

酸化物超電導材料の開発 —高い臨界電流密度を有する QMG バルク材料の研究開発—

Research and Development of Oxide Superconductor —QMG-Developed Bulk Material Exhibiting a High Critical Current Density—

森田 充 ^{*(1)} Mitsuru MORITA	佐々木 勉 ^{*(2)} Tsutomu SASAKI	木村 圭一 ^{*(3)} Keiichi KIMURA	竹林 聖記 ^{*(3)} Seiki TAKEBAYASHI
リオネール トゥルーユ ^{*(4)} Lionel TROUILLEUX	田中 将元 ^{*(5)} Masamoto TANAKA	宮本 勝良 ^{*(1)} Katsuyoshi MIYAMOTO	橋本 操 ^{*(6)} Misao HASHIMOTO

抄 録

REBa₂Cu₃O_{7-x}型酸化物超電導体(RE:希土類元素)を用いて、実用に耐えるレベルの臨界電流密度(J_c)を有する超電導バルク材料の開発を行った。単結晶状の超電導相中に非超電導相が微細分散した大型の材料を改良 Quench and Melt Growth(QMG)法によって作製した。この QMG 材料は液体窒素温度77K, 磁場1T の条件で10⁴A/cm²を超える高い J_c を有するため多くの応用の可能性を有している。応用の一例として大型の材料はバルクマグネットとして77K で1T を超える磁界を発生することに成功している。

Abstract

Using the REBa₂Cu₃O_{7-x} type oxide superconductor (RE: rare earth element), a bulk superconductor which exhibits a practically high critical current density (J_c) has been developed. A large bulk superconductor in which the non-superconductive phase is finely dispersed in the mono-crystal superconductive phase has been produced by a modified Quench and Melt Growth (QMG) process. As this superconductor exhibits a J_c higher than 10⁴A/cm² at 77 degrees on the Kelvin scale, the temperature of liquid nitrogen, and at a magnetic flux density of 1 tesla, it will find wide commercial applications. As an example of the application of this material, success has been achieved in the generation of a magnetic field stronger than 1 tesla by using a bulk magnet made from this bulk material.

1. はじめに

超電導現象とは、ある物質(超電導物質)の電気抵抗が完全にゼロを示す現象を意味する。電気抵抗がないため超電導物質は強力な磁場を発生したり、エネルギーを損失なく伝えることができる。この極めて特殊な性質から、超電導を利用した技術は多くの産業分野に技術革新をもたらすものとして期待されている。

超電導現象は、1911年に Kamerlingh Onnes によって発見された。彼はヘリウムの液化に成功し、これを寒剤として用い、Hgが4.2K付近で超電導になることを発見したのであった。それ以来、より高い温度(T_c :臨界温度)で超電導になる物質の探索が始まった。しかしながら、Nb₃Geの23Kまでは発見されたものの、その後伸び悩み、約30Kが超電導の限界であるという理論もでてきていた。

そんな中で、1986年の Bedn rz と Müller による新しい酸化物超電導物質((La, Ba)₂CuO₄, T_c : 32K)の発見は、それまで20年間破られていなかった記録を大幅に更新した¹⁾。これに触発され、世界中で高 T_c 物質を発見しようとする動き(超電導フィーバー)が起きた。1987年には92Kの T_c を有する REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE:希土類元素)が、翌1988年には110Kの Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_xと125Kの Tl₂(Ba, Sr)₂Ca₂O_xが相次いで発見された。

ところで、実際に超電導物質を実用材料として用いる場合、超電導の基本特性として、超電導になり始める温度: T_c の他にも重要な特性があり、これらの特性も考慮する必要がある。それは臨界電流密度(J_c)と上部臨界磁場(B_{c2})である。超電導状態は T_c 以上に温度を上げると超電導が壊れて常伝導状態になってしまうように、 B_{c2} 以上の磁場を印加したり、 J_c 以上の電流を流すことによっても超電導状態

*⁽¹⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 未来領域研究部 主任研究員
 *⁽²⁾ 元 技術開発本部 先端技術研究所 未来領域研究部 研究員
 (現 新素材事業本部 企画調整部)
 *⁽³⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 未来領域研究部 研究員
 *⁽⁴⁾ 元 技術開発本部 先端技術研究所 未来領域研究部
 研究員 Ph. D.

*⁽⁵⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 未来領域研究部
 主任研究員 工博
 *⁽⁶⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 未来領域研究部
 主任研究員 Ph.D.

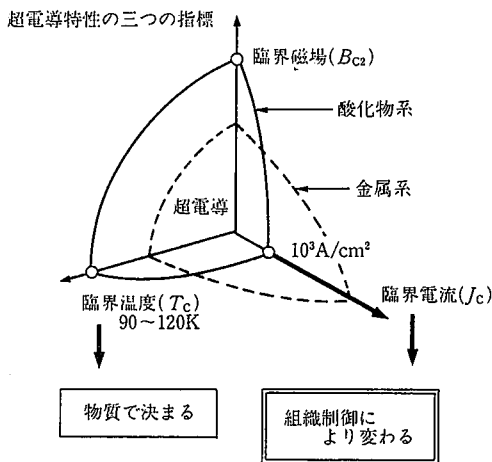


図1 温度、磁場、電流密度と超電導との関係
 点線は金属系超電導材料の特性を示す。 T_c 、 B_{c2} は低いが、高い J_c を組織制御により実現している。実線は酸化物超電導体発見当時の特性を示す。 T_c 、 B_{c2} は高いが J_c は低かった。

は壊れてしまう。これらの温度、磁場、電流密度の間には図1のような関係がある。超電導材料は多くの場合液体ヘリウムや液体窒素などの寒剤によって冷却し、用いられる。このような場合、実用の観点からすると、高い T_c の材料よりは、むしろ冷媒の温度における J_c が大きい材料の方が有利になってくる。

超電導の大きな応用の一つであるマグネットを例に挙げて考える。寒剤によって冷却された超電導材料は超電導電流がつくる磁界中であって、この温度、磁界で決まる J_c 値まで電流を流すことができる。マグネットの発生磁界は巻数が同じ場合、超電導状態で流しうる電流密度、すなわち J_c によってほぼ決ってしまう。従って高 J_c 材料を得ることが高磁場発生マグネット作製の鍵になることになる。

J_c は T_c 、 B_{c2} が物質固有のものであるに対し、粒界、結晶欠陥、析出物などのミクロな材料の組織によって2~4桁も変化することが知られている。このことは、超電導物質が超電導材料として実用になるか否かが、材料の組織制御が可能か否かにかかってくることを意味する。

現在、広く実用になっている金属系超電導材料は、他にもより高い T_c を有する材料があるにもかかわらずNbTiのみである。これはNbTi(T_c : 9.8K)が約20年間の技術開発により比較的容易に組織制御でき、高い J_c 特性を有する線材を製造できるようになったことによる。

このような観点から著者らは、酸化物超電導材料の研究を行うにあたり、主に $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系超電導材料(RE: Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の組織制御による77Kにおける J_c の向上を図ると共に、その大型化を行うことを目標に、この酸化物超電導体の実用化をすすめた。

本報告は、独自に開発した溶融法の一つである改良 Quench and Melt Growth(QMG)法で作製される高 J_c バルク材料の研究開発について述べる。

2. 高 J_c 酸化物超電導材料

高 T_c 超電導物質の発見当時、酸化物超電導体はセラミックスの一般的な製造方法である焼結によって多く作製されていた。焼結法で作製される焼結体は細かな結晶粒の集まりであり、多くの粒界を含

んでいる。金属系超電導材料との比較において、酸化物超電導体の大きな特徴は粒界が超電導的には弱結合になる点にある。すなわち粒界において、機械的に強く結合していても超電導性はほとんど切れた状態となり、 J_c を極端に低下させてしまうことである。このことが焼結体の J_c を大きく下げる原因となった。そのため高 J_c の酸化物超電導材料を得るには、多結晶体である焼結体は不適當であり、極めて配向した材料もしくは単結晶状の材料が不可欠となる。

2.1 QMG 材料

写真1にQMG材料の組織を示す。マトリックスの中に $1\mu\text{m}$ 程度の第二相がみられる。マトリックスは超電導相の $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123相)であり、粒界を含まず、単結晶状の組織を有している。又、第二相は RE_2BaCuO_5 であり、非超電導相である。このようにQMG材料の特徴は123相が単結晶状であることと、その中に微細な211相が分散していることにある。そしてこのようなQMG材料は、温度77K、磁場1Tにおいて $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ を超える高い J_c 値を有している。

このような組織を有する材料はQMG法により初めて作製された^{2,3)}。現在では改良されたQMG法により写真2に示す大型のバルク超電導結晶が製造されるようになった。

2.2 改良QMG法

図2に状態図を示す。123生成温度(T_f)以上では、BaとCuからなる複合酸化物の液相(L)と固相の211の状態にある。 T_f 以下では123と211が安定相である。QMG法は一種の結晶成長法であり、 T_f にお

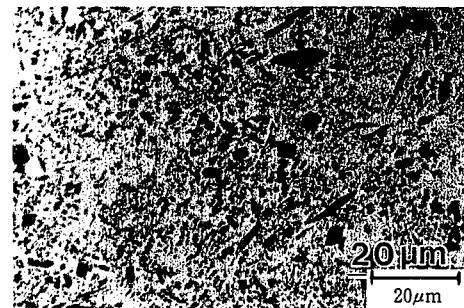


写真1 QMG材料の微細組織
 単結晶状の超電導相(123相)のマトリックス中に絶縁相(211相)が微細分散している。

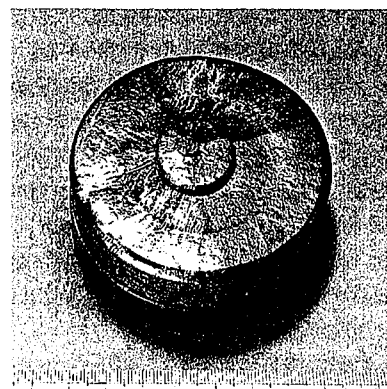


写真2 改良QMG法によって作製されたQMG結晶
 中心部の種結晶の跡や四方に延びるファセット成長の跡から単結晶状に成長していることが分かる。

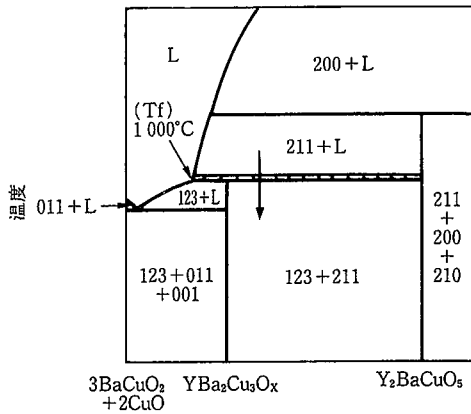


図 2 Y系超電導体に関する状態図

QMG結晶はTf(包晶点)において液相(L)と211相から123相ができる包晶反応により成長する。

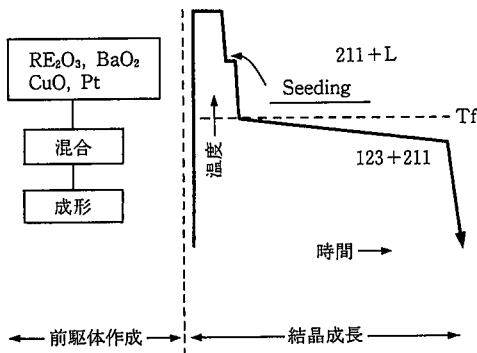


図 3 改良QMG法

微量の白金を添加した成形体, 更には希土類の組成を層状に変化させた成形体作製工程と Seeding による結晶成長の制御の二工程からなる。

ける L と 211 との包晶反応により, 123 相の結晶は四角いファセットを形成しながら成長する。このとき未反応の 211 相が 123 相中に取り込まれ QMG 結晶が成長する。

改良 QMG 法の製造工程を図 3 に示す。工程は前駆体の成形と結晶成長のための熱処理に大別される。

出発原料には RE_2O_3 , CuO , BaO_2 を $RE : Ba : Cu$ が約 13 : 17 : 24 になるように混合する。この組成比は最終組織の 123:211 がほぼ 7:3 になるようにしてある。この混合粉末に, 1) "Pt を約 0.5wt % 程度添加" したものを金型により加圧成形し, 前駆体を作製する。又, 大型の QMG 材を作製する場合, この成形過程において層状に, 2) "RE の組成を変化" させ成形することもある。

前駆体は室温から約 1150°C に加熱され, 211 相と液相とからなる半熔融状態になる。約 1040°C まで冷却した後種結晶を用い, 3) "Seeding" を行う。その後, 徐冷することにより QMG 結晶を成長させる。このプロセスの重要な点は "" の三箇所である。次にこれらの点について少し詳しく説明する。

2.2.1 Pt 添加による 211 相の微細分散

高い臨界電流密度を得るには, 粒界がないこと, すなわち 123 相が単結晶状であることだけでは不十分である。高 J_c を実現するには, 材料中に細かなピンニングセンターを多数作ることが必要になる。磁場中にある超電導体に電流を流した場合, 超電導体中で量子化した

磁束はローレンツ力によって動きだそうとする。この力により磁束が動くと仕事をしたことになり, 実質的に超電導とは言えなくなる。そのため高 J_c を得るにはこのローレンツ力に打ち勝ち, 磁束の動きを止めるピンニングセンターが必要になる。一般に超電導体中の不均質な部分はすべてピンニングセンターになり得る。QMG 材料の場合, その高 J_c をもたらすピンニングセンターは主に微細分散した 211 相にあると考えられる。

この 211 相の微細分散は QMG 法によって初めて報告されたが, その原因は QMG 法における溶融急冷過程に用いる Pt 坩堝から混入する微量の Pt が, 211 相の凝集粗大化を抑制するためであることが, 後に明らかになった⁴⁾。

そこで改良 QMG 法では, 成形体に微量な Pt を添加することで 211 粒子の粒成長を抑制している。写真 3 に 0.5wt % 添加のもの, 白金無添加の材料の組織を示す。無添加の材料は数 10 μm の 211 が多くみられる。 J_c は 1 テスラの磁場で数 1000 A/cm² 程度である。これに対し Pt 添加したものは 1 μm 程度の 211 相が微細分散しており, J_c も一桁以上高くなっている。又, このような添加効果は Pt の他に Rh にもあることが報告されている⁵⁾。

2.2.2 RE の組成勾配

211 相と液相から 123 相ができる温度 (Tf) は RE の種類によって変化する。RE 元素は原子番号が大きくなるに従ってランタノイド収縮が起こり, そのイオン半径が小さくなる。RE 元素のうち表 1 に示される三箇の RE 元素は, 図 2 と状態図がほとんど同じ形をしており, 211 相及び 123 相をつくり, QMG 結晶となり得る。そして各元素の Tf はイオン半径と同様に表 1 のように系統的に変化する。

この性質を用い, 前駆体中に RE 成分を Tf の順に層状に変化させることによって, 温度勾配を用いない均一温度中でも前駆体を徐冷することで, 多結晶化を抑制しながら QMG 結晶を一方向成長させることが可能となる。

2.2.3 Seeding による核生成及び結晶方位の制御

大型単結晶状 QMG 材料を得るには, 種結晶による核生成と結晶

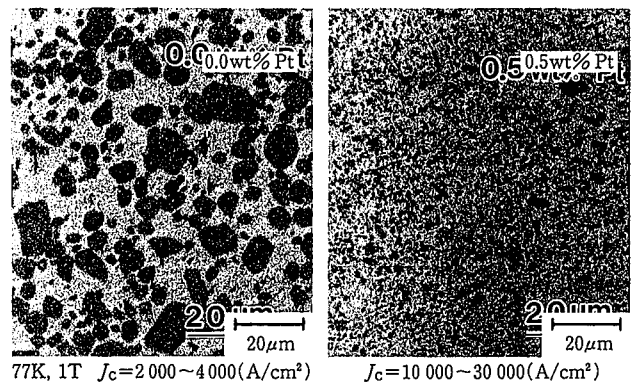


写真 3 211 相の微細分散に及ぼす白金の添加効果
無添加の場合 211 相は 10 μm 程度であるが, 0.5wt % 程度の添加で 211 相は 1 μm 程度に微細分散する。これにより J_c は飛躍的に向上した。

表 1 各希土類元素を含む超電導相 (123 相) の生成温度

希土類元素は原子番号が大きくなるに従ってイオン半径が小さくなる。これに伴い 123 相生成温度 (Tf) も低くなる。Y は Dy と Ho の間に位置する。

元 素	Y	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
Tf (°C)	1000	1060	1050	1030	1010	990	970	900

方位の制御が重要である。しかしながら、前駆体と同じRE成分のQMG材の種結晶では、Seedingを行う際、種結晶が部分溶解してしまう。そこで各REのTfの違いを利用し、前駆体中のREのTfより高いTfを有するRE組成のQMG結晶を種結晶として用いた。そして、種結晶の分解温度より低い温度でSeedingすることで、結晶方位を制御したQMG材料が容易に作製できるようになった。写真4にSeedingしたのち、成長途中のQMG結晶の様子を示す。

3. QMG材料の応用

従来の金属系超電導材料の応用は、主に線材をコイル化することで強磁場を発生させることであった。これに対し酸化物超電導材料では上記プロセス等により高Jcを有するバルク材料が得られるようになったことから、従来にはないバルク特有の応用が展開しつつある。QMG材料の応用には、バルクマグネット、磁気ベアリング、無接触磁気搬送、磁気シールド、電流リード、限流器等が挙げられる。このような応用から代表的なものをいくつか紹介する。

3.1 バルクマグネット

金属系超電導の応用の多くは線材をコイルに巻き、数テスラの高磁界を発生するマグネットの作製が主であった。これに対し123相超電導物質はそれ自身脆い結晶であるため、線材にしてコイル化することは困難である。しかしながら、QMG材料は励磁の方法を工夫することでバルクのままで永久電流モードの磁石となる。

具体的には、冷却前の常伝導状態にある超電導材料を外部磁場中に配置した後、液体窒素等で冷却して超電導状態にする。次に外部磁場を除去する。この時、超電導体は超電導材料内に永久電流を誘起することで、はじめの磁束分布を保とうとする。結果的に図4に示すような表面磁束分布を持つバルクマグネットになる。

図4に、実際に直径50mm、厚さ24mmのQMG材料を用い、各温度で上記の方法で励磁したときの発生磁界の分布を示す。77Kでは最高1.27T、63Kでは1.72Tの磁界を発生している⁹⁾。これらの値は永久磁石では発生できないレベルであり、新しい応用が期待される。

3.2 磁気浮上

超電導体に磁石を近づけると超電導体は自ら超電導電流を流し、磁化することで磁場の進入を阻止しようとする。そのため、超電導体と磁石の間には反発力が働く。図5はQMG材料に永久磁石を近づけた時に得られる反発力と距離との関係を示す⁷⁾。反発力は超電導体の結晶性やJcが優れていればいるほど大きくなり、QMG材料はこのような応用に適した材料といえる。

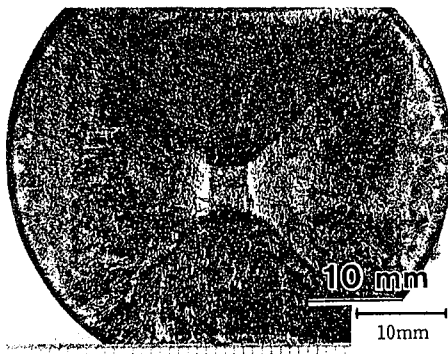


写真4 成長途中のQMG結晶

中心にあった種結晶から四角いファセットを形成しながら成長している。

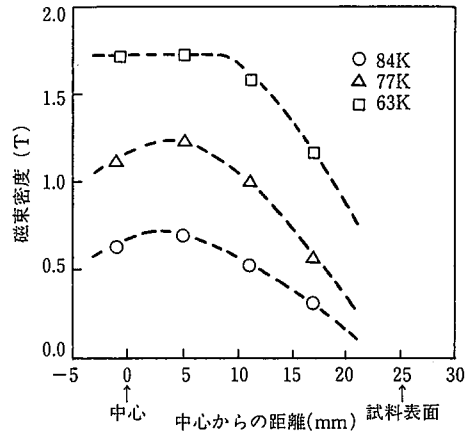


図4 84K,77K, 63Kにおける発生磁界の分布

77Kは窒素の沸点、63Kは窒素の三重点である。直径50mm、厚さ24mmの単結晶状QMG材料を磁場中冷却した後、表面の磁束密度を測定した。各温度において山型の分布をしている。63Kで中心部分が平なのはトラップさせた磁場が1.74Tであったためであり、十分高い磁場を印加できたならば2T近くに達していたものと思われる。

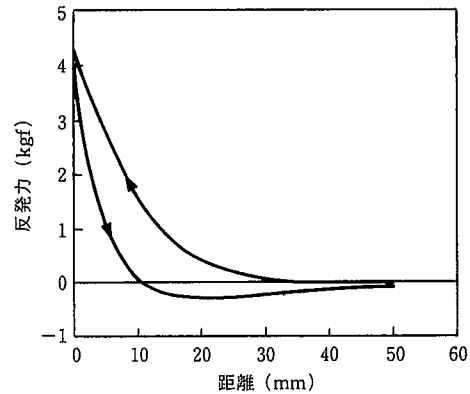


図5 反発力と距離との関係

超電導体と永久磁石(Sm-Co:表面磁束密度0.28T)を接近させた後、遠ざけたときの反発力の変化を示す。遠ざけた場合約10mm以上では負の反発力(引力)が働くことが分る。このことが安定した浮上をもたらす。

磁石同士に働く力との比較において、磁石と超電導体の間に働く力の大きな特徴は、図5からも分かるようにある距離において安定に釣りあう点があることである。磁石同士の場合はS極とS極とを近づけて反発力を得ようとしても、そのままであれば一方の磁石が回転し、S極とN極で引力が働いてくっついてしまう。そのため、磁石同士では安定に反発力を得ることが出来ない。

超電導体と磁石の組み合わせによる安定した浮上力は摩擦のほとんどない無接触の軸受けやSiウエハーのチャンバー内の無接触搬送などへの応用が期待されている。

3.3 磁気シールド

バルクマグネット、磁気浮上でも述べたように、超電導体は超電導体内の磁気状況の変化を阻止しようとする。ゼロ磁場中におかれた超電導体は、外部磁場が印加されたとき、遮蔽電流(超電導電流)を誘起する事によって、超電導体内及び超電導体が包み込む空間を磁気遮蔽しようとする。図6は外径16mm、内径7mm、高さ20mmのQMG結晶の中心部の77Kにおける磁気シールドの様子を示している。0.2Tまではほぼ完全にシールドしており、又1Tを越える高磁場でもシールド効果が得られている⁹⁾。

実際のシールドはかなり大きな空間を対象とすることから、シー

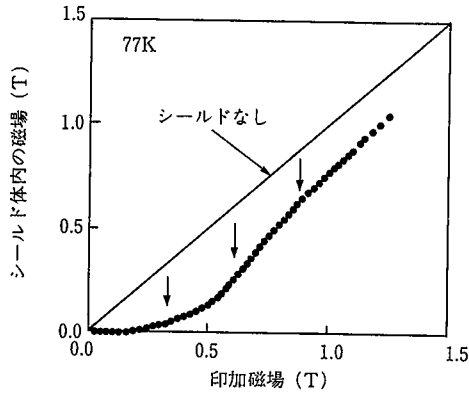


図 6 QMG材料のシールド効果

実線はシールドしていないときの値、点線はシールド材内部の磁場（実測値）である。各点は実線の下にあり、各外部磁場で差の分だけシールドしたことになる。

シールド材料としての応用は今後の結晶大型化技術の展開にかかっていると見える。

4. おわりに

以上のように、酸化物超電導材料においてQMGバルク材料は独自の応用分野を広げつつある。今後更なる高 J_c 化や製造プロセスの改良により、より高磁場を発生できるマグネット等ができ、材料分野のみならず、QMG材料を組み込んだ種々の応用システムができてくるものと思われる。

参考文献

- 1) Bednorz, J. G., Müller, K. A. : Z. Phys. B64, 189 (1986)
- 2) 森田 充, 松田 昭一 : 未踏科学技術協会 New Superconducting Materials Forum News. (10), 15 (1988)
- 3) Morita, M. et al. : Physica. C172, 383 (1990)
- 4) Morita, M. et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 30, 5A, L813 (1991)
- 5) Ogawa, N. et al. : Physica. C177, 101-105 (1991)
- 6) Morita, M. et al. : Advances in Superconductivity III. Springer-Verlag, 1991, p.733
- 7) Miyamoto, K. et al. : Advances in Superconductivity III. Springer-Verlag, 1991, p.727
- 8) Sasaki, T. et al. : Advances in Superconductivity IV. Springer-Verlag, 1992, p.433