

用語解説(15)

『超伝導』

Meissner Effect (マイスナー効果)

1933年, Meissner と Ochsenfeld は超伝導体を磁場中で臨界温度以下に冷却すると, 臨界温度において抵抗が消失するだけでなく, 磁束がすべて外部に押し出されることを見出した。これをマイスナー効果と呼ぶ。このことは超伝導体の内部の磁束密度 B が常に零であること, つまり超伝導体は完全導電体であるばかりでなく, 完全反磁性体であることを意味している。

例えば, 超伝導体が完全導電体であることのみを仮定すれば, 常伝導状態で印加された磁界は超伝導状態でもそのまま保存されなければならない。マイスナー効果はこのことをはっきりと否定しており, 超伝導現象にとってそれが完全導電性ととも重要な独立した性質であることがわかる。

厳密に言えば, London 兄弟によって明らかにされたように, 超伝導体への磁束侵入量は指数関数で減少し, 磁場侵入長 λ_L と呼ばれるオーダーの深さまで磁束は侵入している。

さらに, ある磁界から磁束が急激に超伝導体内へ侵入し, 見かけ上マイスナー効果が成立しない場合(第二種超伝導体)がある。しかし, その種の超伝導体はかなり強い磁界の下でも完全導電性を示し, 実用上極めて有用な材料となる。

(山本)

- 1) F. London: "超伝導のマクロ理論" 井口家成訳 (講談社, 1974).

T_c (Critical Temperature, 臨界温度)

超伝導体の温度を下げていった時, 常伝導状態から超伝導状態への相転移を起こす温度を超伝導臨界温度 T_c と呼ぶ。 T_c は抵抗あるいは比熱の急激に変化する温度によって決定される。例えば抵抗的には, 常伝導状態における抵抗の 1% ダウンをもって T_c 。オンセット (T_{con}), 超伝導状態から常伝導状態における抵抗の 1% アップをもって T_c 。オフセット (T_{coff}) とし, 超伝導遷移幅の比較的狭い特性については常伝導状態における抵抗の 50% ダウン (T_{cmid}) を一般的には T_c と呼ぶ。また, T_c は超伝導体に加えられる磁界や流れる電流によって変化する。

T_c を与える式としては, BCS 理論とともにしばしば Mc-Millan による強結合理論が引用されてきた。これによれば, T_c はデバイ温度の高々 1 割程度にとどまる。したがってフォノンによる超伝導を考える限り, 30 K 程度の T_c が限界であると理解されてきた。その意味から, 液体窒素温度を越える周期的 T_c を示す酸化物高温超伝導体の出現は, 新たな超伝導理論の確立を促している。

T_c の向上は臨界磁界や臨界電流密度の向上をもたらし, 超伝導応用機器, デバイスの冷却コストを大きく左右する。したがって超伝導材料開発の歴史はとりもなおさず高 T_c 化の歴史であったといえる。

(山本)

- 1) 電気学会: "超電導工学" (オーム社, 1983).

H_c (Critical Magnetic Field, 臨界磁界)

超伝導状態にある超伝導体に磁界をかけてゆくと, ある値で超伝導状態から常伝導状態になり, 磁界を下げてゆくと超伝導状態に戻る。このように超伝導状態と常伝導状態との間での転移が起こる時の磁界値を臨界磁界 H_c といい, この値は超伝導体中の微視的な電子状態によって決定される。 H_c は温度 T の関数として次式で近似される。 $H_c(T) = H_c(0) \{1 - (T/T_{c0})^2\}$ ($H_c(0)$: 絶対温度における臨界磁界; T_{c0} : 零磁界における臨界温度。) 当然ながら, $T = T_c$ において超伝導状態と常伝導状態間の転移が起こり, 温度の減少に伴って H_c の値は大きくなる。

第一種超伝導体と呼ばれる超伝導体に磁界を加えてゆくと, 超伝導体は完全なマイスナー効果を示し, 内部磁束密度 B は零である。やがて外部磁界が H_c を越えると常伝導状態となり, B は $B = \mu_0 H$ に従う。第二種超伝導体では外部磁界が H_c より小さい H_{c1} なる値を越えると磁界が侵入し始め H_c より大きい H_{c2} なる値で常伝導状態となる。この時, B は磁界に対して複雑なヒステリシスを示す。 H_{c1} を下部臨界磁界, H_{c2} を上部臨界磁界という。

高磁界下での超伝導応用のためには, より高い磁界に対して超伝導状態を保つ第二種超伝導体を用いなければならない。現在注目されている酸化物高温超伝導体の中には, $H_{c2}(0)$ が約 200 T にも及ぶ大きな値を示すものも見出されている。

(山本)

- 1) 電気学会: "超電導工学" (オーム社, 1983).

J_c (Critical Current Density, 臨界電流密度)

第二種超伝導体に印加した磁界が下部臨界磁界 H_{c1} と上部臨界磁界 H_{c2} の間にある場合, 常伝導領域と超伝導領域が共存する混合状態をとる。この時, 超伝導体内に侵入した磁束は量子化されており, 互いの反発力によって規則正しく配列している。各磁束量子線のまわりにはうず糸状の超伝導電流が流れている。超伝導体に電流を流すと, うず電流を形成している超伝導電子にローレンツ力が働き, その結果磁束線は動き出すことになる。しかし, 現実のほとんどの超伝導体には格子不整や種々の析出物等の物質的欠陥があるため, 磁束線に対するポテンシャルは不均一になっている。これによってローレンツ力による磁束線運動に引っかかりが生じ, 磁束の動きは抑制される。これをピン止め効果といい, 妨げる力をピン止め力と呼ぶ。超伝導体に流す電流を増すとローレンツ力がピン止め力に打ち勝ち, 磁束は流れ始める。この時の電流密度を臨界電流密度 J_c と定義する。

J_c を大きくするにはピン止め力を大きくしなければならない。そのために材質改善, 機械加工, 熱処理など様々な工夫が加えられている。また, ピン止め力は温度上昇に伴って小さくなるので, J_c より大きい電流や何らかの原因によってひとたび磁束の運動が起こると, ジュール損失による発熱で超伝導体の温度が上昇し, ピン止め力が小さくなり, さらに大規模な磁束線の運動がなだれ的に生じる。これを磁束跳躍 (flux jump) といい, 超伝導体の温度が上昇して急激に常伝導状態へ相転移してしまう。このような不安定性を解決することは応用上重要な課題となっている。

(山本)

- 1) 電気学会: "超電導工学" (オーム社, 1983).

Josephson Effect (ジョセフソン効果)

超伝導状態ではクーパー対を形成する電子はボーズ凝縮し, 超伝導体全体にわたって位相のそろった波動的振舞いを示す。今, 位相差 θ を持って 2 つの超伝導体が弱く相互作用する場合を考える。この時, 超伝導体間には零電位差の下でも $J_c = J_0 \sin \theta$ なるクーパー対電流が流れる。 J_0 の値は超伝導体中

TECHNICAL TERMS (15)

のクーパー対密度の積ならびに相互作用の大きさに比例している。 4θ の値は、磁場や電界によって敏感に変化する。これを dc ジョセフソン効果と呼ぶ。

一方、2つの超伝導体間に電位差 V が存在する時、位相差の時間変化量は $2eV/\hbar$ の大きさとなる。このことは弱結合の部分に交流電流が発生することを意味している。これを ac ジョセフソン効果と呼ぶ。

通常、弱結合部は、極めて薄い (<10 nm) 絶縁物をはさんで2つの超伝導体に向い合わせるジョセフソン結合 (JJ) タイプと、数 10 nm 程度の広がりを持つ弱い超伝導領域を形成するブリッジタイプに分類される。このようなジョセフソン素子は、高感度の磁束計や電磁波検出計、あるいは JJ のヒステリシスを示す非線形 $V-I$ 特性を利用する高速スイッチング素子等へ応用される。(山本)

- 1) 中村 彬: "クワイオエレクトロニクス入門" (オーム社, 1980).

High T_c Superconducting Oxide (酸化物高温超伝導体)

"セラミックス高温超伝導体" 等とも呼ばれる。"高温超伝導体" とは、 Nb_3Ge の 23 K を越える T_c を持つ材料を期待して使われて来たが、 $T_c=90-100$ K の材料が出現した以上、今後は少なくとも液体窒素温度 (77 K) 以上の T_c を示さないと "高温" とは言えなくなってゆくであろう。複合酸化物の中に高温超伝導体を探索するという先駆的研究は以前から Ba-Pb-Bi-O 系等について行われて来たが Nb_3Ge を越えるには至らなかった。ところが 1986 年秋に IBM チューリッヒ研の Bednorz & Müller は Ba-La-Cu-O 系の $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ ($x=0.075$) が 30 K 付近の T_c をもつ高温超伝導体であることを示唆した。1987 年に入り、Ba を Sr で同型置換した $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ も 37 K の T_c をもつことが報告された。更に超伝導ブームを決定的にしたのは、二月中旬米國ヒューストン大からの $T_c=98$ K との報道で、これは後に Ba-Y-Cu-O 系の $Ba_2YCu_3O_7$ ($y \approx 6.5$) と判明し、結晶構造は酸素欠損ペロブスカイト型構造であるとされた。その後も Y を Sc で置換したり、酸素をフッ素で置換することにより室温級の超伝導体を得たとの報告があるが確認されたとは言えない。現段階 (1987 年 6 月) では依然この Ba-Y-Cu-O 系が高温超伝導体研究の中心のようである。

(松井)

- 1) 福山秀敏: 日本物理学会誌 42(6) 564 (1987).
- 2) Jpn. J. Appl. Phys., 26(4), (5) Letter特集 (1987).

Layered Perovskite-Type Structure (層状ペロブスカイト型構造)

" K_2NiF_4 型構造" と呼ばれることも多い。 T_c が 30-40 K の La 系高温超伝導体 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ や $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ がこの構造を有する。ペロブスカイトとは灰チタン石 ($CaTiO_3$) の英語名であるが、現在では ABX_3 の化学組成をもつ無機化合物の代表的構造型名として定着している (ここで A はアルカリ土類や希土類元素, B は遷移金属元素, X は酸素やフッ素等の陰性元素である)。理想構造は立方晶で単位胞の角に A 原子, 体心位置に B 原子, 面心位置 (三か所) に X 原子を配置したものであるが、現実には少し歪んで正方晶や斜方晶等になることが多い。B 原子は六つの X 原子に八面体に囲まれ、これが頂点共有で三次元的に連なり、大きな空洞部に A 原子が入ると考えても良い。実用材料として最も重要なのは $BaTiO_3$ (チタン酸バ

リウム) で、室温で正方晶に歪み自発分極を有するため誘電材料として使われる。このペロブスカイト型から様々の関連構造が出現するが、"層状ペロブスカイト型" は、ペロブスカイト構造の $[LaCuO_3]$ 層と岩塩型構造の $[LaO]$ 層が交互に積層することから命名され、基本組成は La_2CuO_4 となる。この構造は元来 K_2NiF_4 型として既に知られていた。La の一部を Ba や Sr で置換すると上記の高温超伝導体の組成となる。

(松井)

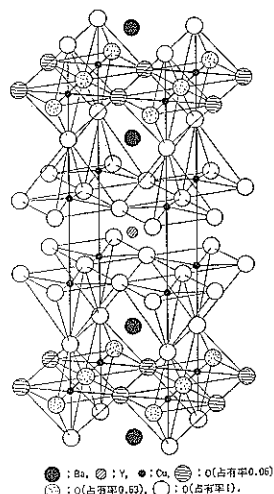
- 1) 田中昭二: 日本物理学会誌 42(6) 560 (1987).

Oxygen-Deficient Perovskite-Type Structure (酸素欠損ペロブスカイト型構造)

T_c が 90-100 K の Y 系高温超伝導体 $Ba_2YCu_3O_7$ の結晶構造に対して与えられた名称である。ペロブスカイト型構造を基にしているが、組成が ABX_3 に近く、理想組成 ABX_3 に比べると酸素が 20-30% 欠損していることになる。現在 (1987 年 6 月) までに X 線回折, 中性子回折, 電顕等で報告された結果をまとめると、

- ① A サイトは c 軸方向に Ba-Ba-Y-Ba-Ba-Y の規則配列し、このため c 軸長はペロブスカイト基本周期の約 3 倍となる。a 及び b 軸長はペロブスカイト基本周期とほぼ等しい。B サイトは Cu で占められる。
- ② Y と同一平面レベルにある酸素は全て抜け、このためその上下の Cu 原子はピラミッド型 5 配位に近い形で酸素に囲まれる。
- ③ 二つの Ba 層の間の酸素 (Cu と同一レベル) が 5 割抜ける。900 K 以下では a 軸と b 軸で酸素欠損導入量が異なり $a \neq b$ の斜方晶となる。900 K 以上では $a=b$ の正方晶である。これまでのところ、90-100 K の高温超伝導性を示すのは斜方晶に限られ、酸素欠損の様相と T_c 特性が密接に関連していると考えられている。(下図に構造モデルを示す。)
- ④ Y は La, Yb, Ho 等の希土類元素と置換可能でその多くはやはり高温超伝導性を示す。(松井)

- 1) 日経ニューマテリアル 5月11日号, 特集 p. 55~p. 86 (1987).



●: Ba, ○: Y, ●: Cu, ○: O (占有率 0.66), ○: O (占有率 0.53), ○: O (占有率 1)

酸素欠損ペロブスカイト型構造