

特集

エネルギー関係のセラミックス

セラミックス超電導材料

Ceramic Superconducting Materials

北沢 宏一*・笛木 和雄**
Koichi Kitazawa Kazuo Fueki

1. はじめに

セラミックス超電導体が、超電導研究者にとっての夢であった40Kの臨界温度に達したのが1986年の暮れ、夢のまた夢であった液体窒素の77Kを越して95K付近に達したのが1987年2月である。それとともに、数多くの研究者と企業がこの分野に参入し、ゴールドラッシュに擬せられる様相を呈している。しかし、その現実はその簡単なものではなく、地道な努力が相当長期間必要となりそうなことが判明して来ている。

その理由は、超電導材料が広範な用途に利用されるために必要な、大電流を流しうる線材の開発が難しそうであることが判って来たためである。原理的には確かに魅力の大きい材料ではあるが、実用化に向けての

技術的な課題はまだあまりに大きい。

本稿では、エネルギーと資源への応用として何が考えられるのか、そしてその観点から、セラミックス超電導体はどのような問題を抱えているのかについて考察することとした。

2. 超電導の応用

超電導性の側面は大きく分けて以下の3つの特性に表れる。その第1は直流電流に対する抵抗率が完全にゼロで、超電導線路のみで回路が閉じている場合には永久電流が流れるという性質である。ただし、交流の場合には電子の慣性のために、電場に対する超電導電子の動きには遅れが生じ、有限の電界がかかるので、常電導電子による若干の電力損が生じる。

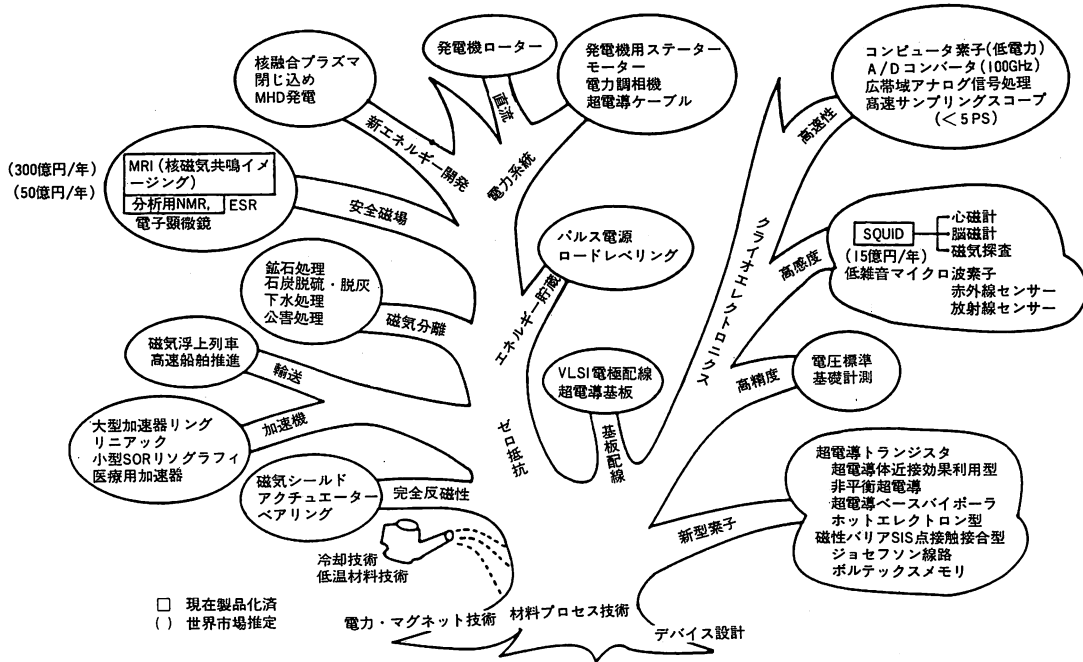


図-1 超電導材料の応用の可能性 □で囲んだ用途では既に民生市場が拓かれている

* 東京大学工学部工業化学科教授
〒113 東京都文京区本郷7-3-1

** 同上

第2の側面は、完全反磁性の効果である。発見者の名前をとって、マイスナー・オクセンフェルト効果といわれる。超伝導体の内部から磁束が外に押し出されてしまう効果をいう。このため、超伝導体は磁石とは常に反発する。また磁気を遮蔽することができる。

その第3はジョセフソン効果である。この効果は非線形な電圧—電流特性を与え、電子素子としての可能性が開ける。特殊な素子としては超高感度な磁気センサー、赤外光センサーがある。

これら3つの超伝導の特異的な性質が、超伝導材料の用途を決定する。図-1は従来考えられていた可能な用途を示している。これまでのところ市場ベースで実用になっているのは、わずかに核磁気共鳴断層診断装置(NMR-CT)のみであり、残りは科学研究関連の機器がほとんどである。

これらのうち、エネルギーと資源に関する応用は、すべて強力磁石ないし低損失送電を用いるものである。

2.1. 強力磁石の応用

エネルギー変換分野での強力磁石の応用の原理は、

1) 磁場中での荷電粒子の運動に基づくもの——磁場によるプラズマの閉じ込め(核融合)、2) 磁場中を荷電粒子を強制移動させる時の分極を利用するもの——電磁流体発電(MHD)、3) ファラデーの誘導電流を利用するもの(超電導発電機の回転子への磁石の応用)、4) 永久電流を利用するもの(電力貯蔵)などが典型的である。

強力磁石は原理的には常電導コイルを使ってもできない訳ではない。しかし、その有限の抵抗のために大きなジュール熱が発生する。このための冷却は非常に大掛りとなり、逆にそれに見合った電力を供給しなければならぬ。この二重の困難が、2テスラ程度以上の強力磁石の利用を困難なものとする。

超電導磁石では、励磁する時の電力は必要であるが、定常電流に達してしまえば、後は超電導線で回路を閉じてしまえば、外部電源を外しても電流が流れつづける。すなわち、発熱の問題と大電力消費の問題が一挙に解決する。また、必要期間だけ永久電流モードにしておけば、後で再び回路を開いて、そこから励磁の際に入力しただけの電力を再び外部に取り出すことができる。これが電力貯蔵を可能にする。

これらの応用に際して、超電導線材に要求される特性は、1) 強磁場下でも超電導性が破れないこと——すなわち臨界磁場が大きいこと、2) 単位断面積あたり大きな電流を通じても超電導性が破れないこと——

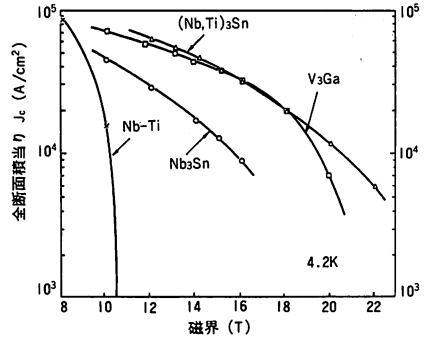


図-2 金属超電導材料の4.2Kにおける臨界電流 J_c の磁界依存性

(太刀川恭治：工業材料 35(12)26(1987)より)

すなわち臨界電流が大きいこと、の2点が本質的である。この2つの特性は相互に関係があり、磁場が強くなるにつれ臨界電流は低下する。図-2はそのようすを示したものである。新超電導材料が実用域に達するには、数テスラ以上の磁場のもとで少なくとも 10^4 A/cm^2 以上の臨界電流を維持する必要がある。

更に、強力な磁場がコイル内に発生するとコイルには外側へ向けて大きな力が働くため、超電導線には引張応力が加わり、線材は若干の伸び変形を余儀なくされる。大型の磁石では、周囲の構造材でこれに対抗する力を与える必要が生じる。伸び歪が0.1%程度になると、酸化物超電導体のような脆性材料では、超電導特性が大幅に低下することが懸念されている。

超電導発電機の最大の特長は、発電機の小型化と、負荷変動に対する応答性の向上、すなわち電力の質が良くなるという点である。発電のエネルギー効率もともとかなり良いので、その向上はむしろ副次的な問題である。電力貯蔵では、揚水発電(エネルギー効率は約70%)とのコスト競争となり、大型化して天然の岩盤を保持用構造材として使わないとメリットが出ないとされる。一方、小型の電力貯蔵は二次電池と競争することになるが、この際の最大の課題は、貯蔵エネルギー密度(単位体積当り)を従来の金属超電導線材を使った磁石と比較しても、更に約1桁は向上させねばならない点にある。貯蔵エネルギーは磁場の2乗に比例するので、このことは、20テスラ程度以上の超強力磁石の実現を必要とする。ただし、電池と比較して出力密度は高いので、短時間の高出力用には有利である。すなわち、電力システムの非常時用や安定化に役立たせるといふ用途は競合しない。

2.2. 低損失送電への応用

抵抗がゼロであることの最も直接的な応用は送電である。しかしながら、交流送電では電力損失の過半は線材の抵抗によるものでなく、誘電損が主体であるため、超電導線材利用のメリットは小さい。一方、直流送電では、使用時の電圧調節の必要から、直交変換機の設定が必要となるため、長距離送電でない限りメリットが出ないといった問題点がある。

ただし、原子力発電比率が長期的には上昇せざるを得ないと考えられている今日、発電所と消費地の距離は長距離化の傾向を有すると予想される。また、市街地においては送電線の地下埋設は現代的要請でもあり、地価をも考慮すると、意外な結論が出てくる可能性もあるのではないだろうか。念入りの検討や試験利用がなされていく必要があると思われ、更に電力系統の安定化ともからむ複雑な問題でもある。

送電関係の用途に対して、液体窒素冷却の可能な超電導線材の実現はインパクトが大きい。しかも、磁場の強度は低く、また臨界電流も磁石ほど高くなくてもよいので、材料に対する要求度は磁石用のそれよりはるかに低いと考えられる。

超電導線材の微細線化の技術と安定化材との組合せの技術の進歩により、交流損失が軽減されて、既に超電導変圧器も現実に近いレベルにきている。液体窒素冷却器の小型高信頼度化が達成されれば、冷却器内蔵型の小型変電所も、過密地帯では検討に値する。

ただし、超電導化の進展のためには、遮断器などに対する新たな課題も生じるとされ、トータルな電力系統としての技術的検討が十分に詰められるに至っていない。

2.3. 資源・公害処理への応用

磁気選鉱を典型例とする磁気分離の応用は、磁石が低コストで運転され、かつ強力な磁場の発生が可能になるにつれて、用途は拡大すると考えられる。充分強力な磁場中では、強磁性体の分離のみならず、それよりはるかに磁性の弱い常磁性体の分離も可能になるといわれている。今後、超強磁場（数テスラ以上）のもとでの分離に関する基礎研究も活発となると予想され、このような方面への応用のフィージビリティが明らかになっていくと思われる。省資源、低公害を旨とした磁気分離システムの検討が盛んになることを期待したい。

3. 超電導セラミックスの現状

3.1. 新しく発見された高温超電導体

表1は1986年以前に研究されていたセラミックス系超電導体の例である。1973年には既に Nb_3Ge で23Kの臨界温度 T_c が観測されていたため、酸化物超電導体に対して抱かれていた期待は、伝導キャリア濃度の低い超電導体としての特殊な用途(主として赤外センサなどエレクトロニクス方面)がないかどうか、又、特異な物質であるという点で、超電導の機構も何か特殊なものが寄与していないかどうか、といった点にあり、地味な研究分野であった。

表1 代表的なセラミックス系超伝導体

物質	$T_c(K)$	$H_{c2}(T)$	備考
$LiTi_2O_4$	13.7	18(4.2K)	スピネル, 低電子密度
$Ba(Pb-Bi)O_3$	13	5	ペロブスカイト, 低電子密度
Rb_xWO_3	6.4	—	ペロブスカイト(ブロンズ)
$PbMo_6S_8$	15	54	シェブレル, 最高 H_2
$Mo_6Se_4I_2$	14	—	"
$LaMo_6Se_8$	11.6	35	"
Mo_6Se_8	6.3	4	"
$Li_xTi_{1.1}S_2$	13	—	六方(不安定?)
La_3S_4	8.3	—	体心, 低電子密度
$NbSe_2$	7.3	14	層状
$AgSnS_2$	6.9	—	NaCl
$CuRh_2S_4$	4.8	—	スピネル
NbN	15.6	28	NaCl
ZrN	10.7	6	"
$Nb(C-N)$	17	20	"
MoC	13	10	"
TaC	11.4	0.5	"
NbC	11	17	"
NbB	8.3	—	"
$ErRh_4B_4$	8.7	—	クラスター

1986年、銅系酸化物超電導体の発見に端を発する現在のブームは、第2の予感が適中したものといえる。しかしながら、このブームの中で、今日まで発見された物質系は基本的に2種類しかない。その第1は20~40K級超電導体で、基本組成は $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ で表現され、Mはアルカリ土類元素、結晶構造は K_2NiF_4 型であり、 CuO_6 八面体配位体が層状連結構造をとり、その間をLa原子と一部の酸素原子がイオン結合的な層となって埋めている。その第2は1987年2月になって、この系のLaを他の希土類系元素で置換する途上で見出された $Ba_2LnCu_3O_{7-\delta}$ およびその類似物質群である。表2はこれまで発見された酸化物高温超電導体の報告時期と発見者とを示したものである。 $Ba_2LnCu_3O_{7-\delta}$ 系は、 T_c にやや凹凸はあるものの基本的に90K級超電導体である。

これらのうち、 $Ln=Y, Lu, La$ については非磁性であるが、 $Ln=Yb, Tm, Er, Dy, Gd, Sm$ については、これら各イオンが磁性モーメントをもっているという点でユニークな特性が期待できる可能性もある。

表 2 新しく発見された酸化物超伝導体

(La _{1-x} Mx) ₂ CuO ₄ タイプ (20~40K級)			(1)
1986. 4~11月	M=Ba	Tc~30K(抵抗ゼロ)	IBMチューリッヒ・東大工
12月	=Sr	~38K	東大工・ATTベル研
12月	=Ca	~20K	東大工
LnBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} タイプ (90K級)			(1)
1987. 2月	Ln=Y	Tc~94K	アラバマ・ヒューストン大
3月	Lu	~60K	東大教養, 北京物理学研
	Yb*	~90K	分子科研, ブルックヘブン国立研
	Tm*	~93K	" " " " " "
	Er*	~90K	" " " " " "
	Ho*	~90K	東大教養, 分子科研, "
	Dy*	~90K	分子科研, ロスアラモス国立研
	Gd*	~85K	ロスアラモス国立研
	En	~90K	分子科研, ロスアラモス国立研
	Sm*	~80K	ロスアラモス国立研
3~6月	La	80~80K	NTT, スタンフォード大, 東大工
4月	重希土混合 ⁽²⁾	~93K	東大工, 無機材研
4月	軽希土混合 ⁽³⁾	~91K	東大工

(1) 発見・確認グループとしては主に第1発見者、主要な独立な発見者のみを示している。すべての化合物とも以後他のグループにより確認されている。
 (2) 未分離希土系原料でYの他にDy, Er, Ho, Tbなどを含む。
 (3) 未分離希土系原料でSm, Gd, Ndを主体にY, Euなどを含む。
 * 磁性イオン

3月以降今日まで、室温を越すような更に高いTcの報告も同様な系で既に10ヶ所以上の研究機関からなされたが、最近になって測定上の問題点が指摘され、90K級の超伝導体までのみが確立している。この問題点とは、Ba₂LnCu₃O_{7-x}が水分と反応し易いため、空気中の湿分の存在などにより、抵抗率測定の際に測定用電極と試料との間に水和生成物層ができ、見かけ上の抵抗減少が観測されるとするものである。したがって、今後はより注意深い測定が高温超伝導体の探索実験にとって不可欠となっている。

3.2. 銅系酸化物超伝導体の特性

上記2種類の物質系の基本組成は、La₂CuO₄ および Ba₂LnCu₃O_{6.5}である。これはいずれもCu²⁺を平均的な銅の価数として含み、エネルギーギャップを有する半導体である。前者ではLaの格子位置にSrなどを8%程度置換固溶することにより、後者では空いている酸素イオンの入り得る位置に、更に1式量当り0.5個程度の酸素を入れてやることにより、いずれも正孔(ホール)が注入されて、P型の金属となる。これが超伝導となる組成である。

キャリアが上記のようにして生成されるため、かつ、Cuは全原子の1/7から3/13程度であるため、キャリア密度は通常の金属と比較して1桁以上も小さい。この点は酸化物超伝導体が実用材料として使いこなせるかどうかの重要な問題点を与える。

第2の大きな特徴は、金属の場合には最外殻の小さな電子軌道が金属的な伝導帯の形成に寄与するのに対し、本系ではCuの3d軌道のみがOの2p軌道とともに伝導帯を形成することから生じる。d軌道は比較的内側に引込んでいるので、-Cu-O-Cu-O-の連続構造中でCuの3dとOの2p軌道との重なりはあまり大きく

ない。このため、伝導帯の幅は狭く、同一単位胞に伝導電子が2個来た時の反発エネルギー(電子相関)に容易に凌駕されてしまう可能性が強い。上述のエネルギーギャップの形成もそのためである可能性が強くなっている。したがって、本物質系における電子の振舞いは、通常の金属や半導体で成功をおさめたバンド理論の適用がかなり制約される極限にあると考えられる。このような電子相関の強い系の学問は充分発達しておらず、本系の超伝導機構の考察においても足かせとなっていることは否めない。

しかし、この事実こそが高温超伝導を実現する起源となっている可能性も強く、今後、理論と実験の双方が進展して超伝導機構の解明が進めば、酸化物超伝導体に特異的な機構として更に新物質への展開が拡大することも期待される。

低キャリア密度と狭いバンド幅、更に、強い電子相関この3点が前述の層状構造に由来する強い異方性とともな酸化物超伝導体の電子物性を規定する基本である。

3.3. 酸化物超伝導体の超伝導特性

超伝導体の3基本特性は、臨界温度Tc、臨界磁場Hc₂、および臨界電流密度Jcである。第2のHc₂は特に強力磁石を作るうえで重要な因子であり、第3のJcは必要な線材の断面積を決める。粗くいえば、磁石の用途では使用条件下で10⁴A/cm²程度を達成することが実用化の目安である。図-3は相互に関係のあるTc、Hc₂、Jcの臨界面を示したもので、いずれの値も他の2者の値が大きくなるにつれ減少する。図で臨界面上に示した曲線は、同一温度でのJcのH依存を示すものである。この臨界面の内側に入っている条件では、超伝導性が出現し、外側では超伝導性が破れる。

曲型例としてNb-Ti合金とNb₃Sn実用線材の4.2K

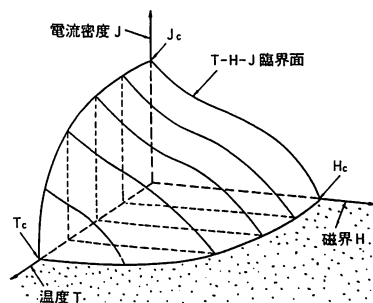


図-3 超伝導材料が温度—磁界—電流密度の3要素の座標上で超伝導を保つ臨界面 (この面より原点側で超伝導性が発揮される) (太刀川恭治:工業材料 35 (12)26(1987)より)

表3 典型材料の T_c , H_{c2} , J_c の比較

(1987年10月現在の典型値)

	T_c	H_{c2}	J_c	
Nb-Ti 合金線材	9.3K	12T (4.2K)	10^5 A/cm ² (5T)	
Nb ₃ Sn 化合物線材	18.1	25 (4.2K)	5×10^4	(9T)
			5×10^5	(5T)
Ba ₂ YCu ₃ O ₇ 単結晶薄膜 (//C)	86	160T (4.2K)	1.8×10^6	(77K, 0T)
	(⊥C)	86	50T (4.2K)	2×10^4
多結晶線材	90	50T (4.2K)	10^3	(77K, 0T)
			10	(77K, 0.1T)

での値と、Ba₂YCu₃O_{7- δ} の77Kでの値を比較したのが表3である。酸化物の T_c と H_{c2} は非常に高いことが特徴的である。ただし77Kでは T_c が94K付近に達する単結晶でも、磁場がC軸方向に印加された最も不利な場合で9 T程度で、やや不足という感がある。しかしながら、最大の問題は現状の多結晶線材は J_c の点でまだまだ実用レベルに到達していないことである。77Kでは、ゼロ磁場のもとでも 10^3 A/cm² 程度、磁場を0.1 T程度印加すると10A/cm²以下に低下する。すなわち、酸化物超電導線材の実用化へ向けての最大課題は、 J_c が磁場のもとでも 10^5 A/cm² に近いレベルに引き上げられるかどうかという点である。

3.4. 低い臨界電流密度

なぜ多結晶体の臨界電流密度が低いのか、その理由はまず第1に多結晶粒界にあることが判明して来ている。しかも、このことは低キャリア密度とも密接に関連している疑いが濃厚である。粒界近傍は非常に小さな磁場のもとでも超電導性がすぐに破れてしまい、多結晶体は超電導粒子を1粒1粒を非超電導性の衣でおったものの凝集体であるように振舞っている。

すなわち、粒界にはキャリアに対するポテンシャル障壁が界面単位存在により形成されているか、ないしは超電導になりにくい第2相が薄く析出しているかのいずれかである。現在この両者ともに原因となっている場合がほぼ確認された。粒界第2相がある場合、その相は酸素欠陥の多い相である疑いが強い。酸素含有量は雰囲気と熱処理に敏感であるので、アニール条件によって J_c は大きく左右される。したがって、今後、多結晶線材を実用化していくためには、1) 粒界ポテンシャルを引き下げようような添加物や処理条件があるか、2) 有害な粒界第2相の析出を喰い止められるか、3) 粒子を配向させて粒界を改質するとともに、各粒子の異方的な結晶方位を有利な方向に揃えられるか、といった点がまず解決されていかねばならない。しかしながら、このいずれもまだ解決の糸口が見つかっていない。

一方、単結晶薄膜では J_c はゼロ磁場中では既に 10^6 A/cm² を越しており、磁場中でもその減少ははるかにゆるやかである。もちろん、単結晶体の線材化は技術的に容易ではないが、気相からのファイバあるいはテープ状線材の作製など、単結晶ないし高配向性膜の観点から線材へのアプローチも進められる必要がある。

粒界の問題が解決されたとして、第2の臨界電流にとっての問題点は「磁束のピン止め」に関するものである。実用超電導線材は第2種超電導体と呼ばれるもので、超電導体内には強磁場のもとで多数の渦糸状の磁束線が入り込んでいる。これをボルテックスあるいはフラクソイドとよぶ。磁場中で電流が流れると、いわゆるローレンツ力が働き、ボルテックスは横方向に移動する力を受ける。しかしながら、この移動が生じると有限の電気抵抗が現れる。

このボルテックス線を超電導体内に意図的に導入した何らかの不均質領域に束縛して固定してしまうのが「ピン止め」である。Nb-Ti合金では主としてTiに富む微細析出相が、Nb₃Snでは粒界がピン止め効果の主要な狙い手となっていると考えられる。しかしながら、酸化物超電導体ではまだ何がピン止め中心となりうるかが判明していない。更にピン止め中心となる領域の大きさは、超電導のコヒーレンス長という特性的な長さとはほぼ等しいことが理想的であるが、この値はC軸方向で1nm、それと垂直方向で数nm (0K) 程度、77Kではその数倍と考えられているが、このような非常に微少なボルテックスに対して有効なピン止め中心を作り得るかについてもまだ明らかでない。

いずれにせよ、 J_c の高い酸化物超電導線材の開発は技術的にかなり大変であることが判明して来ており、じっくりとした取り組みが肝要となってきている。

4. おわりに

1986年暮れから1987年夏までにかけて、異様ともいえるほどのセラミックス超電導ブームを迎えたが、その特性が判明するにつれて、本格的な実用化への道りはかなり長そうであることが判って来た。したがって、あまりに性急なブームの様相は沈静化するであろう。しかしながら、生れて間もない高温超電導材料の地道な研究によって、未知の点の多いこの物質系の性質がじょじょに明らかにされ、いつの日にか J_c の課題への突破口が開かれるであろうことを期待するものである。