

# むきざい、NOW



科学技術庁 無機材質研究所

NIRIM National Institute for Research in Inorganic Materials NOVEMBER 1998

No.172

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

[特集]

## 超伝導材料

### CONTENTS

特集  
超伝導材料

- 1 "高温超伝導の壁" 136Kは越えられるか
  - 2  $\text{CuO}_2$ 面は高温超伝導にとって不可欠か
  - 3 超伝導体磁束のピン止めを見る
  - 4 高温超伝導体の構造は案外乱れている
  - 5 21世紀—超伝導の時代を目指して
  - 6 受賞コーナー
  - 7 ニュース(つくば科学フェスティバル'98・他)
- 7 編集後記

# “高温超伝導の壁” 136Kは 越えられるか

高温超伝導体の高圧合成



第11研究グループ  
総合研究官 室町英治

ここ数年間の精力的な研究の結果、数万気圧といった超高圧力環境を活用することによって、常圧では決して得ることのできない、数多くの高温超伝導体を合成できることが明らかになって来ました。高圧合成には、136 K でしばらく停滞している  $T_c$  の最高値をいま一歩上昇させるための救世主としての役割が期待されています。

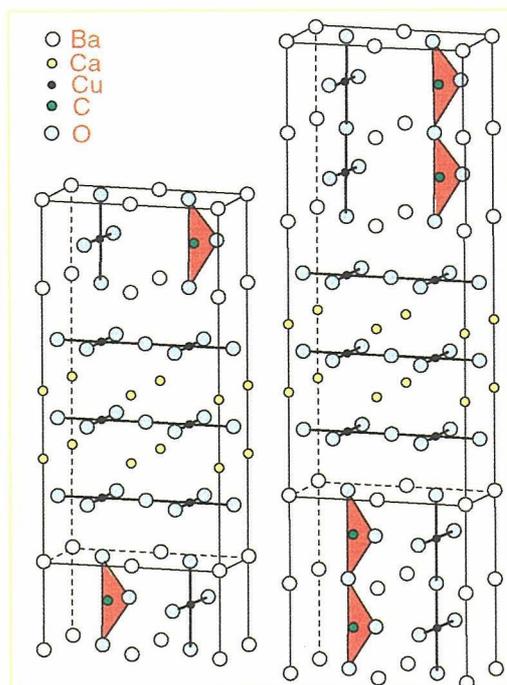
電気抵抗が完全に消失する現象、超伝導は1911年発見され、その後実用にも供されて来ました。しかし、超伝導の発現する温度 ( $T_c$ ) は極端に低く、長い間23 K (-250℃) 程度に止まっていました。BCSの壁とも呼ばれていた  $T_c$  に関するこの限界は、銅を主成分とする酸化物超伝導体 (高温超伝導体) の発見によっていとも簡単に越えられてしまいました。1986年のペドノルツとミュラーによるランタンを含む銅酸化物系 (ランタン系) の約40 K に引き続き、イットリウム系の90 K において初めて液体窒素温度を超え、1993年の水銀系 ( $T_c=136$  K) の出現によって、わずか7年間で100 K 以上の向上が達成されました。

高温超伝導研究の初期には、多くの研究者が  $T_c$  は室温付近にまで上昇すると予想しました。しかし、水銀系の136 K はここ5年間更新されず、あたかもそこに”高温超伝導の壁”が立ちはだかっているように見えます。我々は、超高圧環境がこの壁を破る救世主となると考えています。高圧下において、原子は圧縮されますが、その程度は原子の種類に依存します。従って、圧力をうまく制御することで、原子の相対的サイズを変えることができます。さらに、圧力は物質の融点を上昇させ、より高温における合成が可能になります。

世界中のグループの精力的な研究、特に超伝導

マルチコアプロジェクトの一環として行われた我々の系統的な研究によって、圧力の持つこうした特異な効果は、超伝導体の合成にとって極めて有効であることが、明らかになって来ました。例えば  $T_c$  が100 K 以上の高温超伝導体に限ると、常圧下で合成できるものは全体の1/3程度にすぎず、残りはすべて、ここ数年間の高圧合成実験の成果によるものです。

“高温超伝導の壁”について我々は楽観しています。現在までの超高圧合成の経験から、数万気圧以上の超高圧環境下には、未知の超伝導体がまだ多数存在していると予想しているからです。高圧下における、超伝導体の探索研究は未だ第一歩を踏み出したばかりであり、今後の展開を大いに期待しています。



高圧下で合成された超伝導体、 $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$  (左) 及び  $(\text{Cu,C})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{O}_{11}$  (右) の結晶構造

# CuO<sub>2</sub>面は高温超伝導にとって 不可欠か

## スピラダー系の超伝導



第11研究グループ  
特別研究員 磯部雅朗

従来、銅酸化物高温超伝導体にとってCuO<sub>2</sub>面構造は不可欠であると考えられていましたが、ごく最近になってスピラダー系と呼ばれるCuO<sub>2</sub>面を含まない物質が超伝導性を示すことが発見され、非常に注目を浴びています。この系の超伝導を理解するには、低次元電子強相関に関する様々な物理現象をひとつひとつ理解していく必要があります。

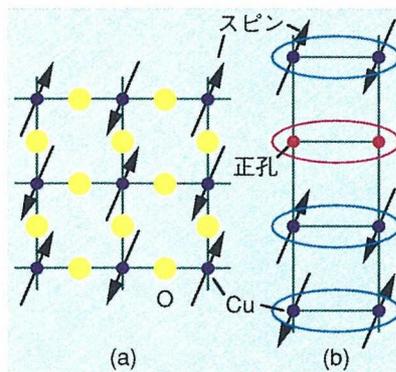
86年以降、実に多くの銅酸化物超伝導体が発見されてきましたが、これらはどれもCuO<sub>2</sub>面と呼ばれる銅と酸素原子からなる二次元平面構造を有しています(図(a))。この面内に正孔(電子の抜けた穴)を注入することにより、超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)以下では正孔が2つずつ対(クーパー対)を組み、超伝導状態が実現します。超伝導状態では全てのクーパー対は全く同じ波動状態になりますので、電場中では格子振動による散乱を受けずに運動することができ、電気抵抗がゼロになります。

金属・合金・非金属・酸化物を問わず、全ての超伝導現象はクーパー対ができることにより起こります。しかし、銅酸化物超伝導体が従来の金属や合金と著しく違うのは、このクーパー対を作っているエネルギーの源泉が違うことです。正孔や電子はそれぞれ正と負の電荷を持っていますから、同じ者同士が直接対を作ろうとするとクーロン反発が起きてしまいます。しかし固体中には様々な相互作用があり、実際にはその間接的な相互作用を通じてクーパー対ができます。金属や合金ではクーパー対を作るための相互作用は格子振動に相当しますが、銅酸化物超伝導体では磁気的な相互作用が効いてきます。磁気的な相互作用はある条件下では格子振動のエネルギーよりも1桁

近くも高く、それにより結合したクーパー対はより強力なものになり、T<sub>c</sub>が高くなるわけです。

では、どういう条件の時にその磁気的相互作用が強くなるのでしょうか？ひとつは図(a)に示したCuO<sub>2</sub>面構造です。ここでは、銅原子上にあるスピンの隣にある銅原子上にあるスピンと酸素を介して直線上で上下逆向きに結合していますが、このような状態は非常に高いエネルギーを生む舞台になることができます。もうひとつは図(b)に示したスピラダーと呼ばれる銅と酸素からなる一次元梯子構造です。ここでは、低次元の特殊な量子性によりスピンの対が横木方向に形成されていて、正孔も同様に横木方向で対を作っています。この正孔対は低温でクーパー対になることが最初理論的に示され、次いで2年前に(Sr,Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>という梯子物質の中で実際に超伝導現象が見つかりました。

スピラダー系超伝導の発見は、表題の問いに対し初めて“No”という答えを出してくれました。また、この系の超伝導はCuO<sub>2</sub>面の超伝導と密接に関連しており、多くの有益な情報を与えてくれます。私たちはこの系の超伝導の機構を理解することが、将来、さらに新しい超伝導体の発見に繋がると考えています。



(a) CuO<sub>2</sub>二次元平面構造。

(b) 正孔注入された一次元梯子格子。酸素原子は省略。

# 超伝導体磁束のピン止めを見る



特別研究官 堀内繁雄

## ローレンツ電子顕微鏡の開発と応用

高い外部磁場下での観察が可能な極低温ローレンツ型電子顕微鏡 (CLEM) を開発し、それを用いて、超伝導体内での磁束と転位との相互作用を初めて直接観察することに成功しました。

高温超伝導物質をデバイス材料、マグネット材料などとして実用化しようとする時、臨界温度  $T_c$  が高いことの他に、臨界電流密度  $J_c$  が高いことが必要です。 $J_c$  の大きさは結晶粒の結合の仕方、方位などに依存しますが、最も大きく影響するのは、磁束をピン止めできるか否かです。磁束の移動を抑制できないと、超伝導状態が壊れてしまうからです。

磁束のピン止めの強さは物質の本来的な性質というよりも、むしろ材料内の微細な組織、構造に依存するものです。それゆえに、高い臨界電流密度  $J_c$  を達成するために、磁束のピン止めの機構を解明することが重要です。

超伝導状態で量子化された磁束を観察するために、これまでに種々の方法が試みられています。最近、極低温ローレンツ電顕 (CLEM) を用いてこの磁束を直接観察できることが日立基礎研究所の研究グループにより示されました。

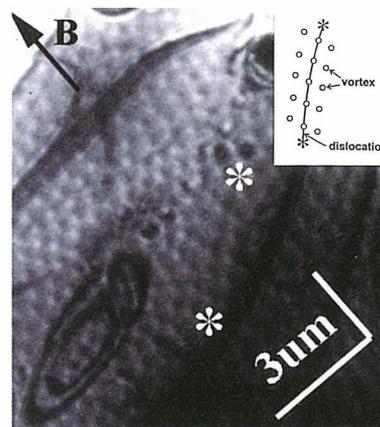
我々は、CLEM法で実際に材料内での格子欠陥と磁束との相互作用を調べることを目的として、次のような性能を有する新型のCLEMを開発しました。(1)加速電圧300kV、(2)FEG型電子銃、(3)最低試料冷却温度5 K、(4)最高外部印加磁場300G。直接観察倍率は1000倍、像の記録にはimaging plateを用い、磁束の観察は約10mmのdefocus下で行います。

試料は化学研磨により作製したNb薄膜 (臨界温度  $T_c=9.2\text{K}$ ) です。写真は外部磁場100G、試料

温度5 Kで撮影したCLEM像です。白い点 (厳密には白と黒の対でできている) は個々の量子化磁束を表します。太い曲線はbend contour、細い曲線 (\*印) は転位です。磁束はほぼ一様の密度で配列しています。注目されるのは、転位の近傍では磁束は規則的に配列しているが、一方転位から離れた領域では乱れた配列をしていることです。規則配列の様子を挿入図で示します。

外部磁場をさらに高くすると、規則配列した領域は拡大し、格子の模様を呈しています。すなわち、磁束格子が出現しています。これらのことから、磁束はまず転位によりピン止めされ、次にそこを中心にして、磁束格子が形成されていく、ことが明らかになりました。

さらに、外部磁場を一定にしたまま試料の温度を  $T_c$  以上 (例えば20K) まで上昇させると、量子化磁束は消失します。その後、温度を5 Kに戻すと、再び磁束格子は出現しますが、格子の方位が少し変わっています。このことは、格子形成の初期段階における磁束と転位との相互作用は比較的弱いことを示しています。



外部磁場 (B) 100Gでの量子化磁束の極低温ローレンツ電顕像。試料はNb、温度は5K.挿入図は転位 (星印) 近傍で磁束が規則配列していることを示す。

# 高温超伝導体の構造は 案外乱れている

## 高分解能電子顕微鏡による局所観察



第11研究グループ  
主任研究官 松井良夫

無機材研が世界に誇る超高分解能電子顕微鏡を使って、高温超伝導体を構成する銅やバリウムなどの原子が規則的に配列しているのを、直接見ることができます。更に注意深く観察すると随所に局所的な乱れ(欠陥構造)が存在することがわかります。新しい欠陥構造の発見は、しばしば新しい高温超伝導体発見の芽となります。

電子顕微鏡の分解能はこの20年間で飛躍的に向上し、原子配列を直接読み取れるまでに進歩しました。しかも電子顕微鏡による結晶構造解析には大型の単結晶は不要で、ミクロン程度のサイズの粒子で充分です。また多少不純物が混ざっていても全く問題ありません。1986年に始まる高温超伝導体の探索研究では、迅速性が一つの重要なポイントでしたから、ほんの僅かな量の焼結体や粉末試料でも構造解析が可能な、電子顕微鏡法が大いに活躍することになりました。無機材研では、マルチコア・プロジェクトにより、世界最高分解能 1 Å を誇る「超高分解能超高压電子顕微鏡」を始め、ナノ領域の局所元素分析が可能な「電界放射型分析電子顕微鏡」、超伝導体の磁束線等のミクロ磁気構造を調べるための「極低温ローレンツ電子顕微鏡」など、最先端の電子顕微鏡装置が導入され、高温超伝導体の構造解析研究が精力的に行われています。

ところで高温超伝導体を電子顕微鏡で注意深く観察すると、案外「欠陥だらけ」であることに驚かされます。高温超伝導体実用化への最大の鍵とされる「臨界電流密度( $J_c$ )の向上」のためには、欠陥構造を意図的に制御して、「ピン止め点」を導入する必要がありますから、電子顕微鏡による欠陥構造の解析は大変重要な意義を持ちます。

また欠陥構造の発見は、時に新規超伝導体の発見につながる場合があります。例えば10年以上前、私達は当時一大フィーバーをもたらしていた  $YBa_2Cu_3O_y$  (Cu-1212:  $T_c=90K$ ) 中に、銅が過剰に入ることに起因する特異な局所欠陥を見つけ出しましたが、これが後に  $YBa_2Cu_4O_y$  (Cu-2212:  $T_c=80K$ ) の発見につながりました。また比較的最近の例として、図1に  $(Cu,C)Ba_2Ca_2Cu_3O_9$ ,  $\{(Cu,C)-1223: T_c=100K\}$  の高分解能電顕像を示しますが、バリウムを含む面が3枚連続する局所欠陥構造が見られます(矢印)。これが後に  $(Cu,C)-2323$  型新超伝導体  $(Cu,C)_2Ba_3Ca_2Cu_3O_{11}$  ( $T_c=91K$ ) の発見に結びついたのでした。

このように、電子顕微鏡で特異な局所欠陥構造を見つけ出し、それを新しい超伝導化合物の発見へ結びつけることを期待して研究を進めています。

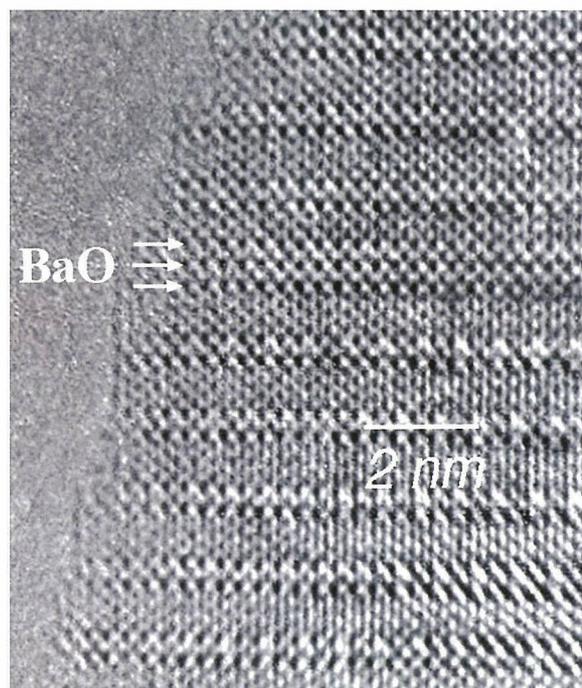


図1 (Cu,C)-1223型超伝導体中に観察された、(Cu,C)-2323型新規構造の「芽」(矢印)。

# 21世紀— 超伝導の時代を目指して

## 高温超伝導応用技術の展開



金属材料技術研究所  
総合研究官 戸叶一正

エネルギーや環境問題が深刻化する中で、来るべき21世紀での超伝導応用の役割は極めて大きいものと信じます。13年前に発見された高温超伝導体は、色々困難はあったもののようやく実用化への入り口にさしかかりました。今後超伝導産業としての発展をより確実にするために、物質、材料のさらなる高性能化や、線材、薄膜、単結晶化などのプロセス技術の一層の向上が求められています。

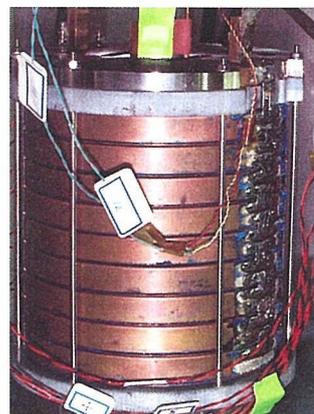
超伝導現象は、電力、輸送、医療から通信・情報に至る広範な分野に応用が図られており、21世紀を支えるキーテクノロジーとして期待されています。超伝導の応用が本格的に考えられるようになったのは1960年代からですが、超伝導状態を得るのに高価な液体ヘリウム(-270℃)を使って冷却しなければならず、そのため効率を重視する大型電気機器や磁気浮上列車のような特殊な応用しか対象になりませんでした。ところが13年前の酸化物系高温超伝導体の発見で、液体ヘリウムよりはるかに安価で取り扱いが容易な液体窒素(-196℃)を冷媒として使えるようになり、超伝導応用を我々の生活に密着した領域まで一気に広めるものとして、その一刻も早い実用化が望まれています。

しかし開発の初期では、実用的に重要な臨界電流密度を向上させることが思いのほか困難であるという問題に直面しました。しかし、酸化物超伝導体の物質、材料としての特質が次第に明らかにされるとともに、思ったより早く問題の解決の糸口が見いだされてきました。これは科学技術庁超伝導マルチコアプロジェクトに代表されるように、基礎から実用面にわたる多くの研究者が一致協力して研究を進めてきた成果といえます。

現在ではバラエティに富んだ物質を対象として、それぞれの特徴を見極めた材料開発、応用開発が進められています。線材ではビスマス系が最も開発が進んでいて、既に数キロメートルの長さの線材が作られ、さらにそれを使って送電ケーブルや、マグネットを使ったプロトタイプの各種システムが試作され、実証試験が行われています。例えばマルチコアプロジェクトでは、高性能NMR分析器や磁気分離装置の開発が現在進められているところです。

また、バルク応用やデバイス応用の開発も盛んに進められています。デバイスとしては、地球環境観測用の新型高性能検出器、心臓や脳からの微弱磁場検出器、テラヘルツ領域の新通信システムなどへの応用が進められています。マルチコアプロジェクトで発見されたジョセフソンプラズマ現象が、これらの応用を飛躍的に促進するものと期待されています。

このように超伝導産業は21世紀のより豊かで潤いのある社会構築に必須の技術で、その基盤確立のために超伝導物質のさらなる高性能化や材料プロセス技術の開発などを今後も強力に進めていく必要があります。



NMR分析機器用にビスマス系超伝導テープを使って試作した超伝導マグネット。内径16mm、外径112mm、高さ122mm。

## 無機材料粒界のミクロ状態に関する研究

— 粉体粉末冶金協会研究功績賞 —



第10研究グループ  
総合研究官 田中順三

セラミックスは、直接目にはふれませんが、いろいろな電気器具のなかに使われています。たとえば、携帯電話のなかでは微弱な電波をうける検出デバイスとして、カーナビのなかでは方角がわかるセンサーとして、さらにコンピュータのなかではノイズを取りのぞくデバイスとして使われています。

セラミックスは、用途に応じていろいろな形で使われていますが、その一つに、小さい粒子をかためた多結晶体があります。「粒界」というのは、多結晶体のなかにできた小さい結晶の境界のことです。デバイスの性能を高めたり、その大きさを小さくするためには「粒界」の性質がとても大切です。

粒界では、原子やイオンのならび方が乱れているため、電子顕微鏡で拡大してみるだけでは、粒界の構造はなかなか理解できません。右の2つの図は、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )の計算でもとめた構造粒界をしめています。図1が室温で緩和した結果、図2が2600℃の高温で緩和した結果です。図1の粒界は、すき間ができており、それがつながって1次元のチャ

ネルを形成しています。それに対して図2では、すき間はなく、イオンが密につまった構造になっています。セラミックスをかためる温度はふつう1000℃以上の高温ですから、電子顕微鏡で実際の粒界を観測すると、イオンが密につまった図2の構造が観測されます。

本研究では、「分子動力学法」という計算をもちいて粒界の原子のならび方を明らかにし、さらに、それと「分子軌道法」という計算を組み合わせて粒界の電子状態をくわしく解析しました。

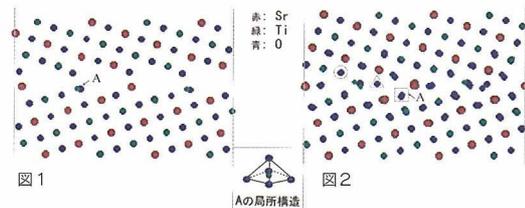


図1 室温で緩和させた $\text{SrTiO}_3$ のΣ5傾角粒界。上の結晶のチタン(Ti)と下の結晶の酸素(O)が粒界で結合。  
図2 2600℃で緩和させた $\text{SrTiO}_3$ のΣ5傾角粒界。粒界には酸素がぬけた欠陥ができます。○欠損量小、△欠損量大です。

## X線導管による走査型X線分析顕微鏡

— 井上春成賞 —



第5研究グループ  
総合研究官 中沢弘基

井上春成賞では、発明者と企業家の成功者(本件:堀場製作所、堀場厚氏)が「連名」で顕彰されます。発明の実用化が市場経済の一環で、その成功は開発企業の人材や力量に負うところが大きいからです。研究者は、発明で社会の要請に応えたとしても、実用化では企業の技術開発や市場開拓を支えるのに微力があるだけです。

シンクロトロン放射光の立上げに熱中して、同僚からノンプラ(Non-practical use)の渾名を頂戴していた頃、「X線導管」を着想して実験結果を学会でポスター発表しました。そのポスターをそのまま実験棟の廊下に貼っていたところ、訪問者が着目して、自社のX線専門の技術者に連絡しました。これが契機でした。その後のX線顕微鏡の開発経過は、無機材研ニュース144号に記述しました。

最近になって、市販された本顕微鏡が、地球科学に新しい研究領域を拓く一助になったとか、科学警察や入国管理、食品や電子工業、あるいは文化財保護などで役に立っている事例が伝えられて、その度に発明者

冥利に尽きる思いをさせて頂いています。

研究者にとっては、既存の常識(それもできるだけ広い科学領域の)を覆す研究成果を挙げるのが本望です。Non-practical useであれ、本望を遂げる研究での成功が生き甲斐です。でもなお且つ、なにがしか世の役に立てた実感も、また研究者冥利です。この冥利は、無機材研、堀場製作所、高工研、新技術事業団あるいは本機を利用された諸機関の、関係された方々のお蔭であったことに深く感謝致します。



## ニュース

### ■ つくば科学フェスティバル'98

平成10年10月10日、11日、つくばカピオ（つくば市）において、つくば科学フェスティバル'98が開催された。

会場には2日間で約8,000人の来場者があり盛大に行われた。無機材質研究所においては、「ダイヤモンドで遊ぶ」コーナーを設けて、ビデオ・パネル等で研究内容を紹介するとともに、小中学生を対象にダイヤモンド結晶模型づくりを実験してもらった。

これには、研究者が結晶を説明して、指導を行い、子供達は緊張しながらも目を輝かせて、結晶模型づくりに汗を流していた。

両日で350組準備した模型も瞬時になくなり、「また来年も来よう」と喜んで模型を持ち帰る子供達の姿が印象的だった。



### ■ 話題

#### ● NHKテレビが無機材質研究所を放映

平成10年9月29日(火)NHKテレビ番組「おはよう日本」の特集「21世紀の健康」において、当研究所の「人工骨の先端研究」について実況生中継された。これには、田中順三総合研究官（第10研究グループ）が出演した。

#### ● 稲葉科学技術政務次官が視察

平成10年10月21日(水)、稲葉科学技術政務次官が当研究所を訪問され、有機無機複合化装置（高温棟）及び超分解能高圧顕微鏡（電顕棟）をご視察された。

### ■ 行事

#### 無機材質研究所講演会

日時：平成10年12月11日(金) 10:00~17:30

場所：無機材質研究所共同棟4階大会議室

#### 山内俊吉百寿記念講演会

日時：平成10年12月14日(月) 13:30~16:35

場所：無機材質研究所共同棟4階大会議室

## 編集後記

「超伝導フィーバー」と呼ばれ、社会現象にもなった、高温超伝導体の発見から既に10年以上を経過した。本特集号でもわかるように、この間超伝導研究は着実に進展してきた。通常、新しい素材の発見からその実用化に至る道は平坦ではない。素材の持つ特性が新規であればあるほどこの傾向は強まる。驚異としか言い様のない特性を有する高温超伝導体はいま正にこの困難な道をたどりつつある。

研究者は「夢」を食べる生き物である。超伝導研究者の原動力もまた、「21世紀—超伝導の時代」という大きな「夢」である。そこでは、20世紀の半導体がそうであったように、超伝導技術が社会の津々浦々で活用され、人々の暮らしを支えているに違いない。この壮大な「夢」を実現するために、基礎から応用に互る様々な分野で多くの研究者の格闘が続いている。本特集号では無機材研における基礎分野の研究を紹介すると共に、金材研、戸叶総合研究官に应用技術の現状について寄稿していただいた。超伝導研究の理解の糧となれば幸いである。

(超伝導特集号担当：室町英治)

むきざいNOW 発行日 平成10年11月1日 第172号  
編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials)  
Science and Technology Agency



〒305-0044

茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363 FAX.0298-55-2142

ホームページ <http://www.nirim.go.jp/nirim/japanese/>