Nb の超電導特性と格子欠陥の関係*

小俣虎之助** 光本 誠一** 北風 敬三**

Toranosuke Komata, Seiichi Mitsumoto and Keizo Kitakaze : Effects of Lattice Defects on Critical Current of Hard Superconducting Nb. The effects of lattice defects on the critical current behavior of superconducting Nb in D.C. applied fields have been studied. The concentrations of lattice defects were varied by a various combination of cold work and heat treatment and the changes of these concentrations were estimated by measurements of the electrical resistivity and Vicker's hardness, and observations by means of electron and optical microscopy.

The disappearance of some point defects takes place at about 150°C, but no appreciable change in critical current was observed. The disappearance of dislocations in heavily cold worked Nb begins at about 400°C, and the rate of dislocation disappearance becomes smaller at higher temperatures. It was observed by electron microscopy that during annealing at 900°C grain growth took place and in grown-up grains the dislocation density was very low. Comparison of the change in the density of dislocations and grain boundaries with the critical current behavior shows that the dislocations in Nb increase the critical current. From this result the dislocations are considered as the important pinning center of the magnetic flux in Nb.

(Received September 24, 1965)

I. 緒 言

超電導材料にはその材料に固有の臨界電流値と臨界磁場値が存在し、臨界値以上の磁場や電流を加えると材料は超電導性を失って常電導状態になる。超電導マグネットの素材としては高磁場で大電流を流す必要があるため、一般にこれら臨界値の高い硬超電導材料が用いられる。硬超電導材料の臨界磁場値は主としてその電子構造によつて定まるが、臨界電流値は材料内部の不均質部分や格子欠陥によつてその値が著しく左右される。軟超電導材料と異なつて硬超電導材料では一定の値の磁場以上で磁束が量子化された状態で材料内部に侵入し、これら侵入磁束が前記の不均質部や格子欠陥にピン止めされるために臨界電流値が増すと考えられている⁽¹⁾。しかし、いかなる欠陥がピン止め作用を持ち超電導特性に影響するかを実験的に調べた例は皆無に近い。著者らは純金属であるが硬超電導性を示すNbをとりあげ、加工と熱処理によつて格子欠陥の密度を変化させてその密度を測定し、同時に臨界電流値を測定して両者の関連を調べて磁束のピン止めが超電導特性におよぼす効果を検討した。ここではその結果の一部について述べることにする。

II. 実 験 方 法

1. 各種格子欠陥の密度変化の測定原理

(1) 点欠陥

格子欠陥による電子散乱は格子欠陥密度が小さい場合にはその密度に比例するから定性的には電気抵抗の変化から

格子欠陥の密度変化を知ることができる。ここでは強加工したNb線を比較的低温で焼なまして、液体窒素温度における抵抗値の変化から点欠陥の密度の変化を推定した。

(2) 転 位

転位は電子顕微鏡で直接観察することが可能であり、適当に加工したNbを種々の温度で焼なまし転位密度の変化を調べた。電顕観察用試料は、濃硝酸60%、弗酸40%の混合溶液を使用して、0°Cで化学研磨して得た。900°C以上の温度で焼鈍した試料では、この化学研磨法は適当でなく電解研磨法を用いた。電解液としては濃硝酸17.5%、弗酸17.5%、水65%の溶液を使用し、約0.24 Amp/cm²の電流密度で研磨を行なつた。電顕写真から転位密度を求めるにはHam⁽²⁾の計算式を用いた。電顕写真に任意の直線Lを引き、これと交わる転位の数Nを求めると、転位密度ρは次式で与えられる。

$$\rho = 2N/Lt \quad (1)$$

ここでtは試料の厚さであるが、これは試料中に存在するslip traceを観測し式(2)の関係によつて求めることができる。倍率Mの場合、slip traceの像の巾Dと、試料面とslip planeの間の角αを電子回折によつて求めれば厚さtは次式で与えられる。

$$t = \frac{1}{M} D \tan \alpha \quad (2)$$

数枚のslip traceの写真から求めたtの値はほぼ1000 Åであつた。この値を用いて式(1)から転位密度を求めた。

臨界電流測定用の線状試料については、電顕観察は技術的に困難である。金属の変形は転位の移動によつて生ずるものであるが、転位密度がある程度増加すると転位の間に相互作用が生じ、転位の移動が困難になり、材料は変形しにくくなり硬度も高くなる。板状試料の電顕観察の結果と

** 三菱電機中央研究所(Central Research Laboratories, Mitsubishi Electric Corporation, Amagasaki)

* 1965年4月本会東京大会に発表

(1) 安河内、大塚：物性、(1964)、10月号、599。

(2) R.K.Ham: Phil. Mag., 6(1961), 1183.

ビッカース硬度の測定結果の比較から転位密度の増加とともに硬度が増加することが確かめられたので、この関係が線状試料にも当てはまるとして、硬度を明石マイクロビッカース硬度計で測定して、その値から線状試料の転位密度を推定した。

(3) 粒界密度

結晶粒界も他の格子欠陥と同じく、超電導特性に影響することが考えられる。結晶粒界は試料面を腐食することによって光学顕微鏡で観察される。ここでは腐食液として、弗酸 1 容、濃硝酸 1 容、水 2 容の混合液を使用して、10～15 sec 程度の腐食を行なつて観察した。粒界密度としては単位長さの線分に交わる粒界の数をとつたが、伸線加工によって伸びた結晶粒については伸線方向に垂直な線分について求めた。加工度の大きな試料では粒界は不明瞭となり、光学顕微鏡では観察が困難になるが、選択的腐食によって生ずる模様を結晶粒界として粒界密度を求めた。

2. 臨界電流値の測定法

臨界電流値は温度および磁場によって変化するものであるが、ここでは超電導体に磁束が侵入した場合の臨界電流値に対する不均質部分の効果を調べることが目的であるから、温度は液体ヘリウム温度を選び、垂直磁場中で外部電流を増加させていき臨界電流値 I_c と磁場 H との関係を測定した。臨界状態の検出は超電導試料の一定長さの両端に現われる電圧を高感度直流電圧計で検出することによって行なつた。低磁場で大電流を流している場合には、常電導状態への転移が起るとき急激に電圧が増加する。しかし、高磁場で電流密度の小さいとき起る転移では発生する電圧は小さく、その増加も電流値の増加とともにゆるやかに起る。このような場合には、一定の電圧 (5 μ V) が発生する電

Fig.1 Homogeneity of magnetic field. The field strength at the centre of pole is 11.3 kG.

流値を臨界電流値とした。超電導体に外部から電流を流すにはその表面の一部にインジウムメッキして、メッキした

部分を銅管にそう入して圧着する方法を用いた。この方法を用いると、150 A 以上の電流を流すことが可能であつた。定常磁場発生用の磁石は磁極間隙 60 mm の電磁石で磁場均一度は Fig.1 に示すとおりである。

3. 使用材料およびその処理方法

臨界電流値の測定に使用した Nb は North American Philips 社製の棒状 Nb (直径 8 mm) を原材料とし、これをスウェーピング加工および線引き加工により直径 0.5 mm まで伸ばしたものである。測定前の熱処理は高温では 5×10^{-5} mmHg の真空炉中で行なつた。比較的低温では圧力 1×10^{-5} mmHg 以下の真空度で、石英あるいは硬質ガラスのアンブルに封入して熱処理する方法を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 焼なましによる格子欠陥の密度変化

冷間加工後、比較的低温で 1 hr 焼なました場合の電気抵抗変化を Fig.2(A) に示す。測定は液体窒素温度で行な

Fig.2 Resistivity ratio measured at liquid N₂ temperature (A), dislocation density (B), Vicker's Hardness (C) and number of grain boundaries (D) for Nb as a function of annealing temperature (1 hr at each temperature).

い、焼なまし後と焼なまし前の値の比を百分率で表わす。図からわかるように 150°C 以上で 1 hr 焼なますと抵抗の減少が大きくなる。この温度近傍では後に示すように転位密度の減少は起らない。したがってこの抵抗変化は移動の容易な点欠陥の消失によるものと考えられる。van Ooijen ら⁽³⁾は内部摩擦の測定から、この温度で格子間に含まれる

(3) D.J.van Ooijen and A.S.van der Goot : Philips Res. Repts., 19(1964), 505.

不純物の酸素原子が転位や粒界に拡散することを認めており、著者らの結果においてもこのような影響が現われていることも考えられる。

高温で焼なました試料については硬度と電顕観察により転位密度の変化を調べた。Photo. 1 に透過法によって観察

示すことである。このことは、400°C 以下の焼なまし温度では転位の消失はなく、むしろ転位の移動が困難になるような何らかの変化が起っていることを示すものと思われる。先述したように 150°C 付近から酸素の拡散がはじまることが考えられ、また使用した Nb は酸素などの格子間不

Photo.1 Dislocations in Nb foil annealed after 60% cold rolling. (a) at 600°C for 1 hr, (b) and (c) at 900°C for 1 hr. ($\times 20,000 \times 2/3$)

した Nb 薄膜の電顕写真を示す。Photo.1 (a) は 600°C で 1 hr 焼なました Nb の電顕写真で細い節のある線が転位である。ここでは結晶粒界は黒く太い線の部分であると考えられるが、多数の転位が集まり不明瞭になっている。Photo. 1(b) は 900°C で 1 hr 焼なましたもので、転位は減少し明瞭な転位線が認められる。同時に粒界も明瞭に現われ、Photo.1(c) に見られるように部分的に大きく成長した結晶粒が認められる。この成長した結晶粒の内部では転位密度が非常に減少していることが注目される。種々の温度で処理した Nb の転位密度をこのような写真から前述の方法によって求めると Fig.2(B) のような結果が得られた。この結果から焼なまし温度が高くなるにつれて転位の消失がゆるやかに起っていることが推察される。さらに 900°C 以上の温度では結晶成長が進み転位が急激に減少することが考えられる。このような転位密度の変化の様子は、加工方法は異なるが、線状の Nb においても同様であることが想像される。ここでは、線状の Nb については硬度を測定して上の結果と比較してみた。Fig.2(C) に加工度の 99.5% の Nb 線について、電顕観察の場合と同じ温度領域で各 1 hr 焼なまして、硬度を測定した結果を示す。この結果を Fig.2(B) の転位密度の変化と比較してみると 400°C 以上の温度で焼なました場合に転位密度の減少と硬度の低下が対応していることが認められる。これは硬度が転位密度のある程度の尺度になることを示すものである。Fig.2(C) で注目されるのは 400°C 以下の温度では硬度はほとんど一定であり、焼なまし温度が高くなるにつれてむしろ増加の傾向を

純物を含んでいることが考えられるので、硬度の増加はこのような不純物が転位に集まるために起ると考えると説明できる。

結晶粒界の密度変化は電顕観察から明らかなように、900°C 以上の温度で、結晶成長のために減少しはじめる。900°C 以下の温度では、焼なまし前の加工度によって定まる一定の粒界密度を持つと考えられる。Fig.2(D) は 900°C 以上の高温で焼なました場合の粒界密度と焼なまし温度の関係を示している。この温度範囲で焼なまし温度が上昇するにつれて粒界密度が減少してゆくことが図から明らかである。1200°C~1400°C の温度範囲で、粒界密度の変化が小さいことは注目される。この結果は別の研究者の観察結果⁽⁴⁾と異なるが原因は明らかでない。2000°C で 1 hr 焼なました試料では結晶粒は線径と同じ大きさになっており、粒界密度は線径により決定された。

2. 加工による格子欠陥の密度変化

臨界電流密度は試片のサイズの影響も受けると考えられるので、同一サイズの試片について測定する必要がある。ここでは加工度が異なり、線径が同じであるような Nb 線を作り、加工度と格子欠陥の密度の関係を定性的に調べた。転位密度の変化を調べるために、加工度と硬度の関係を調べて粒界密度の変化とともに Fig.3 に示す。電顕観察によって求めた転位密度の変化と硬度の変化がよく対応し

(4) P.R.V.Evans: J.Less-Common Metals, 6(1964), 253.

ていることから考えて、図の硬度の曲線から加工初期に転位密度が急激に増加し、その後の増加はゆるやかになるこ

Fig.3 Vicker's hardness and number of grain boundaries as a function of percentage reduction of area.

とが考えられる。一方、粒界密度の変化は加工度の低いところでは小さく、加工度 50% および 90% 付近で密度は二段階に増加していることが注目される。とくに 90% 以上の加工度では急激に粒界密度が増加しており、結晶粒の増加が著しくなることを示している。このような影響は硬度変化においてもいくぶん現われており、粒界もある程度硬度を増加させるように思われる。

3. 臨界電流の磁場依存性

前述の種々の処理を行なった直径 0.5 mm の Nb 線について、臨界電流の磁場依存性を測定した。強加工後種々の温度で焼なましした Nb 線の臨界電流の磁場依存性を Fig.4 に示す。また、加工度の異なる試料については Fig.5 に示

Fig.4 Critical current density vs. applied field at various annealing temperatures.

す。これらの図では縦軸に対数目盛で臨界電流密度 J_c を取り、処理条件をパラメータにして外部磁場 H について画

いた。図から明らかなように、 J_c は焼なまし温度が高いほど減少し、加工度が大きいほど増加する。 $\log J_c \sim H$ 曲

Fig.5 Effect of cold working on superconducting $J_c \sim H$ characteristics.

線の特徴はこれまでの多くの研究者の結果⁽⁵⁾⁽⁶⁾と一致しており、 H がある値以上になると急に J_c が減少する。DeSorbo⁽⁵⁾ は常電導転移の起る磁場 H_{c2} † を磁化曲線から求めてこの値が臨界電流値の急に減少する磁場に大体一致することを実験的に示した。本研究では臨界電流値の急に減少する磁場として Fig.4 に図示したごとく $\log J_c \sim H$ 曲線の低磁場側および高磁場側からの 2 本の延長線の交点から決定される磁場 H_{c^*} を求めた。図では 2000°C の焼なまし試料の曲線のみについて示しているが、他の焼なまし温度の場合の結果も同様の方法で求めて Table 1 に示す。 H_{c^*}

Table 1 Critical field H_{c^*} determined with $J_c \sim H$ curves.

Annealing temperature (°C)	H_{c^*} (kG)	Reduction of area (%)	H_{c^*} (kG)
1200	4.4	0	4.4
1300	3.8	38	3.9
1400	2.9	51	4.3
1500	3.3	99	4.35
2000	5.8		

は焼なまし温度によつてかなり変化しているが、加工度による変化は少ない。このことは、DeSorbo の酸素を含んだ

(5) W. DeSorbo: Phys. Rev., **134** (1964), A 1119.

(6) S.H. Autler, E. S. Rosenblum and K.H. Gooen: Phys. Rev. Letters, **9** (1962), 489.

† 原論文では H_{c2} を H_N で表わしている。また磁束の侵入が始まる磁場 H_{c1} を H_{FP} で表わしている。

Nb に関する実験における H_{c2} と著者らが求めた H_{c*} との類似を示すものである。彼らの結果では H_{c2} は加工による変化が小さく、含有する酸素量によつて大きく増加するとなつてゐる。著者らの結果で加工による H_{c*} の変化が小さい点は DeSorbo の結果⁽⁷⁾ と類似している。ただ著者らの実験では熱処理の際の酸素の吸収を調べていないため、その程度が明らかではないが、真空度から考えてかなりのガスの吸収が起つてゐるものと考えられる⁽⁸⁾。したがつて、高温で焼なましした際に H_{c*} が増加することは、DeSorbo の H_{c2} の場合と同じく、ガスの吸収によると考えるとよく説明される。1200°C から 1400°C まで H_{c*} は減少しているがその原因はわからない。 H_{c2} と H_{c*} が一致するとは結論できないが、 H_{c*} より低い磁場領域で混合状態が現われるものと考えてよいだろう。参考のため DeSorbo のデータ⁽⁷⁾ を引用すると Fig. 6 に示すように、 H_{c1} および H_{c2} が酸素

Fig. 6 Influence of O_2 addition on upper and lower critical fields of Nb. (After W. DeSorbo)

含有量によつて変化している。著者らは大体 1 kG から H_{c*} の間の磁場領域において臨界電流値が加工、熱処理によつて変化する模様を検討して各種の格子欠陥の効果をしらべた。

まず、150°C 付近で消失する点欠陥の効果について検討する。この温度付近では転位や結晶粒界などの密度変化はないと考えられるので、点欠陥消失前後の $J_c \sim H$ 特性を比較すれば、点欠陥の効果が明らかになる。100°C および 300°C で各 1 hr 焼なましした試料の $J_c \sim H$ 特性を Fig. 7 に示す。低磁場では臨界電流密度が高くて、直流電源の容量不足のため測定できなかったため H_{c*} を決定できなかった。しかし、低磁場領域では 100°C 焼なまし試料と 300°C 焼なまし試料の間に臨界電流密度の差が認められな

くなるので、この点欠陥は混合状態で臨界電流にあまり影響を与えないことが推察される。5 kG 以上の高磁場では

Fig. 7 Influence of point defects on $J_c \sim H$ characteristics of Nb.

300°C 焼なまし試料についての曲線の場合、臨界電流値が 100°C での焼なまし試料の場合より高くなつてゐる。この領域での臨界電流値はかなり小さくて、5 μ V の電圧降下を生じた場合の電流密度を臨界値としているので、固有抵抗が小さいと臨界電流値が見掛け上大きくなることがあることを考慮しなければならない。

つぎに転位について考える。400°C ~ 900°C の温度領域での焼なましの試料の場合、粒界密度の変化は少なく、転位のみ消失している。Fig. 4 において、300°C と 800°C で焼なましした試料の $J_c \sim H$ 特性から明らかなように、転位の減少により臨界電流値は低下している。これは転位が臨界電流値を増加させることを示すものである。また、Fig. 5 の加工度による $J_c \sim H$ 特性の変化からも転位が臨界電流値を増加させることが明らかである。低加工度では、Fig. 3 から明らかなように粒界密度の変化は小さく、硬度の増加は著しい。これは転位が増加することを示すものであり、加工度の低い場合に認められる臨界電流値の増大は、先述の点欠陥の効果が小さいことから考えて、転位によるものと考えられる。

臨界電流に対する結晶粒界の影響は他の欠陥の効果から分離できなかったが、Photo. 1 の電顕写真にみられるように粒界の近傍に転位が集まつてゐることから、これらの転位が原因となつて粒界が臨界電流値に影響をおよぼすものと考えられる。Fig. 4 に示すように 1500°C 以上の焼なましによつて臨界電流値が低下するのは、転位密度の低下と同時に、粒界密度の低下にも原因があると思われる。とくに 1200°C から 1400°C まで温度範囲の焼なましで臨界電流値があまり変化しないことは、この温度範囲で粒界密度の

(7) W. DeSorbo: Phys. Rev., **132**(1963), 107.

(8) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew: Trans. AIME, **188**(1950), 586, J. Metals.

変化が少ないことと対応しており (Fig. 2(D)) 興味深い。しかし、高温で焼なました場合の臨界電流値の減少については、 H_c^* の変化からも推察されるようにガスの吸収を考慮しなければならぬので原因は明確ではない。

Fig. 5 の加工度による $J_c \sim H$ 特性の変化を見ると強加工して粒界密度の増大したものでは高い臨界電流値となっている。Fig. 3 によれば、加工度の高いところで硬度の増加率は小さくなっており、粒界密度の増加が著しくなっている。したがって、強加工度における臨界電流値の増大は転位の増加によるよりも、むしろ結晶粒界の増加によるものと推察される。

4. 磁束のピン止めと臨界電流値の増加

Silcox⁽⁹⁾、安河内ら⁽¹⁰⁾は磁束線の分布がピン止め力と磁束線間相互作用 (これは磁束線に働くローレンツ力と等価であることが証明されている)⁽¹¹⁾ の釣り合いによつて定まるとして、不均質硬超電導体の場合の磁化曲線の実測結果をよく説明した。彼らの理論によれば、ピン止め中心の存在によつて磁束密度の勾配が超電導体内に生じ、このために臨界電流値が大きくなるとされている。著者らの測定結

果で超電導体中の転位の密度の増加が臨界電流値の増加に対応することから考えて、転位がピン止め中心を構成する要素と考えられる。

IV. ま と め

Nb の加工と熱処理による点欠陥、転位、結晶粒界の密度変化を調べ、臨界電流に与える個々の欠陥の影響を明らかにした。150°C 付近で電気抵抗の減少として現われる点欠陥の消滅は臨界電流値に対して、低磁場では影響しないが、高磁場では低下させる傾向がみられた。転位の移動は 400°C 付近からはじまり、焼なまし温度が高くなるにつれて、転位密度は徐々に小さくなる。900°C 付近で再結晶がはじまると転位は急激に減少する。このような転位密度の減少とともに混合状態における臨界電流値は減少し、転位の存在が臨界電流値を増加させることが明らかになった。このような効果は加工度を変えた実験でも確かめられた。結晶粒界の効果は明らかにできなかったが、粒界に転位が集まることから転位と関連して臨界電流を増加させることが想像される。

転位が臨界電流値を増加させる効果を持つことが、本研究で確かめられたが、このことは Silcox, Kim および Anderson らの仮説におけるピン止め中心の役割を果すものが、転位であることを示唆している。

(9) J. Silcox and R.W. Rollins: Appl. Phys. Letters, 2(1963), 231.

(10) K. Yasukôchi, T. Ogasawara and N. Usui: J. Phys. Soc. Japan, 19(1964), 1649.