

重イオン照射を行った Gd 系超伝導コート線材 の低磁界領域の臨界電流密度特性に関する研究

木内研究室

沖村 莞

平成 26 年 2 月 19 日

電子情報工学科

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	銅酸化物超伝導体	2
1.3	銅酸化物超伝導体の異方性	3
1.4	RE系超伝導線材	4
1.5	IBAD法による二軸配向	4
1.6	PLD法による超伝導層の作成	5
1.7	磁束ピンニング	6
1.8	人工ピン	7
1.9	本研究の目的	8
2章	実験	10
2.1	試料	10
2.2	試料の作製方法	11
2.3	試料加工	12
2.3.1	マイクロブリッジ加工	12
2.3.2	重イオン照射	13
2.4	測定及び評価方法	13
2.4.1	直流四端子法	13
2.4.2	測定方法と評価	14
第3章	実験結果	16
3.1	$E-J$ 特性	16
3.2	$J_c-\theta$ 特性	21
3.3	J_c-B 特性	23
第4章	まとめ	25
	謝辞	26
	参考文献	27

第 1 章 序論

1.1 はじめに

1908 年にヘリウムの液化に成功したオランダの Kamerlingh-Onnes は、1911 年、液体ヘリウムを用いて 4.2 K にまで温度を下げた水銀が限りなく小さい電気抵抗を示すことを発見した。この状態を超伝導状態と呼び、通常の電気抵抗を示す常伝導状態から超伝導状態へと遷移する際の温度を臨界温度 T_C と呼ぶ。1933 年、W.Meissner と R.Ochsenfeld により、超伝導状態にある物質が磁界の侵入を完全に排除することが発見されマイスナー効果と名付けられた。このマイスナー効果が維持できるのはある一定の磁界の強さまでであり、その磁界の大きさを臨界磁界 B_C と呼ぶ。これらの発見により、一定温度以下における完全導電性とマイスナー効果の 2 つの特性を示す物質が超伝導体として定義された。さらに 1957 年には J.Bardeen と L.N.Cooper および J.RShrieffer らにより、BCS 理論が提唱され超伝導発現機構における基本的な理解が与えられた。この BCS 理論では T_C が 30 K を越える物質は存在しないであろうと予想されていたが、1986 年に Johannes G.Bednorz と Karl Alex Muller により T_C が 30 K を越える酸化物系物質 La-Ba-Cu-O が発見され、次々と高い T_C を持った超伝導体が発見され、更には液体窒素の沸点である 77.3 K を越える T_C を持つ物質も発見された。これら 25 K 以上の T_C を持つ超伝導体は高温超伝導体と呼ばれており、液体窒素で冷却することで超伝導状態になるものはコストが低く、様々な機器への応用の可能性もあり大きな注目を浴びている。

超伝導体には第一種超伝導体と第二種超伝導体の 2 つの種類があり、それぞれ磁界をかけたときの挙動に違いがある。第一種超伝導体の場合、外部磁界 B が B_C 以上の大きさになると磁束線が超伝導体内に侵入することでマイスナー効果が失われて超伝導状態が壊れてしまう。この点が第一種超伝導体の大きな特徴である。

第二種超伝導体は、下部臨界磁界 B_{c1} と上部臨界磁界 B_{c2} という二段階の臨界磁界を持つ ($B_{c1} < B_{c2}$)。 B が B_{c1} より小さいときにマイスナー効果を示すのは第一種超伝導体と同じだが、 B が B_{c1} を超えると超伝導体内に量子化された磁束線が侵入し、マイスナー効果は失われる。しかしこのとき、磁束線が超伝導体が内部に侵入した状態で超伝導状態は維持されており、この状態を混合状態と呼ぶ。この点が第一種超伝導体とは異

なり、第二種超伝導体の特徴である。ここからさらに磁界を加えて B が B_{c2} を超えると超伝導状態が壊れる。高温超伝導体は第二種超伝導体に分類される。

超伝導体の実用化に際して重要な点はいくつかあるが、超伝導体に流すことのできる電流の大きさである。超伝導状態を保つには、前述した臨界温度と臨界磁界の他に、超伝導状態で流せる電流量の単位あたりの上限である臨界電流密度 J_c の3種類の臨界値が重要となる。超伝導体はこの3つの臨界値の範囲内で超伝導状態となるが、実用化に最も重要な J_c を高めることは困難であるため、なかなか応用が進んでいない。 J_c を高めるためにはまず超伝導体の材料が挙げられ、前述した通り新たな材料の研究が進められている。その他の手段としては、1.5節と1.6節に後述する超伝導線材の成膜段階で超伝導体の結晶の向きを揃える方法や、1.7節に後述する磁束ピンニング機構によって J_c の向上が図られている。また実用段階では、電流を流すことによって発生する磁界は超伝導線材に対して様々な方向からかかることになる。臨界磁界は超伝導体の結晶構造や電流の流れる向き等に起因する角度依存性を持ち、 J_c は臨界磁界の大きさに依存するため、 J_c の角度依存性を調査し、その対策を立てることが不可欠である。

超伝導分野は以上のような点に加え、実用化に向けては長尺化、線材の均一性や製造方法や材料に依存する製造コストを下げる等の多くの課題を抱えており、様々な角度からのアプローチによってそれぞれの課題解決に力を入れている。

1.2 銅酸化物超伝導体

超伝導体の結晶内に CuO_2 面を持つものを銅酸化物超伝導体と呼ぶ。銅酸化物超伝導体は酸化物であり、その硬さや脆さにより長尺化へ向けた線材加工が容易ではなく課題は残るが、高温超伝導体の中でも高い臨界温度 T_c を示すことがわかっており、銅酸化物超伝導体の中でも特にBi（ビスマス）系超伝導線材とRE（希土類）系超伝導線材の応用が期待されている。銅酸化物超伝導体の結晶構造は図1.1に示すように超伝導層の CuO_2 面とブロック層が交互に積み重なった形となっており、超伝導電流はその面内（ ab 面）に集中し、垂直方向（ c 軸方向）には流れにくいという電流についての異方性を持つ。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ために二軸配向（単結晶のように全ての結晶軸を一様に配向すること）が必要となり、そのために金属基板上に二軸配向を施した中間層と呼ばれる層を形成し、その上に超伝導層を成膜することで二軸配向した超伝導層を得る。

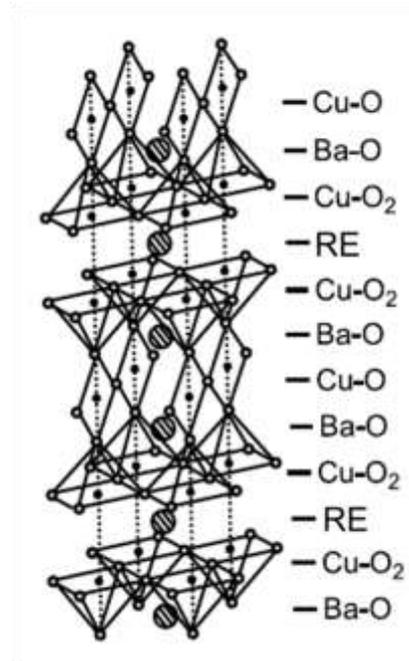


図 1.1: 酸化物超伝導体の結晶構造

1.3 銅酸化物超伝導体の異方性

1.2 節で述べたように、銅酸化物超伝導体はその積層構造による異方性を持ち、 c 軸方向と ab 平面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。この二次元性は上部臨界磁界 B_{c2} の異方性という形で現れる。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近似的に等方的として $\xi_{||}$ で表し、 c 軸方向のコヒーレンス長を ξ_{\perp} で表せば、 ab 面内および c 軸方向の上部臨界磁界はそれぞれ

$$B_{c2||} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{||} \xi_{\perp}}, \quad B_{c2\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{||}^2} \quad (1.1)$$

となる。ただし Φ_0 は磁束量子である。これより $B_{c2||}/B_{c2\perp} = \xi_{||}/\xi_{\perp}$ の関係が得られる。

こうした異方性は有効質量モデルによって説明できる。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示され、その対角成分を $m_a^* = m_b^* = m_{||}^*$ および $m_c^* = m_{\perp}^*$ とすれば

$$\xi_a = \xi_b = \xi_{||} = \frac{\xi}{(m_{||}^*/m^*)^{1/2}}, \quad \xi_c = \xi_{\perp} = \frac{\xi}{(m_{\perp}^*/m^*)^{1/2}} \quad (1.2)$$

となる。ここで ξ および m^* は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。また、このときの磁界の侵入深さは

$$\lambda_a = \lambda_b = \lambda_{||} = \left(\frac{m_{||}^*}{m^*} \right)^{1/2} \lambda, \quad \lambda_c = \lambda_{\perp} = \left(\frac{m_{\perp}^*}{m^*} \right)^{1/2} \lambda \quad (1.3)$$

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 θ を c 軸からの角度として

$$B_{c2}(\theta) = B_{c2\perp} \left(\cos^2 \theta + \frac{m_{||}^*}{m_{\perp}^*} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} \quad (1.4)$$

$$= B_{c2\perp} \left(\cos^2 \theta + \left(\frac{B_{c2\perp}}{B_{c2||}} \right)^2 \sin^2 \theta \right)^{-1/2} \quad (1.5)$$

で与えられる。

1.4 RE 系超伝導線材

RE 系超伝導体の中で、最も研究が進められているのは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) 超伝導体である。YBCO の T_c は約 90 K で、液体窒素を冷媒として用いることができる。YBCO の Y を他の希土類元素に置き換えた物質も超伝導状態を示すことがわかっており、本研究ではこの Y を Gd に置き換えたものを使用する。Gd で置換した場合、YBCO よりも T_c は約 3 から 4 K ほど上昇し、その結果高磁界下における臨界電流密度特性が向上することがわかっている。一般的に置き換える希土類元素のイオン半径が大きいほど T_c は高くなるが、その一方で超伝導層での成膜過程で別の物質が作られやすくなってしまい、長尺化には適さない等と指摘される。Gd は希土類系元素の中でもその影響が小さく、かつ材料が豊富であり、光学的にも注目されている材料である。

1.5 IBAD 法による二軸配向

IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法 の概念図を図 1.2 に示す。IBAD 法は、特定の角度から Ar イオンを照射させながらスパッタ蒸着する従来の方法に加え、アシストビームと呼ばれる第 2 のイオンビームを照射することにより結晶粒の軸が揃っ

た二軸配向の中間層をテープ線材上に成長させることができる方法である。この中間層を用いて作成された RE 系コート線材は、長尺化した場合に不可欠な超伝導特性の均一性や高い臨界電流密度特性を得られることが特徴である一方で、真空プロセスを用いるゆえに設備費が高価でありランニングコストも高い。製造速度の高速化などによるコスト低減が課題とされている。

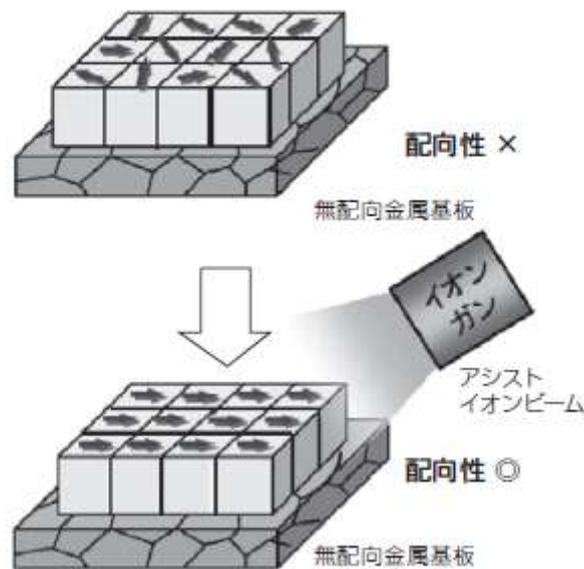


図 1.2: IBAD 法の概念図[1]

1.6 PLD 法による超伝導層の作成

PLD (Pulsed Laser Deposition) 法の概略図を図 1.3 に示す。PLD 法は、エキシマレーザ (希ガスやハロゲンなどの混合ガスを用いてレーザー光を発生させる装置) を用いて紫外パルス光を真空中の固体原料に集光し、気化させることで基板上に薄膜として堆積させる方法である。超伝導層を作成する場合、超伝導体の塊をターゲットとした配向基板を用いることで、その上に二軸配向した超伝導層を成膜できる。

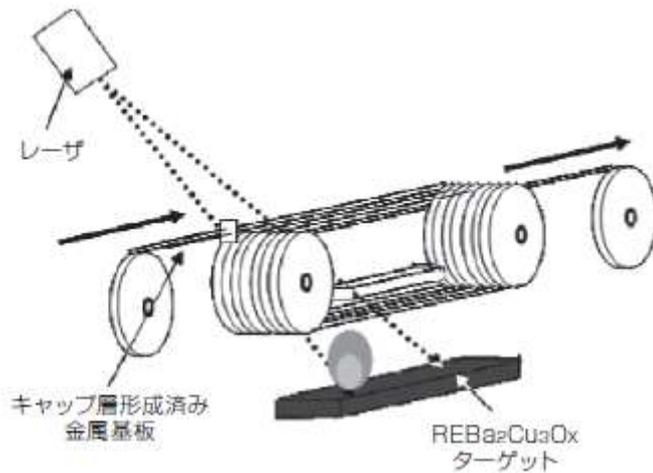


図 1.3: PLD 法の概略図[1]

1.7 磁束ピンニング

第二種超伝導体は、混合状態においてその内部に磁束線（磁束密度 B ）が侵入している。図 1.4 に示すように超伝導体に流れる電流（電流密度 J ）によって磁束線にローレンツ力 F_L が働き、この F_L は

$$F_L = J \times B \quad (1.6)$$

で表すことができる。もし、磁束線が上記のローレンツ力 F_L を受けて速度 v で動くと、それにより生じる誘電起電力は

$$E = B \times v \quad (1.7)$$

となる。したがって、超伝導状態においても電界すなわち電気抵抗 R を生じる。もしこの磁束線の移動を止めることができれば $v = 0$ となり、(1.7)式より $E = 0$ となる。実際は磁束線はローレンツ力と反対方向に働くピンニング力により止められ、動くことができない。このように磁束線を止めるものをピンまたはピンニングセンターといい、このような作用を磁束ピンニング機構という。ピンとしては、格子欠陥や結晶界面、常伝導析出物などのピンニングセンターが作用して磁束線に及ぼす力をピン力密度 F_P とすると、ローレンツ力 F_L と釣り合っているとき

$$F_L = F_P \quad (1.8)$$

の関係があることがわかる。

このとき、超伝導体に E が生じ始める電流密度を J_c とすると

$$J_c = \frac{F_p}{B} \quad (1.9)$$

となり、この臨界電流密度 J_c を向上させるためには、ピンニング力 F_p を向上させることが重要であることがわかる。

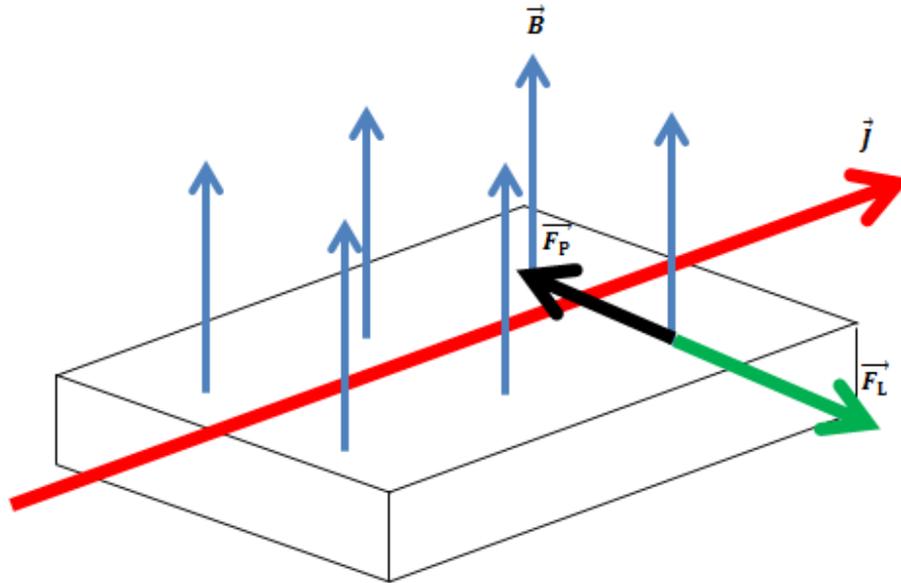


図 1.4: 磁束線にはたらくローレンツ力とピンニング力

1.8 人工ピン

前述したピンニングセンターを人工的に導入したものを人工ピンと呼ぶ。人工ピンを導入することにより超伝導体のピン力を向上させ、同時に銅酸化物超伝導体の結晶構造に起因する臨界電流密度の異方性を改善させる効果が期待できる。人工ピンは、ピンとなる物質や作製方法の違いによりナノロッド (ナノオーダーの棒状粒子) やナノパーティクル (ナノオーダーの粒子) などと形状が異なり、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それぞれ異なる影響を与える。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、角度によらず全体的な異方性を改善する働きをもつ。

先行研究により、 J_c 向上の手法としてジルコニウム(Zr)を用いた $BaZrO_3$ (BZO) やハフニウム(Hf)を用いた $BaHfO_3$ (BHO) 等の柱状人工ピンが広く研究され、特に BHO

を導入した場合にはより優れた J_c 特性を示すことが明らかにされている[2]。これらは PLD 法で成膜されていることから、ピンは c 軸方向のナノロッド状に成長する。これにより c 軸方向のピン力が大幅に向上し、銅酸化物超伝導体の J_c の異方性改善に大きく寄与することが報告されている。

また重イオンを線材に対して照射し、人工ピンとして導入する手法も広く研究されている。重イオン照射は、線材の作製過程によらず照射条件を変化させることにより、超伝導体内のピンの形状、密度を制御できるという利点をもつ。重イオン照射によって導入される円柱状欠陥は、PLD 法での成膜において BZO や BHO を添加することにより導入されるナノロッド状の析出相と同様の形状をしている。一方で重イオン照射は高磁界領域において高い効果を発揮するものの、既存の線材に対して照射を行う特性上、ピンを導入する際に超伝導層に与えるダメージが大きい。ピンの導入にはタンデム加速器など大掛かりな装置を必要とし、かつ照射時には放射線による危険性も伴うため、装置だけでなく特別な施設を要することとなる。また超伝導線材の実用化には長尺化と低コスト化が不可欠であるという点から考えると、重イオン照射による欠陥導入を行った線材の実用化は現実的ではない。そのため重イオン照射によるピンの大きさや導入密度、導入の角度などの条件を変え、 J_c に与える影響を調査することで BZO や BHO 等によるピン止め効果の原理検証や最適条件の検討目的で用いられている[3,4]。

1.9 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下、高磁界下において高い臨界電流密度特性を示すことから超伝導応用への期待が高まっている。しかしその一方で結晶構造に起因する c 軸方向に大きな異方性を持つことから、実用化に際しては印加磁界角度による臨界電流密度特性を向上させることが不可欠である。異方性の改善には人工ピンの導入が手段として考えられ[3]、本研究で使用する GdBCO コート線材においては BaZrO₃ (BZO) や BaHfO₃ (BHO) などのナノロッド人工ピンを導入した結果については先行研究がある。しかし BZO や BHO は超伝導層の成膜段階で導入されるため、人工ピンの導入密度やピン自体の大きさを変えて結果を測定しようとなると、その度専用の線材を作成しなければならない。そのため本研究では、既存の線材に対し比較的自由に密度、大きさを変更できる重イオン照射を採用し、 c 軸方向に平行（基板に対して垂直）に円柱型の人工ピンを導入し、その印加磁界角度依存性を調査する。また

その結果について議論することで、重イオンの照射密度が低磁界下での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し、円柱状ピンを導入する際の最適条件を検討することを目的とする。

2章 実験

2.1 試料

本研究ではフジクラ社が市販する、PLD 法GdBa₂Cu₃O_xコート線材を使用する。試料の作製方法について以下に示す。その試料諸元を表 2.1 に示す。

表 2.1:GdBCO コート線材の試料諸元

試料名	照射イオン	B_{ϕ} [T]	d [μm]	J_c [GA/m ²]	r [nm]
pure			1.2	36.5	
#1	Au	0.5	1.2	34.7	8.0
#2	Au	1.0	1.2	29.8	8.0

ここでは重イオンの照射量はマッチング磁界 B_{ϕ} を用い、 $B_{\phi} = 0$ T 相当の照射量、のように表す。マッチング磁界とは、ピンニングセンターの間隔と磁束線格子間隔が等しくなる時の磁界で、磁束密度がマッチング磁界と等しい時、ピンニングセンターは最も高い効力を発揮できる[3]。つまり $B_{\phi} = 1.0$ T のときのピンニングセンターの間隔は、 $B = 1.0$ T のときの磁束格子間隔 a_f と等しい。 a_f は

$$a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{1/2} [\text{m}] \quad (2.1)$$

で与えられ、 ϕ_0 は量子化磁束を表しており、

$$\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} [\text{Wb}] \quad (2.2)$$

である。(2.1)と(2.2)より、 $B_{\phi} = 1.0$ T と $B_{\phi} = 0.5$ T のときのピンニングセンター同士の間隔を求めると、それぞれ 4.89×10^{-8} m と 6.91×10^{-8} m となる。図 2.1 に、線材に量子化磁束が侵入したときに磁界印加方面から見た時の模式図を示す。磁束は図のように理想的な三角格子を組み、密度の計算を簡単化するために照射された重イオンも同様の形を取ると仮定する。そこで線材の表面に対して欠陥の面積の割合を計算すると、 $B_{\phi} = 1.0$ T と $B_{\phi} = 0.5$ T でそれぞれ 9.71 % と 4.86 % となり、その照射量がおおよそ 2 倍となっていることが確認できる。

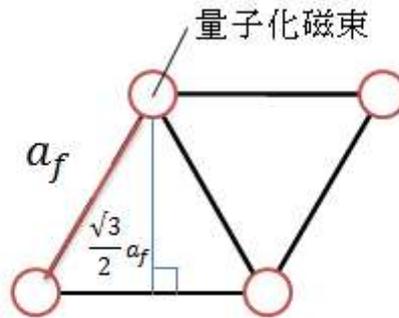


図 2.1: 量子化磁束の模式図

また d は超伝導薄膜の厚さ、 J_c は自己磁界における臨界電流密度、 r は柱状欠陥の半径を表し、照射イオンとエネルギーの関係により見積もった[4]。自己磁界下の J_c がそれぞれ異なるのは、重イオンの照射によって超伝導層に損傷を与えたことが原因である。

2.2 試料の作製方法

図 2.2 に本研究で使用したフジクラ社製の線材の構造図を示す。1.2 節で述べた通り、銅酸化物超伝導体は結晶構造に起因する c 軸方向の異方性が大きく、高い臨界電流密度特性を得るためには二軸配向を行うことが不可欠である。本研究で用いたフジクラ社製の試料は、耐熱、耐食合金である金属基板 (Hastelloy) の上に IBAD 法によって 2 軸配向中間層を複数積層し、PLD 法によって超伝導層 (GdBCO) を積層する。また、中間層と超伝導層の間に CeO_2 を成膜することで c 軸方向及び ab 平面内での配向度を向上させており (自己配向現象)、超伝導層の上には Ag 保護層を成膜し、銅テープを安定化層としてラミネートしている。

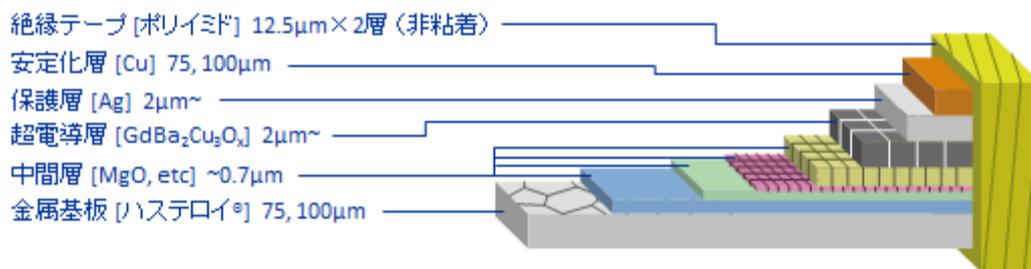


図 2.2 試料構造の模式図

2.3 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、日本原子力研究開発機構にはマイクロブリッジ加工を施した試料に対して重イオンの照射を行って頂いた。

2.3.1 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ため、試料をマイクロブリッジ状に加工することによって小規模な電源装置での測定を可能とし、同時に通電による発熱を抑えている。

- フォトレジスト塗布

ガラス板上に固定された試料を十分洗浄した後に、感光することで溶解性が増す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、スピナーを用いて高速回転させる。その後乾燥させるために加熱処理を行う。

- 露光

試料を露光装置に固定し、紫外線を照射することでマスクパターンを転写する。

●現像

試料を現像液に浸し、感光した部分のフォトレジストの除去を行う。現像後は純水により十分に洗浄、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対しエッチングを行う。溶液は硝酸と純水を1:500の質量比により混合した硝酸水溶液を用いる。

●フォトレジストの除去

ブリッジ部分に残ったフォトレジストを除去するため、アセトンに浸した後純水で洗浄し、エアダスターで乾燥させる。

2.3.2 重イオン照射

本研究では、重イオンを線材に照射することで人工ピンとして作用させた。日本原子力開発機構のタンデム加速器により、重イオン (Au^{15+} ion 320 MeV) を c 軸方向から照射して柱状の欠陥を導入した。また、当初は実験において 0 T から 1.0 T までの磁界を印加して測定を行う予定であったため、その磁界の大きさの間を取るよう大まかにマッチング磁界 B_0 が 0.5 T と 1.0 T の二種類の照射試料を用意した。測定機器の不良により 0.5 T までの測定しか行うことができなかったものの、照射試料の準備が間に合わず上記の 2 種類で測定を行った。

2.4 測定及び評価方法

2.4.1 直流四端子法

超伝導状態にある線材は極めて電気抵抗が小さいため、試料と端子部の接触抵抗の影響を大きく受けてしまう。よって接触抵抗の影響を小さくするため、直流四端子法を用いて測定を行った。直流四端子法の回路図を図2.3に示す。 R_0 、 R_1 は回路の接触抵抗、 R_m

は接触抵抗、 R_V は電圧計の内部抵抗を表す。図2.2の R_1 、 R_0 は R_V と比べるとごくごく小さいため無視して考えると、電圧計で測定される電圧は $V = R_V I_2 + R_m I_1$ 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、接触抵抗を無視して正確に試料抵抗を測定することができる。

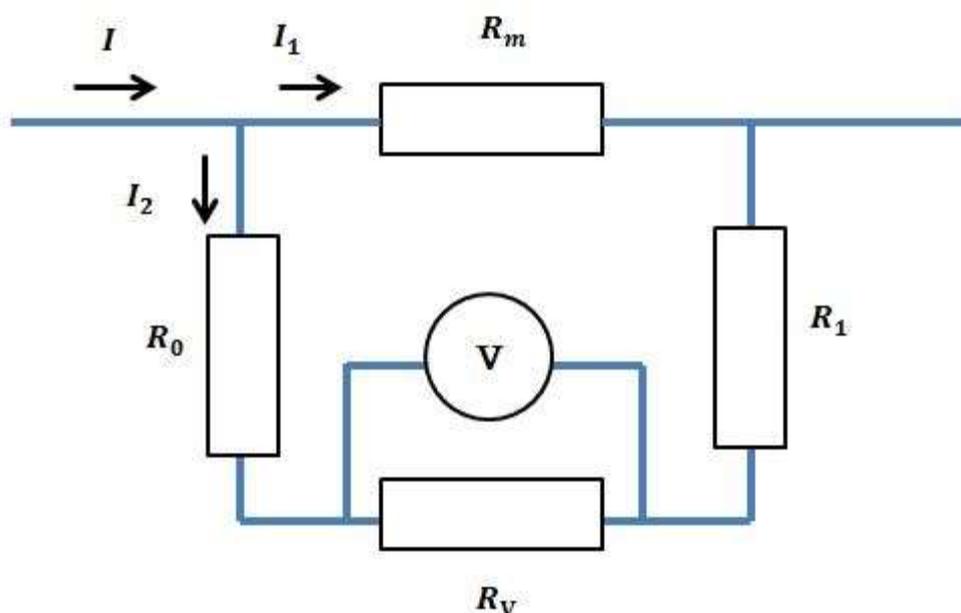


図 2.3: 直流四端子法の回路図

2.4.2 測定方法と評価

本実験では、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。測定の際用いる冷媒は液体窒素とし、線材の温度は 77.3 K である。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である 1.0 T Bi-2223 超伝導マグネットを用いて加えた。本研究では ab 平面と c 軸方向について印加磁界を 0 T から 0.5 T まで変化させながら $J_c - B$ 特性を測定し、また 0.3 T の一定磁界下において c 軸方向を 0° とし、 $\theta = -20^\circ$ から 110° の領域で $J_c - \theta$ 特性を測定した。図 2.4 にマイクロブリッジ加工を施した試料と、測定条件の概要図を示す。

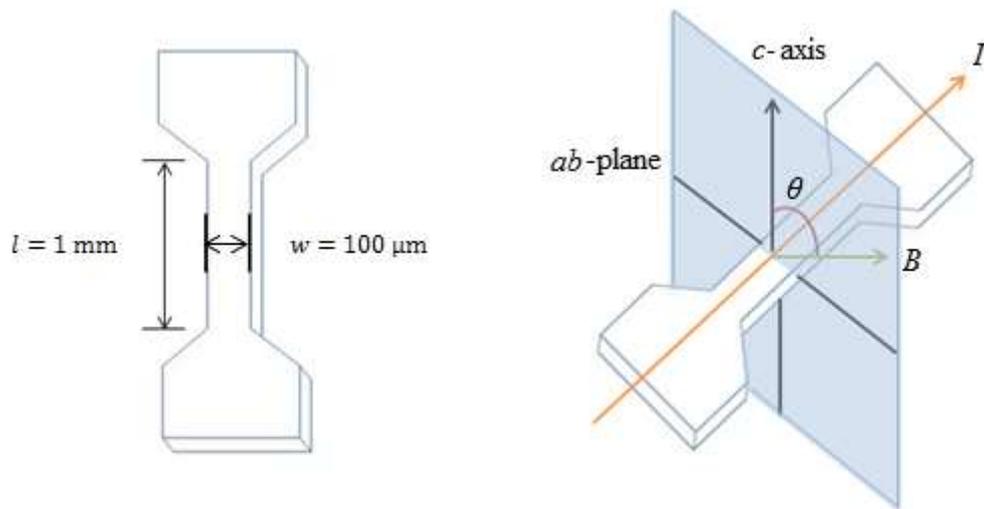


図 2.4: マイクロブリッジ加工後の試料と測定条件

第3章 実験結果

3.1 $E - J$ 特性

各試料の電界 - 電流密度特性($E - J$ 特性)の測定結果を図 3.1、図 3.2、図 3.3 に示す。Pure について注目すると、 $E - J$ 特性は 0° から 50° までの領域では印加磁界角度に依存しないが、 60° から 80° にかけて緩やかに増加し、 $80^\circ \sim 90^\circ$ の領域で急激に J_c が増加する。この 90° での J_c の増加は、 ab 平面に平行にある積層欠陥によるものである。積層欠陥は製造方法によらず、高温超伝導体においては高濃度で存在するために、このような J_c の増加は一般的にみられる特性である。

また照射前の pure と照射後の #1、#2 の特性を比べると、照射後は全体的な特性は低下しているものの 0° から 40° までにおいて比較的高くなっていることがわかる。これは重イオンの照射により c 軸に平行に導入された人工ピンが c 軸方向からの磁界印加に対して有効に働き、特性が上がったことが原因と考えられる。一方で全体的な特性が下がっているのは、人工ピンを導入したことによる超伝導層の損傷が大きな原因であると考えられる。

また、それぞれの図における $E - J$ 特性の傾きに注目する。ここでは、 $E - J$ 特性を

$$E \propto J^n \quad (3.1)$$

のように表したときの指数 n で議論する。 n は電界が E が 1.0×10^{-4} から 1.0×10^{-3} V/m の領域で定義した。

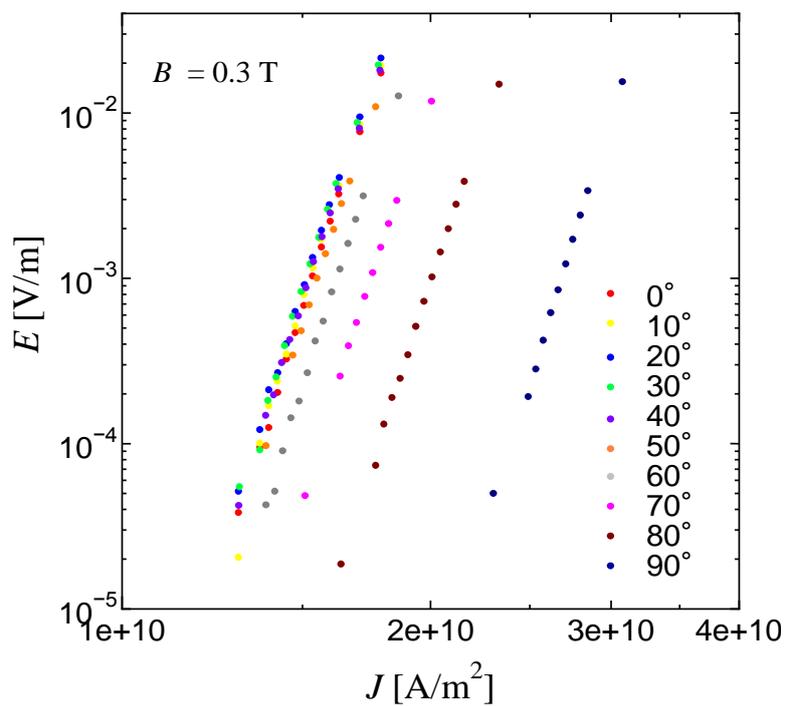


図 3.1: pure の $E - J$ 特性

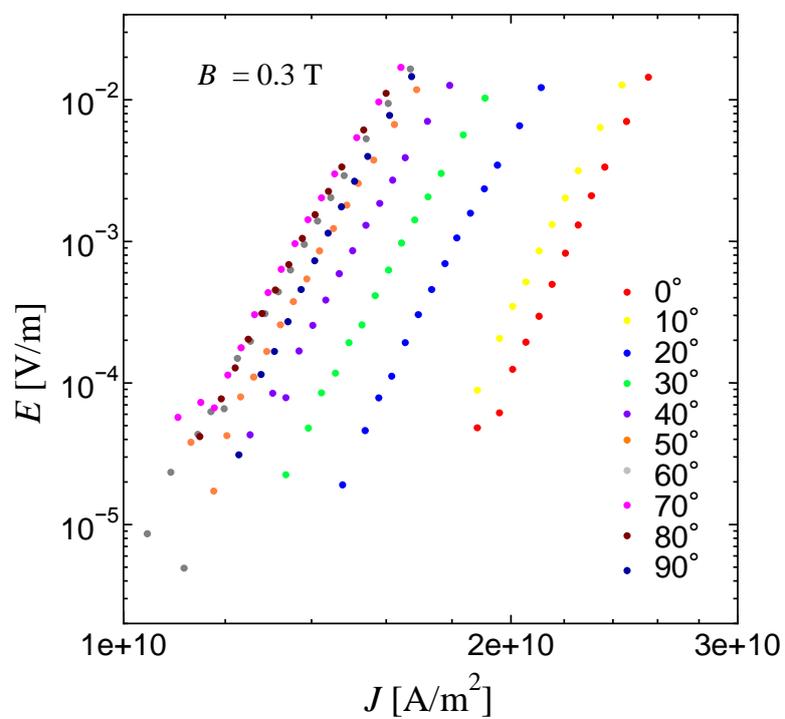


図 3.2: #1 の $E - J$ 特性

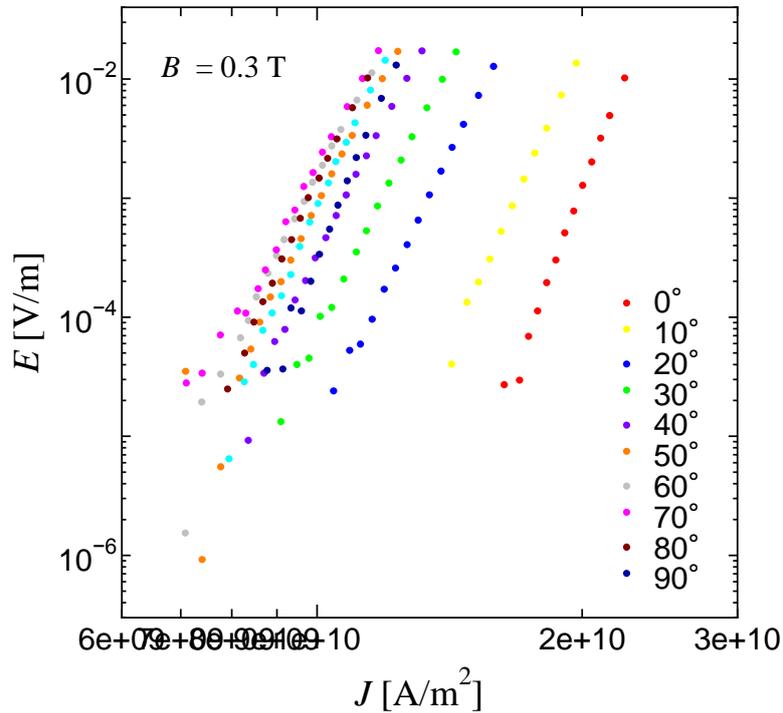


図 3.3: #2 の $E - J$ 特性

図 3.4 と図 3.5 に、それぞれ $B \parallel ab$ のときと $B \parallel c$ のときの n 値を示す。はじめに $B \parallel ab$ の結果より、**pure** について $B = 0 \text{ T}$ のときの n 値はおよそ 29 程度であり、磁界が強くなるにつれて低下してゆき、 $B = 0.4 \text{ T}$ 時点での n 値はおよそ 22 程度まで低下している。同図の#1、#2 を見ると、 $B = 0 \text{ T}$ のときにそれぞれの n 値はおよそ 28 と 30 程度である。#1 と #2 の n 値は $B = 0 \text{ T}$ のときに #2 が、 $B = 0.2 \text{ T}$ のときに #1 がおよそ 2 程度上回っているが、おおよそ近い値をとりながら、 $B = 0 \sim 0.1 \text{ T}$ にかけて大きく n 値の減少がみられた後、磁界が強くなるにつれて **pure** 試料の磁界依存性よりも緩やかに低下していくことがわかる。照射前と照射後で比べてみると、 $B = 0 \text{ T}$ のときを除き照射前の n 値が照射後の値を上回っている。これは照射によって超伝導層に欠陥が導入されていることによる、 J_c の空間的な不均一さが影響していることが原因として考えられる。

図 3.5 を見ると、全体を通して似たような値をとっていることがわかる。一貫してどの線材の n 値が高いということはなく、共通して $B = 0 \sim 0.1 \text{ T}$ にかけて最大 10 程度 n 値が低下している。以降は **pure** の n 値が磁界が強まるにつれ緩やかに減少して $B = 0.4 \text{ T}$ 時点でおおよそ 29 となり、照射後の #1 は $B = 0.1 \sim 0.4 \text{ T}$ にかけて n 値はおよ

そ 1 程度低下し、#2 は $B = 0.1 \sim 0.4$ T にかけておよそ 1 程度増加している。 ab 平面方向から磁界をかけたときと異なり、 c 軸方向からの磁界をかけたときには照射前後で n 値の差は大きく見られない。

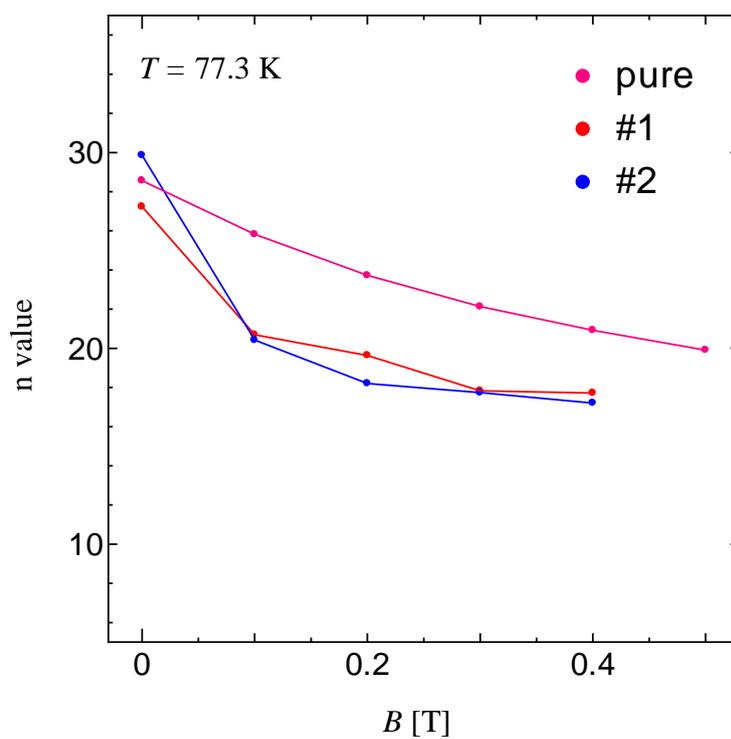


図 3.4: $B \parallel ab$ における各資料の n 値

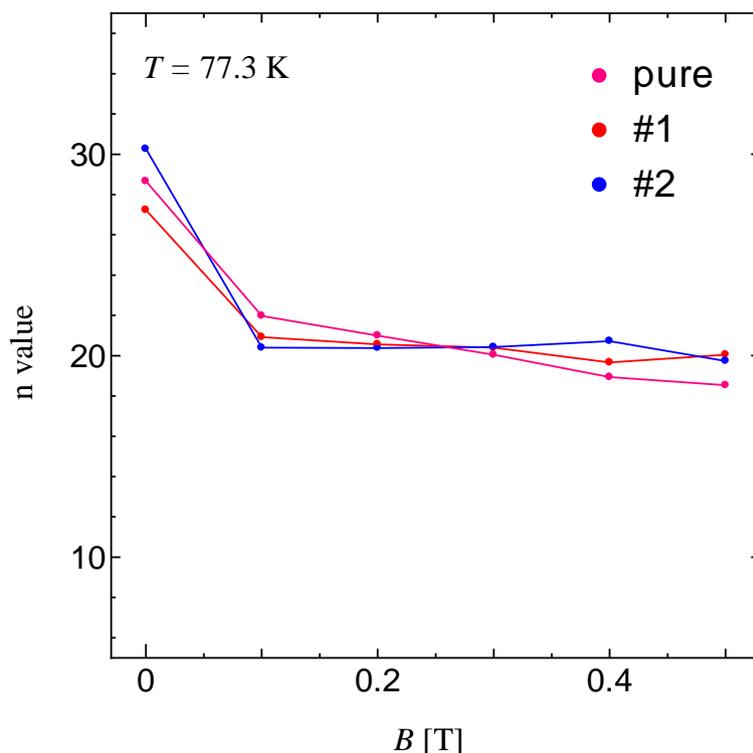


図 3.5: $B \parallel c$ における各資料の n 値

図 3.6 に、 n 値の磁界角度依存性のグラフを示す。 $B = 0$ T の時点では全ての線材で n 値はほぼ同じ値をとり、およそ 20 である。その後 pure は値を僅かに上下させながら徐々に減少を続け、 $\theta = 90^\circ$ で大きなピークが見られ、 n 値はおよそ 21 である。これは ab 平面方向からの磁界に対し、超伝導層内の積層欠陥が有効に働いたことが原因として考えられる。照射前と照射後とを比べると、 $\theta = 0^\circ$ 以降大きく差が出ていることがわかる。pure の n 値の減少は緩やかであるのに対し、照射後の試料は $\theta = 60^\circ$ まで大きく n 値の減少を見せている。#1 と #2 は重イオン照射の影響で超伝導層にダメージを受けているため、導入したピンが有効に働く $\theta = 0^\circ$ 以降では大きく J_c 特性が低下し(3.2 節)、同様に n 値も減少している。#1 と #2 共に $\theta = 90^\circ$ では大きなピークが見られ、pure と同じく積層欠陥のピンが有効に働いていることが原因であると考えられる。照射量の異なる #1 と #2 とを比べると、おおよそ一貫して照射量の少ない #1 が照射量の少ない #2 を上回っている。

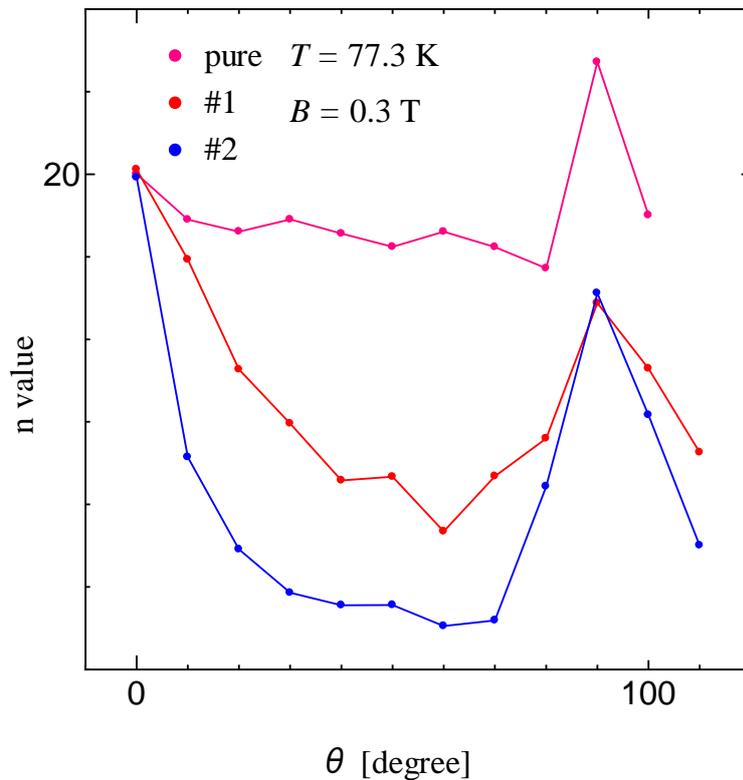


図 3.6: n 値の磁界角度依存性

3.2 $J_c - \theta$ 特性

各試料の $J_c - \theta$ 特性を図 3.7 に示す。図中に示してあるとおり、印加する磁界は 0.3 T で一定としている。人工ピンを導入していない pure に注目すると、90° 付近において大きなピークが見られる。これは PLD 法で超伝導層を成膜した際に生じる積層欠陥が、 ab 平面方向からの磁界に対して強いピンとして働いたことが原因として考えられる。積層欠陥は製造方法にも依存するものの高温超伝導体ではかなりの高濃度で観察される場合が多く、 c 軸に垂直な方向 (ab 平面上) に位置する。積層欠陥では、系の秩序の度合いを表すオーダーパラメータ Ψ が大きく変化する (超伝導層と比べて小さい) と考えられ、磁束はこの積層欠陥上に位置することでエネルギー的に得をするためピン止めされる。積層欠陥は非常に有効なピンニングセンターとして作用するが、高温超伝導体でピンニングが問題となる磁場が c 軸方向である場合にはほぼ期待できない。一方で #1 と #2 に注目すると、90° 付近では pure ほどの大きなピークは見られない。これは重イ

オンを照射する際、積層欠陥を貫くように c 軸方向に柱状欠陥が導入されるため、積層欠陥のピンニングセンターとしての能力が大きく失われることが原因である。また同様に重イオンの照射により超伝導層に損傷を与え、かつ **pure** と比べると欠陥密度が増加していることにより超伝導体の特性を低下させている。 0° 付近では **pure** にはないピークが見られ、高温超伝導体の特徴である c 軸方向から磁界をかけた場合のピンニング特性を改善していることが見て取れる。これは重イオン照射によって c 軸方向に平行な柱状欠陥を導入したことによりピンニング特性が向上したことが原因である。また照射後の#1と#2を比較すると、角度によらず一貫して#1の J_c が#2を上回っており、照射量が大きくなるにつれ性能が低下していくことが予想できる。この結果には導入された欠陥の面密度と侵入している量子化磁束の格子間隔に原因があると考えられる。2.1節で少し触れたが、照射量をマッチング磁界 B_0 で表す際、導入された欠陥同士の間隔と、 B_0 と同じ磁束密度を印加した場合に侵入する磁束の格子間隔は等しくなる。このときにピンは最も効果を発揮するため、今回の実験で印加した 0.3 T 下においては、それに近い照射量の#1がより良い特性を示したのではないかと考える。また上述した通り、超伝導層に対する欠陥の密度が大きくなると性能は逆に低下するため、#1と比べて#2の性能は低くなっている。

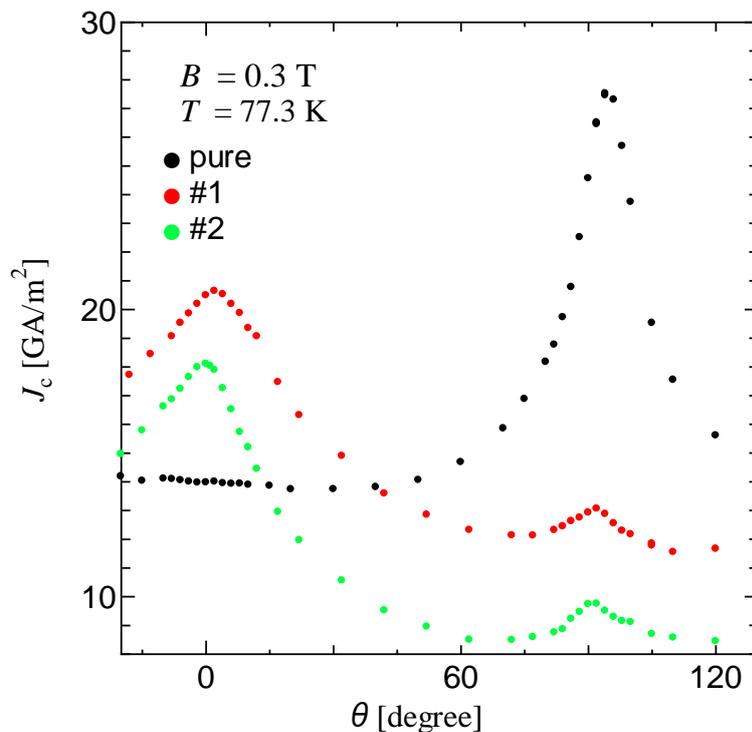


図 3.7: 各試料の $J_c - \theta$ 特性

3.3 $J_c - B$ 特性

各試料の $J_c - B$ 特性をそれぞれ図 3.8、図 3.9 に示す。図 3.8 を見ると、照射後の試料は自己磁界下 ($B = 0$) では pure の J_c を下回っているものの、#1 は 0.05 T 以降、#2 は 0.1 T を超えたあたりから pure の J_c を上回っていることがわかる。このことから、0.1 T 以下の極低磁界下を除き、 c 軸方向からの重イオン照射による柱状欠陥の導入で c 軸方向への異方性を改善できていることがわかる。また磁界が大きくなるにつれ #2 の減少は緩やかになり #1 との差は小さくなってゆき、0.5 T では僅かに #2 が上回っていることがわかる。3.1 節で述べたように、印加磁界の大きさとマッチング磁界が等しいときにピンは最も効果を発揮する。しかし図を見ると、印加磁界の大きさが 0.5 T の場合、照射量が 0.5 T である #1 は、照射量が 1.0 T である #2 を僅かではあるが下回っている。このことから、応用環境においてかかると予想される磁界の大きさに近い照射量の人工ピンを導入したとしても、必ずしも最良の結果が得られるわけではないことがわかる。超伝導層の損傷や磁界の印加する角度などが原因となり、ピンはその有効性が多様に変化する。よって応用環境に適したピンの条件を検証する際は、ある程度の予測は立てられるものの実際に多くのパターンを試すしかないことがわかった。

図 3.9 を見ると、印加する磁界の大きさの大きさに関わらず照射後の試料は pure の J_c に比べ大きく劣ることがわかる。これは 3.2 節で述べたように、 $B \parallel ab$ の場合では積層欠陥が強いピンとして働くが、重イオンの照射によって積層欠陥に損傷を与えてしまい、積層欠陥のピンとしての効力が落ちてしまったことが原因として考えられる。また導入された円柱状のピンは c 軸と平行であり、 ab 平面方向からの磁界にはピンとしてあまり働かないため、照射後は単にその特性を落とすのみの結果となっている。

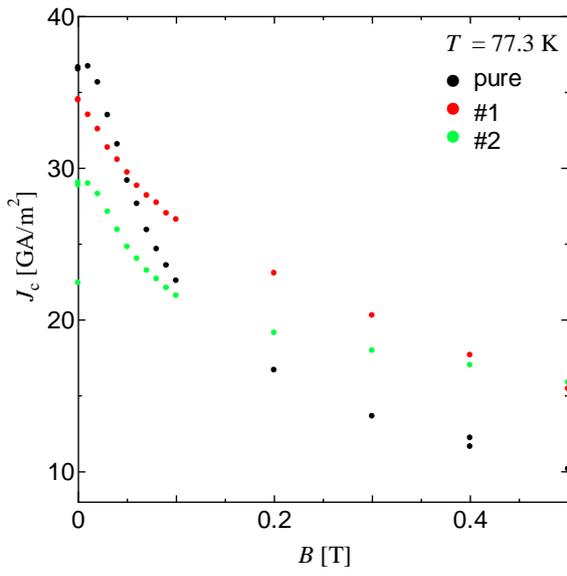


図 3.8: 各試料の $J_c - B$ 特性 $B \parallel c$

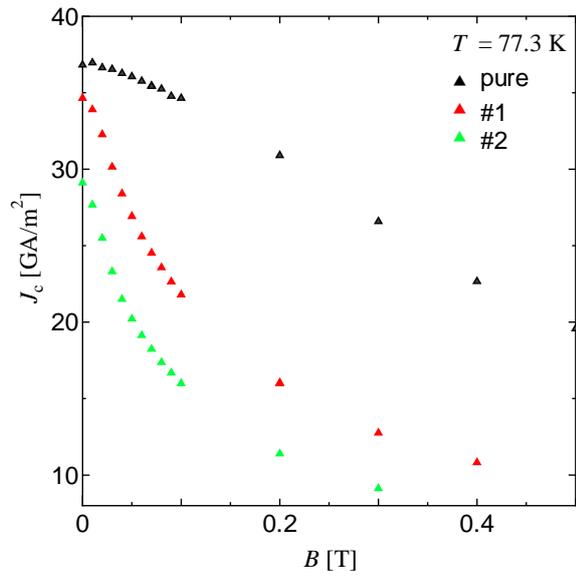


図 3.9: 各試料の $J_c - B$ 特性 $B \parallel ab$

第4章 まとめ

本研究では、重イオン照射により人工ピンを導入した GdBCO コート線材の臨界電流密度特性を測定することで、重イオン照射の前後や照射量の違いが線材の J_c に与える影響を調査した。

1.8 節で重イオン照射による人工ピン導入の利点について述べたが、実験結果を見てわかるように全体的な J_c の低下が見られることが欠点である。人工ピンを導入することによる J_c の向上とは逆に、既存の線材に重イオン照射を行うことで超伝導層に損傷を与えてしまうことによる J_c の低下が起こる。先行研究によると重イオン照射による効果は高磁界下で特に発揮され、低磁界下ではその効果よりも超伝導層への損傷による影響の方が大きく、十分なピンニング力の向上が見込めないとされている。そのため本研究で測定した低磁界下でのデータを見ると、**pure** の方が良い特性を示す領域が多く見られる。しかし本来の目的は重イオンの照射量の違いによる影響を調査することで、低磁界下での最適条件を検討する点にあるため、その部分に着目して考察を行う。

$J_c - \theta$ 特性の測定結果より、円柱状ピンの導入によって c 軸方向の異方性が改善されていることがわかる。照射量の異なる#1 と#2 とでは、超伝導層へのダメージの違いやマッチング機構による J_c の向上による差が見られた。しかし **pure** と比較しようとした場合、重イオン照射による超伝導層へのダメージが大きく、かつその大きさが照射量によって異なるため、単純に照射量の違いによる特性差を評価することが難しい。そのため、低磁界下において重イオン照射を用いる際はより超伝導層へのダメージが小さくなるよう、照射エネルギーを下げたりイオン半径が小さな重イオンを選択するなどしてピン半径を小さくする必要がある。また $J_c - B$ 特性の測定結果 ($B \parallel c$) と比べてみると、印加磁界が大きくなるにつれその効果は高まり、0.5 T 以上になると照射量の大きい#2 の方がより良い特性を示すことが予想できる。

今回の実験では、重イオンの照射量が 0.5 T と 1.0 T の 2 種類しかなく、この 2 つの線材を比べることしかできなかった。今後の課題として、照射量が細かく異なる線材を用意して測定を行うことで最適条件を検討することが挙げられる。3.3 節で述べた通り、想定する応用環境下でかかる磁界の大きさがわかったとしても、最適なピン密度がわかるわけではないため、今後はより多様な状況下での測定が必要となるだろう。

謝辞

本研究を行うにあたり、様々な助言、ご指導をいただいた小田部荘司教授、木内勝准教授に深く感謝申し上げます。また、公私共々御世話になりました小田部・木内研究室同期の皆様、実験にあたりご指導、ご指摘頂きました先輩方に深く感謝致します。

参考文献

- [1] フジクラ技報, No.121 ,20122 発行
- [2] T. Matsushita , H. Nagamizu , K. Tanabe , M. Kiuchi , E. S. Otabe , H. Tobita , M. Yoshizumi , T. Izumi , Y. Shinohara , D. Yokoe , T. Kato and T. Hirayama: *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 125003
- [3] 藤吉孝則, 末吉哲郎, and 米倉健志. "照射柱状欠陥を導入した YBa₂Cu₃O_y 薄膜の高磁場における輸送特性" 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年次報告 (2009): 19-23.
- [4] 磯部現, et al. "重イオン照射が DyBCO コート線材の臨界電流密度に与える影響." 電気関係学会九州支部連合大会講演論文集 2008.0 (2008): 260-260.
- [5] M.Sasase, et al.: JEM 51(supplement): S235-S238 (2002)