

膜厚の異なる超伝導 YBCO-coated 線材の 臨界電流特性の評価

木村 健吾

平成 17 年 2 月 24 日

電子情報工学科

目次

第1章	序章	1
1.1	はじめに	1
1.2	不可逆磁界	3
1.3	磁束クリープ・フローモデル	4
1.3.1	磁束クリープ	4
1.3.2	磁束クリープによる電界	6
1.3.3	磁束フローによる電界	7
1.3.4	ピン・ポテンシャル U_0	8
1.3.5	磁束クリープ・フローモデル	9
1.4	試料の作製方法	11
1.4.1	中間層の2軸配向法	12
1.4.2	超伝導層の作製法	13
1.5	Y系超伝導線材の現状	13
1.6	本研究の目的	14
第2章	実験	15
2.1	試料	15
2.2	測定	15
2.2.1	直流四端子法による測定	15
2.2.2	試料の取付け方	16
第3章	結果及び検討	18
3.1	E - J 特性	18
3.2	J_c - B 特性	18
3.3	不可逆磁界の温度依存性	23
3.4	磁束クリープ・フローモデルによる理論値との比較	24

3.5 不可逆磁界の厚さ依存性	29
第4章 まとめ	32
付録 A 銀の影響を考慮した E - J 特性の解析	33
A.1 銀の影響を取り除く解析	33
参考文献	36

表目次

2.1	試料一覧	15
3.1	調整パラメータ	25

図目次

1.1	様々な温度での臨界電流密度 J_c の磁場依存性	2
1.2	温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$	3
1.3	磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念	5
1.4	縦方向の磁束バンドルサイズ L と超伝導体の厚さ d の関係の 模式図	9
1.5	A の分布の概形	10
1.6	IBAD 法による YBCO coated 線材の構造	11
1.7	成膜時間と面内配向の関係	12
2.1	四端子法に用いた試料	17
3.1	#1 の 77.3 K における E - J 特性	19
3.2	#2 の 77.3 K における E - J 特性	20
3.3	#3 の 77.3 K における E - J 特性	20
3.4	#1 の J_c - B 特性	21
3.5	#2 の J_c - B 特性	21
3.6	#3 の J_c - B 特性	22
3.7	3つの試料での J_c - B 特性の比較	22
3.8	不可逆磁界の比較	23
3.9	#1 の 77.3 K における E - J 特性の実験値と理論値の比較	25
3.10	#2 の 77.3 K における E - J 特性の実験値と理論値の比較	26
3.11	#3 の 77.3 K における E - J 特性の実験値と理論値の比較	26
3.12	#1 の J_c - B 特性の実験値と理論値の比較	27
3.13	#2 の J_c - B 特性の実験値と理論値の比較	27
3.14	#3 の J_c - B 特性の実験値と理論値の比較	28
3.15	#1 の 77.3K における 0T と 0.5T の E - J 特性	28
3.16	各試料における B_i の温度依存性の実験値と理論値の比較	30
3.17	77.3 K における不可逆磁界の厚さ依存性	30

3.18 g^2 の膜厚依存性	31
A.1 分布定数回路モデルによる等価回路	33

第 1 章 序章

1.1 はじめに

1911年オランダのKamerlingh Onnes(カメリン・オネス)が水銀の電気抵抗が約4 Kで突然ゼロになることを発見し、これを超伝導現象と名付けた。この極低温での水銀の超伝導を発見して以来、様々な超伝導体が発見されてきた。当初は金属や合金などの様々な超伝導体が発見され、超伝導の開発機構に関する研究が進められてきた。1957年に超伝導発現機構を説明するBCS理論が登場し、超伝導体が発見された。超伝導状態から常伝導状態へと移行する温度(臨界温度 T_c)が30 Kを越えないであろうと考えられていた。ところが、酸化物系物質(La-Ba-Cu-O)で30 K級超伝導の可能性がJohannes G. Bednorz(ベドノルツ)とKarl Alex Müller(ミュラー)によって示された。

その後、様々な超伝導体が発見され、臨界温度 T_c が130 Kを越える物質も発見されている。これらの高温超伝導体の多くは液体窒素の沸点(77 K)を大きく越えた T_c をもつ。このような高温超伝導体 Y-Ba-Cu-O や Bi-Sr-Ca-O などの酸化物超伝導体の発見により、高温超伝導体が注目されるようになった。特に、冷却用に液体ヘリウムを使わなければならなかった従来の超伝導体に比べ、高温超伝導体の臨界温度が液体窒素の沸点よりも高いことから、冷却コストの低減が見込まれる。しかしながら、十数年を経た今日、高温超伝導体の応用の難しさが理解され、単なる臨界温度の高い超伝導体の追求やそれらの構造解析だけでなく、超伝導機器としての応用のために超伝導体の特性をより詳しくしていくことが必要である。

現在応用が期待されている高温超伝導体線材の代表的なものとして挙げられるのが、前述した Y 系超伝導線材と、Bi 系超伝導線材である。Bi 系超伝導線材は、圧延などの機械的な応力で容易に加工することが可能であるため、km オーダーの線材を作ることが容易である。一方、Y 系超伝導

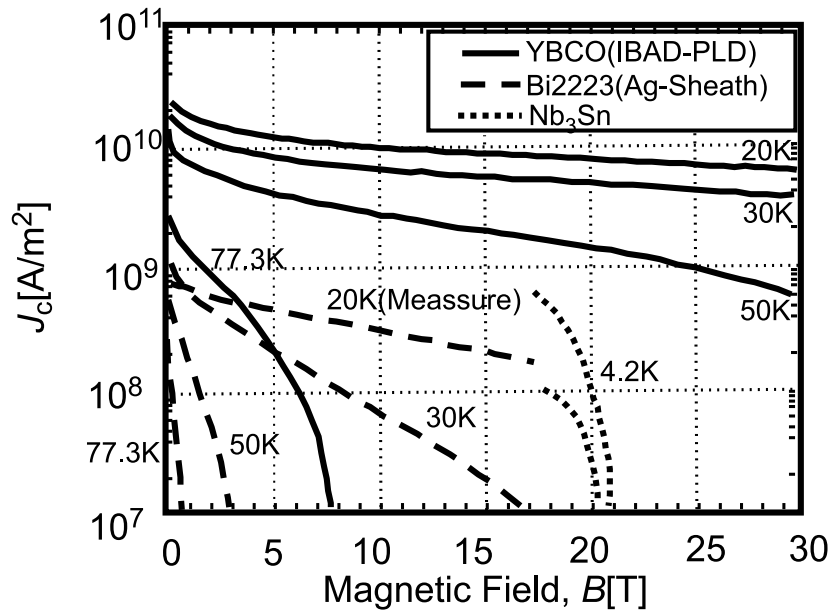


図 1.1 様々な温度での臨界電流密度 J_c の磁場依存性

線材は特殊な方法で作製する必要があるため、長尺化も容易ではない上、作製コスト面での課題もある。しかし、Bi系超伝導体に比べて高温高磁界における臨界電流特性(図 1.1 参照¹⁾)に優れているため、次世代線材として期待されている。臨界電流特性が優れているとは、電気抵抗を発生させることなく流すことのできる電流密度の最大値である臨界電流密度 J_c が高いことを表している。この J_c を決定する機構は磁束ピンニングである。磁界中において電流を流すと、内部の磁束線(量子化磁束)に Lorentz 力が働き、磁束がこの力によって動くことにより誘導起電力が生じて電気抵抗が発生する。そのため、常伝導体と同じような振る舞いを示す。この磁束線の運動を止める作用をピンニングといい、超伝導の様々な欠陥がその作用を引き起こす。こうした欠陥などをピンニング・センターと呼ぶ。このピンニングによる力を強くすることにより、より大きな J_c を得られることができる。

こうした応用分野を考える際、必要となるのが、高温超伝導体の輸送特性(電圧 - 電流特性)の定量的記述である。元来、金属系超伝導体においても輸送特性の定量的記述が行われてきたが、結晶構造に起因する 2 次元性や熱振動の影響による磁束クリープ(1.3 節参照)などのため、従来の輸送特性とは大きく異なる。特に、高温領域における磁束クリープによる超伝導体の臨界電流特性の劣化が大きな問題として取り上げられている。

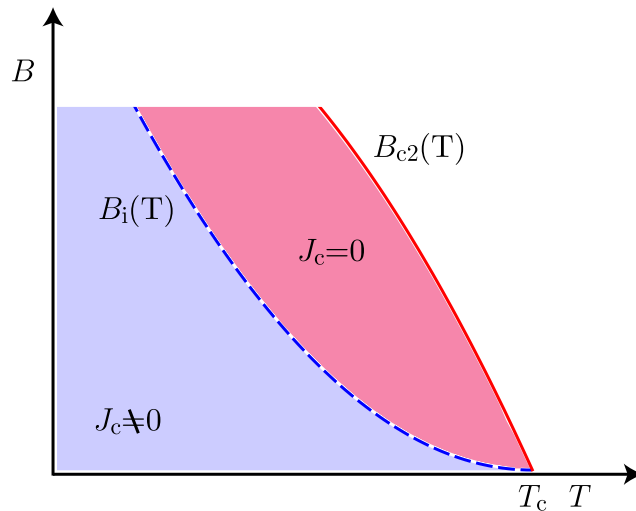


図 1.2 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$

1.2 不可逆磁界

一般に超伝導体は、第1種と第2種に分類され、現在の实用超伝導体及び酸化物超伝導体は、超伝導状態が高磁界下まで存続出来る第2種超伝導体である。ピンニング相互作用は超伝導状態が消失する上部臨界磁界 B_{c2} まで存在すると考えられるので、不可逆性も B_{c2} まで存在すると思われるが、実際には B_{c2} の近くではピンニングが有効でなくなり、磁化は可逆となる。この $J_c = 0$ と $J_c \neq 0$ の境界の磁界を不可逆磁界といい、図 1.2 に示すように、磁界 - 温度平面上において不可逆磁界を連ねた曲線 $B_i(T)$ 不可逆曲線 (irreversibility line) と呼ぶ。なお、ピンニングが有効な時に超伝導体の磁化が不可逆となるのは、磁束がピン止めによって常に Lorentz 力とは反対向きに力を受けることによる。

1.3 磁束クリープ・フローモデル

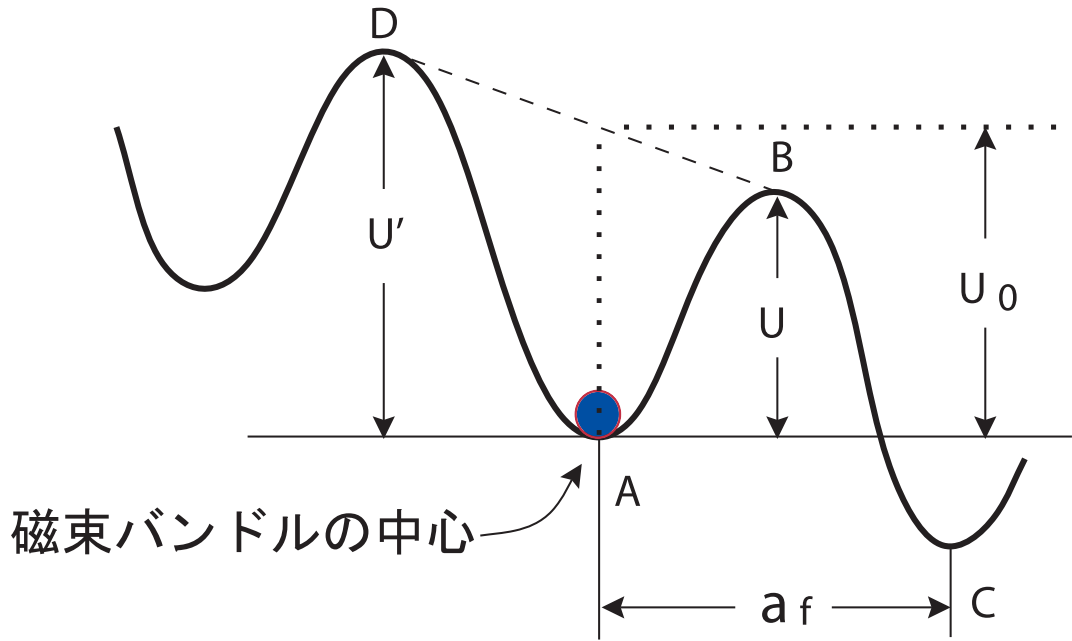
1.3.1 磁束クリープ

磁束クリープ²⁾とは、ピンニングをもたらす欠陥に捕まった磁束線が熱振動によってある確率でピンポテンシャルからはずれてしまう磁束線の運動のことである。これが顕著に現れるのが超伝導永久電流の磁化の緩和である。理論的には、超伝導体に流れる電流は外部環境が変わらなければ減衰しないと考えられるが、実際に超伝導体試料の直流磁化を長時間にわたって測定すると、減衰する。すなわち、外部環境が一定で遮蔽電流が時間とともに減衰しており、ピンニングに基づく超伝導電流が真の永久電流でないことを示している。これは磁束線がピン止めされた状態が、エネルギーの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を示している。そのため遮蔽電流のない真の平衡状態へ向かうため緩和、すなわち、遮蔽電流の減衰が起こる。

前述したピン止めされた磁束線は何本かの集団になって運動すると考えられ、これを磁束バンドルと呼ぶ。

いま、電流が流れている状態での1つの磁束バンドルを考える。その磁束バンドルを Lorentz 力の方向に仮想的に変位させていった場合のエネルギー変化は図 1.3 のようになると考えられる。図の谷の部分(点 A、点 C)は磁束バンドルがピン止めされている状態である。図が全体として右下がりになっているのは Lorentz 力の仕事を考慮しているためである。磁束バンドルがピン止された状態からはずれるためには、点 B のエネルギー・バリアを越えなければならない。熱振動がなければ磁束バンドルが動くことがないため、この図の状態が安定である。

熱エネルギー $k_B T$ (k_B は Boltzmann 定数) がエネルギー・バリア U よりも十分小さければ、このバリアを越える確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる。また、この U を活性化エネルギーという。磁束バンドルが磁束線格子間隔 a_f だけ変位すると、ほぼ元の状態に戻ると予想されるので、 a は a_f 程度の量であると考えられる。したがって磁束バンドルのエネルギーはほぼ磁束線格子間隔 a_f の周期で周期的になっていると予想される。このことから磁束バンドルが磁束クリープを起こして一度に飛び距離は磁束線格子間隔 a_f 程度であるとしてよいと考えられる。したがって、磁束バンドルの熱振動周波数を ν_0 とすると Lorentz 力方向の平均の磁束線の移動速度



磁束クリープ

図 1.3 磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念

v_+ は

$$v_+ = a_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

となる。Lorentz 力とは逆方向の平均の磁束線の移動速度を考慮して、全体としての平均の磁束線の移動速度 v は

$$v = a_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.2)$$

となる。ただし、 U' は Lorentz 力と逆方向の運動に対する活性化エネルギーである。また、クリープの際の磁束バンドルの振動周波数 ν_0 は

$$\nu_0 = \frac{\zeta \rho_f J_{c0}}{2\pi a_f B} \quad (1.3)$$

で与えられる。ここで ζ はピンの種類に依存する定数であり、点状ピンの場合は $\zeta \simeq 2\pi$ 、非超伝導粒子の場合は $\zeta = 4$ であることが知られている。また、 ρ_f はフロー比抵抗であり、 J_{c0} は 1.3.2 節で説明する仮想的な臨界電流密度である。したがって $E = B \times v$ の関係より、生じる電界の大きさは

$$E = Ba_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.4)$$

となる。すなわち、超伝導体に電気抵抗が発生していることを示している。このため、遮蔽電流が時間とともに減衰し、磁化の緩和が起こる。

1.3.2 磁束クリープによる電界

磁束クリープにより発生する電界は(1.4)式のように与えられる。一般的には、磁束バンドル位置に対するエネルギーの変化のは、図1.3のようなポテンシャルで近似的に与えられる。このポテンシャルを

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.5)$$

のように正弦的なものと仮定する。ここで、 $U_0/2$ はポテンシャルの振幅、 $k = 2\pi a_f$ はポテンシャルの周期、 $f = JB V$ はローレンツ力の傾きを表していて、 V は磁束バンドルの体積である。また、 x は磁束バンドル中心の位置である。

磁束バンドルが平衡位置にあるときを $x = -x_0$ とし、 $x = x_0$ のときのエネルギーが極大となる。つまり、それぞれの位置でのエネルギー変化はゼロになるので、 $F'(x)$ は0となる。これより

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \quad (1.6)$$

が求まる。図1.3からエネルギー・バリア U は $U = F(x_0) - F(-x_0)$ で与えられるので

$$\begin{aligned} U &= U_0 \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \\ &= U_0 \left[\left\{ 1 - \left(\frac{2f}{U_0k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0k} \right) \right] \quad (1.7) \end{aligned}$$

と表される。ただし、ここで $\sin(\cos^{-1}(x)) = \sqrt{1-x^2}$ を使い、また $k = a_f/2\pi$ と置いた。もし熱振動がなければ、 $U = 0$ となる理想的な臨界状態が達成されるはずである。このためには、 $2f/U_0k = 2J_{c0}BV/U_0k = 1$ とならなければならない。このとき $J = J_{c0}$ となることから一般に

$$\left(\frac{2f}{U_0 k}\right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.8)$$

の関係が得られる。 j は規格化電流密度である。また、 J_{c0} はクリープがないと仮定したときの仮想的な臨界電流密度であり、経験的に

$$J_{c0} = A \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^1\right]^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^\delta \quad (1.9)$$

と表現できる。 A , m , γ , δ はピンニング・パラメータである。これより(1.7)式は

$$U(j) = U_0[(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.10)$$

となる。また、 $k = 2\pi a_f$ 及び(1.8)式より

$$U'(j) \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.11)$$

となる。この関係を用いて磁束クリープによる発生する電界(1.4)式を整理すると

$$E = Ba_f \nu_0 \exp\left[-\frac{U(j)}{k_B T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T}\right)\right] \quad (1.12)$$

のように求まる。

1.3.3 磁束フローによる電界

磁束フローとは、磁束クリープ状態からさらに電流を流したとき、ピン力が Lorentz 力を支えきれなくなりすべての磁束線が連続的に運動している状態である。このとき電流密度は臨界電流密度を超える。

超伝導体に電流が流れていて、外部磁界が加わっているとき単位体積の磁束線に働く Lorentz 力は $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ で与えられる。一方、磁束線がこの力で超伝導体内を動こうとすると磁束線は逆向きの力(ピン力密度)を受ける。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを $\delta = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$ とすると、静的釣り合いが取れる場合、つまり $J < J_c$ の場合は釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p = 0 \quad (1.13)$$

となる。ここで F_p はピン力の強さを表す。 $|J| = J_c$ となるとき F_p は最大値を取り、 $J_c = F_p/B$ の関係が得られる。

一方、 $J > J_c$ となると粘性力が働き、それを考慮した釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p - \frac{\mathbf{B}}{\phi_0} \eta v = 0 \quad (1.14)$$

となる。ここで ϕ_0 は量子化磁束であり、 η は粘性係数である。これに $J_c = F_p/B$ 及び $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ の関係を用いて J について解くと

$$J = J_c + \frac{E}{\rho_f} \quad (1.15)$$

となる。ここで $\rho_f = B\phi_0/\eta$ はフロー比抵抗である。(1.15) 式を E について整理すると、磁束フローにより発生する電界が

$$E = \rho_f(J - J_{c0}) \quad (1.16)$$

のように求まる。

1.3.4 ピン・ポテンシャル U_0

磁束クリープによる超伝導電流の緩和率や、不可逆曲線を決定する上で重要なピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 は磁束バンドルの体積 V 、 ζ を用いて次のように表される³⁾。

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.17)$$

a_f は ϕ_0 を磁束量子として $(2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$ となる。この(1.17)式から、ピンニング力だけでなく超伝導体の磁束バンドルの体積が、 U_0 を決定する上で非常に重要なことが分かる。ここで、磁束バンドルを図1.4のようなモデルで考える。縦方向の磁束バンドルサイズを L 、横方向の磁束バンドルサイズを R 、超伝導体の厚さを d とすると、 L と d の大小関係によって磁束バンドルのサイズ V が異なる値をとる。それぞれの場合に応じて L 、 R 、 d を与えることで、対応した U_0 を理論的に計算することが出来、以下のようなになる。 R は磁束線格子間距離 a_f 程度かその数倍であると考えられており、

$$R = g a_f \quad (1.18)$$

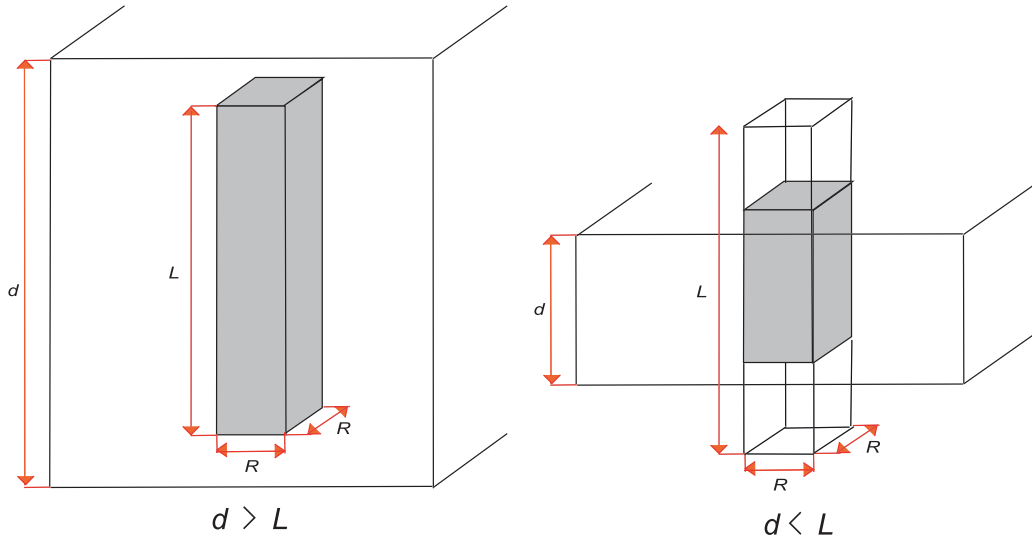


図 1.4 縦方向の磁束バンドルサイズ L と超伝導体の厚さ d の関係の模式図

のように表す。ここで、 g^2 は磁束バンドル中の磁束の本数である。 L は

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{Ba_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

で与えられる。ここで、 $C_{44} = B^2 / \mu_0$ は磁束線の曲げの歪みに対する弾性定数、 α_L は Labusch パラメーターである。磁束バンドのサイズは $V = R^2 L$ から求められるが、超伝導体の厚さ d が縦方向の磁束バンドルサイズ L より大きい場合 (図 1.4 の左図)

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.20)$$

となり、 d が L より小さい場合 (図 1.4 の右図)

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.21)$$

となる。

1.3.5 磁束クリープ・フローモデル

これまでに述べたように、超伝導体には磁束クリープまたは磁束フローにより電界が発生する。

- クリープ状態 ($j < 1$)

$$E_{\text{cr}} = Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{K_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]$$

$$E_{\text{ff}} = 0$$

- フロー状態 ($j \geq 1$)

$$E_{\text{cr}} = Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]$$

$$E_{\text{ff}} = \rho_f (J - J_{c0})$$

となる。これらから、二つの寄与からなる電界 E が

$$E = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \quad (1.22)$$

のように近似で与えられるものとする。

一般に酸化物超伝導体は超伝導体内の不均一さが著しく、また弱結合などもあってピン力密度が広く分布すると思われる。ここでは簡単に (1.9) 式のピン力の強さを表すパラメータ A の分布を以下のような簡単な式で表現する。またその概形は図 1.5 のようになる。

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.23)$$

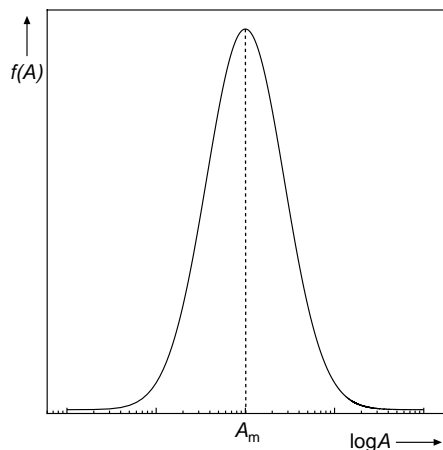


図 1.5 A の分布の概形

ここで K は規格化定数であり、 σ^2 は分布幅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 の分布を考慮にいれると、発生する全体の電界は

$$E(J) = \int_0^{\infty} E f(A) dA \quad (1.24)$$

と表される。

1.4 試料の作製方法

1.1 節で述べたように、Bi系超伝導体は容易に線材化を行なうことができるが、Y系超伝導体は結晶構造が3次的であるため、高度な配向制御技術が必要で、現時点では実用レベル(km オーダー)の線材化には至っておらず、さらなる研究開発が必要である。Y系超伝導線材の現状については1.5 節に記す。

今回の研究で使用した試料は、IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)-PLD(Pulsed Laser Deposition)法で作製されたYBCO-coated 線材であり、その構造は図 1.6 のようになっている。IBAD-PLD 法では、まず IBAD 法により無配向結晶基板の上に2軸配向中間層(GZO)を成膜させ、その上に PLD 法により高速に自己配向 CeO₂ 層を成膜し、その上に PLD 法により超伝導層を形成し、最上層に銀の保護膜を堆積させる。この過程でもっとも重要なところは中間層の二軸配向法であり、その方法についての説明を次に記す。

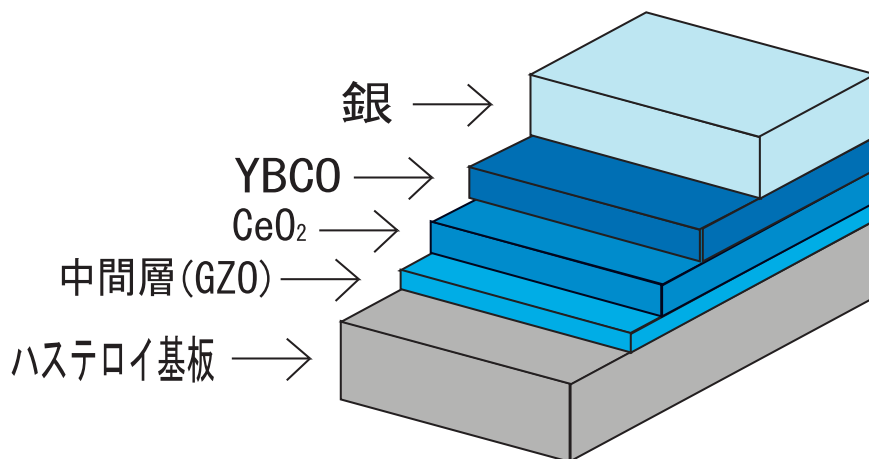


図 1.6 IBAD 法による YBCO coated 線材の構造

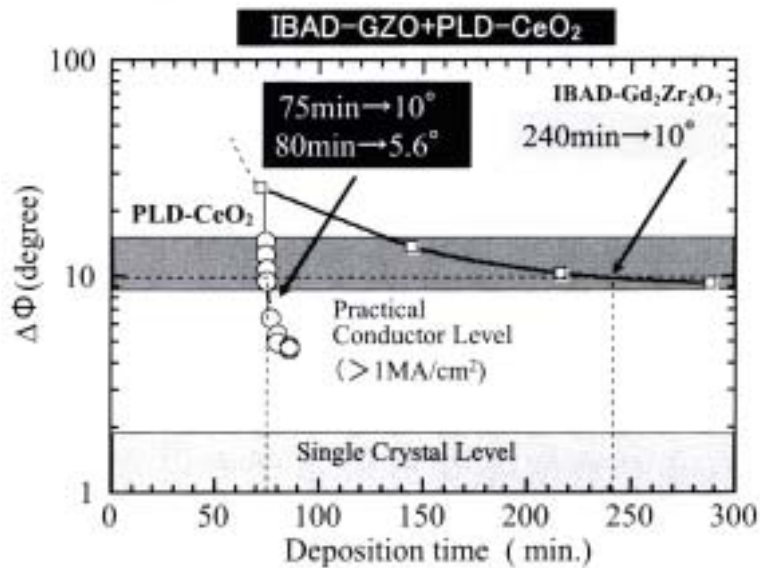


図 1.7 成膜時間と面内配向の関係

1.4.1 中間層の2軸配向法

IBAD 法とは、無配向の耐熱金属テープ上において特定の角度からイオンビーム照射することにより、無配向基板の上に二軸配向中間層を成膜する方法である。この IBAD 法により作製された配向中間層は、結晶が傾くことがなく非常に高い配向組織が得られ、さらに結晶粒が非常に細くなるという長尺化に適した特性を示す。

IBAD 中間層は、上述の通り高配向・細粒で高特性、長尺線材に適した中間層であると述べたが、製造速度に大きな問題を抱えていた。その原因は、選択的な成膜になることから、高配向のためには厚膜にする必要があり、そのため比較的長時間を要するからである。しかし、最近、技術の進歩により、比較的配向性が悪い、つまり高速で薄い IBAD 中間層であっても、その上に PLD 法で高速に CeO₂ 層を成膜することにより、短時間で高配向中間層が作製できる方法である。これを自己配向現象と呼ぶ。図 1.7 は、中間層の成膜時間と面内配向角の FWHM(Full Width Half Maximum) $\Delta\phi$ の関係を示す。IBAD 法単独では、所定の品質を得るためには $\Delta\phi < 10^\circ$ となるように 240 分程度の成膜時間が必要であるが、IBAD/CeO₂ の組み合わせでは(図中の○)、75 分の成膜時間で十分であることがわかる。

1.4.2 超伝導層の作製法

PLD 法は PVD(物理気相蒸着) 法の一つであり、真空チャンバー内の焼結体ターゲットにパルスレーザーを断続的に照射してアブレーションすることにより放出されるフラグメント(イオン、クラスタ、分子、原子)をターゲットと対向して配置された基板上に堆積し薄膜を作製する方法である。単純な工程でもっとも安定して高特性が得られる方法である。

1.5 Y 系超伝導線材の現状

これまでも述べたように、Y 系超伝導体は線材化が困難なため、実用長の線材(km オーダー)にはまだ至っていない。1.4.1 節で述べた IBAD/CeO₂ の組み合わせで、高速化とともに高配向化が可能である点があげられ、面内配向に関して $\Delta\phi$ で 4° 程度のもが得られ、 J_c で 380 万 A/cm² が確認されている。この IBAD/CeO₂ の組み合わせは、SRL において発見されたものである。

最近、日本においてこの手法を用いて、世界最高レベルの長尺線材開発に成功している。一つは、フジクラにおいて開発されたもので 100 m 級線材の超伝導層の厚膜化条件の適正化により、105 m 長の線材において end-to-end の臨界電流 I_c で 192 A/cm-w の特性を実現し、 $I_c \cdot L$ の積で世界最高の 13230 Am が得られている。もう一つは、IBAD-PLD 線材開発を実施してきた SRL 名古屋センターの成果である。自己配向 CeO₂ キャップ層に加えて、マルチプルーム PLD 法による YBCO 層の高速成膜に成功し、46 m 長で 182 A/cm-w の I_c を得ている。これは、 $I_c \cdot L$ 積でフジクラに次ぐ二番目の値となる。一方、世界的には、ドイツにおいて Göttingen 大学と ZFW が、IBAD 法により形成された YSZ 中間層上に、高速 PLD 法により超伝導層を形成する手法で、長尺化、高特性化を図っている。成果としては、高 I_c 化としては、0.2 m 長で、391 A/cm-w を得ており、長尺化では 10.3 m で 223 A/cm-w を得ている。米国では、MgO 材料を用いた高速成膜技術開発がロスアラモス国立研究所(LANL)を中心に行われているが、膜圧を増加するとともに結晶配向性が低下し、逆に極薄膜の制御性に課題が指摘されていた。最近、IBAD-MgO 層を成膜する前の第一層に Y₂O₃ を配することで厚膜時の配向性低下を抑制できたとの成果の報告がある。また、IGCSuper-Power 社において、70 A/cm-w の I_c 値を有する 100 m 長線材の

作製に成功しているとの報告がある。これが $I_c \cdot L$ 積において現在の世界三番目の値となっている。

1.6 本研究の目的

1.1 節でも述べたように、YBCO-coated 線材は次世代の線材として期待されており、臨界電流特性 (E - J 特性) を測定することは、今後の研究にとって非常に有意義であると言える。YBCO-coated 線材は従来の Bi 系線材に比べ、高磁界での J_c が高いことから磁界応用にきわめて有望な線材として注目されている。高磁界側での J_c つまり B_i を向上させるには、超伝導膜の厚さを厚くすることが有効であることが知られている。一方で低磁界側では膜厚の薄い試料において J_c が高くなることが知られている。これは、臨界電流特性が膜厚に依存しており、今後目的に応じた適切な膜厚を設計するために線材の臨界電流特性に対する膜厚を調べる必要がある。そのため、本研究では YBCO-coated 線材における膜厚の異なる試料での特性評価を直流四端子法で行い、臨界電流特性 (J_c, B_i) の評価を行う。また、その結果をピン力の分布を考慮した磁束クリープ・フローモデルを用いた解析や考察をする。

第 2 章 実験

2.1 試料

今回の研究で用いた試料は、超電導工学研究所 (SRL) 名古屋高温超電導線材開発センターが IBAD/PLD 法により製作した YBCO coated 線材である。第二中間層として CeO_2 層を成膜させてある (1.4 節参照)。中間層の GZO 層と CeO_2 層の厚さは、それぞれ $0.4 \mu\text{m}$, $1.2 \mu\text{m}$ である。試料の厚さ等は、表 2.1 のようになっており、 T_c のデータは、SQUID 磁力計 (Superconducting QUantum Interference Device: 超伝導量子干渉素子) で測定したデータであり、それ以外のデータは、SRL の方で測定したデータである。ただし、 I_c と J_c は自己磁界中での 77.3 K における値である。

表 2.1 試料一覧

試料	I_c (A)	J_c (MA/cm ²)	T_c (K)	d (nm)
#1	52.0	1.92	86.8	270
#2	27.5	0.76	87.3	360
#3	88.0	1.70	88.4	520

2.2 測定

2.2.1 直流四端子法による測定

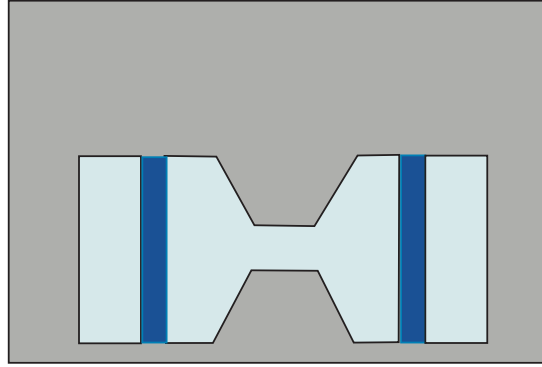
四端子法は、試料の E - J 特性を測定する手法の一つで、試料の両端から直接電流を通電し、試料中央部の端子間の電圧を測定することで E - J 特性を評価する手法である。実験装置が比較的簡単で、測定時間も比較的短くてすむなどの特徴をもつ。試料は図 2.1 のようにブリッジ状にケミカルエツ

チングして作成されたものを使用し、ブリッジのサイズはブリッジの狭まった部分で長さ 1.5 mm と幅 100 μm となっている。試料は図 2.1 のように保護膜として銀が蒸着 (最上層) されていて、その部分にリード線をつけて測定を行った。外側の二箇所から電流を通電し、内側の端子間に生じる電圧を測定することから E - J 特性を測定する。リード線と試料の間には接触抵抗があり通電によって熱が発生するが、この発熱による影響を出来るだけ抑えるために、電流は 1 秒間のパルス通電としている。今回の実験ではリード線と試料を圧着させて取付けた。その詳細については 2.2.2 節において説明する。

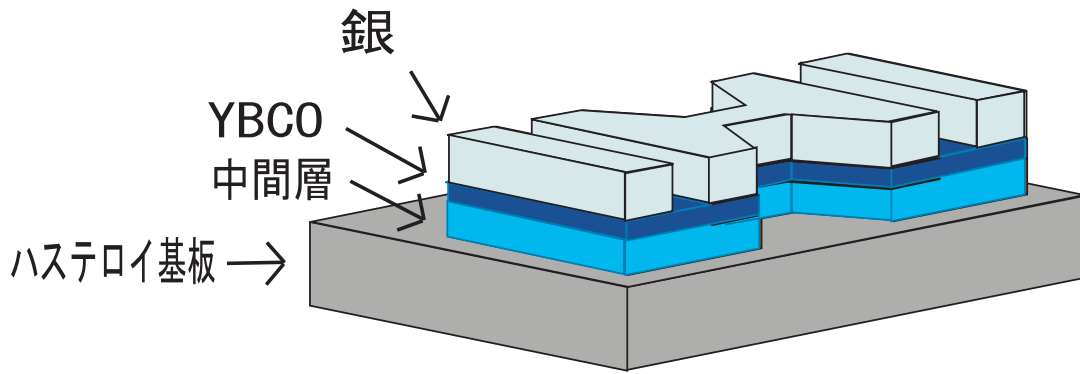
磁界は試料の表面に対して垂直に 0 から 7T まで加えた。温度は 75, 77.3, 80, 82, 85 K の範囲で測定し、電流は 1 μA から 1 A まで流した。

2.2.2 試料の取付け方

今回の実験では、前述したように端子の取付け方法として圧着を用いているが、試料に直接端子を接触させるためブリッジを痛めないように注意する必要がある。また、試料が横ずれしないように試料と同サイズの穴の空いたベーク材を用意し、そこに試料をはめ込み固定した。次に、試料の上に各端子を置き、ずれないように固定し、端子部分を数枚に重ねたベーク材を置き、最終的に上にアルミ版を置き結束バンドで試料が痛まない程度に抑えて固定した。



上から見たときの試料の概略図



試料の断面図

図 2.1 四端子法に用いた試料

第 3 章 結果及び検討

3.1 E - J 特性

図 3.1, 3.2, 3.3 に試料 #1, #2, #3 の 77.3 K における E - J 特性を示す。ここで、グラフの横軸は対数表示の電流密度 (A/m^2)、縦軸は対数表示の電界 (V/m) を表している。また、電流量を上げていくと超伝導体の抵抗が上がり、銀に電流が分流しはじめるため、今回の研究では、この銀の影響を削除するために、銀と超伝導体との分布定数回路を仮定して、銀の影響を削除した (付録参照)。

図から各温度において、外部磁界を増加させると E - J 曲線は電流密度が減少する方向にシフトし、傾きが小さくなっていることがわかる。これは、磁界を増加させることで磁束クリープを促進し、 E - J 特性の劣化を進めたことによるものである。

3.2 J_c - B 特性

図 3.4, 3.5, 3.6 にそれぞれ試料 #1, #2, #3 の J_c - B 特性を示す。ただし、電界基準を $E_c = 5.0 \times 10^{-4} V/m$ として J_c を定義した。ここで、グラフの横軸は外部磁界 (T)、縦軸は対数表示の臨界電流密度 (A/m^2) を表している。

図から低温においては J_c は磁界に対して依存性は少ないが、高温においては J_c の磁界依存性は大きく、 J_c の値は著しく減少していることがわかる。これは高温になると磁束クリープの影響を顕著に受けるためである。

図 3.7 に 3 つの試料の高温側における各試料の J_c - B 特性の比較を示す。ピン力 (A_m) の違いもあり膜厚の薄い試料での低磁界領域における J_c の増加は見られなかった。77.3 K では高磁界側での膜厚の厚い試料 #3 での J_c の向上は見られないが、高温になるにつれて #3 の J_c が、増加しているこ

とがわかる。これは膜厚が厚いほど温度の影響を受けにくい、つまり膜厚の厚いほど磁束クリープの影響を受けにくいためである。

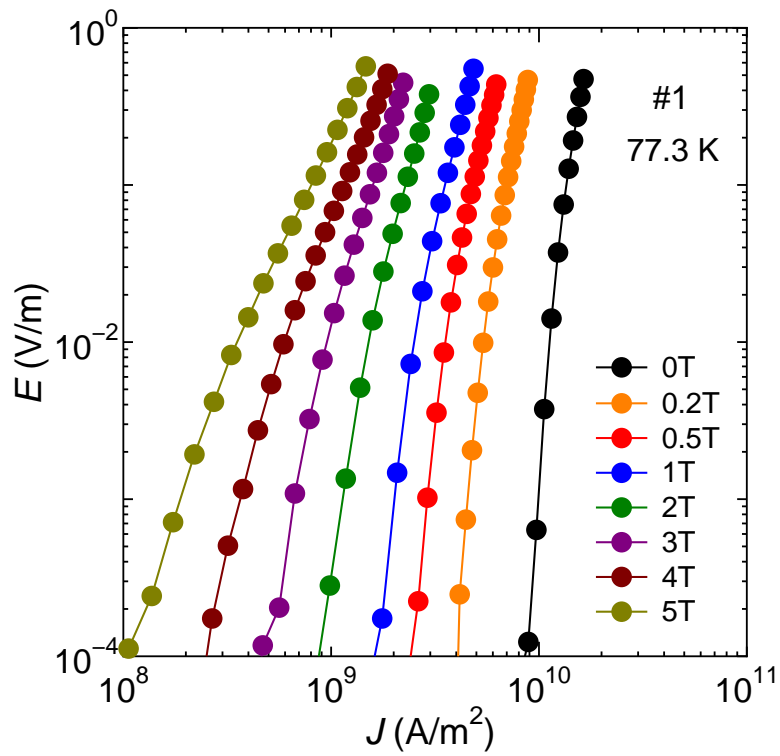


図 3.1 #1 の 77.3 K における E - J 特性

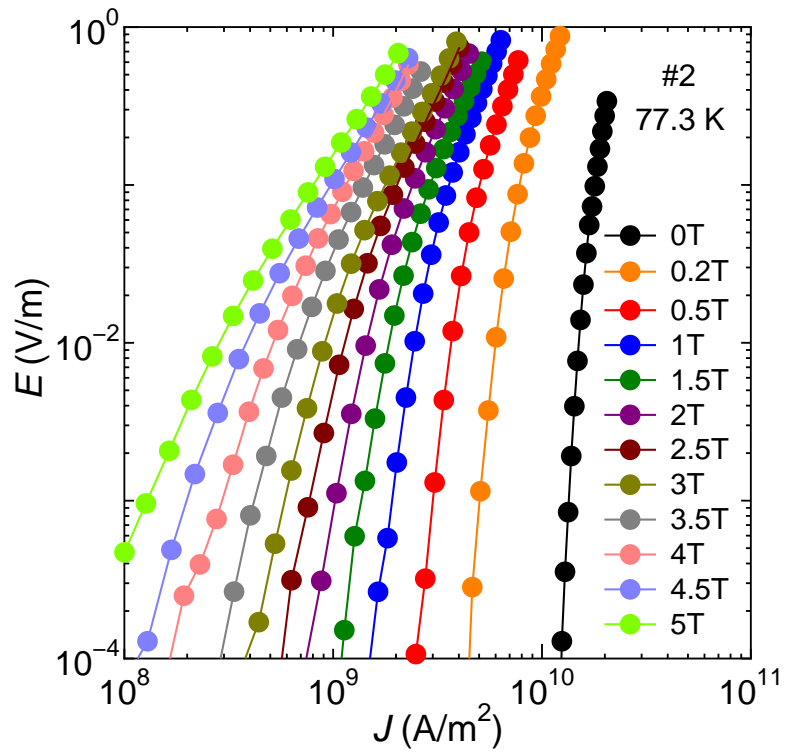


図 3.2 #2 の 77.3 K における E - J 特性

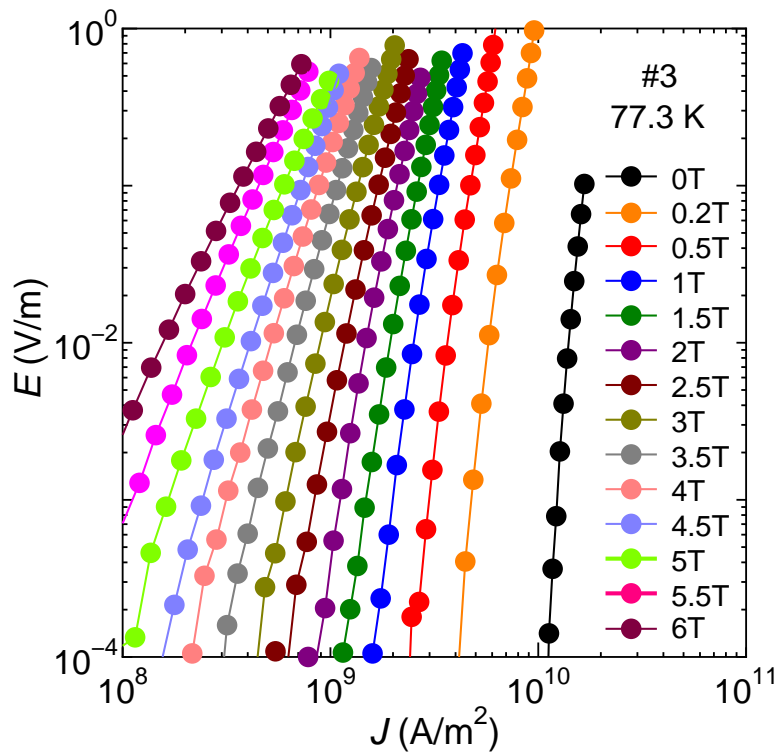


図 3.3 #3 の 77.3 K における E - J 特性

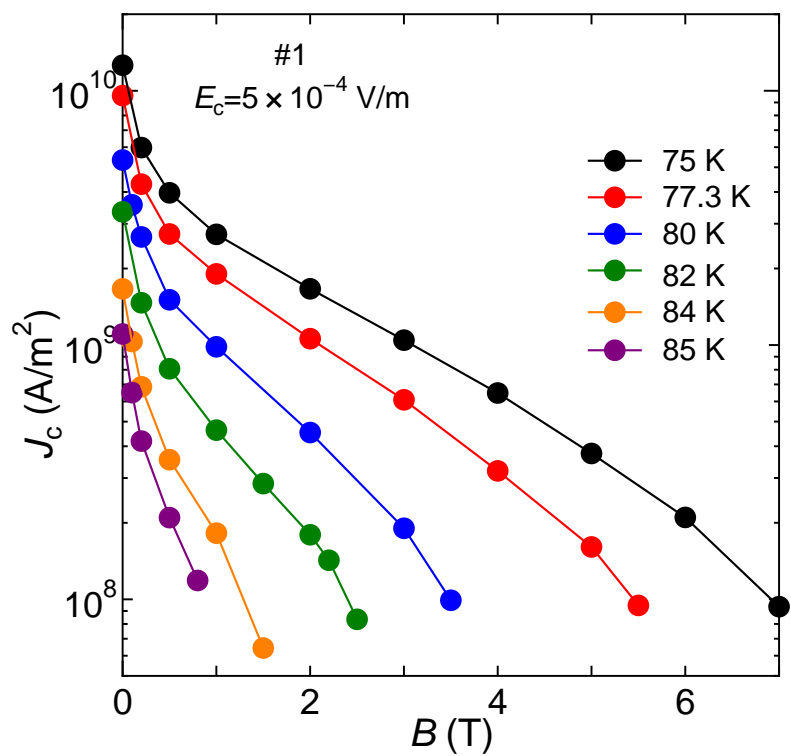


図 3.4 #1 の J_c - B 特性

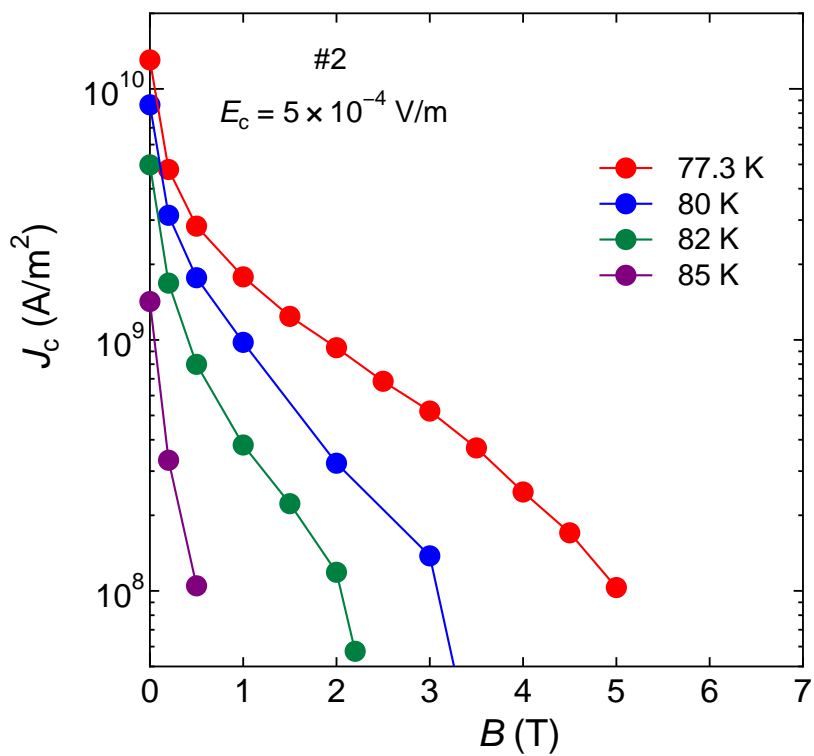


図 3.5 #2 の J_c - B 特性

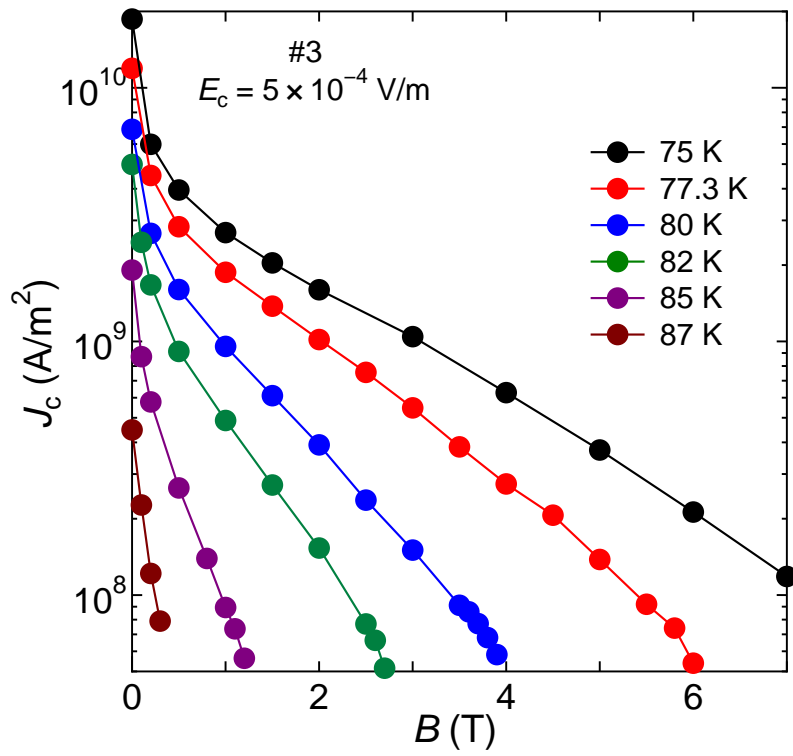


図 3.6 #3 の J_c - B 特性

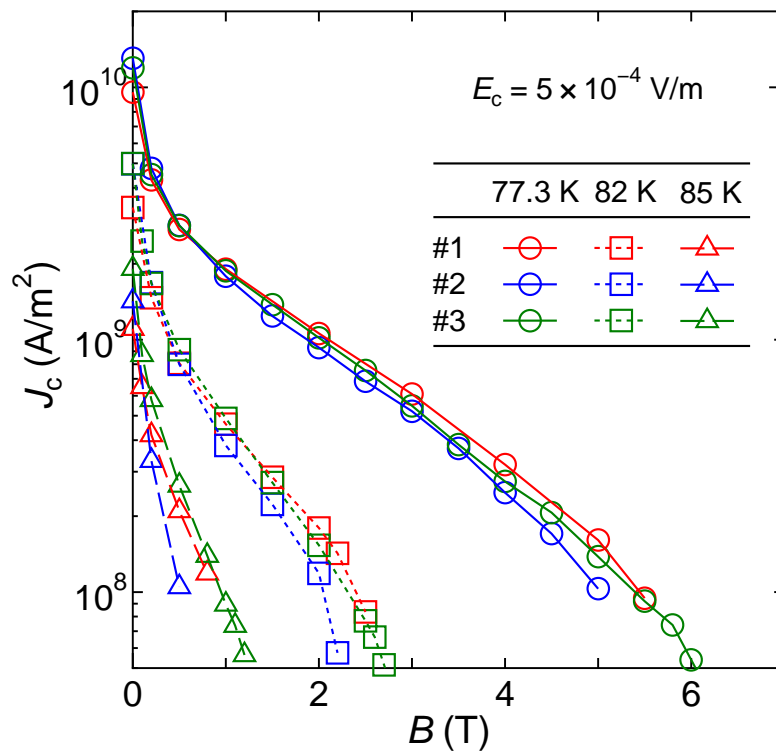


図 3.7 3 つの試料での J_c - B 特性の比較

3.3 不可逆磁界の温度依存性

3つの試料の不可逆磁界の温度依存性を図3.8に示す。不可逆磁界は $J_c = 5.0 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ となる磁界で定義した。通常、 B_i はある温度 T おいて $E = E_c$ (電界基準) で決定した J_c がゼロであるときの電界の値として定義されているため、(1.4)式において第2項を無視し、 $J = J_c = 0$ の極限で $U = U_0$ であることを考慮すると、

$$E_c = B_i a_f \nu_0 \left[\exp \left(-\frac{U_0(B_i)}{k_B T} \right) \right] \quad (3.1)$$

が得られる。これは、 B_i が J_c を決定する際に仮想的な電界がゼロあるとする電界 E_c, T 等の環境変数と U_0 により決定されることを示す。このことから、今回の実験結果において膜厚の厚い試料 #3 の B_i がわずかに増加していることが言える。しかし、一方で #1 とあまり差が見られていない。これは、#1 の g^2 が高いためピンポテンシャル U_0 が高くなるためだと考えられる。詳細については3.5節にて説明する。

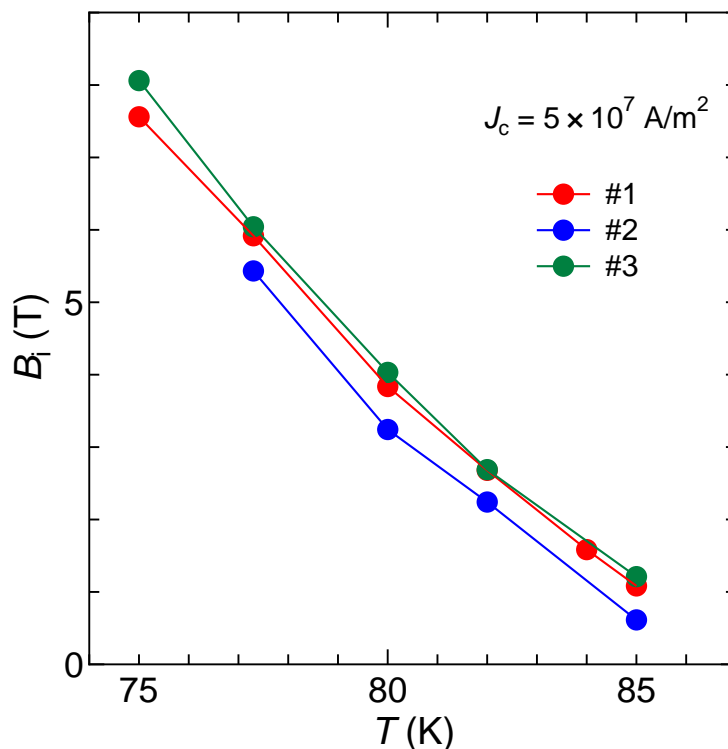


図 3.8 不可逆磁界の比較

3.4 磁束クリープ・フローモデルによる理論値との比較

磁束クリープ・フローモデル(1.3節参照)による理論値と実験値を比較した77.3 Kにおける E - J 特性を試料#1 ~ #3の順にそれぞれ図3.9 ~ 図3.11に示す。また、理論値と実験値を比較した J_c - B 特性を試料#1 ~ #3の順にそれぞれ図3.12 ~ 図3.14に示す。ここで、シンボルが実験値であり、実線が理論値を表している。この結果からわかるように、0 T以外では比較的よく一致していることがわかる。ここで、図3.15にlinearでプロットした0 T、0.5 Tでの E - J 特性を示す。図から0 Tでの理論値(実線)は、電流量が大きくなると磁束フローの影響を受けはじめる。この傾きは磁束フローによる電界のフロー比抵抗に依存している。今回、理論計算に用いたフロー比抵抗の値が違っているため、0 Tにおいて傾きが一致しなかったと考えられる。このとき用いた調整パラメータは表3.1に示すとおりである。

ここで、パラメータ m 、 γ は1.3.2節の(1.9)式にあるように、それぞれ温度依存性、磁界依存性を表している。解析結果から薄いほど磁界依存性が高くなっているが、これは厚い試料において B_i の向上のため磁界依存性が改善されたと考えられる。また、 δ も磁界依存性を表すパラメータであるが、今回の試料では比較的ピン力が強く、飽和現象を示すと考えられるので $\delta = 2$ とした。また、 A_m と σ^2 は1.3.5節の(1.23)式にあるように、それぞれピンの強さ、ピン力の分布幅を表している。 J_c はピン力に依存しており、解析結果から膜厚が薄いほどピン力が高くなっていることがわかる。これは $J_c \propto d^{-1/2}$ の関係から膜厚の薄い試料ほどピン力が高くなる。これから実際の J_c が表2.1の J_c のとおりになっていないことがわかる。また、薄いほど σ^2 が高くなっているが、これは薄い試料ほど相対的に荒く(表面が凸凹)均一性が悪いためだと考えられる。逆に厚さを増していくと相対的に均一になり、 σ^2 が低くなると考えられる。また、 g^2 は磁束バンドル中の磁束線の数を表しており、実験結果から薄い試料において高いことがわかる。これは膜厚が薄くなることにより縦方向の磁束バンドルサイズが制限され、ピンポテンシャルが横方向に広がっているため横方向の磁束バンドルサイズに相当する g^2 が高くなっていると考えられる。 g^2 に関しては次節で詳しく説明する。

表 3.1 調整パラメータ

試料	$d(\text{nm})$	A_m	σ^2	m	γ	g^2	δ
#1	270	9.5×10^{11}	0.12	1.3	0.65	24	2
#2	360	9.2×10^{11}	0.10	1.5	0.69	12	2
#3	520	8.8×10^{11}	0.09	1.6	0.70	10	2

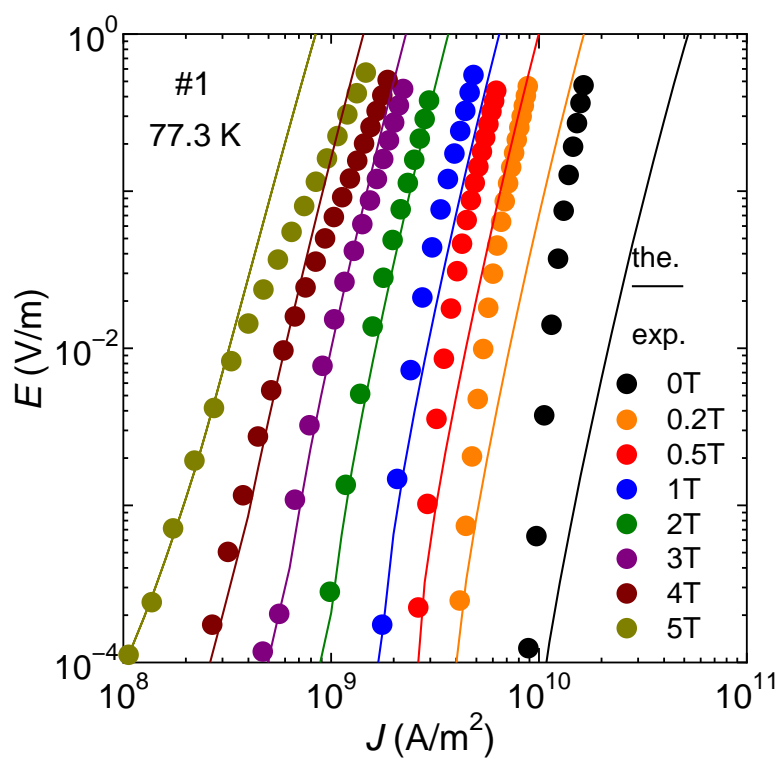


図 3.9 #1 の 77.3 K における E - J 特性の実験値と理論値の比較

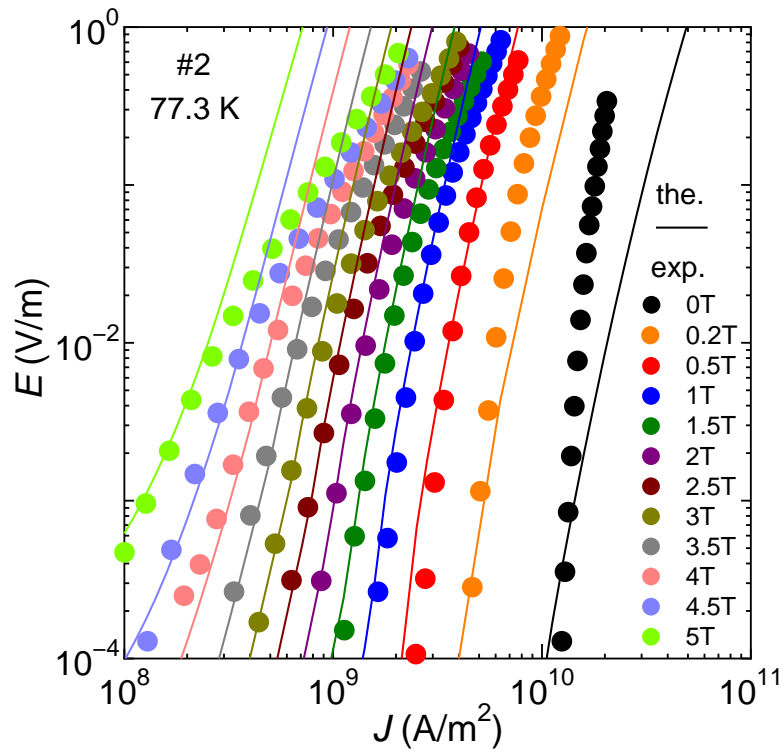


図 3.10 #2 の 77.3 K における E - J 特性の実験値と理論値の比較

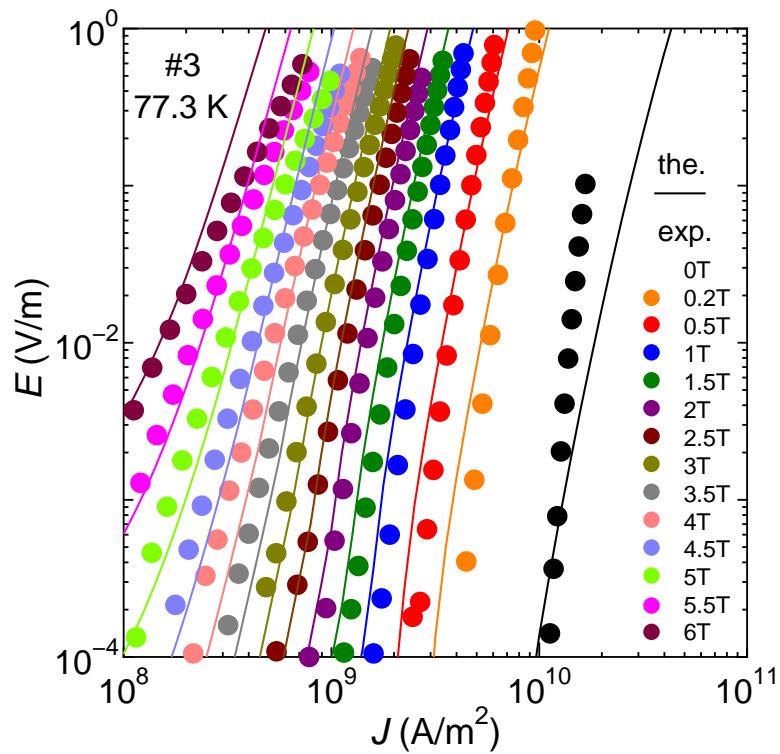


図 3.11 #3 の 77.3 K における E - J 特性の実験値と理論値の比較

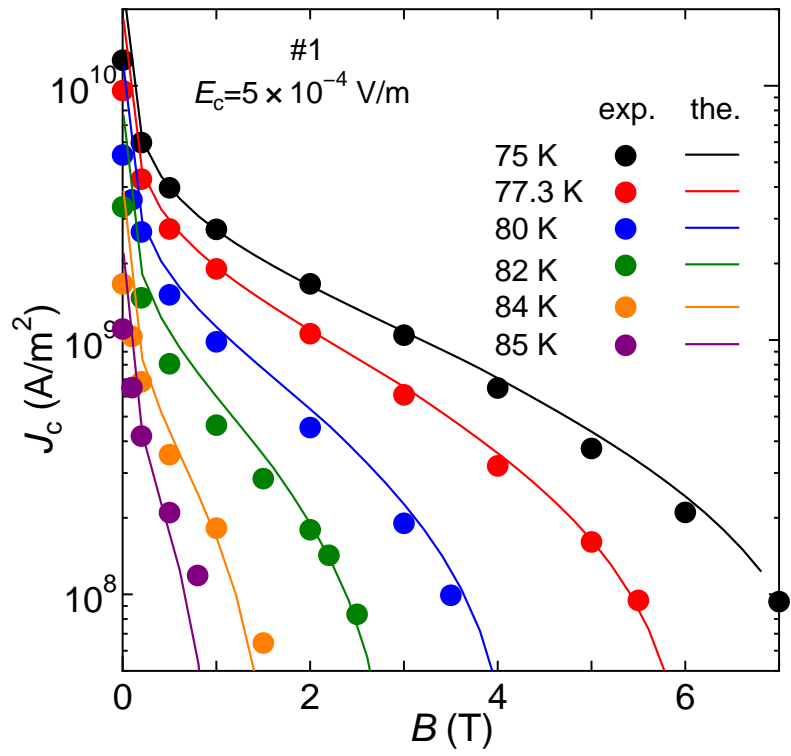


図 3.12 #1 の J_c - B 特性の実験値と理論値の比較

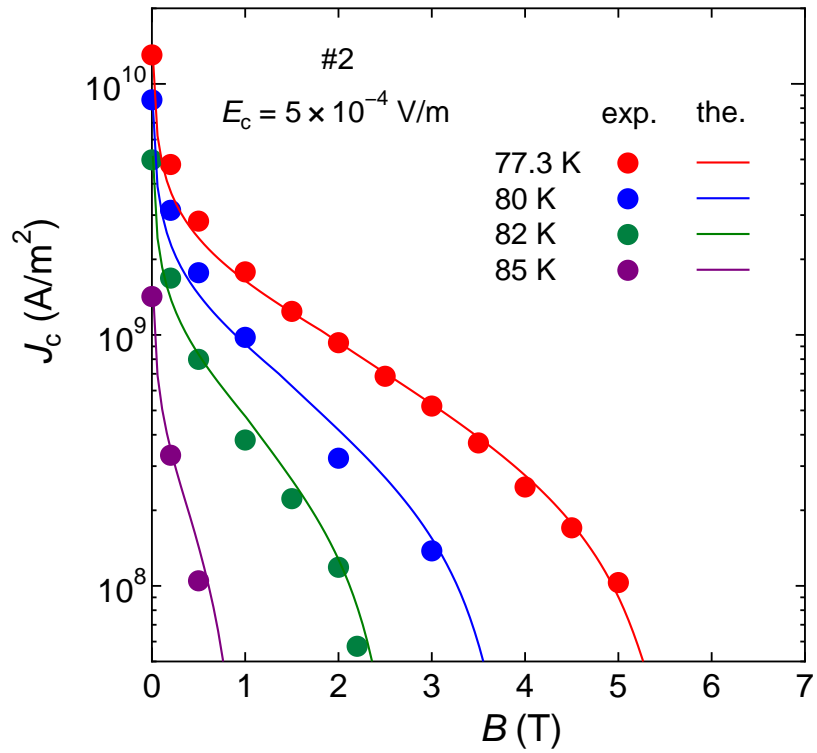


図 3.13 #2 の J_c - B 特性の実験値と理論値の比較

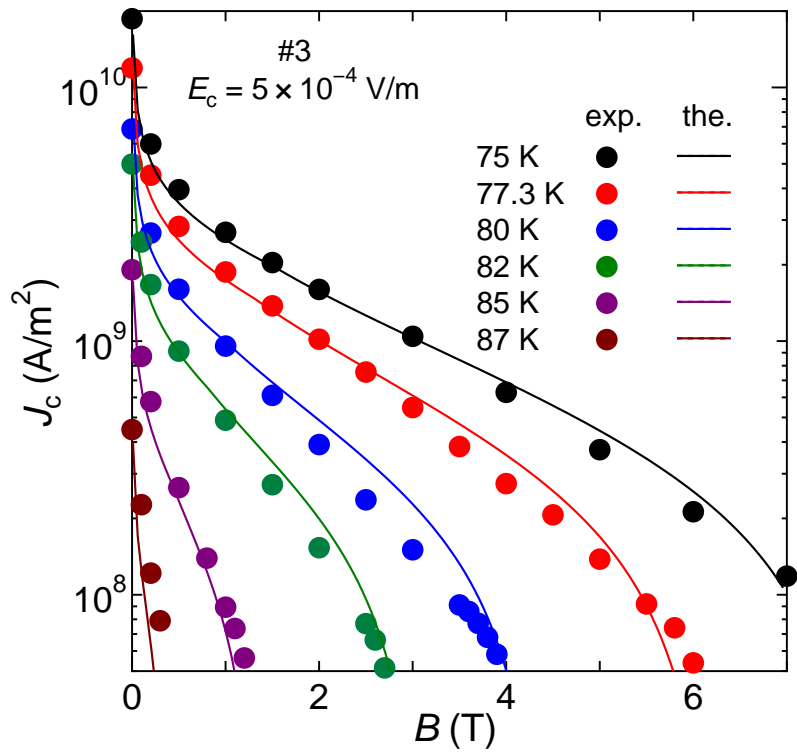


図 3.14 #3 の J_c - B 特性の実験値と理論値の比較

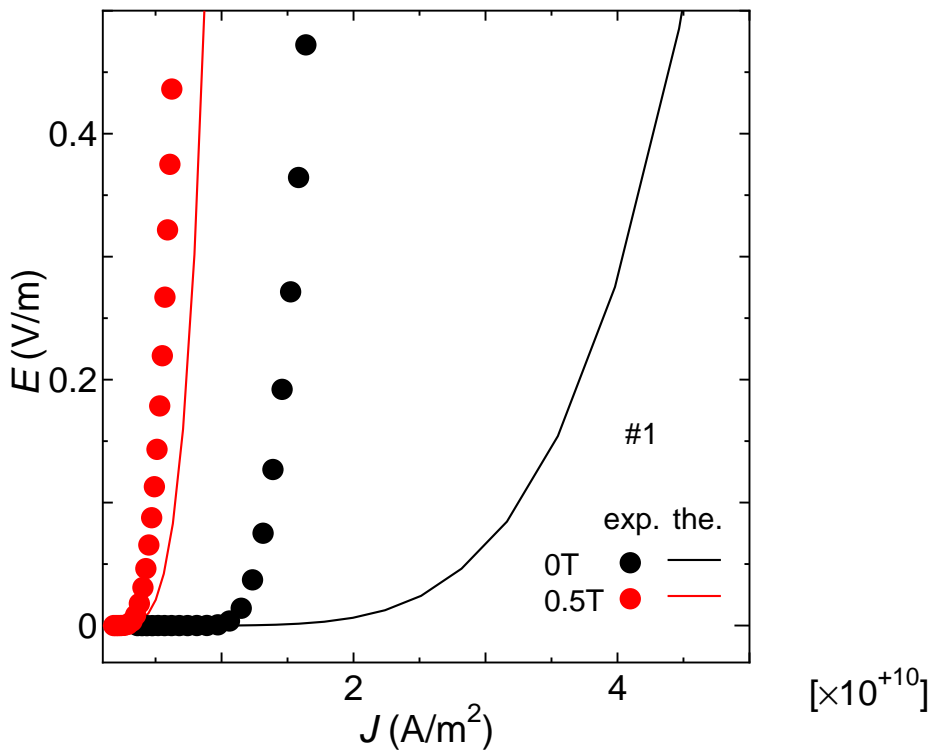


図 3.15 #1 の 77.3K における 0T と 0.5T の E - J 特性

3.5 不可逆磁界の厚さ依存性

図 3.16 に各試料における B_i の温度依存性の実験値と理論値の比較を示す。なお図中の破線は磁束クリープ理論による理論値である。理論値と実験値の各試料における大小関係は一致しており、理論値が実験値をうまく表現できていることがわかる。これをふまえて B_i の厚さ依存性について考えてみる。77.3 K における B_i の厚さ依存性の実験結果を図 3.17 に示す。膜厚が大きくなるにつれ、 B_i が大きくなっていることがわかるが、薄い試料 #1 の B_i が低くなっていない。これは試料が薄くなることによって横方向の相関距離が大きくなっているのではないかとということが挙げられる。

ここで横方向の相関距離を表すパラメータである g^2 は

$$g^2 = g_e^2 \left[\frac{5k_B T}{2U_e} \log \left(\frac{Ba_f \nu_0}{E_c} \right) \right]^{4/3} \quad (3.2)$$

で与えられる。ここで g_e は完全な磁束線格子の g 値で、 U_e はそのときのピンポテンシャルの値である。 $d \ll L$ の関係にあるときピンポテンシャル U_e は試料の厚さ d に比例することから $g^2 \propto d^{-4/3}$ が成り立つ。このため薄い試料において g^2 の値が高くなったと考えられる。これは試料が薄くなることにより縦方向の磁束バンドルサイズが制限され、ピンポテンシャルが横方向に広がっているため横方向の磁束バンドルサイズに相当する g^2 が高くなっていると考えられる。ここで、図 3.18 に g^2 の厚み依存性を示す。実線は $g^2 \propto d^{-4/3}$ の関係を表した傾きが $-4/3$ の直線である。図からわかるように各試料の g^2 が $d^{-4/3}$ に比例して変化していることがわかる。

このことから膜厚が薄くなるにつれて横方向の相関距離が大きくなり、不可逆磁界がさほど小さくならないと考えられる。

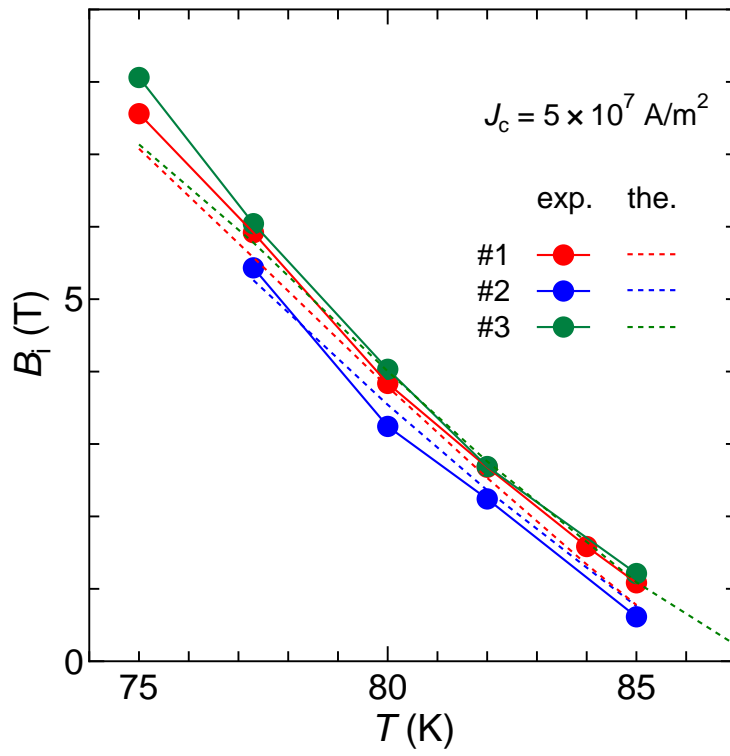


図 3.16 各試料における B_i の温度依存性の実験値と理論値の比較

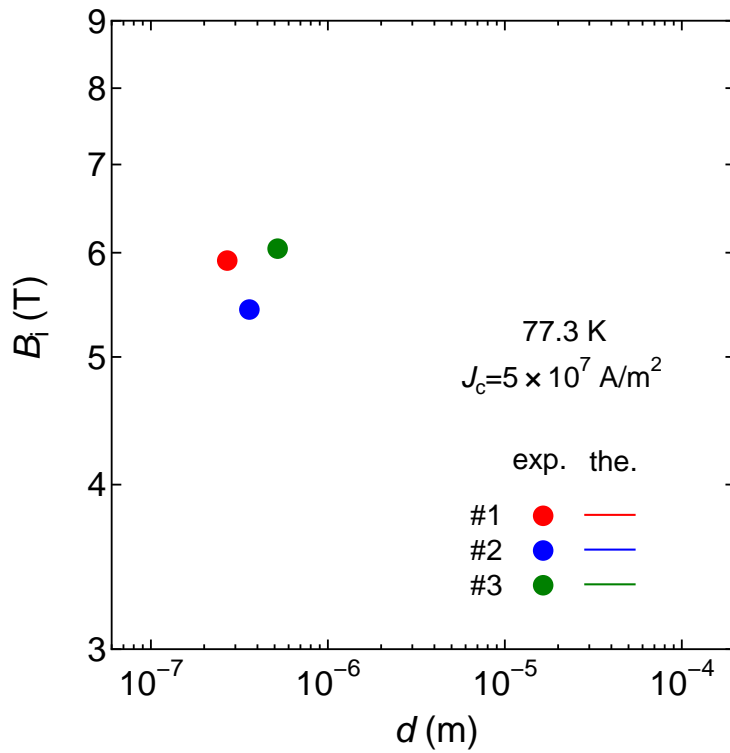


図 3.17 77.3 K における不可逆磁界の厚さ依存性

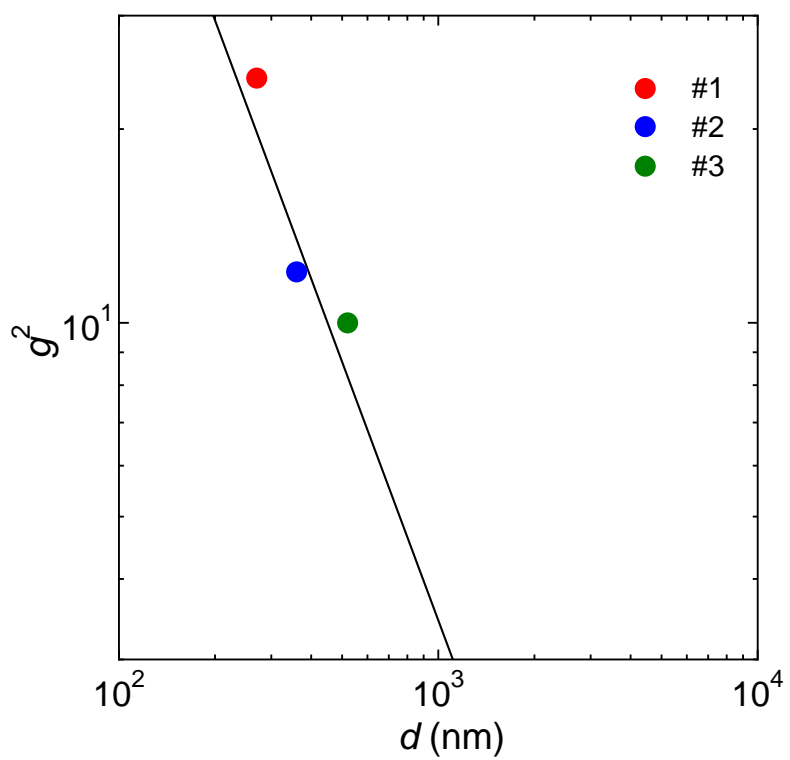


図 3.18 g^2 の膜厚依存性

第 4 章 まとめ

超伝導 YBCO-coated 線材の不可逆磁界の超伝導層の厚みに対する依存性を調べるため超伝導層の厚さが異なる三つの試料の E - J 特性を四端子法で測定し、その E - J 特性から臨界電流密度を求め、不可逆磁界を評価した。その結果をピン力の分布を考慮した磁束クリープ・フローモデルによる解析結果と比較検討を行った。その結果以下のことが明らかになった。

- 今回はピン力の違いもあり膜厚の薄い試料での低磁界領域における J_c の増加は観測できなかったが、厚い試料の高温での J_c の増加がわずかに観測することができた。
- ピン力の分布を考慮した磁束クリープ・フローモデルを用いて実験結果を説明できた。その解析結果から A_m と σ^2 が厚くなるほど低くなり、 γ が高くなる結果が得られた。これは、膜厚による J_c 、超伝導層の均一さや磁界中特性の変化により説明できた。また、膜厚の変化に伴い g^2 の値も変化しており、膜厚が薄くなるにしたがって値が高くなっていた。これは、膜厚が薄くなることにより縦方向の磁束バンドルサイズが制限されピンポテンシャルが横方向に広がっているためだと考えられる。
- 77.3 K における B_i の厚さ依存性から膜厚が大きくなるにつれ、 B_i の値が大きくなっていることがわかるが、一方で薄い試料 #1 の B_i が低くならなかった。これは横方向の相関距離を表すパラメータ g^2 が大きくなっているからだと考えられる

付録 A 銀の影響を考慮した E - J 特性の解析

A.1 銀の影響を取り除く解析

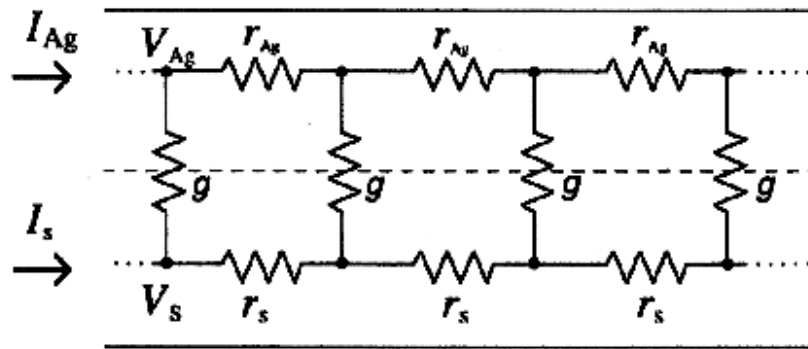


図 A.1 分布定数回路モデルによる等価回路

十分に長い銀シース超伝導テープに電流を流す場合を考える。通常実験で行われるように両端 ($x = 0, L$) において電流リードを接続し、これから銀シースを経て超伝導テープに電流を流すとする。今回使用した試料は小さいため図 A.1 のような分布定数回路モデルによる等価回路を仮定した。ただし、 V_{Ag} は銀の電位、 V_S は超伝導体の電位、 I_{Ag} は銀に流れる電流、 I_S は超伝導体に流れる電流、 r_{Ag} は銀の単位長当たりの抵抗、 r_S は超伝導体の単位長当たりの抵抗、 G は銀と超伝導体の単位長さ当たりの接触コンダクタンスを表す。また、 $I = I_{Ag} + I_S$ であり、全体を流れる電流である。

図 A.1 の等価回路により、次のような関係式が得られる。

$$dV_{Ag} = -r_{Ag} dx I_{Ag}, \quad (A.1)$$

$$dV_S = -r_S dx I_S, \quad (A.2)$$

$$(V_{Ag} - V_S) G dx = -dI_{Ag} \quad (A.3)$$

これら3式と $I = I_{Ag} + I_S$ より I_{Ag} についての式

$$\frac{1}{G} \frac{d^2 I_{Ag}}{dx^2} - (r_{Ag} + r_S) I_{Ag} + r_S I = 0 \quad (\text{A.4})$$

が得られえ。境界条件 $I_{Ag}(x = 0) = I_{Ag}(x = L) = I$ でこの微分方程式を解くと

$$I_{Ag}(x) = \frac{I}{r_{Ag} + r_S} \left[\frac{\cosh \frac{1}{\alpha} (x - \frac{L}{2})}{\cosh \frac{L}{2\alpha}} r_{Ag} + r_S \right] \quad (\text{A.5})$$

となる。ただし、 $\alpha = 1 / \sqrt{G(r_{Ag} + r_S)}$ であり、 α は銀から超伝導体へ分流する距離を表す。

実際に計算するときには、接触コンダクタンスの値がわからないので G をパラメータとして実験値と比較させて求めた。その結果、 G は 10^{13} S となった。この結果は、試料と端子を圧着させているため接触抵抗は非常に小さいので妥当であると考えられる。銀の抵抗は、 T_c 以上で電流を流したときの $V-I$ 特性の結果から各温度と磁場での抵抗値を求めた。また、銀に流れる電流は距離に対する平均をとり計算している。

謝辞

本研究を行なうにあたり、多大なる御指導、助言を頂いた松下照男教授に深く感謝いたします。また、様々な助言や指導、ご協力をして頂いた小田部荘司助教授、木内勝助手、山内浩太郎さんに深く感謝いたします。最後に、公私共々お世話になりました松下研究室、小田部研究室の皆様にも深く感謝いたします。また、試料を提供して下さったSRL名古屋高温超電導線材開発センターに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 低温工学 第39巻第11号 p.511
- 2) 松下照男著：磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書) p.133
- 3) 大和秀好: 超伝導体のピンニング特性に及ぼす次元性の影響に関する研究 [九州工業大学修士論文 平成10年] p.9
- 4) 和田浩志: Bi-2212 薄膜の不可逆磁界の膜厚依存性に関する研究 [九州工業大学修士論文 平成15年] p.36