

TFA-MOD 法 YGdBCO 線材の臨界電流 特性に及ぼすナノ粒子の影響

松谷 文也

平成 22 年 2 月 12 日

情報システム専攻

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	磁束フローによる電界	8
1.3.3	ピン・ポテンシャル U_0	9
1.3.4	磁束クリープ・フローモデル	12
1.4	本研究の目的	14
第2章	実験	15
2.1	試料	15
2.1.1	試料の作製方法	15
2.1.2	作製法による人工ピンの相違	17
2.1.3	IBAD法による二軸配向	17
2.1.4	TFA-MOD法による超伝導層の成膜	18
2.2	測定及び評価方法	19
2.2.1	パターニング	19
2.2.2	直流四端子法	21
第3章	結果及び検討	22
3.1	$V-I$ 特性	22
3.2	J_c-B 特性	23
3.3	J_c の磁界角度依存性	24
3.3.1	人工ピンの有無の試料での比較	26
3.3.2	人工ピンが導入された超伝導膜厚の異なる試料での比較	27

3.4	n 値の磁界依存性	28
3.4.1	人工ピンの有無の試料での比較	28
3.4.2	人工ピンが導入された超伝導膜厚の異なる試料での比較	29
第 4 章	解析及び考察	30
4.1	磁束クリーブ・フローモデルによる解析	30
4.1.1	臨界電流特性の実験値と理論値	30
4.1.2	n 値の磁界依存性の実験値と理論値	30
4.1.3	ピンニング・パラメータ	34
4.1.4	磁界方向 $\theta = 0^\circ$ における g^2 の磁界依存性	36
4.1.5	ピンニング相関距離 L の磁界依存性	38
第 5 章	まとめ	39
	参考文献	43

表目次

2.1	試料の諸元	16
4.1	$\theta = 0^\circ$ におけるピンニング・パラメータ	34
4.2	$\theta = 90^\circ$ におけるピンニング・パラメータ	34

図目次

1.1	温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$	4
1.2	磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念	5
1.3	ピンニング相関距離 L と超伝導層の厚さ d の関係による磁束バンドルの体積の模式図	11
1.4	A の分布の概形	13
2.1	YGdBCO コート線材の構造	16
2.2	YGdBCO コート線材の構造	18
3.1	77 K, 1 T における試料 # 2 の V - I 特性の磁界角度依存性	22
3.2	試料 # 1~# 4 の c 軸方向磁界下 ($\theta = 0^\circ$) での J_c - B 特性	23
3.3	# 2 の J_c の磁界角度依存性	24
3.4	試料 # 1 の J_c の磁界角度依存性	25
3.5	試料 # 3 の J_c の磁界角度依存性	25
3.6	77 K, 1 T における試料 # 1, 2 での J_c の磁界角度依存性	26
3.7	77 K, 3 T における試料 # 2, 4 での J_c の磁界角度依存性	27
3.8	77 K における磁界方向 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ での n 値の磁界依存性	29
4.1	77 K における ab 軸方向磁界下での試料 # 1 の E - J 特性の理論値と実験値の比較	31
4.2	80 K における c 軸方向磁界下での試料 # 1 の E - J 特性の理論値と実験値の比較	31
4.3	77 K における c 軸方向磁界下での試料 # 1 の E - J 特性の理論値と実験値の比較	32
4.4	80 K における c 軸方向磁界下での試料 # 1 の E - J 特性の理論値と実験値の比較	32
4.5	77 K における # 1~# 4 の n の磁界依存性の理論値	33
4.6	77 K における # 1~# 4 の g^2 の磁界依存性	37

4.7	80 Kにおける # 1~# 4 の g^2 の磁界依存性	37
4.8	# 1~# 4 の L の磁界依存性	38

第 1 章 序章

1.1 はじめに

1908年にオランダのライデン大学の Kamerlingh-Onnes は、世界で初めてヘリウムの液化に成功した。これによって、1911年に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。このように温度の低下と共に電気抵抗が消滅するような物質は、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これらの特性を示すことが分かった。これらの特性はそれぞれ臨界温度 (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た。2001年には、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。さらに最近の出来事として、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。

現在、超伝導の特性を利用した技術が検討・開発されており、中にはすで

に実用化されたものもある。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。

ここで超伝導体の特性について説明すると、まずマイスナー(完全反磁性)効果を示すことと電気抵抗がゼロである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 以下の温度で B_c までの磁界範囲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 \mathbf{J} とすると単位体積の磁束線が受けるLorentz力 \mathbf{F}_L は侵入した磁束線の磁束密度を \mathbf{B} として、 $\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$ と表せる。もし、磁束線がこの \mathbf{F}_L の駆動力を受けて速度 \mathbf{v} で運動したとすると、電磁誘導によって $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ 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。 $\mathbf{J}\mathbf{B}$ 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。液体ヘリウムは希少価値が高いため、非常に冷却コストがかかってしまう。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。この様に現在の実用材料には、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 RE(RE: 希土類)BaCuO 超伝導体が注目を集めている。REBCO 超伝導体は T_c が約 90 K と高く、液体ヘリウムに比べ非常に安価である液体窒素を冷媒としての応用実現が期待されている。また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おいても期待されている。しかし、高温超伝導体は、超伝導層 (CuO_2) と絶縁層 (ブロック層) が交互に積層した構造になっているため、強い異方性をもち、 c 軸に垂直な方向と平行な方向とで超伝導特性が大きく異なる。そのために、印加磁界方向によって異なる特性を示すことが知られており、それらの異方性改善が望まれている。こうした REBCO 線材の実用化に向けて、磁界下での特性改善のために人工的に磁束ピンニング点を設けて、異方性を改善するということが行われている。またこうした人工ピンニングについても多くの研究がなされており、近年ではロッド状や、アイランド状のナノスケールの磁束ピンニング点を設けることで磁界中での J_c が向上することが多く報告されている¹⁾。これら人工ピンについての詳細は 2.1.2 節に示す。こうした中で更なる特性向上のためには、これら人工ピンニングセンターによるピンニングのメカニズムを明らかにすることが重要である。

1.2 不可逆磁界

1.1 節でも記したとおり、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、磁束の動きを止めようとする逆の力であるピン力による磁化の不可逆性も 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 1.1 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

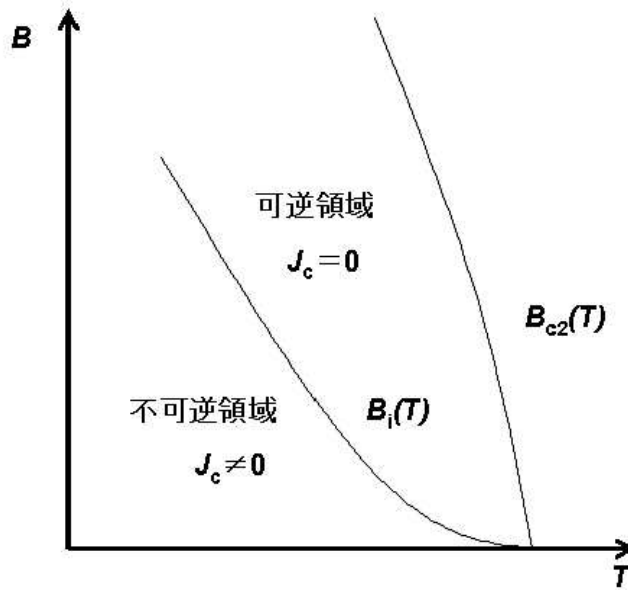


図 1.1 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$

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

磁束クリープとは、ピンニングをもたらす欠陥等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運動のことである^{?)}。この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。磁束クリープの影響が現れる現象の一つが、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。これは磁束バンドルはピン止めされているがエネルギーの極小部分で準安定状態でしかなく、熱振動により磁束バンドルが動いて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、つまり遮

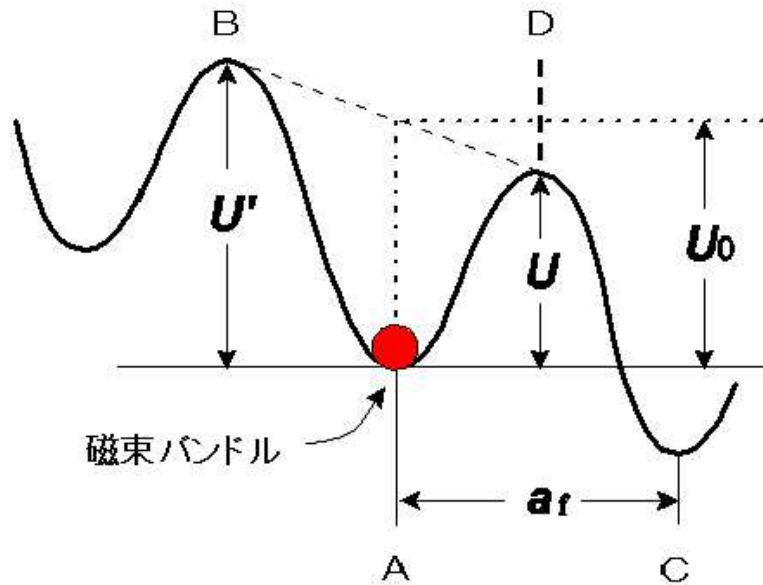


図 1.2 磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念

蔽電流の減衰が起こる。

ここで、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 1.2 のようになると思われる。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 D のエネルギー・バリアー U 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 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、磁束バンドルの一度に飛ぶ距離は 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。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 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²⁾。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 $\zeta \simeq 2\pi$ 、サイズが a_f 以上の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 項で説明する仮想的な臨界電流密度である。したがって $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ 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。この磁束の移動によって、遮蔽電流が時間とともに減衰し、磁化の緩和が起こる。

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、磁束バンドルの中心位置 x に対するエネルギーの変化は、図 1.2 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

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

のように正弦波的なものと仮定する。ここで、 $U_0/2$ はポテンシャルの変化の振幅、 $k = 2\pi/a_f$ は波数、 $f = JBV$ は磁束バンドルに働く Lorentz 力を表していて、 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 $x = -x_0$ とすると、 $x = x_0$ 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 1.2 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

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

の関係が得られる。ここで j は、磁束クリープが無いと仮定した時の仮想的な臨界電流密度 J_{c0} で規格化した電流密度である。

これより (1.7) 式は

$$U(j) = U_0[(1-j^2)^{1/2} - j\cos^{-1}j] \quad (1.9)$$

となる。また、 $k = 2\pi/a_f$ 及び (1.8) 式より

$$U'(j) \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.10)$$

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

$$E = Ba_f\nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.11)$$

のように求まる。

1.3.2 磁束フローによる電界

図 1.3 の状態からさらに電流を流していくとピン力と Lorentz 力が釣り合い山と谷が一致する。

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かそうとすると磁束線は逆向きの力 (ピン力) を受ける。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを $\boldsymbol{\delta} = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$ とすると、静的釣り合いが取れる場合の釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \boldsymbol{\delta} F_{p0} = 0 \quad (1.12)$$

となる。ここで F_{p0} はクリーブがないときのピン力密度を表し、このとき電流は仮想的な臨界電流密度 J_{c0} と考えることができ $|\mathbf{J}| = F_{p0}/B = J_{c0}$ の関係が得られる。すなわち、ピンニングによって局所的には臨界電流密度に等しい密度の電流が流れており、こういったモデルを臨界状態モデルという。これからさらに電流を流すとすべての磁束線が連続的に運動し、この状態を磁束フローという。この状態では粘性力が働き、それを考慮した釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \boldsymbol{\delta} F_{p0} - \frac{\mathbf{B}}{\phi_0} \eta \mathbf{v} = 0 \quad (1.13)$$

となる。ここで ϕ_0 は磁束量子であり、 η は粘性係数である。これに $J_{c0} = F_{p0}/B$ 及び $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ の関係を用いて \mathbf{J} について解くと

$$\mathbf{J} = J_{c0} + \frac{\mathbf{E}}{\rho_f} \quad (1.14)$$

となる。ここで $\rho_f = B\phi_0/\eta$ はフロー比抵抗である。(1.14) 式を \mathbf{E} について整理すると、磁束フローにより発生する電界は

$$\mathbf{E} = \rho_f(\mathbf{J} - J_{c0}) \quad (1.15)$$

のように求まる。

1.3.3 ピン・ポテンシャル U_0

磁束クリーブ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⁾。

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.16)$$

a_f は磁束量子 ϕ_0 を用いて $(2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$ となる。また、クリーブがないと仮定したときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} は経験的に

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^\delta \quad (1.17)$$

と表現できる。 A , m , γ , δ はピンニング・パラメータである。(1.16)式から、ピン力だけでなく超伝導体の磁束バンドルの体積が、 U_0 を決定する上でも非常に重要なことが分かる。

磁束バンドルとはクラスターとして一緒に動く磁束線の集団であり、ある短距離の並進的秩序が保たれた領域に対応すると考えられる。したがって、最も単純には磁束バンドルサイズが磁束線格子のピンニング相関距離で与えられる。磁束の長さ方向および横方向のピンニング相関距離をそれぞれ L 、 R とし超伝導体の厚さを d とする。 L が d より小さいときは縦方向の磁束バンドルサイズは L となり、 L が d より大きいときは縦方向の磁束バンドルサイズは d となり超伝導層の厚さに制限される。磁束バンドルの様子を図 1.3 に示す。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でき、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、

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

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が、この値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ブ下で J_c が最大となるように決定されると仮定され⁴⁾

$$g^2 = g_e^2 \left[\frac{5k_B T}{2U_e} \log \left(\frac{B a_f \nu_0}{E_c} \right) \right]^{4/3} \quad (1.19)$$

が得られる。ここで U_e は $g^2 = g_e^2$ である場合のピン・ポテンシャル U_0 の値である。また、 G_e^2 は完全な磁束格子の場合の g^2 であり、

$$g_e^2 = \frac{C_{66}^0}{2\pi J_{c0} B a_f}. \quad (1.20)$$

で与えられる。ただし、 C_{66}^0 は完全な磁束格子のせん断定数であり、

$$C_{66}^0 = \frac{B_c^2 B}{4\mu B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}^2}\right) \quad (1.21)$$

で与えられる。ここで、 B_c は熱力学臨海磁界である。一方で、縦方向の磁束バンドルサイズは超伝導膜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

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L}\right)^{1/2} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}}\right)^{1/2} \quad (1.22)$$

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 は磁束クリープが無いとしたときの Labusch パラメーターである。 d が L より大きい3次元ピンニングの場合、磁束バンドルの体積は $V = R^2 L$ から求められ、この場合 (図 1.3の左図)

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.23)$$

となる。また d が L より小さい2次元ピンニングの場合、前述したように磁束バンドルの縦方向のサイズが制限されるため (図 1.3の右図) 体積は $V = R^2 d$ で与えられ、 U_0 は

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.24)$$

となる。

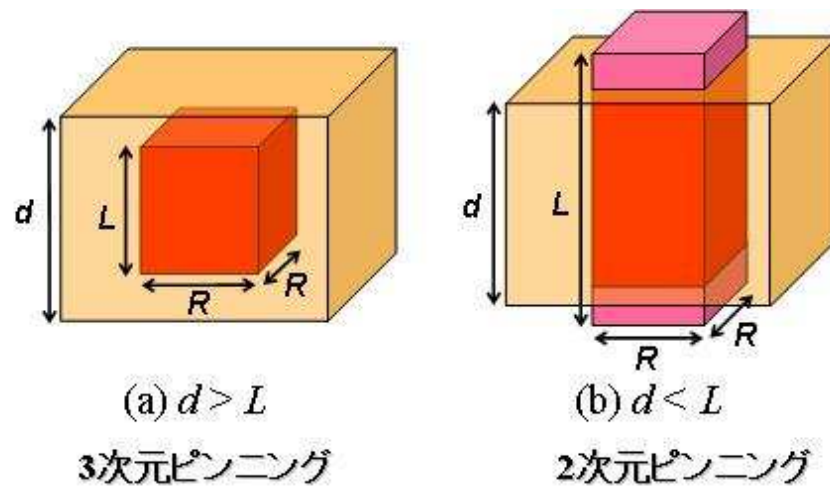


図 1.3 ピンニング相関距離 L と超伝導層の厚さ d の関係による磁束バンドルの体積の模式図

1.3.4 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

$$E' = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \quad (1.25)$$

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 (1.17) 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 1.4 のようになる。

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.26)$$

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 の分布を考慮にいと、発生する全体の電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E' f(A) dA \quad (1.27)$$

と表される。

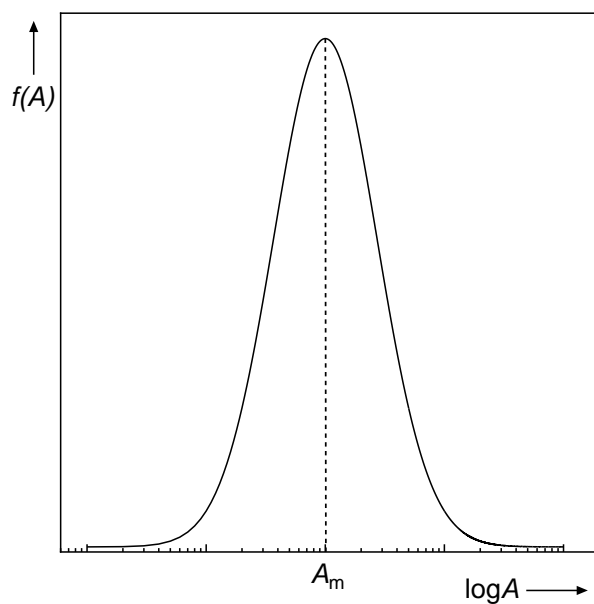


図 1.4 A の分布の概形

1.4 本研究の目的

現在、TFA-MOD法によって作製されたREBCO線材はPLD法に比べて、原料高収率や装置が安価であることから低コストであり、また高い臨界電流密度 J_c を有することから実用化に向けて期待されている。具体的な応用例として、磁気エネルギーとして電力を貯蔵できるSMES(Superconducting Magnetic Energy Storage)などが挙げられる。しかしこれらY系線材をコイルとして応用するにあって、 c 軸方向での磁界下での特性だけではなく全ての磁界方向において臨界電流特性の改善が望まれている。1つの方法として、超伝導層厚を厚くすることで磁界中での特性改善がなされるということが我々の研究により知られている⁵⁾。またピン力を向上させることによって磁界中での特性が向上することが知られており、近年有効な方法としてナノスケールの非超伝導を導入することが挙げられる。しかし、TFA-MOD法によって作製されたコート線材に人工ピンの導入を行うことは、成長メカニズムがPLD法と異なるために困難であったが、2.1.2節にて説明するが、出発溶液にZr塩を加えることでBZO(BaZrO)ナノ粒子が形成されることが報告されている¹⁾。BZOナノ粒子はナノロッドのような1次元ピンニングとは異なり、面内・厚さ方向にある程度均一に分布することから J_c の印加磁界角度に対する特性改善が期待される。しかし、BZOナノ粒子がこれらの特性に与える影響について詳細は分かっておらず、BZOナノ粒子の最適量を明らかにし、更なる高磁界での特性向上のためにも詳細を調べる必要がある。

そこで本研究では、BZOナノ粒子が導入されたYGdBCO線材とピンが導入されていない線材の臨界電流密度の印加磁界角度依存性の測定を行い、様々な磁界方向での臨界電流密度にナノ粒子がどのような影響を与えるかについて詳細を議論する。また、超伝導膜厚の異なる試料を用い、超伝導膜厚と人工ピンとの相関も評価を行う。

第 2 章 実験

2.1 試料

本研究で用いた試料は、超電導工学研究所（以下 SRL）において TFA-MOD 法で作製された YGdBCO 線材で、人工的にナノ粒子を導入したものと、その特性比較のためにナノ粒子を導入していない二種類のものである。試料の作製方法について以下に示す。

2.1.1 試料の作製方法

Y 系超伝導体は結晶構造が 3 次元的であり、Bi 系と違い機械的な応力ではほとんど配向しないため、物質本来の高い特性を利用するためには結晶の向きを揃える結晶粒配向制御が必要となる。それも、一軸配向だけでは不十分であり、面内配向まで含めた二軸配向を実現する必要がある。そこで、配向した超伝導層を得るために中間層を二軸配向させその上に超伝導層を成膜する。中間層として IBAD-MgO 層を用いることで、以前までのテープ線材に比べて膜層の数は増えるが、成膜速度が向上する上、線材自体も薄くなる。また超伝導薄膜を作製する方法として PLD 法よりも作製コストが安価であり、高い J_c を有することから、TFA-MOD 法によって超伝導層を成膜する。さらに、導入する人工ピンについても作製法によって違いが生じる。これについては、次節で説明する。

SRL から提供された YGdBCO 線材は $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}$

$/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Hastelloy}^{\text{TM}}\text{C276}$ 基板上に原料溶液を塗布し、その後仮焼・本焼を行った。本焼後、作製された線材の超伝導膜厚は 0.5, 0.7 μm である。試料の構造は図 2.1 で示す。また、試料の諸元については表 2.1 に示す。

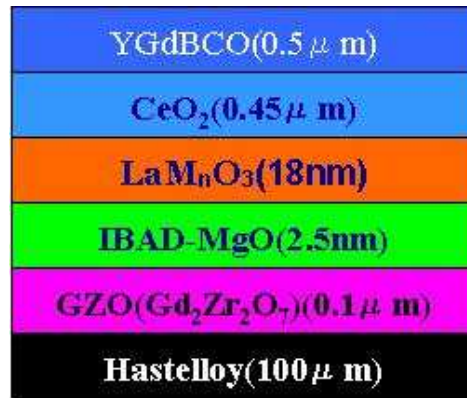


図 2.1 YGdBCO コート線材の構造

表 2.1 試料の諸元

試料	Thickness $d(\mu\text{m})$	$T_c(\text{K})$
#1	0.5	90.0
#2	0.5	90.2
#3	0.7	90.8
#4	0.7	89.8

2.1.2 作製法による人工ピンの相違

それぞれの違いを説明するために、BZO ナノ粒子の成長過程を図 2.2 に示す⁶⁾。

PLD 法による BZO 生成メカニズム

PLD 法によって人工ピンを導入した場合、図 2.2(a) のようなロッド状にピンを形成する。これは図 2.2(a') 及び (a'') に示すようにターゲットから蒸発した物質が Y^+ , YO^+ , Ba^+ , Cu^+ , CuO^+ , Zr^+ , ZrO^+ などの単体原子イオン及び酸化イオン種の状態で CeO_2 上に連続的に供給される。REBCO と BZO は共に成長することになるが、図 2.2(a') 及び (a'') に示すようにナノロッドの上には、BZO が成長する際にはホモエピタキシャル成長となり、最も界面自由エネルギーが小さくなるため c 軸方向に成長すると考えられる。

MOD 法による BZO 生成メカニズム

一方、TFA-MOD 法は図 2.2(b) のようなパーティクル状のピンを形成する。これはアモルファス状態である前駆体からの成長となる。また、温度を REBCO の本焼成温度まで上げた段階で、前駆体内に BZO ナノ粒子が生成されていることが確認された。よって PLD 法とは異なり、図 2.2(b') 及び (b'') に示すように REBCO はすでに存在する BZO ナノ粒子を取り込みながら成長するために、 c 軸方向には繋がりにくく BZO ナノ粒子として存在すると考えられる。このために、作製法の違いによって印加磁界による J_c が異なる。

2.1.3 IBAD 法による二軸配向

IBAD 法はフジクラで開発された配向中間層を成膜する技術である。これは、基板に対してある角度よりイオンビームを照射しながらスパッター法等により成膜する手法であり、無配向基板においても高い結晶性を有した三次元的配向構造が得られ、粒径が数十 nm と小さいという特徴を有している。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るため、主に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

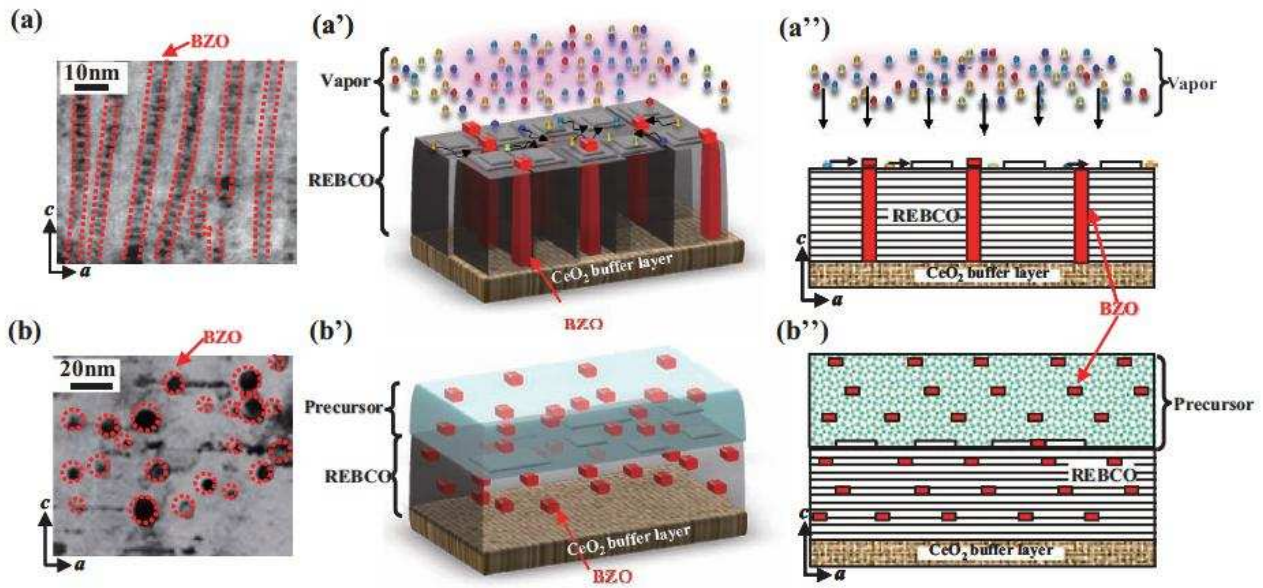


図 2.2 YGdBCO コート線材の構造

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ため、細線化しても結晶界面の弱結合の影響が出にくいという長尺化に適した特性を示す。しかし、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。高速で成膜した、比較的配向性が悪い薄い IBAD 中間層であっても、その上に PLD 法で高速に CeO_2 層を成膜することで、より短時間で高配向中間層が作製できる手法が SRL で発見された。これは自己配向現象と呼ばれる。これまでは IBAD-GZO 基板による試料作製がメインで行われていたが、現在では中間層に MgO 層を用いることで、非常に高速に成膜でき、試料全体の厚さも薄くなるため期待されているが、基板の平滑度に非常に敏感であるため最適化が進められている。

2.1.4 TFA-MOD 法による超伝導層の成膜

Trifluoroacetates-Matal Organic Deposition(TFA-MOD) 法は、トリフルオロ酢酸 (TFA) 塩を前駆体として、水蒸気雰囲気中で熱処理することにより超伝導層を成膜する手法である。溶液には Y-, Sm- 及び Ba-TFA 塩、Cu-ナフテン酸を 0.77 : 0.23 : 1.5 : 3 の割合で混合した溶液を用いた。また人工ピンであるナノ粒子はそれらの溶液に、Zr 塩を加えることで形成した。

このとき、Zr 塩は溶液の金属イオンに対して 1wt % とした。この手法は装置コストが他の作製方法に比べて安価であり、また原料高収率であるために低コスト化が期待されるプロセスである。厚膜化に関しては、塗布・仮焼を繰り返すことで、一回の塗布で約 $0.1\mu\text{m}$ の積層を行っている。本焼条件として、*c* 軸配向また面内配向した 2 軸配向膜が得られる水蒸気分圧、酸素分圧、本焼成温度で作製された。

現在、バッチ式焼成炉を用いて 500m 長、310A/cm-width(@77 K, self-field(s.f)) の特性を保持する。バッチ式焼成炉を用いることで高速化は可能であるが、線材の長さは装置サイズに制限されるので、今後の課題として reel-to-reel による作製手法の高速化等が検討されている。

2.2 測定及び評価方法

今回の研究で用いた試料は、TFA/MOD 法により製作した超伝導膜厚の異なる YGdBCO コート線材である。また、これらの試料に人工的にナノスケールのピンニング点を導入している。直流の輸送特性について四端子法によって電流-電圧を測定し、それらの評価を行った。ただ、これらの YGdBCO 線材に電流を流すとなると、多大な電流が必要となるので測定が困難である。そこで試料に対して加工を施し、マイクロブリッジ形状にすることで少ない電流量での測定が可能になる。ただし、マイクロブリッジ状に加工することで非常に局所的な測定になるため、正しく測定がなされない可能性もあるので再現性をとる必要があると考えられる。また、エッチングの際の回り込みによって、ブリッジ部分の超伝導を壊す可能性も考えられる。上記のことに注意して今回、パターニングを行うことでこれらの形状を実現した。

2.2.1 パターニング

これまでの章で説明した試料に対して、電流-電圧測定用にブリッジ状にパターニングする。

Ag 膜の除去

テープ線材には、保護膜として Ag 膜が塗布してある。これらの Ag 膜を、測定端子部分以外のところを除去する。Ag 膜の除去は、モル比で酸

化水素：アンモニア：純水＝9：1：30の割合の水溶液で、エッチングを行う。溶かす時間はおおよそ5～10分だが、目視により確認するのがよい。ここでの注意点として、測定した際にハステロイに電流が回り込む可能性があるため、側面の銀もしっかりと除去することが望まれる。

フォトレジスト塗布

フォトレジストには、光を当てると現像液によって溶解する posi 型を用いる。塗布前に、ブローを行いゴミ等の除去を行う。またレジスト中に気泡が入らないように別箇所ですりつぶし塗布を行い、レジストを均一に塗布するためにスピナーで約10秒ほど回転させる(3500rpm)。

プリベーク

レジスト中の水分を蒸発させ、レジストを安定化させるためにホットプレートを用いて約90℃で2分間ベークする。

露光

露光器にのせ、フォトマスクとウェハのパターンを決める。この際もゴミの除去としてしっかりブローを行う。露光に関しては、目視によって行うため光源の位置とずれないように、ピントの補正を行う。

現像

感光したレジストを現像液にて除去する。具体的な方法としては、試料を現像液に約1分間つけその後純水にて洗浄を行う。この時、長く現像液に漬けすぎるとレジストが薄くなるので目視で確認しながら行う。

ポストベーク

現像液につけた後、水分を飛ばすのと同時にレジストと基板の密着性を高めるために、再度ホットプレートにて90℃の温度で約3分間加熱を行う。

エッチング

マスクのブリッジ部分の超伝導膜をエッチングにて除去する。エッチング液はモル比で硝酸：純水＝1：500で混合したものをを用いる。エッチングは現像とほぼ同様であるが、エッチング時間が異なる。このエッチング時

間は、長すぎるとレジストを回り込んでレジスト下の超伝導を溶かしてしまう恐れがあるので、エッチング時間を最適化する必要がある。おおよそ1分～2分間行うが、ブリッジ間の導通を確認しながら行い超伝導層へのダメージがないようにする。

レジスト除去

レジストの除去はアセトンにより行う。

2.2.2 直流四端子法

直流四端子法 (four terminal method) 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手法である。

電圧 - 電流測定 (V - I)

上記でも説明したがマイクロブリッジ加工を施した試料について測定を行う。電流が流れるブリッジ部分のサイズは幅 $50 \mu\text{m}$, 電圧端子間は $0.8 \sim 1.0 \text{ mm}$ である。リード線は In を用いて圧着することで試料に取り付けた。この時、端子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、電流はパルス通電としている。実験の際、磁界は試料の表面に対して垂直に 0 T から 5 T までの加え、すべて増磁過程で行った。温度は $77, 80 \text{ K}$ の範囲で測定し、電流は 1 mA から 500 mA まで流した。臨界電流密度 J_c は電界基準を $E_c = 4.5 \times 10^{-3} \text{ V/m}$ として決定した。若干 E_c が高い値であるが、これはブリッジの電圧端子間が短いことによるものである。また、 n 値は $E = 1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ V/m}$ で決定し、不可逆磁界 B_i は $J_c = 1.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ となる磁界で定義した。なお、 n 値とは、 E - J 曲線の電界の立ち上がりを表した関係式 $E \propto J^n$ における指数であり、抵抗遷移の鋭さを表す尺度である。また、電流は試料の長手方向に流し、電流方向に対して垂直に c 軸方向からの磁界角度を θ とした。

第 3 章 結果及び検討

3.1 V - I 特性

図 3.1 に四端子法によって得られた試料 # 2 の 77 K, 1 T における V - I 特性を示す。磁界方向をサンプルホルダーを回すことで変化させ、図に示しているように $\theta = -10^\circ \sim 180^\circ$ の範囲で測定を行った。 θ は、電流方向に対して垂直な面内で磁界を回転させた時の角度で、 c 軸方向から測ったものである。これを他の試料でも同様に行い、電界基準 $E_c = 4.5 \times 10^{-3} \text{V/m}$ で J_c を決定した。

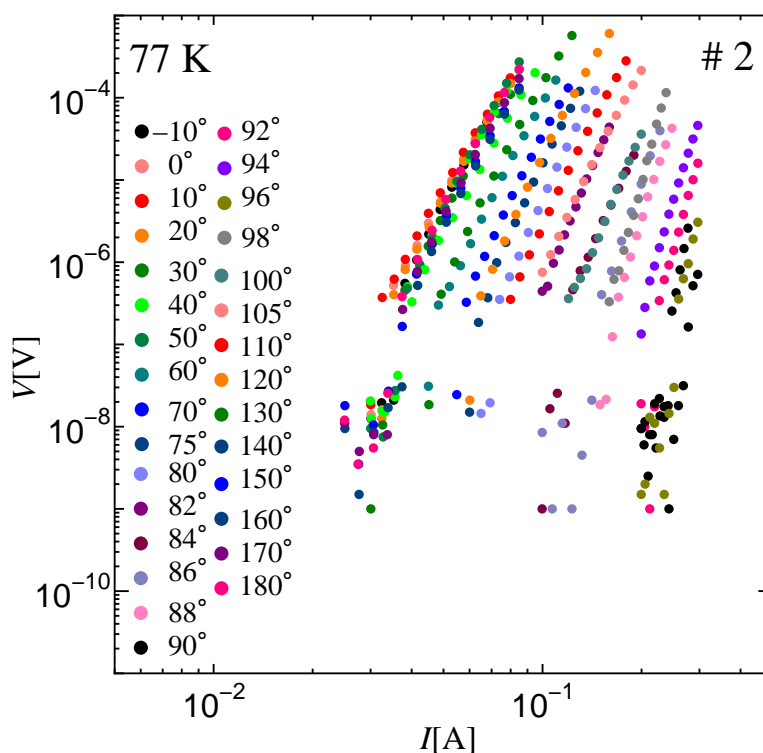


図 3.1 77 K, 1 T における試料 # 2 の V - I 特性の磁界角度依存性

3.2 J_c - B 特性

77, 80 K, 1 - 4 T の範囲で V - I 特性測定を行った。これから得られた、 c 軸方向での磁界下 ($\theta = 0^\circ$) における J_c - B 特性を図 3.2 に示す。

図より、BZO ナノ粒子が導入されている試料では、されていない試料に比べて全体的に J_c 値が向上しており、特に $0.5 \mu\text{m}$ 厚の試料においてはピンを導入することによって 2 倍近く J_c が向上していることが分かる。また人工ピンが導入された異なる超伝導膜厚の試料間で比較すると、 $0.7 \mu\text{m}$ の試料において J_c が高いことが分かる。ただ、 $0.7 \mu\text{m}$ の人工ピンが導入されていない試料において、他の試料と比較しても明らかに J_c が低いことが見受けられる。この試料は、直流磁化法で測定した J_c - B においても、他の試料に比べて特性が悪いことから、試料組織がきちんできていないと考えられる。これについては以下、考察から外すことにする。

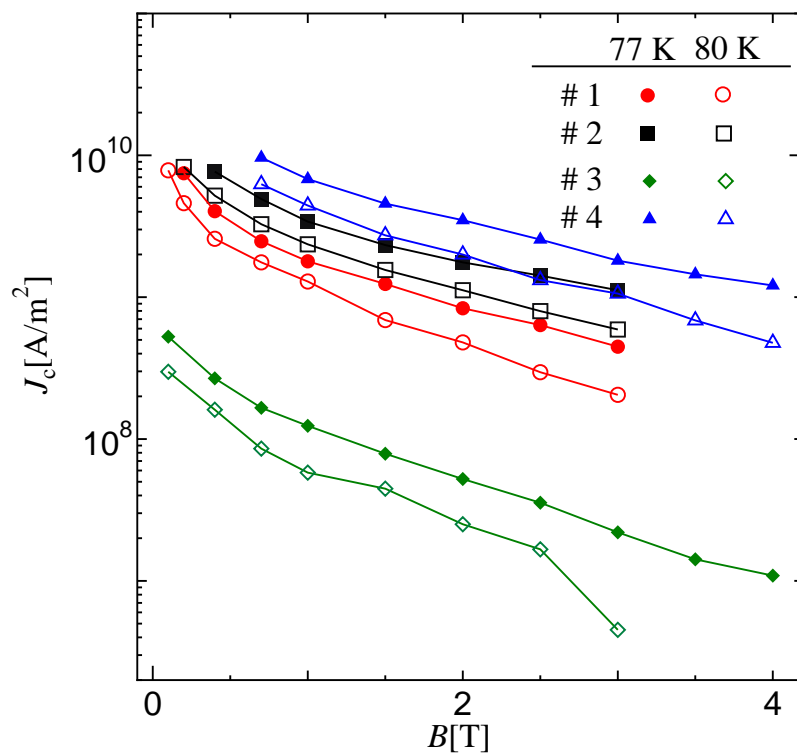


図 3.2 試料 # 1~# 4 の c 軸方向磁界下 ($\theta = 0^\circ$) での J_c - B 特性

3.3 J_c の磁界角度依存性

図 3.4- 図 3.5 にそれぞれ試料 # 1~# 3 の J_c の印加角度磁界依存性を示す。試料ごとに磁界依存性を見てみると、超伝導膜厚の厚い試料 # 3 が他の試料に比べて、全ての角度において磁界特性が良いというのが見受けられる。この結果から $\theta = 90^\circ$ 以外のところで、超伝導層厚が寄与していることが考えられる。また、BZO ナノ粒子が導入されている試料において、 J_c 値の磁界角度に対する異方性が小さいことが見受けられる。

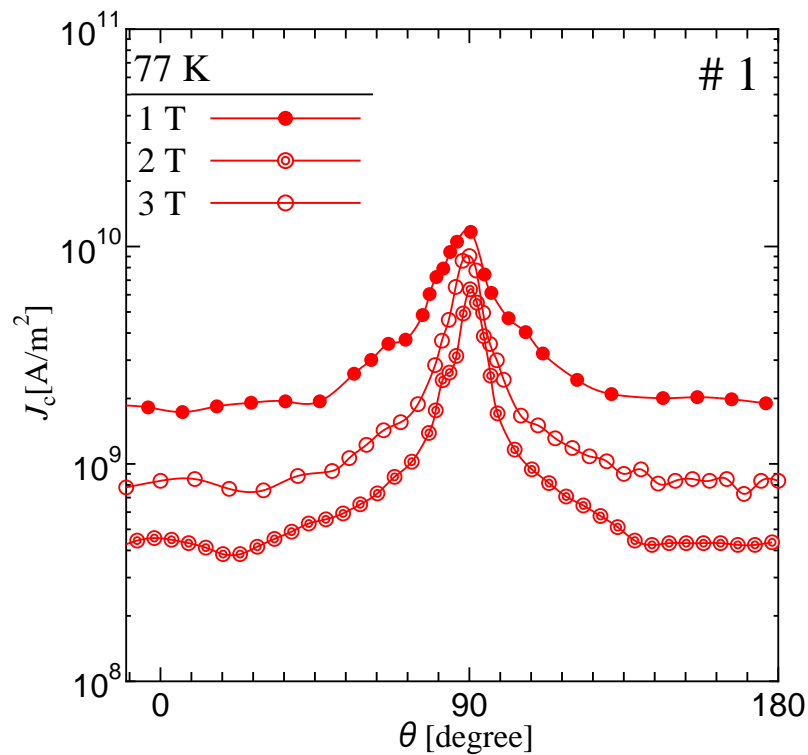


図 3.3 # 2 の J_c の磁界角度依存性

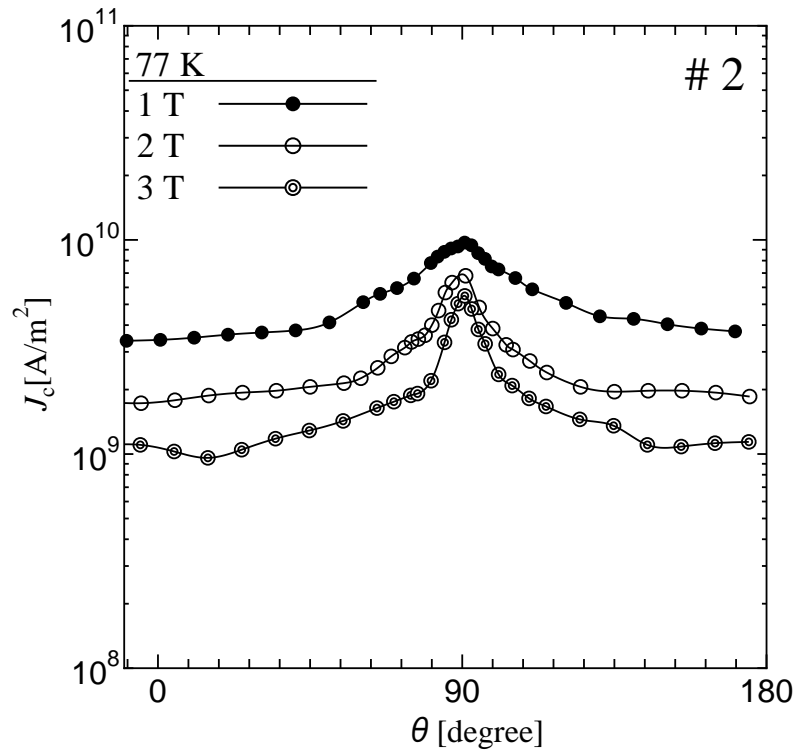


図 3.4 試料 # 1 の J_c の磁界角度依存性

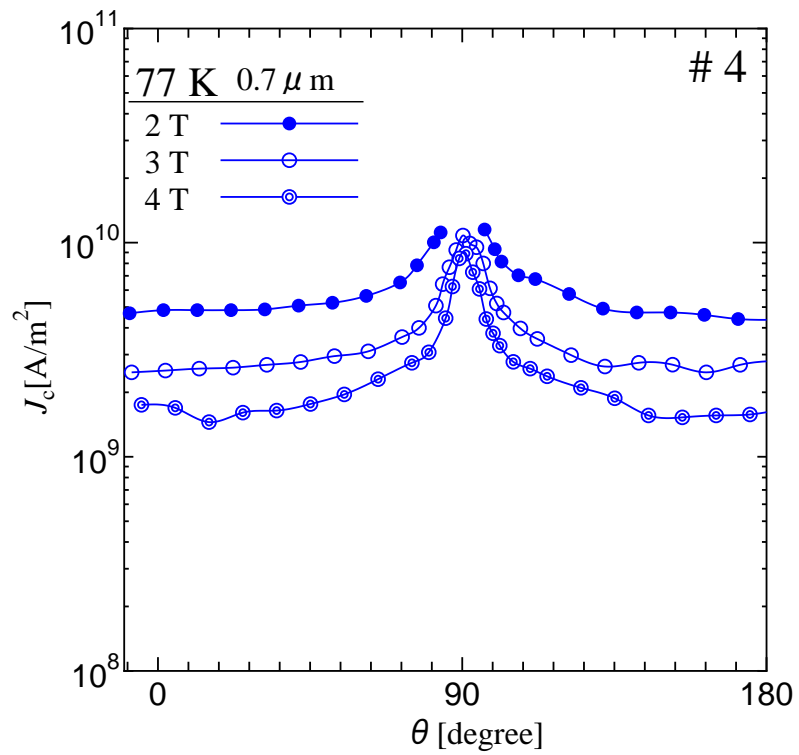


図 3.5 試料 # 3 の J_c の磁界角度依存性

上記のことを明確にするために、図 3.6、図 3.7にそれぞれ超伝導厚 $0.5 \mu\text{m}$ の試料で、人工ピン有りとなし試料で J_c 特性の比較と、膜厚 $0.5, 0.7 \mu\text{m}$ の人工ピンが導入された試料とを比較した結果を示す。

3.3.1 人工ピンの有無の試料での比較

結果について見てみると、人工ピンが導入されている試料 # 2 において、全体的に J_c 値が向上している。これは、導入された BZO ナノ粒子が面内・厚さ方向にある程度均一に分布していることから、様々な磁界方向において J_c 値が向上していると考えられる。一方で $\theta = 90^\circ$ 方向に磁界をかけたときに J_c 値が大きく減少しているのが分かる。主に $\theta = 90^\circ$ でのピン力は、積層欠陥によるものであると考えられるため、BZO ナノ粒子を導入することによって、これらが減少したと思われる。減少した理由として、積層欠陥は結晶面の積み重ねがある部分でずれたときに、原子面の食い違いによって生じるものであり、ナノ粒子が導入されたことによって、これらせん断方向のずれが止められたことが原因として考えられる。ただ、 $\theta = 90^\circ$ での J_c 値は減少し、且つ、それ以外での J_c 値は向上しているため、結果として異方性改善されている。

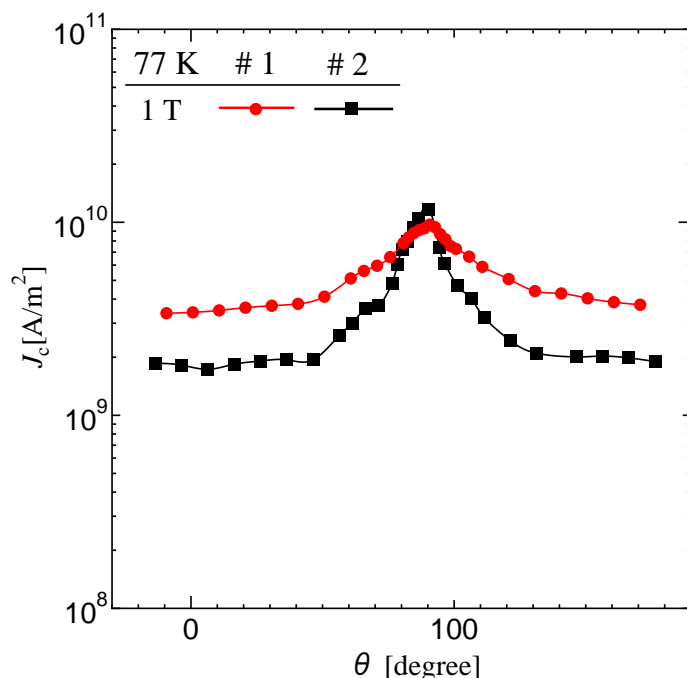


図 3.6 77 K, 1 T における試料 # 1, 2 での J_c の磁界角度依存性

3.3.2 人工ピンが導入された超伝導膜厚の異なる試料での比較

図 3.7については電流量の関係で、77 K, 1, 2 Tにおける磁界角度 $\theta = 90^\circ$ 方向での特性を評価できなかつたため 77 K, 3 T での比較とする。図 3.7を見てみると、 ab 軸方向周辺に磁界をかけた場合では大きな差は見られないが、磁界方向が c 軸側に行くと、膜厚の薄い試料で $J_c(90^\circ)$ に対する J_c 値が大きく減少しているのが見受けられる。これは、試料 # 2 において $\theta = 0^\circ \sim 60^\circ$ での磁界方向で、磁束クリープの影響が顕著であるためと考えられる。すなわち、超伝導膜の薄い試料 # 2 は、ピンポテンシャル U_0 が膜厚に制限されることから、試料 # 4 より磁束クリープが起こりやすいために J_c が減少したと考えられる。これらの結果については、4 章にて解析を行い議論する。

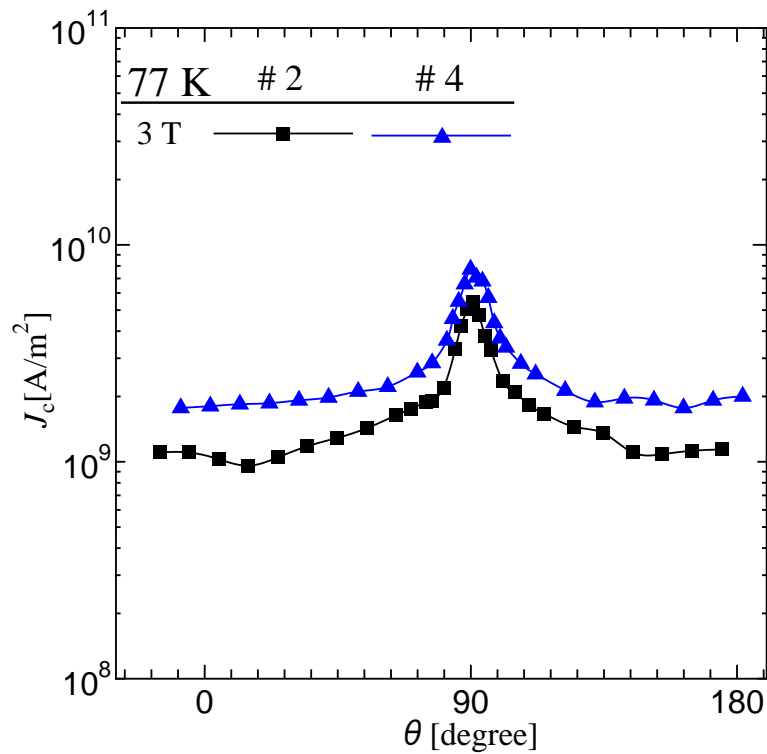


図 3.7 77 K, 3 T における試料 # 2, 4 での J_c の磁界角度依存性

3.4 n 値の磁界依存性

図 3.8 に、磁界方向 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ の 77 K における n 値の磁界依存性を示す。試料全体についてだが、磁界方向に関係なく、 n 値は磁界が増加すると共に減少している傾向が見受けられる。これらの n 値についても、人工ピンの有無・超伝導膜厚の異なる試料での比較をそれぞれ行う。

3.4.1 人工ピンの有無の試料での比較

人工ピン無しの試料 # 1 と人工ピン有りの試料 # 2 を比較すると、磁界方向 $\theta = 0^\circ$ における n 値では大きな差は見られないが、 $\theta = 90^\circ$ においては試料 # 1 の方が 2 倍近く高い値を示している。以下に理由を示す。

1、まず $\theta = 90^\circ$ の磁界方向についてだが、人工ピンが導入されていない試料 # 1 は ab 面方向に成長している積層欠陥によって、磁束クリープの影響を抑制しているために、 n 値が大きいと考えられる。 $\theta = 90^\circ$ の磁界方向において、面欠陥である積層欠陥は長距離にわたって磁束に対して平行になって強く相関を持つため、強く磁束クリープの影響を抑制できると考えられる。

2、一方、 $\theta = 90^\circ$ の磁界方向で人工ピンが導入された試料 # 2 では 3.3.1 節で述べたように、積層欠陥の成長が抑制されていることが考えられる。主要な人工ピンは、ランダムに離散的にある箇所だけをピンニングするため、磁束に対して相関を持たないことから、磁束クリープの影響が顕著になることによって n 値が低くなったと考えられる。以上のように相関ピンニングの有無はピンニングの強さやその分布といった、ランダムなピンニングの場合の一般的な傾向と関係なく、 n 値の決定に大きく作用しているといえる。

3、また $\theta = 0^\circ$ の磁界方向においては積層欠陥は有効なピンとしては作用しない。したがって試料間で n 値に差が無い事に関しては、ナチュラルピンニングよりも強い BZO ナノ粒子の導入によって、磁束クリープの影響は抑制されたが、その一方で、人工ピンの導入によってピン力の分布が広く分布することが起因していると思われる。

3.4.2 人工ピンが導入された超伝導膜厚の異なる試料での比較

超伝導膜厚 $0.7 \mu\text{m}$ である試料 # 4 は、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の試料 # 2 と比較して磁界方向に関係なく n 値が高い値を示している。 $\theta = 90^\circ$ 方向においては、 ab 面方向に磁界がかかっているためピンポテンシャル U_0 が超伝導膜厚に制限されることが無いが、試料 # 4 の方が、BZO ナノ粒子が最適に導入されているために n 値が高いと思われる。 $\theta = 0^\circ$ 方向では、試料 # 2 より試料 # 4 の方が厚膜であるために、磁束クリープの影響が少ないと考えられる⁷⁾。次に磁界依存性について見てみると、 $\theta = 0^\circ$ の場合、薄膜である試料 # 2 の方が n 値は、試料 # 4 に比べて磁界の増加と共に減少する傾向が強い。これは、 $\theta = 0^\circ$ 方向における J_c の磁界依存性でも同様の傾向にあり、これらの結果は共に不可逆磁界 B_i の大小関係によって説明される。

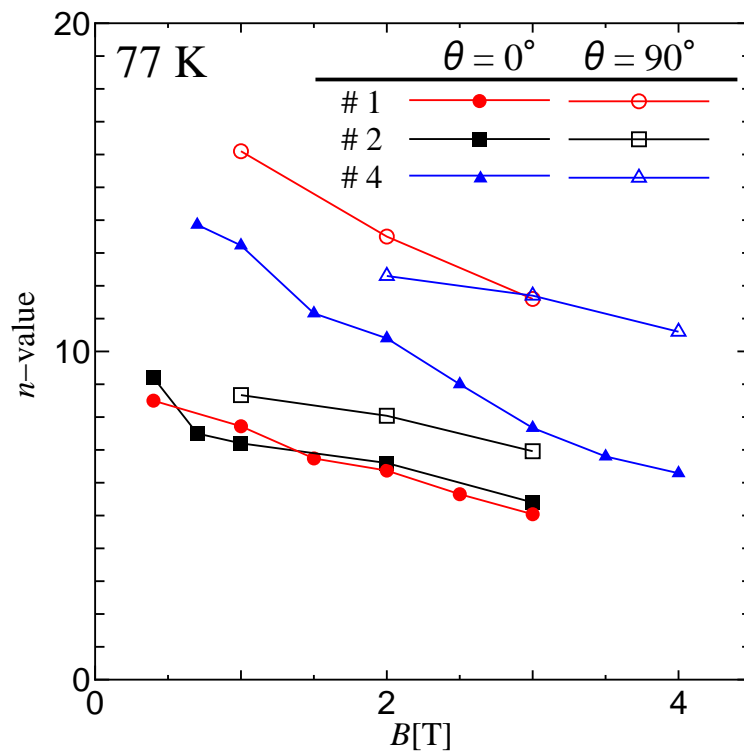


図 3.8 77 K における磁界方向 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ での n 値の磁界依存性

第 4 章 解析及び考察

4.1 磁束クリープ・フローモデルによる解析

実験結果に理論的な考察を加えるため、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を行った。解析では A_m , σ^2 , γ , m , g^2 をピンニング・パラメータとして実験結果の E - J 特性にフィッティングして、得られた理論結果から詳細を議論する。

4.1.1 臨界電流特性の実験値と理論値

図 4.1–図 4.3 に、四端子法によって得られた 77, 80 K, 1 - 3 T の磁界印加角度 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ における E - J 特性の一部を示す。それぞれ同様に、全試料で上記の条件で解析を行った。同様に、電界基準 $E_c = 4.5 \times 10^{-3} \text{V/m}$ によって決定した、77, 80 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較結果を図 4.4 に示す。ラインとシンボルはそれぞれ理論値と実験値を示す。実験結果と得られた理論結果結果を比較すると、おおよその一致が見られ磁束クリープ・フローモデルによって実験結果を説明できていることが分かる。

4.1.2 n 値の磁界依存性の実験値と理論値

得られた E - J 特性より、 $E = 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{V/m}$ の電界領域で、決定した n 値の理論値を図 4.5 に示す。測定温度の誤差によって多少のずれは見られるが、こちらも同様に理論値によって実験値を説明できていることが分かる。

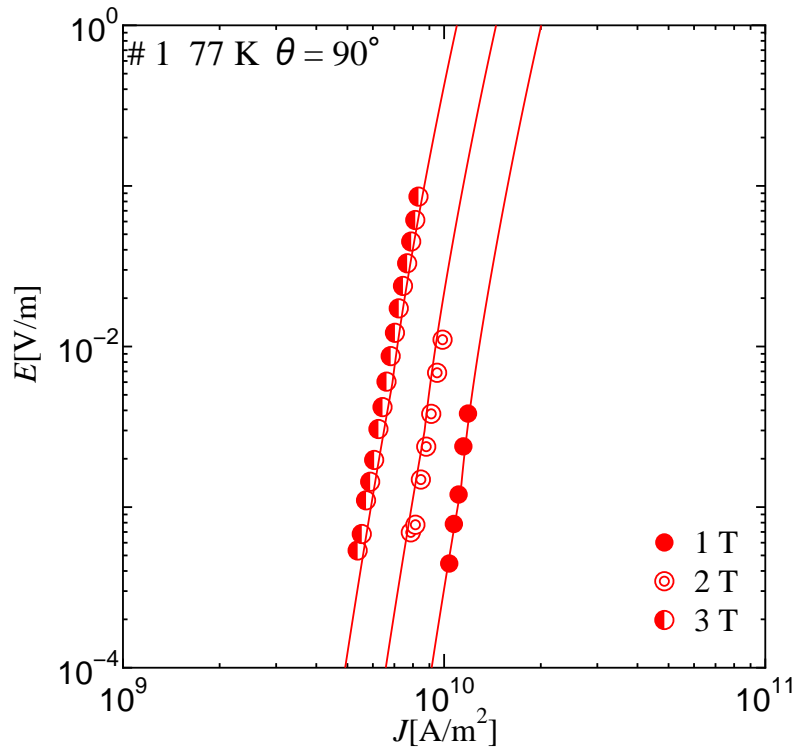


図 4.1 77 K における ab 軸方向磁界下での試料 # 1 の E - J 特性の理論値と実験値の比較

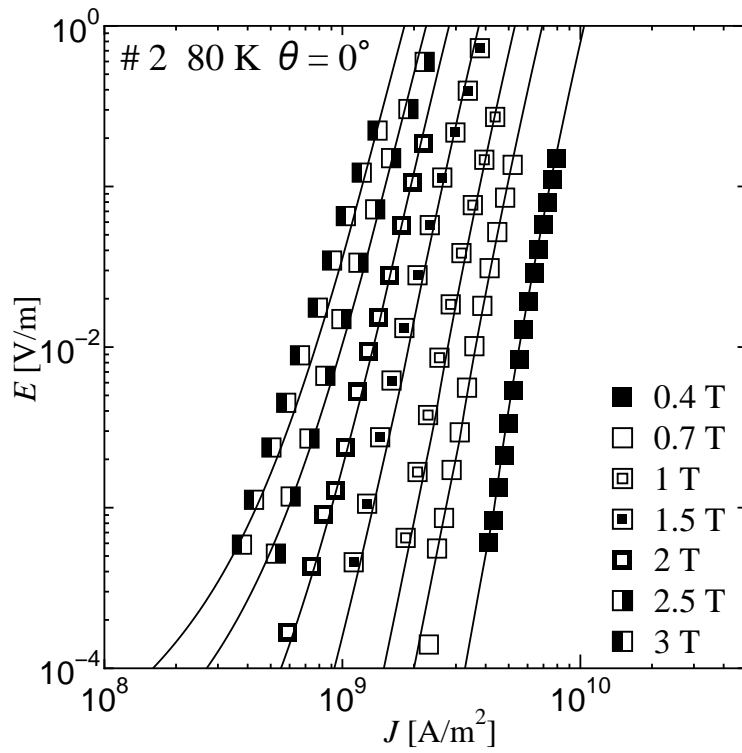


図 4.2 80 K における c 軸方向磁界下での試料 # 1 の E - J 特性の理論値と実験値の比較

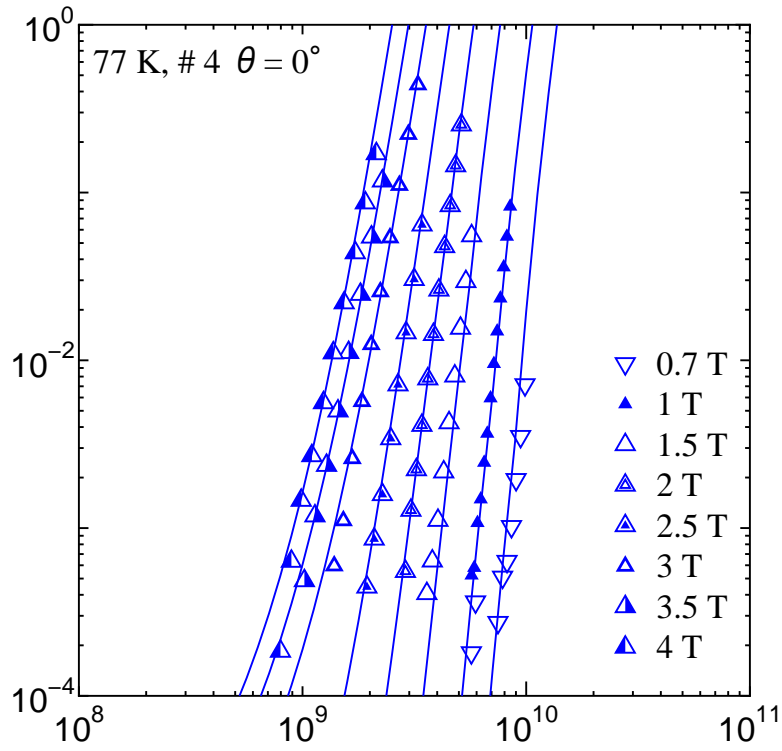


図 4.3 77 K における c 軸方向磁界下での試料 # 1 の E - J 特性の理論値と実験値の比較

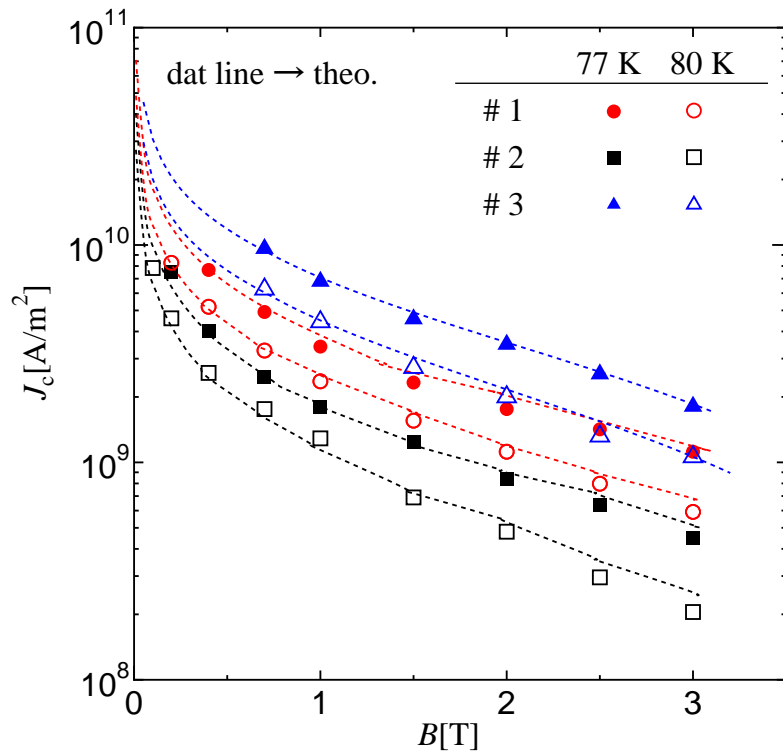


図 4.4 80 K における c 軸方向磁界下での試料 # 1 の E - J 特性の理論値と実験値の比較

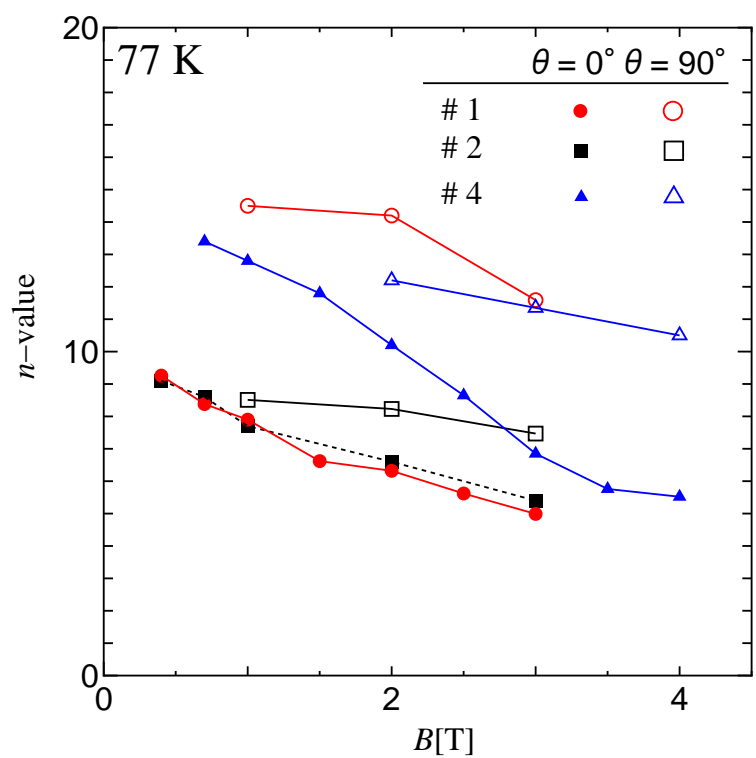


図 4.5 77 K における # 1~# 4 の n の磁界依存性の理論値

4.1.3 ピンニング・パラメータ

前節で示したように、実験結果と理論値のおおよその一致が見られたため、磁束クリープ・フローモデルの解析によって得られたピンニングパラメータについて議論を行う。表 4.1、4.2 にそれぞれ磁界方向 $\theta = 0^\circ$ と $\theta = 90^\circ$ におけるピンニングパラメータを示す。ただし、 $\theta = 0^\circ$ における g^2 については後ほど議論を行う。ここで、高温酸化物超伝導体である YGdBCO 線材は比較的ピン力が強い、飽和現象型のピンニング特性となると予想されることから、 $\delta=2$ となると仮定した⁸⁾。

表 4.1 $\theta = 0^\circ$ におけるピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	m	γ
# 1	2.75×10^{11}	3.9×10^{-2}	1.5	0.50
# 2	4.57×10^{11}	4.0×10^{-2}	1.5	0.48
# 4	6.80×10^{11}	2.3×10^{-2}	1.5	0.48

表 4.2 $\theta = 90^\circ$ におけるピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	m	γ	g^2
# 1	1.10×10^{12}	3.1×10^{-2}	1.5	0.66	1
# 2	1.07×10^{12}	4.7×10^{-2}	1.5	0.52	1
# 4	1.20×10^{12}	2.4×10^{-2}	1.5	0.65	1

磁界方向 $\theta = 0^\circ$ におけるピンニングパラメータ

まず磁界印加角度 $\theta = 0^\circ$ について議論を行う。ピン力の最頻値を表す A_m は、人工ピンが導入されていない試料 # 1 に比べてされている試料 # 2, 4 の方が高い値を示している。これはサイズがある程度均一な BZO ナノ粒子の導入によって、これら磁界方向でピン力が増加したことが考えられる。次に試料 # 1 と試料 # 2 の σ^2 について見てみると、人工ピンが導入された試料 # 2 の方が若干ではあるが高い値を示している。これは強い BZO ナノ粒子の導入によって、ピン力の統計的分布が広がったためと考えられる。

また、人工ピンが導入された超伝導膜厚の異なる試料 # 2 と試料 # 4 を比較すると、試料 # 4 の σ^2 の方が低い値を示していることがわかる。これは人工ピンの導入によってピン力は広く分布したが、厚膜である試料 # 4 の方が、最適量の BZO ナノ粒子が導入されていることが考えられ、結果として、厚膜試料において n 値が高いと考えられる⁷⁾。最後に磁束バンドル内の磁束線の数を表す g^2 値についてだが、これは次節で議論する。

磁界方向 $\theta = 90^\circ$ におけるピンニングパラメータ

次に磁界印加角度 $\theta = 90^\circ$ について議論を行う。 A_m を人工ピン有無の試料 # 1, 2 で比較すると、人工ピンが導入されていない試料 # 1 の方が若干ではあるが高い値を示しており、磁界方向 $\theta = 0^\circ$ とは逆の結果になった。 σ^2 は、磁界方向 $\theta = 0^\circ$ の場合と同様に、人工ピンが導入された試料 # 2 の方が大きい値を示した。これは $\theta = 90^\circ$ 方向では積層欠陥による強いピン力によるもので、BZO ナノ粒子によるピン力よりも強いことが考えられる。また、BZO ナノ粒子の導入によって積層欠陥の成長が抑制されていることが考えられ、これにより人工ピンが導入された試料 # 2 の $\theta = 90^\circ$ 方向でのピン力が減少したことが考えられる。次に超伝導膜厚の異なる試料 # 2, 4 について A_m と σ^2 を比較すると、どちらのパラメータも厚膜である試料 # 4 の方が良い値を示していることがわかる。これについては磁界方向が $\theta = 90^\circ$ であり、超伝導膜厚による寄与は無いため、最適な量の BZO ナノ粒子が導入されていることが考えられる。 $\theta = 90^\circ$ での g^2 値は全て 1 で解析を行った。

4.1.4 磁界方向 $\theta = 0^\circ$ における g^2 の磁界依存性

各試料の、77, 80 K における g^2 の磁界依存性のフィッティングパラメータと、1.19 式によって導出した理論予想をそれぞれ図 4.6、4.7 に示す。ここで、ラインが理論予想、シンボルがフィッティングによって得られた値を示す。まずフィッティングによって得られた g^2 について見てみると、全ての試料において磁界・温度の増加と共に増加している。また、試料 # 1, 2, 4 の順番で g^2 が大きい値を示しており、これは J_c の大小関係と同じである。これらは、1.19 式より $d > L$ の場合、 $g^2 \propto J_{c0}^{-1/3} B^{2/3} T^{4/3}$ また $d < L$ の場合、 $g^2 \propto J_{c0}^{-1} B T^{4/3}$ という関係があり、この式により説明されると考えられる。

次に理論予想についてだが、それぞれ定性的な一致は見られるが、定量的には大きくずれていることが見受けられる。これは、理論値はピン力の分布を考慮していない最頻値 A_m に対するフィッティングを行ったが、フィッティングでは A の分布を考慮して計算を行ったためであると思われる。磁束クリープ特性は一般に J_{c0} の小さい値によって決定され、1.20 式に示したように g_e^2 が大きな値を取り、その反動で U_e が非常に大きくなる。結果として g^2 はやや小さくなり、これが分布を考慮した現実的な g^2 の値であり、分布を考慮していない理論値との差が大きくなったと思われる。

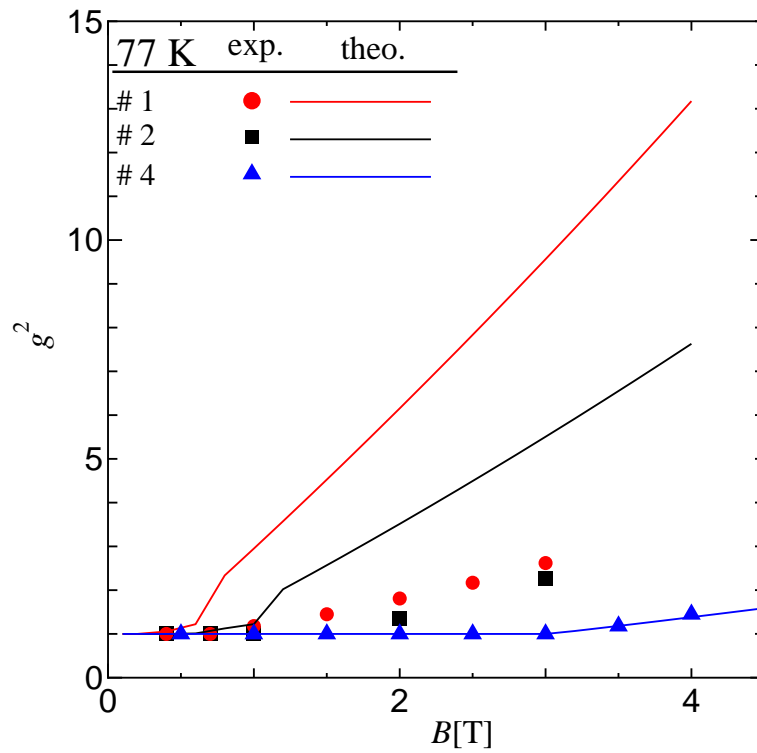


図 4.6 77 K における # 1~# 4 の g^2 の磁界依存性

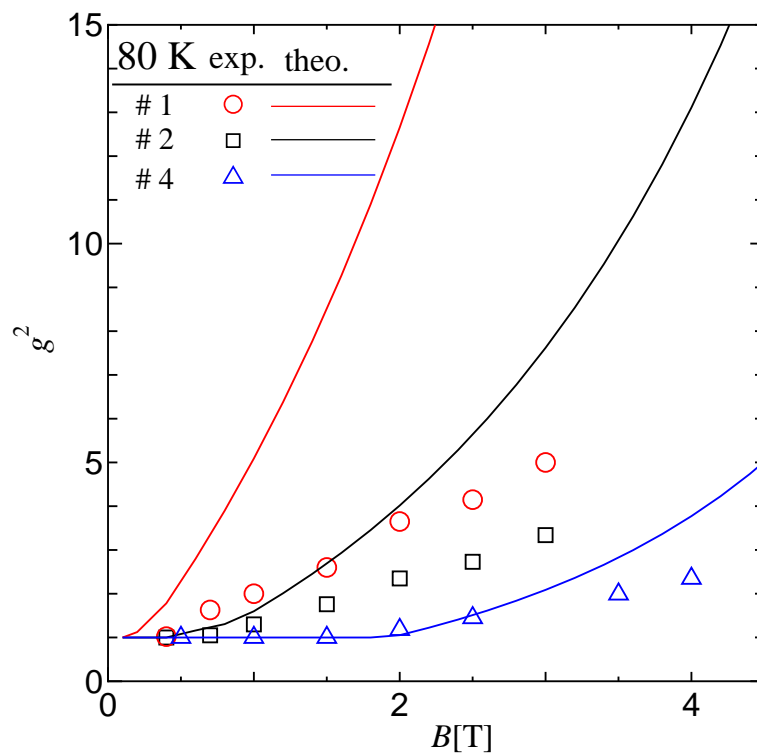


図 4.7 80 K における # 1~# 4 の g^2 の磁界依存性

4.1.5 ピンニング相関距離 L の磁界依存性

図 4.8に、得られたピンニングパラメータを用いて導出した L の磁界依存性を示す。ここで L は 1.22 式によって導出した。結果について見てみると、試料 # 1 の人工ピンが導入されていない試料は、77 K の時 0.6 T で超伝導膜厚以上の L を示している。一方で、BZO ナノ粒子が導入された試料である # 2, 4 ではそれぞれ 1.0 T, 2.5 T で L が膜厚を超える。先ほど、試料 # 2 において # 4 より磁束クリープの影響が顕著であるということ述べたが、試料 # 2 の方が膜厚が薄い分 2 次元ピンニング状態になるのが早いために、 U_0 が膜厚に制限され、磁束クリープの影響が顕著であると考えられる。

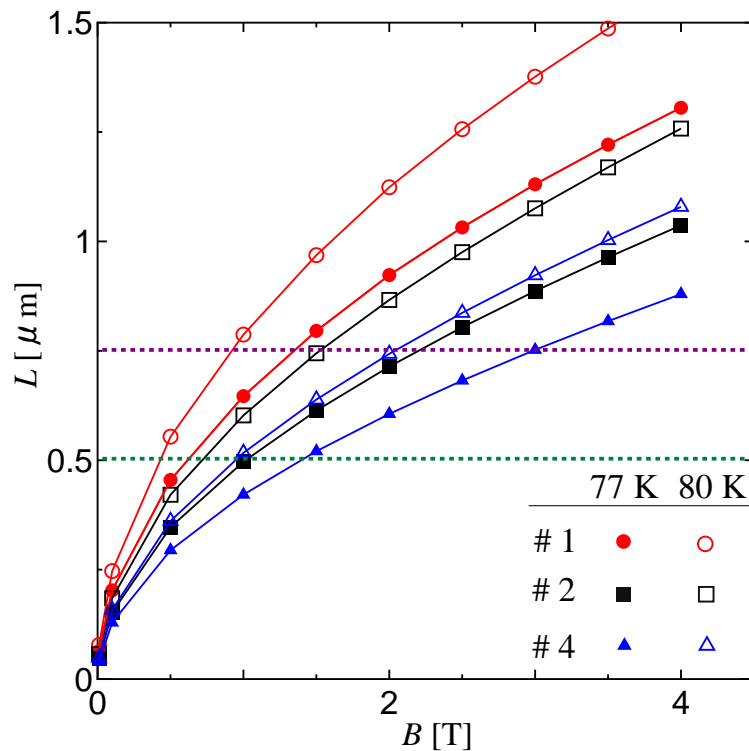


図 4.8 # 1~# 4 の L の磁界依存性

第 5 章 まとめ

本研究では、BZO ナノ粒子が導入された YGdBCO 線材とピンが導入されていない線材の、臨界電流密度の印加磁界角度依存性の測定を行い、様々な磁界方向での臨界電流密度にナノ粒子がどのような影響を与えるかについて評価を行う。また、超伝導膜厚の異なる試料を用い、超伝導膜厚と人工ピンとの相関も評価を行った。これらの結果に対して、磁束クリープ・フローモデルによって解析を行い、得られたピンニングパラメータにて詳細を議論した。

- J_c の磁界角度依存性では、BZO ナノ粒子が導入されている試料において、されていない試料に比べて異方性が小さいことが分かった。これは、導入された BZO ナノ粒子が面内・厚さ方向にある程度均一に分布していることから、様々な磁界方向において J_c 値が向上していると考えられる。一方で、 ab 軸方向磁界下において J_c 値が減少している。主に ab 軸方向磁界下でのピン力は、積層欠陥によるものであると考えられるため、BZO ナノ粒子を導入することによって、これらが減少したと思われる。ただ、 ab 軸方向磁界下での J_c 値は減少し、且つ、それ以外での J_c 値は向上しているため、結果として異方性改善されている。

超伝導膜厚の異なる試料では、厚膜の試料に J_c の磁界角度において異方性が小さいことが分かった。これは、超伝導層の薄い試料において磁界角度 $\theta = 0^\circ \sim 60^\circ$ 付近で、磁束クリープの影響が顕著であるためと考えられる。すなわち、超伝導膜の薄い試料 # 2 は、ピンポテンシャル U_0 が膜厚に制限されることから、厚膜試料より磁束クリープが起りやすいために J_c が減少したと考えられる。これは、解析によって得られたピンニングパラメータより導出した、ピンニング相関距離 L の磁界依存性からも明らかとなった。

- n 値は、磁界方向に関係なく全ての試料で磁界の増加と共に減少している傾向にあった。 ab 軸方向の磁界下では、人工ピンが導入されていない試料は ab 軸方向に成長している積層欠陥によって、磁束クリープの影響を抑制しているために、 n 値が大きいと考えられる。一方、人工ピンが導入された試料は積層欠陥の成長が抑制されており、主要な人工ピンは、ランダムに離散的にある箇所だけをピンニングするため、磁束に対して相関を持たないことから、磁束クリープの影響が顕著になることによって n 値が低くなったと考えられる。このように、相関ピンニングの有無はピンニングの強さやその分布といった、ランダムなピンニングの場合の一般的な傾向と関係なく、 n 値の決定に大きく作用しているといえる。

また、超伝導膜厚の異なる試料の n 値の磁界依存性では、厚膜の試料において磁界方向に関係なく高い n 値を示した。これは厚膜の試料では、ピンポテンシャル U_0 が膜厚によって制限されにくく、3次元ピンニング状態であるために、磁束クリープの影響を受けにくいと考えられる。

- 磁束クリープ・フローモデルによって解析を行い、 E - J 特性の実験値とのフィッティングによって得られたピンニングパラメータについて、人工ピン導入による影響について詳細な議論を行った。 c 軸方向磁界下では、人工ピンの導入によってピン力の最頻値 A_m が大きく向上していることが分かった。これは、導入した人工ピンがナチュラルピンニングよりも強いピン力であることに起因していると思われる。一方で、ピン力の分布を表す σ^2 は人工ピンの導入によって大きい値を示した。これは、導入した人工ピンがサイズがある程度均一な BZO ナノ粒子が厚さ・面方向に分布しているために、ピン力が広く分布したと思われる。

また ab 軸方向磁界下では、人工ピンの導入によって A_m が低い値を示し、 σ^2 も高い値を示した。これは、人工ピンを導入したことによって ab 面方向の主因のピンニングである積層欠陥の成長を抑制していることが考えられる。つまり、積層欠陥によるピンニングは BZO ナノ粒子のピンニングよりも強いということが考えられる。また人工ピンが導入された超伝導膜厚保の異なる試料を比較すると、厚膜試料において A_m は高く、 σ^2 は低い値を示した。これは厚膜試料の方が、最適量の BZO ナノ粒子が導入されていることが考えられ、その結果として磁界

方向に関係なく高い n 値を示したと考えられる。今後、ナノ粒子の人工ピンを導入した際の ab 軸方向磁界下における特性改善のためには、積層欠陥の成長を抑制しない最適量の BZO ナノ粒子を模索していく必要がある。

謝辞

本研究・論文を書くにあたり、多大なる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、様々な助言や指導ご協力をして頂いた小田部 荘司教授、木内勝准教授に深く感謝いたします。また、研究の手伝い等してくれた研究室の皆様に深く感謝します。最後に試料を提供して下さいました超伝導工学研究所に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Miura, et al. : Applied Physics Express 2 (2009) 023002
- 2) K. Yamafuji, T. Fujiyoshi, K. Toko and T. Matsushita : Physica C **159** (1989) 743
- 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) T. Matsushita, Physica C 217 (1993) 461.
- 5) 姫木ら : 第76回低温工学・超伝導学会 講演概要集 2P-p09
- 6) 三浦 正志 : 低温工学 Vol. 44 (2009), No. 5 pp.210-216
- 7) 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]
- 8) 松下照男著 : 磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)p.310