1994 No. 10

金材技研ニュース

科学技術庁
金属材料技術研究所

超音波シミュレーションの開発／
高温超伝導体内のジョセフソン接合と応用／
銀とヨウ素を原子層挿入した高温超伝導体／

超音波シミュレーションの新手法を開発

―― 複合材料中の伝播の詳細な様子を可視化 ――

我々の身の周りにある構造物やその材料の非破壊検査法に，固体内を伝わる超音波を用いる探傷法や映像法があり，材料中の割れなどの欠陥や材質変化を調べるために用いられる。これらの検査法では，計算機シミュレーションの手法も取り入れて，欠陥での超音波挙動を明らかにするための研究が行われている。一方，検査対象としては，鋼のような母地が均質な通常の材料の他に最近では複合材料等の新素材が挙げられてきている。複合材料は弾性特性の異なる複数の材料が組み合わせられて，一般に弾性異方性を持つことから，超音波の速度や減衰特性が伝播方向によって異なる。このため従来のシミュレーション法を越えて，複合構造を成し弾性異方性を持つ材料を扱える計算手法が新素材の超音波非破壊検査に必要となる。

当研究所では，このような新素材の非破壊評価法開発の一環として，弾性異方性や任意形状・構造の材料中の超音波伝播をシミュレートできる計算手法を探索し，このほど研究段階ながら，複合材料に適用可能な新しいシミュレーション法を開発した。

新手法は数学的には差分法に属し，弾性波動方程式をその導出原理に遡って定式化したものである。これにより，1）固体境界部の計算が，内部と区別なく統一的かつ正確に行え，2）結晶弾性異方性を取り扱え，3）積木を重ねるように3次元材料を構成し，任意の形状，複合構造について計算できる。これにより，複雑な超音波発生・伝播挙動を示す弾性異方性材料中の超音波を可視化し，超音波挙動を容易に理解・把握でき，また異種材の複合によって生じる弾性異方性等の特性も予見可能である。

その計算例を挙げる。単一配向炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は極めて著しい強度異方性，弾性異方性を持つ。繊維方向の超音波速度はセラミックス並みに大きいが，繊維と直角方向では母地エポキシ樹脂並みの小さい音速となる。図1は繊維含有率が約60%のCFRPで実測した音速異方性から，6×6個の弾性定数を求めて単結晶としてシミュレートした超音波伝播波面である。材料の中心点にパルス応力を加え，発生した超音波が広がってゆく様子を示している。音速の大きい縦波と，波面が互いに直交する2つの横波が観測できる。図2は計算機メモリ内にCFRPを構築し，同様に超音波伝播をシミュレートした結果である。この場合の繊維含有率は25%で，従って音速異方性は小さいが，図1と同様の音速異方性が再現されている。本手法により，材料に欠陥がある場合の超音波の複雑な反射の様子なども臨場感をもって詳細に観察できる。

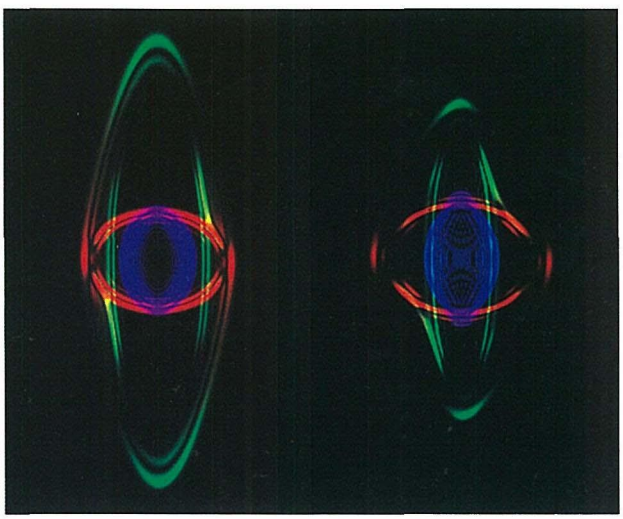

図1　実際のCFRPの音速異方性に基づく超音波伝播のシミュレーション(繊維含有率約60%)

図2　計算機メモリ内に構築したCFRPの超音波伝播のシミュレーション(繊維含有率25%)

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

高温超伝導体に内在するジョセフソン接合とその応用

――新デバイス創製に有望な種々の特異な物理現象――

高温超伝導体は，その転移温度が100 Kを越すものが数多く発見されており，超伝導を利用した高温領域における応用が活発に研究されている。その中で，高温超伝導体を用いたデバイスは，その応用分野として最も期待されているものである。この分野における研究は，一貫して原子層制御技術を駆使した高度な薄膜技術を用いてのみ可能であると考えられてきた。しかし，この信仰が大型の良質単結晶を用いた厳密な実験により崩れ，新たな局面を迎えようとしていることを以下に述べよう。

高温超伝導体におけるc-結晶軸方向の伝導特性は通常の金属とは異なり，高温超伝導体が持つ強い異方性のため，超伝導転移以下においても特異な性質を示すことが知られている。当研究所ではこの点に着目し，電流－電圧特性を入念に調べた結果，超伝導層と呼ばれる原子層同士のジョセフソン接合的な弱結合状態がc軸方向の超伝導特性の本質的な根源となっていることを見いだし，それを昨年紹介した(金材技研ニュース1993年No. 8)。このように超伝導層間の弱結合性によるジョセフソン接合特性が出現すること，およびジョセフソン効果がとりわけ磁場に敏感であることから，磁場中で興味ある多彩な物理現象が発現することが期待される。

図は，良質な単結晶$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$を用いたc軸方向の電流―電圧特性を様々な磁場中で測定した結果である。磁場はc軸，すなわち電流方向にかけられている。特徴的なことは，1) ゼロ磁場でのヒスレリシスを伴う電圧の鋭い飛びは，ある特定の大きさの磁場B^*より小さい磁場では単に低電流側に移動するのみであるが，B^*を越えると幅広い転移に変わり，ヒステリシスも消失してしまう。2) 磁場がB^*以下で現れる飛びは鋭いスパイクを伴う。 3) 電圧に飛びが生じる電流密度の値J_cは，温度降下とともに通常のジョセフソン接合における温度依存性と同様な依存性を示す。これはAmbedogar-Baratoffの理論に符合する。4) B^*の値は低温で約0.2-0.3 Tであり，これは最近中性子散乱の実験によって実証された3次元磁束状態から2次元無秩序状態への静的な次元性のクロスオーバー効果とされる磁場領域$B_d=0.05\sim0.1$ Tとは明確に異なる。5) B^*の温度依存性は平坦でT_c近傍で急激に小さくなる。6) 温度が約50 K以下になると，強磁場領域で電流―電圧特性に幅広いピークが現れはじめ，温度降下とともに大きくなり，低電流側に移行していく。このピーク値より高電流密度側では動的抵抗値が負となる特異な非線形の振る舞いを示す。

このような様々な新しい特徴の多くは，従来からの単純なジョセフソン接合では知られていなかった現象である。とりわけ，B^*はジョセフソン接合の新たな磁場スケールとして注目され，これはジョセフソン接合が磁場で破壊されるために起こるものと現在のところ解釈されている。実験に用いられている試料は約100 μm平方の板状で，厚さが約10-20 μmであるから，この中には約3000-6000個のジョセフソン接合が直列に接続されていることになる。ここで示された様々な異常現象は，ジョセフソン接合特有の非線形によるものであることは想像に難くないが，このように多数のジョセフソン接合がある場合の静的，動的特性は理論的にもほとんど手付かずにあり，磁場が存在する場合についてはなおさらである。一方，ここで述べた特異な現象は，様々なデバイス等への応用に非常に重要であると思われる。良質単結晶を用いることで極めて信頼性，再現性の高いジョセフソン特性が容易に得られる利点は現在の薄膜技術が達成できない点であり，特に強調する必要がある。また，大型単結晶と，最近急速に発達してきているサブミクロン加工技術を組み合わせることによって，集積化はかなり容易である。上述のように，この分野はジョセフソン効果の物理的性質のみでなく，高温超伝導体の磁束状態の解明，ひいては高温超伝導体の超伝導機構にも関連しており非常に興味ある新しい分野であるとともに，デバイスへの応用に新しい道を開くものとして今後急速に発展するものと思われる。産官学のコヒーレントな協調効果を期待したい。

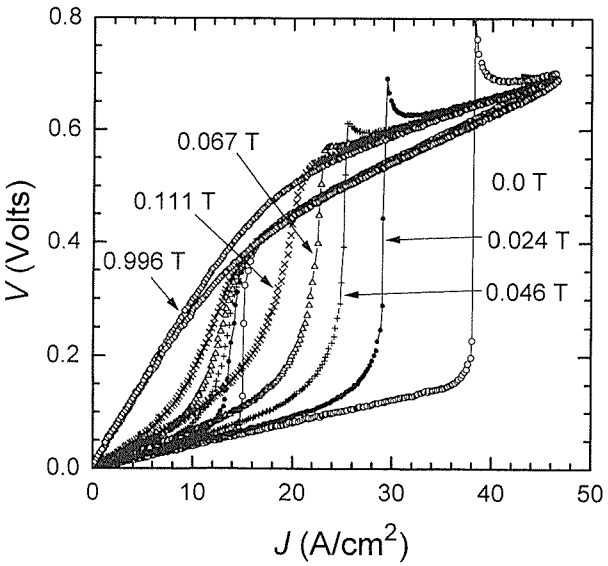

図 磁場中での単結晶$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$における電流―電圧特性

銀とヨウ素を原子層間に挿入したビスマス系超伝導体

―― インターカレーション法で新種の化合物を創製 ――

ビスマス系超伝導体($Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, x～8)の結晶は模式図1(a)に見られるように，二重のBi-O原子層(黒丸)を有し，これが誘電体の性質を持つために強い2次元的異方性を示す。また，このBi-O二重層間の結合が弱いために，層間に異種原子を挿入する，いわゆるインターカレーションが可能である。これまでヨウ素や臭素を挿入させた例が発表されている。このような異種原子層の挿入は，Bi-O層の上下に存在して超伝導を担っているCuO_2層間の距離を変化させ，また挿入原子からCuO_2層への正孔の供給が起こると考えられている。それゆえ，種々の原子を挿入できれば，ビスマス系酸化物の超伝導機構を解明する上で非常に有用と考えられる。当研究所では，ヨウ素と銀を同時に層間挿入することに成功し，結晶のc軸が著しく伸びた新しい構造を有するビスマス系超伝導体$AgI_2Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$を得た。

今回実験に用いた試料はドクターブレード法で作製した複合テープで，これは約15 μm厚の$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$膜を銀基板テープ上に形成させたものである(金材技研ニュース 1990年No.9)。ヨウ素と銀の挿入は，このテープをヨウ素の小片とともに石英管に入れ，低温で長時間の熱処理をすることによって行った。その結果，特定の雰囲気下でヨウ素と銀の双方を挿入できることがわかった。例えば，複合テープとヨウ素とを真空下で石英管に封入した場合はヨウ素のみが挿入された形の$IBi_2Sr_2CaCu_2O_x$しか生成されない。この結晶のc軸の長さは38.2 Aであり，図1(b)に示す構造を有している。しかし複合テープとヨウ素を，一端が開放した石英管の中に入れ，170℃で10日間熱処理すると，試料のX線回折パターンは一変して，c軸は元の$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$結晶およびヨウ素だけを挿入した結晶の場合と比べて大幅に伸びている。X線構造解析およびEDX(エネルギー分散型X線分析装置)により，これは図1(c)に示すようにBi-Oの二重層の間にヨウ素が2層，銀が1層挿入された形の(Bi-O)-I-Ag-I-(Bi-O)の層状構造を持つ新種の物質($AgI_2Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$)であることが分かった。その反応過程を詳細に調べたところ，熱処理の初期では図1(b)のようにヨウ素が1層挿入された構造になり，その後の時間経過とともに，ヨウ素と銀が挿入されて図1(c)が示す構造になる。したがってヨウ素と銀の同時挿入には雰囲気，温度，時間の調節が必要である。

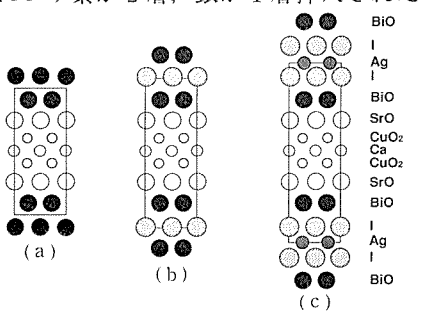

図1 原子層挿入したビスマス系酸化物超伝導体の結晶構造
(a)原子層挿入する前，(b)ヨウ素の原子層挿入，(c)ヨウ素と銀の原子層挿入

図2は抵抗変化を示す超伝導遷移曲線が原子層挿入によって変化する様子を表している。この実験では，酸素量の違いによる超伝導遷移温度Tcの差異を避けるために，真空中で熱処理した試料はその後さらに大気中で熱処理した。いずれの原子層挿入の場合でもTcが低下しているが，注目すべきは$AgI_2Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$と$IBi_2Sr_2CaCu_2O_x$とでc軸の長さが大きく異なるにもかかわらず，Tcに大きな差異がないことである。また，c軸に平行な磁場中での臨界電流密度Jcを測定した。Jcがゼロとなる磁場(不可逆磁場B_{irr})の大きさはこれらの結晶の2次元性と密接に関係しているものと推測されるが，B_{irr}の温度依存性には原子層挿入による影響が見られない。

以上の実験結果を踏まえた考察から，酸化物超伝導体の物性と原子層挿入の関係について次の事が結論できる。1)原子層挿入前の試料ではすでに，超伝導を担うCuO_2層間の結合がほとんど切れているため，原子層挿入によるTcの変化はほぼ正孔密度の変化にのみ依存し，CuO_2層間の距離はTcにほとんど無関係である。2)したがって，超伝導はほぼ完全にCuO_2面内に局在し，磁束線も実質上CuO_2面にのみ存在して2次元的なパンケーキ状になっており(金材技研ニュース 1991年No.11)，原子層挿入によってCuO_2層間の間隔を広げてもパンケーキ状の磁束線の動きには影響がない。

本研究の今後の方針としては，他種の原子層挿入も試み，結晶構造と超伝導特性との関係を詳しく調べて行く。

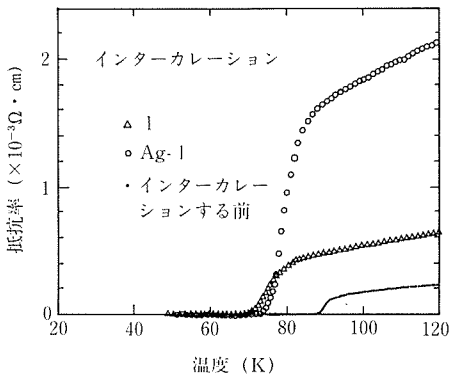

図2 超伝導遷移に及ぼす原子層挿入の影響

平成6年度金属材料技術研究所研究発表会のご案内

当金属材料技術研究所では，研究活動をより広くご理解していただき，その成果をご活用願うために，毎年研究発表会を開催しております。今年度は，新計測，解析，評価手法等の発達，発展による研究機能の進展とその成果を紹介し，それらがどのように「材料設計」思想に組み込まれていくかを発表いたします。また，関連研究施設・設備の見学を行い，研究能力の充実をアピールします。多くの皆様方の御来聴をお待ち申し上げます。

日　時：**平成6年11月10日（木）10：00～17：00**

場　所：金属材料技術研究所　つくば第1会議室　茨城県つくば市千現1-2-1

常磐高速バス：竹園2丁目下車徒歩10分
ＪＲ常磐線：荒川沖駅下車
関東鉄道バス：荒川沖駅東口から筑波大学中央行き
千現1丁目下車徒歩5分

◇プ　ロ　グ　ラ　ム◇

1．施設見学（事前登録，定員60名）

――高度な解析を支える研究設備―極限環境下と原子レベルでの解析――

10：00～10：05　**あいさつ**　　科学研究官　小　口　　醇

10：05～12：10　**施設見学**

・極限場利用による現象解明，材料創製
―世界に誇る超強磁場マグネット群―

（柴崎地区　磁界実験棟）

20テスラ級大口径超伝導マグネット，40テスラ級ハイブリッドマグネットなどのいずれも世界一級の超強磁場マグネット群を整備し，新超伝導材料の開発，評価を始めとした種々の磁界利用実験の国際的なプラットホームとしての整備を進めている。

・材料損傷その場分析・評価装置

（柴崎地区　ビーム実験棟）

電子線が物質を透過する性質を利用して1個1個の原子・分子を観察する電子顕微鏡に，イオン照射や加熱・冷却により物質内部の原子を人工的に操作する機能を付加した装置であり，物質のミクロ組織変化を原子レベルでその場観察することができる。また，この原子レベルでの変化を物理・化学的に理解するため，ミクロ領域の成分分析や物性測定を同時に行えるよう工夫されている。

・超清浄環境下で試料を磁気浮上―表面の単原子操作への挑戦

（柴崎地区　ビーム実験棟）

通常の接触式による試料搬送は，摩擦などによるダスト，ガス発生を伴い，超清浄空間を汚染する。磁気浮上による非接触搬送機構を開発し，この問題点を克服した。本装置は一つの試料について極高真空中での表面改質，分析，性能評価を汚染フリーで系統的に行うことを可能にし，単原子イメージでの表面改質設計への挑戦の道を拓いた。

・原子１個ずつを分析するアトムプローブ電界イオン顕微鏡

（千現地区　研究本館標準実験棟５Ｆ）

針状の試料先端に高電界を負荷して，表面の原子をイオン化し蒸発させて１個ずつ質量分析することにより，試料の深さ方向の原子配置を解析できる装置で，究極のミクロ分析装置とも言われる。

・冷陰極電界放出型透過電子顕微鏡

（千現地区　精密計測実験棟）

通常の透過型電子顕微鏡に比べ，電子線の輝度が高く，仮想光源が小さく，エネルギー幅が小さい特徴を持っている。そのことにより，１nm径程度（数原子幅）の微小領域の化学組成分析を精度よく行うことができる。

12：10～13：10　　《休　　憩》

２．研究発表（事前登録の必要はありません）

―基盤材料における材料設計研究の最近の進展―

13：10～13：20　　**あいさつ**　　所　　長　**新　居　和　嘉**

13：20～14：20

『少ない元素で大きな効果を設計』

（座長：材料設計研究部長　**田　中　千　秋**）

(1)　これ以上低くならないという基底クリープ強度がある

環境性能研究部主任研究官　**木　村　一　弘**

材料の強度特性はその微細組織に強く依存しているが，微細組織は温度，応力の影響を受け経時的に変化するので，それに伴い強度特性も変化する。このような観点から材料の強度特性を見ると，微視組織の変化に関連した時間依存因子と時間の経過に依存しない時間非依存因子とに分けることができる。ここでは，微視組織変化が活発に起こる温度域におけるクリープ強度特性が時間依存因子と非時間依存因子に峻別できることを示す。さらに時間依存因子の解析から，材料の本質的な強度とも言えるクリープ強度（基底クリープ強度）を極微量の合金元素によって制御できる可能性を示す。

(2)　固溶原子の振る舞いを計算してみると

材料設計研究部第４研究室長　**小野寺　秀　博**

長時間クリープ強度が固溶原子の状態と深く関係していると推論した。計算材料科学の立場から，500度近辺のフェライト鉄中での固溶元素量の推定及びセントラルアトムスモデルによって固溶原子間の配置構造の解析を行った。その結果，小さい固溶限の中でMo，Cr，Mn等がCとペアを形成していることが分かり，この現象と長時間クリープ強度との強い相関が示唆された。

14：20～14：30　　《休　　憩》

14：30～16：00

『高温に耐える材料の設計』

（座長：第4研究グループ総合研究官　吉　原　一　紘）

(1)　二相整合組織を利用した超耐熱合金の設計

材料設計研究部第3研究室長　原　田　広　史

統計熱力学による計算とアトムプローブ電界イオン顕微鏡などによる解析結果を組み合わせることにより，高温用構造材料の開発のための原子レベルでの組織設計に取り組んでいる。ここではNi基超合金に代表される二相整合組織を有する合金を取り上げる。高温での規則相中の各元素の配置，固溶体中での短範囲規則度，整合界面の格子歪などの原子配置を考慮した二相の相平衡計算結果をアトムプローブ電界イオン顕微鏡などによる解析結果によって検証し，食い違いがあれば計算にフィードバックするという手法で，計算精度を向上させている。

(2)　皮膜の剝離を防ぐ—イオウ，希土類金属，Y_2O_3の影響—

損傷機構研究部第3研究室長　池　田　雄　二

丈夫な酸化物皮膜で表面を保護できれば金属材料の高温酸化の防止に効果的である。そのような皮膜には表面酸化によるスケールや予めコーティングした皮膜などが考えられるが，それらが割れたり，剝離すると効果は消えてしまう。高温酸化スケールの場合，希土類元素やY_2O_3を添加すると剝離を防止する効果のあることが経験的には知られているが，それらの働きを統一的に説明できていない。

ここでは，イオウが金属表面に偏析し，皮膜と金属との結合力を弱めて剝離を促進すること，それに対して希土類やY_2O_3がイオウの偏析を抑制し，その悪影響を無害化することなどを明らかにする。

16：00～16：10　　《休　　憩》

16：10～17：00

『複合加工で組織・構造設計』

（座長：強磁場ステーション総合研究官　前　田　　弘）

(1)　成形を目的とするのみならず—極細多芯超伝導線のメタラジー—

強磁場ステーション定常磁場ユニット主任研究官　竹　内　孝　夫

銅マトリックス中に超伝導フィラメント（～10μm）を多数埋め込み，超伝導性を飛躍的に安定させる極細多芯構造のアイデアは，当研究所におけるブロンズ法Nb_3Sn超伝導線の開発に最大限に発揮された。その後，複合加工技術は著しく進展し，適用可能な金属の組み合わせの種類も増え，しかも格段に微細な（10～1000nm）フィラメント組織・構造の設計，作製が可能になった。その結果，構成金属の組み合わせ，寸法，分布などの極細多芯構造の最適化によって，超伝導相生成のための拡散反応の制御も可能になり，従来法では作製が困難であった高性能超伝導線材の開発が成し遂げられた。ここでは，Nb_3Al，V_3Siなどの実例を示す。

（申し込み及び問い合わせ：企画室普及係　TEL0298(53)1045）

発行所　科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL(0298)53-1045(ダイヤルイン)，
FAX(0298)53-1005

通巻 第430号　　平成6年10月発行
編集兼発行人　石　井　利　和
問合せ先　企画室普及係
印刷所　前田印刷株式会社
茨城県つくば市東新井14-5