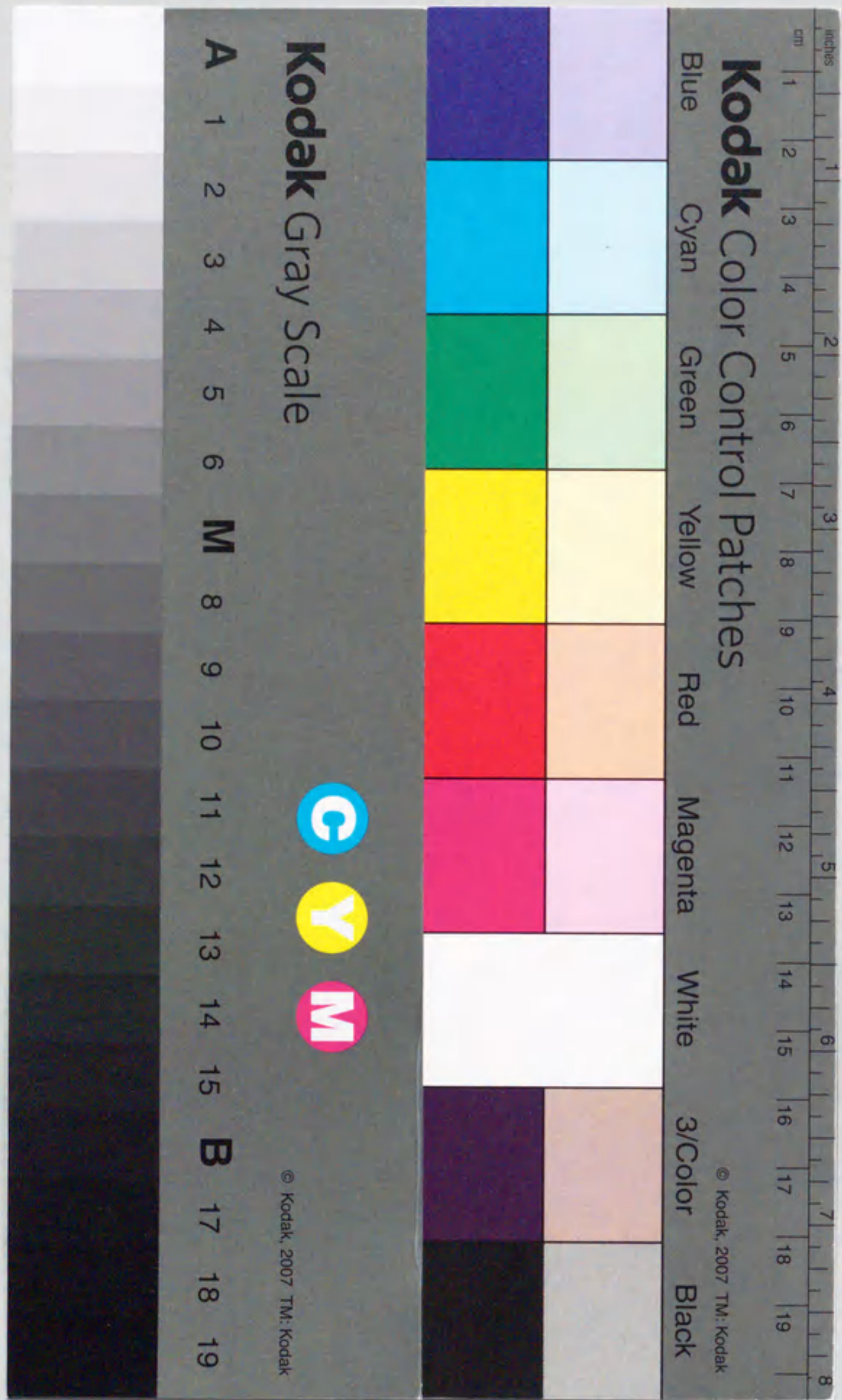


報告番号 乙第 5402 号

# 高温超伝導体の希土類元素置換効果と 組織制御に関する研究

坂井直道



高温超伝導体の希土類元素置換効果と  
組織制御に関する研究

坂井直道

# 目次

第1章 序論	
1-1 本研究の目的と背景.....	1
1-2 高温超伝導体の特徴.....	2
1-3 高温超伝導体の結晶構造.....	4
1-3-1 RE123系超伝導体の結晶構造	
1-3-2 (Pb,Cu)1222系超伝導体の結晶構造	
1-4 溶融法と臨界電流密度.....	9
1-4-1 臨界電流密度の決定要因	
1-4-2 ピン止め機構	
1-4-3 溶融法によるY123系超伝導体の作製	
1-5 RE123系超伝導体の希土類元素置換.....	14
1-6 論文の概要と構成.....	15
1-7 参考文献.....	16
第2章 実験方法	
2-1 はじめに.....	20
2-2 材料特性の評価.....	20
2-2-1 X線回折法による定性分析、格子定数の測定	
2-2-2 Rietvelt法による結晶構造解析	
2-2-3 熱分析	
2-2-4 クーロメトリー法による酸素量の決定	
2-2-5 試料観察	
2-3 超伝導特性 ( $T_c$ , $J_c$ ) の評価.....	24
2.3.1 電気抵抗測定	
2.3.2 直流帯磁率	
2-4 参考文献.....	25
第3章 (Pb,Cu)1222系超伝導体における希土類元素置換効果	
3-1 はじめに.....	27
3-2 実験方法.....	28
3-3 (Pb,Cu)1222相の合成と超伝導体化.....	29
3-4 酸素量と構造変化の相関.....	36
3-5 本章のまとめ.....	40

3-6 参考文献.....	41
第4章 Y123系超伝導体中のY211相の制御	
4-1 はじめに.....	42
4-2 実験方法.....	44
4-3 Y211相の粒径および形状制御.....	46
4-3-1 Y211-BaCuO <sub>2</sub> -CuO-Pt系.....	46
4-3-1-1 Pt添加量の影響	
4-3-1-2 予備加熱の効果	
4-3-1-3 部分熔融温度における保持時間の効果	
4-3-2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaCuO <sub>2</sub> -CuO-Pt系.....	53
4-3-2-1 Pt添加量の影響	
4-3-2-2 予備加熱の効果	
4-3-2-3 部分熔融温度における保持時間の効果	
4-3-3 熔融急冷粉 (MQ粉).....	56
4-3-3-1 Pt添加量の影響	
4-3-3-2 予備加熱の効果	
4-3-3-3 部分熔融温度における保持時間の効果	
4-3-4 形状制御のまとめ.....	62
4-4 Pt添加効果.....	65
4-4-1 核生成に及ぼす影響	
4-4-2 粒成長抑制に及ぼす効果	
4-4-3 粒成長に関する考察	
4-5 針状Y211相.....	71
4-5-1 針状Y211相の生成する条件	
4-5-2 針状Y211相の特徴	
4-5-3 針状晶の生成機構	
4-6 Y211相の形態がJ <sub>c</sub> に及ぼす影響.....	80
4-7 今後の展望.....	82
4-8 本章のまとめ.....	83
4-9 参考文献.....	84
第5章 RE123系超伝導体の希土類元素置換効果	
5-1 はじめに.....	86
5-2 OCMG法によるRE123系超伝導体の作製.....	89

5-2-1 実験方法	
5-2-2 希土類元素置換RE123の包晶分解温度	
5-2-3 OCMG法によるRE123系超伝導体の作製	
5-2-4 高T <sub>c</sub> 相の優先成長機構	
5-2-5 磁化ヒステリシス曲線 (M-H曲線)	
5-3 RE123系における第2相の制御.....	101
5-3-1 MQ粉により作製したRE123系材料の微細組織	
5-3-2 Sm211相の微細化と磁化ヒステリシス	
5-4 La123系材料の高T <sub>c</sub> 化.....	108
5-4-1 熔融法によるLa123系超伝導体の作製	
5-4-2 実験方法	
5-4-3 La123相の熱分解挙動	
5-4-4 原料作製条件がT <sub>c</sub> に及ぼす効果	
5-4-5 La123ss+La422系	
5-4-6 La123+La422ss系	
5-5 La123系超伝導体におけるT <sub>c</sub> 向上の可能性.....	122
5-5-1 高T <sub>c</sub> 材料作製への指針	
5-5-2 高T <sub>c</sub> 化の可能性	
5-6 本章のまとめ.....	127
5-7 参考文献.....	128
第6章 総括	
6-1 (Pb,Cu)1222系超伝導体における希土類元素置換効果.....	132
6-2 Y123系超伝導体中のY211相の制御.....	133
6-3 RE123系超伝導体における希土類元素置換効果.....	134
6-4 今後の展望.....	135
謝辞.....	137
本研究に関する論文リスト.....	139
主要論文	
参考論文	
プロシーディング、他	

## 第1章 序論

### 1-1 本研究の目的と背景

1986年、IBMチューリッヒ研究所のJ.G. BednorzとK.A. Müllerら<sup>[1]</sup>により、高温超伝導の可能性を示す論文が発表されて以来、液体窒素温度（77K）を越える高い超伝導転移温度（superconducting transition temperature:  $T_c$ ）を示す数多くの高温超伝導体が合成され、物理、化学、工学など多様な側面から研究が行われてきた。高温超伝導現象の発現機構自体については、未だ理論的解明はなされていないが、材料の物理的あるいは化学的な性質については数多くの研究成果が報告され、かなりの部分が明らかとなっている。

高温超伝導体のうちキャリアがホールであるP型超伝導体は、 $\text{CuO}_2$ 面とアルカリ土類元素からなるブロック層の積層構造を基本とした層状銅酸化物であり、その多くは希土類（RE）元素を構成元素として含んでいる。 $T_c$ はブロック層の積層構造のみならず、元素の種類や酸素量などにも大きく依存する。 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ で表される（Pb,Cu）1222系超伝導体においても、 $T_c$ は元素の種類や酸素量などに大きく依存するが、その影響については詳しく調べられていない。そのため、（Pb,Cu）1222系超伝導体において、RE元素の置換および酸素量の制御が結晶構造および $T_c$ に与える影響を調べ、結晶構造変化と $T_c$ の相関を調べることを本研究の第1の目的とした。

高温超伝導体の中で、REとBaとCuの比が1:2:3で表される $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ （RE123）系超伝導体は、2次元性が他の材料と比較して小さいことから、バルク応用の分野で特にその実用化が期待され、様々な分野への応用が考案されている<sup>[2]</sup>。発見当初、RE123系超伝導体は焼結法により作製されていたが、結晶粒界の弱結合のため臨界電流密度（critical current density:  $J_c$ ）が非常に小さく実用化は難しいと考えられていた。しかし、熔融法が開発されて結晶粒界による弱結合の問題が解決されてから $J_c$ は格段に向上した<sup>[3,4]</sup>。さらに、Y123系超伝導体中に微細な $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ （Y211）常伝導相を分散させる手法<sup>[5]</sup>により、 $J_c$ は高磁場下

でも  $10^4 \text{A/cm}^2$  を越え十分に応用が可能な領域に達している。しかしながら、実用化にあたっては、さらなる  $J_c$  の向上が重要となる。そこで、Y123系超伝導体中の微細組織、特にY211相分散の制御手法について検討し、 $J_c$  向上のための指針を得ることを第2の目的とした。

また、La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu のRE元素もRE123構造を呈し、90K級の超伝導体となることが知られている。しかし、Gdよりもイオン半径が大きいRE123 (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd) においては、BaとREのイオン半径が近いことから、BaサイトをREが置換し、その結果、 $T_c$  が低下するという問題があった。一方、BaとREの置換を抑制したRE123では、 $T_c$  がY123系よりも高くなる傾向にあることが報告されており<sup>6)</sup>、RE-Ba固溶の制御によって実用に適した材料となる可能性を秘めている。そこで、RE123系超伝導体において溶融プロセス条件の検討を行い、 $T_c$  および  $J_c$  を向上させた実用材料を開発することを第3の目的とした。

以下に、本研究における目的を簡単に記述する。

- 1) (Pb,Cu)1222系について、REの置換および酸素量の制御が結晶構造および  $T_c$  に与える影響を調べ、結晶構造変化と  $T_c$  の相関を調べる。
- 2) 溶融法によるY123系バルク材料中の第2相 (Y211相) の制御方法について検討し、 $J_c$  の向上についての指針を得る。
- 3) 溶融法を用いてRE123 (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd) 系材料の作製を試み、 $T_c$  および  $J_c$  を向上させる手法を探索する。

#### 1-2 高温超伝導体の特徴

高温超伝導体の特徴は  $\text{CuO}_2$  面を基本とした2次元的な結晶構造にある。高温超伝導はこの  $\text{CuO}_2$  面にホールまたは電子がドーピングされることによって発現すると考えられている。高温超伝導材料では、元素置換や酸素量の変化などによってキャリア密度が変化し、それに伴い電子状態が大きく変化する。

キャリアがドーピングされた場合、 $\text{CuO}_2$  面のCuの実効的な価数は+2から変化し、ホールドーピング型 (P型) の場合には+2よりも大きくなる。本研究で取り扱った材料はホールドーピング型の超伝導体であり、酸素量の変化および陽イオンの価数の変化によりCuの価数が変化し、キャリア (ホール) がドーピングされる。元素置換と酸素量の制御は、高温超伝導体におけるキャリア制御の典型的な手法であり、両者を平行して機能させる場合が多い。これらを総して、化学的ドーピングという。

高温超伝導体の輸送特性や磁気特性はキャリア密度の変化によって大きく変化する。 $T_c$  もまたキャリア密度に強く依存しており、キャリア密度の変化に伴う  $T_c$  の変化は高温超伝導体の顕著な特徴の一つである。ここで、図1-1に、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (La214) と  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y123) のホール濃度 (キャリア密度) と  $T_c$  の関係を示す<sup>7)</sup>。

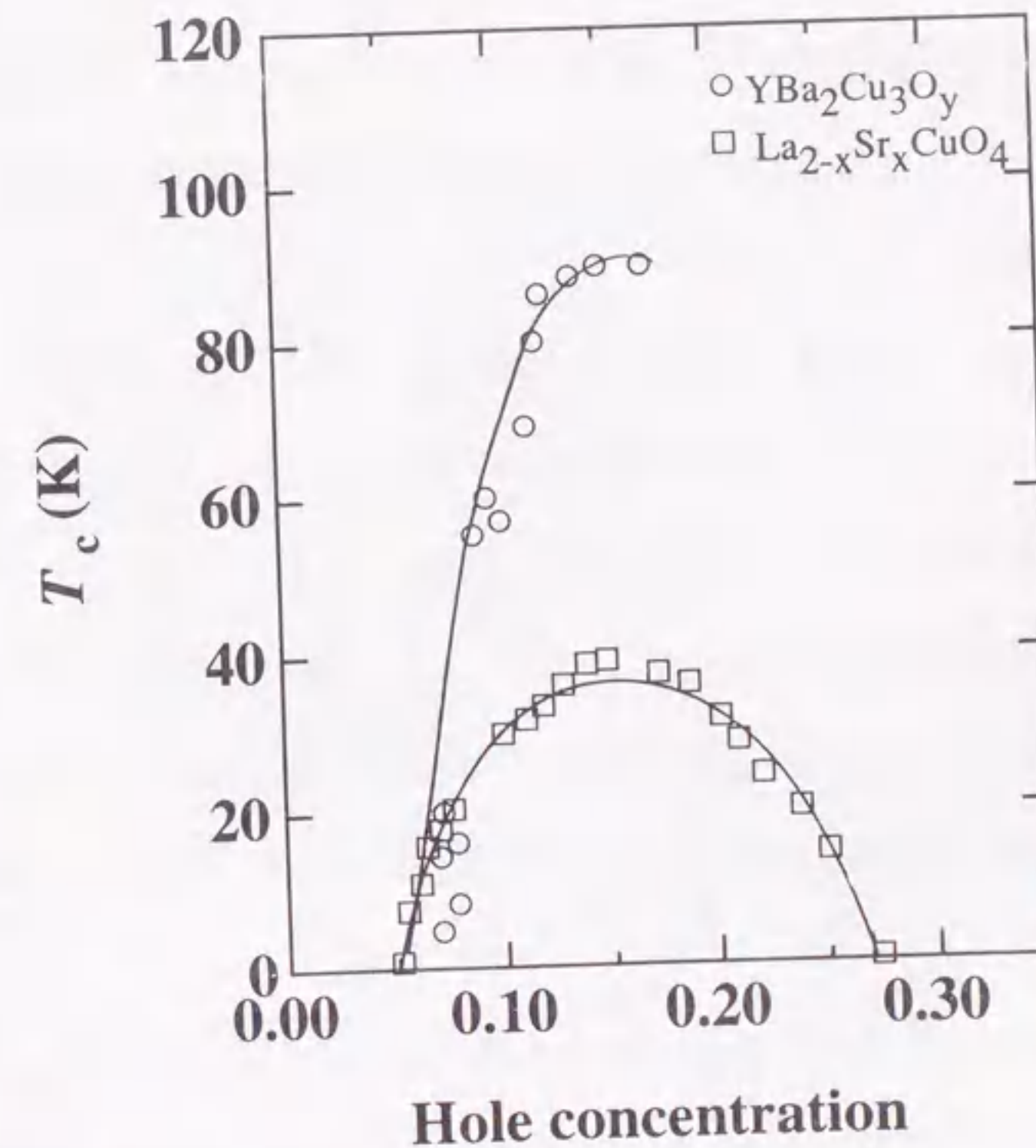


図1-1  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  と  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  のホール濃度と  $T_c$  の関係<sup>7)</sup>

良く知られている様に、 $T_c$ はホール濃度に対して弓型の曲線を描き、ホール濃度が0.2近傍で極大を示す。La214系超伝導体については、アンダードーブからオーバードープ領域まで、測定値が得られているが、Y123系超伝導体においては、通常はアンダードーブ状態の材料しか得られず、Yを(Yb,Ca)に、Baを(Ba, Sr)に置換した試料についてオーバードープ状態となることが知られている<sup>8)</sup>。 $T_c$ がキャリアに依存するという特徴は多くの高温超伝導物質で一般的に観察されている<sup>9,10)</sup>。

### 1-3 高温超伝導体の結晶構造

今日までに、既知の高温超伝導体を結晶構造により整理し、超伝導体合成の指針を得ようとする試みが数多く行われている<sup>11,14)</sup>。Tokuraら<sup>11)</sup>は、銅酸化物系高温超伝導体にブロック層という概念を導入して、その構造を分類整理した。この手法は、一見複雑に見える高温超伝導物質の結晶構造を理解するうえで非常に有効な手法であった。ブロック層とCuO<sub>2</sub>層との組み合わせを変えることにより、数多くの新高温超伝導物質が合成されている。高温超伝導体の結晶構造は、CuO<sub>2</sub>面を含むペロブスカイト型 (ABO<sub>3</sub>) 構造の部分、AO面が岩塩型構造と同様な形式で積層している部分、A面とO面とが螢石型構造と同様な形式で積層している部分が組合わされて構成されている。それらはそれぞれ、ペロブスカイト型ブロック層、岩塩型ブロック層、螢石型ブロック層と呼ばれている。

ペロブスカイト型ブロック層では、CuはBサイトを占有し、Aサイトを占有するのは多くの場合、Ba、Srなどのアルカリ土類やY、LaなどのRE元素である。岩塩型ブロック層は主に、アルカリ土類元素やRE元素と酸素、螢石型ブロック層はRE元素と酸素により構成される。

銅酸化物系高温超伝導体の結晶構造中には必ずペロブスカイト型ブロック層が含まれており、高温超伝導発現に重要な役割を持つCuO<sub>2</sub>面はこのブロック層に含まれる。また、岩塩型ブロック層や螢石型ブロック層も結晶構造を維持するだけでなく、CuO<sub>2</sub>面へのキャリ

アドーピングなど電荷の調節を担う重要な役割を演じていると考えられている。

Wadaら<sup>12)</sup>は、Tokuraらの手法をより結晶化学的にとらえ、ペロブスカイト型ブロック層、岩塩型ブロック層、螢石型ブロック層の積層の可否に関し、ペロブスカイト型ブロック層の酸素欠損状態、ブロック層相互のサイズの適合性、静電的適合性などを考慮した経験則を提唱した。これにより、新しいブロック層をもつ物質が発見された場合、同じ構造を有する物質 (ホモログスシリーズ) が合成できるようになった。

### 1-3-1 RE123系超伝導体の結晶構造

図1-2に理想的なYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造を示す。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>はTokuraら<sup>11)</sup>の表記方法に従うと、Cu1212と記述されるが、一般的には、単純にその元素比によりY123と表されることが多い。そこで、以下この構造については、Y123と表記する。また、Y123は90K付近で $T_c$

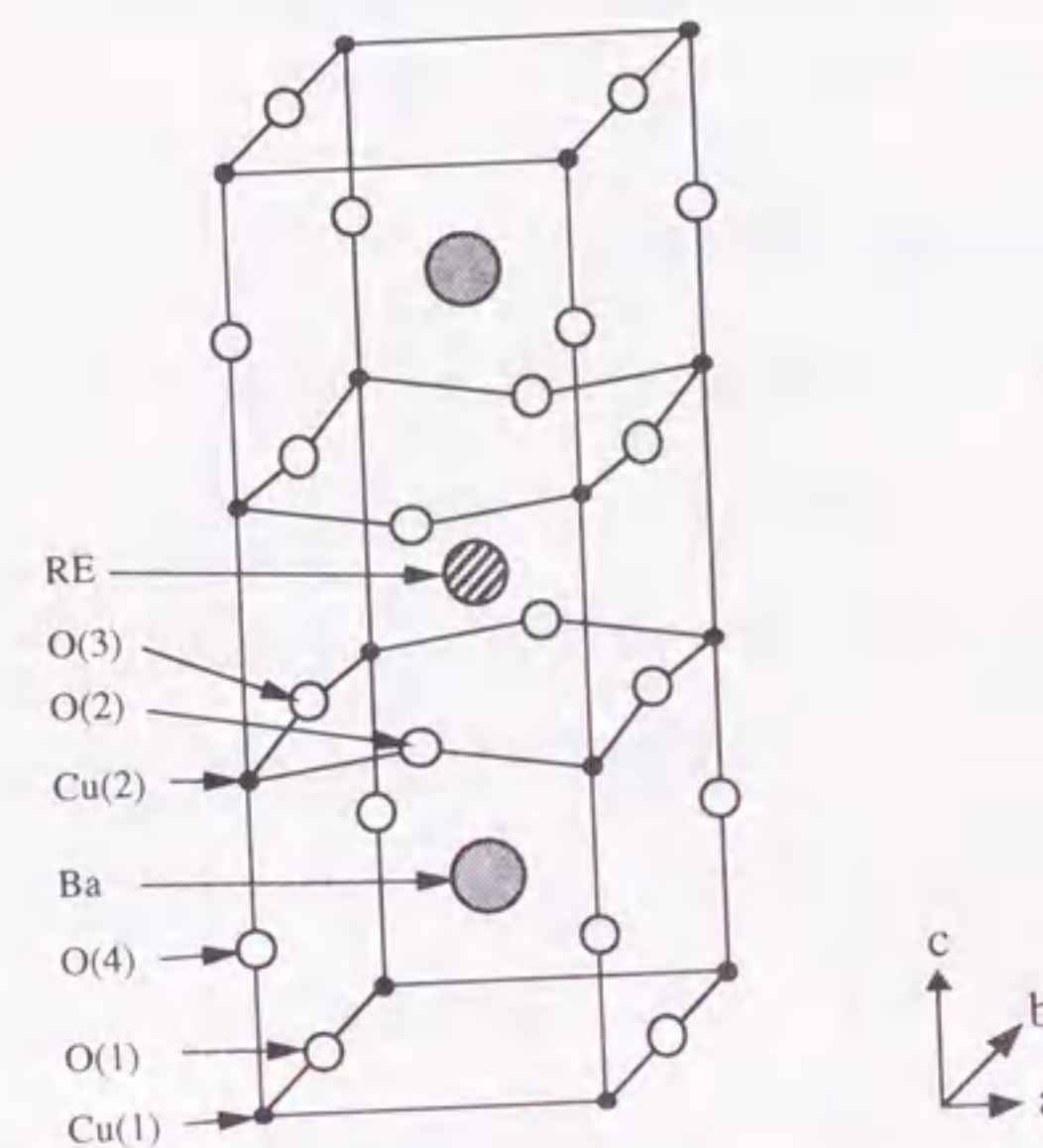


図1-2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造

を示す超伝導体であるが、Yの代わりにLa, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Yb, LuのRE元素で置換した場合にも同様な結晶構造を有する超伝導体を得られることが知られている。Y123の結晶構造は、酸素欠損三重ペロブスカイト型でペロブスカイト型ブロック層のみから構成されている。ペロブスカイト型構造 ( $ABO_3$ ) の酸化物では、Aイオンが酸素12配位、Bイオンが酸素6配位をとる。Y123では、YとBaがAイオン、CuがBイオンに相当するが、YとBaとはc軸方向に規則配列しており、またYを含む面には酸素は存在しない。従って、Y123の中では、Yは酸素8配位、Baは酸素10配位となる。また、Cuには2種類のサイトが存在し、一般に隣り合う2枚のBaO面間のサイトをチェーンサイト (Cu(1))、Y面とBaO面とに挟まれたサイトをプレーンサイト (Cu(2)) と呼ぶ。Cu(2)はY面上に酸素が存在しないために、ピラミッド型の酸素5配位をとり、a-b面内でCuO<sub>2</sub>の2次元ネットワークを形成する。また、Cu(1)面上では酸素はa軸方向に欠損し、Cu(1)は酸素とともに、CuOチェーンを形成する。この酸素欠損を考慮するとYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> ( $0 < d < 1$ ) と書き表される。T<sub>c</sub>はdにより大きく変化し、 $0 < d < 0.2$ の範囲で90K級の超伝導を示す。

### 1-3-2 (Pb,Cu)1222系超伝導体の結晶構造

Pbが周期律表上でBiとTlの間に位置することから、Bi系、Tl系超伝導体の発見以降、Pb系において数多くの合成の試みがなされ、Cavaら<sup>[15]</sup>によって初めてPb系超伝導体Pb<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>(RE,Ca)Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ((Pb,Cu)3212)相が発見された。それ以来、様々なPb系超伝導体が合成された<sup>[16-20]</sup>。Adachiら<sup>[26]</sup>は、超伝導は示さなかったが、(Pb,Cu)1222構造を有する(Pb,Cu)(Sr,Pr)<sub>2</sub>Pr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の合成に成功した。この相はTl(Sr,Nd)<sub>2</sub>(Nd,Ce)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Tl1222)と同じ結晶構造を有している。つまり、(Pb,Cu)1222構造はTl1222におけるTlO層と同様に(Pb,Cu)O層を含んでいる。それ故、(Pb,Cu)1222構造は(Pb,Cu)<sub>0.5</sub>(Sr,Pr)<sub>0.5</sub>O岩塩型構造層、(Sr,Pr)<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>CuO<sub>2.5</sub>酸素欠損型ペロブスカイト型ブロック層とPrO<sub>2</sub>蛍石型ブロック層が積み重なった構造をしている。単一の(Pb,Cu)O層を有するPb系超伝導体としては、他に

(Pb,Cu)(Sr,La)<sub>2</sub>CuO<sub>5</sub>などの(Pb,Cu)1201相や(Pb,Cu)Sr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などの(Pb,Cu)1212相が報告<sup>[21]</sup>されており、両者はともに酸素中で合成されるため、(Pb,Cu)O層におけるPbイオンとCuイオンの価数はそれぞれ+4価および+2価と考えられている。

ここで、(Pb,Cu)1222相、(Pb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>)(Sr<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(RE<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の結晶構造を図1-3に示す。

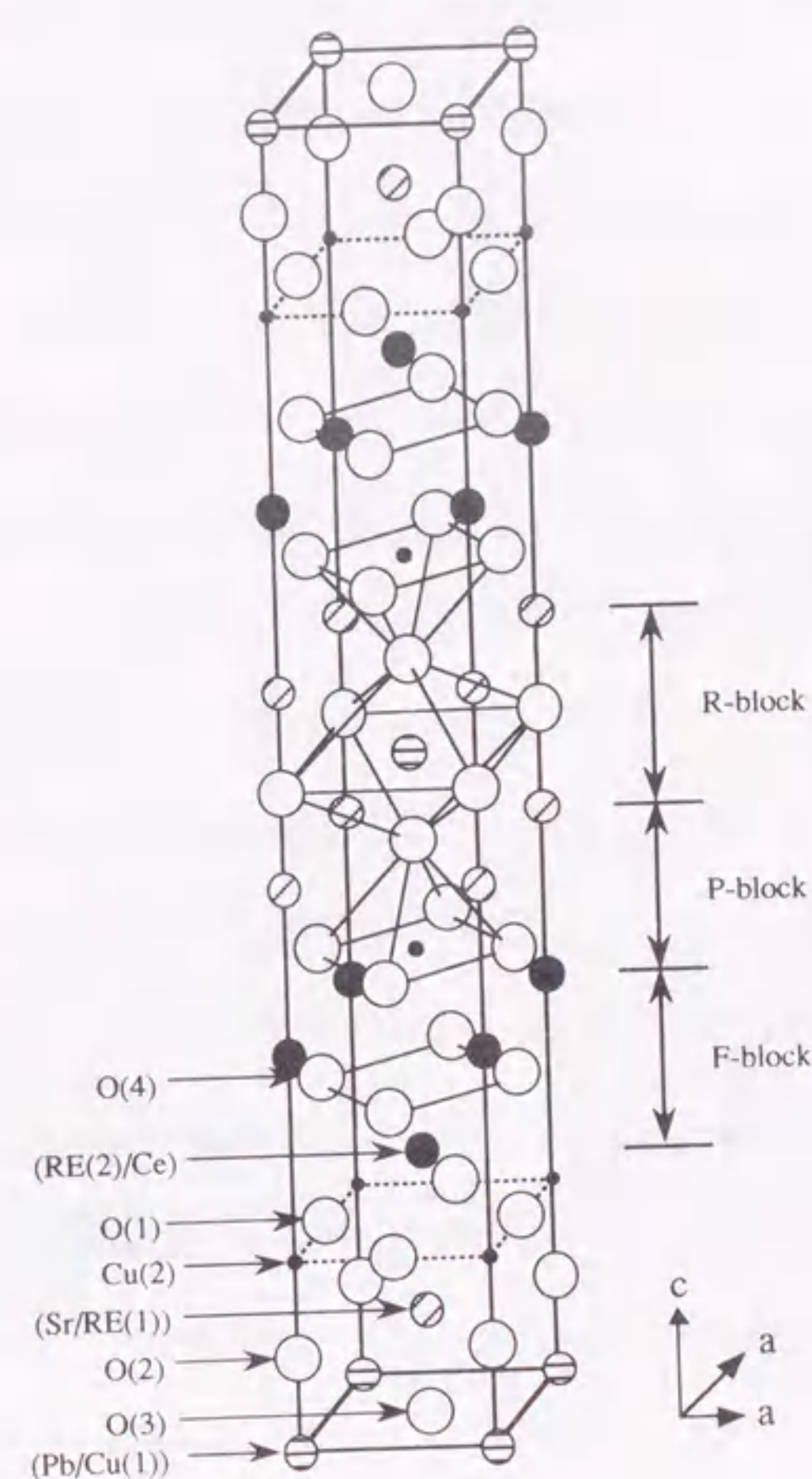


図1-3 (Pb,Cu)1222の結晶構造



(Pb,Cu)1222 相は、ペロブスカイト型ブロック層 (P-ブロック)、岩塩型ブロック層 (R-ブロック) と蛍石型ブロック層 (F-ブロック) が積み重なって構成されている。Maedaら<sup>[28]</sup> は超伝導転移温度が25Kである(Pb,Cu)1222相、 $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  ( $z \sim 9$ ) を合成した。また、様々なREイオン (REおよびRE') で置換した $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,RE})_2(\text{RE',Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  で表される超伝導体を酸化雰囲気において合成することに成功し、REイオン群において中間のイオン半径を有する Sm、Eu、Gd等を REおよびRE' として用いることが超伝導体化に有効であることを示した<sup>[29]</sup>。さらに、酸素中で作製した(Pb,Cu)1222系材料の中性子回折によるRietveld解析<sup>[30]</sup>から、(Pb,Cu)O 層の酸素には欠損があり、 $\text{CuO}_3$ ピラミッドの頂点酸素位置も欠損しやすいことが確かめられており、酸素はこの2つのサイトに導入されると考えられる。よって、合成後の試料をさらに高圧で酸素アニールを施すことにより、酸素が強制的に導入され、 $T_c$ が向上する可能性がある。そこで、第3章では、(Pb,Cu)1222相において、RE元素の置換と酸素量が結晶構造変化と超伝導特性に及ぼす影響について調べた。

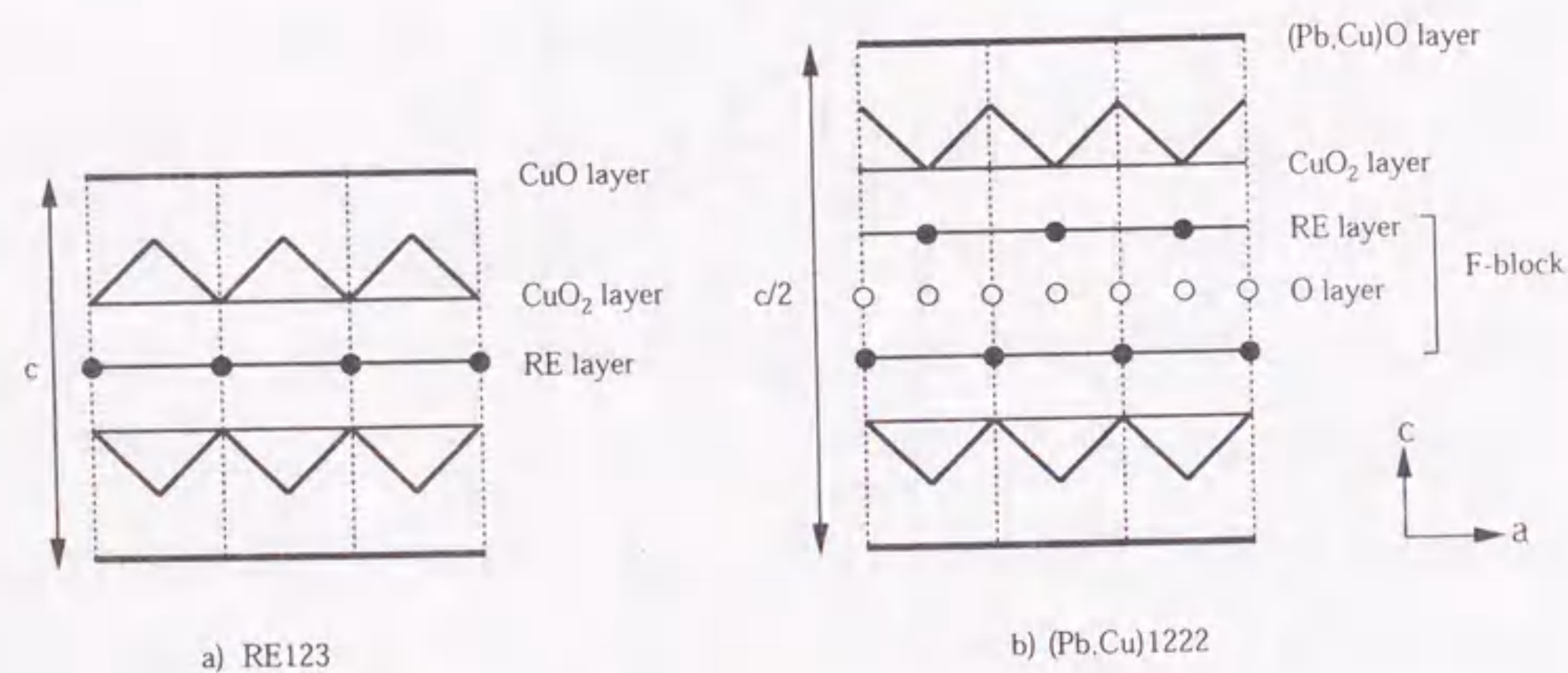


図1-4 RE123構造と(Pb,Cu)1222構造の関係

a) RE123構造, b) (Pb,Cu)1222

ここで、RE123 (Cu1212) 構造と(Pb,Cu)1222構造の相違について簡単に述べておく。図1-4にRE123構造と(Pb,Cu)1222構造の関係を示す。(Pb,Cu)1222構造の中で蛍石型ブロック層は2つの $\text{CuO}_2$ 面で挟まれる形で存在しており、RE123構造におけるRE層を蛍石型ブロック層で置換した構造を有している。RE123系においては、RE面の上方のCuは下方のCuの真上に位置する。しかし、蛍石型ブロック層を含む場合は、上方の $\text{CuO}_2$ 面上のCuは下方の $\text{CuO}_2$ 面上のCuと1/2ずれた位置にあり、このことが、結晶の周期性に影響を与えている。また、RE123は90K級の $T_c$ を示す超伝導体であるのに対し、同じ2層の $\text{CuO}_2$ 面を有する超伝導体であっても、蛍石型ブロック層を含む超伝導体の $T_c$ はそれほど高くなく30K程度である。

#### 1-4 溶融法と臨界電流密度

高温超伝導体の発見により、 $T_c$ は液体窒素温度 (77K) を上回り、77Kでの超伝導利用が可能となっている。しかし、超伝導体を応用する際には、 $T_c$ だけではなく臨界電流密度 ( $J_c$ ) が非常に重要となる。高温超伝導体が発見された当初、その作製方法はセラミックプロセス (焼結法) によるものが一般的であり、高い $T_c$ は得られるものの $J_c$ は低い値しか得られず、高温超伝導体の $J_c$ は本質的に低いのではないかと指摘された<sup>[31]</sup>。しかしながら、材料プロセス技術の改善により、 $J_c$ は向上し実用可能な域にまで達している<sup>[32]</sup>。本節では、まず超伝導体の $J_c$ が何によって決定されるかについて説明し、次に、 $J_c$ を向上させるためには何が必要かについて説明する。

##### 1-4-1 臨界電流密度の決定要因

焼結法によって作製される試料は多結晶体であり、いろいろな種類の結晶粒界が存在する。コヒーレンス長が短い高温超伝導体においては、粒界で超伝導電子が散乱されやすいが、特に大傾角粒界では超伝導の結合が弱く超伝導電流が阻害される。この様に超伝導結

合が弱い部分を弱結合と称する。一方、小傾角粒界や規則粒界では、条件によっては弱結合とならないことが報告されている。また、クラックなどのマクロな欠陥も超伝導電流を阻害する。そのため、 $J_c$ を向上させるためには材料組織を制御し、大傾角粒界を排除しなくてはならない。この弱結合の問題を解決するため考案された手法が熔融法である<sup>[3-5, 32, 33]</sup>。熔融法は、包晶分解温度以上に試料を加熱した後、再度結晶化させることにより、結晶配向化を促進して大傾角粒界を除去する方法である。

しかし、配向化させただけで $J_c$ を高くすることはできない。高温超伝導体は第2種の超伝導体に属しており、外部磁場が下部臨界磁場 ( $H_{c1}$ ) を越えると、超伝導体に磁場が量子化して侵入する。この状態では、侵入した磁場 (常伝導状態) と超伝導相が共存しており、混合状態と呼ばれる。この状態の超伝導体に電流を流すと、電磁力 (ローレンツ力) が量子化磁束に働く。磁束が動くとき電圧が発生し、電気抵抗が生じる。 $J_c$ の値は、磁束が運動し始める電流値に対応することになる。すなわち、高い $J_c$ を達成するためには、超伝導体内に侵入した磁束線を固定する磁束線のピン止め機構が必要となる。

#### 1-4-2 ピン止め機構

ここで、磁束線のピン止め機構<sup>[33, 34]</sup>について簡単に説明する。図1-5に超伝導体内部に常伝導析出物が存在する場合の模式図を示す。

混合状態では、磁束線は量子化されて超伝導体に侵入している。図に示したように超伝導体内に存在する常伝導体が磁束線と交差している場合、この部分から磁束線を動かそうとすると、交差していた体積分だけ超伝導を壊さなければならず、余分なエネルギーを必要とする。この時、失われるエネルギーは、単位体積あたり、 $(1/2)\mu_0 H_c^2$ で表され、交差部分の体積が $\pi\xi^2 d$  ( $\xi$ はコヒーレンス長、 $d$ は常伝導体の磁場と等しい方向の長さを表す) であるので、ピン止めエネルギー ( $U_p$ ) は、以下のように記述できる。

$$U_p = (1/2)\mu_0 H_c^2 \times \pi\xi^2 d$$

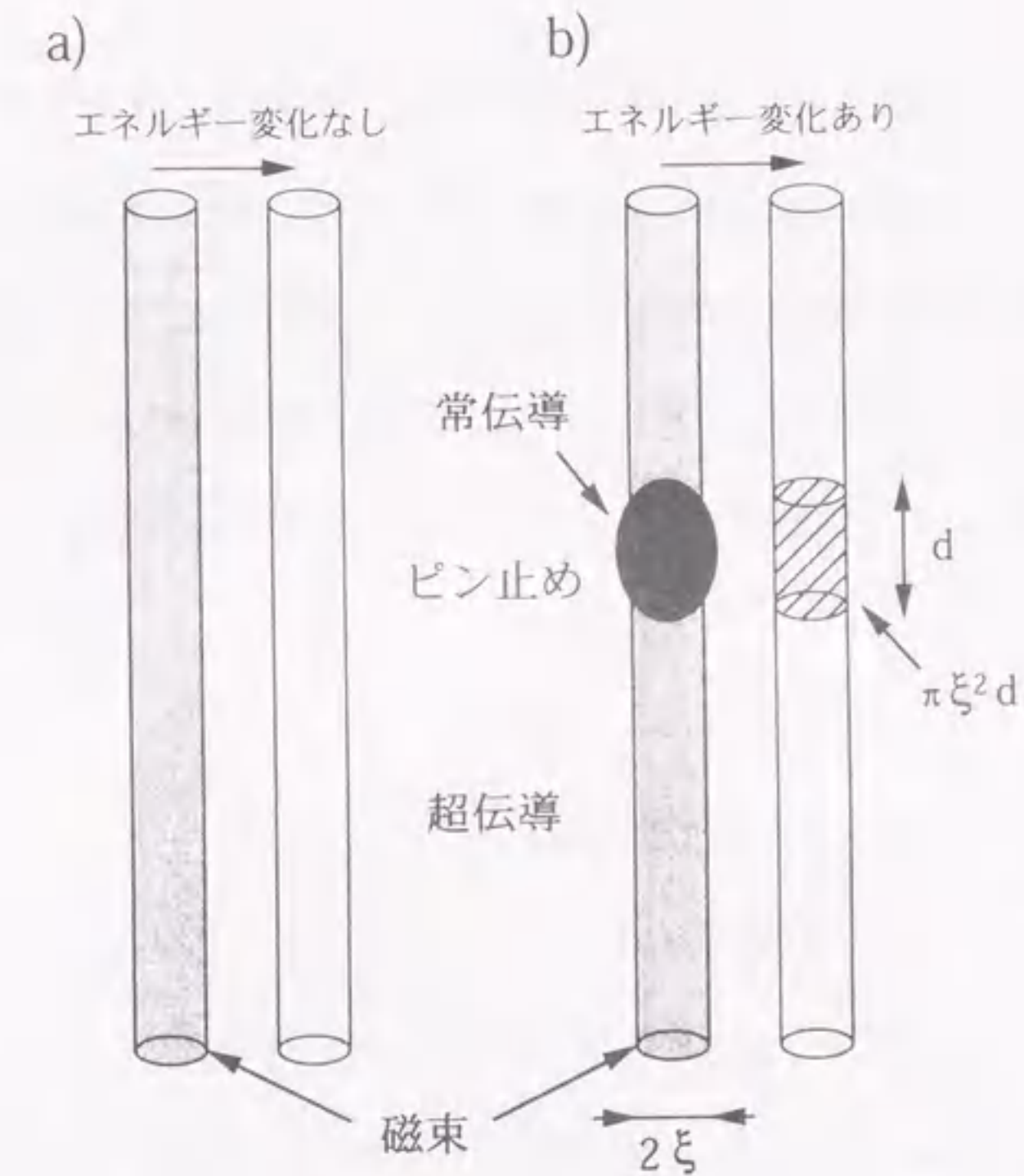


図1-5 常伝導粒子による磁束ピン止め機構の模式図<sup>[33]</sup>

a) 常伝導析出物なし、b) 常伝導析出物あり

また、ピン止め力は、 $U_p$ がどの程度の距離で変化するか依存し、 $f_p = -dU_p/dx$ で表される。単位体積あたりのピン止め力はピン止め点の種類、大きさおよび密度などの影響を受ける。単純には、ピン止め点の密度を $N$ とすると、単位体積あたりのピン止め力 $F_p$ は、

$$F_p = Nf_p$$

で与えられる。このピン止め力 ( $F_p$ ) とローレンツ力 ( $F_L = JB$ ) の釣り合いにより $J_c$ の値が決まる。すなわち、 $J_c$ は $F_p = F_L = J_c B$ の関係から $J_c = F_p/B$ で与えられる。これより、 $J_c$ を向上させるには、 $F_p$ の増大、つまり有効なピン止め点を高密度に分布させることが必要である。

Y123系超伝導体については、現在までに様々な欠陥がピン止め点として作用する可能性が提唱されている<sup>[33]</sup>。例えば、Y123系超伝導体内部に微細に分散されたY211相やBaSnO<sub>3</sub>相などの常伝導相 (第2相と呼ぶ)、酸素欠損や転位、積層欠陥 (H//a,bで有効)、双晶

(H//cで有効)などの欠陥と、中性子照射や重イオン照射により人工的に導入された欠陥などである。また、YをNd, Sm, Euなどの希土類(RE)元素で置換したRE123系においてはREとBaの置換相が有効なピン止め点として働くことが報告されている<sup>[35,36]</sup>。これまで、材料の組織を制御することでこれらピン止め点の分散を制御し、 $J_c$ の向上が計られている。特に、Y123系においては常伝導介在物として、Y211相の効果的な導入が成功し、 $J_c$ は飛躍的に向上している。

#### 1-4-3 溶融法によるY123系超伝導体の作製

溶融法が提唱されて以来、従来のセラミックプロセスとして一般に用いられていた焼結法では避けられなかった粒界における弱結合の問題が解決され、Y123系超伝導体を用いて77K, 1Tにおいて $10^4 \text{A/cm}^2$ を超える $J_c$ が得られている<sup>[3-9]</sup>。その後の改良により $J_c$ の値はすでに実用可能な域に達している<sup>[32,33]</sup>。溶融法によるY123系超伝導体の作製方法としては、MTG (melt-texture-growth) 法<sup>[34]</sup>、QMG (quenched-melt-growth) 法<sup>[5]</sup>、MPMG (melt-powder-melt-growth) 法<sup>[32]</sup>などが報告されており、それぞれ使用する初期原料や処理方法が異なっているが、部分溶融状態から結晶成長させるという観点では本質的には同様の作製法である。

図1-6は $\text{YO}_{1.5}\text{-BaO-CuO}$ 系におけるY123とY211を結んだタイライン上の擬二元系状態図である<sup>[37]</sup>。Y123は、 $1000^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると、Y211相と液相(Liq.:  $3\text{BaO}\cdot 5\text{CuO}$ )に包晶分解する。通常の溶融法においては、あらかじめ初期組成をY123よりもY211(第2相)過剰とし、Y123を昇温し包晶分解( $\text{Y123} \rightarrow \text{Y211} + \text{Liq.}$ )した後、(Y211+Liq.)域から冷却することで、Y211相が分散したY123系超伝導体を得ることができる。

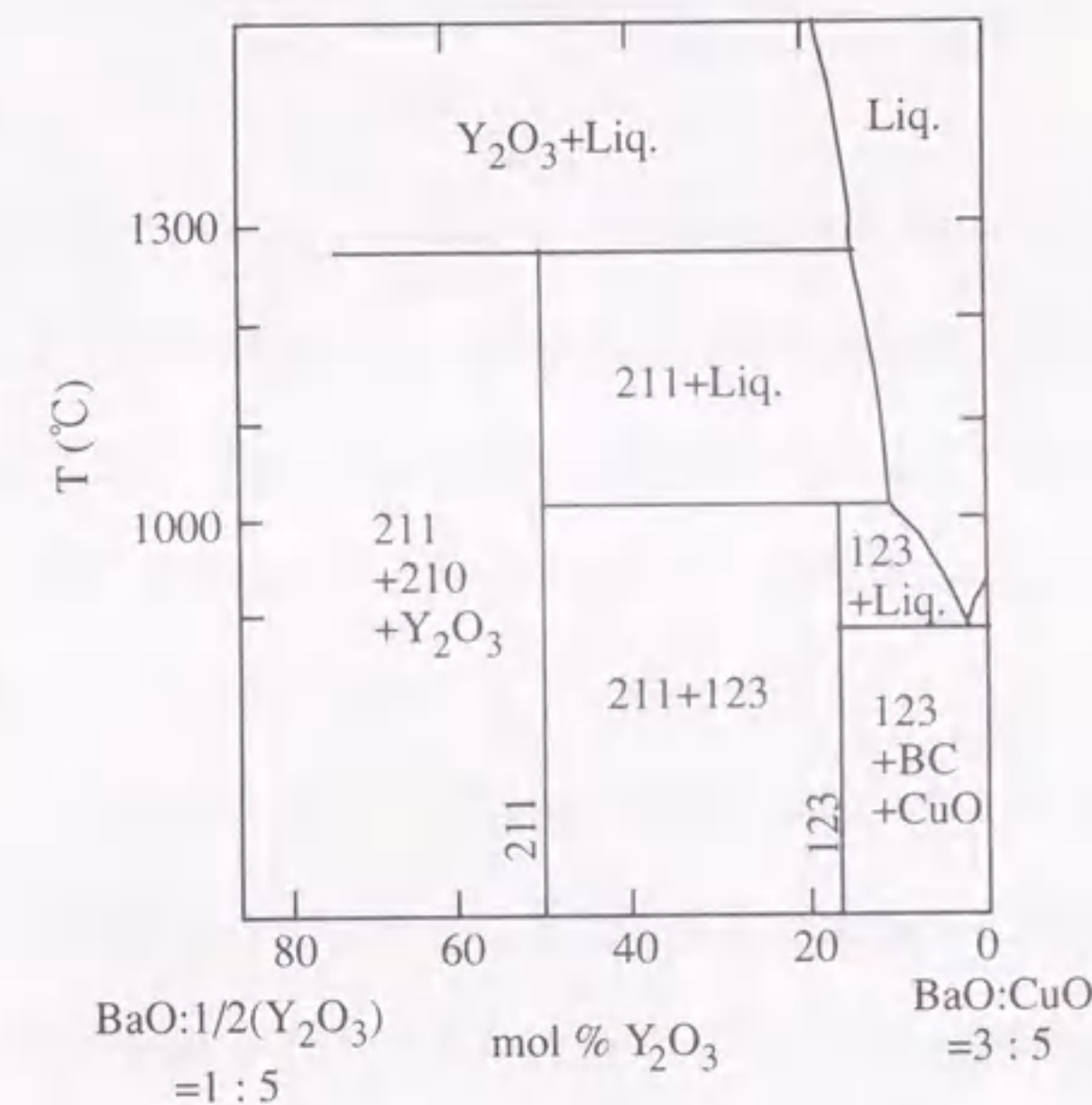
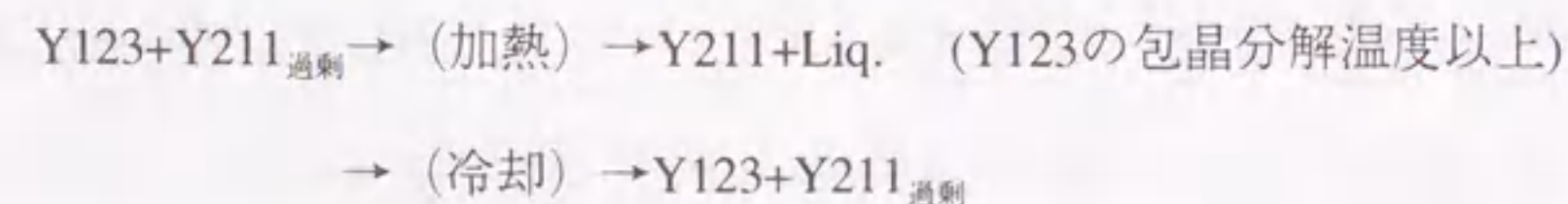


図1-6 Y123-Y211タイライン上の擬二元系状態図<sup>[37]</sup>  
(123:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , 211:  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , BC:  $\text{BaCuO}_2$ , Liq.: 液相)

ピン止め効果は、Y211/Y123の有効界面積に比例することが知られている<sup>[38]</sup>。よって、より微細なY211相を多量に分散させることで、 $J_c$ を向上できる。

MPMG法<sup>[32]</sup>およびQMG法<sup>[5]</sup>においては、原料を約 $1400^\circ\text{C}$ において白金(Pt)るつぼ中で溶融後、急冷することにより得られた材料を初期原料として用いる。ここで、 $1400^\circ\text{C}$ では $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Liq.}$ が安定相であり、急冷により液相成分が結晶化し $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ 相が生成する。こうして得られた原料を再加熱して得られるY211相は、微細でかつ針状に成長することが知られている。これは、 $1400^\circ\text{C}$ で溶融した際にくつぼからPtが混入し、それがY211相の微細化および針状化に関与しているものと考えられている。また、Y211相は初期組成および作製プロセスを変化させると、様々な形状を呈することが観察されている。そこで、第4章では、

初期組成、Pt添加量、作製プロセスを変化させた試料を用いて、Y211相の粒径および形状の制御手法を検討し、このように制御した組織と $J_c$ の関係を調べた。

#### 1-5 RE123系超伝導体の希土類元素置換

溶融法によるバルク超伝導体作製はY123系を中心に行なわれてきた。Yを他のREで置換した例は沢山報告されているが、Y123系超伝導体を超える特性は得られていない。特に、通常の溶融法で作製したRE123 (RE: La, Nd, Sm) では、 $T_c(\text{onset})$ は90K程度であるが超伝導転移幅は非常に広がる。

これは、Yをイオン半径の大きいRE (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd) で置換した場合 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 型の固溶体を形成し、この置換によりキャリア密度が減少して $T_c$ を低下させることに起因する。焼結法において、これらRE123を不活性ガス中で合成することにより、高 $T_c$ 化を達成した例がある<sup>[39]</sup>。しかし、焼結法においては、固相反応であるため、均質な試料が得られず、幅広い超伝導転移を示す材料しか得られていない。

最近、我々が開発した低酸素分圧下で溶融成長を行なうOCMG (oxygen-controlled-melt-growth) 法を用いると、 $T_c$ が高く、転移幅の狭いRE123系超伝導体を作製することが可能であることが明らかとなった<sup>[35,36]</sup>。さらにこの手法で作製したRE123系超伝導体は、77Kで高磁場下において、従来のY系では得られなかった強いピン止め力を示すことも明らかとなった。この材料は、磁化ヒステリシス曲線 ( $M$ - $H$ 曲線) においてピーク効果を示し、高温でも高い不可逆磁場 ( $H_{irr}$ ) を示すことから、高温高磁場においても有効なピン止め点が導入されたものと考えられる。本研究の第5章では、OCMG法によるLa, Nd, Sm, Eu, Gd系バルク超伝導体の作製プロセスと特性の関係を検討し、その特性の制御手法について調べた。

#### 1-6 論文の概要と構成

本論文の構成は以下の通りである。

第1章では、本研究の目的および背景について記述した。

第2章では、本研究により使用した実験装置に関する記述を行った。

第3章では、(Pb,Cu)1222系超伝導体、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ について、希土類 (RE) 元素の置換が結晶構造の安定性、超伝導転移温度 ( $T_c$ ) の変化などに及ぼす影響について調べ、高い $T_c$ を発現するための条件について記述した。REをSm, Eu, Gd, Dy, Hoに置換した試料について、X線回折により、構造の安定性、格子定数の変化を調べ、また、酸素処理の $T_c$ に及ぼす影響について実験を行った。ここでは、(Pb,Cu)1222系におけるRE置換および酸素不定比性の制御によるキャリア濃度と $T_c$ との相関について検討した<sup>[40]</sup>。

第4章では、溶融法で作製したY123系超伝導体の第2相 (Y211相) の微細分散および形状制御について検討した。 $J_c$ 向上のためには、有効な磁束ピン止め点を試料に導入することが重要である。Y123相中に微細分散させた第2相は有効なピン止め点として働き、低磁場における $J_c$ を向上させることが知られている。ここでは、溶融法によりY211相を微細分散させる手法および形状制御手法について調べた。Y123相において、分散相となるY211相はその生成過程により成長形態が異なり、初期相、Pt添加量、および熱処理条件を変化させることにより、粒径および形状を制御することが可能となった<sup>[41-43]</sup>。

第5章では、RE123系超伝導体におけるREの種類および作製プロセスが超伝導特性に与える影響について検討した。RE123 (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd)は $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 型固溶体を生成し、REのBa置換量が増えるに従い、 $T_c$ が低下することが知られている。ここでは、溶融法を用いて、REサイトをLa, Nd, Sm, Eu, GdとしたRE123系超伝導体の作製を検討し、RE置換が構造の安定性および $T_c$ 、 $J_c$ などの超伝導特性に与える影響について調べた。また、さらなる高 $T_c$ 化の可能性について検討した<sup>[35,44-49]</sup>。

1-7 参考文献

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B* 64, 189 (1986).
- [2] 例えば、田中靖三著、超電導とその応用、産業図書
- [3] 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).
- [4] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 54, 2352 (1989).
- [5] M. Murakami, M. Morita, K. Doi and M. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 1189 (1989).
- [6] S. Uchida, *Int. J. Mod. Phys. B* 2[2], 181 (1988).
- [7] J.B. Torrance and R.M. Metzger, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1515 (1989); J.L. Tallon, *Physica C* 176 547 (1991).
- [8] T. Wada, Y. Yaegashi, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* 44[5], 2341 (1991). ; K. Matsuura, T. Wada, Y. Yaegashi, S. Tajima and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* 46[18], 11923 (1992).
- [9] Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang and A.I. Nazzari, *Phys. Rev. B* 38, 7156 (1988).
- [10] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 40, 2254 (1989).
- [11] Y. Tokura and T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 2388 (1990).
- [12] 和田隆博、一ノ瀬中、山内尚雄、田中昭二、日本セラミックス協会学術論文誌 99, 435 (1991).
- [13] A. Santoro, F. Beech, M. Marezio and R.J. Cava, *Physica C* 156, 693 (1988).
- [14] 室町英二、日本物理学会誌 45, 797 (1990).
- [15] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marsh, W. F. Peck Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor, *Nature* 336, 211 (1988).
- [16] M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C. C. Torardi, P. L. Gai, E. D. Boyes, T. R. Askew, R. B. Flippen, W. E. Farneth and A. W. Sleight, *Physica C* 159, 124 (1989).
- [17] O. Inoue, S. Adachi, Y. Takahashi, H. Hirano and S. Kawashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L60 (1989).
- [18] T. Rouillon, R. Retoux, D. Groult, C. Michel, M. Hervieu, J. Provost and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 78, 322 (1989).
- [19] J. Y. Lee, L. S. Swinnea and H. Steinfink, *J. Mater. Res.* 4, 763 (1989).
- [20] H. W. Zandbergen, W. T. Fu, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, G. van Tendeloo and S. Amelinckx, *Physica C* 159, 81 (1989).
- [21] T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel and B. Raveau, *Physica C* 159, 201 (1989).
- [22] A. Tokiwa, T. Oku, M. Nagoshi, M. Kikuchi, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* 161, 459 (1989).
- [23] T. Rouillon, D. Groult, M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau, *Physica C* 167, 107 (1990).
- [24] R. J. Cava, P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, T. Fournier, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, J. P. Levy, M. Marezio, B. Batlogg and L. W. Rupp Jr., *Physica C* 167, 67 (1990).
- [25] S. Adachi, O. Inoue, S. Kawashima, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Setsune and K. Wasa, *Physica C* 168, 1 (1990).
- [26] S. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L890 (1990).
- [27] T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* 43, 7866 (1991).
- [28] T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* 169, 133 (1990).

- [29] T. Maeda, K. Sakuyama, N. Sakai, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* 177, 337 (1991).
- [30] T. Maeda, N. Sakai, F. Izumi, T. Wada, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka, *Physica C* 193, 73 (1992).
- [31] R. Pool, *Science* 244, 914 (1988).
- [32] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Adv. in Superconductivity II*, 285 (1990).
- [33] M. Murakami, *Melt Processed High-Temperature Superconductors*, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1992)
- [34] 松下照男、山藤肇、入江富士男, *低温工学* 20, 136 (1989).
- [35] S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* 65, 633 (1994). : S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L1000 (1994). : 劉相任、坂井直道、村上雅人, *ISTECジャーナル* 7[4], 14 (1994). : S.I. Yoo, H. Fujimoto, N. Sakai and M. Murakami, *J. Alloys and Compounds* 250, 439 (1997).
- [36] M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, M. Watabiki, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Physica C* 235-240, 2781 (1994). : M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L715 (1994). : T. Higuchi, S.I. Yoo, K. Sawada, N. Sakai and M. Murakami, *Physica C* 263, 396 (1996). : M. Murakami, N. Sakai, N. Chikumoto, H. Kojo, T. Higuchi and S.I. Yoo, *Physica C* 282-287, 371 (1997).
- [37] T.L. Aselage and K.D. Keefer, *J. Mater. Res.* 3[6], 1279 (1988).
- [38] M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Cryogenics* 32[11], 930 (1992).
- [39] T. Wada, N. Suzuki, H. Yamauchi and S. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [10], 2000 (1989).

- [40] N. Sakai, T. Maeda, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* 212, 75 (1993).
- [41] N. Sakai, S.I. Yoo and M. Murakami, *J. Mater. Res.* 10[7], 1611 (1995).
- [42] N. Sakai, H. Takaichi, M. Murakami and N. Koshizuka, *proceedings of EUCAS'93* (1993).
- [43] 坂井直道、高市浩、村上雅人, *ISTEC ジャーナル* 6[4], 20 (1993). : 村上雅人、坂井直道, *まてりあ* 34[12], 1374 (1995).
- [44] N. Sakai, S. Goshima, M. Kawaguchi, S. I. Yoo and M. Murakami, to be published in *Material Science and Engineering B*.
- [45] N. Sakai, S. I. Yoo, S. Goshima and M. Murakami, *Advances in Superconductivity IX*, 709 (1997).
- [46] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S.I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.* 9, 1015 (1996). : S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Ohyama, T. Higuchi, M. Watabiki and M. Takahashi, *J. Elect. Mat.* 24[12], 1923 (1995). : 村上雅人、坂井直道、劉相任、*応用物理* 6[4], 368 (1995).
- [47] S.I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi and M. Murakami, *IEEE trans. Appl. Supercond.* 5[2], 1568 (1995). : S.I. Yoo, N. Sakai, K. Segawa, M. Watabiki and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII*, 705 (1995).
- [48] N. Sakai, S.I. Yoo, K. Sawada, T. Higuchi, N. Hayashi, F. Franji and M. Murakami, *proceeding of Fourth Euro Ceramics (ECerS)* 7, 77 (1995). : N. Sakai, S.I. Yoo, M. Watabiki, T. Higuchi and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII*, 345 (1995).
- [49] S.I. Yoo, M. Murakami and N. Sakai, *Advances in Superconductivity VII*, 341 (1995). : F. Franji, S.I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami, *J. Mater. Res.* 12[8], 1990 (1997).

## 第2章 実験方法

### 2-1 はじめに

本章では、希土類元素置換の超伝導特性への影響と微細組織を評価するための手法について、その装置や測定原理などの概要を述べる。なお、試料の作製方法や測定条件の詳細については各章ごとに述べる。

### 2-2 材料特性の評価

#### 2-2-1 X線回折法による定性分析、格子定数の測定

本研究で作製した試料中に存在する相の同定は粉末X線回折(X-ray diffraction: XRD)法により行った。XRDデータは、湾曲グラフィット・モノクロメータを装備した回転対陰極粉末X線ディフラクトメータ(マックサイエンス, M18XHF-SRA)により、連続スキャン方式で測定した。高強度入射X線(CuK $\alpha$ 線(波長: 0.1540nm): 40kV, 200mA)を用いることにより、微量異相の検出を可能とした。定性分析の際には、発散スリット(divergence slit: DS)、散乱スリット(scattering slit: SS)、受光スリット(receiving slit: RS)にそれぞれ、1mm、1mm、0.3mmのものを使用した。

格子定数の算出は、外部標準試料としてSi粉末を用い、Siと試料の回折データを最小二乗法によりそれぞれ精密化し補正する手法により行った。測定条件は、2°/minのスキャン速度、0.01°間隔(ともに2 $\theta$ )とした。また、この場合、DS、SS、RSはそれぞれ、0.5mm、0.5mm、0.15mmのものを使用した。

#### 2.2.2 Rietvelt法による結晶構造解析

室温において測定したXRDデータに対し、Rietvelt解析<sup>[11]</sup>を行うことにより、結晶構造の精密化を行った。Rietvelt解析による結晶構造の精密化とは、モデルに基づいて計算され

た回折強度と実測された回折強度との一致が最も良くなるように、原子位置、サイト占有率、熱振動パラメータに代表される構造パラメータを決定することである。解析にはIzumiら<sup>[2]</sup>により開発されたプログラムRIETANを使用した。

Rietvelt解析用のXRDデータの測定には2-2-1で述べたX線回折装置を用いた。データの取得はステップスキャン方式により行い、室温において、回折角2 $\theta$ を20~120°、ステップ幅を0.04°、各ステップでの計測時間を4秒とした。電圧、電流はそれぞれ40kV、200mAとし、DS、SS、RSはそれぞれ0.5mm、0.5mm、0.15mmを使用した。

#### 2-2-3 熱分析

昇降温過程における試料重量の増減、および分解、生成反応などの挙動の評価は、熱重量-示差熱分析計(thermogravimetry differential thermal analysis: TG-DTA、マックサイエンスTG-DTA 2000)を用いて行った。測定は、昇降温速度を5°C/minあるいは10°C/minとし、必要に応じて100ml/minのガス(純酸素、酸素-Ar混合、Ar)を流した。ここで、分解温度の測定は昇温過程においてのみ行った。標準試料としてアルミナ粉末を用い、試料皿として、白金あるいはアルミナ皿を用いた。温度の校正は、金(融点1062°C)により行った。試料重量は10mg~30mgとした。

#### 2-2-4 クーロメトリー法による酸素量の決定

銅酸化物系高温超伝導体の酸素量分析にはヨウ素滴定法<sup>[3]</sup>、還元融解法<sup>[4]</sup>、クーロメトリー法<sup>[5,6]</sup>など様々な手法が用いられる。本研究では、従来法に比べ簡便かつ高精度な測定が可能である酸化還元滴定の一種であるクーロメトリー法<sup>[5]</sup>を採用した。クーロメトリー法とは、電気分解される物質の量が電気量に比例するというFaradayの法則に基づいて電気量の測定から物質量を定量する分析法の総称であり、Kurusuら<sup>[6]</sup>によって、初めて高温超伝導体に応用された。電気量は電流と時間との積であるから、一定電流のもとで電極反

応が終了するまでの時間を測定すれば電氣量が求まる。測定系の模式図を図2-1に示す。

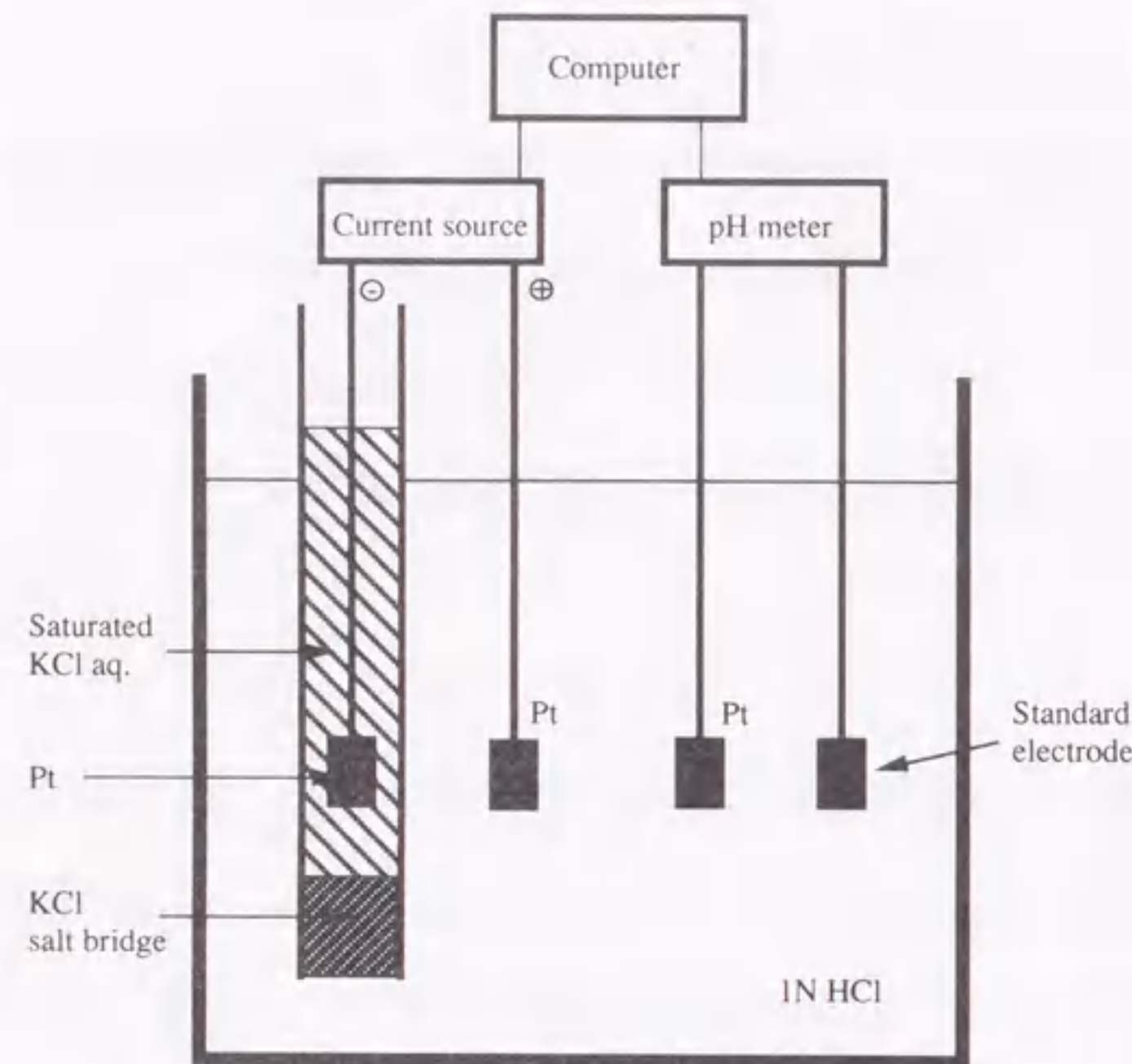
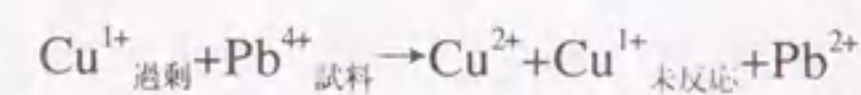
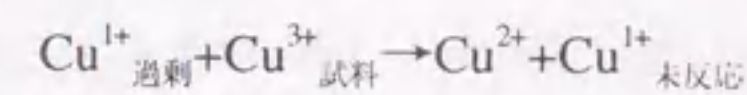
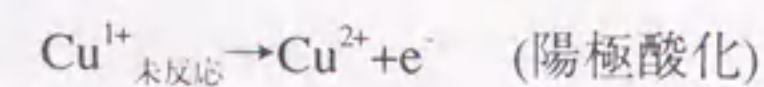


図2-1 クーロメトリー法の模式図

CuClを電解液（1N塩酸）中に溶解した後、粉末試料を溶解する。ここで、試料はXRDにより単一相であることが確認できた試料のみを用いた。CuCl過剰の条件のもとでは、各イオンの価数が固体内での実効的な値から溶液中で理想的な整数値に変化する。その際、それに見合うCu<sup>1+</sup>が酸化することで消費される。(Pb,Cu)1222系においては、



となる。この状態の電解液中に白金電極を1対挿入し、定電流電源を用いて一定電流I(A)で電氣分解を行うと、消費されずに残ったCu<sup>1+</sup>が陽極酸化される。



電解液中に電解用電極とは別に指示極を挿入し、pHメータ（Horiba, model F-13）により溶液の電位を測定しながら電解を行い、全ての残存Cu<sup>1+</sup>がCu<sup>2+</sup>に酸化されて消費される点（終点）を溶液の電位変化から検出する。滴定の開始から終点到達までの経過時間をt(s)とすると、残存したCu<sup>1+</sup>量はIt/F molで表される。ここで、FはFaraday定数で、96484.6C/molである。従って、試料によって酸化されたCu<sup>1+</sup>の量は、最初に投入したCuClの重量をW、CuClの式量をMとすれば、(W/M-It/F)で表される。電解液中に溶解した試料重量をW'、試料の式量をM'、1式量中の酸素量をz、1式量中における酸素以外の全ての構成元素イオンの理想価数の総和をVとすれば次式が成り立つ。

$$W/M - It/F = (2z - V) \times W'/M'$$

これを解けば試料の含有酸素量zが求まる。

#### 2-2-5 試料観察

臨界電流密度 ( $J_c$ ) を制御する因子として、結晶の配向性や有効なピン止め点の導入などが知られている。Y123系超伝導体に有効なピン止め点としては、微細分散したY211常伝導相（第2相）が知られており、 $J_c$ はY211相の分散状態など、試料の微細組織に大きく依存する。

組織観察は、試料の研磨面および破断面の観察により行った。研磨面の観察は、エポキシ系室温硬化樹脂に試料を埋め込んだ後、表面を鏡面研磨した試料を光学顕微鏡（オリンパス、AHMT3）、走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope: SEM: Hitachi model S-800, 日本電子 JSM-5800LV）を用いて行った。析出相は電子線プローブマイクロアナライザー（electron probe micro analyzer: EPMA, 日本電子 JXL-8800R）により同定した。

また、目的の温度から室温に急冷した試料の破断面の観察は、研磨面の観察と同様の装置により行った。この時、部分熔融状態におけるY211相の大きさおよび粒子形状を観察しやすくするために、破断面を10%Brを溶解させたエタノール溶液により、10秒間化学エッ



チングした。また、場合により、エタノールでリンスした後さらに化学エッチングを繰り返すことにより第2相を表面に析出させた。このエッチング液により、急冷相中のY211相を被覆している液相成分 ( $\text{BaCuO}_2$  および  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ ) が溶液に溶解する。その後、SEMにより組織を観察し、第2相の大きさおよび粒子形状の観察を行った。平均粒径の算出は、写真より100個の粒子を計測後、平均値を平均粒径とした。また、試料の組成分析は誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma: ICP) 発光分析法により行った。

### 2-3 超伝導特性 ( $T_c$ , $J_c$ ) の評価

試料の超伝導特性 ( $T_c$ ,  $J_c$ ) の評価は、電気抵抗率あるいは直流帯磁率の測定により行った。以下、簡単に測定方法を説明する。

#### 2-3-1 電気抵抗測定

試料の電気抵抗の測定は、直流4端子法により行った。5mm×5mm×20mmの柱状試料に、常温固化型銀ペーストにより電流端子および電圧端子の形成とリード線の固定を行った。試料ホルダーを徐々に液体ヘリウム容器内に挿入し、容器内の温度勾配を利用して試料温度を制御し、室温から液体ヘリウム温度 (4.2K) までの測定を行った。熱起電力の影響を排除するため、正逆両方向に電流を流して測定を行った。測定電流をI、正方向、逆方向に電流を流したときの電圧端子間電圧をそれぞれ $V_+$ 、 $V_-$ 、試料断面積をS、電圧端子間隔をLとすると、比抵抗 $\rho$ は以下の様に与えられる。

$$\rho = \{(V_+ + V_-) / 2I\} \times (S/L)$$

これにより、試料の電気抵抗の温度依存性を測定した。

#### 2-3-2 直流帯磁率

直流帯磁率 ( $\chi$ ) の測定には、超伝導量子干渉素子 (superconducting quantum interference device: SQUID) 磁束計 (Quantum Design, Model MPMS) を用いた。溶融法で作製した試料

から小片を切り出し、純酸素気流中で250℃～500℃の温度範囲で酸素アニールを行った後測定用試料とした。酸素アニール条件は材料により異なるため、各章にて説明することとする。測定は1mTの外部磁場を印加した状態で行い、外部磁場を印加しない状態で、試料を120Kから10Kまで冷却し、外部磁場を印加した後、昇温しながら測定を行うゼロ磁場冷却 (zero field cooling: ZFC) と、120Kにおいて外部磁場を印加して降温し測定を行う磁場中冷却 (field cooling: FC) の2種類のモードにて行った。また、同様の装置により、77Kにおける磁化率の外部磁場依存性を調べた。この時、試料のc軸が印加磁場と平行になるようにした。 $J_c$ の角度依存性については、振動試料型磁束計 (vibrating sample magnetometer: VSM, Princeton Applied Research 4500) を用いて測定を行った。この時、磁場の印加速度は0.5T/minとした。 $J_c$ は、Beanモデル<sup>[7]</sup>を適用して次式より求めた。

$$J_c = 2(M_+ - M_-) / d$$

ここで、 $M_+$ と $M_-$ は、それぞれ外部磁場を昇磁および降磁させる時の試料の磁化 (A/m) を示し、d (m) は試料の幅を示す。

- [1] H.M. Rietvelt, J. Appl. Crystallogr. 2, 65 (1969).
- [2] F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, J. Appl. Crystallogr. 20, 411 (1987).
- [3] A.I. Nazzari, V.Y. Lee, E.M. Engler, R.D. Jacowitz, Y. Tokura and J.B. Torrance, Physica C 135-155, 1367 (1988).
- [4] 笛木和雄、北沢宏一編、「酸化物超伝導体の化学」(講談社サイエンティフィック、東京、1988)、pp.198.
- [5] 電気化学測定法(上)、藤嶋昭、相沢益男、井上徹、(技報堂出版、東京、1984) 第7章.
- [6] K. Kurusu, H. Takami and K. Shintomi, Analyst 114, 1341 (1989).
- [7] C.P. Bean, Phys. Rev. Letters., 8, 250 (1962).

## 3-1 はじめに

(Pb,Cu)1222相、(Pb,Cu)(Sr,RE)<sub>2</sub>(RE',Ce)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>は、ペロブスカイト型ブロック層(P-ブロック)、岩塩型ブロック層(R-ブロック)、蛍石型ブロック層(F-ブロック)の積層で構成されており酸素中で合成される<sup>[1-4]</sup>。(Pb,Cu)1212相、(Pb,Cu)Sr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub><sup>[5]</sup>、および(Pb,Cu)1201相、(Pb,Cu)(Sr,La)<sub>2</sub>CuO<sub>5</sub><sup>[6]</sup>等も同様に酸素中で合成されており、これら(Pb,Cu)O層を有する材料は酸素雰囲気下で安定な材料であると考えられる。一般に、F-ブロックを含む物質は超伝導を発現しにくいことが知られている<sup>[7]</sup>。(Pb,Cu)1222相も例外ではなく、Adachiら<sup>[8]</sup>により初めて合成された(Pb,Cu)1222相の(Pb,Cu)(Sr,Pr)<sub>2</sub>Pr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>9</sub>も半導体相であった。その後、Maedaら<sup>[9]</sup>は、希土類(RE)元素を置換することにより、超伝導(T<sub>c</sub>=25K)を示す(Pb,Cu)1222相、(Pb,Cu)(Sr,Eu)<sub>2</sub>(Eu,Ce)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>(z~9)の合成に成功した。また、(Pb,Cu)(Sr,RE)<sub>2</sub>(RE',Ce)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>(RE, RE'はNd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yの希土類元素)で表される超伝導体を酸素雰囲気において合成し、REイオン群において中間のイオン半径を有するSm、Eu、Gdらの元素をREおよびRE'として用いることが超伝導体化に有効であることを示した<sup>[2]</sup>。F-ブロックを持つ超伝導体では、F-ブロックを構成するREの種類によりT<sub>c</sub>が大きく変化することが知られている。また、これまでに報告されたF-ブロックを持つ超伝導体においては、すべてF-ブロックがSm, Eu, GdとCeで構成された場合に最も高いT<sub>c</sub>を示している<sup>[9]</sup>。

Wadaら<sup>[9]</sup>は、F-ブロック層の厚さによってT<sub>c</sub>が大きく変化することを指摘している。F-ブロックは2枚のCuO<sub>2</sub>面に挟まれており、F-ブロックのREを置換することによって、CuO<sub>2</sub>面間の距離が変化することがT<sub>c</sub>を決定する要因の一つと考えられる。

Maedaら<sup>[9]</sup>は、(Pb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>)(Sr<sub>0.875</sub>Nd<sub>0.125</sub>)<sub>2</sub>(Ho<sub>0.69</sub>Ce<sub>0.31</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8.64</sub>の中性子回折によるRietvelt解析から、CuO<sub>5</sub>ピラミッドの頂点酸素O(2)が12.5%欠損しており、(Pb,Cu)O層の酸素O(3)も

11.2%欠損していることを報告している。さらに、(Pb,Cu)O層中の格子間サイト(0, 1/2, 0)に格子間酸素が1.5%占有しているという結果を得ており、全体としては、酸素欠損状態にあることを示した。Sawaら<sup>10)</sup>も、F-ブロックを持つ超伝導体においては、CuO<sub>5</sub>ピラミッドの頂点酸素が欠損しやすいことを指摘しており、この傾向は特にF-ブロックのイオン半径が小さい場合に顕著であるとしている。

(Pb,Cu)1222相が超伝導を示しにくいのは、この酸素欠損に起因するところが大きいと考えられる。よって、酸素を導入するなどキャリア密度を増加させることにより、超伝導体化は可能と考えられる。実際、(Pb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>)(Sr<sub>0.875</sub>Nd<sub>0.125</sub>)<sub>2</sub>(Ho<sub>0.69</sub>Ce<sub>0.31</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8.64</sub>の超伝導体化には、高圧酸素処理が有効である<sup>11)</sup>。これは、高圧処理により、酸素が強制的に導入されたためと考えられる。

F-ブロックを持つ超伝導体においては、F-ブロックを構成するREの種類が、そのイオン半径を通じて超伝導の発現に深く関与しており、F-ブロックの性質、特にそれに関連した酸素欠損状態(キャリア密度)に強く影響を受けているものと考えられている。

そこで、本研究では、(Pb,Cu)1222相の超伝導体化にあたり、P-およびR-ブロックにある(Sr,RE)サイトの有効イオン半径を固定した組成において、F-ブロックにある(RE,Ce)サイトの有効イオン半径の変化および酸素量変化が結晶構造変化と超伝導特性に及ぼす影響について調べた<sup>12)</sup>。

### 3-2 実験方法

試料は金属元素の酸化物あるいは炭酸塩を用いて通常の固相反応により作製した。粉末は初期組成が (Pb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>)(Sr<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(RE<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> となるように配合した。ここで、(Sr,RE)サイトの有効イオン半径が1.285 Åとなるように、RE=Sm, Eu, Gd, Dy, Hoのxをそれぞれ、0.1404, 0.1316, 0.1232, 0.1101, 0.1050とした。混合粉は850°Cで10hr空气中で仮焼した後、5mm×5mm×20mmのペレット状に一軸成型した。成型体は1080°Cで1hr酸素気

流中で焼成し、5°C/minの降温速度で室温まで冷却した。さらに、酸素量を変化させるために、90 atm酸素雰囲気下で500°Cで4hr、あるいは1atm酸素雰囲気下で400°Cで10hr または1atm酸素雰囲気下で700°Cで10hrの熱処理を施した。

試料は粉末X線回折(XRD)により分析し、構造パラメータはXRDデータを基にRietveld解析により決定した。電気抵抗の温度依存性は4端子法による抵抗測定により測定した。酸素量zはクーロメトリー法<sup>13)</sup>により決定した。

### 3-3 (Pb,Cu)1222相の合成と超伝導体化

(Pb,Cu)1222相においては、CuO<sub>5</sub>ピラミッドの頂点酸素O(2)と(Pb,Cu)O層の酸素O(3)の酸素欠損がキャリア密度の低下を招き、超伝導の発現を困難にしていると考えられる<sup>14)</sup>。

これまでの研究により、(RE,Ce)サイトの有効イオン半径が1.04 Å近傍で超伝導体が得られやすいことが分かっている<sup>15)</sup>。そこで、(Sr,RE)サイトの有効イオン半径を1.285 Åに固定した組成において、(RE<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.25</sub>)においてREをSm, Eu, Gd, DyおよびHoに置換することで、(RE,Ce)サイトの有効イオン半径が1.04 Å近傍となる材料を作製し、REの置換効果について調べた。図3-1に本研究で使用した (Pb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>)(Sr<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(RE<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> (RE: Sm, Eu, Gd, Dy, Ho)合成試料のXRD結果を示す。

ここで、REをSm, EuおよびGdとした試料はほぼ単一相であるが、REをDyとHoとした試料は少量の第2相を含んでいた。第2相として主に(Pb,Cu)1212相が生成しており、この第2相は焼成温度を変化させてみたが除去出来なかった。F-ブロックのイオン半径が小さい場合に酸素欠損量が増加しやすいことを考えると、REをDyおよびHoとした試料では酸素欠損のため構造が不安定になったものと考えられる。

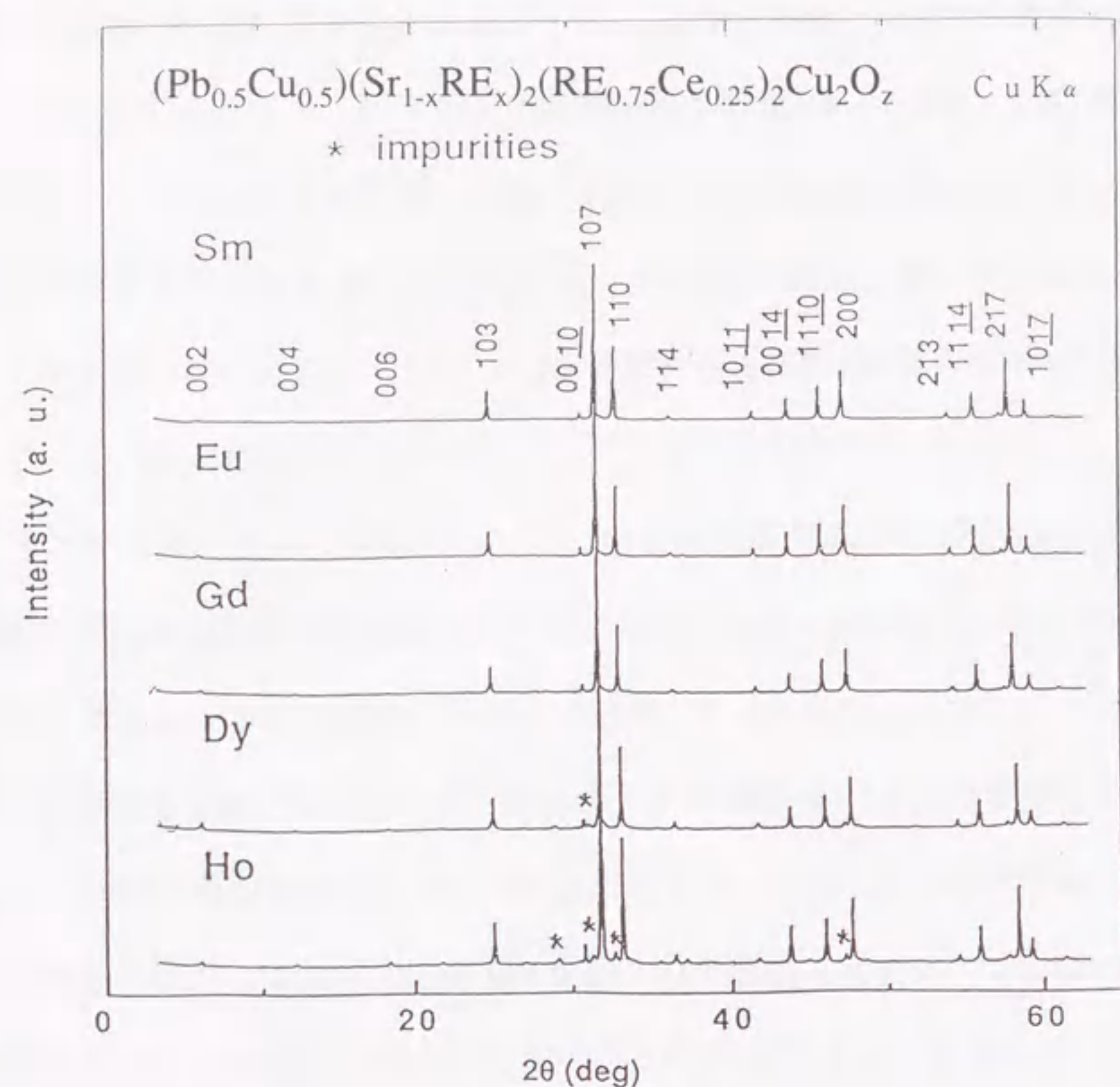


図3-1  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  (RE: Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) 合成試料の XRD 結果<sup>[4]</sup>

図3-2は、これらの試料の格子定数a、cを粉末X線回折法により求め、(RE,Ce)サイトの有効イオン半径の関数として表したものである。ここで、a軸長は(RE,Ce)サイトの有効イオン半径が大きくなるとともに長くなるのに対し、c軸長は(RE,Ce)サイトの有効イオン半径には依存しないことが分かる。CuO<sub>5</sub>ピラミッドの頂点酸素O(2)と(Pb,Cu)層の酸素O(3)が酸素欠損状態になりやすいことから、P-ブロック、R-ブロックは収縮、伸長を生じやすいと考えられる。そのため、イオン半径の大きなREで置換するとF-ブロックがa軸方向に伸

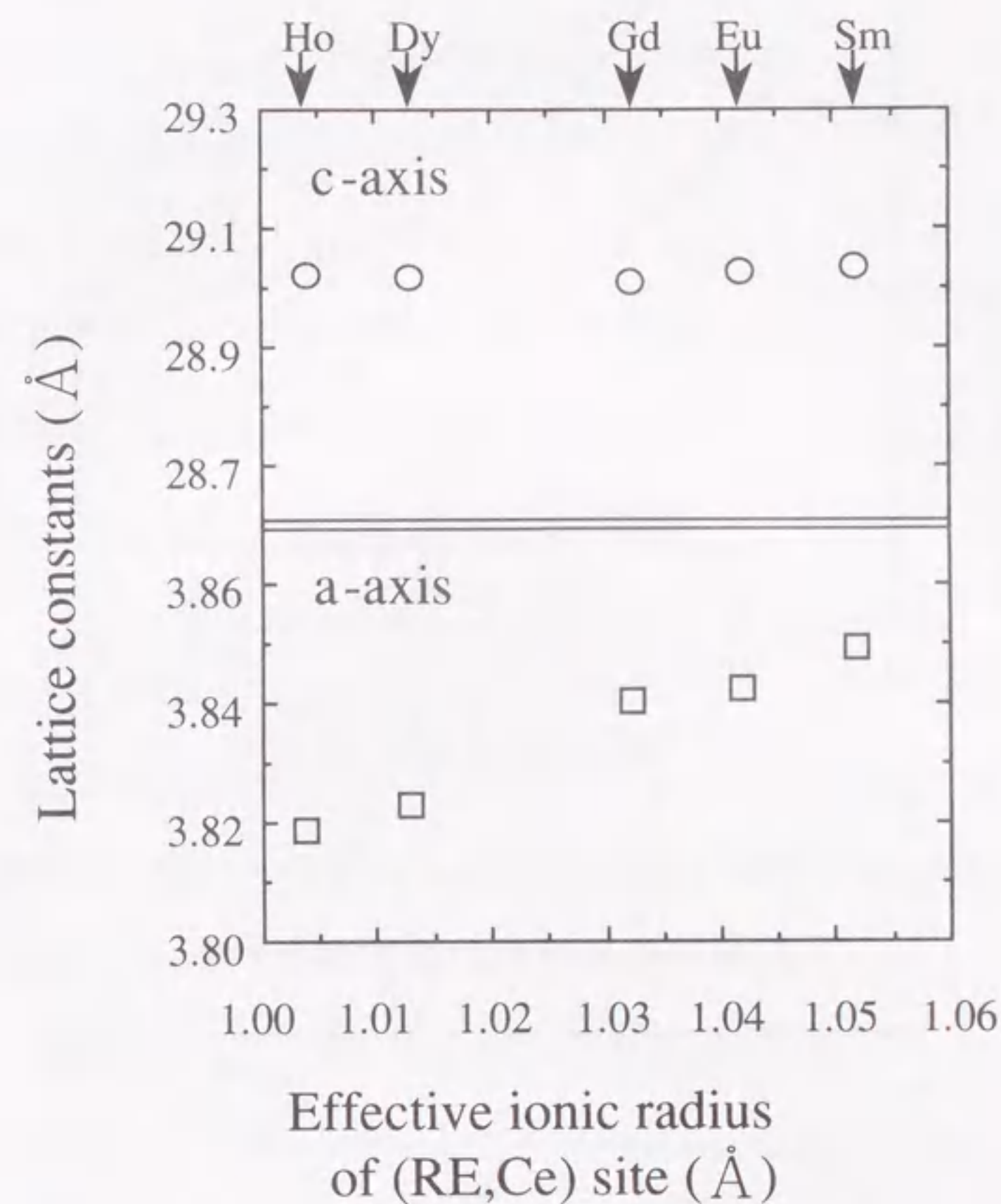


図3-2 (RE,Ce)サイトの有効イオン半径と格子定数の関係<sup>[4]</sup>

び、それに伴いP-ブロックおよびR-ブロックもa軸方向へ引き伸ばされると考えられる。また、(RE,Ce)サイトの有効イオン半径が大きくなるにつれて酸素欠損量が減少しc軸方向への結合力が弱くなりc軸方向へ伸長しようとする力が生じ、両者が相殺したためc軸方向に顕著な変化が見られなかったと考えられる。

次にこれらの試料の電気抵抗の温度依存性を直流4端子法により測定した結果を図3-3に示す。Sm, Eu, Gd, Dyで置換した試料は超伝導を示し、ゼロ抵抗温度は、それぞれ、20K, 18K, 14K, 5Kであった。試料は酸素雰囲気中で焼結を行ったため、焼結後の降温時に酸素

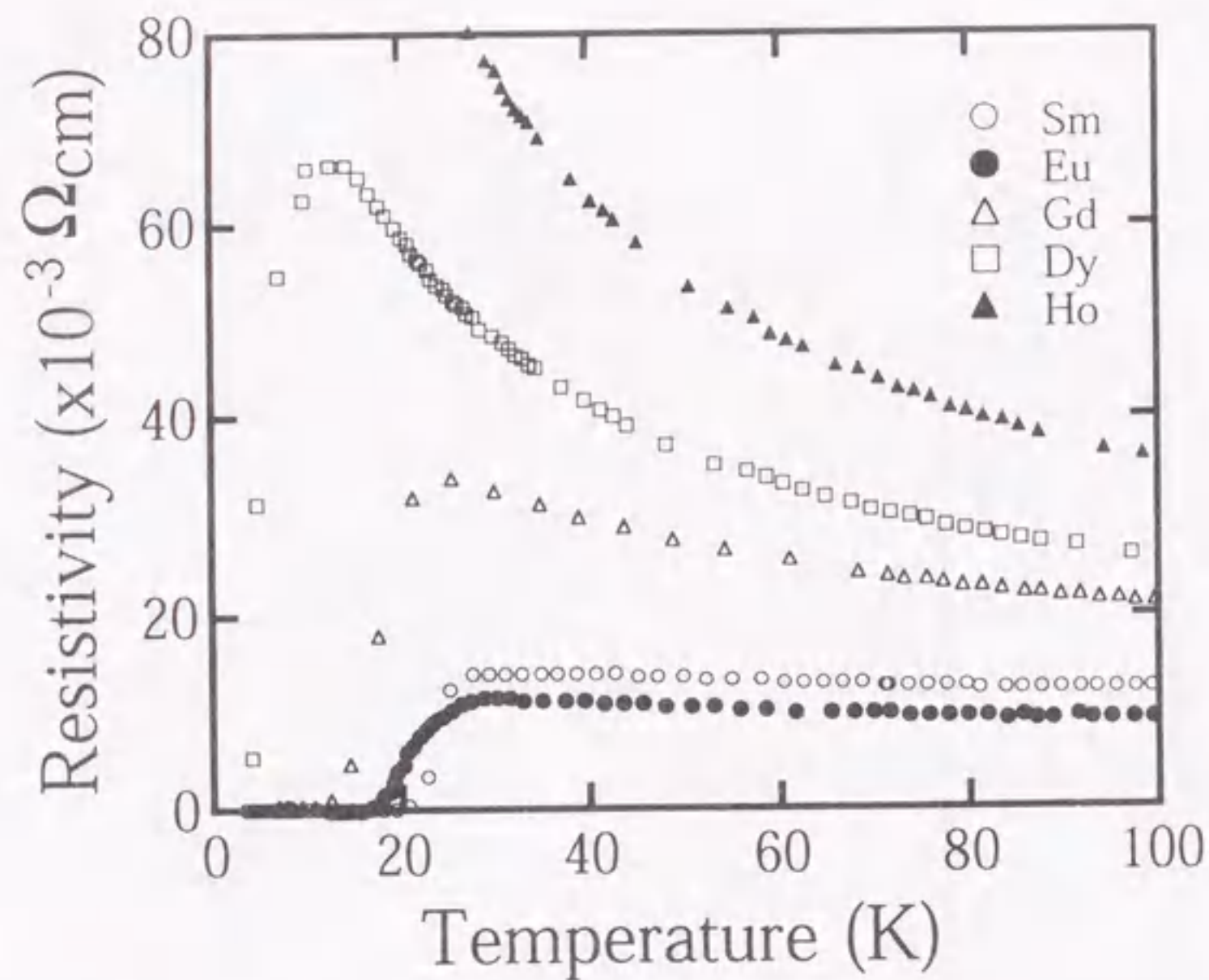


図3-3  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  (RE: Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) 合成試料の比抵抗の温度依存性<sup>[4]</sup>

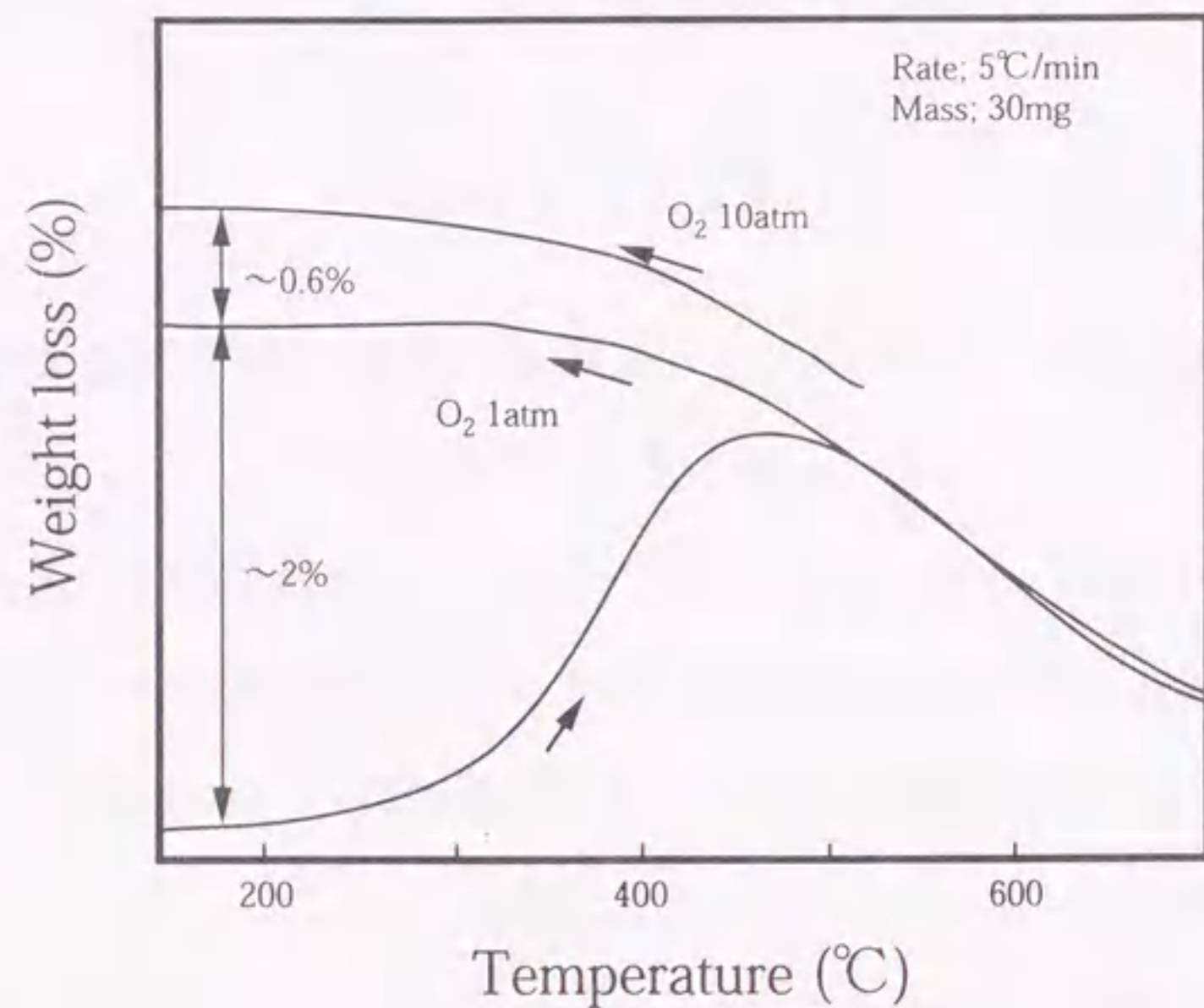


図3-4  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8684}\text{Eu}_{0.1316})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  の 1atm酸素中および10atm酸素中における重量変化

が導入されて超伝導を示したと考えられる。また、REのイオン半径が小さくなるとともに比抵抗  $\rho$  は大きくなり、 $\rho$  が  $1/T$  に比例するような半導体的な挙動を示し、Hoで置換した試料においては超伝導を示さなかった。

$(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_{8.64}$  と同様に、これら試料にも多量の酸素欠損が存在すると予想され、高圧で酸素導入することにより  $T_c$  が向上することが期待される。そこでまず、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  の酸素処理条件を調べるために、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8684}\text{Eu}_{0.1316})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  の 1atm 酸素中および 10atm 酸素中における重量変化を TG により測定した。この結果を図 3-4 に示す。

ここで、試料重量は 30mg、昇降温速度は 5°C/min とした。また、測定に使用した試料はあらかじめ窒素雰囲気下 700°C で熱処理を行うことにより、脱酸素処理を行っている。1atm 酸素雰囲気下において昇温することにより、300°C 付近より酸素が導入されはじめ、試料重量が増加し、500°C 付近からは減少している。その後、700°C から冷却するとともに重量は増加し室温まで冷却した試料は約 2% の重量増加を示した。さらに、同じ試料を 10atm 酸素気流中において同様な測定を行うと、0.6% 程度の重量増加を示した。ここで、酸素は、(Pb,Cu)層中の格子間サイト(0, 1/2, 0)、(Pb,Cu)O層の酸素O(3)あるいはCuO<sub>5</sub>ピラミッドの頂点酸素O(2)に導入されたと考えられる。よって、高圧で酸素アニールを施すことにより、 $T_c$  が向上する可能性がある。そこで、オートクレーブを用いた 90atm 酸素雰囲気下で  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  (RE: Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) を熱処理した。この試料の比抵抗の温度依存性を図 3-5 に示す。

ここで、400°C、500°C、600°C において高圧酸素処理したが、500°C で熱処理を行った試料が最も高い  $T_c$  を示したため、熱処理条件は、500°C で 4hr に固定した。高圧酸素処理により電気抵抗の低下と  $T_c$  の向上が認められる。特に、Ho 置換の場合、1atm 酸素中において合成した試料は半導体であったが高圧酸素処理によって超伝導を示すようになった。イオン半径の小さい Ho で置換した試料は、結晶格子が小さくなることから酸素欠損量が増加して

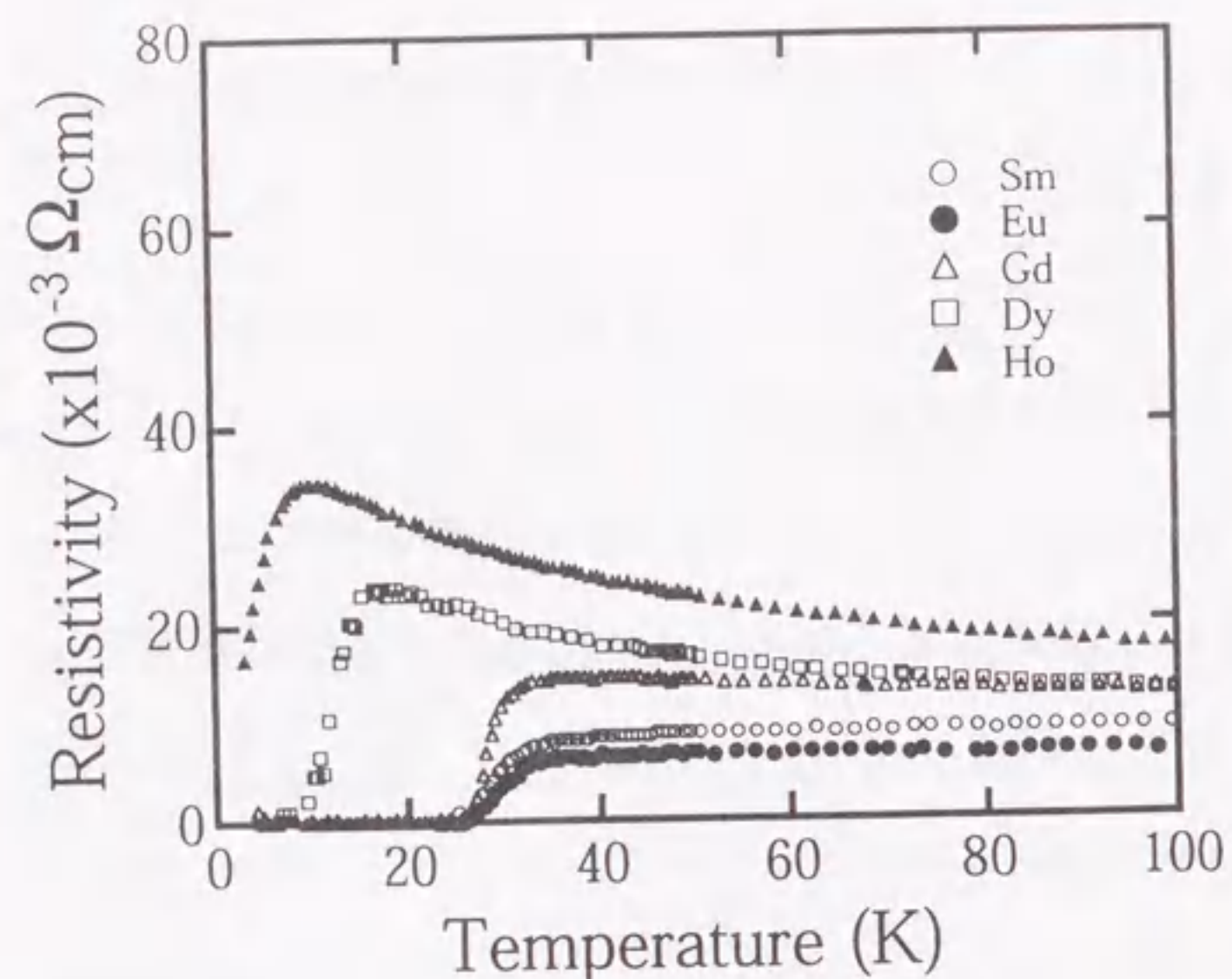


図3-5 90atm酸素中で熱処理した $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}'_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  (RE: Sm, Eu, Gd, Dy, Ho)の比抵抗の温度依存性<sup>[4]</sup>

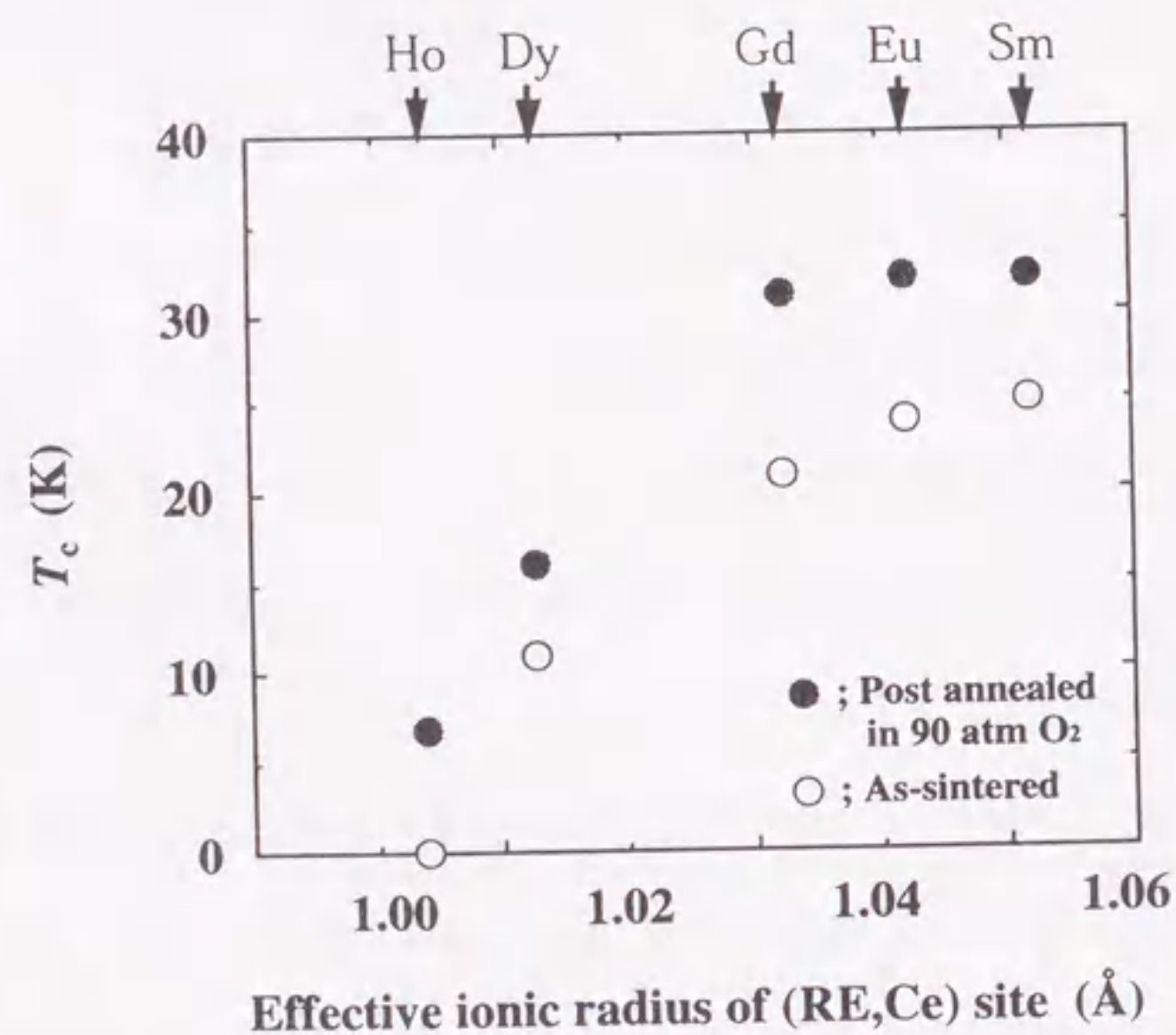


図3-6 (Pb,Cu)1222系試料の $T_c$  (onset) と(RE,Ce)サイトの有効イオン半径の関係<sup>[4]</sup>

いると考えられる。そのため、キャリアが高压酸素処理により初めて導入され、超伝導体化したものと考えられる。この様に、高压酸素処理は、1atmにおける熱処理よりも、有効に酸素が導入できる処理方法であることが確かめられた。

ここで、RE置換した試料の $T_c$  (onset) と(RE,Ce)サイトの有効イオン半径の関係を図3-6にまとめた。合成後の試料では、(RE,Ce)サイトの有効イオン半径が小さくなると共に $T_c$ は減少し、RE=Hoとすると超伝導を示さなくなるのに対し、これらの試料を高压酸素中で熱処理すると $T_c$ は上昇し、RE=Hoとした試料でも超伝導を示すようになった。高压酸素中で熱処理した試料の $T_c$ は、REがDyよりも小さいときには、(RE,Ce)サイトの有効イオン半径 $r$ が大きくなるとともに上昇し、 $r$ が $1.03 \text{ \AA}$ 以上となるSm、Eu、Gdで置換した試料の $T_c$ は $32 \text{ K}$ 付近に収束するように見える。この様に、(Pb,Cu)1222相の $T_c$ は(RE,Ce)サイトの有効イオン半径に大きく依存し、その値が $1.03 \text{ \AA} \sim 1.06 \text{ \AA}$ において $T_c=32 \text{ K}$ 付近を示した材料でキャリア密度が最適化されることが考えられる。

図3-7に、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}'_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ において、REおよびRE'をNd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yの組み合わせにより1atm酸素中で合成した試料の単一相の生成範囲と超伝導体化が可能な(RE,Ce)サイトの有効イオン半径 $r$ の関係を示す<sup>[2,4]</sup>。図より、(RE,Ce)サイトの有効イオン半径 $r$ が $1.01 \text{ \AA} \sim 1.06 \text{ \AA}$ で(Sr,RE)サイトの有効イオン半径が $1.285 \text{ \AA}$ 付近の場合、単一相が得られやすいことが分かる。また、1atm酸素中で合成した試料は、 $r$ が $1.01 \text{ \AA} \sim 1.06 \text{ \AA}$ の範囲にある試料のみが超伝導特性を示し、 $1.01 \text{ \AA}$ よりも小さい試料は超伝導を示さないことを示している。これは、 $r$ が小さい元素により構成される(Pb,Cu)1222系試料は、酸素欠損の状態を取りやすいという考えを支持するものである。つまり、(Pb,Cu)1222相においては、酸素の不定比性とイオン半径 $r$ が相互に関係しあい、 $T_c$ に大きな影響を与えていると考えられる。

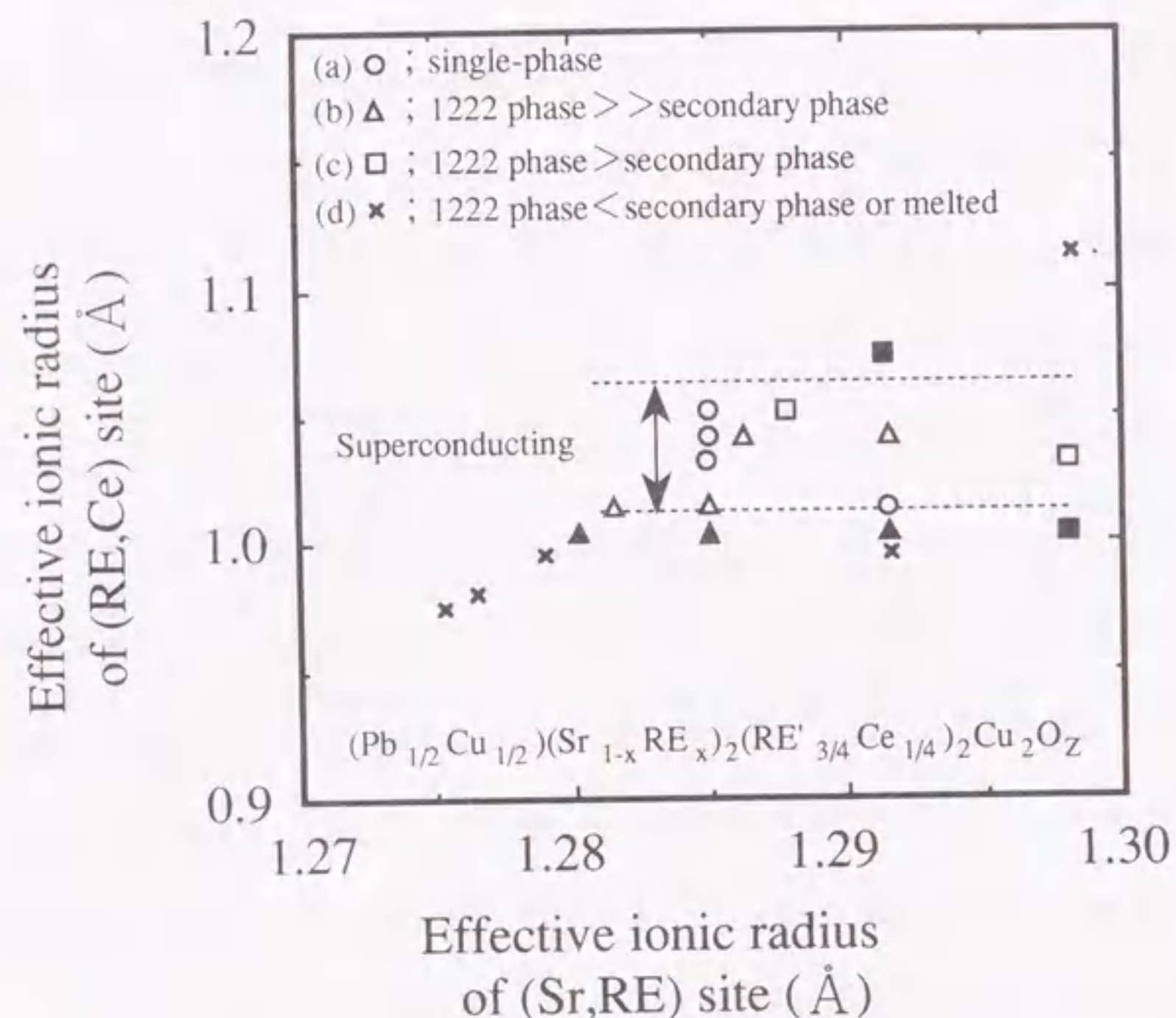


図3-7 (RE,Ce)と(Sr,RE)サイトの有効イオン半径と単一相の生成範囲の関係<sup>[2,4]</sup> a) 単一相、b) ほぼ単一相、c) 異相を含むものの(Pb, Cu)1222相が主相、d) 試料溶解あるいは(Pb, Cu)1222相が主相ではない試料

### 3-4 酸素量と構造変化の相関

次に、(Sr,RE)サイトの有効イオン半径を固定した試料において、酸素量のみを変化させた場合、構造変化と $T_c$ にどのような相関があるのかについて調べた。試料としては、酸素中合成で $T_c$ を示す $(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.8684}Eu_{0.1316})_2(Eu_{0.75}Ce_{0.25})_2Cu_2O_z$ 系で、合成試料、酸素処理試料および2種類の脱酸素試料の4種類を用いた。酸化は90atm酸素雰囲気下500℃で熱処理することにより行い、脱酸素処理は、1atm窒素雰囲気下400℃あるいは700℃で熱処理することにより行った。図3-8に脱酸素処理した試料と合成試料および酸素アニール後の試料の比抵抗の温度依存性を示す<sup>[4]</sup>。

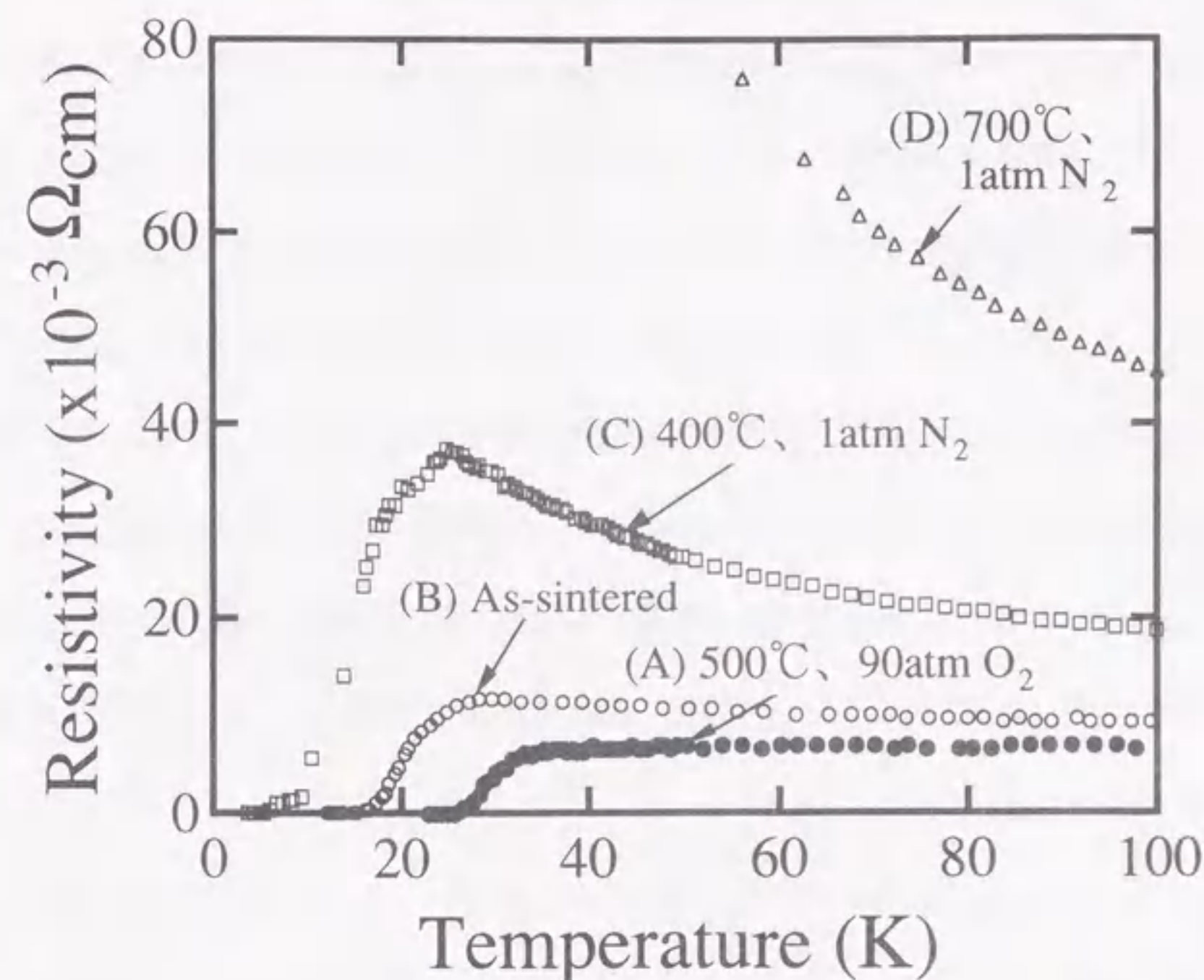


図3-8  $(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.8684}Eu_{0.1316})_2(Eu_{0.75}Ce_{0.25})_2Cu_2O_z$ を合成後に各種ガス雰囲気中で熱処理した試料の比抵抗の温度依存性<sup>[4]</sup>  
(A) 90atm酸素中500℃、(B) 合成試料、(C) 1atm窒素中400℃、(D) 1atm窒素中700℃

合成試料の $T_c$ は24Kであり、前述したように高圧で酸素を導入することにより32Kまで $T_c$ は上昇する。1atm窒素中400℃で脱酸素処理した試料の $T_c$ は23Kと合成試料と比べても低くなり、1atm窒素中700℃で脱酸素処理した試料は超伝導を示さなくなった。図3-4の熱重量分析で示した様に、この材料は300℃以上では酸素量が減少していき、1atm窒素中700℃で熱処理することにより酸素量は大幅に減少する。酸素量が減少するとともにキャリア密度は減少し、 $T_c$ が低下したと考えられる。F-ブロックを持つ超伝導体においては、F-ブロックが $T_c$ に大きな影響を与えることを前に述べた。また、(RE,Ce)サイトには酸素欠損は無いと仮定している。ここで、(RE,Ce)サイトと(Sr,RE)サイトの有効イオン半径を固定した場

合に、酸素量の変化が各ブロック層の厚みおよびキャリア密度に与える影響を調べた。キャリア密度はCu(2)イオンの有効価数 $V^*$ として、クーロメトリー法による酸素量 $z$ の測定値より求めた。また、各ブロック層の厚さは、XRDデータを用いたRietveld解析により求めた。図3-9に、酸素量 $z$ 、Cu(2)イオンの有効価数 $V^*$ 、 $T_c$ 、Rietveld解析により求めた $a$ -および $c$ -軸長、P-ブロック、R-ブロックおよびF-ブロック層の厚さの関係をまとめた。

窒素雰囲気下700°Cで熱処理した試料(C)の酸素量は9.02であり、酸素欠損が無いとして計算した値に近い。窒素雰囲気下で熱処理したため(Pb,Cu)O層中の格子間サイトに過剰酸素は存在しないとすると、試料全体の酸素欠損は非常に少ないと考えられる。従って、RE=Euとした(Pb,Cu)1222試料において超伝導体を生成しやすいのは、酸素欠損が少ないこ

$(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8684}\text{Eu}_{0.1316})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$								
Sample	$z$	$V^*$	$T_c$ (K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Thickness (Å)		
						P-block	R-block	F-block
(A)	9.30	2.21	32	3.8428	29.017	3.56	4.88	2.50
(B)	9.23	2.17	24	3.8416	29.022	3.56	4.88	2.52
(C)	9.02	2.07	Non	3.8390	29.051	3.53	4.88	2.59

\* average valency of Cu(2) ion estimated using  $z$ .

図3-9  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8684}\text{Eu}_{0.1316})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  の酸素量 $z$ 、Cu(2)イオンの有効価数 $V^*$ 、 $T_c$ (onset)、格子定数 $a$ および $c$ 、P-、R- および F-ブロック層の厚さの関係<sup>[4]</sup> (A) 90atm酸素中500°C、(B) 合成試料、(C) 1atm窒素中700°C

とに起因すると考えられる。また、(B)、(A)と酸化処理を進めるとともに酸素量が9.23、9.3と上昇する。これは、Cu(2)イオンの見かけ上の価数 $V^*$ に換算すると、それぞれ2.17、2.21となる。図1-1で示したホール濃度と $T_c$ の関係が(Pb,Cu)1222相においても成り立つと考ええると、高圧酸素処理を施した試料(A)のホール濃度は0.21であり、キャリア密度が最適化された状態に近いと考えられる。この結果、これまでに報告された(Pb,Cu)1222相においては最も高い $T_c=32\text{K}$ を示したと思われる。また、酸素量の増加により、 $a$ 軸は伸長し、 $c$ 軸は縮小している。各ブロック層の厚さの変化で比較すると、F-ブロック層の厚さは酸素量 $z$ の増減に影響されやすく、 $z$ が増加するにつれて小さくなる。一方、P-ブロック層とR-ブロック層の厚さは $z$ に対して大きな変化は示さない。酸素は(Pb,Cu)O層中の格子間サイトに主に入り、O(2)およびO(3)サイトへも多少導入されると考えられる。そのため、P-ブロック層とR-ブロック層は、より大きなREの置換により $a$ 軸方向に引き伸ばす力と酸素欠損量の減少による $c$ 軸方向の結合力の低下の両者が相殺しあったため $c$ 軸方向に顕著な変化が見られず、そのため酸素の導入されないF-ブロック層は、 $a$ 軸方向に引き伸ばされた分 $c$ 軸方向に収縮したものと考えられる。

Wadaら<sup>[9]</sup>は、(Pb,Cu)1222相と類似した構造を持つCu1222相において $T_c$ は酸素量だけではなく、2枚のCuO<sub>2</sub>層の面間距離に大きく影響を受けること、また、(Pb,Cu)1232相(2枚のCuO<sub>2</sub>層の面間に2枚のF-ブロックが挟まっている)は超伝導を示さないことを報告している。本研究では酸素量の効果とCuO<sub>2</sub>層の面間距離が変化したことによる効果を分離して考えることは出来なかったが、RE=Euとした(Pb,Cu)1222相の $T_c$ の変化はキャリア濃度の変化だけではなくFブロック層の厚さの変化の影響を受けている可能性もある。



### 3-5 本章のまとめ

1、(Pb,Cu)1222相、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x)_2(\text{RE}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  (RE: Sm, Eu, Gd, Dy, Ho)において、 $T_c$ は酸素量と(RE,Ce)サイトの有効イオン半径に大きく依存する。

2、a軸長は(RE,Ce)サイトの有効イオン半径と直線関係にあり、(RE,Ce)サイトの有効イオン半径が小さくなるとともに1222構造を組みにくくなり、超伝導性が低下する。これは頂点酸素の欠損量に関係があると推測される。

3、(RE,Ce)サイトにREとしてSm, Eu, GdあるいはDyを含み、1atm酸素雰囲気下で合成した試料は超伝導を示し、Hoで置換すると超伝導を示さなくなった。これは、Hoの置換により十分な酸素が導入されなかったためと考えられる。

4、500℃付近で酸素の吸収、放出が生じ、この温度で高圧酸素処理することにより、通常の酸素処理では超伝導を示さないREをHoとした試料においても超伝導を示すことが明らかとなった。

5、(Pb,Cu)1222系超伝導体においても他の超伝導体と同様に、酸素量の変化によるキャリア密度の変化が超伝導化のために重要な役割を果たしている。酸素導入により、a軸は伸びc軸が縮み $T_c$ は向上する。また、酸素導入によりFブロック層の厚みが薄くなり $\text{CuO}_2$ 面間距離が狭くなることが確かめられ、酸素量の変化だけではなくFブロック層の厚みの変化が $T_c$ に影響を与えている可能性もある。

### 3-6 参考文献

- [1] T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* 169, 133 (1990).
- [2] T. Maeda, K. Sakuyama, N. Sakai, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* 177, 337 (1991).
- [3] T. Maeda, N. Sakai, F. Izumi, T. Wada, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka, *Physica C* 193, 73 (1992).
- [4] N. Sakai, T. Maeda, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* 212, 75 (1993).
- [5] T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* 43, 7866 (1991).
- [6] S. Adachi, O. Inoue, S. Kawashima, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Setsune and K. Wasa, *Physica C* 168, 1 (1990).
- [7] T. Wada, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L266 (1990).
- [8] S. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L890 (1990).
- [9] T. Wada, A. Ichinose, F. Izumi, A. Nara, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka, *Physica C* 179, 445 (1991).
- [10] H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimitsu, H. Matsubara, H. Watabe, S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi and E.T. Muromachi, *Nature* 337, 347 (1988).
- [11] K. Kurusu, H. Takami and K. Shintomi, *Analyst* 114, 1341 (1989).

4-1 はじめに

溶融法では、初期組成をY123からY211過剰とすることで、部分溶融状態 (Y211+Liq.) からY123相が結晶化する際にY211相の一部がY123相内部に分散する。臨界電流密度 ( $J_c$ ) は、Y123系超伝導体中に取り込まれたY211相の分布状態と密接な関係にあり、 $V_f$ をY123相中のY211相の体積分率、 $d$ をY211相の粒径とすると、図4-1に示すように77K、1T、H//c軸 (磁場をc軸に平行に印加) の条件では $J_c$ は $V_f/d$ に比例する<sup>[1]</sup>。

$V_f/d$ はY211相とY123相の界面積であり、77K、1T、H//c軸の条件で有効なピン止め点として作用するのは、Y123相とY211相の界面であることが分かる。この比例関係はすべての条件で得られるものではないが、 $J_c$ を向上させる指針として、より微細な ( $d$ が小) Y211相を多量に ( $V_f$ が大) 分散させるような組織制御が有効と考えられる。

また、Y123相中に微細に分散したY211相は $J_c$ を向上させるだけでなく、機械的特性の向上、クラックの抑制などの観点からもその重要性が論じられている。

しかしながら、固相混合粉を単純に溶融成長しただけでは、Y211相の粒径や形状は不均質なものになってしまう。図4-2に、固相混合粉により作製したY123系溶融成長試料の光学顕微鏡写真を示す。

ここで、母相がY123相であり、内部に分散している粒子がY211相である。Y123相中に分散しているY211相は、多様な粒径、形状を示しており、さらなる特性の向上のためには、原料および作製プロセスを最適化し、Y211相の分散状態を制御しなくてはならない。

溶融法の一種であるMPMG (melt-powder-melt-growth) 法<sup>[2]</sup>およびQMG (quenched-melt-growth) 法<sup>[3]</sup>で作製した試料は、単純に固相混合粉を溶融成長させた試料と比べてY211相の粒径がサブミクロンと小さく、同じ体積分率のY211相を含んだ試料においてもより大きな $J_c$ を示す。また、これらの手法で作製したY123系試料はアスペクト比

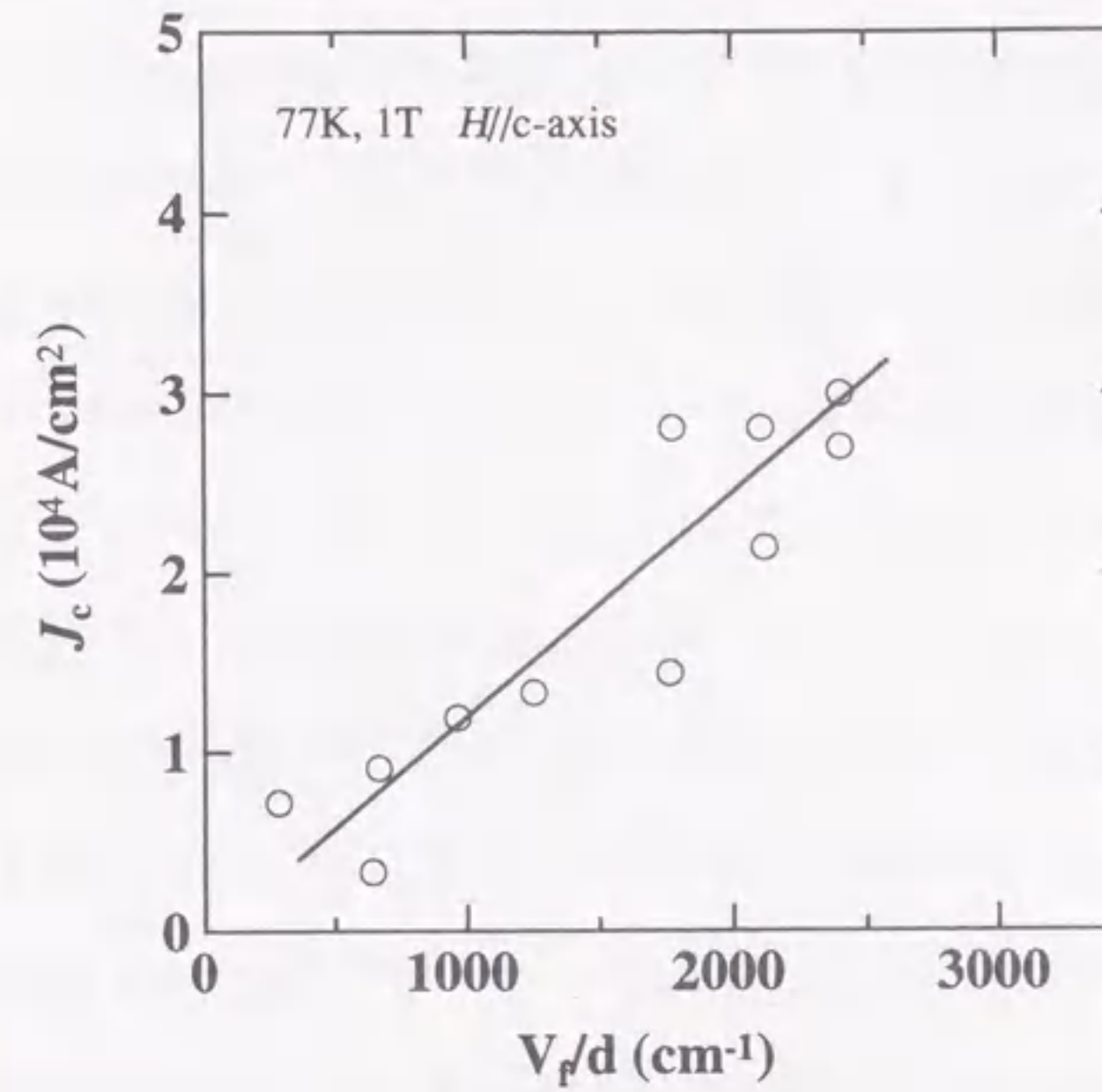


図4-1 臨界電流密度と $V_f/d$ の関係<sup>[1]</sup>

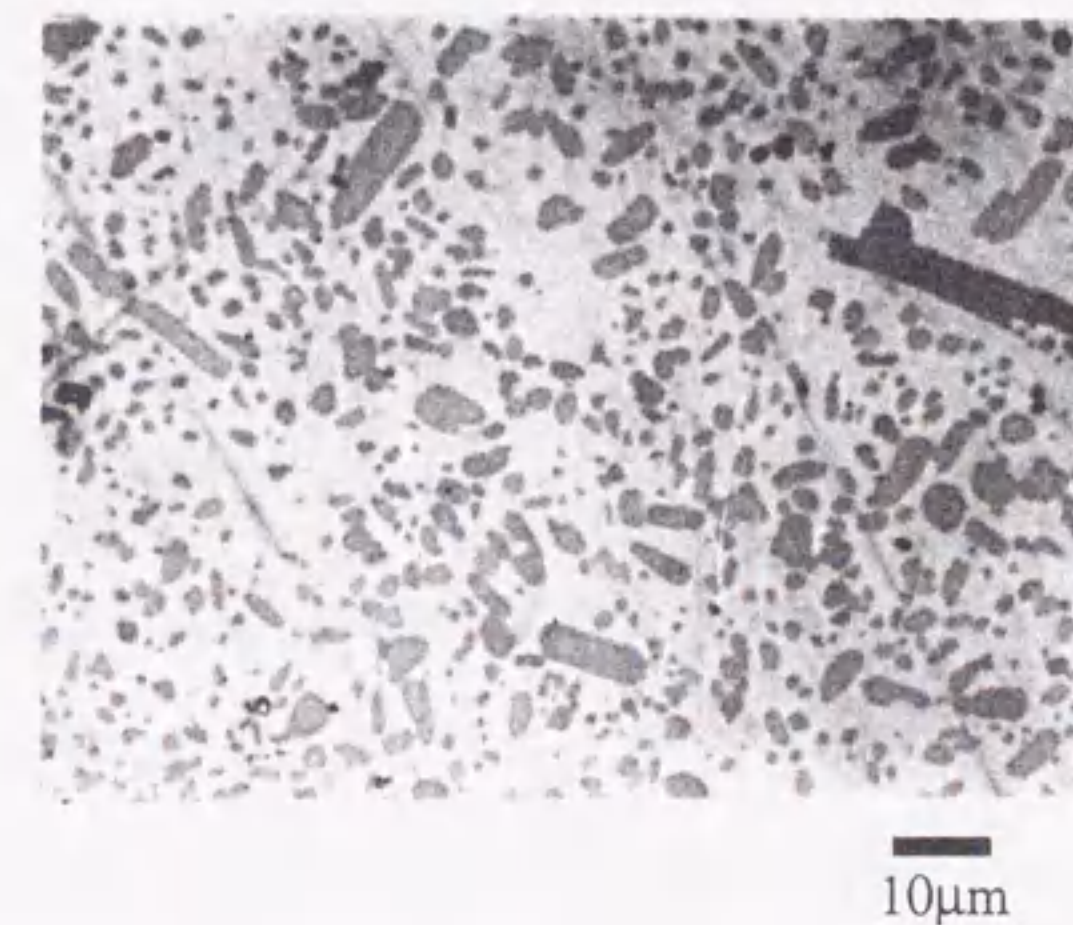


図4-2 固相混合粉により作製したY123系溶融成長試料の光学顕微鏡写真

(結晶の長軸と短軸の比)の大きい針状のY211相が分散している<sup>14)</sup>。この、針状のY211相の存在は、熔融時の液相の流出を抑え、同時に試料の変形を抑制するという利点を有している。針状に成長したY211相は互いに絡み合い、その内部に液相が有効に捕捉できるためと考えられる。大型試料を成長させる際には、部分熔融時間が長くなるため、熔融時の液相の流出の問題はさらに深刻な問題となる。それゆえ、Y211相の粒径および形状を制御することは、応用上重要な意義を有している。

MPMG法により作製した試料に含まれるY211相が微細化した理由は、1400-1500℃で白金(Pt)るつぼ中で熔融した際、Ptが液相に溶解し、このPtがY211相の微細分散に寄与するということがその後の研究により分かった<sup>15,6)</sup>。PtのY211相に与える影響に関しては過去多くの研究がなされてきた<sup>15,12)</sup>。Pt添加によるY211相の微細化は、Y211相の粒成長を抑制する効果<sup>15,6,9)</sup>とY211相の核生成を促進する効果<sup>18,10)</sup>の二つの側面から論じられている。

過去のPt添加効果に関する研究は、ほとんどが熔融成長した試料のY211相を観察している。このため、Y211相の生成反応と粒成長を切り離して考えることができず、粒成長を抑制する効果と核生成を促進する効果がどの様に働いているのかを明確にすることが困難であった。そこで、本章では、初期組成として、予め合成したY211相を用いたY211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系、部分熔融時にY211相の生成を伴うY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系、針状結晶の得られる熔融急冷(MQ:melt-quenched)粉の3種類を用いて、主に部分熔融時におけるY211相の挙動を調べることで、Pt添加効果を調べた。また、Pt添加量、加熱条件、部分熔融温度での保持時間の影響を調べ、Y211相の制御手法について検討した。さらに、針状Y211相の生成機構について検討し、組織制御がJ<sub>c</sub>に及ぼす影響についても調べた<sup>13,16)</sup>。

#### 4-2 実験方法

同一の初期組成Y:Ba:Cu = 1.8:2.4:3.4 (Y1.8)となるように、Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt(組成A)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt(組成B)、そして熔融急冷粉(MQ粉)を作製した。組成Aおよび

Bには、平均粒子径が約0.2 μmの白金(Pt)粉末を0、0.03、0.12、0.3、0.6 wt%添加した。Y211およびBaCuO<sub>2</sub>は固相反応法により予め合成した粉末を用いた。レーザー回折を利用した粒度分布計および走査型電子顕微鏡(SEM)により、Y211の平均粒子径は約0.4 μm(80%が0.6 μm以下)で球状の粒子であることを確認した。MQ粉は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>およびCuOをY1.8組成となるように混合し、880℃において仮焼した後、1400℃で30~150min、Ptるつぼ中で熔融し、その後、2枚の銅板で挟むことにより室温に急冷して作製した。MQ粉は結晶相としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含んでいることを、X線回折(XRD)により確認した。ここで、BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>相は液相成分が結晶化して生成したものである。組成A、Bは、脱水処理を施したエタノール中でボールミル法により湿式混合し、ロータリーエバポレーターにより乾燥して作製した。

3種類の試料を5mm×10mm×20mmに成型し、マッフル炉を用いて空気中において熱処理を施した。ここで、加熱条件の効果を調べるために、2種類の条件を用いた。1つは、1100℃に保った電気炉に試料を直接挿入し、一定時間(2~72hr)保持した後、銅板上で室温に急冷するもので、加熱速度は200℃/min以上と考えられる。以下、この工程を"急速昇温"と呼ぶ。もう1つは、試料を950℃に急速昇温し、10hr保持した後、室温に急冷し、再び1100℃に急速昇温し、2hr保持した後、再度室温に急冷した。以下、この工程を"予備加熱"と呼ぶ。この2つの方法で作製した試料を比較することにより、加熱条件の効果を調べた。

熔融成長は、試料をY123相の包晶分解温度(T<sub>p</sub>)以上に加熱(本研究では主に1100℃)し、その後1010℃から870℃まで1℃/hrの冷却速度で徐冷する工程を採用した。結晶化後の試料は、400℃において100hr、純酸素気流中でアニールを行った。Y211相の粒径および形状は、熔融成長試料および急冷試料の研磨面および破断面から、SEMおよび光学顕微鏡を用いて観察した。J<sub>c</sub>は振動試料型磁束計(VSM)から得られた磁化曲線より求めた。

#### 4-3 Y211相の粒径および形状制御

熔融法により作製したY123相中のY211相の粒径および形状は、原料組成や作製プロセスに大きく影響を受ける。ここでは、原料として、(A) Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系、(B) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系、(C) MQ粉を用い、Pt添加量(0~0.6wt%)、加熱条件(急速昇温、予備加熱)および保持時間(1100℃で2~72hr)が、Y211相の粒径および形状に及ぼす影響を調べた。

また、Y211相の形態から、代表的な形状および粒径を以下に示す4種類の形態に分類した。特定のファセット面を示さない小さな球状Y211相を[I]球状晶、ファセット面を有する大型かつ等方的な形状を示すY211相を[II]等方晶とした。また、一方向に優先的に成長したもので、アスペクト比(長軸/短軸)が5よりも大きい結晶を[III]針状晶、アスペクト比が5以下のものを[IV]柱状晶とした。これら、4つの異なる形態を有するY211相の制御手法について検討を行った。

##### 4-3-1 Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系(組成A系)

###### 4-3-1-1 Pt添加量の影響

Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系で急速昇温を用いて作製した試料は、昇温過程におけるY123相とY211相の生成および成長の影響が無視できるほど小さく、Y211+BaCuO<sub>2</sub>+CuO→Y211+Liq.の反応のみが生じるとみなすことができる。そのため、部分熔融温度でのY211相の粒成長が考察できる。

図4-3に、Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系の試料を急速加熱し、1100℃で2hr保持後、徐冷して結晶成長させた試料の研磨面の光学顕微鏡写真を示す<sup>[13]</sup>。(a)、(b)、(c)はそれぞれ、Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO系に対して0、0.03、0.6wt%のPtを添加した試料で、球状の析出物がY211相である。これまでの報告例と同様に、Pt添加により、Y211相の微細化が確認された。ここで、興味深いことは、0.03 wt%というわずかな添加量でも、その効果は0.6wt%の場合

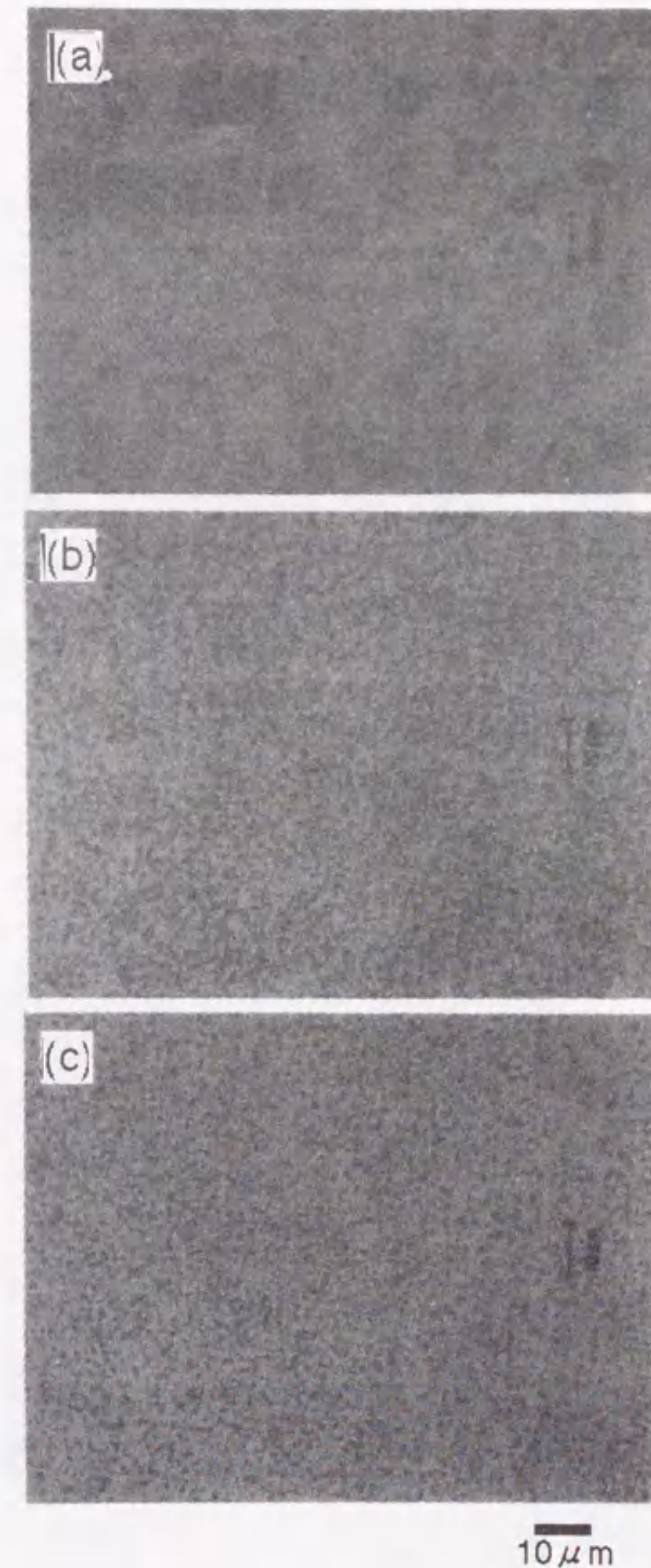


図4-3 熔融成長試料の研磨面の光学顕微鏡写真<sup>[13]</sup>  
Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-xwt%Pt ,(a) x=0, (b) x=0.03, (c) x=0.6

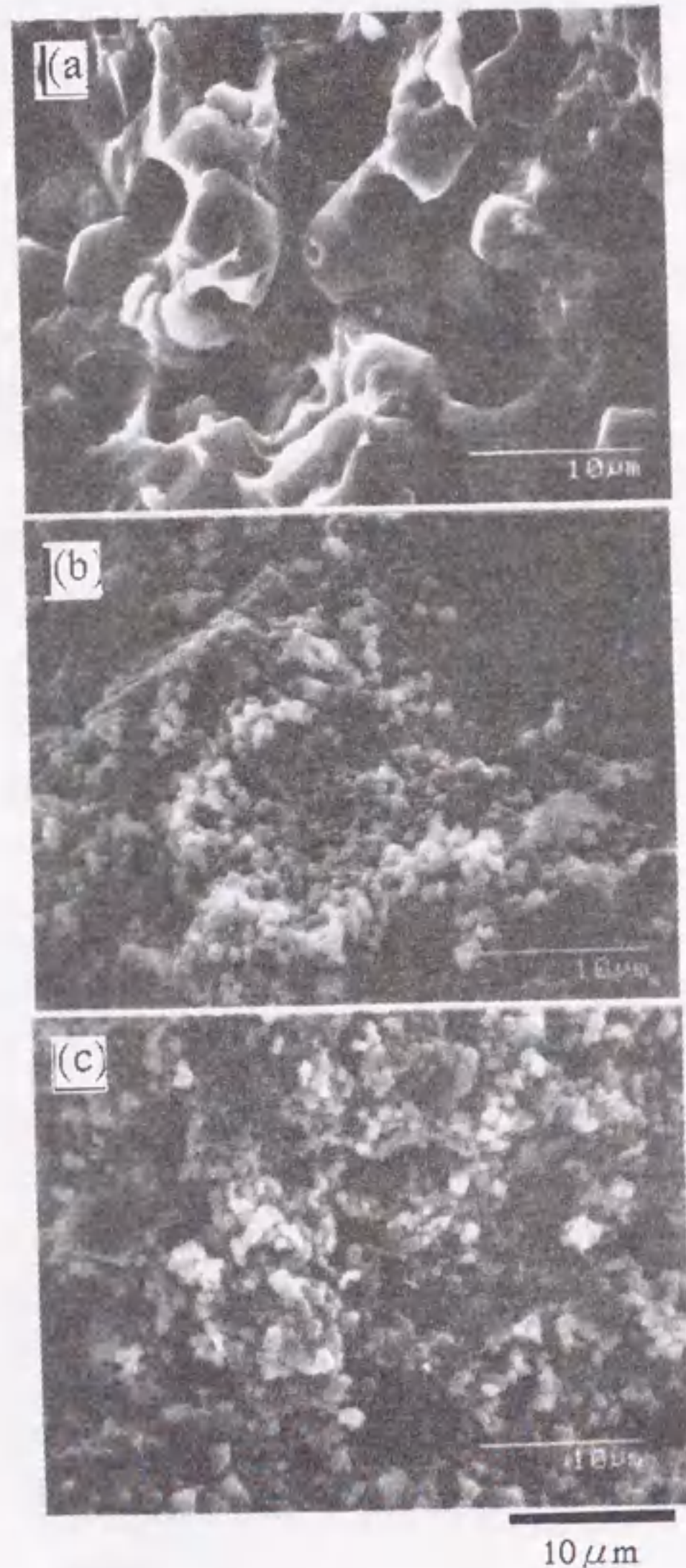


図4-4 1100℃に急速加熱し2hr熱処理後室温に急冷した試料の破断面のSEM写真<sup>[14]</sup> Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-xwt%Pt, (a) x=0, (b) x=0.03, (c) x=0.6

とはほぼ変わらずに観察される点である。今までの報告例では、0.5wt%程度のPt添加が効果的であるとされていたが、本実験では、湿式混合法を採用し、より均一な混合状態としたことにより、わずかな添加量でも十分な効果が得られたものと考えられる。また、0.12、0.3wt%のPtを添加した試料においても、Y211相は0.03 wt%のPtを添加した試料と同様の粒径を示すことが確認された。しかしながら、溶融成長後の試料の研磨面の観察だけではY211相の成長、特に形状に及ぼす効果を十分に議論できない。そこで、部分溶融状態でのY211相の状態を観察するために、同じ試料を1100℃において2hr保持した後、室温に急冷し、試料の破断面のSEM観察を行った。これを図4-4に示す<sup>[14]</sup>。

ここで、部分溶融状態においては、Y211+Liq.(3BaO-5CuO)が安定であり、室温に急冷することにより、Ba-Cu-Oを主体とする液相成分が結晶化し、BaCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCuO<sub>2</sub>などの相を生成する。急冷した試料におけるY211相はこれらの相により覆われているためにY211相の確認が難しい。そこで、10%のBrをエタノールに溶かした溶液により、この結晶化した液相成分を取り除き、Y211相の観察を行った。

部分溶融温度においても、Pt添加によりY211相成長が抑制されていることが確認された。Pt添加した試料のY211相は、原料として用いたY211相と同程度の粒径の球状晶であり、Ptを添加していない試料のY211相のみがファセットを持つ等方晶へと成長している。この様に破断面の観察はY211相の形状および粒径を同時に観察できるという利点を有する。そこで、以後は同様の手法により試料の観察を行うこととした。

また、1100℃で2hr熱処理後、徐冷して結晶成長させた試料からc軸が同一方向に配向している領域（単一ドメイン）を切り出し、磁化測定から $J_c$ を算出して、Ptの添加量と $J_c$ の関係をまとめた。これを図4-5に示す。

測定は、77K、H//c軸の条件で行い、1Tでの値をプロットした。Pt無添加の試料の $J_c$ が約2500A/cm<sup>2</sup>なのに対し、Pt添加することにより、 $J_c$ が約25000A/cm<sup>2</sup>と10倍程度大きくなっている。これは、Y211相の粒径が小さくなり、Y123相とY211相の界面積が増大したためで

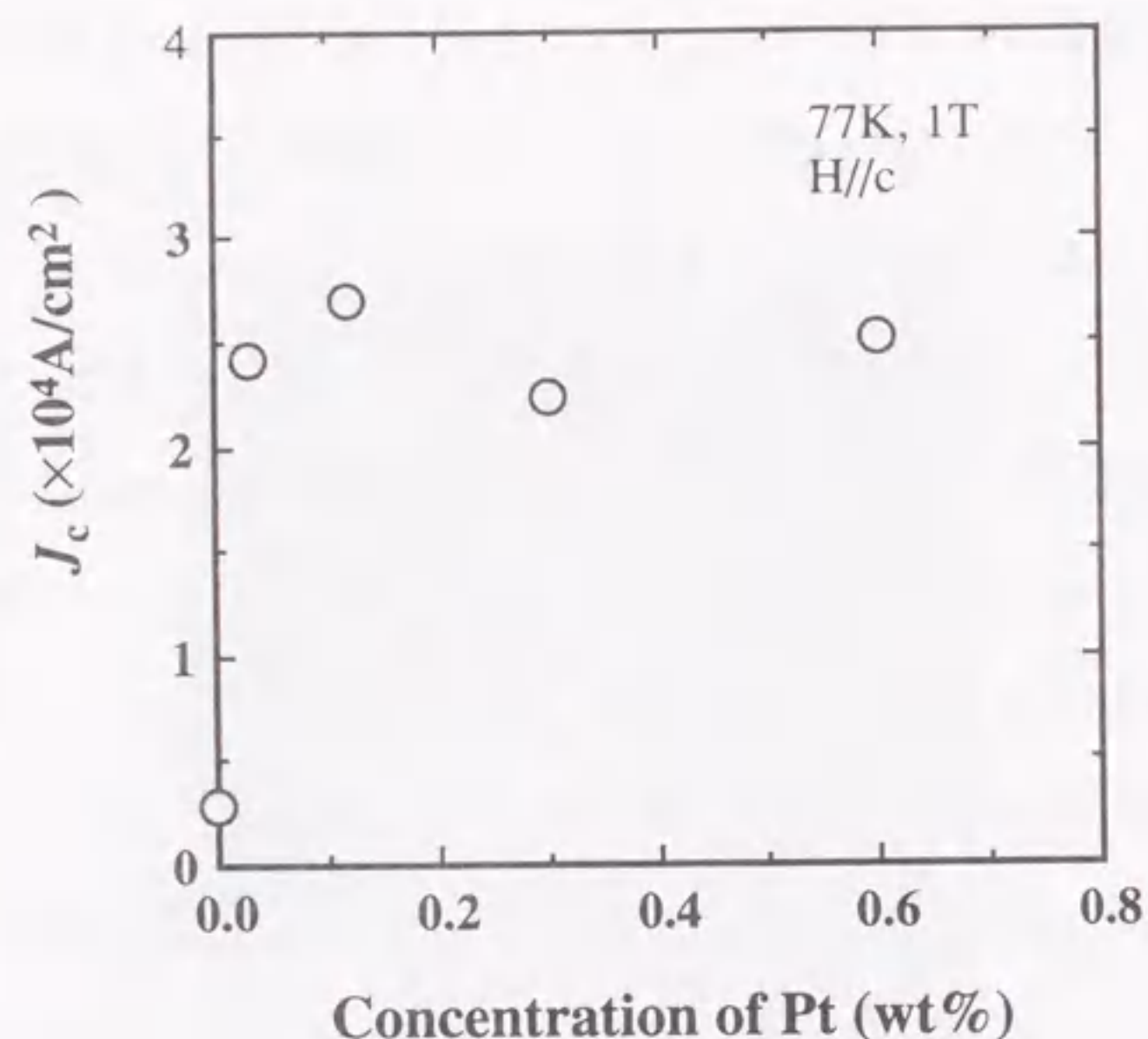


図4-5 Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt 系におけるPt添加量と $J_c$ の関係

あると考えられる。また、0.03~0.6wt%のPt添加ではほぼ同程度の $J_c$ を示している。これは、0.03~0.6wt%の範囲でPt添加した試料は、Y211相の粒径が同程度であることに対応している。

#### 4-3-1-2 予備加熱の効果

4-3-1-1で取り扱った急速加熱は、特に、大型試料の作製時にはクラック等の生成原因となるため、工業的プロセスとしては好ましくない。実際には、緩やかな昇温プロセスが用いられるため昇温時にY123相の生成および粒成長を伴う。そこで、950℃まで急速昇温した後10hr熱処理をしてY123相を予め成長させ、昇温時に生じたY123相の影響について調べた。試料は950℃で熱処理後、1100℃で再度熱処理を加え、室温に急冷した。950℃ではY211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Ptは(Y123+Y211)相を生成し、その後1100℃に加熱することにより、Y123相が包晶分解しY211相を生じる。つまり、初期から存在していたY211相と、Y123相

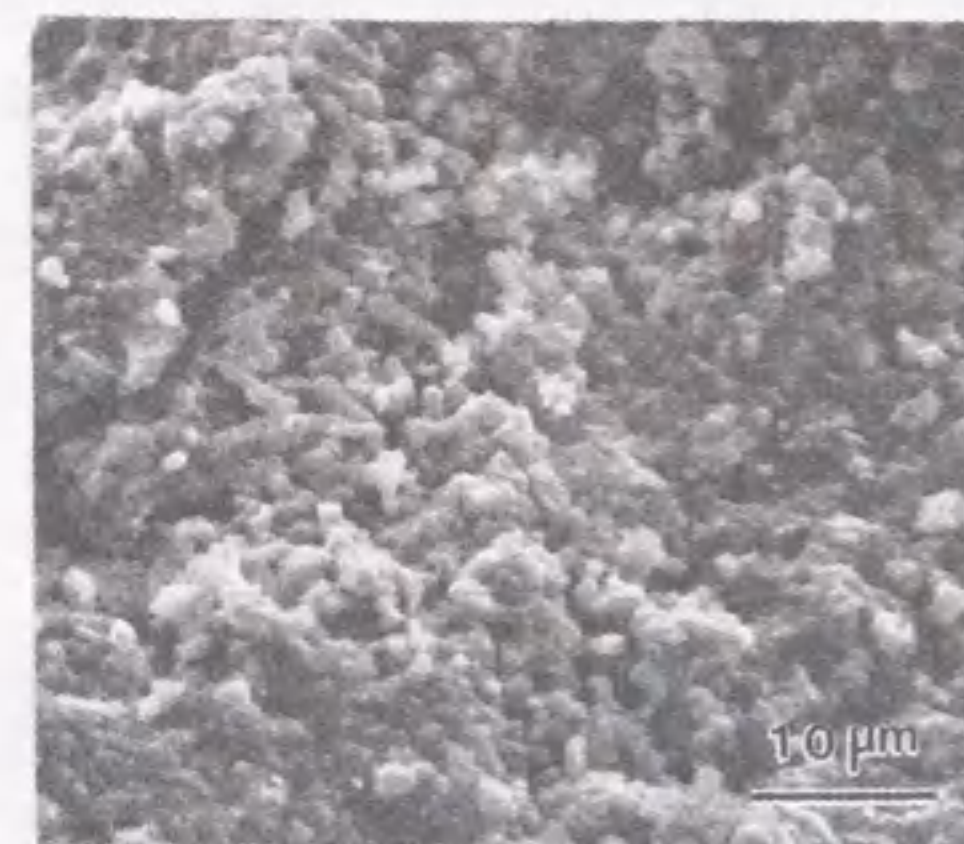


図4-6 予備加熱を行ったY211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-0.6wt%Pt系試料の破断面のSEM写真<sup>[14]</sup>

の分解により生成したY211相の2種類のY211相が存在することになる。

図4-6にPtを0.6wt%添加した試料で、予備加熱を行った試料の破断面のSEM写真を示す<sup>[14]</sup>。0.6wt%のPtを添加した試料では、細かい柱状晶と球状晶の2種類のY211相が観察された。また、Pt無添加試料には、大きな柱状晶と等方晶が観察された。この系の場合、950℃で10hr熱処理することで原料として用いたY211相のうち約半分のY211がBa-Cu-O相と反応しY123相を生成し、残りは球状のY211相として残存する。図4-4の結果と比較すると、球状晶(あるいは等方晶)を呈する相は原料として用いたY211相であり、柱状晶を呈する相は950℃の熱処理により生成したY123相が分解して生成したY211相であると考えられる。この様に、予備加熱を施すことにより2種類のY211相が生成すること、またY123相の分解により生成するY211相は異方的な成長をしやすいこと、および予備加熱を行った試料においても、Pt添加による粒成長抑制効果があることが明らかとなった。

#### 4-3-1-3 部分熔融温度における保持時間の効果

次にY211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系の部分熔融温度における保持時間の効果について調べた。図4-7にY211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-0.6wt%Pt系試料を1100℃に急速加熱し30hr保持した試料の破断面のSEM写真を示す<sup>[14]</sup>。図4-4に示したように、0.6wt% Pt添加した試料では1100℃で2hr保持しても、Y211相の粒成長は確認されなかった。しかし、保持時間をさらに長くするとともに粒子は成長し、30hr後にはファセット面を有する大きな等方晶となり、柱状晶は見られなかった。

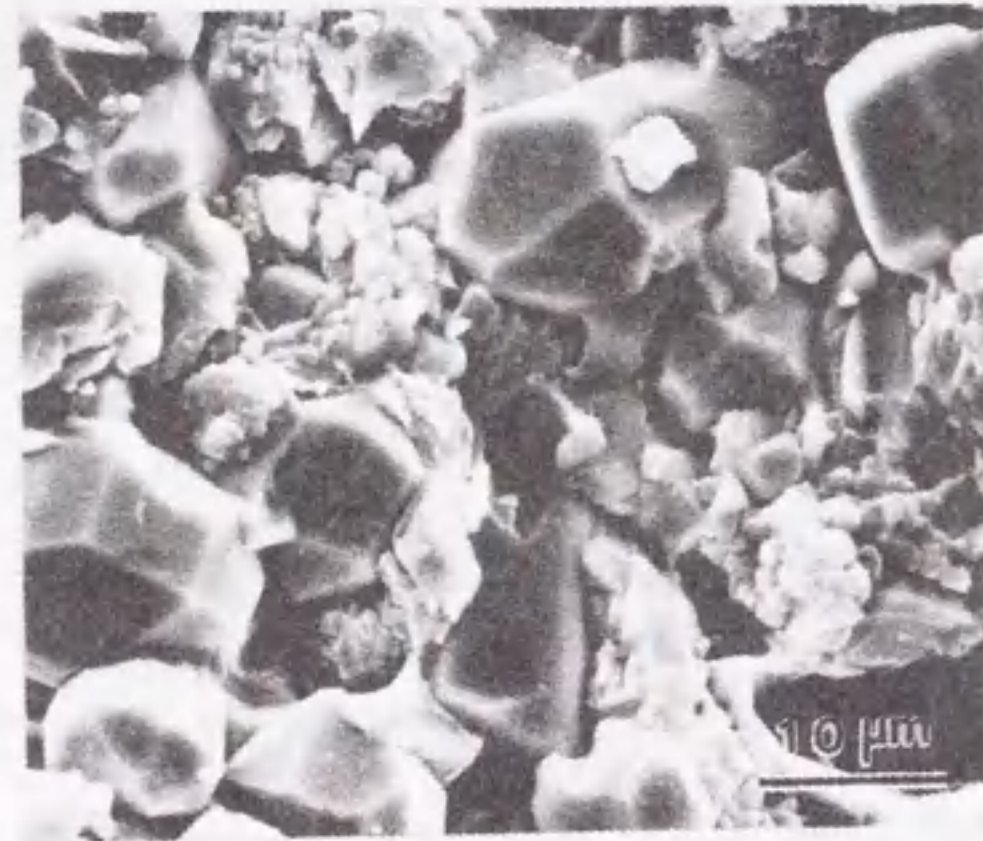


図4-7 Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-0.6wt%Pt系試料を1100℃に急速加熱し30hr保持した試料の破断面のSEM写真<sup>[14]</sup>

#### 4-3-2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系 (組成B系)

##### 4-3-2-1 Pt添加量の影響

図4-8にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系試料を1100℃に急速加熱し2hr熱処理後室温に急冷した試料の破断面のSEM写真を示す<sup>[14]</sup>。(a)、(b)、(c)はそれぞれ、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO系に0、0.03、0.6wt%のPtを添加した試料である。

組成A系と異なり、この系で得られたY211相は、柱状晶あるいは針状晶でアスペクト比の大きな粒子が得られる。Pt無添加試料のY211相は、アスペクト比が2~5の柱状晶であり、Pt添加量を増すとともに、アスペクト比は大きくなり、0.6wt%添加した試料においては、アスペクト比が10以上の細長い針状晶が得られた。

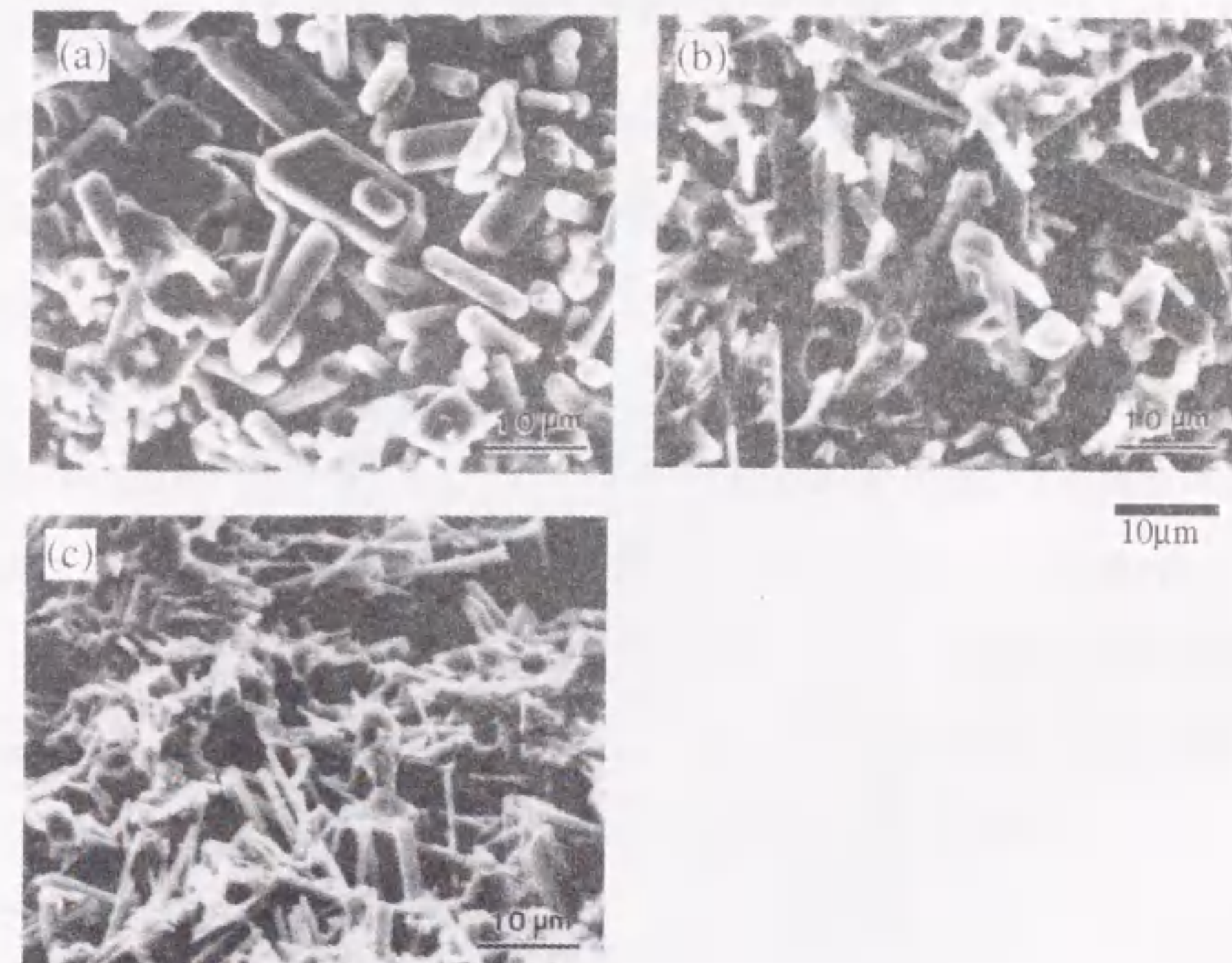


図4-8 1100℃に急速加熱し2hr熱処理後室温に急冷したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-xwt%Pt系試料の破断面のSEM写真<sup>[14]</sup> (a) x=0, (b) x=0.03, (c) x=0.6

組成A系では予め生成したY211相を原料として用いたのに対し、この系ではY211相は  $Y_2O_3+Liq. \rightarrow Y211+Liq.$  の反応で生成される。急速加熱の場合、液相の存在下で急激にY211相の生成反応が生じるため、成長の異方性が助長されてアスペクト比の大きい形状になったと考えられる。また、Ptの添加量を増すとともに、アスペクト比が大きくなり多数の結晶が得られることから、Pt添加により核生成頻度が上がったものと考えられる。なお、針状晶の生成機構については、4-5節で考察する。

#### 4-3-2-2 予備加熱の効果

図4-9に予備加熱を行った  $Y_2O_3-BaCuO_2-CuO-0.6wt\%Pt$  系試料の破断面のSEM写真を示す。組成A系と異なり、予備加熱を施すと、0.6wt%Pt添加した試料においても、Y211相は大きな柱状晶に成長している。950℃で加熱すると  $Y_2O_3+BaCuO_2+CuO \rightarrow Y123+Y211$  の反応が生じ、成分的には組成A系と同じとなる。図4-6と比べて、同じPt添加量においてもこの様な大きな違いが見られたことについては、Ptのみでなく、Y211相もまた核生成頻度を上げる働きがあることを示唆している。Griffithら<sup>[17]</sup>は、Y211相の核生成助剤としての働きを調べており、Y123相の包晶分解により生成するY211相の形状および粒径は、同時に存在するY211相の形状および粒径に影響を受けることを示した。例えば、Y211球状粒子が存在すると、Y123相の包晶分解によって生成するY211相も球状粒子となり、Y211柱状粒子の存在下でY123相を分解させるとY211柱状粒子が生成すると報告している。

この系の場合、950℃で生成する液相の量は1100℃で加熱した場合と比べて極めて少なく、Y211相はPtが液相に十分に溶け込んでいない状態で生成すると考えられる。また、温度が低いために、液相を介した溶質の拡散速度は1100℃の場合よりもかなり遅いと考えられる。そのため、950℃で生成するY211相は比較的大きな柱状晶となり、この柱状晶の存在のために、1100℃においてY123相から分解生成するY211相も柱状晶となったと推測される。

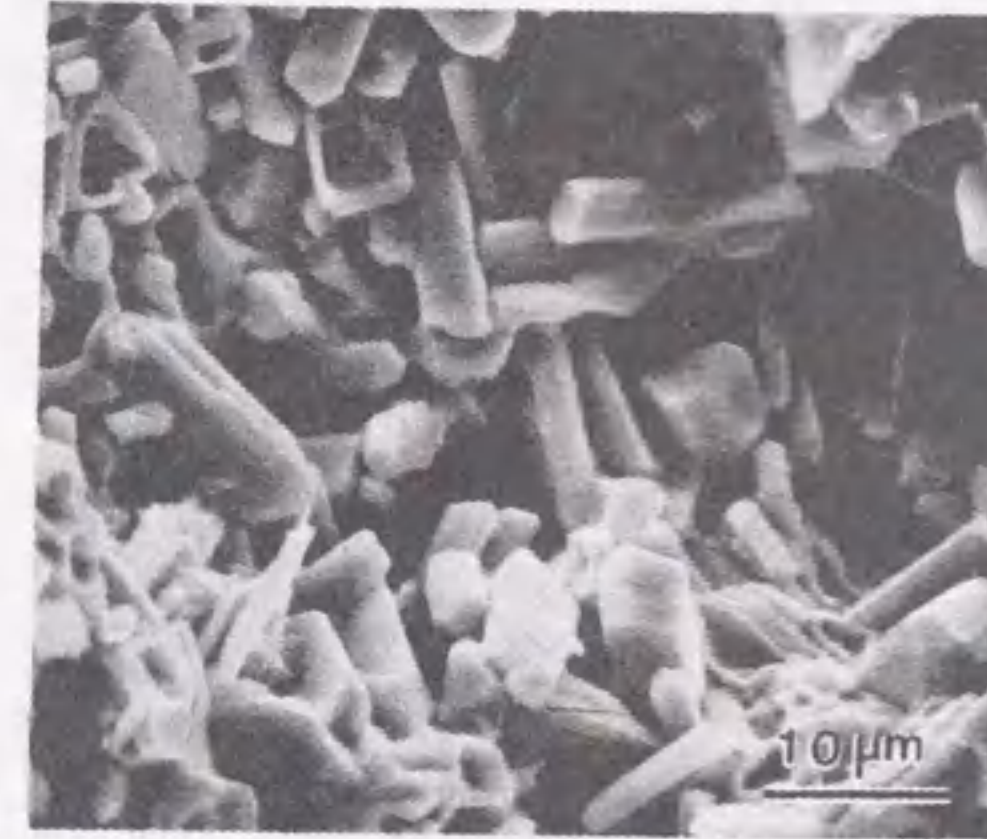


図4-9 予備加熱を行った  $Y_2O_3-BaCuO_2-CuO-0.6wt\%Pt$  系試料の破断面のSEM写真<sup>[14]</sup>

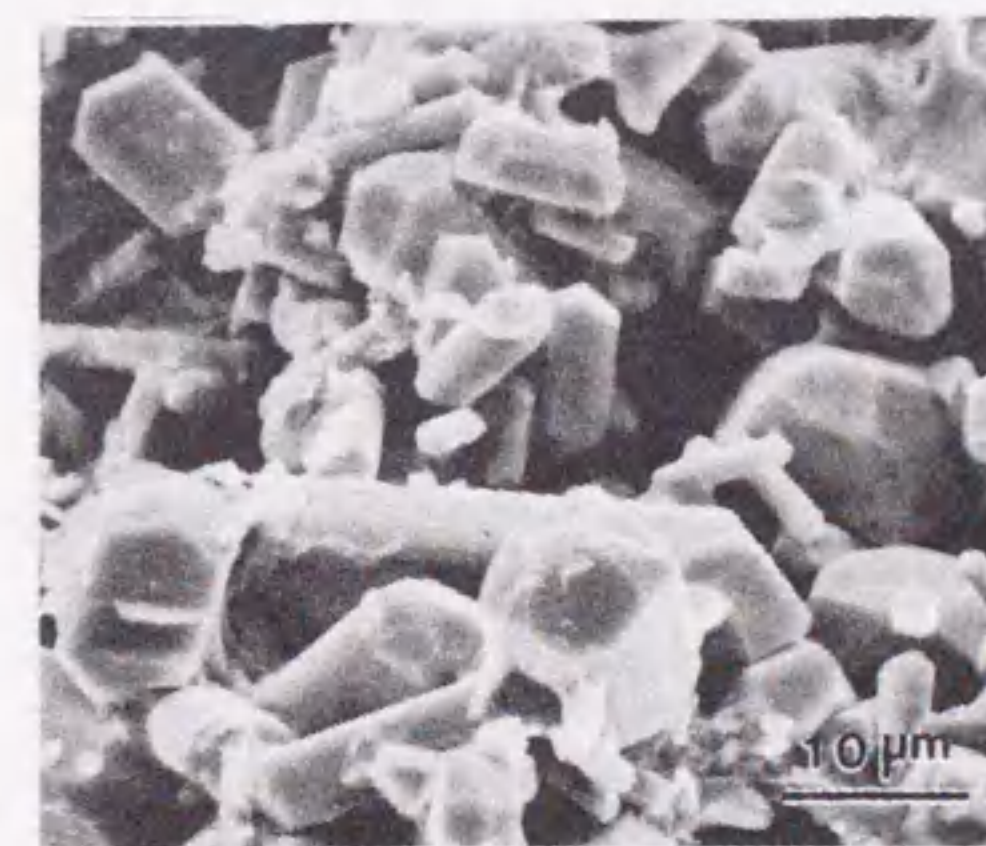


図4-10  $Y_2O_3-BaCuO_2-CuO-0.6wt\%Pt$ 系試料を1100℃に急速加熱し30hr保持した試料の破断面のSEM写真<sup>[14]</sup>



#### 4-3-2-3 部分熔融温度における保持時間の効果

急速加熱により作製した 0.6wt% Pt添加試料では、1100℃に急速加熱し2hr保持した際の Y211相は針状粒子であったが、その後同温度で30hr保持することにより、アスペクト比の小さい柱状あるいは等方晶へと成長した。これを図4-10に示す<sup>[14]</sup>。Y211相の粒成長が液相を介したオストワルド機構により進むと仮定すると、界面エネルギーが最小になる方向で粒成長が進むと考えられ、部分熔融温度で長時間熱処理を加えることにより、球状晶、柱状晶ともに等方的形状に成長したものである。

#### 4-3-3 熔融急冷粉 (MQ 粉)

##### 4-3-3-1 Pt添加量の影響

図4-11にMQ粉を1100℃に急速加熱し2hr熱処理後、室温に急冷した試料の破断面のSEM写真を示す。ここで、(a), (b), (c)はそれぞれ1400℃において30min, 90min, 150min 熔融させた試料である。

図4-11 (a)に示す様に、MQ粉の急速昇温により得られたY211相は、組成B系で0.6wt%のPtを加えた試料よりもアスペクト比の大きい針状晶が得られた。MQ粉は、QMG法やMPMG法で用いられている原料粉末であり、その成分は $Y_2O_3$ と凝固した液相成分( $BaCu_2O_2$ +アモルファス相)である。 $BaCu_2O_2$ は不安定で、空气中で容易に $BaCuO_2$ に変化する。

ここで、PtるつばからMQ粉に混入したPtの量をICPにより調べた。これを図4-12に示す。今回用いた条件 (50mm φ PtるつばにY1.8組成の仮焼粉を100g投入した) では、1400℃で30minの熔融により約0.39wt%のPtが混入しており、熔融時間を長くすることにより、より多くのPtが溶け込むことが確認できた。

ここで、Pt含有量が同程度であるにも関わらず、組成B系よりMQ粉から生成したY211相が細長い針状晶となった理由について考察する。MQ粉は1400℃で熔融した際にPtが溶解

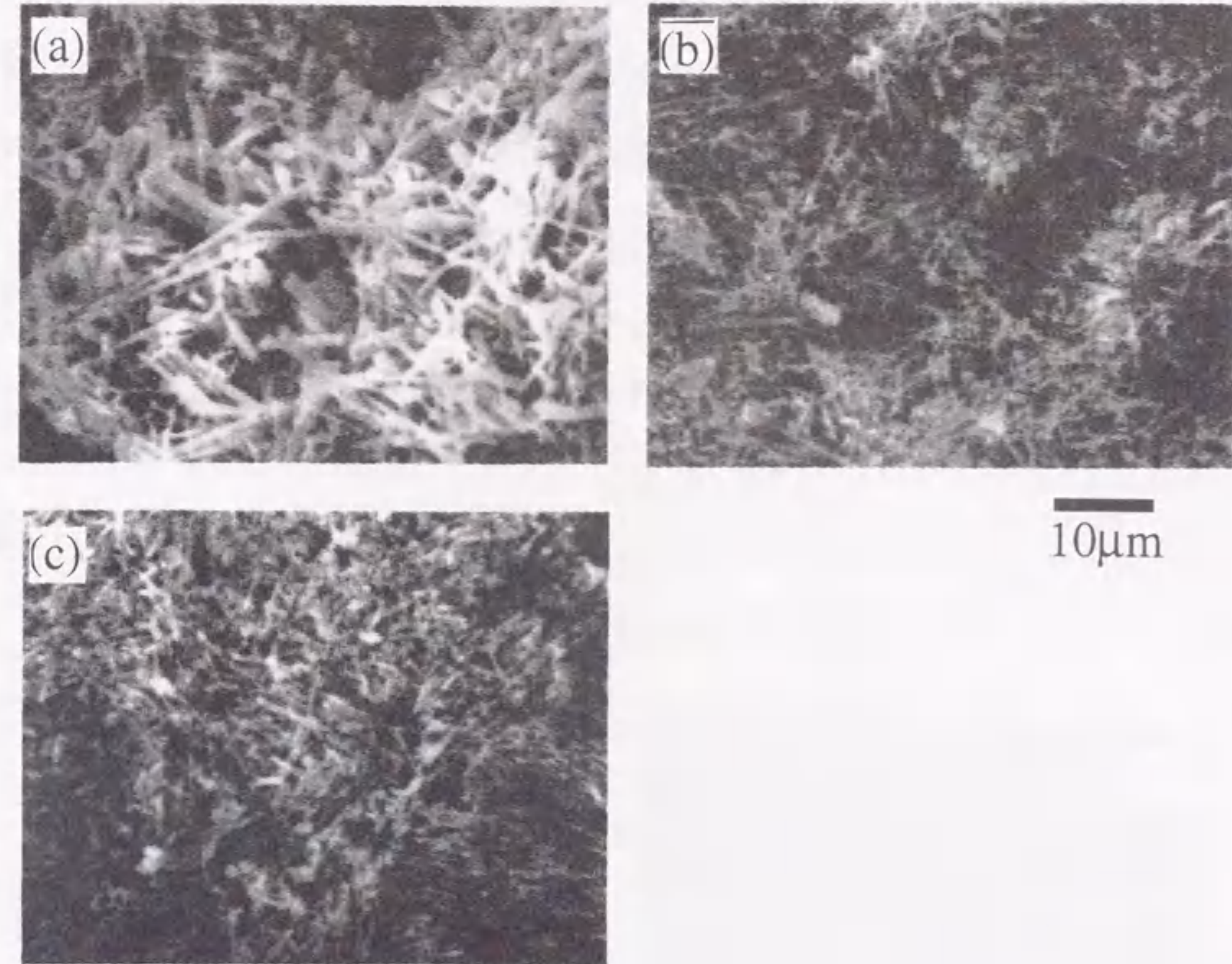


図4-11 MQ粉を1100℃に急速加熱し2hr熱処理後室温に急冷した試料の破断面のSEM写真<sup>[14]</sup> 1400℃で(a) 30min, (b) 90min, (c) 150min 熔融

熔融時間(min)	30	60	90	120	150
Pt濃度(wt%)	0.39	0.76	0.95	1.06	1.13

図4-12 1400℃における熔融時間とMQ粉中のPtの溶解量の関係

するとともにYも液相成分に多量に溶け込んでいる。組成B系では1100℃においてPtおよびYが液相に溶け込んでから反応が進行するのに対し、MQ粉ではPtおよびYがすでに液相中に均一に分散している。これらのことが針状Y211相の生成に関与していると考えられる。

また、図4-11 (b), (c) に、1400℃での溶融時間を90min、150minと長くした時に得られるY211相の写真を示す。溶融時間を長くすることにより、図4-12に示す様に、より多くのPtが液相内に溶け込み、その結果、得られるY211相のアスペクト比が大きくなったものと考えられる。

しかしながら、これら原料を用いて溶融成長させた試料におけるY211相は、一部粗大な島状の塊となる。これを、図4-13に示す。

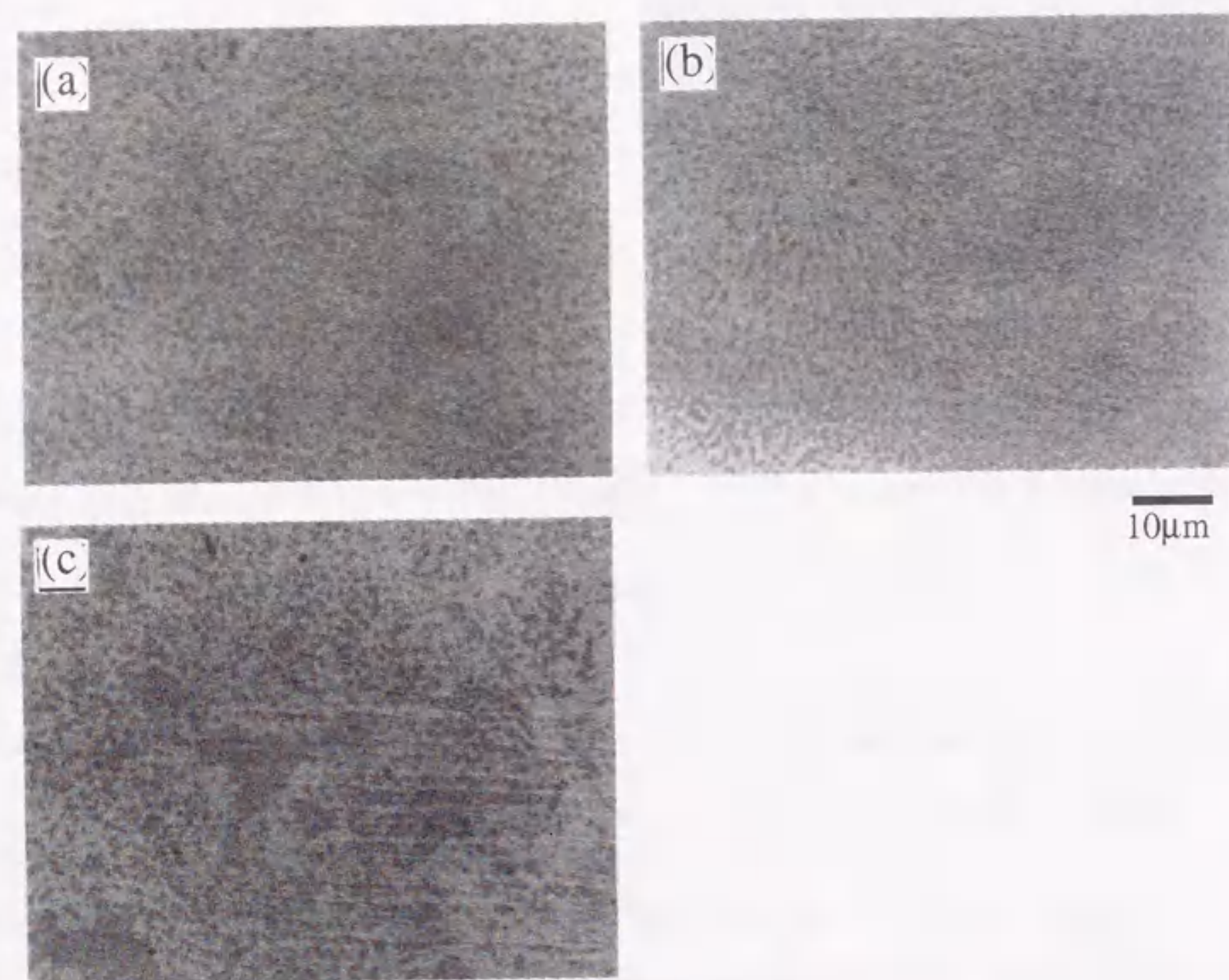


図4-13 MQ粉を用いて結晶成長させた試料の破断面の光学顕微鏡写真  
1400℃で(a) 30min, (b) 90min, (c) 150min 溶融

図4-11(c)より、150min溶融させた試料の部分溶融状態におけるY211相の短軸の直径は0.3 μm以下であり個々の粒子径は小さい。しかし、その成長方向がそろった繊維状のY211相が束を形成している部分が観察された。この束を形成している部分が、結晶成長の際にそのままY123母相に取り込まれ、島状の塊となって最終組織に残ったと考えられる。また、PtがBa-Cu-Oと化合物を形成することで組成ズレを起こすことも塊状のY211相群の生成の一因として挙げられる。これを支持する事実として、EPMAによる観察から塊状のY211相群にはCuOなどの偏析が確認されている。また、組成B系に2%および5%と多量のPtを添加した際にも同様の塊の生成が観察された。

ここで、MQ粉中のPtの溶解量と溶融成長試料の $J_c$ の関係を図4-14に示す。測定は、77K、H//c軸の条件で行い、1Tでの $J_c$ 値をプロットした。1%以下の溶解量においては図4-5で示し

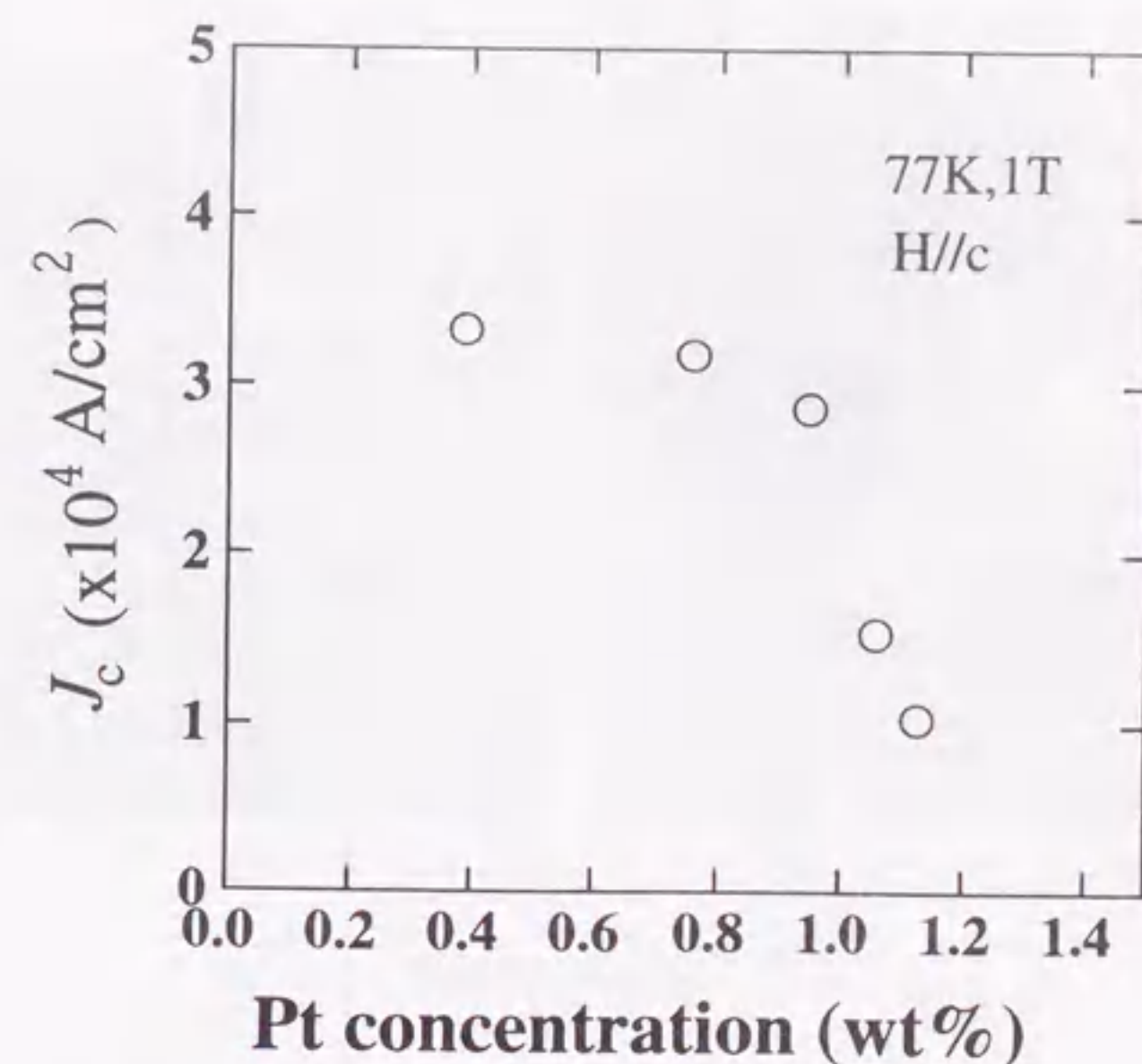


図4-14 MQ粉中のPtの溶解量と溶融成長試料の $J_c$ の関係

た $J_c$ 値よりも若干高い値を示した。これは、原料粉の違いによりY211相の形状および大きさが異なるためと思われる。また、MQ粉中のPtの溶解量が1%以上になると $J_c$ は急激に低下する。図4-11および4-13で示した様に、個々のY211相径は細くなるものの、結晶成長後は大きな塊となって分散したために、 $J_c$ は低下したと考えられる。これらのことより、1%以上のPt添加は $J_c$ に悪影響を及ぼすことが分かった。

#### 4-3-3-2 予備加熱の効果

図4-15に予備加熱を行ったMQ粉 (Pt=0.39wt%) の破断面のSEM写真を示す<sup>[14]</sup>。(a)は950℃で熱処理後再び昇温し1100℃から急冷した試料で、図4-11(a)と同様に針状のY211相が観察され、その形状および粒径は1100℃に急速加熱した試料と比べても明確な違いが見られなかった。これは、950℃においてY211相が生成した時すでにこの針状晶が生成している

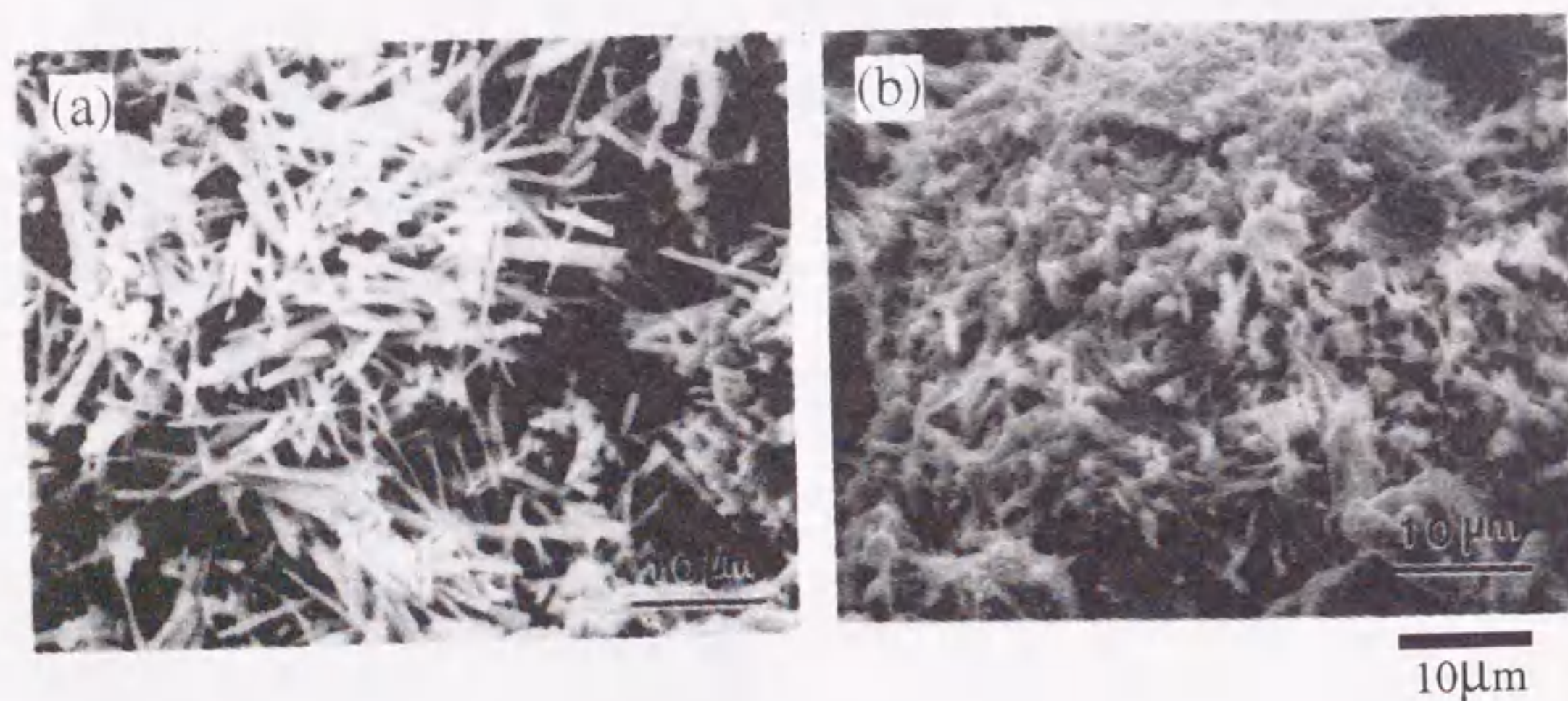


図4-15 予備加熱を行ったMQ粉 (Pt=0.39wt%) の破断面のSEM写真<sup>[14]</sup>

a) 1100℃から急冷、b) 950℃から急冷

ことを示唆している。実際に950℃で熱処理した試料を急冷してその破断面を観察すると、(b)に示すようにすでに針状のY211相が生成していることが明らかとなった。

組成B系で述べた様に、Y123相の包晶分解の際にY211相が核生成助剤として働くとする、針状のY211相の存在下ではY123相から生成するY211相もまた針状のY211相となることを示している。

#### 4-3-3-3 部分熔融温度における保持時間の効果

図4-16に、MQ粉(Pt=0.39wt%)を1100℃で72hr保持した試料の破断面のSEM写真を示す。MQ粉を使用した試料では、長時間熱処理による針状Y211相の形状変化および顕著な粒成長は確認出来なかった。このことから、針状粒子の粒成長速度は、同じPt添加量であっても球状の粒子と比べて遅いと思われる。この理由については、4-4節で考察する。

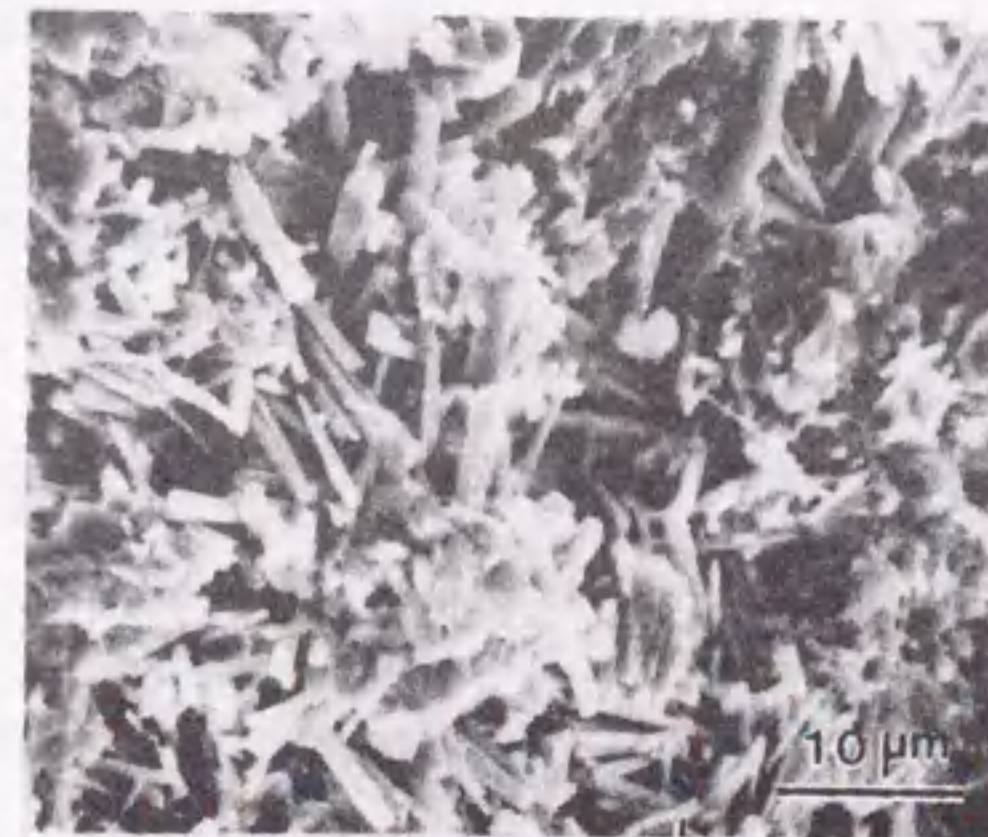


図4-16 MQ粉(Pt=0.39wt%)を1100℃で72hr保持した試料の破断面のSEM写真

#### 4-3-4 形状制御のまとめ

ここで、初期組成 ((A)  $Y_{211}-BaCuO_2-CuO-Pt$  系, (B)  $Y_2O_3-BaCuO_2-CuO-Pt$  系, (C) MQ粉)、Pt添加、加熱条件 (急速加熱、予備加熱)、 $1100^\circ C$ における保持時間という4つの制御因子によるY211相の粒径および形状の制御についてまとめてみる。図4-17に、各制御因子がY211相の形態へ及ぼす影響についてまとめたフローチャートを示す<sup>[13]</sup>。

ここでは、最終的に得られるY211相粒径および形状を、大きく4種類に分類した。[I]は粒径の小さい球状晶、[II]はファセット面を有する等方的な形状を有する等方晶、[III]はアスペクト比 (長軸/短軸) が5よりも大きい針状晶、[IV]はアスペクト比が5以下の柱状晶である。

球状晶を得るためには、 $Y_{211}-BaCuO_2-CuO$ 系を初期組成として用い、Ptを添加し部分溶融域まで急速加熱し部分溶融温度における保持時間を短くすることが必要である。 $950^\circ C$ で予備加熱した時には、球状晶と柱状晶の混合となり、Ptを添加しないか、あるいは保持時間が長かった時には等方晶となりやすい。

針状晶を得るためには $Y_2O_3-BaCuO_2-CuO$ 系を初期原料として用い、Ptを添加し部分溶融域まで急速加熱させ、かつ部分溶融温度における保持時間を短くすることが必要である。ここで、予備加熱を用いた時は、柱状晶が生成しやすく、Ptを添加しないか、あるいは部分溶融温度で長時間熱処理を加えるとY211相は大きな柱状晶と等方晶に成長する。

MQ粉 ( $Y_2O_3-BaCuO_2$ -アモルファス-Pt) を用いると、直径の細い針状晶が容易に得られる。また、針状Y211相のアスペクト比は、Ptの添加量を増やすとともに大きくなる。さらに針状晶は粒成長を生じにくく加熱条件の影響を受けにくい。

図4-18に微細化した針状および球状Y211相を有するY123系溶融成長試料のSEM写真を示す<sup>[14]</sup>。ここで、(a), (b)は破断面のSEM写真、(c), (d)は研磨面の光学顕微鏡写真を示す。(a), (c)は $Y_{211}-BaCuO_2-CuO-0.6wt\%Pt$ 系試料を $1030^\circ C$ に急速昇温後30min保持し $1010^\circ C$ から徐冷して成長させた球状Y211相を有する組織であり、部分溶融温度を低下させることによ

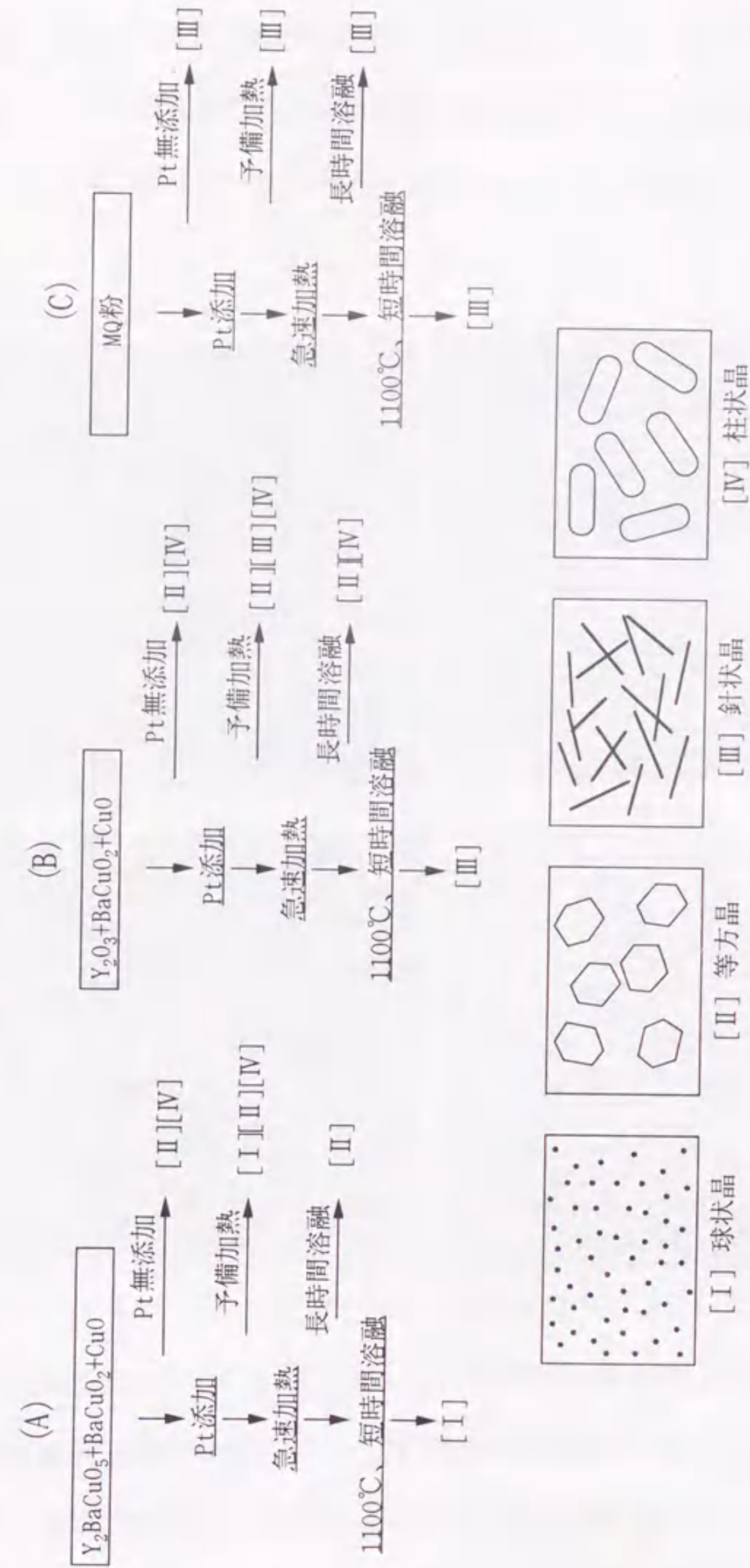


図4-17 溶融法におけるY211粒子のサイズおよび形状の制御手法<sup>[13]</sup>

(A)  $Y_2BaCuO_5+BaCuO_2+CuO-Pt$ 系、(B)  $Y_2O_3+BaCuO_2+CuO-Pt$ 系、(C) MQ粉

り球状Y211相の微細化を計った。また、(b), (d)はMQ粉 (Pt=0.39wt%) により作製した針状Y211相を有する組織を示す。以上の様に、Y211相の微細化および形状の制御が可能であることが示された。また、部分熔融状態における粒径、形状を操作することが、最終組織における粒径、形状を制御するためには重要であることも明らかとなった。

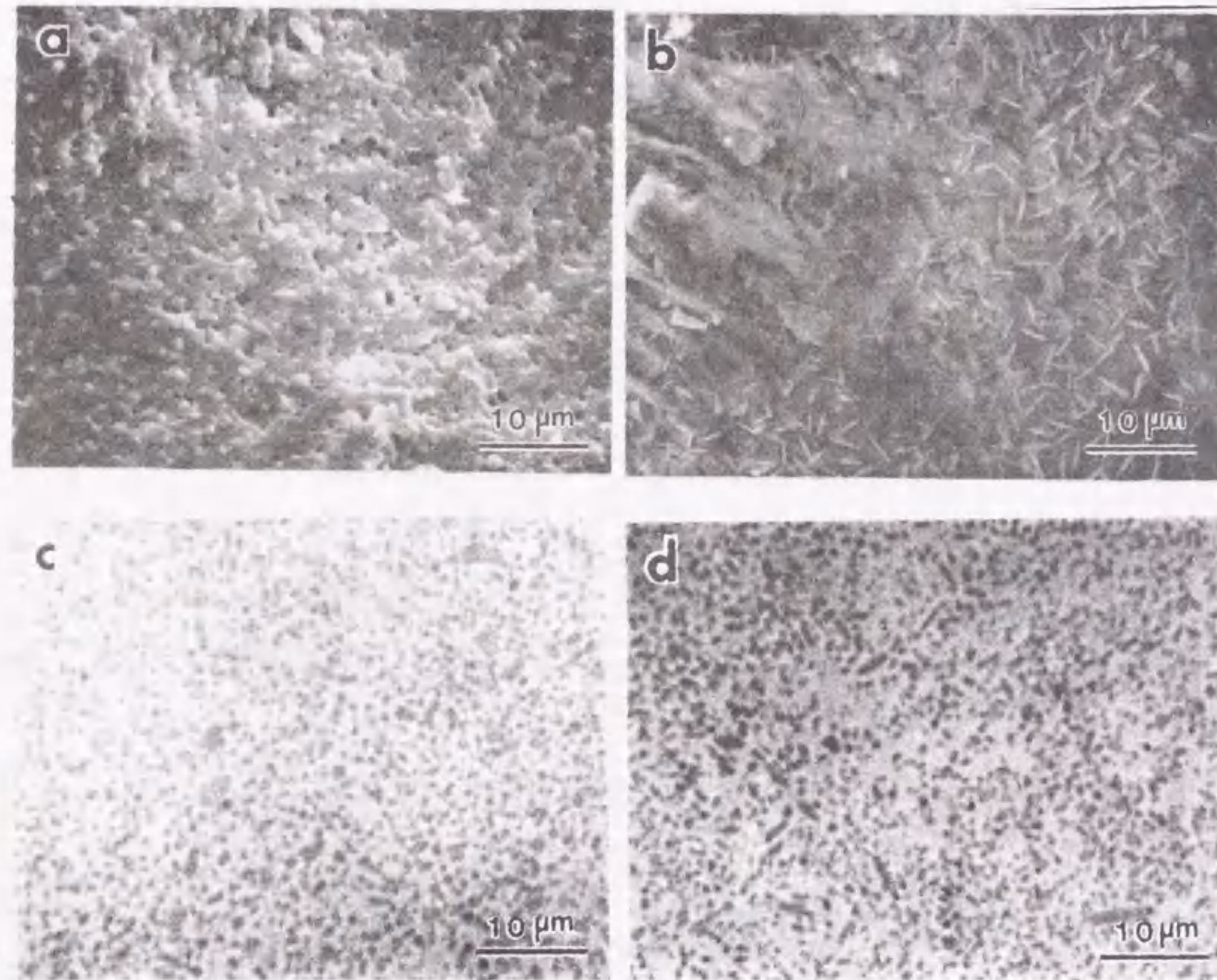


図4-18 微細化した球状および針状Y211相を有するY123系熔融成長試料の組織<sup>[14]</sup> (a), (b)は破断面のSEM写真、(c), (d)は研磨面の光学顕微鏡写真を示す。(a), (c)はY211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-0.6wt%Pt系を急速加熱して作製した球状Y211相、(b), (d)はMQ粉により作製した針状Y211相を有する。

#### 4-4 Pt添加効果

Pt添加が、Y211相の微細化に有効であることは多数報告されている<sup>[5-12]</sup>。しかしながら、その効果に関しては、核生成を促進する効果と粒成長を抑制する効果が議論されており必ずしも明らかとはなっていない。

##### 4-4-1 核生成に及ぼす影響

一般に、セラミックス材料においては、格子定数の近い結晶やPtなどの貴金属類は粒子の生成に関して不均一核生成サイトになりやすいことが知られている。

Ogawaら<sup>[5]</sup>とMoritaら<sup>[6]</sup>は、PtはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Liq. → Y211の反応におけるY211相の不均一核生成サイトとして働くことを報告している。Ogawaらは、Pt化合物Ba<sub>4</sub>CuPt<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の格子定数がY211相と非常に近いことから、この相が核生成助剤として有効に働くことを推測した。さらにY211相の固相焼結に対しPt添加の影響を調べることで、Y211相の成長抑制に効果はないと結論している。しかし、液相の存在しない条件下ではPtの溶解が生じないため、この実験結果のみからPt添加効果について結論を出すことはできない。

本実験では、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系 および MQ 粉を用いて急速加熱により試料を作製することで、Y123相からのY211相の生成反応を極力排除した条件での評価を行った。ここで、Y211相はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Liq. → Y211+Liq. の反応で生成し、Pt添加量を増すとも多数の結晶が得られアスペクト比が大きくなることから、PtはY211相の核生成助剤として働くと考えられる。Ptそのものが核生成サイトとして働くのか、あるいはPt化合物として働くのかは明らかではないが、Pt添加がY211相の核生成を促進する効果のあることが明らかとなった。

##### 4-4-2 粒成長抑制に及ぼす効果

Izumiら<sup>[7]</sup>は、Pt添加が核生成促進ではなく粒成長抑制に効果があるとしている。彼らの実験は、Y211相をY123相の分解により生成させるため、核生成と粒成長の2つを切り離し

て評価することはできない。本研究では、Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系と急速昇温を組み合わせることにより、Y211相の生成反応を切り離し、Pt添加がY211相の粒成長抑制に有効であることを示した。

ここでは、Y211相の成長に及ぼすPt添加量の影響について定量的に調べた。Y211相の1100°Cにおける粒成長を調べるために、Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-xwt%Pt系試料 (x=0.03, 0.12, 0.3, 0.6) を1100°Cに急速加熱し、2、4、8、15、19、24hr保持した後試料を室温に急冷しY211相の粒径を計測した。また、参考としてMQ粉 (Pt=0.39wt%) についても同様の実験を行った。これを図4-19に示す<sup>[15]</sup>。

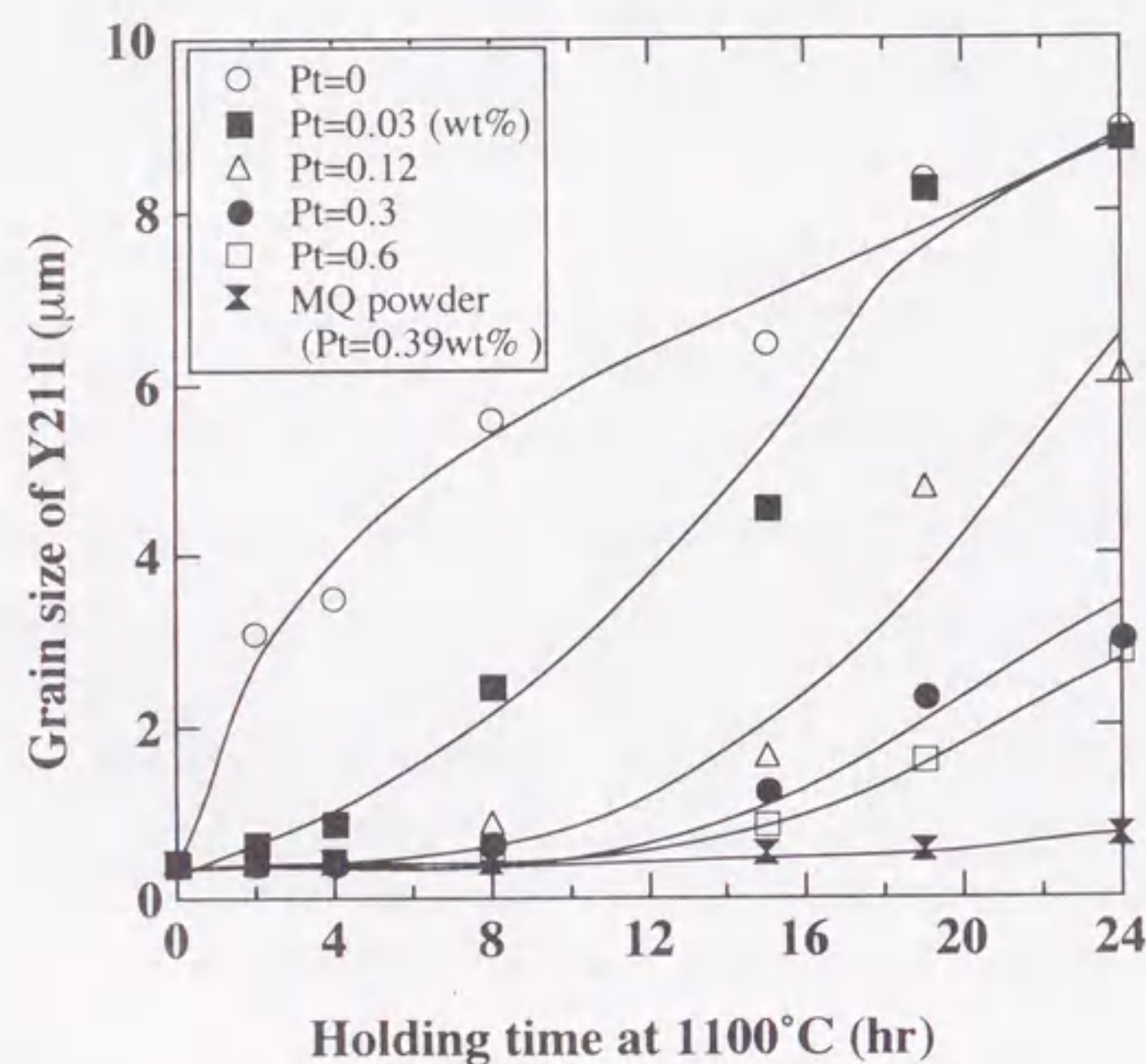


図4-19 Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系におけるPtの添加量と1100°Cでの保持時間とY211相の粒成長の関係<sup>[15]</sup>

ここで、Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系においてはY211相を球形と近似し、写真から約100個の粒子の直径を計測して、その平均値をプロットした。図より、Pt無添加試料では、1100°Cでの熱処理開始直後から粒が成長しているのに対して、Pt添加試料では、その初期において粒成長が抑制されていることが分かる。また、Pt添加量が0.12, 0.3, 0.6wt%と増すにつれて成長開始時間が遅くなり、0.12wt%Pt添加した試料では8hr経過後、0.6wt%Pt添加した試料では、15hr経過後に成長が始まっている。また、72hr後には、Pt添加量に関わらず平均粒径が10μm以上に粒成長していた。

一方、MQ粉 (Pt=0.39wt%) では、Pt=0.39wt%という少ないPt添加量に関わらず、24hr以内ではほとんど粒成長が確認されなかった。ここで、粒径は針状晶の短軸の径を示している。MQ粉より生成されるY211相はアスペクト比の大きい針状晶であるが、この特殊形状が粒成長しにくい原因と考えられる。

#### 4-4-3 粒成長に関する考察

一般に、多様な粒子径の粒子が液相に分散している場合、小さな粒子は溶解し、大きな粒子が成長する。ここで、粒成長の駆動力は界面エネルギーの減少である。曲率半径aでの溶解度C<sub>a</sub>と無限平面を仮定した時の溶解度C<sub>p,i</sub>の関係は、

$$RT \ln (C_a / C_{p,i}) = 2M\gamma / a\rho$$

と記述できる [Kelvinの式]<sup>[18]</sup>。ここで、γは界面エネルギー、Mは分子量、ρはY211相の密度、Rは気体定数、Tは温度である。式より、曲率半径が小さい粒子は液相に溶解しやすいことが示される。

反応速度は十分に大きく、液相中の溶質拡散が律速過程であると仮定すると、オストワルド機構によりY211相の粒成長が生じると考えられる。一般にオストワルド成長する粒子

の粒径は以下のように書き表される<sup>18)</sup>。

$$a_t^3 - a_i^3 = 6DC_{p_i}M\gamma/(\rho^2RT) \times t$$

ここで、 $D$ は拡散係数、 $a_i$ は初期粒径であり、 $a_t$ は $t$ 秒後の粒径である。

また、図4-19を両対数目盛りにして図4-20に示す。無添加試料は、オストワルド成長に則った1/3乗則で成長するのに対して、Pt添加試料では、粒成長はある一定の時間抑制され、それ以降急激に成長する。Pt添加により拡散係数 $D$ あるいは界面エネルギー $\gamma$ が減少したことが粒成長速度が遅くなる原因と考えられる。

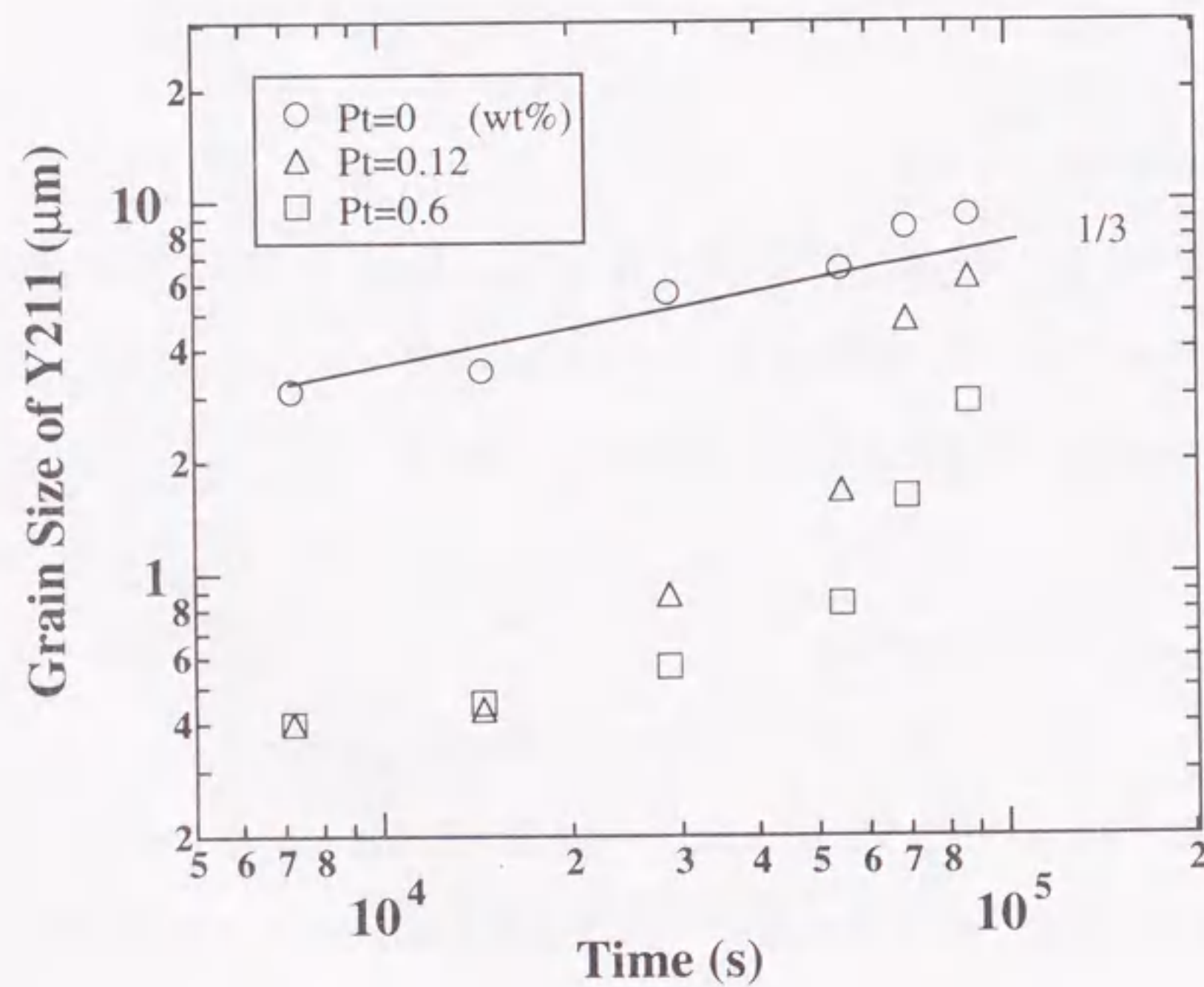


図4-20 Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系におけるPtの添加量と1100℃での保持時間とY211相の粒成長の関係 (図4-19の対数表示)

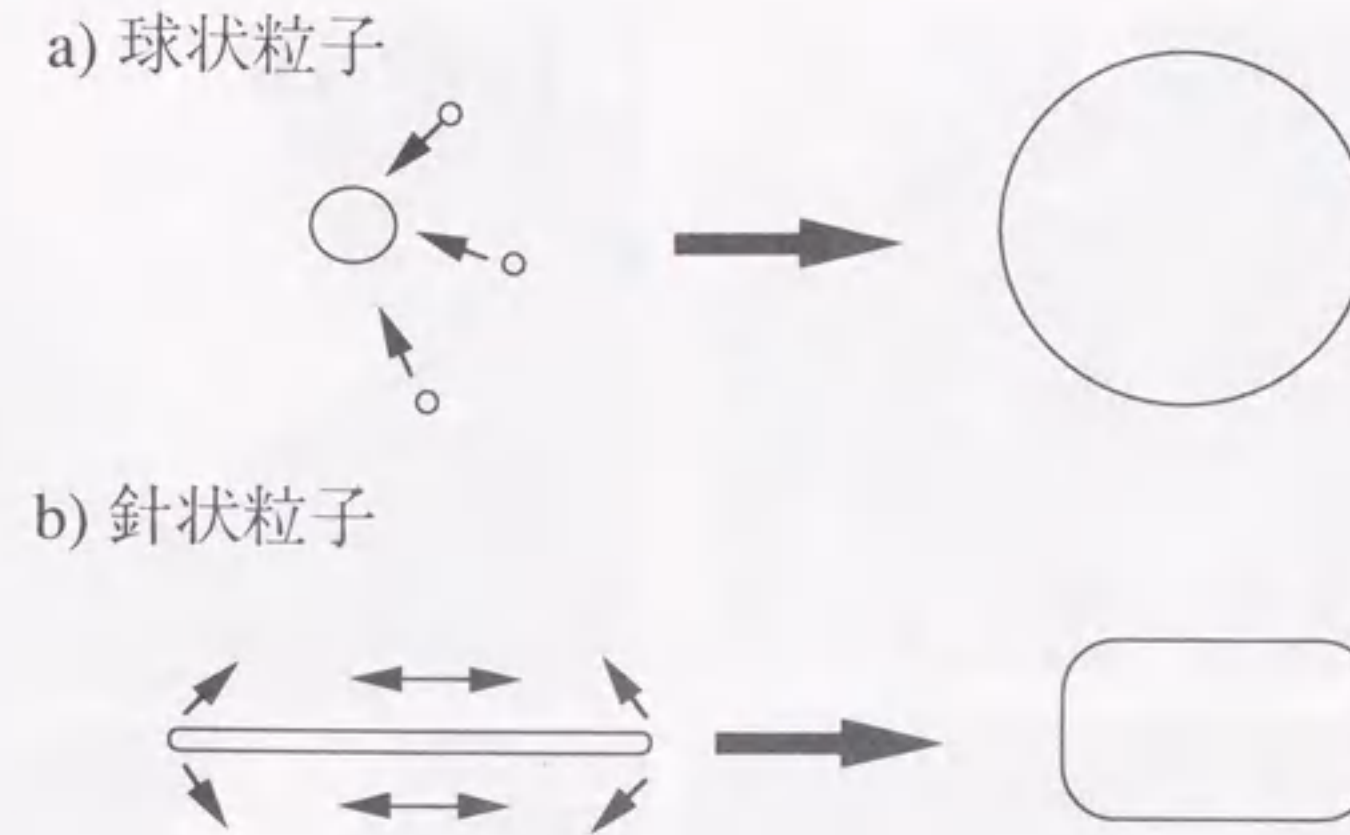


図4-21 Y211粒子の粒成長の模式図 a) 球状粒子、b) 針状粒子

ここで、球状粒子と針状粒子の成長過程を模式的に図4-21に表す。Y211相は液相を介してYが供給され、オストワルド成長する。この成長の場合、Kelvinの式から明らかな様に、Y211相の曲率半径が小さいほどYが液相に溶解し、より大きな曲率半径を有する粒子にYを供給し成長する。よって、球状晶では小さな粒子が溶解し大きな粒子の粒成長に消費される。針状晶においては、先端の曲率半径は小さく溶解度がかなり大きい、側面では反対に曲率は非常に大きく溶解度が小さい。よって、針状晶が短軸方向に成長するためには、先端で溶解した溶質 (主にY) が側面に拡散し成長する必要がある。この時、長軸方向に溶質が拡散し短軸方向に均一に成長する過程が律速となるため、長い針状晶は粒成長を起こしにくいと考えられる。

ここで、1100℃におけるY211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-0.6wt%Pt系におけるY211相とPt化合物の成長模様の写真を図4-22に示す。試料は1100℃に急速昇温し、それぞれ、(a) 2hr, (b) 15hr, (c) 24hr, (d) 30hr 保持後、室温に急冷した。図は、試料の研磨面の反射電子像を示し、白い部

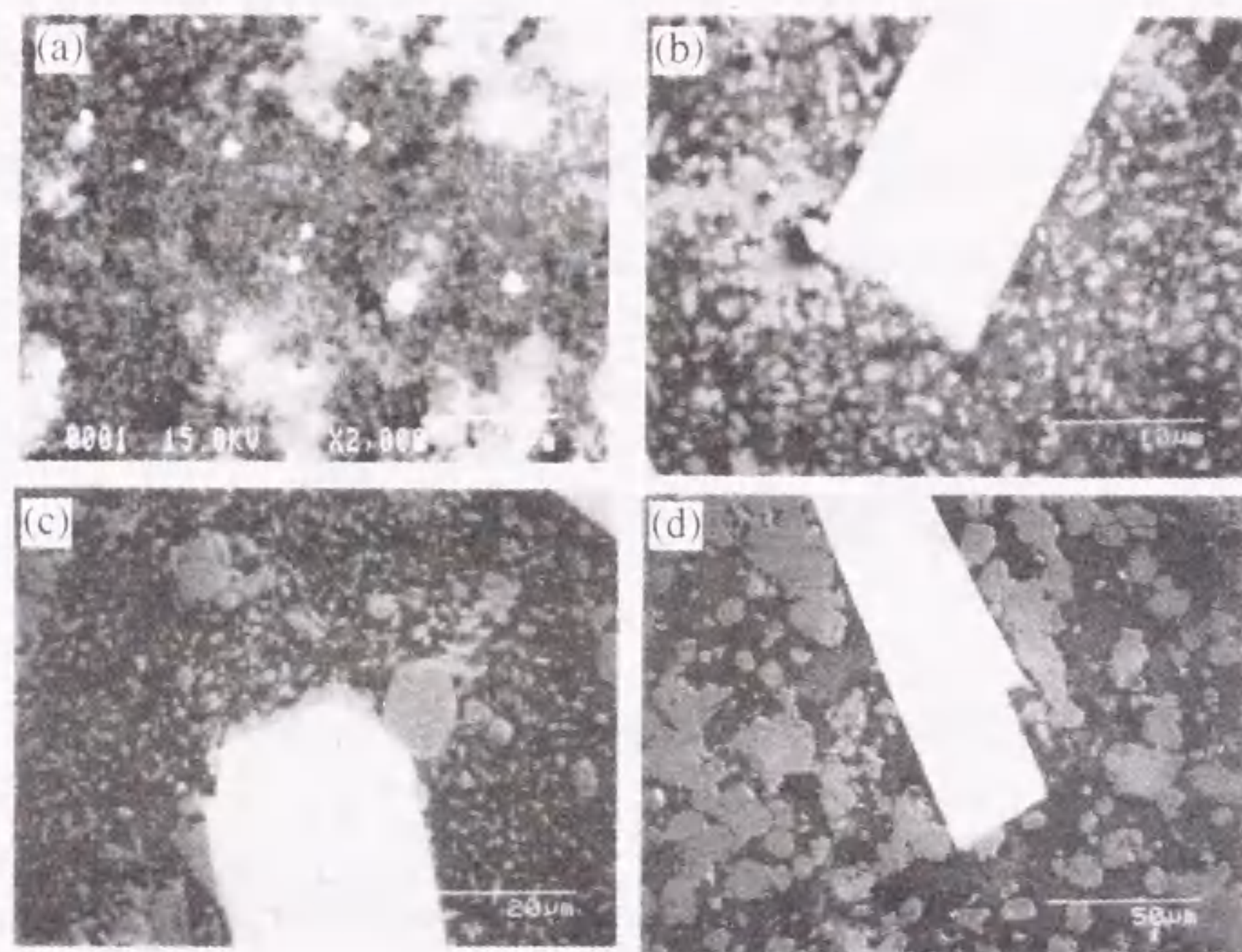


図4-22 Y211-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-0.6wt%Pt 系におけるY211相の成長とPt化合物の成長 試料は1100℃に急速昇温し、それぞれ(a) 2hr, (b) 15hr, (c) 24hr, (d) 30hr 保持した後急冷した。

分がPt化合物、灰色の粒子がY211相、マトリックスが液相をそれぞれ示す。Ptの初期粒径は約0.2 $\mu$ mであり、2hr後には約2 $\mu$ m以下の不定形粒子として存在しており、Y211相もサブミクロンオーダーの微細粒子である。15hr後には、Y211相はまだサブミクロンのオーダーであるのに対して、柱状のPt化合物が大きく成長している。24hr後には、Pt化合物は直径約20 $\mu$ mにまで成長し、Y211相にも一部、異常粒成長が確認できる。さらに30hr後には、Pt化合物の粒径はさほど変わらないが、Y211相が一様に成長しているのが分かる。これは、

溶液中に溶解していたPtが化合物として析出すると、Y211相の成長が開始することを示しており、PtのY211相粒成長抑制効果は、液相中に溶解していたPtによるものであることを示唆している。

Pt化合物については、RE<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>PtO<sub>10</sub>、RE<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuPtO<sub>8</sub>、[Ba]<sub>x</sub>{(Pt,Cu)O<sub>3</sub>}、Ba<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub>、Ba<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Pt<sub>1+x</sub>O<sub>9.2</sub>、BaPtO<sub>3</sub>などの化合物の存在が報告されている<sup>(19-21)</sup>。今回の試料において観察されたPt化合物は、EPMAによる半定量分析により、Y:Ba:Cu:Pt=2:2:1:2という従来の報告とは異なる組成となった。

#### 4-5 針状Y211相

針状Y211相は部分熔融域において粒成長しにくいという利点を有しているうえ、液相の保持、試料の変形抑制などに有効で、特に大型試料の作製には有効であると考えられる。本節では、針状Y211相に焦点を絞り、その生成機構について考察する。

##### 4-5-1 針状Y211相の生成する条件

MQ粉では、950℃においてすでに針状Y211相が生成していることを述べた。そこで、針状Y211相の生成過程を調べるために、DTAによる熱分析を行った。図4-23にY123系試料の熱分解挙動を示す。組成はすべてY:Ba:Cu=1.8:2.4:3.4であり、(a)、(b)、(c)はそれぞれ、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BaCuO<sub>2</sub>+CuO+0.6wt%Pt, MQ粉 (Pt=0.39wt%)、MQ粉 (Pt=1.13wt%)を示す。また、測定は昇温過程において行い、昇温速度は10℃/min、試料重量は20mgとした。

(a)の混合粉では、800℃~900℃にブロードな吸熱反応を示し、約1000℃で大きな吸熱ピークを示した。これに対して、MQ粉は、780℃、870℃、910℃、1000℃に吸熱ピークを持ち、さらに1.13wt%Ptを含有しているMQ粉では、880℃に大きな発熱反応を示した。ここで、吸熱反応は試料の分解、溶融などの反応に対応し、発熱反応は生成反応が生じたことを意味している。ここで、1000℃付近での吸熱反応はY123相の包晶分解によるピークであるこ



とが分かっている。そこで、各温度における生成相を調べるために、各温度から室温に急冷した試料の生成相をXRDにより調べた。代表として図4-24にMQ粉 (Pt=1.13wt%) のXRD結果を示す。

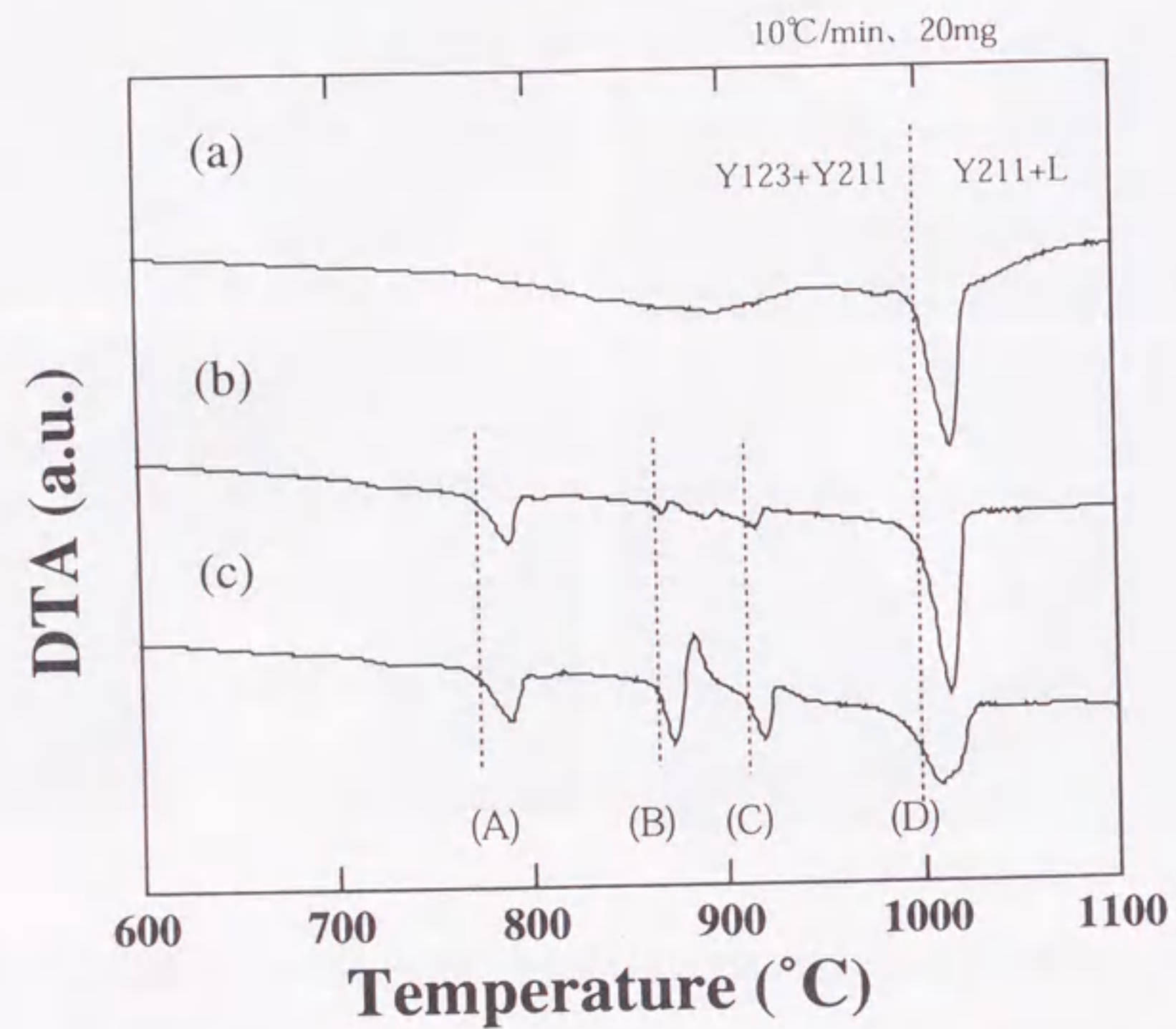


図4-23 Y123系試料の熱分解挙動 (a) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BaCuO<sub>2</sub>+CuO+0.6wt%Pt, (b) MQ粉 (Pt=0.39wt%), (c) MQ粉 (Pt=1.13wt%)  
組成はすべてY:Ba:Cu:=1.8:2.4:3.4

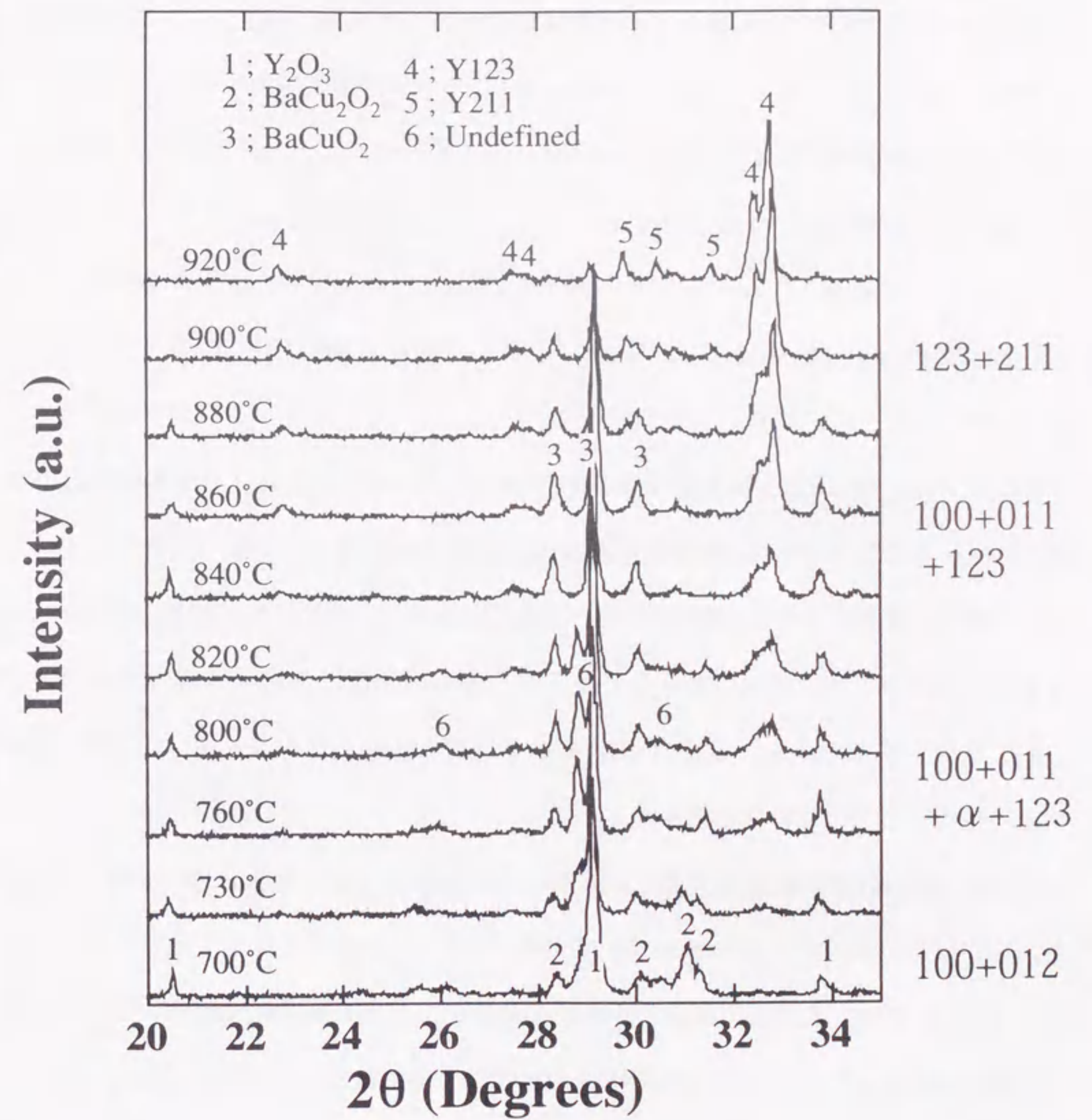


図4-24 MQ粉 (Pt=1.13wt%) を各温度で熱処理後室温に急冷した試料のXRD結果

図4-23、4-24から得られた結果と文献<sup>121)</sup>よりMQ粉 (Pt=1.13wt%) の反応経路は次の様に記述できる。

- [A]  $100+012 \rightarrow 100+011 + \alpha + \text{Liq.}$        $\sim 780^\circ\text{C}$   
(123が徐々に生成、 $\alpha$ は未同定相)
- [B]  $(123)+100+011 + \alpha \rightarrow (123)+100+011 + \text{Liq.}$        $\sim 870^\circ\text{C}$  (e1')  
( $\alpha$ 相の溶解後に発熱ピークあり)
- [C]  $(123)+100+011 \rightarrow 123+211 + \text{Liq.}$        $\sim 900^\circ\text{C}$  (e2')  
(211生成)
- [D]  $123+211 \rightarrow 211 + \text{Liq.}$        $\sim 1000^\circ\text{C}$  (m1)

ここで、123:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , 211:  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , 100:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 012:  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ , 011:  $\text{BaCuO}_2$ , 001:  $\text{CuO}$ , Liq.: 液相とした。 $\alpha$ は未同定相でPt化合物の可能性もある。

ここで、特徴的なことは、MQ粉では、Y211相はe2' (約900°C) の吸熱反応において生成するのに対して、図4-23(a)の混合粉では、緩やかな吸熱反応過程 (800°Cくらいから) において生成する点である。MQ粉では液相中で急激なY211相の生成反応を生ずることが針状晶の生成に寄与していると思われる。

本研究で得られた針状Y211相の生成に関する実験結果をまとめると以下の様に記述できる。

- (1) Y211粒子は、液相の存在下で針状に成長する。(図4-23、4-24参照)
- (2) Pt添加により、アスペクト比の大きな針状晶が得られる。(図4-8、4-11参照)  
PtあるいはPt化合物が針状Y211相の生成に関して有効な核生成助剤として働いたと考えられる。
- (3) 針状晶は急速加熱により生成しやすい。(図4-8、4-9参照)

急速加熱により多量の液相が生成される。Y211相は液相を介した溶質拡散により成長するため、生成時に多量の液相が存在することは、溶質の拡散が容易になり、また成長するための自由空間が得られるため有利といえる。

- (4) MQ粉では、微細な針状晶が生成しやすい。(図4-11参照)

MQ粉は $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Liq.}$ 状態からの熔融急冷粉であり、 $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ 相、アモルファス相などを含んでおり、反応性が高い。

- (5) MQ粉では $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaCuO}_2\text{-CuO-Pt}$ 系よりも少ないPt量でアスペクト比の大きな針状晶が得られる。(図4-8、4-11参照)

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaCuO}_2\text{-CuO-Pt}$ 系では、800°CくらいからY211相の生成が確認されているが、MQ粉を原料として使用した場合、900°Cの融解反応後、溶液中でY211が $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Liq.}$ から直接反応し、急激な生成反応により針状粒子として生成したと考えられる。両者の相違としては、MQ粉はPtおよびYが液相成分内にすでに溶け込んでいるのに対し、混合粉の場合は、液相が生成した後PtおよびYが液相に溶け込む。よって、混合粉の場合は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ がBa-Cu-O液相に溶解して平衡状態になるのが律速過程となることが考えられる。

#### 4-5-2 針状Y211相の特徴

次に、針状Y211相の特徴について述べる。図4-25は、針状に成長したY211粒子のTEM像と電子線回折結果である。この針状粒子は、MQ粉 (Pt=0.39wt%) を1100°Cで2hr加熱した後室温に急冷した試料から液相成分を10%Br-エタノール溶液に溶解させて取り出した。図より、針状に成長したY211粒子の径は約0.2 $\mu\text{m}$ で、その先端はファセットを形成しており、b軸方向に成長していることが分かる。Y211相結晶構造はMichelら<sup>121)</sup>によって報告され、図4-26に示す結晶構造をとることが明らかとなっている。

図4-25 針状に成長したY211粒子のTEM像と電子線回折結果

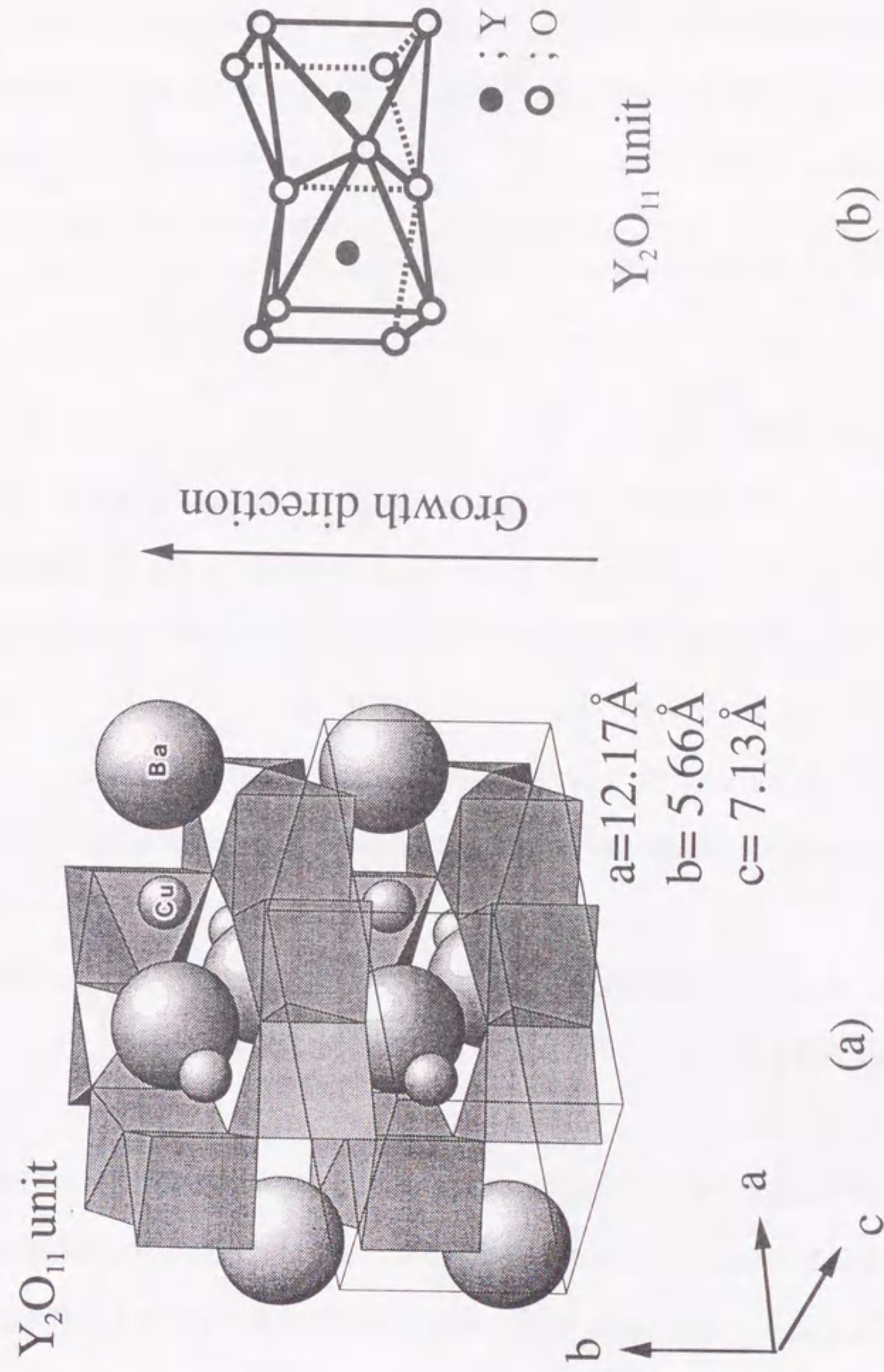
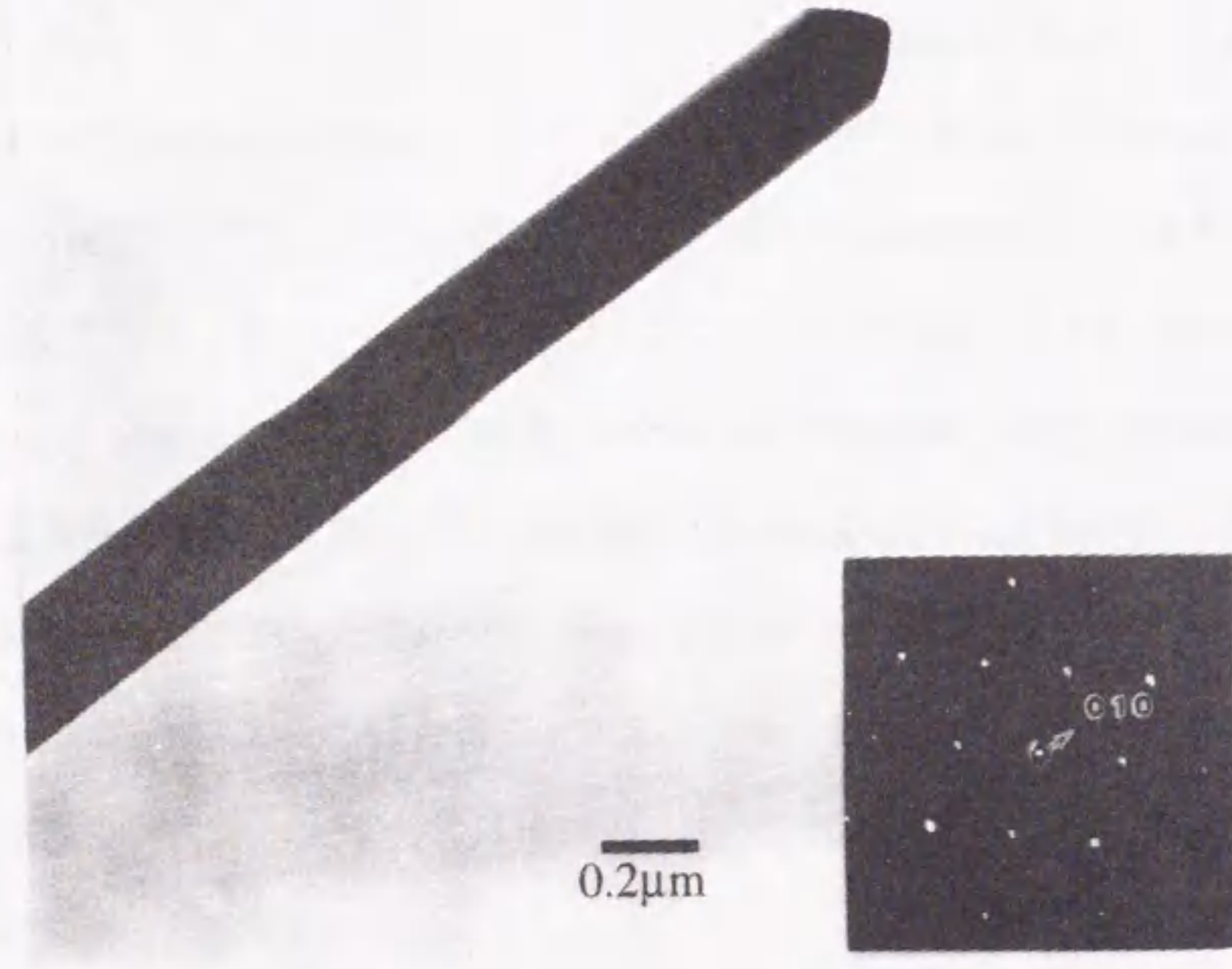


図4-26 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211) の結晶構造  
(a) Y211, (b) Y<sub>2</sub>O<sub>11</sub> unit

YをSm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Ybで置換した系においても同様の結晶構造をとることが分かっている<sup>[23]</sup>。空間群はP/mmm、結晶系は斜方晶系で、 $a=12.17\text{Å}$ ,  $b=5.66\text{Å}$ ,  $c=7.13\text{Å}$ である。2つの $\text{YO}_7$ がその稜を共有し、 $\text{Y}_2\text{O}_{11}$ ユニットを作り、 $\text{Y}_2\text{O}_{11}$ ユニットがフレームを形成し、その内部に11配位のBaと5配位のCuが位置している。 $\text{Y}_2\text{O}_{11}$ ユニットで形成されたフレームが一次元トンネル構造を形成しており、このトンネルの軸方向と針状結晶の成長方向が一致している。このことから、トンネル方向が結晶成長の容易軸であり、針状結晶生成の要因であることが分かる。

#### 4-5-3 針状晶の生成機構

短軸と長軸との比が10倍以上に大きくなった針状粒子は、ウイスキーと呼ばれる。ウイスキー状に成長させるには、一般に過飽和度の高い条件が必要なことが多い。過飽和度の高い条件では、エネルギーの高い面（構造的に格子密度が高い面）が異常成長しやすい。その成長機構としては、以下のものが考えられている<sup>[24-26]</sup>。

- 1) ウイスキーの成長軸に平行ならせん転移による優先的なスパイラル成長
- 2) 基板の固体表面上に生成された結晶の根元にだけ分子の補給が行われる根本補給成長
- 3) ウイスキーの先端に常に液滴を乗せながら成長するVLS (vapor-liquid-solid) 機構
- 4) 不純物混入による界面エネルギーの変化に起因する成長容易軸の変化
- 5) 1次元トンネル構造による自己推進反応

ここで、1)はその結晶構造から本研究で得られた針状Y211相の成長機構としては考えにくい。2)、3)は組織観察により、固体表面からの成長ではないことおよび液滴の生成が確認されなかったことより、本研究におけるY211相生成機構とは異なると考えられる。

針状晶の成長は成長条件に影響されるのみならず結晶構造とも密接な関係があり、結晶構造に基づく成長速度の異方性があることが知られている。一般的に、結晶は配位数が多

い方向に成長しやすいが、過飽和度によりその成長形態は異なる。Y211格子内にPtが混入し、格子に変化を与え、界面エネルギーが変化したために優先成長方向が変わりY211相が針状に成長した可能性も考えられる。そこで、針状Y211相の組成をICPにより測定し、PtのY211相への混入について調べた。その結果を図4-27に示す。

Element	Y	Ba	Cu	Pt
wt %	39	30	13	<0.01
molar ratio	2.008	1	0.958	<0.0002

図4-27 ICPによる針状Y211相の組成分析結果

ここで、針状Y211相は、MQ (Pt=0.39wt%) 粉を1100℃で2hr熱処理した後室温に急冷した試料から、10%Br-エタノール溶液により液相成分を取り除いて抽出した。ICP分析結果より、PtはY211相に固溶していないことが分かる。また、ここで、Cuの欠損の可能性が認められた。しかし、このデータだけではCuの欠損が成長の異方性を助長させたとは言えない。よって、4)の格子内にPtがY211相に固溶し、界面エネルギーを変化させた可能性は低い。

針状Y211相は1次元のトンネル構造であり、その成長方向とトンネル軸が一致していることを示した。一般に、1次元トンネル構造に属する結晶においては、トンネル軸方向には格子密度が高いが、それと垂直な方向には格子密度は低い。このような構造の結晶が過飽和度の高い状態になれば必然的にイオンはトンネルの枠組み格子表面に付着し、トンネル軸方向に成長して針状となることが知られている。Y211相と同様にトンネル構造を有す

る、フラックス法で作製したトンネル構造チタン酸塩などのウィスカーはこの機構に属する<sup>14)</sup>。この場合、格子密度の高い面として、低指数面が成長することが多い。よって、針状Y211相は、5)の1次元トンネル構造に起因する自己推進反応により生成したと考えるのが妥当と思われる。

#### 4-6 Y211相の形態が $J_c$ に及ぼす影響

ここまでに、Y123相中のY211相の粒径および形状の制御手法に関して述べた。粒径を小さくするとY123/Y211の有効界面積が増加し、 $J_c$ が向上することが分かっている。そこで、形状を変化させた時 $J_c$ に対してどのような効果があるかについて調べた。図4-28に球状および針状に制御したY211相を有するY123系試料の $J_c$ -B曲線を示す<sup>14)</sup>。測定は77K、H//c軸の条件で行った。(a)、(b)はそれぞれ図4-18における(a)球状Y211相および(b)針状Y211相を有する材料である。(a)、(b)の1Tにおける $J_c$ は、それぞれ $4.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 、 $2.8 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であり、球状Y211相を有する試料の方が $J_c$ が高い。次に、図4-29にVSMにより測定した $J_c$ の測定方位依存性を示す。

測定は77K、H//c軸の条件で行い、角度 $\theta$ がY123相のc軸に平行となるようにした。(a)、(b)ともに、90度(H $\perp$ c; c軸に垂直に磁場を印加)傾いたところで極小値を示した。

H $\perp$ cでの $J_c$ は $J_c^{\text{ab}}$ (ab面内の $J_c$ )と $J_c^c$ (c軸方向の $J_c$ )の両方を含んでいるが、 $J_c^c \ll J_c^{\text{ab}}$ であることから、H $\perp$ cの $J_c$ は小さくなったものと考えられる。H//c方向とH $\perp$ c方向の $J_c$ の比 $J_c(\text{H//c})/J_c(\text{H}\perp\text{c})$ は(a)、(b)それぞれ、6.0、5.4で、(a)の方が多少大きい。試料(a)の $V_p/d$ は $2740 \text{ cm}^{-1}$ で、図4-1で示した $J_c$ - $V_p/d$ 線の延長上に位置することが確かめられた。本研究で得られた針状Y211相は、Y123相中にランダムに成長しているため、顕著な効果は確認できなかったが、仮に針状Y211相をその長手方向がY123相のc軸と平行になるよう配向させることができれば、重イオン照射した試料と同様に $J_c$ の大幅な向上が期待できると考えられる。

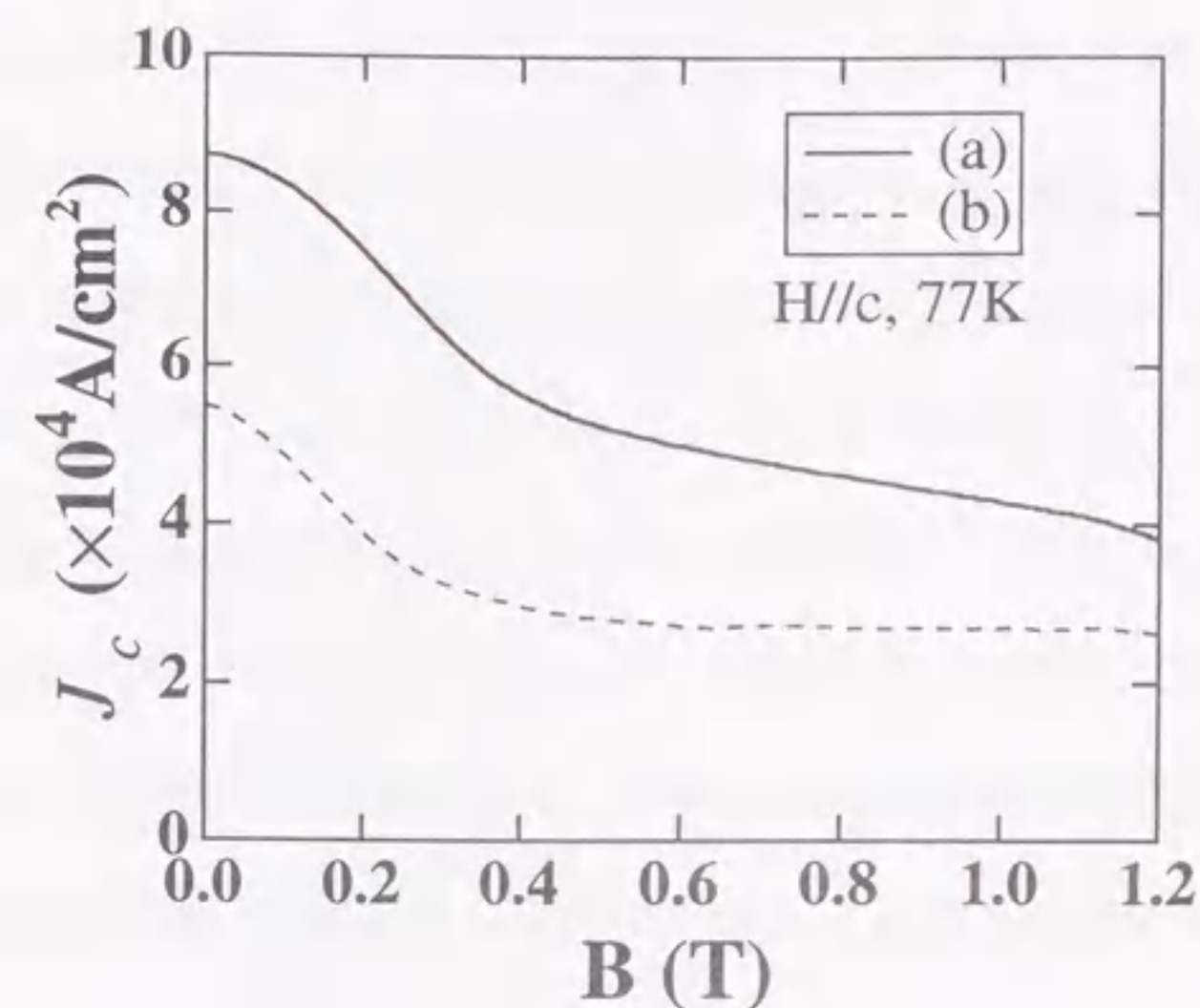


図4-28 球状および針状に制御したY211相を有するY123系溶融成長試料の $J_c$ -B曲線<sup>14)</sup> (a)、(b)はそれぞれ図4-18における(a)球状Y211相および(b)針状Y211相を有する材料

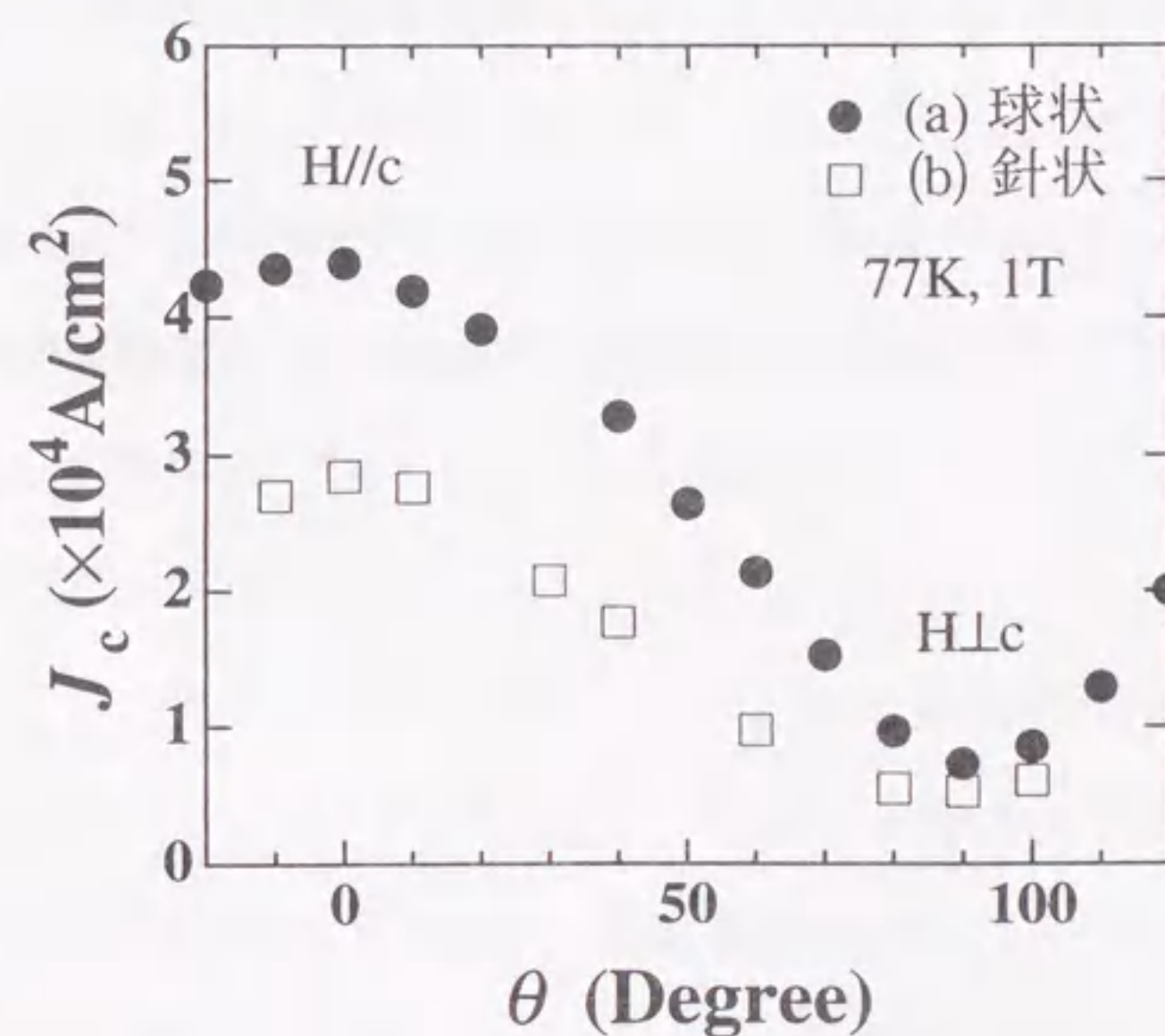


図4-29  $J_c$ の測定方位依存性<sup>15)</sup> (a) 球状Y211, (b) 針状Y211

#### 4-7 今後の展望

以上の様に、Y123系超伝導体においては、Y211相の粒径および形状を制御して分散させることが可能となった。微細化したY211相の分散により $J_c$ は十分実用化可能な域に達している。また、磁場中で溶融成長させることにより、針状Y211相を配向成長させるなどの、さらなる努力により、 $J_c$ の大幅な向上も期待できる。

また、近年、Yを希土類(RE)元素で置換したRE123(RE: Nd, Sm, Eu, Gd)系において、高 $T_c$ を示し、かつ77Kで低磁場から高磁場に渡って高い $J_c$ を示す材料を作製できることが示された<sup>17,29)</sup>。本研究で得られた第2相の分散制御技術をRE123系に応用することにより、さらなる高 $J_c$ 材料の作製が期待される。 $J_c$ が向上することにより、輸送関係やエネルギー関係などへの応用の幅が広がることが期待できる。

これら応用の実現のためには、 $J_c$ を向上させるだけでなく、結晶を配向させ、かつ大型化することが必要である。現在までに、大型配向結晶を作製する技術として種結晶法、温度勾配法、組成勾配法などが開発されている<sup>19,32)</sup>。第2相の分散技術などの組織制御技術とこれらの成長技術を組み合わせることにより、高臨界温度高臨界電流を有する材料の大型化が可能となる。

これら開発により、従来の永久磁石では達成できない磁場を発生する新機能磁石が得られ、磁気分離、磁気浮上列車、磁場中での材料プロセスなどへの応用が可能となる。

#### 4-8 本章のまとめ

##### 1、Y211相の粒径および形状の制御について

初期組成、Pt添加量、加熱条件、部分溶融温度における保持時間を制御することにより、Y211相の形状および粒径の制御が可能であることを示した。Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系では、急速加熱および1100℃における保持時間を短かくすることにより、球状のY211相が得られる。予備加熱を用いたときには球状晶と柱状晶の混合となり、Pt無添加あるいは保持時間が長い時には等方晶となりやすいことが分かった。また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Ptを初期原料として用いた場合、急速加熱と1100℃における短時間保持により、針状晶が得られる。また、予備加熱を施した時は、柱状晶が生成しやすい。Pt無添加あるいは長時間熱処理をすると、Y211は大きな柱状晶あるいは等方晶に成長する。針状Y211相のアスペクト比は、Pt添加量を増やすとともに大きくなる傾向にある。さらに、MQ粉を使用すると、粒成長を起しにくい微細な針状粒子が得られることが分かった。

##### 2、Pt添加効果について

Y211相生成反応を伴わない原料(Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系)、およびY211相生成反応を伴う原料(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系およびMQ粉)を用いて系統だった実験を行うことにより、Y123系溶融試料中のY211相制御に関するPt添加効果を明らかにした。Ptの添加効果としては、(1)粒成長抑制効果、(2)核生成を促進する効果、の2種類の効果があり、多くの場合、その2つの機構が同時に機能していることが分かった。

##### 3、針状晶の生成機構について

Y211相は一次元トンネル構造に属する結晶である。トンネル軸方向には格子密度が高いが、それと垂直な方向には格子密度は粗であり、トンネル軸方向に成長して針状となりやすい。また、MQ粉の採用や急激な反応による過飽和度の高い条件で生成させることにより、結晶構造に基づく成長速度の異方性が助長され、針状に成長する。針状晶の径は、Pt添加量を増すとともに細くなることが分かった。

4-9 参考文献

- [1] M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Cryogenics* 32[11], 930 (1992).
- [2] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Advances in Superconductivity II*, 285 (1990).
- [3] M. Murakami, M. Morita, K. Doi and M. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 1189 (1989).
- [4] M. Murakami, A. Kondoh, H. Fujimoto, N. Sakai, K. Yamaguchi, T. Takata, K. Takamuku, N. Ogawa, I. Hirabayashi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *J. Eng. Mater. Technol.* 114, 189 (1992).
- [5] N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka, *Physica C* 177, 101 (1991).
- [6] M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L813 (1991).
- [7] T. Izumi, Y. Nakamura, T. H. Sung and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* 7, 801 (1992).
- [8] T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* 8, 1240 (1993).
- [9] W. Kim, G. Shim, D. Jang, C. Suh, W. Shin and K. No, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 999 (1994).
- [10] C. Varanasi, P. J. McGinn, V. Pavate and E. P. Kvam, *Physica C* 221, 46 (1994).
- [11] C. Varanasi and P. J. McGinn, *Physica C* 207, 79 (1993).
- [12] C. Varanasi, M.A. Black and P.J. McGinn, *Supercond. Sci. Technol.* 7[10], 17 (1994).
- [13] N. Sakai, H. Takaichi, M. Murakami and N. Koshizuka, *proceedings of EUCAS'93* (1993).
- [14] N. Sakai, S.I. Yoo and M. Murakami, *J. Mater. Res.* 10[7], 1611 (1995).
- [15] 坂井直道、高市浩、村上雅人, *ISTEC ジャーナル* 6[4], 20 (1993).
- [16] 村上雅人、坂井直道, *まてりあ* 34[12], 1374 (1995).
- [17] M. L. Griffith, R. T. Huffman and J. W. Halloran, *J. Mater. Res.* 9, 1633 (1994).
- [18] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons New York. London. Sydney. Toronto (1976).
- [19] Y. Saito, T. Shishido, N. Toyota, K. Ukei, T. Sasaki and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth.* 109, 426 (1991).
- [20] 豊田直樹、*固体物理* 26, 187 (1991).
- [21] JCPDS No.42-0302, 34-0850, 22-0091.
- [22] T.L. Aselage and K.D. Keefer, *J. Mater. Res.* 3[6], 1279 (1988).
- [23] C. Michel, L. Er-rakho and B. Raveau: *J. Solid State Chem.* 39, 161 (1981).
- [24] 金子聰著; ひげ結晶、表面. 薄膜分子設計シリーズ17 共立出版
- [25] 藤木良規、三友讓著; ウィスカー 産業図書
- [26] 桐山良一、*固体物理*、2[8], 25 (1967).
- [27] S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* 65, 663 (1994).
- [28] M. Murakami, S.I. Yoo, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L715 (1994).
- [29] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S.I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.* 9, 1515 (1996).
- [30] M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30[5A], 813 (1991).
- [31] M. Morita, M. Sawamura, S. Takebayashi, K. Kimura, H. Teshima, M. Tanaka, K. Miyamoto and M. Hashimoto, *Physica C* 235-240 (M<sup>2</sup>S), 209 (1994).
- [32] S. Kohayashi, S. Yoshizawa, N. Hirano, S. Nagaya and H. Kojima, *Advances in Superconductivity VI*, 827 (1993).

5-1 はじめに

溶融法による超伝導体作製はその多くがY123系を対象として行なわれている。Yを他のREで置換した例はあるが、Y123系超伝導体を超える特性を持つ材料は得られていなかった<sup>11)</sup>。Yをイオン半径の大きいRE (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd) で置換した場合、 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  ( $y=7+(x/2)-d$ ) 型の固溶体を形成する。この際、REのBaサイト置換量が増加すると、斜方晶から正方晶へと結晶構造が連続的に変化し、 $T_c$ が低下していくことが知られている<sup>12)</sup>。ここで、REのイオン半径と空气中950°Cにおける $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ の固溶量xとの関係<sup>13-5)</sup>を図5-1に示す。

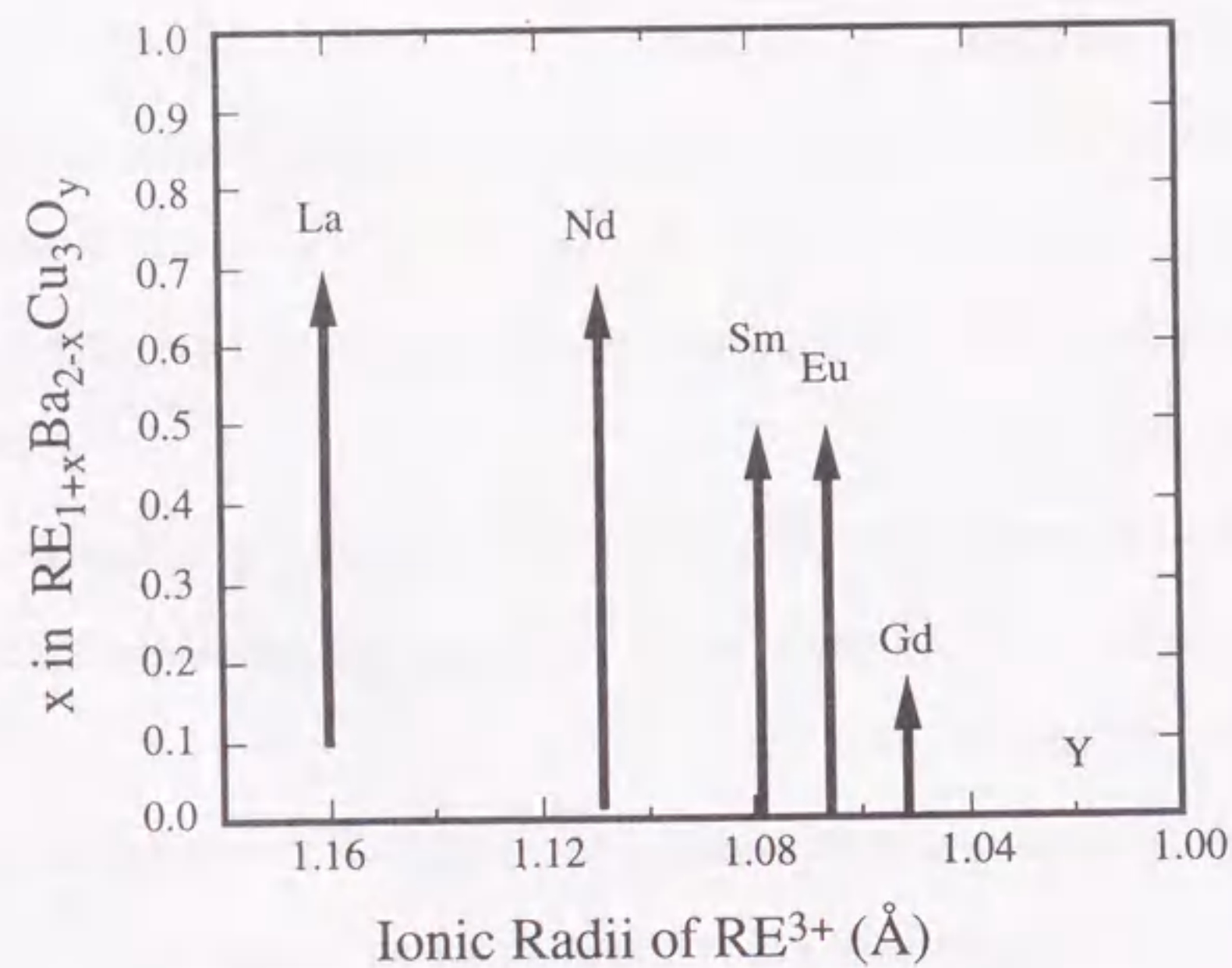


図5-1 REのイオン半径と空气中950°Cにおける $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ の固溶量xの関係<sup>13-5)</sup>

固溶量xの最大値は、Gd123系において $x=0.2$ 程度で、REのイオン半径が大きくなるとともに固溶範囲は拡大し、La系においては最大 $x=0.7$ にまで達することが報告されている<sup>13,4)</sup>。また、La123系およびNd123系においては、定比組成 ( $x=0$ ) の試料を空气中において作製することは難しいことも知られている。

Uchidaら<sup>6)</sup>は、焼結法により作製したRE123系においてREをLa, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Erに置換した材料について得られた $T_c$ とREのイオン半径の関係をまとめ、図5-2に示す結果を得た。置換したREのイオン半径が大きくなるとともに、 $T_c$ が向上していく傾向があり、La123系においては98Kを越える高い $T_c$ を示す可能性が示唆されている。しかし、イオン半径が大きい系、特にLa123系では、高 $T_c$ 材料は得られていない。これは、La-Baの固溶量が大きいことと、複雑な状態図を有することのため、製造プロセスの最適化が図られていないことに起因すると考えられる。

Sm, Eu, Gdで置換したRE123系においては第2相としてY123系におけるY211相と同様に定比組成の $RE_2BaCuO_5$  (RE211) 相を生成することが知られている。しかしながら、イオン半径の大きいLaおよびNdにおいては、第2相としてはRE211相ではなくRE422相を生成する<sup>7)</sup>。211構造は斜方晶系であり、REは7配位、Baが11配位であるのに対し、422構造は正方晶系で、REは8配位、Baが10配位となっている。これは、REのイオン半径が大きいと7配位構造が不安定になり、8配位構造が安定になるためと考えられる。

図5-3は空气中950°Cにおける $NdO_{1.5}$ -BaO-CuO系状態図である<sup>14)</sup>。 $NdO_{1.5}$ -BaO-CuO系においては、Nd123が $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  (Nd123ss) 型の固溶を示すとともに、Nd422においても、 $Nd_{4-x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$  (Nd422ss) 型の固溶を示す。このNd422固溶体の存在が、安定に高 $T_c$ 相を作製することを難しくする一因である。

焼結法においては、不活性ガス下で合成することにより、REイオンのBaサイトへの置換を抑制し、高 $T_c$ 化を達成した例がある<sup>18)</sup>。しかし、焼結法は、固相反応であるため、均質な試料が得にくく、超伝導転移幅の広い材料しか得られていない。



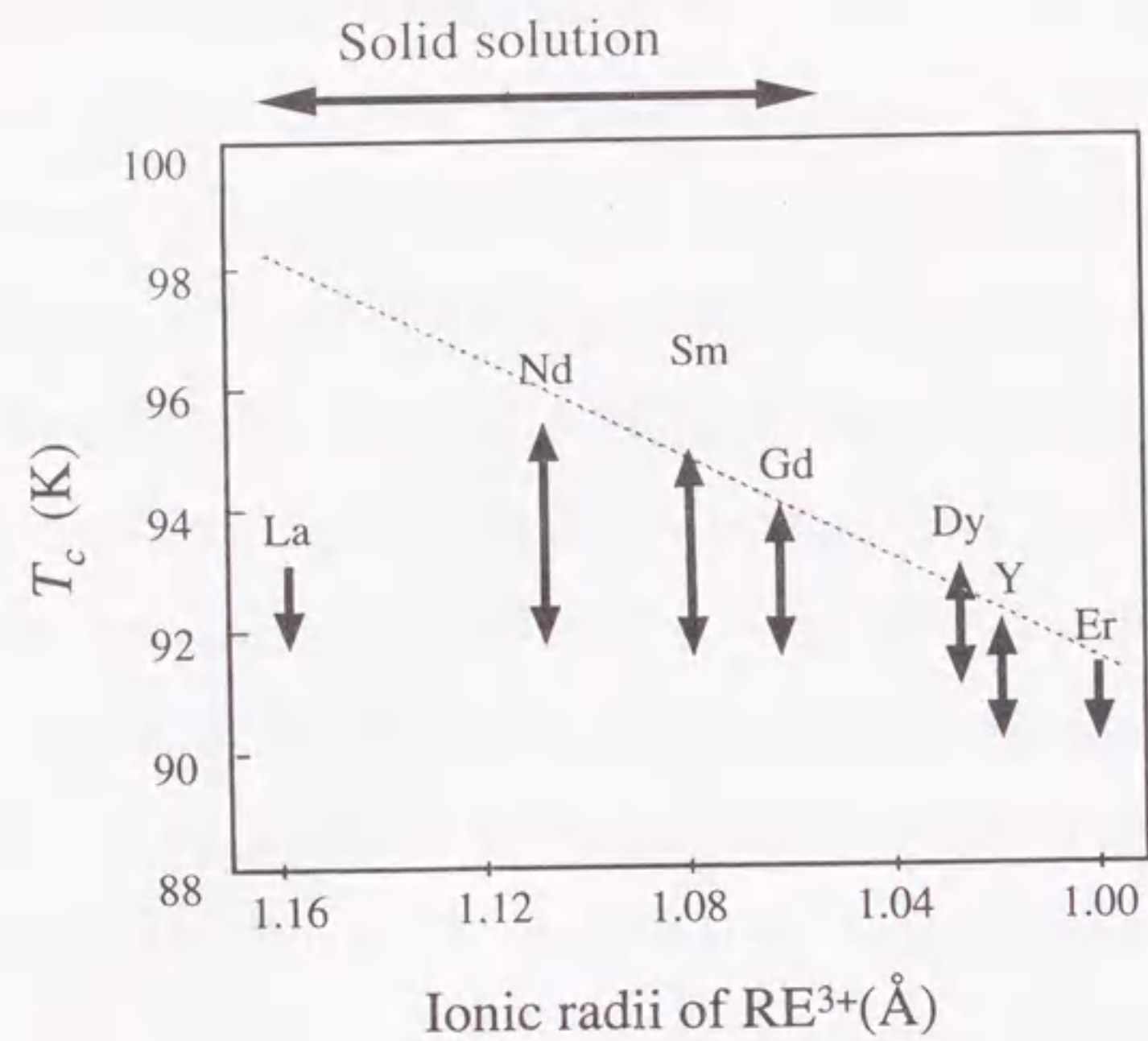


図5-2 REのイオン半径と $T_c$ との関係<sup>[6]</sup>

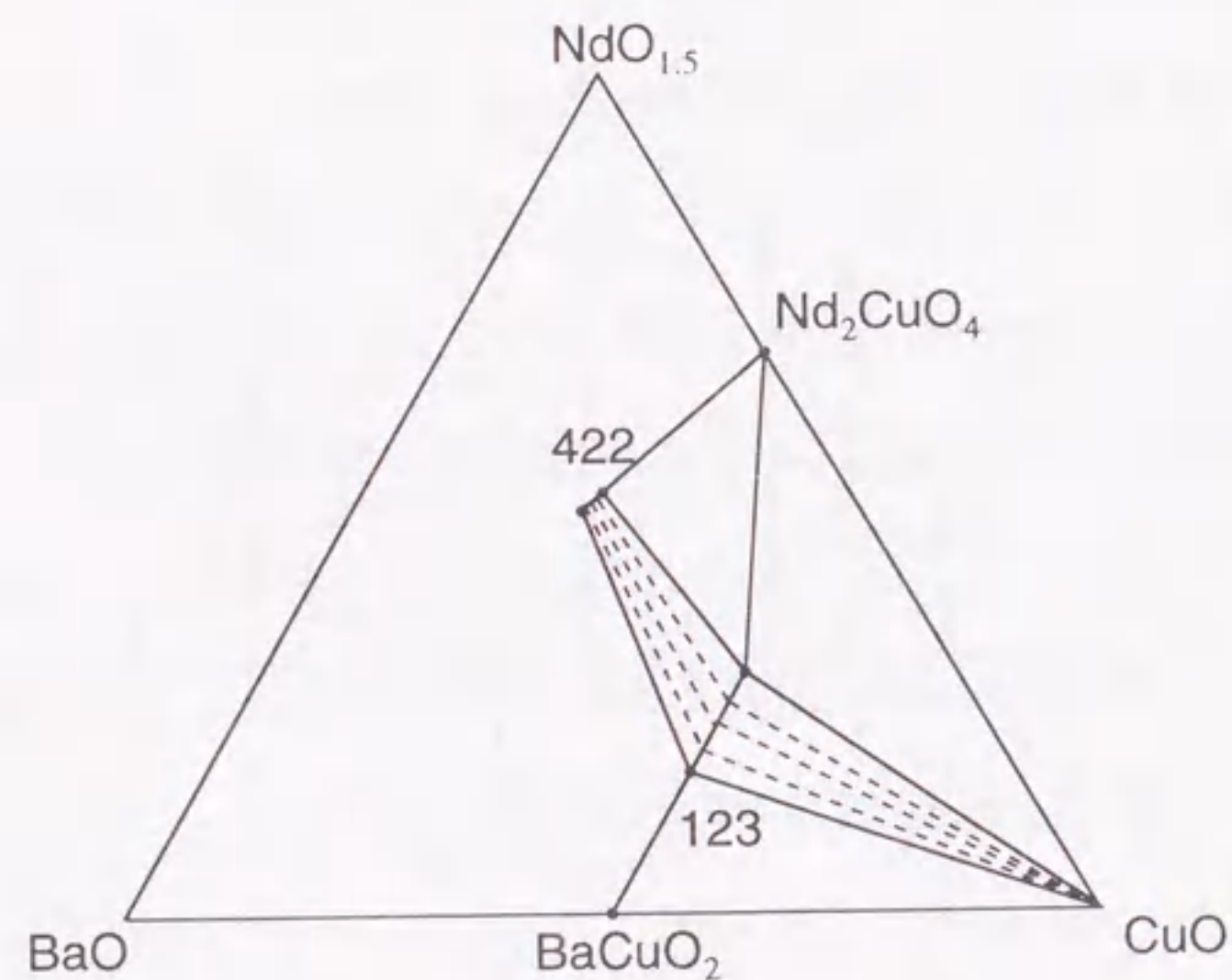


図5-3 空气中950°CにおけるNdO<sub>1.5</sub>-BaO-CuO系状態図<sup>[4]</sup>

そこで、本章では、熔融法を用いて、RE123 (RE: La<sup>[9,10]</sup>, Nd<sup>[11]</sup>, Sm<sup>[12]</sup>, Eu, Gd) 系バルク超伝導体の作製を試み、その特性の制御手法について検討し、 $T_c$ および $J_c$ などの超伝導特性を向上させる手法について調べた<sup>[9-15]</sup>。

## 5-2 OCMG法によるRE123系超伝導体の作製

### 5-2-1 実験方法

RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er)、BaCO<sub>3</sub>、CuOを原料として、RE: Ba: Cu比が1:2:3 (123組成)となる様に混合した。混合粉は空气中880°Cで24hr、2回仮焼を行い、さらにGd, Dy系については空气中において950°C、Y, Ho, Er系については空气中において920°Cで24hr、3回目の仮焼を行った。空气中で123組成の試料が得にくいLa, Nd, Sm, Eu系材料については、0.1%O<sub>2</sub>-Ar雰囲気下において950°Cで24hr、3回目の仮焼を行った。それぞれの試料はXRDにより単一相であることを確認している。また、固相反応を促進させるため、各仮焼間で粉碎、成型を繰り返した。熔融成長用の試料はY123系と同様に、熔融急冷粉 (MQ粉) を使用した。MQ粉は、RE123仮焼粉をPtるつぼ中、1400°Cにおいて30min溶解後、2枚の銅板間にて室温に急冷することで作製した。

熔融成長は、酸素分圧 ( $P_{O_2}$ ) を制御した雰囲気下において熔融成長を行うOCMG (oxygen-controlled-melt-growth) 法により行った。ここで、MQ粉をCIP (cold isostatic press: 冷間静水圧プレス) により2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で約20mmφ×20mm<sup>1</sup>に成型し、熔融成長用の試料とした。試料はRE123の包晶分解温度 ( $T_p$ ) 以上に加熱して部分熔融させ、その後 $T_p$ から1°C/hrの冷却速度で徐冷することにより結晶化させた。ここで、熔融成長時の $P_{O_2}$ は、空气中および $P_{O_2}$ を変えたO<sub>2</sub>-Arの混合ガスを流すことによって制御した。また、部分熔融時の試料の汚染を防ぐために、RE<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (RE422, RE:La, Nd)、RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (RE211, RE:Sm, Eu, Gd) あるいはZrO<sub>2</sub>棒を試料を支持する基板として用いた。熔融成長後の試料は、純酸素気流中で500°Cから250°Cの温度範囲で酸素アニールを行った。

試料の観察は、光学顕微鏡、SEMおよびEPMAを用いて行い、結晶相の同定、格子定数の算出はXRD、 $T_p$ の測定はTG-DTAにより行った。また、 $T_c$ 、 $J_c$ は、酸素アニールを施した後、SQUIDあるいはVSMから求めた。

### 5-2-2 希土類元素置換RE123の包晶分解温度

溶融法は、RE123を部分溶融させた状態から結晶成長させる方法であり、そのプロセスは $T_p$ を基準にして決められるので、予め $T_p$ を測定する必要がある。本実験では、TG-DTAを用いて $T_p$ の測定を行った。測定用の試料は、焼結法で作製した単一相のRE123 (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho Er) を使用した。

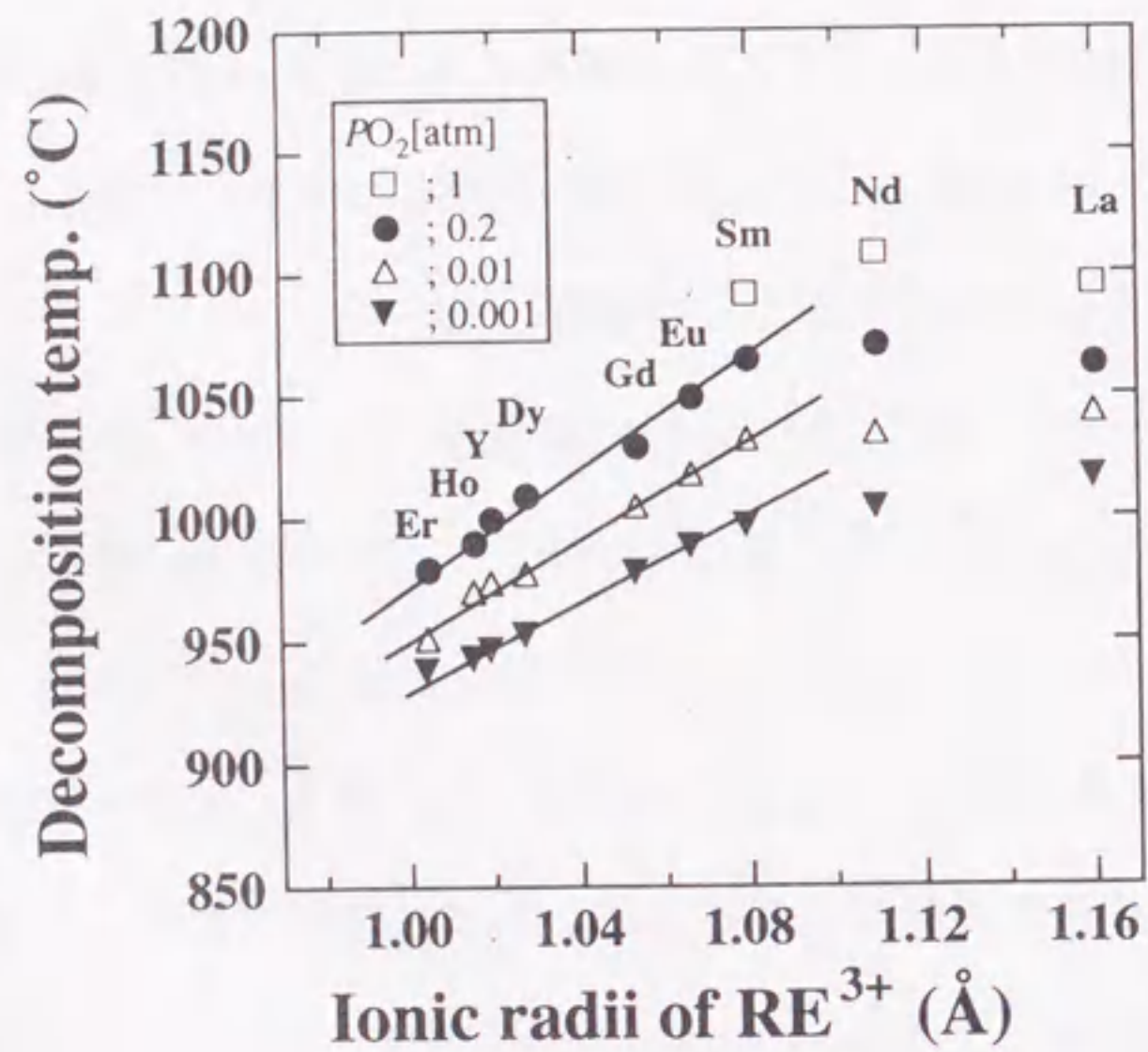


図5-4 REのイオン半径と各種酸素分圧におけるRE123の包晶分解温度の関係

図5-4に、REのイオン半径と各種 $PO_2$ におけるRE123の $T_p$ の関係を示す。一定の $PO_2$ 下では、RE=Sm, Eu, Gd, Dy, Ho Erにおいては、REのイオン半径が大きくなるとともに $T_p$ は上昇する傾向を示し、イオン半径と $T_p$ は直線的な関係にある。また、 $PO_2$ が1桁低下すると、 $T_p$ は約30°C低下することが分かった。それに対して、La123およびNd123の $T_p$ は他の系から予測される値よりも多少低温側にシフトしている。La123およびNd123系ではREとBaの置換が生じたために $T_p$ が低下したと考えられる。

### 5-2-3 OCMG法によるRE123系超伝導体の作製

図5-4で得られた $T_p$ を基に、図5-5に示す温度プロセスでRE123 (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd) 系試料の溶融成長を試みた。ここで、原料としては、Y123系と同様にMQ粉を使用し、 $PO_2$ を制御するOCMG法を用いて溶融成長を行った。

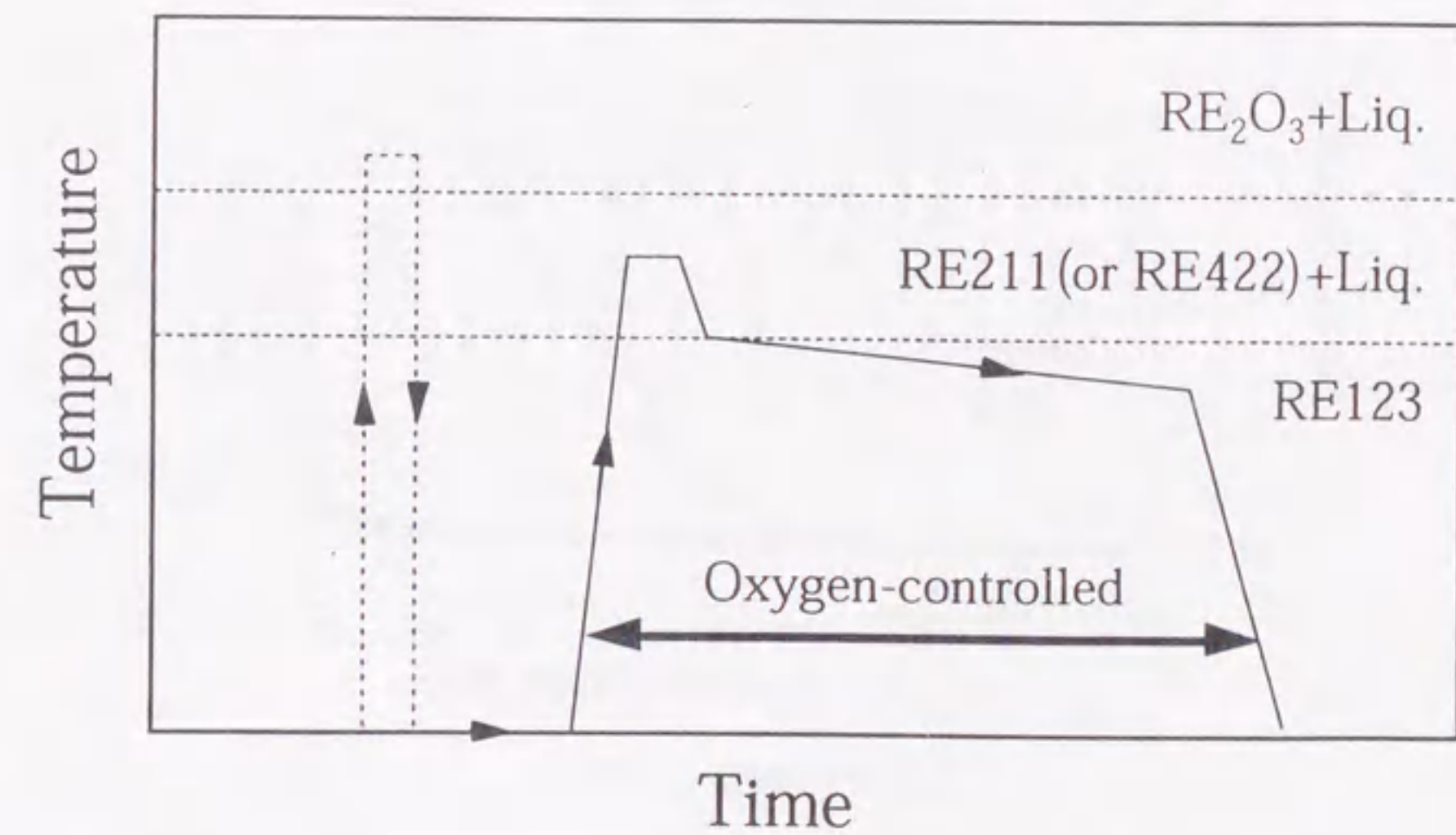


図5-5 OCMGプロセス

ここでは試料作製時に温度勾配や種結晶を使用していないため、溶融成長したRE123系試料は、3~10mm程度の多結晶体となっている。

XRD測定から、成長後の試料には、主相として $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  (RE123)、第2相として少量の $RE_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_y$  (RE422, RE:La, Nd) 相あるいは $RE_2BaCuO_5$  (RE211, RE: Sm, Eu, Gd) 相の存在が確認された。また、0.1% $O_2$ -Ar中で作製したGd123系に関しては、 $BaCu_2O_2$ とGd123の生成温度が近いことから、 $BaCu_2O_2$ 結晶を含んだ結晶となっていた。以上の組織は光学顕微鏡およびEDSを用いたSEM観察によっても確認された。

成長後の試料の帯磁率の温度依存性はSQUID磁束計を用いて測定した。図5-6にOCMG法により作製したNd123系の帯磁率の温度依存性を示す<sup>[11]</sup>。

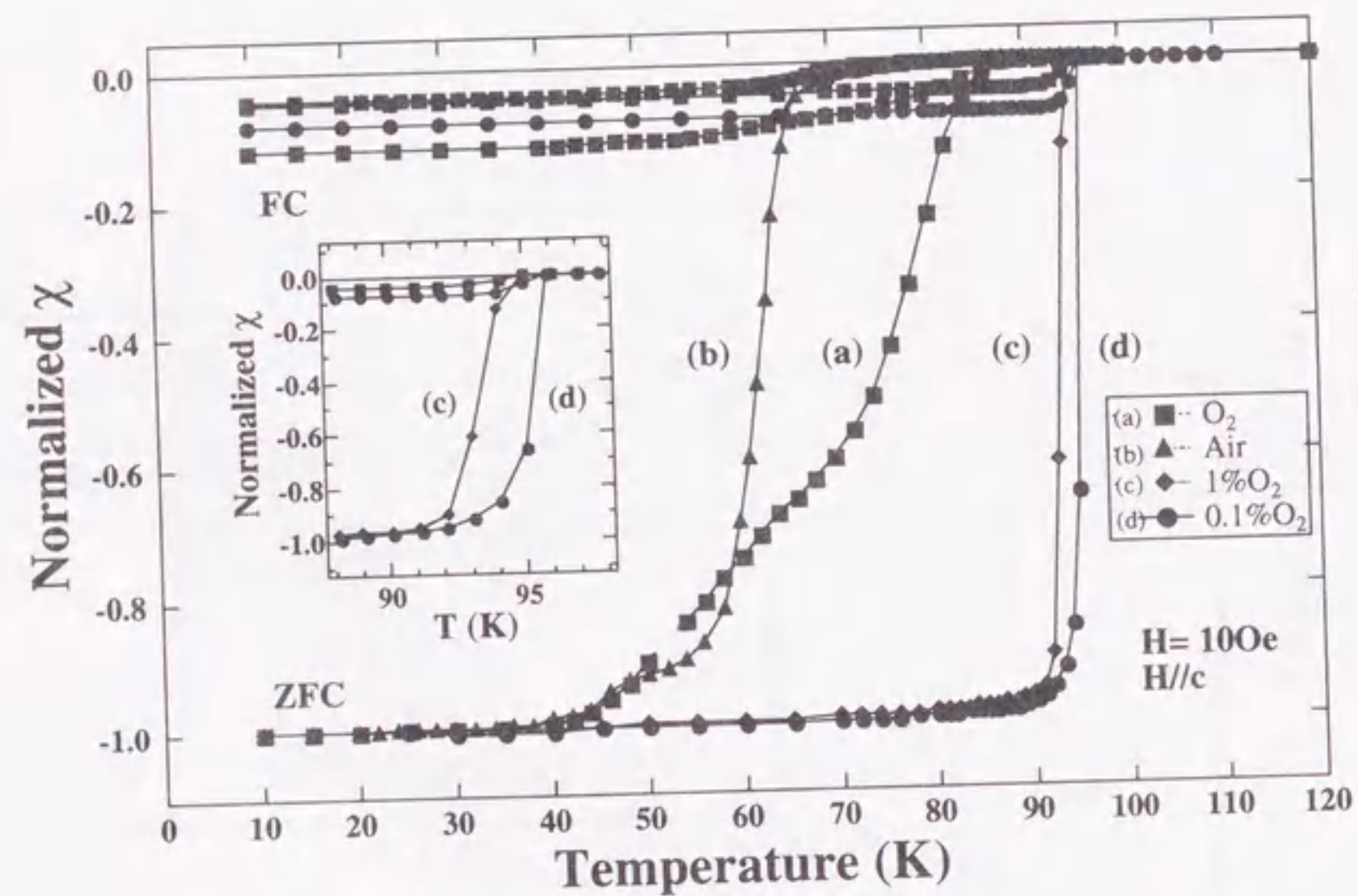


図5-6 OCMG法により作製したNd123系試料の帯磁率の温度依存性<sup>[11]</sup>

a) 酸素中, b) 空气中, c) 1% $O_2$ -Ar中, d) 0.1% $O_2$ -Ar中

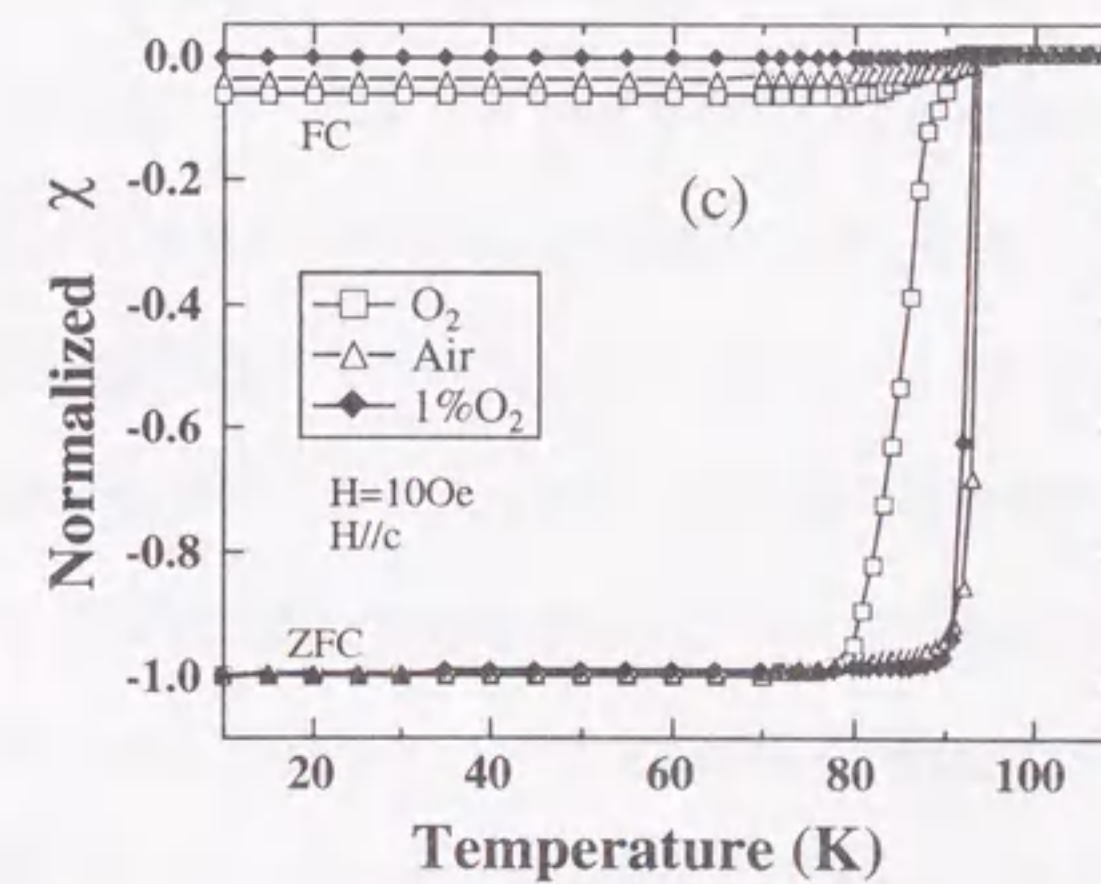
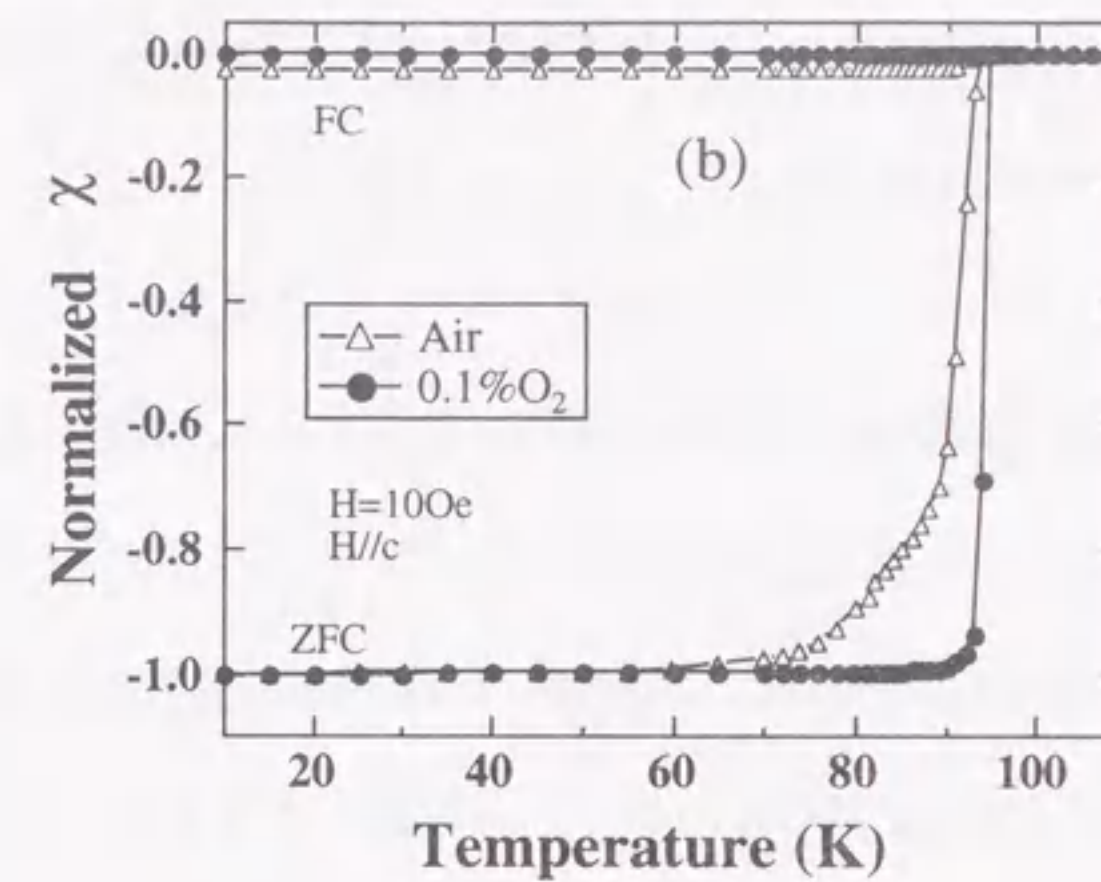
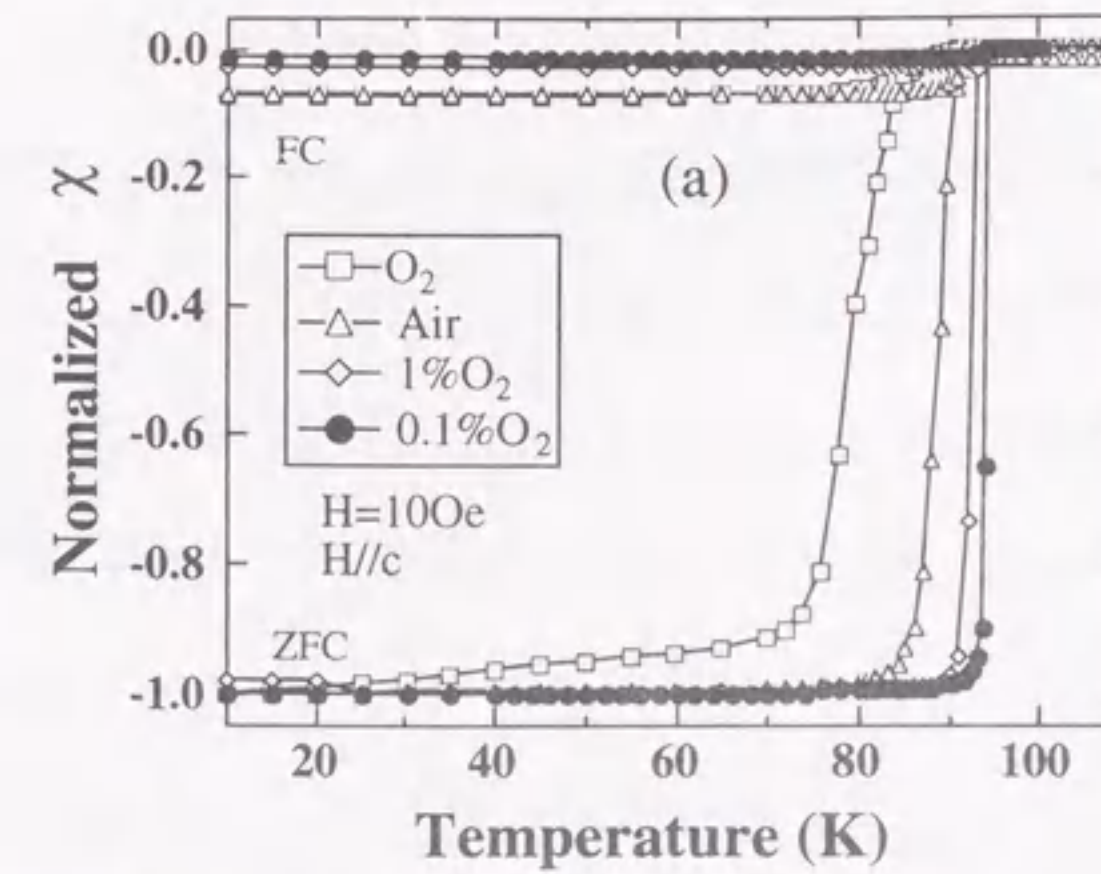


図5-7 OCMG法により作製したRE123系試料の帯磁率の温度依存性<sup>[12,13]</sup>

(a) Sm123, (b) Eu123, (c) Gd123

測定は100e、磁場がc軸に平行 ( $H//c$ 軸) の方位で無磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) の2種類のモードにて行い、データはZFCにおける10Kの値で規格化した。(a)および(b)はそれぞれ酸素中および空气中で溶融成長した試料を示す。これら条件で作製した試料は $T_c$ が低く、かつ超伝導転移幅も広い。これに対し(c)及び(d)の1% $O_2$ -Ar中および0.1% $O_2$ -Ar中で成長した試料は、 $T_c$ が95K以上と高く、超伝導転移幅が狭い。特に0.1% $O_2$ -Ar中で成長させた試料は、96Kという高い $T_c$ を持つ試料が得られた。また、0.1% $O_2$ -Ar中で成長させた試料については直流4端子法による電気抵抗測定も行い、電気抵抗Rが零になる温度 $T_c(R=0)$ が96.2Kと高いことを確認した<sup>[11]</sup>。この様に、溶融成長時の $PO_2$ を低下させることにより、 $T_c$ が上昇し、超伝導転移幅が狭くなることが判明した。

次に、Sm123、Eu123、Gd123系試料の帯磁率の温度依存性を図5-7(a),(b),(c)に示す。Nd123系と同様に、RE123 (RE: Sm, Eu, Gd) 系においても、溶融成長時の $PO_2$ を低下することにより、 $T_c$ が上昇し、かつ超伝導転移幅が狭くなることがわかる<sup>[12,13]</sup>。Sm123およびEu123系では、空气中で作製した試料は $T_c$ が低く、かつ超伝導転移幅が広いのに対し、0.1% $O_2$ -Ar中で成長させた試料は、ともに95Kという高い $T_c$ を示した。また、Gd123系においては、空气中で作製した試料においても比較的高い $T_c=93K$ を示している。これは、空气中におけるGdとBaの固溶範囲が狭いためと考えられる。

図5-8はOCMG法により作製したLa123系試料の帯磁率の温度依存性を示す<sup>[9]</sup>。Nd123系と同様に、溶融成長時の $PO_2$ が低下するに伴い、 $T_c$ が向上するという傾向を示した。しかし、0.1% $O_2$ -Ar中で成長させた試料においても、 $T_c$ は90Kと低く、その転移幅も非常に広い。この理由としては、La-Ba固溶量が大きいため、最適組成が得にくいことがまず考えられる。また、La123系は複雑な状態図を有しているため、プロセス条件が最適化されていないこともその一因と考えられる。これは、La123組成で試料を作製した場合、多量の液相が試料から漏れだしていたことから予想された。RE123-RE211擬二元系の状態図の研究から、REのイオン半径が大きくなるにつれて、RE211-液相線がRE濃度の高い側に傾いてくるこ

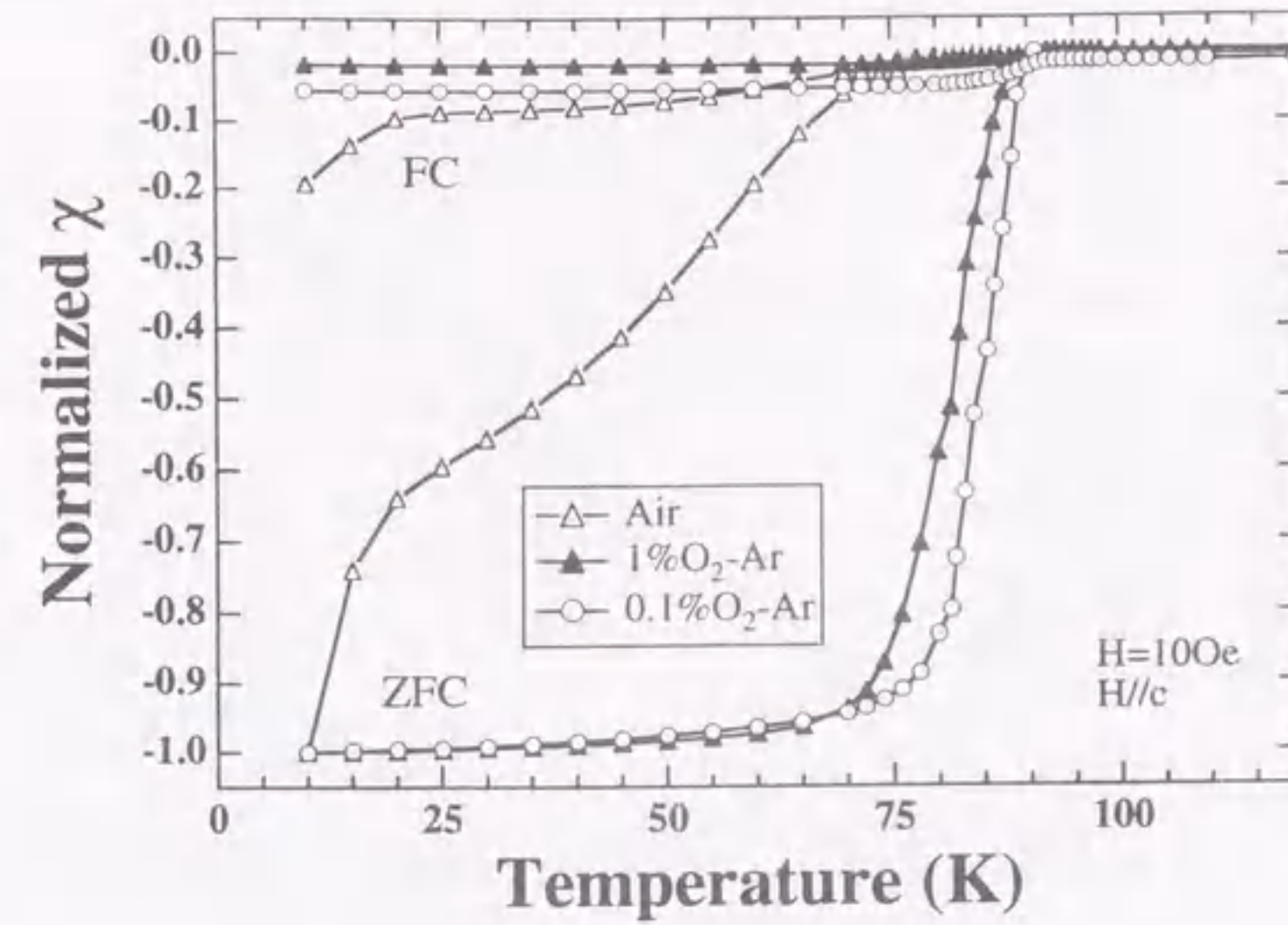


図5-8 OCMG法により作製したLa123系試料の帯磁率の温度依存性<sup>[9]</sup>

とが報告されている<sup>[16,17]</sup>。つまりREのイオン半径が大きくなるとともにREの液相への溶解度が増し、液相の量が増えることを意味している。このことより、La123系の場合は、溶融成長時に多量の液相が生成し、液相成分の流出による組成ずれが最終組織におけるLa123組成中の組成ずれをもたらし、 $T_c$ 低下の一因となったものと考えられる。

#### 5-2-4 高 $T_c$ 相の優先成長機構

ここで、溶融成長時の $PO_2$ を低下させることにより、高 $T_c$ 相が得られた理由について考察する。NdのBaサイトへの固溶量 $x$ を0, 0.1, 0.5と変化させた $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 固溶体を焼結法により作製し、 $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 固溶体の $T_p$ と $PO_2$ の関係を調べた。これを図5-9に示す。

$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 固溶体において、 $0 \leq x \leq 0.4$ の範囲で固溶量 $x$ が小さくなるほど $T_c$ は上昇することが知られている<sup>[2]</sup>。図に示すように、固溶量 $x$ の如何に関わらず1atmの酸素雰囲気下では $T_p$ は約1107°Cである。しかし、 $PO_2$ を低下させるとともに、 $x$ の大きい試料の $T_p$ の低下

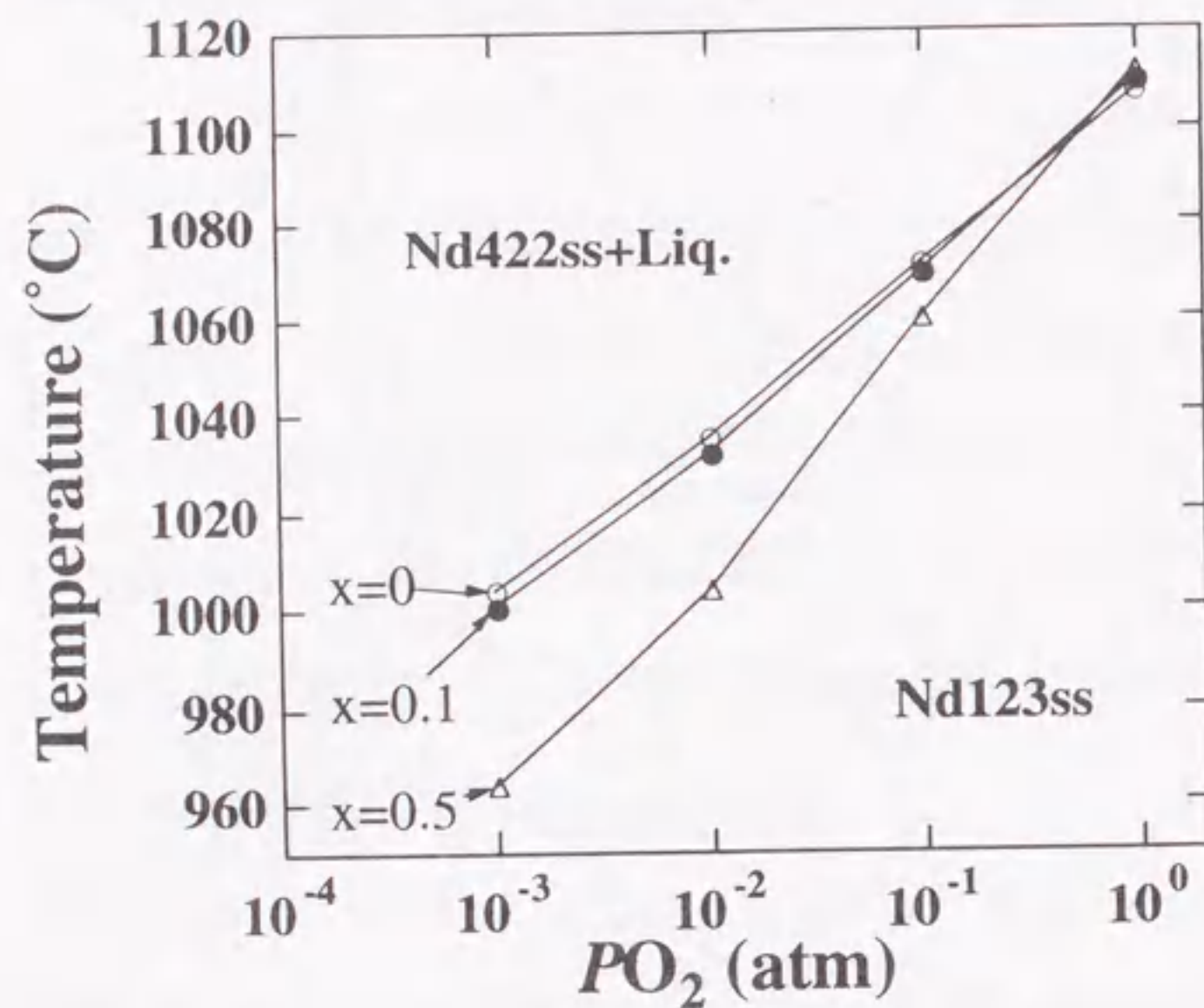


図5-9  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  固溶体の包晶分解温度と酸素分圧の関係<sup>[14]</sup>

は著しく、 $x$ が小さい試料との $T_p$ の差が大きく広がってくる。低 $\text{PO}_2$ で $T_p$ に $x$ による差が生じる原因は、定性的には以下の様に説明できる。固溶量 $x$ が大きい試料では、 $\text{Nd}^{3+}$ が $\text{Ba}^{2+}$ を置換したため、電気的中性条件を満たし結晶を安定化させるためにはより多くの酸素を必要とする ( $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ において $y=7+(x/2)-d$ となる)。酸素の少ない条件下でかつ格子振動の激しい高温では、 $x$ の大きい試料は構造を安定化するのに必要な酸素を十分に取り込むことができず不安定となり、その結果 $T_p$ が低下したと考えられる。

熔融法では、Nd123は包晶反応 ( $\text{Nd422} + \text{Liq.} \rightarrow \text{Nd123}$ ) により生成するが、ここで、 $T_p$ と結晶生成温度が同様の組成依存性を示すと考えると、空气中あるいは純酸素中では、 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の結晶生成温度に $x$ による差が少ないため、 $x$ が大きい低 $T_c$ 相が同時に生成してくる。そのため、高 $\text{PO}_2$ 下で成長させた試料は、図5-6に示すように $T_c$ が低くかつ幅広い超伝導転移を示したものと思われる。一方、低 $\text{PO}_2$ 下においては、結晶生成温度が高い相、

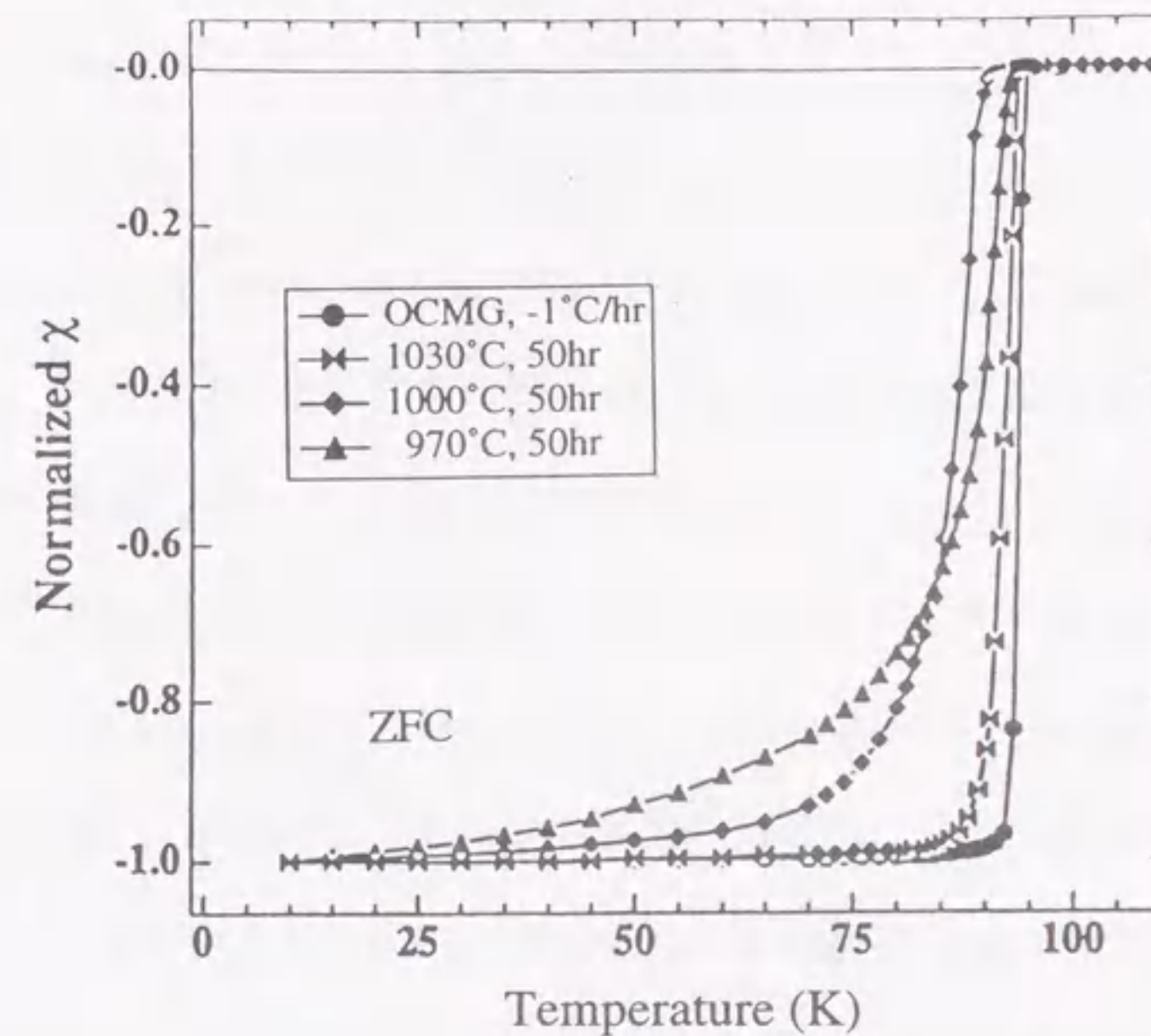


図5-10 1% $\text{O}_2$ -Ar 中で部分熔融させたNd123系試料を一定温度で成長させた試料の帯磁率の温度依存性<sup>[14]</sup>

つまり固溶量 $x$ の小さい高 $T_c$ 相 ( $x < 0.1$ ) が優先的に成長するものと解釈される。

図5-10は、Nd123系試料を1% $\text{O}_2$ -Ar 中で部分熔融させ、その後、1030°C、1000°C、970°Cに急冷し、50hr保持した試料の帯磁率の温度依存性を示している<sup>[14]</sup>。低温に急冷して成長させた試料ほど転移幅が広くなり $T_c$ が低下している。これは、低温では低 $T_c$ 相が同時に結晶化するためと考えられる。よって、OCMG法による高 $T_c$ 化は、低 $\text{PO}_2$ 下で $x$ の小さな相が優先的に成長したことが原因と結論することができた。

### 5-2-5 磁化ヒステリシス曲線 ( $M-H$ 曲線)

次に、OCMG法で作製したRE123系材料の磁化ヒステリシス曲線 ( $M-H$ 曲線) を測定した。測定は酸素アニール後の試料を劈開し、壁開面から単一ドメインを切り出した試料を用い、77K、 $H//c$ 軸の条件で行った。図5-11にNd123系試料を1% $O_2$ -Ar中および0.1% $O_2$ -Ar中において溶融成長させた試料の $M-H$ 曲線を示す<sup>[11]</sup>。

RE123系の特徴として一般にピーク効果が観測される。このピーク効果は、酸素欠損を有するY123系試料<sup>[18]</sup>においても観察されており、その形状から、fish-tail効果とも呼ばれている。ここで、0.1% $O_2$ -Ar中で作製した試料は1% $O_2$ -Ar中で作製した試料より磁化ヒステリシスが小さくなる一方、ピーク磁場は高磁場側にシフトしている。また、1% $O_2$ -Ar中で作製した試料を300°Cから500°Cの各温度で長時間酸素アニールしたところ、アニール温度の低下に伴い $T_c$ は65Kから95Kまで上昇する。この時、 $T_c$ の上昇に伴ってピーク位置の $J_c$ は高くなっていくが、最高の $T_c$ を示す材料においてもピークは消失しない。それに対して、

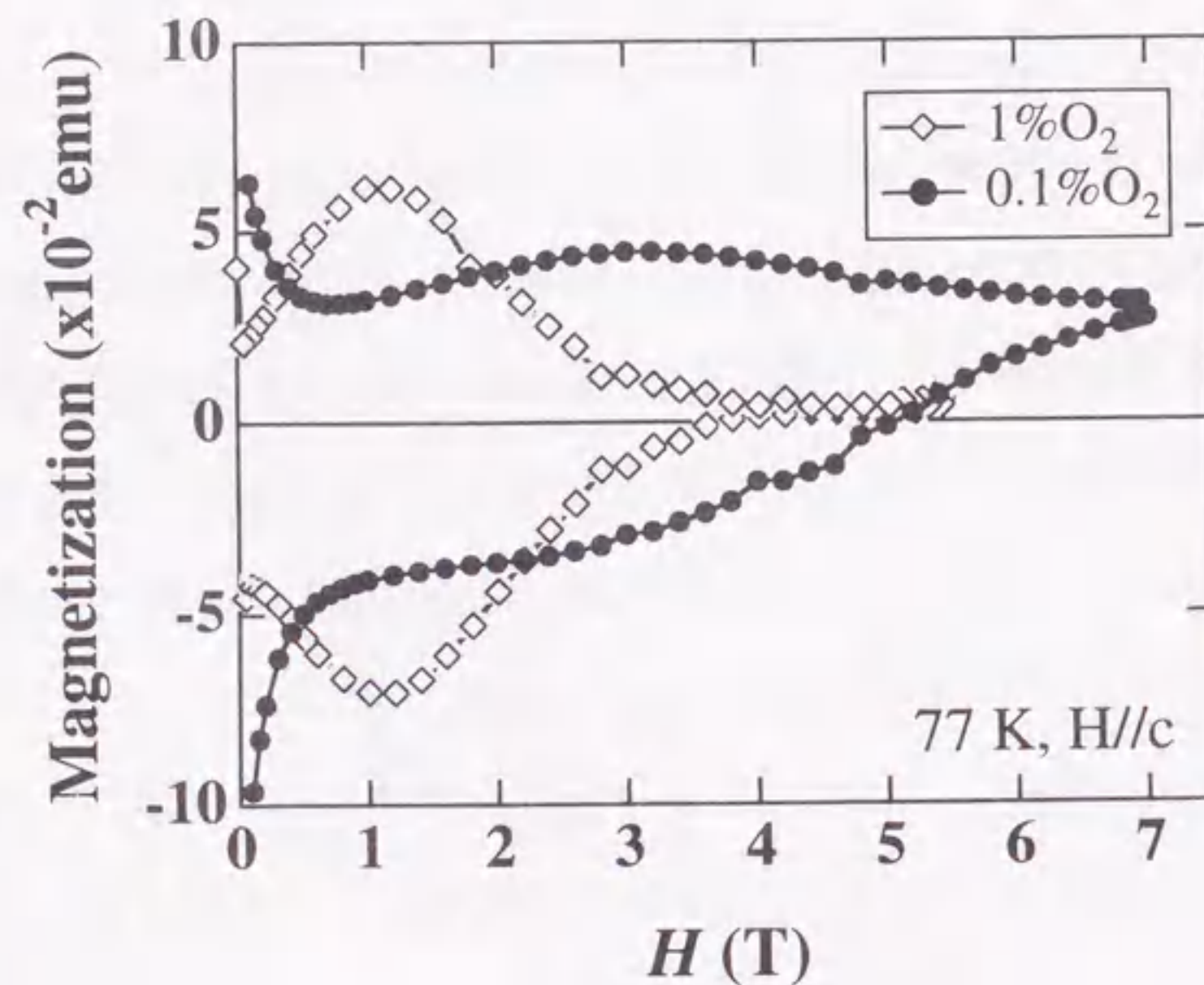


図5-11 OCMG法で作製したNd123系試料の $M-H$ 曲線<sup>[11]</sup>

Y123系超伝導体における酸素欠損によるピーク効果を示す材料の場合は、低温で酸素を十分に導入することにより $T_c$ は向上するがピーク効果は消失する。それゆえ、RE123系のピーク効果は酸素欠損によるものではないと考えられる。

さらに、0.1% $O_2$ -Ar中で作製した試料の場合、7Tにおいてもまだ $M-H$ 曲線が閉じず、不可逆磁場 ( $B_{irr}$ ) が高いという特徴を持つ。VSMによりこの試料を測定したところ、77Kにおける不可逆磁場は約8Tであった。この値は従来報告されている直流磁化測定によるRE123系の $B_{irr}$ の中でもかなり高い値であり、高温、高磁場において有効なピン止め点が存在することを示している。

次にNd123系と同様にRE-Ba固溶を形成する他の $RE_{1-x}Ba_xCu_3O_y$  (RE:Sm, Eu, Gd) 系材料をOCMG法により作製した系の $M-H$ 曲線を測定した。図5-12に、Sm123、Eu123、Gd123系試料の $M-H$ 曲線を示す<sup>[12,13]</sup>。

RE=Sm, Euで置換した試料もNd123系と同様にピーク効果を示し、また、ピーク磁場は溶融成長時の $PO_2$ を低下させることにより、高磁場側にシフトしている。0.1% $O_2$ -Ar中で成長させた試料は、77K、 $H//c$ 軸の方位で5Tにおいても $M-H$ 曲線が閉じず、強いピン止め力を有することが明らかである。Gd123系については、空気中で作製した試料においても $M-H$ 曲線は比較的大きなヒステリシスを示した。これは、空気中で作製した試料においても高い $T_c$ を示すことに対応している。以上の様にRE-Ba固溶を持つRE123 (RE: Nd, Sm, Eu, Gd) 系材料では、OCMG法により、高温かつ高磁場で有効なピン止め点を導入することが可能であるということが確認された。

OCMG法で作製したRE123 (RE:Nd, Sm, Eu) 系材料はピーク効果を伴った強いピン止め力を示すことから、これらの系に共通した新しいピン止め機構が働いているものと考えられる。ピーク効果は酸素欠損を持つY123系材料においても観察されており、以下の機構が提唱されている<sup>[19]</sup>。高い $T_c$ を示す超伝導体中に酸素欠損により $T_c$ が低下した領域が存在す

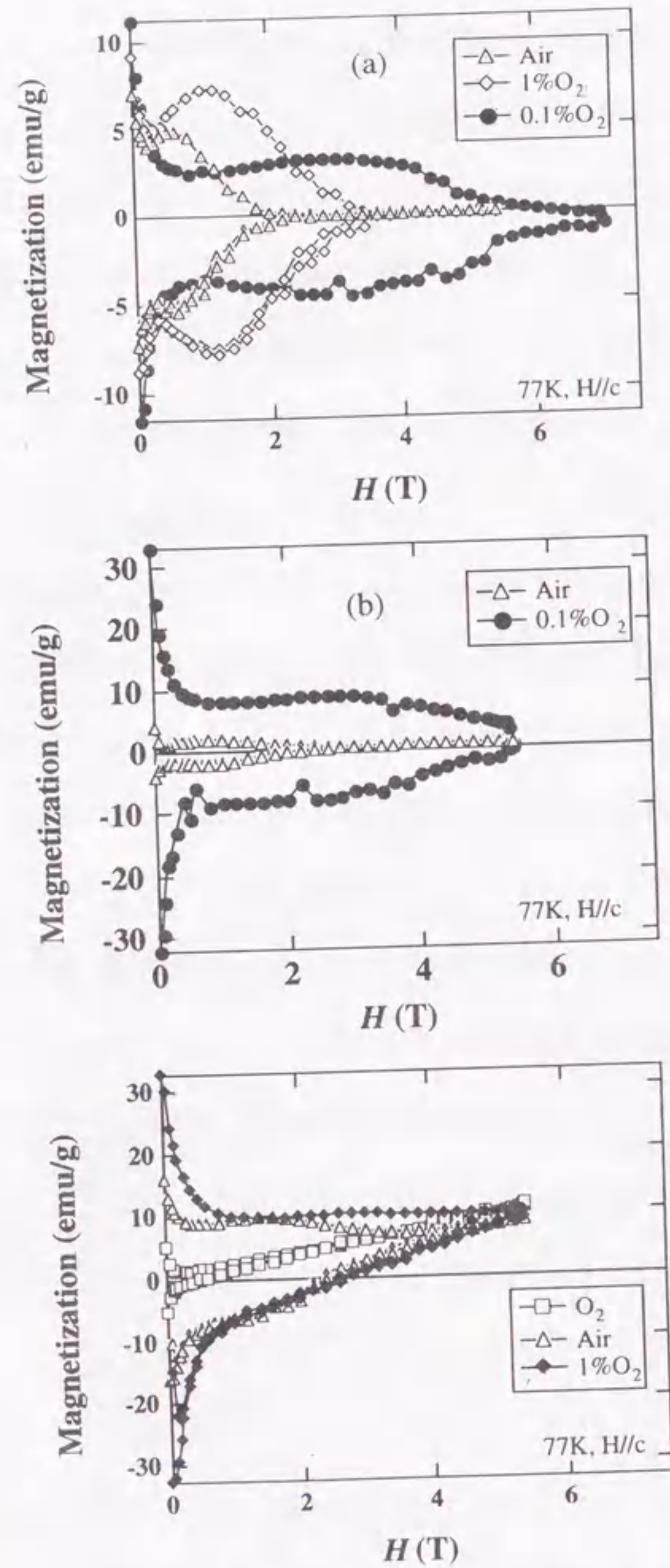


図5-12 OCMG法で作製したRE123系試料のM-H曲線<sup>[12,13]</sup>

(a) Sm123, (b) Eu123, (c) Gd123

ると仮定する。 $T_c$ が低い領域の上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) は $T_c$ が高い超伝導母相の $H_{c2}$ よりも低く、外部磁場を上昇させると常伝導体へと転移する。この常伝導転移した領域は超伝導母相中で有効なピン止め点となり $J_c$ が向上し、ピーク効果を発現させる。磁場の印加によってピン止め効果が働く機構を磁場誘起型のピン止め機構と称している。OCMG法で作製したRE123系材料においては酸素欠損が原因ではないが同様の磁場誘起型機構が働いていると考えられる。RE123系材料はRE-Ba固溶を形成し $T_c$ が低下しやすいことを述べた。低 $PO_2$ 下で試料を作製した場合、REのBa置換が抑制され $T_c$ が上昇するが、その場合においても、ミクロには組成変動が存在しRE-Baの置換が生じている領域が存在すると考えられる。こうした領域は、 $T_c$  (あるいは $H_{c2}$ ) が低く外部磁場の上昇に伴い常伝導に転移する。この常伝導領域がピン止め点として働き、ピーク効果の発現および $B_{irr}$ の上昇の根源となったものと考えられる。

このモデルを実証するために、TEM (transmission electron microscopy) による観察を行ったが、明視野観察では、第2相の他に双晶、積層欠陥、転移など溶融法で作製したY123系でも観察される欠陥しか確認できなかった。これら欠陥では磁場誘起型のピン止め機構を説明することができない。Egi<sup>[20]</sup>らは、TEMの暗視野観察により、Nd123単結晶中にRE/Baの組成が異なる領域が存在することを示した。また、Ting<sup>[21]</sup>らも、STM (scanning tunnelling microscopy) により、直径が20nm程度のNdのBa置換が生じている領域がNd123単結晶中に分布しているのを観察した。これらの観察から、RE123 (RE: Nd, Sm, Eu) 系においては、REとBaの置換による低 $T_c$ 相が超伝導母相中に微細分散することにより、ピーク効果を示したと考えられる。

### 5-3 RE123系における第2相の制御

第4章において、Y123系におけるY211相の分散制御による $J_c$ の向上について調べたが、本節では、RE123 (RE: Nd, Sm, Eu, Gd) 系超伝導体において、同様な手法が有効であるか

について検討し、 $J_c$ 向上の可能性を調べた。

### 5-3-1 MQ粉により作製したRE123系材料の微細組織

まず、Y211相の微細化および針状粒子の生成に有効な原料であった熔融急冷粉 (MQ粉) を用いて、熔融試料の組織について調べた。RE:Ba:Cu=1.8:2.4:3.4 組織の試料について、白金るつばを用いて1400℃で熔融後、室温に急冷し、その後粉碎成型することにより試料を作製し1%O<sub>2</sub>-Ar中で熔融成長させた。図5-13に、MQ粉により作製したRE123 (RE: Nd, Sm, Eu, Gd) 系試料の研磨面の光学顕微鏡写真を示す<sup>[13]</sup>。

Y123系におけるY211相 (第2相) が、数 $\mu$ m以下と微細であるのに対し、RE123 (RE: Nd, Sm, Eu, Gd, Y) 系においては、RE211 (Nd422) 相は数 $\mu$ m~数10 $\mu$ mと10倍以上も大きい。

この原因を調べるために、XRD測定により、それぞれのMQ粉の解析を行った<sup>[13]</sup>。これを図5-14に示す。図より、すべての組成について準安定のBaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>相が確認された。これは、第4章でも述べた様に、液相成分が結晶化したことにより生成する相である。Y123系におけるMQ粉の主成分は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>であったが、Sm, Eu, Gd系試料ではRE211相+BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が、またNd系試料はNd422相+BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が主成分であり、さらに微量のNd123も存在する。1400℃では、すべてのRE系においてRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+液相 (Liq.) が平衡相と考えられる。よってMQ粉に含まれるRE211相 (あるいはNd422相、Nd123相) は、1400℃においてRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Liq. であった相が、室温に冷却される過程でRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Liq.→RE211 (あるいはNd422、Nd123) の反応により生成したものであると考えられる。Yのイオン半径よりも大きなイオン半径をもつRE系 (RE: Nd, Sm, Eu, Gd) においては、部分熔融温度におけるREの液相成分への溶解度が増すことから<sup>[16,17]</sup>、RE=Nd, Sm, Eu, Gdで置換した組成においては、液相成分に溶解するRE量が多いため、急冷した際にRE211相 (あるいはNd422相、Nd123相) が生成したと考えられる。このことは、EPMAによる組成分析でも確認された。図5-15に

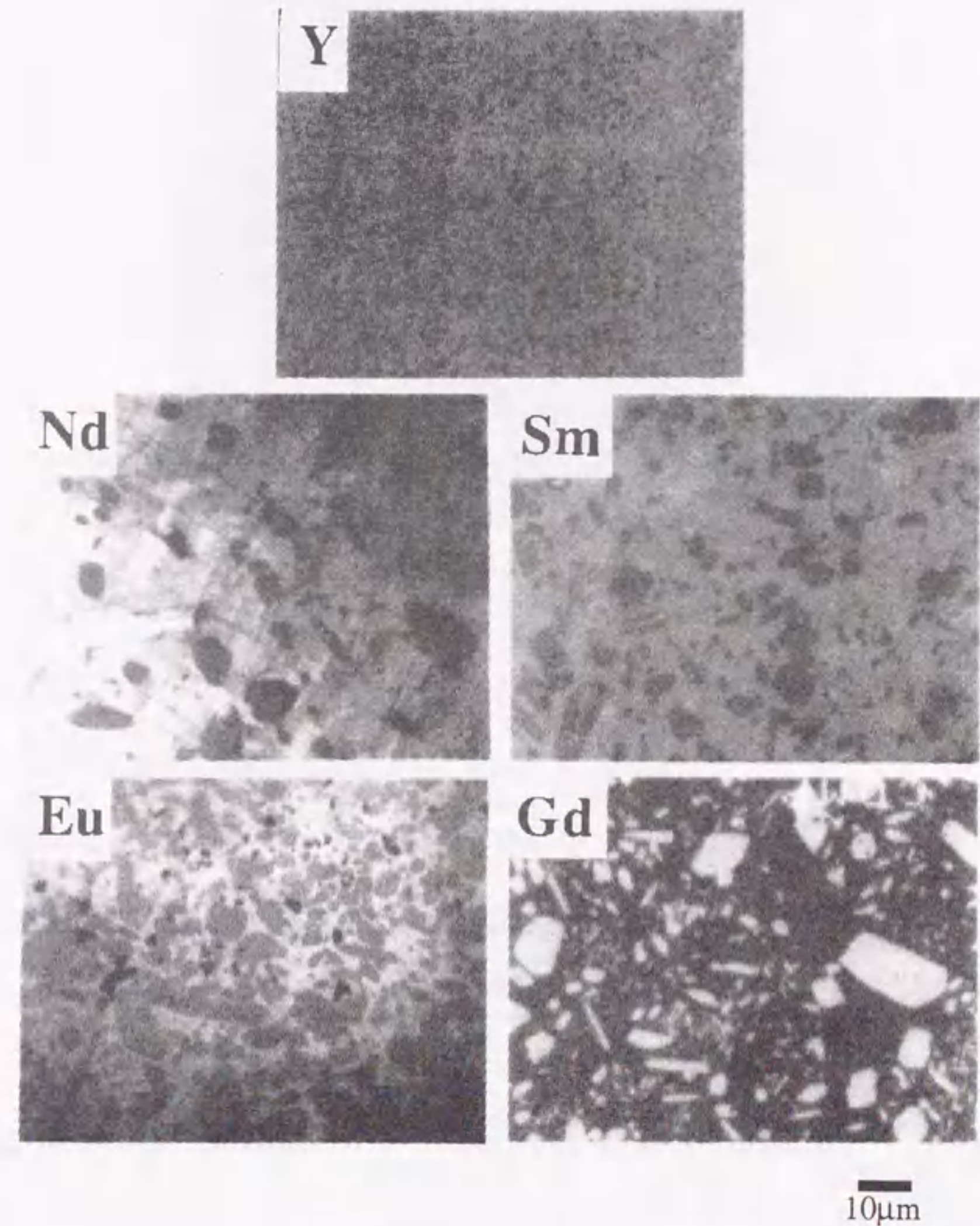


図5-13 MQ粉により作製したRE123 (RE: Nd, Sm, Eu, Gd, Y)系試料の研磨面の光学顕微鏡写真<sup>[13]</sup>



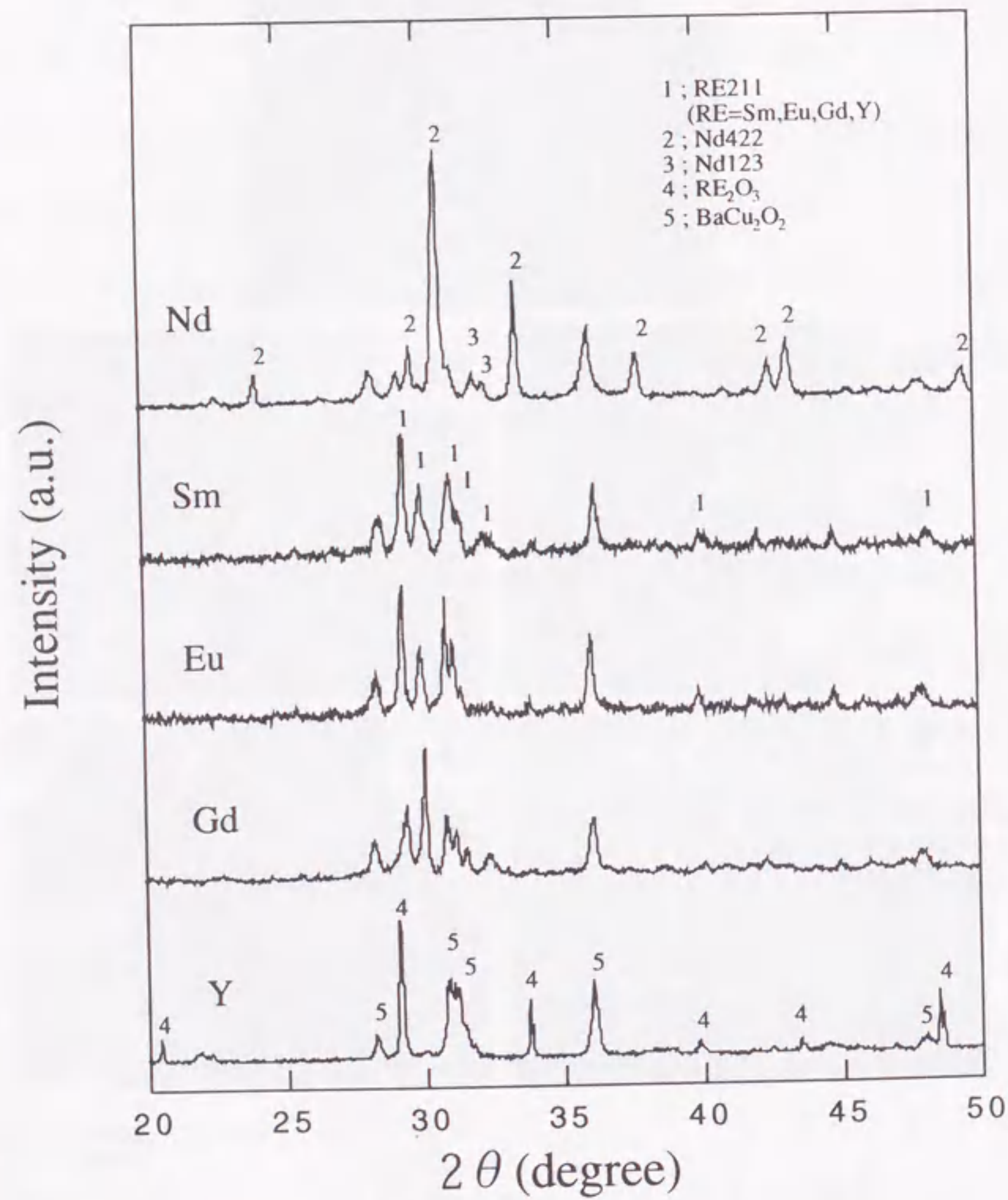


図5-14 RE (Nd, Sm, Eu, Gd, Y) 置換したMQ粉のXRD結果<sup>[13]</sup>

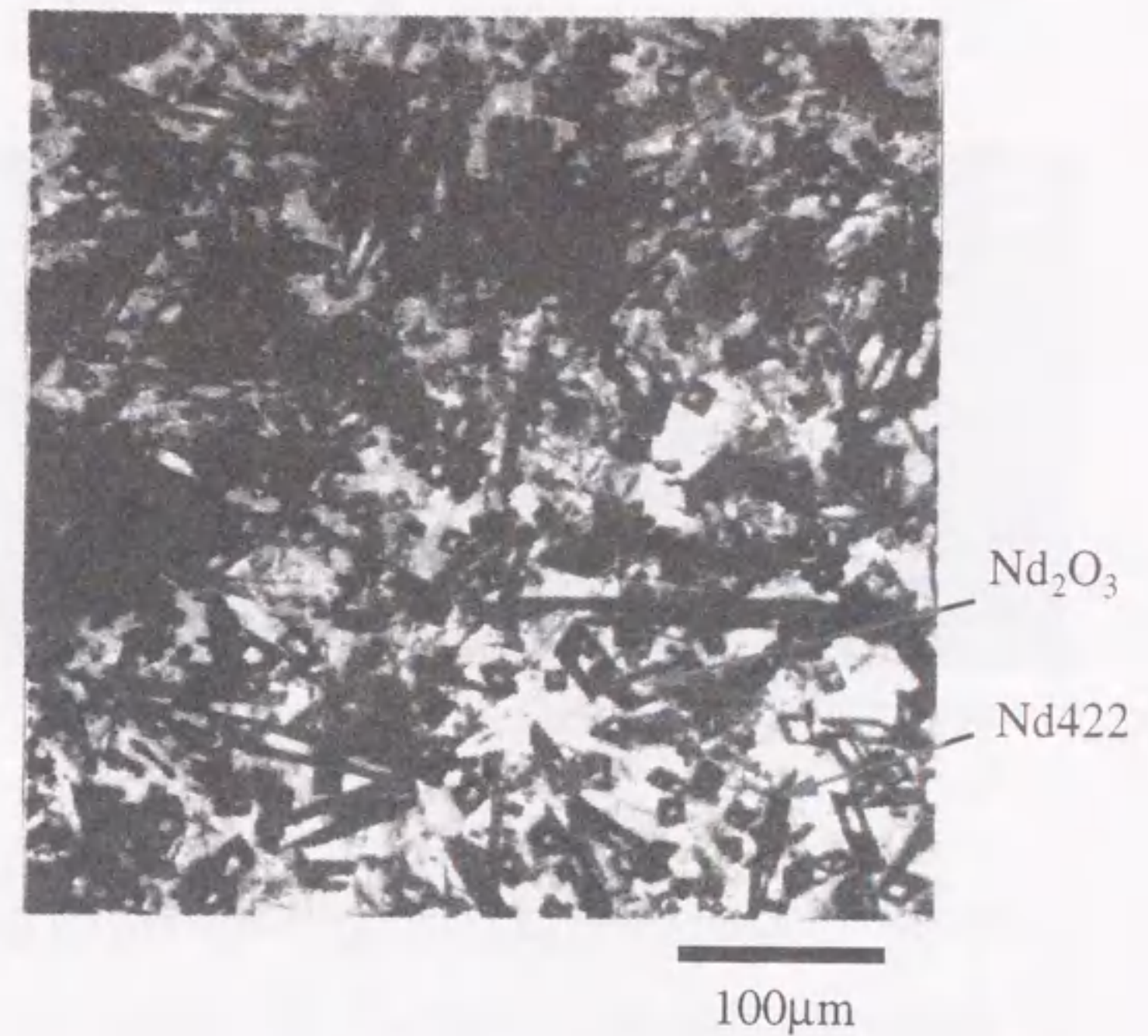


図5-15 1400°Cから急冷したNd123系試料の組成像<sup>[15]</sup>

1400°Cから急冷したNd123系試料の組織をEPMAにより観察した結果を示す<sup>[15]</sup>。図より、急冷バルク中には柱状の大きなNd422粒子が分散しており、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相がNd422に内包されている。これは、RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Liq.→Nd422の反応により生成したことを示している。

### 5-3-2 Sm211相の微細化と磁化ヒステリシス

OCMG法で作製したSm123系試料は、 $T_c$ が高く、かつピーク効果を示し、その結果、高磁場での $J_c$ が向上することを5-2節で述べた。ここで、実用材料としては低磁場から高磁場のわたって高い $J_c$ を示すことが望ましい。また、第4章で示した様に、Y123系では第2相(Y211相)を微細分散させることにより、低磁場における $J_c$ を向上させることができることを示した。そこで本節では、Sm123系について、第2相(Sm211相)の微細化を検討し、

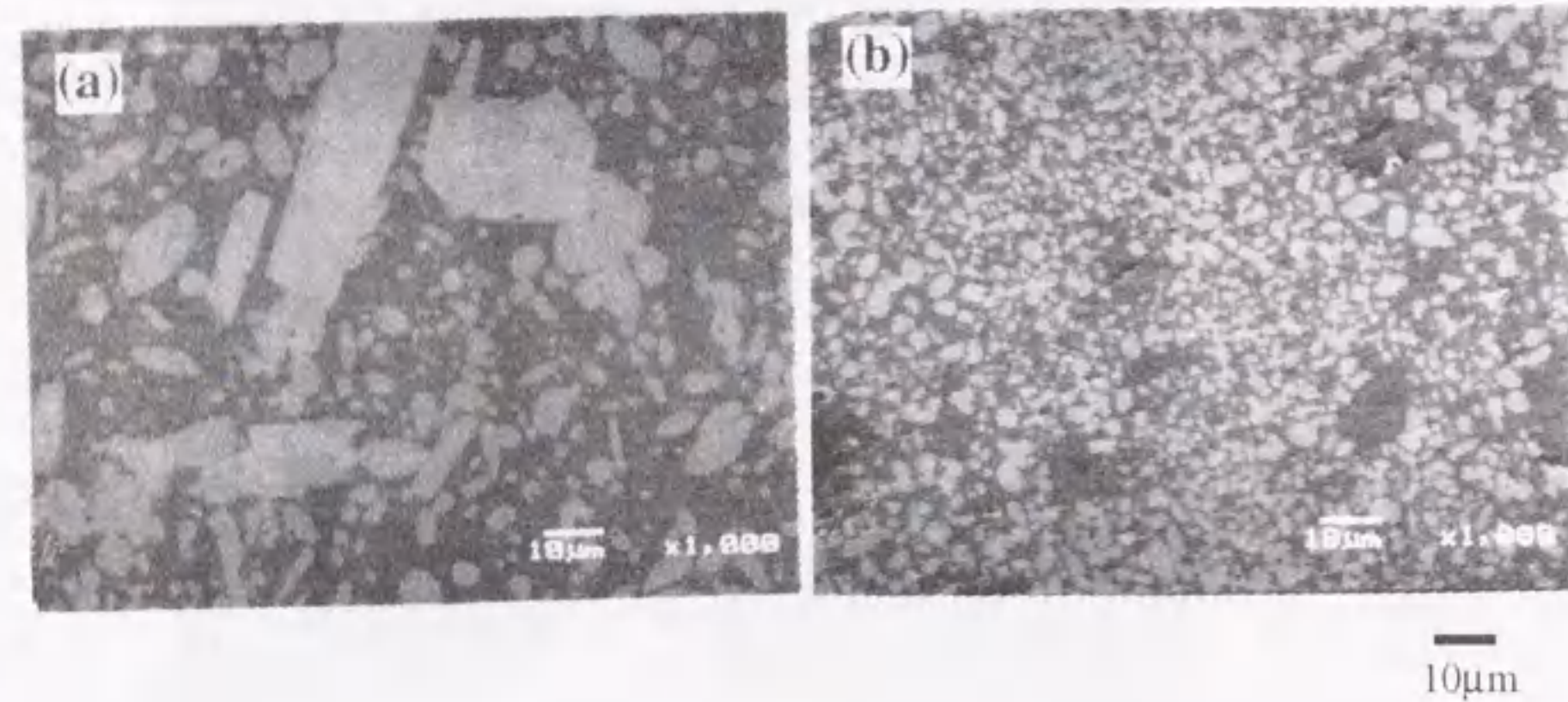


図5-16 OCMG法で作製したSm123系試料の反射電子像<sup>[12]</sup>  
 (a) Sm123+40%Sm211 (MQ粉), (b) Sm123+40%Sm211  
 (Sm211+BaCuO<sub>2</sub>+CuO+0.5wt%Pt混合粉)

ヒステリシスに与える影響について調べ、 $J_c$ の向上について検討した。溶融試料の作製は1%O<sub>2</sub>-Ar気流中、OCMG法により行った。試料として、(a) Sm123+40%Sm211組成のMQ粉、(b) Sm123+40%Sm211組成の(Sm211+BaCuO<sub>2</sub>+CuO+0.5wt%Pt)混合粉末、の2種類の試料を用いた。得られたSm123系試料の反射電子像を図5-16に示す<sup>[12]</sup>。

MQ粉を用いた試料(a)においては、1~50 μmの大きなSm211が多量にSm123相中に分散している。それに対して、混合粉を用いた試料(b)では、比較的小さいSm211 (1~5 μm)相が多量にSm123相中に分散している。ここで、原料として用いたSm211粒子の粒径は5 μm以下であり、Sm123系においても、Y123系と同様に、Pt添加による粒成長抑制効果が働いたものと考えられる。図5-16で示した組織を有する溶融試料の77K、 $H//c$ 軸方位におけるM-H曲線を図5-17に示す<sup>[12]</sup>。

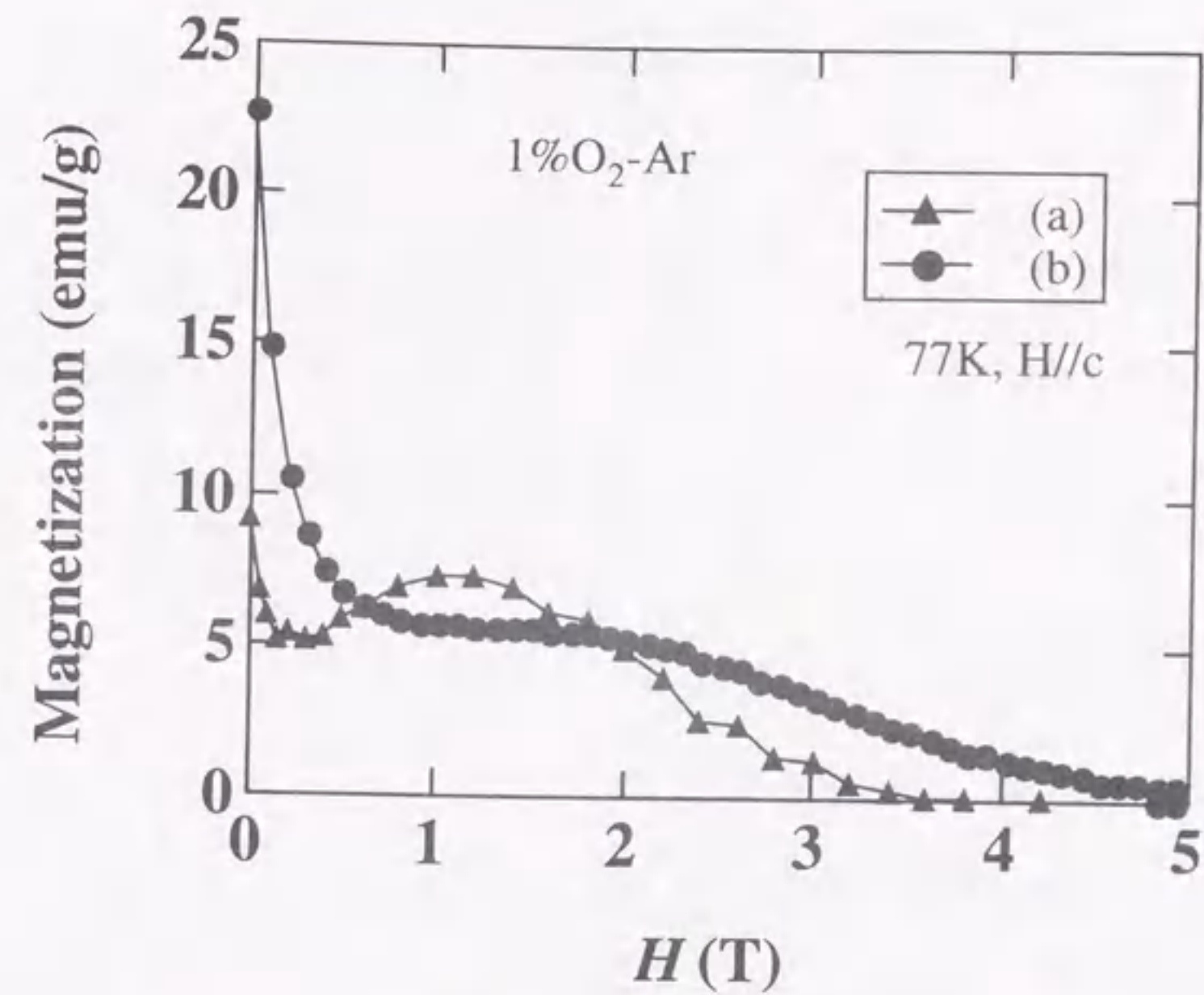


図5-17 OCMG法で作製したSm123系試料のM-H曲線<sup>[12]</sup>  
 (a) Sm123+40%Sm211 (MQ粉), (b) Sm123+40%Sm211  
 (Sm211+BaCuO<sub>2</sub>+CuO+0.5wt%Pt混合粉)

試料(a)においては、0Tでの磁化が小さく、約1Tにおいてピーク効果を示し、そのため、この磁場における磁化が大きくなっている。一方、試料(b)においては、ピーク磁場における磁化は小さくなったが低磁場における磁化が大きくなった。低磁場における磁化の増大は比較的微細なSm211粒子が分散したため、Y系と同様の機構で低磁場におけるピン止め特性が向上したためと考えられる。この時の0Tにおける $J_c$ は、(a)、(b)それぞれ、43000A/cm<sup>2</sup>、18000A/cm<sup>2</sup>であった。ここで、試料(b)におけるSm211相はY123系におけるY211相と比べると粒径はまだかなり粗大である。よって、今後作製プロセスを最適化することにより、低磁場での $J_c$ をさらに向上できる可能性が残されている。Nd123系においてもまた、微細なNd422相の分散による $J_c$ の向上が確認されている<sup>[20,21]</sup>。

また、Sm211相の含有率を少なくした試料においては、ピーク磁場における $J_c$ は高くなるが低磁場の $J_c$ は低くなった。この様に、第2相の含有率が低いあるいはその粒径が大きい時には低磁場における $J_c$ は低いですがピーク磁場における $J_c$ は高くなる。また、微細な第2相を試料に多量に分散させることにより低磁場における $J_c$ は高くなるがピーク磁場における $J_c$ は低くなる傾向がみられた。よって、今後、作製プロセスのみならず組成も最適化することが、低磁場から高磁場まで高い $J_c$ を示す材料を作製するために必要である。

#### 5-4 La123系材料の高 $T_c$ 化

##### 5-4-1 溶融法によるLa123系超伝導体の作製

La123系材料では、Nd123系よりも高い $T_c$ が得られる可能性が示唆されている<sup>[6]</sup>。しかしながら、MQ粉を原料として作製したLa123系試料では、0.1% $O_2$ -Ar中で成長させた場合でも超伝導開始温度 ( $T_c(\text{onset})$ ) が90Kと低く、超伝導転移幅の広い材料しか得られなかった。この理由としては、LaがBaサイトを容易に置換すること、状態図が他のRE123系材料と比べて複雑であること、さらに部分溶融状態における液相量が多く液相の流出による組成ズレを生じやすいこと、などが考えられる。

図5-18は空气中950°Cにおける $LaO_{1.5}$ -BaO-CuO系状態図<sup>[4]</sup>である。参考として $YO_{1.5}$ -BaO-CuO系状態図も示している。Y123相は定比組成で存在するが、La123相は $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 固溶体 (La123ss) を形成する。Gdよりもイオン半径の大きいRE (La, Nd, Sm, Eu, Gd) では同様の $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 固溶体 (RE123ss) を形成するが、RE123ssの固溶限界量 $x$ はREのイオン半径と直線関係にあり、La123ssにおいてはかなり大きな固溶域が存在する。空气中950°Cにおいては $0.1 \leq x \leq 0.7$ であり、 $PO_2$ が上昇すると、さらに固溶量が増えることも報告されている<sup>[3]</sup>。また、 $NdO_{1.5}$ -BaO-CuO系と同様に第2相としてRE211相ではなく、RE422相を形成する。RE422相は、La系およびNd系においてのみ生成する相であり、 $RE_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$  (RE422ss, RE: La, Nd) 型の固溶体を形成する。La422ssの固溶域

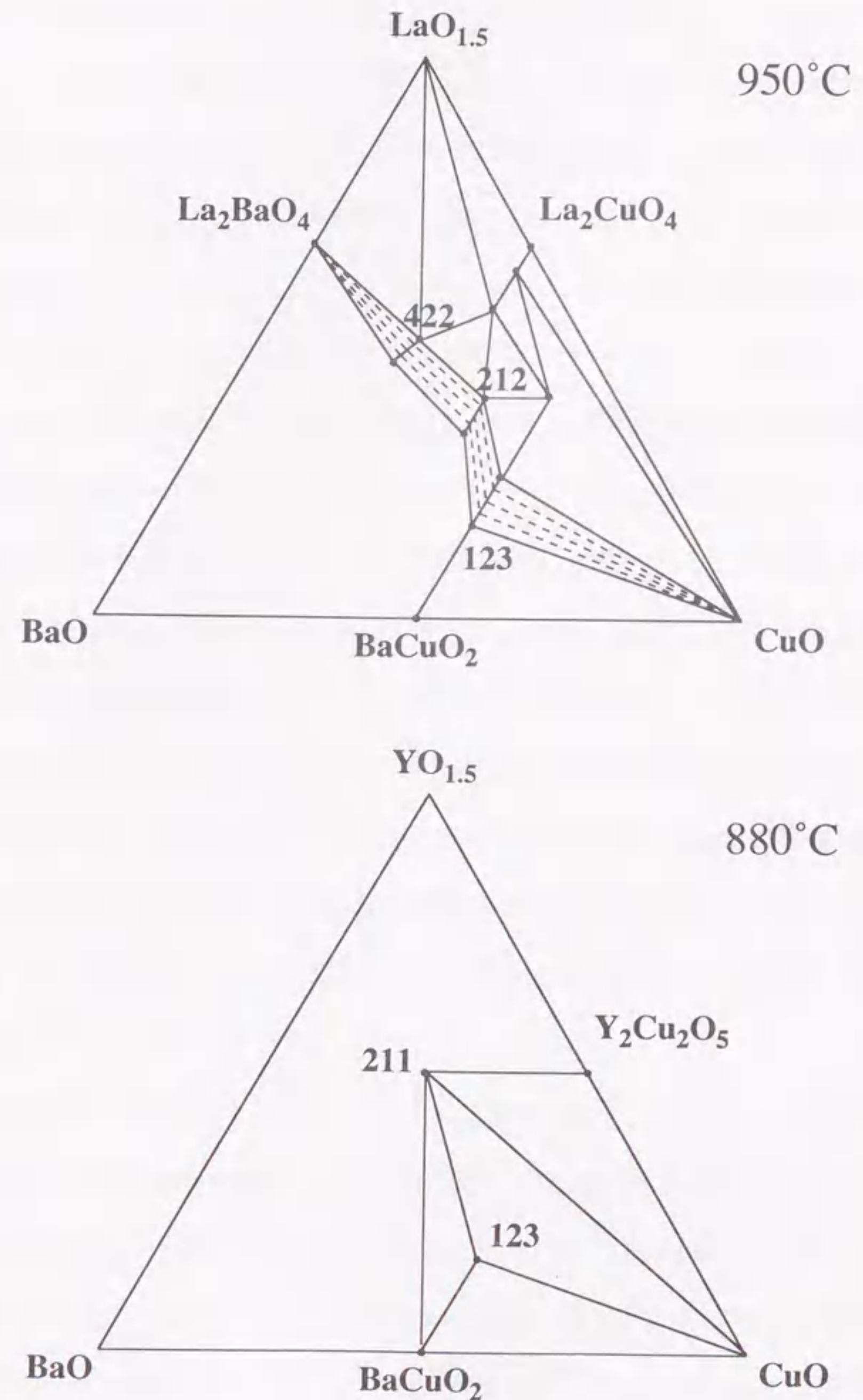


図5-18 空气中における $YO_{1.5}$ -BaO-CuO系と $LaO_{1.5}$ -BaO-CuO系状態図<sup>[4]</sup>

xは、空气中950°Cにおいては、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ と報告されている<sup>14)</sup>。さらに、La212相は $\text{LaO}_{1.5}\text{-BaO-CuO}$ 系のみ存在する相であり、他の $\text{REO}_{1.5}\text{-BaO-CuO}$ 系では生成しない。La212相も同様に、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$  (La212ss) 型の固溶体を形成する。

この様に、La123系材料は複雑な状態図を示しており、溶融成長における反応経路も明らかになってはいない。そこで、本節では、反応経路を調べプロセスの最適化を図ることで、 $T_c$ を向上させることを試みた。一般に、 $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 固溶体においては固溶量xが大きくなると $T_c$ が低下するため、高 $T_c$ 材料を得るには固溶量xを低く抑えなければならない。しかし、高 $\text{PO}_2$ 下では、La123ssにおける固溶限界量が大きくなるため、 $T_c$ が低い ( $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ におけるxが大きい) 相が析出しやすい。そこで、 $\text{PO}_2$ を制御した雰囲気下において溶融成長を行った。また、Nd123系においては、初期組成をNd123-Nd422ラインからBa過剰とすることで、高 $T_c$ 材料を安定的に作製できることが報告されている<sup>12,25)</sup>。よって、La123系においても初期組成をBa過剰とすることで高 $T_c$ 材料の作製を試みた。ここで、原料成分により反応経路が異なることが考えられるため、初期成分としては $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  (La123ss;  $x=-0.2, 0, 0.2, 0.4$ ) +  $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (La422) 系および $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (La123) +  $\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$  (La422ss;  $x=0, 0.2$ ) 系の2つの成分系を選択し実験を行った。

#### 5-4-2 実験方法

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ を原料として、 $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  (La123ss;  $x=-0.2, 0, 0.2, 0.4$ )、 $\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_y$  (La422ss;  $x=0, 0.2$ ) および $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$  (La1.8) となる様に混合した。混合粉は空气中880°Cにおいて24hr、2回仮焼を行い、さらに空气中において950°Cにおいて24hr仮焼を行った。La123ss ( $x=-0.2, 0$ ) およびLa1.8についてはさらに、0.1% $\text{O}_2$ -Ar雰囲気中950°Cで24hr仮焼を行った。ここで、反応効率を上げるため、各仮焼間で粉碎、成型を繰り返した。XRDによる測定から、La123ss ( $x=-0.2$ ) はLa123と $\text{BaCuO}_2$ の混相で、

La1.8はLa123相とLa422相の混相であり、それ以外の試料は単一相であることが確認された。溶融成長用には、La123ssに10%あるいは20%のLa422ssを混合した材料を用いた。

混合粉をCIPにより2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で約20mm  $\phi$  × 20mm<sup>1</sup>に成型し、La123の $T_p$ 以上に加熱して部分溶融させ、その後 $T_p$ から1°C/hrの冷却速度で徐冷することにより結晶化させた。ここで、溶融成長時の $\text{PO}_2$ は、空气中および $\text{PO}_2$ を変えた $\text{O}_2$ -Arの混合ガスを流すことにより制御した。溶融成長後の試料は、純酸素気流中で500°Cから250°Cに徐冷して酸素アニールを施した。

試料の観察は、光学顕微鏡、SEM、EPMAを用いて行い、結晶相の同定、格子定数の算出はXRDを用いて行った。 $T_p$ の測定はTG-DTAにより行った。また、 $T_c$ 、 $J_c$ はSQUIDによる直流磁化測定から求めた。

#### 5-4-3 La123相の熱分解挙動

図5-19にTGにより測定したLa123粉末の昇温過程における重量変化を示す<sup>19)</sup>。1100°Cまでの昇温過程において、20% $\text{O}_2$ -Ar中では、1060°Cと1095°Cに2段の重量減少が観測された。また、0.1% $\text{O}_2$ -Ar中では、1015°C付近で大きな1段の重量減少が観測された。これら重量減少に対応した反応を調べるために、各反応前後の温度に試料を加熱後、室温に急冷した試料のXRD解析を行った。これを図5-20に示す<sup>19)</sup>。

ここで、(a)、(b)、(c)はそれぞれ単相化を行ったLa422、La212、La123を示し、(d)はLa123を空气中1068°Cで熱処理後、室温に急冷した試料、(e)はLa123を0.1% $\text{O}_2$ -Ar中1018°Cで熱処理後、室温に急冷した試料のXRD回折結果を示す。(d)では、La123、La212、 $\text{BaCuO}_2$ 、 $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ が、(e)では、La123、La422、 $\text{BaCuO}_2$ 、 $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ の存在が観測される。ここで、La123は室温に急冷した際に生成、 $\text{BaCuO}_2$ および $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ は液相成分が結晶化して生成したものと推定される。よって、20% $\text{O}_2$ -Ar中1068°Cおよび0.1% $\text{O}_2$ -Ar中1018°Cでは、それぞれ、La212+Liq.およびLa422+Liq.が安定相として存在していると考えられる。また、1000°C以

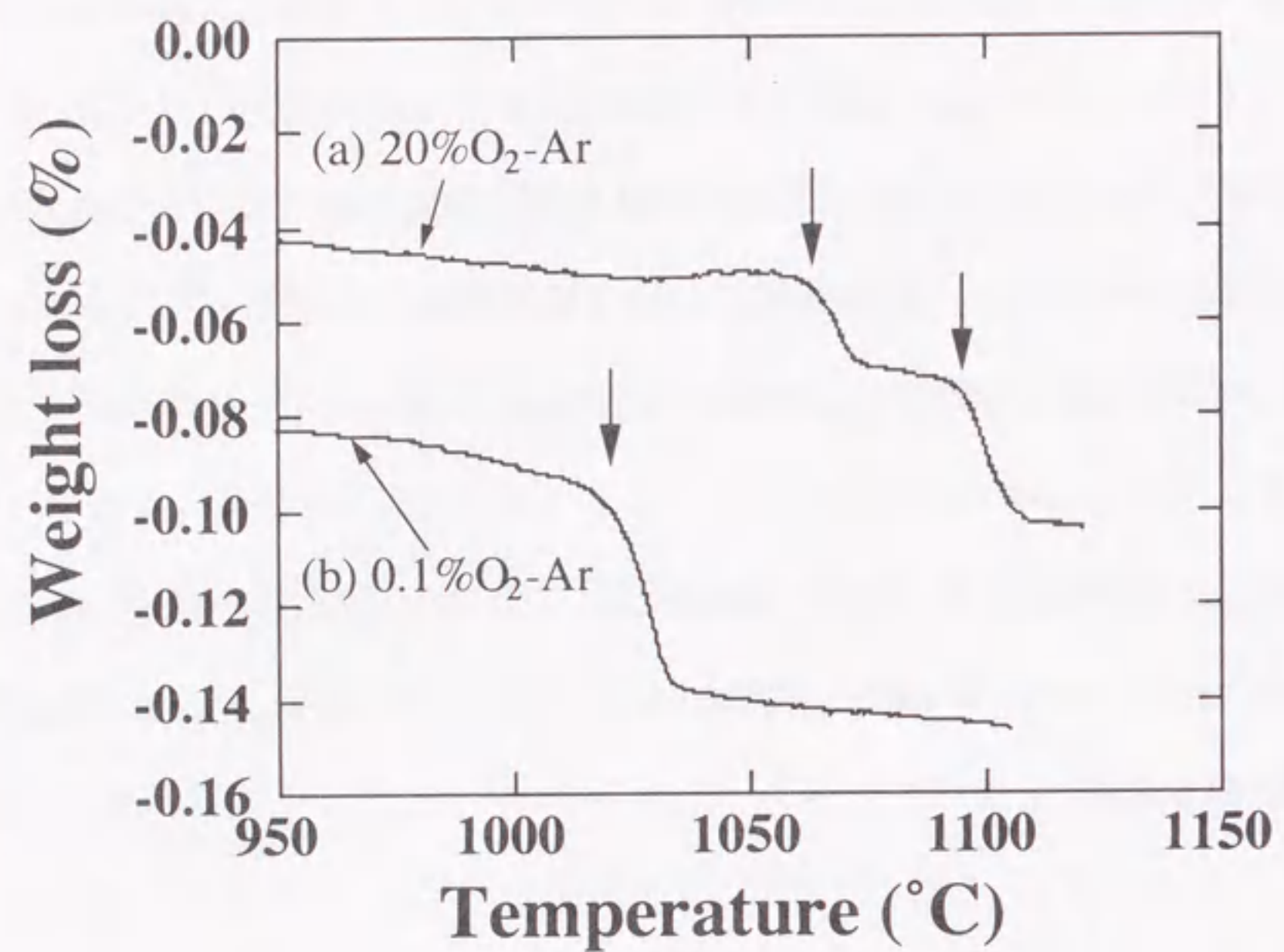
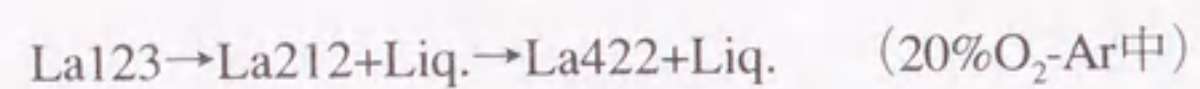


図5-19 La123の昇温過程における重量変化<sup>[9]</sup> (a) 20%O<sub>2</sub>-Ar, (b) 0.1%O<sub>2</sub>-Ar

下においてLa123相の分解は確認されていない。この結果、20%O<sub>2</sub>-Ar中および0.1%O<sub>2</sub>-Ar中における昇温時の反応過程は以下の様に記述できる。



以上のことから、La123の反応過程はPO<sub>2</sub>に依存しており、20%O<sub>2</sub>-Arという高PO<sub>2</sub>下では、La123相はLa212相に分解するが、低PO<sub>2</sub>下では、La123相は直接La422相に分解することが分かる。

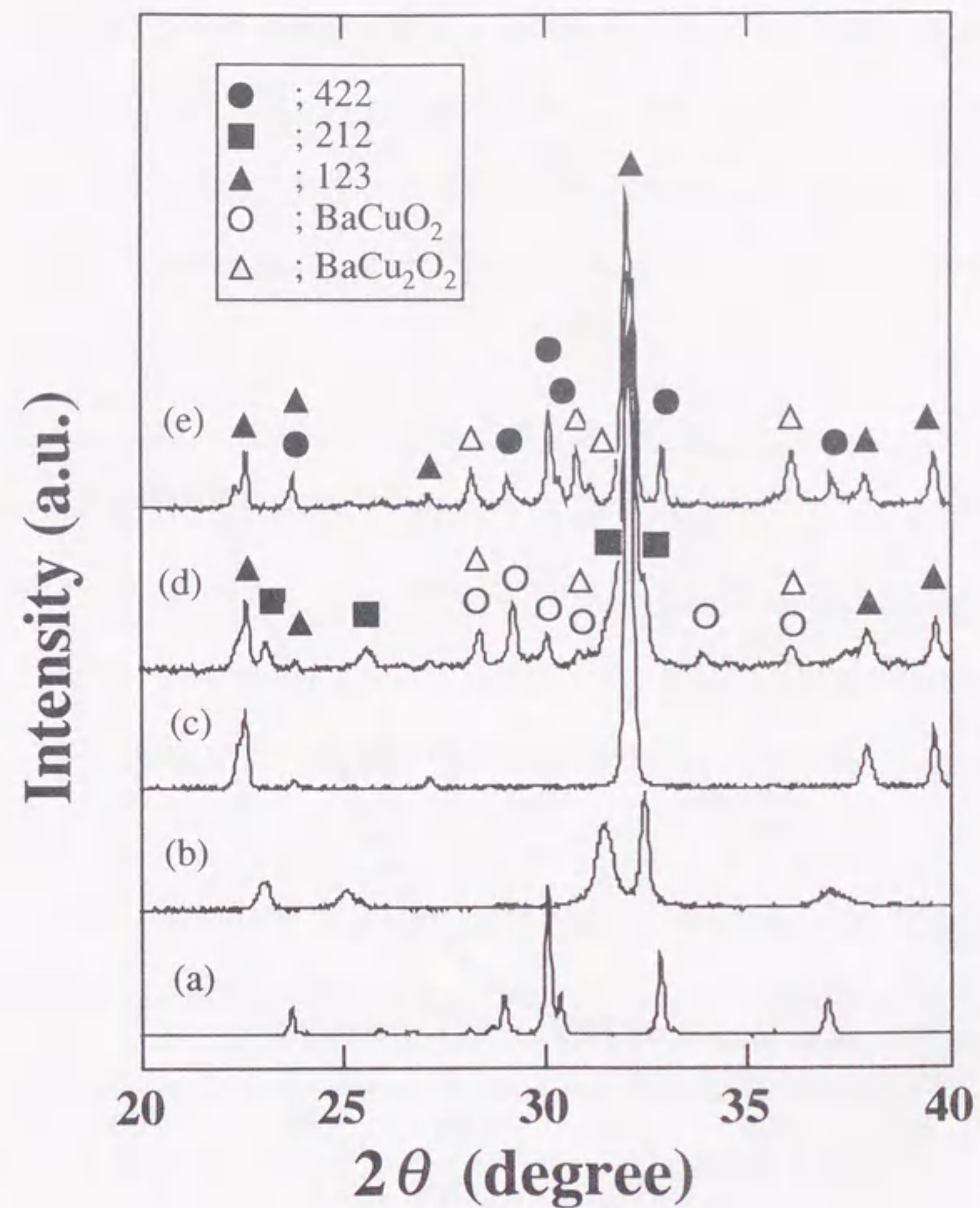


図5-20 La123系試料のXRD結果<sup>[9]</sup>

(a) La422, (b) La212, (c) La123, (d) La123 を20%O<sub>2</sub>-Ar中1068°Cで熱処理後室温に急冷, (e) La123 を0.1%O<sub>2</sub>-Ar中1018°Cで熱処理後室温に急冷

#### 5-4-4 原料作製条件が $T_c$ に及ぼす効果

溶融法で作製したRE123系材料の $T_c$ は原料作製条件にも大きく依存する。ここでは、まず原料作製条件が $T_c$ に及ぼす影響について調べた。図5-21に同一の組成 ( $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ ) を有する材料を異なる原料を用いて0.1% $\text{O}_2$ -Ar中溶融成長させた試料の帯磁率の温度依存性を示す。

試料(a)、(b)は、 $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ 組成に直接秤量、仮焼した試料であり、それぞれ空気中および0.1% $\text{O}_2$ -Ar中において仮焼を行っている。試料(c)は別々に作製したLa123相とLa422相を混合している。 $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ 組成に秤量した原料を用いた場合、空気中で仮焼した試料(a)では $T_c$ が70Kと非常に低い。一方0.1% $\text{O}_2$ -Ar中で仮焼した試料(b)では、 $T_c$ は90K近く

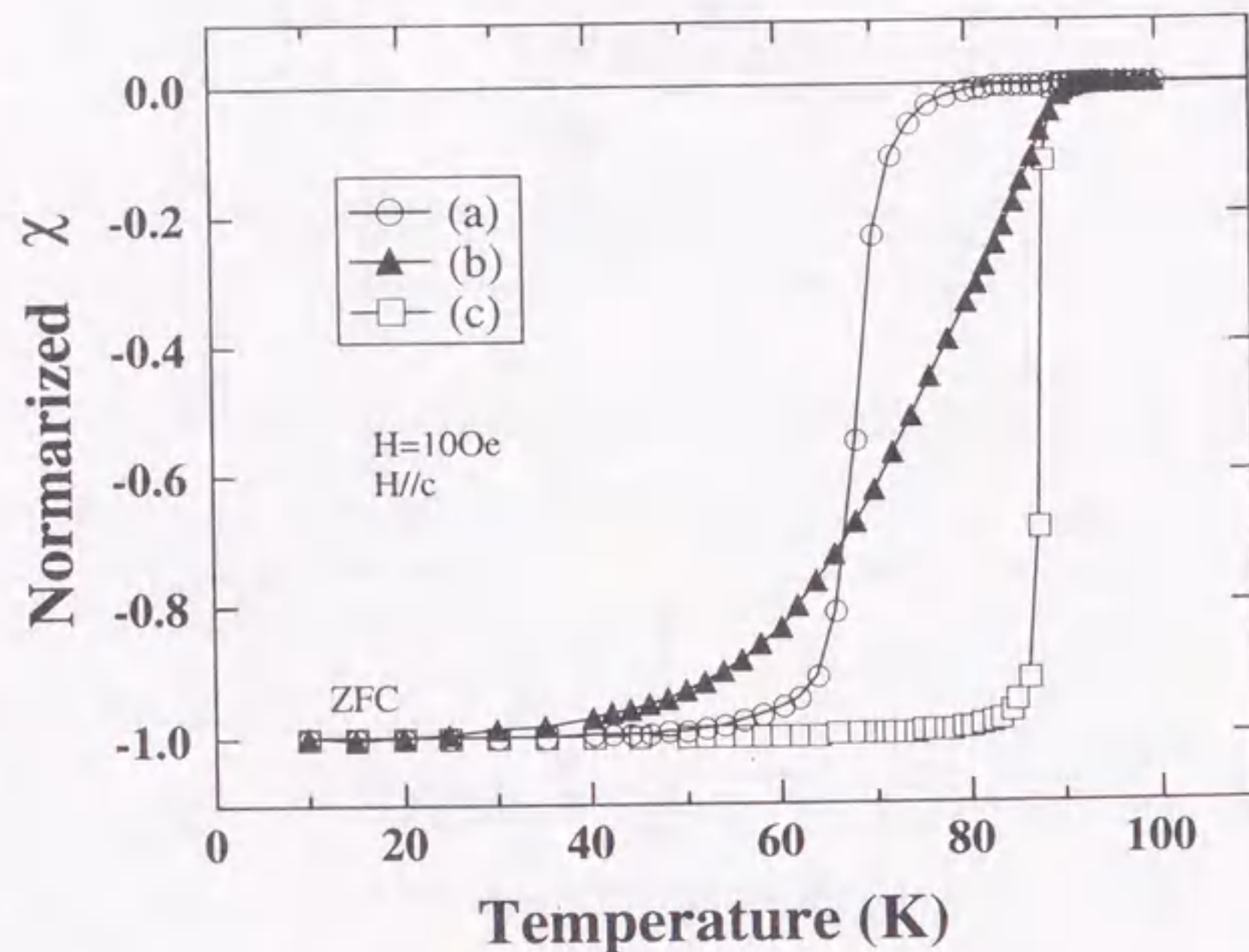


図5-21 0.1% $\text{O}_2$ -Ar中溶融成長させたLa123系の帯磁率の温度依存性、  
(a)  $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ /空気中仮焼粉、(b)  $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ /0.1% $\text{O}_2$ -Ar中  
仮焼粉、(c) La123+20%La422 (混合粉)

まで向上するが、超伝導転移幅は非常に広い。これに対し、La123とLa422を別々に作製した後混合した試料(c)は、比較的高い $T_c$ および鋭い転移を示している。これは、La123相、La422相ともにLa-Ba固溶を形成しやすく、 $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ 組成で仮焼した試料は、La123+La422ではなく、定比組成からずれた固溶相La123ss+La422ssが得られ、初期のLa123がLa123ssとなったために、最終的なLa123もLa-Ba固溶を形成し、 $T_c$ が低くなったと考えられる。それに対し、予め、La123とLa422を独立に作製した場合は、最終的に得られるLa123も $x=0$ に近い組成となったと思われる。以上の様に、原料としてLa123の固溶を抑制した原料を用いることが高 $T_c$ 材料を得るためには重要であることを確かめた。

#### 5-4-5 La123ss+La422系

次に、 $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  (La123ss) の組成を変化させた系 ((a)  $x=-0.2$ , (b)  $x=0$ , (c)  $x=0.2$ , (d)  $x=0.4$ ) について調べた。試料として20mol%のLa422を過剰添加した系を用いた。溶融成長は1% $\text{O}_2$ -Ar中で行った。溶融成長後、試料(a)は約6mm、(b)は3mm程度に成長しており、(c)および(d)は1mm以下の微細粒からなっていた。また、すべての試料から液相の流出が確認された。ここで、溶融試料から結晶を取り出して粉碎し、XRDを用いて結晶相を調べた結果を図5-22に示す<sup>110)</sup>。

XRDより、(a)はほぼLa123単一相に近く、(b)はLa123相とLa422相の混相であり、(c)にはLa123相、La422相およびLa212相が確認された。また、(d)には、La123相、La212相およびLa214相が確認された。ここで、La123相中に分散している粒子をさらに詳しく調べるために、EPMAによる観察を行った。図5-23に試料(a)~(d)の組成像を示す<sup>110)</sup>。

試料(a)においては、わずかではあるが数 $\mu\text{m}$ サイズの分散相が観察された。この分散相はEPMAによる組成分析の結果、La422ss相であることが分かった。また、試料(b)にも(a)と同様La123相中にLa422ss相が分散しているが、試料(a)と比べてその量はかなり多い。これらのことから、 $x \leq 0$ の組成を用いた時は、(La422ss+液相)  $\rightarrow$  La123ssの包晶反応により

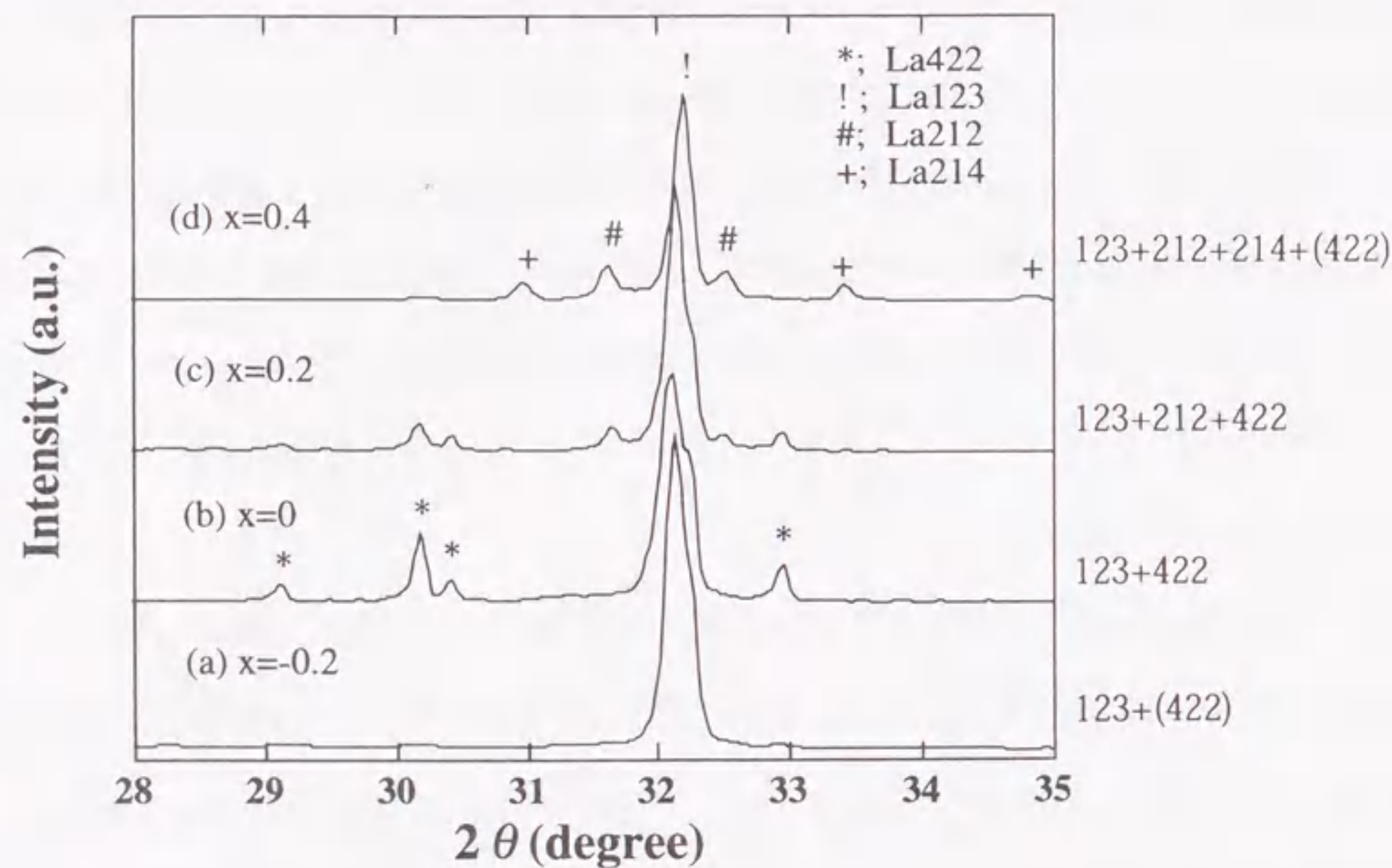


図5-22 1%O<sub>2</sub>-Ar中で熔融法により作製したLa123系試料のXRD結果<sup>[10]</sup>

La<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+20%La422、(a) x=-0.2, (b) x=0, (c) x=0.2, (d) x=0.4

La123ss相が結晶化すると考えられる。しかしながら、試料(c)では、La123相は微細結晶として生成しており、その内部にLa422相およびLa212相が確認された。これより、x=0.2とした組成では、初期成分として過剰添加したLa422相から生じる(La422ss+液相)→La123ssと、La123相の分解により生成したLa212相から生じる(La212ss+液相)→La123ssの2種類の反応によりLa123相が生成すると考えられる。また、試料(d)においては、La123相の内部にLa212相が分散しており、さらに、La212相の内部にLa422相とLa214相の析出が確認された<sup>[10]</sup>。試料(d)の高倍率写真を図5-24に示す。

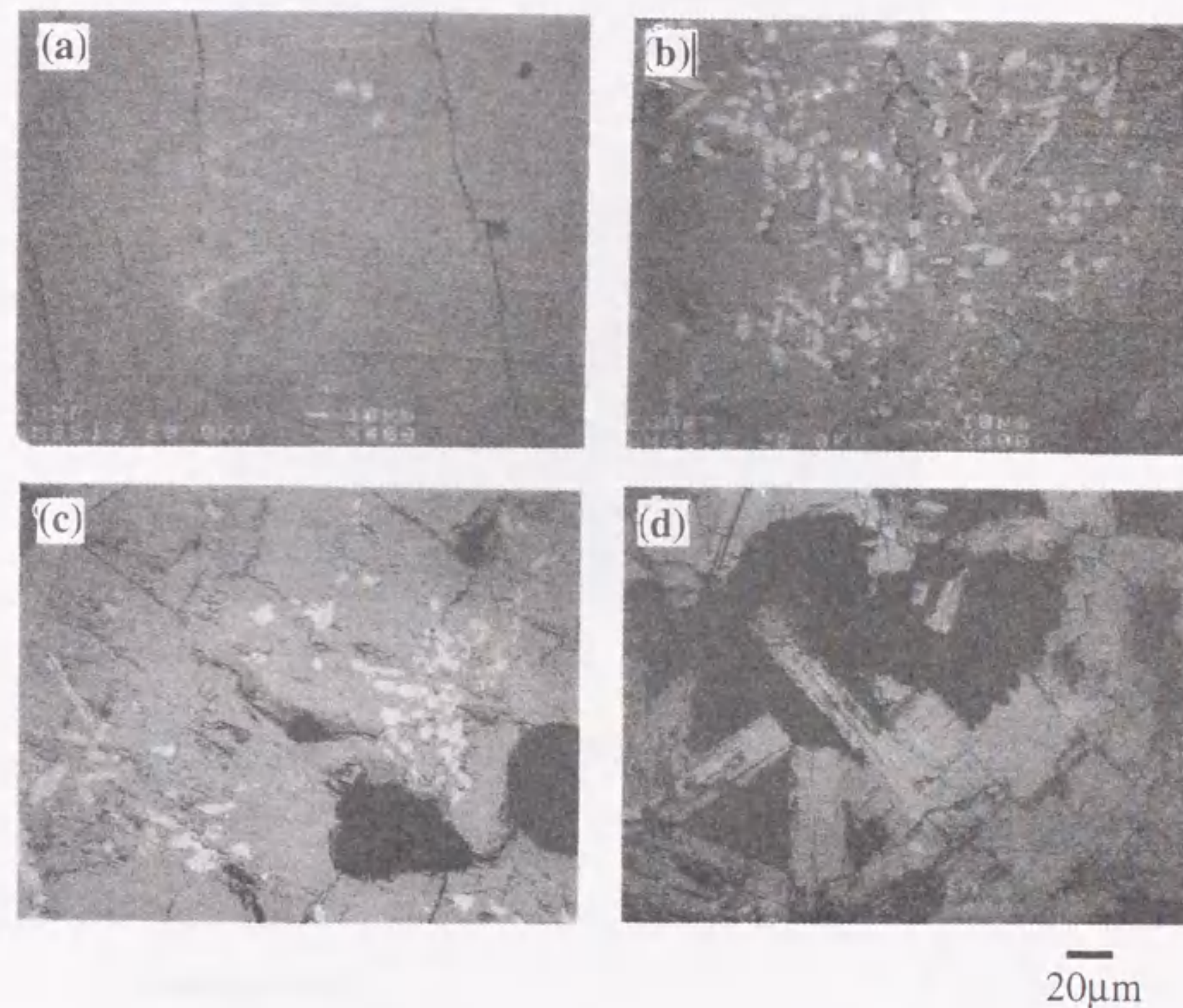


図5-23 熔融成長後のLa123ss+La422系試料のEPMAによる組成像<sup>[10]</sup>

(a) x=-0.2, (b)x=0, (c) x=0.2, (d) x=0.4

x=0.4とした組成では、La123ss相は温度上昇とともに、La123ss→(La212ss+液相1)→(La214ss+(La422ss)+液相2)のように熱分解すると考えられる。次に、温度の降下とともに、(La214ss+液相3)→(La212ss+液相4)→La123ssの反応と、初期に添加したLa422からは(La422ss+液相1)→(La212ss+液相2)→La123ssの反応に従ってLa123ss相が生成すると考えられる。

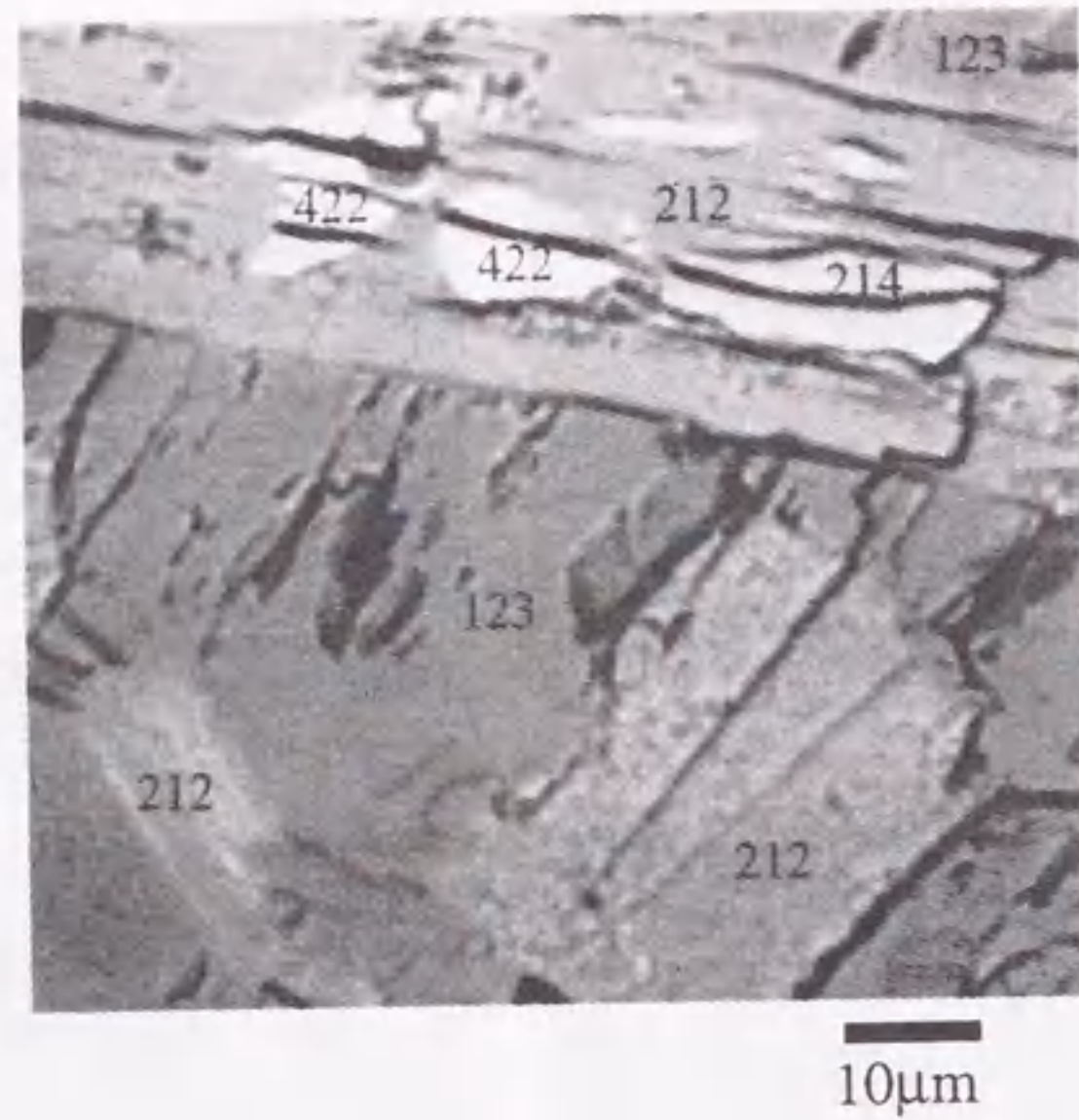


図5-24 La123ss(x=0.4)+La422系試料の組成像<sup>[10]</sup>

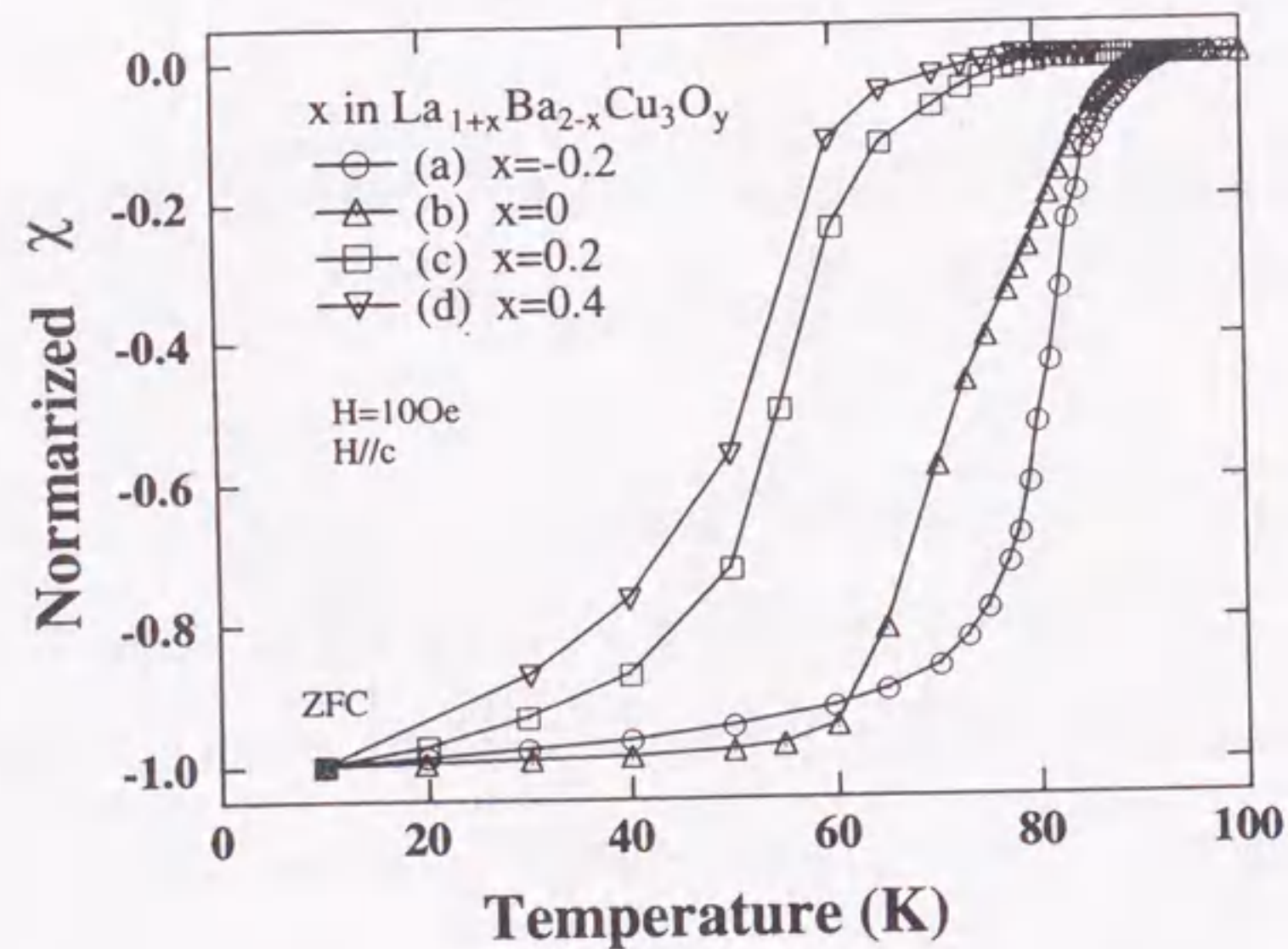


図5-25 1%O<sub>2</sub>-Ar中で溶融法により作製したLa<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+20%La422系試料の帯磁率の温度依存性<sup>[10]</sup> (a) x=-0.2, (b) x=0, (c) x=0.2, (d) x=0.4

図5-25に、これらの試料の帯磁率の温度依存性を示す<sup>[10]</sup>。ここで、(a), (b), (c), (d)はそれぞれLa<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+20%La422においてx=-0.2, 0, 0.2, 0.4とした試料である。試料(c)および(d)のT<sub>c</sub>は80K以下と低く、かつ10Kに至るまで幅広い超伝導転移を示した。これに対して、試料(a)および(b)は、比較的高いT<sub>c</sub>(90K)を示す。状態図より、La214相からは固溶量xが小さいLa212ss相が生成する。また、固溶量xが小さいLa212ss相から生成するLa123ss相は固溶量xが大きくなることが予想される。これが、試料(c)および(d)でT<sub>c</sub>が低くなった原因と考えられる。一方、試料(a)および(b)は、La422ss+Liq.→La123の反応で生成したため、比較的高いT<sub>c</sub>が得られたと思われる。ただし、その場合でも他のRE123系と比較するとT<sub>c</sub>は低く超伝導転移幅も広い。

Nd123系においては、部分熔融状態における固相成分(Nd422ss)の組成をBa過剰とすることにより、生成するNd123ss相におけるxの値を小さく抑えることが可能であることが報告されている<sup>[24]</sup>。そこで、La123系においても同様にLa422ss相の固溶量xを変化させた系についてLa422ss+Liq.→La123の反応により、高T<sub>c</sub>材料の作製を試みた。

#### 5-4-6 La123+La422ss系

試料として、(a) La123+10%La422ss(x=0), (b) La123+10%La422ss(x=0.2)を用い、液相の流出を低減するため部分熔融温度を(試料のT<sub>p</sub>)+10°Cとし、結晶成長は0.1%O<sub>2</sub>-Ar中で行った。

これらの試料の帯磁率の温度依存性を図5-26に示す<sup>[9]</sup>。試料(a)はT<sub>c</sub>=90Kを示したが、試料(b)においては、T<sub>c</sub>が約93Kと高く、より鋭い超伝導転移を示している。これは、初期組成をBa過剰とすることで、低T<sub>c</sub>相であるLa123ssの生成が抑制され、高T<sub>c</sub>を示すLa123が安定に生成したためと考えられる。

図5-27に図5-26で示した試料のJ<sub>c</sub>-B曲線を示す<sup>[9]</sup>。測定は77KにおいてH//c軸の方で行った。試料(a)では、0TのJ<sub>c</sub>が20000A/cm<sup>2</sup>、試料(b)においては、0Tで27000A/cm<sup>2</sup>、1Tで18000A/cm<sup>2</sup>とLa123系においては従来報告されている中で最も高いJ<sub>c</sub>を示した。また、試料



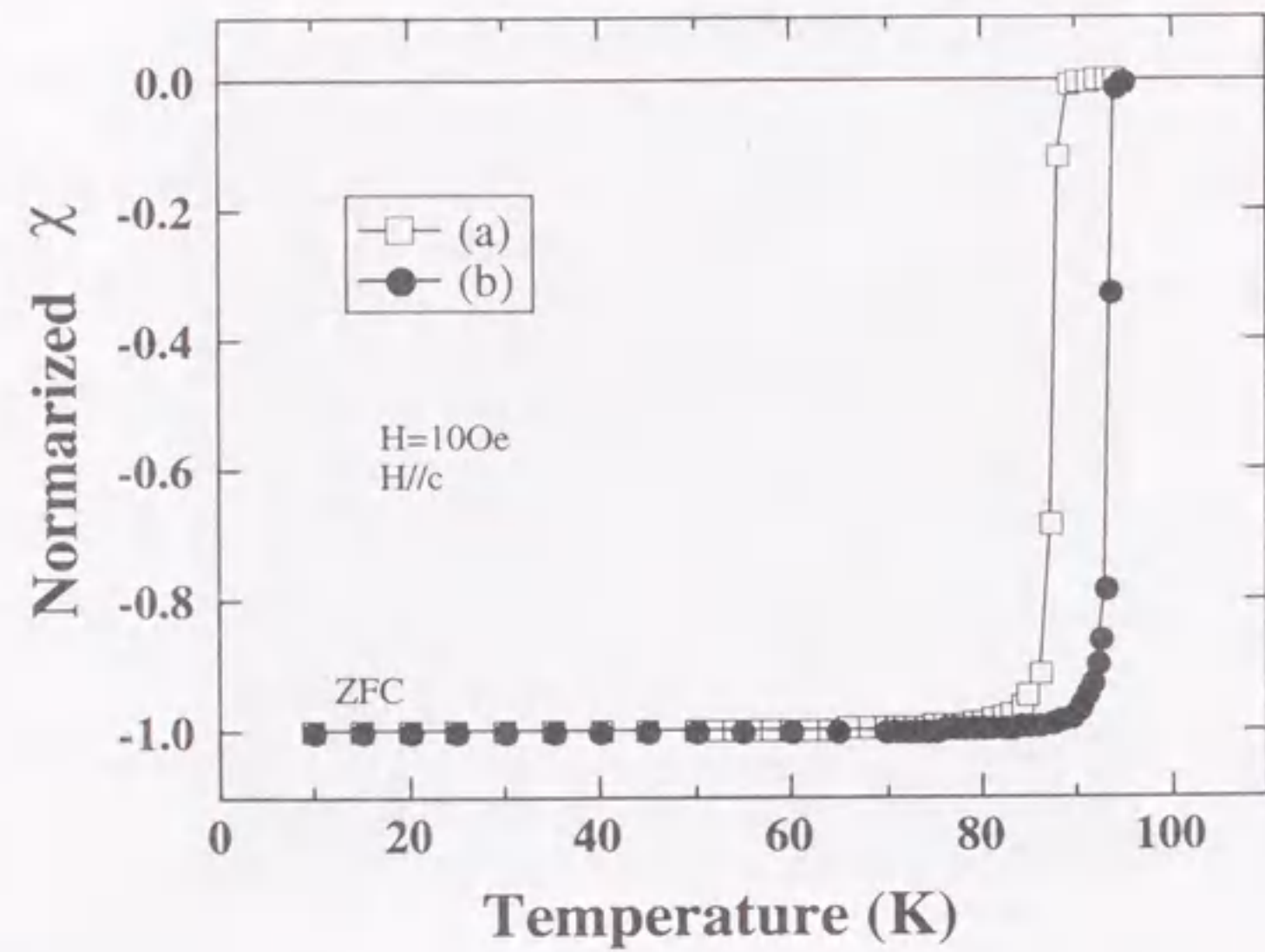


図5-26 0.1%O<sub>2</sub>-Ar中で溶融成長させたLa123系試料の帯磁率の温度依存性<sup>19)</sup>

(a) La123+10%La422ss (x=0), (b) La123+10%La422ss (x=0.2)

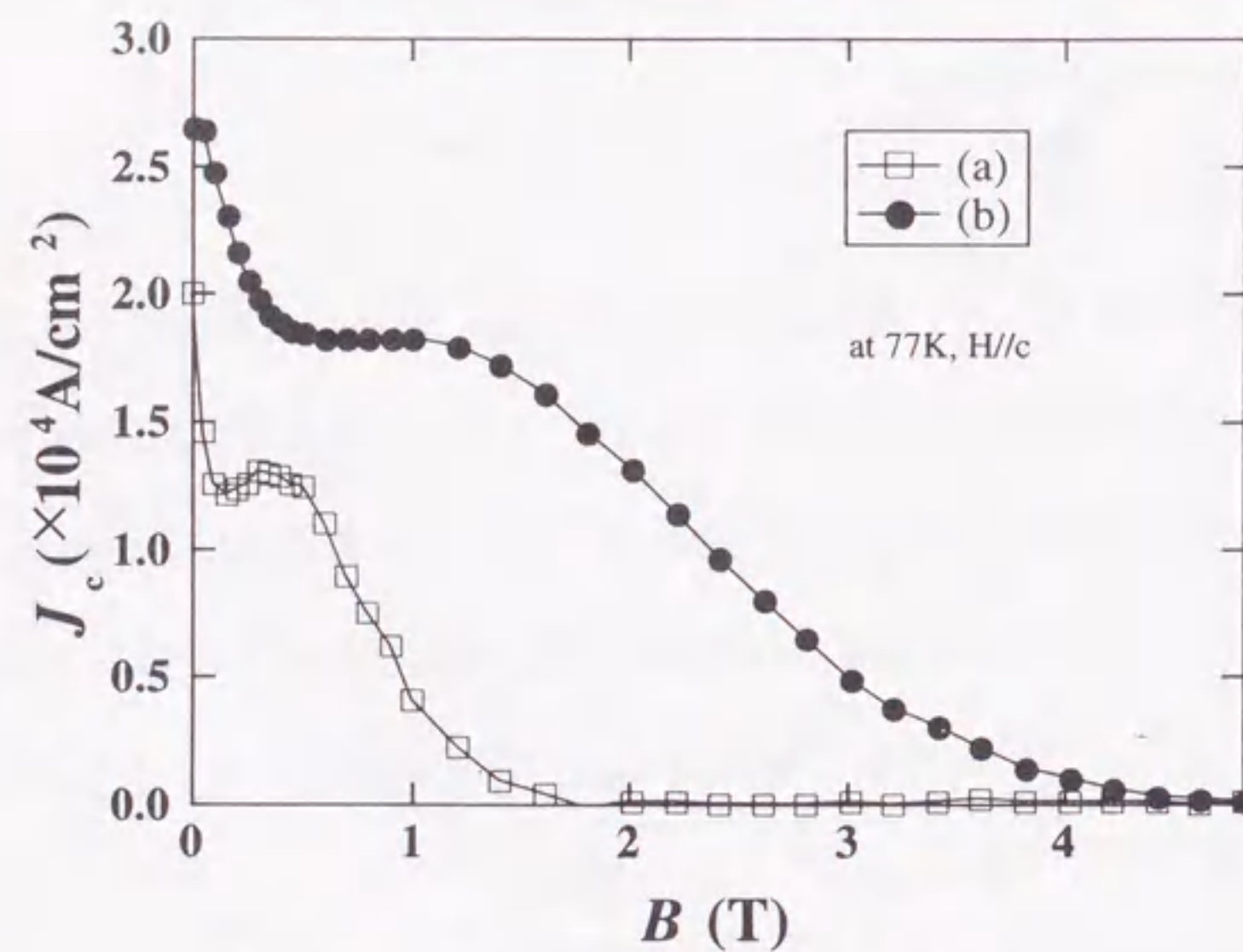


図5-27 0.1%O<sub>2</sub>-Ar中で溶融成長させたLa123系試料のJ<sub>c</sub>-B 曲線<sup>19)</sup>

(a) La123+10%La422ss (x=0), (b) La123+10%La422ss (x=0.2)

(a)および(b)においては、Nd123系と同様にJ<sub>c</sub>-B 曲線においてピーク効果が観測された。ピーク効果の起源としては、マッチング効果、磁場誘起型ピン止め機構などが提唱されている<sup>106)</sup>。マッチング効果によるピーク効果は温度に対して変化しないが、磁場誘起型機構の場合は温度低下とともにピークは高磁場側へシフトする。OCMG法で作製されたNd123系については、磁場誘起型のピーク効果であることが示されており<sup>109)</sup>、ピーク磁場が温度により変化する。そこで、試料(a)について、J<sub>c</sub>-B 曲線の温度依存性を調べた。これを図5-28に示す。

ピーク磁場は77Kにおいては、約1T付近にあり、測定温度を低下させるとともに、高磁場側に移動している。これらは、OCMG法により作製したNd123系試料のピーク効果<sup>109)</sup>と同じ傾向であり、La123系においても、組成の異なるLa123ssがLa123母相中に分散しているものと考えられる。

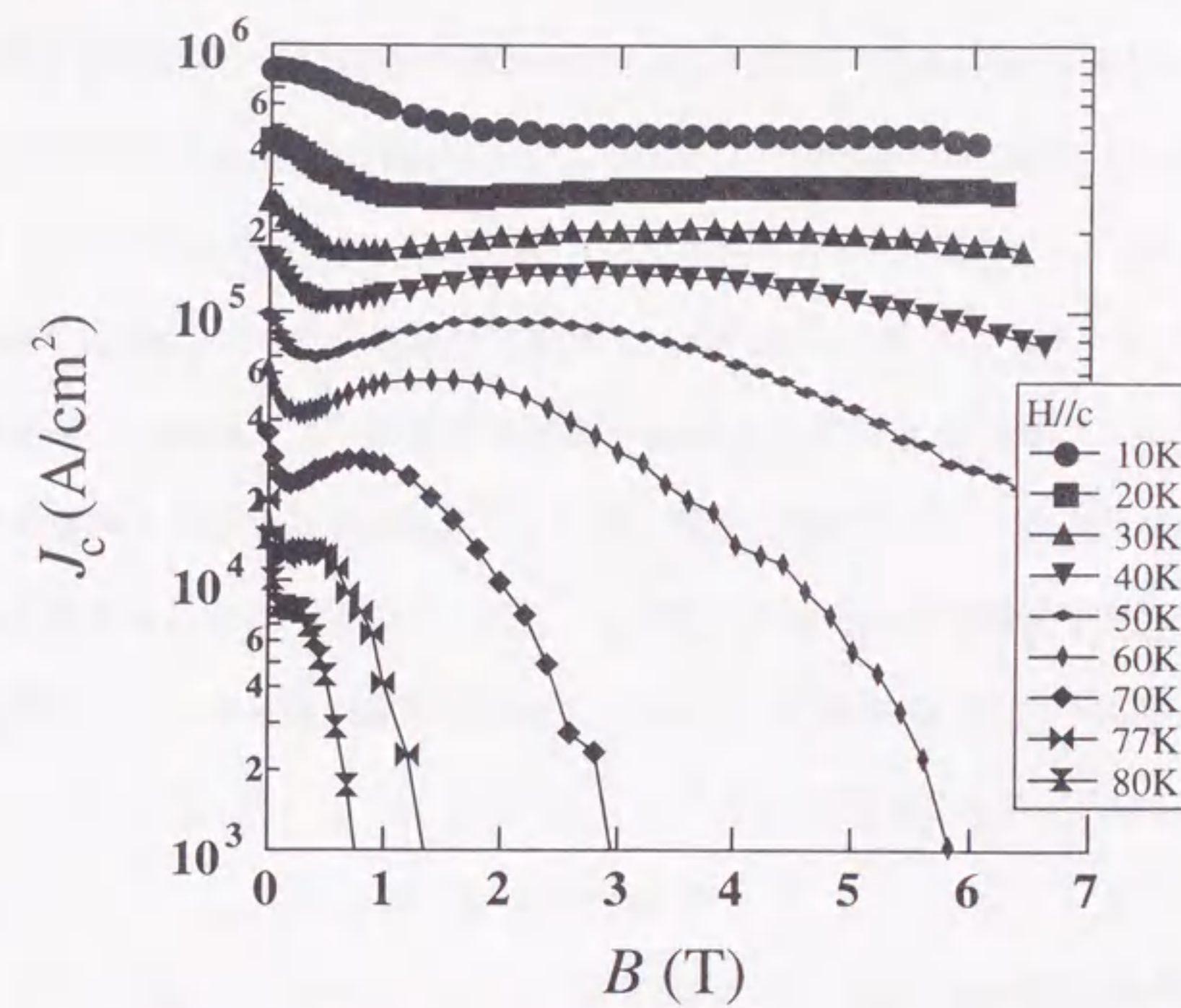


図5-28 0.1%O<sub>2</sub>-Ar中で溶融成長させたLa123+10%La422ss (x=0)の

J<sub>c</sub>-B 曲線の温度依存性

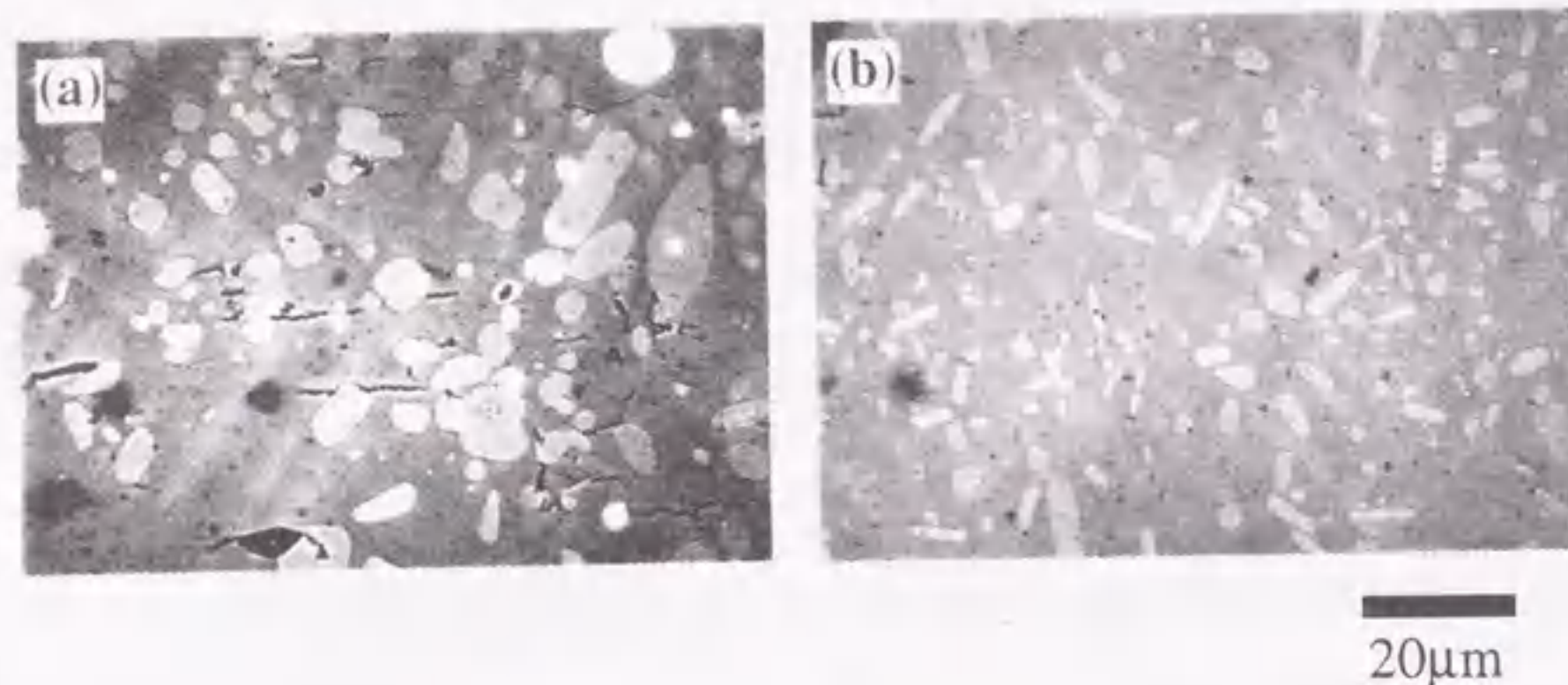


図5-29 0.1%O<sub>2</sub>-Ar中で作製したLa123系試料の研磨面の光学顕微鏡写真

(a) La123+10%La422ss(x=0), (b) La123+10%La422ss(x=0.2)

ここで、図5-29に0.1%O<sub>2</sub>-Ar中で作製したLa123系試料の研磨面の光学顕微鏡写真を示す。(a), (b)はそれぞれLa123+10%La422ss(x=0), La123+10%La422ss(x=0.2)粉を原料として作製した試料である。(a)では粒径が2~15 μm程度の第2相が、(b)では粒径が1~10 μm程度の第2相が分散している。この第2相はEPMAによる組成分析の結果、La422ss相であることが確かめられた。この様に、分散相であるLa422ss相の大きさは、初期組成をBa過剰とすることにより小さくなることが分かる。同様の効果は、Nd123系において初期組成をBa過剰にして行った実験でも観察されており、界面エネルギーの変化によるものと考えられている<sup>[71]</sup>。試料(b)においては、T<sub>c</sub>の向上とともに、La422相が微細化されたことが低磁場におけるJ<sub>c</sub>の向上に寄与していると考えられる。

### 5-5 La123系超伝導体におけるT<sub>c</sub>向上の可能性

La123系においても、T<sub>c</sub>が93Kと比較的高く鋭い超伝導転移を示し、かつ77KにおけるJ<sub>c</sub>が高い材料を作製することが可能であることが明らかとなった。しかし、Uchidaら<sup>[6]</sup>のデー

タでは、La123系超伝導体では98K以上の高いT<sub>c</sub>を示す可能性のあることが示唆されている。T<sub>c</sub>が向上すると、J<sub>c</sub>やH<sub>irr</sub>のさらなる向上も期待できることから、本節では、La123系超伝導体についてT<sub>c</sub>向上の可能性について考察を行った。

#### 5-5-1 高T<sub>c</sub>材料作製への指針

高温超伝導体の発現機構については、未だに明らかではなく、T<sub>c</sub>の最高値についても定説はない。しかしながら、現在までに行われてきた多くの実験から、同一構造を有する超伝導体においては、経験的に以下のことが知られている。

銅酸化物系高温超伝導体においては、キャリア密度および導電面であるCuO<sub>2</sub>面（プレーンサイト）の電子状態が、T<sub>c</sub>を支配している因子と考えられている。これらを最適化する手法として、イオン価数の制御、酸素量制御によるキャリアドーピング、応力による結晶変形（外部から力を加える圧力効果と結晶内部の歪みから生じる化学的な応力など）が有効であるとされる。また、酸素のオーダリングもT<sub>c</sub>に関与していると報告されている<sup>[28]</sup>。

RE123系においては、RE層およびチェーンサイトがキャリアを供給し、CuO<sub>2</sub>面にキャリアが注入されると考えられる。ここで、RE層およびチェーンサイトの陽イオン価数を変化させることやチェーンサイトの酸素量を変化させることにより、間接的にCuO<sub>2</sub>面に注入されるキャリア（ホール）を調整することが可能と思われる。

また、RE123系では、REイオンがLa, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tb, Luの場合も、90K級のT<sub>c</sub>を示す超伝導体になることが知られているが、RE<sup>3+</sup>サイトをイオン半径の異なるイオンが占めると格子が変化する。Tallonら<sup>[29]</sup>は、bond-valence-sum (BVS)を用いてLa123系超伝導体におけるT<sub>c</sub>向上の可能性を指摘した。

結晶中の原子間距離は、化学結合にあずかる原子のイオン価に敏感であり、両者の間には定量的な関係が存在することが経験的に知られている。これを利用して、結晶中のある特定サイトの原子のイオン価数を、結晶構造データにおける原子間距離を用いて定義した

パラメータがBVSであり、次式で定義される。

$$V_i = \sum_j \exp[(r_0 - r_{ij})/B]$$

ここで $V_i$ はイオン種 $i$ のBVS、 $r_{ij}$ はイオン種 $i$ とそれに配位する $j$ 番目のイオンとの距離(結合長)、 $r_0$ と $B$ は既存の多くの化合物中での結合について平均をとることによって定められたパラメータで、イオン種がCuの場合はそれぞれ0.1679 (nm), 0.037 (nm) が用いられる<sup>[30]</sup>。

通常、BVSはCuについてのみ議論されることが多いが、Tallonらは、CuO<sub>2</sub>面におけるCu<sub>3d</sub>とO<sub>2p</sub>の双方からの寄与を考慮し、次式を定義した<sup>[29]</sup>。

$$V_- = 2 + V_{Cu(2)} - V_{O(2)} - V_{O(3)}$$

$$V_+ = 6 - V_{Cu(2)} - V_{O(2)} - V_{O(3)}$$

$V_-$ と $V_+$ はそれぞれ、プレーンサイトのトータルチャージとCuサイトと比較してのOサイトへの正孔の入りやすさの度合いを表すとされている。

ここで、Y123系およびLa214系超伝導体については、計算された $V_-$ と測定されたホール係数は極めて良く一致している<sup>[31,32]</sup>。良く知られている様に、 $T_c$ はホール係数に対して弓型の曲線を描き、ホール係数が0.2近傍で極大を示す。La214系超伝導体については、アンダードープからオーバードープ領域までの試料が作製できるが、Y123系超伝導体においては、通常はアンダードープ状態の試料しか得られない。ただし、Yを(Yb,Ca)に、Baを(Ba, Sr)に置換した試料でオーバードープ状態となることが知られている<sup>[33,34]</sup>。

また、イオン半径と $V_+$ の関係<sup>[35]</sup>から、RE123系においてはREのイオン半径が大きくなるにつれて $V_+$ は大きくなることが分かっている。これは、REのイオン半径が大きくなるにつれてOサイトへ正孔が入りやすくなることに対応している。

さらに、Tallonらは、 $V_+$ と $T_c$ の関係を調べ、 $V_+$ が大きくなるにつれて、 $T_c$ が高くなり、La123系においては100Kを越える $T_c$ が得られる可能性があることを示唆している<sup>[29]</sup>。

### 5-5-2 高 $T_c$ 化の可能性

ここで、Williamsらのデータ<sup>[35]</sup>を用いて、RE123系試料の格子定数とRE<sup>3+</sup>のイオン半径の関係と本研究で得られたLa123系試料の格子定数をプロットした結果を図5-30に示す。Williamsらのデータを単純に引き延ばせば、格子定数が $a=0.3943$ nm,  $b=0.3902$ nm,  $c/3=0.3912$ nmの試料を作製すれば100Kを示すLa123系試料となる可能性がある。しかしながら、本研究で得られたLa123系試料の格子定数は、 $a=0.3930$ nm,  $b=0.3891$ nm,  $c/3=0.3943$ nmであり、理想値よりも $c$ 軸が長く $a$ ,  $b$ 軸が短い。ここで、La123ssにおける固溶

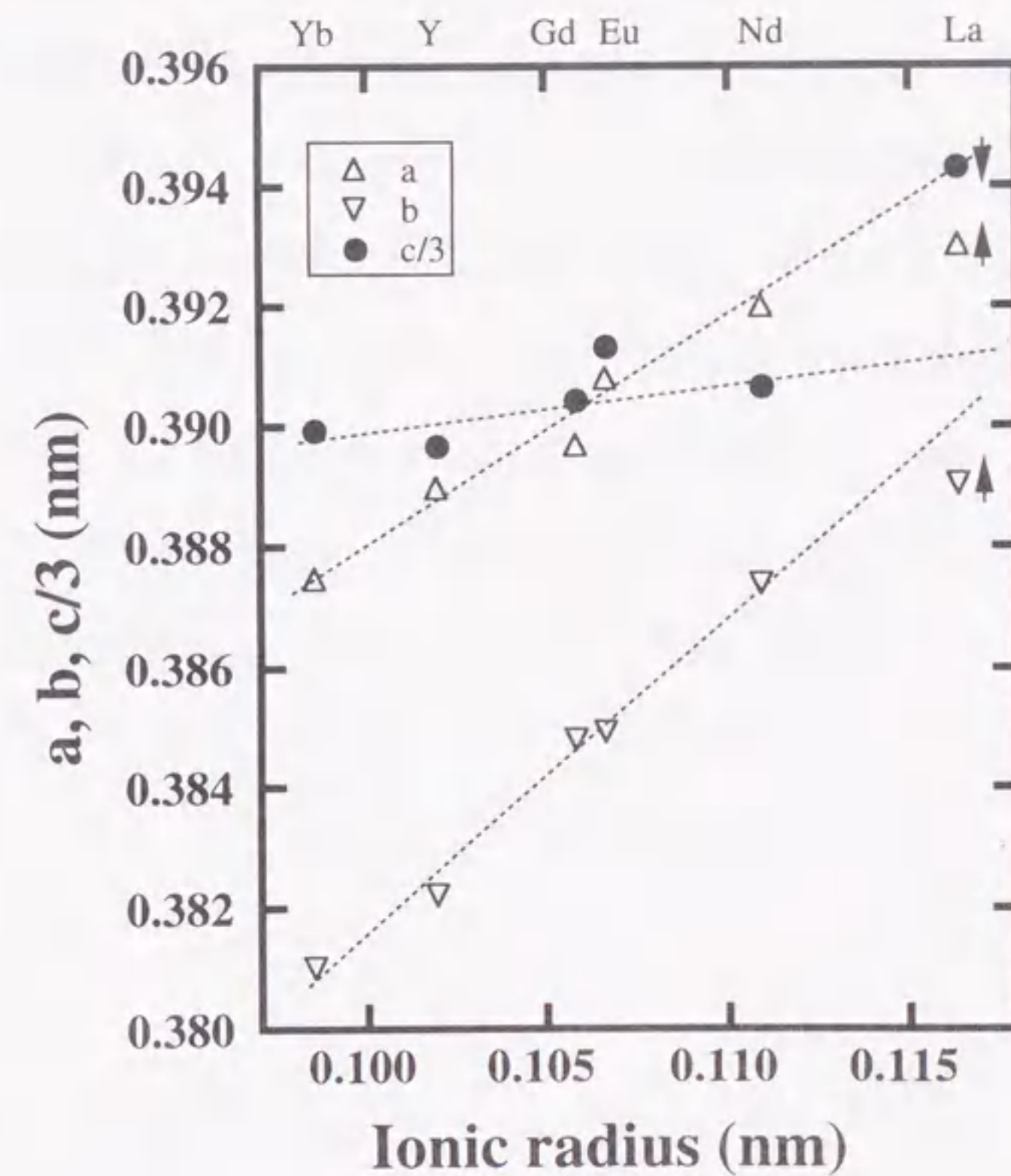


図5-30 RE<sup>3+</sup>のイオン半径とRE123の格子定数a, b, cの関係

量 $x$ と格子定数の関係<sup>[6]</sup>から、固溶量 $x$ が小さくなるにつれて、 $c$ 軸が縮み、 $a$ 軸が伸びることが報告されている。また、酸素量を増加させることによっても、同様の变化を生じることが分かっている。従って、REとBaの置換および酸素量の最適化をさらに進め、 $c$ 軸を縮め、 $a, b$ 軸を伸ばした材料を作製すれば $T_c$ が向上する可能性がある。

また、 $\text{La}^{3+}$ はイオン半径が $\text{Ba}^{2+}$ と近く、 $\text{La}^{3+}$ がBaサイトへ置換しやすいことを述べたが、ここで、 $\text{La}^{3+}$ のBaサイトへの置換のみならず、一部逆方向の置換が生じている可能性も考えられる。Lindemerら<sup>[7]</sup>は、焼結法により作製したLa123系超伝導体において $T_c=98\text{K}$ を報告している。彼らは、La123を低 $\text{PO}_2$ 中で焼結させた後、純酸素中において $T_p$ 温度近傍で熱処理を施し、再度低 $\text{PO}_2$ 中で熱処理を行うことにより試料を作製している。途中、純酸素中において熱処理をする効果は明らかではないが、LaとBaのオーダーリングに関し、何らかの作用をしていると考えられる。この手法をOCMG法に採用することにより、さらなる $T_c$ の向上を達成できる可能性がある。

## 5-6 本章のまとめ

1、低酸素分圧下で $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE123, RE: Nd, Sm, Eu, Gd) 系超伝導体を溶融成長させることにより、高 $T_c$ 相を優先的に成長させることが可能である。低酸素分圧下で作製したRE123系超伝導体は高い $T_c$ と鋭い超伝導転移を示し、さらに、磁化ヒステリシス曲線で顕著なピーク効果を示し、高磁場においてもすぐれたピン止め特性を示した。酸素分圧を低下させると、 $T_c$ がわずかに向上するとともに、不可逆磁場も向上した。RE123系のピン止め効果は、REとBaの置換に起因することが示された。

2、Sm123系においても、Y123系におけるY211相と同様に、Pt添加はSm211相の微細化に有効であり、Sm211相の微細化によって低磁場における $J_c$ を向上させることが可能であることが分かった。

3、低酸素分圧とBa過剰組成を併用することにより、La123系超伝導体においても、高 $T_c$ および高 $J_c$ 材料を作製することが可能となった。La123系については、LaとBaの置換量および酸素濃度を最適化すれば、さらなる高 $T_c$ 材料が得られる可能性もある。

以上の様に、RE123 (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd) 系では、作製プロセスおよび組織を最適化することにより、高 $T_c$ を示し、かつ低磁場から高磁場に渡って高い $J_c$ を示す材料を作製できることが明らかとなった。よって、OCMG法で作製されたRE123超伝導体は、実用化にとって有望な材料であるといえる。

5-7 参考文献

- [1] K. Sawano, M. Morita, K. Kimura, K. Doi, and K. Miyamoto, in High Temperature Superconducting Compounds II, eds. S. H. Whang, A. DasGupta, and R. Laibowitz (TMS, Warrendale, PA, 1990) pp. 61.
- [2] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, H. Asano and K. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys., 27[1], L67 (1988). : T.B. Limdemer, E.D. Specht, C.S. MacDougall, G.M. Taylor and S.L. Pye, Physica C 216, 99 (1993). : R.W. McCallum, M.J. Kramer, K.W. Dennis, M. Park, H. Wu and R. Hofer, J. Elect. Mater., 23[12], 1931 (1995).
- [3] D. Klibanow, K. Sujata and T.O. Mason, J. Am. Ceram. Soc. 71[5] C267 (1988).
- [4] W.K. Wong-Ng, B. Paretkin and E.R. Fuller, Jr., J. Solid. State. Chem. 85[1], 117 (1990).
- [5] C.N. Pieczulewski, J.E. McAdams and T.O. Mason, J. Am. Ceram. Soc. 73[10], 3088 (1990).
- [6] S. Uchida, Int. J. Mod. Phys. B 2[2], 181 (1988).
- [7] C. Michel, L. Er-rakho and B. Raveau: J. Solid State Chem. 39, 161 (1981).
- [8] 例えば: T. Wada, N. Suzuki, H. Yamauchi and S. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc. 72 [10], 2000 (1989).
- [9] N. Sakai, S. Goshima, M. Kawaguchi, S. I. Yoo and M. Murakami, to be published in Material Science and Engineering B.
- [10] N. Sakai, S. I. Yoo, S. Goshima and M. Murakami, Advances in Superconductivity IX, 709 (1997).
- [11] S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. 65, 633 (1994). : S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1000 (1994). : 劉相任、坂井直道、村上雅人, ISTEJジャーナル 7[4], 14 (1994). : S.I. Yoo, H. Fujimoto, N. Sakai and M. Murakami, J. Alloys and Compounds 250, 439

- (1997).
- [12] N. Sakai, S.I. Yoo, K. Sawada, T. Higuchi, N. Hayashi, F. Franji and M. Murakami, proceeding of Fourth Euro Ceramics (ECerS) 7, 77 (1995). : N. Sakai, S.I. Yoo, M. Watahiki, T. Higuchi and M. Murakami, Advances in Superconductivity VII, 345 (1995).
- [13] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S.I. Yoo, Supercond. Sci. Technol. 9, 1015 (1996). : S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Ohyama, T. Higuchi, M. Watabiki and M. Takahashi, J. Elect. Mat. 24[12], 1923 (1995). : 村上雅人、坂井直道、劉相任、応用物理 6[4], 368 (1995).
- [14] S.I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi and M. Murakami, IEEE trans. Appl. Supercond. 5[2] 1568 (1995). : S.I. Yoo, N. Sakai, K. Segawa, M. Watabiki and M. Murakami, Advances in Superconductivity VII, 705 (1995).
- [15] S.I. Yoo, M. Murakami and N. Sakai, Advances in Superconductivity VII, 341 (1995). : F. Franji, S.I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami, J. Mater. Res. 12[8], 1990 (1997).
- [16] K. Oka, M. Saito, M. Ito, K. Nakane, K. Murata, Y. Nishihara, H. Uniki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L219 (1989).
- [17] C. Krauns, M. Sumida, M. Tagami, Y. Yamada, and Y. Shiohara, Z. Phys. B 96, 207 (1994).
- [18] M. Daeumling, J.M. Seuntjens and D.C. Larbalestier, Nature 346, 332 (1990).
- [19] M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, M. Watabiki, N. Koshizuka and S. Tanaka, Physica C 235-240, 2781 (1994). : M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L715 (1994). : T. Higuchi, S.I. Yoo, K. Sawada, N. Sakai and M. Murakami, Physica C 263, 396 (1996). : M. Murakami, N. Sakai, N. Chikumoto, H. Kojo, T. Higuchi and S.I. Yoo, Physica C 282-287, 371 (1997).
- [20] T. Egi, J.G. Wen, K. Kuroda, H. Unoki and N. Koshizuka, Appl. Phys. Lett. 67, 2406

(1995).

- [21] W. Ting, T. Egi, K. Kuroda, N. Koshizuka and S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 70[6], 770 (1997).
- [22] A. Takagi, T. Yamazaki, T. Oka, Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, Y. Yamada and U. Mizutani, Physica C 250 222 (1995).
- [23] H. Kojima, S.I. Yoo, N. Sakai, Superlattices and Microstructures, Vol. 21, Suppl. A, (1997).
- [24] H. Kojima, S.I. Yoo and M. Murakami, to be published in Physica C.
- [25] X. Yao, M. Kambara, T. Umeda and Y. Shiohara, Jpn. J. Appl. Phys., 36, L499 (1997).
- [26] 松下照男著、磁束ピンニングと電磁現象、産業図書 (1994)
- [27] 遠藤明彦、渡辺靖雄、三宅功一、松岡智、梅田高照、村田清、塩原融、  
1997年春期第44回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、28p-ZR-13
- [28] M.J.Kramer, S.I. Yoo, R.W. McCallun, W.B. Telon, H. Xie and P. Allenspach, Physica C 219, 145 (1994).
- [29] J.L. Tallon and N.E. Flower, Physica C 204, 237 (1993).
- [30] I.D. Brown, J. Solid State Chem. 90, 155 (1991).
- [31] J.B. Torrance and R.M. Metzger, Phys. Rev. Lett. 63, 1515 (1989).
- [32] J.L. Tallon, Physica C 176, 547 (1991).
- [33] K. Matsuura, T. Wada, Y. Yaegashi, S. Tajima and H. Yamauchi, Phys. Rev. B 46[18], 11923 (1992).
- [34] T. Wada, Y. Yaegashi, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka, Phys. Rev. B 44[5], 2341 (1991).
- [35] G.V.M. Williams and J.L. Tallon, Physica C 258, 41 (1996).
- [36] K. Yoshimura, T. Kiyama and K. Kosuge, Advances in Superconductivity Ⅲ 377 (1995).
- [37] T.B. Lindemer, B.C. Chakoumakos, E.D. Specht, R.K. Williams and Y.J. Chen, Physica C

231, 80 (1994).

本論文においては、層状銅酸化物である2つの超伝導体(Pb,Cu)1222系およびRE123系について研究を行った。前者においては、希土類(RE)元素の置換および酸素量の制御が結晶構造および $T_c$ に与える影響を調べ、結晶構造変化と超伝導転移温度( $T_c$ )の相関を調べた。後者においては、熔融試料中の第2相の制御方法について検討し、臨界電流密度( $J_c$ )の向上について調べた。また、REをLa, Nd, Sm, Eu, GdとしたRE123系材料の作製を試み、 $T_c$ および $J_c$ などの超伝導特性を向上させる手法について検討した。本章では、本研究において得られた結果を整理し、今後の展望について述べる。

#### 6-1 (Pb,Cu)1222系超伝導体における希土類元素置換効果

(Pb,Cu)1222系超伝導体、 $(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{1-x}RE_x)_2(RE_{0.75}Ce_{0.25})_2Cu_2O_z$ について、REの置換が結晶構造の安定性、 $T_c$ の変化に及ぼす影響を調べ、高い $T_c$ が発現するための条件を調べた。REをSm, Eu, Gd, Dy, Hoとした試料について、X線回折により構造を調べ、格子定数の変化より相の安定性を検討した。また、酸素処理に対する $T_c$ の変化を調べた。

- 1) (Pb,Cu)1222相、 $(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{1-x}RE_x)_2(RE_{0.75}Ce_{0.25})_2Cu_2O_z$  (RE: Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) において、 $T_c$ は酸素量と(RE,Ce)サイトの有効イオン半径に大きく依存する。
- 2) a軸長は(RE,Ce)サイトの有効イオン半径に比例して長くなる。(RE,Ce)サイトの有効イオン半径を小さくすると1222構造を組みにくくなり、超伝導を示さなくなる。これは頂点酸素の欠損量に関係があると推測した。
- 3) (RE,Ce)サイトの有効イオン半径が1.03-1.06 Å近傍で、超伝導体を形成しやすい。
- 4) REがSm, Eu, Gd, Dyの場合、酸素雰囲気下で合成した試料は超伝導性を示した。Hoの場合は超伝導体化するために、高圧酸素雰囲気下で熱処理することが必要であることを明らかにした。

5) Hoよりも小さなイオン半径を有するREを(RE,Ce)に置換すると、a軸長が短くなり、酸素が導入しにくくなることで超伝導特性を示さなくなることを示した。

6) 500°C付近で酸素の吸収、放出を示し、この温度で高圧酸素処理することにより、通常の酸素処理では超伝導を示さない試料においても、 $T_c$ の向上が図れた。

7) (Pb,Cu)1222系超伝導体においては、酸素量とF-ブロック層の厚みは超伝導化のために重要な役割を果たしていることを示した。ここで、酸素導入により、a軸は伸びc軸は縮む。そして、 $T_c$ が向上する。また、F-ブロック層の厚さ、つまりCuO<sub>2</sub>面間距離が狭くなるほど、 $T_c$ が向上することを確かめた。

#### 6-2 Y123系超伝導体中のY211相の制御

熔融法で作製したY123系超伝導体のY211相(第2相)の微細分散および形状制御について検討した。 $J_c$ 向上のためには、有効な磁束ピン止め点を試料に導入させることが重要である。Y123中に微細分散した第2相は有効なピン止め点として働き、 $J_c$ を向上させることが知られている。ここでは、熔融法においてY211相を微細分散させる手法および形状制御手法について調べた。Y123系では、分散相となるY211相はその生成過程により成長形態が異なり、初期組成、Pt添加、および熱処理条件を変化させることにより、Y211相の粒径および形状を制御することが可能となった。

1) 初期組成、Pt添加量、加熱条件、部分熔融温度における保持時間を制御することにより、Y211相の形状および粒径の制御が可能であることを示した。Y211相の形態を、球状晶、等方晶、針状晶、柱状晶の4種類の形態に分類した。Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系では、急速加熱および1100°Cにおける保持時間を短くすることにより、球状のY211相が得られる。950°Cでの予備加熱を行った時には、球状晶と柱状晶の混合となり、Pt無添加の場合あるいは保持時間が長い場合には、等方晶となりやすい。また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Ptを初期組成として用いた場合、急速加熱と1100°Cにおける短時間保持により、針状晶が得

られる。一方、950℃での予備加熱を行った時は、柱状晶が生成しやすい。さらに、Ptを添加しないかあるいは長時間熱処理をすると、Y211相は大きな柱状晶に成長する。針状Y211相のアスペクト比は、Ptの添加量を増やすとともに大きくなる。さらに、MQ粉を使用すると、粒成長を起しにくい微細な針状晶が得られる。

2) Y211相の生成反応を伴わない初期組成 ( $Y_2BaCuO_5$ -BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系)、およびY211相の生成反応を伴う組成 ( $Y_2O_3$ -BaCuO<sub>2</sub>-CuO-Pt系およびMQ粉)を用いて系統だった実験を行うことにより、Y123系超伝導体中のY211相制御に関するPt添加効果を明らかにした。Ptの添加効果としては、(1)粒成長抑制効果、(2)核生成促進効果の2つの効果があり、多くの場合、これらの機構が同時に機能していることが分かった。

3) 針状Y211相の生成機構について検討を行った。Y211相は一次元トンネル構造に属する結晶である。トンネル軸方向には格子密度が高いが、それと垂直な方向には格子密度は粗であるため、トンネル軸方向に優先的に成長して針状となりやすい。また、MQ粉などの準安定相の利用や急速加熱による急激な反応により、過飽和度の高い条件で生成させると、結晶構造に基づく成長速度の異方性が助長され、針状に成長する。針状晶の径は、Ptの核生成促進効果により、その添加量を増すとともに細くなる傾向を示す。

### 6-3 RE123系超伝導体における希土類元素置換効果

溶融法を用いて、REをLa、Nd、Sm、Eu、GdとしたRE123系超伝導体の作製を検討し、REが構造の安定性および $T_c$ 、 $J_c$ などの超伝導特性に与える影響について調べた。また、作製プロセスが超伝導特性に与える影響について調べ、高 $T_c$ 化のための条件について検討した。さらに、RE123系においても、第2相を微細分散させることによる $J_c$ 向上について調べた。

1) 低酸素分圧下で $RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  (RE123, RE: Nd, Sm, Eu, Gd)系超伝導体を溶融成長させることで、高 $T_c$ 相を優先的に成長させることができた。低酸素分圧下で作製した

RE123は高い $T_c$ と鋭い超伝導転移を示し、さらにピーク効果を示した。また、高磁場において、溶融法で作製したY123系では見られないような強いピン止め力を示した。酸素分圧をさらに低下させると、高磁場下におけるピン止め力が向上した。この強いピン止め力は、REとBaの置換に起因する新しいピン止め点によるものである。

2) Y123系におけるY211相と同様に、Pt添加はSm211相の微細化に有効であることを示した。また、Sm123系においても、第2相の微細化を行うことにより低磁場における $J_c$ を向上させることが可能であることが確かめられた。

3) 低酸素分圧とBa過剰組成を併用することにより、La123系超伝導体においても、高 $T_c$ および高 $J_c$ 材料を作製することが可能となった。La123系については、さらなる高 $T_c$ 材料が得られる可能性がある。

### 6-4 今後の展望

以上の様に、 $T_c$ および $J_c$ の向上という観点から、いくつかの実験を行うことにより、高性能材料を開発するための指針を得た。

RE123 (RE: La, Nd, Sm, Eu, Gd)系においては、作製プロセスおよび組織を最適化することにより、高 $T_c$ を示し、かつ低磁場から高磁場に渡って高い $J_c$ を示す材料を作製できることを示した。RE123系材料は $T_c$ が90K以上と高く、77Kでの $J_c$ 、 $B_{irr}$ が大きいことから、液体窒素温度(77K)での広範囲な応用が期待できる。

溶融法で作製したバルク超伝導材料に強磁場を捕捉させることにより、擬似永久磁石として利用する応用も考えられている。一般に利用される永久磁石では、0.5T程度の磁場しか発生できないが、RE123系バルク超伝導材料を用いた擬似永久磁石では、直径10cm以上の良質な大型のバルク超伝導材料が作製できれば77Kで5Tを超える磁石製造も可能となる。このような強力な磁石は、将来、医療用の磁気断層撮影装置や、磁気分離装置、磁気浮上列車、強磁場材料プロセスなど広い分野で利用されると期待できる。



これら応用の実現のためには、より高い温度で使用でき、より大きな電磁力や磁場を発生できる超伝導体の開発が必要となる。よって、臨界温度、臨界電流密度の改善とともに、配向性バルクの大型化など、材料の組成および結晶組織上からの考察と結晶育成法の改善が必要となる。

$T_c$ 向上のためには、キャリア濃度制御因子に加えて、高温アニールによるオーダリング（原子の規則配列）など、原子の周りの環境を変化させることにより、臨界温度との関係等の基本特性を総合的に把握する必要がある。さらに $T_c$ が向上し100Kレベルに到達すれば、現在のバルク超伝導体では使用が困難である液体酸素など、より高温での応用開発の可能性も秘めている。

また、現在までに、種結晶法、温度勾配法、組成勾配法などの大型配向結晶を作製する技術が開発されているが、組織制御などの $J_c$ 向上のための手法とこれら成長技術を組み合わせることにより、高臨界温度高臨界電流を有するバルク材料の大型化が可能となると期待される。

## 謝辞

本研究の遂行と論文の作製にあたっては多くの方々のご指導とご協力を頂きました。

名古屋大学工学部結晶工学専攻の水谷宇一郎教授には、研究をまとめ本論文を作成するにあたって懇切なご指導と有益なご助言を受け賜りました。ここに深く謝意を表します。

名古屋大学理工科学総合研究センターの生田博志助教授、名古屋大学工学部結晶工学専攻の松井正顕教授には、本論文の作成にあたり、詳しくご検討頂き、また、有益なご教示を承りました。ここに厚く御礼申し上げます。

本論文は（財）国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所において実施した研究をまとめたものであり、研究を遂行するにあたって、ご指導を頂きました超電導工学研究所の田中昭二所長、腰塚直己副所長、村上雅人部長、山内尚雄元室長（現東京工業大学応用セラミックス研究所教授）に深く感謝致します。特に、村上雅人部長には、実験結果の解釈、論文や学会発表に際しての親切なご指導を頂きました。深く感謝致します。

また、研究を遂行するにあたっては、超電導工学研究所を初め多くの方々にご協力と有益な議論を頂きました。劉相任博士（現（財）鉄道総合研究所、超電導工学研究所特別嘱託研究員）、前田敏夫博士（現古川電気工業（株））、澤田和彦氏（現三菱電線工業（株））、樋口天光氏（現（財）鉄道総合研究所、超電導工学研究所特別嘱託研究員）、出口真也氏（現（株）フジクラ）、D. Matthews博士（現DSTO）、I. Monot博士（現Carn大学助教授）、F. Frangi博士（現CISE）、伍島伸五氏（現北陸電力（株））、高橋幹雄氏（現川崎製鉄（株））、山城純子氏（現プラスミック（株））、瀬川智貴氏（実習生、岩手大学）、川口正臣氏（実習生、日本大学）、瀬川晃児氏（岩手県工業技術センター）、鎌田公一氏（岩手県工業技術センター）、斉藤貴氏（岩手県工業技術センター）には深く感謝の意を表します。特に、劉相任博士には材料、データの解釈や英文の添削など親切にご指導頂きました。重ねて感謝いたします。

本実験を遂行するに当たり、試料作りを手伝って頂いた超電導工学研究所の山田康評氏、高田幸太郎氏に深く感謝致します。また超電導特性評価を手伝って頂いた小菅道和博士、綿引成哉博士に深く感謝致します。

著者がセラミックス研究の世界に入るきっかけは、学生時代に慶應義塾大学応用化学科で山口喬教授、木村敏夫講師（現慶應義塾大学応用化学科教授）にご指導を頂いたことでもあります。当時から、現在に至るまで暖かいご指導、御鞭撻を頂いております両先生および諸先生、諸先輩に深く感謝致します。

著者に超電導工学研究所での研究の機会を与えて頂いた山村博博士（元東ソー（株）、現神奈川大学応用化学科教授）に深く感謝致します。また、小玉展寛博士（元東ソー（株）、現秋田大学教育学部化学科助教授）、高畑努博士（東ソー（株））、樋高宏昭博士（東ソー（株））を初めとする東ソー（株）の諸氏には暖かい励ましを頂きました。深く感謝致します。

なお、本研究の一部は産業科学技術研究開発制度の一環としてNEDOからの委託を受けて実施したものである。

## 本研究に関する論文リスト

### [主要論文]

- [1] Superconductivity in (Pb/Cu)-"1222" Copper Oxides ; N. Sakai, T. Maeda, H. Yamauchi and S. Tanaka, Physica C 212 (1993) 75-80.
- [2] Melt processing for Obtaining  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Superconductors with High  $T_c$  and Large  $J_c$  ; S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. 65[5] (1994) 633-635.
- [3] Enhanced  $T_c$  and Strong Flux Pinning in Melt-Processed  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Superconductors ; S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L1000-1003.
- [4] Control of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  Size and Morphology in Melt-Processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor ; N. Sakai, S.I. Yoo and M. Murakami, J. Mater. Res. 10[7] (1995) 1611-1621.
- [5] Melt processing for Obtaining  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Superconductors (RE= Nd, Sm) with High  $T_c$  and Large  $J_c$  ; S.I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi and M. Murakami, IEEE Trans. Appl. Supercond. 5[2] (1995) 1568-1571.
- [6] Melt-Processed LRE-Ba-Cu-O Superconductors and Prospects for Their Applications ; S.I. Yoo, H. Fujimoto, N. Sakai and M. Murakami, J. of Alloys and Compounds, 250 (1997) 439-448.
- [7] Melt Processing for Strong Flux Pinning in RE-Ba-Cu-O (RE: Nd, Sm, Eu and Gd) Superconductors ; S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Ohyama, T. Higuchi, M. Watabiki and M. Takahashi, J. Electron. Mat. 24[12] (1995) 1923-1930.
- [8] 強いピン止め力を有する希土類123系超伝導体 ; 村上雅人、坂井直道、劉相任、応用物理、第64巻、第4号 (1995) 368-371.
- [9] 高温超伝導体の微細組織制御 ; 村上雅人、坂井直道、まてりあ、第34巻、第12号 (1995) 1374-1377.
- [10] Melt-processed Light Rare Earth Element -Ba-Cu-O ; M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S.I. Yoo, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 1015-1032.
- [11] 銀添加Y123系バルク超伝導体の配向成長 ; 坂井直道、出口真也、劉相任、村上雅人、日本金属学会誌、第61巻、第9号 (1997) 920-924.
- [12] Melt Processing of La-Ba-Cu-O Bulk Superconductors with High  $T_c$  ; N. Sakai, S. Goshima, M. Kawaguchi, S. I. Yoo and M. Murakami, to be published in Material Science and Engineering B

[参考文献]

- [1] Synthesis and Structural Analysis of the Superconducting Lead Cuprates,  $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,R})_2(\text{R}',\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$  (R,R': rare-earth element); T. Maeda, K. Sakuyama, N. Sakai, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* 177 (1991) 337-344.
- [2] Structural Properties of  $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Nd})_2(\text{Ho,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ; T. Maeda, N. Sakai, F. Izumi, T. Wada, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka, *Physica C* 193 (1992) 73-80.
- [3] Melt processing of Bulk YBaCuO Superconductors with High  $J_c$ ; M. Murakami, A. Kondoh, H. Fujimoto, N. Sakai, H. Takaichi, K. Yamaguchi, T. Takata, K. Takamuku, N. Ogawa, I. Hirabayashi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *J. Eng. Mater. Tec.* 114 (1992) 189-195.
- [4] A New Type of Pinning Center in Melt Grown Nd123 and Sm123; M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, M. Watabiki, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Physica C* 235-240 (1994) 2781-2782.
- [5] Flux Pinning in Melt-Grown  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  and  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Superconductors; M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Wertz, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 715-717.
- [6] Effect of  $\text{BaSnO}_3$  Additions in MPMG-Processed YBCO; I. Monot, T. Higuchi, N. Sakai and M. Murakami, *Physica C* 233 (1994) 155-164.
- [7] Possibility of  $T_c$  and  $J_c$  Enhancement in 10%  $\text{BaSnO}_3$  Doped MPMG Processed YBCO; I. Monot, T. Higuchi, N. Sakai and M. Murakami, *Superconductor Science and Technology* 7 (1994) 783-786.
- [8] Grain Growth and Seeding of Thick Films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  on Ytria Stabilized Zirconia; D.N. Matthews, N. Sakai, M. Murakami and G.J. Russell, *Physica C* 243 (1995) 342-352.
- [9] Critical Currents of OCMG Processed Nd123 Crystals; T. Higuchi, S.I. Yoo, K. Sawada, N. Sakai and M. Murakami, *Physica C* 263 (1996) 396-400.
- [10] Microstructure and Superconducting Properties of Melt-Processed (RE,RE')-Ba-Cu-O; T. Saitoh, K. Segawa, K. Kamada, N. Sakai, T. Segawa, S.I. Yoo and M. Murakami, *Physica C* 288 (1997) 141-147.
- [11] Flux Pinning in Melt Processed RE-Ba-Cu-O; M. Murakami, N. Sakai, N. Chikumoto, H. Kojo, T. Higuchi and S.I. Yoo, *Physica C* 282-287 (1997) 371-374.
- [12] Refinement of Nd-422 Phase Trapped in a  $\text{Nd}_{1+d}\text{Ba}_{2-d}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  Superconducting Matrix; F. Frangi, S.I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami, *J. Mater. Res.* 12[8] (1997) 1990-2001.
- [13] Control of the Nd422 Second Phase for the Improvement of the Critical Current Density in Nd-Ba-Cu-O Superconductors; H. Kojo, S.I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 21, Suppl. A, (1997).

[プロシーディング、他]

- [1] Superconductivity in Pb-Based "1222" Copper Oxides; N. Sakai, T. Maeda, F. Izumi, H. Asano and H. Yamauchi, *Advances in Superconductivity IV* (1992) 217-220.
- [2] Growth of MPMG Processed Y123 Superconductor with Controlled Crystal Orientation; N. Sakai, M. Murakami, H. Takaichi, A. Kondoh and N. Koshizuka, *Advances in Superconductivity V* (1993) 569-572.
- [3] Effects of Temperature Gradients on the Growth of YBCO Crystal; N. Sakai, M. Murakami, D.N. Matthews, H. Takaichi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *proceedings of IUMRS-ICAM-93*, Tokyo.
- [4] Control Method of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  Phase in Melt Processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ; N. Sakai, M. Murakami, H. Takaichi and N. Koshizuka, *Proceedings of EUCAS'93*.
- [5] Joining of MPMG Processed Y123 Superconductors with Controlled Crystal Orientation; N. Sakai, D.N. Matthews, R. Hedderich, H. Takaichi and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VI Vol.1* (1994) 803-806.
- [6]  $\text{SmBaCuO}$  Superconductors Melt-Processed in Low Oxygen Partial Pressures; N. Sakai, S.I. Yoo, M. Watabiki, T. Higuchi, and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII Vol.1* (1995) 345-347.
- [7] Processing Induced Strong Flux Pinning in OCMG-Processed RE-Ba-Cu-O Superconductors; N. Sakai, S.I. Yoo, K. Sawada, T. Higuchi, N. Hayashi, F. Frangi and M. Murakami, *Fourth Euro Ceramics Vol. 7* (1995) 77-84.
- [8] Effect of Processing Condition on Superconductivity in Melt Processed La123 Superconductor; N. Sakai, S.I. Yoo, S. Goshima and M. Murakami, *Advances in Superconductivity IX Vol.2* (1997) 709-712.
- [9] Effect of Microstructure on compressive properties for melt-processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ; N. Sakai, F. Munakata, S. Takebayashi, S.I. Yoo, S.J. Seo and M. Murakami, *proceedings of ISS'97*, WBP-75.
- [10] MPMGバルク材の結晶制御; 坂井直道、高市浩、村上雅人、ISTECジャーナル Vol. 6 No. 4 (1993).
- [11] Flux Pinning and Applications of Melt Processed YBCO; M. Murakami, N. Sakai, D.N. Matthews, H. Takaichi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *proceedings of IUMRS-ICAM-93*, Tokyo.
- [12] Preferential Formation of High  $T_c$  Phase in Nd-Ba-Cu-O Superconductors Melt-Processed in Reduced Oxygen Atmospheres; S.I. Yoo, N. Sakai, K. Segawa, M. Watabiki and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII Vol.1* (1995) 705-708.
- [13] Melt Processing for Obtained  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Superconductors (RE: Nd, Sm) with High  $T_c$

- and Large  $J_c$ ; S.I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi and M. Murakami, proceedings of ASC'94.
- [14] Processing Induced Strong Flux Pinning in OCMG-Processed RE-Ba-Cu-O (RE: Nd, Sm) Superconductors; S.I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami, IUMRS 3rd International Conference in Asia.
- [15] Formation Study of Gd123 under Various Oxygen Partial Pressures; M. Takahashi, N. Sakai, S. Goshima, S.I. Yoo and M. Murakami, Advances in Superconductivity VIII (1996) 715-718.
- [16] Melt Growth and Properties of Ag-Doped Nd-Ba-Cu-O; S. Goshima, N. Sakai, M. Takahashi, T. Higuchi, T. Murayama, K. Iida, S.I. Yoo and M. Murakami, Advances in Superconductivity VIII (1996) 739-742.
- [17] Melt Growth of RE123 at Low Oxygen Partial Pressure; M. Takahashi, N. Sakai, S.I. Yoo and M. Murakami, Advances in Superconductivity IX Vol.2 (1996) 713-716.
- [18] Flux Pinning in Melt-Grown LRE123 Superconductors; M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, N. Chikumoto and S.I. Yoo, proceedings of MOS'96.
- [19] Fabrication and Critical Current of Thick Films of  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$  on Ytria Stabilized Zirconia Starting from Melt Quenched Powders of YBCO; D.N. Matthews, N. Sakai, M. Murakami and N. Koshizuka, proceedings of IUMRS-ICAM-93, Tokyo.
- [20] Improvement of Levitation Force of the Advanced MPMG YBaCuO for Superconducting Magnetic Bearings; H. Takaichi, N. Sakai, M. Murakami, S. Endoh, T. Takizawa and H. Fukuyama, Advances in Superconductivity VI Vol.1 (1994) 585-587.
- [21] Visualized Measurement of Flux Density Distribution on the Surface of YBCO; T. Higuchi, N. Sakai, H. Takaichi, M. Murakami and M. Hashimoto, Advances in Superconductivity VI Vol.1 (1994) 589-592.
- [22] Effect of Temperature Gradient on the Growth of MPMG Processed YBCO; M. Murakami, N. Sakai, H. Takaichi, I. Monot and D.N. Matthews, Advances in Superconductivity VI Vol.1 (1994) 755-758.
- [23] Critical Current Density Estimation of YBCO by Trapped Field Measurement Using a Hall Probe; T. Higuchi, N. Sakai, M. Murakami and M. Hashimoto, Advances in Superconductivity VII Vol.1 (1995) 423-426.
- [24] Observation of Flux Distribution on the Surface of MPMG-Processed YBCO; T. Higuchi, N. Sakai, M. Murakami and M. Hashimoto, proceedings of ICMC Topical Conference on the Critical State of Superconductors, 1994.
- [25] Mechanical Properties of OCMG-Processed Nd-Ba-Cu-O Superconductors; T. Murayama, N. Sakai, S. Goshima, H. Kojo, K. Sawada, S.I. Yoo and M. Murakami, Advances in Superconductivity VIII (1996) 723-726.

- [26] Superconducting Properties of Melt-Grown Binary Mixed  $(Sm_xGd_{1-x})Ba_2Cu_3O_y$  Superconductors; S.J. Seo, N. Sakai, S.I. Yoo, T. Segawa and M. Murakami, proceedings of ISS'97, WBP-74.
- [27] OCMG法で作製したREBaCuO超電導体のピン止め; 劉相任、坂井直道、村上雅人、ISTEC ジャーナル Vol. 7 No. 4 (1994).
- [28] Applications of Melt Processed YBCO; M. Murakami, H. Takaichi, N. Sakai and N. Koshizuka, Proceedings of EUCAS'93.
- [29] Microstructure of Melt-Processed Nd-Ba-Cu-O Superconductors; S.I. Yoo, M. Murakami and N. Sakai, Advances in Superconductivity VII Vol.1 (1995) 341-344.
- [30] Flux Pinning in OCMG-Processed RE-Ba-Cu-O Superconductors; M. Murakami, S.I. Yoo, N. Sakai and T. Higuchi, Fourth Euro Ceramics Vol. 7 (1995) 3-10.
- [31] Melt Processing for Strong Flux Pinning in RE-Ba-Cu-O (RE: Nd, Sm, Eu, Gd) Superconductors; S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Ohyama, T. Higuchi, M. Watabiki and M. Takahashi, Proceedings of 12th TMS Annual Meeting, The Minerals, Metals & Materials Soc, USA 24 (1995) 1923-1930.
- [32] Control of the Nd422 Second Phase for the Improvement of the Critical Current Density in NdBCO Superconductors; H. Kojo, S.I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami, 5th World Congress on Superconductivity.
- [33] Flux Pinning in the OCMG-Processed LRE-123; M. Murakami, S.I. Yoo, N. Sakai, K. Sawada, T. Higuchi and N. Chikumoto, proceedings of IWCC.
- [34] The Critical Current Density in Nd-Ba-Cu-O Bulk Superconductors with Different Amount of Nd422 Second Phase; H. Kojo, S.I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami, Advances in Superconductivity IX Vol.2 (1996) 717-720.
- [35] Second Phase Effect on Mechanical Properties of OCMG Processed Nd-Ba-Cu-O Superconductors; T. Murayama, N. Sakai, H. Kojo, S.I. Yoo and M. Murakami, Advances in Superconductivity IX Vol.2 (1996) 705-708.
- [36] The Development and Mechanical Properties of OCMG-Processed Bulk Superconductors; T. Murayama, S. Goshima, N. Sakai, S.I. Yoo and M. Murakami, Advances in Superconductivity: New Materials, Critical Currents & Devices.
- [37] Melt Processing for Sm123 Bulk Superconductors by OCMG Method; N. Hayashi, K. Nagashima, S.I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami, Advances in Superconductivity IX Vol.2 (1996) 773-776.
- [38] Magnetic Levitation Using MPMG YBaCuO; H. Takaichi, M. Murakami, N. Sakai, A. Kondoh and N. Koshizuka, Advances in Superconductivity V (1992) 775-778.
- [39] Irreversibility Lines of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Superconductors (RE=Nd, Sm and Eu) Melt-Processed

- in Reduced Oxygen Atmospheres ; T. Ohyama, M. Takahashi, N. Sakai, S.I. Yoo, M. Watabiki, T. Higuchi and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII Vol.1* (1995) 701-704.
- [40]  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Single Crystals Grown by Flux Method ; K. Sawada, S.I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII Vol.1* (1995) 709-712.
- [41] Influence of the Growth Rate on the Domain Oriented of Large Cross Section MPMG ; YBCO Samples Processed in Temperature Gradient ; I. Monot, F. Frangi, N. Sakai and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII Vol.1* (1995) 697.
- [42] Stiffness and Damping Coefficient for Superconducting Magnetic Bearing Using MPMG2-YBaCuO ; H. Fukuyama, T. Takizawa, N. Sakai and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII Vol.1* (1995) 1297.
- [43] Magnetic Properties of Y-123 Superconductors Grown by MPMG and SRL-CP Method under Various Annealing Processes ; M. Watabiki, W.J. Jang, N. Sakai and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VIII* (1996) 575-578.
- [44]  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Single Crystals Fabricated by Flux Method in Low Oxygen Partial Pressures ; K. Sawada, S.I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VIII* (1996) 719-722.
- [45] Anisotropy in Knoop Hardness of MPMG-Processed YBCO Bulk Superconductor ; T. Okamura, Y. Inoue, N. Sakai, S. Takebayashi, M. Murakami, F. Munakata and Y. Akimune, *Advances in Superconductivity IX Vol.2* (1996) 729-732.
- [46] OCMG法で作製した $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の不可逆磁場 ; 大山卓、劉相任、坂井直道、村上雅人、*ISTEC ジャーナル Vol. 8 No. 3* (1995).
- [47] Strong Flux Pinning in Melt-Grown RE123 (RE: Sm, Eu and Gd) Superconductors ; M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, T. Ohyama, N. Sakai and S. Tanaka, *Advances in Superconductivity VII Vol.1* (1995) 15-18.
- [48] Effect of High Temperature Annealing on Nd-Ba Substitution of Nd123 Superconductivity ; J. Yoshioka, N. Chikumoto, T. Higuchi, N. Sakai, M. Murakami and M. Otsuka, *Advances in Superconductivity IX Vol.1* (1996) 527-530.
- [49] Melt Processing of LRE-Ba-Cu-O Superconductors ; M. Murakami, N. Hayashi, N. Sakai, S. Ozawa, N. Chikumoto and S.I. Yoo, *Advances in Superconductivity IX Vol.2* (1996) 663-666.
- [50] Superconducting and Magnetic Properties of Ternary Rare-Earth's RE-Ba-Cu-O(123) Composites Prepared by the Oxygen-Controlled-Melt-Growth (OCMG) Process ; M. Muralidhar, T. Segawa, T. Saito, N. Sakai and M. Murakami, *Advances in Superconductivity IX Vol.2* (1996) 785-788.

- [51] YBaCuO with Large Magnetic Repulsive Force ; A. Kondoh, S. Kagiya, H. Takaichi, N. Sakai, M. Murakami and N. Koshizuka, *Advances in Superconductivity V* (1992) 1301.
- [52] High Precision Superconducting Magnetic Bearings Using Advanced MPMG-YBaCuO ; H. Fukuyama, K. Seki, S. Endoh, T. Takizawa, H. Takaichi, N. Sakai and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VI Vol.1* (1994) 1341.
- [53] Fabrication of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Thick Films on Ytria Stabilized Zirconia Seeded by  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (R=Gd, Sm and Nd) ; K. Sawada, T. Higuchi, H. Takaichi, N. Sakai, M. Murakami, R. Hedderich, N. Koshizuka and D.N. Matthews, *Advances in Superconductivity VI Vol.1* (1994) 807-810.
- [54] Effect of Pt-Doping on the  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE: Nd, Sm)-BaCuO<sub>2</sub>-CuO System During Melt Processing ; T. Saitoh, K. Kamata, K. Segawa, N. Sakai, S.I. Yoo and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VII Vol.1* (1995) 713.
- [55]  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Single Crystals Grown by Flux Method in Controlled Partial Pressure ; K. Sawada, S.I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi and M. Murakami, *Fourth Euro Ceramics Vol. 7* (1995) 293-298.
- [56] AC Magnetization Characteristics of Nd-123 Bulk Superconductors ; K. Waki, T. Higuchi, N. Chikumoto, S.I. Yoo, N. Hayashi, K. Sawada, N. Sakai and M. Murakami, *Advances in Superconductivity IX Vol.2* (1996) 645-648.
- [57] Melt Processing of High- $J_c$  Nd-Ba-Cu-O Bulk Superconductors and Their Grain Enlargement ; S.I. Yoo, H. Kojo, N. Hayashi, S. Takebayashi, T. Higuchi, K. Nagashima, N. Sakai, M. Murakami proceedings of M2S-HTSC-V.
- [58] Grain Enlargement in OCMG-Processed RE-Ba-Cu-O Superconductors and Their Properties ; N. Hayashi, S.I. Yoo, K. Sawada, M. Deguchi, T. Higuchi, N. Sakai and M. Murakami, *Advances in Superconductivity VIII* (1996) 735-738.
- [59] Critical Current Density of OCMG-Processed Nd123 Crystals ; T. Higuchi, T. Egi, S.I. Yoo, K. Waki, K. Sawada, N. Sakai, M. Murakami and N. Koshizuka, *Advances in Superconductivity VIII* (1996) 711-714.
- [60] Preparation of  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  Bulk Superconductor by Melt-Growth-Process ; T. Mochida, M. Takahashi, S. Goshima, N. Sakai, S.I. Yoo and M. Murakami, proceedings of 5th World Congress on Superconductivity.
- [61] Anisotropic Behavior in Magnetization Properties of RE123 Superconductors ; T. Higuchi, S.I. Yoo, K. Sawada, N. Chikumoto, N. Sakai, H. Fujimoto, M. Murakami, proceedings of the 8th International Workshop on Critical Currents in Superconductors (8th IWCC).
- [62] AC Magnetization Characteristics of RE-123 Bulk Superconductors ; K. Waki, T. Higuchi, N. Chikumoto, S.I. Yoo, K. Sawada, N. Sakai and M. Murakami, proceedings of the Low

Temperature Engineering and Cryogenics Conference 1996.

- [63] Anisotropic Magnetic Properties of Nd123 Bulk Superconductors ; T. Higuchi, S.I. Yoo, K. Sawada, N. Chikumoto, N. Sakai, H. Fujimoto and M. Murakami, proceedings of the 8th International Workshop on Critical Currents in Superconductors.
- [64] Direct Observation of Anisotropic Flux Penetration in OCMG Processed Nd123 Bulk Superconductors Using the Magneto Optical Faraday Effect ; M. Zamboni, S.I. Yoo, K. Waki, T. Higuchi, N. Sakai and M. Murakami, Advances in Superconductivity IX Vol.2 (1996) 487-490.
- [65] Seeded Melt Growth of Large LRE-Ba-Cu-O Bulk Superconductors ; S.I. Yoo, S. Takebayashi, N. Hayashi, K. Nagashima, N. Sakai and M. Murakami, proceedings of ISS'97, WBP-94.

