

# Zr をドーピングした $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導フィラメントの磁場中臨界電流特性

Critical current properties of  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  filaments doped with Zr in high magnetic field

名城大・理工 坂 えり子, 池辺由美子  
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> IMR, Tohoku University

## 1. はじめに

高温超伝導体の  $J_c$  向上には磁束ピンニングが重要であり、ナノサイズのピンニングセンターを人工的に導入・制御する研究が行なわれている。不純物、析出物、格子欠陥など種々の欠陥がピン留めセンターとなるが、そのピン留め強さはピンの種類、サイズ、形状および分布の状況によって大きく異なる。本研究では化学ドーピングによりナノサイズの不純物粒子を導入することにより酸化物超伝導繊維の  $J_c$  向上を目指してきた。

ピンとして有効な不純物は、RE211、金属酸化物などがあり、それらが RE123 マトリックス中に微細分散することにより  $J_c$  が向上することが報告されている。そのような研究報告の中で興味深いのは、(Nd, Eu, Gd) 123 超伝導体に Zr 微粒子を添加した場合には、77K 自己磁場中で  $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  の高い  $J_c$  値が得られ、液体酸素温度におけるピン留め力が向上するとの報告である<sup>1)</sup>。また、 $\text{ZrO}_2$  を添加した Gd123 超伝導体では、77K 自己磁場中で  $10^5 \text{ A/cm}^2$  の  $J_c$  値と高い捕捉磁場を示すことも報告されている<sup>2)</sup>。不純物の添加効果について、Zr とそれに関連した化合物は、RE123 超伝導体において有効なピン留めセンターとなり  $J_c$  値の向上に有効であるが<sup>3,4)</sup>、その添加方法はいずれも固相の微粒子を添加したものである。

本研究では、溶液紡糸法で作製した繊維状 Gd123 超伝導体に化学ドーピングにより Zr を添加し、Zr の添加量と磁場中  $J_c$  特性の関係を調べたので報告する。

## 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  $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  および  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  のモル比が Gd : Ba : Cu = 1.18 : 2.12 : 3.09 であり、また、Zr の添加量が 0.1 to 0.5 at% となるよう  $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  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。この水溶液をエバポレーターによる濃縮および粘度調整の後に、乾式紡糸によって前駆体繊維を作製した。

前駆体繊維は  $\text{O}_2$  雰囲気下で  $900^\circ\text{C}$ , 15min の熱分解を行った後、部分熔融熱処理を行う。その際に用いる雰囲気ガスは、ガス中の酸素濃度が LRE123 超伝導体の特性に大きな影響をおよぼすことが知られているが、少量の酸素濃度を正確に制御した標準ガスは高価であるため、大気と同様に  $\text{O}_2$  濃度を 20% の  $\text{Ar-O}_2$  混合ガスを用いて熱処理を行った。また、部分熔融からの冷却は、

その速度を系統的に変えて行った予備実験から 77K、自己磁場中で高い  $J_c$  値と良好な再現性が得られた速度を用い、熔融温度 1050 から包晶凝固温度 910 までの冷却速度を 30 /h, 900 から 500 までを 50 /h とした。引き続き、試料は 100%  $\text{O}_2$  ガス中で 500 および 340 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の上に 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

最初に、Zr の添加量を変えて作製した繊維状 Gd123 超伝導体の部分熔融温度と 77.3K, 0T における  $J_c$  の関係を調べた。その結果を Fig. 1 に示す。図から Zr 無添加の Gd123 は、 $1060^\circ\text{C}$  で熱処理した試料で  $2.56 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  の高い  $J_c$  値が得られるが、 $1070^\circ\text{C}$  以上の熔融温度を適用した場合には、 $J_c$  値は大きく低下するようになる。一方、Zr を添加した試料では、高い  $J_c$  値が得られる温度域が高温側へシフトし、添加量が 0.2at% 程度までは無添加試料と比較して  $J_c$  値の低下はわずかであるが、0.5at% になると顕著となり、 $J_c$  値はたかだか  $8 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  程度である。

Table 1 に最適熱処理条件で作製した 3 種類の試料の 77K 自己磁場における輸送  $J_c$ 、臨界温度  $T_c$ 、転移幅  $\Delta T_c$  と 100 K での電気抵抗率をまとめた。 $T_c$  は Zr の添加量が 0.5at% 程度までは有意な差は見られないが、電気抵抗率は Zr を 0.5at% 添加した試料で増大している。これは、Zr を添加することにより Gd123 粒内あるいは、粒界に不純物が分散することで電気抵抗率が増大したものであると思われる。YBCO 超伝導体に  $\text{ZrO}_2$  を 0.25wt% まで添加した場合、また、(Nd, Eu, Gd) 123 超伝導体に  $\text{ZrO}_2$  を 0.5wt% 程度まで添加した場合、いずれも  $T_c$  に影響しないことが報告されており、ここで得られた実験結果と一致している<sup>3,5)</sup>。一般に、Zr は熱処理の昇温時の 900 付近で容易に  $\text{BaZrO}_3$  を生成することが知られているが<sup>6,7)</sup>、この方法で作成した繊維試料の場合には 5at% 以上 Zr を添加したときに XRD および EDX で

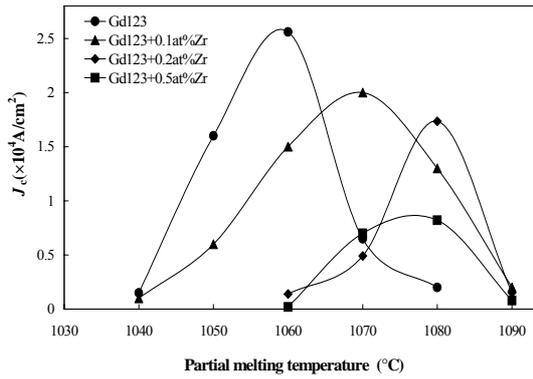


Fig. 1  $J_c(77.3\text{K and }0\text{T})$  as a function of partial-melting temperature for filamentary Gd123 samples with various Zr concentration.

BaZrO<sub>3</sub> を確認できたが、0.5at%試料においては、明確に Zr に由来する化合物を検出することは出来なかった。

次に、これらの試料について  $J_c$  の磁場依存性を調べた。Fig.2 に  $J_c$  と印加磁場およびピン留め力  $F_p/F_{p,\text{max}}$  と換算磁場  $h = H_a/H_{\text{irr}}$  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測定を行なった。また、電流は 0.5A 以上を流すと焼き切れることがあるため、0.3A を上限とした。  $H_{\text{irr}}$  は  $J_c$ - $B$  曲線から 10A/cm<sup>2</sup> のクライテリアを用いて定義している。これらの図から、無添加 Gd123 繊維は、測定温度 77K では、磁場の増大に伴って、とりわけ 2T 以上になると  $J_c$  値は急速に低下し、10T 付近で超伝導性が消失している。それに対し、Zr

Table 1 Superconducting properties and resistivity at 100 K of three kinds of Gd123 samples processed at optimum partial melting temperature.

sample	optimum $T_s$ (°C)	$J_c$ (A/cm <sup>2</sup> )	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	(mΩ cm)
Gd123	1060	25600	91.9	1.8	0.06
Gd123 +0.1at%Zr	1070	20000	91.9	2.1	0.05
Gd123 +0.5at%Zr	1080	8200	92.1	2.1	0.19

を添加した試料は 2T 以上の磁場中でも  $J_c$  値の減少は緩やかである。0.1at%Zr 添加試料の場合、0.5T 以下の印加磁場で  $J_c$  値は大きく低下し、弱結合による挙動が見られるが、それ以上の磁場においては 15T 付近まで  $J_c$  の減少は緩やかである。0.5at%Zr 添加試料は、低磁場での  $J_c$  挙動は確認できないが、0.1at%Zr と同様に磁場の増大に伴う  $J_c$  低下は緩やかであり、14T の高磁場でも  $3.5 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  の  $J_c$  値が維持されている。 $J_c$ - $B$  挙動を良く見てみると、Zr を添加した 2 試料間(Fig.2(b) と(c))で  $J_c$ - $B$  挙動に違いが見られる。0.5at%Zr 試料は、測定温度の上昇に伴い、単調に  $J_c$  が低下しているのに対し、0.1at%試料は 88K あたりの温度においてもフラットな領域があり、その後急速に低下するようになる。これは、二つの試料で有効なピンが異なることを示している。

下段の図に示すピン留め力  $F_p/F_{p,\text{max}}$  と換算磁場  $h$  の関係から、ピンの種類を検討した。無添加試料のピーク位置が  $h = 0.3$  付近にあり、理論的に  $h = 0.33$

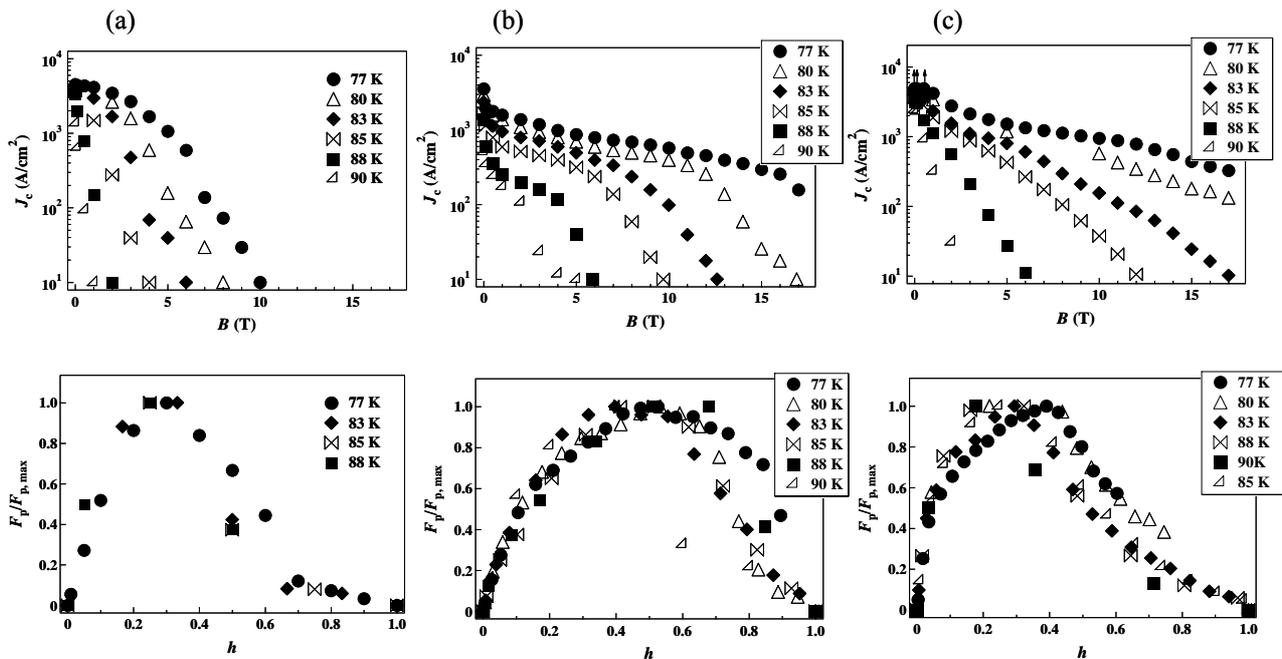


Fig.2 Field dependence of  $J_c$  and volume pinning force as a function of reduced field. (a) pure Gd123, (b) Gd123+0.1 at% Zr and (c) Gd123+0.5 at% Zr.

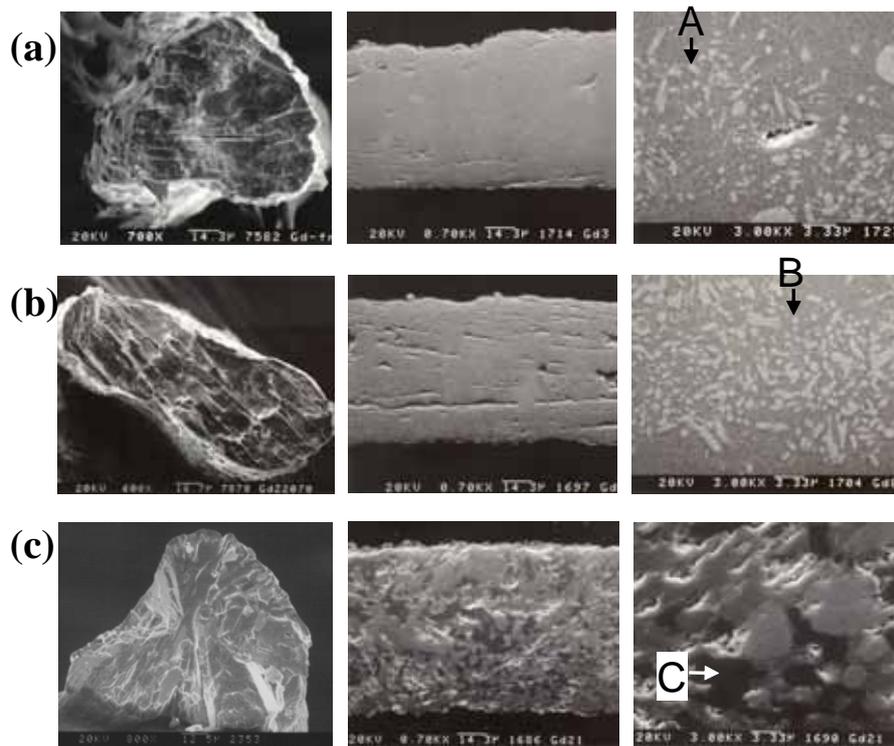


Fig.3 SEM photographs of the fracture surface and the polished surface on the longitudinal cross-section. Samples were partially melted at optimum temperature in 20%O<sub>2</sub>+Ar. (a) pure Gd123, (b) Gd123 + 0.1%at Zr and (c) Gd123 + 0.5 at% Zr

の常伝導析出物による点状ピン留めが主たるピンであることが予想される<sup>8)</sup>。一方、0.1at%試料のピーク位置は  $h = 0.5$  付近にあり、組成揺らぎによる  $k$  ピン留めの可能性を示し固溶体  $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  が磁場誘発のピンとして寄与している。また、0.5at%試料は、77K では  $h = 0.4$  付近に位置するが、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る。T<sub>c</sub> 付近の高温域ではフラックスクリープの要素とともに考慮する必要があるが、固溶体とともに常伝導析出物のピンが相乗的に効いたものであろう。

これらの微細構造を SEM により観察した結果を Fig.3 に示す。左列から、繊維試料の破断面、繊維長

さ方向に研磨した縦断面および高倍率断面の写真である。無添加試料は、緻密な微細構造が観察され、高倍率の縦断面写真に見られるコントラストの明るい粒子(矢印 A)が多数分散していることがわかる。これらの粒子は、EDX 分析によって Gd211 相であることが確認された。同様に、0.1at%試料でも矢印 B で示すように Gd211 粒子が観察されるが、確認できる粒子の平均粒径は、無添加の場合は約 0.8 μm であるのに対し、0.1at%試料のそれは 0.5 μm と小さい。Zr の微量添加が Gd211 の微細化と固溶体の生成に影響しているものと思われる。Zr0.5at%試料では、矢印 C で示すような領域が見られ、EDX 分析から組成が Ba と Cu から成る結果が得られ、XRD からも Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> の回折ピークが検出されていることから、Gd123 マトリックス中に微細な Gd211 とともに熔融時の液相成分から生成した不純物が分散していることがわかる。また、Zr がナノスケールの ZrO<sub>2</sub> あるいは BaZrO<sub>3</sub> のような Zr の化合物として微分散している可能性もある<sup>6,7,9)</sup>。

図 4 に J<sub>c</sub>-B から求めた不可逆磁場と温度の関係を示す。0.5at%の 80K 以下の温度と 0.1at%の 77K は白抜きシンボルで示してあり、これらは外挿した値である。この図から Zr の添加により、不可逆磁場は大きく向上していることがわかる。Gd123 に Zr を添加した場合、77K においては 25T を超す高磁場マグネットの可能性も示唆され、今後、Zr の最適添加量等を検討していくことが必要である。

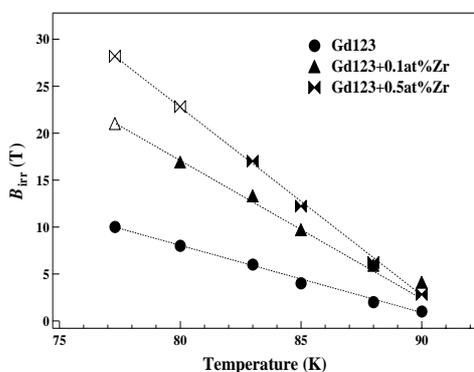


Fig.4 The relationship between the irreversibility field and temperature for three kinds of filamentary samples.

#### 4. まとめ

Zr を添加した繊維状 Gd123 を 20%O<sub>2</sub>+Ar 雰囲気ガス中で部分熔融処理し, 17T までの磁場中で臨界電流特性を調べ, Zr の添加効果を検討した. 無添加 Gd123 繊維は 77K において, 自己磁場中では  $2.6 \times 10^4 \text{A/cm}^2$  の高い  $J_c$  を示したが, 2T 以上の磁場の印加により急速に  $J_c$  は低下した. それに対し, Zr を 0.1at% および 0.5at% 添加した試料は, 印加磁場 12T 付近まで  $J_c$  の低下が緩やかであり, 0.5at% 試料の場合, 14T の高磁場でも  $3.5 \times 10^3 \text{A/cm}^2$  の  $J_c$  値が維持されていた. Zr の微量添加により不可逆磁場の向上が確認された.

今後は試料作製時の熱処理条件を見直すと共に Zr 添加量の最適化を行なうなど, さらなる  $J_c$  の向上を目指したい.

#### 参考文献

- [1] M.Muralidhar, N.Sakai, M.Jirsa, N.Koshizuka, and M.Murakami, Appl. Phys. Lett., vol.83, issue 24, pp.5005-5007, 2003.
- [2] C.Xu, A.Hu, N.Sakai, M.Izumi and I.Hirabayashi, Physica C, vol. 445-448, pp.357-360, 2006.
- [3] K.Iida, N.H.Babu, E.S.Reddy, Y-H.Shi and D.A.Cardwell, Supercond. Sci. Technol. Vol.18, pp.249-254, 2005.
- [4] M.Peura, P.Paturi, Yu.P.Stepanov, H.Huhtinen, Y.Y.Tse, A.C.Bodi, J.Raittila and R.Laihi, Supercond. Sci. Technol. Vol.19, pp.767-771, 2006.
- [5] M. Muralidhar, N. Sakai, M. Jirsa, M. Murakami and N. Koshizuka, , Supercond. Sci. Technol., Vol.17, pp.1129-1132, 2004.
- [6] T. S. Orlova, J. Y. Laval, C. Nguyen-van-Huong and A. Dubon, Supercond. Sci. Technol. Vol.14, pp.59-65, 2001.
- [7] K. Takahashi, H. Kobayashi, Y. Yamada, A. Ibi, H. Fukushima, M. Konishi, S. Miyata, Y. Shiohara T. Kato and T. Hirabayashi, Supercond. Sci. Technol. Vol.19, pp.924-929, 2006.
- [8] D. Dew-Hughes, Phil. Mag., vol.30, pp.293-305, 1974.
- [9] H.Wu, K.W.Denis, M.Ausloos, J.MacManus\_driscoll, A.Rulmont and R.W.McCallum, Applied Superconductivity, Vol.6, pp.87-108, 1998.