

一般セッション(口頭講演) | 11 超伝導: 11.1 基礎物性

2024年9月19日(木) 9:00 ~ 10:30 会場 C31 (ホテル日航新潟 3F)

[19a-C31-1~6] 11.1 基礎物性

船木 修平(島根大)

9:00 ~ 9:15

[19a-C31-1]

ゾルゲル法による無線電力送電用 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212)超伝導線材
作製に関する研究○(M2)夜久 敬大¹、長尾 雅則¹、丸山 祐樹¹、綿打 敏司¹ (1.山梨大)

9:15 ~ 9:30

[19a-C31-2]

 $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x \leq 0.1$) における酸素欠損減少による T_c 向上○藤原 晶¹、加藤 雅恒¹、山下 太郎¹ (1.東北大院工)

9:30 ~ 9:45

[19a-C31-3]

Y247の物性に対するPrおよびZn置換の本質的な効果

○新津 遥都¹、松下 哲哉¹、元木 貴則¹、下山 淳一¹ (1.青学大理工)

9:45 ~ 10:00

[19a-C31-4]

RE247(RE = Nd, Gd)の相安定領域と超伝導特性

○松下 哲哉¹、新津 遥都¹、元木 貴則¹、下山 淳一¹ (1.青学大理工)

10:00 ~ 10:15

[19a-C31-5]

c軸配向RE124超伝導体の作製と物性

○田口 寛人¹、新津 遥都¹、松下 哲哉¹、高木 佑大¹、元木 貴則¹、下山 淳一¹ (1.青学大理工)

10:15 ~ 10:30

[19a-C31-6]

SDMG法小型REBCOバルク磁石の中低温捕捉磁場特性

○元木 貴則¹、國本 慧太¹、浅古 諒¹、下山 淳一¹ (1.青山学院大学)

ゾルゲル法による無線電力送電用 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212)超伝導線材作製に関する研究

Investigation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) superconducting wire for wireless power transmission using sol-gel method

山梨大¹ ◯(M2)夜久 敬大¹, 長尾 雅則¹, 丸山 祐樹¹, 綿打 敏司¹

Univ. Yamanashi¹, ◯Takahiro Yaku¹, Masanori Nagao¹, Yuki Maruyama¹, Satoshi Watauchi¹

E-mail: g23tz021@yamanashi.ac.jp

【緒論】 無線電力送電は携帯電話の非接触充電のような小電力領域ではすでに実用化されており、その用途は広がりを見せている。しかし、大電力・長距離の送電を行う際、無線電力送電に用いる導体表面の電気抵抗に由来する送電効率の低下が問題となっている。これに対し導体表面を超伝導体で被覆することで送電効率が大きく改善されたという報告がある[1]。このことから、表面を超伝導体で被覆した線材を安価で大量に作製することができれば、無線電力送電がより大電力・長距離へと用途が広がるものと期待できる。そこで、超伝導体の中でも線材の表面に配置し大気中に暴露された状態でも比較的安定な $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212)に着目し、安価で量産が可能なゾルゲル法を用いて、表面が Bi-2212 相で被覆された線材の作製を試みた。本研究では、原料に酢酸塩[2]とプロピオン酸塩[3]を用いたゲルを使用し、表面を Bi-2212 相で被覆した線材の作製を試みた。

【実験方法】 酢酸塩ゲルの作製では、 $\text{BiO}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をカチオンの仕込み組成で $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2 : 2 : 1 : 2$ のモル比で秤量し、プロピオン酸に溶解し、30 wt%アンモニア水で pH 5.0-6.0 の間に調整した。作製した溶液をホットプレートで 150°C に加熱し、ゲル化した。

プロピオン酸塩ゲルの作製では、出発原料として Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を仕込み組成 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2 : 2 : 1 : 2$ のモル比で秤量し、 850°C , 50 h 熱処理することで Bi-2212 原料を合成した。この合成粉末に対して質量比 10 倍のプロピオン酸を加え乾燥することでプロピオン酸塩を作製した。これを水、メタノール、ブタノールの混合溶液に溶かし 120°C で加熱し、ゲル化した。

それぞれ作製したゲルをモネル線 (モネル 400, 原子比 Ni65-Cu32-Mn1) に塗布し、 500°C , 15 min の仮焼を複数回行った後、 $820\text{-}860^\circ\text{C}$, 90 min 焼成した。得られた線材試料を走査電子顕微鏡 (SEM) による観察とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による組成分析および電気抵抗の温度依存性によって評価した。

【実験結果】 Fig. 1 に酢酸塩ゲルを用いて、仮焼回数 3 回、 860°C で 90 min 焼成した試料の電気抵抗率の温度依存性 (ρ - T 特性) と試料表面の SEM 像を示す。79 K において超伝導転移を確認し、20 K においてゼロ抵抗が観測された。また、60 K 付近において二段転移が観測され、これは線材の下地金属に用いたモネル線に含まれる Mn が Bi-2212 相の Cu を一部置換したことによるものと考えられる[4]。また、SEM 像から線材表面に Bi-2212 相が広範囲に生成しているが一部 Sr-Ca-Cu-O 系の異相があるなど線材表面を Bi-2212 単相で被覆するには至っていない。Fig. 2 にプロピオン酸塩ゲルを用いて、仮焼回数 3 回、 840°C で 90 min 焼成した試料の ρ - T 特性と試料表面の SEM 像を示す。SEM 像からプロピオン酸塩ゲルを用いてモネル線表面に Bi-2212 相を生成することに成功した。しかし、モネル線由来と思われる CuO 相が多く観察され線材表面を完全に Bi-2212 相で覆うことができず、高い電気抵抗率を示した (超伝導転移の観測に至らなかった)。原因としてゲルによって形成される前駆体膜が薄く下地金属であるモネルと反応し、線全体を Bi-2212 相で被覆できなかったものと考えられる。今後は、作製した試料のアニール処理や線材作製時の焼成条件およびゲルの塗布方法を検討し、超伝導転移温度 (ゼロ抵抗) や臨界電流密度を向上させたいと考えている。

【謝辞】 プロピオン酸塩ゲルの前駆体作製において青山学院大学の下山惇一教授にご指導いただきました。

[1] N. Sekiya and Y. Monjugawa, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 27, (2017), 6602005

[2] 高島進義, 坪田崇, 石川敏章, 大橋憲太郎: 粉体および粉末冶金, 41(1994)1520-1523.

[3] 下山 淳一, 相楽 和豊, 堀口 佳吾, 大崎 瑛介, 元木 貴則, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (2024) 23p-12N-13

[4] S. Uthayakumar et al, *Physica C* 383 (2002) 122-126.

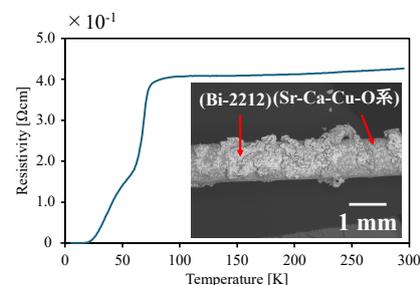


Fig.1 ρ - T characteristics of Bi-2212 wire using acetate gel. The inset is an SEM image of the wire.

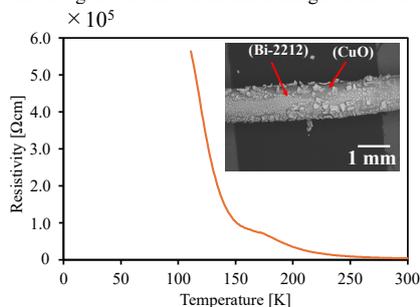


Fig.2 ρ - T characteristics of Bi-2212 wire using propionate gel. The inset is an SEM image of the wire.

YBa_{2-x}La_xCu₃O_y ($x \leq 0.1$) における酸素欠損減少による T_c 向上

Enhancement of T_c due to reduction of oxygen deficiency for YBa_{2-x}La_xCu₃O_y ($x \leq 0.1$)

東北大院工¹ ○藤原 晶¹, 加藤 雅恒¹, 山下 太郎¹

Tohoku Univ.¹, °Akira Fujiwara¹, Masatsune Kato¹, Taro Yamashita¹

E-mail: fujiwara.akira.s5@dc.tohoku.ac.jp

REBa₂Cu₃O_y (RE-123, RE: 希土類金属)は, RE のイオン半径が大きくなるほど最適ホール濃度となる酸素量 y が 7.0 に近づき, 高い T_c を示すことが報告されている [1]. 我々は, O 鎖の欠損による結晶構造の乱れが超伝導性を抑制していると考え, $y = 7.0$ において最適ホール濃度をとる物質創製による T_c の向上を目的として研究している. 前回我々は, 少量の Ba/Nd 置換を行った Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y ($x \leq 0.05$) において, x (Nd) の増加と共に酸素量は増加するため, 伝導面のホール濃度がほぼ一定のまま, T_c を 1.5 K 程度向上させることに成功した [2]. この T_c 向上は O 鎖欠損の減少に起因すると考えている. 一方, Y-123 においても少量の Ba/RE 置換による T_c 向上が報告されているが [3], 著者らは伝導面のホール濃度減少により最適ホール濃度に近づいたことに起因すると考察している. そこで今回我々は Y-123 に関し, Nd-123 と同様な O 鎖欠損の減少による T_c 向上の可能性について系統的に調べた.

今回我々は, YBa_{2-x}La_xCu₃O_y ($x \leq 0.1$) の多結晶試料を, 大気中での 880°C, 24 時間の仮焼, 920°C, 24 時間の本焼成, 酸素気流中での 300°C, 48 時間のアニールにより作製した. その後, 粉末 X 線回折による相の同定, ヨウ素滴定による酸素量 y の決定, 磁化率測定による T_c の決定, 室温でのゼーベック係数測定による伝導面のホール濃度 p の評価を行った.

図 1 に示すように, T_c は固溶限界である x (La) = 0.06 において最大の 94 K を示し, 無置換の x (La) = 0 における 92.4 K から 1.6 K 向上した. これは先行研究 [3] の結果と一致する. 一方で, 図 2 に示すように, x (La) の増加とともに酸素量 y は増加するものの, 伝導面のホール濃度 p はほぼ一定であることがわかった. よって, RE-123 系における少量の Ba/RE 置換による T_c 向上は, ホール濃度の変化に起因するものではなく, O 鎖欠損の減少に起因して T_c が向上することが明らかになった.

【謝辞】本研究の一部は, JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム(JPMJSP2114) の支援を受けて行われた.

[1] B. W. Veal *et al.*, *Physica C* **162**, 97 (1989).

[2] 藤原晶ほか, 第71回応用物理学会春季学術講演会 24p-12p-4 (2024). [3] J. J. Neumeier *et al.*, *Appl. Supercond.* **1**, 1279 (1993).

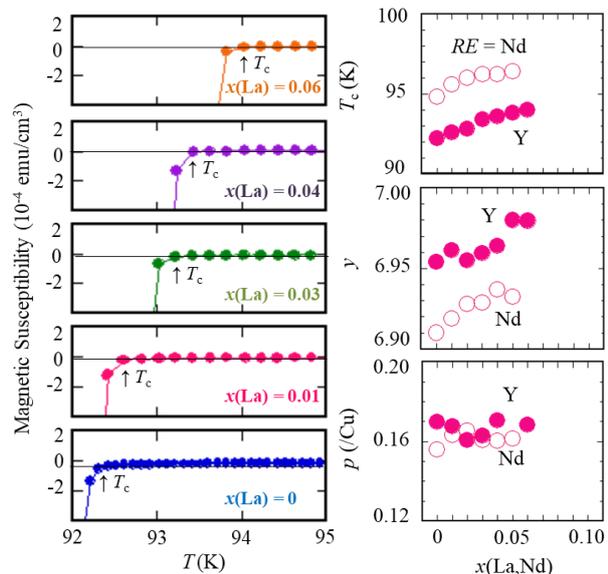


Fig. 1 Temperature dependence of magnetic susceptibility around T_c for YBa_{2-x}La_xCu₃O_y.

Fig. 2 x (La, Nd)-dependence of T_c , oxygen content y and hole concentration in the CuO₂ plane p in YBa_{2-x}La_xCu₃O_y (●) and Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (○).

Y247 の物性に対する Pr および Zn 置換の本質的な効果

Intrinsic effects of Pr and Zn doping on physical properties of Y247.

青学大理工 ○新津 遥都, 松下 哲哉, 元木 貴則, 下山 淳一

Aoyama Gakuin Univ., °Haruto Niitsu, Tetsuya Matsushita, Takanori Motoki, Jun-ichi Shimoyama

E-mail: c5623068@aoyama.jp

1. はじめに

RE247 (RE₂Ba₄Cu₇O_{15-δ}, RE=希土類元素)は、RE123(REBa₂Cu₃O_{7-δ})と RE124(REBa₂Cu₄O₈)が *c* 軸方向に交互に積層した結晶構造を有する超伝導体で、Y247 では酸素量 $\delta=0$ において、Y123 の $T_c=92$ K より高い $T_c=95$ K を示すことが報告されている[1]。一方、単独では超伝導を示さない Pr123 と Pr124 のハイブリッド構造を持つ Pr247 では、適当な条件下で還元アニールを行い酸素量を調節することによりバルクの超伝導が発現する。さらに、⁶³Cu の NMR 測定より低温で CuO₂ 面が絶縁状態であることが確認できており、Pr247 では CuO 二重鎖が超伝導を駆動することが強く示唆された[2]。また、前回、(Y_{0.3}Pr_{0.7})₂47 焼結体も還元アニールにより Pr247 同様の 20 K 級のバルクの超伝導を示すことを報告した[3]。以上の背景のもと、本研究では、Pr 置換量を変えた Y247 焼結体について様々な条件下でのポストアニールを行い、酸素量の減少とともに CuO₂ 面の超伝導、非超伝導、CuO 二重鎖の超伝導と変化する実例を示すことを目指した。また、Zn ドープ Y247 についても熱処理条件と低温物性の関係について系統的に調べ、Zn ドープ Y123 の物性と比較した。

2. 実験方法

(Y,Pr)247 は Y と Pr の仕込組成比、Zn ドープ Y247 は Zn ドープ量を変えて秤量した原料粉末を仮焼成、ペレット成型後、酸素アニールを行い、 $\delta\sim 0.05$ の RE123 と CuO の混合物である前駆体を得た。この前駆体を白金箔に包み、石英管内に封入して 960°C で 12 h 焼成した。この方法では前駆体から高温で脱離する酸素によって上昇する石英管内部の酸素分圧が RE247 の生成条件となるように、封入する前駆体の量と石英管内のガス体積を調節している。得られた試料に対して、酸素アニール、還元ポストアニールを行い各段階で物性評価を行った。

3. 結果と考察

粉末 XRD 測定より以下の試料がほぼ RE247 単相であることを確認した。Fig. 1 に酸素アニール後の(Y_{0.6}Pr_{0.4})₂47 焼結体の磁化率の温度依存性を示す。(Y_{0.6}Pr_{0.4})₁₂₃ では約 40 K まで T_c が低下する[4]のに対し、(Y_{0.6}Pr_{0.4})₂₄₇ では $T_c=55$ K と高く、(Y,Pr)247 では T_c に対する Pr ドープ効果が抑制されていることが示唆された。Fig. 2 に酸素アニール後の Y₂Ba₄Cu_{5.95}Zn_{1.05}O_y 焼結体の磁化率の温度依存性を示す。Cu サイトの 15% を Zn ドープした Y123 では超伝導が消失する[5]が、Y247 では比較的大きな反磁性が観測された。この結果も Y247 における Zn ドープ効果が Y123 の場合と異なることを示唆している。講演では Pr 組成、Zn ドープ量および酸素量を系統的に変えた Y247 の低温物性を示し、Y247 における CuO 二重鎖の役割を議論する。

参考文献

- [1] J.Y. Genoud *et al.*, *Physica C* **235** (1994) 443-444. [2] S. Nishioka *et al.*, *Appl. Phys. Express* **15** (2022) 023001 [3] 下山ほか, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会(2023) 20p-B202-3 [4] Y. Xu and W. Guan., *Phys. Rev. B.* **45** (1991) 3176-3179. [5] G. Xiao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1446-1449.

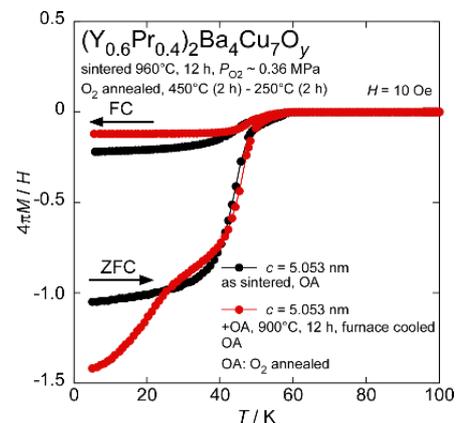


Fig. 1 (Y_{0.6}Pr_{0.4})₂47 焼結体の磁化率の温度依存性

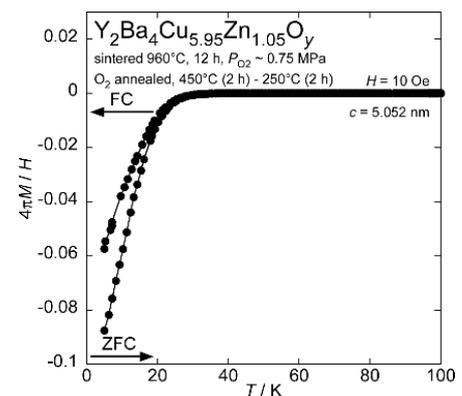


Fig. 2 Y₂Ba₄Cu_{5.95}Zn_{1.05}O_y 焼結体の磁化率の温度依存性

RE247(RE = Nd, Gd)の相安定領域と超伝導特性

Phase stable region and superconducting properties of RE247(RE = Nd, Gd)

青学大理工 ○松下 哲哉, 新津 遥都, 元木 貴則, 下山 淳一

Aoyama Gakuin Univ., °Tetsuya Matsushita, Haruto Niitsu, Takanori Motoki, Jun-ichi Shimoyama

E-mail: c5623073@aoyama.jp

1. はじめに

RE247 ($\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$, RE: 希土類元素)は、RE123($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)と RE124($\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$)が c 軸方向に交互に積層した結晶構造を有する超伝導体である。Y247 では $\delta = 0$ において、Y123 の $T_c = 92$ K より高い $T_c = 95$ K が報告されている^[1]が、高酸素分圧下での合成が必要でかつ CuO 鎖面を構造内に持つ RE247 では特にイオン半径の大きい中軽希土類元素を用いた場合には自発的な RE/Ba 固溶が進行しやすく、 T_c は RE123 の場合とは逆に RE^{3+} のイオン半径が大きくなるとともに単調に低下する^[2]。RE123 においては還元雰囲気下での熱処理が RE/Ba 固溶の抑制に有効であることが知られており、これは CuO 鎖面の酸素量の減少による Ba^{2+} サイトの配位数の低下によって局所的な電気的中性のため高価数である RE の占有が不利になるためである。RE247 でも同様に酸素量を減らす高温ポストアニールにより RE/Ba 固溶の抑制が期待できるが、RE247 が分解しない条件でアニールする必要がある。そこで本研究では、相生成時の酸素分圧よりも低い様々な酸素分圧下で RE247(RE = Nd, Gd)焼結体のポストアニール

2. 実験方法

仕込金属組成が RE247(RE = Nd, Gd)となるように原料粉末を混合し、仮焼、焼結、酸素アニールを行うことで反応前駆体(RE123 + CuO)を得た。この前駆体を石英管封管内で 960°C , 24 h で焼成することにより RE247 を作製した。粉末 XRD 測定により焼成後および様々な条件でポストアニールし最後に酸素アニールした試料の構成相を調べた。また、一連の試料の超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定、交流 4 端子法による抵抗率測定により評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に酸素気流中でポストアニールした Gd247 焼結体の粉末 XRD パターン、Fig. 2 に Gd247 の相安定領域を示す。酸素気流中では 910°C まで Gd247 相が安定あることがわかり、72 h の後熱処理を行った試料では 90 K 級の超伝導を示した。Gd/Ba 固溶の抑制のためのポストアニール条件の最適化によりさらなる T_c の向上が期待できる。また、Fig. 2 より、Gd247 は前回報告した Y247 と同様に相生成領域より広い相安定領域を持つことが明らかになった。講演では作製した Gd247 の超伝導特性および Nd247 の相安定領域と超伝導特性についても報告する。

[1] J.Y. Genoud *et al.*, *Physica C* **177** (1991) 315.[2] V. Manojlovic *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 1793.

[3] 松下哲哉ほか、2023 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-P12-5

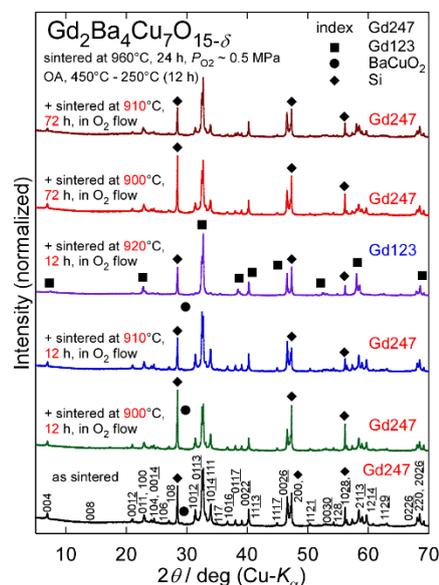


Fig. 1 酸素気流中で後熱処理を行った Gd247 の粉末 XRD パターン

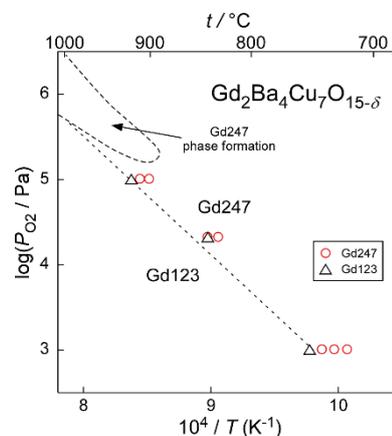


Fig. 2 Gd247 相の安定領域

SDMG 法小型 REBCO バルク磁石の中低温捕捉磁場特性

Field-trapping properties under middle to low temperatures for small REBCO bulk magnets

prepared by the SDMG method

青学大理工¹ ○元木 貴則¹, 國本 慧太¹, 浅古 諒¹, 下山 淳一¹Aoyama Gakuin Univ.¹ ○Takanori Motoki¹, Keita Kunimoto¹, Ryo Asako¹, Jun-ichi Shimoyama¹

E-mail: motoki@phys.aoyama.ac.jp

1. はじめに

REBCO 溶融凝固バルクは、小型でも強磁場を捕捉できるため強力超伝導磁石としての応用が期待されている。従来の溶融凝固バルクは、Top-Seeded Melt Growth (TSMG) 法などに代表されるバルク上面に設置した小型の種結晶を起点とする溶融凝固法で育成されている。一方、これまでに我々は全体が単一結晶成長領域からなる溶融凝固バルクの作製が可能な Single-Direction Melt Growth (SDMG) 法を開発し報告してきた^{[1][2]}。SDMG 法を用いることで、全体が *c*-growth 領域のみからなるバルクを再現性良く育成可能である。REBCO バルクの応用として、液体窒素浸漬(77 K)での磁気浮上に加え、NMR 等に向けた 60 K 以下の中低温での強磁場応用が想定される。これまで液体窒素浸漬での着磁特性を主に報告してきたが、今回、中低温での SDMG 法バルク磁石の捕捉磁場特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

日本製鉄社製 EuBCO バルク (Eu-QMG[®]) を板状に切り出して seed plate とし、SDMG 法を用いてその上に REBCO 溶融凝固バルクを直接育成した。得られたバルクの直径は 20–30 mm である。原料は TEP 社製混合粉末 (RE123:RE211 = 7:3) に包晶温度を低下させるため 10 wt% の Ag₂O を、RE211 の微細化のため 0.5 wt% の CeO₂ をそれぞれ混合したものをを用いている。得られたバルクについて、後熱処理により酸素量を制御した後、温度可変インサート内で最大 7 T の外部磁場を印加して磁場中着磁を行い、中低温捕捉磁場特性およびクリープ挙動を評価した。捕捉磁場はバルクの seed plate 側表面中心に Hall 素子を接触させた状態で測定している。

3. 結果と考察

RE として Y を選択し、40 K、4–6 T で着磁した SDMG 法 YBCO バルクの捕捉磁場の温度依存性を Fig. 1 に示す。直径~30 mm、厚さ~5 mm という小型のバルクながら 40 K で表面磁場が 4 T 以上と強磁場を捕捉する能力を有していることが分かる。Fig. 2 に、40 K、6 T 着磁後の昇温時に所定の温度で保持して評価した各温度での捕捉磁場の時間変化を示す。時間の初期値を変数として磁場の減衰が時間の対数に対して直線的に変化するように初期値を推定してプロットしている。クリープ測定の結果から、40 K では傾きが緩やかでありフル着磁になっておらず、実際にはより強磁場の捕捉が可能であることが示唆される。また、着磁後に約 10 K 冷却することで、およそ 1 年程度はクリープの影響が無視でき、捕捉磁場が一定となることが示唆された。

[1] T. Motoki *et al.*, *Appl. Phys. Express* **13** (2020) 093002. [2] T. Motoki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **35** (2022) 094003.

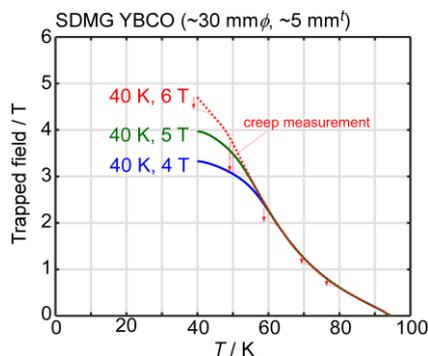


Fig. 1. 40 K、4–6 T 磁場中冷却後の YBCO バルク (~30 mm ϕ , ~5 mm t) の捕捉磁場の温度依存性

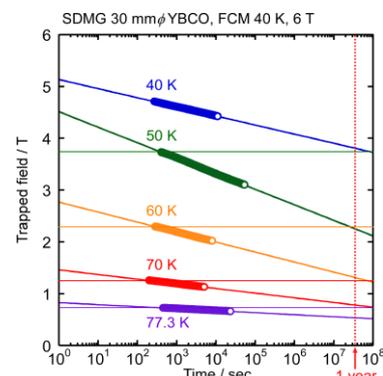


Fig. 2. 40 K、6 T 着磁後の 40–77 K の各温度における捕捉磁場の時間変化

この成果は、NEDO 未踏チャレンジ 2050 (22M1C01Y) の委託業務の結果得られたものです。