

三元系(Sm,Gd,Dy)-Ba-Cu-O 超伝導フィラメントの電流輸送特性 Current transport properties of ternary (Sm,Gd,Dy)-Ba-Cu-O filaments

名城大・理工 坂 へり子, 池邊 由美子, 杉浦 正則
東北大・金研 淡路 智, 小黒 英俊, 渡辺 和雄
E. Ban¹, Y. Ikebe¹, M. Sugiura¹, H. Oguro¹, S. Awaji², K. Watanabe²
¹ Faculty of Science and Technology, Meijo University
² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

超伝導材料の実用化には、用途に応じた形状と高い臨界電流密度(J_c)を有することが求められおり、RE(rare earth)をベースとする酸化物高温超伝導材料についてもそれらの特性と共に、作製コストの低減と時間の短縮が重要である。LRE123(Light rare earth: Nd, Sm, Eu, Gd)は磁場中の J_c 特性が良好であることが報告されており、磁場誘発のピンニングセンターとなる $\text{LRE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 固溶体(LRE123ss)の制御は良好な超伝導特性を得るための鍵となる[1-3]。しかしながら、熱処理時の酸素濃度を厳密に制御した雰囲気ガスは高価で大きな作製コストを占める。一方、HRE123(Heavy Rare Earth: Y, Dy, Ho, Er, etc.)は化学量論組成の化合物であり、繊維状HRE123超伝導体は、熱処理時の雰囲気ガス中酸素濃度に大きく影響することなく、14T 付近の高磁場まで $10^3\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の J_c を保持する試料を作製することができる[4,5]。このことから、LRE と HRE 元素を組み合わせることにより、磁場中で高い超伝導特性を得ることと共に、熱処理時の雰囲気ガスの厳密な制御が不要となることが期待できる。

本研究では、LRE である Sm,Gd と HRE である Dy を組み合わせた 3 元系 (Sm,Gd,Dy)-Ba-Cu-O(SGD123)超伝導フィラメントを作製し、試料の超伝導特性および磁場中の臨界電流特性を検討した。

2. 実験方法

前駆体繊維試料は溶液紡糸法を用いて作製した。試薬は、Sm,Gd,Dy,Ba,Cu の金属酢酸塩を用い、モル比が Sm:Ba:Cu=1.18:2.12:3.09(SGD123 と記す)となるよう試薬を秤量し、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 PVA 水溶液を加え、均一に混合させた後、濃縮と粘度調整を行い、乾式紡糸により前駆体繊維を作製した。前駆体試料は O_2 雰囲気下で熱分解を行った後、 $1\%\text{O}_2+\text{Ar}$ 、 $3\%\text{O}_2+\text{Ar}$ ガス雰囲気中で部分熔融熱処理を行った。引き続き、 $100\%\text{O}_2$ ガス中で 500°C および 340°C で酸素アニールを行った。

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、直流四端子法で臨界電流 I_c および 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 NSG123 試料を固定し、20T 高均一マグネットを用いて、77K から 90K の温度範囲で、一定温度下における J_c の磁場依存性を測定した。さらに、XRD, SEM および EDXA により

結晶相の同定、微細構造の観察および分析を行った。

3. 結果と考察

異なる雰囲気中で熱処理した SGD123 の $J_c(77\text{K}, 0\text{T})$ と部分熔融温度 T_s の関係を図1に示す。この結果から、 $1\%\text{O}_2+\text{Ar}$ 雰囲気中の熱処理で $3.6 \times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ の高い J_c が得られている。 $3\%\text{O}_2+\text{Ar}$ 熱処理では高い J_c が得られる T_s は高温側へシフトし、 1050°C で熱処理した試料は $J_c=2.4 \times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ である。これは酸素分圧の違いによって包晶分解温度に差が生じたためであり、RE123 超伝導体の包晶分解温度は酸素分圧が高くなるにつれて上昇することに相当している。RE 元素のイオン半径の増大により包晶分解温度が高くなるが報告されている[6,7]。Sm, Gd, Dy のイオン半径の平均は Gd のイオン半径と同等であることから、 $1\%\text{O}_2+\text{Ar}$ 雰囲気における SGD123 の包晶分解温度は 1000°C 、 $3\%\text{O}_2+\text{Ar}$ 雰囲気ではおよそ 1010°C と見積もることができる。溶液紡糸法により作製した繊維状 RE123 超伝導体では T_s を見積もった包晶分解温度より $30\sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度で処理した時に高い J_c が得られている[8,9]。

これらの試料の微細構造を観察した破断面および研磨した縦断面 SEM 写真を図2に示す。破断面写真から、試料は層状構造をとっていることが確認できる。また、縦断面写真中に矢印 A と示された粒子は EDX 組成分析から SGD211 相であり、いずれの試料でもこのような粒子が多数分散している様子が観察されるが、 $3\%\text{O}_2+\text{Ar}$ 雰囲気中で熱処理した試料の 211 粒子は $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度と $1\%\text{O}_2+\text{Ar}$ 雰囲気試料に比較して微細である。これは、酸素濃度の高い雰囲気では、123 相への包晶反応

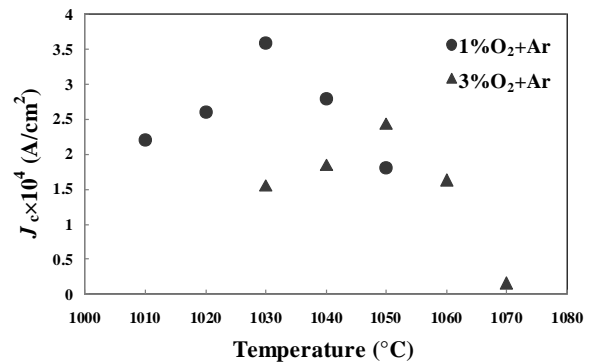


Fig.1 J_c (77K and 0T) as a function of partial-melting temperature T_s for filamentary SGD123 samples partial-melted in two-kind oxygen concentration gas.

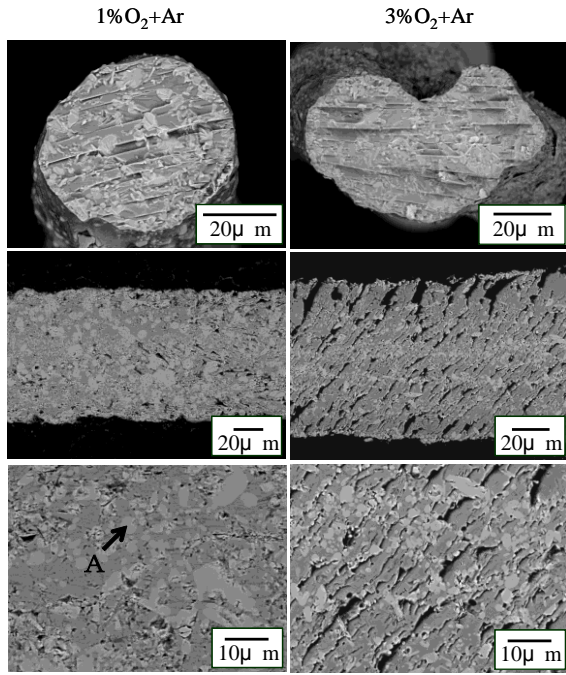


Fig.2 Typical SEM photographs of the fracture and the polished surface on the longitudinal cross-section of filamentary SGD samples.

が促進されたためであると考えられる。

1% O₂+Ar および 3% O₂+Ar 雰囲気中で熱処理した SGD123 の $T_c, \Delta T_c$ を測定したところ、 T_c はそれぞれ 92.6K および 92.5K, また、 ΔT_c は 1.1K および 1.3K であった。LRE123ss の x 値の増大に伴って T_c が低下す

ることが知られているが[2], 1%O₂ と 3%O₂ 雰囲気中の熱処理では $T_c, \Delta T_c$ に有意な差は見られなかった。また、これら試料の結晶相はいずれの雰囲気ガスを用いた場合も主たる結晶相に SGD123 相と、第 2 相に SGD211 相を生成していた。3%O₂+Ar 雰囲気中で熱処理した試料では、123 相に対する 211 相の相対強度が低いことが確認できた。

次に、雰囲気ガスが異なる 2 種類の試料について、77K から 90K の温度範囲で SGD123 繊維試料の $J_c - B$ 特性を調べた。その結果を図 3 に示す。また、図の右列にはピンの種類を検討するため、ピン留め力 $F_p/F_{p,max}$ と換算磁場 $h = H_a/H_{irr}$ の関係が示してある。この図から、1%O₂+Ar 雰囲気中で作製した試料は、磁場の印加により J_c が急速に低下し弱結合挙動を示すが、その後は外部磁場の増大に伴ってなだらかに低下するようになる。77K では、10T 辺りから急激に低下し、13T 付近で超伝導が消失している。この試料の換算磁場のピーク位置は $h=0.4 \sim 0.5$ にあることから、SGD211 相など常伝導析出物によるピンと組成揺らぎによる Δk ピン留めの可能性を示し、固溶体 $SGD_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ が磁場誘発のピンとして寄与していると考えられる[10]。それに対し、3% O₂+Ar 雰囲気中の試料は、中磁場における J_c の低下は小さく、また、77K では 17T の高磁場まで $10^3 A/cm^2$ 以上の J_c が保持されている。この試料の換算磁場ピーク位置は 77K では $h=0.3$ 付近にあるが、測定温度の上昇に伴いピーク位置は 0.2 付近まで移行していき、 T_c 付近の高温域ではフラックスクリープの要素も考慮する必要がある。

1% O₂+Ar ガス中で同様の熱処理をした単一系 Sm123 フィラメントの H_{irr} は 8T 付近であり[11], 3 元系と

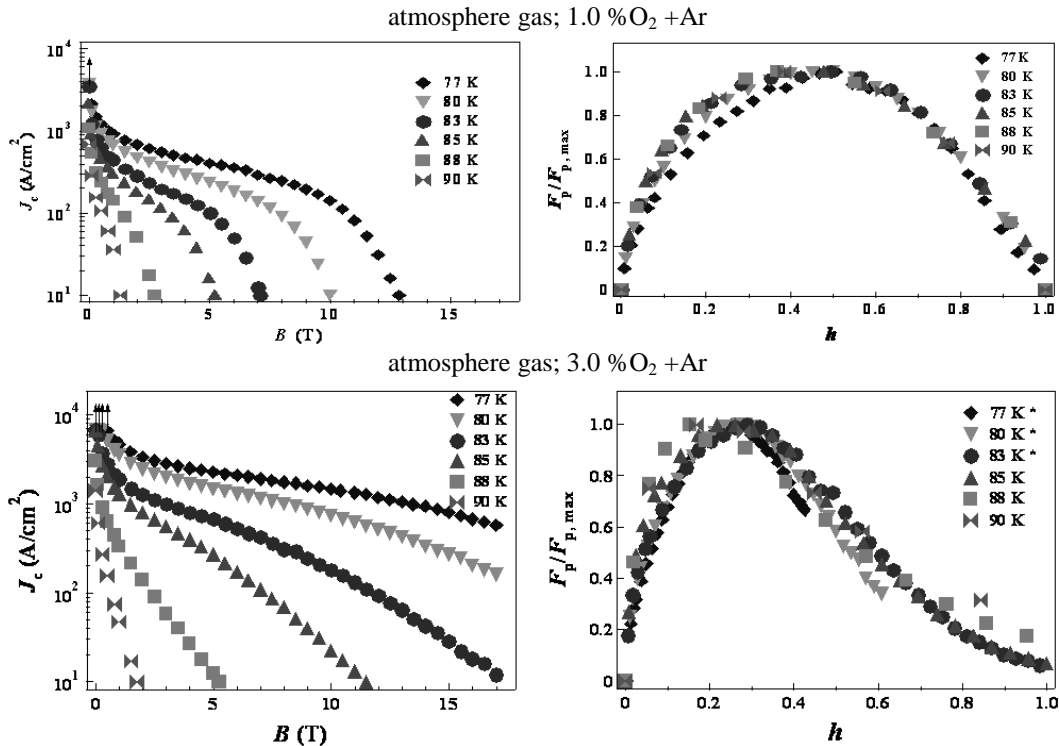


Fig. 3 Field dependence of the J_c measured at various temperatures and the scaling of pinning force for SGD1.18 filaments partial-melted at 1030 °C.

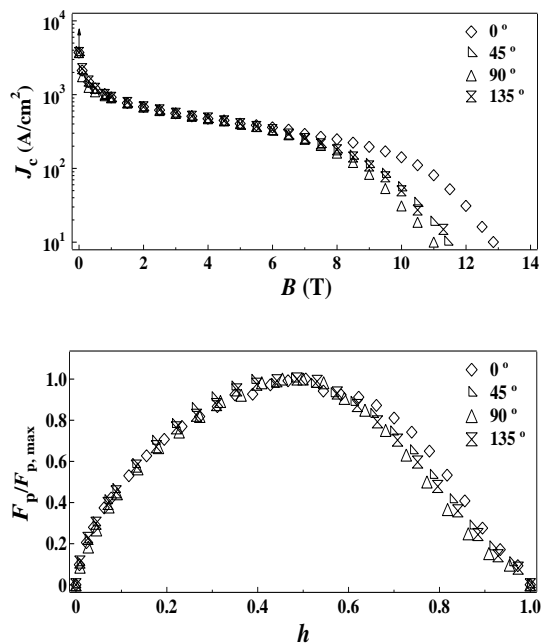


Fig. 4 Angular dependence of the J_c - B at 77K and the scaling of pinning force for SGD123 filament sample partial-melted at 1030 °C in 1%O₂+Ar.

することにより不可逆磁場が向上した。これは、高磁場まで高い J_c を保持する Dy123 の特性が反映されたものと考えられる[5]。

1%O₂+Ar 雰囲気で作製した試料の角度を変えて J_c - B 特性を調べた結果を図4に示す。測定においては試料の長手方向に対して垂直に磁場を印加し、試料台を回転させることで磁場の印加方向を変化させている。この結果から3元系 SGD123 は J_c - B 特性において顕著な磁場の角度依存性が見られない。特に印加磁場 6T 付近までは磁場の変化に対する J_c 値の低下はいずれの角度もほぼ同様な傾向を示している。これは低磁場領域での応用を考えた場合、配置の向きを考慮する必要がないことを意味し、実用化という観点で非常に有利である。試料の角度を変えた場合の不可逆磁場 H_{irr} は 11-13T の範囲にある。また、ピン留め力 $F_p/F_{p,max}$ と換算

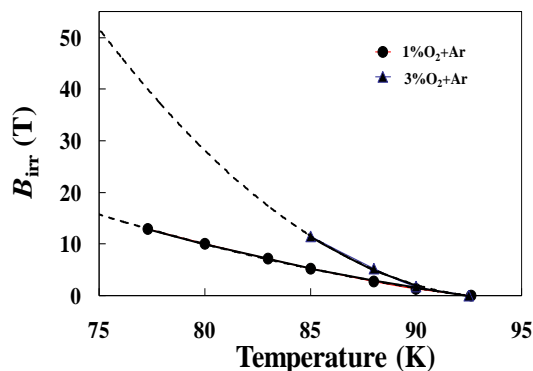


Fig. 5 The relationship between the irreversibility field and temperature.

磁場 $h = H_a/H_{irr}$ から、いずれの角度においてもピン留め力のピーク位置は、 $h = 0.5$ 付近であり、角度に依存しない LRE123ss が磁場誘発のピンとして寄与していると推測される。

J_c - B から求めた不可逆磁場と温度の関係を図5に示す。1%O₂+Ar 雰囲気で作製した試料の 77K 以下と 3%O₂+Ar の温度域の不可逆磁場は破線で示してあり、これらは測定結果から外挿した値である。この図から 3%O₂+Ar 雰囲気で作製した試料の不可逆磁場は大きく向上することが示唆される。

LRE である Sm,Gd と HRE である Dy を組み合わせた 3 元系の試料は J_c - B 特性の評価から高い不可逆磁場を示し、角度依存性が小さいという有利な性質を持っていることがわかった。今後は 3 元組成に占める Dy の割合を増やすなど、更なる工夫を検討したい。

4. まとめ

本研究では溶液紡糸法により繊維状 SGD123 超伝導体を作製し、熱処理条件が超伝導特性に及ぼす影響を調べた結果、以下のことが分かった。

1%O₂+Ar および 3%O₂+Ar ガス中で部分熔融熱処理した SGD123 繊維試料は 77K 自己磁場中でそれぞれ、 3.6×10^4 A/cm² および 2.4×10^4 A/cm² の J_c 値を示し、SGD123 相中に 211 粒子が様に微細分散している様子が観察された。さらに、 J_c - B 特性の評価から、1%O₂+Ar 雰囲気中で熱処理した SGD123 は 77K で 13T 付近の不可逆磁場を示し、角度依存性が極めて小さい。また、3%O₂+Ar を用いた試料は、77K において 17T の高磁場まで 10^3 A/cm² 以上の J_c が保持されていた。

参考文献

- [1] M. Muralidhar et al., Supercond. Sci. & Technol., 13 (2000) 693-697.
- [2] M. Murakami, Appl. Supercond., 6(1998) 51-59.
- [3] S. I. Yoo et al., Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 633-635.
- [4] T. Goto et al., Physica B, 284-288 (2000) 1039-1040
- [5] E. Ban et al., Appl. Supercond., 15 (2005) 2779-2782.
- [6] S. Nariki et al., Supercond. Sci. & Technol., 15, (2002) 786-790.
- [7] M. Murakami, Handbook of Superconducting Materials 1 D. A. Cardwell et al. (Ed.) (2003) pp331-344.
- [8] E. Ban et al., Physica C, 388-389 (2003) 411-412.
- [9] Y. Ikebe et al., Journal of Physics: Conference Series 43 (2006) 191-194.
- [10] D. Dew-Hughes, Phil. Mag, 30 (1974) 293-305.
- [11] E. Ban et al., Physica C, 392-396 (2003) 980-984.