高温超電導材料の開発の現状

解説

正 員 腰 塚 直 己 (財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所

1. はじめに

酸化物高温超電導体が発見されてから5年を経過した。この間、より高い臨界温度 T_c をもつ物質の探索、超電導の機構解明を目指す物性研究、線材、テープ、薄膜のプロセス技術開発と、膨大な研究開発がなされてきた⁽¹⁾。高 T_c 物質の探索では、Tl系の125 Kを最高として、3年間にこれを超える物質は見つっていない。しかし、最近、無限 CuO_2 層をもつ $(\text{SrBa})\text{CuO}_2$ ⁽²⁾、 $(\text{SrNd})\text{CuO}_2$ ⁽³⁾などの超電導体や、銅酸化物ではないがサッカーボール状の C_{60} をベースとする新しい超電導体 K_3C_{60} ($T_c=18\text{ K}$)⁽⁴⁾、 Rb_3C_{60} ($T_c=30\text{ K}$)⁽⁵⁾ の発見がなされ、新物質探索に新しい動きが始まったように思われる。

実用材料の開発については、当初、セラミックスや単結晶の臨界電流密度 J_c が低く、悲観的な見方が強かったが⁽⁶⁾、最近の J_c の上昇は目覚しく、実用化を目指す着実な研究が始まった。高い J_c がもたらされたきっかけは、AT&Tベル研⁽⁷⁾や新日鉄のグループ⁽⁸⁾による溶融法を用いたバルク材料の開発にある。新日鉄で開発されたQMG (Quench-Melt-Growth) 法は、超電導工学研 (SRL) で改良され、より均一な特性をもつMPMG (Melt-Powder-Melt-Growth) 法に発展し、人間の浮上も可能にする強い磁気浮上力をもつバルク材料が開発されるに至った^{(9)~(11)}。この結果、磁気ベアリングや電力貯蔵用フライホイールへの応用が真剣に検討され始めている。

また、我が国の電線メーカにおけるBi系、Tl系の銀シース線材の J_c の向上も目覚ましく、液体窒素温度、磁界が1 Tの下で $J_c=10^4\text{ A/cm}^2$ 台に達し、 J_c の上昇については展望が開かれてきたように思われ

る⁽¹²⁾⁽¹³⁾。今後は J_c の改善に加えて、長尺化、機械的特性や化学的安定性の向上と、真に実用材料とするための研究がより重要になろう。

本稿では、高温超電導材料の特徴を述べ、その開発現状について、溶融バルク材、線材、テープを中心に紹介する。

2. 酸化物高温超電導体の特徴

高い臨界温度 T_c をもつ酸化物超電導体は、従来の金属系超電導体とは異なる以下のような特徴を有している⁽¹⁴⁾。

- (1) 化合物の元素数が多く、構造が複雑
- (2) キャリヤ濃度が 10^{21} cm^{-3} と少ない (少数キャリア系)
- (3) コヒーレンス長 (ξ : クーパー対の大きさ) が $2\sim 20\text{ \AA}$ と短い
- (4) 強い二次元的異方性

2.1 構造とキャリヤ濃度⁽¹⁴⁾

酸化物超電導体の構造は、大別して次の3種に分類できる。

第一のグループは、ペロブスカイト構造をもち、銅の周りを酸素が囲む8面体ユニットから成る。 $T_c\sim 13\text{ K}$ の $\text{Ba}(\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x})\text{O}_3$ 、 $T_c\sim 40\text{ K}$ 級の $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ 、またキャリヤ濃度により T_c が $20\sim 80\text{ K}$ と変化する $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ (Tl 2201) もこのグループに属する。

第二のグループは、銅を囲む5配位の酸素ピラミッドユニットを基本とする構造で、 $T_c\sim 90\text{ K}$ 級の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、 110 K 級の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 、 120 K 級の $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ などがこのグループに属する。

第三のグループは、銅を囲む4配位の酸素から成る正方形ユニットを基本とする構造で、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ ($T_c=24\text{ K}$) などの電子がキャリヤとなる超電導体がこのグループに属する。最近、高压合成により作られる新物質 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_2$ ⁽²⁾、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ ($T_c=40\text{ K}$)⁽³⁾ が相次いで報告された。

Present Status of Development on High- T_c Superconducting Materials. By Naoki Koshizuka, Member (ISTEC Superconductivity Research Laboratory)

キーワード: 高温超電導, 溶融法, 線材・テープ, Y系, Bi系, 臨界電流密度, 磁束ピン止め

これらは、アルカリ土類元素平面により分離された無限の CuO_2 層から成るので、“無限層”化合物と呼ばれ、正方形グループに属する。

酸化物超電導体には絶縁体母結晶が存在する。価数の異なるイオンの置換や酸素量の制御により、キャリアを導入し、絶縁体から半導体、超電導、金属のように相変化が可能であることも特徴の一つである。例えば、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ については La_2CuO_4 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ が母結晶であり、これらは反強磁性の絶縁体である。前者では、Sr 置換により、後者では酸素量の増大により正孔が導入され伝導体となり、超電導が現われるのは CuO_2 あたり $0.1 \sim 0.3$ のキャリア濃度の場合である。また、超電導を荷うキャリアは、 CuO_2 面にある酸素の軌道に主として存在することが、X 線吸収スペクトル、EELS、NMR、ラマンなどの研究から明らかにされている。

酸化物超電導体の T_c を決めている要因については、いろいろ調べられている。① CuO_2 あたりのキャリア濃度⁽¹⁵⁾、② CuO_2 面と頂点酸素のマーデルングポテンシャルの差⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、③ Bond Valence Sums⁽¹⁸⁾、④ CuO_2 の層数、⑤ Cu-O の長さ、などである。中でも重要と思われるものは、①のキャリア濃度との相関である。Torrance, Tokura ら⁽¹⁵⁾ により、 T_c と CuO_2 面の正孔濃度の関係が、La 系、Y 系について最初に明らかにされた。最近、植村ら⁽¹⁹⁾ により、超電導キャリア濃度 n_s とキャリアの有効質量 m^* の比 n_s/m^* と T_c の相関が La 214, Y 123, Bi 2212, 2223 と広範な物質系について μSR の緩和率測定より求められた。図 1 は、 μSR より決定された種々の高温超電導体の T_c とミュオン緩和率 $\sigma(T \rightarrow 0) \propto n_s/m^*$ の関係を示す⁽¹⁹⁾。この図からわかるように、 T_c は n_s/m^* に比例して増大し、物質系により異なるが、ある値で飽和した後、減少する。

更に最近の報告⁽²⁰⁾ によれば、この相関は BKBO、有機超電導体の $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 、シェブレル相の PbMoS_8 、重フェルミオン系の UBe_{13} 、 UPt_3 など、BCS 超電導体以外の“エキゾチック超電導体”と呼ばれるもののほとんどすべてについて成り立つという。このようなエキゾチック系に共通の特徴は、比較的高い上部臨界磁界 H_{c2} 、短い ξ 、強電子相関系であることだが、少数キャリア系で強い対形成相互作用をもたらし機構を探ることが大きな課題である。特に、 n_s/m^* の増大により、 T_c の飽和、減少がなぜ生ずるかを明らかにすることが、新材料探索のために特に重要と思われる。

T_c を決定する要因を探る上で、圧力効果も重要な

横軸は、 $\sigma \propto 1/\lambda^2 \propto n_s/m^*$ によりキャリア濃度と有効質量の比に比例している。

図 1 種々の高温超電導体の T_c とミュオン緩和率 $\sigma(T \rightarrow 0)$ の関係⁽⁹⁾

図 2 高温超電導体の T_c の圧力効果をまとめたもの⁽²¹⁾

知見を与える。図 2 は、毛利ら⁽²¹⁾ がまとめた種々の高温超電導体の T_c とその圧力係数 $(1/T_c)dT_c/dP$ の関係を示す。図より、 T_c が高いほど圧力による T_c の変化量が小さいこと、また、キャリア濃度が T_c の最高値を与える値に達していない過少ドーブ系では圧力係数が正、過剰ドーブ系では負となる傾向がわかる。以上は、圧力印加により格子が圧縮され、キャリア濃度の再分布が生じ、 CuO_2 面のキャリア濃度が増大すると考えれば説明できる。

このほか、岸尾ら⁽²²⁾ は、正孔系では CuO_2 面の上下最近傍面の正電荷の減少およびカチオンの乱れの減少により T_c が増加することを指摘している。実際、兼子、山内ら⁽²³⁾ が最近見つけた Tl 2223 の長時間熱処理による T_c の 127 K への上昇は、 CuO_2 の上下面の乱れの減少によるものと考えられる。

2.2 磁束ピン止めとクリープ⁽²⁴⁾

高温超電導体を液体窒素温度 77 K における実用材料とする上での最も大きな課題は、臨界電流密度 J_c の向上である。高温超電導体の特徴としてあげた少数キャリア系で、高い T_c あるいは高い H_{c2} をもつがゆえに、コヒーレンス長さ ξ がたかだか数 $10 \text{ \AA}$ と結晶の格子定数の大きさととなり、超電導特性が微小な構造

欠陥や組成変化に敏感に依存することになる。セラミックスには、結晶粒界が存在し、この領域は超電導が破れやすく、弱結合部となる。従って、高 J_c 化を図るには、まず第一に弱結合の少ない材料を開発する必要がある。

高温超電導体の発見当初、この弱結合の問題とは別に臨界電流密度の改善の見通しについて厳しい見方がされた。第2種超電導体を高磁界下で使用する場合、磁束が侵入した混合状態を考える必要がある。超電導電流 J_c が磁束量子 $\phi_0(hc/2e)$ に垂直に流れると、磁束量子にはローレンツ力 $F_L(=J_c \times \phi)$ が働き、電流と直交する方向に動こうとする。この磁束の動きは、エネルギーの散逸を伴い、電界が電流の方向に発生する。すなわち、磁束の運動による抵抗が生ずることになる。従って、このような抵抗発生を抑えるためには、磁束量子を動かないように固定（ピン止め）する必要がある。磁束量子の核の半径は ξ の程度であるが、この領域では超電導が破れているために、凝縮エネルギーの分だけエネルギーが高い。従って、磁束量子が例えば直径 d をもつ球状の非超電導体を貫いている場合は、その外にある場合よりも $U = (H_c^2/2\mu_0)\xi^2 d(H_c$ ：熱力学的臨界磁界、 μ_0 ：真空の透磁率)の分だけエネルギーを得ることになる。すなわち、このような非超電導相がピン止め力として働く。このエネルギーをピン止めポテンシャル U と呼ぶ。 U はコヒーレント長さ ξ が短いほど小さくなることが予想される。また、77 Kでは、熱活性エネルギー kT (~ 0.006 eV) が、液体ヘリウム温度4.2 Kの約20倍にも達することから、磁束量子がピン止めポテンシャルの山を熱的に乗り越えて移動する割合が増大する。このように磁束が熱的に励起されて次第に再分布していく過程を磁束クリープ (flux creep) と呼ぶ。電流や磁界が増加すると、実効的にポテンシャルの山は低くなるので、磁束クリープは増大し、ついには磁束がピン止めされずに流れ始める磁束フロー状態 (flux flow) に移る。

Müller ら⁽²⁵⁾ は $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ の反磁性磁化の温度依存性を測定して、外部磁界に依存したある温度 (Tirr) よりも低い温度では、磁化の履歴を示すが、高い温度では履歴を示さない可逆的な磁化過程を示す領域があることを見いだした。その後、Yeshurun, Malozemoff ら⁽²⁶⁾ により単結晶においても磁化に大きな対数的時間依存性が見いだされ、この現象は“巨大磁束クリープ” (giant flux creep) と名付けられた。Palstra ら⁽²⁷⁾ は Bi 系単結晶の抵抗-温度曲線を詳しく測定し、電気抵抗が現われ始める領域の温度依

存性が熱活性型の $\rho = \rho_0 \exp(-U/kT)$ で表わせることを示し、これが磁束クリープによるものであると考えた。

以上のように、ピン止め点が特に導入されていない単結晶において、磁束が動きやすいことが酸化物超電導体の特徴として強調されて、 J_c の改善が当初難しいと考えられた。しかし、適当なピン止め点を導入できれば、 J_c が上昇することは、その後の研究展開から明らかである。

酸化物超電導体における大きな二次元異方性も実用材料の開発における問題となる。超電導電流は結晶の ab 面内にある CuO_2 面を流れることがわかっており、結晶粒の ab 面が揃った配向性の高い材料を開発する必要がある。実用材料の候補として考えられる Y 系、Bi 系、Tl 系を比較すると、 J_c , H_c , ξ などの値は、 a , b 軸方向と c 軸方向では大きく異なる。特に、Y 系では3~4倍の違いであるのに対して、Bi, Tl 系の2212や2223相では10倍以上と大きい。これは、超電導電流が CuO_2 面内を流れること、Y 系では c 軸方向の Cu-O-Cu が一次元鎖サイトにある Cu を通して連結しているのに対して、Bi, Tl 系では Bi_2O_2 層や Tl_2O_2 層により切断されていることから予想されよう。

Bi 系結晶は、TEM や STM の観察より、 Bi_2O_2 層が CuO_2 層との格子不整合を緩和するために非整合変調構造 (incommensurate modulation structure) をもつことが知られている。このような変調構造があるため、Bi 系では特に BiO 層でへき開しやすい。後述する銀シートテープ材のように圧延により結晶を配向させる場合には、このようなへき開性は有利となる。一方、磁界 H が c 軸方向に平行の場合の H_{c2} は垂直に比べてかなり低いので、コイル設計の場合に、この異方性を十分考慮する必要がある。

3. 材料プロセスと特性

3.1 Y 系バルク材

(1) 溶融プロセス

高 J_c 材料を実現するためには、結晶粒の配向性を高め、弱結合を少なくすること、また、有効な磁束ピン止め点を導入することが重要である。焼結体では、粒界などでの弱結合をなくすることが大きな課題であったが、溶融プロセスを取り入れて高配向化と弱結合の解消をもたらした作製法が MTG (Melt-Textured Growth) 法である。Jin ら⁽⁷⁾ は、 YBaCuO 原料を温度こう配中でゆっくり結晶成長させる方法によって、 ab 面に配向した試料を作製し、高い J_c ($4,000 \text{ A/cm}^2$, 77 K, 1 T) を達成した。その後、村上ら⁽⁸⁾ は、 YBaCuO の状態図の $1,200^\circ\text{C}$ にある Y_2O_3 と液相によ

図 3 MPMG (Melt - Powder - Melt - Growth) 法の概念図⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾

り $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5(211)$ が生ずる包晶反応と $1,000^\circ\text{C}$ にある 211 と液相の包晶反応による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x(123)$ の生成反応を利用して、123 相中に非超電導相である 211 相を分散させる QMG 法を開発した。211 相は非超電導であるので、ピン止め点として働くことが期待されるが、その大きさが粗大で分布が不均一である場合は有効には働かない。SRL で開発された MPMG 法⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾ は、211 相を試料全体にわたって均一かつ微細に分散させる方法である。図 3 に MPMG 法の概念図を示す。211 相が過剰となるように出発組成を調整し、 900°C で仮焼後、 $1,200 \sim 1,400^\circ\text{C}$ の温度域にある白金のつばを使って急熱、溶融させた後、室温の銅製金型を用いて急冷する。次に焼き入れた試料を粉碎後、よく混合し、プレスで固めてペレットを成形する。その後ペレットを $1,100^\circ\text{C}$ まで再加熱し、20 分間程度保持した後、大気中で室温まで徐冷する。この方法の利点の一つは、成型の過程で任意の形状、大きさの試料の製造が可能なことである。また、最初、溶融・急冷した試料を機械的に微細に粉碎することにより、 Y_2O_3 の均一分散化がなされ、次のステップで Y_2O_3 を核として生成する 211 相が微細かつ均一に分散する。図 4 に、種々の溶融法で合成した YBaCuO 試料の 77 K 、磁界が c 軸に平行の場合の J_c の磁界依存性を示す⁽²⁸⁾。211 相を体積分率で 25% 過剰に含む試料では、 77 K 、磁界 1 T で $J_c \sim 30,000\text{ A/cm}^2$ の値が得られていることがわかる。この値は 211 を含まない試料の値と比べて 1 けたほど大きく、211 の存在がピン止め中心として重要な働きをしていることを示す。図 4 における modified MTG というプロセスは、Salama ら⁽²⁹⁾ により開発された。 YBaCuO を $1,200^\circ\text{C}$ から 900°C まで 5°C/h で徐冷する MTG 法を改善したもので、焼結試料を半溶融状態に少し保持し

図 4 種々の溶融法で合成した YBaCuO 試料の 77 K 、磁界が c 軸に平行の場合の J_c の磁界依存性⁽²⁸⁾

た後、 $1,000^\circ\text{C}$ に急冷し、その後 1°C/h で徐冷するプロセスである。

溶融法の大きな利点は、結晶配向化による弱結合の解消と包晶反応を利用したピン止め点の導入である。しかし、211 相のピン止め機構についてはまだ議論がある。考えられるピン止め候補として、転位、非超電導粒子、積層欠陥、酸素欠陥、双晶などがあげられている。211 相のように平均粒径が $2\mu\text{m}$ もある非超電導相は、 $10\text{ \AA}$ 程度という短いコヒーレント長さを考えると、有効なピン止め点にはなり得ないのではないかとこの考えが以前にあった。しかし、図 4 に示すように、211 相が多いほど J_c が高いこと、またより直接的には、磁気光学効果を用いた超電導体内部の磁束分布観察により、211 相が主要なピン止めの役割を果たしていることが明らかになった⁽³⁰⁾。更に、211 の添加により、 J_c が 0 となる非可逆温度磁界曲線が高温側にシフトすること⁽³¹⁾、磁束クリープが減少することなどもこれを支持する結果である。211 によるピン止めの詳細な機構は議論もあるが、MPMG 試料の透過電子顕微鏡観察によると、123 相と 211 相の境界は大変シャープに変化しており、界面がピン止めに重要な働きをしている可能性が強い⁽³²⁾。

211 相を含む溶融材料の J_c を更に改善するため研究もいろいろと行われている。 J_c が、211 相の体積分率 V_f に比例し、粒径 d に反比例するという理論的考察⁽³³⁾に基づき、 V_f の増大、 d の減少を図る試みがなされている。 V_f については、211 が 30% を越えると、粒が凝集、粗大化するために、ある量を越えると有効ではなくなる。粒径 d の減少については、Pt や Pd の微量 ($\sim 1\%$) 添加が有効であるという報告がなされた⁽³⁴⁾。これらが 211 の核生成サイトとして働くために粒成長が抑制されるという考えである。

図5 種々の方法で作製したYBaCuOペレットのNdFeB永久磁石に対する浮上力⁽³³⁾

MPMG法により作製したYBCOバルク材は、 J_c が高いだけでなく、磁石に対する強い浮上力⁽¹¹⁾⁽³³⁾や強い永久磁石特性も有している⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。図5に、種々の方法で作製した直径3 cm、厚さ2 cmのYBaCuOペレットの2.5 cm径、0.4 Tの外部磁界をもつNdFeB永久磁石に対する浮上力を示す⁽³³⁾。最高の値は、銀を添加したもので、0.1 mmギャップで55 Nの浮上力、すなわち5.5 kgの物が浮上することを示している。銀の添加は、クラックを減らし、機械的な特性を改善するために有効であることが報告されている。このような強い浮上力は、磁束がピン止めされるために、下部臨界磁界 H_{c1} が見かけ上、上昇し、磁束の排除が起ることにより生じる。実際、NdFeB磁石が埋めこまれた直径60 cmのディスク状磁石を250個のMPMGペレット上に浮上させることが可能になり、人間浮上デモンストレーションもISS'90(仙台)会議でなされた。

また、強いピン止め力は、磁界中冷却した後、磁界を零にしても強い残留磁化をもたらす⁽³⁵⁾⁽³⁵⁾。図6に、磁界中冷却をしたMPMG試料の5 Kにおける磁石特性を示す⁽³⁶⁾。残留磁束密度 B_r は、印加磁界にほぼ比例して増加し、結晶方位による差は少ない。保磁力 bH_c は方位による差が2倍程度ある。最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は、印加磁界が10 kOeで c 軸に平行のとき、110 MGOeに達している。この値は印加磁界を更に大きくすることにより250 MGOeを越えることも期待できるという。このような超電導磁石は、冷却を必要とするものの、実用化されている最も高性能なNdFeB磁石 $((BH)_{\max} \sim 40 \text{ MGOe})$ よりもはるかに高い特性を有している。また、超電導磁石では通常の磁石とは異なり表面に磁荷がないため、反磁界効果が小さく、薄板磁石や薄膜磁石の作製も可能となる。このような特徴を生かして、複雑な磁気回路を必要としない強い磁界発生源、例えばMRI用の磁石などへ利用

図6 磁界中冷却をしたMPMG試料の5 Kにおける磁石特性⁽³⁶⁾

可能であろう。

(2) 方向凝固プロセス

QMGやMPMG法により、211相を微細化し、高 J_c を得ることができたが、線材化を図るためには、結晶配向化を可能とする連続プロセスを開発する必要がある。このようなプロセスの一つとして、横型ブリッジマン炉を用いて温度こう配炉内で試料を移動させて方向凝固を行う方法も研究されている⁽³⁷⁾。供試材としてMPMG法と同様にYBaCuOを急冷粉砕し、冷間静水圧プレス(CIP)を用いて直径5 mm、長さ100 mmの棒状試料を用意し、YSZするつぼ内に充てんし、様々な温度こう配(G)および試料引き抜き速度(成長速度 R)で方向凝固させた。その結果、 G/R 比が大きいほど結晶配向性に優れ、 $G/R=482 \text{ kh/cm}^2$ では J_c として77 K、1 Tで $1.9 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ が得られている。

(3) レーザ急速溶融凝固プロセス

通常の溶融法では、123相を融液より直接晶出させることはできないが、レーザ急速溶融による高温温度こう配下での急速凝固法は、これが可能となり、また配向制御もより容易になるという⁽³⁸⁾。また、レーザ急冷において温度こう配(G)と移動速度(R)を制御することにより、溶融法における溶融・急冷と同等の働きをさせることができる。このため、線材、テープなどの長尺体への連続プロセスへと発展することが期待される。

(4) 固相プロセス

本プロセスは、粉末を原料として使用するので成型性、加工性に優れ、配合比を変えることにより目的組成を比較的容易に得ることができるという利点をも

つ。一方、結晶粒界による弱結合を解消することやピン止め点の導入が困難であることから、高 J_c 化の点からは課題が多い。しかし、最近、種々の方法により J_c の改善が試みられている。

YBa₂Cu₃O₈(124相)は、123相に比べて低温で安定であり、 $T_c=80$ Kと77 Kに近い難点もCaの置換により $T_c=90$ Kに達し、実用的にも注目されている物質である⁽³⁹⁾。一方、これは高温に加熱すると分解し、CuO相を123相粒内に析出するという性質をもつ。このCuO相をピン止め点として作用させ、高 J_c 化を図る方法である。Ramesh, Jinら⁽⁴⁰⁾は、この手法により、1,000~4,000 ÅのCuO相を均一分散させて、バルク材において 1×10^5 A/cm²(77 K, 0.9 T)を得ている。

このほか、中性子、陽子照射により人工的に点欠陥を作り、ピン止め点として作用させようという試みも盛んである⁽⁴¹⁾。YBCO系単結晶(1.5×0.7×0.03 mm³)に3 MeV程度の陽子を照射すると J_c が大幅に上昇することが報告されている。この試料の透過電子

顕微鏡による観察から、陽子照射により30~100 Åの損傷欠陥が見いだされており、このような微小欠陥がピン止めに効いていると報告されている。また、中性子照射によっても 1.1×10^6 A/cm²(77 K)の J_c が得られている。このような中性子や陽子照射効果は実用的な価値としては問題があるものの、ピン止め機構の解明など学問的には意義深いように思われる。

表1に、和泉、塩原⁽⁴²⁾がまとめたY系酸化物超電導材料のプロセスで分類した J_c の開発現状を示す。

3.2 Bi系、Tl系線材・テープ

超電導材料をマグネットやケーブルとして使用するために、線材やテープ材の開発も急速に進んでいる⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽⁴³⁾。線材化技術としては、①セラミックス単体の線材化(押出し、紡糸など)、②心材上への被覆(塗布、溶射など)、③金属パイプへの充てんと減面加工(クンツラー法など)、に分類できる。この中で、特性的に最も進んでいるのは③の方法である。クンツラー法の金属容器として非酸化性で酸素を透過する銀を使用した銀シース法と呼ばれる方法が最も一般的である。これは、粉末材料を銀シース管に封入し、引き伸ばし(drawing)と圧延(rolling)を組み合わせてテープにするもので、圧延加工により、結晶粒の緻密化、配向化を図れることが特徴である。Y系、Bi系、Tl系について、銀シース法によるテープ開発が進んでいるが、結晶異方性の強いBi系、Tl系は高配向性、緻密化に有利であり、 J_c は 10^4 A/cm²(77 K, 1 T)に達している。結晶配向率 F_c は、結晶のc面が線軸と平行にある割合であるが、Bi系の銀シーステープにおける J_c と F_c の関係から、 F_c の増加により J_c が急激に上昇することが明らかにされている⁽¹³⁾。 $F_c=95\%$ の線材の断面破面の走査電子顕微鏡写真より、厚さ1 μm前後、長さ数100 μmのBi系超電導体の薄片結晶が平行して積層していることが観察された⁽¹³⁾。従って、 J_c の急激な上昇は、扁平結晶の粒界が整合して弱結合が改善・強化されたものと考えられている。Bi系の結晶が板状であることは、このように高い配向性を得る上で有利であり、同時に弱結合の問題が大幅に改善される。特に、Bi系の(BiPb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x(2223)相を用いた材料開発が進んでいる。

配向を得る他の方法として、同じく粉末法であるがドクターブレード法の研究開発も進んでいる⁽¹²⁾。これは、Bi系のBi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x(2212)相で成功しているもので、粉末と有機溶材を混ぜたスラリーをドクターブレードと呼ぶ刃のすき間から押し出してテープ状の成型体を得る方法である。このテープを銀基板テー

表1 Y系酸化物超電導材料のプロセス技術で分類した J_c の開発現状⁽⁴²⁾

(単位: A/cm ²)		
プロセス名	77 K ゼロ磁界	77 K 磁界中
MTG 法		7.0×10^4 (1 T)
QMG 法	1.7×10^4	
MPMG 法	1.2×10^5	3.0×10^4 (1 T)
中性子照射	1.1×10^6	
陽子照射	2.0×10^5	
124 熱分解法		1.0×10^5 (0.9 T)
方向凝固法	3.0×10^4	1.9×10^4 (1 T)
ゾルメント法		1.0×10^5 (1 T)
LGS 法	1.0×10^4	
固体金属酸化法	4.0×10^2	
拡散成長法	1.9×10^3	
銀シース法	4.1×10^3	
プラズマ溶射法	1.8×10^4	
熱プラズマ溶射法	3.0×10^3	
ガスアポジション法	2.3×10^3	
ゾルゲル法	7.3×10^3	
共沈法	1.1×10^3	
塗布熱分解法	1.1×10^6	
MOCVD 法	6.3×10^6	2.5×10^4 (30 T)
スパッター法	8.0×10^6	
イオンクラスタービーム法	1.0×10^6	
レーザーアブレーション法	1.0×10^7

図 7 高温超電導体による 77 K 冷却コイルの発生磁界⁽⁴⁵⁾

ブに載せ熱処理をする。この場合、2212 相の結晶配向は部分溶融状態からの結晶成長により起る。Bi 系テープは、数 10 m の長尺化技術が開発されるなど線材化技術が着実に進展している。ただし、このような配向テープは、 J_c が磁界方向により大きく異なる異方性を示し、高温では特に大きい。しかし、4.2 K ではその差が 50% 以内と意外に小さいので実用上の大きな障害とはならないと考えられている。長尺化という観点では、上記の二つの方が主流であるが、このほかに、化学繊維を作る懸濁紡糸法や有機酸塩熱分解法の連続化⁽⁴⁴⁾なども長尺化が容易であり、注目されている。

Bi 系、Tl 系線材の高 J_c 化、長尺化とともに、これを用いたコイルの発生磁界の上昇が著しい⁽⁴⁵⁾。図 7 と図 8 は、高温超電導体による 77 K および 4.2 K 冷却コイルの発生磁界（最大経験磁界 B_{max} ）の最近の推移を示している⁽⁴⁵⁾。77 K 冷却で 1,900 G⁽⁴⁶⁾、4.2 K では 11,500 G⁽⁴⁶⁾ に達しており、特にこの 1 年間の上昇が目覚ましいことがわかる。この傾向から、77 K で 1 T、4.2 K で 10 T を発生するコイルの実現も射程距離に入ったという見方もできる⁽⁴⁵⁾。4.2 K 冷却では 20 T を越える超高磁界マグネットの内部コイルの実現が目標とされており、23 T で B_{max} が 2,250 G のコイルが実現している。また、銀シース法よりも工程が簡単なディップコート法により、12 T で 6,700 G を発生するパンケーキコイルもごく最近試作されている⁽⁴⁷⁾。これは、Bi 系原料をもとに作成したスラリー（Bi 系 2212 超電導体、結合材、分散材、粘度調整用溶媒）に基材を漬けてから引き上げ、焼結する方法である。現在の特性は短尺線材の 3~4 割程度であり、線材プロセスやコイル製法を改良することにより、更に特性の改善が可能であるという。

Bi 系、Tl 系線材の J_c は上昇しているが、磁界中

図 8 高温超電導体による 4.2 K 冷却コイルの発生磁界⁽⁴⁵⁾

図 9 Bi 系銀シース超電導テープ材の J_c の 4.2 K、25 K、60 K における磁界依存性⁽⁴⁸⁾

では急激に減少し、しかも、77 K では磁界方向がテープ面に垂直な場合に著しい。小田部、松下ら⁽⁴⁸⁾は Bi 系テープ線材のピン止め機構を探るために、 J_c の磁界、温度依存性を詳細に調べた。

図 9 は、Bi 系テープ材のいくつかの温度における J_c の磁界 (H) 依存性を示す⁽⁴⁸⁾。この材料は $T_c=106$ K、77 K、0 T で、 $J_c=2.5 \times 10^4$ A/cm² をもつものである。このように 77 K で磁界による J_c の劣下が著しい原因としては、前述したようにピン止めのポテンシャルが小さいために 77 K 付近の高温では磁束クリップによる微小抵抗が発生することが考えられる。また低温で磁界の増磁、減磁過程により J_c の値が異なる履歴効果 (history effect) が見られる。この効果は、侵入磁界を遮へいするために結晶粒内に流れる電流により、弱結合部分にかかる磁界が磁界の履歴により変化し、弱結合に流すことができる電流が変わるためと説明されている。この効果は、低温 (30 K 以下) で大きく、また、 J_c が小さいほど大きいことがわかっていいる。また、 J_c の温度依存性は、経験的に $J_c \propto H_{c2}(T) \propto [1 - (T/T_c)]^m$ で近似できることが知られている⁽⁴⁹⁾。ここで m はピン止め機構から決定されるバ

ラメータである。Bi系テープの J_c の温度依存性の測定から、低温度領域では $m \sim 16$ と大きく、 J_c は温度上昇により急激に減少する。高温側では $m = 3 \sim 10$ と J_c の低下は緩やかとなる。一般に、双晶や大きな析出物のように表面しかピン止め点として働かない場合、 $m \sim 1.5^{(50)}$ の値をとり、また、点欠陥のようなピン止め点では $m \sim 4^{(51)}$ をとることが知られている。上述の結果はそのどちらでもなく、以上の結果を考えるとBi系テープ線材の現在の J_c は弱結合によって決定されており、高 J_c を得るためには更に弱結合を改善することが課題であると結論されている。

3.3 薄膜線材

高温超電導体のエレクトロニクスや線材への応用を目指して、様々な薄膜合成技術が進んでいる⁽⁵²⁾。RFスパッタ、レーザスパッタ、蒸着、クラスタイオンビームなどの物理的手法やCVD、スピコート、スプレーパイロシスなどの化学的手法である。エレクトロニクス応用の観点から、MgOやSrTiO₃などの単結晶基板上に低温で高品質膜を作る努力がなされ、 J_c も早い時点で 10^6 A/cm^2 (77 K)台が達成された。オゾンやNO₂、レーザビーム、酸素プラズマなどの反応活性化剤を利用することにより、成膜温度も900°Cから500~600°Cへと低下している。また、反応性蒸着法により、金属を一層づつ制御しながら積・酸化させ、膜形成を行う技術が開発されている⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾。

一方、線材用の薄膜あるいは厚膜テープには、基体として単結晶よりも金属やセラミックスなどの可とう性の多結晶を使用するため、多結晶薄膜の粒界による弱結合の存在により J_c は $10^3 \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0 T)に留まっている⁽¹³⁾。金属基体上への成膜は、金属の超電導層への拡散を抑えるために、MgOやYSZなどのバッファ層を介在させて行うことが多いが、このような中間層の形成技術や接合界面の基礎研究が重要となっている。

薄膜線材中で、注目すべき特性をもつ材料は、東北大学のY系CVD膜である⁽⁵⁴⁾。これは J_c が77 K, 27 Tの高磁界中で $6.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ と高く、実用レベルに達している。従って、連続プロセスにより長尺テープを作れるようになれば、77 Kで数Tから数10 Tの磁界を発生するマグネットも実現可能になるものと期待されている。

4. 今後の課題と展望

高 T_c 超電導体の発見以後、液体窒素温度でも使用できる実用材料の開発を目指して、高い J_c をもつバルク材、線材の研究が活発に行われてきた。対象にな

っている材料は、Y系、Bi系、Tl系であるが、それぞれ一長一短がある。Y系の難点は123相の酸素不安定性、Bi系は長所でもある強い二次元的異方性、Tl系はその毒性である。このため、長期的にはより高い T_c をもち等方性的な新材料を開発することも同時に進める必要があろう。

77 Kにおける応用の観点から、Y系についてはQMG法、MPMG法などの熔融法によるバルク材が注目されている。磁石に対する強い浮上力や超電導磁石としての優れた特性をもつこの材料は、コイル化などの加工なしに使える利点もあり、軸受けやフライホイールなど様々な応用展開が図られようとしている。この材料のピン止めは211相の微細分散によることが明らかとなったが、詳細なピン止め機構の解明は、77 Kで 10^5 から 10^6 A/cm^2 という更に高い J_c を実現する上でも重要な課題であろう。更に強い浮上力を実現するためには、クラックのない粒径の大きい大型結晶育成技術、機械的、化学的性質の改善など課題は多く残されている。

Bi系、Tl系のテープ線材については、多結晶体の配向化が可能な銀シース法の進歩により、 J_c は着実に上昇しており、長尺化やコイル化技術も発展している。既に77 Kで1,900 Gの磁界を発生するコイルが開発されているが、数1,000 Gの磁界を発生できれば、単結晶引き上げ装置などに使える可能性がある。更に数テスラとなればMRI用磁界やリニアモーターカーに使いよう。問題は、磁界による J_c の大幅な低下である。30 K以上の高温における J_c 低下は磁束クリープが主な原因として考えられており、有効なピン止め点の導入が重要な課題である。Bi系のように二次元性が強い系では、比較的低い温度で磁束ガラスや磁束融解など磁束の規則的配列が破れた状態になるので77 Kで高磁界用にこれらを使うことは無理かも知れないという議論もある。この意味で、磁束の温度や磁界、電流による挙動を解明することも重要な課題であろう。

温度を液体ヘリウム冷却にすると、熱活性化エネルギーは77 Kの場合の1/20に低下し、磁束クリープを抑えることができる。Bi系テープ材の J_c は4.2 Kでは、NbTi系の実用線材や開発中のNb₃AlやPbMoS₈などの先進材料を上回り、 J_c の異方性も2倍程度と小さくなる。このため、金属系では不可能な20 T以上の超高磁界材料としての実用化が期待されている。ただし、セラミックスであることに起因するもろさや機械的強度(靱性)が低いといった本質的な問題があるので、加工法や構造の工夫により、これを

克服する必要がある。薄膜化や多心線構造、高強度材との複合化などにより実用的な長尺線材を開発することが、高電流化と同時に重要な課題であろう。このような材料の実現が超電導を応用した電力、エネルギー、交通、医療など、広範な技術分野における突破口を開くものと期待される。

おわりに、本稿をまとめるにあたり、ISTEC 超電導工学研究所の村上雅人、後藤聡志、ほか多くの方との議論が参考になった。ここに謝意を表する。また、本稿で述べた研究の一部は、ISTEC が次世代産業基盤技術研究開発制度における研究の一環として NEDO より委託されたものである。

(平成 3 年 7 月 3 日受付)

文 献

- (1) 高温超電導に関する最近の特集号としては、
固体物理 **25**, 296 号 (平 2),
セラミックス **25**, 12 号 (平 2),
ニューセラミックス **3**, 10 号 (平 2)
などがある。
- (2) M. Takano, et al.: *Physica C* に掲載予定
- (3) M. G. Smith, A. M. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough, & J. T. Markert: *Nature* **351**, 549 (1991)
- (4) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, et al.: *ibid.* **350**, 600 (1991)
- (5) K. Holczer, et al.: *Science* **252**, 1154 (1991)
- (6) *Science* **244**, 914 (1989)
- (7) S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, G. W. Kammolt, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **52**, 207 (1988)
- (8) M. Murakami, M. Morita, & N. Kayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1125 (1989)
- (9) H. Fujimoto, M. Murakami, et al.: *Proc. ISS'89* p. 285 (1990) Springer Verlag
- (10) M. Murakami, S. Gotoh, K. Yamaguchi, N. Koshizuka, & S. Tanaka: *Supercond. Sci. Technol.* **4**, S43 (1991)
- (11) M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1991 (1990)
- (12) 線材についての解説として例えば,
戸叶: 応用物理 **60**, 5, 462 (平 3)
- (13) 志賀・宇野: セラミックス **25**, 12, 1150 (平 2)
- (14) 物質、構造についての解説として、例えば
十倉: 固体物理 **25**, 10, 618 (平 2)
物性については,
家: 同上 **25**, 10, 637 (平 2)
- (15) J. B. Torrance, Y. Tokura, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1127 (1988)
- (16) J. B. Torrance & R. M. Metzger: *ibid.* **63**, 1515 (1989)
- (17) Y. Ohta, T. Toyama, & S. Maekawa: *Physica C* **166**, 385 (1990)
- (18) J. L. Tallon: *ibid.* **168**, 85 (1990)
- (19) Y. J. Uemura, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2317 (1989)
- (20) Y. J. Uemura, et al.: *ibid.* **66**, 2665 (1991)
- (21) 毛利・高橋・村上・四方・金子: 固体物理 **25**, 390 (平 2)
- (22) 岸尾・筑本: セラミックス **25**, 12, 1127 (平 2)
- (23) T. Kaneko, H. Yamauchi, & S. Tanaka: *Physica C* に掲載予定
- (24) 磁束ピン止めと熱的クリープの解説として例えば
小林: 固体物理 **25**, 10, 755 (平 2)
山藤・藤吉: 応用物理 **60**, 5, 443 (平 3)
- (25) K. A. Müller, M. Takashige, & J. G. Bednorz: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1443 (1987)
- (26) Y. Yeshurum & A. P. Malozemoff: *ibid.* **60**, 2202 (1988)
- (27) T. T. M. Palstra, B. Batlogg, L. F. Schneemeyer, & J. V. Waszszak: *ibid.* **61**, 1662 (1988)
- (28) M. Murakami, A. Kondoh, H. Fujimoto, et al.: *ASME Winter Meeting* (1991) に発表予定
- (29) K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao, & K. Sun: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2352 (1989)
- (30) S. Gotoh, N. Koshizuka, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1083 (1990)
- (31) L. T. Sagdahl, T. Lagreid, K. Fosheim, et al.: *Physica C* **172**, 495 (1991)
- (32) K. Yamaguchi, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1428 (1990)
- (33) M. Murakami, H. Fujimoto, T. Oyama, et al.: *Proc. ICMC '90 on High-Temperature Superconductors* (1990) に掲載予定
- (34) N. Ogawa, I. Hirabayashi, & S. Tanaka: *Physica C* (1991) に掲載予定
- (35) 後藤・村上・腰塚・田中: 日本応用磁気学会誌 **14**, 501 (平 2)
- (36) 後藤・腰塚: 日本材料科学会誌 (1991) に掲載予定
- (37) T. Izumi & Y. Shiohara: *Proc. ISS'90* p. 773 (1991) Springer Verlag
- (38) S. Nagaya, M. Miyajima, I. Hirabayashi, et al.: *Proc. ISS'90* p. 757 (1991) Springer Verlag
- (39) T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, & S. Tanaka: *Nature* **341**, 41 (1989)
- (40) R. Ramesh, S. Jin, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1458 (1990)
- (41) L. Civalé, A. B. Marwick, et al.: *MRS Fall Meeting, Late News* (1989)
- (42) 和泉・塩原: ISTEC ジャーナル **4**, 2, 37 (平 3)
- (43) K. Sato, et al.: *IEEE Trans. Magnetics*, **MAG-27** (1991) 掲載予定
- (44) 雨宮・小林・仲本・長谷川: 粉体および粉体冶金 **37**, 777 (平 2)
- (45) 日経超電導 1991 年 6 月 24 日号 p. 12
- (46) 同上 1991 年 5 月 27 日号 p. 4
- (47) 同上 1991 年 6 月 24 日号 p. 1
- (48) 小田部・松下・倪・日方・佐藤: 超電導マグネットセンター報告 **7**, p. 59 (平 3)
- (49) T. Matsushita, E. S. Otake, B. Ni, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* に掲載予定
- (50) A. M. Campbell, J. E. Evetts, & D. Dew-Hughes: *Philos. Mag.* **18**, 313 (1968)
- (51) T. Matsushita, & K. Yamafuji: *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 38 (1981)
- (52) 薄膜研究の解説としては例えば,
鯉沼・吉本: 応用物理 **60**, 5, 433 (平 3)
- (53) 坂東・寺嶋: 同上 **60**, 5, 474 (平 3)
- (54) K. Watanabe, N. Kobayashi, H. Yamane, et al.: *Proc. ICMC'90 Topical Conf. Garmisch-Partenkirchen* 1990, p. 767

腰塚 直己 (正員)

昭和 16 年 9 月 27 日生。40 年 3 月京都大学理学部化学科卒業。45 年 3 月同大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了。同年 4 月工業技術院電気試験所(現電子技術総合研究所)入所。材料部磁性材料研究室研究員。57 年同室長。63 年 10 月(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所出向。現在、副所長兼第一研究室長。理学博士。日本物理学会、応用物理学会、日本応用磁気学会、低温工学協会会員。