プロジェクト報告「21世紀 COE：学域統合による新材料科学」

超伝導物質の創製と超電導材料の開発

長 村 光 造*

* 京都大学教授；大学院工学研究科材料工学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Discovery and Development of Superconducting Materials for Engineering Applications: Kozo Osamura (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: *superconducting materials, cable, Bi2223, YBCO, critical current, weak link*

2003年 2月24日受理

1. はじめに

表題の超伝導も超電導も同じ英語 *superconductivity* でありながら、二つの日本語は我々にとりやはり微妙な使い分けがある。JIS 規格⁽¹⁾としては「超電導」が用いられるようになった。同じように物質と材料という言葉にも無意識な中にも異なった使い分けをしている。これらの言葉は異なる概念の対極を表す断絶されたものを表すのではなくある領域から別の領域へ重なり合う部分も含みながら全体としてより広範な内容をとらえていると考えることができる。さて1986年の高温超電導体の発見以来、超伝導技術は環境にやさしい技術として再認識されその実用化の期待が高まっている。そこで超伝導物質を実用化するために必要な材料科学的研究課題を検討し、新しい超伝導物質の探索と創製から超電導材料の開発には幅広い学問領域の結集が必要なことを示したい。

2. 超伝導の実用化

まずはじめに、超伝導材料の実用化研究の例を紹介し、そこでどのような工学的工夫がなされているかみてみよう。国際共同プロジェクト ITER ではいよいよ熱核融合炉の開発が実施段階にきているが、図1はそこで用いられる候補材料と同種の内部拡散法 Nb_3Sn 超電導線材の断面構造である。各構成要素の役割は次のようなものである。中心の Sn が Cu マトリックス中を拡散し Nb フィラメントと反応してその界面に Nb_3Sn 超伝導相を形成する。外周の Cu 安定化層に内側から Sn が拡散しないよう Ta バリヤーが配置されている。このような複雑な断面構造は臨界電流値を高く電磁気学的安定性がえられるようにデザインされたもので、直径 0.8

図1 内部拡散法 Nb_3Sn 多芯線材の断面構造 (GEC Alstom 社製)。

mm の細い均一な線として連続に数 km の一本の線として製造にしなければならない。さらに Nb_3Sn を中心とした A15 型金属間化合物超伝導体は ITER プロジェクトにおいて高磁界で耐ひずみ特性に優れた超電導材料や 1 GHz を越える高い周波数帯で用いられる NMR コイル用材料として現在活発に研究開発が行われている。

図2は超電導ケーブル用 Bi2223 テープ線材の断面構造を示す。黒色の酸化物フィラメントのまわりに銀マトリックスが囲むが、その詳細を拡大図(b)でみると酸化物層フィラメントのまわりは純 Ag であり外周を Ag 合金がとり囲む構造となっている。細い多芯にすることにより Nb_3Sn 線材の場合と同様に電磁気的安定化と交流損失の低減を図り、フィラメントを扁平にすることにより銀マトリックスとの接触面を

図2 (a)銀シース Bi2223 酸化物多芯線材の断面。(b) その拡大図, Bi2223 フィラメントの周りに純銀, その外周が Ag-Mg 層。

増加させ Bi2223 層の結晶配向性を改良されるためである。現在図2に示す断面寸法を持つ線材で 100 A 程度の超電導電流を流すことができる。さらに改良して 300 A 程度の電流が流せるようになると超電導ケーブル等の商用機器にコストの面からも利用が可能と考えられている。さら交流損失の低減が必須であり、マトリックスの高抵抗化、バリアー層の挿入、ツイスト等の改良研究が行われている。しかし図1の金属系超電導線材に較べて図2に示す酸化物系線材はまだ工業製品としては初步の段階にありさらに高度な組織制御が加えられてゆくと考えられる。それは Bi2223 や Y123 超伝導物質は液体窒素温度での応用が可能であることが工業化に際して大きなメリットであるからである。

3. 超伝導物質の探索と創製

超伝導性は金属、酸化物、フラーレン、有機物等様々な物質で発現することが知られている。このことは超伝導性が普遍的な物理現象であり、ある条件が整えばどんな物質でも超伝導になりうるということであり、幅広い構造の設計と探索を可能としている。超伝導状態を最も一般的に表すとすればクーパー対を形成してボーズ凝縮した電荷を運ぶキャリアが存在する状態と表すことができる。自由電子論からのアプローチによれば伝導電子が格子振動を介在した運動量のやりとりから、電子間の相互作用によりクーパー対をつくり超伝導性が発現すると考えられている。そのとき BCS 理論によれば臨界温度はとくに電子間引力相互作用の強さ、フェルミ面での伝導電子の状態密度の関数として与えられる。有効質量近似によると状態密度はエネルギーバンド構造のフェルミエネルギーにおける曲率(d^2E/dk^2)の逆数の 3/2 乗に比例する⁽²⁾。つまり曲率が小さいほど状態密度は大きくなる。2次元結晶ではある 1 方向に曲率がゼロであり、さらに 1 次元

図3 フラーレンにおける臨界温度と格子定数の関係⁽⁵⁾。

結晶では 2 方向にゼロとなる。つまり理論的には曲率がゼロであれば状態密度は無限大に発散する。このことが次元性の低い物質で超伝導性が発現しやすく、高い臨界温度が期待される所以である。図3はフラーレンにおける臨界温度と格子定数の関係を示す⁽³⁾。同じ結晶構造、同じ電子濃度であれば、格子定数が大きいほどイオン間距離が増加してトランスファー積分が減少し結果として状態密度が高くなり、ひいては T_c が高くなる。

一方酸化物のように本来電気伝導性の低い物質でも超伝導性が発現している。酸化物はイオン性の物質で定比化合物であれば絶縁体でキャリアは存在しない。しかし不定比化合物では格子欠陥やイオン価の異なる不純物が入りやすく、伝導性が現れるようになる。一旦伝導性が得られクーパー対が形成されれば超伝導性が発現する。一連の高温銅酸化物超伝導体はモット・ハバード絶縁体が破れ電荷移動型のエネルギーギャップにキャリアが注入された状態になる。実際には CuO_2 から構成される 2 次元面の正孔の関与するクーパー対が超伝導性を担う⁽⁴⁾。但しどのような機構によりクーパー対が形成されるか理論的には未解明の問題である。高温銅酸化物超伝導体は一般に $\text{M}_m\text{A}_2\text{B}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n}$ のような化学式で表される。ここで M は電荷貯蔵層を構成する元素、A = Sr, Ba, La, B = Ca, Sr, Y 等である。m, n は整数値である。このような一連の化合物群(ホモログスシリーズ)を $\text{M}-m2(n-1)n$ のように表記する場合がある。図4に M = Mg, Tl, Bi, Pb, C の化合物における CuO_2 レイヤ数と臨界温度の関係が示されている⁽⁶⁾。現在最高の臨界温度は Hg1223 において 30 GPa の高圧で 164 K が報告されている。

低次元伝導ポリマーのような分極性分子では電子-励起子相互作用によりクーパー対形成が可能であることを Little (1964) が提唱した。この理論によれば臨界温度は室温以上

になることが予想されているが、まだ実証されていない。

これまでの理論的・経験的知見から、漠然としているがいくつかの探索の指針を挙げてみたい。(1)状態密度、電子間相互作用の強さを系統的に変化させることのできる超高压下での超伝導の探索、(2)ホモログスシリーズによる系統的探索、(3)原子操作により表面原子の配列を調整し状態密度を特殊に局在化させることによる表面2次元超伝導の発現、(4)電荷注入による非平衡超伝導体の実現。

4. 超伝導材料の最適製造プロセスの開発

これまでに見出された数多くの超伝導物質は実用化に必要

図4 ホモログスシリーズ $M-m2(n-1)n$ 系酸化物超伝導体の臨界温度と CuO_2 レイヤ数の関係⁽⁶⁾。

な諸条件からふるいにかけられ、実用化の観点から興味ある物質はそれほど多くは残っていない。例えば $\text{Re123}(\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$, Re は Y , あるいは希土類元素), $\text{Bi2223}((\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sb}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$, Bi2212 , MgB_2 などの物質が代表的にあげられるが、これらの物質を工業材料としてさらに高性能化し生産性を上げるためには製造プロセスの改良, 新しいプロセスの開発が必要とされている。さらに将来として, 例えば臨界温度が 117 K の $(\text{CuO})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10}$ は高压相として知られているが, この物質は Pb , Tl , Hg のような毒性元素を含まないので, もし常圧でも安定になるよう工夫できれば一挙に工業的利用価値が高まるので基礎研究を始める意味があると考えられる。

Bi2223 多芯線材は図5に示すように PIT (Powder-in-Tube) 法によって製造され, そのテープ断面が図2に示されている。図5に示すプロセスを通して次のような組織制御が行われている。(a) 前駆体として Bi2212 相を主相とする粉末を用いるが, 最初加工性を増すため正方晶 Bi2212 とし, 後で Bi2223 に変換しやすいほうに Pb を多く含む斜方晶 Bi2212 に調整する。(b) 断面減少率で 10^4 に及ぶ強加工中に断面の不均質(ソーセージング)が起こらないようにする。(c) 熱処理と冷間圧延の繰り返しにより Bi2212 から Bi2223 への相変換の過程で配向性を高める。このような現在の製造プロセスではは次のような改良が望まれている。つまり Bi2223 相の体積分率は現在約90%程度であり, 100%にすること。配向性を面内2軸配向化させる。充填密度が80%程度を100%にする等々である。このような組織制御が完成し交流損失を低減させると上述の第3世代とよばれる臨界電流が300Aクラスの線材の製造が可能となる。しかしその実現のメドはまだたっていない。

Y123 超伝導体は液体窒素温度で不可逆磁界が高い等の特性がよいことから将来が期待されている。最初 PIT 法でその線材化の開発が進められたが, 配向性が改善されないため失敗した。どうやって配向性を高めるか, その一つの試みが

図5 PIT 法による Bi2223 テープ線材の製造プロセス, (1)前駆体ペレットを銀シースに挿入, (2)熱間押出, (3)冷間線引, (4)冷間圧延, (5)熱処理と冷間圧延。

図6 Y123 積層膜の構造 (IBAD 法)。

図6に示した IBAD 法である。金属系の下地のうゑに配向化したバッファ層を積む、それにエピタキシーに超電導層を成長させる。その構造的特徴から Coated Conductor (被覆導体) と呼ばれている。現在は数 m のテープしか得られていないが、実用化のために数 km に及ぶ非常に長い均質なテープを作製することが最終目標である。これまでも類似の方法が種々考案されてきたが、RABiTS 法では配向性基板を用いて超電導層を配向化させようとするものである。いずれの方法も気相法でありレーザーアブレーションあるいはスパッタリング等の成膜技術が使われている。これらの気相法は装置が高価で、膜の成長速度が遅いためその改良が強く求められている。

最近 Coated Conductor の安価な製造方法として化学溶液法の一つとしてトリフルオロ酢酸塩 (TFA-MOD) 法が開発されている。図7のように TFA 溶液を単結晶基板に塗布し、その後仮焼、水蒸気中熱処理により Y123 薄膜を作製する方法である。最初 Y, Ba, Cu を含むナフテン酸塩をトルエンに溶かしたものが用いられたが金属有機化合物の熱分解終了時に BaCO_3 が生成するという欠点があった。そこで最近になりトリフルオロ酢酸塩をメタノール溶液に溶かした原料が用いられるようになった。図7の仮焼は473~673 K の間で水蒸気を含んだ酸素気流中で行われ、このプロセスで炭素が CO_2 の形で排出され有機鎖中から炭素だけが抜けて各構成原子が均一に分散したアモルファス状態になる。さらに1073 K 近くで水蒸気を含んだ低濃度酸素気流中で本焼きすると膜は結晶化するとともに仮焼膜中にあった F は HF の形で除去される。この方法は物理的気相法に較べると製造コストが低いため、結晶性が改善され長尺のテープ製造技術が確立されれば将来有効な方法と考えられる。

5. 組織制御と超電導・機械特性の改良

超電導特性のなかで臨界温度、臨界磁場 (および不可逆磁場) はもっとも重要な量であり、それらにより超伝導体の適用範囲が決めてしまう。さらに臨界電流はどの程度まで超伝導状態に耐えられるかという量を表していると考えられる。

図7 TFA-MOD 法による Y123 薄膜の作製手順。

がわかりやすい。ある磁場 (H_{ex}) 中で臨界電流が J_c であったとすると、その超伝導体の巨視的ピン力 F_p は $F_p = B \times J_c$ で与えられる。つまり F_p は超伝導体中の量子化された磁束が動き始めて、超伝導状態が破れる臨界の力を与えることになる。実際に量子化磁束の空間分布を観察すると理論で予測されるような正三角格子を形成せず不規則であることがわかる。磁束は転位、析出物、結晶粒界等によってピンニングされる。どのようなピンニング点が効果的で、またどのようにして導入するか、Nb-Ti や Nb_3Sn のような金属系超伝導体ではある程度明確になっているが、高温酸化物超伝導体ではほとんどその定量的なことはわかっていない。

また臨界電流を決めるもう一つの因子は結晶粒界の弱結合によるものである。結晶粒界は傾角が大きくなるにつれ常伝導であったり、僅かに磁場を印加すると常伝導に転移するようになる。弱結合を無くするために配向性を高め粒界傾角を小さくすることや、粒界を化学的に修飾して電子状態を変化させることが試みられているが、まだ完全な処方箋がないのが実情である。このように微細組織と超電導特性の関係はまだ十分には調べられておらず、今後粒界弱結合の除去やピンニング点の発見と効果的導入が実用化にとり必要である。

製造プロセスにおける引張や曲げ荷重、磁場中でのローレンツ力等の力が超伝導線に不可避的に加わる。このような力は非常に敏感に超伝導特性に影響する⁽⁷⁾。図8は Bi2223 テープ線材に引張応力を印加したときの臨界電流の変化である。臨界電流は応力増加とともに120 MPa 辺りまでゆっくりと低下し、さらに応力が高くなると急に低下することがわかる。この急に低下するのは酸化物質層が破断するためである。一方ゼロ荷重から徐々に低下する原因は現在必ずしもはっきりわかっていない。

6. ま と め

1986年の高温酸化物超伝導体の発見以来その工業化のために多くの工夫がなされてきた。その工夫にはそれ以前の Nb-Ti, Nb_3Sn 超伝導線材の工業化の経験を踏まえた開発が行われたことは当然である。しかしその物質のもつ特有の性質を十分生かすためには全く同一のプロセスでは実現しないこともまた当然のことである。本稿では多くの発見された超

図8 Bi2223 多芯超電導テープの引張応力による臨界電流の低下.

伝導物質の中でなぜ限られた数の物質だけが工業材料として取り上げられるようになったか、組織制御の面から考察し、超電導材料の開発状況はいまどんなことが問題になっているかまた何を解決しなければならないかできる限り強調して解説した。

超伝導の研究は物質の探索から応用まで材料科学の広い分野にまたがることがわかり、教育の面では有機、無機、金属の壁を取り除くような広い基礎教育を受けられるような人材育成の方法が、また研究の面では化学、材料の専門家が、さらに電気、機械の専門家を加えて機動的にプロジェクトを組むことができるような組織体制があることが望まれる。

今後我々の夢はさらに優れた超伝導物質を創製し実用化することである。そのため超伝導性は物質に依存しない普遍的な物理現象であることを強調しておきたい。我々が次に求めるものは何かそれは必ず冷蔵庫で使えるような、健康に害のないリサイクルが容易な超電導材料であると筆者は考えている。人類の英知を結集して一日も早くそれを実現したいものである。

文 献

- (1) 超電導関連用語 JISH7005(日本規格協会, 1999).
- (2) C. Kittel: 固体物理学入門, 丸善, (1968), 198.
- (3) 斎藤 晋, 谷垣克巳, 寿栄松宏仁: 「フラーレンとその化合物」, 日本物理学会, (1995), 1.
- (4) 十倉好紀: 高温超伝導の科学, 立木 昌, 藤田敏三編, 裳華房, (1999), 38.
- (5) K. Tanigaki, I. Hirose, T. W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. S. Tsai and S. Kuroshima: Nature, **356**(1992), 419.
- (6) 長村光造: 超伝導材料, 米田出版, (2000).
- (7) K. Osamura, M. Sugano and K. Matsumoto: IEEE Applied. Supercond., (2003), in press.