セリウム酸バリウムをピンニングセンターとした
YBa₂Cu₃O_{7-δ}系バルク材料の作製と超電導特性成木 紳也[†], 坂井 直道, 村上 雅人*, 平林 泉Fabrication and Superconducting Properties of YBa₂Cu₃O_{7-δ}
Bulk Materials with Barium Cerate as Pinning CentersShinya NARIKI[†], Naomichi SAKAI, Masato MURAKAMI* and Izumi HIRABAYASHI

Synopsis: We investigated the effect of BaCeO₃ addition on the superconducting properties of melt-textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} (Y123) bulk materials. Bulk superconductors with various compositions of Y123 + xBaCeO₃ (x = 0.05–0.5) were fabricated by melt-processing in air. BaCeO₃ particles of 1–2 μm in diameter were dispersed in the Y123 matrix phase. The addition of a small amount of Pt was effective for improving the T_c and J_c values. The J_c in the low field region increased as the amount of BaCeO₃ for the sample was increased with x = 0.05–0.4. This indicates that BaCeO₃ can function as effective artificial pinning center like Y₂BaCuO₅ particles in conventional melt-textured Y-Ba-Cu-O bulk materials.

Keywords: melt-textured bulk, critical current density, flux pinning center, YBa₂Cu₃O_{7-δ}, BaCeO₃

1. はじめに

溶融法により作製した REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE123; RE は希土類元素) 系バルク超電導材料は臨界電流密度 (J_c) を向上させるために、磁束のピンニングセンターとして非超電導相粒子が分散されている。これまで用いられてきた非超電導化合物のほとんどは RE₂BaCuO₅ (RE211) であり、RE123/RE211 界面が磁束のピンニングに寄与するため、RE211 粒子の微細化により J_c が向上する^{1, 2)}。近年では、超微細な RE211 粉末を原料とする方法により、77 K で 1 × 10⁵ A/cm² を超える高い J_c が達成されている^{3–7)}。一方、最近になり、(A_xB_{1-x})REBa₂O₆ (A = U, W, Mo, B = Pt, Zr)⁸⁾ や RE₂Ba₄CuMO_y (M; Zr, Hf, Nb, Ta, W, Mo, U, Re)^{9–11)} 組成の複合ペロブスカイト型化合物などをピンニングセンターとして用いる試みも検討され始めている。

CeO₂ 等の Ce 系化合物は、Pt と同じように RE123 系バルク材料中に分散する RE211 粒子を微細化する効果があり^{12–14)}、バルク材料作製の際の微量添加物として多く用

いられている。添加した Ce 系化合物はバルク試料中に BaCeO₃ として存在している^{12–15)}。しかしながら、生成した BaCeO₃ 自体がピンニングセンターとして作用するのかについては、これまで明確な知見が得られていなかった。本研究では比較的多量の BaCeO₃ を添加した Y123 系バルク超電導材料を作製し、微細組織、超電導特性に及ぼす Pt の同時添加の有無および BaCeO₃ 添加量の影響を評価することにより、BaCeO₃ のピンニングセンターとしての有効性を検討した。

2. 実験方法

BaO₂ と CeO₂ の混合粉を 1:1 のモル比で混合後、1000°C で 4 h 仮焼することにより BaCeO₃ 粉末を合成した。走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察の結果、BaCeO₃ 粉末の粒径は約 0.8 μm であった。この BaCeO₃ 粉末を Y123 に対して 5~50 mol% 添加し、さらに Pt を無添加または 0.5 wt% 添加後、混合したものを出発原料とした。混合粉を一軸加圧成形することにより直径 20 mm、高さ約 12 mm の前駆体を作製した。溶融バルク体は、Nd123 を種結晶とした cold-seeding 法により空気中で作製した。すなわち、前駆体を棒状の ZrO₂ 焼結体の上に設置し、前駆体上面に大きき約 2 mm の Nd123(001) バルク種結晶をあらかじめ付着させた後、1040°C で 2 h 加熱し、Y123 相を分解溶融させた。温度を 1020°C に下げた後、0.3~0.5°C/h の速度で 980°C まで徐冷することにより結晶成長を行い、室温まで冷却することによりバルク体を作製した。

Received May 6, 2005

(財) 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所
〒135-0062 東京都江東区東雲 1-10-13
Superconductivity Research Lab., ISTE, 1-10-13 Shinonome,
Koto-ku, Tokyo 135-0062, Japan

* 芝浦工業大学 工学部 材料工学科

〒108-8548 東京都港区芝浦 3-9-14

Shibaura Institute of Technology, 3-9-14 Shibaura, Minato-ku,
Tokyo 108-8548, Japan

[†] E-mail: nariki@istec.or.jp

Fig. 1 Photograph of melt-textured bulk sample with the composition of Y123 + 30 mol% BaCeO₃ and 0.5 wt% Pt.

結晶成長後のバルク体の c 軸に平行な面を切断・研磨後、SEM により微細組織を観察した。また、各バルク体を酸素雰囲気中、450℃で 100 h アニールを行った後、大きさ約 2 mm×2 mm×1 mm の試料を切り出し、磁化率の温度依存性と 77 K における磁化のヒステリシス測定を SQUID を用いて行った。その結果から試料の臨界温度 (T_c) および J_c を評価した。

3. 結果および考察

3.1 試料の微細組織

Fig. 1 に得られた試料の例を示す。結晶成長後の試料の直径は約 16 mm で、何れの試料も種結晶を基点として単一粒が生成していることが分かる。**Fig. 2** に BaCeO₃ を 30 mol%, Pt を 0.5 wt% 添加した試料断面の SEM 写真を示す。(a) は種結晶から 1 mm 程度下の部分、(b) は試料中心部分の組織を示す。何れの試料においても、粒径約 1~2 μ m の粒子が Y123 相中に分散している組織が観察された。エネルギー分散型 X 線分光計 (EDS) による分析の結果、分散粒子が BaCeO₃ であることが確認された。**Fig. 2(a)** に示すように、種結晶近傍では BaCeO₃ 粒子の量が他の部分に比べ少ないことが分かる。RE211 粒子が分散した RE123 バルク試料においては、結晶成長速度が遅い種結晶近傍で RE211 粒子が固相内に取り込まれず、排出されて量が少なくなる現象が知られており^{14, 16)}、これと同様に結晶成長界面で BaCeO₃ 粒子の排出が起こったものと考えられる。種結晶近傍以外の部分では BaCeO₃ 粒子はほぼ均一に分散していた。

次に、バルク試料中に Y123 と BaCeO₃ 以外の結晶相が存在しないかどうか確かめるため、バルク試料を粉砕し、粉

Fig. 2 SEM photographs for the polished surfaces of the melt-textured sample with the composition of Y123 + 30 mol% BaCeO₃ and 0.5 wt% Pt. (a) Location near the seed crystal. (b) Upper side area of the sample.

Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns for the samples with the composition of Y123 + 30 mol% BaCeO₃. (a) Without Pt. (b) With 0.5 wt% Pt added.

Fig. 4 Temperature dependence of dc-susceptibility for the melt-textured sample with the composition of Y123 + 30 mol% BaCeO₃ with and without the addition of Pt. The magnetic susceptibility was normalized by the value at 10 K.

Fig. 5 J_c - B curve at 77 K for the melt-textured sample with the composition of Y123 + 30 mol% BaCeO₃ with and without the addition of Pt.

末X線回折法により結晶相を同定した。Fig. 3にBaCeO₃を30 mol%添加した試料のX線回折パターンを示す。このうち、(a)はPt無添加の試料、(b)はPtを0.5 wt%添加した試料の回折パターンである。Ptを添加しなかった試料では、Y123相とBaCeO₃相のピーク以外に少量のY211相の存在が確認された。Pt無添加の試料では、結晶成長後、若干量の液相成分の流出が目視により観察されており、その組成

Fig. 6 J_c - B curves at 77 K for the melt-textured Y123 samples with various BaCeO₃ contents. 0.5 wt% Pt was also added to each sample.

ずれに伴い Y211 相が残存したものと考えられる。一方、Pt を添加した試料では、Y211 相に基づくピークは痕跡程度しか認められなかった。

3.2 超電導特性

Fig. 4にY123に対してBaCeO₃を30 mol%添加したバルク試料(Pt無添加および0.5 wt%添加試料)の磁化率の温度依存性を示す。また、Fig. 5にこれらの試料のヒステリシスループから拡張Beanモデル¹⁷⁾を用いて算出した77 Kにおける J_c - B 曲線を示す。Pt無添加の試料のonset- T_c は89.5 Kで、通常のY123系バルク体の T_c (90~91 K)に比べてやや低かった。その結果、Fig. 5に示すように、 J_c および不可逆磁場においても高い特性は得られなかった。一方、Ptを添加した試料のonset- T_c は90.5 Kに改善されており、それに伴い J_c および不可逆磁場は向上した。

Fig. 6に種々の量のBaCeO₃を添加した試料(Pt 0.5 wt%添加)の77 Kにおける J_c - B 曲線を示す。低磁場領域における J_c はBaCeO₃添加量が30~40 mol%までは、添加量とともに向上しており、このことは、BaCeO₃粒子が従来のY211粒子同様、有効なピンニングセンターとして働いていることを示唆している。BaCeO₃添加量が50 mol%の場合、 J_c がやや低下したが、これはY123超電導相の体積分率が低下したためと考えられる。

Y123に比較的多量のBaCeO₃を添加したバルク試料の特性については、これまでKimら¹⁸⁾の報告があるが、高特性が得られていないことからBaCeO₃はピンニングセンターとしては有効ではないとされてきた。しかしながら、この報告ではPtは添加されておらず、本研究でPt無添加の試料の特性が低かったことと一致する。本研究では微量

Fig. 7 SEM photographs of the fracture surfaces of melt-quenched samples from 1050°C. The initial compositions of samples are (a) Y123 + 30 mol% BaCeO₃, (b) Y123 + 30 mol% BaCeO₃ + 0.5 wt% Pt, (c) Y123 and (d) Y123 + 0.5 wt% Pt.

の Pt を同時に添加することにより BaCeO₃ 粒子がピンニングセンターとして有効に作用することが明らかとなった。そこで、Pt の添加効果について次に考察する。

3.3 Pt の添加効果

3.1 項で述べたように Pt 無添加の試料では、若干の液相の流出が見られたことから、それにともなう組成のずれや組織の乱れが、超電導特性の低下の原因となっていると考えられる。Hicks ら¹⁹⁾は Pt や過剰の Y211 の添加が Y123 バルク作製時の液相の流出に及ぼす影響について報告している。分解熔融時に生成する液相成分は、Y211 粒子上で表面張力により保持されるため、Pt の添加により Y211 粒子が微細になった場合には、液相を保持する能力が高くなり、流出が抑制される。本研究の試料では、過剰の Y211 粒子を添加していないため、Y211 を分散させた従来の Y123 系バルク試料に比べて液相を保持する能力が低く、分解熔融時に生成する Y211 粒子の形状の違いが液相の流出に大きく影響するものと考えられる。そこで、分解熔融時の Y211 粒子の形態に及ぼす Pt 添加の影響を調べるため、BaCeO₃ を 30 mol% 添加した Y123 試料を 1040°C で 30 min 加熱後、室温までクエンチし、微細組織を観察した。

Fig. 7 にクエンチ試料の破断面の SEM 写真を示す。図中 (a) は Pt 無添加試料、(b) は Pt 0.5 wt% 添加試料の破断面である。比較のため、(c) に BaCeO₃, Pt を添加していない Y123 のみを熔融した試料、(d) に Y123 に Pt を 0.5 wt% 添加した熔融クエンチ試料の破断面も示した。各試料において Y211 粒子は柱状および針状の粒子として存在している。(a), (d) の試料では BaCeO₃ の存在の有無にかかわらず、Pt の添加により非常に細かい Y211 針状粒子が観察された。また、(a) の Pt 無添加試料の Y211 粒子も、(c) の

Y123 のみを熔融した試料に比べて細くなっており、BaCeO₃ の添加も CeO₂ 等と同じように Y211 粒子の成長を抑制する効果があることが分かった。しかしながら (b) および (d) の Pt を添加した試料中の Y211 粒子に比べると大きい。このため Pt 無添加試料では Pt 添加試料に比べて液相成分が流出しやすいと考えられる。このように、Pt の添加は分解熔融時に生成する Y211 粒子を微細化し、液相成分の流出を抑え、良質の試料を得ることに寄与していると推察される。

4. まとめ

BaCeO₃ を添加した Y123 系バルク超電導材料を熔融法により作製し、その超電導特性を調べることににより、BaCeO₃ のピンニングセンターとしての有効性を検討した。得られたバルク体は、粒径約 1~2 μm の BaCeO₃ 粒子が Y123 相中に分散した組織からなっていた。BaCeO₃ のみを添加し、Pt を加えなかった場合、良好な超電導特性は得られなかった。これは、液相成分の流出に伴う組成ずれが影響していると推察される。しかし、Pt の添加により、 T_c および J_c は向上した。 J_c は BaCeO₃ 添加量とともに向上したことから、BaCeO₃ の分散によるピンニングが支配的に働いていることが示唆された。

以上の結果、BaCeO₃ は RE211 相同様、バルク超電導材料の有効なピンニングセンターとして使用できる可能性が見い出された。

参考文献

- 1) M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka: "Flux pinning by non-superconducting inclusions in melt-processed YBaCuO superconductors," *Cryogenics* **32** (1992) 930-935
- 2) S. Nariki, S.J. Seo, N. Sakai and M. Murakami: "Influence of the size of Gd211 starting powder on the critical current density of Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors," *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) 778-784
- 3) S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami: "Preparation and properties of OCMG-processed Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors with very fine Gd211 particles," *Physica C* **357-360** (2001) 811-813.
- 4) L. Zhou, S.K. Chen, K.G. Wang, X.Z. Wu, P.X. Zhang and Y. Feng: "Synthesis of ultrafine Y₂BaCuO₅ powder and its incorporation into YBCO bulk by powder melting process," *Physica C* **363** (2001) 99-106
- 5) S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami and I. Hirabayashi: "High critical current density in Y-Ba-Cu-O bulk superconductors with very fine Y211 particles," *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) S30-35
- 6) S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami and I. Hirabayashi: "High critical current density in RE-Ba-Cu-O bulk superconductors with very fine RE₂BaCuO₅ particles," *Physica C* **412-414** (2004) 557-565
- 7) S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami and I. Hirabayashi: "Processing of high-performance (Gd, Y)-Ba-Cu-O bulk superconductors with

- fine RE211 pinning centers,” IEEE Trans. Appl. Supercond. in press
- 8) R. Sawh, R. Weinstein, D. Parks and A. Gandini, Y. Ren and I. Rusakova: “Tungsten and molybdenum double perovskites as pinning centers in melt-textured Y123,” *Physica C* **383** (2003) 411-416
 - 9) N. Hari Babu, M. Kambara, Y. Shi, D.A. Cardwell, C.D. Tarrant and K.R. Schneider: “The chemical composition of uranium-containing phase particles in U-doped Y-Ba-Cu-O melt processed superconductor,” *Physica C* **392-396** (2003) 110-115
 - 10) N. Hari Babu, E.S. Reddy, D.A. Cardwell and A.M. Campbell: “New chemically stable, nano-size artificial flux pinning centres in (RE)-Ba-Cu-O superconductors,” *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) L44-L45
 - 11) N. Hari Babu, E.S. Reddy, D.A. Cardwell, A.M. Campbell, C.D. Tarrant and K. R. Schneider: “Artificial flux pinning centers in large, single-grain (RE)-Ba-Cu-O superconductors,” *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4806-4808
 - 12) S. Pinol, F. Sandiumenge, B. Martinez, V. Gomis, J. Fontcuberta, X. Obradors, E. Snoeck and Ch. Roucau: “Enhanced critical currents by CeO₂ additions in directionally solidified YBa₂Cu₃O₇,” *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1448-1450
 - 13) N. Vilalta, F. Sandiumenge, S. Pinol and X. Obradors: “Precipitate size refinement by CeO₂ and Y₂BaCuO₅ additions in directionally solidified YBa₂Cu₃O₇,” *J. Mater. Res.* **12** (1997) 38-46
 - 14) C.-J. Kim and G.-W. Hong: “Defect formation, distribution and size reduction of Y₂BaCuO₅ in melt-processed YBCO superconductors,” *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999) R27-R41
 - 15) C.-J. Kim, K.-B. Kim, D.-Y. Won, H.-C. Moon, D.-S. Suhr, S.H. Lai and P.J. McGinn: “Formation of BaCeO₃ and its influence on microstructure of sintered/melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides with CeO₂ addition,” *J. Mater. Res.* **9** (1994) 1952-1960
 - 16) A. Endo, H.S. Chauhan and Y. Shiohara: “Entrapment of Y₂BaCuO₅ particles in melt-textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} crystals and its effect on *J_c* properties,” *Physica C* **273** (1996) 107-119
 - 17) E.M. Gyorgy, R.B. van Dover, K.A. Jackson, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak: “Anisotropic critical currents in Ba₂YC₃O₇ analyzed using an extended Bean model,” *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 283-285
 - 18) C.-J. Kim, K.-B. Kim, G.-W. Hong: “Magnetization and microstructure of melt-textured Y-Ba-Cu-O with BaCeO₃ addition,” *Advances in Superconductivity VII*, Springer-Verlag, Tokyo (1995) 677-680
 - 19) W.C. Hicks, F. Dogan, M. Strasik, A.C. Day and K.E. McCrary: “The effect of Platinum and excess 211 phase on the loss of the liquid phase in melt textured YBa₂Cu₃O_{7-x},” *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1999) 2062-2065
-
- 成 木 紳 也** 1963 年 1 月生。1985 年東京理科大学理工学部工業化学科卒業。1990 年東京理科大学大学院理工学研究科博士課程修了。同年、新日本製鐵(株)入社。1995～1996 年マックスプランク金属研究所客員研究員。1998 年(財)国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所出向、現在に至る。主として高温超電導材料の研究開発に従事。低温工学協会、応用物理学会、日本化学会、日本セラミックス協会、日本金属学会、米国セラミックス学会会員。工学博士。
- 坂 井 直 道** 1962 年 8 月生。1985 年慶應義塾大学理工学部応用化学科卒業。同年、東ソー(株)。1991 年(財)国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所。現在、同研究所材料物性研究部部長輔佐兼バルク研究開発室室長代理主管研究員。高温超電導材料の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、日本マイクログラビティ応用学会、日本結晶成長学会、電気学会会員。工学博士。
- 平 林 泉** 1948 年 12 月生。1972 年東京大学工学部物理工学科卒業。1978 年東京大学大学院工学研究科博士課程修了。1988 年より(財)国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所勤務。主に超電導材料研究開発に従事。低温工学協会、応用物理学会、物理学会会員。工学博士。
- 村 上 雅 人** 1955 年 2 月生。1979 年東京大学工学部金属材料学科卒業。1984 年東京大学大学院工学研究科博士課程修了。同年新日本製鐵(株)第一技術研究所。1989 年超電導工学研究所。2003 年より芝浦工業大学工学部材料工学科教授。主として超電導材料の開発および高温超電導材料の応用に従事。低温工学協会会員。工学博士。