



技術解説

高温超伝導材料の展望

青木亮三*

I. はじめに

超伝導は20世紀初頭(1911年)の発見から喜寿の齢(1988年)に到り、突如として新しい展開を示すようになったことは御存知の通りである。常態でも電導性が良い金属合金系でいままでも多くの超伝導体は知られていたが、それらの臨界温度(これ以下の低温で超伝導となる) T_c は23Kどまりであったものが、新に銅イオンと酸素イオンを含む半導体とも云うべきセラミック化合物で超伝導が発見され、それらの T_c は32Kから始まって2年程の間に125Kに達した。

これによって今までの超伝導材料では作動に液体ヘリウム冷却が必要であったため、その用途は研究機器に限られていたものがこんどは高 T_c のために、街の冷凍車にも使われている液体窒素による冷却でも充分となり汎用機器への超伝導利用が現実的となってきた。この目ざましい展開をさらに伸ばして或いは室温でも作動する高温超伝導体発見ができないものかとの模索と、一方ではセラミックスという脆い物質をうまく工夫して電線やエレクトロニクス素子などへの実用化をめざす開発研究が現在、国内外の産・官・学の各研究機関において活発に行われている。それらの結果、表Iに記されているような、いくつかのタイプの新超伝導物質が発見されてきた。しかし新物質をめざしての今までのやみくもなtrial and error方式の模索はこの辺でひとつの限界にきているようである。その例を以下に示してみよう。

II より高い T_c への道

*青木亮三(Ryozo AOKI), 大阪大学工学部, 電気工学科, 教授, 理学博士, 超伝導物性

2.1 新超伝導体の物質構造

これらの酸化物超伝導体の一般的な構造例は図1に示してある。即ち(a)に平面的に描かれているような $[\text{CuO}_2]_n$ の網目状の原子層(I)がCaやYなどの原子をはさんで何層か隣接しており、さらにその両側には結晶構造を安定化するために $[\text{BiO}]_m$ や $[\text{SrO}]_m$ などの他の原子層(II)が存在して、全体として10数層におよぶ単位結晶格子を構成している。この新超伝導体の特性について今までに分っている基本的な点としては次のようなものがある。

2.2 基本的特性

i) 超伝導電子状態は(I)の $[\text{CuO}_2]_n$ 層に起因しており、(II)の原子層は(I)に電導性を与える

表I いろいろなtypeの酸化物超伝導化合物

type略号	組成	超伝導 T_c	$[\text{CuO}_2]_n$ 層数
LBCO	$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$	32K	$N=1$
LSCO	$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$	38	1
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	92	2
BSCCO (2212)	$(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$	80	2
BSCCO (2223)	$(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$	107	3
TSCCO (2223)	$(\text{TlO})_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$	125	3
TSCCO (1234)	$(\text{TlO})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+y}$	120	4

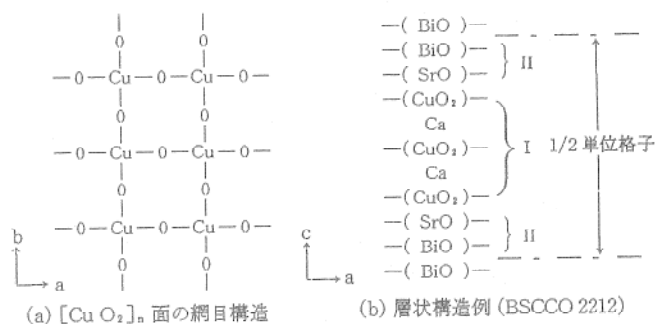


図1 高温超伝導酸化物の原子配列構造

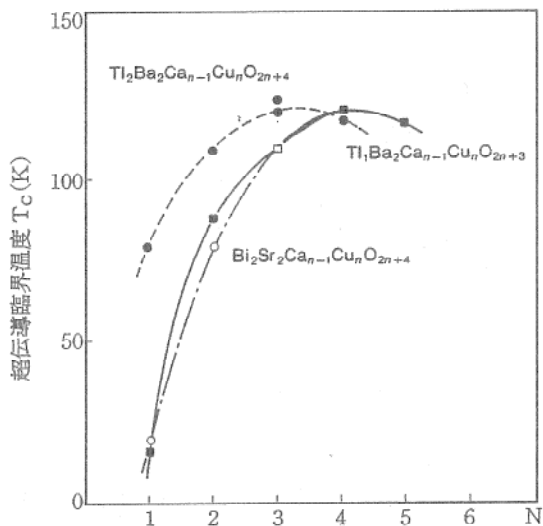


図2 $[\text{CuO}_2]_n$ 層数 N と超伝導 T_c の関係
(ref1 より転載)

carrier濃度を調整する役割を専ら果している。

ii) これらの酸化物の超伝導 T_c は主に次の2つの要素によって系統的に変化する。

a) 表Iに記されている種々のタイプの物質において、隣接する $[\text{CuO}_2]_n$ の層数 N を1, 2, 3, 4...と変えて合成することができるが、 N に対する T_c の変化が図2に示されている。即ち $N=1, 2$ から T_c は急激に上昇し3, 4付近で最高に達するが4, 5になると飽和または低下するようである¹⁾。もっとも結晶育成の点では $N=2$ が最も安定で $N=3$ 以上の構造のみを単独に成長させることは熱平衡的には困難のようである。

b) 図3には別に、1つの構造の超伝導体でIIの層の原子組成（とくに酸素量）を変えることによって(I)の層内のホールcarrier濃度 p を増加させたときの T_c の変化を示している²⁾。即ち $p \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 付近から超伝導が出現して $10^{21}/\text{cm}^3$ 台で最高の T_c を与えるがそれより高濃度では T_c は急激に低下して単純な金属的伝導体になってしまう。

このように T_c ひとつをとってみても、自然界の特性は、1つのパラメータによって一方的な上昇が期待されるものではなくて、他の面への影響が別に現れて、その効果はやがて飽和変質する³⁾。

図2, 3に表れている T_c の飽和低下を克服して、さらに高温超伝導への道を進めるためには、もはやヤミクモではなくてこの新しい超伝導の機構についての理解を基にした計画的な研

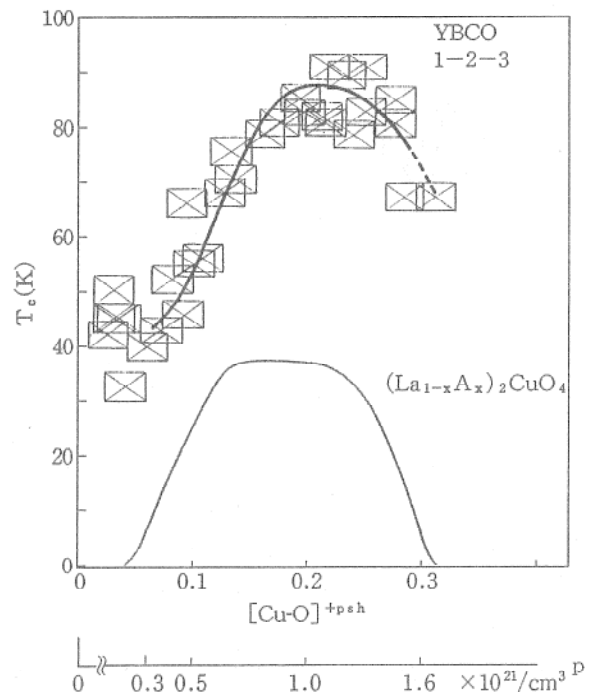


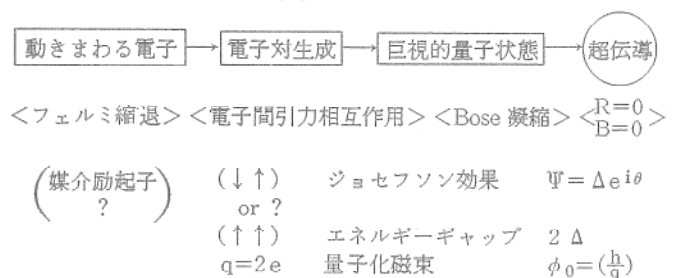
図3 $[\text{CuO}_2]_n$ 層数のcarrier濃度 p と超伝導 T_c の関係
(ref 2 を参考にしたもの、 p のスケールはL A C O の場合)

究遂行への指導原理が必要とされている。ところがこの銅酸化物においてはどのようにして高温超伝導が実現しているのか、その仕組みについて未だ明らかにされていない現状である。

2.3 高温超伝導の発現機構

「今度の新しい超伝導体にはBCS理論は適用されるのか」とよく訊ねられる。表IIに示されている一般的なBCS理論の筋道のうち、電子対生成以降の各段階は、新しい超伝導体でも成立していることが既にいろいろな実験で確かめられている。問題は、初めの段階である電子対生成のための電子間引力相互作用が、どのような励起子媒介によって生じているのかその仕組みが未解のままである。

表II 超伝導発現機構のプロセス



在来の金属系超伝導体ではそれがフォノン（イオン格子振動）の媒介によって生じていることが分っているが、今度の酸化物超伝導体でも果してフォノン関与があるのか否かの検証として、酸素同位体置換試料でのTc測定が行われたが、同位体効果は予想よりもかなり小さいが無視できる程ではないという結果が報告されている⁴⁾。

このように酸化物超伝導体ではすべての性質が多面性を備えていて単純明快なものではなくなかなかその全容を明らかにしない。以下にその特徴をいくつか列記してみよう。

III 酸化物超伝導体の特徴

3.1 酸化物超伝導体はありきたりの物質ではない。

はじめに述べたように高温超伝導体は長い間探し求められた末にやっと発見された特別な物質であるので、在来の金属系超伝導体（これは自然元素の半数以上に見出される普遍的なもの）とは異って一般的なものではない。

それは最低3～4種多いときは5～6種の元素からなる複雑な組成で、10数層の原子層が積み重なって単位格子を構成する化合物である。このうち超伝導にとって基本的なのはO—Cu—O—結合であるが、この酸素Oが構成から出入して変質し易い。これは偶然的なことではなく、Cuイオンの価数揺動と相まってOイオンの結合電子状態の微妙な変化が超伝導に重要な役割を果たしているのであって、構造不安定性は高温超伝導のうら返しとして半ば宿命的と考えられる。

3.2 他の元素による可能性。

Cu—O以外にも他の元素による高温超伝導体の基本構成の可能性が追求されている。例えばCuの代りにNiやZnで、Oの代りにSやFで種々置換合成が試みられている。しかし現在の銅酸化物ではCu3d軌道とO2p軌道のエネルギーレベルが近くて、両者の軌道混合とともに電荷移動が容易に起る結果、金属光沢と高伝導性をもつ結晶である。超伝導にとっても好都合なこの

ような条件はCu—O以外にはなかなか見出されていない。⁵⁾

3.3 酸化物超伝導体は超伝導以外にも次のようにいろいろな性質を兼ね備えている。

a) 誘電分極性、光学活性：

図1(a)に示されるこの物質の $[\text{CuO}_2]_n$ 網目構造は、有名な強誘電体 BaTiO_3 などが属するペロブスカイト構造と類似のものであり、 $\text{O}=\text{M}^+-\text{O}^-$ 結合は外部からの電磁波により容易に誘電分極して強い赤外吸収やラマン活性などを示すので光エレクトロニクス素子への応用可能性をもっている。

b) 磁性、電子—格子強結合性：

Cu^{2+} イオンはNiなどの遷移元素と同じようにd電子軌道が部分的にしか充されていないで、とくにこの酸化物はスピン $\frac{1}{2}$ の興味ある磁性体の特徴をもっているので、高温超伝導の起源をスピン相関相互作用に求める議論もある⁶⁾。

また縮退したd軌道に半分だけ電子が充たされているのでJahn-Teller効果によるエネルギー利得が大きくて、結晶の歪み（光学フォノンモード）と電子状態の結合相互作用が強い。これを利用して高温までの超伝導電子対結合を期待したのが、そもそもBednorz-Müllerにこの種のペロブスカイト系酸化物について着目させた動機である。

c) 伝導特性の多彩な変貌

この酸化物超伝導体に共通した特徴として、carrier濃度を増大させてゆくと常伝導特性も含めて次のように顕著な変化を示して、1つの物質で多彩な綱渡りを演ずる⁷⁾。もう少し定量的な

$$\left(\begin{array}{c} \text{反強磁性} \\ \text{ゼツェン体} \end{array} \right) \rightarrow \left(\begin{array}{c} \text{超伝導} \\ \text{半導体} \end{array} \right) \rightarrow \left(\begin{array}{c} \text{常伝導} \\ \text{金属} \end{array} \right)$$

様子が図4に描かれているが、この特性変化はcarrierが電子性の場合もホール性の場合も同様で図4のように対称的な変化を示す。

問題は電子局在の反強磁性体と、bandモデルが通用する金属状態との間に出現するこの超伝導電子状態が果してどちらの起源に属するのか？ それは新しい超伝導機構の解明とも関連して熱心な追求が続けられているが1990年春の日

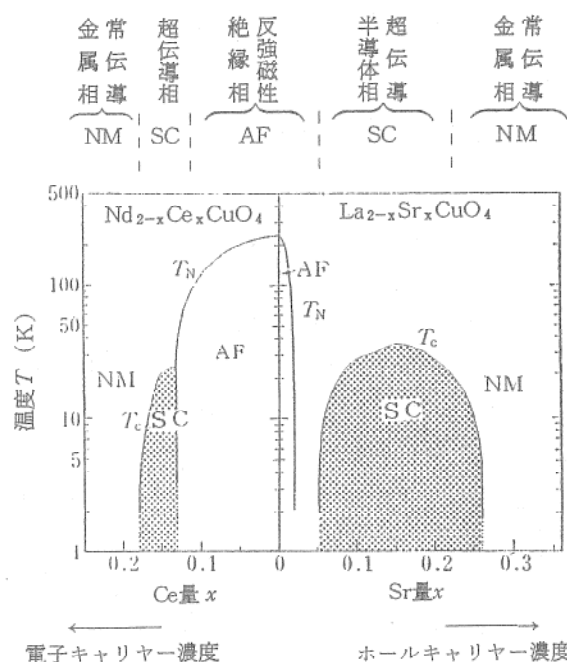


図4 高温超伝導酸化物系のキャリアー-dopingによる系統的物性変化 (ref 6 より掲載)

本物理学会の論議では、酸化物超伝導体内の電子状態はどうやらbandモデルで描像できそうである⁷⁾

3.4 超伝導電子状態は基のgap内に存在。

上記のband的電子状態とみなされるものは、しかしながら図5に示すようにCu3dによる本来の絶縁体gapの中にcarrier dopingにより生じた、せまい不純物帯ともみられるもの(mid-gap state)で、フェルミ面(積)に比例するcarrier濃度も $\sim 10^{21}$

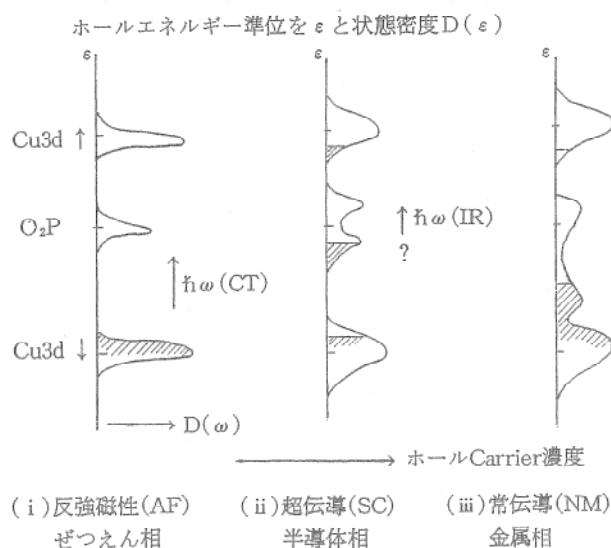


図5 超伝導酸化物系のbandモデルと赤外吸収 $\hbar\omega$ (ref 8 を参考にしたもの)

/cm²と小さいために本来のbandモデルに適合するフェルミ電子縮退状態が果して実現しているのか未だ議論がなされており、凝縮退(marginal-state)という概念も提唱されている。しかし現象的にはband的振舞とみてほぼ差支えないようである。

3.5 超伝導の出現と中赤外吸収の関係

このbandの成因についてはCu—O結合に直接関与している $\sigma(x)$ 結合軌道とは別に、それと直交した $2p(y,z)$ 軌道に或程度のCu3d軌道の (x^2-y^2) および (z^2) 成分が混成した π 軌道的なものとされており、この2種の3d軌道との混合の程度の差に応じて図5のようにgap内のbandは2つのピークをもつ。

[CuO₂]_n層へのcarrier doping濃度とともにcarrier間のクーロン反発しゃへいが進んで易動性が増大し、bandの巾が広がると同時に軌道混成が強められて2つのピーク間の開きも大きくなる。このようなband的電子状態の成長(図5参照)の様子は、光反射や、光電子スペクトルの観測から推測された。即ち、超伝導の出現と関連して発生する中赤外光領域の吸収ピークの発生が、これらのband構造間遷移に対応するものとして説明されている⁸⁾

3.6 超伝導電子状態は簡明ではない。

この酸化物の高温超伝導はcarrier濃度が 10^{21} /cm³という、通常の金属超伝導体よりは1~2桁小さい縮退半導体的な電子状態で実現している。ということは電子間結合ポテンシャルがかなり大きいことを予想させる。量子トンネル効果の観測などから求められている超伝導結合パラメータ($2\Delta(0)/k_B T_c$)の値は、以前は7~11と報告されていたが最近3~6程度に定着している⁹⁾しかしBCS弱結合近似の3.5と比較するには巾がある。ともかく、どうして120K付近の高温まで超伝導を保持しているのか、その辺の仕組みが分っていない。

事実としては、きわめて底の浅いbandの表面に大きな超伝導エネルギーギャップ 2Δ が発生するので、常伝導から超伝導へ転換するときの電子状態の変化が大きくて、いろんな超伝導特

性の理論計算がきわめて厄介である。(Migdal近似の破綻) 実際問題として、超伝導電子(対)関数のコヒーレントな空間的拡がりが小さく ($\xi \leq 20 \text{ \AA}$) て半局所的であるため、材料内の僅かな欠陥部(格子欠陥や析出相界面)などで超伝導電流が寸断され易く、高臨界温度 T_c の割には高臨界電流 J_c (零抵抗無損失負荷電流の限界)が得られ難いという、本質に近い欠点がある。

以上の点から考えて、今後の酸化物超伝導材料の応用には次のような展望がみられる。

IV 今後の材料開発の展望

4.1 丈夫で安定よりは条件敏感な物質。

実用化されている金属系超伝導材料のように物質構造安定で外擾乱に耐えて強固に永久電流状態を保持するような特性よりは、酸化物超伝導体は生成条件や外場に敏感な物質である。今後、より高温の超伝導物質が発見されるとしてもこの傾向は一層強まるものと予想される。即ち

- i) 組成構造敏感で、生成条件によって特性が大きく変化し、生成後も雰囲気や経年によって比較的に変質し易い。
- ii) 電子状態や、イオン格子状態も複雑微妙で、電界、磁界、圧力、温度、光照射などの外場に敏感に反応する。
- iii) 磁性、光活性、半導体輸送特性など多彩な物性を兼ね備えており、しかもcarrier dopingなどによって特性選択が可能である。

これらのことから今後の酸化物超伝導材料の応用においては次のような見通しが私見として考えられる。

4.2 開発応用の上での選択

i) 大電流容量や耐擾乱安定性の要求される power line (大電力輸送系統) や大規模電磁石コイルなどには¹⁰⁾ むしろ既に実用化されている金属系超伝導材料の方が適当ではないかと考えられる。新超伝導材料の高臨界温度による冷却コスト削減の利点は大容量機器となれば相対的に低下する。

ii) 酸化物超伝導材料の有用性は、外場敏感性をむしろ逆に利用して、感知センサーやエ

レクトロニクス素子のように外場によって特性制御が鋭敏に可能な材料という点に見出されるべきであろう。

iii) とくに BSCCO (表 I 参照) など10数層におよぶ原子層構造で単位格子をつくる超伝導酸化物系では、I層とII層が明確に機能分化しており、超伝導に必須の $[\text{CuO}_2]_n$ のI層に隣接する半導体donor的なII層には、さらに有用な他機能を兼ね備えた新しい原子構成層を導入して複合機能をもつ超伝導材料開発の可能性が考えられる。

iv) 4～5種以上の原子によって複雑な組成構造をもつこれらの化合物の生成には、包晶反応など特殊な結晶成長過程があつて不均質性が避けられず、大きな単結晶育成は容易ではない。もともと熱平衡状態で簡単に育成される安定構造のものであれば自然界でも疾々の昔に発見されていたものと思われる。

v) 多層結晶構造のために臨界磁場や臨界電流のような超伝導特性に結晶軸異方性が強くても多結晶状態での利用には結晶粒配向や界面の問題が厄介であり、むしろ層配向の薄膜材料の方が扱い易い。

vi) 以上の点から今後の酸化物超伝導開発には粉体焼結や熔融塩からのbulk結晶育成のような熱平衡に近い条件での生成よりは、むしろミクロに原子を真空中に任意組成で飛来させ、清浄基板上に単原子層毎に堆積させて、人工格子膜を成長させる方法が¹¹⁾ 自然界には現出しない準安定構造の新物質実現の可能性をも含めて、より自由で多彩な物質構成を与えるものと予想される。

大阪大学超伝導エレクトロニクスセンターの研究目標のひとつとして、このような観点からの追求が期待されている。

本稿の構成には工学部電気基礎論講座の堺一男、村上博成両助手の有益な討論を得た。最後に脱稿に当たり、怠情な小生に有無を云わせぬ督励を下された世古口編集委員長、平木委員に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 伊原英雄: 高温超伝導[2] パリティ別冊No.6

- (1989) 91.
- 2) 十倉好紀: パリティ 3 No.6 (1988) 56.
- 3) R. Aoki and T. Nakamura; Proc of Int. Sympo on New Develop. in Appl. Superconductivity (Suita, Japan 1988) pp. 44-48.
- 4) 吉田 博: パリティ 3 No. 6 (1988) 60.
- 5) P.W. Anderson; Science 235 (1987) 1196.
- 6) 岸尾光二, 長谷川哲也, 北沢宏一; 応用物理 59 (1990) 554.
- 7) 高橋 隆; 日本物理学会45回年会予稿集 No. 3 (1990 Osaka) 301.
- 8) A. Maeda et al, Proc. 2nd ISS (1989, Nov. Tsukuba).
- 9) J.R. Kintley; Int. J. of Mod. Phys. B4(1990) 201.
- 10) 村上吉繁; 生産と技術 35 No.1(1983) and 40 No.1 (1988) 40.
- 11) 川合知二; 生産と技術 41 No.4,46. (1989)

※

[追記] 本稿校正中に新超伝導物質が発表された。

それはTl-Sr-V-O系で表Iの各物質の主構成元素であるCuをVに代えたもので, 部分的であるが $T_{c1}=30\text{K}$, さらに $T_{c2}=130\text{K}$ 相も含まれているとされている。

S. Matsuda et al (Jpn. J. Appl. Phys 1990).

