

高温酸化物超伝導体の将来

The Future of High Temperature Oxide Superconductors

河合七雄*

Shichio Kawai

1. まえがき

これまで、超伝導転移の臨界温度を高める努力が続けられてきたが、一向にはかばかしい成果は見られなかった。1986年になって、金属的な性質を示す銅イオンを含む酸化物の合成と性質を調べていると、超伝導性を示すことが見いだされた。この物質が従来の超伝導臨界温度を越える可能性を示したために、研究者のみならず、広く注目を集めることとなった。国内外の学会でも、無数の研究が発表され、熱気ある討論が繰り広げられた。これを境に、より高い臨界温度を持つ銅酸化物が次々と発見され、短期間の内に臨界温度は40Kから約120Kまで上昇し、大きい可能性を示す物質群と受け取られた。これは50年に一度発見されるかどうかの材料であり、また臨界温度を高めることによって広い分野での応用を開拓することができ、一方基礎研究においても、新しい物理を創り出すものとして期待された。物質・材料の研究で、これだけ短期間に多くの研究者を集中させ、研究資金を投入した例は希である。

現在、酸化物超伝導の研究・開発が騒がれることが無くなった。これはむしろ研究が本物になりつつあることを示唆していると言ってよい。そこで、現在進行している利用に関する研究・開発は大きく分けると、エレクトロニクス分野のデバイス、他は強磁場発生用のコイルや電力輸送用の超伝導導線の研究である。デバイスでは、パッシブ素子としてマイクロ波領域のフィルターや遅延素子、アクティブ素子としてジョゼフソン接合の研究開発が進められている。現在、脳の微弱な磁性を測定するために、ジョゼフソン接合と絶縁体薄膜を多層化・集積化したSQUIDの研究開発を行うまでになった。コイルに用いる導線の開発は、どの

様にして線材に加工するか、また如何にして臨界電流を増加させるかにある。

高温酸化物超伝導体の物質としての特徴はCu-Oの2次元の層構造を含むことである。化学のセンスから見ると、Cuイオンの原子価が部分的に3価をとる異常原子価状態にあることも大事な点である。これまで、Cuイオンを含む酸化物についての物質探索は、むしろ注目されず、超伝導体の宝庫であることに、誰も気づかなかった。そして、次々に新しい超伝導体が発見され、その化学組成の複雑さ、特異な結晶構造とメカニズム解明のために新しいモデルの必要性が認識されるようになり、更に新たな関心をもたらす結果となった。

2. 酸化物超伝導体の特徴

酸化物超伝導体はこれまでの金属や金属間化合物と著しく異なった特徴を示す。このことが酸化物超伝導体の利用の難しさの原因となった。従って、ここでは応用の立場から、この超伝導体のいくつかの特徴を簡単に述べる。ここ数年で発見された酸化物超伝導体を表1に示す¹⁾。この図から明らかなように、超伝導体の化学組成は大変複雑である。さらに、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ に示されるように、酸素量(7-y)が可変で、しかも酸素量は超伝導特性に大きい影響を及ぼす。従来、このように複雑な化学式と組成の可変性を持つ物質は材料として、実用化するのには難しいのが常識であった。このために、金属イオンの組成比の制御や酸素イオンの含有量の制御は量産のプロセスで、やはり大切な研究・開発の課題となろう。また、一般式が $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ で示せる酸化物超伝導体はnが異なる相が共存する場合が多く、この点からも注意深い合成が必要となる。

次に、酸化物超伝導体の結晶構造の特徴を見てみる。図-1(a), (b)は $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 及び $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ の結晶構造である。両構造で、○は銅イオンを示

* 大阪大学産業科学研究所 教授
〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1

表1 主な酸化物超伝導体と臨界温度¹⁾

超伝導体の化学式	臨界温度	超伝導体の化学式	臨界温度	超伝導体の化学式	臨界温度
単純ペロブスカイト構造					
SrTiO ₃	0.4K	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	80K	(Tl, Bi, Pb)Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	123K
BaPbO ₃	0.4	(Bi, Pb) ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	90	TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₁	123
Ba(Pb, Bi)O ₃	12	(Bi, Pb) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	107	TlBa ₂ Ca ₄ Cu ₅ O ₁₃	107
Ba(Pb, Sb)O ₃	3	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₂	106	鉛系	
(Ba, K)BiO ₃	40	Bi ₂ (Ca, Pr) ₃ Cu ₂ O ₈	64	Pb ₂ (Sr, La) ₂ Cu ₂ O ₈	32
ランタン系					
(La, Ba) ₂ CuO ₄	30	タリウム系		Pb ₂ Sr ₂ (Y, Ca)Cu ₃ O ₈	84
(La, Sr) ₂ CuO ₄	40	Tl ₂ Ba ₂ CuO ₅	90	(Pb, Cu) ₂ (Sr, Ba) ₂ (Y, Ca)Cu ₄ O ₈	56
(La, Sr) ₃ CaCu ₂ O ₅	62	Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	108	(Pb, Cu)(Sr, La) ₂ CuO ₅	34
イットリウム系					
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125	(Pb, Cu)(Sr, Ca) ₂ (Y, Ca)Cu ₄ O ₇	78
YBa ₂ Cu ₄ O ₃	78	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₂	112	(Pb, Cu)(Sr, Ba) ₂ (Y, Ca)Cu ₄ O ₇	75
(Y, Ca)Ba ₂ Cu ₄ O ₈	90	Tl(Ba, La) ₂ CuO ₅	40	蛍石ブロックを含む層状銅酸化物	
Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅	40	TlBa ₂ CaCu ₂ O ₇	78	(Nd, Ce, Sr) ₂ CuO ₄	28
ピスマス系					
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₅	4~20	TlSr ₂ CaCu ₂ O ₇	100	(Nd, Ce) ₂ CuO ₄	24
Bi ₂ (Sr, La) ₂ CuO ₅	26	(Tl, Bi)Sr ₂ CaCu ₂ O ₇	95	Nd ₂ CuO _{4-x} F _x	27
		(Tl, Pb)Sr ₂ (Ca, Y)Cu ₂ O ₇	108	(Eu, Ba) ₂ (Eu, Ce) ₂ Cu ₃ O ₈	40
		TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	120	(Pb, Cu)(Sr, Eu) ₂ (Eu, Ce) ₂ Cu ₄ O ₈	28
		(Tl, Pb)Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	122	Bi ₂ Sr ₂ (Eu, Ce) ₂ Cu ₂ O ₁₀	36
		(Tl, Bi)Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	120		

す。酸素イオンはここに示していないが、ピラミッドと平面4配位の頂点に位置する。図-1(a)のYBa₂Cu₃O_{7-x}においては、Yイオンがピラミッドの底面にサンドイッチされ、ピラミッドの底面は銅イオンを囲む酸素の4配位の平面でつながれている。超伝導性との関連でこの構造の特徴はピラミッドの底面がCuO₂の2次元の層構造を作ると言うことである。また、図-1

(b)のBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀は銅イオンを囲むピラミッドが2次元の層を形成し、その間に銅イオンの周りの酸素の4配位平面がやはり2次元層構造をつくる。2枚のBiO層がCu-Oの層を3枚はさんでいる。このCuO₂の2次元層の存在は酸化物超伝導体に見られる一般的な特徴である。超伝導性を示すキャリア（ほとんどが正の電荷を持つ電子、即ち正孔）がこのCuO₂層に存在し、結晶全体を動き回することは容易に察せられるであろう。Bi₂O₂層は電氣的に絶縁層と見なされており、この層は酸素の出入りが容易であることから、酸素組成の不定比性の原因となる。Bi₂O₂層に酸素が過剰に入ると、電荷の中性を保つために、プラスの電荷を持った電子の抜け穴、つまり超伝導の原因となる正孔が物質中に生成され、CuO₂層に分布することになる。従って、超伝導特性と酸素の不定性との間には、密接な関係がある。

従来の超伝導体は、もともと金属としての性格を持ち、その上で低温ではじめて超伝導体になる。酸化物超伝導体は金属をベースとして考えられるのではなく、もともと半導体であり、酸素などの化学組成を変えることによって、正孔キャリアを注入され、超伝導性が発現すると考えるのがより妥当であるとする見方が強まっている。つまり、従来の超伝導物質とは異質な材料であると言うことが出来る。

結晶構造の特徴、Bi₂O₂の電氣的絶縁層としての挙動およびCuO₂の2次元層に分布したキャリアなどから、この物質の応用上、特にデバイス作製にとって、

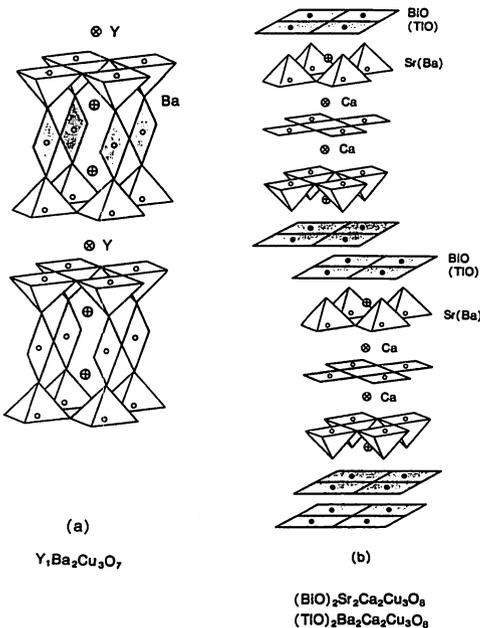


図-1 酸化物超伝導体、Y₁Ba₂Cu₃O₇とBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀の結晶構造

解決すべき重要で難しい課題が浮かび上がってくる。その一つは、コヒーレンスの長さの大きさや異方性が一体どの程度かと言うことである。超伝導は電子あるいは正孔が対（クーパー対）を作ることにより引き起こされ、その場合、対はある距離にわたってコヒーレンスな状態にある。磁場中でコヒーレンスの長さ以上になると、超伝導電子密度は大幅に減少する。誤解を招きやす表現ではあるが、対をつくるキャリア間の距離とも言える。通常の金属超伝導体では、コヒーレンスの長さは10~100nm であるが、酸化物超伝導体では、0.3~3 nm 程度と極めて短くなる。特に、CuO₂層は絶縁層 Bi₂O₃層に挟まれているため、CuO₂層に垂直方向のコヒーレンス長は数オングストローム程度にも減少し、素子作製に難しい問題を引き起こす結果になる。

3. バルク材料への応用

バルク材料への応用の多くは線材として用いる。このためには、線材を長くすること、それぞれの応用に従って、磁場中で臨界電流密度がどこまで保たれるかが大きい問題となる。線材化するためには、結晶粒子の配向性や粒界の制御が必要となる。これらの課題に応えつつある材料が Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ に銀を被覆した線材である。つまり、この材料は臨界温度が110K と高く、機械的応力で結晶粒を配向することができ、

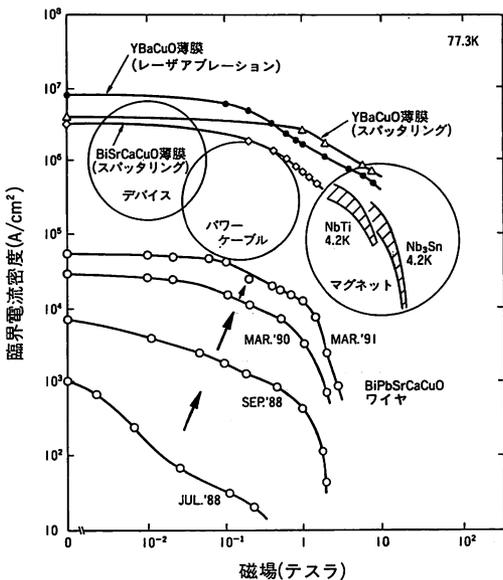


図-2 銀被覆YBCO, BSCCO系超伝導線の臨界電流密度の磁場による変化

粒界での介在物も少ない。

図-2は臨界電流密度 (J_c) と磁場 (T_c) との関係を示した^{2),3)}。臨界温度の磁場特性は年々良くなっており、現在 Y 系と Bi 系の酸化物超伝導体が優れた特性を示すことが明らかになった。Bi 系超伝導体線材を観察すると、薄片状の結晶粒子が配向し、結晶粒子も強く結合している。非超伝導相である Cu-Ca-O, (Ca,Sr)-Pb-Oなどが微細に分散し、この微細分散粒子や格子欠陥がピンニング・センターとしての役割を果たしていると想像される。また、この図から線材の作製方法によって若干特性が異なるのは線材の微細組織が変化するためである。電力ケーブルの大電力応用では、77K, 0.1T で $J_c=42,300\text{A}/\text{cm}^2$ 、一方マグネットの線材への応用では、77K, 1 T で $J_c=12,000\text{A}/\text{cm}^2$ まで達成されている。

図-3に液体ヘリウム温度と液体水素温度での Bi 系超伝導線材の磁場特性を示した⁴⁾。4.2Kの温度において、金属系超伝導線材, NbTi, Nb₃Sn, に較べて15 T以上の超高磁場でも高い臨界電流密度を示し、また異方性も少ない。従来の金属系超伝導線材では利用できなかった液体水素温度や冷凍器を用いた20K近くでも十分にその特性を発揮できることが明らかになった。

大電流の応用には、液体窒素温度で大電流の輸送と金属系超伝導線材を用いたマグネットへの電流供給線材がある。このためには、臨界電流密度も臨界電流も共に大きいことが必要であるために、臨界電流密度の高い線材を多数集合することによって、大電流を得る。

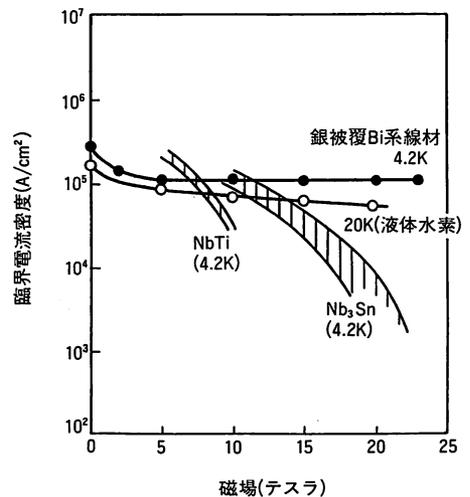


図-3 液体ヘリウム温度、水素温度での臨界電流密度の磁場依存性

この試みとして、銅製の導線に較べて液体ヘリウムの蒸発量を1/4に減少させた500A電流導線（関西電力、住友電工）、1kAを流せるブスバー導体（原研、住友電工）などがある。

液体窒素温度での応用には、マグネットのコイルがある。現在、77Kで $J_c = 15,000 \text{ A/cm}^2$ の40m線材を用いて、シングルパンケーキコイルが住友電工において試作されている。この線材を用いて、内系18mm、外形98mm、巻き数34ターンコイルも試作された。このコイルの電流密度は70A、最大磁束密度は $B_m = 1,071 \text{ G}$ であった³⁾。液体窒素温度で1T級のマグネットの実現にはまだいくつかの課題があるが、将来の可能性は大きい。

4. 薄膜作製と素子作製

酸化物超伝導体を用いた素子作製のための薄膜作製には2つの課題があった。一つは、複雑な化学組成と結晶構造を持つ酸化物をどのような方法で作るか、第2は素子として利用するために、酸化物超伝導体薄膜、絶縁体薄膜などを何層にも積み上げた多層膜の作製、第3には酸化物超伝導体のコヒーレンス長がきわめて短いために、多層膜中の超伝導体薄膜と絶縁体薄膜の界面の構造と化学組成を原子レベルで制御する必要性である。そこで、まず原子レベルで一層づつ薄膜を如何に作製するかを述べ、ついで素子作製について簡単

にふれる。

4.1 原子レベルの薄膜作製

酸化物超伝導体が発見されてから、素子作製を目標として、蒸着法、熱によるMBE法、スputタリング法、CVD法、レーザーデポジション法など様々な試がなされた。これらの方法の中で、蒸着法とレーザーデポジション法が酸化物超伝導体に最も適していることが次第に明らかになった。

レーザーデポジション法はターゲットにレーザー、特に真空紫外領域のパルスエキシマレーザー光を照射し、ターゲットから瞬間的にアブレート（蒸発）する原子やイオンを基板上に堆積して薄膜を作製する。この方法の特徴は、次のような点にある。まず、単一相の均一なターゲットを作れば複雑な化学組成の薄膜を再現性よく作製することが出来る。これはパルス幅がn sec程度のパルスレーザー光をターゲットに照射したときには、その化学組成を保ったまま蒸発するためである。MBEやCVDなどの方法も試みられたが、酸化物超伝導体の複雑な化学組成をコントロールすることが極めて難しいことが解ってきた。高温超伝導体である酸化物の薄膜の酸素量の制御は反応容器内の酸素分圧を幅広く変えることによって、初めて可能となる。幸いにも、レーザーデポジション法は製膜のエネルギー源、即ちレーザー光源が反応容器の外にあるために、酸素圧を幅広く変えることが可能となる。真空紫外領

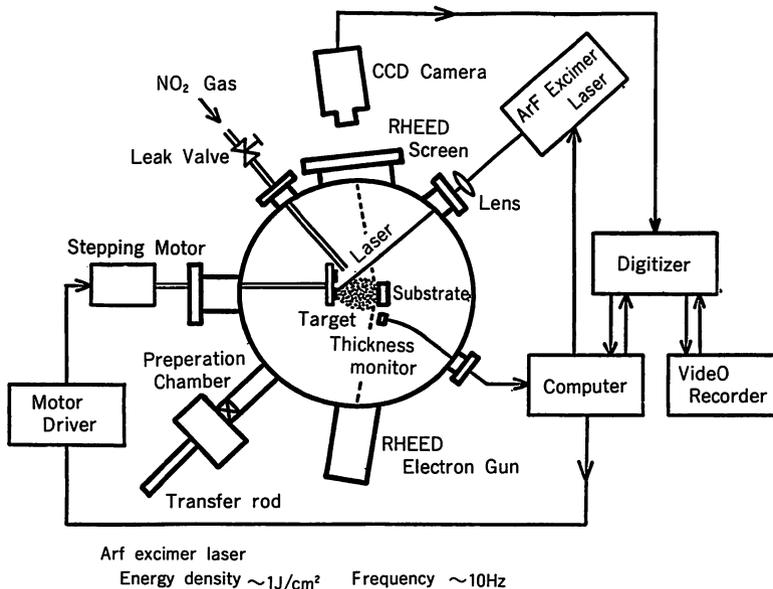


図-4 酸化物超伝導体薄膜作製のレーザーデポジション装置

域のレーザー光を用いその出力を適当に選べば、蒸発種はばらばらの、しかも電子励起された原子やイオンとなって基板に到達する。このために膜の結晶性が向上し、基板温度も下げることが出来る。レーザー光源の出力あるいはパルス周波数を変えることによって、他の方法に較べてはるかに容易に膜成長の速度をコントロールが可能である。言い替えば、膜作製の条件をパソコンで簡単に自動化できる。また、この方法はLayer-by-Layerによる膜作製や多層膜作製にも適している。これは膜成長速度の制御が容易であることと、何種類ものターゲットを用意し、レーザービーム中にターゲットを素早く交換できることによる。蒸気圧の高い一部の元素を除き、ほとんどの物質の蒸発のパラメータは共通しているの、ターゲットを交換しても、レーザー強度を変える必要はない。

われわれが用いているレーザーでポジションを図-4に示した。パルスArFエキシマレーザーをターゲットに照射し、ターゲットから原子・イオンを蒸発させ、

表 2 酸化物超伝導体薄膜作製のターゲットの例

ターゲット	目的の薄膜組成
シングルターゲット (Ca, Sr)CuO ₂	(Ca, Sr)CuO ₂
マルチターゲット Ca, Sr, Cu(CuO)	(Ca, Sr)CuO ₂
(Ca, Sr)CuO ₂ , Bi ₂ Sr ₂ CuO ₈	Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+4}
Bi, Pb, Oy, Sr ₂ Ca _{1-x} Y _x Cu ₂ O ₇	Bi ₂ Sr ₂ (Ca _{1-x} Y _x)Cu ₂ O ₈

基板上に膜を堆積する。ノズルからO₂とN₂O, NO₂あるいはO₃の混合ガスを基板に吹き付けて、膜中の酸素量をコントロールする。膜成長の過程を反射電子

線回折でモニターし、このデータをコンピュータにインプットして、膜作製を自動化する。用いたターゲット物質の一例を表2に示した。必要に応じてシングルターゲットあるいはマルチターゲットを用いる。

次に、原子層レベルの膜作製の具体例について述べる。図-5の右に(Ca_{1-x}Sr_x)CuO₂の結晶構造と基板として用いたSrTiO₃を示した。この構造の特徴はCuO₂層とCa_{1-x}Sr_x層とが交互に積み重なっていることである。この構造に、周期的にSrO/Bi₂O₃/SrO層を挿入すると、左図のBi系超伝導体であるBi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}の結晶構造を導くことが出来る。このようにして導かれたBi系超伝導体で、Bi₂O₃層間にCuO₂層の数がn=1で超伝導臨界温度が0~40K, n=2でT_c=80Kおよびn=3の場合にはT_c=110Kとなる。従って、(Ca_{1-x}Sr_x)CuO₂の結晶構造はBi系超伝導体の結晶構造の基本構造を持つと言える。さらに、これらの物質は典型的な層状構造を持つために、一層づつ層を積み上げて膜を作製するのに最適な物質である。

そこで、先ず(Ca_{1-x}Sr_x)CuO₂薄膜の原子層レベルでの作製を試みた。ここでは、キャリアの注入の有無を調べるために、1価のNaイオンを含む(Ca_{1-x}Sr_x)Na_{0.2}CuO₂の膜作製について述べる。図-6は膜成長時の電子線回折の強度の変化である。縦軸は反射強度、横軸は膜の成長時間である。この図は膜の成長と共に反射強度が周期的に変化することを示している。この周期的変化は明らかに膜が原子層単位で成長することを示している。つまり、強度のピークからCuO₂層を成長させると、強度は減少し、単一層のCuO₂が形成されると、反射強度は極小値になる。次に、Ca_{1-x}Sr_x層を堆積すると、反射強度は再び増加し始め、単

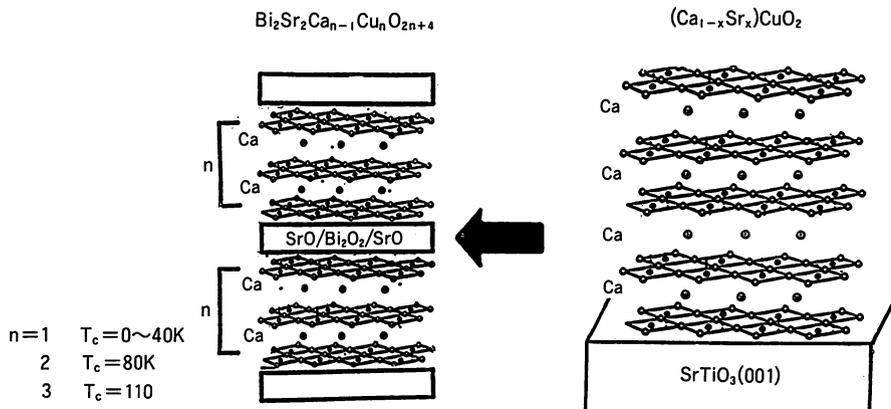


図-5 (右)(Ca_{1-x}Sr_x)CuO₂の結晶構造とそれから導かれる(左)Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}, n=3, の結晶構造

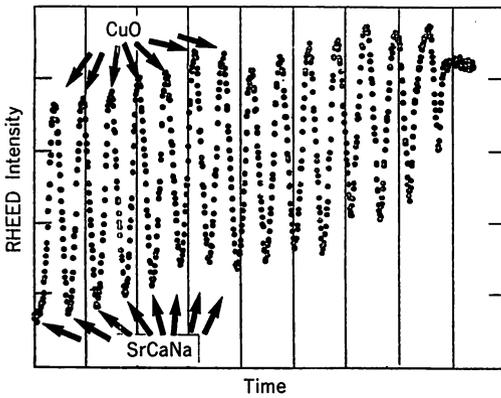


図-6 Sr_{0.4}Ca_{0.4}Na_{0.2}CuO₂膜生長過程での反射電子線回折の強度の周期振動

一層ができると極大値に達する。そして、再びCuO₂層を成長させる。このようにして、周期的振動を200回繰り返すことが出来た。通常は、多くて10回までであるので、数百回繰り返すことが出来たのは、初めての結果である。

この方法を用いると通常の固体反応では作製することが出来ない物質をも作製することが可能となる。ここでは、実験結果を示していないが、通常の方法で、 $x=0.2$ 以下の物質は合成できるが、 x が 0.2 以上の物質の合成は原子層レベルの薄膜作製で初めて可能になった。これらの薄膜は $80\sim 120\text{K}$ の超伝導臨界温度を示す。しかし、超伝導を示す部分の堆積率が小さいために、この物質の本来の性質か、他の相の混在あるいは格子欠陥を持つ相が超伝導を示すかは、今後の検討課題である。

さて、以上の方法を用いて、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ の原子層単位の膜作製を行った。この場合も、電子線回折の反射強度は膜成長と共に周期的振動を示し、膜がLayer-by-Layerに成長していることを示した。作製した膜のX線回折の結果から、 $n=1$ から $n=10$ までの膜作製に成功したことが確かめられた。そして、これらの膜を用いて、超伝導特性の n 依存性を検討したが、ここでは省略する。

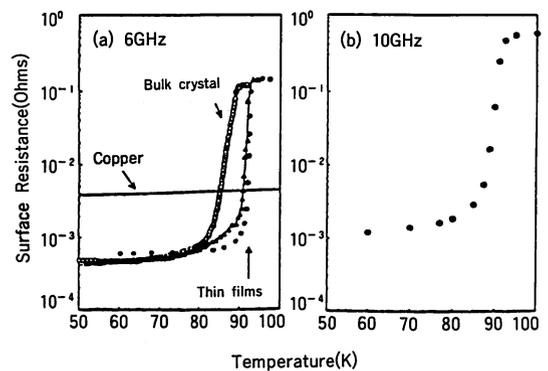
4.2 素子作製への挑戦

酸化物超伝導体を用いた素子には、パッシブ素子とアクティブ素子とがある。パッシブ素子はマイクロウェーブフィルター、遅延素子などがある。アクティブ素子は勿論ジョセフソン接合を用いた素子である。現在、素子には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)が用いられているが、目

的とする素子によって、超伝導薄膜への要求は大変異なる。つまり、マイクロウェーブ素子はYBCOの単一層でよく、しかも磁場侵入長の $\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度の膜厚でもかまわない。一方、ジョセフソン素子では、コヒーレンスの長さが制約条件になるため、界面でコヒーレンス長以下での領域で結晶の乱れがあると素子としての機能を果たさなくなる。YBCOのコヒーレンス長は c 軸方向で約 0.3nm 、 c 軸垂直方向、つまり CuO_2 層の方向で 3.5nm と極めて短い。一般にYBCOの膜を作製すると、 CuO_2 面が重なって成長する。そして、その上に絶縁層を堆積することになる。つまり、コヒーレンス長が 0.3nm の方向で超伝導体/絶縁体の接合、ジョセフソン接合を作ることになる。この事情は膜作製に対して、大変きびしい要求である。先ず、パッシブ素子について述べ、次にアクティブ素子の現状を簡単にふれる。

4.2.1 パッシブ素子作製

パッシブ素子の一つであるマイクロウェーブフィルターについて述べる。フィルター特性を決める要因は、素子の表面抵抗が如何に小さいかと言うこと、第2に膜の基板に、誘電率と誘電体損が小さい物質を選ぶ。このために、誘電率と誘電体損が低い LaAlO_3 の(100)基板表面にYBCO薄膜をレーザーデポジション法で作製されている。膜作製の成長速度は $\sim 0.05\sim 1.0\text{nm/s}$ である。イオンチャネリング法を用いて、膜の結晶性を調べると、良好なことがわかった。臨界電流 J_c は $\sim 4 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ 、マイクロウェーブ領域での誘電損失は極めて小さく、 4.2K 、 10GHz で抵抗 R_s は $\sim 50\sim 100\mu\Omega$ であった。図-7はそれぞれ 10GHz と 6GHz での表面抵抗と銅の電気抵抗を比較したものである。ほぼ 90K での抵抗の急な減少は超伝導転移点を示



図中にCuパルクの抵抗の温度変化とも示した。

図-7 表面抵抗の温度変化

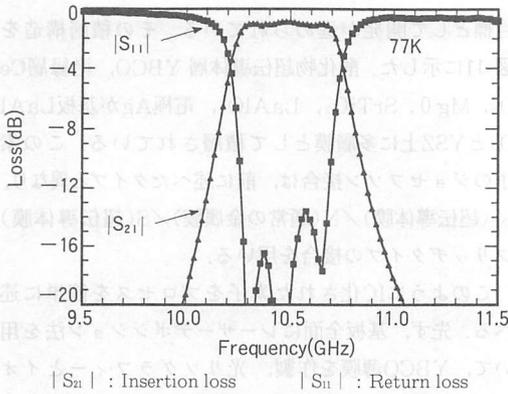


図-8 温度77KにおけるYBCOのバンドパスフィルターの特性

導転移点を示し、この温度以下で超伝導状態になる。超伝導状態でのYBCOの表面抵抗を銅の抵抗値と比較すると、明らかにYBCO表面抵抗が低い。つまり、良好なフィルター特性を示すことが期待できる。この薄膜を用いて5極バンドパスフィルターを作製し、その特性を図-8に示した。 S_{21} はinsertion loss, S_{11} はreturn lossである。それぞれの損失から、インプットのパワーの4%以下が反射されるのみの極めて優れたバンドパスフィルターが実現されたことになる。

4.2.2 アクチブ素子の作製

アクチブ素子の基本はジョゼフソン効果の利用である。ジョゼフソン接合は2つの超伝導間に絶縁体などのバリア層を作製し、超伝導体間に弱結合をつくることである。このようにしてジョゼフソン効果を発現させる。金属系超伝導体の場合にも、バリア層を薄くすることが求められる。しかし酸化物超伝導体では、コヒーレンス長が極めて短いために、バリア層の厚さを極端に薄くすることは勿論のこと、超伝導体-バリア層界面における原子配列や化学組成もバルクと同じであることが必要とされる。これを解決するために、バリア層と超伝導体の格子定数が極めて近いことは必要であり、また界面での拡散がなく、バリア層は連続し、ピンホールがないことも必須の条件となる。

このような苛酷な条件を満たす絶縁性のバリア層として、先ず超伝導エピタキシャル薄膜作製の基板材料であるMgO, SrTiO₃, LaAlO₃などの誘電体を用いられた。そして、YBCO/LaAlO₃/YBCO, YBCO/PrBa₂Cu₃/O_{7-x}などのc軸配向の多層薄膜がレーザーデポジション法を用いて作製され、その超伝導特性が調べられた。半導性を示すPrBa₂Cu₃O_{7-x}(PrBCO)の結晶構造はYBCO同じであるが、格子常

数が若干異なる。これらの多層膜の超伝導特性を検討するために、例えば酸化物基板上にYBCO膜をc軸方向にエピタキシャル成長させ、その上にYBCOと同じ膜厚のPrBCOのc軸配向膜を更に成長させる。それを繰り返すことによって、YBCOとPrBCOの超格子を作製する。ここで、超格子は2つの異なった物質を交互に同じ厚さで積み上げた多層薄膜を意味する。勿論、この薄膜の厚さはほぼ10nm以下である。結晶は原子の配列に周期性があることが特徴であるが、超薄膜を同じ厚さで交互に堆積すると、原子配列の周期性と丁度同じ効果が期待できる。このような超格子を作製することによって、数nm以下の超薄膜超伝導体の基礎的研究は勿論のこと、超伝導体とバリア層の界面の現実の性質に関する評価を行うことが可能となる。実験結果は、ここの薄膜の厚さを薄くすればするほど、超伝導転移の臨界温度が低くなる。この臨界温度の低下はいくつかの原因が考えられるが、その一つに界面における結晶の乱れの可能性も有り得る。いずれにしても、臨界温度が低くなれば、多層膜素子を液体温度で使用する事が出来なくなる。超格子中の個々の薄膜の膜厚を薄くすれば、超伝導特性が悪くなる原因はコヒーレンス長が0.3~0.7nmと極端に短いことに起因することはまちがいない。

そこで、コヒーレンス長がc軸方向に比べて長いc軸に垂直方向、CuO₂面方向(コヒーレンス長はほぼ3nm)のエピタキシャル膜を利用することが、応用上有利であると考えるのは当然である。そこで、基板材料にSrTiO₃あるいはLaAlO₃を用いて、レーザーデポジション法を用いてYBCO/PrBCOの多層膜を作製した。ここで必要となる配向制御は膜作製温度をかえることによって実現できる。ほぼ810°Cで薄膜を作製すると、c軸に配向した膜が成長し、温度を下げて約700°Cで製膜するとc軸に垂直に配向した膜を作製することが出来る。約700°Cの温度で、YBCO/PrBCO/YBCO

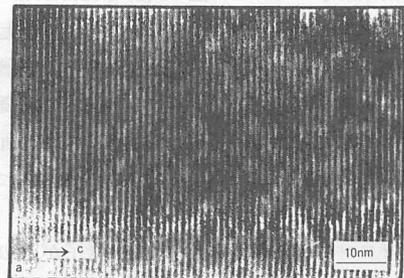


図-9 PrBCO/YBCO界面の電顕による格子像

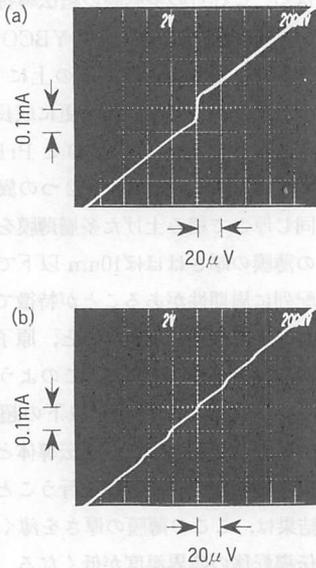


図-10 (a) ジョセフソン接合 I-V 曲線
(b) 11.2GHzのマイクロ波によって誘起されたシャピロステップ

／Ag多層膜を作製した。図-9はこのようにして作製したPrBCO／YBCO多層膜の界面の電子顕微鏡の格子像である。この像は、電流を運ぶCuO₂面が接合界面に垂直になっていることがわかる。しかも、界面でCuO₂面が連続しており、半導体であるPrBCOがバリア層として有効に機能することが予想される。

次に、この多層膜を用いて、ジョセフソン接合を作り、ジョセフソン効果が見られるかどうか調べられた。ジョセフソン接合の面積は2μm×5μmから50μm×50μm、PrBCOバリア層の厚さは15nmから300nmとした。この時のYBCOの超伝導転移の臨界温度はほぼ85Kであるので、良質の膜であると言える。図-10(a)は、80K、面積20μm×10μm、PrBCOバリア層の厚さ100nmの素子のI-V曲線で、明瞭なジョセフソン効果を示している。図-10(b)は11.2GHzのマイクロ波下での特性で、マイクロ波で誘起されShapiroステップが観察される。つまり、多層膜作製のプロセスが成功し、ジョセフソン素子への第一歩を踏み出したと言える。しかしながら、CuO₂面方向に配向した多層膜による素子の実現はまだいくつかの課題を持っている。

ジョセフソン接合を用いたSQUID素子がどのような構造を持つかを見てみよう。現在、酸化物超伝導体を利用したSQUID素子は生体の微弱な磁性の測定を

目標として開発が進められている。その積層構造を図-11に示した。酸化物超伝導体層YBCO、絶縁層CeO₂、MgO、SrTiO₃、LaAlO₃、電極Agが基板LaAlO₃とYSZ上に多層膜として積層されている。この素子のジョセフソン接合は、前に述べたタイプと異なり、S(超伝導体膜)／N(通常の金属膜)／S(超伝導体膜)ブリッジタイプの接合を用いる。

このようにIC化された素子をプロセスを簡単に述べる。まず、基板全面にレーザーデポジション法を用いて、YBCO薄膜を作製、光リソグラフィーとイオンミリングでYBCO薄膜にパターンを画く。その上に、レーザーデポジション法によって誘電体薄膜を成長させる。誘電体薄膜を種類の異なった多層膜としたのは誘電特性を向上させるためである。再び、光リソグラフィーとイオンミリングにより誘電体多層膜にパターンを描く。さらに、YBCO膜を積み上げる。このプロセスを繰り返すことによって、SQUID素子を完成させる。超伝導体膜と誘電体膜を同じレーザーデポジション法で作製することが出来るのは、この作製技術の特徴を生かした大きい強みである。しかし、化学組成と構造が複雑な物質の多層膜の作製とIC化のための加工技術の研究開発は新しい課題を提供しつつあると言える。まだ、このSQUID素子は完成の域には達していないが着実な進歩を遂げつつある。

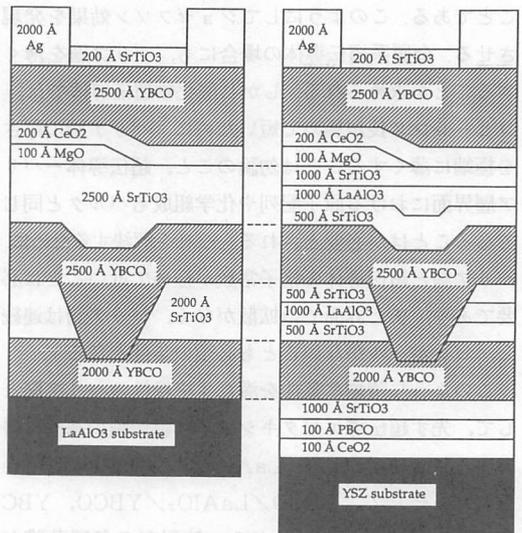


図-11 積層SQUIDの断面図
(a) LaAlO₃上に8層の積層
(b) YSZ上に15層の積層

5. 終わりに

以上、酸化物超伝導体の特徴と応用、特に素子の研究開発の現状について簡単に述べた。酸化物超伝導体が発見された当時は検討不十分な研究発表がよくみられたが、現在ようやく研究開発が本物になってきたと言える。酸化物超伝導体の応用は、この物質が従来の超伝導と著しく異なった特質を持つために、いままで経験しなかった技術の開発を必要としている。50年に一度発見されるかどうかの材料であるため、新しいブ

ロセスと加工技術の開発と合い待って、実用化される日も近いと考えられよう。

参 考 文 献

- 1) 田中昭二編著；高温超伝導，p130 (1991)，読売新聞社。
- 2) K. Sato；Physics World, Vol. 5, (1992), 37.
- 3) 佐藤謙一；工業材料, Vol 3, (1993), 26.
- 4) K. Sato, N. Shibuta, H. Mukai, T. Hikata, M. Ueyama, T. Kato and J. Fujikame；Proc. 1992 TCSUH Workshop, World Scientific. (1992),

他団体ニュース

第15回「エネルギー管理士試験」実施予定

(主催 財 省エネルギーセンター)

1. 試験の期日 平成5年7月31日(土)・8月1日(日)
2. 申込受付期間 平成5年6月7日(月)～18日(金)
3. 受験手数料 18,300円(予定)
4. 願書の配布開始日 実施計画官報公示日以降(5月初旬の見込み)
5. 試験地 札幌市, 仙台市, 東京都, 名古屋市, 富山市, 大阪市
広島市, 高松市, 福岡市, 那覇市
6. 試験についての問い合わせ期間

機 関 名	住 所	TEL
財省エネルギーセンター 本 部 (試験部)	〒105 東京都港区西新橋 2-39-3 SVAX西新橋ビル	(03) 3433-0312
財省エネルギーセンター 北 海 道 支 部	〒060 札幌市中央区一条西 2-2 北海道経済センタービル	(011) 271-4028
財省エネルギーセンター 東 北 支 部	〒980 仙台市青葉区国分町 3-6-5 森川ビル	(022) 221-1751
財省エネルギーセンター 東 海 北 陸 支 部	〒460 名古屋市中区丸ノ内 2-13-8 村上ビル	(052) 232-2216
財省エネルギーセンター 東海北陸支部北陸支所	〒930 富山市桜橋通り 5-13 富山興銀ビル	(0764) 42-2256
財省エネルギーセンター 近 畿 支 部	〒530 大阪市北区西天満 4-8-17 宇治電ビル	(06) 364-8965
財省エネルギーセンター 中 国 支 部	〒730 広島市中区上八丁堀 8-20 井上ビル	(082) 221-1961
財省エネルギーセンター 四 国 支 部	〒760 高松市中央町 3-13 多田ビル	(0878) 33-3994
財省エネルギーセンター 九 州 支 部	〒812 福岡市博多区博多駅東 2-8-25 よしみビル	(092) 431-6402
財省エネルギーセンター	〒900 那覇市壺川155-3	(0988) 33-1349

郵送により申込書の交付を求める場合は、175円切手(2部以上必要の場合には1部増すごとに75円増)を貼った宛先、郵便番号明記の返信用封筒(日本工業規格B5が入る大きさ)を同封して上記6の機関へ申し込んで下さい。