固体物性解析技術

——超伝導測定法——

能登宏七* 松川倫明** 藤代博之**

1. はじめに

1908年にヘリウムが初めて液化されたのに引き続いて、1911年に超伝導現象が発見された。その後、1950年代後半に、その発現機構の解明が行われ、1960年代前半より種々の応用の研究が芽生え始めた。発見後75周年を迎えた1986年の時点では、NbTi, Nb₃Sn 超伝導線材(極細多芯線)と超伝導薄膜接合の研究の進歩に伴って、MRI, SQUID が実用化され、各種高磁界マグネット、加速器用マグネット、粒子検出用マグネット、核融合用のプラズマ閉じ込め用コイル、超伝導リニア用 MAGLEV コイル、電力応用に向けた研究やジョセフソンコンピューター用素子の開発等々の開発研究が盛んに行われていた⁽¹⁾。したがって、この時点では、種々の超伝導特性の測定法は、ほぼ確立し、用語を初めとして、種々の超伝導特性測定の試験・評価方法の標準化が急がれる段階にあった……ように思われた。

しかしながら、この1986年の後半に酸化物高温超伝導体が発見され、その臨界温度 T_c は、突如うなぎ登りを始めた。それ迄最高だった 23 K(Nb₃Ge)から、一気に液体窒素温度(77 K)を突破し、数年のうちに 160 K(水銀系高圧下)の領域にまで到達している⁽²⁾。以後は、BCS 理論では到底説明できないこれらの高温超伝導の発現機構を解明しようとする研究と、これら高温超伝導材料の実用化へ向けての開発研究に主力が注がれて来ている。これらの酸化物高温超伝導体は、多様で特異な性質を示すため、その種々の特性の測定

法を見直さざるを得なくなった現在は、発現機構の解明、更なる高温超伝導体の探索、および工学的実用化研究の面からも、諸物性のデータベースの構築、試験・評価方法の標準化が急務となっている。

本稿では、超伝導体特有の性質として、臨界温度 T_c 、臨界磁界 H_c 、臨界電流密度 J_c の測定法および筆者らの得意とする熱伝導率 $K(T, H)$ 、熱拡散率 $D(T)$ 、ゼーベック係数(熱起電力) $S(T)$ の測定法を、その対象を、酸化物高温超伝導材料を中心として解説することとする。なお、本稿中の超伝導特有の用語の意味、定義などについては、簡単な説明を入れたつもりであるが、詳細については、他のテキストを参照されたい。

2. 臨界温度 T_c の測定法

超伝導の4大特徴として、①完全導電性、②完全反磁性、③磁束の量子化、④ジョセフソン効果を示すことが挙げられる。①の完全導電性は、超伝導体中で電界 $E \equiv 0$ 、したがって電気抵抗率 $\rho \equiv 0$ を意味する。②の完全反磁性は、超伝導体中で磁束密度 $B \equiv 0$ を意味する。これは、マイスナー効果とも呼ばれる。③の磁束の量子化は、超伝導体中に侵入した磁束や、超伝導リング内にトラップされた磁束が $\phi = n\phi_0$ ($\phi_0 = h/2e$, n : 正整数) の如く量子化することを意味し、④のジョセフソン効果は、超伝導電子対(クーパーペア)がポテンシャルバリアで隔てられた2つの超伝導体間をトンネリングすること、したがって、電気抵抗零のトンネル接合

* 岩手大学教授；工学部材料物性工学科(〒020 盛岡市上田4-3-5)

** 岩手大学助教授；工学部材料物性工学科

Material Properties Analyzing Techniques —Methods of Superconducting Properties Measurements—; Koshichi Noto, Michiaki Matsukawa, Hiroyuki Fujishiro (Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka)
Keywords: superconductor, measurement technique, high critical temperature, oxide superconductor, critical temperature, critical field, critical current density, thermal conductivity, thermal diffusivity, Seebeck coefficient

1996年11月14日受理

図1 超伝導体の臨界曲面の1例。本図は、NbTiの場合である。

(これをジョセフソン接合という)が実現されることを意味する。超伝導現象の検出には、これらの特性の計測が用いられる。また、超伝導体は、3つの臨界値を持つ。すなわち、①臨界温度 T_c 、②臨界磁界 H_c 、③臨界電流密度 J_c である。温度 T 、磁界 H 、電流密度 J の3次元空間において、これら3つの臨界値による曲面が各超伝導体について存在し、この臨界面の下(原点側)のみ、超伝導性が現れる。この臨界面の1例を図1に示す。

T_c の測定としては、電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ 測定による方法、交流帯磁率の温度依存性 $\chi_{AC}(T)$ 測定による方法、直流磁化率の温度依存性 $\chi_{DC}(T)$ 測定による方法などが主である。直流磁化率測定には VSM(振動試料型磁束計)や SQUID(超伝導量子干渉磁束計)などが用いられる。 $\rho(T)$ による方法は、上記①(完全導電性)の特徴を利用するものであり、 $\chi_{AC}(T)$ と $\chi_{DC}(T)$ による方法は、上記②(完全反磁性)の特徴を利用するものである。

従来からの金属系低温超伝導体の場合、上記の諸技術による T_c の測定結果は、非常に良い精度で一致し、したがってどの方法で T_c を決定しても良く、問題は生じなかった。しかしながら、酸化物高温超伝導体の場合には、必ずしも良く一致しないことが判明している。これは、 T_c 近くでのゆらぎ現象、巨大磁束流(giant flux flow)、磁束クリープ(flux creep)、弱結合(weak link)、2次元の異方性(anisotropy)等々が複雑に関与しているためと思われる。

(1) 電気抵抗率法

図2に転移点近傍での典型的な電気抵抗率の温度依存性を

図2 $\rho(T)$ の T_c 近傍での典型的振舞いの模式図。

図3 高配向 $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク材における $\rho(T)$ 法での T_c 測定例。

示す。金属系低温超伝導体の場合、良く使われる表示としては、抵抗率が転移直上の常伝導状態での値の50%になる温度をもって T_c としている例が多い。更に、転移のシャープさを表示するために、転移幅 ΔT を示す場合もある。

酸化物高温超伝導体の場合は、前記の特徴を反映して、転移幅が広い場合が多く、電気抵抗率が常伝導状態からの接線より離れ始める温度をもって T_c^{onset} 、電気抵抗率がゼロになる温度をもって T_c^{zero} と表示することが多い。しかしながら、 T_c^{onset} にはゆらぎの効果などが影響するし、 T_c^{zero} には巨大磁束流、磁束クリープなどの影響で、測定の為の通電電流密度にも依存する。多くの場合、 T_c^{zero} の判定基準としては、 $\rho \leq (10^{-7} \sim 10^{-9}) \Omega \cdot \text{m}$ 、または電界基準として、 $E \leq 10 \mu\text{V/m}$ が用いられている。測定電流密度としては、筆者らは $J \leq 10^4 \text{ A/m}^2$ を採用している。 $\rho(T)$ 測定の場合、正しい4端子法で測定することが肝要であるが、端子接続の方法と

しては、銀ペースト使用、In を用いた超音波半田付け、圧着法、金線のスポットウェルド & アニールなどの諸法が試みられている。高配向 $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ での測定例を図 3 に示す。

(2) 磁化率法

磁化率法における T_C の判定基準としては、常磁性領域での磁化率と反磁性を生じた領域での磁化率の温度依存の接線の交点における温度をもって T_C とする場合や反磁性磁化率が $\chi = -4\pi \times (10^{-7} \sim 10^{-10}) \text{ Wb/m}^2$ の範囲内の一定値、例えば $\chi = -4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb/m}^2$ を示した温度をもって T_C とする場合もある。この場合も測定のための印加磁界依存性が考えられるので、筆者らの場合、 $(1/4\pi) \times 10^4 \text{ A/m (10 Oe)}$ 以下の磁界を印加して測定している。

3. 臨界磁界測定法

超伝導体は、その磁化過程に従って、第 1 種超伝導体 (Type I) と第 2 種超伝導体 (Type II) とに分類される。図 4 は、理想的な超伝導体の磁化の磁界依存性を示す。(反磁界係数=0 とする) Type I では、(a) の如く、 H_C まで完全反磁性を示し、この磁界値で常伝導状態に転移する。Type II では、下部臨界磁界 H_{C1} まで完全反磁性を示し、これ以上の磁界では、超伝導マトリックス中に量子化した磁束が侵入した混合状態となり、上部臨界磁界 H_{C2} で常伝導状態に転移する。この場合も熱力学的臨界磁界 H_C が定義されており、図中(b)で、A の面積と B の面積が等しくなるような磁界の値となっている(表面超伝導が消失する臨界磁界 H_{C3} については省略する)。Type I では、当然のことながら、 H_C まで電気抵抗は零であり、Type II では、酸化物高温超伝導体が発見される迄は、 H_{C2} まで電気抵抗が零と考えて問題は生じなかった。したがって、これらの臨界磁界値の決定法として、Type I の H_C や Type II の H_{C2} には、磁化の磁界依存性 $M(H)$ や $\rho(H)$ の測定が、Type II の H_C には、比熱 C の測定[†]などが用いられて来た。金属系の低温超伝導体では、これらの測定結果は、お互いに良い精度で一致していた。しかしながら、酸化物高温超伝導材料は、一非理想的な Type II と考えられている一既に述べた磁束流、磁束クリープや、ゆらぎの効果が影響し、更に不可逆効果などが複雑に絡んで、これらの臨界磁界値を正確に測定することは難しいといわざるを得ない。理論的解明が未だ完全になされていないことがその大きな原因の 1 つである。不可逆効果とは、磁化の温度依存性または磁界依存性が不可逆になる効果で、図 5 のような磁化曲線を示す。図中の H_{irr} は不可逆磁界と呼ばれ、 H_{irr} の温度依存性を示す曲線は、不可逆曲線と呼ばれる。現

図 4 理想的超伝導体の磁化の磁界依存性。(a)は第 1 種超伝導体、(b)は第 2 種超伝導体の場合である。

図 5 不可逆効果を示す磁化過程の模式図。 H_{C2} より低い磁界値 H_{irr} まで、磁化がヒステリシスを示す。 H_{irr} は不可逆磁界と呼ばれる。

時点で用いられている測定法を、筆者なりにまとめて、項目別に箇条書きする。

H_{C1} : 処女状態から磁化を測定し始めて、完全反磁性の直線から、はずれ始める磁界値。

H_{C2} : 常伝導状態から、磁界を下降させながら磁化を測定し、常磁性から反磁性側に、はずれ始める磁界値。多くの酸化物高温超伝導体では、 H_{C2} 値が非常に大きく、 T_C の極く近傍を除いて、正確な測定は困難である。

H_C : 現在の処、正確に決定する方法は無いといわざるを得ない(多くの酸化物高温超伝導体材料の場合)。

H_{irr} : 磁化曲線が不可逆になり始める磁界値(図 5 参照)。不可逆領域では、磁界上昇時の磁化と下降時の磁化が異なった値となり、両者の差 $\Delta M = |M_{up} - M_{down}|$ が、その磁界下で超伝導材料が持つ臨界電流密度 J_C に比例する^{††}。この場合には、 J_C 以下の電流密度では $\rho \equiv 0$ となるので、小さな測定電流密度での $\rho(H)$ の測定からも、 H_{irr} を決定できる。

[†] $C(T)$ の測定結果より、超伝導と常伝導の自由エネルギー差を求め、それが超伝導凝縮エネルギー: $(1/2)\mu_0 H_C^2$ に等しいことから H_C を求める。

^{††} 臨界電流密度 J_C の測定法の項を参照されたい。なお、低温超伝導材料では、 $H_{C2} \equiv H_{irr}$ であるため、 $\rho(H)$ 測定の方法でも H_{C2} が決定できる。

4. 臨界電流密度 J_c の測定法

前項で述べた如く、 H_{irr} 以下の磁界中では、 $\rho \equiv 0$ である。この $\rho = 0$ である最大の電流値を臨界電流 I_c という。 I_c を、その試料の断面積 S で割れば、臨界電流密度 $J_c (=I_c/S)$ が得られる。したがって、一定の磁界中で電流-電圧特性を測定し、電気抵抗(すなわち、電圧)の現れ始めた電流値で I_c を定め、 $J_c = I_c/S$ より、 J_c を決定することができる。

Bean モデルによれば、図5中で示した ΔM と J_c とは比例関係にあり、 $\Delta M = \mu_0 J_c d (2d: \text{試料厚さ})$ と表されるので、 $M(H)$ の測定からも J_c が決定できる。実際、金属系低温超伝導材料では、良く一致した値が得られている。しかしながら、酸化物高温超伝導体は、層状の構造を持ち、2次元的な強い異方性があり、更に既に述べた如く、巨大磁束流、磁束クリープ、ゆらぎ効果、弱結合等々の影響が複雑に絡み合うので、必ずしも等しい値が得られない、との報告が多い。 J_c は、線材として実用する際の最も重要な特性であるので、その決定には、実際に輸送電流を流して評価するトランスポート法が良いと考えられる。磁化測定から換算して得られた J_c 値は、参考値に留めるべきであると思われる。

最近、Bi 系酸化物の銀シーステープ線材を中心として、30~40 K の中温域以下の温度でかなりの高 J_c が得られるようになり、液体 Ne 中 (~27 K) や小型冷凍機を用いての $J_c(H)$ 測定が行われ始めている。特に東北大学金属材料研究所の強磁場超伝導材料研究センターでは、Y 系の酸化物高温超伝導体の電流リードを用いたクライオスタットをハイブ

図6 高磁界中での J_c 測定用クライオスタットの1例⁽³⁾。

リッドマグネット中にセットして、液体 He 温度で 27 T 迄の高磁界中での J_c 測定が可能となっている⁽³⁾。図6にそのクライオスタットの概略図を示す。

図7 $J_c(B)$ の1測定例。(a)は、V-I 曲線の XY レコーダによる測定例で、 $E=100 \mu V/m$ の電界基準で I_c を決定し、 $J_c = I_c/S$ より J_c を求める。(b)は、このようにして求めた J_c の磁束密度依存性である。磁束密度: $B = \mu_0 H$ 。試料は Bi 系(2223)銀シーステープ線材である。

図9 磁界中熱伝導率測定用クライオスタットの概略図⁽⁵⁾.

図11 熱拡散率測定のための温度プロファイル測定例.

図10 Bi系(2223)酸化物焼結体の熱伝導率 $K(T)$ 測定例⁽¹⁰⁾.

図12 図10と同一試料の $D(T)$ の同一セッティングによる測定結果⁽¹⁰⁾.

り、 D を求めるものである。図11に、その測定とフィッティングの例を示す。現在のところ、まだ完全自動とはいえないが、間もなくその場で D 値を求めながら、約15 K～室温迄の完全自動測定が実現する予定である。図12に測定例を示す。これは、図10に示したものと同一試料のデータである。したがって、熱力学の関係式 $K=D/(\rho_m C)$ より、比熱 C が算出できる。 ρ_m は、材料の密度である。このようにして求めた $C(T)$ を図13に示す。電子比熱係数 γ やデバイ温度 Θ_D ,

T_C での比熱のトビ ΔC などに対する詳細解析には、不十分といわざるを得ないが、同一セッティング測定のため、絶対値に対する確度はかなり高く、工学的諸評価には十分利用できると思われる。

7. 熱起電力の測定

我々のグループでは、熱起電力も、 $K(T)$ 、 $D(T)$ 測定と

図13 $K(T)$ と $D(T)$ の同一セッティング測定結果より算出して求めた比熱 $C(T)$ の温度依存性⁽¹⁰⁾。実線は、デバイモデルによりフィッティングした曲線である。

図14 Bi系(2223)酸化物焼結体のゼーベック係数 $S(T)$ 測定例。

同じクライオスタットにより、 $K(T)$ と同時測定が可能となっている。ここで得られるのは、Cu との相対熱起電力であり、Cu の絶対熱起電力を差し引いて、その試料の絶対熱起電力が求められる。そして絶対熱起電力の温度に対する勾配からゼーベック係数 $S(T)$ が得られる。このようにして求めた $S(T)$ の測定結果の1例を図14に示す。

この $S(T)$ からは、キャリアの判別(電子か? ホールか?)や電子構造に対する知見が得られるので、注目される。また最近、酸化物高温超伝導材料は、ペルチェ冷却素としても注目されている⁽¹¹⁾。超伝導電子対は、エントロピーを運ばないので、超伝導体では $S \equiv 0$ となる。しかしながら、熱伝導率が非常に小さいので、ペルチェ冷却の受動素子として使用し得る。従来からの半導体によるペルチェ冷却では、p形とn形半導体を用いた π 接合により冷却を行い、その時のメリット係数 Z は、 $Z = S^2 / \rho K$ (ただし ρ は電気抵抗率)のように定義されている。しかし ~ 100 K 近傍以下の温度ではp形半導体の S が小さくなり、冷却効果がほとんど得られなくなる。そこで、p形半導体の代わりに、酸化物高温超伝導体を用いたペルチェ冷却の研究が進められている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

8. む す び

超伝導の3つの臨界値である臨界温度、臨界磁界、臨界電流密度および熱伝導率、熱拡散率、熱起電力(ゼーベック係数)の測定法について、主対象を酸化物高温超伝導材料にして、応用を目指す工学の立場より述べた。超伝導測定法としては、交流損失、比熱、熱膨張率などの測定法も重要であるが、紙面が限られていることもあり、割愛した。比熱の広い温度領域での自動測定装置を、我々は現在開発中であるが、まだ完成していない。熱膨張率の研究は、ストレス効果との関連で非常に重要である。我々は最近、差動トランスを用いた簡便型⁽¹⁴⁾のものを開発したので、興味ある方は参考文献(14)を参照されたい。交流損失の評価は現在、酸化物高温超伝導線材の開発研究の中心的課題であり、その測定法そのものが議論されている段階である。

最後に、技官の藤沼重雄氏には、多くの実験の準備・補助をして頂いております。本稿のワープロも同氏にお願い致しました。深く感謝致します。

文 献

- (1) PHYSICS TODAY Mar. 1986 Special Issue "Superconductivity" (75th anniversary)和訳: パリティ別冊, No. 1 (1986, 丸善)『超伝導』(75周年)。
- (2) H. Takahashi, A. Tokiwa-Yamamoto, N. Mori, S. Adachi, H. Yamauchi and S. Tanaka: *Physica C*, **218**(1993), 1.
- (3) K. Kimura, M. Sawamura, K. Miyamoto, M. Hashimoto, K. Watanabe, S. Awaji and N. Kobayashi: *Adv. in Superconductivity*, **XII**(1995), 851.
- (4) 保原夏朗, 松川倫明, 松浦伸悌, 藤代博之, 能登宏七: 低温工学, **28**(1993), 688. なお, この装置は最近商品化され, 市販されている。吉澤秀二: 低温工学, **30**(1995), 519.
- (5) 戸館高広, 松川倫明, 能登宏七, 直原和哲, 石原 守, 山田豊: 低温工学, **30**(1995), 495.
- (6) K. Watanabe, Y. Yamada, J. Sakuraba, F. Hata, C. K. Chong, T. Hasebe and M. Ishihara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), L488.
- (7) 熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会編, 養賢堂。
- (8) 藤代博之, 池部 學, 内藤智之, 能登宏七: 低温工学, **28**(1993), 533.
- (9) 藤代博之, 内藤智之, 池部 學, 能登宏七: 低温工学, **28**(1993), 582.
- (10) M. Ikebe, H. Fujishiro, T. Naito and K. Noto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**(1994), 3107.
- (11) A. B. Molosov and N. A. Sidorenko: *Cryogenics* **32**, ICEC-14 Supplement, (1992), 36.
- (12) H. Fujishiro, K. Kusaka, M. Ikebe, H. Ogasawara and K. Noto: *Cryogenics*, **34**(1994), 231.
- (13) T. Nakano and T. Hashimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), L1728.
- (14) H. Ogasawara, M. Matsukawa, K. Noto and H. Kimura: *Critical State in Superconductors* Ed. K. Tachikawa, K. Kitazawa, H. Maeda and T. Matsushita, World Scientific, (1995), pp. 315-318.
H. Ogasawara, M. Matsukawa, K. Noto, H. Kimura and H. Tsukada: *Physica B*, **219 & 220**(1996), 166.