

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 30 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654104

研究課題名(和文)超伝導転移の揺らぎ効果を精密にとらえる新しい線型・非線型電気抵抗測定手法の開発

研究課題名(英文)Development of new measurement technique which can detect accurate I-V characteristics of superconductors in their fluctuated transition processes

研究代表者

萩原 亮(Hagiwara, Makoto)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授

研究者番号：70198654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、超伝導転移に伴う温度敏感領域においても、電流(I)-電圧(V)特性を正確にとらえ得る計測手法を考案・構築し、特許取得を通して公共に技術提供することを目指して実施された。加えて、Pr置換系酸化物超伝導体を合成する手法を改善し、247型と124型化合物を高い相純度でつくり分ける方法を探った。I-V測定用の印加電流パルス高を、進行位相 に対する \sin と \cos の交互値として掃引し、自己発熱パワーの時間平均を一定に保つ技術を発明し、特許申請まで達成した。Pr系化合物の合成については、仕込み元素組成をCu小過剰にするとともに、少量の前駆体粉を圧縮固形化して煅焼する手法の有効性を見出した。

研究成果の概要(英文)：The study was carried out for the purpose of developing a new measuring technique which can detect accurate I-V characteristics of materials even in their temperature-susceptible transition processes. Patent application was also intended for the technique. Besides, improved synthetic method of Pr-substituted oxides was searched, so as to produce pure Pr247 and Pr124 each independently. The principle of the realized measurement system is as follows. Pulse height of excitation current for V(I)-observation is swept taking two function values \sin and \cos by turns, where advances sequentially. This working keeps time-averaged electric power on the sample constant, and so stabilizes the calorific condition against swept current. A patent has been applied for this invention. As for the synthesis of Pr-series materials, it was found effective that the precursor material is obtained using small excess amount of Cu as the ingredient and granules of it is calcined under enough flowing O₂ gas.

研究分野：物理学

キーワード：測定原理 I-V特性 非線型電気抵抗 電流掃引 パルス電流 発熱制御 超伝導転移 Pr系超伝導体

1. 研究開始当初の背景

報告者は、本計画に至るまで相当期間に渡り、Y系超伝導セラミックスのグレイン間の接合エネルギーに基づく相転移現象を、磁性と電気輸送の実験により調べてきた。特に平成19～23年度には、極微弱な電気抵抗に反映する揺らぎ効果を検出する実験に取り組み、グレイン間秩序化温度に向かってゼロに接近した線型電気抵抗率が臨界点直下で非ゼロ値を回復して微小なピークを形成する現象を発見し、フラストレーションの反映として議論した。その際、I-V特性の線型および非線型成分を分離して捉える手法が効果的に適用されたが、同時に次のような問題が明らかになった。一般に、印加電流を掃引すれば試料やその電極部分のジュール発熱状況が変わり、応じて、試料温度も電流値と相関する変動を示す現象が生じる。この効果は僅かであっても、超伝導転移過程の抵抗変化は極めて急峻なので、観測されるI-V特性が見かけの非線型成分を帯びることが避け難い。すなわち、超伝導転移の過程を詳細に調べるためには、この温度変動を抑えることが根本的に重要であることが強く認識された。

2. 研究の目的

そこで本課題において、印加電流を掃引しながらも、それに連れて試料の温度が変動しないような新しい測定原理を考案し、実際の装置の試作に結びつけることに取り組んだ。この達成によって、広く一般の超伝導物質の相転移の輸送特性の実験的研究に対しても、重要な進歩を与えることが期待される。また、目的に適う装置の動作が確認された段階で、当該手法に関する特許を申請して、産業を含む公共へ技術を広め、産業連携・貢献の端緒となすことも目指した。

一方、上の成果に至るまでの過程において、報告者が従来より取り組んでいるYBCOのPr置換型超伝導化合物を合成する手法を改善し、247型と124型化合物を、それぞれの別に高い相純度でつくり分ける方法を探ることも取り組んだ。

3. 研究の方法

研究は、既得の電気抵抗測定手法であるパルス印加電流方式について、その制御プログラムを効率的に拡張し得る形に整備する事からスタートし、並行して、試料(とその電極)における印加電流の電力の時間平均を一定にする原理を理論的に検討した。パルス電流源および電圧計測装置はKeithley社の6221と2182Aとし、プログラム言語にはMicrosoft C#を採用して、GP-IBを経由してリモート制御する方式とした。新しい原理としては、電力が電流の2乗に比例することに着目し、パルス電流法の特性を活かして、パルス高を、時系列的に複数の関数値をとるように交番させることで、電流の2乗の時間平

均を一定にする可能性を探索した。

この原理の検討では、発熱の問題が解決された後、非線型電気抵抗率の実測に速やかに結びつくことが望まれるので、電流掃引によって観測された電圧波形と、I-V曲線のテイラー係数を結びつける関係を調べることも行った。最終的には、以下に述べる合成で得たPr247焼結体を主な試験材料として、その超伝導転移温度近傍で線型および非線型電気抵抗率をとらえる実験を行うことで、装置の動作と性能、また解析手法の妥当性までを確認する。

一方、Pr置換型超伝導化合物の合成については、従来より開発してきたY系およびそのPr置換系の合成操作に対し、種々の工夫を採り入れて、それによる生成相をX線回折によって評価する試験を根気よく繰り返す方法によった。工夫の対象は、焙焼時に酸素雰囲気下に置く試料形態であり、気相との接触性を着眼ポイントと見て、様々な方向からの改良の指針を探った。

4. 研究成果

本課題の成果は、大別して、今回の主眼である〔自己発熱による温度変動を起こすことなく電流を掃引してI-V特性を観測する技術〕(1)、〔電流を正弦波状に掃引して得た電圧波形を分析してテイラー展開係数としての非線型特性を分析する数値計算法の確立〕(2)、単一相のPr247およびPr12を合成する手法の開発(3)の3項目に分けられる。以下この順に概要を説明する。

(1)

超伝導転移を示す材料の微小抵抗を測定する際には、パルス電流印加に対して誘起する電圧の昇降変化を記録して3点差分をとることでドリフトを除去する手法が採られる。I-V特性は、この電流パルス高を掃引して観測することになる。ここで、試料部分における発熱が電流の2乗に比例する量であることを考えれば、電流パルス高の時系列について、2乗の和が恒等的に定数になるような2つの関数値間を交番させて変化させれば、電力の時間平均が一定に保たれることを見出した。 $f^2(\theta) + g^2(\theta) = \text{const}$ の関係を満たす関数の対 $f(\theta), g(\theta)$ は種々考えられるが、最も基本となるのは、 $\sin\theta$ と $\cos\theta$ の組である(θ は時系列に沿って進行する位相を表す)。このとき、一方が0から1まで変化する間に、他方は、1から0まで変化するような大小交互の変化となり、複数パルスの平均として、電力一定の条件を達成する。この場合には関数値の位相 θ のとり方をうまく工夫して、得られた電圧パルス列を並べ直せば、全く無駄なく一つの基本正弦波に沿うデータに直すことができる。なお、比較的簡単な他の例として、比例直線と円弧関数の組を採用することもできる。この場合は、直線的な等間隔掃

引の結果を活かして、円弧の方はダミーとすることが考えられる。

以上のように開発された手法は、超伝導材料に限らず、大電流で使用するパワーデバイスや、相変態による温度感性を示す金属材料等の物性評価に広く適用でき、産業応用への発展も期待できる。その応用性と新規性に鑑み、この成果は、新規発明として京都工芸繊維大学が継承する形で特許出願（後の産業財産権の項目参照）されている。

(2)

(1)の技術の一環で、 $\sin\theta$ と $\cos\theta$ の値の電流を交番させて取得した電圧データを、一つの正弦波状に並べ直す場合は、計測された電圧は、交流法によるデータの離散値と見なすことができ、フーリエ展開の方法で波形解析することができる（電気抵抗の応答が時定数と無縁な高速性を有することに基づく。）。フーリエ解析は、基本的に積分処理であるため、実測値のノイズに妨害されずに高次項まで抽出できる利点を有する。本研究によって、電圧波形のフーリエ成分と、 $I(V)$ 関数のテイラー展開係数の関係が、数学的な一般形として明確にすることができた。結果的に、テイラー展開係数としての非線型係数は、その冪次数以上の（奇数倍）高調波成分が順に連なる級数で表現される。ただし、それぞれは、係数が高調波に向かい増大・発散する無限級数列となっている。そこで1次から5次までの非線型係数を表すそれぞれの級数内の係数の値を、初項からの項数に対するグラフとして示せば図1となる。

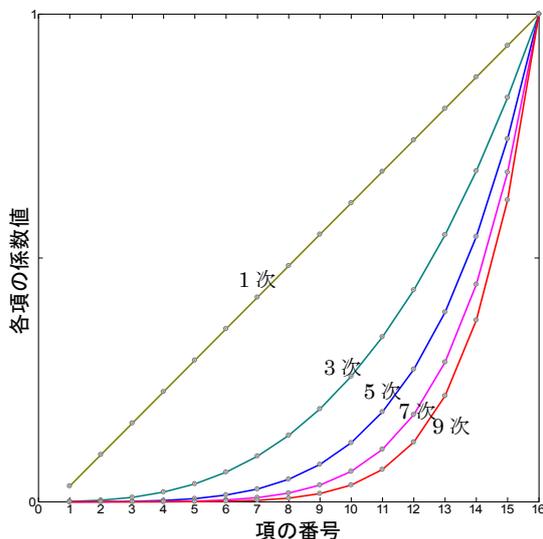


図1. Taylor 展開係数としての非線型係数を、正弦波掃引に対する誘起波形の高調波成分の級数に結びつける際の、各倍音次数に対する係数値。

(3)

多くの合成試験の結果、最終的に次の二つの操作がPr247の生成を明確に向上させることが見出された。一つ目は煅焼反応時の前駆体の集合性を改善するために圧力をかけて固形化させることである。二つ目はCu元素

が不足することを避けるために出発組成をCu小過剰に調整することである。これら二つの操作は、関連構造相の生成を抑制する顕著な効果を示した。これは、炉中の条件の不均一性により安定なBaCuO₂の微小生成が起こると、残部のCu元素の不足に促されて関連相が分離する機構を示唆している。これらの併用によって、X線的にほとんど単一相のPr247を従来の方法に比べて格段に再現性良く得ることができた。

得られた純粋なPr247に対して2段階の還元処理を行い、電気抵抗と磁化の振る舞いを調べた。純粋系の超伝導転移は、重量欠損率が0.74%の試料では、オンセット27.1K、オフセット17.0Kであった。これらは、既報告の中でも最高ランクに位置するの値となった。従来の研究では、相純度が不十分であったため、Pr247系に見られる超伝導的挙動が、粒界等における別相に起因する可能性を消すことが困難であった。しかし、本研究により、純粋なPr247が、還元処理によって超伝導を示していることが確かめられた。今後、単一相に近い試料系を共同研究に供すること等をおして、Pr系超伝導に関する実験的研究の進展を促すことがつながると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

①H. Deguchi, M. Syudo, T. Ashida, Y. Sasaki, M. Mito, S. Takagi, M. Hagiwara, K. Koyama: Dependence of memory effects on the stop temperature and the probing field in a ceramic YBCO superconductor
Physics Procedia、査読有
Vol. 45、2013、pp. 129-132

②Hiroyuki Deguchi, Takuya Ashida, Mitsuhiro Syudo, Masaki Mito and Seishi Takagi, Makoto Hagiwara, Kuniyuki Koyama
Journal of the Korean Physical Society, 査読有
Vol. 62, No. 12, 2013, pp. 1832-1835

③Taiji CHIBA, Michiaki MATSUKAWA, Junki TADA, Satoru KOBAYASHI, Makoto HAGIWARA, Tsuyoshi MIYAZAKI, Kazuhiro SAN0, Yoshiaki O_NO, Takahiko SASAKI, and Jun-ichi ECHIGOYA:
Effect of Magnetic Field on the Superconducting Phase in the Electron-Doped Metallic Double-Chain Compound Pr₂Ba₄Cu₇O_{15-δ}
J. Phys. Soc. Jpn.、査読有
Vol. 82、2013、pp. 074706- 1-6
DOI: 10.7566/JPSJ. 82. 074706

④S. Toshima, M. Matsukawa, T. Chiba, S. Kobayashi, S. Nimori, M. Hagiwara: Magnetization and transport properties in the superconducting $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ Physica C、査読有
Vol. 480、2012、pp. 1-5
DOI: 10.1016/j.physc.2012.05.008

[学会発表] (計 15件)

①久慈真吾, 池上正太郎, 御池卓正, 井上智貴, 島龍夫, 小山晋之, 萩原亮: Pr124 および関連化合物の常圧下合成と超伝導挙動の探索
日本物理学会 第70回年次大会
2015年3月24日、早稲田大学 早稲田キャンパス

②菅原佳祐, 今野嵩久, 谷口晴香, 小林悟, 松川倫明, 萩原亮, 佐々木孝彦, 松下明行: 金属二重鎖系 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ 超伝導体の磁化と輸送特性の圧力効果
日本物理学会 第70回年次大会
2015年3月24日、早稲田大学 早稲田キャンパス

③Asuka Miyazono, Yuta Sasaki, Yasuhiro Kato, Hiroyuki Deguchi, Masaki Mito, Makoto Hagiwara, Kuniyuki Koyama: Transport Properties of a Josephson-Coupled Network in a Ceramic YBCO Composed of Sub-micron-size Grains
The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (15th IUMRS-ICA)
2014年8月28日 福岡市

④久田旭彦, 小山晋之, 真岸孝一, 斉藤隆仁, 松林和幸, 上床美也, 島龍夫, 萩原亮: $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ セラミックスにおける超伝導の圧力効果
日本物理学会 2014年秋季大会
2014年9月9日 中部大学 春日井キャンパス

⑤出口博之, 佐々木悠太, 美藤正樹, 萩原亮, 小山晋之: YBCO セラミックスのカイラルガラスおよびグレイン間超伝導転移の磁場依存
日本物理学会 2014年秋季大会
2014年9月9日 中部大学 春日井キャンパス

⑥今野嵩久, 菅原佳祐, 谷口晴香, 松川倫明, 萩原亮, 佐野和博, 大野義章, 佐々木孝彦, 松下明行: 金属二重鎖系 Pr247 超伝導体の磁場中熱輸送特性と電子相図
日本物理学会 2014年秋季大会
2014年9月9日 中部大学 春日井キャンパス

⑦池上正太郎, 御池卓正, 久慈真吾, 井上智貴, 島龍夫, 萩原亮: Pr247 および Pr124 系の超伝導挙動 - 精密電気抵抗・磁化観測による -
日本物理学会 2014年秋季大会
2014年9月9日 中部大学 春日井キャンパス

⑧今野嵩久, 多田純樹, 松川倫明, 小林悟, 萩原亮, 佐野和博, 大野義章, 佐々木孝彦, 松下明行: 金属二重鎖 Pr247 超伝導体のホール効果と磁場中比熱
日本物理学会 第69回年次大会
2014年3月28日 東海大学 湘南キャンパス

⑨宮崎烈, 池上正太郎, 御池卓正, 島龍夫, 萩原亮: 単一相 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の超伝導転移の挙動 - 磁気応答による評価 -
日本物理学会 第69回年次大会
2014年3月28日 東海大学 湘南キャンパス

⑩H. Deguchi, Y. Kato, Y. Sasaki, M. Mito, M. Hagiwara, K. Koyama: Critical transport properties of chiral-glass transition in ceramic YBCO superconductor
The International Symposium on Nanoscale Transport and Technology (ISNTT2013)
2013年11月27日 神奈川県厚木市

⑪宮崎烈, 萩原亮, 島龍夫, 小山晋之: $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ 単一相の常圧下合成手法の探求と超伝導発現条件の考察
日本物理学会 第68回年次大会
2013年3月29日 広島大学 東広島キャンパス

⑫H. Deguchi, M. Syudou, T. Ashida, Y. Sasaki, M. Mito, S. Takagi, M. Hagiwara: Dependence of Memory Effects on the Stop Temperature and the Probing Field in a Ceramic YBCO superconductor
25th International Symposium on Superconductivity (ISS2012)
2012年12月5日 東京都江戸川区船堀

⑬出口博之, 首藤充弘, 芦田拓弥, 佐々木悠太, 美藤正樹, 高木精志, 萩原亮, 小山晋之: YBCO 超伝導セラミックスカイラルガラス相における磁気メモリ効果の磁場・温度依存
日本物理学会 2012年秋季大会
2012年9月20日 横浜市 横浜国立大学

⑭萩原亮, 宮崎烈, 島龍夫, 小山晋之: 関連相の混在する Pr247 系の超伝導発現条件
日本物理学会 2012年秋季大会
2012年9月20日 横浜市 横浜国立大学

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：電源装置及び電流-電圧特性測定装置

発明者：萩原 亮、藤井 暁大、宮崎 烈

権利者：京都工芸繊維大学

種類：特許

番号：特願 2015-70313 号

出願年月日：平成 27 年 3 月 30 日

国内外の別：国内

（本申請は、当課題の主眼としたものである）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

萩原 亮 (HAGIWARA, Makoto)

京都工芸繊維大学 工学科学研究科・教授

研究者番号：70198654

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし