

1. はじめに

1-1. 超伝導現象

(a)超伝導の原理

本来 $1/2$ のスピンを持つフェルミ粒子である電子が反平行のスピンの電子対(クーパーペア)を形成することによってボーズ粒子のように凝縮する。その時フェルミ準位を中心にギャップが生じる。このギャップのためにクーパーペアはこのギャップの大きさ以上のエネルギーが与えられない限り格子などと相互作用しなくなり電気抵抗が完全にゼロになる。またクーパーペアは擬ボーズ粒子なので超伝導状態にある物質は結晶全体にわたって単一の電子状態となる。そのため様々なマクロな量子効果が見られる。電子がどのようにクーパーペアを形成するかは BCS 理論によって基本的な説明が与えられた。BCS 理論は電子格子相互作用による超伝導機構を考えているが、それ以外の超伝導機構も提唱されている。図 1 に BCS モデルによる超伝導機構を示す。

(b)電氣的性質(永久電流、トンネル効果など)

超伝導体の電気抵抗は完全にゼロであり、電気抵抗が低いだけでゼロではない良導体とは異なる。それは良導体に電流を流し続けるためには常に電源につないで電圧をかけ続けなければならないのに対し、超伝導体は一度流れ始めた電流は電源がなくても全く減衰しない。例えば超伝導体の閉じた回路を作りそこに電流を流すと、電流は一年経っても 100 万分の 1 未満の電流値しか減衰しない。超伝導体のこのような減衰しない電流を永久電流という。

クーパーペアに限らず電子はトンネル効果を示すが超伝導体の弱結合を作ってトンネル効果を観測すると、トンネルする際、クーパーペアのままトンネルする。これはトンネルする際の電荷の変化の単位が $-2e$ であることから分かる。超伝導体のトンネル接合を Josephson 接合といい、トンネル効果を Josephson 効果という。

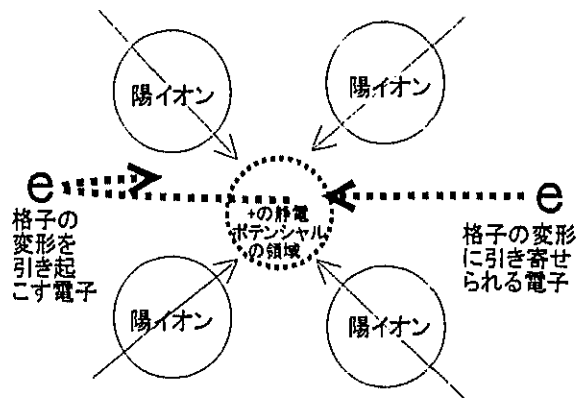
(c)磁氣的性質(磁束の量子化)

またクーパーペアは擬ボーズ粒子として振る舞うため結晶全体にわたって全てのキャリアが同じ電子状態になる。このためマクロな量子現象が観察されるが、例えば超伝導体で囲まれた磁場は量子化される。これは超伝導体で ring を作ってその中に安定して存在する磁場の値は $h/2e$ の整数倍だけであることが観察されることで示される。

超伝導体には磁場を完全に遮蔽する性質がある。これは閉じた電気抵抗のない物質と同じ様に磁場をかけると電磁誘導によってこの磁場を打ち消す電流が生じるだけでなく、温度が高く常伝導状態にある状態で磁場をかけそのまま冷却し超伝導状態にした場合にも磁場を打ち消す電流が生じる。これは基本的に超伝導体が磁場と相容れない性質を持っていることから生じる。超伝導体のこの磁場を打ち消す性質を完全反磁性と呼ぶ。

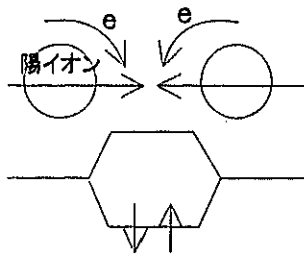
ここでこの完全反磁性の磁場に対する振る舞いに関して超伝導体を大きく二つの超伝導体に分けることが出来る。磁場が印加された時、超伝導状態が破れるまでこの完全は磁

半生状態のままの超伝導体を第 I 種超伝導体。この超伝導状態が破れる磁場を臨界磁場 H_c という。また完全に超伝導状態が破れるより低い磁場から $h/2e$ を単位とした磁束量子の形で磁場が超伝導体内部に侵入するものを第 II 種超伝導体と呼ぶ。そして磁束量子が出来る始める磁場を下部臨界磁場 H_{c1} 、完全に超伝導が破れる状態を上部臨界磁場 H_{c2} と呼ぶ。磁場中に第 II 種超伝導体をした場合には超伝導体中に微細な $h/2e$ の磁場とその周りのクーパーペアーの渦電流によって形成される磁束量子を単位とする磁束格子(アブリコソフ格子)が観察される。図 2 は磁束量子をローレンツ顕微鏡で観察した物である。超伝導体表面から出ている磁束が超伝導体表面のドットとして現れている。



狭義のBCS理論 (一般的な説明モデル)

格子の歪みによって
+の静電ポテンシャルが
できるなら その中で2つの電子が
安定化することによって
局所的なクーパーペアが出来る

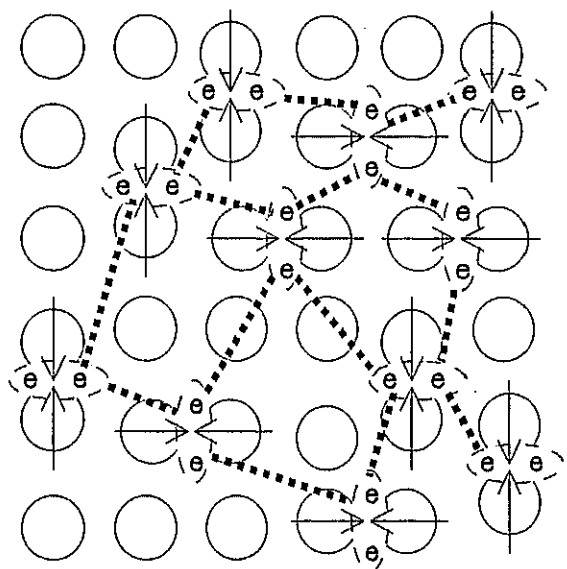


局所的なクーパーペアの生成
する機構として分子軌道法の
結合軌道をイメージして
それが空間的に広がっている
ことを考えると分かり易い

そして強結合の超伝導体では
この様な図のイメージに近く
そして弱結合の超伝導体では
この局所的なクーパーペアの
電子雲同士が重なったまま
生成してそのまま電子雲同士が
交換して全体が超伝導になる

広義のBCS理論 (特殊な説明モデル)

超伝導機構として電子格子相互作用
を考えているので広義の意味で
BCSモデルと呼ばれる超伝導機構の例



クーパーペア
間の相互作用
交換相互作用
局所的な
クーパーペア
の電子雲

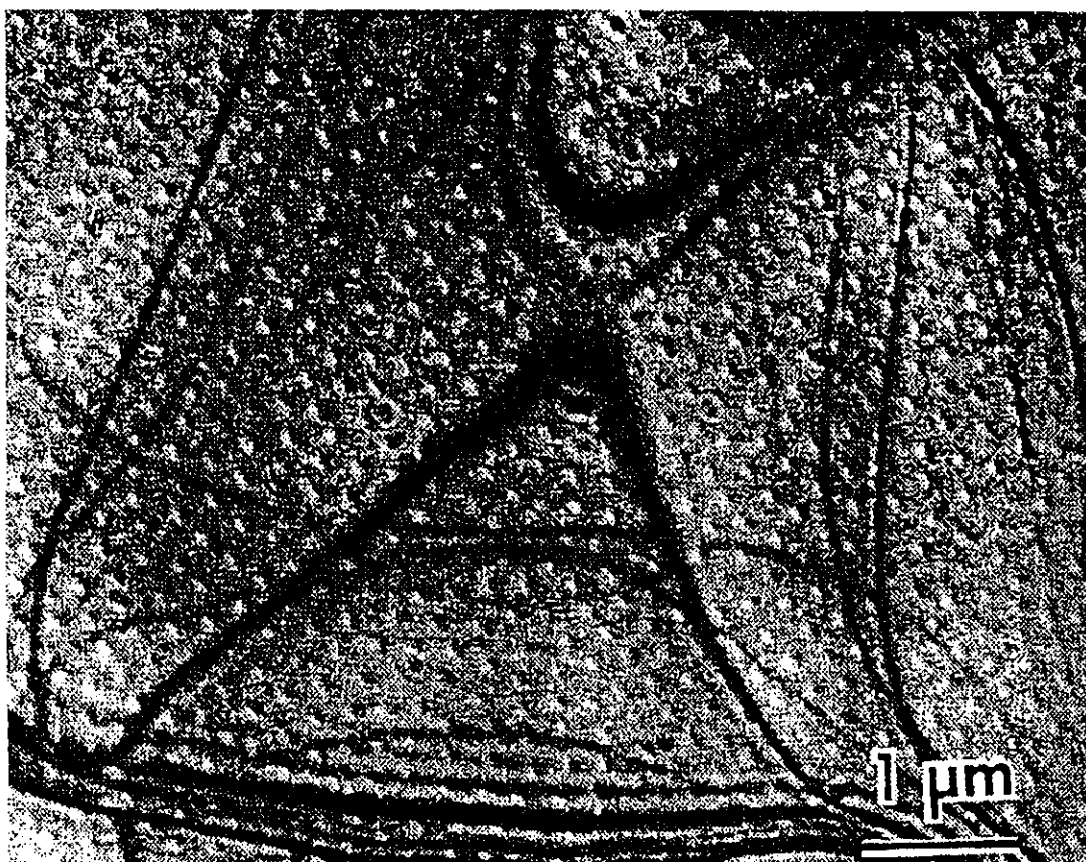


图 2

(d)磁束の運動と磁束ピン止め

クーパーペアーが超伝導体中を移動すること自体は損失を伴わないが、超伝導体中に磁束が存在する場合には外部から電流を流そうとすると磁束とトランスポートカレントの相互作用(ローレンツ力/マグナス力)によって磁束が運動する。この磁束の運動は散逸を伴い、このような状態では超伝導体に永久電流は流れない。これは外部から磁場を印加した場合だけでなく流した電流により発生する自己磁場が超伝導体内部に侵入した場合にも起こる。このような状態で超伝導体に損失無しに電流を流すためには磁束量子が電流を流した時にも動かなければいい。それには超伝導体中に超伝導状態の破れている或いは弱くなっている部分を作れば良い。これは結晶欠陥や常伝導析出物があれば良いということである。こういった部分があると磁束がこの部分を通っている方がエネルギーが低く安定なので磁束はこのような部分に固定される。このような欠陥を磁束の pinning center という。実際に用いられる磁場の強さでは非常に微細な磁束が大量に超伝導体の中に存在するのでこれらを全て動かないようにしないと永久電流は流せない。実際には磁束同士の相互作用もあって磁束を一つづつ全て固定する必要はないが磁束のサイズに近い大きさの pinning center をできるだけ多く超伝導体内に作ることが高い電流密度で電流を流すためのポイントになる。ある超伝導体に流せる最大の電流密度を臨界電流密度 J_c という。 J_c は超伝導材料の固有のパラメーター(T_c 、 H_{c2})にも依存するが、その中に含まれる pinning center の個々の強さ(要素ピン止め力、 f_p)、pinning center の密度 n_p 、配置などによって大きく左右する。

1-2. 超伝導体の種類

(Hg \sim Nb-Ti \sim NbN \sim Nb₃Sn \sim PbMo₆S₈ \sim Rb₃C₆₀ \sim BaKBiO \sim La₂14 \sim Hg1223)

(a) 元素系

最初に超伝導現象が確認されたのは Hg である。当時金属の純度を上げ易かった Hg で電気抵抗の温度依存性を調べていたカマリングオネスが発見した。カマリングオネスは金属の電気抵抗には不純物の効果とフォノンの効果があり、不純物を除去し格子振動が無くなっていく極限で電気抵抗がどうなるかを調べていた。温度を下げながら電気抵抗を調べていると、4.2K で電気抵抗が突然ゼロになる事が分かった。この電気抵抗がゼロになる状態は Hg の純度が低くてもほとんど変わらず、この現象が物質の本質的なものであることが分かった。その後、多くの金属元素が超伝導性を示すことが分かった。その超伝導状態に移る臨界温度 T_c は様々だが Cu、Ag、Au やアルカリ金属、磁性元素を除いて多くの金属元素が超伝導性を示す。金属元素以外でも金属的電子状態を持つものはほぼすべて超伝導性を示す。そしてその中にはスパッターなどで特殊な結晶にした場合に金属元素以上に高い T_c で超伝導になるものもある。例えば金属元素で最も T_c が高いのは Nb の 9.25K だが、低温蒸着膜(基板温度 10K 以下)の Bi は 12.3K である。更には静水圧をかけることによって結晶構造や電子状態が変化して T_c が高くなったり低くなったりするが、金属元素の T_c が圧力によってそれ程高くないのに対して P(赤リン)の T_c は 300kbar で 17.5K である。ちなみに Nb は圧力によって T_c は低下する。金属では La が 250kbar の圧力によって 6K から 12.5K まで上昇する。各元素の超伝導転移温度を周期率表にしたがって示す。(表 1)

表 1

1	H																	He	
2	Li	Be 0.026 9.2 10.6	元素記号 各状態の Tc (標準状態) (高压下) (非平衡薄膜)										B	C	N	O 0 ?	F	Ne	
3	Na	Mg 0.0005 5.5											Al 1.2 5.7	Si 0 7.1 7.5	P 0 17.5 9.4	S 0 9.8 5.0	Cl	Ar	
4	K	Ca 0 0 4.2	Sc 0.4	Ti 0.39 5.3 6.02	V 5.3 6.02	Cr 3.5	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.85 1.9	Ga 1.09 7.5 8.5	Ge 0 5.4 5.1	As 0 0.5 6	Se 0 6.95 7.1	Br	Kr	
5	Rb	Sr 0 4.0 3.6	Y 9.2	Zr 0.55 9.3 10.1	Nb 9.3 10.1	Mo 0.92 6.7	Tc 8.2 7.7	Ru 0.49	Rh	Pd 2.15	Ag	Cd 0.52 0.91	In 3.4 ? 7.0	Sn 3.7 5.3 7.5	Sb 0 2.7 8.8	Te 0 4.3 4.4	I	Xe	
6	Cs 0 1.6 0	Ba 0 5.0 3.0	LN	Hf 0.165 0.24 4.51	Ta 4.48 4.51	W 0.012 4.55	Re 1.7 2.3 7.0	Os 0.65	Ir 0.14	Pt	Au	Hg 4.15	Tl 2.4 ? 3.15	Pb 7.2 7.5	Bi 0 7.25 12.3	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	AN																
				LN	La 5.9 12.5 6.74	Ce 1.7	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 0 0.7
				AN	Ac	Th 1.37	Pa 1.4	U 1.8 2.4	Np	Pu	Am	Am	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

(b)合金系

元素の次にその性質を説明し易いのは合金の超伝導体である。合金の超伝導体の特性の優れたものには Nb-Ti、Nb-Zr、Mo-Re、Mo-Tc(テクネチウム)などがあるが Nb-Ti と Nb-Zr は基本的に Nb が超伝導性を示し、Ti や Zr はその電子状態を微調整したり、超伝導体の磁気的な性質を左右する電子の平均自由行程を変えるのに貢献する。Mo-Re はその元になった Mo や Re の T_c に比べて非常に高い T_c を示し、電子状態が大きく変わっていると思われる。Mo-Re と Nb 系合金の T_c はほとんど変わらないが H_{c2} は Nb 系の 12T に対し、Mo-Re の 2.8T と、Mo-Re の H_{c2} は低いので実用化は検討されなかった。Mo-Tc の臨界温度 16K は非常に魅力的だが、テクネチウム(Tc)は原子核反応の副産物としてしか得られないため材料として現実的ではない。Nb-Ti と Nb-Zr の特性の高さは拮抗しているが、線材として加工する場合の加工のし易いという理由から Nb-Ti のみが実用化されている。Nb-Ti は超伝導体の基本的な特性自体はこの後述べる金属間化合物や銅酸化物におよばないものの、複雑な断面構造の線材の製造可能であること、機械的強度の強さ、使用環境を選んだ場合の電氣的安定性、製造コストなどから超伝導線材として最も広く用いられている。

(c)B1 型化合物

代表的なのは NbN であるが、通常の作製法では $T_c=17.3K$ 、 $H_{c2}=25T$ を示す。しかしスパッターを用いた特殊な製法によって微細な結晶粒からなる薄膜を作製すると H_{c2} が 47T という非常に高い特性を持つ膜が作製できる。これは平均自由行程の短縮、表面超伝導の臨界磁場(H_{c3})の寄与によるとされる。現在 NbN は主にデバイスへの応用が検討されているが線材化は検討されていない。

(d)A15 型化合物

次に金属間化合物が挙げられる。代表的なのは元素の中でも Tc の高い Nb と V の化合物である。A15 型の結晶構造を持つものがその中で最も Tc、Hc2 が高く、線材としても研究が進んでいる。BCS 理論によれば超伝導の対生成は電子格子相互作用であると説明されているが A15 はヤーンテラー効果を示しその電子格子相互作用が非常に強いために Tc が高いと考えられている。ヤーンテラー効果は通常フェルミ準位の電子準位が縮態している状態から対称性が下がるような格子の変形に伴って電子準位が分裂する際、電子の準位の占めかたによっては電子系のエネルギーの安定分が格子の変形に伴うエネルギーの上昇を補って余りある時、そのような格子の変形がかえって安定になるという現象である。ヤーンテラー効果による変形が安定化してしまった後では、この効果は対生成に寄与しないが、これが動的に起こることによって対生成エンハンスメントすると考えられている。A15 の代表的なものは Nb₃Sn、Nb₃Al、Nb₃(Al, Ge)、Nb₃Ge、V₃Si、V₃Ga などである。Nb 系と V 系では同じ Tc だと Hc2 もほぼ等しいが Jc の高磁界特性がやや優れるという点で V₃Ga が、交流用の線材を作るなら交流で問題になる超伝導フィラメント間の電磁結合を防ぐための高抵抗バリアを容易に導入できるという点で V₃Si が開発されたことはあったが、製造が容易で特性が優れる Nb 系だけが実用化されている。Nb 系の内、先に挙げた中では室温で平衡状態にあるのは Nb₃Sn だけで他のものは非平衡物質であり除冷すると組成が化学量論組成からずれて特性が低くなる。したがって線材にするには特殊な作り方を必要とする。詳細は後述する。ここで Nb₃Ge はスパッターでのみ高い Tc が得られる。従って線材には用いることは検討されてない。Nb₃Al と Nb₃(Al, Ge)を比較すると Tc も Hc2 も Nb₃(Al, Ge)の方が高いが Nb₃Alの方が作るのは容易である。Nb₃(Al, Ge)は 4.2K においては Hc2 が 43T 以上あり 1.8K では更に高くなるので、もしそのポテンシャルをある程度引き出せれば 1GHz 以上の高分解能 NMR などの用途には銅酸化物系よりも適しているかもしれない。図 3 に Nb 系の A15 化合物において Nb を圧縮するような元素との A15 化合物ほど Tc が高くなる事を示す図と、同じ B 元素との A15 型化合物でも Ta、V、Nb の順に Tc が高くなることを表す図を示す。

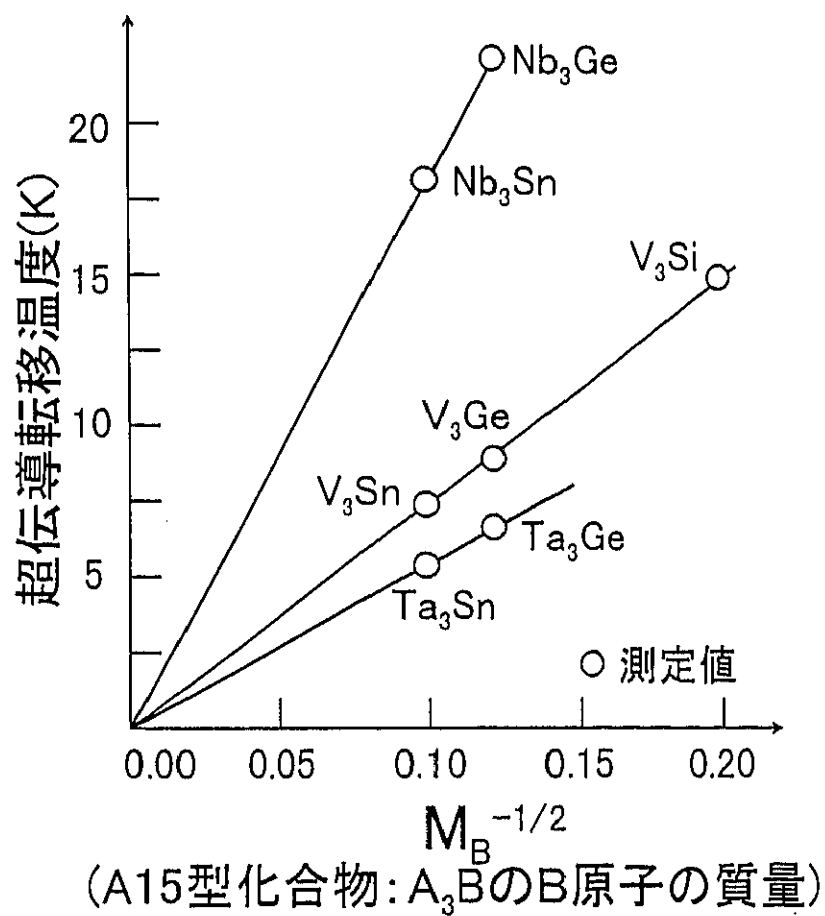
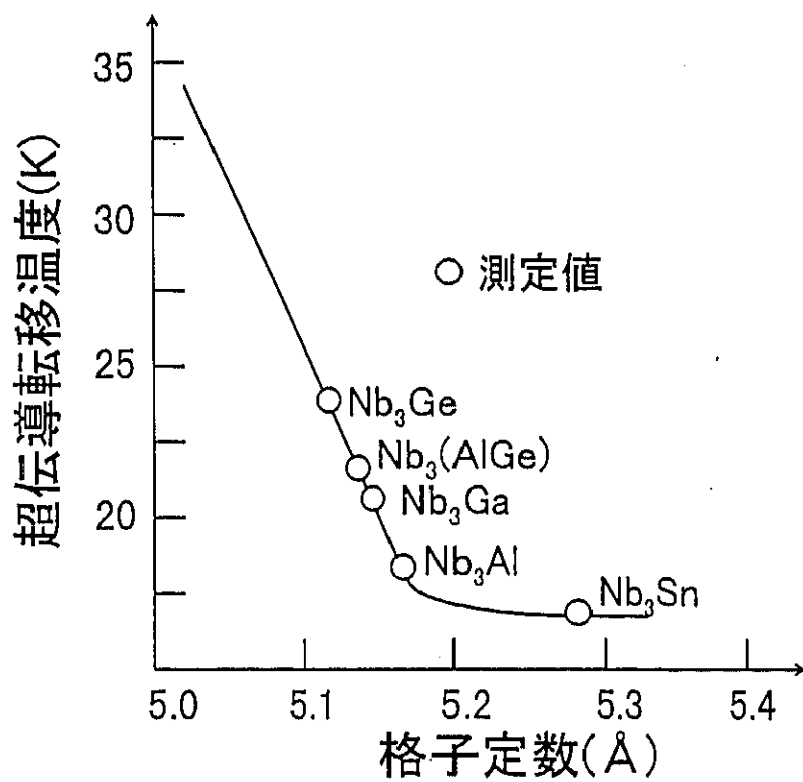


図 3

(e) シェブレル相

この系ではよく知られているのは最初の発見された PbMo_6S_8 であるが、他に Pb が Sn や La など置換されたものや S が他のカルコゲン元素で置換されたものがあるが、この系の中ではこの物質が最も特性が優れる。その特徴は T_c も 15.3K と金属間化合物の中では高い方に位置するが、 H_{c2} は 60T と銅酸化物を除くと圧倒的に高い H_{c2} を示す。その原因はこの系は基本的に Mo_6S_8 がクラスターを形成し Pb を介してゆるく結合している状態にあるが、対生成の機構はクラスター内の振動モードによると考えられるが、そのため極端な話、磁場中でクラスター単位で超伝導状態が実現しうるために H_{c2} が極めて高くなっていると考えられる。しかしこれを線材として実用化するのはその機械的脆弱性のために困難で、一時期検討されたことがあったが実用化はされなかった。

(f) A_3C_{60} (フラーレン)

これもシェブレル相同様 C_{60} というクラスターの結晶の格子間隙にアルカリ金属が入るという構造をとっている。格子間隙似はいるのであるが、格子間隙に入るアルカリ金属は大きければ大きいほど T_c が高くなる。 K_3C_{60} の 17K から $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$ 、 $\text{Rb}_2\text{KC}_{60}$ 、 Rb_3C_{60} と平均のイオン半径と共に上昇し、 $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ の 33K が最高値である。アルカリ金属のイオン半径が大きくなるほど T_c が上がるのであれば全て Cs にしたり Fr を導入するなど更に大きいアルカリ金属を入れれば T_c は更に上がるかもしれないが、 Cs_3C_{60} が圧力下では Rb_3C_{60} よりも高い 40K 程度の T_c を示すことが報告されたが圧力を掛けない状態では超伝導性を示さない。また Fr_3C_{60} に関してはこれまでに合成できたという報告はない。アルカリ金属のイオン半径が大きい程 C_{60} 同士の間隔は広くなる。この事によるこの系の対生成機構が何故有効になるのかは明らかではないが、 C_{60} 分子の分子内振動はより自由になり、電子の C_{60} 間を飛び移る割合は低くなると考えられる。 C_{60} 系の T_c の最高値は $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ の 33K で PbMo_6S_8 の 15.3K の 2 倍以上だが H_{c2} は数 T と PbMo_6S_8 に比べると数十分の一で T_c の割にはかなり低い。この系でも分子内振動が対生成にかなり寄与していると考えられており、アルカリ金属のイオン半径が大きい方が T_c が高いのはそのことを裏付けている様に思えるが、シェブレル相がクラスター構造をとるために H_{c2} が極めて高くなったという説明と反する。同じクラスターからなる物質であっても構成しているクラスターのサイズやクラスター自体の密度が異なるし、クラスター間の飛び移り積分が同じ程度になるとは限らない。ただやはり T_c は対生成の舞台がある程度大きい方が高くなり、 H_{c2} はその逆である。従ってそれぞれが対になって高くならないとしてもどちらかが高いという事は対生成の機構がかなり効率が良いということを示唆していると思われる。つまりこの 2 つの系はどちらも対生成機構の効率が良いということでありそれはやはり“電子格子相互作用が強くなり易いクラスター”の集まりであるということに起因すると考えられる。

(g) BPBO、BKBO(ピスマス酸化物)

Ba(Pb, Bi)O_3 の T_c は 13K、 $(\text{Ba, K})\text{BiO}_3$ の T_c は 31K である。この系の T_c は一応従来からの概念で説明されるとされているが、現段階で最高の T_c を持つ系である銅酸化物同様の酸化物超伝導体であり 2 次元と 3 次元の違いはあるがペロブスカイト構造を持ち基本構造から構成元素の元素置換によって電子状態を変化させて常伝導物質から超伝導物質に変化する。元素の置換の仕方によって T_c が異なり、導伝部である ReO_3 構造の BiO_3 を変えずにこの部分の電子状態を変えられる $\text{Ba} \rightarrow \text{K}$ 置換を行った方が T_c は高い。この物質の T_c の高さが何に起因するのかは銅酸化物の T_c の高さを考える上で参考になると考えられるが、この系が従来の電子格子相互作用による T_c の理論限界以下であって、銅酸化物がそれを大きく超えることから別の機構によると考えられている。また銅酸化物、重い電子系の超伝導とその他の超伝導が異なると考えられていることの例として電子対のオーダーパラメーターの対称性がある。銅酸化物、重い電子系の 2 種類の超伝導体は d 波で、その他の超伝導体の s 波と異なるといわれている。この d 波超伝導は電子状態が特殊で超伝導機構も異なるものでなければ超伝導にならないと考える人が多い。それに対して、この Bi 酸化物系は C_{60} 系とならんで、対称性が s 波であり、かつ超伝導機構が電子格子相互作用によるという物質の中では T_c が最も高い。図 4 に Ba(Pb, Bi)O_3 の Pb 置換濃度依存性を示すと共に最も対生成に寄与していると考えられる格子振動のモードを示す。

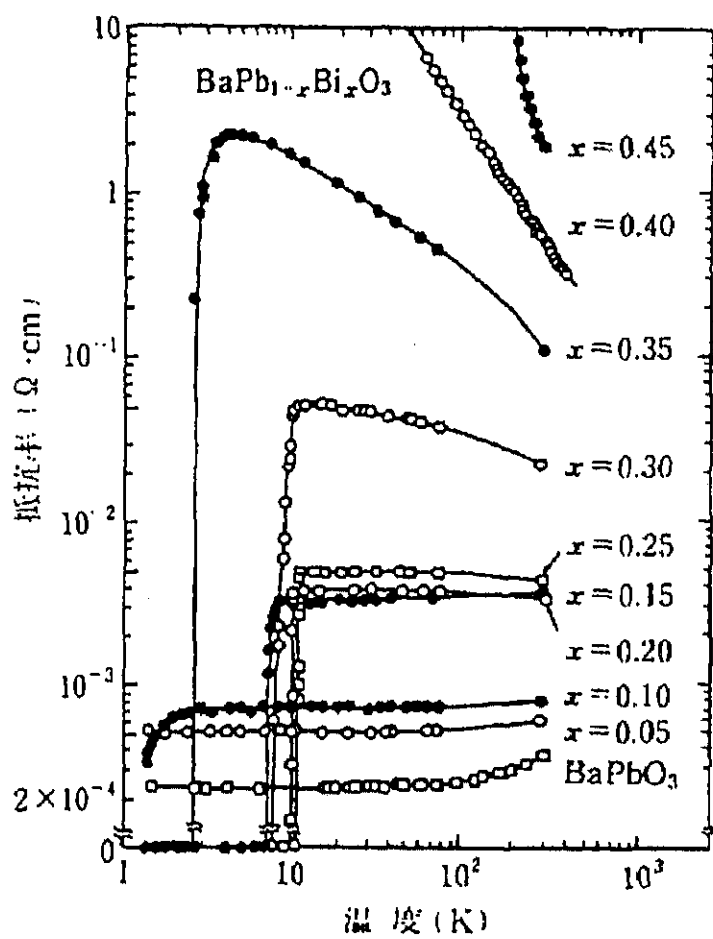
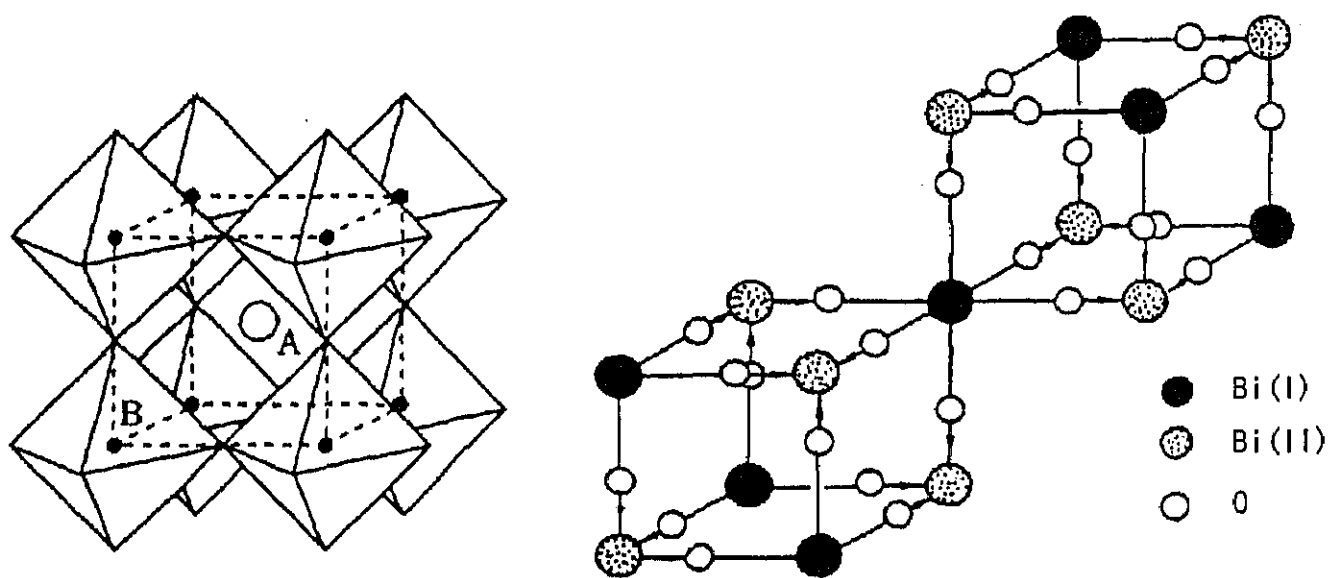


图 4

(h) 重い電子系の超伝導体

UBe₁₃、UPt₃ といった 4f 5f 電子の局在性に伴う重い電子系の物質も超伝導性を示すものがある。これらの物質の中には T_c が 1K 足らずであるにもかかわらず、10T と以上に高い H_{c2} を示すものがある。このためこれらの超伝導体のオーダーパラメーターは d 波ではないかといわれているものがある。しかし一方でほとんど同じ様な重い電子系の物質であっても NMR 等によって s 波の超伝導体ではないかといわれている物質もあり、なにがこれらの物質群の超伝導体のオーダーパラメーターを d 波に見せたり s 波に見せたりしているのか定かではない。図 5 に重い電子系の電子の重さを示す電子比熱 γ と f 電子間距離のグラフ中にどのようなものが超伝導体になっているかを示す。

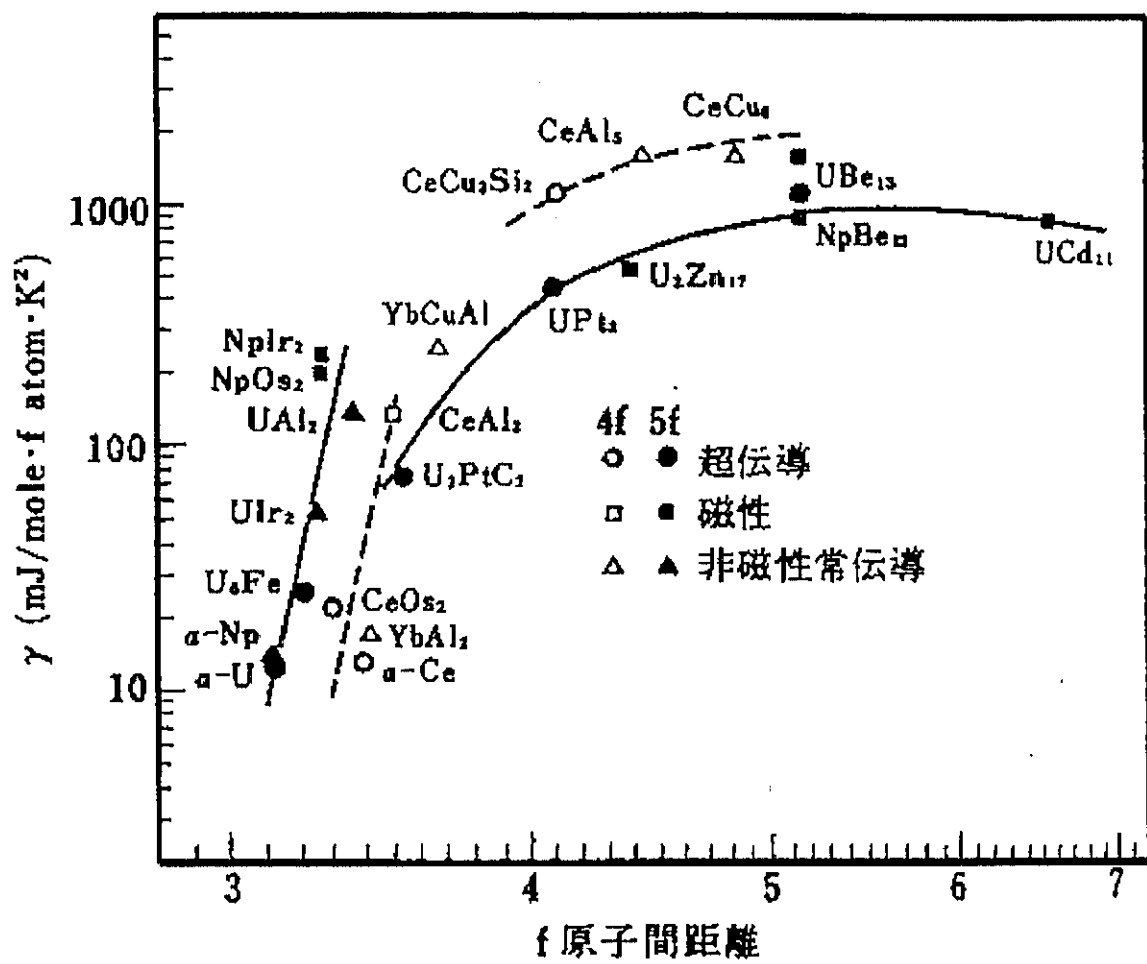


図 5

(i) 214 系(銅酸化物)

La214系はBednorzとMüllerによって発見された銅酸化物のなかで一番最初に最初に発見された系である。代表的なものに $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ と $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ がある。銅酸化物の省略した表記には何種類かあるが、214系と123系と呼ばれる物質はその代表的な組成の指数をとって呼ばれている。以後この省略形で示す。214系のLa214とNd214の T_c の最高値は35Kと25Kで、それまでの超伝導体に比べればかなり高いが、その後発見された銅酸化物は最高134Kの T_c を持つHg1223まで基本的な構造はほとんど同じで、超伝導になっている部分はその中の CuO_2 層であるという点で全て同じ系の超伝導体である。銅酸化物超伝導体の他の超伝導物質と異なる特徴は非常に多く、それがどのように絡み合っているのか非常に高い T_c やHc2をもたらしめているのか現時点では説明しきれていない。主な特徴は層状の結晶構造を持ち、超伝導になる CuO_2 層と CuO_2 層のホール濃度を調節するブロック層から構成され、ホール濃度が低い場合、反強磁性の絶縁体(厳密には単純な反強磁性とは異なるという報告がある)であり、ホール濃度が高くなると反強磁性秩序が壊れていき、スピングラス相を経てやがて伝導性が現れる。伝導性が現れてから超伝導になるようになるが、ホール濃度の増加と共に T_c は上昇し、やがて最大値をとったあと減少する。これらの領域でも局所的な反強磁性のゆらぎが存在するがホール濃度の増加と共に普通の金属的電子状態に移っていくが、 T_c がゼロになる頃にはほぼ普通の金属的電子状態となる(図6)。従って銅酸化物における超伝導性はこの普通の金属と異なる電子状態によってもたらされていることが分かる。この異常な電子状態(その主な原因は電子相関の強さによる)から超伝導状態自体、他の超伝導体と異なる現象が観測されている。例えば電子対の対称性が他の超伝導体のs波ではなくd波ではないかとの指摘がある。これはまず角度分解光電子分光によって超伝導ギャップの開きかたに異方性があることが観測されており、更にNMRによるCuのスピン緩和率の温度依存性からd波ではないかとの指摘があるが、これらは単にギャップの開き方にnodeがあるということであって、それが拡張s波なのかd波なのかに関する情報は与えてくれない。これまでd波といわれるのは超伝導機構を考えた時に機構そのものには電子対の対称性を決める因子が無く、電子対そのものが電子間のクーロン斥力を弱めるために電子間の平均距離を大きく取るためにd波の電子状態を取るという風に考えられていた。ここで形状がd波であっても方位に依って位相の変化を伴わないオーダーパラメーターの対称性を拡張s波と呼ぶとする。ここで拡張s波とd波を区別するためにこれまでに行われた実験は銅酸化物超伝導体の単結晶において結晶方位が $\pi/2$ 変わった場合に超伝導状態にある電子対全体の波動関数の位相も $\pi/2$ 変わるかどうかということを確認することである。しかしこれは様々なアプローチで行われたがs波であるという報告もあればd波という報告もあり、更にはs+idという報告もある。これらの結果が収束していないのは実験の難しさによっている。ここでもう一つ指摘しておきたいのは銅酸化物以外の超伝導物質であっても、大きさの程度の違いはあってもギャップの開きかたに異方性があるということである。ただそれがNMRなどによって異方性の違いとして観測されない程度であるためにそれらはs波といわれているのである。

$(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ はキャリアが電子の銅酸化物超伝導体である。NdはPr、Smで置換したものもキャリアが電子の高温超伝導体になる。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ はじめ他の全ての銅酸

化物のキャリアはホールである。また上述のように多くの銅酸化物超伝導体の電子対のオーダーパラメーターがd波であるのに対してNd214はs波である点は電子状態の違いによると考えられる。

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ は超伝導になる Sr 量においてはキャリアはホールでホール濃度は Sr 量に比例するが、Sr 量がある値を超えるとホール係数が反転し、そこを境に超伝導にはならなくなる。これは 214 系に固有の現象で他の銅酸化物ではホール密度を高めても符号の反転は起こらないし、超伝導にならなくなるような電子状態の急激な変化は起こらない。 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ も Ce の量がある値を超えると、キャリアの符号が反転して超伝導にならなくなる。

La214 における Sr 置換は電子状態を途中で大きく変えてしまうために超伝導ではなくなってしまうが、オゾンによる強酸化によって通常行われる酸素アニールでは導入できない酸素量を導入することによって電子状態を乱さずにホール濃度を高めれば T_c は Sr 置換の場合の最高値約 35K から約 45K まで上がる。

元素置換によってキャリア濃度を変えることによって超伝導特性を変える系の特徴であるが合成条件によって T_c が大きく変化するので各研究者の T_c の表記にはばらつきがある。

また 214 系以降発見された銅酸化物に関する報告には Unidentified Superconducting Object(USO)と呼ばれる再現性の無い報告が多い。これらの報告は基本的に他の報告に対して非常に高い T_c を示したというものであり、USO の中には室温で超伝導になったというものも少なくない。

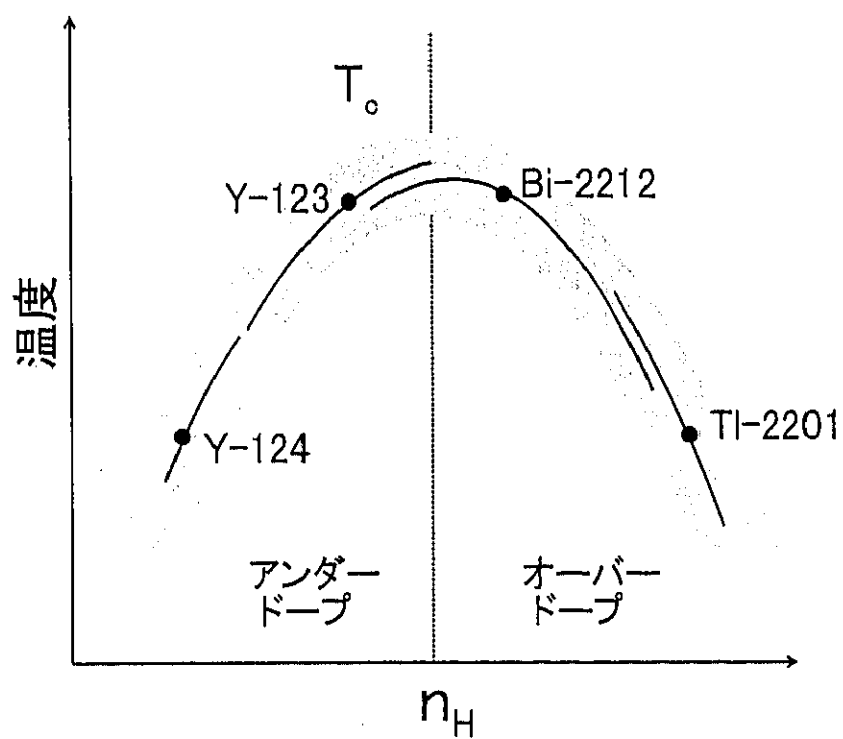
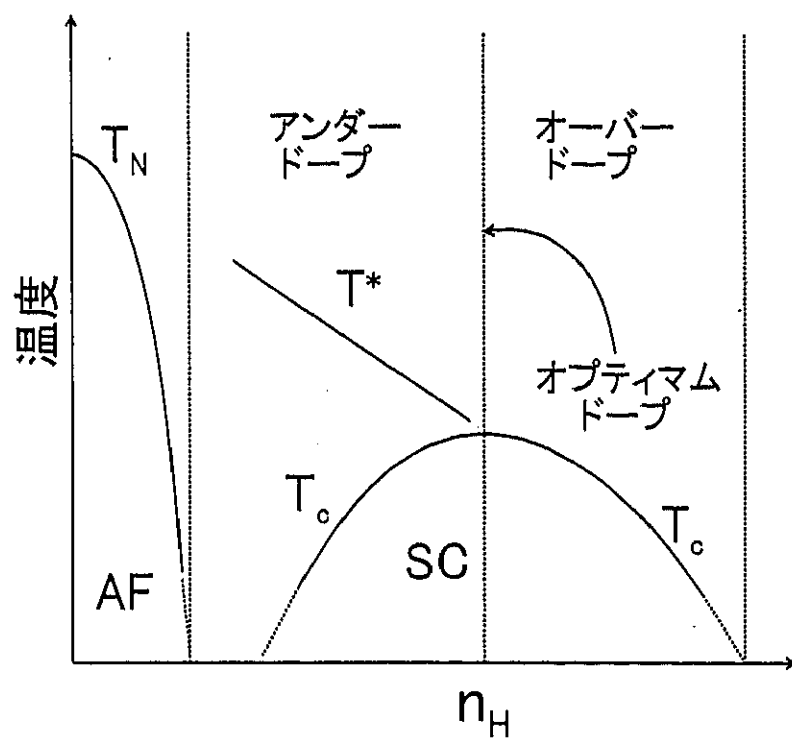


図 6

(j) RE123 系(銅酸化物)

La214 に次いで発見されたのが $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ であり初めて液体窒素温度以上で超伝導になったということで非常に注目を集めた。その後 Y をランタニドの元素で置換したもののほとんどがほぼ同じ特性の超伝導体になることが分かった。RE が 1、Ba が 2、Cu が 3 の比なので 123 系と呼ばれる。ここで Ce などイオン価が 3 価にならないものは同じ 123 構造ができなかったり、構造ができて超伝導にならないものもある。

RE123 の特徴は超伝導性を示す CuO_2 層に垂直方向にも CuO_2 に類似の構造を持つために非常に異方性が低い。このため 77K 近くでそれなりに高い J_c を必要とする応用に関しては主に RE123 系が検討されている。

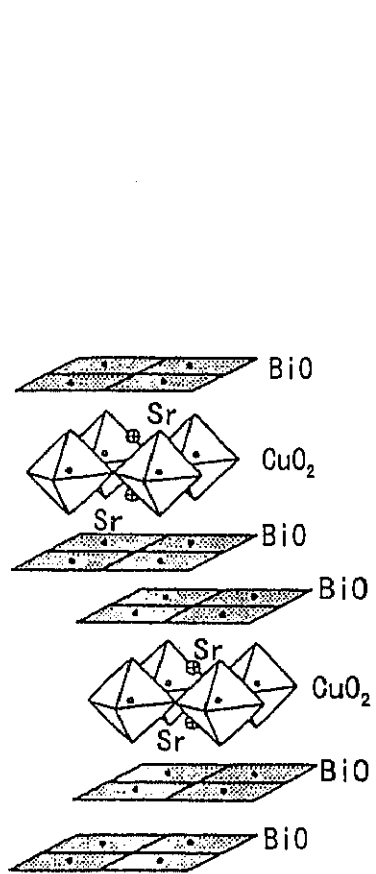
イオン半径の大きい La、Nd、Sm などが入ったものは低酸素分圧下で作らないとこれらの元素が Ba サイトに入って T_c を低下させる。ただこれらの置換された部分は超伝導特性が低下しピンとして働き 2nd ピークなどの J_c 増大効果をもたらすこともある。

(k) Bi 系(銅酸化物)

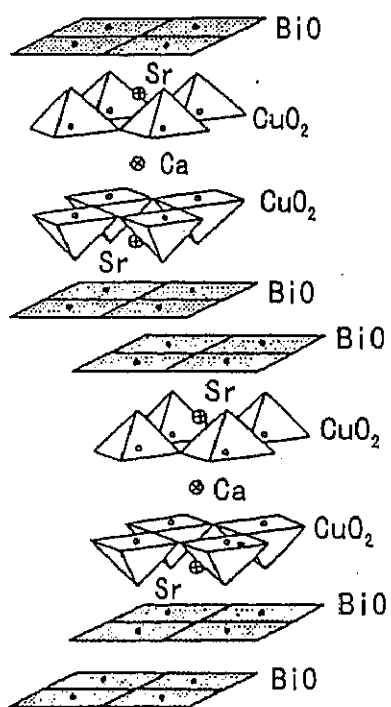
代表的なものに $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (Bi2201、 $T_c \approx 15\text{K}$)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212、 $T_c \approx 94\text{K}$)、 $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223、 $T_c \approx 120\text{K}$)がある (図 7)。2212、2223 といった比は Bi、Sr、Ca、Cu の比を表す。Bi2212 と Bi2223 は銅酸化物の中で初めて 4 元素を組み合わせ合成された超伝導体であるが、その特徴は Ca を導入することによって CuO_2 層の数をコントロールできるようにしたことにある。それまでは 3 元素でのみ合成されているが CuO_2 層の数は 214 は 1 層で 123 は 2 層である。以後まず CuO_2 層の数が 1 層のものを合成したあと Ca と Cu を増やして CuO_2 層の数を増やして特性の異なる銅酸化物を作れば良いという方針が立った。Bi 系は通常上記の 3 種類が研究されており、 CuO_2 層のもっと多いものも合成されているが、 T_c は Bi2223 の 3 層でピークをとり以降減少する。Bi 系の特徴は伝導性のない 2 層の BiO 層からなるブロッキングレイヤーが CuO_2 層を隔てていることにあり、このため c 軸方向の電気伝導度が常伝導状態において半導体的挙動を示し、超伝導状態においては各 CuO_2 層は Josephson 接合的に結合することになるが、その結合は銅酸化物の中で最も弱い。例えば c 軸に平行に磁場を印加した場合、各 CuO_2 層に渦電流ができてそれが縦に連結した状態になるが、 T_c よりもかなり低い温度ではそれらが強固に結合しているが、温度が上がると各 CuO_2 層の渦電流が各層毎に独立に動くようになる。この傾向は全ての銅酸化物に見られるが Bi 系においては T_c よりもかなり低い温度から現れる。従って線材への応用は最も不向きと考えられたが銅酸化物超伝導体の線材化において最大の問題であるウィークリンクの解決が最も容易であることから、使用する温度を T_c よりもかなり下に限定することで最も実用化の研究が進んでいる。また現段階では線材化には成功していないが Bi2212 において Bi を Pb で置換すると c 軸方向の電気伝導度が向上し半導体的だった伝導度の温度依存性が金属的なものになり、0.6 以上置換すると伝導度が上がるだけでなく Pb 濃度がが高い非常に微細なラメラ状のピンが c 軸に平行に導入される。これによって特に 30K 以上において J_c がかなり向上する。ちなみに Bi2223 は Pb が入っていないと単相のものが得られない。発見当初、前田らによって合成された時には 2212 が混入しないものを作ることができなかった。2212 において Pb を入れ

ることによって電氣的異方性が低下するのが注目されるようになったのが最近であることもあり、2223 の電氣的異方性も Pb の置換量に依存しているかどうかということは調べられてこなかった。一般的に 2223 は 2212 に比べると合成が難しく、ごく最近単結晶も作れることが分かったが、これまでは多結晶体しか作ることができなかったので結晶粒同士の結合を強くしたり T_c を高めるための Pb 量だけが考えられていた。ここで 2223 だけでなく 2212 においても Pb 量は多ければ多いほど良いというわけではない。2223 においても 2212 においても Pb は結晶中で +2 価になっているが、この状態は低酸素分圧でのみ安定であるが 2223 においては Pb がいない場合が調べられていないので定かではないが、少なくとも 2212 においては結晶粒同士の結合は酸素分圧が高ければ高いほど強くなる。つまり Bi が構造を作るのに適した酸素分圧は高い方が良く Pb が安定な酸素分圧が低酸素分圧であることと相反する。2223 においては Pb がいないと結晶構造が安定化しないのであるが、一般的に Pb は 2212 や 2223 といったブロック層が 2 層ある構造を作らないので結晶構造を作るためには Bi 量の割合を高め、Pb 量を低くする必要がある。従って Pb を導入することによって起こる異方性の低下による粒内の特性の向上と結晶粒同士の化学的結合の強さによって決まる粒間の J_c 特性の低下のバランスを考える必要がある。

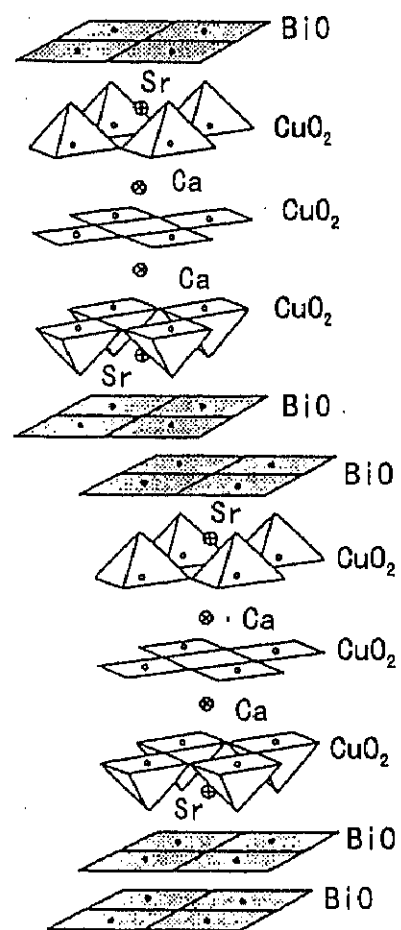
Bi がブロック層を形成している銅酸化物には他に BiPb-1212 があるが、Bi-1212 については第 4 章で述べる。



Bi-2201



Bi-2212



Bi-2223

(I) Tl-1、Tl-2(銅酸化物)

Bi2212、Bi2223 の発見から 1 ヶ月後に発見された。Tl-2 の結晶構造は Bi 系とほぼ同じで、Bi 系特有の変調構造がない以外は同じである。Tl のイオン価と Bi のイオン価が異なるので結晶中の酸素量と CuO_2 層のホール濃度の関係が異なることと格子定数が異なる、 CuO_2 層の平坦度が Tl 系の方が高い(1 番平坦度が高いのは Hg 系)などのことから T_c や電気的異方性などが異なる。

Tl 系には Tl-O 層が 2 層の Tl-2 の他に 1 層の Tl-1 がある。それぞれ合成条件を最適化することでどちらも約 120K の T_c を持つ。Tl-1 と Tl-2 の電気的異方性を比べると Tl-1 の方が CuO_2 層同士の間隔が狭い分だけ異方性が低い。従って 1 時期 Tl 系も線材として実用化が検討された時には Tl-1234 が調べられたがあまり製法が簡単ではないこともあり設計の自由度が少ない、Tl の毒性が極めて強いなどのマイナス点の割にはそれ程 J_c が高くないほとんど実用化されてない。ここで原料の Tl 源として Tl_2O_3 の代わりに TlF を用いると Tl1223 の生成が促進する。そしてそのようにして作製した Tl1223 線材は Tl2223 線材よりも J_c が高い事が分かっている(図 8)。これは電気的異方性が低いことに起因する。また高圧合成による Tl1223 の T_c は約 133K であり、現在最高の T_c を持つ Hg1223 とほぼ同等の T_c を示す。

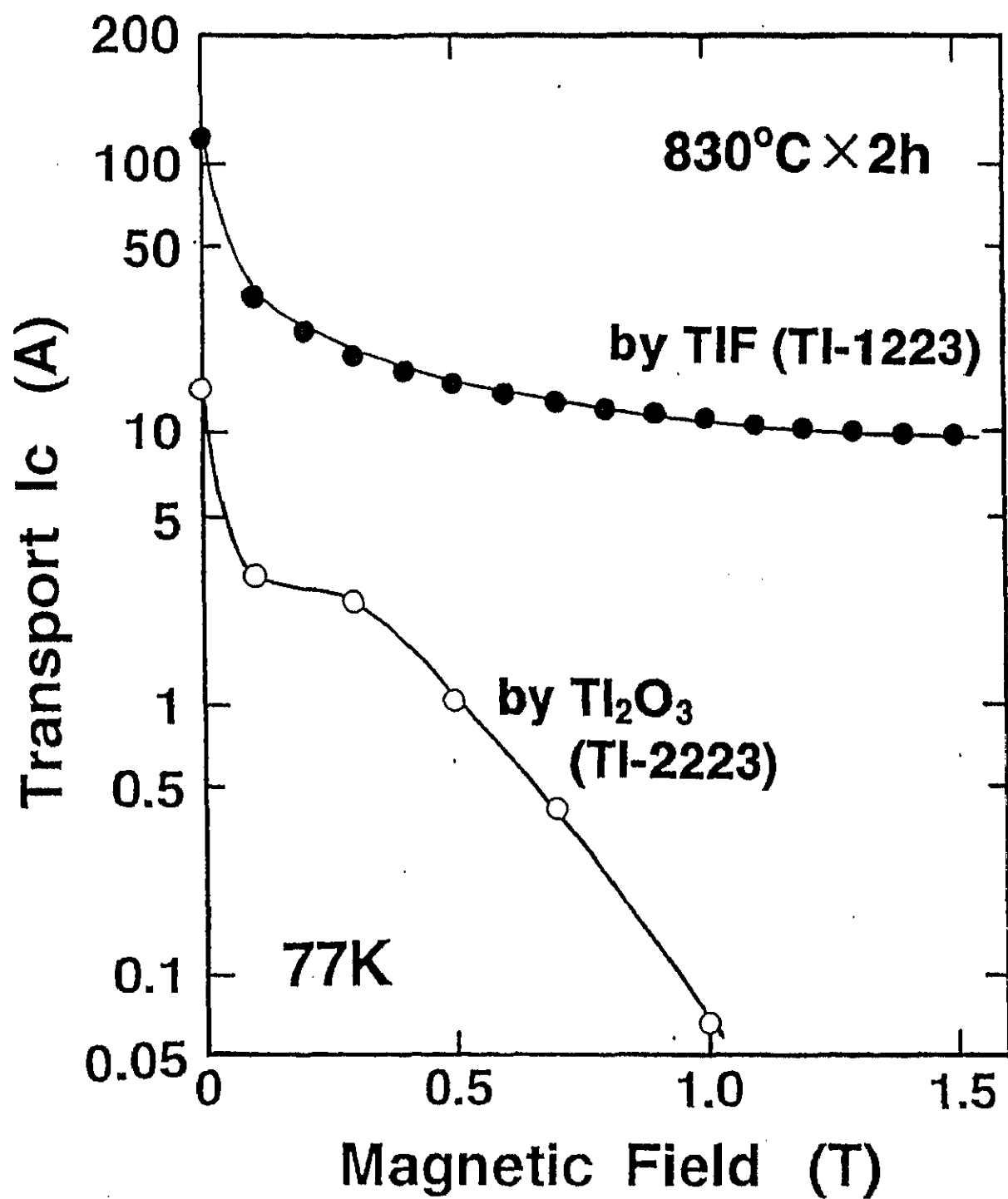


图 8

(m) Hg 系(銅酸化物)と T_c の圧力効果

現段階ではシリーズ中の $Hg_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ が最も高い $T_c=135K$ を示す。更に圧力下で T_c を測定すると約 160K まで高くなる(図 9)。しかし Hg の蒸気圧が高温で極めて高くなることから、石英管などの密閉容器中で合成されるが焼成中に石英管が割れることもしばしばで割れた時にこそ高い特性のものができるといわれている。Hg サイトを一部 Re で置換すると大気にさらしても安定で且つ電氣的異方性が低いものが合成できる。

Y123、Bi 系、Tl 系、Hg 系と最適化された時の T_c が高くなるにつれて、 CuO_2 層の平坦度が高くなり、 $a(b)$ 軸長の長さが短くなっていく。先に銅酸化物系の超伝導は電子相関が強い領域でのみ出現すると書いたが、電子相関が強い領域つまりキャリア濃度が低い場合には反強磁性になるが、その相関の強さを示すひとつのパラメーターであるネール点 T_N が T_c が高いものほど高くなる。

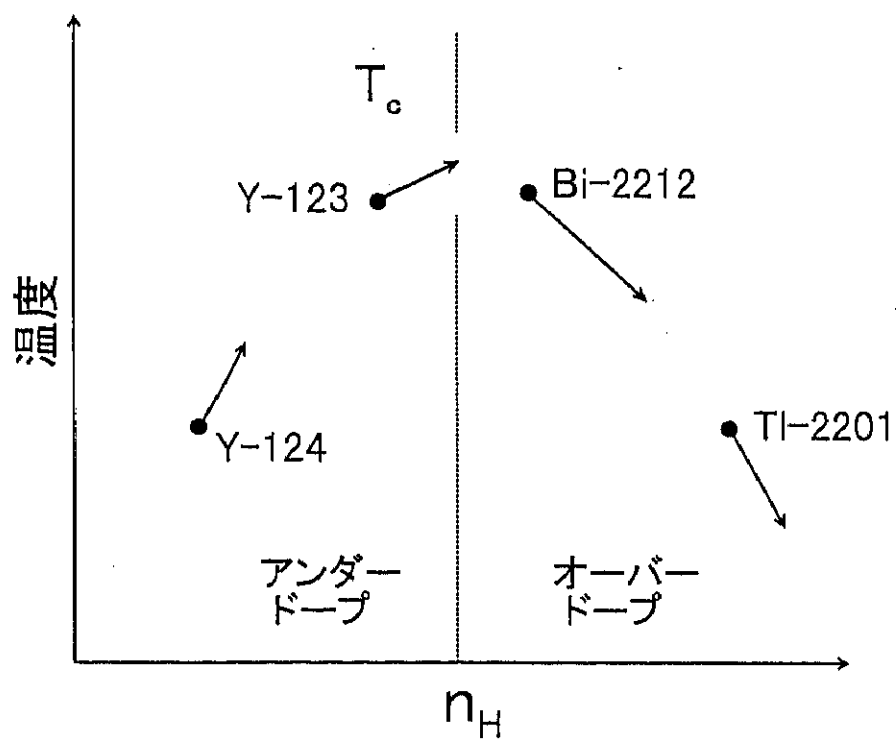
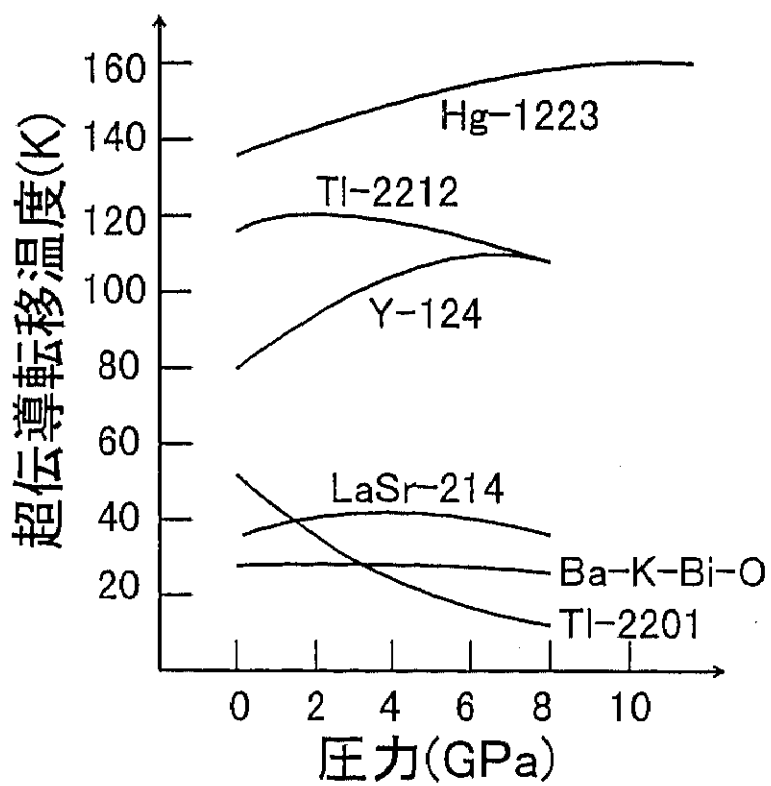


図 9

(n) Cu1234(銅酸化物) (高圧合成法による作製)

人工ダイヤモンドを作るアンビルを使って常圧下では合成できない或いは特性が出ない様々な銅酸化物が高圧下で合成されている。その中に Cu1234 があるが、この物質は超伝導性を示す CuO_2 層とは別に超伝導性を示さないブロック層の中にも Cu が入っている系の一つだが、常圧下で合成できる Y123 は別な表記をすれば Cu1212 とかける物質でこの Cu1234 とは CuO_2 層の数だけが異なるのであるが Y123 のブロック層には Cu と O:酸素が 1 次元的に並んだ CuO チェーンが存在するのに対し、Cu1234 にはない。この CuO チェーンの部分は超伝導にはならないが、この CuO チェーンを含む縦の面を考えると、超伝導になる CuO_2 層に垂直に CuO_2 面の構造ができています。これによりこのチェーンを持つ Y123 は電氣的異方性が全ての銅酸化物の中で最も低い。Cu1234 の異方性は Y123 に次いで低いが、Cu1234 は Y123 のような縦に CuO_2 構造ができています訳ではないが、他の元素と CuO_2 になっている Cu の電子状態の差に比べれば CuO_2 の Cu の電子状態に近いと考えられるので Cu1234 の電氣的異方性が低いことは理解し易い。

(o) Pb2213、Bi2212+ I_2 (インターカレーション) (銅酸化物)

この二つの物質の物性が示すことは電氣的異方性はブロック層が厚さ以上にブロック層の構成元素による電子状態の効果が大きいということである。つまり一般的には電氣的異方性は c 軸方向の CuO_2 層間の距離に単純に比例する。ところがこの二つの銅酸化物超伝導体はその比例直線から外れており、距離から考えられる以上に電氣的異方性が低い。Pb2213 とは Pb、Sr、(LN, Ca)、Cu の比が 2213 であることから呼ばれているが、 Cu_3 の内 2 つは CuO_2 面の 2 つだが、残り 1 つはブロック層の PbO 層の間にある。Pb2213 の特徴はこのブロック層(PbO-Cu-PbO)中の Cu である。この Cu は +1 価になっており、 CuO_2 層の +2 価の Cu とイオン価が異なるので基本的に電子状態が異なる。しかしこれは RE123 の $\text{CuO} \cdot 1$ 次元鎖の Cu のイオン価と同じでイオン価が異なっても他の元素がブロック層を構成する場合よりも電子状態が近いためののか c 軸方向の電気抵抗はブロック層の厚み以上に低い。Bi2212 における I_2 インターカレーションの結果、BiO-BiO 層の間に I_2 がインターカレートされた場合には別に I_2 と Cu の電子状態が近いとは思われないが、c 軸方向の電気抵抗の温度依存性は金属的になる。BiPb2212 中の Pb も c 軸長の変化以上に異方性を低下させることは同じ事だと予想される。この場合も c 軸方向の電気抵抗の温度依存性は金属的になる。

	結晶構造	T _c	H _{c2}	
Nb	bcc	9.2K	0.4T	
Pb	fcc	7.2K	0.08T	
NbTi	bcc	9.8K	12.5T	
NbN	NaCl	16.8K	47T	
Nb ₃ Sn	A15	18.5K	26T	
Nb ₃ Al	A15	18.9K	32T	
Nb ₃ (AlGe)	A15	20.7K	42T	
LaSr ₂ 14	pervskite	40K	24T(//c) 125T(⊥c)	
RE123	pervskite	90–95K	56T(//c) 190T(⊥c)	
Bi ₂ 223	pervskite	110K		
Tl ₂ 223	pervskite	125K	15T(//c) 140T(⊥c)	
Tl ₁ 223	pervskite	133K		
Hg ₁ 223	pervskite	134K		

表 2

1-3. 線材開発の現状

(a) 金属系：Nb-Ti、Nb₃Sn、Nb₃Al、Nb₃(Al, Ge)

金属系の実用化されている線材は全て原料の合金の状態です伸線加工を行い、極細多芯線を作る。そして A15 型化合物(Nb₃Sn 等)線材はその後の真空中での熱処理によって A15 型化合物(Nb₃Sn 等)を生成させる。

(a-1)Nb-Ti、Nb-Ti-Ta、Nb-Ti-Ta-Hf：時効熱処理法(α -Ti)、人工ピン線材

α -Ti を析出させる熱処理の後、冷間圧延によってこれを面状のピンになるように伸線加工する(図 10)。また Nb などと積層してラメラ状の人工ピンを導入した人工ピン線材がある(図 11)。ピンの大きさが α -Ti の方が小さくてもピンとして機能する(近接効果が小さいため)が、配置、形状が不規則であり、ピンが整然と並んでいる人工ピン線材の方が低一中磁界での臨界電流密度が高い。現在、人工ピン中への近接効果を抑えるためにピンとして超伝導体の Nb ではなく Cu-3Ni-0.6Si-0.2Zn などが検討されている。このような組成なのは単に電気抵抗の高い常伝導金属というだけでなく冷間加工によって所望の大きさのピンに人工ピンを加工するためには Nb-Ti と硬さが同じくらいの金属とラメラ構造にする必要があり、析出硬化型合金の上記の金属は硬さが Nb-Ti に近く非常に微細なラメラ構造を作ることができる。

Nb-Ti-Ta、Nb-Ti-Ta-Hf などの 3 元 4 元合金は主に超流動ヘリウムで冷却して更なる高磁界特性を求める場合に使用される。Nb と合金になる元素の内、超伝導特性が優れるのは Ti と Zr だけである。従って Ta や Hf が添加されたとしても基本的には超伝導特性を改善することはない。しかし電磁特性は電気抵抗によって左右され、電気抵抗が高いほど Hc2 が高くなる傾向がある。これは金属系で主に当てはまることで、電気抵抗が高くなるほど電子の平均自由行程が短くなるが、これにより ξ が短くなることにより起こる。そして例えば異元素を Tc を落とさない範囲で添加することで電気抵抗を高め、Hc2 を高められる。ここで Nb-Ti に対する Ta や Hf の添加もこれらの元素は Ti と同族か隣の族の元素であり、少量の添加では超伝導特性を劣化させない。そして電気抵抗だけを高めることで Hc2 を高められる。Ta だけ添加したり、Hf も合せて添加したり、その割合を細かく変えることで Jc の磁界依存性を連続的に変えることができる。これらの多元化の効果は主に温度が低くなるほど顕著になるが、4.2K ではあまり変わらない。従って主に超流動ヘリウムを用いても Jc を高めようという極限性能を追求する超伝導磁石にのみ用いられる。

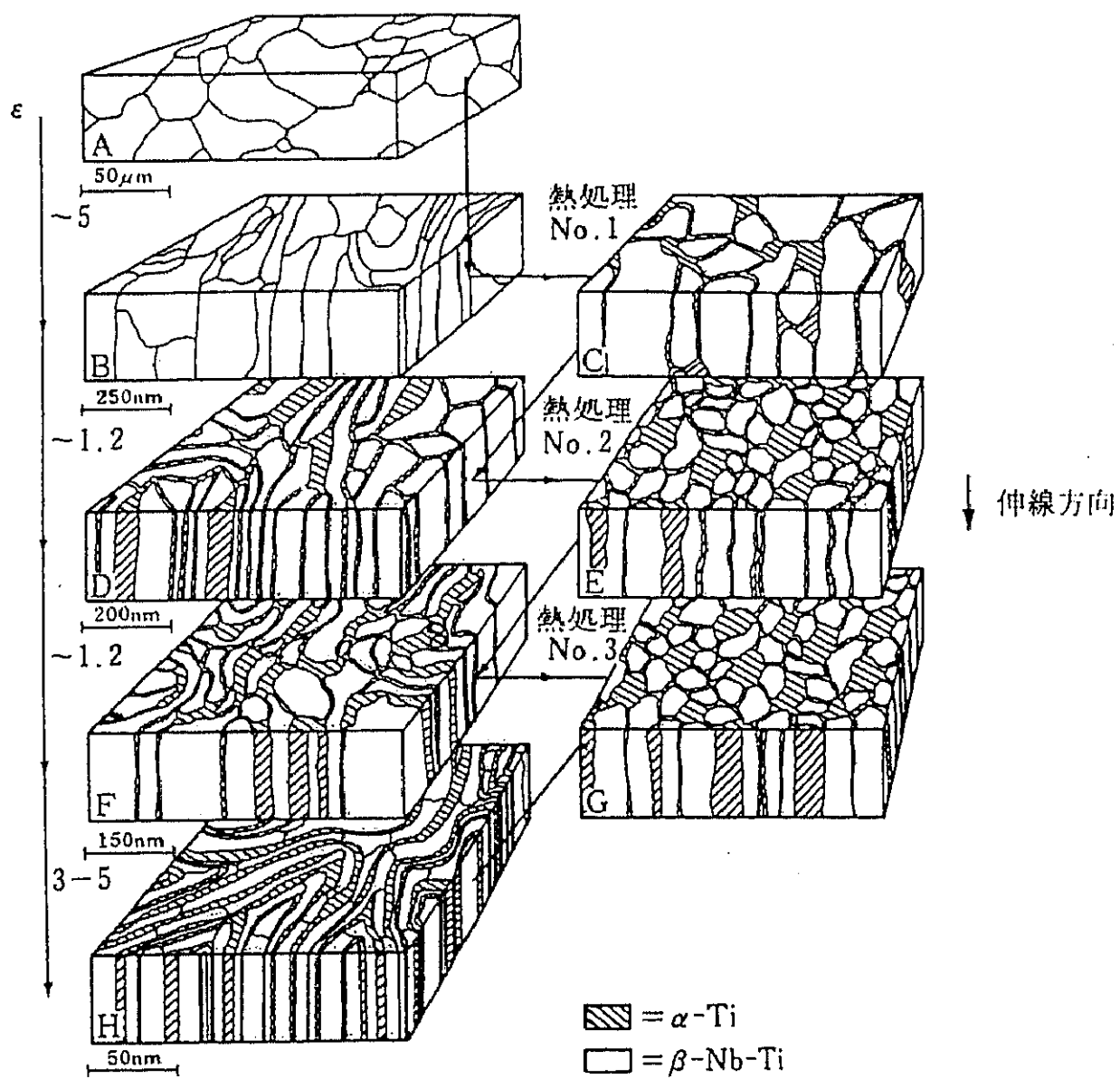
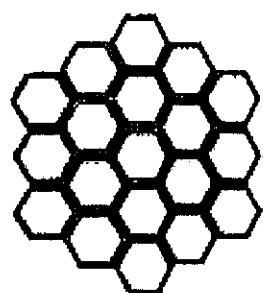
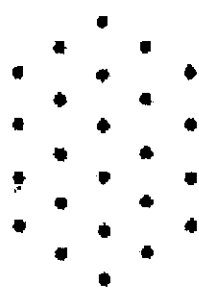


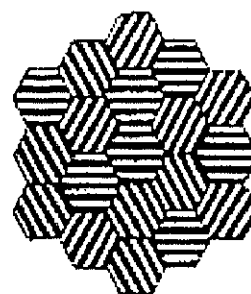
図 10



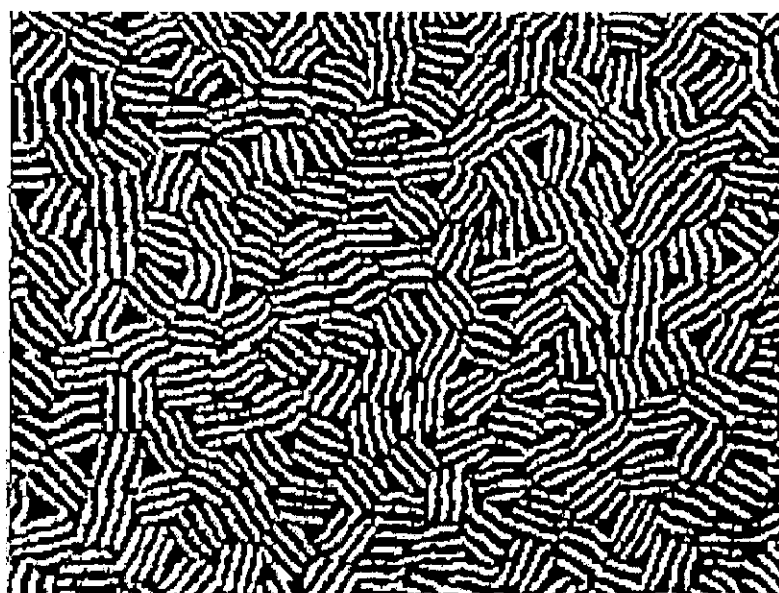
ハニカム型



アイランド型



ラメラ型



300nm

図 11

(a-2) 室温で平衡な A15 化合物のブロンズ法による作製法

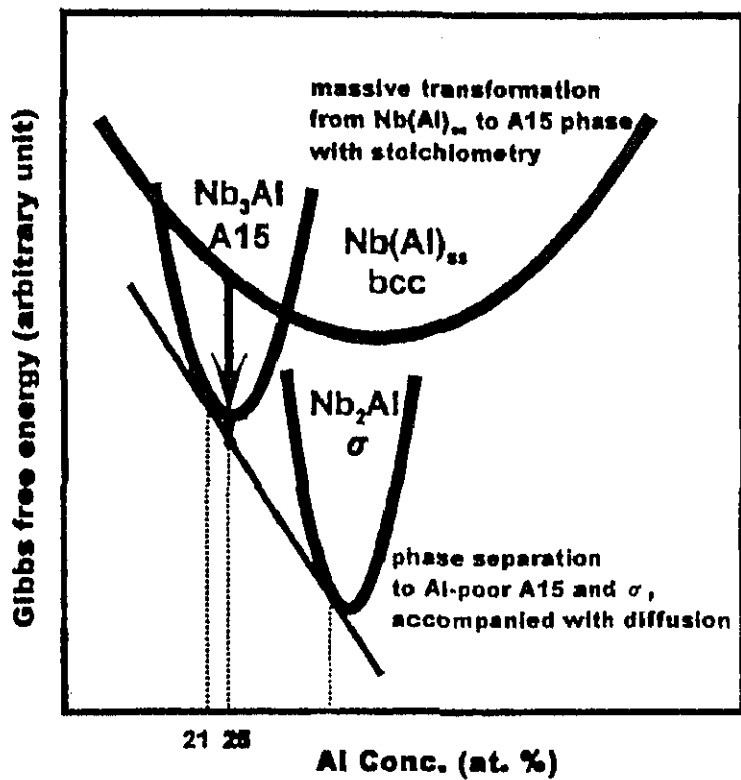
: Nb_3Sn 、 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ 、 $(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_3\text{Sn}$

Nb と Sn を直接反応させても Nb_3Sn は生成しない。ここで Sn と Cu で合金を作り、Nb と CuSn の間で拡散反応を起こさせると Nb_3Sn ができる。ここで Nb か CuSn に Ti や Ta を微量添加して拡散反応を起こさせると Nb サイトを Ti や Ta (或いは Ti+Ta) が置換し $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ 、 $(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_3\text{Sn}$ などとなる。これらの物質は電子状態の変化、比抵抗の増加などにより、添加しない Nb_3Sn よりも T_c 、 H_{c2} が高くなる。ちなみに Nb と Sn の拡散対では Nb_3Sn はできないが $\text{Nb}_6\text{Sn}_5/\text{Nb}$ の間の拡散反応ではブロンズ法による Nb_3Sn よりも T_c 、 H_{c2} の高い Nb_3Sn ができる。そしてこれらの Nb の一部を Ta で置換したもの、 $(\text{Nb}, \text{Ta})_3\text{Sn}$ から出発するとブロンズ法の場合と同様 $(\text{Nb}, \text{Ta})_3\text{Sn}$ ができて、これはブロンズ法の $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ よりも H_{c2} が高い(約 2T)。また H_{c2} 近傍での J_c -B 曲線が立っており、ブロンズ法の $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ との H_{c2} の差以上に高磁界特性が優れている。この新しい拡散法は東海大・太刀川研究室で研究されているが実用化はされていない。

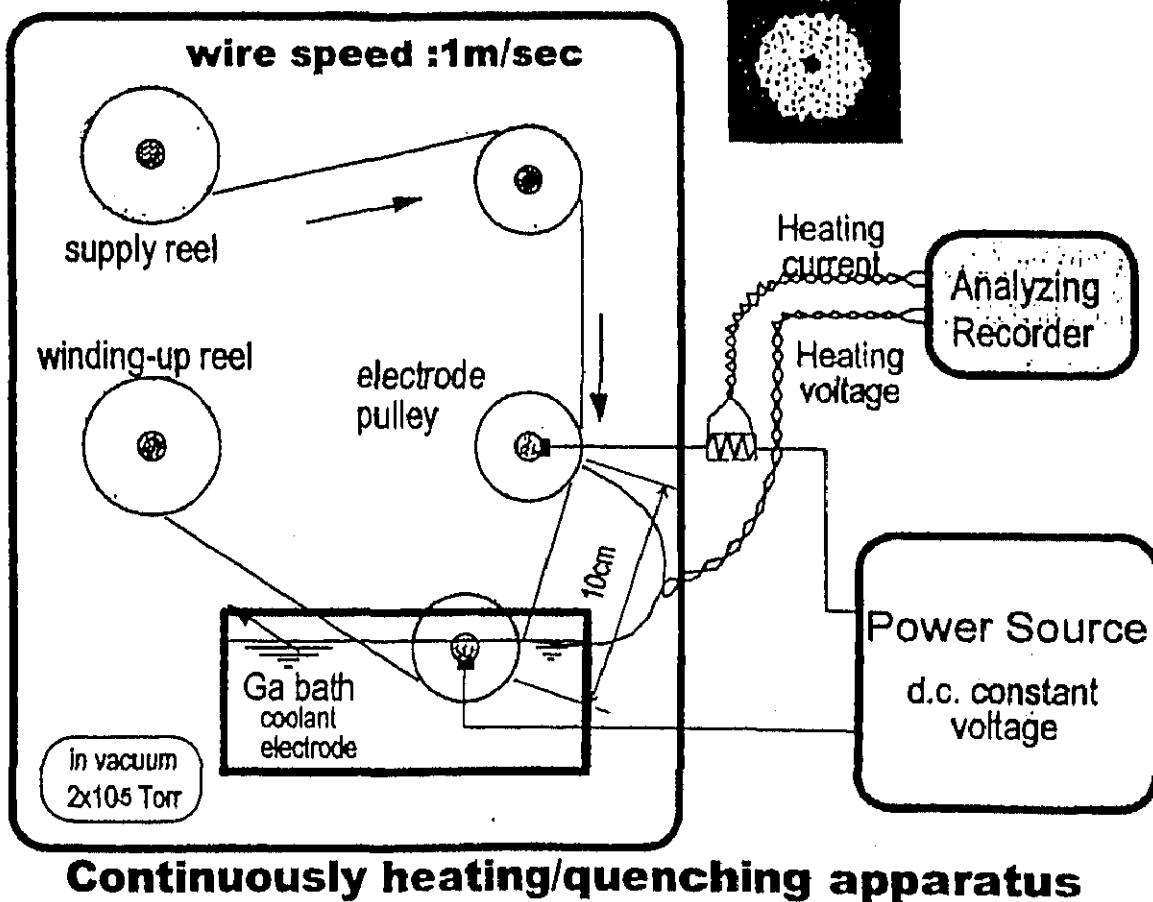
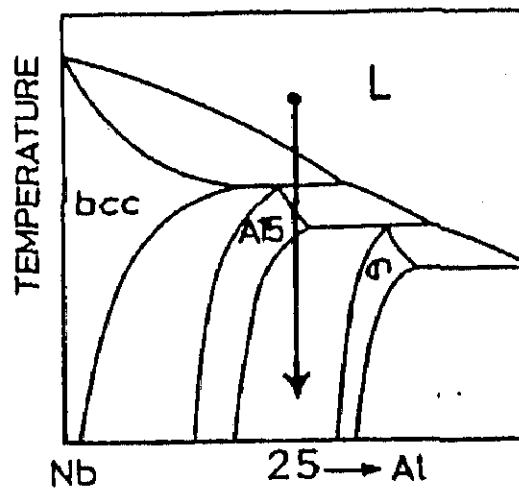
(a-3) 室温で非平衡な A15 化合物の急熱急冷変態法とその応用による作製法

: Nb_3Al 、 $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$

Nb_3Al 、 $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ などの Nb 以外の元素のイオン半径が小さい A15 型化合物は室温で非平衡であり、2000℃以上の高温でのみ化学量論組成となる(図 12)。したがって特性の良いこれらの A15 化合物の極細多芯線を作ろうと思ったら、高温で A15 型化合物を生成させて、室温まで急冷する必要がある。例えば Nb_3Al の場合、まず 2000℃で耐えられる Nb をマトリックスとしてその中に Al を入れ伸線加工して極細多芯線とし、それを 2000℃まで数ミリ秒で加熱し、その直後に急冷し、まず Nb と Al の過飽和固溶体を作製する(図 12)。それを 800 度で数時間アニールすると過飽和固溶体が Nb_3Al に変化する。このようにして作製した Nb_3Al は化学量論組成になっており同様の線を 1300℃程度で熱処理した場合よりも T_c 、 H_{c2} が共に高い(H_{c2} が 14T から 25T に向上する)。 $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ も基本的に同様の方法で作製できるが、 Nb_3Al に比べて反応速度が遅いため生成する $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ の量は少ない。また熱処理による $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ の生成プロセスも上記のプロセスによる Nb_3Al と異なる。 Nb_3Al の場合は急熱急冷によって過飽和固溶体ができるが、 $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ の場合は T_c の低い A15 型化合物、つまり組成のずれた A15 型化合物ができて、それがその後のアニールによって T_c の高い A15 型化合物に変わる。最近、 Nb_3Al についてもこの $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ と同様の生成プロセスを経て生成させると上述の生成プロセスを経る場合よりも更に高い H_{c2} を示す Nb_3Al (30T)が得られることが分かった(図 13)。



rapid quench



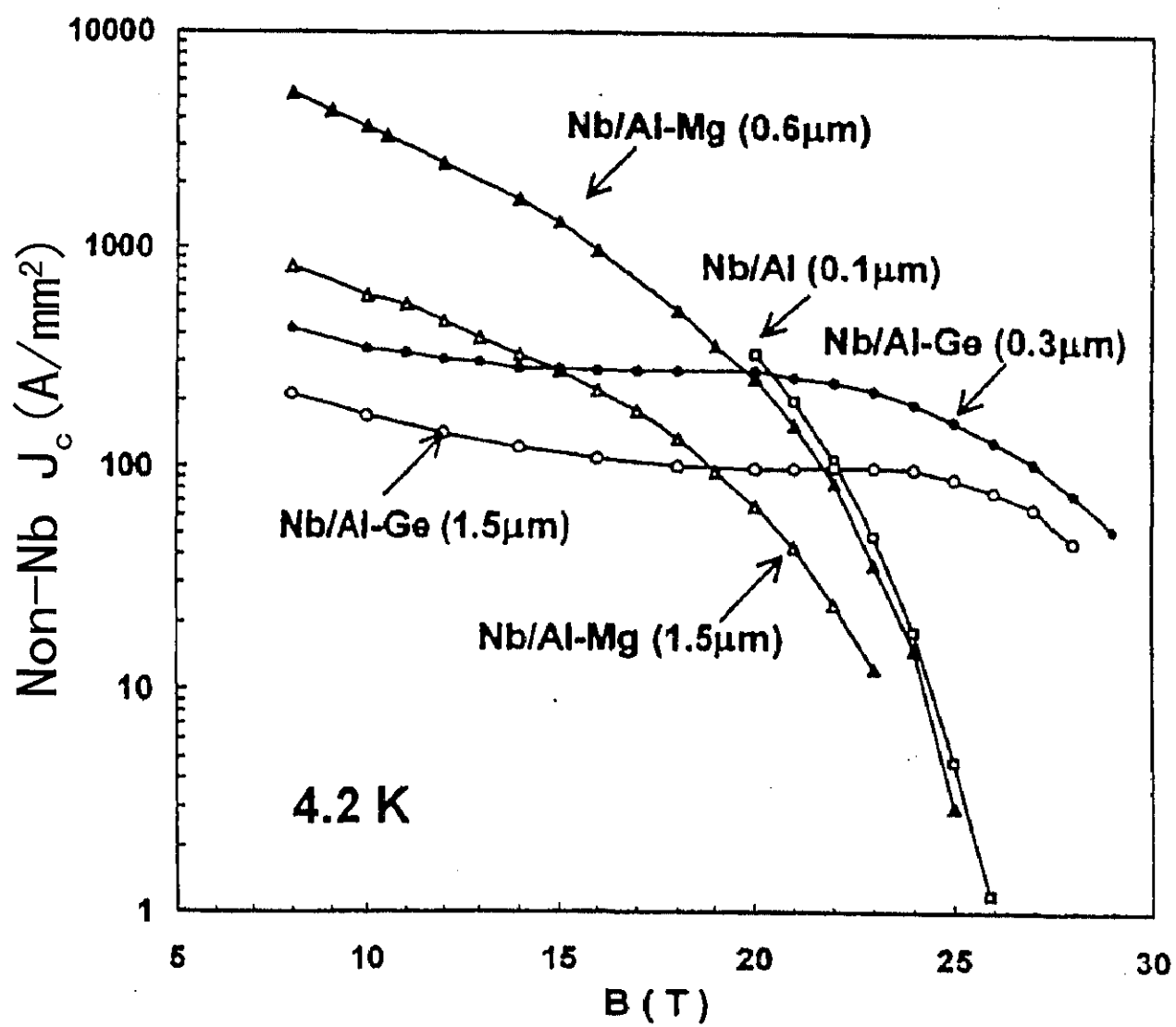


图 13

(b) 銅酸化物系： Bi2212、BiPb2223、RE123

(b-1) Bi2212/Ag： powder in tube 法、ディップコート法 — 部分熔融除冷熱処理

Bi系銅酸化物線材の基材にはBi系銅酸化物と基本的に反応せず特性を全く落とさない純銀が用いられる。powder in tube 法は銀のロッドに穴を開けそこにBi-2212の細かく粉碎した焼結粉を充填し、それを伸線加工した後、部分熔融除冷熱処理を行う。部分熔融除冷熱処理によってc軸配向度だけは非常に高い線材が作製できる。powder in tube 法は電磁石用の10km以上あるような線材の作製に適しているが、線材のJcを大きく左右するc軸配向度はディップコート法等の塗布法の方が優れた線材が作製できる。ディップコート法に関しては1-4で詳細に述べる。

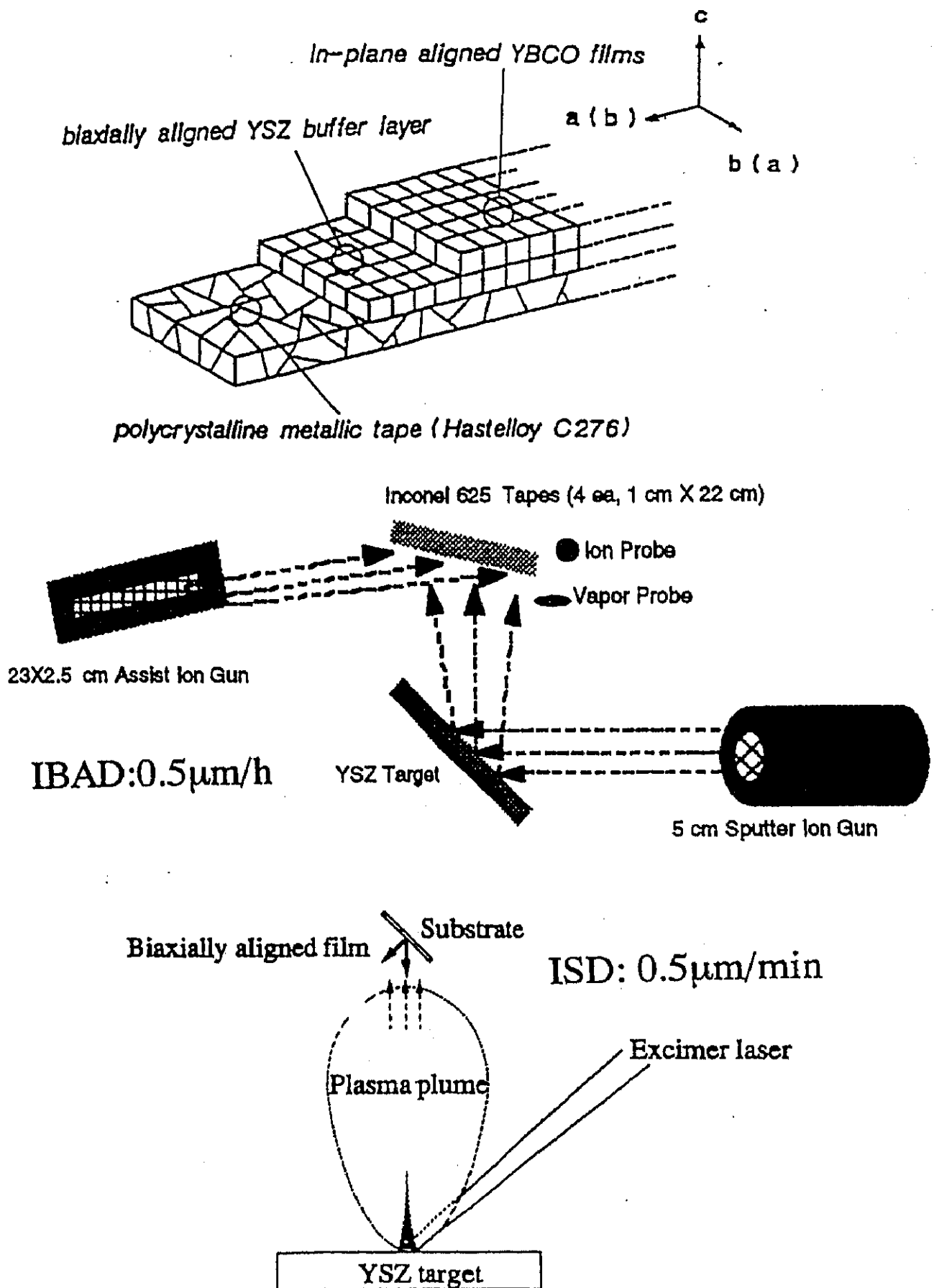
(b-2) BiPb2223/Ag： powder in tube 法(mechanical alloying) — 液相焼結

Bi-2212の線材と同様に銀を基材としており、またpowder in tube 法が主に検討されている。powder in tube 法は銀のロッドに穴を開け、そこに全体の組成はBi-2223であるが低い温度で短時間仮称しただけのBi-2212が多く含まれている焼結粉を充填し、それを伸線加工したあと、プレス/ロールと熱処理を繰り返しながらBi-2223の融点よりも低い温度で1週間程度熱処理する。Bi-2212線材との違いはBi-2223の液相からはBi-2223は直接は生成しにくいということが作製法を複雑にしているが、充填する粉の中のBi-2212を多くすることとその粉の融点で熱処理することで液相焼結を行うことで粒界の結合を強くしている。このように作製したBi-2223線材は元々の超伝導体自体のポテンシャルが高いこともあって20K以上ではBi-2223線材の方がJcが高いが、擬似的な液相法であるためか、或いはこのような製法であっても体積分率が90%以上にならないためなのか、とにかく粒界の結合が上記のBi-2212線材の粒界の結合より弱く、10K以下ではBi-2212線材の方がJcが高くなり、4.2Kでは10倍以上の差がつく。

(b-3) RE123 : IBAD 法、RABiTS 法、SOE 法 - レーザーアブレーション法、LPE 法

RE123 膜は結晶粒を 3 軸配向させないと臨界電流密度が高くない。そこで一般に RE123 の長尺テープはハステロイ (Ni 基の合金) などの上に、格子のマッチングなどにより RE123 が 3 軸配向し易い MgO、YSZ、CeO₂、Y₂O₃ などを積層した後、その上にレーザーアブレーション、CVD (chemical vapor deposition) などの気相法か LPE (liquid phase epitaxy) などの液相法で 3 軸配向膜を作る。ここで YSZ などのバッファ層を配向させることで 123 相も配向することが分かっており長尺線の形状にすると同時にこのバッファ層を配向させる技術がポイントとなっている。この代表的なものに IBAD 法がある。図 14 に IBAD 法の原理を示す。ここで同じ製法で Bi 系の線材を作製したらどれ位の性能が得られるか分からないが、例えば 77K では少なくとも (b-2) の製法の Bi2223 線材よりも J_c は 100 倍程度高い。ただし、RE123 線材において、この製法でこのような高い J_c が得られるのは RE123 の膜厚が 1 μm 以下の場合であって、これ以上の膜厚になると J_c は大きく低下する。したがって線材全体の断面積当たりの J_c は Bi2223 とそれ程大きな差とならないこと、長尺線の製造が Bi2223 の方がかなり容易であることなどから実用化は Bi2223 の方が進んでいる。

Deposition of Biaxially Aligned YSZ Buffer Layer



1-4. 超伝導マグネット

(a)線材の形状と巻き線法

電磁石の巻き線方法としてパンケーキ巻きとソレノイド巻きがあるが巻き易さで前者、磁場の均一度で後者に特徴がある。NMR に応用するためには後者の巻き方である必要がある。また前者も巻き方は容易でもコイル同士を超伝導接続する必要がある。

(b)永久電流モードの安定度(金属系、銅酸化物系)

閉回路を作った場合に電流が減衰しないで永久電流を流し続けられるかという事が超伝導マグネットの性能の一つとして評価されるが、銅酸化物超伝導体は電流の減衰量が金属系の超伝導線材よりも大きい。これは短尺線の場合、臨界電流の n 値で表される。 n 値とは I_c を測定する際に磁束フローにしたがって電圧が発生するがその電圧と電流の関係を $V \propto I^n$ で表した際に現れる指数を n 値という。この n 値が大きいほど試料の均一度が高いことを示し、実測された I_c よりも低い電流値で抵抗が発生していないことを示す。従って I_c 近傍の永久電流が流れ始めた時、なかなか減衰しない。逆に銅酸化物の線材に見られる様に n 値の低い線材は I_c よりもかなり低い電流しか永久電流として流すことが出来ない。

(c)水冷銅コイル、ハイブリッドマグネットとの比較(安定度、運転コスト)

超伝導線材に関する問題が無い点で物性研究に広く用いられているが、NMR に関する問題を示す。まず NMR は 1 つの試料の分析に数週間かかる。このため、何台もの NMR スペクトロメータを作ってパラレルに運転する必要があります。35T での運転は理論上は無限にできる。しかし、2 次冷却水の供給速度が、蒸発速度より遅いので、40 時間以上フル運転すると、地下の貯水槽の 1100 トンの水道水がなくなってしまい、運転できなくなる。また、水冷銅マグネットの寿命（これは経験的に決めていかななくてはなりませんが数百時間と推定される）も考慮しなくてはならない。さらにより深刻な問題は、水冷銅マグネットの運転経費が莫大な値となるため、数時間以上の水冷銅マグネットのフル運転は経費の面で問題である。運転経費はマグネットの寸法によって変わるので、正確な比較は難しいが、1GHzNMR の運転に必要な電力は液体ヘリウム液化機の運転電力とロータリポンプの電力だけで、最大の見積もりでも、50 kW もあれば充分である。一方、水冷銅マグネット単独で、この磁場を発生するには 15MW 程度の電力が必要である。ハイブリッドマグネットだとこの中間の運転費となる。なお、NMR スペクトロメータが水冷銅マグネットで不可能な理由は、電力がかかるためではなく、電流安定度が得られないためである。必要な電流安定度は $10^{-9}/h$ である。大型水冷銅マグネット電源の現在の記録は $10^{-5}/h$ で、現状では、全く使いものにならない。

(d)He 資源と伝導冷却マグネット

He は産出量が極めて少ないために超伝導マグネット用の冷媒を 20.3K で液体になる液体水素などで置き換えられる超伝導線材の開発が期待されていたが、現在は冷凍機による伝導冷却マグネットの技術が進歩したために冷凍機を用いたマグネットの開発が活発に行

われている。

伝導冷却マグネットのポイントとなる技術は①高温超伝導電流リード、②蓄冷材、③4.2Kでも効率の高い冷凍機である。

①高温超伝導電流リード

高温超伝導電流リードとして主に Bi2223 のバルク焼結体が用いられている。高温から超伝導状態になるので電流を通電しても発熱しないために、マグネット外部の銅と接続する部分は冷凍機の冷凍効率の高い 77~90K 以下となるようにすることで電流リード部分での発熱を抑える。また銅酸化物超伝導体は熱伝導率が割と低いのでそれも電流リードとして適している理由になる。

②磁性蓄冷材

低温側(2K)から順に GdAlO_3 、 HoCu_2 、 Er_3Ni 、 Pb を組み合わせることで 2~20K において非常に高い比熱を持つ熱交換器を作製することができる(図 15)。

③パルスチューブ GM 冷凍機

冷凍機の冷却効率は様々な改良により年々高まっているが、それ以外のポイントとして振動が少ない冷凍機の開発が進んでいる。その一つとしてコンプレッサーとの間にパルス管を置くことである。これはコンプレッサーの振動がパルス管の所で弱められるためであり、GM 冷凍機以外にもスターリング型、J-T 型冷凍機にも用いられる。(図 16)

ここで冷凍機の効率が上がったとはいえやはり適当な冷媒に含浸して用いることができればその方が線材の通電時におけるマグネットの安定度が高いので、例えば 20K で高い臨界電流密度特性を持つ線材を開発することも必要である。

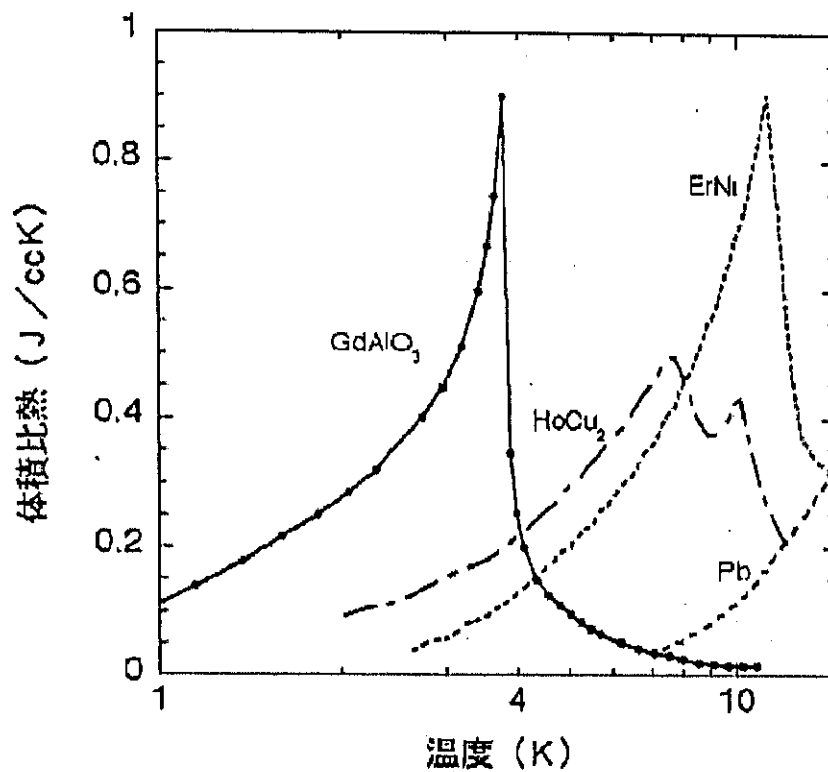


図1 GdAlO_3 多結晶体といくつかの従来蓄冷材料との体積比熱の比較

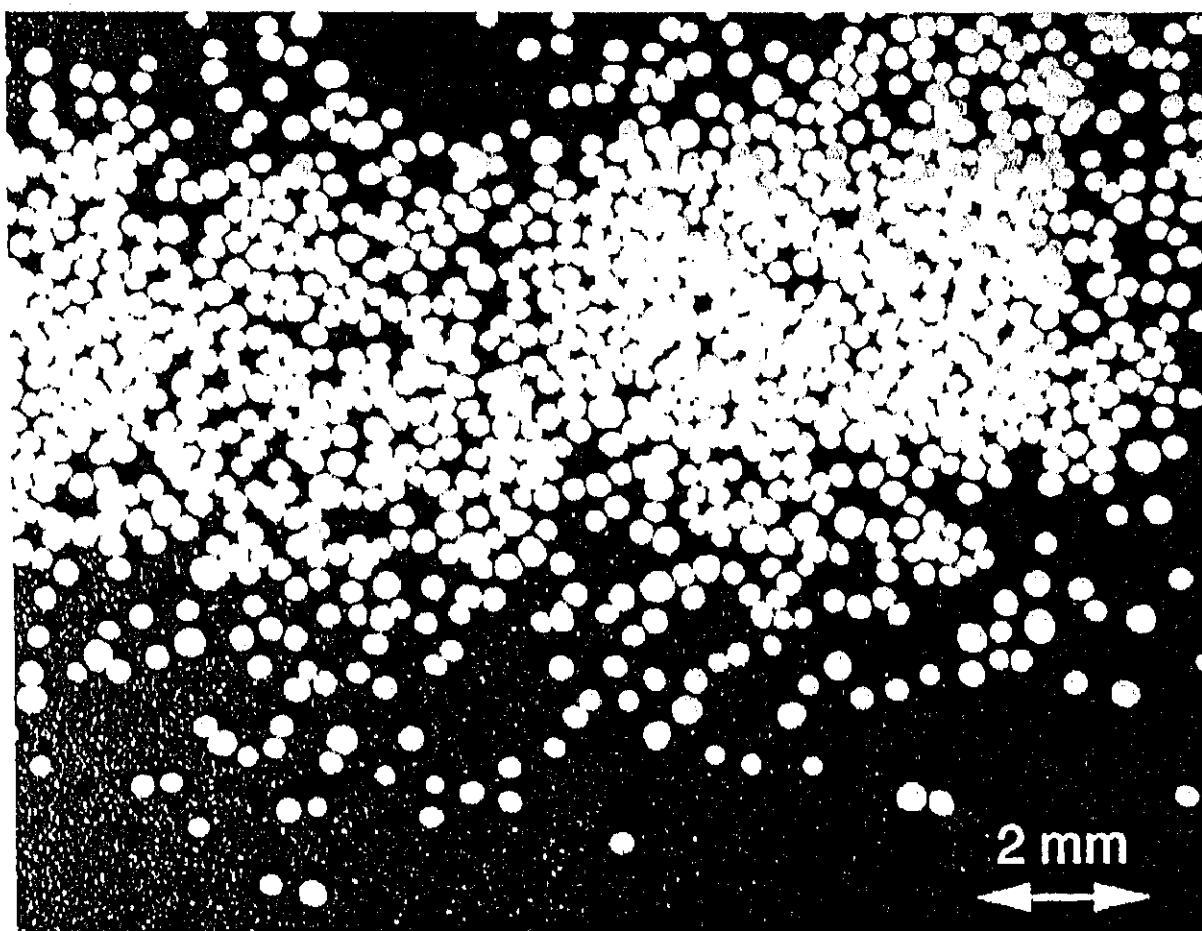


写真1 試作された GdAlO_3 顆粒(粒径 $100\sim 500\mu\text{m}$)

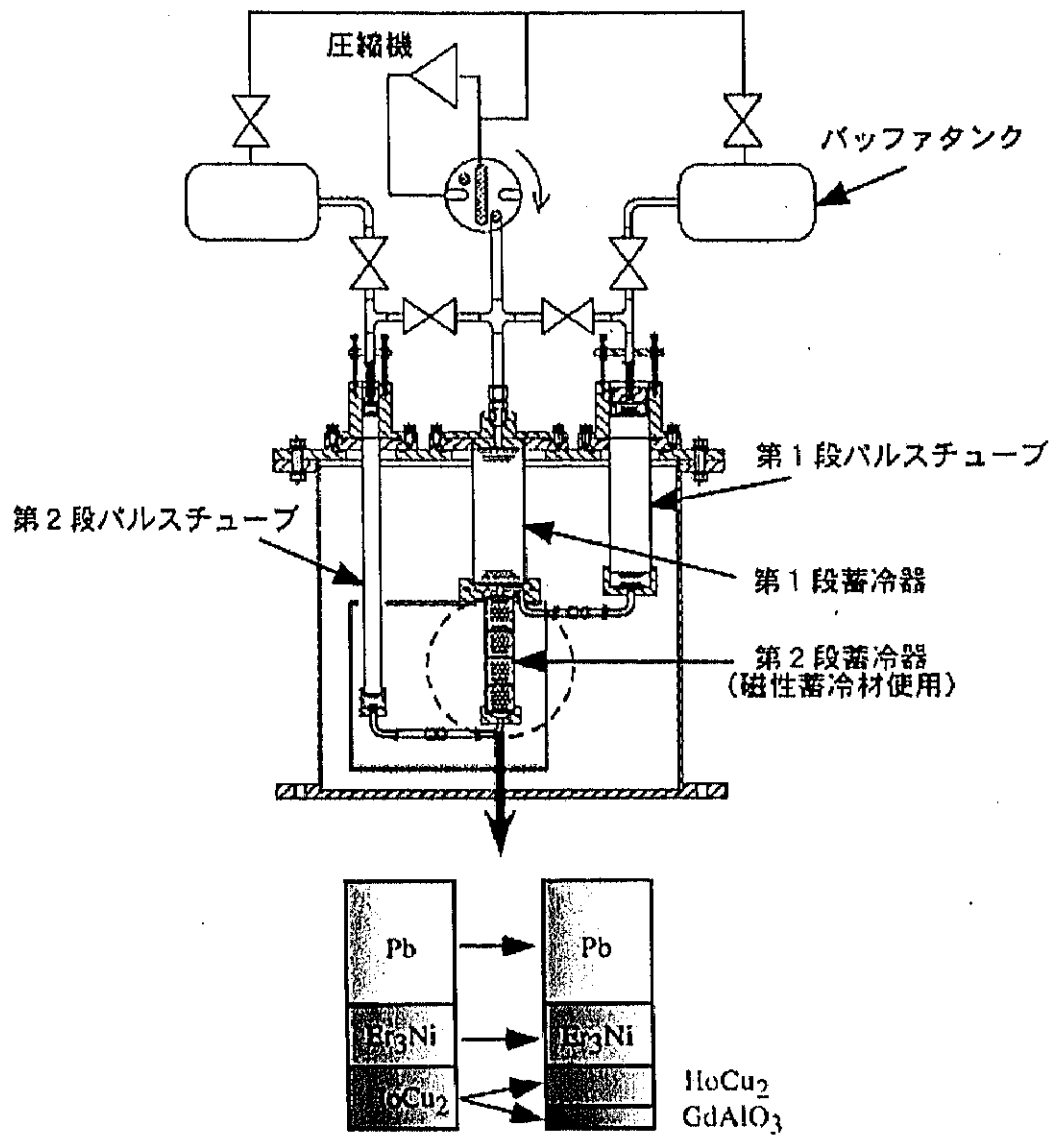


図2 実証試験に使用したパルスチューブ冷凍機(ダイキン工業製)の構造断面図と第2段蓄冷器蓄冷材料の構成

1-5. 超伝導マグネットの応用例

(a) 高分解能 NMR (核磁気共鳴)

高安定度の強磁場(10~23.5T)を長時間、低コストで運転できる。発生磁場に応じて NbTi、Nb₃Sn、Nb₃Al、Bi2212 の線材が用いられる。水素の共鳴周波数が 1GHz の場合 23.5T に磁場を永久電流モードで発生させる必要がある。

図 17 に NbTi、Nb₃Sn、Nb₃Al、Bi2212 の代表的な製法による各線材の臨界電流密度曲線と代表的な次世代応用機器の Jc-B 特性の開発目標領域を示す。ここでこの領域が示すのはその応用が達成できるためには Jc-B 曲線が直角三角形の斜辺の上に超えていることが条件になる。

(b) MRI(NMR-CT)

現在、実際に用いられている MRI の磁場は 0.5T~3T だがメリットは NMR と同じである。磁場が弱いことから NbTi 線材が用いられている。図 18 に MRI の外観と原理を示す。

(c) 磁場閉じ込め式核融合炉

強磁場(12~15T)を長時間、低コストで運転できることを利用して核融合プラズマを閉じ込める。使用環境においては中性子照射を受けながら運転しなければならないので、中性子照射に強く、かつ高磁場中で臨界電流密度の高い Nb₃Al 線材によるマグネットが開発中である。線材に必要な特性は 12~15T において 7~20 万 A/cm² である。

(d) SMES

永久電流モードであればコイルに貯えた電流が減衰しないのを利用して電力供給の安定化などを行う。必要な特性は 8~12T において 30~50 万 A/cm² である。

(e) リニアモーターカー

強磁場(~5T)を長時間、低コストで運転できることを利用してリニアモーターカーに搭載するマグネットに利用する。実際にはマグネットの受ける様々な電磁的外乱、機械的外乱が多いため、最も安定な特性を持つ NbTi 線材によるマグネットが用いられている。

(f) 超伝導電磁推進船

海水中に磁場を印加してそこに電流を流すことで海水をローレンツ力で後方に押し流すことで推進する。それなりに強力な磁場を印可しないと効率よく推進しないことから 15T 以上の超伝導マグネットが必要とされる。スクリュウの様なスクリュウ表面に泡ができてしまうためにある速度以上では推進できないということがないため、原理的には 100 ノット以上での推進が可能などの特徴がある。しかし実際には磁場がそれ程強く発生できないこと、電流を流すための電源が強力でなければならないなどの理由により試作された推進船は最大 10 ノット程度とそれ程高速のものは出来ていない。

(g)単結晶育成装置(電磁ブレーキによる対流防止)

例えば Si の単結晶をチョクラルスキー法で作製する場合、Si の融液に熱による対流が発生すると結晶に歪みが入ってしまう。そこで融液に磁場を印可すると対流しようとする融液に逆向きのローレンツ力が生じるために対流が抑えられる。この効果は大型単結晶を育成しようとする時ほど問題になるとされ、大型の Si ウェハーが求められる様になったため問題になってきた。現在 Bi2223 線材を用いた単結晶育成装置が開発されている。

(h)磁気分離

汚水中の小さなごみを取り除くために汚水に磁場を印加して、磁力でごみを適当な網に付着させて汚水を浄化する。ごみは鉄粉などの磁性微粒子だけでなくアオコなどの非磁性物質も適当な磁性微粒子の溶液を用いて除去できる。

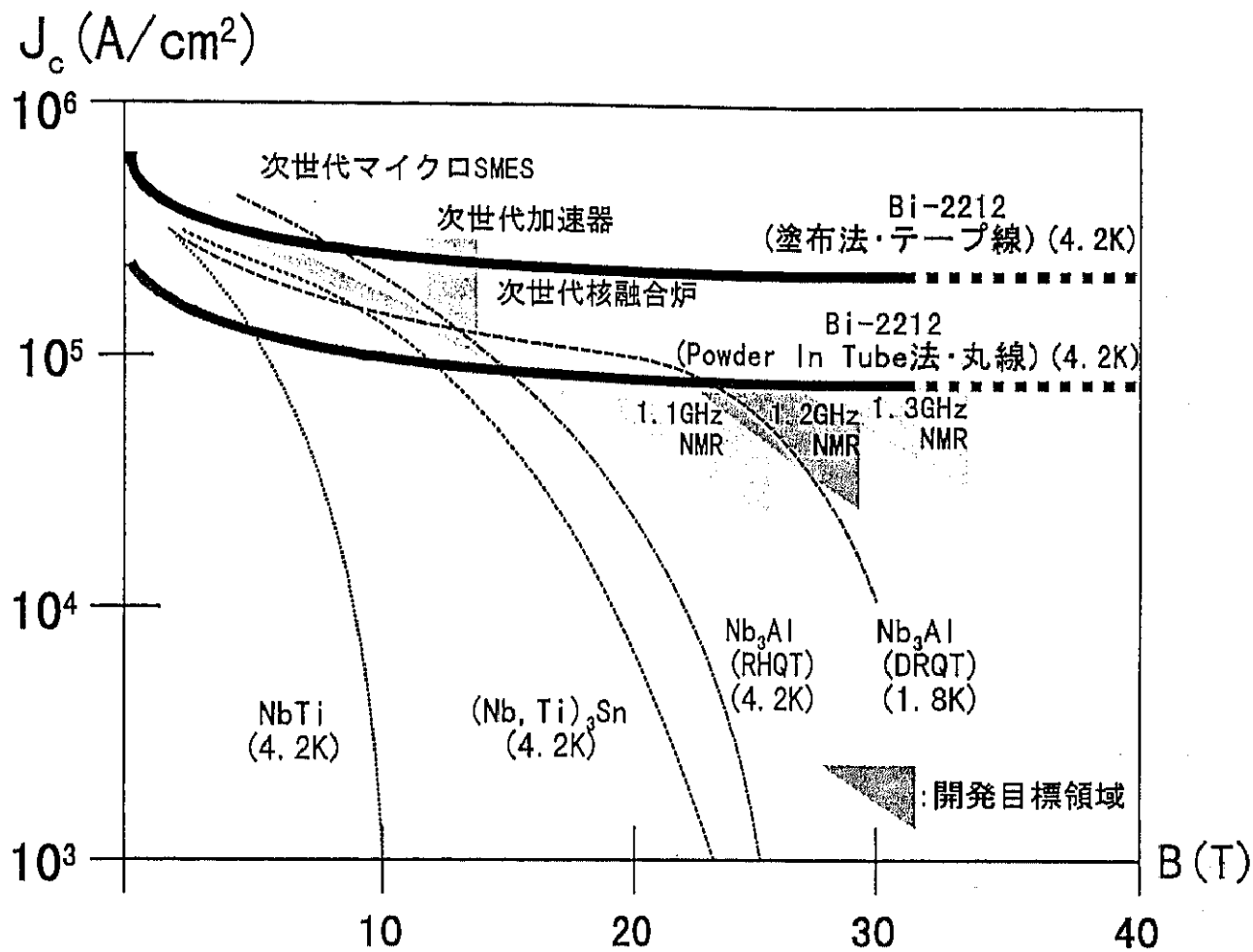


図 17

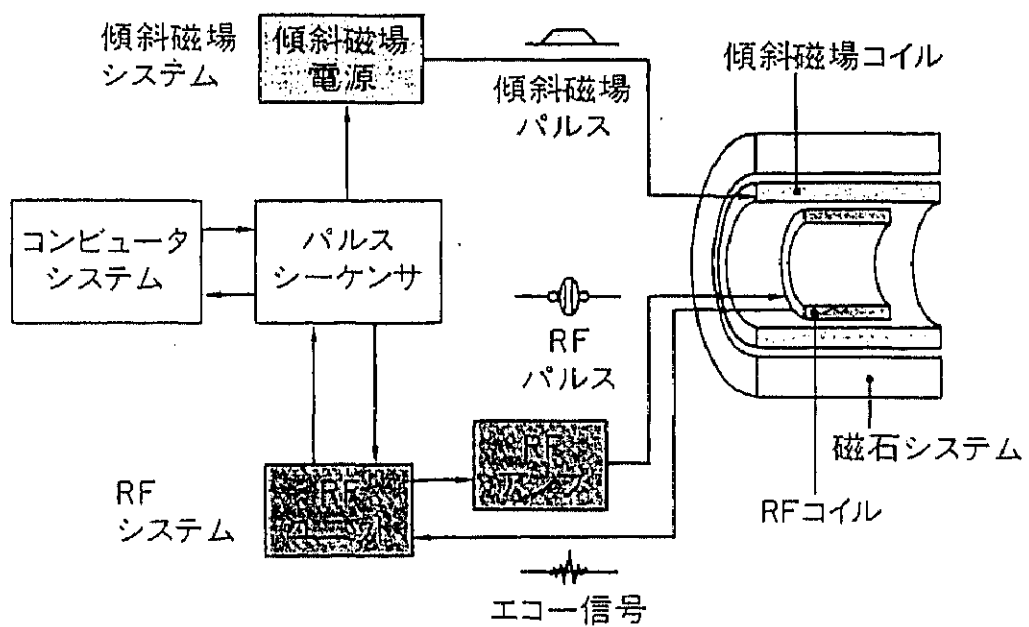
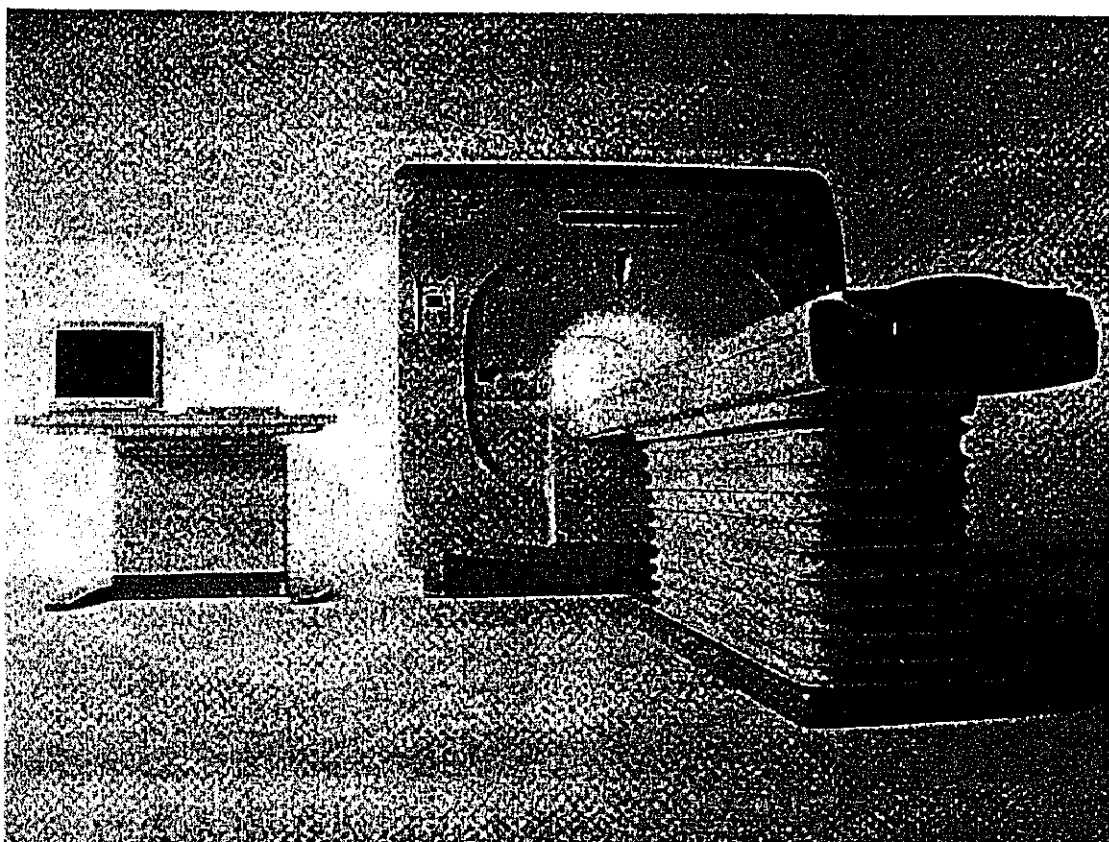


図 18