

論文の内容の要旨

論文題目 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導体の作製および直流磁化特性に関する研究

氏名 樋口 天 光

低酸素分圧下で熔融凝固を行うOxygen-Controlled-Melt-Growth (OCMG) 法で作製されたNd-Ba-Cu-Oバルク超伝導材料は、高温高磁界領域において、従来のMelt-powder-melt-growth (MPMG) 法で作製された高特性のY-Ba-Cu-O材料を凌ぐ高い臨界電流密度 J_c を有し、高温超伝導の電磁力応用にとって非常に有望な材料である。この材料は J_c の磁界依存性において顕著なピーク効果を示すが、これは、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Nd123) 母相中にNd-Ba置換によってできた臨界温度 T_c の低い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Nd123ss) 相が分散し、磁界の増加に伴って常伝導転移してピンニング特性が向上するためと考えられている (磁界誘起型ピンニング)。一方、Nd-Ba-Cu-Oバルク内に分散する非超伝導相 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Nd422) は、Y-Ba-Cu-Oバルクにおける Y_2BaCuO_5 (Y211) と同様に、有効な磁束ピンニングセンターとして働くことが予想される。このような高 J_c を有するNd-Ba-Cu-Oバルク材料の磁束ピンニング特性のさらなる向上に寄与する知見を得ることを目的として、本研究では、Nd123単結晶の作製と磁化特性の評価を中心として、Nd-Ba-Cu-Oバルク材料やY-Ba-Cu-Oバルク材料との磁化特性の比較も行うことにより、Nd123超伝導体の各温度、磁界領域での主要な磁束ピンニング機構を調べ、さらに磁束ピンニング特性を改善するにはどのような作製プロセスが最適かを調べた。

第1章では、本研究の行われた背景と目的について説明を行った。1986年のLa-Ba-Cu-O系、1987年のY-Ba-Cu-O系 ($T_c=92\text{K}$)、1988年のBi-Sr-Ca-Cu-O系 ($T_c=110\text{K}$) など、液体窒素温度以上で超伝導になる物質

が次々と発見されたため、送電ケーブル、電流リード、限流器、変圧器、フライホイール、磁気ベアリング、超伝導モーターなどの分野で産業応用が期待されている背景を踏まえ、その中でも特に電磁力応用の観点で重要な磁束ピンニング特性に優れたLRE-Ba-Cu-O系超伝導材料の開発の現状を説明した。まず溶融法で作製されたY-Ba-Cu-O超伝導バルク材料の説明を行い、次に、より高磁界中で磁束ピンニングに優れたOCMG法で作製されたLRE-Ba-Cu-O超伝導材料(LRE; 軽希土類元素)の開発の現状および課題を整理した。

第2章では、超伝導体バルク体の電磁力応用を考える上で最も重要な評価項目である、直流磁化特性の評価手法の説明を行った。まず初めに試料の直流磁化を求める汎用的な手法としてSQUID磁束計を用いた実験方法を説明した。次に、磁束の二次元分布を測定する代表的な手法、ホール素子および磁気光学効果を用いた手法について実験方法を述べ、臨界状態モデルの適用可能性やバルク超伝導体の均質性の評価を行った例を紹介した。

第3章では、フラックス法により、 T_c が93.2Kであり、4.5kOeまでの磁界中では弱結合領域の観測されない、高品質のNd123単結晶試料を作製し、磁化ヒステリシス曲線の測定を行って磁化特性を評価した。70K以上の高温領域、 $H//c$ 、 $H//ab$ の両方向の磁界中において磁化ヒステリシス曲線にピーク効果が観察された。77K-90Kの高温領域においては、種々の温度での $\Delta M-H$ 曲線は単一の母曲線に重畳されることから、その温度領域において磁束ピンニングが同一の機構に支配されていると考えられる。 H_{irr} 、 H_{pk} がともに同一の温度依存性 $H \propto (1-t)^n$ でスケールされ、そのべき数 n が1.1-1.3になった。88Kにおける H_{irr} 、 H_{pk} の角度依存性は、GL有効

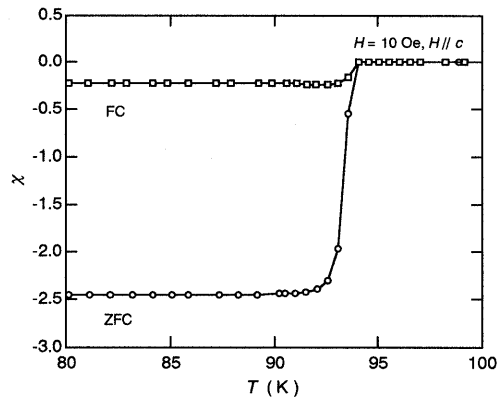


図1 Nd123単結晶の磁化の温度依存性

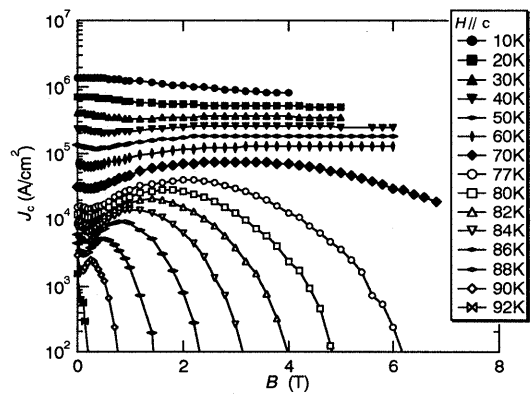


図2 Nd123単結晶の臨界電流密度の磁界依存性

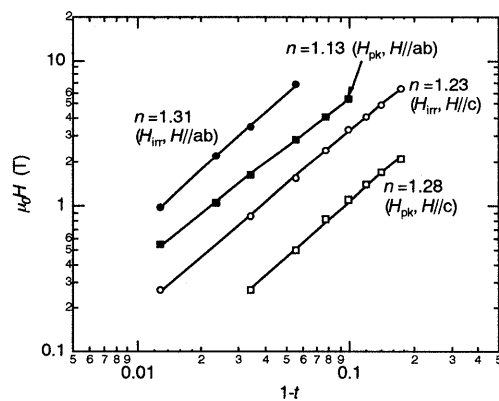


図3 H_{irr} 、 H_{pk} を $1-t$ の関数で表した対数プロット

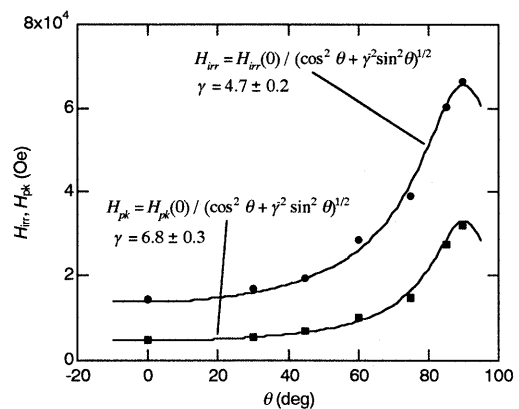


図4 H_{irr} 、 H_{pk} の角度依存性

質量モデルでフィッティングすることができ、得られた異方性パラメーターは、 H_{in} の場合は $\gamma_{in} = 4.7 \pm 0.2$ 、 H_{pk} の場合は $\gamma_{pk} = 6.8 \pm 0.3$ であった。 H_{pk} の異方性パラメーターが H_{in} のそれよりも若干大きいことから、 H_{pk} が低 T_c 相の H_{c2} であると考えられる。これは、NdイオンがBaサイトを置換してできた T_c の低い相が定比組成の母相中に微細分散し、磁界誘起型ピンニングセンターとして機能していることを意味する。

第4章では、Nd123単結晶、OCMG法で作製したNd-Ba-Cu-Oバルク、MPMG法で作製したY-Ba-Cu-Oバルクの中の直流磁化特性の比較研究を行った。 J_c 、磁化緩和率 S 、ピンニングエネルギーの電流依存性のべき数 μ 、の温度依存性を調べた結果、低温領域においては、どの試料も、 J_c が温度の指数関数として振舞うこと、 μ の符号が0から3程度の正の値を示すこと、 S がほとんど温度に依存せず0.05以下の一定値をとることから、集成的クリープモデルを用いて説明できた。高温領域においては、どの試料も、 J_c が急激に低下すること、 μ の符号が負であり-1に近いこと、 S が温度と共に劇的に増加することから、Kim-Andersonクリープモデルを用いて説明できた。磁界依存性については、どの試料においても、低磁界領域においては、 μ が正の値を示し、 S が0.05以下の小さい値を示した。べき乗則 $J_c \propto B^{\gamma-1}$ または $F_p \propto B^{\gamma}$ のべき数 γ の値は、Nd123単結晶とNd-Ba-Cu-Oバルクについてはその変曲点を境としてそれぞれ、0.9から1.5-1.7、0.4-0.6から0.8-1.2へと変化した。Y-Ba-Cu-Oバルクでは変曲点がなく γ 値は0.3-0.6の間の値をとっていた。これらの結果より、支配的なピンニング機構に基づいて幾つかの (B, T) 領域に整理することができた。低温低磁界側から高温高磁界側へ向かって、Nd123単結晶では、常伝導点ピンニング $\rightarrow \Delta\kappa$ 点ピンニング \rightarrow Kim-Andersonクリープ領域、Nd-Ba-Cu-Oバルクでは、常伝導表面ピンニング $\rightarrow \Delta\kappa$ 点ピンニング \rightarrow Kim-Andersonクリープ領域、Y-Ba-Cu-Oバルクでは、常伝導表面ピンニング \rightarrow Kim-Andersonクリープ領域、となる。ここで、Nd123SCとOCMG-Nd-Ba-Cu-Oで高温高磁界領域に見られるピーク効果は $\Delta\kappa$ 点ピ

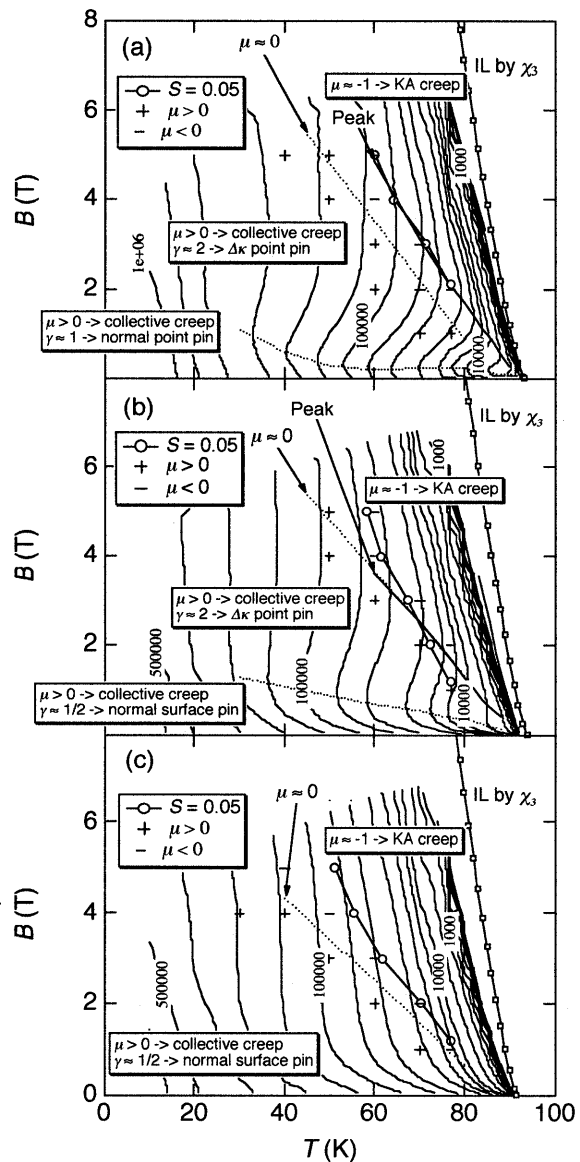


図5 J_c 、 μ 、 S の等高線によって表される磁束ピンニング機構に関する B - T 相図
(a) Nd123SC、(b) OCMG-Nd-Ba-Cu-O、(c) MPMG-Y-Ba-Cu-O

ンニング、即ち微細なNd-Ba置換領域による磁界誘起型ピンニングによるものと考えられる。また、OCMG-Nd-Ba-Cu-OとMPMG-Y-Ba-Cu-Oで高温低磁界領域に見られる磁界増加に伴う J_c の単調な減少は、Nd422またはY211第二相による常伝導表面ピンニングによると考えられる。

第5章では、Nd123単結晶を、20mol%Nd123と80mol%035の初期組成を有するフラックス、 $P_{O_2}=10^{-2}$ atmの雰囲気、の条件下で1000-1020°Cでの成長温度 T_g での等温過程で成長させ、その磁化特性を調べた。 T_g が高い試料の方が、全体の平均組成はほとんど変化しないにも関わらず、転移温度が高く、超伝導転移も急峻で、ピーク磁界 B_{pk} 、不可逆磁界 $B(J_c=2000A/cm^2)$ とも高くなった。これは、 T_g が高いほど、結晶中の化学組成のゆらぎが小さいためと考えられる。このように、結晶成長過程で過冷度をできるだけ小さくする方向に作製プロセスを改善するによって、Nd123の超伝導特性がさらに向上するものと期待される。

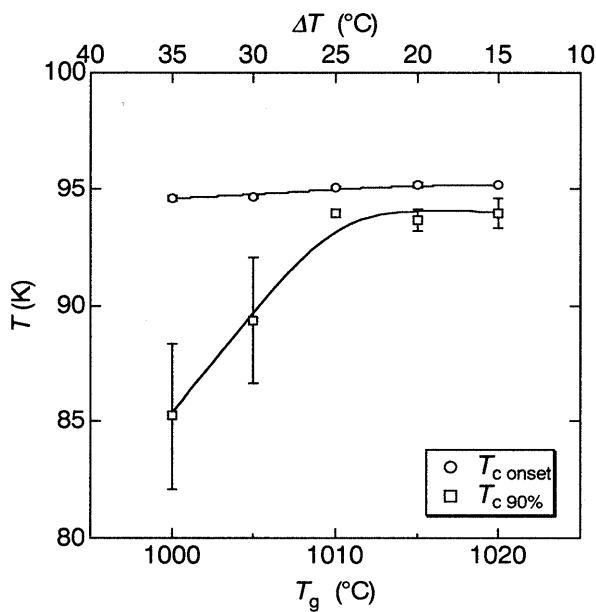


図6 超伝導転移温度の T_g 依存性

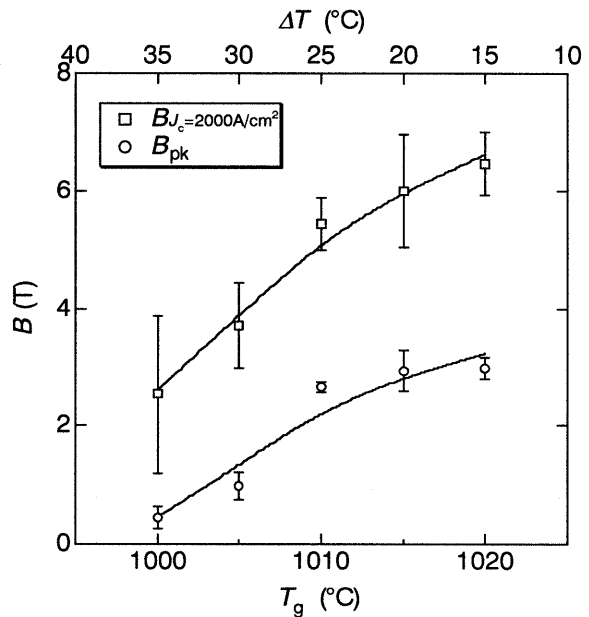


図7 B_{pk} 、 $B(J_c=2000A/cm^2)$ の T_g 依存性

以上より、OCMG法で作製されたNd-Ba-Cu-Oバルクが高温高磁界でY-Ba-Cu-Oよりも優れた J_c 特性を発揮するのは、低酸素分圧下で熔融成長させることで、Nd-Ba置換が抑制された高 T_c 相が得られたこと、また微細なNd-Ba置換領域による磁界誘起型ピンニングが働くこと、の2つが主要な原因であることが実験的に示された。そして結晶成長過程での過冷度をより小さくすることで、高磁界領域での J_c 特性をさらに改善できることが明らかになった。本研究で得られた知見は、 $REBa_2Cu_3O_y$ (RE123)の磁束ピンニング機構を理解する基礎データであり、より高特性のRE-Ba-Cu-Oバルク超伝導材料のプロセス開発の指針となるものである。