Y-Ba-Cu-O 系における溶融プロセス

村 上 雅 人*

1. 緒 言

Bednorz と Muller⁽¹⁾ による La-Sr-Cu-O の発見以来、Y 系⁽²⁾、Bi 系⁽³⁾、Tl 系⁽⁴⁾ など数多くの酸化物超伝導体が発見され、その臨界温度も最高で 125 K に達している。しかし、その応用に関しては、多くの疑問が投げかけられており、特に高温では熱的悪影響によって強電分野への応用は無理であるという見方が強くなっている⁽⁵⁾。しかし、従来の実用材料はプロセスの工夫によって、実用化への道を切り拓いてきており、組織制御の十分行なわれていない段階で結論を下すのは早計であろう。

超伝導体の実用上最も重要な特性は、使用温度における臨界電流の大きさである。酸化物超伝導体の発見直後臨界電流密度(J_c)の測定が各所で行なわれたが、その値はかなり低いという結果が大半を占めていた⁽⁶⁾。薄膜においてのみ高い J_c 値が得られたが、その原因については現在でもよく分かっていない⁽⁷⁾。バルクや線材において J_c 値が低いのは、粒界での超伝導の結合が弱い(weak-link)ことが主原因である⁽⁸⁾。酸化物超伝導体ではコヒーレンス長(ξ)が短いことが特徴であるが、 ξ 程度の厚さの面状欠陥が超伝導電流の妨げとなってしまう。酸化物超伝導体の ξ は 1 nm 程度であるが、方位によっては 0.2 nm 以下という報告もある⁽⁹⁾。通常の結晶粒界において 0.2 nm 以下に欠陥を抑えるのはかなり難しい。また、結晶方位による大きな臨界電流密度の異方性が観察されており⁽¹⁰⁾、優先方位(Cu-O 面に平行)に配向した試料を得る必要性も指摘されている。一方、粒界に沿って、クラックや偏析、第 2 相などが生成することも粒界が超伝導電流の妨げとなる原因と考えられる⁽¹¹⁾。粒界の特性を本質的に理解するためには、これら因子ごとに分離して臨界電流密度への影響を調べる必要があるが、残念ながら現状ではそのような報告はほとんどなされていない。これは、材料作製技術がまだ基本的な段階で大きな問題を抱えているのが原因である。

一方、臨界電流密度の値については経験的な技術改良によって次第に向上してきている。特に、線材や溶融法で作製した試料では weak-link の問題がかなり解消されており、77 K においても高い J_c 値が得られるようになってきている⁽¹²⁾。このことは、weak-link の問題が解決不可能な本質的なものではなく、プロセス制御によって解決可能であるということを示している。ただし、第 2 種超伝導体において磁場中で高い臨界電流密度を得るためには、weak-link の除去だけではなく、磁束の運動を抑制するピン止めセンターの導入が不可欠となる⁽¹³⁾。特に、現在問題となっている磁束クリープはピン止めの影響を大きくうけるので、組織と臨界電流特性の対応をきちんと行なう必要がある。本報告では、Y-Ba-Cu-O 系において筆者らが行ってきた組織制御の現状を臨界電流密度への影響を中心にまとめた。

2. 溶 融 法

(1) MTG 法⁽¹²⁾

酸化物超伝導体の発見以来、その作製に溶融状態からの凝固を利用したプロセスが数多く試みられている。ただし、高い臨界電流密度を得たという報告は AT & T Bell 研の Jin らのグループが Y-Ba-Cu-O で行なったものがはじめてである。彼らの手法は 1570 K 近傍から温度勾配下を徐冷するというもので、同様のプロセスで作製すると図 1 のような組織が得られる。a-b 方向に配向した組織が得られ、77 K、1 T で 1×10^7 A/m² の J_c 値を記録したと報告している。これは、当時のバルク材料では驚異的な値であった。彼らは、この方法を Melt-Textured-Growth (MTG) 法と命名している。

このような高い値が得られるのは、配向(Texturing)によって weak-link の問題が解消されたことが原因と考えられる。しかし、Jin 自身も話しているように、実用レベルに比べると一桁以上も J_c 値が低いうえ、磁束クリープも単結晶と同程度でかなり大きく、MTG 法そのままでは実用レベルの値は得られない⁽¹⁴⁾。

(2) QMG 法⁽¹⁵⁾および MPMG 法⁽¹⁶⁾

Y-Ba-Cu-O 系においては、超伝導相 $YBa_2Cu_3O_x$ は次の包晶反応によって得られる⁽¹⁷⁾。

* 超伝導工学研究所主任研究員
Melt Processing in the Y-Ba-Cu-O system; Masato Murakami (Superconductivity Research Laboratory, Tokyo)
Keywords: melt processing, $YBa_2Cu_3O_7$, Y_2BaCuO_5 , critical current, flux pinning, flux creep
1990年4月2日受理

図1 MTG (Melt-Textured-Growth)法で作製した Y-Ba-Cu-O の組織写真. 超伝導相の中に211相がトラップされている.

つまり、超伝導相が成長するためには常に211相と液相(L)が供給されなければならない。また、包晶反応の宿命として、いったん超伝導相が211相を取り囲むと、その後の成長がかなり遅くなってしまふ。MTG法で作製すると図1に示したように大きな211相が123相内にトラップされているが、これは超伝導相が包晶反応によって生成することを示している。このように、粗大な211相が残留すると組成がずれるので、123相の成長が止まったり、液相が残留し、最終組織において123相の接合が悪くなってしまう。これを防ぐためには、123相が生成する前組織において211相が液相中に微細に分散している必要がある。

さて、1473 K から単に徐冷した場合の 1273 K での組織を観察すると、211相の分布は図2に示したようになり不均一であり、しかもサイズそのものもかなり大きいのがわかる。このような状態から、123相を成長させたのでは最終組織は必ず不均一となってしまう。それでは、211相の微細分散化を図るためにはどうしたらよいだろうか。実は、211相は安定ではなく、1473 K よりも高温では次の反応で分解してしまうことがわかっている⁽¹⁷⁾。

つまり、高温では Y_2O_3 が安定となり、冷却過程で Y_2O_3 を核として211相が生成するのである。さて、組織制御の手法として相変態や種々の反応の利用が金属材料では一般に行なわれている。これから紹介する QMG 法および MPMG 法は Y_2O_3 から211相が生成する反応を利用して211相の分布を制御する方法である。

211相が Y_2O_3 を核として生成するのであれば、 Y_2O_3 の分布を制御することによって211相の分布も制御できる筈

図2 超伝導相が成長する前組織の211相の分布. 粗大で不均一であることが分かる.

である。ところが、 Y_2O_3 と液相が安定となる高温では、るつぽ材料が熔融液とはげしく反応するうえ、 Y_2O_3 も粗大化する傾向にある。これら問題をうまく解決するために、新日本製鉄㈱で開発した QMG 法では、比較的速く加熱し熔融後すぐに急冷するという方法を採用している。加熱条件および急冷処理を適当に選ぶと、図3に示したように Y_2O_3 が微細に分散した組織が得られる。QMG法のQはquenchの略でこの処理を指している。一方、超電導工学研で開発した MPMG 法では、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{L}$ 領域で熔融したものを冷却後粉碎してよく混合する処理によって、 Y_2O_3 の微細分散と液相成分の均一化を図る。MPは溶融体(Melt)を粉碎(Powder)するというプロセスの略である。また、MPMG法では粉末を成形することができるので、

図3 Y_2O_3 +L 領域に急速加熱後、急冷した時の Y_2O_3 の分布状態。 Y_2O_3 が比較的均一に分布している。

図5 Y:Ba:Cu=1:2:3 の組成の試料を MPMG 法で作製した時の光顕写真。ほぼ単結晶に近いものが得られる。

種々の形状のものが作製可能という利点も有している。

さて、 Y_2O_3 の微細均一分散が達成されたので、次の段階ではその分布をうまく211相の分散に反映させる必要がある。この段階で211相が粗大化したのでは何もない。そこで、211相が Y_2O_3 からどのように成長するかを調べてみた。図4は Y_2O_3 と液相の混合体を211+L 領域に加熱した時に Y_2O_3 から生成する211相の形態を示している。211相は図にみられるようにウィスカー状に生成する。このような生成形態は、反応面積を増大させるので単に微細分散させる場合よりも、その後の123相の成長を促進する効果を持っており、 Y_2O_3 の反応を利用する大きな利点ともなっている。この段階で211相が粗大化するのは好ましくないで、211相が生成したら123相が成長を開始する温度まで比較的速く冷却する。このようにして123相が成長する前組織で、211相がウィスカー状に液相中に微細分散した状態ができあがる。

最後に、このような前組織から123相が安定となる領域を徐冷すると、超伝導相のよく発達した組織が得られる。このプロセスが MG (Melt-Growth) に対応する。単に徐冷

しただけでは、結晶粒の大きな多結晶体ができるが、温度勾配下で徐冷すると一方向に成長した組織を得ることも可能となる。図5は Y:Ba:Cu=1:2:3 の組成のものを MPMG 法で作製した材料の光顕写真である。ほぼ、単結晶状の試料が得られる。ただし、よく観察すると液相や211相が微量残留している。また、結晶の優先成長方位は a-b 方向であるが、この方法によると c 軸方向にもある程度大きな結晶を作製することが可能である。ただし、正方形から斜方晶への相転移で酸素吸収により c 軸が収縮するため(001)面に沿ってクラックが入ってしまう。磁化曲線からピンモデル⁽¹⁸⁾に基づいて J_c を求めると、77 K, 1 T で約 $2 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ の値が得られる。これは、MTG 法で作製した試料や単結晶とほぼ同様の値である。この原因は、これら材料では weak-link はないものの、ピン止めセンターを意識的に導入していないため、ピン止め効果を自然に導入される欠陥に頼らざるを得ないためと考えられる。

3. ピン止めセンターの導入

第2種超伝導体で高い臨界電流密度を達成するためには、量子化磁束の運動を抑えるピン止めセンターの導入が必要である。従来の実用化材料では、いかにして有効なピン止めセンターを導入するかという点に研究の主眼が置かれているほどである。

ピン止め点として有効であるのは、凝集エネルギー(単位体積あたり $Bc^2/2\mu_0$)をそのままピン止めのエネルギーに取り入れられる常伝導介在物である。Y 系においては超伝導相は包晶反応によって生成するので、図1に示したように、211相を残留させることができる。MPMG 法では液相中で211相が微細に分散しているため、Y:Ba:Cu=1:2:3 の組成ではすべて211相が反応してしまうが、あらかじめ初期組成を211相の多い側へずらしておくと、211相を残留させることが可能となる。図6は Y 濃度

図4 Y_2O_3 を核として生成する211相の形態。この図にみられるように、211相はウィスカー状に生成する。

図6 MPMG法において組成を1:2:3からY濃度の高い側にずらした時の組織変化の走査電顕像。(a) Y=1.0, (b) Y=1.2, (c) Y=1.5

を1:2:3から1.2, 1.5と増加させた場合の組織変化である。図の中で白くみえる点が211相である。このように粒径にして $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の211相を123相マトリックスの中に分散させることが可能となる。211相の J_c への寄与は

$$J_c = \pi B c^2 \xi N_p d^2 / 4 \mu_0 \phi_0^{1/2} B^{1/2} \quad (1)$$

で表わされる⁽¹⁹⁾。ここで、 N_p および d は211相の密度と平均粒径、 ξ はギンツブルグランドウのコヒーレンス長、 ϕ_0 は量子化磁束である。 J_c を計算すると実験値と比較的良好一致を示す⁽²⁰⁾。また、この式から分かるように、211相の密度 N_p が増えれば J_c が向上する。図7はY濃度すなわち211相の濃度を変化させた時の77 Kにおける J_c の変化である。211相の体積率の変化と、 J_c 値は良い相関を示し、例えば、77 K, 1 Tの J_c は211相が10%で $1.5 \times 10^8 \text{ A/m}^2$, 25%で $3.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ となる。これは、211相がピン止めに寄与することを示している。

図7 MPMG法で作製した試料のY濃度すなわち211相の体積率の変化による J_c (77 K)の変化。臨界電流密度は磁化曲線から求めている($H//c$ 軸)。

4. 磁束クリープと組織

さて、酸化物超伝導体の大きな問題点のひとつに磁束クリープが挙げられている⁽²¹⁾。これは、熱活性によってピン止めされた磁束が動くこと⁽²²⁾に起因しており、例えばその影響で J_c は

$$dJ_c(t)/J_{c0} = -(kT/U) d \ln t \quad (2)$$

のように時間(t)変化することが知られている⁽¹³⁾。ここで J_{c0} は熱的影響がないとした時の J_c であり、 kT は熱エネルギー、 U はピン止めのエネルギーである。高温では kT が大きくなるうえ、酸化物超伝導体の U は小さいため、磁束クリープはどうしても大きいとされている。しかし、 U は組織に依存した値であり、 $U = J_c B V x$ で与えられる⁽²³⁾。ここで、 V は1回のクリープで動く磁束の体積、 x はクリープの距離である。松下⁽²⁴⁾によると、 U は $J_c^{1/2} B^{-1/4}$

図8 211相のない試料(Y=1.0)とある試料(Y=1.2)のフラックスクリープの比較。同一条件で磁化の減衰を増磁と減磁のデータを平均して示してある。磁化と J_c は対応しており、式(2)は磁化に直すと、 $dM(t)/M_0 = -(kT/U) d \ln t$ となる。

の依存性を示すことが分かっており、 J_c が向上すれば U も大きくなる。溶融法で作製した試料のように 211 相によって J_c が改善されると、 U も大きくなり磁束クリープは軽減できると考えられる。図 8 は 211 相のない試料 (Y : 1.0) と 211 相のある試料 (Y : 1.2) の磁束クリープを同条件で磁化の減衰から求めたものである⁽²⁵⁾。明らかに、211 相を含んだ試料の方がクリープが小さく、大きな U を持っていることが分かる。

5. ま と め

以上のように、溶融プロセスの組織制御を通して、酸化物超伝導体の weak-link の除去が可能であること、また常伝導介在物である 211 相の微細分散化により臨界電流特性の改善が可能であることが明らかとなっている。材料特性は試料の組織と大きな関係があり、酸化物超伝導体の応用もプロセス制御に大きく依存していることを強調したい。

最後に、本報告は新日本製鉄(株)第一技術研究所および超電導工学研究所で行なった研究をもとにまとめたものである。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) J. G. Bednorz and K. A. Muller: Z. Phys., **B64**(1986), 189.
- (2) M. K. Wu *et al.*: Phys. Rev. Lett., **58**(1987), 908.
- (3) H. Maeda *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L209.
- (4) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: Nature, **333**(1988), 138.
- (5) 例えば Science, **244**(1989), 914.
- (6) 例えば Jpn. J. Appl. Phys., **26**(1989) No. 4 と No. 5 に J_c の測定例がたくさんある。
- (7) 例えば 松下照男: 応用物理, **58**(1989), 762.
- (8) R. L. Peterson and J. W. Ekin: Phys. Rev. B, **37**(1988), 9848.
- (9) 北沢宏一, 岸尾光二: 第45回日本物理学会講演集, (1990) No. 3, p. 296.
- (10) Y. Enomoto *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **26**(1987), L1248.
- (11) M. Murakami *et al.*: Proc. ISS 88, Springer-Verlag, Tokyo, (1989), 247.
- (12) S. Jin *et al.*: Appl. Phys. Lett., **52**(1988), 2074.
- (13) A. M. Campbell and J. E. Evetts: Adv. Phys. **21**(1972), 199.
- (14) S. Jin 私信.
- (15) M. Murakami *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 1189.
- (16) H. Fujimoto *et al.*: Proc. ISS 89, Springer-Verlag, Tokyo, (1990), 285.
- (17) M. Murakami *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L399.
- (18) C. P. Bean: Phys. Rev. Lett., **8**(1962), 250.
- (19) T. Matsushita *et al.*: Proc. MT 11, (1990).
- (20) M. Murakami *et al.*: Cryogenics, **30**(1990) to be published.
- (21) Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff: Phys. Rev. Lett., **60**(1988), 2202.
- (22) P. W. Anderson: Phys. Rev. Lett., **9**(1962), 309.
- (23) M. R. Beasley *et al.*: Phys. Rev., **181**(1969), 682.
- (24) T. Matsushita: Proc. ISS 89, Springer-Verlag, Tokyo, (1990), 649.
- (25) 村上雅人: 電子情報通信学会技術研究報告, **89**(1990) No. 411, 37.