

高温超電導材料の最近の進展

Recent Progress in High-Temperature Superconducting Materials

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

N. Koshizuka, International Superconductivity Technology Center, Superconductivity Research Laboratory

Since high- T_c superconducting materials were first discovered, there has been much research on materials, and several practical materials have been developed. It is remarkable that Ag sheathed Bi tapes have reached the application stage and superconducting magnets which generate 7 T at 20 K have been realized. Various small scale electric power systems using these Bi tape conductors are now being developed. However, because of the low critical field (irreversible field) at 77 K, the applications are limited, and development of next-generation conductors with large current carrying capability even at 77 K in strong fields are desired. For bulk materials, the trapped field has reached 2.1 T at 77 K. Nevertheless, further improvements in the trapped field and other characteristics are required for actual applications such as flywheel-type electric power storage systems. In this review, we describe several basic problems in realizing practical conductors and bulk materials, and report on recent progress in the fabrication processes of these materials and in their applications.

Key words: high- T_c superconductors, critical current density, Bi-based superconductors, Y-based superconductors, flux pinning, weak links, Ag sheathed Bi tapes, bulk materials, melt growth materials, next-generation coated conductors, electric power applications

1. はじめに

高温超電導の研究開発もすでに10年余を経過し、この間膨大な物性研究、新材料の探索が行われた。多くの新超電導体が発見され、最高の臨界温度はHg系において136 K、高圧力下では160 Kに達している。材料開発に関しては、Bi系線材やY系バルク材の開発が活発に行われ、一部実用化の段階に入ったといえる。そしてこれらの材料を用いたさまざまな機器の開発が進んでいる。冷凍機冷却型の超電導マグネットは実用化され、電力ケーブル、変圧器、モータ、フライホイール電力貯蔵装置はモデル機器の試作が行われている。

しかし、高温超電導体の本来の目標である液体窒素温度で使える材料の実現という点では、線材、バルクともに、高磁界下の臨界電流密度といった基本的な特性においてまだ目標に達していない。77 K, 5 Tにおいて10万 A/cm²

というような高い臨界電流密度をもつ長尺線材や大型バルク材をいかなる工業的なプロセスで実現するかが重要な課題となっている。線材では、Bi系に続く次世代線材と呼ばれるY系線材の開発が、日米を中心に活発化している。

本稿では、高温超電導材料として線材およびバルク材を取り上げ、材料研究における基礎的な課題と最近の開発状況を述べる¹⁾。

2. 高温超電導体の磁気相図

高温超電導体を強磁界発生のための線材やバルク材として用いる場合、臨界電流密度や臨界磁界が重要な特性であり、磁気相図の理解が必要となる。高温超電導体は第2種に属し、磁界を印加すると下部臨界磁界 H_{c1} と上部臨界磁界 H_{c2} の間に磁束線が超電導体内に侵入した混合状態が存在する。第2種超電導体の磁束線の構造は、一般にその内部が常伝導状態で、コヒーレンス長さ程度の半径をもつ円筒状のコアとその周囲に磁界侵入長さ λ で広がる磁界分布により近似できる。磁束線コア内部が非超電導で、超電導凝縮エネルギー分については高くなるにもかかわらず、磁束線が侵入した混合状態になるのは、磁気エネルギーの減少により系全体ではエネルギーが低くなるためである。欠陥の少ないきれいな超電導体内に磁束線が多数存在する場合、それらの間には磁気的な反発力が働き、通常アブリコソフ格子と呼ばれる三角格子が形成される。これに対して超電導体の内部に微小な非超電導の欠陥が存在する場合、磁束線はその欠陥を貫通する方がエネルギーが低い。超電導凝縮エネルギーに相当する分だけエネルギーの得があるからである。このように磁束線が非超電導あるいは弱い超電導の欠陥に捕捉されることをピン止めといい、このような欠陥をピン止め中心と呼ぶ²⁾。

高温超電導体の磁束線の構造は、金属系の場合とは異なる^{3), 4)}。それは、結晶が2次元層状構造を有し、銅酸素面である ab -面とそれに垂直な c -軸方向の電磁気的な特性に大きな異方性をもつためである。超電導キャリアは銅酸素面内に“閉じ込め”られているために、 c -軸方向の磁束線は、Fig. 1に示すように、銅酸素面内にあるパンケーキ状の渦がゴム紐のようなもので結合したものと考えることができる。その結合力はジョセフソン結合および磁気的結合による。このため、磁束線の c -軸方向の結合力は、金属系超電

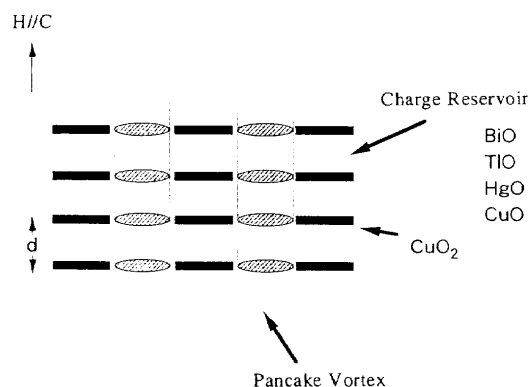


Fig. 1 Flux line (fluxoid) structure of high- T_c superconductors. Flux lines consist of pancake vortices connected by Josephson coupling and magnetic coupling.

導体と比べて弱い。さらに、液体窒素温度のように比較的高い温度では、磁束線の温度ゆらぎが大きいために、磁束線格子の融解が生ずる。この融解現象は、最初、高品質の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Y-123) 単結晶の電気抵抗の温度依存性において、ついで、ホールプローブを用いた局所磁化測定により $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) 単結晶の磁化曲線の飛びとして観測され、熱力学的な転移であることがわかった。さらに、Y-123 単結晶に関する精密な比熱の測定によりこの融解現象が 1 次の相転移であることが確かめられた。超電導体の内部には、一般には微細な非超電導欠陥がランダムに存在し、これらがピン止め中心として働くために磁束線は規則的な三角格子ではなく、かなりひずんだ形で存在する。これは、磁束ガラスと呼ばれており、温度の上昇によりガラス状態から液体状態へ転移することも明らかにされている。

不可逆磁界は、ある一定温度の下で磁界を上昇・下降したときに変化する磁化曲線が不可逆的となる磁界であり、不可逆線はさまざまな温度で求めた値を温度-磁界平面にプロットし、これらを結んだ曲線である。温度や磁界の上昇により磁化変化が可逆的となることは、磁束線がピン止め効果により捕捉された状態から外れて動きだすことを意味し、磁束線の運動によるエネルギーの散逸、すなわち電気抵抗の発生をもたらす温度・磁界曲線に相当する。これはまた、臨界電流密度 J_c がゼロとなる境界線ともいえる。Fig. 2 は、磁束線のピン止めと高温超電導体の磁気相図を模式的に示したものである。低温超電導体では、 T_c が低いために熱ゆらぎの効果が小さく、また磁束線方向の結合が強いために、ピン止めが有効に働き、不可逆線は上部臨界磁界を示す H_{c2} 線にほとんど一致しているが、高温超電導体では前述の理由により、磁束線の液体状態が顕著に現れることが、両者の大きな違いである。高温超電導体の磁気相図に関しては、このほかに、液体状態で磁束線が絡み合った状態とか、パンケーキ渦間の結合が切れて、 c -軸方向の相関が破れたパンケーキ渦気体というべき状態の存在

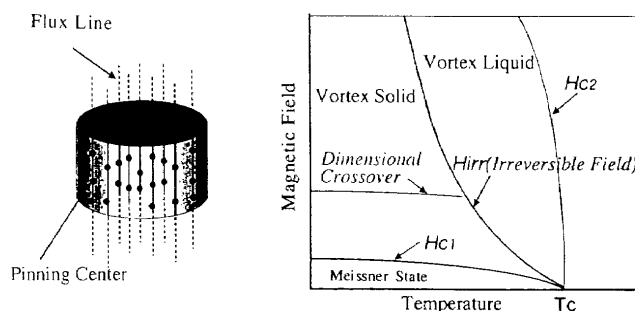


Fig. 2 Flux lines captured by pinning centers, and a magnetic phase diagram of high- T_c superconductors.

が指摘されており、これらの間の相変態の研究が活発に行われている⁵⁾。

さらに、磁束線の構造自体が金属系とは異なるものと考えられている。高温超電導体のクーパ対の対称性は、金属系のような s 波ではなく、 d 波的事実であることが最近はっきりしてきたが、磁束線コアの形もこれを反映し、4 回対称をもつという。磁束線コア内部の電子状態も、金属のように連続的に分布しているのではなく、半導体の量子準位のように離散的になっているといわれる。このような磁束線の内部構造の違いは、磁束線のダイナミクスにも大きな影響を与えよう。

3. 臨界電流を制限する因子

高温超電導材料の実用化における基本的な課題は、線材、バルク材ともに高温・高磁界における臨界電流密度の増大である。したがって、結晶粒界を含む線材、バルク材の臨界電流が何により決まっているかに興味をもたれる。それは大きく三つの要因に関係しているものと考えられる。1) 不可逆線、2) ピン止め力、3) 超電導弱結合である。以下、それぞれについて最近の研究の一端を述べる。

3.1 不可逆線

不可逆線は、磁束線格子の融解曲線の近くにあり、ピン止め力とともに融解現象や電磁気特性の異方性 γ と密接な関係がある。Fig. 3 は、種々の高温超電導体の不可逆磁界 H_{irr} と還元温度 T/T_c の関係を示す⁶⁾。これより、異方性の小さい物質の方が不可逆磁界が高いことがわかる。

磁界侵入長 λ やコヒーレンス長さなどの銅酸素面に平行および垂直方向の異方性は $\gamma = \lambda_c / \lambda_{ab} = \xi_{ab} / \xi_c$ で表されるが、電気伝導におけるそれぞれの有効質量 m_{ab} および m_c との関係では、 $\gamma = (m_c / m_{ab})^{1/2}$ となる。Y 系 123 では $\gamma = 5 \sim 8$ であるのに対して、Bi 系 2212 や Tl 系 2223 超電導体の異方性ははるかに大きく $\gamma = 50 \sim 300$ である。Y 系と Bi 系の異方性の大きな違いは、電荷供給層の伝導性の違いに依存する。すなわち Y 系では電荷供給層の CuO 鎖層が金属伝導性を示すのに対して、Bi 系では BiO 層が絶縁体的である。Y 系 123 の H_{irr} が高いのは、CuO 鎖層

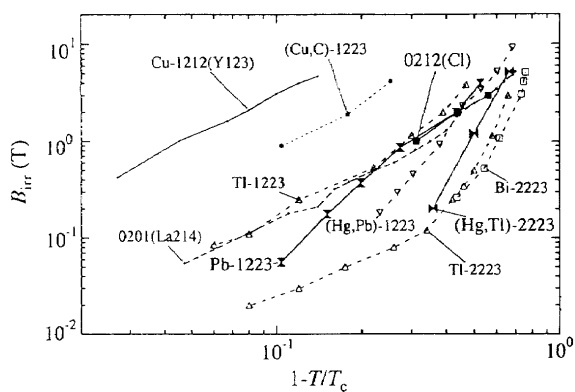


Fig. 3 Irreversible flux density B_{irr} ($=\mu_0 H_{irr}$) vs. $1 - T/T_c$ for various high- T_c superconductors.⁶

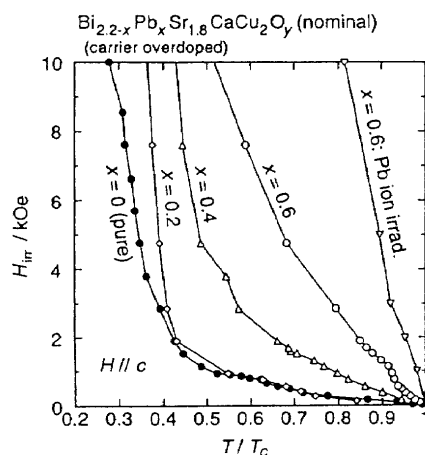


Fig. 4 Irreversible field H_{irr} vs. T/T_c for $\text{Bi}_{2.2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ crystals with various Pb concentrations.⁷⁾

の常伝導粒子が近接効果により超電導化して、磁束線の c -軸方向の結合を強める働きをするためであると考えられる。磁束線が固くなればピン止めが有効に働くようになり、ピン止め中心から磁束線が外れにくくなることは容易に想像できよう。したがって、不可逆線を高温・高磁界側に上げるためには、電荷供給層のキャリア濃度を増して、銅酸素面に垂直方向の電気伝導性を高くすればよいことになる。最近、それを示す結果が、Bi系材料において見いだされた。

Bi系線材は実用化が進んでいる材料であるが、不可逆磁界が小さいことが難点である。最近、多量のPbをドーピングすることによりFig. 4に示すように、Bi-2212の H_{irr} を大幅に増大できることが明らかにされた⁷⁾。その理由として、BiO層の伝導性の向上による異方性の低下が挙げられている。しかし、77 K、高磁界において高い J_c を得るためには、この程度の H_{irr} の改善では不十分であり、より高い H_{irr} をもつ材料が必要となる。Y系123が次世代線材の材料として注目されるのはこの理由である。

3.2 ピン止め中心

臨界電流密度 J_c の向上には強いピン止め力をもつ材料

Table 1 Possible pinning centers in high- T_c superconductors

Oxygen defects (point defects, ordered defects)
Second phases (Y_2BaCuO_5 [211], BaCuO_2 , etc.)
Twin boundaries
Dislocations (edge, screw, array, network)
Stacking faults (multiple CuO chain layers, etc.)
Composition-modulated phases (Nd-rich phase in Nd-123, highly Pb-doped Bi-2212)
Magnetic impurities (Ho, Nd ions, etc.)
Irradiated defects (neutrons, heavy ions, electrons, protons, etc.)

を実現する必要がある。高温超電導材料において何がピン止め中心として有効に働くかを明らかにするとともにその量や分布を制御することがプロセス上の課題となる。しかし、銅氧化物超電導材料にはさまざまな欠陥が存在し、非超電導あるいは超電導性が弱い(T_c が低い)微小欠陥であれば、どれも多かれ少なかれピン止め中心として働くので、最も有効なものは何か、これらがどのような割合で効くかを求めることはむずかしい。サイズが大きく超電導母体とは組成が異なる第2相粒子や欠陥であれば、光学顕微鏡やSEM, TEMなどによりこれらを直接観察することができ、同定も可能であるが、酸素欠損のようにその大きさがナノスケールの微小欠陥の場合には直接の証明が困難である。

高温超電導材料におけるピン止め中心の候補を挙げるとTable 1のようになる。この中で特に重要と考えられるものは、酸化物系に不可避免的に存在する酸素欠陥、Y系123における211相(Y_2BaCuO_5)、積層欠陥、転位、組成が場所により異なる組成変調相などであり、これらが材料プロセスに依存して複合した形でピン止めに寄与しているものと考えられる。

最近注目されているピン止め中心は組成変調相である。Nd-123は、低酸素分圧下で結晶を育成すると、 T_c が96 KとY-123と比べて高く、77 Kの不可逆磁界も10 Tを超えることが知られている。また磁界の印加により J_c が増大するいわゆるピーク効果やFishtail効果を示し、高磁界で高い J_c が期待される。このピーク効果すなわち磁界により誘起されるピン止め効果の原因として T_c が低い領域が母相のなかに微細に分布する組成変調相の存在が指摘された。母相は化学量論比が123に近い $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ であるが、イオン半径の大きいNdはBaサイトに入りやすために組成的にNd量が多いNd過剰域が発生する。その領域の T_c , H_c は母相よりも低いために、磁界印加により容易に常伝導化してピン止め中心として働くという考えである⁸⁾。

Y-123単結晶のピン止め中心は、主に酸素欠損であると考えられている。また、211相が過剰になるように原料を

調整し、溶融法により育成したバルク体では、微細に分散した $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の大きさの 211 粒子がピン止めに効くものと考えられている。Nd-123 単結晶のピーク効果に効いているピン止め中心が、これらとは質的に異なるものであることは、ピン止め力の磁界依存性の研究からも明らかになった。単位体積当たりのピン止め力は $F_p = J_c \times B$ で表されるが、これと最大の F_p の値との比 $F_p/F_{p,\text{max}}$ は、還元磁界 H_a/H_{irr} を横軸としたとき温度に依存しない一つの曲線にスケールすることが知られている。Fig. 5 は、磁界が c -軸に平行の場合の J_c の磁界依存性から求めた Nd- および Y-123 単結晶のピン力密度に関するこの関係を示すものである⁹⁾。これより、Nd 系の磁界依存性は Y 系 123 単結晶とは明らかに異なり、ピン止め機構が異なることを意味している。また、123 系結晶には一般に双晶境界 (Twin Boundaries, TB) が存在するが、これらがピン止めに対してある種の役割を果たすことを示唆する結果が現れている。すなわち、双晶境界が存在する方が、これを除去したものより高磁界でピン力強い。これは、磁束線の c -軸方向の相関が双晶境界の存在により強められ、高磁界のピン止め効果がより有効に生ずるためであると説明されている⁹⁾。

前述した高濃度 Pb ドープ Bi-2212 材料は、不可逆磁界だけでなくピン止め力も増大することが明らかにされ、そのピン止め中心として組成変調相の存在が指摘されている。この場合は、Pb が多量に置換した相が縞状の組成変調相を形成し、この領域の T_c が低下するかあるいはゼロとなるためにピン止めとして効くという⁷⁾。組成変調相は

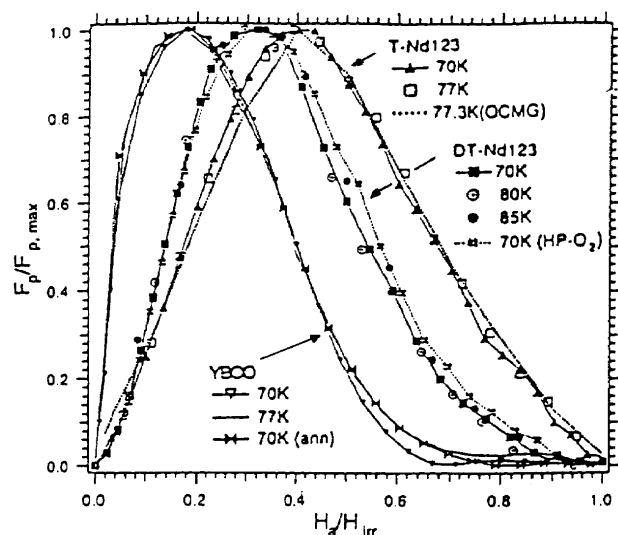


Fig. 5 Normalized flux pinning force density F_p vs. reduced field H_a/H_{irr} for twinned Nd-123 (T-Nd 123) and detwinned Nd-123 (DT-Nd 123) single crystals.⁹⁾ For comparison, data on a Nd-123 crystal grown by the OCMG method and a twinned Y-123 (YBCO) single crystal are included.

TEM だけでなく STM によっても観察された¹⁰⁾。また、 T_c が隣接する Pb 低ドープ領域よりも低下していることは、トンネル分光の超電導ギャップ構造の観測により確かめられた。STM/STS がナノスケールのピン止め中心の観察に有効であることは Nd-123 単結晶表面の研究により示唆されていたが、空間的な場所による T_c の違いを直接的に観測したのは、この結果が初めてであろう。

3.3 粒界弱結合

酸化物超電導体を材料として使用する場合、粒界弱結合の問題を避けて通れない。実用材料はほとんどが多くの粒界を含むものであり、また、高温超電導体の $1\sim 2\text{ nm}$ という短いコヒーレンス長、さらに d -波超電導であることによりクーバー対の広がりが銅酸素面内でさえ異方的であるために、結晶粒界を通過する超電導キャリアの伝導特性は、粒界の微細構造に強く依存する。弱結合が少なく、臨界電流の高い材料を実現するためには、したがって、粒界伝導機構の制御が必要となる。これは、バルク、線材だけでなく、薄膜デバイスにおいても極めて重要な課題であり、その理解が望まれている。

銀シース Bi 線材の J_c の改善を図るために、テープ内を超電導電流がどのように流れるかという研究も注目されている。銀シース Bi テープ線材では、圧延・熱処理などのプロセスにより、薄片状の Bi 結晶が ab -面を共有して積層した構造を有しているが、この比較的広い空間をもつ粒界面を通して超電導電流が流れるというモデルが提案された。これは、結晶粒を煉瓦に見立て Brick-wall モデルと呼ばれるが、最近、Bi-2212 単結晶の ab -面同士が重なり合い、 a -軸方向 (b -軸方向) がいろいろ異なる 2 結晶に関する臨界電流の研究から、粒界を通過する臨界電流密度 J_c^{Gb} (J_c^{G} は粒内 J_c) は、Fig. 6 に示すように 2 結晶の傾角に依存しないことが明らかにされた¹¹⁾。これは、Brick-wall モ

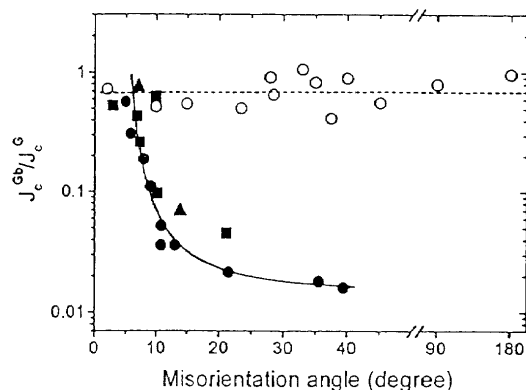


Fig. 6 Critical current density ratio $J_c^{\text{Gb}}/J_c^{\text{G}}$ vs. the misorientation angle. $\circ$ represents the data on [001] twist boundaries of Bi-2212 bicrystals (H_{irr} , 9 T at $T=10\text{ K}$).¹¹⁾ For comparison, observations on the YBCO thin film of Dimos *et al.* are included.

デルを支持する結果であり、銀シース Bi テープ線材の積層粒界は、 a -軸方向の角度に大きな違いがあっても弱結合とならず、超電導電流がこの ab -面を通して流れることを意味する。Bi 系線材は、大きな異方性のために高温における不可逆磁界が低いという難点をもつが、一方で、へき開性が高く、薄片状結晶であることが利点として働いて、長尺の線材でも超電導電流が流れることになる。

Y 系材料では、銀シース法による線材作製法が有効ではなく、結晶面の c -軸だけでなく、 a -軸も配向した基材あるいは中間層の上に超電導体を堆積する必要がある¹²⁾。面内 2 軸配向基材を使用するのは、隣接する結晶粒の面内方位をそろえるためであり、Y-123 の場合、結晶粒界の傾角が 5° 付近を超えると、粒界を通過する超電導電流の臨界電流が大幅に低下するからである。すなわち、大傾角粒界は臨界電流を低減する弱結合となることを意味する。この原因として、 d -波超電導性や粒界にできる転位列などとの関係が指摘されているが、その詳細の解明は課題として残されている。

4. 線材、テープ

高温超電導材料を送電ケーブルやさまざまなマグネット応用に使用することを目的として、線材・テープの研究開発が進んでいる^{11, 13)}。Bi 系および Y 系、Tl 系などの線材である。

4.1 Bi 系線材

Bi 系線材は、Bi-2212, Bi-2223 を用い、銀シース法あるいは銀被覆法 (Powder-in-Tube Method) と呼ぶ方法により主としてつくられている¹³⁾。Bi-2212 は部分熔融状態からの結晶成長を利用した結晶配向化が可能である。融点直上まで加熱して、部分熔融状態にした後、徐冷して結晶成長を行うと、Bi-2212 の板状結晶が c 軸配向したテープ状線材ができる。

Bi-2223 線材は、直接 Bi-2212 相を結晶成長させることは困難であるので、部分熔融法を適用できないが、液相焼結で板状の Bi-2223 相が生成されるため、機械的に圧縮応力を加えて配列させることにより作製する。銀シーステープの圧延工程において、圧縮応力が加わることを利用するが、 c -軸配向をよくするために、ロール圧延と中間熱処理を繰り返す。テープ内部における J_c の高い領域は、磁気光学イメージ法による臨界電流分布の観察から、銀シースとの界面に偏在することがわかっており、配向性を増すことにより、さらに J_c を上げることが可能である。このため、線材のソーセージングや熱処理時のバブリング、不純物相の低減を図る努力が活発に行われている。

銀シーステープの課題は、 J_c に加えて機械的特性の改善である。最近、多芯化や銀への Mg, Ni などの元素添加により、特性の改善が図られている。 J_c は単芯線の場合 0.1 ~ 0.2% ほどで劣化が始まるが、多芯線では 0.3% 程度ま

で向上する。このようなひずみ特性の改善により、熱処理してからコイル巻きする React & Wind 法の適用が可能であるという。

電力応用では導体の交流損失の低減も大きな課題である。磁気ヒステリシスや渦電流損失の低減とともに、導体多芯線の内部構造を工夫し、素線間の結合損失を減らす努力がなされている。

4.2 次世代線材

Bi 系の材料は高配向テープ材として実用化が進んでいるが、前述したようにその大きな異方性のために、磁束線を 77 K, 高磁界下でピン止めすることがむずかしい。したがって、高温、高磁界下では、異方性がより小さい Y 系 123 や Tl 系の 1223 相が有利となる。しかし、これらの物質の線材化では、Bi 系のような強い異方性やへき開性がないために、銀シース法で成功した配向方法が有効ではない。いかに結晶粒の向きを、 c -面だけでなく面内方向でもそろえ、粒間の弱結合を低減するかが課題となる。Y 系結晶粒の面内配向化は、基材自身あるいはその上の中間層を配向させて、超電導層をエピタキシー成長させることによりもたらされた。Fig. 7 は、代表的な次世代 123 線材候補の構造模式図を示す。また、Table 2 は、現在提案されている次世代線材の作製法および材料をまとめたものである。

金属テープ上に Y-123 などの超電導膜を形成するときには、一般に、基材テープと超電導膜の間に中間層を設ける必要がある。超電導層を直接金属テープに堆積したとき

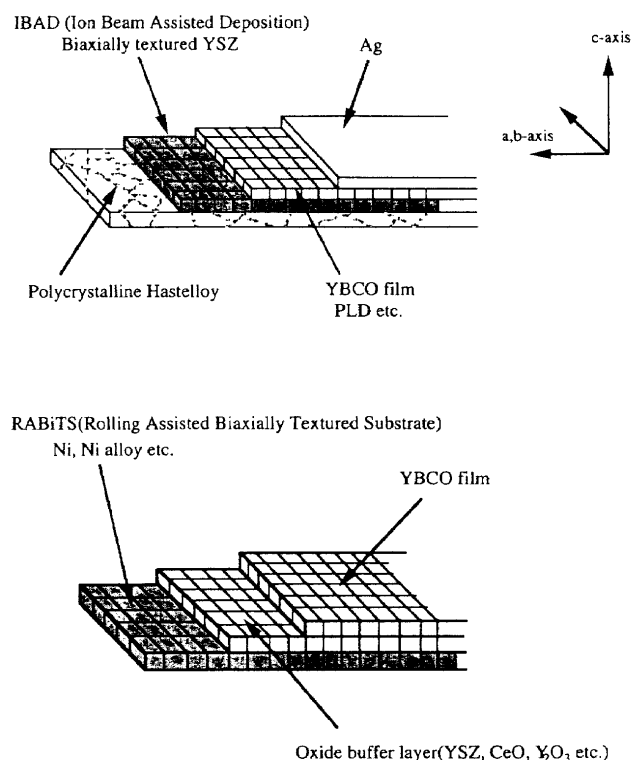


Fig. 7 Schematic structures of typical in-plane aligned buffer layers and substrates for 123 based coated conductors.

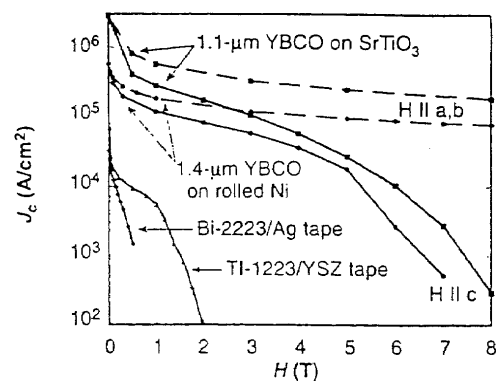
Table 2 Proposed materials and processes for the superconducting layer, buffer layer, and substrates in next-generation coated conductors

	Materials	Process
Superconducting layer	RE-123 (RE: Y, Nd, Sm, alloy)	PLD
		E-beam depo.
		MOCVD
		LPE
		MOD
Buffer layer	YSZ CeO ₂ MgO NiO	IBAD
		PLD
		MOCVD
		SOE
Substrate	Hastelloy	
	Ag, Ni, Ni alloy	RABiTS (CUTE)
	YSZ	Laser FZ
	STO	

には、通常、界面を介しての金属拡散による T_c の低下、また格子定数や熱膨張係数の不整合による結晶性の劣化やクラックが生じるおそれがあるので、これらを防止するための緩衝層として、CeO₂, YSZ, MgO などの中間層が必要となる。さらに、粒界弱結合による J_c の低下を防ぐためには、育成した Y-123 膜の結晶粒の面内方位をそろえる必要があり、結晶方位のそろった中間層に超電導層をエピタキシー成長させる方法が採られている。

このような中間層作製法としては、YSZ などの中間層をイオンビーム蒸着するときにもう一つのイオンビームを斜め照射することにより面内配向を行う IBAD 法 (Ion Beam Assisted Deposition)^{12), 14)} やパルスレーザ蒸着 (PLD) の際に、レーザビームの方向に対して基板を傾けて配向を行う基板傾斜法 (ISD: Inclined Substrate Deposition)¹⁵⁾ がある。また、基材自身に面内配向性をもたせて、中間層の配向化を図る方法もある。ロール圧延・熱処理により集合組織化した銀テープを利用する方法 (CUTE: Cube Textured)¹⁶⁾、Ni テープ用いる RABiTS 法 (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates)¹⁷⁾ などである。中間層を含む基材作製における最大の課題は、面内配向膜の形成に長時間を要することである。その中で、工業プロセスとして比較的容易と思われる中間層の形成法として、集合組織化した Ni テープ表面を熱処理することにより酸化し、配向 NiO を作る技術 (SOE: Surface Oxidation Epitaxy) が最近開発されている¹⁸⁾。このほか、金属基材ではなく、YSZ や SrTiO₃ などのセラミックス単結晶ファイバーをレーザ光加熱により育成し、これを配向基材として、123 膜を堆積する試みも行われている。

超電導層を形成する手法としては、これまで主としてパルスレーザ蒸着法 (PLD) や電子ビーム蒸着法などの気相法であったが、最近、液相エピタキシー法 (LPE) も注目されている¹⁸⁾。これは、熱平衡に近い育成法であるために結

**Fig. 8** Magnetic field dependence of J_c ($T=77$ K) for a YBCO/YSZ/CeO₂/rolled-textured Ni(001) structure.¹⁹⁾ Also shown is J_c (H , 77 K) for YBCO on SrTiO₃ (001), Tl-1223 on polycrystalline YSZ, and Bi-2223/Ag tape.

晶性がよく、また成膜速度が数 $\mu\text{m}/\text{min}$ と速いので工業的なプロセスとして有利であるという。

Fig. 8 は、RABiTS 法により作製された Y-123 膜の J_c の 77 K における磁界依存性を他の材料と比較したものである¹⁹⁾。ロール圧延 Ni 基材上の膜は、STO 基板上の膜の値に近く、Bi 系線材や Tl 系テープと比べてはるかに優れた磁界特性をもつことがわかる。

次世代線材については、これまでの成果として IBAD 法で作製した短尺試料において、 J_c は 77 K で 300 万 A/cm^2 、高磁界でも数 10 万 A/cm^2 と高い値が得られており、長さも IBAD や ISD 法により 1 m 程度のものが実現している。しかしながら、実用線材としては、km オーダの長尺のものが不可欠であり、作製速度の速い工業プロセスの開発が最重要課題となっている。基材、中間層、超電導層のそれぞれについて Table 2 に示すように、さまざまな作製プロセス、材料の提案がある中で、最適な組み合わせの探索もしくはこれらとは異なる新プロセスの開拓に産官学の協力が必要とされている。

5. バルク材

高温超電導バルク体の磁気的な応用の一つに、バルク超電導体のピン止め効果により磁石などの外部磁界源からの磁束線の侵入が妨げられ、これに対する反発力が発生することを利用する方法がある。また、パルス高磁界などを用いてバルク体に導入された磁束線は、ピン止め効果により捕捉され外部に抜け出ることができなくなれば、残留磁束線として外部に磁界を発生する擬似永久磁石 (超電導状態下の磁石) の役割を演ずる。液体窒素温度という低温下ではあるが、通常の永久磁石では不可能な数 T という強い磁界を発生できるので、これを利用したさまざまな応用が提案されている。強い磁気浮上力や発生磁界は、前述した強いピン止め力による臨界電流密度の向上と弱結合のない大型単一結晶粒の実現によりもたらされる。

バルク材としては、当初、Y系やBi系の焼結材料が注目されたが、粒界弱結合の存在により高い J_c が得られず、高温超電導体の実用化に対する悲観的なムードがあった。これを打破したのが、熔融プロセスを取り入れたY系バルク材の開発である。MTG (Melt-Textured-Growth) 法²⁰⁾に端を発し、QMG (Quench-Melt-Growth) 法²¹⁾、MPMG (Melt-Powder-Melt-Growth)²²⁾の開発によりプロセスが進展した。QMG法では、 Y_2BaCuO_5 (211相) がピン止め中心として有効であることが明らかにされ、MPMG法により、211相を試料全体にわたって均一かつ微細に分散する手法が開発された。 J_c の値も77 K, 1 Tで 3×10^4 A/cm²に達した。大型の単一結晶粒を作製する方法としては、Y系バルク焼結体の上に融点の高いNd系などの単結晶を配置し、それを種として結晶化を行い方位のそろった擬単結晶を得る手法が開発された。現在では、10 cmほどの外径をもつ単一粒のディスク状バルク材が作製されている。

Y系123の後、最近注目されている材料は、イオン半径がY元素よりも大きい軽希土類元素RE (La, Nd, Smなど)を含む $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ である⁸⁾。この系は、大気圧下で育成したときには、 RE^{3+} のイオン半径が Ba^{2+} のそれに近づいて、固溶(置換)が生じる。Baの2価イオンを3価イオンが置換するために電気的中性を保つようにホールキャリア濃度は減少し、 T_c は低下する。しかし、低酸素分圧下で結晶育成を行うと、固溶が抑制され、前述したようにNd-やSm-123の T_c は96 KとY-123よりも高くなり、しかも臨界電流密度が高磁界で上昇するというピーク効果を示す。 T_c の上昇に伴い、不可逆線も、より高温、高磁界側にシフトする。この方法は、結晶化プロセスにおける酸素分圧の制御が重要であることから、OCMG法 (Oxygen-Control-Melt-Growth) 法と名づけられた。

この系のピン止め中心としては、3節で述べたように非超電導相の Y_2BaCuO_5 211相 (Nd系では422相) やRE/Ba置換相が重要な役割を果たしていると考えられる。211相のような非超電導の第2相粒子がピン止め中心として働く場合、臨界電流密度を上げるためには、その粒子全体の量をできるだけ大きく、サイズを小さくする、すなわち、粒子全体としての表面積を大きくすればよいことが知られている。これまで作製したY系やNd系バルク材においては、白金の添加が211相や422相粒子の粗大化防止に有効であることがわかっているが、それでもそのサイズは1~2 μ mが限度であった。これについて、最近、新しい方法が見いだされた。OCMG法において、Nd, Eu, およびGdの混晶を用いる方法である²³⁾。この混晶を用いて作製したNdEuGd-123バルク材において、 J_c が77 K, 3 Tにおいて 6×10^4 A/cm²に達する高い特性が得られた。SEM分析の結果、(Nd, Eu, Gd)-211相粒子の平均サイズは~0.2 μ mと小さく、また、この場合もPtの添加が粒径の低減に

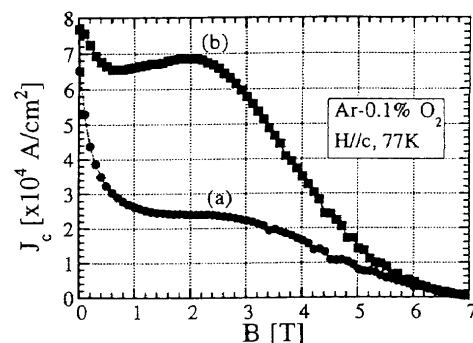


Fig. 9 Magnetic field dependence of J_c for two OCMG processed samples with (Nd, Eu, Gd) $BaCuO + 40$ mol% (Nd, Eu, Gd) 211 second phase²³⁾ with (a) no Pt added and (b) 0.5 mol% of Pt.

有効であることが証明された。Fig. 9は、(Nd, Eu, Gd)-123に40 mol%の211相、それに0.5 mol%のPtを加えた場合と加えない場合における J_c の磁界特性の違いを示す²³⁾。

捕捉磁界については、Nd結晶を種に用いたSm-123 OCMGバルク材において、77 K, 2.1 Tという値が報告された²⁴⁾。これは、Ptおよび Ag_2O の添加が粒径の抑制、クラック防止に有効であり、34 mm径の単一粒バルク材を実現できたことによるという。さらに大型のバルク材を作製することはそう困難であるとは考えられないので、当面の目標である3 Tという発生磁界は射程距離に入ったといえよう。超電導バルク磁石におけるより大きな課題は、このような強い磁界を試料内部までいかに導入するか、すなわち、着磁をどうするかであろう。バルク磁石を実用に供するためには、超電導マグネットにより着磁することは現実的でなく、通常の永久磁石のようにパルス磁界により着磁を行う方法が有望と考えられている。パルス磁界を印加したときに、ピン止め力が強ければ磁束線は入りにくくなると予想されるが、どのように磁束が侵入するかなどの基礎的課題の解明とともに、新しい手法の開発が望まれている。

6. 応用開発の現状

高温超電導材料の応用については、薄膜を用いたSQUIDやマイクロ波フィルター素子などの実用化が進んでいるが、線材においても1 km級の長さを有し、 J_c も 10^4 A/cm²級のBi系銀シース線材や電流リードが得られるようになり、これらの線材を用いたマグネットやさまざまな実証モデル機器の開発が進んでいる。電力ケーブルや変圧器、限流器などの電力機器、モータなどの産業機器、磁気分離装置などである。

超電導マグネットにおける最近の大きな進展は、液体ヘリウムを使用しない冷凍機冷却型マグネットの実用化であろう²⁵⁾。酸化物超電導体は高い電気伝導性をもつが、熱伝導性は悪いので理想的な電流リード材となる。NbTiや

Nb₃Snなどの金属系超電導体と酸化物超電導体を電流リードを用いた液体ヘリウムフリーの超電導マグネットが商用化し、5~10 T程度の室温空間が容易に得られるようになった。

Bi線材を用いた超電導マグネットとしては、冷凍機により20 K程度の低温に冷却した状態で7 Tの磁界を発生する超電導コイルが住友電工により開発された。液体He温度と比較して高い動作温度のために超電導クエンチのおそれが多く、高速励磁が可能という。現在、高品質大型シリコン単結晶育成に使用する大口径マグネットの開発も東芝、住友電工、信越半導体3社が国からの支援を得て行われている。

従来の金属系超電導マグネットは、1.8 Kまで冷却しても21 T程度を発生することが限界であったが、高磁界ハイブリッドマグネットとBi系超電導マグネット(1.46 T, 4.2 K)を組み合わせて4.2 Kで24.0 Tの磁界発生が可能となった²⁶⁾。

今後の電力需要の増加に伴い、大容量化を目指した超電導ケーブルの開発プロジェクトが進んでいる。日本では大都市中心部の地下空間に断面の小さい管路に設置できるような高温超電導ケーブルの開発が進められている²⁷⁾。

ケーブルなどの電力応用では交流での使用が一般的であり、 J_c とともに線材に発生する交流損失が問題となる。交流損失の原因には三つの要因が考えられている。超電導体と常伝導金属から発生する磁気ヒステリシス損失と渦電流損失および結合損失と呼ぶ多芯構造に起因するものである²⁷⁾。東京電力・住友電工は、多層導体の交流損失は層間絶縁により大幅に低減できるが、実用化のレベルを考えると、なおいっそうの低減が必要であり、具体的には、 J_c の1桁の増大、交流損失の1桁低減が要するという。また、古河電工・東京電力は、50 m長のケーブルの通電実験で偏流防止対策を施すことにより、交流損失を1/10に低減できることを発表した²⁸⁾。

変圧器については、九大、富士電機がBi系銀シース線材を用いて、500 kVA級の液体窒素で動作するトランスを試作した。これは、過冷却窒素を用い66 Kにおいて800 kVAの性能を発揮した¹⁾、²⁹⁾。超電導変圧器は、従来機に対してサイズを1/3程度と小さくできる。また、液体窒素の使用は、液体Heに比べて、取り扱いがはるかに容易であるだけでなく、油を冷却に使用する従来機器に対して、廃棄物処理や安全性の点からも有利という点から、特に、都市部における小型の変圧器として実用化が期待されている。

小型化や低消費電力が期待されるモータの開発も米国を中心に研究開発が進んでいる。Naval Surface Water CenterはReliance Electricと共同でBi系線材を用いた回転磁界巻線型のモータを開発し、1996年には27 Kで150 kW(200馬力)の性能を得ている。米国商務省は第2

フェーズのSPI(超電導パートナーシップ構想)の中で、数年以内に3.7 MWh(5000馬力)の高温超電導モータを開発する計画を発表している³⁰⁾。

バルク材については、これがリング状磁石の上に浮上し、極めて低損失で回転するため、この回転エネルギーを利用したフライホイール電力貯蔵への期待が大きい。現在、中部電力や四国総研を中心にいくつかのグループにおいて小型の装置開発が行われている。すでに、1 kWh級のフライホイール電力貯蔵装置が試作され、その大型化の検討が行われている。また、高温超電導マグネットを用いたSMES(Superconducting Magnetic Energy Storage)とフライホイール電力貯蔵をハイブリッド化した40 MWh級の電力貯蔵装置の提案がなされている³¹⁾。

7. おわりに

高温超電導材料の中で、線材、バルク材を中心にいくつかの基礎的な課題および最近の開発動向を述べた。この10年の間に線材、バルク材ともに研究開発は着実に進展し、冷凍機冷却型超電導マグネットとして実用化が始まった。また、さまざまな電力エネルギー機器の試作が行われている。しかし、現在、高温超電導線材として実用化されているものはBi系線材だけであり、主として20 Kというような低温動作を想定した応用機器の開発に限られている。近い将来、77 Kで使える次世代線材が完成すれば、より広範な応用機器開発が民間企業においても本格的に始まるものと予想される。バルク材についても、現状での磁気浮上力やバルク磁石としての発生磁界が小さいために、小型のモデル機器の開発に止まっているが、77 Kで3~5 Tの発生磁界をもつバルク材が実現すれば、その応用開発への気運ははるかに活発になるであろう。そして、21世紀の資源エネルギー、環境問題に新しい道を拓く技術へと発展するものと期待される。

参考文献

- 1) 高温超電導研究のレビューとしては、例えば応用物理, **65**, No. 4 (1996). ISTECH ジャーナル編集委員会編: 超電導技術とその応用(丸善, 1996).
- 2) 松下: 応用物理, **67**, 404 (1998).
- 3) G. Blatter *et al.*: *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1125 (1994).
- 4) 池田: 固体物理, **32**, 369 (1997).
- 5) 為ヶ井: 固体物理, **65**, 392 (1996).
- 6) K. Tanabe *et al.*: *Physica C*, **282-287**, 45 (1997).
- 7) K. Kishio *et al.*: Abstracts of Papers, 1998 Int. Workshop on Superconductivity, Okinawa, p. 99.
- 8) 村上, 坂井, 劉: 応用物理, **64**, 368 (1995).
- 9) A. K. Pradhan *et al.*: Abstracts of Papers, 1998 Int. Workshop on Superconductivity, Okinawa, p. 244.
- 10) 上野, 他: 第59回応用物理学会学術講演会予講集, No. 1, p. 173.
- 11) Y. Zhu *et al.*: *Phys. Rev. B*, **57**, 8601 (1998).
- 12) 飯島: 応用物理, **66**, 339 (1997).
- 13) 戸叶: 応用物理, **65**, 356 (1996).

- 14) X. D. Wu *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2397 (1995).
- 15) K. Hasegawa *et al.*: Proc. ICEC16/ICMC, Kitakyuusyuu (1996).
- 16) 土井, 東山: 応用物理, **65**, 372 (1996).
- 17) A. Goyal *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1795 (1996).
- 18) K. Matsumoto *et al.*: Abstracts of Papers, 1998 Int. Workshop on Superconductivity, Okinawa, p. 77.
- 19) D. P. Norton *et al.*: *Science*, **274**, 755 (1996).
- 20) S. Jin *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2074 (1988).
- 21) M. Murakami, M. Morita, and N. Kayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1125 (1989).
- 22) H. Fujimoto *et al.*: Proc. ISS '89, Tsukuba 1989, p. 285 (Springer Verlag, 1990).
- 23) M. Muralidhar and M. Murakami: Abstracts of Papers, 1998 Int. Workshop on Superconductivity, Okinawa, p. 246.
- 24) 間瀬, 他: 第 59 回応用物理学会学術講演会予講集, No. 1, p. 179.
- 25) K. Watanabe *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L488 (1993).
- 26) 超電導コミュニケーションズ 4 巻, No. 2, p. 2 (超電導情報研究会, 1995).
- 27) 原, 石井: 応用物理, **65**, 401 (1996).
- 28) 超電導コミュニケーションズ 5 巻, No. 5, p. 1 (超電導情報研究会, 1996).
- 29) K. Funaki *et al.*: 1996 Appl. Supercond. Conf., LR-1 (1996).
- 30) R. D. Blaugher: IEEE SPECTRUM July 1997, p. 36.
- 31) S. Nagaya *et al.*: Proc. ISS '97, p. 1301 (Springer Verlag, 1998).

(1998 年 9 月 28 日受理)



腰塚直己 こしずか なおき

昭 45 京都大学大学院理学研究科博士課程満期退学, 同年 工業技術院電子技術総合研究所入所, 昭 63 (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, 平 8 同センター入所, 現在に至る。
専門 高温超電導 (理博)