

## 技術解説

## 高温超伝導体の線材化とその応用

Development of High-Temperature  
Superconducting Wire and Its Applications九州工業大学 大学院  
工学研究院 物質工学研究系  
教授工学博士 松本 要  
Kaname Matsumoto

## 1. まえがき

20 世紀末に、世紀の大発見と謳われた高温超伝導体の発見 (1986 年) があった。液体窒素温度 (77 K) で電気抵抗ゼロ、永久電流、ジョセフソン効果といった巨視的量子現象を実現する高温超伝導体は、種々の産業に革命を起こす『夢の材料』であると考えられた。しかし、高温超伝導研究はその後停滞期を迎える。すなわち、高温超伝導体にゼロ抵抗を保ったまま流せる電流密度の上限値 (臨界電流密度  $J_c$ ) が、当初、77 K において数  $10 \text{ A/cm}^2$  と極端に低かったからだ。通常の銅線にも、およそ  $5 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$  程度の電流が流せることを考えるとこれは深刻な問題である。超伝導応用には線材が不可欠だが、大電流を流せる高温超伝導線材の開発は困難を極めると予想された。

しかし発見後 25 年が経過し、様々なブレークスルーを経て、現在  $10^6 \text{ A/cm}^2$  を大きく超える  $J_c$  を持つ長尺の高温超伝導線材が日米で大量生産できるようになってきた。これらを用いて、大容量電力ケーブルや時速 550 km 以上で走行する磁気浮上列車等々の実証試験が次々に行われるまでになった。高温超伝導が長い研究開発の時を経て、夢の材料として再び表舞台に姿を現してきたといえる。エネルギー・環境・経済のトリレンマ克服が議論される中で、多くの可能性を秘めた高温超伝導が進化して再登場してきたのは朗報だ。ここでは、高温超伝導の進展を阻んできた粒界問題、線材開発におけるブレークスルー、 $J_c$  を向上させるために重要なピン止め技術、そして 21 世紀のエネルギー問題と超伝導との関わりについて解説する。

## 2. 高温超伝導体の特徴と粒界問題

高温超伝導体は、従来の金属系超伝導体と比べて、①臨界温度  $T_c$  がきわめて高い、②金属系超伝導体と比べてキャリア密度が低い、③セラミックスであるために機械的にもろい、④コヒーレンス長  $\xi$  が大変短い、そして、⑤結晶の層状構造に伴って二次元性が顕著、などといった特徴がある。

常温では水は液体状態でランダムな構造を持つが、 $0^\circ\text{C}$  以下で氷となり、固体という“硬さ”を持った秩序状態になる。これは相転移とよばれる現象である。金属中の電子系もある温度 ( $T_c$ ) 以下に冷却されると相転移を起こし、電気抵抗ゼロなどの巨視的量子現象が現れる。これが超伝導現象である。このとき電子系にはある種の秩序 (秩序パラメータという) が形成され、“硬さ”を獲得した状態になっている。すなわち  $T_c$  以上では電子系は柔らかく、 $T_c$  以下で硬い。硬い秩序パラメータが変化できる空間的な最小距離をコヒーレンス長  $\xi$  という。従来の金属系超伝導体における  $\xi$  は 5 nm のレベルだが、高温超伝導体においては 1 nm と非常に小さい。その後このことが応用上大きな問題となる。

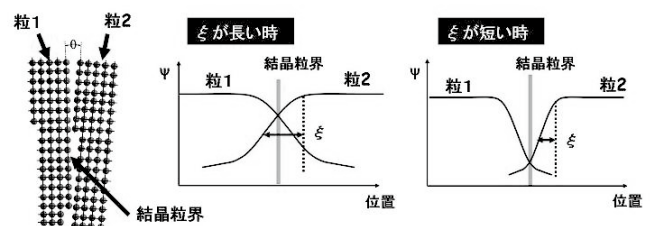


図1 結晶粒界における秩序パラメーターの変化

図1は  $\xi$  の大きさと結晶粒界の関係を表したものである。結晶粒の方位差に依存して粒界には多数の

隙間（転位）が存在することになる。ξが長い場合には、この隙間の存在は無視できるが、短いと粒界における隙間の影響を強く受け、そこで秩序パラメータが大きく減少してしまう。そのため粒界では超伝導特性が大きく劣化し、ゼロ抵抗の超伝導電流が流れにくくなるのである。

一般に超伝導線材は、異なる方位を持った多数の高温超伝導結晶が連なった多結晶体から形成される。個々の結晶粒内の  $J_c$  は  $10^6 \text{ A/cm}^2$  以上と高いことが分かっているが、短いξの影響で超伝導電流は、多数の結晶粒界からなる線材の中を、端から端まで通り抜けることができず、線材に流れる  $J_c$  は急激に劣化してしまう。これが粒界問題であり、高温超伝導線材開発においてこの粒界問題が長い間立ちはだかることとなった。

### 3. 線材開発におけるブレークスルー

粒界問題のため、当初欧米は高温超伝導の応用に関しては悲観的だった。しかし日本のグループが長年の研究を続けた結果、二つの重要なブレークスルーが達成された[1]。

最初の成功が 110 K の  $T_c$  を持つ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  を用いた Bi 系線材 (Bi2223) の開発である。Bi2223 は  $\text{CuO}_2$  からなる二次元的なシートが重なった層状構造をした物質であるが、シート間の結合が弱いために二次元性が強く、かつ大変劈開しやすい。そのため圧延加工しやすく、結晶粒の方位が揃うようになり、粒界問題が軽減されるようになった。現在では銀シース法と呼ばれる手法で、 $10^4 \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$  の  $J_c$  (ゼロ抵抗、77 K) を持つ km 長クラスの高伝導テープが大量生産できるようになっている。

もう一つのブレークスルーは 92 K の  $T_c$  を持つ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) を用いた Y 系線材である。Y 系線材は、Bi 系を越える磁場中  $J_c$  特性を有す。Y 系は Bi 系に比べて  $\text{CuO}_2$  シート間の結合が強いため、二次元性というよりむしろ弱い三次元性を持つといえる。このため二次元性の強い Bi 系では温度や磁場のゆらぎの影響が大きい、二次元性の弱い Y 系ではこれらの影響が軽減され、磁場中特性が良くなるのである。

しかし Y 系は Bi 系と違って劈開しづらく、圧延

加工が難しい。そのため粒界問題の解決に向けては、粒界そのものをなくすエピタキシャル薄膜手法が採用されることとなった。これを 2 軸配向化技術という。その手法としては、図 2 に示すように、IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法と RABiTS (Rolling Assisted Biaxially-Textured Substrates) 法とがある。IBAD 法はイオンビームアシストをしながら 2 軸配向した酸化物バッファを金属テープ上に形成し、そのうえに Y 系薄膜をエピタキシャル成長させる。RABiTS 法では Ni 合金基板を圧延と熱処理によって立方体集合組織化し、その表面に酸化物バッファと Y 系薄膜を順次エピタキシャル成長させる。どちらの方法においても Y 系線材は 2 軸配向化し、粒界の影響をほとんどなくし、 $J_c > 10^6 \text{ A/cm}^2$  (77 K、ゼロ磁場) を持つ km 長クラスの線材が年間数 10 km 製造できるレベルにまでなっている。かつて、km 長にわたってほぼ単結晶という材料が製造された例はない。Y 系線材はその点でも画期的な技術である。

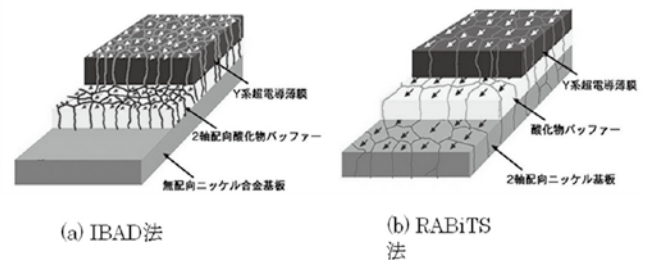


図2 IBAD 法と RABiTS 法の模式図

Bi 系や Y 系線材を用いた応用は、すでに大容量・低損失の電力ケーブル、電力平準化・貯蔵用の超伝導エネルギー貯蔵 (SMES)、高効率・コンパクトの船舶用・風力発電用モータ、また高効率輸送としての超伝導磁気浮上列車など多岐にわたって検討されており、その出番を待っている。

### 4. ピン止め技術

高温超伝導体のような第 II 種超伝導体に下部臨界磁場 ( $B_{c1}$ ) 以上の磁場  $B$  を印加すると、チューブ状の量子化磁束が磁束線格子を組んで超伝導体中に侵入する。量子化磁束は  $T_c$  以下において、半径がロンドン侵入長さ  $\lambda$  の遮蔽電流部分と、コヒーレンス長さ  $\xi$  の半径のコアを持っており、上部臨界磁場

$B_{c2} = \phi_0 / 2\pi\zeta^2$ 以下の磁場まで超伝導が維持される。ここで  $\Phi_0$  は磁束量子である。また超伝導体は内部に  $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$  の巨視的な量子化磁束の密度勾配があるときにゼロ抵抗の超伝導電流を運ぶことができる。ここで  $\mu_0$  は真空の透磁率である。ゼロ抵抗電流の最大値が  $J_c$  である。

この磁束密度の勾配は、超伝導体中の微細な結晶欠陥による量子化磁束のピン止めによって引き起こされる。ここで、外部から印加された磁場や電流の変化といった磁束線格子を動かそうとする力に対して、磁束線格子が超伝導体中のひずみや不純物などの欠陥に引っかかって動かない現象をピン止めと呼ぶ。実用超伝導体においてピン止め制御は大変重要な技術である。

物性研究に用いられる純粋な高温超伝導単結晶には、酸素欠損や双晶などの結晶欠陥が存在するものの、その  $J_c$  は低い。それは、これら欠陥によるピン止め力が弱いことを意味する。一方、非平衡プロセスを経由して作製される高温超伝導薄膜には、成膜中に自然に形成される種々の結晶欠陥、すなわち転位、各種の結晶粒界、組成不純物、微細析出物、ボイドなどが高密度に存在し、これら結晶欠陥が量子化磁束のピン止め点として作用し、単結晶を大きく超える高い  $J_c$  を示すものと考えられる。

従来の研究によれば、2軸配向したY系薄膜においては、特に、らせん転位や刃状転位が効果的なピン止め点であると考えられている。Y系高温超伝導体の  $\zeta$  は 1 nm 程度と短い、転位コアは絶縁体であり、その直径も 1~3 nm なので量子化磁束が転位に捕捉された場合には強いピン止め力を与える。実験的にも転位密度が増えるにつれて薄膜の  $J_c$  が増大することが分かっている。

前節で述べたように、日米欧の3極の研究者が、高度に2軸配向した長尺の高温超伝導線材を実現するため、これまで長期に渡って地道な研究を続けてきた。その甲斐あって、ここに来て実用的な長尺のBi系線材およびY系線材が製造できるようになってきた。結晶粒界の悪影響を取り除き、超伝導電流を流す舞台はできたとも言える。しかし電流を流す通路ができただけでは  $J_c$  の大きさは不十分である。現在では、いかにして高温超伝導線材の  $J_c$  を向

上させるかが大きな課題となっている。

$J_c$  の設計で重要なのは、超伝導体中の量子化磁束をすべて確実にピン止めすることであろう。例えば磁気浮上列車に必要な磁場である 5 T の磁場中において、超伝導体中には断面積 1  $\text{cm}^2$  当りに 2,500 億本の量子化磁束が存在する。これらをすべて確実にピン止めする技術が必要である。そのため、ナノテクノロジーを用いて量子化磁束のピン止め制御を行う研究が大変重要になっている。

## 5. 電流磁気特性向上の試み

これまで、高温超伝導単結晶に高エネルギーの重イオンを照射してコラムナー欠陥を形成し、これをピン止めとして磁束ダイナミクスを調べる研究が盛んに行われてきた。またリソグラフィを用いてピン止めを導入する研究もある。これらの方法はトップダウン的手法であり、線材の製造方法としてはコストが高く実用的ではない。そのため結晶成長プロセス中、あるいは後熱処理等によって薄膜中にピン止め点を導入するボトムアップ的な簡便な方法が必要となっていた。

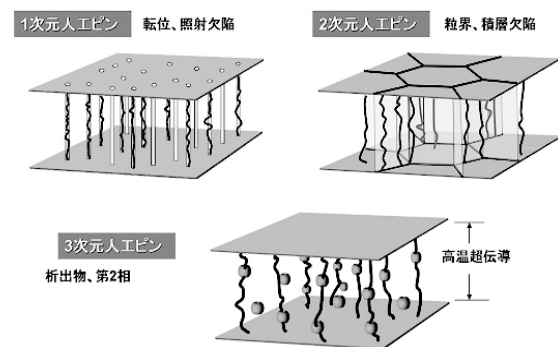


図3 各種人工ピンの模式図

筆者らは薄膜成長にナノ組織制御を施すことによって、長年、Y系薄膜中に人工的な結晶欠陥を高密度に導入するボトムアップ的なプロセス開発を進めてきた[2]。こうして導入された結晶欠陥は人工ピン (Artificial Pinning Center: APC) と呼ばれる。人工ピン法では最大の  $J_c$  が得られるように、ナノスケールの結晶欠陥の分布や密度を理論に基づいて設計し、薄膜中に導入することを可能にする。Bi系においても同様に、効果的な人工ピンを導入することで数倍程度の  $J_c$  向上が期待できよう。人工ピン

として利用できる結晶欠陥を次元性で分類すると、図3に示すように、転位やコラムナ欠陥のような1次元人工ピン、小傾角粒界の転位列や大きな析出物表面などの2次元人工ピン、そしてとと同等スケールの析出物や異相などの3次元人工ピンなどがある。

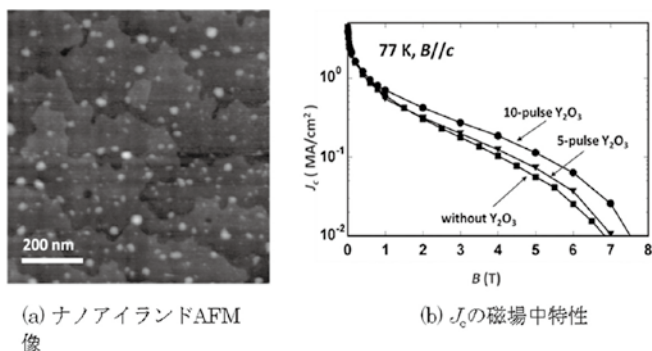


図4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノアイランド導入による  $J_c$  増大効果

最初に、人工ピン導入の一例としてY系薄膜におけるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノアイランドを用いた基板表面修飾法を紹介する。この方法では基板上にあらかじめY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノアイランドを形成し、これらを起点としてY系薄膜中に転位等の1次元人工ピンを高密度に導入する。図4にSrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノアイランドの一例を示す。アイランドの直径は約25 nm、高さ3 nmであり、その密度は自然に導入される転位密度よりかなり大きい。得られた人工ピンを有するY系薄膜と、自然に導入されたピンのみを含む純Y系薄膜の77 Kの磁場中  $J_c$  特性を比較すると、ナノアイランドの密度向上に従って  $J_c$  が数倍向上していることが分かる。

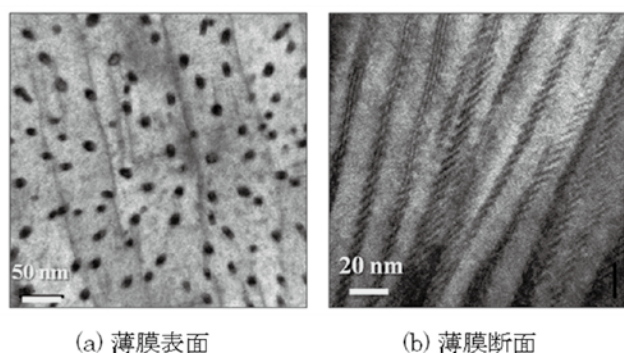


図5 YBCO 薄膜中にドーピングされたBaSnO<sub>3</sub> ナノロッドの電子顕微鏡写真

またこれ以外にも、スイッチングターゲット法や

混合ターゲット法がある。前者では、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法において、Y系とピン止め点となる別のターゲットを用意し交互に蒸着して多層膜を作製する。ピン止め層の厚さを数 nm とすると、ピン止め物質はY系薄膜上でアイランド成長した微細な島となって3次元人工ピンとして膜中に取り込まれていく。一方、後者ではY系と反応しないY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やBaZrO<sub>3</sub>をY系ターゲット中に添加して混合ターゲットとし、PLD法で薄膜を形成すると膜中にこれらがナノ粒子となって分散し、ドーピングされるというものである。その後、BaZrO<sub>3</sub>やBaSnO<sub>3</sub>がYBCO薄膜中で、直径5~10 nmのナノロッドを形成することが発見され盛んに研究されるようになった。この発見は材料科学的にも大変興味深いものである。図5に示すように、ナノロッドはc軸に平行であり大変強力なピン止め点として作用する。BaSnO<sub>3</sub> ナノロッドのドーピングにより、ドーピングなしの場合に比べて10倍以上の  $J_c$  の飛躍的向上が達成されている[3]。

図6には、2軸配向化と人工ピンによるY系線材の磁場中  $J_c$  特性向上の変遷を示した。現在、77 Kで得られている最高の  $J_c$  特性は、4.2 Kの金属系NbTi線材の  $J_c$  特性を上回っている。いずれ人工ピンを導入した高温超伝導線材を用いて、65~77 Kにおいて、5~10 Tを発生する超伝導コイルが試作されるだろう。人工ピンの基礎特性はすでにそれが可能であることを示している。

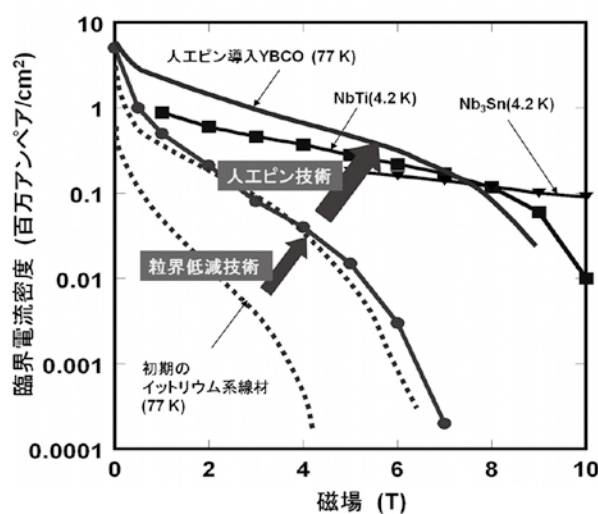


図6 2軸配向と人工ピンによるY系線材の  $J_c$  特性向上

さらに、人工ピンを導入した高温超伝導の 77 K 以下の低温における  $J_c$  特性は目を見張るものがあり、数 10 T の領域にわたり従来材料では達成できない高  $J_c$  を実現することが可能である。高強度金属基板の利用と大電流容量線材化技術の進歩によって、将来の高磁場応用コイル、例えば商用核融合装置などにも有望な手法となるだろう。

## 6. 高温超伝導とエネルギー問題

21 世紀を迎えエネルギー・環境問題がより顕在化し、人類の将来に警鐘が鳴らされつつある。このため地球環境に負荷をかけず、人類の持続的発展と幸福のために十分なエネルギーや経済活動を行うことを可能とする高度な科学技術の実現が望まれている。現在の科学技術文明は、その多くを石油、石炭、天然ガス、原子力、水力などのエネルギー源に依存しており、発電、輸送、産業機器等、どれを取ってもこれらのエネルギーがなければ維持できない。しかし、これまで大量消費されてきた石油は枯渇していくと考えられており、石炭の大量消費は  $\text{CO}_2$  排出の問題がある。また福島原発事故以来、原子力の積極的展開には歯止めがかかり、より安全・安心な技術が確立するまで待たねばならないだろう。

こうして、石油などと違って無尽蔵にあり、 $\text{CO}_2$  排出の問題も軽減できる太陽光や風力などの再生可能エネルギーの利用が世界中で注目されている。しかし現在の太陽光発電や風力発電は不安定で規模が小さくコストも高いので、一国の基幹エネルギーとして利用していくのは大変難しい。しかしながら、21 世紀において人類は、これらのエネルギー源を低コストで利用できる新技術を生み出し、今後利用していかなければならないのも事実である。

再生可能エネルギーの問題はエネルギー密度が低く、天候に左右され不安定なことである。そのため、十分なエネルギーを得るためには、海洋や砂漠などの広大な地域に風力や太陽光の発電設備を多数設置し、電力を広くかき集める必要がある。この場合、遠隔地の都市部へ電力を送るためには、電気抵抗ゼロでエネルギー損失のない超伝導電力ケーブルで直流送電するのが有効だろう。また、不安定な再生可能エネルギーの弱点を補うには、蓄電技術の大幅な発展がかかせない。現在、蓄電技術としてリチウムイオン電池や NAS 電池などが注目されているが、超伝導の永久電流モードを用いた大型超伝導電力貯蔵 SMES も大きな可能性を有している。

環境への負荷が小さく省エネにも効果的な高温超伝導は、将来の電力エネルギー技術として重要な役割を果たすと考えられる。こうした 21 世紀の高度な科学技術構築のためにも、低コスト線材製造技術の一層の向上と、ピン止め制御による性能向上が大変重要な鍵を握っている。

## 参考文献

- 1) 長村光造, 松本 要: 応用物理 73, 3 (2004).
- 2) 松本 要: 応用物理 77, 19 (2008).
- 3) K. Matsumoto and P. Mele, Supercond. Sci. Technol. 23, 014001 (2010).