

■ 展望・解説 ■

超電導の現状と将来

Present and Future of High-Ti Superconductivity

田 中 昭 二*



1. 材料の研究開発の歴史と現状

1986年にLa-Ba-Cu-O系の高温超電導が発見されてから、新しい超電導酸化物の発見に関して多くの論文が発表され、そのうちのいくつかは高い臨界温度を持っている。現在最も高い臨界温度125Kは1988年の初めにTl系化合物で得られ、それを越えるものはまだ発見されていない。しかしながらこの一年半の間に、臨界温度は100Kより低いが幾つかの興味ある新しい物質が発見された。これらの全ての物質に共通した物理的性質は1) 低キャリア濃度、2) キャリア濃度の制御性、3) 半導体相の存在、4) 半導体相における反強磁性の出現、5) 2次元性、6) バンド計算の破綻である。さらに(Nd, Ce)₂CuO₄を除くとこれらの物質のキャリアは正孔である。即ちホール系数は正を示す。これら全ての物質が結晶構造中に2次元性のCu-O面をもっているという事実は電気伝導の主な経路がCu-O面であり、また高温超電導がCu-O面に起因していることが予想される。そこで我々は深刻な疑問に直面する。即ち、我々は物質中のCu-O面だけに高臨界温度を期待するのかということである。銅を含まない高臨界温度物質に関する確かな報告は無い。したがって、上記の質問の解答は今のところ得られておらず、高温超電導に関する理論が将来正しい解答を与えてくれるであろう。

高温超電導は物質の欠陥に敏感であることに注目する必要がある。例えば、微量の酸素欠損が臨界温度に大きな影響を与える。さらに結晶構造中のある不規則性が臨界温度に影響を及ぼす。これは金属超電導体に比べキャリア濃度がより低い領域で高温超電導が発現していることから来ていると思われる。

* 国際超電導産業技術研究センター 副理事長
〒105 東京都港区新橋 5-34-3 栄進開発ビル
超電導工学研究所 所長
〒135 東京都江東区東雲 1-10-13

2. 研究開発動向

2.1 材料

2年前まで物質の結晶構造と臨界温度の間の相関は素晴らしいものであった。臨界温度は単位格子内のCu-O面の数や構造の複雑さの増加と共に上昇した。臨界温度125KのTl化合物は単位格子中に5種類の元素と3つのCu-O面を持つ。しかしこの傾向がより高い臨界温度を持つ超電導体の発見の適切な指針となるかどうかは定かでない。単位格子中に4つのCu-O面を含むTl系化合物で臨界温度が上昇しないことが報告されている。最近開発された(Pb_{0.8}Sr_{0.2})(Sr_{0.8}Ba_{0.2})₂(Y_{0.8}Ca_{0.4})Cu₂O_xは単位格子中に7種類の元素と2つのCu-O面を持つ。このことがこの物質の臨界温度が83Kになる理由であるかもしれない。この物質は規則配列性が臨界温度に与える効果を調べる格好の物質であると思われる。

このように我々はより高い臨界温度を持つ物質を得るための指導原理を発見するに至っていない。しかし新しい応用の開発と同時に高温超電導の理論の発展のためにもより高い臨界温度を持つ物質の発見は最も重要な仕事である。したがって、種々の粉末を高温で固相反応させる従来の方法とは異なった新しい酸化物の合成法の導入が必要である。この論文では900℃以下で反応させる新しく開発された合成法について紹介する。

(a) 低温化学プロセス (ゾル-ゲル法)

YBa₂Cu₃O₇とYBa₂Cu₄O₈の低温化学プロセス合成法が最近我々の研究所で開発された。ゾル-ゲル法によりこれらの物質が800℃以下の温度で合成される。これらの物質の相図からYBa₂Cu₄O₈が低温、高圧側で安定でありYBa₂Cu₃O₇が高温、低圧側で安定であることがわかる。原料を固相反応させるには高温が必

(註) 第12回定時総会記念特別講演会
(平成3年4月24日)にて講演

要で、大気圧下で従来法により800°C以下で $YBa_2Cu_3O_7$ を合成することは不可能である。ゾル-ゲル法による $YBa_2Cu_3O_7$ の低温合成の成功は将来の新物質開発にとって示唆的である。低温でのみ合成できる多くの未知の酸化物が存在しその内の幾つかは超電導であることが期待される。ゾル-ゲル法は複雑な構造を持ち、800°C以下でのみ安定なより高温の臨界温度を持つ物質を発見するのに適していると思われる。

(b) 高酸素分圧プロセス (O_2 -HIP)

もう一つの例は高酸素分圧プロセスである。従来の焼成法を用いても高酸素分圧下では $YBa_2Cu_3O_7$ が800°C以下の温度で容易に合成される。このプロセスは新しい化合物の探索に新しい窓を開いた。最も新しい例は $(LaSr)_2CaCu_2O_8$ の合成である。この物質は極く最近AT&Tのベル研究所のCava等によって初めて合成された。この物質を合成するためにCava等は20気圧の酸素圧下で熱処理している。我々の研究所では200気圧の酸素圧下でのプロセスを採用している。我々の方法は、Cava等に比べて出発原料やプロセスが大幅に簡易化されている。これは高酸素分圧下では固相反応が非常に加速されることを示している。幸いなことに小型で実験室サイズの適切な装置を合理的な価格で購入することができる。したがって、将来新しい酸化物を合成するために高酸素分圧プロセスが用いられるだろう。将来のより高い臨界温度の物質はこれまでに発見されたものに比べより複雑な構造を持ち、800°C以下の低温領域で出現することが予想される。このように上記の新しい低温合成法により将来高温超電導が発見される可能性がある。

2.2 薄膜

高温超電導体は非常に大きな複雑な単位格子を持っているため、結晶成長過程は単純な単位格子を持つ従来の半導体と全く異なっていると思われる。薄膜作成はこのような超電導体の結晶成長過程の重要な情報を与えてくれる。例えば蒸着法はこの目的のための大変有用な手段である。薄膜作成法は新しい物質の発見にも我々に可能性を与えてくれる。例えば $YBa_2Cu_3O_7$ の存在はStanford大学のグループによって $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜中に初めて発見された。これは準安定相が特定の堆積条件下で基板上に出現することを意味している。

薄膜作成に関する非常に多くの論文が発表されている。これらの主な目的は多分、電子デバイスへの応用である。77Kで動作する超電導能動素子の新しい概念

はまだ現われていないが、将来の応用のために単結晶薄膜の作成が必要であることは容易に予想される。これらの物質のコヒーレント長が大変短い(10Å程度)ので、層と層の間のシャープな界面を得るために結晶成長の微細な制御が必要である。

種々の薄膜作成法が広く使われているが、これらの方法の開発は現在進行中でありどの方法が最も適切であるかは定かではない。多分、物質の種類と薄膜作成の目的によって異なるであろう。この論文の中では最近のプロセスの例として我々の研究所のMOCVD法の結果を述べる。MOCVD法は高速成膜には適しているが成長の微細な制御には不向きであると一般には認識されてきた。しかし堆積速度を非常に遅く($<10\text{Å}/\text{m}$)することにより $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ の超薄膜の成長が可能となった。超電導を示す超薄膜の最も小さい膜厚は35Åである。この値はC軸方向の単位格子の寸法と丁度同じである。これは非常に低い堆積速度の条件下では基板上で2次元的な核生成と結晶成長が支配的となり、一方高い堆積速度下では3次元的な核生成と結晶成長が支配的になると解釈される。この結果はMOCVD法によっても結晶成長の非常に微細な制御が可能であることを示している。

2.3 高臨界電流密度物質

液体窒素温度での高温超電導物質の応用を確立するためには、すでに発見されている $YBa_2Cu_3O_7$ 、(Y, Ca) $Ba_2Cu_3O_7$ 、Bi系、Tl系化合物等の高臨界電流密度化が最も重要な仕事である。これらの物質の臨界電流密度は粒界のウィークリンク、異物、ピン止め中心の密度に依存する。ウィークリンクとピン止め中心の本質的な物理的性質はまだ不明であるが、実験データはこれらの物質の臨界電流密度がこの2年間に極めて急速に上昇したことを示している。特にMPMG法と呼ばれる方法で作成された $YBa_2Cu_3O_7$ において大きな成功が得られた。特性は実際のプロセス条件に敏感である。得られた材料の微細構造を写真観察すると母材料の123相の中にいわゆる211相の細かいスポットが現われている。211相は絶縁体で、超電導電流は123相のみを流れる。一方別のプロセス条件では211相は消えて数mmの寸法の長い粒子が観察される。前者の試料の臨界電流密度は後者の10倍大きく77K(0T)、で $2 \times 10^4 \text{A}/\text{cm}^2$ に達する。これは211相と123相の界面が磁束量子の大変強いピン止め中心を作っていることを意味している。この物質のピン止めポテンシャルは極めて大きく77K、0Tで約1eVである。この結果は

重要な結論を暗示している。バルク材料で高臨界電流密度を得るためには、それは部分的に絶縁体を有する複合材料であって、単相材料であってはならない。この高臨界電流密度材料への銀の添加は微細構造を非常に改善する効果があり、無添加の材料に見られる多くのクラックが消え、さらに臨界電流密度が上昇し77Kで5Tの強磁場中でも $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ に達する。

この高臨界電流密度を持つ試料が磁場中に置かれると、磁束は試料の表面に拘束される。この場合の試料の磁場分布は我々の研究所やソ連で開発された磁気光学法によって直接観察される。このような状況化で試料が強い反磁性的性質と試料と磁石の間で強い反発力を示すことは容易に予想される。ゼロ磁場下で77Kまで冷却した後で、反発力は試料と磁石の距離が小さくなるに従って強くなる。しかしながら、試料が磁石にあまり近づくと強磁場下でピン止めがはずれ磁束は試料中に侵入し、超電導体の挙動は反磁性から強磁性に変化して引力が発生する。これがいわゆる魚釣り効果の原因である。この種の力は高電流密度超電導体のみが持つ固有のものである。この特性を利用すると長い軸を持った磁石を超電導体の上で軸を中心に極めて安定に回転させることができる。適切に作製され、ゼロ磁場冷却された試料の磁石に対する反発力はかなり強くなる。例えば、直径20mmのFe-Nd-B磁石と直径30mm、厚み20mmの超電導試料を使った場合、77Kでの反発力は0.1mmのギャップのとき80kgに達する。このように我々は極めて近い将来多くの分野においてこの現象の応用が期待できる。磁気軸受への応用が最初の候補である。

(d) テープと線材

酸化物超電導体で作ったテープの進歩は急速で、特に銀ソースBi系超電導線材においては臨界電流密度が77K、0Tで $4.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 、77K、0Tで $1.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ に達している。最も興味あるのはこれらのBi系超電導テープが、4.2K、25Tで 10^5 A/cm^2 を越える臨界電流密度を示すことで、この値は同じ条件下でのNb₃Feよりも10倍大きいことである。この結果はもし液体ヘリウムを冷媒として使用するなら酸化物超電導体によって20Tを越える強力な磁石が作製できるという重要な事実を与える。

3. 高温超電導のR&Dの進展の予想

上述したように、高温超電導の研究開発は過去3年半の間に急速な進歩をとげ、将来さらに進展するものと思われる。この論文では将来の開発の予想を筆者の個人的観点から議論する。開発の第1期は1989年から始まった。高温超電導が突然発見されたとき、その物質があまりに特異なものであったため、多くの研究者にとって驚きであった。そしてより高い臨界温度を持つ新物質やこの物質の新しい物理的特性を発見する研究を一斉に始めた。結果として臨界温度は125Kに上昇し臨界電流密度も上昇した。臨界電流に関していえばピン止め中心をいかにして導入するかが明らかになりつつある。これが第1期での重要な成果である。第2期は私見では1990年の初頭から始まった。この期では新物質を合成する新しい方法の開発が盛んになり、150Kを越える臨界温度を持つ物質の発見が期待される。ある種の物質や薄膜の臨界電流密度はかなり上昇するであろう。これらの臨界電流密度の値は少なくとも実験室レベルでは実用化に必要な値に到達できる見込がある。第3期は1994年からで、この期には小規模で実験室サイズではあるが、応用製品が実用化されるであろう。液体ヘリウムを使って20Tの強磁場の磁石が製造され、磁気軸受けや磁気遮蔽の実用化が有望である。77Kで動作するSQUIDもまた候補である。我々は今第2期の初めにいる。今後高温超電導の研究開発が飛躍的に進展することが期待される。

4. 応用に関する展望

このように、高温超電導の応用は第3期以降急速に拡大して行くものと予想される。エネルギー問題や環境問題の深刻化に伴い、省エネルギー部門や、運輸を中心に活発な技術開発が展開されよう。リニアモーターカーや超電導推進船、電力貯蔵、都市内配線等、広大な応用が期待される。

一方で、エレクトロニクス部門でも素子開発が行なわれ、限界に近づきつつある半導体素子に代わり、超電導コンピュータへの導入が21世紀初頭にも始まるのではなからうか。