

CVD 法により作製された YBCO テープ線 材の超伝導特性の超伝導層厚依存性

姫木 携造

平成 21 年 2 月 13 日

情報システム専攻

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	磁束クリープ	2
1.3	磁束フロー	5
1.4	ピン・ポテンシャル U_0	6
1.5	磁束クリープ・フローモデル	7
1.6	磁化の緩和	8
1.7	不可逆磁界	10
1.8	YBCO テープ線材	11
1.8.1	高温超伝導体	11
1.8.2	IBAD/PLD 法による YBCO テープ線材の厚さ依存性	12
1.9	本研究の目的	14
第 2 章	実験	15
2.1	試料作製方法	15
2.1.1	IBAD 法	15
2.1.2	MS-CVD 法	16
2.2	測定方法	16
2.2.1	直流四端子法	16
2.2.2	直流磁化測定	17
2.2.3	磁化緩和測定	19
第 3 章	測定結果	20
3.1	E - J 特性	20
3.2	臨界電流密度特性	21
3.3	不可逆磁界特性	25
3.4	緩和特性	26
3.5	n 値特性	27
第 4 章	解析及び考察	29
4.1	臨界電流特性の実験値と理論値の比較	29
4.2	不可逆磁界の実験値と理論値の比較	30
4.3	ピンニングパラメータ	31

4.4	見掛けのピンポテンシャル U_0^* の実験値と理論値の比較	34
第5章	まとめ	37
5.1	臨界電流密度特性	37
5.2	緩和特性	38
参考文献		40

表目次

2.1	試料諸元	16
4.1	ピンニングパラメータ。温度依存性 m については上段が低温領域 (20–70 K)、下段が高温領域 (77.3–80 K) での値を示す。温度依存性 m の括弧内の数値は通常電界領域での値を示す。	32

図目次

1.1	磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念図	3
1.2	磁束線の変位に対するピン力密度の変化	6
1.3	ピン力パラメータ A の分布の概形	9
1.4	温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$	10
1.5	(a)Bi-2212 超伝導体 (b)YBCO 超伝導体の結晶構造	11
1.6	YBCO, Bi-2223, Nb_3Sn の様々な温度での臨界電流密度 J_c の比較 ⁴⁾	11
1.7	MPMT-PLD テープの $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ の超伝導層厚依存性 ⁶⁾	12
1.8	MPMT-PLD テープの 77.3 K, s.f. における I_c の超伝導層厚依存性 ⁶⁾	12
1.9	MPMT-PLD テープの 77.3 K, s.f. における J_c とその YBCO 層の a 軸方向に 配向した結晶量 (A_a) の超伝導層厚依存性 ⁶⁾	13
1.10	MPMT-PLD テープの超伝導表面の表面粗さ (R_a) の超伝導層厚依存性 ⁶⁾	13
1.11	IBAD/PLD 法による YBCO テープ線材の低磁界 (0.1 T) での J_c の厚さ依存性	14
1.12	IBAD/PLD 法による YBCO テープ線材の不可逆磁界 B_i の厚さ依存性	14
2.1	YBCO テープ線材の試料構成	15
2.2	4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯 に囲まれた領域	18
2.3	4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程と減磁過程における磁束密度 の空間分布	18
3.1	77 K での各試料 (a)#1 (b)#3 (c)#5 における四端子法により得られた $E-J$ 特性。	20
3.2	77-80 K での各試料 (a)#1 (b)#3 (c)#5 における四端子法により得られた J_c-B 特性。	21
3.3	20-80 K での各試料 (a)#1 (b)#3 (c)#5 における直流磁化法により得られた J_c-B 特性。	22
3.4	77 K での試料 #1 #3 #5 における四端子法により得られた J_c-B 特性。(a) が絶対値、(b) が規格化 J_c での比較。	23
3.5	77 K での試料 #1 #3 #5 における直流磁化法により得られた J_c-B 特性。 (a) が絶対値、(b) が規格化 J_c での比較。	23
3.6	77 K、0.1 T での J_c の厚さ依存性。	24
3.7	77, 80 K での不可逆磁界 B_i の厚さ依存性。	25
3.8	20, 40 K での各試料 (a)#1 (b)#3 (c)#5 における直流磁化測定より得られ た磁化緩和特性。	26

3.9	20, 40 K での #1 #3 #5 における見掛け上のピンポテンシャル U_0^* の磁界依存性。	27
3.10	試料 #1 #3 #5 における (a) 通常電界領域での 77 K、また低電界領域 (b) 77 K, (c) 20 K, (d) 40 K での n 値特性。	28
4.1	77 K での各試料 (a) #1 (b) #3 (c) #5 における四端子法により得られた E - J 特性の実験値と理論値。シンボルが実験値で実線が理論値。	29
4.2	20-80 K での各試料 (a) #1 (b) #3 (c) #5 における直流磁化法により得られた E - J 特性の実験値と理論値。シンボルが実験値で実線が理論値。	30
4.3	77 K での不可逆磁界 B_i の厚さ依存性の実験値と理論値。シンボルが実験値で破線が理論値。	31
4.4	77 K での #1, #3, #5 におけるパラメータ g^2 とその理論値の磁界依存性。(a) が通常電界領域、(b) が低電界領域。	33
4.5	77 K での不可逆磁界 B_i の実験値とフィッティングパラメータより見積もられた $g^2 J_{c0} d$ の厚さ依存性。	33
4.6	20 K での #1, #3, #5 における見掛け上のピンポテンシャル U_0^* の磁界依存性の (a) 実験値と (b) 理論値。	34
4.7	40 K での #1, #3, #5 における見掛け上のピンポテンシャル U_0^* の磁界依存性の (a) 実験値と (b) 理論値。	34
4.8	低電界領域での #1, #3, #5 における J_c - B 特性。(a) が 20 K、(b) が 40 K。	35
4.9	低電界領域での #1, #3, #5 におけるピンニング層間距離 L の磁界依存性。(a) が 20 K、(b) が 40 K。	36

第 1 章 序論

1.1 はじめに

1911年にオランダのライデン大学の Kamerlingh-Onnes は液体ヘリウムを用いて水銀の抵抗が 4 K 以下の極低温で突然消失する現象を発見した。これは今までにない物理現象であることが分かり、このような現象を示す物質は超伝導体と呼ばれるようになった。超伝導状態においては電気抵抗が無いことから大電流を通電できることが期待された。そのためにコイル状の超伝導体を用いた強力な電磁石の作製が試みられたが、ある磁界を境にして超伝導状態が保てないために応用は失敗に終わった。この様に、超伝導体はある温度、磁界の範囲内によってのみその特性を示すことが分かった。それぞれは臨界温度 (T_c)、臨界磁界 (B_c) と呼ばれ、超伝導体の特性を示す指標となっている。その後超伝導分野において目覚ましい進展は無かったものの、1950年代に金属系超伝導体の超伝導発現機構を説明する BCS 理論によって超伝導現象の本質的な理解が与えられた。BCS 理論によると T_c は 30 K を超えることはないだろうと予想されていた。しかし 1986年に Bednorz と Müller によって 30 K を超える銅酸化物超伝導体、La-Ba-Cu-O が発見された。その後も次々と T_c の記録を更新する銅酸化物超伝導体が発見され、遂には液体窒素温度 (77.3 K) 以上の T_c を持つものも発見され、当時超伝導フィーバーと呼ばれるほどに T_c の更新は目まぐるしいものがあった。その後、2001年に青山学院大学の秋光純教授らによって金属超伝導体である MgB_2 が発見された。この物質は試薬として販売されていたことや T_c が約 39 K あり、金属系超伝導としては最も高い値を示すことなどから注目が集まった。さらに 2008年2月には東京工業大学の細野秀雄教授らによって鉄ヒ素系の超伝導体が発見された。発見当初 T_c は 26 K であったが研究開発競争によって瞬く間に T_c は 50 K を超える値を記録した。鉄ヒ素系超伝導体は応用はもちろんであるが、超伝導体は磁性体と相性が悪いとされているためにその超伝導発現機構にも注目が集まっている。

ところで現在、超伝導体がもつ特殊な物理特性を利用した応用技術が活躍しつつある。医療分野においては MRI(核磁気共鳴画像法)、輸送分野ではリニアモーターカー、電力分野では送電ケーブルや SMES(超伝導磁気エネルギー貯蔵) など多岐に渡る分野で超伝導技術の応用が期待されている。しかし冒頭で紹介した超伝導体を用いた電磁石応用がうまく行かなかったように、応用水準を満たす超伝導体材料は限られている。ここで超伝導体の物性について話をすると、まず電気抵抗がゼロであることとマイスナー(完全反磁性)効果を示すことが超伝導体の定義となる。さらに超伝導体には磁性の振る舞いの違いから第一種超伝導体と第二種超伝導体とに分類される。第一種超伝導体は

T_c 以下の状態で B_c までマイスナー効果を示し、それ以上の磁界では超伝導状態は消失する。第二種超伝導体でも同様に T_c 以下の状態において、ある一定の磁界まではマイスナー効果を示すが、その磁界を超えると超伝導体内に磁束の侵入を許すものの、超伝導状態を保とうとする。このマイスナー効果が失われる磁界を下部臨界磁界 (B_{c1}) と呼ぶ。さらに B_{c1} 以降は超伝導体内に侵入する磁束量が増え、さらに磁界を増加するとある磁界をもって超伝導状態が消失する。この磁界を上部臨界磁界 (B_{c2}) と呼ぶ。第一種超伝導体の B_c に比べて非常に高い B_{c2} を有する第二種超伝導体が存在するため、高磁界応用の場合は第二種超伝導体が用いられる。また B_{c1} から B_{c2} の間では超伝導体内に磁束線が侵入していることから混合状態と呼ばれるが、ほとんどの応用ではこの混合状態下での利用となる。混合状態下では超伝導体内に磁束線が侵入していることを考えれば超伝導電流の影響で磁束線が Lorentz 力を受ける。超伝導体内に流れる電流密度を J とすると磁束線が受ける Lorentz 力 F_L は侵入した磁束線の磁束密度を B とし、 $F_L = J \times B$ と表せる。すなわち磁束線はこの F_L による駆動力を受け速度 v を持つ、すると電磁誘導によって、 $E = B \times v$ の電界が発生することになり、損失が生じる。こうした損失をなくすためには磁束線の運動を止める必要があるこのことをピンニングと呼ぶ。実際には Lorentz 力を打ち消す力が必要であり、この単位体積当たりの力をピン力密度 F_p と呼ぶ。 JB がこの F_p を超えなければ電界が発生せず、電気抵抗無しに流せる最大電流密度 J_c は $J_c = F_p/B$ と表せ、これを臨界電流密度と呼ぶ。そのため応用の際には T_c 、 B_{c2} に加え臨界電流密度 J_c が非常に重要なパラメータとなる。

現在応用が実現されている超伝導材料は NbTi 等の金属系超伝導体が大半を占める。これらは通常は低い T_c のために液体ヘリウムを冷媒として使用する場合がほとんどである。そのために冷却コストが高価となってしまう。また、 B_{c2} の制限のために金属系超伝導体単独での高磁界発生マグネットの作製は困難である。この様に現在の实用材料には様々な課題があり次世代超伝導材料が求められている。近年では銅酸化物超伝導体である $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) 超伝導体の実用化が期待されている。YBCO 超伝導体は T_c が約 90 K と高く液体窒素を冷媒とした、もしくは冷凍機を用いた場合でも低負荷での運用が可能であり、金属系超伝導体と比較して優れたコストパフォーマンスを示す。また優れた磁界特性を有しており、高磁界発生マグネットの作製にも貢献できるものと考えられる。しかし YBCO 超伝導体は結晶配向を揃えなければ優れた特性を示さないことで知られており、現在高特性を示す YBCO テープ線材の作製には高コストな技術を要することが欠点と言える。そこで実用化に向けてより低コストで優れた特性を示す YBCO テープ線材の開発が進められている。こうした中で成果のあるテープ線材について特性改善のメカニズムを探るために超伝導特性を評価することが重要である。

1.2 磁束クリープ

混合状態においては超伝導体に侵入した磁束をピンニングすることによってゼロ抵抗を実現している。しかし現実的にはピン止めされ準安定状態にある磁束は熱振動によって真の安定状態へと緩和する現象が知られており、これを磁束クリープと呼ぶ。この磁束の移動の際、磁束線は何本かのまとまった集団で運動すると考えられ、この磁束線の集団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 1.1 のようなモデルで説明できると考えられる。図の谷の部分（点 A、点 C など）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。仮に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

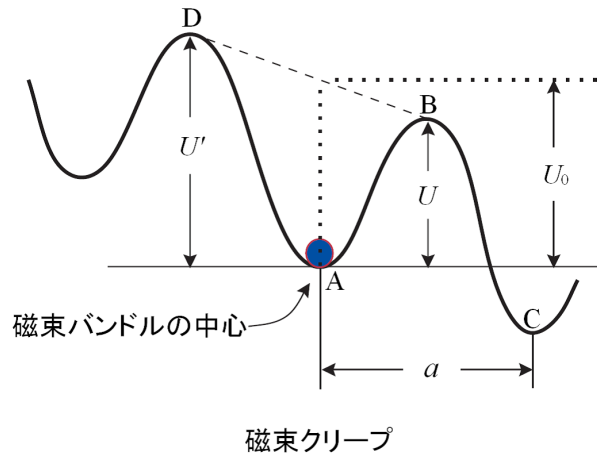


図 1.1. 磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念図

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、Lorentz 力による仕事の部分を除いてほぼ元のエネルギー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。従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ぶ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。従って、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 v_+ は

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

となる。同様に 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¹⁾。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 $\zeta \simeq 2\pi$ 、大きな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} は磁束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る。従って $E = B \times v$ の関係より、生じる電界の大きさは

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

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(1.6節)。

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 x に対するエネルギー $F(x)$ の変化のは、図1.1のようなポテンシャルで近似的に与えられる。このポテンシャルが正弦波的に変化すると仮定すると、

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

のように表せる。ここで、 $U_0/2$ はポテンシャルの変化の振幅、 $k = a_f/2\pi$ は波数、 $f = JB$ はLorentz力の傾きを表していて、 V は磁束バンドルの体積である。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率はゼロになるので、 $F'(x)$ 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1.1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

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

と表される。ただし、ここで $\sin(\cos^{-1}x) = \sqrt{1-x^2}$ を用いた。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

$$\left(\frac{2f}{U_0k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.8)$$

の関係が得られる。 j は規格化電流密度である。また、 J_{c0} の温度及び磁界依存性は経験的に

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

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、 $k = a_f/2\pi$ 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 (1.5) 式を整理すると

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

のように求まる。

1.3 磁束フロー

磁束フローとは $J > J_{c0}$ の領域においてピン力が Lorentz 力を支えきれなくなり、全ての磁束線が連続的に運動している状態を表す。図 1.1 にて磁束フロー状態を説明すると、図に示す状態よりさらに Lorentz 力が増加すると、それに伴いエネルギー・バリア U は減少する。すると U が負の値をとる状態になり ($J > J_{c0}$)、磁束バンドルが感じるエネルギー変化において、準安定状態を示す場所が消失してしまい磁束バンドルが連続的に運動することが説明できる。

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、ピン力密度はこれと反対方向に働く。Lorentz 力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、すなわち $J < J_{c0}$ の場合の釣り合いの式は

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

となる。ここで F_p はピン力密度を示す。ここから、 $J = F_p/B = J_{c0}$ の関係が得られる。

一方、 $J > J_{c0}$ の場合の釣り合いの式は、粘性力を考慮して

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

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 $J_{c0} = F_p/B$ 及び $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ の関係を用いて J について解くと

$$J = J_{c0} + \frac{E}{\rho_f} \quad (1.15)$$

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。

1.4 ピン・ポテンシャル U_0

実験結果によれば、磁束線が臨界状態から、これまでの変位と反対側に変位したとき、ピン力密度は図 1.2 のように $-J_c B$ から $J_c B$ へと変化する。すなわち、初期状態 ($u = 0$) からの変位量 u が小さい範囲では、ピン力密度は u とともにほぼ線形に変化し、現象は可逆である。このときの変化率 α_L を Labusch パラメータといい、ピンニングの強さを表している。磁束線の平均変位 u が大きくなるにつれて、局所的にはピン・ポテンシャルから飛び出す磁束線が現れ始め、現象は可逆から不可逆へと移行する。このときの距離 d_i は磁束線がピンの影響を線形に受ける距離、すなわち磁束線の運動が可逆であるピンからの距離であり相互作用距離と呼ばれる量である。これは平均化されたピン・ポテンシャルの半径を表している。さらに変位が大きくなるとピン力密度は $J_c B$ の値に漸近し、現象は完全に不可逆な臨界状態モデルで記述されるようになる。また図 1.2 において $\alpha_L d_i = J_c B$ の関係がある。ただし、ここで注意しなければならない事は、クリープの影響を受けない場合のポテンシャルを、実験結果である図 1.2 から求まるポテンシャルを用いて表す事はできないということである。そこで、こうした仮想的な場合でも図 1.2 のような関係が成り立つと仮定し $J_c \rightarrow J_{c0}$ とする。従って、 $\alpha_L d_i = J_{c0} B$ という関係が導かれる。図 1.2 の力を変位 u で 0 から d_i まで積分することにより磁束線の単位体積

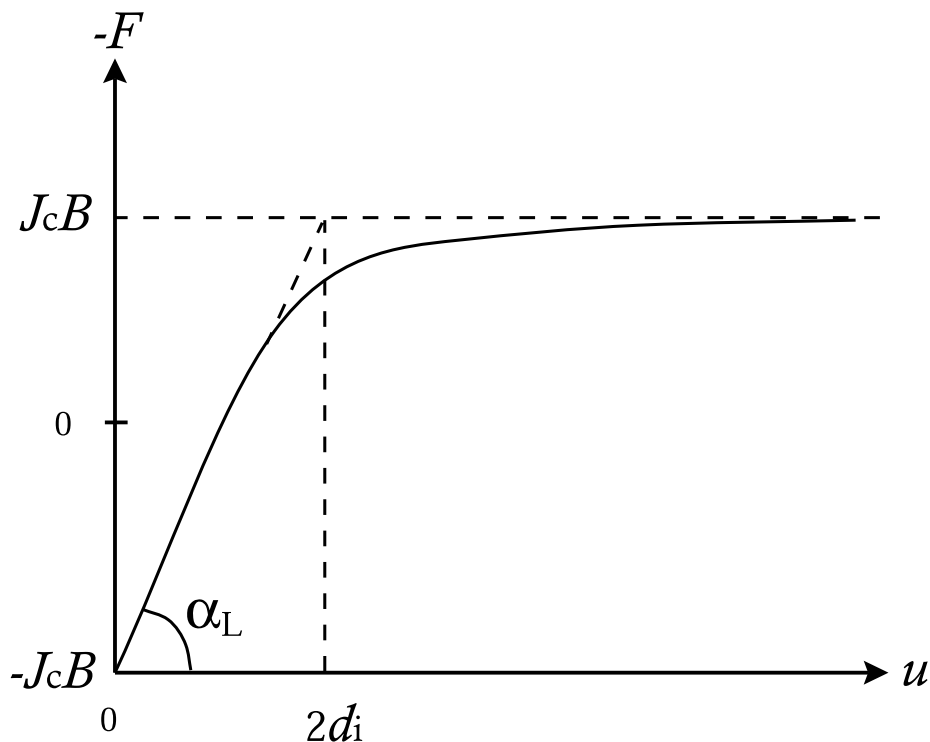


図 1.2. 磁束線の変位に対するピン力密度の変化

当りの平均化したピン・ポテンシャル \hat{U}_0 が

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.17)$$

のように求まる。クリープがないとした時の磁束バンドルが感じるピン・ポテンシャルは、磁束バンドルの体積 V とすると、

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.18)$$

と表される。ここで磁束バンドルの横方向のサイズ R は、磁束線格子間隔 α_f 程度かその数倍であると予想され、

$$R = g\alpha_f \quad (1.19)$$

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が、この g^2 は決定論的には求まらず、熱力学的な原理すなわち磁束クリープ下で J_c が最大となるように決定されると仮定している²⁾。一方で縦方向の磁束バンドルサイズは超伝導層厚が十分大きい場合には弾性理論より得られるピンニング相関距離 L により与えられ、

$$L = \left(\frac{B\alpha_f}{\zeta\mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.20)$$

と表せる。このような状態のピンニングを三次元ピンニングと呼ぶ。一方で薄膜などのように超伝導層厚が小さい場合には、ピンニング相関距離 L が超伝導層厚を超えてしまう場合が考えられ、その場合には縦方向の磁束バンドルサイズは超伝導層厚となる。このようなピンニングを二次元ピンニングと呼ぶ。また YBCO テープ線材の場合 J_{c0} が厚さ依存性を持つことが考えられ (1.8.2 節参照)、 J_{c0} そのものに厚さ依存性が存在する場合があることを留意する必要がある。

以上のことから (1.18) 式は、(1.17) 式, (1.19) 式, (1.20) 式を用いて、

$$U_0 = \frac{0.835g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} B^{1/4}}; d > L, \quad (1.21)$$

$$= \frac{4.23g^2 k_B J_{c0} d}{2\pi B^{1/2}}; d < L. \quad (1.22)$$

と表せる。ただし、超伝導層厚の大きさを d とした。

1.5 磁束クリープ・フローモデル

1.2 節、1.3 節で述べてきたように、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。具体的には Lorentz 力がピン力の最大値を超えない場合には $J < J_{c0}$ の磁束クリープ状態であると考えられ、Lorentz 力がそれを超えた場合 $J > J_{c0}$ は磁束クリープの影響は少なくなる一方で磁束フローの影響が支配的になると考えられる。それぞれの状態の電界は

- クリープ状態 ($J < J_{c0}$)

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

$$E_{ff} = 0$$

- フロー状態 ($J > J_{c0}$)

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

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

となる。これらから、二つの寄与からなる電界 E が

$$E = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \quad (1.23)$$

の近似により与えられると仮定する。

また、超伝導体の構成物質の不均一さを考慮し、(1.9) 式のピン力の強さを表すパラメータ A の分布を (1.24) 式で表現する。またその概形は図 1.3 のようになる。

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.24)$$

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、最終的に発生する電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (1.25)$$

と表現される。なお、本研究では3章で得られた測定結果について、磁束クリープ・フローモデルを用いた解析を行い、理論的な考察を行った(4章)。本研究の解析では、 A_m , σ^2 , γ , m をピンニングパラメータとして理論値を計算し、実験結果にフィットさせることによりパラメータを求めた。

1.6 磁化の緩和

1.2 節でとりあげた磁束クリープのために観測される現象の一つとして磁化の緩和現象がある。これは磁束ピンニングに基づく超伝導電流は、外部環境が一定であっても時間的に変化するものであることを示す。実際に超伝導体試料の磁化を長時間にわたり観測すると、対数時間的に磁化が減衰することが知られている。ここで超伝導平板 ($0 \leq x \leq 2c$) に平行に外部磁界 H_e を加えた場合を考え、流れる平均の電流密度を J とすると平板の半分 $0 \leq x \leq c$ における内部の磁束密度は $B = \mu_0(H_e - Jx)$ であり、超伝導体表面 $x = 0$ での電界は Maxwell 方程式より、その平均値 $\langle B \rangle$ を用いて

$$E = \frac{\partial c \langle B \rangle}{\partial t} = -\frac{\mu_0 c^2}{2} \cdot \frac{\partial J}{\partial t} \quad (1.26)$$

となる、これを (1.4) 式の左辺に代入し、 U および U' を J の関数として与えれば、超伝導電流密度の時間的緩和を導くことができる。

ここで仮想的な臨界状態に近く超伝導電流の緩和が小さい場合には $U \ll U'$ であるので、(1.4) 式の第二項は無視できる。さらに理想的な臨界状態 ($J = J_{c0}$) に近い場合、図 1.1 で $U = 0$ となる。この状態で活性化エネルギーを

$$U = U_0^* \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \quad (1.27)$$

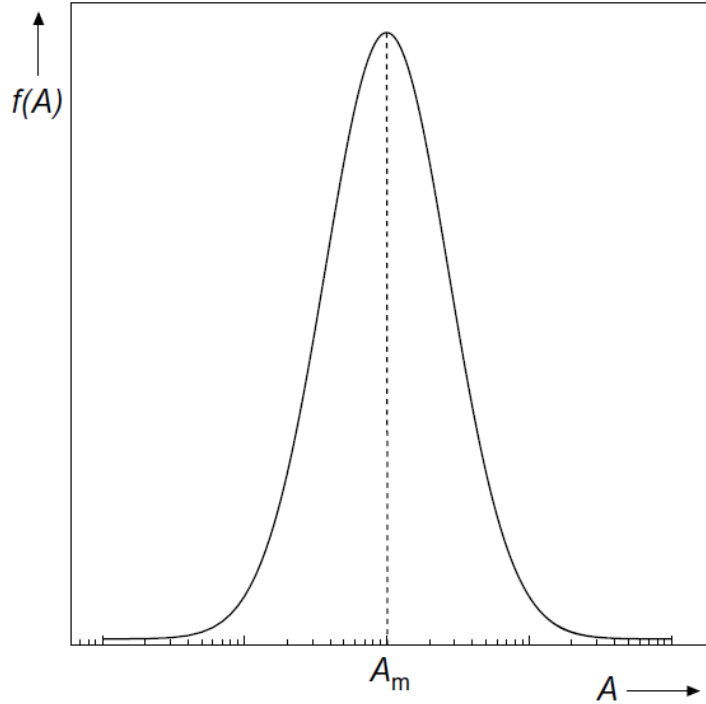


図 1.3. ピンカパラメータ A の分布の概形

のように展開する。ただし U_0^* は活性化エネルギー U と規格化電流密度 j の関係を表す曲線状から引いた接線を $j = 0$ に外挿したときの U 軸の切片である。これにより電流密度の時間変化を記述する式は

$$\frac{\partial J}{\partial t} = -\frac{2Ba_f\nu_0}{\mu_0c^2} \exp\left[-\frac{U_0^*}{k_B T} \left(1 - \frac{J}{J_{c0}}\right)\right] \quad (1.28)$$

となる。 $t = 0$ で $J = J_{c0}$ という初期条件の下で

$$\frac{J}{J_{c0}} = 1 - \frac{k_B T}{U_0^*} \log\left(\frac{2Ba_f\nu_0 U_0^* t}{\mu_0 c^2 J_{c0} k_B T} + 1\right) \quad (1.29)$$

を得る。十分な時間の後には (1.29) 式の対数の中の 1 が無視できる。従って、この対数減衰率

$$-\frac{d}{d \log t} \left(\frac{J}{J_{c0}}\right) = \frac{k_B T}{U_0^*} \quad (1.30)$$

から U_0^* が求まる。この U_0^* を見掛けのピン・ポテンシャルという。

また、Welch³⁾ の理論結果によれば、washboard ポテンシャルの場合に U_0^* と U_0 の間には

$$U_0^* = 1.65(k_B T U_0^2)^{1/3} \quad (1.31)$$

という関係がある。

1.7 不可逆磁界

前節で見てきた磁束クリープは応用における重要なパラメータである J_c を劣化させるため、それによる影響を定量的に見積もることは重要であった。しかし、実際の超伝導体の応用に関しては J_c の値だけでは十分ではない。それは超伝導体の応用はゼロ抵抗であるということを利用したものが大半であるため大きな超伝導電流に起因した磁界中での動作が主なためである。 J_c がゼロでないためにはピンニングが有効である必要がある。外部磁界を増加させていくと徐々にピンニングが弱まり、上部臨界磁界より遙かに小さい磁界で J_c はゼロになってしまう。この $J_c = 0$ と $J_c \neq 0$ の境界の磁界を不可逆磁界 B_i といい、図 1.4 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 $B_i(T)$ を不可逆曲線 (irreversibility line) と呼ぶ。

通常、 B_i はある温度 T において $E = E_c$ の電界基準で決定した J_c がゼロであるときの磁界の値として定義される。(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

$$E_c = B_i a_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (1.32)$$

と表せる。これは B_i が J_c を決定する際に用いる電界基準 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。

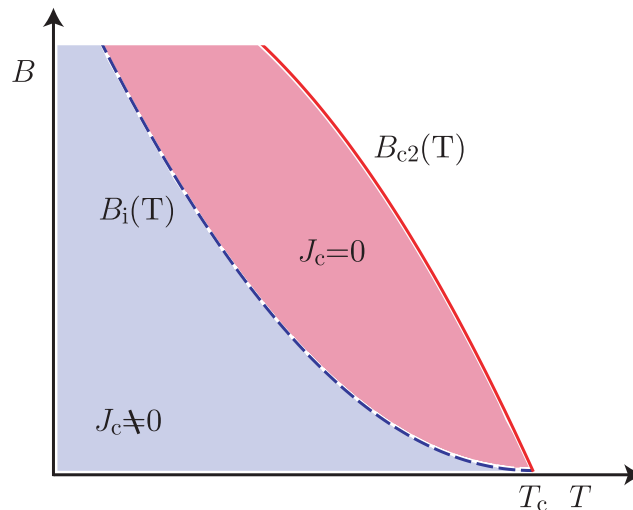


図 1.4. 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$

1.8 YBCO テープ線材

1.8.1 高温超伝導体

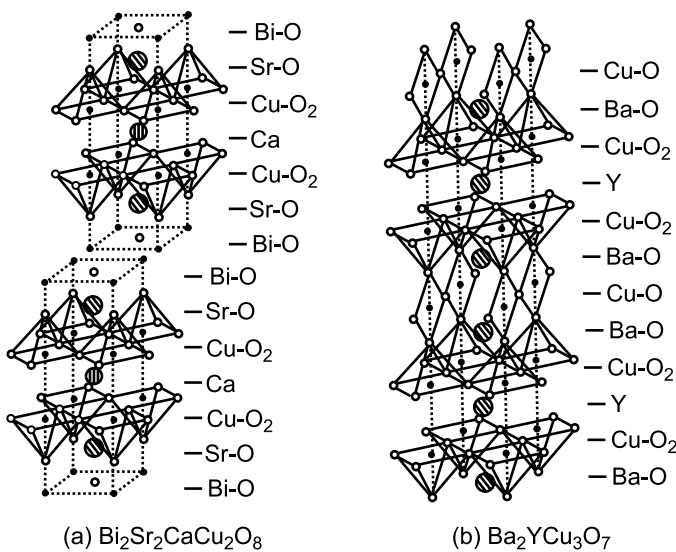


図 1.5. (a)Bi-2212 超伝導体 (b)YBCO 超伝導体の結晶構造

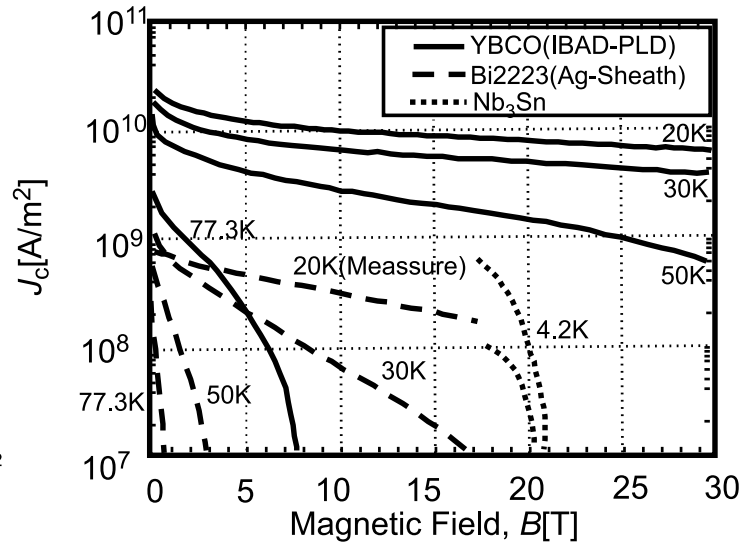


図 1.6. YBCO, Bi-2223, Nb_3Sn の様々な温度での臨界電流密度 J_c の比較⁴⁾

現在応用が期待されている銅酸化物伝導線材の代表的なものとして挙げられるのが、Y系超伝導線材とBi系超伝導線材である。Bi系超伝導体は c 軸方向に比べ a - b 平面の結晶成長が著しく速いことから容易に板状結晶が得られることが経験的に知られている。図 1.5(a)(b)にはBi系とY系超伝導体の結晶構造を示すが、このように銅酸化物超伝導体は超伝導を担っていると考えられる CuO_2 面と CuO_2 面に超伝導電子を供給する絶縁体であるブロック層から成っている。このように異方性の大きな構造をとっているため結晶の配向性が J_c 向上には不可欠であり、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Bi系超伝導体は比較的簡単なプロセスで良い配向性が得られる。そのためにBi系超伝導体ではkmオーダーの長尺な線材を作ることが可能である。しかし、Bi系超伝導体はブロック層の厚さが CuO_2 面に対して非常に厚くそのために非常に2次元的な超伝導体であることが知られている。このため電磁特性には大きな異方性があり、3次元的な超伝導体に比べ厚さ方向に平均した超伝導電子密度が低く、凝縮エネルギー密度が低い。そのため液体窒素温度のような高温領域で磁界による特性の劣化が激しく、その改善が望まれる。

一方、Y系超伝導体はBi系超伝導体に比べるとブロック層の厚みが小さく、そのため異方性が小さく超伝導特性が良い。しかしながら、そのため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。図 1.6⁴⁾はすでに実用化されている Nb_3Sn とBi-2223そしてYBCOの線材特性を比較したものである。図から明らかなようにYBCO線材は液体窒素温度下での特性はBi-2212の特性を遥かに上回っていることがわかる。しかし、 Nb_3Sn に比べて77.3 Kでの臨界電流密度が低く更

なる改善が必要である。

1.8.2 IBAD/PLD 法による YBCO テープ線材の厚さ依存性

Y系超伝導体の実用線材化には1.8.1節に述べたような配向性の改善などの課題があり多大な努力が払われてきたが、現在ではIBAD/PLD法により作製されたYBCOテープ線材で最も優れた J_c 特性が得られ、実用レベルに値する特性を示すまでに至っている。IBAD/PLD法により作製されたYBCOテープ線材の線材評価も多くなされてきており、線材の超伝導層の厚さによって臨界電流特性について影響を与えることが明らかとなっている。その一例として衣斐ら⁶⁾による超伝導層厚の異なる試料での組織観察の結果について簡単に説明する。

試料の基板はPLD-CeO₂/IBAD-GZO/Hastelloy基板のPLD-CeO₂層の結晶面外配向度($\Delta\omega$)が約2.0~2.5°、結晶面内配向度($\Delta\phi$)が約4.8~5.5°である。この基板の上にマルチターン・マルチプルーム(MPMT)-PLD法で成膜した長尺線材である⁵⁾。

I_c の測定は四端子法で77.3 K(液体窒素中)の自己磁界(s.f.)中である。超伝導層の面内・面外の結晶配向性は、X線回折測定及びX線極点図測定から評価したものである。表面粗さの評価は原子間力顕微鏡(AFM)を用い、表面及び超伝導層厚は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察・測定されたものである。これらの測定は、MPMT-PLD法で1回の成膜速度30 m/hの成膜を8回行い、その都度1層ごとに成膜終了後、試料を切り出して行われた。

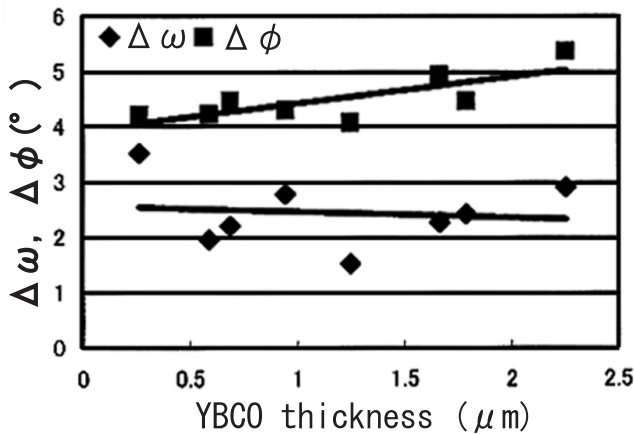


図 1.7. MPMT-PLD テープの $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ の超伝導層厚依存性⁶⁾

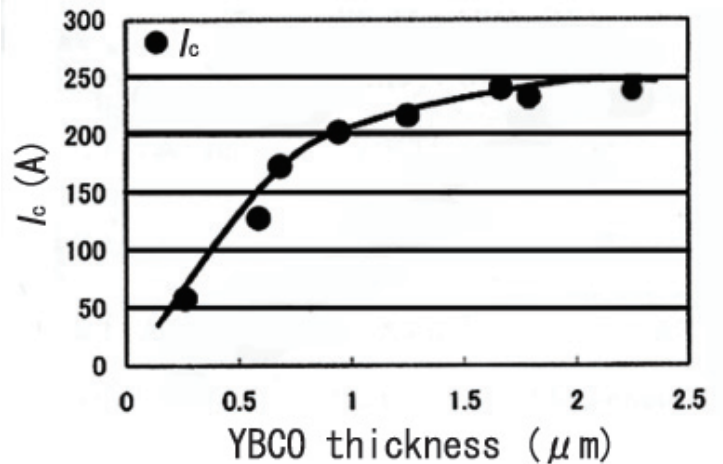


図 1.8. MPMT-PLD テープの 77.3 K, s.f. における I_c の超伝導層厚依存性⁶⁾

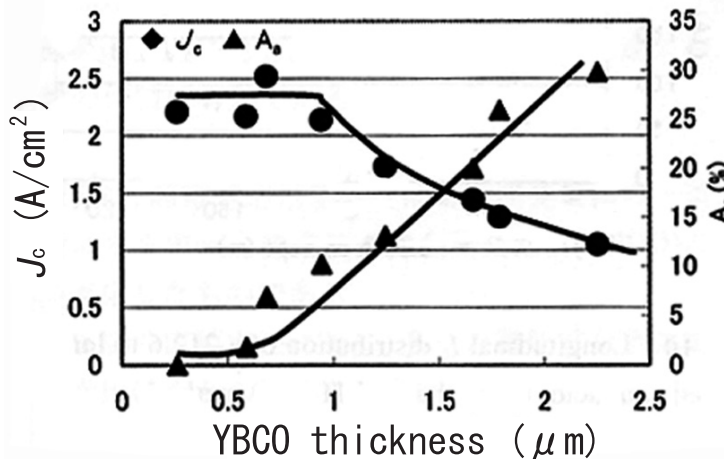


図 1.9. MPMT-PLD テープの 77.3 K, s.f. における J_c とその YBCO 層の a 軸方向に配向した結晶量 (A_a) の超伝導層厚依存性⁶⁾

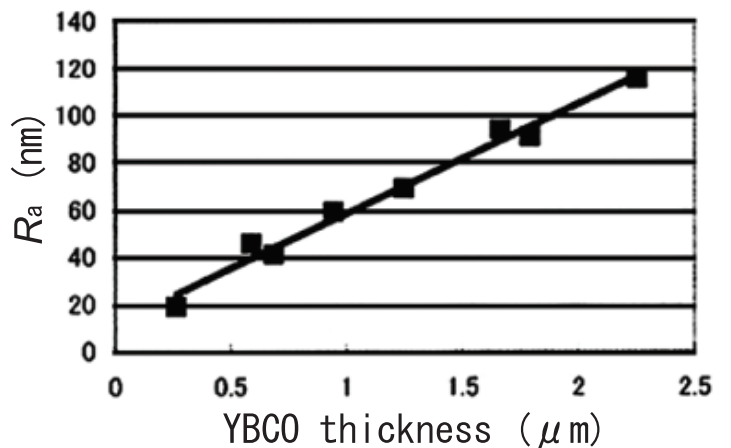


図 1.10. MPMT-PLD テープの超伝導表面の表面粗さ (R_a) の超伝導層厚依存性⁶⁾

各膜厚に対する $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ を図 1.7 に、 I_c を図 1.8 に、 J_c と a 軸方向に配向した結晶量 (A_a) を図 1.9 に示す。図 1.7 からわかるように多少ばらつきのあるものの、非常に高度な 2 軸配向を保っている。しかしながら、図 1.8 のように超伝導層厚が増加するにつれ I_c の増加率は減少している。特に 1.5 μm 以上の膜厚のとき I_c がほとんど増加していない。図 1.9 をみると膜厚が 1.0 μm までの J_c はほぼ一定ではあるが、それ以上の膜厚になると J_c は低下する。また、YBCO 表面の表面粗さ (R_a) は膜厚増加につれ大きくなっている (図 1.10)。これらの結果から、厚い線材では a 軸方向に配向した粒の生成が増えたり空隙が生まることにより超伝導層の組織が劣化し、これらの欠陥が臨界電流密度 J_c を減少させる原因であり、配向性または膜厚が大きいかほど J_c が低下することがわかる。

また、臨界電流特性について詳細に評価した結果、図 1.11 に示すように低磁界領域において J_c は $d^{-1/2}$ に比例する形で減少することが明らかとなった⁷⁾。これは二次元集合的ピンニング理論の予想する厚さ依存性と同じ結果⁸⁾であるが、低磁界領域においては (1.20) 式に示したピンニング相関距離が超伝導層厚さよりも小さく三次元ピンニング状態であることが分かった⁹⁾。そのため低磁界領域の J_c の厚さ依存性は単純に超伝導層組織の影響によるものであることが分かっている。また、磁界依存性についても超伝導層厚の影響を受けることが分かっており不可逆磁界 B_i の厚さ依存性を図 1.12 に示すが、電界領域によってその依存性は異なることが分かる。 B_i 近傍においては二次元ピンニング状態であると考えられ、この次元性を考慮した磁束クリープ・フローモデルによって B_i の厚さ依存性は説明された¹⁰⁾。さらに、磁化緩和特性についても超伝導層厚さの影響を受けることが報告された。具体的にはピンニングの次元性の影響から厚い試料ほど磁化緩和が抑えられ優れた特性を示すことが明らかとなり、この現象についても磁束クリープ・フローモデルによって説明がつくことが分かった^{11, 12)}。

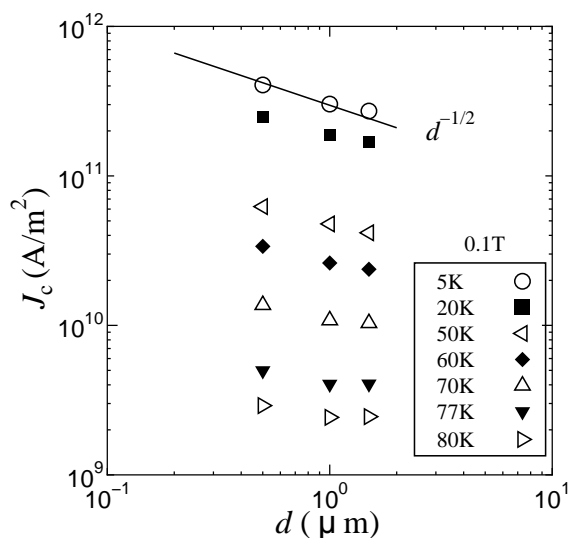


図 1.11. IBAD/PLD 法による YBCO テープ線材の低磁界 (0.1 T) での J_c の厚さ依存性

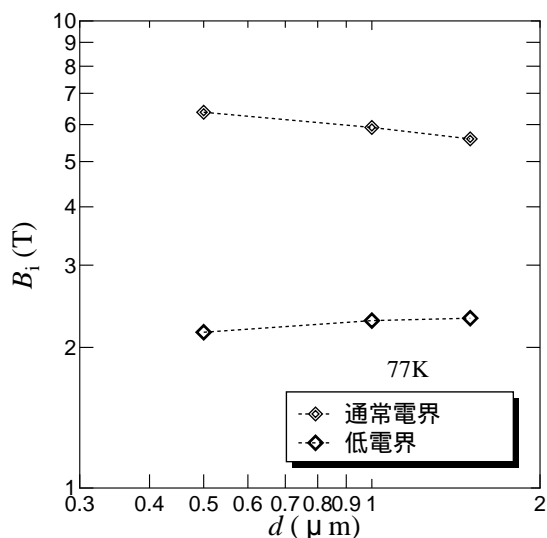


図 1.12. IBAD/PLD 法による YBCO テープ線材の不可逆磁界 B_i の厚さ依存性

1.9 本研究の目的

YBCO テープ線材は Bi 系線材に比べ高温及び高磁界において優れた臨界電流特性を有し、様々な分野への応用が期待されている。現在、IBAD/PLD 法により作製された YBCO テープ線材で最も優れた J_c 特性が得られ、実用レベルに値する特性を示すまでに至っている。しかしこの製法の欠点としては作製コストが高いことが挙げられ、より低コストで優れた特性を示す YBCO テープ線材の作製法が模索されている。そうした中で IBAD/CVD 法は低コストで比較的優れた特性を示すため注目される製法の一つとなっている。

IBAD/PLD 法により作製された YBCO テープ線材は超伝導層厚に J_c が依存することが明らかとなっている。またその依存性は 1.8.2 節にて述べたとおりで、超伝導組織及び磁束クリープの影響をうけるために複雑であることが分かっている。そのためその他のさまざまな製法による YBCO テープ線材についてもどのような厚さ依存性の振る舞いを示すのかを調査する必要がある。そこで本研究では実用化が期待されている IBAD/CVD 法による YBCO テープ線材の超伝導特性の厚さ依存性を評価し明らかにすることを目的とする。

第 2 章 実験

本研究では、中部電力に提供していただいた試料、IBAD/CVD 法により作製された YBCO テープ線材について評価した。提供していただいた試料の構成は図 2.1 に示す。作製法および本研究でおこなった測定方法についてそれぞれ 2.1 節、2.2 節に示す。

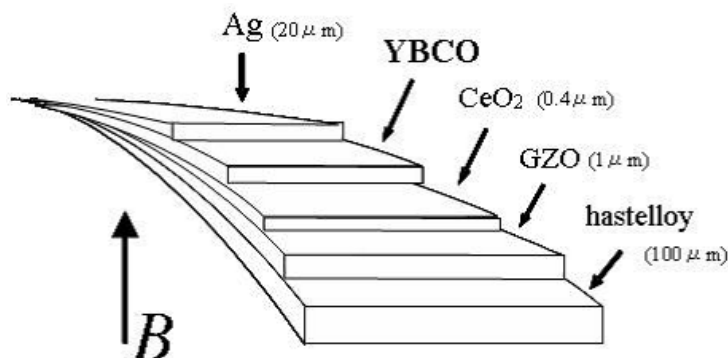


図 2.1. YBCO テープ線材の試料構成

2.1 試料作製方法

本研究で評価した YBCO テープ線材は無配向のハステロイテープ上に、IBAD 法にて中間層である $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO) の二軸配向基板を成膜し、さらにキャップ層として CeO_2 を PLD 法にて成膜した基板を用いている。この基板の上に Multiple-Stage Chemical Vapor Deposition (MS-CVD) 法を用いて YBCO 層の成膜をおこなっている。なお、用いた試料の超伝導層厚 d および SQUID 磁力計を用いた直流帯磁率から得られた T_c を表 2.1 に示す。

2.1.1 IBAD 法

IBAD 法とは、通常のイオンビームによるスパッタ蒸着法に改良を加え、アシストビームと呼ばれる第二のイオンビームを成長中の薄膜表面に特定方位から同時照射する事により、薄膜を構成する全ての結晶粒の結晶軸を同一方向に揃えた二軸配向中間層膜を実現するための成膜技術であり、フジクラで開発された。この IBAD 基板を用いた Y 系高温超伝導線材は高い電流輸送特性と長尺成膜を同時に実現し、再現性にも優れてい

表 2.1 試料諸元

	$d(\mu\text{m})$	$T_c(\text{K})$
#1	0.18	87.9
#2	0.36	88.8
#3	0.45	89.5
#4	0.63	90.0
#5	0.90	88.5

るため、最もよく研究が進められている方法の一つである。この方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かくなるという長尺化に適した特性を示すが、製造速度に大きな問題を抱えており、高配向を得るためには比較的長時間の成膜が必要となる。この課題に対して革新的な技術開発があった。比較的配向性が悪い、つまり高速で成膜した薄いIBAD中間層であっても、その上にPLD法で高速に CeO_2 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手法がSRLで発見され、自己配向現象と呼ばれる。

2.1.2 MS-CVD 法

2.1.1節で示したような配向基板の上に配向の揃ったYBCOを成膜する手法の一つとしてMetal Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD)法がある。これは有機金属を原料として用いた化学気相蒸着法の一つで、高真空を必要としないため装置の大型化が用意であることが知られている。そのために高い蒸着量と低コストでの成膜が可能となる。さらに長尺線材化および厚膜化を目的に開発された手法でMultiple-Stage(MS)-CVD法という手法がある。具体的には複数のCVD蒸着リアクターを設けることで、一度の製造工程で断続的に成膜する手法である。そのため、単位時間当たりの蒸着量を増加させることが可能となり、製造時間の短縮および厚膜化を実現できより製造コストを削減することが可能となる¹³⁾。

2.2 測定方法

本研究では直流四端子法、直流磁化測定及び磁化緩和測定より超伝導特性を評価した。具体的な評価方法は以下の2.2.1節～2.2.3節に記す。

2.2.1 直流四端子法

直流四端子法は、 $V-I$ 特性の評価法の一つである。具体的には試料両端から直流電流を通電し、試料中央部分に電圧端子を設けて $V-I$ 特性を評価する手法をとる。実際の測定の際には電流、電圧端子を半田によって試料に取り付けた。接触抵抗の影響で通電時に熱が発生するが、この影響を抑えるために、電流はパルス電流を印加しその際に発生する電圧を測定した。また磁界依存性を調べるために試料のテープ面に対して垂直

方向に 0 T から 6 T まで磁界を加え、 $V-I$ 特性を評価した。なお 77.3 K, 80 K それぞれの温度について測定を行った。得られた $V-I$ 特性からテープ幅、超伝導層厚および電圧端子間距離により $E-J$ 特性を導いた。この実験より測定される電界領域は $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ V/m 程度の電界領域である。臨界電流密度 J_c は電界基準値 $E_c = 1 \times 10^{-4}$ V/m として決定した。また、不可逆磁界 B_i は $J_c = 1.0 \times 10^8$ A/m² となる磁界で定義した。

2.2.2 直流磁化測定

0 T から 7 T までの磁気ヒステリシスを SQUID 磁力計を用いて測定した。ある磁界におけるヒステリシスの幅 ΔM が臨界電流密度に比例する事から、このヒステリシス曲線から測定温度下における臨界電流密度の外部磁界依存性 (J_c-B) が求まる。

ここで長さ l 、幅 w の平板状超伝導体 ($l > w$) の試料の広い面に垂直に磁界を加えた場合について考える。試料に座標を設け、広い面に垂直な方向を z 軸とする。4 方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は、臨界電流密度が等方的ならば、Bean モデルを仮定すると電流は試料の端から一定の距離のところを流れるので、中心から $x \sim x + dx$ の部分を流れる電流のパターンは図 2.2 のようになる。この部分の z 軸方向のサイズを dz とすると、これを流れる微小電流は $dI_c = J_c dx dz$ である。この領域の y 方向の長さは、 $y = x + (l - w)/2$ のように表すことができるので、この領域の面積 S は

$$\begin{aligned} S &= 4x \left(x + \frac{l - w}{2} \right) \\ &= 4x^2 + 2x(l - w) \end{aligned} \quad (2.1)$$

となる。また、この微小電流により発生する磁気モーメントは $dm = S dI_c$ となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$\begin{aligned} m &= \int dm \\ &= \int \int S(x) J_c dx dz \\ &= \int dS(x) J_c dx \end{aligned} \quad (2.2)$$

となり、磁界の方向の試料の厚みを d として、これを計算すると

$$m = \frac{J_c w^2}{12} (3l - w) d \quad (2.3)$$

となる。図 2.3 の下半分は増磁過程の磁束密度の空間分布で上半分は減磁過程の磁束密度の空間分布となっている。従って超伝導体の磁化のヒステリシスの幅 ΔM に相当する磁気モーメント Δm は、(2.3) 式より、

$$\Delta m = \frac{J_c w^2}{6} (3l - w) d \quad (2.4)$$

となる。したがって磁化のヒステリシスは Δm を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c w}{6l} (3l - w) \quad (2.5)$$

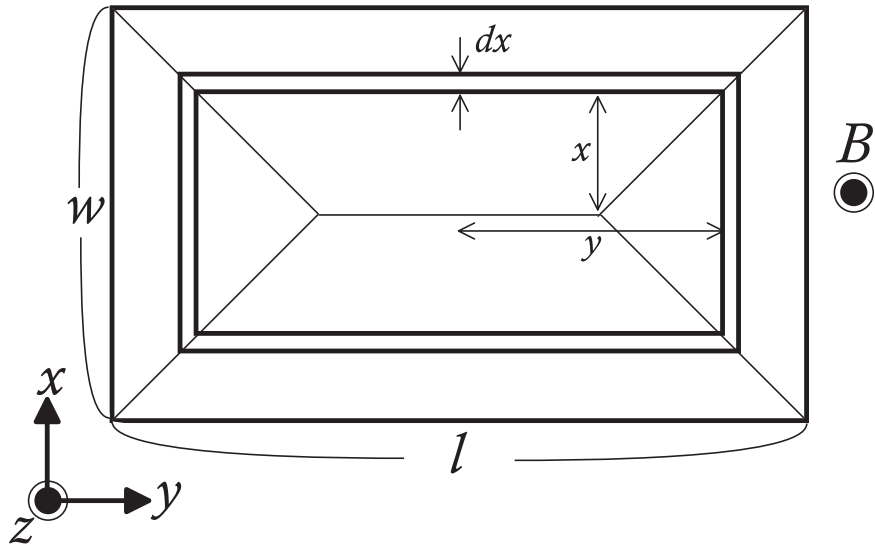


図 2.2. 4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6l}{w(3l-w)} \Delta M \quad (2.6)$$

から評価される。

なお得られた J_c - B 特性から、不可逆磁界 B_i を 2.2.1 節と同様に、 $J_c = 1.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ となる磁界で定義した。

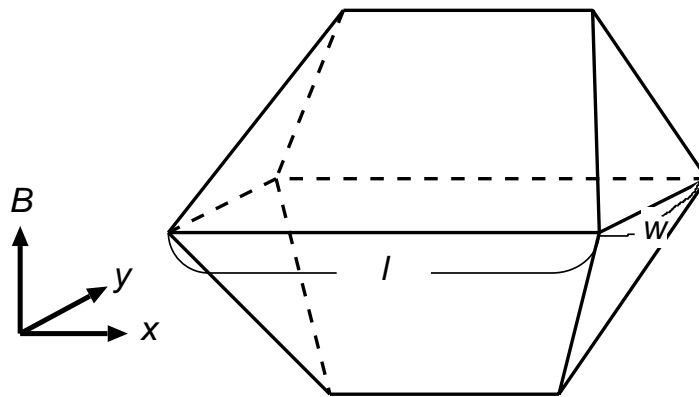


図 2.3. 4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程と減磁過程における磁束密度の空間分布

2.2.3 磁化緩和測定

SQUID 磁力計を用いて磁化緩和測定を行った。本研究の磁化緩和測定では、減磁過程での磁化緩和を測定した。目標よりも大きな磁界を印加し、そこから目標の磁界に減磁することで試料が磁束を十分トラップした状態を実現させた。この操作により試料は内部の磁束を保とうとして永久的に一定の遮蔽電流を流し続けようとする。しかしながら、実際には時間に対して対数的に遮蔽電流の減衰が起きる。この遮蔽電流は磁化から求めることができ、磁化の緩和率から U_0^* を評価することができる。また、Maxwell の方程式と磁化の時間変化から電界を求めることができる。以上のことから、磁化の緩和測定から E - J 特性を得ることができる。約 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-8}$ V/m 程度の低電界領域の E - J 特性が得られた。

まず、電流密度 J は、(2.3) 式より、

$$J = \frac{12m}{w^2 d(3l - w)} \quad (2.7)$$

となる。

ここで試料の形状が磁界方向に沿って無限に長い場合を考える。四方向から磁束が侵入した場合の磁束 Φ は

$$\Phi = wlB_e + \frac{\mu_0 m}{d} \quad (2.8)$$

で表される。

一方、Faraday の法則により、 d が w や l よりも十分大きい場合の試料内の電界 E は、

$$E = -\frac{1}{2(l+w)} \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.9)$$

で表される。

しかしながら、今回用いている試料は磁界の方向に対しても薄いため、このままでは E が過大評価されてしまう。そのため、この形状の影響を考慮しその補正係数を G とすると、(2.8) 式, (2.9) 式より電界 E は次のように表すことができる¹⁴⁾。

$$E = -\frac{\mu_0 G}{2d(l+w)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2.10)$$

この補正係数 G は、近似的に直径 d のワイヤーからつくった直径 l の一巻きのコイルの自己インダクタンス $L_1 = (\mu_0 l/2) \log(8l/d)$ と直径 l , 長さ d の十分長いソレノイドコイルの自己インダクタンス $L_2 = \pi\mu_0 l^2/4d$ の比で与えられ、 $G = L_1/L_2$ を見積もることができる。

また得られた磁化緩和測定より得られた E - J 特性より、2.2.2節で得られた J_c 特性の電界レベルは $E \simeq 1 \times 10^{-8}$ V/m であることが分かった。

第 3 章 測定結果

3.1 E - J 特性

図 3.1 に試料 1, 3, 5 の 77 K における SQUID 及び四端子法により得られた E - J 特性の測定結果について示す。なおこの通常電界領域については実験結果より電界基準値 $E_c = 10^{-4}$ として J_c - B 特性を評価した。

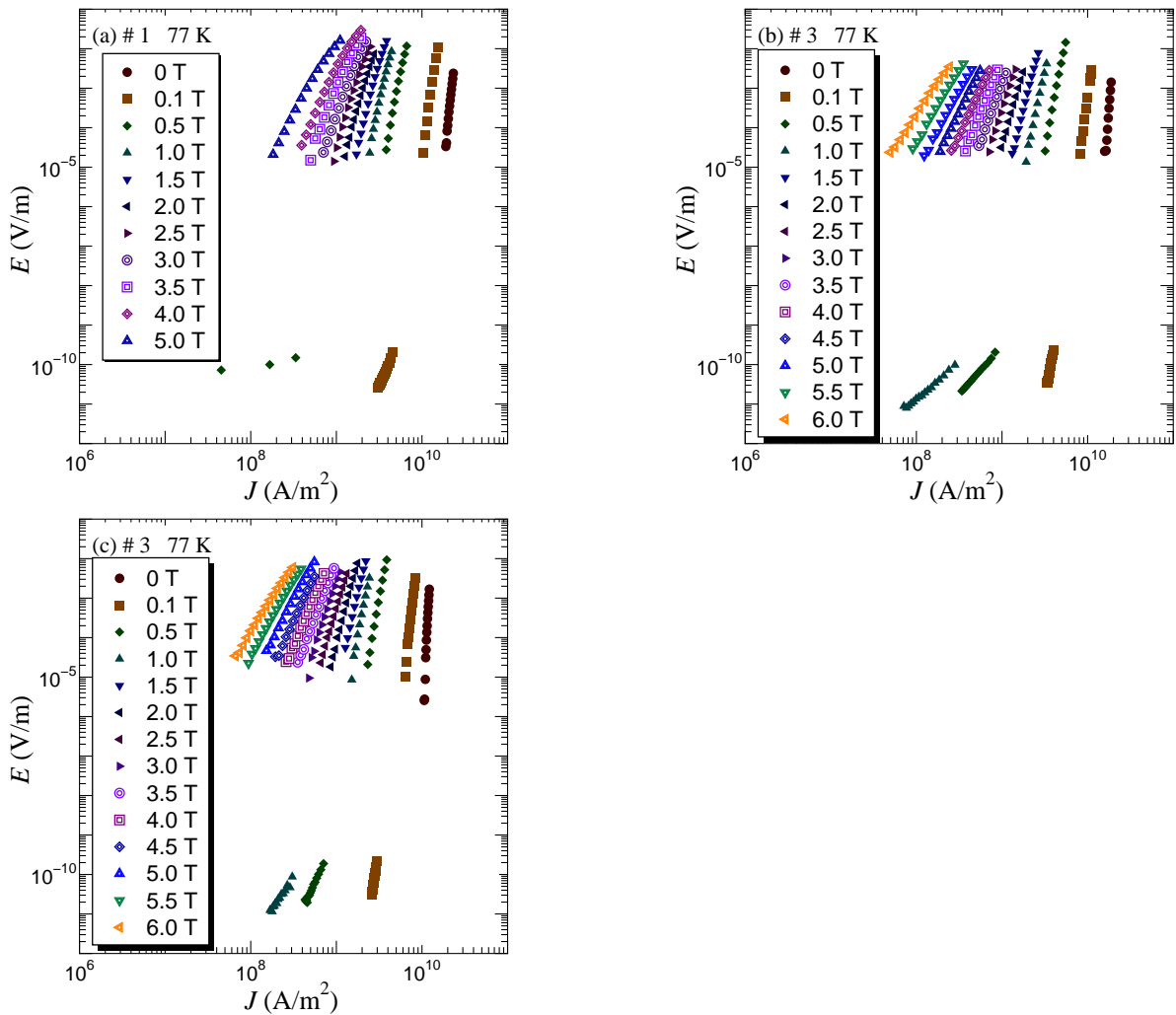


図 3.1. 77 K での各試料 (a) #1 (b) #3 (c) #5 における四端子法により得られた E - J 特性。

3.2 臨界電流密度特性

試料 1, 3, 5 について、四端子法及び直流磁化法より得られた J_c - B 特性を図 3.2, 図 3.3 にそれぞれ示す。

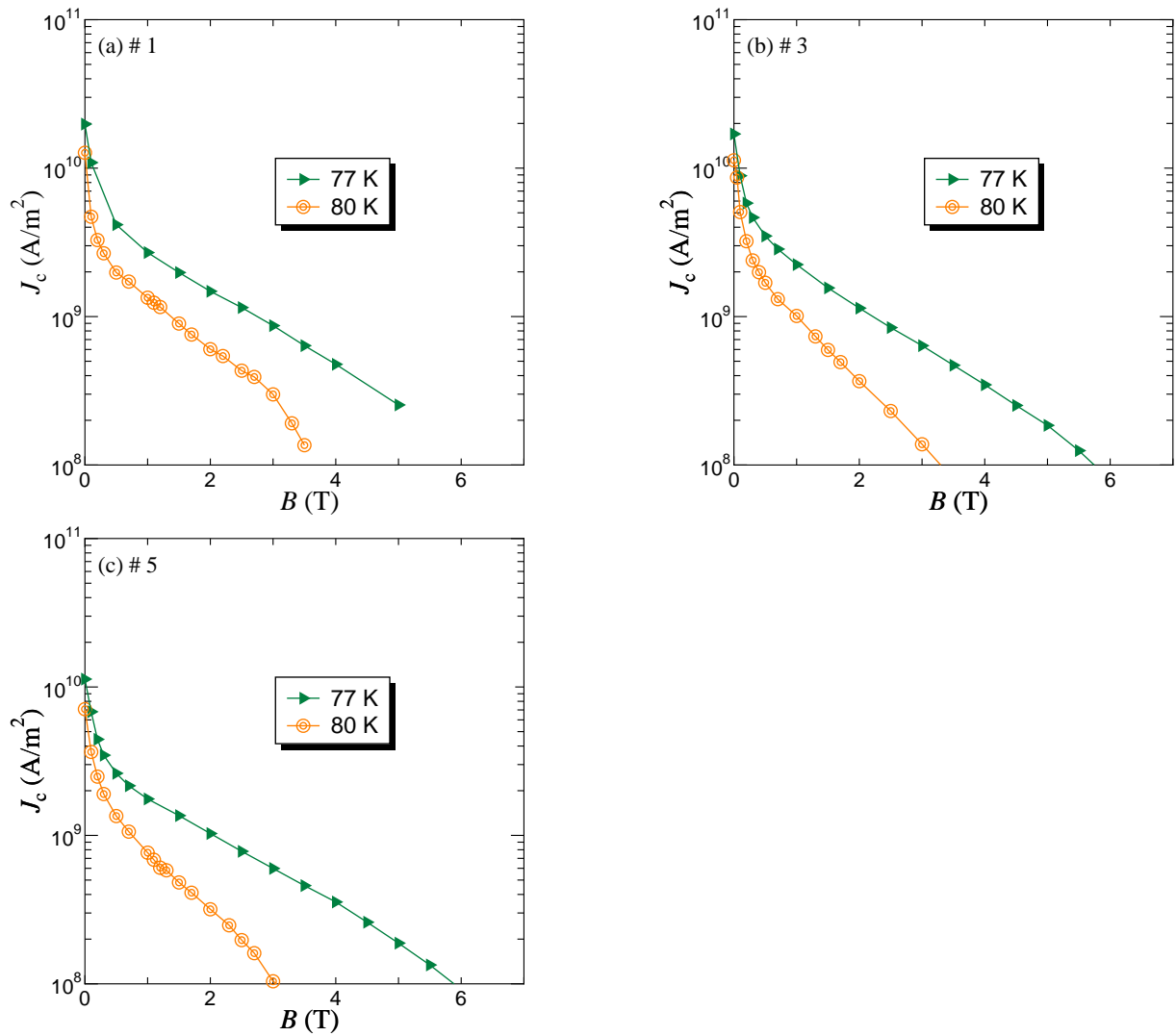


図 3.2. 77-80 K での各試料 (a)#1 (b)#3 (c)#5 における四端子法により得られた J_c - B 特性。

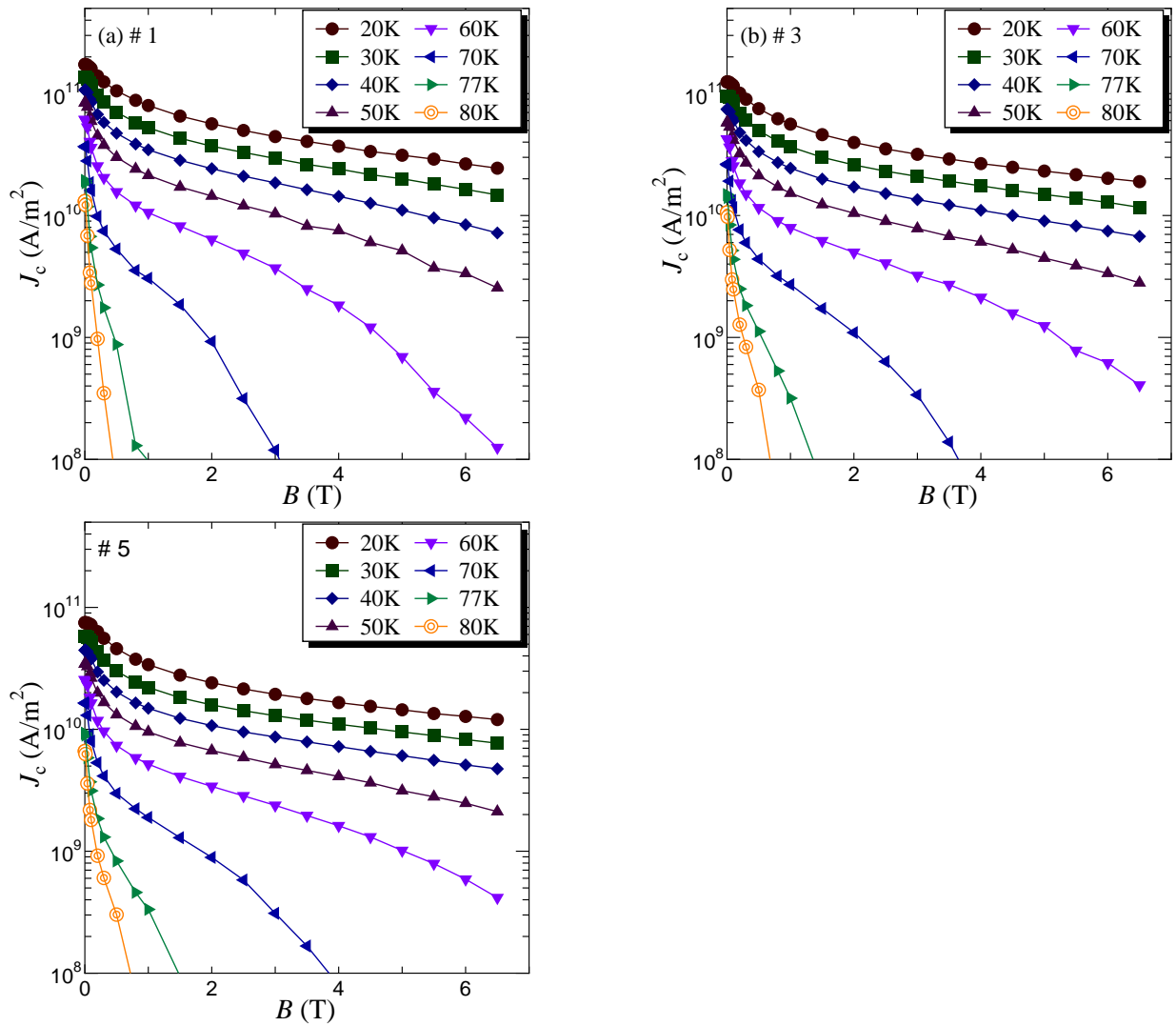


図 3.3. 20–80 K での各試料 (a)#1 (b)#3 (c)#5 における直流磁化法により得られた J_c - B 特性。

次に 77 K での通常電界、低電界領域における試料間の J_c - B 特性の比較を図 3.4, 図 3.5 にそれぞれ示す。まず通常電界領域について、図 3.4(a) にて低磁界領域での J_c に注目すると、薄い試料ほど高い J_c を示していることが分かる。これは厚膜化に伴い超伝導層の組織の劣化によるものであると考えられる。また図 3.4(b) よりで高磁界領域では試料によって多少のばらつきはあるものの厚さによる磁界依存性の影響は見られないことが分かる。一方で図 3.5(a) より低電界領域の低磁界領域における J_c も通常電界領域と同様に薄い試料ほど高い J_c を示し、超伝導層の組織の劣化の影響が見られた。しかし図 3.5(b) に示すように磁界依存性について注目すると、磁界増加に従って薄い試料の J_c が大きく減少し、高磁界では厚い試料に比べて J_c が低くなった。このように低磁界領域においては薄い試料ほど磁界依存性が強く、低磁界での J_c の大小関係が逆転することが分かった。

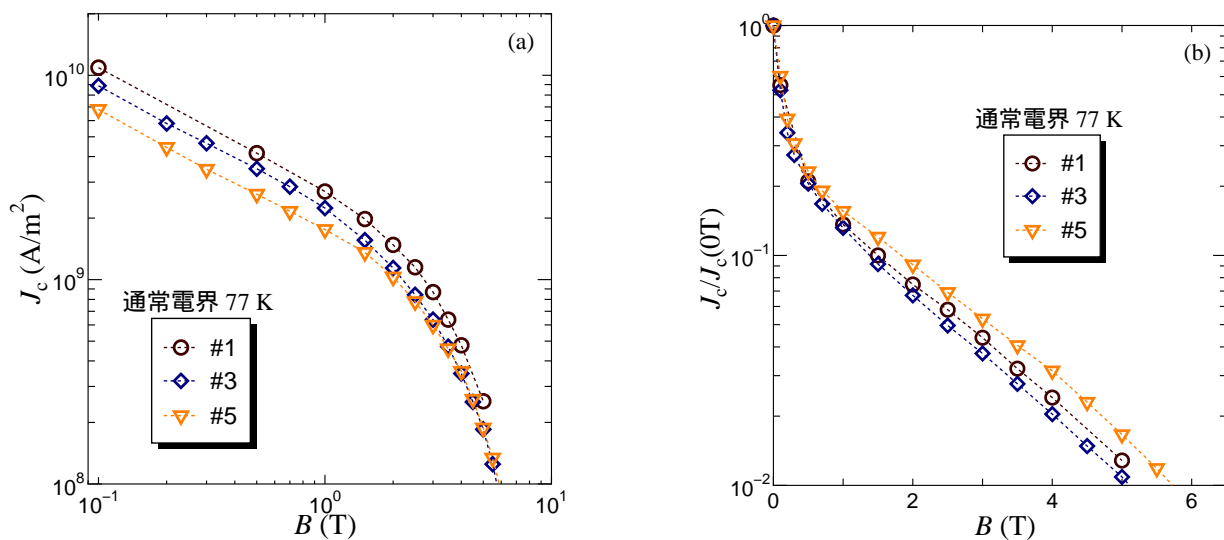


図 3.4. 77 K での試料 #1 #3 #5 における四端子法により得られた J_c - B 特性。(a) が絶対値、(b) が規格化 J_c での比較。

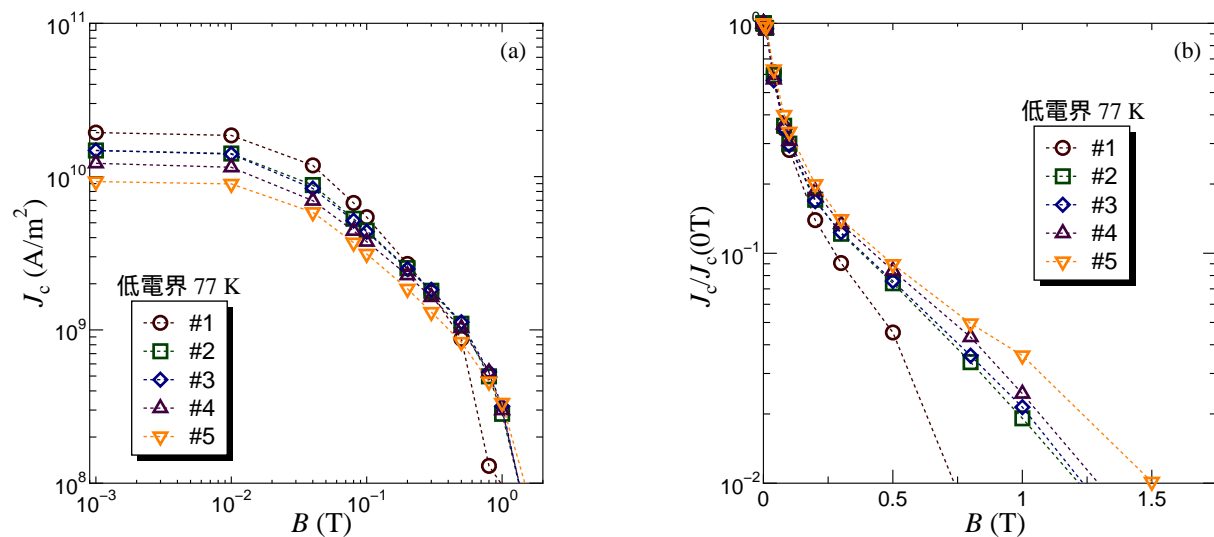


図 3.5. 77 K での試料 #1 #3 #5 における直流磁化法により得られた J_c - B 特性。(a) が絶対値、(b) が規格化 J_c での比較。

続いて低磁界領域での J_c の厚さ依存性を評価するために両電界領域の 0.1 T での J_c の厚さ依存性を図 3.6 に示す。 J_c - B 特性の比較 (図 3.4(a), 図 3.5(a)) から J_c は両電界領域で薄い試料ほど高い値を示すといった大まかな傾向が分かったが、具体的には両電界領域で $J_c \propto d^{-3/10}$ の厚さ依存性を示すことが分かった。これは従来知られているような IBAD/PLD 法により作製された YBCO 線材の厚さ依存性である $d^{-1/2}$ よりも依存性が小さく、IBAD/CVD 法を用いることで厚膜化による超伝導組織の劣化を抑制できていることが示唆される結果となった。しかし定量的な評価としては、 J_c の値は IBAD/PLD 法により作製された YBCO 線材に比べて 1/2 程度と低く、改善の余地があると言える。

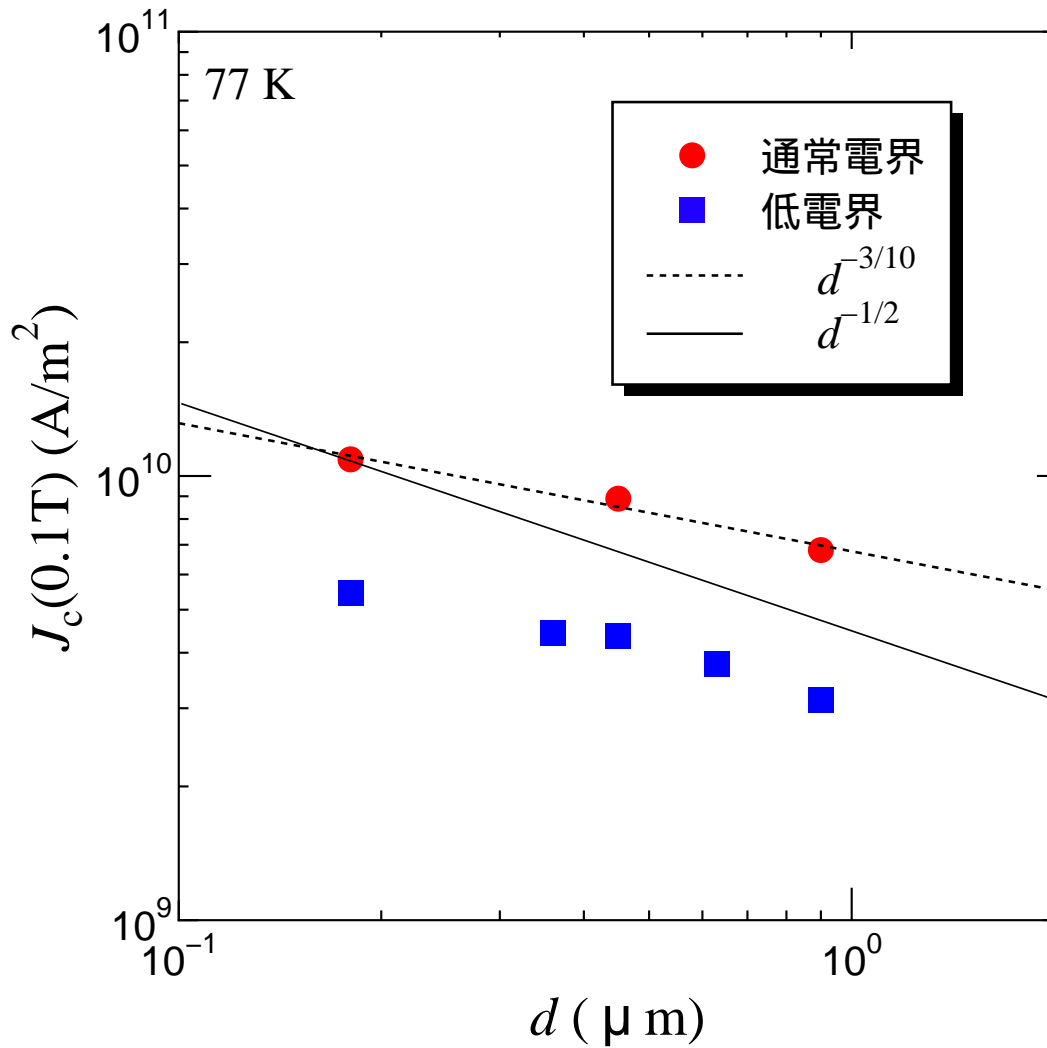


図 3.6. 77 K、 0.1 T での J_c の厚さ依存性。

3.3 不可逆磁界特性

図3.7に両測定法より得られた B_i を示す。通常電界領域では厚さによる依存はほとんどみられない一方で、低電界領域では厚さ増加に従って B_i が増加することが分かった。このように電界領域によって B_i の厚さ依存性が異なるという点に関してはIBAD/PLD法の結果と同様であるが、IBAD/PLD法と厚さ依存性の傾向を比較すると、通常電界領域ではIBAD/PLD法が厚さに対して負の依存性を持つのにに対してIBAD/CVD法では厚さ依存性が見られない。また低電界領域では共に厚さ増加に従い B_i 増加の傾向を持つが、IBAD/CDVの方がより高い増加率を示す。このように両電界領域においてIBAD/PLD法の試料に比べて厚さに対して正の相関が強くなっていることが明らかとなった。これは図3.6に見られるような超伝導組織劣化の影響からくる J_c 減少が抑えられたことによって、高磁界特性にその影響が反映されていると考えられる。

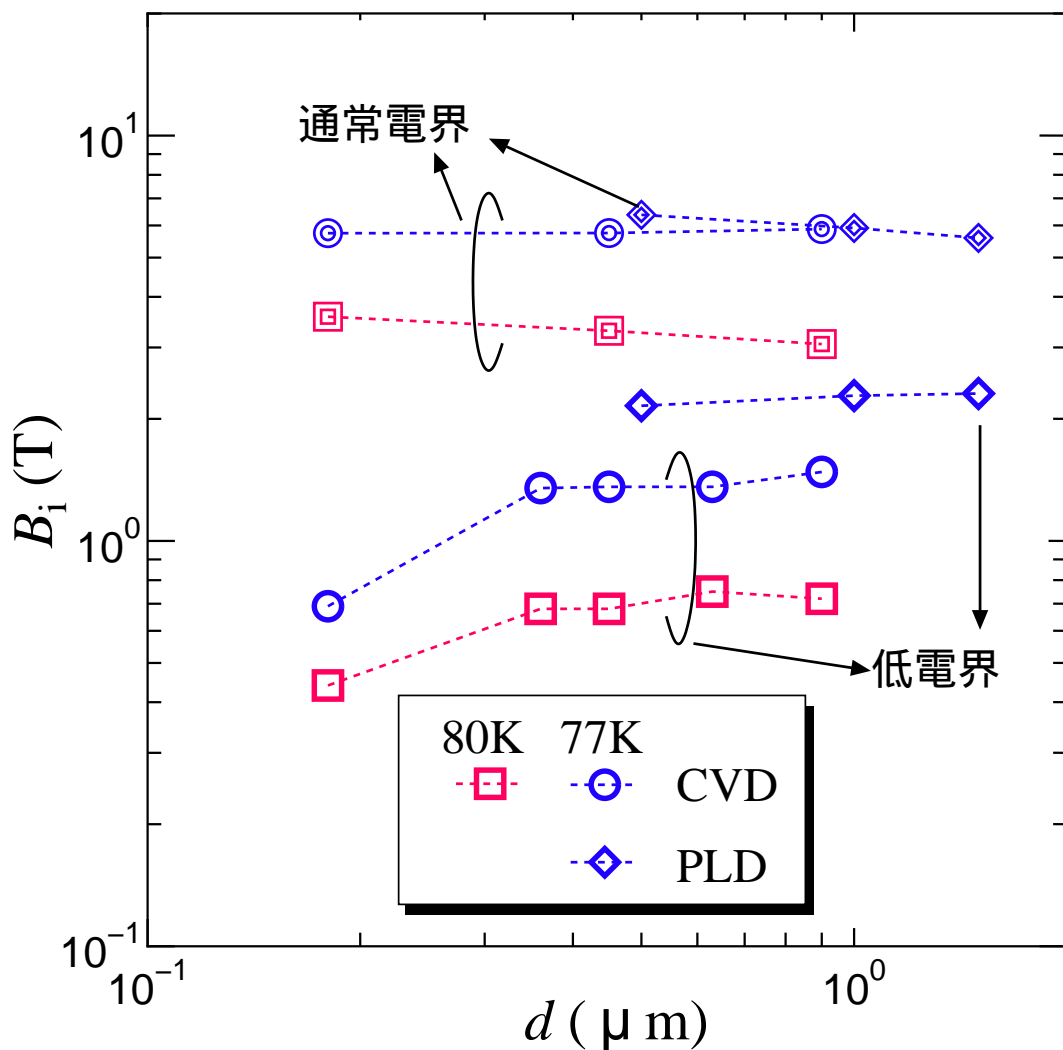


図 3.7. 77, 80 K での不可逆磁界 B_i の厚さ依存性。

3.4 緩和特性

本研究では #1 #3 #5 について 20, 40 K での直流磁化測定を 0.1 ~ 6 T の範囲で行った。図 3.8 に測定結果の一部を示す。図より薄い試料ほど磁界増加によって緩和率が高くなっていることが分かる。緩和率より見掛けのピンポテンシャル U_0^* を見積もった。

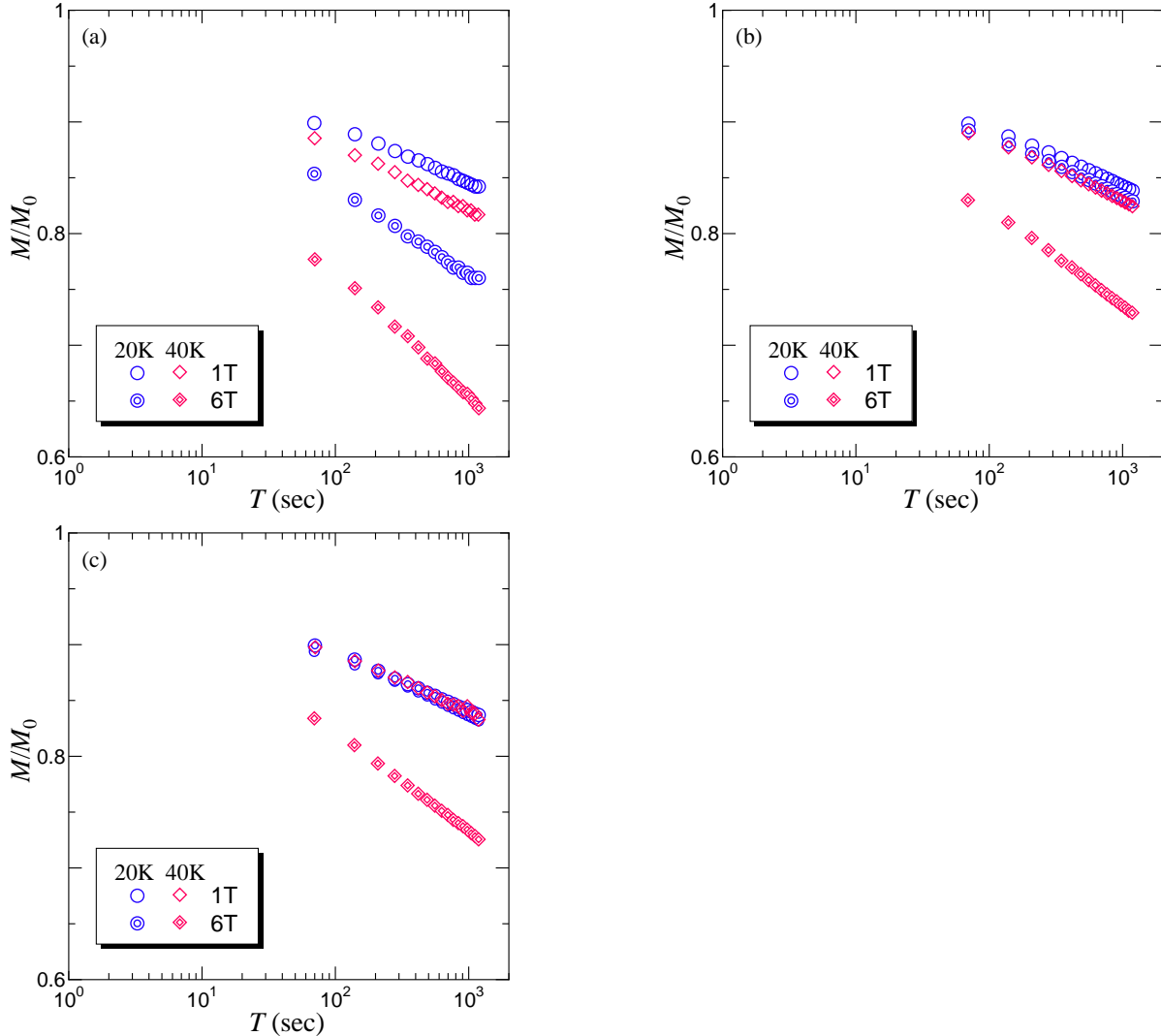


図 3.8. 20, 40 K での各試料 (a) #1 (b) #3 (c) #5 における直流磁化測定より得られた磁化緩和特性。

図 3.9 に U_0^* の磁界依存性を示す。両温度とも共通で低磁界領域においては薄い試料ほど高い U_0^* を持つ傾向にあるが、磁界増加に従って薄い試料の U_0^* は大きく減少し、高磁界領域では厚い試料ほど高い U_0^* を持つ結果が得られた。これは低磁界領域においてはピン力の高い薄い資料で高い U_0 を有するため、高磁界になるにつれて薄い試料ほど磁束クリープの影響が顕著に現れるためであると考えられる。

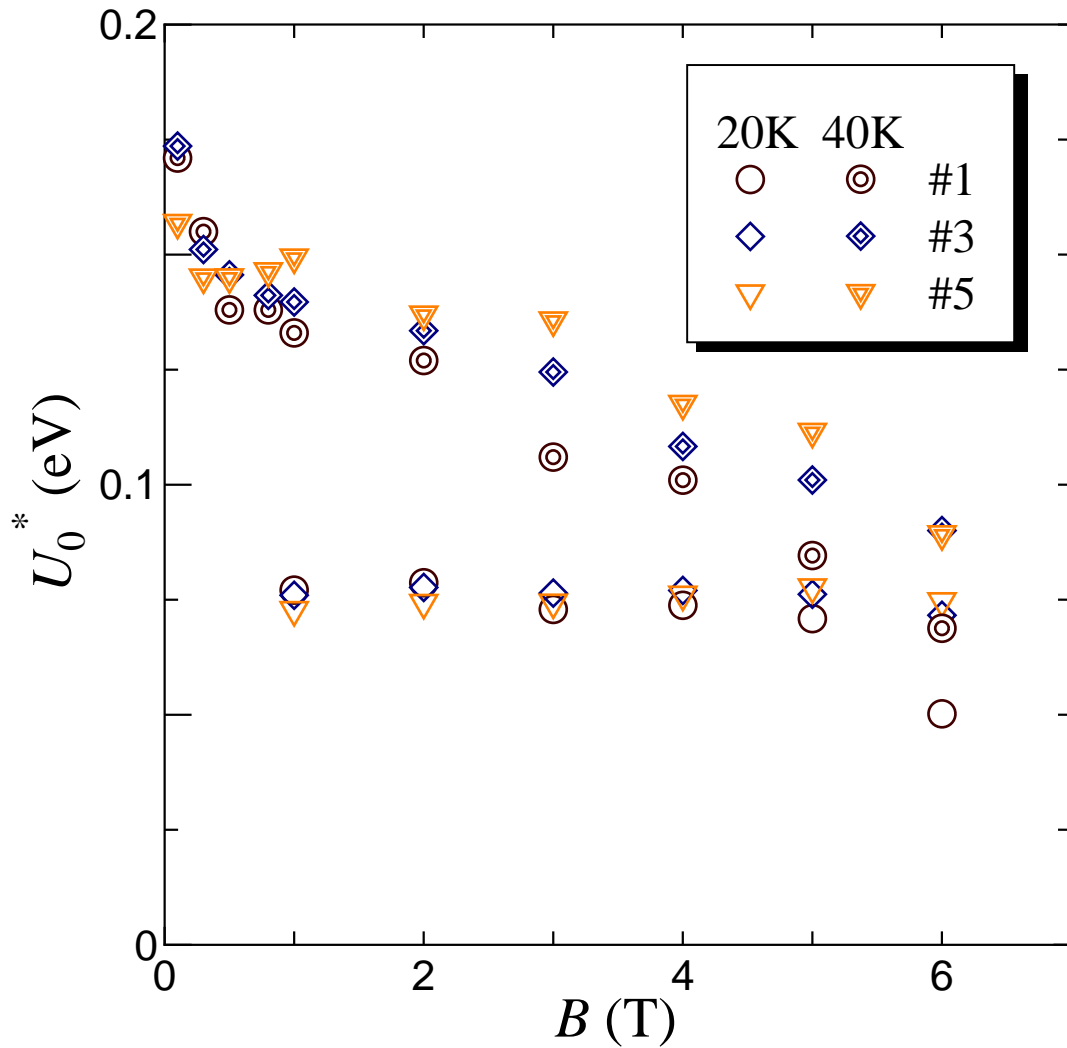


図 3.9. 20, 40 K での #1 #3 #5 における見掛け上のピンポテンシャル U_0^* の磁界依存性。

3.5 n 値特性

図 3.10 に通常電界領域及び低電界領域での n 値特性を示す。なお通常電界領域では $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ V/m、低電界領域においては $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ V/m の電界範囲で n 値を見積もった。まず 77 K の通常電界領域、低電界領域の両電界領域についてみると、電界領域に因らず厚さの厚い試料ほど高い n 値を有することが分かった。また低電界領域 20, 40 K の高磁界領域でも同様に厚い試料ほど高い n 値を有する。以上の結果は、従来の PLD 線材の n 値の厚さ依存性の報告と同様の結果を示すことが明らかとなった^{7, 10)}。しかし、低電界領域 20 K の低磁界領域についてはその依存性が逆転しており、検討が必要である。

ここで、図 3.10(c), (d) について見掛けのピンポテンシャル (図 3.9) との対応を注目すると、定性的に同様の傾向を示していることが見て取れる。そもそも基本的には (2.9) 式

に示すように磁化の時間変化率が電界を与えるため、緩和特性と E - J 特性は対応していることがわかる。そのために緩和特性から得られる見掛けのピンポテンシャルと E - J 特性から得られる n 値特性についても対応関係があると考えられる。

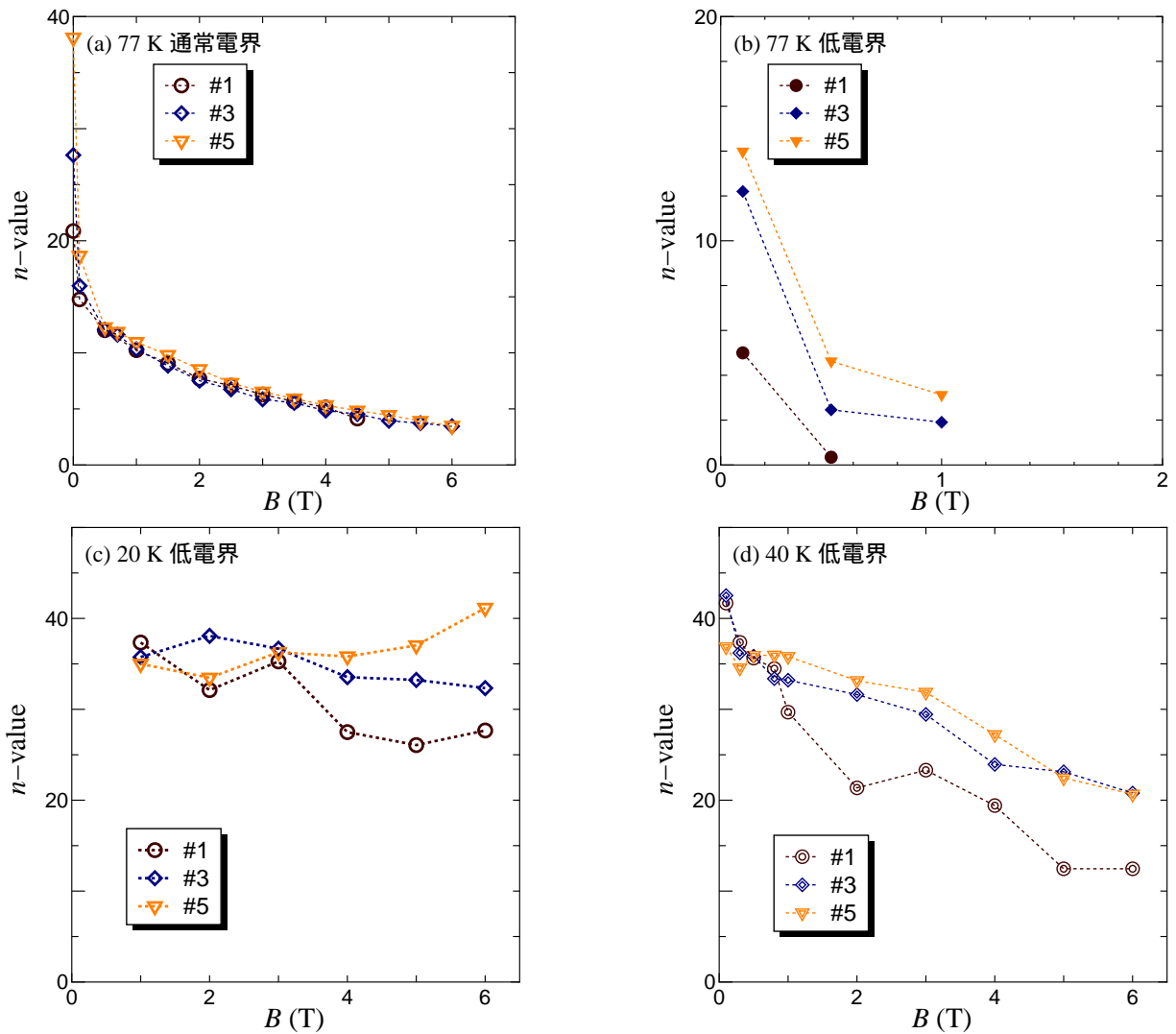


図 3.10. 試料 #1 #3 #5 における (a) 通常電界領域での 77 K、また低電界領域 (b) 77 K, (c) 20 K, (d) 40 K での n 値特性。

第 4 章 解析及び考察

4.1 臨界電流特性の実験値と理論値の比較

図 4.1, 4.2 に四端子法により得られた E - J 特性及び、直流磁化法によって得られた J_c - B 特性の実験値と理論値の比較を示す。両測定結果において図に示すような一致が得られ、理論値をもちいて実験結果をよく説明できていることが分かる。

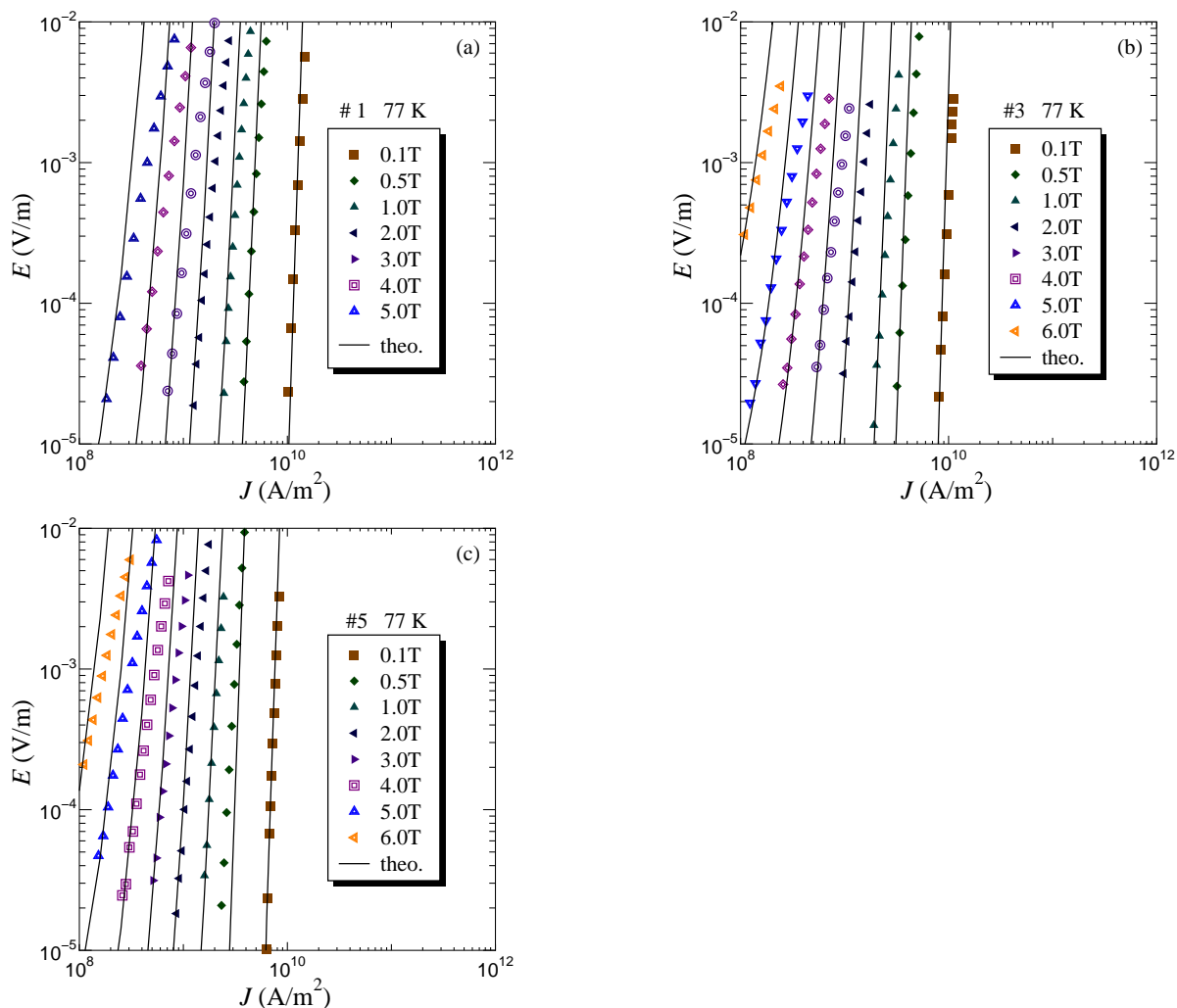


図 4.1. 77 K での各試料 (a)#1 (b)#3 (c)#5 における四端子法により得られた E - J 特性の実験値と理論値。シンボルが実験値で実線が理論値。

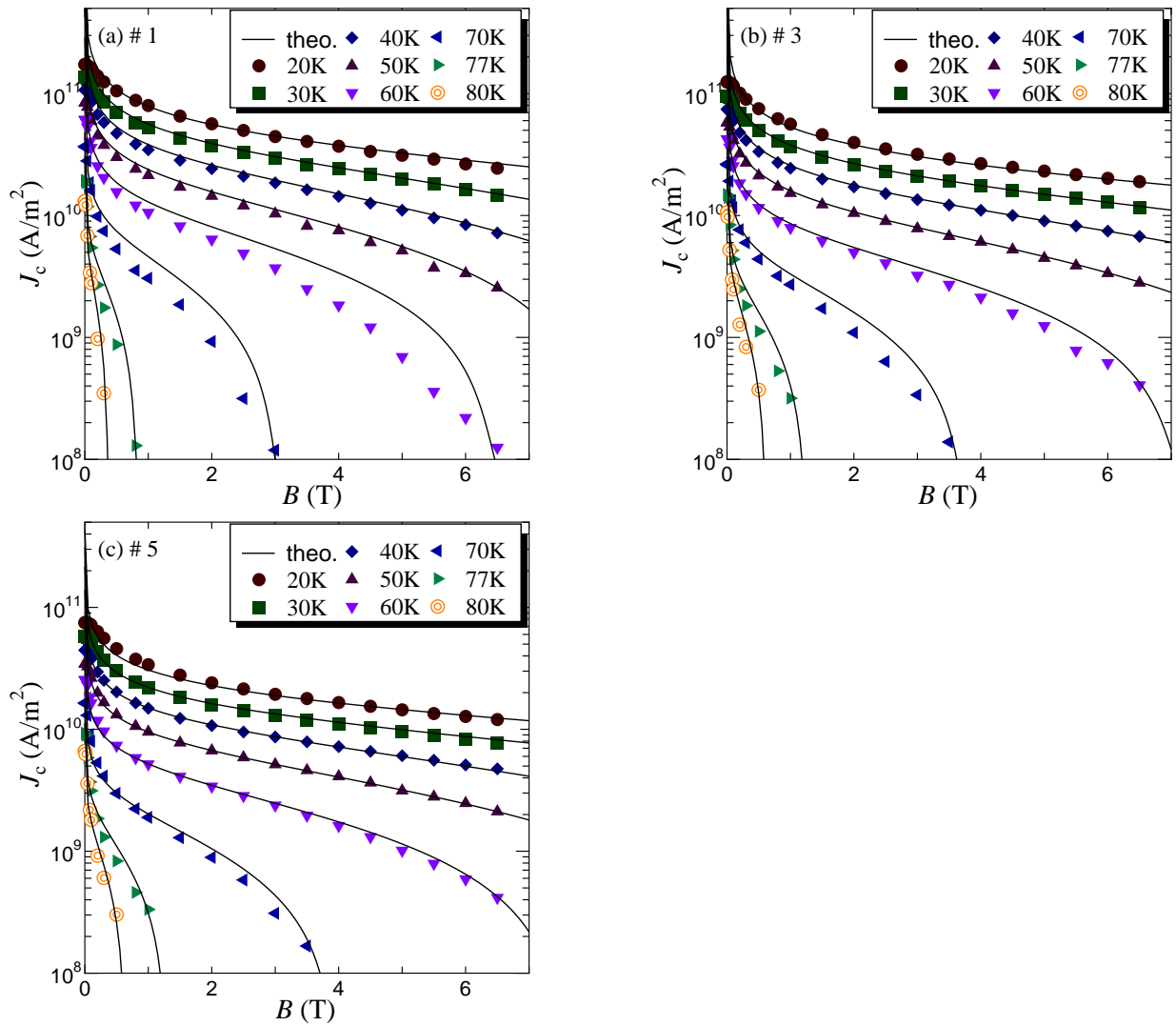


図 4.2. 20–80 K での各試料 (a)#1 (b)#3 (c)#5 における直流磁化法により得られた E - J 特性の実験値と理論値。シンボルが実験値で実線が理論値。

4.2 不可逆磁界の実験値と理論値の比較

図 4.3 に四端子法及び、直流磁化法によって得られた B_i の厚さ依存性を示す。理論値の B_i は実験値と同様に $J_c = 1 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ となる磁界を B_i と定義した。両測定結果において図に示すような一致が得られ、理論値をもちいて実験結果をよく説明できていることが分かる。

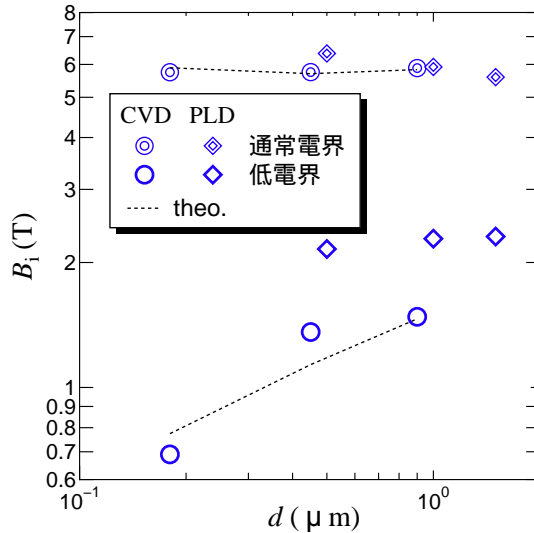


図 4.3. 77 K での不可逆磁界 B_i の厚さ依存性の実験値と理論値。シンボルが実験値で破線が理論値。

4.3 ピンニングパラメータ

磁束クリープ・フローモデルの解析によって 4.1 節、4.2 節にあるように実験結果をよく説明できることを示したが、この節では得られたピンニングパラメータについて考察を行う。解析により得られたピンニングパラメータを表 4.1 に示す。ただし、YBCO-coated 線材は比較的ピン力が強いが、G-L パラメータ κ が大きいために飽和現象¹⁵⁾を示して $\delta = 2$ となると仮定した。まずピン力を表すパラメータ A_m は、厚い試料ほど低い値を示している。これは図 3.6 で示されたように厚膜化に伴う超伝導組織の劣化の影響のために、厚い試料ほど低い A_m の値を示すと考えられる。またピン力の分布幅を示す σ^2 は試料間でほぼ同程度の値を示しているが、傾向としては厚い試料ほど高い値を示す結果となっている。これについても厚膜化に伴う超伝導組織の劣化によりピン力のばらつきが薄い試料に比べて大きくなるためであると考えられる。また温度依存性 m 、磁界依存性 γ については同程度の値をとっており厚さによる傾向も見られない。ここで特筆すべきは図 3.5 にあるように低電界領域での磁界依存性は厚さに依存していることを述べたが、磁界依存性を示すパラメータ γ については厚さによる依存を示しておらず、 J_{c0} のスケール則による違いではなく他の機構によって磁界依存性の厚さ依存性が生じていることを示唆していることである。以上の結果から、得られたピンパラメータについて考察すると、温度依存性や磁界依存性は厚さに因らず同程度の値を示していることが分かった。また A_m と σ^2 については、厚さに依存することが分かったが、これはいずれも超伝導組織の劣化による影響を反映していると考えられる。

表 4.1 ピンニングパラメータ。温度依存性 m については上段が低温領域 (20–70 K)、下段が高温領域 (77.3–80 K) での値を示す。温度依存性 m の括弧内の数値は通常電界領域での値を示す。

試料	A_m (N/m ²)	σ^2	γ	m	温度領域
#1	4.0×10^{11}	0.0050	0.595	1.90	20–70 K
	2.0×10^{11}	0.0060		1.50(1.35)	77.3–80 K
#3	2.7×10^{11}	0.0050	0.590	2.00	20–70 K
	1.2×10^{11}	0.0060		1.50(1.35)	77.3–80 K
#5	1.6×10^{11}	0.0055	0.650	1.90	20–70 K
	1.0×10^{11}	0.0065		1.50(1.25)	77.3–80 K

続いて、磁束バンドル中の磁束線数を示す g^2 のフィッティングにより得られたパラメータと理論値を図 4.4 に示す。両電界領域で共通するのは薄い試料ほど g^2 の増加が大きい傾向にある。通常電界領域ではその影響が顕著に現れており、一方で低電界領域ではその差は小さく通常電界と比較すると試料に因らずほぼ一定とみなすことができる。このような現象には B_i が影響を与えている。具体的には低電界領域での B_i は通常電界領域の B_i に比べて小さいため、 g^2 が大きく増加する前に B_i を迎えてしまうために顕著な変化が見られないためである。また理論値による g^2 についてもフィッティングパラメータと同様の傾向を示していることが分かるが、定量的な値としては説明がつかない。これは理論値は最頻値 A_m に対するものであるのに対し、フィッティングでは A の分布があるためであると考えられる。また、高温、高磁界になるに従って T_c の分布などの影響により発生する (1.9) 式にて定義した $J_{c0}(T, B)$ の相対的な差は増加する。そのために高温、高磁界になるにつれてピン力の分布幅として扱っている σ^2 は増加すると考えられる。しかし、今回の解析においては定数として扱っているために高磁界ほど g^2 のフィッティングパラメータと理論値の値の差が大きくなるものと考えられる。ここで、二次元ピンニング状態でのピンポテンシャルは (1.22) 式に示されるように $g^2 J_{c0} d$ に比例する。図 4.5 に B_i の実験値とフィッティングパラメータから見積もられる $g^2 J_{c0} d$ の厚さ依存性の比較を示す。両電界領域において B_i と $g^2 J_{c0} d$ に相関が見られることが分かるが、これは B_i がピンポテンシャルに依存するためである。このようにフィッティングパラメータにおいても電界によって B_i の厚さ依存性が異なることが示唆されるが、これは g^2 の厚さ依存性が電界により異なることに起因する。

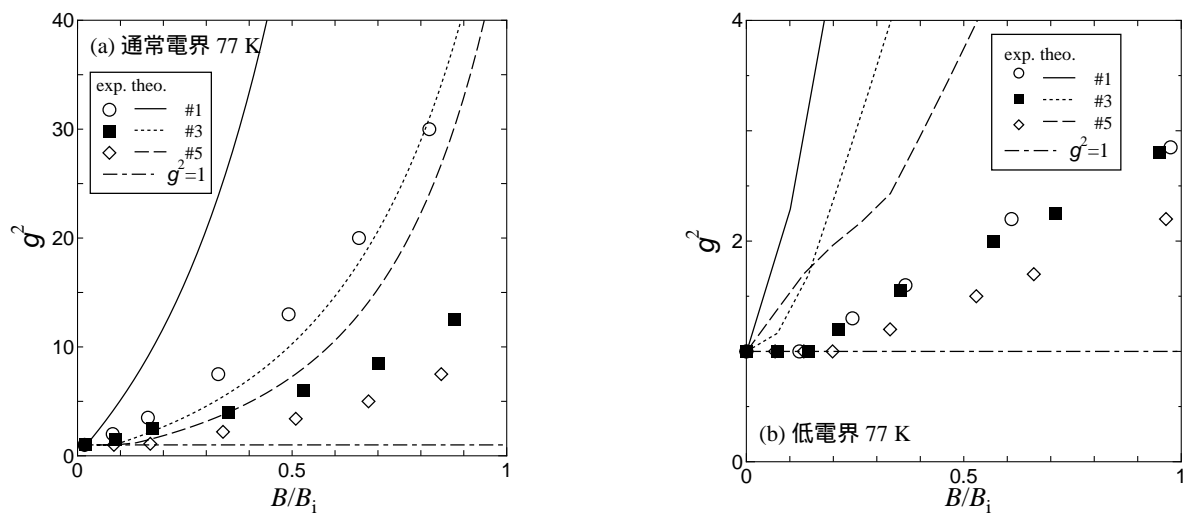


図 4.4. 77 K での #1, #3, #5 におけるパラメータ g^2 とその理論値の磁界依存性。(a) が通常電界領域、(b) が低電界領域。

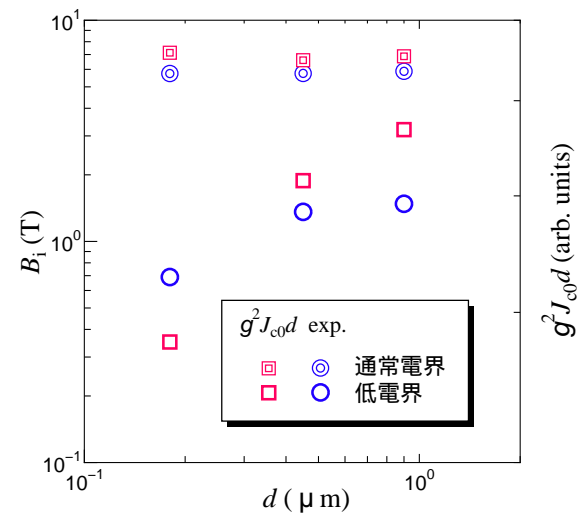


図 4.5. 77 K での不可逆磁界 B_i の実験値とフィッティングパラメータより見積もられた $g^2 J_{c0} d$ の厚さ依存性。

4.4 見掛けのピンポテンシャル U_0^* の実験値と理論値の比較

図 4.6 に磁化緩和法により得られた 20 K での見掛け上のピンポテンシャル U_0^* の磁界依存性の実験値と理論値を示す。理論値の U_0^* は、理論値より得られた E - J 特性から磁化緩和特性を逆算し、実験結果と同様に U_0^* を導出したものである。図より定量的な一致が大体得られており、また薄い試料ほど磁界増加に伴う U_0^* の減少率が大きいという点も、定性的に説明できていることが分かった。

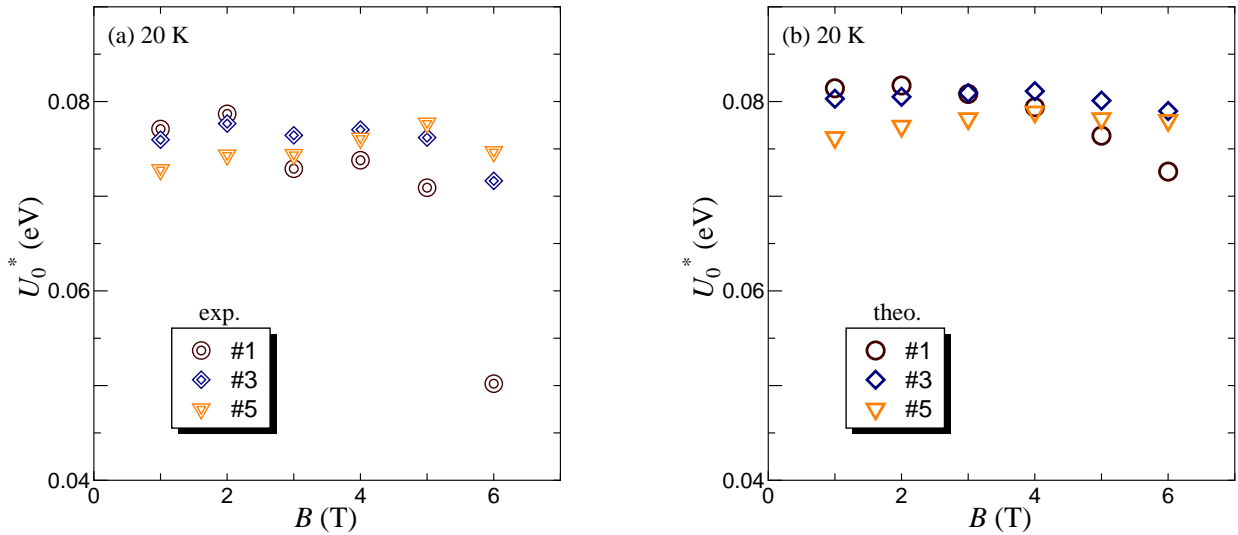


図 4.6. 20 K での #1, #3, #5 における見掛け上のピンポテンシャル U_0^* の磁界依存性の (a) 実験値と (b) 理論値。

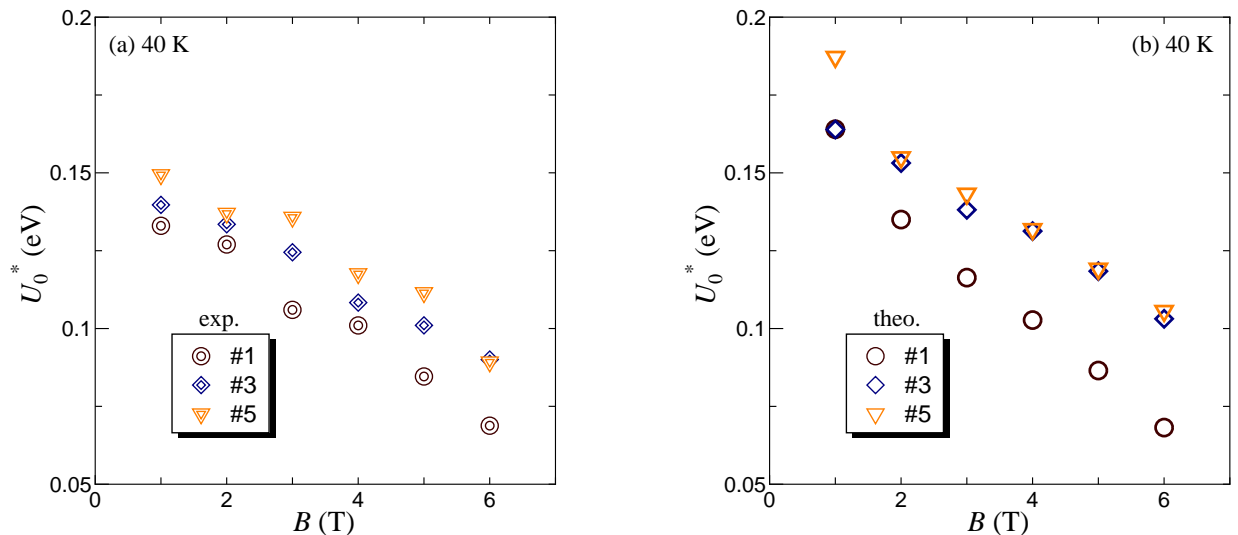


図 4.7. 40 K での #1, #3, #5 における見掛け上のピンポテンシャル U_0^* の磁界依存性の (a) 実験値と (b) 理論値。

U_0^* は (1.31) 式に示されるようなピンポテンシャル U_0 との関係があり、従ってピン力との相関が見られるはずである。図 4.8 に 20, 40 K の低電界領域での #1, #3, #5 にお

る J_c - B 特性の比較を示す。実験結果によるとどちらの温度においても薄い試料ほど J_c の値は高く、ピン力のみでは今回得られた U_0^* の傾向を説明することはできない。

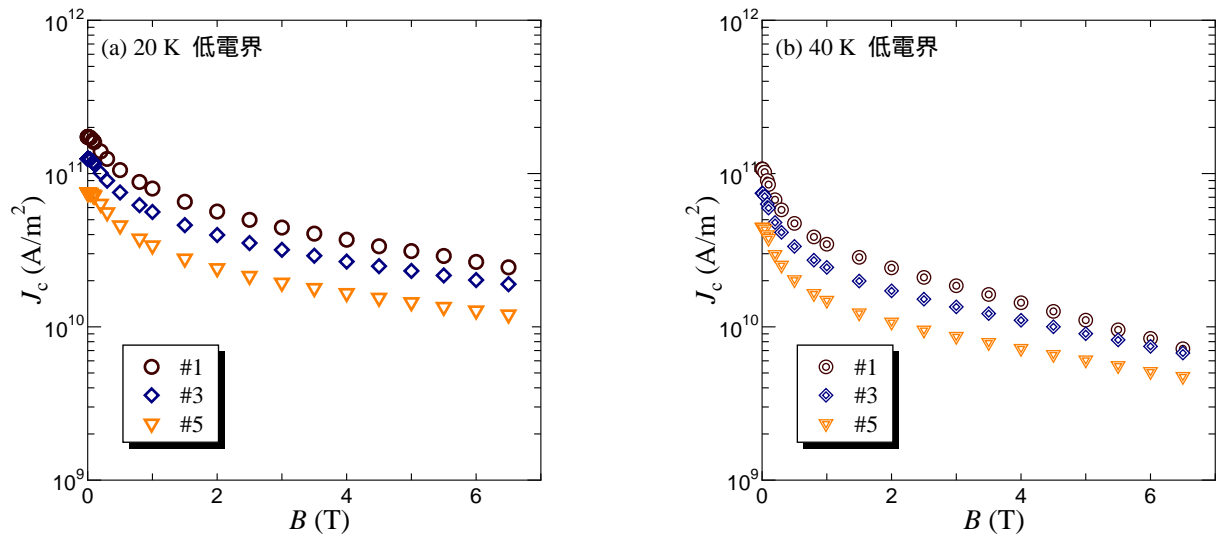


図 4.8. 低電界領域での #1, #3, #5 における J_c - B 特性。(a) が 20 K、(b) が 40 K。

そのため、ピンニングの次元性を評価するために (1.20) 式より見積もられるピンニング相関距離 L の磁界依存性について評価した。図 4.9 に 20, 40 K、#1, #3, #5 における L の磁界依存性について示す。20 K においては #1 について 1 T 程度で次元性が三次元から二次元に変化し、その他の試料は今回測定した磁界範囲においては次元性は三次元のままであると考えられる。これは 20 K の U_0^* において #1 の U_0^* が他の試料に比べて 2 T から大きく減少していることに対応する。一方、40 K においては #1, #3, #5 それぞれ 1, 3, 6 T 程度で次元性が変化していることが分かった。#1 については 1 T 程度から大きく U_0^* が減少しており次元性の影響が見られた。また #3, #5 の U_0^* についてもピン力の大小関係が逆転しており次元性の影響を受けていると考えられる。このように、三次元状態においてはピン力の相関が U_0^* に現れるが、二次元状態になるとその影響によりピン力のみで U_0^* の相関が説明できないことが明らかとなった。

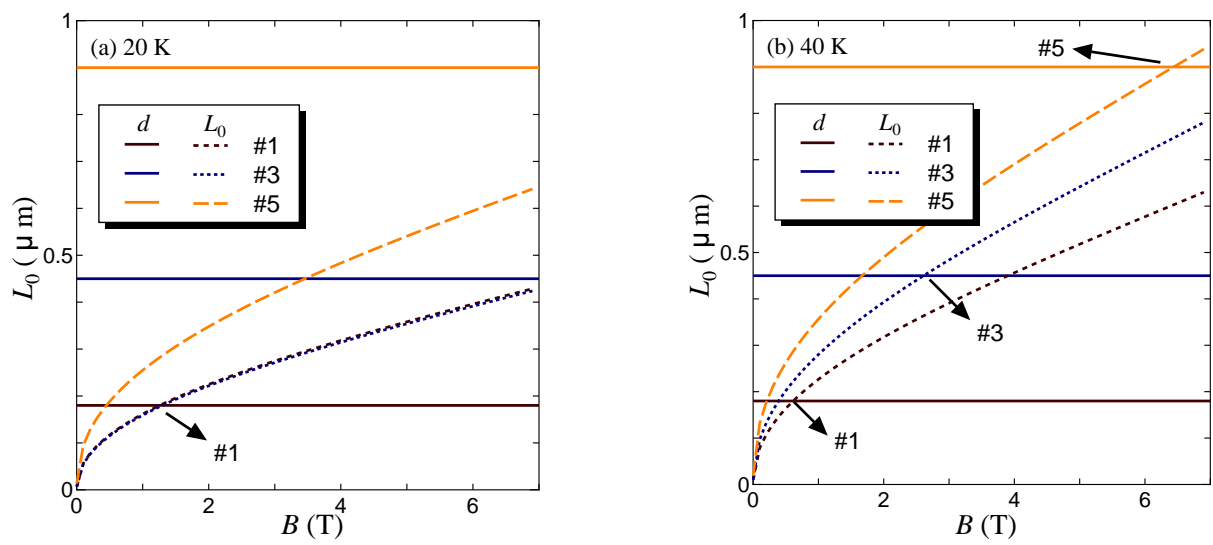


図 4.9. 低電界領域での #1, #3, #5 におけるピンニング層間距離 L の磁界依存性。(a) が 20 K、(b) が 40 K。

第 5 章 まとめ

本研究では IBAD/CVD 法により作製された超伝導層の異なる 5 つの YBCO テープ線材の臨界電流密度特性及び磁化緩和特性を測定し、超伝導層厚依存性について調査した。また得られた測定結果について従来の IBAD/PLD 法により作製された YBCO テープ線材の超伝導特性の超伝導層厚依存性との比較を行なった。さらに磁束クリープ・フローモデルにより得られた解析結果との比較検討を行なった。その結果得られた知見について以下に示す。

5.1 臨界電流密度特性

- 低磁界領域における J_c の値は電界領域によらず、薄い試料ほど高い値を取ることが分かった。低磁界領域では三次元ピンニング状態であると考えられるために、この測定結果は厚膜化に伴う超伝導組織の劣化の影響によるものと考えられる。厚膜化によって現れる弱いピンの影響によってピン力の最頻値 A_m およびピン力の分布幅 σ^2 のパラメータは、超伝導層厚さの増加に従いそれぞれ減少、増加している。
- 不可逆磁界 B_i の厚さ依存性は電界により異なる振る舞いを示した。具体的には通常電界領域では厚さによる依存を示さず、低磁界領域では厚さ増加に従い B_i が増加することが明らかとなった。このように電界により異なる磁界依存性を示すことが分かり、解析結果においても同様の結果が得られた。しかし磁界依存性のフィッティングパラメータ γ は電界によらず一定であり、試料間の差についても厚さによる傾向は見られなかった。ここで、 B_i 近傍においては二次元ピンニング状態であると考えられるため、ピンポテンシャルは $U_0 \propto g^2 J_{c0} d$ の関係をもち、厚さによる項が影響を与えることがわかる。さらに解析によって g^2 は薄い試料ほど高い値を示すことが分かったが、低電界領域においては B_i が低いために狭い磁界範囲内でほぼ一定と見なされる。このように g^2 は電界に依存することが分かった。そのために U_0 は電界によって厚さ依存性が変化し、 B_i の厚さ依存性を定性的に説明することができた。
- 上記のような低磁界領域での J_{c0} および B_i の厚さ依存性の傾向は従来の PLD 線材と同様な振る舞いを示したが、低磁界領域での J_{c0} の厚さ依存性は PLD 線材ではほぼ $d^{-1/2}$ となるのに対して今回測定した CVD 線材ではほぼ $d^{-3/10}$ で与えられた。この違いは CVD 法では厚膜化による超伝導組織の劣化の影響が PLD 線材と比較して少ないためであると考えられる。また両電界領域で B_i の厚さ依存性は PLD 線材に

比べて正の相関が強くなっていることが分かった。これは二次元ピンニング状態でのピンポテンシャルが $U_0 \propto g^2 J_{c0} d$ で示されるとおり J_{c0} に依存していることから、低磁界領域での依存性 ($J_{c0} \propto d^{-3/10}$) が B_i 特性に影響を与えていることが考えられる。

- 本研究で得られた CVD 線材の臨界電流特密度特性は PLD 線材に比べて厚膜化による超伝導組織の劣化の影響は少なく、厚さ依存性としては厚膜化にともなう J_c 減少の傾向は小さくなった。しかし、定量的には PLD 線材に比べて 1/2 程度の J_c の値を示しており、これは CVD 法において超伝導層の組織や結晶配向の不均一性などの要因から、PLD 法ほどに優れた超伝導層の結晶性が得られていないためであると考えられる。そのため、実用化に向けて今後さらなる改善が求められる。

5.2 緩和特性

- 緩和特性より見積もられた U_0^* はピン力の大小関係のみではその傾向は説明できず、ピンニングの次元性の影響を顕著に受けることが分かった。低温低磁界領域においては三次元ピンニング状態のため、ピン力の強い薄い試料ほど高い U_0^* を示すが、磁界が上がるにつれ薄い試料から二次元ピンニング状態に遷移するため、薄い試料ほど磁界増加に対して U_0^* が顕著に減少し、 U_0^* の大小関係が逆転することが明らかとなった。
- 従来 PLD 線材では電界に依存せず厚い試料ほど n 値は高い値を示すことが報告されているが、本研究より得られた結果からは、低温低磁界領域については薄い試料で高い n 値を示し、必ずしもその傾向にある訳ではないことがわかった。ここで n 値と U_0^* の特性は相関があることから、 n 値についてもピンニングの次元性の影響を考慮する必要があることが明らかとなった。

謝辞

本研究を行なうにあたり、多大なご指導と助言をして頂いた松下照男教授に深く感謝いたします。小田部荘司教授、木内勝助教には多大なご迷惑をお掛けしながらも、実験や論文作成にあたって様々な御協力を頂き深く感謝いたします。本研究に必要な試料を提供して頂いた中部電力株式会社に感謝いたします。また、公私共々お世話になりました松下・小田部研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

最後に、今日まで私を励ましてくれた家族に感謝します。

参考文献

- 1) K. Yamafuji, T. Fujiyoshi, K. Toko, T. Matsushita, *Physica C* 159 (1989) 743.
- 2) T. Matsushita, *Physica C* 217 (1993) 461.
- 3) D.O. Welch, *IEEE Trans. Magn.* 27 (1991) 1133.
- 4) 塩原 融: *低温工学* 39 (2004) 511.
- 5) 渡部 智則, 栗木 礼二, 岩井 博幸, 宮田 成紀, 室賀 岳海, 衣斐 顕, 山田 穰, 塩原 融: *低温工学* 39 (2004) 553.
- 6) 衣斐 顕, 山田 穰, 福島 弘之, 栗木 礼二, 宮田 成紀, 渡部 智則, 塩原 融: *低温工学* 41 (2005) 585.
- 7) K. Kimura, M. Kiuchi, E.S. Otabe, T. Matsushita, S. Miyata, A. Ibi, T. Muroga, Y. Yamada, Y. Shiohara, *Physica C* 445-448 (2006) 141.
- 8) R. Wördenweber, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) R86.
- 9) T. Matsushita, M. Kiuchi, K. Kimura, S. Miyata, A. Ibi, T. Muroga, Y. Yamada, Y. Shiohara, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) S227.
- 10) 木村 健吾: *YBCO-coated 線材における不可逆磁界の超伝導層厚依存性* [九州工業大学修士論文 2007]
- 11) K. Himeki, M. Kiuchi, E.S. Otabe, T. Matsushita, K. Shikimachi, T. Watanabe, N. Kashima, S. Nagaya, Y. Yamada, Y. Shiohara, *Physica C* 468 (2008) 1674.
- 12) 松谷 文也: *YBCO コート線材における永久電流の緩和特性の超伝導膜厚依存性* [九州工業大学卒業論文 2008]
- 13) K. Onabe, T. Doi, N. Kashima, S. Nagaya, T. Saitoh, *Physica C* 392-396 (2003) 863.
- 14) Y. Fukumoto, M. Kiuchi, E.S. Otabe, T. Matsushita, H. Sawa, M. Inoue, T. Kiss, Y. Iijima, K. Kakimoto, T. Saitoh, *Physica C* 412 (2004) 1036.
- 15) 松下照男著: *磁束ピンニングと電磁現象* (産業図書)p.310