

展望

酸化物超伝導材料の現状と展望

—新しい応用開発を目指して—

戸叶一正

科学技術庁 金属材料技術研究所
第1研究グループ 総合研究官

Kazumasa Togano

Present State and Future Prospect of Oxide High Temperature Superconductors
—With the View of New Applications—

1 はじめに

電気抵抗ゼロの超伝導は、電力、輸送、医療から通信・情報に至る広範な分野に応用が図られており、21世紀を支えるキーテクノロジーとして期待されている。超伝導の応用が本格的に考えられたのは比較的古くて、Nb-TiやNb₃Sn等の金属系超伝導体が線材化された1960年代からである。しかし、1986年に銅酸化物系物質で高温超伝導性が見いだされたのを契機として起こったいわゆる高温超伝導フィーバーは、超伝導の応用の可能性を飛躍的に高めるものと期待された。

今年で高温超伝導体が発見されてから12年が経過したことになる。開発の初期では、臨界温度の急速な上昇にもかかわらず、実用的に重要な臨界電流密度を向上させることが思いのほか困難である等の、応用開発にとって幾つかの問題に直面した。しかし、これらの困難に見える問題も、酸化物高温超伝導体の物質、材料としての特質が明らかにされるとともに、思ったより早く解決の糸口が見いだされてきた。これは基礎から実用面にわたる多くの研究者が一致協力して研究を進めてきた成果である。

現在では、図1に示すようにイットリウム系、ビスマス系、タリウム系、水銀系などバラエティに富んだ物質を対象として、それぞれの材料の特徴を見極めた材料開発、応用開発が進められている。その結果、線材、素子、バルクの各分野で実用に足る特性が達成され、電力機器、産業機器、エレクトロニクス応用等の多方面で応用開発が進められている。各分野で既に実用性を証明するためのプロトタイプシステムが多く作られ、試験が行われているところである。かつてのフィーバーを脱却して、高温超伝導体の有用性を地道な研究によって客観的かつ冷静に判断する段階に来ている。本稿ではこのような高温超伝導材料の開発とその応用開発の現状を紹介し、さらに今後を展望する。

2 線材の開発とその応用

2.1 線材化プロセスの開発

超伝導の応用として、抵抗ゼロを利用する線材応用はその典型例である。したがって酸化物高温超伝導体についてもその発見直後からその線材化の開発は盛んに進められてきた。線材化にあたっての課題は、1)酸化物は硬く脆くて直接塑性変形させることは不可能である、2)結晶粒界での弱結合の問題を解決するため結晶粒を配向化する必要がある、等である。これらの問題が解決され、現在までに最も開発が進んでいるのはビスマス系の超伝導線材である¹⁾。ビスマス系には臨界温度が80-95KのBi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x(以下Bi-2212と略す)、と臨界温度=100-115KのBi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x(以下Bi-2223と略す)の二つ組成の異なった超伝導相がある。

線材化の手法としては、Bi-2212、Bi-2223ともに粉末を銀管に詰めて加工する銀被覆法(Powder-in-tube Method)

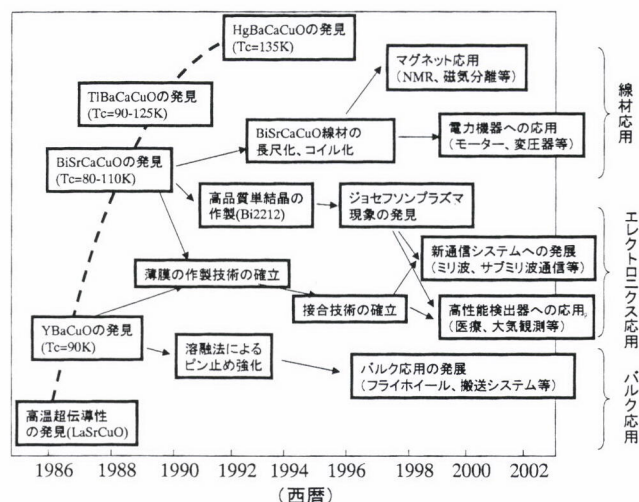


図1 高温超伝導体の応用開発の変遷

が最も一般的である。銀管に詰めた後、線引き、圧延などの方法によってテープ状に加工する。ビスマス系の場合、板状結晶の面を描ることが高い臨界電流密度を得るのに必須であるが、Bi-2212の場合は溶融凝固処理を最終的に加えること、またBi-2223の場合は圧延と中間焼鈍を適宜組み合わせることによって、結晶配向化が達成できる。この銀被覆法では、既に数百メートルから数キロメートル級の長尺線材が製造されるようになっており、米国や欧州では線材を市販するメーカーも出てきている。図2にはBi-2212の銀被覆法による多芯テープとコイルの作製プロセスおよび試作したマグネットの外観を示した。また、Bi-2212の場合は、Bi-2212粉末と有機物を混合して得たスラリーを銀基板テープに連続して塗布するドクターブレードやディップコートなども長尺化に大きな成功を収めている¹⁾。

このように作製したビスマス系線材は非常に大きな臨界電流密度を持ち、充分実用に足る特性をもつ。図3はビスマス系超伝導線材の温度-磁界-臨界電流密度(T - H - J_c)曲面を、従来の金属系実用超伝導線材であるNb-Ti、Nb₃Sn線材と比較して示した。これから分かるように約20K以下の低温では、高い臨界磁界を反映して極めて強磁界まで臨界電流密度の落ちがほとんどなく、Nb-Ti、Nb₃Sn線材をしのぐ優れた磁界特性を示す。したがってビスマス系線材の一つの利用は、磁界発生への応用である。ただし、良好な磁界特性は20K以下に限定されるので、従来通り液体ヘ

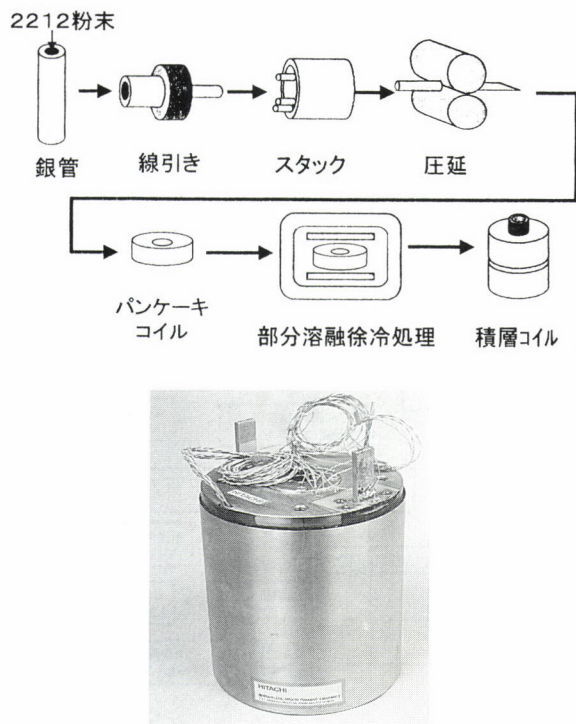


図2 銀被覆(シース)法によるBi-2212多芯テープとコイルの製造工程。下の写真は、試作したマグネットの外観を示す(金材研一日立製作所一日立電線)。

リウムで冷却するか、あるいは最近進展の著しい冷凍機によって20K付近まで冷却することが試みられている。液体ヘリウム中では後述するように、従来のNb₃Sn線材では達成不可能であった高磁界を発生することが可能である。

しかし、図3から分かるようにビスマス系線材の大きな問題は、磁界中での臨界電流密度が、温度が高くなると急速に小さくなってしまふことである。したがって、現段階では液体窒素温度(77K)での利用は、磁界の影響の少ない送電ケーブルやリード線などへの応用に限定されてくる。このようなビスマス系の高温での磁界特性の悪さは、ビスマス系の構造的な特徴からくる本質的なものである。すなわち2次元的な超伝導性のために、侵入した磁束線の剛性が弱くなり、ピン止めが効きにくくなるためである。このビスマス系の高温磁界特性の改善は、今後の重要な研究課題である。研究の方向としては、ビスマス系の高温磁界特性を改善することと、ビスマス系以外の高温磁界特性の優れた他の物質を線材化する両面での研究開発が進められている。前者に関しては、既に重イオン照射や鉛の高濃度ドーピングが有効なことが分かってきており、また後者に関しては、イットリウム系のテープ化が各種の蒸着技術によって進められている。

2.2 進むビスマス系線材の応用

前章で述べたように線材としては、唯一ビスマス系が実用化に近く各種の応用開発が進められている。大別して磁界発生を目的としたマグネット応用と、大電流輸送を目的とした大容量導体としての応用に分けられる。

マグネット応用は、超伝導線材をコイル状に巻いて磁界

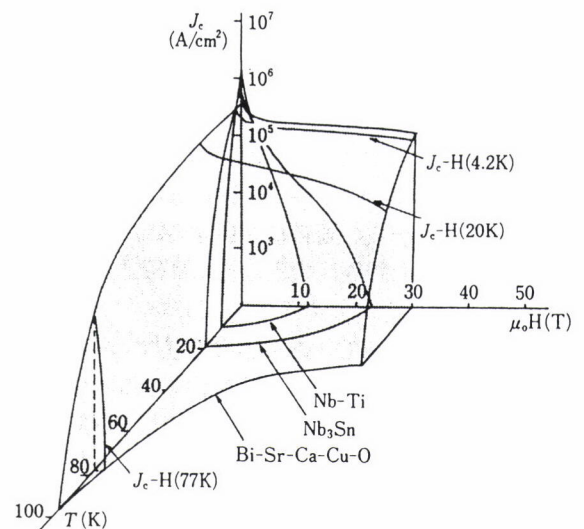
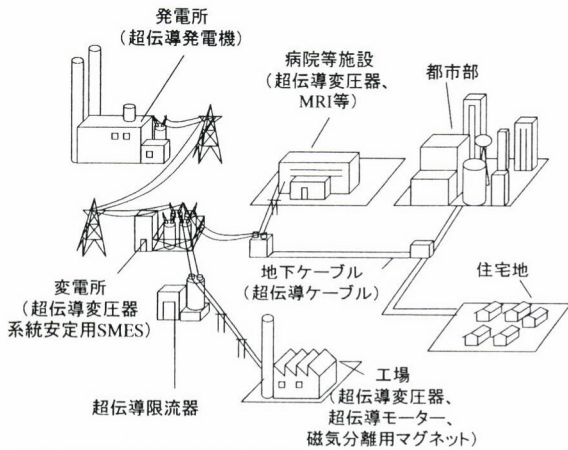


図3 ビスマス系高温超伝導線材の典型的な温度(T)-磁界(H)-電流密度(J)特性。比較のため現在実用になっている金属系のNb-Ti、Nb₃Sn線材の特性も示した。



機 器	・超伝導化のメリット	開発課題
発電機	・効率の向上(0.5-1.0%) ・安定度の向上	・導体の機械強度の向上 ・導体の電氣的安定化
系統安定用SMES	・系統安定性の向上	・導体の安定性の確保
限流器	・系統の安定性の確保	・大電流密度化
変圧器	・小型、軽量化による設置の容易化 ・油未使用による環境保全	・電磁力対策、クエンチ対策
送電ケーブル	・損失の軽減、 ・低電圧、大電流による系統の簡素化	・交流損失の低減、 ・長距離の冷却
モーター	・運転効率の向上 ・小型化、軽量化(1/2)	・高温磁場中の特性向上、 ・機械的特性の向上

図4 高温超伝導線の電力応用の可能性を示した概念図。各機器へ応用した時の主なメリットと今後の課題も示してある。

発生に使うもので図4に示すように電力機器への応用では極めて重要である。前項で述べたように20K以上の高温では磁界のかかった時の臨界電流密度が急激に悪くなるため、今のところは従来の金属系と同様に液体ヘリウム中(4.2K以下)で使用するか、冷凍機によって20K付近まで冷却して使用することが主に考えられている。このような目的で現在数多くのテストコイルが作製され、あるいはプロトタイプの応用システムが作られて盛んに試験が行われている。

高温超伝導線をあえて液体ヘリウム中で使用する目的は、従来の金属系超伝導マグネットでは達成できなかった20Tをはるかに越える高磁界を発生するものである。具体的には25T近くの磁界を発生させて1GHz級のNMR(核磁気共鳴)分析器に応用しようとするプロジェクトが日本では科学技術庁金属材料技術研究所や、米国のフロリダ国立強磁場研究所ですでにスタートしている。両者とも実際の構造は、金属系マグネットを外層として出来るだけ高い磁界を発生し、その中にビスマス系マグネットを内層マグネットとして挿入して、目的とする磁界強度を達成しようとする計画である²⁾。

また、最近の冷凍技術の急速な向上は、高温超伝導体を液体ヘリウムと液体窒素の中間温度で使用する新たな可能性を提供している。20K付近の温度は容易に達成でき、従来のように液体ヘリウムをクライオスタットに溜めるやっかいな操作が必要なくなると、マグネットをスイッチを押すだけで運転可能となる。日本では既に物性研究に使われる冷凍機直冷型のビスマス線材のマグネットが市販されるようになっている。米国でも冷凍機を使った直冷型のマグネットシステムは検討されているが、さらに同程度の温度の応用として、軍関係を中心に液体水素、液体ネオンを冷媒にしたコイル試験も行われていて興味深い。例えば、米国の海軍研究所(NRL)ではかつて建造したことのある超伝導電気推進船(Jupitar II)の超伝導単極モーター用Nb-Tiコイルを、Bi系線材のコイルに置き換えるための開発が行われている。既に半分の規模の試験で液体ネオン中で122馬力の、高温超伝導体の回転機器としての出力の記録を達成したことを報告した。

液体窒素のような高温での応用は、前述したようにまだ磁界発生は無理で、磁界の影響の少ない大容量導体としての応用が進められている。主なものとして、液体窒素を利用した地下送電ケーブルの超伝導化と、超伝導マグネットのリード線の超伝導化がある。

電力ケーブルに関しては、東京電力が電線メーカーと協力して、液体窒素中で100MVAクラスの容量の送電ケーブルを作製して、66KV、1000A-1400A級の試験に成功した。このケーブル作製には、絶縁、冷却、交流損失に対する対策など、総合的な技術力が必要で、実用化に大きく前進したものと意義が深い。米国においても電力ケーブルの開発が電力中央研究所(EPRI)を中心に進められている。米国では急速に増大する電力需要に応えるために、現存する地下ケーブルで寿命になったものを次第に高温超伝導ケーブルに置き換えて、将来的には2倍以上の容量アップを達成しようとするものである。現在、このような実証試験とともに、さらに線材の臨界電流を高める努力や、交流損失、接続法などの研究が進められている。

電流リードの応用は、超伝導マグネットのリード部分に従来の銅線に換えて高温超伝導体を使用するもので、これによってジュール熱の発生を抑え、また高温超伝導体の熱伝導率の低さを利用して外部からの熱流入を最小限に抑えようとするものである。この電流リードには、ビスマス線材以外にもビスマスのバルク材料も多く使われている。既に高温超伝導体のリード線を使った小型超伝導マグネットが市販されているが、さらにSR-ring(放射光施設)のNb-Ti超伝導マグネットへの2000A電流リードなどに実際に使用されている。

3 バルク材料の開発と応用

超伝導体をバルク(塊)材のまま応用することは、従来の金属系超伝導体ではあまり考えられなかったことである。バルク材としての応用が考えられるようになったのは、イットリウム系($Y_1Ba_2Cu_3O_x=Y123$)の熔融凝固材が液体窒素温度で強い磁束ピン止め力を有し、結晶粒内の臨界電流密度が磁界中でも大きいことが発見されてからである³⁾。イットリウム系は結晶粒界が内部にあると、そこで電流の受け渡しが阻害されるいわゆる弱結合の問題が大きい難点をもつ。このことは、端から端まで電流を流さなければならない線材の場合は特に大きな障害である。バルク材の応用は、結晶粒内に誘起された電流によって発生する磁界を永久磁石のように利用するものである。すなわち磁界をかけた時に結晶粒内に生じた遮蔽電流は、超伝導状態では磁界を除去しても流れ続けるため、この環流によってバルク材はあたかも永久磁石のように磁界を発生続けることになる。その際、電流が環流する領域が広い程バルク材としての発生磁界は高くなるので、結晶粒サイズはなるべく大きい方(望むらくは単結晶)が良い。また、結晶内部に流れ得る最大電流、すなわち粒内の電流密度が高い程発生磁界は高くなるので、結晶粒内の磁束ピン止めを強くするための努力が続けられている。

熔融凝固プロセスで作製したイットリウム系バルク超伝導体が、液体窒素温度でなぜ高いピン止め力を有するかの理由はまだ完全には明らかとなっていない。分散する211相($Y_2Ba_1Cu_1Cu_5$)を始めとして、双晶、転位、積層欠陥、酸素欠損などの影響が議論されている。このバルク材の開発で最近の大きな話題は、イットリウムをネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)等の他の希土類元素(RE)に置き換えたRE123超伝導体である⁴⁾。これらの材料は空气中で熔融、凝固させるとREとBaの相互置換が生じて臨界温度が極端に低下する問題があった。しかし最近の研究で、低酸素分圧下で合成するとこの置換が抑制され臨界温度がY123よりも高くなるばかりでなく、ピン止め力、すなわち磁界中での粒内臨界電流密度も大幅に改善されることが分かった。したがって、バルク材料の応用ではこれらの新しいRE123系超伝導体が今後主流になっていくものと予想される。

上述したようにバルク超伝導体の応用は、ピンニング効果による粒内大電流と磁場との相互作用にあり、以下に述べるような応用開発が進められている。まずバルク超伝導体の永久磁石効果と磁石との反発力を利用して、完全に非接触なベアリングを作製することが出来る。特に注目されているのが、フライホイールの磁気軸受けへの応用である。

フライホイールは、円盤を回転させて運動エネルギーの形でエネルギー貯蔵を行うもので、摩擦のある機械式軸受けに比べると、超伝導磁気軸受けは圧倒的に有利となる。既に100Whのシステムが試作され、さらに大容量の試験も計画されている。反発力のもう一つの応用例に磁気浮上搬送システムがある。既にクリーンルーム内でLSIを搬送システムが試作されている。また反発力の利用ではないが、磁気シールドや前項で述べた電流リードでの応用でもバルク材は使われ、その際ビスマス系のバルク材も使われる。これらも高温超伝導体の現実的な応用として注目されており、既に一部では実用化されている。

4 エレクトロニクスへの応用

4.1 素子開発と応用の現状

超伝導ではエレクトロニクスへの応用も一つの重要な応用分野である。高温超伝導体に関してもその発見直後から、ジョセフソン接合を始めとして電子デバイスへの応用に大きな期待がかけられてきた。その理由は単に動作温度が高くなるということばかりでなく、高温超伝導体の大きなエネルギーギャップのために大幅な特性向上が期待できるからである。ジョセフソン現象を利用する超伝導デバイス作製のためには、接合技術の確立が重要な基盤技術となる。金属系では、ニオブ系薄膜を使ったジョセフソン接合が既に実用化されているが、酸化物高温超伝導体の場合は接合の作製は一段と難しくなる。すなわち、酸化物超伝導体自身の構造の複雑さのために特性が優れ、品質の保証された薄膜を作製することが困難なことに加えて、極端に短いコヒーレンス長さに適応した原子層レベルでの平滑な界面と、欠陥が無くて充分薄い絶縁膜を作製するのが困難なためである。したがって、いわゆるSIS(超伝導-絶縁-超伝導)接合の構築は未だに難しい課題となっている。この点に関しては今後さらに研究を進めていく必要があるが、絶縁障壁膜のかわりに結晶粒界を使ういわゆるSNS(超伝導-常伝導-超伝導)接合などは既に使えるところに来ている⁵⁾。

デバイス応用としては、図5に示すように検出技術、通信技術、情報処理技術などへの応用が進められている。

検出技術としては、SQUID(超伝導量子干渉素子)に代表される高性能微弱磁気検出器や、地球環境の観測に利用されるミリ波、サブミリ波検出器がある。この中で最も開発が進み実用に近いものはやはり高温超伝導SQUIDである。磁束の検出感度も次第に向上しており、100fTを切るものが出てきた。高温超伝導体のもう一つの応用である磁気シールドと組み合わせて、高温超伝導体のシステムとして

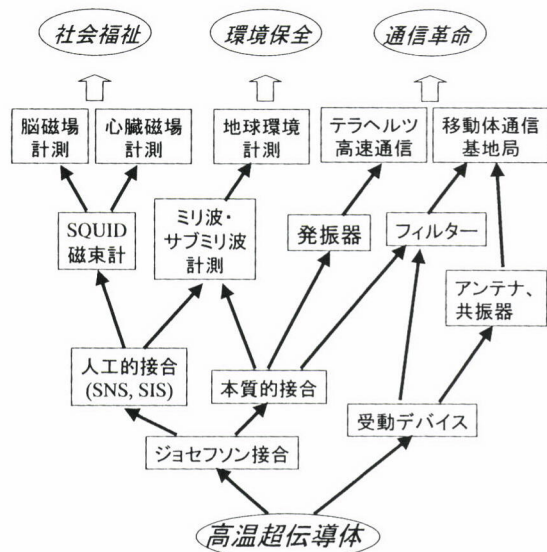


図5 高温超伝導体のデバイス応用への現状と可能性

従来にない検出感度の達成を目指している。今後の課題は、冷凍機を含んだ全体システムとしての完成と応用分野の開拓であろう。医療分野の応用として、心臓や脳からの微弱磁場の検出が注目され、試験が行われている。またミリ波、サブミリ波帯の超高周波電磁波の検出も、後述する通信以外にも、地球環境観測用の新しい高性能検出器として期待されている。すなわち、これらの周波数帯域は分子の回転による吸収スペクトルに位置しており、成層圏の希ガスの観測などに有効性を発揮するものと期待されている。

通信技術の応用では、マイクロ波のフィルター、共振器、遅延線などの受動デバイスが高温超伝導デバイスの現実的な応用として注目されてきた。特に最近の急速に膨張する通信需要に対応するために、ミリ波、サブミリ波領域で有効なデバイス開発が切実に求められている。もちろん従来通り半導体からのアプローチも研究されているが、より高感度で、広帯域化が可能な高温超伝導体に対する期待も大きい。

コンピューターに代表される情報処理への応用も、古くから超伝導の重要な応用分野であった。しかし、ジョセフソン接合を基本とするこの分野への高温超伝導体の応用は、良質な接合の構築という大きな課題を克服しなければならない。しかし、ますます高速化、大容量化する情報処理の分野で超伝導の果たす役割は大きく、根気良く長い目で挑戦すべき分野である。

4.2 注目される結晶内蔵型接合の利用

上述したように、高温超伝導体のデバイス応用で実用化を困難にしている大きな要因は充分薄くて均質、かつ高品質の絶縁層を構築することが難しいことである。一方酸化

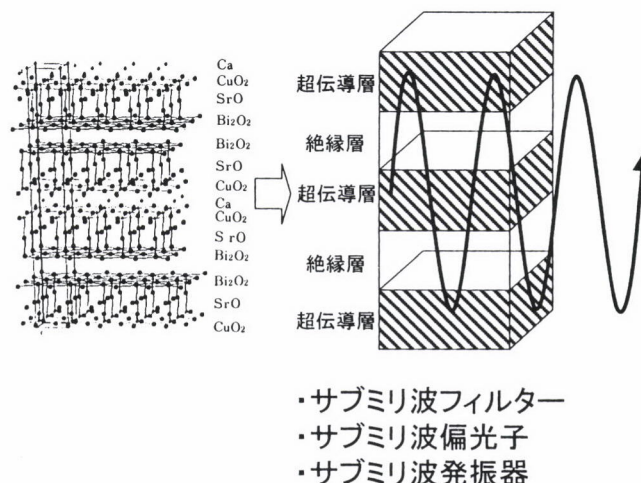


図6 高温超伝導体固有のジョセフソン接合によって生じるプラズマ発振現象を応用したデバイスの可能性。半導体では未踏の周波数帯域であったテラヘルツ帯の新しい高性能デバイスとして大きな期待が持たれている。

物高温超伝導体は結晶構造そのものがSIS結合を構成しているとも考えられる。すなわちビスマス系の高温超伝導体は、CuO面を含む超伝導層とBiOの絶縁層とが交互に積層した結晶構造を持っており、したがって結晶構造そのものが既にジョセフソン接合の配列となっているとみなされる。このような結晶内蔵型の接合を Intrinsic Josephson Junction (日本語では固有ジョセフソン接合あるいは本質的ジョセフソン接合と訳している) と呼び、その存在はドイツや日本のグループによって早くから確認されてきた。この結晶内蔵型接合を使えば困難な薄膜作製や接合の構築を行う必要がなくなり、デバイス応用にとっては画期的なことである。

しかも、最近この結晶内蔵型接合が起因してジョセフソンプラズマという新現象が起こることが立木らによって理論的に予測され、さらにその存在が共鳴実験などで確認されている⁹⁾。この現象は結晶内蔵型接合を流れるジョセフソン電流と電磁場との相互作用によって生じる励起波で、ギガヘルツからテラヘルツ (10^9 – 10^{12} Hz) 帯に現れ、減衰が弱く非常に安定している。また、このプラズマは磁場をかけたときに高温超伝導体の中に侵入した磁束線と強く相互作用する。このジョセフソンプラズマ現象は図6に示したようにサブミリ波のフィルター、偏光子、発振器などへの応用が考えられている。通信関連ではテラヘルツ帯の通信周波数が未開拓領域として残されており、このジョセフソンプラズマを使ったデバイスが有力な候補になりつつある。

5 おわりに

超伝導は現在社会が抱えるエネルギー問題、環境問題を解決する最有力技術の一つとして考えられている。特に1986年の高温超伝導体の出現は、これらの解決に飛躍的な前進をもたらすものとして、その実用化に大きな期待が持たれた。ここまで12年間の歩みは当初の異常と思えるほどの期待感に比べれば、必ずしも順調とは言えなかったかも知れない。このことは、酸化物が示す高温超伝導性やそれに伴う電磁氣的現象が、それまでの古典的な超伝導機構では解釈できない特異な振る舞いを示したことに起因している。しかし、これまでの着実な基礎研究によって酸化物高温超伝導体の正体が次第に明らかにされ、さらにこれらの知識が物質開発、材料開発に適切にフィードバックされるようになって、高温超伝導体の実用性能は飛躍的な向上を見せるようになった。応用開発もこのような高温超伝導体の特徴を考慮したバラエティに富んだ開発が進められており、線材、バルク、デバイスの各分野で既にプロトタイプ

の試作機が作られ、また一部では実用に使われるようになっている。本稿ではこのような高温超伝導体の開発と応用の現状を紹介したが、今後も基礎から応用までの研究者が一体となった開発が続けられていき、さらに大きな進展が得られるものと確信する。

参考文献

- 1) 戸叶一正：応用物理, 65 (1996), 356.
- 2) 木吉 司, 和田 仁：応用物理, 67 (1998), 431.
- 3) M. Murakami : Melt Processed High Temperature Superconductors, World Scientific, (1993).
- 4) S. I. Yoo et al : Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 633.
- 5) I. Iguchi : Bismuth based High-temperature Superconductors, (ed. by H. Maeda and K. Togano, Marcel Dekker, Inc., (1996), 595.
- 6) 松田祐司：固体物理, 31 (1996), 159.

(1998年7月7日受付)