

Al をドーピングした(Nd,Sm,Gd)-Ba-Cu-O 超伝導フィラメントの磁場中電流輸送特性

Transport properties in magnetic fields of superconducting (Nd,Sm,Gd)-Ba-Cu-O filaments doped with Al

名城大・理工 坂 へり子, 池辺由美子
東北大金研 西島 元, 渡辺和雄
E. Ban¹, Y. Ikebe¹, G. Nishijima² and K. Watanabe²
¹ Faculty of Science and Technology, Meijo University
² IMR, Tohoku University

1. はじめに

高温酸化物超伝導体の実用化には高い臨界電流密度 (J_c) が求められることから、ナノサイズのピンニングセンターを人工的に導入する、あるいは制御する研究が行なわれている。有効なピンニングセンターを導入するためには、添加する不純物の種類、量、粒子サイズや分散性の検討が重要である。このような観点から、磁束ピンニングと金属添加効果に関する研究では、Zn や Ni は Cu と置換し、クーパー対の破壊により低 T_c 領域がピンニングセンターとなること[1, 2]、また、Zr や Sn は熱処理時に生成した BaZrO₃ や BaSnO₃ が有効なピンニングとなり J_c 値が向上することが報告されている [3]。さらに、Pt や Sn はピンニングセンターとなるだけでなく、高温からの冷却時に希土類元素の拡散係数を向上させる効果により、これらの金属を添加した RE123 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期待される[4, 5]。Azzouz らは、ナノサイズの Al₂O₃ を添加した Y123 超伝導体で、77K 自己磁場中の J_c 値の向上と組織の微細構造に改善がみられることを報告している[6]。RE123 酸化物超伝導体では、超伝導の発現には酸素欠損による Cu と O の関係から Cu の価電子数制御が重要であるが、ピンニングセンターとなる不純物元素の種類により、RE123 結晶構造の 2 次元 CuO₂ 面の Cu(2) サイト、あるいは、CuO チェーンの Cu(1) サイトのどのサイトに入るかが徐々に明らかになってきており、不純物元素の添加が超伝導特性に及ぼす影響を考える点からも極めて興味深い[7]。しかしながら、超伝導特性に及ぼす不純物の添加効果は数多く報告されているが、その添加方法はいずれも固相の微粒子を添加するものである。それに対して、本研究で用いた溶液紡糸法は溶液から超伝導フィラメント作製しており、原子レベルでの不純物添加が可能で、有効なピンニングを一様に微細分散させる点で有利である[8]。

本報告では、溶液紡糸法により Al を添加した繊維状 (Nd,Sm,Gd) 123 超伝導体を作製し、Al の添加が試料の臨界電流特性に与える影響を調べることを目的としている。

2. 実験

前駆体繊維試料は溶液紡糸法を用いて作製した。金属酢酸塩を用いて、組成比が (Nd_{0.33},Sm_{0.33},Gd_{0.33}):Ba:Cu = 1.18:2.12:3.09、また、Al は Al₂O(CH₃COO)₄・

4H₂O を用いて、Al の添加量がそれぞれ 0.01 から 0.10 at% 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 7wt% PVA 水溶液を加え、均一に混合させた。エボレーターを用いて濃縮し、粘度調整の後に乾式紡糸によって前駆体繊維を作製した。

前駆体繊維は O₂ 雰囲気下で 900 °C, 15min の熱分解を行った後、酸素濃度を制御した 0.1 % O₂+Ar の雰囲気ガスで部分熔融熱処理を行う。部分熔融からの冷却は、NSG123 への包晶反応による結晶成長に大きく影響するため、部分用熔融温度とその温度から包晶凝固温度までの冷却速度を系統的に変えて熱処理を行った。引き続き、試料は 100% O₂ 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、電流端子に線径 $\Phi = 100 \mu\text{m}$ 、電圧端子に $\Phi = 75 \mu\text{m}$ の Ag 線を Ag ペーストで接着し、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、磁場中における 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 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 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。

3. 実験結果と考察

予備実験から、1050°C、30min の熱処理を行った試料で高い J_c と良好な再現性が得られたので、部分熔融温度を一定にして実験を行った。最初に、部分熔融温度からの冷却速度と J_c の関係を調べた。その結果を Fig.1 に示す。図から無添加 NSG123 は、10-50°C/h の冷却速度で熱処理した場合、いずれも $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 以上の高い J_c 値が得られるが、60°C/h の早い冷却条件ではたかだか $3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 程度である。一方、Al を添加した試料の J_c 値は無添加試料と比較して冷却速度の影響が小さく 60°C/h の早い冷却条件でも、 $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 以上の J_c 値が得られている。

Table 1 に Al 添加量が異なる 3 種類の試料の 77K 自己磁場における輸送 J_c 、臨界温度 T_c および 100 K での電気抵抗率をまとめた。Al の添加により、 T_c はわずかに低下している。これは Al₂O₃ を添加したバルク状 Y123 超伝導体では、Al が Cu (1) サイトの Cu と置換

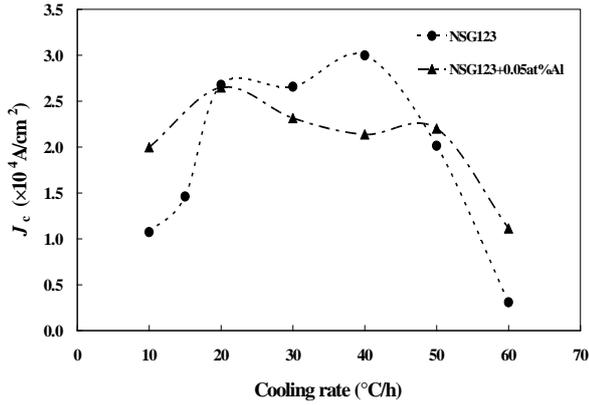


Fig. 1 Transport J_c at 77K and self-field as a function of cooling rate from partial-melting temperature to 900 °C for filamentary NSG123 samples.

し、 $Ba_2YCu_3-pAl_pO_y$ が生成され、O (5)サイトにOが供給されることによりチャージバランスが乱れ、 T_c 値が低下することが報告されている[9]. Alを添加したNSG123試料の場合も高温での保持により $Ba_2(Nd,Sm,Gd)Cu_3-pAl_pO_y$ が生成されている可能性から、 T_c 値が低下したと思われる.

以下の実験では、Alを添加した試料では、60°C/hで冷却をした場合でも J_c の向上が見られたこと、作製プロセスにおいて熱処理時間の短縮はコストの点からも有利であることから、60°C/hの速い冷却速度で作製した試料について検討を進めた.

Fig.2に J_c と印加磁場およびピン留め力 $F_p/F_{p,max}$ と換算磁場 $h = H_a/H_{irr}$ の関係を示す. 試料に対して磁場は、電流を流す繊維状試料の長さ方向に対して

Table 1 Superconducting properties and resistivity at 100 K of three kinds of NSG123 samples processed at optimum partial melting temperature.

Sample	J_c (77K, 0T) (A/cm ²)	T_c (K)	Resistivity at 100 K (mΩ·cm)
NSG123	3,100	91.8	0.54
NSG123+0.05 at%Al	11,100	90.9	0.37
NSG123+0.1 at%Al	14,400	91.2	0.36

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て測定を行なった. H_{irr} は、試料の端子間電圧 $1\mu V/cm$ を基準にし、 J_c - B 曲線から $10A/cm^2$ のクライテリオを用いて定義した. また、電流は試料の焼き切れを防止するため、0.3Aを上限とした. 測定温度が77Kの場合、無添加試料では、 J_c 値は外部磁場の増大に伴い6Tまでは徐々に低下しているが、それ以上の磁場の印加により急減して、約11Tで超伝導性を失う. 一方、Alを添加した試料では外部磁場の印加により J_c 値は徐々に低下するものの10T付近でも $10^3 A/cm^2$ 以上の値が得られ、超伝導性は15Tの高磁場まで保持されている. この結果から、繊維状NSG123超伝導体では、Alの微量添加が低磁場および中磁場における J_c 値向上に有効であることがわかる. さらに、下段に示すピン留め力 $F_p/F_{p,max}$ と換算磁場 h の関係から、ピンの種類を検討した. NSG123+0.1 at%Al試料は77および80Kにおいては

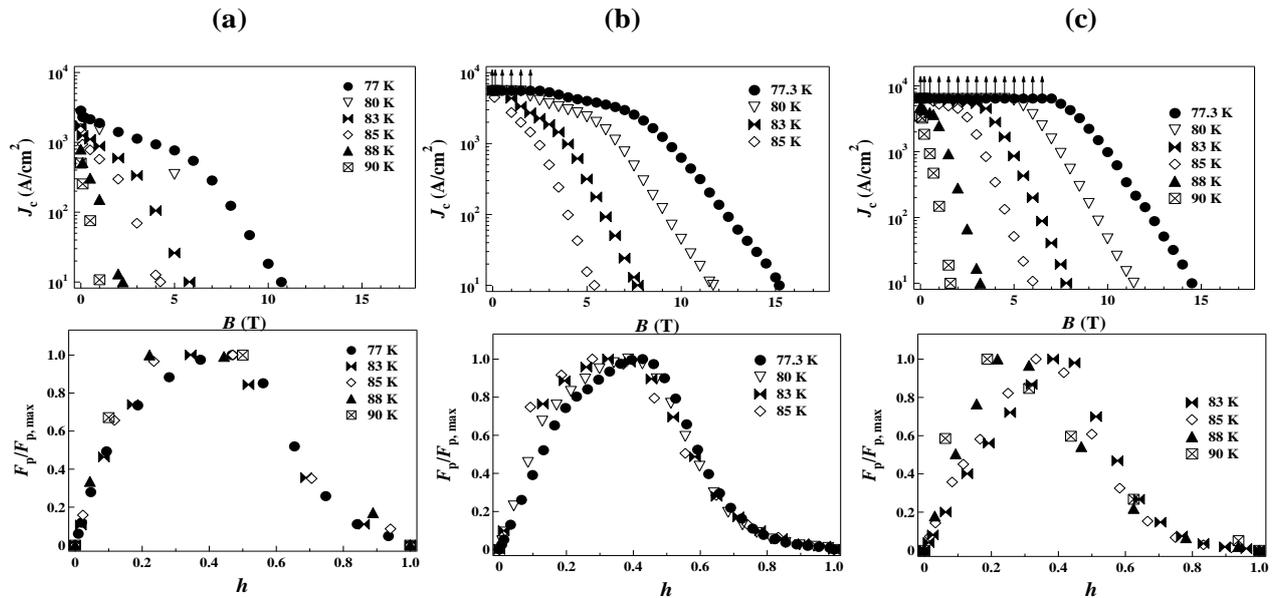


Fig.2 Field dependence of J_c and volume pinning force as a function of reduced field. (a) pure NSG123, (b) NSG123+0.05 at%Al and (c) NSG+0.1 at% Al.

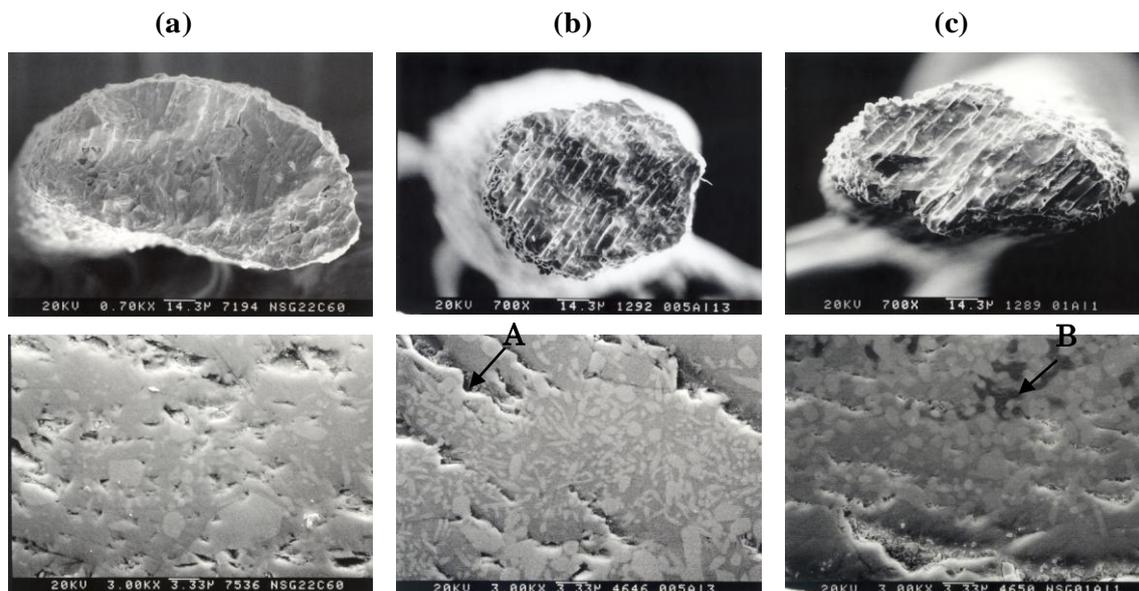


Fig.3 SEM photographs of the fracture surface and the polished surface on the longitudinal cross-section. Samples were partially melted at 1050 °C and cooled at a rate of 60°C /h. (a) pure NSG123, (b) NSG123+0.05 at% Al and (c) NSG123+0.1 at% Al.

高磁場まで 0.3 A 以上の I_c 値を示し、正確な h_p が得られなかったため、83 K における各試料の h_p 値を比較した。無添加試料および 0.05 at% Al 試料ではピン留め力のピーク位置 h_p 値は 0.34 および 0.32 を示しており、これは、理論的に $h = 0.33$ の常伝導析出物によるノーマルピン留めが支配的であることが予想される[10]。それに対し、0.1 at% Al 試料では $h_p = 0.38$ を示し、 $\Delta\kappa$ ピン止めも寄与するようになる。0.1 at% Al 試料では $Ba_2NSGCu_{3-p}Al_pO_y$ が生成され、この固溶体が作用しているものと思われる。

Fig.3 に Al 添加量の異なる NSG123 繊維試料の破断面および繊維軸方向に研磨した縦断面の SEM 写真を示す。無添加試料では試料内に微細な空隙が観察されるが、Al 添加試料では一方向に配向した緻密

な結晶が生成されており、無添加試料に比べて結合性が向上している。また、下段の縦断面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、無添加試料では大きさの異なる 1-3 μm の NSG211 相が生成されているのに対して、Al 添加試料では 1 μm 程度の NSG211 相が一様に微細分散している。Al 添加試料では矢印 A で示す Al-rich な結晶相や矢印 B で示すコントラストの暗い CuO の結晶相が生成されている。

Fig.4 に J_c - B から求めた不可逆磁場と温度の関係を示す。この図から、Al 添加試料では添加量が 0.1at% 程度の低濃度ドーピングで不可逆磁場の向上が見られ、77K では 15T の高磁場まで超伝導が保持されている結果が得られた。不純物の種類とその添加量を最適化することにより、さらに不可逆磁場の向上の可能性が見込める。

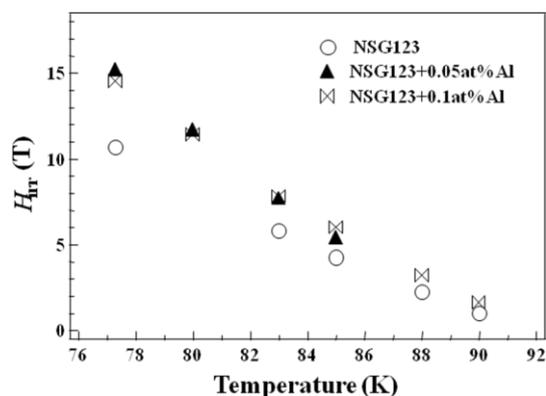


Fig.4 The relationship between the irreversibility field and temperature for three kinds of filamentary samples.

4. まとめ

Al を微量添加した繊維状 NSG123 超伝導体を 0.1%O₂+Ar 雰囲気ガス中で部分熔融処理し、Al 添加が試料の超伝導特性に及ぼす影響を調べた。無添加 NSG123 繊維は適切な冷却条件下では 77K 自己磁場中で $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 以上の高い J_c を示したが、60°C /h の急速冷却により J_c 値は $3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ に低下した。それに対し、Al を 0.05at% 添加した試料は、ゆっくり冷却した際には J_c 値の向上は見られなかったが、早い冷却処理を行った場合には J_c 値は大きく向上し、それぞれ、 $1.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ および $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の高い J_c 値を得ることができた。これらの試料では、NSG123 母体マトリックス中に微細な NSG211 粒子

が分散しており，緻密な微細構造をもつ様子が観察された．磁場中の臨界電流特性の測定から，無添加試料の H_{irr} が 77K で 11T 程度であるのに対し，Al を添加した試料は印加磁場が 12T 付近までは J_c の低下が緩やかであり，10T の高磁場でも $3.5 \times 10^3 \text{A/cm}^2$ の J_c 値が維持され，不可逆磁場の向上が確認された．Al 添加は，NSG211 相の微細化の促進と，空隙やクラックの生成を抑制し，結果として J_c 値の向上に有効であることが明らかになった．

参考文献

- [1] B. Latha, H. Ikuta and U. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) 970.
- [2] L. Zhang, Y. Z. Wang, Y. J. Cui, H. L. Du and H. Zhang, *Supercond. Sci. Technol.*, **21** (2008) 025008.
- [3] C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi and I. Hirabayashi, *Physica C*, **445-448** (2006) 357.
- [4] T. Meignan and P. McGinn, *Supercond. Sci. Technol.*, **10** (1997) 576.
- [5] S. Marinel, I. Monot, J. Provost and G. Desgardin, *Supercond. Sci. Technol.*, **11** (1998) 563.
- [6] F. Ben Azzouz, M. Zouaoui, A. Mellekh, M. Annabi, G. Van Tendeloo and M. Ben Salem, *Physica C*, **455**(2007) 19.
- [7] Y.X. Zhou, S. Scruggs and K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.* **19**(2005)249.
- [8] E. Ban, T. Goto and Y. Matsuoka, *Physica C*, **378-381**, (2002)993.
- [9] T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, N.P. Singh, R.L. Opila, B. Batlogg, L.W. Rupp and D.W. Murphy, *Phys. Rev. B*, **36**(1987)8365-8368.
- [10] D. Dew-Hughes, *Phil. Mag.*, **30**(1974).293-305.