

Nd/Sm/Gd 比が異なる三元型(Nd,Sm,Gd)-Ba-Cu-O 繊維の磁場中臨界電流特性

Critical current properties of ternary (Nd,Sm,Gd)-Ba-Cu-O filaments with various Nd/Sm/Gd ratio in magnetic fields

池邊 由美子¹, 坂 えり子¹ 小黒 英俊², 淡路 智², 渡辺 和雄²,

¹名城大・理工, ²東北大・金研.

Y. Ikebe¹, E. Ban¹, H. Oguro², S. Awaji², K. Watanabe²

¹ Faculty of Science and Technology, Meijo University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

LRE (Light Rare Earth) 元素を三種類混合した三元素混合型 LRE-Ba-Cu-O (LRE123) 超伝導体は単一型 LRE123 と比較して良好な超伝導特性を示すことが知られており, 中でも, (Nd, Eu, Gd)-Ba-Cu-O (NEG123) 超伝導体は液体酸素温度 90 K でも高い臨界電流特性を示すことから, 多くの研究がなされている [1]. これらの研究から, 低酸素ガス雰囲気中で熱処理を行なったバルク状 NEG123 超伝導体において, それぞれの LRE 元素が磁場中で磁束ピン止めとして果たす役割も解明されてきており, Nd は低磁場中で磁束ピン止めの向上に有効に作用すること, Eu はピーク効果でのピーク位置をコントロールする効果があること, また, Gd は中高磁場の J_c 値をわずかに向上させる効果を持つことが見出されている [2]. この結果は, LRE 元素を混合することにより, 各々が持つ有利な特性を引き出し, 目的の磁場強度において良好な特性を有する超伝導体を作製が可能であることを示唆している. 実際, (Nd_{0.33}Eu_{0.33}Gd_{0.33})123 繊維状超伝導体は, 磁場中の臨界電流密度 (J_c) が 11 T 付近から急激に低下するのに対して, Eu-rich 組成の (Nd_{0.33}Eu_{0.38}Gd_{0.28})123 試料は 14 T の高磁場中まで 3.4×10^3 A/cm² の J_c 値を保持することが報告されている [3]. しかしながら, Nd, Eu, Gd 以外の LRE 元素の組み合わせで, 繊維状に加工された三元系 LRE123 超伝導体の特性はほとんど調べられていない.

本研究では, 溶液紡糸法を用いて Nd/Sm/Gd 比の異なる 4 種類の (Nd,Sm,Gd)_{1.18}Ba_{2.12}Cu_{3.09}O_y (NSG123) 繊維状試料を作製し, LRE 元素の混合比が試料の超伝導特性および磁場中臨界電流特性に及ぼす影響について調べた.

2. 実験

前駆体繊維試料は溶液紡糸法を用いて作製した. 金属酢酸塩 Nd(CH₃COO)₃·H₂O, Sm(CH₃COO)₃·4H₂O, Gd(CH₃COO)₃·4H₂O, Ba(CH₃COO)₂, Cu(CH₃COO)₂·H₂O の出発組成が (Nd_{0.33}Sm_{0.33}Gd_{0.33})_{1.18}Ba_{2.12}Cu_{3.09}O_y (sample A), (Nd_{0.50}Sm_{0.25}Gd_{0.25})_{1.18}Ba_{2.12}Cu_{3.09}O_y (sample B), (Nd_{0.25}Sm_{0.50}Gd_{0.25})_{1.18}Ba_{2.12}Cu_{3.09}O_y (sample C) および (Nd_{0.25}Sm_{0.25}Gd_{0.50})_{1.18}Ba_{2.12}Cu_{3.09}O_y (sample D) となるよう秤量し, 脱イオン水に溶解する. この水溶液に 2-ヒドロキシイソ酪酸, プロピオン酸および 7wt%PVA 水溶液を加え, 均一に混合した後, 乾式紡糸によって前駆体繊維を作製した.

前駆体繊維は 100%O₂ 雰囲気下で 900 °C, 15 min の熱分解の後, Fig. 1 で示すような熱処理パターンを用い, 0.1%O₂+Ar ガス雰囲気中で部分熔融温度 T_s を系統的に変化させて部分熔融熱処理を行なった. 引き続いて, 試料は 100%O₂ ガスフロー中で 500 °C, 5 h および 340 °C, 10 h の酸素アニールをした.

熱処理後の試料は, 接触抵抗を低減させるために, 試料表面の端子部分に Ag 蒸着を行なった後, 電流端子に線径 100 μm, 電圧端子に 75 μm の Ag 線を Ag ペーストで接着し, 直流四端子法で臨界電流 I_c および臨界温度 T_c を測定した. また, 磁場中の I_c 測定のため, エポキシ樹脂で基板上に繊維状試料を固定し, 20 T 高均一マグネットを用いて, 77 K から 90 K における J_c の磁場依存性を測定した. このとき, 磁場は繊維状試料の長さ方向に対して垂直, かつ試料を取り付けた基板と平行となるように印加した. 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.

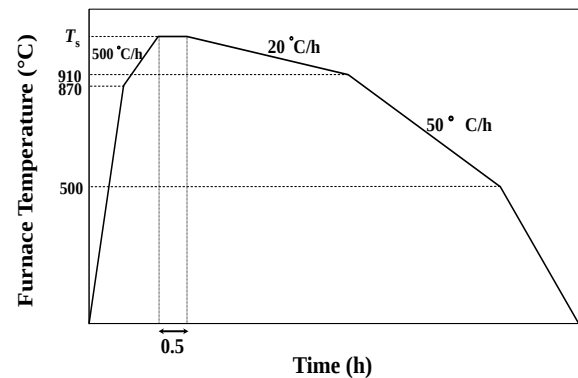


Fig. 1 部分熔融熱処理パターンの模式図

3. 実験結果と考察

熱処理後の繊維径は, 60-100 μm であり, いずれの試料も多少の空隙があるものの緻密な組織であった. これらの試料は NSG123 相と第 2 相である NSG₂BaCuO₅ (NSG211) 相からなり, NSG123 マトリックス中に 1-3 μm の NSG211 粒子が微細分散している様子が観察された. また, これらの NSG123 および NSG211 相の Nd/Sm/Gd 元素比は, EDX 分析結果から出発組成が保たれていることを確認した.

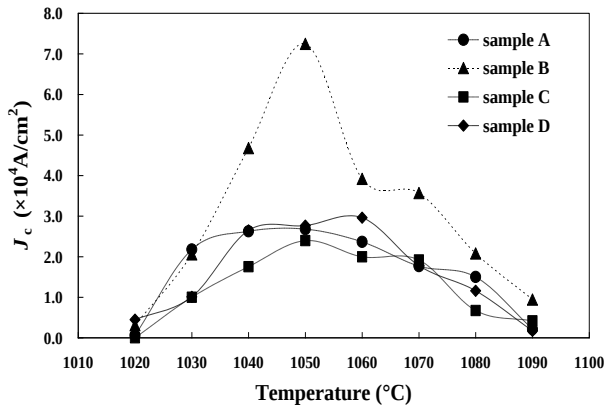


Fig. 2 出発組成の異なる繊維状 NSG123 超伝導体の J_c と部分熔融温度の関係

はじめに、仕込み組成が異なる繊維状 NSG123 超伝導体の J_c 値 (77 K, 0 T) と部分熔融温度 T_s の関係を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。いずれの試料も 1030 から 1080 °C の広い温度範囲で 10^4 A/cm² 以上の高い J_c 値を示し、最も高い値はいずれの試料も 1050 °C 付近で得られている。これらの試料の包晶分解温度 T_p を、示唆熱分析を行なって調べたところ、sample A-1020 °C、sample B-1022 °C、sample C-1020 °C および sample D-1015 °C であることがわかった。RE123 超伝導体の包晶分解温度は、希土類元素のイオン半径が増大するに従って上昇することが知られている [4]。Nd, Sm および Gd のイオン半径が 1.109 Å, 1.079 Å および 1.053 Å であることから、本研究で用いた試料の希土類元素の平均イオン半径はそれぞれ、1.080 Å, 1.088 Å, 1.080 Å および 1.074 Å となり、試料のイオン半径と T_p の関係は上述の T_p 測定の結果と一致している。しかしながら、これらの試料の T_p の差はわずかであるため、全ての試料が 1050 °C 付近で最も高い J_c 値を示したものと思われる。

Sample A, C および D の最も高い J_c 値は、それぞれ 2.7×10^4 A/cm², 2.4×10^4 A/cm² および 3.0×10^4 A/cm² であるのに対して、sample B は 7.2×10^4 A/cm² の極めて高い J_c 値を示した。この値は他の試料の 2.5-3 倍である。OCMG 法で作製したバルク状 NEG123 超伝導体において、Nd は主として低磁場中での磁束ピン止め力を向上させることが報告されている [2]。Sample B は Nd の含有量が他の試料に比べて多いために、ゼロ磁場中で高い J_c 値を示したものと考えられる。

Fig. 3 に $T_s = 1050$ °C で熱処理を行った sample A-D の電気抵抗率と温度の関係を示す。いずれの試料も、温度の低下と共に電気抵抗率は徐々に低下し、金属的挙動を示すことがわかる。93 K 付近を境に電気抵抗率は急激に低下し、sample A, B, C および D の T_c 値はそれぞれ 92.1 K, 93.3 K, 92.7 K および 92.9 K、超伝導転移幅値は 0.8 K, 0.8 K, 0.7 K および 1.1 K であった。一般に、単一型 LRE123 超伝導体の超伝導転移温度 T_c 、 $T_{c, onset}$ 値は LRE のイオン半径に依存し、Nd123 超伝導体

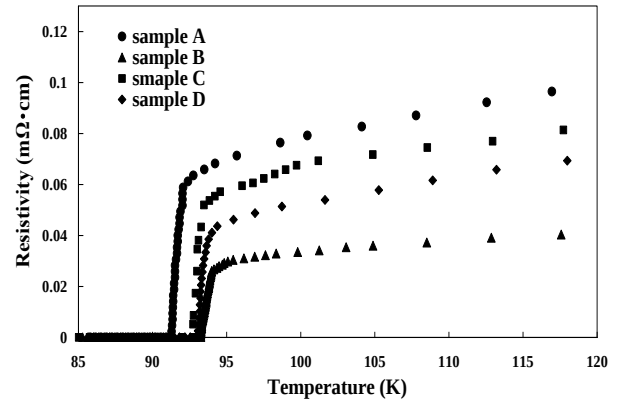


Fig. 3 Nd/Sm/Gd 比の異なる繊維状 NSG123 超伝導体の電気抵抗率と温度の関係

はその中で最も高い $T_{c, onset}$ 値を示すことが知られている [5]。また、Nd/Eu 比を系統的に変化させた NEG123 バルク超伝導体では、Nd の割合が増加するにしたがって $T_{c, onset}$ 値が上昇することも報告されている [2]。本実験においても、Nd 含有量の多い sample B が最も高い $T_{c, onset}$ 値を示したが、試料間における $T_{c, onset}$ の差は高々 1 K 程度であった。これは、試料間で LRE の平均イオン半径に大きな違いがないことによるものと思われる。

次に、LRE 比の異なる NSG123 試料の J_c 値と外部磁場の関係を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。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切れることを避けるために、磁場中の J_c 測定は 0.3 A を上限とした。図中の矢印は J_c 値がその上限以上であることを示している。77 K における 4 種類の J_c -B 曲線に着目すると、Sample A の J_c 値は 6 T まで徐々に低下するものの、それ以上の磁場を印加すると J_c 値は急減し、11 T 付近で不可逆磁場を示している。また、sample B は 4 T まで 2.4×10^4 A/cm² 以上の J_c 値を示し、それ以上の外部磁場が印加されると値は徐々に

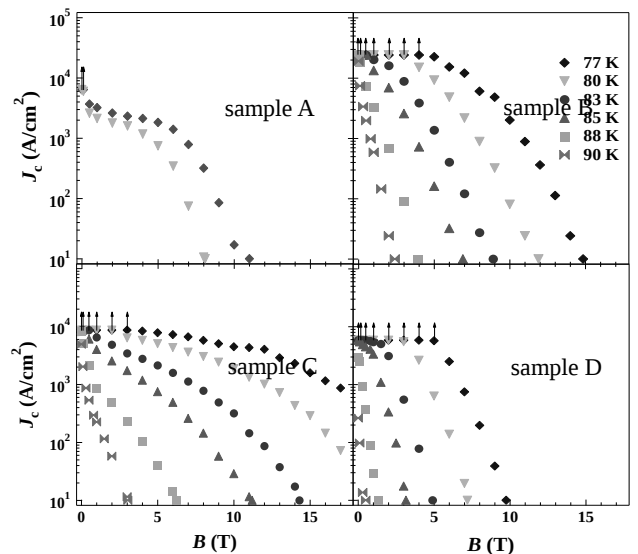


Fig. 4 Nd/Sm/Gd 比の異なる繊維状 NSG123 超伝導体の J_c 値と印加磁場の関係

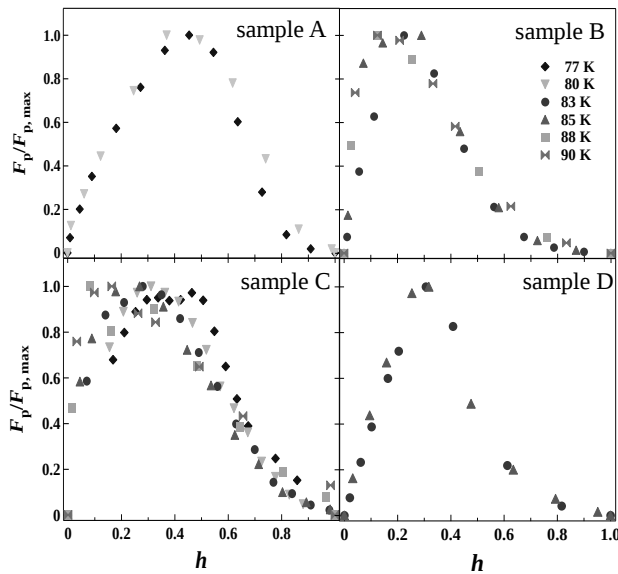


Fig. 5 仕込み素性の異なる繊維状 NSG123 超伝導体のピン止め力と換算磁場の関係

低下し、15 T 付近で超伝導性を失っている。さらに、sample D では、5 T まで $5.7 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 以上の J_c 値が得られるが、その後は磁場の増大に伴って J_c 値は急激に減少し、10 T 付近で超伝導性を消失する。Sample A, B および D では高磁場で J_c 値が急激に低下しており、これらの試料の J_c - B 特性は比較的類似した傾向を示している。一方、sample C は磁場の増大に伴って J_c 値が緩やかに減少するものの、17 T まで $0.9 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ の J_c 値が保持する。以上の結果から、Nd/Sm/Gd 比が磁場中の J_c の挙動に影響を及ぼすことがわかる。

これらの試料で最も支配的なピンニングセンターの種類を特定するために、ピン止め力 $F_p/F_{p, \max}$ ($F_p = J_c \times B$) と換算磁場 $h = B/B_{\text{irr}}$ (B_{irr} : 不可逆磁場) の関係について調べた。その結果を Fig. 5 に示す。77 K および 80 K における sample A の h は、それぞれ 0.45 および 0.37 であり、この試料で支配的なピンニングセンターは固溶体などの組成揺らぎによる $\Delta\kappa$ ピン止めと NSG211 相などのノーマルピン止めであることがわかった [6]。一方、sample B の 83 K, 85 K, 88 K および 90 K における h はそれぞれ 0.22, 0.29, 0.13 および 0.13 であった。Sample B を 77 K で J_c - B 測定した場合、低磁場で正確な J_c 値を測定できなかったため、正しい $F_{p, \max}$ は得られなかったが、 h は 0.34 より小さな値を示すことは確かであり、このことから、77 K における sample B ではノーマルピン止めが支配的であると思われる。Sample B に多く含まれる Nd は LRE 元素の中でも Ba と最もイオン半径が近いいため、 $\text{LRE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 固溶体 (LRE123ss) が容易に生成されることが考えられる。恐らく、Nd-rich 試料の sample B は他の試料と比較して x 値の大きな、つまり、 T_c 値の極めて低い NSG123ss が生成されている可能性が高く、この固溶体は自己磁場または微弱な磁場中で常伝導相に転移する。そのため、sample B では h が 0.33 付近を示したものと考えられる。Muralidhar らは

($\text{Nd}_{0.66-z}\text{Eu}_z\text{Gd}_{0.33}$)123 バルク超伝導体の z 値が 0.33 から 0.08 に減少し、Nd の含有量が増加するに従って、 h が 0.5 から 0.24 に低下することを報告しており [2], Nd 含有量の多い試料で低い h 値を示すことは本実験結果とも一致している。一方、77 K における Sm-rich 試料の sample C は $h = 0.51$ および 0.30 のダブルピークを示した。これは、 $\Delta\kappa$ ピン止めに加えて、常伝導相のピンニングセンターも有効に働いていることを示している。溶液紡糸法で作製した繊維状 $\text{Sm}_{1.18}\text{Ba}_{2.12}\text{Cu}_{3.09}\text{O}_y$ 超伝導体を $0.1\%\text{O}_2 + \text{Ar}$ 中で熱処理した場合においても、試料の h は 0.3 および 0.5 付近のダブルピークを示すことが報告されており、sample C の傾向と一致している [7]。このような傾向は、溶液紡糸法で作製した Sm を多く含む 123 超伝導体特有の現象であると考えられ、その理由については現在検討中である。

Sample D の 83 K および 85 K におけるピン止め力と換算磁場の関係から、これらの温度での h は 0.31 および 0.32 であることがわかる。Gd は LRE 元素の中でも、固溶限が低く、Gd123 を大気中で熔融熱処理しても、約 90 K の T_c 値を示すことが知られている [5]。このことから、Gd-rich な sample D は他の試料よりも固溶体の量が相対的に少なかったため、NSG123ss よりも NSG211 相などの常伝導相が支配的なピンニングセンターになっていると考えられる。さらに、NEG123 バルク超伝導体では NEG211 相に加えて、極めて微細な Gd211 相が析出することが報告されており [8], 本実験の sample D においても、Gd211 相が他の試料に比べて多く析出し、ノーマルピン止めとして寄与している可能性がある。

最後に、 J_c - B から求めた不可逆磁場と温度の関係を Fig. 6 に示す。他の研究報告において、バルク状 NEG123 超伝導体の不可逆磁場と温度の関係が一次関数に極めて近い関係を示すことが明らかになっており [9], sample B および D の実験結果も、その報告と同様の傾向を示していることから、sample C の 77 および 80 K の不可逆磁場は、73-90 K の不可逆磁場が示す一次関数を外挿して求めた。外挿した値は図中に白抜きシンボルで表している。いずれの試料も、測定温度の増加に伴って不可逆磁場 B_{irr} が低下し、一次関数的な関係を示すが、試料によってその傾きには違いがある。

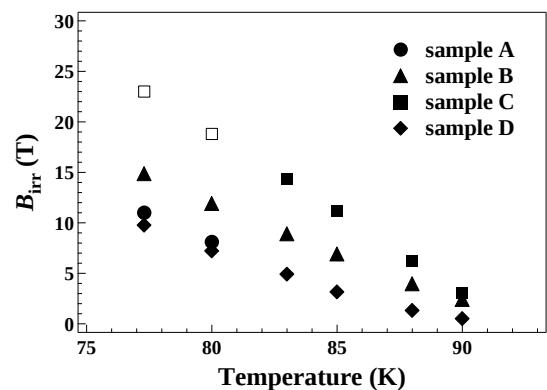


Fig. 6 繊維状 NSG123 超伝導体の不可逆磁場と測定温度の関係

Murakami らは結晶の c 軸に対する印加磁場の方向によって、グラフの傾きが異なることを見出し、 c 軸に対して磁場が垂直に印加された場合には、イントリンシックピン止めの寄与が大きいため、グラフの勾配は大きくなるが、平行に印加された場合には、傾きは緩やかになることを報告している [5]。このことから、sample C の場合はイントリンシックピン止めもまたピンニングセンターとして磁場中の J_c 値向上に寄与しているものと考えられる。

4. まとめ

Nd/Sm/Gd 比の異なる 4 種類の繊維状 NSG123 超伝導体を、溶液紡糸法を用いて作製し、組成比が試料の超伝導特性と磁場中臨界電流特性に及ぼす影響について調べた。測定した試料は $(\text{Nd}_{0.33}\text{Sm}_{0.33}\text{Gd}_{0.33})_{1.18}\text{Ba}_{2.12}\text{Cu}_{3.09}\text{O}_y$ (sample A), $(\text{Nd}_{0.50}\text{Sm}_{0.25}\text{Gd}_{0.25})_{1.18}\text{Ba}_{2.12}\text{Cu}_{3.09}\text{O}_y$ (sample B), $(\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.50}\text{Gd}_{0.25})_{1.18}\text{Ba}_{2.12}\text{Cu}_{3.09}\text{O}_y$ (sample C), および $(\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Gd}_{0.50})_{1.18}\text{Ba}_{2.12}\text{Cu}_{3.09}\text{O}_y$ (sample D) である。

はじめに、試料の部分熔融温度と 77 K, 0 T における J_c の関係を調べた。いずれの試料でも部分熔融温度 1030-1080 °C の広い温度範囲で 10^4 A/cm² 以上の J_c 値が得られ、部分熔融温度が 1050 °C 付近で、それぞれの試料の最も高い J_c 値を示した。Sample A, B, C および D で得られた最も高い J_c 値は、それぞれ、 2.7×10^4 A/cm², 7.2×10^4 A/cm², 2.4×10^4 A/cm² および 3.0×10^4 A/cm² であり、中でも、Nd-rich 組成の sample B は極めて高い J_c 値を示した。このことから、繊維状 NSG123 超伝導体の 77 K, 0 T における J_c 値は、Nd/Sm/Gd の仕込み組成比に大きく依存していることがわかった。次に、77-90 K の温度範囲で、これらの試料の J_c 値と外部磁場

の関係を調べた。77 K における sample A は 6 T まで徐々に J_c 値が低下した後、それ以上の磁場になると J_c 値が急激に減少し、約 11 T で超伝導性を失った。また、sample B, C および D は 5 T 付近まで 10^4 A/cm² 以上の J_c 値を保持するが、印加磁場の増加に伴って J_c 値は徐々に減少し、sample B および D はそれぞれ 15 T および 10 T 付近の不可逆磁場を示した。それに対し、sample C は 17 T の高磁場まで 0.7×10^3 A/cm² の J_c 値を保持した。

参考文献

- [1] M. Muralidhar, N. Sakai, M. Jirsa, M. Murakami and N. Koshizuka, *Physica C*, **412-414** (2004) 575.
- [2] M. Muralidhar, N. Jirsa, N. Sakai and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.*, **15** (2002) 688.
- [3] Y. Hirata, T. Goto and K. Watanabe, *Physica C*, **412-414** (2004) 958.
- [4] M. Murakami, in: D. A. Cardwell (Ed.), *Handbook of Superconducting Materials*, IOP, UK, 2003, pp. 331-344.
- [5] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.*, **9** (1996) 1015.
- [6] D. Dew-Hughes, *Phil. Mag.*, **30** (1974) 293.
- [7] E. Ban, T. Goto, K. Watanabe and Y. Matsuoka, *Physica C*, **392-396** (2003) 980.
- [8] M. Muralidhar, M. R. Koblishka, T. Saitoh and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.*, **11** (1998) 1349.
- [9] H. Ikuta, T. Yamada, M. Yoshikawa, Y. Yanagi, Y. Itoh, B. Latha and U. Mizutani, *Supercond. Sci. Technol.*, **18** (2005) S119.