

# アクチニド系超電導体の開発 (I)

$Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$  の超電導特性

1989年7月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討及び周知を目的とする社内資料です。刊行物に引用する場合には、事業団の許可が必要です。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂 1 - 9 - 13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

## アクチニド系超電導体の開発 $Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$ の超電導特性

加藤正人\* 麻生良二\* 河野秀作\*  
船坂英之\* 石黒敏明\* 笹尾信之\*

### 要 旨

90K級超電導体 $YBa_2Cu_3O_7$ において、Uは原子価数とイオン半径の点よりYと比較的容易に置換できると考えられる。そこで、YサイトへのU置換を系統的に行い、特性の変化について調べた。

$Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$  ( $x = 0 \sim 1$ ) の組成の試料を固相反応法により合成した。その試料について、電気抵抗率、AC帯磁率の測定とX線回析測定により特性の変化を調べた。

U置換に伴い電気抵抗率が増加し、ゼロ抵抗温度が低下する。 $X = 0.3$ の置換で86.6Kを示すが $X = 0.4$ 以上の置換では絶縁体的な特性を示した。X線回析の結果により、U置換により不純物相が現れ、 $X = 0.4$ 以上では超電導相は存在しないことがわかった。この変化は、電気抵抗率の変化とよく対応しているため、電気抵抗率の変化は不純物相の増加に起因していると考えられる。しかし、AC帯磁率において、 $X = 0.05$ で転移開始温度が上昇し94.5Kを示したこれは、 $YBa_2Cu_3O_7$ にUが固溶したためと考えられる。

- (1) Yに対し、1%のU置換で不純物相が現われ40%の置換で超電導相は消滅した。
- (2) 5%のU置換で転移開始温度が上昇し、94.5Kを得た。

---

\* 核燃料技術開発部先端技術開発室

目 次

1. 緒 言 ..... 1

2. 実験方法 ..... 2

3. 実験結果 ..... 3

    3-1 電気抵抗率の測定 ..... 3

    3-2 AC帯磁率の測定 ..... 3

    3-3 X線回折 ..... 4

4. 考 察 ..... 5

5. 結 論 ..... 7

## 1. 緒 言

酸化物超電導体が発見されて以来、その研究開発は大きな発展を遂げ、現在では液体窒素温度での使用に耐えるものまで開発されている。これまで発見されている液体窒素温度以上に超電導転移温度( $T_c$ )を有する代表的な物質にY系( $YBa_2Cu_3O_7$ )、Bi系( $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ )、Tl系( $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ )と呼ばれるものがある。中でもY系は、他のものに比べ元素数が少なく、構造も比較的簡単であるため、Y系超電導体を用いて様々な研究がされてきた。特に、Y系の各元素サイトの置換効果を調べる研究は精力的に行われてきた。置換による特性の変化を調べることは、各元素の超電導機構に及ぼす役割を解明する上で重要である。

Y系超電導体において、Yサイトへの置換効果を調べる研究は、Yと同族の希土類元素(Ce, Pr, Tbを除く)を全置換しても、その特性はほとんど変化しないことが報告されている。そこで、希土類元素と電子状態のよく似ているアクチニド元素の置換効果を検討した。アクチニド元素に関する研究は、その取扱いが制限されるためあまり行なわれていないが、YサイトにTh置換の研究が報告されている。ThはYサイトに全く置換せず、超電導相単一相は得られずに特性は悪化した。本研究では、Yとイオン半径のよく似ているUについてその置換効果を調べた。

## 2. 実験方法

$YBa_2Cu_3O_7$  超電導体において、YとUの置換体を固相反応法によって作製し、特性評価を行なった。実験手順を図2-1に示す。原料には以下に示すものを用い、 $Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$  ( $X=0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1$ ) の組成を秤量した。

|          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|
| $Y_2O_3$ | : 99.99% | $BaCO_3$ | : 99.99% |
| $CuO$    | : 99.99% | $U_3O_8$ | : 99.98% |

原料粉を乳鉢により混合攪拌後、マッフル炉において大気中で $960^\circ C \times 5hr$ の仮焼を行なった。その後、乳鉢により粉碎混合し、 $0.5g$ の径 $10mm$ の円盤状に加圧成形後、大気中で $920^\circ C \times 5hr + 500^\circ C \times 3hr$ の本焼結を行なって試料を得た。これらの試料について電気抵抗率、AC帯磁率、及びX線回折の測定を行なった。電気抵抗率の測定は、試料を短冊状に切断し、測定電流 $3mA$ で4端子法により測定した。AC帯磁率は、 $100mV, 1000Hz$ で測定し、X線回折は $Cu K_\alpha$ 線を用いた。

### 3. 実験結果

$Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$ の各試料について電気抵抗率、AC帯磁率、及びX線回折の各測定を行ない、以下の結果を得た。

#### 3-1 電気抵抗率の測定

図3-1に各試料の電気抵抗率の温度依存性を示した。Uの置換量が増加する程、抵抗率は上昇する。Tcについては、 $X = 0 \sim 0.3$ の試料において転移開始温度(Tc on set)は一定であるが、ゼロ抵抗温度(Tc zero)は低下している。 $X = 0.4$ 以上の試料については、温度の減少にともない抵抗が急激に上昇する絶縁体的な特性を示した。図3-2にTc zeroの組成依存性を示した。 $X = 0 \sim 0.1$ の試料においてTc zeroは約90Kで変化はない。それ以上の置換では徐々に低下するが、 $X = 0.3$ においても86.6Kとそれほど大きな変化はない。

#### 3-2 AC帯磁率の測定

図3-3に各試料のAC帯磁率の温度依存性を示す。U置換にともない転移幅が増加している。強度については、試料の形状、体積、密度などが異なるため、試料間の比較は困難である。図3-4に、転移開始温度(Tc on set)の組成依存性を示す。図に示すように、U置換にともないTc on setは、 $X = 0$ の90Kから $X = 0.05$ で94.5Kに上昇し、最高では95.5Kを得た。それ以上のU置換では、Tcは減少する。

## 3-3 X線回折

図3-5にX線回折パターンの組成依存性を示す。X = 0の試料では1-2-3相( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相)単相のパターンが得られている。しかし、X = 0.01以上の試料では第2相が現れ、X = 0.4では第2相が単相となる。図3-6に $\text{Y}_2\text{O}_3$ を標準試料に用い、内部標準法により求めた1-2-3相の体積分率の組成依存性を示す。X = 0.01~0.075、X = 0.1~0.2で体積分率はほぼ一定であるが、X = 0~0.01、X = 0.075~0.1において少し大きな変化がある。X = 0.2以上の置換では体積分率は急激に減少した。X線回折パターンより最小自乗法によって求めた1-2-3相の格子定数の組成依存性を図3-7に示す。a, b, 及びc軸の $1/3$ の変化を示したが、ともにU置換で増加しX = 0.05でピークをとり、X = 0.1で再び増加した。



## 4. 考 察

各試料の特性データをTable 4-1 に示す。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>のYサイトにおけるU置換は、Yに対して1%のU置換ですでに第2相が現われ、Uは1-2-3相に固溶しないことがうかがえる。U置換によってTc zeroが低下し、X=0.4で絶縁体的な振舞いを示すことは、図3-5, 6に示すように、U置換で第2相が増加し、X=0.4で1-2-3相が消滅することから第2相に起因するものと考えられることができる。しかしながら、図3-4に示したX=0.05での帯磁率測定によるTc on setの上昇は、第2相では説明がつかない。

X=0.01~0.075の範囲では、1-2-3相の体積分率はほとんど変化しないが、図3-7に示すように格子定数において大きな変化が現われる。これは、1-2-3相にUが固溶していることに起因すると考えられる。X=0.05の格子定数の増加は、UがY<sup>3+</sup>より大きなイオン半径をもつ+3価で固溶するためで、その後の減少は、イオン半径の小さな+4価のUが固溶するためと理解できる。このように、U置換により第2相は析出するものの、1-2-3相にUが固溶しているものと考えられる。X=0.1において格子定数が再び上昇しているが、この組成において1-2-3相の体積分率の減少があることから(図3-6)、1-2-3相の組成としては、格子定数の同程度であるX=0.025、またはX=0.075と同じ組成と考えられる。

X=0 ~ 0.075における格子定数の変化とAC帯磁率の測定におけるTc on setの変化が、とてもよく一致している(図3-4, 7)。このことは、X=0.05の試料におけるTc on

set の上昇が、1-2-3 相にUが固溶するためであることを示している。X=0.1 ~0.4 における $T_c$ の変化と（図3-2, 4）、この組成における体積分率の変化がよく似ていることから、この組成での $T_c$ の変化は、第2相の増加に起因し、超電導相が80%以下になると、第2相の影響をかなり受けるのであろう。

$YBa_2Cu_3O_7$  において、Yサイトに対する4f元素である希土類元素との置換効果を調べる研究は、数多く行なわれており、Yに全置換してもその特性に大きな変化はない。Yや希土類元素とUを比べると、電子状態においては希土類元素、。Uもf軌道に価電子を有し大きな違いはなく、Yに対し多くの希土類元素が置換できる。また、YとUのイオン半径が似ており、それらはよく似た元素である。従って、YサイトのU置換も比較的容易にできると考えられる。しかし、図3-5, 6 に示すように、Uはほとんど置換しない。これら両者の間での大きな違いは、多くの希土類が+3価で安定に存在するのに対し、Uは+3~6 価をとることにあり、これが原因でわずかなU置換において第2相が現われるのであろう。希土類元素の中でも+4価を安定にとるPr, Tb, Ceを置換すると超電導が現われなくなる報告もあり、 $YBa_2Cu_3O_7$  における置換を検討する場合には、価数を調整することが重要な因子と考えられる。Uを酸化物超電導体の構成元素として考える場合、Uの価数をどのように見積るか、または制御するかが大きな問題である。

## 5. 結 論

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  において、YサイトへのUの置換効果を系統的に調べた結果、以下の結論を得た。

- (1)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  において、Yサイトに対し、1%のU置換で第2相が現われ、40%の置換で1-2-3相は消滅する。
- (2)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  にUが固溶することにより、転移開始温度  $T_{c \text{ on set}}$  が上昇し、 $X=0.05$ の試料において、最高94.5Kを得た。

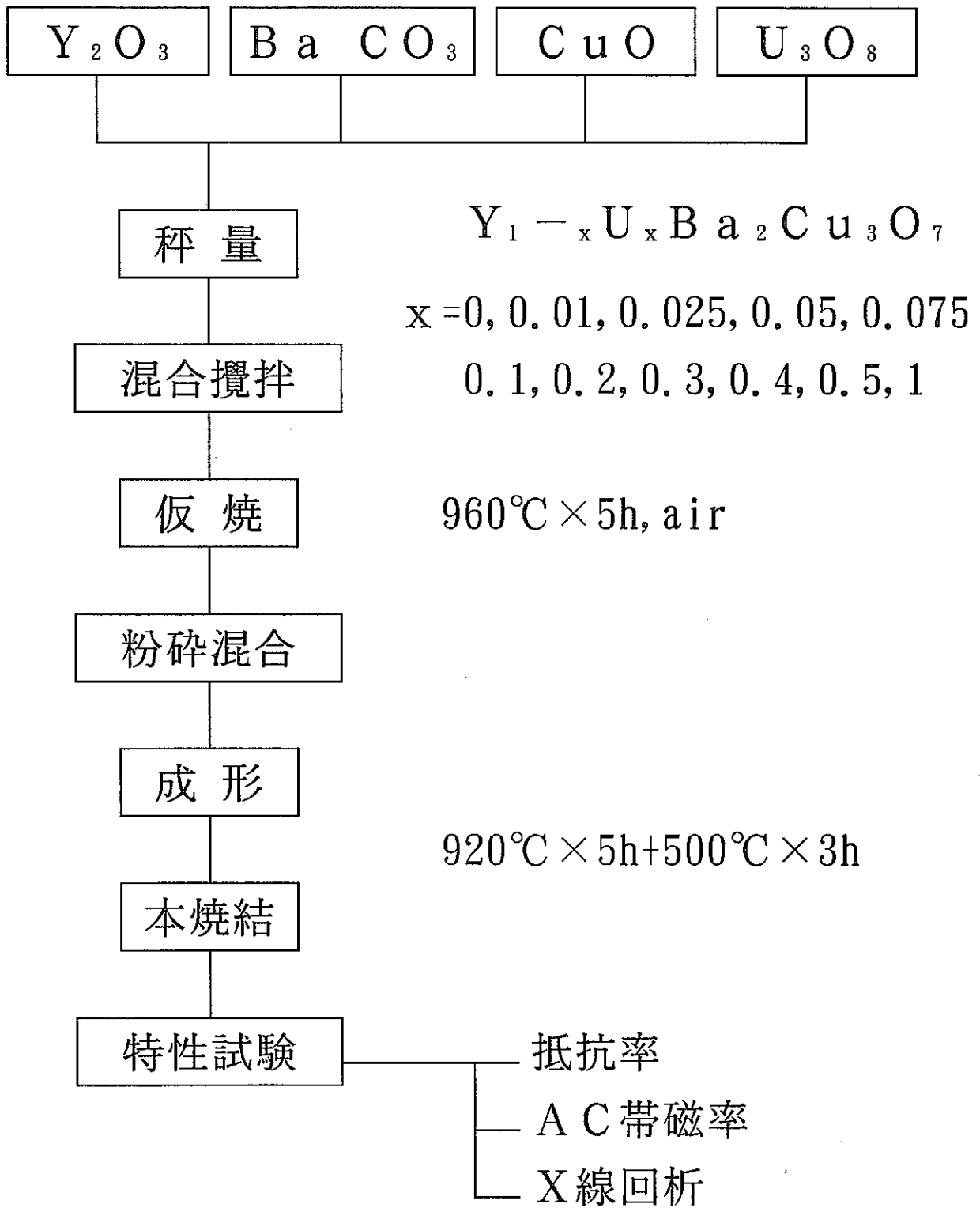


図 2 - 1 実験手順

表 4 - 1 各試料の特性

| ウラン量<br>X | 電気抵抗による<br>Tc zero (K) | 帯磁率による<br>Tc on set (K) | 超電導相の<br>体積分率 (%) | 超電導相の格子定数 (Å) |        |         |
|-----------|------------------------|-------------------------|-------------------|---------------|--------|---------|
|           |                        |                         |                   | a 軸           | b 軸    | c 軸     |
| 0         | 91.2                   | 92.0                    | 100.0             | 3.8862        | 3.8168 | 11.6505 |
| 0.01      | 91.2                   | 92.7                    | 88.0              | 3.8976        | 3.8282 | 11.7082 |
| 0.025     | 91.2                   | 93.4                    | 87.5              | 3.9097        | 3.8357 | 11.7468 |
| 0.05      | 90.8                   | 94.2                    | 84.3              | 3.9017        | 3.8332 | 11.7224 |
| 0.075     | 90.7                   | 93.1                    | 80.3              | 3.8880        | 3.8130 | 11.6559 |
| 0.1       | 90.3                   | 92.0                    | 76.5              | 3.9072        | 3.8347 | 11.7376 |
| 0.2       | 88.3                   | 91.5                    | 72.0              | 3.8890        | 3.8188 | 11.6679 |
| 0.3       | 86.6                   | 87.7                    | 34.4              | 3.8872        | 3.8234 | 11.6616 |
| 0.4       | not S.C.               | not S.C.                | 0                 | —             | —      | —       |

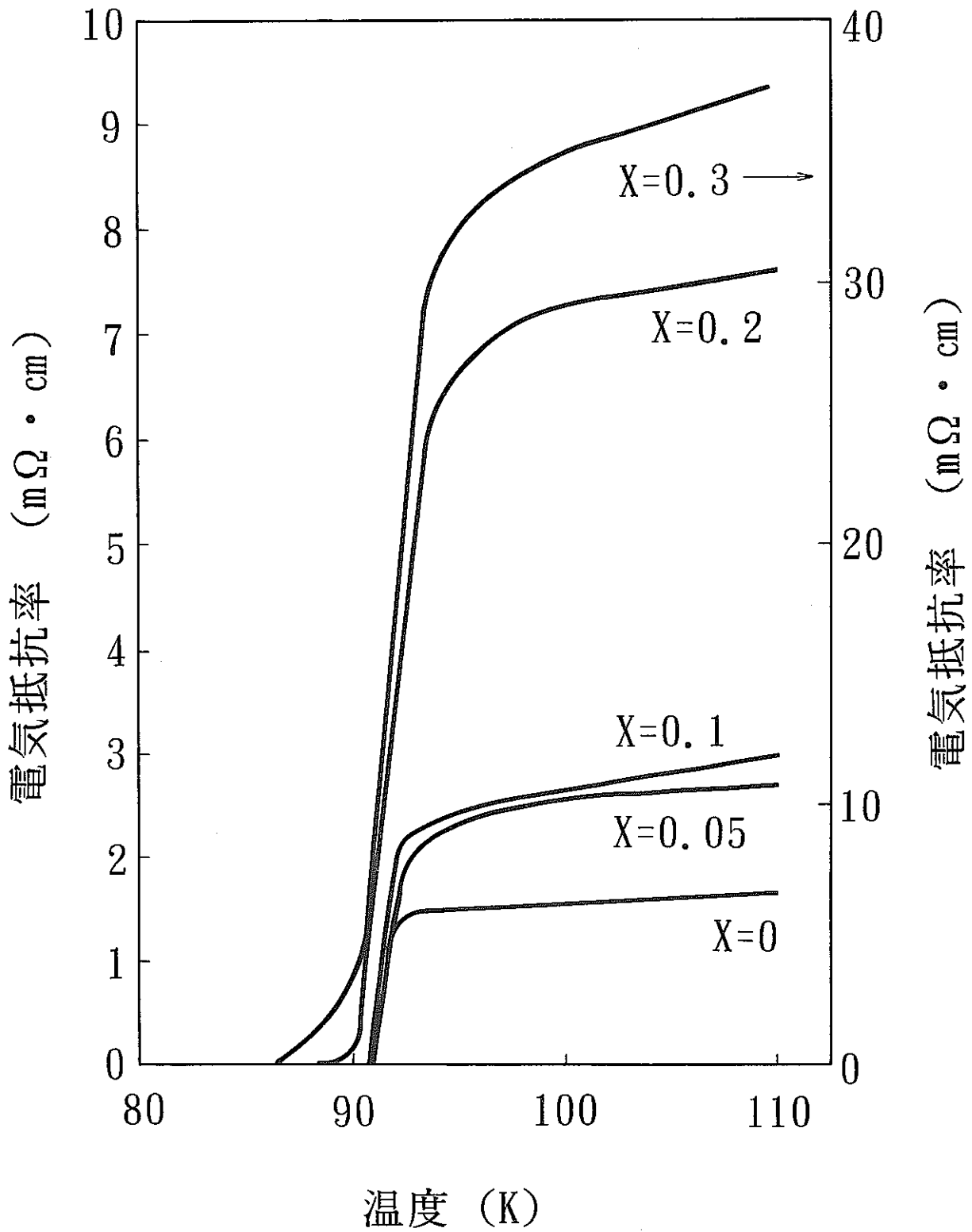


図3-1  $Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$ の電気抵抗率

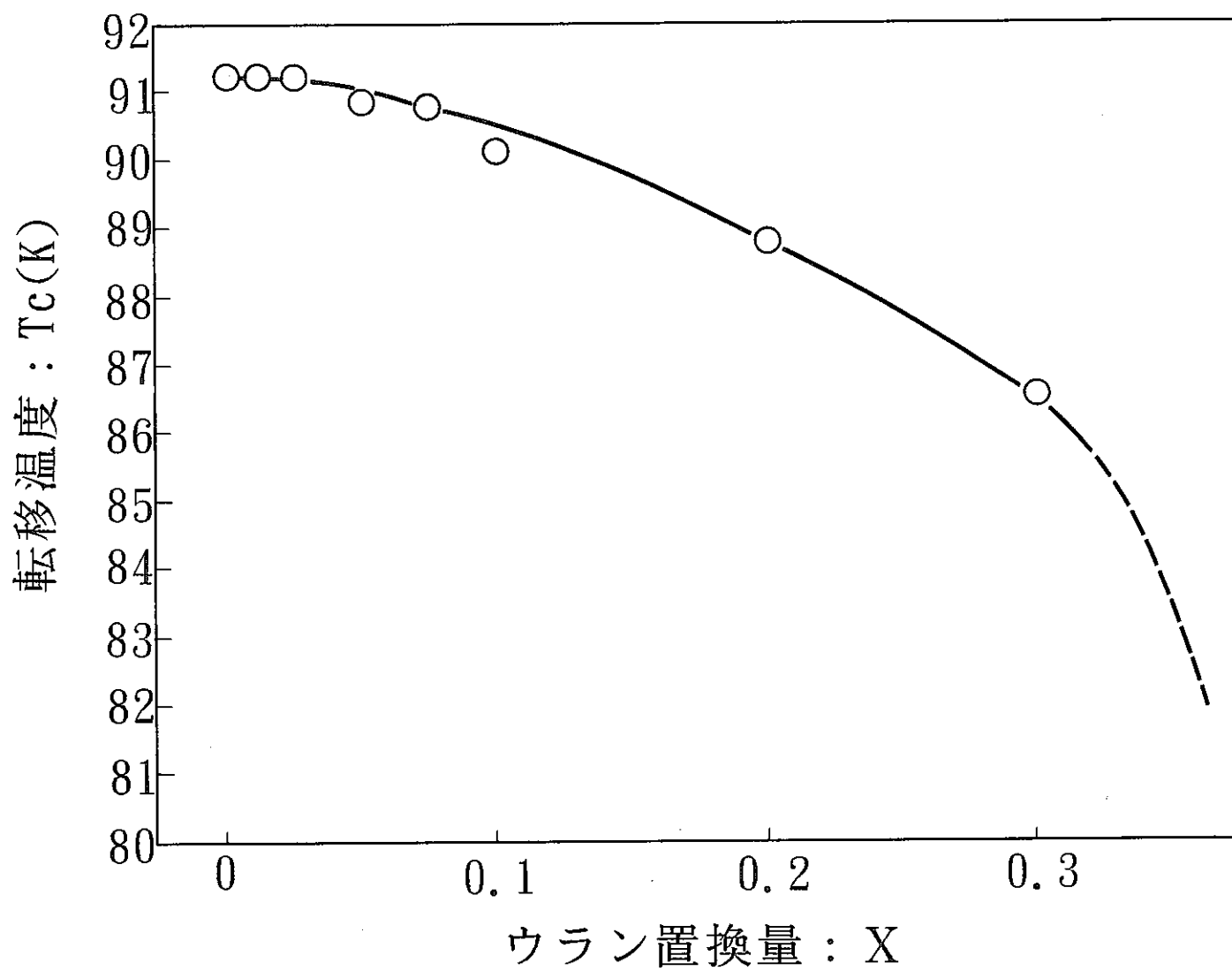


図3-2  $Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$ のゼロ抵抗温度( $T_c$  zero)の変化

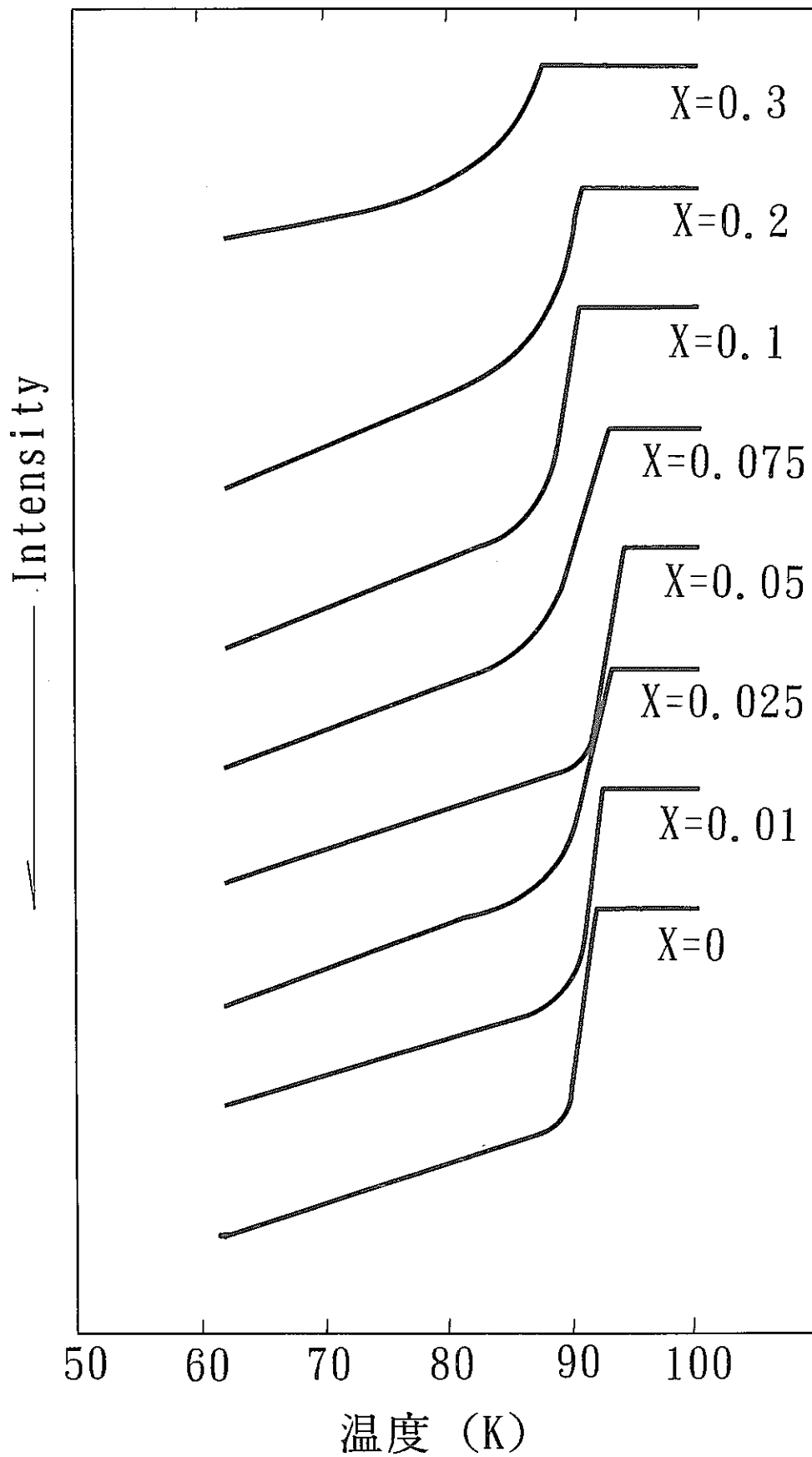


図3-3  $Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$  のAC帯磁率



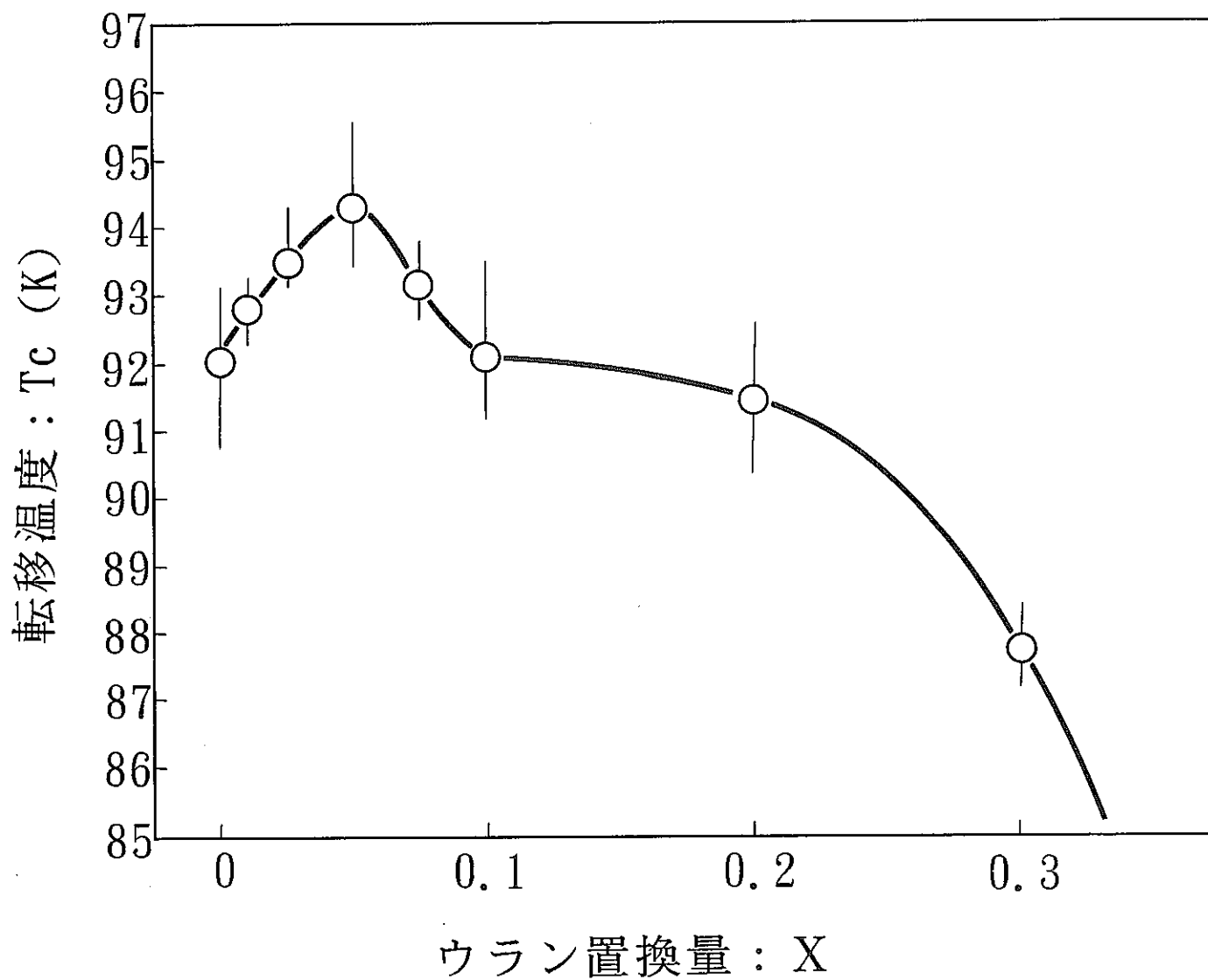


図3-4  $Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$ のAC帯磁率による転移開始温度( $T_c$  on set)の変化

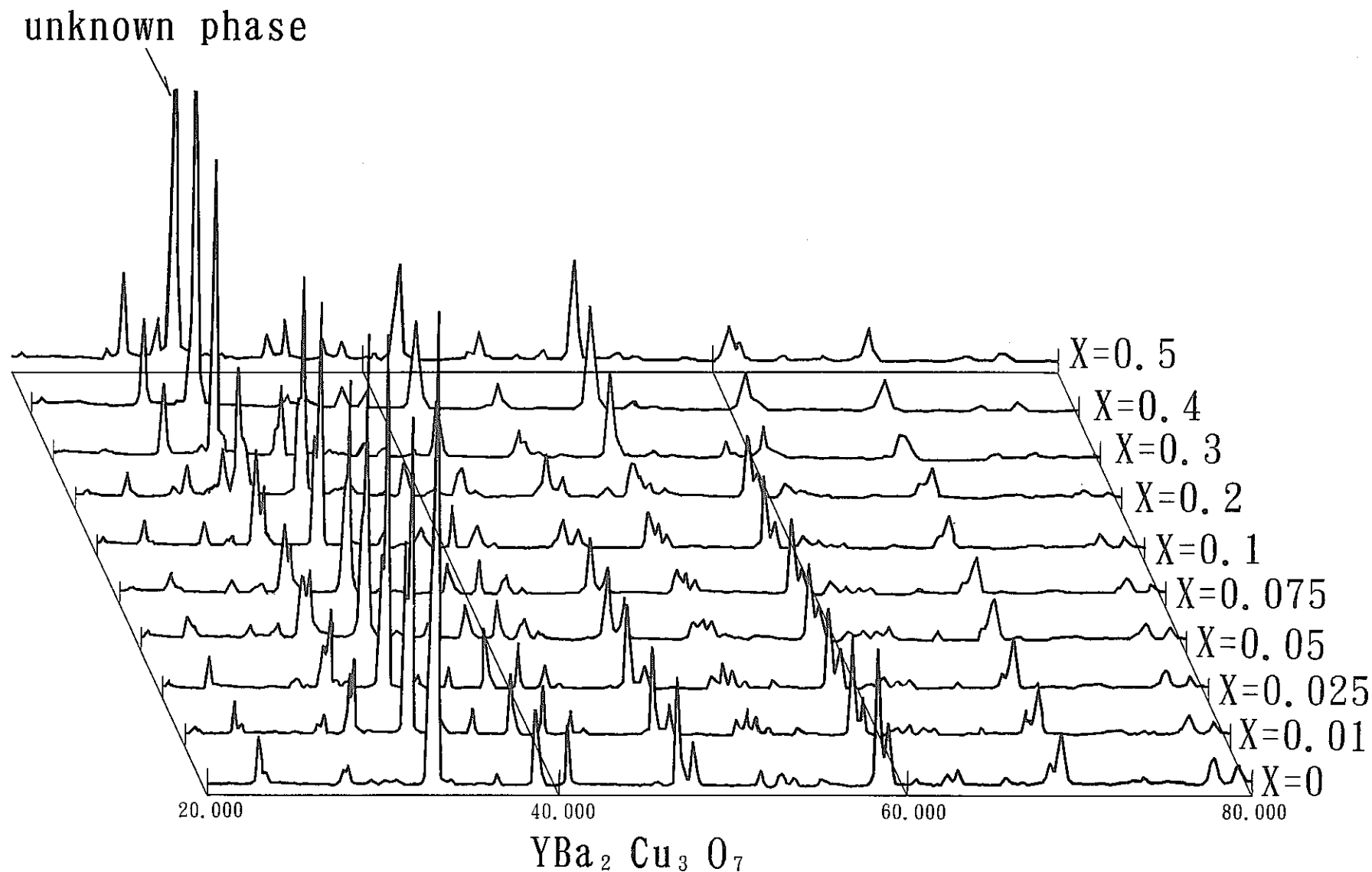
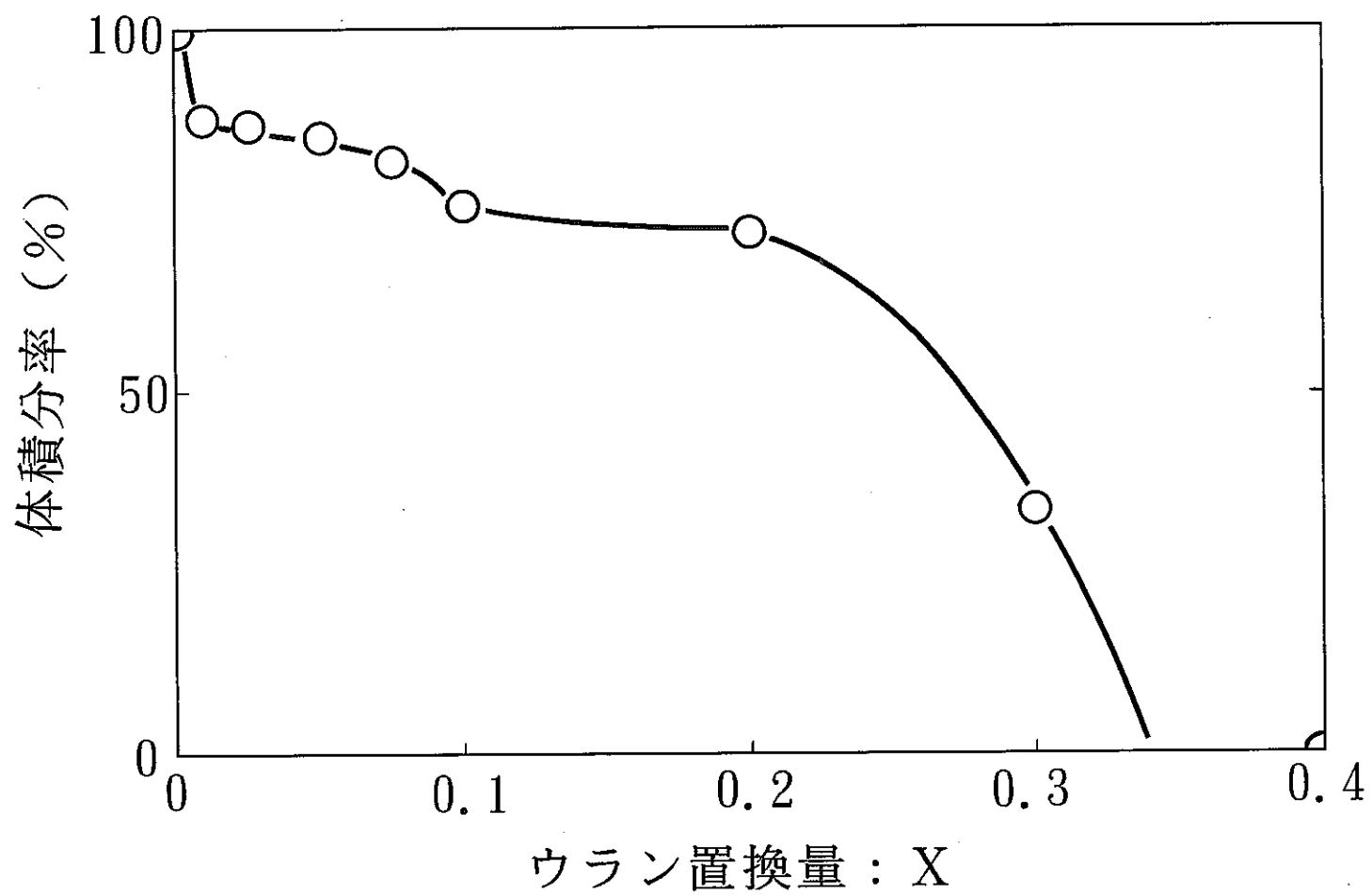


図3-5  $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  X線回析パターン

図3-6  $Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$ の体積分率

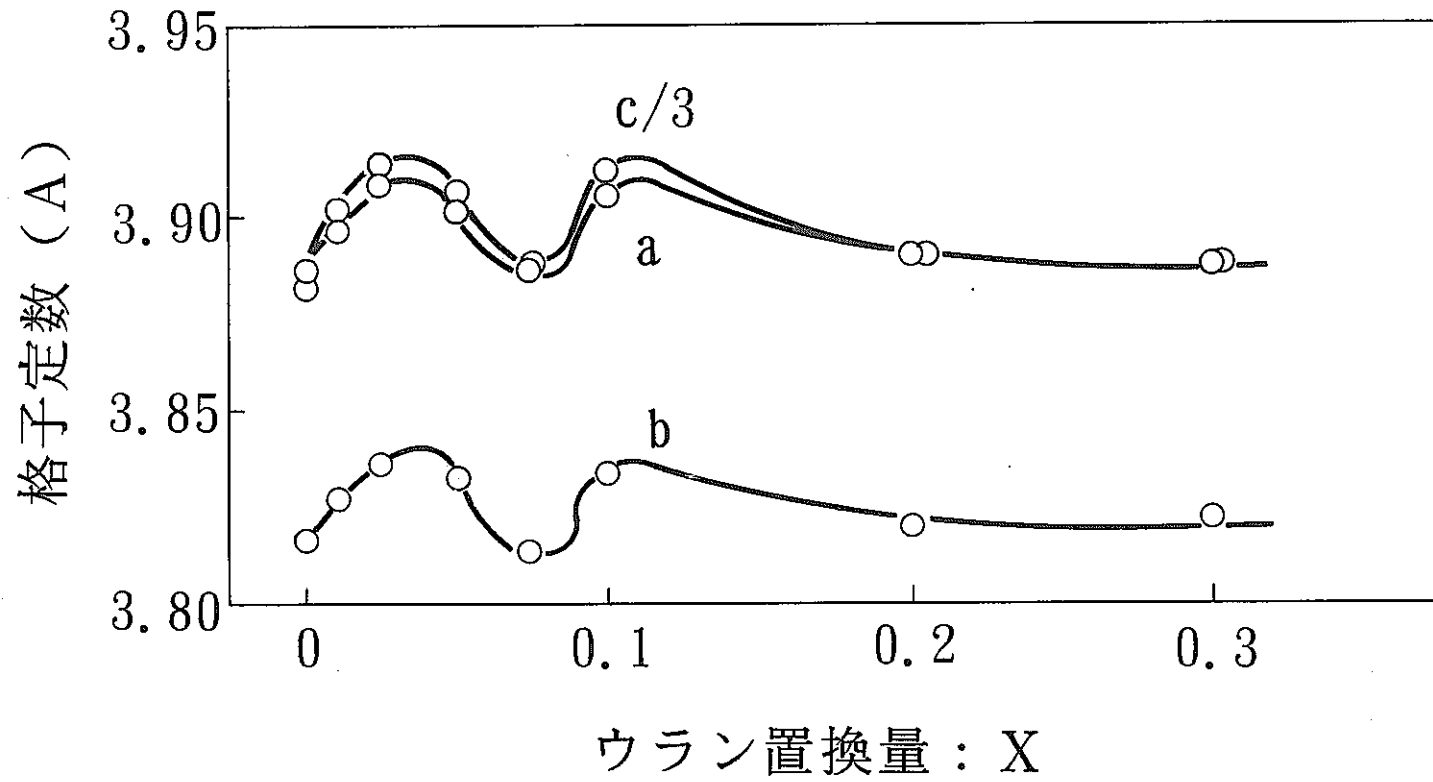


図3-7  $Y_{1-x}U_xBa_2Cu_3O_7$ の格子定数