

【隔月連載記事】

バルク超電導磁石の誕生 (その4)

SRL/ISTEC 第1・3 研究部長
村上雅人

1. はじめに

前回までに、超電導磁石開発に必要なピン止めセンターの導入がバルク超電導体で可能であるという説明をした。しかし、高温超電導体には大きな異方性があるうえ、結晶粒界が弱結合になってしまう。つまり、高性能磁石をつくるためには、結晶方位のそろった大きなバルク体をつくる必要がある。しかも、超電導電流が、その結晶の ab 軸方向に優先的に流れることを考えると、大きな磁場を発生するためには、磁場を発生したい方向に、結晶の c 軸が配向した構成とする必要がある。ここで、発生できる磁場を磁化 M とすると、バルク超電導体では

$$M = AJ_c r$$

という関係が成立する。ただし、 A は形状効果を含んだ定数であり、 J_c は臨界電流密度、 r は超電導ループの流れる大きさである。 J_c はピン止め効果と結晶方位に依存し、 r は弱結合のない大型試料をいかに作製するかにかかっている。

2. 温度勾配法

方位のそろったバルク体の製造方法として試みられたのが、温度勾配を制御する方法である。結晶成長の際に温度勾配を利用すると、結晶は温度の低い位置から徐々に成長していく。このとき、温度勾配をうまく制御することで、結晶方位まで制御できる可能性がある。

しかし、この方法では結晶が成長する方向は、ある程度制御できるものの、結晶方位を完全に制御するまでには至らなかったのである。

3. 種結晶法

一般の結晶成長においては、適当な種結晶を用いることで単結晶育成が試みられている。例えば、半導体用のシリコン単結晶は種結晶を利用した引き上げ法により作製されている。

高温超電導体においても同様の手法が使えるのではないかという観点から、種結晶を利用したバルク体製造法が数多く試みられた。種としては、バルク超電導体と反応せずに、エピタキシャル成長するものが望ましい。

まず、試みられたのが、超電導相の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と同じ構成元素からなり融点の高い Y_2BaCuO_5 相を種として用いる方法である。この場合、種から結晶成長が始まるものの、結晶方位の制御ができないことが分かった。

つぎに、試みられたのが、高温超電導体の薄膜成長において利用される基板材料である。中でも MgO 単結晶は、高温に加熱しても $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と反応しないうえ、超電導相がエピタキシャル成長するため、大きな成功を収めた。ただし、 MgO 単結晶の格子定数と、超電導結晶の ab 軸との整合性が良くないため、完全に c 軸配向した結晶が得られないという欠点を有している。これに対し、ドイツのグループは、その詳細を明らかにしていないが、 MgO 単結晶を用いた場合でも、自由に配向制御ができると主張している。

種結晶として、もっとも大きな成功を収めたのが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と同じ結晶構造を有しながら、融

点の高い $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ や $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 結晶である。これら結晶を使うと、成長する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ はその方位を受け継ぐため、配向制御が可能となる。

最近では、 MgO 単結晶基板上に蒸着した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜 (RE: 希土類元素) を種として用いる手法も考案されている。この場合、薄膜であるにもかかわらず、 MgO で拘束されているため、高温に加熱しても膜が分解しないことが指摘されている。

写真 1 は、溶融法で作製した Nd-Ba-Cu-O バルク体を種として結晶成長させた Y-Ba-Cu-O バルク体である。このように種結晶を用いることで、完全に c 軸配向した結晶を製造することが可能になった。

このようなバルク体を磁場中で冷却すると、量子化磁束がバルク体内のピン止めセンターに捕捉される。その後、外部磁場を取り除いても、磁束はそのままバルク体に残留し、永久磁石と同様の機能を果たすことになる。図 1 は種結晶を用いて温度勾配下で成長させたバルク Y-Ba-Cu-O に液体窒素温度で磁場を捕捉させた場合の捕捉磁場の分布である。ピークで 1T の磁場を捕捉している。この捕捉磁場は、温度低下とともにピン止め力 (臨界電流) が飛躍的に向上するため、かなり大きなものとなり、50K 程度では 5T 以上となる。

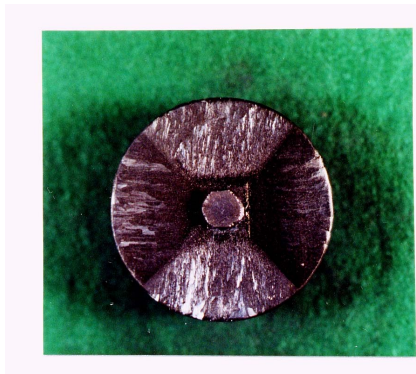


写真 1 Nd-Ba-Cu-O 種結晶を用いて作製した Y-Ba-Cu-O の外観写真。中心にあるのが種結晶である。ほぼ全面にわたって結晶成長が進んでいる。直径は 4.5cm である。

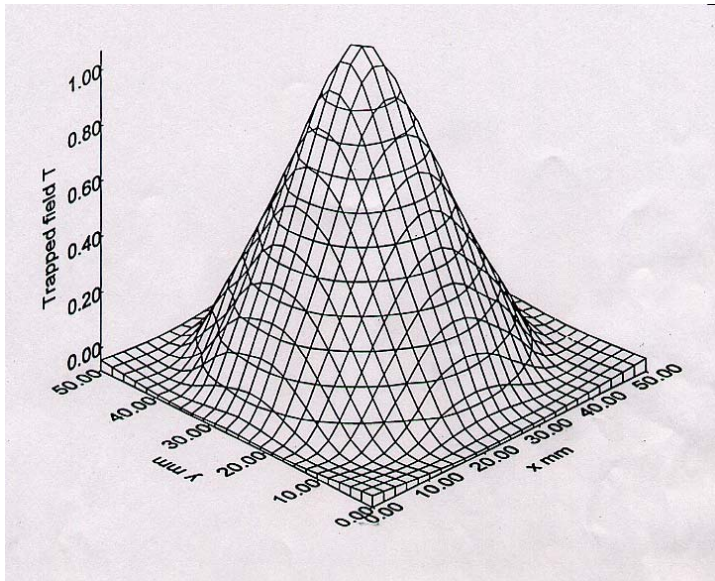


図 1 Y-Ba-Cu-O (4.5cm 直径) の液体窒素温度における捕捉磁場分布。中心で 1T を超えている。

4. 希土類系の登場

このように Y-Ba-Cu-O 系を中心としてバルク超電導磁石の開発は着々と進められていったが、残念ながら Y 系では液体窒素温度 (77K) での捕捉磁場に限界があり、1T 前後であるということが分かってきた。これは、この系の材料の臨界電流特性に依存している。もちろん、低温まで冷却することで捕捉磁場を大きくすることは可能であるが、磁場応用を考えると、77K での捕捉磁場をできるだけ高めたい。

ここで、思わぬ伏兵が登場したのである。 Y 系と同様に多くの $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (RE: 希土類元素) が同じ 123 構造を有し、90K 近傍で超電導を示すことが知られている。ところが原子半径の大きい Nd , Sm , Eu , Gd 系では、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 型の固溶体が形成される。RE の Ba 置換量が増大すると、

キャリア濃度が低下し、臨界温度 (T_c) が低下するのである。これら材料を大気中で合成すると、この置換が進みバルク体の特性が劣化してしまう。このため、バルク超電導体の中では、どちらかと言うと劣等生のレッテルを貼られていたのである。ただし、Y系よりも融点が高いという性質から、種結晶の材料としては注目されていた。

しかし、これら $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ 系材料を低酸素分圧下で合成すると、これら固溶が抑制され、Y系よりも T_c が高い 95K 近傍の値が得られることが明らかとなった。しかも、臨界電流特性も Y系よりもはるかに高い値が得られるのである。これら系の J_c -B(臨界電流密度-磁場) 曲線を見ると、大きなピーク効果が観察される。組織観察の結果、 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ 系材料を低酸素分圧下で合成すると、マトリックスはほぼ 123 の化学量論組成に近い $REBa_2Cu_3O_7$ という化学式を有するのに対し、その内部に大きさが数 10nm 程度の $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ クラスタが分散していることが分かったのである。

これらクラスタは、超電導を示すが、マトリックスよりも特性が低いために、磁場を印加した場合に常電導となってピン止めセンターとして作用する。いわば磁場誘起型のピン止めセンターとして作用することが分かったのである。これが大きなピーク効果の原因である。

このように、臨界電流特性に優れた $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ 系材料の合成方法は、酸素分圧を制御する必要はあるが、基本的には Y系と同様である。大型の Nd系、Sm系、Gd系バルク超電導体が作製され、Y系よりも優れた捕捉磁場特性が報告されている。特に、Gd系バルク超電導磁石においては 77K において 3T を超える値が報告されている。

以上のように、バルク超電導磁石開発は順調に進んでいるかに思えたが、思わぬ伏兵に足をすくわれることになる。それについては次回紹介する。

[超電導 Web21 トップページ](#)