

Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} 熔融バルク超伝導体の 作製と超伝導特性

Preparation and Superconducting Properties of Melt-textured Ga_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} Bulk Superconductor

高木 淳[†], 藤澤良雄^{††}

Atsushi TAKAGI, Yoshio FUJISAWA

Abstract The Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} (Gd123) bulk superconductor was prepared through the so-called MMTG process in the air. The superconducting transition temperature T_c for the sample subjected to post-annealing in oxygen atmosphere was 94K. The critical current density J_c was determined to be 50000A/cm² at 77K and 0T. The maximum trapped magnetic flux density has reached 0.51T at 77K at the center of sample surface, which is approximately twice as large as the same-sized YBa₂Cu₃O_{7-y} (Y123) bulk sample.

1. 序論

1.1 超伝導の歴史と背景

超伝導の歴史は、1911 年オランダの物理学者 Kamerlingh Onnes が 4K 付近で水銀の電気抵抗がゼロになることを発見した⁽¹⁾ことに始まる。

その後、1940 年代までに Pb、Sn、Nb 等の純金属で超伝導現象が確認され、1950 年代に入ると Nb-Zr、Nb-Ti 等の合金や Nb₃Sn 等の金属間化合物で超伝導現象が確認された。しかし、いずれも超伝導に転移する温度 T_c が低く、高価で資源的にも希少な液体ヘリウム (4K、-269°C) で冷却してはじめて用いることができたため、超伝導技術は極めて限られた分野でしか実用化されなかった。

1957 年に Bardeen、Cooper、Schrieffer により超伝導発現の微視的機構が解明された (BCS 理論⁽²⁾)。この理論によると、 T_c は 40K を越えないという予測が導き出された。その温度を「BCS の壁」と呼んだ。金属系超伝導体では、1972 年に発見された Nb₃Ge が $T_c = 23K$ 、2001 年に発見された MgB₂ が 39K を記録した⁽³⁾。

酸化物超伝導体では 1986 年に Bednorz と Muller により発見されたランタン・バリウム・銅の複合酸化物超伝導体 (La-Ba-Cu-O 系) が $T_c = 30K$ を示した⁽⁴⁾。そして

そのわずか 3 か月後には、Wu らが発見したイットリウムを含む銅酸化物 (Y-Ba-Cu-O 系) が、液体窒素の沸点である 77K を超える $T_c = 92K$ を示した⁽⁵⁾。その発表を受けて世界中で酸化物超伝導体の研究が精力的に行われ、1988 年には $T_c = 110K$ の Bi-Sr-Ca-Cu-O⁽⁶⁾、 $T_c = 125K$ の Tl-Sr-Ca-Cu-O⁽⁷⁾ と次々に発見された。

そして現在の T_c の最高温度は銅酸化物 HgBa₂Ca₂Cu₃O₈ において常圧下で 135K⁽⁸⁾、高圧下で 164K⁽⁹⁾ である。

これらの銅酸化物高温超伝導体の応用に向けた材料プロセス技術は、線材、デバイス、バルク (塊状の試料) の 3 つに絞られている。その中でバルク体に関する研究は超伝導体が試料内に侵入する量子化磁束線を捕捉する性質を用いたものである。一度着磁された試料は超伝導状態に保持される限り永久磁石と同様に扱うことができ、非常にコンパクトな強磁場発生源として期待できる。本研究はその点に注目し、バルク超伝導体の特性を評価し、その向上を目的として研究を行った。

1.2 YBa₂Cu₃O_{7-y} 系超伝導体

代表的な酸化物超伝導体 YBa₂Cu₃O_{7-y} (Y123) の結晶構造を図 1 に示す⁽¹⁰⁾。この構造は不定比酸素組成 ($y = 0 \sim 1$) を有するペロブスカイト型構造である。ここで、最も重要なことは Y123 に代表される銅酸化物超伝導体は Cu と O からなる特徴的な 2 次元正方格子 CuO₂ 面をもつてい

[†] 愛知工業大学 基礎教育センター (豊田市)

^{††} 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

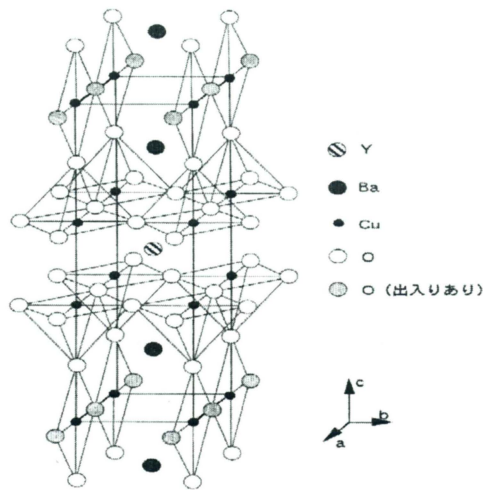


図 1 Y123 の結晶構造の模式図

ることである。y が 0.6 以上の時は正方晶構造 (a 軸方向と b 軸方向の長さが等しく、チェーンサイトの酸素が全て抜けている構造) であるが、アニールすることによって酸素を吸収させ、y が 0.6 以下になると、斜方晶構造 (a 軸方向と b 軸方向の長さが異なる構造) に転移する。そして、正方晶相では超伝導を示さず、斜方晶相になると酸素量の増加によってキャリア(ホール)がドーピングされることで超伝導となる。従って、 T_c は y に依存するといえる。また、電気伝導を担う CuO_2 面が 2 次元的に広がっているため、超伝導特性も 2 次元的な異方性を示す。

発見当初、Y 系超伝導体は焼結法 (原料である酸化物を適当な比率で混合し、電気炉内で熔融させずに加熱のみして反応させる方法) により作製されていたが、その臨界電流密度 J_c は数百 A/cm^2 と低く、実用化の目安とされている 1T で $10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 以上という値には遠く及ばなかった。これは、合成された焼結体が多結晶 (異なった単結晶の粒が集合したもの) であることが原因であった。さらに、異なる結晶方位による大きな傾角粒界自体が、超伝導特性を弱めるという酸化物超伝導体特有の性質にも原因があった⁽¹¹⁾。したがって、酸化物超伝導体の高 J_c 化には、

1. 単一結晶粒化
2. 結晶粒の方位を揃える (c 軸配向)
3. 磁束線を試料内に止めるピン止め点 (常伝導相) の導入

等の方策が挙げられる。これらを満足する作製プロセスの一つが溶融バルク法であり、様々な改良の後に、現在では実用レベルの大型バルク超伝導体の作製が可能となっている。

Y123 は、 1000°C を越える高温から温度を下げていくと、 Y_2BaCuO_5 (Y211) と液相から包晶反応を経て晶出す

る。Y211 は絶縁体の常伝導相である。Y123 は包晶反応によって Y211 結晶の周りに成長するため、反応の進行とともに Y211 は微細化し Y123 中に取り残される。しかも、その分散は均質になることが期待される。ピン止め点の導入を考えると、均質に分散された常伝導相の Y211 はピン止め点として非常に有効である。Y211 の体積分率が同じならば、Y211 粒子のサイズが小さいほどピン止め効果が大きいと考えられている⁽¹²⁾。

次の 1.3 で述べる Y123 の Y サイトを希土類元素 (RE) で置換した $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ (RE213) についても、 $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) が Y211 と同様にふるまうことが知られている。

1.3 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導体

Y123 超伝導体の Y サイトを希土類元素 (RE : Rare Earth = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, ...) で置換した $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ も Y123 と同じ構造をとり、超伝導体となる。特に軽希土類 (LRE : Light Rare Earth = Nd, Sm, Eu, Gd) 系超伝導体は、Y 系を上回る T_c を持つ。図 2 に RE のイオン半径と $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ の T_c の関係を示す⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。図から明らかな様に RE のイオン半径が大きくなるにしたがい T_c が上昇する傾向がある。しかしながら、Y123 が化学量論比 (ストイキオメトリック) 組成のみを持つのに対し、LRE 系は T_c の低い $\text{LRE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ で表される固溶領域を形成する。これは LRE^{3+} のイオン半径が Ba^{2+} のイオン半径と非常に近いこと、軽希土類元素が容易に Ba サイトを置換してしまうためである。図 3 に RE^{3+} のイオン半径と固溶範囲の関係を示す⁽¹⁵⁾。 RE^{3+} のイオン半径が大きいくほど、つまり Ba^{2+} のイオン半径に近い元素ほど固溶範囲が大きくなり、LRE 元素の置換が起こりやすくなっていることがわかる。この固溶相は低酸素雰囲気で作製することにより抑制できることが知られている⁽¹⁵⁾。

LRE 系超伝導体の中でもっとも LRE/Ba 置換が起こりにくい $\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Gd123) 系は大気中でも比較的固

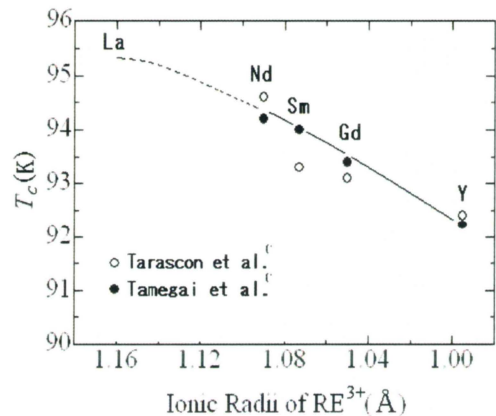


図 2 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の RE イオン半径と T_c の関係⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

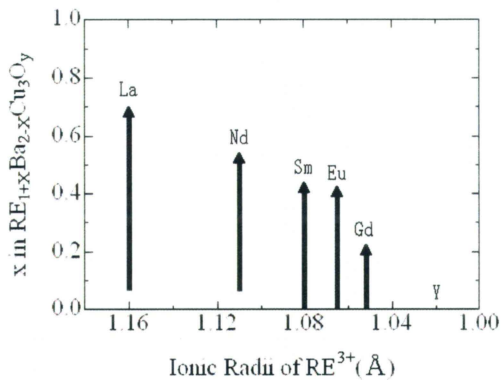


図3 RE123 固溶体における希土類元素のイオン半径と固溶範囲⁽¹⁵⁾

溶相の少ない試料が作製でき、試料直径 25mm、 $T_c = 92.0\text{K}$ 、0 磁場での $J_c = 2.95 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ という報告がある⁽¹⁶⁾。そして、J. Q. Dai らは、CeO₂ を 0.5wt.% 添加することにより試料直径 20mm、 $T_c = 92.8\text{K}$ 、0 磁場での $J_c = 4.80 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ という結果を得ている⁽¹⁷⁾。また、低酸素雰囲気での作製については、Nariki らによって、試料直径 65mm という大型試料において $T_c = 93.5\text{K}$ 、0 磁場での $J_c = 6.30 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ という報告がされている⁽¹⁸⁾。

このように、Gd123 系超伝導体は、他の LRE 系と比べて大気中で作製しても LRE/Ba 置換が少なく、特性低下が小さいと考えられる。また Y123 より高い T_c を示すことで Y123 を上回る超伝導特性が期待でき、さらに CeO₂ などの不純物添加による特性向上も見込まれる。そこで本研究では Gd123 に着目し、研究を行うことにした。

1.4 溶融バルク法

最初に行われた溶融バルク法では Y-Ba-Cu-O の焼結体を Y123 の融点以上に熱して溶融させ、温度勾配をつけた炉内で徐冷することにより結晶粒同士を結合させ、結晶粒界の少ない緻密な結晶を得た。この手法が MTG (Melt-Textured-Growth) 法⁽¹⁹⁾である。その結果、77K、0T で 17000A/cm^2 という、従来の焼結体に比べて格段に高い J_c が得られた。しかし、1T での J_c は約 4000A/cm^2 であり、依然として実用には不十分な値であった。その原因として、析出した Y211 が数 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ と大きく、ピン止め点として有効に働いていなかったことと、Y211 が偏って析出し Y123 の割合が極端に少ない領域があったことが原因であった。

Y211 と液相が共存する溶液状態では、温度が高いほど Y211 は速く粒成長し、結果的に凝固組織中に粗大な Y211 相が残留することになる。これを改善するために溶融状態から Y123 の生成温度付近まで急冷し、そこから徐冷することにより Y211 の液相中での粒成長を抑制すること

ができた。すなわち、圧粉した Y123 多結晶体を、Y123 が Y211 + 液相となる溶融温度 T_{max} まで昇温し、しばらくその温度で保持した後、Y123 が晶出する包晶温度付近 T_p まで急冷する。その後徐冷して Y123 を単結晶粒成長させる。その結果、凝固組織中の Y211 を数 μm ～ 数 $10 \mu\text{m}$ 程度まで小さくすることができた。これが MMTG (Modified MTG) 法⁽²⁰⁾である。本研究ではこの MMTG 法を用いて試料作製を行った。その後、微量の Pt が Y211 を微細化することが発見されて、現在では 0.5wt.% 程度の微量の Pt を添加することが一般的である。

以上のことから溶融バルク法で作製された超伝導体は、内部に非超伝導相である Y211 を微細に含み、高いピン止め力を有し、高温超伝導体の応用材料として有望視されている。

Y 系において、Ag の添加は超伝導特性を損なうことなく機械的強度向上に効果的であるという報告がなされている^(21~24)。これは Y123 結晶相内に取り込まれた Ag 粒子が結晶内の空孔を減少させたり、その柔軟性により正方晶から斜方晶への変態に伴うひずみを緩和させるためであると考えられている。また、Ag 添加により Y123 の融点が降下することが報告されていて⁽²⁵⁾、Sm 系では Ag 無添加試料と添加試料の融点差が約 20°C あるとの報告もあり⁽²⁶⁾、種結晶との融点差も広がり作製が比較的容易になることが期待される。

今回用いる MMTG 法で作製する溶融バルクを結晶成長させるためには、Gd123 よりも高融点の 123 結晶構造を有する材料(例えば Nd123)を、包晶温度付近でバルク試料上面に置く必要がある。この材料を種結晶と呼ぶ。また結晶粒成長の作製プロセスとして、ホットシーディング法とコールドシーディング法がある。ホットシーディング法は、 T_p から徐冷 30min 後にニッケルワイヤーを使い、種結晶をバルク表面の中心に置いて作製する方法で、コールドシーディング法は、バルクを炉にセットする際にあらかじめ種結晶をバルク表面に置いてから昇温する方法である。コールドシーディング法は、昇温前に試料の中心に正確に種結晶をセットできるため、試料作製の失敗が少ないという利点があるが、種結晶の溶融を考慮すると T_{max} を高くすることができないため、結晶成長が遅くなり大型試料の作製が困難になることが予想される。しかし、最近 Nd123 に MgO を添加した Nd123 よりも高融点の種結晶が開発され⁽²⁷⁾、generic seed (ジェネリックシード)と呼ばれている。generic seed を用いればコールドシーディング法でも T_{max} を高くすることが可能であり、種結晶と試料との反応を抑制することができる。本実験では、Nd123 + 12.0wt.%Nd422 に MgO を 1.0wt.% 添加した generic seed を作製して用いた。

2. 実験方法

2.1 試料作製法

試料は溶融法により次の順序で作製した。まず、DOWA 製のあらかじめ仮焼した Gd123 と Gd_2BaCuO_5 (Gd211) を Gd123 : Gd211 = 3 : 1 (モル比) の割合で混合したものに、Pt が 0.5wt.%、Ag が 15.0wt.% (Gd123 : Gd211 = 3 : 1 の粉の総質量を 100.0wt.%として) ドープされているものを原料粉として使用した。この原料粉を直径 18mm の型に入れてプレス機で成型した。その後、単結晶作製のためにマッフル炉を用いて熱処理を行った。マッフル炉は、ステージ直下のカンタル線を熱源としており、試料ステージの上面に熱電対を設置して温度制御を行っている。垂直方向の温度勾配は約 $2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ である。

熱処理はまず、試料の包晶温度 T_p を決めるために条件出しを行った。図 4 に熱処理の温度パターンを示す。条件出しでは、最高温度 $T_{max} = 1060^{\circ}\text{C}$ に 80min 保ち 30min で T_p 付近 $1000\sim 1010^{\circ}\text{C}$ まで急冷させ、10h その温度に保った後徐冷した。その条件をもとに MMTG 法による結晶粒成長をさせる本作製を行った。本作製では、最高温度 $T_{max} = 1060^{\circ}\text{C}$ で 80min 保ち、30min で条件出しにより決定した包晶温度付近 $T_p = 1000\sim 1010^{\circ}\text{C}$ まで急冷させ、温度勾配は、 $0.5\sim 0.6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で 60h かけて徐冷した。炉の雰囲気は空気である。

試料が部分熔融状態にある際、多少の融液のしみ出しが起こる。さらに融液を通してステージ基盤である Al_2O_3

から Al が混入する可能性がある。Al の混入は超伝導特性を低下させることが知られているので、この問題を最小限に抑えるため、アルミナ基板の上に ZrO_2 球を敷き、試料と基板の直接の接触を避けた。

本実験で使用した種結晶は、条件出しでは MgO を、結晶粒成長 (本作製) では、従来用いられてきた Nd123 及び generic seed を使用した。条件出し、本作製とも 1.4 で述べたコールドシーディング法で行った。

2.2 酸素アニール

作製した試料に酸素を導入することで超伝導体となる。この作業を酸素アニールと呼ぶ。通常の酸素アニールは、管状炉を用いて $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ で 200h 行った。このように温度を変化させ、かつ長時間酸素アニールを行うことによって、試料に効率よく酸素を吸収させることができる。また試料に導入した酸素が足りない場合、 300°C で 30h さらに酸素アニールを行った。この作業を追アニールと呼ぶ。

2.3 捕捉磁束密度分布の測定

作製した試料のバルク磁石としての特性を評価し、単一結晶粒の確認をするために捕捉磁束分布測定を液体窒素温度で行った。ここで、本研究での単一結晶粒というのは、厳密には単結晶ではなく超伝導電流を妨げるような粒界、クラックの存在がないことを意味する。図 5 に示す様にクラックや粒界の存在は超伝導電流を妨げ、捕

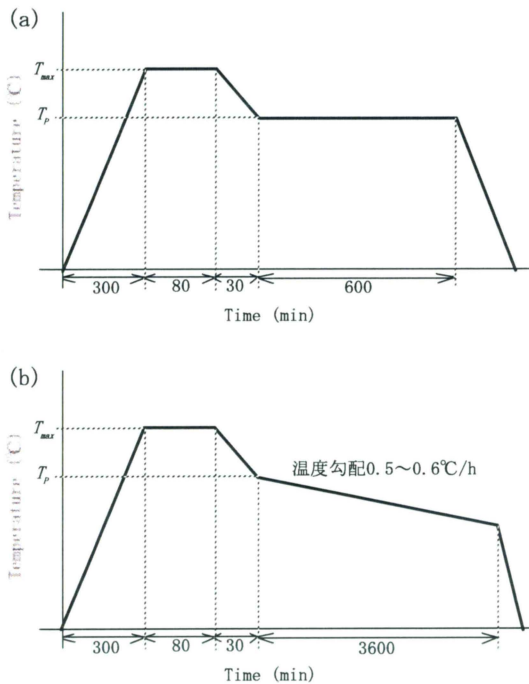


図 4 試料の熱処理パターン
(a) 条件出し (b) 本作製

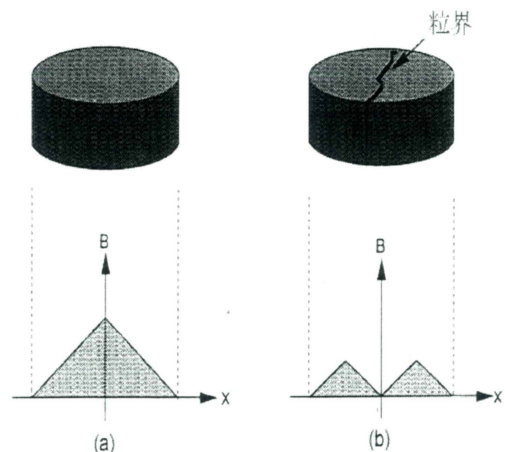


図 5 粒界、クラックの有無による試料表面の磁束密度分布の違い

- (a) 粒界、クラックがない試料では磁束密度分布はピラミッド型になる。
- (b) 粒界、クラックが存在すると、その部分から磁束が抜けるため、試料全体に捕捉される磁束は少なくなる。

捉磁束分布に影響を及ぼす。つまり、この分布測定によってクラックや粒界の情報を得ることができる。

試料への着磁は、静磁場において FC(Field Cooling) モードで行った。FCモード着磁は、所定の磁場を印加した状態で T_c 以下に冷却し、その後、静的に磁場を減少させる着磁方式である。着磁用の磁場発生装置は、最大発生磁場 10T のヘリウムフリー超伝導マグネット(住友重機械工業製、HF-10-100VHT-9)を使用した。実際の測定では、1.5T の磁場を試料に印加した後、試料の設置してある容器に液体窒素(77K)を注ぎ、その後、減磁する。バルク試料に捕捉された磁束分布は、液体窒素で試料上面から 0.5mm の高さで、ホール素子を掃引して測定する。ホール素子のアクティブエリアは、素子下部から 0.64mm 上側に位置するため、実際には試料から 1.1mm の位置での磁束密度を測定することになる。測定間隔は 1~2mm で行った。

2.4 磁化測定

磁化測定は、SQUID 磁力計 (Quantum Design : MPMS7) を用いて測定した。磁力測定部である超伝導磁石及びピックアップコイル (2 次微分型磁界勾配計) の模式図を、図 6 に示す。試料がピックアップコイルの中を通ると、コイルに誘導起電力が生じる。この誘導起電力が試料の位置に対し出力され、それを時間積分することにより磁化の値が求められるようになっている。測定は、バルクから切り出した 1~2mm 角程度の直方体試料を用いて行った。しかし、この測定装置は精度が良いため、測定値のオーバースケールを考慮して、1.5mm 以下が好ましい。このとき試料の向きは c 軸が必ず図 6 の z 軸と同じ方向を向いていなければならない。

本実験では、試料の T_c を評価するために磁化の温度依存性と J_c を評価するための外部磁場依存性を測定した。

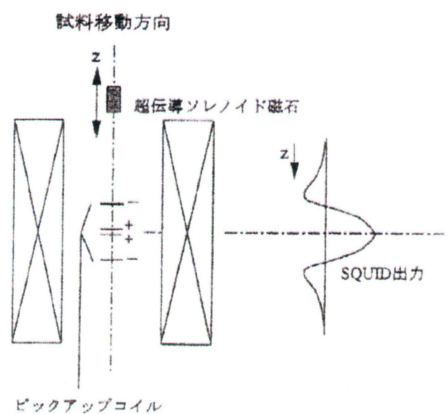


図 6 SQUID 磁力計の模式図

温度依存性はゼロ磁場冷却、すなわち試料をあらかじめ超伝導状態まで冷却してから磁場を印加し、温度を上げながら測定した。測定条件は、外部磁場 20Gauss、測定温度範囲は 60~98K、測定温度間隔 0.5~1K であった。また外部磁場依存性は 77K で測定した。印加磁場は、-7T ~ 7T である。得られた磁化ヒステリシス曲線から、Extended-Bean モデル⁽²⁸⁾を用いて J_c を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 試料作製

条件出しによる包晶温度 T_p 決定の実験を行った。その結果、図 7 に示すように $T_p = 1008^\circ\text{C}$ で種結晶からわずかに結晶成長した試料を得ることが出来た。よって、最適包晶温度は誤差を考慮 $T_p = 1007\sim 1008^\circ\text{C}$ とした。

この温度条件で温度勾配と徐冷時間は $0.6^\circ\text{C}/\text{h}$ 、60h とし試料作製を行ったが、どの条件においても単結晶成長には至らなかった。

この原因として試料作製中に種結晶である Nd123 の溶融が起こり、種結晶として機能しなかった可能性が考えられる。その理由は、条件出しで用いた種結晶 Mg0 から結晶成長が確認されるにもかかわらず、本作製で種結晶を Nd123 に変えると結晶成長しなくなるからである。Mg0 は Nd123 よりも融点が高いが、本作製で c 軸配向のバルク体の作製には用いることができない。よって Nd123 よりも融点が高い generic seed を使用し作製を行った。その結果、図 8 に示したように $T_p = 1008^\circ\text{C}$ 、温度勾配 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 、徐冷時間 60h の条件で種結晶からファセットラインを作り、試料全体に結晶成長したバルク体を作製することに成功した。これらのことから、Gd123 を空気中でコールドシーディング法を用いて本作製する場合には、Y123 系バルク体やホットシーディング法などで従来用いられてきた種結晶である Nd123 ではなく、融点の高い

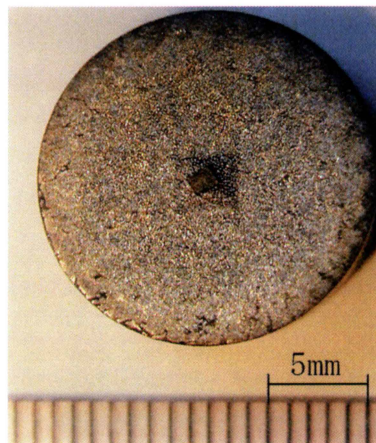


図 7 Gd123 溶融バルク体の実体写真 (条件出し)
 $T_p = 1008^\circ\text{C}$

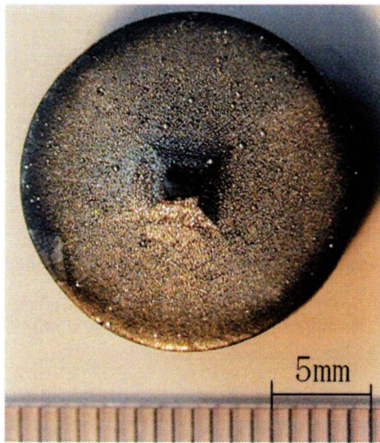


図 8 Gd123 溶融バルク体の実体写真 (本作製)
 $T_p = 1008^\circ\text{C}$, $0.5^\circ\text{C}/\text{h} \times 60\text{h}$

generic seed を用いなければならないことがわかった。また、熱処理条件が同じでも炉内の状態のわずかな違いによって結果が変化してしまうので、極力いつも同じ状態を保つように注意を払った。

3.2 捕捉磁束密度測定

作製した Gd123 バルク体に、2.2 で示した酸素アニールを行った後、2.3 で述べた磁束密度分布測定装置を用いて、77K で捕捉磁束密度分布の測定を行った。結果を図 9 に示す。なお、ホットシーディング法で作製した Y123 溶融バルク体試料のデータも合わせて載せた。なお、ホットシーディング法とコールドシーディング法による捕捉磁束密度の値は、ほとんど変わらないことがわかっている⁽²⁹⁾。

図 9 より作製した試料の捕捉磁束密度分布が円錐形になっていることから、単一結晶粒であることがわかる。

2.3 でも述べたように、捕捉磁束密度分布測定は、試料表面から 1.1mm の位置で測定するので、表面上の実際の値よりも小さい数値となる。そこで最大捕捉磁束密度を示す試料表面の位置に直接ホール素子を貼付けて、最大捕捉磁束密度 $B_{z,max}$ の測定を行った。結果、Gd123 が 0.51T を示し、Y123 の 0.27T の約 1.9 倍となった。このことから、Gd123 は Y123 に比べて、バルク全体の超伝導特性はるかに向上したことがわかる。

3.3 臨界温度測定

Gd123 バルク試料を、ダイヤモンドカッターで図 10 に示す箇所です約 1~2 mm の直方体に切り出して、SQUID を用いて臨界温度 T_c の測定を行った。図 10 に示す①②③の箇所をそれぞれ種直下、種横 2 mm、バルク端と呼び、この 3 箇所の超伝導特性の比較、検討を行った。

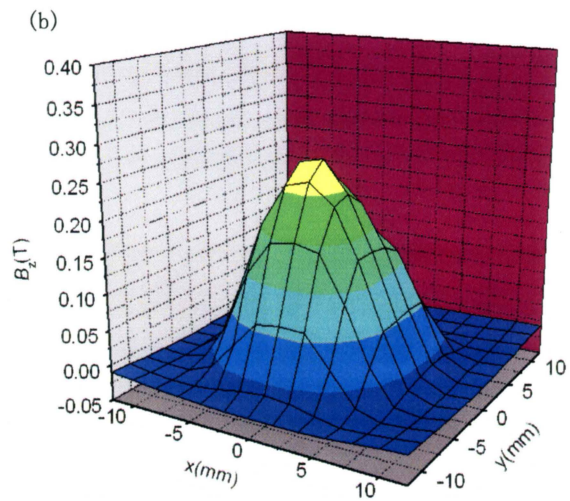
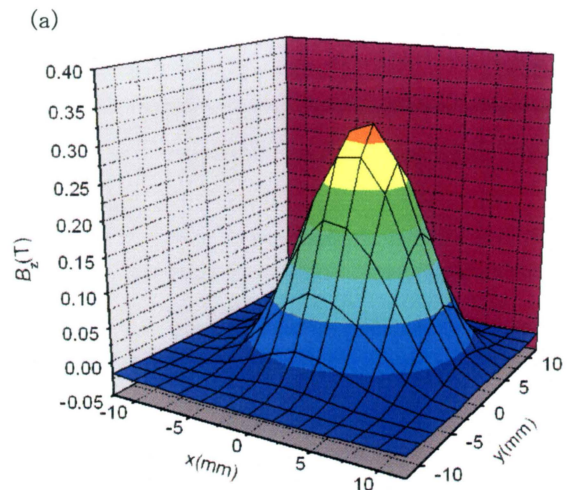


図 9 捕捉磁束密度分布

(a) Gd123 溶融バルク体 (コールドシーディング法)

$$B_{z,max} = 0.51\text{T}$$

(b) Y123 溶融バルク体 (ホットシーディング法)

$$B_{z,max} = 0.27\text{T}$$

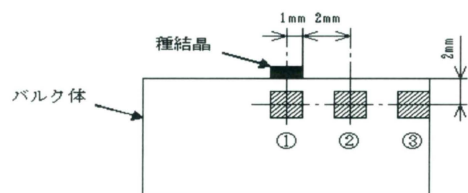


図 10 SQUID 測定箇所

図 11 に、本研究で作製した Gd123 試料および比較として Y123 試料の磁化の温度依存性⁽³⁰⁾を示す。なお、Y123 はコールドシーディング法で作製した試料である。

図 11 (a)、(b) から明らかな様に、Gd123 溶融バルク体の T_c はすべての箇所がオンセットで 94K を示し Y123 溶融バルク体の 92K を上回る結果となった。

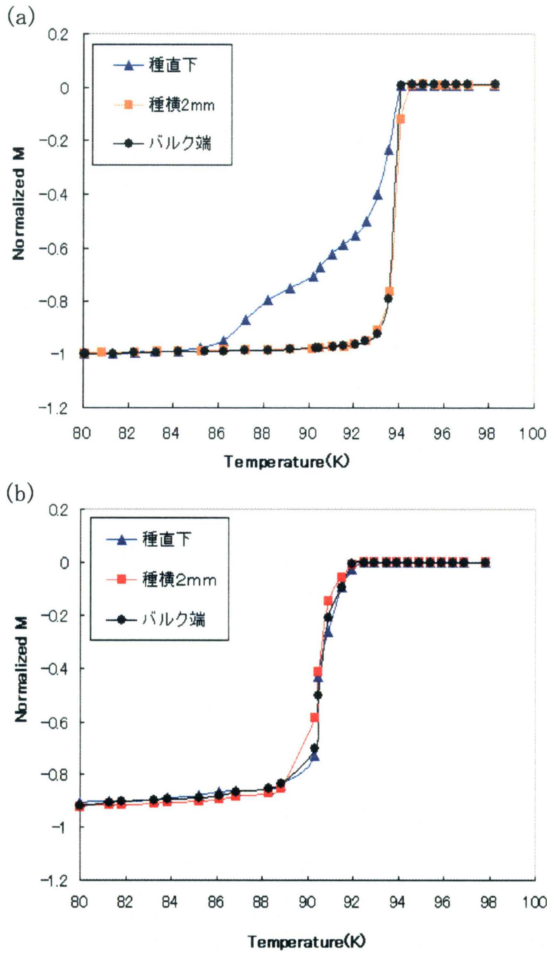


図 11 超伝導転移温度 T_c の測定結果

- (a) Gd123 溶融バルク体
- (b) Y123 溶融バルク体

しかし、図 11 (a) に示すように種直下では超伝導転移の幅が 84~94K となり種横 2mm、バルク端に比べ大きな値となった。この原因として、種結晶の Nd が溶融し、試料に染み出して Ba 置換が起こった可能性がある。Ba 置換は CuO₂ 面のホール濃度を減少させ、 T_c の低下や超伝導転移がゆるやかになるなどの特性低下を引き起こす。図 3 に示したように、Nd は Gd よりも Ba 置換が起こりやすいので種結晶に一番近い種直下だけが、特性低下の影響を受けたのではないかと考えられる。

3.4 臨界電流密度測定

3.3 で測定した箇所と同じ試料を用いて臨界電流密度 J_c を測定した。図 12 に Gd123、Y123 試料の 77K での J_c の磁場依存性を示す

図 12 (a)、(b) に示すように、Gd123 溶融バルク体は外部磁場の増加とともに J_c の低下が Y123 溶融バルク体に比べ小さいことがわかる。また、通常は外部磁場の増加とともに J_c が単調に減少するのに対し、ある磁場で

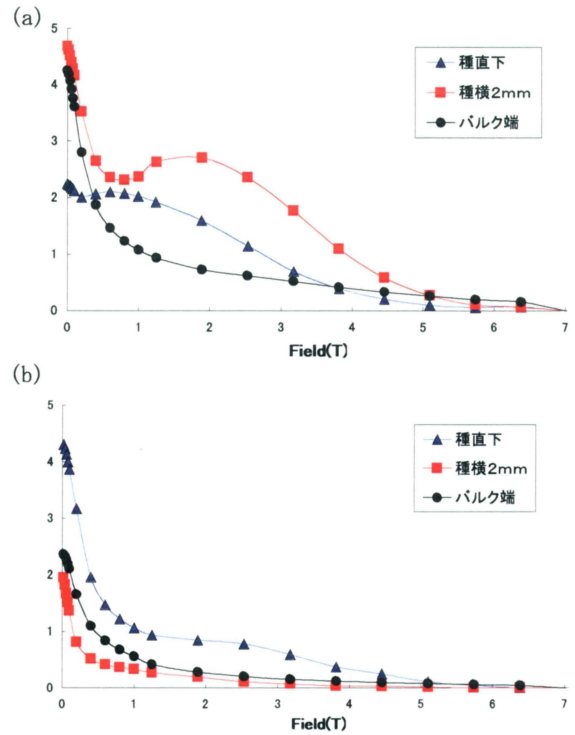


図 12 臨界電流密度 J_c の測定結果

- (a) Gd123 溶融バルク体
- (b) Y123 溶融バルク体

ピークを持つというピーク効果が図 12 (a) に示す種直下、種横 2mm で現れている。

このピーク効果は酸素欠損によるものと、LRE/Ba 置換によるものとの 2 つの場合がある。酸素欠損の場合では置換の起きない Y123 でも報告⁽³¹⁾があるが、LRE/Ba 置換によるピーク効果は十分に酸素アニールを行ってもピークは消失しないという特徴がある。

この原因として以下のようなことが考えられる。1.3 で述べたように、LRE123 には LRE/Ba 置換による T_c の低い固溶相が存在する。この固溶相は試料中に微細に分散し、磁場が印加されると置換の少ない相に比べて優先的に常伝導体に転移して有効なピンニング点(磁場誘起型ピンニング点)として作用するというものである。

X線回折によって、試料の格子定数を調べてみると、種直下の格子定数が 11.76866 Å であるのに対しバルク端では 11.75520 Å となっている。LRE/Ba 置換が起きると格子定数は小さくなり、置換が起きているのであれば種直下の方が小さい値を示すはずであるが、そのような結果は得られなかった。よって、ピーク効果は LRE/Ba 置換によるものではなく酸素欠損によるものである可能性が高いと考えられる。

3.5 超伝導特性に及ぼす追アニールの効果

図 12 (a) の Gd123 溶融バルク体でのピーク効果が

LRE/Ba 置換によるものか、酸素欠損によるものかを追アニールをして調べた。

図 13 (a) を見れば明らかなように、追アニールによる T_c の変化は、まったく見られなかった。また、12 (b) の結果より、追アニール後ではピーク効果が消失している。よって Gd123 溶融バルク体でのピーク効果は酸素欠損によるものだと結論付けられる。

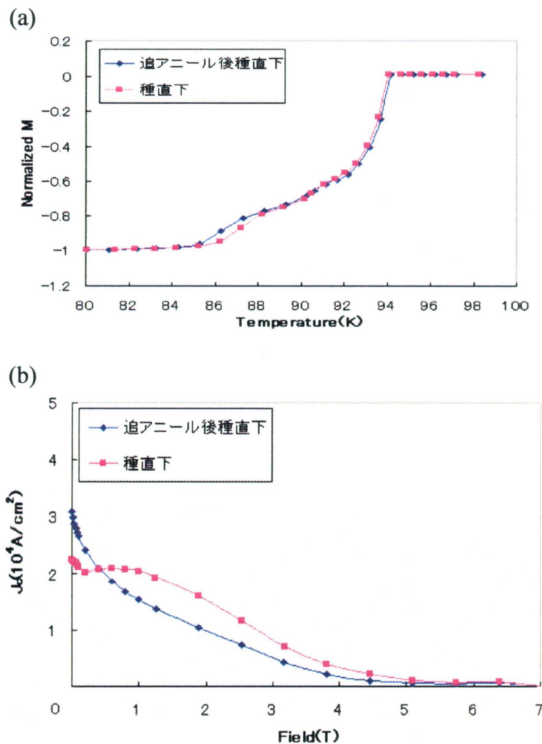


図 13 種直下試料の追アニールによる特性変化
(a) T_c の比較 (b) J_c の比較

4. まとめ

Gd123 溶融バルク体は、他の LRE123 溶融バルク体に比べて、大気中で作製しても LRE/Ba 置換が少なく、超伝導特性の低下が小さいと考えられる。本研究では、この Gd123 を擬似永久磁石として応用することを目的とし、大気中での作製条件の検討を行い、その超伝導特性を評価して以下の知見を得た。

(1) 従来の種結晶である Nd123 を用いて、コールドシーディング法で Gd123 バルク体の作製を試みたところ、単結晶作製には至らなかった。

(2) Nd123 よりも高融点のジェネリックシードを用いて作製を試みたところ、直径 18mm の Gd123 単結晶バルク体の作製に成功した。

(3) 作製した Gd123 バルク体の 77K における最大捕捉磁束密度 $B_{c,max}$ は 0.51T となり、同サイズの Y123 バルク体

の約 1.9 倍と著しく向上した。

(4) 超伝導転移温度 T_c は 94K と Y123 の 92K を上回った。

(5) 臨界電流密度 J_c は Y123 より全般に高い値を示し、高磁場側で低下した J_c が再び大きくなるピーク効果が確認された。

参考文献

- (1) H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm., 120b, 122b, 124c, 1911.
- (2) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev., 108, 1175, 1957.
- (3) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani & J. Akimitsu, Nature, 410, 63, 2001.
- (4) J. D. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B 64, 189, 1986.
- (5) M. K. Wu, J. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, U. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett., 58, 908, 1987.
- (6) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L209, 1988.
- (7) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature, 332, 138(8), 1988.
- (8) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Otto, Nature, 363, 138, 1988.
- (9) L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert and H. K. Mao, Phys. Rev. B, 50, 4260, 1994.
- (10) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama, Y. Uchida and N. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1193, 1987.
- (11) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoures, Phys. Rev. Lett., 61, 219, 1988.
- (12) M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, Cryogenics, 32, 930, 1992.
- (13) J. M. Tarason, W. R. Kinnon, L. H. Greene, G. W. Hull and E. M. Vogel, Phys. Rev. B, 36, 226, 1987.
- (14) T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro and Y. Iye, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1304, 1987.
- (15) M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. I. Yoo, Supercond. Sci. Technol., 9, 1015, 1996.
- (16) A. Hu, N. sakai, M. Murakami Physica C, 286, 275-278, 1996.
- (17) J. Q. Dai, Z X. Zhao and J. W. Xiong, Supercond. Sci. Technol., 16, 815-819, 2003.

- (18) S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.*, 18, S126-S130, 2005.
- (19) S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 2074, 1988.
- (20) K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 2352, 1889.
- (21) F. Yeh and K. W. White, *J. Appl. Phys.*, 70, 4989, 1991.
- (22) A. Goyal, P. D. Funkenbusch, D. M. Kroeger and S. J. Burns, *J. Appl. Phys.*, 70, 2363, 1992.
- (23) T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi, H. Tanaka, S. Takashima, Y. Yamada and U. Mizutani, *Physica C*, 200, 55, 1992.
- (24) J. P. Singh, J. Jpp, D. Singh, T. Warzynski and R. B. Poeppel, *Mater. Res.*, 8, 1226, 1993.
- (25) K. Furuya, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara, *Advances in Superconductivity VI*, 795, Springer-Verlag, Tokyo, 1993.
- (26) 間瀬 淳 修士論文, 名古屋大学, 1999.
- (27) Y. Shi, N. Hari. Babu and D. A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.*, 18, L13-L16, 1999.
- (28) E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.*, 8, 283, 1989.
- (29) 中島 啓太 卒業論文, 愛知工業大学, 2003.
- (30) 近藤 優祐 卒業論文, 愛知工業大学, 2004.
- (31) M. Daeumling, J. M. Seuntijens and D. C. Larbalesiter, *Nature*, 346, 332, 1990.

(受理 平成 19 年 3 月 19 日)