

高温超伝導材料における結晶工学

Crystal Engineering in High- T_c Superconducting Materials

青学大¹ ○下山 淳一¹

Aoyama Gakuin Univ.¹, ○Jun-ichi Shimoyama¹

E-mail: shimo@phys.aoyama.ac.jp

層状銅酸化物において高温超伝導が発見されてから 35 年以上経った今日、高温超伝導材料は様々な用途での応用が進められており、その全ては独特な結晶工学技術が駆使されて育ってきたものである。Fig. 1 は高温超伝導材料に用いられている代表的な物質、REBa₂Cu₃O_y (RE123) と (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y (Bi2223) の結晶構造でこれらの臨界温度(T_c)はそれぞれ~92 K, ~110 K と液体窒素の沸点(77 K)より高い。これらの物質は層状構造に由来した大きな電気的磁気的異方性を有し、超伝導材料特性で最も重要な高い臨界電流密度(J_c)は、超伝導を担う CuO₂ 面(Fig. 1 の灰色の部分)に平行な方向、つまり結晶の ab 面方向に高いことから、多結晶材料では c 軸配向組織の形成が不可欠である。さらに CuO₂ 面では Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と O の 2p 軌道が結合していることから、 ab 面内の方位も揃えると、結晶間をまたぐ J_c はより高くなる。多結晶 RE123 線材では薄膜法で c 軸および ab 軸方向を揃えた 2 軸配向組織の形成によって、77 K で 10000 A/mm² 台の J_c を実現しており、一方、 c 軸配向のみの Bi2223 銀シース多芯線材の 77 K での J_c は 500 A/mm² 程度であるが、複合材を含めた線材全体の断面に占める超伝導体の割合は後者の方が 20 倍程度大きく、両者の線材全体の J_c はほぼ同じである。これらは、NMR、磁気浮上列車用などの超伝導磁石や送電ケーブル、超伝導モータなどに実用または試用されている。このように、超伝導線材の応用は磁場下でのものが多く、そのほとんどの場合において磁場は超伝導体内に量子化された磁束として存在し、これが通電によってローレンツ力を受け、動いてしまうと抵抗が発生し、超伝導の特徴である電気抵抗ゼロではなくなる。つまり、磁場下で応用するには超伝導材料はローレンツ力に抗する磁束のピン止め力を持つ必要があり、これには結晶内に微小な欠陥や析出物を導入することが有効である。逆に言えば、欠陥のない高純度の結晶から構成される材料は使いものにならない。よって、適度に結晶をよごす技術が上述の結晶配向技術とともに実用材料開発に最も重要な課題であったのである。

また、全て分解熔融型でかつ構成元素が多い銅酸化物高温超伝導体の融液を含む状態からの大型結晶育成は容易でなく、小さな単結晶は基礎物性研究にのみ用いられたが、種結晶から包晶反応によって成長させた RE₂BaCuO₅ 析出物を大量に含む RE123 溶融凝固バルク材料は、強力バルク磁石や超伝導電流リードとして用いられている[1]。

講演では銅酸化物の高温超伝導材料の線材とバルクについて、結晶成長、結晶配向、結晶への欠陥導入の様々な方法を、ようやく実用の目処が立ってきた線材間の超伝導接合技術、私どもが開発した新しい大型結晶成長法や薄膜材料への意図的な積層欠陥導入法など、最近のトピックスを含めて紹介する。

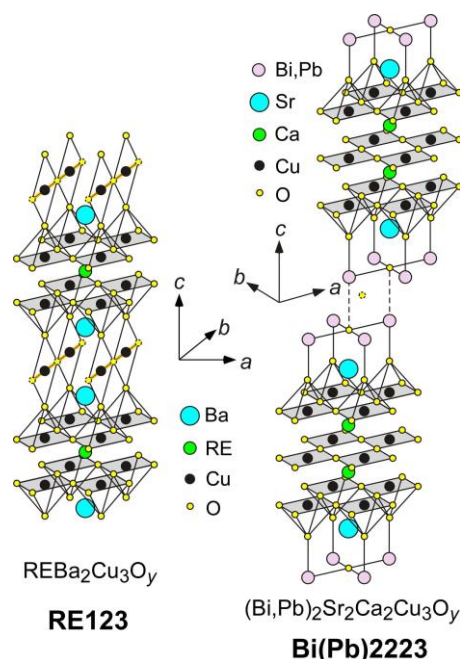


Fig. 1 Crystal structures of RE123 and Bi2223

[1] 下山淳一、超伝導分科会スクールテキスト“高温超伝導体(下) ー材料と応用ー”