

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題	酸化物高温超伝導研究の最近の進歩
著者	吉本 護
掲載誌/書名	1989先端科学技術開発年鑑, Vol. , , pp. 1-6
発行日	1989,

# 酸化物高温超伝導研究の最近の進歩

新超伝導は夢物語で終るか 本格的な実用化の展望を開くかの正念場にさしかかっている 高温超伝導研究の第一線に立つ筆者が最近の状況と問題点を指摘する

東京工業大学・工業材料研究所

Koinuma

Hideomi

鯉沼

秀臣

Yoshimoto

Mamoru

同上

吉本

護

## 1. はじめに

1986年に Bednorz と Müller によって示唆された高温超伝導の可能性がマイスナー効果の観測によって確認されてから<sup>1)</sup>, 2年以上が経過した。この間, 新物質探索, 機構解明及び応用に関連する材料開発の研究が科学史上に例を見ない勢いで行われてきた。本誌の昨年版では, 1987年までに見出された  $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ 系 ( $M=Ba, Sr, Ca$ ) と  $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Ln=Y, \text{ランタニド}$ ) についてその結晶構造と合成反応が解説されている。さらに BCS 理論を基にした超伝導の機構と, 超電導エレクトロニクスへの応用が要領よくまとめられている。本年は超伝導材料の最近の進歩を中心に, 昨年版以降のめまぐるしい研究の進展を紹介したい。一時の過熱状態から少し落ち着きを取戻して, 新超伝導研究は夢物語で終るか, 本格的な実用化の展望を開くかの正念場にさしかかっている。本稿では高温超伝導研究の最近の状況と問題点を指摘し, 各種トピックの詳細については現在第一線で活躍されている方々に解説していただく。

## 2. 高温超伝導物質の進展

1987年までに発見されていたのは  $K_2NiF_4$ 構造の  $La_2CuO_4$ をベースとした  $T_c \sim 40K$ 級の  $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-\delta}$  ( $M=Ba, Sr, Ca$ ): LSCO系と, 酸素欠損型3層ペロブスカイト構造の90K級超伝導体  $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Ln=Y, \text{及び Ce, Pr, Tb}$ を除くランタニド): YBCO系であった。その間に常温付近の  $T_c$ を有する超伝導物質の可能性も世界各地から報告された。しかしこれらは全て構造不安定性を有し, マイスナー効果の確認が十分なされず, 他機関による再現性が得られなかった。加えて, 通常行なわれる4端子法による抵抗測定の際, 電極を水分に晒すと類似の抵抗異常が見出されたこともあって<sup>2)</sup>, 現時点では認知されるに至っていない。新物質探索の膨大な研究にもかかわらず, YBCO系が見出されて1年近くが経過し,  $T_c$ もこれまでかと思われた1988年1月に突然現われたのは, 前田らにより見出された  $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 系である<sup>3)</sup>。これによって  $T_c$ はついに100Kを越えることになった。Raveauら及び秋光らによってすでに見出されていた  $Bi-Sr-Cu-O$ 系に  $Ca$ を加えただけで,  $T_c$ が100K近くも向上したことは多元系複合酸化物研究の難かしさと面白さを如実に示すものであった。

この直後2月には  $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ 系でさらに高い  $T_c$ をもつ相の存在

表1 酸化物超伝導体の展開

発見年	物質	結晶構造	T <sub>cmax</sub> /K
1964	TiO, NbO	NaCl型	~ 2
1964	SrTiO <sub>3-x</sub>	ペロブスカイト	~ 1
1965	A <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	ブロンズ	7
1966	Ag <sub>7</sub> O <sub>8</sub> X	酸化銀クラスレート	1
1969	A <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub>	ブロンズ	4
1969	A <sub>x</sub> ReO <sub>3</sub>	ブロンズ	3
1974	LiTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	スピネル	14
1975	BaPb <sub>1-x</sub> BiO <sub>3</sub>	ペロブスカイト	13
1986	(La <sub>1-x</sub> Mx) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	ペロブスカイト	40
1986	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7+x</sub>	ペロブスカイト	22
1987	LnBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	ペロブスカイト	95
1987	Bi-Sr-Ca-Cu-O	ペロブスカイト	110
1987	Tl-Ba-Ca-Cu-O	ペロブスカイト	125
1988	<del>Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub></del> (Ba <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> BiO <sub>3</sub> )	ペロブスカイト	30

が指摘され<sup>4)</sup>、その後の追試により、現在の所(1988年11月)超伝導臨界温度としては最高の値 T<sub>c</sub>=125K が確立されている。Bi 系と Tl 系はそれぞれ Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> または Tl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 重層の間にはさまれた CuO<sub>2</sub> 層の枚数 n が異なるいくつかの相構造 M<sub>2</sub>M<sub>2</sub>'Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>x</sub> (M=Bi または Tl, M'=Sr または Ba, n=1, 2, 3) が存在する。Tl 系ではその後、Tl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 重層に対して TlO 一層のみの構造が見出された<sup>5)</sup>。これらの系では CuO<sub>2</sub> 層が 5 枚も見つかっており、T<sub>c</sub>=120K が報告されているが、詳しいことはまだわかっていない。これら一連の高温超伝導酸化物の大きな特徴は、CuO<sub>x</sub> 層をベースとした層状構造であることであり、Bi 系及び Tl 系は Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 層及び Tl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 層が新たに加わった複合層状構造を有している点である。これらとは違い、層状構造を有していない酸化物超伝導体としてこれまで、立方晶ペロブスカイト構造の BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>c</sub>=10K) が知られていたが、1988年4月になって、T<sub>c</sub>=30K を示す Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> が発見された<sup>6)</sup>。これも立方晶ペロブスカイト構造をとるが、T<sub>c</sub>>25K 以上の新超伝導体に全て含まれていた Cu が含まれていない。高温超伝導機構解明のうえで興味ある物質の出現といえる。表1に1988年11月現在までに発見された酸化物超伝導物質を年代順にまとめておく。新高温超伝導物質の合成戦略が、笛木<sup>7)</sup>、十倉<sup>8)</sup>らによって提案されている。当然考慮すべきヒントは、(1)イオン半径に基づくサイト置換の可能性、(2)原子価制御、(3)酸素量による電荷(ホール濃度)制御、(4)原子層制御による層構造の形成である。これらのパラメーターを考えに入れて、表1と周期表をにらんで新超伝導体に思いをはせるのも一興であろう。

### 3. 結晶構造と超伝導特性

新しく出現した Bi 系及び Tl 系の物質群は CuO<sub>2</sub> 層以外に Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 層及び Tl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 層を含む複合層状構造を有している。透過電子顕微鏡観察により Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 層には強い変調構造(周期約26Å)すなわち Bi 強度の濃淡が見出された<sup>9)</sup>。また積層

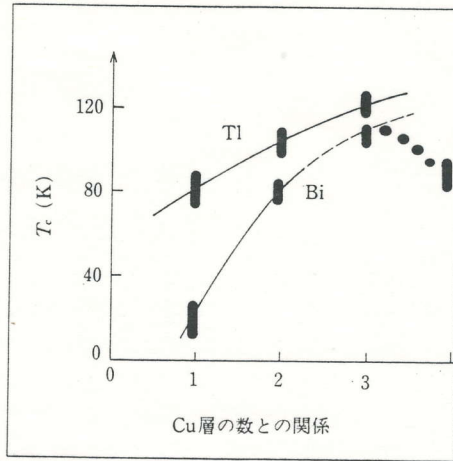


図1 Tl系およびBi系酸化物の  $T_c$  と Cu層の数との関係

欠陥が存在し、 $\text{CuO}_2$ 層が6層までの構造が局所的には生じているとされる。このような  $\text{CuO}_2$ 層の枚数が異なる層の混在により、Bi系ではまだ110K相( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が考えられている)の単一化はなされていない。しかし最近Bi系においてPbOを少量( $\text{Pb/Bi} \sim 0.2$ )添加することにより、110K相の存在比が増大することが明らかになっている<sup>10)</sup>。Bi系やTl系における  $\text{CuO}_2$ 層の枚数  $n$  と  $T_c$  の関係についても関心が高まっている。従来からいわれていた  $n$  の増加による  $T_c$  の上昇という経験則が一体  $n$  のどこまでの数にあてはまるのかが議論的である。Bi系においては、最近多元スパッタ装置を用いて、図1に示すように  $n=4$  の超伝導薄膜が作られた。その  $T_c$  は約90K となって、 $n=3$  より減少すると報告された<sup>11)</sup>。この結果は新物質探索に寄せられた多大な期待からすると、多少の失望感を与えたといえるかもしれないが、基礎研究の立場からは、今回の高温超伝導機構解明にとってはむしろ有力な材料になるといえる。

一方  $\text{CuO}_2$ 層の枚数が増加すると、 $a$ 軸の格子定数は短縮する傾向があり、また起伏をもった  $\text{CuO}_2$ 層はより平面に近づく。Tl系においてO—Cu—Oの結合距離と  $T_c$  との関係がプロットされ、Tl系、YBCO系は同じ曲線に乗ることが見出された<sup>12)</sup>。しかしBi系はこの曲線には乗らないこともあってCu—O距離のみでhigh- $T_c$ を議論するには無理がありそうである。

高温超伝導理論については昨年版から見るとRVB理論、同位体効果が、磁気共鳴などから多くの議論がなされているが、実験事実を説明できる半定量的の予言を含む理論は未だ出現していないといえよう。ただBi系やTl系及び  $\text{CuO}_2$ 層を含まない酸化物高温超伝導体の出現により、今後幅広い物性データが蓄積されて、理論構築につながっていくことが期待される。

表 2 酸化物高温超伝導体のT<sub>c</sub>, J<sub>c</sub>特性

物質	形態	バルク	テープ状線材	溝膜
Y-Ba-Cu-O	T <sub>c</sub> /K	93	91	91
	J <sub>c</sub> /A·cm <sup>-2</sup> (77K)	1.7×10 <sup>4</sup>	4.1×10 <sup>3</sup>	4.0×10 <sup>6</sup>
Bi-Sr-Ca-Cu-O	J <sub>c</sub> /K	110	104	107
	J <sub>c</sub> /Acm <sup>-2</sup> (77K)	4.0×10 <sup>4</sup>	6.9×10 <sup>3</sup>	1.9×10 <sup>6</sup>
Tl-Ba-Ca-Cu-O	T <sub>c</sub> /K	125	115	120
	J <sub>c</sub> /Acm <sup>2</sup> (77K)	2.2×10 <sup>4</sup>	6.7×10 <sup>3</sup>	3.2×10 <sup>6</sup>

#### 4. 材料開発動向

酸化物高温超伝導材料の実用化に寄せる発見当初の過度な期待は最近少し落着きを見せ、むしろ実用化に対する種々の問題点が明瞭になるにつれて、非観的意見さえも聞かれるようになった。しかし実用化に向けた材料開発は着実な成果を収めつつ進展しているのも事実である。

材料開発研究のターゲットを材料形態から見ると、線材化とデバイス用薄膜化とに分けることができよう。線材化における最大の欠点は低い電流密度にあるといわれていた。この原因は粒界部分の弱結合にあると考えられている。表 2 には現時点でのゼロ磁場中の臨界電流密度(77K)の最高値を材料形態で比較したものである。薄膜の J<sub>c</sub> は実用レベルの 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup> 以上に達している。真空装置を用いる薄膜形成プロセスでは、組成分布の均一性と粒界の少ない緻密な構造が得られることによると考えられる。

テープ状線材化の研究は銀シースを用いた圧延テープ状が多い。バルク線材化は融点凝固法やレーザー引上げ法などが行なわれているが、まだまだ実用的な線材製造法のレベルにはなっていない。最近、YBCO 系コイル状線材が爆発圧縮法により作製され、J<sub>c</sub> = 1.3 × 10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup> (77K) が報告された<sup>13)</sup>。

薄膜化技術の開発研究はエレクトロニクスやその他の分野で幅広い応用が期待されることから、極めて精力的に進められている。酸化物高温超伝導体の薄膜化は、単に応用面ばかりでなく、大面積の単結晶、非平衡相の固定、異種材料との積層化など、バルク材料にはない特異な状態を実現し、新たな物性の発現が期待できる。

半導体デバイス用の金属酸化膜の形成には、従来から種々の方法が知られているが、大別して真空蒸着、MBE、スパッタリングなどの物理的プロセスとスプレーパイロリシス、CVD などの化学的プロセスがある。ただし酸化物高温超伝導薄膜では、酸素量が超伝導特性に重要な影響を及ぼすので、製膜またはアニール過程に取り込むことが、高品位の膜作製にとって重要となる。

今まで高 T<sub>c</sub> を有する薄膜作製に成功した例は数多く報告されており、それらにおいては成膜後のアニールを必要とする場合が多い。今後の薄膜作製上の課

題としてはいかにして低温基板上( $<500^{\circ}\text{C}$ )で、しかも as-depo 状態で超伝導薄膜を作製するかということが挙げられる。最近、レーザー蒸着に直接プラズマを組み込んだ装置により、 $400^{\circ}\text{C}$ でも  $T_c \sim 85\text{K}$  の YBCO 膜が作製できたと主張する報告がなされている<sup>14)</sup>。

薄膜の低温プロセスとして有望視されている方法の1つがCVDであるが、最近まで成功例がなかった。しかし、1988年春頃から数ヶ所で報告されるようになり<sup>15-17)</sup>、半導体プロセスで用いられてきた薄膜作成法が、ほぼ全てこの酸化物高温超伝導薄膜作製に関しても出そろったことになる。今後それぞれの特徴を生かしながら、より高品位な膜作製のための最適化が行なわれるものと期待される。Bi系薄膜作製においても、バルクに見出されたPb添加効果を利用しようとする試みがなされるようになり、実際、高 $T_c$ 相の存在比の増加が確認されている。また多元スパッタリング<sup>18)</sup>、MBE<sup>19,20)</sup>、プラズマ制御型スパッタリング<sup>21)</sup>による積層膜の作製も新しい試みとして注目に値する。またデバイス関連では、S-N-S、及びS-I-Sのジョセフソン接合の形成が試みられている。

## 5. おわりに

酸化物高温超伝導体の研究は、まさに日進月歩の勢いで進行している。新高温超伝導機構解明につながる基礎研究や実用化に向けた材料開発、より高い $T_c$ を有する新物質探索などの分野で今後も活発な研究が続くであろう。超伝導は物理的現象であるが、これらの問題は化学や電子工学にも密接に関連している。特に当面は化学的問題が最重要であると言っても過言ではない。

### 参考文献

- 1) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** L1(1987).
- 2) K. Kitazawa, K. Kishio, T. Hasegawa, O. Nakamura, J. Shimoyama, N. Sugii, A. Ohtomo, S. Yaegashi, and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** L1979(1987).
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, Y. Fukutomi, T. Asano; *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L209(1988).
- 4) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann; *Nature* **332** 55(1988).
- 5) S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzari, R. Savoy, R. Beyers, and S. J. LaPlaca; *Phys. Rev. Lett.*, **61** (6)750(1988).
- 6) R. J. Cava et al; *Nature* **332** 814(1988).
- 7) 笛木和雄,「酸化物高温超伝導体の化学」,第1項講談社サイエンティフィック(東京,1988)
- 8) 十倉好紀;固体物理, **23**(10)802(1988).
- 9) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** L372(1988).
- 10) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** L1014(1988).
- 11) H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuya and K. Wasa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** L1883(1988).
- 12) 菊地昌枝;日経超伝導10月3日号(1988).
- 13) S. Hagino, M. Suzuki, T. Takeshita, K. Takashima, and H. Tonda; *Proc. 1st Int'l Conf. Superconductivity*, Aug. Nagoya(1988).
- 14) D. T. Shaw, S. Witanachchi, H. S. Kwok; *Ext. Abst. 5th Int'l Workshop on Future Electronic Devices*, 25(Miyagi-Zao, 1988).

- 15) H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, H. Iwasaki, N. Kobayashi, Y. Muto ; Jpn. J. Appl. Phys., 27 L1495(1988).
- 16) H. Abe, T. Tsuruoka, and T. Nakamori ; Jpn. J. Appl. Phys., 27 L1473(1988).
- 17) M. Ihara and T. Kimura ; 5th Int'l Workshop on Future Electronic Device, 137(1988)
- 18) R. M. Silver and J. TaLvacchio ; Appl. Phys. Lett., 51(25)2149(1987).
- 19) C. Webb et al ; Appl. Phys. Lett., 51(15)1191(1987).
- 20) D. G. Schlom et al., Appl. Phys. Lett., 53, 1660(1988)
- 21) H. Koinuma, H. Nagata, A. Takano, M. Kawasaki, and M. Yoshimoto ; Jpn J. Appl. Phys., 27 L1887(1988).