

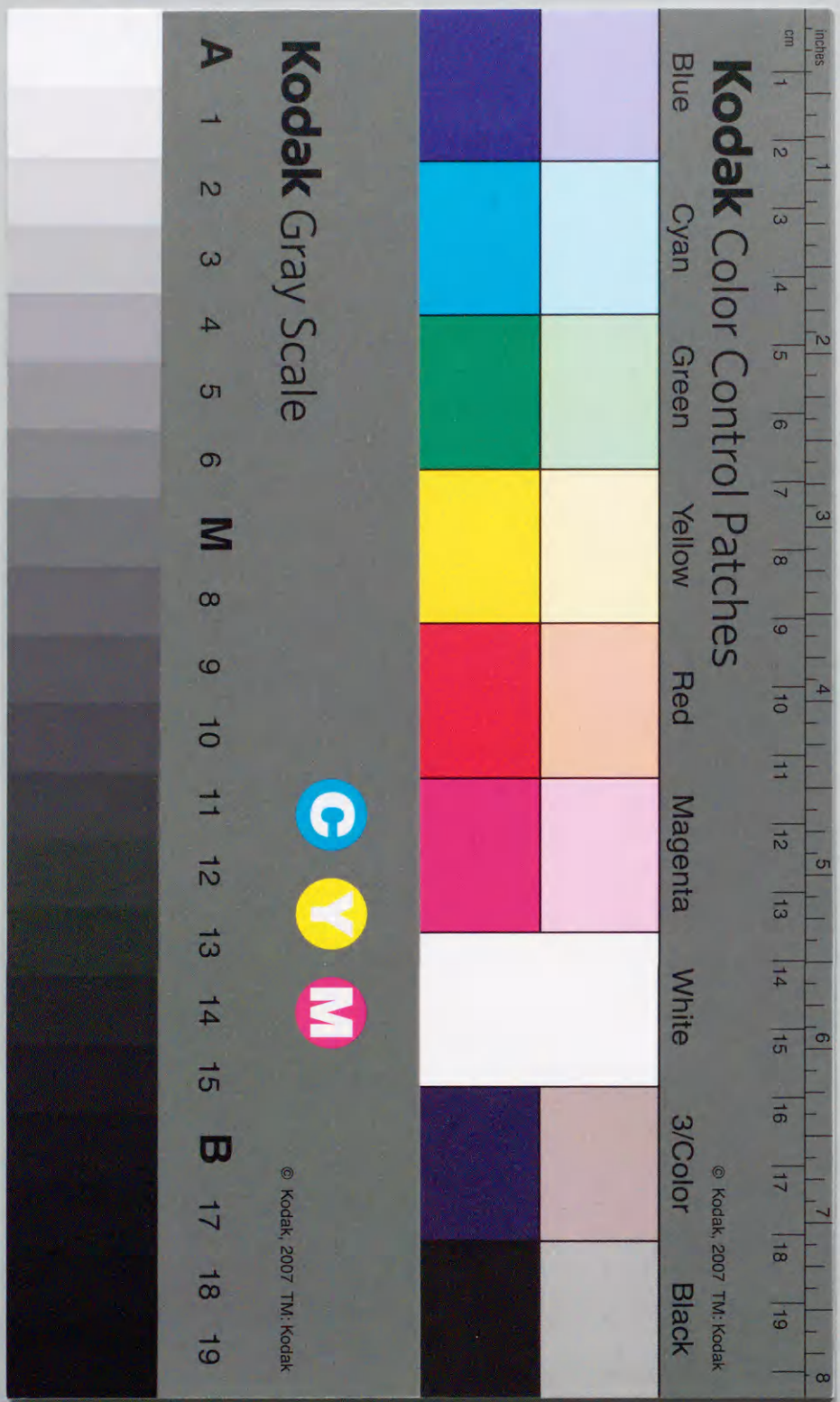
スクリーン印刷 Bi系酸化物超伝導厚膜の
微細組織と超伝導特性に関する研究

2000年1月

博士 (工学)

田中 実

豊橋技術科学大学



①

スクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜の
微細組織と超伝導特性に関する研究

2000 年 1 月

博士 (工学)

田 中 実

豊橋技術科学大学

2000年 1月12日

電子・情報工学専攻	学籍番号	911310
申請者氏名	田 中 実	

指導教官氏名	太田 昭男
--------	-------

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	スクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜の微細組織と超伝導特性に関する研究
------	---------------------------------------

酸化物超伝導体は直流電流を通電した際に電気抵抗が零となる性質だけでなく、マイクロ波帯のような高周波を照射した際にも導体損失が小さくなり、広範囲な工業応用が期待される。本論文ではスクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜を超伝導マグネットやマイクロ波デバイスに応用することを念頭におき、この材料の微細組織が直流磁場中の臨界電流密度 (J_c) やマイクロ波帯の表面抵抗 (R_s) に及ぼす影響を明らかにすることを主な目的とする。

超伝導結晶粒の c 軸が膜面に垂直に配向したスクリーン印刷 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223 相) テープの直流磁場中の臨界電流密度 $J_c(T, B, \theta)$ は、直流四端子法を用いて、5~77K の温度範囲、0~8T の磁場範囲、超伝導テープの膜面に垂直方向と磁場方向のなす角度を θ として 0~180° の磁場角度範囲で測定した。30K 以下になると、Bi2223 相テープの $J_c(\theta)$ は膜面に平行な磁場方向 ($\theta=90^\circ$) から少しずれた角度で最大値を示し、この角度を基準に非対称な振る舞いを示した。このような $J_c(\theta)$ の非対称性は、膜面に垂直な磁場成分のみが $J_c(\theta)$ に影響を及ぼすとし、磁場の大きさが同一であっても、結晶粒間の弱結合部分に起因して増磁過程と減磁過程で J_c が異なる「 J_c の履歴現象」により説明できることが明らかとなった。温度を上昇させると履歴現象はほとんどみられなくなり、結果として $J_c(\theta)$ は $\theta=90^\circ$ で最大値となり、この角度を基準に対称な振る舞いを示した。

超伝導厚膜のマイクロ波帯の R_s は、共振周波数 10.7GHz、 TE_{011} モードの誘電体共振器法を用いて 20~120K の温度範囲で測定した。銀基板上に作製したスクリーン印刷 Bi2223 相厚膜の R_s は、850℃で 50h の焼結とプレス加工を 4 回繰り返すことにより、100K 以下で常伝導金属の銅の値を下回り 77K で 1.7m Ω 、30K で 0.3m Ω の値を得ることに成功した。私の知る限り、これまでに報告された Bi 系酸化物超伝導厚膜の最低記録である。銀のかわりに MgO や $\text{Ba}(\text{Sn,Mg,Ta})\text{O}_3$ 誘電体基板上に作製したスクリーン印刷 Bi2223 相厚膜は R_s がやや劣るが、それでも 80K 以下で銅の値を下回る優れた特性を示した。実用化に向けて、Bi2223 相厚膜を電極に持つ TM_{010} モード誘電体共振器を試作した。この共振器の無負荷 Q は、銀を電極に持つ同一構造の共振器の値を 90K で上回り、77K で約 4 倍、20K で約 10 倍の値を示した。これより、スクリーン印刷 Bi2223 相厚膜がマイクロ波デバイス用の材料として有望であることが世界で始めて示された。

部分熔融プロセスで作製したスクリーン印刷 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi2212 相) 厚膜は、作製プロセスに含まれる各種パラメーターを変化させると、微細組織の変化に伴い R_s に影響を及ぼすことが明らかとなった。作製条件の最適化を行なうと、10.7GHz、20K で 1.5 m Ω の値が得られた。私の知る限り、これまでに報告された部分熔融プロセスで作製した Bi2212 相厚膜の最低記録である。 R_s の支配因子を調べるため、厚膜表面の微細組織を観察した。20K で低い R_s を有する厚膜は超伝導結晶サイズが大きく、結晶粒の c 軸が膜面に垂直に配向し、さらに、不純物量が少なくなっていた。これらの結果は、Bi2212 相厚膜の残留抵抗が結晶粒間の弱結合で発生する損失に依存することを示唆している。

"Superconducting properties and microstructures of screen-printed $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thick films."

ABSTRACT

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212) and $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223) thick films made by screen-printing, which is one of the more simple, convenient, and economical technique, are promising for applications such as high-field magnets and microwave devices. The most important thing for practical use of Bi2212 and Bi2223 (Bi-system) thick films is to elucidate the fundamental superconducting properties such as critical current densities (J_c) and microwave surface resistance (R_s). However, these properties are complicated by the complex microstructures instead of the desired morphology and homogeneity films. Therefore, the main purpose of this thesis is to elucidate the influence of microstructures of Bi-system thick films on their J_c and R_s .

The Bi-system thick films were fabricated by the screen printing method. Superconducting paste, which consists of a calcined powder of Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O and organic vehicles was screen-printed on Ag and dielectric substrate. For the fabrication of Bi2223 thick films, the combination process for pressing and sintering was repeated a few times. For the fabrication of Bi2212 thick films, the partial-melt solidification process was subjected.

The $J_c(T, B, \theta)$ of screen-printed, c-axis aligned Bi2223 tapes on Ag substrate with a ceramic mono-layer and three-layer were investigated between 4.5 and 77K in magnetic fields up to 8T as a function of the field angle θ between B and the c axis. At low temperatures $T \leq 30\text{K}$, a shift of peak angle from $\theta=90^\circ$ ($B \perp$ c axis) occurs in the J_c versus θ curve, accompanied by an additional asymmetry. Such anomalies are explained by the history effect in the J_c on magnetic field for $B \parallel$ c axis ascribed to the grain-boundary weak links, on the assumption that the J_c is dominated by the field component $B_{\parallel} = B \cos \theta$

parallel to the c axis. At elevated temperature, decrease of the history effect results in a symmetrical angular dependence of J_c with a peak at $\theta=90^\circ$.

The R_s of Bi-system thick films in the temperature range between 20 and 100K was measured using a dielectric resonator method at 10.7GHz in the TE_{011} mode. The R_s of Bi2223 thick film on Ag substrate, which applied a combination process for pressing and sintering (850°C , $50\text{h} \times 4$ times), becomes lower than that for a Cu plate at temperature decreases below 100K, and reaches $1.7\text{m}\Omega$ at 77K and $0.3\text{m}\Omega$ at 30K. This R_s value is the lowest record for Bi2223 thick films. The use of MgO and $\text{Ba}(\text{Sn,Mg,Ta})\text{O}_3$ dielectric substrates instead of Ag for film fabrication cause some degradation in the value of R_s , while still being superior to that for a Cu below 80K. From a practical point of view, TM_{010} mode $\text{Ba}(\text{Sn,Mg,Ta})\text{O}_3$ dielectric resonator with Bi2223 electrodes were fabricated. The unloaded quality factor of the resonator is superior to the resonator with Ag electrodes below 90K. It is 4 times higher at 77K and 10 times at 20K.

The R_s of the Bi2212 thick films is influenced by the fabrication process, through changes the microstructures therein. The low R_s value of $1.5\text{m}\Omega$ at 20K was obtained by controlling the processing parameters. This R_s value is the lowest record for Bi2212 thick films fabricated by partial-melt solidification process. The factor dominating the R_s of Bi2212 thick films was investigated from a microstructural point of view. The Bi2212 thick film with low R_s value shows a large grain size, small amount of impurity phases and also a high degree of grain alignment. A significant correlation between the grain boundary weak links and R_s at 20K of Bi2212 thick films was suggested.

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と概要	1
1.2 超伝導	3
1.2.1 基本特性	3
1.2.2 二流体モデルと BCS 理論	6
1.2.3 第一種超伝導体と第二種超伝導体	7
1.2.4 酸化物超伝導体の種類と特性	8
1.2.5 酸化物超伝導体の臨界電流密度	10
1.2.6 酸化物超伝導体の表面抵抗	11
1.3 超伝導応用	12
1.3.1 電力応用	13
1.3.2 エレクトロニクス応用	13
1.4 Bi 系酸化物超伝導厚膜に関するこれまでの研究	15
1.5 本論文の構成	16
1.5.1 記号と単位	16
1.5.2 本論文の構成	18
参考文献	19
第2章 理論	21
2.1 はじめに	21
2.2 直流磁場中の臨界電流密度	21
2.2.1 臨界状態モデル	21
2.2.2 臨界電流密度の異方性	27
2.2.3 臨界電流密度の履歴現象	28
2.3 マイクロ波帯の表面抵抗	30
2.3.1 二流体モデル	30
2.3.2 弱結合モデル	35
参考文献	38

第3章 実験方法	39
3.1 はじめに	39
3.2 スクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜の作製方法	39
3.2.1 スクリーン印刷 Bi2223 相厚膜	39
3.2.2 スクリーン印刷 Bi2212 相厚膜	44
3.3 直流磁場中の臨界電流密度の測定方法	46
3.4 誘電体共振器法による表面抵抗の測定方法	48
3.4.1 誘電体共振器法	48
3.4.2 超伝導体の表面抵抗	58
参考文献	64
第4章 スクリーン印刷 Bi2223 相テープの直流磁場中の臨界電流密度	65
4.1 はじめに	65
4.2 実験	66
4.3 結果と考察	67
4.3.1 臨界電流の磁場依存性	67
4.3.2 通電特性と磁化特性の比較	70
4.3.3 臨界電流密度の磁場角度依存性	72
4.4 まとめ	75
参考文献	76
第5章 スクリーン印刷 Bi2223 相厚膜の表面抵抗	77
5.1 はじめに	77
5.2 実験	78
5.3 結果と考察	80
5.3.1 銀基板上の Bi2223 相厚膜の焼結条件と表面抵抗	80
5.3.2 誘電体基板上の Bi2223 相厚膜の表面抵抗	91
5.3.3 スクリーン印刷 Bi2223 相厚膜を電極に持つ TM_{010} モード誘電体共振器の作製と評価	95
5.4 まとめ	99
参考文献	100

第6章 スクリーン印刷 Bi2212 相厚膜の表面抵抗	101
6.1 はじめに	101
6.2 実験	102
6.3 結果と考察	103
6.3.1 銀基板上の Bi2212 相厚膜の熱処理条件と表面抵抗	103
6.3.2 部分熔融プロセスの改良	112
6.3.3 不定比酸素の制御と表面抵抗	121
6.3.4 膜厚の制御と表面抵抗	128
6.3.5 Bi2212 相厚膜の実用化に向けて	133
6.4 まとめ	141
参考文献	142
第7章 総括	143
謝辞	146
研究業績	147

第1章 序論

1.1 本研究の背景と概要

本研究はスクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜を超伝導マグネットやマイクロ波デバイスに应用することを念頭におき、この材料の微細組織が直流磁場中の臨界電流密度 (J_c) やマイクロ波帯の表面抵抗 (R_s) に及ぼす影響を明らかにすることを主な目的としている。

超伝導体は直流電流を通電した際に電気抵抗が零となる性質だけでなく、マイクロ波帯のような高周波を照射した際にも導体損失が小さくなり、広範囲な工業応用が期待される。しかし、一方では冷却が必要という制約から多方面への応用に対して疑問視する向きもある。1986年に酸化物超伝導体が発見され¹⁾、次々と液体窒素温度(77K)を越える高い臨界温度を有する材料が発見されたことや、冷凍機の性能向上により冷却の負担は大きく軽減されたが、酸化物超伝導体の結晶構造は銅と酸素からなる2次元平面を含むため大きな異方性を持ち、さらに、この材料は、結晶粒、粒界、不純物相などを有して複雑な微細組織となるため、微細組織の制御という問題も含めて実用化は難しいという見方もある。

このため、酸化物超伝導体は良好な微細組織を得るために、作製プロセスの研究が進められてきた。酸化物超伝導体うち、 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223相)厚膜は焼結と塑性加工を数回繰り返すと、結晶粒のc軸が膜面と垂直に配向し、不純物相の割合が減少し、結晶粒間の結合性が良好になることが示された²⁾。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212相)厚膜は、1990年に部分熔融プロセスが発表され、融点付近における部分熔融、Bi2212相が晶出し凝固する温度までの徐冷、凝固温度における等温熱処理、室温への冷却の4工程によって、結晶粒のc軸が膜面に垂直に配向し、結晶粒間の結合性が良好な厚膜が得られることが示された³⁾。本論文では上記の方法で作製したBi系酸化物超伝導厚膜(Bi2212相、Bi2223相)を研究用試料として用いる。

Bi系酸化物超伝導体の実用化に向けた研究の中で、零抵抗を直接利用するテープ線材の開発は活発に進められている。超伝導線材にとって最も重要な材料特性は、零抵抗でどれだけの電流を流せるかを示す臨界電流(I_c)および臨界電流密度(J_c)である。なぜなら、高い J_c を有する超伝導テープ線材を用いると、強磁場を発生するマグネットや、小型で大容量の電力ケーブルが実現するためである。

Bi系酸化物超伝導テープは材料の発見当初から J_c の向上に向けた研究が進められ、低

温・高磁場では金属系の Nb-Ti や Nb₃Sn 超伝導体を凌ぐ値が得られることが報告されている³⁾。ところが、Bi2223 相テープの直流磁場中の J_c には未だに解明されていない問題として、外部磁場の大きさが同一であっても増磁過程と減磁過程で値が異なる「 J_c の履歴現象」⁴⁾がある。この現象は 30K 以下の低温で特に顕著に観測される。また、直流磁場中の J_c には磁場の大きさが同一であっても磁場方向により値が異なる「 J_c の異方性」⁵⁾もみられ、現象の理解は難しい。

本論文では銀基板上に作製した超伝導コアの層数が単層および三層のスクリーン印刷 Bi2223 相テープの $J_c(T, B, \theta)$ を、温度 T 、磁場の大きさ B 、磁場を加える方向 θ をパラメータとして系統的に測定し、 J_c の履歴現象と異方性について述べる。

Bi 系酸化物超伝導厚膜はテープ線材など電力分野への応用研究が活発であるのに対して、マイクロ波デバイスなど通信分野への応用研究は少ない。この分野では近年の携帯電話の普及と大量データ転送の必要性から、周波数利用効率が高く高品質な通信が行なえる高能率移動体通信システムの実現が急務となっている。現在では通信方式などデジタル技術により問題に対処しているが、情報量は増加を続けており、近い将来には材料も含めた抜本的な見直しが必要となることが予測される。

この解決策として導体損失の小さな超伝導体の利用が考えられている⁶⁾。例えば、移動体通信基地局用のマイクロ波フィルタに超伝導体を用いると、平坦な帯域通過特性と帯域外不要信号の高抑圧特性を持つ超伝導マイクロ波フィルタが実現し、通信システムの改善が見込める。一般にマイクロ波帯の導体損失は表面抵抗 R_s として表されるため、超伝導材料にとっては R_s の低減に向けた研究が重要となる。

酸化物超伝導体が発見される以前は、超伝導体の R_s の発生機構は材料を構成する電子に超伝導電子と熱で励起される準粒子の 2 種類があるとする二流体モデル⁶⁾により説明されてきた。しかし、酸化物超伝導体の R_s は二流体モデルで予測される値と比べて大きく、低温では温度に依存しない残留表面抵抗も観測される⁷⁾。このことから、 R_s の発生要因には熱で励起される常伝導電子だけでなく、結晶粒間の弱結合で発生する損失や磁束の運動の寄与も考えられている⁸⁾。

本論文ではスクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜の R_s を周波数 10.7GHz で TE₀₁₁ モードの誘電体共振器法⁹⁾により測定する。厚膜の作製工程に含まれる各種パラメータを最適化して R_s の低減をおこない、パラメータを変化させた際の微細組織の変化が R_s に及ぼす影響を調べ、 R_s の支配因子を考察する。さらに、Bi 系酸化物超伝導厚膜を電極を持つ TM₀₁₀ モード誘電体共振器の試作などにより実用化の指針を示す。

1.2 超伝導

1.2.1 基本特性

超伝導とはある温度を境に低温で見られる電磁現象で、その本質を特徴づける 4 つの基本特性は、①完全導電性、②完全反磁性、③磁束の量子化、④ジョセフソン効果である¹⁰⁾。これら超伝導を示す物質のことを超伝導体と呼ぶ。それぞれの特性を以下に記述する。

① 完全導電性¹⁰⁾

1911 年に Kamerlingh Onnes は液体ヘリウムで水銀を冷却したところ、4.2K で電気抵抗が零となることを発見した¹¹⁾。このように、ある種の金属や合金などを冷却すると、その物質に特有の温度以下で電気抵抗が消失する特性を完全導電性 ($\sigma = \infty$) という。また、電気抵抗の存在する常伝導状態から電気抵抗零の超伝導状態に移移する温度を臨界温度 T_c という (図 1.1)。 T_c 以下では電気抵抗が零であることから無限に大きな電流が流せるように思われるが、実際にはある電流値を境に電気抵抗が発生する。この値を臨界電流 I_c といい、この時の電流密度を臨界電流密度 J_c という。完全導電性は導体にとって理想の特性であり、実用化を考えると高い J_c を有する超伝導体が求められる。

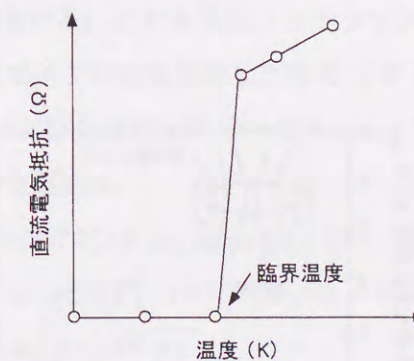


図 1.1 臨界温度

② 完全反磁性¹⁰⁾

1933 年に Meissner と Ochsenfeld は超伝導体を臨界温度以下にすると、導体内部から磁束が排斥され $B = 0$ となることを発見した¹²⁾。これをマイスナー効果という。外部磁界を H 、物質の磁化を M 、透磁率を μ とすると、超伝導体内部では、

$$B = \mu(H + M) = 0 \quad (1.1)$$

が成り立つため、磁化率 χ は、

$$\chi = HM = -1 \quad (1.2)$$

となる。一般に $\chi = -1$ は磁束を完全に排斥する性質を意味するが、この性質を完全反磁性と呼ぶ。磁束が完全に排斥されるのは、超伝導体内部に外部磁場を打ち消すような磁化電流（マイスナー電流）が流れるためである。

③ 磁束の量子化¹⁰⁾

超伝導体で作ったリングに電磁誘導などにより電流を流すと、完全導電性のため外部から起電力がなくても、その電流は減衰することなく流れ続ける。これを永久電流と呼ぶ。1961年に Deaver と Fairbank は超伝導リングを流れる永久電流のつくる磁束 ϕ が、外部磁束 ϕ_{ex} とともに、

$$\phi = n\phi_0 \quad (1.3)$$

のように変化することを示した。図 1.2 に示すように ϕ は ϕ_0 の整数倍で ϕ_{ex} に最も近い値をとる。この現象を磁束の量子化という。ここで ϕ_0 は、

$$\phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15} \text{ (Wb)} \quad (1.4)$$

と非常に小さく磁束量子と呼ばれる。また、 e は電荷、 h はプランク定数であり、

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ (J}\cdot\text{s)} \quad (1.5)$$

である。この現象はリング内での波動関数の位相差が 2π の整数倍しか取り得ないことに起因している。

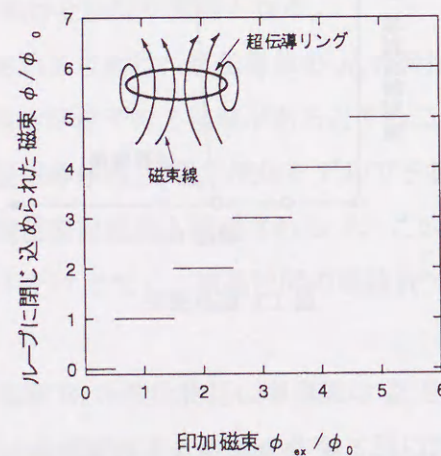


図 1.2 磁界中の超伝導リングの振る舞い

④ ジョセフソン効果¹⁰⁾

絶縁体を介して接する2つの超伝導体で絶縁体の厚みが適当に薄ければ、両超伝導体間の波動関数の位相差に依存して超伝導電流が流れる。この現象は1962年に Josephson によって理論的に予測されジョセフソン効果といい、この接合をジョセフソン接合と呼ぶ¹³⁾。ジョセフソン効果は1964年に Anderson と Rawell によって実験で確かめられた¹⁴⁾。一般に、ジョセフソン接合を流れる電流 I と電圧 V は次の2式で表される。

$$I = I_0 \sin \theta \quad (1.6)$$

$$d\theta/dt = 2\pi V/\Phi_0 \quad (1.7)$$

これらの式はジョセフソン方程式と呼ばれる。ここで、 $\Phi = h/2e$ は磁束量子である。また、 I_0 は接合の臨界電流と呼ばれ、 θ は両超伝導体間の波動関数の位相差を表す。

ジョセフソン接合に電圧が印加されていない場合は、 $V=0$ より θ は時間に依存せず一定値 θ_0 となり、

$$I = I_0 \sin \theta_0 \quad (1.8)$$

が得られる。すなわち、電圧が零でも抵抗零で直流電流が流れる。これを直流ジョセフソン効果という。ジョセフソン接合に直流電圧を印加した場合は、

$$I = I_0 \sin(2\pi Vt/\Phi_0 + \alpha) \quad (1.9)$$

となる。すなわち、直流電圧を印加すると、振幅が I_0 、周波数 f が

$$f = V/\Phi_0 \quad (1.10)$$

で振動するマイクロ波が放出される。これを交流ジョセフソン効果という。

次に、ジョセフソン接合にマイクロ波を照射した時の $I-V$ 特性について述べる。図 1.3 に示すような直流電圧源 V および交流電圧源 $V = V_s \cos \omega_s t$ でバイアスしたジョセフソン接合を用いて解析すると、接合電流は、

$$I = I_0 \sin(2\pi Vt/\Phi_0 + (2\pi V_s/\Phi_0 \omega_s) \sin \omega_s t + \alpha) \quad (1.11)$$

となる。ここで、 $f_0 = V/\Phi_0$ 、 $\omega_s = 2\pi f$ 、 $z = V_s/f\Phi_0 = 2\pi V_s/\omega_s \Phi_0$ とおくと、

$$\begin{aligned} I &= I_0 \sin(2\pi f_0 t + z \sin 2\pi f t + \alpha) \\ &= I_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n J_n(z) \sin[(\omega_J - n\omega_s)t + \alpha] \end{aligned} \quad (1.12)$$

この時、

$$\omega_J = 2\pi f_0 = 2\pi V/\Phi_0 = 2eV/\hbar \quad (1.13)$$

はジョセフソン周波数と呼ばれる。 $\omega_J = n\omega_s$ のとき、つまり、

$$V = n\Phi_0 \omega_s / 2\pi = n\hbar \omega_s / 2e \quad (1.14)$$

なら $I-V$ 特性は上式に相当する電圧位置で直流電流が流れる。全 $I-V$ 特性には図 1.4 のよ

うなステップがみられ、これをシャピロステップと呼ぶ。

交流ジョセフソン効果によってマイクロ波が放出され、逆に、ジョセフソン接合にマイクロ波を照射するとシャピロステップが現れる。このことから、マイクロ波とジョセフソン効果には密接な関係があることがわかる。

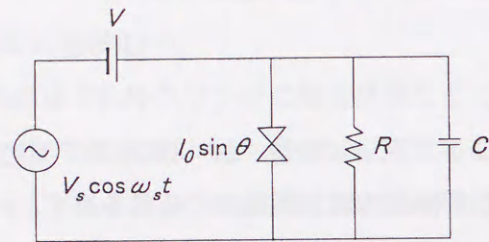


図 1.3 ジョセフソン接合の等価回路

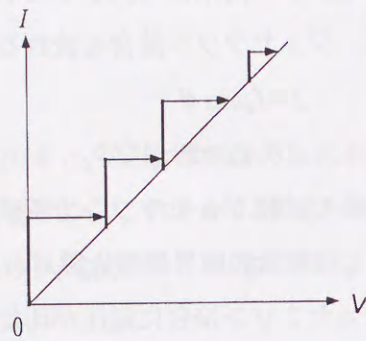


図 1.4 シャピロステップ

1.2.2 二流体モデルと BCS 理論

1934年に Gorter と Casimir は超伝導の電磁現象に関わる電子は超伝導電子と常伝導電子からなるとする二流体モデルを提唱した¹⁵⁾。このモデルにより超伝導の電磁現象が定性的に説明できるようになった。ただし、超伝導に二流体モデルを適用する場合は注意が必要である。なぜなら、通常の電子はスピン角運動量 1/2 を持つフェルミ粒子で、パウリの排他律により 1 つのエネルギー状態に 2 つ以上の電子の存在は許されず、Bose-Einstein 凝集はおきないからである。この場合、電界中で電子が運動すると電気抵抗が生じる。ところが、超流動との類推から運動量とスピンの向きが異なる電子間にクーロン反発力に打ち勝つ引力が働けば、2 つの電子は対をつくりボース粒子となり Bose-Einstein 凝集をおこす。そうすると電気抵抗は生じなくなるのである。すなわち、超伝導は電子対の形成により発生する電磁現象と考えることができる。

電子対の形成について 1957 年に Bardeen, Cooper, Schriphar は、電子-格子相互作用によりクーロン反発力に打ち勝つ引力が電子間に生じて電子対をつくるとし、これに基づいて超伝導を説明するモデルを提唱した¹⁶⁾。モデルは彼らの頭文字から BCS 理論といい、電子対をクーパー対と呼ぶ。クーパー対は 2 個の電子が弱く結びついたものであり、対は広がりを持つ。この広がりをコヒーレンス長 ξ とよぶ。クーパー対は個々の電子がばらばらに運動するよりも低いエネルギーの状態が実現できる。このエネルギー差をエネルギーギャップ E_g と呼び、BCS 理論によると、

$$E_g = 2\Delta = 3.52kT_c \quad (1.15)$$

で表される。ここで、 k はボルツマン定数である。図 1.5 のように $T = 0$ でクーパー対は基底状態にあり、超伝導に寄与する超伝導電子となるが、 $T < T_c$ の有限温度では基底状態のクーパー対の一部は E_g を越えて励起される。この電子は準粒子と呼ばれる。超伝導電子は電界中でも電気抵抗零で運動ができるが、準粒子は外からの電界で加速され、衝突によりエネルギーを失うので電気抵抗が生じる。

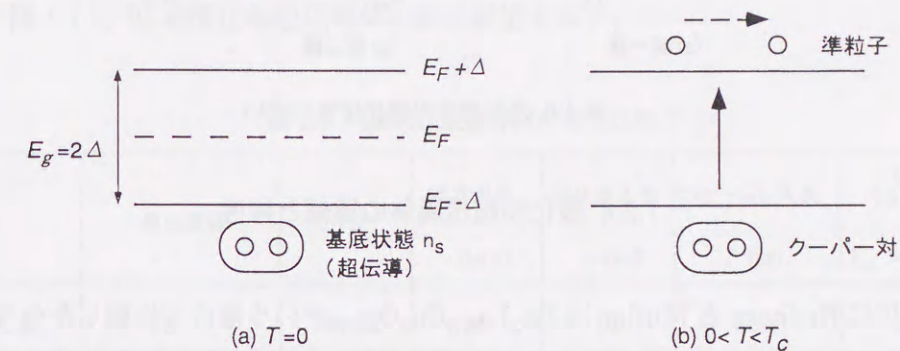


図 1.5 二流体モデル

1.2.3 第一種超伝導体と第二種超伝導体

前述した完全導電性と完全反磁性は磁場が小さい場合の現象であり、大きくなると超伝導は壊れ常伝導状態に移行する。この超伝導が壊れる磁場のことを臨界磁場 H_c と呼ぶ。超伝導が磁場によって壊れる様子には 2 種類あり、壊れ方によって第一種超伝導体と第二種超伝導体に分類される。磁化 M と磁場 H の関係 (M - H カーブ) を図 1.6 に示す。

第一種超伝導体の磁化 M は磁場 H とともに増加し完全反磁性を示すが、臨界磁場 H_c で超伝導状態が壊れる。一方、第二種超伝導体は臨界磁場に下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} の 2 種類がある。 H_{c1} 以下では第一種超伝導体と同様に完全反磁性を示すが、 H_{c1} 以上になると超伝導体内部に磁束が侵入する。磁束が侵入した領域では常伝導状態となることから、超伝導体内部では超伝導状態と常伝導状態が混在した状態となる。これを混合状態と呼ぶ。さらに磁場をあげて H_{c2} 以上になった時に、完全に超伝導が壊れる。高磁場中で超伝導体を用いる場合は、 $H_{c2} > H_c$ より第二種超伝導体の方が適している。しかし、混合状態での利用となるため超伝導体内部の磁束挙動や磁束分布を理解する必要がある。

なお、第一種超伝導体と第二種超伝導体は、コヒーレンス長 ξ と磁束侵入長 λ の比

$$K_{GL} = \lambda / \xi \quad (1.16)$$

によって分類することもできる。この K_{GL} は GL パラメーターと呼ばれ、0.7 より小さい場合は第一種超伝導体、大きい場合は第二種超伝導体に分類される。

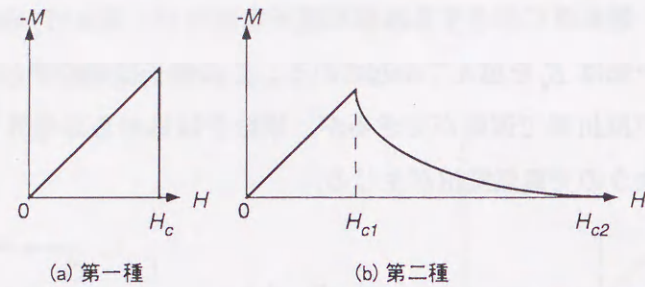


図 1.6 超伝導体の磁化特性の違い

1.2.4 酸化物超伝導体の種類と特性

1986年に Bednorz と Müller は $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$ という組成で作製したセラミックスの電気抵抗が、30K 付近から急激に低下し 10K 付近で零になることを発見し、30K 付近で高温超伝導が起こっている可能性を指摘した¹⁾。田中らは追試を行ない超伝導の正体が $(La,Ba)_2CuO_4$ であることをつきとめた¹⁷⁾。この発見をきっかけに酸化物超伝導体の探索が行われ、Y系¹⁸⁾、Bi系¹⁹⁾、Tl系²⁰⁾、Hg系²¹⁾など臨界温度が液体窒素温度(77K)を超える材料が次々と見つかった。これらの超伝導体は臨界温度が高いことから高温超伝導体と呼ばれ、いずれも酸化物であることから酸化物超伝導体と呼ばれる。酸化物超伝導体は前

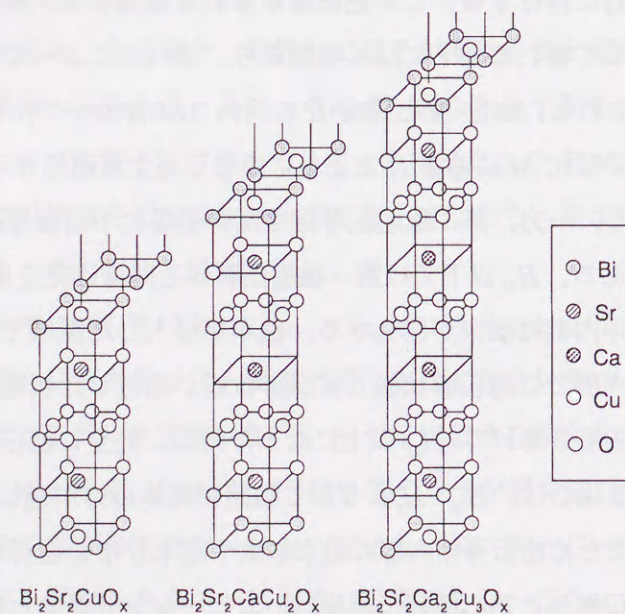


図 1.7 Bi 系酸化物超伝導体の結晶構造

述した (1) 完全導電性、(2) 完全反磁性、(3) 磁束の量子化、(4) ジョセフソン効果の4つの基本特性を示し、第二種超伝導体に分類される。

これまでに発見された銅を含む酸化物超伝導体は、ペロブスカイト構造を基本とし、2次元正方格子状に連結した CuO_2 面を超伝導面とし、電荷溜りとなるキャリア供給層が交互に積層した構造となっている。そして、 CuO_2 面に直接隣接する上下の結晶面は、例外なく、アルカリ土類金属または希土類 M と酸素または欠損による MO_x 面となっている。例として図 1.7 に Bi 系酸化物超伝導体の結晶構造を示す。

表 1.1 代表的な超伝導体の特性比較¹⁰⁾

	超伝導体	タイプ	臨界温度 T_c (K)	磁束侵入長 λ (nm)	コヒーレンス長 ξ (nm)	GL パラメータ $K_{GL} = \lambda / \xi$
元素	Pb	第一種	7.2	40	83	0.48
合金系	Nb ₃ Sn	第二種	18.5	170	~3	~57
酸化物系	(La,Sr)CuO ₄	第二種	37	~100	3.7 (0.7)	~27
	YBa ₂ Cu ₃ O _x	第二種	95	~100	3.1 (0.5)	~32
	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	第二種	110	~200	4.0 (0.2)	~50
	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	第二種	125	~220	1.6	~140

(注) 結晶異方性の強い酸化物では、カッコ外に銅-酸素面上の値、カッコ内には面に垂直な方向の値を示す。

表 1.1 に代表的な超伝導体の特性比較を示す。酸化物超伝導体は、臨界温度が高い、エネルギーギャップが大きい、磁界侵入長が長い、GL パラメータが大きい、コヒーレンス長が短いという特徴を持つ。また、銅-酸素面に垂直な方向のコヒーレンス長は面方向に比べて短く超伝導は異方性を示す。各酸化物超伝導体の特徴を以下に述べる。

① La 系

1986年に Bednorz と Müller によって発見された酸化物超伝導体¹⁾。A-M-Cu-O (A は 3 価の金属、M は 2 価のアルカリ土類金属) という構造を持つ。A にあたる金属が La であるので La 系酸化物超伝導体と呼ぶ。組成は $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ で、M は Ba, Sr, Ca, Na, K のいずれかの元素となる。X が材料の性質に影響を及ぼし、X=0 の場合は半導体になるが、ランタンをアルカリ土類金属で置換して X を大きくしていくと金属的になり、X=0.03 付近で臨界温度が 20K、X=0.08~0.1 で臨界温度が 40K の超伝導体となる。

② Y系

1987年にChuらによって発見された酸化物超伝導体¹⁸⁾。組成は $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ で、LnはYのほか、Nb、Smなどが用いられる。臨界温度は約90Kを示し、この年に史上初めて液体窒素温度(77K)を超えた。冷媒として液体窒素が用いられることから冷却の問題が緩和され、実用化の観点から注目される。Y系酸化物超伝導体は酸素の出入りが激しい銅-酸素平面を持っており、酸素を減少させていき組成比が約6.3になると絶縁体となる性質がある。

③ Bi系

1988年に前田らは臨界温度が約110KのBi系酸化物超伝導体¹⁹⁾を発見した。組成は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-n}\text{Cu}_{3-n}\text{O}_x$ ($n=1,2,3$)である。図1.7に結晶構造を示す。臨界温度は n の値によって異なり、それぞれ、約10K ($n=1$: 2201相)、約80K ($n=2$: 2212相)、約110K ($n=3$: 2223相)である。本論文では2212相と2223相を研究用試料として用いる。

④ Tl系

1988年Bi系酸化物超伝導体が発見された直後に、BiをTlに、SrをBaに置き換えたTl系酸化物超伝導体が発見され、臨界温度は約120K~125Kであることが報告された²⁰⁾。組成は $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ である。Bi系と同様に n の値によって臨界温度が異なり、 $n=3$ のときに最高値が得られる。

⑤ Hg系

1993年にPutlinらによってTl系酸化物超伝導体のタリウムを水銀におきかえたHg系酸化物超伝導体が発見された²¹⁾。これまでに発見された超伝導体の中で最も高い138Kの臨界温度を示す。組成は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ である。Bi系やTl系と同様に n の値によって臨界温度が異なり、 $n=3$ のときに最高値が得られる。さらに、高圧下では臨界温度が164Kになることも報告されている。水銀系は高い臨界温度のほかに、異方性が小さいという特徴を持つ。

1.2.5 酸化物超伝導体の臨界電流密度

図1.8のように $H_{c1} < H < H_{c2}$ の混合状態にある酸化物超伝導体に、直流磁界 H と垂直に

直流電流 I を通電した場合を考える。電流そのものは超伝導部分の流れ本質的に抵抗は零となる。しかし、超伝導体に侵入した磁束 B はローレンツ力 $F_L=IB$ を受けて電流 I と垂直方向に動き、その速度を v とすると $E=vB$ の電圧が発生する。すなわち、磁束が運動している状態では抵抗が発生し、超伝導体でありながら抵抗ゼロにはならない。このように磁束が定常的に動いている状態を磁束フロー状態といい、この時に発生する抵抗を磁束フロー抵抗と呼ぶ。しかし、通常の酸化物超伝導体では磁場を印加した状態でも抵抗は発生しない。これは、磁束の運動が何らかの理由で妨げられているためで、この効果をピンニング効果、妨げる力をピンニング力という。転移、不純物相、空隙、粒界などあらゆる材料の不均質部分がピンニングに関与すると考えられており、この場所をピンニングセンターと呼ぶ。ローレンツ力が増加してピンニング力より大きくなると、磁束フロー状態となり抵抗が発生する。従って、臨界電流密度 J_c はローレンツ力とピンニング力の釣り合いによって決定される。これを満たす磁束分布を数式化したものを臨界状態モデルと呼ぶ。ただし、高温で酸化物超伝導体を使用する場合は、熱擾乱によってピンニングされた磁束が動き、電圧が発生することがある。これを磁束クリープという。

なお、本研究で用いる酸化物超伝導厚膜は多結晶体であり、結晶粒間の弱結合部分ではジョセフソン効果による電流が流れる。従って、 J_c を議論するにはピンニング力だけでなく、結晶粒間の結合状態の影響も考慮しなければならない。

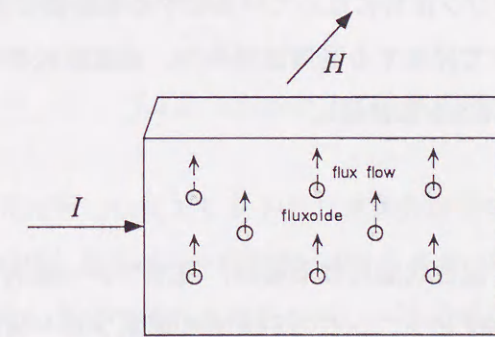


図1.8 量子化磁束に働く力

1.2.6 酸化物超伝導体の表面抵抗

酸化物超伝導体は直流電流を通電した際には電気抵抗が零となるが、マイクロ波を照射した際には導体損失が発生する。超伝導体の表面インピーダンス Z_s は電波インピーダンスの式^{22~24)}に複素導電率 $\sigma = \sigma_1 + j\sigma_2$ を代入することで、

$$Z_s = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma_1 + j\sigma_2}} = R_s + jX_s \quad (1.17)$$

と表される。(1.17)式の表面抵抗 R_s の発生要因には、① 準粒子、② ジョセフソン接合、③ 磁束フロー抵抗 の寄与が考えられている⁸⁾。

① 準粒子

2 流体モデル (1.2.2 節参照) によると超伝導体の電子には超伝導電子と熱で励起される準粒子があり、電磁波が导体内部に侵入すると、電界により準粒子が加速されて R_s が発生する。Mattis と Bardeen は準粒子によって発生する抵抗を BCS 理論より算出した²⁵⁾。

$$R_s = A \frac{E_g}{T} \left(\frac{\omega^2}{E_g} \right) \ln \left(\frac{E_g}{\hbar\omega} \right) e^{-\Delta/kT} \quad (1.18)$$

ここで A は定数、 E_g はエネルギーギャップを表す。しかし、実際の測定では低温で有限な残留抵抗が観測され、このモデルの予測とは合わない。ここで、残留抵抗とは温度を下げて 0 K にしても観測される抵抗のことである。

② ジョセフソン接合

Hylton らは上記の問題を解決するために BCS モデルを拡張し、酸化物超伝導体の結晶粒間の結合は弱く、ジョセフソン接合になっているとする弱結合モデルを提案した²⁶⁾。このモデルはジョセフソン接合で発生する高周波損失が、高温超伝導体の残留表面抵抗の主な原因であると考えている (2.3.2 節参照)。

③ 磁束フロー抵抗²⁷⁾

マイクロ波の出力が大きく混合状態になる場合、磁束フロー抵抗を考慮しなければならない。通常、酸化物超伝導体はピンニング力が大きく磁束フロー状態は実現されないが、周波数が高くなりピンニング周波数を超えると、磁束フロー状態が作り出される。Y 系酸化物超伝導体のピンニング周波数は数 10GHz 程度であるといわれている²⁷⁾。

1.3 超伝導応用

超伝導の優れた機能を積極的に活用して様々な分野で技術開発が進められている。そのなかで、高い臨界電流密度特性を利用する電力分野と、低い表面抵抗やジョセフソン効果を利用するエレクトロニクス分野について以下に述べる。

1.3.1 電力応用

超伝導体の高い臨界電流密度特性を利用すると、低損失で高効率な超伝導線材が作製できる。そして、超伝導線材を束ねると超伝導電力ケーブルとなり、コイルにすると超伝導マグネットとなる。超伝導マグネットは着磁した後に短絡すると永久電流が流れ、外部から電力を供給することなしに強い磁場を発生し続けることができる。さらに、電流密度が大きいと、小型でも強磁場を発生できる。これらの特性を活用して、粒子加速器や核融合などの理化学分野、磁気共鳴イメージングシステム (MRI) などの医療分野、磁気浮上列車 (リニアモーターカー) などの運輸分野と様々な分野で技術開発が進められている。

上記のように、超伝導体を電力応用するには材料を線材に加工する必要がある。線材に要求される第一の特性は J_c が高いことである。常伝導体の銅線やアルミ線を液体窒素温度に冷やすと約 10A/mm² となるので、これよりはるかに大きな値が必要となる。第二に機械特性が良好なことである。銅線のようにフレキシブルであることが求められる。第三に長尺線材の作製で、応用の際には少なくとも 1000m 程度の均一な電線が必要となる。

現在、電力応用向けの超伝導線材には、主として NbTi や Nb₃Sn など金属系の超伝導体利用されているが、使用温度が低いというデメリットがあり、臨界温度の高い酸化物超伝導体への置き換えが期待されている。

1.3.2 エレクトロニクス応用

超伝導体は電力応用だけでなくエレクトロニクス分野での技術開発も進められている。ジョセフソン効果を利用した SQUID 磁束計、SIS ミキサ、ジョセフソン電圧標準素子は、半導体では実現できない極めて優れた性能を示し、冷却が必要であるというデメリットを乗り越えて実用化されている²⁸⁾。また、マイクロ波帯の低い表面抵抗 R_s を利用した超伝導マイクロ波デバイスは通信分野の技術開発に寄与するものと期待されている。以下に、超伝導マイクロ波デバイスの応用例を示す^{29,30)}。

① 超伝導遅延線

周波数の利用効率が求められる移動体通信において、位相シフターやマッチング素子として低損失な遅延線路が必要となる。これに対して、伝送線路に超伝導体を利用すると、低損失で非分散性の超伝導遅延線路が構成できる。

② 超伝導共振器

共振器壁に超伝導体を用いた超伝導共振器は、マイクロ波領域において粒子加速器、増幅器、発信機、フィルタなど多方面において使用されている。共振器の特性を示す Q は

$$Q \propto \frac{\Gamma}{R_s} \quad (1.19)$$

で与えられる。ここで、 R_s は表面抵抗、 Γ は形状因子を表し形状で決まる定数である。 R_s の低い超伝導体を用いると高い Q を有する共振器が構成できる。

③ フィルタ

各種通信システムでは狭帯域フィルタが必要とされている。超伝導フィルタは、通常、半波長超伝導共振器を電気・磁氣的に結合することで構成される。従って、超伝導共振器の開発によって高性能な超伝導フィルタが実現する。

④ アンテナ

放射または受波する電磁波の波長に比べて小型のアンテナにおいては、従来の常伝導体では導体損失が放射効率に比べて大きくなり実用的ではない。しかし、超伝導体を使用すれば、給電伝送線路などの抵抗を軽減でき、放射効率を上げることができる。すなわち、超伝導体をアンテナに利用すると、小型化が可能となる。

エレクトロニクス分野で用いる超伝導材料には、これまで Nb などの金属系の超伝導体が利用されてきた。今後、使用温度の向上という観点から、臨界温度 T_c の高い酸化物超伝導体への置き換えが期待される。20~90K の動作が可能となれば、比較的簡便な冷凍機との組み合わせにより小規模なシステム応用が考えられる。

しかし、ジョセフソン効果を利用する素子の酸化物超伝導体への置き換えは容易でない。なぜなら、材料のコヒーレンス長が短いため、ジョセフソン接合を作製するには高精度な微細加工が必要となるためである。特にジョセフソンコンピューターを構成するには、同じ特性を持つ素子が大量に必要となり、酸化物超伝導体による実現は難しい。これに対して、低い表面抵抗を利用するマイクロ波デバイスでは、ジョセフソン接合ほど厳密な微細加工を必要としないことから、酸化物超伝導体にとって、より現実的な応用分野であると考えられる。

1.4 Bi 系酸化物超伝導厚膜に関するこれまでの研究

本研究で用いる Bi 系酸化物超伝導厚膜は、その発見以来、電力分野への応用研究が精力的に進められている。臨界温度が 110K の Bi2223 相厚膜は液体窒素 (77.3K) 温度で数 $100\text{A}/\text{mm}^2$ の臨界電流密度 J_c を有するため、この特徴を生かして超伝導ケーブル導体が試作されている³¹⁾。また、低温で磁場特性が良好なため、冷凍機冷却マグネットの実証試験が進められている³²⁾。臨界温度が 70~90K の Bi2212 相厚膜は、Bi2223 相厚膜と比べて液体窒素温度での J_c が低いものの、作製が容易で、かつ、低温における磁場特性は良好であるため、低温・高磁場で利用するインサートマグネット³³⁾や冷凍機冷却マグネット³⁴⁾への応用が検討されている。

ところで、電力分野への応用の際には線材加工が必要となる。Bi 系は酸化物超伝導体の中でも長尺線材の作製に適した材料と考えられており、加工法には銀シース加工法と塗布法の 2 種類がある。銀シース加工法は、仮焼して得られた前駆体粉末を銀パイプに充填し、伸線加工を施す。その後、圧延加工によりテープ状に成形し、焼成を加えてテープ線材を作製する方法である。塗布法は、テープ状の基板の上に超伝導粉末を含んだペーストを塗布し、焼成してテープ線材を作製する方法である。

超伝導線材にとって最も重要な特性は J_c である。Bi 系酸化物超伝導体はセラミックスであるため、 J_c の向上に向けて微細組織の制御が重要となる。これまで、材料学的な視点から J_c の支配因子の研究が精力的に行われ、①超伝導結晶粒の配向化、②超伝導結晶粒間の結合状態、③超伝導組成の単相化、④磁束ピンニングなどの J_c への寄与が報告されている³⁵⁾。それぞれの詳細を以下に述べる。

① 超伝導結晶の c 軸方向のコヒーレンス長は数 Å (オングストローム) と短いため、c 軸方向の J_c は極めて小さく、ab 面方向と c 軸方向の J_c には 1000 倍程度の差がある。従って、大きな輸送電流密度を得るためには、電流方向に結晶の ab 面がそろった配向組織を得ることが重要となる。Bi 系酸化物超伝導厚膜の結晶粒は c 軸に対して ab 面方向の成長速度が非常に速く、基板表面に沿って成長が行われる。この時、Bi2223 相厚膜では塑性加工と熱処理の繰り返し²⁾、Bi2212 相厚膜では部分溶融プロセス³⁾を行なうことにより、結晶粒の配向が促進される。

② 超伝導結晶粒間の結合部分ではジョセフソン効果による電流が流れるため、結晶粒間の結合性を強めると J_c は向上する。

③ 超伝導結晶粒間に不純物相が析出すると電流経路が阻害される。従って、 J_c を高くするには超伝導組成の単相化が重要である。

④ 直流磁場中の J_c はピンニング力の増加により向上する。Y 系酸化物超伝導体は意図的にピンニングセンターを導入することが可能であるが、Bi 系酸化物超伝導体は有効なピンニングセンターが見つかっていない。唯一、放射線の照射によってピンニング力が向上することが確認されているが、この照射には結晶粒間の結合を弱めるという欠点もある³⁶⁾。

J_c の向上に伴ない高磁界中での利用も期待されるが、Bi2223 相厚膜の直流磁場中の J_c は材料の微細組織を反映して複雑な現象を示す。実用上の問題の一つは、外部磁場の大きさが同一であっても増磁過程と減磁課程で J_c が異なる「 J_c の履歴現象」であり⁴⁾、もう一つは、磁場を加える方向によって J_c が異なる「 J_c の異方性」である⁵⁾。直流磁場中の J_c は超伝導マグネットへの応用にとって重要であるにも関わらず、未だ十分な現象の理解には至っていない。

Bi 系酸化物超伝導厚膜は電力分野への応用研究が盛んであるのに対して、エレクトロニクス分野への研究は少ない。この材料の発見当初にマイクロ波帯の表面抵抗 R_s が測定されたが、他種の超伝導体と比較してはるかに高く、常伝導金属と比べても同程度の値しか得られなかった^{37, 38)}。これ以降、Bi 系酸化物超伝導厚膜はマイクロ波応用に適さないという考えが一般的となった³⁹⁾。

ところが、実際には高周波特性の研究はわずかであり、 R_s の支配因子さえも解明されていないのが現状である。一方、Y 系酸化物超伝導薄膜では結晶粒間の弱結合など微細組織が R_s に影響を及ぼすことが報告されている²⁶⁾。Bi 系酸化物超伝導厚膜はテープ線材の研究を背景にして微細組織の制御がある程度可能となっている。この技術を用いてマイクロ波用の厚膜を作製すると、他種の酸化物超伝導体と同等またはそれ以上に R_s が低減できる可能性がある。

1.5 本論文の構成

1.5.1 記号と単位

本論文では基本的に SI 単位系を用いている。しかし例外として、温度について室温より高い場合は[°C]、極低温は[K]と2つの単位を使い分けている。また、磁化の大きさは SQUID 磁束計より出力される値が[emu]単位であることから、この値を直接表記するために便宜的に cgs 単位系を用いている。

以下に本論文で扱う主な記号と単位、およびその定義を示す。

x, y, z [m] [mm]	: 座標	H_{c1}	: 下部臨界磁界
t [min][h]	: 時間	H_{c2}	: 上部臨界磁界
v [m/s]	: 速度	m_s	: 超伝導電子の質量
θ [rad]	: 角度	J_s	: 超伝導電流密度
T [K], [°C]	: 温度	v_s	: 超伝導電子の速度
f [GHz]	: 周波数	I_c [A]	: 臨界電流
ω	: 角周波数	I_0 [A]	: 接合の臨界電流
h [J·s]	: プランク定数	J_c [A/mm ²]	: 臨界電流密度
E_g	: エネルギーギャップ	ξ	: コヒーレンス長
e	: 電荷	λ	: 磁束侵入長
I [A]	: 電流	K_{GL}	: GL パラメーター
J [A/mm ²]	: 電流密度	F_L	: ローレンツ力
E, E_x, E_y, E_z [V/m]	: 電界	ω_J	: ジョセフソン周波数
V [V]	: 電圧	η	: 電波インピーダンス
H, H_x, H_y, H_z [A/m]	: 磁界	γ	: 伝搬定数
B [T]	: 磁束密度	α	: 減衰定数
ϕ [Wb]	: 磁束,	β	: 位相定数
ϕ_0	: 磁束量子	R_s [mΩ]	: 表面抵抗
M [T][emu]	: 磁化	X_s	: 表面アドミタンス
χ	: 磁化率	δ	: 表皮深さ
ε	: 誘電率,	K [A/m]	: 表面電流
ε_r	: 比誘電率	Q	: Q 値 (Quality Factor)
μ	: 透磁率	$\sigma = \sigma_1 + j\sigma_2$: 複素導電率
σ	: 導電率	$\tan \delta$: 誘電正接
T_c [K]	: 臨界温度	P_L	: 導体損失
H_c	: 臨界磁界,	j	: 虚数

1.5.2 本論文の構成

本論文は「スクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜の微細組織と超伝導特性」と題し、以下の7つの章より構成されている。

第1章「序論」では、本研究の背景となる超伝導体の基礎特性、超伝導応用、Bi 系酸化物超伝導体のこれまでの研究について述べる。第2章「理論」では、酸化物超伝導体の基礎的な電磁現象を記述する理論モデルについて説明する。第3章「実験方法」では、研究用試料であるスクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜の作製方法について述べるとともに、直流磁場中の臨界電流密度 J_c とマイクロ波帯の表面抵抗 R_s の測定方法についても述べる。第4章「スクリーン印刷 Bi2223 相テープの直流磁場中の臨界電流密度」では、超伝導結晶粒の c 軸が膜面に垂直に配向したスクリーン印刷 Bi2223 相テープの直流磁場中の臨界電流密度 $J_c(T, B, \theta)$ を温度 T 、磁場の大きさ B 、磁場の印加方向 θ を関数として系統的に調べた結果について述べる。30K 以下になると、 $J_c(\theta)$ は膜面に平行な磁場方向 ($\theta = 90^\circ$) から少しずつれた角度で最大値を示し、この角度を基準に非対称な振る舞いを示す。このような $J_c(\theta)$ の異常な振る舞いについて、同一磁場値であっても増磁過程と減磁過程で J_c が異なる「 J_c の履歴現象」に基づいて考察する。第5章「スクリーン印刷 Bi2223 相厚膜の表面抵抗」では、周波数 10.7GHz で TE₀₁₁ モードの誘電体共振器法により測定したスクリーン印刷 Bi2223 相厚膜の R_s について述べる。まず、銀基板上に作製した Bi2223 相厚膜の焼結条件を最適化すると、Y 系や Tl 系超伝導体に匹敵するほど低い R_s が得られることを示す。次に、実用化に向けて多結晶誘電体基板上に Bi2223 相厚膜を直接成膜し、TM₀₁₀ モード誘電体共振器を試作した結果についても述べる。第6章「スクリーン印刷 Bi2212 相厚膜の表面抵抗」では、部分熔融プロセスで作製したスクリーン印刷 Bi2212 相厚膜の R_s について述べる。作製工程に含まれる各種作製条件を最適化すると、常伝導金属よりも十分に低い R_s が得られることを示す。また、微細組織との比較により R_s の支配因子について考察する。第7章「総括」では研究成果を総括する。

第1章 参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B64 (1986) 189
- 2) A. Oota, H. Matsui, M. Funakura, J. Iwaya and J. Maeda, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 243
- 3) J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderick, N. Irisawa, T. Morimoto and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 981
- 4) J. E. Evetts and B. A. Glowacki, Cryogenics 28 (1988) 641
- 5) Q. Y. Hu, H. W. Weber, H. K. Liu, S. X. Dou and H. W. Neumüller, Physica C 252 (1995) 211-220
- 6) 瀬恒謙太郎 低温工学 31 (1996) 578
- 7) P. P. Nguyen, D. E. Oates, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus Phys. Rev. B 48 (1993) 6400
- 8) B. Czyzak Physica C 243 (1995) 327
- 9) 小林嘉男, 田中周三 電子通信学会論文誌 J59B (1976) 223
- 10) 太田昭男 新しい電磁気学 培風館
- 11) H. K. Onnes, Ledien comm. 120b, 122b, 124c (1911)
- 12) W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21 (1933) 787
- 13) B. D. Josephson, Phys. Lett. 1 (1962) 251
- 14) P. W. Anderson and J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. 10 (1963) 230
- 15) Superconductivity Cambridge University Press D. Shoenberg
- 16) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schreffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175
- 17) 北沢宏一 応用物理 67 (1998) 929
- 18) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908
- 19) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 607
- 20) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature 332 (1988) 55
- 21) S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marezio Nature 362 (1993) 226
- 22) 中島将光 マイクロ波工学 森北出版株式会社
- 23) 岡田文明 マイクロ波工学 基礎と応用 学献社
- 24) 小西良弘 マイクロ波回路の基礎と応用 総合電子出版社
- 25) P. C. Mattis and J. Bardeen, Phys. Rev. 111 (1958) 412
- 26) T. L. Hylton, A. Kapitulnik, M. R. Beasley, J. P. Carini, L. Drabeck, and G. Grüner, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1343
- 27) 松田祐司 固体物理 30 (1995) 37
- 28) 東海林 彰 第60回 低温工学・超伝導学会 講演概要集 (1999) 85

- 29) 大沼 俊朗 超電導電磁気学 コロナ社
- 30) J. Gallop, Supercond. Sci. Technol 10 (1997) A10
- 31) 石井秀雄, 本庄昇一, 岩田良浩, 原築志, 柴田俊和, 渡辺充彦, 須澤千鶴, 磯嶋茂樹, 藤上純, 嵯峨宣弘, 佐藤謙一 SEI テクニカルレビュー 152 (1998) 74
- 32) 佐藤謙一 工業材料 46(1998)118
- 33) M. Okada, K. Tanaka, K. Fukushima, J. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, T. Kiyoshi, K. Inoue and K. Togano, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 63
- 34) T. Hase, K. Shibutani, S. Hayashi, R. Ogawa and Y. Kawate, Cryogenics 35 (1996) 1020
- 35) 小林 慎一, 兼子哲幸, 上山宗譜, 林和彦, 佐藤謙一 低温工学 9 (1997) 415
- 36) Q. Y. Hu, H. W. Weber, F. M. Sauerzopf, G. W. Schulz, R. M. Schalk, H. W. Newmüller, S. X. Dou, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 3008
- 37) G. Müller, D. J. Brauer, R. Eujen, M. Hein, N. Klein, H. Piel, L. Ponto, U. Klein, M. Peiniger, IEEE. Trans. Magn. MAG-25 (1989) 2402
- 38) C. L. Bohn, J. R. Delany, U. Barachandran, M. T. Lanagan, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 304
- 39) G. Müller, N. Klein, A. Brust, H. Chaloupka, M. Hein, S. Orbach, H. Piel, D. Rescheke Journal of Superconductivity 3 (1990) 235

第2章 理論

2.1 はじめに

本章では、酸化物超伝導体の基礎的な電磁現象（臨界電流密度 J_c 、表面抵抗 R_s ）を記述する理論モデルについて説明する。

前半では、酸化物超伝導体の直流磁場中の臨界電流密度 J_c について述べる。まず、超伝導体に磁束が侵入した状態（混合状態）での巨視的な電磁現象を記述する臨界状態モデルについて説明する^{1~6)}。次に、このモデルを用いて、直流磁場中の J_c と試料内の磁束密度分布、磁化特性との関係について説明する。ただし、実測した酸化物超伝導体の J_c には臨界状態モデルだけでは説明できない現象として、磁場を加える方向に対する異方性^{7~9)} や磁場の増減に対する履歴現象¹⁰⁾ もみられる。そこで、これらの現象を記述する理論モデルについても説明する。

後半では、酸化物超伝導体のマイクロ波帯の表面抵抗 R_s について述べる。本論文では、磁束フロー抵抗が無視でき、さらに、超伝導電子を直接励起してしまわないような低電力のマイクロ波を用いる。このような場合、超伝導体の R_s の説明には、通常、二流体モデルが用いられる^{11~14)}。まず、このモデルを用いて R_s の発生メカニズムについて説明する。ただし、実測した酸化物超伝導体の R_s は、低温になると二流体モデルで予測される値よりはるかに大きくなる^{15~17)}。そこで、超伝導結晶粒間の高周波損失が残留抵抗の発生原因と考える弱結合モデルについても説明する^{17,18)}。

2.2 直流磁場中の臨界電流密度

2.2.1 臨界状態モデル

図 2.1 に示すように長さ l と幅 w が十分に長く、厚さが $2d$ の第二種超伝導体の平板を考える。 z 軸方向に直流磁界 H を加えていった場合、超伝導体表面 (x - y 平面) から内部に量子化された磁束が侵入する。侵入した磁束はピン止めされるため超伝導体の十分深いところまでは侵入できず、表面付近に多く存在して内部に少ないという不均一な分布をとる。逆に磁場を減少させると、磁束線は表面付近から外へ出ていき、内部の方で数が多くなる。このような場合を含めて巨視的な磁場分布を理解することは、超伝導体の基礎的な電磁現象を理解する上で重要である。

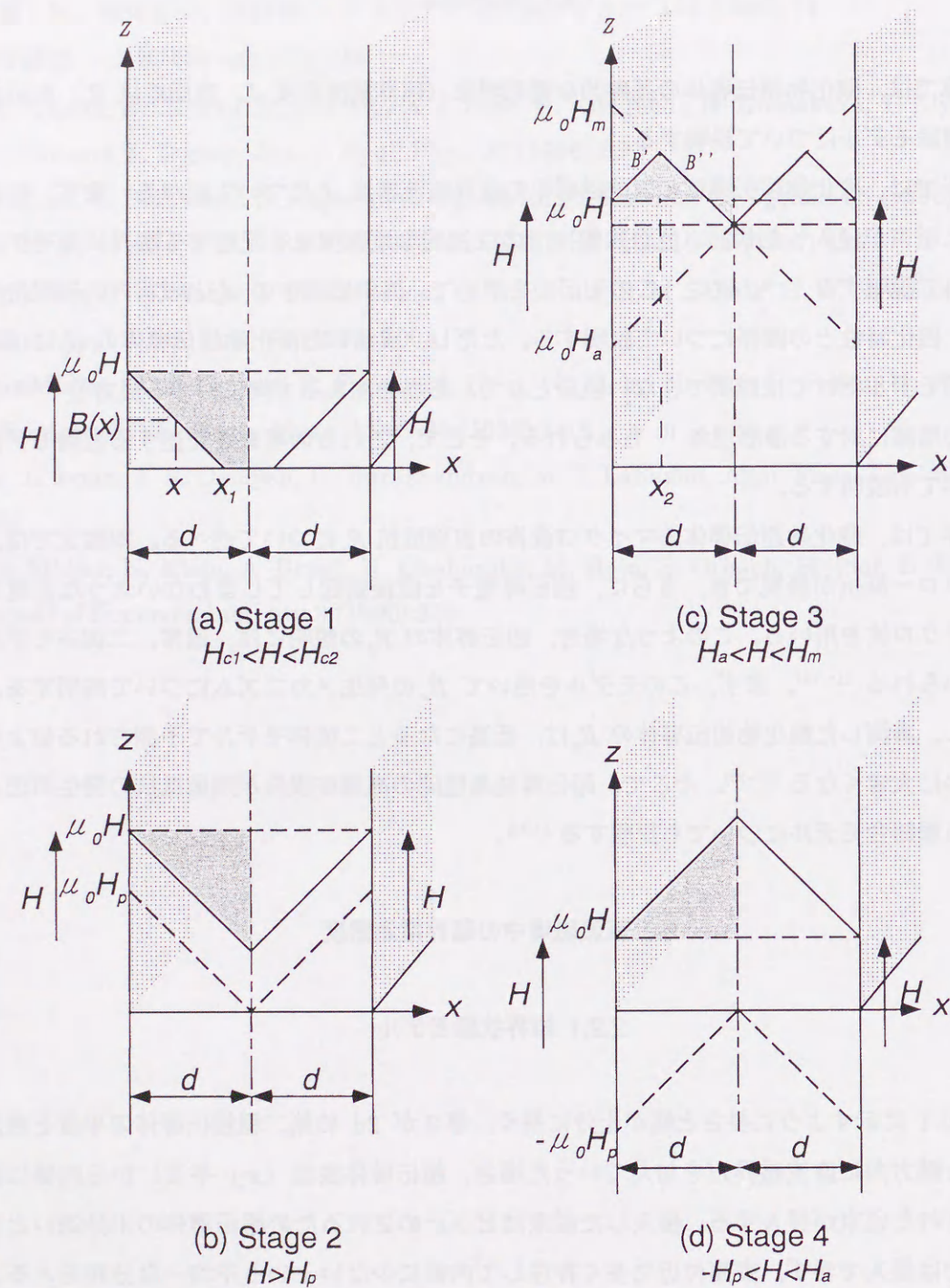


図 2.1 平板超伝導体の磁化過程

超伝導体の磁場分布を数式化したモデルを臨界状態モデルと呼ぶ^{1~3)}。まず、数式化の前に巨視的にゆるやかに変化する量としての磁束を定義する必要がある⁴⁾。ここでは超伝導体内で磁束線の間隔よりは十分大きい超伝導体よりは十分小さく、その内部で磁束分布が一様とみなせるような準巨視的な領域を考える。この領域の中心位置を r_n とし、磁束密度 B_n が量子化磁束 Φ を用いて $B_n = m\Phi$ (m は自然数) で定義できるとする。こうして超伝導体を細かな領域に分割していく。隣りあった領域、例えば r_n と r_{n+1} の磁束密度 B_n と B_{n+1} の差が十分小さいような分割の仕方をしたとき、 $\{B_n(r_n)\}$ の組はひとつの連続関数 $B(r)$ で近似することができる。ここで r は超伝導体内部の空間座標 $r(x, y)$ である。同様に巨視的な磁界 $H(r)$ 、電流密度 $J_c(r)$ も定義される。

超伝導体に侵入した量子化磁束線には超伝導体の内部に侵入しようとするローレンツ力 F_L と、これを阻止しようとするピンニング力 F_p がはたらく (1.2.5 節参照)。磁束線が静止している場合には、これらの力が釣り合った状態が実現している。その磁束密度 B の分布は透磁率を μ_0 とおくと

$$F_L = F_p = J_c \times B = -\frac{1}{\mu_0} (\text{rot} B) \times B \quad (2.1)$$

のように表される。ピンニング力 F_p は経験的に

$$F_p = c [\mu_0 H_{c2}(T)]^m b^p (1-b)^q \quad (2.2)$$

の形で整理できることが知られている。これをピンニング力のスケージング則という⁴⁾。

ここで b は

$$b = B / \mu_0 H_{c2} \quad (2.3)$$

と表される規格化磁場、 c は係数、 m, p, q はパラメータである。

そして $m = p = 1, q = 0$ のとき、

$$F_p = cB \quad (2.4)$$

と表され(2.1)式より

$$J_c = c \quad (2.5)$$

となる。この場合を特にピン・ロンドンモデルまたはピンモデルと呼ぶ^{1~3)}。

この場合 (2.1) 式は

$$\frac{dB}{dx} + \delta \mu_0 J_c = 0 \quad (2.6)$$

と表される。ここで δ はローレンツ力の方向 (磁束量子の運動方向) に対応した符号因子 ± 1 である。

図 2.1 に示す超電導平板の表面近傍の磁束密度 B は $B = \mu_0 H$ で与えられる。従って、超伝導体内部の磁束密度分布 $B(x)$ は(2.6)式より

$$B(x) = \mu_0(H - \delta J_c x) \quad (2.7)$$

となる。また M は $B = \mu_0(H + M)$ より、

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H = \frac{1}{\mu_0 d} \int_0^d B(x) dx - H \quad (2.8)$$

と記述できる。

図 2.1 に示すように、外部磁界 H を z 方向に増加、減少させた時の各段階における磁化の大きさ M をビーンモデルに基づいて導出する^{1~3)}。

Stage 1 ($0 < H < H_p$)

図 2.1(a) に示すように、外部磁界 H を増加させて中心到達磁界 H_p に達するまでの磁化 M を考える。ここで、中心到達磁界とは磁場分布の先端（フラックスフロント）が超伝導体の中心 ($x = d$) に達する時の外部磁場のことで(2.7)式より、

$$H_p = J_c d \quad (2.9)$$

と表される。また、超伝導体内部の磁束密度分布 $B(x)$ は(2.7)式より、

$$B(x) = \mu_0(H - J_c x) \quad (2.10)$$

となる。ここで、 $x = x_1$ の時に $B(x_1) = 0$ となることから、

$$x_1 = H/J_c \quad (2.11)$$

と表され、磁化 M の大きさは図 2.1(a) の塗りつぶされた領域と対応し、(2.8)式より

$$M = \frac{1}{\mu_0 d} \int_0^{x_1} B(x) dx - H = \frac{H^2}{2dJ_c} - H = \frac{H^2}{2H_p} - H \quad (2.12)$$

となる。

Stage 2 ($H \geq H_p$)

図 2.2(b) に示すように、さらに外部磁界 H を増加させて中心到達磁界 H_p 以上に達した時の磁化 M を考える。磁化の大きさは図の塗りつぶされた領域と対応するので、(2.12)式で $x_1 = d$ の場合と等しく、

$$M = -J_c d / 2 = -H_p / 2 \quad (2.13)$$

と求まる。

Stage 3 ($H_a < H < H_m$)

図 2.1(c) に示すように、最大磁界 H_m から外部磁界 H を減少させて、 $H_a = H_m - 2H_p$ に達するまでの磁化 M を考える。

図のように x_2 を決めると、 M の大きさは(2.8)式より

$$M = \frac{1}{\mu_0 d} \left(\int_0^{x_2} B_1(x) dx + \int_{x_2}^d B_2(x) dx \right) - H \quad (2.14)$$

と表される。ここで

$$B_1(x) = \mu_0(H + J_c x) \quad (2.15)$$

$$B_2(x) = \mu_0(H_m - J_c x) \quad (2.16)$$

である。また、 $B_1(x_2) = B_2(x_2)$ となることから、

$$x_2 = (H_m - H) / 2J_c \quad (2.17)$$

となる。

従って、(2.15)、(2.16)、(2.17)式を(2.14)式に代入することにより、

$$M = H_m - \frac{(H_m - H)^2}{4H_p} - \frac{H_p}{2} - H \quad (2.18)$$

と求まる。

Stage 4 ($H_a < H < -H_p$)

さらに外部磁界を減少させて $-H_p$ に達するまでの磁化 M の大きさを考える(図 2.1(d))。

磁束密度分布 $B(x)$ は

$$B(x) = \mu_0(H + J_c x) \quad (2.19)$$

と表されるので、これを(2.8)式に代入すると

$$M = J_c d / 2 = H_p / 2 \quad (2.20)$$

となる。

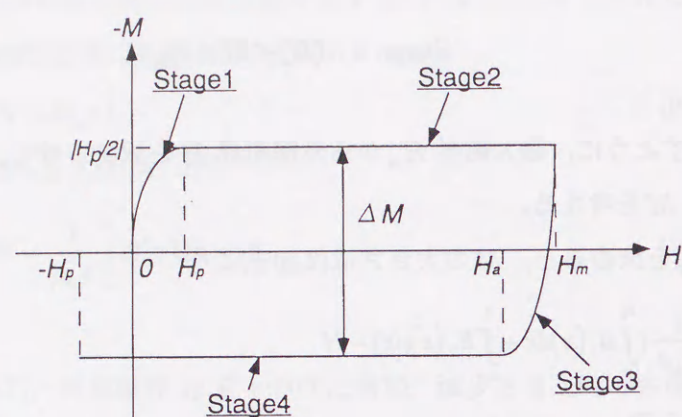


図 2.2 M-Hカーブ

図 2.2 に磁化が外部磁界とともに変化する様子(M-H カーブ)を示す。M-H カーブの幅 ΔM は(2.13), (2.20)式より,

$$\Delta M = H_p = J_c d \quad (2.21)$$

と与えられ J_c に比例することがわかる。このことは、磁束が試料の中心まで侵入する完全臨界状態になると、磁化ヒステリシスの幅 ΔM から J_c が求められることを表している。

次に、図 2.3 に示すように長さ l , 幅 w , 厚み d の直方体試料($l > w$)に、 z 方向に磁界 H を加えた場合について説明する^{5,6)}。

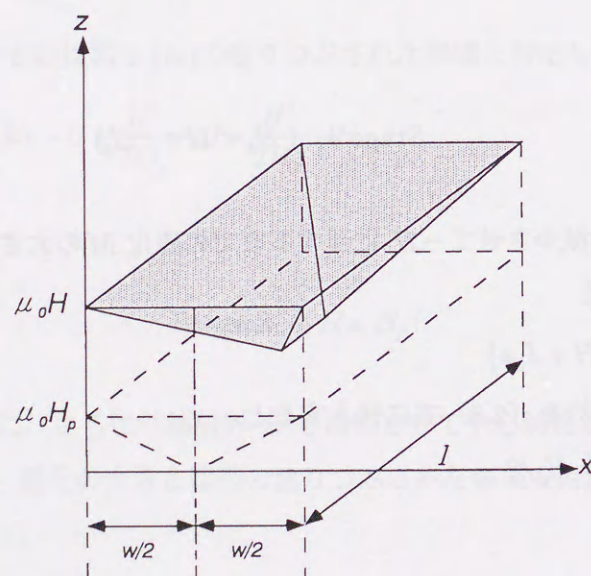


図 2.3 直方体試料の磁化

外部磁界を増加させて中心到達磁界 $H_p = J_c w/2$ より大きくした時の磁化の大きさは,

$$M = \frac{1}{\mu_0 w l} \int_0^s B(s) ds - H = -\frac{J_c w}{4} \left(1 - \frac{w}{3l}\right) \quad (2.22)$$

となる。従って、ヒステリシスループの幅 ΔM は

$$\Delta M = \frac{J_c w}{2} \left(1 - \frac{w}{3l}\right) \quad (2.23)$$

と表される。

任意の形状をした試料においても、ヒステリシスループの幅 ΔM から J_c が導出されることがわかる。

2.2.2 臨界電流密度の異方性

Lawrence と Doniach は CuO_2 面が積層した層状構造を持つ酸化物超伝導体について、温度の低下によって層に垂直なコヒーレンス長 ξ_c が層間距離 d と比べて短くなると、等方的な 3 次元超伝導体から異方性の強い 2 次元超伝導体に変化することを提唱した⁷⁾。この事実から、立木と高橋は層に平行に磁場を加えると結晶構造そのものがピンニング作用をするという固有ピンニング構造を示した⁸⁾。

上記の理由により、酸化物超伝導体の J_c の磁場角度依存性には強い異方性がみられる。Kes らは、この材料を 2 次元的なジョセフソン接合を持つ材料とみなすことにより、以下の結論を導いた⁹⁾。

- (1) CuO_2 面に平行な磁場成分は 3 次元から 2 次元に変化する温度以下では、超伝導特性に影響を及ぼさない。
- (2) 従って、2 次元超伝導体では CuO_2 面に垂直な磁場成分のみが超伝導特性に影響を及ぼす。

2 次元超伝導体の J_c の磁場角度依存性を数式化すると、 CuO_2 面に垂直な方向と磁場方向のなす角度を θ として、

$$J_c(\theta) = J_c(B \cos \theta) \quad (2.24)$$

と表される。

超伝導結晶粒の c 軸が膜面に垂直に配向した酸化物超伝導薄膜や厚膜の $J_c(\theta)$ は、膜面に垂直方向と磁場のなす角度を θ とした時に、(2.24)式によって表されることが確認されている。

2.2.3 臨界電流密度の履歴現象

粒界を多く持つ酸化物超伝導体について臨界電流密度の磁場依存性 $J_c(B)$ を測定すると、磁場 B が同一であっても増磁過程に比べて減磁過程の方が $J_c(B)$ が大きくなるという不可逆な特性を示すことがある。Evetts と Glowacki¹⁰⁾ は、このような $J_c(B)$ の磁場に対する履歴現象をジョセフソン効果にもとづく電流の履歴現象により説明した。

図 2.4 を用いて彼らのモデルを説明する。図の上から下は磁場を増減した時の時系列を表し、左の列は電流 I の磁場依存性、右の列は臨界状態モデルに基づく磁場分布を表している。中心の列について図に示した円は磁束が捕捉される領域を表す。これは Bean モデルに従う超伝導結晶と考えることができる¹⁻³⁾。また、円と円との隙間はジョセフソン接合を表している。磁場を増減した時の各段階でのジョセフソン接合を流れる電流について以下に説明する。

- 外部磁場を零から増加させる。 H_{c1} 以下では磁束が超伝導結晶の内部から排斥される。排斥された磁束はジョセフソン接合に集中するため、電流は急激に低下する。
- さらに磁場を増加させると、磁束は超伝導結晶の内部に侵入し、ピンニングされる。ジョセフソン接合の平均磁場はさらに大きくなり、電流はさらに低下する。
- 次に、磁場の増加を止めて減少させると、超伝導結晶にピンニングされた磁束による残留磁場が外部磁場より大きくなり、ピンニングされた磁束は超伝導結晶の外側で向きを反転させる。この磁束の影響により、ジョセフソン接合の平均磁場は外部磁場よりも低くなり、増磁過程と比べて電流は大きくなる。
- ジョセフソン接合の平均磁場は、外部磁場とピンニングされた磁束によって決まり、この平均磁場が最小になった時、電流は最大となる。
- さらに磁場を減少させると、ピンニングされた磁束の影響によりジョセフソン接合の平均磁場は逆に増加し、電流は低下する。従って、磁場を零に戻した時の電流は、磁場を印加する前よりも小さくなる。

酸化物超伝導体を構成する超伝導結晶粒間の結合が弱く、多数のジョセフソン接合がネットワーク (Weak Link Network) を形成している場合、臨界電流密度 $J_c(B)$ はジョセフソン接合を流れる電流の影響を強く受ける。従って、酸化物超伝導体の $J_c(B)$ には履歴現象が生じる。

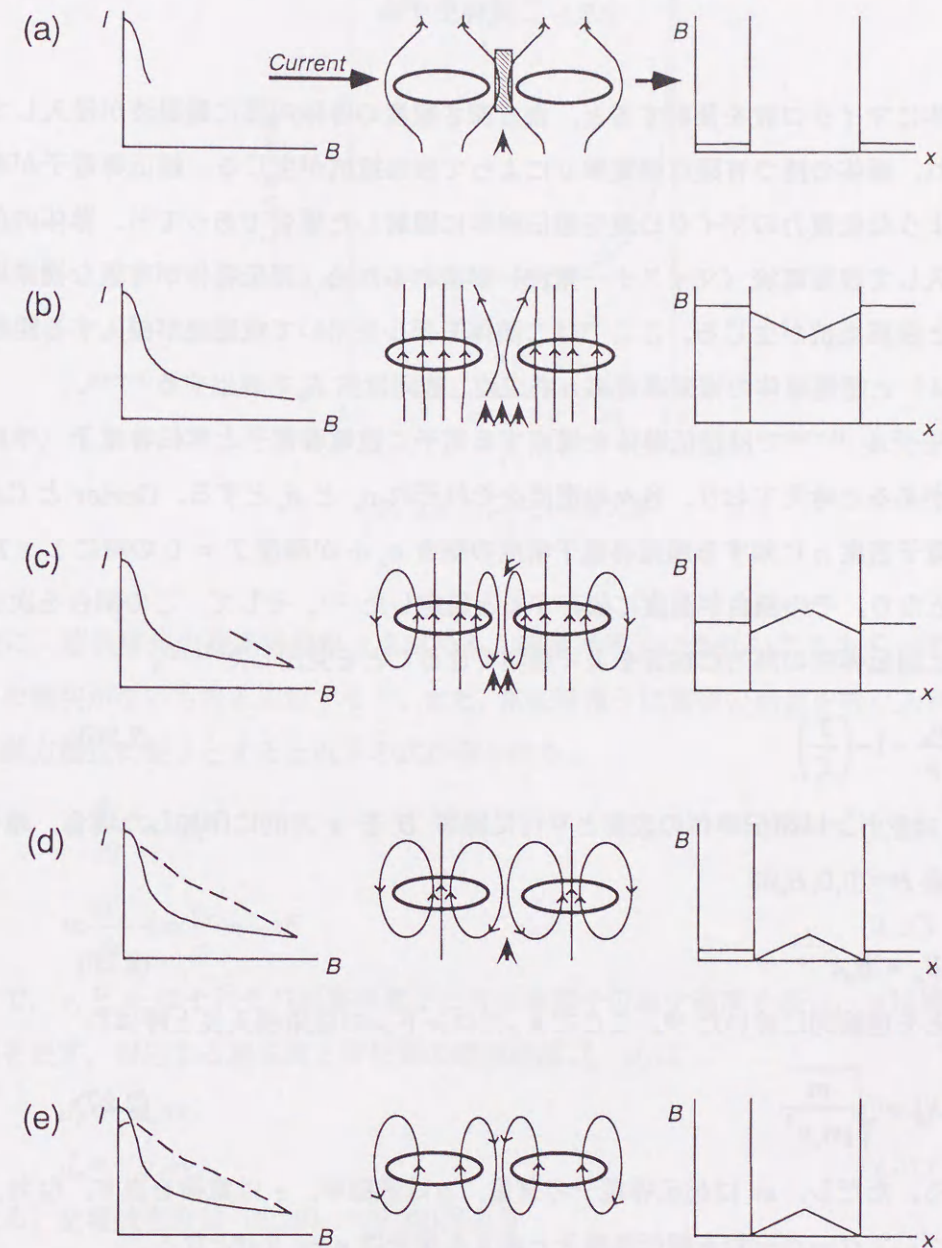


図 2.4 磁場の増減による臨界電流密度の履歴現象

2.3 マイクロ波帯の表面抵抗

2.3.1 二流体モデル

常伝導体にマイクロ波を照射すると、表皮深さ程度の導体内部に電磁波が侵入して表面電流が流れ、導体の持つ有限な導電率 σ によって表面抵抗が生じる。超伝導電子が直接励起しないような低電力のマイクロ波を超伝導体に照射した場合であっても、導体内部に電磁波が侵入して表面電流（マイスナー電流）が流れるため、超伝導体が有限な複素導電率 σ を持つと表面抵抗が生じる。ここでは二流体モデルを用いて電磁波が侵入する距離（磁束侵入長 λ_L ）と超伝導体の複素導電率 σ を求め、表面抵抗 R_s を導出する^{11~13}。

二流体モデル^{11~13}では超伝導体を構成する電子に超伝導電子と常伝導電子（準粒子）の2種類があると考えており、各々の密度をそれぞれ n_s と n_n とする。Gorter と Casimir は全伝導電子密度 n に対する超伝導電子密度の割合 n_s/n が温度 $T = 0$ の時に1、 $T = T_c$ の時に0となり、その割合が温度に依存すると仮定した¹¹。そして、この割合を次式のように選ぶと超伝導体の熱的な性質をよく説明できることを見出した^{11,12}。

$$\frac{n_s}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad (2.25)$$

一方、ロンドンでは超伝導体の表面と平行に磁場 B を z 方向に印加した場合、超伝導体内部の磁場 $B=(0,0,B_z)$ は

$$B_z = B_0 e^{-\frac{\lambda_L}{z}} \quad (2.26)$$

となることを理論的に導いた¹³。ここで λ_L はロンドンの磁束侵入長と呼ばれ

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu n_s e^2}} \quad (2.27)$$

と表される。ただし、 m は超伝導電子の質量、 μ は透磁率、 e は電荷を表す。なお、BCS理論に基づいてクーパー対を超伝導電子と考える場合は $e \rightarrow 2e^*$ となる。

(2.26)式より磁場は超伝導体表面から深さ λ_L 程度まで侵入し、それ以上は侵入できないことがわかる。さらに (2.25) 式を用いると λ_L は

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

となる。これを図 2.5 に示す。温度 T が T_c より低くなると一定値 $\lambda_L(0)$ に近づくことができる。この式では $T = T_c$ で λ_L が無限大となるが、実際の侵入長は有限値となる。

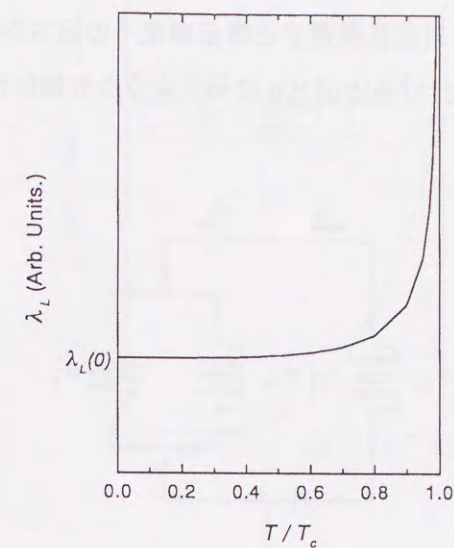


図 2.5 ロンドンの侵入長

次に、超伝導体の複素導電率 σ を求める。超伝導電子は最低のエネルギー状態にあり、電子の衝突がないものと仮定する¹³。また、常伝導電子は衝突の効果を取り入れた Newton の運動方程式に従うとすると以下の式が導かれる。

$$m \frac{dv_s}{dt} = -eE \quad (2.29)$$

$$m \frac{dv_n}{dt} + m \frac{v_n}{\tau} = -eE \quad (2.30)$$

ここで、 v_s と v_n はそれぞれ超伝導電子と常伝導電子の粒子速度を表し、 τ は運動量の緩和時間を表す。対応する超伝導と常伝導の電流密度 J_s 、 J_n は

$$J_s = -n_s e v_s \quad (2.31)$$

$$J_n = -n_n e v_n \quad (2.32)$$

となる。全電流密度は (2.29) ~ (2.32) 式より

$$J = J_s + J_n = \sigma_{en} E = (\sigma_1 - j\sigma_2) E \quad (2.33)$$

と表される。ただし、 σ_1 と σ_2 はそれぞれ

$$\sigma_1 = \frac{n_s e^2 \tau}{m(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.34)$$

$$\sigma_2 = \frac{n_s e^2}{m\omega} + \frac{n_n e^2 (\omega\tau)^2}{m\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.35)$$

となる。

(2.33)式の超伝導体の導電率 σ_{eff} は複素導電率 $\sigma_1 - j\sigma_2$ として表される。このうち σ_1 は常伝導電子のみが寄与し、 σ_2 は超伝導電子と常伝導電子の両方が寄与する。 σ_2 を各電子が寄与する導電率 σ_{2s} , σ_{2n} に分けると図 2.6 に示すような等価回路が得られる。

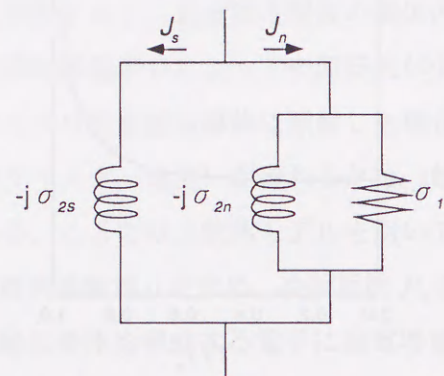


図 2.6 二流体モデルの等価回路

$(\omega\tau)^2 \ll 1$ を満たすマイクロ波帯では

$$\sigma_n = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.36)$$

とおき、さらに (2.27) を用いることで (2.33) 式の σ_{eff} は

$$\sigma_{eff} = \sigma_1 - j\sigma_2 \approx \sigma_n \left(\frac{n_n}{n} \right) - j \frac{1}{\omega\mu\lambda_L^2} \quad (2.37)$$

と表される。ここで n は全電子密度、 σ_n は常伝導状態 ($T = T_c$) の導電率である。 σ_{eff} の実部および虚部は図 2.7 のように表される。 T_c 以下で実部は急峻に低下していき、虚部が支配的となる。

この σ_{eff} を用いて超伝導体の表面インピーダンスを求めると、

$$Z_s = R_s + jX_s = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma_{eff}}} = j\omega\mu\lambda_L \sqrt{\frac{1 - j\omega\tau \left(\frac{n_n}{n_s} \right)}{1 + \omega^2\tau^2 \left(\frac{n_n}{n_s} \right)^2}} \quad (2.38)$$

となる。ここで、マイクロ波帯では $(\omega\tau)^2 \ll 1$ となるので、

$$Z_s = j\omega\mu\lambda_L \sqrt{1 - j\omega\tau \left(\frac{n_n}{n_s} \right)} \quad (2.39)$$

となる。

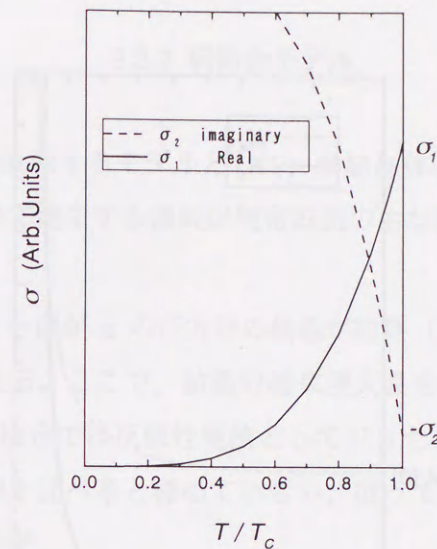


図 2.7 超伝導体の複素導電率

Z_s は 2 項展開すると

$$Z_s \approx j\omega\mu\lambda_L \left(1 - j \frac{1}{2} \omega\tau \left(\frac{n_n}{n_s} \right) \right) \quad (2.40)$$

と表され、これは次式のようにも書ける。

$$Z_s = \frac{\omega^2 \mu^2 \lambda_L^3 n_n \sigma_n}{2n} + j\omega\mu\lambda_L \quad (2.41)$$

従って、表面抵抗 R_s と誘電性リアクタンス X_s は (2.28) 式を用いて

$$R_s = \left\{ \frac{\mu^2 \sigma_n \lambda_L^3}{2} \left(\frac{n_n}{n} \right) \right\} \omega^2 = \frac{\mu^2 \sigma_n \lambda_L^3(0)}{2} \frac{\left(\frac{T}{T_c} \right)^4}{\left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{\frac{3}{2}}} \omega^2 \quad (2.42)$$

$$X_s = \mu\lambda_L\omega = \mu\lambda_L(0) \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4}} \omega \quad (2.43)$$

と表される。これより超伝導体の R_s は周波数の 2 乗に比例し、 X_s は周波数の 1 乗に比例することがわかる。これは常伝導体の R_s と X_s が周波数の平方根に比例するのとは対称的である。二流体モデルから導出される Z_s の温度依存性を図 2.8 に示す。図からわかるように、温度を下げていくと R_s は 0 に近づき、 X_s は $\omega\mu\lambda_L(0)$ に近づく。計算式では R_s と X_s は温度の上昇と共に急激に増加し $T = T_c$ で無限大となるが、実際には有限値となる。

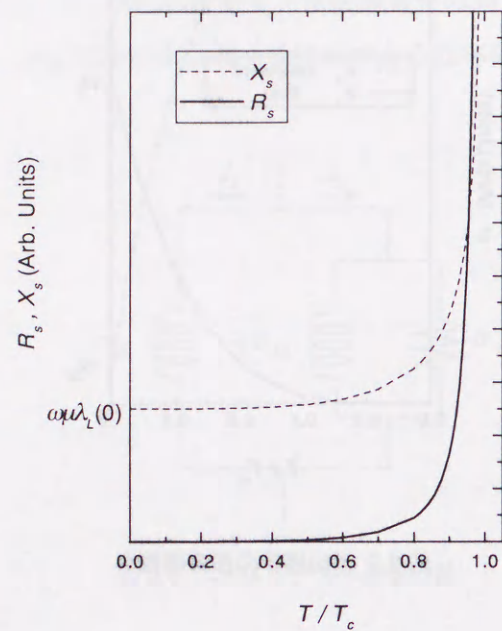


図 2.8 二流体モデルに基づく表面インピーダンスの温度依存性

Mattis と Bardeen は BCS 理論に基づきエネルギーギャップを考慮に入れて複素導電率 $\sigma = \sigma_1 - j\sigma_2$ を導出し、 R_s を計算している¹⁴⁾。彼らは周波数 f がギャップ周波数 $2\Delta/\hbar$ より十分小さい場合に R_s は

$$R_s = \frac{1}{2\lambda} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad (2.44)$$

と表されることを示した。ただし λ は磁束侵入長である。ここで $\sigma_1 \approx e^{kT}$, $\sigma_2 \approx 1/\omega$ となることから、 R_s は温度に対して指数関数的に減少し、周波数に対して 2 乗で比例することがわかる。

実際の酸化物超伝導体の R_s は $T=0$ でも零にはならず、有限の残留抵抗 R_{res} を示し、低温になると二流体モデルや BCS 理論に基づくモデルには従わなくなる。

R_{res} を考慮した式には以下のようなものがある。

$$R_s(T) = R_{sc}(T) + R_{res} \quad (2.45)$$

ここで $R_{sc}(T)$ は前に述べた複素導電率から決まる表面抵抗である。この式は実験結果とよく一致するが、残留抵抗の発生原因など物理的な情報に基づく式とはいえ、あくまでもフィッティングのための経験式と位置づけられる。さらに、流体の数を増やした 3 流体モデル¹⁵⁾ や改良 3 流体モデル¹⁶⁾ なども提案されているが、これらも同様と考えられる。

2.3.2 弱結合モデル

Hylton らは残留抵抗を説明するモデルとして、多結晶体の結晶粒間がジョセフソン接合になっており、この接合で発生する損失が残留抵抗の主な原因であると考え「弱結合モデル」を提案した¹⁷⁾。

図 2.9(a) に示すように、一辺が a の正方形の結晶が粒界（ジョセフソン接合）と交互に配置されている場合を考える。ここで、結晶の磁束侵入長を λ_g 、粒界での磁束侵入長を λ_j とする。ジョセフソン接合では反磁性電流としてジョセフソン電流が流れるが、この大きさは超伝導結晶の電流と比べると極めて小さい。従って λ_j はロンドンの侵入長と比べて 100 倍以上も長くなる¹⁸⁾。

図 2.9(b) に弱結合モデルの等価回路を示す。(1.6) と (1.7) に示したジョセフソン方程式より、ジョセフソン電流は $(\Phi/2\pi)\theta$ を磁束とみなせば、非線型インダクタンスとして記述できる。その等価インダクタンスを $L_{eff} = \Phi/I$ と定義すれば、 $|\theta| < \pi/2$ のもとで

$$L_{eff} = \mu \lambda_j^2 = \Phi/2\pi I_c = \hbar/2eJ_c a \quad (2.46)$$

と表される¹⁸⁾。これにシャント抵抗を加えたものがジョセフソン接合の等価回路となる¹⁷⁾。なお、超伝導結晶の抵抗成分はシャント抵抗より十分小さいと考えられるため無視する¹⁷⁾。(2.46)式から粒界の侵入長は

$$\lambda_j = \sqrt{\frac{\hbar}{2eJ_c \mu a}} \quad (2.47)$$

と与えられる。

弱結合モデルの各パラメータは 2 流体モデルと弱結合モデルの複素導電率をそれぞれ計算し、比較することにより求められる。弱結合モデルの実効複素導電率は等価回路から、

$$\sigma_{eff}^{-1} = \frac{1}{\frac{1}{j\omega\mu_0\lambda_j^2} + \frac{1}{\rho_j}} + j\omega\mu(\lambda_g^2 + \lambda_j^2) + \frac{(\omega\mu\lambda_j^2)^2}{\rho_j} \quad (2.48)$$

となる。また、2 流体モデルの実効複素導電率は等価回路と (2.37) 式から

$$\sigma_{eff}^{-1} = \frac{1}{\frac{1}{j\omega\mu\lambda_{eff}^2} + \frac{1}{\rho_1}} + \frac{(\omega\mu\lambda_{eff}^2)^2}{\rho_1} \quad (2.49)$$

となる。

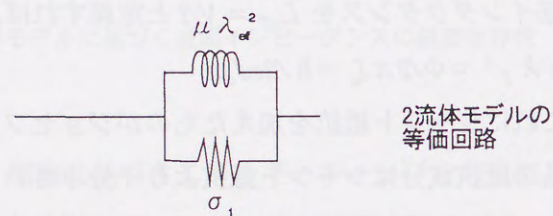
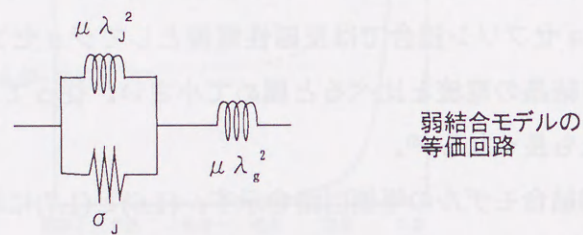
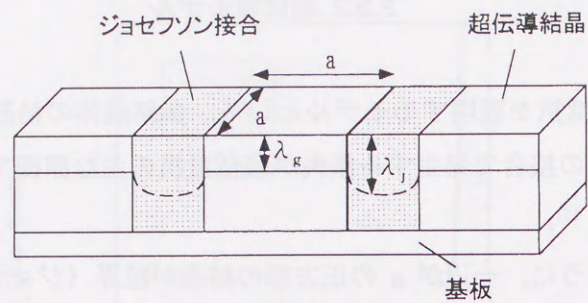


図 2.9 弱結合モデル

なお、この等価回路では図 2.6 の σ_{2s} と σ_{2n} を併せて $\sigma_j (=1/\rho_j)$ とおいている。(2.48) と(2.49)式を比較すると次のような関係式が得られる。

$$\lambda_{eff}^2 = \lambda_g^2 + \lambda_j^2 \quad (2.50)$$

$$\rho_j = \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_{eff}} \right)^4 \rho_1 \quad (2.51)$$

通常、ジョセフソン接合の特性は $I_c R$ 積で表されるので、これを求めておくと、

$$I_c R = J_c a d \frac{\rho_j}{d} = \frac{a J_c}{\sigma_1} \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_{eff}} \right)^4 \quad (2.52)$$

となる。

(2.49)式に(2.50)~(2.52)式を代入すると

$$\sigma_{eff}^{-1} = j\omega\mu\lambda_{eff}^2 + \frac{\omega^2\mu\lambda_j^2\hbar}{2eI_c R} \quad (2.53)$$

となる。よって、表面インピーダンスは

$$Z = jX_s + R_s = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma_{eff}}} \approx \omega\mu\lambda_{eff} \left(j + \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_{eff}} \right)^2 \frac{\hbar\omega}{2eI_c R} \right) \quad (2.54)$$

と表され、弱結合モデルに基づく表面抵抗 R_s は

$$R_s = \frac{\hbar\omega^2\mu\lambda_{eff}}{4eI_c R} \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_{eff}} \right)^2 \quad (2.55)$$

と導かれる。

この式から、ジョセフソン接合の $I_c R$ 積が大きいほど、また、粒界からの磁束侵入 λ_j が小さいほど R_s が小さくなることがわかる。すなわち、超伝導結晶粒間の結合が弱いほど残留抵抗は大きくなる。

第2章 参考文献

- 1) C. P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8 (1962) 250
- 2) C. P. Bean, Rev. Mod. Phys. 36 (1964) 31
- 3) H. London, Phys. Lett. 6 (1963) 162
- 4) 松下照男 磁束ピンニングと電磁現象 産業図書
- 5) D. X. Chen and R. B. Goldferb, J. Appl. Phys. 66 (1989) 2489
- 6) M. P. Maley, P. J. Kung, J. Y. Coulter, W. L. Carter, G.N. Riley and M. E. McHenry, Phys. Rev. B 45 (1992) 7566
- 7) W. E. Lawlence and S. Doniach, in proceedings of the twelfth international conference on Low Temperature Physics Kyoto 1970 edited by E. Kanda (Keigaku, Tokyo, 1971) 361
- 8) M. Tachiki and S. Takahashi, Solid State Commun. 70 (1989) 291
- 9) P. H. Kes, J. Arts, V. M. Vinokur and C. J. Van der Beek, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1063
- 10) J. E. Evetts and B. A. Glowacki, Cryogenics 28 (1988) 641
- 11) D. Shoenberg, Superconductivity Cambridge University Press
- 12) 原 宏, 菅原昌敬 超伝導デバイスおよび回路の原理 コロナ社
- 13) F. London and H. London, Proc. Poy. Soc. A155 (1935) 71
- 14) D. C. Mattis and J. Bardeen, Phys. Rev. 111 (1958) 412
- 15) Y. Kobayashi and T. Imai IEICE Trans. E74 (1991) 1986
- 16) T. Imai, T. Sakakibara and Y. Kobayashi E76C (1993) 1275
- 17) T. L. Hylton, A. Kapitulnik, M. R. Beasley, J. P. Cavini, L. Praveck and G. Gruner, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1343
- 18) 早川尚夫 超高速ジョセフソンデバイス 培風館

第3章 実験方法

3.1 はじめに

本章ではスクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜の作製方法について述べるとともに、この材料の電磁特性（臨界電流密度 J_c 、マイクロ波表面抵抗 R_s ）の評価方法についても述べる。

研究用試料としてスクリーン印刷法^{1,2)}により Bi 系酸化物超伝導厚膜^{1~4)}を作製し、直流磁場中の臨界電流 I_c 、臨界電流密度 J_c 、磁化 M 、捕捉磁場分布 $B(x,y)$ 、マイクロ波帯の表面抵抗 R_s を測定した。このうち、 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223 相) テープの直流磁場中の $I_c(T, B, \theta)$ は、超伝導マグネットを備えた超伝導磁場評価装置（東理社製）を使用し、温度 T (4.2~77K)、磁場 B (0~8T)、テープ面に垂直方向と磁場方向のなす角度 θ (0~180°) をパラメーターとして測定した。また、Bi 系酸化物超伝導厚膜のマイクロ波帯の R_s は誘電体共振器法^{5~8)}により温度をパラメーターとして測定した。この測定法は分解能と感度が高く、測定レンジが広く、さらに、試料を非破壊で測定できるという利点を持っている^{5~8)}。測定した試料の微細組織は、光学顕微鏡、電子走査型顕微鏡 [SEM]、X 線回折装置 [XRD]、エネルギー分散型 X 線分析装置 [EDX]、波長分散型 X 線分析装置 [WDX]を用いて観察した。

以下に Bi 系酸化物超伝導厚膜の作製方法、直流磁場中の I_c の測定方法、誘電体共振器法によるマイクロ波帯の R_s の測定方法について詳細を述べる。

3.2 スクリーン印刷 Bi 系酸化物超伝導厚膜の作製方法

3.2.1 スクリーン印刷 Bi2223 相厚膜

スクリーン印刷法を用いて $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223 相)厚膜を作製した¹⁾。図 3.1 に作製フローチャートを示し、各工程の詳細を以下に示す。

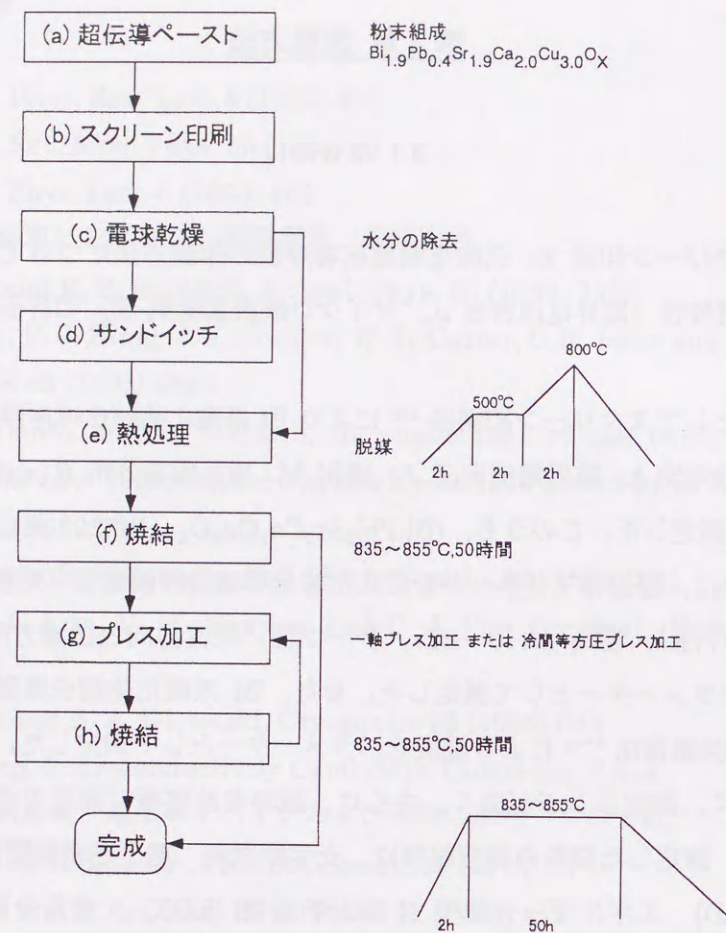


図 3.1 スクリーン印刷 Bi2223 相厚膜の作製方法

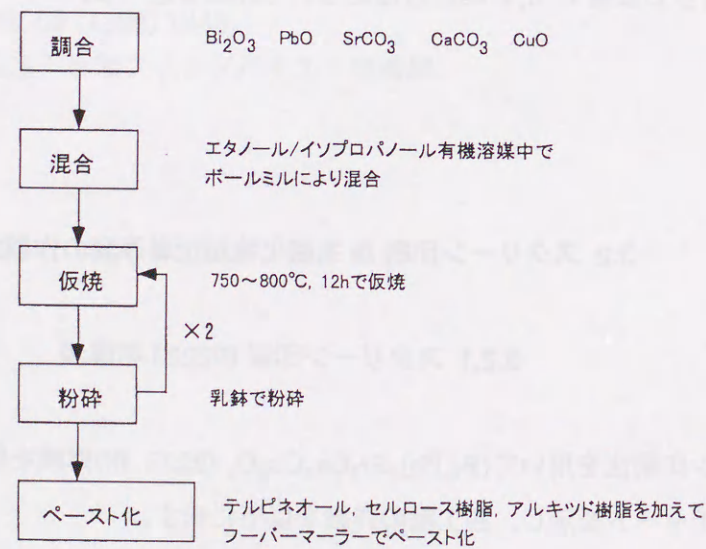


図 3.2 超伝導ペーストの作製方法

(a) 超伝導ペースト ((株)村田製作所, (株)同和鉱業製)を準備した。図 3.2 に超伝導ペーストの作製方法を示す。まず, Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO の各粉末を $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu:O}=1.9:0.4:1.9:2.0:3.1:X$ の組成比になるように調合し, エタノール/イソプロパノール溶媒中でボールミルにより混合した。その後, $750\sim 800^\circ\text{C}$, 12h の仮焼を行ない溶媒と炭素を除去した。超伝導粉末は, この仮焼の段階で若干の $\text{Bi}2201$ 相および $\text{Bi}2212$ 相が生成される。仮焼の後, 凝集した超伝導粉末を乳鉢で粉碎し, 再び仮焼と粉碎を行なった。得られた粉末はテルピネオールと樹脂を混ぜて, フォーマーラーによりペースト化した。

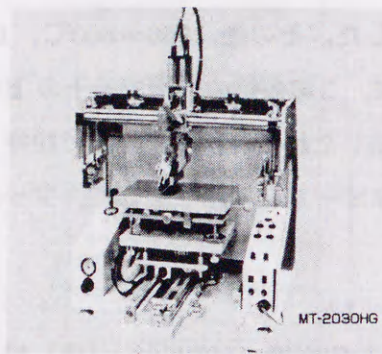
(b) 超伝導ペーストは図 3.3(a)に示すスクリーン印刷機 (MT2030: (株)村上スクリーン製)を用いて Ag , MgO , $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 多結晶基板上に塗布した。まず, 基板をステージ上に固定し, 所望の形状にパターンされたメッシュ (厚さ $12\mu\text{m}$, 1.03 テンション) を基板上の所定の位置にセットする (図 3.3(b),(c))。次に, メッシュ上のパターンの外側に超伝導ペーストをのせ, さらに外側から適度な印圧でステージに押しつけたスキージをステージと平行にスライドさせると, メッシュを通して基板上にペーストが塗布される (図 3.3(d),(e),(f))。一度の印刷で得られる膜厚は $10\sim 30\mu\text{m}$ である。

試料形状はメッシュのパターン形状によって自由に設定できる。 I_c 測定用の試料では, 長さ $30\sim 50\text{mm}$, 幅 10mm , 厚み $100\mu\text{m}$ で純度 99.9% の長方形銀基板を準備し, 幅 6mm で同じ長さにならって超伝導ペーストを印刷した。また, R_s 測定用の試料では一辺が 30mm で厚さ $100\mu\text{m}$ の正方形の銀基板, 又は, 直径 $30\sim 35\text{mm}$ の円形の多結晶誘電体基板を準備し, 直径 $30\sim 35\text{mm}$ の円形に超伝導ペーストを印刷した。

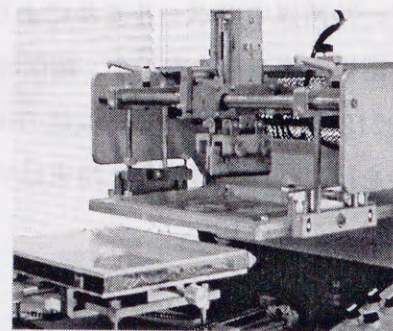
印刷後, 厚膜表面にメッシュの網目が残らないように $10\sim 30$ 分間放置して超伝導ペーストを平滑化 (レベリング) した。

(c) 100V の白熱電球を用いて超伝導ペーストを乾燥させ, 水分を除去した。

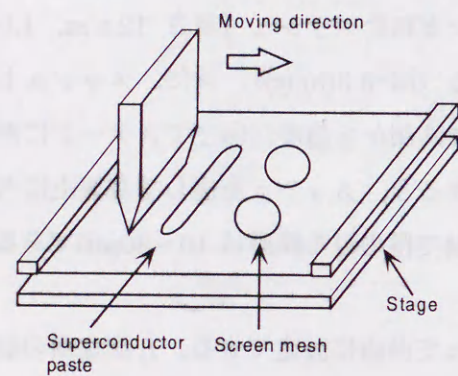
(d) 銀を基板として用いる場合は, 印刷したものを 2 枚準備し, 膜面が接するようにサンドイッチし, 一軸プレス (0.1GPa) を加えて密着させた。この工程は超伝導コアを保護すると同時に, 以降の焼結で Bi や Pb が揮発するのを抑制する効果もある。



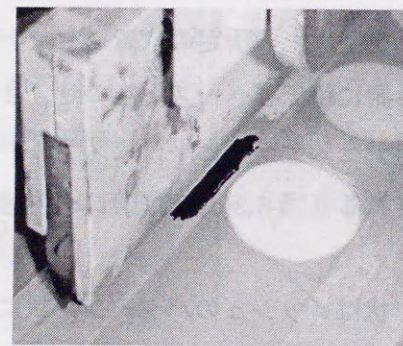
(a) スクリーン印刷機 外観



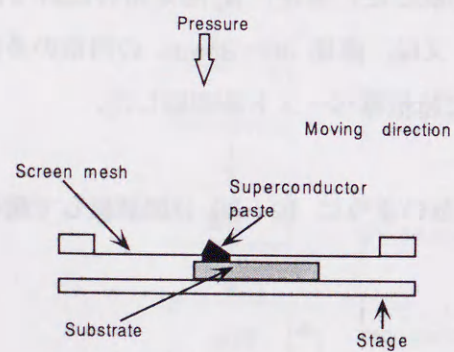
(b) 基板及びメッシュのセット



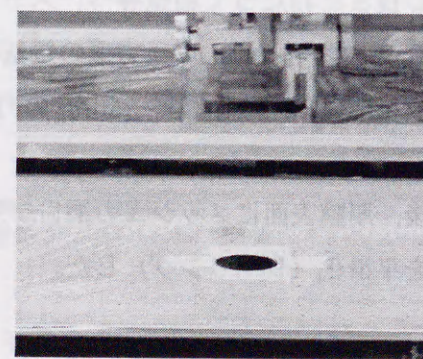
(c) ペースト及びメッシュの配置



(d) 印刷



(e) 印刷時の配値



(f) 印刷後の試料

図 3.3 スクリーン印刷法

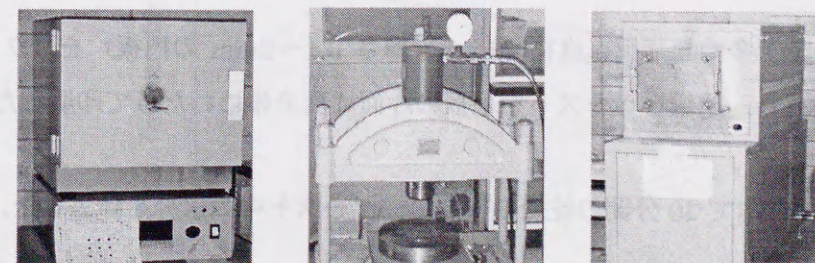
(e) 大気中で 500℃、2 時間の熱処理を行ない溶媒を除去した後、800℃まで昇温し、すぐさま自然降温で室温まで冷却した。800℃の熱処理には仮焼と同様の効果がある。熱処理後、脱媒によってできる空隙を除去するため、軽いプレス($1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$)を加えた。

(f) 試料の焼結には図 3.4(a)に示すボックス型電気炉 (高速昇温電気炉 SS2030 : (株) 東京本山商会 製) を用いた。この電気炉は焼成領域が $200 \times 200 \text{ mm}$ のマッフル炉である。銀の融点を利用して中心部の $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の焼成領域について温度分布を調べたところ、 $\pm 2^\circ \text{C}$ 以内に抑えられていた。スクリーン印刷した厚膜は、この電気炉を用いて大気中で $835 \sim 855^\circ \text{C}$ 、50 時間の焼結を行なった。

(g) 焼結後、超伝導体の緻密化と超伝導結晶の配向化を促進するためにプレスを加えた。銀基板を用いた試料は、図 3.4 (b) に示す一軸プレス加工機 (CD-100 : (株) 理研 製) を使用し、 I_c 測定用試料の場合は $2.3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ のプレスを加え、 R_s 測定用試料の場合は基板を直径 30mm の円形に切り出した後、 $1.4 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ のプレスを加えた。多結晶誘電体基板 (MgO , $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$) を用いた試料では、材料の機械強度を考慮して冷間等方圧プレス加工機 (CIP-CL10 : (株) 日機装製) を使用し、 $2 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ のプレスを加えた。

(h) 再び $835 \sim 855^\circ \text{C}$ で 50 時間の焼結を大気中で行なった。焼結中に生じる反応性液相の作用により、 $\text{Bi}2212$ 相から $\text{Bi}2223$ 相への相変化が促進され、プレス加工時に発生するクラックが修正される³⁾。

その後、(h)プレス加工と(g)焼結を数回繰り返して、試料は完成した。



(a) ボックス型電気炉 (b) 一軸プレス加工機 (c) チューブ型電気炉

図 3.4 電気炉とプレス機

3.2.2 スクリーン印刷 Bi2212 相厚膜

スクリーン印刷法を用いて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi2212 相)厚膜を作製した²⁾。図 3.5 に作製フローチャートを示し、各工程の詳細を以下に示す。

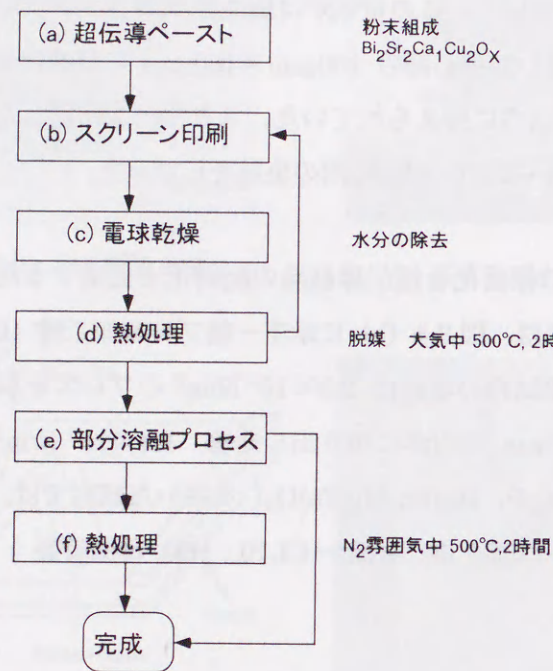


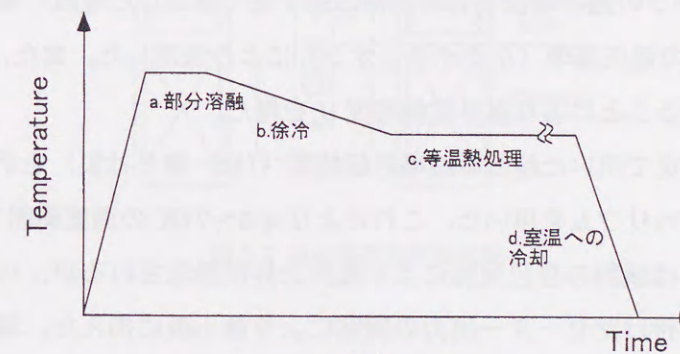
図 3.5 スクリーン印刷 Bi2212 相厚膜の作製方法

- (a) 超伝導ペースト ((株)村田製作所製)を準備した。超伝導ペーストの作製方法は、Bi2223 相の場合とほぼ等しいが、出発組成は Bi:Sr:Ca:Cu:O=2.0:2.0:1.0:2.0:X であり、PbO は使用していない (図 3.2 参照)。
- (b) 銀および MgO 多結晶基板 (直径 29mm, 厚さ 0.1~2mm の円板) をスクリーン印刷機にセットし、超伝導ペーストを基板の片面に面全体にわたって印刷した。
- (c) 100V の白熱電球で 20 分間の乾燥を行ない、ペースト中の水分を除去した。
- (d) 大気中で 500°C, 2h の熱処理を行ない、ペースト中の有機物を脱媒した。

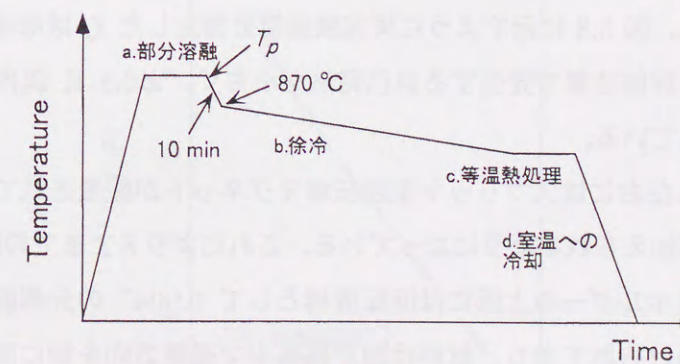
実験では (b)~(d)の工程を 1~5 回繰り返す、膜厚を 20~65 μm の間で制御した。

- (e) 図 3.4 に示したボックス型電気炉 (SS2030 : 東京本山商会製) とチューブ型電気炉 (MT-10x30-a : 光洋リンドバーク製) を用いて熱処理を行なった。前者の電気炉は大気中のみの焼成となるが、断熱性能が良好で、かつ、均熱領域が 100mm×100mm 以上と広い。これに対して、後者の電気炉はガス雰囲気調整機構が付いており、酸素と窒素雰囲気中での熱処理が可能であるが、ガスの排気口の存在により断熱性能が低いいため、高温での降温速度が速く、 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の均熱領域は 50mm×50mm 程度と狭い。Bi2212 相厚膜の熱処理は各電気炉の特徴を考慮して部分熔融プロセスに基づいて行なった (図 3.6 参照)。

図 3.6(a) にボックス型電気炉を用いた場合の部分熔融プロセスに基づく熱処理パターンを示す。熱処理は全て大気中でおこなった。このパターンは従来から用いられている方法であり、a.部分熔融, b.徐冷, c.等温熱処理, d.室温への冷却の 4 工程から構成される²⁾。



(a)



(b)

図 3.6 部分熔融プロセスにもとづく熱処理パターン

図 3.6(b)にチューブ型電気炉を用いた場合の改良型の熱処理パターンを示す。熱処理は 5L/min の酸素ガスフロー中で行なった。従来との違いは徐冷を段階的に行なうことであり、不純物相の結晶成長領域である部分熔融温度 T_p から融点以下の 870℃までを 10 分間で急冷した。これにより熱処理時間が短縮できるとともに、不純物相の生成を抑制することが期待できる⁴⁾。

- (f) Bi2212 相厚膜は部分熔融プロセス中に酸素を取り込むが、通常、酸素量が過多となりオーバードープ状態となる²⁾。この状態では最適な酸素量の場合と比べて臨界温度が低下する。そこで、いくつかの試料は窒素ガス中で 500℃、2 時間の還元処理をおこない酸素量を減少させた。

3.3 直流磁場中の臨界電流密度の測定方法

Bi 系超伝導テープの臨界電流 I_c は、直流四端子法で測定した電流-電圧特性 (I - V 特性) から $0.1 \mu\text{V}/\text{mm}$ の電圧基準 (クライテリオン) により決定した。また、この I_c を超伝導コアの断面積で割ることにより臨界電流密度 J_c を得た。

図 3.7 に I - V 測定で用いた超伝導磁場評価装置 (株) 東リ社製) を示す。試料の冷却には冷媒として液体ヘリウムを用いた。これにより 4.5~77K の温度範囲での I_c 測定が可能となる。通電時には試料の自己発熱による温度上昇が懸念されるが、ヘリウムの流量と試料ホルダーに取り付けたヒーター出力の調整により最小限に抑えた。温度の信頼性を確認するため、熱容量が大きく、測定時の温度誤差が $\pm 0.5\text{K}$ 以下のスターリングサイクル冷凍機 (SSS01: アイシン精機製) を用いて I_c の温度依存性を測定し、超伝導磁場評価装置の測定結果と比較した。図 3.8 に示すように両実験装置で測定した I_c はほぼ一致する。この結果は、超伝導磁場評価装置で発生する自己発熱が小さく、 $\pm 0.5\text{K}$ 以内の温度制御が可能であることを表している。

試料ホルダーの左右にはスプリット型超伝導マグネットが配置されており、通電方向と垂直に直流磁場が加えられるようになっている。これにより 8T までの磁場中で I_c 測定が可能である。試料ホルダーの上部には回転機構として 0.004° の分解能を持つステッピングモーターがとりつけられており、試料は固定磁場中で通電方向を軸に回転させることができる。ただし、コントローラーを含めた測定システムの制御角度は最小 0.7° である。これにより超伝導テープの膜面に垂直な方向と磁場のなす角度を $0 \sim 180^\circ$ の間で制御できる。

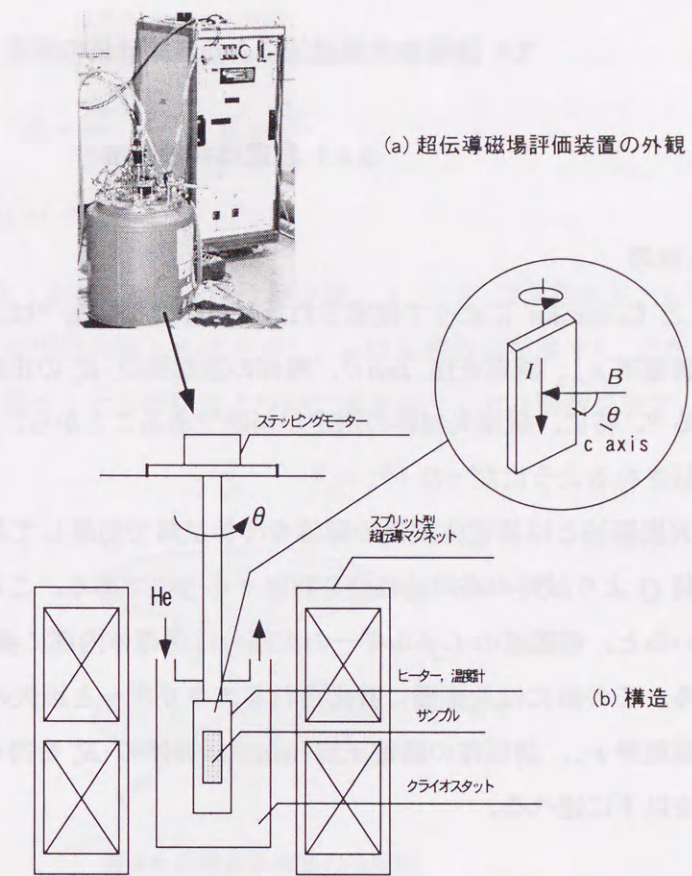


図 3.7 超伝導磁場評価装置

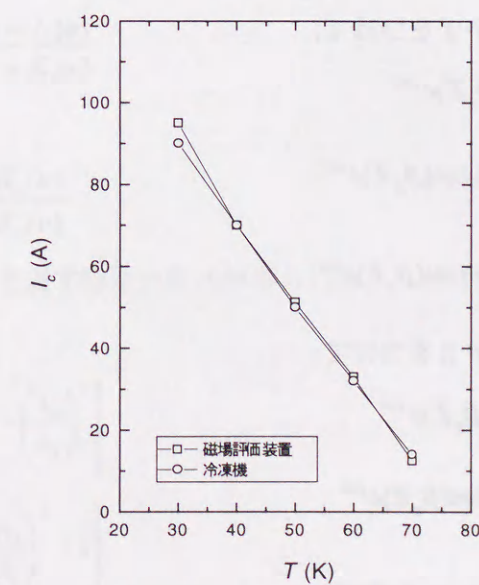


図 3.8 臨界電流 I_c の温度依存性

3.4 誘電体共振器法による表面抵抗の測定方法

3.4.1 誘電体共振器法

(a) 測定原理

Hakki と Coalman によって提案された誘電体共振器法⁵⁾は、マイクロ波帯における誘電体の比誘電率 ϵ_r 、誘電正接 $\tan \delta$ 、導体の表面抵抗 R_s の正確な測定方法として確立されつつある⁶⁾。特に、低損失材料の測定が可能であることから、超伝導体の R_s の評価方法として注目されるようになった^{7,8)}。

誘電体共振器法とは誘電体試料の両端を導体試料で短絡して共振器を構成し、共振周波数と無負荷 Q より試料の高周波特性を評価する方法である。ここで、誘電体に高誘電率の材料を用いると、電磁波のエネルギーの大部分は誘電体内部に蓄えられるので無負荷 Q が測定できる。この値には共振器に蓄えられるエネルギーと損失の情報が含まれており、誘電体の比誘電率 ϵ_r 、誘電体の誘電正接 $\tan \delta$ 、導体の R_s を得ることができる。具体的な導出方法を以下に述べる。

まず、図 3.9 のように、比誘電率 ϵ_r 、比透磁率 1、半径 R 、高さ L の誘電体円柱を 2 枚の導体板で挟んだ場合を考える。この共振器が TE_{01l} モードで共振する場合の電磁場分布は、円柱座標系のヘルムホルツ方程式を用いて以下のように表される⁹⁾。

円柱内部 ($r \leq R$) では添字 1 をつけて、

$$\begin{aligned} H_{z1} &= AJ_0(k_1 r) \sin(\beta_g Z) e^{j\omega t} \\ H_{r1} &= -A \frac{\beta_g}{k_1} J_1(k_1 r) \cos(\beta_g Z) e^{j\omega t} \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$E_{\theta 1} = -jA \frac{\omega \mu_0}{k_1} J_1(k_1 r) \sin(\beta_g Z) e^{j\omega t}$$

円柱外部 ($r \geq R$) では添字 2 をつけて

$$\begin{aligned} H_{z2} &= BK_0(k_2 r) \sin(\beta_g Z) e^{j\omega t} \\ H_{r2} &= B \frac{\beta_g}{k_2} K_1(k_2 r) \cos(\beta_g Z) e^{j\omega t} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$E_{\theta 2} = jB \frac{\omega \mu_0}{k_2} K_1(k_2 r) \sin(\beta_g Z) e^{j\omega t}$$

ただし、

$$\begin{aligned} k_1^2 &= \beta_1^2 - \beta_g^2, \quad k_2^2 = \beta_g^2 - \beta_2^2 \\ \beta_1 &= \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\epsilon_r}, \quad \beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda_0}, \quad \beta_g = \frac{2\pi}{\lambda_g} \\ L &= l \frac{\lambda_g}{2} \quad (l=1,2,3,\dots) \end{aligned}$$

ここで、 A と B は定数、 k は波数、 β は位相定数、 λ_0 と λ_g は共振波長と伝搬波長を表す (ただし、添字の 1, 2 は円柱内部と外部を表し、 g は伝搬方向を表す)。また、 $J_n(kr)$ と $K_n(kr)$ は、それぞれ第一種ベッセル関数および第二種変形ベッセル関数を表す。

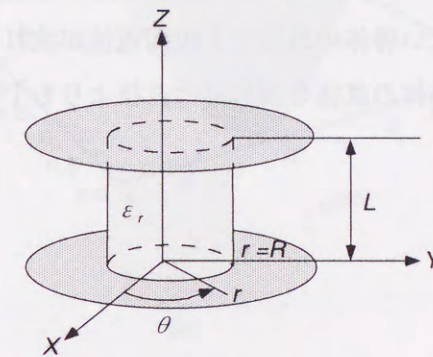


図 3.9 誘電体共振器の構成図

$r=R$ における境界では磁界の接線成分が連続となるので、 $u = k_1 R$ 、 $v = k_2 R$ とおくと、

(3.1), (3.2) 式より

$$\frac{B}{A} = \frac{J_0(u)}{K_0(v)} = -\frac{v J_1(u)}{u K_1(v)} \quad (3.3)$$

となる。よって

$$u \frac{J_0(u)}{J_1(u)} = -v \frac{K_0(v)}{K_1(v)} \quad (3.4)$$

となり、 u と v の関係を表す特性方程式が得られる。

ただし、

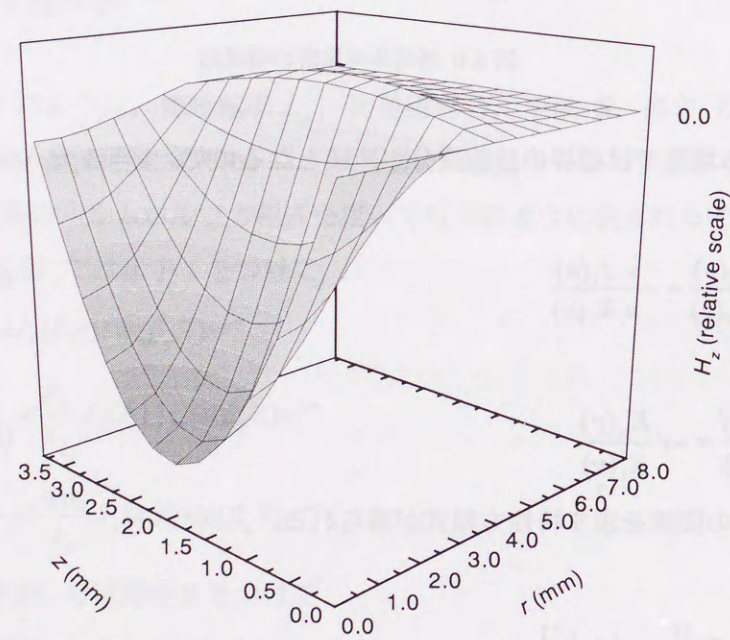
$$u = \left(\frac{2\pi R}{\lambda_0} \right)^2 \left[\epsilon_r - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

$$v = \left(\frac{2\pi R}{\lambda_0} \right)^2 \left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^2 - 1 \right] \quad (3.6)$$

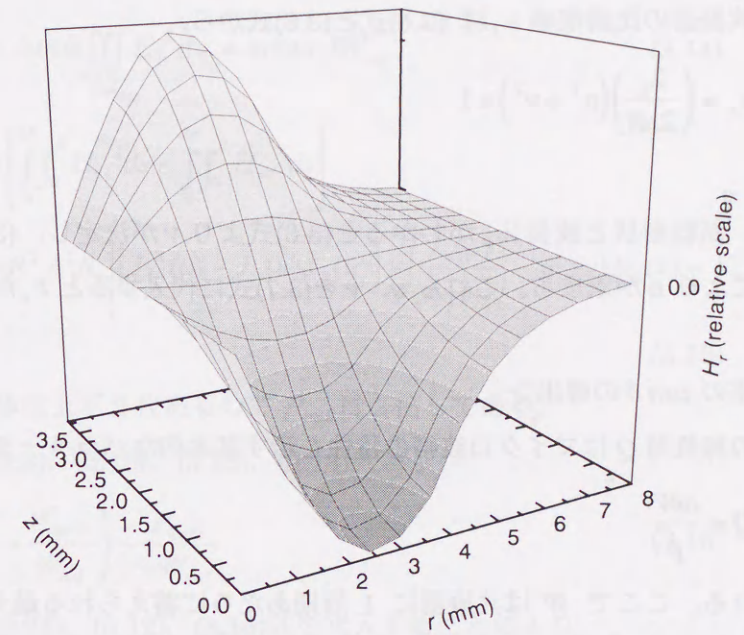
である。

図 3.10 に、本研究で実際に使用した比誘電率 $\epsilon_r = 24$ 、半径 $R = 3.75\text{mm}$ 、高さ $Z = 3.823\text{mm}$ の多結晶 $\text{Ba}(\text{Sn,Mg,Ta})\text{O}_3$ 誘電体円柱を、共振周波数 10.7GHz 、 TE_{011} モードで共振させた時の電磁界分布 (H_z , H_r , E_θ) の計算結果を示す。

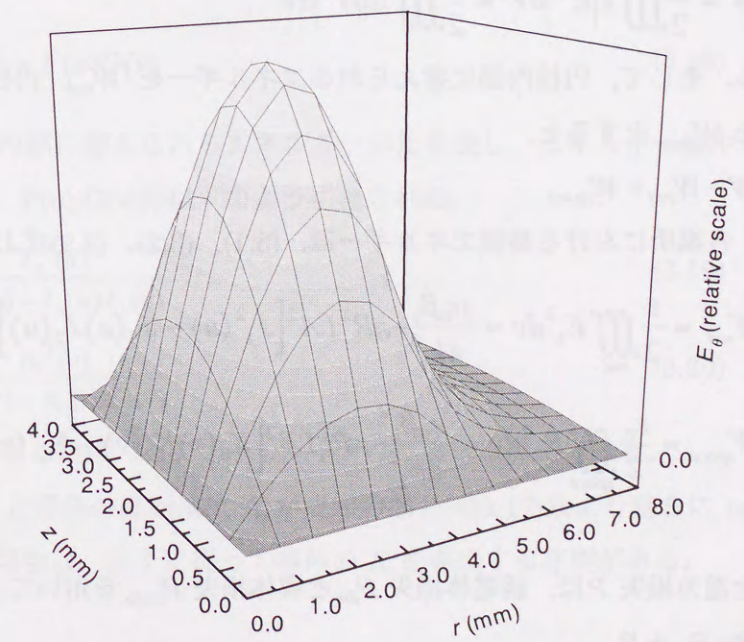
図から明らかなように、円柱の高さ方向 Z について、 H_z と E_θ の絶対値は誘電体の中心部分で最大となり導体と接触する端部では 0 となる。一方、 H_r の絶対値は誘電体の中心部で 0 となり、導体と接触する端部で最大となる。さらに、この端部における H_r の半径方向 r の分布をみると、誘電体の中心では 0 となり、 $r = 2.5\text{mm}$ で最大となる。この結果より、導体の表面電流は円周方向に流れ、 $r = 2.5\text{mm}$ で最大となり、上下面で向きが反対になっていることがわかる。また、 H_r は誘電体の外側 ($r > R$) でも 0 にはならないことから、誘電体と接していない導体の外側でも表面電流が流れていることがわかる。このことは、共振器を構成する導体の直径を誘電体の直径よりも十分大きくしなければならないことを示している。



(a)



(b)



(c)

図 3.10 TE_{011} モード誘電体共振器内部の電磁界分布

<誘電体の比誘電率の導出>

誘電体共振器の比誘電率 ϵ_r は (3.5)式と(3.6)式から、

$$\epsilon_r = \left(\frac{\lambda_0}{2\pi R} \right) (u^2 + v^2) + 1 \quad (3.7)$$

と求まる。

ここで、試料形状と波長 λ_0 がわかると(3.6)式より v が決定し、(3.4)式の特徴方程式を解くことにより u が求まる。これら u, v を(3.7)式に代入すると ϵ_r が求まる。

<誘電体の $\tan \delta$ の導出>

誘電体の無負荷 Q はマイクロ波帯の特性を示す基本的なパラメータであり、

$$Q = \frac{\omega W}{P} \quad (3.8)$$

と表される。ここで W は共振器に 1 周期あたりに蓄えられる最大蓄積エネルギーを表し、 P は全電力損失を表す。

共振周波数における共振器の最大蓄積エネルギー W はピーク時の電界エネルギーまたは磁界エネルギーと等しく、

$$W = \frac{1}{2} \iiint \epsilon |E|^2 dV = \frac{1}{2} \iiint \mu |H|^2 dV \quad (3.9)$$

と表される。そして、円柱内部に蓄えられるエネルギーを W_{rod} 、円柱外部で蓄えられるエネルギーを W_{space} とすると、

$$W = W_{rod} + W_{space} \quad (3.10)$$

と表され、各場所における蓄積エネルギーは、(3.1)、(3.2)、(3.9)式より

$$W_{rod} = \frac{\epsilon}{2} \iiint_{rod} E_1^2 dv = \frac{\mu_0 \beta_1^2}{4k_1^2} \pi R^2 L A^2 [J_1^2(u) - J_0(u)J_2(u)] \quad (3.11)$$

$$W_{space} = \frac{\epsilon_0}{2} \iiint_{space} E_2^2 dv = \frac{\mu_0 \beta_2^2}{4k_2^2} \pi R^2 L B^2 [K_0(v)K_2(v) - K_1^2(v)] \quad (3.12)$$

となる。

一方、全電力損失 P は、誘電体損失 P_{dir} と導体損失 P_{walls} を用いて、

$$P = P_{dir} + P_{walls} \quad (3.13)$$

と表される。

誘電体と導体における損失は、

$$P_{dir} = \frac{1}{2} \omega \epsilon \tan \delta \iiint_{rod} E_1^2 dv = \omega \tan \delta W_{rod} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} P_{walls} &= 2 \frac{R_s}{2} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R H_{r1}^2 ds + \int_0^{2\pi} \int_0^R H_{r2}^2 ds \right] \\ &= \frac{\beta_g^2}{k_1^2} \pi R^2 A^2 R_s \left[J_1^2(u) - J_0(u)J_2(u) + \left(\frac{J_1(u)}{K_1(v)} \right)^2 \{ K_0(v)K_2(v) - K_1^2(v) \} \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

となる。ただし、導体は上下 2 枚あるので P_{wall} は 2 倍してある。

誘電体の $\tan \delta$ は(3.8)、(3.10)、(3.13)、(3.14)式より

$$\tan \delta = \frac{1}{Q} \left(1 + \frac{W_{space}}{W_{rod}} \right) - \frac{P_{walls}}{\omega W_{rod}} \quad (3.16)$$

と表され、この式に(3.11)、(3.12)、(3.15)式を代入することにより、

$$\tan \delta = \frac{1}{Q} \left(1 + \frac{1}{\epsilon_r} T \right) - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^3 \frac{R_s}{30\pi^2 \epsilon_r l} (1+T) \quad (3.17)$$

となる。ただし、

$$T = \epsilon_r \frac{W_{space}}{W_{rod}} = F(u)G(v) \quad (3.18)$$

は誘電体外部および内部に蓄えられるエネルギーの比を表し、エネルギー集中が高いほど零に近づく。ここで、 $F(u), G(v)$ は以下のように表される。

$$F(u) = \frac{J_1^2(u)}{J_1^2(u) - J_0(u)J_2(u)} \quad (3.19)$$

$$G(v) = \frac{K_1^2(v)}{K_1^2(v) - K_0(v)K_2(v)} \quad (3.20)$$

なお、 u, v は既知であるため、ここで示した F, G は簡単に導出できる。

共振器の無負荷 Q と導体の表面抵抗 R_s が既知の場合は(3.17)式より直ちに $\tan \delta$ が導出できる。そうでない場合は、以下に従って導体の R_s を導出する必要がある。

<導体の表面抵抗の導出>

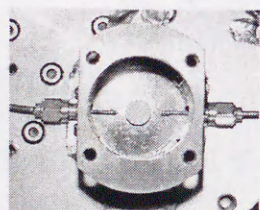
導体の表面抵抗 R_s は、無負荷 Q と誘電体の $\tan \delta$ が既知である場合は(3.17)式を用いて直ちに導出することができる。そうでない場合は、同一ロッド (または材料) から作製された直径が等しく長さが整数倍異なる誘電体を準備し、同一の導体を用いて TE_{011} モード

と TE_{01l} ($l \geq 2$) モードの共振器を構成し、 R_s を導出する方法がある。この方法では、まず周波数の等しい各共振器の Q 値を測定することにより、それぞれの共振器について(3.17)式を得る。ここで、両共振器の R_s と $\tan \delta$ は等しいため、連立方程式を解くことで以下のように R_s が求まる。

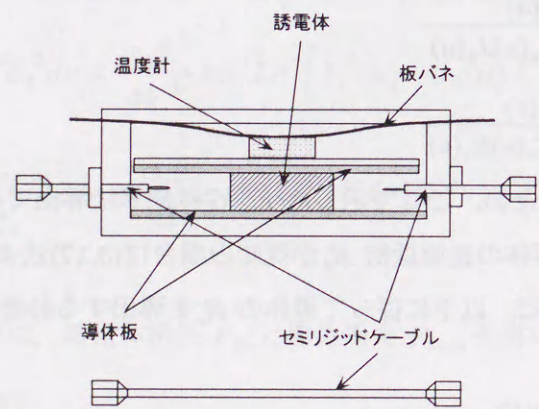
$$R_s = 30\pi^2 \epsilon_r \frac{l}{l-1} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_0} \right)^3 \left(\frac{1+T}{\epsilon_r} \right) \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_l} \right) \quad (3.21)$$

(b) 測定方法

図 3.11 のように、円柱形の誘電体試料 $Ba(Sn,Mg,Ta)O_3$ [BSMT] を 2 枚の平行導体円板の中央に置いて TE_{01l} ($l=1,3$) モード共振器を構成し、共振周波数 f_0 と無負荷 Q を測定した。導体円板の直径は図 3.10 で示した電磁界分布を考慮して誘電体直径の 3 倍程度とした。上部導体は他方の導体板と平行に保ちつつ上下に移動して、その間隔を誘電体試料の高さに合わせられるようになっている。



(a) 上面図 (上部導体, 温度計, 板バネははずしてある。)



(b) 側面図

図 3.11 TE_{01l} モード誘電体共振器の測定治具

ケーブルには外導体 (銅) の外径が 1.19mm, 絶縁物導体 (PTFE) の外径が 0.94mm, 内導体 (銀メッキ鋼) の外径が 0.29mm のセミリジッドケーブル (UT-47: (株)村田製作所製) を準備し、誘電体の左右に配置した。ケーブルの先端には小さな励振ループを形成し、そのループ面は TE_{01l} モードの共振を励振、検波するために導体板と平行にした。これら共振器は無酸素銅のケースに納めて輻射損失を抑制した。

デバイスの伝送特性はネットワークアナライザ (HP8720D: Hewlett Packard 製) により測定した。ネットワークアナライザ・テスト・システムは、マイクロ波信号源、信号分離デバイス、受信器、ディスプレイから構成される (図 3.12)。発生した信号は被測定デバイスを透過し、掃引された入力信号と比較され、受信部で処理される。これにより、ディスプレイ上に透過減衰量の周波数特性が表示される。

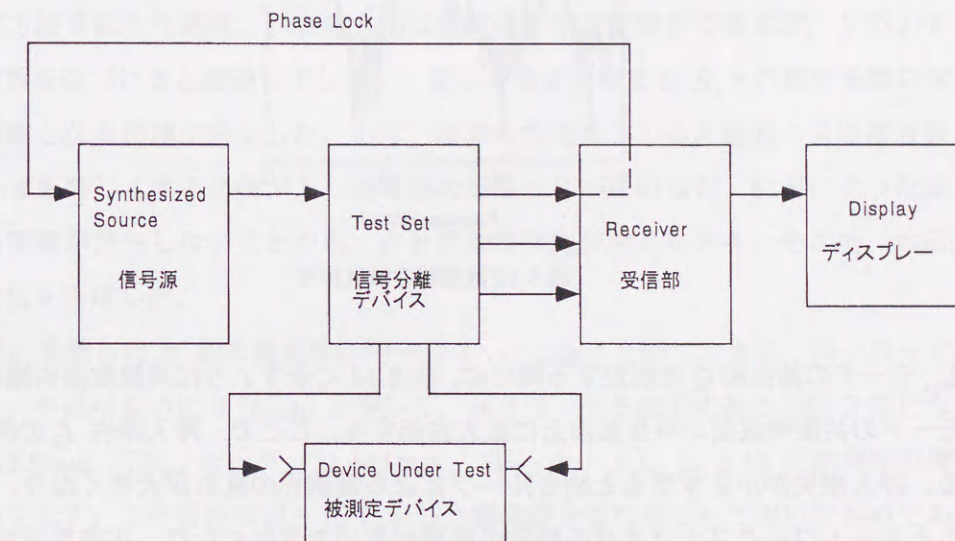


図 3.12 ネットワークアナライザのブロック図

まず、測定では基準レベル (全透過レベル) を調べた。図 3.11(b) の下部に示したセミリジッドケーブルを測定治具のかわりにネットワークアナライザと接続して、共振器の測定周波数範囲での透過減衰量を全透過レベルとして測定した。

次に、測定治具をネットワークアナライザに接続し、誘電体試料を導体板の中央に固定すると、ディスプレイ上には図 3.13 のように減衰特性が表示される。ここで、誘電体共振器法で重要な Q 値を得るには、透過電力の振幅 S_{21} に関する情報だけが必要であり、位相情報は必要ない。

誘電体試料の直径 d と高さ h の比 d/h は 1.8~2.3 の範囲にあり、モードチャートによると、 TE_{011} モードの共振ピークは低周波数側から数えて 2 番目の鋭いピークとして観測される (図 3.13 参照)。測定の際に注意すべきことは、 TE_{011} モードのピークが他のモードのピークと縮退しないことである。ピークが重なると無負荷 Q を過小評価することになる。

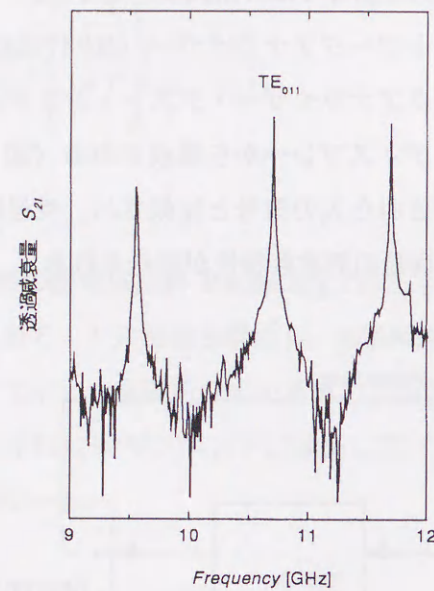


図 3.13 共振器の減衰特性

TE_{011} モードの無負荷 Q を測定する際には、図 3.14 に示すように周波数掃引幅を狭くし、このモードの共振周波数のみを画面上に拡大表示する。ここで、挿入損失 I_L の調整は重要である。挿入損失が小さすぎると結合ループによる電磁界の乱れが大きくなり、逆に大きすぎるとネットワークアナライザの雑音の影響が無視できなくなり、正確な測定ができなくなるためである。そこで、誘電体試料と結合ループの間隔や径を調整することにより、挿入損失 I_L を 30dB 程度とした。

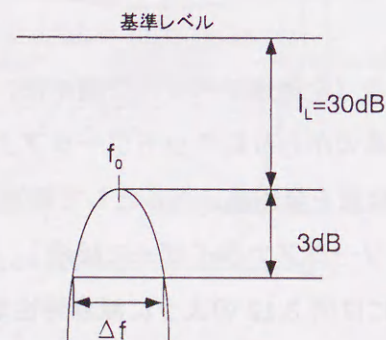


図 3.14 共振波形

図 3.14 から共振周波数 f_0 と半値幅 Δf (共振ピークから 3dB 低下した所の周波数幅) を測定し、次式より無負荷 Q を得た。

$$Q = \frac{f_0 / \Delta f}{1 - A_t} \quad (3.22)$$

ただし、 $A_t = 10^{-I_L/20}$ である。

ところで、誘電体共振器法により未知の $\tan \delta$ と R_s を求める場合、誘電体の準備には 2 つの方法がある⁷⁾。1 つは、ほぼ同じ共振周波数で TE_{012} と TE_{021} モードが共振する単一の共振器を準備し、各モードについて共振周波数 f と無負荷 Q を測定する方法であり、もう 1 つは、前述したように、同一共振周波数 f で TE_{011} と TE_{01l} (l は 2 以上) モードが共振する 2 個の共振器を準備し、それぞれの無負荷 Q を測定する方法である。

両測定方法を試みた結果、前者の方法は誘電体の準備が簡単であるが、2 つのモードの共振周波数を近づけると縮退してしまい、逆に、遠ざけると R_s を計算する際の周波数の補正が困難となる問題が発生した。一方、後者の方法は 2 つの共振器の共振周波数と誘電体の $\tan \delta$ を等しくする必要があり誘電体の準備に骨が折れるが、前者のような周波数を調整する問題が発生しないことから、より正確な測定がおこなえる。そこで、本研究では後者の方法を採用した。

実験用に準備した 2 個の誘電体は同一の ϵ_r と $\tan \delta$ を持つように、同一ロッドから切り出した。半径は互いに 3.75mm と等しく、高さは一方を他方の高さの約 3 倍にするようにした (3.8mm : TE_{011} モード, 11.461mm : TE_{013} モード)。図 3.15 に誘電体の構成と電磁界分布を示す。この分布は図 3.10 に示した電磁界分布に基づいて描いたものである。

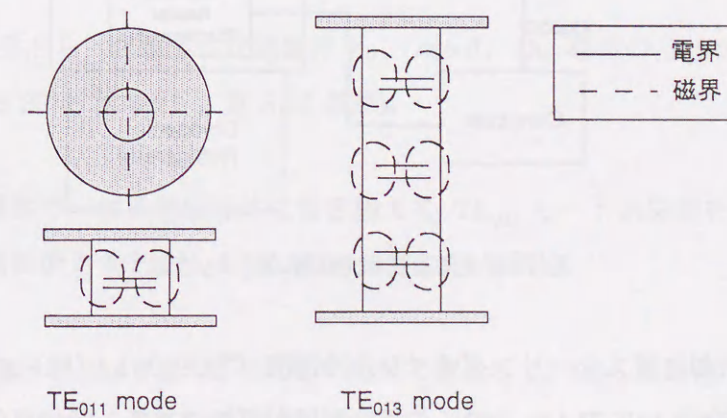


図 3.15 TE_{011} モードと TE_{013} モード誘電体共振器の構成と電磁界分布

実験では、 TE_{011} と TE_{013} モードの共振周波数と無負荷 Q 値を測定した。このとき、誘電体の直径が等しいため共振周波数は互いに一致するが、 Q 値は TE_{013} モードの方が大きくなる。これは TE_{013} モードの方が蓄積エネルギーに対する導体損失の割合が小さくなるためである。測定で得られた共振周波数と無負荷 Q より、(3.7)式から誘電体の比誘電率 ϵ_r を導出し、(3.21)式から導体の表面抵抗 R_s を求め、(3.17)式から誘電体の $\tan \delta$ を導出した。

3.4.2 超伝導体の表面抵抗

現在、超伝導体の R_s の測定方法には、測定レンジが広く、感度が高く、試料を加工しないで測定できる誘電体共振器法が主に用いられている^{6~8)}。超伝導体は臨界温度 T_c 以下での利用となるので、低温測定が可能で精度の高い測定システムが求められる。

〈測定システム〉

図 3.16 に本実験で用いた測定システムのブロック図を示す。① 低温での測定が可能で、② 温度の精度を確保するために測定が自動化されているという2つの特徴を持つ。

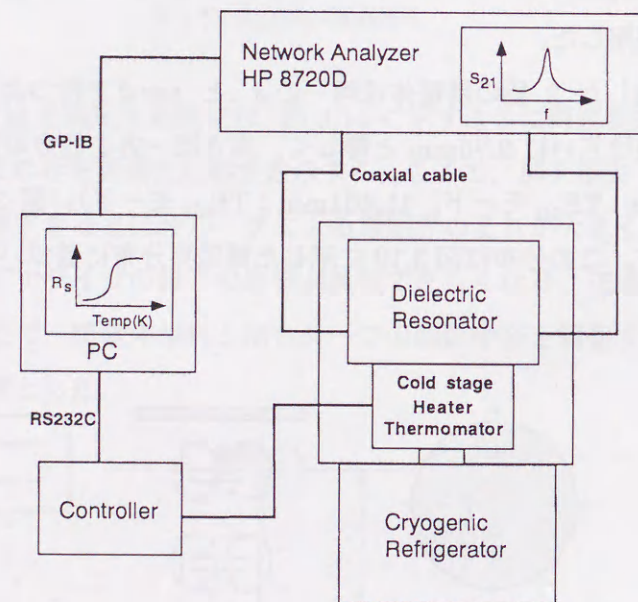


図 3.16 表面抵抗測定装置のブロック図

① 共振器の冷却にはスターリングサイクル冷凍機 (TAS2001 : (株) AISIN 製) を用いた。最低到達温度は 12K で 14~300K の温度制御が可能である。超伝導体を含む共振器はコールドステージ上にセットして 14K まで冷却した後、冷凍機を止めて自然昇温させた。

② 試料の上面に取り付けた Pt-Co 抵抗温度計 (図 3.11(b)参照) の温度情報はコントローラー、RS-232C により常時パソコン(PC)に取り込んだ。温度の測定精度は 20K で $\pm 0.2K$ 程度である。PC にはあらかじめ測定温度を設定しておき、自然昇温中に設定温度に達すると、PC から GP-IB を通してネットワークアナライザー (HP8720D) に命令を送り、透過減衰量 S_{21} の周波数特性から、共振周波数 f_0 、半値幅 Δf 、負荷 Q 値、挿入損失 I_L のデータを得た。これら全データは PC に取り込み、表計算ソフト (Excel : Microsoft 製) を用いて R_s を導出した。

〈測定手順〉

超伝導体の R_s 測定は、上記の測定システムを用いて以下の手順で行なった。測定結果の一部も併せて示す。

- 基準レベル (全透過レベル) の温度依存性を測定した (図 3.14, 3.17 参照)。
- $Ba(Sn,Mg,Ta)O_3$ 誘電体円柱の両端を 2 枚の無酸素銅(Cu)の円板で短絡して TE_{011} モード共振器を構成し、共振周波数 f_0 と無負荷 Q の温度依存性を測定した (図 3.18, 3.19 参照)。
- (b)とは高さの異なる $Ba(Sn,Mg,Ta)O_3$ 誘電体円柱を(b)と同じ 2 枚の Cu 導体で短絡して TE_{013} モード共振器を構成し、共振周波数 f_0 と無負荷 Q の温度依存性を測定した (図 3.18, 図 3.19 参照)。
- (b),(c)の結果から、誘電体の比誘電率 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、Cu 導体の R_s の温度依存性を導出した(図 3.20, 図 3.21, 図 3.22 参照)。
- 短絡する導体の一枚を超伝導体に置き換えて TE_{011} モード共振器を構成し、共振周波数 f_0 と無負荷 Q を測定した(図 3.23, 図 3.24 参照)。
- (d)より誘電体の $\tan \delta$ と Cu の R_s が既知であるので、(e)の無負荷 Q から直ちに超伝導体の R_s が求めた(図 3.22 参照)。

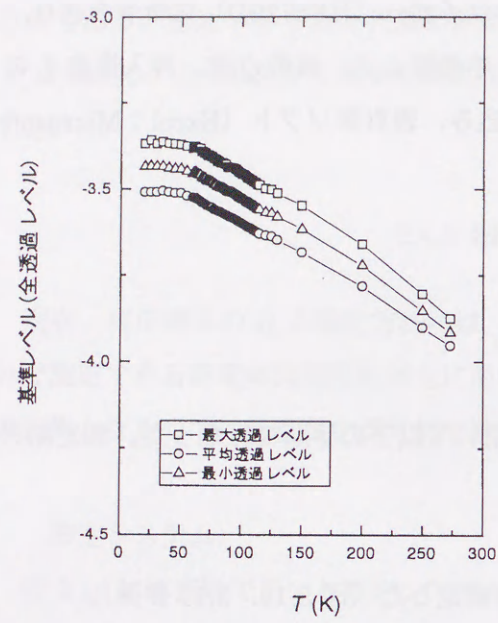


図 3.17 基準レベル

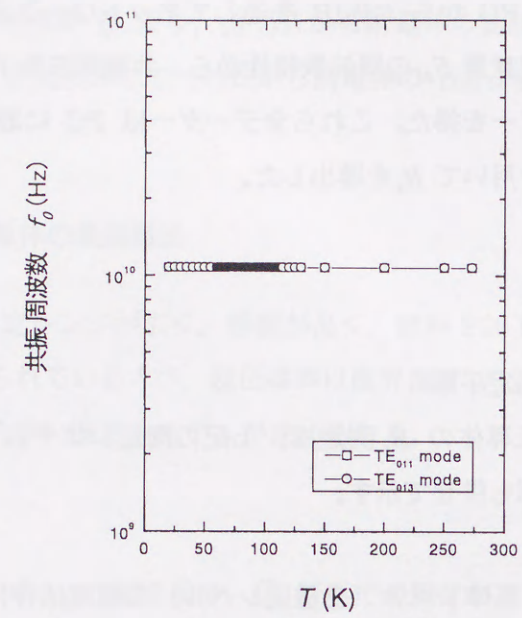


図 3.18 共振周波数 (銅)

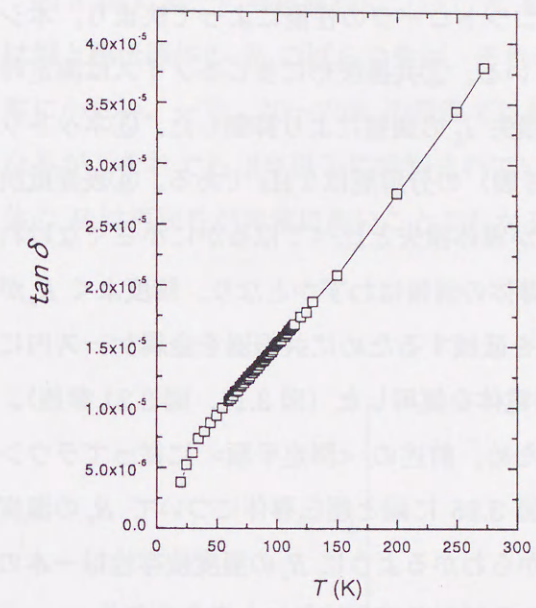


図 3.21 $\tan \delta$

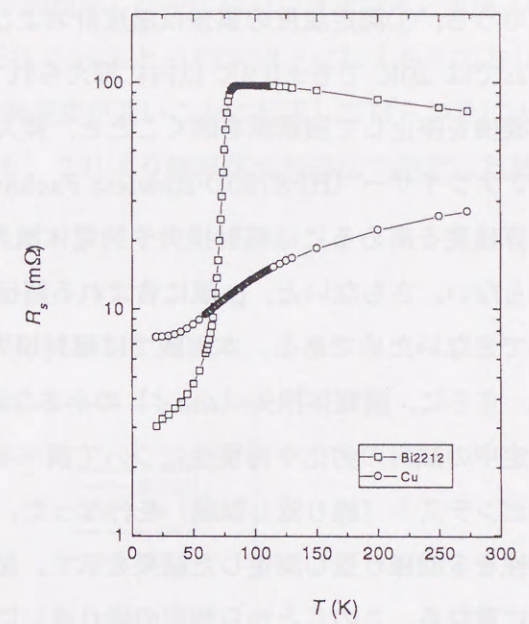


図 3.22 R_s (銅, 超伝導)

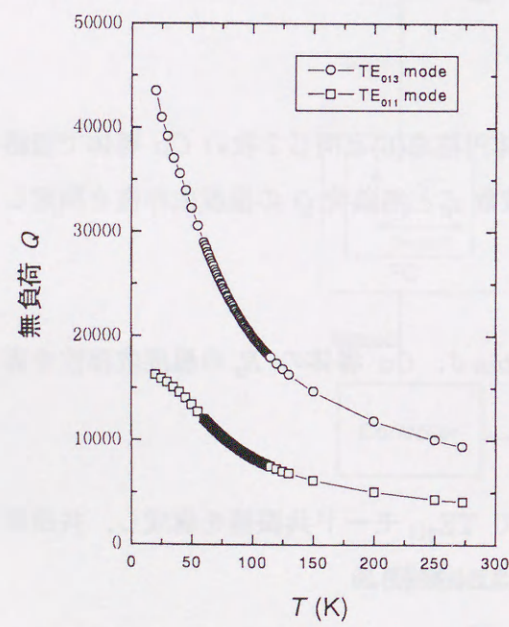


図 3.19 無負荷 Q (銅)

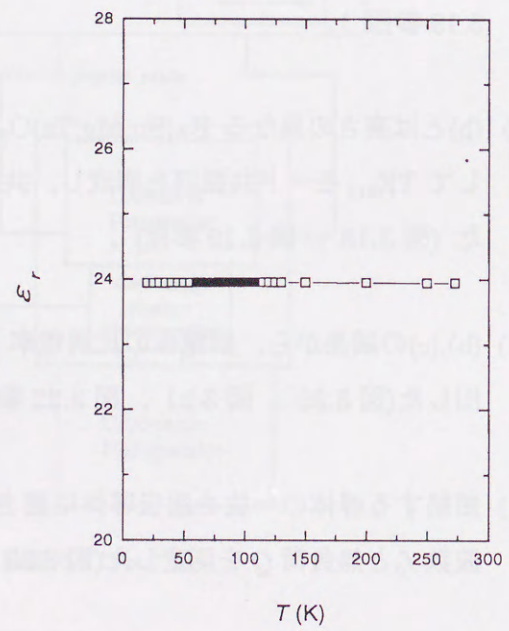


図 3.20 ϵ_r

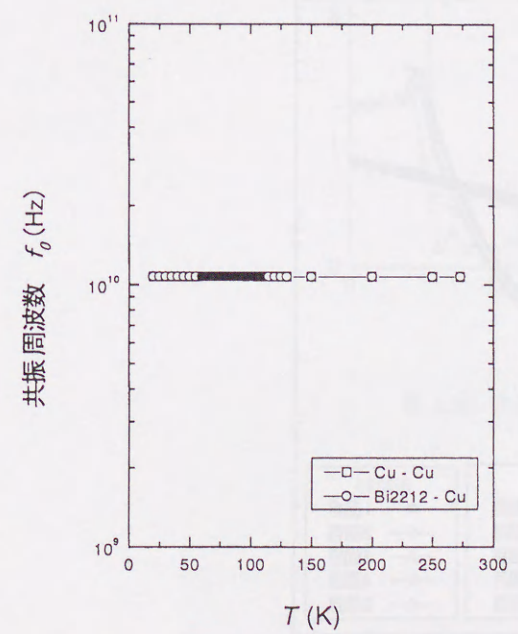


図 3.23 共振周波数 (銅, 超伝導)

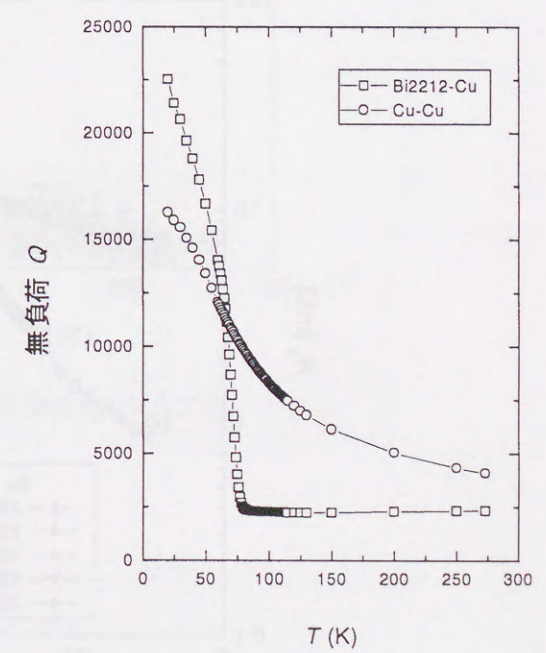


図 3.24 無負荷 Q (銅, 超伝導)

〈精度〉

表面抵抗の精度は、①測定温度の誤差、②共振波形に生じるノイズ、③ネットワークアナライザの精度、④表面抵抗の計算精度などの影響を受ける。

このうち、①測定温度の誤差は温度計およびコントローラの性能によって決まり、本システムでは 20K でも $\pm 0.2\text{K}$ 以内に抑えられている。②共振波形に生じるノイズは測定時に冷凍機を停止して振動源を除くことと、挿入損失 I_L の調整により抑制した。③ネットワークアナライザ (HP8720D:Hewlett Packard 製) の分解能は 1 Hz である。④表面抵抗の計算精度を高めるには輻射損失や誘電体損失が導体損失と比べてはるかに小さくなければならない。さもないと、 Q 値に含まれる超伝導体の情報はわずかとなり、精度よく R_s が導出できないためである。本実験では輻射損失を低減するために共振器を金属ケース内に入れ、さらに、誘電体損失 ($\tan \delta$) の小さな誘電体を使用した (図 3.11, 図 3.21 参照)。

測定中の試料の劣化や再現性について調べるため、前述の〈測定手順〉に従ってラウンドロビテスト (繰り返し試験) を行なった。図 3.25 に銅と超伝導体について R_s の温度依存性を 5 回繰り返し測定した結果を示す。図からわかるように R_s の温度依存性は一本の直線に重なる。このことから測定の繰り返しによる試料の劣化はないと考えられる。

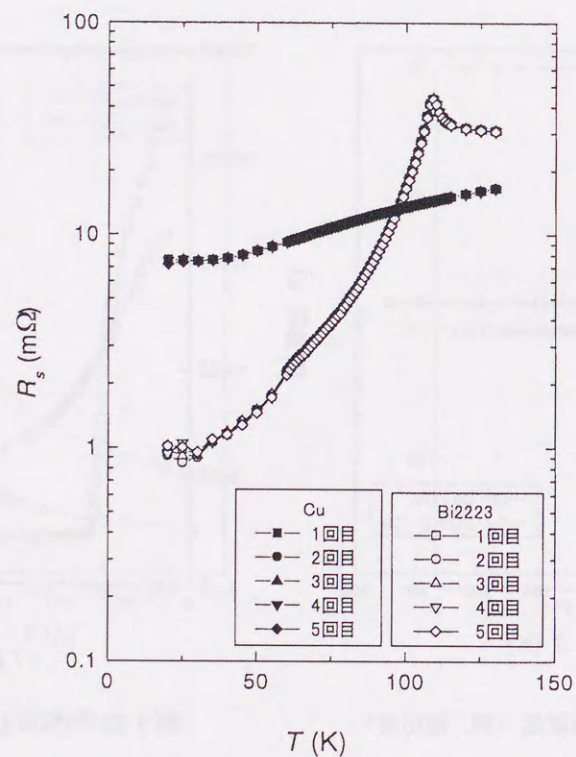


図 3.25 同一試料を用いた表面抵抗 R_s のラウンドロビテスト

さらに、以下の式により R_s のばらつき $\Delta R_s/R_s$ を算出した⁸⁾。

$$\Delta R_s/R_s (\%) = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (R_{s,i} - \bar{R}_s)^2} / \bar{R}_s \times 100 (\%) \quad (3.23)$$

図 3.26 に同一の導体試料について R_s を 5 回測定した時のばらつきを示す。30K 以上では銅と超伝導体の R_s のばらつきは、それぞれ 0.29% と 0.65% 以下に抑えられており、非常に小さい。一方、20~25K の低温では昇温速度が速いことに起因してばらつきは大きくなるが、それでも 3% 以下に抑制されている。これより誘電体共振器法で測定した超伝導体の R_s は再現性が非常に高いことがわかる。

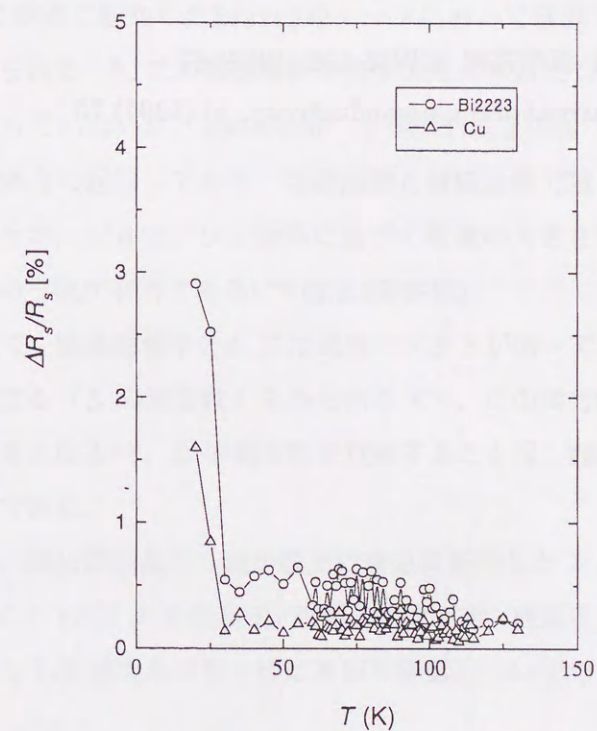


図 3.26 表面抵抗 R_s のばらつき

第3章 参考文献

- 1) A. Oota, H. Matsui, M. Funakura, J. Iwaya and J. Maeda, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 243
- 2) H. Noji, W. Zhou, B.A.Glowacki and A.Oota, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 833
- 3) Q. Y. Hu, H. K. Liu and S. X. Dou, Physica C 250 (1995) 7
- 4) W. Zhan, O. V. Pupysheva, Y. Ma, M. Polka, E. E. Hellstrom and D. C. Labarestier, IEEE. Trans. Appl. Phys. 7 (1997) 1544
- 5) B. W. Hakki and P. D. Coleman, IRE Trans. Microwave Theory and Tech. MTT-8 (1960) 410
- 6) 小林禧男, 田中周三 電子通信学会 電子回路部品・材料研究会資料 CPM72-33 (1972) 1
- 7) 小谷暁彦, 小林禧男 信学技報 MW95-106 (1995) 67
- 8) J. Mazierska, J. Journal of Superconductivity, 10 (1997) 73

第4章 スクリーン印刷Bi2223相テープの直流磁場中の臨界電流密度

4.1 はじめに

本章では、銀基板上に作製したスクリーン印刷 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223相)テープの直流磁場中の臨界電流 $I_c(T, B, \theta)$ について述べる。

Bi2223相テープを超伝導マグネット線材に応用する場合、直流磁場中における I_c の支配因子の解明や、超伝導体内部の磁束挙動（磁束クリープやピンニングなど）の理解が不可欠となる。ところが、直流磁場中の I_c にみられる問題の一つに、磁場の大きさが同一であっても増磁過程と減磁過程で値が異なる「 I_c の履歴現象」がある。一般に、履歴現象は結晶粒の c 軸が膜面に垂直に配向したBi2223相テープにおいて低温で観測され、 I_c の低いテープほど顕著にみられる¹⁻³⁾。この履歴現象の発生メカニズムについては未だ論争中であり、完全な解明には至っていないが、 100A/mm^2 (77K, 0T)以上の J_c を有するテープにも存在する結晶粒間の弱結合に起因しており、増磁過程と減磁過程で超伝導結晶に捕捉される磁束分布が異なることが、ジョセフソン効果に基づく電流の大きさに影響を及ぼし、履歴現象を引き起こすという説が有力である¹⁻³⁾ (2.2.3節参照)。

履歴現象に加えて、直流磁場中の I_c には磁場の大きさが同一であっても磁場を加える方向によって値が異なる「 I_c の異方性」もみられる⁴⁻⁶⁾。この異方性は結晶粒の配向性が高くなるに連れて顕著となる^{4,5)}。 I_c の異方性を理解することは、超伝導体内部の磁束挙動を理解する上で重要である。

そこで本章では、超伝導結晶の c 軸が膜面に垂直に配向したスクリーン印刷Bi2223相テープの直流磁場中の $I_c(T, B, \theta)$ を温度 T 、磁場の大きさ B 、磁場を加える方向 θ を関数として系統的に調べ、 I_c の履歴現象が異方性に及ぼす影響について考察する。

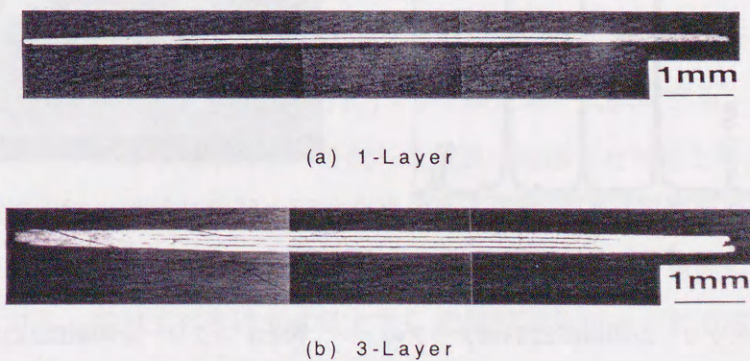


図4.1 超伝導コアの層数が (a) 単層と (b) 三層のスクリーン印刷Bi2223相テープの断面写真

4.2 実験

超伝導コアの層数が単層および三層のBi2223相テープをスクリーン印刷法により作製した⁷⁾(3.2.1節参照)。まず、組成比がBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.82:0.35:1.90:2.05:3.05の超伝導ペースト((株)同和鉱業製)を準備し、銀基板上の片面または両面にスクリーン印刷した。単層テープでは片面に印刷したものを2枚準備し、超伝導コアが向かい合うようにサンドイッチした。一方、三層テープでは片面に印刷したものと両面に印刷したものをそれぞれ2枚準備し、超伝導コアが向かいあうように片面-両面-両面-片面の順序でサンドイッチした。その後、一軸プレスと焼結を繰り返すことにより試料は完成した。図4.1に光学顕微鏡により撮影した単層と三層のスクリーン印刷Bi2223相テープの断面写真を示す。

Bi2223相テープの微細組織はX線回折装置 [XRD] (2200VHF:Rigaku製) と走査型電子顕微鏡 [SEM](S2300:日立製作所製)により観察した。図4.2に示す超伝導コアのXRDパターンからは強いBi2223相(0,0,X)ピークが観測される。これは超伝導結晶粒のc軸が膜面と垂直に配向していることを示唆している。図4.3に超伝導コアの表面SEM写真を示す。粒径が10 μ m程度の板状をした超伝導結晶粒は、XRDパターンと符合して良好に配向している。

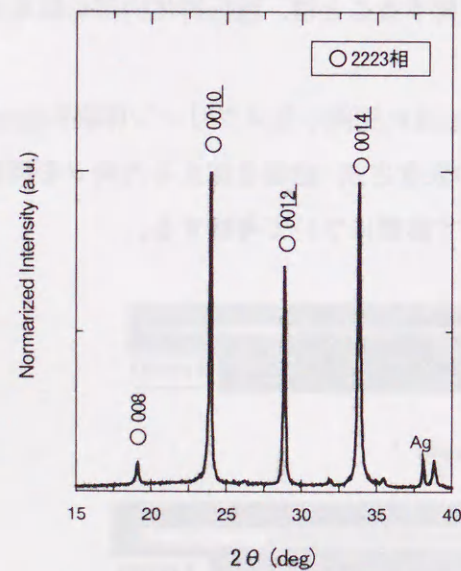


図4.2 スクリーン印刷Bi2223相テープのXRDパターン

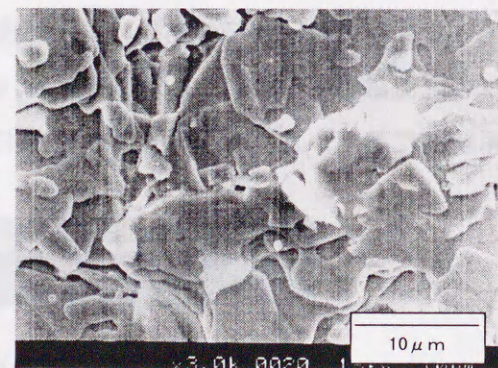


図4.3 スクリーン印刷Bi2223相テープの表面SEM写真

超伝導テープの臨界電流 I_c は直流四端子法による電流-電圧 (I - V) 特性から0.1 μ V/mmの電圧基準を用いて測定し、臨界電流密度 J_c は超伝導コアの断面積より決定した。 $I_c(T, B, \theta)$ の測定にはスプリット型超伝導マグネットを備えた超伝導磁場評価装置(東リ社製)を使用し、4.2~77Kの温度範囲、0~8Tの磁場範囲、テープ面に垂直方向と磁場方向のなす角度を θ として0~180°の磁場角度範囲で測定した(3.3節参照)。 I_c の磁場角度依存性 $I_c(\theta)$ の測定では、まず、磁場方向をテープ面と垂直($\theta=0^\circ$)に設定してから所定の大さの磁場を加え、磁場方向をテープ面に対して垂直 \rightarrow 平行 \rightarrow 垂直($\theta=0^\circ \rightarrow 90^\circ \rightarrow 180^\circ$)と連続的に変化させる過程で I_c を測定した。ただし、一連の測定を行なう前に、超伝導体に捕捉される磁束を完全に除去するため、試料温度を臨界温度($T_c \approx 109$ K)以上の120Kに設定した後、ゼロ磁場中で T_c 以下の目標温度まで冷却してから測定を行なった。

4.3 結果と考察

4.3.1 臨界電流の磁場依存性

単層のスクリーン印刷Bi2223相テープについて、テープ面に垂直に8Tまで磁場を加える過程(増磁過程)と0Tまで減少させる過程(減磁過程)で I_c を測定した。図4.4に4.5Kと30Kの結果を示す。4.5Kでは I_c の履歴現象が顕著にみられる。30Kでも低磁場領域で履歴現象がみられるが、履歴の程度(ΔI_c)は小さくなる。

I_c の磁場依存性を詳しく調べると、4.5Kの I_c は、最初、磁場の増加に対してべき関数的($I_c \propto B^{-\alpha}$: α は定数)に減少する。この減少は結晶粒間の弱結合を流れる電流に起因した特性と考えられている⁸⁾。べき関数的な減少は3T付近までみられ、その後、約15Aで一定値となる。磁場の増加を止めて8Tから減少させると、0.1T付近で最大値(68A)を示し、0.02T以下の低磁場領域を除いて増磁過程より大きくなる。

これに対して30Kの I_c は、最初、磁場の増加に対してべき関数的に減少し、さらに磁場を増加させると指数関数的($I_c \propto \exp(-B/\beta_0)$: β_0 は定数)に減少する。この指数関数的な減少は磁束クリープのような結晶粒内を流れる電流に起因した特性と考えられている⁸⁾。すなわち、高磁場領域では結晶粒間の弱結合を流れる電流経路が遮断され、磁場の影響を受けない結合の強い電流経路のみが存在し、 I_c は結晶粒内を流れる電流によって制限されていると考えられる。注目すべきは30K以上で I_c の履歴現象がみられる磁場領域は、結晶粒間の弱結合に起因して I_c がべき関数的に減少する領域に限られることである。

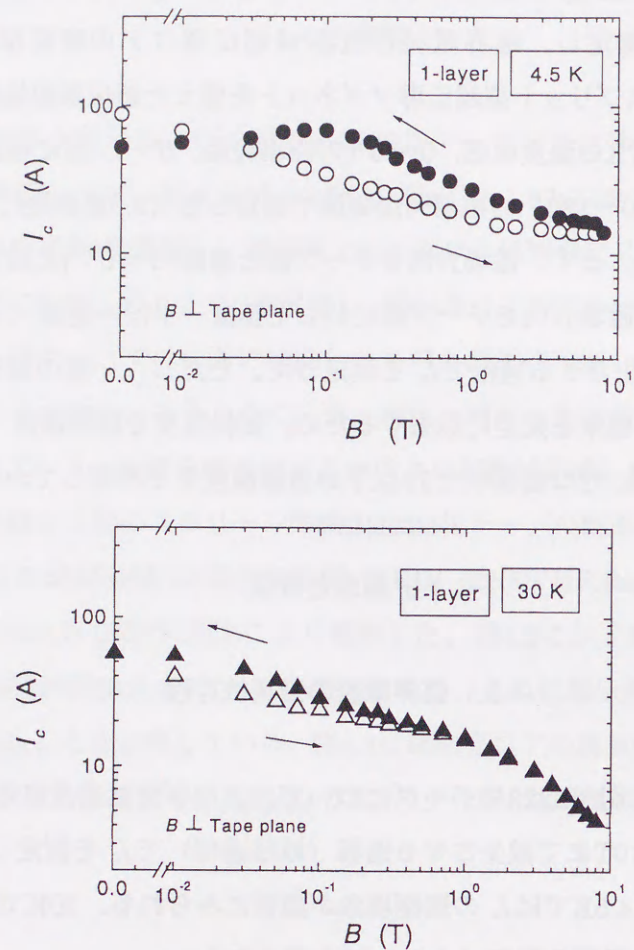


図4.4 スクリーン印刷Bi2223相単層テープにみられる I_c の履歴現象
(増磁過程をOpen Symbol, 減磁過程をClosed Symbolで表す。)

図4.5に単層のスクリーン印刷Bi2223相テープの4.5~77Kにおける I_c の磁場依存性(増磁過程)を示す。40K以上になると、履歴現象のみられるべき関数領域はわずかとなり、ほとんどの磁場領域では指数関数に従うようになる。また、この磁場領域の I_c の傾きは、温度の上昇と共に急峻となる。

超伝導コアの層数が三層のBi2223相テープについても J_c の磁場依存性(増磁過程)を調べた。図4.6に示す三層テープの結果は、図4.5から得られる単層テープの J_c の磁場依存性と同様の振る舞いを示す。77K, 0Tの J_c が超伝導コアの層数によって変化しないことは既に報告されているが⁷⁾、4.5~77Kの J_c の磁場依存性も超伝導コアの層数によって変化しないことが明らかとなった。

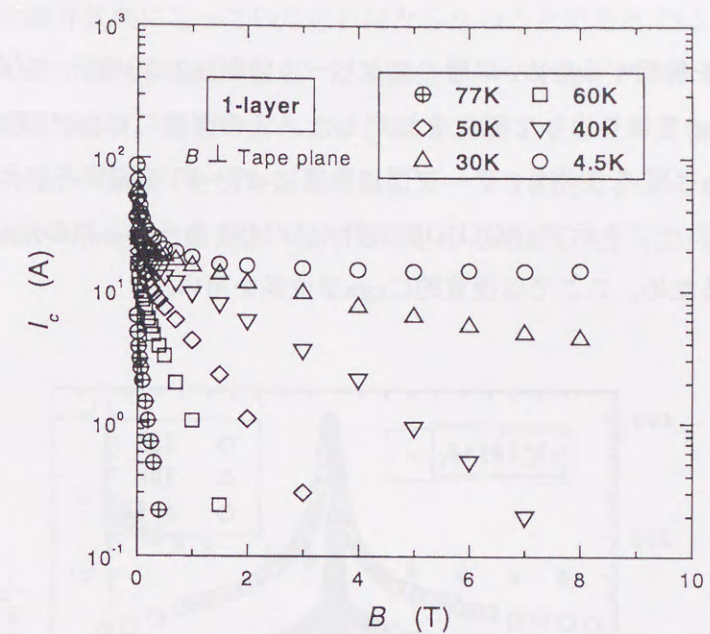


図4.5 スクリーン印刷Bi2223相単層テープの I_c の磁場依存性 ($B \perp$ Tape plane:増磁過程)

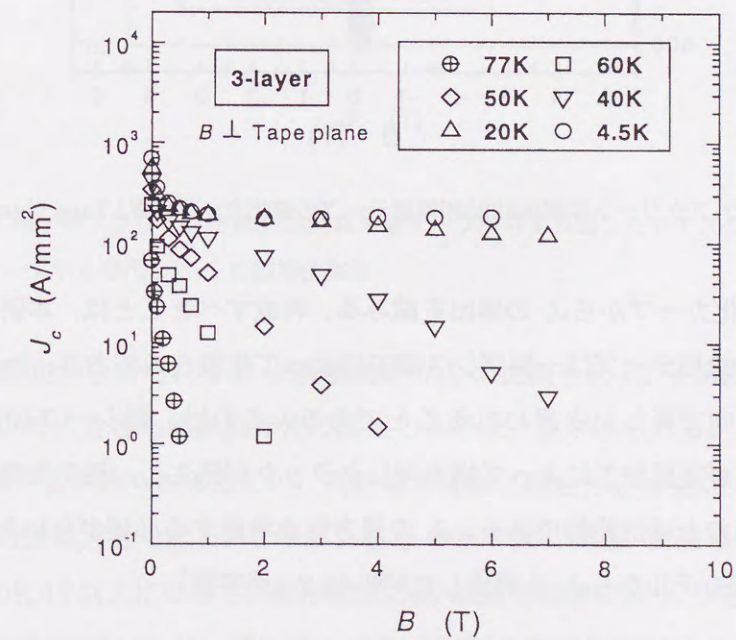


図4.6 スクリーン印刷Bi2223相三層テープの J_c の磁場依存性 ($B \perp$ Tape plane:増磁過程)

4.3.2 通電特性と磁化特性の比較

J_c の履歴現象を解明するため、単層のスクリーン印刷Bi2223相テープから長方形の小片試料(3mm×5mm)を切り出して磁化を測定した。この測定にはSQUID磁束計(MPMS: Quantam Design社製)を使用し、テープ面に垂直に-5T~5Tの磁場を加えた。図4.7に4.5K, 30K, 50Kの磁化カーブを示す。SQUID磁束計(MPMS)から得られる磁化の大きさがemu単位で表示されるため、ここでは便宜的にcgs単位系を用いた。

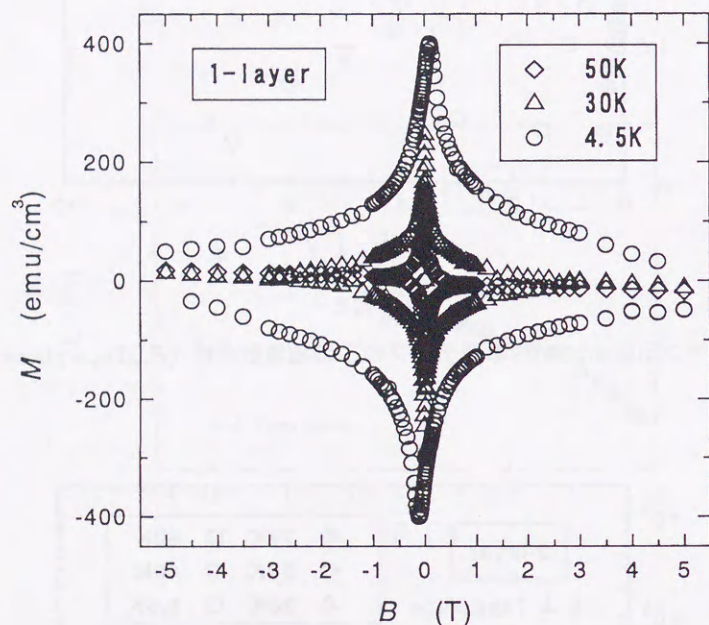


図4.7 スクリーン印刷Bi2223相単層テープの磁化カーブ ($B \perp$ Tape plane)

図に示した磁化カーブから J_c の導出を試みる。考慮すべきことは、本研究で用いたスクリーン印刷Bi2223相テープは一軸プレス加工によって作製されており、テープ面内の J_c が長手方向と幅方向で等しいと思われることである。これは、銀シース加工法で作製したBi2223相テープが圧延加工によって幅方向にクラックが発生し、長手方向よりも幅方向の J_c が大きくなるのとは対称的である。 J_c の異方性を考慮する必要がないため、以下に示すBeanの臨界状態モデルから J_c を導出した^{9,10)}(2.2.1節参照)。

$$20\Delta M = wJ_c \left(1 - \frac{w}{3l}\right) \quad (4.1)$$

ただし、 $\Delta M(\text{emu}/\text{cm}^3)$ は磁化カーブの幅、 $w(\text{cm})$ と $l(\text{cm})$ は試料の長さと同幅、 $J_c(\text{A}/\text{cm}^2)$ は臨界電流密度を表す。

ここで注意すべきことは、磁化の大きさから J_c を導出する際に、磁束が超伝導体の中心まで侵入した完全臨界状態になっていなければならないことである(2.2.1節参照)。この条件を満たす磁場の最小値(中心到達磁場)は初磁化カーブで磁化が最小となる値に相当し、4.5Kでも10mT程度である。磁化の大きさから J_c を導出することの妥当性は、同一試料から正方形試料(3mm×3mm)を切り出して磁化カーブを測定し、ここから得られる J_c が長方形試料(3mm×5mm)の結果と一致することから確認した。(図4.8参照)

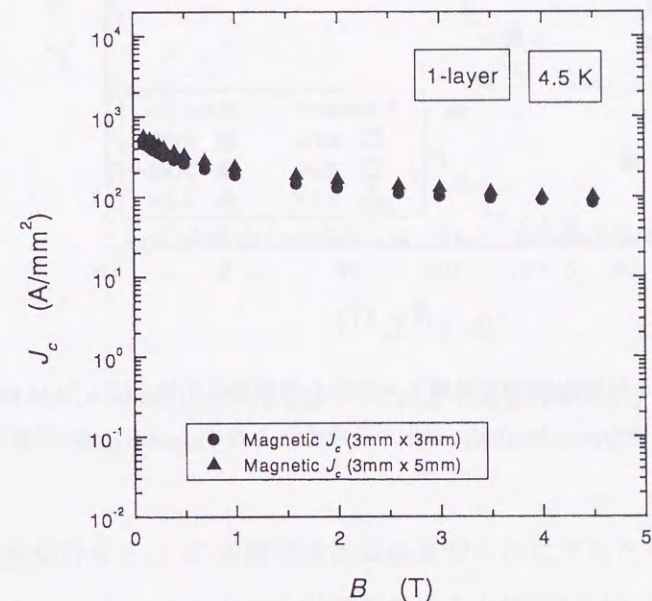


図4.8 同一のスクリーン印刷Bi2223相単層テープから切り出したサイズの異なる厚膜の磁化カーブから導出した J_c の磁場依存性

図4.9に磁化測定から得られる J_c と通電測定の J_c の比較を示す。4.5Kでは磁化測定と通電測定の間で J_c の大きさと磁場依存性の両面で良好な一致がみられる。しかし、30Kになると低磁場では一致がみられるものの、高磁場では磁化測定の J_c が急激に低下していき、両測定間の J_c の差は大きくなる。このような J_c の不一致は高温・高磁場になるほど顕著になっていき、50K, 1T以上になると、磁化測定の J_c は通電測定の J_c よりも約3桁小さくなる。

磁化測定は通電測定に比べて、電圧感度が高い(電圧基準が小さい)ことや測定時間が長いことを考慮すると、 J_c の不一致は磁束クリープのような超伝導結晶粒内の特性に起因していると考えられる⁹⁾。これは、履歴現象の発生しない高温・高磁場領域では、 J_c が超伝導結晶粒内の特性によって制限されることを裏づけている。

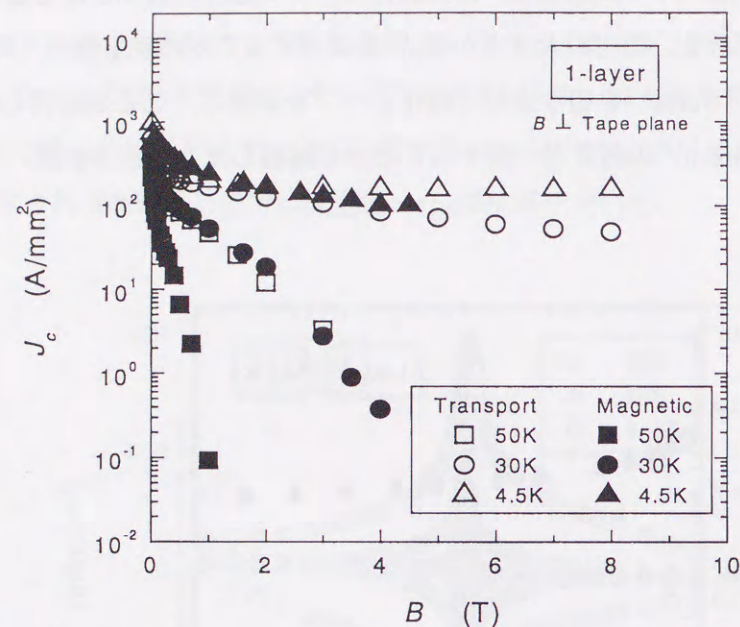


図4.9 スクリーン印刷Bi2223相単層テープの J_c の磁場依存性 ($B \perp$ Tape plane)
(通電測定 J_c をOpen Symbol, 磁化から求めた J_c をClosed Symbolで表す。)

4.3.3 臨界電流密度の磁場角度依存性

超伝導結晶粒の c 軸が膜面に垂直に配向した単層のスクリーン印刷Bi2223相テープについて、テープ面に垂直な方向と磁場方向のなす角度を θ とし、 J_c の磁場角度依存性 $J_c(\theta)$ を測定した。図4.10に温度と磁場をそれぞれ4.5K, 1Tと77K, 0.5Tとした時の結果を示す。履歴現象がほとんどみられない77Kの $J_c(\theta)$ は $\theta=90^\circ$ で最大値を示し、この角度を軸に左右対称となる。これとは対照的に、履歴現象が顕著にみられる4.5Kの $J_c(\theta)$ は、最大値が $\theta=90^\circ$ からずれた角度でみられ、さらに、この角度を軸にして非対称な振る舞いを示す。

図4.11に温度を4.5Kに固定して磁場を1Tと5Tにした時の $J_c(\theta)$ を示す。履歴現象が顕著にみられる1Tの方が、最大値の角度のずれや非対称性が顕著となる。以上の結果から、 $J_c(\theta)$ は履歴現象の影響を受けることが予測される。

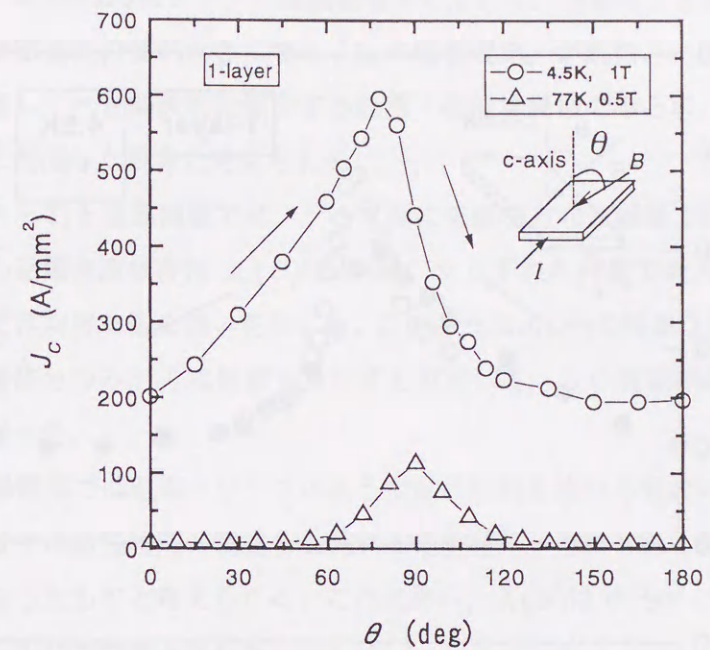


図4.10 スクリーン印刷Bi2223相単層テープの J_c の磁場角度依存性 (4.5K, 1Tと77K, 0.5T)

J_c の磁場角度依存性と J_c の履歴現象の関係を明らかにするため、 $J_c(\theta)$ がテープ面に垂直な磁場成分($B_{\parallel}=B \cos \theta$)のみの影響を受けると仮定し^{4,5)}(2.2.2節参照)、テープ面に垂直に $-B_c$ (B_c は1Tまたは5T)の磁場を加えて $+B_c$ まで連続的に増加させる過程の J_c の磁場依存性から $J_c(\theta)$ を予測した。図4.11に示した測定値に J_c の磁場依存性から予測される理論値も併せて示す。図からわかるように、理論値には最大値の $\theta=90^\circ$ からのずれや非対称な振る舞いがみられ、実測した $J_c(\theta)$ の振る舞いと一致する。ただし、 $J_c(\theta)$ の最大値は実測値よりも大きくなる。この要因として、超伝導結晶粒のわずかな未配向に起因して、 $\theta=90^\circ$ 付近になるとテープ面に平行な磁場成分も $J_c(\theta)$ に影響を及ぼしていると考えられる¹¹⁾。

J_c の履歴現象が見られる場合、磁場角度を回転させてテープ面に平行($\theta=90^\circ$)に設定した時の J_c は、もはや同一磁場での J_c の最大値ではなくなる。このことは、超伝導結晶粒の c 軸が膜面に垂直に配向したBi2223相テープを高磁場マグネットに応用する場合には十分注意しなければならない。

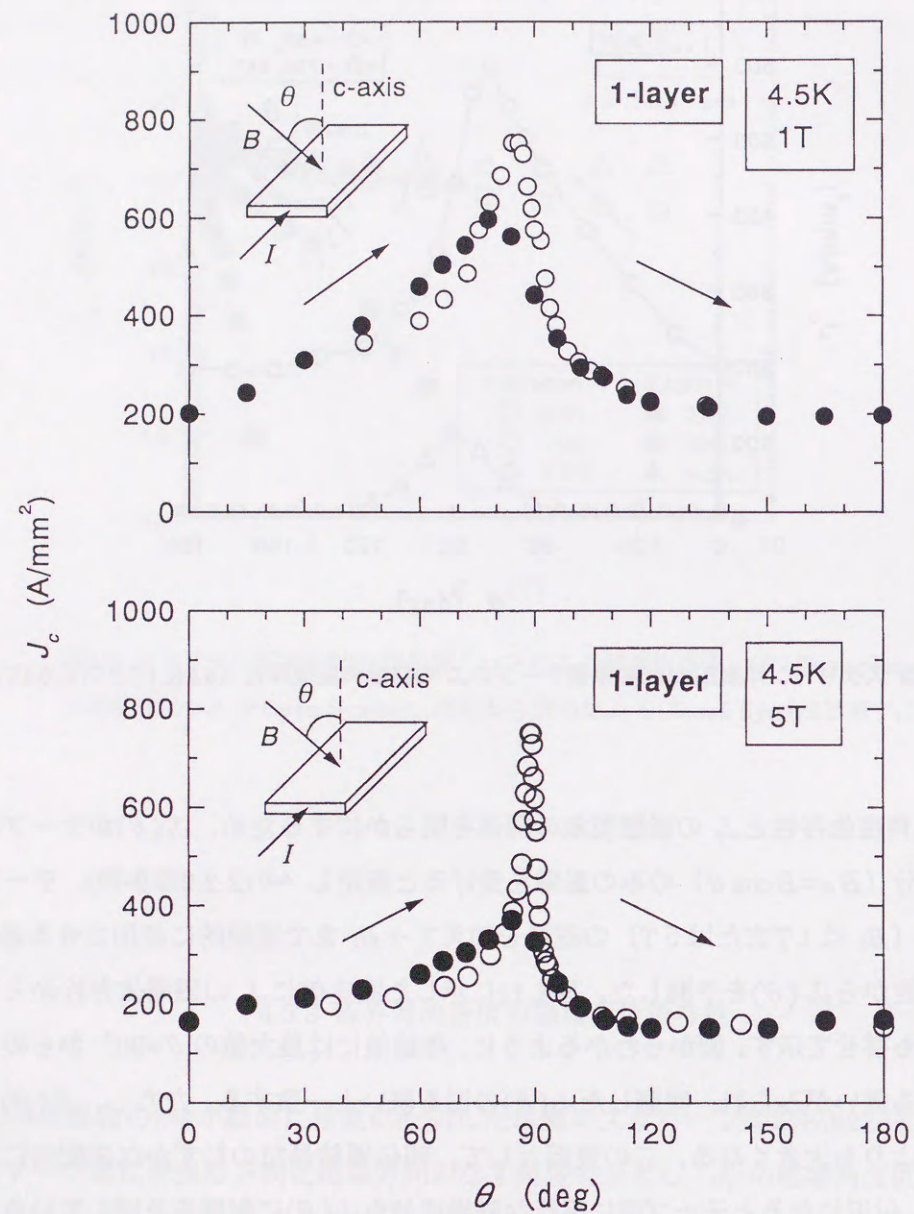


図4.11 スクリーン印刷Bi2223相単層テープの J_c の磁場角度依存性 (4.5K, 1Tと4.5K, 5T)
 (実測値をClosed Symbol, テープ面に垂直に磁場を加えた時の J_c の磁場依存性から求めた理論値をOpen Symbolで表す。)

スクリーン印刷Bi2223相テープの直流磁場中の J_c には、磁場の大きさが同一であっても増磁過程より減磁過程の値が大きくなる「 J_c の履歴現象」が観測された。この現象は J_c が磁場の増加に対してべき関数的に減少する低温・低磁場領域でみられ、結晶粒間の弱結合を流れる電流に起因した現象と考えられる。

履歴現象のみられる低温領域では、テープ面に垂直な方向と磁場方向のなす角度を θ とした時に、 J_c の磁場角度依存性 $J_c(\theta)$ は $\theta=90^\circ$ からずれた角度で最大値を示し、さらに、この角度を軸に非対称な振る舞いを示した。このような $J_c(\theta)$ の特異な振る舞いは、テープ面に垂直な磁場成分のみが J_c に影響を及ぼすと仮定して、 J_c の履歴現象から説明できることが明らかとなった。

高温・高磁場領域では磁束クリープのような結晶粒内を流れる電流によって J_c が制限される。この領域では結晶粒間の弱結合を流れる電流経路が遮断されるため、 J_c の履歴現象が見られなくなったものと考えられる。これに伴い、 $J_c(\theta)$ は $\theta=90^\circ$ で最大値を示し、この角度を軸として左右対称となった。

第4章 参考文献

- 1) T. Hikata, M. Ueyama, H. Mukai, and K. Sato, Cryogenics 30 (1990) 924
- 2) K. Sato, T. Hikata, and Y. Iwasa, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1928
- 3) J. E. Evetts, and B. A. Glowacki, Cryogenics 28 (1988) 641
- 4) A. Oota, H. Matsui, M. Funakura, J. Iwaya and K. Mitsuyama, Physica C 210 (1993) 489
- 5) A. Oota, M. Funakura, J. Iwaya, H. Matsui, and K. Mitsuyama, Physica C 212 (1993) 23
- 6) B. Hensel, J. C. Gribel, A. Jeremie, A. Perin, A. Pollini and R. Flükiger, Physica C 205 (1993) 329
- 7) A. Oota, K. Ogawa, J. Maeda, and K. Shibata, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 854
- 8) L. N. Bulaevskii, L.L. Daeman, M. P. Maley, and J. Y. Coulter, Phys. Rev. B 48 (1993) 13798
- 9) M. P. Maley, P. J. Kung, J.Y. Coulter, W. L. Carter, G. N. Riley, and M. E. McHenry, Phys. Rev. B45 (1992) 7566
- 10) M. D. Sumption, Applied Supercond. 2 (1994) 41
- 11) Q. Y. Hu, H.W. Weber, H. K. Liu, S. X. Dou, H. W. Neumüller, Physica C 252 (1995) 211

第5章 スクリーン印刷Bi2223相厚膜の表面抵抗

5.1 はじめに

本章では、銀, MgO, Ba(Sn,Mg,Ta)O₃ (以降BSMTと呼ぶ) 基板上に作製したスクリーン印刷 (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi2223相) 厚膜の高周波特性について述べる。研究の目的は、低い表面抵抗 R_s を有するBi2223相厚膜を作製することと、この厚膜に適したマイクロ波受動素子を試作することである。なお、本研究ではマイクロ波として超伝導電子を直接励起しないような弱い電力の電磁波 (入力電力 5~10dBm) を使用する。

酸化物超伝導体は高い臨界温度により冷却が簡便となるだけでなく、大きなエネルギーギャップによりマイクロ波帯のような高周波域でも低損失となる。そこで、超伝導体の低抵抗特性を利用した共振器、フィルター、アンテナなどマイクロ波受動素子の開発に関する研究が進められてきた¹⁾。例えば近年では、携帯電話をはじめとした移動体通信分野の発展が目覚しいが、移動体通信基地局の受信フィルターやアンテナに超伝導体を用いると急峻な周波数遮断特性により周波数帯域を有効に利用できるようになり、さらに、低損失特性により一つの基地局で網羅できるエリアの拡大が期待できる。

マイクロ波受動素子に用いる超伝導体にとって重要な特性のひとつは表面抵抗 R_s である。スパッタリング法やレーザーアブレーション法など気相法で作製される超伝導薄膜は既に低い R_s が得られているため、マイクロ波受動素子の実用化に向けた研究が進められている¹⁾。しかしながら、これらの方法を用いて大面積膜を作製すると大型の真空装置やターゲットが必要となり高コストとなる。これに対して、スクリーン印刷法など塗布法で作製される超伝導厚膜は安価で簡便に大面積膜を作製できる²⁾。特筆すべきは、薄膜の基板材料には結晶方位のそろったLaAlO₃など高価な材料が必要となるのに対して、厚膜には安価で大面積化に適した多結晶材料を選択できることである。作製上の制約が少なくなることにより応用の幅が広がることが期待される。

Y系とTI系酸化物超伝導厚膜は R_s の低減に向けた作製方法の研究が進められ、既に超伝導薄膜に匹敵する低い値を得ることに成功している^{3,4)}。しかし、Y系よりも臨界温度が高くTI系よりも作製が簡便なBi2223相厚膜の R_s の研究は皆無であり、わずかに報告された値は常伝導金属の銅よりも高い値であった^{5,6)}。この理由として試料の单相化や均一性の制御が難しいことが考えられる⁵⁾。しかし近年では、スクリーン印刷Bi2223相テープの作製に関する研究を背景にして、材料の微細組織やセラミックス組織の制御がある程度可能となってきた^{7~9)}。この作製方法をマイクロ波受動素子用の超伝導厚膜に適用することに

よって、飛躍的な R_s の低減が期待できる。

そこで研究では、銀基板上にスクリーン印刷Bi2223相厚膜を作製し、誘電体共振器法を用いてマイクロ波帯（10.7GHz）の R_s を測定した。なお、材料の微細組織は熱処理工程中の焼結温度と総焼結時間によって制御した。マイクロ波受動素子への応用を考えた場合、低損失の誘電体基板上に超伝導厚膜を直接成膜することが望ましい。そこで、銀だけでなく多結晶MgOとBSMT誘電体基板上にもBi2223相厚膜を作製した。さらに実用化に向けて、多結晶BSMTディスクの両面にBi2223相厚膜をスクリーン印刷したTM₀₁₀モード誘電体共振器を試作した。

5.2 実験

前章で用いたスクリーン印刷Bi2223相テープと同様の作製方法により、マイクロ波受動素子用のBi2223相厚膜を作製した⁷⁻⁹⁾ (3.2.1節参照)。まず、Bi-Sr-Ca-Cu-Oの仮焼粉と有機ビヒクルなどで構成される村田製作所製の超伝導ペーストを準備し、多結晶のAg, MgO, BSMT基板の片面に、直径30mmの円形にスクリーン印刷した。この時の膜厚は約10 μ mである。銀基板を用いる場合は印刷したものを2枚準備し、印刷面が向かい合うようにサンドイッチして 1.4×10^6 N/m²の一軸プレスを加えた。一方、銀基板のかわりに多結晶MgOとBSMT基板を用いる場合は印刷したものを1枚準備し、 2×10^5 N/m²の冷間等方圧プレス（CIP）を加えた。プレス加工の後、大気中で835~855 $^{\circ}$ C・50時間の焼結を行ない、これら加工と焼結を1~4回繰り返すことで厚膜は完成した。

周波数10.7GHzの R_s は誘電体共振器法により測定した（3.4.2節参照）。図5.1にTE₀₁₁モード誘電体共振器の構成図を示す。図に示すように、直径8.5mm、高さ3.8mmのBSMT誘電体円柱（ $\epsilon_r = 24$ ）の両端を超伝導厚膜と無酸素銅板で短絡した構造となっている。入力電力は超伝導電子を直接励起しない5~10dBmとし、透過減衰量の周波数特性をネットワークアナライザ（HP8720D: HewlettPackard製）により測定した。温度は極低温冷凍機（TAS2001: アイシン精機製）を用いて20~130Kの範囲で制御して、誤差を ± 0.2 K以内に抑えた。実験では誘電体の比誘電率 ϵ_r 、誘電正接 $\tan \delta$ および銅の R_s の温度依存性をあらかじめ測定しておき、共振器の共振周波数と無負荷 Q から超伝導厚膜の R_s を導出した。

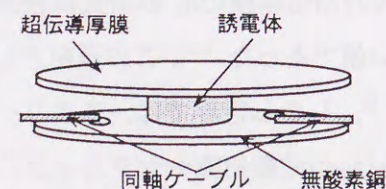


図5.1 TE₀₁₁モード誘電体共振器の外観

共振器の構成からわかるように銀基板上に作製したBi2223相厚膜の R_s を測定するには、銀で覆われた超伝導コアを露出し、円柱誘電体の上面と接触させる必要がある。そこで、露出法として、銀の剥離、研磨紙（住友3M製）による銀の研磨、アンモニア水と過酸化水素水を4:3の割合で混ぜた溶液による銀のエッチングを試みた。各厚膜の表面性状を調べると、銀を剥離する方法は他の方法と比べて超伝導コアに発生するクラックは格段に少なく、侵食（化学反応）もなく、良好な特性が得られた。以降、銀基板上に作製したBi2223相厚膜の超伝導コアの露出には銀を剥離する方法を用いた。

超伝導体の電磁特性としてSQUID磁束計（MPMS:Quantum Design製）による磁化測定と、ホール効果を利用した感受面積が50 μ m \times 50 μ mの半導体センサー（Areproc社製）による捕捉磁場分布測定を行なった¹⁰⁾。図5.2に捕捉磁場分布の測定装置の概略図を示す。厚膜をゼロ磁場中で液体窒素に浸した後、膜面と垂直に約5分間にわたって磁場を加えた。磁場の大きさは試料の中心まで磁束が侵入する10mTとした。その後、磁場をゆっくりと消磁して、ゼロ磁場においてセンサーを0.2mmのスキャンステップで2次元的に走査し、厚膜表面の捕捉磁場分布を測定した。なお、測定精度にとって重要な超伝導コアとセンサーの距離（リフトオフ）は約1mmとした¹⁰⁾。

Bi2223相厚膜の結晶構造の同定にはX線回折装置 [XRD]（ガイガーフレックス2200VHF: 理学製）を用い、微細組織の観察には走査型電子顕微鏡 [SEM]（JSM6300: 日立製作所製など）を用いた。また、厚膜を構成する各元素の2次元的な分布（元素マッピング）の測定には、SEM装置と組み合わされている波長分散型X線分析装置 [WDX]を用いた。

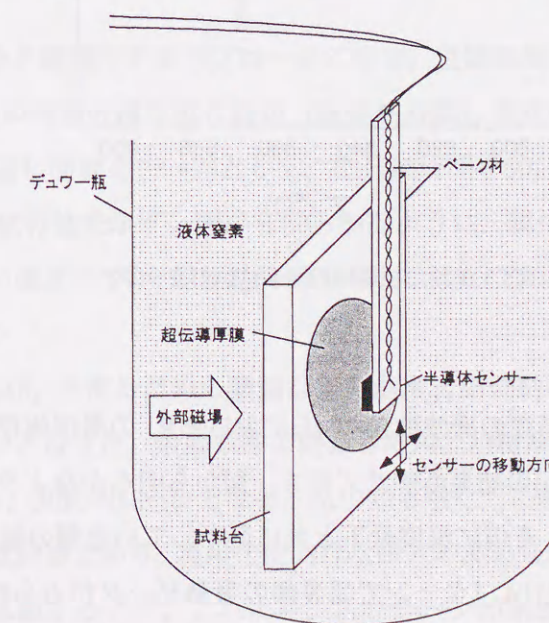


図5.2 捕捉磁場分布評価装置

5.3 結果と考察

5.3.1 銀基板上のBi2223相厚膜の焼結条件と表面抵抗

(a) 焼結条件と表面抵抗

銀基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜の R_s の低減に向けて、焼結条件の最適化をおこなった。最初に焼結温度の最適化について述べるが、その前に、示差熱分析装置[DTA] (TAS200:理学製) で測定した超伝導粉末の熱反応挙動について述べておく。図5.3に大気中で測定したBi2223相原料粉末のDTAパターンを示す。図から明らかなように850℃と870℃に吸熱ピークが観測される。スクリーン印刷Bi2223相テープの研究では、焼結温度を低温側の吸熱ピーク付近に設定すると高い臨界電流密度 J_c が得られることが報告されている^{7,8)}。ここでは、焼結温度を835, 840, 845, 850, 855℃と変化させて、焼結とプレス of 繰り返し回数を4回 (総焼結時間は200 h) に固定して一連の厚膜を作製した。

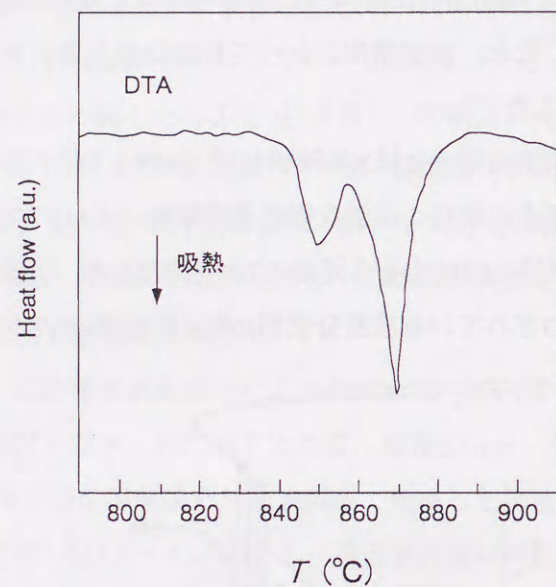


図5.3 Bi2223相原料粉末のDTAパターン

図5.4に焼結温度の異なる厚膜の周波数10.7GHzにおける R_s の温度依存性を示し、比較用に常伝導金属の無酸素銅 (Cu)の結果も併せて示す。図から明らかなように、いずれの厚膜の R_s も臨界温度 ($T_c=108K$) を境に温度低下と共に低下していき銅の値を下回る。 T_c 以下の R_s は焼結温度に依存し、DTAパターンで低温側の吸熱ピークがみられる850℃で最低値となり、この最適温度から外れると高くなる。

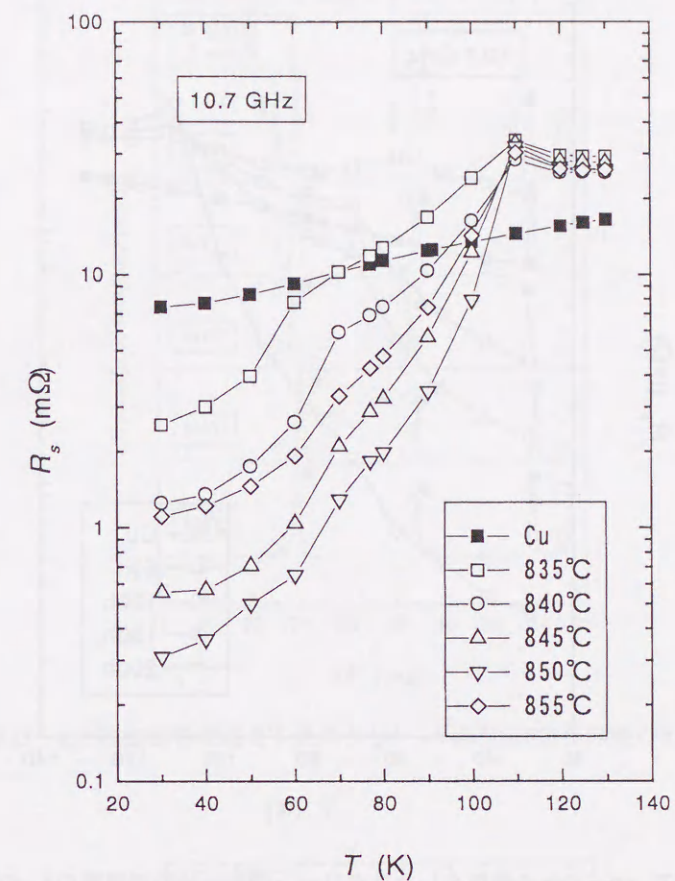


図5.4 835~855℃,200hの焼結をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜の R_s の温度依存性

次に、焼結条件を最適化するアプローチの中で、焼結温度を最適値の850℃に固定して、一軸プレスと50hの焼結の繰り返し回数 (総焼結時間) を変化させた時の R_s について述べる。図5.5に繰り返し回数を1~4回として、総焼結時間を50, 100, 150, 200hと変化した厚膜の R_s の温度依存性を示す。図から明らかなように、総焼結時間が50hの R_s は全測定温度域で銅より高い値を示すが、総焼結時間の増加と共に T_c 以下の R_s は低下していき、200hで最低値を示す。

以上より、低い R_s を得るための最適な焼結温度と総焼結時間はそれぞれ850℃, 200hであることが明らかとなった。最適条件で焼結したBi2223相厚膜の R_s は100Kで銅の値を下回り、77Kで1.7mΩ, 30Kで0.3mΩとなる。私の知る限り、これまでに報告されたBi系酸化物超伝導厚膜の最低記録であり、実用化に向けた研究の進められているY系やTl系酸化物超伝導体の特性にも匹敵する^{3~6)}。これより、スクリーン印刷Bi系2223相厚膜がマイクロ波受動素子用の超伝導材料として有望であることが明らかとなった。

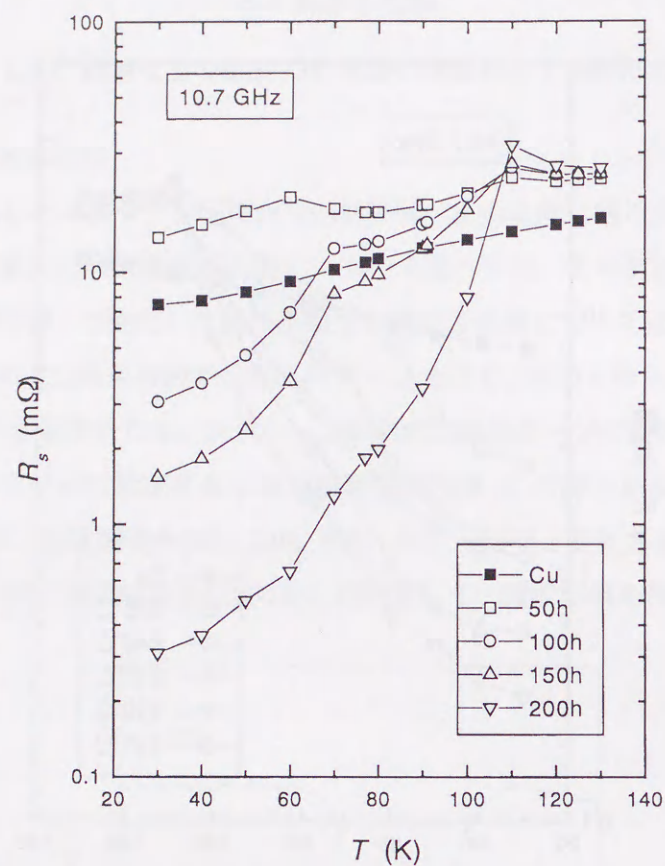


図5.5 850℃, 50~200hの総焼をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜の R_s の温度依存性

(b) 微細組織と表面抵抗

低い R_s を得るための最適な焼結条件(850℃, 200h)は, 他の研究者によって報告された高い臨界電流密度 J_c を得るためのBi2223相テープの焼結条件と一致する^{7~9)}。この一致から R_s と J_c の間に強い相関が示唆される。Bi2223相テープの J_c が材料の微細組織に依存することを考慮すると, R_s も同様に微細組織に依存することが推察される。そこで, 前述した焼結条件が微細組織に及ぼす影響を調べ, R_s と微細組織の関係について考察する。

まず, Bi2223相厚膜の单相化の程度が R_s に及ぼす影響について述べる。図5.6に焼結温度を835~855℃の間で変化させて, 総焼結時間を200hに固定した厚膜のXRDパターンを示す。いずれの厚膜もBi2223相のほかにBi2212相ピークもみられ, 混相となっている。Bi2223相(0010)とBi2212相(008)のピーク強度の比較から单相化の程度を調べると, 835℃では両ピーク強度が等しく单相化の程度が低い, 焼結温度の上昇と共にBi2212相ピークが減少していき, 850℃ではほぼ单相のBi2223相厚膜が得られる。さらに温度を上げて855℃にすると, 再びBi2212相ピークがみられ单相化の程度は下がる。

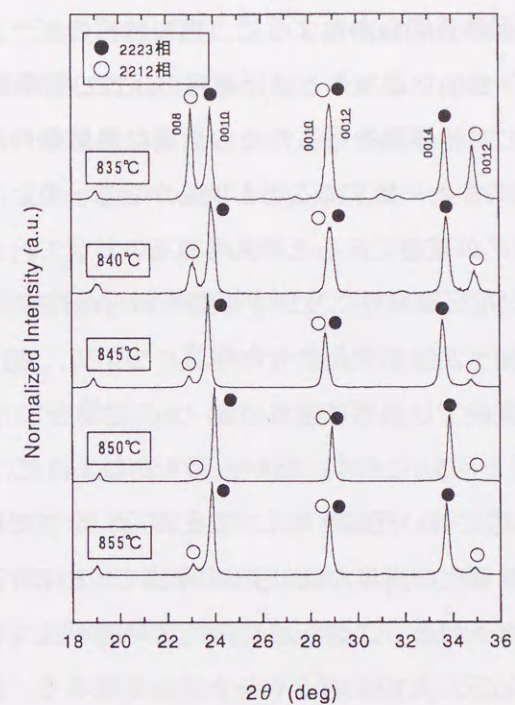


図5.6 835~855℃, 200hの焼結をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜のXRDパターン

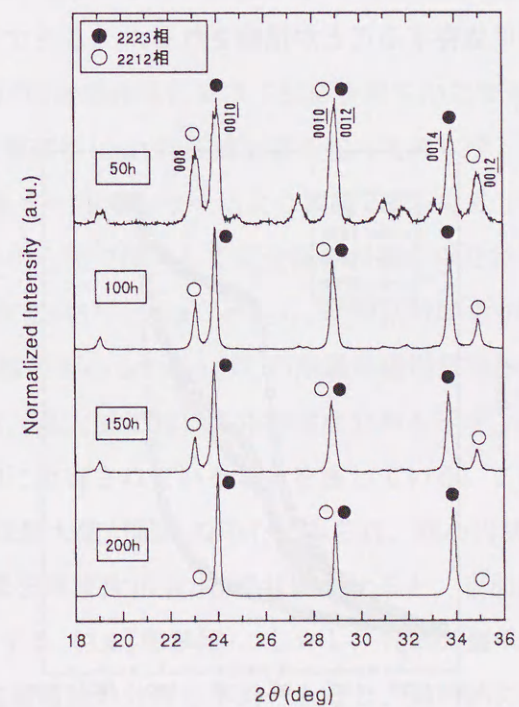


図5.7 850℃, 50~200hの総焼をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜のXRDパターン

図5.7に焼結温度を850°Cに固定し、総焼結時間を50~200hに変えて焼結したBi2223相厚膜のXRDパターンを示す。図から明らかなように、Bi2212相のピーク強度は総焼結時間を長くするほど減少していき、200hに達するとほぼ単相のBi2223相厚膜が得られる。

以上の結果、単相のBi2223相厚膜を得るための最適な焼結条件は850°C、200hであり、低い R_s を得るための最適条件と一致することが明らかとなった。これより、Bi2223相厚膜の R_s の低減にとって単相化が重要であると考えられる。

さらに、単相化の程度が超伝導特性に及ぼす影響を明らかにするため、焼結温度を850°Cに固定し、総焼結時間を50~200hで変化させた厚膜について、SQUID磁束計により磁化率の温度依存性を調べた。実験では膜面に垂直に20 Oeの磁場を加え、磁場中冷却過程(Field Cooling)で測定した。結果を図5.8に示す。図から明らかなように、いずれの厚膜も約108Kの T_c を境に温度の低下と共に強い反磁性を示すことから、全ての厚膜が超伝導状態になることがわかる。ただし、単相化の程度が低い50hの厚膜では65K付近を境に磁化の温度勾配が急激に変化し、転移がみられる。この転移は総焼結時間が長くなり単相化の程度が増加すると緩和される。図5.7に示したXRDパターンとの対比により、磁化の温度勾配にみられる転移は、厚膜中に含まれるBi2212相が65K以下で超伝導状態となり、この温度を境に超伝導体の体積分率が急増することを表していると考えられる。図5.5に示した R_s の温度依存性には磁化の温度勾配と同様の転移がみられる。このことから、Bi2223相厚膜の R_s の温度勾配が超伝導体の体積分率に依存することが推察される。

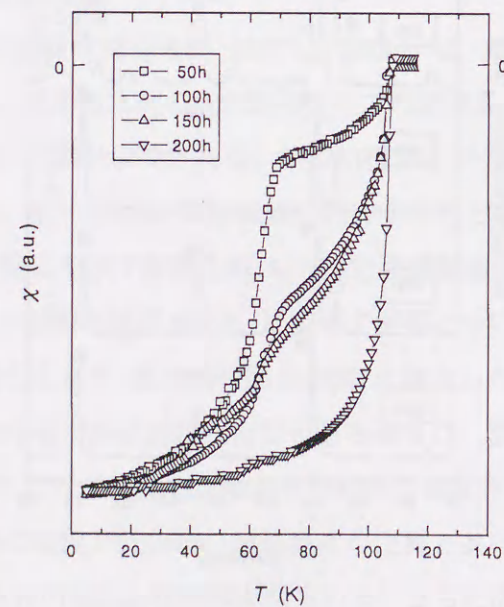


図5.8 850°C, 50~200hの焼結をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜の磁化率 χ の温度依存性

次に、超伝導結晶サイズ、不純物相、表面粗さと R_s の関係について述べる。最適条件(850°C・200h)で焼結したBi2223相厚膜について表面SEM観察を行ない、845°C・200hで焼結した厚膜の観察結果と比較した。845°Cと850°Cの結果をそれぞれ図5.9と図5.10に示す。2次電子像は超伝導結晶の形状を示しているが、 R_s の低い850°Cの結晶サイズは845°Cよりも大きい。反射電子・組成像は組成の違いが色分けして示されるが、両厚膜には灰色で示される超伝導相の他に白色で粒状の不純物相もみられる。この不純物相は850°Cの方が少ない。反射電子・凹凸像は表面粗さの程度が色のコントラストとして示されるが、850°Cの方が表面は平坦になっている。以上より、850°C・200hで焼結した厚膜は、超伝導結晶サイズが大きく、不純物相が少なく、さらに、表面は平坦となっていることがわかる。このような良好な微細組織が30Kで0.3m Ω の低い R_s をもたらすものと考えられる。

最後に、材料の均一性が R_s に及ぼす影響について述べる。SEMにとりつけられた波長分散型X線装置(WDX)を用いてBi2223相厚膜表面の(b) Bi, (c) Pb, (d) Sr, (e) Ca, (f) Cuの元素マッピング(面分析)を行なった。図5.11と図5.12に焼結温度を845°Cと850°Cとして、総焼結時間を200hに固定した厚膜の結果を示す。測定領域は(a) SEMで示した領域と等しく、各元素は析出量に応じて濃淡で示してある。図に示すように、845°Cの厚膜は、単相化の程度が低いことや反射電子・組成像で不純物相がみられることを反映して、全元素で顕著な偏析がみられる。これに対して、 R_s の低い850°Cの厚膜は(d) Srと(e) Ca元素でわずかに偏析がみられる程度である。

さらに、材料の均一性が超伝導特性に及ぼす影響を明らかにするため、液体窒素中(77K)でBi2223相厚膜の膜面に垂直に10mTの直流磁場を加えて零に戻し、遮蔽電流によって捕捉される磁場の二次元分布をホールセンサーにより観測した。ここで、磁場を零に戻した場合でも、磁束が超伝導体の中心まで侵入して完全臨界状態が保たれていることに注意が必要である。図5.13に焼結温度を845°Cと850°Cとして、総焼結時間を200hに固定した厚膜の捕捉磁場分布を示す。元素の偏析がみられる845°Cの厚膜は磁場分布の最大値が厚膜の中心から約5mmずれた所でみられ、最大値に対して非対称な分布を示す。これは元素の偏析によって遮蔽電流経路が局所的に阻害されていることを表している。これに対して、均一な組成分布を持つ850°Cの厚膜は最大値が試料の中心にみられ、同心円状の対称な分布を示す。TE₀₁₁モード誘電体共振器を周波数10.7GHzで共振させると、表面電流は厚膜の中心から半径2.5mmの円周上に集中する(3.4.1節参照)。しかし、元素の偏析があると遮蔽電流が不均一な分布となるため、表面電流の分布も不均一となり、局所的に磁束侵入が促進されて R_s が高まると考えられる^{11~13})。同様のことは、レーザー¹¹⁾、アンテナ¹²⁾、共振器¹³⁾を用いて超伝導体表面を二次元的に走査させる実験からも指摘されている。

845°C・200h

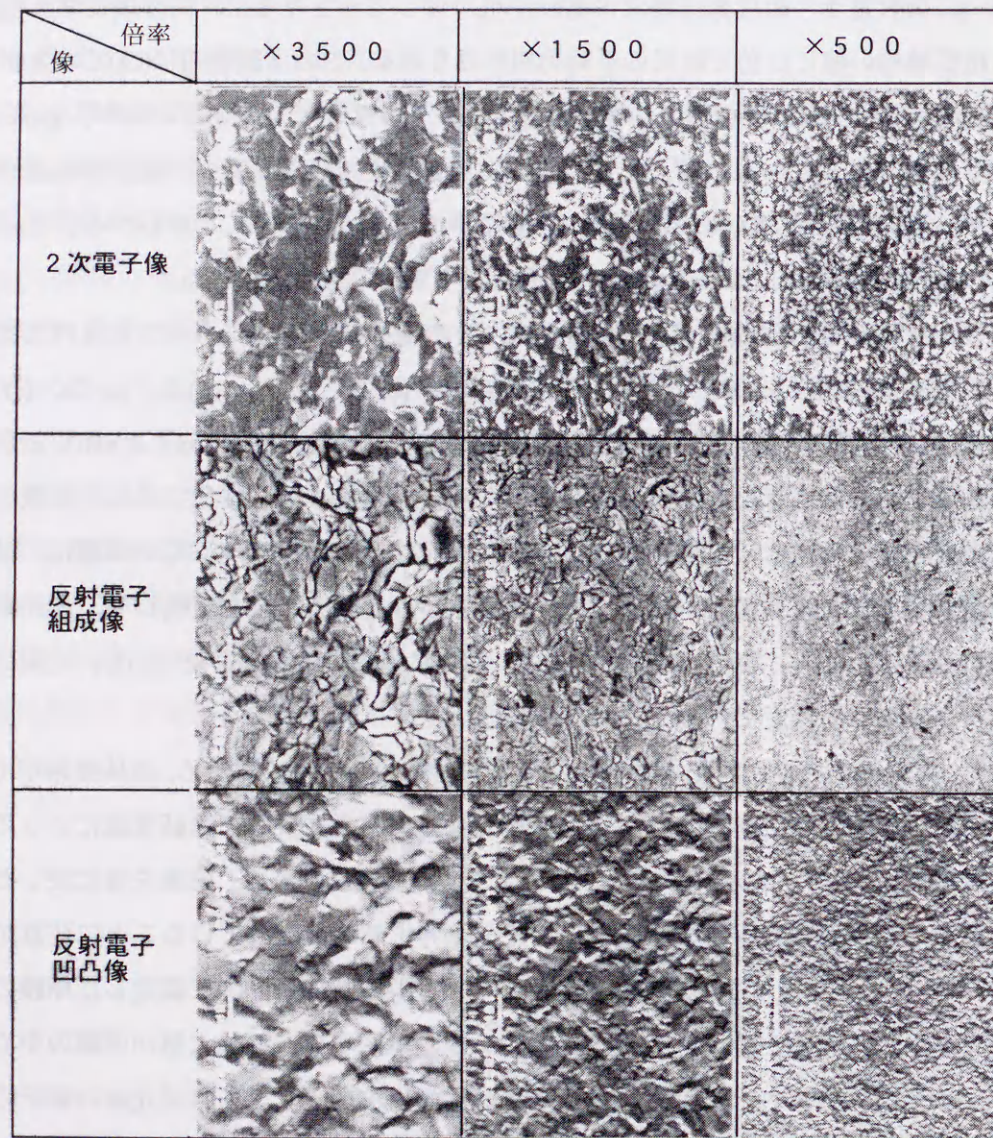


図5.9 845°C, 200hの焼結をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜の表面SEM写真
(2次電子像, 反射電子・組成像, 反射電子・凹凸像)

850°C・200h

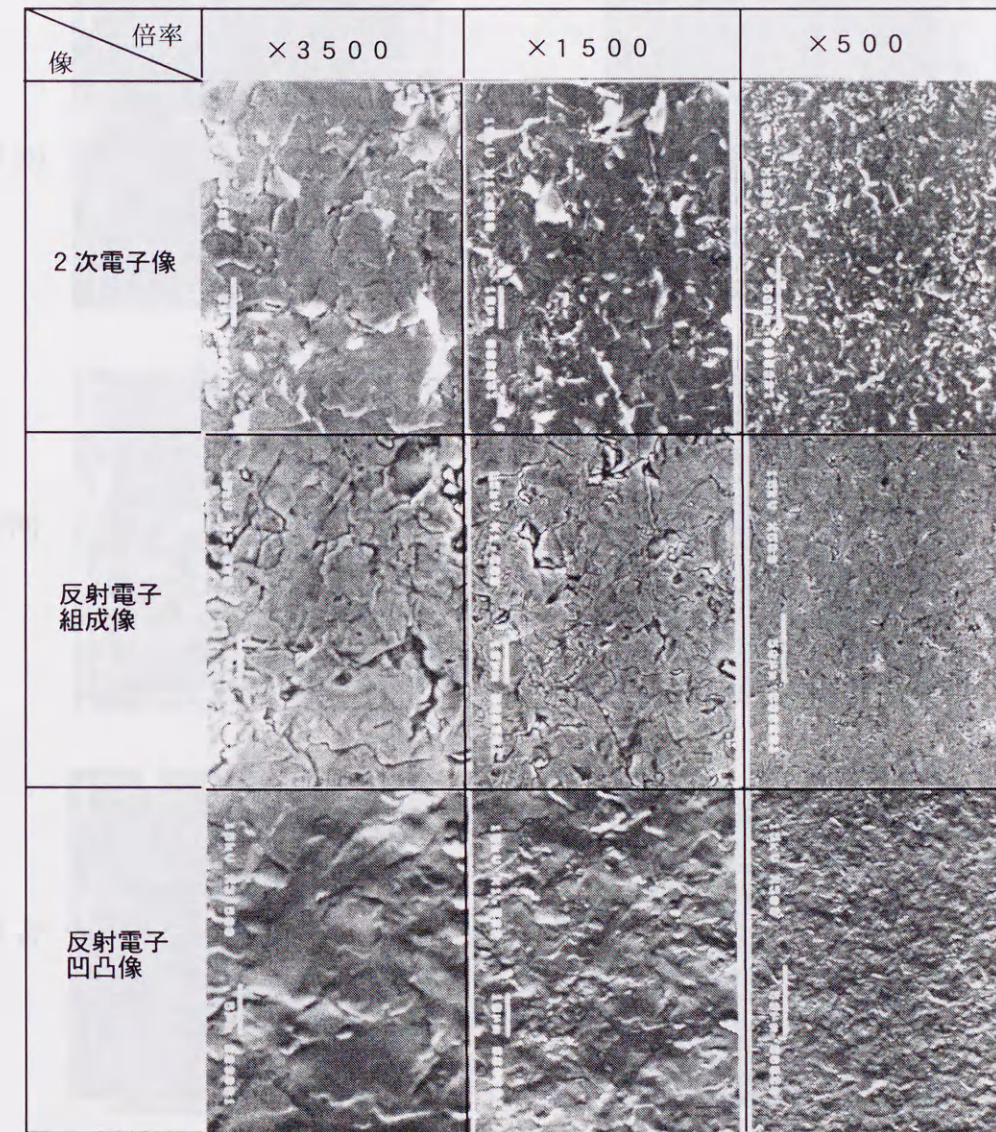


図5.10 850°C, 200hの焼結をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜の表面SEM写真
(2次電子像, 反射電子・組成像, 反射電子・凹凸像)

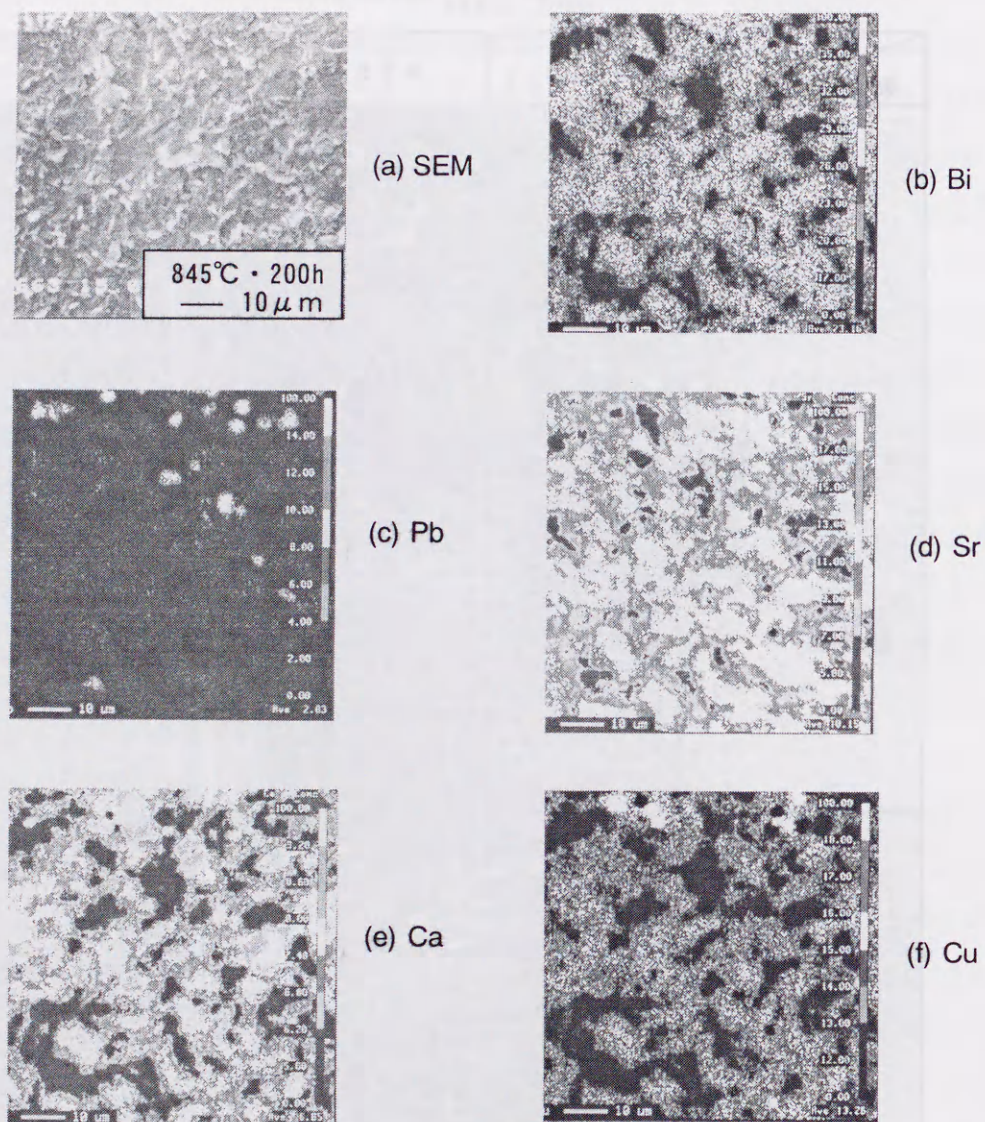


図5.11 845°C, 200hの焼結をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜表面の組成分布

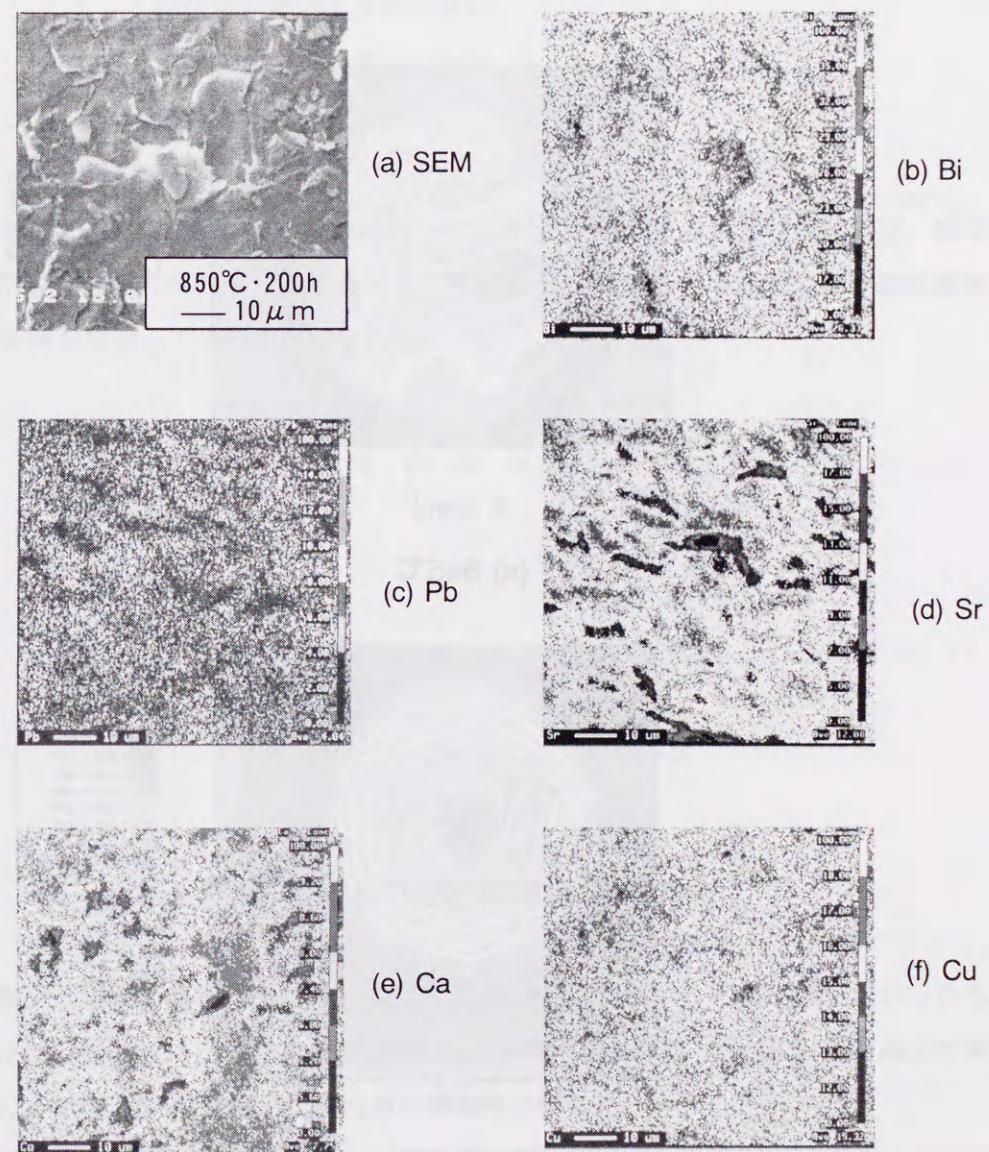
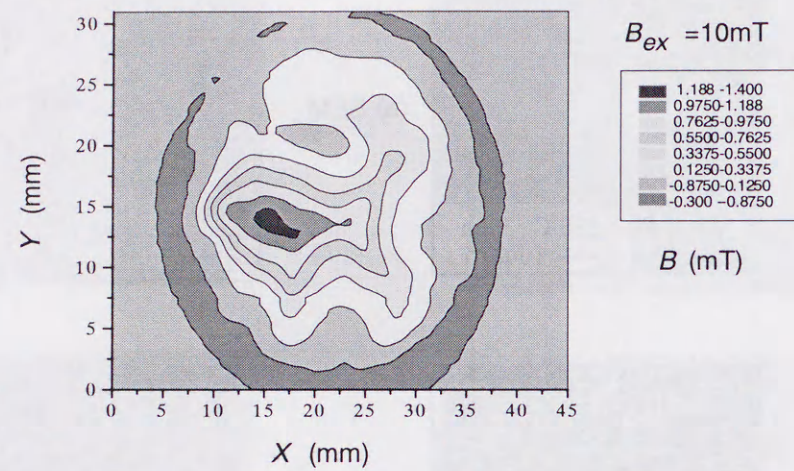
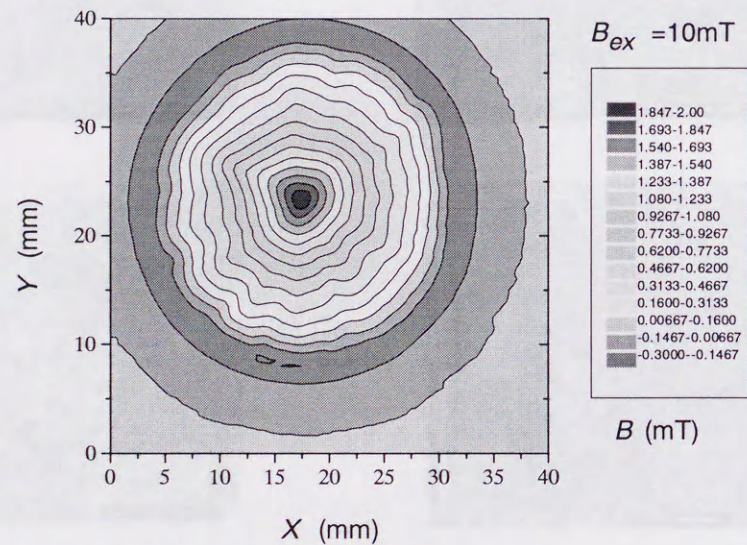


図5.12 850°C, 200hの焼結をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜表面の組成分布



(a) 845°C



(b) 850°C

図5.13 (a)845°C・200hと(b)850°C・200hの焼結をしたスクリーン印刷Bi2223相厚膜の捕捉磁場分布

10.7GHz, 30Kで0.3mΩの低い R_s を有するスクリーン印刷Bi2223相厚膜は、以下に示す微細組織の特徴を持つことが明らかとなった。

1. Bi2223相に単相化している。
2. 超伝導結晶サイズが大きい。
3. 不純物相の析出量が少ない。
4. 厚膜表面が平坦である。
5. 元素の偏析がほとんどない。

これらの特徴からBi2223相厚膜の R_s の発生メカニズムを特定することは難しいが、磁化率の温度依存性や磁場分布の測定結果を考慮に入れると、超伝導体の体積分率や表面電流経路が R_s に影響を及ぼしているが推察される。

5.3.2 誘電体基板上のBi2223相厚膜の表面抵抗

マイクロ波受動素子の基板材料には、通常、低損失（低い $\tan \delta$ ）の誘電体が用いられる。実用化に向けて、銀基板のかわりに低誘電率（ $\epsilon_r = 10$ ）の多結晶 MgO基板上と高誘電率（ $\epsilon_r = 24$ ）の多結晶 BSMT基板上にBi2223相厚膜を作製した。

基板材料を選択する際に重要なことは、超伝導厚膜と基板間の界面反応（拡散）が微細組織および R_s に及ぼす影響を明らかにすることである。まず、WDXを用いて基板を構成する各元素の厚膜中への拡散状態を調べた。図5.14に多結晶の銀、MgO、BSMT基板上に作製したBi2223相厚膜断面の元素面分析（マッピング）の結果を示す。測定領域は同図に示した断面SEM写真と等しく、元素の拡散状態は白色または灰色の点によって示す。図から明らかのように、多結晶MgO基板上の厚膜には界面反応（拡散）がみられないが、多結晶銀基板上では基板の銀が厚膜中にわずかに拡散し、多結晶BSMT基板上では基板のBaが厚膜中に拡散している。

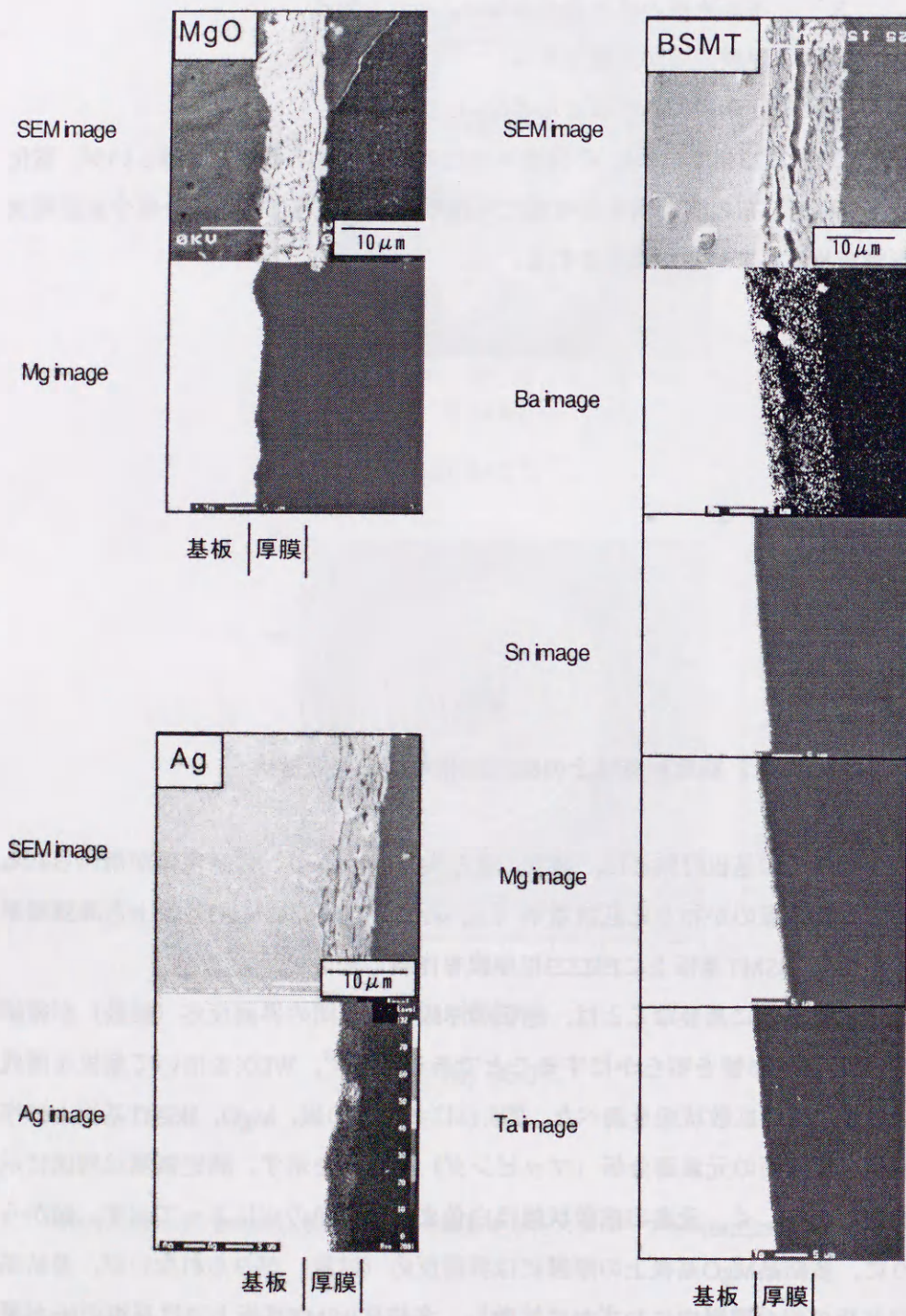


図5.14 多結晶のAg, MgO, BSMT基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜の界面反応

図5.15に各基板上で作製したBi2223相厚膜のXRDパターンを示す。多結晶誘電体基板上に作製した厚膜は、銀基板上と比べてBi2212相ピークが顕著にみられ、単相化の程度が低いことがわかる。この結果より、銀の拡散はBi2223相への単相化を促進することが推察される。

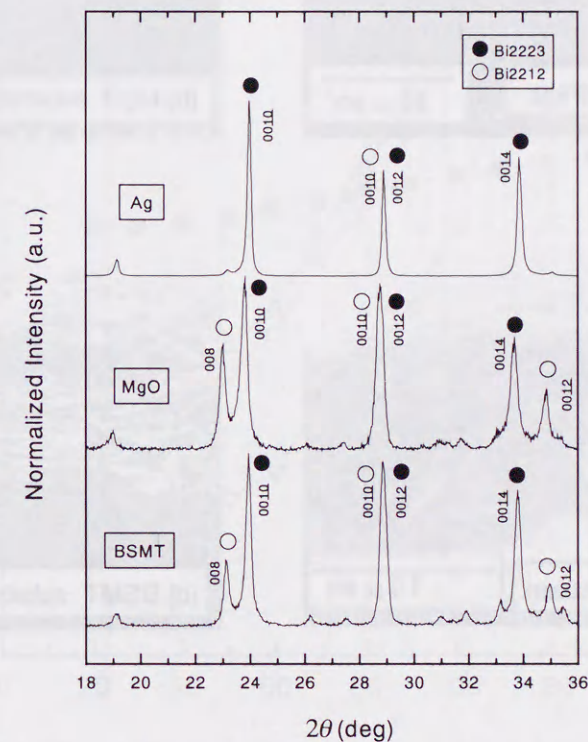


図5.15 多結晶の Ag, MgO, BSMT基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜のXRDパターン

図5.16に多結晶の (a) Ag, (b) MgO, (c) BSMT基板上に作製した厚膜の破断面SEM写真を示す。誘電体基板上に作製した厚膜は、銀基板上と比べて超伝導結晶の粒径が小さく、配向性も低い。とりわけ (c) BSMT基板上に作製した厚膜の超伝導結晶粒は、基板の凸凹に沿って配列しており、配向性が最も低くなっている。これを改善するため、多結晶BSMT基板の表面を鏡面研磨した。図 5.17(d)から明らかなように、基板表面を平坦にすることによって配向性は改善される。しかしながら、銀基板上に作製した厚膜の良好な特性には及ばない。この要因のひとつには誘電体基板上で厚膜を作製する時のプレス圧が銀基板上と比べて小さいことが挙げられる。他の要因としては銀の拡散が結晶成長や配向性に影響を及ぼしていることが推察される。

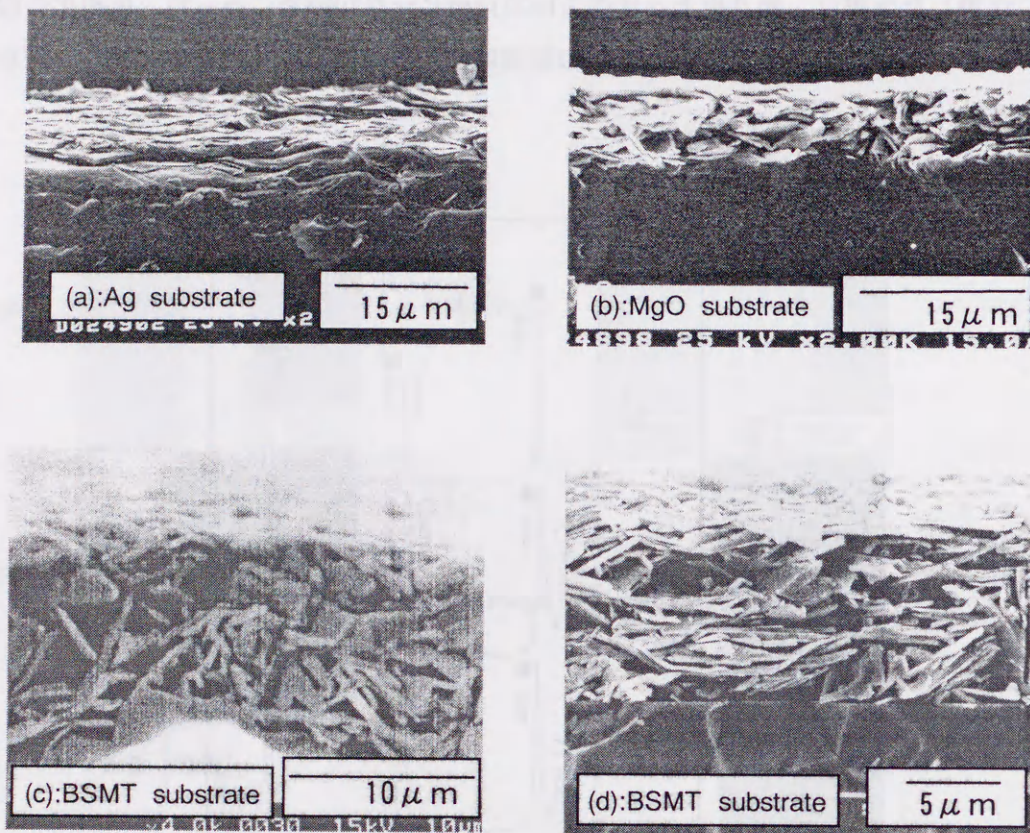


図5.16 多結晶の (a) Ag, (b) MgO, (c) BSMT [基板表面の鏡面研磨なし], (d) BSMT [基板表面の鏡面研磨あり] 基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜の破断面SEM写真

図5.17に 多結晶のAg, MgO, BSMT基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜の10.7GHzにおける R_s の温度依存性を示す。図から明らかなように、多結晶誘電体基板上に作製したBi2223相厚膜の R_s は全測定温度域で銀基板上の厚膜より高い値となる。この要因にはBi2223相厚膜の単相化の程度が低いことや、結晶サイズが小さいこと、超伝導結晶の配向性が低いことが考えられる。しかしながら、多結晶 BSMT基板上に作製したBi2223相厚膜の R_s であっても、80K付近で銅の値を下回り、20Kでは約1mΩに達する。

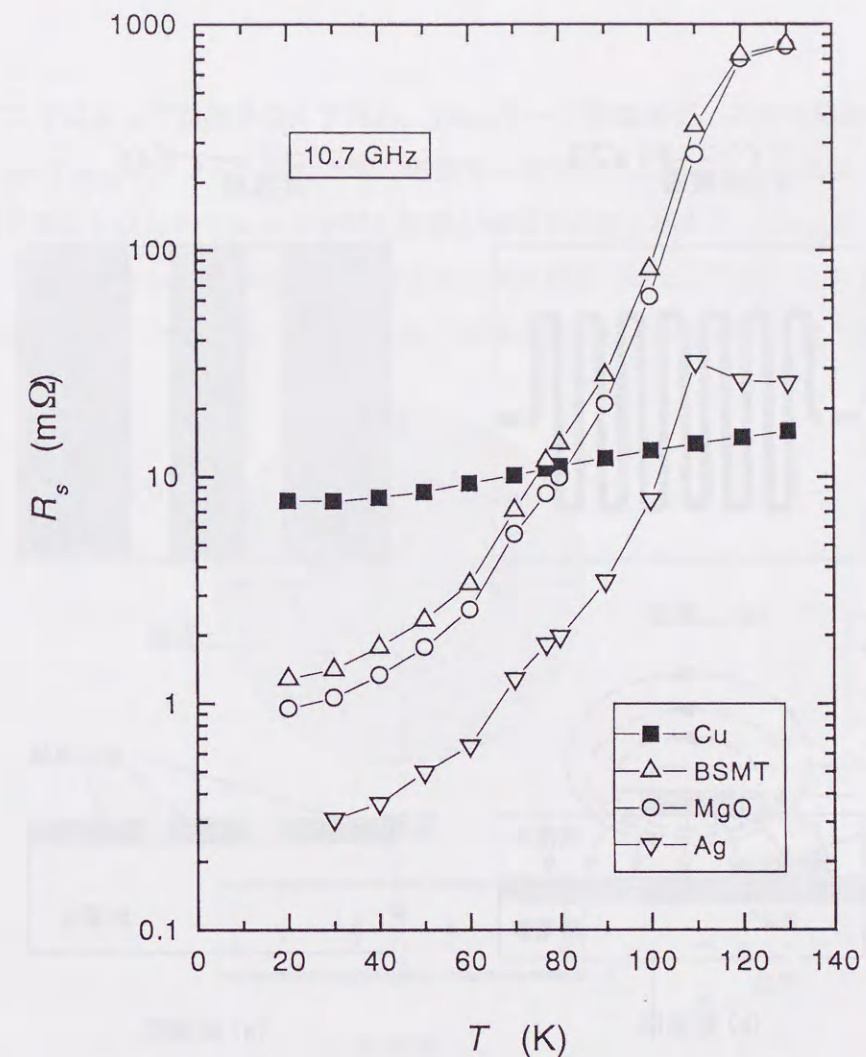


図5.17 多結晶のAg, MgO, BSMT基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜の R_s の温度依存性

5.3.3 スクリーン印刷Bi2223相厚膜を電極に持つ TM_{010} モード誘電体共振器の作製と評価

前節の結果を踏まえて、スクリーン印刷Bi2223相厚膜を電極に持つ誘電体共振器を試作する。これまで超伝導を利用した誘電体共振器として、マイクロストリップライン共振器やコプレーナガイド共振器が試作された¹⁾(図5.18参照)。しかし、これらの線路共振器では図5.18 (e)に示すように表面電流が端部に集中する「エッジ効果」と呼ばれる問題が発生する。エッジ効果はマイクロ波電力の増加とともに電磁波の侵入を促進し、非線型応答を引き起こし、共振器の Q を低下させる¹⁾。

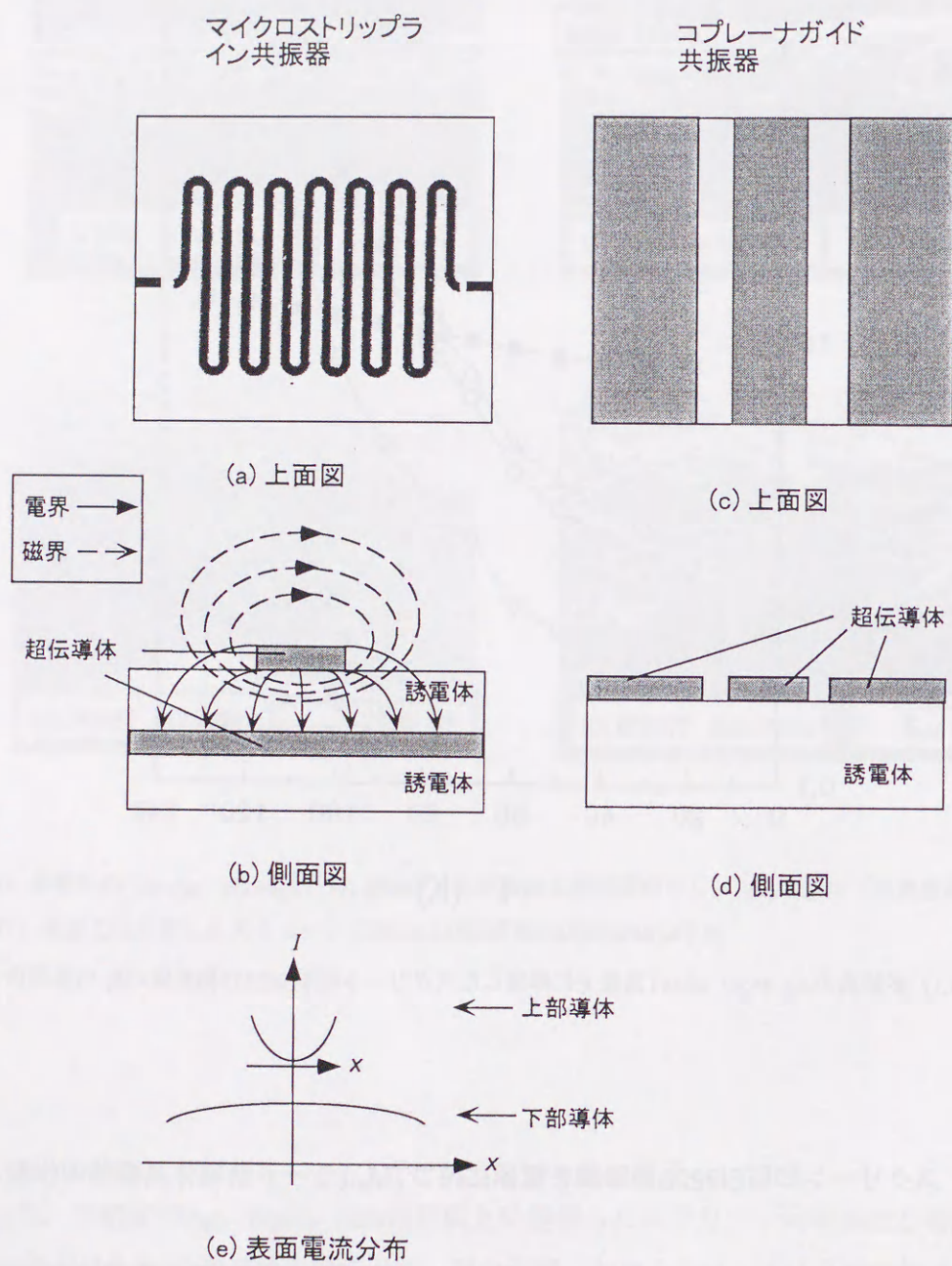


図5.18 超伝導を電極に持つマイクロストリップライン共振器 (a), (b), (e) とコプレーナガイド共振器 (c), (d)

ここではエッジ効果をなくすため、 TM_{010} モード誘電体ディスク共振器を採用する¹¹⁾。図5.19に TM_{010} モードを共振した時の電磁界分布を示す。図からわかるように、表面電流は端部に集中しないのでエッジ効果の問題が解消される。加えて、 TM_{010} モードは伝搬方向の長さに制約がないことから円柱の高さを自由に設定できる。これにより誘電体をディスク状に加工することができ、線路共振器と同等の実装および冷却が可能となる。

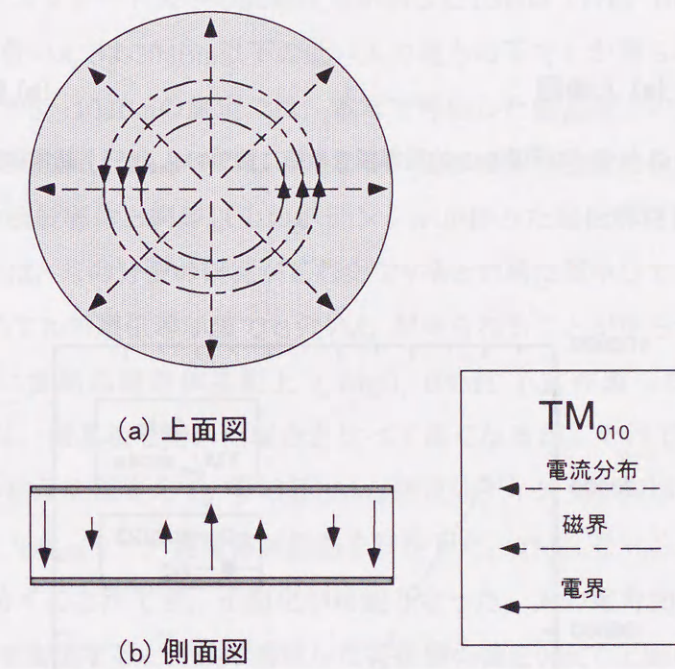
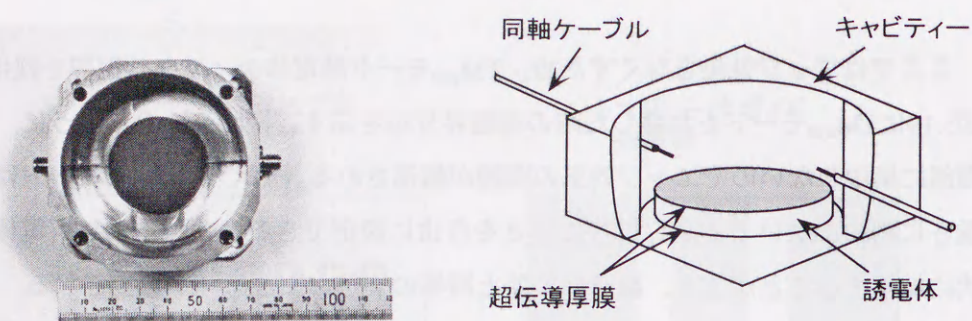


図5.19 TM_{010} モード誘電体共振器の電磁界分布

図5.20にスクリーン印刷Bi2223相厚膜を電極に持つ TM_{010} モード誘電体共振器の上面図と側面図を示す。表面を鏡面研磨した直径35mm、厚さ3mmの円柱形多結晶BSMTディスクの両面にBi2223相厚膜をスクリーン印刷し、焼結と冷間等方圧プレス加工(CIP)を繰り返し共振器は完成した。輻射損失を抑えるために共振器を金属キャビティー内に設置し、芯線を出したセミリジッドケーブルを左右に配置して励振および検波を行ない、入力電力 10 dBm、共振周波数 2.1GHzの無負荷 Q を測定した。

図5.21にスクリーン印刷Bi2223相厚膜を電極に持つ TM_{010} モード誘電体共振器の無負荷 Q の温度依存性を示す。比較のために、同一構造で銀を電極に持つ共振器を試作し、この結果も併せて示す。Bi2223相厚膜を電極に持つ共振器の無負荷 Q は、90K以下において銀で構成される共振器の値を上回り、77Kで約4倍の16734、20Kで約10倍の80390に達する。



(a) 上面図

(b) 側面図

図5.20 スクリーン印刷Bi2223相厚膜を電極に持つ TM_{010} モード誘電体共振器の外観

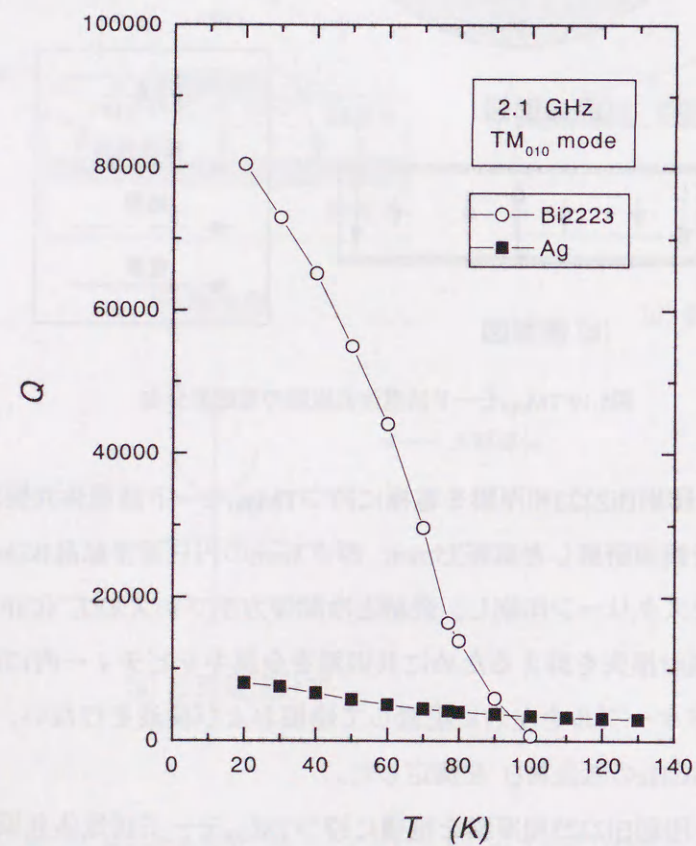


図5.21 スクリーン印刷Bi2223相厚膜と銀を電極に持つ TM_{010} モード誘電体共振器の無負荷 Q の温度依存性

5.4 まとめ

銀基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜の10.7GHzの R_s は、焼結温度と総焼結時間をそれぞれ850°C・200hとすると、100K以下で常伝導金属の銅の値を下回り、77Kで1.7m Ω 、30Kで0.3m Ω が得られた。私の知る限りでは、Y系酸化物超伝導厚膜の最低記録はICIグループのAlford教授らが示した2.5m Ω (77K, 10GHz)であり³⁾、Tl系酸化物超伝導厚膜の最低記録はオックスフォード大学のSu教授らが示した1.3m Ω (77K, 10GHz)である⁴⁾。ここで、Tl系厚膜の低い R_s は-30dBm以下の低い入力電力の下でしか得られないことを考慮すると⁴⁾、入力電力が5~10dBmの測定では、本章で報告した銀基板上のBi2223相厚膜の R_s が酸化物超伝導厚膜の最低記録ということになる。従って、現段階においてBi2223相厚膜はY系やTl系酸化物超伝導体と同等以上のポテンシャルを持った超伝導材料とみなすことができる。注目すべきは、この分野の研究がこれまでY系とTl系に集中していたことであり、本研究によって初めてBi系超伝導厚膜でも低い R_s が得られることが明らかになった。

銀基板のかわりに多結晶誘電体基板上 (MgO, BSMT) に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜の R_s は、銀基板を用いた場合と比べて高くなるが、それでも80K以下で銅の値を下回った。この結果を踏まえて、多結晶BSMT誘電体ディスクの両端にBi2223相厚膜をスクリーン印刷し、 TM_{010} モード誘電体共振器を試作した。 TM_{010} モードを採用することによりエッジ効果を防ぐことができ、小型化が可能となった。入力電力10dBm、共振周波数2.1GHzの無負荷 Q を測定すると、銀で構成した共振器の値を90Kで上回り、77Kで約4倍、20Kで約10倍に達した。

- 1) J. Gallop, Supercond. Sci. Technol 10 (1997) A120
- 2) N. McN. Alford, S. J. Penn, and T. W. Button, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 169
- 3) N. McN. Alford, T. W. Button, M. J. Adams, S. Hedges, B. Nicholson, and W.A. Phillips, Nature 349 (1991) 680
- 4) L. Y. Su, C. R. Grovenor, M. J. Govinge, A. P. Jenkins, and D. Dew-Hughes, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1542
- 5) G. Müller, N. Klein, A. Brust, H. Chaloupka, M. Hein, S. Orbach, H. Piel and D. Reschke Journal of Superconductivity 3 (1990) 235
- 6) G. Müller, D. J. Brauer, R. Eujen, M. Hein, N. Klein, H. Piel, L. Ponto, U. Klein and M. Peiniger, IEEE. Trans. Magn. Mag-25 (1989) 2402
- 7) A. Oota, H. Matsui, M. Funakura, J. Iwaya and J. Maeda, Processing of Long Lengths of Superconductors edited by U. Barachandran, E. W. Collings, and A. Goyal The Minerals, Metals and Materials Society, 1994
- 8) A. Oota, H. Matsui, M. Funakura, J. Iwaya and J. Maeda, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 243
- 9) A. Oota, K. Ogawa, J. Maeda, and K. Shibata Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 854
- 10) 河野健二 豊橋技術科学大学 博士論文 (1998)
- 11) T. Kaiser, M. A. Hein, G. Müller, and M. Perpeet, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3447
- 12) D. E. Steinhauer, C. P. Vlahacos, S. K. Dutta, F. C. Wallstood, and S. M. Aulage, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1736
- 13) Y. Lamaitre, L. M. Mercandalli, B. Dessertenne, D. Mansart, B. Marcilhac, and J. C. Mage Physica C 643 (1994) 235

6.1 はじめに

本章では、スクリーン印刷 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi2212相) 厚膜の高周波特性について述べる。研究の目的はBi2212相厚膜の各種作製条件が微細組織および表面抵抗 R_s に及ぼす影響を系統的に調べ、 R_s の支配因子を明らかにすることである。

前章では、スクリーン印刷Bi2223相厚膜の R_s がY系やTI系超伝導体と同程度まで低減できることを示した。しかし、この厚膜には4回のプレス加工と200hの焼結が必要という工業応用上の問題点もある。これに対してBi2212相厚膜は同じBi系酸化物超伝導厚膜に属すが、部分溶融プロセスを用いることにより、プレス加工なしで、かつ、短時間で厚膜を作製できる^{1~11)}。ここで部分溶融プロセスとは、通常、融点付近における部分溶融、Bi2212相結晶が晶出し凝固する温度までの徐冷、この凝固温度における等温熱処理、室温への冷却の4工程で構成され、これにより超伝導結晶がBi2212相に単相化し、結晶のc軸が膜面に垂直に配向した厚膜が得られる^{1~11)}。しかしながら、臨界電流密度 J_c は超伝導体の微細組織に強く依存するため、作製工程に含まれる各種パラメータの最適化が重要である^{1~9)}。デバイス応用に向けて、Bi2212相厚膜のMgO基板上への成膜も試みられているが¹⁾、Y系やTI系超伝導体と比べて高周波応用に重要な R_s 特性に関する研究は少ない。

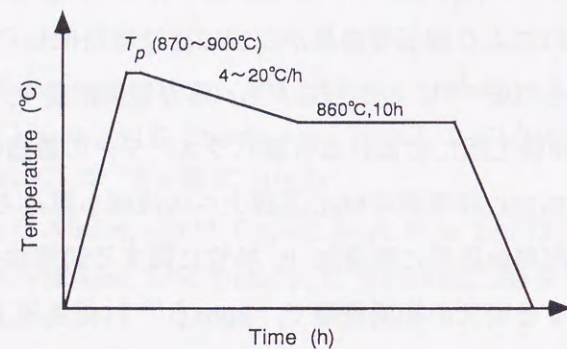
Bi2212相厚膜に関する研究の初期段階で、Bohnら¹⁰⁾は銀基板上に膜厚80 μm の厚膜を作製し R_s を測定した。報告された値は銅よりも高い値であった。最近のInagaki¹¹⁾らの研究ではスプレーコート法を用いて銀箔上に厚膜を塗布し、 Bi_2O_3 ガス雰囲気中で部分溶融プロセスを行なうことにより、周波数3GHz、75.2K以下で銅より低い R_s を得ることに成功した。ところが、高周波材料の作製方法を確立する上で重要な R_s の支配因子は解明されていない。Y系酸化物超伝導体の研究では、超伝導微結晶の粒径、配向性、結晶構造、粒界、不純物量など組織が R_s に影響を及ぼすことが報告されている^{12~14)}。Bi2212相厚膜の微細組織は作製工程中に含まれる各種パラメータに強く依存するため^{1~11)}、これを変化させた際の微細組織の変化が R_s に及ぼす影響を明らかにすることは重要である。

そこで研究では、部分溶融プロセスに基づく熱処理パターン、熱処理雰囲気、膜厚、基板など作製条件を変えてスクリーン印刷Bi2212相厚膜を作製し、これに伴って変化する微細組織と R_s の関係について調べた。

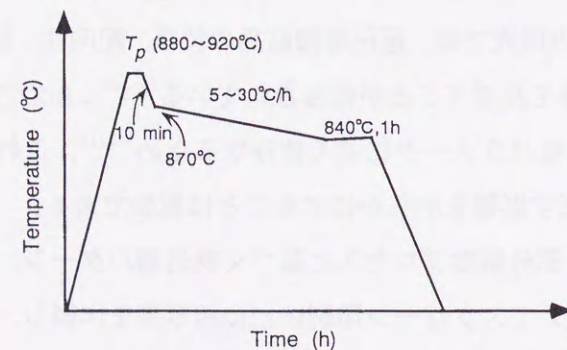
6.2 実験

Bi2212相厚膜はスクリーン印刷法と部分熔融プロセスの併用により作製した²⁾ (3.2.2節参照)。印刷用の超伝導ペーストはBi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2の組成比を持つ仮焼粉と有機溶剤で構成され、スクリーン印刷機を用いて銀またはMgO多結晶基板上に直径29mmの円形に印刷した。印刷後、20分間の電球乾燥と500°C、2時間の熱処理を行ない水分と有機溶剤を除去した。膜厚はスクリーン印刷と熱処理の繰り返しにより制御した。

図6.1に本研究で用いた部分熔融プロセスに基づく熱処理パターンを示す。図6.1(a)は従来型の熱処理パターンで、ボックス型電気炉 (SS2030: 東京本山商会製) を用いて大気中で熱処理した^{2~4)}。これに対して図6.2(b)は後節で述べる改良型の熱処理パターンで、ガスフローが可能なチューブ型電気炉 (MT-10x30-a: 光洋リンドバーグ製) を用いて酸素ガス雰囲気中で熱処理した^{5,6)}。



(a)



(b)

図6.1 部分熔融プロセスに基づく(a)従来型と(b)改良型の熱処理パターン

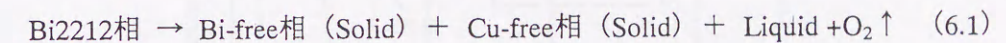
Bi2212相厚膜の表面抵抗 R_s は入力電力5dBm, 共振周波数10.7GHzでTE₀₁₁モードの誘電体共振器法を用いて温度を関数として測定した¹⁵⁾ (3.4節参照)。厚膜の微細組織は走査型電子顕微鏡 [SEM], エネルギー分散型X線分析装置 [EDX], X線回折装置 [XRD]を用いて超伝導結晶の単相化, 超伝導結晶の粒径, 配向性, 不純物相の種類と量について調べた。

6.3 結果と考察

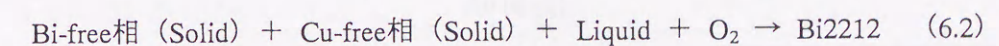
6.3.1 銀基板上的Bi2212相厚膜の熱処理条件と表面抵抗

(a) あらまし

Bi2212相は部分熔融プロセスを行なうと融点以上で部分熔融状態となり, (6.1)式に示すように, Sr-Ca-Cu-O (Bi-free相) とBi-Sr-Ca-O (Cu-free相) の2種類の固相と液相に分解する^{3,4)}。



その後, 徐冷を行なうと部分熔融温度以下で (6.1)式と逆の反応が起こり, (6.2)式に示すように液相からBi2212相が晶出して結晶成長し, Bi-free相とCu-free相は減少する^{3,4)}。この減少はBi2212相が晶出する際に液相組成が変化し, これを補うために固相が変化するためと考えられている^{3,4)}。



徐冷の際に反応が不完全であると, 最終的な組成はBi2212相の単相ではなく多くの不純物相が含まれ, さらに, 超伝導結晶の粒径や配向性にも影響を及ぼす^{3,4)}。

本節では, 部分熔融プロセスに基づく従来型の熱処理パターンで, Bi2212相の晶出と結晶成長に影響を及ぼす最高温度 T_p と徐冷速度を変化させて一連のBi2212相厚膜を作製し, これら焼成パラメータが微細組織および R_s に及ぼす影響を系統的に述べる。

(b) 作製条件

直径29mm, 厚さ0.5mmの円形銀基板上に超伝導ペーストを印刷し, 500°C・2hの熱処理を行なった。熱処理後の膜厚は27μmであった。部分熔融プロセスを行なう前に, DTA (東理社製) により銀基板上に印刷したBi2212相原料粉末の熱反応挙動を調べた。図6.2(a)に示

すように、大気中のDTAパターンは870~900℃に大きな部分溶融ピークが見られ、ピークのオンセットより得られる融点は875℃であった。部分溶融プロセスは図6.1(a)に示した従来型の熱処理パターンを用いて行なった。最初に、室温から最高温度 ($T_p=870\sim 900^\circ\text{C}$) まで3時間で昇温し、 T_p で5分間保持した後、 $4\sim 20^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で凝固温度まで徐冷した。この時の速度を徐冷速度という。その後、凝固温度で10時間の等温熱処理を行ない、最後に、電気炉内の自然降温により室温まで冷却した。

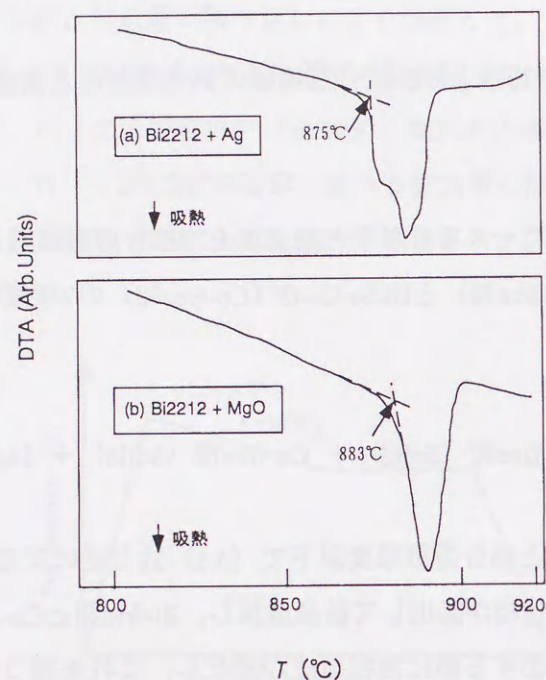


図6.2 (a) Agと(b) MgO基板上的Bi2212相原料粉末のDTAパターン

(c) 熱処理条件と微細組織

図6.1(a)に示した熱処理パターン中で最高温度 (T_p) と徐冷速度を変化させて一連のBi2212相厚膜を作製し、これら焼成パラメーターが微細組織に及ぼす影響を系統的に調べた。

(c-1) 最高温度 T_p の影響

最初に T_p を870~900℃の間で変化させ、徐冷速度を4℃/hに固定して一連の試料を作製した結果について述べる。図6.3に $T_p=870, 880, 890, 900^\circ\text{C}$ で作製した厚膜のX線回折パターンを示す。融点以下の $T_p=870^\circ\text{C}$ で作製した厚膜はBi2212相ピークが大部分を占めるが、c軸配向したピークだけでなく未配向ピークも観測される。加えて、 30° 近傍と $37\sim 38^\circ$ に弱い不純物相ピークも認められる。しかし、融点以上の $T_p=880^\circ\text{C}$ の厚膜では、c軸配向したBi2212相ピークのみが観測され、結晶の単相化と高いc軸配向性が確認される。 $T_p=890^\circ\text{C}$

の厚膜は880℃とほぼ同様のX線回折パターンが観測されるが、c軸配向したBi2212相ピークの他に、わずかなBi2201相ピークや同定できない不純物相ピークも認められる。これらの不純物相ピークは $T_p=900^\circ\text{C}$ になると増加する。

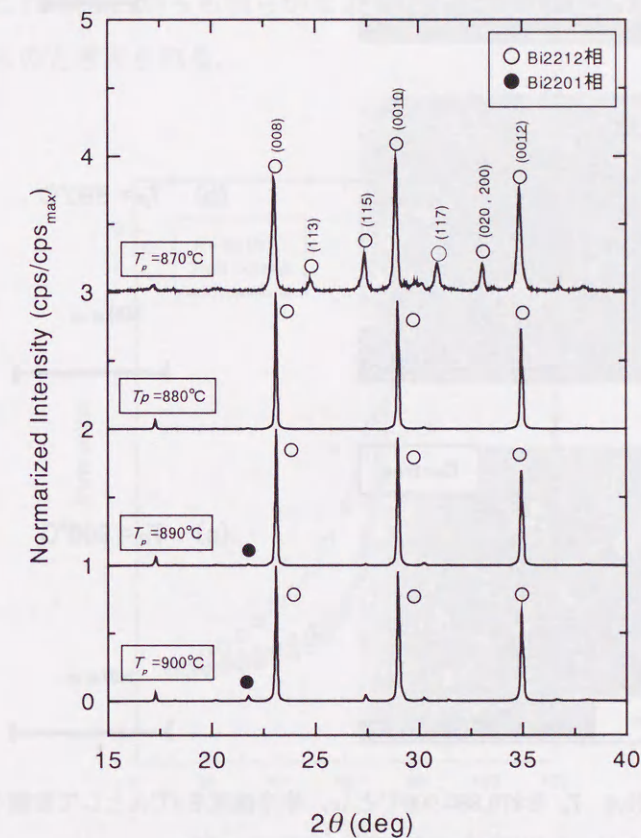


図6.3 T_p を870,880,890,900℃とし、徐冷速度を4℃/hとして作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜のXRDパターン

図6.4に厚膜表面のSEM写真を示す。融点以下の $T_p=870^\circ\text{C}$ の結晶粒は $5\sim 10\mu\text{m}$ と小さくc軸配向性に乏しいが、 $T_p=880^\circ\text{C}$ 以上の結晶粒は約 $200\mu\text{m}$ 程度に成長し、高いc軸配向性を示す。これらの結果はX線回折パターンの結果と符号している。さらにX線回折で同定できない $T_p=900^\circ\text{C}$ の不純物相についてEDX分析をおこなうと、針状のSr-Ca-Cu-O相 (Bi-free相) および粒状のBi-Sr-Ca-O相 (Cu-free相) が確認される^{1~11)} (図6.5参照)。Bi-free相はBi2212相結晶内を貫くように存在し、Cu-free相は結晶上にみられる。これら不純物相のサイズと析出量は T_p の上昇に伴い増加する。

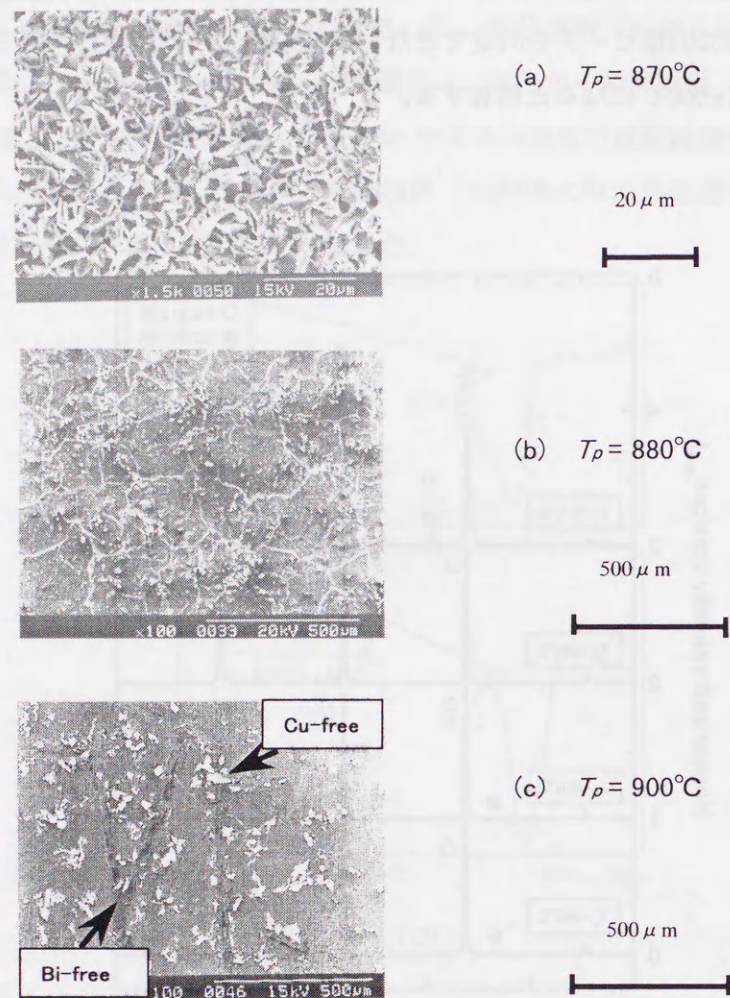


図6.4 T_p を870,880,900°Cとし、徐冷速度を4°C/hとして作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の表面SEM写真

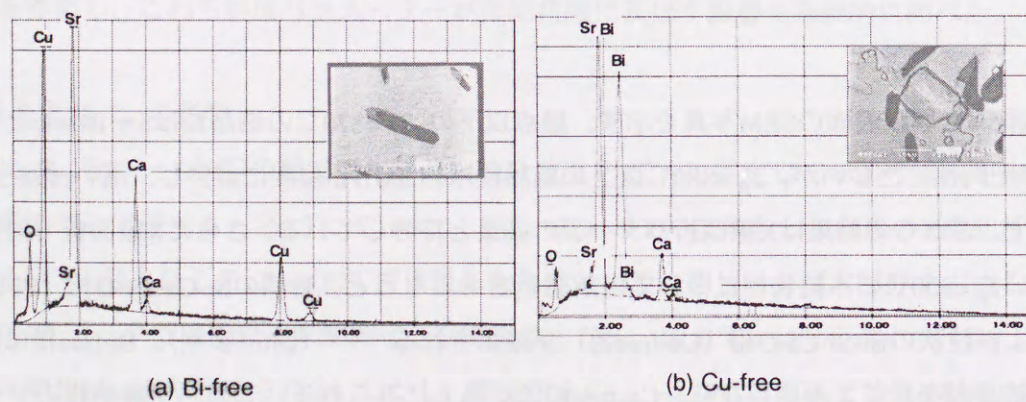


図6.5 (a) Bi-free相と (b) Cu-free相のEDXパターンと反射電子像

図6.6にSQUID磁束計 (MPMS:Quantum Design製) で測定した磁化率の温度依存性を示す。 T_p の異なる厚膜について、膜面に垂直に20 Oeの磁場を印加し、磁場中冷却過程 (Field cooling) により測定した。図から明らかなように、いずれの試料においても約80Kの臨界温度(T_c)を境に温度の低下とともに強い反磁性を示すことから、微細組織の変化に依らず全ての厚膜が超伝導状態となることがわかる。 $T_p = 870^\circ\text{C}$ の厚膜は他と比べて磁化の温度勾配が緩やかであるが、これは図6.3からも明らかなように不純物相の存在や、試料内における T_c の分布に起因するものと考えられる。

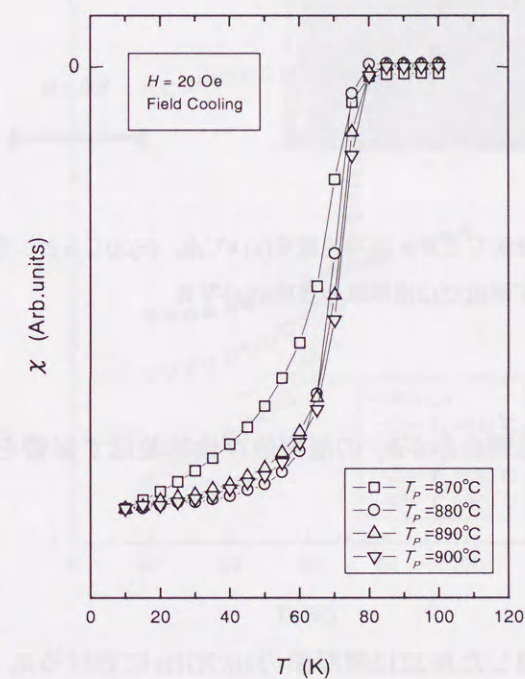


図6.6 T_p を870,880,890,900°Cとし、徐冷速度を4°C/hとして作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の磁化率の温度依存性

(c-2) 徐冷速度の影響

次に、 T_p を不純物相の割合が最も少ない880°Cで固定し、徐冷速度を4~20°C/hに変化させて厚膜を作製し、徐冷速度が微細組織に及ぼす影響について述べる。厚膜表面のSEM写真からは4~10°C/hで作製した厚膜の間でBi2212相結晶の大きさや不純物相の割合に差異は認められないが、20°C/hになると結晶粒の大きさは約100 μm程度に低下する (図6.7参照)。

以上の結果、熱処理パターン中の最高温度と徐冷速度を変化させてBi2212相厚膜を作製すると、厚膜を構成する微結晶のc軸配向性、結晶サイズ、不純物相の割合に変化がみられることがわかった。

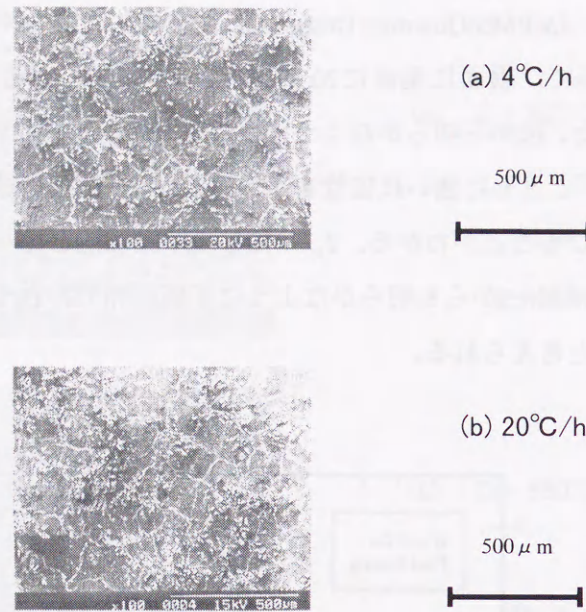


図6.7 T_p を880°Cとし、徐冷速度を(a) 4°C/h, (b) 20°C/hとして作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の表面SEM写真

(d) 微細組織と表面抵抗

ここでは、前述した熱処理条件が R_s の温度依存性に及ぼす影響を調べ、微細組織と R_s の関係について述べる。

(d-1) 最高温度 T_p の影響

図6.8に T_p を変えて作製したBi2212相厚膜の10.7GHzにおける R_s の温度依存性を示す。図から明らかなように、全てのBi2212相厚膜の R_s は、図6.6に示した T_c を境に変化する。 $T_p=870^\circ\text{C}$ で作製した厚膜の R_s は、温度の低下と共に T_c を境に一度増加し、65K付近で緩やかなピークを示した後、さらに温度を下げると徐々に低下する。しかし、図6.6から超伝導状態になることが確認されるにもかかわらず、全測定温度域で銅の R_s よりも著しく高い。この振る舞いは残留抵抗¹³⁾が高く、全測定温度域で支配的になっていることを表している。ここで残留抵抗とは温度に依存せず0Kでも残留する抵抗のことである。微細組織の観察結果から、厚膜を構成する微結晶は小さく、c軸配向性も低く、さらにBi2212相以外の不純物相も認められる。このような組織の乱れが残留抵抗を高めているものと推察される。

これとは対称的に、 T_p を880°C以上で作製した厚膜の R_s は、 T_c を境に温度の低下と共に急激に低下し、65K以下で銅の値を下回る。 T_c から65Kまでの急峻な温度勾配には厚膜間の差異はなく微細組織の影響が見られないが、さらに低温になると、不純物相の見られる

$T_p=900^\circ\text{C}$ の厚膜は他の厚膜と比べて温度勾配は緩やかとなり、残留抵抗が支配的になる。20Kになると厚膜間の R_s の差は顕著となり、不純物相の割合が最も少ない $T_p=880^\circ\text{C}$ の厚膜で最も低い R_s (1.6mΩ) が得られる。

以上の結果から、部分溶融プロセス中の T_p は残留抵抗に影響を及ぼすことがわかり、また、不純物相が残留抵抗の主要な支配因子であることが示唆される。

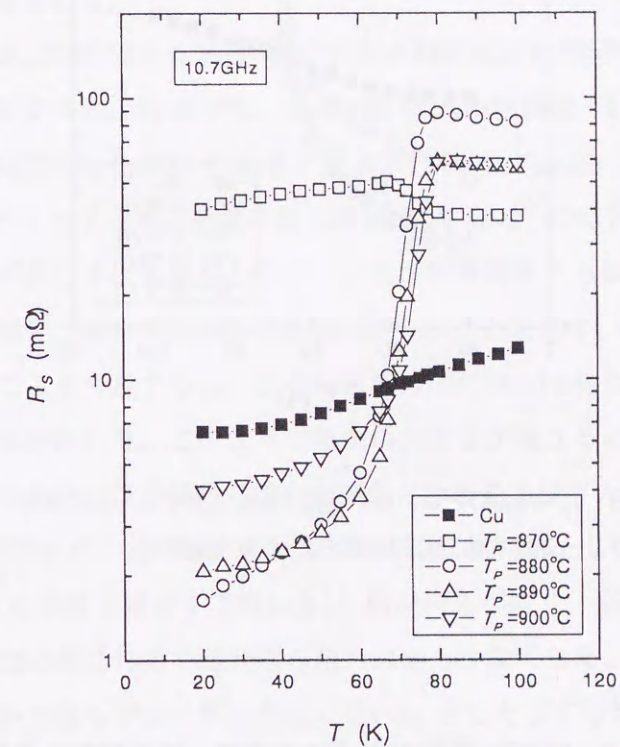


図6.8 T_p を870,880,890,900°Cとし、徐冷速度を4°C/hとして作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性

(d-2) 徐冷速度の影響

次に、表面抵抗低減に向けてのアプローチの中で、徐冷速度が R_s に及ぼす影響を述べる。図6.9に徐冷速度を4~20°C/hの間で変化させ、 T_p を既に最適化した880°Cで固定した厚膜の R_s の温度依存性を示す。図から明らかなように、 T_c から65K付近までの温度域では、 R_s の温度勾配に厚膜間の差異は無く、微細組織の影響はみられないが、65K以下になると結晶粒の小さな20°C/hの厚膜は4~10°C/hの厚膜と比べて温度勾配は緩やかとなり、残留抵抗が支配的になる。この R_s の振る舞いは、先に示した $T_p=900^\circ\text{C}$ の結果(図6.8参照)とほぼ一致しており、結晶サイズも残留抵抗の支配因子であると考えられる。

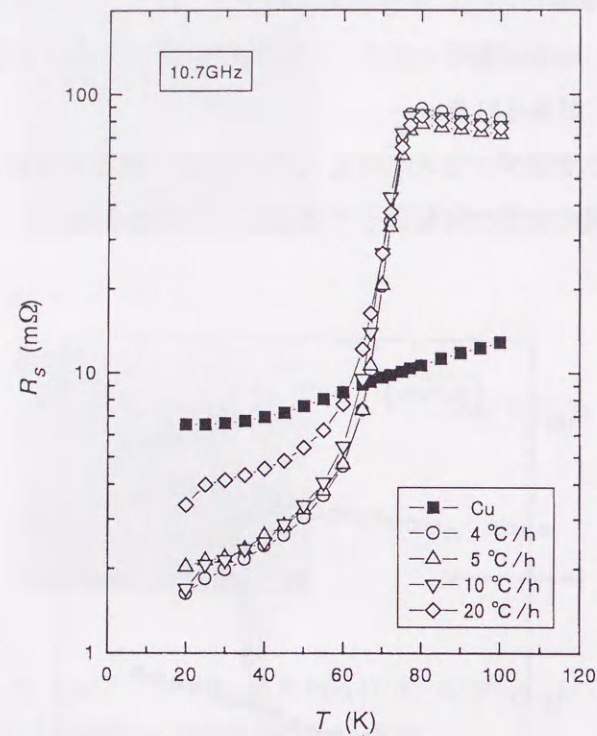


図6.9 T_p を880°Cとし、徐冷速度を4,5,10,20°C/hとして作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性

(e) 残留抵抗の支配因子

不純物相のみられる $T_p=900^\circ\text{C}$ 、徐冷速度4°C/hの厚膜と結晶粒の小さな $T_p=880^\circ\text{C}$ 、徐冷速度20°C/hの厚膜は、共に65K以下で残留抵抗が支配的になることから、この温度域における損失の発生原因は等しいものと思われる。不純物相と結晶サイズが残留抵抗に及ぼす影響について考察する。

残留抵抗の発生原因として、低温でも残留する不純物相の持つ抵抗の寄与が考えられる。しかし、両厚膜間で不純物相の析出状態が異なるにもかかわらず、残留抵抗の大きさはほぼ等しい。このことから、不純物相が残留抵抗に影響を及ぼすのは、不純物相の持つ抵抗によるものではなく、他に原因があることが示唆される。

不純物相が超伝導体に及ぼす他の影響を考察すると、Bi-free相は結晶粒間を貫くように存在しているため、この不純物相によってBi2212相結晶粒間の結合は弱められると考えられる。また、 $T_p=880^\circ\text{C}$ 、徐冷速度20°C/hの厚膜についても結晶粒間に着目すると、結晶粒のサイズが小さいため、他の厚膜よりも結合部分の数は多くなる。

Hyltonら¹³⁾は、多結晶薄膜において残留抵抗を説明するモデルとして、グレイン間がジョセフソン接合になっていると考える弱結合モデル(Weakly coupled grain model)を提案した。このモデルでは結晶粒間での高周波損失が、高温超伝導体の残留抵抗の主な原因であると考えている¹³⁾(2.3.2節参照)。両厚膜の結晶粒間の結合は、不純物相や結晶粒サイズの影響により弱いものと考えられる。従って、結晶間の高周波損失が増加し、残留抵抗が支配的になったと推察される。このことから、結晶粒間の弱結合が残留抵抗の本質的な支配因子であることが示唆される。

弱結合での損失が支配的である場合、結合状態が残留抵抗に影響を及ぼすと考えられる。両厚膜について比較すると、 $T_p=900^\circ\text{C}$ 、徐冷速度4°C/hの厚膜は、Bi-free相が析出するため、主に超伝導-不純物-超伝導(S-I-S)の結合が形成されるが、 $T_p=880^\circ\text{C}$ 、徐冷速度20°C/hの厚膜では結晶サイズが小さいため、多数の超伝導-超伝導(S-S)の結合が形成される。このように弱結合の状態が異なるにもかかわらず、残留抵抗は両者ともほぼ等しいが、この残留抵抗の一致は各弱結合で発生する損失の総和が等しいことを表す。弱結合の数はS-S結合の方が圧倒的に多いことを考慮すると、この結合での損失はS-I-S結合での損失と比べてはるかに小さいことが示唆される。このように損失の大きさが異なるのは、結晶粒間がジョセフソン結合となっており、この特性の違いが損失に影響を及ぼすためと考えられる。

図6.8と図6.9の結果から、 T_p を880°Cとし、徐冷速度を4°C/hとした時に、20Kで最も低い R_s が得られる。この厚膜を構成する微結晶はc軸配向性が高く、結晶サイズも約200 μm と大きく、さらにBi2212相以外の不純物相の割合は最も少なくなる。このような厚膜では結晶粒間の弱結合部分が最も少なくなるため、低い R_s をもたらすものと考えられる。

この R_s は $R_s \propto f^2$ (f :周波数)の関係式を用いると、20K、3GHzにおいて0.13m Ω となる。Bohnら¹⁰⁾は4.2K、3GHzで約7m Ω を報告し、Inagakiら¹¹⁾は同じ温度と周波数で0.84m Ω を報告したが、我々の値はこれらと比べても低く、知る限りBi2212相厚膜の報告の中で最も小さな値である。

(f) まとめ

図6.1(a)に示した従来型の熱処理パターンで最高温度と徐冷速度の各焼成パラメータを変化させると、微細組織の変化にともない残留抵抗の大きさに影響を及ぼすことがわかった。焼成パラメータを $T_p=880^\circ\text{C}$ 、徐冷速度4°C/hとすると、20Kで1.6m Ω の低い R_s が得られた。我々の知る限り、この値は部分熔融プロセスで作製されるBi2212相厚膜の最低記録である。 R_s の支配因子を明らかにするため、厚膜表面の微細組織と R_s の関係を考察した。20Kで低い R_s を有するBi2212相厚膜は、微結晶の配向性が高く、結晶サイズも大きく

さらにBi2212相以外の不純物相は少ない。これらの結果は超伝導結晶粒間の弱結合が残留抵抗の主な支配因子であることを示唆している。

6.3.2 部分熔融プロセスの改良

(a) あらまし

スクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s を低減するには、部分熔融-徐冷過程で起こる不完全な反応をコントロールすることにより、Bi2212相の結晶成長を促進し、不純物相の生成を抑制することが重要と考えられる。部分熔融プロセスに含まれる熱処理条件と微細組織の関係について、Patelら⁵⁾は部分熔融後の雰囲気中の酸素分圧が低いと、超伝導体に供給される酸素量が不足してBi2212相の良好な結晶化が得られないことを示した。また、W.Zhangら⁶⁾は部分熔融する T_p からの速い冷却により、Bi2212相が結晶化を開始する前に不純物相が粒成長するのを抑えられることを報告した。

本節では部分熔融プロセスに基づく熱処理パターンにおいて、酸素雰囲気中で T_p から速く冷却することが銀基板上のBi2212相厚膜の微細組織と R_s に及ぼす影響について述べる。

(b) 作製条件

銀基板上のスクリーン印刷Bi2212相厚膜の部分熔融プロセスは、雰囲気焼成が可能で、かつ、高温域での冷却能力に優れたチューブ型電気炉（光洋リンドバーグ製）を使用し、図6.1(b)に示す改良型の熱処理パターンを用いておこなった。最初に、0.6L/minの酸素ガスフロー中で最高温度($T_p = 880 \sim 920^\circ\text{C}$)まで2hで昇温して5min保持し、10minで 870°C まで冷却した。次に、 $5 \sim 30^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で凝固温度(840°C)まで徐冷し、この温度で1時間保持し、最後に、酸素ガスフローを止めて電気炉内の自然降温により室温まで冷却した。実験では、前節と同様に最高温度 T_p と徐冷速度を変化させて一連の厚膜を作製した。

本節では詳細を述べないが、改良型の熱処理パターンでは、凝固温度と保持時間が R_s に及ぼす影響も調べた。結果として、凝固温度を 860°C から 840°C に低下させ、保持時間を10hから1hに短縮しても R_s に影響を及ぼさないことが確認された。 T_p からの速い冷却に加えて、凝固温度の低下と保持時間の短縮により、従来型と比べて総焼成時間を10h以上短縮することに成功した。

(c) 熱処理条件と微細組織

図6.1(b)に示した改良型の熱処理パターンで、 T_p および徐冷速度を変化させて一連のBi2212相厚膜を作製し、これら焼成パラメーターが微細組織に及ぼす影響について述べる。

(c-1) 最高温度の影響

まず、 T_p を前節で示した最適温度の 880°C とし、徐冷速度を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ としてBi2212相厚膜を作製した。図6.10にXRDパターンを示し、図6.11(a)に表面SEM写真を示す。両図から明らかに、 $T_p = 880^\circ\text{C}$ の厚膜を構成する超伝導結晶粒のc軸配向性は低く、粒径は $10 \mu\text{m}$ 以下と小さい。ここで示した微細組織の特徴は、従来型の熱処理パターンで T_p を融点以下($T_p = 870^\circ\text{C}$)にして作製した厚膜とほぼ等しい(図6.4参照)。このことはKumakuraら⁷⁾が報告しているように、Bi2212相の融点が焼成雰囲気中の酸素分圧に依存することと関係していると思われる。すなわち、焼成時に0.6L/minの酸素ガスフローをすると融点が 880°C よりも高くなったものと考えられる。

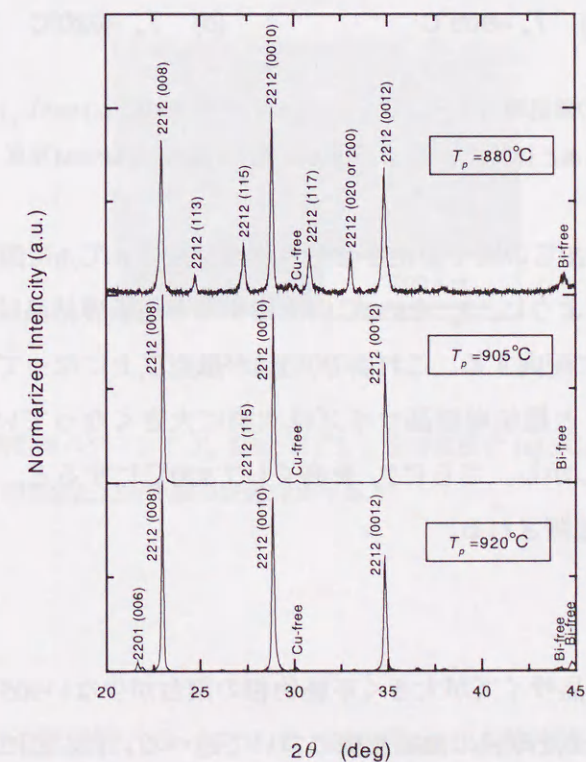
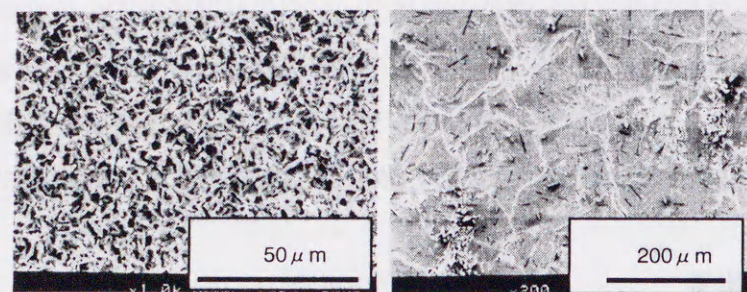
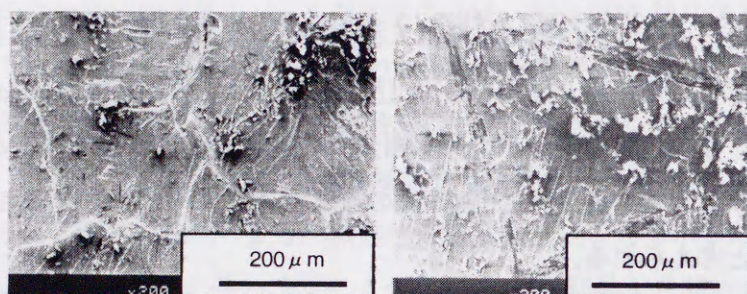


図6.10 改良型熱処理パターンで $T_p = 880^\circ\text{C}, 905^\circ\text{C}, 920^\circ\text{C}$ とし、徐冷速度を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ としたスクリーン印刷Bi2212相厚膜のXRDパターン



(a) $T_p = 880^\circ\text{C}$ (b) $T_p = 890^\circ\text{C}$



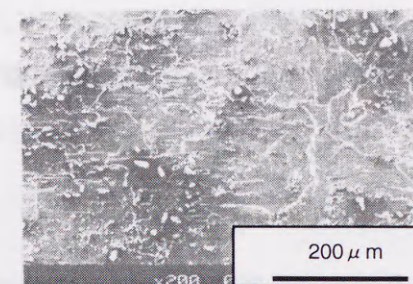
(c) $T_p = 905^\circ\text{C}$ (d) $T_p = 920^\circ\text{C}$

図6.11 改良型の熱処理パターンで T_p を(a) 880°C, (b) 890°C, (c) 905°C, (d) 920°Cとし、徐冷速度を10°C/hとしたスクリーン印刷Bi2212相厚膜の表面SEM写真

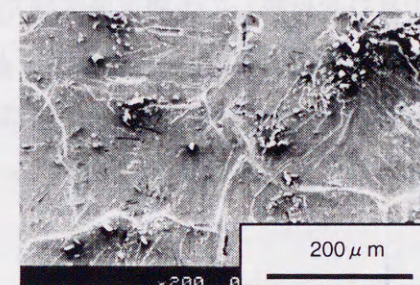
そこで、 T_p を890~920°Cの間で変化させて、徐冷速度を10°C/hに固定して一連の厚膜を作製した。図6.11に示すように、 T_p を890°C以上になると超伝導結晶は大きく成長し、結晶粒のc軸は膜面と垂直に配向する。これより、 T_p が融点以上になっているのがわかる。また、 T_p を高くしていくと超伝導結晶サイズは次第に大きくなっていき、905°Cの粒径は200μm以上に達する。しかし、さらに T_p を高くして920°Cにすると、大きな針状のBi-free相と粒状のCu-free相が観測される。

(c-1) 徐冷速度の影響

次に、 T_p を超伝導結晶サイズが大きく不純物相の割合が少ない905°Cに固定し、徐冷速度を5~30°C/hで変化させた厚膜の微細組織について述べる。図6.12に徐冷速度を5, 10, 30°C/hとした厚膜の表面SEM写真を示す。改良型の熱処理パターンを用いて T_p から速く冷却した場合であっても、その後の徐冷速度は微細組織に影響を及ぼし、10°C/hとした時にBi2212相結晶の粒径は最大となり、不純物相の割合は最小となる。



(a) 5°C/h



(b) 10°C/h



(c) 30°C/h

図6.12 改良型の熱処理パターンで T_p を905°Cとし、徐冷速度を(a) 5°C/h, (b) 10°C/h, (c) 30°C/hとしたスクリーン印刷Bi2212相厚膜の表面SEM写真

以上より、改良型の熱処理パターンで T_p を905°Cとし、徐冷速度を10°C/hとした時に良好な微細組織が得られることが明らかとなった。さらに、従来型の熱処理パターンで最適条件($T_p = 880^\circ\text{C}$, 徐冷速度4°C/h)で作製した厚膜と比較すると、超伝導結晶サイズは大きくなり、Bi-free相の結晶サイズは小さくなるのがわかる。

(d) 微細組織と表面抵抗

ここでは、前述した熱処理条件が R_s の温度依存性に及ぼす影響を調べ、微細組織と R_s の関係について述べる。

(d-1) 最高温度 T_p の影響

図6.13に T_p を変えて作製したBi2212相厚膜の10.7GHzにおける R_s の温度依存性を示す。図から明らかなように、全ての厚膜の R_s は約80Kの臨界温度 T_c を境に変化する。 T_p が融点以下の880°Cの R_s は微細組織の乱れを反映して全測定温度域で残留抵抗が支配的となる。一方、 $T_p=890^\circ\text{C}$ 以上で作製した厚膜の R_s は T_c を境に温度低下と共に急激に低下し、60K以下では銅の値を下回る。 T_c から60Kまでの急峻な温度勾配には厚膜間の差異は小さく微細組織の影響はほとんどみられないが、さらに低温では影響がみられる。

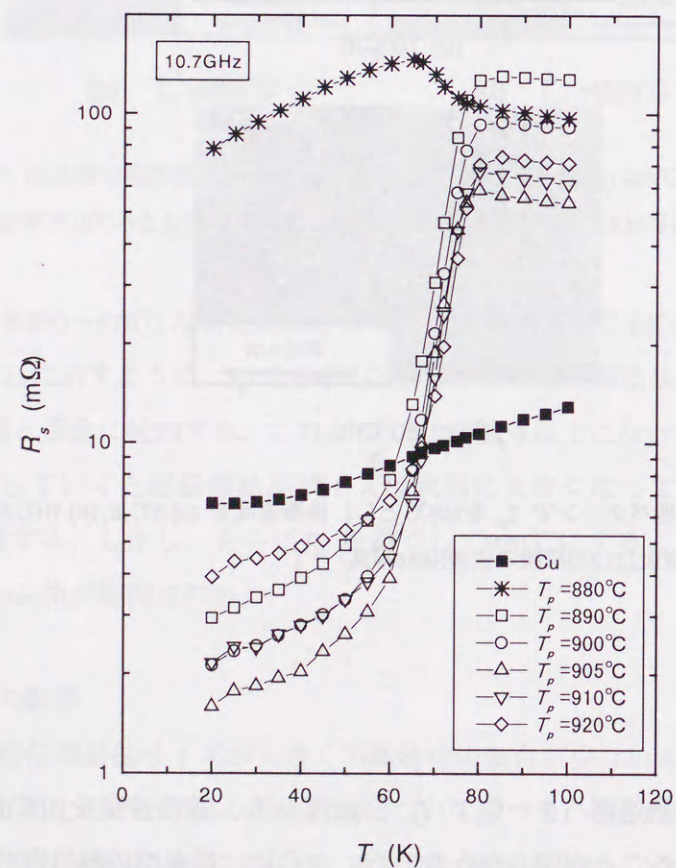


図6.13 改良型の熱処理パターンで T_p を880~920°Cとし、徐冷速度を10°C/hとしたスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性

図6.14に20Kにおける R_s の T_p 依存性を示す。図から明らかなように、 T_p を905°Cとした時に最低値(1.5mΩ)を示し、この温度から外れると高くなる。同図にBi2212相の体積分率(%2212)も併せて示す。この値は図6.10に示したXRDパターンから、(6.3)式に基づいて全ピークに占めるBi2212相ピークの強度比を調べたものである。

$$\%2212 = \frac{\sum I_{2212}}{\sum I} \times 100 \quad (\%) \quad (6.3)$$

図から明らかなように、 $T_p=890, 900, 905^\circ\text{C}$ の厚膜は体積分率がほぼ等しいにも関わらず、 R_s は T_p が高くなるに連れて低下する。この低下は図6.11に示した超伝導結晶サイズが T_p と共に増加する傾向と対応している。これより、前節で示したように、残留抵抗は体積分率(不純物相)だけでなく結晶サイズの影響も受けることが裏付けられる。これに対して、 T_p を905°Cより高くすると、 R_s は体積分率の減少に伴い高くなる。

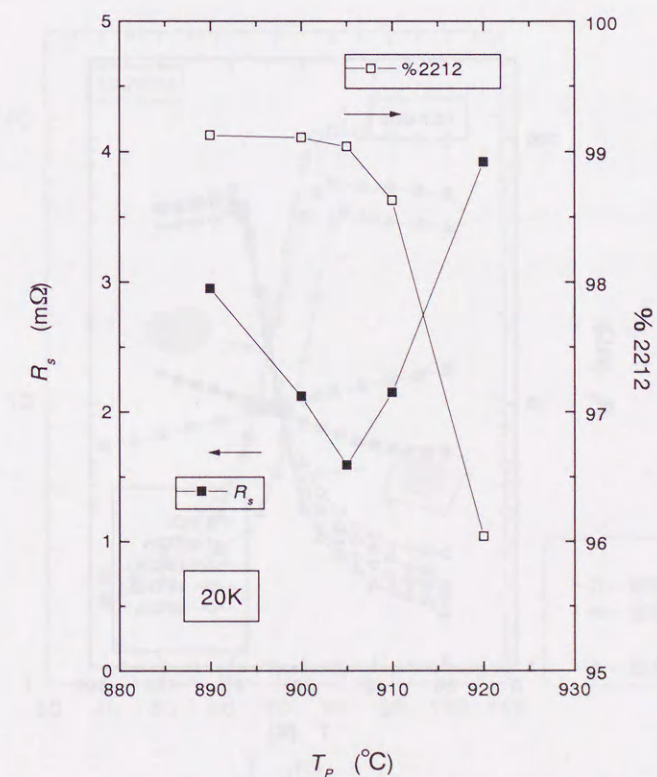


図6.14 改良型の熱処理パターンで T_p を890, 900, 905, 910, 920°Cとし、徐冷速度を10°C/hとしたスクリーン印刷Bi2212相厚膜の20Kの R_s (Closed Symbol) と体積分率 (Open Symbol)

(d-2) 徐冷速度の影響

次に、表面抵抗低減に向けてのアプローチの中で、徐冷速度が R_s に及ぼす影響について述べる。図6.15に徐冷速度を5~30°C/hの間で変化させて、 T_p を既に最適化した905°Cで固定した厚膜の R_s の温度依存性を示す。 T_c から65K付近までの温度域では R_s の温度依存性に厚膜間の差異は無く微細組織の影響はみられないが、65K以下になると差異がみられる。図6.16に20Kにおける R_s の徐冷速度依存性を示し、体積分率(%2212)の結果も併せて示す。図から明らかなように、残留抵抗と体積分率の間には強い相関がみられ、体積分率が最も高い10°C/hの時に残留抵抗は最低値となる。

図6.14と図6.15の結果より、 T_p を905°Cとし、徐冷速度を10°C/hとした時に R_s は20Kで1.5mΩの最低値が得られることが明らかとなった。この値は、私の知る限り、これまでに報告されたBi2212相厚膜の中で最低記録である。従来型の熱処理パターンを用いて最適条件で作製したBi2212相厚膜の R_s の温度依存性と比較すると、図6.17に示すように、部分溶解プロセスの改良によって60K以下の低温域で R_s が低減することがわかる。以上より、酸素雰囲気中で T_p から速く冷却すると結晶成長が促進され、不純物相の生成が抑制されることに起因して、残留抵抗が低減することが明らかとなった。

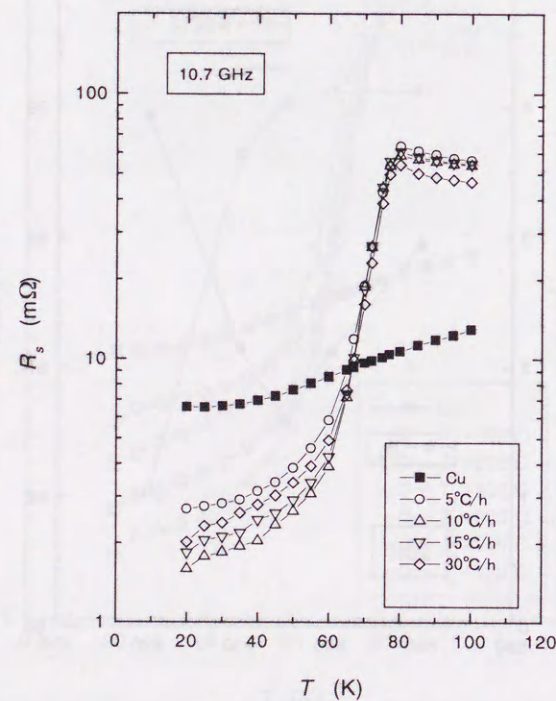


図6.15 改良型の熱処理パターンで T_p を905°Cとし、徐冷速度を5, 10, 15, 30 °C/hとしたスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性

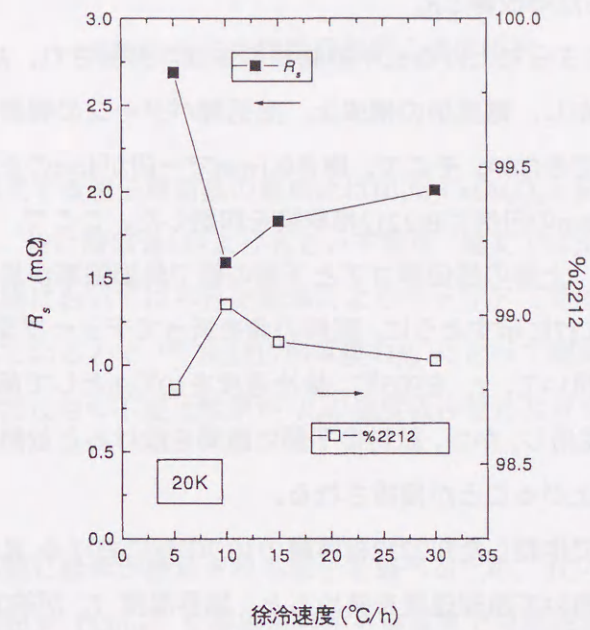


図6.16 改良型の熱処理パターンで T_p を905°Cとし、徐冷速度を5, 10, 15, 30°C/hとしたスクリーン印刷Bi2212相厚膜の20Kの R_s (Closed Symbol) と体積分率 (Open Symbol)

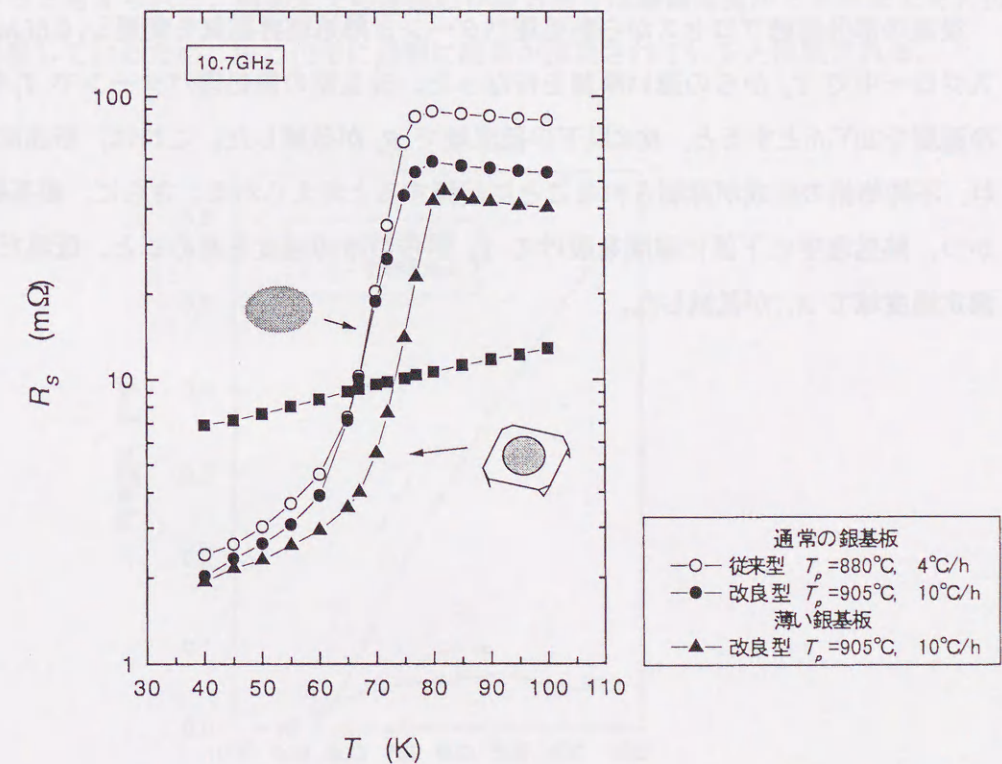


図6.17 通常の銀基板で従来型の熱処理パターン (○) と改良型の熱処理パターン (●), 薄い銀基板で下面に隙間をつくり改良型の熱処理パターン (▲) で作製したBi2212相厚膜の R_s の温度依存性

(e) 作製プロセスのさらなる改善と R_s

T_p からの冷却速度をさらに上げると不純物相の生成が抑制され、 R_s はさらに低減することが予測される。しかし、電気炉の構成上、熱処理パターンの制御だけではこれ以上冷却速度を上げることはできない。そこで、厚さ0.1mmで一辺が4cmの正方形の薄い銀基板を準備し、両面に直径29mmの円形にBi2212相厚膜を印刷した。ここで、銀板の両面にBi2212相厚膜を印刷するのは、上面の超伝導コアと下面の銀で熱膨張率が異なり、試料が反るのを防ぐためである。図6.17に示すように、試料の角を折ってチューブ型電気炉に入れ、改良型の熱処理パターンを用いて、 T_p を905°C、徐冷速度を10°C/hとして部分熔融プロセスを行った。薄い銀基板を使用し、かつ、試料の下部に隙間を設けると放熱が容易となり、 T_p からの冷却速度がさらに上がることが期待される。

図6.17に上記の方法で作製したBi2212相厚膜の10.7GHzにおける R_s の温度依存性を併せて示す。薄い銀基板を用いて冷却速度を高めると、臨界温度 T_c が約2K上昇し ($T_c = 82\text{K}$)、低温だけでなく全測定温度域で R_s が低減することが明らかとなった。この考察については次節で行なう。

(f) まとめ

従来の部分熔融プロセスから熱処理パターンと熱処理雰囲気を変更し、0.6L/minの酸素ガスフロー中で T_p からの速い冷却を行なった。改良型の熱処理パターンで T_p を905°C、徐冷速度を20°C/hとすると、60K以下の低温域で R_s が低減した。これは、結晶成長が促進され、不純物相の生成が抑制されることに起因すると考えられる。さらに、銀基板を薄くし、かつ、熱処理中に下部に隙間を設けて T_p からの冷却速度を高めると、低温だけでなく全測定温度域で R_s が低減した。

6.3.3 不定比酸素の制御と表面抵抗

(a) あらまし

Bi2212相厚膜を構成する超伝導結晶の組成比は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ と記述される理想組成からわずかにずれており、特に酸素量は8より大きい不定比（論文ではXと表記している。）となっている^{2,16}。酸化物においては不定比酸素によりキャリア（又はホール）と導電性が発現することが知られているので¹⁶、Bi2212相厚膜の R_s にとって酸素量の制御は重要と考えられる。本節ではBi2212相の不定比酸素が R_s の温度依存性に及ぼす影響について述べる。

(b) 作製条件

まず、Bi2212相厚膜に酸素が摂取される様子を調べるため、TG-DTA (TG8110D : 理学) を用いて超伝導原料粉末 (15mg) を凝固温度から室温まで自然降温させる過程で質量変化を調べた。図6.18に大気中と窒素中で自然降温させた時の質量変化を示す。図からわかるように、大気中での質量は温度の低下に伴い単調に増加するが、窒素中ではほとんど変化しない。熱処理雰囲気の差異を考慮すると、Bi2212相は自然降温する過程で大気中の酸素を摂取していると考えられる。前節までの厚膜の作製方法では凝固温度から室温までを大気中で自然降温していたため、Bi2212相に過剰に酸素が摂取されていると推察される。

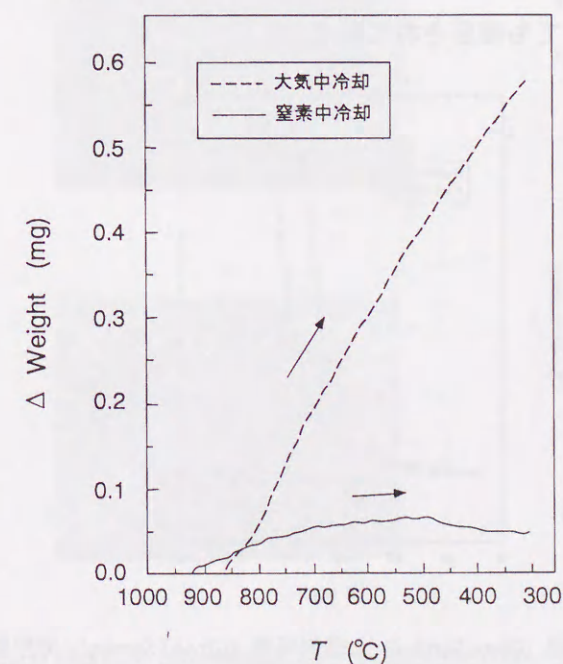


図6.18 Bi2212相原料粉末 (15mg) を大気中と窒素中で自然降温させた時の質量変化

そこで本節では、以下に示す2通りの方法によりBi2212相の酸素量を減少させた。

- ① T_p を880°Cとし、徐冷速度を4°C/hとした従来型の熱処理パターンで、860°C・10hの等温熱処理を行なった後、電気炉から厚膜を取り出して強制降温を行なった。860°Cから室温までの冷却時間は約20分であり、酸素の摂取時間を短縮することによりBi2212相の酸素量を減少させた。
- ② T_p を905°Cとし、徐冷速度を10°C/hとした改良型の熱処理パターンで厚膜を作製した後、電気炉内を窒素ガスで満たして500°C・2hの還元処理を行なった。

なお、本節では詳細を述べないが、強制降温や還元処理をおこなっても T_p と徐冷速度の最適条件は変化しないことを確認している。

(c) 臨界温度、酸素量、微細組織に及ぼす影響

まず、上記した強制降温と還元処理がBi2212相厚膜の臨界温度 T_c と微細組織に及ぼす影響について述べる。

(c-1) 強制降温の影響

図6.19にSQUID磁束計で測定した磁化率の温度依存性を示す。降温方法の異なる厚膜について膜面に垂直に20 Oeの磁場を加え、磁場中冷却過程 (Field Cooling) により測定した。図から明らかなように、強制降温して酸素量を減少させると臨界温度 T_c は約90Kを示し、自然降温よりも約10K高くなる。このように、Bi2212相の酸素量が減少すると T_c が上昇することは他の研究者によっても報告されている²⁾。

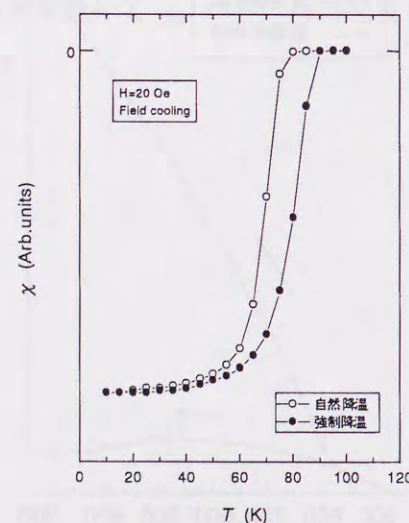


図6.19 自然降温 (Open Symbol) と強制降温 (Closed Symbol) で作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の磁化率の温度依存性

次に、強制降温と自然降温で作製したBi2212相厚膜の微細組織を比較した。図6.20に示す厚膜の表面SEM写真からは超伝導結晶粒のc軸配向性と結晶サイズに差異は認められないが、表面に見られる不純物相の割合は強制降温した厚膜の方が少ない。一方、図には示さないがXRDパターンから導出されるBi2212相の体積分率 (%2212) は、自然降温した厚膜が約99%であるのに対して強制降温では約98%となる。この結果は、強制降温した厚膜の方が不純物相の割合が多いことを意味しており、SEM写真の結果と矛盾しているように思われる。しかし、強制降温した厚膜の不純物相は厚膜表面に析出せず、内部に凍結されていると考えることで両結果を矛盾なく説明できる。

野地ら²⁾はSEMよりも微細な組織観察が可能なHR-TEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) を用いて、強制降温 (rapid cooling) した厚膜の膜面に垂直な結晶粒界を調べ、アモルファス相を含む不整合結晶粒界 (平均幅~30nm)の存在を確認した。このことは、部分熔融プロセス中に強制降温を行なうと粒界に液相が凍結され、結晶粒間に弱結合が生じることを意味している。

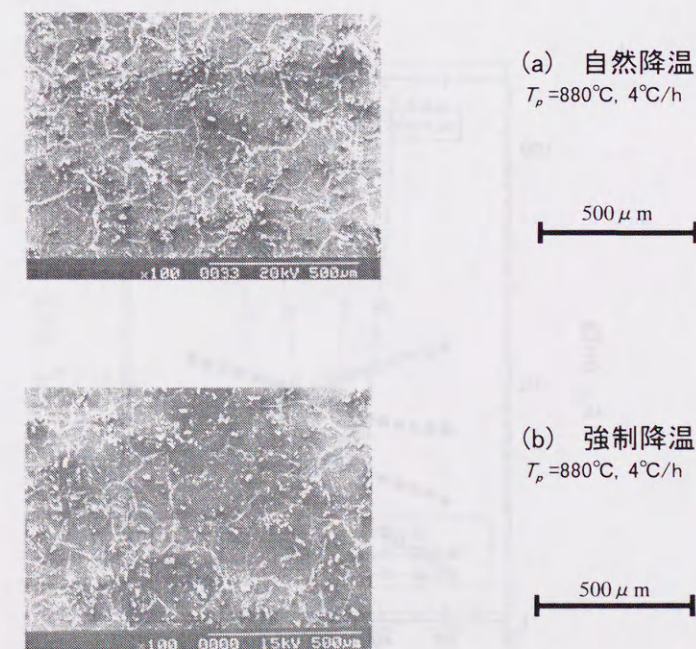


図6.20 (a)自然降温と (b)強制降温により作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の表面SEM写真

(c-2) 還元処理の影響

同様に還元処理したBi2212相厚膜の T_c を調べると、還元前より約5K高い85Kを示し、酸素量の減少によって T_c が高くなることが確かめられる。一方、SEMとXRDから得られる微細組織の観察結果からは、還元処理の前後で超伝導結晶サイズ、c軸配向性、不純物相の析出状態に差異は認められない。これより、還元処理は強制降温とは異なり、微細組織に影響を及ぼさず、 T_c のみが高くなることが明らかとなった。

(d) Bi2212相の酸素量の低減と表面抵抗

強制降温と還元処理によって変化する臨界温度 T_c と微細組織が R_s の温度依存性に及ぼす影響について述べる。

(d-1) 強制降温の影響

図6.21に強制降温で作製したBi2212相厚膜の10.7GHzにおける R_s の温度依存性を示す。比較のために自然降温で作製した厚膜の結果も併せて示す。強制降温を行なうと T_c が高くなることに起因して65K以上の高温域で R_s は低減される。しかし、60K以下になると R_s は逆に高くなる。この要因には、不純物相の割合の増加やアモルファス層を含む広い結晶粒界の存在に起因して結晶粒間の弱結合が増加し、残留抵抗が増加したことが考えられる。

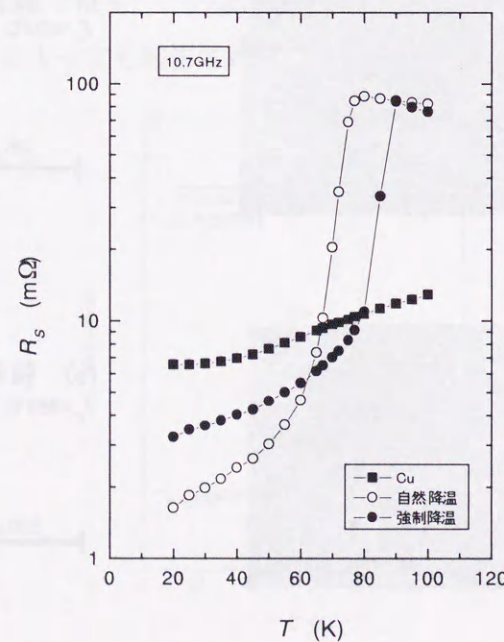


図6.21 自然降温 (Open Symbol) と強制降温 (Closed Symbol) で作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性

(d-2) 還元処理の影響

図6.22に還元処理したBi2212相厚膜の10.7GHzにおける R_s の温度依存性を示す。比較のために還元前の結果も併せて示す。還元処理を行なうと T_c が高くなるため50Kより高温域で R_s が低減されるが、50K以下になると逆に高くなる。ただし、図6.21に示した強制降温の結果と比べると R_s の増加は小さい。これは、還元処理の前後で超伝導結晶サイズ、c軸配向性、不純物相の割合に変化がみられないことに起因すると思われる。

以上の結果、強制降温や還元処理によりBi2212相の酸素量を減少させると、 T_c が高くなることに起因して高温域の R_s が低減されることが明らかとなった。しかし、残留抵抗が支配的となる低温域では酸素量を減少させる効果は見られなかった。

(e) 不定比酸素の制御と R_s の温度勾配

さらに、Bi2212相の不定比酸素が R_s の温度勾配に及ぼす影響を明らかにするため、マティスとバーディーンにより提案された2流体モデル¹⁷⁾に基づいて考察を行なう。このモデルによると、熱的に励起される準粒子によってマイクロ波損失が生じるが¹⁷⁾ (2.3.1節参照)、準粒子は不定比酸素の影響を受けると考えられる¹⁶⁾。

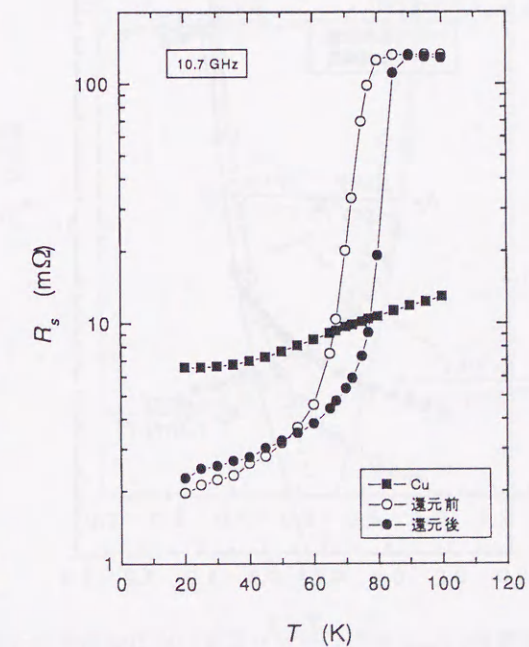


図6.22 酸素還元したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性
還元処理前をOpen Symbol, 還元処理後をClosed Symbolで示す。

2流体モデルでは、 R_s の温度依存性は以下のように数式化される(2.3.1節参照)。

$$R_s = \frac{A \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}{\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (6.4)$$

ただし、

$$A = \frac{\mu\sigma_n\lambda^3(0)}{2}\omega^2 \quad (6.5)$$

図6.23に、降温方法の異なるBi2212相厚膜の R_s の温度依存性に、定数 A をパラメータとした(6.4)式をフィッティングした結果を示す。図から明らかなように、 T_c 付近の高温域では R_s の温度依存性は2流体モデルに従うが、低温域になると外れる。このような振る舞いはY系酸化物超電導薄膜の R_s の温度依存性でも報告されており、低温域でモデルから外れる要因には、結晶粒間の弱結合に起因した残留抵抗が考えられている¹⁸⁾。2流体モデルに従う高温領域について降温方法の異なる厚膜の温度勾配を比較すると、強制降温した厚膜の方が急峻となっている。(6.5)式を考慮すると、不定比酸素の減少に伴いBi2212相のキャリアや導電性が変化して定数 A が小さくなったことが原因と考えられる。

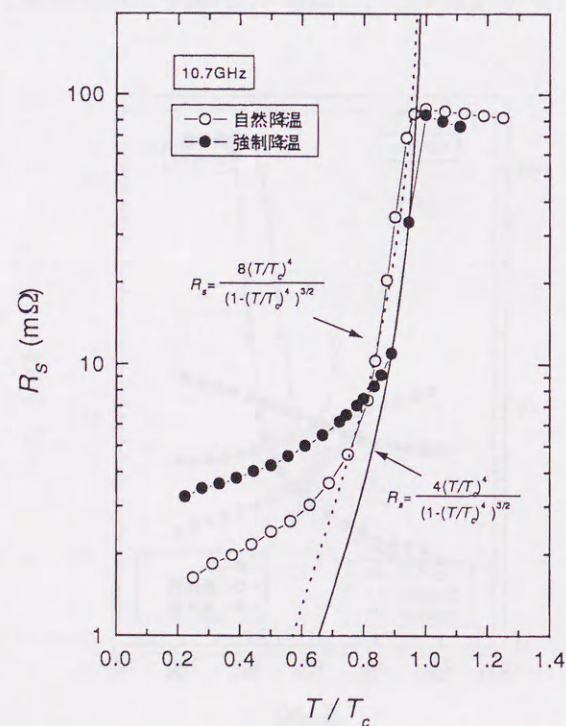


図6.23 降温方法の異なるスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性
破線と実線はそれぞれ2流体モデルに基づく自然降温と強制降温の理論曲線を表す

図6.24に、還元処理の前後におけるBi2212相厚膜の R_s の温度依存性に、定数 A をパラメータとした(6.4)式をフィッティングした結果を示す。図から明らかなように、還元処理を行なうと、定数 A が減少することに起因して2流体モデルに従う高温域の R_s の温度勾配が急峻となる。

図6.23と図6.24で同様の結果が得られることから、2流体モデルに従う高温領域の R_s の温度勾配は不定比酸素に依存することが確かめられる。以上より、Bi2212相の不定比酸素を減少させると、 T_c の上昇に加えて、2流体モデルに従う温度領域の R_s の温度勾配が急峻となるため、高温域の R_s が低減することが明らかとなった。

ここで得られた知見に基づくと、6.3.2節で示した銀基板を薄くして下部に隙間を設けたBi2212相厚膜の R_s が高温域で低減した理由として、放熱特性が改善されたことで凝固温度から室温までの冷却速度が上がり、Bi2212相の不定比酸素が減少したことが考えられる。このことは、 T_c が約2K高くなったことから確かめられる。これにより、2流体モデルに従う温度領域の R_s の温度勾配が急峻となるため、高温域でも R_s が低減したものと考えられる。

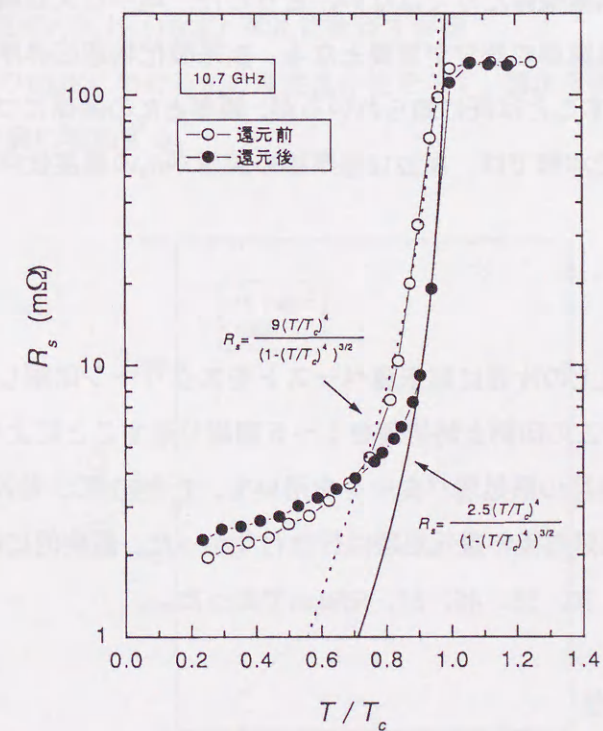


図6.24 還元処理前後におけるスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性
破線と実線はそれぞれ2流体モデルに基づく還元前と還元後の理論曲線を表す。

(f) まとめ

Bi2212相の酸素量を減少させるために強制降温と還元処理を行なった。不定比酸素を減少させると、 T_c が高くなることに加えて、2流体モデルに従う温度領域の R_s の温度勾配が急峻となるため、高温域の R_s が低減することが明らかとなった。しかし、2流体モデルに従わない低温域では残留抵抗が支配的となり R_s は低減しなかった。

6.3.4 膜厚の制御と表面抵抗

(a) あらまし

これまでBi2212相厚膜の R_s の低減にとって、部分熔融プロセスに含まれる熱処理条件の最適化が重要であることを述べてきた。しかし、厚膜を作製する際に決定しなければならないパラメーターは熱処理条件だけではない。とりわけ、均一な大面積厚膜や曲面構造をした厚膜を設計するには膜厚の決定が重要となる。Bi系酸化物超伝導厚膜の膜厚が臨界電流密度 J_c に影響を及ぼすことは既に知られているが、膜厚と R_s の関係については未だ明らかになっていない。そこで本節では、Bi2212相厚膜の膜厚が R_s の温度依存性に及ぼす影響について述べる。

(b) 作製条件

直径3cmの円形銀基板上の片面に超伝導ペーストをスクリーン印刷した後、500℃、2時間の熱処理を行なった。この印刷と熱処理を1～5回繰り返すことにより膜厚を制御した。部分熔融プロセスは改良型の熱処理パターンを用いて、 T_p を905℃、徐冷速度を10℃/hとして行なった。ただし、熱処理後の還元処理は行なわなかった。最終的に得られた5種類の試料の膜厚は、それぞれ、20、35、45、55、65μmであった。

(c) 表面抵抗の膜厚依存性

図6.25に膜厚の異なるBi2212相厚膜の10.7GHzにおける R_s の温度依存性を示す。図から明らかのように、膜厚は T_c 以上の高温域と、70K以下の低温域の R_s に影響を及ぼす。各温度領域の R_s について以下に詳述する。

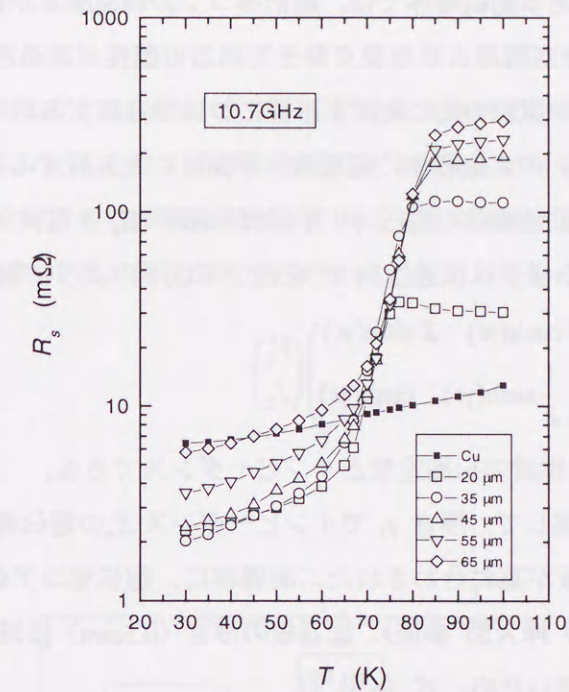


図6.25 膜厚の異なるスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性

(c-1) 膜厚が臨界温度 T_c 以上 (100K) の R_s に及ぼす影響

図6.26に T_c 以上の100Kにおける R_s の温度依存性を示す。図から明らかのように、 R_s は膜厚の増加に伴って単調に増加する。

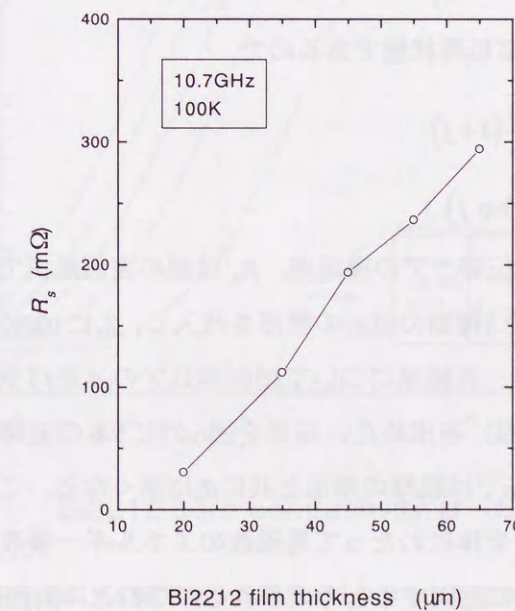


図6.26 スクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s (100K) の膜厚依存性

T_c 以上の常伝導状態にある超伝導体では、超伝導コアの導電率 σ が低く、厚膜を用いた場合であっても、表皮深さが膜厚よりも長くなっている可能性がある¹⁹⁾。以下に、超伝導コアの導電率 σ と膜厚 t が試料の R_s に及ぼす影響について考察する。

まず、導電率 σ 、厚さ t の常伝導体に電磁波（平面波）を入射する場合について触れておく。平面波の電界 E_x を伝送線路の電圧 V 、平面波の磁界 H_y を電流 I と対応させると、電磁波が媒質中を透過する様子は伝送行列 F を使って以下のように数式化できる。

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ I_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh(\gamma t) & Z \sinh(\gamma t) \\ \frac{1}{Z} \sinh(\gamma t) & \cosh(\gamma t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_2 \\ I_2 \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

ここで、 γ と Z はそれぞれ媒質の伝搬定数とインピーダンスである。

さて、実際の試料を考慮して、厚さ t_1 でインピーダンス Z_s の超伝導コアと、厚さ t_2 でインピーダンス Z_n の銀基板が重ね合わされた二層導体に、超伝導コア側から電磁波を入射した場合を考える（図6.27 挿入図 参照）。銀基板の厚さ（0.5mm）は周波数10.7GHzにおける表皮深さに比べて十分厚いため、式（6.6）は

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ I_1 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} \cosh(\gamma t_1) & Z_s \sinh(\gamma t_1) \\ \frac{1}{Z_s} \sinh(\gamma t_1) & \cosh(\gamma t_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z_n \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

と近似できる。よって、試料のインピーダンス Z_{sn} は、

$$Z_{sn} = \frac{V_1}{I_1} = \frac{Z_n \cosh(\gamma t_1) + Z_s \sinh(\gamma t_1)}{\frac{Z_n}{Z_s} \sinh(\gamma t_1) + \cosh(\gamma t_1)} \quad (6.8)$$

となる。ここで、 Z_s と Z_n は常伝導状態であるので

$$Z_s = \sqrt{\frac{\omega \mu}{2\sigma}} (1+j) \quad (6.9)$$

$$Z_n = R_n (1+j) \quad (6.10)$$

とおける。ただし、 σ は超伝導コアの導電率、 R_n は銀の表面抵抗である。

(6.8) 式の t_1 に実測した5種類の試料の膜厚を代入し、 Z_n に100Kの銀の実測値 ($R_n=13.6 \text{ m}\Omega$) を代入することにより、各膜厚について超伝導コアの σ をパラメータとした試料の100Kの R_s ($\sigma-R_s$ 理論曲線) を求めた。結果を図6.27に5本の実線で示す。図から明らかなように、 σ が $10^1 \sim 10^4 \text{ S/m}$ では膜厚の増加と共に R_s は高くなる。これは、磁束侵入長が膜厚よりも長く、超伝導コア全体にわたって電磁波のエネルギー吸収が起こり、膜厚の増加と共に吸収が増加することに起因すると考えられる。これとは対照的に、 σ を 10^4 S/m 以上にするると R_s は膜厚に依存しなくなる。これは、超伝導コアが良導体となり、表皮深さが膜

厚よりも短くなることに起因する。

常伝導状態での超伝導コアの σ は膜厚を変えてもほとんど変化しないと考えられるため、図6.26に示した各膜厚の R_s の実測値は、 $\sigma-R_s$ 理論曲線上に図のようにプロットできる。これより、本節で用いた超伝導コアの導電率は 10^3 S/m 程度であることがわかる。すなわち、100Kの R_s が膜厚の増加と共に単調に増加したのは、表皮深さが膜厚よりも長く、膜厚の増加と共に電磁波のエネルギー吸収が増加したためと考えられる。

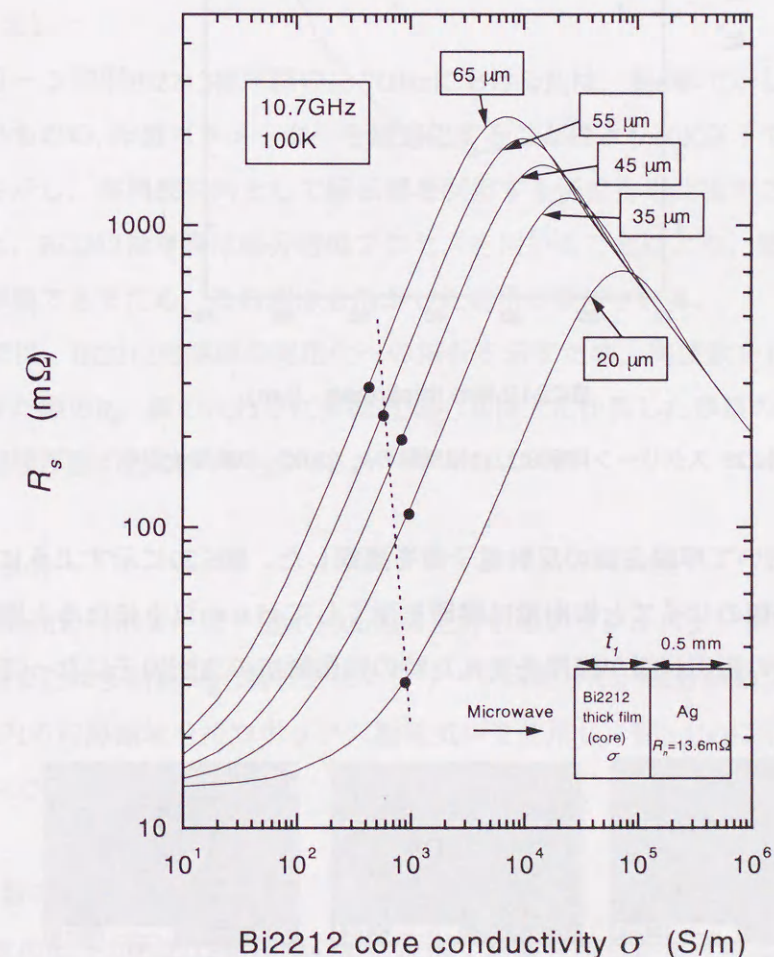


図6.27 超伝導コアの導電率 σ と膜厚がスクリーン印刷Bi2212相厚膜の100K（常伝導状態）の R_s に及ぼす影響

(c-2) 膜厚が低温 (30K) の R_s に及ぼす影響

図6.28に臨界温度 T_c の半分以下の30Kにおける R_s の膜厚依存性を示す。 R_s は膜厚を厚くすると $45\mu\text{m}$ 以上で顕著に増加する。低温域では、磁束侵入長は膜厚に比べて十分短く、電磁波のエネルギー吸収は膜厚よりも薄い厚膜表面で集中して起こると考えられる。従って、厚膜表面の微細組織が R_s に影響を及ぼしていると推察される。

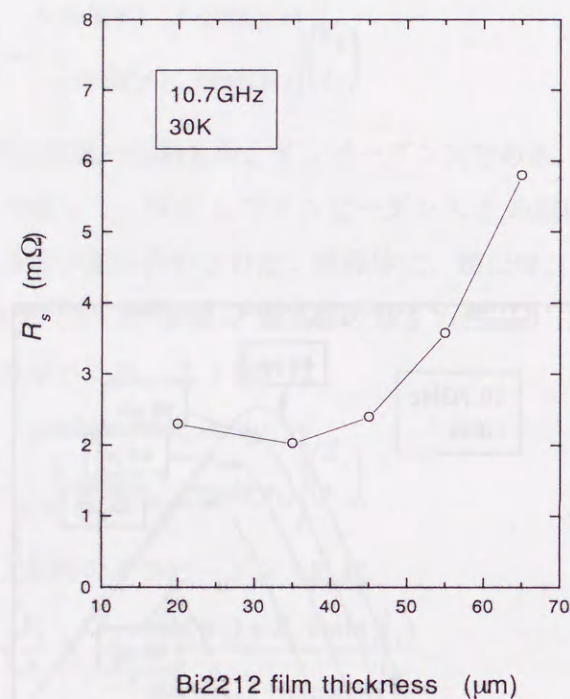


図6.28 スクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s (30K) の膜厚依存性

そこで、SEMを用いて厚膜表面の反射電子像を観察した。図6.29に示すように、厚膜表面に析出するBi-free相のサイズと析出量は膜厚を厚くして $45\mu\text{m}$ 以上になると顕著となる。これより、Bi-free相の析出状態が膜厚を変えた時の残留抵抗の支配因子になっていると推察される。

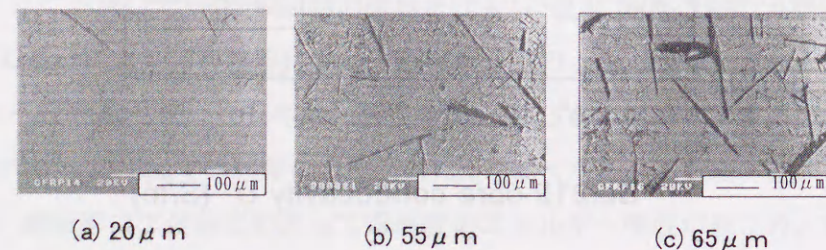


図6.29 スクリーン印刷Bi2212相厚膜の表面SEM写真 (反射電子像)
(灰色部はBi2212相, 黒色部Bi-free相を表す。)

(d) まとめ

スクリーン印刷と $500^\circ\text{C}\cdot 2\text{h}$ の熱処理を1~5回繰り返すことにより、膜厚を $20\sim 55\mu\text{m}$ の間で変化させた5種類のBi2212相厚膜を作製した。各厚膜の R_s の温度依存性を測定すると、膜厚は T_c 以上の高温域と 65K 以下の低温域の R_s に影響を及ぼすことが明らかとなった。

T_c 以上の 100K の R_s は膜厚の増加に伴ない単調に増加した。これは、超伝導コアの導電率が 10^3S/m 程度であることに起因して、膜厚の増加と共に電磁波のエネルギー吸収が増加することが原因と考えられる。これに対して、 T_c 以下の 30K の R_s は膜厚が $45\mu\text{m}$ 以上になると顕著に増加した。この増加は厚膜表面にみられるBi-free相の析出状態と対応しており、Bi-free相が残留抵抗の支配因子になっていると推察される。

6.3.5 Bi2212相厚膜の実用化に向けて

(a) あらまし

スクリーン印刷Bi2212相厚膜の 10.7GHz における R_s は、第5章で示したBi2223相厚膜の値より高いものの、作製パラメーターを最適化することにより 80K 以下で常伝導金属の銅より低い値を示し、高周波材料として超伝導を利用する優位性を見出すことができる。工業的にみると、Bi2212相厚膜は部分熔融プロセスを用いることにより、短時間で比較的容易に厚膜が作製できるため、この利点を活かした応用が期待される。

本節では、Bi2212相厚膜の実用化への指針を示すため、周波数を 10.7GHz から 8.6GHz に低下させた際の R_s 、銀の代わりに多結晶MgO基板上に作製した厚膜の R_s 、1辺が 100mm の正方形大面積厚膜の R_s について述べる。

(b) 作製条件

直径 30mm の円形または一辺が 100mm の正方形のメッシュパターンを用いて、超伝導ペーストを銀または多結晶MgO基板上にスクリーン印刷した。部分熔融プロセスは温度分布が $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の均熱領域を持つボックス型電気炉を使用し、図6.1(a)に示した従来型の熱処理パターンで行なった。

(c) 周波数の低減と表面抵抗

周波数の低下がBi2212相厚膜の R_s に及ぼす影響を明らかにするため、比誘電率が38の $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ 誘電体円柱を用いた共振器法により 8.6GHz の R_s を測定した。この誘電体は $\text{Ba}(\text{Sn},\text{Mg},\text{Ta})\text{O}_3$ と比べて誘電率が大きいいため、同一形状の共振器を構成した場合でも、より低い周波数 ($10.7 \rightarrow 8.6\text{GHz}$) の R_s 測定が可能となる。

図6.30に周波数を10.7GHzから8.6GHzに低下させた時の20~80Kの各温度におけるBi2212相厚膜の R_s を示し、比較用に無酸素銅(Cu)の測定結果も併せて示す。図から明らかかなように、周波数を低下させると R_s は低下するが、その傾きはBi2212相厚膜の方が急峻となる。これは常伝導体と超伝導体で R_s の周波数特性が異なることを示唆している。

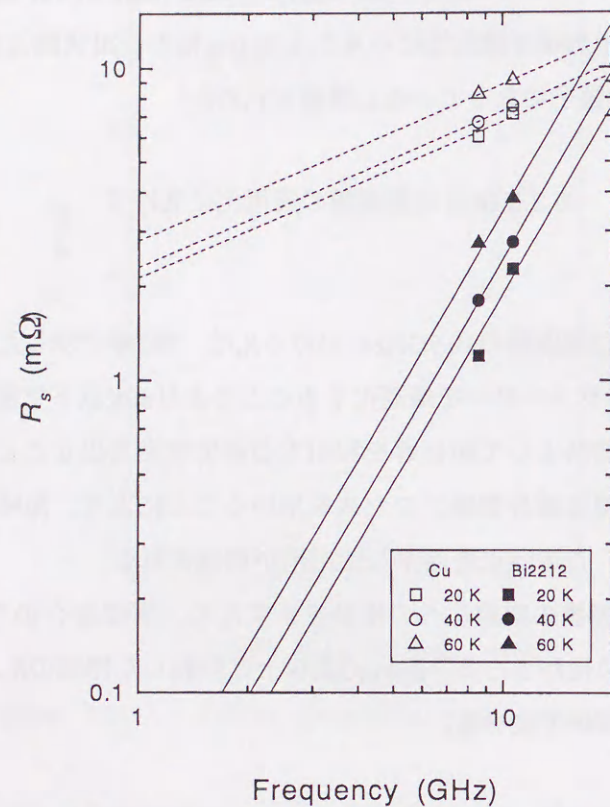


図6.30 スクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の周波数依存性 (10.7GHzと8.6GHz)
実線と破線はそれぞれ超伝導体と常伝導体の理論曲線を表す。

超伝導体の R_s を記述する2流体モデル¹⁷⁾(2.3.1節参照)と弱結合モデル¹³⁾(2.3.2節参照)では、共に R_s が周波数の2乗に比例することを予測している。これは、常伝導体の R_s が周波数の平方根に比例するのとは対称的である。図6.30に R_s の周波数依存性の理論曲線を併せて示す。現在、日本の携帯電話は800MHzまたは1.8GHz付近の周波数帯が使用されている。このような低い周波数帯でのBi2212相厚膜の R_s は、常伝導体と比べてはるかに小さくなることが推察される。

(d) 多結晶MgO基板上へのBi2212相厚膜の直接成膜と表面抵抗

Bi2212相厚膜をマイクロ波受動素子用の導体として用いる場合、厚膜を銀だけでなく誘電体基板上に直接成膜することが求められる。ここでは多結晶MgO基板上に作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s について述べる。まず、DTAを用いて多結晶MgO基板上のBi2212相原料粉末の熱反応挙動を調べた。図6.2(b)に示すように、大気中のDTAパターンには鋭い熔融ピークがみられ、ピークのオンセットから得られる融点は銀基板上よりも8°C高い883°Cであった。この結果を考慮して、図6.1(a)に示す従来型の熱処理パターンで T_p を885~900°Cに変化させ、徐冷速度を4°C/hに固定して一連のBi2212相厚膜を作製した。図6.31に多結晶MgO基板上に作製したBi2212相厚膜の10.7GHzにおける R_s の温度依存性を示す。図から明らかかなように、70K以下の低温域の R_s は T_p を890°Cとした時に最低値を示すが、常伝導金属銅の値よりも高い。

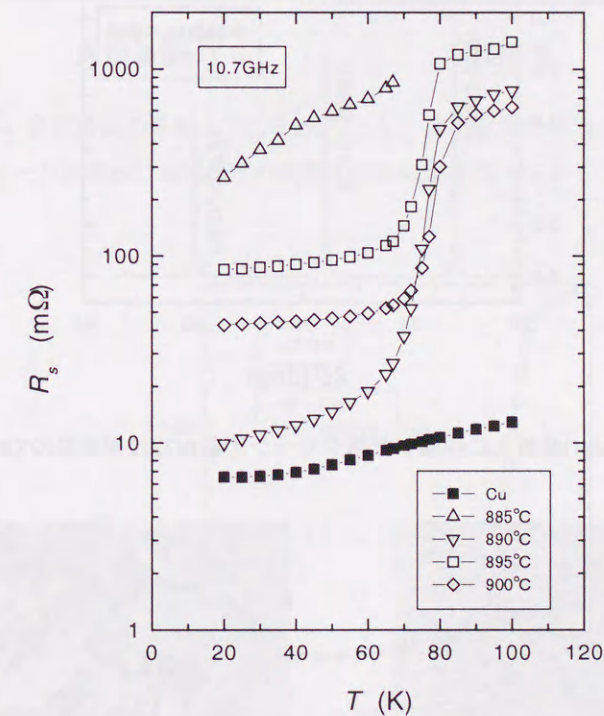


図6.31 T_p を885~900°Cとし、徐冷速度を4°C/hとして多結晶MgO基板上に作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の R_s の温度依存性

多結晶MgO基板上のBi2212相厚膜の R_s が銅よりも高くなる理由を解明するため、 T_p を890°Cとし、徐冷速度を4°C/hとした厚膜の微細組織を調べた。図6.32に示すXRDの分析結果からは配向したBi2212相ピークがみられ、銀基板上で作製した厚膜と差異は認められない

が、図6.33に示すSEMによる厚膜表面の観察結果では、銀基板上の厚膜にはみられない多数のポイドが観測された。このように多結晶MgO基板を用いるとBi2212相厚膜の表面性状が乱れることは他の研究者によっても報告されている⁸⁾。 R_s が高くなるのはポイドの発生により弱結合が増加することに加えて、表面電流の実効的な電流経路が長くなることも原因と考えられる。

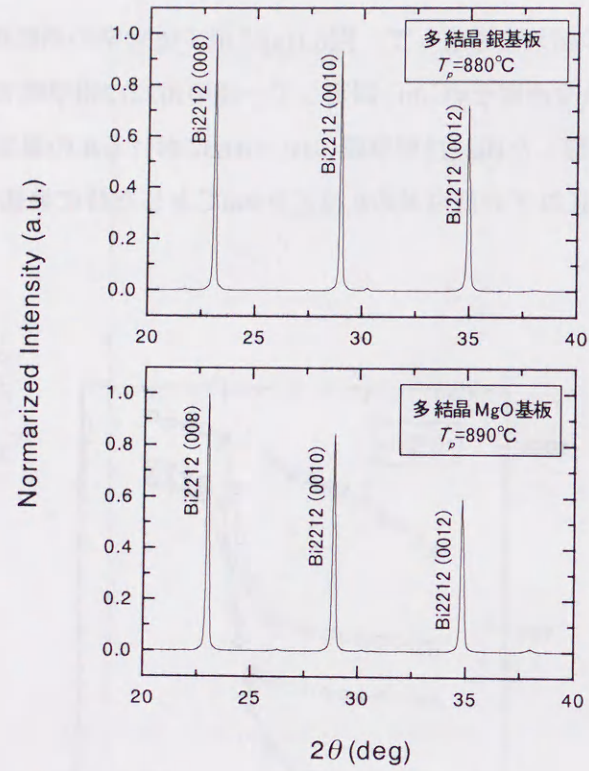
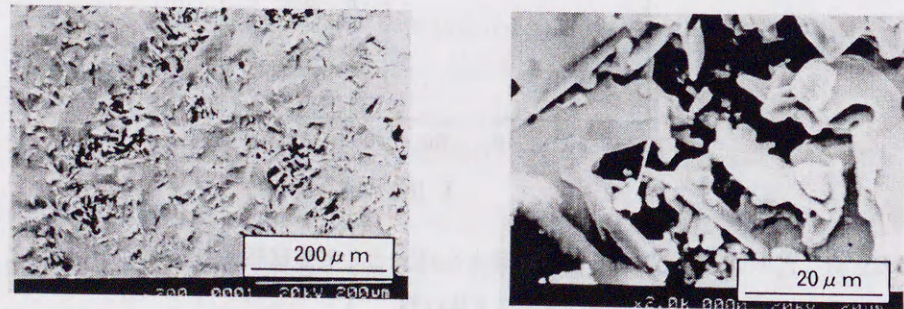


図6.32 銀と多結晶MgO基板上に作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜のXRDパターン



$T_p=890^\circ\text{C}$, 徐冷速度 $4^\circ\text{C}/\text{h}$

ポイドの拡大図

図6.33 多結晶MgO基板上に作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の表面SEM写真で観測されるポイド

次に、 T_p を 890°C に固定し、徐冷速度を変化させて厚膜を作製した。ポイドは徐冷速度を遅くするに連れて減少していき、 $1^\circ\text{C}/\text{h}$ にするとほとんどみられなくなった(図6.34参照)。Langら⁹⁾は徐冷時にBi2212相の晶出が局部的に起こると、液相のいくらかは毛管力によりBi2212相結晶粒間に蓄積され、液相の不足する場所が生じて膜厚が減少することを示した。徐冷速度を遅くするとBi2212相の晶出が場所によって均一となり、ポイドが減少したものと考えられる。 T_p を 890°C 、徐冷速度を $1^\circ\text{C}/\text{h}$ とした厚膜の R_s は、ポイドが除去されたことに起因して低下し、 72K 以下では銅の値を下回った(図6.35参照)。

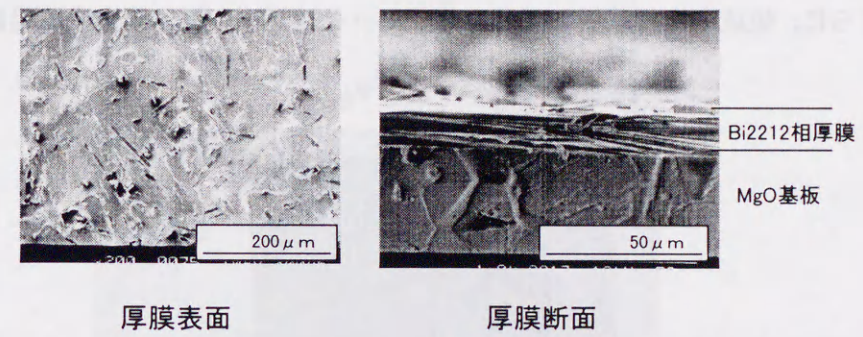


図6.34 多結晶MgO基板上で T_p を 890°C とし、徐冷速度を $1^\circ\text{C}/\text{h}$ として作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の表面と断面SEM写真

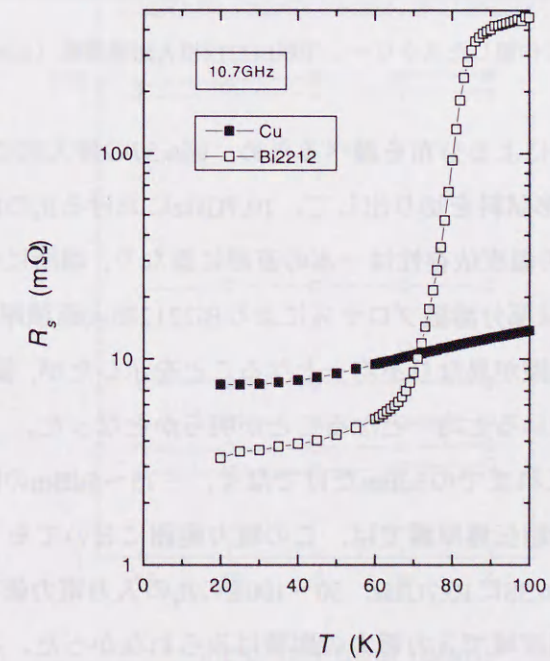


図6.35 多結晶MgO基板上で T_p を 890°C とし、徐冷速度を $1^\circ\text{C}/\text{h}$ として作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜の 10.7GHz における R_s の温度依存性

(e) Bi2212相大面積厚膜の作製

本研究で用いたスクリーン印刷Bi2212相厚膜は作製時に機械加工を必要としないため、試料サイズは電気炉の均熱領域の広さによってのみ制限されると考えられる。これを確かめるため、図6.36に示すように、銀基板上に一辺100mmの正方形Bi2212相大面積厚膜を作製した。部分熔融プロセスは、電気炉内の温度分布が $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の均熱領域で図6.1(a)に示す従来型の熱処理パターンを用いて T_p を 880°C 、徐冷速度を $4^\circ\text{C}/\text{h}$ として行なった。なお、焼成時には試料が反るのを防ぐため、銀基板の両面に厚膜を塗布して上下面の熱膨張率を等しくし、さらに、焼成中は銀基板の両端をセラミックブロックで固定する処置を行なった。

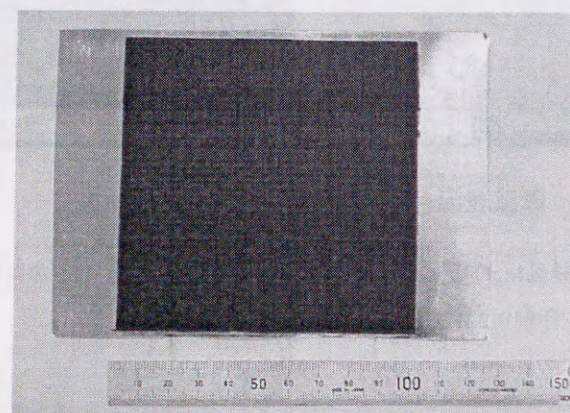


図6.36 銀基板上に作製したスクリーン印刷Bi2212相大面積厚膜 (100mm×100mm)

大面積厚膜の R_s の場所による分布を調べるため、図6.37の挿入図に示すように、試料の3ヶ所から直径30mmの円形試料を切り出して、10.7GHzにおける R_s の温度依存性を調べた。図6.37に示すように、 R_s の温度依存性は一本の直線に重なり、場所に依らず均一となることがわかる。Inagakiら¹¹⁾は部分熔融プロセスによりBi2212相大面積厚膜を作製すると、試料の中心部と端部で微細組織が異なり不均一となることを示したが、温度分布が $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の均熱帯を持つ電気炉を用いると均一となることが明らかとなった。

さらに、入力電力をこれまでの5dBmだけでなく、 $-15\sim 5\text{dBm}$ の間で変化させた時の R_s も測定した。TI系酸化物超伝導厚膜では、この電力範囲においても R_s が変動することが報告されている²⁰⁾。図6.38に10.7GHz、30~100Kの R_s の入力電力依存性を示す。図から明らかのように、全測定温度域で入力電力の影響はみられなかった。本実験装置では測定できないが、さらに高い電力下でも R_s が変動しないことが確認できれば、数GHzの周波数帯で使用する粒子加速器用の超伝導空洞(超伝導キャビティ)への応用が可能となる^{11,21)}。

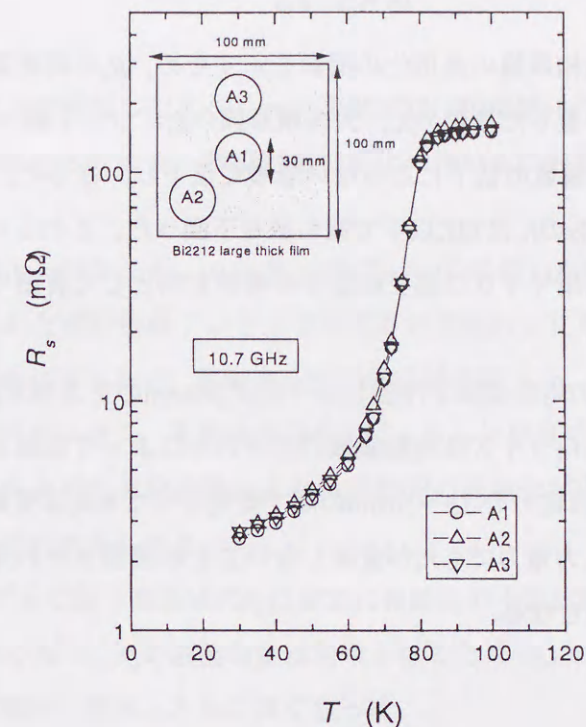


図6.37 スクリーン印刷Bi2212相大面積厚膜の R_s の場所による分布

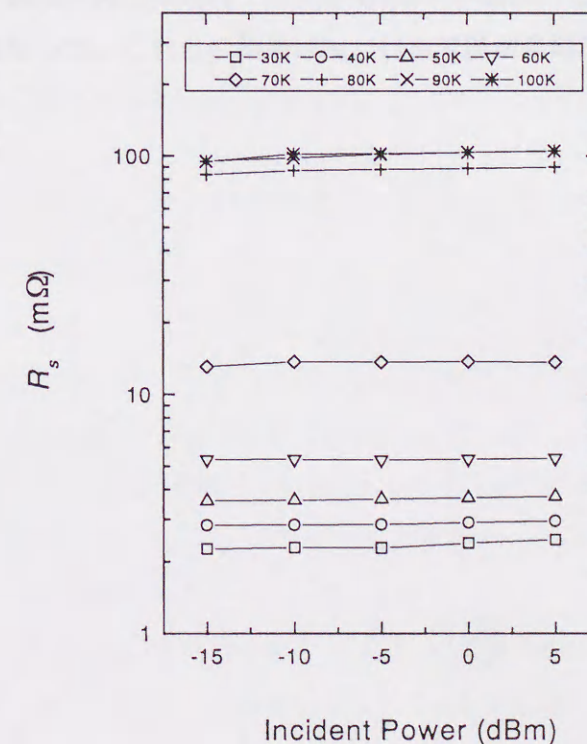


図6.38 スクリーン印刷Bi2212相大面積厚膜の R_s の入力電力依存性

(f) まとめ

スクリーン印刷Bi2212相厚膜の実用化の指針を示すため、 R_s の周波数特性、銀の代わりに多結晶MgO基板上に作製した厚膜の R_s 、大面積厚膜の R_s について調べた。

Bi2212相厚膜の R_s は周波数の低下にともない急峻に低下し、さらに、多結晶MgO基板上に作製した厚膜の10.7GHzの R_s は72K以下で銅の値を下回った。これらの結果は、Bi2212相厚膜が移動体通信基地局用マイクロ波受動素子の導体材料として有望であることを示している。

温度分布が $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の均熱領域で作製した一辺が100mmの正方形大面積厚膜は、 R_s の場所による分布がなく、試料サイズは均熱領域の広さのみによって制限されることが明らかとなった。本研究では入力電力を-15~5dBmの間で変化させても R_s は変動しないことが確認されたが、さらに高い入力電力でも R_s が変動しないことが確認されれば、粒子加速器用超伝導空洞への応用が可能となる。

6.4 まとめ

部分熔融プロセスで作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜は作製プロセスに含まれる各種パラメータを変化させると、微細組織の変化に伴い R_s に影響を及ぼすことが明らかとなった。

作製条件の最適化を行なうと、10.7GHz, 20Kで1.5m Ω の低い R_s が得られた。私の知る限り、これまでに報告された部分熔融プロセスで作製されるBi2212相厚膜の最低記録である。 R_s の支配因子を明らかにするため、厚膜表面の微細組織を調べた。20Kにおいて低い R_s を有する厚膜は結晶サイズが大きく、不純物相は少なく、さらに結晶のc軸が膜面に垂直に配向していた。このような良好な微細組織により結晶粒間の弱結合が少なくなるため、残留抵抗が小さくなったものと考えられる。

一方、2流体モデルに従う高温域の R_s はBi2212相結晶の不定比酸素に依存し、酸素量を減少させると T_c が高くなり、 R_s の温度勾配は急峻となるため R_s は低減した。また、 T_c 以上の常伝導状態の R_s は膜厚の増加とともに高くなった。

実用化に向けて、銀の代わりに多結晶MgO基板を用いた厚膜と、1辺が100mmの大面積厚膜を作製した。MgO基板上の厚膜は表面に発生するポイドを除去すると低い R_s が得られた。また、大面積厚膜の作製では試料サイズが電気炉の均熱帯の広さによってのみ制限されることが明らかとなった。これらの結果はBi2212相厚膜が高周波材料として有望であることを示している。

第6章 参考文献

- 1) A. Y. Iiyachekin, T. Yamashita, J. A. Alarco and I. D. R. Mackinnon, Supercond. Sci. Technol 10 (1997) 330
- 2) H. Noji, W. Zhou, B. A. Glowacki and A. Oota, Appl. Phys. Lett 63 (1993) 833
- 3) 長谷川隆代, 低温工学 32 (1997) 422
- 4) Th. Lang, D. Buhl, S. Al-Wakeel, D. Schneider and L. J. Fauckler, Physica C 281 (1997) 283
- 5) S. Patel Cryogenics 34 (1994) 1023
- 6) W. Zhang, O. V. Pupyshva, Y. Ma, M. Polka, E. E. Hellstrom and D. C. Labalestier IEEE Trans. Appl. Superconductivity 7 (1997) 1544
- 7) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and N. Sugiyama, J. Appl. Phys. 80 (1996) 5162
- 8) T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kiataguchi and K. Togano, Physica C 222 (1994) 111
- 9) Th. Lang, D. Buhl and L. J. Gauckler, Physica C 294 (1998) 7
- 10) C. L. Bohn, J. R. Delayen, U. Barachandran and M. T. Lanagan, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 304
- 11) S. Inagaki, K. Asano, E. Ezura, S. Haseyama, S. Isagawa, J. Liu, H. Nakanishi and S. Yoshizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 3478
- 12) N. M. Alford, T. W. Button, M. J. Adams, S. Hedges, B. Nicholson and W. A. Philips, Nature 349 (1991) 680
- 13) T. L. Hylton, A. Kapitulnik, M. R. Baseley, J. P. Cavini, L. Praveck, and G. Gruner, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1343
- 14) A. G. Zaitsev, R. Wördenweber, T. Königs, E. K. Hollmann, S. V. Rasamov and O. G. Vendik, Physica C 264 (1996) 125
- 15) Y. Kobayashi and I. Imai IEICE Trans. E74 (1991) 1986
- 16) 笛木和雄, 岸尾光二, 応用物理 66 (1997) 322
- 17) 原宏, 菅原昌敬, 超伝導デバイスおよび回路の理論 (コロナ社)
- 18) C. K. Ong, G. C. Han, L. F. Chen, S. Y. Xu and B. T. G. Tan Physica C 282-287 (1997) 1603
- 19) E. Silva, M. Lanucara, R. Marcon, Physica C 282-287 (1997) 1587
- 20) L. Y. Su, C. R. Grovenor, M. J. Govinge, A. P. Jenkins and D. Dew-Hughes, Appl. Phys. Lett 66 (1995) 1542
- 21) 大内伸夫, 齊藤健治, 応用物理 68 (1999) 415

第7章 総括

スクリーン印刷Bi系酸化物超伝導厚膜を超伝導マグネットやマイクロ波デバイスに応用することを念頭におき、この材料の微細組織が直流磁場中の臨界電流密度 J_c とマイクロ波帯の表面抵抗 R_s に及ぼす影響について述べてきた。本章では研究を総括する。

研究用試料として、スクリーン印刷 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223相) 厚膜と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212相) 厚膜を作製した。まず、Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oで構成される仮焼粉と有機溶媒で構成される超伝導ペーストを準備し、スクリーン印刷機により銀または誘電体基板上に塗布した。その後、Bi2223相厚膜の場合はプレス加工と焼結を数回繰り返す、Bi2212相厚膜の場合は部分熔融プロセスを行なった。(第3章) こうして作製されるBi系酸化物超伝導厚膜は基板材料として多結晶を用いることができ、大面積化が容易なことから広範囲な工業応用が期待される。しかしながら、この材料はセラミックスであるため、結晶粒、粒界、不純物相など複雑な微細組織を持ち、これらは超伝導体の基礎的な電磁特性に影響を及ぼす。本研究では、Bi系酸化物超伝導厚膜の微細組織が直流磁場中の臨界電流密度 J_c とマイクロ波帯の表面抵抗 R_s に及ぼす影響について系統的に調べた。

銀基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相テープの直流磁場中の J_c は、4.5~77Kの温度範囲と0~8 Tの磁場範囲で測定した。また、 J_c の磁場角度依存性 $J_c(\theta)$ は膜面に垂直方向と磁場のなす角度を θ として 0~180° の範囲で測定した。30K以下の $J_c(\theta)$ は膜面に平行方向 ($\theta=90^\circ$) から少しずれた角度で最大値を示し、この角度を基準に非対称な振る舞いを示した。このような $J_c(\theta)$ の非対称性は、膜面に垂直な磁場成分のみが $J_c(\theta)$ に影響を及ぼすとし、磁場の大きさが同一であっても結晶粒間の弱結合に起因して増磁過程と減磁過程で J_c が異なる「 J_c の履歴現象」により説明できることが明らかとなった。温度を上昇させると、 J_c は結晶粒内を流れる電流の特性が支配的となるため履歴の程度は小さくなり、結果として $J_c(\theta)$ は $\theta=90^\circ$ で最大値を示し、この角度を基準に対称な振る舞いを示した。(第4章)

Bi2223相テープを超伝導マグネット線材に応用する場合、直流磁場中における高い臨界電流 I_c が求められる。本研究で得られた $J_c(T, B, \theta)$ の測定結果を考慮すると、現状では30K付近またはそれ以下の低温域での利用になると思われる。超伝導マグネットの設計には直流磁場中の J_c を完全に把握することが不可欠であるが、低温域での利用となることから、上記した $J_c(\theta)$ の異常な振る舞いや履歴現象に対する十分な理解が必要である。

スクリーン印刷Bi系酸化物超伝導厚膜のマイクロ波帯の R_s は、共振周波数10.7GHzでTE₀₁₁モードの誘電体共振器法により20~120Kの温度範囲で測定した。この測定方法は広い測定範囲を持ち、高感度で、試料を非破壊で測定できる。同一超伝導厚膜による繰り返し測定試験（ラウンドロビンテスト）では、 R_s のばらつきは20Kでも3%以内に抑制されており、測定の再現性が高いことが確認された。（第3章）

銀基板上に作製したスクリーン印刷Bi2223相厚膜の周波数10.7GHzにおける R_s の温度依存性は、焼結温度と総焼結時間をそれぞれ850℃,200hに制御することにより、100K以下で常伝導金属の無酸素銅の値を下回り、77Kで1.7mΩ、30Kで0.3mΩを示した。この値は、これまでに報告されたBi系酸化物超伝導厚膜の最低記録であり、Y系やTl系酸化物超伝導薄膜の値にも匹敵する。基板材料として多結晶のMgOやBa(Sn,Mg,Ta)O₃誘電体基板を用いた場合は、銀基板を用いた場合と比べて R_s が高くなるが、それでも80K以下で銅の値を凌ぐ優れた特性を示した。（第5章）

実用化に向けて、多結晶Ba(Sn,Mg,Ta)O₃誘電体ディスクの両面にBi2223相厚膜をスクリーン印刷し、超伝導厚膜を電極に持つTM₀₁₀モード誘電体共振器を試作した。この共振器の周波数2.1GHzの無負荷 Q は、銀を電極に持つ同一構造の共振器の値を90K以下で上回り、77Kで約4倍、20Kで約10倍に達した。本研究によってスクリーン印刷Bi2223相厚膜がマイクロ波デバイス用の超伝導材料として有望であることが世界で初めて示された。（第5章）

部分熔融プロセスを用いて銀基板上に作製したスクリーン印刷Bi2212相厚膜は、作製プロセスに含まれる各種パラメータを変化させると、微細組織の変化に伴い R_s に影響を及ぼすことがわかった。最初に、0.6 L/minの酸素ガスフロー中で905℃まで2時間で昇温して5分間保持し、10分間で870℃まで急冷し、次に、840℃まで10℃/hで徐冷してこの温度で1時間の等温熱処理を行ない、最後に、酸素ガスフローを止めて室温まで自然降温させると、周波数10.7GHzの R_s は20Kで1.5mΩを示した。この値は、これまでに報告された部分熔融プロセスで作製されるBi2212相厚膜の最低記録である。 R_s の支配因子を調べるため厚膜表面の組織観察を行なうと、20Kで低い R_s を有するBi2212相厚膜は超伝導微結晶粒が大きく、不純物相の割合が少なく、さらに結晶粒のc軸が膜面に垂直に配向していた。これらの結果は、超伝導結晶粒間の弱結合が残留抵抗の主な支配因子であることを示唆している。（第6章）

実用化に向けて、銀の代わりに多結晶MgO基板上にBi2212相厚膜を作製した。熱処理条件を制御して厚膜表面のポイドを除去すると R_s は72K以下で無酸素銅の値を下回り、マイクロ波受動素子用の超伝導材料として有望なことが明らかとなった。また、銀基板上に1辺が100mmの正方形大面積厚膜を作製し、 R_s が場所に依らず均一となることも確認した。こ

の結果はBi2212相厚膜のサイズが焼成時の均熱帯の大きさのみによって制限されることを意味しており、粒子加速器用の超伝導空洞など大型の導波管や共振器への応用が期待できる。（第6章）

酸化物超伝導厚膜を用いた超伝導マグネットやマイクロ波デバイスは小型冷凍機への設置も可能であり、冷却が簡便となることから商業利用も含めて最も有力な超伝導応用と位置づけられる。しかし、スクリーン印刷Bi系酸化物超伝導厚膜はセラミックスであり、結晶粒、粒界、不純物相など複雑な微細組織が超伝導厚膜の電磁特性に影響を及ぼすことが明らかとなった。とりわけ、超伝導結晶粒間の弱結合の影響は深刻で、直流磁場中の J_c には磁場の増減に対する履歴現象がみられ、 J_c の磁場角度依存性は非対称となり、また、マイクロ波帯の残留抵抗は高くなった。超伝導結晶粒間の弱結合は熱処理条件の最適化によりある程度は抑制できるが、今後の実用化に向けて、銀の拡散の効果や薄膜の作製技術の応用などにより、弱結合を完全に除去する新たな厚膜作製技術の確立が重要になると考えられる。

しかしながら、現状においてもスクリーン印刷Bi系酸化物超伝導厚膜の R_s はY系やTl系酸化物超伝導薄膜に匹敵する低い値を示しており、マイクロ波デバイスへの応用は十分可能であると考えられる。厚膜を用いることの最大の利点は、実際のデバイスで使用されている低誘電損失の多結晶誘電体基板上に厚膜を直接成膜できることである。これは、これまで研究が盛んに進められてきた超伝導薄膜では困難な技術であり、超伝導マイクロ波デバイスの応用の幅を広げると共に、Bi系酸化物超伝導厚膜の本格的な実用化の道を開くものと考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり御指導を賜りました豊橋技術科学大学工学部 電気・電子 工学系 太田 昭男 教授 に厚く感謝いたします。先生には研究室に配属されてからの 6 年間にわたり、研究活動だけでなく学生生活全般の御指導もしていただき、さらにはイギリス・ケンブリッジ大学訪問やアメリカ・ボストンで行なわれた国際学会への参加など海外における貴重な体験をさせていただきました。

また、本論文をまとめるにあたり懇切丁寧な御指導を賜りました豊橋技術科学大学 工学部 電気・電子工学系 英 貢 教授, 小川 陸郎 教授 に厚く感謝いたします。

本研究の中で Bi 系酸化物超伝導厚膜の表面抵抗の研究は (株) 村田製作所と共同で行ないました。金高 祐仁 様, 松井 則文 様, 立川 勉 様, 田村 博 博士, 石川容平 博士 ならびに関係者の皆様に感謝いたします。電子セラミックスや高周波分野の技術の習得など共同研究によって得たものは非常に多く、有意義な研究が行なえたのも皆様のおかげです。

また、研究で使用した超伝導粉末は (株) 同和鉱業, 超伝導磁場評価装置は (株) 東理社, 極低温冷凍機は (株) アイシン精機, 捕捉磁場分布測定装置は (株) アスモの協力を得ています。ここでお礼申し上げます。

共に研究を行ない親切な指導, 協力, 助言をいただいた 福永 哲也 助教授, 河野 健二 博士, S. Mollah 博士, 太田 道治 氏, 竹内 将洋 氏, 藤川 勝彦 氏, 山下一磨 氏, 山下 周平 氏, 二又 宏将 氏, 鷺本 大樹 氏, 加藤 範洋氏ならびに太田研究室の皆様々に感謝いたします。

最後に、長期にわたる学生生活の理解と協力をして頂いた私の家族に心から感謝いたします。

田中 実

研究業績

1. 原著論文

- 1) “部分溶融プロセスで作製した Bi2212 相厚膜の表面抵抗”, 田中 実, 太田昭男, 低温工学 34, 332-337 (1999)
- 2) “Surface Resistance of Screen-Printed Bi2223 Thick Films on Ag and Dielectric Ceramic Substrates”, T. Tatekawa, N. Matsui, Y. Kintaka, Y. Ishikawa, K. Fujikawa, M. Tanaka and A. Oota, IEEE Transactions on Applied Superconductivity 9, 1940-1943 (1999)
- 3) “Critical Current Properties of Screen-Printed Ag-Bi2223 Tapes”, A. Oota, M. Tanaka, and K. Fujikawa, IEEE transactions on Applied Superconductivity 7, 2106-2109 (1997)
- 4) “Hystory effect and anisotropy of critical current density in screen-printed (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x/Ag tape”, A. Oota and M. Tanaka, Physica C 268, 295-299 (1996)

2. 国際学会発表

- 1) “SURFACE RESISTANCE OF Ag-Bi2212 THICK FILMS PREPARED BY PARTIAL-MELT SOLIDIFICATION PROCESS”, M. Tanaka and A. Oota, Advanced in Superconductivity VI, 1121-1124 (1999)
- 2) “Excellent microwave properties in screen-printed Ag-(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x thick films”, A. Oota, K. Fujikawa, K. Yamashita, M. Tanaka, T. Tatekawa, N. Matsui, Y. Kintaka and Y. Ishikawa, Advanced in Superconductivity V, 1173-1176 (1998)

