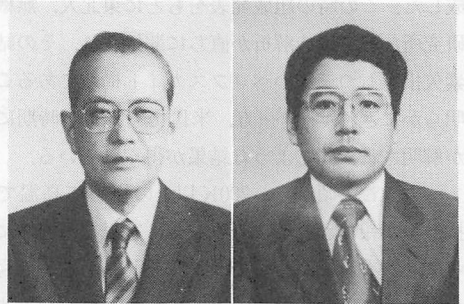


■ 展望・解説 ■

# 高温超電導体の技術的展望

## Technical Survey of High-Tc Superconductors

太刀川恭治\*・戸叶一正\*\*  
Kyoji Tachikawa, Kazumasa Togano



### 1. はじめに

超電導の歴史をふりかえると、1911年、水銀について超電導現象が発見されて以来、長く低温物理としての研究が重ねられ、BCS理論が提唱された。一方、1950年代の後半に、超電導状態になる臨界値が高く、高磁界の発生が可能なNb基やV基の新しい合金や金属間化合物が見いだされ、超電導の応用の扉が開かれた。以来、4半世紀の間、これを実用化するための技術開発が進められ、その結果Nb-Ti合金、Nb<sub>3</sub>Sn、V<sub>3</sub>Ga金属間化合物などが相次いで線材化、実用され、さらに特性の優れたNb<sub>3</sub>Al、Nb<sub>3</sub>Geなどの先進金属間化合物の実用化研究も進められてきている<sup>1)</sup>。また同時に応用技術の開発も進められ、現在、エネルギー、情報、医療、輸送、基礎科学など多くの分野に超電導の応用が図られている。このように超電導現象を応用に結び付けるには、新材料の発見とその実用化が先導的な役割を既に果たしていた訳である。

そして、昨年春、セラミックス系の高温超電導材料が発見され、超電導の新しい時代を迎えている。従来の金属系の超電導材料は、液体ヘリウム(4.2K)で使用しなければならないが、今後の新超電導材料は液体窒素(77K)中での使用の可能性がある。ヘリウムガスは北米大陸などの極めて限られた地域にしか産出されないため、液体ヘリウムは資源的に問題があり、コストも非常に高い。液体窒素にはこのような難点がないため、セラミックス系超電導材料が実用化されれば、超電導の利用は従来よりもはるかに容易となり、その応用範囲は飛躍的に広まるものと期待されている。

### 2. 開発の経緯

\* 東海大学工学部金属材料工学科教授

〒259-12平塚市北金目1117

\*\* 金属材料技術研究所筑波支所

極低温機器材料研究グループ第4グループリーダー

1986年4月に論文として投稿されたBednorzとMüllerの実験である<sup>2)</sup>。彼らは、La-Ba-Cu-O酸化物の極低温での電気抵抗変化を測定していて、この物質の極低温での電気抵抗変化を測定していて、この物質の抵抗が30K付近から急激に減少するのを見出し、高温超電導の可能性を初めて示唆した。この結果は11-12月にかけて日本の東京大学のグループが、マイスナー効果と呼ばれる反磁性効果の確認、超電導相の同定、BaをSrにかえて、より高い臨界温度、Tc(約40K)の達成、といった一連の成果を発表して、全世界の超電導研究者に非常に大きな衝撃を与えることになった<sup>3)</sup>。

今年に入って、さらに高い臨界温度を求めた開発競争が各国の研究者によって始められた。目標は勿論液体窒素温度である。これを真先に達成したのが米国ヒューストン大学のChu教授で、1987年2月に発表されたこのニュースは全世界を駆け巡り、再び世界中の研究者に大きな衝撃を与えた<sup>4)</sup>。日本では東大教養グループがその直後に77Kを越える超電導開始温度を達成し、さらに3月に入ってすぐに、金属材料技術研究所筑波支所のグループが、93Kというゼロ抵抗温度を達

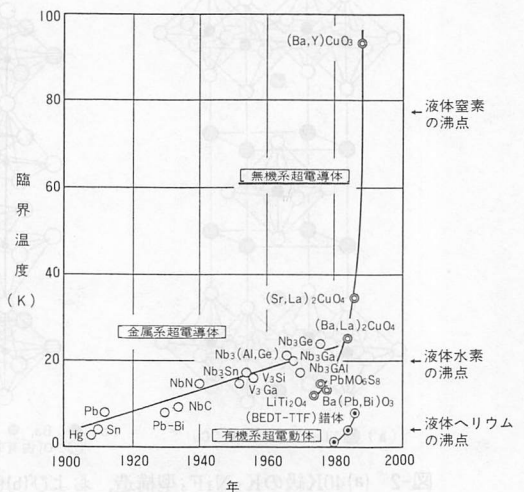


図-1 臨界温度Tcの年代による変化

成した。この時の組成発表をもとに東北大、無機材質研究所などで構造解析が直ちに開始され、その結果酸素欠損をもつ三層のペロブスカイト構造であることが明らかにされた<sup>5)</sup>。一方、米国でも殆ど同時期に構造が解明され、同じような結果が得られている。

一方、この頃から、200K以上の極めて高温での抵抗減少が報告されるようになり、室温超電導体に関する関心が次第に高まってきた。そして、5-6月にかけて多くの研究所が室温近でのゼロ抵抗を発表するまでに至った<sup>6)</sup>。しかし、全ての試料が数日でその超電導性を失ってしまうこと、再現性が極めて乏しいこと、反磁性の確認が必ずしも十分なものでないこと、など多くの問題がこのさかれており、真の超電導現象とはまだ完全には認められていない。

### 3. 高温超電導体の構造

酸化物高温超電導体は、40K級の $T_c$ をもついわゆる第一世代と、90K級の $T_c$ をもついわゆる第二世代のものに区別できる。前者は $(La, X)_2CuO_4$  ( $X = Ca, Sr, Ba$ )、後者は $LnBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $Ln = Y$ 等のランタン系元素)の化学式で表せる。いずれも以前から超電導性を示す酸化物として知られていた $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ のもつペロブスカイト型構造を基本構造としている。図-2にはそれぞれの構造を示した。40K級の構造は $K_2NiF_4$ 型あるいは層状ペロブスカイト型として知られていた構造であり、また90K級の方はペロブスカイト基本構造を縦に3つ並べて特定位置の酸素を抜き取った酸素欠損型三層構造をもっている。

40K級の層状ペロブスカイトの特徴はCu原子の周りを囲む八面体の頂点をO原子が占め、この八面体が平面的すなわち二次元的につながっていることである。この時、Cuは理想的には2価で、したがって八面体はいわゆるヤーンテラー効果によって縦方向に歪んだ形をとっている。ところがLaの一部を例えばBaで置換するとCuが一部三価となりその八面体は歪まない。このような混合原子価の状態で電子が移動することは、上記の八面体の格子の歪みを引きずっていくのに対応しており、これが格子と電子との強い相互作用を生むといわれている。BCS理論によると、格子-電子間の強い相互作用が超電導電子対を作り易くし、高い $T_c$ を生ずるものになる。

いっぽう90級の場合は酸素欠落があるためこのような完全な形での八面体構造は存在しない。底面内では一方の軸(a軸)の酸素が殆ど欠落しており、もう一方のb軸上に $-Cu-O-Cu-$ と配列する一次元鎖状構造が存在している。また中心のY原子のすぐ上下の面ではCuとOとが二次元的配列をとっているとみなすことができる。

上述したように、底面内のa, b軸上の酸素の存在確率が全く異なるため、厳密には正方晶とはならずそれぞれの格子定数が若干ことなる斜方晶の結晶型となる。しかしこのように超電導性をしめす斜方晶は低温の安定相で、高温になるとb軸上の酸素も次第に欠落して正方晶が安定となる。したがって、高温で熱処理して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 酸化物を生成したのち、温度を下げていくときは、酸素を十分吸収しながら正方晶から斜方晶への変態が十分起こるように、ゆっくりと冷却

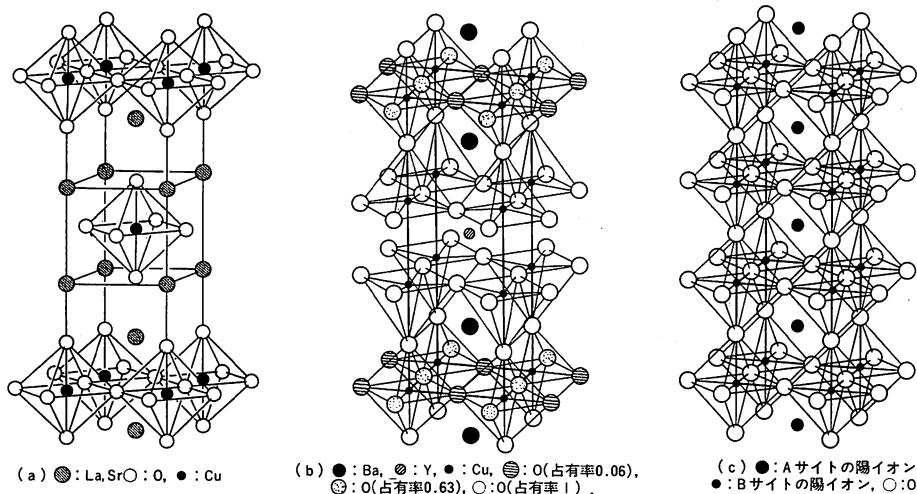


図-2 (a)40K級の $K_2NiF_4$ 型構造、および(b)90K級の酸素欠損型ペロブスカイト型構造、比較のために通常のペロブスカイト型構造(c)も示してある。

する必要がある。また、低い温度で酸素を吸収させるプラズマ酸化法等も興味をもたれている。

4. 実用性能と問題点

高温超電導体を実用の対象として見た場合、臨界温度以外にも、上部臨界磁界、臨界電流密度が重要なパラメーターとなる。図-3はBa<sub>2</sub>YCuO<sub>7-x</sub>単結晶の上部臨界磁界H<sub>C2</sub>の測定結果を示した。これから分かるようにc軸に平行に磁界をかけた場合と、垂直にかけた場合とでH<sub>C2</sub>に非常に大きな差がある。H<sub>C2</sub>の立ち上り- $\frac{dH_{C2}}{dT}$ の値は、前者が-1.95T/Kであるのに対して後者が-0.37T/Kとなる。このようにH<sub>C2</sub>に大きい結晶異方性があるため、多結晶体で構成されている場合には、磁界中での常電導から超電導への遷移は大きい幅をもって起こる。そして、このことは冷媒に対してあまり大きなマージンが無い場合には実用的に深刻な問題となる。

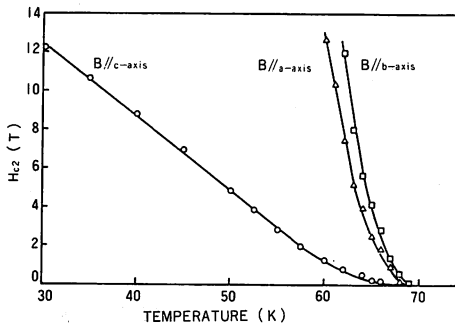


図-3 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 単結晶薄膜のH<sub>C2</sub>の異方性

一般に、超電導マグネットの線材としては、最大発生磁界中で10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>以上の臨界電流密度J<sub>c</sub>を持つことが必要といわれている。しかし、一般の焼結法で作製したバルク試料および後述する粉末法で作製した線、テープの値は、たかだか10<sup>3</sup>A/cm<sup>2</sup>(77K, ゼロ磁界)台であり、まだ実用レベルには達していない。このように、多結晶体でJ<sub>c</sub>があがらない理由としては次のようなことが考えられている。

(a) 粒子間の弱結合

図-4は、筆者らのY-Ba-Cu-O酸化物焼結体の磁化曲線から求めたJ<sub>c</sub>と、抵抗法で測定したJ<sub>c</sub>値とを比較して示した。図から前者が後者よりも二桁近く大きいことが分かるが、同じような差は他の多くの研究者によっても測定されている。このことは試料内部で局部的には非常に大きい超電導電流が環流していて、それを輸送電流として取り出すことが出来ないことを

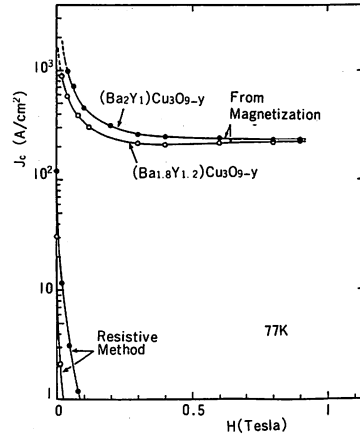


図-4 Ba-Y-Cu-Oの臨界電流密度J<sub>c</sub>の磁界(H)変化

示している。最近の筆者らの粉末の測定結果によると局部的には1Tの磁界中で4×10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>(77K)の電流が流れていることを確認している<sup>7)</sup>。このような電流の輸送を阻止しているものは結晶粒界であろうと考えられている。具体的には、粒界の構造そのものが金属と異って大きなバリアとなっているか、粒界近傍にT<sub>c</sub>の低い相が優先的に析出して電流の輸送を阻止していると考えられている。今後、透過電顕、オージェ等によって詳細な観察が行われることが望まれる。

(b) H<sub>C2</sub>, J<sub>c</sub>の異方性

図-2の構造からも明らかなように、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>の酸化物は層状の結晶構造を成している。したがって、前述したようにH<sub>C2</sub>に大きな異方性を生じる。また、J<sub>c</sub>にも非常に大きな異方性があることが、スパッター膜で報告されている<sup>8)</sup>。このような大きな異方性があると、無秩序な方位の多結晶体から構成されている場合は、都合の悪い方位の結晶によって全体の特性が制約されてしまう。

(c) ピン止め力

磁界曲線の結果から、この物質の磁束線のピン止め力はまだかなり弱いことが分かり、これを向上させることもJ<sub>c</sub>改善にとって重要であろう。従来の金属系超電導材料では、析出粒子、転位網、結晶粒界などの不均質点がピン止め点として極めて有効に作用している。しかし、高温酸化物超電導体のピン止め機構を、従来の金属系超電導体と全く同様に考えてよいのかは、今後さらに、検討を要するであろう。ピン止め点となりうるもの、およびそれが有効に作用するための間隔はコヒーレント長に密接に関係する。酸化物超電導体のコヒーレント長は合金の値に比べると1-2桁小さい。

このような物質内でのピン止め機構とは何であるか、根本的に考え直す必要があるかもしれない。

従来の合金、金属間化合物等の金属系超電導材料では、(c)のピン止め力が $J_c$ を支配する最も大きな要因となっていた。しかし、今回の酸化物高温超電導体では(a)および(b)の関与が初めてクローズアップされてきている。これを解決するためには、例えば、結晶方位を揃えながら十分に長い線材を作製できるような製造プロセスを開発していく必要がある。

5. 実用化を目指して

酸化物超電導体は、硬く脆いという点では従来の金属間化合物超電導体と共通の問題点をもっている。したがって、その線材化技術の開発に当たっても従来 $Nb_3Sn$ 、 $Nb_3Al$ などの金属間化合物に対して研究されてきたものを、適応させることも当然のことながら試みられている。しかし、セラミックスの特長を加味した新たなプロセスを導入していくことも、この新物質に対しては重要であろう。表1は可能と思われる線材化技術を示した。このうち粉末法が長尺線を作るという点では最も有利であるため多くの研究機関で試みられている。粉末の成形法としては金属被覆材を用いる方法と有機結合材を用いる方法がある。

金属被覆材を用いた方法では、予め固相反応法や共沈法で作製した酸化物粉末を金属管中に詰め込む。これをスウェッジ、線引き、圧延などによって加工し、最終的な線あるいはテープ状にした後、 $800-900^{\circ}C$ で熱処理する。金属被覆管としては銅、銅-ニッケル合金、銀等が使われているが、銀以外は加熱すると酸化物の酸素と反応するため、熱処理前に除去する必要がある。

表1 酸化物高温超電導体の線材，テープ化技術

固相法	直接加工	
	粉末法	被覆加工 ..... Ag被覆等
		結合剤添加 ..... ドクターブレード
		押し出し法
		抽出法
		スクリーン印刷
	固相内反応	内部酸化
		拡散反応
液相法	融体急冷法	酸化物融体の直接急冷
		合金の融体急冷と酸化
	溶液法	ゾルゲル法
		サスペンション (懸濁液) 塗布
		有機酸塩塗布
気相法	物理蒸着法	スパッター
		真空蒸着
	化学蒸着法	

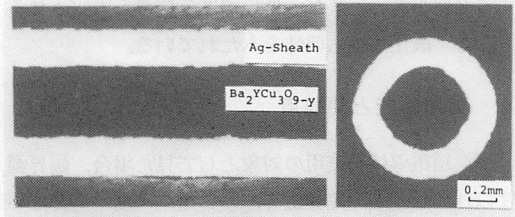


図-5 銀シースBa-Y-Cu-O線材の断面写真

ある。図-5に作製した銀被覆線材の断面を示した<sup>9)</sup>。この線材の $T_c$ は85K(ゼロ抵抗)、ゼロ磁界、77Kでの $J_c$ は $250A/cm^2$ 程度である。なお、同様の方法は、日本の電線メーカーや米国のAT & Tベル研究所でも試みられており、最高 $1000A/cm^2$ 程度の値まで得られている。

一方、有機結合剤を用いた方法は、最初に米国のAT & Tベル研究所、アルゴンヌ国立研究所などで試みられた。予め作製した酸化物粉末を結合剤と混ぜるが、さらに粘度調整のため分散剤、可塑剤なども混ぜる。この混合物をドクターブレードによって薄板状に伸ばすか、あるいはダイスに通して押し出して糸状にして最終的な焼成を行う。成形直後はフレキシブルであるが、焼成後は非常に曲げるのが難しくなることと、 $J_c$ があまり高くならない難点がある。図-6は、前述の銀被覆線材とドクターブレードで作成したグリーンテープを示した。

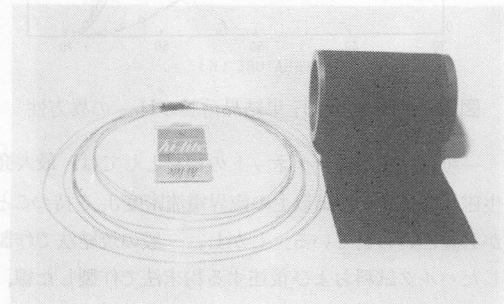


図-6 金属被覆法で作製したBa-Y-Cu-O線材およびドクターブレード法で作製したBa-Y-Cu-Oシート。

今のところ実際に長い線、テープが試作されているのは筆者の知る限り上記の二つの方法のみである。その他、長尺化が可能な方法としては、プラズマ溶射や融体急冷法の連続化や、有機酸塩の溶液や粉末のサスペンションをテープに塗布する方法等があげられよう。いずれにしても $J_c$ を如何に高めていくかが最大のキーポイントである。短試料の $J_c$ はスパッター膜が一番高いが、蒸着速度が極めて遅いことや、特性の再現性が

乏しいため長尺線材としての品質管理が極めて困難になることが予想されることなどから、現段階では長尺化には不相当と考えざるを得ない。蒸着速度の大きい実用的な蒸着法の開発研究が望まれる。

## 6. おわりに

以上のように、高臨界温度酸化物は、その構造が明らかにされ、高い臨界温度を生ずる機構の解明に必要なデータが揃いつつある。このような基礎的知見は、今後、より高い臨界温度をもつ材料の発見はもとより酸化物超電導体の実用化にも貴重な指針を与えよう。

現在までに試作されている線材はいずれも  $J_c$  が実用線材の一応の目安である  $10^4 \text{ A/cm}^2$  にはまだ達していない。一方、薄膜関係ではかなり高い  $J_c$  値が報告されているが、素子等に応用するためには、再現性良く高特性を得るための品質管理や、膜形成後の素子性能の経年劣化の問題など解決すべき問題がまだ多く残されている。したがって、今後も種々の方法で線材化、薄膜化が試みられていくはずであり、特性面でも大きな向上が期待できよう。また実用線材としては、 $J_c$  の他にも、電磁気的な安定性や、機械的な応力や歪みに対する耐性なども今後検討しなければならない問題が多い。いずれにしても、材料科学の基礎から応用まで幅広い視野に立った地道な研究と、製造プロセス面のブレークスルーが望まれている。

## 文 献

- 1) 太刀川恭治, 早川尚夫, 北沢宏一, 日経ニューマテリアル(1986年8月11日)p.82
- 2) Bednorz, J. G. and Müller, K. A., Z. Phys. **64**(1986), 189
- 3) Takagi, H., Uchida, S., Kitazawa, K and Tanaka, S., Jan. J. Appl. Phys. **26**(1987)L1.
- 4) Chu, C.W., Hor, P.H., Meng, R. L., Gao, L., Hung, Z. J., Wang, Y. Q., Bechtold, J., Campbell, D., Wu, M. K. Ashburn, J. and Huang, C. Y., Phys. Rev. Lett. **58**(1987). 405.
- 5) Izumi, F., Asano, H., Ishigaki, T., Takayama, E., Muromachi, Uchida, Y., Watanabe, N., and Nishikawa, T., Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987) L 649
- 6) Ihara, H., Terada, N., Jo, M., Hirabayashi, M., Tokumoto, M., Kimuva, Y., Matsubara, T., and Sugise, R., Jpn., J. Appl. Phys., **26**(1987) L1413.
- 7) Kumakura, H., Uehara, M., and Togano, K., to be appeared in Appl. Phys. Lett.,
- 8) Hidaka, Y., Enomoto, Y., Suzuki, M., Oda, M., Katsui, A., and Murakami, T., Jpn. J., Appl. Phys. **26**(1987) L 726.
- 9) Togano, K., Kumakura, H., Fukutomi, K., and Tachikawa, K., to be appeared in Advances in Cryogenic Engr. and Materials.

