

PLD法Gd系超伝導コート線材のピン形状の違い  
による臨界電流密度の印加磁界角度依存性への  
影響に関する研究

木内研究室

大橋 愛一郎

平成 25 年 2 月 14 日

電子情報工学科

# 目次

<b>第1章 序章</b> .....	<b>1</b>
1.1 はじめに.....	1
1.2 磁束ピンニング.....	2
1.3 磁束クリープ・フローモデル.....	2
1.3.1 磁束クリープ.....	2
1.3.2 磁束フロー.....	5
1.3.3 ピンポテンシャル.....	6
1.3.4 磁束クリープ・フローモデル.....	7
1.4 銅酸化物超伝導体.....	8
1.5 銅酸化物超伝導体の異方性.....	8
1.6 人工ピン.....	9
1.7 本研究の目的.....	9
<b>第2章 実験</b> .....	<b>10</b>
2.1 試料.....	10
2.1.1 試料の作製方法.....	10
2.1.2 IBAD 法.....	11
2.1.2 PLD 法.....	11
2.1.4 試料諸元.....	11
2.2 試料加工.....	12
2.2.1 マイクロブリッジ加工.....	12
2.3 測定方法.....	13
2.3.1 直流四端子法.....	13
2.3.2 測定と評価.....	13
<b>第3章 実験結果</b> .....	<b>15</b>
3.1 $E - J$ 特性.....	15
3.2 $J_c - \theta$ 特性.....	17
3.3 $J_c - B$ 特性.....	18

第4章 解析.....	19
4.1 磁束クリープ・フローモデルによる解析.....	19
第5章 まとめ.....	22
謝辞.....	23
参考文献.....	24

## 表目次

2.1	試料諸元.....	11
4.1	$\theta = 0^\circ$ における各試料のピンニングパラメータ .....	20
4.2	$\theta = 90^\circ$ における各試料のピンニングパラメータ .....	20

## 図目次

1.1	磁束バンドルの変位とエネルギーの関係の模式図 .....	3
1.2	磁束フローの概念図 .....	5
1.3	ピンニングポテンシャルにおける $L$ と $d$ の関係の概念図 .....	7
2.1	試料構造の模式図 .....	10
2.2	四端子法の回路図 .....	13
2.3	マイクロブリッジ加工後の試料と測定条件 .....	14
3.1	#1 の $E-J$ 特性 .....	15
3.2	#2 の $E-J$ 特性 .....	16
3.3	#3 の $E-J$ 特性 .....	16
3.4	各試料の $J_c - \theta$ 特性 .....	17
3.5	#1 の $J_c - B$ 特性 .....	18
3.6	#2 の $J_c - B$ 特性 .....	18
3.7	#3 の $J_c - B$ 特性 .....	18
4.1	$\theta = 0^\circ$ における $E-J$ 特性と理論値 .....	19
4.2	#1 の $J_c - B$ 特性と理論値 .....	20
4.3	#2 の $J_c - B$ 特性と理論値 .....	20
4.4	#3 の $J_c - B$ 特性と理論値 .....	20

# 第 1 章

## 序章

### 1.1 はじめに

1908 年、Kamerlingh-Onnes が世界初の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測定中、4.2 K の温度において電気抵抗が限りなく小さくなる現象を発見した。この状態を超伝導状態といい、通常の電気抵抗を持つ状態である常伝導状態から超伝導状態へと移行する温度を臨界温度  $T_c$  という。1933 年には W.Meissner と R.Ochsenfeld により超伝導状態においてその物質が磁界の侵入を完全に排除するマイスナー効果（完全反磁性）を示すことが発見された。これらの発見から、一定温度以下における完全導電性とマイスナー効果の二つの特性を示す物質が超伝導体として定義された。1957 年、Bardeen、Cooper、Schrieffer により BCS 理論が唱えられ、超伝導の機構についての説明がなされた。この理論によると  $T_c$  は 30 K を越えることはないであろうと考えられていた。しかし、1986 年には Johannes G.Bednorz と Karl Alex Muller によって  $T_c$  が 30 K を越える酸化物系物質 La-Ba-Cu-O が超伝導を示すことが発見され、以降次々と高い  $T_c$  を持った超伝導体が発見された。これらの超伝導体は高温超伝導体と呼ばれ、定義では 25 K 以上の  $T_c$  を持つものを指す。高温超伝導体発見の数年後には  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  や  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  といった  $T_c$  が液体窒素温度 77.3 K を超える物質が発見され、従来液体ヘリウムによって行われていた超伝導体の冷却を低コストである液体窒素に代替可能になり、送電ケーブルや磁気浮上列車といった超伝導応用への期待が高まっている。

超伝導体は磁界に対する特性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。第一種超伝導体は超伝導状態になるとマイスナー効果を示すが、外部磁界を加えていくと、一定の磁界の強さを越えたところでマイスナー効果が消滅し、同時に超伝導状態も失われる。この時の磁界を臨界磁界  $B_c$  という。第二種超伝導体も同様に超伝導状態においてマイスナー効果を示し、外部磁界を加えていくと、一定の磁界の強さに達したところでマイスナー効果を失うが、磁束の一部が超伝導体の内部に侵入した状態で超伝導状態を保つ。これを混合状態といい、磁束が侵入し始める磁界を下部臨界磁界  $B_{c1}$  という。混合状態からさらに外部磁界を加えていくと、やがて一定の磁界を超えたところで超伝導状態が消滅する。ここでの磁界を上部臨界磁界  $B_{c2}$  という。高温超伝導体は第二種超伝導体に分類される。

## 1.2 磁束ピンニング

超伝導応用において、重要となるパラメータはこれまでに述べた  $T_c$ 、 $B_{c2}$  に加え、電気抵抗なしに流すことのできる最大の電流密度である臨界電流密度  $J_c$  が存在する。この  $J_c$  は磁束ピンニングによる機構により決定される。

超伝導体に磁界を印加するとき、第二種超伝導体における混合状態において、磁束線は超伝導体内部に侵入するが、この時超伝導体に流れる電流により磁束線が Lorentz 力  $F_L$  を受ける。 $F_L$  は超伝導体に流れる電流密度  $J$  と磁束線の磁束密度  $B$  を用いて  $F_L = J \times B$  で表される。Lorentz 力により磁束線が速度  $v$  で動き出すとき、電磁誘導による電界  $E = B \times v$  を生じ、電気抵抗として損失を発生させる。このように磁束線が内部に侵入した状態での損失を防ぐためには磁束線の動きを止める必要があり、ここで磁束線の動きを止めようとする作用を磁束ピンニングという。磁束ピンニングを引き起こすものとしては常伝導析出物、結晶粒界、格子欠陥などが挙げられ、これらをピンニングセンターと呼ぶ。ピンニングセンターによって生じるピンニング力により Lorentz 力は打ち消され、磁束線の動きは止められる。ピンニングセンターが単位体積あたりに及ぼすピン力密度を  $F_p$  で表すとき、臨界電流密度  $J_c$  は

$$J_c = \frac{F_p}{B} \quad (1.1)$$

で表される。これは  $F_p$  の上昇が  $J_c$  の上昇につながっていることを示す。

## 1.3 磁束クリープ・フローモデル

### 1.3.1 磁束クリープ

1.2 節で述べたように、第二種超伝導体は磁束ピンニング特性を示すが、ある確率によりピン止めされた磁束線が熱的な擾乱の影響を受け、ピンニングセンターから外れるといった現象がおこる。これ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るため、高温での利用が期待される第二種超伝導体においてはその影響が大きくなる。

超伝導体に磁界及び電流を流した状態での磁束ピンニング状態から磁束クリープが起こるとき、それまで磁束ピンニングによりピン止めされていた磁束線は磁束バンドルと呼ばれる一つの集団となり移動する。磁束バンドルの変位とエネルギーの関係の模式図を図 1.1 に示す。図において、エネルギーの山が右下がりになっているのは、Lorentz 力の影響を考慮しているためである。

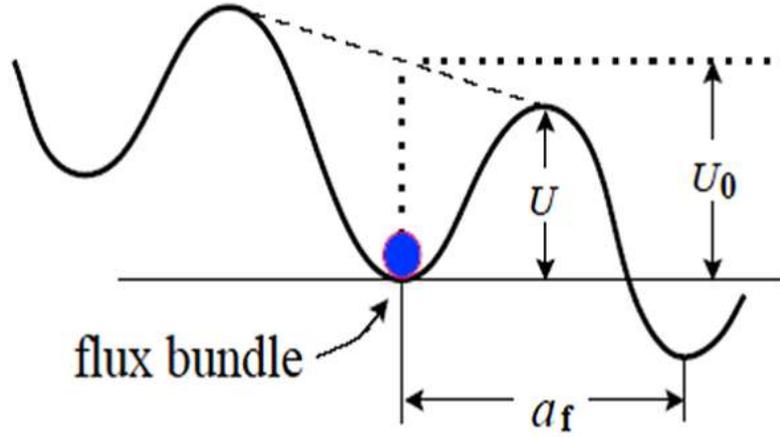


図 1.1 磁束バンドルの変位とエネルギーの関係の模式図

磁束バンドルはエネルギーの谷の部分で安定状態となっているが、熱の擾乱による影響を受け右の準安定状態へ移動するとき、その確率はarrhenius の式  $\exp(-U/k_B T)$  から与えられる。 $U$  は活性化エネルギーというエネルギーの山を超えるために必要なエネルギー、 $k_B T$  は熱エネルギーである。次の準安定状態までの距離はおよそ磁束線格子間隔  $a_f$  と予想され、磁束線の振動周波数を  $\nu_0$  とすると、磁束バンドルが右向きに移動するときの速度は

$$v_+ = a_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

となる。ここでの振動周波数は

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

で与えられる。 $\zeta$  はピン形状に依存する定数であり、点状ピンの場合  $\zeta \cong 2\pi$ 、ピンのサイズが  $a_f$  以上の非超伝導粒子の場合  $\zeta = 4$  であることが知られている。 $\rho_f$  はフロー比抵抗であり、 $J_{c0}$  は磁束クリープの影響がない仮想的な臨界電流密度を表す。 $J_{c0}$  は経験的に

$$J_{c0} = A \left[1 - \frac{T}{T_c}\right]^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \quad (1.4)$$

と表せる。 $A$ 、 $m$ 、 $\gamma$  はピンニングパラメータである。

磁束バンドルが左向きに移動する確率を  $\exp(-U'/k_B T)$  とするとき、平均の移動速度は

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

で与えられる。この動きによって生じる電界の大きさは  $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$  の関係から

$$E = B a_f \nu_0 \left[ \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.6)$$

となる。

磁束バンドルの位置 $x$  によるエネルギーの変化は

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.7)$$

で与えられ、 $k = 2\pi/a_f$  は波数、 $f = JBV$  は磁束バンドルに働く Lorentz を表す。また  $U_0$  はピンポテンシャルエネルギーであり、 $U_0/2$  はポテンシャルの振幅を表す。磁束バンドルが平衡位置にあるときを  $x = -x_0$  とすると、 $x = x_0$  のときにエネルギーが極大となる。それぞれの位置でのエネルギー変化率は 0 となるので

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \quad (1.8)$$

となる。 $U$  は  $F(x_0) - F(-x_0)$  から求めることができ、

$$\begin{aligned} U &= U_0 \sin \left[ \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] \\ &= U_0 \left[ \left\{ 1 - \left( \frac{2f}{U_0\pi} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0k} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

で表される。ここで  $\sin(\cos^{-1} x) = \sqrt{1-x^2}$  を用いた。このとき熱振動がないとするならば  $U = 0$  となり理想的な臨界状態が考えられる。そのためには  $2f/U_0k = 2J_{c0}BV/U_0k = 1$  となり、 $J = J_{c0}$  となるため

$$\frac{2f}{U_0k} = \frac{J}{J_{c0}} = j \quad (1.10)$$

の関係が導かれる。 $j$  は規格化電流密度である。これより(1.9)式は

$$U(j) = U_0 \left[ (1-j^2)^{\frac{1}{2}} - j \cos^{-1} j \right] \quad (1.11)$$

となる。さらに  $k = 2\pi/a_f$  及び(1.10)式から

$$U'(j) \cong U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.12)$$

となる。これより(1.5)式の磁束クリープにより発生する電界を整理すると

$$E = Ba_f v_0 \exp \left( -\frac{U(j)}{k_B T} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.13)$$

となる。

### 1.3.2 磁束フロー

磁束クリープの状態からさらに電流を流していくと、やがてピンニング力が Lorentz 力を支えることができなくなり、すべての磁束線が連続的に動き出す。これを磁束フローと呼び、図 1.2 のような状態となる。

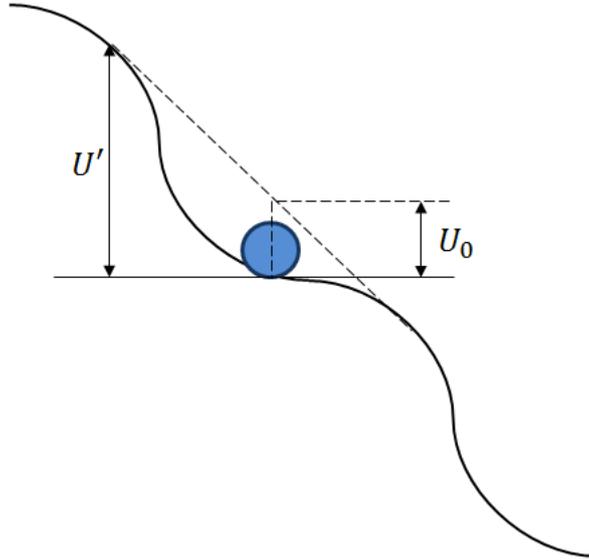


図 1.2 磁束フローの概念図

磁束フローにより発生する電界を求めるため、ここより磁束クリープにより影響がない状態を仮定する。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを  $\delta = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$  とすると、磁束線と Lorentz 力の釣り合いの式は

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

となる。ただし  $F_{p0}$  は磁束クリープの影響がない仮想的なピンニング密度である。

このとき  $J = F_p/B = J_{c0}$  の関係が得られる。この後電流が増加し  $J > J_{c0}$  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を考慮して

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p - \frac{B}{\phi_0} \eta \mathbf{v} = 0 \quad (1.15)$$

が与えられる。 $\phi_0$  は量子化磁束、 $\eta$  は粘性係数を示す。これを  $J_{c0} = F_p/B$  及び  $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$  を用いて解くと、

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

が導かれ、磁束フローによる電界が求まる。

### 1.3.3 ピンポテンシャル

ピンポテンシャルエネルギー  $U_0$  は磁束線の単位面積当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

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

で表される。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

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

と表され、ピン力密度  $F_p$  と

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

の関係がある。ここで  $d_i$  はピン形状に依存する定数  $\zeta$  と格子間隔  $a_f$  に

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

の関係があることから、(1.18) 式を用いて(1.17) 式は

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

と表される[1]。  $a_f$  は三角格子の場合、  $\phi_0$  を用いて  $a_f = (2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$  となる。

磁束バンドルを図 3 に示すモデルで考える。横方向のピンニング相関距離  $R$  は格子間隔  $a_f$  程度かその数倍であると考えられており

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

で表される。  $g^2$  は磁束バンドル中の磁束線の本数を示す。縦方向のピンニング相関距離  $L$  は弾性理論から

$$L = \left( \frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

となる。  $C_{44} = B^2/\mu_0$  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る。したがって、超伝導層の大きさが  $U_0$  の大きさに影響を与え、  $d$  が  $L$  より大きい 3 次元ピンニングのとき、  $V = R^2 L$  となり、

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{\frac{1}{2}}}{\zeta^{\frac{3}{2}} B^{\frac{1}{4}}} \quad (1.24)$$

が求められる。  $d$  が  $L$  より小さい 2 次元ピンニングのとき、  $V = R^2 d$  となり、

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{\frac{1}{2}}} \quad (1.25)$$

が求められる。

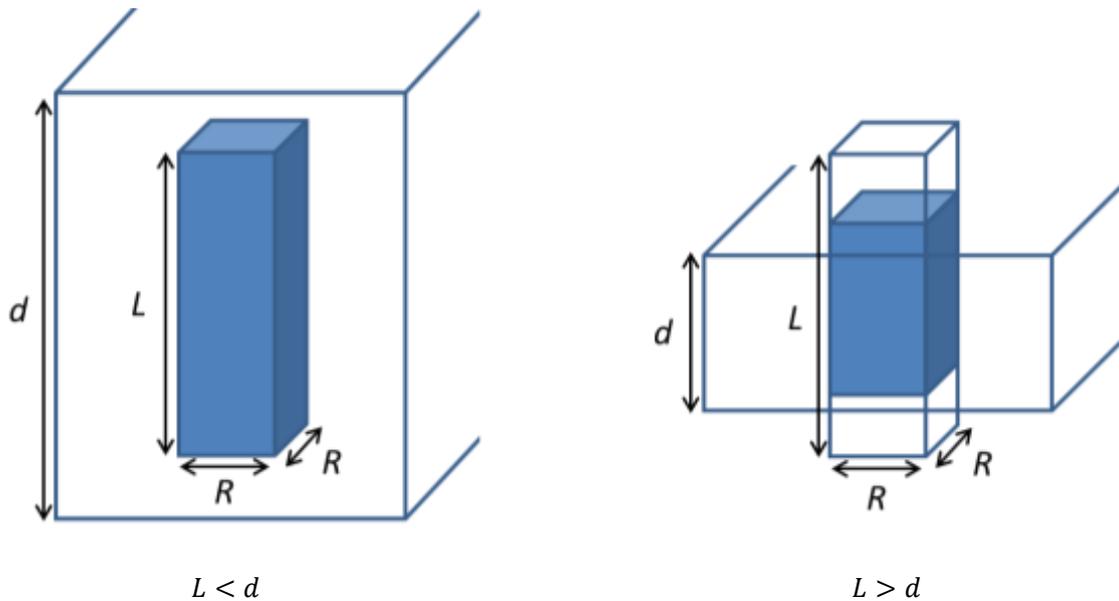


図 1.3 ピンニングポテンシャルにおける  $L$  と  $d$  の関係の概念図

### 1.3.4 磁束クリーブ・フローモデル

これまで述べたように、超伝導体には磁束クリーブと磁束フローの影響により電界が発生する。これらの電界を考慮し、超伝導体に発生する全体での電界を理論的に求めるモデルが磁束クリーブ・フローモデルである。1.3.1 節、1.3.2 節より、磁束クリーブによる電界を  $E_{cf}$ 、磁束クリーブによる電界を  $E_{ff}$  とするとき、これらの寄与からなる電界  $E'$  は

$$E' = (E_{cf}^2 + E_{ff}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.26)$$

となる。

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からピン力密度が広く分布されると考えられる。そこでピン力の強さを表すパラメータ  $A$  の分布を

$$f(A) = K \exp \left[ -\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.27)$$

と表す。 $K$  は規格化定数、 $\sigma^2$  は分布幅を表すパラメータを示し、 $A_m$  は  $A$  の最頻値である。これより全電界は

$$E(J) = \int_0^{\infty} E f(A) dA \quad (1.28)$$

となり、理論的な  $E-J$  特性が求められ、 $E-J$  特性を評価することが可能となる。

## 1.4 銅酸化物超伝導体

高温超伝導体は酸化物超伝導体、金属間化合物超伝導体などに分類される。酸化物超伝導体は酸化物であり、その硬さ、脆さにより長尺化へ向けた線材加工が容易ではないといった課題が存在するが、高温超伝導体の中でも高い臨界温度  $T_c$  を示すことから、大きく注目を集めている。銅酸化物からなる酸化物超伝導体を銅酸化物超伝導体という。銅酸化物超伝導体の特徴の一つとして、ペロブスカイト構造と呼ばれる結晶構造に起因した異方性が挙げられる。これは  $\text{CuO}_2$  面への電気伝導性が良いのに対し、 $\text{CuO}_2$  面に垂直な方向へはブロック層の影響により電気伝導性が劣ることを指す。そこで銅酸化物超伝導体が高い臨界電流密度特性を得るには二軸配向を行う必要があり、そのために金属基板上に超伝導層を形成させる。これをコート線材と呼ぶ。銅酸化物超伝導体の中でも  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (REBCO、RE: 希土類) 超伝導体は高い臨界温度に加え、高磁界下において高い  $J_c$  特性を持つため、送電ケーブル、磁気浮上列車といった超伝導応用への期待が高まっている。本研究で扱う  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  コート線材は REBCO の RE を Gd で置換したものである。

## 1.5 銅酸化物超伝導体の異方性

1.4 節に述べたように、銅酸化物超伝導体には結晶構造に起因した異方性が存在する。この異方性は上部臨界磁界に影響を与えるとともに、コヒーレンス長の異方性と関連している。ここで、 $ab$  面内のコヒーレンス長を等方的に近似して  $\xi_{\parallel}$  で表し、 $c$  軸方向のコヒーレンス長を  $\xi_{\perp}$  で表すとき、

$$B_{c2\parallel} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}\xi_{\perp}}, \quad B_{c2\perp} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2} \quad (1.29)$$

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で説明することができる。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

$$\xi_a = \xi_b = \xi_{\parallel} = \frac{\xi}{(m_{\parallel}^*/m^*)^{1/2}}, \quad \xi_c = \xi_{\perp} = \frac{\xi}{(m_{\perp}^*/m^*)^{1/2}} \quad (1.30)$$

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あり、 $m_a^*m_b^*m_c^* = m^{*3}$  の関係がある。したがって、 $\xi_{\parallel}^2\xi_{\perp} = \xi^3$  である。このときの磁界の侵入深さは

$$\lambda_a = \lambda_b = \lambda_{\parallel} = \left(\frac{m_{\parallel}^*}{m^*}\right)^{1/2} \lambda, \quad \lambda_c = \lambda_{\perp} = \left(\frac{m_{\perp}^*}{m^*}\right)^{1/2} \lambda \quad (1.31)$$

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  $c$  軸からの磁界の角度として

$$\begin{aligned} B_{c2}(\theta) &= B_{c2\perp} \left( \cos^2 \theta + \frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} \\ &= B_{c2\perp} \left[ \cos^2 \theta + \left( \frac{B_{c2\perp}}{B_{c2\parallel}} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{-1/2} \end{aligned} \quad (1.32)$$

で与えられる[2]。

## 1.6 人工ピン

磁束ピンニングにおいて人工的にピンニングセンターを導入したものを人工ピンという。人工ピンには  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$  (BZO)、 $\text{BaHfO}_3$  (BHO) などが挙げられ、ピンの導入により超伝導体のピン力を向上させるとともに、銅酸化物超伝導体の結晶構造からなる臨界電流密度特性の異方性を改善させる働きをもつ。人工ピンはピンとなる物質の違いや作製方法の違いによりナノロッドやナノパーティクルなどと形状が変化し、その形状により印加磁界角度に対する臨界電流密度の異方性に対し異なる影響を与える。柱状ピンであるナノロッドは基板に対し垂直に成長するため、 $c$  軸方向の異方性を大きく改善させる働きをもつ。粒状ピンであるナノパーティクルは軸によらずピンが成長するため、全体的な異方性を改善する働きをもつ。本研究で扱う BZO ピンと BHO ピンはナノロッドであり、 $c$  軸方向の異方性改善のために導入されている。

## 1.7 本研究の目的

GdBCO コート線材をはじめとする銅酸化物超伝導体は高温、高磁界における高い臨界電流密度から応用への期待が高まっているが、1.4 節で述べたように銅酸化物超伝導体は結晶構造に起因する異方性をもち、実用化に向けては異方性を改善し、印加磁界角度による臨界電流密度特性を向上する必要がある。改善の手段として挙げられるのは人工ピンの導入であり、近年の研究では人工ピンに BHO を用いたものは BZO よりも高い臨界電流密度特性を示し、特に厚膜の増加により高い特性を示していることが知られている[3]。しかしながらそれぞれのピンが結晶の異方性に与える影響についてはまだ詳しく分かっておらず、本実験ではピン形状の異なる BHO ピンと BZO ピンの印加磁界角度依存性を調査することで、ピンニング力が臨界電流密度の異方性に与える影響を調べることを目的とする。

## 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）で作製された PLD 法 GdBCO 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

1.4 節で述べたように銅酸化物超伝導体はその $\text{CuO}_2$ 面とブロック層からなる結晶構造から電気伝導性への異方性が大きく、高い臨界電流密度特性を得るためには二軸配向を行う必要がある。本実験で用いた試料は、まず耐熱、耐食合金である Hastelloy を基板とし、その上に MgO を中間層として IBAD（Ion Beam Assisted Deposition）法により成膜する。MgO の上には二軸配向性を高めるためのキャップ層として $\text{CeO}_2$ を成膜した。 $\text{CeO}_2$ の上には PLD（Pulsed Laser Deposition）法により GdBCO の超伝導層を成膜し、最後に Ag をキャップ層として成膜した。試料の構造を図 2.1 に示す。

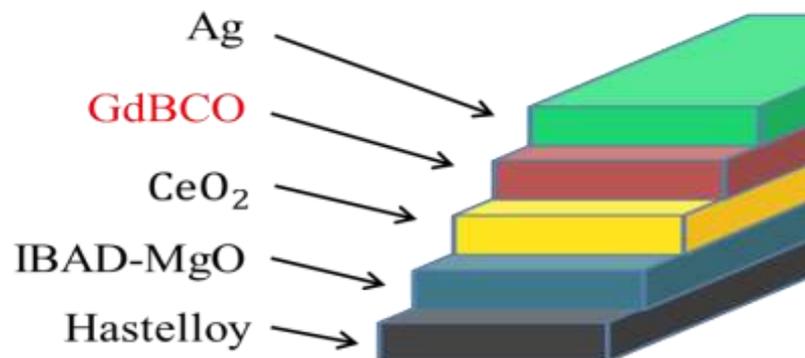


図 2.1 試料構造の模式図

## 2.1.2 IBAD 法

IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法は基板に対しある角度からイオンビームを照射することにより、二軸配向の中間層を成膜する手法である。この手法は高い配向性を得ることができるが、長時間の成膜が必要であるといった問題を抱えていた。この問題は IBAD 法中間層の上に  $\text{CuO}_2$  を成膜することにより改善され、高配向での成膜速度の高速化が可能となった。これを自己配向現象という。

## 2.1.3 PLD 法

PLD (Pulsed Laser Deposition) 法は真空チャンバー内のターゲットに対しパルスレーザー光を照射し、急激な加熱により成分を爆発的に気化させ、プラズマ化した分子をターゲットと対向の位置にある基板の上に堆積させることで薄膜を得る手法である。基板に配向性を持つ配向基板を用いることにより二軸配向した超伝導層が成膜される。

## 2.1.4 試料諸元

本研究では 1.5 節に述べたようなピン形状の異なる人工ピン及び人工ピンの有無について比較を行うため、以下の三つの試料について測定を行った。試料の諸元を表 2.1 に示す。

表 2.1 試料の諸元

	試料	ピン添加量 [mol%]	超伝導層厚 $d$ [ $\mu\text{m}$ ]	臨界温度 $T_c$ [K]
#1	GdBCO	-	2.6	91.4
#2	GdBCO + BHO	3.5	2.5	89.7
#3	GdBCO + BZO	3.5	2.4	89.8

## 2.2 試料加工

試料は九州工業大学マイクロ化総合技術センターにてマイクロブリッジ加工を施した。マイクロブリッジ加工について以下で説明する。

### 2.2.1 マイクロブリッジ加工

超伝導線材の通電特性を測定する場合、そのままの形状では大電流を流す必要がある。そこで、試料をマイクロブリッジ状に加工を施し通電することにより、少ない電流量での測定を可能にし、同時に通電による発熱を抑えている。マイクロブリッジ加工の手順を以下に示す。

- フォトレジスト塗布

フォトレジストには光に当たると溶解性が増すものを用いた。ガラス板上に固定された試料を十分洗浄した後、フォトレジストを塗布する。このときフォトレジストが均一に広がるよう、スピナーを用い高速回転を行う。フォトレジスト塗布の後、試料を乾燥させるため加熱処理を行う。

- 露光

露光装置に固定された試料に紫外線を照射し、マスクパターンを転写する。

- 現像

試料を現像液につけ、感光したフォトレジスト部分の除去を行う。現像後は純水により十分に洗浄を行い、乾燥させる。

- エッチング

試料のブリッジ部分以外の超伝導層にエッチングを行う。用いた溶液は硝酸と純水を 1:500 の比で質量比により混合したものをを用いる。

- フォトレジスト除去

ブリッジ部分に残ったフォトレジストをアセトンにより除去し、純水で洗浄した後にエアダスターで乾燥させる。

## 2.3 測定方法

### 2.3.1 直流四端子法

材料の $V-I$  特性の評価法の一つに、試料に直接電流を流す通電法がある。特に接触抵抗などの影響が小さい四端子法が一般的に用いられる。四端子法の回路を図 5 に示す。 $R_0$ 、 $R_1$  は回路の接触抵抗、 $R_m$  は測定試料の抵抗、 $R_V$  は電圧計の内部抵抗を表す。図において、 $R_0$ 、 $R_1$  は  $R_V$  に比べて十分小さいため無視して考え、この時測定される電圧は  $V = R_m I_1 + R_V I_2$  となる。ここで  $R_m \ll R_V$  のとき  $I_1 \cong 1$ 、 $I_2 \cong 0$  と見なすことができるので  $V = R_m I_1$  となり、正確に試料抵抗を測定することができる。今回測定する試料の抵抗値は電圧計の内部抵抗に比べ十分小さいと考えられるため、直流四端子法を用いた。

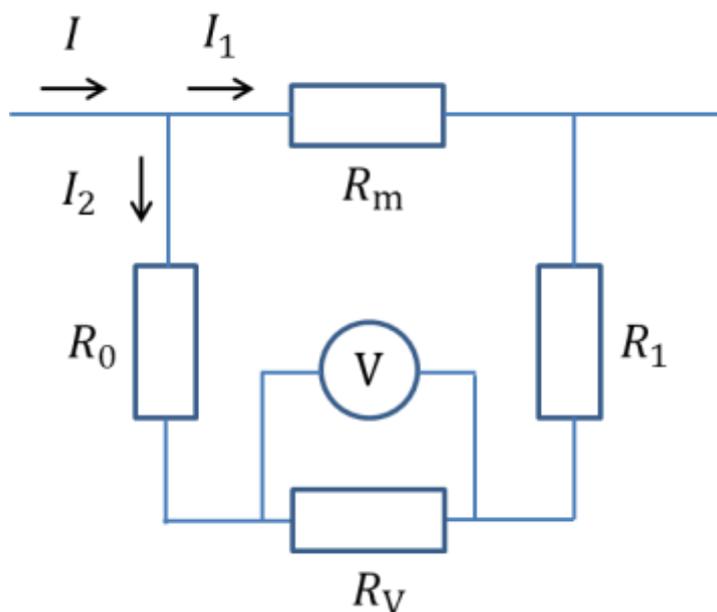


図 2.2 四端子法の回路図

### 2.3.2 測定と評価

本実験では、図 2.3 に示すようにブリッジ幅 $100\mu\text{m}$ 、電圧端子間距離 $l = 1\text{mm}$ のマイクロブリッジ加工が施された試料の $V-I$  特性を直流四端子法により測定した。測定は液体窒素中である  $77.3\text{ K}$  で行った。得られた  $V-I$  特性を電圧端子間距離  $l$  とブリッジの断面積  $S$  による  $E = V/l$  と  $J = I/S$  の関係から  $E-J$  特性に換算したのち、電界基準を  $1.0 \times 10^{-4}\text{V/m}$  として  $J_c$  を決定した。磁界は液体窒素温度での使用が可能な  $1.0\text{ T Bi-2223}$

超伝導マグネットを用いて加えた。なお、今回の測定は 1.0 T の一定磁界での測定を行った。印加磁界角度は  $c$  軸方向を  $0^\circ$  とし、 $\theta = -20^\circ \sim 110^\circ$  の領域での測定から  $J_c - \theta$  特性を測定した。また、 $ab$  平面と  $c$  軸方向について 0 T~1.0 T の範囲で  $J_c - B$  特性を測定した。

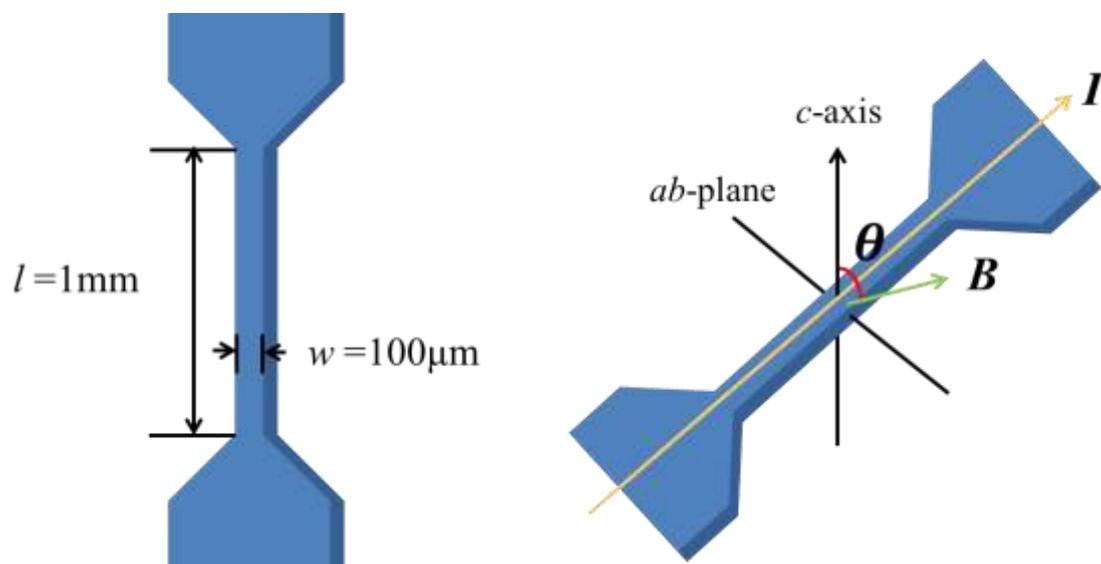


図 2.3 マイクロブリッジ加工後の試料と測定条件

## 第3章

### 実験結果

#### 3.1 $E-J$ 特性

各試料の  $E-J$  特性の測定結果をそれぞれ図 3.1、図 3.2、図 3.3 に示す。#1 について、 $E-J$  特性は  $\theta = 30^\circ \sim 50^\circ$  付近で低く、 $\theta = 90^\circ$  において高くなっていることがわかる。#2 と #3 について比較をすると、#3 は #2 に比べ  $E-J$  特性のばらつきが小さいことから、印加磁界に対する異方性が少ないことがいえる。

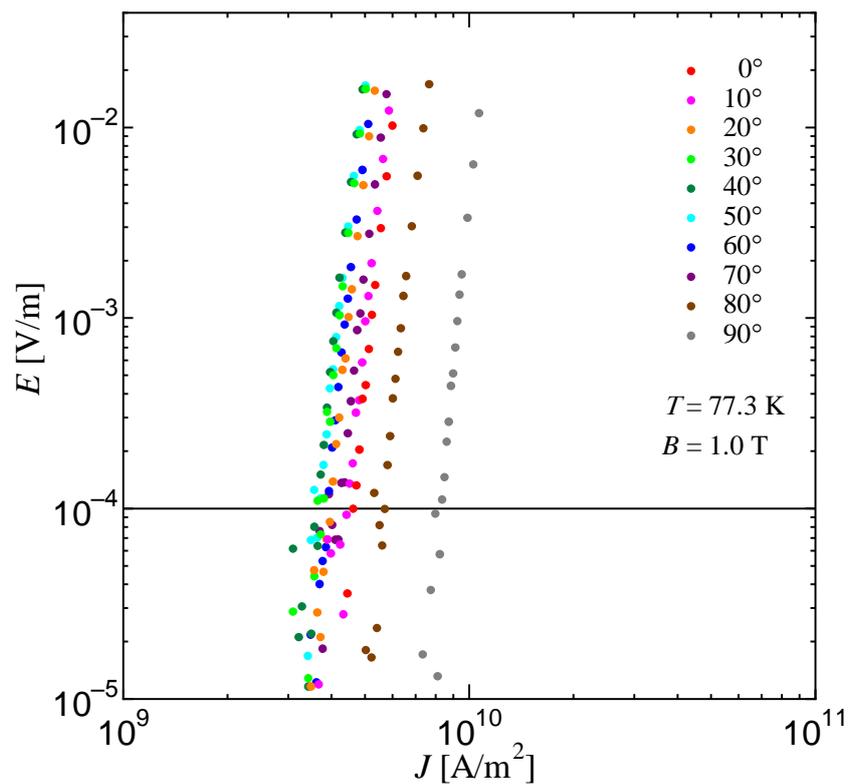


図 3.1 #1 の  $E-J$  特性

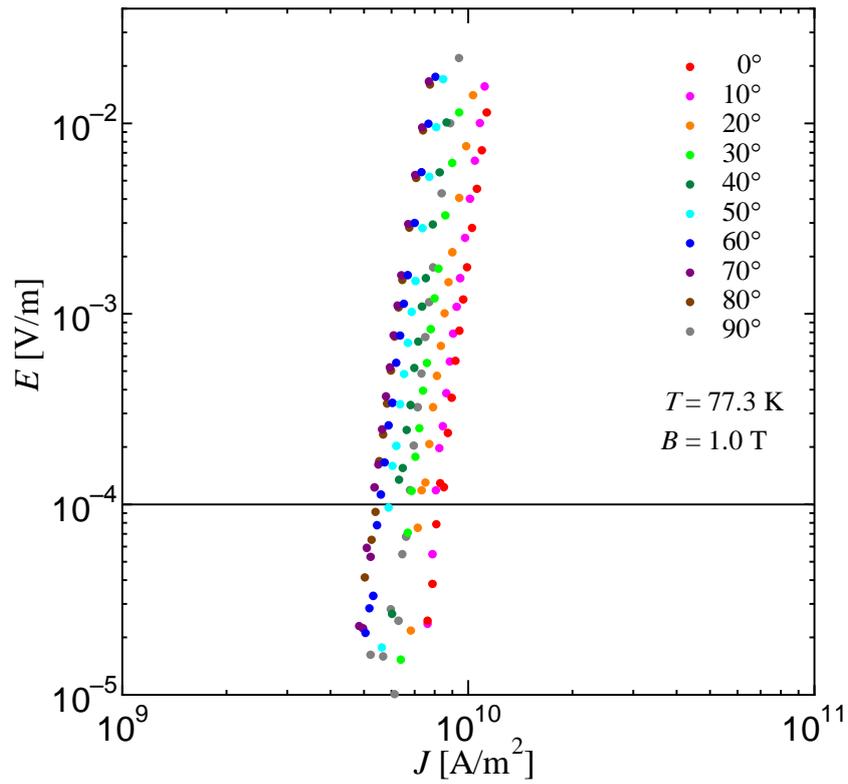


図 3.2 #2 の  $E-J$  特性

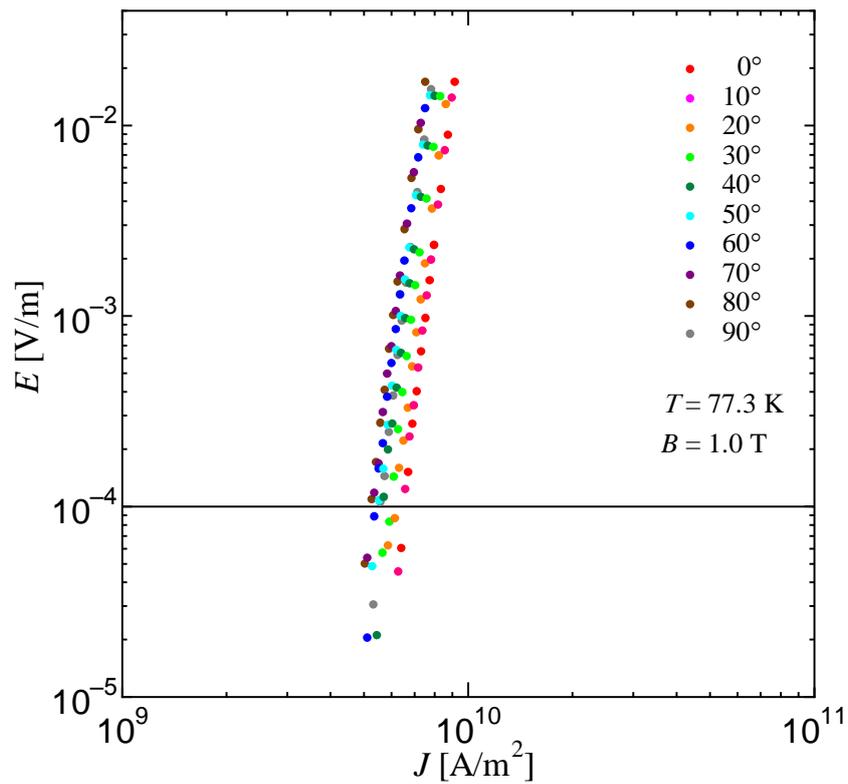


図 3.3 #3 の  $E-J$  特性

### 3.2 $J_c - \theta$ 特性

各試料の  $J_c - \theta$  特性の測定結果を図 3.4 に示す。#1 に注目すると、 $\theta = 0^\circ$  付近において臨界電流密度  $J_c$  の上昇がみられているが、これは  $c$  軸相関ピンの働きによるものと考えられる。 $\theta = 90^\circ$  付近におけるピークの高さは積層欠陥の強い働きによるものと考えられる。積層欠陥とは面状の格子欠陥の一種であり、特に積層欠陥に対し平行に磁界が印加される際、ピンとしての働きが大きくなる。人工ピンなしの#1 と人工ピンありの #2 及び #3 について比較すると、 $\theta = 0^\circ$  付近の  $J_c$  が #1 に比べ大きく上昇しており、 $c$  軸方向へ成長したナノロッドによる影響がよく表れている。また、 $\theta = 90^\circ$  付近では #1 のピークよりも低い  $J_c$  の値がみられるが、これは積層欠陥の成長が人工ピンの導入により抑制され、ピンとしての働きが弱まったことによると考えられる。#2 と #3 の特性の違いについて、 $\theta = 0^\circ$  付近では #2 は #3 より高い  $J_c$  を示していることから  $c$  軸方向に対しより強いピン力が働いていると考えられる。また、#2 の  $J_c$  は  $\theta = 0^\circ$  以降徐々に低下し、 $\theta = 75^\circ$  付近では #3 と同程度の  $J_c$  特性を示すことから #2 のピン力は #3 に対し局所的なものであるといえる。 $\theta = 90^\circ$  付近の  $J_c$  に注目すると、#3 が #2 に比べ低くなっていることから、積層欠陥の成長抑制には #3 がより大きな影響を与えていると考えられる。

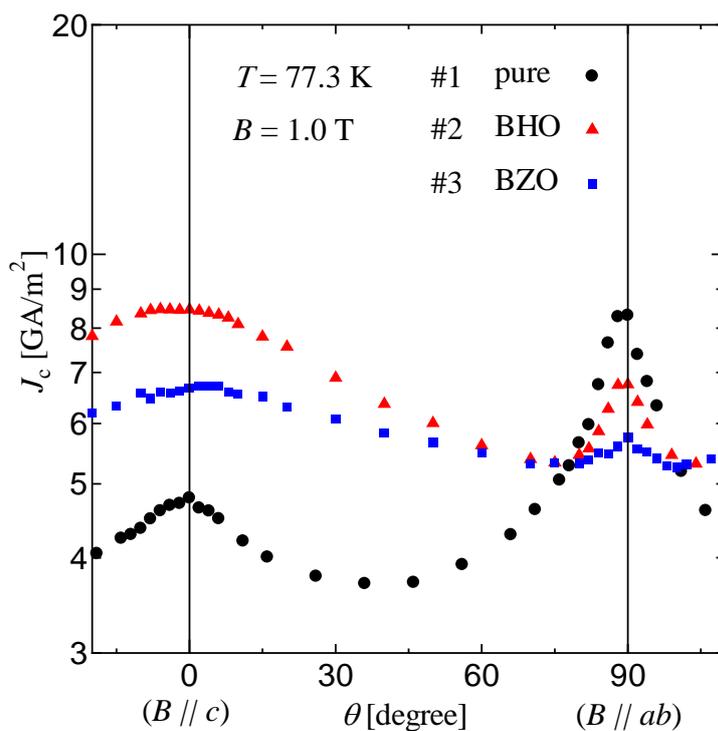


図 3.4 各試料の  $J_c - \theta$  特性

### 3.3 $J_c - B$ 特性

各試料の  $J_c - B$  特性の測定結果をそれぞれ図 3.5、図 3.6、図 3.7 に示す。#1 は  $B \parallel ab$  における  $J_c$  が高くなっており、#2 は 0.5 T 以降、#3 は 0.4 T 以降  $B \parallel c$  における  $J_c$  が高くなっていることがわかる。また、#2 と #3 の  $B \parallel c$  の推移に注目すると、0.5 T から 1.0 T にかけて #2 の  $J_c$  値は #3 に比べ緩やかに減少している。このことから、BHO は BZO に比べ  $c$  軸方向への印加磁界に強い傾向があるといえる。

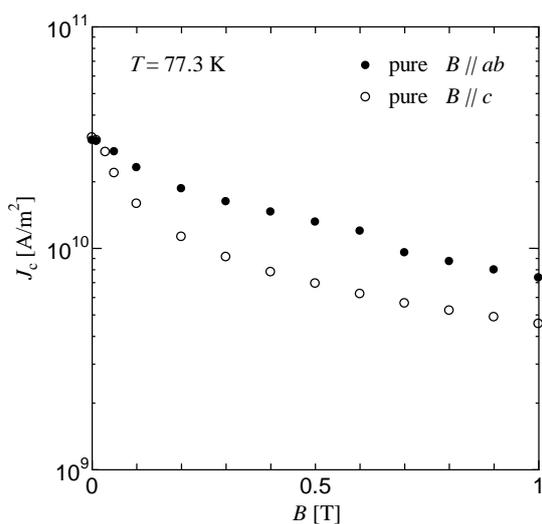


図 3.5 #1 の  $J_c - B$  特性

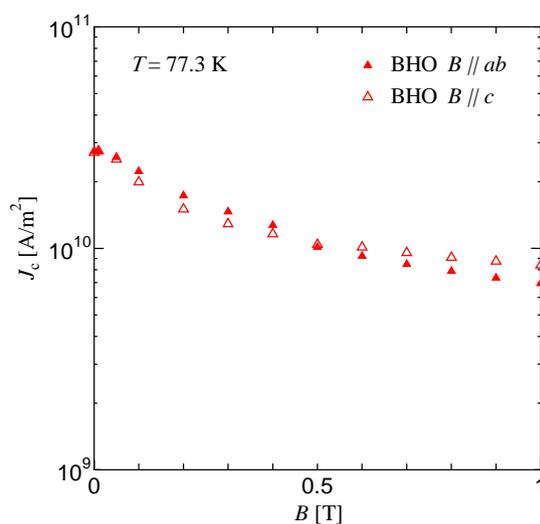


図 3.6 #2 の  $J_c - B$  特性

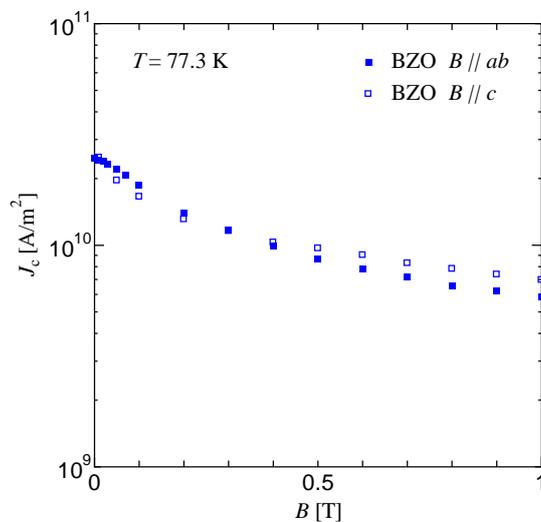


図 3.7 #3 の  $J_c - B$  特性

## 第4章

### 解析

#### 4.1 磁束クリープ・フローモデルによる解析

実験結果に対して理論的考察を行うため、磁束クリープ・フローモデルによる解析を行った。解析の条件としてピン力の最頻値  $A_m$ 、ピン力の分布  $\sigma^2$ 、磁場依存性  $\gamma$ 、温度依存性  $m$ 、磁束バンドル内の磁束線  $g^2$  をパラメータとして与えた。各試料の  $\theta = 0^\circ$  におけるピンニングパラメータを表 4.1 に、 $\theta = 90^\circ$  におけるピンニングパラメータを表 4.2 示す。また、ピン形状に依存する定数  $\zeta$  は、#1 において  $\zeta = 2\pi$ 、#2 及び #3 において  $\zeta = 4$  とした。これらのパラメータにより 3.3 節の  $J_c - B$  特性に対しフィッティングを行った。図 4.1 に  $\theta = 0^\circ$  における  $E - J$  特性の理論値との比較を示す。さらに図 4.2、図 4.3、図 4.4 に各試料における  $J_c - B$  特性の理論値との比較を示す。結果について、各試料の実験値と理論値についてよい一致が見られている。

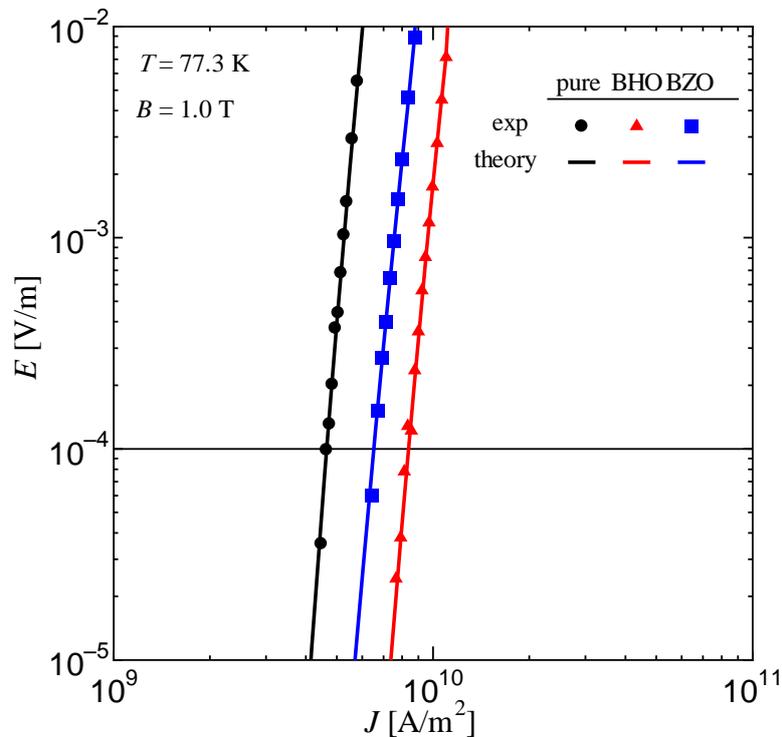


図 4.1  $\theta = 0^\circ$  における  $E - J$  特性と理論値

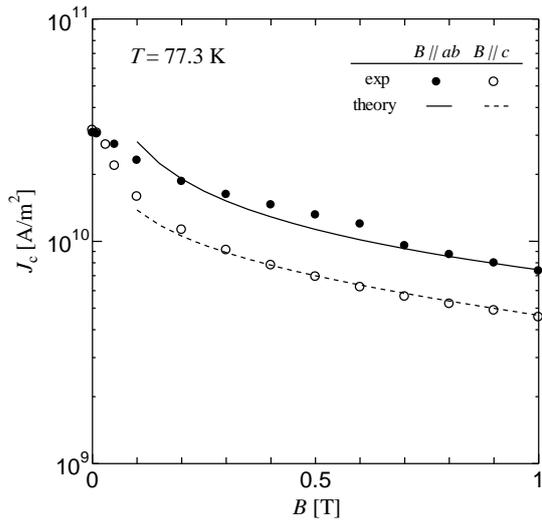


図 4.1 #1 の  $J_c - B$  特性と理論値

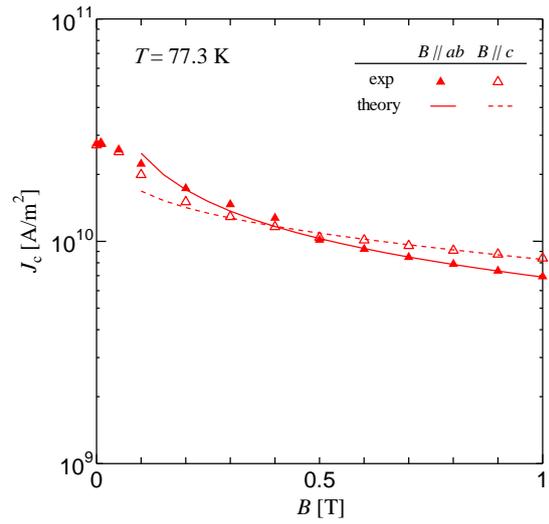


図 4.2 #2 の  $J_c - B$  特性と理論値

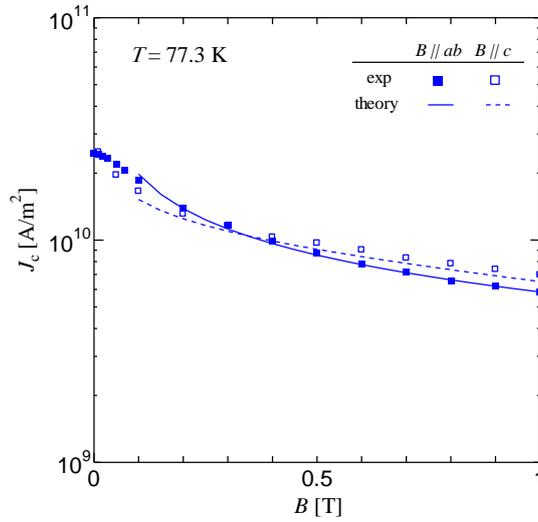


図 4.4 #3 の  $J_c - B$  特性と理論値

表 4.1  $\theta = 0^\circ$  における各試料のピンニングパラメータ

試料	$A_m$	$\sigma^2$	$\gamma$	$g^2$
#1	$3.79 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{-2}$	0.71	1.0
#2	$9.36 \times 10^{11}$	$1.8 \times 10^{-2}$	0.86	1.0
#3	$8.49 \times 10^{11}$	$2.0 \times 10^{-2}$	0.83	1.0

表 4.2  $\theta = 90^\circ$  における各試料のピンニングパラメータ

試料	$A_m$	$\sigma^2$	$\gamma$	$g^2$
#1	$5.01 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{-2}$	0.51	1.0
#2	$4.96 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{-2}$	0.52	1.0
#3	$4.91 \times 10^{11}$	$1.8 \times 10^{-2}$	0.56	1.0

表 4.1 について考察する。#1 と #2、#3 を比較すると、人工ピン入りの試料において  $A_m$ 、 $\sigma^2$ 、 $\gamma$  の増加がみられている。これらの理由は、人工ピン導入によるピンニングセンターの増加によると考えられる。特に  $\sigma^2$  の増加については、これは #1 の試料の  $c$  軸方向に存在していた  $c$  軸相関ピンの分布に加え、人工ピンが  $c$  軸方向付近に導入されたことにより分散が大きくなったためであると考ええる。#2、#3 について比較をすると、#2 は #3 に比べ  $A_m$ 、 $\gamma$  が大きく、 $\sigma^2$  が小さくなっている。これは #2 の試料が  $c$  軸方向に対しより高いピンニング力、磁場依存性を持ち、また分散の小ささからピンとしてより集中的にピンが成長していると考えられる。

表 4.2 について考察する。#2、#3 について、 $A_m$  の値は同程度であるのに対し、 $\sigma^2$  の値は #2 が小さい値を示している。このことから、 $ab$  平面に対する  $J_c$  の作用は  $\sigma^2$  の値の小ささによるものではないかと考えられる。3.2 節で述べたように、 $ab$  平面には積層欠陥の影響による  $J_c$  の増加の寄与が大きいことから、先に述べた  $\sigma^2$  の値の小ささは、積層欠陥に対し与える影響の少なさに関連しているのではないかと考えられる。

以上磁束クリープ・フローモデルによる解析から、BHO ピンは BZO ピンに比べ  $c$  軸方向に対してピンニング力により高い  $J_c$  を示し、 $ab$  面に対してはピンの分散の小ささにより、積層欠陥に与える影響が少なくなっているのではないかと考えられる。

## 第5章

### まとめ

本研究では、ピン形状の異なる人工ピンである BHO ピンと BZO ピンが GdBCO コート線材の印加磁界角度に対する臨界電流密度  $J_c$  の異方性に与える影響について調査を行うため、77.3 K、1.0 T における  $J_c - \theta$  特性及び 0 T~1.0 T における  $J_c - B$  特性を測定した。

$J_c - \theta$  特性を測定した結果、人工ピンを導入することで、BHO ピン及び BZO ピンはともに  $c$  軸方向の  $J_c$  を向上させていることがわかり、特に BHO ピンによる  $J_c$  の向上が大きかった。 $ab$  平面に対しては、人工ピンを導入することで  $J_c$  がやや劣化したが、これは人工ピンの導入過程における積層欠陥の成長抑制によるものと考えられる。また、BHO は  $\theta = 30^\circ \sim 60^\circ$  での  $J_c$  も大きく向上し、全ての角度領域での  $J_c$  は均一化されることから、この点においても優れていることがわかる。 $J_c - B$  特性を測定した結果、BHO ピンは BZO ピンに比べ 0.5 T~1.0 T にかけて印加磁界に強い傾向を示すことがわかった。

磁束クリープ・フローモデルによる解析を行った結果、 $c$  軸方向に対して、人工ピンを導入することでピン力  $A_m$  が上昇し、これにより  $J_c$  が上昇していると考えられる。BHO ピンと BZO ピンを比較すると、BHO ピンの方が  $A_m$  は大きく、 $\sigma^2$  は小さいことから、ピン力の強さが揃ったピンが導入されていることがわかる。 $ab$  平面に対して、BHO ピンは BZO ピンに比べ分散  $\sigma^2$  が小さく、これにより積層欠陥に与える影響が少なく、高い特性を示していると考えられる。したがって、BHO ピンはピン導入による結晶へのダメージが少なく、均一なピンをうまく導入することができる人工ピンであると結論できる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多大なる御指導、助言を頂いた松下照男名誉教授に深く感謝いたします。また、実験及び論文作成にあたり様々な御指導、助言を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。最後に、実験及び生活面において公私共々御世話になりました小田部・木内研究室の皆様にも深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 大和 秀好 修士論文 (1998)
- [2] 松下 照男 著：磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)
- [3] H. Tobita *et al.* Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 062002