

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3881732号

(P3881732)

(45) 発行日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(24) 登録日 平成18年11月17日(2006.11.17)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 B 13/00 (2006.01) HO 1 B 13/00 5 6 5 Z  
 HO 1 B 12/06 (2006.01) HO 1 B 12/06 Z A A

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-273192	(73) 特許権者	391004481
(22) 出願日	平成8年10月16日(1996.10.16)		財団法人国際超電導産業技術研究センター
(65) 公開番号	特開平10-125148		東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開
(43) 公開日	平成10年5月15日(1998.5.15)		発ビル6階
審査請求日	平成14年2月1日(2002.2.1)	(73) 特許権者	000003078
			株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(73) 特許権者	000213297
			中部電力株式会社
			愛知県名古屋市東区東新町1番地
		(73) 特許権者	000004064
			日本碍子株式会社
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
		(74) 代理人	100083552
			弁理士 秋田 収喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

母材の酸化物単結晶の表面に酸化物超電導体を形成し、その酸化物超電導体の表面上に前記酸化物超電導体より膨張率が大きいコーティング体を融液凝固法で形成することを特徴とする酸化物超電導体複合体の製造方法。

【請求項2】

前記酸化物超電導体は、溶液成長法により形成することを特徴とする請求項1に記載される酸化物超電導体複合体の製造方法。

【請求項3】

前記コーティング体の形成は、前記酸化物超電導体の結晶対称性が正方晶の状態において行うことを特徴とする請求項2に記載される酸化物超電導体複合体の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化物超電導体複合体及びその製造方法に関し、特に、大電流を通電するためには阻害要因となる、超電導体に発生するクラックを低減するための、母材上に形成した酸化物超電導体とその上のコーティング体の構造及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

従来、大電流を通電するための酸化物超電導体を利用した部材の構造としては、超電導体 20

そのものを用いるもの、基板上に形成するもの、金属シースを用いるものなどが提案されている。しかし、酸化物超電導体の強い異方性と、粒界での弱い電氣的な結合により、超電導体は十分に配向しており、かつ、粒界が十分に少ないことが必要である。このような要求を満足する方法として考えられているのは、配向性基板上に超電導体を配向させながら成長させる方法であり、成長させる方法としては、もっぱら気相成長法によるものが多く行われている。

【0003】

しかしながら、気相成長法での成長速度はかなり遅く、大電流を通電するために必要な膜厚を得るためには長時間を必要とする。また、膜厚が厚くなると配向性が悪くなり、かつ、粒界が増加して大電流の通電を疎外することが問題として知られている (Jpn.J.Appl.Phys.Vol.31(1992)pp.2709~2715及びSupercond.Sci.Technol.8(1993).pp23~29. Printed in the UK)。また、膜厚が厚くなると、超電導体にクラックが生じ、電流の経路を切断することも知られている。この問題を解決するために、基板上に溶液成長法により酸化物超電導体を成長させることが提案されている (特願平5-108571号)。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

その方法により、短時間で粒界の少ない厚膜を得ることができるようになったが、超電導体に生じるクラックは、必ずしも完全に取り除くことができたわけではなかった。そのため、臨界電流の値は低い値にとどまっていた。

【0005】

本発明の目的は、超電導体中のクラックを低減することことが可能な技術を提供することにある。

20

【0006】

本発明の目的は、超電導体の臨界電流密度を向上させることが可能な技術を提供することにある。

【0007】

本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述及び添付図面によって明らかにする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本願において開示される発明のうち代表的なものの概要を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

30

【0014】

(1) 母材の酸化物単結晶の表面に酸化物超電導体を形成し、その酸化物超電導体の表面上に前記酸化物超電導体より膨張率が大きいコーティング体を融液凝固法で形成する酸化物超電導体複合体の製造方法である。

【0015】

(2) 前記酸化物超電導体は、溶液成長法により形成する。

【0016】

(3) 前記コーティング体の形成は、前記酸化物超電導体の結晶対称性が正方晶の状態において行う。

40

【0017】

前述の手段によれば、母材上に酸化物単結晶の表面に形成した酸化物超電導体の表面を該酸化物超電導体の膨張率よりも大きい膨張率を有する別の物質でコーティングすることにより、物理的にクラックの発生を抑制して超電導体中のクラックを低減するので、超電導体の粒間の結合が強固となり、超電導体の臨界電流密度を向上させることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施形態(実施例)を詳細に説明する。

【0019】

50

(実施形態1)

図1は本発明の本実施形態(実施例)1の酸化物超電導体複合体の概略構成を示す模式図である。

【0020】

本実施形態1の酸化物超電導体複合体は、図1に示すように、母材1の酸化物単結晶の表面に酸化物超電導体2を設け、その酸化物超電導体2の表面上にコーティング体3を設けた母材/酸化物超電導体/コーティング体からなる酸化物超電導体複合体であって、前記コーティング体3の膨張率が、酸化物超電導体の膨張率より大きいものである。

【0021】

前記母材1は、例えば、安定化ジルコニア(YSZ)、 $SrTiO_3$ 等からなる。

10

【0022】

前記酸化物超電導体2は、123型結晶構造を有する酸化物超電導体からなる。例えば、化学組成式 $REBa_2Cu_3O_{6+x}$ (REはY及び希土類元素、 $0 < x < 1$ )で表される超電導体(例えば、 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ )からなる。

【0023】

前記コーティング体3は、酸化物を主成分として構成されるもの、例えば、Ba、Cu、Oを主成分として構成されるものからなる。このコーティング体3の膨張率は、酸化物超電導体の膨張率より大きいものである。

【0024】

本実施形態1によれば、母材1上に酸化物単結晶の表面に形成した酸化物超電導体2の表面を該酸化物超電導体2の膨張率よりも大きい膨張率を有する別の物質のコーティング体3でコーティングすることにより、物理的にクラックの発生を抑制するので、酸化物超電導体2中のクラックを低減することができ、酸化物超電導体2の臨界電流を向上させることができる。

20

【0025】

次に、本実施形態1の酸化物超電導体複合体の製造方法の一実施例を詳細に説明する。

【0026】

まず、母材(以下、基板という)1であるYSZ(100)の表面にパルスレーザー蒸着法(PLD法)により膜厚が約100~200nmの $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (以下、Y123と称する)結晶を形成した。これは、続く溶液成長法によるY123結晶の種として作用するものである。

30

【0027】

次に、PLD法によるY123結晶種膜を形成したYSZ(100)基板1上にY123結晶厚膜を溶液成長法により形成した。溶液成長法の詳細は次の通りである。Y $Ba_2Cu_3O_{6+x}$ (Y123)を100グラム、BaOを65グラム、CuOを60グラム、BaF<sub>2</sub>を6グラムをイットリア製のるつぼに充填し、電気炉にて900~1000に加熱して結晶成長用の溶液を得た。

【0028】

この溶液の表面温度を930付近に設定し、前述の、PLD法によるY123結晶種膜2A(例えば、膜厚が約100nm)を形成したYSZ(100)基板1を溶液表面に接触させ、100rpmで回転させながら10分の成長を行い、膜厚が2~10マイクロメートルのY123結晶厚膜2Bを得た。

40

【0029】

成長終了後、Y123結晶厚膜2B表面にこの溶液の固化物をコーティングするために、YSZ(100)基板1を溶液表面に対して平行に保ったまま液面より引離した。コーティング体3はBa-Cu-Oを主成分とする酸化物で、膜の厚みは約0.1~0.5mmであった。

【0030】

コーティング体3を形成しない場合では、電気炉よりYSZ(100)基板1を引き抜き、室温まで冷却した時点で、酸化物超電導体2厚膜中に正方晶一斜包晶転移に伴う双晶と

50

共に、クラックが生成していることが光学顕微鏡により確認できた。また、さらに、この膜に超電導性を付与するために、酸素気流中にて、500、100時間の熱処理を行ったところ、無数のクラックが生成した。超電導量子干渉装置(SQUID)による磁化測定により、90Kで超電導に転移することが確認されたが、電氣的な導通は取れなかった。

#### 【0031】

一方、コーティング体3を形成した場合には、YSZ(100)基板1の両端間で室温における抵抗値として、10オーム程度の良い電氣的な導通を確認した。コーティング体3であるBa-Cu-Oは、溶液成長法においては、るつぼ内で必ず生成する物質である。るつぼ冷却時のY123結晶とBa-Cu-Oの凝固時に発生するクラックを観察すると、Y123結晶内に生じたクラックの幅は、Ba-Cu-Oの凝固体中に生じたクラックの幅よりも狭かった。また、Y123結晶を貫いていたクラックは、必ずY123結晶を取囲むBa-Cu-O側より生じていた。このことは、Y123結晶とBa-Cu-Oの密着性が良く、かつ、Ba-Cu-Oの熱膨張率がY123結晶よりも大きいことを示している。

10

#### 【0032】

(実施形態2)

直径約0.30~0.40mmの単結晶のYSZファイバー、及びSrTiO<sub>3</sub>ファイバー上に溶液成長法でY123結晶を形成し、さらに、表面をコーティング体3のBa-Cu-Oでコーティングした。母材〔YSZ(100)基板〕1のYSZファイバーの作製は、炭酸ガスレーザーを用いたレーザーペDESTAL法により行い、結晶成長方位は(100)、あるいは、(110)方向のものを作製した。また、溶液成長法によるY123結晶の製造は、前記実施形態1と同様な方法で行った。表面コーティングの効果と比較するために、コーティングした試料としない試料を用意した。

20

#### 【0033】

図2にコーティング体3を形成していないYSZファイバー上の超電導体の抵抗の温度依存性を示す。90K付近で超電導に伴う抵抗の落ちが見られるが、超電導体中に生成したクラックにより、液体窒素温度でも有限の抵抗値が残留しており、臨界電流は零であった。一方、表面コーティングした試料では、90K付近で完全に抵抗が0となり、液体窒素温度での臨界電流は約1Aであった。臨界電流の磁場依存性は図3に示す通りであり、磁場の増加に対して緩やかに減少する傾向であった。この振る舞いは、超電導粒間の結合が強固であることを示しており、弱結合を生じるようなクラックが存在していないことの証拠である。

30

#### 【0034】

このコーティング体は、Y123結晶よりも大きな熱膨張係数を有しており、試料の冷却にともないY123結晶には圧縮応力が作用する。このことにより物理的にクラックの発生を抑制していると考えられる。

#### 【0035】

以上、本発明者によってなされた発明を、前記実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々変更可能であることは勿論である。

40

#### 【0036】

##### 【発明の効果】

本願において開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

#### 【0037】

母材上に酸化物単結晶の表面に形成した酸化物超電導体の表面を該酸化物超電導体の膨張率よりも大きい膨張率を有する別の物質でコーティングすることにより、物理的にクラックの発生を抑制して超電導体中のクラックを低減するので、超電導体の粒間の結合が強固となり、超電導体の臨界電流密度を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

50

【図1】本発明の本実施形態（実施例）1の酸化物超電導体複合体の概略構成を示す模式図である。

【図2】本発明の本実施形態2の酸化物超電導体複合体における酸化物超電導体の抵抗の温度依存性を示す図である

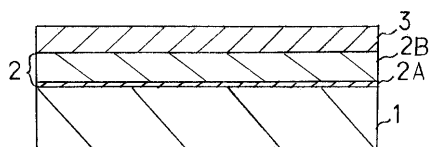
【図3】本発明の本実施形態2の酸化物超電導体複合体における酸化物超電導体の臨界電流の磁場依存性を示す図である。

【符号の説明】

1...母材〔YSZ(100)基板〕、2...酸化物超電導体、2A...Y123結晶種膜、2B...Y123結晶厚膜、3...コーティング体。

【図1】

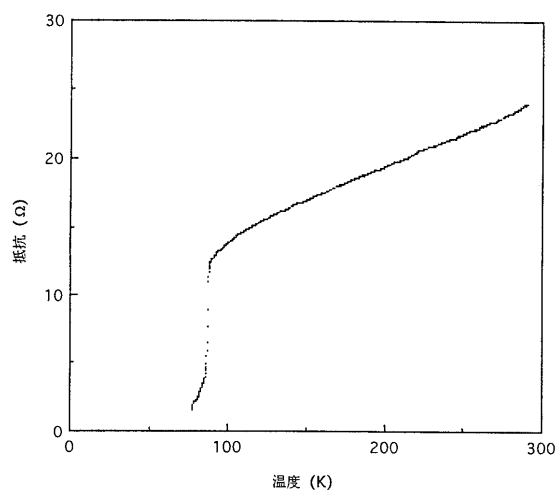
図1



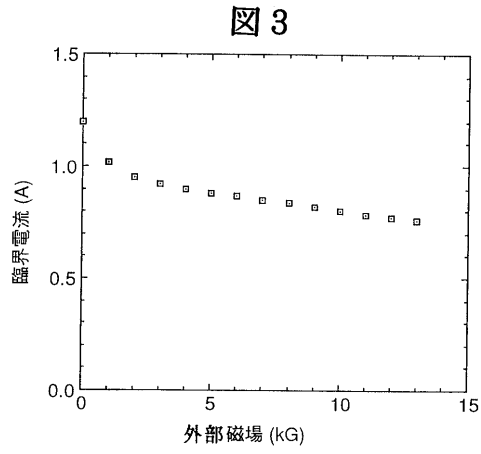
- 1...母材〔YSZ(100)基板〕
- 2...酸化物超電導体
- 2A...Y123結晶種膜
- 2B...Y123結晶厚膜
- 3...コーティング体

【図2】

図2



【 図 3 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 山田 容土  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究  
所内
- (72)発明者 棚木 玉樹  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究  
所内
- (72)発明者 川嶋 純一  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究  
所内
- (72)発明者 新居 裕介  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究  
所内
- (72)発明者 平林 泉  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究  
所内

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開平01-163058(JP,A)  
特開平02-094676(JP,A)  
特開昭64-089387(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01B 12/00-13/00