



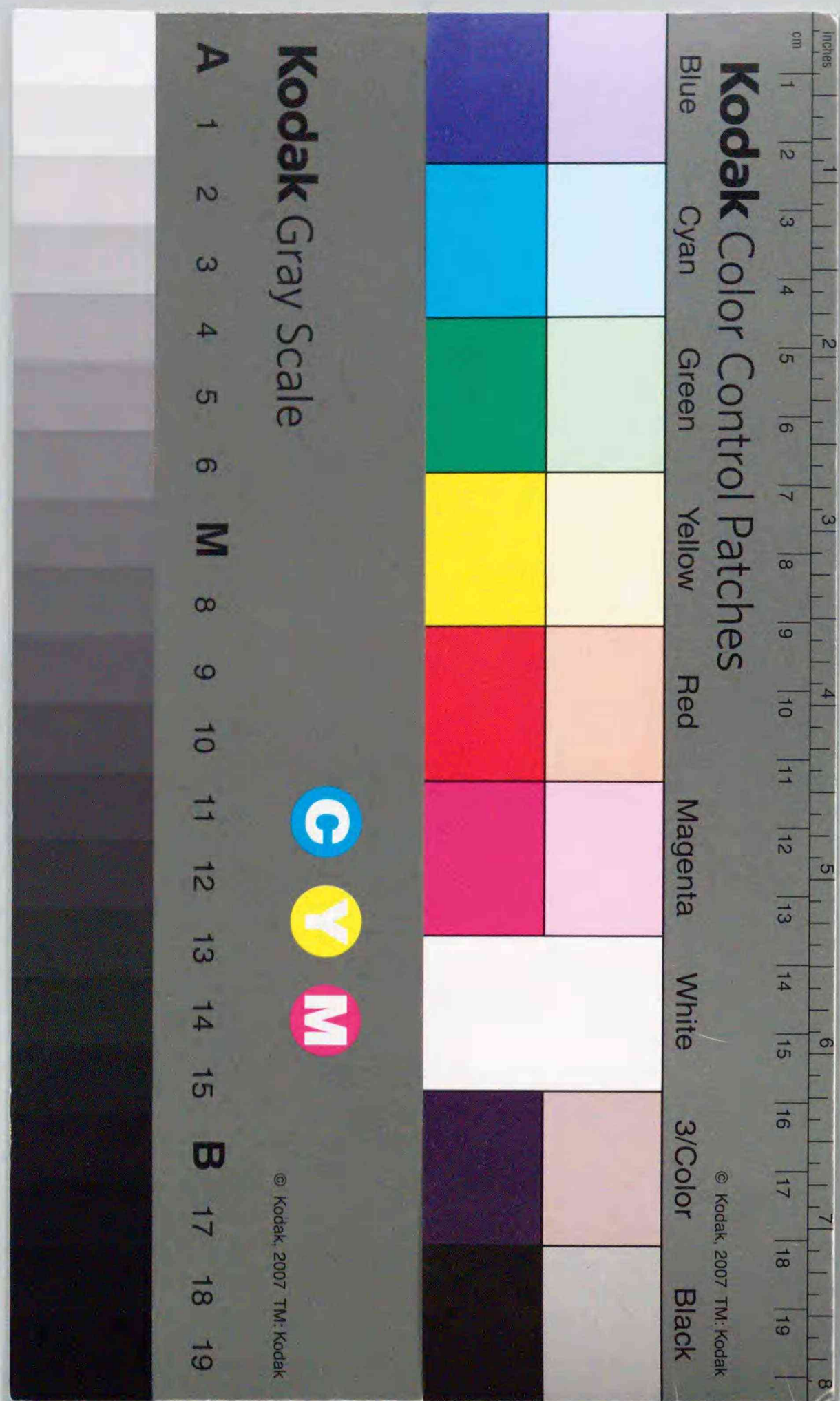
HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	溶融成長法による大型酸化物超伝導体の作製と高臨界電流密度化に関する研究
Author(s)	森田, 充
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第5221号
Issue Date	1997-09-30
DOI	https://doi.org/10.11501/3130615
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51452
Type	doctoral thesis
File Information	000000315805.pdf



溶融成長法による大型酸化物超伝導体の
作製と高臨界電流密度化に関する研究

森田 亮



①

熔融成長法による大型酸化物超伝導体の
作製と高臨界電流密度化に関する研究

1997年

森田 充

目 次

第1章 序論	1
1.1 序言	1
1.2 研究の背景	3
1.3 研究開発開始当時のYを含むRE系超伝導体に 関連した知見と高 J_c 化の状況	5
1.4 本研究の概要	8
1.5 各章の構成と概要	11
参考文献	14
第2章 焼結体および熔融凝固材の臨界電流密度	17
2.1 序言	17
2.2 臨界電流密度と磁化	17
2.3 焼結体および熔融凝固材の組織と臨界電流密度	22
2.3.1 実験	22
2.3.2 考察	30
2.4 まとめ	31
参考文献	32
第3章 Quench and Melt Growth法による BaPb超伝導材料の作製とその性状	33
3.1 序言	33
3.2 Quench and Melt Growth(QMG)法とQMG材料	33
3.2.1 QMG法による結晶作製	33
3.2.2 77Kにおける J_c 測定	38
3.3 QMG材料の臨界電流密度の温度・磁場・結晶方位依存性	42
3.3.1 実験方法	42

3.3.2 測定結果	45
3.3.3 考察	49
3.4 まとめ	51
参考文献	52
第4章 改良型QMG法による大型QMG材料の育成	53
4.1 序言	53
4.2 改良型QMG法の概要	53
4.3 Pt添加による211相の微細分散	54
4.4 希土類元素 (RE) 置換による123相生成温度の変化	59
4.5 種付けによる核生成および結晶方位の制御	64
4.6 RE組成勾配	66
4.7 211相による磁束ピンニングとQMG材料の J_c に関する考察	68
4.7.1 ピンニング理論	68
4.7.2 QMG材料の J_c 特性と理論との比較	71
4.8 まとめ	73
参考文献	75
第5章 QMG材料の結晶成長	77
5.1 序言	77
5.2 融液から成長した結晶の不完全構造に関する一般論	77
5.3 結晶成長過程と結晶性に関する実験および考察	78
5.3.1 試料作製	78
5.3.2 結晶成長過程の観察	78
5.3.3 劈開面の観察	81
5.3.4 X線回折による結晶性評価	84
5.3.5 形態の不安定性	85
5.4 結晶成長機構に関する実験と考察	87

5.5 まとめ	93
参考文献	95
第6章 QMG材料の応用	97
6.1 序言	97
6.2 現在検討が進められている各種応用例	97
6.3 バルクマグネットの作製と評価	99
6.3.1 バルクマグネットの作製	99
6.3.2 捕捉磁束分布の測定	100
6.3.3 考察	102
6.4 コイルマグネット試作と評価	106
6.4.1 コイル形状材料の作製	106
6.4.2 コイル形状材料による磁場発生	107
6.5 まとめ	110
参考文献	111
第7章 結論	113
7.1 総括	113
7.2 残された課題と今後の展望	116
著者が関連する文献および特許一覧	119
謝辞	125

第1章 序論

1.1 序言

1911年のK. Onnesによる超伝導現象の発見以来、現在までに超伝導に関する基礎から応用にいたる膨大な研究が行われてきた¹⁾。そのため、現在ではようやく金属系超伝導線材がMagnetic Resonance Imaging用マグネット材料として一般に普及し始めているほか各種実験装置としても広く使用されている。また現在、東京一甲府間では中央リニア実験線が着工されるなど、超伝導技術は21世紀の社会に大きな革新をもたらすことが期待される技術分野になっている。

しかしながら、超伝導の電気抵抗がゼロという際だって有用な性質を生かし、広く超伝導技術が普及するには、高価な液体ヘリウムでの冷却を必要としない高い臨界温度を有する超伝導物質の発見が必要であり、新高温超伝導物質の発見が待たれていた。

この様な状況の中で、1986年のJ. G. BednorzとK. A. Müllerによる高い臨界温度を有する銅系酸化物超伝導体の発見²⁾は、それまで極低温に限られていた超伝導技術を液体窒素温度領域へと解放した。これは、超伝導技術の飛躍的な発展の可能性を示すものと受けとめられ、その後世界中で酸化物超伝導の研究が活発に行われ、超伝導フィーバーが起こった。そして、1987年には液体窒素温度77Kを越える約90Kの臨界温度を有するY系超伝導物質が、1988年には120KのBi系超伝導物質が発見された^{3,4)} (Fig. 1.1)。

現在、酸化物高温超伝導体発見から約10年が経過し、関連する多くの知見が得られてきている。応用面では、Bi系材料におけるAgシース線材や電流リードが、また、Y系材料では薄膜デバイスが、そして著者らが本研究において研究開発した超伝導相の大型結晶粒中に非超伝導相が微細分散したQMGバルク超伝導材料など (Fig. 1.2)、各分野で実用化を目指した研究が行われてきている。

今後、これら酸化物超伝導材料は着実に応用に供せられ、将来、超伝導技術がより生活に身近な重要技術として発展して行くものと期待されている。

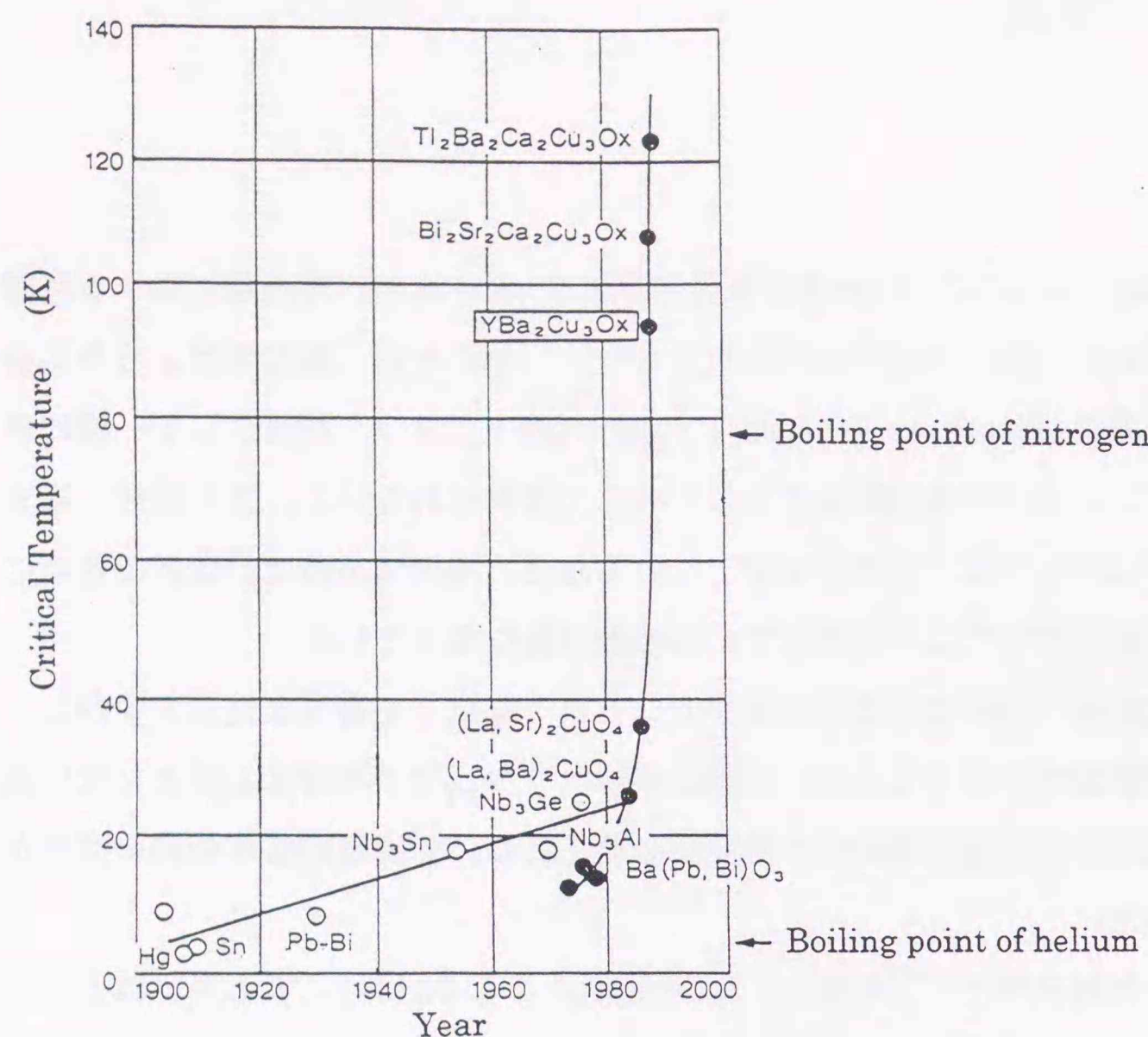


Fig. 1.1 Change of critical temperature.

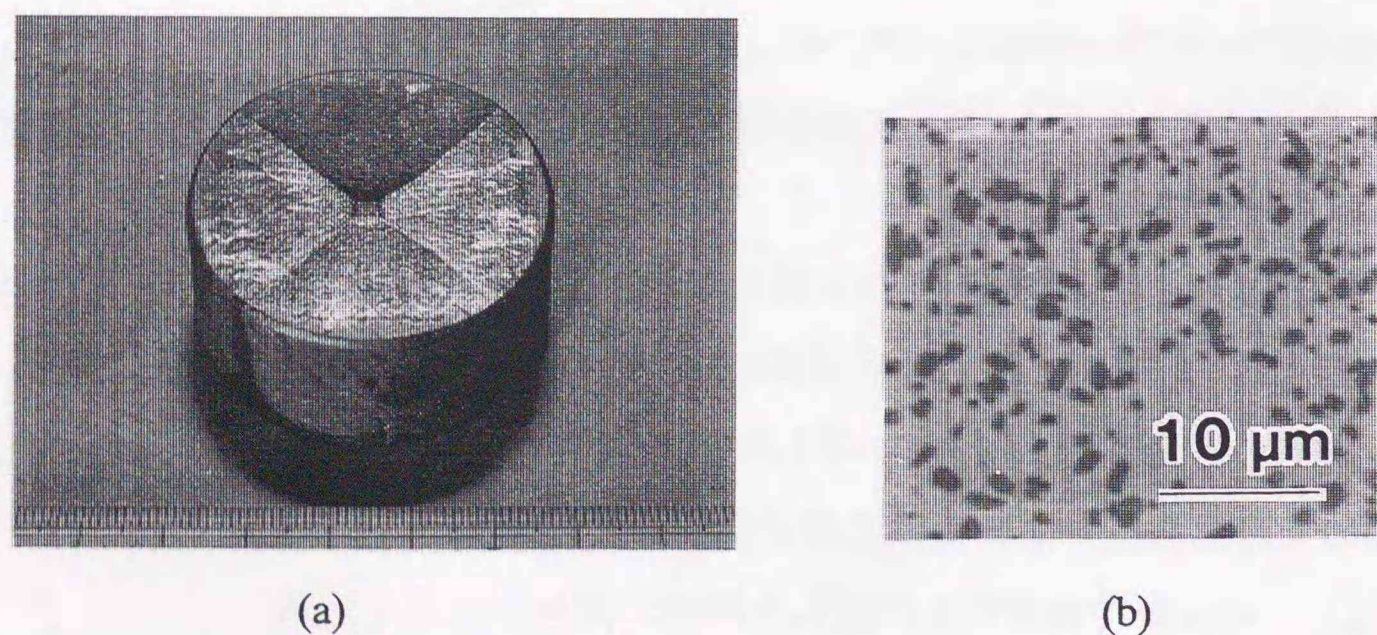


Fig. 1.2 QMG bulk superconductor.

- (a) Appearance of QMG bulk superconductor.
- (b) Microstructure of QMG material. (Y₂BaCuO₅ phase is finely dispersed in the matrix of single-crystalline YBa₂Cu₃O_{7-x} phase)

1.2 研究の背景

本研究を開始した当時は、酸化物超伝導の実用化研究は、大別して二つあった。一つはより高い臨界温度 (T_c) を有する超伝導物質の探索研究であり、もう一つは既に発見された超伝導物質の応用研究である。

応用研究において、液体窒素の沸点を超える T_c を有する酸化物超伝導体の使用条件として、液体窒素冷却を仮定する。この場合、超伝導材料の T_c よりむしろ、77Kに冷却したときの臨界電流密度 (J_c) の方が重要となる。

本研究はRE (Yを含む希土類元素) 系バルク超伝導体の J_c 向上とその応用のための研究である。研究開始当初、極めて低い値しか得られていなかったY系超伝導材料の J_c を飛躍的に向上させるために行われた研究である。

本研究では、これを達成するためにQMG法という新たな方法を開発した。ここでQMG法とは、Quench and Melt Growth 法であり、これによって作られた材料をここでは、QMG材料と称する。QMG材料は単結晶のREBa₂Cu₃O_{7-x}超伝導相中に1μm程度のRE₂BaCuO₅相が分散したバルク超伝導材料である。このことから以下このような組織を有する材料をQMG材料と呼ぶことにする。

応用条件を考えたとき超伝導材料は、臨界温度 (T_c)、臨界磁場 (H_{c2})、臨界電流密度 (J_c) の3つの超伝導特性が、十分優れていることが望ましい。Fig. 1.3に現在実用化されている金属系超伝導材料 (Nb-Ti線材) と発見当初の酸化物超伝導材料について、3つの超伝導特性を概略比較した。 T_c と H_{c2} は物質固有の値であり超伝導物質の種類が決まってしまうことによって決定される。それに対し J_c は、材料の微細組織 (粒界、析出物、転位、格子欠陥等) に依存し、場合によっては、 $10^4 \sim 10^5$ 倍も変化する。

実際、Nb-Ti線材は1960年代から二十数年かけて、現在の高い J_c (4.2K、数Tで、 10^5 A/cm²以上) が得られるまでに改良されている。これは、Nb-Ti超伝導相中に非超伝導相である数10nmの α -Tiを微細析出することにより達成されたものである。このような高 J_c 化に伴って、はじめて、Nb-Ti線材は各方面で応用されるようになってきた。

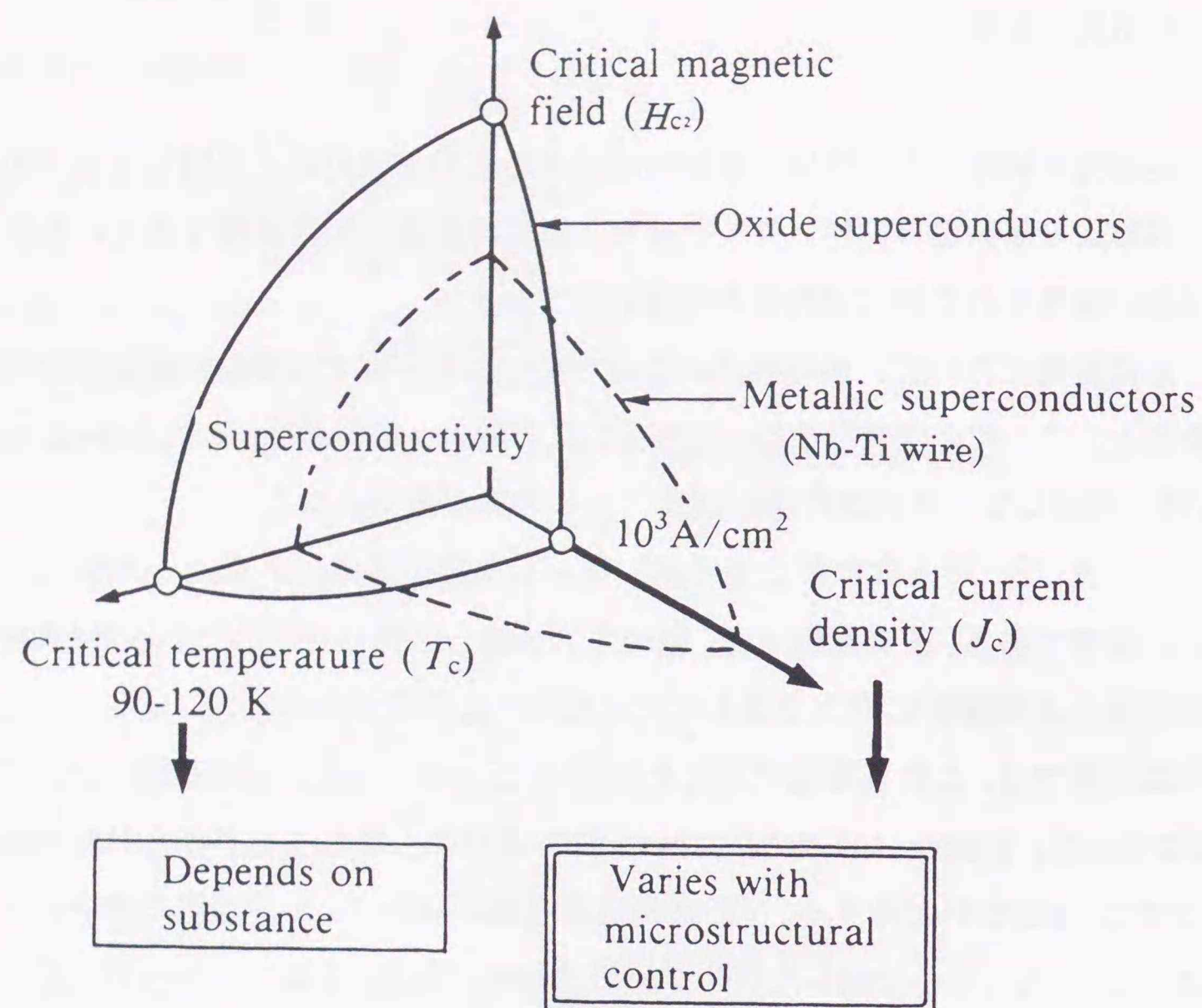


Fig. 1.3 Relations among temperature, magnetic field, current, density and superconductivity.

このことから、その超伝導物質が実用超伝導材料として使用されるか否かは、材料の微細組織制御による高 J_c 化がどのレベルまで実現出来るかによっていることが分かる。

本研究開始当時の酸化物超伝導体（焼結体）の J_c は77K、ゼロ磁場で数100A/cm²であり、実用レベル（77K、1Tで 1×10^4 A/cm²以上）に対し極めて低いレベルであった。このように J_c が低かった原因は次の2つにある。

(1) 短いコヒーレンス長による弱結合

酸化物超伝導体は金属系超伝導体に比べてキャリア密度が低いために、コヒーレンス長が約100nmと短い。このことはクリーンな結晶粒界のようなごく薄い結晶格子の乱れでも超伝導性が低下し、結晶粒間の超伝導結合が破壊されやすくなってしまうことを意味する。このような状態は弱結合と呼ぶ。弱結合はわずかな磁場や通電電流により超伝導性が失われてしまう。焼結体など多結晶体の J_c が低

い根本的な原因といえる。またこの問題は大きなコヒーレンス長を有する金属系超伝導体にはない酸化物超伝導体固有の問題である。

(2) ピンニングサイトの欠如

磁場中に置かれた超伝導体に電流を流した場合、超伝導体中の量子化磁束はローレンツ力を受け、ローレンツ力の方向に移動する。量子化磁束が移動すると量子化磁束の核に存在する常伝導電子が電界を受け仕事をするることになり、電流はゼロ抵抗で流れなくなってしまう。これは実質的に超伝導状態とは言えなくなってしまうことを意味する。

ローレンツ力に打ち勝ち、超伝導体中の量子化磁束を止めるには、超伝導体中の不均質な部分がピンニングサイトとして働くことが必要である。たとえば超伝導体中の常伝導粒子は、量子化磁束にとってエネルギー的に安定な場所であり、大きなローレンツ力が働いても量子化磁束はその位置に留まろうとするため、強いピンニングサイトとして働く。 J_c は磁束が集団で動き出す寸前の電流密度を意味し、ピンニング力と1対1に対応する。

Nb-Ti系超伝導線材中の α -Tiは製造工程で熱処理によって導入された常伝導析出物であり、強いピンニングセンターとして働く。酸化物超伝導材料においても高い J_c を得るには、常伝導粒子のような強いピンニングサイトを微細にかつ多数超伝導相中に導入することが必要となる。

開発初期の酸化物超伝導体の研究では、このようなピンニングセンターの概念が希薄であったことも低い J_c に留まった原因といえる。

1.3 研究開発開始当時のYを含むRE系超伝導体に関連した知見と高 J_c 化の状況

(1) 基礎物性値などの知見

Yを含む各種希土類元素(RE)系のQMG材料を構成する、REBa₂Cu₃O_{7-x}(123)相およびRE₂BaCuO₅(211)相に関して得られていた知見と、包晶反応を応用したQMG結晶の合成に関連する状態図について、当時公表されていたものを簡単に述べる。

1) 123超伝導相

液体窒素温度(77K)を越える約90Kの超伝導現象は、M. K. Wuらによって初めて報告された。そしてR. J. Cavaらによってその物質はYBa₂Cu₃O₇で示される酸素欠損

型のペロブスカイト型結晶構造を有することが明らかにされた⁵⁾。

酸素の吸収および秩序化に伴う、123相の正方晶-斜方晶転移については、J. D. Jorgensenらによって、各温度・酸素分圧中での中性子回折を用いたその場実験により、格子定数の温度依存性が詳細に調べられていた⁶⁾。

また、YサイトをREで置換した系については、J. M. Tarasconらによって、格子定数がREのイオン半径とともに大きくなることや酸素アニール条件による T_c が変化することなどが詳細に調べられていた⁷⁾。T. Siegrist等は双晶を含む単結晶について各元素間の距離を詳細に調べ $\square\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}\square$ ブロックとRE原子層から成る積層モデルを提案した⁸⁾。Fig. 1.4に彼らの結晶構造モデルを示す。

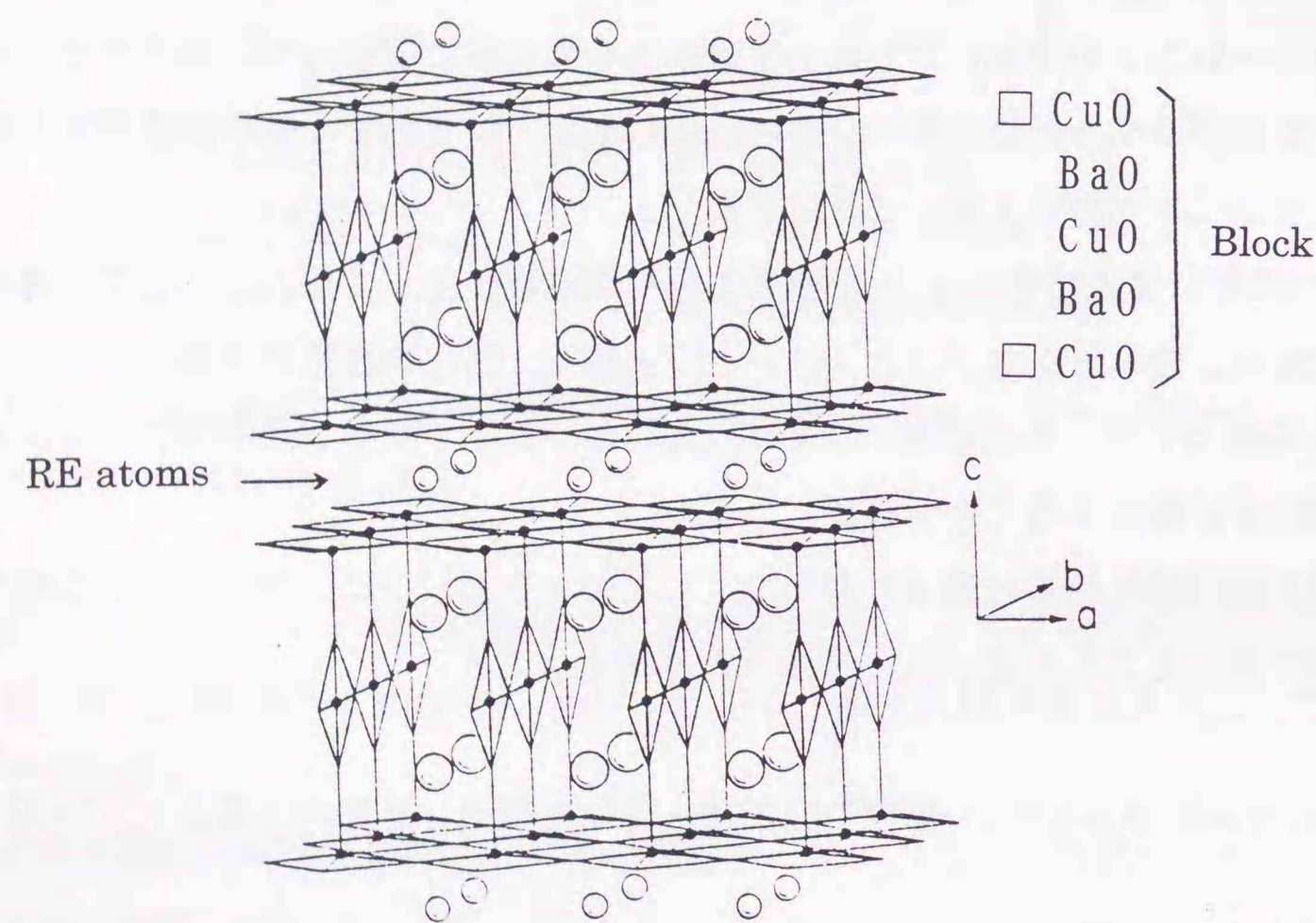


Fig. 1.4 Structure of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Two $[\square\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}\square]$ layers sandwiching RE atoms are shown.⁸⁾

2) 211相

211相は、123相の発見以前にC. MichelとB. Raveauによって既に発見されており、YおよびRE (Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb)で置換された系の結晶構造について詳しく調

べられていた。211相の結晶構造は、各格子定数が $a \approx 7.1$, $b \approx 12.2$, $c \approx 5.6$ の斜方晶であり、対称性はPbnmまたはPbn2₁を有していると報告されていた⁹⁾。

3) 状態図

状態図については、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}$ の擬三元系に関して、当時焼結体が主な材料の合成法であったため、約1000℃以下の温度領域（固相反応領域）が中心であった¹⁰⁾。高温領域（溶融領域）について、R. S. Rothらは、擬二元系 $[2\text{BaO} \cdot 5(\text{Y}_2\text{O}_3) - 3\text{BaO} \cdot 5\text{CuO}]$ の状態図を示し、123相の分解温度が $1002 \pm 2^\circ\text{C}$ であること、211相の分解温度は $1275 \pm 25^\circ\text{C}$ であることを示した¹¹⁻¹³⁾。

しかしながらR. S. Rothらが示した状態図における123組成近傍の液相線の傾きは実際にはかなり急に立っていることが後に指摘され、現在ではこの点に関して、Ch. Kraunsらが実験結果からFig. 1.5のような状態図を示している¹⁴⁾。

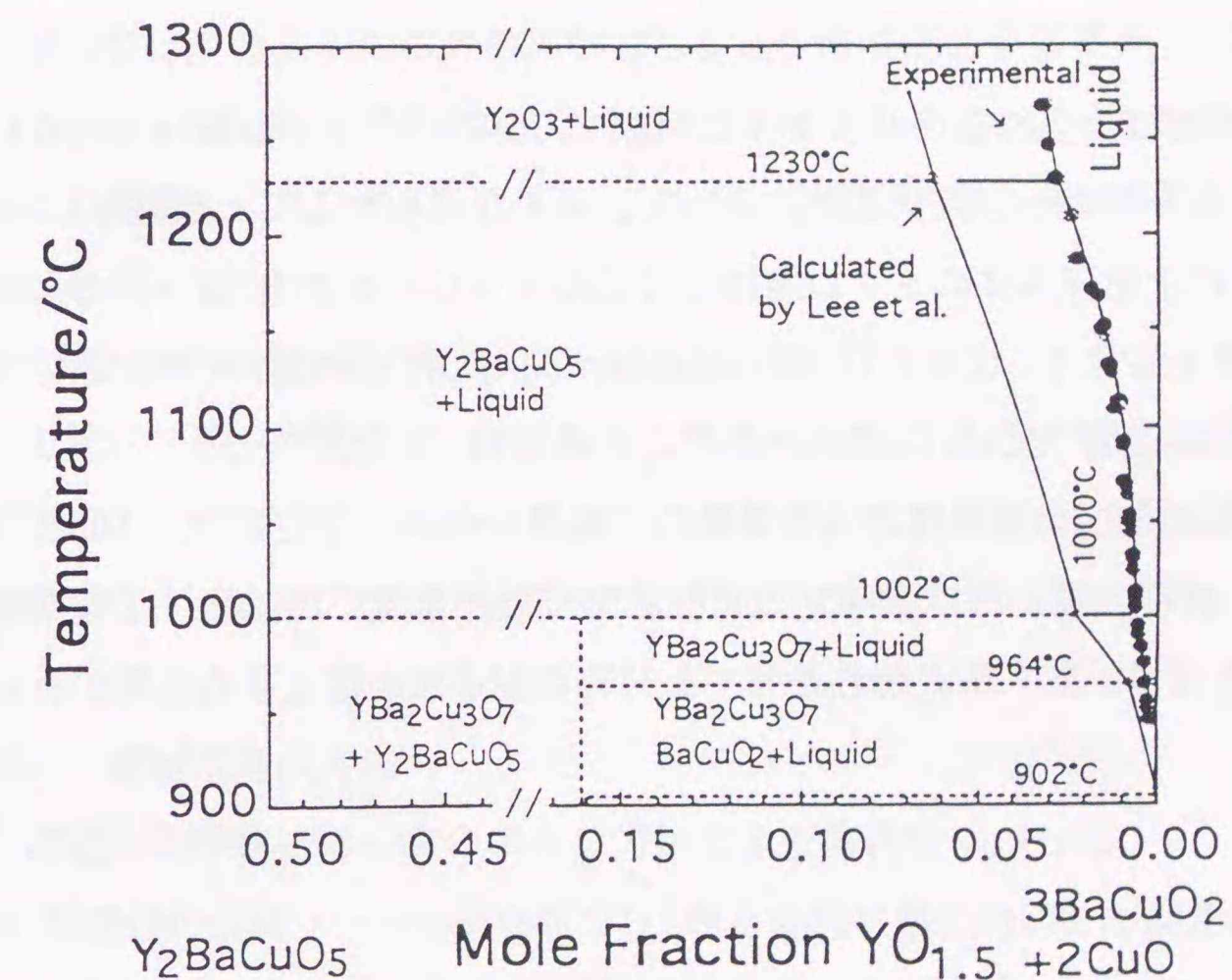


Fig. 1.5 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5-3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}$ quasi-binary phase diagram.

(2) 高 J_c 化バルク材の開発状況

123構造を有する超伝導体は、発見当初セラミックスの一般的な製造プロセスである焼結と呼ばれる製法で製造されていた。焼結バルク体は細かな結晶粒の集合

体であり多くの粒界を含んでいる。焼結体の J_c を向上させようとする多くの試みにもかかわらず、焼結体の J_c はゼロ磁場中で数100A/cm²、数1000ガウスの磁場中では、数A/cm²程度と低く実用化に最低限必要といわれた、1Tの磁場中で10000A/cm²には程遠い状態であった¹⁵⁾。

このような低い J_c の原因は、その後、結晶粒間の弱結合という考えによって説明された。J. W. Ekinらはこの弱結合の振る舞いを実験的に明らかにした¹⁶⁾。この弱結合の観点からみた場合、焼結体の様な結晶粒が不規則な結晶方位を有する材料は高い J_c を得るには適さないこと、そして高 J_c を得るには結晶方位が良く配向した材料もしくは単結晶の材料が必要であることを示唆していた。

一方、結晶粒界のない単結晶に関しては、フラックス法で作製した試料についてT. D. Dingerらが磁化率によって J_c を測定した。その結果、弱結合の振る舞いは見られず、高磁場中においても比較的大きな J_c が得られることが、明らかになった¹⁷⁾。

また、方位が揃った多結晶のバルク体に関してJinらは(Melt Texture Growth) MTG法と呼ばれる一種の一方向凝固法によって、高 J_c が得られることを報告した。MTG法で作製された超伝導体のミクロ組織は、CuOのマトリックス中にa-b面方向に数100 μ mの長さを有する、板状の123相の結晶粒が配向したもので、ゼロ磁場中で、17000A/cm²、1Tの磁場中では、4000A/cm²の J_c が得られていた^{18, 19)}。

以上の様な高 J_c 化への進展はあったものの、実用レベル(77K、1Tで、10000A/cm²)の高 J_c 材料の製造法は未確立の状況にあった。各種応用に耐えるRE系超伝導材料を得るには、まず高 J_c 特性を有する材料の製造法を確立する必要があった。

1.4 本研究の概要

(1) 本研究の目的

本研究の目的は以下の通りである。

- 1) Y (又はRE) 系超伝導物質の微細組織制御による高 J_c バルク超伝導材料製造法の開発。
- 2) 上記材料の諸性質を明らかにすること。

- 3) 上記材料の具体的応用の可能性を示すこと。

(2) 課題の設定

高 J_c 材料を研究開発するにあたり、まず第一に粒界部の弱結合を排除し、その上で適当なピンニングセンターの導入をはかり、実用に耐える材料の組織形態を探るべく目標を設定した。以下にこれらの研究方針について述べる。

1) 粒界部分弱結合の排除

Y系超伝導体の場合、焼結体中の結晶粒界は弱結合に相当するため、高 J_c 化には、酸化物超伝導体固有の短いコヒーレンス長に起因して起こる弱結合部分の排除がまず必要である。このため、単結晶とほぼ同等とみなせる単結晶様材料を従来の焼結法とは異なる方法で製造するためのプロセス開発を第一の課題とした。

2) ピンニングサイト(常伝導粒子)の導入

超伝導体中の量子化磁束の移動をピン止めするため金属系Nb-Ti線材中の α -Tiのような、常伝導粒子を導入し、強いピンニングサイトとするための組織制御を第二の課題とした。このピンニングサイトは微細にかつ多数材料中に導入することが必要である。

3) 大型結晶育成技術の開発

上記1)で述べたように、弱結合のない高 J_c 材料は事実上単結晶材料と見なせるので、これを実現するため、結晶方位が制御された、応用化試作研究に適した大きさを有する結晶の製造方法の開発を第三の課題とした。

(3) 課題の解決方法

前述した課題に対し次のような方法により解決をはかった。

- 1) 弱結合の排除・・・Y₂BaCuO₅(211)相と熔融状態のBaCuO₂およびCuO(液相)との包晶反応により、20 μ m程度の211相が分散した単結晶粗粒のYBa₂Cu₃O_{7-x}(123)を作製した。(第2章で詳述)
- 2) ピンニングサイトの導入・・・材料中に白金を微量添加することによって、211相の凝集粗大化を抑制し、1 μ m程度の微細な211相を大型結晶の123相中に均一微細分散させた。(第3・4章で詳述)
- 3) 大型結晶育成技術の開発・・・Yサイトを他のREで置換した時、包晶温度が異

なることを発見した。この性質を利用して、結晶化前の前駆体中の包晶温度よりも高い包晶温度を有するREの種結晶を用い結晶育成を行った。(第4章で詳述)

(4) 結果および考察

123相を大型結晶粒にすることで弱結合を排除し、かつ $1\mu\text{m}$ 程度の211相を微細分散させてピンニングサイトを導入したことにより、77K, 1Tで J_c が $2\sim 3\times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ の高 J_c バルク材料を得ることができた。また種結晶により結晶方位を制御し、前駆体中の希土類組成を変化させることによって過冷却領域を制御し、直径10cm程度の大型結晶粒のバルク材料が得られた。

211相を微細分散させた大型結晶粒のバルク123材が、単結晶育成には適さないと言われる包晶反応によって得られる理由について、第5章で考察した。すなわち、結晶成長端で起こる特殊な包晶反応機構で説明できることを示した。また J_c 特性については第3章および第4章で考察し、指数関数的な温度依存性は第5章で述べた材料中の小傾角境界が関係している可能性があることや、211相のピンニング力の J_c への寄与率は約7割程度で、残りの3割は、それ以外のピンニング力によると推測されることなどを示した。

(5) 得られた成果の意義

本研究によって、77K, 1Tで $2\sim 3\times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ の J_c を有する超伝導バルク材料が得られた。この J_c 値はバルク材料としては世界のトップレベルにある。このバルク材料により、種々の応用分野が開けてきている(第6章で詳述)。現在既に、電流リードが実用になっている。また、電力貯蔵フライホイール用超伝導磁気軸受けは実用化を目指して国家プロジェクトが進められている。その他、第6章で述べたバルクマグネットは、リニアモーターカへの適用をめざし、基礎検討が国家プロジェクトとして進められている。また、コイル形状付与による通電式マグネットの可能性を示した。

このように本研究の成果は、77K近傍の高温領域において工業的応用が可能な高 J_c 超伝導バルク材料を開発したことにある。このことは、超伝導工学の一分野の基礎を開拓したことを意味する。

1.5 各章の構成と概要

以下に各章の概要を述べる。またその関係をFig. 1.6に図示した。

第1章 序論

第1章では研究開始当時の背景、RE系超伝導体に関連した知見、本論文の全体概要および各章の概要を述べた。

第2章 焼結体および熔融凝固材の臨界電流密度

当初バルク材料として一般に研究されていた焼結体と、より高温の部分熔融温度領域からの冷却により得られた熔融凝固材について、その微細組織の相異を明らかにし、さらに、磁化測定結果から J_c を求め比較した。

その結果、熔融凝固材中には $20\mu\text{m}$ 程度の211相が分散した大型結晶粒から成る123相の領域があり、この領域では、焼結体とは異なり、磁場中においても高い J_c を有する可能性があることを明らかにした。

第3章 Quench and Melt Growth(QMG)法によるバルク超伝導材料の作製と性状

第3章では、第2章の熔融凝固材の結果を基に、試料全体が単結晶である材料を合成するために開発したQuench and Melt Growth(QMG)法について述べた。はじめにQMG法のプロセス構成、各プロセスで得られる組織、および最終的に得られたバルク材料(QMG材料)を示した。そして、この材料は123相中に $1\mu\text{m}$ 程度の211相が分散した組織であることを明らかにした。次に、QMG材料の77Kでの超伝導特性について調べ、ピンニングセンター(211相)を多数導入することによって77K, 1Tの磁場中で $1\times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ を越える実用レベルの J_c が得られることを示した。

さらに、結晶方位を同定したQMG材料について広い温度範囲および磁場領域で J_c を調べその関係を明らかにした。

第4章 改良型QMG法による大型QMG材料の育成

第3章で述べた初期のQMG法で作製したQMG材料は、前駆体を熔融急冷により作製することから、前駆体の厚さは数mmに制約されていた。また徐冷により結晶を

成長させていたため、前駆体中での核生成が制御できず、多結晶化することが多かった。第4章では、このような初期のQMG法の欠点を克服するため、改良型QMG法を開発した結果について述べる。まず、前駆体の製造方法を熔融急冷から、粉末成型法に改めることで前駆体を大型化し、かつ原料粉末にPtを添加することで最終組織の211相を微細化することに成功した。さらに、123相生成温度がREの種類により変化する置換効果を見いだした。この性質を種付け法による結晶成長制御とRE勾配による材料の大型化に応用し、大型のQMGバルク材料の製造を可能にした。

さらに、改良型QMG法で作製した材料について、ピンニング理論と実験結果からQMG材料中の211相と J_c との関係について考察した。

第5章 QMG材料の結晶成長

第5章では、まず種付け法により方位を制御して育成したQMG結晶を用い、マクロな結晶成長過程と結晶性の関係について述べた。QMG結晶は直方体のファセット面を比較的安定に形成し、主にa軸とc軸方向に成長すること、そして結晶性は成長方向によって大きく異なること、などを見いだした。また、比較的大きな結晶に見られる結晶形状の不安定性についても述べた。さらに、QMG結晶のミクロな成長機構をREの移動に注目して調べ、その結果からQMG材料は、金属材料でよく見られる包晶反応機構とは異なる、特殊な反応機構により成長すると考え、モデルを提案した。

第6章 QMG材料の応用

第6章では、はじめに各分野での応用研究の概要を述べた。次に磁場発生応用の一つとして、既存の永久磁石よりも強い磁界発生ができる、磁場中冷却による磁束捕捉型磁石について述べた。各温度での捕捉磁束密度分布から熱磁氣的安定性等について考察した。また、捕捉磁束密度が時間とともに減少するフラックスクリープの現象について調べ、これを実質的に抑制する方法を提案した。

さらに、通電により励磁できるコイル状のQMGマグネットを試作し、特性評価を行い77Kでの超伝導マグネットの可能性を検討した。

第7章 結論

本研究全体のまとめである。

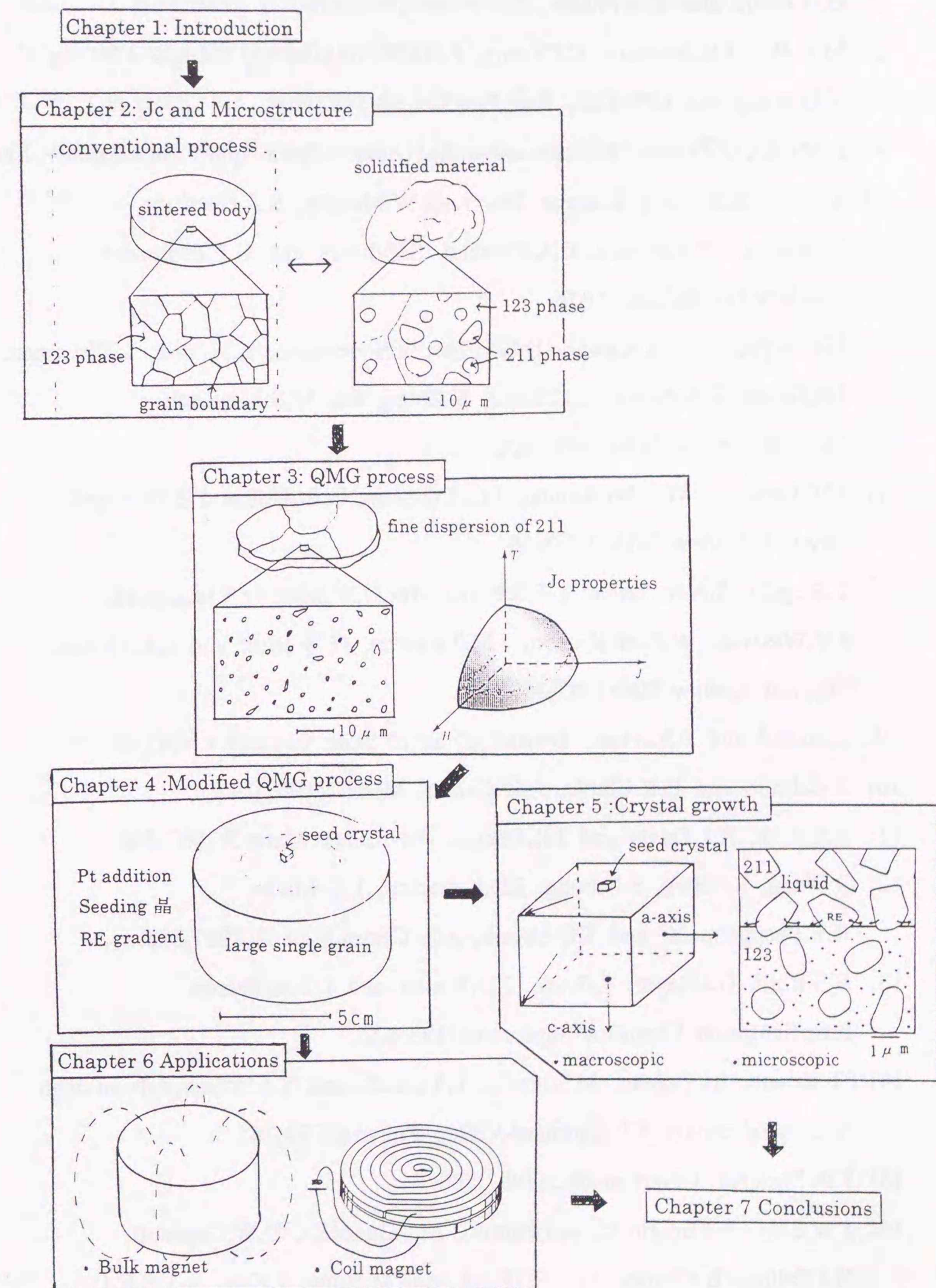


Fig. 1.6 Diagram of contents of each chapter.

参考文献

- 1) H.K.Onnes, Leiden Comm.(1913)133.
- 2) G.Bednorz and K.A.Muller, Z.Phys.**B64**(1986)189.
- 3) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao,Z.J.Huang,
Y.Q.Wang and C.W.Chu, Phys.Rev.Lett.**58**(1987)908.
- 4) H.Maeda, J.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, Jpn.J.Appl.Phys.**27**(1988)L209.
- 5) R.J.Cava,B.Batlogg, R.B.van Dover, D.W.Murphy, S.A.Sunshine,
T.Siegrist, J.P.Remeika, E.A.Rietman, S.Zahurak and G.P.Espinosa,
Phys.Rev.Lett.**58**(1987)1676.
- 6) J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K.J.Volin, L.Hitterman,
J.D.Grace, K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang and M.S.Kleefisch,
Physical Review **B36**(1987)3608.
- 7) J.M.Tarascon, W.R.McKinnon, LL.H.Greene, G.W.Hull,and E.M.Vogel,
Physical Review **B36**(1987)226.
- 8) T.Siegrist, S.A.Sunshine, L.F.Schneemeyer,D.W.Murphy,S.M.Zahurk,
J.V.Waszczak, W.R.McKinnon, J.M.Tarascon, G.W.Hull, and L.H.Greene,
Physical Review **B36**(1987)3617.
- 9) C.Michel and B.Raveau, Journal of Solid State Chemistry **43**(1982)73.
- 10) K.G.Frase and D.R.Clarke, Adv.Ceram. Mater.**2**(1987)295.
- 11) R.S.Roth, K.L.Davis and J.R.Dennis, Adv.Ceram.Mater.**2**(1987)303.
- 12) G.Wang, S.J.Hwu, S.N.Song, J.B.Ketterson, L.D.Marks,
K.R.Poeppelmeier and T.O.Mason, Adv.Ceram.Mater.**2**(1987)313.
- 13) R.S.Roth, G.J.Rawn, F.Beach, J.D.Whiter and J.O.Anderson,
Proc.Symp.s on Ceramics Supercond.(1988)22.
- 14) Ch.Krauns, M.Tagami, M.Sumida, Y.Yamada and Y.Shiohara,Advances in
Superconductivity **VI** (Springer-Verlag Tokyo)(1994)767.
- 15) J.W.Ekin,Adv.Ceram.mater.**2**(1987)586.
- 16) J.W.Ekin, A.I.Braginski, A.J.Panson, M.A.Janocko, D.W.CaponeII,
N.J.Zaluzc, B.Flandermeyer, O.F.deLima, M.Hong, J.Kwo and S.H.Liou,
J.Appl.Phys.**62**(1987)4821.

- 17) T.R.Dinger, T.K.Worthington, W.J.Gallagher and R.L.Sandstrom,
Phys Rev.Lett.**54**(1989)2687.
- 18) S.Jin, R.C.Sherwood, T.H.Tiefel, R.B.vanDover, D.W.Johnson and
G.S.Grader,Appl.Phys.Lett.**51**(1987)855.
- 19) S.Jin, T.H.Tiefel, R.C.Sherwood, M.E.Davis, R.B.vanDover,
G.W.Kammlott, R.A.Fastnacht and H.D.Keith, Appl.Phys.Lett.**52**(1988)
2074.

第2章 焼結体および熔融凝固材の臨界電流密度

2.1 序言

第1章で述べたように、酸化物超伝導材料の実用化には、大きな臨界電流密度(J_c)が必要である。しかしながら、当初バルク材料として一般に研究に用いられていたのは焼結体であり、高 J_c 化がその主要課題であった^{1, 2)}。また当時、Melt Texture Growth (MTG) 法とよばれる板状の結晶粒を配向させるバルク材の製造方法がS. Jinらによって報告されていたが、組織、 J_c とも十分なものは得られていなかった。本章では、比較的低温での固相間の反応を利用する焼結とは異なり、より高温の部分熔融温度領域からの冷却に伴う固液反応を利用した材料製造について研究した結果を述べる。はじめに弱結合を含むバルク材料に適した磁化測定による J_c 評価法の基礎的な理論について述べる。つぎに、得られた材料の組織観察結果および上記理論を基に磁化測定結果から熔融凝固材の J_c を決定した結果について述べ考察する。

2.2 臨界電流密度と磁化³⁾

J_c の磁場依存性には多くのモデルが提案されている⁴⁻⁶⁾。この中で最も単純なモデルは J_c が磁場によらず一定とするビーンモデルである⁷⁾。

$$J_c(B) = C \text{ (一定)} \quad (2.1)$$

この近似は、極めて単純な近似であるが、ゼロ磁場近傍を除いては、第一近似として現象を十分捉えており実験とも良く一致する⁸⁾。

超伝導体の磁化過程と J_c の関係をビーンモデルを用いて考える。形状効果を見捨てるために、Fig. 2.1に示すように、 $y-z$ 軸方向に広がりを持つ厚さ $2d$ の板状第二種超伝導体を考え、この板面と平行な z 軸方向に外部磁場(H_e)を印加する。対称性より、板の半分($0 \leq x \leq d$)のみを考える。電磁量は $y-z$ 面内では一様であり、 x 軸方向のみに変化し、 y 軸方向のみに電流が流れる。 $J_y = J_c = \text{一定と}$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_c \text{ より}$$

$$-\partial B / \partial x = \mu_0 J_c \quad (2.2)$$

であり、表面 ($x=0$) における境界条件 $\{B(x=0) = \mu_0 H_e\}$ より、初期磁化過程では

$$B(x) = \mu_0 H_e - \mu_0 J_c x \quad \left(x \leq \frac{H_e}{J_c} \right) \quad (2.3)$$

$$B(x) = 0 \quad \left(\frac{H_e}{J_c} \leq x \leq d \right) \quad (2.4)$$

で表わされる。ここで x は超伝導体表面からの距離、 J_c は y 軸方向の臨界電流密度、 B は磁束密度、 μ_0 は真空中の透磁率である。たとえば、外部磁場が H_e のときの磁束密度分布は、Fig. 2.2 (a) の如くなり、表面から磁束が超伝導体内に侵入する。超伝導体の中を流れる超伝導電流は臨界電流密度 J_c であり、Fig. 2.3 (a) の様に示される。また、減磁した場合の磁束密度分布と超伝導電流の様子を Fig. 2.2 (b)、Fig. 2.3 (b) に示す。

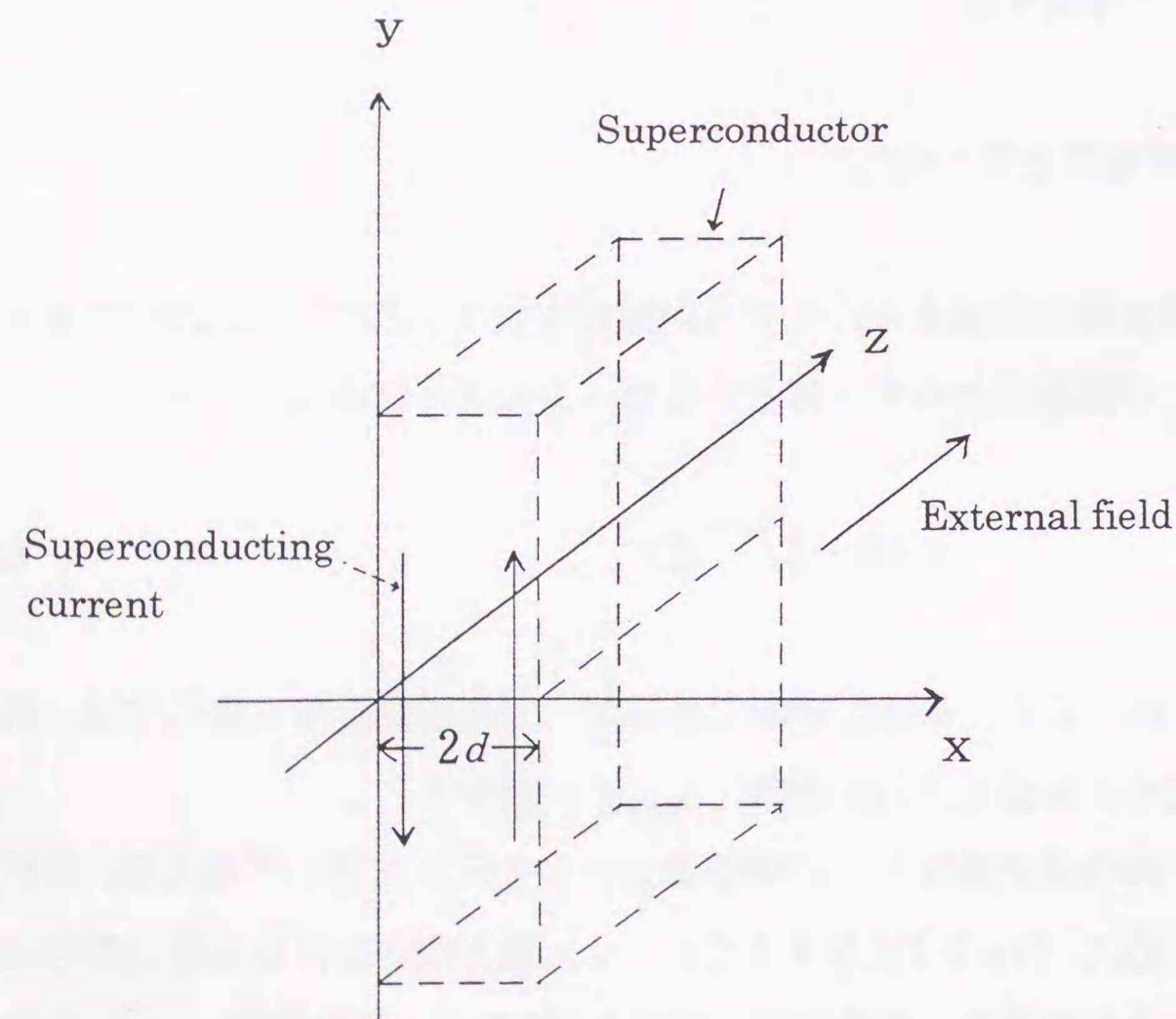


Fig. 2.1 Schematic illustration of superconducting plate of $2d$ thickness and direction of current and field.

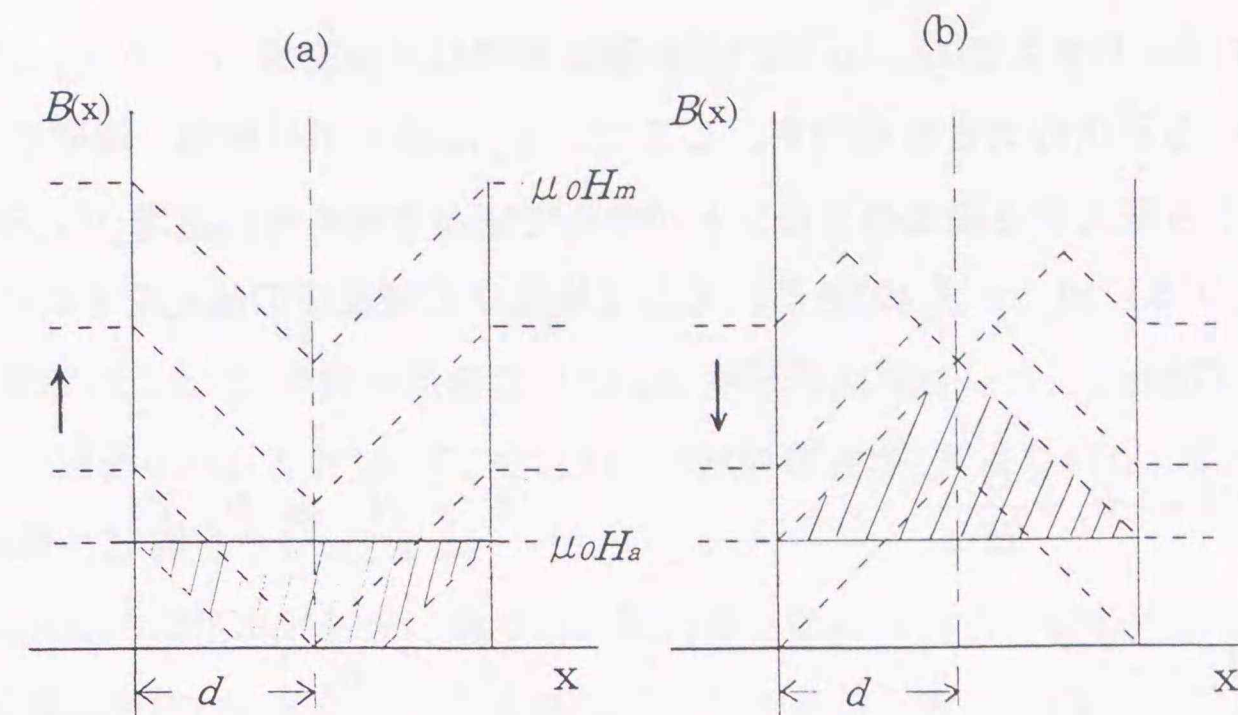


Fig. 2.2 Schematic illustration of magnetic field distribution inside the superconducting plate. (a) Initial magnetization process. (b) Reduction process of external field.

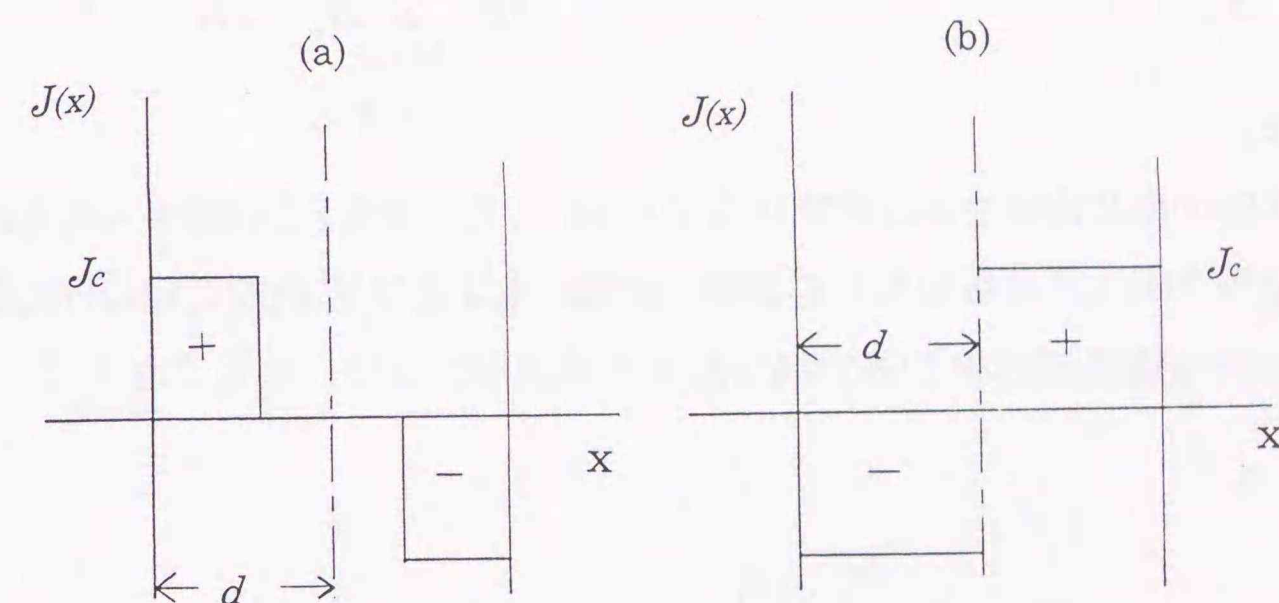


Fig. 2.3 Distribution of current in the superconducting plate. (a) Initial magnetization process. (b) Reduction process of external field.

この磁化過程は次のように表現ができる。すなわち、試料に磁場を印加するときその磁場変化により超伝導電流が誘導され、その電流密度は J_c に制限される。そのとき電流は試料内部の磁場分布の変化が最小になるように流れる。増磁中は超伝導電流が内部を遮蔽し、減磁中はすでに侵入している磁束をトラップする方向に電流が誘導される。

この時の磁化（通常実験によって得られる値）は、

$$M = \frac{1}{d\mu_0} \int_0^d B(x) dx - H_e \quad (2.5)$$

で表わされ、Fig. 2. 2(a)、(b)中の斜線部の面積は外部磁場(H_e)が H_a の時の増減時における磁化の大きさを示す。ここで、 H_m は最大印可磁場、増磁中超伝導体の両側から侵入する磁束のフロントが中心で出会う時の外部磁場(中心到達磁場)を H_p とする。 $H_p = J_c d$ である。そして増磁中と減磁中の磁化をそれぞれ $M \uparrow$ 、 $M \downarrow$ とすると

$$\begin{aligned} M \uparrow &= -H_e + \frac{H_e^2}{2J_c d} & (0 \leq H_e \leq H_p) \\ M \uparrow &= -\frac{J_c d}{2} & (H_p \leq H_e) \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} M \downarrow &= H_m - H_e - \frac{J_c d}{2} - \frac{(H_m - H_e)^2}{4J_c d} & (H_m - 2H_p \leq H_e \leq H_m) \\ M \downarrow &= \frac{J_c d}{2} & (H_e \leq H_m - 2H_p) \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。

この時の磁化曲線を図示するとFig. 2. 4のようになる。この図から磁化曲線がヒステリシス(ΔM)をもち、且つ磁化曲線の ΔM と J_c との間には(2. 6)式と(2. 7)式から次の関係があることが分かる。

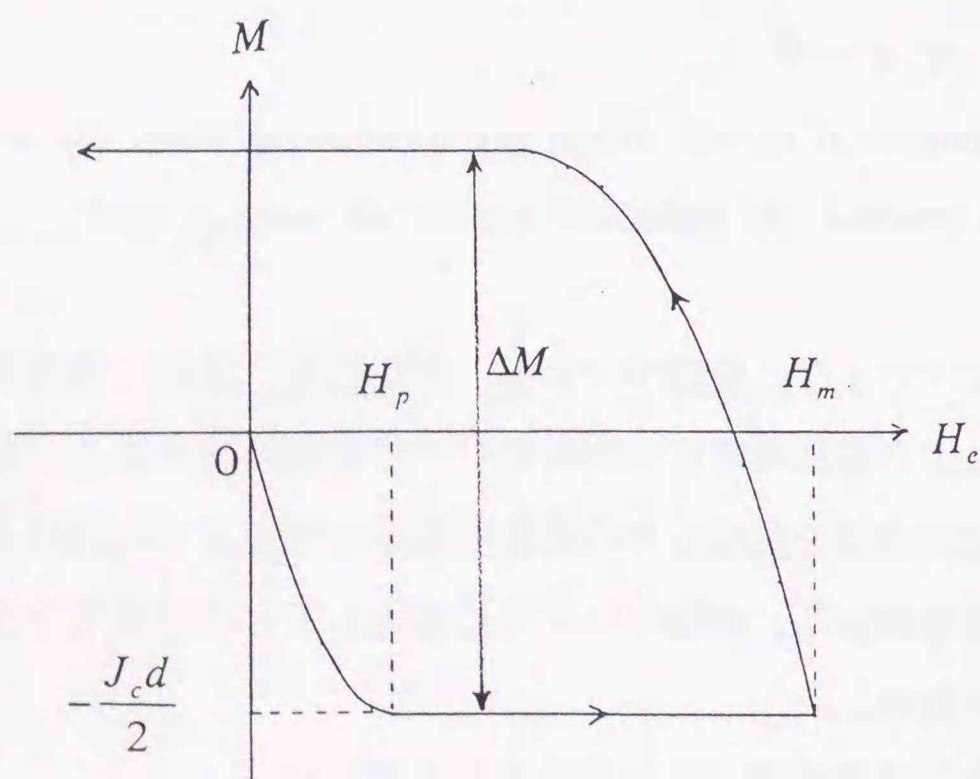


Fig. 2.4 Magnetization curve using Bean type critical state model.

$$\Delta M = M \uparrow - M \downarrow = J_c d \quad (2.8)$$

この時、 J_c は

$$J_c = \Delta M / d \quad (2.9)$$

となる。

ここで重要なことは、単位体積あたりの ΔM が試料の厚さ($2d$)に比例することである。この関係をFig. 2. 5に示す。すなわち、試料厚さが1/2になれば、磁化率(斜線部の面積に比例)も1/2になる。

これを実際の磁化測定結果に適用し、試料厚さ依存性から、試料内の弱結合など超伝導電流を妨げる要因の存在を知ることができると考えられる。以上の考察では形状効果を見捨てるために無限平板で考えた。しかしより実際に近いy方向に有限の長さ l を有する直方体状超伝導体(厚さ $2d$)の場合、端部を影響を考慮に入れると J_c は次式となる⁹⁾。

$$J_c = \frac{3l\Delta M}{d(3l - 2d)} \quad (2.10)$$

以上ビーンモデルによる結果であったが、より現実に近いと考えられる臨界状態モデルを用いても J_c と ΔM と試料厚さ d の間には同様の関係が導かれる。すなわち、(2. 9)式又は(2. 10)式で実験結果を定量的に説明することができる。

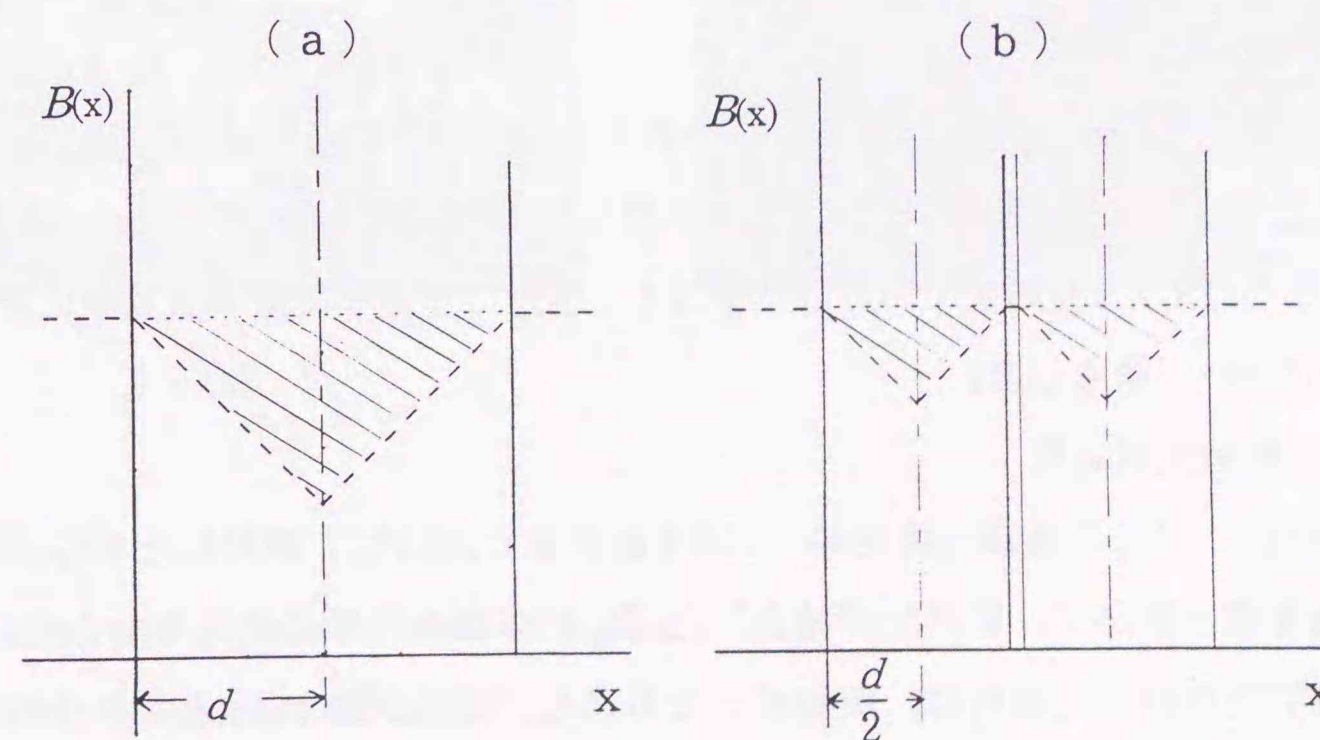


Fig.2.5 Schematic illustration of magnetic field distribution inside the superconducting plate of (a) $2d$ thickness and (b) d thickness.

2.3 焼結体および熔融凝固材の組織と臨界電流密度¹⁰⁾

T_c や H_{c2} は物質固有の値であるのに対し、 J_c は材料の組織に大きく依存する。特に酸化物超伝導材料は粒界部が弱結合であることから、高 J_c 化には、焼結体のような大傾角粒界を多数含む材料ではなく、単結晶材料が必要であると考えられた。そこで、熔融体領域から冷却により単結晶試料の合成を試み、焼結体の組織および J_c と比較した。

2.3.1 実験

(1) 材料作製

1) 焼結体

Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、および CuO を $Y:Ba:Cu$ が1:2:3に成るように混合した後、900℃または950℃で酸素気流中において8時間仮焼した。得られた仮焼粉末を粉碎した後、金型で加圧成形し、さらに900℃、950℃で焼結を行った。続いて酸素気流中において室温まで約100℃/hrで徐冷した。

900℃および950℃の焼結によって得られた二種類の焼結体 (S900およびS950) について四端子法で零磁場で J_c を測定したところ、それぞれ、900A/cm²および100A/cm²であった。

2) 熔融凝固材料

焼結体と同様の方法によって得られた仮焼粉末を白金坩堝に入れた後、大気中で1100℃まで8時間かけてゆっくり昇温し、1時間保持した後、123相の結晶を成長させるために900℃まで5℃/hrで徐冷し、さらに室温まで酸素気流中において、約100℃/hrで徐冷した。

(2) 組織観察結果

Fig. 2.6に二種類の焼結体のSEM写真を示す。900℃で焼結したものは粒径は数 μm 程度と細かく、粒同士が結合した部分は少なく全体に気孔を多く含んでいる。950℃で焼結した材料は、焼結がかなり進み、粒径が数十 μm と大きく成長し全体に緻密になっている。

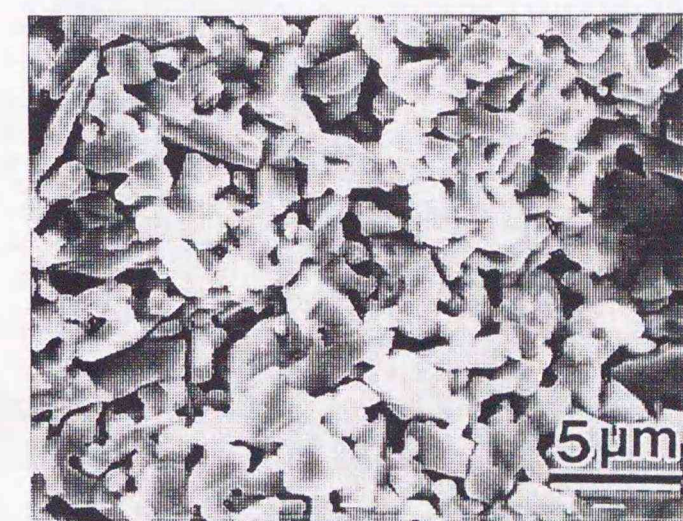
Fig. 2.7、Fig. 2.8、Fig. 2.9に熔融凝固材の偏光顕微鏡写真を示す。また、EDXによる元素分析結果をFig. 2.8に示す。Fig. 2.9に見られるように、123相結晶粒中

には、双晶面 {110} に対応する二方向の双晶縞だけが見られることから、熔融凝固材中の123相の結晶性は極めてよいことが分かる。

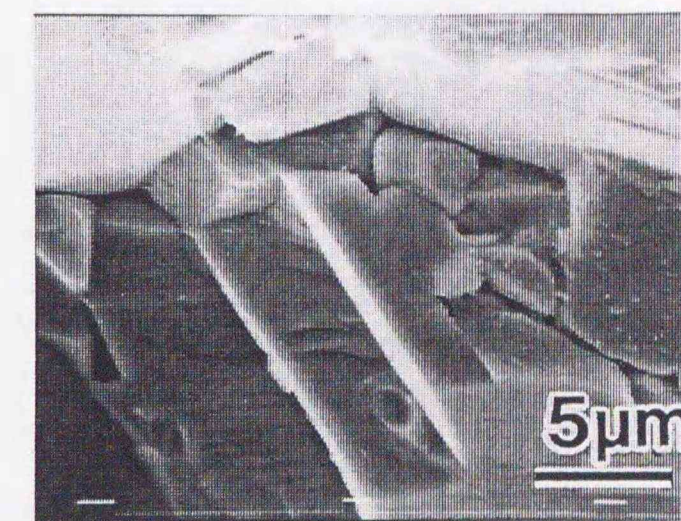
(3) 磁化測定

試料振動型磁力計により77Kにおける磁化曲線を測定した。Fig. 2.10に J_c の異なる二種類の焼結体と熔融凝固材の磁化曲線を示す。焼結体の磁化曲線は熔融凝固材に比べてヒステリシスの大きさ(ΔM)が小さく、増磁と減磁とでは磁化の極性も零磁場付近を除いてはほぼ同じである。

Fig. 2.11に熔融凝固材料の磁化曲線の試料厚さ依存性を示す。 d と ΔM の間には比例関係は見られないが、試料厚さが大きくなるに従って ΔM も大きくなっている。また、Fig. 2.12に焼結体の磁化曲線の試料厚さ依存性を示す。 $d=0.5mm$ および $d=0.05mm$ の試料は焼結体を粉碎し作製した。試料径依存性は、熔融凝固材に比べ極めて小さく、約0.05mmに粉碎してはじめて、わずかに認められる。



(a)



(b)

Fig. 2.6 Fractured surface of sintered bodies.

(a) The sample was sintered at 900℃.

(b) The sample was sintered at 950℃.



Fig. 2.7 Polarized-light optical micrograph of solidified sample.



- 1) Area consists of 123 phase and 211 particles.
- 2) 123 phase.
- 3) 211 particle.
- 4) CuO phase.

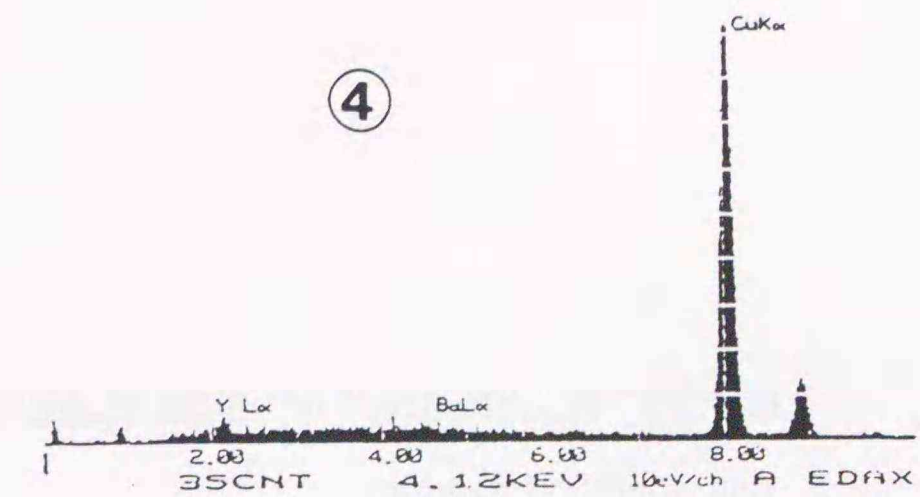
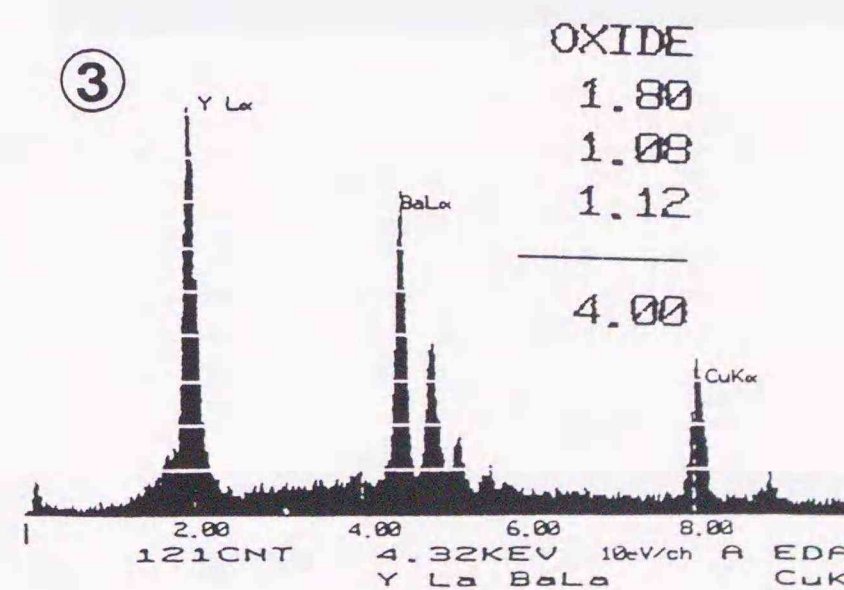
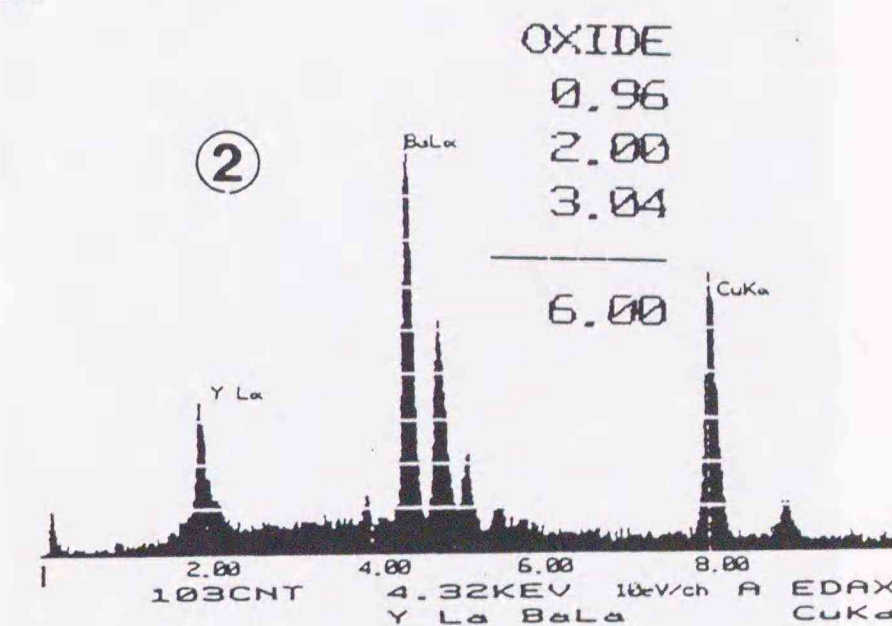
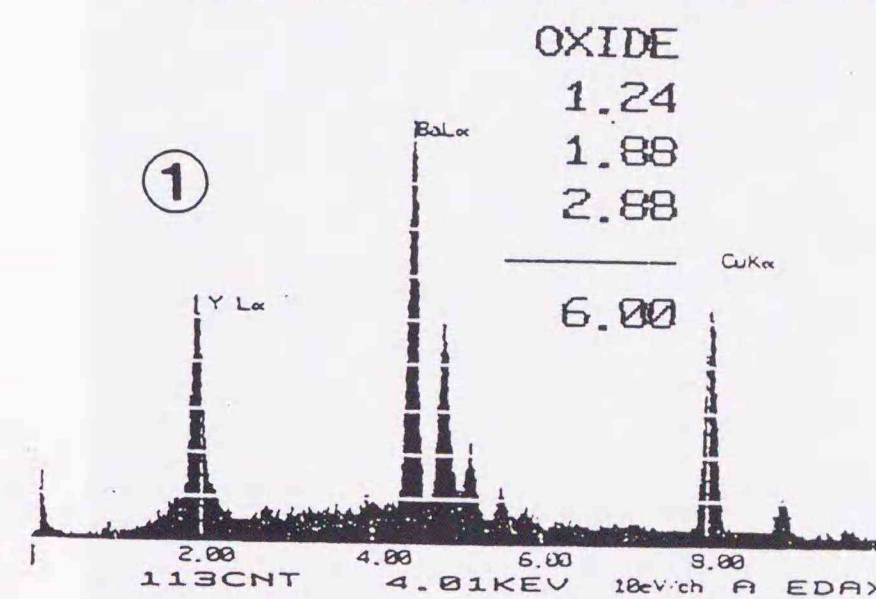


Fig. 2.8 EDX analysis of microstructure of solidified sample.

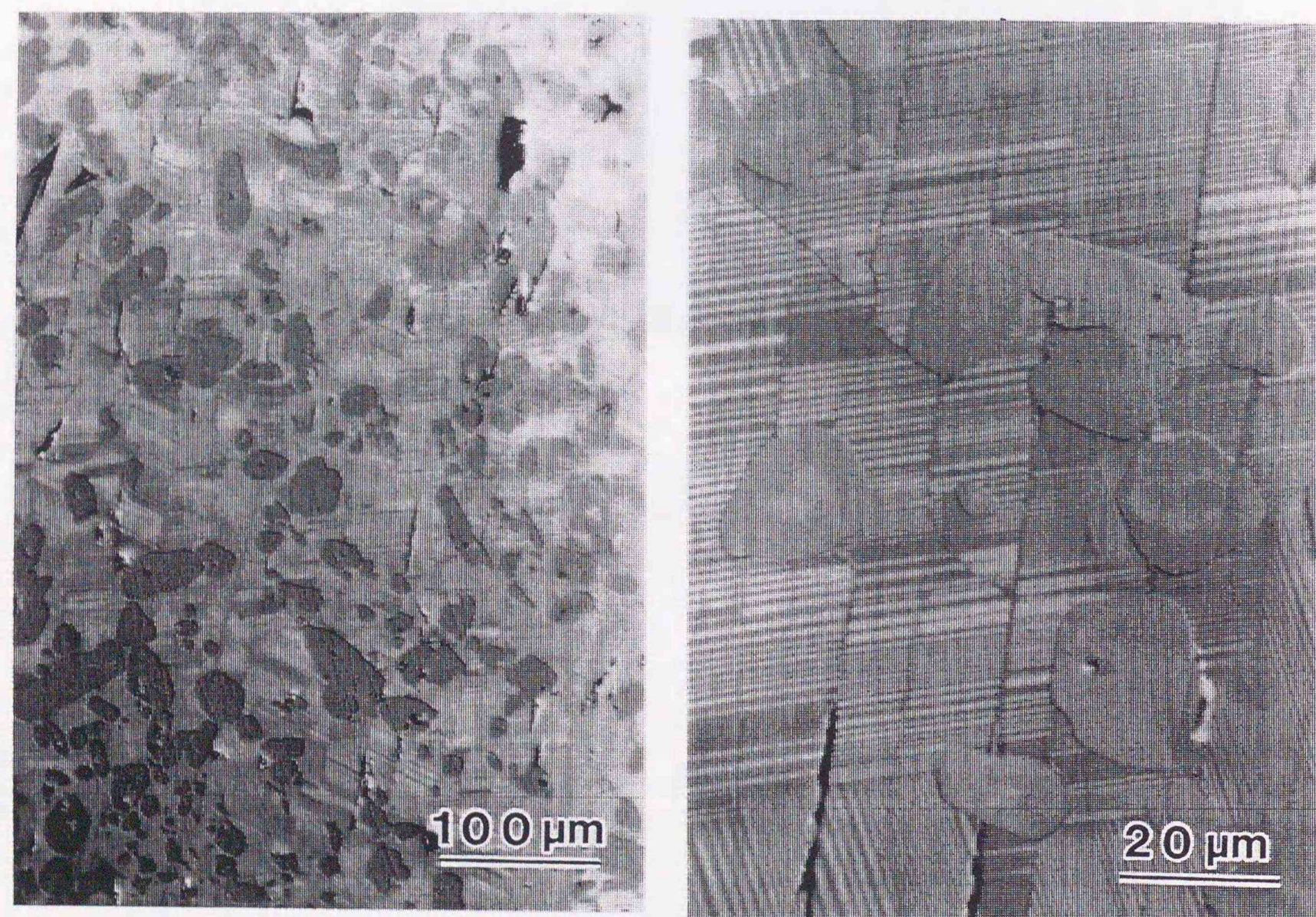


Fig. 2.9 Microstructure of single crystalline 123 phase including 211 particles in solidified sample.

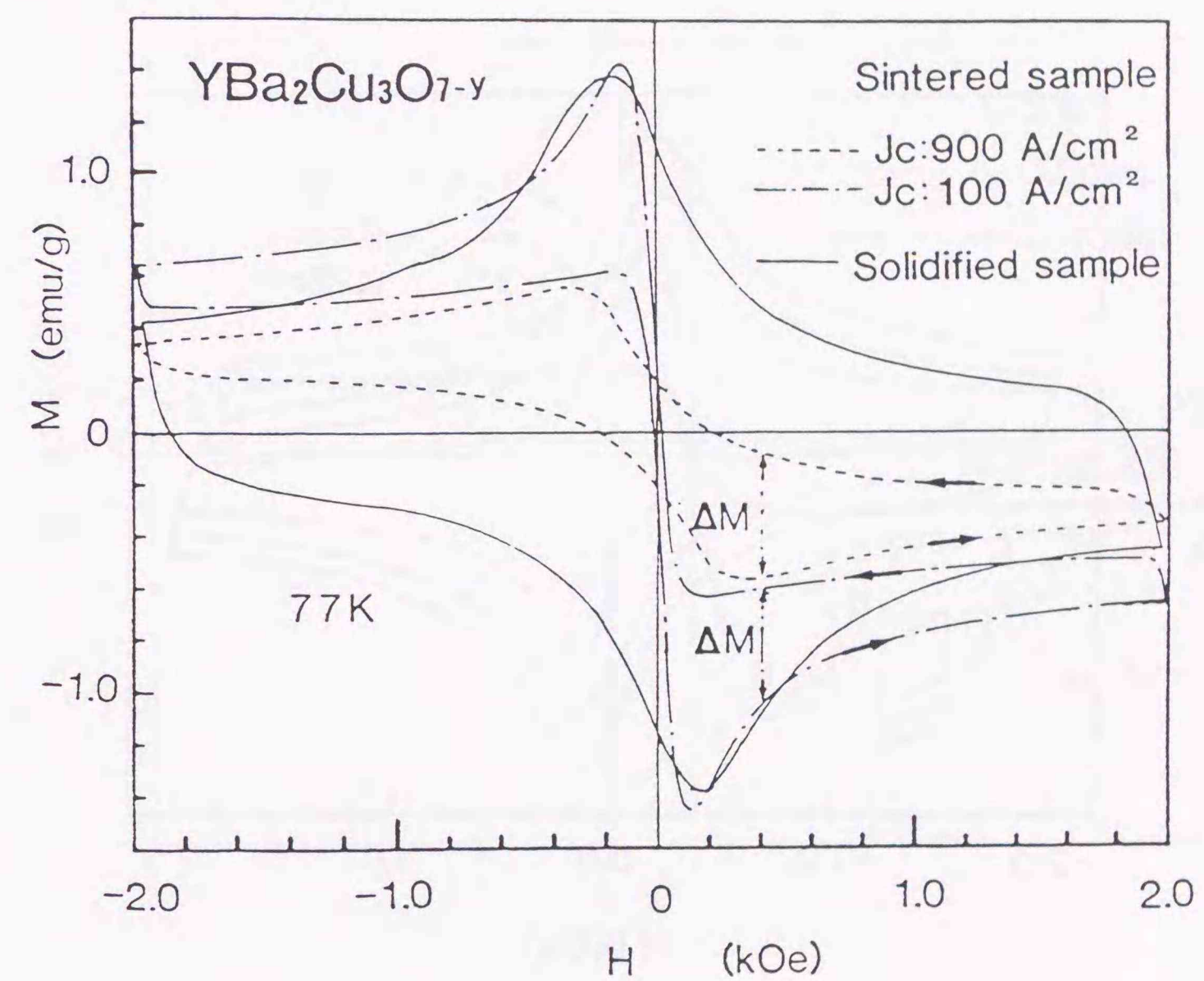


Fig. 2.10 Comparison of magnetization loops of sintered bodies and solidified sample.

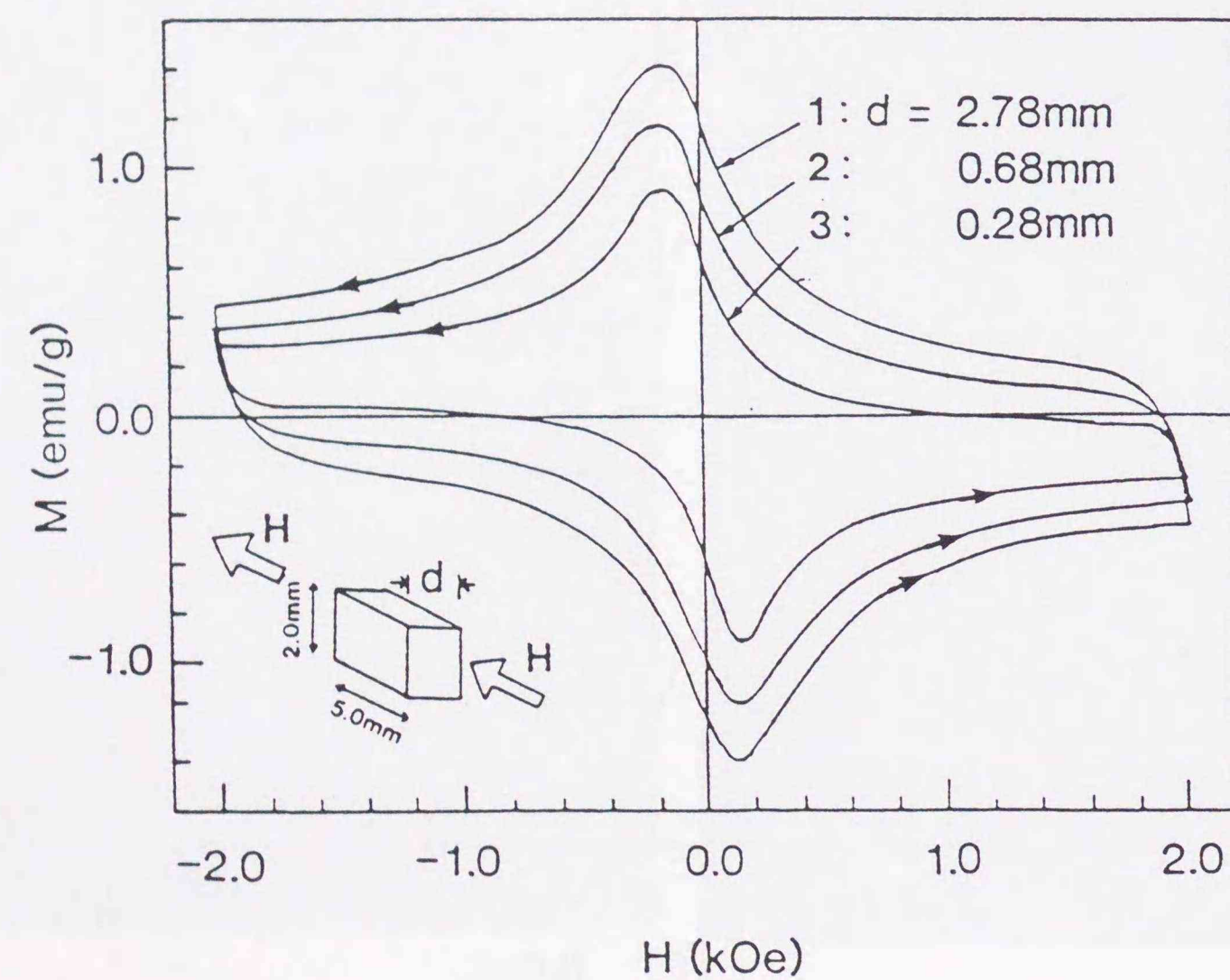


Fig. 2.11 Magnetization loops for solidified sample. The figure was obtained as the sample thickness was reduced. Magnetization hysteresis decreases with decrease in sample thickness.

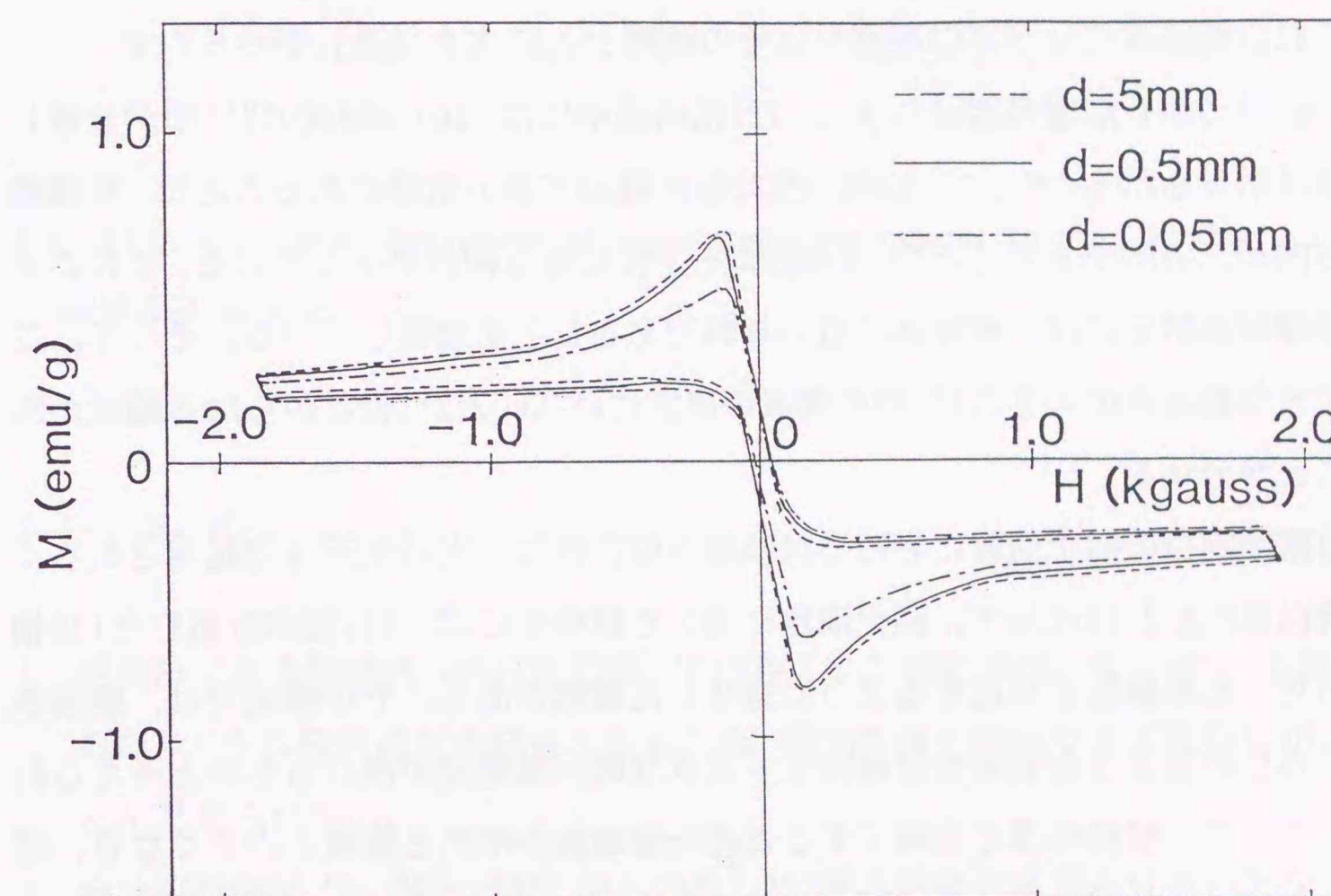


Fig. 2.12 Magnetization loops for sintered body at 950°C. The figure was obtained as the sample thickness was reduced. Note that only a slight change is observed in magnetization hysteresis

2.3.2 考察

Fig. 2.4から、S900はS950に比べ、焼結があまり進んでいないことがわかる。このとき通電法による零磁場中での J_c は比較的高い。しかし、磁化曲線の磁化の大きさはS950に比べ幾分小さい。これらの結果から推測すると、零磁場での通電法による J_c は、主に粒の結合状態を反映している。すなわち、比較的低温の焼結では、部分熔融などで生成する粒界を覆うような第二相はできにくく、粒界は弱結合になるものの比較的清浄であり、零磁場中では比較的大きな J_c が得られるものと考えられる。また、S900の磁化のヒステリシスがS950より小さく、かつ磁化の絶対値も小さいのは、結晶粒が小さいことによるものと考えられる。

これら焼結体に比べ熔融凝固材はその組織と J_c に大きな違いがみられる。

Fig. 2.9から熔融凝固試料中の、123相結晶中には、 $10\mu\text{m}$ 程度の211相が分散した領域が見られる。そして123相の配向性が極めて良い状態にあることは、双晶縞の方向が二方向であることや、a-b面間を平行に走る割れが示している。このことは熔融凝固材中には、単結晶に近い材料であることを意味している。そして、このような数mm角の大きな123相の領域の周回には、CuOと211相とからなる領域があることが分かる。

熔融凝固材の磁化曲線における試料厚さ依存性は、次のモデルで説明される。説明図をFig. 2.13に示す。磁化測定に用いた試料中には、211相が分散した123相があたかも単結晶を形成するように集合した領域がある。その領域では、焼結体中にみられるような弱結合は存在せず大きな超伝導電流が流れるものと考えられる。そして、試料の厚さを薄くすると超伝導電流が流れる領域が小さくなり、磁化ヒステリシスが減少する。試料厚さと ΔM が比例関係にない原因は、試料全体が123相の単結晶粒ではないことや、その領域中に割れが存在し複雑な電流パスを形成することなどが考えられる。

一方、Fig. 2.8にみられるように、厚さを0.28mmと薄くした時は、1Kガウスの外部磁場中で ΔM は、約0.5emu/gであり、(2.9)式から J_c を計算すると、試料密度を約7g/cm³として、試料全体で約2500A/cm²の高い J_c が得られていることになる。

このように焼結体と異なり、熔融凝固法では粒界（弱結合部）がなく、高い J_c を示す材料を製造できることがわかった。

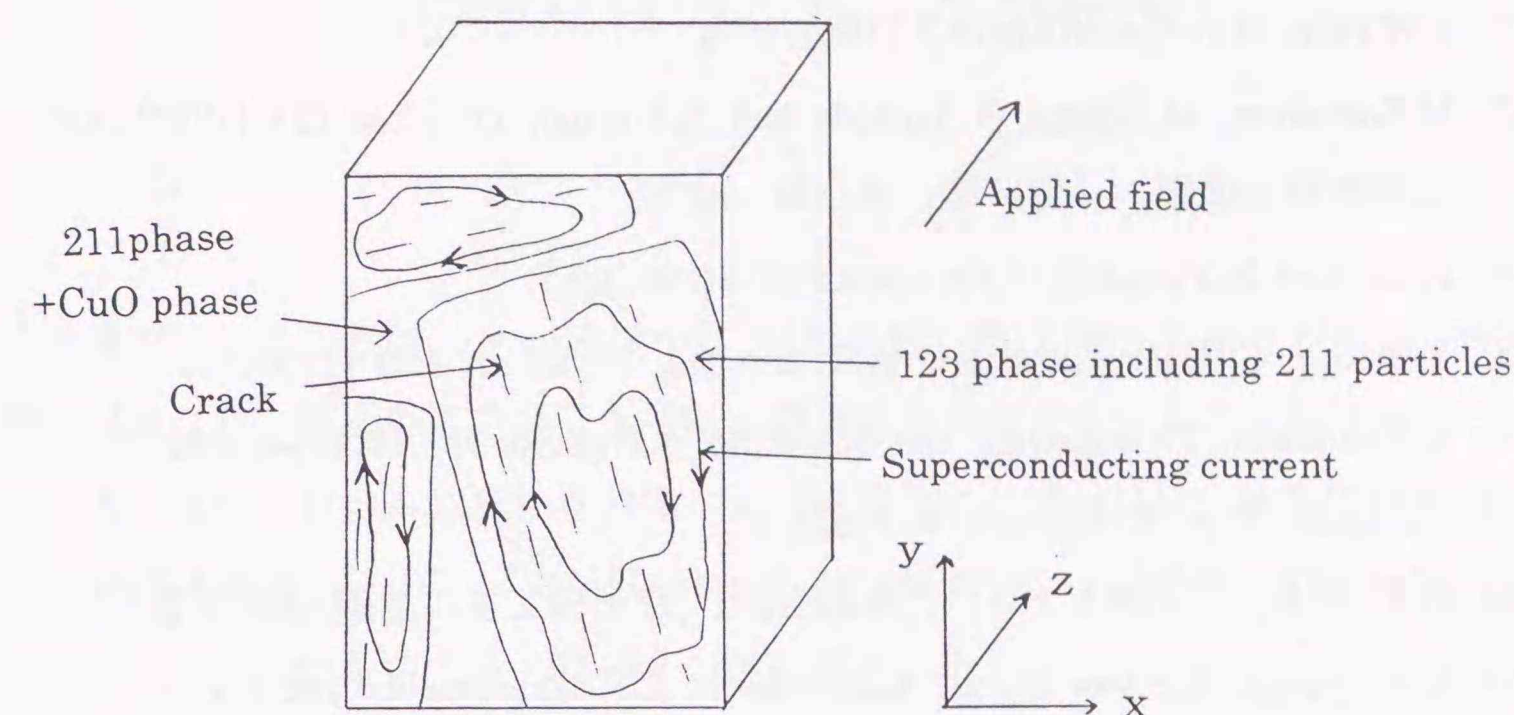


Fig. 2.13 Schematic illustration of superconducting current flowing in the solidified sample.

2.4 まとめ

- 1 従来法である焼結法（固相反応法）で作製された焼結体は、数 μm の結晶粒からなり、その粒界部が弱結合となるため、磁化曲線の試料サイズ依存性がほとんど見られない。
- 2 部分熔融領域（211相＋液相）から徐冷し123相の結晶を成長させるいわゆる熔融凝固法によって、 $10\mu\text{m}$ 程度の微細211相が分散した123相を含むバルク材料が得られた。
- 3 熔融凝固法によって得られた材料は、磁化曲線が試料厚さ依存性を有する。このことは、焼結体で見られる弱結合はなく、高磁場中においても数1000A/cm²の高い J_c を有する結晶を含むことを示している。

参考文献

- 1) J.W.Ekin, Adv.Ceram.Mater.2 (1987) 586.
- 2) H.Kumakura, M.Uehara, Y.Yoshida and K.Togano, Phys.Lett.124 (1987) 367.
- 3) 日本物理学会編、「超伝導」第11章 p236.
- 4) F.Irie and K.Yamafuji, J.Phys.Soc.Jpn.23(1967)255.
- 5) Y.B.Kim, C.F.Hempstead and A.R. Strnad, Phys.Rev. 129 (1963)528.
- 6) K.Yasukochi, T.Ogasawara and N.Ushino, J.Phys.Soc.Jpn.19(1964)1649.
- 7) C.P.Bean, Phys Rev.Letters 8,(1962)250.
- 8) 松下 照男、「磁束ピンニングと電磁現象」(超伝導工学の基礎)産業図書
- 9) E.M.Gyorgy, R.B.van Dover, K.A.Jackson, L.F.Schneemeyer and J.V. Waszczak, Appl.Phys.Lett.55,(1989)283.
- 10) M.Morita, M.Murakami and S.Matsuda, MRS Int'l.Mtg.on Adv.Mats.Vol.6 (1989)335.

第3章 Quench and Melt Growth法によるバルク超伝導材料の作製とその性状

3.1 序言

前章で示したように、 $20\mu\text{m}$ 程度の211相が分散した123相からなる材料は、焼結体とは異なり、磁場中においても高い J_c を有する可能性があることが分かった。

一方、当時S. JinらはMTG法を開発したが作製された試料は板状結晶粒が配向した多結晶体であり、77K, 1Tで $7600\text{A}/\text{cm}^2$ の J_c を有することが報告されていた。しかし、 $1\times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ を越える J_c は得られていなかった¹⁾。

より高い J_c を得るには、粒界部の弱結合を排除するだけでは不十分であり、材料中に量子化磁束の動きを止めるピンニングセンターを多数導入する必要がある。そこで熔融凝固材の結果を基に、211相がより細かく分散した単結晶同等性能の材料を合成するために、Quench and Melt Growth (QMG)法を開発した。この方法により $1\mu\text{m}$ 程度の211相を123相中に微細分散させることができ材料の高 J_c 化が可能となった。

本章では、はじめにQMG法の各プロセスとこれによって得られる材料 (QMG材料) の組織および77Kでの超伝導特性について述べる。つぎに、QMG材料の J_c の温度および高磁場までの依存性について調べた結果を検討する。

3.2 Quench and Melt Growth (QMG)法とQMG材料²⁾

3.2.1 QMG法による結晶作製

(1) 製造プロセス

熔融凝固材に関する知見を基に、211相を微細分散させる試みをおこなった。まず123相組成の仮焼粉を 1400°C に加熱し、 Y_2O_3 と液相の状態にした後、急冷し、 Y_2O_3 と液相が固化してできたBa-Cu複合酸化物とからなる厚さが $1\sim 2\text{mm}$ の気泡を含まない緻密な前駆体を作製した。続いて211相と液相共存温度領域(約 1200°C)に再急加熱し211相を微細化し、その後徐冷して211相が微細化した大型結晶粒のバルク材料の製造を試みた。Fig. 3.1に熔融急冷を含む製造プロセスを示す。

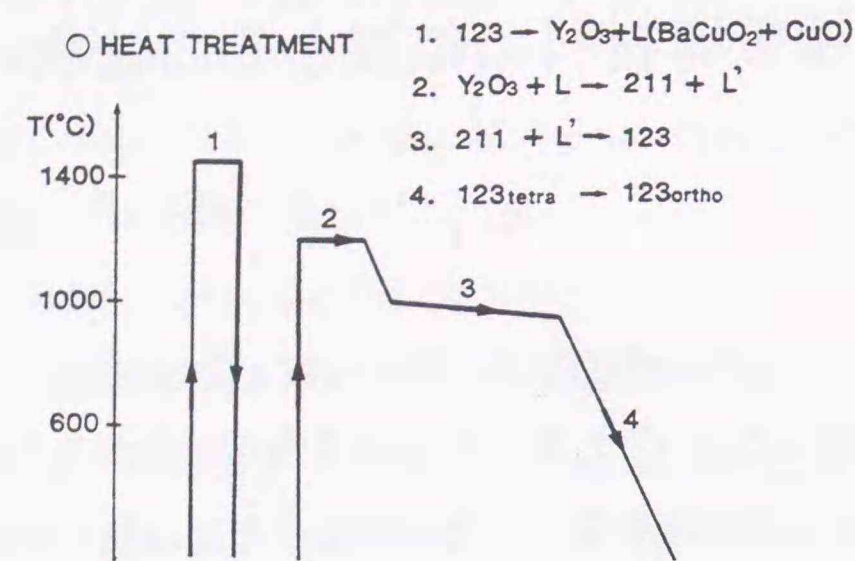


Fig. 3.1 Schematic illustration of Quench and Melt Growth process.

(2) 結果および考察

123相の粉末を白金ルツボに入れ約1400°Cに加熱し約5分保持する。このとき溶融物の粘性は低下している。この溶融物を室温の銅板上にたらし、さらに銅板でつぶして厚さ2mm程度の急凝固体を作製した。得られた溶融急冷体の組織をFig. 3. 2に示す。Ba-Cu複合酸化物のマトリックス中に直径数10 μm の Y_2O_3 が分散した前駆体が得られた。

次にこうして得られた前駆体を白金網の上に乘せ、予め1200°Cに加熱した炉内に入れ、211相と液相が共存する半溶融状態に再加熱した。半溶融状態での組織を知るために、約1200°Cから大気中に急冷した試料のSEM像をFig. 3. 3に示す。

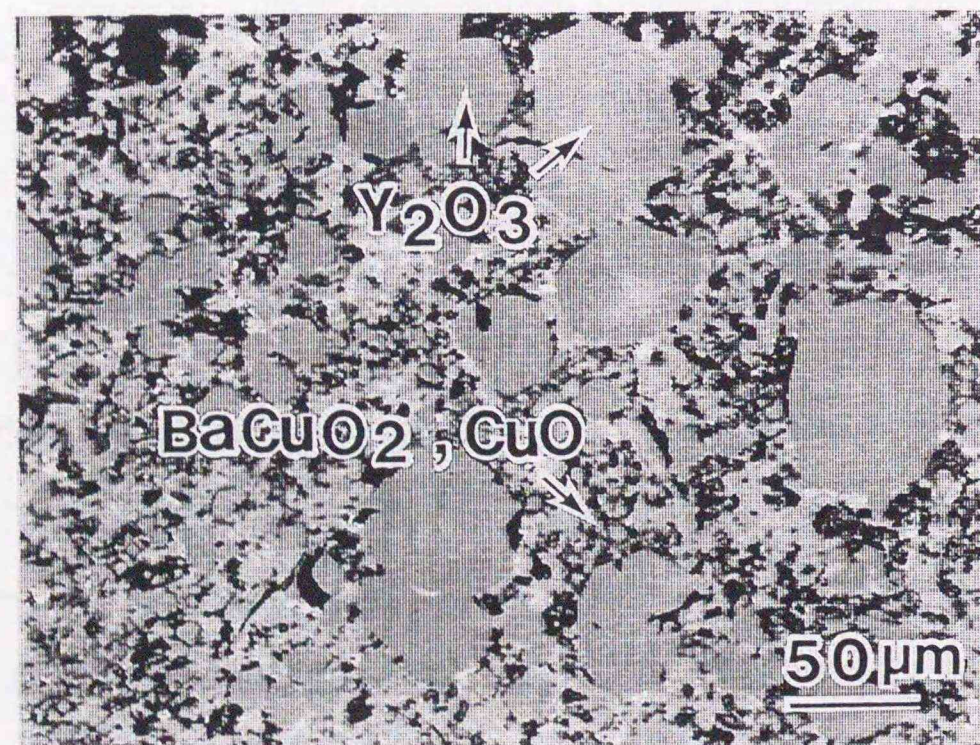


Fig. 3.2 Microstructure of precursor quenched from the melt. 123 powder was melted at 1400°C.

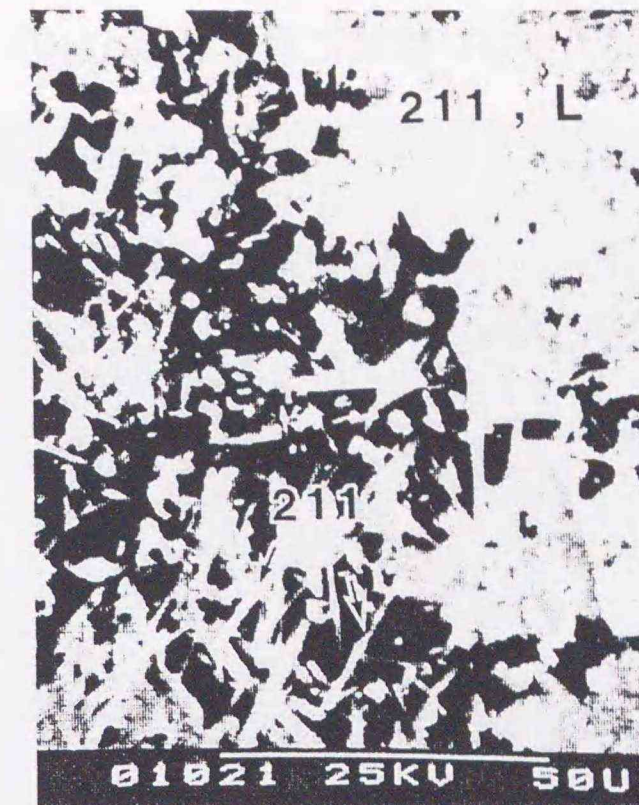


Fig. 3.3 Scanning electron micrograph of the sample quenched from the second step.

針状に成長した直径1 μm 程度の211相が、液相であったと思われるBa-Cu複合酸化物中に見られる。また急冷の際にピンセットを用い炉内から取り出した手ごたえから、前駆体は柔らかい粘土程度の硬さを有し、Fig. 3. 1の第2ステップの半溶融状態においてもある程度形状を保てる状態であることが分かった。

次に211相と液相から成る半溶融状態の前駆体中に123相の結晶を成長させるために、包晶温度約1000°Cから950°Cまで徐冷を行った。Fig. 3. 4とFig. 3. 5に約1000°Cで10時間保持した後急冷して得られた結晶と1000°Cから950°Cまで30°C/hrの冷却速度で徐冷した後、急冷して得られた結晶のマクロ組織を示す。1000°Cで保持して得られた結晶は角ばった形状のファセットを有しているのに対し、30°C/hrで徐冷して得られた結晶は、一点から放射状に樹木のように成長していることが分かる。1°C/hr程度で冷却することによって、結晶は樹形をとることなく成長しFig. 3. 6に示すような組織を有する材料が得られる。Fig. 3. 6には各結晶粒の間に、反応せずに残ったCuO相が白く見られる。

超伝導特性を得るためには、酸素富化処理を行い、結晶成長直後の正方晶から斜方晶に相転移させる必要がある。そのため、約950°Cから室温まで約100°C/hr程度で徐冷した。この酸素富化処理によって超伝導材料内には双晶が入り、a-b

面と平行に細かなクラックが入る。Fig. 3.7にこの割れ目に沿って劈開した(a-b面)の組織写真を示す。211相の少ない領域に双晶界面 $\{110\}$ に対応した縦横二方向の双晶縞が見られる。

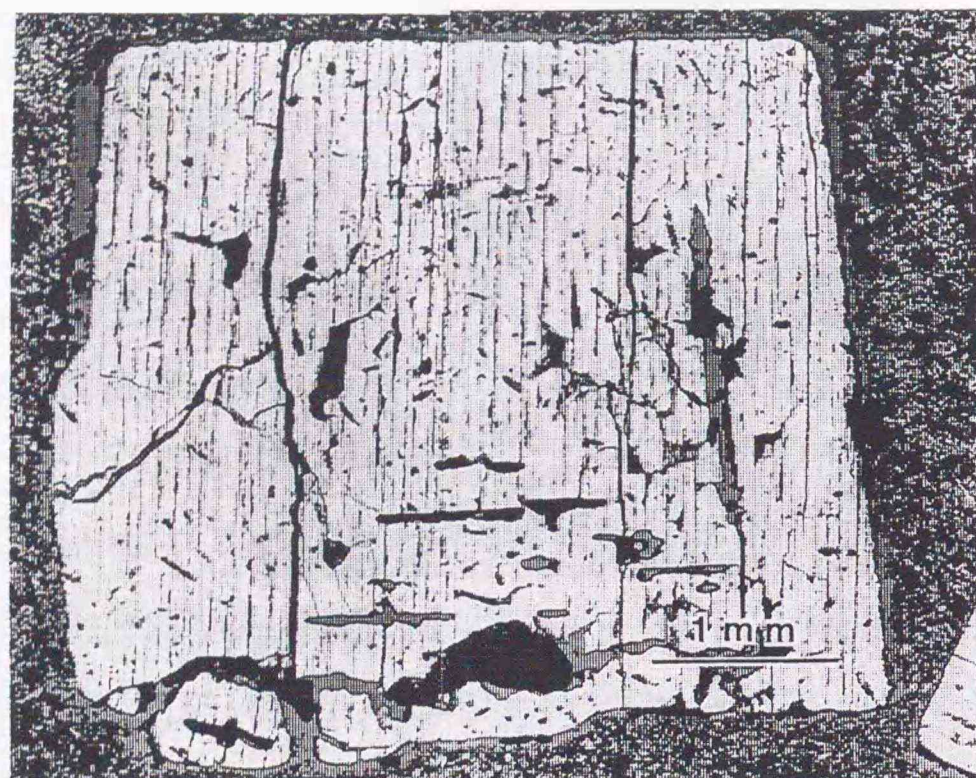


Fig. 3.4 Morphology of 123 phase which was kept at 1000°C for 10h.



Fig. 3.5 Morphology of 123 phase which was cooled from 1000°C to 950°C of a cooling rate of 30°C/h.

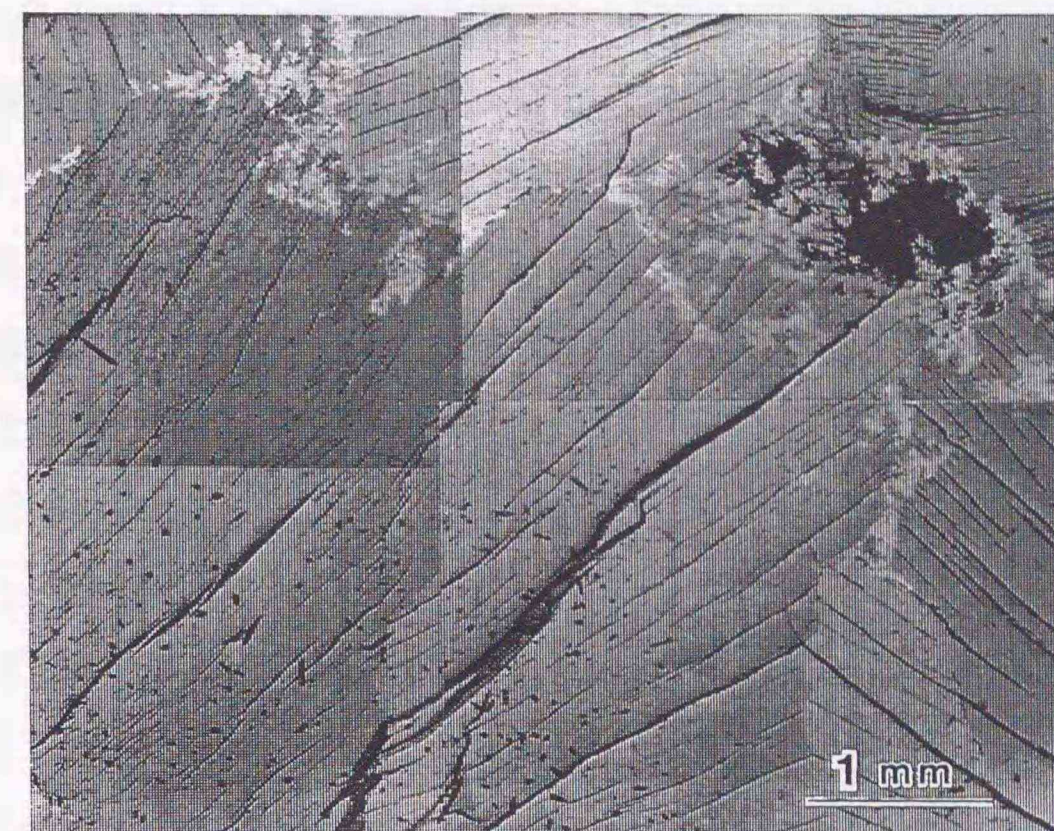


Fig. 3.6 Morphology of QMG processed sample cooled from 1000°C to 950°C of a cooling rate of 1°C/h.

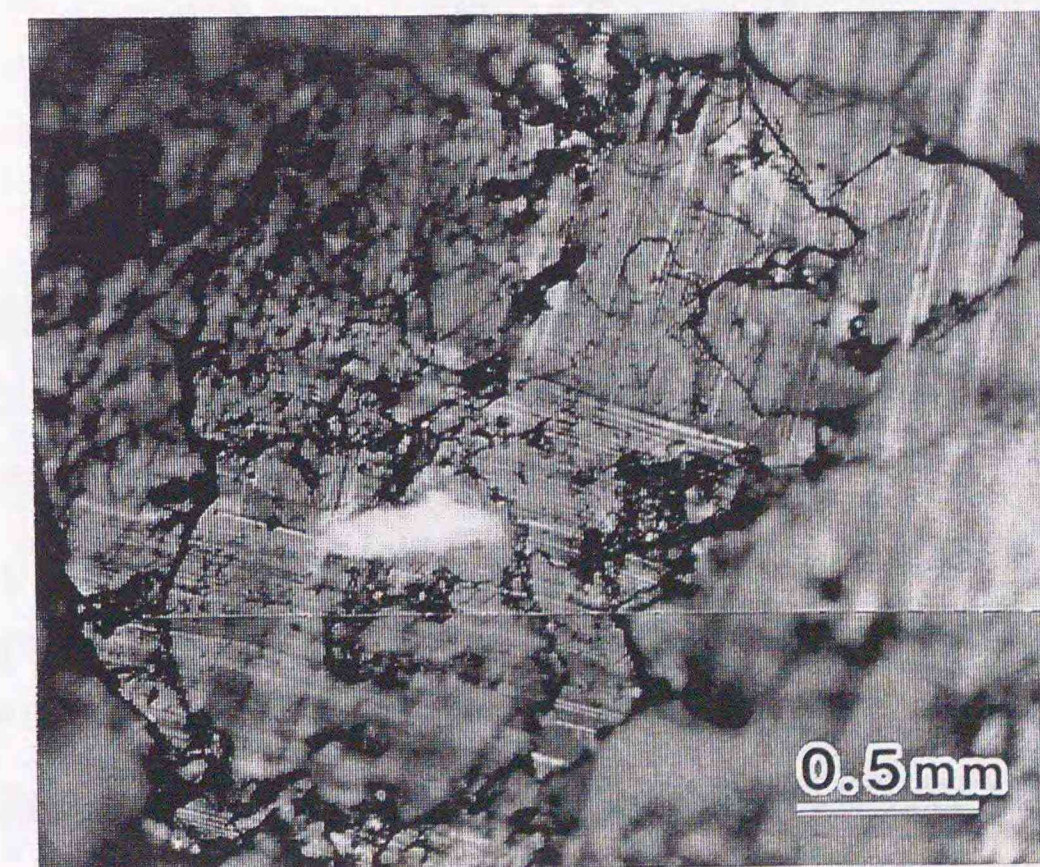


Fig. 3.7 Twins on the cleavage surface of QMG processed sample.

Fig. 3. 8に最終的に得られた超伝導材料のミクロ組織写真を示す。123相大型結晶中に1~10 μ m程度の211相が分散しているようすが分かる。このようにQMG材料中の211相は熔融凝固材に比べて細かいことが特徴である。

また、いくつかの実験結果から、211相の比較的多い部分は、双晶が見えにくく、かつクラックが少ない。このことは211相が123相中に微細分することにより123相が機械的に強化されていることを示すものと思われる。さらに、211相はピンニングサイトとして J_c を向上させている可能性もある。次節に J_c 評価実験の結果を述べる。

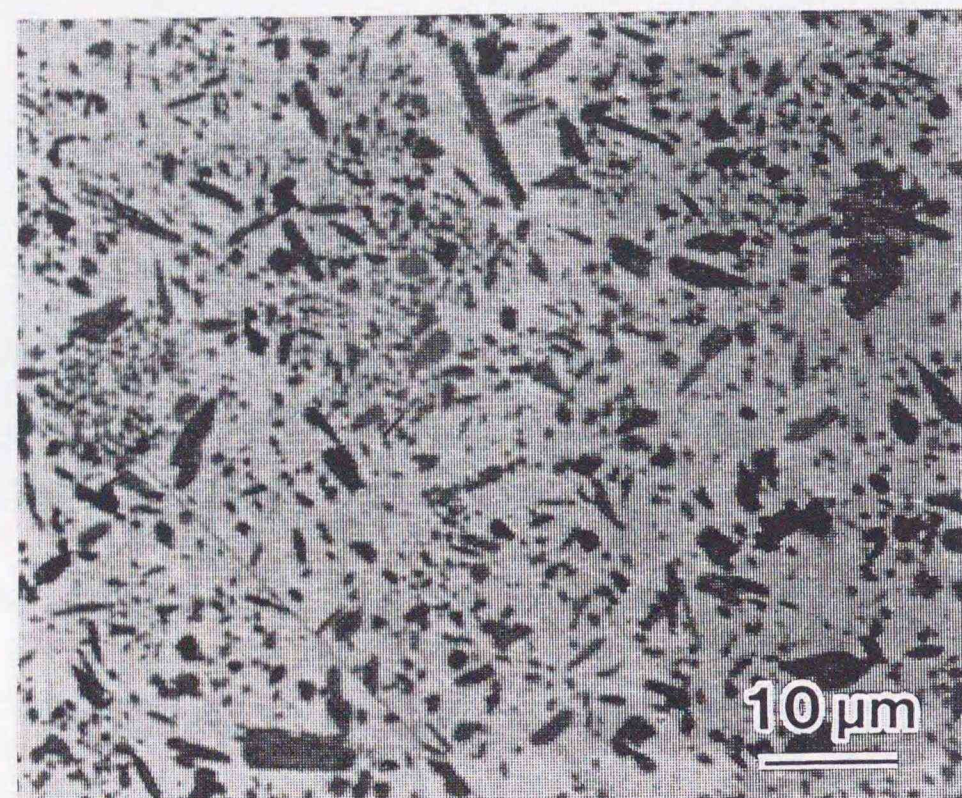


Fig. 3.8 Microstructure of QMG processed sample.

3. 2. 2 77Kにおける J_c 測定

1) 磁化率による測定

QMG法によって得られた試料から長さ約5mm、高さ約2mm、幅0.79mmの試料を切り出し、試料の幅を削りながら磁化曲線を測定した。その結果をFig. 3. 9に示す。熔融凝固材と同様に、試料サイズに対する磁化率のヒステリシスの大きさの依存性がみられる。この結果を0.2Tおよび1.0Tの磁場における ΔM と d の関係としてFig. 3. 10に示した。熔融凝固材に比べ極めてよい比例関係が見られる。これらの直線の傾きから計算された J_c は、1Tで $1.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の値を有していることが分かった。磁化率法で求めた J_c の磁場依存性をFig. 3. 11に示した。図からQMG材料は実用レベルと言われる77K、1Tで 10^4 A/cm^2 を越える高い臨界電流密度を有していることが分る。

2) 四端子法による通電実験

また四端子法による J_c 評価も試みた。Fig. 3. 12に測定に用いた試料の様子を示す。電流端子部での接触抵抗による発熱の影響を少なくするために、試料の電流端子間に細いくびれを設けた。電圧端子間の試料の断面積は0.95x0.75mmで距離は1.0mmであった。試料はFig. 3. 13上側の電圧-電流特性を示し、約 1500 A/cm^2 の電流密度で通電した時点で小さな電圧発生が観測された後、大きな電圧発生に移行した。小さな電圧発生の原因を調べるために逆方向に通電したところ、この電圧発生は同じ極性を生じた。これらのことから小さな電圧発生は電流端子での発熱による熱起電力であり、発熱によって試料は常伝導になったものと考えられ、実際は 1500 A/cm^2 を越える J_c を有していたものと思われる。

上記の様に通電法では電極の発熱によって、正確な J_c 測定はできなかったが、磁化率測定の結果からは77Kで $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ を越える値が測定された。次に予め試料の結晶方位を同定し、さらに詳しく J_c を評価した。

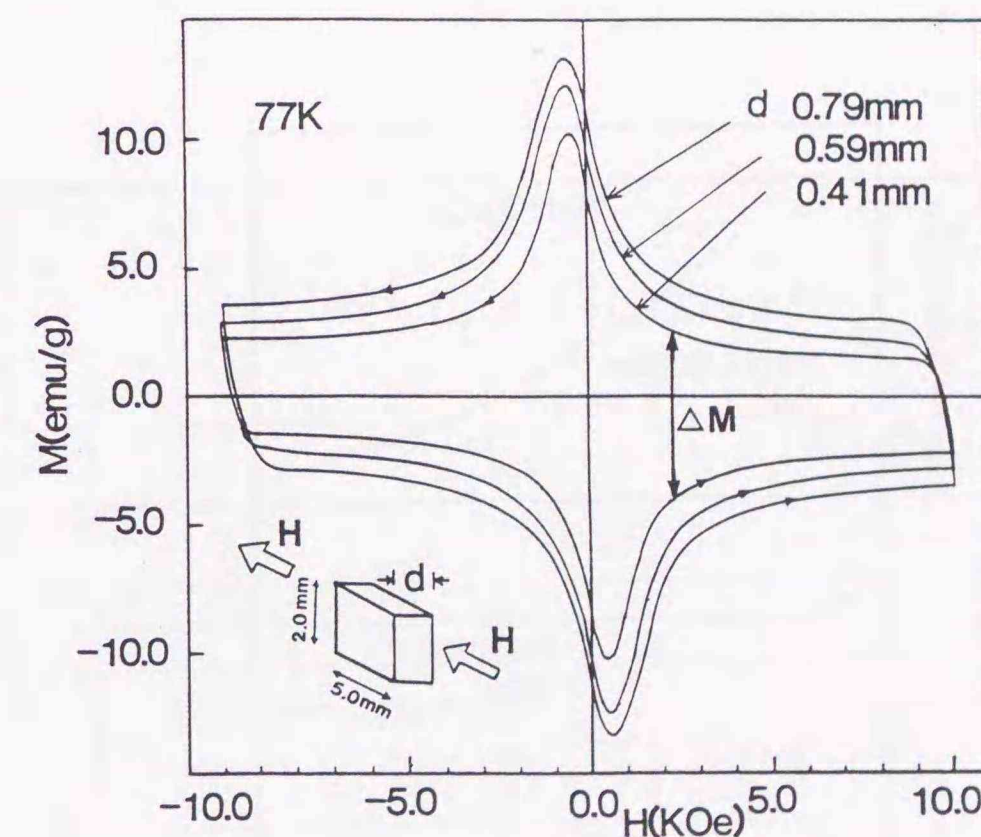


Fig. 3.9 Magnetization loops of the QMG processed sample. The figure was obtained as the sample thickness was reduced.

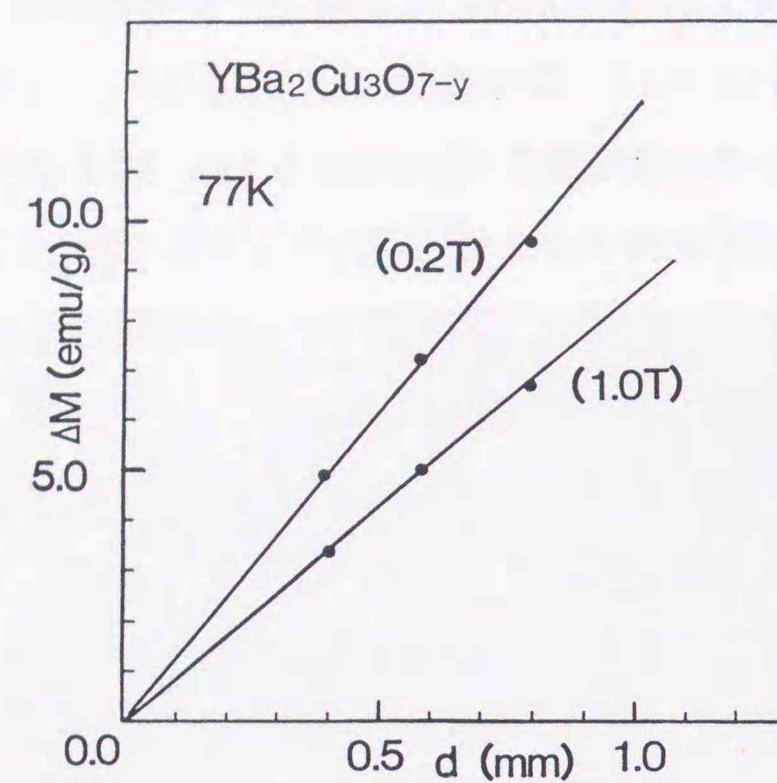


Fig. 3.10 Sample size dependence of magnetization hysteresis.

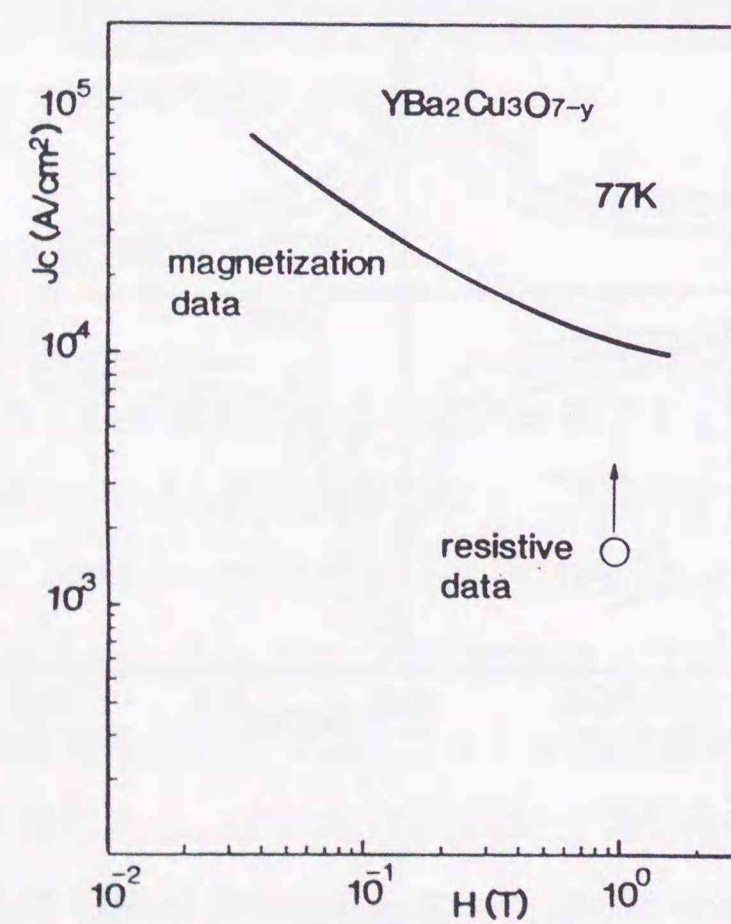


Fig. 3.11 Magnetic field dependence of J_c .

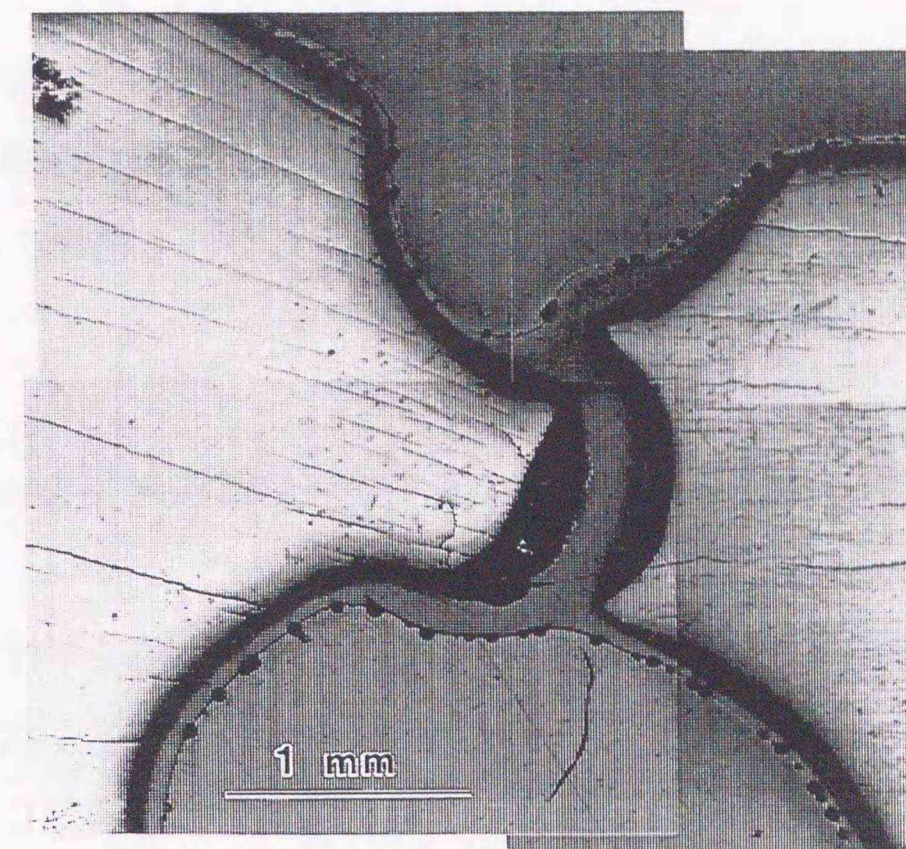


Fig. 3.12 Sample shape for transport J_c measurement. The sample was damaged during the measurement.

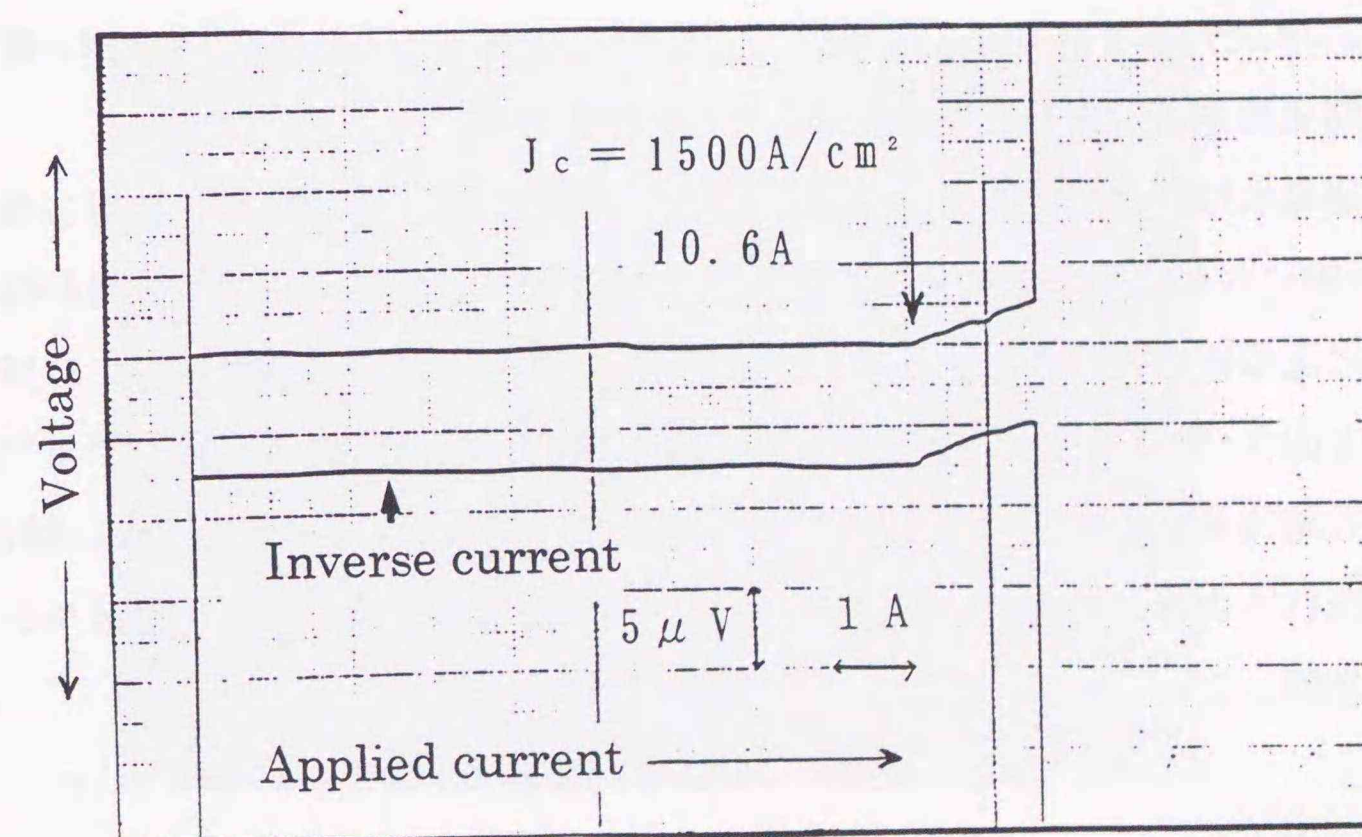


Fig. 3.13 I vs. V properties at 77K and 1T.

3.3 QMG材料の臨界電流密度の温度・磁場・結晶方位依存性

この節ではQMG材の広い温度および磁場領域の J_c について、結晶の方位依存性を考慮した磁化測定と、77Kにおける通電法による J_c の抵抗測定を行った結果を述べる。また、これらの結果をもとにQMG材の J_c について議論する。

3.3.1 実験方法

本実験に用いた試料は、QMG法を温度勾配中で行い超伝導相を一方向に成長させることにより作製した³⁾。

磁化測定は、振動試料型磁力計を用い磁場を試料の c 軸に平行および垂直に9Tまで印加して行なった。Fig. 3.14は磁化測定に用いた試料の形状を示す。Fig. 3.15、Fig. 3.16は試料の結晶方位を決めるために試料を2方向から研磨した面の偏光顕微鏡による組織観察結果である。Fig. 3.15、Fig. 3.16は、それぞれFig. 3.14の(a)、(b)方向からの観察結果に対応する。Fig. 3.15に互いに直交する双晶縞が、またFig. 3.16には一方向の双晶縞が見られる。またFig. 3.17はFig. 3.14に示す面に対してのX線回折パターンであり、(00n)のピークだけが観察される。これらのことから、磁化測定に用いた試料の結晶方位はFig. 3.14に示すように決定された。またFig. 3.16から、試料中には所々、 a - b 面とほぼ平行、すなわち c 軸と垂直に筋状の割れ（または空隙）があることが分かる。

通電法は四端子法を用い電流を a - b 面に平行に流し、磁場は電流に対し垂直でかつ c 軸に対して角度を変えて測定した。Fig. 3.18に通電法に用いた試料の偏光顕微鏡による組織観察結果を示す。また高倍率での双晶縞の観察からFig. 3.18の矢印の方向が c 軸であることが分かった。試料の電圧端子間の断面積は 1mm^2 まで細くし、測定電流値を小さくするようにした。電流端子は電流が a - b 面に平行（ c 軸に垂直）に流れるように電極付けをおこなった。また電極は金蒸着の後超音波ハンダにより作製した。

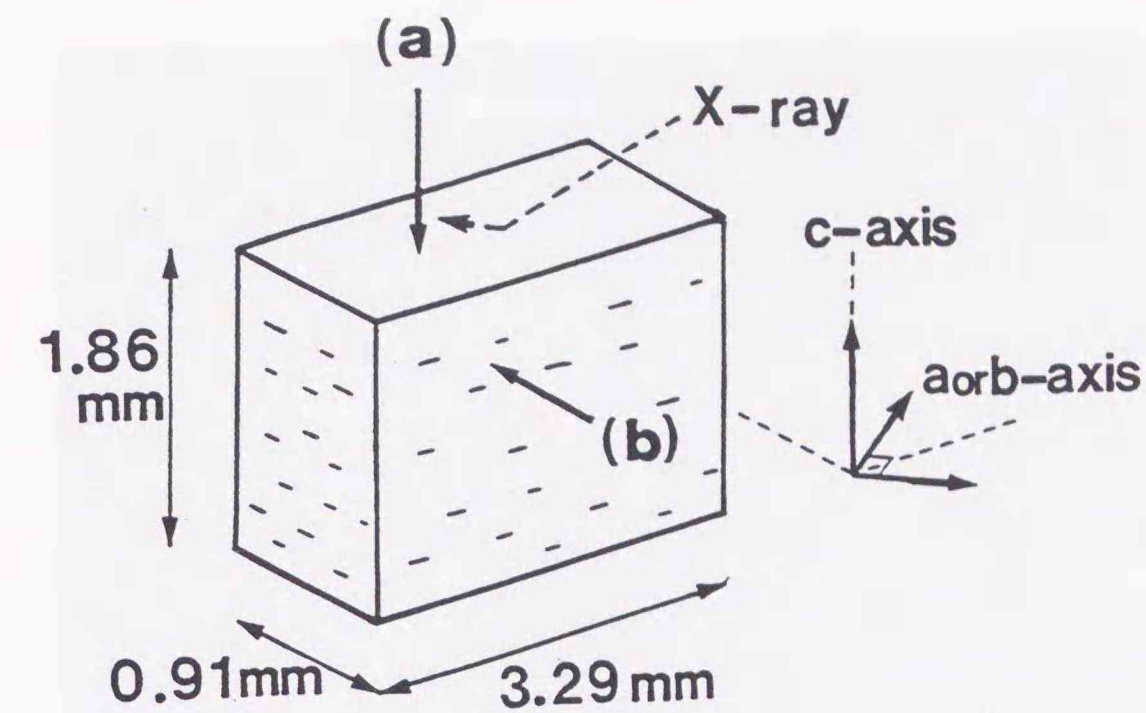


Fig. 3.14 Shape and orientation of sample used in magnetization measurement.

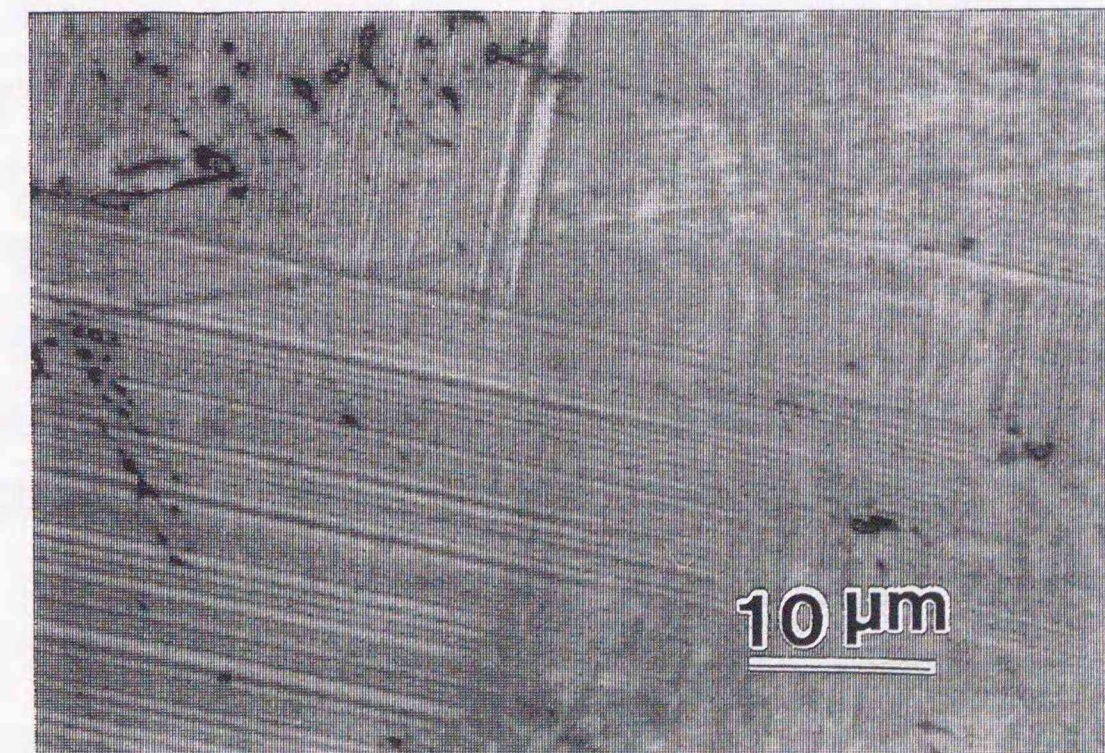


Fig. 3.15 Optical micrographs of the specimen under polarized-light.

The microstructure was observed in the direction (a) indicated in Fig.3.14.

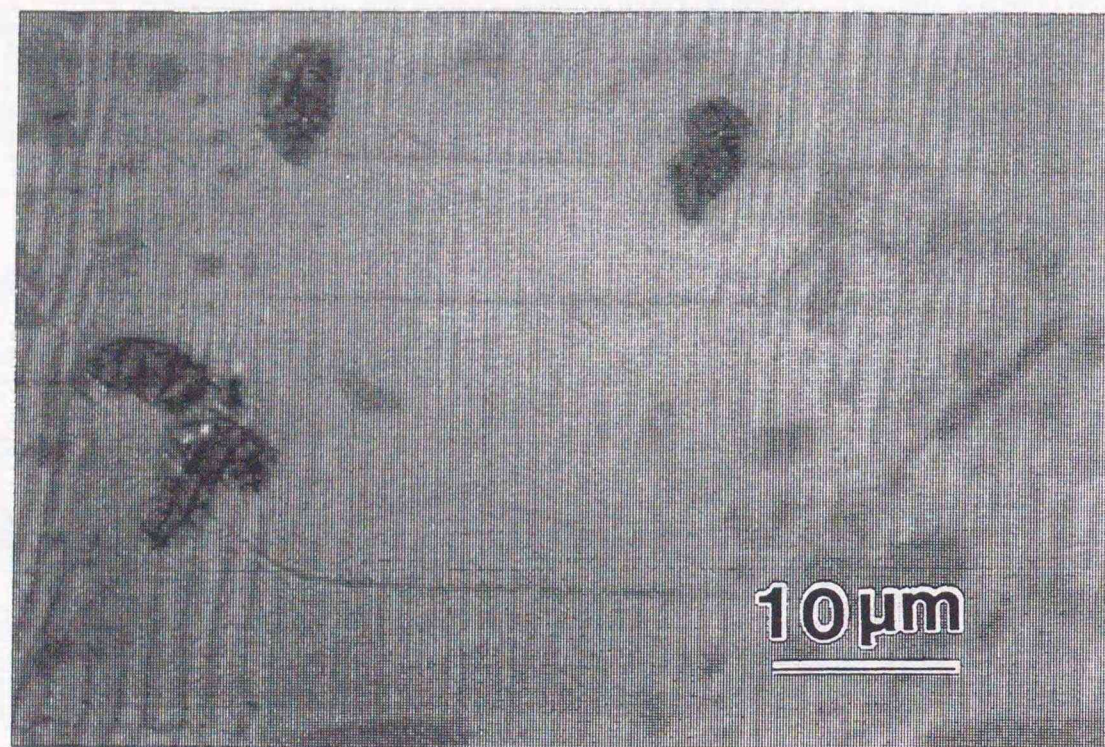


Fig. 3.16 Optical micrograph of the specimen under polarized-light.

The microstructure was observed in the direction (b) indicated in Fig. 3.14.

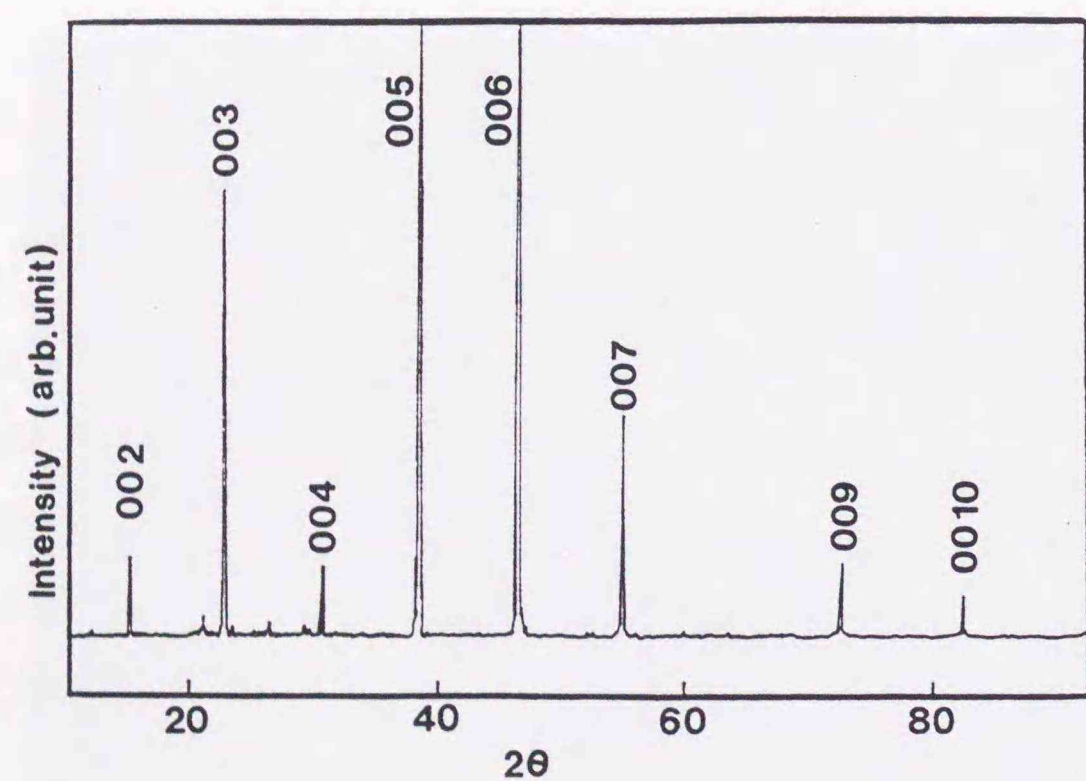


Fig. 3.17 X-ray diffraction pattern of the QMG sample. X-ray beams are from the direction indicated in Fig. 3.14.

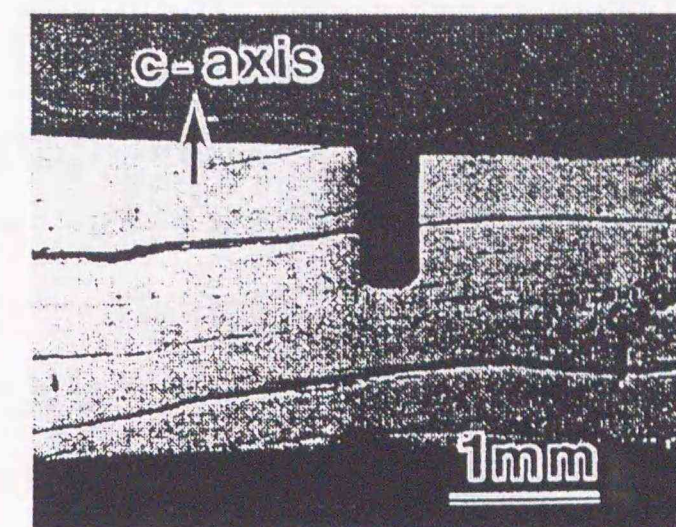


Fig. 3.18 Shape and orientation of QMG sample used for critical current measurement by four probe method.

3.3.2 測定結果

1) 磁化測定

Fig. 3.19にc軸に平行に磁場を印加したときの磁化曲線を3種類の温度について示す。温度が下がるにしたがって、印可磁場上昇時と下降時との磁化率の差 ΔM [(emu/cm³)] が大きくなる。 ΔM の大きさから4.2Kでの J_c は77Kでの約50倍であることがわかる。また4.2Kでは J_c が大きいため、遮蔽効果が強く試料全体に磁束を侵入させるためには、本試料の厚さ(0.91mm)では約9Tの大きな磁場が必要になることがわかる。

Fig. 3.20は各温度および印加磁場での磁化曲線の ΔM の大きさから(2.9)式を用いて J_c に換算したものである。温度の降下とともに指数関数的に J_c が増加している。Fig. 3.21は T_c 近傍の特性を示す。77Kでは、4T付近から磁場の増加にともない J_c の低下が急になり8Tでは、ほとんどゼロであった。

Fig. 3.22はc軸に垂直な方向から磁場を印加したときの ΔM を温度および磁場に対しプロットしたものである。試料中にはc軸と垂直な割れがあるため、超伝導電流のパスはFig. 3.22の様に曲げられる。そのため ΔM からの J_c を定量的に議論することは困難である⁴⁾。従って、 ΔM を温度および磁場に対してプロットし

て示した。 ΔM は温度の低下とともに指数関数的に増加し、 c 軸に平行に磁場を印可した場合とほぼ同様な変化がみられる。しかし77Kでの高磁場側において、 ΔM は減少するものの c 軸に平行な場合に比べその度合は緩やかであり、磁場の印加方向による違いが認められる。

2) 通電法

77Kにいて、磁場を c 軸に対し 0° 45° 90° の方向からに印加したときの通電法による J_c をFig. 3. 23に示す。平行 (0°) に磁場を印可した場合、 J_c は約6Tから急激に低下しているのに対し、垂直 (90°) に印可した場合、 J_c は10Tの高磁場においても一定であり、磁場の印加方向に対して大きな異方性が観測される。また図中の白抜きおよび黒抜きの点は、それぞれ磁場上昇時および下降時の測定点である。

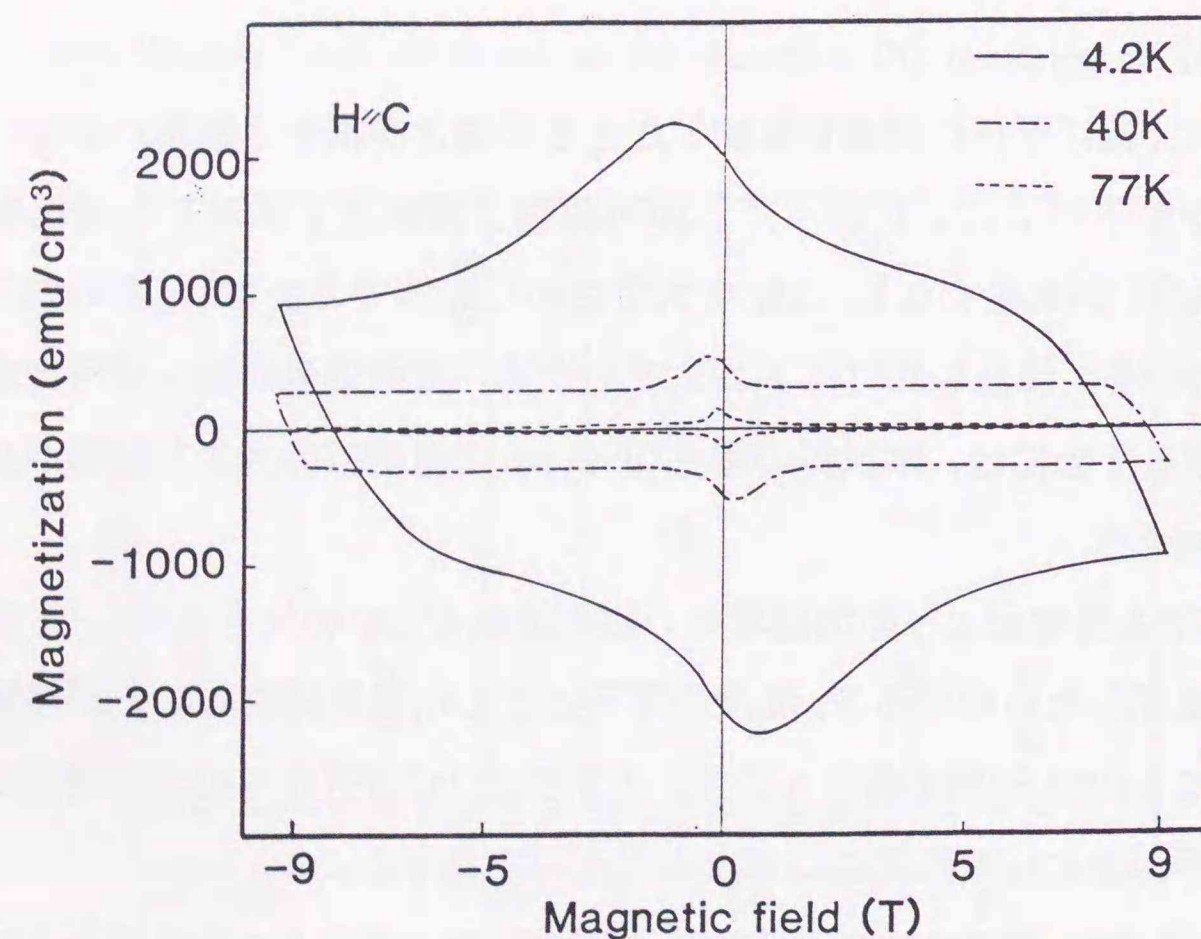


Fig. 3.19 Magnetization curves of QMG sample at 4.2K, 40K and 77K.

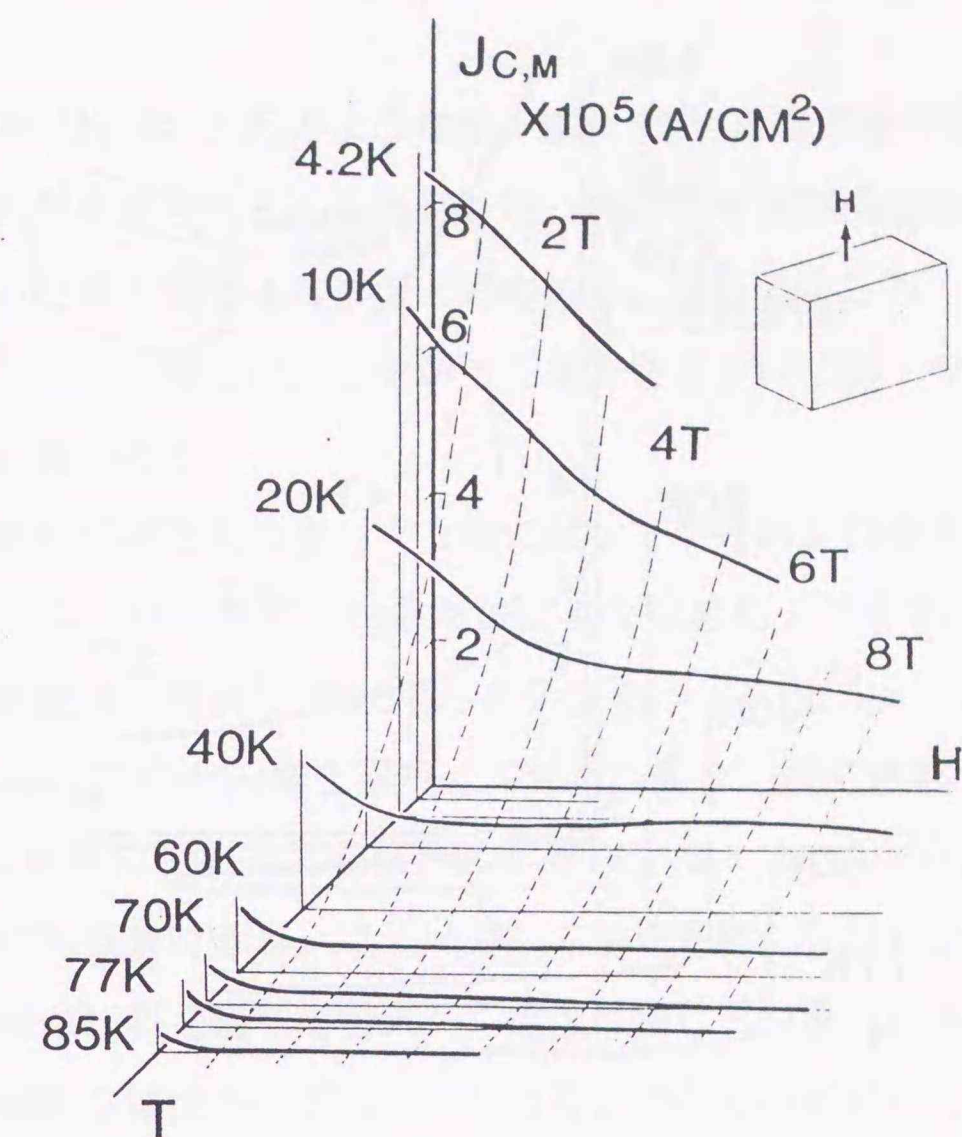


Fig. 3.20 Temperature and field dependence of J_c . Magnetic field was applied along c -axis.

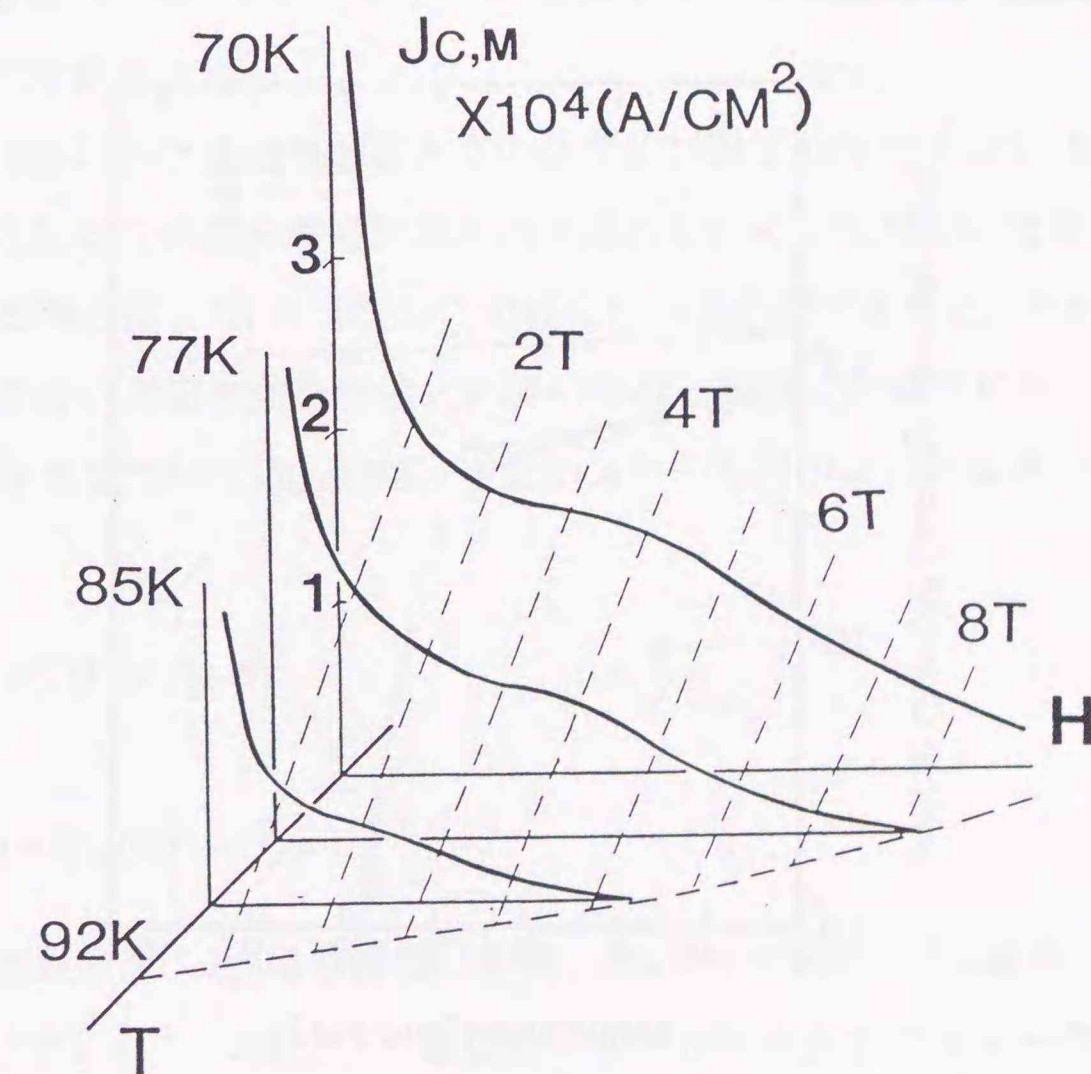


Fig. 3.21 Temperature and field dependence of J_c in the vicinity of T_c .

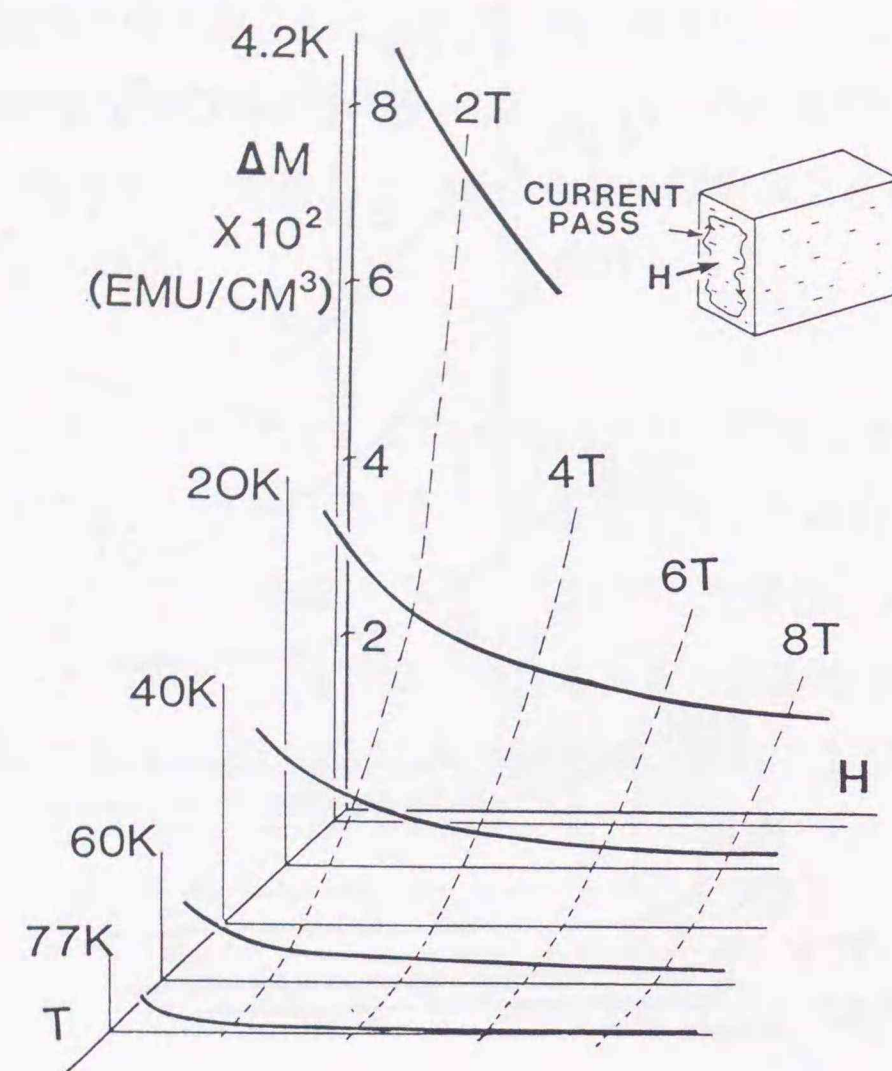


Fig. 3.22 Temperature and field dependence of ΔM . Magnetic field was applied perpendicular to c-axis.

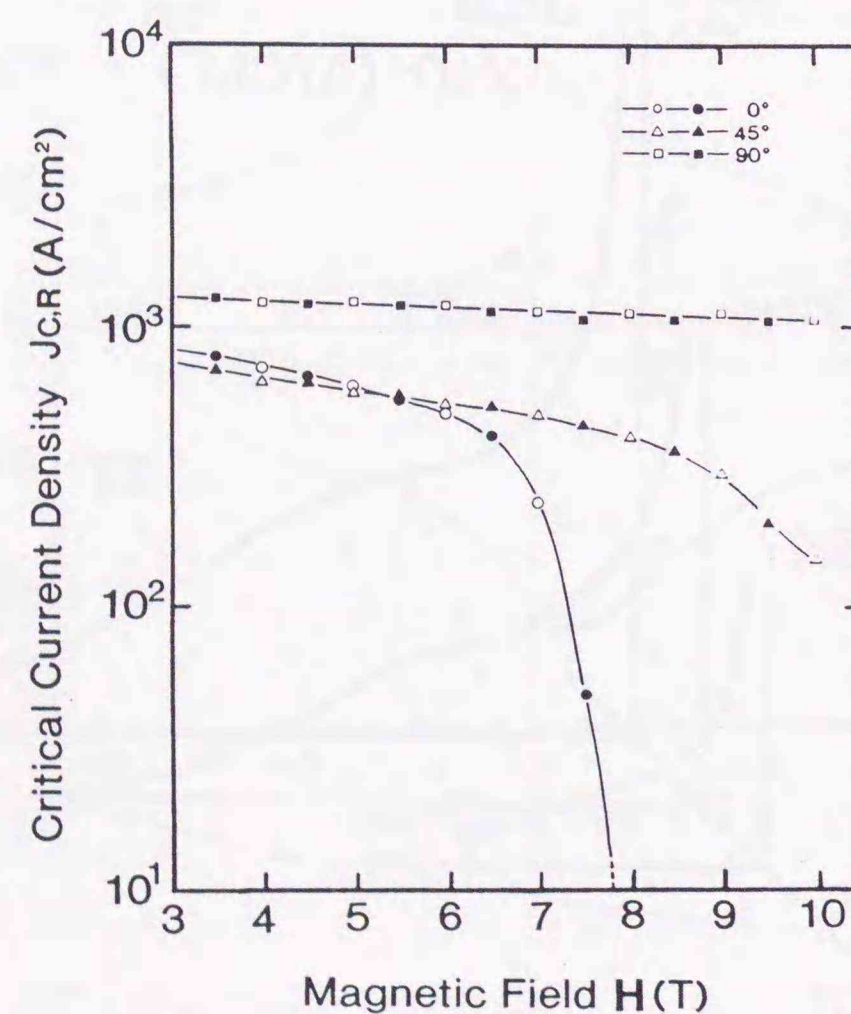


Fig. 3.23 Anisotropy of J_c in relation to the direction of magnetic field.

3.3.3 考察

今回用いたQMG材料は、上記のように所々にa-b面にほぼ平行すなわちc軸に対し垂直に筋状の割れが見られる。この割れは、熱膨張率及び構造相転移にともなう収縮率の結晶方位異方性によるものと思われる。現在のところ、これらの割れを完全になくすることは難しい。したがって異方性について調べる場合、割れの影響に注意する必要がある。

以下双晶や割れの存在を考慮して、c軸に対して平行および垂直方向に分けて考察する。ここでは、磁化測定及び通電法により求めた J_c をそれぞれ $J_{c,m}$ 、 $J_{c,r}$ と表わし、印加磁場と電流のc軸に対する角度をかつこ内に示すことにする。

磁化測定において磁場をc軸と平行に印加した場合、超伝導電流はa-b面と平行すなわちc軸に垂直に流れるため割れの影響は少なく $J_{c,m}(H/c, I \perp c)$ の温度依存性は定量的にも信頼できる。これに対して磁場をFig. 3.22に示す方向から印加した場合、磁束は割れを通じて侵入し、電流は曲げられ割れに平行な方向にも流れるため、実効的な電流ループは小さくなる。そのため試料内の磁束の分布は不規則に変化し、現われる磁化率は、割れの無い状態の時に比べて小さくなる。このとき T_c 近傍を除いては、これらの $J_{c,m}$ の温度変化に大きな磁場印可角度による異方性はみられなかった。

Fig. 3.24にQMG材料と焼結体の磁化率の温度及び磁場依存性を示す。焼結体は、粒界が弱結合になるため超伝導電流は粒内を流れる。そのため ΔM を用いて粒内の J_c を比較する場合は、(2.9)式の d に粒径を用いる必要があった。Fig. 3.24において、焼結体の J_c の温度依存性は、QMG材のそれと類似した傾向がみられる。

J_c の温度依存性については、従来、下記のスケール則がよい一致を示すとされている⁵⁾。

$$J_c B = B_{c2}^m(T) b^\gamma (1-b)^\delta \quad (b = B/B_{c2}) \quad (3.1)$$

$$B_{c2}(T) = B_{c2}(0) \left[1 - (T/T_c)^2 \right] \quad (3.2)$$

ここで、 B は磁束密度、 B_{c2} は臨界磁束密度、 b は規格化磁場、 T は温度、 T_c は臨界温度を示す。また、 m 、 γ 、 δ はピン力密度のスケール則を表すパラメーターである。

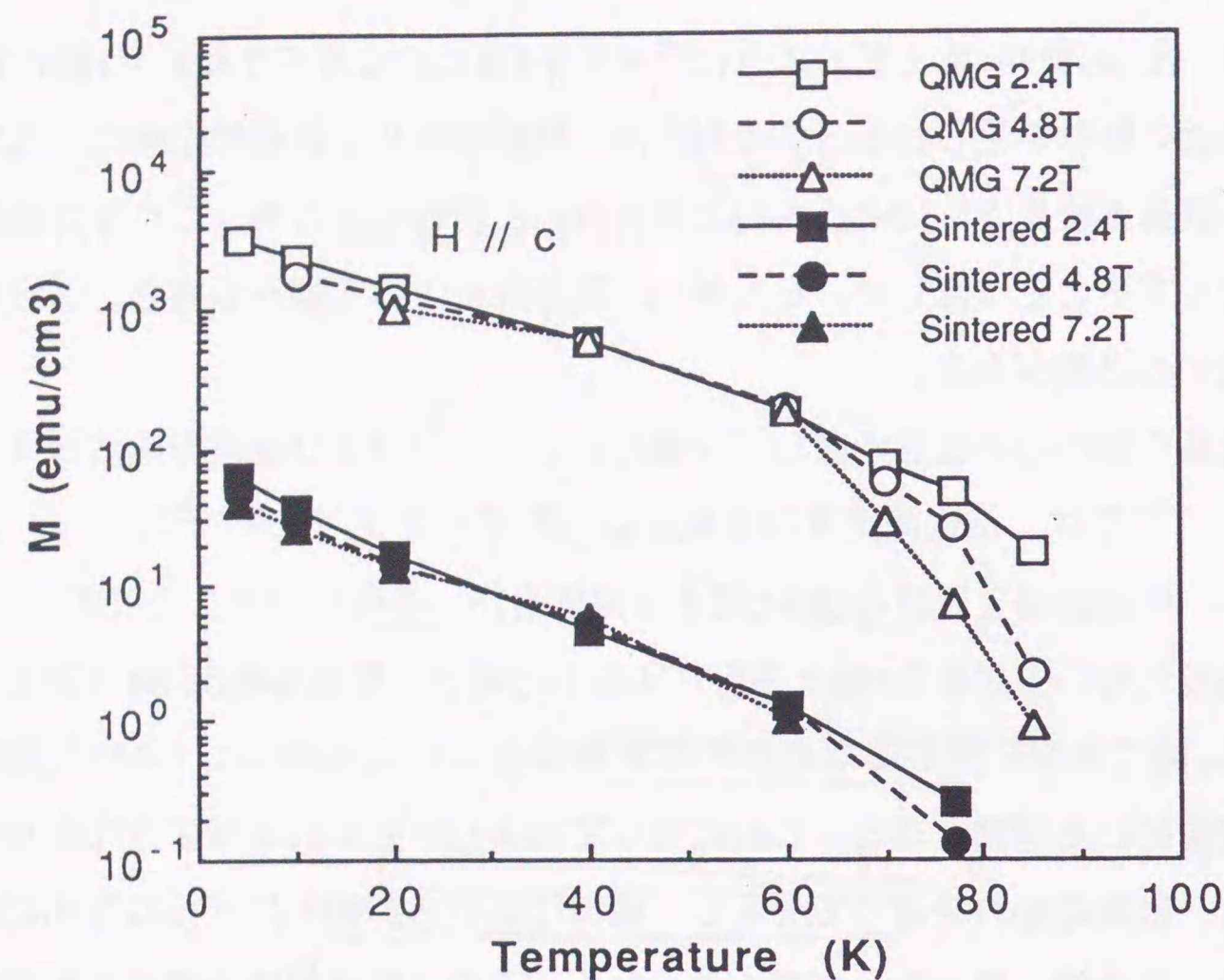


Fig. 3.24 Temperature and field dependence of magnetization in QMG sample and sintered sample.

従来の金属系材料では、 γ は0.5~1、 δ は1~2程度の値をとる。しかし今回得られた J_c の温度依存性は、金属系材料でみられる温度の低下とともに直線的に J_c が増加する振舞いとは異なり、むしろ指数関数的な振舞いをしている。この傾向は、Bi系超伝導体においてみられる傾向と同様である⁶⁾。このことは、Campbellが指摘するように、小傾角粒界の影響に起因するの可能性がある⁷⁾。実際、QMG材料中には、第5章で述べるような小傾角粒界が存在する⁸⁾。211相のピンニングサイトとしての寄与については第4章4.7節において詳しく考察する。

T_c 近傍では、 $J_{c,m}$ の磁場依存性に異方性がみられる。77Kでは、 $J_{c,m}(H//c)$ は5 T付近から低下が急になる。これに対して $J_{c,m}(H \perp c)$ は比較的变化が少ない。一方、四端子法による J_c の場合、 $J_{c,r}(H//c, I \perp c)$ は、 $J_{c,m}(H//c)$ にほぼ対応し、約6Tから急激な減少がみられる。これらの傾向が上部臨界磁場の効果によって現れるとして、磁場をc軸に平行に印加したときの77Kでの上部臨界磁場 $B_{c2}(H//c)$ を推定すると、8T程度になる。この値は抵抗法で測定した単結晶での B_{c2} の値と一

致する⁹⁾。また $J_{c,r}(H \perp c, I \perp c)$ は、高磁場側での磁場依存性はきわめて小さく、これは高い B_{c2} によるものと考えられ、 $J_{c,m}(H \perp c)$ の結果とも対応している。これら77Kでの印加磁場方向に対する J_c の異方性は薄膜においても観測されており、上記の結果とよく対応している¹⁰⁾。

3.4 まとめ

- 1 QMG法（熔融急冷により得られた Y_2O_3 とBa-Cu酸化物からなる前駆体を再急加熱し、微細な針状の211相と液相との混合状態から123相の結晶成長を行う方法）によって、大型結晶粒の123相のマトリックス中に1 μ m程度の211相が分散した材料（QMG材料）が得られた。
- 2 QMG材料の J_c は液体窒素の沸点（77K）において1Tの磁場中で、 1×10^4 A/cm²を越える実用レベルの高い値を有する。
- 3 4.2K、4T（H//c）では約 5×10^5 A/cm²の J_c が得られた。
- 4 J_c の温度変化は、温度の減少とともに指数関数的に増加する傾向がある。磁場をc軸に対し垂直に印加した時にも同様な傾向がみられる。
- 5 77Kにおいて、c軸に対する印加磁場方向を変化させて J_c を77Kで測定したところ、磁化および通電測定いずれの場合も J_c の異方性が認められた。この異方性は B_{c2} の異方性に対応するものであり、77Kにおける $B_{c2}(H//c)$ は約8Tであると思われる。

参考文献

- 1) S.Jin, T.H.Tietel, R.C.Sherwood, R.B.van Dover, M.E.Davis, G.W.Kammdott and R.A.Fastmacht, Phys.Rev.**B37**(1988)1850.
- 2) 森田 充 松田昭一, New Superconducting Materials Forum News, No.10 (1988) 15.
- 3) M.Morita, M.Murakami, K.Miyamoto, K.Sawano and S.Matsuda, Physica C 162-164(1989)1217.
- 4) E.M.Gyorgy, R.B.van Dover, K.A.Jacson, L.F.Schneemeyer and J.V.Waszcak, Appl.Phys. Lett. **55**(1989)283.
- 5) 松下照男: 低温工学 24(1989)143.
- 6) M.L.Green, K.Nakatani, T.Hasegawa, K.Kisio and K.Kitazawa, Advances in Superconductivity (Springer-Verlag,Tokyo)(1989)725.
- 7) A.M.Campbell, Supercond. Sci. Technol. **2**(1989)287.
- 8) M.Kimura, A.Hayashi, M.Morita, M.Mstsuo, K.Sawano and S.Matsuda, Advances in superconductivity (Springer-Verlag,Tokyo)(1989)313.
- 9) Y.Iye, T.Takagi, H.Takeya, H.Takei, Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987)L1057
- 10) 平井敏雄、山根久典、渡辺和雄、小林典男、武藤芳雄、黒沢秀行, New Superconducting Materials Forum News, No.13(1989)8.

第4章 改良型QMG法による大型QMG材料の育成

4.1 序言

第3章で詳しく述べたように、QMG材料は211相が微細分散した大結晶粒の123相であることから、QMG法は一種の結晶成長法であると言える。QMG法では前駆体を熔融急冷により作製することから、前駆体の厚さは数mmに制約された。また、徐冷により結晶成長させていたため、前駆体中での新たな核が発生するのを制御できず、多結晶化することが多かった。このような問題点により、第3章で述べたQMG法では、大型の単結晶材料を作ることは困難である。

J_c 特性が優れたQMGバルク材料の性能を引き出し、種々の応用を可能にするには、大型でかつ単結晶に近い材料にまで完成度を高める必要があり、このような大型単結晶材料の製造を可能にしたのが改良型QMG法である。本章では、この改良型QMG法について詳しく述べる。

4.2 改良型QMG法の概要

改良型QMG法の製造工程をFig. 4.1に示す。工程は前駆体の作製と結晶成長のための熱処理からなる。出発原料には、 RE_2O_3 、 CuO 、 BaO_2 粉末を各金属元素のモル比 ($RE:Ba:Cu$) が約13:17:24になるように混合する。この組成比は、最終材料中の123相と211相とのモル比 (123:211) が約7:3になるように調整されている。つぎにこの混合粉末に①Pt粉末を約0.4wt%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。前駆体は室温から1150℃程度に加熱され、211相と液相とからなる半熔融状態になる。続いて前駆体を約1040℃まで冷却した後、②RE元素置換による123相生成温度 (T_f) の変化を利用し、RE元素を置換した種結晶を用い③種付けを行う。その後、徐冷することによりQMG結晶を成長させる。また大型のQMG材を作製する場合、前駆体の成形過程において④REの組成を変化させた原料粉を層状に重ねて成形する。

このプロセス中で従来のQMG法に対し改良を加えた点は、主にアンダーラインの4箇所であり、次にこれらの改良点について詳述する^{1,2)}。

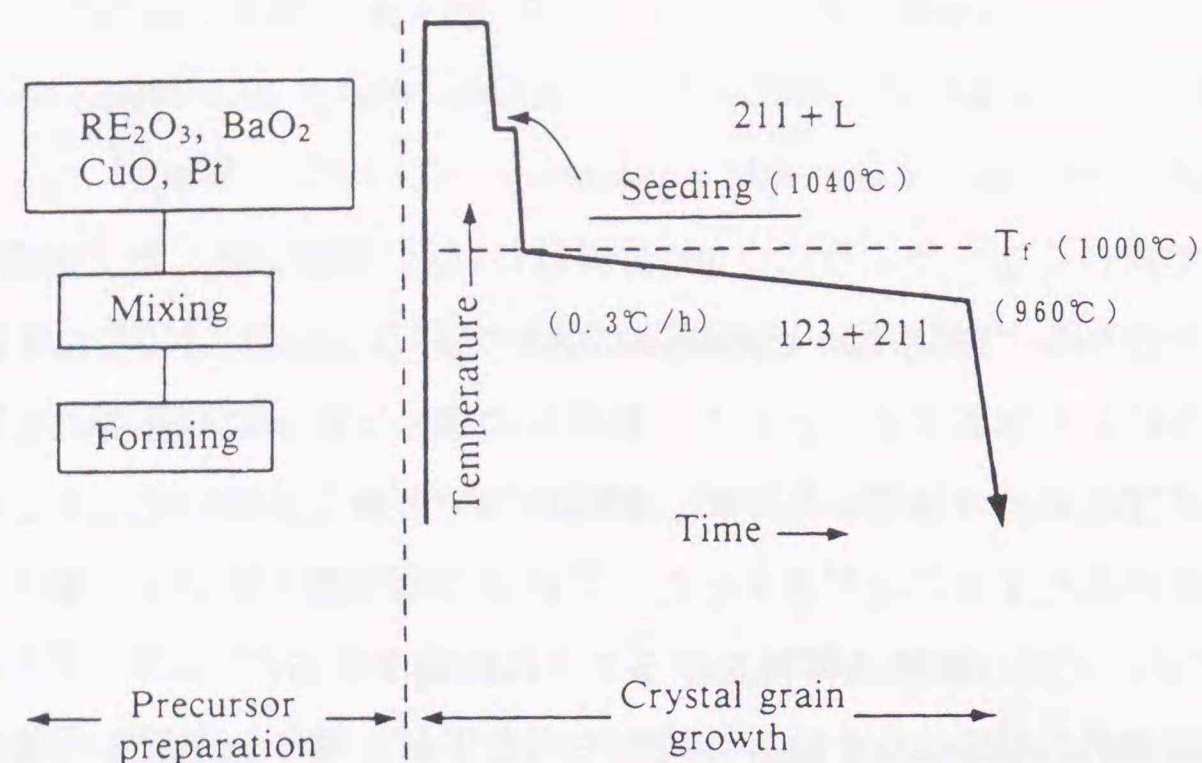


Fig. 4.1 Modified QMG process.^{1, 2)}

4.3 Pt添加による211相の微細分散³⁻⁵⁾

高 J_c を得るためには、超伝導体中に微細でかつ多くのピンニングセンターが必要になる。ピンニングセンターはローレンツ力に打ち勝ち磁束の動きを止める働きをする。一般に超伝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うる。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 $1\mu\text{m}$ 程度に微細分散した211相であると考えられる^{6, 7)}。

$1\mu\text{m}$ 程度の211相の微細分散はQMG法によってはじめて成功したが、QMG法を開発した当初は、熔融急冷により製造された前駆体中にできる未同定の相が原因で最終材料中の211相の微細分散が得られるものと思われた。Fig. 4. 2に熔融急冷によって作製された前駆体のX線回折結果を示す。図中の◎印を付したピークを有する相が当時未同定であった相である。後に調査の結果、この相が BaCu_2O_2 であり還元雰囲気中で生成されることをC. L. TeskとH. K. Mullerらの論文から知ることができた⁸⁾。

そこで211相の微細分散に対する BaCu_2O_2 の役割を調べるために、 Y_2O_3 、 BaCu_2O_2 と BaCuO_2 を $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$ が $1:2:3$ になるように混合しFig. 4. 2と同様の回折パターンを

有する粉末を作製した。この時、 BaCu_2O_2 は 820°C で20時間窒素気流中で熱処理して合成した。得られた混合粉は金型によってペレットに加圧成形し、 1150°C まで5時間で昇温し、30分保持した後、 1005°C から 975°C まで30時間かけて徐冷し結晶成長を行った。Fig. 4. 3に得られた試料の組織を示す。211相の大きさは、5から $10\mu\text{m}$ 程度の大きさであり、 $1\mu\text{m}$ 程度の微細分散は得られなかった。この結果から、当時考えられていた熔融急冷によってできる BaCu_2O_2 が $1\mu\text{m}$ 程度の211相の微細分散をもたらすのではないことが分かった。

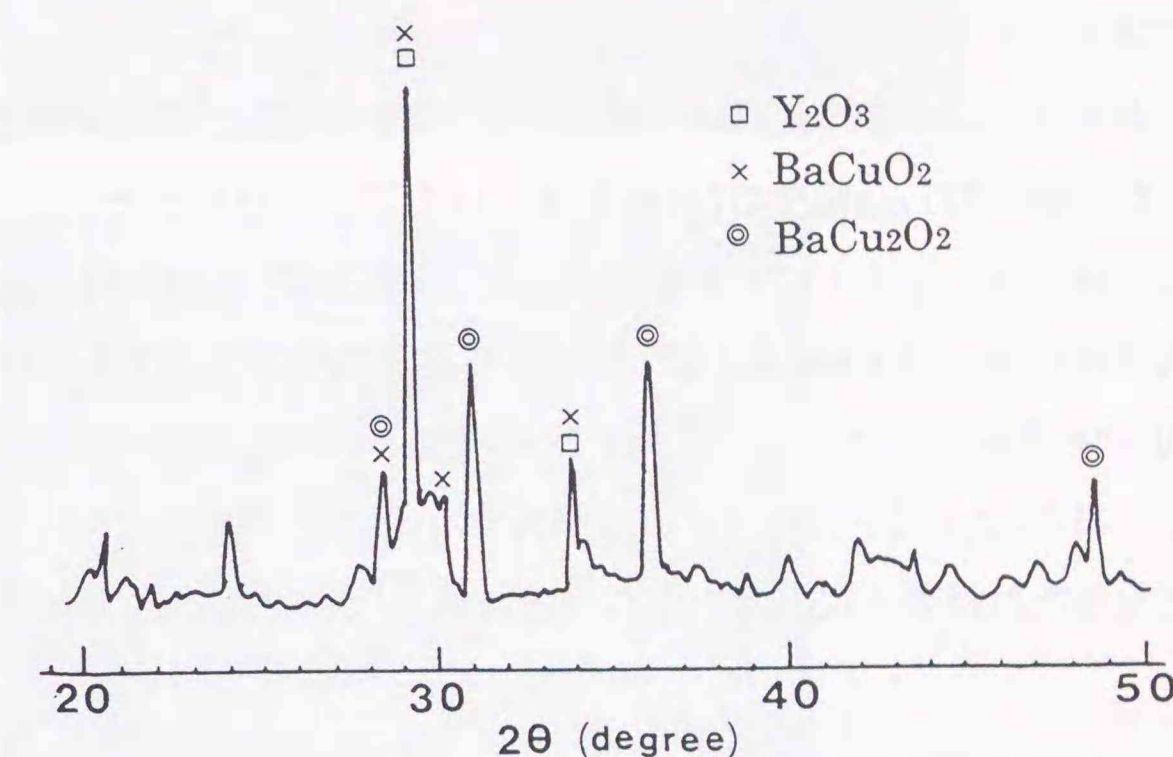


Fig. 4.2 X-ray diffraction pattern of a sample quenched from 1400°C .

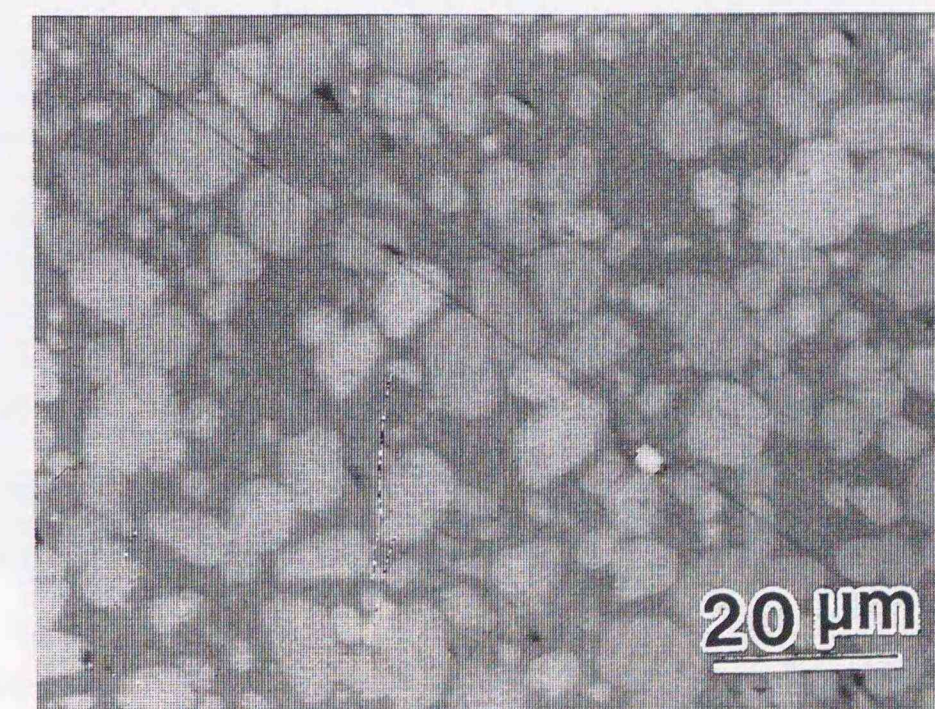


Fig. 4.3 Microstructure of bulk material which was made from Y_2O_3 , BaCu_2O_2 , BaCuO_2 powders.

上記結果は、同様のX線回折パターンを有する粉末、すなわち大部分は同一の物質からなる前駆体を用いて作製された材料が、異なる組織を有することを示すものである。このことから、熔融急冷材と Y_2O_3 、 $BaCu_2O_2$ 、 $BaCuO_2$ とからなる混合粉との本質的な違いは、未知の微量含有物にあるのではないかと考えられた。そこで熔融急冷過程で使用するPtルツボから混入するPtの効果について調べた。

最終組織の211相と123相の比が3:7になるように Y_2O_3 および $BaCu_2O_2$ と $BaCuO_2$ を混合しさらにそれぞれ0.00, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 重量%のPtを PtO_2 の形で添加した8種類の試料を作製し、同様の熱処理を行い、211粒子の大きさに及ぼす影響について調べた。その結果、0.2から0.5重量%程度の添加で211相凝集粗大化が抑制され $1\mu m$ 程度の211相が得られることが分かった。

Fig. 4.4の(a)と(b)にPt無添加材料と0.4重量%Pt添加材料の組織比較を示す。無添加材料には、 $10\mu m$ 程度の211相が多くみられる。 J_c は77K、1Tの磁場中で、数 $1000A/cm^2$ 程度である。これに対しPtを添加したものは $1\mu m$ 程度の211相が微細分散しており、 J_c は2~3万 A/cm^2 にまで高くなる。また、Fig. 4.5に見られるように、過剰となったPtはおもにBaとPtからなる複合酸化物になることが分かった。

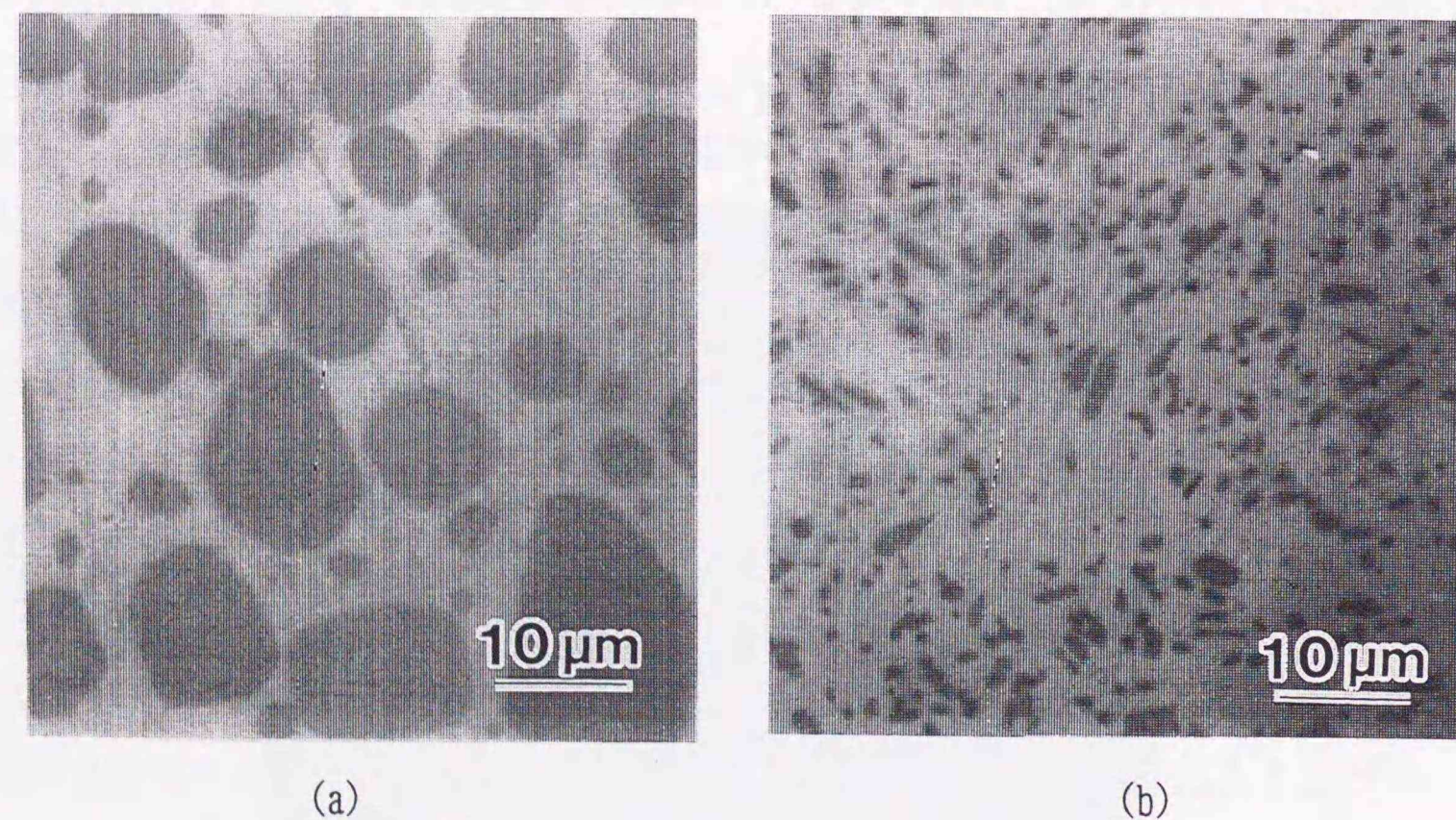


Fig.4.4 Effect of platinum addition on fine dispersion of 211 phase.

- (a) Microstructure of undoped sample.
- (b) Microstructure of 0.4wt%Pt sample.

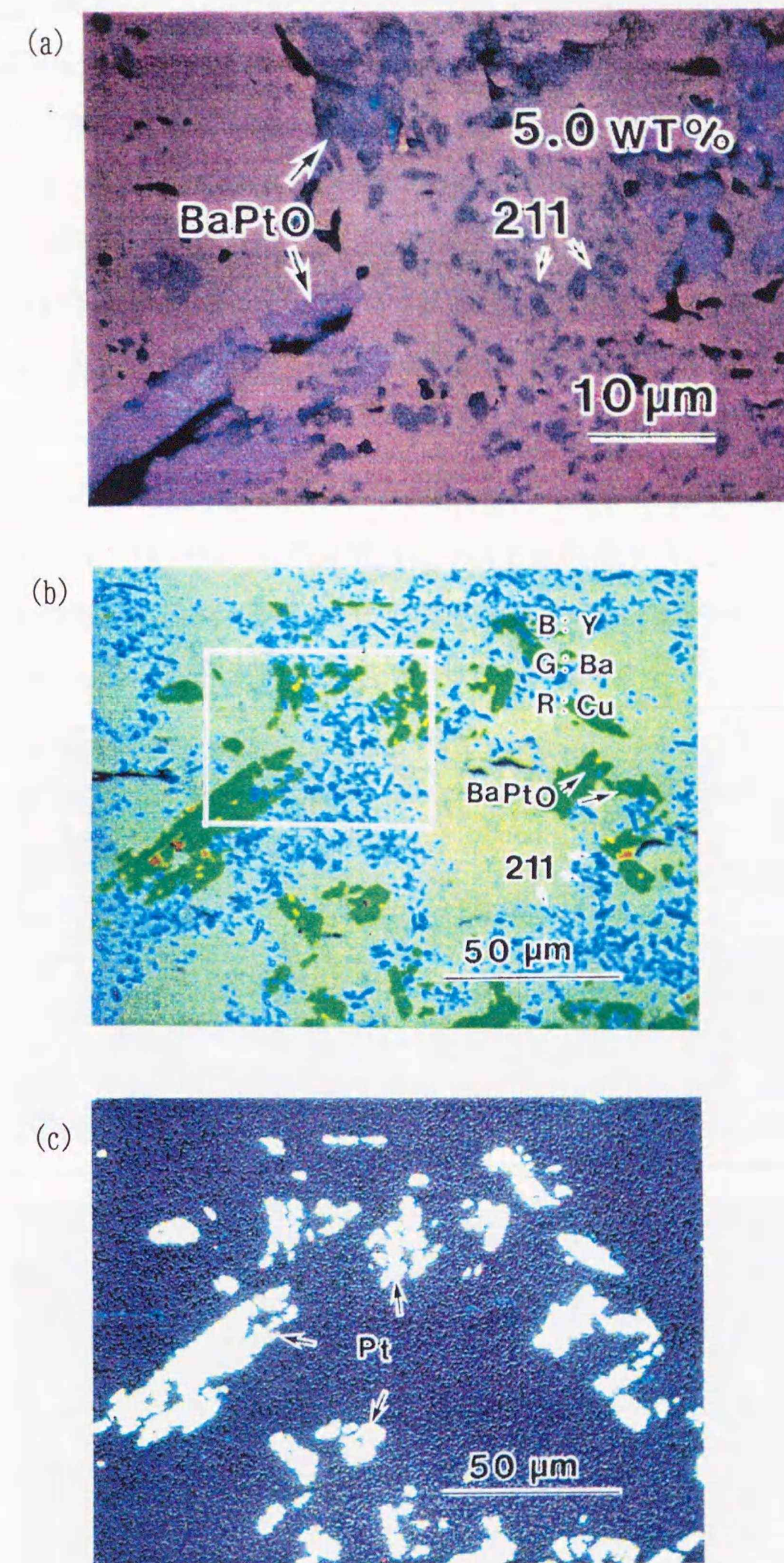


Fig. 4.5 Microstructure of 5.0wt%Pt added sample. (a) Polarized-light optical micrograph. (b) Compositional mapping; Y:Blue, Ba:green, Cu:red. The area indicated by the white line corresponds to the area of the optical micrograph(a). (c) Distribution of Pt by compositional mapping; Pt: white.

つぎにPt添加による211相微細化のメカニズムを調べた。予め合成した211相をボールミルによって粉碎し、約 $1\mu\text{m}$ 程度の211相粉末を作製した。これに BaO_2 と CuO を混合することで、最終組成の211相:123相が4:6になるように配合した。この粉末にPtを1重量%添加したものと無添加の2種類のペレットを作製し、これらを 1112°C に予め加熱しておいた炉内で5、10、20、40、60分間保持した後、水中に急冷した。得られた試料中のY元素の分布を測定した。5分および10分後のYの分布をFig. 4. 6に示す。5分後では添加材と無添加材で大きな差は見られないが、10分経過した段階で無添加のものはYの分布が島状になり、211相が凝集粗大化してきたことがわかる。これらの結果から、Ptには211相の凝集粗大化を抑制する効果があることが分かった。

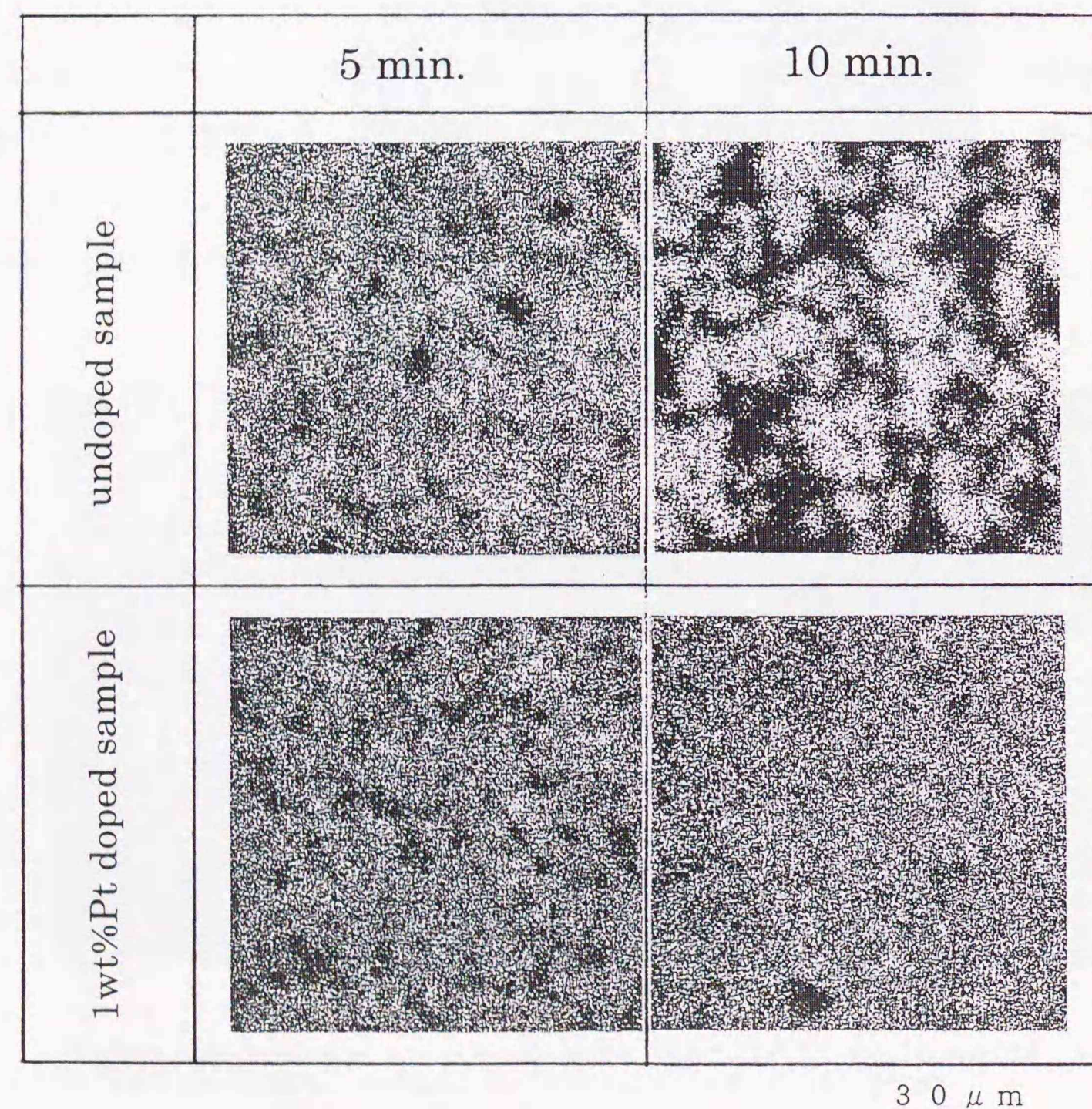


Fig.4.6 EPMA images of yttrium in the samples quenched from 1112°C .

Pt添加法を用いたQMG材料の製造プロセスでは以下の利点を有する。従来のQMG法では前駆体の製造方法として熔融急冷法を用いていた。このため前駆体の大型化および成形性に限界があった。しかし改良型QMG法では上記知見をもとに、原料粉末に微量なPtを添加することで、粉末成形法により大型の前駆体を任意の形状に製造することが可能になった。

4. 4 RE置換による123相生成温度の変化⁹⁾

Fig. 4. 7にY系超伝導体に関する擬二元系状態図の略図を示す。123相と211相の間の組成では、123相の生成温度 (T_f) 以上に加熱すると、YとBaとCuからなる複合酸化物の液相 (L) と固相の211相の状態にある。 T_f 以下では、超伝導相である123相と絶縁体相の211相とが共存する。123相は T_f においてLと211相との包晶反応により成長する。このとき未反応の211相が123相中に取り込まれQMG結晶ができる。

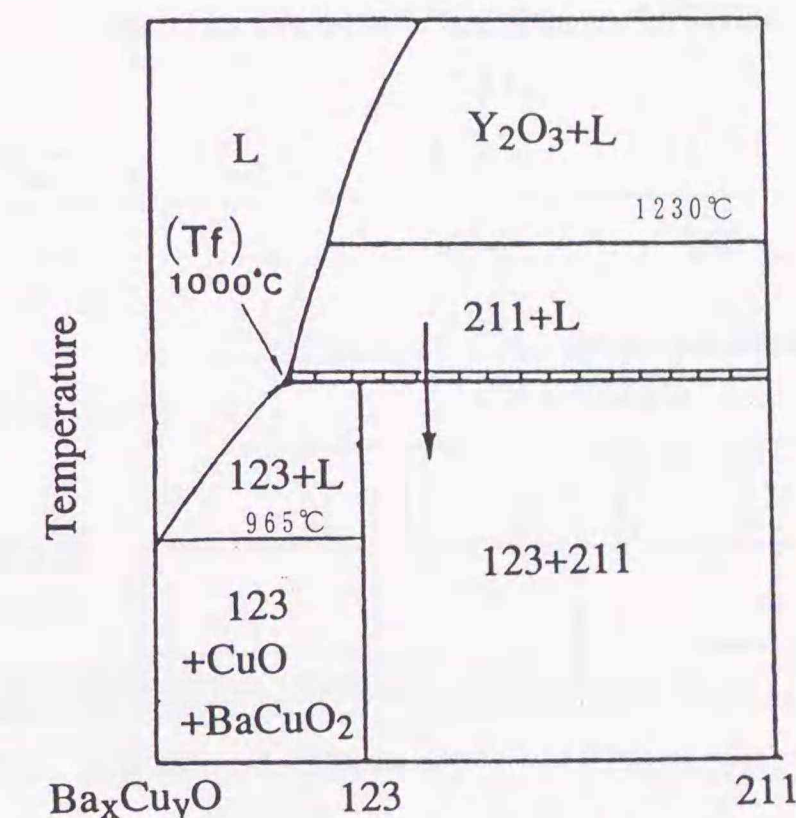


Fig. 4.7 A pseudobinary phase diagram for Y-Ba-Cu-O system.

Yサイトを他のRE元素で置換した場合、 T_f は変化する。その変化量を次のような実験で調べた。前駆体はFig. 4. 8に示す手順で熔融急冷を繰り返し行い、YをRE置換した6層から成る厚さ約10mmの試料を作製した。これを幅約20mm、長さ40mmに切りだし、温度勾配中で熱処理した。この実験に用いた試料ホルダーの様子をFig. 4. 9に示す。

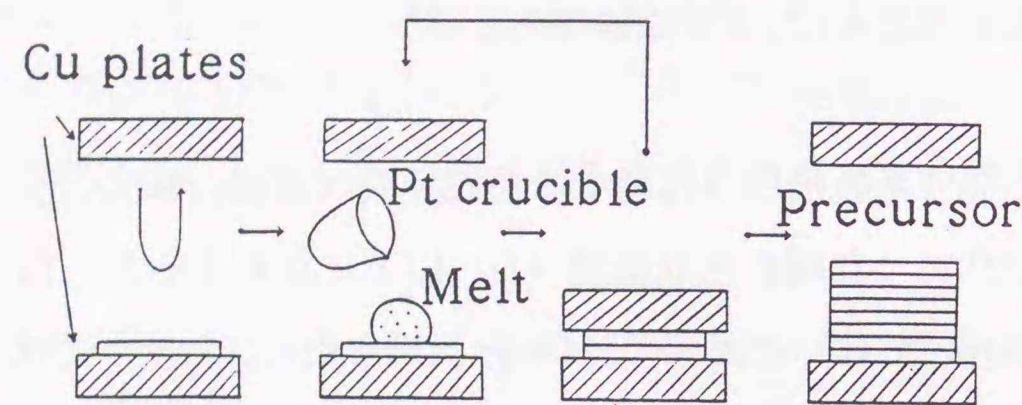


Fig. 4.8 Schematic illustration of repetitive quench method.

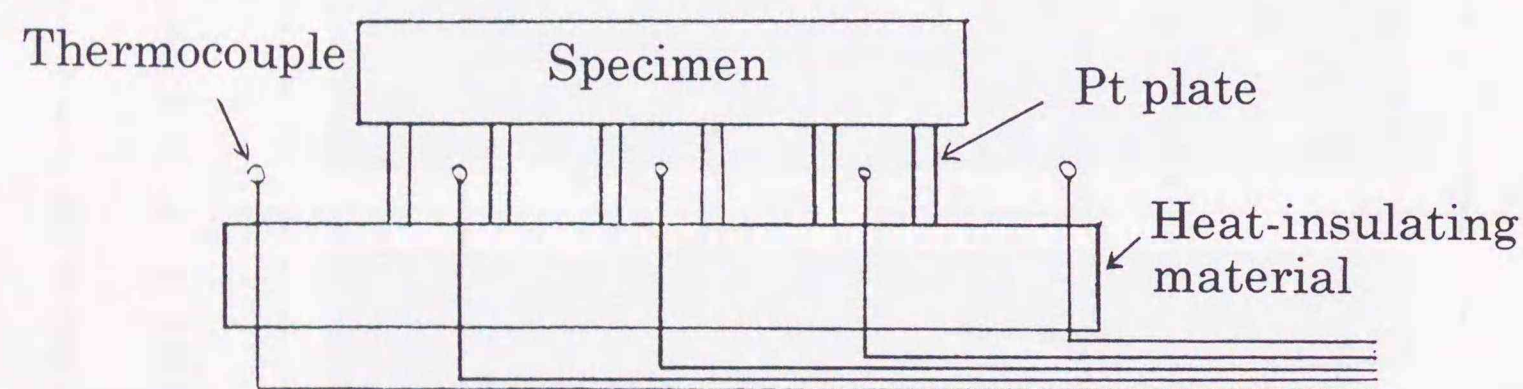


Fig. 4.9 Schematic illustration of the sample holder.

前駆体を一旦約1200℃まで加熱し20分間保持した後、徐々に温度を下げ試料位置に約20℃/cmの温度勾配ができるように多層ヒーターの出力を調整した、その後結晶成長させるため約10時間保持した。温度勾配中で十分に結晶成長した試料の成長端の温度を測定するために、試料ホルダーに取り付けた5本の熱電対の温度を

記録したうえで、試料を室温に急冷した。そして熱電対の位置と成長端の位置から、各RE系における T_f を推定した。Table 4.1にその結果を示す。

なお、La, Nd系で実験を行った場合、得られた超伝導相は123組成からずれた相であり、 T_c も場所によって異なり均一特性のものは得られなかった。この場合 T_f はSmより高くなる傾向はあるが、123相の T_f は同定できなかった。

この結果から、211相と液相から123相ができる温度である T_f は、REの種類(La, Ndを除く)によって大きく変化し、原子番号が小さいほど、すなわちイオン半径が大きいほど T_f が大きくなることが分かった。

Table 4.1 Formation temperature of $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ phase in the air for QMG process.

RE element	Y	Sm	Eu	Gd
T_f (°C)	1000	1060	1050	1030
	Dy	Ho	Er	Yb
	1010	990	970	900

また、複数のRE元素を混合した場合、混合比に対する T_f の変化を次の方法で調べた。YをYbに10%づつ置換した原料粉をFig. 4.8の様に熔融急冷し、組成が異なる11層から成る前駆体を作製した。これを完全置換した試料の T_f を測定したときと同じ要領で、温度勾配中で結晶成長させた後、室温に急冷した。得られた試料を切断し、各層の成長端の観察を行った。結果をFig. 4.10に示す。成長端の位置は各層ごとに徐々に変化し、各層の T_f は混合比のモル平均温度にほぼ対応して変化している。このことから、複数のRE元素を混合した場合、その系の T_f は単独RE系の T_f のモル平均になることが分かった。

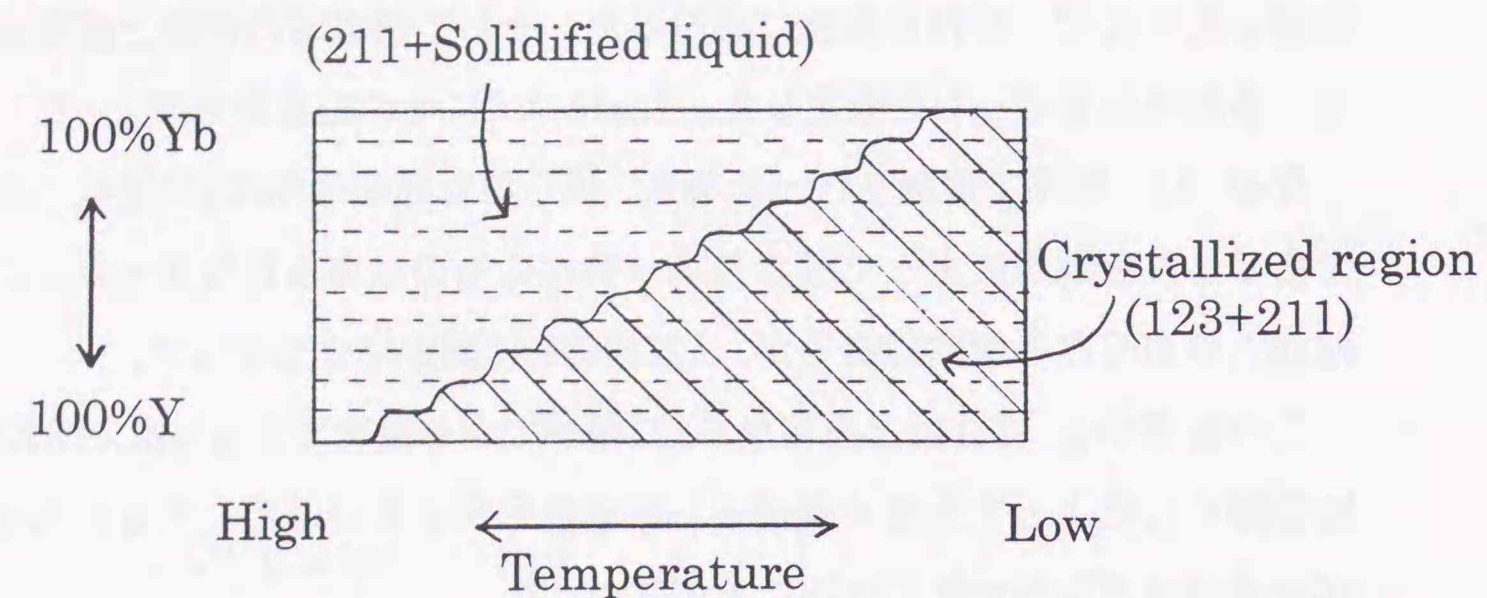


Fig. 4.10 Schematic illustration of the cross section of sample. RE composition was changed from 100%Y to 100%Yb layer by layer in the sample.

各RE系の T_f に関するこれらの事実は、第1章で述べた123相の結晶構造に関するY. Le Pageらのモデルから説明される。すなわち、 $\square\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}\square$ ブロックとランタニド原子層から成る積層モデルである。

まず単一のREの場合、REイオンは $\square\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}\square$ ブロックを、糊付けする働きがあるとすると、イオン半径の大きいRE元素（+イオン）ほど、上下の $\square\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}\square$ ブロック（-イオン層）を離れた距離で結びつけることになり、より小さなクーロン力で上下のブロックを糊付けしているものと考えられる。そのため T_f は高くなると考えられる。実際に第1章で示したように、RE置換した123相のブロック間の間隔はイオン半径の大きいものほど大きくなっている。

次に複数のREが混合した系の場合、各RE元素が原子レベルでかなり均一に混合されていたとすると、123相中の $\square\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}\square$ ブロックは、各REイオンの糊付け力の総和によって糊付けされているものと考えられる。すなわち、モル平均で与えられる距離を保ち、モル平均で与えられる力により混合RE系の123結晶ができるものと考えられる。実際EDXで見る混合RE系は、通常の製造プロセスで作製しても、きわめて均一に混合している（Fig. 4.11参照）。これはRE元素の化学的性質が極めて似通っていることに由来するものと思われる。

このREの違いによる T_f の差を、結晶成長時の種付けやREの傾斜組成配分法（RE組成勾配）として結晶の大型化技術に応用した。

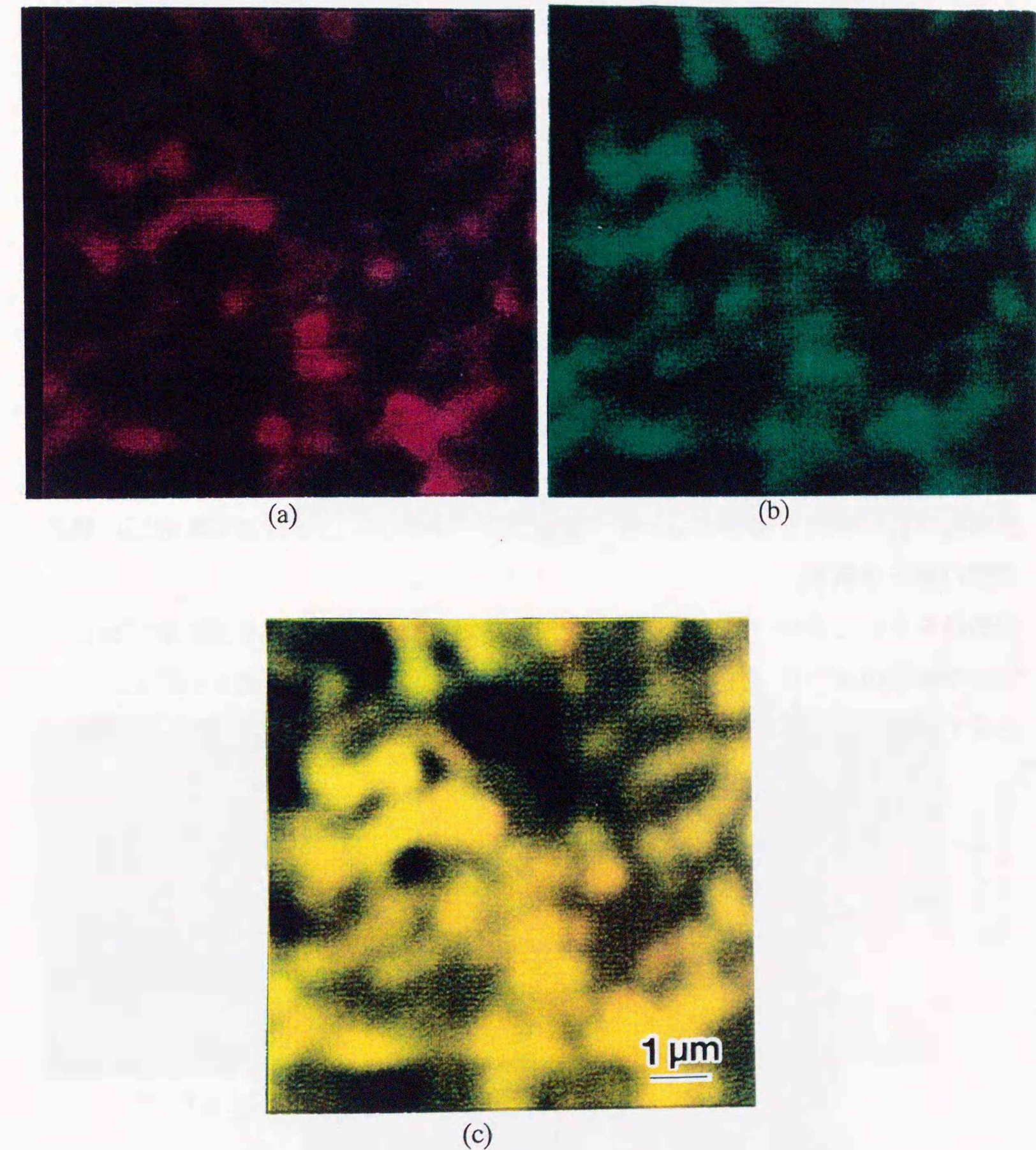


Fig. 4.11 Distribution of Y and Sm in the 50%Y-50%Sm QMG material.
(a) Color mapping of Y element. (b) Color mapping of Sm element.
(c) Color combination of (a) and (b).

4.5 種付けによる核生成および結晶方位の制御⁹⁾

大型のQMG結晶を得るには、種結晶による核生成と結晶方位の制御が重要である。しかしY系の前駆体にY系の種結晶をつけることは極めて困難であり、種結晶が分解したり、前駆体の過冷度が大きくなり多結晶化することがほとんどであった。そこでRE元素の T_f の違いを利用して、前駆体中のREより高い T_f を有するRE元素のQMG結晶を種結晶として用いた。そして種結晶の T_f より低い温度でかつ前駆体中のRE成分の T_f より高い温度領域で種付けし、その後徐冷することで核生成、結晶成長および結晶方位を制御した。

実験はY系の前駆体にSm系のQMG結晶を種結晶として用い、Yの T_f (1000℃)とSmの T_f (1060℃)との中間である1030℃で種付けを行った。用いた種結晶は単一の劈開面(c面)を有するものを用い、この面を前駆体に接触させた。種付けされた試料は1000℃から985℃まで1℃/hで徐冷した後、その温度で10時間保持した。その後結晶成長の様子を観察するため、室温に急冷した。Fig. 4.12に試料表面の結晶成長の様子を示す。

種結晶を中心に四角いファセットを形成しながら種結晶の方位を受け継ぎ成長している様子が分かる。またFig. 4.13に種結晶とY結晶の界面付近のY、Sm元素の分布を示す。幾分、相互拡散していることが分かる。

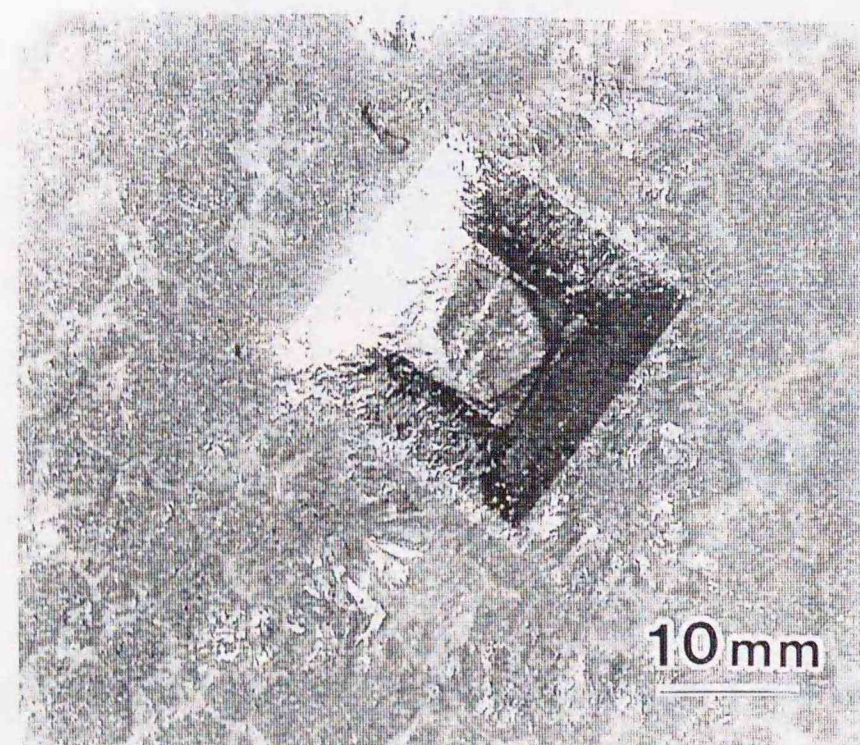


Fig. 4.12 QMG crystal which has square facet.

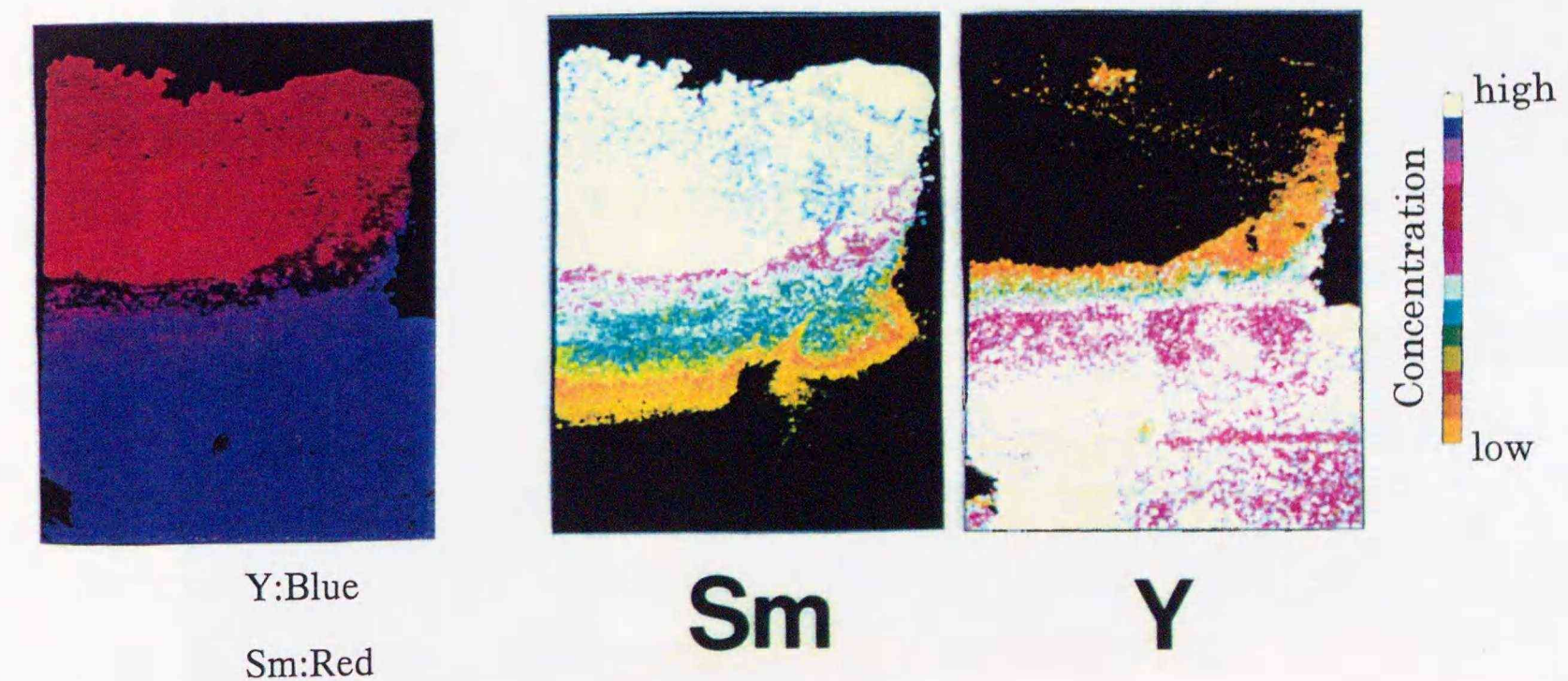
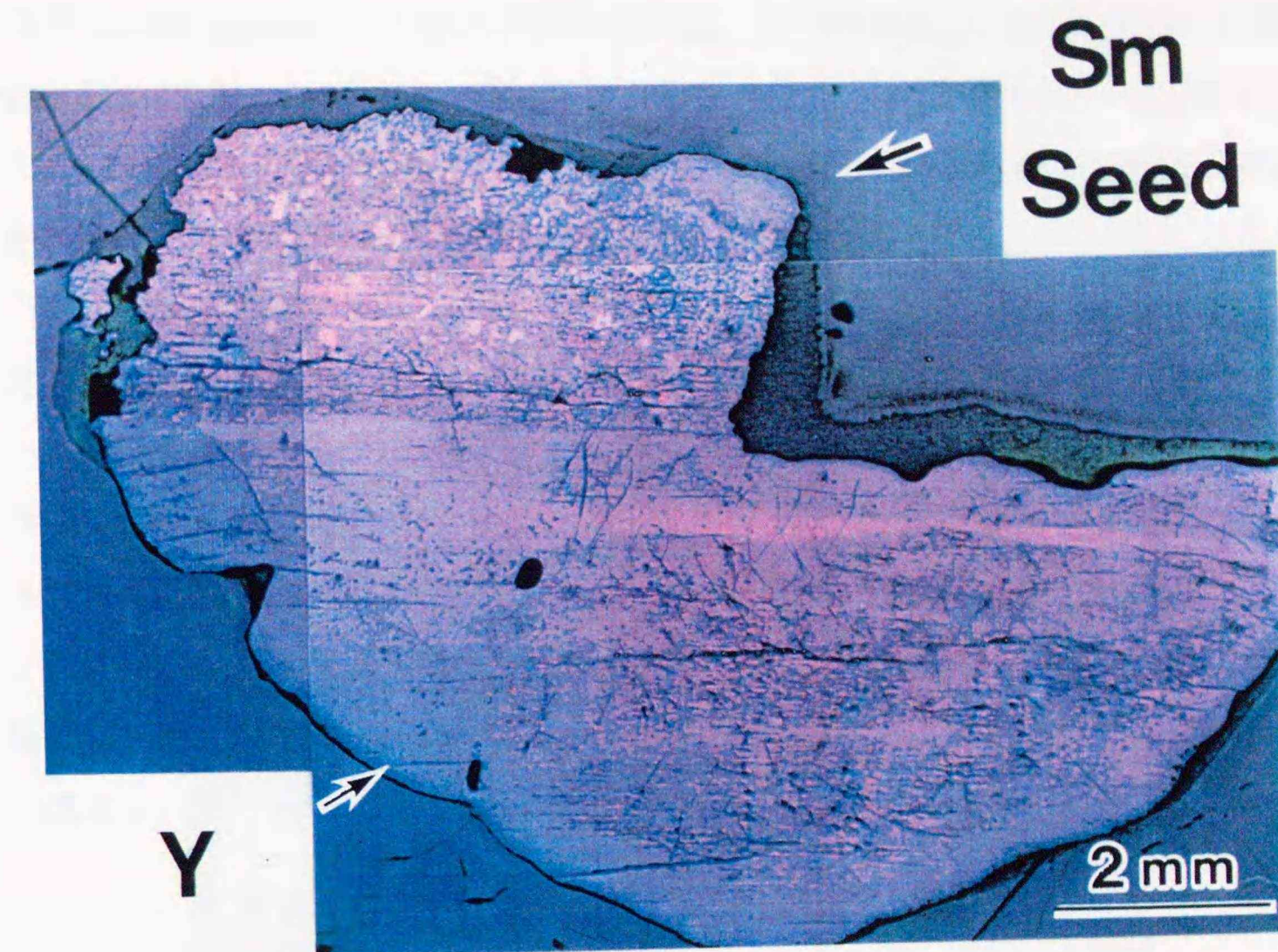


Fig. 4.13 Microstructure around seed crystal. (a) Polarized-light optical micrograph of Sm based seed crystal and Y based QMG crystal. (b) Mutual diffusion of Y and Sm elements around seed crystal.

次に、Ptを添加して粉末成形法により前駆体を作製し、これに種付けを行って得られた試料をFig. 4. 14に示す。この方法により、直径約46mm、厚さ20mmの単結晶に近い大型の試料が再現性良く得られるようになった。

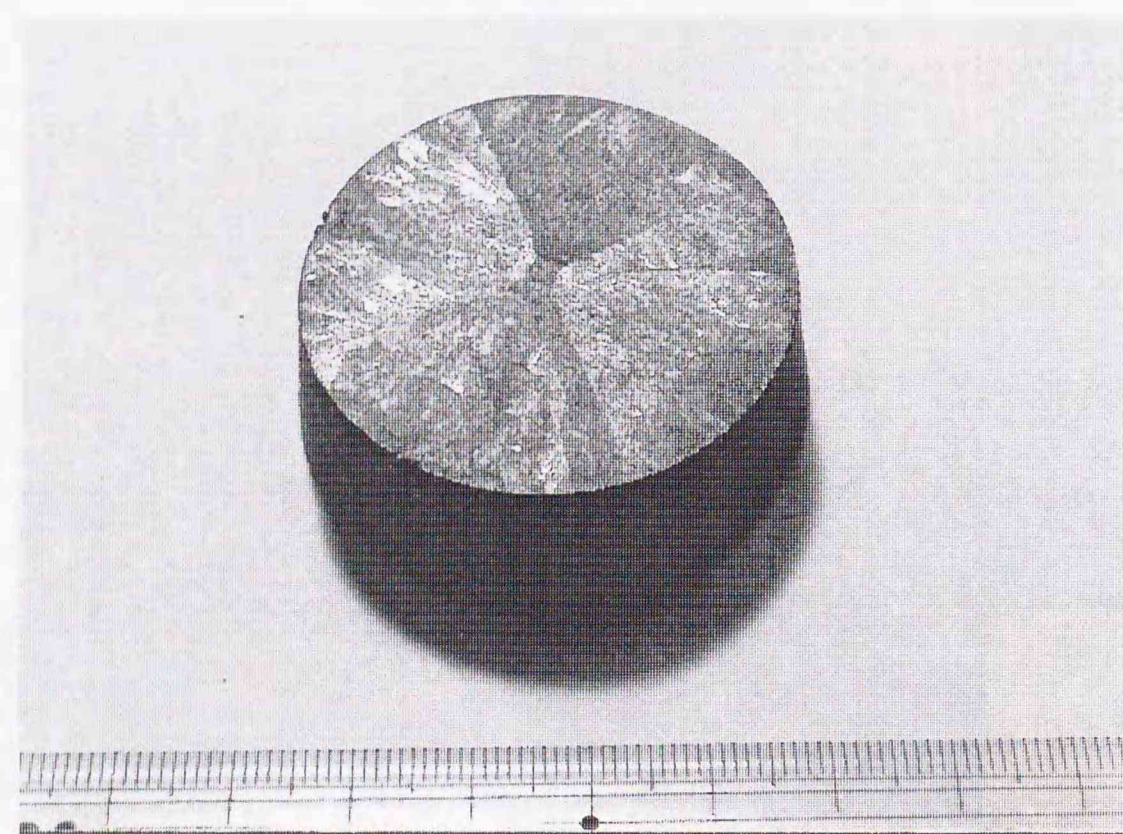


Fig. 4.14 QMG crystal fabricated by modified QMG process.

4. 6 REの組成勾配⁹⁾

結晶成長中の前駆体はいくぶん過冷却状態にあり、種結晶から離れた場所ほど不要な核生成が起こり易い。そのため大型のQMG結晶を作製する場合、種付け技術だけでは不十分である。過冷却領域を減らし、より安定に結晶成長を行うために、前駆体中にREの組成変化（RE勾配）を T_f の高い方から低い方に順に層状に付けた組成傾斜材を試作した。

Y-Yb系の組成勾配を有する前駆体を用いて、さらに種結晶により結晶方位を制御した実験結果を示す。各層のREにしめるYの割合を100%から50%まで5%ずつYbに置き換えた11層の成形体をFig. 4. 8に示す溶融急冷法により作製した。この成形体を、約20x20x25mmの矩形に切り出し、約25mmの厚さ方向にRE勾配を有する前駆体を作製した。これを1200℃まで約6時間で加熱し20分保持した後1030℃まで冷却した。その後、Sm系種結晶を100%Yの層（最上層）の上に置き、930℃まで1℃/hの冷却速度で徐冷し結晶成長を行った。酸素アニールは、一旦室温に冷却した後、酸

素中で600℃に加熱し、10時間保持した後、350℃まで約40時間かけて徐冷することで行った。Fig. 4. 15に上から7層めまでのYとYbの元素分布を示す。上層から徐々にYbの濃度が増す様子がわかる。また結晶方位を確かめるために、種結晶を取り除いた面（へき開面）と下層の10層目と11層目の界面付近のへき開面とで双晶の方向を調べた。その結果、両面で双晶の方向が一致しており、試料全体がほぼ単結晶になっていることが分かった¹⁰⁾。

このRE勾配によって、積層方向に順次結晶成長させることが可能になり、また均一温度中においても前駆体を徐冷することで種結晶の方位を受け継ぎながら成長させ、多結晶化を抑制することができるようになった。

次にPt添加による粉末成形法により、半径方向に同心円状にRE勾配をつけた前駆体を作製し、これに種付けを行って得られた試料の一例をFig. 4. 16に示す。直径約90mm、厚さ25mmのほぼ単結晶の試料が再現性良く得られるようになった。

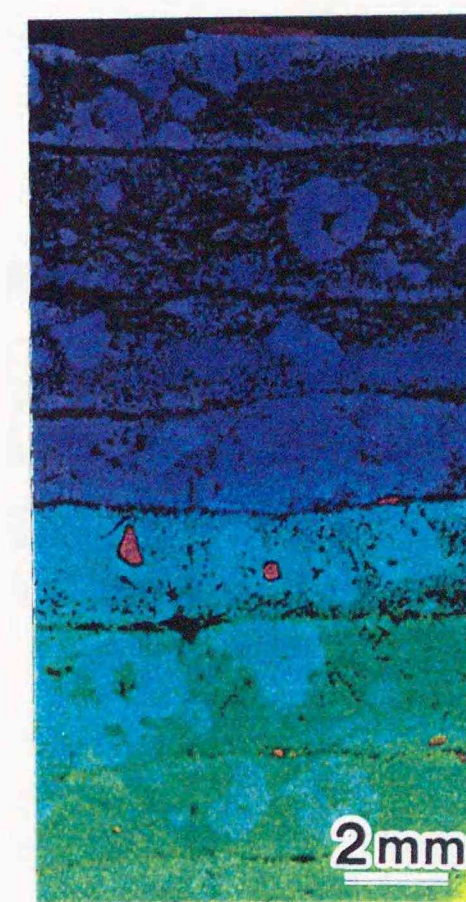


Fig.4.15 Compositional gradient in the sample. Y : blue Yb : green



Fig.4.16 Enlarged QMG crystal by RE compositional method.

4.7 211相による磁束ピンニングとQMG材料の J_c に関する考察

本節では、改良型QMG法で製作されるバルク材の211相と J_c との関係を考察した。はじめに比較的大きな常伝導粒子によるピンニング理論について述べた後、種々の J_c 測定結果と理論との比較を行った。

4.7.1 ピンニング理論¹¹⁾

磁束格子間隔に対して超伝導相中に含まれる常伝導粒子が十分大きな場合のピンニング力および J_c を考える。

まず簡単のために、Fig. 4.17の様に十分に低磁場領域で、かつオーダーパラメータ(Ψ)が次の式で示される局所的モデルについて考え、磁束線に平行な超伝導-常伝導界面の要素的ピンニング力を求める。

$$|\Psi| = 0 \quad |r-r_0| \leq \xi \quad (4.1)$$

$$|\Psi| = |\Psi_\infty| \quad |r-r_0| > \xi \quad (4.2)$$

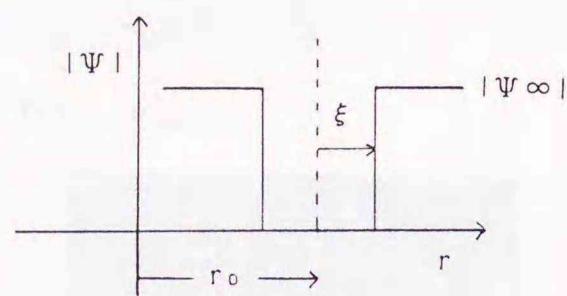


Fig. 4.17 Localization model of fluxoid.

ここで、 r_0 は磁束の中心位置、 ξ はコヒーレンス長。

上式の磁束構造においてピンニング力を考えるとき、磁束線のエネルギーのうち大きいけれど重要でない磁場および電流のエネルギーを除いた自由エネルギー F' は、Ginzburg-Landau方程式から

$$F' = \alpha |\Psi|^2 + \beta |\Psi|^4 / 2 + |\alpha| \xi^2 (\Delta |\Psi|)^2 \quad (4.3)$$

となる。ここで、 $-\alpha/\beta = |\Psi_\infty|^2$ 、 $\alpha^2/\beta = \mu_0 H_c^2$ で与えられる。磁束線が超伝導体内にある時の単位長さ当たりのエネルギー f_1 はゼロであり、また常伝導領域に

ある時は単位長さ当たりのエネルギー f_2 は $-(1/2) \mu_0 H_c^2 \pi \xi^2$ (H_c : 臨界磁場、 μ_0 : 真空の透磁率) となる。このエネルギー差は界面を横切って磁束線が 2ξ だけ移動する間に生じる。従って超伝導-常伝導界面の要素的ピンニング力は磁束線の単位長さ当たり

$$f_p = (f_1 - f_2) / 2\xi = (\pi/4) \xi \mu_0 H_c^2 \quad (4.4)$$

となる。

また計算は複雑になるがFig. 4.18の様なより精密な量子化磁束線の磁場構造(4.5)式、(4.6)式を取り入れた場合を考える。

$$\frac{|\Psi(r)|}{|\Psi_\infty|} = \frac{3|r-r_0|}{2a_0} \left(1 - \frac{|r-r_0|^2}{3a_0^2} \right) \quad |r-r_0| \leq a_0 \quad (4.5)$$

$$\frac{|\Psi(r)|}{|\Psi_\infty|} = 1 \quad |r-r_0| > a_0 \quad (4.6)$$

ここで、 $a_0 = (8/3)^{1/2} \xi$

この時、(4.5)式(4.6)式を(4.4)式に代入することで、要素的ピンニング力は

$$f'_p = 0.305 \pi \xi \mu_0 H_c^2 \quad (4.7)$$

で与えられる。

上記のように局所モデルでも定性的に同じ結果が得られ、定量的にもかなり良い結果が得られることが分かる。そのため、(4.4)式が用いられることが多く、以下(4.4)式で計算を進める。

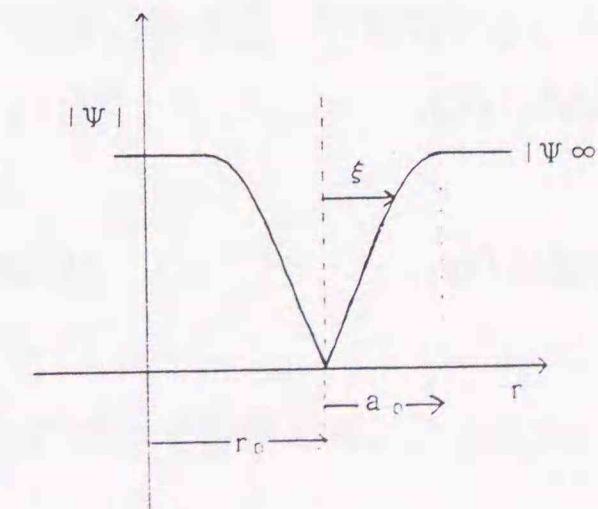


Fig. 4.18 Structure of fluxoid.

また一般に高磁場では、 $|\Psi|$ が $|\Psi_0|$ から減少することによって、ピンニングにかかるエネルギーも減少し、要素的ピンニング力もまた減少する。その減少の割合はピンニングエネルギーの中で主要な $|\Psi|^2$ および $(\Delta|\Psi|)^2$ の減少の割合にほぼ等しい。この減少の割合は $[2\kappa^2/(2\kappa^2-1)\beta_A](1-H/H_{c2}) \doteq (1-H/H_{c2})$ で与えられる。ここで、 H_{c2} は上部臨界磁場、 λ は磁束侵入長であり、また、 $\kappa=\lambda/\xi$ 、 $\beta_A=\langle|\Psi|^2\rangle/\langle|\Psi|\rangle^2 \doteq 1.16$ である。したがって広い磁場領域で成立する要素的ピンニング力の式は

$$f_p = \pi \xi \mu_0 H_{c2}^2 (1-H/H_{c2})/4 \quad (4.8)$$

となる。

磁束線の格子間隔(a_t)は、 ϕ_0 を量子化磁束密度とすると、

$$a_t = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

であり、簡単のために、一辺の大きさが a_t よりも十分大きい D の立方体の常伝導粒子の場合を考える。常伝導粒子と相互作用する磁束線の数 N_p は D/a_t であり、 D を乗じたものがピンニング力となる。したがって長さが D の立方体の常伝導粒子の要素的ピン力 f_p は

$$f_p = \pi \xi D^2 \mu_0 H_{c2}^2 (1-H/H_{c2})/4a_t \quad (4.10)$$

で与えられる。単位体積あたりの常伝導粒子の数を N_p 、 S を常伝導粒子のピンニングに寄与する面積とすると、単位体積あたりのピンニング力 F_p は

$$F_p = N_p \pi \xi D^2 \mu_0 H_{c2}^2 (1-H/H_{c2})/4a_t \quad (4.11)$$

$$= S \pi \xi \mu_0 H_{c2}^2 (1-H/H_{c2})/4a_t \quad (4.12)$$

で与えられる。

4.7.2 QMG材料の J_c 特性と理論の比較

(1) J_c の定量的検証^{12,13)}

上記のような理論計算で得る式をQMG材の J_c 計算にあてはめてみる。常伝導粒子サイズの分布を考慮して、

$$\text{常伝導粒子の体積率: } f_v = N_p \langle D^3 \rangle, \quad (4.13)$$

$$\text{常伝導粒子の平均粒径: } D' = \langle D^2 \rangle / \langle D \rangle, \quad (4.14)$$

$$S = N_p \langle D^2 \rangle = f_v / D' \quad (4.15)$$

とすると、 $J_c B = F_p$ から J_c は

$$J_c = f_v \pi \xi \mu_0 H_{c2}^2 (1-H/H_{c2})/4a_t D' B \quad (4.16)$$

で与えられる。

また、123相の低次元性を考慮して、 c 軸に平行に磁場を印可した時に c 面内に流れる J_c ($H \parallel c$, $I \perp c$)は、

$$J_c (H \parallel c, I \perp c) = f_v \pi \xi^+ \mu_0 H_{c2}''^2 (1-H/H_{c2}'')/4a_t D' B \quad (4.17)$$

ここで、 ξ^+ は c 軸と垂直方向のコヒーレンス長さ、 H_{c2}'' は c 軸と平行に磁場を印可したときの H_c 、 H_{c2}'' は c 軸と平行に磁場を印可したときの H_{c2} 、

$$H_{c2}'' = \phi_0 / 2\pi \mu_0 \xi^{+2} \quad (4.18)$$

である。

$D' = 1.0 \mu\text{m}$ 、 $f_v N_p = 0.30$ 、 $\mu_0 H_{c2}'' (77.3\text{K}) = 0.3\text{T}^{13,14)}$ 、 $\mu_0 H_{c2}'' (77.3\text{K}) = 8\text{T}$ 、 $\xi^+ (77.3\text{K}) = 6.4\text{nm}$ 、 $a_t (1\text{T}) = 48.9\text{nm}$ を採用すると $J_c (77.3\text{K}, 1\text{T}) = 6.16 \times 10^8 \text{A/m}^2$ [$6.16 \times 10^4 \text{A/cm}^2$]となる。ファクターで2~3の違いはあるがオーダーではほぼ一致した結果が得られている。この概算に用いた H_{c2}'' 、 H_c'' にはかなり誤差が含まれている可能性があることを考慮すると、大ざっぱに、QMG材の高 J_c を211相の微細分散によるピンニング効果の寄与として説明することができる。

(2) J_c の定性的検証

1) 温度依存性¹²⁾

次に J_c の温度依存性について考察する。 J_c と B_{c2} との関係は次のようになる。

$$J_c \propto B_{c2}'' \xi^+ \propto B_{c2}''^{1.5} \quad (4.19)$$

また、 B_{c2} の温度依存性は経験則である次式で示されることから、

$$B_{c2}(T) \propto 1 - (T/T_c)^2 \quad (4.20)$$

J_c の温度依存性は

$$J_c(T) \propto \{1 - (T/T_c)^2\}^{1.5} \quad (4.21)$$

となる。

この温度依存性はスケール則

$$F(B, T) = H_{c2}^m(T) b^\gamma (1-b)^\delta \quad (4.22)$$

$$b = (B / B_{c2}) \quad (4.23)$$

において、 $m=2$ 、 $\gamma=1/2$ 、 $\delta=1$ とした場合に対応する。

QMG材の J_c ($H \parallel c$ 、 $I \perp c$)の温度依存性に関して、 J_c の対数を $1 - (T/T_c)^2$ を横軸にしてプロットしたものをFig. 4.19に示す。

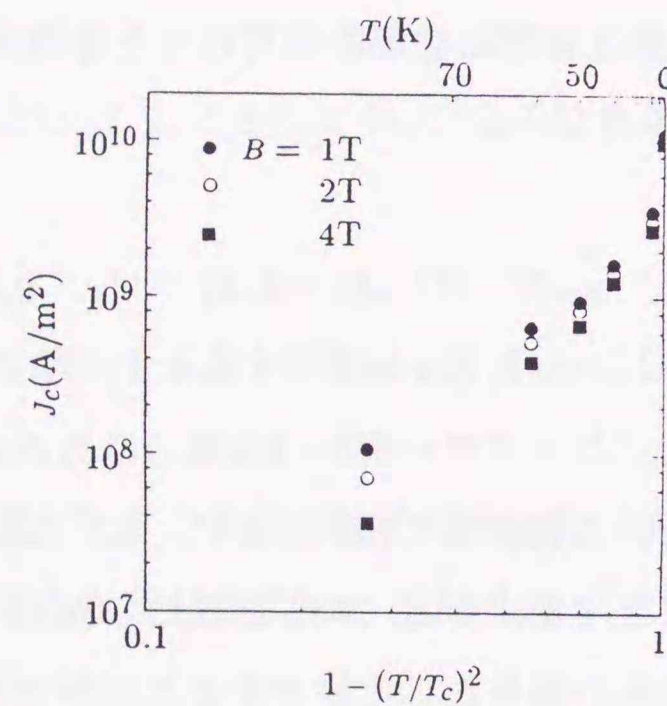


Fig.4.19 Logarithmic plot of J_c vs. $1 - (T/T_c)^2$ in various magnetic fields.

傾きは、約60K以上の比較的高温領域ではほぼ2.0となる。純粋に211相の寄与だけを考えた場合は1.5となるのに対し、幾分大きな値となっている。この結果は211相以外の寄与もある程度存在することを示すものと考えられる。

2) J_c の211相の体積率依存性¹³⁾

Fig. 4.20に木村らが実験で求めた J_c の211相量依存性を示す。

211相の量が0%で、 J_c は約 1×10^4 A/cm²であり、211量の増加にともない J_c も増加するが30~40%程度で約 3×10^4 A/cm²に飽和している。この結果から確かに211相がピンニングサイトとして機能し J_c に寄与していることと、211相以外にも J_c に寄与するピンニングセンターが存在することが分かる。

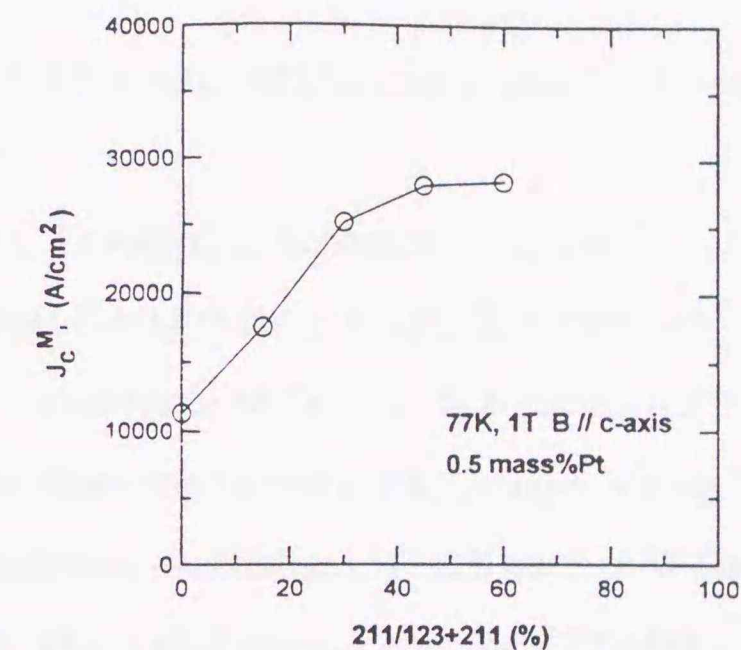


Fig. 4.20 211 volume fraction dependence of J_c .

4.8 まとめ

- 1 $1 \mu\text{m}$ 程度の211相の分散は、Ptの凝集粗大化を抑制する作用によりもたらされる。Ptを添加しない場合、211相は $5 \sim 10 \mu\text{m}$ に凝集粗大化する。
- 2 RE元素を他のRE元素で置換すると、211相と液相から123結晶を生成する包晶反応が起こる温度 (T_i) が変化する。このとき、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に従って)、 T_i は低下することが分かった。
- 3 高い T_i を有するREの種結晶を用い、低い T_i を有するREの前駆体に種付けすることにより、結晶の核生成と結晶方位を制御できることが分かった。

- 4 T_f が順次低くなるように前駆体中にREの濃度勾配をつけることで、過冷却度を減じ、不要な核生成を抑制することで、単結晶の安定製造や結晶成長の方向を制御できることが分かった。
- 5 Pt添加による前駆体作製、種付け、RE勾配の技術を含む改良型QMG法によって、大型でかつほぼ単結晶のQMG材料の製造が可能となった。
- 6 QMG材料の J_c 特性について、定量的にも定性的にも十分一致する説明は現在のところなされていない。しかしながら、 $1\mu\text{m}$ 程度に微細分散した211相の J_c への寄与は確実にあり、77K, 1Tにおいて211相の J_c への寄与率は、種々の測定結果から70%程度であるものと推測される。

参考文献

- 1) 森田 充、応用物理 第62巻 第5号 (1993) 484.
- 2) M.Morita, M.Sawamura, S.Takebayashi, H.Teshima, K.Kimura, M.Tanaka, K.Miyamoto and M.Hashimoto, Physica C **235-240**(1994)209.
- 3) N.Ogawa I.Hirabayashi and S.Tanaka, Physica C **177**(1991)101.
- 4) M.Morita,M.Tanaka,S.Takebayashi, K.Kimura, K.Miyamoto and K.Sawano, Jpn.J.Applied.Phys **30**(1991)L813.
- 5) M.Morita,M.Tanaka, K.Kimura, S.Takebayashi, K.Miyamoto,M.Hashimoto and K.Sawano, Advances in Superconductivity **IV** (Springer-Verlag,Tokyo) (1992)433.
- 6) K.Kimura, K.Miyamoto, M.Hashimoto and T.Matsushita, T.IEE Japan, **115-A**(1995).
- 7) T.Matsushita, Cryogenics, September Supplement, **30**(1990)817.
- 8) C.L.TeskeandH.K.Muller-Buschbaum, Z.Naturforsch **27b**(1972)296.
- 9) M.Morita,S.Takebayashi,M.Tanaka, K.Kimura, K.Miyamoto and K.Sawano, Advances in Superconductivity **III**(Springer-Verlag,Tokyo)(1991)733.
- 10) L.J.Swartzendruber, A.Roitburd, D.L.Kaiser, F.W.Gayle and L.H.Bennett, Physical Review Letter **64**(1990)483.
- 11) 松下 照男,磁束ピンニングと電磁現象 -超伝導工学の基礎-(産業図書)(1994).
- 12) T.Matsusita, E.S.Otabe, B.Ni, K.Kimura, M.Morita, M.Tanaka, M.Kimura, K.Miyamoto and K.Sawano, Jap.J.Appl.Phys.,**30**(1991)L342.
- 13) 木村圭一、宮本勝良、橋本 操、松下照男：電気学会論文A,115巻,平成7年 245
- 14) H.Hao and J.R.Clem:Phys.Rev., **B43**(1991)2844 .

第5章 QMG材料の結晶成長

5.1 序言

123相は二次元的な結晶構造を有していることから、バルクの結晶成長においても、大きな異方性が予想される。しかし、第4章の改良型QMG法により3次元的で大きなQMG材料が得られている。QMG材料の結晶成長は興味深い現象であるにもかかわらず、ほとんど報告が無く、わずかに、結晶性について木村らの報告がある¹⁾。しかし、その研究では結晶方位を制御せずに作製された試料を用いていたため、試料の成長方向と結晶性の関係についてはほとんど知られていなかった。

結晶成長機構に関しては、QMG材料中の123相が未反応の211相を取り込みながら包晶反応により成長すると考えられる。しかし、金属材料でよく知られる通常の包晶反応では、多くの固液界面から結晶が生成し多結晶化するため、単結晶化は困難であり、QMG材料の成長メカニズムは極めて特殊な機構であることが予想された。

そこで本章では種付け法により方位を制御して育成したQMG結晶を用い、マクロな結晶成長過程と結晶性の関係を検討した。比較的大きい結晶では、角の成長がファセット面中央での成長に比べ遅くなり、直方形の結晶形状が維持されなくなる現象がみられる。このような結晶形態の不安定性についても検討した。さらに、QMG結晶のミクロな成長機構をREの移動に注目して調べ、成長機構に関するモデルを提案した。

5.2 融液から成長した結晶の不完全構造に関する一般論²⁾

融液を凝固して得られる結晶（濃厚環境相で育成された結晶）は、気相成長や溶液成長といった希薄環境相で育成された結晶に比べて、質的・量的にも重大な不完全構造を含むことが多い。この不完全構造には、以下に述べるセル構造やリニエジ構造等がよく知られている。

1) セル構造

セル構造(cell structure)またはコルゲーション(corrugation)とよばれるの

は、通常のブリッジマン法で得られる結晶にしばしば見られるいわゆる下部組織(sub-structure)のことである。実験は古くはSn, Pb, Zn, Bi, Cd, Inなどの低融点金属について行われている。この構造の特徴は育成方向に長い多数の棒状領域の集合組織をもち成長方向に垂直な断面内では蜂の巣状に類似のセル構造を持つことであり、各セルの平均直径は0.1mm程度である。

2) リニエジ構造

ブリッジマン法で得られる結晶には、セル構造とは別に、リニエジ(lineage structure)、またはストリエーション(striation)と呼ばれる不完全構造がしばしば観察される。これは水平な試料面に、成長方向にほぼ平行な縞状組織として現れその組織はセル構造の組織よりも大きく縞の幅は1mm程度である。表面から見た組織は、各領域ごとのわずかな光沢の差として識別される。また、隣り合う領域の結晶方位相互間には、 $0.5 \sim 4^\circ$ 程度の方位差があり、いわゆる亜境界(sub-boundary)がある。

5.3 結晶成長過程と結晶性に関する実験および考察³⁾

5.3.1 試料作製

211相:123相が3:7になるように配合し、また211相が微細分散するようにPtを0.5重量%添加した試料について第4章で示した改良型QMG法を基本とした方法により作製した。

5.3.2 結晶成長過程(初期)の観察

結晶の成長過程を調べるために、成長途中の結晶を室温に急冷して試料表面を観察した。Fig. 5.1にY系のQMG結晶表面の組織写真を示す。種付けはSm系のQMG結晶を使用して、その(001)面がY系前駆体に接触するように、約1040℃で行った。さらに、1000℃から990℃まで $0.5^\circ\text{C}/\text{hr}$ で徐冷し、990℃で約20時間保持した後、急冷し試料を作製した。Fig. 5.1から分かるようにQMG結晶は(001)面から成る矩形のファセットを形成して成長している。Fig. 5.2にFig. 5.1の角の部分の拡大写真を示す。数 $10\mu\text{m}$ 間隔の平行な成長ステップが発達しているのが見られる。Fig. 5.3に種結晶付近の拡大写真を示す。ほぼ種結晶に接して、その(001)面から上記成長

ステップが見られる。Fig. 5.4に試料の断面を示す。試料深さ方向にも同様にファセット面を形成しつつ成長することが分かる。これらのことから、QMG結晶は(100)および(001)面からなる直方体のファセット面を形成しつつ成長するものと思われる。

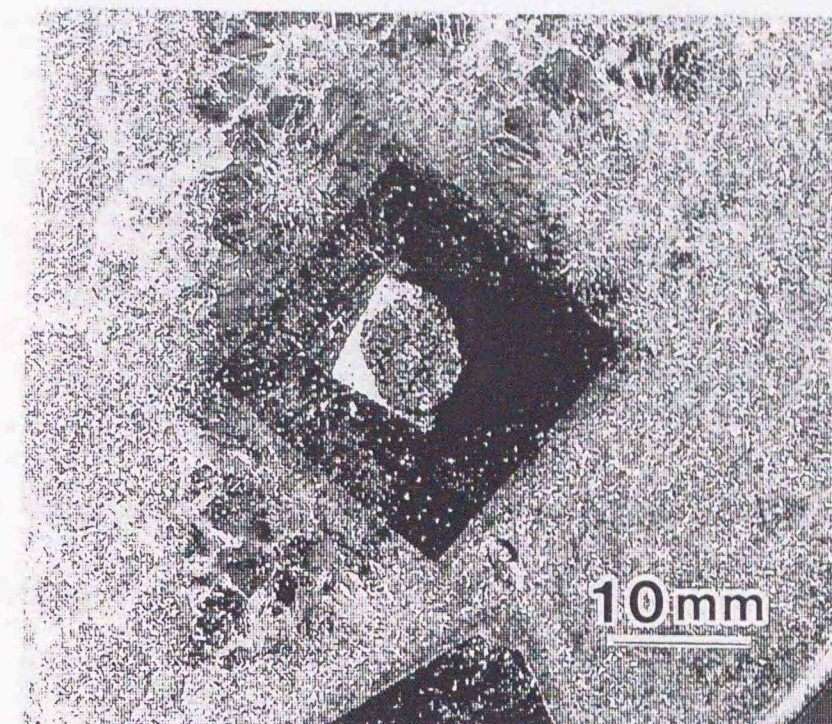


Fig. 5.1 QMG crystal quenched after facet growth from the seed crystal.



Fig. 5.2 Evidence of parallel growth steps.

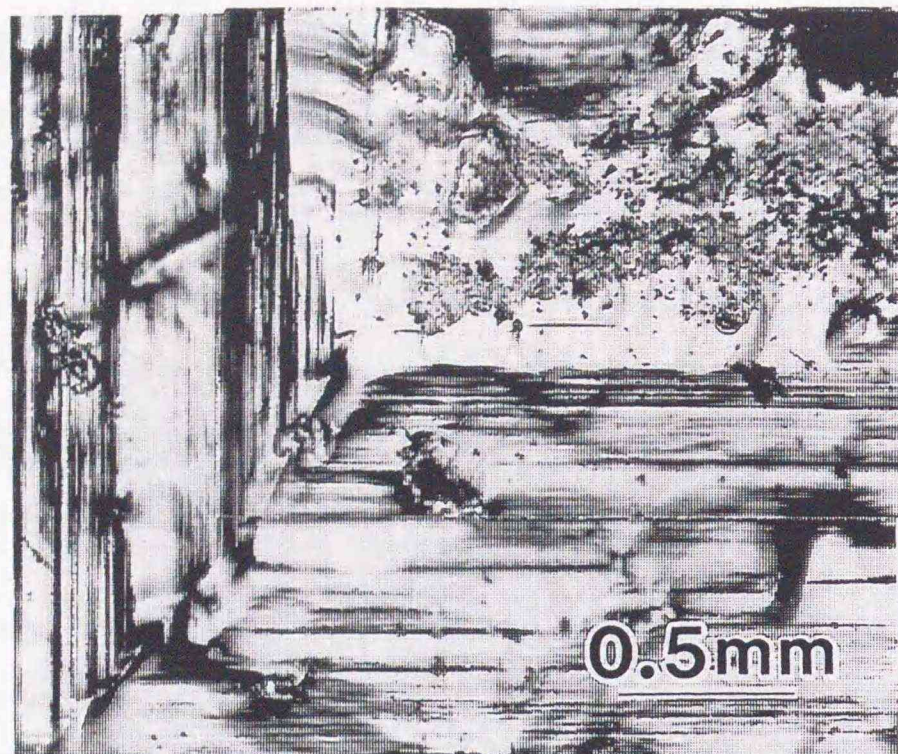


Fig. 5.3 Growth steps near the seed crystal.

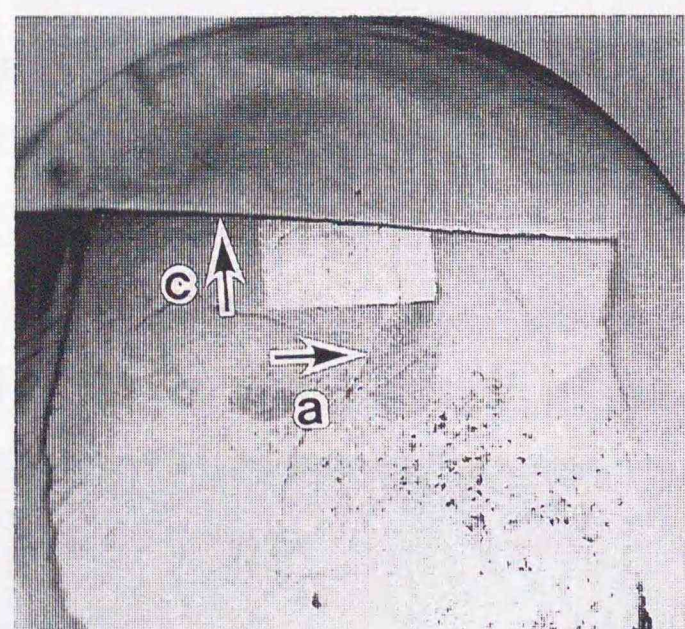


Fig. 5.4 Facet growth in the precursor.

また、Fig. 5.1およびFig. 5.4から、種結晶から成長端までの距離をa軸方向とc軸方向とで比較することによって成長速度の異方性を求めた。その結果、 $a:c$ は、 $1:1.6$ であり、c軸方向がa軸方向より成長速度が大きいという結果を得た。このことをより正確に調べるため、種結晶の(100)面を接触させた試料を同様に作製し、試料表面での成長速度の比較を行った。Fig. 5.5に試料表面の様子を示す。この場合、成長速度の異方性は、 $a:c=1:1.8$ であった。

以上のように、QMG結晶は従来の液相から析出する薄片状123単結晶とは大きく異なり、比較的安定なファセット面を形成しつつ塊状に成長し、且つc軸方向がa軸方向より速く成長することが分かった。

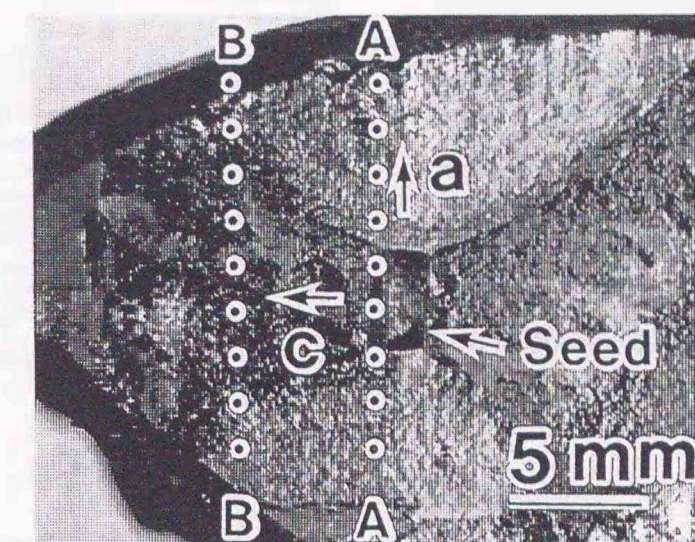
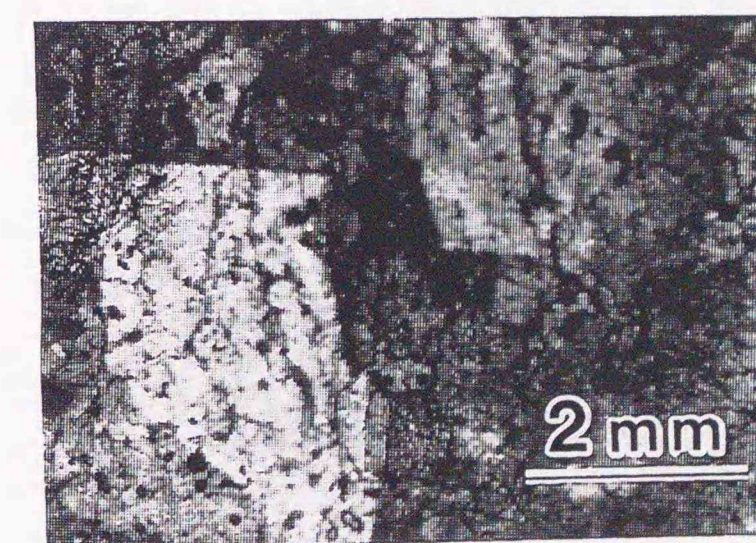


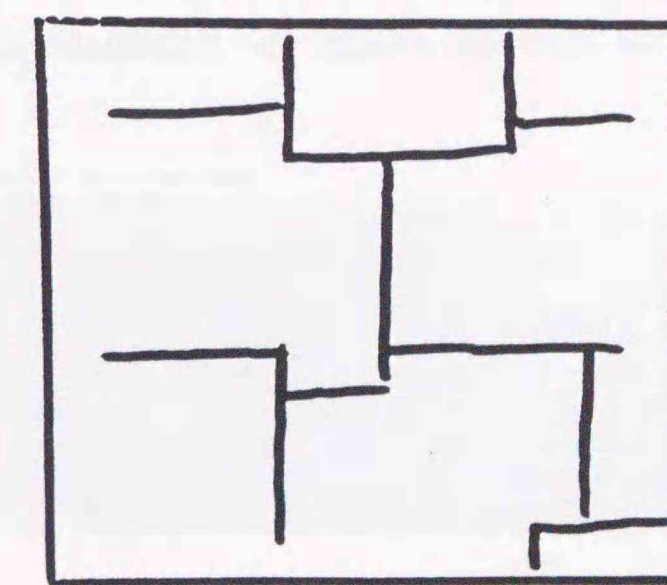
Fig. 5.5 Top view of QMG crystal. The ac plane of the Sm seed crystal was used for seeding.

5.3.3 劈開面の観察

Fig. 5.5に示した試料に関して、図中のA、Bの部分での劈開面(c面)を光学顕微鏡を用い観察した。その結果、Fig. 5.6、Fig. 5.7に示すような二種類のサブグレイン構造があることが分かった。以下、Fig. 5.6、Fig. 5.7に示すサブグレイン構造をそれぞれSS- α 、SS- β と記す。また、これら2種類のサブグレイン構造はA、B各断面でFig. 5.8、Fig. 5.9のように分布していることが分かった。



(a)



(b)

Fig. 5.6 Square subgrain structure(SS- α). (a) Optical micrograph of SS- α . (b) Schematic illustration of SS- α .

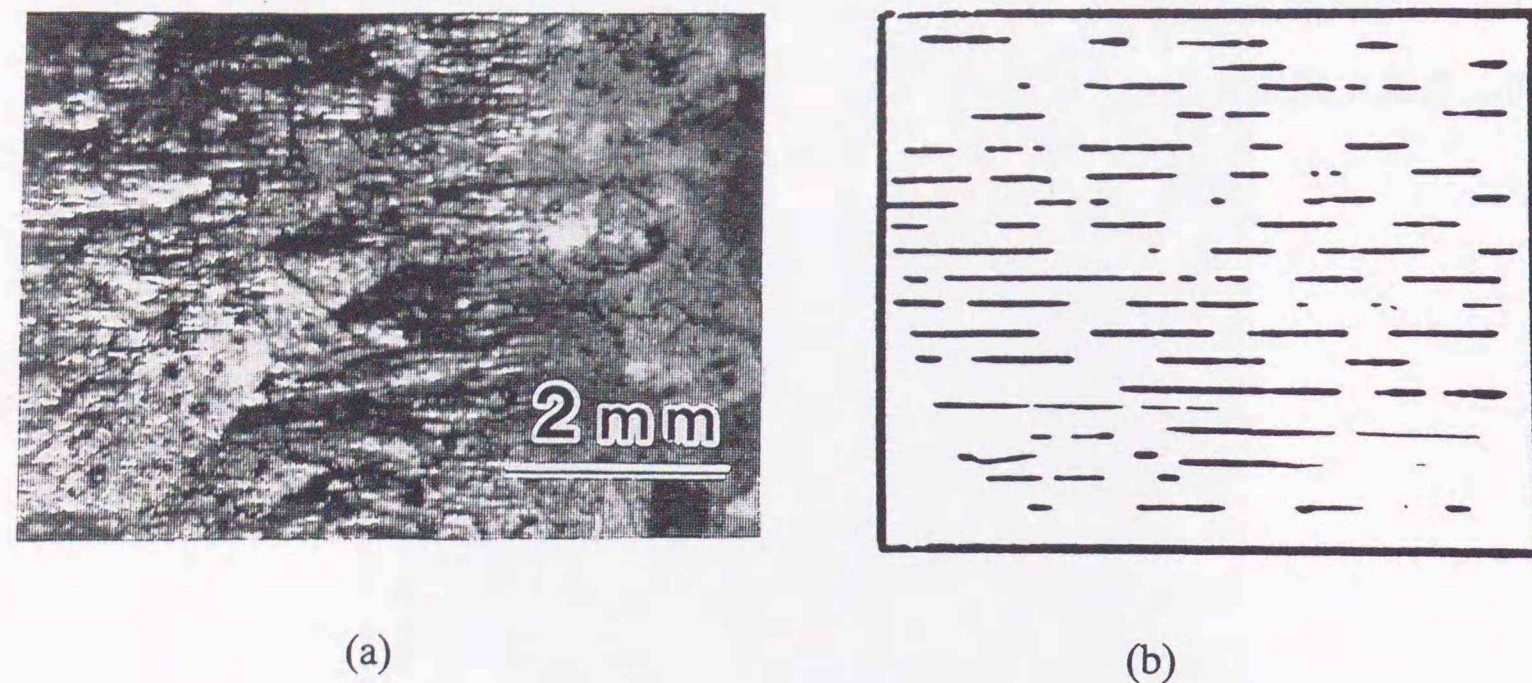


Fig. 5.7 Strip subgrain structure(SS-β). (a) Optical micrograph of SS-β. (b) Schematic illustration of SS-β.

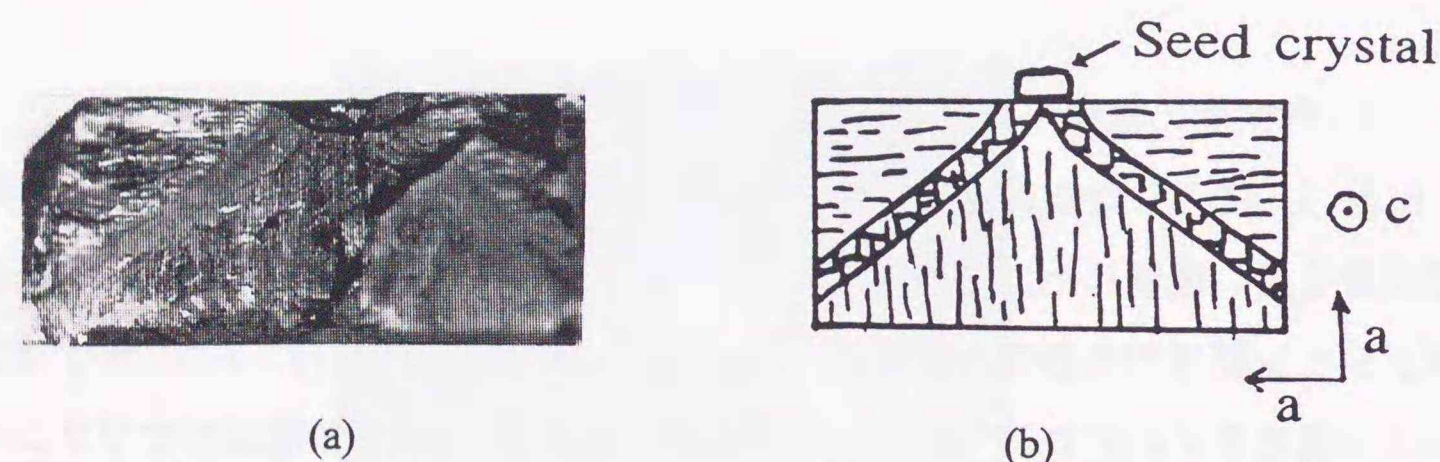


Fig. 5.8 Cleavage plane at A-A indicated in Fig. 5.5. (a) Optical micrograph of the cleavage plane. (b) Schematic illustration of the cleavage plane.

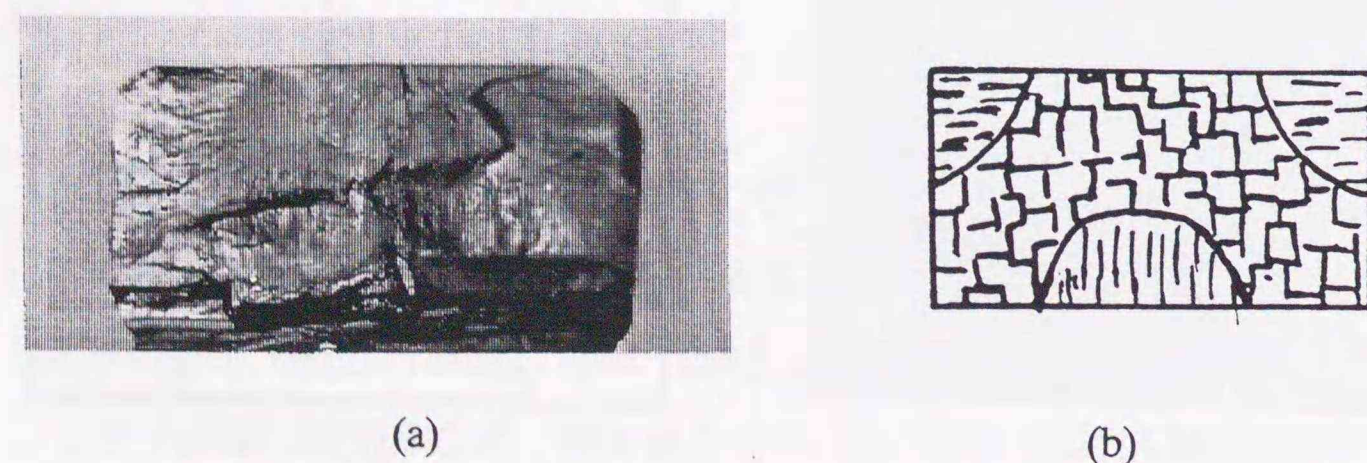


Fig. 5.9 Cleavage plane at B-B indicated in Fig. 5.5. (a) Optical micrograph of the cleavage plane. (b) Schematic illustration of the cleavage plane.

SS-αは、Fig. 5.6(b)に模式的に示したように、一辺が数mmの矩形領域からなるもので、各辺は[100]方向に対応している。このような構造は、改良型ブリッジマン法で作製されたSnの単結晶に見られるリニエジ構造 (Fig. 5.10) と極めてよく一致している⁴⁾。

SS-βは[100]方向に細く伸びた、幅が100μm程度のサブグレインが集まった構造であった。

SS-αとSS-βの境界部分をFig. 5.11に示した。SS-βの細長いサブグレインは結晶方位が周期的に傾いているように見える。

これらのサブグレイン構造と結晶成長との関係はFig. 5.8およびFig. 5.9から以下の通りであることが分かる。

- 1) SS-αはc軸方向に成長した部分に見られる。
- 2) SS-βはa軸方向に成長した部分に見られる。サブグレインの長手方向はa軸方向である。

SS-αとSS-βの境界部分に見られるような周期性を有するQMG材料中のサブグレイン構造に関しては木村らの報告がある¹⁾。木村らは結晶成長方向が未知の試料を用い、X線回折実験結果から、QMG材料中には約60μm周期の結晶方位のずれが観測されると述べている。上記のへき開面の観察結果では、周期的に結晶方位が変化して見える領域は、SS-βであることから、木村らが用いられた試料はa軸方向に成長したSS-βであったものと思われる。

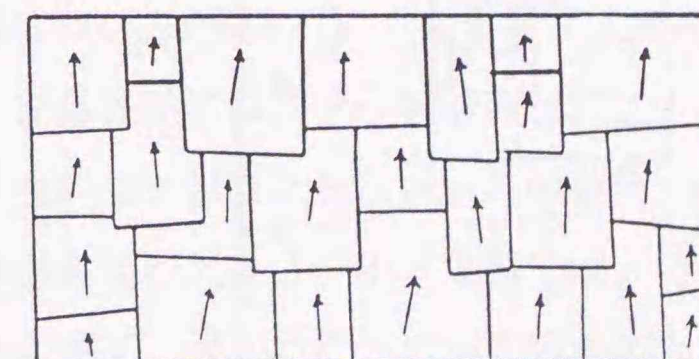


Fig. 5.10 Lineage structure in the single crystal of Sn⁴⁾.

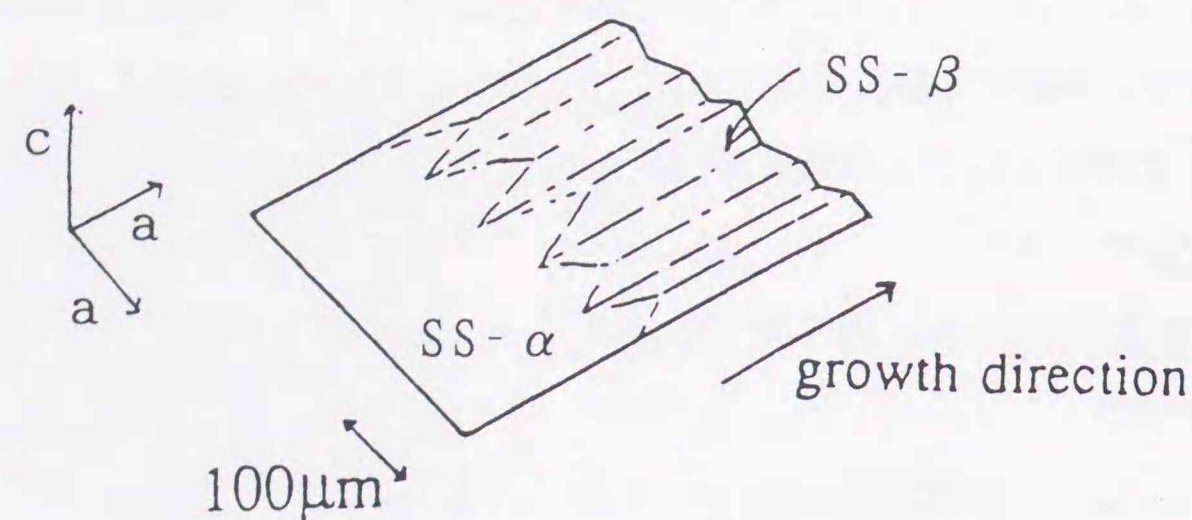


Fig. 5.11 Schematic illustration of the boundary between SS- α and SS- β .

5.3.4 X線回折による結晶性評価

X線回折により二種類のサブグレイン構造を有するQMG結晶の結晶性を評価した。使用したX線はMo($K\alpha$)であり、評価した表面の面積は、約0.3x1.5mmである。また、(0,0,10)のロッキングカーブをとり、SS- α とSS- β 内のc軸の分布を測定した。Fig. 5.12(a)および(b)にSS- α のサブグレイン内およびサブグレイン間(亜境界)における測定結果を示す。サブグレイン内の結晶性は、極めて良くc軸の分布の半値幅は0.5°程度であった。また、サブグレイン間ではc軸の分布のずれが約1°あると推測される。Fig. 5.13にSS- β の場合を示す。SS- α にくらべて結晶性は悪く、多数のピークが約±6°の間に分布している。これらの結果から、QMG結晶内には成長方向によって結晶性の程度が異なる異方性があることが分かった。

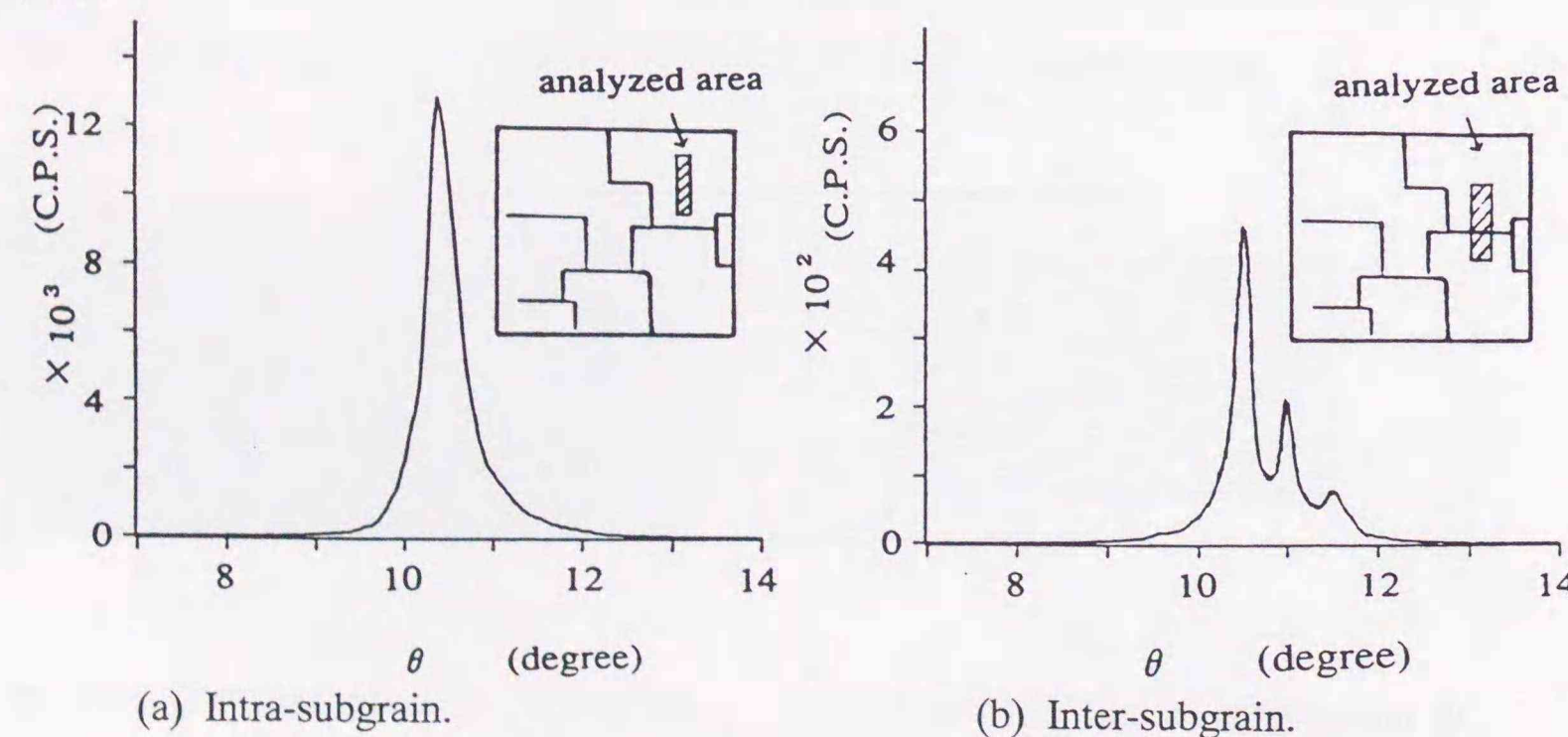


Fig. 5.12 Deviation of c-axis in SS- α .

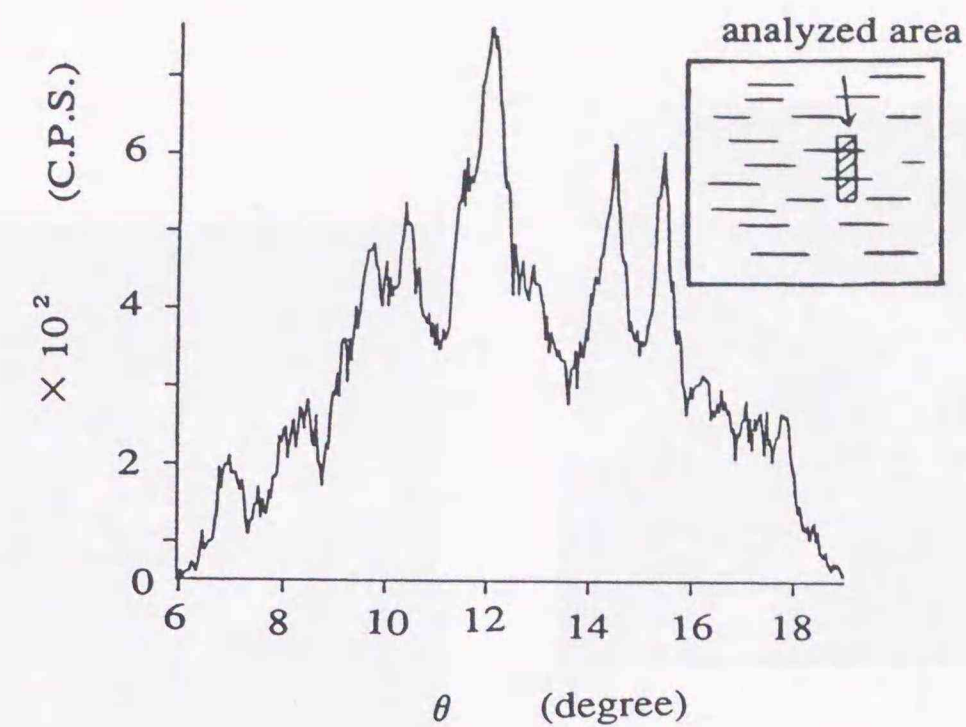
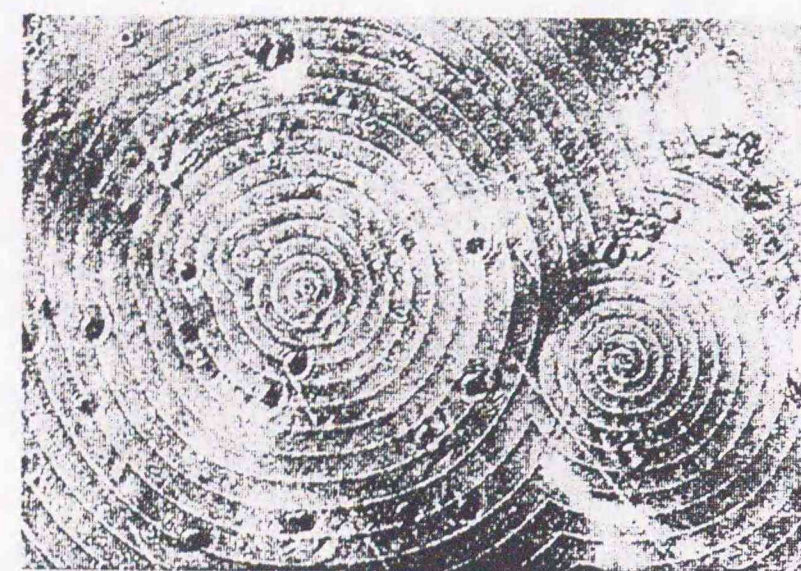


Fig. 5.13 Deviation of c-axis in SS- β .

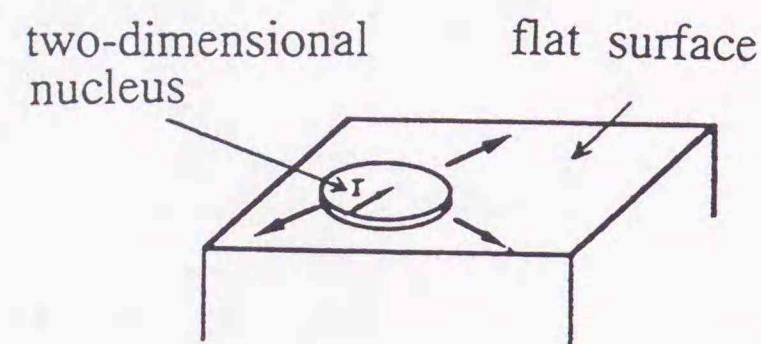
5.3.5 形態の不安定性

1) 結晶成長機構の一般論⁵⁾

結晶の成長機構として、Kossel機構がよく知られている。この機構は結晶成長面に次々に原子が積み重なり、未完成の1分子層の縁に相当するステップやキンク(ステップ線上の食い違い部分単分子に相当する)に単分子が整列して1分子層が完成する。完全結晶に関するこの機構には、新しいステップを生み出すステップ源が必要である。実際得られる結晶中には多くの欠陥を含んでおり、その内ラセン転位はステップ源の役割を果たし、ラセン転位の回りで1分子層がラセン状に成長する。このような成長機構はフランク機構と呼ばれている。Fig. 5.14(a)にフランク機構を示すSiCの成長スパイラルを示す。また、理想完全結晶の場合、いったん完成された結晶表面にはステップは存在しない。結晶成長が持続するには部分単分子層が作られなければならない。この単分子層は、界面エネルギーを考慮すると、ある限度以下の大きさの小さな核では、いったん作られても再び消えてしまう確立の方が高く、作られたものがそのまま大きくなるような安定核は、ある限度以上の大きさをもつ必要がある。このような大きさをもつ単分子層は表面2次元核とよばれる。Fig. 5.14(b)に示すように、1分子層が完成すると表面に2次元の部分単分子層の安定核ができ成長する機構は2次元核形成とよばれる。



(a)



(b)

Fig. 5.14 Two kinds of model for facet growth mechanism. (a) Optical micrograph of spiral structure on the SiC single crystal. (b) Illustration of growth by two-dimensional nucleation. Two-dimensional nucleus forms on a flat surface and grows in the lateral direction.

2) 実験結果の考察

比較的小さな試料を種付け法を用いて製造した場合、Fig. 1. 2に見られる様なファセット成長の跡を示す種結晶から $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びる模様が表面に現れる。しかしながら、比較的大きな結晶（直径約5cm以上）を作製した場合、表面にはFig. 5. 15の様な $\langle 110 \rangle$ 方向の晶癖線が枝別れた模様が見られる場合がある。これは、結晶が大きくなると、結晶は直方体のファセットを正確に保ったまま成長するのではなく、Fig. 5. 16に示すような形態をとって成長することを示すように思われる。すなわち、角の部分は123相を構成する元素がより広い角度から供給されるために、QMG結晶の角の部分が他の部分に比較してより成長し易いことを示している。このような結晶の不安定成長の形態には二次元核形成モデルが知られている。この二次元核形成モデルでは結晶の成長速度は1mm/hr程度と考えられており、QMG結晶の成長も同程度の速度で成長することから、QMG結晶は二次元核形成機構により成長するものと考えられる⁶⁾。

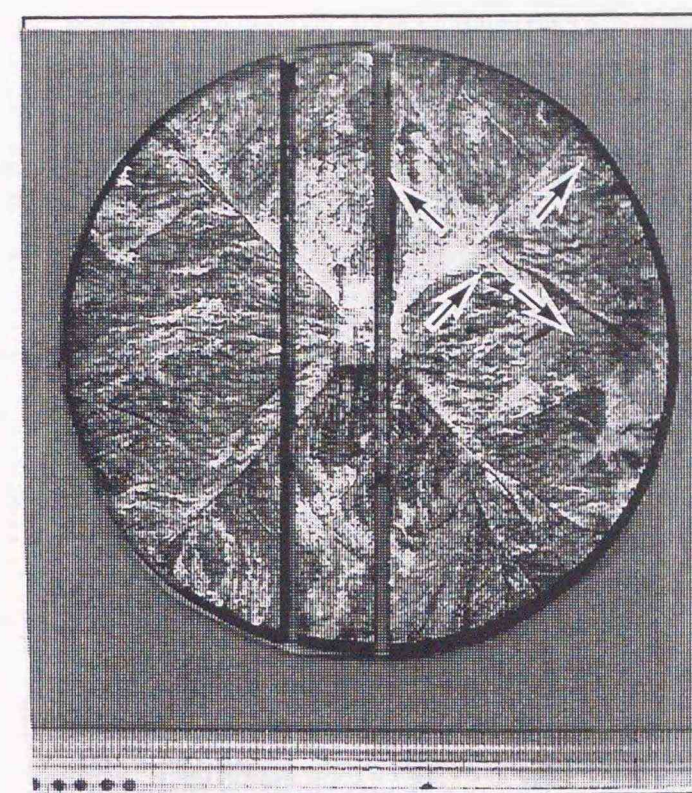


Fig. 5.15 Trace of facet growth on surface of QMG crystal.

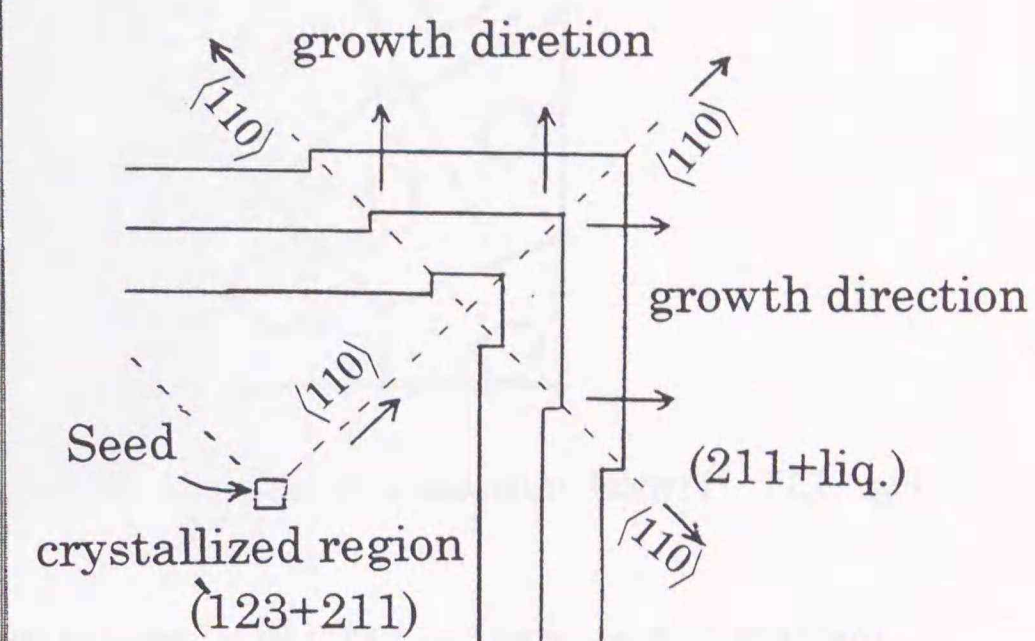


Fig. 5.16 Schematic illustration of facet growth at the corner.

5. 4 結晶成長（包晶反応）機構に関する実験と考察⁷⁾

一般に広く知られている包晶反応は、



で記載される。

上記反応が起きる温度（包晶点）より高温で固相（ α 相）と液相が存在し、包晶点で上記の包晶反応が起こり異なる固相（ β 相）が成長する。

Fig. 5. 17に示す様に、この反応は α 相が回りの液相と接している面から起こりはじめ、 α 相と液体が反応して生成する β 相は α 相を包むように成長するのが一般的である。そのため β 相は多結晶化し易く、 β 相の大きな単結晶を得ることは大変難しいとされている⁸⁾。

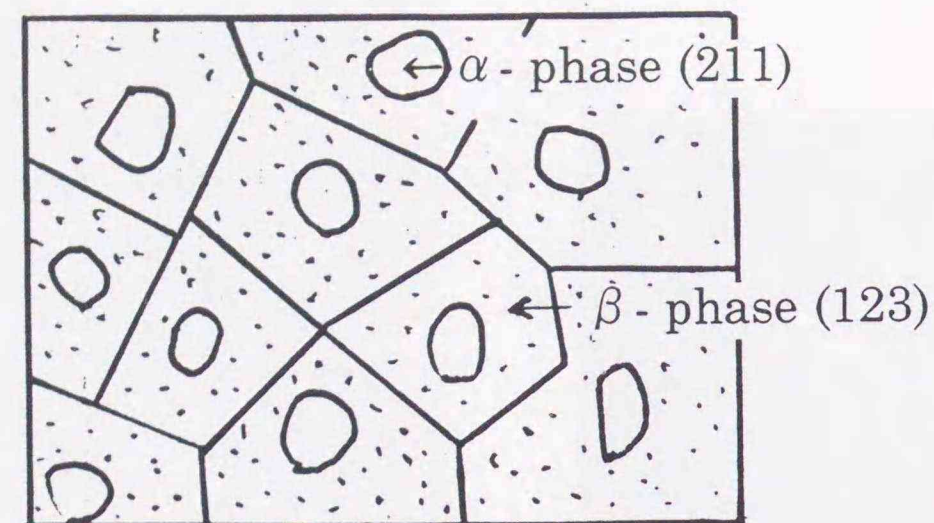


Fig. 5.17 Typical microstructure obtained by peritectic reaction.

QMG材料の場合、固相(α)は211相に、液相は(BaCuの酸化物)に対応し、固相(β)は123相に対応する。しかし、実際に得られる結晶は211相が分散した単結晶に近い123相であり、包晶反応による成長過程では説明がつかない。QMG結晶の成長機構を説明したものには、211相から分解してできたRE元素が液相を介して123相の成長端に供給され、結晶成長するモデルがある⁹⁾。REは液相中には固溶し難く、このようなモデルには問題があるように思われた。そこで、包晶反応時のREの移動に注目して、反応機構を解明するため次のような実験を行った。

RE成分が100%Hoである層とEr50%-Dy50%からなる層の成形体を改良型QMGの手法を用い作製した。T_fは、Ho100%相では990℃、Er100%相では970℃、Dy100%相では1010℃であるから、50Er-50Dy相のT_fは990℃となる。得られた成形体は、RE成分の境界が上面の中央になるように炉内に置き、加熱・熔融し、種付けを行った後、徐冷して結晶成長させた。そして10mm角程度に成長した時点で炉から取り出し急冷した。試料を鏡面研磨した後、RE成分境界付近で成長端のRE分布をEPMA分析により調べた。Fig. 5.18に得られた結晶の様子を示す。またFig. 5.19に試料内の結晶とREの分布を調べた領域の位置関係を示した。Fig. 5.20、Fig. 5.21にそれぞれEPMAによるHoおよびDyの分布を示す。またFig. 5.22に結晶化部分と未反応部分のHo成分の境界からの距離に対するRE元素の濃度変化を示す。この結果から結晶化した領域では、Ho、Dyは相互に広い範囲で拡散しているのに対し、未反応の領域

では拡散距離は小さいことが分かる。また結晶化領域内および未反応相内ではファセットからの距離によらずEr50%-Dy50%層へ拡散するHo元素の分布は、ほぼ一定であることが分かる。

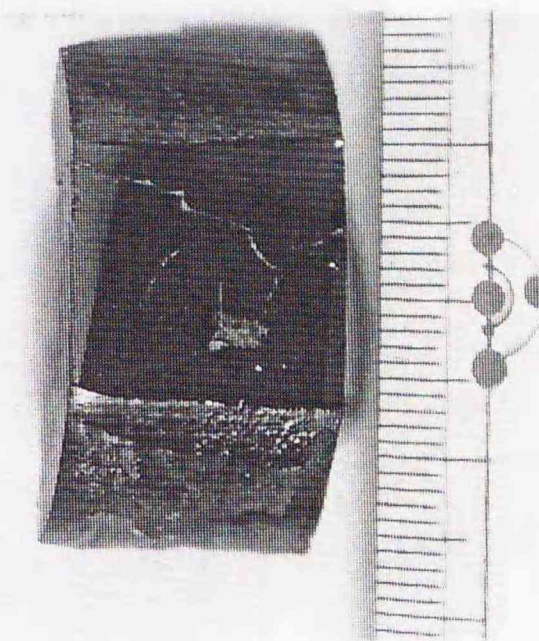


Fig. 5.18 The specimen consists of 100%Ho layer and 50%Er-50%Dy layer.

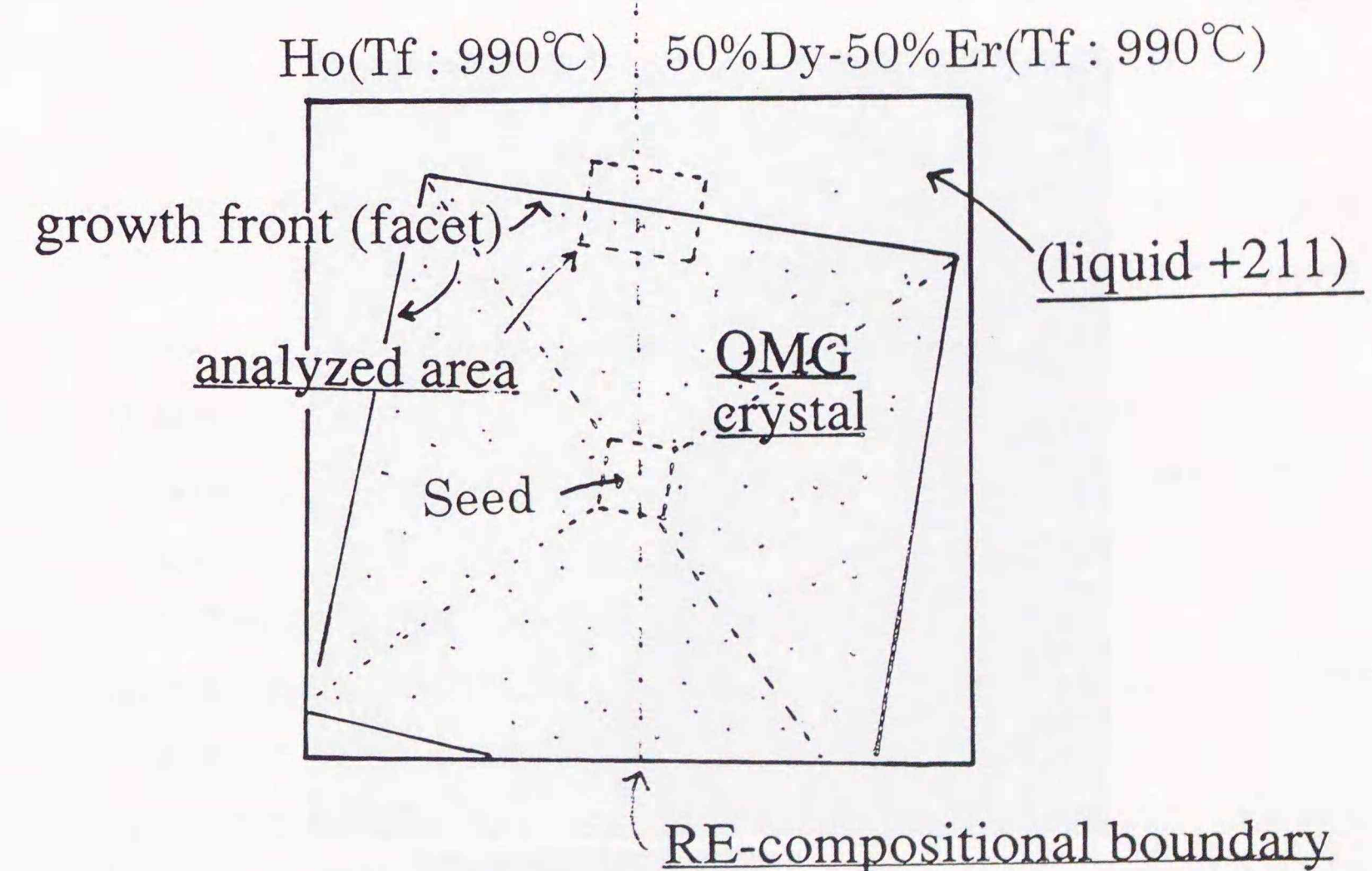


Fig. 5.19 Schematic illustration of analyzed area, RE-compositional boundary and facet in the sample.

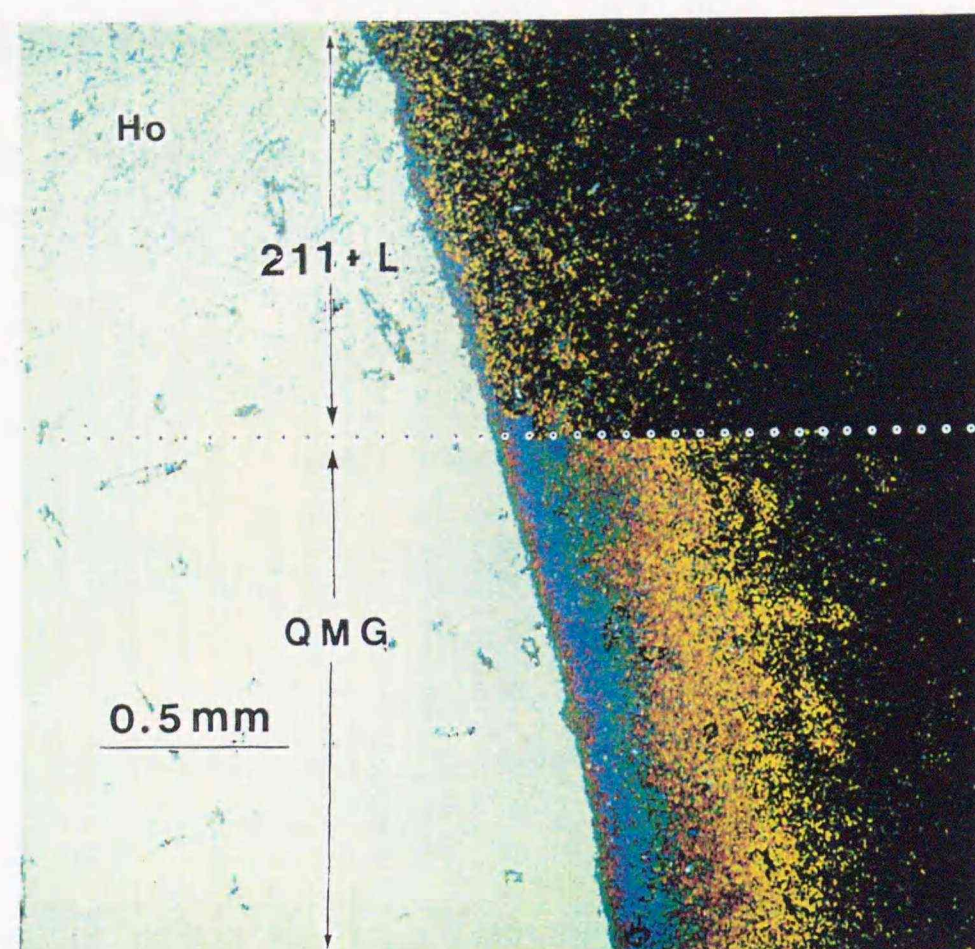


Fig. 5.20 Distribution of Ho.

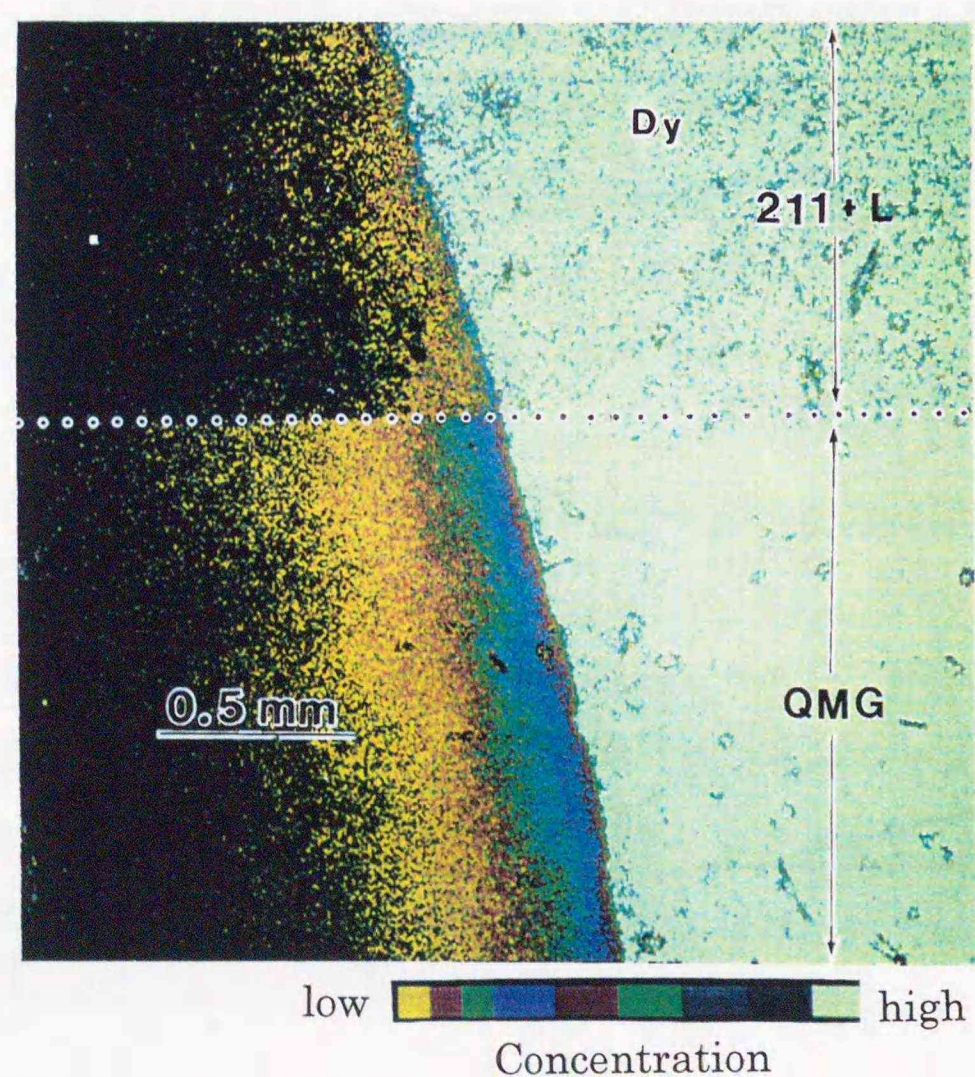


Fig. 5.21 Distribution of Dy.

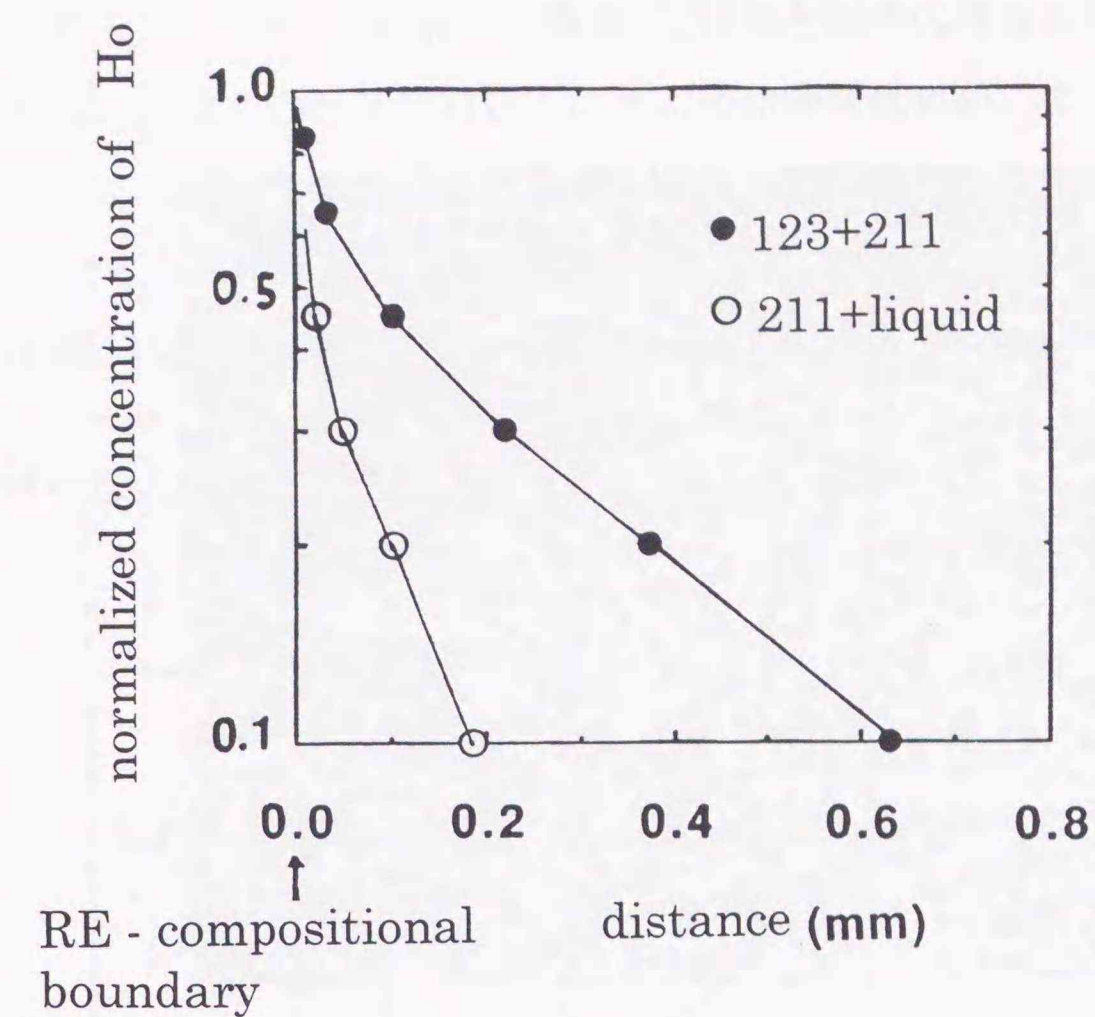


Fig. 5.22 Concentration change of Ho on the distance from the RE-compositional boundary.

これらのことから次のことが推測される。

- (1) 未反応部分では結晶化部分に比べRE元素の拡散量が少ないことから、半熔融状態でのRE成分の拡散量は少ない。すなわち、123相を形成する際のREの供給ルートは、211相の分解-液相拡散-123相ではない。
- (2) 結晶化した部分は、ファセットからの距離に関係なくHo元素がEr50%-Dy50%層へ拡散していることから、123結晶中でのRE元素の固体拡散の寄与はほとんどない。
- (3) RE成分の拡散は主に結晶成長面内で起こる。
- (4) 結晶成長の際、RE成分は成長面内で素早く移動し、安定したファセット面を形成しつつ123相が成長する。

また、成長端での211相の形状を観察するために、Ptを添加していない比較的大きな211相を有する試料を用いた。Fig. 5. 23にその様子を示す。成長端を境に未反応の211相は角張っているのに対し、123相中に取り込まれた211相は丸味を帯びている。

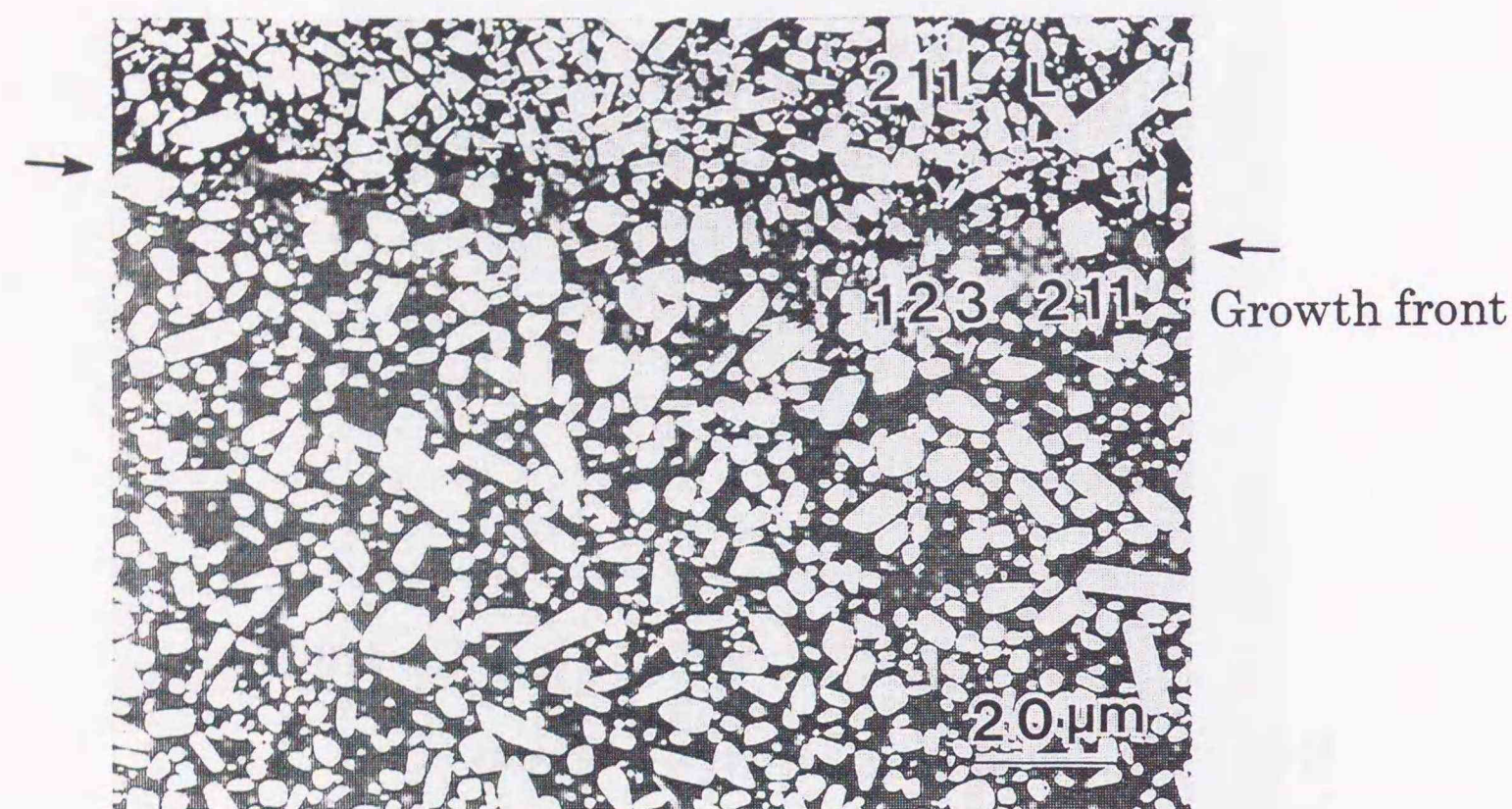


Fig. 5.23 Microstructure in the vicinity of growth front.

これらの実験結果から、Fig. 5. 24に示すモデルを提案する。すなわち、RE成分は液相を介して123相の成長端に供給されるのではなく、主に成長端に捕捉された211相の3相界面（211相と液相と123相が接する線）で211相が分解し、続いてファセット面を移動した後、キンクに捕捉され123相を形成して行く。約30%もの211相過剰の状況において、成長端は絶えず多くの211相と接しており、十分な量のRE成分を211相から供給されるものと考えられる。

またこのモデルから、結晶形態の不安定性は次のように説明される。QMG結晶の場合、211相と123相と液相との界面が2次元核形成にとって最も活性な場所であり、この部分が2次元核となって成長して行くと考えられる。そしてRE元素の供給は十分であるから、液相成分（BaCu複合酸化物）を効率よく取り込める角の成長がより早く、Fig. 5. 16に見られる、不安定成長が起こるものと考えられる。

さらに、このモデルから、多結晶化が抑制され、大型結晶粒から成るQMG材が製造可能になる理由が以下のように説明される。123相は極めて複雑な結晶構造を有しており、211相と液相から123相が形成されるためには大きなエントロピー変化が必要になる。そのため、ある程度の過冷却になっても包晶反応は進まず、過冷

却状態が保たれる。しかし、123相の成長端が211相と液相の界面に接している場合、エントロピー変化のバリアーは低くなり、過冷却状態において、包晶反応は一気に進むことになる。この引き金となるのがRE成分の供給である。このように成長端のファセット面内だけRE成分が供給されることが大型のQMG材の製造を可能にしている原因であると思われる。

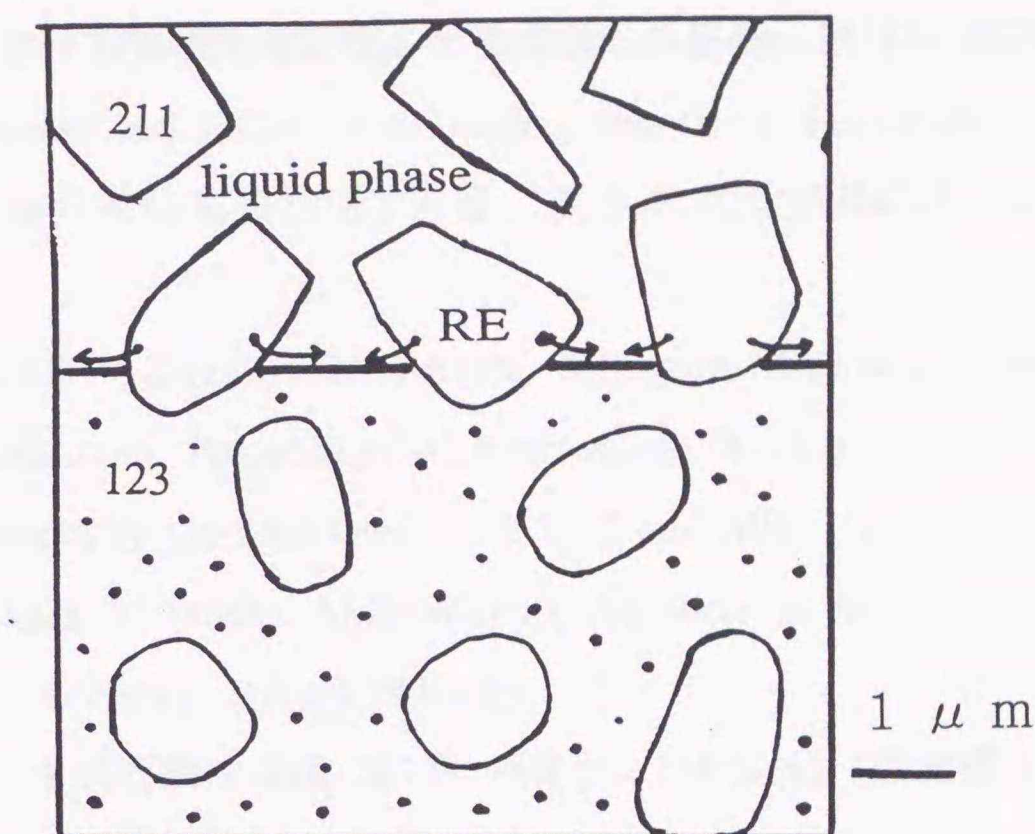


Fig. 5.24 Schematic illustration of growth mechanism of QMG crystal.

5.5 まとめ

以下のように、マクロな結晶成長過程と結晶性との関係を明らかにし、且つミクロな結晶成長機構を提案し、包晶反応により大型のQMG結晶が得られる理由を説明した。

- 1 適度な過冷却の条件において、QMG結晶は直方体のファセットを形成しつつ成長する。このことは特に、成長初期において顕著である。
- 2 a軸とc軸方向の成長速度の異方性は1.8程度であり、c軸方向がより速い。
- 3 劈開面（c面）において、一辺が数mmの矩形領域からなるサブグレイン構造（SS-α）と、幅が100 μm程度の細く伸びたのサブグレインが集まった構造（SS-β）の二種類のサブグレイン構造見られる。SS-αはc軸方向に成長した部

分に、SS- β はa軸方向に成長した部分にできる。

- 4 SS- α はリニエジ構造の断面と極めてよく類似している。
- 5 SS- α とSS- β では結晶性が大きく異なる。
- 6 結晶が大きくなった場合、角の部分の成長速度が相対的に速くなる。このような形態の不安定性は二次元核形成モデルで説明される。
- 7 液相中よりむしろ、成長しつつあるファセツ面内でREの拡散が活発に起こる。
- 8 成長端の123相、211相、液相の3相境界が2次元核が形成される場所となる。

参考文献

- 1) M.Kimura, A.Hayasi, M.Morita, M.Matsuo, K.Sawano and S.Matsudo, Advances in Superconductivity II (Springer-Verlag,Tokyo)(1989)313.
- 2) 大川章哉,結晶成長(応用物理学選書2)第6章 育成結晶にみられる不完全構造 (裳華房) (1992)87.
- 3) M.Morita, L.Trouilleux, K.Miyamoto and M.Hashimoto, Proceedings of THE 21 US-JAPAN Workshop on Superconductivity November(1992)23.
- 4) E.Teghtsoonian and B.Chalmers,Canadian Journal of Physics.**30**(1952)388.
- 5) 大川章哉,結晶成長(応用物理学選書2)第1章 完全結晶の成長(裳華房) (1992)1.
- 6) M.Morita, L.Trouilleux, S.Takebayashi, K.Kimura M.Tanaka, K.Miyamoto and M.Hashimoto, Proceedings of International Workshop on Superconductivity Co-Sponsored by ISTE and MRS.Hawaii(1992)119.
- 7) S.Takebayashi, M.Tanaka, M.Hashimoto, Advances in Superconductivity VII(Springer-Verlag, Tokyo)(1994)685.
- 8) 小原嗣朗, 金属組織学概論 第7章 相律および状態図 (朝倉書店) (1985)180.
- 9) T.Izumi, Y.Nakamura, T.H.Sung and Y.Shiohara,Advances in Superconductivity IV (Springer-Verlag,Tokyo)(1991)429.

第6章 QMG材料の応用

— 磁場発生応用についての研究 —

6.1 序言

改良型QMG法によって、ある程度大型の超伝導材料の製造が可能になり、現在、QMG材料は種々の分野で応用研究が進められている。本章では、はじめに各分野での応用研究の概要を紹介する。次に磁場発生への応用の一つとして、磁場中冷却による磁束捕捉型の磁石について述べる。磁束捕捉型の磁石は既存の永久磁石を越える磁界を発生できる可能性があり、今後の応用展開が期待されている。また、QMG材料の磁束捕捉に関する研究は、実用面以外に材料の均質性や機械的特性、さらには超伝導のピンニング力や熱磁氣的安定性等を評価する上で重要である。そこで本章では、バルクマグネットに関する研究結果についてやや詳しく述べる。また、最後にバルクマグネットとは異なり、通電による励磁が可能なコイル状のQMGマグネットを試作し特性評価した結果について述べる。

6.2 現在検討が進められている各種応用例

6.2.1 磁気浮上応用

QMG材料は磁石と対向させて配置し磁場中で冷却することによって、磁束のピン止め効果を利用して、磁石を安定に浮上させることができる。これが強ければ磁石の上にかかなりの重量物も乗せることができ、浮上させた物を平行移動させたり、高速で回転させたりすることもできる。このような性質を生かした応用の検討例をTable 6.1にまとめた。

6.2.2 バルクマグネット⁸⁾

QMG材料は磁場中冷却後、外部磁場を取り除くと、材料中に超伝導電流が流れ、磁束分布の変化を最小にしようとする。その結果 J_c と試料の大きさから決まるある大きさの磁束を捕捉することができる。磁束を捕捉したQMG材料は永久磁石に似た振る舞いをし、現在、77Kにおけるピーク値で1T程度の磁束密度の磁場発生が可

能である。また、照射によって材料中に欠陥を導入することで高 J_c 化した材料を用いたものは2.5T程度の発生に成功している⁹⁾。バルクマグネットの応用例としては、電動機の磁界発生用磁石や次世代のリニアモーターカー用磁石などが検討されている^{10, 11)}。

Table 6.1 Applications for superconducting magnetic levitation.

Feature of the function	Applications	References
Stable levitation	Noncontact vibration isolation system.	1)
Stable levitation + paralleltraveling	Noncontact transport system in high vacuum chamber for Si wafer.	2)
	Noncontact transport system in clean room.	3)
Stable levitation + rotation	Superconducting magnetic bearing of turbo-molecular pump	4) 5)
	Superconducting flywheel for energy storage system.	6) 7)

6.2.3 磁気シールド応用

タイル状のQMG材料を継ぎ目を覆い合うように重ねて積層した板がリニアモーターカーの客室磁場シールド板として応用が検討されている¹²⁾。

6.2.4 電流リード応用^{13, 14)}

QMG材は酸化物であることから熱伝導率が小さく、かつ大電流をジュール損失なしに流せることから、超伝導マグネット等の低温機器への電流導入用リード線としての応用検討が進められており、すでに一部使用されている。

6.2.5 その他

マイスナー効果を利用した電子線用レンズや過電流が流れた時に超伝導状態がやぶれ、インピーダンス変化を生じることを利用した過電流防止装置（限流器）、などが挙げられる^{15, 16)}。

6.3 バルクマグネットの作製と評価¹⁷⁾

QMG材料の強磁場応用の一環として、QMG結晶を磁場中で77K、63K（窒素の融点）および40Kに冷却し、磁束捕捉型のバルクマグネットとして機能させる実験を行った。さらに、この結果から、バルクマグネットの磁束分布や熱磁氣的安定性などの特性評価とその機構について検討した。また、各温度でのフラックススクリープを測定し、見かけのピンニングポテンシャルを求めた。さらにフラックススクリープによる磁化直後のトラップ磁束密度の大きな減衰を防止する方法を提案した。

6.3.1 バルクマグネットの作製

試料作製は基本的に改良型QMG法を用いた。前駆体の製造は、まず RE_2O_3 （REはDyおよびY）、 BaO_2 、 CuO をそれぞれ混合し、さらに約0.4重量%のPt粉末を添加した。上記混合粉末を金型により圧粉成形した後、等方静水圧プレスにより前駆体を作製した。Fig. 6.1に示すように、三種類の円盤状前駆体を重ねることによって、RE組成の勾配をつけた。Dy系の T_f は約1010℃、50%Dy-50%Y系のそれは約1005℃、Y系は約1000℃である。

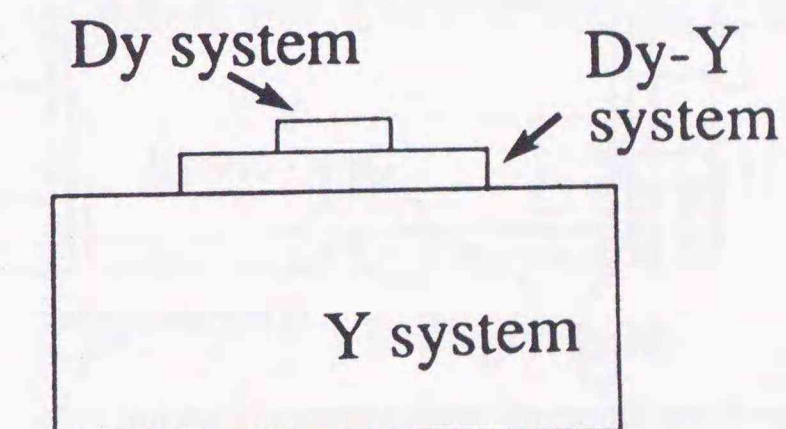


Fig. 6.1 RE compositional gradient employed in the sample.

結晶成長には、約1035℃の T_f を有するSm系の種結晶を円柱の軸方向がc軸となるように種付けした。結晶が前駆体全体に成長するように約980℃まで徐冷を行い、続いて室温まで24時間で冷却した。また酸素付加処理は1気圧の酸素気流中で、約700℃から300℃まで徐冷することにより行った。

Fig. 6.2に測定に用いた試料の外観を示す。結晶成長後、種結晶とDy系の層を切り離し直径約70mm、厚さ約35mmからなる試料を作製した。

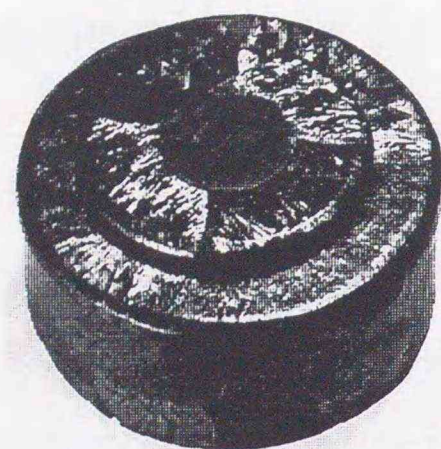


Fig. 6.2 Enlarged QMG crystal grown by the modified QMG process.

6.3.2 捕捉磁束分布の測定

Fig. 6.3の様に室温で、ホール素子および温度計を試料表面に貼り付け、ステンレス製の支持材で補強した後、所定の磁場に設定された超伝導マグネット中に配置した。

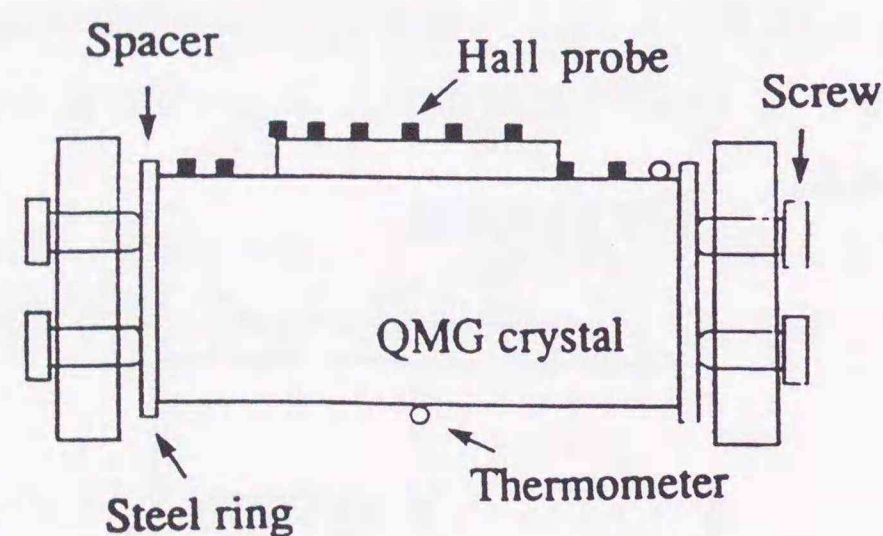


Fig. 6.3 Schematic illustration of experimental device.

次にマグネット中のインナーデュアーに液体窒素を入れ、さらに低温のヘリウムを液体窒素中に配置した冷却管中通しその流量を制御することにより、窒素の融点およびそれ以下の温度に冷却した。温度が安定した時点で超伝導マグネットを減磁し、QMG結晶に磁束を捕捉させた。

測定は二回行った。一回目は超伝導マグネットを3Tに励磁し窒素の融点 (63K) および沸点 (77K) で磁束を捕捉させた。外部磁場をゼロにしてから、約300秒後に磁束分布を測定した。その結果をFig. 6.4に示す。

二回目は5Tに超伝導マグネットを励磁して行った。そして約40Kに冷却し外部磁場をゼロにした後、約300秒後に磁束分布を測定した。また40Kから50K、60Kにゆっくり昇温することによって、それぞれの温度で磁束分布を測定した。その結果をFig. 6.5に示す。

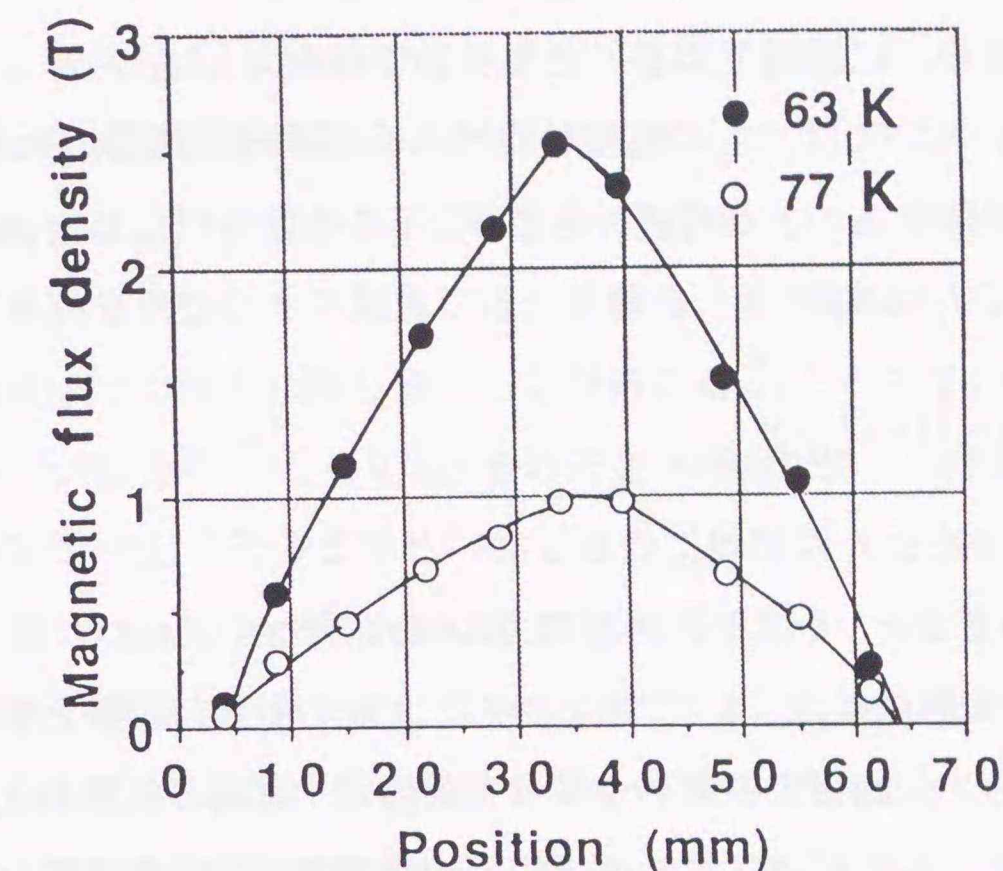


Fig. 6.4 Distribution of the trapped flux density at 63K and 77K.

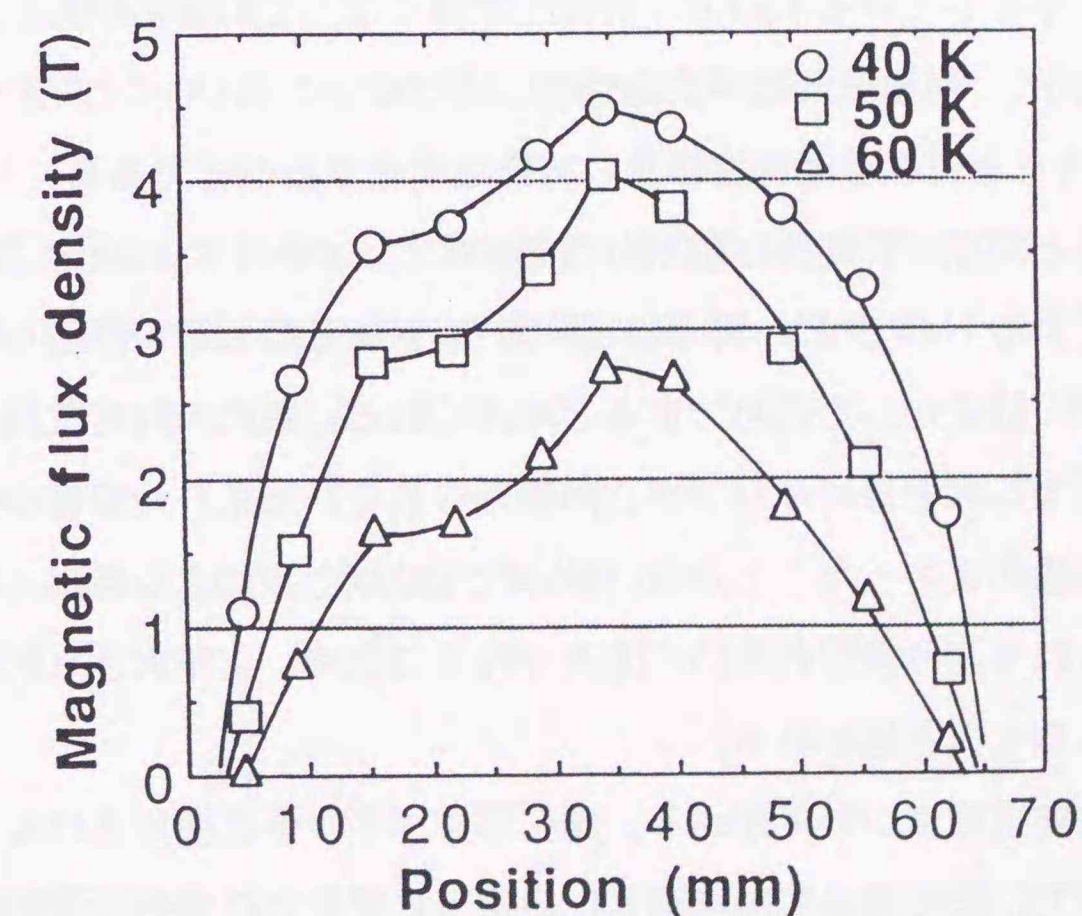


Fig. 6.5 Distribution of the trapped flux density at 40K, 50K and 60K.

6.3.3 考察

(1) 捕捉磁束密度分布に関する考察

Fig. 6.4に示すように、63K、77Kにおいて、それぞれ最高2.5T、0.99Tの磁束密度が得られている。そして、中心でほぼ対称の磁束分布が得られている。このことは、試料内部には超伝導電流の流れを大きく妨げる割れ等はなく、超伝導電流がほぼ試料全体を均一に流れていることを示している。

この様な状況においては、 J_c の温度依存性から最高捕捉磁界の大きさ ($B_{\max}$) の温度依存性を議論することが可能である。松下らの報告によると、約60K以上の温度領域において J_c は温度 (T) の関数として次式のように表される¹⁸⁾。

$$J_c(T) \propto \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]^{1.5} \quad (6.1)$$

この J_c の温度依存性と J_c は磁場に依存しないとするモデル(ビーンの臨界状態モデル)を組み合わせると、それぞれの温度での $B_{\max}$ の比が、 $B_{\max}(77K) : B_{\max}(63K) = 1:2.4$ となる。実験結果は1:2.5であるから、上記の計算は実験と良い一致を示す。このことから、一回目の磁束トラップ実験は、試料の状態および励磁の条件がほぼビーンモデルで記述される理想的な状態であったものと思われる。

二回目の実験結果であるFig. 6.5において、40Kで最高4.5Tを捕捉している。磁束分布は一応山形をしているものの、対称性が悪くなっているのが分かる。この非対称性の原因が、熱磁氣的な不安定性によるフラックスジャンプだとすると、50K、60Kにおいて分布はより対称性の良い方向に変化するはずである。しかし50K、60Kにおいて40Kと同様に非対称な磁束分布を示すことから、この原因は、フラックスジャンプによるものではなく、割れ等のバルク体そのものが原因して、超伝導電流の流れが一部変化したためであると考えられる。割れの発生原因としては、高磁場で発生する大きなローレンツ力が考えられる。また、一回目の実験では磁束分布の対称性がよかったことから、サーマルサイクルによる熱応力なども原因として考えられる。今後割れを防ぐ工夫を行うことで、より大きな磁場を捕捉できるようになるものと思われる。

次に熱磁氣的安定性について述べる。超伝導マグネットに使用される金属系超伝導線材において、超伝導多芯線は通常Cuのように熱および電気伝導性の良い材

料と複合加工される。これにより通電電流を良導体中に迂回させ、発熱を抑制することで常伝導領域の拡大防ぐことによって、通電時のクエンチ現象に対する安定化がなされている。そして臨界電流以上の電流を流しても急激な常伝導転移を起こさない線は完全安定化線と呼ばれ、大型マグネット等に用いる時の必要条件となっている。

これに対しQMG結晶は単結晶に近いバルク材料であるため、このような安定化をはかることは極めて困難である。QMG材料に関するフラックスジャンプおよび安定化に関する報告にはいくつかある。著者らは、数 mm^3 の小片試料の4.2Kにおけるフラックスジャンプについての報告した¹⁹⁾。また、直径数 mm のリング状試料を用いたパルス磁場中での測定に関し滝沢らの報告がある。この中で40K以下でのフラックスジャンプが報告され、R. G. Mintsらの安定化理論を用いて熱磁氣的安定性が議論されている^{20, 21)}。

今回の実験では、200 cm^3 程度の大型のQMG材料に関し、40K以上の温度領域において、測定中に磁束分布が大きく変化するようなフラックスジャンプは発生しないことが分かった。これは今回の実験の測定領域が40K以上という比較的高い温度領域であり、QMG材料の熱容量が十分大きかったことと、さらに準静的な磁場による測定であったことから、バルクマグネットの熱磁氣的安定性が保たれていたためであると考えられる。

(2) フラックスクリープに関する実験および考察²²⁾

バルクマグネットの捕捉磁束密度は、着磁した直後はFig. 6.6の77Kおよび84Kでの時間変化に示されるように比較的大きな減衰を示す。このような現象は、ピンニングサイトにピン止めされた量子化磁束線(フラクソン)が熱励起によってピンからはずれることによっておこり、フラックスクリープと呼ばれている。ある温度 T のフラックスクリープの挙動は、M. R. Beasleyらによれば、磁束密度の時間変化 $B(t)$ として次のような式で現される²³⁾。

$$B(t) = B(t_0) \left[1 - R \ln(t - t_0)\right] \quad (6.2)$$

$$R = \frac{kT}{U_0^*} \quad (6.3)$$

t_0 は着磁終了時間、 R はフラックスクリープレート、 U_0^* は見かけのピンニングポテンシャル、と呼ばれている。

直径約43mm、厚さ15mmの試料を用い84K、77K、63Kにおける捕捉磁束密度の時間変化を測定し、(6.2)式、(6.3)式から R および U_0^* を求めそれぞれTable 6.2に示した。

Table 6.2 Flux creep rate and apparent pinning potential.

Temperature	84 K	77 K	63 K
$R(10^{-3})$	2.4	2.2	0.9
$U_0^* \text{ (eV)}$	0.3	0.3	0.6

このような磁束密度が徐々に低下する現象はマグネットとしての応用を考えた場合、実用上好ましくない。そこでクリープを極力少なくする次のような方法を考案した。

その原理をFig. 6.7に示す。まず温度(T_1)において試料に磁束を捕捉させる。この時、磁束密度の勾配にともなう位置のエネルギーの勾配中にピンニングポテンシャルがあり、この中に磁束が捕捉される。この様子をFig. 6.7(a)に示す。磁束は熱揺動により容易にピンポテンシャルから外れる。

つぎに、 T_1 よりも低い温度 T_2 に更に冷却する。この時、ピンニングポテンシャル中に捕捉された磁束の様子をFig. 6.7(b)に示す。各ピンニングサイトに捕捉された磁束の量は変わらず、真のピンニングポテンシャルが大きくなり、見かけのピンニングポテンシャル(U_0^*)も大きくなる。そのため、熱揺動によりピンニングが外れる確率は、 T_1 で保持する場合に比べて格段に小さくなるものと考えられる。

このようなフラックスクリープ軽減方法の効果を確かめるために77Kおよび84Kで磁束を捕捉させた直後に、それぞれ63K、77Kにさらに冷却した場合と温度を保持した場合の捕捉磁束密度の時間変化を測定し、結果をFig. 6.6に示した。このような冷却操作を行うことにより、捕捉磁場は測定時間内において低下がみられなくなった。このことから、着磁後にさらに冷却することによってフラックスクリープを実質的に防止できることが分かった。

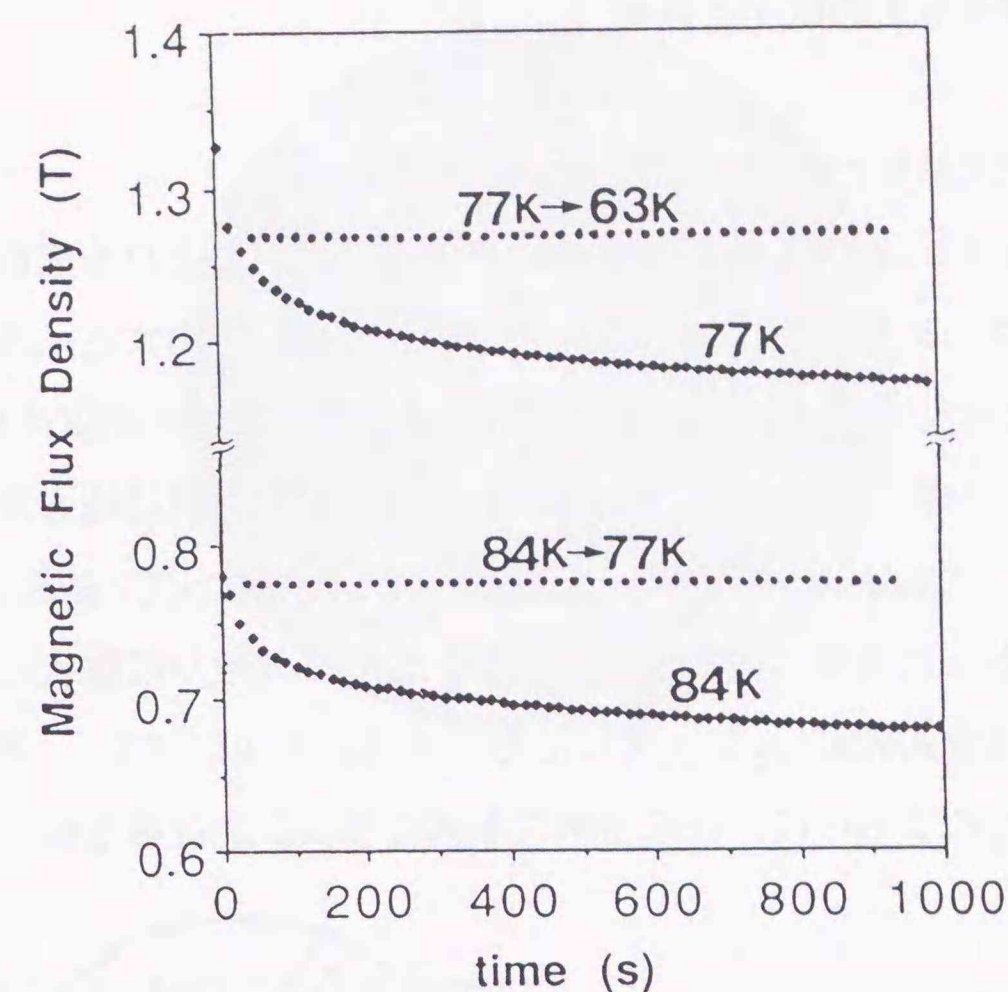


Fig. 6.6 Prevention of flux creep at 77K and 63K after an initial trapping at 84K and 77K, respectively.

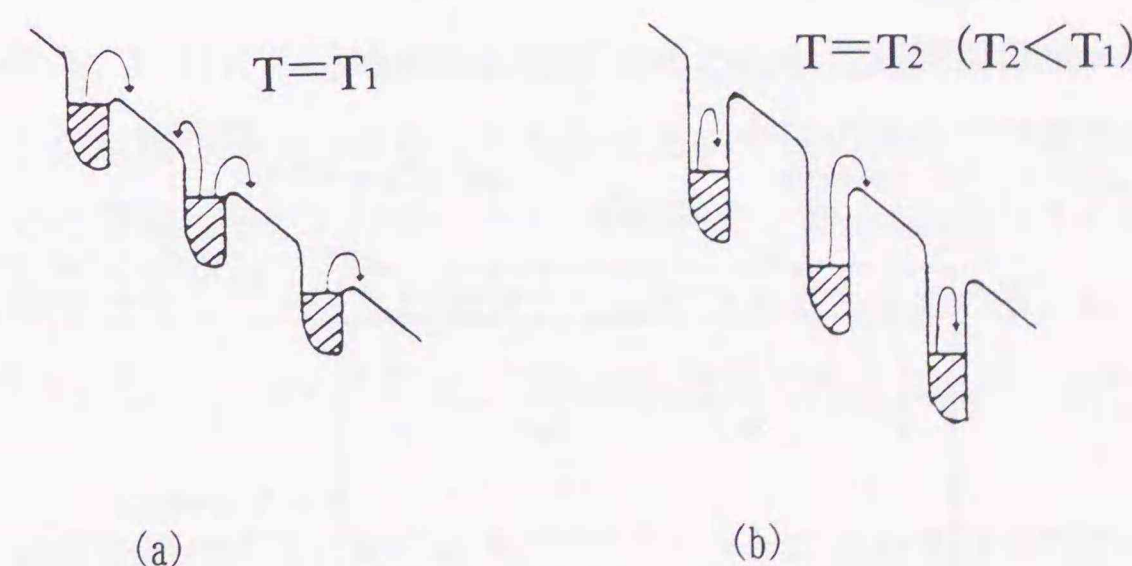


Fig. 6.7 Schematic illustrations of flux creep prevention. (a) trapped flux at T_1 where a high magnetization decay rate is observed and (b) remaining flux at T_2 after cooling from T_1 .

6.4 コイルマグネットの試作と評価²⁴⁾

6.4.1 コイル形状材料の作製

直径約80mm、厚さ25mmの円柱形のY系成形体を金型成形および冷間静水圧成形により作製した。さらにドリルによる穴開け加工を行い、その穴に糸鋸を通しFig. 6. 8に示すように約20mm間隔に接合部を有する蚊取り線香状の前駆体を作製した。

結晶成長は、上記成形体にFig. 6. 9に示すRE組成勾配と種付け法を用いて行った。種結晶はSm-Nd系のQMG結晶を用いた。このような方法によって、結晶はY系成形体の上から下に向かって成長し、加工の影響を受けずに蚊取り線香状に成長した。得られた結晶を厚さ約5mmにスライスしたものをFig. 6. 10に示す。一部、線同士の不要な結合は見られるものの、ほぼ粉末成形体に付与した形状を保っていることが分かる。

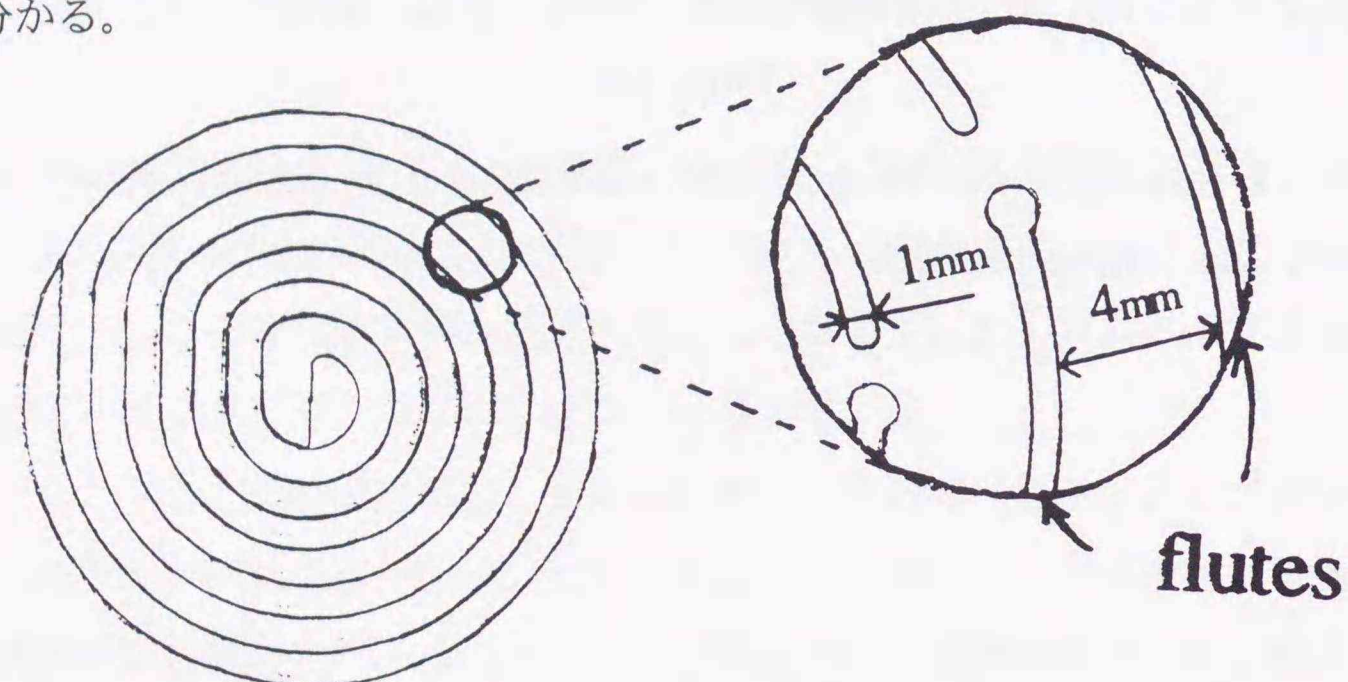


Fig. 6.8 Forming of the compact into vortex shape.

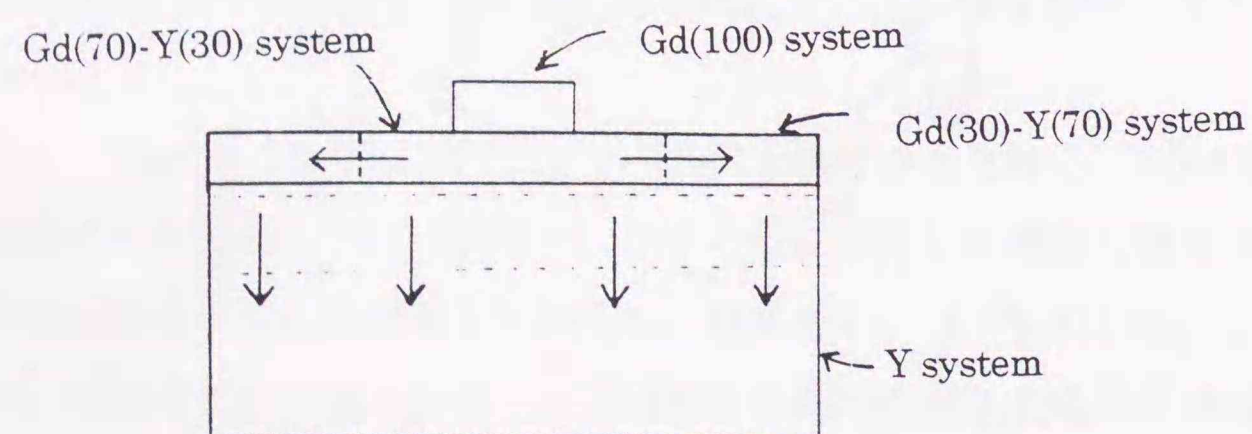


Fig. 6.9 Compositional gradient which was employed in the sample preparation and direction of crystal growth.



Fig. 6.10 Vortex shaped QMG crystal.

6.4.2 コイル形状材料による磁場発生

1) 通電実験

渦巻コイル形状を有するQMG結晶の両端に銀ペーストを塗布し、酸素気流中で約850℃まで加熱した後、約60時間かけて室温まで徐冷し、電極作製および酸素アニールを行った。また、線間の一部に樹脂を挿入し補強した。これをFig. 6. 11に示す。このようなコイルを2枚渦巻き方向が逆になるように重ね、内側の電極を低温半田により接続した。また、マグネットの中心部分にホール素子を配置し、外側の電極に銅の電流リードを取付た。液体窒素中に漬した後、400Aの通電を行った。その結果、0.177Tの磁場発生を確認した。この通電実験の間、超伝導体内でのオーミックな電圧発生は認められなかった。今回の実験では電源容量の制約から400Aまでの通電しか行えなかったが、QMG材の J_c からは5倍以上の通電が可能であり、実際にはさらに大きな磁場発生が可能であると思われる。以上の実験からQMG材料を用いたコイルマグネットの製造が可能であることが分かった。

2) 考察

2T程度の磁界を発生するために必要なマグネットの設計を行うための計算を行った。Fig. 6. 12に示す様に、線の断面が2mmx2mm、線と線の隙間が1mmの単層マグネットについて、中心軸上での発生磁界を有限要素法により求め、結果をFig. 6. 13に示した。図中に近似式を示す。また渦巻状コイルを重ねたときの枚数と中心

部での発生磁場との関係を同様に計算した。通電電流は200Aとした。さらに1mmのギャップを設けて積層した場合の中心部での発生磁界を積層枚数に対して求めた。これをFig. 6.14に示す。25層重ねることによって2Tの磁場が発生可能であることが分かる。

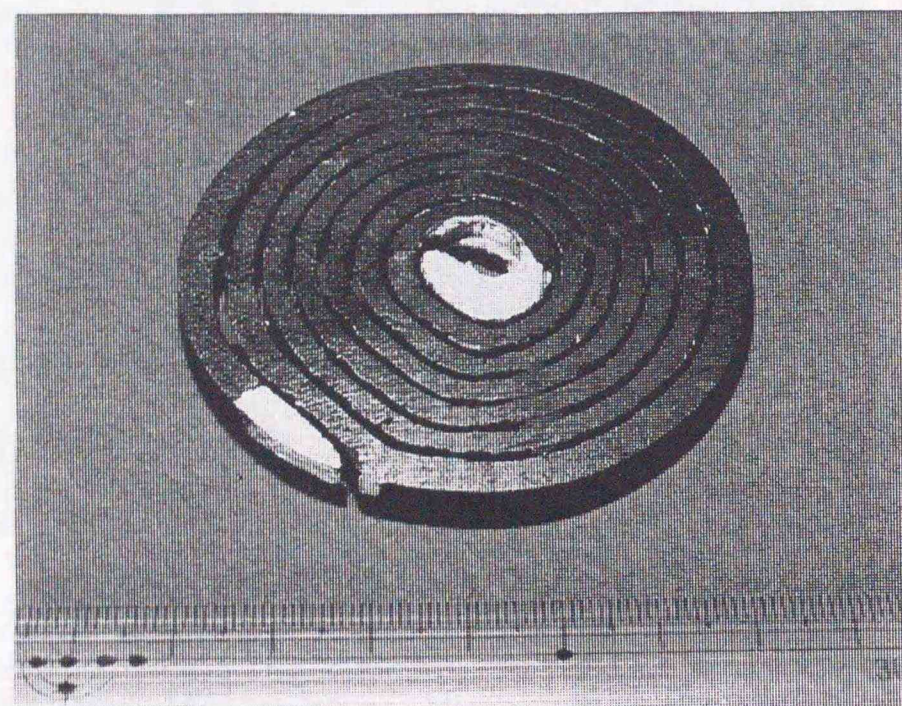


Fig. 6.11 QMG coil with electrodes.

このようなマグネットを現実のものとするには、より大きな内外径でより細い線状に加工するための高度な形状付与技術が必要になる。今後の製造技術の開発により77Kでの高磁場超伝導マグネットができるものと思われる。

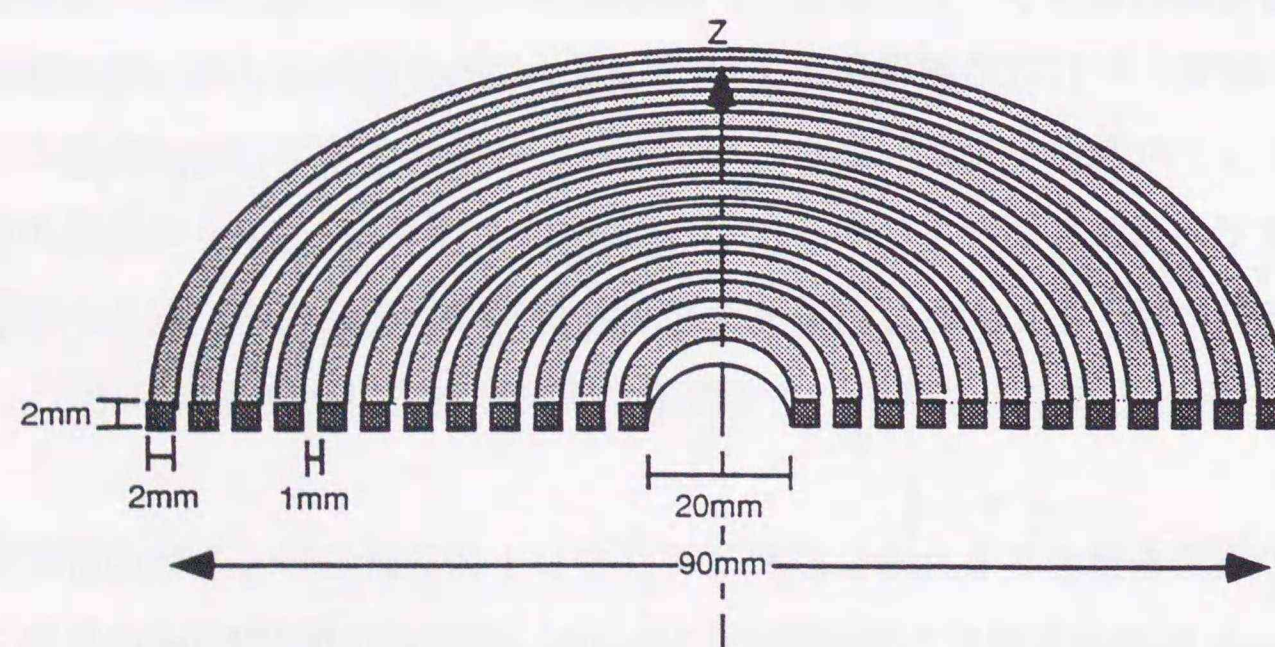


Fig. 6.12 Configuration of postulated coil shaped QMG crystal in the calculation.

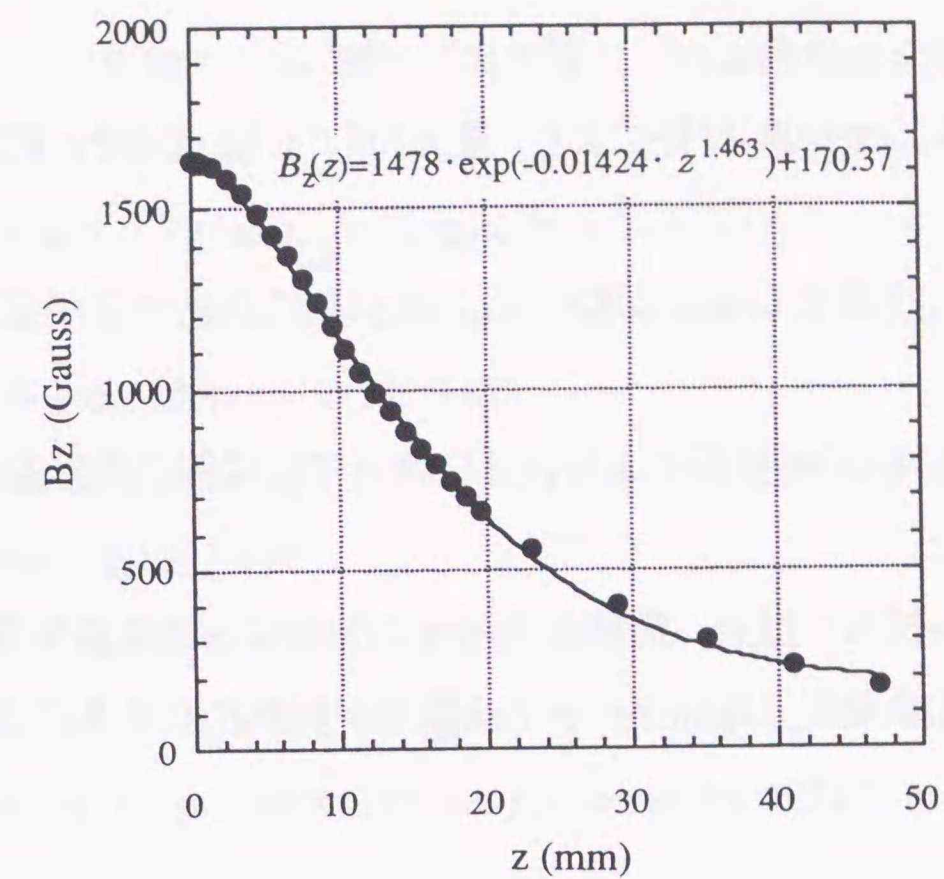


Fig. 6.13 Field distribution of single layer coil along z-axis.

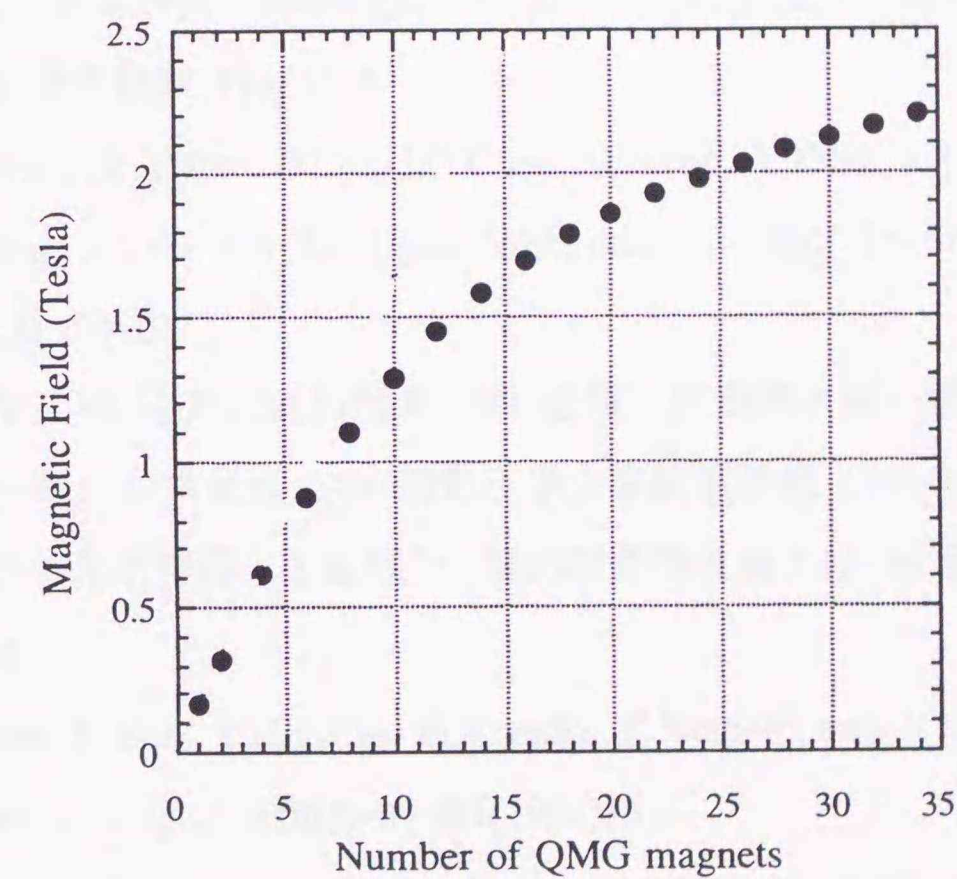


Fig. 6.14 Relationship between magnetic field at the center and number of layers, assuming the gaps between the coils are each 1mm.

6.5 まとめ

- 1 直径70mm、厚さ35mmのQMG材料により、最大40Kで4.5T, 63Kで2.5Tの磁場を捕捉できた。
- 2 着磁後にさらに冷却することによって、フラックスクリープが実質的に抑制できる。
- 3 コイル形状を有するQMG材料により、77Kにおいて0.177Tの磁界を発生させることに成功した。
- 4 今後、形状付与技術が進み、細線化が可能になれば、液体窒素温度(77K)において高磁場発生用超伝導マグネットの製造が可能になるものと思われる。

参考文献

- 1) 金澤顕禎、松田健一、谷 順二、岡田養二、日本機械学会茨城講演会講演論文集 (1994)120.
- 2) H.Minami and J.Yuyama, Jpn.J.Appl.Phys.**34**(1995)346.
- 3) K.Miyamoto, M.Tanaka, M.Hashimoto, S.Sato and K.Sato, Applied Superconductivity **2**(1995)487.
- 4) R.Takahata, H.Ueyama and T.Yotuya, Electromagnetic Forces and Applications, **2**(1992)347.
- 5) 高畑良一、上山拓知、精密工学会誌 **60**(1994)1127.
- 6) R.Takahata, H.Ueyama and H.Higasa, Proceedings of the 1995 International Workshop on Superconductivity Co-sponsored by ISTE and MRS, Hawaii, (1995)144.
- 7) 樋笠博正、石川文彦、芝山宗昭、小野 健、横山彰一、中村史朗、山田忠利、吉田康夫、電気学会論文誌B, 113巻(1993)768.
- 8) 森田 充、宮本勝良、澤野清志、松田昭一、村上雅人、第41回春季低温工学・超電導学会予稿集 (1989)14.
- 9) R.Weinstain, R.Y.Ren, J.Liu, I.G.Chen, R.Sawh, V.Obot and C.Foster, Proceedings of the 6th US-Japan Workshop on High Tc Superconductors, Houston,(1993)107.
- 10) 伊藤佳孝、柳 陽介、吉川雅章、岡 徹雄、原田信太郎、榊原 務、山田 裕、水谷宇一郎、春季低温工学・超電導学会講演概要集 (1994)211.
- 11) 大崎博之、北原博隆、正田英介、第53回春季低温工学・超電導学会講演概要集 (1995)42.
- 12) H.Fujimoto, T Ban, T.Higuchi, H.Kamijo, K.Nemoto and K.Ohno, Advances in Superconductivity **VI**(1994)1317.
- 13) K.Kimura, M.Sawamura, K.Miyamoto, M.Hashimoto, K.Watanabe, S.Awaji, and N.Kobayashi, Advances in superconductivity **VII**(1995)851.
- 14) 木村圭一、森田 充、渡辺和雄、淡路 智、小林典男、低温工学 **30**(1995)577.
- 15) T.S.Luhaman, M.Strasik, A.C.Day, D.F.Garrigus, K.E.McCrary, E.J.Nalos and W.P.Geren, Proceedings of The 1995 International Workshop on

Superconductivity Co-sponsored by ISTECH and MRS,Hawaii(1995)132.

- 16) S.Elschner, J.Boch and S.Gauss, Advances in Superconductivity VI (1994)1211.
- 17) 森田 充、田中将元、橋本 操, 日本応用磁気学会誌 **19**(1995)744.
- 18) T.Matsushita, E.S.Otobe, B.Ni, K.Kimura, M.Morita, M.Tanaka, M.Kimura, K.Miyamoto and K.Sawano, Jpn.J.Appl.Phys.,**30**(1991)L342.
- 19) 森田 充、宮本勝良、沢野清志、松田昭一、マク グリン、中谷康一、岸尾光二、北沢宏一：第50回 応用物理学会予稿集 (1989)143.
- 20) T.Takizawa, M.Kosaka, K.Kanbara, M.Morita and K.Sawano,Jap.J.Appl.Phys. **30**(1991)L1790.
- 21) R.G.Mints and A.L.Rakhmanov, Rev.Mod.Phys.,**53**(1981)551.
- 22) M.Morita, M.Tanaka, T.Sasaki, M.Hashimoto and K.Sawano, Advances in Superconductivity **IV** (1992)447.
- 23) M.R.Beasley, R.Rabusch and W.W.Webb, Phys.Rev. **181**(1969)682.
- 24) M.Morita and M.Sawamura, Proceedings of the 7th U.S.-Japan Workshop on High Tc Superconductors.Tsukuba,(1995)128.

第7章 結論

7.1 総括

本研究を開始したのは、Y系超伝導体が発見されて数ヶ月経過した時であった。従来のバルク材料の製造法は焼結法であり、その後種々の条件を変えて高 J_c 化が試みられたが、実用レベルと言われていた77K、1Tで 10^4 A/cm²にはほど遠い状態であった。このような状況でJinらはMTG法と呼ばれる一方向凝固により熔融状態から細かな板状の123相をCu0中に配向させることによって J_c (77K、1T)を4000A/cm²に向上させたことを報告した。この報告は、第1章で述べた熔融凝固材の超伝導特性が得られて数週間後のことであった。その後、本研究におけるQMG材料の研究開発により、77K、1Tで $2\sim 3 \times 10^4$ A/cm²の J_c を有する大型の材料が得られ、現在、各種応用が検討されるまでに至った。

本研究の意義は、まず123相の大型結晶粒中に1 μ m程度の211相を微細分散させた、実用レベルの J_c (77K、1Tで 10^4 A/cm²以上)を有する超伝導バルク材料を発明し、さらにPt添加法、種付け法、RE組成勾配を開発したことによって、直径8cm程度の大型材料の製造法を確立したことにある。また、 J_c 特性および結晶成長過程を明らかにしたこと、さらにはこの材料の具体的な応用の可能性を示したことにある。

超伝導の応用という観点では、従来の金属系超伝導材料の応用は線材化を基本とし、強磁場マグネット応用が主であった。これに対し本研究は従来にない酸化物超伝導材料の新しいバルク応用の分野を切り開くものであり、超伝導のもつ可能性を広げたといえる。

以下、2章から6章までのまとめを行う。

第2章では、従来製造法である焼結法により作製された材料と、熔融凝固によって作製した材料の組織と J_c 特性の比較をバルク材料について行った。焼結体は比較的低温での固相間の反応で作られ、単相の123相の粒が不規則に集まった組織となっている。これに対し、熔融凝固材は、より高温の部分熔融温度領域からの徐冷による固液反応により作られ、20 μ m程度の211相が分散した123相の大型結晶

粒状を含む組織となっている。両材料について磁化測定を行い、臨界状態モデルを用い焼結体と熔融凝固材の J_c について考察した。その結果、焼結体では磁化曲線のヒステリシスの大きさにほとんど試料厚さ依存性が見れないのに対し、熔融凝固材では試料厚さ依存性が顕著であることを見出した。このことから熔融凝固材の場合、焼結体に見られる弱結合は少なく、磁場中においても数1000A/cm²の高い J_c を達成できる可能性があることを明らかにした。

第3章では、第2章の熔融凝固材の結果を基に、試料全体が単結晶である材料を合成するために開発したQuench and Melt Growth (QMG) 法とこれによって得られるた高 J_c バルク材料 (QMG材料) およびその特性について述べた。

QMG法は主に前駆体製造工程と結晶成長工程からなる。前駆体は約1300℃で123相を Y_2O_3 と液相に加熱熔融した後、急冷して作製した。つぎに前駆体を1200℃程度に再加熱し211相と液相にした後、約1000℃から徐冷して最終的に単結晶の123相中に1 μ m程度の211相が分散した材料 (QMG材料) を得た。

J_c の温度・磁場・結晶方位依存性に関しては、液体窒素の沸点 (77K) において、1Tの磁場中で、 1×10^4 A/cm²を越える J_c が得られ、4.2K、4T (H//c) で約 5×10^5 A/cm²の J_c が得られた。また、 J_c は温度の低下とともに指数関数的に増加する傾向があり、磁場をc軸に対して垂直に印加した時にも同様な傾向がみられた。77Kにおいては、c軸に対する印加磁場の方向の違いによる J_c の異方性が磁化および通電測定の結果にみられた。この異方性は B_{c2} の異方性に対応するものであり、77Kでは B_{c2} (H//c) は約8Tであることが分かった。

このように材料中に細かな211相 (ピンニングセンター) を多数導入することで液体窒素温度 (77K) で実用レベルの J_c が得られることを明らかにした。

第4章では、初期のQMG法の問題点を解決するために改良型QMG法を開発した。

初期のQMG法では、前駆体を熔融急冷により作製することから、QMG材の厚さは前駆体の厚さである数mmに制約された。そして初期のQMG法における熔融急冷による211相の微細化のメカニズムは、前駆体中のPtによる半熔融状態での211相の凝集粗大化の抑制にあることを見い出した。そこで、前駆体の製造方法を熔融急冷から、Pt添加した原料粉の加圧成形に換えることで前駆体の大型化を行った。

また初期のQMG法では、徐冷により結晶を成長させていたため、前駆体中での核生成が制御できず、多結晶化することが多かった。そこで123相生成温度がRE置換により大きく変化することを見い出し、この性質を種結晶に利用することによって、核生成と結晶方位を制御する種付け法を開発した。さらに前駆体中のRE成分を徐々に変化させ過冷却領域を少なくすることによって大型の結晶を安定に製造する方法 (RE勾配法) を開発し、大型単一結晶粒のQMG材料の製造を可能にした。

また、ピンニング理論と実験結果からQMG材料中の211相と J_c との関係について、考察した。その結果、211相のピンニング力の J_c への寄与率は約7割程度で、残りの3割は、それ以外のピンニング力によると推測されることなどを示した。

第5章では、種付け法により方位を制御して育成したQMG結晶を用い、マクロな結晶成長過程と結晶性および、成長端近傍のミクロな成長機構を調べた。

その結果、比較的小さなQMG結晶は直方体のファセット面を比較的安定に形成し、主にaまたはc軸方向に成長し、c軸方向がa軸方向より成長が速いことが分かった。また、結晶性は成長方向によって大きく異なり、劈開面において、a軸方向に成長した部分は成長方向に筋状にのびるサブグレイン構造を有しているのに対し、c軸方向に成長した部分は四角いサブグレイン構造を有していることなどを見いだした。また、比較的大きい結晶では、角の部分の成長速度が相対的に速くなることを示し、このような結晶形状の不安定性は二次元核の形成モデルで説明されることを述べた。

また、QMG結晶のミクロな成長機構をREの移動に注目して調べ、結晶成長端においてRE元素の拡散が活発に起きることを見いだした。その結果からQMG材料は、金属材料でよく見られる包晶反応機構とは異なり、成長端の123相と211相と液相の境界が二次元核生成の源となるミクロな結晶成長機構モデルを提案し、包晶反応により大型のQMG結晶が得られる理由を説明した。

第6章では、はじめにQMG材料を用いた種々の応用研究の概要を紹介した。次に磁場発生応用の一つとして、磁場中冷却による磁束捕捉型磁石 (直径70mm、厚さ35mm) を試作し、最大40Kで4.5T、63Kで2.5T、77Kで0.99Tの磁場を捕捉させた。さらに、各温度で捕捉させた磁束密度分布から熱磁氣的安定性等について考察した。

また捕捉磁束密度が時間とともに減少するフラックスクリープについて調べ、着磁後にさらに冷却することによって、フラックスクリープが実質的に抑制できることを示した。

もう一つの磁場発生方法として、通電により励磁できるコイル状のQMGマグネットを試作し、77Kにおいて0.177Tの磁界を発生させることができた。また数値計算により、より細線化および多層化した時の発生磁界の大きさを求め、77Kでの超伝導マグネットの可能性を探った。そして、今後形状付与技術が進み、細線化が可能になれば、液体窒素温度（77K）における高磁場発生用超伝導マグネットを作製できる可能性を示した。

7.2 残された課題と今後の展望

材料の研究開発課題としては、ピンニングのメカニズム解明と J_c 向上がまず挙げられる。第4章で述べたように、現在のところ、QMG材料の J_c 特性について、定量的にも定性的にも十分一致する説明はなされていない。しかしながら $1\mu\text{m}$ 程度に微細分散した211相の J_c への寄与は確実にあり、残された課題は211相の寄与率と211相以外のピンの正体究明にあると思われる。211の凝集粗大化を抑制し微細分散をもたらす添加物は、Ptの他にもRh、Ceなどが知られている。しかしこれらの凝集粗大化の抑制のメカニズムは明らかではなく、今後さらなる微細化による高 J_c 化の可能性が残されている。また、211相以外の第二相の微細分散または何らかの欠陥導入による高 J_c 化も今後の課題と言える。

また、本論文ではほとんど触れなかったが、123相は酸素を吸収し正方晶から斜方晶に構造相転移し、酸素欠損量が0.1程度になってはじめて高い超伝導性を示す。QMG材料は大型の単結晶材料であることから酸素アニールには長時間を要する。酸素付加の最適熱処理条件を見いだすことも今後の課題と言える。

またさらに、6章で触れたように、材料に発生する割れは大変憂慮すべき問題と言える。QMG材料は単結晶材料であることから123相の結晶の性質を強く反映する。たとえば材料中にはc面と平行にマイクロクラックが存在し、この面で劈開しやすい。今後、応用開発が本格化するに従い、材料の機械的特性に関するデータの収集は、重要性を増す課題になると思われる。

一方、応用技術の多くは、現在開発段階にあり、特に規模の大きな電力貯蔵フライホイール用超伝導軸受けやリニアモーターカ用マグネットの開発は始まったばかりである。これらの応用が実現した場合、社会に与える影響は大きく、今後の展開が期待される。

今後、QMG材料が応用され、実用材料となるまでには、他にも多くの課題を克服しなければならないものと思われる。そして、今後もさらに研究開発を進めることによって、これらの課題を克服し、その日が1日でも早く来るように努力して行きたい。

本論文に関連する著者が執筆した論文および特許

論文

- 1) 森田 充 松田 昭一：
” 熔融法による高臨界電流密度 Y 系バルク超電導材料作製とその特性”
New Superconducting Materials Forum News (未踏科学技術協会新超電導
材料研究会) (1988) No.10
- 2) M.Morita, M.Murakami and S.Matsuda:
"MAGNETIC AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF HIGH-T_c OXIDE
SUPERCONDUCTOR"
MRS int'l.Mtg. on Adv.Mats.Vol.6 1989 Materials Research Society p335
- 3) 森田 充、木村 圭一、土井 健司、宮本 勝良、澤野 清志、
マーク L. グリーン、中谷 健康一、岸尾 光二、北沢 宏一：
” 熔融(QMG)法で作製した YBaCuO 超電導材料の臨界電流特性”
低温工学 Vol.25 No2(1990)p94
- 4) M.Morita, K.Miyamoto, K.Doi, M.Murakami, K.Sawano and S.Matsuda:
"Processing and superconducting properties of high-J_c bulk YBaCuO prepared
by melt process"
Physica C 172 (1990)383-387
- 5) M.Morita, K.Kimura, K.Doi, M. Kimura, K.Miyamoto, and K.Sawano:
"MICROSTRUCTURE OF A UNIDIRECTIONAL GROWN YBaCuO
SUPERCONDUCTOR BY Quench and Melt Growth PROCESS"
Physica B 165&166(1990) 1673-1674
- 6) M.Morita, S.Takebayashi, M.Tanaka, K.Kimura, K.Miyamoto, and K.Sawano :

"Quench and Melt Growth(QMG) Process for Large Bulk Superconductor Fabrication"

Advances in Superconductivity III p733-736(Springer-Verlag Tokyo 1991)

- 7) M.Morita, M.Tanaka, S.Takebayashi, K.Kimura, K.Miyamoto, and K.Sawano:
"Effect of Pt Addition on Melt-Processed YBaCuO Superconductor "
Japanese Journal of Applied Physics Vol.30, No5A, May, 1991,pp.L813-L815
- 8) M.Morita, M.Tanaka, T.Sasaki and K.Sawano:
"High field trapping and flux creep of large QMG(Quench and Melt Growth) crystal"
Physica C 185-189(1991) 2469-2470
- 9) M.Morita, M.Tanaka, T.Sasaki, M.Hashimoto and K.Sawano:
"Magnets made of QMG Crystals"
Advances in Superconductivity VI p433-438(Springer-Verlag Tokyo 1991)
- 10) M.Morita, M.Tanaka, K.Kimura, T.Sasaki, L.Trouilleux, S.Takebayashi, M.Hashimoto and K.Sawano:
"Process and Properties of QMG Crystals"
Advances in Superconductivity VI p447-450(Springer-Verlag Tokyo 1991)
- 11) M.Morita, L.Trouilleux, S.Takebayashi, K.Kimura, M.Tanaka, K.Miyamoto and M.Hashimoto:
"GROWTH OF QMG CRYSTALS"
Proceedings of THE INTERNATIONAL WORKSHOP ON SUPERCONDUCTIVITY CO-SPONSORED BY ISTECH AND MRS
p119 June 23-26 1992, Honolulu
- 12) M.Morita, L.Trouilleux, K.Miyamoto and M.Hashimoto:

"GROWTH AND PROPERTIES OF QMG CRYSTALS" Proceedings of THE 5th US-JAPAN WORKSHOP ON SUPERCONDUCTIVITY p95
November 23-26 1992, Tukuba

- 13) 森田 充 :
技術ノート" 溶融法によるバルク作製"
応用物理 第62巻 第5号(1993)p43
- 14) M.Morita, M.Sawamura, S.Takebayashi, K.Kimura, H.Teshima, M.Tanaka, K.Miyamoto and M.Hashimoto :
" Processing and properties of QMG materials"
Physica C 235-240(1994)209-212
- 15) 森田 充、田中 将元、橋本 操 :
" 酸化物超伝導バルクマグネットの作製と特性"
応用磁気学会誌19, 744-747(1995).
- 16) M.Morita and M.Sawamura :
" Various shape QMG materials"
Proceedings of THE 7th US-JAPAN WORKSHOP ON SUPERCONDUCTIVITY, October 24-25 1995, Tukuba,p128.

特許 (権利化済みのもの)

- 1) 森田 充、宮本勝良、村上雅人、松田昭一 :
「酸化物超電導材料およびその製造方法」
登録番号 : 01869884
- 2) 森田 充、宮本勝良、村上雅人、松田昭一 :
「酸化物超電導バルク材料の製造方法」

登録番号：2103174

- 3) Mitsuru Morita, Katsuyoshi Miyamoto, Masato Murakami, Shoichi Matsuda :
「REBa₂Cu₃O_{7-y} type oxide superconductive material having high critical
current density and process for preparation thereof」
Patent Number:US-5,508,253 (米)

- 4) Mitsuru Morita, Katsuyoshi Miyamoto, Masato Murakami, Shoichi Matsuda :
「YBa₂Cu₃O_{7-y} type oxide superconductive material having high critical
current density and process for preparation thereof」
Patent Number:US-5,278,137 (米)

- 5) Mitsuru Morita, Katsuyoshi Miyamoto, Masato Murakami, Shoichi Matsuda :
「Oxide superconductive material and process for its production」
Patent Number:EP-0374263 (欧)

- 6) 森田 充 :
「酸化物超電導体を用いたマグネットおよびその製造方法」
登録番号：2055511

- 7) 森田 充、木村圭一、宮本勝良、澤野清志 :
「酸化物超電導体およびその製造方法」
登録番号：2518969

- 8) Mitsuru Morita, Katsuyoshi Miyamoto, Kiyoshi Sawano, Shoichi Matsuda :
「1-2-3 single crystal superconductors containing 211 phase and process
for preparation thereof」
Appln.No.08/496,566 (米:登録査定)

- 9) Mitsuru Morita, Katsuyoshi Miyamoto, Kiyoshi Sawano, Shoichi Matsuda :

「Oxide superconductors and process for preparation thereof」
Patent Number:US-5,262,391 (米)

- 10) Mitsuru Morita, Katsuyoshi Miyamoto, Kiyoshi Sawano, Shoichi Matsuda :
「Oxide superconductor and method of producing the same」
Patent Number:EP-0,423,375 (欧)

- 11) 森田 充、木村圭一、宮本勝良、澤野清志、竹林聖記、田中将元 :
「酸化物超電導体およびその製造方法」
登録番号：2556401

- 12) 森田 充 木村圭一、宮本勝良、澤野清志、竹林聖記、田中将元 :
「酸化物超電導体およびその製造方法」
登録番号：2550253

- 13) 森田 充 木村圭一、宮本勝良、澤野清志、竹林聖記、田中将元 :
「希土類元素を含む酸化物超電導材料およびその製造方法」
特公平7-106906 (公告)

- 14) Mitsuru Morita, Keiichi Kimura, Katsuyoshi Miyamoto, Kiyoshi Sawano,
Seiki Takebayashi, Masamoto Tanaka :
「Oxide superconductor and process for preparation thereof」
Patent Number:US-5,308,799 (米)

- 15) Mitsuru Morita, Keiichi Kimura, Katsuyoshi Miyamoto, Kiyoshi Sawano,
Seiki Takebayashi, Masamoto Tanaka :
「Oxide superconductor and production thereof」
Patent Number:EP-0,486,698 (欧)

- 16) Mitsuru Morita :

「Single crystalline bulk oxide superconductor and process for producing the same」

Patent Number: GB-2262519 (英)

17) Mitsuru Morita :

「Superconducteur en masse」

Patent Number: 2685978 (仏)

18) 森田 充 :

「超電導マグネット」

特公平8-012820 (特許査定)

19) 森田 充 :

「酸化物超電導コイルの冷却方法および冷却装置」

登録番号 : 2068822

20) Mitsuru Morita :

「Method and apparatus for cooling an oxide superconducting coil」

Patent Number: US-5,477,693 (米)

謝辞

本論文をまとめるに当たり、細部に至る多大なご指導ご鞭撻を賜りました北海道大学工学部 石井邦宜教授、阿部寛教授に深く謝意を表します。さらに北海道大学工学部 工藤昌行教授、大橋弘士教授、小平紘平教授ならびに山谷和彦教授には有益な議論、助言を賜りここに深く感謝いたします。

本論文は著者が新日本製鐵株式会社 技術開発本部 先端技術研究所において、1987年から1996年にわたって行った研究をもとにまとめたものです。本研究を進めるにあたり、井上泰元所長、村田朋美前所長、奥村直樹所長、真鍋孝豊元部長、徳永庸夫部長、松田昭一元リーダー、澤野清志元リーダー、橋本操前リーダーには終始温かいご指導御討論を賜りました。ここに深く感謝致します。また、宮本勝良元主任研究員、田中将元元主任研究員をはじめとする超電導グループの方々には、多くの有意義な議論・アドバイス等の御協力を頂きました。また、多くの実験を遂行するにあたり、ともに知恵を出し合った大江工長、横田工長、江越工長をはじめとする試験室の方々に厚く感謝いたします。

また、第4章4.3節の白金の凝集粗大化抑制効果の確認実験および第6章6.3の発生磁界のシミュレーションは木村主任研究員、澤村研究員の協力によるものです。

ここにあらためてこれらの皆様に心より感謝申し上げます。

最後に長年にわたる研究生生活を支えてくれた家族に対し心より感謝します。

