場合、無添加試料では、磁場の増大に伴って  $J_c$  値が低下し 11 T 付近で超伝導性を失う。それに対して、Co 添加試料では、磁場の増大に伴う大きな  $J_c$  値の低下は見られず、17 T まで約  $0.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  の  $J_c$  値を保持している。

それぞれの試料について不可逆磁場  $B_{ir}$  と温度の関係

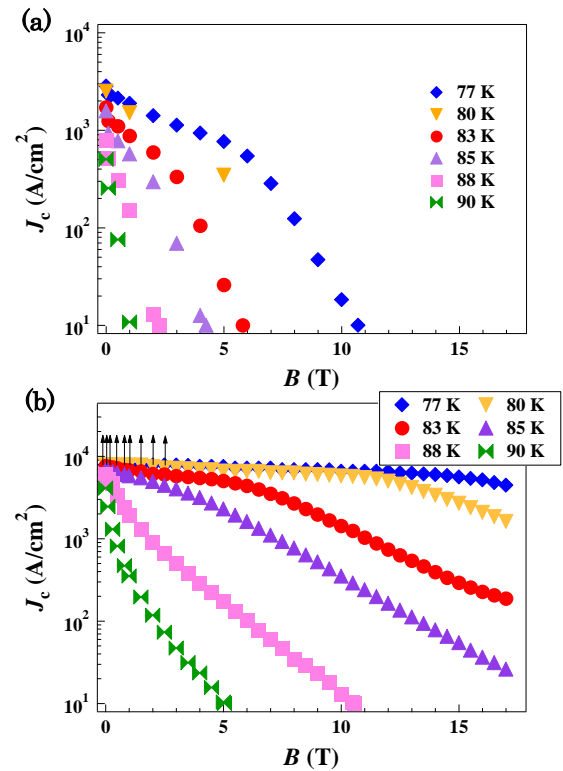


Fig.2 Field dependence of transport  $J_c$  measured at various temperatures. (a) pure NSG123 and (b) Co doped sample.

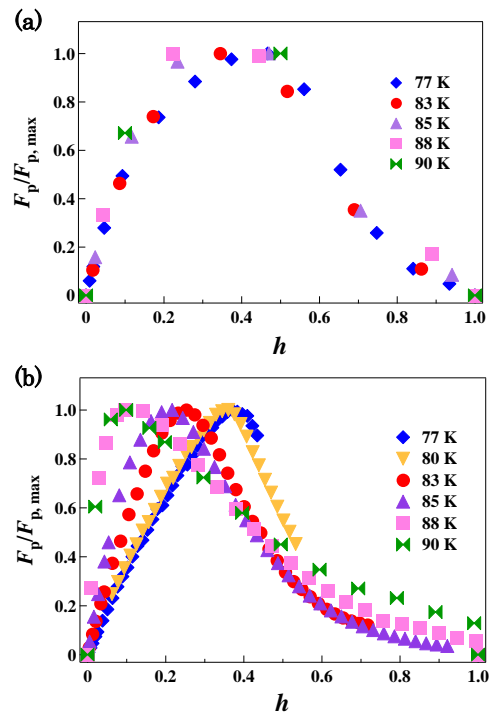


Fig.3 Volume flux pinning force  $F_p/F_{p,max}$  as a function of reduced field  $h = B/B_{ir}$  for (a) pure NSG123 sample and (b) Co doped sample.

を検討すると、Co 添加試料では、結晶の c 軸に対してほぼ垂直に磁場が印加されたため、17 T を超える不可逆磁場を示したものと考えられる。これは、Ikuta らによりバルク状 NSG123 超伝導体の不可逆磁場と温度の関係は一次の関係で近似することが報告されていて[9]、この結果からも同様な傾向がみられる。

これらの試料について、ピン止め力  $F_p/F_{p,max}$  ( $F_p = J_c \times B$ ) と換算磁場  $h = B/B_{in}$  の関係から支配的なピンの種類を検討した。Fig. 3 にその関係を示す。77 K において、無添加試料の  $F_{p,max}$  を示す  $h$  のピーク位置 ( $h_p$ ) は 0.47 であり、 $\Delta\kappa$  ピン止めが最も支配的であると考えられる [10]。それに対して、Co 添加試料は  $h_p = 0.37$  を示し、 $\Delta\kappa$  ピン止めおよびノーマルピン止めが寄与している[10,11]。このことから、Co を添加すると  $h_p$  は低い値へシフトし、ノーマルピン止めの寄与が増大することがわかる。Co 添加試料では、無添加試料よりサイズの小さな NSG211 粒子と 0.5  $\mu\text{m}$  程度の CuO が微細分散していたため、ピンニングセンターとして有効に働くサイズのノーマルピン止めが増加しているものと考えられる。さらに、Co を添加することによって NSGBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-q</sub>Co<sub>q</sub>O<sub>y</sub> が生成されるために  $\Delta\kappa$  ピン止めも影響しているものと思われる。Co 添加試料では、これらのピンニングセンターが相互に作用して、 $h_p=0.4$  付近の値を示したものと考えられる。

#### 4. まとめ

化学ドーピングにより Co を添加した繊維状 NSG123 超伝導体を溶液紡糸法で作製し、0.1% O<sub>2</sub>+Ar 雰囲気ガス中で部分熔融熱処理をおこなった。Co の添加が繊維試料の微細構造と超伝導特性におよぼす影響を調べた結果、つぎのようなことがわかった。

冷却速度 60 °C/h で作製した 0.05 at% Co 添加試料で、 $J_c=2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  が得られ、無添加試料に比較して  $J_c$  値を示した。この添加試料では、NSG123 マトリックス中に NSG211 および CuO の粒子が微細分散していた。さらに、77 K における  $J_c$ - $B$  特性では、無添加試料が 11 T 付近で超伝導性を失ったのに対して、Co 添加試料は 17 T まで  $J_c=0.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  の値を保持した。

#### 参考文献

- [1] K. Takahashi, H. Kobayashi, Y. Yamada, A. Ibi, H. Fukushima, M. Kobayashi, Y. Shiohara, T. Kato and T. Hirabayashi, Supercond. Sci. Technol., Vol. 19, pp. 924, 2006.
- [2] J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Cival, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley and D. E. Peterson, Nature Materials, Vol.

- 3, pp. 349, 2004.
- [3] B. Latha, H. Ikuta and U. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, pp. 970, 2004.
- [4] L. Zhang, Y. Z. Wang, Y. J. Cui, H. L. Du and H. Zhang, Supercond. Sci. Technol., Vol. 21, pp. 025008, 2008.
- [5] C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi and I. Hirabayashi, Physica C, Vol. 445-448, pp. 357, 2006.
- [6] T. Meignan and P. McGinn, Supercond. Sci. Technol., Vol. 10, pp. 576, 1997.
- [7] S. Marinel, I. Monot, J. Provost and G. Desgardin, Supercond. Sci. Technol., Vol. 11, pp. 563, 1998.
- [8] Y. X. Zhou, S. Scruggs and K. Salama, Supercond. Sci. Technol., Vol. 19, pp. S556, 2006.
- [9] H. Ikuta, T. Yamada, M. Yoshikawa, Y. Yanagi, Y. Itoh, B. Latha and U. Mizutani, Supercond. Sci. Technol., Vol. 18, pp. S119, 2005.
- [10] A. K. Pradhan, K. Kuroda, B. Chen and N. Koshizuka, Phys. Rev. B, Vol. 58, pp. 9498, 1998.
- [11] D. Dew-Hughes, Phil. Mag., Vol. 30, pp. 293, 1974.