

2. 解 説

高温酸化物超伝導体とその応用

東京大学工学部 笛 木 和 雄

1. はじめに

超伝導は低温において物質の電気抵抗がゼロとなる現象である。抵抗のある常伝導状態から、抵抗ゼロの超伝導状態に転移する温度は臨界温度 (T_c と記す) と呼ばれるが、従来見出された超伝導体では T_c が低く、最高といわれた Nb_3Ge でも 23.6 K に過ぎなかった。従って超伝導を利用するとすれば、沸点 4.2 K の液体ヘリウムを寒剤とせねばならず、コスト面からも資源面からも問題があった。

しかし昨年秋から T_c の高い超伝導体が見出された。 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ 系が $T_c = 40$ K, $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 系が $T_c = 90$ K で、遂に液体窒素 (沸点 77 K) 温度の超伝導体が発見された。ここで超伝導の利用可能性は一挙に拡大し、大学、研究所はもとより、企業も一斉に研究開発に乗り出して来ている。その進歩は目ざましく、まさに日進月歩である。研究開発の現状を概観する。

2. 従来の超伝導物質

超伝導が最初に発見されたのは水銀についてであるが、引続いて単体金属について測定が行なわれ、Nb, V, Ta, Pb などが比較的高い臨界温度 T_c を持つことが見出された。ついで T_c の高い Nb の合金が研究され、Nb-Ti 合金、Nb-Sn 合金が見出され、金属間化合物として、A-15 型構造の Nb_3Ge , Nb_3Sn , Nb_3Al など、また B-1 型構造の Nb や V の炭化物、窒化物が高い T_c を持つ超伝導体であることが明らかにされた。

セラミック超伝導体としては、上記の炭化物、窒化物以外に酸化物、カルコゲン化物、硼化物の研究が行なわれ、有機物も取り上げられるようになった。表 1 に従来見出された主な超伝導体とその T_c をまとめて示す。また、図 1 の下方の斜の点線が従来型超伝導体の T_c の推移である。いかに T_c の上昇が遅かったかがわかる。

超伝導状態を出現させるためには T_c 以下に冷却する必要がある。寒剤としては液体ヘリウム (沸点 4.2 K), 液体窒素 (沸点 77 K), ドライアイス (昇華温度 197 K), などがあるが、用いられる超伝導材料は、寒剤の沸点または昇華温度より 10 度以上高い T_c が望まれる。従来の超伝導物質の最高の T_c は Nb_3Ge の 23.6 K であるから、液体ヘリウムが唯一の寒剤ということになる。ヘリウムはアメリカ、カナダの天然ガスから回収して得られ、わが国では産出しない。換言すれば資源的な制約がある。また値段も液化して 2000 円/ℓ 程度と高価である。加えて、低温になればなる程冷却効率が悪くなって、設備も大型化する。こうした理由から液体ヘリウムを寒剤に用いる超伝導技術は、その普及に多くの問題を内蔵し、高 T_c の超伝導体の出現がまたれていた。

3. 新超伝導材料

3.1 La-Ba-Cu-O系酸化物超伝導体の発見

高温超伝導体の出現は強く望まれていたにも拘わらず、1973年に Nb_3Ge の23.6 Kが見出されて以来、これを上回る T_c を有する超伝導体は見出されなかった。研究がなかったわけではない。高 T_c の新物質発見というニュースが流れたこともあったが、再現性が悪く再確認ができなかったり、実験データの解釈の誤りであったりしていずれも幻に終わった。更にBCS理論より $T_c = 30 \sim 50$ Kが限界という話もあって、高 T_c 化については悲観的な見方する人も多く、それが新物質探索への意欲を減退させていたことも否定できない。

Z. Phys. 誌の1986年4月号にIBMのスイスチューリッヒ研究所からの一篇の論文が掲載された。著者はBednorz と Müller¹⁾である。彼らはペロブスカイト組成のLa-Ba-Cu-O系の酸化物をつくり、その抵抗率を測定して図2の結果を得、30 K付近からの抵抗率の減少は超伝導によるもので

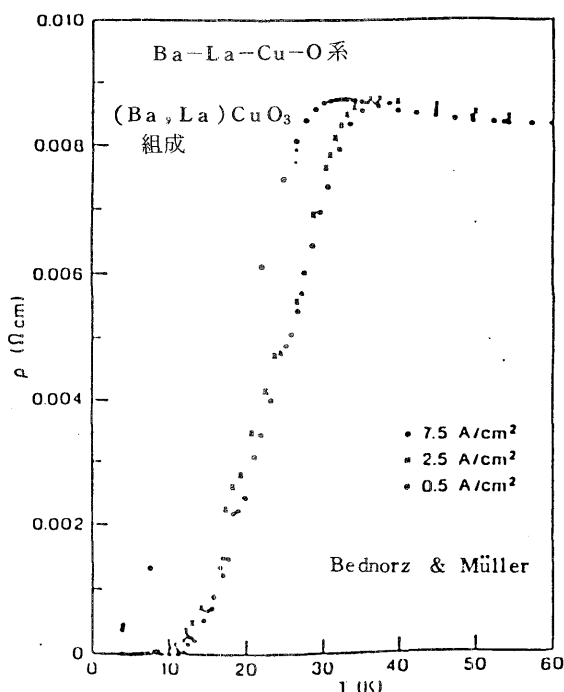


図2 La-Ba-Cu-O系の低温における抵抗率 (Bednorz & Müller¹⁾)

あろうと指摘し、高温超伝導の可能性を示唆した。この論文はほとんど他の注意をひかなかった。一つには抵抗率ゼロと見なされる T_c が10 K位と低く、またゼロとならない実験結果も多い上、超伝導の確認に不可欠といわれるマイスナー効果の実験がなされていなかったからである。

東大工学部の内田研、田中研、笹木研の数名がこの論文の内容を再確認する目的で実験に入った。1986年11月の上旬のことである。彼等は磁化率の測定により、超伝導に基因すると思われるシグナ

ルを見出し、シグナルの強くなる方向に製造条件を変えて、X線回折の結果と合わせて、図3の K_2NiF_4 型構造の $(La,Ba)_2CuO_4$ が超伝導物質であることを見出した。図4に抵抗率の測定結果を示す。

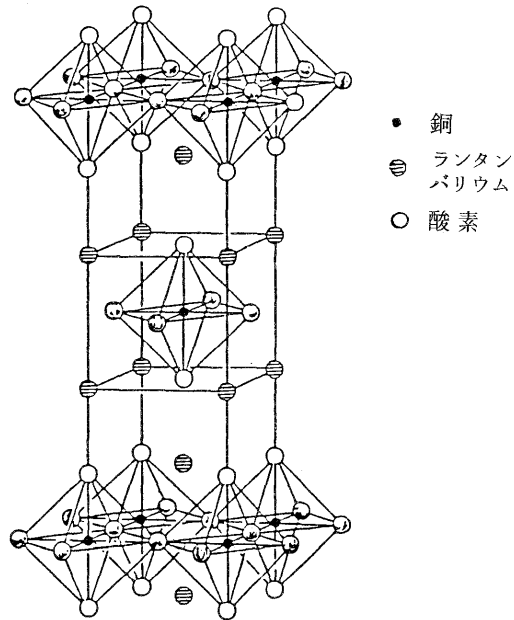


図3 K_2NiF_4 構造

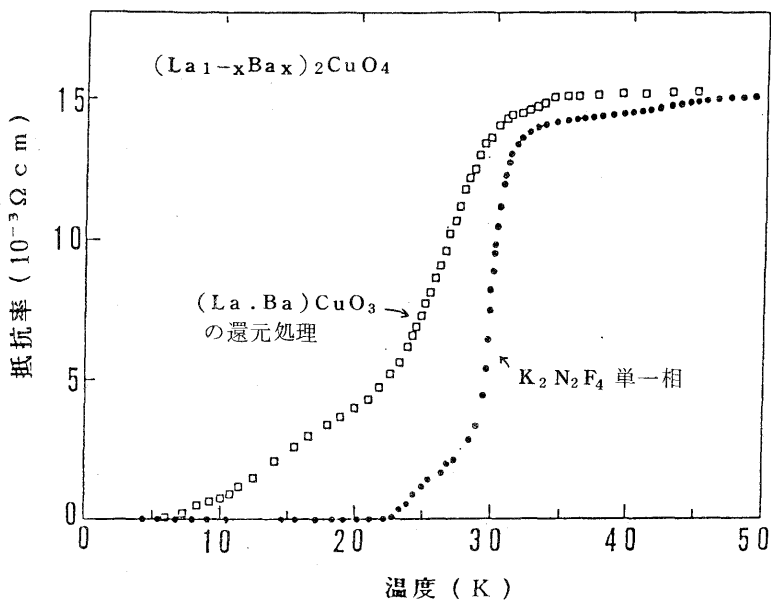


図4 $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ の抵抗率²⁾

これからわかるように開始温度 33 K, ゼロ抵抗温度 23 K は, これまでの最高であった。この発見は田中教授より発表され, 朝日新聞に掲載された。この報はいち早く海外に報ぜられ, たまたま同日日本を発ってアメリカに向った北沢助教授は, 現地の学会で多くの質問を受け, 特別に機会を与えられてその内容を明らかにした。これを契機としてアメリカを始め各国での新超伝導物質の研究が一斉に開始された。

3.2 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ 系及び $(La_{1-x}Ca_x)_2CuO_4$ 系

内田, 田中研では La-Ba-Cu-O 系酸化物の物性研究を開始したが, 筆者の研究室では K_2NiF_4 型構造の他の超伝導物質の探索を開始した。その結果, $(La, M)_2CuO_{4-s}$ の M に Sr, Ca の入った酸化物も超伝導体であることを見出した。図 5 にその結果を示す。M = Ca の系は T_c は 20 K 位と低か

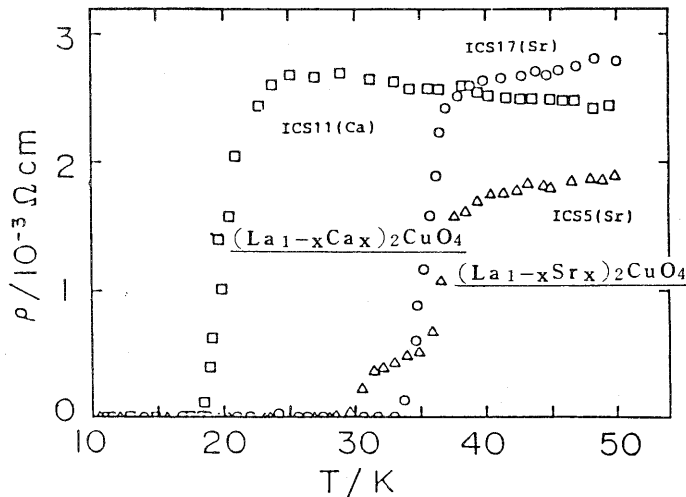


図 5 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$, $(La_{1-x}Ca_x)_2CuO_4$ の抵抗率⁴⁾

ったが, M = Sr の系は $(La_{0.925}Sr_{0.075})_2CuO_{4-s}$ の時最高の開始温度 37 K, ゼロ抵抗温度 33 K を示した。この T_c 特にゼロ抵抗温度はこれまでの最高であり, 筆者より新聞発表を行なった。12月23日のことであった。一週間遅れてアメリカのベル研究所より同じ物質について発表があった。

図 3 のように K_2NiF_4 型の $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_{4-s}$ は正方晶 (X の小さい時は斜方晶) で $[CuO_6]$ の八面体がコーナーを共有する型で二次元的に配列して層を形成し, その層間に La^{3+} , Sr^{2+} のイオンが存在して, 層同士を結びつけている。 Cu^{2+} と O^{2-} の形成する平面が主要な導電面である。 K_2NiF_4 型の酸化物 A_2BO_4 はペロブスカイト型酸化物 ABO_3 (図 6) と構造的に類縁関係にあるのでペロブスカイト型酸化物に特徴的な幾つかの性質を持ち合わせている。

その第一は A サイトイオンを大幅に置換固溶できることで, La_2CuO_4 の La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換したものが $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_{4-s}$ である。 La^{3+} を Sr^{2+} で一部置換すると +3 価の La^{3+} が +2 の電荷をもつアルカリ土類金属イオンで置換されるので, + の電荷が一つ減少することになる。この電荷補

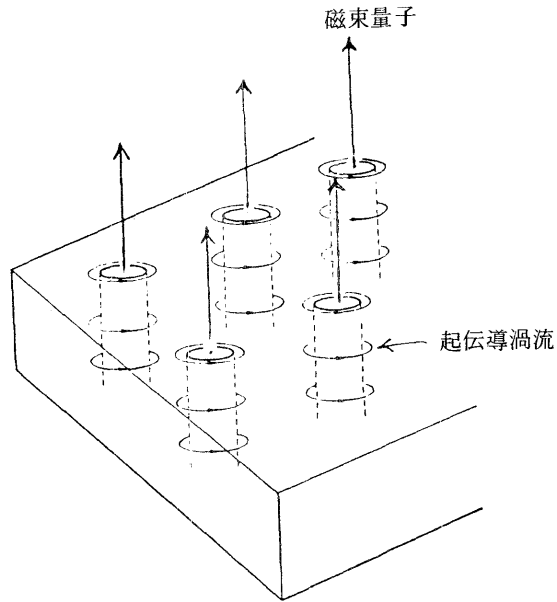


図 6 磁束量子と超伝導渦流

償は, Cu^{2+} が Cu^{3+} になるか, $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{V}_\text{O} + 2e^-$ の反応で酸素イオン空孔 V_O が生成するかによって行なわれる。 Sr^{2+} 置換では $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-s}$ の $X = 0.075$ の時は, Cu^{3+} の生成で電荷補償が行われている。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ は正方晶が超伝導を示す。図 7 にはこの系の X と a_0, c_0, T_c の関係を示した。⁵⁾

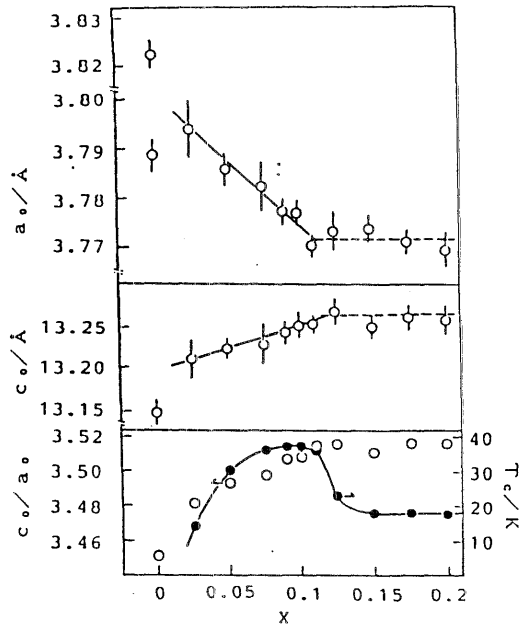


図 7 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-s}$ の a_0, c_0, T_c ⁵⁾

超伝導には磁性イオンの存在が悪い影響を与えるといわれる。その理由は、超伝導に重要な役割を果たすクーパー対が、電子と磁性イオンの相互作用によって壊されるからである。酸化物超伝導体の場合についてこれを明かにする目的で、 La^{3+} の一部を磁性を有する他の希土類金属イオンで置換し、 T_c がいかに変化するかを調べた。その結果が図8⁶⁾である。

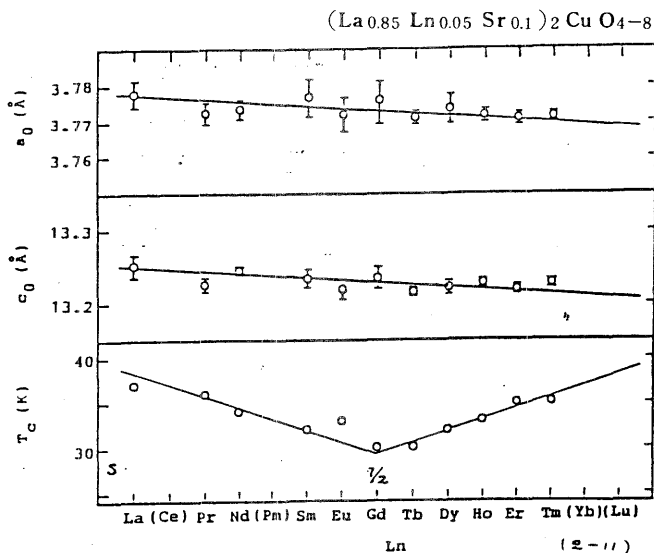


図8 $(\text{La}_{0.85}\text{Ln}_{0.05}\text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_{4-s}$ のランタニド元素の種類と T_c の関係⁶⁾

これをみると第一次近似では T_c は希土類イオンの種類によって影響を受けないといえる。このことはAサイトに磁性イオンがあっても Cu^{2+} と O^{2-} のつくる導電面にはほとんど影響がないことを意味する。しかし第二次近似では、 T_c は磁性イオンのトータルスピン S とよい相関があり、 S が大きい程 T_c は低くなるといえる。

次は導電の主要な役割を果たす金属イオン Cu^{2+} を他の $3d$ 遷移金属イオンで置換した場合 T_c がどうなるかである。その結果を表2にまとめて示す。Bサイトイオンの置換は一般にかなり大きな影響を与え⁷⁾

表2 $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ の臨界温度(開始温度)(K)⁷⁾

M	y		
	0.01	0.05	0.1
Ti	34	31	×
V	16	×	
Cr	27	×	
Mn	35	×	
Fe	34	31	28
Co	33	23	×
Ni	34	24	×
Zn	30	×	×

×; 検出されず

るといえる。しかもいずれも T_c を低下させる方向であり、高 T_c 化という観点からは逆の結果となった。

図9に、臨界磁場 $H_{c2}(T)$ の測定値の一例を示す。⁸⁾ $H_{c2}(0)$ が60 T位になることがわかるが、これはそれまで最高といわれていた $PbMo_6S_8$ の H_{c2} に匹敵するか、それ以上である。

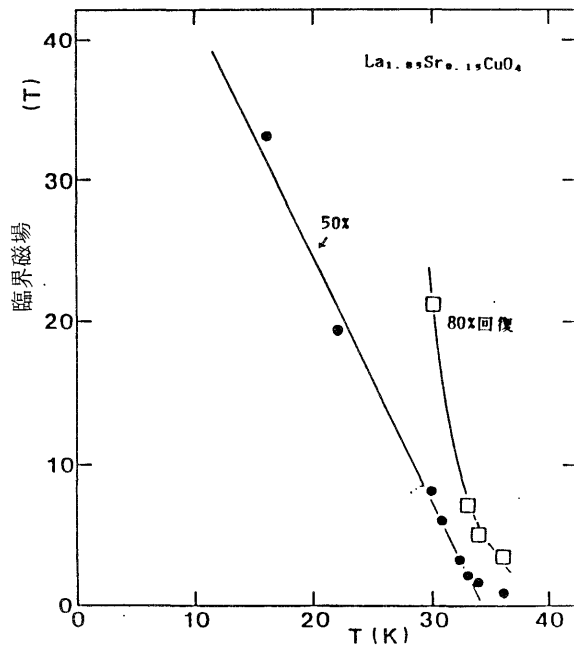


図9 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の H_{c2}

3.3 $YBa_2Cu_3O_y$ 及び $REBa_2Cu_3O_y$ 系

$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ 系は40 K級であったが、本年2月米国のヒストン大学⁹⁾とアラバマ大学より、90 K級の酸化物超伝導体発見の発表があった。その酸化物は $YBa_2Cu_3O_y$ であることがやがて明らかとなり、結晶構造もいくつかの機関で独立に決定された。図10のように結晶は斜方晶(ノンストイキオメトリにより正方晶)で、図16のペロブスカイト構造を基準にして説明すると、ペロブスカイトのAサイトをYとBaが[Ba-Y-Ba]の順で規則的に占有する。正規のペロブスカイトの場合 y の値は9であるが、 $YBa_2Cu_3O_y$ の y の実測値は6.93~6.1で、酸素が欠損している。若し $y=7$ とすれば、欠損数は2になる。Yと同じ平

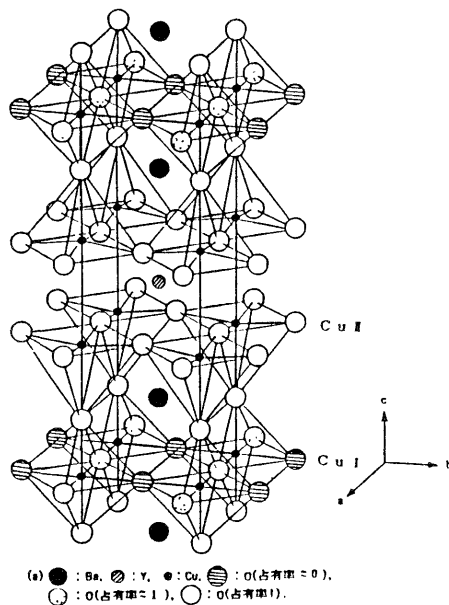


図10 $YBa_2Cu_3O_y$ の構造¹⁰⁾¹¹⁾

面内の酸素がすべて欠損することで欠損数は1となる。またCu Iの面内にあるOが半分欠損するとその欠損数は1となる。yが更に小さくなった時の欠損箇所a軸と平行でCu Iを含んだ列の酸素が抜ける。導電面はYの両側のCu IIの面か、あるいはCu IとOの一次元鎖であるかはよくわかっていない。

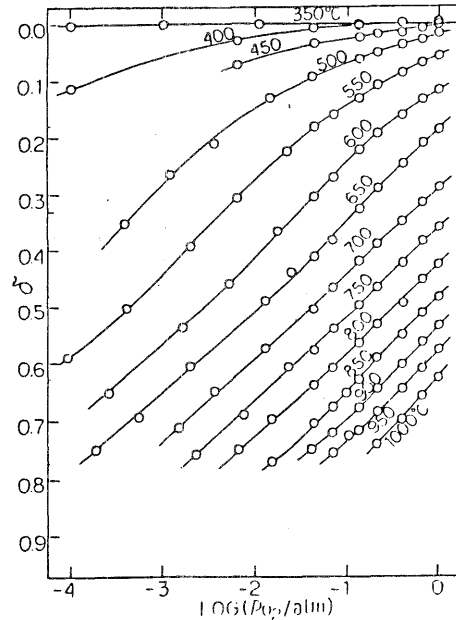


図1.1 YBa₂Cu₃O_{6.93-s}のノンストノキオメトリs¹²⁾

Tcに最も影響が大きいのは、yの値である。y = 6.93 - s でsは図1.1のように、酸素分圧と温度によってきまり、酸素分圧一定ならば、温度の高い程yの値は小さい。空气中で一定温度に保持して平衡に達せしめたあとクエンチして、抵抗率を測定した結果を図1.2に示す。これをみると、高温¹⁾

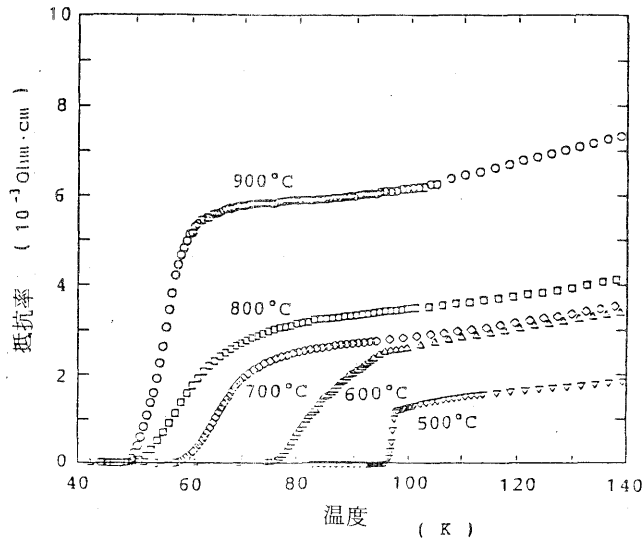


図1.2 一定温度でアニール後クエンチしたサンプルの抵抗率¹²⁾

で処理し、 y の値の小さい試料程 T_c は低く、 500°C で処理したものが、抵抗率も低く、 T_c も最も高い。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の Y^{3+} を他の希土類金属イオンで置換したものについて抵抗率を測定した結果は図13に示した通りで、希土類金属イオンの種類によらず、 T_c はほとんど 93 K と一定である。このことは

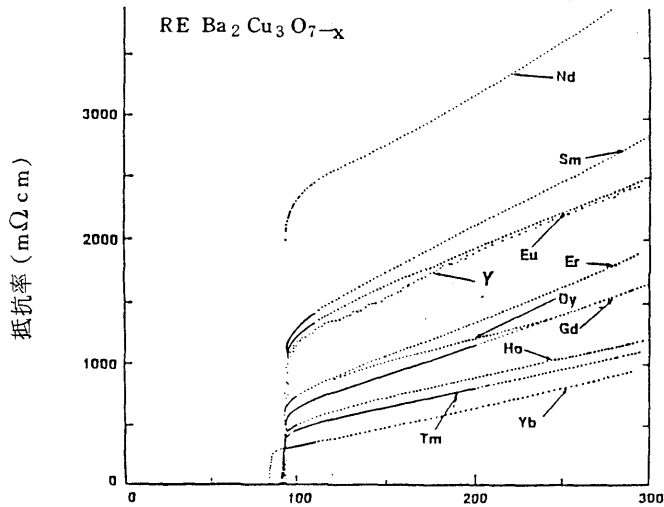


図13 RE $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の抵抗率¹³⁾

A サイトイオンは導電にほとんど影響を与えないことを意味する。B サイトの Cu^{2+} イオンを Ni^{2+} イオンで置換した試料の抵抗率を図14に示す。 Ni^{2+} の量の増加とともに T_c は下がる傾向にある。

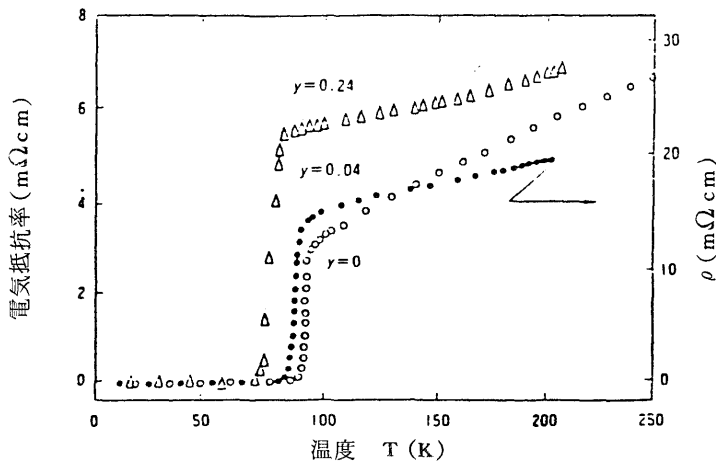


図14 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7-\delta}$ の抵抗率¹⁴⁾

図15は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の H_{c2} の値である。これより、 $H_{c2}(0)$ は 100 T をはるかに超えるもののみられる。

また表3は臨界電流密度の値をまとめたものである。酸化物超伝導体は J_c が小さいのではないかと観測が初期にはなされていたが、単結晶薄膜¹⁾では 10^6 A/cm^2 を上まわることが最近見出された。

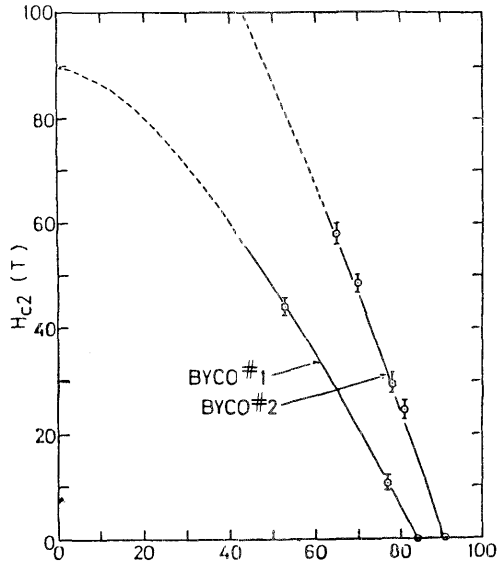


図 1 5 YBa₂Cu₃O_y の H_{c2}¹⁵⁾

表 3 Y - Ba 系酸化物超伝導体の臨界電流密度

形状	絶対温度(K)	Jc (A/cm ²)	機 関	発表年月
線材		6	東 芝	1987年4月
塊状		101	"	"
塊状		112	三菱電機	"
塊状	77	1,100	米AT&Tベル研	"
塊状	15	10,000	米ウエスチング ハウス	1987年3月
多結晶薄膜	77	10 ⁵	I B M	1987年5月
	42	5 × 10 ⁶	"	

実用材料となるためには 10⁶A/cm²以上の臨界電流密度が必要といわれているが、多結晶について今後この値にどの程度近づくか大いに注目したい。

4. 超伝導の応用

超伝導は何よりもゼロ抵抗によって特徴付けられる。ゼロ抵抗であるから、大電流を流すことが可能となる。大電流をコイルに流すと強磁場が得られ、また電流の流れているコイルの両端を短絡すると、永久電流となって減衰することはない。これらの一連の特徴を組み合わせて使うことにより新しい電力系統、輸送機関、測定機器をつくることができる。

まずゼロ抵抗を利用したものに超伝導送電がある。これまでの送電には抵抗のある電線が用いられ

ていたためジュール熱の発生は避けられない。従ってジュール熱の発生をできるだけ抑える目的で、大電力の遠距離輸送には超高圧送電が採用されている。しかし超伝導を用いればジュール熱の発生はないので、大電流を流すことも可能となる。同じように発電機、変圧器、モーター、調相機などの電気機器類も超伝導化により省エネルギー型にすることができる。

次は超伝導コイル、超伝導磁石である。コイルのつくる磁場の強さは、単位長さ当りの巻線数と線に流す電流の大きさに比例する。超伝導線を用いると大電流を流すことが可能なので強磁場が得られる。更に超伝導コイルに電流を流した後、超伝導スイッチで両端を短絡すれば、コイルの中を永久電流が流れ、磁場の強さは安定化する。大型の強力磁石の利用分野としては、核融合炉、MHD発電加速器などが挙げられる。小型の強力磁石の応用としては研究用磁石、NMRやESRなどの磁気共鳴装置、またNMRを利用した診断装置NMR-CT、電子顕微鏡などが挙げられる。

永久電流 I の流れているコイルのインダクタンスを L とすると、このコイル中に $E = (1/2) Li^2$ のエネルギーが磁気エネルギーの形で蓄えられる。電気エネルギーは輸送、利用、環境性にすぐれたエネルギーであるが貯蔵性がないのが欠点とされていた。現在では貯蔵用に揚水発電が用いられ、近い将来二次電池による貯蔵も検討されている。コイルによる電力貯蔵は電磁気系としての貯蔵で効率90%以上とすぐれ、また電力システムの安定化にも役立つといった長所がある。

超伝導を利用した輸送機関として陸上では磁気浮上車があり、海上では電磁推進船がある。磁気浮上車は、レール側にコイルを並べ、車上に超伝導磁石をおき、超伝導磁石がコイル上を通り過ぎる時コイル内に発生した磁束と超伝導磁石の磁束間の反撥によって車体を浮かせ、リニアモーターによって推進を行なうもので、時速500~600 kmを出すことができる。電磁推進船は船底に取り付けたダクトに直角な方向から超伝導磁石で磁場をかけ、ダクト、磁場のいずれにも直角な方向に二つの電極を取り付け、直流を流す。海中中には食塩などの塩類が溶解しているので導電性を有しているため、電流が流れる。フレミングの左手の法則によって、ダクトの中を海水が動き、この反動を利用して船が推進する。

以上は電力・エネルギーへの超伝導の応用であるが、エレクトロニクス関係への応用もいろいろある。集積回路の集積化が進むと、素子からの発熱を取り去ることが大きな問題となる。その配線に超伝導体を用いると発熱量が減り、高集積化が可能となる。また超伝導の薄膜にレーザー光を照射すると、照射された部分が常伝導化する。従って照射しない場合とした場合とで抵抗が変わり、これを利用するとスイッチング素子ができる。

10 \AA 程度の薄膜を挟んで両側に超伝導体をつけると、超伝導間にトンネル効果によって電流が流れる。この現象をジョセフソン効果といい、ジョセフソン効果を利用した素子をジョセフソン素子という。ジョセフソン素子はスイッチング作用を有する他、微弱な磁場に感ずるセンサーともなるので、広い応用がある。スイッチング素子として利用すると、スイッチング速度が半導体を利用したものの100倍程度大きいので、高速コンピュータをつくることできる。また磁気センサーとしては、新

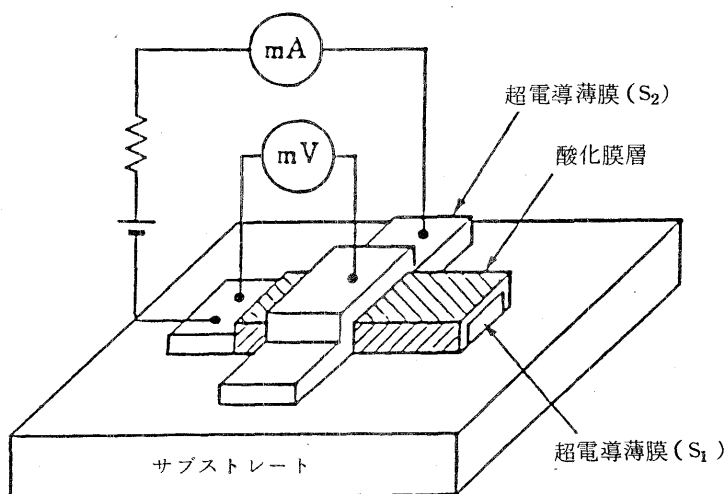


図16 トンネル型ジョセフソン接合

超伝導物質の探索，地磁気や岩石磁気の測定，生体磁気測定（心磁図，脳磁波）へ応用できる。その他，電圧標準，赤外線センサーなど広い用途が考えられる。

5. おわりに

高温超伝導体は90 K級のものまで見出された。Tcの上昇は目を見張るばかりに急であったが，何しろ本格的に開始されたのは昨年暮からで，まだ半年しか経っていない。今後更にTcの高いものが見出される可能性は大いにあり，いまから取りかかっても決して遅くはない。推進するには化学の意欲ある方の積極的な参加を望みたい。

文 献

- 1) J.G. Bednorz and K. Müller : Z. Phys. B64 (1986) 189
- 2) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka ; Jap. J. Appl. Phys. 26 (1986) L1
- 3) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka ; Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L123
- 4) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, Chem. Lett. 1987 429
- 5) S. Kanbe, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, H. Takagi and S. Tanaka, Chem. Lett. 1987 547
- 6) K. Kishio, K. Kitazawa, T. Hasegawa, M. Aoki, K. Fueki and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L391
- 7) T. Hasegawa, K. Kishio, M. Aoki, N. Ooba, K. Kitazawa, K. Fueki, S. Uchida and S. Tanaka,

- Jpn. J. Appl Phys 26 (1987) 337
- 8) S. Uchida, H. Takagi, S. Tanaka, K. Nakao, N. Miura, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Fueki, Jpn. J. Appl. phys. 26 (1987) L196
 - 9) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908
 - 10) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono, and F. P. Okamura Jpn. J. Appl phys. 26 (1987) № 5 L611
 - 11) F. Izumi, H. Asano and T. Ishigaki, Jpn. J. Appl. phys. 26 (1987) № 5 L617
 - 12) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki, Jpn. J. Appl. phys. に投稿中
 - 13) J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull and E. M. Uogel, 投稿中
 - 14) Y. Maeno, T. Nojima, Y. Aoki, M. Kato, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, Jpn. J. Appl. phys. 26 (1987) L774
 - 15) K. Okuda, S. Noguchi, A. Yamagishi, K. Sugiyama and M. Date, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L822