

ETL NEWS

ISSN 0011-846X



電総研ニュース

当所における超音波標準研究

Hg系に匹敵する超伝導転移温度($T_c > 130\text{K}$)を示す

Tl系銅酸化物超伝導体の開発

受賞

2000年電総研ニュース総目次

その他

2000.12 vol.611

当所における超音波標準研究

Researches on Ultrasonic Standards at ETL

基礎計測部 超音波精密計測技術ラボ

Metrology Fundamentals Division, Ultrasonic Precise Measurement Technology Lab.

In this paper, the authors have proposed a conical absorbing target for ultrasonic power measurements by using the radiation force balance method. We have compared three types of targets, *i.e.*, a conical reflecting target, a plane absorbing target and a conical absorbing target. As results of experiments, the conical absorbing target showed some good characteristics for the precise ultrasonic power measurement system.

1 .はじめに

超音波を用いた計測技術は、多くの分野で必要不可欠となっている。特に医用超音波診断では、生体への安全性の観点から、超音波振動子から放射されるパワーや音圧の精密計測技術の標準に関連した研究は、重要な課題である。

我が国のように、世界的にも優れた超音波診断装置を生産しているが、自国において超音波標準の供給体制が整っていない国は少ない。そのような中で、近年、我が国に於ける超音波標準確立に関する要求は行政、業界ともに高まりつつある。

超音波標準技術は、既に諸外国では、ほぼ実現している。目下、当所に課せられた急務の課題は、

- (1) 我国独自の超音波標準システムの構築
- (2) 計測技術・不確かさ評価技術などの基本的ノウハウの習得
- (3) 欧米諸外国と同等の技術レベルへの catch up

等にある。

基本技術としては、超音波パワー計測技術は、音圧を直接圧電体で測定するハイドロホン法、放射力を天秤で測定する天秤法、超音波によって発生するジュール熱を測定するカロリメータ法などがある。

ハイドロホンを用いる場合、ビームプロファイルを反映した空間分布測定が可能であるが、ハイドロホン自身の絶対校正技術が別途必要である。

本稿では、国内外の超音波標準の現状について述べるとともに、現在当所で行っている超音波標準研究の現状について紹介する。また、最後に超音波標準の将来について述べる。

2 .超音波標準研究の国際的な動向

超音波標準に関しては、最近国際的な動きがあっ

た。計量標準に関して国際的な相互承認の動きがあり、超音波標準も例外ではない。このため、従来の International Electrotechnical Commission(IEC) 等で話し合われてきた超音波計測技術に関する規格とは別に、基本となる量についてはメートル条約のもとで国際比較を行って同等性を確認する必要が生じた。このため、国際度量衡委員会(CIPM)の下に音響・超音波・振動諮問委員会(CCAUV)を設立するため1998年にイギリス National Physics Laboratory(NPL)において ad hoc 会議が開催され、基幹比較 (key comparison) について話し合われた。翌1999年に第1回 CCAUV が開催され、諮問委員会が正式に発足した。このうち超音波関連については、超音波パワーと音圧について key comparison が行われ、パワーについては Physikalisch-Technische Bundesanstalt(PTB)をパイロットとして8ヶ国、音圧についてはNPLをパイロットとして7ヶ国が参加している。いずれも既に開始されており、2001年中に終了する。残念ながら、我が国は今回の key comparison には正式参加できなかったが、将来的に何らかの形で諸外国との比較を行う必要がある。

3 .当所における超音波計測標準研究の現状

本章では、現在当所で行っている超音波標準研究の概要について述べる。

3-1 .超音波パワー標準

放射圧測定の方法

超音波パワー計測の一次標準としては、精密電子天秤を用いて、放射力を測定する方法が一般的である。

超音波に伴う音圧を二次の微小量までとり、受圧板面で積分すると、時間平均で非ゼロの力が存在す

ることがわかる。これを放射力 (radiation force) と呼び、面積で割った値を放射圧と呼ぶ。また、入射超音波として平面波を仮定すると、天秤で測定される放射力 F と超音波パワー W との間には、媒質の音速 c を介して、

$$W = cF \quad (1)$$

の関係が成り立つ。従って、天秤で測定される重量変化 (Δm) と、超音波パワーの関係は、(2)式で表される。

$$W = \frac{\Delta m \cdot g \cdot c}{1+R^2} \quad (2)$$

ここで、 Δm は天秤で測定される重量変化量、 g は重力加速度、 R は超音波入射方向への音圧反射係数を表す。実用的に使用されている頂角90度の円錐型受圧板の場合は、実効的に $R=0$ となり、(3)式に帰着する。

$$W = \Delta m \cdot g \cdot c \quad (3)$$

測定系及び測定例

図1に、当所で構築した超音波パワー測定系のブロック図を示す。装置の主要部分は、以下の構成からなっている。

- (1) 超音波発信系 (発信器、増幅器、超音波振動子など)
- (2) 放射力測定系 (高感度電子天秤、受圧板、水槽天秤出力測定系等)
- (3) 制御系 (コンピュータ等)

電子天秤 (Cahn社製) は、最小秤量 $1\mu\text{g}$ (超音波パワー換算で約 $15\mu\text{W}$)、最大秤量は 100g である。

電子天秤からは、重量変化に比例したアナログ電圧信号が出力され、微小電圧測定系に入力される。天秤電圧出力は 1mg に対して約 $107\mu\text{V}$ である。

現在、超音波振動子はパナメトリクス社製の振動子を用い、 5MHz で測定を試みている。振動子面に医用診断用超音波ゼリーを塗布し、水槽底部に張られた $20\mu\text{m}$ 厚のポリエチレン薄膜を通して、水中に超音波を放射する。放射された超音波は、水中を伝搬した後、天秤から吊り下げられた受圧板に入射し、放射力を発生する。

超音波振動子には、発信器から出力されたRF信号が、増幅器を経由して印加される。信号を数十秒ごとに ON/OFF する動作を、10回~20回程度反復した際に得られる、天秤出力電圧ステップの平均値を求め、その値から重量変化量に換算した後、超音波パワーを計算する。測定はコンピュータ制御でほぼ自動化されている。

この測定では、超音波を受ける受圧板が、重要なポイントの一つである。世界的には、ゴムなどの吸収体

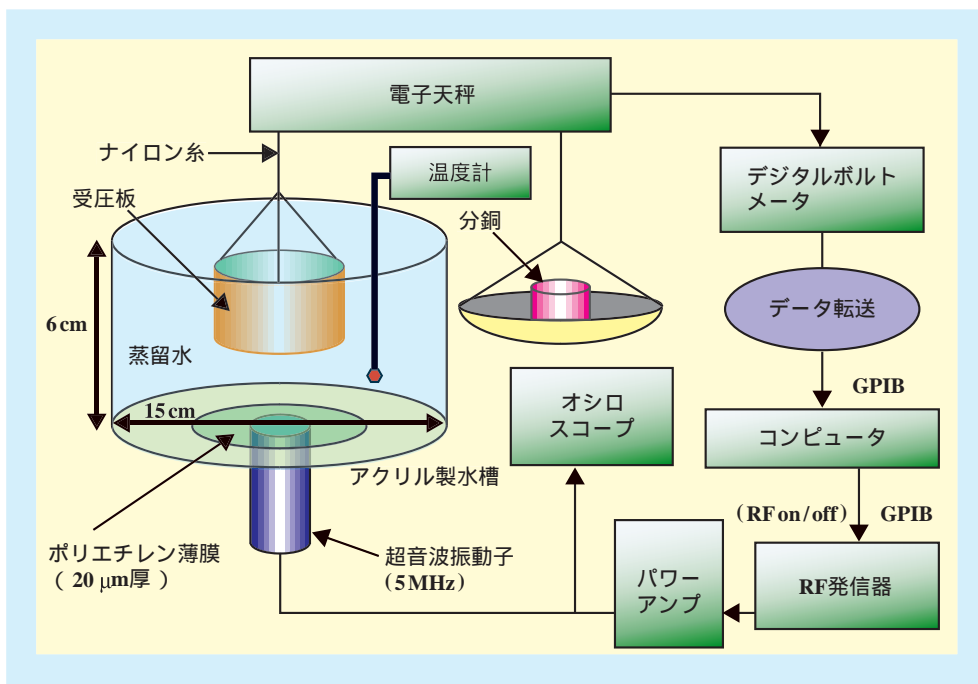


図1 放射力測定系ブロック図

を用いた平面型受圧板と、完全反射体を用いた円錐型受圧板などが、用いられている。

我が国では、超音波標準を確立することを目的とした受圧板に関する基礎研究は、ほとんど行われてこなかった。現在、以下の3種類の受圧板を試作して実験を行っている。

- (a) ゴム製平面型
- (b) ゴム製円錐型
- (c) アルミ製円錐型

これらの写真を図2に示す。いずれの受圧板も直



図2 3種類の受圧板
(a) ゴム製平面型 (b) ゴム製円錐型
(c) アルミ製円錐型

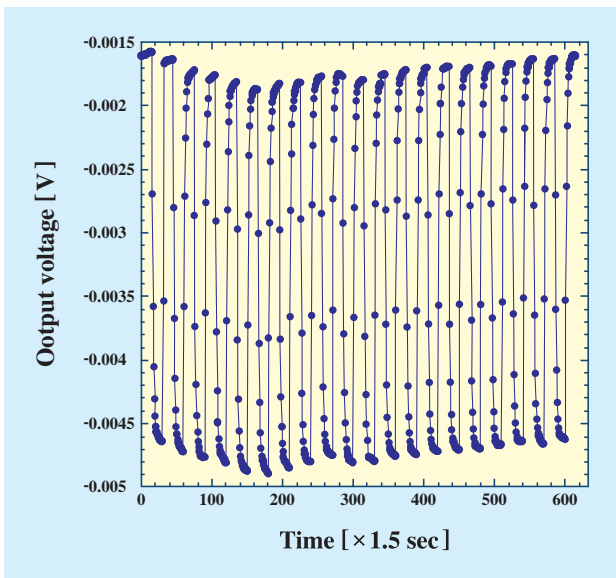


図3 図1の測定系で、アルミ製円錐型受圧板を使用して得られた結果の例。横軸は時間、縦軸は天秤出力電圧。下向きステップが超音波ON、上向きステップはOFFに対応する。

径40mmで、それぞれ約0.2mm径のナイロン糸で、3点支持で平行に吊るす。(a)(b)は、諸外国や市販のパワーメータで使われている。それぞれにメリット・デメリットがある。(b)は当所で提案している受圧板で、

- ・音圧反射係数を必要としないこと
- ・水槽壁面に吸収材が不要であること

等、(a)(c)を補完する利点がある。今のところ、世界的にも実際の標準供給には利用されていない。

図3に、アルミ製円錐型受圧板を用いて測定した例を示す。横軸は時間(1point = 1.5sec)、縦軸は天秤出力電圧を示し、下向きのステップは超音波ON、上向きはOFFに対応する。このように、超音波を照射している間、DC的な力、すなわち放射力が、受圧板に発生することがわかる。

3-2 .超音波音圧標準

超音波音圧は、ハイドロホン(水中マイクロホン)で測定される。超音波音圧標準は、標準となるハイドロホンの音場感度を絶対校正することが基となる。ハイドロホンの絶対校正方法には大きく分けて3つの方法が行われている。第1は、可聴音の音響標準と同じ相反定理を用いた方法、第2は、光学的手段によって音圧を絶対測定し、そこに被校正ハイドロホンを置いて感度を求める方法、第3は、被校正ハイドロホンを用いてパワー校正されたトランスジューサ前面の音圧分布を測定して感度を得る方法である。

当所における音圧標準確立の研究計画

具体的なハイドロホンの校正技術の研究としては、以下のように進める予定である。

- (1) 光学的手法によるハイドロホンの校正技術の確立
- (2) スキャニング法によるハイドロホンの校正技術の確立
- (3) 2トランスジューサ法による校正技術の確立

図4に、レーザ干渉系による音圧校正系の模式図を示す。これは、水中におかれた薄膜を超音波によって振動させ、その振幅をレーザ干渉法で測定する方法で、音圧の絶対計測が可能であることから、世界的にもハイドロホン校正技術として応用されている。現在、当所でも、本方法による測定系の構築を進めている。

4 .超音波標準関連研究の今後の課題

我が国に於ける超音波標準体制確立に向けた研究

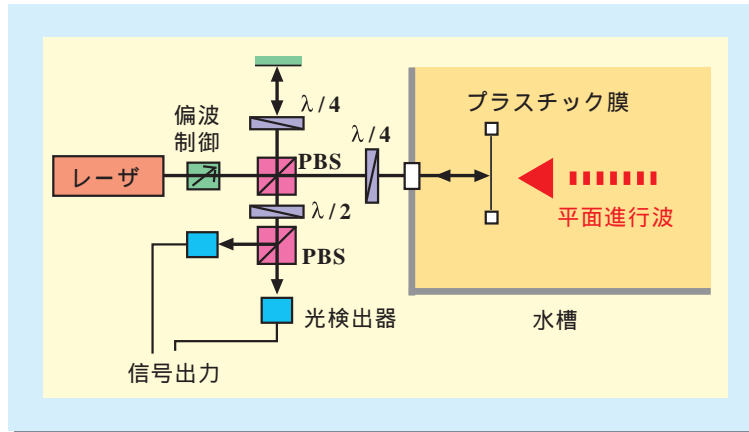


図4 レーザ干渉系を応用した、水中超音波音圧測定系のブロック図

は、その緒についたばかりである。当面、諸外国の超音波標準技術レベルへ到達することが重要である。そのためには、単に外国と同等の装置をそろえるのみでなく、測定技術やノウハウ、それに「不確かさ」評価技術について、自ら一通り経験して、習得する作業が必要不可欠であり、短期間で標準供給体制を確立するためには、マンパワーの増強が必要不可欠である。

今後の重要課題の一つは、標準技術確立後の供給体制についての議論である。独立行政法人において振動子等の校正をルーチンワーク的に行うことは、現在の人員体制では極めて困難であり、この点からも人員の増強が必要不可欠である。また、国内の他の研究機関とも連携しながら研究を進めることが必要である。

更に重要な課題は、超音波標準と密接に関係する研究体制の確立にある。その一つは「超音波の生体に対する安全性に関する研究」である。医用超音波応用では、超音波の生体への安全基準の確立が重要であるが、この点も、我が国は遅れており、超音波標準確立後の研究課題として、「生体への安全性に関する標準」は喫緊のテーマであり、医用超音波機器業界、超音波医学会などとの連携を視野に入れて、研究を進めたいと考えている。

医用超音波以外の分野では、いわゆる水中音響の分野における標準も、その構築が遅れている。これは、数十 kHz から数百 kHz 程度の比較的低い周波数を対象とした、主に海洋等で利用する超音波計測応用である。今後、水中音響計測標準の確立に向けた体制づくりが必要になるものと認識している。

ラボメンバー (Lab. Members)

菊池 恒男 (Tsuneo Kikuchi)
e-mail:kikuchi@etl.go.jp

佐藤 宗純 (Sojun Sato)

吉岡 正裕 (Masahiro Yoshioka)

基礎計測部 (Metrology Fundamentals Division)

基礎計測部 (Metrology Fundamentals Division)

基礎計測部 (Metrology Fundamentals Division)

Hg 系に匹敵する超伝導転移温度($T_c > 130\text{K}$)を示す Tl 系銅酸化物超伝導体の開発

Development of Tl-based Superconductors with a Comparable T_c ($\geq 130\text{K}$) to Hg-based System

材料科学部 超伝導材料ラボ

Material Science Division, Superconducting Material Lab.

TlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n=3:Tl-1223 and n=4:Tl-1234) system has been found to have a comparable T_c with Hg-system which is known to show the highest T_c in superconductors. Samples were synthesized under a pressure of 3.5 GPa using precursors with small residual carbon concentrations. Polycrystalline samples showed T_c of 133.5 K (n=3) and 127 K (n=4) after the post-annealing in nitrogen flow. Composition analysis suggested that suppression of the substitution of Tl for Ba- and Ca-site enhances the T_c .

1 .はじめに

1986年のBednorzとMüllerによるLa系銅酸化物高温超伝導体($T_c \sim 30\text{K}$)の発見以来、Y系($T_c \sim 90\text{K}$)、Bi系($T_c \sim 110\text{K}$)、Tl系($T_c \sim 125\text{K}$)など短期間で T_c の記録は次々に塗り替えられた。その後、より高い T_c を示す新物質の探索が世界各地で精力的に行われたにもかかわらず、1993年のSchillingらによるHgBa₂Ca₂Cu₃O_y(Hg-1223)系($T_c \sim 135\text{K}$)の報告を最後に、 T_c の更新はあらか、 $T_c \geq 130\text{K}$ となる高温超伝導体さえ報告されていなかった。本研究グループはHg系超伝導体にいち早く高圧合成法を適用し、良質な試料作製に成功した¹⁾。さらに、高圧合成法によりCu-1234系($T_c \sim 118\text{K}$)をはじめ、幾つかの新物質を合成することにも成功した。それ以降、高圧合成法による新物質合成の有効性が広く認識されるようになり、他の研究グループによっても、多くの新物質が高圧合成法により合成された。しかしながら、それら新物質のほとんどは $T_c \sim 120\text{K}$ 以下であり、 $T_c = 130\text{K}$ は大きな壁となって立ちはだかっていた。ところが最近、高圧合成法によって作製されたTlを含む1223系および1234系化合物が熱処理により、それぞれ $T_c \sim 133.5\text{K}$ 、 127K となることが本研究グループにより見いだされた²⁾。これらの T_c は超伝導体中最高の T_c を示す物質として長い間君臨してきたHg-1223系($T_c \sim 135\text{K}$)およびHg-1234系($T_c \sim 127\text{K}$)に匹敵するものである。Tl-1223系およびTl-1234系が発見されて約10年になるが、長い間 T_c は 120K 程度であるとされてきた。今頃になって何故 T_c が上昇したのかその原因を知ることは、今後さらに

高い T_c の超伝導体を設計する上でも非常に興味深い。

この研究は、高圧合成法を用いてTlBa₂Ca₂Cu₃O_y(Tl-1223)およびTlBa₂Ca₃Cu₄O_y(Tl-1234)のTlサイトを部分的にCuで置換することにより、異方性を下げて高臨界電流密度、高不可逆磁界の高性能超伝導材料を開発するという戦略的基礎事業(CREST)研究の過程で見いだされたものである。では、何故 T_c が上昇したのであろうか。EDXによる組成分析の結果は、高い T_c を持つ試料ほど、試料中の結晶粒の組成比が理想組成比であるTl:Ba:Ca:Cu=1:2:2:3または=1:2:3:4に近いことを示した。一方、 T_c が 120K 程度にしかならない試料は、BaおよびCaの組成比が小さくなっており、Tlがそれらのサイトに置換していることが示唆された。BaおよびCaサイトへのTl置換が T_c を下げる大きな原因であると推定される。つまり、元来Tl-1223系はHg-1223系と同等な T_c を潜在的に有していたが、理想組成からのずれやアニーリング条件の最適化がなされていなかったために、 T_c が抑制されていたことになる。以下に試料作製法、高い T_c を示す試料の合成条件、組成分析などの実験結果について述べ、組成の厳密な制御、不純物の除去が、高温超伝導体の作製にとって本質的な重要性を持つことを示す。

2 .試料作製法

通常Tl系超伝導体を作製する場合、予め作製しておいたTlを含まない酸化物前駆体Ba-Ca-Cu-OにTl₂O₃を加えて金で包み、高温で反応させて試料を得る。ここで、一般的にBaを含む前駆体から炭素を完全に取

り除くのは難しい。前駆体に残留した僅かな炭素がTI系超伝導体を合成する際、 T_c や相の生成に悪影響を及ぼす。高压合成法は、TIや酸素が合成中に漏れないという利点もあるが、前駆体に残留した炭素も同時に封じ込めてしまう。そのため原料の段階で炭素を極力取り除いておく必要がある。我々は Ca_2CuO_3 、 CuO および脱炭酸した BaO_2 を出発原料として用いることより残留炭酸濃度の低い前駆体を得ることに成功した。

上記のように作製した低残留炭酸濃度の前駆体(組成比 $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{C}_x\text{O}_y$ または $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{C}_x\text{O}_y$ (いずれも $x \sim 0.02$))と適量の TI_2O_3 および AgO (酸化剤)をクローブボックス中で混合したものを金カプセルに封入後、キュービックアンビル型高压装置を用いて3.5GPaの圧力下、反応温度 $800^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ で2時間反応

させてTI-1223系またはTI-1234系試料を得た。

高压合成されたTI-1223およびTI-1234試料はas-synthesizedで過剰ドーピング状態にあるという特徴がある。最適ドーピング状態にし T_c を高くするため焼結体試料を窒素気流中で還元アニーリングした。この時、 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度での熱処理が $T_c \geq 130\text{K}$ の試料を得るのには効果的であった。アニーリング温度を 700°C 以上にすると、若干 T_c が上がる場合があるものの試料表面の劣化は激しくなるため好ましくない。Hg系が 300°C 以上のアニーリング温度で分解することを考えると、TI系は驚くほど高温まで安定である。

3. 試料合成条件

図1に典型的なTI-1223系(a)~(d)およびTI-1234系(e)試料の粉末X線回折(XRD)パターンを示す。主要な

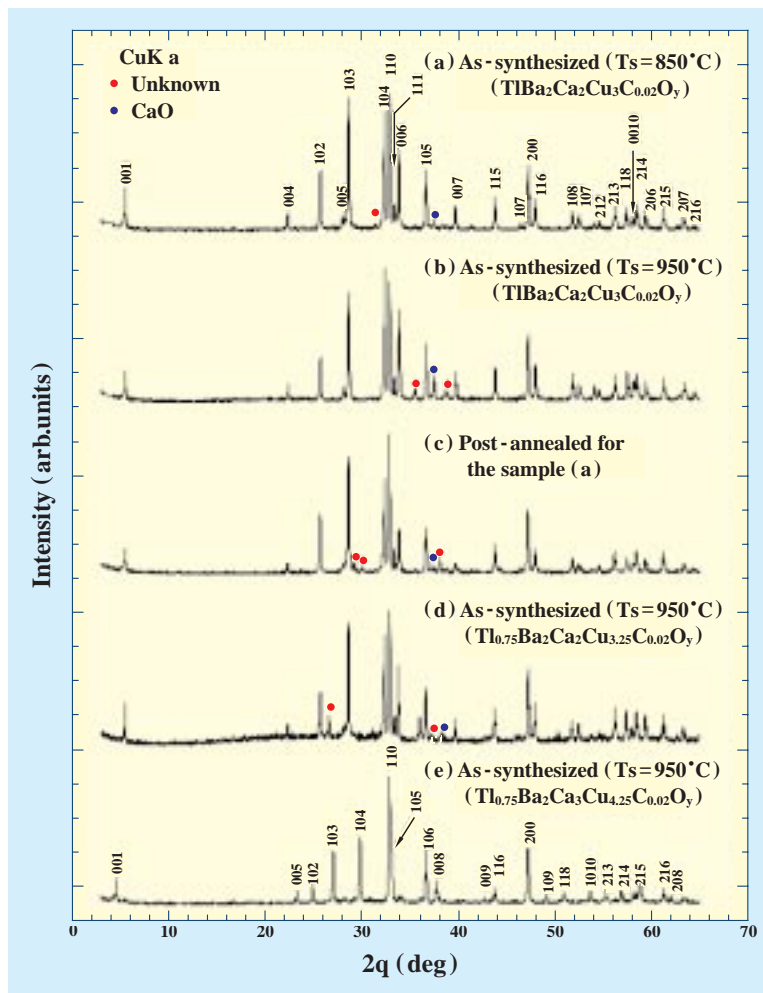


図1 典型的な試料の粉末X線回折パターン
(a)、(b)および(d)はTI-1223系のas-synthesized試料
(c)は(a)を還元アニーリングした試料
(e)はTI-1234系のas-synthesized試料

ピークはTl-1223($a \sim 3.85 \text{ \AA}$, $c \sim 15.88 \text{ \AA}$), Tl-1234($a \sim 3.85 \text{ \AA}$, $c \sim 19.08 \text{ \AA}$)として指数付けできる。試料(a)を700°Cで1時間アニーリングした試料(c)($T_c = 130 \text{ K}$)のXRDパターンは、基本的には試料(a)のそれと変わりなく、アニーリングによって超伝導相が変わり $T_c = 130 \text{ K}$ となったわけではない。

前駆体中の残留炭素濃度が T_c に及ぼす影響を調べるため、意図的に炭素を残留させた前駆体を用いて試料を作製し T_c を比較してみた。前駆体の残留炭素濃度は赤外線吸収法により測定した。残留炭素濃度が増えるに従い、 T_c が低下していることがわかる(図2)。炭素が実際どの程度結晶格子に入っているかは現時点では不明であるが、試料に大きな影響を及ぼすことは明かである。また、合成温度 T_s も T_c に大きく影響を与えることがわかった。出発組成 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ から試料作製した場合、合成温度が低くなるにつれ T_c が上昇した(表1参照)。ところが、Tlの仕込量を減らして試料を作製した場合必ずしも合成温度が低い方が T_c が高いとは言えなかった。Tl仕込み量によって、 T_c と T_s の相関が異なっており、今後さらに詳しく調べる必要がある。さらに、 T_c はTlの仕込み量にも依存した。Tlの仕込み量が少ない方が T_c が高くなった。これは、組成分析で示すようにBaおよびCaサイトへのTl置換が抑制されるためである。図3にTlの仕込み量を減らして(代わりにCuを増やして)作製

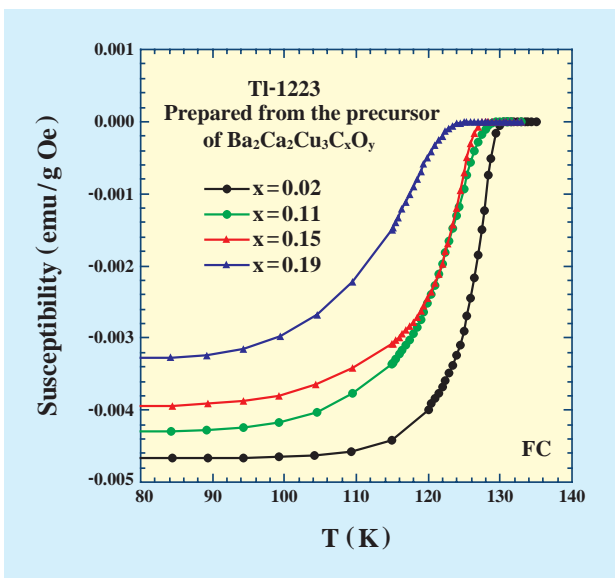


図2 帯磁率の温度依存性
残留炭素濃度の異なる前駆体 $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{C}_x\text{O}_y$ ($x=0.02 \sim 0.19$)を用いて合成および還元アニーリングを施したTl-1223系試料

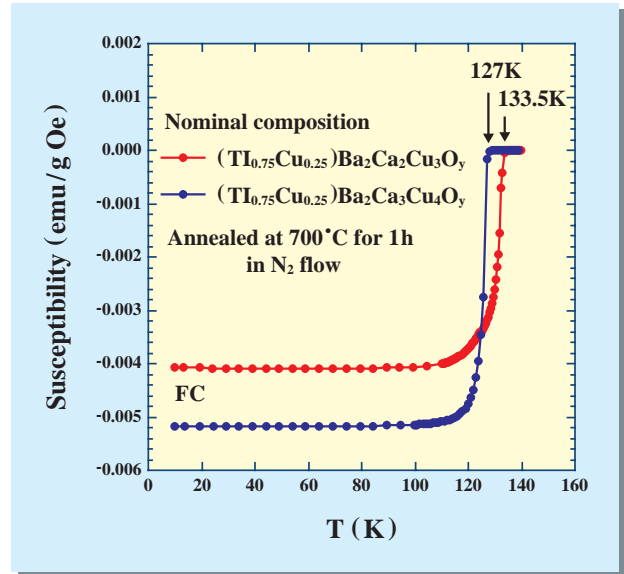


図3 帯磁率の温度依存性
仕込み組成 $\text{Tl}_{0.75}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_s = 950^\circ\text{C}$)、 $\text{Tl}_{0.75}\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4.25}\text{O}_y$ ($T_s = 950^\circ\text{C}$)で合成および還元アニーリングを施したTl-1223とTl-1234試料

したTl-1223系試料($T_s = 950^\circ\text{C}$)の帯磁率を示してある。この試料は133.5Kで鋭く超伝導転移し、単純に計算した体積分率も30%以上ある。

結局、高い T_c を示す試料を合成する条件とは、高压合成すること、前駆体に残留する炭素を少なくすること、比較的低温で反応させるか、もしくはTlの仕込量を減らすことである。上記の様な条件下で合成したTl-1223系試料は還元雰囲気中で熱処理することにより、再現性良く $T_c \geq 130 \text{ K}$ を示した。Tl-1234系に関しても、Tl-1223系で得られた知見を元に、仕込み組成 $\text{Tl}_{0.75}\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4.25}\text{O}_y$ ($T_s = 950^\circ\text{C}$)で高压合成およびアニーリングを行い、127Kという高い T_c を得ることができた(図3)。

4. 組成分析

T_c を高くするための合成条件が幾つか明らかになったが、結果的にその条件とは試料中の結晶粒の組成比を理想組成比に近づけるためのものであることを組成分析は示していた。表1にSEM-EDXによる組成分析の結果を示す。分析は多結晶試料中の幾つかの結晶粒(約10個)についての分析結果を平均した。試料(a)~(c)は、アニーリングにより T_c が130Kを越えるもの、試料(d)~(f)は $T_c \sim 123 \text{ K}$ 程度にしかならないものである。 T_c が130K以上になる試料は例外なくBaの分析値がほぼ2.0であったのに対し、 T_c が低い試料のBa

Nominal composition	Synthesis condition ²⁾	T _c (K) ³⁾	Composition (at. %) ¹⁾			
			Tl	Ba	Ca	Cu
(a) TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ C _{0.02} O _y	850 °C, (HP)	130	1.11 (5)	2.02 (3)	1.84 (5)	3.03 (7)
(b) Tl _{0.75} Ba ₂ Ca ₂ Cu _{3.25} C _{0.02} O _y	850 °C, (HP)	132	1.01 (4)	2.01 (2)	1.90 (4)	3.09 (6)
(c) Tl _{0.75} Ba ₂ Ca ₂ Cu _{3.25} C _{0.02} O _y	950 °C, (HP)	133.5	1.05 (3)	1.99 (1)	1.96 (2)	3.00 (6)
(d) TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ C _{0.02} O _y	950 °C, (HP)	122	1.12 (5)	1.93 (1)	1.91 (2)	3.05 (7)
(e) TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ C _{0.02} O _y	850 °C, (AP)	123	1.18 (8)	1.88 (4)	1.77 (7)	3.16 (5)
(f) TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ C _{0.19} O _y	850 °C, (HP)	123.5	1.03 (8)	1.93 (9)	1.73 (8)	3.31 (23)
(g) Tl _{0.75} Ba ₂ Ca ₃ Cu _{4.25} C _{0.02} O _y	950 °C, (HP)	127	1.05 (1)	1.99 (1)	2.96 (1)	4.00 (3)
(h) TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ C _{0.02} O _y	950 °C, (HP)	122	1.15 (7)	1.94 (2)	2.95 (7)	3.96 (15)
(i) TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ C _{0.02} O _y	875 °C, (AP)	122	1.20 (4)	1.97 (4)	2.82 (6)	4.01 (5)

1) Ideal composition is Tl:Ba:Ca:Cu = 1:2:2:3 or 1:2:3:4
2) Synthesis temperature and pressure (HP=High pressure, AP=Atmospheric pressure)
3) After post-annealing at 700 °C for 1h in nitrogen flow

表 1 SEM-EDX による組成分析結果
組成比(at.%)の合計が8.0または10.0になるように表してある

の分析値は1.9前後であった。BaサイトにTlが5%前後置換していると考えられ、それによるポテンシャルの乱れやホールの減少がT_cを下げている大きな原因であろう。更に、T_c≥130Kの試料(a)~(c)の中でもCaサイトが理想組成比である2.0に近づく程、T_cが高くなっている。Tl-1234系試料(g)~(i)についても、同様の傾向が見られることがわかる。なお、Hg系の場合は、BaおよびCaサイトへのHg置換がされにくいいため、発見当初から高いT_cを示していたのであろう。

組成分析からわかるように、仕込み組成比と結晶粒の組成比は一致してはいない。特に、Tlの仕込み量を少なくした場合は、その差が大きくXRD(図1(d))に示すように、不純相のピークが多く現れてしまう。つまり、T_cは高いがTl-1223の純度は低いという状況になっており、今後改善すべき点である。

5. まとめと今後の展望

Tl-1223およびTl-1234系が潜在的にHg系に匹敵するT_cを有しており、この系が持っている本来のT_cを引き出すためには、BaおよびCaサイトへのTl置換を抑えることが重要であることを明らかにした。高圧合成された試料において、常圧合成された試料では観測されていないような異常なアニーリング効果や自己ドーピング機構など興味深い現象も観測されて

おり、単にT_cが上がっただけに留まらない展開を見せている^{3,4)}。

我々はCu-12(n-1)n系(n=3~5)などのユニットセルに結晶学的に異なる2枚以上のCuO₂面を有する系の核磁気共鳴(NMR)による研究を阪大のグループと行ってきた。その結果、T_cを高くするには、その2種類以上のCuO₂面に均一かつ最適値にキャリアを分配することが重要であることを明らかにした。実際、130K級のTl-1223系をNMRで見ると、ナイトシフトの絶対値やその温度依存性は、最も理想的な振るまいを示すHg-1223系と区別できないほど似ている。

今後、これらの研究により得られた物質設計指針に基づき、更に高いT_cを有する物質を開発していく。また、Tl系はHg系より熱安定性に優れていることから、実用化という点で有利であると考えられる。高温超伝導体において、異方性が低いほど臨界電流密度J_cや不可逆磁界H_{irr}などの特性が高くなることが知られている。Tl系においてT_cをなるべく高く保ったまま異方性を下げて、窒素温度(77K)でのJ_cやH_{irr}など応用上重要な特性をあげることも今後の課題の一つである。

参考文献

- 1) M. Hirabayashi, K. Tokiwa, M. Tokumoto, H. Ihara, Jpn. J. Appl. Phys. Pt.2 vol.32 no.9A (1993) L1206.
- 2) K.Tanaka, A.Iyo, Y.Tanaka, K.Tokiwa, N.Terada, M.Tokumoto, M.Ariyama, T.Tsukamoto, S.Miyashita, T.Watanabe and H.Ihara, Physica B 284-288 (2000) 1079.
H.Ihara, K.Tanaka, Y.Tanaka, A.Iyo, N.Terada, M.Tokumoto, F.Tateai, M.Kawamura, S.Miyashita and T.Watanabe, Physica B 284-288 (2000) 1085.
H.Ihara, K.Tokiwa, K.Tanaka, T.Tsukamoto, T.Watanabe, H.Yamamoto, A. Iyo, M.Tokumoto, M.Umeda, Physica 282-287 (1997) 957-958.
A.Iyo, Y.Tanaka, M.Tokumoto and H.Ihara, submitted to Phys. Rev. B.
- 3) K.Tanaka, A.Iyo, N.Terada, K.Tokiwa, S.Miyashita, Y.Tanaka, T.Tsukamoto, S.K.Agarwal, T.Watanabe and H.Ihara, submitted to Phys. Rev. B.
- 4) N.Terada, K.Tanaka, Y.Tanaka, A.Iyo, K.Tokiwa, T.Watanabe and H. Ihara, Physica B 284-288 (2000) 1083.

研究課題名

戦略的基礎事業 (CREST)

最高性能高温超伝導材料の創製

ラボメンバー (Lab. Members)

伊豫 彰 (Akira Iyo) e-mail:iyo@etl.go.jp	材料科学部 (Material Science Division)
田中 康資 (Yasumoto Tanaka)	材料科学部 (Material Science Division)
鬼頭 聖 (Hijiri Kito)	材料科学部 (Material Science Division)
寺田 教男 (Norio Terada)	材料科学部 (Material Science Division)
徳本 圓 (Madoka Tokumoto)	材料科学部 (Material Science Division)
伊原 英雄 (Hideo Ihara)	材料科学部 (Material Science Division)

受賞

人事院総裁賞

森田 重雄（電子基礎部）

（平成 12 年 11 月 29 日）



（功績）

森田氏は、昭和 36 年入所以来、一貫して種々の低温実験・業務に必要な低温寒剤（液体ヘリウム、窒素）の製造、供給、施設維持を行い、国内に導入された低温液化機運転者の草分けともいえる。その経験、技術は国内の研究所等の液体ヘリウム製造関係者に広がり、低温物理、極低温技術研究を支える大きな礎となっている。森田氏がこれまでに支えてきた重要な研究開発等の事例を挙げると次のとおりである。

計測・標準分野（国家電圧、抵抗、温度、測光標準、物質分析用 NMR など）

電子物性・材料研究分野（新規超伝導材料など）

エレクトロニクス分野（超伝導コンピュータなど）

電力応用分野（超伝導ケーブル、エネルギー貯蔵、核融合用マグネットなど）

量子放射分野（SOR）

1980 年代になって、我が国における科学技術が、追い越し型から創造指向の基礎研究を含む独自型を目指す中で、低温実験環境の整備は質・量ともにその大幅な充実が求められた。森田氏は、その中であって、これら要求される低温環境設備の充実と維持管理に従事しながら設備の開発、改良にも取り組んだ。中でも液体窒素の液面を常時監視する温度センサーの開発

は、一定レベル以下になると自動制御により液体窒素を定量補給する簡便でかつ安定な補給装置の開発へと進展した。この装置の開発により、作業能率が向上し、研究者に低温実験に集中できる環境を提供するとともに、液体窒素の損出を 20% 程度減少することも可能となり、研究の推進に大きく貢献した。この功績に対して科学技術庁長官賞第 22 回創意工夫功労賞を受賞した。

また、使用済みのヘリウムガスの回収、精製に尽力し、これまで純度 99% 以下の回収ガスは廃棄せざるを得なかったのに対して、純度 95% の回収ガスの再液化を可能とするなど、希少資源であるヘリウムガスの省資源化に貢献した。

国家電気標準の根幹をなすのが超伝導ジョセフソン電圧標準と量子抵抗標準であり、我が国では当所がその研究開発、維持、供給の責務を負っている。この両標準には低温環境が不可欠であり、森田氏の業務がそれを支えてきた。標準確立からその安定した維持供給まで、国家標準を支えてきたその功績は極めて大きい。

日本 IBM 科学賞（物理分野）

柏谷 聡（基礎計測部）

（平成 12 年 12 月 4 日）



研究の名称：異方的超伝導体におけるトンネル現象の研究

研究の内容：1986 年に酸化物高温超伝導体が発見されて以来、従来の BCS 超伝導体とは異なる多くの特

異なる現象が見出されている。超伝導状態では2つの電子が作るクーパー対がボーズ凝縮しているが、高温超伝導体等の電子間相互作用の強い系では電子間の斥力を避けるために、異方的な対ポテンシャル状態が出現していると考えられている。これは超伝導体中の励起準粒子の感じるポテンシャルの符号(位相)が変化することを意味する。

柏谷氏は名古屋大学大学院工学研究科助教授田仲由喜夫氏と共同研究を行い、酸化物超伝導体のような異方的超伝導体の持つ対ポテンシャルの内的位相により、BCS超伝導体では予想もされなかった新規な干渉効果が、準粒子のトンネル効果とジョセフソン効果に現れることを、理論と実験の両面から明らかにした。最も基本的な点は、準粒子が超伝導体界面で反射する際に感じる対ポテンシャルの符号変化に由来する干渉により、零エネルギー状態が出現する場合があることである。

柏谷氏と田仲氏は、超伝導体/常伝導体界面でのトンネル効果において零エネルギー状態に対応する零バイアス・コンダクタンスピークが現れることを理論的に示した。また柏谷氏は実験技術を飛躍的に向上させ、このピークを制御して観測することに成功し、酸化物超伝導体はd波対ポテンシャルを持つことを確認した。これらの研究により長年謎であった零

バイアス・コンダクタンスピークの起源が解明されたが、このピークはd波対ポテンシャルに限らず、全ての異方的超伝導体において普遍的に期待されることが明らかとなった。

また柏谷氏と田仲氏は、超伝導体・超伝導体界面でのジョセフソン効果においても、零エネルギー状態が大きな影響を与えることを理論的に明らかにしている。その結果、ジョセフソン電流の温度変化は非単調な振舞いをする場合があることが判明した。このような異常な温度変化も、符号変化する対ポテンシャルを持つ異方的超伝導体を含む接合系に普遍的に期待される効果である。

これまでトンネル効果とは、超伝導体の対ポテンシャルの大きさを観測するものと認識されていたが、これらの研究を通して位相の効果が直接に現れることが明らかになったことは今後の超伝導研究に対して大きな意義がある。このように、柏谷氏と田仲氏のトンネル現象についての研究成果は異方的超伝導体の最も基礎的な性質を解明したもので、超伝導研究の中に重要な足跡を残したものと言える。

MST 2000

2000.11.15 ~ 11.17

11月15日～17日までの3日間、東京国際展示場(東京ビッグサイト)を会場に「MST 2000」(主催:(社)日本システムハウス協会)が開催されました。

本フェアは、「組込み技術」を中心とした技術展で、当所などの国立研究機関をはじめ、国内外の大学、企業等228団体が参加し、最新の研究・開発の成果について展示を行いました。また講演会等が多彩なプログラムで実施されました。当所からは実時間/組込システム関連の研究成果として「組込応用向き高性能小型プロセッサカード」、「汎用実時間応用向きART-Linux_μ」、「ネットワークを渡り歩けるコンピュータ(NTC) - 組込み機器にソフトを組み込まない技術 - 」を出展しました。



2000年 電総研ニュース 総目次

- (1月 600号) ()内はページ
- 年頭のご挨拶 (2)
所長：児玉皓雄
 - クラスター成長領域の時空間局所閉じ込めに成功 (4)
エネルギー部 クラスター物性ラボ
韓民、木山学、福田昭、岩田康嗣、武藤麻紀子、澤田嗣郎、滝谷俊夫、小村明夫
 - 極薄シリコン酸化膜の新しい作製手法の開発 (10)
極限技術部 極限 Si デバイス物理・工学ラボ
黒河明、一村信吾、中村健、井藤浩志、坂本統徳
 - 「物質の第4の状態 - プラズマ」を操る (13)
エネルギー部
早瀬喜代司
 - 人事異動 (18)
-
- (2月 601号)
- 半導体グレードの ZnO 単結晶薄膜の作製に成功 (2)
光技術部 光機能材料・素子ラボ
仁木栄、岩田拓也、ポール・フォンス、山田昭政、松原浩司、小原明、中原健
 - 次世代集積回路用感光性ポリイミドの開発に成功 (6)
電子デバイス部
板谷太郎、スチュータ・ゴルワカール、古室昌徳、坂本統徳
 - 工業所有権取得状況 (1999.4.1~1999.7.30) (9)
 - 人事異動 (10)
-
- (3月 602号)
- 極性制御で分子線エピタキシー成長 GaN 膜に劇的な特性改善 (2)
材料科学部 ワイドギャップ半導体ラボ
奥村元、清水三聡、沈旭強、趙晟煥、井手利英、園田早紀、清水三郎
 - V 溝量子細線レーザーから最初の室温基底レベル発振 (7)
電子デバイス部 コヒーレント量子効果ラボ
小倉睦郎、金泰根、王学論、小森和弘、彦坂憲宣
 - 工業所有権取得状況 (1999.8.1~1999.12.31) (11)
 - 人事異動 (12)
-
- (4月 603号)
- ULSI 工場を越える環境性能を持つ局所クリーンシステムの開発 (2)
材料科学部 半導体界面科学ラボ
原史朗、廉罕雄、柴田典義、幾原雄一
 - 超低電圧動作カーボンナノチューブ・フィールドエミッタの開発に成功 (8)
電子デバイス部 電子数制御エレクトロニクスラボ
松本和彦
 - 人事異動 (12)
 - 平成12年度入所式 2000.4.3 (14)
-

(5月 604号)

超音波診断装置をベースにした新しい肝疾患診断システムの開発 (2)

基礎計測部 超音波精密計測技術ラボ

菊池恒男、佐藤宗純

低温プロセスによる低抵抗オーミック電極形成に成功 (8)

先進パワーデバイス研究室

谷本智、先崎純寿、早見泰明

材料科学部 ハードエレクトロニクス・ラボ

大串秀世、荒井和雄

受賞 (13)

「勲四等瑞宝章」 2000.5.11

元 電子計算機部長：黒川一夫

科学技術庁第59回注目発明 2000.4.12 (14)

工業所有権取得情報 (2000.1.1~2000.3.31) (14)

人事異動 (16)

(6月 605号)

ダイヤモンドでのエキシトン発光の非線形効果を発見 (2)

材料科学部 先進半導体材料技術ラボ

大串秀世、渡邊幸志、山中貞則、竹内大輔

イオン注入によるダイヤモンドのn型電気伝導性制御へ端緒を開く (6)

量子放射部 複合量子ビームラボ

長谷川雅考、小倉政彦、小林直人

材料科学部 先進半導体材料技術ラボ

山中貞則、竹内大輔、渡邊幸志、大串秀世

平成12年度の研究課題一覧 (10)

中国国務院 宋 宝瑞副主任が来訪 2000.6.1 (14)

統一公開 2000.7.28 (14)

人事異動 (14)

(7月 606号)

フェムト秒時間分解走査型近接場光学顕微鏡の開発と光スイッチ材料の評価 (2)

材料科学部 極限時空間フォトニクスラボ

河島整、時崎高志

超短パルスレーザーによる半導体中のスピンの超高速制御 (7)

材料科学部 極限時空間フォトニクスラボ

秋本良一、佐々木史雄、安藤功兒、時崎高志

第40次南極地域観測に参加して (11)

基礎計測部

櫻庭俊昭

電子技術総合研究所創立記念式典 2000.7.3 (17)

受賞 (18)

「平成12年度通商産業省研究業務優秀者表彰」

通商産業大臣賞

超分子部：横山浩

工業技術院長賞

基礎計測部：阿部修治、材料科学部：大串秀世

人事異動 (20)

(8月 607号)

移動ロボット群による原子力プラント巡回点検 (2)

知能システム部 知的注意制御ラボ

喜多伸之、アンドリュー・デビソン、國吉康夫、原功

大容量型高純度オゾン発生装置の開発 (8)

極限技術部 自己組織化材料解析ラボ

野中秀彦、一村信吾、黒河明、村上寛、川田正國、中村健、井藤浩志、大串秀世

工業技術院統一公開 2000.7.28 (12)

サイエンスキャンプ 2000.7.26~7.28 (13)

21世紀夢の技術展 2000.7.26~8.6 (15)

李 瑞寧 韓国国会議員が来訪 2000.7.28 (16)

人事異動 (16)

(9月 608号)

平沼赳夫通商産業大臣来訪 2000.8.25 (2)

半導体基板上に磁気光学導波路を実現 (3)

材料科学部 スピントロニクスラボ

安藤功兒、パディム・ザエツ

超偏極希ガス磁気共鳴イメージング(MRI)の開発 (7)

大阪ライフエレクトロニクス研究センター 生体核磁気計測ラボ

服部峰之、守谷哲郎、平賀隆、藤原英明、木村敦臣、飯田秀博、木下良正

伊藤達也通商産業政務次官来訪 2000.8.31 (13)

21世紀岡山未来技術フェア 2000.8.25~8.27 (13)

2000分析機器展 2000.8.30~9.1 (13)

特別記念講演会のお知らせ (14)

(10月 609号)

朗読を聴くときの脳活動の男女差 (2)

情報科学部 脳機能ラボ

北澤茂、神作憲司

パルスタイミング揺らぎを7.5 fsに抑圧 (6)

光技術部

土田英実

カーボンナノチューブの高分解能STM原子像とトンネル分光 (11)

材料科学部 分子性ハイブリッド材料ラボ

徳本圓、ハサニエン アブド

国際新技術フェア2000 2000.9.26~9.28 (17)

特別記念講演会のお知らせ (17)

平成12年度工業技術院研究所関西地区講演会のお知らせ (17)

人事異動 (18)

(11月 610号)

1550nm帯単一光子検出器を開発 (2)

光技術部 創造フォトニクスラボ

吉澤明男、土田英実、遠藤道幸

高温水素アニールにより4H-SiC MOSFETの界面準位密度の低減/チャンネル移動度の向上に成功 (6)

材料科学部 ハードエレクトロニクス・ラボ

福田憲司、荒井和雄
 先進パワーデバイス研究室
 鈴木誠二、趙元珠、小杉亮治、先崎純寿、原田信介、田中知行
 X線とγ線用線量計の校正について (11)
 量子放射部 放射線標準ラボ
 高田信久、小山保二、関口広美、黒澤忠弘
 受賞 (14)
 「勲四等瑞宝章」 2000.11.3
 元 電波電子部長：石毛龍之介
 特別記念講演会開催される 2000.11.1 (15)
 工業技術院研究所関西地区講演会開催される 2000.11.8 (17)
 北陸技術交流・テクノフェア2000 2000.10.27~10.28 (17)
 ヌグバネ南アフリカ芸術・文化・科学技術大臣来訪 2000.10.24 (18)
 人事異動 (18)

(12月 611号)

当所における超音波標準研究 (2)
 基礎計測部 超音波精密計測技術ラボ
 菊池恒男、佐藤宗純、吉岡正裕
 Hg系に匹敵する超伝導転移温度 ($T_c > 130\text{K}$) を示す Tl系銅酸化物超伝導体の開発 (6)
 材料科学部 超伝導材料ラボ
 伊豫彰、田中康資、鬼頭聖、寺田教男、徳本圓、伊原英雄
 受賞 (11)
 「人事院総裁賞」 2000.11.29
 電子基礎部：森田重雄
 「日本IBM科学賞(物理分野)」 2000.12.4
 基礎計測部：柏谷聡
 MST2000 2000.11.15~11.17 (12)
 2000年電総研ニュース総目次 (13)
 人事異動 (16)

人事異動

氏名	(新)	(旧)
平成12年12月1日付		
新部 裕	採用(情報アーキテクチャ部主任研究官) 任期は平成15年3月31日まで	
所 和彦	電子デバイス部に併任 期間は平成13年3月31日まで	中国工業技術研究所生産基礎技術部表面工学研究室
平成12年12月10日付		
神本 正行	所長事務代理 期間は平成12年12月18日まで	次長

編集 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-4 工業技術院 電子技術総合研究所 0298(61)5059

表紙写真：精密天秤を用いた超音波パワー測定装置と
 3種類の受圧板

URL <http://www.etl.go.jp/> e-mail: info@etl.go.jp
 印刷・製本 ニッセイエプロ株式会社