

# 人工ピンを導入した TFA-MOD 法 YGdBCO 線材の 臨界電流密度の印加磁界角度依存性

小田部研究室  
永水 隼人

平成 23 年 2 月 18 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	磁束フロー	6
1.3.3	ピン・ポテンシャル	7
1.3.4	磁束クリープ・フローモデル	10
1.4	REBaCuO 超伝導体	11
1.5	人工ピン	11
1.6	銅酸化物超伝導体の異方性	11
1.7	本研究の目的	12
第2章	実験	14
2.1	試料	14
2.1.1	試料の作製方法	14
2.1.2	IBAD 法	15
2.1.3	TFA-MOD 法	15
2.1.4	試料諸元	16
2.2	測定及び評価方法	16
2.2.1	マイクロブリッジ加工	16
2.2.2	直流四端子法	18
2.2.3	測定と評価	19
第3章	実験結果	20

3.1	$J_c$ - $\theta$ 特性 . . . . .	20
3.2	$J_c$ - $B$ 特性、温度による異方性 . . . . .	22
3.3	$E$ - $J$ 特性 . . . . .	24
3.4	$n$ 値の印加磁界角度依存性 . . . . .	26
第 4 章	解析及び考察	28
4.1	磁束クリープ・フローモデルによる解析 . . . . .	28
4.2	$E$ - $J$ 特性の理論的評価 . . . . .	30
4.3	$J_c$ - $\theta$ 特性の理論的評価 . . . . .	31
4.4	$\theta = 0^\circ, 90^\circ$ で作用するピンに対する考慮 . . . . .	32
第 5 章	まとめ	35
5.1	測定結果 . . . . .	35
5.2	解析結果 . . . . .	35
5.3	今後の課題 . . . . .	36
参考文献		38

# 表目次

2.1	試料諸元 . . . . .	16
4.1	1 T、 $\theta = 0^\circ$ におけるピンニング・パラメータ . . . . .	29

# 目次

1.1	各温度における上部臨界磁界 $B_{c2}$ と不可逆磁界曲線 . . . . .	3
1.2	磁束バンドルの変位によるエネルギー変化の模式図 . . . . .	4
1.3	$L$ と超伝導層厚 $d$ の関係による磁束バンドルの体積の模式図 . . . . .	9
2.1	実験で使用した線材の構造と各層厚 . . . . .	15
2.2	マイクロブリッジ加工 . . . . .	17
2.3	二端子法回路図 . . . . .	18
2.4	四端子法回路図 . . . . .	18
2.5	試料形状と印加磁界角度 . . . . .	19
3.1	77.3 K における $J_c$ の印加磁界角度依存性 . . . . .	21
3.2	70 K における $J_c$ の印加磁界角度依存性 . . . . .	21
3.3	65 K における $J_c$ の印加磁界角度依存性 . . . . .	21
3.4	$\theta = 0^\circ$ における $J_c$ - $B$ 特性 . . . . .	22
3.5	$\theta = 90^\circ$ における $J_c$ - $B$ 特性 . . . . .	23
3.6	異方性の磁界依存性 . . . . .	23
3.7	77.3 K、2 T における印加磁界角度毎の $E$ - $J$ 特性 . . . . .	24
3.8	70 K、2 T における印加磁界角度毎の $E$ - $J$ 特性 . . . . .	25
3.9	65 K、2 T における印加磁界角度毎の $E$ - $J$ 特性 . . . . .	25
3.10	77.3 K における $n$ 値の印加磁界角度依存性 . . . . .	26
3.11	70 K における $n$ 値の印加磁界角度依存性 . . . . .	27
3.12	65 K における $n$ 値の印加磁界角度依存性 . . . . .	27
4.1	各磁界、各印加角度における $g^2$ の値 . . . . .	29
4.2	各磁界、各印加角度における $\sigma^2$ の値 . . . . .	29
4.3	77.3 K、 $\theta = 0^\circ$ における $E$ - $J$ の理論値と測定値 . . . . .	30

4.4	77.3 K、 $\theta = 30^\circ$ における $E$ - $J$ の理論値と測定値 . . . . .	30
4.5	77.3 K、 $\theta = 60^\circ$ における $E$ - $J$ の理論値と測定値 . . . . .	30
4.6	77.3 K、 $\theta = 90^\circ$ における $E$ - $J$ の理論値と測定値 . . . . .	30
4.7	77.3 K における $J_c$ - $\theta$ 特性の理論値と測定値。図の実線は理論値、シンボルは測定値をそれぞれ表している。 . . . .	32
4.8	各磁界、各印加角度における $\sigma^2$ の値 . . . . .	33
4.9	77.3 K、 $\theta = 0^\circ$ における $E$ - $J$ の理論値と測定値 . . . . .	33
4.10	77.3 K、 $\theta = 90^\circ$ における $E$ - $J$ の理論値と測定値 . . . . .	33
4.11	77.3 K における $J_c$ - $\theta$ 特性の理論値と測定値。図の実線は理論値、シンボルは測定値をそれぞれ表している。 . . . .	34
4.12	1, 3, 5 T での $n$ 値の印加磁界角度依存性。図の実線は理論値、シンボルは測定値をそれぞれ表している。 . . . .	34

# 第 1 章

## 序章

### 1.1 はじめに

1908年にオランダの Leiden 大学の Kamerlingh-Onnes が世界で初めてヘリウムの液化に成功し、1911年には極低温における水銀の電気抵抗を調べる過程で、4.2 K 以下における水銀の電気抵抗が測定不能な程に小さくなることを発見した。この現象を超伝導現象といい、ある温度以下で超伝導現象を示す物質を超伝導体と呼ぶ。その後、次々と超伝導体が発見される中、超伝導現象発現のメカニズムに関する研究も進められてきたが、長い間その発現機構は不透明なままであった。1957年に Bardeen、Cooper、Schrieffer の BCS 理論により超伝導発現機構が説明されたが、この理論では超伝導体が発見された超伝導状態から通常の電気抵抗を持つ状態である常伝導状態へと移行する温度（臨界温度  $T_c$ ）が 30 K を超えないであろうと考えられていた。しかしながら、Johannes G. Bednorz と Karl Alex Müller により、酸化物系物質で  $T_c$  が 30 K を超える超伝導体 (LaBaCuO) が発見され、近年では、液体窒素の沸点である 77 K を大きく超えた  $T_c$  を持つ YBaCuO や BiSrCaCuO などの酸化物超伝導体が発見された。これらは銅酸化物超伝導体または高温超伝導体と呼ばれ、その  $T_c$  の高さから応用が期待されている。

超伝導体は磁気的な振る舞いの違いから第一種超伝導体と第二種超伝導体に分類される。第一種超伝導体では臨界温度  $T_c$  以下の温度で超伝導状態となり完全反磁性 (Meissner 効果) を示すが、外部から磁界を加えていくと、ある磁界を超えた所で Meissner 効果、超伝導状態は消失する。この境となる磁界を臨界磁界  $B_c$  という。一方で、第二種超伝導体では  $T_c$  以下の温度で、ある一定の磁界（下部臨界磁界  $B_{c1}$ ）までは Meissner 効果を示し、その磁界を超えても、第一種超伝導体とは違って超伝導体内に一定の磁束の侵入を許すことで超伝導状態を維持する。そしてさらに磁界が増加するとある磁界（上部臨界磁界

$B_{c2}$ ) で超伝導状態が消滅する。

第一種超伝導体の  $B_c$  に比べて第二種超伝導体の  $B_{c2}$  は非常に高いので、工学的利用には通常第二種超伝導体が用いられる。第二種超伝導体の  $B_{c1}$  から  $B_{c2}$  までの磁界領域では、超伝導体は内部に磁束が侵入した混合状態と呼ばれる状態となるが、混合状態では、内部に磁束が侵入しているため内部を流れる電流により磁束線が Lorentz 力  $F_L$  を受ける。この  $F_L$  は超伝導体内部を流れる電流密度  $J$  と侵入した磁束線の磁束密度  $B$  を用いて、 $F_L = J \times B$  と表せる。また、 $F_L$  の力を受けた磁束線が速度  $v$  で動くとき、電磁誘導により  $E = B \times v$  の電界が発生することになり、これは超伝導状態を消失させる原因となる。しかしながら、現実には  $F_L$  を打ち消し、磁束線の運動を止める力が働くことで電界の発生を抑制し超伝導状態が維持されている。この力をピンニング力といい、単位体積当たりのピンニング力をピン力密度  $F_p$  という。また、このピンニング力を生み出す常伝導析出物や結晶界面、結晶欠陥等をピンニングセンターまたはピンという。したがって、 $JB = |J \times B|$  とすると、 $JB \leq F_p$  の範囲においては電界が発生しないため、混合状態下においても電気抵抗なしで電流を流すことが可能となる。この電気抵抗なしで流せる電流密度の最大値を臨界電流密度  $J_c$  といい、 $J_c = F_p/B$  と表すことができる。超伝導の応用に向けては、これら  $T_c$ 、 $B_{c2}$ 、 $J_c$  の特性が重要となる。

現在工学利用されている超伝導体は主に NbTi や Nb<sub>3</sub>Sn 等の金属系超伝導体であり、これらは  $T_c$  が 10 ~ 20 K 程であるため、冷却にはコストの高い液体ヘリウムを使用する。そこで、 $T_c$  が高く、比較的安価な液体窒素での冷却が可能な銅酸化物超伝導体は近年、金属系超伝導体の代替素材として注目されており、送電ケーブルや高磁界発生超伝導マグネットなどへの応用が期待されている。しかしながら、銅酸化物超伝導体は超伝導層 (CuO<sub>2</sub>) と絶縁的なブロック層が交互に積層した構造を持っており、その構造により積層方向 ( $c$  軸) と面方向 ( $ab$  面) で通電特性が大きく異なっている。したがって、電流輸送への利用のためには結晶配向を揃える必要があり、それらは面内配向まで含めた二軸配向である必要がある。また、銅酸化物超伝導体は外部磁界の角度に対して強い異方性を持つ。そのため、外部磁界を  $c$  軸に印加した場合と  $ab$  面に印加した場合は  $J_c$  の値が大きく異なる。実用に向けては、結晶の二軸配向、そして磁界に対する異方性の改善が不可欠である。二軸配向を得るための手法として、積層したコート線材を作製することが挙げられ、異方性の改善の手法の一つとしては、人工的にピンニングセンター (人工ピン) を導入する方法がある。これは人工的なピンを入れることでピンニングの弱い磁界角度 ( $c$  軸方向) 下での  $F_p$  を上昇させ、異方性を改善させるというものである。そして近年の研究により、ナノサイズのピンニングセンターを導入することで実際に異方性が改善されることが報告されている<sup>[1]</sup>。



## 1.2 不可逆磁界

第二種超伝導体では、混合状態を形成することで比較的高い温度まで超伝導状態を維持することができる。また、1.1 節で述べたように、Lorentz 力とピン力の釣合いにより電気抵抗なしで流せる電流も外部磁界が上部臨界磁界  $B_{c2}$  に達するまで存在するはずである。ところが実際には、図 1.1 に示すように、熱的な擾乱の影響等により  $B_{c2}$  以下であってもピンニングが有効でなくなり、 $J_c$  は 0 となる。ここでは、ピンニングに起因した超伝導体の磁化の不可逆性も失われ、磁化は可逆となる。この  $J_c = 0$  と  $J_c \neq 0$  の境の磁界を不可逆磁界  $B_i$  という。また、温度ごとの不可逆磁界の値を繋いだ曲線を不可逆曲線といい、図 1.1 に合わせて示す。この不可逆曲線は  $J_c \neq 0$  となる温度、外部磁界の領域を定める。

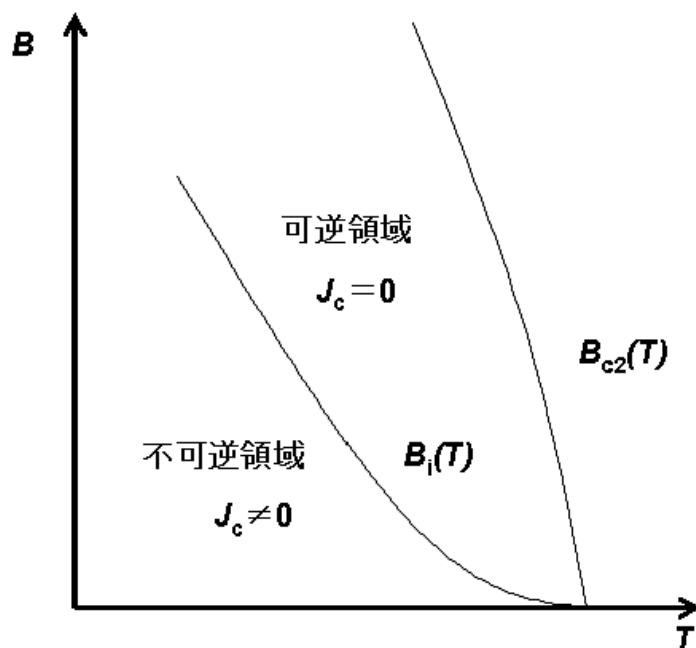


図 1.1 各温度における上部臨界磁界  $B_{c2}$  と不可逆磁界曲線

## 1.3 磁束クリープ・フローモデル

### 1.3.1 磁束クリープ

完全反磁性を示し、電気抵抗がない第一種超伝導体においては、超伝導電流は永久電流である。しかしながら、第二種超伝導体での磁束ピンニングに起因する超伝導電流は対数時間とともに減衰する。これはピンでとめられた磁束線が準静的な状態にあり、外部の熱エネルギーなどを受けることでピンから外れて動くからである。このように熱的な擾乱によりピンニングされた磁束線が外れて動くことを磁束クリープという。磁束クリープは高温になるほど顕著となるため、高温で利用される銅酸化物超伝導体では磁束クリープの影響は大きい<sup>[2]</sup>。

磁束クリープが生じた際、磁束線は相互作用により一つの集団となってまとまって移動する。この磁束線の集団を磁束バンドルという。磁束クリープの振る舞いを定量的に議論するために、電流が流れている状態で一つの磁束バンドルをピンから移動させることを仮定する。この時の磁束バンドルの変位によるエネルギーの変化は模式的に図 1.2 のように表せる。図が右下がりになっているのは Lorentz 力の仕事によるものであるが、Lorentz 力下であっても磁束バンドルは点 B、点 D でのエネルギーバリア（活性化エネルギー） $U$ 、 $U'$  に捕捉される形で点 A において準安定状態となっている。

しかしながら、温度  $T$  の下では、磁束バンドルのエネルギーは熱エネルギー  $k_B T$  ( $k_B$  は Boltzmann 定数) により、ある確率で  $U$  を超える。この確率は Arrhenius の式

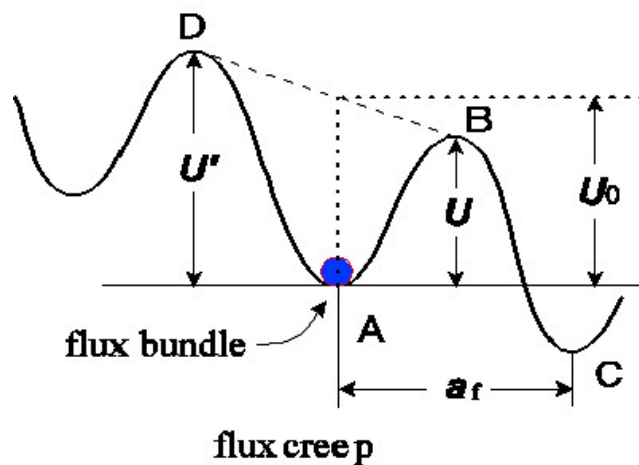


図 1.2 磁束バンドルの変位によるエネルギー変化の模式図

$\exp(-U/k_B T)$  で与えられる。超伝導体に侵入した磁束線は格子間隔  $a_f$  の格子を組むことから、磁束バンドルは  $a_f$  程度変位すると次の準安定状態になると予想される。したがって一度の磁束クリープで磁束バンドルが移動する距離は  $a_f$  程度であると考えられる。ここで、ポテンシャルに捕捉された磁束バンドルの熱振動周波数を  $\nu_0$  とすると Lorentz 力方向の平均の磁束バンドルの移動速度  $v_+$  は

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

となる。Lorentz 力と反対の方向への磁束バンドルの平均の移動速度を考慮すると、全体での平均の移動速度  $v$  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。したがって、 $E = B \times v$  の関係より、生じる電界の大きさは

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

となる。すなわち、磁束クリープにより超伝導体にこの  $E$  の電界が発生し、電気抵抗が生じている。また、磁束クリープの際の磁束バンドルの振動周波数  $\nu_0$  は

$$\nu_0 = \frac{\zeta \rho_f J_{c0}}{2\pi a_f B} \quad (1.4)$$

で与えられる。ここで、 $\zeta$  はピンの形状に依存する定数であり、点状ピンの場合は  $\zeta \simeq 2\pi$ 、 $a_f$  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  $\rho_f$  はフロー比抵抗、 $J_{c0}$  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。 $J_{c0}$  は経験的に

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \quad (1.5)$$

と表現できる。この  $A, m, \gamma$  はピンニングパラメータと呼ばれるパラメータである。

磁束バンドルの中心位置  $x$  に対するエネルギー変化は一般的に図 1.2 のような正弦関数的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

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.6)$$

と仮定する。ここで、 $f$  は体積  $V$  の磁束バンドルに働く Lorentz 力を表しており、 $f = JB V$  である。 $U_0/2$  はポテンシャルの変化の振幅、 $k = 2\pi/a_f$  は波数である。磁束

バンドルが平衡位置にあるときを  $x = -x_0$  とおくと、 $x = x_0$  のときエネルギーは極大となる。したがって、それぞれの位置でのエネルギーの変化率は  $0 (F'(x) = 0)$  となる。これより

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \quad (1.7)$$

が求まる。また、エネルギーバリア  $U$  は  $U = F(x_0) - F(-x_0)$  で与えられ

$$\begin{aligned} U &= U_0 \sin \left[ \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \\ &= U_0 \left[ \left\{ 1 - \left( \frac{2f}{U_0k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0k} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.8)$$

と表される。ただし、 $\sin(\cos^{-1} x) = \sqrt{1 - x^2}$  を用いた。仮に熱振動がなければ、 $U = 0$  の理想的な臨界状態が達成されるはずである。そのためには、 $2f/U_0k = 2J_{c0}BV/U_0k = 1$  でなければならない。このとき、 $J = J_{c0}$  となるため

$$\frac{2f}{U_0k} = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.9)$$

の関係を得られる。この  $j$  は規格化電流密度と呼ばれる。これより (1.8) 式は

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

となる。また、 $k = 2\pi/a_f$  及び (1.9) 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り発生する電界の式である (1.3) 式を整理すると

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

となる。

### 1.3.2 磁束フロー

磁束フローとは、磁束クリープ状態においてさらに電流を流したとき、Lorentz 力がピン力の限界値を超え、すべての磁束線が連続的に移動する状態である。このとき、図 1.2 に示しているポテンシャルの山、谷はなくなり、ポテンシャルは Lorentz 力方向へと傾い

た極値を持たない曲線となる。

磁束フローによって発生する電界のみを評価するために、磁束クリープの影響がない状態を仮定する。超伝導体に電流が流れ、外部磁界が印加されているときの単位体積あたりの磁束線に働く Lorentz 力は  $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$  で与えられる。またこれまでに述べたように、磁束線は Lorentz 力と逆向きにピンニング力を受ける。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを  $\delta = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$  とすると、この釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_{p0} = 0 \quad (1.13)$$

となる。ここで、 $F_{p0}$  は磁束クリープがないときのピン力密度である。また、このときの電流密度は磁束クリープの影響がないときの仮想的な電流密度  $J_{c0}$  となることから、 $|\mathbf{J}| = F_{p0}/B = J_{c0}$  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電流密度で電流が流れており、このようなモデルを臨界状態モデルという。

この状態から更に電流が増加し  $J > J_{c0}$  となると、磁束フロー状態となる。磁束フロー状態では粘性力が働くため、(1.13) 式に粘性力を考慮して

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_{p0} - \frac{B}{\phi_0} \eta \mathbf{v} = 0 \quad (1.14)$$

を得る。ここで、 $\phi_0$  は磁束量子であり、 $\eta$  は粘性係数である。この (1.14) 式を  $J_{c0} = F_p/B$  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

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

となり、磁束フローにより発生する電界が求まる。

### 1.3.3 ピン・ポテンシャル

ピンの持つポテンシャルは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である。そのピン・ポテンシャルエネルギー  $U_0$  は、単位体積あたりの平均化したピンポテンシャル  $\hat{U}_0$  と磁束バンドルの体積  $V$  を用いて

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.17)$$

と表せる。この  $\hat{U}_0$  は Labusch パラメータ  $\alpha_L$  と相互作用距離  $d_i$  を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{1}{2} \alpha_L d_i^2 \quad (1.18)$$

と表せることから、ピン力密度  $F_p$  と

$$\begin{aligned} F_p &= J_{c0} B \\ &= \alpha_L d_i \end{aligned} \quad (1.19)$$

の関係が得られる。ここで、 $d_i$  が、ピンの形状により決定する  $\zeta$ 、格子間隔  $a_f$  と

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.20)$$

の関係があることから、(1.18) 式を用いて (1.28) 式は

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.21)$$

と表される<sup>[3]</sup>。したがって (1.21) 式より  $U_0$  の値の決定にはピン力の強さだけではなく、磁束バンドルの体積が重要であることがわかる。また  $a_f$  は  $\phi_0$  を用いて  $a_f = (2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$  である。

磁束バンドルはある領域内で秩序が保たれた磁束線の集団であり、クラスターとして一緒に運動する。この秩序は単純には磁束格子のピンニング相互作用で与えられ、したがって磁束バンドルのサイズはピンニング相関距離によって与えられる。横方向及び磁束線の長さ（縦）方向のピンニング相関距離をそれぞれ  $R$ 、 $L$  とすると、これら  $R$ 、 $L$  によって磁束バンドルの体積が決定される。また、磁束バンドルの体積を定めることで、(1.21) 式より理論的な  $U_0$  の値を求めることができる。この磁束バンドルの体積を模式的に表した図を図 1.3 に示す。

横方向のピンニング相関距離  $R$  は磁束格子間距離  $a_f$  程度かその数倍であると考えられており

$$R = g a_f \quad (1.22)$$

で表す。ここで  $g^2$  は磁束バンドル内の磁束線数である。この値は熱力学的な原理から磁束クリープ下での  $J_c$  が最大になるように決定すると考えられ

$$g^2 = g_e^2 \left[ \frac{5k_B T}{2U_e} \log \left( \frac{B a_f \nu_0}{E_c} \right) \right]^{\frac{4}{3}} \quad (1.23)$$

が得られる<sup>[4]</sup>。ここで、 $g_e^2$  は完全格子を組んだ際の  $g^2$  の値であり、 $U_e$  は  $g^2 = g_e^2$  のときの  $U_0$  の値である。また  $g_e^2$  は

$$g_e^2 = \frac{C_{66}^0}{2\pi J_{c0} B a_f} \quad (1.24)$$

で与えられる。この  $C_{66}^0$  は完全格子の剪断定数であり

$$C_{66}^0 = \frac{B_c^2 B}{4\mu B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}^2}\right) \quad (1.25)$$

である<sup>[4]</sup>。ここで、 $B_c$  は熱力学的臨界磁界である。

一方、縦方向のピンニング相関距離  $L$  は弾性理論より

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.26)$$

となる。ここで  $C_{44} = B^2/\mu_0$  は磁束線の曲げ歪みに対する弾性定数である。この  $L$  は超伝導層が薄い場合には、その厚さ  $d$  に制限されることがあり、縦方向のバンドルサイズは  $L < d$  と  $L > d$  のときでそれぞれ異なる。 $L > d$  の場合、ピンニングは3次元ピンニングとなり、図 1.3 に示すように縦方向のバンドルサイズは  $L$  となる。したがって、磁束バンドルの体積  $V$  は  $V = R^2 L$  で与えられ、このとき  $U_0$  は

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.27)$$

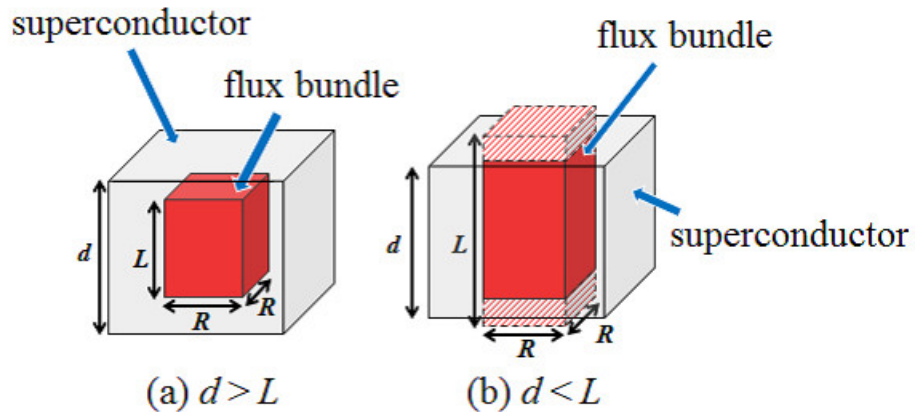


図 1.3  $L$  と超伝導層厚  $d$  の関係による磁束バンドルの体積の模式図

となる。また  $L > d$  の場合は、2次元ピンニングとなり、縦方向のバンドルサイズは  $d$  となる。したがって磁束バンドルの体積は  $V = R^2 d$  となり、 $U_0$  は

$$U_0 = \frac{4.23g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.28)$$

となる。ここで、 $(1/2)(2/\sqrt{3})^{7/4}(\phi_0^7/\mu_0^2)^{1/4} \simeq 0.835k_B$ 、 $(1/2)(2/\sqrt{3})^{3/2}\phi_0^{3/2} \simeq 4.23k_B$  の数値的關係を用いた。これは  $U_0$  を熱エネルギー  $k_B T$  と関連付けるためである。

### 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と磁束フローにより電界が発生する。これら二つの電界を考慮して超伝導体に発生する全体の電界の理論値を計算するモデルが磁束クリープ・フローモデルである。1.3.1 節、1.3.2 節より、磁束クリープによる電界  $E_{cp}$  と磁束フローによる電界  $E_{ff}$  はクリープ状態 ( $j \leq 1$ ) において

$$E_{cr} = Ba_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U(j)}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T}\right)\right] \quad (1.29)$$

$$E_{ff} = 0 \quad (1.30)$$

となる。またフロー状態 ( $j > 1$ ) では

$$E_{cr} = Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0}{k_B T}\right)\right] \quad (1.31)$$

$$E_{ff} = \rho_f (J - J_{c0}) \quad (1.32)$$

となる。これら二つの寄与からなる電界  $E'$  を

$$E' = (E_{cr}^2 + E_{ff}^2)^{1/2} \quad (1.33)$$

とおく。

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、また弱結合などの影響もあり、ピン力密度が広く分布すると考えられる。そこで (1.5) 式の中のピン力の強さを表すパラメータである  $A$  の分布を

$$f(A) = K \exp\left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.34)$$

で表現する。この  $K$  は規格化定数、 $\sigma^2$  は分布幅を表すパラメータであり、 $A_m$  は  $A$  の最頻値である。この  $A$  の分布を考慮して発生する全体の電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E' f(A) dA \quad (1.35)$$



となる。この (1.35) 式を計算することで理論的な  $E$ - $J$  特性を得る。

## 1.4 REBaCuO 超伝導体

銅酸化物超伝導体の一つである REBaCuO(REBCO) 超伝導体 (RE: 希土類) は優れた磁界特性を持ち、高温、高磁界で高い  $J_c$  が得られることから、超伝導マグネットなど、磁界下での応用利用が期待されている。RE として Y が用いられたものが YBCO 超伝導体であり、一般に  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta$  は酸素欠乏) の構造を持つ。また、この YBCO 超伝導体の Y の一部を、より大きなイオン半径を持つ Gd で置換することにより、磁界特性、 $J_c$  が向上することが報告されており<sup>[1]</sup>、この Y を Gd で一部置換した YGdBCO 超伝導体が注目されている。更には、Ba の一部を意図的に欠乏させることで、 $J_c$  が向上することも報告されている<sup>[1]</sup>。

## 1.5 人工ピン

1.1 節で述べたように、人工ピンを導入することで銅酸化物超伝導体の磁界特性は向上する。REBCO 超伝導体の人工ピンとしては  $Y_2BaCuO_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $BaZrO_3$ (BZO) などがあり、これらを成膜過程で生成させることでピンを導入する。MOD 法による製膜では、Zr 塩を加えることでパーティクル状の BZO が成長し、このナノサイズの粒子が人工ピンとして働く。また、この BZO ナノ粒子はその成長の仕方から、超伝導層にある程度均一に分布する。つまり、様々な印加磁界角度におけるピンニングセンターとして働き、弱い角度領域でのピン力を向上させることで超伝導線材の  $J_c$  の上昇、異方性の改善に寄与する。

## 1.6 銅酸化物超伝導体の異方性

これまでに述べたように、銅酸化物超伝導体はその積層構造に起因した外部磁界に対する異方性を持つ。銅酸化物超伝導体は、 $CuO_2$  面内の電気伝導性と  $CuO_2$  面に垂直な方向の電気伝導性の違いにより、二次元的な振る舞いをするが、このような二次元性は上部臨界磁界  $B_{c2}$  の異方性に現れる。これは、コヒーレンス長の異方性と関係しており、 $ab$  面内のコヒーレンス長を等方的と近似して  $\xi_{\parallel}$  で表し、 $c$  軸方向のコヒーレンス長を  $\xi_{\perp}$  で表

せば、 $ab$  面内、 $c$  軸方向の  $B_{c2}$  はそれぞれ

$$B_{c2\parallel} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}\xi_{\perp}}, \quad B_{c2\perp} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2} \quad (1.36)$$

となる。これより、 $B_{c2\parallel}/B_{c2\perp} = \xi_{\perp}/\xi_{\parallel}$  の関係が得られる。

こうした異方性は有効質量モデルで説明できる。有効質量モデルでは超伝導電子の有効質量はテンソルで表され、その対角成分を  $m_a^* = m_b^* = m_{\parallel}^*$  及び  $m_c^* = m_{\perp}^*$  とすれば

$$\xi_a = \xi_b = \xi_{\parallel} = \frac{\xi}{(m_{\parallel}^*/m^*)^{1/2}}, \quad \xi_c = \xi_{\perp} = \frac{\xi}{(m_{\perp}^*/m^*)^{1/2}} \quad (1.37)$$

となる。ここで、 $\xi$  及び  $m^*$  は等価的な等方的超伝導体のコヒーレンス長及び超伝導電子の質量で、 $\xi_{\parallel}^2\xi_{\perp} = \xi^3$ 、 $m_a^*m_b^*m_c^* = m^{*3}$  の関係がある。また、このときの磁界の侵入深さは

$$\lambda_a = \lambda_b = \lambda_{\parallel} = \left(\frac{m_{\parallel}^*}{m^*}\right)^{1/2} \lambda, \quad \lambda_c = \lambda_{\perp} = \left(\frac{m_{\perp}^*}{m^*}\right)^{1/2} \lambda \quad (1.38)$$

となる。ここで、 $\lambda$  は  $\lambda_a\lambda_b\lambda_c = \lambda^3$  で与えられる等価的な等方的超伝導体の磁界の侵入深さである。また、有効質量モデルでは上部臨界磁界の角度依存性は  $\theta$  を  $c$  軸からの角度として

$$\begin{aligned} B_{c2}(\theta) &= B_{c2\perp} \left( \cos^2 \theta + \frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} \\ &= B_{c2\perp} \left( \cos^2 \theta + \left( \frac{B_{c2\perp}}{B_{c2\parallel}} \right)^2 \sin^2 \theta \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (1.39)$$

で与えられる<sup>[5]</sup>。

## 1.7 本研究の目的

YGdBCO コート線材は高温、高磁界下で高い臨界電流密度  $J_c$  が得られることから、応用機器への利用が期待されている。しかしながら、実用化に向けては  $J_c$  の更なる特性の改善が求められており、特に印加磁界角度に対する異方性の小さな線材が要求されている。これまでの研究で、人工ピンの入った YGdBCO コート線材と人工ピンなしの線材の  $J_c$  の印加磁界角度依存性を測定した結果、ナノ粒子の導入により、ピンニングが弱い  $c$  軸方向に磁界を印加したときの臨界電流密度  $J_c(B \parallel c)$  の値が 1 T で約 1.8 倍上昇することが分かった<sup>[6]</sup>。また、 $ab$  面方向に磁界を印加したときの臨界電流密度を  $J_c(B \parallel ab)$  とし

て、 $J_c(B \parallel c) / J_c(B \parallel ab)$  の値で異方性を求めた結果、人工ピンなしの線材で 6.48、人工ピンありの線材で 2.88 となり人工ピンの導入により異方性が改善されることが分かった<sup>[6]</sup>。しかしながら、ナノ粒子が磁束ピンニング特性に与える影響やそのピンニング機構、特に高磁界下での振る舞いは、まだはっきりと分かっていない。ナノ粒子の影響やピンニング機構の解明は、線材の特性評価や改善へのフィードバックなど、非常に重要である。そこで本研究では、ナノ粒子が導入されたコート線材の  $J_c$  の印加磁界角度依存性を測定し、測定結果からナノ粒子の磁束ピンニング特性及び印加磁界角度依存性、高磁界下での特性について詳細に調べることが目的である。

## 第 2 章

# 実験

### 2.1 試料

本研究で用いた試料は、国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所 (ISTEC-SRL) で TFA-MOD 法を用いて作製され、人工的にナノ粒子 ( $\text{BaZrO}_3$ ) ピンを導入した  $\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23}\text{Ba}_{1.5}\text{C}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YGdBCO) コート線材である。本試料は Y の一部を Gd で置換しており、また Ba の量を少なくすることで、YBCO 線材と比べて  $J_c$  が高く、磁界特性の良い線材となっている。試料の作製方法や諸元を以下に示す。

#### 2.1.1 試料の作製方法

1.1 節、1.5 節に述べたように REBCO 超伝導体 (RE: 希土類) は、その超伝導層とブロック層の積層構造のため、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である。またそれらは面内配向まで含めた二軸配向である必要があり、それらを実現するために二軸配向させた中間層の上に超伝導層を成膜する方法で超伝導テープ線材を作製する。本実験で使用した試料では、基板として Hastelloy を用い、中間層として IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法で  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (GZO)、MgO を製膜し、その上に  $\text{LaMnO}_3$ 、さらに PLD (Pulsed Laser Deposition) 法により  $\text{CeO}_2$  を成膜している。そしてこれら基板、中間層の上に TFA-MOD 法で超伝導層 YGdBCO を成膜している。つまり、上から  $\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23}\text{Ba}_{1.5}\text{C}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Hastelloy}$  となっている。実験に用いた線材の構造を図 2.1 に示す。

## 2.1.2 IBAD 法

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<sup>[7]</sup>。この技術では基板に対して特定の角度で  $\text{Ar}^+$  イオンビームを照射しながらスパッタ蒸着により成膜することで結晶にある秩序を与え、無配向基板の上でも 3 次元的に配向した中間層を作ることができる。IBAD 法で GZO を蒸着することで、高配向の中間層を比較的高速に成膜でき、またその上に  $\text{CeO}_2$  を成膜することで自己配向により劇的に配向度が向上する。したがって IBAD 法は長尺な線材を高速、低コストで作製するのに不可欠な技術となっている。

## 2.1.3 TFA-MOD 法

TFA-MOD(Trifluoroacetates-Metal Organic Deposition) 法は、三フッ化酢酸塩 (TFA) を前駆体として水蒸気雰囲気中で熱処理を行うことで超伝導層を成膜する方法である。これは有機金属化合物の三フッ化酢酸塩を原料に用いた有機酸塩熱分解法であり、本実験の試料では、出発原料溶液 (Y:Gd:Ba-TFA 塩:Cu-ナフテン酸=0.77:0.23:1.5:3) に人工ピンの原料である Zr 塩を加えたものを基板に塗布し、仮焼、本焼の熱処理により YGdBCO 層を成膜している。また Zr 塩は溶液の金属イオンに対して 1wt% としている。1wt% の Zr 塩を導入した場合には、直径が 20 nm 程度の BZO 粒子が人工ピンとして超伝導層全体に間隔約 80 nm でおよそ均一に分布すると考えられる。

この TFA-MOD 法は、他の代表的な成膜法である PLD(Pulsed Laser Deposition) 法に比べ作製した線材の特性は劣るが、気相プロセスに比べて高速な成膜が可能であり、作製設備にも比較的安価な装置を用いることから低コスト化が期待できるプロセスである。

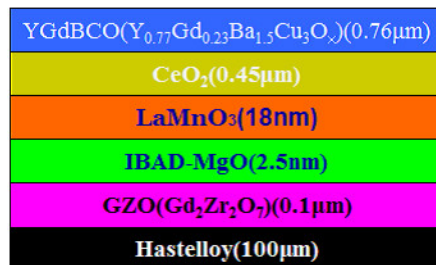


図 2.1 実験で使用した線材の構造と各層厚

#### 2.1.4 試料諸元

本実験で使用した試料は TFA-MOD 法で作製された YGdBCO テープ線材である。超伝導層厚  $d$  は  $0.76 \mu\text{m}$  であり、SQUID 磁力計を用いて測定した臨界温度  $T_c$  は  $89.5 \text{ K}$  である。この試料の諸元を表 2.1 に示す。

表 2.1 試料諸元

Process	Thickness $d(\mu\text{m})$	$T_c(\text{K})$
YGdBCO+BZO(1wt%)	0.76	89.5

## 2.2 測定及び評価方法

マイクロブリッジ加工した試料に磁界を印加し、電流を流して直流四端子法により  $V-I$  特性を測定、評価した。マイクロブリッジ加工、測定方法について以下で説明する。

尚、マイクロブリッジ加工、測定は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターで行った。

### 2.2.1 マイクロブリッジ加工

超伝導線材の通電測定の際にはその電気抵抗ゼロでの大電流が大きな問題となる。超伝導層に流れる電気抵抗ゼロでの電流の最大値を臨界電流  $I_c$  というが、この  $I_c$  が大きい試料において、その値の測定 ( $I_c$  を通電した際の  $V-I$  特性の測定) は装置の制約等により非常に困難となる。そこで、試料を図 2.2 に示すようなマイクロブリッジ状に加工することで電流パスを減らし、少ない電流量での測定を可能としている。試料をマイクロブリッジ状に加工するために、以下のようにパターニングを行った。

#### ・レジスト塗布

試料をガラス板に両面テープで固定する。スピナーにシリコン O リングを載せ、その上から Vacuum によって試料を固定する。試料の上からエタノールをたらし、蓋をして回転させ洗浄する。その後レジストを 1-3 滴たらし、蓋をして回転させ均一にレジストを塗布する。またこの時の回転数は 500 回転を 10 秒、3000 回転を 30 秒である。レジスト塗布が終わると  $80^\circ$  で 20 分ベーキングする。

### ・露光

紫外線照射装置にマスクを固定する。試料を試料台に載せる。試料を大まかにブリッジの位置に合わせて試料を固定する。蓋をして、回転つまみを用いてブリッジの適当な位置を決定する。紫外線ランプを試料の上に移動させ、60 秒照射し露光させる。

### ・現像

試料を現像液につけ 100 回程度揺すり、現像する。純水でリンスをし、エアダスターで水分を飛ばす。不要なマスクが完全に除去できるまでこの作業を繰り返す。

### ・エッチング

Ag の除去では、過酸化水素 (30 % 水溶液) : アンモニア水 (25-28 % 水溶液) = 5:12 (質量比) で混合したものを用いる。不要な超伝導層の除去にはリン酸 5-10 % 水溶液を用いる。またレジストの除去にはマイクロポジット 1165 を用いた。工程としては、過酸化水素、アンモニア水混合液により 10-20 秒で Ag のエッチングを行い、純水で洗浄した後、エアダスターで乾燥させる。リン酸水溶液により 30 秒程で超伝導層をエッチングし、純水で洗浄した後、エアダスターで乾燥させる。ガラス板を外し、1165 でレジストを除去した後、アセトン、エタノールで洗浄し、エアダスターで乾燥させる。

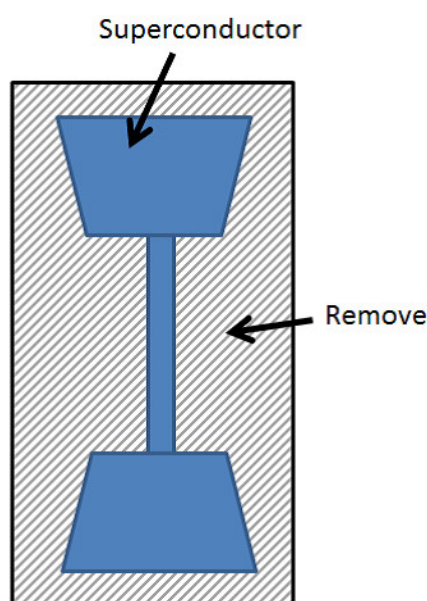


図 2.2 マイクロブリッジ加工

## 2.2.2 直流四端子法

代表的な  $V$ - $I$  測定法として、二端子法と四端子法がある。二端子法の回路図を図 2.3 に、四端子法の回路図を図 2.4 にそれぞれ示す。ここで図 2.3、図 2.4 の  $R_s$  は試料の抵抗値、 $R_a$ 、 $R_v$  はそれぞれ電流計、電圧計の内部抵抗であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は各端子の接触抵抗である。

まず二端子法について考えてみると、二端子法では電圧の測定に  $R_a$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  が影響を与える。そのため、精度の高い測定を行うためにはこれらの寄与が十分小さい必要があり、 $R_s \gg (R_a, R_1, R_2)$  でなければならない。しかしながら、超伝導体試料の抵抗値は極めて小さいため二端子法により精度の高い測定を行うことはできない。

次に四端子法について考えてみると、 $R_v$  の抵抗値は  $R_3$ 、 $R_4$  に比べて十分に高いため、 $R_3$ 、 $R_4$  の寄与は無視でき、また  $R_a$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  は電圧計の測定に影響を与えない。したがって、電圧計が試料の電圧を精度よく測定するためには  $R_v \gg R_s$  であればよい。つまり、抵抗値が電圧計の内部抵抗に比べて十分小さい超伝導体試料では、電圧計に分流することがなく、四端子法により高い精度で試料電圧を測定することができる。したがって、本実験では  $V$ - $I$  特性の測定法として四端子法を用いた。

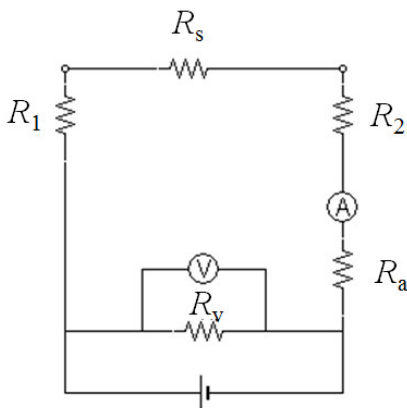


図 2.3 二端子法回路図

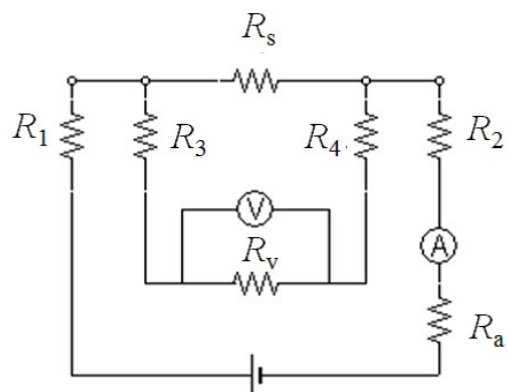


図 2.4 四端子法回路図



### 2.2.3 測定と評価

本実験では、図 2.5 に示すようなブリッジ幅  $100 \mu\text{m}$ 、端子間距離  $1 \text{ mm}$  のマイクロブリッジ状の試料に、In を用いて電流リードを圧着し、磁界を印加した後四端子法で  $V-I$  特性を測定した。測定機器として、Oxford Instrument 社製の  $20 \text{ T}$  級超伝導マグネット (磁場均一度:  $10^{-4}/10\text{mmDSV}$ 、ボア径:  $52\text{mm}$ ) を用いた。端子と試料間の接触抵抗による発熱を抑えるために電流はパルス的に、長さ方向に  $1 \text{ mA}$  から  $0.7 \text{ A}$  の範囲で流した。磁界は電流に垂直な方向に  $0.7 \text{ T}$  から  $16 \text{ T}$  の範囲で印加し、 $c$  軸からの角度を  $\theta$  とした。磁界の印加角度はサンプルホルダーを回転させることで調整し、制御はステッピングモーターで行った。また測定はヘリウムガス雰囲気中で行い、ヘリウムガスの流量と試料付近のヒーターにより温度を制御した。測定温度は  $65 \text{ K}$ 、 $70 \text{ K}$ 、 $77.3 \text{ K}$  である。

測定した  $V-I$  特性を試料の形状 (長さ  $1 \text{ mm}$ 、幅  $100 \mu\text{m}$ 、厚さ  $0.76 \mu\text{m}$ ) より  $E-J$  特性に換算し、 $E_c = 1.0 \times 10^{-4} \text{ V/m}$  の電界基準で  $J_c$  を決定した。磁界印加角度毎に同様の作業を行い、 $J_c-\theta$  特性を導出した。また、 $E-J$  特性での電界の立ち上がりの鋭さの尺度であり、 $E \propto J^n$  の指数部である  $n$  値は  $E = 1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ V/m}$  で決定した。

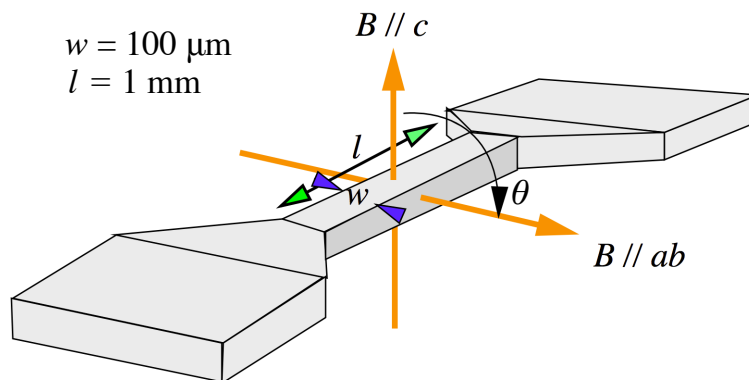


図 2.5 試料形状と印加磁界角度

## 第 3 章

# 実験結果

### 3.1 $J_c$ - $\theta$ 特性

図 3.1, 3.2, 3.3 に、それぞれ 77.3, 70, 65 K における  $J_c$  の印加磁界角度依存性の測定結果を示す。77.3 K、1 T における異方性  $J_c(B \parallel c) / J_c(B \parallel ab)$  の値は 1.27 である。1.7 節で述べたように、これまでの研究で測定した、人工ピンの入っていない YGdBCO 線材 ( $d=0.65\mu\text{m}$ ) の  $J_c(B \parallel c) / J_c(B \parallel ab)$  の値は 6.48 であり、人工ピンを導入した本試料の異方性が非常に小さいことが分かる。

77.3 K において、磁界角度  $\theta = 90^\circ$  付近では、すべての磁界で  $J_c$  の値が大幅に上昇し、鋭いピークが見られる。これは、成膜の過程で  $ab$  面方向に導入される面状ピンである積層欠陥が有効に作用しているためであると考えられる。また  $\theta = 0^\circ$  付近では、高磁界下において  $J_c$  の値が上昇し、緩やかなピークが見られる。これは、高磁界下で  $c$  軸方向に有効に作用する  $c$  軸相関ピンが存在することを示しており、その候補としては結晶界面、らせん転位、双晶面などが考えられる。 $\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$  の領域では、 $\theta$  の増加と共に、低磁界下では非常に緩やかに  $J_c$  が増加しており、高磁界下では  $\theta = 80^\circ$  で飽和するような形で急激に  $J_c$  が増加している。これは超伝導体の結晶構造に起因した異方性によるものである。70 K、65 K においても同様の特徴が見られる。

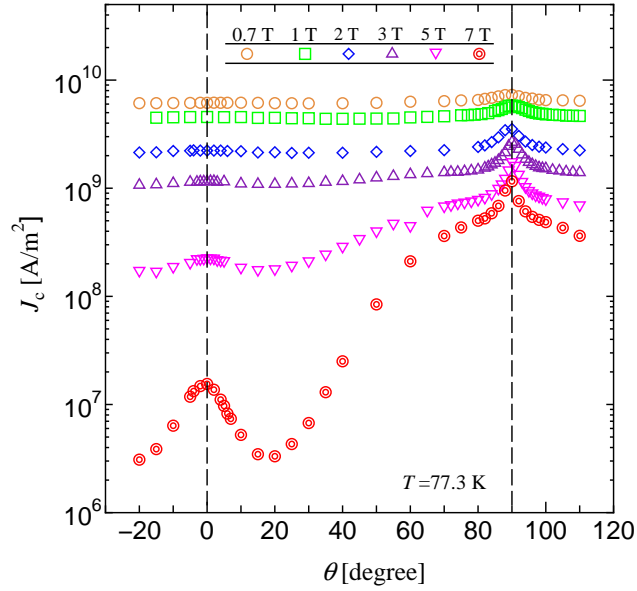


図 3.1 77.3 K における  $J_c$  の印加磁界角度依存性

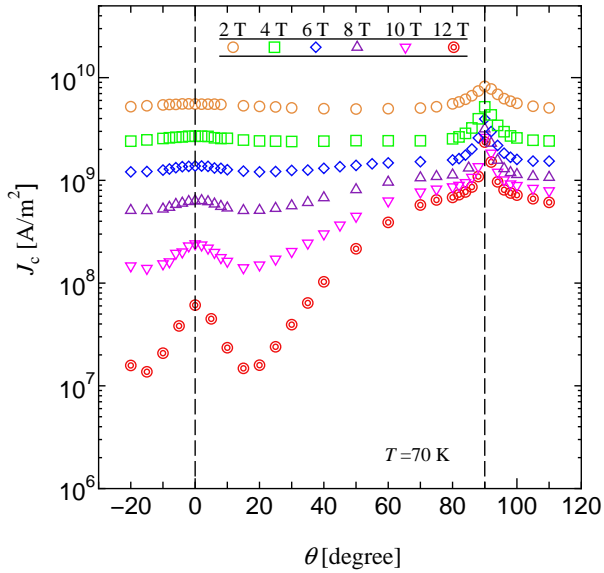


図 3.2 70 K における  $J_c$  の印加磁界角度依存性

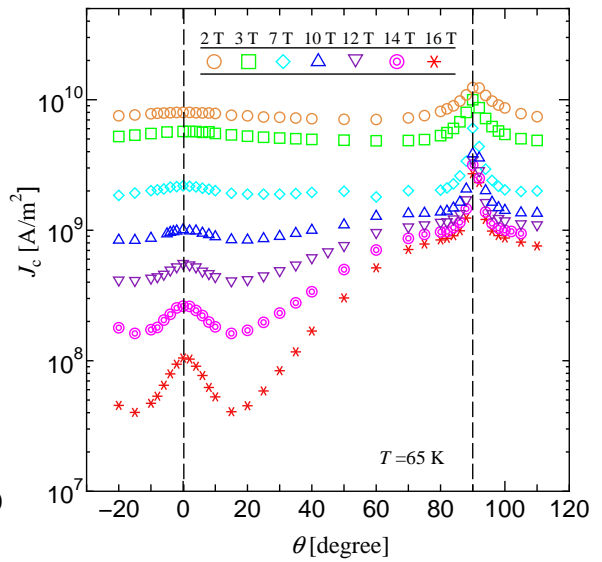


図 3.3 65 K における  $J_c$  の印加磁界角度依存性

## 3.2 $J_c$ - $B$ 特性、温度による異方性

温度による  $J_c$  特性の違いを議論するために、各温度の  $\theta = 0^\circ$  における  $J_c$ - $B$  特性を図 3.4 に、 $\theta = 90^\circ$  における  $J_c$ - $B$  特性を図 3.5 にそれぞれ示す。図 3.4 を見ると、磁界の増加に伴い、全ての温度で  $J_c$  が急激に減少していることが分かる。また、温度が高くなるほど減少の割合が大きくなっている。図 3.5 を見ると、磁界の増加に伴い、高磁界下で飽和するような形で緩やかに減少している。また、これらの減少の割合は、3つの温度であまり変わらない。

温度における異方性の違いを議論するために、各温度における磁界毎の異方性  $J_c(90^\circ)/J_c(0^\circ)$  の値を図 3.6 に示す。全体の傾向としては、全ての温度において磁界の増加と共に異方性の値が大きくなっているのが分かる。温度に着目すると、77.3 K では、高磁界領域で異方性が急激に増加しているのに対して、65 K では高磁界側でも異方性の増加は小さい。つまり、低温で異方性の磁界依存性が良くなっていることが分かる。これは、図 3.3 に現れているように、低温、高磁界において  $\theta = 0^\circ$  で  $J_c$  が大きなピークを持つためである。

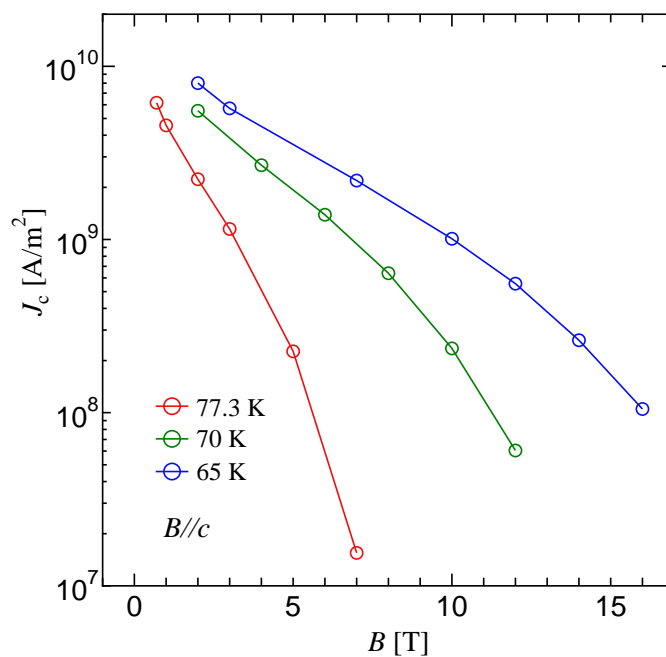


図 3.4  $\theta = 0^\circ$  における  $J_c$ - $B$  特性

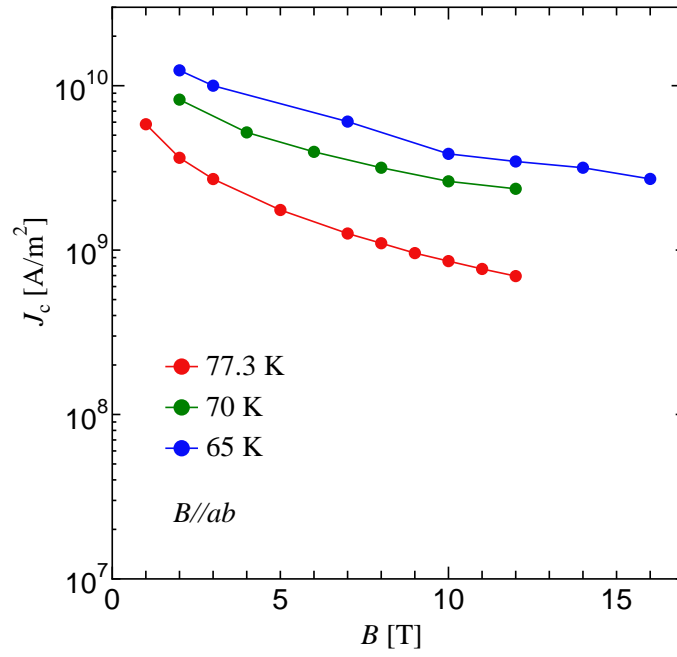


図 3.5  $\theta = 90^\circ$  における  $J_c$ - $B$  特性

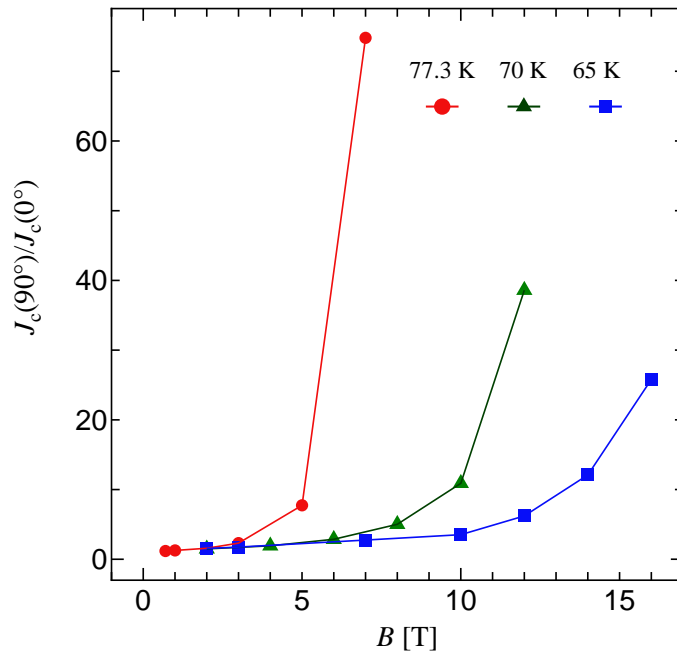


図 3.6 異方性の磁界依存性

### 3.3 $E$ - $J$ 特性

図 3.7 に 77.3 K、2 T における印加磁界角度毎の  $E$ - $J$  特性の測定結果を示す。図の実線は電界基準である。 $J$  の増加に伴い、 $E$  の値がノイズレベルから急激に立ち上がっている様子が見られる。また、 $\theta$  が増加すると  $E$ - $J$  特性が緩やかに右にシフトしており、 $\theta = 90^\circ$  で急激に右にシフトしていることが分かる。同様に 70 K、2 T における  $E$ - $J$  特性を図 3.8 に、65 K、2 T における  $E$ - $J$  特性を図 3.9 にそれぞれ示す。温度毎の  $E$ - $J$  特性を見ると、温度の低下に伴い、 $\theta = 90^\circ$  の  $E$ - $J$  の傾きが減少しており、特に  $E = 10^{-3}$  V/m 以上の高電界領域において急激に傾きが減少していることが分かる。これについては 3.4 節で詳しく述べる。

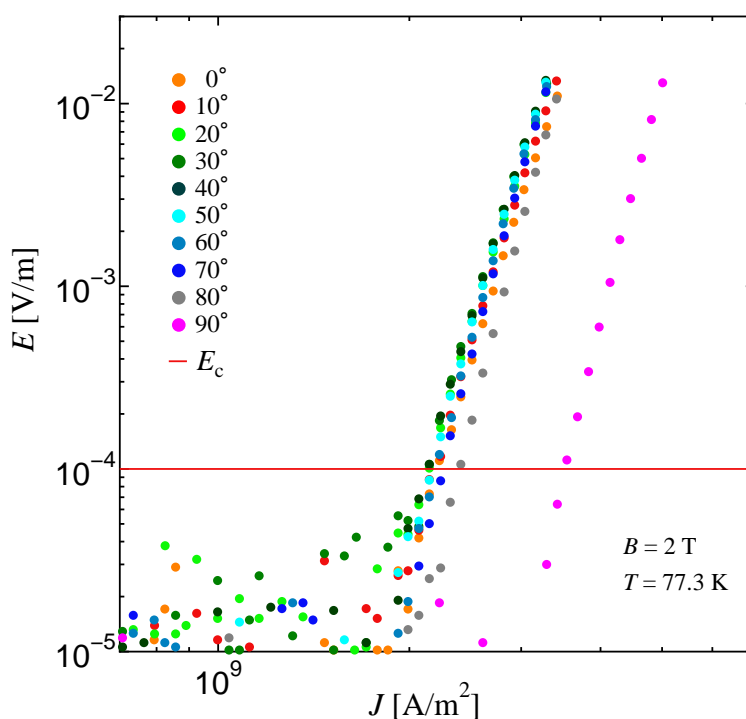


図 3.7 77.3 K、2 T における印加磁界角度毎の  $E$ - $J$  特性

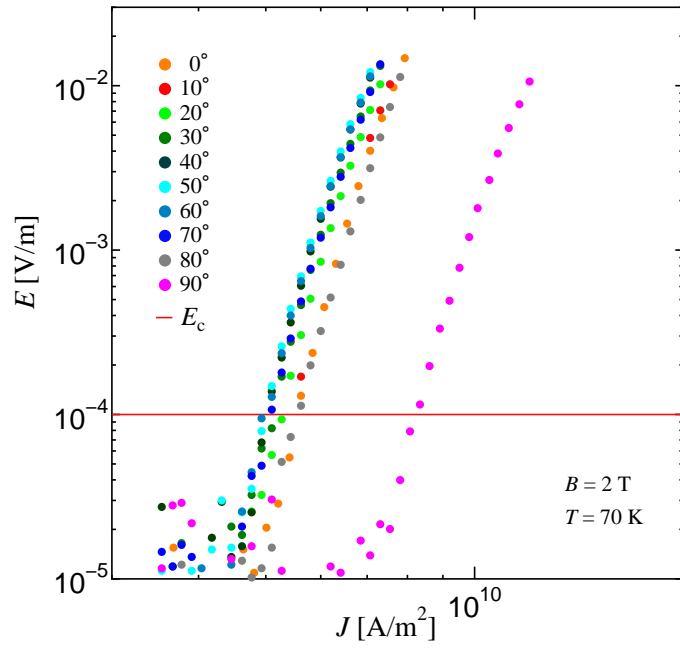


図 3.8 70 K、2 T における印加磁界角度毎の  $E$ - $J$  特性

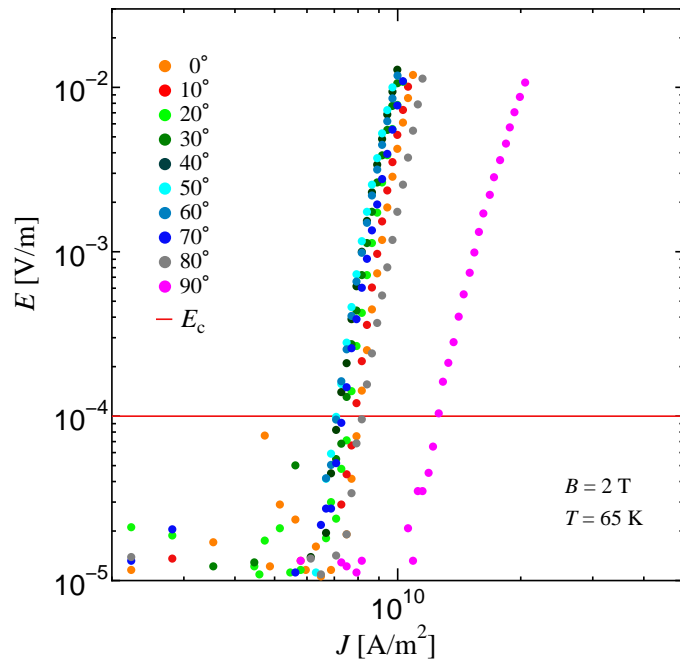


図 3.9 65 K、2 T における印加磁界角度毎の  $E$ - $J$  特性

### 3.4 $n$ 値の印加磁界角度依存性

図 3.10, 3.11, 3.12 に、それぞれ 77.3, 70, 65 K における  $n$  値の印加磁界角度依存性の測定結果を示す。特に高磁界下において、 $n$  値は  $J_c$ - $\theta$  特性と同様に、 $\theta = 0^\circ$  付近で緩やかなピークを持ち、 $\theta$  の増加に伴い  $n$  値も増加していることが分かる。また、77.3 K では  $\theta = 90^\circ$  付近で鋭いピークを持ち、一方で 70, 65 K においては全ての磁界下で  $n$  値が急激に減少していることが分かる。温度が低下した場合、温度の低下と共にコヒーレンス長が短くなりピン力が上昇することで磁束線は積層欠陥等の面状ピンに強くピン止めされる。しかしながら、ピンが薄いため、単位体積あたりの平均化したピンポテンシャルとピンの体積との積で与えられるポテンシャルが相対的に小さくなり、磁束クリープの影響を受けやすくなると考えられる。70 K 以下の温度で突然このような  $n$  値の減少が生じるのその為である。

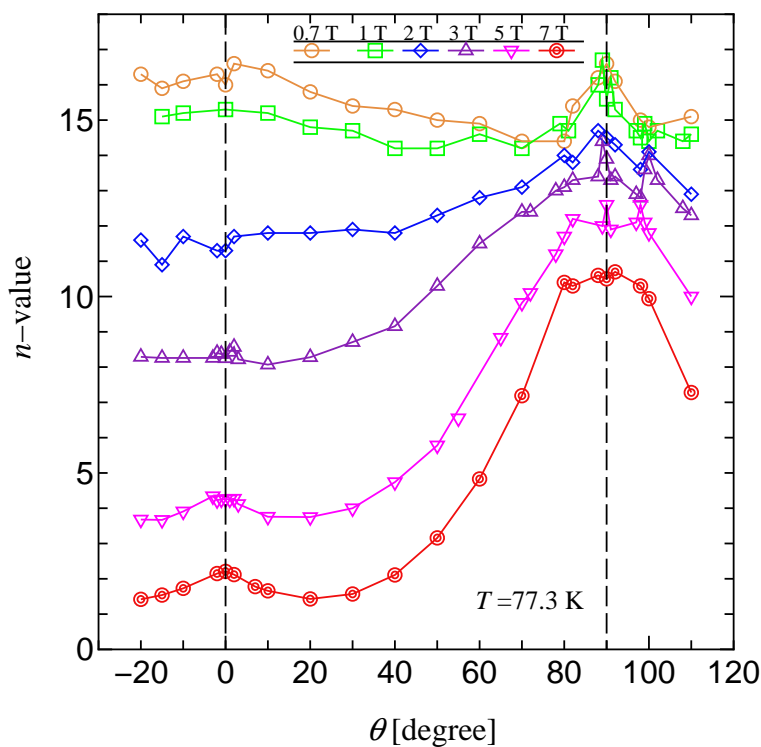


図 3.10 77.3 K における  $n$  値の印加磁界角度依存性



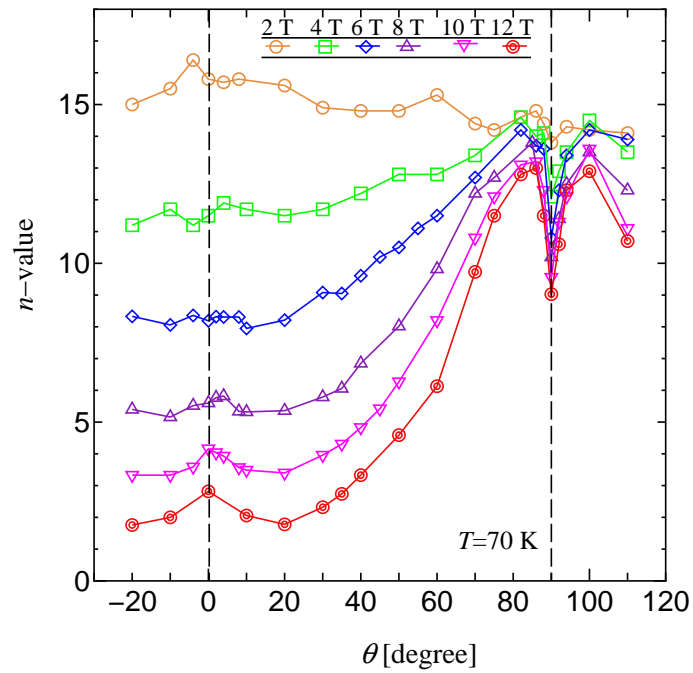


図 3.11 70 K における  $n$  値の印加磁界角度依存性

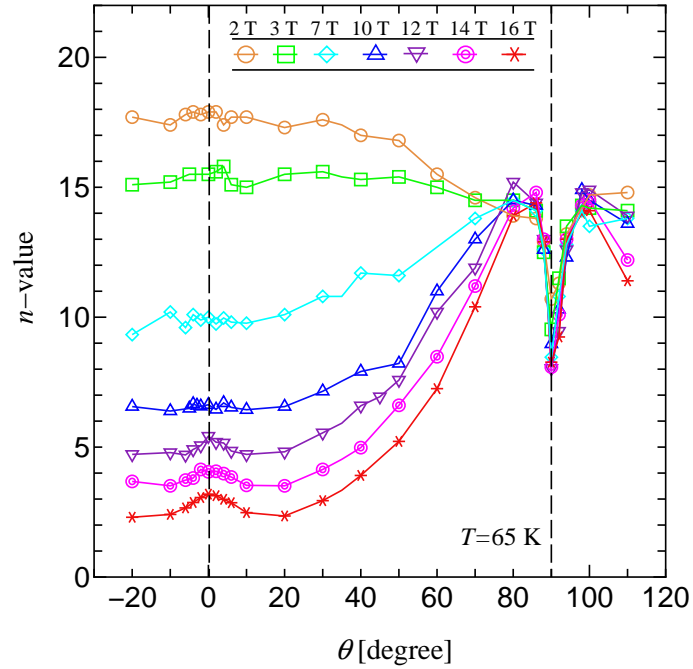


図 3.12 65 K における  $n$  値の印加磁界角度依存性

## 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

実験結果を理論的に考察するために、液体窒素の沸点であり、特に応用が期待される  $T = 77.3 \text{ K}$  について磁束クリープ・フローモデルを用いて解析を行った。解析では、実験結果に対してフィッティングを行うことで、 $A_m$ 、 $\sigma^2$ 、 $\gamma$ 、 $m$ 、 $g^2$  のピンニング・パラメータを抽出し、理論値を算出した。

解析の前提として、等方的な人工ピンが支配的に作用していると仮定し、 $c$  軸相関ピン、積層欠陥は考慮しない。等方的な人工ピンが支配的に作用しているとき、ピン力は磁界印加角度による異方性を持たない。また、印加磁界が  $B_{c2}$  に比べて十分小さいときには、(1.5) 式より  $J_{c0}$  は異方性を持たないことが分かる。ここで、(1.24)、(1.25) 式より

$$g_e^2 = \frac{B_c^2}{8\pi\mu_0 J_{c0} a_f B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \quad (4.1)$$

の式が得られ、 $J_{c0}$  が異方性を持たないため、この式で異方性に関する項は (1.6 節で述べたように)  $B_{c2}$  だけである。したがって、印加磁界が  $B_{c2}$  に比べて十分小さいとすると、 $g_e^2$  の異方性はこの (4.1) 式より

$$g_e^2 \propto B_{c2}^{-1} \quad (4.2)$$

で与えられる。また、 $U_0$  は (1.27)、(1.28) 式より、 $g^2$  と

$$U_0 \propto g^2 \quad (4.3)$$

の関係があり、 $U_e$  は  $g^2 = g_e^2$  のときの  $U_0$  の値であるので、

$$U_e \propto g_e^2 \quad (4.4)$$

の関係を得られる。したがって、これら (4.2), (4.4) 式を用いて (1.23) 式より、 $g^2$  の異方性の関係式は

$$g^2 \propto B_{c2}^{1/3} \quad (4.5)$$

となる。 $B_{c2}$  の異方性の式は (1.39) 式より

$$B_{c2}(\theta) = B_{c2}(0) (\cos^2 \theta + \gamma_a^{-2} \sin^2 \theta)^{-1/2} \quad (4.6)$$

である。ここで、 $B_{c2}(0)$  は  $c$  軸方向の  $B_{c2}$  であり、 $\gamma_a$  は異方性パラメータである。この (4.5), (4.6) 式より  $g^2$  の異方性は、 $c$  軸方向の  $g^2$  である  $g^2(0)$  を用いて

$$g^2 \propto g^2(0) (\cos^2 \theta + \gamma_a^{-2} \sin^2 \theta)^{-1/6} \quad (4.7)$$

となる。この  $g^2$  の異方性、 $B_{c2}$  の異方性を考慮して解析を行った。

解析によって得られた 1 T、 $\theta = 0^\circ$  におけるピンニング・パラメータを表 4.1 に示す。また、各磁界、印加磁界角度毎の  $g^2$ 、 $\sigma^2$  の値を図 4.1, 4.2 にそれぞれ示す。尚、異方性パラメータ  $\gamma_a$  は、 $\gamma_a = 5$  とした。

表 4.1 1 T、 $\theta = 0^\circ$  におけるピンニング・パラメータ

$A_m$	$\gamma$	$\gamma_a$	$\sigma_{1T}^2(0)$	$g_{1T}^2(0)$
$5.00 \times 10^{11}$	0.4	5	$1.82 \times 10^{-2}$	1.10

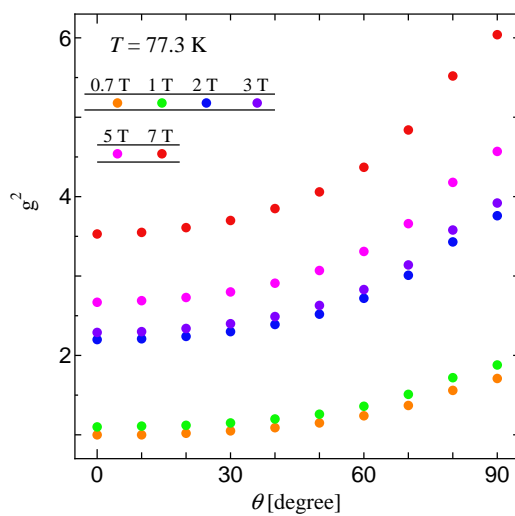


図 4.1 各磁界、各印加角度における  $g^2$  の値

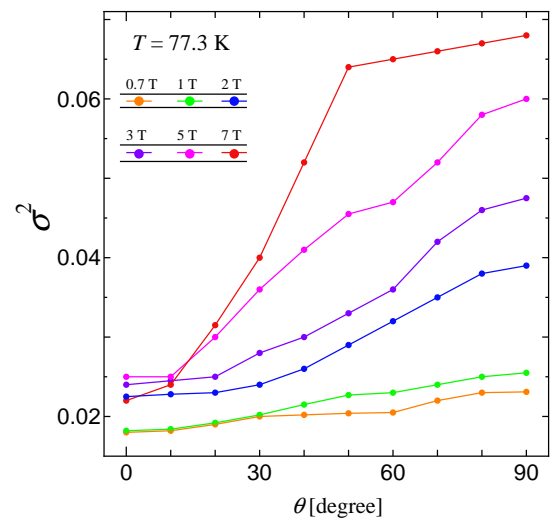


図 4.2 各磁界、各印加角度における  $\sigma^2$  の値

## 4.2 $E$ - $J$ 特性の理論的評価

測定した  $E$ - $J$  特性に対して、表 4.1 のピンニング・パラメータを用いてフィッティングを行い、理論値を導出した。図 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 に 77.3 K、 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$  における理論値を、測定結果と共に示す。図の黒線は電界基準である。

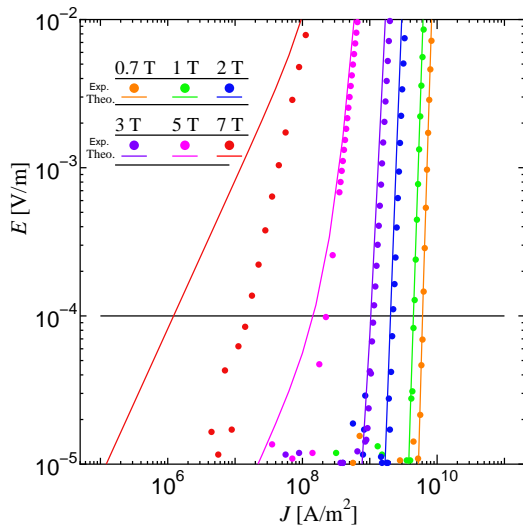


図 4.3 77.3 K、 $\theta = 0^\circ$  における  $E$ - $J$  の理論値と測定値

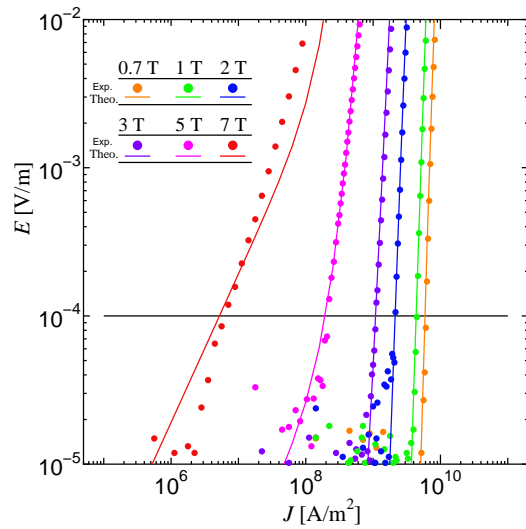


図 4.4 77.3 K、 $\theta = 30^\circ$  における  $E$ - $J$  の理論値と測定値

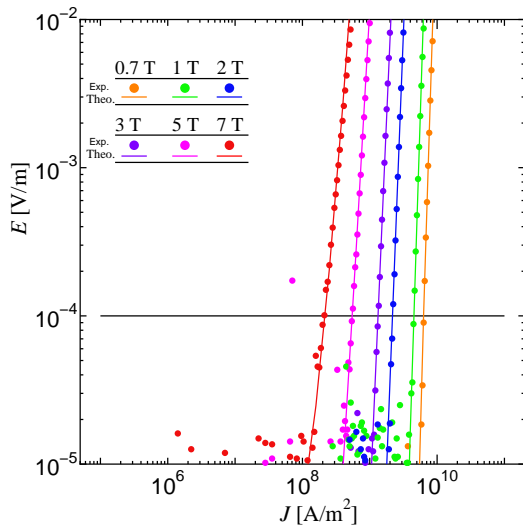


図 4.5 77.3 K、 $\theta = 60^\circ$  における  $E$ - $J$  の理論値と測定値

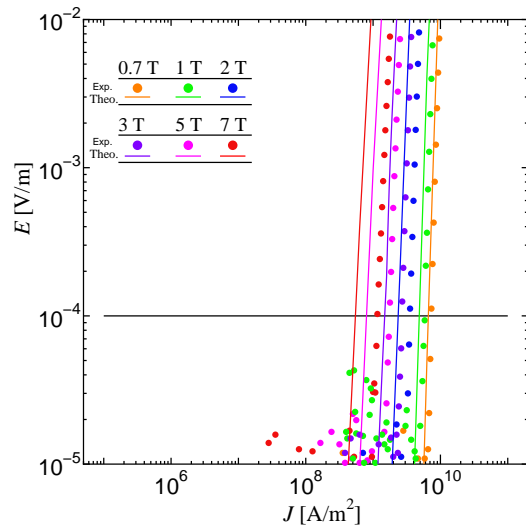


図 4.6 77.3 K、 $\theta = 90^\circ$  における  $E$ - $J$  の理論値と測定値

まず  $\theta = 30^\circ, 60^\circ$  に着目すると、理論値と実験結果が良く一致しており、等方的な人工ピンが支配的に作用していると仮定した解析により、高磁界下においても実際の現象を定量的に評価できていることが分かる。 $\theta = 30^\circ$  の 7 T において理論値が測定値と若干ずれているのは、この領域が  $J_c = 1.0 \times 10^8$  で決定される一般的な不可逆磁界を下回った領域であり、磁束クリープの影響が非常に顕著な領域であることが影響していると考えられる。次に  $\theta = 0^\circ$  に着目すると、低磁界では理論値と測定値が良く一致しており、解析の妥当性は高い。しかしながら、2 T 以上で徐々にずれが生じ、7 T で完全に逸脱している。これは今回の解析で、高磁界で  $\theta = 0^\circ$  方向で作用する  $c$  軸相関ピンを考慮しなかったためである。理論値と測定値のずれは磁界の増加に伴い大きくなっており、これは図 3.1 を見ても分かるように、 $c$  軸相関ピンの影響が高磁界になるほど大きくなっている為である。最後に  $\theta = 90^\circ$  に着目すると、すべての磁界下で理論値が過小評価されている。これは、 $\theta = 0^\circ$  と同様に、この  $\theta = 90^\circ$  方向で作用する積層欠陥を考慮していないためである。また、理論値と測定値のずれは磁界の増加に伴い若干大きくなっており、積層欠陥の影響が高磁界でより顕著であることが示されている。この特徴は図 3.5 における  $J_c$  の磁界依存性の良さや、図 3.6 における高磁界での異方性の高さなどにも表れている。

### 4.3 $J_c$ - $\theta$ 特性の理論的評価

測定した  $J_c$ - $\theta$  特性に対して、表 4.1 のピンニング・パラメータを用いてフィッティングを行い、理論値を導出した。図 4.7 に  $J_c$ - $\theta$  特性の理論値を、測定結果と共に示す。各磁界下における理論値は、測定値と対応する色の実線で示している。 $\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$  の領域を見ると、理論値と測定値が良く一致しており、これらの広い角度領域においても実際の現象を定量的に評価できていることが分かる。一方で、 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  付近では、4.2 節で述べた理由により理論値が過小評価され、理論値はそれぞれのピークを完全に無視するような形で一定値に収束する曲線となっていることが分かる。すなわち、この曲線は人工ピンだけの寄与による  $J_c$  値を示しており、 $B_{c2}$  の異方性と人工ピンの導入による  $g^2$  の異方性により  $J_c$ - $\theta$  特性の大部分 ( $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  付近以外) が説明できている。

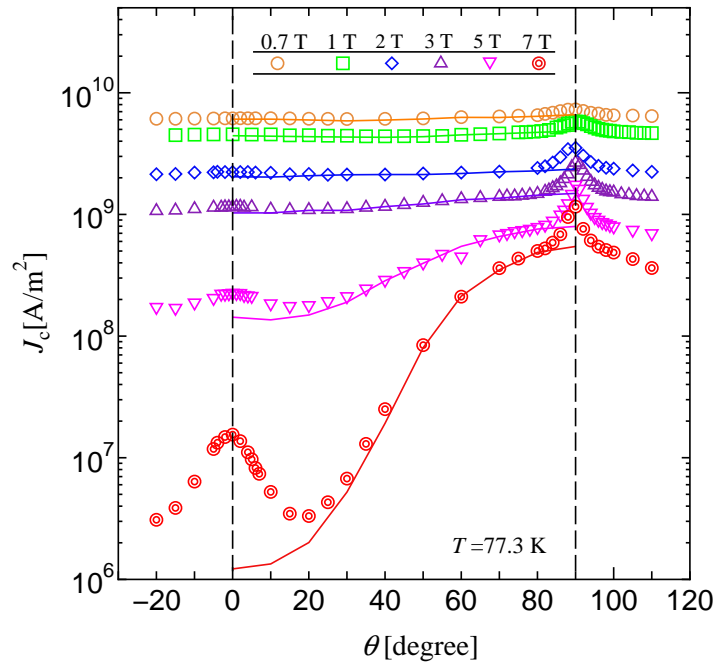


図 4.7 77.3 K における  $J_c$ - $\theta$  特性の理論値と測定値。図の実線は理論値、シンボルは測定値をそれぞれ表している。

#### 4.4 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ で作用するピンに対する考慮

人工ピンの影響について議論するために、前節までの解析では  $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  における  $c$  軸相関ピンや積層欠陥は考慮しなかった。今節では、 $c$  軸相関ピンが高磁界で顕著に働くこと、積層欠陥がすべての磁界で強力で働くことから、 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  方向でのピン力の分布  $\sigma^2$  を実際の現象に沿うように変化させることでこれらのピンを考慮してフィッティングを行った。変化させた  $\sigma^2$  の値を図 4.8 に示す。その他のパラメータはそのままである。これらのパラメータを用いて導出した 77.3 K、 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  における  $E$ - $J$  特性、 $J_c$ - $\theta$  特性の理論値を、測定値と共に図 4.9, 4.10, 4.11 にそれぞれ示す。

図 4.8 を見ると、 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  で  $\sigma^2$  が急激に小さくなっているのが分かる。実際にこの二つの領域では、それぞれ  $c$  軸相関ピン、積層欠陥が支配的に働くため、ピン力の分布は小さくなることが考えられる。さらに  $\theta = 0^\circ$ 、高磁界では、 $c$  軸相関ピンの影響が顕著となるため  $\sigma^2$  は大幅に減少すると考えられる。図 4.8 の  $\sigma^2$  は、これらの現象を満足している。図 4.9, 4.10 を見ると、4.2 節の解析結果に比べて理論値が測定値と良く一致しており、 $c$  軸相関ピン、積層欠陥まで含めて解析ができています。図 4.11 も理論値と測定値が良

く一致しており、 $J_c$ - $\theta$  特性全体が良く説明できている。

さらに解析の妥当性を確認するために、1, 3, 5 T での  $n$  値の理論値を求め、測定値と共に図 4.12 に示す。それぞれの磁界で  $n$  値の理論値と測定値の大まかな傾向が等しいことが分かる。この  $n$  値の決定には  $\sigma^2$  が重要な働きをするため、大まかな傾向の一致により、先の  $\sigma^2$  の値がある程度妥当であることが分かる。

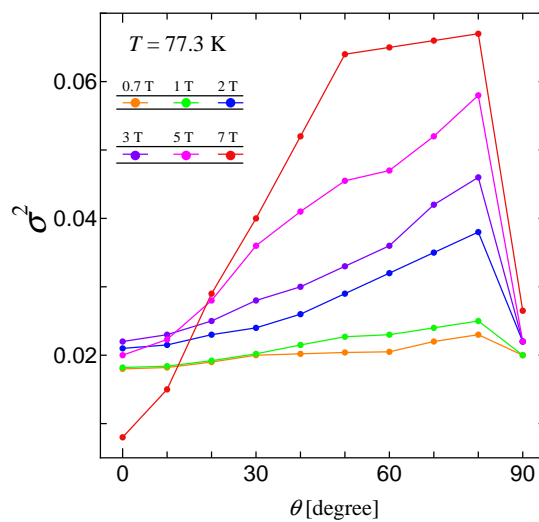


図 4.8 各磁界、各印加角度における  $\sigma^2$  の値

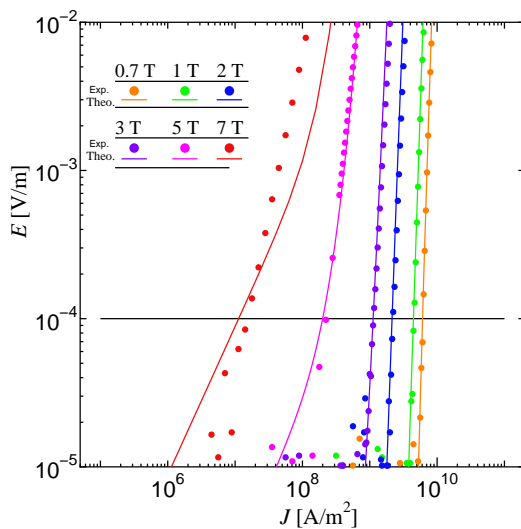


図 4.9 77.3 K、 $\theta = 0^\circ$  における  $E$ - $J$  の理論値と測定値

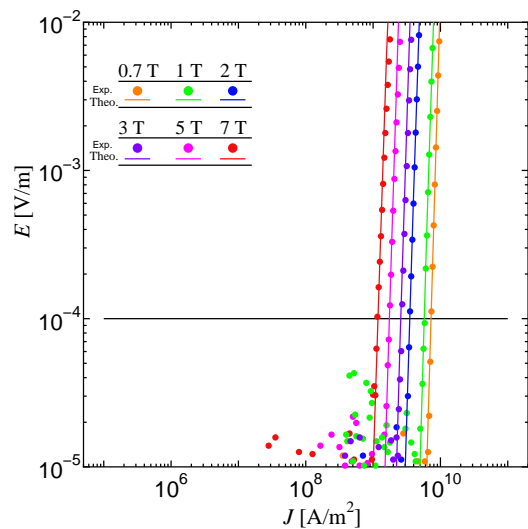


図 4.10 77.3 K、 $\theta = 90^\circ$  における  $E$ - $J$  の理論値と測定値

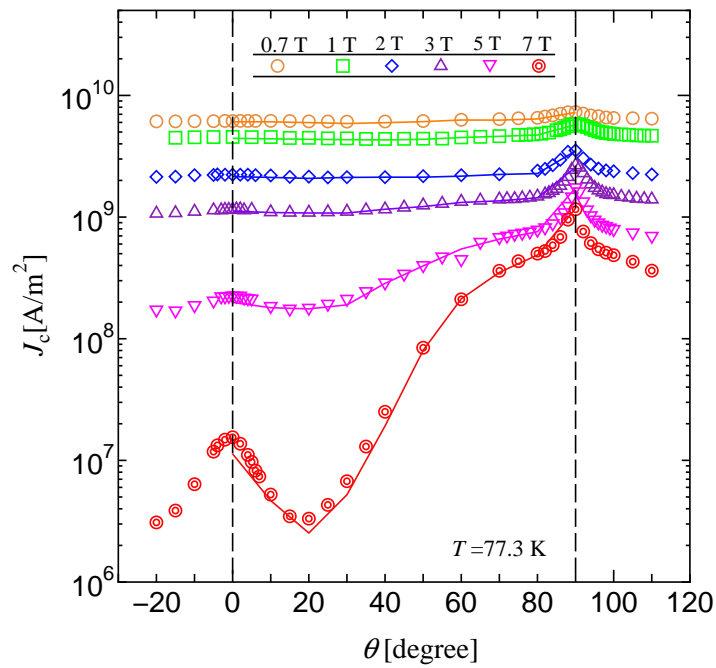


図 4.11 77.3 K における  $J_c$ - $\theta$  特性の理論値と測定値。図の実線は理論値、シンボルは測定値をそれぞれ表している。

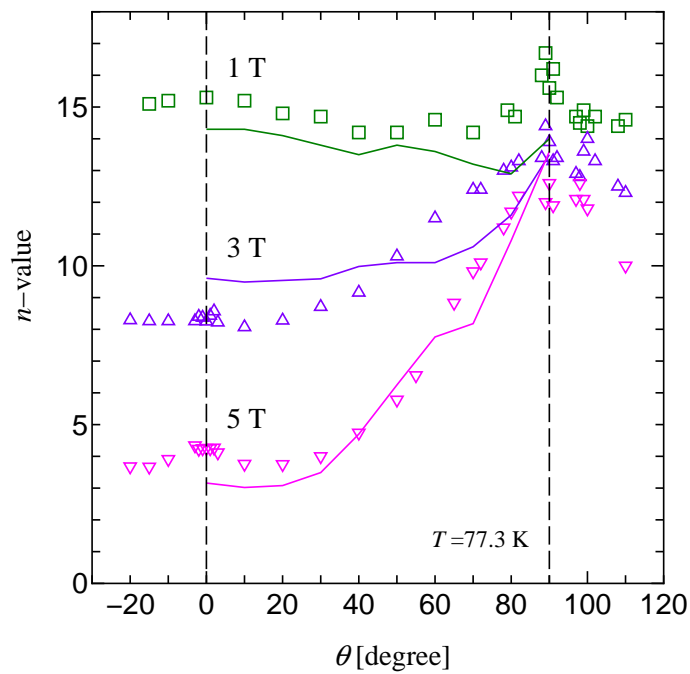


図 4.12 1, 3, 5 T での  $n$  値の印加磁界角度依存性。図の実線は理論値、シンボルは測定値をそれぞれ表している。



## 第5章

# まとめ

### 5.1 測定結果

本実験で  $J_c$ - $\theta$  特性を測定した結果、人工ピンを導入した本試料は 77.3 K、1 T における異方性  $J_c(B \parallel c) / J_c(B \parallel ab)$  の値が 1.27 となっており、異方性が非常に小さい線材であることが分かった。また、 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  付近でピークが測定され、それらはそれぞれ  $c$  軸相関ピン、積層欠陥の寄与によるものであると考えられる。

測定温度毎の  $J_c$ - $B$  特性を測定、評価した結果、温度の低下と共に磁界依存性が向上し、異方性が軽減することが分かった。これらは温度の低下による  $B_i$  の上昇が寄与しているものと考えられる。また、温度の低下により、 $c$  軸相関ピン、積層欠陥の影響が顕著となり、高磁界下でも有効に作用することが分かった。

各温度における  $n$  値の印加磁界角度依存性を測定した結果、77.3 K においては、特に高磁界で  $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  にピークを持ち、 $\theta$  の増加と共に増加するという  $J_c$ - $\theta$  特性と同様の傾向を示した。また 70 K 以下では、 $\theta = 90^\circ$  付近で急激に  $n$  値が減少することが分かった。

### 5.2 解析結果

本解析では、77.3 K において、 $g^2$  の異方性、 $B_{c2}$  の異方性を考慮して磁束クリープ・フローモデルを用いて解析を行った。その結果  $E$ - $J$  特性に対して、 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  では理論値が過小評価される結果となった。これは  $c$  軸相関ピン、積層欠陥を考慮していない為である。一方で、 $\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$  の領域では理論値が測定結果に良く一致し、この領域での解析が妥当であることが分かった。

また、 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  でのピン力の分布を考慮し、変化させたパラメータで解析した結果、全ての角度での  $J_c$ - $\theta$  特性で理論値と測定値が良く一致することが分かった。

### 5.3 今後の課題

本研究により人工ピンを導入した試料における高磁界下での  $J_c$ - $\theta$  特性を理論的に解析することができた。しかしながら、今後の線材改善にフィードバックできるようなパラメータの改善や提案まで至らなかった。今後の課題としては線材の性能評価を解析によって行い、より特性のよい線材のパラメータを提案することが挙げられる。

# 謝辞

本研究を行うにあたり、多大なる御指導、御助力を賜りました松下照男教授に深く感謝いたします。また、数々の助言をはじめ、様々な場面で御協力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、試料を提供して下さいました ISTECS-SRL、並びに、測定に御協力頂いた東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターの関係者の皆様に深く感謝いたします。最後に、鯉田貴也さんをはじめ、公私共々御世話になりました松下・小田部・木内研究室の皆様に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] M. Miura, *at 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 1998]
- [4] T. Matsushita, Physica C **217** (1993) 461
- [5] 松下 照男 著：磁束ピンニングと電磁現象（産業図書）
- [6] 松谷 文也：TFA-MOD 法 YGdBCO 線材の臨界電流特性に及ぼすナノ粒子の影響 [九州工業大学修士論文 2010]
- [7] 五十嵐ほか：RE123 薄膜超電導線材, フジクラ技報 第 115 号, p.46-54, 2008