

# 超伝導 Bi-2223 テープの粒内臨界電流密度の評価

相島洋幸

平成14年3月

電子情報工学科

# 目次

第1章	序章	1
1.1	はじめに	1
1.2	臨界電流密度とピンニング効果	2
1.3	磁束クリープ	3
1.4	磁束クリープ・フローモデル	6
1.5	弱結合と履歴効果	11
1.6	本研究の目的	16
第2章	実験	17
2.1	試料	17
2.2	実験方法	18
2.2.1	四端子法	18
2.2.2	Campbell法	21
2.2.3	SQUID 磁力計による直流磁化法	25
第3章	結果と検討	28
3.1	四端子法	28
3.2	Campbell法	33
3.3	SQUID による直流磁化法	43
第4章	まとめと今後の課題	51
4.1	まとめ	51
4.2	今後の課題	52
	参考文献	53

## 図目次

1.1	磁束バンドルの位置 $x$ とエネルギー $F(x)$ の関係。 . . . . .	5
1.2	エネルギー・バリアー $U$ と規格化電流密度 $j$ . . . . .	5
1.3	縦方向磁束バンドルサイズ $L$ が超伝導体の厚さ $d$ より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。 . . . . .	8
1.4	垂直印加磁界によって誘導された超伝導単一フィラメントの中の粒間と粒内電流 . . . . .	13
1.5	$J_c$ の履歴依存性：●は増磁過程、○は減磁過程、×は磁界中冷却 <sup>8)</sup> . . . . .	14
1.6	Bi-2223 テープ線材における超伝導電流の道筋を示した railway switch モデル <sup>3)</sup> . . . . .	15
2.1	試料形状及び印加磁界の方向 . . . . .	19
2.2	四端子法の測定回路 . . . . .	20
2.3	Campbell 法の測定回路図 . . . . .	21
2.4	平板状試料に対する重畳磁界 . . . . .	22
2.5	磁束密度の空間分布 . . . . .	24
2.6	試料の粒内への交流磁束の侵入の様子 . . . . .	25
2.7	(a)4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程(下)と減磁過程(上)における磁束密度の空間分布。 . . . . .	26
3.1	四端子法での臨界電流密度の磁界依存性(30K) . . . . .	29
3.2	四端子法での臨界電流密度の磁界依存性(40K) . . . . .	30
3.3	四端子法での臨界電流密度の磁界依存性(50K) . . . . .	31
3.4	四端子法での臨界電流密度の磁界依存性(60K) . . . . .	32
3.5	Campbell 法で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (10 K) . . . . .	34
3.6	Campbell 法で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (15 K) . . . . .	35
3.7	Campbell 法で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (20 K) . . . . .	36

3.8	Campbell 法で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (25 K) . . . . .	37
3.9	Campbell 法で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (30 K) . . . . .	38
3.10	Campbell 法で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (40 K) . . . . .	39
3.11	Campbell 法で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (50 K) . . . . .	40
3.12	平均的 $J_c$ の温度依存性 . . . . .	41
3.13	粒内 $J_c$ の温度依存性 . . . . .	42
3.14	SQUID で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (20 K) . . . . .	44
3.15	SQUID で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (25 K) . . . . .	45
3.16	SQUID で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (30 K) . . . . .	46
3.17	SQUID で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (40 K) . . . . .	47
3.18	SQUID で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (50 K) . . . . .	48
3.19	SQUID で測定した平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ (60 K) . . . . .	49
3.20	理論曲線での $n$ 値と実験値での $n$ 値 (20 K, 1 T) . . . . .	50

# 第 1 章 序章

## 1.1 はじめに

超伝導現象は1911年にオランダのカマリン・オンネスによって発見された。オンネスは誰も成功していなかったヘリウムの液化に1908年にはじめて成功し、絶対温度4K以下に到達することを可能にした。当時、絶対温度まで温度を下げていったときに、金属の電気抵抗がどうなるかということで論争がおこなわれていた。そこで、オンネスは高純度が得られる水銀を用いて電気抵抗の測定を行った。その過程で、4K近傍で水銀の電気抵抗が突然ゼロとなることを偶然発見した。このときの温度を臨界温度 $T_c$ という。オンネスは、この特異な現象をすぐに発表せず、水銀の純度を変える等数多くの検証実験を行い、電気抵抗がゼロとなる現象が本当に存在することを確認した。そして、「超伝導」という状態が存在することを宣言した。ところで、電気抵抗がゼロという実験結果は、測定機器の感度に依存するため、限りなくゼロに近いだけであるのか、それとも本当にゼロであるかの判定は難しい。そこで、オンネスをはじめ多くの研究者は、リング状の超伝導体に電磁誘導により電流を誘起させ、電流が発生する磁場の減衰を調べることで、本当に電気抵抗がゼロであるかどうかを調べた。その結果、減衰は全く無く、電気抵抗が本当にゼロであること、すなわち、永久電流であることを確認した。

しばらくの間、超伝導現象は、極低温でしか起こらない現象であるというのが一般的な見方であった。これは、超伝導状態とは本質的に電子の秩序だった状態であるため、エントロピー項が支配的となる高温では、必然的に不安定となると考えられるからである。ところが1986年1月のBednorzとMüllerのLa-Ba-Cu-Oの発見がきっかけとなって、超伝導体の臨界温度の世界記録の更新が続いた。そして、研究者の長年の夢であった液体

窒素温度以上で超伝導となる物質 Y-Ba-Cu-O が 1987 年の 2 月に発見された。そして、現在では、 $T_c$  が 130K を越える物質も発見されている。従来の超伝導体を低温超伝導体と呼ぶのに対し、1986 年以降に発見された酸化物超伝導体群を高温超伝導体と呼んでいる。

また、超伝導体は第一種超伝導体と第二種超伝導体に分類することが出来る。第一種超伝導体では、臨界磁界  $H_c$  までは完全反磁性(マイスナー効果)を示し、 $H_c$  を越えると常伝導に転移する。これに対し、第二種超伝導体では、低磁界では、第一種超伝導体と同様に完全反磁性を示すものの、 $H_c$  より低い磁界で外部磁束が超伝導体内に侵入しだす。この磁界を下部臨界磁界  $H_{c1}$  と呼ぶ。一部、磁束の侵入を許すことで、この磁場を排除するためのエネルギー増加を緩和して、系全体としては、完全反磁性状態よりも安定となる。 $H_{c1}$  よりさらに磁界を大きくしていくと、超伝導体がすべて磁束で埋め尽くされた時点で常伝導に転移する。この磁界を上部臨界磁界  $H_{c2}$  と呼ぶ。 $H_{c1}$  と  $H_{c2}$  の間の磁界では、超伝導と磁界すなわち常伝導が共存する。この状態を混合状態と呼ぶ。

## 1.2 臨界電流密度とピンニング効果

酸化物超伝導体の応用には、超伝導状態で流せる電流の限界である臨界電流密度  $J_c$  の向上が不可欠であり、材料の線材化、薄膜化等も重要なことである。磁界中の超伝導体の臨界電流密度は量子化磁束のピンニングによって決定される。磁界中で超伝導体に電流を流したとき、超伝導体内部の量子化磁束がローレンツ力を受けるが、これが運動すると電気抵抗がゼロではなくなってしまう。現実の超伝導体では、常伝導介在物、結晶界面(結晶と結晶の境目)、転位などの欠陥(ピンニングセンター)が磁束を捕らえて、運動させないため、電気抵抗は現れない。この作用(ピンニング効果)は摩擦力に似ていて、Lorentz 力がある臨界値を越えるまで、磁束線の動きを止めてしまう。この状態では、超伝導電子のみが流れ、損失は生じない。臨界値以上のローレンツ力に対しては、磁束線の運動が起こり、誘導起電力が生じる。単位体積当たりのピンニング・センターが磁束線に及ぼす力をピン力密度と呼び、 $F_p$  で表す。誘導起電力が生じ始める臨界電流密度  $J_c$  の下では磁束線には単位体積当たり  $J_c B$  の Lorentz 力が働いていて、これ

がピン力密度  $F_p$  と釣り合っていることから

$$J_c = \frac{F_p}{B} \quad (1.1)$$

の関係があることが分かる。実用超伝導材料の現実の臨界電流密度はすべてこの磁束ピンニングの機構により得られる。当然のことながら、ピンニング力が高い程、より高い  $J_c$  が得られるはずである。一方、高温超伝導体では、これら欠陥が弱結合 (weak link) として作用することもある。超伝導の結合を弱める欠陥が多量に存在すると、本質的な臨界電流密度が小さくなる。このため、いかに弱結合を低下させるかが重要なポイントである。この弱結合の問題が小さいことから、高い臨界電流密度が期待されているのが Bi 系超伝導体である。Bi 系超伝導体は Y 系超伝導体に比べて  $c$  軸配向しやすく、他にも、毒性がない、相変態がない等の特徴もある。また、高温超伝導体である Bi 系超伝導体は、高温で使用できるという大きなメリットもあるが、ピンニング力が弱いために、非常に大きな磁気緩和すなわち巨大磁束クリープが生じ、 $J_c$  の値が著しく低下してしまう。また、 $E$ - $J$  曲線の電界の立ち上がりは金属超伝導体におけるものほどシャープではない。この特徴は、 $E$ - $J$  曲線を  $E \propto J^n$  と表したときの  $n$  値が特に高温・高磁界において低いに現われている。この低い  $n$  値は臨界電流密度の値が非常に広い範囲に分布することに起因する。 $J_c$  の広い分布の原因としては本質的なピン力のランダムな分布や超伝導粒間の弱結合などがある。それゆえ、Bi-2223 テープの  $n$  値を改善するため、それぞれの要素が  $n$  値に及ぼす影響を量的に評価する必要がある。本実験では、弱結合が  $n$  値に及ぼす影響を評価する。

### 1.3 磁束クリープ

磁束クリープとは、第 2 種超伝導体の混合状態でピン止めされていた磁束線が熱揺動により、ある確率でピンポテンシャルを飛び出す現象である。この現象の影響が顕著に現れるのは、超伝導永久電流の緩和である。これは磁束線がピンニングセンターに捕らえられている状態は、エネルギーの状態空間における局所的な極小に対応した準安定状態でしかなく、真の平衡状態でないことによる。そのため、真の平衡状態に向けての緩和、すなわち遮蔽電流の減衰が起こる。この緩和において特徴的なことは、減衰が時

間に対して対数的であることである。遮蔽電流の減衰は、超伝導体内の磁束分布の変化に対応している。こうした熱活性化による磁束線の運動は、磁束線が磁束フローのように磁束線格子全体の連続的な運動ではなく、一部の不連続なものであると考えられている。運動する磁束線の集団を磁束バンドルといい、こうした磁束線の運動を磁束クリープという。<sup>2)</sup>

超伝導体に電流が流れると、ピン止めされた磁束バンドルに Lorentz 力が働く。その磁束バンドルを仮想的に変位させていった場合のエネルギーの変化を図1.1に示す。点Aは、磁束バンドルがピン止めされている状態であり、エネルギーが全体的に右下がりになっているのは、Lorentz 力による仕事を考慮しているためである。電流を流さない場合つまり Lorentz 力が働かない場合、エネルギー図は水平になる。このときの活性化エネルギー  $U$  がピン・ポテンシャル  $U_0$  と等しい。磁束クリープが生じると、熱エネルギーのために磁束バンドルが捕まっているピンニング・センターからはずれて点Bのエネルギー・バリアーを越え、Lorentz 力の方向に動き出す。磁束バンドルがこのエネルギー・バリアーを越えて Lorentz 力方向に動き出してしまふ確率は Arrhenius の式  $\exp(-U/k_B T)$  で与えられる。ここで  $k_B$  は Boltzmann 定数、 $U'$  は Lorentz 力と反対側のエネルギー・バリアー、 $a_f$  は磁束線格子間隔である。図の  $U_0$  はピン・ポテンシャルであり、ピン止め点の強さを表す。 $U$  は電流密度  $J$  が大きくなると減少する。 $j$  を規格化電流密度  $j = J/J_{c0}$  とすると、図1.2のように現実の電流密度のところから引いた  $U_0$  の接線を  $j = 0$  に外挿したときの切片が見掛けのピン・ポテンシャル  $U_0^*$  を与え、 $U = U_0^* - sJ$  と置ける。 $U = 0$  となる状態が仮想的な臨界状態であると考えられ、このときの電流密度が磁束クリープがないとした場合の仮想的な臨界電流密度  $J_{c0}$  を与えるものと考えられる。したがって、 $s = U_0^*/J_{c0}$  であり

$$U = U_0^* \left(1 - \frac{J}{J_{c0}}\right) \quad (1.2)$$

と書ける。



図 1.1. 磁束バンドルの位置  $x$  とエネルギー  $F(x)$  の関係。

図 1.2. エネルギー・バリアー  $U$  と規格化電流密度  $j$

## 1.4 磁束クリープ・フローモデル

磁束クリープをおこして生じる電界の大きさは、ピン・ポテンシャル内での振動周波数を $\nu_0$ とすると

$$E = Ba_f \nu_0 \left[ \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.3)$$

で表せる。

ここで、磁束バンドルの中心位置を $x$ とし、図1.1のポテンシャルに以下の正弦波的なものを仮定する。

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin \frac{2\pi}{a_f} x - fx \quad (1.4)$$

ここで $V$ を磁束バンドルの体積とすると、 $f = JB V$ は磁束バンドルに働くローレンツ力である。磁束バンドルの平衡位置は、(1.4)式を $x$ について微分して

$$x = \frac{1}{k} \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0 k} \right) \equiv -x_0 \quad (1.5)$$

が得られる。また、 $F(x)$ は $x = x_0$ で極大となっており、この関係から活性化エネルギーは $U = F(x_0) - F(-x_0)$ から求まる。したがって

$$\frac{U}{U_0} = \left[ 1 - \left( \frac{2f}{U_0 k} \right)^2 \right]^{1/2} - \left( \frac{2f}{U_0 k} \right) \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0 k} \right) \quad (1.6)$$

となる。もし熱揺動がなければ、 $U = 0$ となる理想的な臨界状態が達成される。この場合は $x_0 = 0$ となるので、 $2f/U_0 k = 1$ でなければならない、このときの電流密度 $J$ が磁束クリープがないとした場合の仮想的な臨界電流密度 $J_{c0}$ となる。したがって、

$$\left( \frac{2f}{U_0 k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.7)$$

の関係が得られる。よって(1.6)式は

$$U(j) = U_0 [(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.8)$$

となる。また、

$$U' \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 \frac{J}{J_{c0}} \quad (1.9)$$

の関係が得られる。これより (1.3) 式は

$$E = Ba_f \nu_0 \exp \left[ -\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.10)$$

と表すことができる。

次に磁束クリープ現象に於いて最も重要なパラメーターであるピン・ポテンシャル  $U_0$  を理論的に見積もる。磁束クリープ特性を決定するパラメータとして知られているピンニングポテンシャル  $U_0$  は磁束線の単位体積当りに平均化したピンニングポテンシャル  $\hat{U}_0$  と磁束バンドルの体積  $V$  を用いて

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.11)$$

と表すことができる。ここで  $\hat{U}_0$  は、Labusch パラメータ  $\alpha_L$  と相互作用距離  $d_i$  を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.12)$$

と表すことができる。また、相互作用距離  $d_i$  は磁束線格子間距離  $a_f$  と

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.13)$$

の関係があることが経験的に知られている。ここでは  $\zeta$  はピンの種類に依存する定数である。ここでは点状ピンを仮定するため  $\zeta = 2\pi$  を用いる。また、 $J_{c0}$  を磁束クリープがないとしたときの仮想的な臨界電流密度とすると、 $J_{c0}$  と  $\alpha_L$ 、 $d_i$  の間には、

$$J_{c0} B = \alpha_L d_i \quad (1.14)$$

の関係があり、これらの式より、

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.15)$$

を得る。(1.15) 式から磁束バンドルの体積  $V$  がピン・ポテンシャル  $U_0$  を決定する上で非常に重要となることがわかる。

ここで磁束バンドルを図1.3(a) のようなモデルで考えてみると、そのサイズは縦方向と横方向で異なり、それぞれ縦方向及び横方向の磁束バンドルサイズが  $L$  と  $R$  であるとすれば、磁束バンドルの体積は、

図 1.3. 縦方向磁束バンドルサイズ  $L$  が超伝導体の厚さ  $d$  より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。

$$V = LR^2 \quad (1.16)$$

で表される。また、縦方向磁束バンドルサイズ  $L$  は

$$L = \left( \frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left( \frac{Ba_f}{\zeta\mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.17)$$

で与えられる。ここで  $C_{44}$  は曲げに対する磁束線の弾性定数で

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.18)$$

である。

一方、横方向磁束バンドルサイズ  $R$  は

$$R = \left( \frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

で与えられる。 $C_{66}$  は磁束線格子の剪断定数であり、磁束線格子の状態に大きく依存する。完全な 3 次元的な三角格子の場合は

$$C_{66} = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \equiv C_{66}^0 \quad (1.20)$$

で与えられ、格子が乱れるにつれて小さな値となり、融解した状態ではゼロとなる。また、超伝導体のピンが極端に弱い場合を除いて  $R$  は、磁束線格子間隔  $a_f$  程度かその数倍と予想されており、

$$R = ga_f \quad (1.21)$$

のように表す。ここで、 $g^2$  は磁束バンドル中の磁束線の数である。したがって、磁束バンドルの体積  $V$  は(1.16) 式より、

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.22)$$

となる。(1.15) 式、(1.22) 式より  $g^2$  が大きくなるとピン・ポテンシャル  $U_0$  が大きくなることが分かる。

ただし、超伝導体が  $L$ 、 $R$  より大きいバルクの場合の磁束バンドルの体積は(1.16式) で与えられるが、一方で、図1.3(b) のように縦方向の磁束バンドルサイズ  $L$  に比べて超伝導体の厚さ  $d$  が小さい場合、磁束バンドルの体積は

$$V = dR^2 \quad (1.23)$$

となる。

縦方向磁束バンドルサイズ  $L$  が超伝導体の厚さ  $d$  より小さい場合のピン・ポテンシャルは(1.15) 式、(1.16) 式より

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f L R^2 \quad (1.24)$$

となり、ここで(1.17) 式、(1.21) 式より

$$U_0 = \frac{J_{c0}^{1/2} B^{3/2} a_f^{7/2} g^{1/2}}{2\zeta^{3/2} \mu_0} \quad (1.25)$$

となる。ここで、 $\phi_0$  を磁束量子として  $a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{1/2}$  を用いて計算すると

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.26)$$

となる。

一方、 $L$  が  $d$  より大きい場合には

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.27)$$

となる。

ここで磁束クリープ及び磁束フローにより発生する電界について考える。磁束クリープにより生じる電界成分は  $j > 1$  の磁束フロー状態を含めて

$$\begin{aligned}
E_{\text{cr}} &= Ba_f \nu_0 \exp \left[ -\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; & j < 1 \\
&= Ba_f \nu_0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]; & j \geq 1
\end{aligned} \tag{1.28}$$

で与えられると仮定する。一方、磁束フローによる電界成分は

$$\begin{aligned}
E_{\text{ff}} &= 0; & j < 1 \\
&= \rho_f (J - J_{c0}); & j \geq 1
\end{aligned} \tag{1.29}$$

で与えられる。ここで  $\rho_f$  はフロー比抵抗である。そして、全体の電界は

$$E = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \tag{1.30}$$

のように近似して与えられるとする。これは  $j < 1$  のときには全体の電界は磁束クリープのみの電界となり、 $j \gg 1$  のときには磁束フロー電界が支配的になることを示している。

また、磁束クリープがないとしたときの仮想的な臨界電流密度  $J_{c0}$  の温度及び磁界依存性は

$$J_{c0} = A \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^m B^{\gamma-1} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^\delta \tag{1.31}$$

のような形のスケール則で与えられることが知られている。ここで、 $A$ 、 $m$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  はピンニングパラメータである。一般に酸化物超伝導体では遷移幅が広いことから内部が不均一であり、また弱結合などもあって実質的なピン力の大きさも広く分布していると思われる。簡単に(1.31)式中で磁束ピンニングの強さを表す  $A$  のみが以下のような分布を持つと仮定する。

$$f(A) = K \exp \left[ -\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \tag{1.32}$$

ここで  $K$  は規格化定数であり、 $\sigma^2$  は分布広がりを表すパラメータである。また  $A_m$  は  $A$  の最頻値である。このような  $A$  の分布を考慮にいと全体の電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \tag{1.33}$$

で与えられる。パラメータを与えることにより、 $E$ - $J$  曲線进行评估することが出来る。

## 1.5 弱結合と履歴効果

銀シース Bi-2223 は多結晶体である。そのため、多数の結晶粒界が存在する。結晶粒界において、試料内を流れる電流は粒内電流 (intragranular current) と粒間電流 (intergranular current) に分けられる。粒内電流とは、結晶粒内に局在する電流で、粒間電流とは、粒内電流の一部がジョセフソン効果によって粒界をまたがって流れる電流である。その様子を図1.4に示す。通電法で測定される臨界電流密度 ( $J_c^J$ ) は粒間電流が支配的であることから、 $J_c^J$  の上限は粒内臨界電流密度 ( $J_c^G$ ) によって制限される。したがって、いかなる状況においても  $J_c^J$  の値は  $J_c^G$  の値を上回ることはなく、 $J_c^J$  の上限を知る上でも  $J_c^G$  の評価は極めて重要である。 $J_c^G$  は粒の中の磁束線のピンニングによって決定される。

Bi 系テープ線材や Y-Ba-Cu-O 超伝導体の焼結体において、 $J_c$  の値が温度と磁界によって一意に決まらず、その履歴に依存することが経験的に知られている。これを履歴効果と呼ぶ (図1.5参照)。従来の金属系超伝導体においてこのような履歴効果はランダムに分布しているピンニングセンターに対して、増、減磁のそれぞれの過程で量子化磁束が異なった配列をとることによって生じる。しかし、高  $T_c$  酸化物超伝導体では、 $J_c^G$  は履歴に依存しないのに対して、 $J_c^J$  のみが履歴に依存する。こうした事実により、高  $T_c$  酸化物超伝導体における  $J_c$  の履歴効果は磁束ピンニングによるものではなく、結晶粒間の弱結合性によるものであると考えられる。弱結合とは結晶粒界の弱い超伝導的結合のことであり、結晶粒間が輸送電流の大きな妨げになっている。このため、遮蔽電流が個々の結晶粒等で閉じて流れている。その大きさは磁界を増加するときと磁界を減少するときの臨界電流密度の差から定性的にわかる。つまり、増磁過程では、自己磁界が弱結合部分において外部磁界と同じ向きになり、強め合うことになるので、弱結合部分は弱くなり、臨界電流密度は低くなる。減磁過程では、逆の現象が起こり、臨界電流密度は、高くなる。また、磁界中で冷却 (FC) したときは遮蔽電流を誘起しないため、中間の値をとる。しかしながら、もし、臨界電流密度が弱結合領域が受ける磁界によって独自に決定されるならば、遮蔽電流による自己磁界はあまりに小さすぎて、履歴効果を説明出来ない。したがって、弱結合の電流が局所的な磁界によって独自に決定されるのではなく、粒内の遮蔽電流の履歴に直接的に依存するというのが現実的である。

高温になると、履歴効果は小さくなっていく。これは、弱結合部の超伝導性が温度の上昇とともに急速に劣化し、強い結合部分にしか電流が流れなくなるためである。さらに温度が上がると、弱結合部分は完全に超伝導性を消失し、強い結合のみが安定に残って、 $J_c$ の減少は緩やかになるとともに履歴効果も消失する。

このような弱結合となっていると考えられている粒界は、 $c$ 軸を共通にして軸のまわりで回転するいわゆるツイスト粒界、互いに $c$ 軸が傾くチルト粒界等である。強い結合というのは小傾角結晶界面のことであり、結晶と結晶の間の乱れ角が小さく配向性がいい部分である。それをもとに railway switch モデル<sup>3)</sup>(図1.6参照)が提出された。なお界面付近では結晶格子が大きく歪むが、そのためにその部分の超伝導性が劣化する。しかもキャリア密度が低いためにトンネルできる電流が小さくなり弱結合となる。したがってこうした粒界による弱結合は避けられないものであり、それを回避するためには結晶軸の配向度を上げることが大切である。したがって、高温超伝導体では金属系超伝導体と大きく異なり、一様に電流が流れないことから、局所的な臨界電流密度の値は極めて幅広く分布すると予想される。そしてこうした広い分布のために Bi-2223 テープの  $n$  値が低いと考えられる。以上のことから、もしこの材料で結晶配向がさらに高度に制御されて弱結合部分をなくすことが出来れば、臨界電流密度の最低部分がなくなり、臨界電流密度の平均値が大幅に増加するとともに  $n$  値も改善されるといえる。



図 1.4. 垂直印加磁界によって誘導された超伝導単一フィラメントの中の粒間と粒内電流

図 1.5.  $J_c$  の履歴依存性：●は増磁過程、○は減磁過程、×は磁界中冷却<sup>8)</sup>

図 1.6. Bi-2223 テープ線材における超伝導電流の道筋を示した railway switch モデル<sup>3)</sup>

## 1.6 本研究の目的

Bi系超伝導体は、 $T_c$ が高く、加工もしやすいため、超伝導テープに適した材料である。しかし、現在のBi系超伝導線材の特性が十分なものであるというわけではなく、この線材が実際に応用されるためには一層の線材の特性改善が必要とされる。Bi系超伝導線材の問題として、弱結合の問題がある。弱結合の程度を表す履歴効果を調べるために臨界電流密度の温度及び磁界依存性を調査する。また、試料を曲げて結晶界面を壊して測定することにより平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ の比較・検討を行う。

## 第 2 章 実験

### 2.1 試料

本実験で用いた試料は、住友電気工業(株) から提供された Bi-2223 銀テープ線材で、61 芯の多芯線である。試料は、パウダーインチューブ法によって作製された。試料の作製方法は、以下の通りである。

1. 3N~ 4N の純度の適当な量の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ,  $\text{PbO}$  ,  $\text{SrCO}_3$  ,  $\text{CuO}$  の粉末を Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 の割合で混合する。
2. その粉末を空気中で 8 h ~ 200 h の間、 $750^\circ\text{C}$  ~  $860^\circ\text{C}$  の温度で仮焼して焼結する。
3. それを再度、粉末にして銀チューブに入れる。
4. それをスウェーピング(ダイスで叩きながら延ばす) したり、ロール圧延したりしてテープ状に延ばす。
5. それを 8 h ~ 800 h の間、 $820^\circ\text{C}$  ~  $860^\circ\text{C}$  の温度で本焼して焼結する。
6. 4. ~ 5. の過程を 2 回繰り返す。

この試料の  $c$  軸はテープ面に対して垂直に配向している。

表 2.1 試料

試料	$T_c$ [K]	試料の幅 (mm)	試料の厚さ (mm)	超伝導体積率 (%)
Bi-2223	109.5	3.1	0.22	約 24

## 2.2 実験方法

本実験では、Bi-2223 銀テープ線材の電流 - 電圧特性を評価するために四端子法(抵抗法)を用い、0~7T まで外部磁界を印加し、増磁過程と減磁過程について測定した。また、線材の磁束侵入長と交流磁界の振幅から  $J_c$  を評価する Campbell 法を用いた。ここで、直流磁界は0~1.5T まで印加し、 $J_c^G$  及び  $J_c^J$  を評価するために試料そのままの増、減磁過程及び試料を長さ方向に直径 10 mm の円に沿わせて曲げて、まっすぐにしたもの(曲げ歪みは1.1%)の増、減磁過程を測定した。この程度の曲げ歪みを与えることで粒間電流が流れなくなることが知られている。三つ目に SQUID 磁力計を用いた直流磁化法を行った。直流磁界は0~3T まで印加し、こちらも曲げ前、曲げ後で測定を行った。

### 2.2.1 四端子法

#### 四端子法の測定原理

図 2.1 のように試料に電流リード線と発生する電圧を測定するための電圧リード線をそれぞれ取りつける。これに  $c$  軸に平行な一定磁界  $B$ 、一定温度  $T$  の下で 1 秒のパルス電流を試料に電流リード線によって通電し、1 cm の電圧端子間に生じる電圧を測定した。このパルス通電は通電時の発熱を抑えるためである。以上の測定はヘリウム・ガス雰囲気中で冷媒のヘリウムの流量とヒータにより温度をコントロールして行った。試料の温度測定は熱電対を試料表面に直接つけて行った。また、通電による温度の揺らぎは低電流密度の場合で  $\pm 0.1$  K、高電流密度の場合でも  $\pm 0.5$  K 程度であった。臨界電流密度  $J_c$  は得られた電流 - 電圧特性より、 $E = 1.0 \times 10^{-4}$  V/m となる点で電界基準法により決定した。。また、四端子法の測定回路を図 2.2 に示す。この回路の実験装置は大きく分けて入力装置、出力装置、データ処理装置の三つの部分で構成されている。

図 2.1. 試料形状及び印加磁界の方向

#### 四端子法の長所及び短所

- 長所としてこの実験装置は、他の測定方法の実験装置に比べると簡単な装置で済み、実験手順もさほど多くなく、測定時間も比較的短くて済むことがあげられる。
- 短所として試料の端子は、はんだで取り付けられているので、接触抵抗が生じ、そのために試料に大電流を流すと発生した熱によって試料の温度が上昇し、測定が困難になることがあげられる。その他、高磁界・高電流の下では、ローレンツ力により試料が変形・破損する恐れがあるので注意すべきである。本実験ではパルス電流を用いることにより、発熱の影響を軽減させた。

図 2.2. 四端子法の測定回路



### 2.2.2 Campbell 法

Campbell 法とは、超伝導体に比較的大きな直流磁界を印加し、微小交流磁界を重畳することによって遮蔽電流を誘起させ、超伝導体を出入りする磁束の応答を測定することにより、臨界電流密度を評価する方法である。本実験で用いた交流磁界の周波数は35.0Hzであった。図2.3に回路図を示す。

図 2.3. Campbell 法の測定回路図

## Campbell 法の測定原理

図2.4のように平板上超伝導体試料に平行な直流磁界を一定に印加し、それに平行な微小交流磁界  $b(t)$  を印加する。試料内部の磁束量  $\Phi(t)$  及び外部磁界の印加分は試料を取り囲む pick-up coil によって検出され、外部磁界の変化分は、試料の入っていない cancel coil によって検出される。pick-up coil の巻数及び断面積をそれぞれ  $N_p$ 、 $S_p$  とし、cancel coil の巻数及び断面積をそれぞれ  $N_c$  (一般に  $N_p > N_c$  の関係がある。)、 $S_c$  とする。また、試料の断面積を  $S_s$  とし、 $a$  を抵抗分圧器による分割比 ( $0 \sim 1$ ) とすると、pick-up coil と cancel coil 両端に微小交流磁界  $b$  によってそれぞれ式(2.1)、(2.2) であたえられる電圧が誘起される。

$$V_p = -N_p \left( (S_p - S_s) \frac{db}{dt} + \frac{d\Phi}{dt} \right) \quad (2.1)$$

$$V_c = -aN_c S_c \frac{db}{dt} \quad (2.2)$$

図2.4. 平板状試料に対する重畳磁界

pick-up coil、cancel coil からの二つの信号は、抵抗分圧器を通過して差動増幅器に入力され、その差が出力される。(式2.3)。

$$V_p - V_c = [aN_c S_c - N_p(S_p - S_s)] \frac{db}{dt} - N_p \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.3)$$

このとき試料はマイスナー状態に保たれているため、式(2.3)の右辺第一項が0となるように $a$ を調節すると、

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{1}{N_p}(V_p - V_c) \quad (2.4)$$

が得られる。本実験では、バンドパス・フィルタを用いて基本周波数成分だけを測定しており、その振幅を $\Phi_{ac}$ 、交流角周波数を $\omega$ とすると、式(2.5)の左辺の大きさは、 $\Phi_{ac}\omega$ で与えられる。 $V_p - V_c$ の基本周波数成分の振幅を $V_{ac}$ とすると、

$$\Phi_{ac} = -\frac{V_{ac}}{\omega N_p} \quad (2.5)$$

が求まる。 $\Phi_{ac}$ は、交流磁界の振幅 $b_0$ の関数であるので、 $b_0$ を変化させて多点測定すれば、 $\Phi_{ac}$ を $b_0$ の関数として表すことが出来る。図2.5に電流が均一に流れるバルク材に直流磁界と微小交流磁界を印加したときの試料内部の磁束密度の空間分布を示す。試料は無限長であると仮定し、 $b_0$ を $\delta b_0$ 分だけ増加させたとき、 $\Phi_{ac}$ も $\delta\Phi_{ac}$ だけ増加したとする。 $\delta b_0$ だけの変化の間、流れている電流密度は変化しないと考える。また、磁束は超伝導体平板の両端から侵入するので、磁束の変化分は、試料の幅を $h$ とすると

$$\delta\Phi_{ac} = \left\{ 2(b_0 + \delta b_0)(\lambda' + \delta\lambda') \cdot h \cdot \frac{1}{2} - 2b_0 \cdot \lambda' \cdot h \cdot \frac{1}{2} \right\} \times 2 \quad (2.6)$$

であり、これより

$$\delta\Phi_{ac} = 2h\delta b_0\lambda' \quad (2.7)$$

となる。ここで $\delta b_0$ を十分に小さくとることにより

$$\lambda' \simeq \frac{1}{2h} \frac{d\Phi_{ac}}{db_0} \quad (2.8)$$

となる。

図 2.5. 磁束密度の空間分布

しかし、磁束線は幅の  $h$  方向からも厚さ  $t$  の方向からも侵入していくので侵入面の長さは  $2h + 2t - 4\lambda'$  になる。したがって、交流磁界の変化量は、

$$\delta\Phi_{ac} = \delta b_0(2h + 2t - 4\lambda')\lambda' \quad (2.9)$$

で与えられる。よって、

$$\lambda' = \frac{1}{4}(h + t) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{4}{(h + t)^2} \frac{d\Phi_{ac}}{db} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.10)$$

$\lambda' \ll h, t$  ならば

$$\lambda' \simeq \frac{1}{2(h + t)} \frac{d\Phi_{ac}}{db_0} \quad (2.11)$$

となり、式(2.8)に比べてやや小さくなる。 $\Phi_{ac}$  の  $b_0$  に関する関係式より数値解析を行うことによって各交流磁界  $b_0$  に対応する  $\lambda'$  を求めることが出来る。この式は試料そのままの場合に使うことが出来る。

また、粒内電流の評価については図2.6のように磁束の浸入を考え、結晶粒のサイズを  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$  ((2.10) 式で  $h=t=30\mu\text{m}$ ) と仮定して解析を行った。

ここで、臨界状態モデルを用いると

$$\mu_0 J_c = \frac{db_0}{d\lambda'} \quad (2.12)$$

となり、 $b_0$ - $\lambda'$  の特性より  $J_c$  を評価できる。

図 2.6. 試料の粒内への交流磁束の侵入の様子

### Campbell 法の長所及び短所

- 長所として非接触型であるため、試料に大量の電流を流す必要はなく、電流リード線を接続する手間もない。そのため、電流端子部での発熱の心配もない。また、超伝導体内の磁束密度の空間分布や局部における臨界電流密度が測定でき、他の測定法に比べて得られる情報量が多い。
- 短所として実験装置がとても複雑であり、測定時間もかかる。また、基本的な試料の形状にするために成形しなければならず、それぞれの形状によって解析の仕方が違うなど、実験するにあたってかなりの手間がかかる。

### 2.2.3 SQUID 磁力計による直流磁化法

SQUID 磁力計 (Superconducting QUantum Interference Device: 超伝導量子干渉素子) を用いて、試料の  $c$  軸方向の外部磁界に対する直流磁化を測定する方法である。

#### $J_c$ の導出

直流磁化から  $J_c$  を求める方法を以下に述べる。幅  $a$ 、長さ  $b$  の平板状超伝導体 ( $a > b$ ) に垂直に磁界を印加した場合について考える。超伝導体へ 4 方向から磁束が侵入する場合、臨界電流密度が等方的であれば侵入の様子は図 2.7(a) のようになる。

図 2.7. (a)4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程(下)と減磁過程(上)における磁束密度の空間分布。

したがって超伝導体の磁化のヒステリシスの幅  $\Delta M$  に相当する磁気モーメント  $m$  は図2.7(b) に比例する。図(b) の立体の体積を  $V$  とすると、

$$V = \frac{J_c b^2}{2}(a - b) + \frac{b^2}{2} \times \frac{J_c b}{2} \times \frac{1}{3} \times 4 \quad (2.13)$$

となる。これを計算すると、

$$V = \frac{J_c b^2}{6}(3a - b) \quad (2.14)$$

となるから、磁界の方向の試料の厚みを  $t$  とすると

$$m = \frac{J_c b^2}{6}(3a - b)t \quad (2.15)$$

となる。したがって磁化のヒステリシスは磁気モーメント  $m$  を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c b}{6a}(3a - b) \quad (2.16)$$

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6a}{b(3a - b)}\Delta M \quad (2.17)$$

から評価される。ただし、SQUID 磁力計での磁化の測定値の読みは [emu] であり、これを SI 単位系に換算するとき次の式を用いた。

$$\Delta M[\text{A/m}] = \Delta M[\text{emu}] \times 10^3 \quad (2.18)$$

このように  $\Delta M$  を測定することにより  $J_c$  を評価することができる。

#### SQUID の長所及び短所

- 長所としては、簡単に臨界電流密度  $J_c$  の評価が出来ることと、実験手順が少ないことや精度が高い(地磁気の5000万分の1以下の磁場が検出できる)ことがあげられる。
- 短所としては、臨界電流密度や試料の大きさによって中心到達磁界  $H_p$  が大きくなるために、十分な外部磁界を印加しないとメジャー曲線に到達せず、臨界電流密度が評価できないことがある。

## 第 3 章 結果と検討

### 3.1 四端子法

四端子法により測定した臨界電流密度の磁界依存性(黒：増磁過程、白：減磁過程)を図3.1～図3.4に示す。図を見て分かるように四端子法では30K以上の温度での履歴効果は見られなかった。このことは松下ら<sup>6)</sup>によって報告された、履歴効果が30 K では消失したという結果と一致している。



図 3.1. 四端子法での臨界電流密度の磁界依存性 (30K)

図 3.2. 四端子法での臨界電流密度の磁界依存性(40K)

図 3.3. 四端子法での臨界電流密度の磁界依存性 (50K)

図 3.4. 四端子法での臨界電流密度の磁界依存性 (60K)

## 3.2 Campbell 法

Campbell 法により測定した臨界電流密度の磁界依存性を図3.5～図3.11に示す。この図での○は平均的な $J_c$ を示し▽は粒内 $J_c$ を示す。図から見て分かるように、低温では平均的 $J_c$ と粒内 $J_c$ に差があるが、高温になるにしたがって差が縮まっている。ここで、 $J_c$ に対しても $J_{c0}$ 同様(1.31)式から $J_c \propto [1 - (T/T_c)^2]^m$ の温度依存性を仮定する。平均的な $J_c$ と粒内 $J_c$ の温度依存性を図3.12、3.13に示す。図から分かるように平均的 $J_c$ に対する傾き $m$ の値が粒内 $J_c$ に対する $m$ の値よりも大きい。つまり、粒間電流の方が粒内電流よりも温度依存性が高いと言える。これは粒間電流の方が磁束クランプ等の影響を受けやすいためであると考えられる。また、この図から0.1 T、77 Kにおける粒内 $J_c$ における粒内 $J_c$ は $1.4 \times 10^{10}$  [A/m]と予想される。この値は河野ら<sup>7)</sup>によって報告された値の約3倍であり、妥当なオーダーであると考えられる。したがって、弱結合を改善すれば粒間 $J_c$ は粒内 $J_c$ に近づき、平均値が大幅に増加すると考えられる。

図 3.5. Campbell 法で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$ (10 K)

図 3.6. Campbell 法で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$  (15 K)

図 3.7. Campbell 法で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$  (20 K)



図 3.8. Campbell 法で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$ (25 K)

図 3.9. Campbell 法で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$ (30 K)

図 3.10. Campbell 法で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$  (40 K)

図 3.11. Campbell 法で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$  (50 K)

図 3.12. 平均的  $J_c$  の温度依存性

図 3.13. 粒内  $J_c$  の温度依存性

### 3.3 SQUID による直流磁化法

SQUID 磁力計により測定した臨界電流密度の磁界依存性を図3.14~ 図3.19に示す。Campbell 法と同じように平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$  の差が高温になるにしたがって縮まっている。SQUID 磁力計によって測定された値が Campbell 法で測定された値よりも小さいのは電界基準の違いによるものである。Campbell 法での典型的な電界が  $1.0 \times 10^{-2}$  [V/m] のレベルであるのに対して、SQUID での電界レベルは  $1.0 \times 10^{-9}$  [V/m] 程度である。以前に報告された論文<sup>9)</sup> による同試料でのピン・パラメータ ( $\sigma^2 = 0.054$ ,  $A_m = 2.8 \times 10^9$ ,  $m = 5.3$ ,  $\gamma = 0.3$ ) を序論で述べた磁束クリープ・フローモデルに適用して 20K, 1T での  $n$  値を求め、本実験で同条件での Campbell 法の  $\langle J_c \rangle$  と SQUID での  $\langle J_c \rangle$  とを直線で結ぶことによって得られた図3.20(実線：理論値、点線：実験値) から  $n$  値はどちらも約 9.1 となった。このことより電界基準の違いで  $J_c$  が異なることが言える。

図 3.14. SQUID で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$ (20 K)



図 3.15. SQUID で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$ (25 K)

図 3.16. SQUID で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$  (30 K)

図 3.17. SQUID で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$ (40 K)

図 3.18. SQUID で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$ (50 K)

図 3.19. SQUID で測定した平均的  $J_c$  と粒内  $J_c$  (60 K)

図 3.20. 理論曲線での  $n$  値と実験値での  $n$  値 (20 K, 1 T)

## 第4章 まとめと今後の課題

### 4.1 まとめ

Bi系超伝導線材が実際に応用されるためには問題点として、臨界電流密度の広い分布がある。その広い分布を起こす原因として弱結合等があげられる。弱結合を改善するためには結晶軸の配向度を高めることが重要である。将来、こうした製作技術の向上により弱結合が改善されたときには、臨界電流密度は結晶粒内の臨界電流密度に近づくと考えられ、将来性を占うためにこの粒内臨界電流密度を評価することは重要である。そのため、試料を曲げたものと曲げていないものについてCampbell法及びSQUIDで測定することにより、粒内臨界電流密度について考察した。また、参考のために四端子法でも測定を行った。

- 0.1 T, 77 Kにおける粒内 $J_c$ は $1.4 \times 10^{10}$  [A/m]と予想される。この値は河野らによって報告された値の約3倍であり、妥当なオーダーであると考えられ、この値は平均 $J_c$ に比べて約10倍大きい。
- 傾き $m$ の比較により粒内電流の方が粒間電流よりも温度依存性が小さい。これは粒内のピン力が強いことによって磁束クリープの影響が小さいためである。
- 弱結合を改善すれば粒間 $J_c$ は粒内 $J_c$ に近づき、 $J_c$ の平均値が大幅に増加すると考えられる。その結果、 $n$ も改善されると思われる。

## 4.2 今後の課題

- 試料を曲げる際に、柔らかい銀だけが曲がり、超伝導体の部分は曲げが十分でなかった可能性がある。したがって、均一に曲げる方法を考える必要がある。試料の曲げが十分で粒間を電流が流れていないことを確認するためには液体窒素中に曲げた試料を浸し、簡単に四端子法で確認する等の方法がある。



## 参考文献

- 1) K.-H.Müller and C.Andrikidis : Phys. Rev B **50** (1994) 10218.
- 2) 松下照男 : 磁束ピンニングと電磁現象(産業図書)
- 3) B. Hensel, G. Grasso, and R. Flükiger : Phys. Rev.B **51**: (1995) 15456
- 4) 前田弘 : 低温工学 vol. 35 No. 2 (2000) 57.
- 5) 村上雅人 : 高温超伝導の材料科学(内田老鶴圃) p.187
- 6) 松下照男, 小田部荘司, 俣宝栄, 日方威, 佐藤謙一 : 低温工学 vol.26 No.5 (1991) 384.
- 7) 河野健二, 福田一夫, 太田昭男, 樋口天光, 藤本浩之 : 低温工学 vol.34 No.2 (1999) 73.
- 8) 福永智之 : QMG 法による YBaCuO 超伝導体の弱結合特性[九州工業大学修士論文 平成5年]
- 9) 上野由梨 : 超伝導 Bi-2223 テープの E-J 特性に及ぼす要素とその評価 [九州工業大学修士論文 平成14年]

## 謝辞

本研究を行うにあたって有意義な御指導を頂いた松下照男教授に深く感謝いたします。また、実験環境及び論文製作にあたって多くの助言や指導をして頂いた小田部荘司助手に深くお礼を申し上げます。さらに、試料を提供してくださった住友電気工業株式会社に感謝いたします。最後に、共同実験者であり様々な指導をして頂いた上野由梨さん、また松下研究室の方々に厚くお礼申し上げます。