

本資料は 年 月 日付で登録区分、  
変更する。 2001. 6. 6  
[技術情報室]

# アクチニド超電導体の開発

## ウラン入り酸化物超電導体の開発(1)

1988年3月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

け  
い  
通

## アクチニド超電導体の開発

## ウラン入り酸化物超電導体の開発(1)



笹尾信之\* 大西紘一\* 和田幸男\*

河野秀作\* 石黒敏明\*\* 船坂英之\*

## 要 旨

核燃料サイクルへの超電導技術の適用可能性調査の一環として、U, Th 等のアクチニド元素を添加した超電導材料の合成、特性評価に関する試験研究を実施した。

高温酸化物超電導体  $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  の構成元素 Y, Ba, Cu の一部を U で置換し、完全導電性、マイスナー効果（完全反磁性）を確認するとともに、発現機構の手がかりをつかむため、X線回折、ESCA 分析を実施した。

その結果、

- (1) Ba の一部を U で置換した  $Y_1 Ba_{1.98} Cu_3 U_{0.01} O_y$  では、臨界温度  $92^\circ K$  ( $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$   $89^\circ K$ ) を示すとともに、マイスナー効果も  $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  に比較して大きかった。
- (2) Y の一部を U で置換した  $Y_{0.8} Ba_2 Cu_3 U_{0.12} O_y$  でも臨界温度  $85^\circ K$  と液体窒素温度でマイスナー効果を示した。

アクチニド超電導体の開発の第一歩として、 $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  の各構成元素の一部を U で置換する試験を実施し、Ba, Y の一部を U で置換し得る可能性を得た。

---

\* 技術開発部フロンティア Gr

\*\* 原子力技術

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 試料作成方法 .....	3
2.1 試験試料 .....	3
2.2 作成方法 .....	3
3. 試験結果 .....	4
3.1 基本特性測定結果 .....	4
3.1.1 電気抵抗測定結果 .....	4
3.1.2 マイスナー効果測定結果 .....	5
3.2 試料特性測定結果 .....	6
3.2.1 X線回折結果 .....	6
3.2.2 ESCA 分析結果 .....	7
4. 考 察 .....	10
5. 結 論 .....	12
6. 今後の課題 .....	13
参考文献 .....	15

## 1. はじめに

一昨年春にスイスのIBMチューリッヒ研究所で酸化物超電導体(La, Ba, Cu酸化物)による高温超電導の可能性が示されて以来, 国研, 大学, メーカー等ではこれまで希土類元素等を中心としたさらに高い臨界温度をもつ酸化物超電導材料の開発, 超電導発現機構解明のための理論研究, 構造解析や応用に向けての線材化, 薄膜化技術等の開発が鋭意進められて来た。

その結果, 現在までにY, Ba, Cu酸化物系で, 液体窒素域で使用可能な臨界温度95Kの安定した特性をもった物質が創製され, 結晶構造も解明されている。また, 最近では臨界温度105Kで超電導を示す可能性のある物質が発見され, 特性の向上と結晶構造の解明に向けて研究が進められている。

このように, 超電導材料研究は著しい研究テンポで進められているが, 現状では高温超電導に関する研究はまだ始まったばかりで不確定な部分が多い。

とりわけ, 理論の確立, 新物質の系統的な探索, 綿材化, 薄膜化, 単結晶化等の応用技術開発, 構造解析, 特性評価等の基礎的研究を多面的に進めていくことが求められている。

このような状況の下で, 63年度より科技厅では「超電導材料研究マルチコアプロジェクト」を発足させ, 傘下の研究機関を中心に, 理論・データベース, 合成・構造制御, 解析・評価の3つについてそれぞれコアとなる研究機関を配置し, 産・官・学の共同研究を推進することとしている。

PNCは, この中で新超電導材料の合理的な開発指針を求めるとの観点から, 理論・データベースの確立に向けての応用動向調査を担当することとなっている。

とりわけ, 63年度は核燃料サイクルへの超電導技術の適用可能性調査で2,600万円の予算が認可されている。

PNCにおける超電導技術開発は, 63年度からの本格的な調査検討に備え, 62年10月からU, Th等のアクチニド元素を添加した超電導材料の合成, 特性評価に関する試験研究を一部開始している。

この試験研究は, PNCの物質リソースの活用という観点とアクチニド元素等の重い元素等を添加した超電導物質の合成による超電導発現機構の解明への寄与, さらに核燃料サイクルへの適用技術としてウラン・プルトニウム等の元素を分離する磁気分離技術, レーザーへの応用などの利用可能性を目的としたものである。

これまでに, 劣化ウランの有効利用等が期待されるウラン入り酸化物超電導体の合成に成功し, その特性評価について一部データを得たので, 以下に開発の状況を報告する。

アクチニド酸化物超電導体

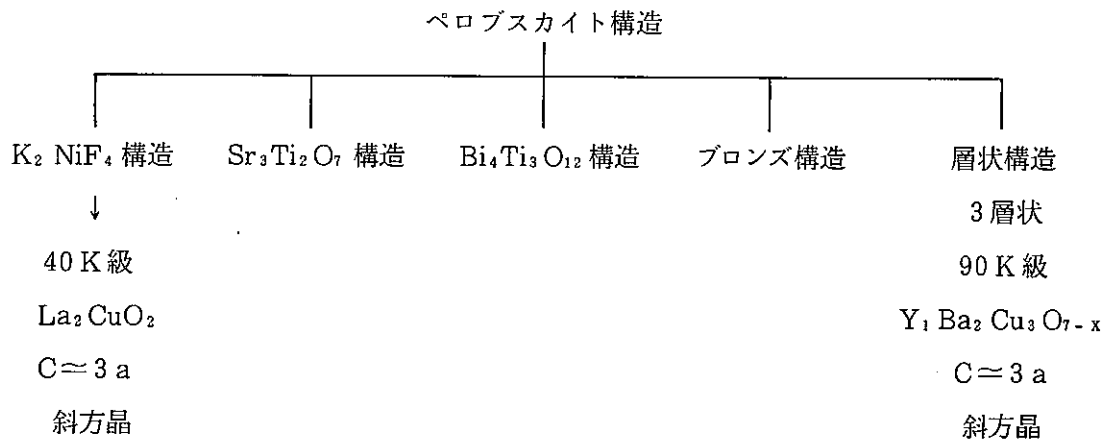
さて、現在注目されている高温酸化物超電導体  $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  の超電体のメカニズムについては、多くの理論が提唱されているが、まだ確証されていない。そこでその特徴について挙げてみると以下のようなになる。

- 酸素欠損型ペロブスカイト構造
- 結晶系は斜方晶系
- 価電子揺動
- 組成は、希土類・アルカリ土類を含む金属酸化物

アクチニド元素は、上記特徴を損なうことなく、Y, Ba, Cuと置換しうる可能性を有している。たとえば表1に示すように、ランタニドとアクチニドの外殻電子は、同じf軌道電子(4f, 5f)であるため、その化学的性質は極めて類似している。またイオン半径についてもアクチニド系が若干小さいもののほぼ同じ大きさである。

一方、ペロブスカイト構造については、下表に示すように分類されるが、 $K_2 NiF_4$  構造(40 K級)、層状構造(90 K級)、においても、ウランを主要元素とするものが数多く調査報告されている。<sup>(1)</sup>(表2<sup>(2)</sup>参照)

しかし、ほとんどが構造そのものの興味だけであり、超電導性については触れられていない。



昨年12月から日本原子力研究所では、 $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  組成のYをアクチニド元素で置換する研究を開始した。また中国では、Th(トリウム)を主要元素とする酸化物超電導体の開発を進めている。

このようにアクチニド元素による超電導研究は各方面で開始されている。

## 2. 試料作成方法

### 2.1 試験試料

今回の試験に用いた各試薬の純度を表3に示す。

又添加したウランはNBSの $U_3O_8$ を用いた。

### 2.2 作成方法

均一な試料を作成する方法を確立することは、酸化物超電導体の開発において極めて重要である。今回の報告では、以下に示す東大笛木研より推奨された方法を用いた。

a) 天秤により各試薬を所定の割合で秤量し、乳鉢で、よく混合する。

(粒径は10  $\mu$ m程度とした。)

b) 電気炉で910～950℃、2hの条件で予備仮焼する。

c) 0.5～1hかけて除冷する。

d) 焼結体を再び乳鉢でよく攪拌する。

e) 約1t/cm<sup>2</sup>でプレス成形する。

f) 再び電気炉で910～950℃、5h～10hの条件で本焼成する。

g) 400～500℃位まで最低10h程度かけて除冷する。

h) 作製した超電導体の特性(臨界温度、マイスナー効果など)を確認する。

i) 以上繰り返してサンプルを作製し、特性を確認する。

さらに作製技術の向上を目的として試料にステアリン酸亜鉛を添加した。

その粒径観察結果を写真2～4に示す。又X線回折結果を図Aに示す。

ステアリン酸亜鉛を添加することにより、以下の結果を得た。

(1) 粒径を均一化することができる。

(2) ステアリン酸亜鉛を添加しないものと比べて結晶構造は変化しない。

(ステアリン酸亜鉛の構造に及ぼす影響はない。)

### 3. 試 験 結 果

#### 3.1 基本特性測定結果

##### 3.1.1 電気抵抗測定結果

作成した試料の超電導性を確認するため、クライオスタットを用いて、各試料の温度変化に伴う電気抵抗値を測定した。

(測定における冷却速度は、室温から 50 K まで 1 h と 2 h でおこなったが試料温度を考慮すると 2 h の方が妥当と思われる。) その代表的な結果を図 1 に示す。

その際、臨界温度 ( $T_c$ ) は、抵抗値 0 の下部臨界温度とした。

$Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  の最良の作製技術を確立するため、仮焼温度をパラメータとする実験を行い、920 °C と 950 °C が良好である結果を得た。以後の実験ではこの値を用いた。

$Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  の各成分を U で置換した試料の測定結果を表 4-1 ~ 4-6 に示す。

- Ba の一部を U で置換した場合

図 2 に示すように  $Y-Ba_{1.98} U_{0.01}-CuO_y$  で最高臨界温度 92 K を得た。この値は  $YBa_2 Cu_3 O_{7-x}$  の値 (89 K) に比べて高かった。また  $Y-Ba_{1.9} U_{0.1}-Cu-O_y$  で臨界温度 67 K を確認した。

- Y の一部を U で置換した場合

$Y_{0.8}$ ,  $U_{0.12}$  まで置換可能であった。(  $T_c = 85$  K, マイスナー効果あり )

更に仮焼温度の最適値を探ることにより臨界温度を高めることが可能と思われる。

- Cu の一部を U で置換した場合

今回の調査では、液体窒素温度でマイスナー効果は確認できなかったが、仮焼温度の最適値を探ることにより U で置換可能と思われる。



### 3.1.2 マイスナー効果確認試験

電気抵抗測定による完全導電性の確認の他に、超電導体の基本特性である完全反磁性を確かめるためマイスナー効果測定試験を実施した。

試験方法は、液体窒素中に試料を30分間浸漬し、十分冷却させた後、すばやく取り出し、その冷却させた試料上でのSm-Co磁石の浮揚状態を観察した。その結果を表4-1~4-6に示す。その程度を4種類に分けて表示した。(◎>○>△>×)

臨界温度の高さとマイスナー効果の強さは必ずしも一致はしなかったが、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の構成元素であるBaの一部をUで置きかえたものは、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ に比較して強いマイスナー効果を示した。

そこでこのUの置換効果を定量的に把握するため、 $Y_1Ba_{1.98}U_{0.01}Cu_3O_y$ と $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 上でのSm-Co磁石の浮揚高さを測定した。

その際の観察結果を写真1に示す。

浮揚高さは、 $Y_1Ba_{1.98}U_{0.01}Cu_3O_y$  : 1.5 mm

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  : 0.5 mmであった。

浮揚高さより、Hellmanらによる近似式\*を用いて下部臨界磁界値を求めた。その結果を表5に示す。

Baの一部をUで置換した $Y_1Ba_{1.98}U_{0.01}O_y$ の下部臨界磁界値は、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の約2倍であった。この近似値で得られた $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の115 Gという値は、文献値の100 Gと比較してほぼ一致しており、この近似式は、妥当なものと考えられる。

U入り超電導体の下部臨界磁界値が高いことは、今後の応用面を考慮する上で、重要なポイントになるものと思われる。

---

\* Hellman<sup>(3)</sup>らは、第2種超電導体( $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ )において円板形状の超電導体上の、Nd-Fe-B磁石の浮揚高さを測定しその浮揚高さが、超電導体の径の大きさではなく、厚みに依存することより、無限平板の超電導体、球状磁石を仮定して、下部臨界磁界と浮揚高さの関係式を導出し、実験結果と比較して良い一致を示すと報告している。(図3参照)

## 3.2 試料特性測定結果

### 3.2.1 X線回折測定結果

作成した  $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  とこの組成の構成元素の Y, Ba, Cu の一部あるいは、すべてをそれぞれ U で置換した組成の結晶構造を同定するため、X線回折装置による測定を行った。その結果を図 4～6 に示す。

またこれらの X線回折結果において、斜方晶を仮定し、下式を使って最小二乗法により求めた格子定数 a, b, c 値を表 6 に示す。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

作成した  $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  は、その格子定数値については、文献値と若干のずれが見られたが、構造的には斜方晶であることを確認した。

一方、Y, Ba, Cu の一部をそれぞれ U で置換したもののうち表に示すものは、構造的には、斜方晶を保存しているものの格子定数値はいずれも  $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  より大きかった。元素で比較してみると、 $Y > Ba > Cu$  の順であった。(図 7 参照)

また Ba を U で置換する量の増大とともに格子定数も大きくなる傾向もみられた。(図 8 参照)

これらの格子定数の変化を、 $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  の構造(図 9)と各元素のイオン半径値(表 7 参照)のみで説明することは難しい。さらに構造における各元素の存在位置、占有率を含めて評価する必要があると思われる。

Y, Ba, Cu のそれぞれを U で置きかえた組成のものは、結晶構造を同定することができなかった。

$Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  組成の Y のすべてを U で置換した  $BaCu_{1-x} U_xO_y$  ( $X=10\%$ ),  $Y_1 Cu_{1-x} U_xO_y$  ( $X=10\%$ ) の X線回折結果並びに検索結果を図 10, 11 に示す。

この検索結果によると  $BaCu_{1-x} U_xO_y$  では、Cu が還元され、 $U-Cu$ ,  $Cu$  (Metal) として存在すること、また  $Y_1 Cu_{1-x} U_xO_y$  では、Y が  $Y_2 O_3$  の形になっているものと思われる。

これらの結果は、次項で述べる ESCA 分析結果と一致する。

### 3.2.2 ESCA 分析結果 (X線光電子分光分析)

生成した酸化物中の各元素の状態を調査し、超電導のメカニズムの手がかりをつかむことを目的として、ESCA 分析を実施した。

90°K を超える酸化物電導体が、発見されて以来、ESCA 分析は、Cu, O (酸素) の内殻電子フェルミレベル近傍の電子状態も含めて、数多く実施されてきた。<sup>(6)</sup> これらの調査結果とも比較し、報告する。

今回は、内殻電子ピークについてのみ報告する。

#### 1) Cu について

酸化物超電導体のメカニズムでは、“8面体場中(6配位)のCu<sup>2+</sup>ヤーンテラ効果による格子の歪を、伝導電子が引きずる”といったような、何らかの形で局在しているCu<sup>2+</sup>、Cu<sup>3+</sup>が関与しているのではないかとされている。そのため酸化物中のCuの状態を正確に把握することは極めて重要である。

図12にY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>のCu 2Pピークの測定結果を示す。

Cu 2P スペクトルは975～925 eV に、4つのピークを有する。935 eV 付近と955 eV 付近の2つの主ピークは、L-Sカップリングによる2P<sub>3/2</sub>と2P<sub>1/2</sub>のピークであり、942.5 eV 付近と962.5 eV 付近の2つの小ピークは、3d電子が不對によるShake-up機構により生じるサテライトピークである。このサテライトピークの強度は、主ピークに比してかなり小さくなるが、3d不對電子量に依存するとされている。

そのため、このサテライトピークの存在により、CuはかなりCu<sup>2+</sup>の状態になっているものと思われる。というのは、Cu, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>3+</sup>は3d電子が偶数であり、このサテライトピークは、現れない。

図13に示すように、BaCu<sub>1-x</sub>UxOy (X=10%)では、このサテライトピークは小さく、Cu<sup>2+</sup>がCu<sup>+</sup> or Cuに還元されていると考えられる。この結果は、前項で述べたようにX線回折結果と一致する。

また2P<sub>3/2</sub>のピークに着目すると、図14, 15, 16に示すように、2ないしは3つのピークより構成されているものと思われる。本装置で得られるピークの半値幅は、別添にあるように、測定元素の状態(単体 or 多元系, 金属 or 酸化物)によって変わるため、一義的には決定できないものの1～2 eV 推定される。

一方化学シフト(別添 参照)から、結合エネルギーが大きくなるに従い、イオン化ポテンシャルの大きい方向にシフトするので図15に示すように、3つのピークは、高エネルギー側に沿って、Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>3+</sup>のピークに相当すると言われている。しかしCu<sup>3+</sup>に関しては、(Cu-O)<sup>+</sup>の形で存在しているのではないかという報告もあり、今後ともこの面のデータの蓄積をはかる必要がある。

## 2) O (酸素) について

Cu と並んでその 8 面体場を構成する酸素もまた超電導機構に関与していると言われている。図に示すように、特定の位置が抜けることによる酸素欠損構造であり、この欠損により  $\text{Cu}^{3+}$  が存在することとなる。そのため酸素の状態に関する情報も極めて重要である。

各組成の酸素 1 S の測定結果を図 17 ~ 24 に示す。

$\text{Y}_1\text{Cu}_3\text{U}_1\text{O}_y$  (Ba を含まない) では、529.46 eV の大きなピーク、531.24 eV に小さなピークを有する。しかしこの組成に Ba が入ると図 18 ~ 24 に示すように高結合エネルギー側、532.72 eV にピークが現れてくる。これは後で述べる Y のスペクトルの変化と一致する。

遷移金属を含む化合物では、交換相互作用により主ピークの約 1.8 eV 上側にサテライトピークを有する。しかし図 18 ~ 24 に示すように 3 つのピークとも強度は大きくサテライトとは考えにくい。

一方、文献<sup>(5)</sup>では、酸素の 1 S 準位のスペクトルは、図 9 に示すように、8 面体の水平面に存在する Oh のピークと垂直方向に存在する Ov のピークから成るとしている。

化学シフトに関しては、Cu-O 間の距離のみに着目しており、O (酸素) まわりの他の元素の効果については、小さいと考えられている。しかし得られた結果では、Ba の添加の影響は明らかである。

## 3) U について

X 線回折の項で述べたように、添加した U が確かに Y, Ba, Cu を置換しているかどうかを評価することを目的とした。

図 25 に添加 U 量に伴う U 4f 準位のスペクトル測定結果を示す。

4f<sub>7/2</sub> のピーク位置とサテライトピークの有無より (図 26 参照),  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_{2.68}$ ) の形で添加したウランは、 $\text{UO}_{2.68}$  より若干還元された  $\text{UO}_{2.13}$  の形に近いものと思われる。

## 4) Y について

超電導発現機構に Y が直接関与していないこともあって、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  超電導体の Y に関する X 線光電子スペクトルに関するデータは、ほとんど発表されていない。

まず Ba を含まない  $\text{Y}_1\text{Cu}_3\text{U}_1\text{O}_y$  と  $\text{Y}_1\text{Cu}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_y$  の Y 3d のスペクトル結果を図 27, 28 に示す。Y は 153 ~ 163 eV 間に L-S カップリングにより 3d<sub>3/2</sub> と 3d<sub>5/2</sub> の 2 つのピークを 2 : 3 の比率で有する。得られたピークの半値幅を考慮して、これは 2 つのピークより構成されていることはまちがいない。X 線回折結果 (図 11 参照) や標準物質の測定スペクトル (図 29 参照) より  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と思われる。

図 30 ~ 36 に Ba を含む系 (Y-Ba-Cu-U-O) の測定スペクトルを示す。

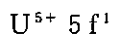
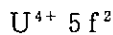
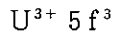
Ba を含まないものに比べてスペクトル形状は幅広くなる。

そこで Ba を含まない系で得られたピーク位置、半値幅、ピーク比を基準にしてピーク分離を行った。Ba を含む系のものは高結合エネルギー側にもう一組の 3d スペクトルを有する

ものと思われる(化学シフトを考慮するとBa添加によりY-O間の短くなるものがでてくるものと思われる)

## 4. 考 察

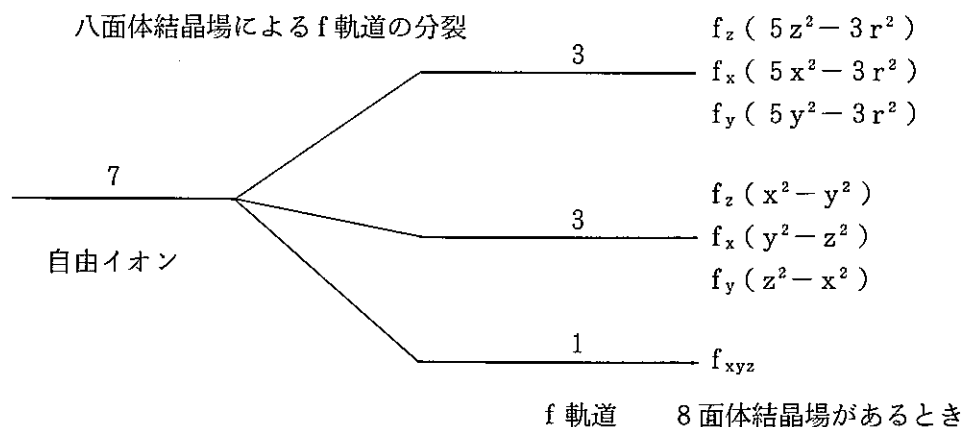
- (1) 均一な試料作成に関しては、今回は粉体混合により実施したが、均一性の面からは液体状態（高温，低温）での均一混合も考慮すべきと思われる。
- (2) U原子の外殻電子は、 $5f^3 6d^1 7s^2$ であり希土類元素と類似していることは、1項で述べた通りである。また価数状態での外殻電子は、<sup>(8)</sup>



さらにイオン半径値からもUとYの置換は容易と考えられる。

一方、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ のESCA分析結果から、Cuが相当量2価で存在していることや3価の存在も考えざるを得ないことは確かである。それ故に $Cu^{2+} (3d^9)$ によるヤーンテラー効果やdホールが、何らかの指導原理になっていることは一連の高温酸化物超電導体にCuが必ず含まれていることやソ連の常温酸化物超電導体にSc ( $3d^1 4s^2$ )、Cuが入っていることからまちがいない。

さてUイオンの最外殻電子のf電子は、7つの軌道をもち8面体場では下図に示すように縮退がとける。しかし場の対称性がくずれた場合の縮退のとけ方、並びにf電子のヤーンテラー効果についての報告はほとんどない。軌道に方向性がある以上ヤーンテラー効果は、存在すると考えられる。その面からもCuをUで置き換えることは、超電導発現機構解明の点からも極めて興味深いと言える。



- (3) 図7に示すように、UがY、Ba、Cuサイトにおきかわるのであれば、格子定数の変化はイオン半径の大きさに依存するはずである。しかし得られた結果は、そうではなかった。真に置換されているか、どうかを評価するには中性子線もしくはX線による回折パターンをRietveld法<sup>(4)</sup>等に

より解析し、各原子の存在位置、占有率を決定する必要がある。

- (4) Hellman の式を使って浮揚高さより求めた下部臨界磁界値は、Wen, X. ら<sup>(9)</sup>が1ヶの粉子のエネルギー値を下式と仮定して、計算した理想値(700 G)と比較すると若干小さい。

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{Md^2} [1 - \cos(P_z d)]$$

ここで、 $P_x, P_y, P_z$ ; x, y, z 方向の運動量

m; 電子の質量

M; 有効質量

d; Cu 層間隙

しかし試料の不均一性(粒界, 不純物)を考慮すると、この値の差は妥当とも考えられる。今後更に単結晶を使つての測定が必要と思われる。

## 5. 結 論

アクチニド酸化物超電導体の開発の第一歩として

- (1)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  組成の Ba の一部を U で置換することにより、良好な結果を得た。

$Y_1Ba_{1.98}U_{0.01}Cu_3O_y$  の最高臨界温度は 92°K であった。(  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  89 K )

マイスナー効果が  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  よりも強いことも確認した。下部臨界磁界値 ( $H_{c1}$ ) は  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  の約 2 倍であった。( 260 G )

- (2) Y の一部置換においても臨界温度  $T_c$  85 K 液体窒素温度でマイスナー効果の徴候がみられた。

さらに熱処理条件を探ることにより臨界温度を高めることが可能と思われる。



## 6. 今後の課題

アクチニド酸化物超電導体の開発は始まったばかりであり以下に示す多くの課題を有しているものと思われる。

- (1) 均一な試料作成方法の技術確立  
熱処理温度等の各パラメータの最適値決定
- (2) アクチニド元素を含む酸化物の構造決定
- (3) 超電導発現機構の解明及びそれに及ぼすアクチニド元素の効果
- (4) 実用化へ向けての臨界電流密度，臨界磁界値の上昇

## 別添

観測されるスペクトルの半値幅は、

$$\Delta E = \left\{ (\Delta E_x)^2 + (\Delta E\ell)^2 + (\Delta E_a)^2 \right\}^{1/2}$$

$\Delta E_x$  : 照射する X 線の固有値 Mg K  $\alpha$  0.68 eV

$\Delta E\ell$  : 電子のエネルギー準位の自然幅 Min 1.1 eV

$\Delta E_a$  : エネルギー分析器によって生ずる誤差

$$\text{pass energy} \times 1.4$$

$$= 8.95 \text{ eV} \times 0.014 = 0.125 \text{ eV}$$

$$\Delta E > 1.3 \text{ eV}$$

化学結合のエネルギーは

$$\Delta E = q_A K_A + \sum q_B / R_{AB}$$

$q_A$  : A 原子上の電荷の変化

$q_B$  : B 原子上の電荷の変化

$K_A$  : 原子 A の内殻電子と原子価電子の平均の相互作用

$R_{AB}$  : 原子 A, B の原子間距離

## 参 考 文 献

- (1) GMELLIN HANDBUCH, URAN, C3, pp105 ~ 189 ( 1975 )
- (2) ガラッソー F.S., ; ファインセラミックスの結晶化学 アグネ技術センター
- (3) Hellman, F et al, ; J. Appl. Phys. 63(2) pp 447 ~ 450 ( 1988 )
- (4) 泉 富士夫 ; 応用物理 第 56 卷 第 8 号 pp 1053 ~ 1059 ( 1987 )
- (5) 伊原 英雄 ; 新超電導体 pp 52 ~ 71 ( 1987 ) 日経マグローウヒル社
- (6) 例えば  
FUJIMORI. A et al ; Physical Review B 35 pp 8814 ~ 8817 ( 1987 )
- (7) Winer, K. A ; UCRL-53655, Initial Stages of Uranium Oxidation ; A Surface Study ( 1985 )
- (8) Katz, J. J et al ; The Chemistry of the Actinide Elements p 1135 ( 1986 )  
Chapman and Hall
- (9) Wen, X. et al ; Physical Review B 37 pp 595 ~ 598

表1 Ionic radii of lanthanides and actinides (CN 6)

No. of 4f or 5f electrons	Lanthanide series						Actinide series					
	2 + ion	Radius ( A )	3 + ion	Radius ( A )	4 + ion	Radius ( A )	2 + ion	Radius ( A )	3 + ion	Radius ( A )	4 + ion	Radius ( A )
0			La <sup>3+</sup>	1.032	Ce <sup>4+</sup>	0.87			Ac <sup>3+</sup>	1.12	Th <sup>4+</sup>	0.94
1			Ce <sup>3+</sup>	1.01	Pr <sup>4+</sup>	0.85			Th <sup>3+</sup>		Pa <sup>4+</sup>	0.90
2			Pr <sup>3+</sup>	0.99					Pa <sup>3+</sup>	1.04	U <sup>4+</sup>	0.89
3			Nd <sup>3+</sup>	0.983					U <sup>3+</sup>	1.025	Np <sup>4+</sup>	0.87
4	Nd <sup>2+</sup>	1.21	Pm <sup>3+</sup>	0.97					Np <sup>3+</sup>	1.01	Pu <sup>4+</sup>	0.86
5			Sm <sup>3+</sup>	0.958					Pu <sup>3+</sup>	1.00	Am <sup>4+</sup>	0.85
6	Sm <sup>2+</sup>	1.19	Eu <sup>3+</sup>	0.947					Am <sup>3+</sup>	0.98	Cm <sup>4+</sup>	0.84
7	Eu <sup>2+</sup>	1.17	Gd <sup>3+</sup>	0.938	Tb <sup>4+</sup>	0.76	Am <sup>2+</sup>	1.19	Cm <sup>3+</sup>	0.97	Bk <sup>4+</sup>	0.83
8			Tb <sup>3+</sup>	0.923					Bk <sup>3+</sup>	0.96	Cf <sup>4+</sup>	0.821
9			Dy <sup>3+</sup>	0.912					Cf <sup>3+</sup>	0.95	Es <sup>4+</sup>	0.81
10	Dy <sup>2+</sup>	1.07	Ho <sup>3+</sup>	0.901			Cf <sup>2+</sup>	1.12	Es <sup>3+</sup>	0.94		
11			Er <sup>3+</sup>	0.890								
12			Tm <sup>3+</sup>	0.880								
13	Tm <sup>2+</sup>	1.03	Yb <sup>3+</sup>	0.868								
14	Yb <sup>2+</sup>	1.02	Lu <sup>3+</sup>	0.861			No <sup>2+</sup>	1.05				

表2 アクチニド元素を含むペロブスカイト構造

ペロブスカイト構造		格子定数		
		a	c	
K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> 構造	Rb <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>	4.345	13.83	
	Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>	4.38	14.79	
	K <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>	4.34	13.10	
	Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	3.870	12.74	
	Sr <sub>2</sub> RhO <sub>4</sub>	3.85	12.90	
	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	5.363	13.17	
層状構造	Ba <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> UO <sub>9</sub>	5.83	14.4	
	Ba(RhTi)O <sub>3</sub>	5.74	14.1	
	Ba <sub>3</sub> RuTi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	5.74	14.1	
	Ba <sub>2</sub> RhUO <sub>6</sub>	5.84	14.9	
	Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	3.8845	3.8293	11.693
		a	b	c
ABO <sub>3</sub>	BaThO <sub>3</sub>	4.480		
	BaUO <sub>3</sub>	4.387		
	CaThO <sub>3</sub>	8.74		
	CaUO <sub>3</sub>	5.78	8.29	5.97
	SrUO <sub>3</sub>	6.01	8.60	6.17
	PuAlO <sub>3</sub>	5.33		
	PuCrO <sub>3</sub>	5.46	5.51	7.76
	PuMnO <sub>3</sub>	3.86		
	PuVO <sub>3</sub>	5.48	5.61	7.78

表3-1 分析報告書

昭和62年7月23日

蝶理株式会社  
機能製品部第一課

PNC ZN8410 88-016

品名 / 高純度炭酸バリウム		数量 / 100 gr		LOT No. / CR 1501K 201		平均粒径 / 0.8 μ			
BaCO <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> %	塩酸不溶分 %	SO <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> O %	強熱減量 %	Fe %	SrCO <sub>3</sub> %	CaCO <sub>3</sub> %	C %
99.81	0.0007	-	-	0.08	0.17	0.0004	0.012	0.002	0.0006

品名 / 高純度炭酸ストロンチウム		数量 / 100 gr		LOT No. / CR 1501K 301		平均粒径 / 0.74 μ	
SrCO <sub>3</sub> %	BaO %	CaO %	Na <sub>2</sub> O %	MgO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	H <sub>2</sub> O %	
99.60	0.020	0.057	0.0038	0.0002	0.0004	0.08	

品名 / 微粒子酸化銅		数量 / 100 gr		LOT No. / CR 150108		平均粒径 / 0.93 μ	
CuO %	T-Cl %	Fe ppm	塩酸不溶分 %				
95.88	0.043	165	0.010				

\* 但し 900 °C で 1 時間 焼いた 場合 には CuO の 純度 は 99.7 % にな り ます。

表3-2 希土酸化物分析表一覧(単位: ppm)

昭和62年7月23日

蝶理株式会社 機能製品部第一課

PNC ZN8410 88-016

成分 品名	La 203	Ce 02	Pr 6011	Nd 203	Sm 203	Eu 203	Gd 203	Tb 407	Y 203	Dy 203	Ho 203	Er 203	Tm 203	Yb 203	Lu 203	Fe 203	Ca 0
酸化ルテシウム											<10	<10	<100	<200	>99.9	<10	<10
酸化イッテルビウム		<10						<10		<10			<50	>99.9	<100	<10	<10
酸化ツリウム										<40	<20	<30	>99.9	<50		<10	<10
酸化エルビウム										<50	<100	>99.9	<100	<50		<10	<10
酸化ホルミウム				<10	<30			<50		<100	>99.9	<100	<50	<10		<10	<10
酸化ジスプロシウム		<10						<100	<100	>99.9	<100	<50				<10	<10
酸化イットリウム		<10	<10	<10	<10			<50	>99.9	<50						<10	<10
酸化ランタン	>99.9	<100	<10	<10	<10											<10	<10

成分 品名	Sc 203					Mg 0			Y 203					Yb 203		Fe 203	Ca 0
酸化スカンジウム	>99.9					<10			<50					<100		<10	<10

表 4 - 1 超電導体評価試験結果 (Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>)

組 成	製造年月日	仮 焼 条 件	本 焼 条 件	アニール条件	マイスナー 効 果	臨界温度測定条件	臨界温度	備 考
Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	62・10・19	920℃, 2h	920℃, 5h	500℃, 1h	△			
	11・ 5	フルウチ化学 ミキシングパウダー	"	" , 約1h	△			
	"	フルウチ化学成作 成形体	"	"	○	室温 <del>2h</del> 50K	78 K	
	12・ 1	920℃, 3.5h	"	" , 3h	×			11/30本焼→室温, 12/ 1 室温→アニール→室温
	12・ 7	"	"	"	△			
	"	フルウチ化学 ミキシングパウダー	"	"	◎			
	12・14	920℃, 5h	"	"	×	室温 <del>*1h</del> 50K	67 K	
	"	" , 7h	"	"	×	"	60 K	
	"	" , 9h	"	"	×	"	64 K	
	"	フルウチ化学 ミキシングパウダー	"	"	◎	"	74 K	
	63・ 1・ 6	900℃, 3.5h	"	"	×			
	"	910℃, "	"	"	×	室温 <del>2h</del> 50K	77 K	
	"	920℃, "	"	"	×	"	85 K	
	"	930℃, "	"	"	○	"	80 K	
	"	940℃, "	"	"	○	"	72 K	
	"	950℃, "	"	"	◎	"	89 K	
	1・14	930℃, "	"	"	○	室温 <del>*1h</del> 50K	84 K	
	"	940℃, "	"	"	◎ <sub>c</sub>	"	86 K	
	"	950℃, "	"	"	◎ <sub>B</sub>	"	92 K	
	"	960℃, "	"	"	◎ <sub>A</sub>	室温 <del>*1h</del> 50K 室温 <sup>1h</sup> 150 K <del>2h</del> 50K	93 K 83 K	
	"	970℃, "	"	"	○	室温 <del>*1h</del> 50K	78 K	
	"	980℃, "	"	"	○	"	90 K	

\* 概略時間



表 4-2 超電導体評価試験結果 (UによるBa置換)

組成	製造年月日	仮焼条件	本焼条件	アニール条件	マイスナー 効 果	臨界温度測定条件	臨界温度	備 考
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.985</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.006</sub> O <sub>y</sub>	62・12・1	920℃, 3.5 h	920℃, 5 h	500℃, 3 h	×			11/30本焼→常温, 12/1 常温→アニール→常温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	△	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K	68K	
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.99</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	11・19	"	"	" , 3 h	△			
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.98</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	11・5	" , 4 h	"	"	◎	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K	84K	
	11・19	" , 3.5 h	"	"	◎			
	12・1	"	"	"	×			11/30本焼→室温, 12/1 常温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	△	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K	69K	
	12・25	"	"	" , 3 h	○	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K 室温 $\xrightarrow{*1h}$ 50K	92K 92K	
	63・1・18	950℃, "	"	"	◎ <sub>A</sub>	室温 $\xrightarrow{*1h}$ 50K	91K	
	1・25	960℃, "	"	"	◎ <sub>B</sub>	室温 $\xrightarrow{1h}$ → 150K $\xrightarrow{2h}$ 50K	85K	
	"	"	"	◎ <sub>C</sub>	"	84K	UF <sub>4</sub> 添加	
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.97</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	62・12・1	920℃, "	"	"	◎			11/30本焼→室温, 12/1 室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	◎	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K	81K	
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.95</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	12・25	"	"	" , 3 h	○	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K 室温 $\xrightarrow{*1h}$ 50K	88K 91K	
	63・1・25	960℃, "	"	"	○	室温 $\xrightarrow{1h}$ → 150K $\xrightarrow{2h}$ 50K	84K	UF <sub>4</sub> 添加
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.9</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	62・12・25	920℃, "	"	"	◎ <sub>A</sub>	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K 室温 $\xrightarrow{*1h}$ 50K	86K 90K	
	63・1・25	960℃, "	"	"	○	室温 $\xrightarrow{1h}$ → 150K $\xrightarrow{2h}$ 50K	84K	UF <sub>4</sub> 添加
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.9625</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.015</sub> O <sub>y</sub>	62・12・1	920℃, "	"	"	◎ <sub>A</sub>			11/30本焼→室温, 12/1 室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	◎			測定不能
	12・25	"	"	" , 3 h	◎	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K 室温 $\xrightarrow{*1h}$ 50K	91K 92K	
	63・1・18	950℃, "	"	"	◎ <sub>A</sub>	室温 $\xrightarrow{1h}$ → 150K $\xrightarrow{2h}$ 50K	87K	
	1・25	960℃, "	"	"	◎ <sub>B</sub>	"	81K	
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.95</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.02</sub> O <sub>y</sub>	62・12・25	920℃, "	"	"	◎ <sub>C</sub>	室温 $\xrightarrow{2h}$ 50K	86K	
						室温 $\xrightarrow{*1h}$ 50K	87K	

\* 概略時間

表 4-3 超電導体評価試験結果 (UによるBa置換)

組成	製造年月日	仮焼条件	本焼条件	アニール条件	マイスナー 効	臨界温度測定条件	臨界温度	備 考
$Y_1Ba_{1.95}Cu_3U_{0.02}O_y$	63・1・18	950℃, 3.5 h	920℃, 3 h	500℃, 3 h	◎ <sub>A</sub>	室温 <sup>1h</sup> →150K <sup>2h</sup> →50K	86K	
	1・25	960℃, "	"	"	◎	"	85K	
$Y_1Ba_{1.925}Cu_3U_{0.03}O_y$	62・12・25	920℃, "	"	"	◎ <sub>B</sub>	室温 <sup>2h</sup> →50K 室温 <sup>*1h</sup> →50K	90K 93K	
	63・1・18	950℃, "	"	"	◎ <sub>A</sub>	"	85K	
	1・25	960℃, "	"	"	◎ <sub>B</sub>	室温 <sup>1h</sup> →150K <sup>2h</sup> →50K	82K	
	"	"	"	"	×			UF <sub>4</sub> 添加
$Y_1Ba_{1.875}Cu_3U_{0.05}O_y$	62・12・25	920℃, "	"	"	△	室温 <sup>2h</sup> →50K 室温 <sup>*1h</sup> →50K	85K 87K	
$Y_1Ba_{1.775}Cu_3U_{0.09}O_y$	62・12・1	"	"	"	○			11/30本焼→室温, 12/1室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	○	室温 <sup>2h</sup> →50K 室温 <sup>*1h</sup> →50K	76K 85K	
$Y_1Ba_{1.95}Cu_3U_{0.1}O_y$	12・1	"	"	" , 3 h	○			11/30本焼→室温, 12/1室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	○	室温 <sup>2h</sup> →50K	60K	
$Y_1Ba_{1.9}Cu_3U_{0.1}O_y$	11・9	"	"	" , 3 h	○			
	12・1	"	"	"	○			11/30本焼→室温, 12/1室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	○	室温 <sup>2h</sup> →50K	67K	
$Y_1Ba_{1.75}Cu_3U_{0.1}O_y$	11・19	"	"	" , 3 h	○			
$Y_1Ba_{1.725}Cu_3U_{0.11}O_y$	12・1	"	"	"	○			11/30本焼→室温, 12/1室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	○			
	12・25	"	"	" , 3 h	×			
$Y_1Ba_{1.5}Cu_3U_{0.5}O_y$	11・19	"	"	"	×			
$Y_1Ba_{1.75}Cu_3U_{0.5}O_y$	"	"	"	"	×			
$Y_1Ba_1Cu_3U_1O_y$	"	"	"	"	×			
$Y_1Cu_3U_1O_y$	"	"	"	"	×			
$Y_1Cu_3U_2O_y$	"	"	"	"	×			

\* 概略時間

表 4 - 4 超電導体評価試験結果 (UによるBa置換)

組 成	製造年月日	仮 焼 条 件	本 焼 条 件	アニール条件	マイスナー 効 果	臨界温度測定条件			臨界温度	備 考
						室温 <sup>1h</sup>	150K <sup>2h</sup>	50K		
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.98</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	63・ 2・ 2	950℃, 3.5 h	920℃, 5 h	500℃, 3 h	◎	室温 <sup>1h</sup>	150K <sup>2h</sup>	50K	86K	UF <sub>4</sub> 添加
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.95</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	◎	"	"	"	83K	"
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.90</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	◎	"	"	"	"	"
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.8625</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.015</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	◎	"	"	"	84K	"
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.85</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.02</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	◎	"	"	"	80K	"
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.925</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.03</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	○	"	"	"	"	"
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.875</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.05</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	×	"	"	"	"	"
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.75</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.1</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	×	"	"	"	"	"
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.88</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	63・ 2・ 15	"	"	"	◎					
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.9</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.08</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	◎					
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.5</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.2</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	○					
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.3</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.28</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	×					
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.4</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	×					
Y <sub>1</sub> Ba <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.6</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	×					
Y <sub>1</sub> Ba <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.68</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	×					
Y <sub>1</sub> Ba <sub>0.1</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.76</sub> O <sub>y</sub>	"	"	"	"	×					

\* 概略時間

表 4-5 超電導体評価試験結果 (UによるBa置換)

組成	製造年月日	仮焼条件	本焼条件	アニール条件	マイスナー 効	臨界温度測定条件	臨界温度	備 考
$Y_1Ba_{1.95}Cu_3U_{0.02}O_y$	63・1・18	950℃, 3.5 h	920℃, 3 h	500℃, 3 h	◎ <sub>A</sub>	室温 <sup>1h</sup> →150K <sup>2h</sup> →50K	86K	
	1・25	960℃, "	"	"	◎	"	85K	
$Y_1Ba_{1.925}Cu_3U_{0.03}O_y$	62・12・25	920℃, "	"	"	◎ <sub>B</sub>	室温 <sup>2h</sup> →50K 室温 <sup>*1h</sup> →50K	90K 93K	
	63・1・18	950℃, "	"	"	◎ <sub>A</sub>	"	85K	
	1・25	960℃, "	"	"	◎ <sub>B</sub>	室温 <sup>1h</sup> →150K <sup>2h</sup> →50K	82K	
	"	"	"	"	×			UF <sub>4</sub> 添加
$Y_1Ba_{1.875}Cu_3U_{0.05}O_y$	62・12・25	920℃, "	"	"	△	室温 <sup>2h</sup> →50K 室温 <sup>*1h</sup> →50K	85K 87K	
$Y_1Ba_{1.775}Cu_3U_{0.09}O_y$	62・12・1	"	"	"	○			11/30本焼→室温, 12/1室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	○	室温 <sup>2h</sup> →50K 室温 <sup>*1h</sup> →50K	76K 85K	
$Y_1Ba_{1.95}Cu_3U_{0.1}O_y$	12・1	"	"	" , 3 h	○			11/30本焼→室温, 12/1室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	○	室温 <sup>2h</sup> →50K	60K	
$Y_1Ba_{1.9}Cu_3U_{0.1}O_y$	11・9	"	"	" , 3 h	○			
	12・1	"	"	"	○			11/30本焼→室温, 12/1室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	○	室温 <sup>2h</sup> →50K	67K	
$Y_1Ba_{1.75}Cu_3U_{0.1}O_y$	11・19	"	"	" , 3 h	○			
$Y_1Ba_{1.725}Cu_3U_{0.11}O_y$	12・1	"	"	"	○			11/30本焼→室温, 12/1室温→アニール→室温
	12・7	"	"	" , 約1.5h	○			
	12・25	"	"	" , 3 h	×			
$Y_1Ba_{1.5}Cu_3U_{0.5}O_y$	11・19	"	"	"	×			
$Y_1Ba_{0.75}Cu_3U_{0.5}O_y$	"	"	"	"	×			
$Y_1Ba_1Cu_3U_1O_y$	"	"	"	"	×			
$Y_1Cu_3U_1O_y$	"	"	"	"	×			
$Y_1Cu_3U_2O_y$	"	"	"	"	×			

\* 概略時間

表 4-6 超電導体評価試験結果 (UによるY置換)

組成	製造年月日	仮焼条件	本焼条件	アニール条件	マイスナー 効 果	臨界温度測定条件	臨界温度	備 考
$Y_{0.98}Ba_2Cu_3U_{0.01}O_y$	62・11・5	920℃, 4h	920℃, 5h	500℃, 約3h	△			
	63・2・2	950℃, 3.5h	"	500℃, 3h	◎ <sub>A</sub>	室温 <sup>1h</sup> —150K <sup>2h</sup> —50K	85K	
$Y_{0.8}Ba_2Cu_3U_{0.12}O_y$	"	"	"	"	◎ <sub>B</sub>		85K	
$Y_{0.5}Ba_2Cu_3U_{0.3}O_y$	"	"	"	"	×			
$Y_{0.3}Ba_2Cu_3U_{0.42}O_y$	"	"	"	"	×			
$Y_{0.1}Ba_2Cu_3U_{0.54}O_y$	"	"	"	"	×			

超電導体評価試験結果 (UによるCu置換)

組成	製造年月日	仮焼条件	本焼条件	アニール条件	マイスナー 効 果	臨界温度測定条件	臨界温度	備 考
$Y_1Ba_2Cu_{2.98}U_{0.01}O_y$	62・11・5	920℃, 4h	920℃, 5h	500℃, 約3h	×			
$Y_1Ba_2U_3O_y$	10・19	" , 2h	"	" , 1h	×			

表5 下部臨界磁界値 (Hellman らの式(3)による)

	L (cm)	h (cm)	H <sub>c1</sub>	
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.98</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	0.185	0.15	260 G	M = 130 G ρ = 8.1 g/cm <sup>3</sup>
Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	0.15	0.05	115 G	

表6 格子定数 a, b, c 測定結果

	a	b	c	T <sub>c</sub> °K
Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	3.873	3.816	11.66	89
	3.8845	3.8293	11.693	文献値 <sup>(4)</sup>
Y <sub>0.98</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	3.895	3.843	11.71	85
Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>2.98</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	3.876	3.828	11.66	
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.99</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	3.875	3.814	11.68	
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.98</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.01</sub> O <sub>y</sub>	3.881	3.833	11.67	92
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.95</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.02</sub> O <sub>y</sub>	3.884	3.824	11.68	86
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.925</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.03</sub> O <sub>y</sub>	3.892	3.824	11.68	90
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.9</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.1</sub> O <sub>y</sub>	3.891	3.831	11.69	67
Y <sub>1</sub> Ba <sub>1.75</sub> Cu <sub>3</sub> U <sub>0.1</sub> O <sub>y</sub>	3.886	3.826	11.71	

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$$

表7 各元素のイオン半径値

	<u>ionic radii</u> (Å)
$O^{2-}$	1.40 (1.32)
$F^-$	1.33
$Y^{3+}$	0.93
$Cu^{2+}$	0.72
$3+$	
$Ba^{2+}$	1.35
$U^{3+}$	1.025
$4+$	0.89 (0.97)
$5+$	
$6+$	0.80
$Th^{4+}$	1.02

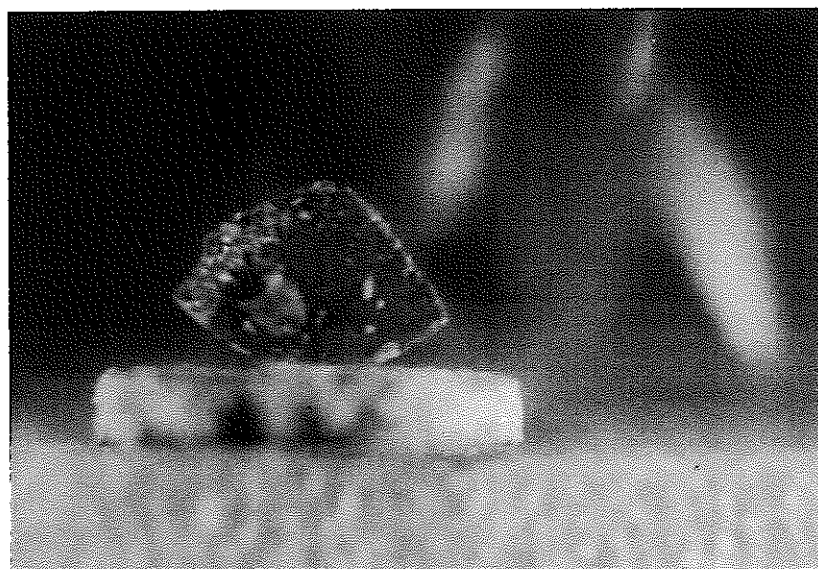
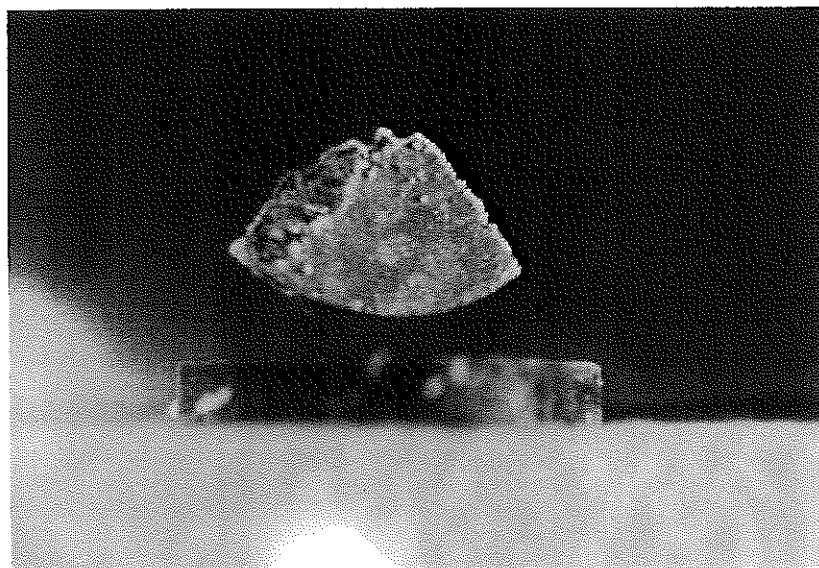


写真1 マイスナー効果確認試験



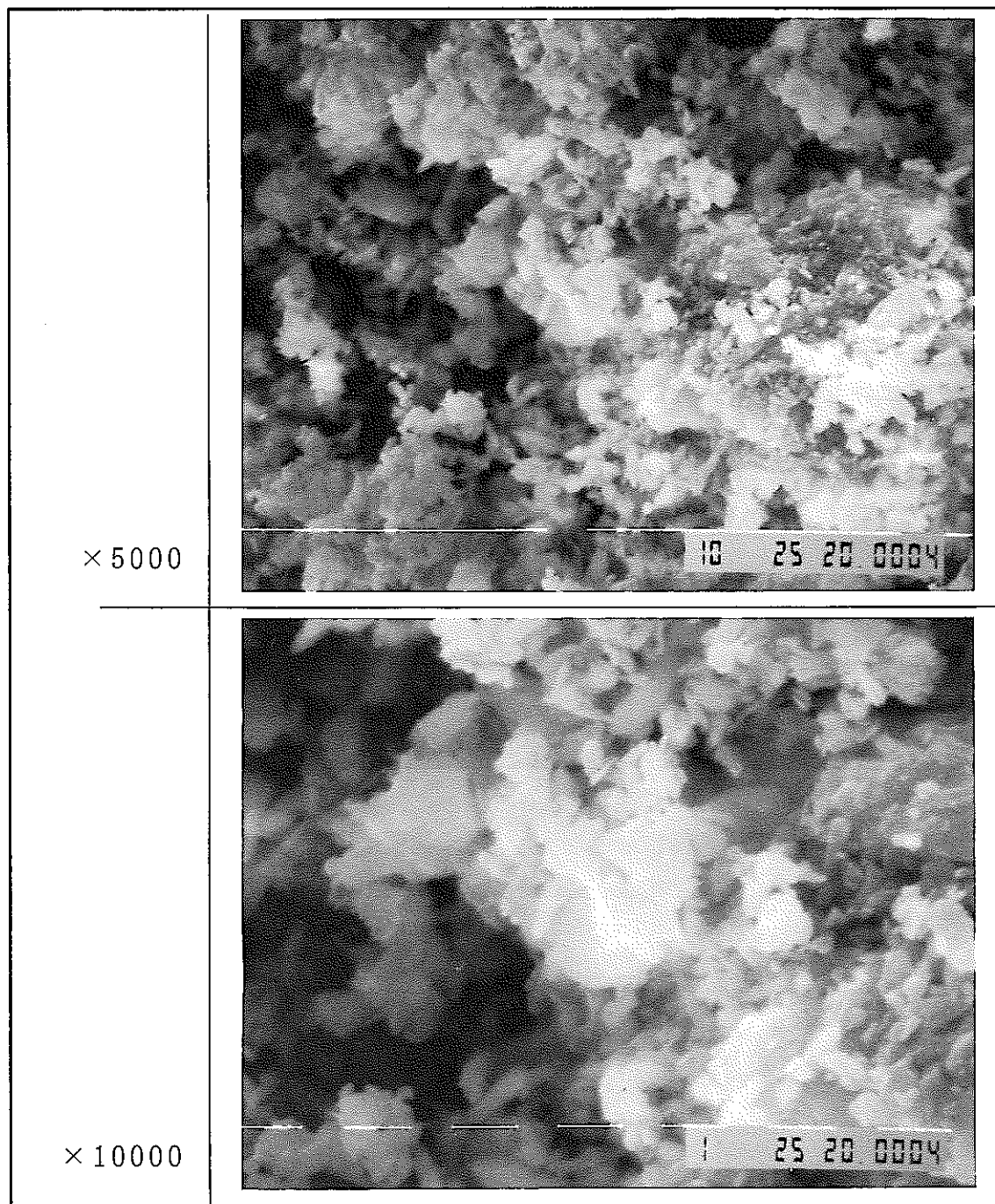


写真2 超電導体成分粉末の SEM 観察 (混合粉一仮焼前)

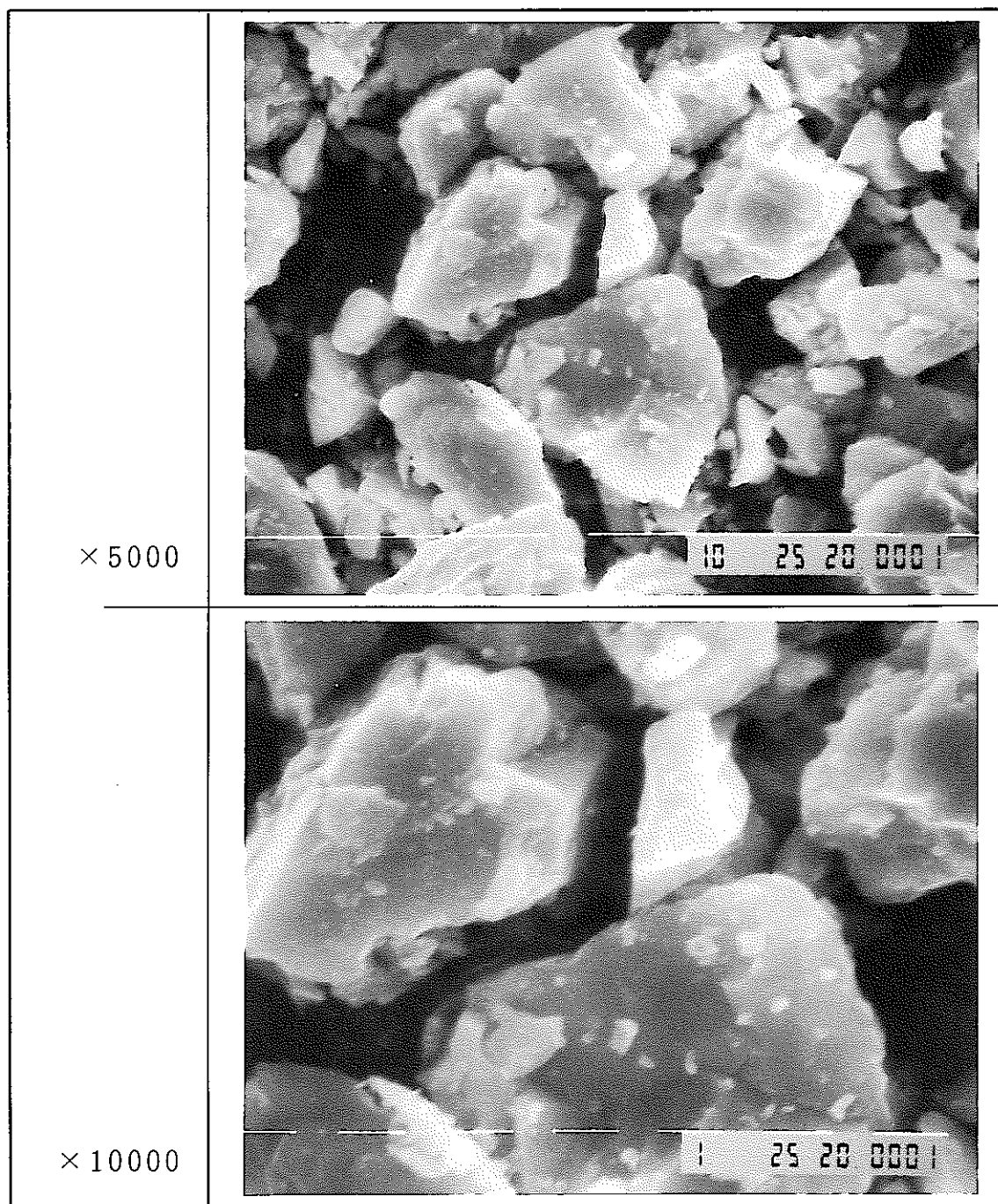


写真3 超電導体成分粉末のSEM観察（混合粉一仮焼）

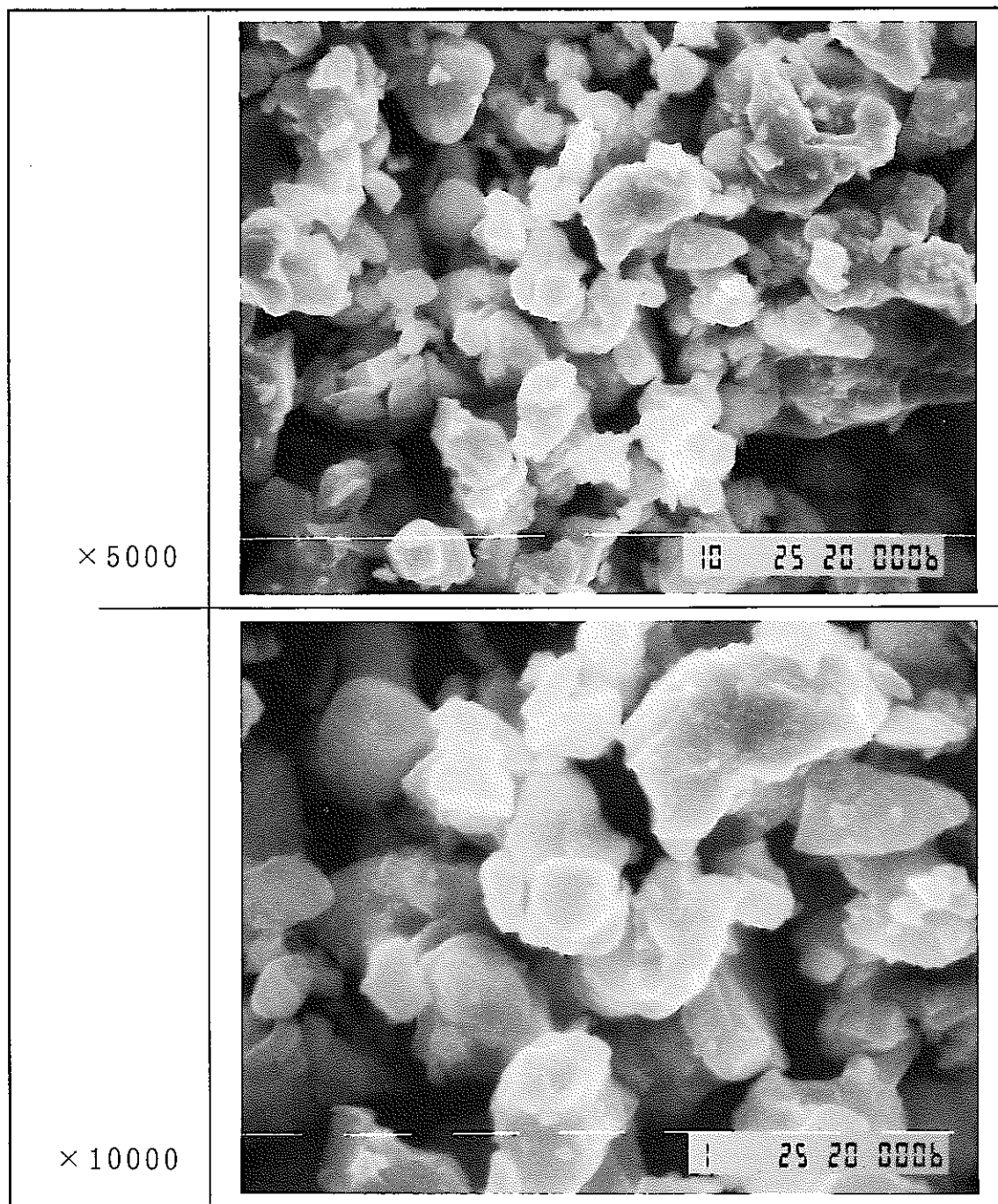
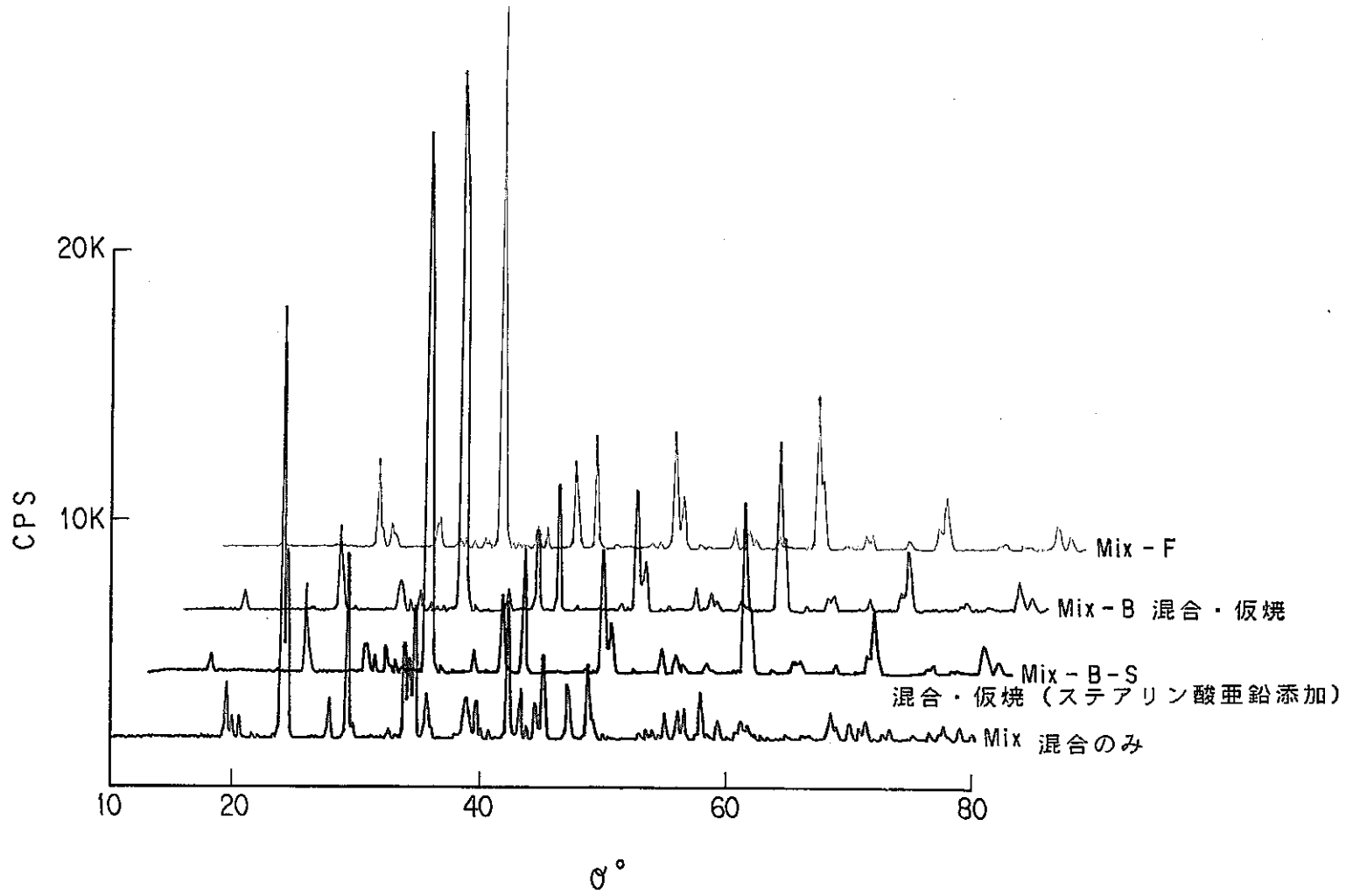


写真4 超電導体成分粉末のSEM観察（混合粉一仮焼、ステアリン酸亜鉛添加）



図A X線回折結果

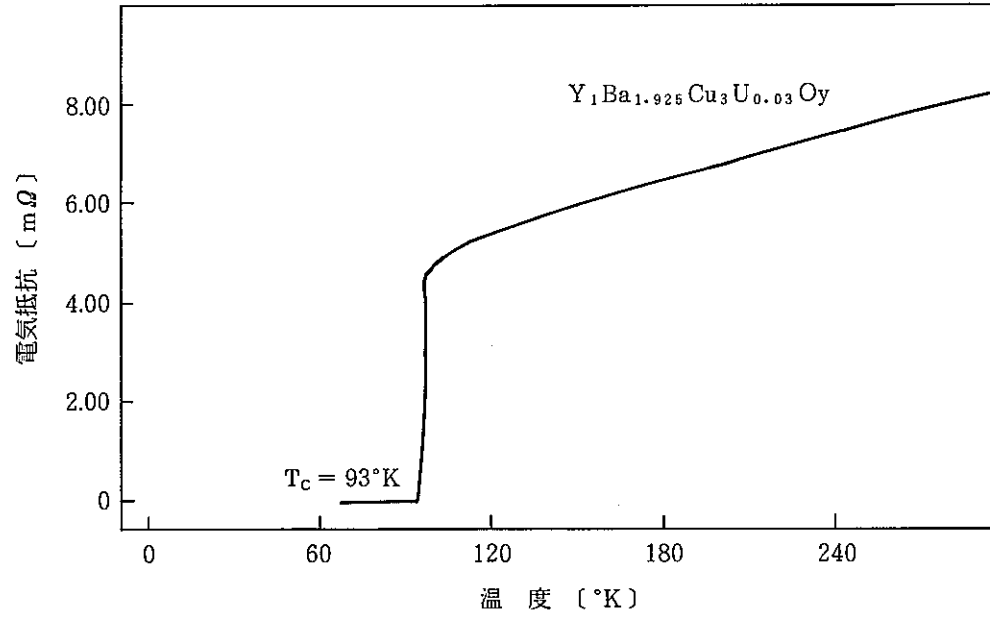


図1 電気抵抗測定結果

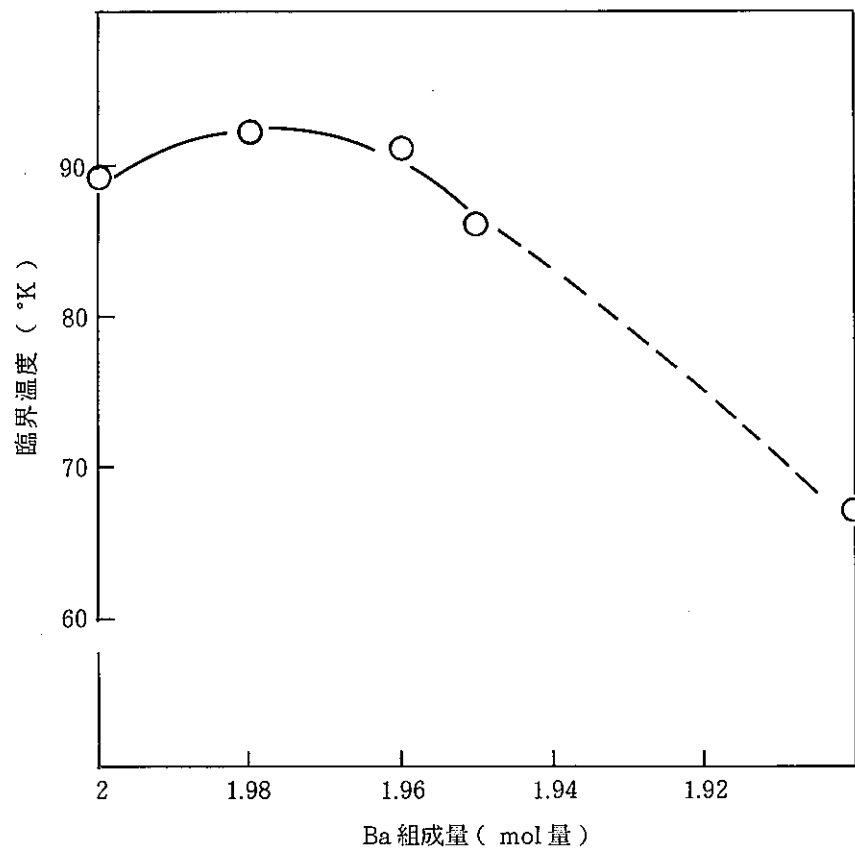


図2 UによるBaの置換量に伴う臨界温度変化

下部臨界磁界と浮揚高さの関係（無限超電導体平板を仮定して）

$$H_{c1} = (\pi \sigma g / ML) d^2$$

ここで

$$d = h + R$$

$H_{c1}$  : 下部臨界磁界

$h$  : 浮揚高さ

$R$  : 磁石の半径

$M$  : 磁石の磁化

$L$  : 超電導体の厚み

$\sigma$  : 磁石の密度

$g$  : 重力加速度

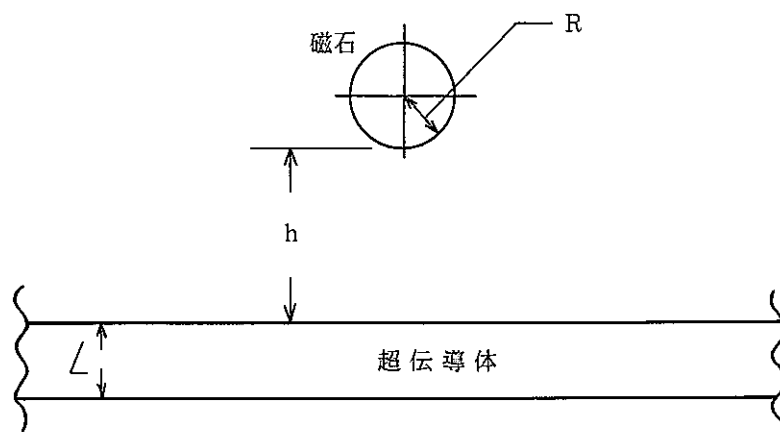


図3 マイスナー効果評価モデル図





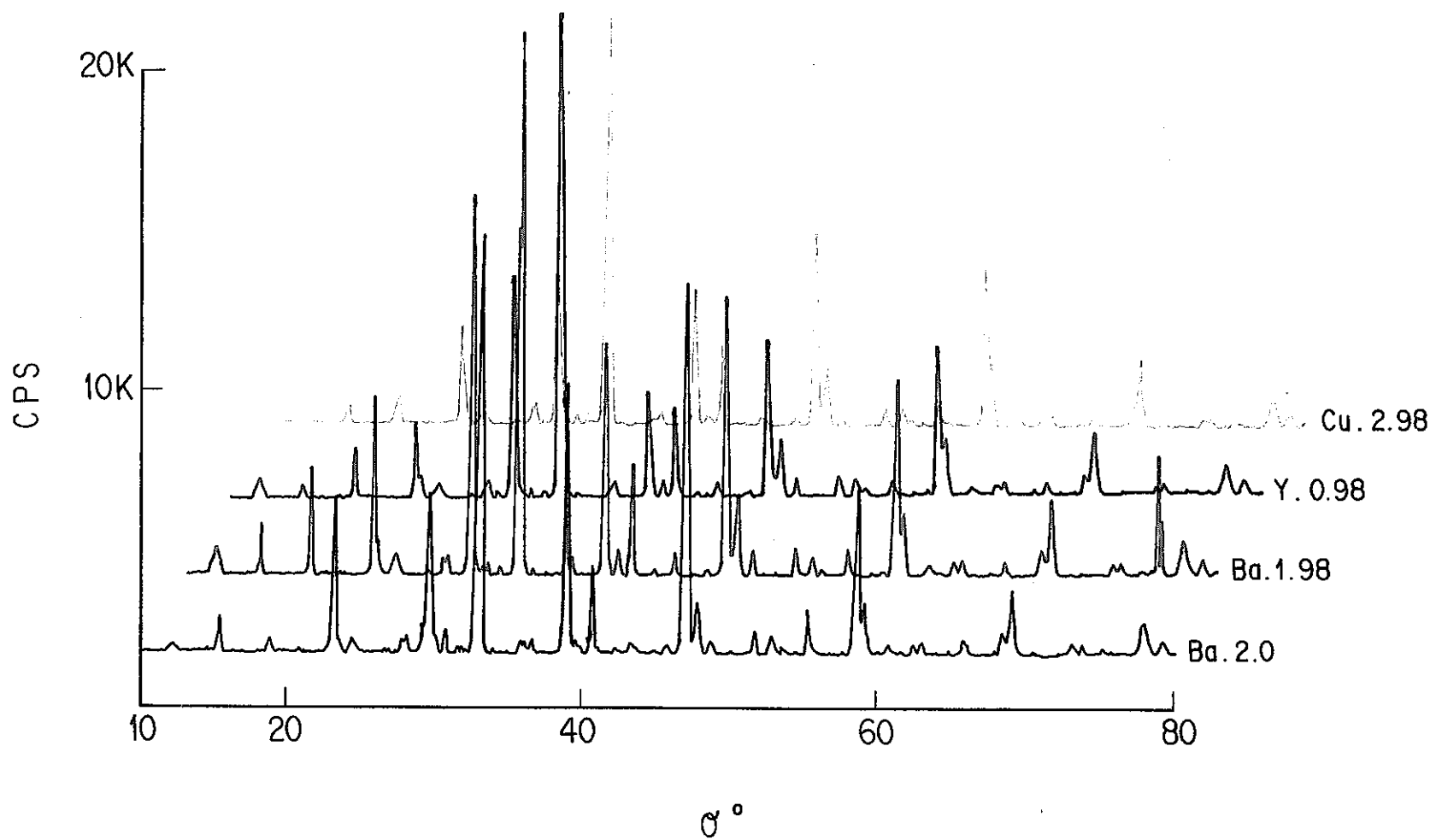


図5 X線回折結果  $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  の各構成元素の一部 U 置換

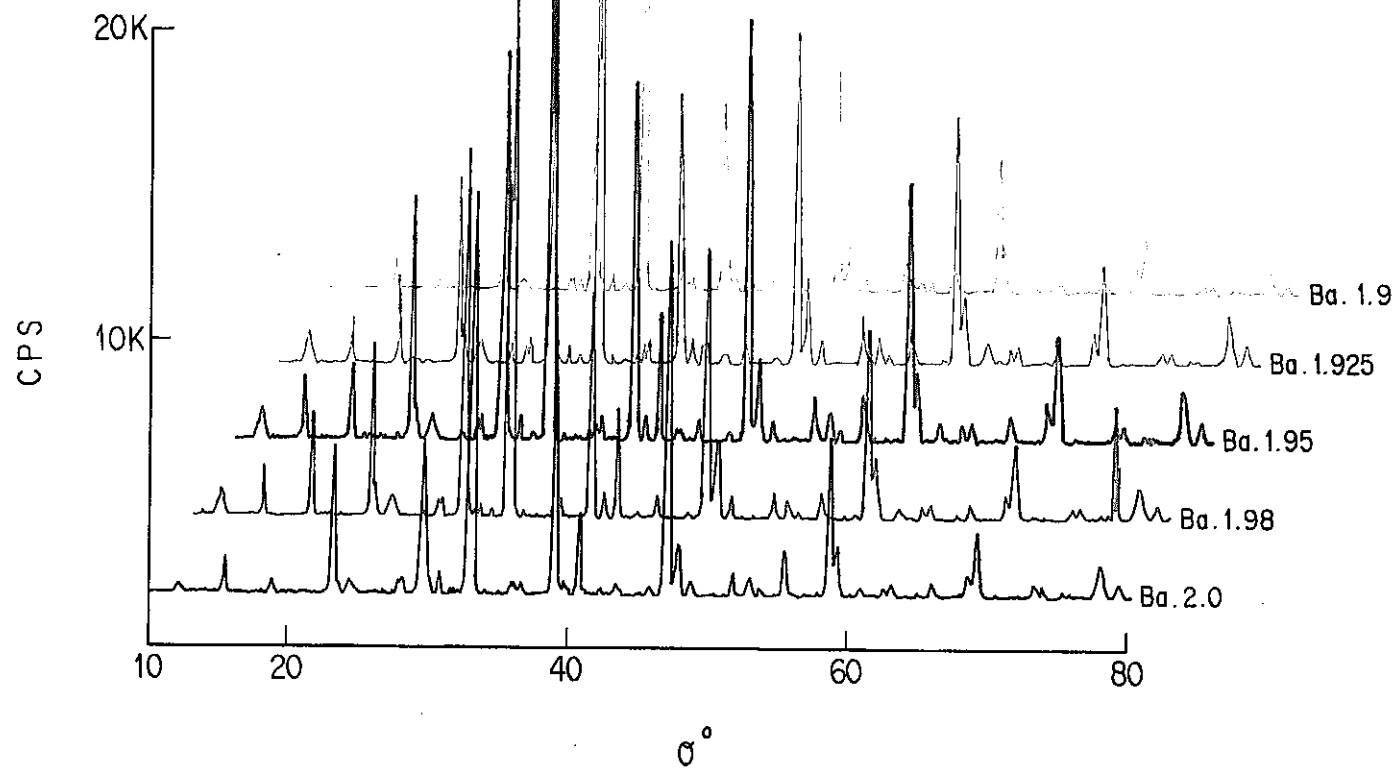


図6 X線回折結果  $Y_1Ba_{2-2x}Cu_3U_xO_y$  Baの一部U置換

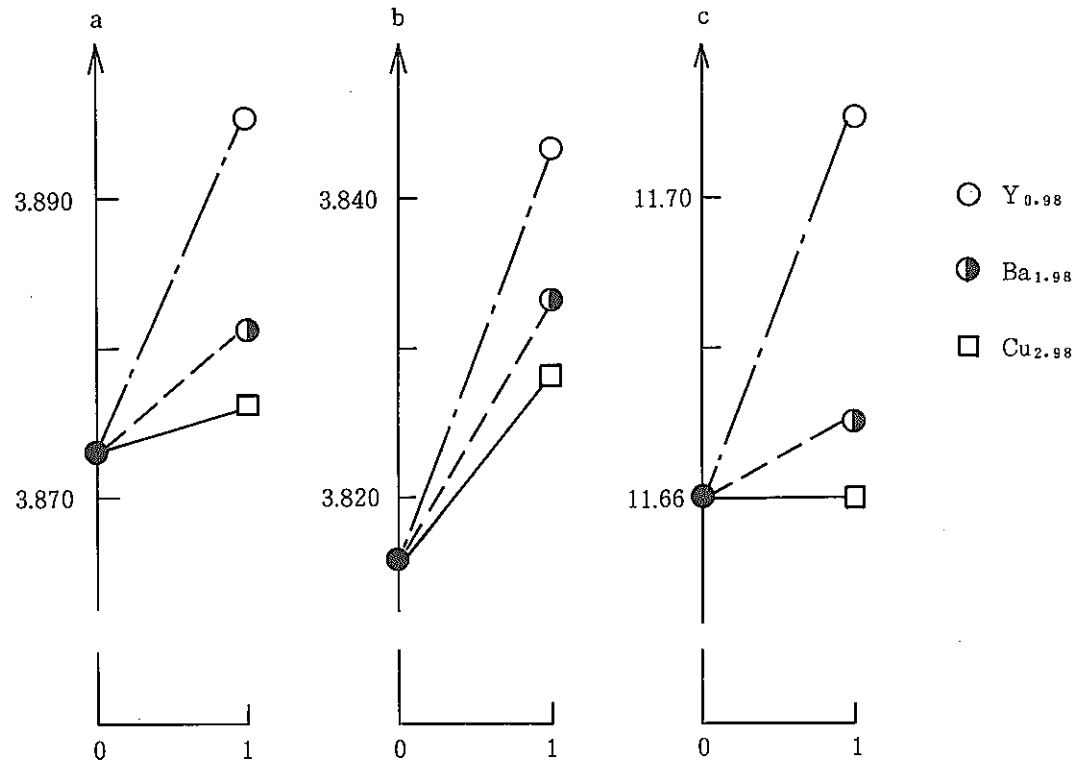


図7 Y, Ba, Cuの一部をUで置換したときの格子定数 (a, b, c)

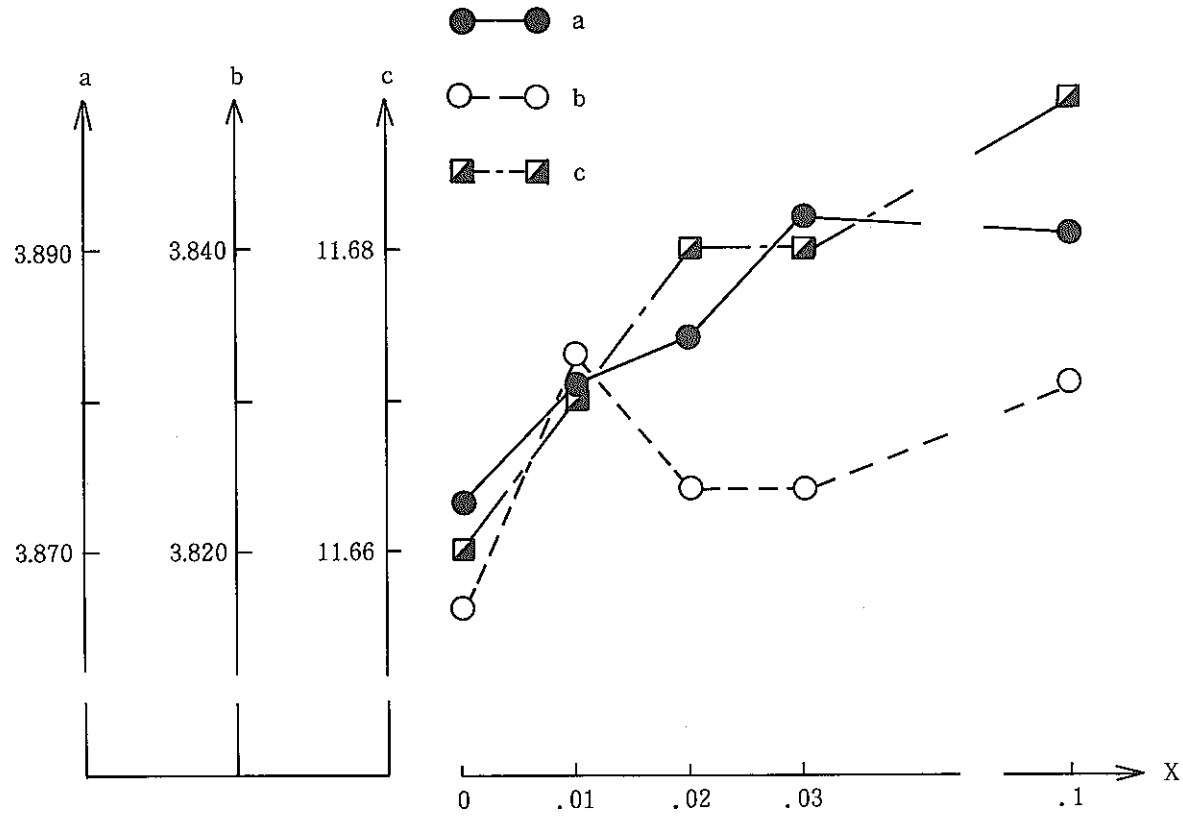


図8 Baの一部をUで置換したときの格子定数 (a, b, c)

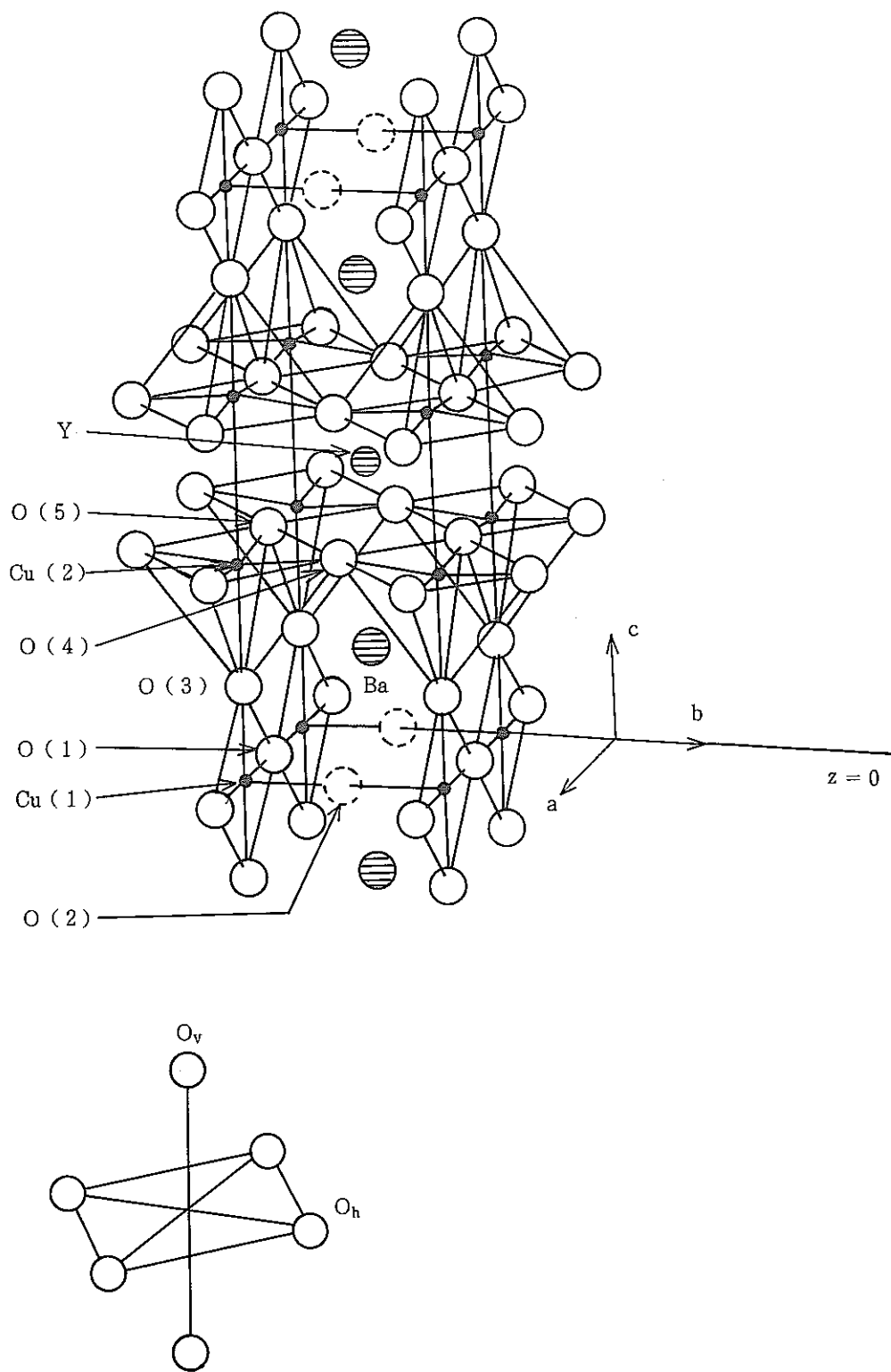
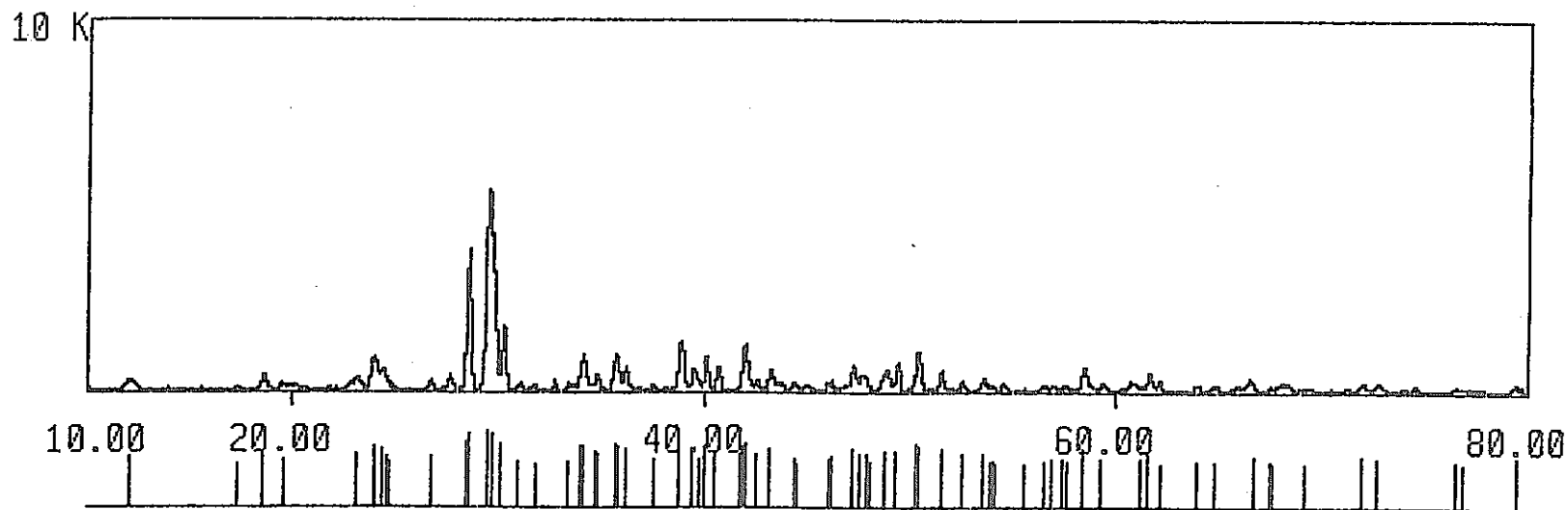
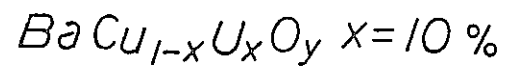


図9  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の結晶構造

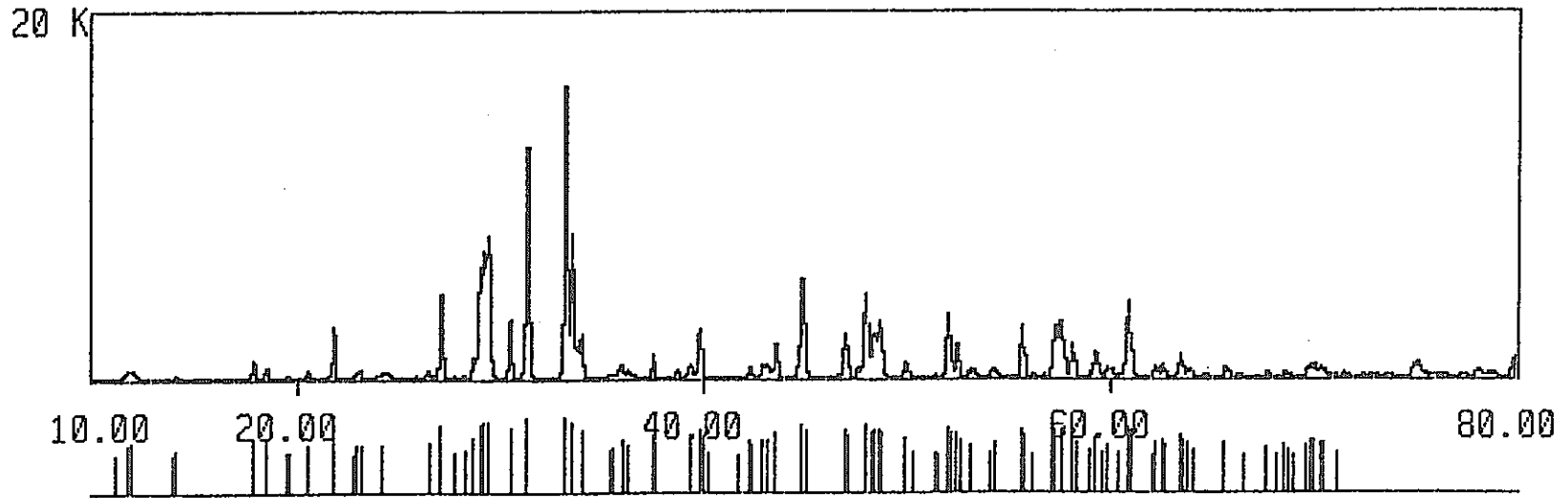
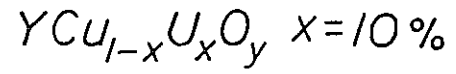


- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 1 300471 CU CL     | 6 251227 ( CU5 U ) |
| 2 260565 ( U CU5 ) | 7 110433 ( U S2 )  |
| 3 300123 BA CU O2  | 8 60372 ( U C2 )   |
| 4 110435 ( U S3 )  | 9 280401 CU2 S O4  |
| 5 230959 CU1 .93 S | 10 40836 CU        |

\*

圖10 X線回折結果

	JCPDS FILE NAME	INORG					
	Card No.	U	S	CHEM	CHEMICAL FORMULA	R. F.	
1	300471	5	6	***	CU CL	214	
2	260565	7	7	***	( U CU5 )	188	
3	300123	11	18	***	BA CU O2	145	
4	110435	5	9	***	( U S3 )	117	
5	230959	12	18	***	CU1 .93 S	112	
6	251227	8	10	***	( CU5 U )	111	
7	110433	7	12	***	( U S2 )	91	
8	60372	7	9	***	( U C2 )	91	
9	280401	13	18	***	CU2 S O4	87	
10	40836	2	3	***	CU	83	
11	90328	11	18	***	CU2 S	81	
12	240748	9	15	***	( U )	77	
13	240057	10	15	***	CU2 S	73	
14	330491	6	8	***	CU1 .60 S	73	
15	90067	11	15	***	U CL3	71	
16	150005	8	12	***	( U3 O7 )	69	
17	80256	5	7	***	( CU H )	63	
18	10506	11	17	***	BA C O3	61	
19	240060	12	18	***	CU S	59	
20	70233	6	14	***	( BA O2 )	57	
21	281425	8	15	***	C4 H24 CL N5 O10 U	55	
22	110318	10	15	***	( U2 S3 )	53	



- |                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| 1 170249 Y6 U2 O15        | 6 240114 BA2 N F |
| 2 50574 Y2 O3             | 7 90214 ( U C )  |
| 3 251200 ( Y2 O3 )        | 8 270973 Y5 C6   |
| 4 260156 BA2 N H          | 9 90339 U F3     |
| 5 80025 U F4 . 1 . 5 H2 O | 10 241362 U2 O5  |

\*

-44-

图11 X線回折結果



JCPDS	FILE NAME	INORG		CHEM	CHEMICAL FORMULA	R.F.
Card No.		U	S			
1	170249	18	18	***	Y6 U2 O15	446
2	50574	14	16	***	Y2 O3	270
3	251200	14	16	***	( Y2 O3 )	270
4	260156	7	8	***	BA2 N H	208
5	80025	4	5	***	U F4 . 1 . 5 H2 O	199
6	240114	6	8	***	BA2 N F	146
7	90214	4	6	***	( U C )	143
8	270973	12	17	***	Y5 C6	138
9	90339	12	16	***	U F3	129
10	241362	9	13	***	U2 O5	121
11	90167	11	18	***	U ( S O4 )2 . 4 H2 O	117
12	150003	14	17	***	U8 O19	116
13	50550	5	8	***	U O2	114
14	60346	5	8	***	Y O F	108
15	211443	12	17	***	Y0 .45 C0 .55	107
16	130427	17	18	***	BA ( CL O4 )2 . 3 H2 O	105
17	80402	14	18	***	3 U O3 . 2 S O3 . 9 H2 O	83
18	241361	5	9	***	( U2 N2 S )	82
19	90206	5	8	***	U O2 .25	82
20	331412	9	16	***	C4 H6 O5 U	79
21	241160	13	18	***	U O2 ( O H )2	77
22	271037	12	18	***	BA3 Y4 O9	76
23	150005	7	12	***	( U3 O7 )	76
24	130225	7	9	***	U O2	75
25	60347	9	15	***	Y O F	74
26	270044	15	18	***	BA Y2 O4	74
27	201370	13	18	***	U O2 S O4 . 2 N2 H4	73
28	201412	7	9	***	Y2 O3	73
29	270916	7	10	***	U C20 CL5	64
30	191379	13	18	***	C4 O8 U . 6 H2 O	64

ESCA MULTIPLEX 11/4/87 EL=Cu1 REG 3 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=10.44 min  
FILE: CeraS13 Y1Ba2Cu3O7-Supercond-PNC  
SCALE FACTOR, OFFSET=5.321, 229.768 k c/s PASS ENERGY=35.750 eV Mg 300 W

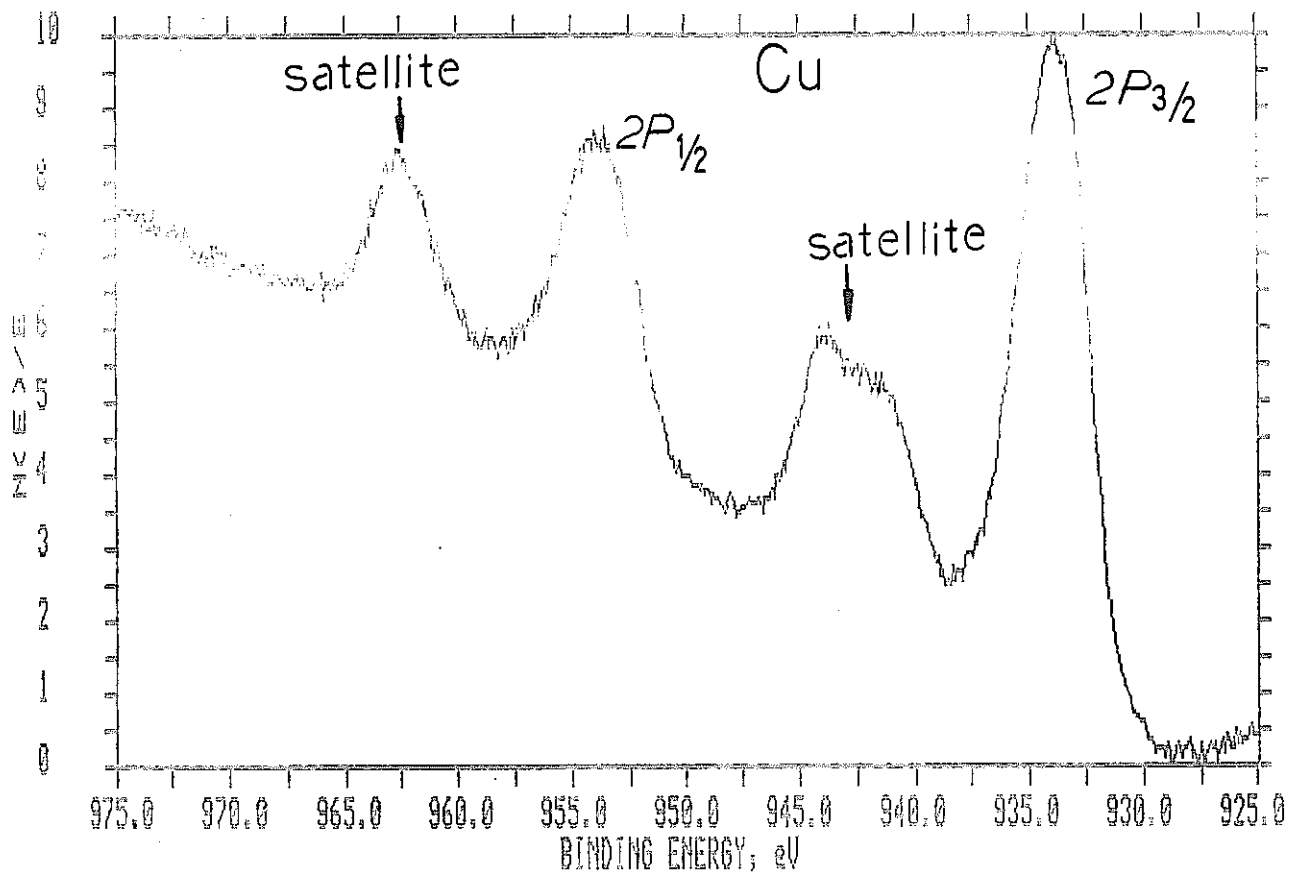


图 12 ESCA 分析結果 Y<sub>1</sub> Ba<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-x</sub>

ESCA MULTIPLEX 11/4/87 EL=Cu1 REG 3 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=14.61 min  
FILE: Cera21 Ba-Cu1-xUxOy x=10%  
SCALE FACTOR, OFFSET=2.126, 155.942 K c/s PASS ENERGY=35.750 eV Hg 300 W

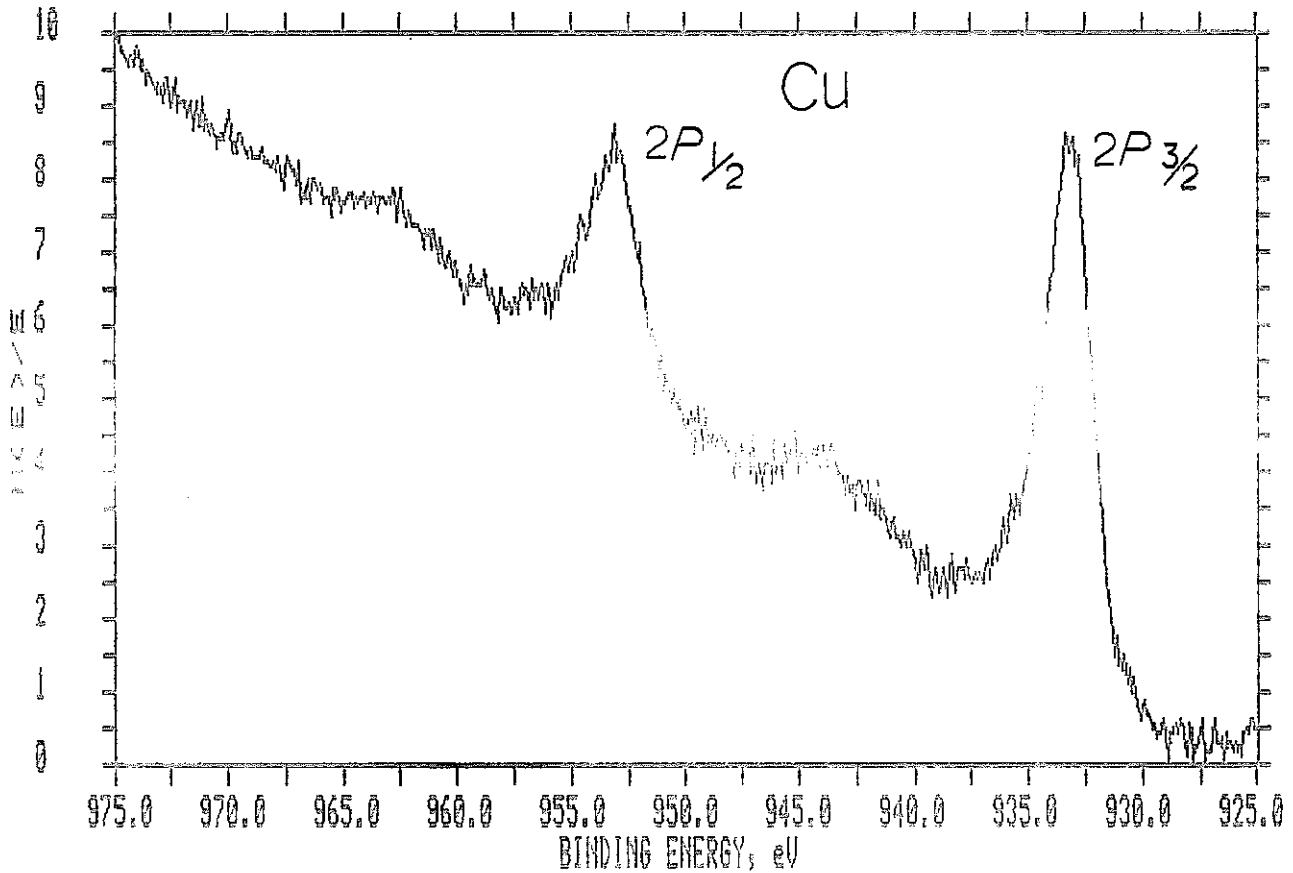


图 13 ESCA 分析結果 BaCu<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> X = 10 %

Curve Fit Summary

Filename: Cera21

Region: 3

Comment: Ba-Cu<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> x=10%

Goodness of Fit: 1.209

Number of Completed Iterations: 3

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	935.38	2.23	3430	2.10	80	8395	18.49
1	933.15	0.00	15341	2.10	83	37020	81.51

```
-----
```

ESCA MULTIPLEX 11/4/87 EL=Cu1 REG 3 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=14.61 min  
 FILE: Cera21 Ba-Cu<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> x=10%  
 SCALE FACTOR, OFFSET=1.622, 0.000 K c/s PASS ENERGY=35.750 eV Hg 300 W

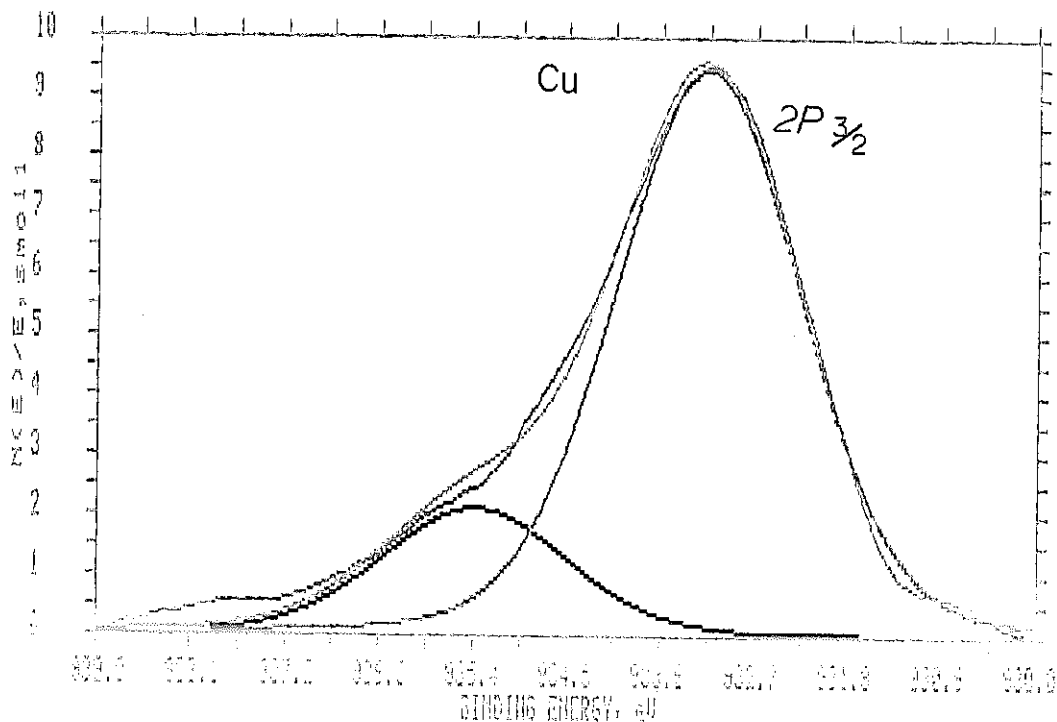


图 14 ESCA 分析結果 BaCu<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> x = 10 %

Curve Fit Summary

Filename: CeraS10020

Region: 6

Comment: Y1Ba1.9625Cu3U0.015

Goodness of Fit: 2.214

Number of Completed Iterations: 5

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
3	935.46	2.83	1421	1.70	80	2816	26.21
1	933.95	1.33	2464	1.70	80	4883	45.44
2	932.63	0.00	1680	1.56	80	3047	28.35

ESCA MULTIPLEX 1/13/88 EL=Cu1 REG 6 ANGLE= 0 deg ACO TIME=40.05 min  
 FILE: CeraS10020 Y1Ba1.9625Cu3U0.015  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.297, 0.000 k c/s PASS ENERGY=0.950 eV Hg 300 II

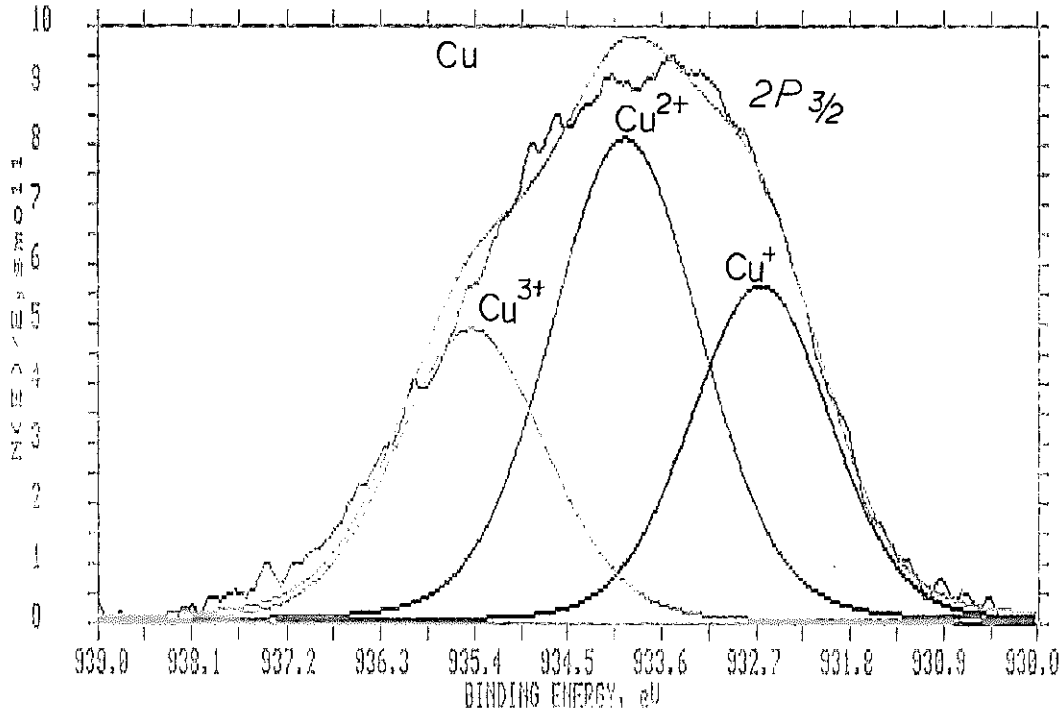


图 15 ESCA 分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.9625</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.015</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraS1008

Region: 6

Comment: Y1,Ba1.98,Cu3,Oy

Goodness of Fit: 1.433

Number of Completed Iterations: 3

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	935.08	1.95	1304	2.00	80	3040	32.21
1	933.13	0.00	2745	2.00	80	6399	67.79

```
-----
```

ESCA MULTIPLEX 12/25/87 EL=Cu1 REG 6 ANGLE= 0 deg ACO TIME=40.05 min  
 FILE: CeraS1008 Y1,Ba1.98,Cu3,Oy  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.231, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Hg 300 H

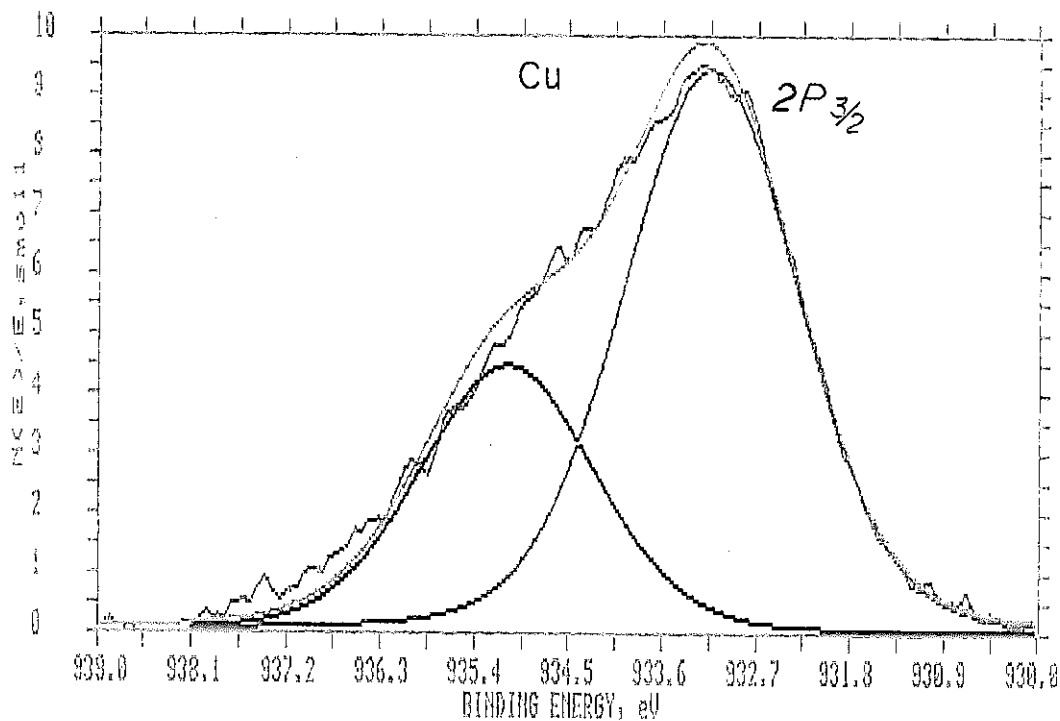


图 16 : ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.98</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.01</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraS10014

Region: 2

Comment: Y1Cu3U1Oy

Goodness of Fit: 4.017

Number of Completed Iterations: 2

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	531.24	1.78	1115	1.70	80	2208	18.46
1	529.46	0.00	5411	1.55	80	9750	81.54

ESCA MULTIPLEX 1/6/88 EL=01 REG 2 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=48.06 min  
 FILE: CeraS10014 Y1Cu3U1Oy  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.568, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Hg 300 W

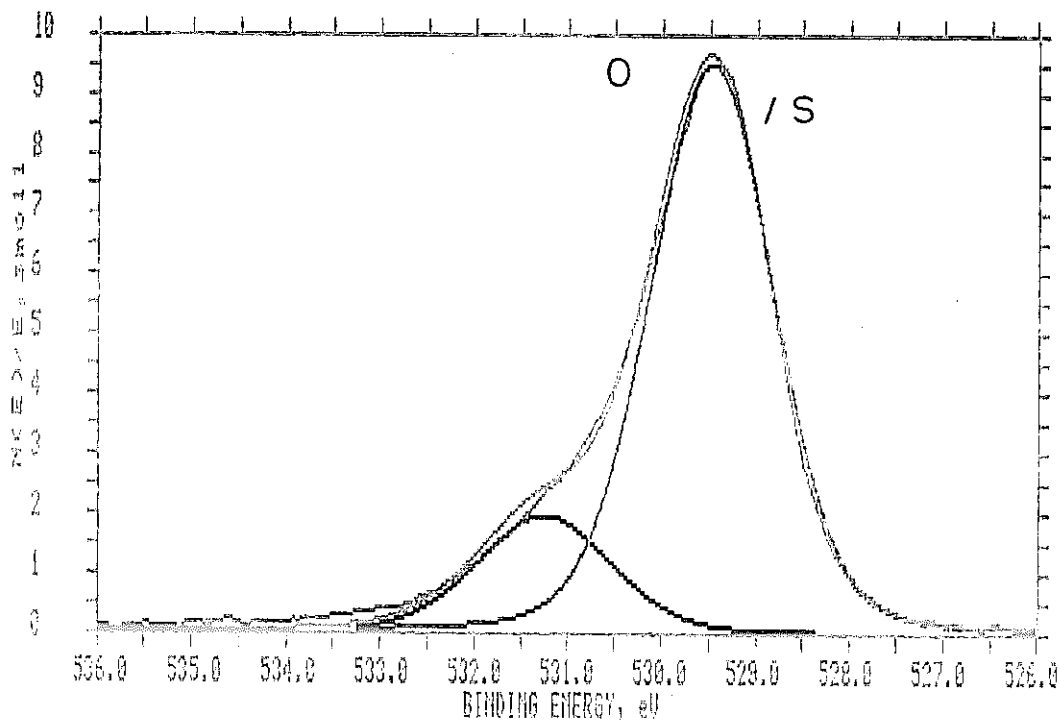


图 17 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>1</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraS1006

Region: 2

Comment: Y1Ba1Cu3U1Oy

Goodness of Fit: 0.352

Number of Completed Iterations: 5

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
3	532.72	2.98	756	2.15	70	1979	16.99
2	531.18	1.45	1673	2.00	100	3561	30.57
1	529.74	0.00	3260	1.70	92	6108	52.44

```
-----
```

ESCA MULTIPLEX 12/24/87 EL=01 REG 2 ANGLE= 0 deg ACO TIME=40.05 min  
 FILE: CeraS1006 Y1Ba1Cu3U1Oy  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.389, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Mg 300 II

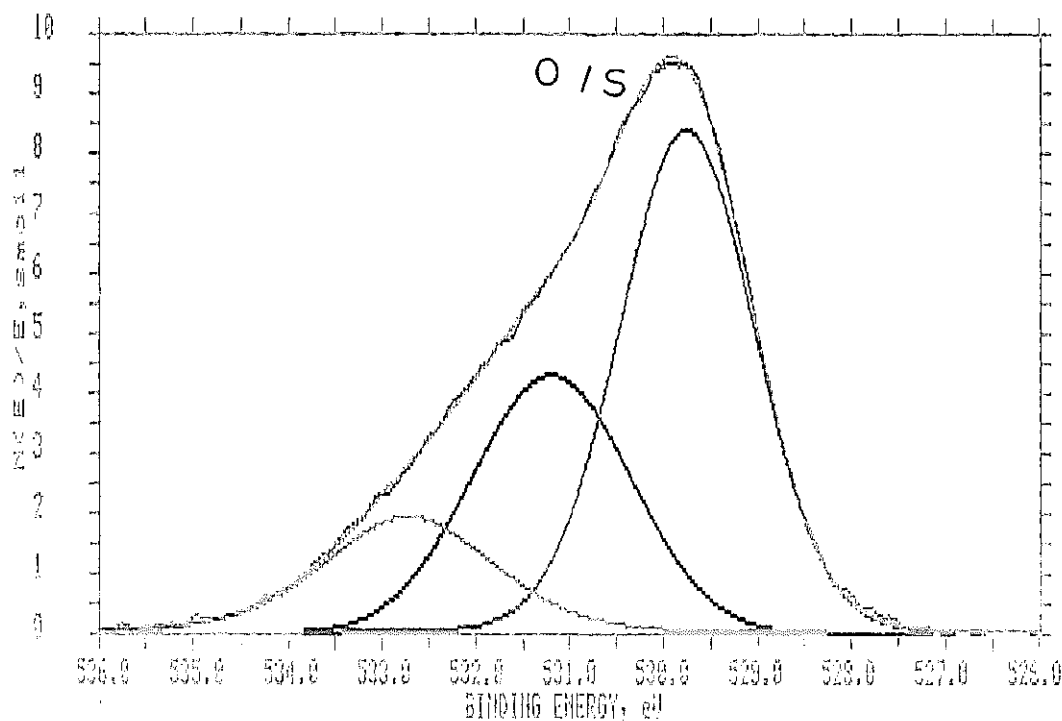


图 18 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>1</sub>O<sub>y</sub>



Curve Fit Summary

Filename: CeraS17

Region: 2

Comment: Ceramics-O,Cu,Y,Ba

Goodness of Fit: 0.311

Number of Completed Iterations: 5

=====

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
3	532.44	3.54	1793	2.20	90	4399	31.90
2	530.96	2.06	2043	2.06	100	4487	32.54
1	528.90	0.00	2611	1.63	83	4903	35.56

ESCA MULTIPLEX 11/16/87 EL=01 REG 2 ANGLE= 0 deg ACO TIME=28.03 min  
 FILE: CeraS17 Ceramics-O,Cu,Y,Ba  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.300, 0.000 k c/s PASS ENERGY=0.950 eV Hg 300 W

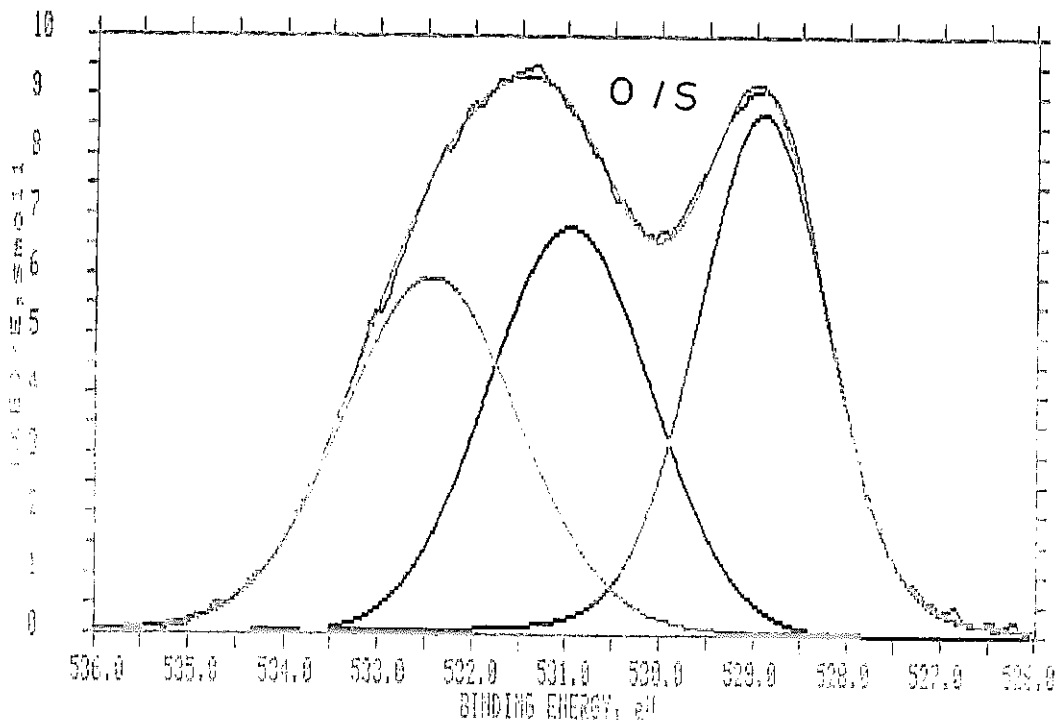


图 19 ESCA分析結果  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

Curve Fit Summary

Filename: CeraS102

Region: 2

Comment: Y1Ba1.99Cu3U0.10y

Goodness of Fit: 0.355

Number of Completed Iterations: 5

=====

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
3	532.57	3.81	656	2.05	90	1500	10.78
2	530.84	2.08	2902	2.06	97	6453	46.36
1	528.76	0.00	3199	1.63	84	5967	42.87

ESCA MULTIPLEX 12/21/87 EL=01 REG 2 ANGLE= 0 deg ACO TIME=40.05 min  
 FILE: CeraS102 Y1Ba1.99Cu3U0.10y  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.356, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Hg 300 II

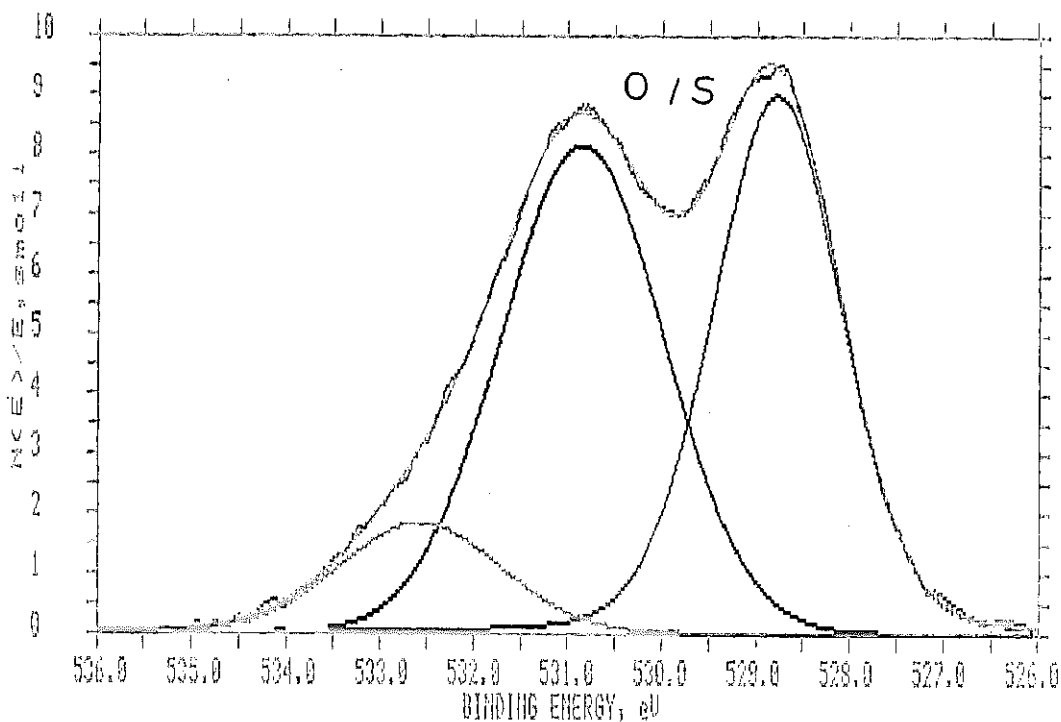


图 20 ESCA 分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.99</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.01</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraS10010

Region: 2

Comment: Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.98</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

Goodness of Fit: 1.784

Number of Completed Iterations: 5

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
3	533.50	4.53	1309	2.20	70	3502	28.22
2	530.99	2.03	2394	2.10	99	5378	43.34
1	528.96	0.00	1851	1.79	100	3529	28.44

ESCA MULTIPLEX 12/26/87 EL=01 REG 2 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=40.05 min  
 FILE: CeraS10010 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.98</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.264, 0.000 k c/s PHS ENERGY=8.950 eV Mg 300 K

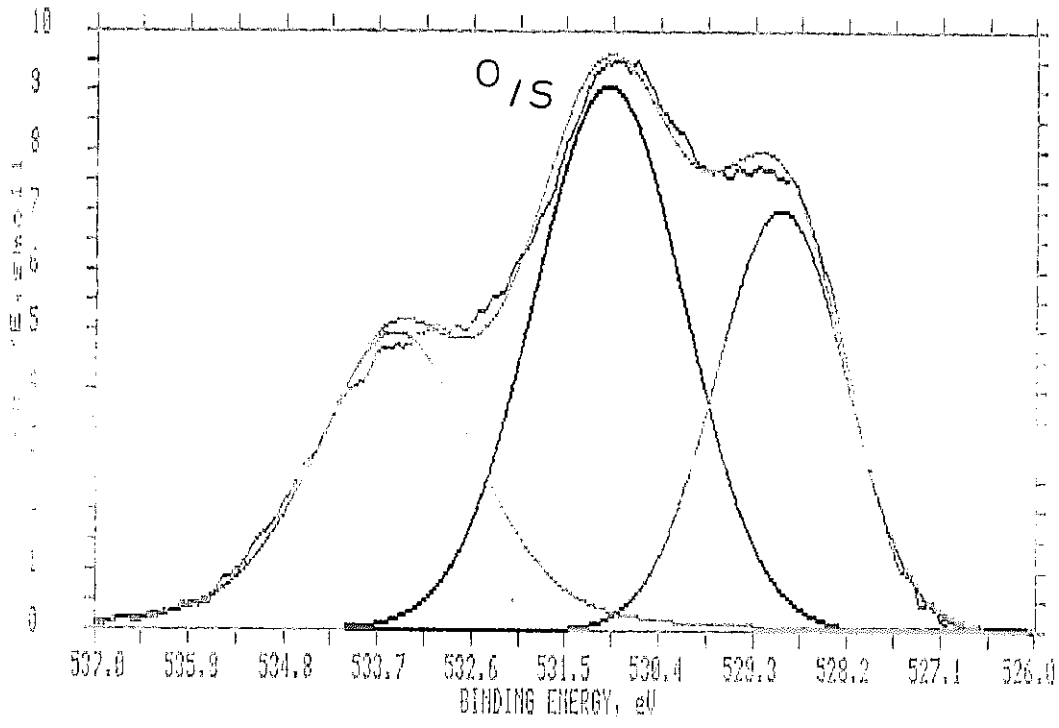


图 21 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.98</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>0.01</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraS1004

Region: 2

Comment: Y1Ba1.9Cu3U0.1Oy

Goodness of Fit: 0.452

Number of Completed Iterations: 5

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
3	532.33	3.42	756	2.20	70	2022	19.81
2	530.84	1.93	1853	1.75	100	3455	33.85
1	528.91	0.00	2425	1.77	93	4731	46.35

ESCA MULTIPLEX 12/22/87 EL=01 REG-2 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=40.05 min  
 FILE: CeraS1004 Y1Ba1.9Cu3U0.1Oy  
 SCALE FACTOR: OFFSET=0.265, 0.000 k cps PROC ENERGY=0.050 eV HA 300 W

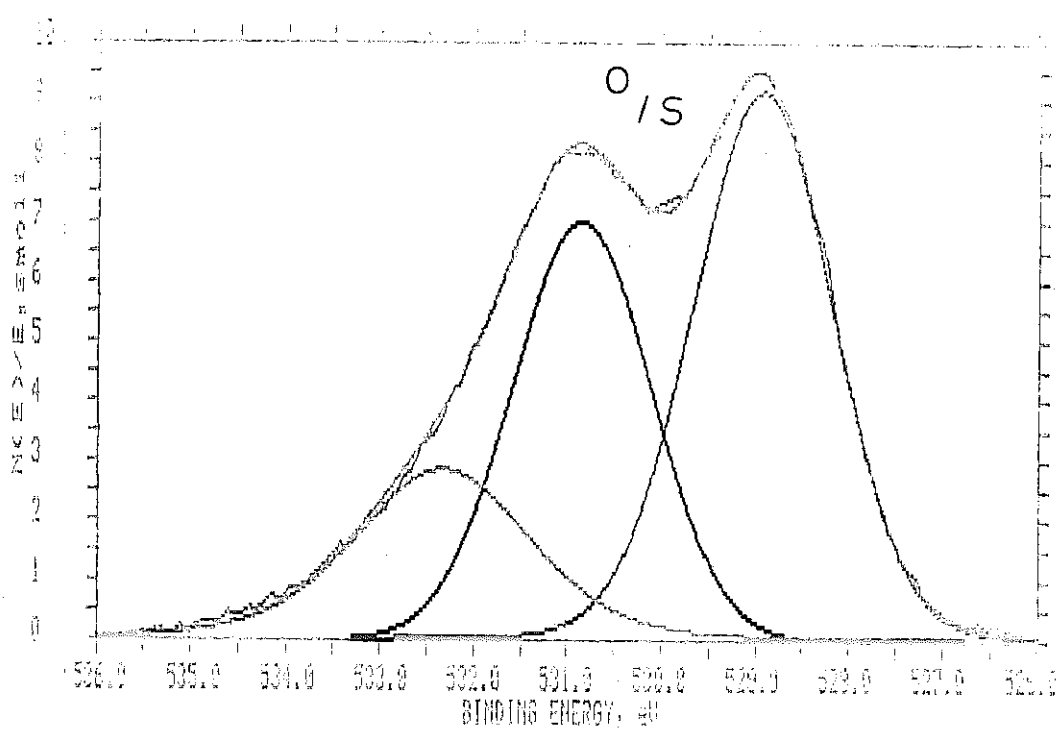


图 22 : ESCA 分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.9</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraSU34

Region: 2

Comment: Y0.98Ba2Cu3U0.01 PNC

Goodness of Fit: 0.302

Number of Completed Iterations: 5

=====

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
3	532.80	3.91	1288	2.20	90	3158	21.25
2	530.96	2.07	2857	2.20	100	6690	45.01
1	528.89	0.00	2765	1.66	94	5014	33.74

ESCA MULTIPLEX 11/13/87 EL=01 REG 2 ANGLE= 0 deg ACO TIME=28.03 min  
 FILE: CeraSU34 Y0.98Ba2Cu3U0.01 PNC  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.330, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Hg 300 II

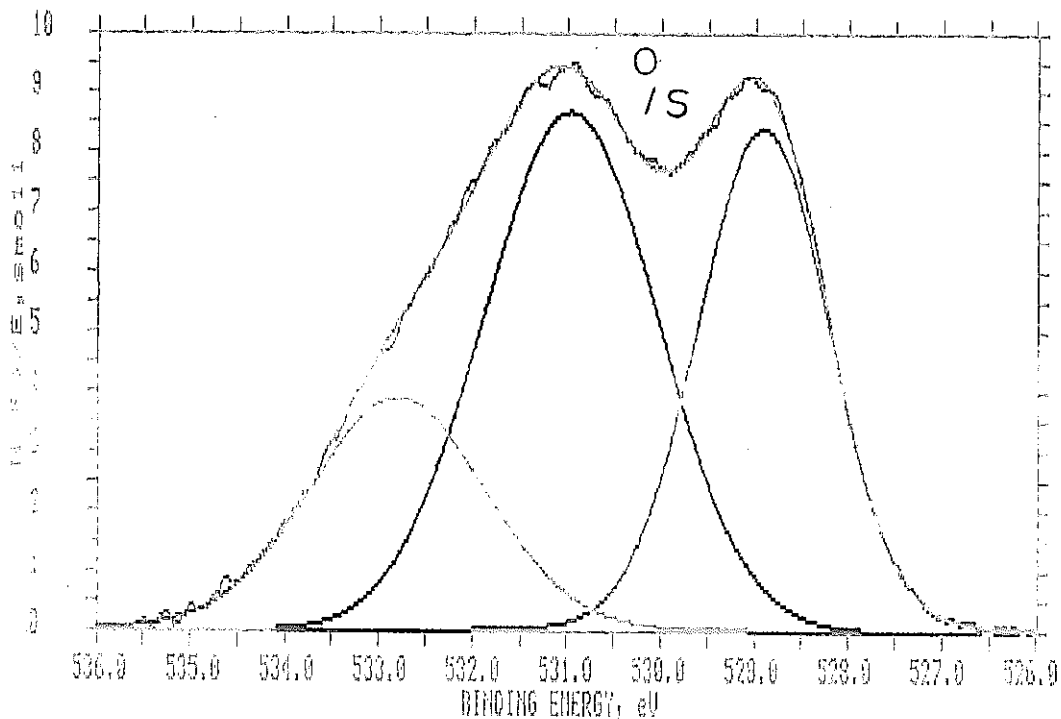


图 23 ESCA 分析結果 Y<sub>0.98</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.01</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraU4

Region: 2

Comment: Ceramics-Y1,Ba2,Cu2.98,U0.01

Goodness of Fit: 0.357

Number of Completed Iterations: 5

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
3	532.44	3.60	825	2.30	70	2307	16.02
2	530.80	1.95	2660	2.16	100	6101	42.37
1	528.85	0.00	3310	1.63	91	5992	41.61

ESCA MULTIPLEX 11/17/87 EL=01 REG 2 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=28.03 min  
 FILE: CeraU4 Ceramics-Y1,Ba2,Cu2.98,U0.01  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.381, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Mg 300 W

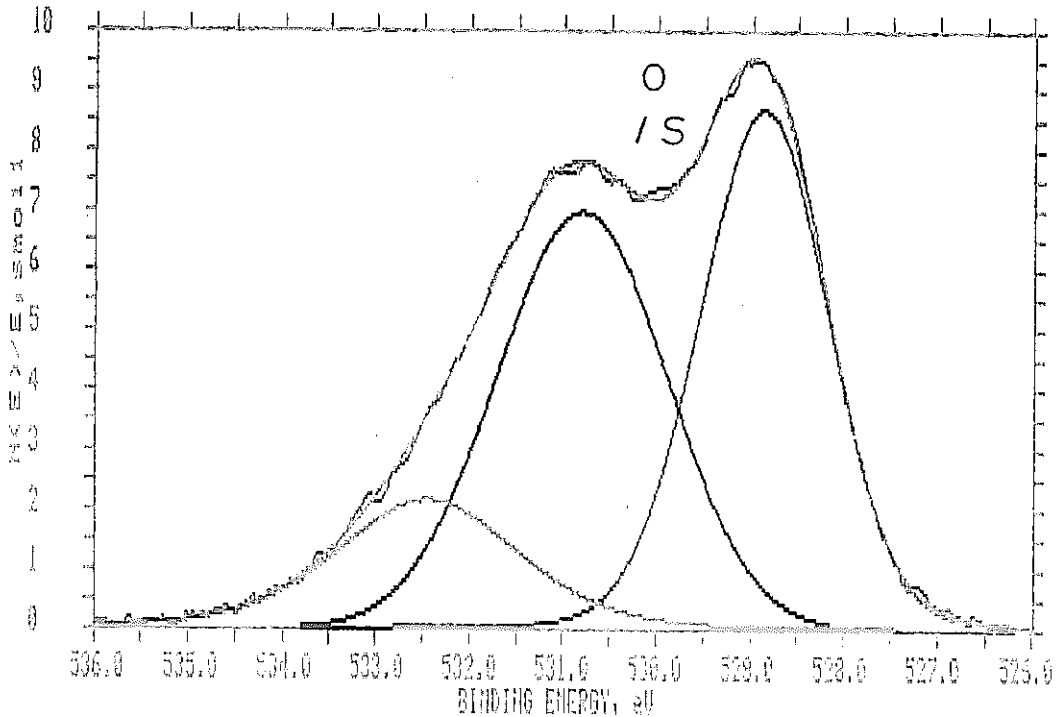


图 24 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2.98</sub>U<sub>0.01</sub>O<sub>y</sub>

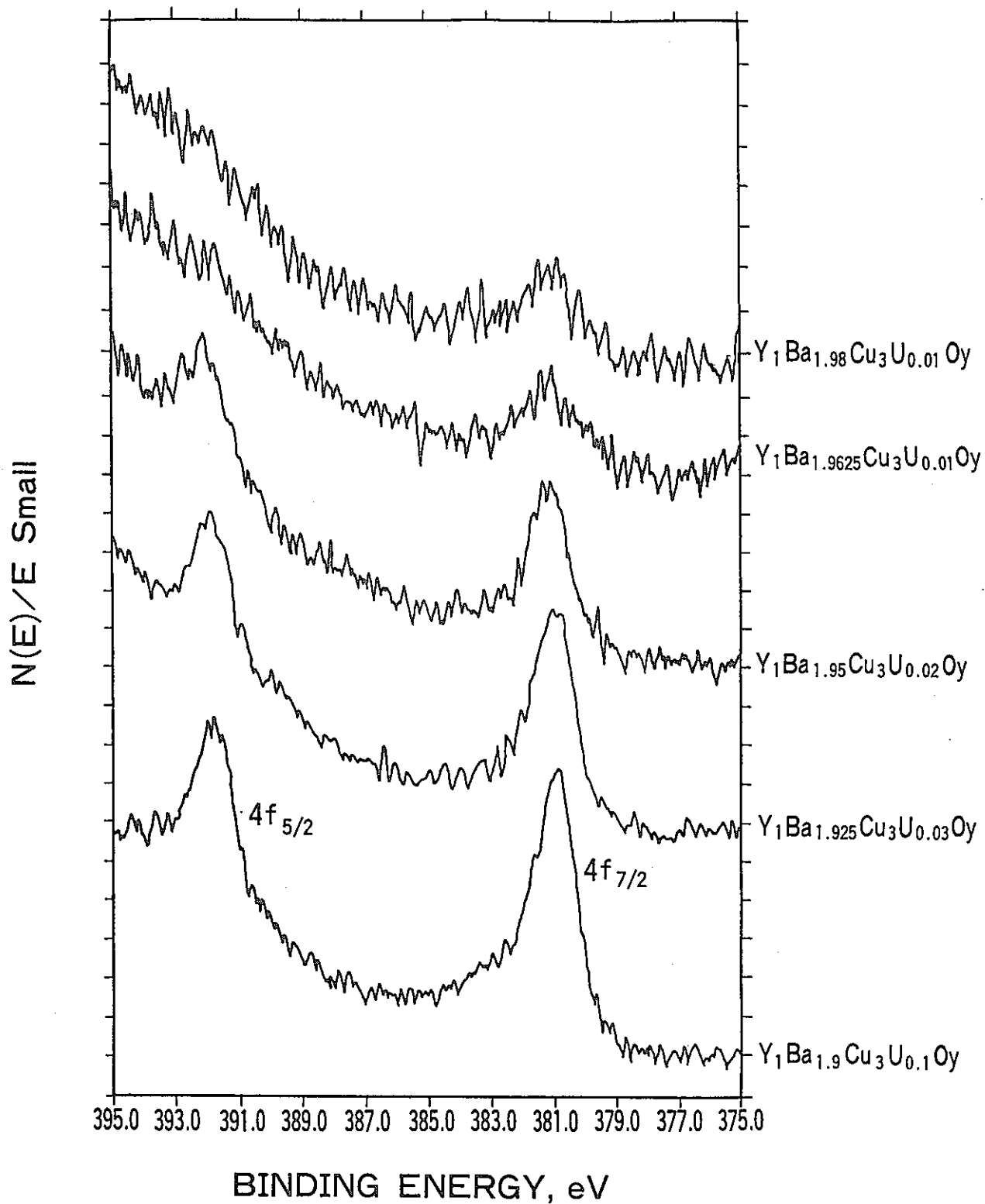


図 25  $Y_1Ba_{2-2x}Cu_3U_xO_y$  の U 添加量に伴う 4f スペクトルの変化

Uranium, U	Atomic Number 92	4f <sub>7/2</sub> BINDING ENERGY, eV				REF.
COMPOUND		375		380	385	
U						Φ
U						VRP
U						AT 2
U						FBW
U <sub>ox</sub>						FBW
UO <sub>2</sub>						AT 2
UO <sub>2</sub>						VRP
UO <sub>2</sub>						CG
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>						CG
UO <sub>3</sub>						CG
UO <sub>3</sub>						VRP
UF <sub>4</sub>						PMD
K <sub>2</sub> UF <sub>6</sub>						PMD

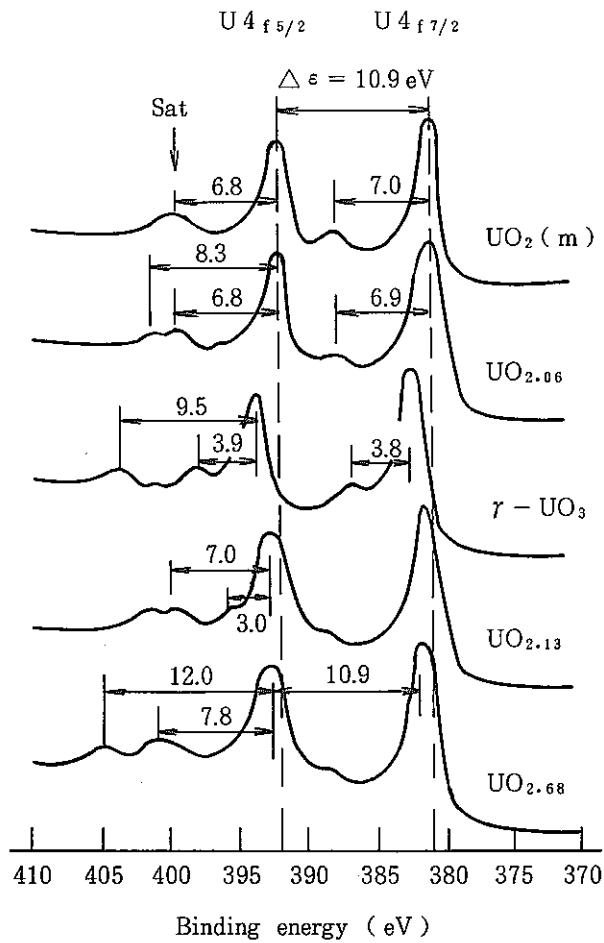


図 26 U の 4f<sub>7/2</sub> の結合エネルギーとUの4fスペクトル (文献より)



Curve Fit Summary

Filename: CeraS10013

Region: 3

Comment: Y1Cu3U1Oy

Goodness of Fit: 0.845

Number of Completed Iterations: 5

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	158.40	2.03	1777	1.41	70	3043	46.07
1	156.97	0.00	2517	1.25	86	3562	53.93

ESCA MULTIPLEX 1/5/88 EL=Y1 REG 3 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=48.05 min  
 FILE: CeraS10013 Y1Cu3U1Oy  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.270, 0.000 k-c/s PASS ENERGY=8.950 eV Ilg 300 H

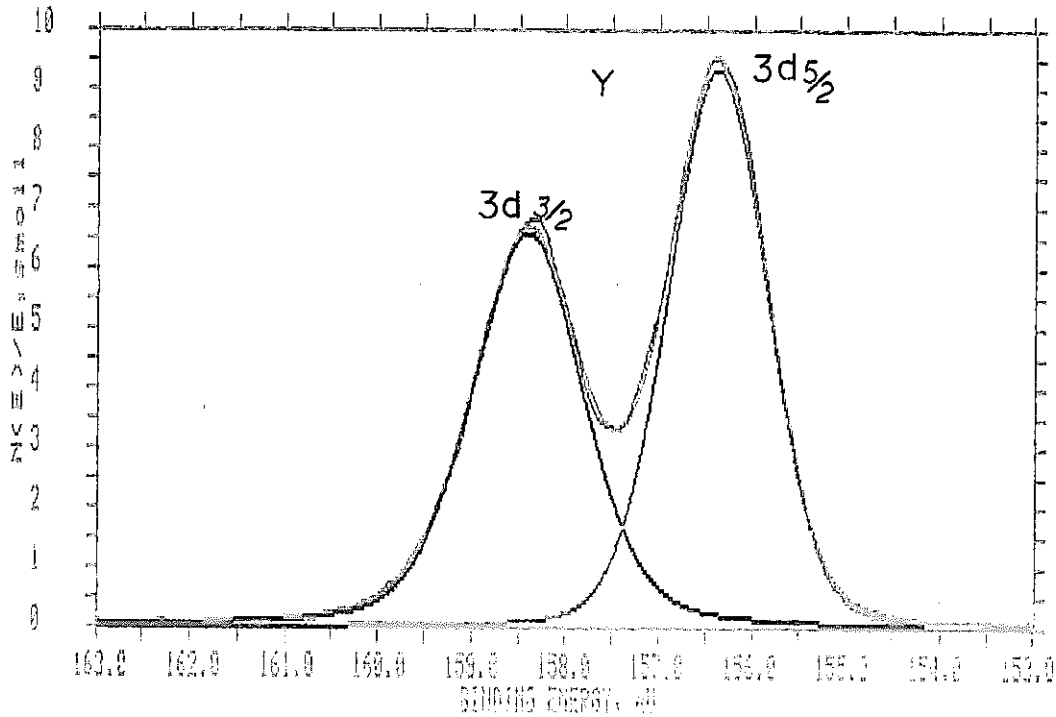


图 27 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>1</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraU21

Region: 3

Comment: Y1Cu1-xUxOy x=1% PNC

Goodness of Fit: 21.655

Number of Completed Iterations: 5

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	162.32	2.01	3263	1.50	80	5705	45.86
1	160.32	0.00	4257	1.38	84	6735	54.14

ESCA MULTIPLEX 11/7/87 EL=Y1 REG 3 ANGLE= 0 deg ACO TIME=20.02 min  
 FILE: CeraU21 Y1Cu1-xUxOy x=1% PNC  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.440, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Hg 300 H

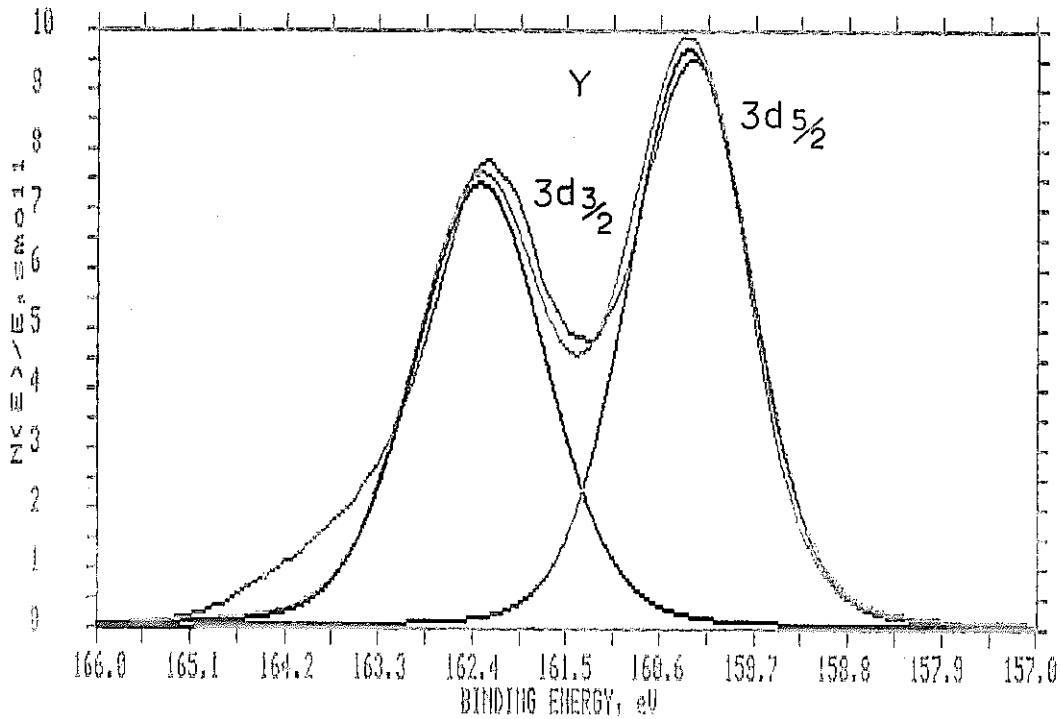
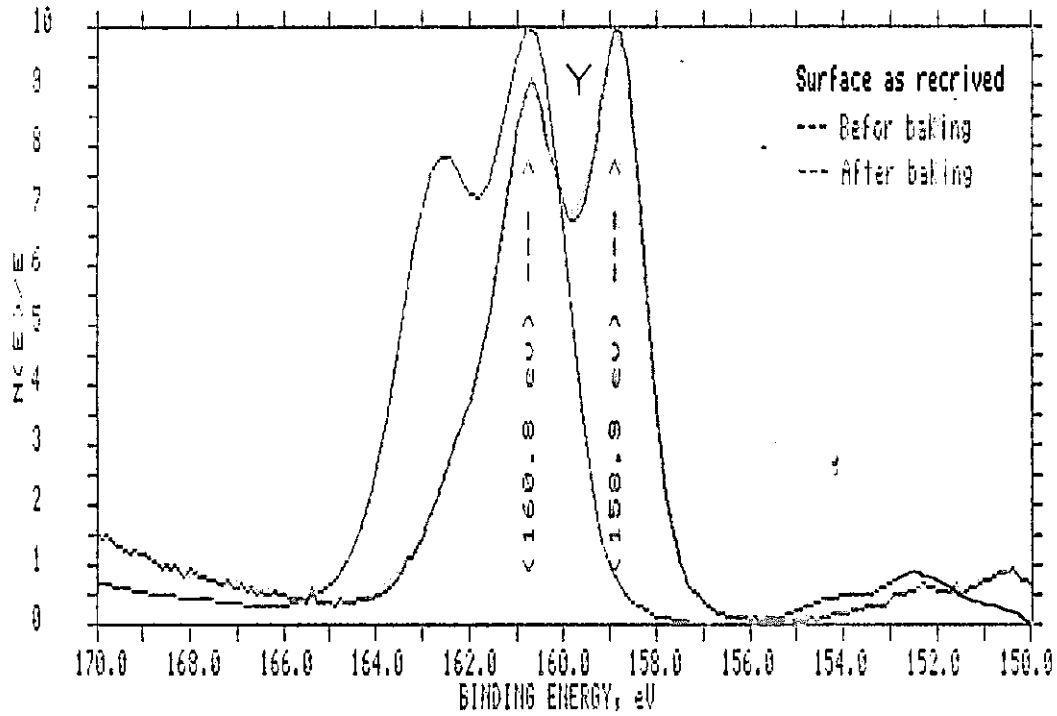


图 28 ESCA分析結果

ESCA MULTIPLEX 3/4/88 EL=Y1 REG 2 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=5.00 min  
 FILE: Y2032 Ceramics-Y203  
 SCALE FACTOR, OFFSET=7.653, 11.630 k c/s PASS ENERGY=35.750 eV Hg 300 II



ESCA MULTIPLEX 3/4/88 EL=Y1 REG 2 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=5.05 min  
 FILE: Y2034 Ceramics-Y203  
 SCALE FACTOR, OFFSET=9.101, 12.297 k c/s PASS ENERGY=35.750 eV Hg 300 II

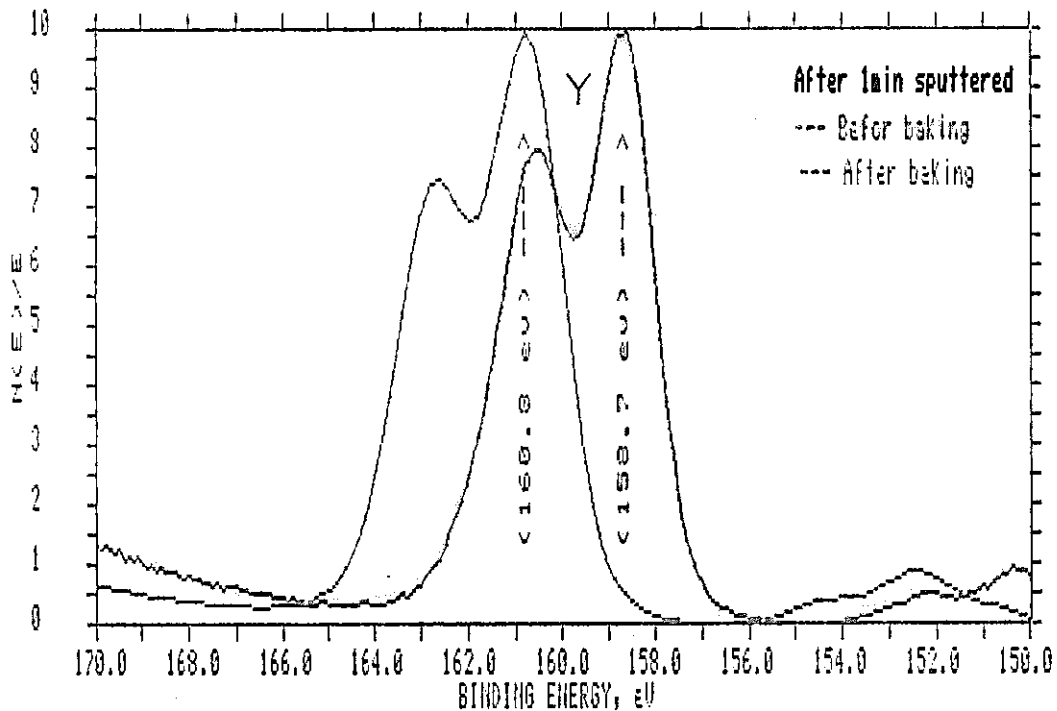


図 29 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の ESCA 分析 ( Multiplex )

Curve Fit Summary

Filename: CeraS10021

Region: 3

Comment: Y1Ba1.925Cu3U0.03

Goodness of Fit: 4.738

Number of Completed Iterations: 5

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	159.18	3.48	825	1.81	80	1736	32.24
4	158.24	2.54	320	1.85	84	678	12.59
1	157.02	1.32	1954	1.55	100	2227	41.36
3	155.70	0.00	480	1.40	92	744	13.82

ESCA MULTIPLEX 1/14/88 EL=Y1 RES 0 ANGLE= 0 deg ACC TIME=40.00 min  
 FILE: CeraS10021 Y1Ba1.925Cu3U0.03  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.162, 0.000 x c/s PASS ENERGY=2.000 eV Ha 000 H

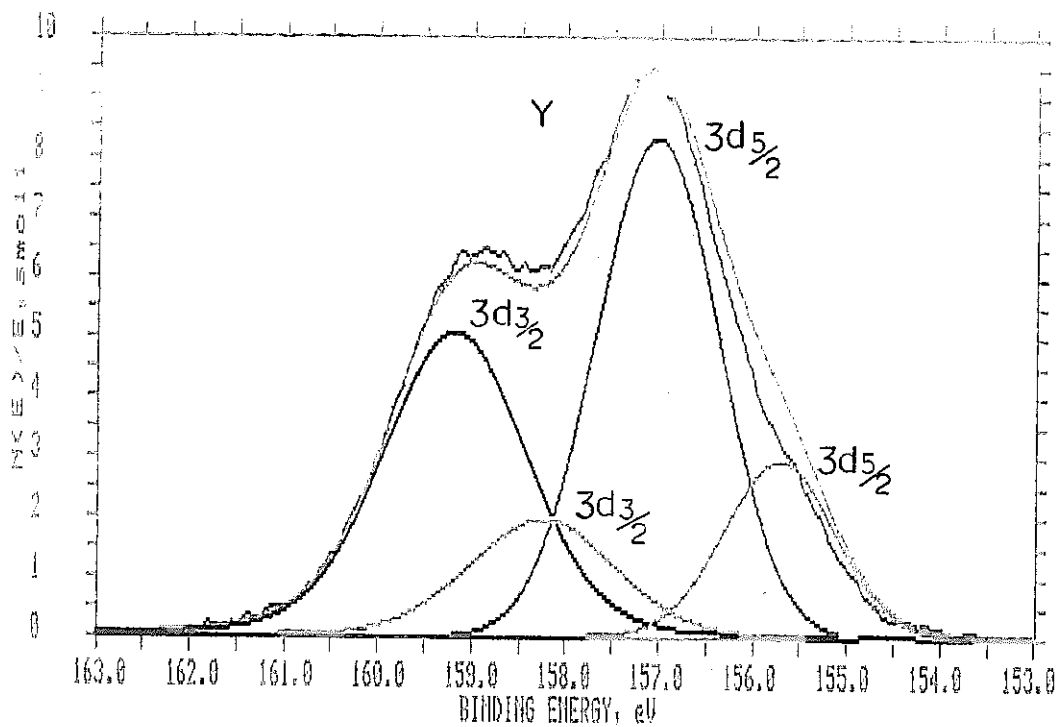


图 30 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.925</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.03</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraSU31

Region: 8

Comment: Y0.98Ba2Cu3U0.01 PNC

Goodness of Fit: 0.246

Number of Completed Iterations: 5

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
4	159.14	3.33	626	1.70	70	1292	25.73
2	157.95	2.14	600	1.70	80	1189	23.68
3	156.98	1.17	895	1.55	96	1504	29.95
1	155.81	0.00	699	1.35	94	1037	20.65

ESCA MULTIPLEX 11/12/87 EL=Y1 REG 8 ANGLE= 0 deg ACO TIME=29.03 min  
 FILE: CeraSU31 Y0.98Ba2Cu3U0.01 PNC  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.135, 0.000 k c/s PASS ENERGY=0.950 eV I<sub>0</sub> 300 II

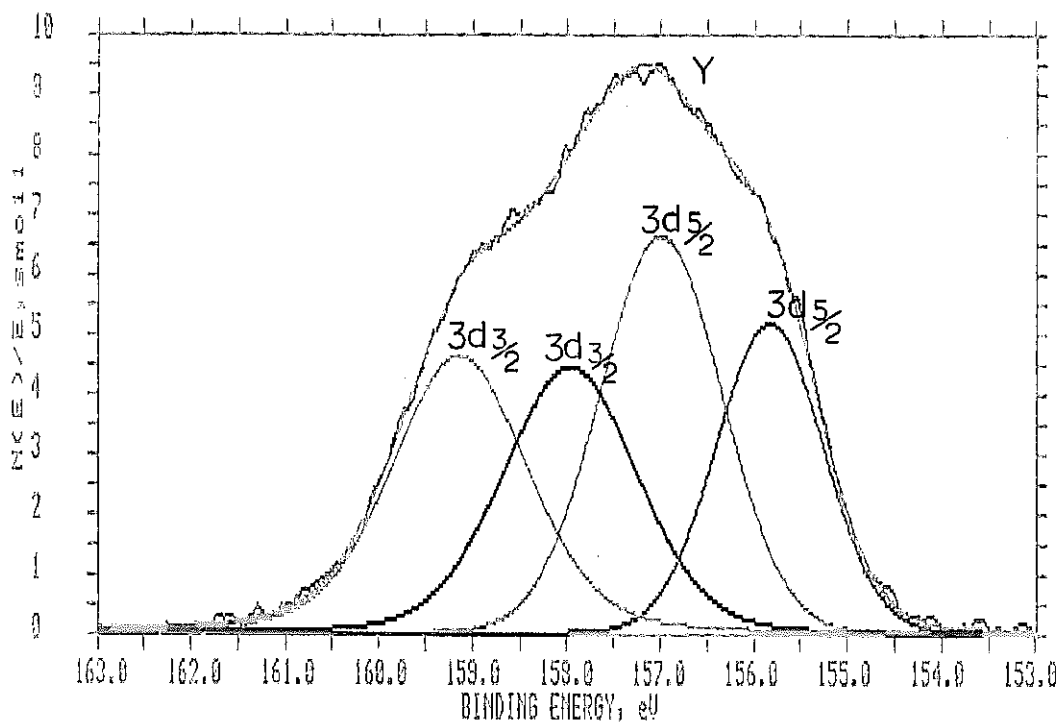


图 31 ESCA 分析結果 Y<sub>0.98</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.01</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraSU20

Region: 8

Comment: Y1Ba2Cu2.98U0.01 PNC

Goodness of Fit: 0.559

Number of Completed Iterations: 1

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	159.35	3.30	378	1.85	80	814	15.42
4	158.31	2.26	638	1.85	100	1255	23.77
1	157.41	1.36	779	1.43	100	1186	22.46
3	156.04	0.00	1148	1.66	100	2025	38.35

ESCA MULTIPLEX 11/11/87 EL=Y1 REG 8 ANGLE= 0 deg ACO TIME=28.03 min  
 FILE: CeraSU20 Y1Ba2Cu2.98U0.01 PNC  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.140, 0.000 K c/s PASS ENERGY=8.950 eV Mg 300 II

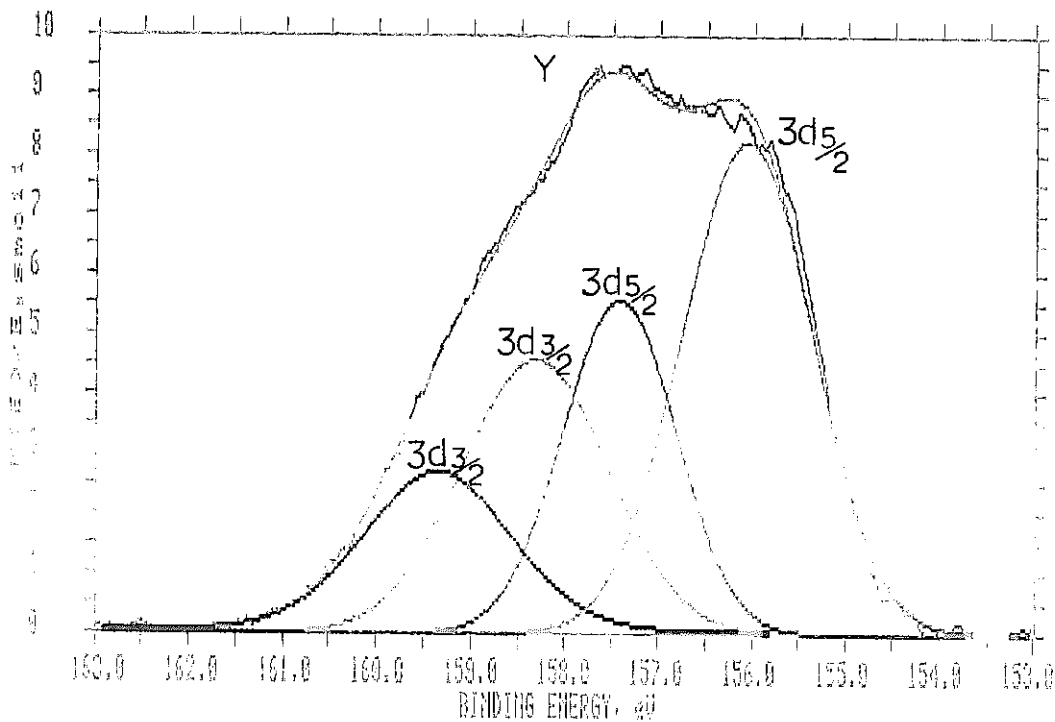


图 32 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2.98</sub>U<sub>0.01</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraSU10

Region: 8

Comment: Y1Ba1.98Cu3U0.01 PNC

Goodness of Fit: 0.412

Number of Completed Iterations: 5

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	159.38	3.22	420	1.85	80	905	23.40
4	158.25	2.09	436	1.85	94	884	22.86
1	157.34	1.18	626	1.30	80	947	24.49
3	156.16	0.00	614	1.73	100	1191	29.25

ESCA MULTIPLEX 11/9/87 EL=Y1 REG 8 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=20.02 min  
 FILE: CeraSU10 Y1Ba1.98Cu3U0.01 PNC  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.112, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Hg 300 H

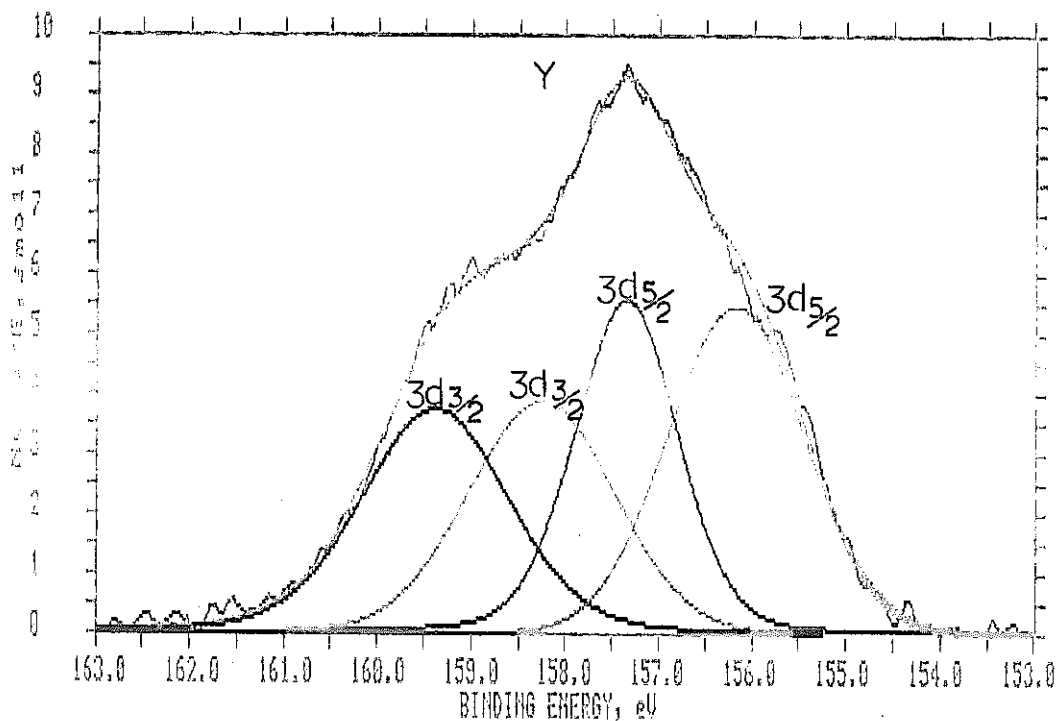


图 33 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.98</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.01</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraS1003

Region: 3

Comment: Y1Ba1.9Cu3U0.1Oy

Goodness of Fit: 0.320

Number of Completed Iterations: 5

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	159.15	9.54	503	1.85	80	1085	26.04
4	157.69	2.08	465	1.71	80	927	22.25
1	156.98	1.38	683	1.90	100	1381	33.14
3	155.61	0.00	535	1.36	100	774	18.57

ESCA MULTIPLEX 12/22/87 EL=Y1 REG 3 ANGLE= 0 deg ACO TIME=40.05 min  
 FILE: CeraS1003 Y1Ba1.9Cu3U0.1Oy  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.117, 0.000 k c/s PASS ENERGY=0.950 eV Ng 300 U

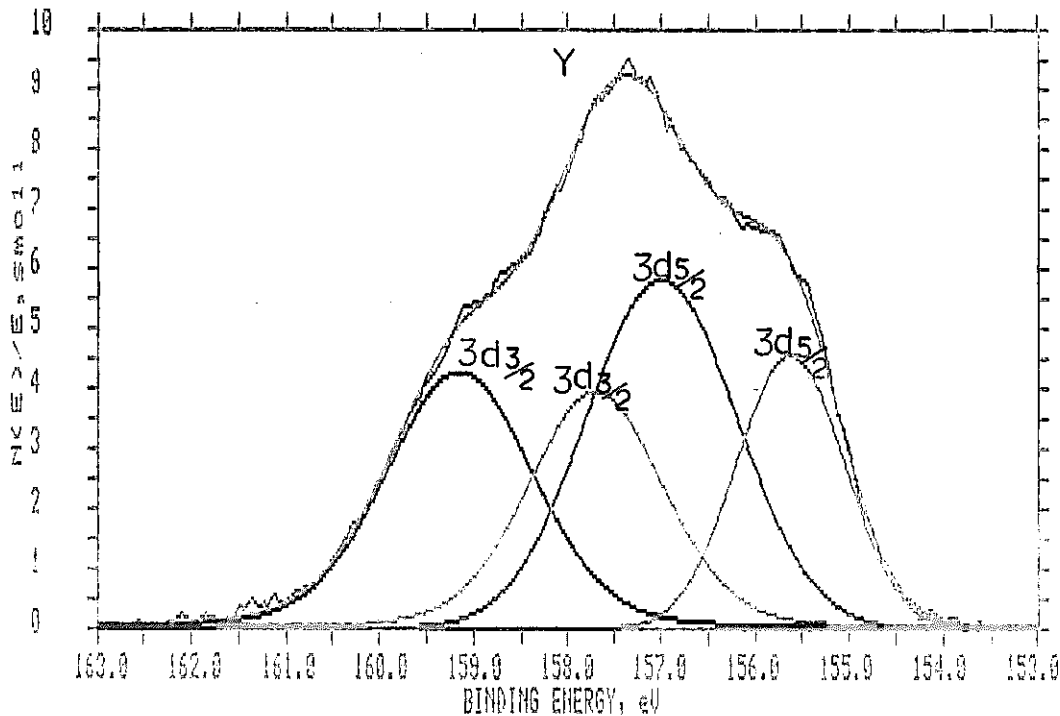


图 34 ESCA 分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1.9</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub>



Curve Fit Summary

Filename: CeraS1005

Region: 3

Comment: Y1Ba1Cu3U1Oy

Goodness of Fit: 0.437

Number of Completed Iterations: 5

```
=====
```

Band No	Peak Position	Delta (ev)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	160.12	3.49	369	1.85	80	794	17.36
4	158.79	2.17	540	1.85	100	1063	23.24
1	158.01	1.39	660	1.90	80	1461	31.94
3	156.62	0.00	811	1.46	100	1256	27.46

ESCA MULTIPLEX 12/23/87 EL=Y1 REG 3 ANGLE= 0 deg ACO TIME=40.05 min  
 FILE: CeraS1005 Y1Ba1Cu3U1Oy  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.119, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Hg 300 H

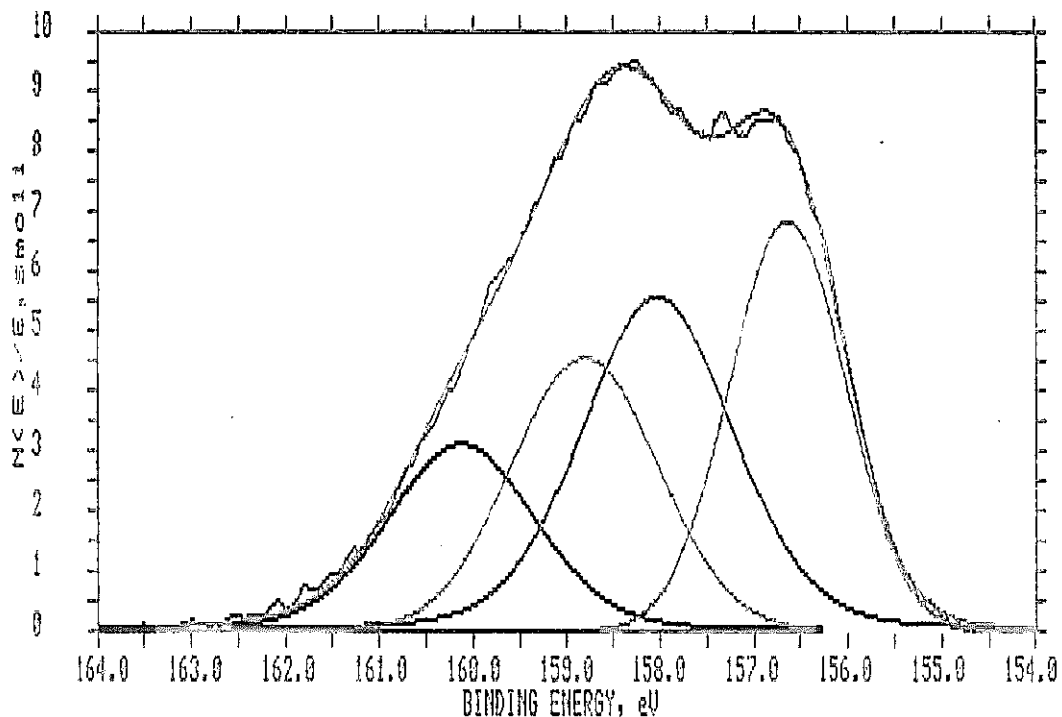


图 35 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>U<sub>1</sub>O<sub>y</sub>

Curve Fit Summary

Filename: CeraU1000

Region: 3

Comment: Y-Ba-Cu-U-O 1

Goodness of Fit: 0.750

Number of Completed Iterations: 4

Band No	Peak Position	Delta (eV)	Intensity (counts/sec)	FWHM (eV)	%-Gaussian	Area (counts-eV/sec)	% of Total Area
2	159.18	9.49	613	1.85	80	1321	22.11
4	157.79	2.04	720	1.85	80	1552	25.97
1	157.14	1.45	854	1.65	100	1496	25.03
3	155.69	0.00	1061	1.36	90	1607	26.89

ESCA MULTIPLEX 12/9/87 EL=Y1 REG 3 ANGLE= 0 deg ACQ TIME=48.06 min  
 FILE: CeraU1000 Y-Ba-Cu-U-O 1  
 SCALE FACTOR, OFFSET=0.164, 0.000 k c/s PASS ENERGY=8.950 eV Ug 300 H

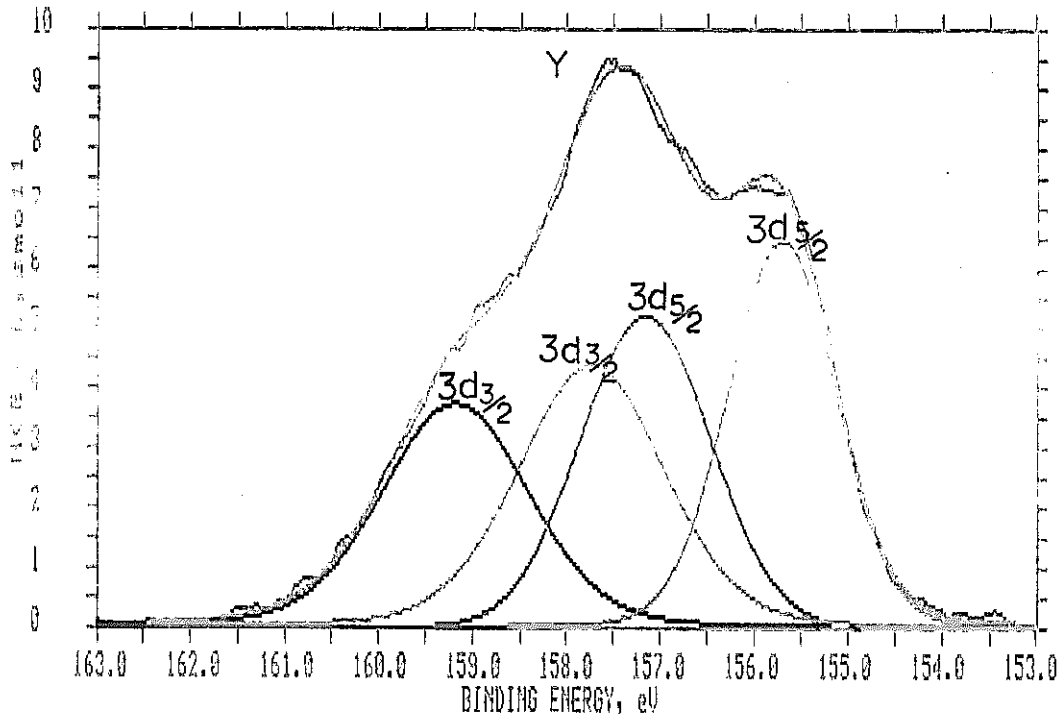


图 36 ESCA分析結果 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>