研 究

YBa₂Cu₃O_y-Ag コンポジット超伝導体の臨界電流密度と 磁束線ピン止め力に及ぼす MG の効果

勝山 茂, 原田 佳尚
真島 一彦, 永井 宏

大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.

Effect of MG on the Critical Current Density and Global Pinning Force of YBa₂Cu₃O_y-Ag Composite Superconductor

Shigeru Katsuyama, Yoshinao Harada
Kazuhiko Majima and Hiroshi Nagai

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka,
Suita 565.

Received July 6, 1993

The effect of mechanical grinding (MG) on the physical properties of YBa₂Cu₃O_y-Ag composite superconductor was examined. The critical current density (J_c) and the global pinning force (F_p) increase by the Ag addition. The J_c of the samples without MG treatment shows the maximum value at about Ag 8 wt%. On the other hand, that of the samples with MG treatment is constant independent of Ag content. The F_p of the samples increases by the Ag addition, and the F_p of the samples with MG treatment is larger than that of the samples without MG treatment. There may be difference of the distribution of Ag between in the samples without and with MG treatment.

1 緒 言

酸化物超伝導体が発見されて以来, その輸送臨界電流密度 J_c を向上させる試みが多くの研究者によりなされてきた. 焼結体の J_c を向上させるためには, (1)焼結体中の空孔を減らし, 粒子間の弱結合 (Weak Link) をなくす, (2)粒子配向性をよくする, (3)試料中に適当な磁束線のピン止め中心を導入することなどが必要である. 以上の観点から, 超伝導相に対して不活性であり, 試料合成の際の熱履歴による熱的歪を吸収することが期待でき延性や展性に富むAgやAuをYBa₂Cu₃O_yに添加する試みがいち早く行われた. その結果, YBa₂Cu₃O_yにAgやAuを数wt%添加することにより J_c が

上昇することが確認された^{1, 2)}. これは, これらの元素が試料中の空孔を埋めるように分布し, Weak Linkの問題を改善することができる, 粒子配向性および焼結度がよくなるためであると考えられる. しかしながら, 焼結中においてこれらAgやAuが大きく成長して試料中に均一に分布しない傾向があり, まだまだ合成プロセスに改善の余地があるように思われる. そこで我々は, 試料中にAgを微細に分散させる手段としてメカニカルグラインディング (MG) に注目した. MGは, 合金あるいは金属間化合物の結晶粉末をボールミル, 振動ミルなどにより機械的に微細化するプロセスである. 本研究では, YBa₂Cu₃O_yとAgのコンポジット超伝

導体を合成する際の前処理として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と Ag_2O の混合粉末にMG処理を施し、それが焼結試料の超伝導性、 J_c 、ピン止め力にどのような影響を及ぼすかを検討した。

2 実験方法

空気中における固相反応により合成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の粉末と市販の酸化第一銀 Ag_2O (99%)の粉末を、Agと $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が所定の重量比(0から10wt%)になるように秤量した。次にこの混合粉末を2つに分け、一方は、そのままメノウの乳鉢で手によって約30分混合した後、空气中890℃で48時間加熱して焼結し、引き続き酸素中400℃で10時間、300℃で10時間焼鈍して酸化した。もう一方は、混合粉末約15gを直径12mmのステンレス製のボール5個とともにステンレス製の円筒状のポットに入れ、米国SPEX社製のNo. 8000 ミキサーミルを用い空気中において最大48時間MG処理した。その後は同様に空气中890℃で焼結、酸素中において焼鈍酸化した。得られた試料はX線回折による相同定、TG-DTAによる熱分析、直流4端子法による電気抵抗率、 J_c 測定、SQUIDによる磁化ヒステリシス曲線の測定、SEMによる組織観察などを行った。

3 結果と考察

Fig. 1は、Ag 0wt%, すなわちAgを添加していない $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のX線回折パターンがMG時間の増加に伴いどのように変化するかを示したものである。MG処理前は、通常の斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のX線回折パターンを示しているが、MG時間の増加に伴い回折ピークがブロードとなっていく、48時間の処理後は、ほぼアモルファス化しているのがわかる。Agを添加した試料についても同様の結果が得られた。

Fig. 2(a)は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ にAgを5wt%加えたMG処理前の混合粉末のTG-DTA曲線である。TG曲線において昇温時に約350℃から重量の減少が観察され始め、410℃付近で段差が認められる。DTA曲線においても408℃において吸熱ピークが観察される。これらの現象は Ag_2O が分解して酸素を放出することに対応するものと考えられる。Fig. 2(b)は、MG処理を行った後の混合粉末のTG-DTA曲線である。DTA曲線で昇温時においてのみ558℃に大きな発熱ピークが観察される。これはアモルファス化した試料の結晶化によるものであると考えられる。同じ温度付近でTG曲線に大きな重量減が認められるが、これは、MG処理後の試料は微細化されて

いるため活性が高く、表面に酸素が吸着されており、それが温度上昇に伴い放出することによるものであると考えられる。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と Ag_2O の混合粉末を焼結、酸素焼鈍した試料のX線回折パターンは、MG処理のあるなしにかかわらず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ とAgの二相共存を示し、処理による違いはみられなかった。さらに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の格子定数は、MG処理のあるなし、Agの添加量にほとんど依存しなかった。また、MGの場合、常に問題とされるのは、ポットおよびボールから試料への汚染の問題であるが、ポットおよびボールのMG前後の重量変化から大ざっぱに見積もった試料の汚染量は最大0.1wt%であった。後に述べるように、Ag添加なしの試料における物性はMG処理のあるなしにかかわらずほとんど差がないことから、汚染が物性に与える影響は無視することができると考えられる。

Agを6wt%まで添加した試料について直流4端子法により超伝導転移温度 T_c を測定した結果、Agの添加量にかかわらずほぼ90K近い値が得られた。また、常伝導状態における電気抵抗率は、Agの添加量の増加につれて小さくなる傾向が見られた。

次に直流4端子法により J_c の測定を77Kにおいて行った。試料はバネの力を利用して両端をアルミニウムの角棒で押さえつけ、さらに銀ペーストにより固定した。電流はこのアルミニウムの角棒を通して試料に流れ、銀ペーストにより試料に固定した2本の導線に発生した電圧が試料の断面積 1cm^2 あたり $1\mu\text{V}$ となったところを超伝導が壊れたところと判断した。Fig. 3は、以上のようにして測定した J_c がAgの添加量の増加に伴いどのように変化するかを示したものである。ここで図中に示した J_c については形状規格化を行っている。これは、同じ J_c を持つ試料であっても試料の形状が異なると電流を流した時の発熱量が異なり、 J_c の測定値に差がでてくる可能性があるからである²⁾。ここでは、MG処理なしで試料サイズが $1\times 2\times 15\text{mm}$ の直方体状の試料の J_c を基準とした。図からMG処理をしていない試料の J_c はAg添加量約8wt%で急激に上昇するのがわかる。これは、これまでの報告結果とほぼ一致する¹⁾。一方、MG処理した試料では、Agの添加量を増やしても J_c はほとんど変化しない。

さらに、試料の磁束線ピン止め力を評価するため、SQUIDにより、5Kにおいて磁化ヒステリシス曲線の測定を行った。Fig. 4にAg添加なしの試料とAgを10wt%添加した試料の磁化ヒステリシス曲線を示す。Ag添加し

Fig.1 X-ray diffraction patterns of YBa₂Cu₃O_{7-x} powders mechanically grinded for 0, 12, 24 and 48hr.

Fig.2 TG-DTA curves of mixed powders of YBa₂Cu₃O_{7-x} and Ag₂O (5wt%Ag) : (a)before MG and (b)after MG.

ていない試料の磁化ヒステリシス曲線は、MG処理のあるなしにかかわらずほとんど同じであるが、Agを10%添加した試料ではMG処理を加えた試料の方が磁化ヒステリシス曲線に囲まれた部分の面積が大きいことがわかる。Beanの臨界状態モデルによれば、磁化曲線から試料の J_c を評価することができ、 J_c は次のように表される。

$$J_c = 20 \Delta M / a \{1 - (a/3b)\} \quad (a < b)$$

ここで、 ΔM は磁場上昇時と下降時における磁化の差、

a, bは印加磁場に垂直な試料面の辺長である。この J_c に印加磁場Bをかけたもの

$$F_p = 100 J_c B$$

は、巨視的ピンニング力と呼ばれ、試料中に侵入した磁束線をピン止めする力の程度を示すものである。Fig. 5はこのようにして求めた F_p のAg添加量依存性を示したものである。Agの添加量の増加に伴い F_p は大きくなり、また、同じAg添加量で比較した場合、MG処理した試料の方が F_p は大きくなっている。

以上のように, MG処理により試料の輸送臨界電流密度 J_c は上昇しないが, ピン止め力の強さを示す巨視的ピン止め力 F_p は上昇するという結果が得られた。これが試料の微細構造と関係があるのかを調べるため, SEMによる組織観察を行ってみたが, MG処理のあるなしによる試料の組織の差は明確には認められなかった。 J_c と F_p の振る舞いの違いが何によるのかについて考えられることとして, J_c の測定は77Kで行ったのに対し, F_p の測定は5Kで行ったという測定温度による違い, また, SEMでは確認できないようなもっと微細な構造の違いが両者に存在することなどを挙げるができる。この点については, さらにこれからの検討が必要であると思われる。

4 まとめ

- (1) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Agコンポジット超伝導体の輸送臨界電流密度 J_c と磁束線ピン止め力 F_p に及ぼすMGの影響を調べた。
- (2) Agの添加により J_c および F_p は上昇する。
- (3) MG処理は J_c にはほとんど影響を及ぼさないが, F_p を大きくする効果がある。これは, 試料中におけるAgの微細化と関係があるのかもしれない。

謝 辞

J_c の測定では大阪大学工学部の足立研究室に, SQUIDによる測定では京都大学化学研究所の新庄研究室にそれぞれお世話になりました。お礼申し上げます。

Fig. 3 Ag content dependence of J_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Ag composite superconductor at 77K.

Fig. 4 Magnetic hysteresis curves of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Ag composite superconductor at 5K.

Fig. 5 Ag content and magnetic field dependence of F_p of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Ag composite superconductor at 5K.

文 献

- 1) M.K. Malik, V.D. Nair, A.R. Biswas, R.V. Raghaven, P. Chaddah, P.K. Mishra, G. Ravi Kumar and B.A. Dasannacharya: Appl. Phys. Lett., **52**(1988)1525.
- 2) N. Imanaka, F. Saito, H. Imai, G. Adachi, M. Yoshikawa and K. Okuda: J. Appl. Phys., **67**(1990)915.
- 3) N. Imanaka, A. Inoue and G. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys., **128**(1989)L2158.