

Gd系超伝導コート線材の縦磁界下における
臨界電流密度と柱状ピン導入による影響

木内研究室

大橋 愛一郎

平成 27 年 2 月 10 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 銅酸化物超伝導体.....	2
1.3 RE系コート線材の作製方法.....	2
1.3.1 IBAD法.....	3
1.3.2 PLD法.....	3
1.4 磁束ピンニング.....	4
1.5 ピンニングセンター.....	4
1.5.1 自然ピン.....	4
1.5.2 人工ピン.....	5
1.6 縦磁界効果.....	6
1.7 縦磁界下における臨界電流密度.....	7
1.8 縦磁界効果の応用.....	9
1.9 本研究の目的.....	10
第2章 実験	11
2.1 試料.....	11
2.2 試料加工.....	12
2.2.1 マイクロブリッジ加工.....	13
2.2.2 重イオン照射.....	13
2.3 測定方法.....	14
2.3.1 直流四端子法.....	14
2.3.2 測定と評価.....	15
第3章 実験結果及び考察	17
3.1 $E-J$ 特性.....	17
3.2 n 値特性.....	19
3.3 J_c-B 特性.....	21
3.4 縦磁界 J_c と横磁界 J_c の特性比較.....	23
第4章 まとめ	25

謝辞.....	26
参考文献.....	27

表目次

2.1 試料の諸元 1	12
2.2 試料の諸元 2	12

図目次

1.1 RE 系コート線材の構造.....	3
1.2 IBAD 装置内部の模式図.....	3
1.3 双晶面図.....	5
1.4 縦磁界及び横磁界下における Ti-Nb 円柱試料の臨界電流密度特性.....	6
1.5 Nb ₃ Sn 薄膜に中性子照射を行った際の臨界電流密度特性.....	7
1.6 force-free 状態における磁束線の剪断歪み	7
1.7 相互作用するピンニングセンター回りの局所的な磁束線の回転.....	8
1.8 縦磁界効果を利用した超伝導直流電力ケーブル.....	9
2.1 試料構造の模式図 (Fujikura 社)	11
2.2 試料構造の模式図 (ISTEC-SRL)	11
2.3 重イオン照射の模式図.....	14
2.4 四端子法の回路図.....	15
2.5 縦磁界と横磁界における試料の電流通電方向と印加磁界方向.....	16
3.1 #1 (pure1) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性.....	17
3.2 #2 (Au0.5T) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性.....	17
3.3 #3 (Au1.0T) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性.....	18
3.4 #4 (pure2) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性.....	18
3.5 #5 (BZO) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性.....	18
3.6 #6 (BHO) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性.....	19
3.7 #1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の n 値特性.....	19
3.8 #4 (pure2)、#5 (BZO)、#6 (BHO) の n 値特性.....	20
3.9 #1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の $J_c - B$ 特性.....	21
3.10 #4 (pure2)、#5 (BZO)、#6 (BHO) の $J_c - B$ 特性.....	23
3.11 縦磁界対横磁界の増磁による J_c の推移.....	24

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 銅酸化物超伝導体

酸化物超伝導体は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 CuO_2 面への電気伝導性が良いのに対し、 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。銅酸化物超伝導体の中でも応用が期待されているものが $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Bi2223、Bi：ビスマス) と $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (REBCO、RE：希土類) 超伝導体である。Bi2223 を Bi 系超伝導体、REBCO を RE 系超伝導体と呼ぶ。Bi 系超伝導体は ab 面に対し結晶の成長が早く、機械的な圧延の繰り返しにより CuO_2 面の揃った長尺線材の作製が容易であるが、高温、高磁界領域での J_c 低下が大きい欠点が挙げられる。RE 系超伝導体は Bi 系超伝導体に比べ高温、高磁界領域での J_c 特性が優れているため、広い範囲での超伝導応用への期待が高まっている。しかしながら、RE 系超伝導体は Bi 系超伝導体のような圧延による配向を行うことができず、機械的な加工による高 J_c 特性は得られない。RE 系超伝導体の線材化、長尺化は困難とされてきたが、近年では高度な配向制御技術をもつ線材作製方法によるコート線材 (coated conductor) が開発され、改善されている。

1.3 RE 系コート線材の作製方法

RE 系超伝導体の応用機器への利用のためには、高配向性をもった線材化が必要であり、それを実現するために開発されたものがコート線材である。

図 1.1 に RE 系コート線材の構造を示す。コート線材は

- ① 線材の機械的強度を得るための基板
- ② 超伝導体と金属との反応を抑制するための中間層
- ③ 超伝導電流を担う超伝導層
- ④ 超伝導層を保護するための保護層 (安定化層)

からなる層状構造を構成し、配向性を得るために IBAD 法、PLD 法などのプロセスを用いて作製されている。

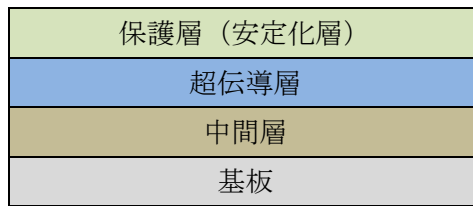


図 1.1 RE 系コート線材の構造

1.3.1 IBAD 法

IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法とは通常のイオンビームによるスパッタ蒸着法に改良を加え、アシストビームと呼ばれる第二のイオンビームを特定方位角から照射を行い成膜する手法である。この手法を用いることにより、無配向の基板に対して三次元的に結晶が配向した二軸配向中間層を得ることが可能となる。図 1.2 に IBAD 装置内部の模式図を示す。IBAD 法を用いて作製された RE 系コート線材は高 J_c 化と長尺成膜を同時に実現でき、再現性も優れていることから、近年主流とされている中間層作製法の 1 つである。

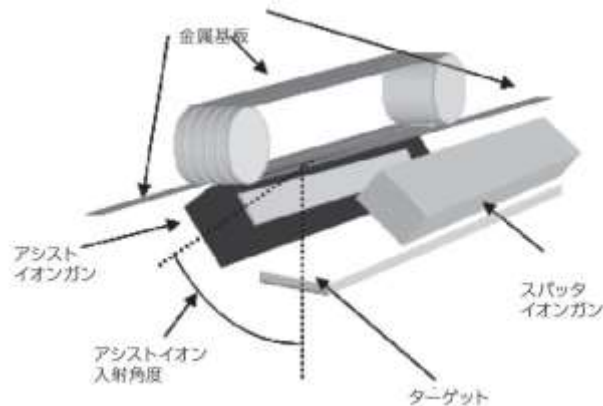


図 1.2 IBAD 装置内部の模式図[1]

1.3.2 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。

1.4 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

$$F_L = J \times B \quad (1.1)$$

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非超伝導物質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

$$J_c = \frac{F_p}{B} \quad (1.2)$$

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。

1.5 ピンニングセンター

磁束ピンニングを引き起こす非超伝導物質であるピンニングセンターは大きく分類すると超伝導の作製過程において自然に導入されるものと、人工的に導入されるものに分けられる。ここでは前者を自然ピン、後者を人工ピンと呼ぶことにする。

1.5.1 自然ピン

銅酸化物超伝導体は完全な単結晶からなる物質を作成することができず、作製過程において結晶欠陥が生まれる。この結晶欠陥は磁束ピンニングにおけるピンニングセンターとして作用する。ピンニングセンターのうち、超伝導体の作製過程において自然に導入されるものを自然ピンといい、積層欠陥、双晶面、転位などが挙げられる。

積層欠陥とは面状欠陥であり、結晶の原子面の積み重なりにおける積層順序のずれから

生じる欠陥を指す。積層欠陥は磁界が ab 面に対し加わるときピンニングセンターとして支配的に作用する。

双晶面について、双晶とは同一の 2 つの結晶の方位が互いに異なる結晶の集合であり、双晶が鏡映面となる面を双晶面という。双晶面は面状欠陥となる。図 1.3 は観察された双晶面を示す。図において見られるすじ状の様相が双晶面であり、等価な 2 つの直行面が互いに 90° で交差している。双晶面は c 軸相関ピンとして作用する。



図 1.3 双晶面図[2]

1.5.2 人工ピン

人工的に導入されたピンニングセンターを人工ピン(Artificial Pinning Center, APC)という。人工ピンの導入によって、超伝導体のピンニング力は上昇し、磁界中における J_c が向上する。人工ピンとして作用するピンニングセンターの例として重イオン照射によって生み出される柱状欠陥、超伝導作成時に非超伝導物質を添加することにより生み出される欠陥が挙げられる。重イオン照射は、Xe や Au などヘリウムよりも重い元素のイオンを加速器を用いて加速させ、高エネルギーのイオンビームとして照射を行うことである。高エネルギーのイオンビームは照射された超伝導層の結晶構造を超伝導物質から非超伝導物質へと変化させ、直線的な柱状欠陥を生み出す。また、この時生み出される柱状欠陥の大きさはイオン種、照射エネルギーに依存していることが知られている[3] [4]。超伝導作成時に人工ピンを導入する添加される物質として、 $BaZrO_3$ (BZO) や $BaHfO_3$ (BHO) などの BMO_3 (M: 金属) が挙げられる。これらの物質を成膜過程におけるターゲットとして添加を行うことで欠陥を生み出す。

1.6 縦磁界効果

円柱またはテープ状の超伝導体に対し電流と磁界を平行に流した状態により観測される様々な現象のことを縦磁界効果と呼ぶ。これらの現象のうち、注目すべきは縦磁界下において測定される臨界電流密度が通常の横磁界の臨界電流密度に比べて大きく増加することである。図 1.4 に Ti-Nb 円柱試料における縦磁界下及び横磁界下における臨界電流密度を示す。電流と磁界を平行にする縦磁界下においては、1.2 節で述べた Lorentz 力が働かないことから大電流を流すことが可能となる。図 1.5 に Nb₃Sn 薄膜に中性子照射を行った場合の縦磁界下及び横磁界下における臨界電流密度を示す。この結果は薄膜試料に対して中性子照射によりピンが導入されることにより臨界電流密度が上昇し、さらにピンニングの強さによってさらに臨界電流密度が上昇することを示している。このことから、試料にピンニング力の高い人工ピンを導入することは縦磁界効果の特性向上に有効であると見ることが可能である。

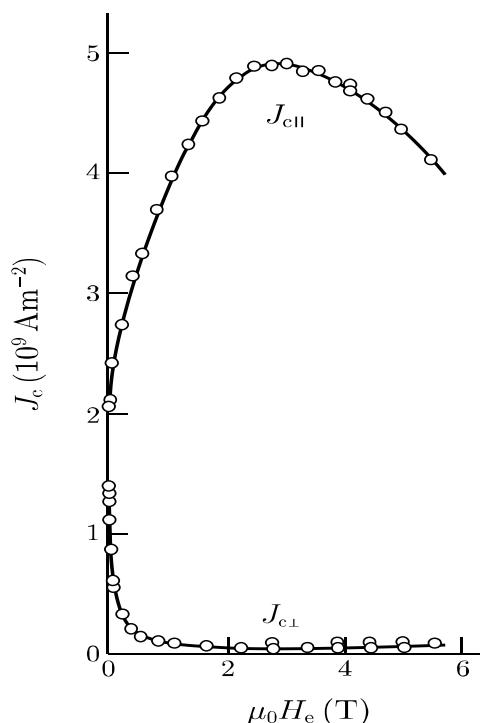


図 1.4 縦磁界及び横磁界下における Ti-Nb 円柱試料の臨界電流密度特性[5]

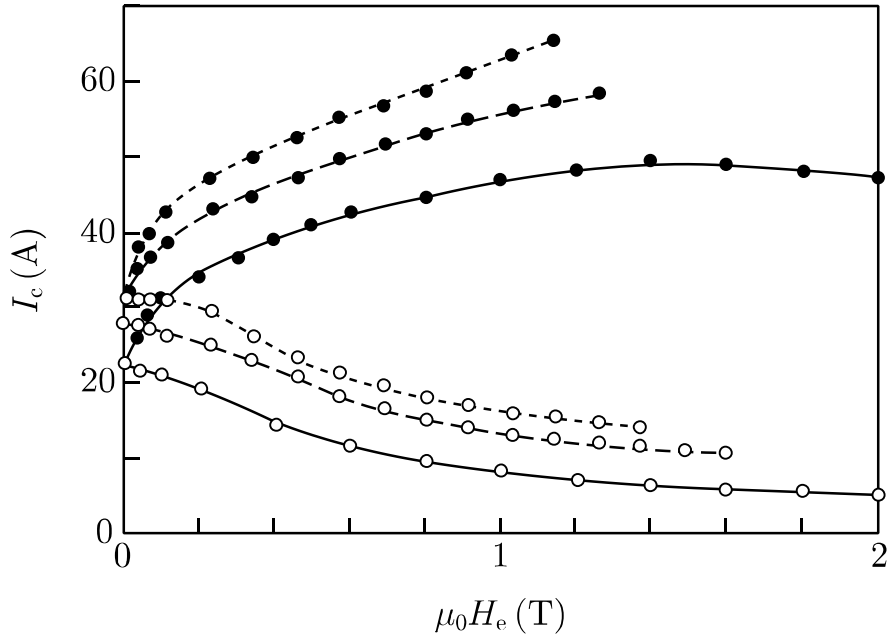


図 1.5 Nb₃Sn 薄膜に中性子照射を行った際の臨界電流密度特性[6]

1.7 縦磁界下における臨界電流密度

縦磁界下においては局所的に電流が磁界に平行となっており、磁束線に働く Lorentz 力が働かない、force-free 状態となっている。このとき流れる force-free 電流によって、force-free 状態の磁束線構造は図 1.6 のような剪断回転歪みが生じており、この歪みをなくすために force-free モーメントが働く。

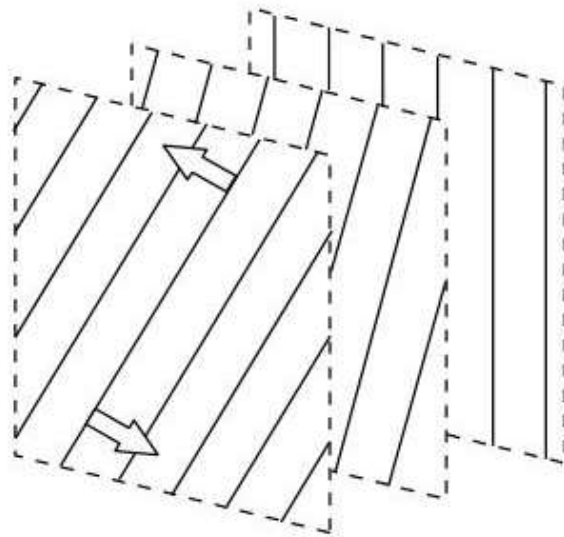


図 1.6 force-free 状態における磁束線の剪断歪み (矢印方向はモーメント)

縦磁界下における臨界電流密度は force-free モーメントとピン力のモーメントの釣り合いによって決定される[7]。force-free モーメントを Ω_c 、ピン力のモーメントを Ω_p とすると、

$$\Omega_c = \Omega_p \quad (1.3)$$

となり、ここで、 Ω_c は

$$\Omega_c = \frac{1}{6} B J_c y_0 \quad (1.4)$$

で与えられる。 y_0 は歪みの侵入深さであり、一定に保たれているとする。

また、 Ω_p は

$$\Omega_p = \sum_i f_{pi} l_i \quad (1.5)$$

で与えられる。 f_{pi} は i 番目のピンニングセンターのピン力、 l_i はピンニングセンターと相互作用する磁束線の有効回転半径であり、和は単位体積中においてとられる。強く相互作用する 1 つのピンニングセンター回りの局所的な磁束線の回転を考えると、 l_i は図 1.7 のように次に相互作用するピンニングセンターまでの距離で与えられる。したがって、 l_i の平均値は平均ピン間隔 d_p 程度となると予想される。

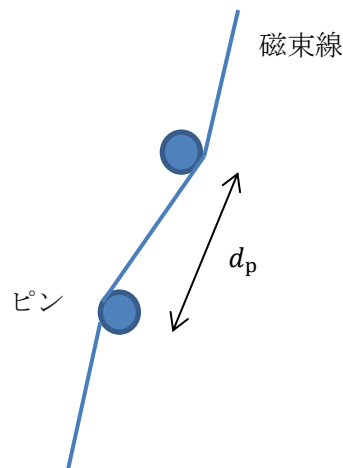


図 1.7 相互作用するピンニングセンター回りの局所的な磁束線の回転

1.8 縦磁界効果の応用

縦磁界効果の応用例として、縦磁界効果を利用した超伝導直流電力ケーブルの研究開発が進められている[8]。図 1.8 にその模式図を示す。縦磁界効果を利用した直流ケーブルの利点は通常の超伝導ケーブルに比べ電流容量を改善できる可能性があるといった点である。図 1.8 において、縦磁界効果を得るためには、ケーブルの内側導体に縦方向の磁界を加える必要がある。また、外側導体を流れる電流によって縦磁界を加えることができるよう、線材を一方方向にツイストさせ、外側導体は内側導体によって与えられた方位角方向の磁界を打ち消す役割をもつ。

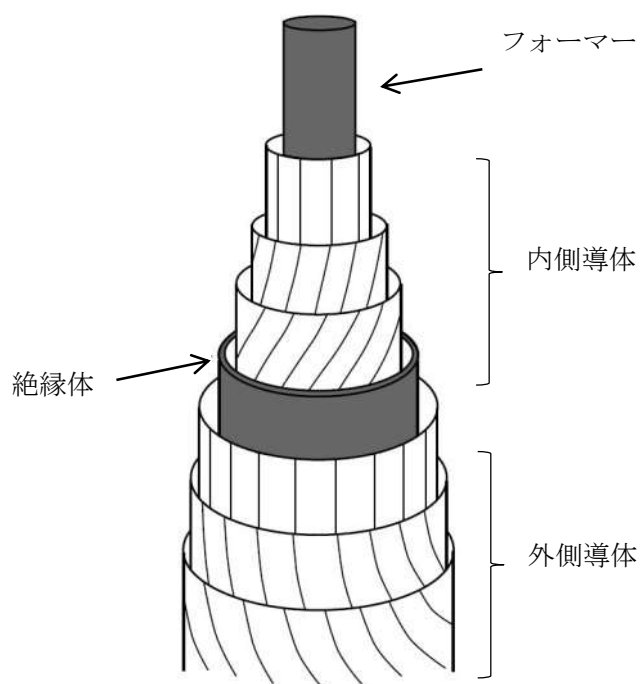


図 1.8 縦磁界効果を利用した超伝導直流電力ケーブル

1.9 本研究の目的

RE系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。応用においてはより高い臨界電流密度をもつ線材が求められ、また縦磁界効果は横磁界下に比べ臨界電流密度を大きく上昇させ、ピンニング力の強さによりその効果は高まることが報告されている。しかしながら、酸化物超伝導体の縦磁界下において有効なピンについて具体的には分かっておらず、さらなる調査が必要となる。本研究の目的は、高 J_c をもつ GdBCO コート線材に対し有効なピンとして知られる重イオン照射欠陥と、超伝導作製過程に添加できるナノサイズの欠陥を導入した試料の縦磁界下での J_c 特性を調査し、それぞれのピンが与える影響について調査した。

第 2 章

実験

2.1 試料

本研究で用いた試料は Fujikura 社にて作製された市販の GdBCO コート線材及び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) から提供された GdBCO コート線材である。

図 2.1 に Fujikura 社製の試料 (FYSC-SC05) の構造を示す。Hastelloy 基板上に IBAD 法による中間層 (Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CeO_2) を成膜し、その上に PLD 法により GdBCO を超伝導層として成膜し、Ag を保護層、Cu を安定化層としている。

図 2.2 に ISTEC-SRL 製の試料の構造を示す。Hastelloy 基板上に IBAD 法による中間層 (GdZrO 、 MgO 、 LaMnO_3 、 CeO_2) を成膜し、その上に PLD 法により GdBCO を超伝導層として成膜し、Ag を保護層としている。

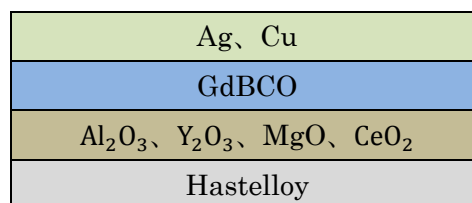


図 2.1 試料構造の模式図 (Fujikura 社)

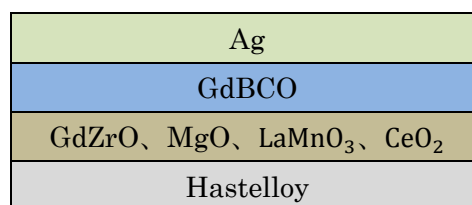


図 2.2 試料構造の模式図 (ISTEC-SRL)

本研究では重イオン照射及び成膜時に導入されるピンの導入前後の変化を見るために、以下の 6 枚の試料について測定を行った。Fujikura 社製の試料の諸元を表 2.1、ISTEC-SRL の試料の諸元を表 2.2 に示す。

表 2.1 試料の諸元 1

	試料	導入ピン	マッチング磁界 B_{ϕ} [T]	超伝導層厚 d [μm]
#1 (pure)	F_pure	-	-	1.2
#2 (Au0.5T)	F_0.5T	Au イオン	0.5	1.2
#3 (Au1.0T)	F_1.0T	Au イオン	1.0	1.2

表 2.2 試料の諸元 2

	試料	導入ピン	ピン添加量 [mol%]	超伝導層厚 d [μm]
#4 (pure2)	I_pure	-	-	2.6
#5 (BZO)	I_BZO	BZO	3.5	2.4
#6 (BHO)	I_BHO	BHO	3.5	2.5

ここで#1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) は長尺化された市販のコート線材であり、#4 (pure2)、#5 (BZO)、#6 (BHO) は研究段階にある短尺サンプルであることを明記しておく。#5 (BZO) 及び#6 (BHO) の試料についてはそれぞれ BaZrO_3 (BZO) と BaHfO_3 (BHO) が成膜時に PLD 法を用いてピン添加量 3.5mol% のナノロッド状のピンとして導入されている。BZO ピンと BHO ピンについて、厚い試料に対し BZO ピンを導入した場合、ピンの成長方向に角度分布が生じる fireworks 構造がみられることが知られている。[9] 一方で、BHO ピンに関しては厚い試料に対しピンの導入を行った場合でも、多くのピンが c 軸方向に平行に成長することがわかっており、さらには BHO ピンに比べ成長するピン径が小さいことが報告されている [10]。試料のピン径は透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) により BZO が約 5.6nm、BHO が約 4.5nm 程度の大きさで見積もられている。そのため、今回導入されたピンについても BHO ピンがより c 軸方向に対し直線的なピンが導入されており、ピン径がより小さいピンが導入されていると考えられる。以上のことから、今回導入された BZO、BHO ピンの違いはピンの直線性、ピン径の大きさであると考えられる。

2.2 試料加工

すべての試料について、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。また、#2 (Au0.5T) 及び#3 (Au1.0T) の試料については日本原子力開発機構にて Au イオンを用いた照射エネルギー 320MeV の重イオン照射による柱状ピンの導入を行って頂いた。マイクロブリッジ加工及び重イオン照射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。

① 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。

② 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。

③ 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。

④ 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。

⑤ 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。

2.2.2 重イオン照射

試料に対して後天的に柱状ピンを導入する手段として重イオン照射が挙げられる。本研究では試料のマイクロブリッジ加工を施した後、日本原子力機構にて Au イオンを用いた重イオン照射を行うことで柱状ピンを導入した。照射は 2 枚の試料に対して行い、いずれも照射エネルギーは 320MeV、線材の面方向に対して垂直方向 (c 軸方向) に行った。照射量は磁束線密度と欠陥の密度が等しくなるマッチング磁界 B_ϕ において、それぞれ 0.5 T、1.0 T に相当する量である。マッチング磁界 B_ϕ は、

$$B_\phi = \frac{2\phi_0}{\sqrt{3}a_f^2} \quad (2.1)$$

で表される。 ϕ_0 は磁束の最小単位である磁束量子 ($= 2.0679 \times 10^{-15} [\text{Wb}]$) を示す。
 ここで a_f は磁束線の格子間隔を示し、 $B_\phi = 0.5 \text{ T}$ では $a_f = 69 \text{ nm}$ 、 $B_\phi = 1.0 \text{ T}$ では $a_f = 49 \text{ nm}$ で
 換算される。また、マッチング磁界と照射密度 $\phi_t [\text{cm}^{-2}]$ との間には、

$$B_\phi = \phi_0 \phi_t \quad (2.2)$$

の関係がある。したがってマッチング磁界は照射密度 ϕ_t でも表され、 $B_\phi = 0.5 \text{ T}$ では
 $\phi_t = 2.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、 $B_\phi = 1.0 \text{ T}$ では $\phi_t = 4.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で換算される。

図 2.3 に試料に導入された重イオン照射欠陥及び本研究での電流通電方向と印加磁界方向
 の模式図を示す。

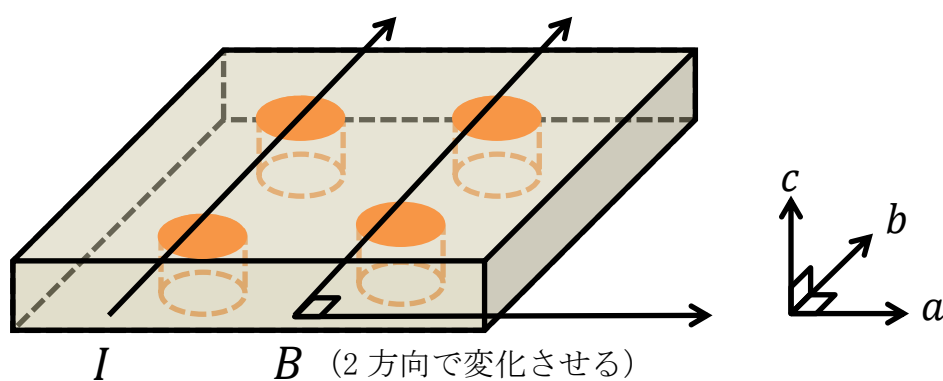


図 2.3 重イオン照射の模式図

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 2.4 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。

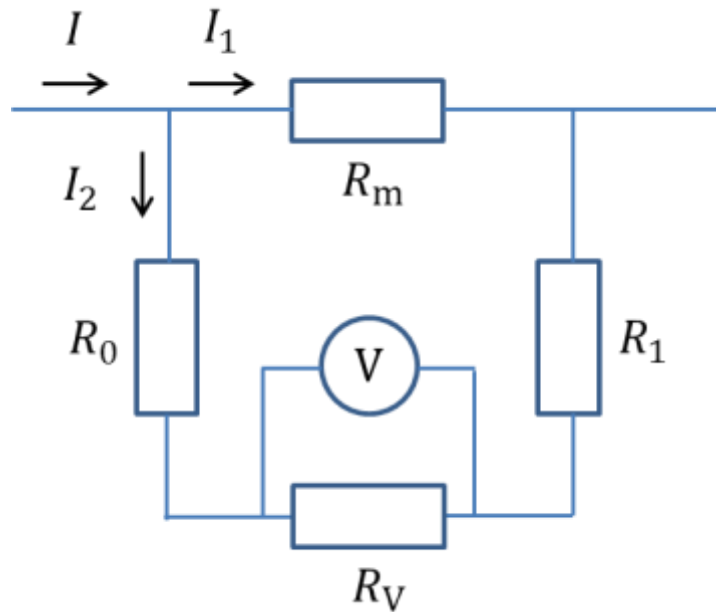


図 2.4 四端子法の回路図

2.3.2 測定と評価

本実験では、ブリッジ幅 $w = 100\mu\text{m}$ 、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 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。また、得られた $E-J$ 特性から n 値特性を求めた。 n 値とは超伝導体の電圧特性の立ち上がりの指標であり、 $E \propto J^n$ の関係がある。 n 値は $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{V/m}$ で決定した。磁界は液体窒素温度での使用が可能な 1.0 T Bi-2223 超伝導マグネットを用いて加えた。線材の ab 面内において通電電流と印加磁界の向きが平行な状態を縦磁界 ($B \parallel I$)、向きが垂直な状態を横磁界 ($B \perp I$) とし、それぞれの $J_c - B$ 特性を $0\text{ T} \sim 0.5\text{ T}$ の範囲で測定した。図 2.5 に縦磁界と横磁界における試料の電流通電方向と印加磁界方向を示す。

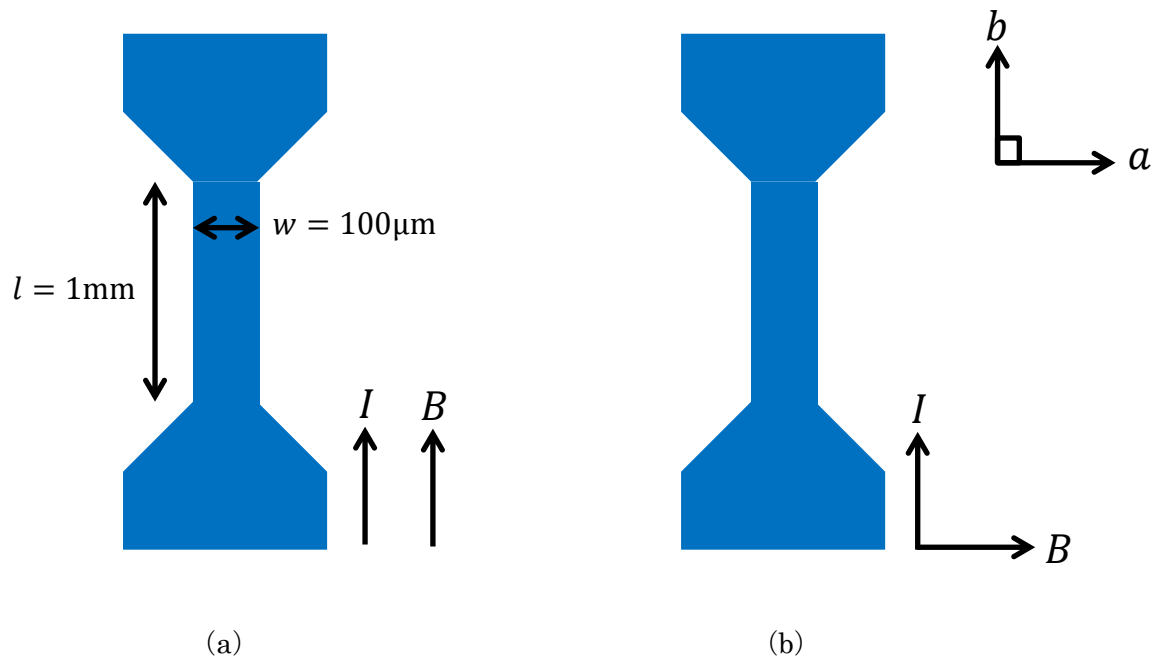


図 2.5 縦磁界と横磁界における試料の電流通電方向と印加磁界方向
 (a) が縦磁界 ($B \parallel I$)、(b) が横磁界 ($B \perp I$) を示す。

第3章

実験結果及び考察

3.1 $E - J$ 特性

図 3.1 から図 3.6 に各試料の $E - J$ 特性を示す。縦磁界下、横磁界下ともに電界の立ち上がりを確認し、ここから J_c を決定した。

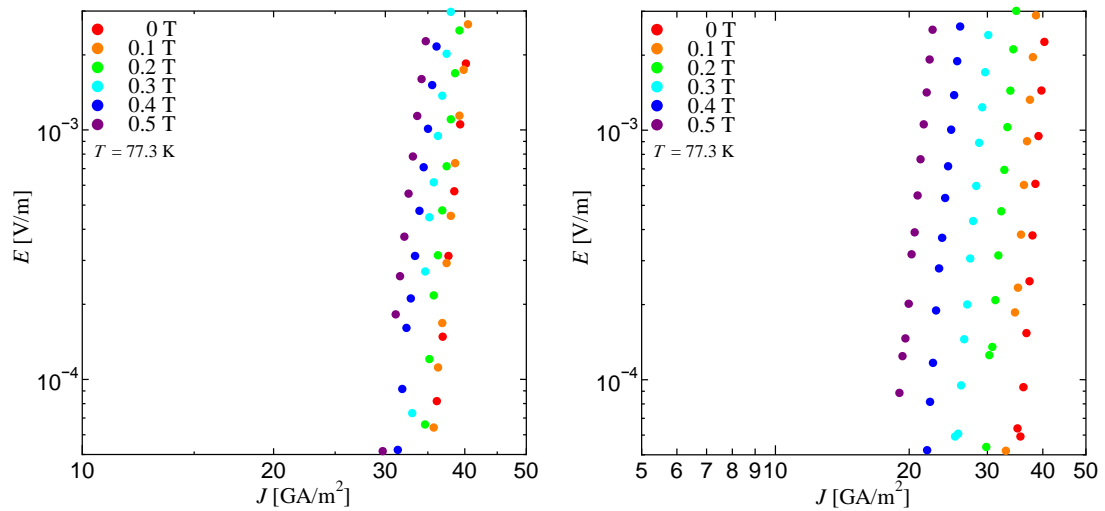


図 3.1 #1 (pure1) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性

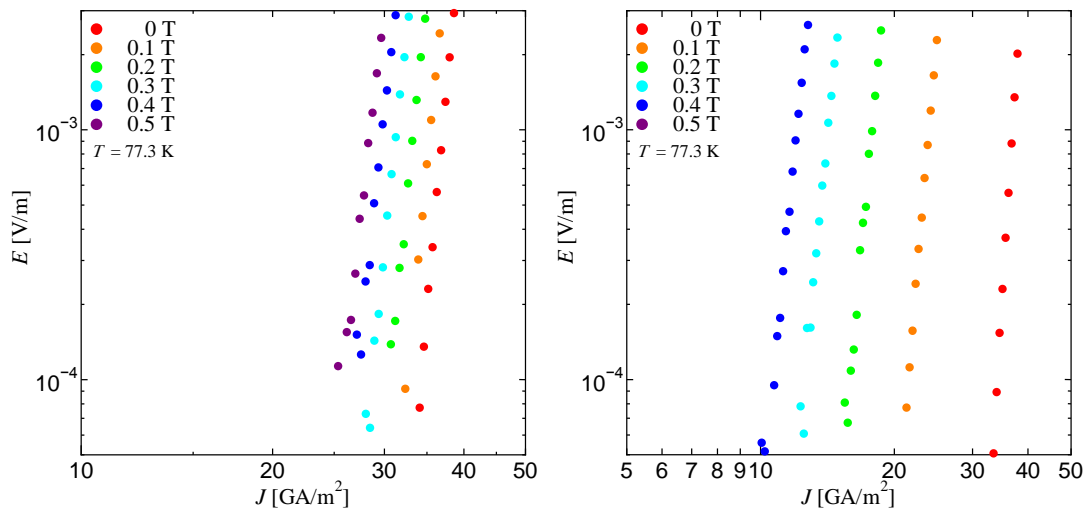


図 3.2 #2 (Au0.5T) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性

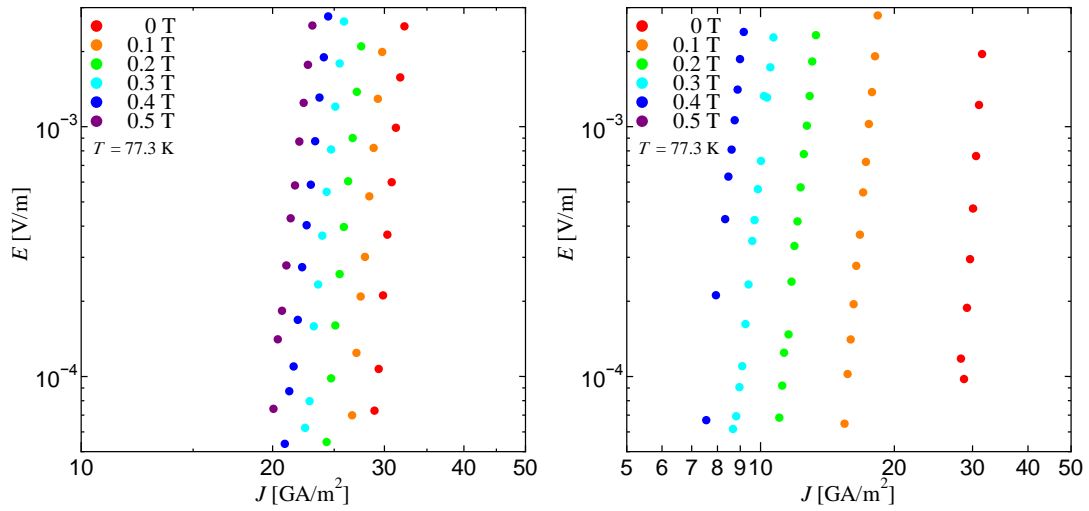


図 3.3 #3 (Au1.0T) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性

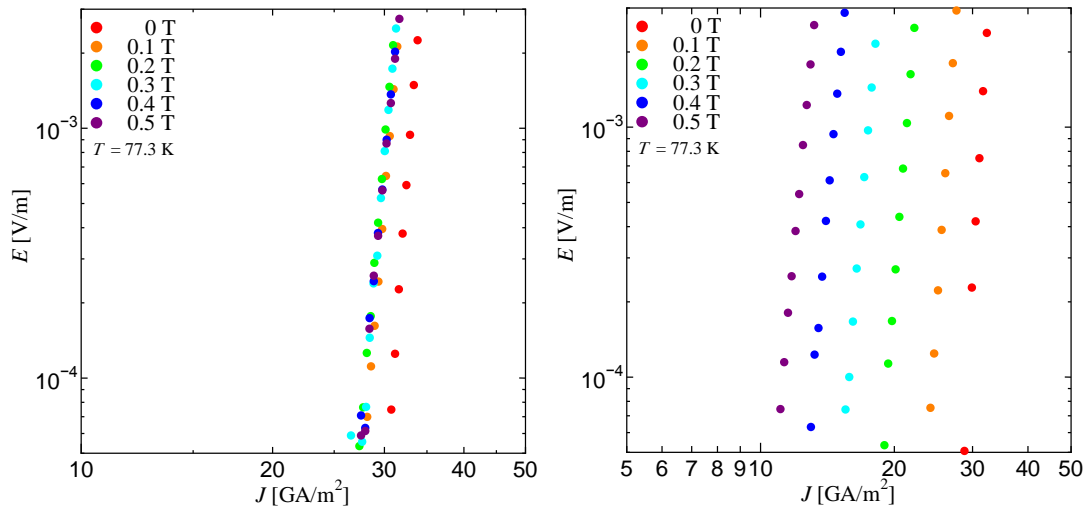


図 3.4 #4 (pure2) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性

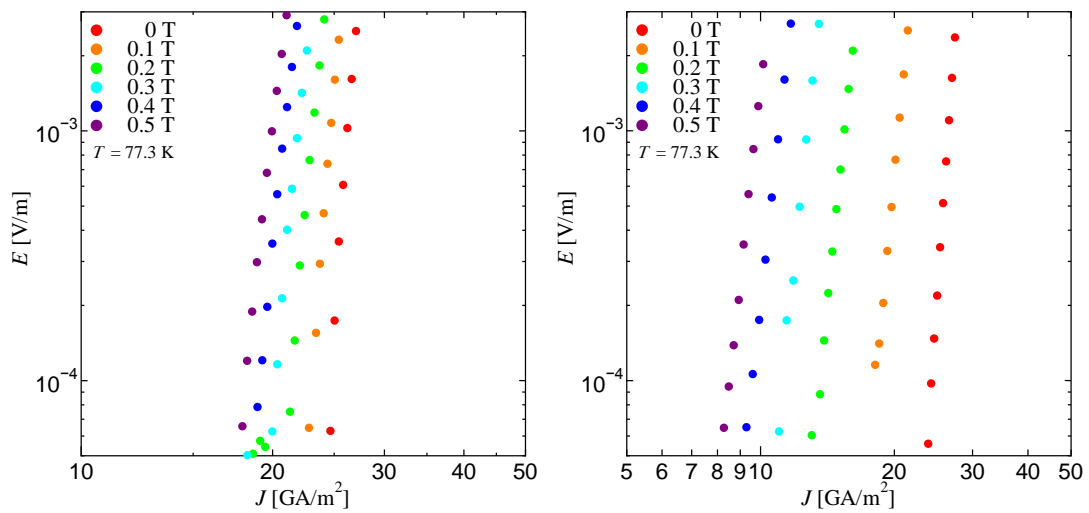


図 3.5 #5 (BZO) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性

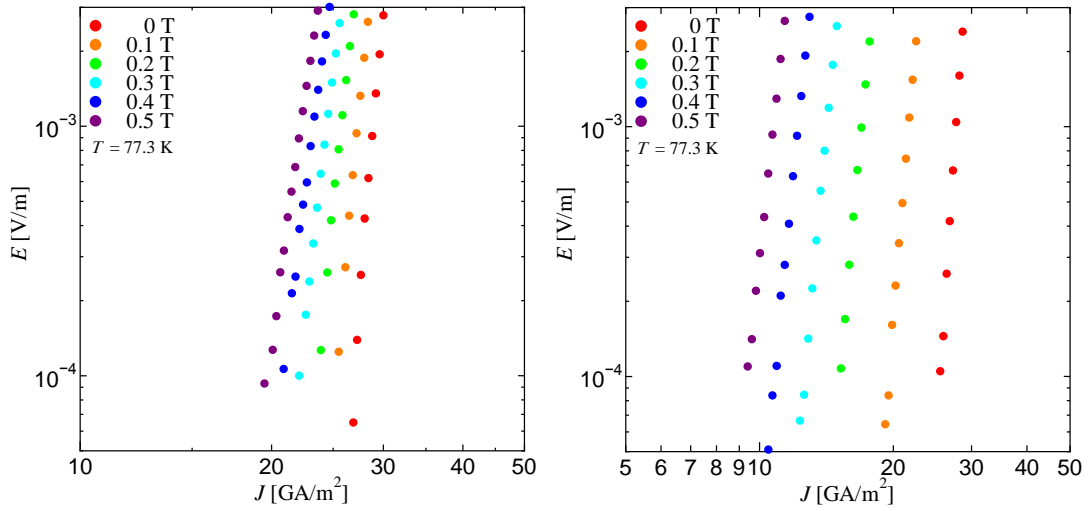


図 3.6 #6 (BHO) の縦磁界下及び横磁界下での $E - J$ 特性

3.2 n 値特性

3.1 節で得られた $E - J$ 特性から n 値特性を求めた。図 3.7 に #1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の縦磁界下及び横磁界下での n 値特性を示す。縦磁界下において、#1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) は n 値特性の差異があまりみられない。横磁界下においては、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の n 値特性が #1 (pure1) に比べ低下していることがわかる。これは重イオン照射による影響と考えられる。

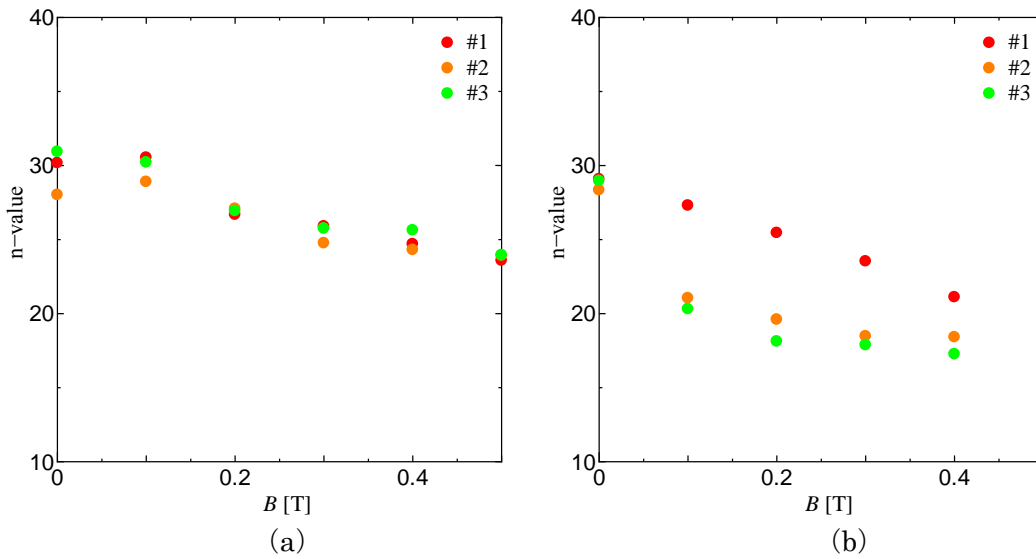


図 3.7 #1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の n 値特性。

(a) 縦磁界下 (b) 横磁界下

図 3.8 に#4 (pure2)、#5 (BZO)、#6 (BHO) の縦磁界下及び横磁界下での n 値特性を示す。#5 (BZO) と#6 (BHO) について比較すると、縦磁界下において#5 (BZO) の方が n 値がより高い一方で、横磁界下においては#6 (BHO) の方が n 値がより高いことがわかる。この理由については分かっておらず、さらなる調査が必要となる。

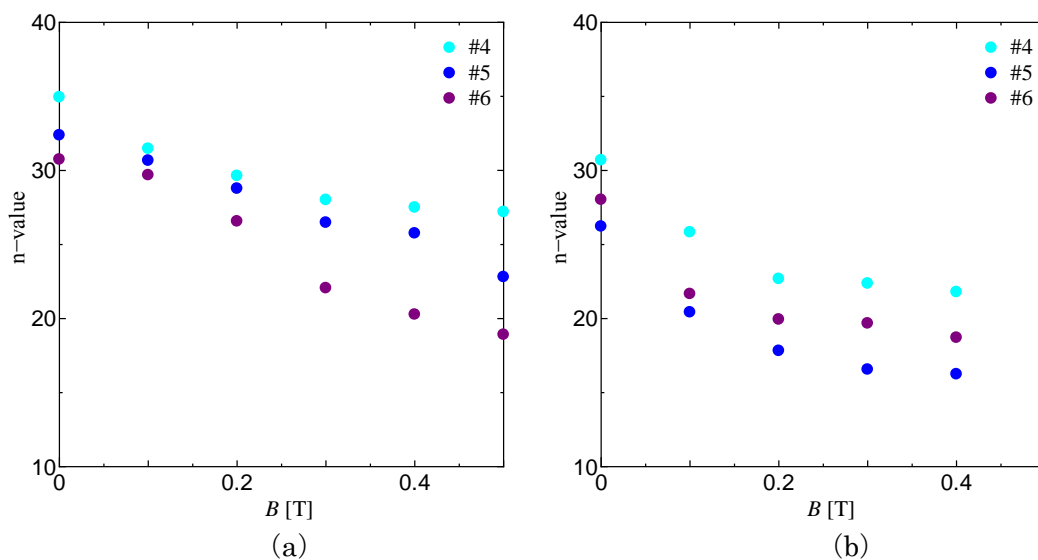


図 3.8 #4 (pure2)、#5 (BZO)、#6 (BHO) の n 値特性。
(a) 縦磁界下 (b) 横磁界下

3.3 $J_c - B$ 特性

図 3.9 に#1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の $J_c - B$ 特性及びそれに対し自己磁界による規格化を行ったものを示す。(a) について、縦磁界下における磁界依存性はすべての範囲において横磁界における磁界依存性より優れた特性を示しており、縦磁界効果による J_c 増加を確認した。重イオン照射によるピンの導入前後である#1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) について、#2 (Au0.5T) における自己磁界の J_c は#1 (pure1) に比べ約 6.3% 減少しており、#3 (Au1.0T) における自己磁界の J_c は約 20%減少している。これは重イオン照射における照射量の大きさに依存すると見ることができる。照射量の大きいものほど線材に対し高密度に欠陥が作られるが、欠陥部分は超伝導電流を担うことができなくなるために、流れる電流量が減少したと考えられる。(b) について規格化を行った際の磁界依存性の推移をみると、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) のいずれも#1 (pure1) より低い割合で推移しており、照射量の多い#3 (Au1.0T) の方がより低い推移を示している。#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の横磁界下における推移は縦磁界下の推移と比較すると大きく、これは重イオン照射の柱状ピンの導入による線材の面内に対する損傷が大きく、電流路の妨げとなるため電流が迂回することにより縦磁界状態が低下したものと考えられる。

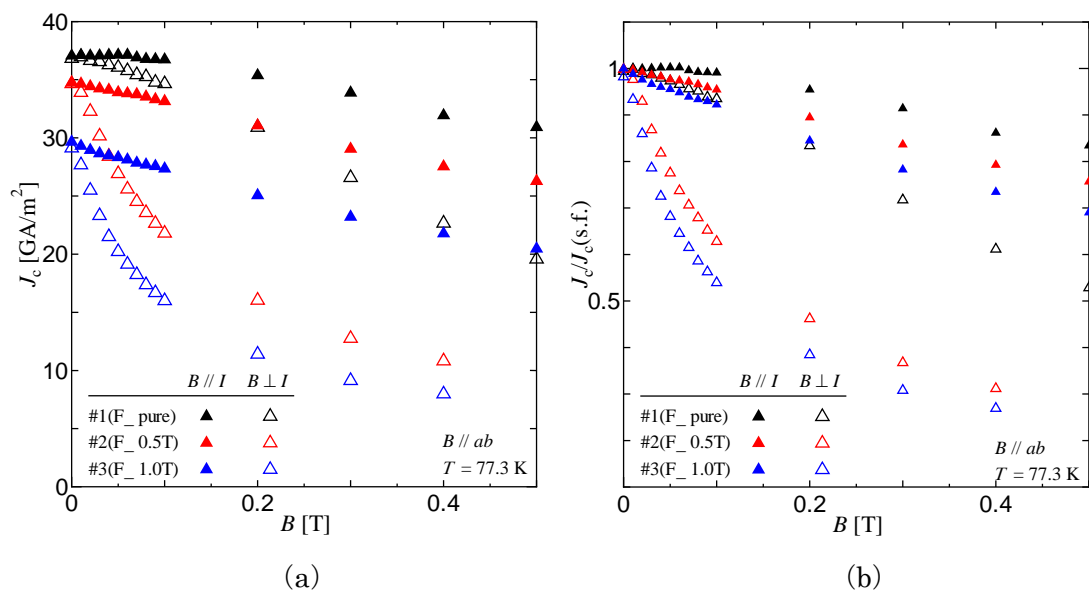


図 3.9 (a) #1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の $J_c - B$ 特性。
(b) 自己磁界による規格化を行ったもの。

図 3.10 に#4 (pure2)、#5 (BZO)、#6 (BHO) の $J_c - B$ 特性及びそれに対し自己磁界による規格化を行ったものを示す。(a) について、#1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) と同様に縦磁界下における磁界依存性はすべての範囲において横磁界における磁界依存性より優れた特性を示しており、縦磁界効果による J_c 増加を確認した。#5 (BZO) における自己磁界の J_c は#4 (pure2) に比べ約 21%減少しており、#6 (BHO) における自己磁界の J_c は約 13%減少している。この減少は試料の成膜温度などの条件に依存するものと考えられる。磁界依存性について縦磁界下、横磁界下両方において#5 (BZO) は#6 (BHO) より低い特性を示している。これは 2.1 節で述べた#5 (BZO)、#6 (BHO) のピンの直線性、ピン径の大きさの違いによるものであり、#5 (BZO) と#6 (BHO) のピン添加量は同じ 3.5mol% であるが、#5 (BZO) は#6 (BHO) に比べピンの成長方向が c 軸方向に対しより斜めであり、またピン径が大きいことから非超伝導相領域がより増加し、低い特性を示していると考えられる。(b) について規格化を行った際の磁界依存性の推移をみると、#4 (pure2) は 0.2T 以降磁界に依存していないことがわかる。この結果は#4 (pure2) に積層欠陥などの自然ピンの働きがよく作用しているのではないかと予想される。#5 (BZO)、#6 (BHO) は#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) と同様に J_c は低下するが、その比率は小さく、これは重イオン照射のようなダメージの影響が無いとみることができる。#5 (BZO) と#6 (BHO) の増加率について、#6 (BHO) の方がわずかに高い推移を示しており、この理由も#5 (BZO)、#6 (BHO) のピンの直線性、ピン径の大きさの違いによるものとみられ、縦磁界下においてはピン径の小さく、 c 軸方向に対して直線性の高いピンが有効に作用すると考えられる。また、0 - 0.1 T の範囲においては#5 (BZO)、#6 (BHO) は#4 (pure2) よりもわずかに高い磁界依存性の傾向があることがわかる。これは縦磁界下におけるピン導入による J_c 向上の効果がよく表れたものとみられる。しかしながら、#5 (BZO)、#6 (BHO) もそれ以降は J_c が低下している。これはどちらのピンも柱状ピンであることから、電流路の妨げとなっていることが原因であり、縦磁界状態が低下したものと考えられる。

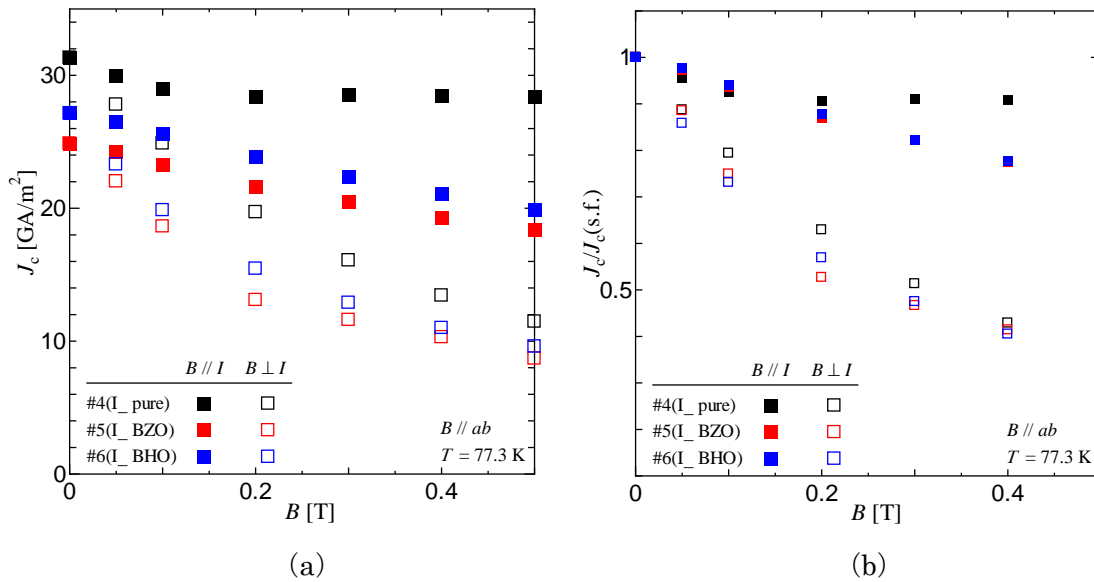


図 3.10 (a) #4 (pure2)、#5 (BZO)、#6 (BHO) の $J_c - B$ 特性。
(b) 自己磁界による規格化を行ったもの。

3.4 縦磁界対横磁界の J_c の推移

3.2 節で得られた $J_c - B$ 特性について、縦磁界下における J_c と横磁界下における J_c の増磁における関係をみる。図 3.11 に縦磁界対横磁界の増磁による J_c の推移を示す。プロットは自己磁界、0.1 T、0.2 T、0.3 T、0.4 T における J_c を示している。#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) について、 J_c 推移の形が類似しており、#3 (Au1.0T) は #2 (Au0.5T) の推移が下にシフトした傾向がみられる。#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T) の条件の違いは照射量の差であり、照射量が大きいほど推移が下にシフトすると見られる。また、自己磁界 J_c 自己磁界から 0.1T の推移において、縦磁界と横磁界の J_c に大きな差が生じていることがわかる。#5 (BZO)、#6 (BHO) についても J_c 推移の形が類似しており、#6 (BHO) は #5 (BZO) の推移が下にシフトした傾向がみられる。#5 (BZO)、#6 (BHO) の違いはピン径の大きさ、直線性であり、よりピン径が大きく、ピンの直線性が低いものほど推移が下にシフトすると考えられる。#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T)、#5 (BZO)、#6 (BHO) について、いずれも左下がりの傾向を示しており、増磁により縦磁界下における J_c が横磁界下における J_c を上回る、左上がりの傾向となるような結果は得られなかった。

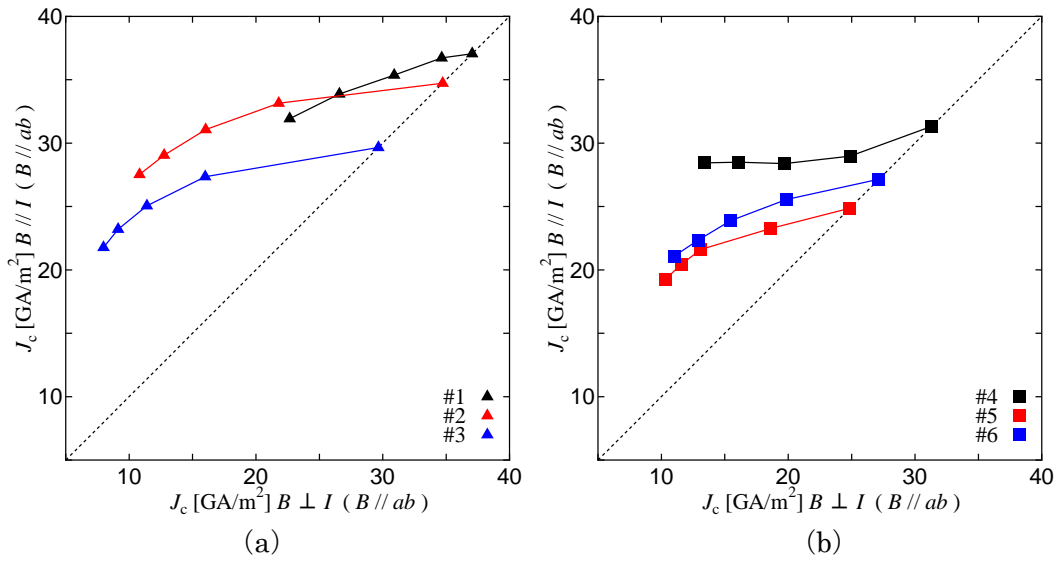


図 3.11 縦磁界対横磁界の増磁による J_c の推移
 (a) #1 (pure1)、#2 (Au0.5T)、#3 (Au1.0T)
 (b) #4 (pure2)、#5 (BZO)、#6 (BHO)

第 4 章

まとめ

本研究では高 J_c をもつ GdBCO コート線材に対し有効なピンとして知られる重イオン照射欠陥と、超伝導作製過程に添加できるナノサイズの欠陥を導入した試料の縦磁界下での J_c 特性を調査し、それぞれのピンが与える影響について調査した。

重イオンとして Au イオンを照射量 $B_\phi = 0.5\text{T}$ 、 1.0T で照射した試料の $J_c - B$ 特性を調査したところ、縦磁界効果による J_c の向上を確認した。自己磁界に対する増加率に注目した場合、照射量の多い線材ほど縦磁界での J_c の減少率が大きくなった。

ナノサイズの欠陥として、添加量 3.5mol%のナノロッド状 BZO、BHO ピンの導入された試料の $J_c - B$ 特性を調査したところ、同じく縦磁界効果による J_c の向上を確認した。特性に関して、BZO ピンに比べ BHO ピンの方が有効に作用したことから、ピン径が小さく、直線性の高いピン形状が電流路を妨げないために縦磁界に有効に作用するものと考えられる。

今回調査を行ったピンはいずれも c 軸方向に導入される柱状ピンであるが、いずれも縦磁界効果に対して大きく有効であるといった効果は得られなかった。今後の課題として、縦磁界下において電流路を妨げないピンの導入が望まれる。

謝辞

本研究を行うにあたり、様々なご指導、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。重イオン照射を行って下さった日本原子力機構の岡安悟氏、試料を提供して下さった ISTECSRL に深く感謝いたします。最後に、多忙時に実験を手伝っていただいた大隈氏、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深く感謝いたします。

参考文献

- [1] フジクラ技報 No.121 (2011)33-41
- [2] 村上 雅人 著：高温超伝導体の材料科学 応用への礎として, 内田老鶴圃(1999)
- [3] M.Sasase, S.okayasu, H.Kurata, K.Hojou Physica C 357 (2001) 497.
- [4] M.Sasase, S.okayasu, H.Kurata, K.Hojou Jour.Elec.Micro.51 (2002) S335.
- [5] Yu. F. Bychikov, et al., 1969 JETP Lett. 9 404.
- [6] G.W. Cullen and R.L. Novak, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 147.
- [7] 松下 照男 著：磁束ピンニングと電磁現象, 産業図書(1994) p183
- [8] T. Matsushita, V. S. Vyatkin, M. Kiuchi, E. S. Otabe : J. Cryo. Soc. Jpn. Vol. 48 No. 11 (2013)
- [9] A. Ichinose, P. Mele, T. Horide, K. Matsumoto, G. Goto, M. Mukaida, R. Kita, Y. Yoshida, and S. Horii: Physica C 468 (2008) 1627-1630.
- [10] D. Yokoe, T. Kato, H. Tobita, A. Ibi, M. Yoshizumi, T. Izumi, T. Hirayama, and Y. Shiohara: J. Mater. Sci. 48 (2013) 125-131.