

ナノロッドを導入した PLD 法 GdBCO
コート線材の臨界電流特性に及ぼす
超伝導層厚の影響

木内研究室

10674015

鯉田 貴也

平成 24 年 2 月 7 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	2
1.3	磁束クリープ・フローモデル	3
1.3.1	磁束クリープ	3
1.3.2	磁束フロー	6
1.3.3	ピン・ポテンシャル U_0	7
1.3.4	磁束クリープ・フローモデル	10
1.4	人工ピンのピンニング機構	11
1.5	銅酸化物超伝導体の異方性	13
1.6	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	IBAD 法による二軸配向	16
2.1.3	PLD 法による超伝導層の成膜	16
2.1.4	マイクロブリッジ加工	16
2.2	測定及び評価方法	17
第 3 章	実験結果及び検討	19
3.1	臨界電流密度の角度依存性	19
3.1.1	人工ピンありとなしの試料の比較	19
3.1.2	人工ピンなしの超伝導層厚の異なる試料での比較	22
3.1.3	人工ピンありの超伝導層厚の異なる試料での比較	22

3.2	J_c の異方性	23
3.3	n 値特性	25
3.3.1	人工ピンありとなしの試料の比較	25
3.3.2	人工ピンなしの超伝導層厚の異なる試料での比較	27
3.3.3	人工ピンありの超伝導層厚の異なる試料での比較	28
第 4 章	解析及び考察	29
4.1	磁束クリープ・フローモデルによる解析	29
4.1.1	実験値と理論値の比較	29
4.2	ピンニングパラメータ	31
4.3	ピンニングパラメータの比較	32
4.4	ピンニング相関距離	33
第 5 章	まとめ	35
	参考文献	39

表目次

2.1	試料の諸元	18
4.1	#2 におけるピンニングパラメータ	32
4.2	#4 におけるピンニングパラメータ	32

目次

1.1	温度-磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$	3
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	4
1.3	縦方向の磁束バンドルサイズ L と超伝導体の厚さ d の関係の模式図	9
1.4	A の分布の概形	11
1.5	代表的な人工ピンの TEM 画像	12
3.1	各温度における #1、 #2 の J_c - θ 特性の比較	21
3.2	各温度における #3、 #4 の J_c - θ 特性の比較	21
3.3	各温度における #1、 #3 の J_c - θ 特性の比較	22
3.4	各温度における #2、 #4 の J_c - θ 特性の比較	23
3.5	#1-#4 における J_c の異方性	24
3.6	各温度における #1、 #2 の n - θ 特性の比較	26
3.7	各温度における #3、 #4 の n - θ 特性の比較	26
3.8	各温度における #1、 #3 の n - θ 特性の比較	27
3.9	各温度における #2、 #4 の n - θ 特性の比較	28
4.1	#2 における E - J 特性の実験値と理論値の比較	30
4.2	#4 における E - J 特性の実験値と理論値の比較	30
4.3	#2-#4 における J_c の実験値と理論値の比較	31
4.4	#2、 #4 における A_m の角度依存性	33
4.5	77.3 K における L の角度依存性	34

第 1 章

序章

1.1 はじめに

1908年にオランダの Kamerlingh-Onnes は初めてヘリウムの液化に成功し、極低温での自由電子に関する Drude-Lorentz 理論を検証するために 1 K 近くまでの金属の電気抵抗を調べていた。当時最も純度が高かった水銀の電気抵抗を測定していて、1911年にその値が 4.2 K で突然測定不能なくらいに小さくなることを発見した。そしてこの状態を超伝導体と名づけた。このようにある温度領域で超伝導性を示す物質を超伝導体といい、極低温領域以外の、電気抵抗をもつ状態を常伝導状態という [1]。金属系超伝導体における超伝導の発現機構は Bardeen、Cooper、Schrieffer が 1957年に発表した BCS 理論で説明され、超伝導状態から常伝導状態へと移行する温度 (臨界温度 T_c) が 40 K を超えないであろうと考えられていた。しかし、1986年に酸化物高温超伝導体が発見され、超伝導フィーバーとでもいうべき社会現象を引き起こした。ここで高温超伝導体とは、25 K 以上の臨界温度 T_c (超伝導体の電気抵抗が消失する温度) をもつ物質を指す。初めて発見された (第一世代) 高温超伝導体 La-Ba-Cu-O に続き、 T_c が窒素温度 (77 K) を超えた初めての高温超伝導体 Y-Ba-Cu-O、また、 $T_c \sim 105$ K の Bi-Sr-Ca-Cu-O と $T_c \sim 125$ K の Tl-Ba-Ca-Cu-O などがある。これらの高温超伝導体の発見により、冷却用に液体ヘリウムの代わりに液体窒素で冷却が可能となり、冷却コストが低減された。そして今日に至るまで T_c の高い高温超伝導体についての研究が進められてきたが、応用化に向けては単に T_c が高いだけでなく、超伝導体としての特性が良いものが必要となってくる。

現在、超伝導の応用として超伝導線材についての研究が進められており、代表的なものとして、Bi 系超伝導線材や、Y 系超伝導線材が挙げられる。Bi 系超伝導線材は圧延などで容易に加工が可能であるため、km 級の線材を作ることが可能である。一方、Y 系超伝

導線材は、高温、高磁界で高い臨界電流密度 J_c (電気抵抗なしに流せる最大電流密度) が得られることから有望視されているが、作製が容易ではなく、コスト面についてもまだ課題が残されている。

この臨界電流密度 J_c は、磁束ピンニングと呼ばれる機構で決定され、磁界中において超伝導体に電流を流すと、磁束線 (量子化磁束) に Lorentz 力が働く。もし磁束線がこの力によって運動すれば、電磁誘導により電界が生じてしまう。これにより損失をもたらすのであるが、これは、磁束密度が高い各磁束線の中心部分はほとんど常伝導状態にあり、この部分の常伝導電子が電界によって駆動されるからである。こうした損失をなくし、超伝導電子のみが流れるようにするには磁束線の運動を止める必要がある。この作用を磁束ピンニングといい、作用するものをピンニング・センターまたは単にピンという。ピンとして働くのは超伝導体内に含まれる欠陥であり、主なものに金属系実用超伝導材料で知られている常伝導析出物や結晶界面がある。これらのピンが単位体積当たりの磁束線に及ぼす力をピン力密度 F_p といい、このピン力密度 F_p を大きくすることにより、より大きな臨界電流密度 J_c が得られる。

こうした応用分野を考える際、必要となるのが高温超伝導体の輸送特性 (電圧-電流特性) の定量的記述である。元来、金属系超伝導体においても輸送特性の定量的記述が行われてきたが、結晶構造に起因する 2 次元性や熱振動の影響による磁束クリープ (1.3.1 節参照) などのため、従来の輸送特性とは大きく異なる。特に高温領域において磁束クリープは顕著になり、超伝導体の臨界電流特性の劣化が生じ大きな問題として取り上げられている。

1.2 不可逆磁界

一般に超伝導体は、第 1 種と第 2 種に分類され、現在の実用超伝導体及び酸化物超伝導体は、超伝導状態が高磁界下まで存続出来る第 2 種超伝導体である。ピンニング相互作用は超伝導状態が消失する上部臨界磁界 B_{c2} まで存在すると考えられるので、不可逆性も B_{c2} まで存在すると思われるが、実際には B_{c2} の近くではピンニングが有効でなくなり、 $J_c = 0$ となって磁化は可逆となる。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。

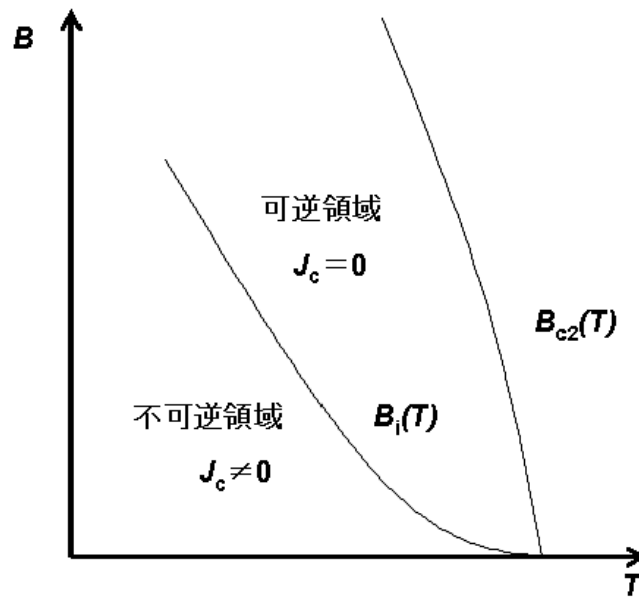


図 1.1 温度-磁界平面上的の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$

1.3 磁束クリープ・フローモデル

1.3.1 磁束クリープ

磁束ピンニングで決定される実用的な超伝導電流は完全反磁性に関連した超伝導電流とは大きく異なる。すなわち、後者が真の永久電流であるのに対して、前者は極めてゆっくりではあるが時間とともに減衰する。減衰するのは磁束線がピンによって止められた状態が完全な平衡状態ではなく、準安定な状態であって、有限温度下では熱のエネルギーのために磁束線がピンから外れて動き出す確率がゼロではないからである。実際には磁束線の熱活性化運動のためにピンニング電流は時間とともにわずかにではあるが減少する。こうした現象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であり、臨界温度が高いことから高い温度での使用が期待されている高温超伝導体の場合には大きな影響を及ぼす。とくに高温では磁束ピンニングが有効でなくなり、臨界電流密度がゼロとなって実質的に超伝導として使用できなくなる場合もある。

磁束クリープの際には磁束線は集団でピンから外れて移動するが、このとき一緒に移動する集団を磁束バンドルという。この磁束バンドルを仮想的に移動させたときのエネルギーの変化を模式的に図 1.2 に示す。ただし、磁束バンドルは右向き Lorentz 力を受け

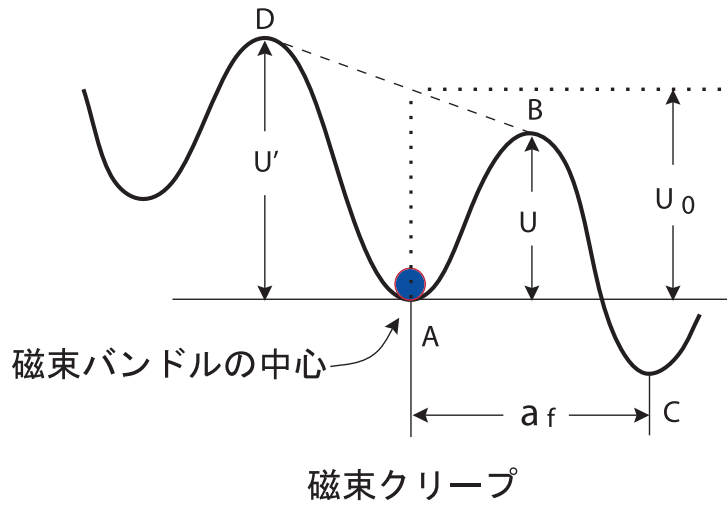


図 1.2 磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念

ていると仮定する。エネルギーが右下がりになっているのはこうした Lorentz 力による仕事を考慮しているためである。

磁束バンドルは温度 T の下では $k_B T$ 程度の熱じょう乱を受ける。ここで、 k_B は Boltzmann 定数である。熱活性化運動がなければ磁束バンドルは図 1.2 に示すように、エネルギーの極小部分に安定して存在しているが、こうした熱じょう乱の下ではエネルギー・バリアーを越えて動く可能性がある。図 1.2 の高さ U のエネルギー・バリアーを越えて右に移動する確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる。このエネルギー・バリアーを活性化エネルギーともいう。磁束バンドルが一度の跳躍で移動する距離は大体磁束線格子間隔 a_f 程度と予想される。ピンニングポテンシャル内の磁束線の振動周波数を 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} はクリープがないと仮定したときの仮想的な臨界電流密度であり、経験的に

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^\delta \quad (1.4)$$

と表現できる。 A , m , γ , δ はピンニングパラメータである。

したがって $E = B \times v$ の関係より、生じる電界の大きさは

$$E = B a_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.5)$$

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。

磁束クリープにより発生する電界は (1.5) 式のように与えられる。一般的には、磁束バンドル位置に対するエネルギーの変化は、

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

図 1.2 のように正弦的なものと仮定する。ここで、 $U_0/2$ はポテンシャルの振幅、 $k = 2\pi/a_f$ であり、 a_f はポテンシャルの周期、 $f = JB V$ は磁束バンドルに働くローレンツ力を表していて、 V は磁束バンドルの体積である。また、 x は磁束バンドル中心の位置である。

磁束バンドルが平衡位置にあるときを $x = -x_0$ とすると、 $x = x_0$ 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

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

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

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

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

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

の関係が得られる。 j は規格化電流密度である。

これより (1.8) 式は

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

となる。また、 $k = 2\pi/a_f$ 及び (1.9) 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る発生する電界 (1.5) 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、磁束クリープ状態からさらに電流を流したとき、ピン力が Lorentz 力を支えきれなくなりすべての磁束線が連続的に運動している状態である。このとき電流密度は臨界電流密度を超える。

超伝導体に電流が流れていて、外部磁界が加わっているとき単位体積の磁束線に働く Lorentz 力は $J \times B$ 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 (ピン力密度) を受ける。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを $\delta = v/|v|$ とすると、静的釣り合いが取れる場合の釣り合いの式は

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

となる。ここで F_p はピン力密度を表す。 $J_c = F_p/B$ を臨界電流密度として $J = J_c$ 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いる。こういったモデルを臨界状態モデルという。

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

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

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

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

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

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

のように求まる。

1.3.3 ピン・ポテンシャル U_0

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

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

a_f は ϕ_0 を磁束量子として $(2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$ となる。この (1.17) 式から、ピン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。

ここで、磁束バンドルを図 1.3 のようなモデルで考える。ピンニング相関距離を L 、横方向の磁束バンドルサイズを R 、超伝導体の厚さを d とする。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、

$$R = ga_f \quad (1.18)$$

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。 L は

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

で与えられる。ここで、 $C_{44}=B^2/\mu_0$ は磁束線の曲げの歪みに対する弾性定数、 α_L は Labusch パラメーターである。 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 $V = R^2L$ から求められ、この場合 (図 1.3 の左図)

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

となる。また d が L より小さい 2 次元ピンニングの場合、磁束バンドルの体積は $V = R^2d$ で与えられ、超伝導層の厚さに依存するため (図 1.3 の右図)

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

となる。 $(1/2)(2/\sqrt{3})^{7/4}(\phi_0^7/\mu_0^2)^{1/4} \simeq 0.835k_B$ 及び $(1/2)(2/\sqrt{3})^{3/2}(\phi_0)^{3/2} \simeq 4.23k_B$ という数値的關係をここでは用いた。ピンポテンシャルは熱エネルギー $k_B T$ と比較されることになるので $k_B T$ に比例するように表現している。

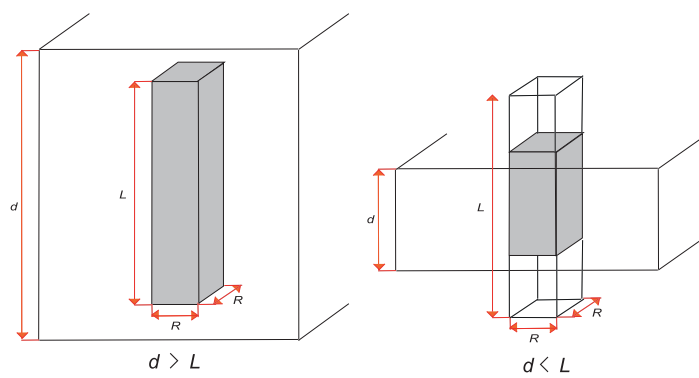


図 1.3 縦方向の磁束バンドルサイズ L と超伝導体の厚さ d の関係の模式図

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

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

のように近似で与えられるものとする。

一般に酸化物超伝導体は超伝導体内の不均一さが著しく、また弱結合などもあってピン力密度が広く分布すると思われる。ここでは簡単に (1.4) 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。

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

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

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

と表される。

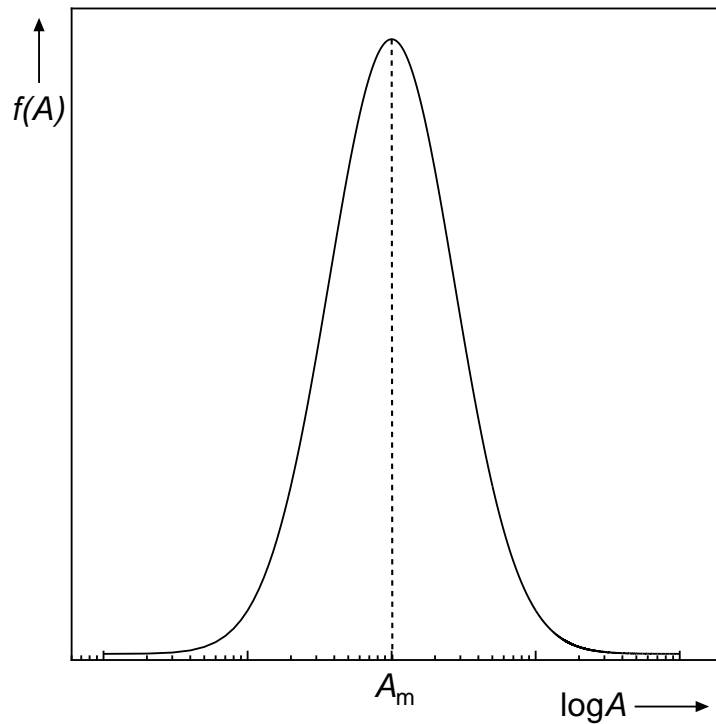
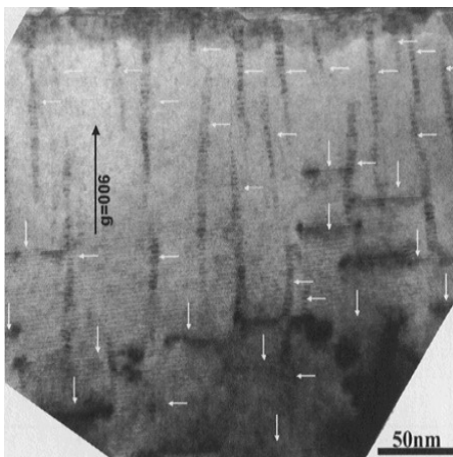


図 1.4 A の分布の概形

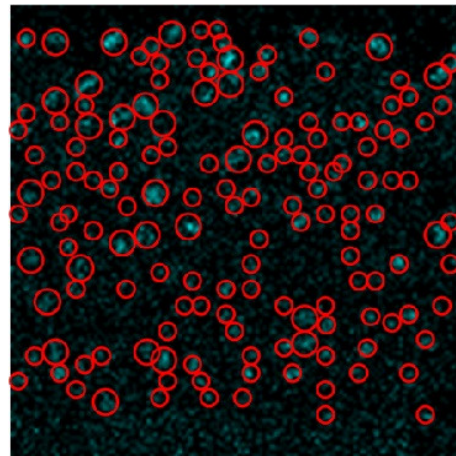
1.4 人工ピンのピンニング機構

Y系超伝導線材に対する人工ピン止め点の導入に関しては、PLD(Pulsed Laser Deposition)法(2.1.3節参照)などの気相法において研究が進み、 Y_2BaCuO_5 、 $BaZrO_3$ (BZO)、 $BaSnO_3$ (BSO)、 Y_2O_3 などの多くの材料をターゲットの中に混入し、蒸着をする方法で超伝導相中に微細に分散させることに成功している[4]。特に、BZO相の導入で大きな成果が上がっている。同材料での成果は、米国ではオークリッジ国立研究所などを中心に、日本ではISTEC(国際超電導産業技術研究センター)および大学で研究開発が行われ、いずれにおいても同様の成果が得られている。PLD法による成膜におけるBZO相は形態が特徴的で、柱状BZOがREBCO相の c 軸方向にそろった構造をとっている。一方、これまで導入が難しいとされていたMOD(Metal Organic Deposition)法による超伝導膜にも、人工ピン止め点の導入に成功している。MOD法とは、ある前駆体を水蒸気雰囲気中で熱処理をすることによって成膜を行う手法のことである。前駆体としてトリフルオロ酢酸を用いた手法でTFA-MOD(Trifluoroacetate-Metal Organic Deposition)法があり、

YBCO 超伝導相に Zr を添加することで、超伝導膜内にナノサイズの BZO 粒子を分散させることに成功している。特筆すべきは、PLD 法と MOD 法による超伝導膜中の BZO 組織の差である。同じピン止め点材料であるにもかかわらず、PLD 膜内では柱状組織を示すのに対し、MOD 膜内では粒状組織を呈している。この組織の差は、それぞれの成膜手法における超伝導層の成長機構の違いにより説明が可能である。PLD 法では超伝導層と BZO が同一の成長界面において成長する系であり、成長界面への付着粒子が移動しながら安定なサイトに固定されることで成長する。その際、BZO 粒子は系のエネルギーを下げる理由から、界面エネルギーが小さい BZO 上に成長すると考えられる。一方、前駆体からの反応で超伝導層が形成される MOD 法では、超伝導層の形成前に前駆体内であらかじめ BZO 粒がランダムに生成することが確認されている。したがって、MOD 法ではすでにランダムに BZO が分布している前駆体からの反応で超伝導層が形成される。その際、超伝導層が BZO 粒と取り込みながら成長することから、最終的には超伝導層中にランダムに BZO 粒が分散した形態をとると考えられる。実際に配向は図 1.5 のように超伝導層内の BZO 粒子の結晶方位がランダムになっていることがわかる。一般的に、外部磁界の増加に伴い磁束クリープ (1.3.1 節参照) の影響を受け、 $J_c(I_c)$ 特性は低下するが、このような磁束ピン止め点を導入することにより改善が期待できる。



(a) ナノロッド [5]



(b) ナノ粒子

図 1.5 代表的な人工ピンの TEM 画像

1.5 銅酸化物超伝導体の異方性

高い臨界温度をもつ銅酸化物超伝導体の特徴の一つは、その結晶構造に起因した大きな異方性である。すなわち CuO_2 面内の電気伝導性が容易であるのに対して、 CuO_2 面に垂直な方向には半導体的または絶縁体的な中間層の存在のために電気伝導性が劣る。その特徴として上部臨界磁界の異方性が現れる。こうした上部臨界磁界の異方性はコヒーレンス長の異方性と関連している [9]。すなわち、 a - b 面内のコヒーレンス長を近似的に等方的として

$$B_{c2\parallel} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}\xi_{\perp}}, \quad B_{c2\perp} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2} \quad (1.25)$$

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

上記の異方性は有効質量モデルによって説明することができる。すなわち、超伝導電子の有効質量はテンソルで表示され、その対角成分を $m_a^* = m_b^* = m_{\parallel}^*$ および $m_c^* = m_{\perp}^*$ とすれば

$$\xi_a = \xi_b = \xi_{\parallel} = \frac{\xi}{(m_{\parallel}^*/m^*)^{1/2}}, \quad \xi_c = \xi_{\perp} = \frac{\xi}{(m_{\perp}^*/m^*)^{1/2}} \quad (1.26)$$

となる。ここで、 ξ および m^* は等価的な等方的超伝導体のコヒーレンス長および超伝導電子の質量で、 $m_a^*m_b^*m_c^* = m^{*3}$ の関係がある。したがって、 $\xi_{\parallel}^2\xi_{\perp} = \xi^3$ である。なお、このとき磁場の侵入深さは

$$\lambda_a = \lambda_b = \lambda_{\parallel} = \left(\frac{m_{\parallel}^*}{m^*}\right)^{1/2} \lambda, \quad \lambda_c = \lambda_{\perp} = \left(\frac{m_{\perp}^*}{m^*}\right)^{1/2} \lambda \quad (1.27)$$

となる。ここで、 λ 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場の侵入深さである。また、有効質量モデルによれば上部臨界磁界の角度依存性は、 θ を c 軸からの磁場の角度として

$$\begin{aligned} B_{c2}(\theta) &= B_{c2\perp} \left(\cos^2 \theta + \frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} \\ &= B_{c2\perp} \left[\cos^2 \theta + \left(\frac{B_{c2\perp}}{B_{c2\parallel}} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{-1/2} \\ &= B_{c2\perp} \left(\cos^2 \theta + \gamma_a^{-2} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (1.28)$$

で与えられる。ここで、 $\gamma_a = B_{c2\parallel}/B_{c2\perp}$ は異方性パラメータである。このパラメータの具体的な数値は、例えば Bi-2212 では 24、YBCO では 5.3 となることが分かっている [1]。

1.6 本研究の目的

1.1 節でも述べたように、GdBCO コート線材は次世代の線材として期待されており、また、高温、高磁界で高い臨界電流密度が得られることから電力機器への応用が有望視されている。実用化に向けては、臨界電流密度 J_c の更なる特性改善が求められている。また、臨界電流確保のためにコート線材の厚膜化が期待されているが、厚膜化の影響は、人工ピンを導入していない線材については調べられているものの、ナノロッドを導入した線材についてはまだ調べられていない。本研究では、人工ピンであるナノロッドを導入した PLD 法 GdBCO コート線材の臨界電流密度の印加磁界角度依存性の測定結果から、超伝導層の厚さと、ナノロッドが臨界電流特性にどのような影響を与えるかについて調べた。また、その結果について、磁束クリープ・フローモデルを用いて解析を行う。具体的には、ピン力の大きさや分布に着目し、ナノロッドと超伝導層厚の関係性、また、それらが臨界電流密度の印加磁界角度依存性へ及ぼす影響を明らかにす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（以下 ISTECSRL）で作製された $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ コート線材である。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。ISTECSRL によって作製された試料では、ハステロイテープに、中間層として $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO) を IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法にて 800-900 nm 成膜し、その上にキャップ層として CeO_2 を 500 nm PLD (Pulsed Laser Deposition) 法にて成膜したものを基板に用いる。ギャップ層は、線材作製のプロセスにおける熱処理による基板と超伝導層との反応を防ぐ役割を持つ。また、この層の結晶配向性、平坦性などは、その上に成膜する超伝導層の結晶配向、超伝導特性に大きく影響を与えるため、非常に重要な層である。この基板に PLD 法を用い、連続成膜にて GdBCO を成膜した。

2.1.2 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 [6]。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、無配向基板上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。その手法は、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 層を成膜すると高配向組織が得られる。また、IBAD 法のように蒸着時に Ar イオンによるアシストがいらないので、より短時間で高配向中間層が作製できる。この手法は SRL で発見され、自己配向現象と呼ばれる [7]。

2.1.3 PLD 法による超伝導層の成膜

PLD 法は真空チャンバ内の超伝導バルクターゲットにパルスレーザーを断続的に照射し、その表面を急激に加熱して光化学反応を起こさせることでその成分を爆発的に気化させ、飛散した分子を超伝導バルクターゲットと対向して配置した基板の上に堆積させることによって薄膜を得る手法である。したがって、高配向基板を用いることで、その基板上に二軸配向超伝導膜が成膜できる。

2.1.4 マイクロブリッジ加工

実験に用いた線材は、液体窒素温度下で数百 A もの電流を流すことが可能である。しかし、それだけ大きな電流を流すのは非常に困難である。そのために線材を幅約 $w = 100 \mu\text{m}$ 、長さ約 $l = 1.0 \text{ mm}$ のマイクロブリッジ形状に加工し、流す電流量を減らすと共に、通電による発熱を抑えた。マイクロブリッジの加工方法について以下に示す。

1. フォトレジスト塗布

フォトレジストは光を当てると現像液によって溶解する posi 型を用いた。ガラス基板

上に試料を両面テープで固定し、フォトレジストを塗布する前にエタノールを 1-2 滴たらし、スピナーで 500 rpm で約 10 秒間回転させることで、洗浄を行う。次にフォトレジストを 1-3 滴たらし、3000 rpm で約 30 秒間回転させる。

2. ベーキング

レジストを乾燥させるために 80 度で 20 分間ベーキングを行う。

3. 露光

試料を露光機の試料台に載せ、フォトマスクをセットし、紫外線を照射する。

4. 現像

あらかじめ、ピーカーに現像液 (MF319 30 cc)、リンス用純水 (30-50 cc × 2) を入れておく。そして、観光した試料を現像液につけ、約 30 秒ほど揺することで現像する。その後、純水でリンスし、エアダスターで水分を飛ばした後ブリッジを確認する。これをマスクが無くなるまで繰り返す。

5. エッチング

過酸化水素水 (30 % 水溶液) とアンモニア水 (25-28 % 水溶液) を 5:12 の比で混合した溶液に 10-20 秒ほどつけて銀被膜の除去を行う。そして、純水で洗浄し、エアダスターでブローを行う。続いて、リン酸 5-10 % 水溶液に約 30 秒つけて超伝導層の除去を行う。その後、先述の手順と同様に純水で洗浄し、エアダスターでブローを行う。

6. レジスト除去

試料を剥離液 1165 に約 10 秒間つけ、レジストの除去を行う。そして、アセトン、エタノールの順で洗浄する。その後、エアダスターでブローを行う。

2.2 測定及び評価方法

今回の研究で用いた試料は、ISTEC-SRL が PLD 法により製作した膜厚の異なるナノロッドありとなしの GdBCO コート線材である。試料の諸元を表 2.1 に示す。印加磁界は 1~16 T で、電流方向に垂直に c 軸方向 ($\theta = 0^\circ$) からの角度を θ とした。測定温度は 65、70、77.3 K である。直流四端子法により電流-電圧測定を行い、 $E-J$ 特性に変換し、 J_c は $E_c = 1.0 \times 10^{-4}$ の電界基準、 n 値については $E = 1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ の範囲でそれぞれ決定した。尚、 n 値とは抵抗遷移の鋭さを表し、電界 E と電流密度 J には $E \propto J^n$ という関係がある。

表 2.1 試料の諸元

試料	Thickness $d(\mu\text{m})$	$T_c(\text{K})$	process
#1	1.0	92.1	GdBCO
#2	1.0	90.4	GdBCO + BZO
#3	2.5	92.1	GdBCO
#4	2.5	90.5	GdBCO + BZO

第3章

実験結果及び検討

3.1 臨界電流密度の角度依存性

この節では以下に示すような試料間の J_c - θ 特性の比較を行う。 θ は磁界印加角度であり、 $\theta = 0^\circ$ は試料の広い面に対して垂直に、 $\theta = 90^\circ$ は試料の広い面に対して平行に印加していることを表している。

- 3.1.1 節：人工ピンありとなしの試料の比較 (#1 と #2、#3 と #4)
- 3.1.2 節：人工ピンなしの超伝導層厚の異なる試料での比較 (#1 と #3)
- 3.1.3 節：人工ピンありの超伝導層厚の異なる試料での比較 (#2 と #4)

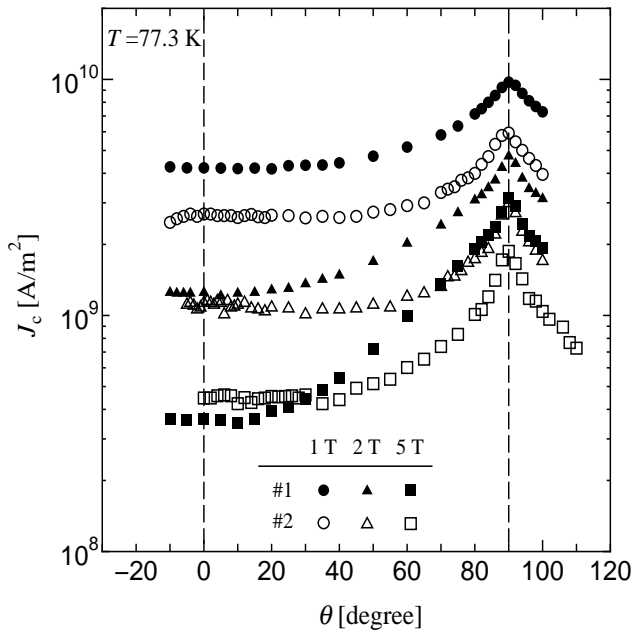
3.1.1 人工ピンありとなしの試料の比較

図 3.1 に #1 と #2、図 3.2 に #3 と #4 における J_c - θ 特性を示す。人工ピンの導入されていない #1、#3 では、一般的な異方性 (1.5 節参照) に伴うピークが見られ、 $\theta = 0^\circ \sim 90^\circ$ に向かって単調増加する。一方、ナノロッドを導入した #2、#4 では、 $\theta = 0^\circ$ 付近に緩やかなピークが見られる。ナノロッドは成膜する過程で、 c 軸方向に対して垂直に成長する。そのため、 c 軸方向に平行に磁界を印加したとき、このナノロッドと磁束線が平行になり、強くピンニングされる。したがって、強くピンニングされることにより、磁束クリープの影響を受けにくくなるため、このような J_c のピークをもったと考えられる。

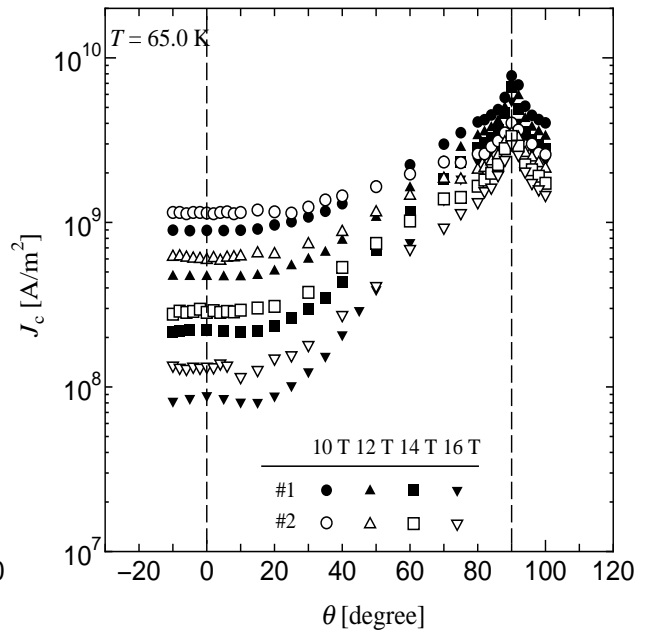
次に人工ピン導入前後で、特に低磁界領域 (1, 3 T) においては、人工ピンなしの #1、#3の方が #2、#4 に比べて、それぞれ高い J_c 値を示している。これはナノロッドを導入することにより、 T_c が低下したことに起因すると考えられる。しかし、高磁界になるにつれて J_c の大小関係が逆転していることがわかる。これらのことから、ナノロッドは低磁界領域では T_c 、 J_c の低下はあるが、磁界中、特に高磁界領域においては J_c の向上に有効であることがわかる。

次に $\theta = 90^\circ$ 方向について注目してみる。この方向では積層欠陥が強いピン止め点として働くため、 J_c に鋭いピークを持つ。しかしながら、ナノロッドを導入したことにより J_c が減少していることが確認できる。この原因として、一つは T_c の低下によるもの、もう一つはナノロッドを導入したことにより積層欠陥の成長が抑制された可能性があると考えられる。

次に 65.0 K について見てみる。77.3 K の時に比べて、 $\theta = 90^\circ$ に鋭いピークが見られる。この方向では積層欠陥が支配的に効いているが、77.3 K からやや低温になるとイントリンジックピンニング [10] というピンニング現象が起こっていると考えられる。イントリンジックピンニングとは、高温超伝導体が層状構造を有し、その積層方向のコヒーレンス長 ξ が極端に小さいので、磁束は超伝導を担っている CuO_2 面と CuO_2 に挟まれた秩序パラメータの小さい層にピンニングされるというものである。これは、層状の結晶構造をもつ高温超伝導体を ab 面に対して θ の角度で突き抜ける磁束は、 ab 面に平行な成分が CuO_2 面間に入り、 c 軸に平行な成分がステップ上に横切るため、このような小さい層にピンニングされると考えられる [11]。この影響により鋭いピークが現れたと考えられる。

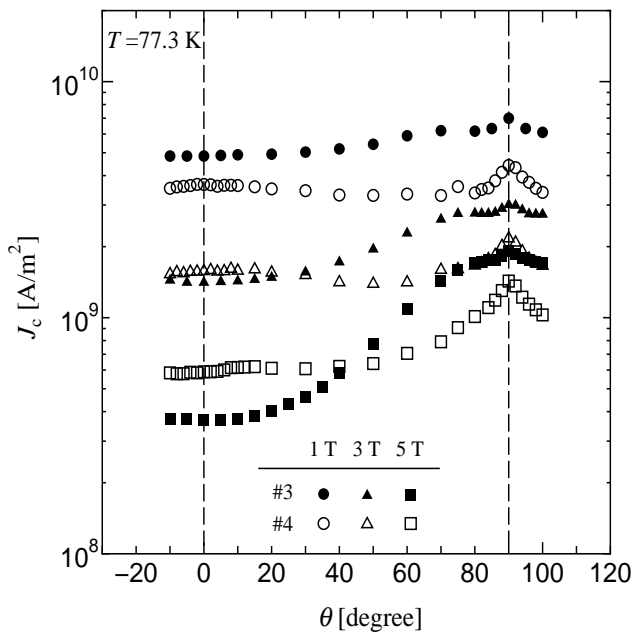


(a) 77.3 K

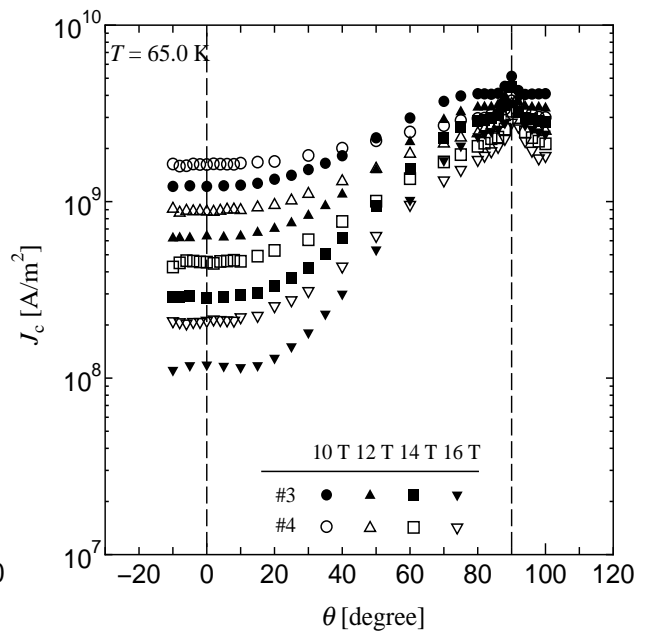


(b) 65.0 K

図 3.1 各温度における #1、 #2 の J_c - θ 特性の比較



(a) 77.3 K



(b) 65.0 K

図 3.2 各温度における #3、 #4 の J_c - θ 特性の比較

3.1.2 人工ピンなしの超伝導層厚の異なる試料での比較

図 3.3 に #1、#3 における J_c - θ 特性を示す。広い角度領域で超伝導層厚が厚い試料のほうが高い J_c 値を示している。また、どちらの試料においても $\theta = 90^\circ$ 付近に J_c のピークが見られるが、そのピークは薄い試料のほうが鋭くなっている。この磁界方向では積層欠陥が強いピンとして働いていることが考えられるが、超伝導層を成膜する過程で厚い試料のほうが積層欠陥の方向が不均一になり、こうした緩やかなピークになっていると推察される。

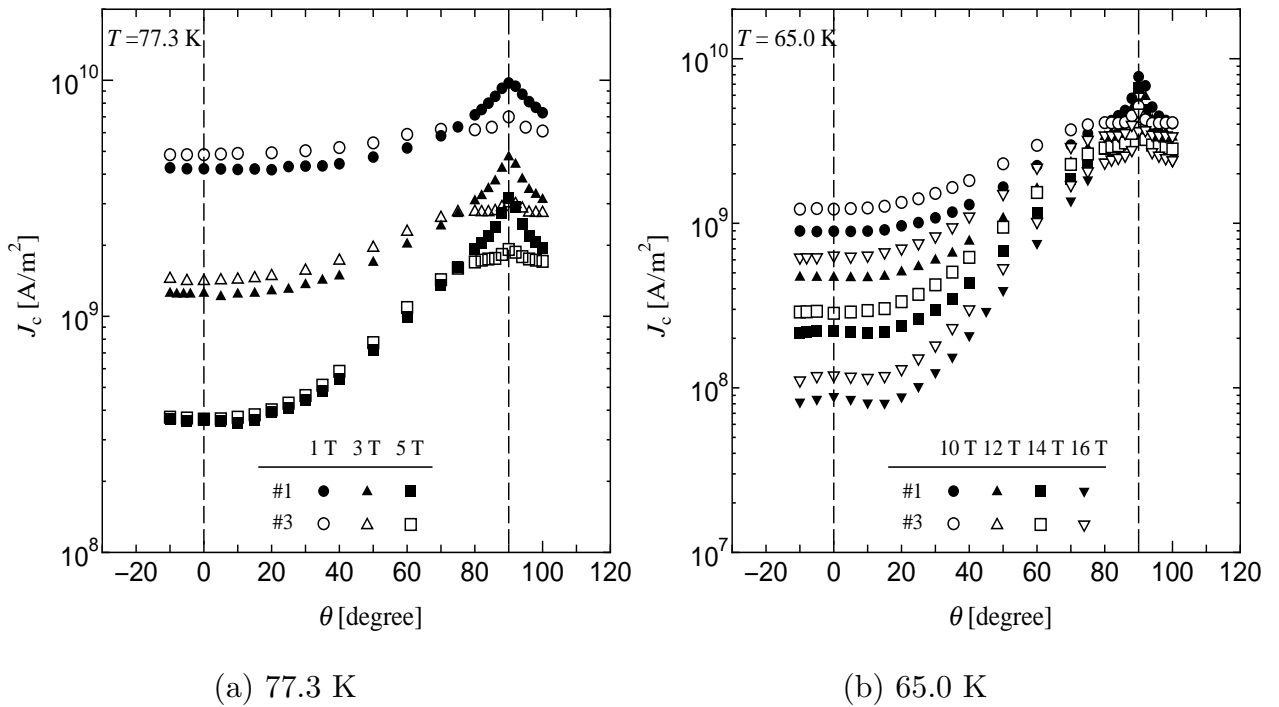


図 3.3 各温度における #1、#3 の J_c - θ 特性の比較

3.1.3 人工ピンありの超伝導層厚の異なる試料での比較

図 3.4 に #2、#4 における J_c - θ 特性を示す。

広い角度領域で超伝導層厚の厚い試料の方が高い J_c 値を示している。ここで 3.1.2 節と異なる点は $\theta = 0^\circ$ 付近で J_c のピークが見られることである。1.4 節で述べたように、

ナノロッドは c 軸方向に成長しやすいため、この磁界方向において強いピンとして働く。一方で $\theta = 90^\circ$ 方向では薄い試料の方が高い J_c を示している。これは 3.1.2 節と同様の理由が考えられる。

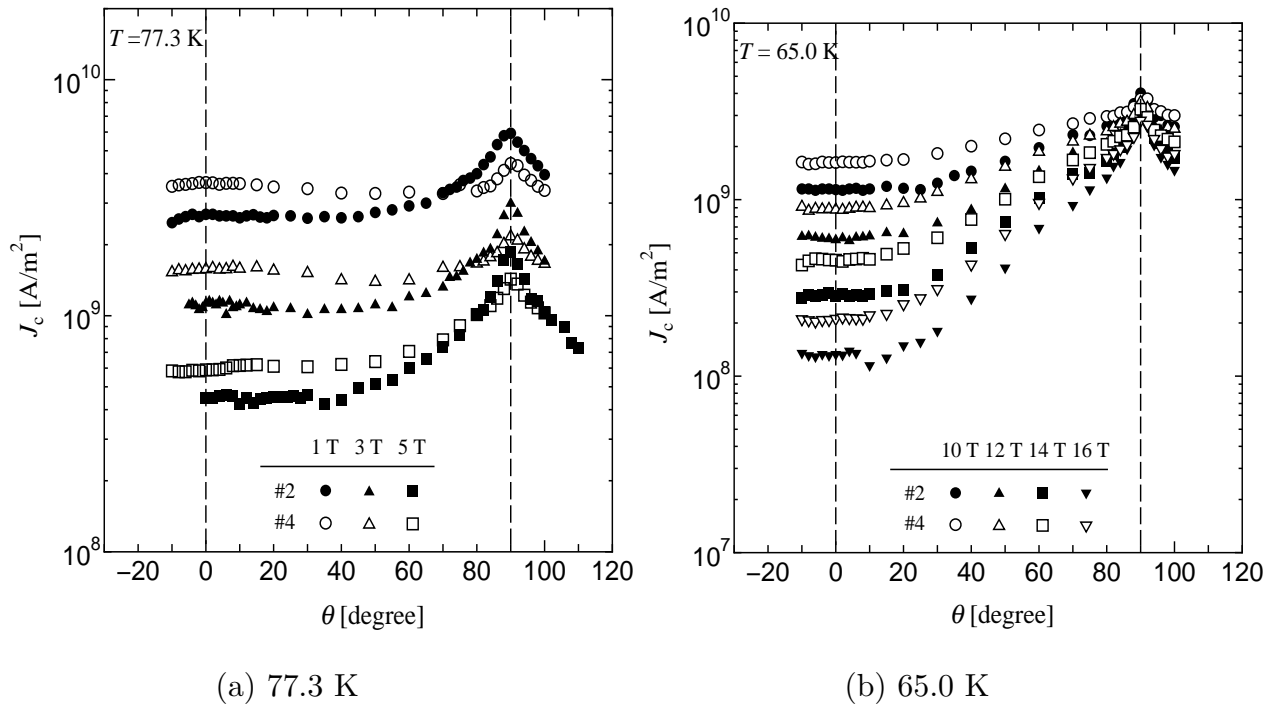


図 3.4 各温度における #2、#4 の J_c - θ 特性の比較

3.2 J_c の異方性

図 3.5 に #1-#4 における J_c の異方性の磁界依存性を示す。異方性は J_c^{ab}/J_c^c により決定した。 J_c^{ab} 、 J_c^c はそれぞれ $\theta = 0, 90^\circ$ のときの J_c の値である。全ての試料において磁界が大きくなるにつれて異方性も大きくなっていることが確認できる。これは 1.5 節で述べたように B_{c2} の異方性に起因するものである。超伝導層の薄い試料、厚い試料共にナノロッドを導入することで異方性が小さくなっているが、これは $\theta = 0^\circ$ 近傍でナノロッドがピンとして有効に働き、一方、 $\theta = 90^\circ$ 近傍では、ナノロッドが積層欠陥の成長を抑制し、ピン力が減少したためだと考えられる。

次に、超伝導層厚の違いに注目してみると、 $\theta = 0^\circ$ ではピンニングの次元性に違いが現れ、厚い試料の方が高い J_c が高くなっていると推察できる。このピンニングの次元性

による J_c への影響についての詳細は次章で考察を行う。また、 $\theta = 90^\circ$ では厚い試料の方が、積層欠陥の成長方向が不均一になり、結果として異方性が小さくなったと考えられる。これらの結果より、人工ピンの導入、超伝導層の厚膜化は異方性の改善には有効な手法と考えられるが、超伝導コイル等への応用にあたっては、 J_c が高く、異方性が小さい線材が求められるため、人工ピンを導入した線材における超伝導層の厚膜化は非常に重要となってくる。

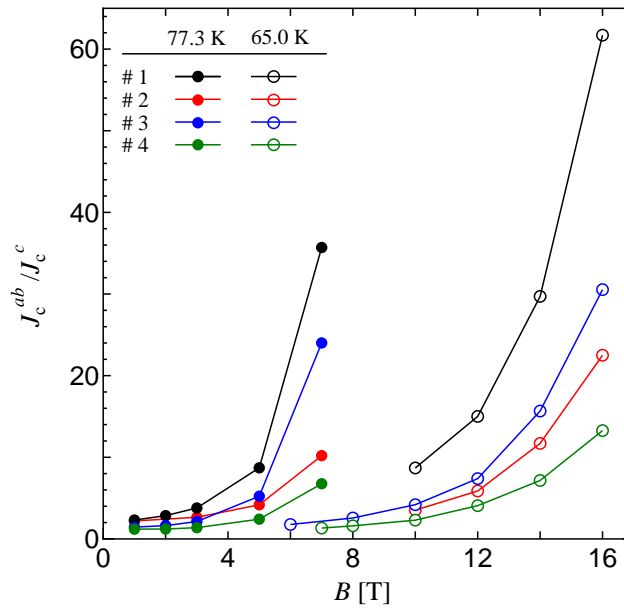


図 3.5 #1-#4 における J_c の異方性

3.3 n 値特性

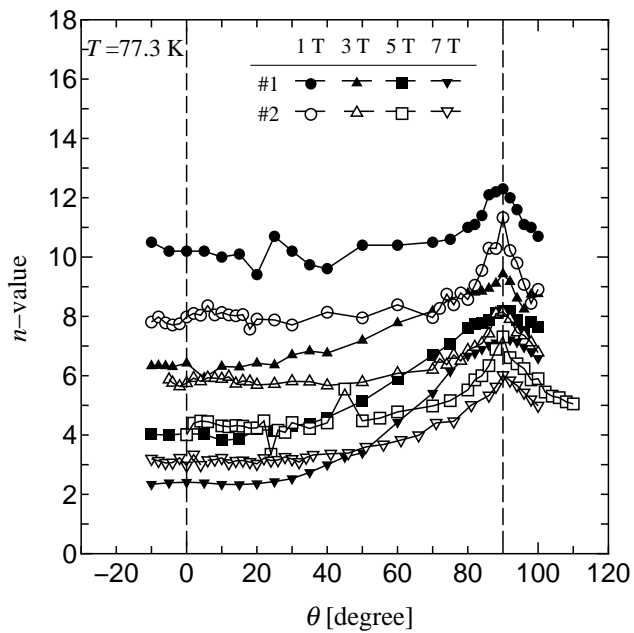
この節では試料間の n - θ 特性の比較を行う。

- 3.3.1 節：人工ピンありとなしの試料の比較 (#1 と #2、 #3 と #4)
- 3.3.2 節：人工ピンなしの超伝導層厚の異なる試料での比較 (#1 と #3)
- 3.3.3 節：人工ピンありの超伝導層厚の異なる試料での比較 (#2 と #4)

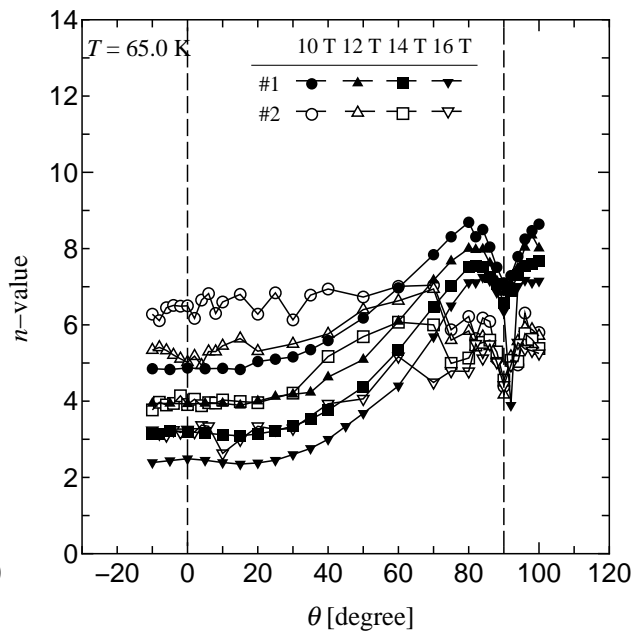
3.3.1 人工ピンありとなしの試料の比較

図 3.6 に #1 と #2、図 3.7 に #3 と #4 における n - θ 特性を示す。77.3 K の低磁界領域では、広い角度領域で、人工ピンなしの #1 の方が高い n 値を示しているが、磁界が大きくなるにつれてその関係が逆転してくる。これは J_c の角度依存性と同様の傾向を示しており、ピン力と n 値には強い相関があると推察される。一方、 $\theta = 90^\circ$ では全ての磁界において人工ピンなしの試料の方が高い n 値を示している。これらの磁界方向では積層欠陥が主要なピンニングとして働いているが、ナノロッドを導入したことにより、この積層欠陥の成長が抑制され、 n 値の低下につながったと考えられる。

次に 65.0 K の n 値について見てみると、 $\theta = 90^\circ$ 近傍で、急激な n 値の低下が見られる。これは温度の低下と共に、コヒーレンス長が減少し、この磁界方向で有効な面状ピンに強く止められたからだと考えられる。しかしながら、このような積層欠陥などの面状ピンは薄く、磁束クリープの影響を受けやすいため、相対的に低い n 値になったと考えられる。

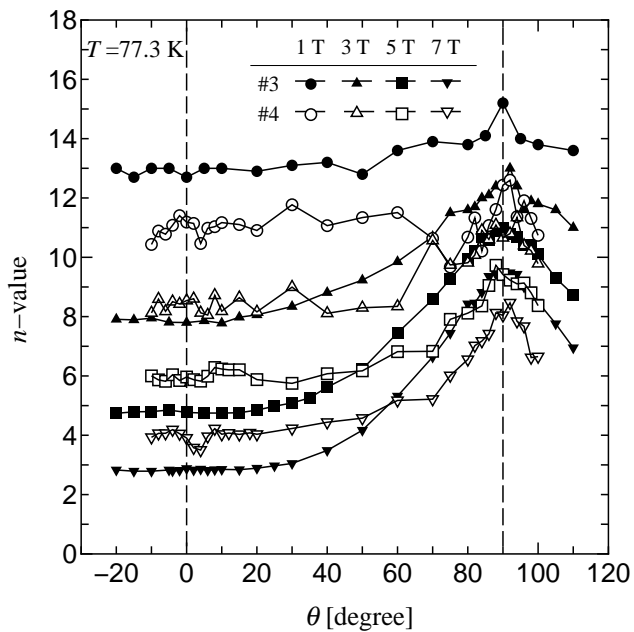


(a) 77.3 K

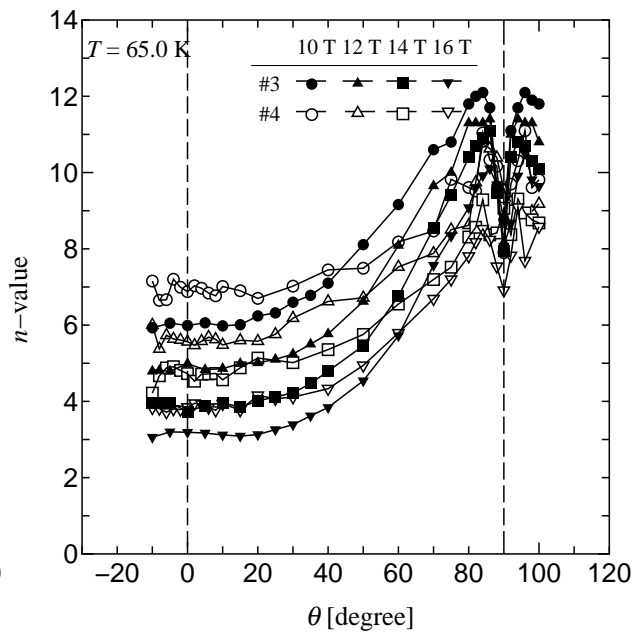


(b) 65.0 K

図 3.6 各温度における #1、 #2 の n - θ 特性の比較



(a) 77.3 K



(b) 65.0 K

図 3.7 各温度における #3、 #4 の n - θ 特性の比較

3.3.2 人工ピンなしの超伝導層厚の異なる試料での比較

図 3.8 に #1、#3 における n - θ 特性を示す。超伝導層厚の違いに注目してみると、超伝導層が厚い試料の方がすべての磁界方向で高い n 値を示している。しかし、高磁界になるにつれて #1 と #3 の n 値の差が徐々に小さくなっていることが確認できる。これは超伝導層の薄い試料では、特に高磁界領域においてピンニング相関距離が、超伝導層厚の制限を受け、2次元ピンニング状態になりやすいためだと考えられる。2次元ピンニング状態になるとピンニングポテンシャルが減少し、磁束線が動きやすくなってしまう。つまり、超伝導層が厚い試料の方が磁束クリープの影響を受けにくく、そのために相対的に n 値が低くなったと考えられる。

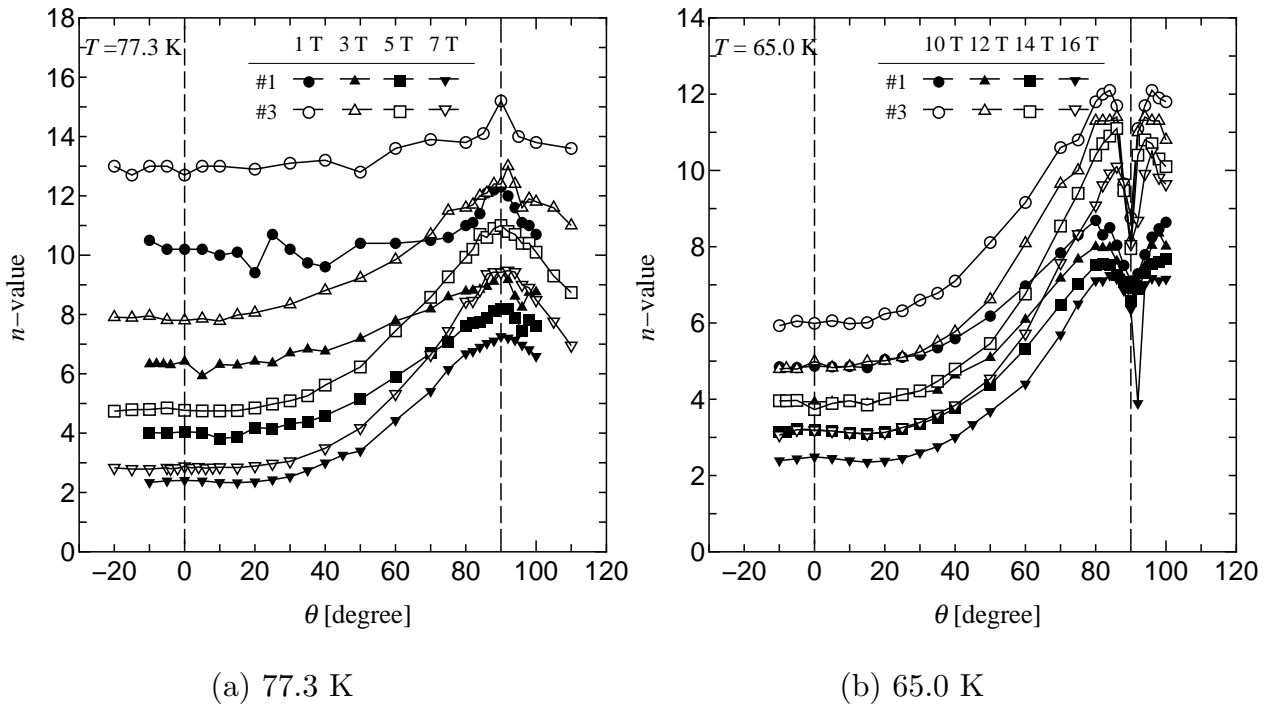


図 3.8 各温度における #1、#3 の n - θ 特性の比較

3.3.3 人工ピンありの超伝導層厚の異なる試料での比較

図 3.9 に #2、#4 における n - θ 特性を示す。各温度の全ての磁界方向において超伝導層厚が厚い試料の方が高い n 値を示している。これは、人工ピンを導入していない超伝導層厚が異なる試料間と傾向が類似しており、3.3.2 と同様の理由が考えられる。

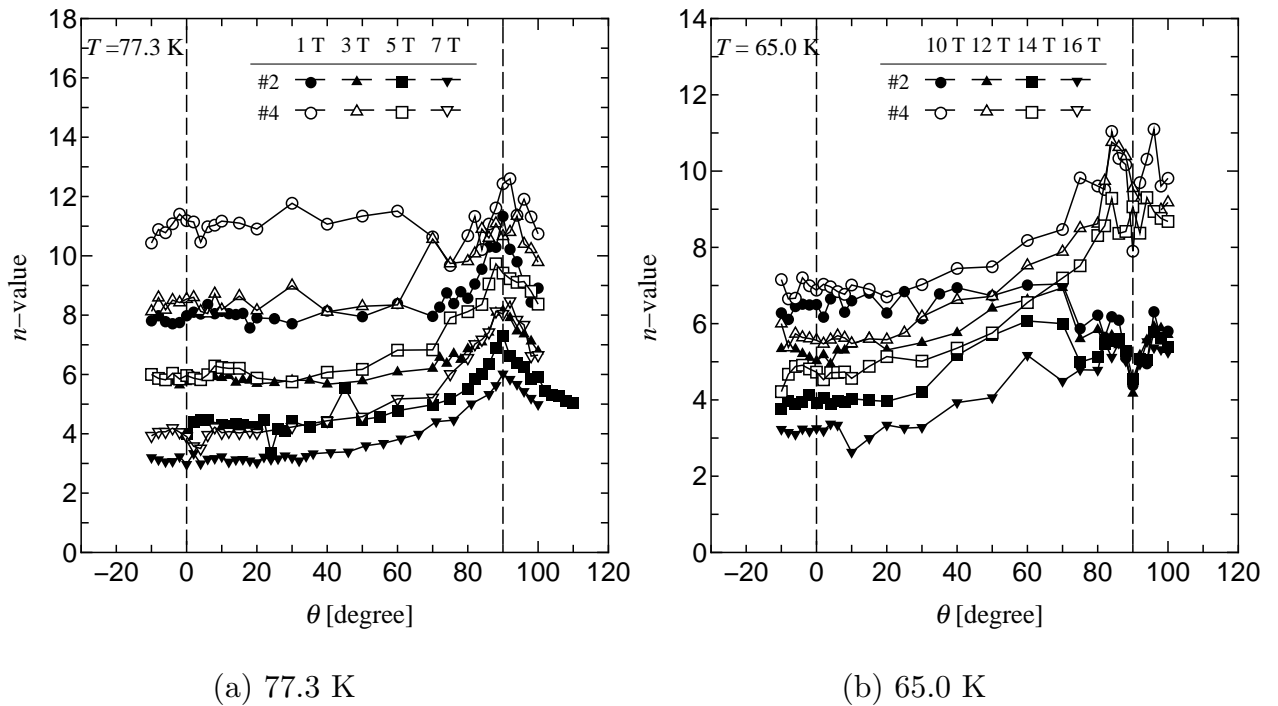


図 3.9 各温度における #2、#4 の n - θ 特性の比較

第4章

解析及び考察

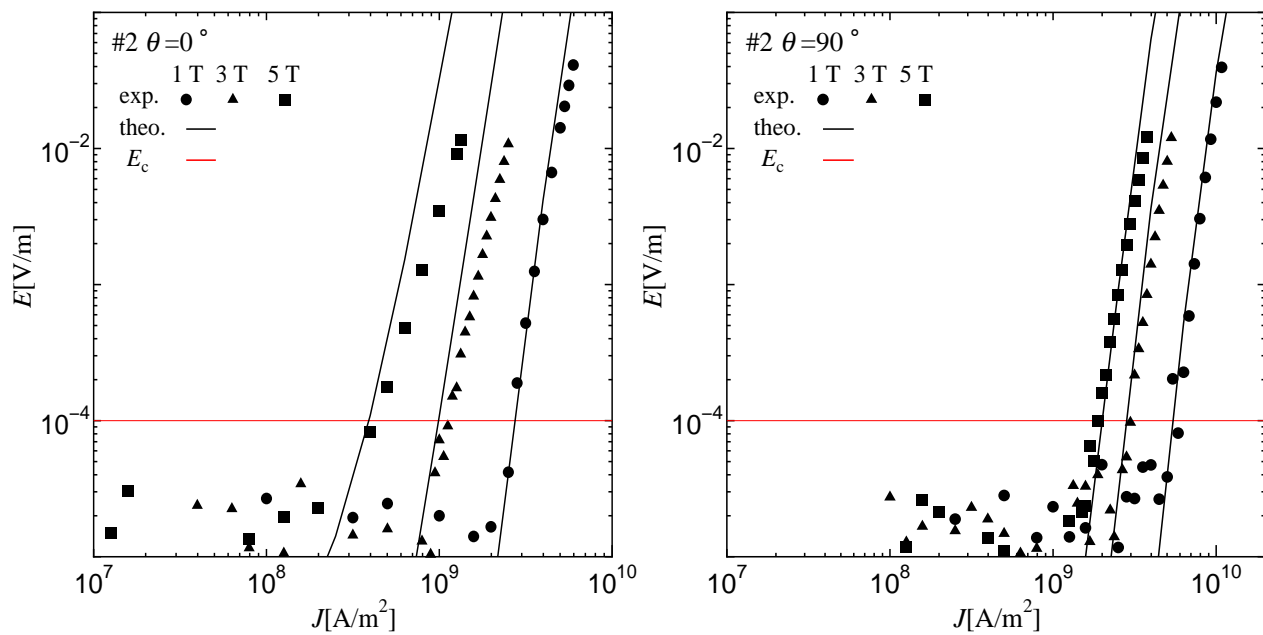
得られた実験結果について、人工ピン導入による臨界電流特性へ及ぼす影響や、超伝導層厚依存性など、これまで示してきた結果に理論的な考察を加えるためにピン力の大きさや分布を考慮した磁束クリープ・フローモデルを用いた解析を行う。

4.1 磁束クリープ・フローモデルによる解析

磁束クリープ・フローモデルによる解析では、ピン力の最頻値を示す A_m 、ピン力の分布を示す σ^2 、磁界依存性を示す γ 、温度依存性を示す m 、磁束バンドルサイズを示す g^2 、これらの5つのパラメータをピンニングパラメータとして理論値を求め、これを測定結果とフィッティングさせることでパラメータを決定した。今回の解析では、ナノロッドと超伝導層の厚さについての関係を調べるため、超伝導層の異なるナノロッドピンありの #2 と #4 について解析を行った。

4.1.1 実験値と理論値の比較

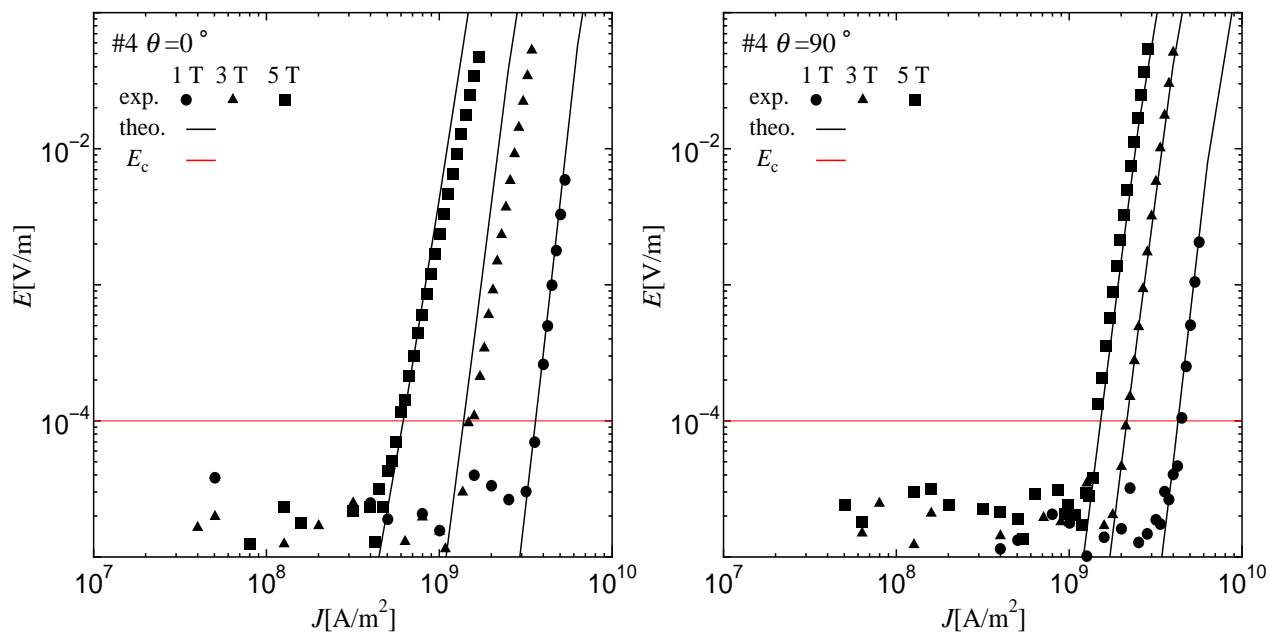
図 4.1-図 4.2 に、四端子法によって得られた E - J 特性の実験値と理論値の比較、また、図 4.3 に J_c - θ 特性の実験値と理論値の比較を示す。 J_c の理論値は実験値と同様に電界基準 $E_c = 1.0 \times 10^{-4}$ によって決定した。実験結果と理論結果を比較すると、おおよその一致が見られ、磁束クリープ・フローモデルで実験結果を説明できていることがわかる。



(a) $\theta = 0^\circ$

(b) $\theta = 90^\circ$

図 4.1 #2 における E - J 特性の実験値と理論値の比較



(a) $\theta = 0^\circ$

(b) $\theta = 90^\circ$

図 4.2 #4 における E - J 特性の実験値と理論値の比較

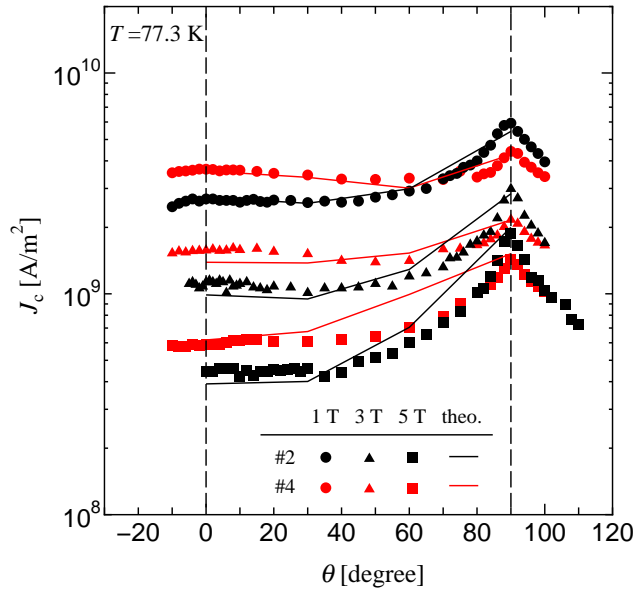


図 4.3 #2-#4 における J_c の実験値と理論値の比較

4.2 ピンニングパラメータ

実験値と理論値をフィッティングさせることにより得られた #2、#4 のピンニングパラメータを表 4.1、表 4.2 に示す。

尚、高温酸化物超伝導体である GdBCO コート線材は、比較的ピン力が強く経験的に G-L パラメータ κ が非常に大きいため、飽和現象を示すと考えられるため、 $\delta = 2$ と仮定した。異方性パラメータは 5 とし、 B_{c2} は $\theta = 0^\circ$ 方向で 106 T として (1.28) 式を用いて各角度で変化させた。また、有効な超伝導層の厚さを超伝導層の厚さ d を用いて、

$$d' = d / \cos \theta \quad (4.1)$$

と定義した。ここで、 θ は電流方向に垂直に c 軸方向からの角度を θ とした。尚、今回の解析では、ナノロッドのピンの形状は、円柱状であるとし、1.3 節で述べたように、 ζ の値は 4 とした。

表 4.1 #2 におけるピンニングパラメータ

θ [degree]	A_m [N/m ²]	σ^2	γ	m	g^2
0	5.37×10^{11}	0.048	0.53	1.5	1.0 ~ 1.94
30	4.67×10^{11}	0.047	0.53	1.5	1.0 ~ 1.72
60	5.37×10^{11}	0.053	0.53	1.5	1.0
90	8.59×10^{11}	0.051	0.53	1.5	1.0

表 4.2 #4 におけるピンニングパラメータ

θ [degree]	A_m [N/m ²]	σ^2	γ	m	g^2
0	5.86×10^{11}	0.042	0.53	1.5	1.0
30	5.11×10^{11}	0.041	0.53	1.5	1.0
60	4.31×10^{11}	0.042	0.53	1.5	1.0
90	5.96×10^{11}	0.048	0.53	1.5	1.0

4.3 ピンニングパラメータの比較

この節では、得られたピンニングパラメータについて議論する。まず、各試料間で変化の見たれた A_m 、 σ^2 と g^2 に注目する。

まず、 A_m の角度依存性について議論する。図 4.4 に #2、#4 における A_m の角度依存性を示す。#2、#4 ではナノロッドを導入しているため、 $\theta = 0^\circ$ 付近で A_m のピークが現れる。これは、ナノロッドがこれらの方向で有効なピンとして働いていることがわかる。今回の解析では、人工ピンなしの試料においてもよく見られる酸素欠損などの自然ピンと、人工ピンであるナノロッドピンを一つのピンとして考えているため、 A_m の角度依存性は、これらの 2 つのピンを合成した形となっている。この A_m の角度依存性にナノロッドの角度依存性が合成されることで、図 4.4 のような依存性となる。つまり、ナノロッド単体のピン力の角度依存性は、 $\theta = 0^\circ$ に鋭いピークを持ち、 $\theta = 90^\circ$ に向かって減少していくような角度依存性を持つと考えられる。また、 $\theta = 0^\circ$ 付近のピークは超伝導層が厚い方が緩やかであると推察される。

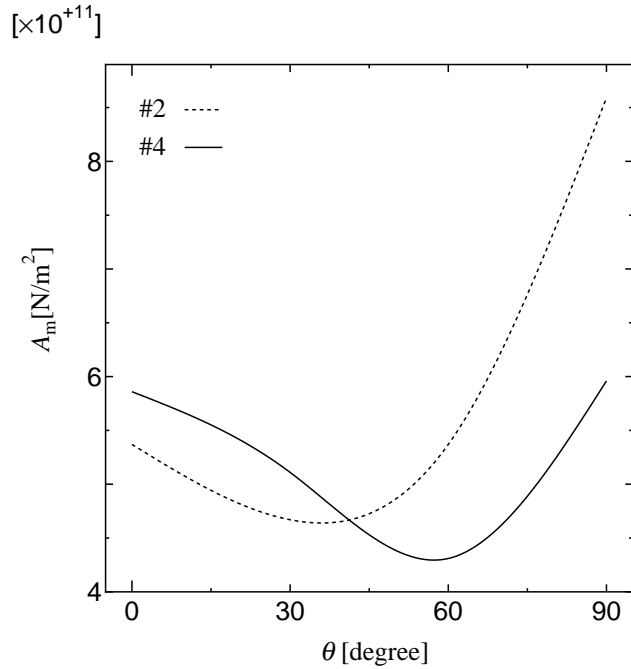


図 4.4 #2、#4 における A_m の角度依存性

次に、 σ^2 に注目してみる。試料間で比較すると、超伝導層厚が厚い試料の方が低い σ^2 の値を示している。これは厚い試料の方が広くにわたって自然ピンやナノロッドピンが均一に導入され、その結果、図 3.9 に示したように、超伝導層が厚い試料の方が高い n 値になったと考えられる。

g^2 については、超伝導層厚の薄い試料の $\theta = 0 \sim 30^\circ$ の領域で高い値を示した。これらの磁界方向では、ピンポテンシャルが U_0 の超伝導層厚による制限を受けやすいため、磁束バンドルのサイズが大きくなったためであると考えられる。

4.4 ピンニング相関距離

図 4.5 に得られたピンニングパラメータを用いて導出したピンニング相関距離 L の角度依存性を示す。ここで、 L は (1.19) 式によって導出した。有効な超伝導層の厚さ d' は、(4.1) 式から算出した。

#2 について見ると、3 T までは L が有効な超伝導層の厚さを超えていないが、5 T 以上になると徐々に超え始める。 L が有効な超伝導層厚 d' を超えると 3 次元ピンニング状態から 2 次元ピンニング状態になるため、 U_0 が超伝導層厚に制限され、磁束クリープ

の影響を受けやすくなってしまいます。

次に #4 について見てみると、全ての磁界、角度領域において L が有効な超伝導層厚 d' を下回っている。つまり、常に 3 次元ピンニング状態を維持していることがわかる。#2 と #4 に共通してわかることは、印加磁界角度が大きくなるにつれて、有効な超伝導層厚は L の変動に対して大きく増加するため、 U_0 が伝導層厚の制限を受けにくくなる。つまり、このピンニングの次元性の変化は主に印加磁界角度が $\theta = 0^\circ$ 付近の時に顕著に見られる現象だと考えられる。これらのことから、高磁界でも 3 次元ピンニング状態を維持できる超伝導層厚の厚い #4 が、磁束クリープの影響を受けにくく、 J_c の減少も小さくなると考えられる。

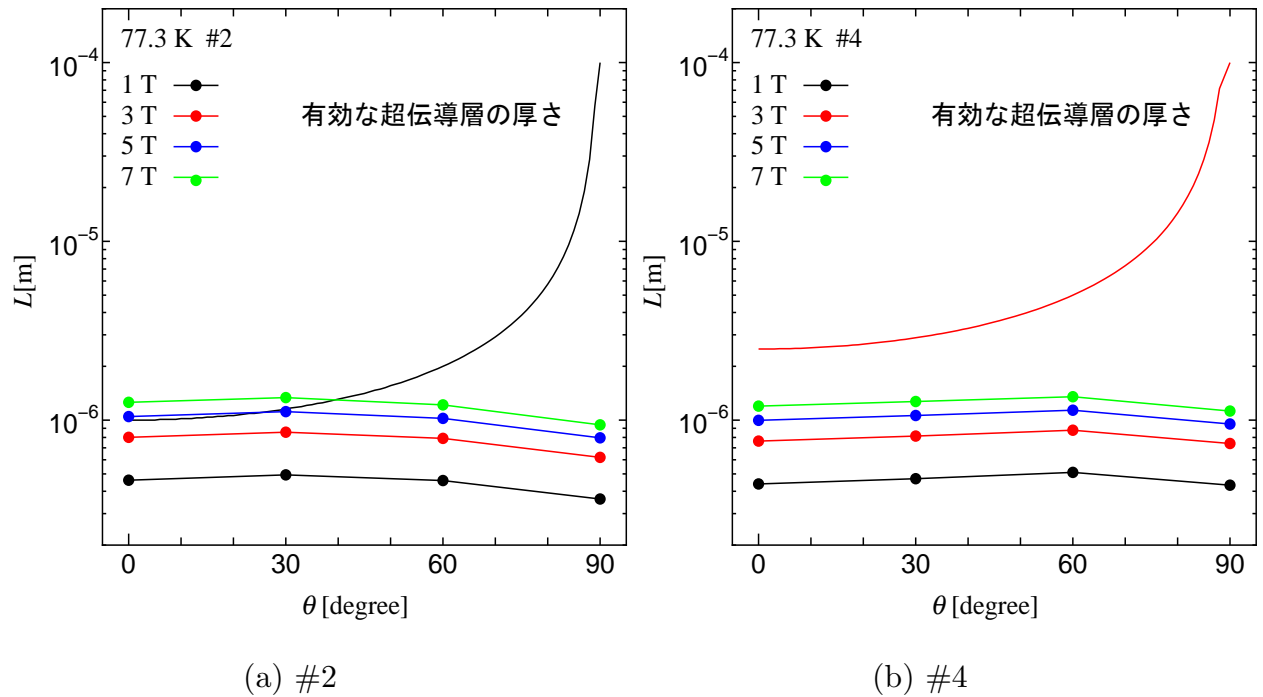


図 4.5 77.3 K における L の角度依存性

第5章

まとめ

本研究では、人工ピンであるナノロッドを導入した PLD 法 GdBCO コート線材の臨界電流密度の印加磁界角度依存性の測定結果から、超伝導層の厚さと、ナノロッドが臨界電流特性にどのような影響を与えるかについて調べた。そして、得られた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を元に理論的評価を行った。

- ナノロッドなしの試料における J_c の磁界角度依存性は、 $\theta = 0^\circ \sim 90^\circ$ に向かって一般的な異方性に伴うピークが見られ、単調に増加する。また、 $\theta = 90^\circ$ 近傍のピークは積層欠陥のような面状ピンによるものだと考えられるが、超伝導層の厚い試料の場合、そのピークが緩やかになっている。これは厚膜化の過程で積層欠陥の成長方向が不均一になりやすいためだと考えられる。一方、 $\theta = 90^\circ$ 近傍以外の広い角度領域では、超伝導層が厚い試料のほうが高い J_c を示した。これは超伝導層が厚い方が、ピンポテンシャルが超伝導層厚による制限を受けにくく、磁束クリープの影響を受けにくくなったためだと考えられる。

ナノロッドありの試料における J_c の磁界角度依存性は、ナノロッドなしの試料と同様に $\theta = 90^\circ$ 方向に J_c のピークをもつ。また、ナノロッドを導入したことにより、 $\theta = 0^\circ$ 付近に緩やかなピークをもつ。これは、 c 軸方向に成長したナノロッドが有効なピンとして働いているためである。また、超伝導層が厚い試料の方が薄い試料に比べて、広い角度領域で高い J_c 値を示した。これは、厚膜化することにより、このナノロッドの成長方向が c 軸方向からずれ、広い範囲でナノロッドピンが作用したと考えられる。一方 $\theta = 90^\circ$ 近傍においては、超伝導層の薄い試料の方が、 J_c が高く、鋭いピークとなった。これはナノロッドなしの場合と同様に、厚

膜化による積層欠陥の不均一性が原因として挙げられる。これらの結果を踏まえ、高磁界での応用にあたっては、 $\theta = 90^\circ$ 付近で J_c の低下はあるものの、ナノロッドを導入した、超伝導層の厚い試料の方が有利であると考えられる。

- n 値は、ナノロッドを導入することにより、低下する傾向が見られたが、高磁界になるにつれてその差は小さくなった。これは、 J_c と同様の傾向であり、ピン力と n 値に強い相関があると考えられる。また、人工ピンの有無に関わらず、超伝導層の厚い試料の方が高い n 値を示した。これは、ピンニングの次元性により磁束クリープの影響に差が生じてくるためだと考えられる。更に低温の 65.0 K においては、 $\theta = 90^\circ$ 方向に n 値の急激な減少が見られた。これは温度の低下と共に、コヒーレンス長が減少し、この磁界方向で有効な面状ピンに強く止められたからだと考えられる。しかしながら、このような積層欠陥などの面状ピンは薄く、磁束クリープの影響を受けやすいため、相対的に低い n 値になったと考えられる。
- 磁束クリープ・フローモデルを用いて、実験結果と理論値を一致させることで得られたピンニングパラメータから、ピン力密度の大きさや分布について議論を行った。 A_m の角度依存性は $\theta = 0 \sim 30^\circ$ 付近では厚い試料の方が高い値を示した。これは厚膜化によるナノロッドの成長方向の c 軸方向からのずれから生じていると考えられる。一方、 $\theta = 90^\circ$ 近傍では、超伝導層の厚い試料では、厚膜化による積層欠陥の不均一性により低い A_m となった。また、 σ^2 については、超伝導層の厚い試料の方が低い値を示し、これは厚膜の試料の方が広くにわたって自然ピンやナノロッドピンが均一に導入され、その結果、 n 値が高くなったと考えられる。 g^2 については、超伝導層の薄い試料では、ピンポテンシャルが超伝導層厚による制限を受けやすいため、磁束バンドルのサイズが大きくなったと考えられる。
- これまでに得られた結果から、GdBCO コート線材にナノロッドを導入することで、磁界中での J_c 特性が向上し、異方性が改善されるため、コイル等への応用にあたっては有利であることがわかった。また、本研究では、ナノロッドを導入したコート線材において、厚膜化することで更に広い角度領域で J_c が向上し、特に、高磁界中では $\theta = 0^\circ$ 付近において超伝導層の厚さとピンポテンシャルが大きく関係することを示し、磁束クリープと超伝導層厚との関係を明らかにした。

今後の課題としては、輸送特性向上のために、新たな人工ピンの素材の模索、また、それらの形状やサイズの制御が挙げられる。また、より低温での人工ピンの振る舞いなどを調査し、電力機器などへの応用にあたっては、それぞれ使用する温度領域、磁界領域に応じたピンを導入していく必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なご指導と助言をして頂いた松下照男名誉教授に深く感謝いたします。また小田部荘司教授、木内勝准教授には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。本研究で使用した試料を提供して下さったISTEC-SRLの皆様、実験でお世話になりました、東北大学の渡辺和雄教授、淡路智准教授、また、試料加工でお世話になりました九州工業大学マイクロ化総合技術センターの新海聡子准教授ならびに職員の皆様に深く感謝いたします。最後に、公私共々お世話になりました小田部・木内研究室の皆様に感謝いたします。

参考文献

- [1] 松下 照男 編：超伝導応用の基礎 (米田出版)
- [2] K. Yamafuji, T. Fujiyoshi, K. Toko, 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] 和泉 輝郎：応用物理 Vol.79 No1 2010 姿を現した長尺イットリウム系高温超伝導線材とその応用
- [5] K. Takahashi *et al.* *SUST* 19(2006)924
- [6] 五十嵐ほか：RE123 薄膜超電導線材, フジクラ技報 第 115 号, p46-54, 2008
- [7] Y.Yamada, T.Muroga, H.Iwai, T.Izumi, Y.Shiohara: *Physica C* 392 – 396 (2003) 777 – 782.
- [8] D.O. Welch, *IEEE Trans. Magn.* 27 (1991) 1133.
- [9] 松下 照男 著：磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)
- [10] M.Tachiki and S.Takahashi:*Solid State commun.*,70(1989)p.912.
- [11] K.Endo : Preparation of High-Quality Bi-2223 Superconducting Films by MOCVD