

磁束クリープ・フローモデルを用いた
市販 RE 系コート線材の電流 - 電圧特性の解析

木内研究室

15232210

濱久保 翔吾

平成 29 年 3 月 1 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 第一種超伝導体と第二種超伝導体.....	1
1.3 磁束ピンニング.....	2
1.4 高温超伝導体.....	2
1.4.1 銅酸化物超伝導体.....	3
1.4.2 RE系超伝導体.....	3
1.4.3 Bi系超伝導体.....	3
1.5 基板作製.....	4
1.5.1 IBAD法による二軸配向.....	4
1.5.2 配向Niクラッド基板.....	4
1.6 超伝導層の成膜方法.....	4
1.6.1 MOCVD法による超伝導層の成膜.....	4
1.6.2 PLD法による超伝導層の成膜.....	5
1.6.3 MOD法による超伝導層の成膜.....	5
1.7 RE系コート線材の現状.....	5
1.8 磁束クリープ・フローモデル.....	6
1.8.1 磁束クリープ.....	6
1.8.2 磁束フロー.....	8
1.8.3 ピンポテンシャル.....	9
1.8.4 磁束クリープ・フローモデル.....	11
1.9 本研究の目的.....	12
第2章 実験.....	13
2.1 試料諸元.....	13
2.2 試料加工.....	13
2.2.1 マイクロブリッジ加工.....	14
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.....	16
3.1 $E-J$ 特性.....	16
3.2 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

4.1.1	実験値と理論値の比較	19
4.1.2	ピンニング・パラメータ	20
4.1.3	SuperPower 社で作製された MOCVD 法 GdBCO コート線材との比較	23
4.1.4	住友電気工業で作製された配向 Ni クラッド基板 PLD 法 GdBCO コート線材との比較.....	23
第5章	まとめ	24
参考文献	25
謝辞	26

図目次

図 1.1	磁束バンドルとエネルギーの関係.....	6
図 1.2	磁束フローの概念図.....	8
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.....	10
図 2.1	本研究に使用した市販コート線材.....	13
図 2.2	直流四端子法の測定回路.....	15
図 2.3	マイクロブリッジ加工後の試料.....	15
図 3.1	$B//ab$ の $E - J$ 特性.....	16
図 3.2	$B//c$ の $E - J$ 特性.....	17
図 3.3	各磁界の n 値.....	17
図 3.4	$B//ab$ 及び $B//c$ の $J_c - B$ 特性.....	18
図 4.1	$B//ab$ における $E - J$ 特性の実験値と理論値の比較.....	19
図 4.2	$B//c$ における $E - J$ 特性の実験値と理論値の比較.....	20
図 4.3	$B//ab$ 及び $B//c$ における J_c の実験値と理論値の比較.....	20
図 4.4	$E - J$ 特性の実験値と理論値の比較の例.....	22

表目次

表 2.1	試料諸元	13
表 4.1	解析に用いたパラメータ	21
表 4.2	$B//ab$ におけるピンニング・パラメータ	21
表 4.3	$B//c$ におけるピンニング・パラメータ	21
表 4.4	SCS4050CF の $B//ab$ におけるピンニング・パラメータ	21
表 4.5	SCS4050CF の $B//c$ におけるピンニング・パラメータ	21
表 4.6	過去の解析で得られたパラメータ	21
表 4.7	試料諸元	22
表 4.8	配向 Ni クラッド基板 PLD 法 GdBCO コート線材の $B//ab$ におけるピンニング・ パラメータ	22
表 4.9	配向 Ni クラッド基板 PLD 法 GdBCO コート線材の $B//c$ におけるピンニング・ パラメータ	22

第 1 章 序論

1.1 はじめに

1908年にオランダの Kamerlingh Onnes は世界で初めてヘリウムの液化に成功した。さらに、1911年に液体ヘリウムを用いて水銀の電気抵抗を測定中、4.2Kの温度で水銀の電気抵抗がゼロになることを発見した。このような現象を起こす物質は超伝導体と呼ばれ、電気抵抗ゼロの性質を持つことから様々な機器への応用が期待された。[1]しかし、当初発見された超伝導体の多くがわずかな磁界で電気抵抗ゼロの性質を失ってしまい、応用は難しいと考えられた。このように超伝導体はある温度、磁界の範囲内でのみその特性を示し、これらの超伝導現象を示さなくなる温度、磁界をそれぞれ臨界温度 T_c 、臨界磁界 B_c と呼ぶ。その後も超伝導現象の発現機構や性質に関する研究が進められ、1933年に W. Meissner と R. Ochsenfeld によって超伝導体の持つ完全反磁性(マイスナー効果)が証明された。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。さらに、1957年に J.Bardeen と L.N.Cooper および J.R.Shrieffer により、BCS 理論が提唱され超伝導発現機構が解明された。BCS 理論によると T_c は 30K を超えないと予想されていたが、1986年に J. G. Bednorz, K. A. Müller らによって La-Ba-Cu-O 系の超伝導体が発見され、30K を超える温度で超伝導が発現する可能性が示された。この発表以降、世界各国で高温超伝導体の探索が続けられ、1年後の 1987年には液体窒素の沸点である 77.3K を超える T_c を持つ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)が発見された。このような高い T_c を持つ超伝導体は高温超伝導体と呼ばれ、その中でも銅酸化物であるものを銅酸化物超伝導体と呼ぶ。これらの超伝導体は液体ヘリウムに比べて安価な液体窒素で超伝導状態となるため、様々な機器への応用の可能性や冷却コストの低減などの点から大きな注目を浴びた。しかし、これらの高温超伝導体は作製が容易ではないため、今日も研究が進められている。

1.2 第一種超伝導体と第二種超伝導体

超伝導体は臨界温度 T_c 、臨界磁界 B_c の範囲内で超伝導現象を示すが、このうち磁界に対する挙動の違いによって第一種超伝導体と第二種超伝導体に分けられる。どちらの超伝導体も臨界磁界 B_c まではマイスナー効果を示し、磁界の侵入を拒むように振舞う。しかし、 B_c を超えた磁界を加えた際の振る舞いが両者で異なる。第一種超伝導体は、磁界の強さが臨界磁界 B_c を超えた際、磁界が超伝導体の内部に侵入し、マイスナー効果を示さなくなり、超伝導特性を失ってしまう。第二種超伝導体では下部臨界磁界 B_{c1} と上部臨界磁界 B_{c2} の2種類が

存在し、磁界の強さが B_{c1} 以下の時は、第一種超伝導体と同様にマイスナー効果を示す。磁界の強さが B_{c1} から B_{c2} の間ではマイスナー効果を失うが超伝導状態は保ったままであり、この点が第一種超伝導体と異なる。この時の超伝導体内部は磁束量子と呼ばれる最小単位で磁束が存在し、磁束が侵入しているながら超伝導体を保つ混合状態となっている。さらに第二種超伝導体では不可逆磁界 B_i が存在する。第二種超伝導体では前述した混合状態となることで高温域でも超伝導状態を保つことができ、外部磁界が B_{c2} に達するまで電気抵抗なしで流すことが出来る電流が存在するはずである。しかし、外部磁界が B_{c2} 以下であっても磁束ピンニングが働かなくなり、電気抵抗なしに流すことのできる電流がゼロとなる磁界が存在する。これを不可逆磁界 B_i という。

1.3 磁束ピンニング

磁界中において超伝導体に電流を流すと超伝導体内部に侵入している磁束に Lorentz 力が生じる。この Lorentz 力によって磁束線が運動してしまうと誘導起電力が生じ、電気抵抗が生じる。よって、電気抵抗をゼロにするには誘導起電力を生じさせないように磁束線の運動を止める必要がある。この磁束線の運動を止めようとする力が磁束ピンニングと呼ばれる。この磁束ピンニングは、超伝導体内部の転移、常伝導析出物、格子欠陥等により引き起こされる。また、人工的に欠陥を作り出すことで磁束ピンニングを故意に引き起こすこともできる。こうした欠陥をピンニング・センターと呼び、Lorentz 力による磁束線の運動を打ち消すようにそれらの臨界点まで妨げ続け、電気抵抗がゼロで臨界点まで電流を流すことができる。

第二種超伝導体内部に大きさ B の磁束線が侵入している状態で、大きさ $J = J_c$ の電流密度の電流を流したとき、磁束線に働くピンニング力 F_p と Lorentz 力 F_L はつり合っており、

$$F_p = J_c B \quad (1.1)$$

となる。(1.1)式を変形すると

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

となり、(1.2)式より F_p を向上させることで J_c を向上させることができると分かる。

1.4 高温超伝導体

高温超伝導体とは日本工業規格(JISH7005)によれば、「一般的に約 25K 以上の臨界温度を持つ超伝導体」とある。これに当てはまる超伝導体には MgB_2 、銅酸化物超伝導体、鉄ヒ素系超伝導体がある。しかし、臨界温度が 90K を超えるものが一般的になった今では液体窒素温度 77K 以上で超伝導状態に転移するものを高温超伝導体と呼ぶことが多い。

ここでは特に液体窒素温度以上で超伝導状態に転移するため、様々な応用が期待され研究が進められている銅酸化物超伝導体について説明する。

1.4.1 銅酸化物超伝導体

銅酸化物超伝導体は結晶内に CuO_2 面を持ち、超伝導層の CuO_2 面とブロック層が相互に積み重なった構造を持つ。銅酸化物超伝導体の特徴の一つとして電流特性の異方性が挙げられる。これはペロブスカイト構造と呼ばれる結晶構造に起因するもので、 CuO_2 面に平行な方向には電気伝導性が良い。しかし、 CuO_2 面に垂直な方向にはブロック層の影響により電気伝導性が劣る。高い臨界温度を持つものが多く、液体窒素の沸点である 77.3 K を超えるものも存在し、安価な液体窒素を用いた運用が可能であるため、高温超伝導体として今後の応用が期待されている。

1.4.2 RE 系超伝導体

酸化物超伝導体の一つとして、RE 系超伝導体がある。RE 系超伝導体は、金属超伝導体と比べて T_c が高く、高磁界下において高い J_c 特性を持つ[2]。組成式は、RE-Ba-Cu-O と表記することができる。RE 系超伝導体の中で、最も研究が進められているのは Y-Ba-Cu-O 系超伝導体である。YBCO の T_c は約 90K 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知られている。一般に、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。しかし、置き換える元素のイオン半径が大きいと、超伝導層の成膜過程で別の物質が作られやすくなり、これは制御困難である。そのため、置き換える元素は、希土類元素の中で中程度のイオン半径の Gd が多く使用されている。

1.4.3 Bi 系超伝導体

酸化物超伝導体の一つとして、Bi 系超伝導体もある。Bi 系超伝導体の T_c は他の高温超伝導体と比較して 110K と高いことから多くの用途に期待される。組成式は Bi-Sr-Ca-Cu-O と表記することができる。Y 系超伝導体と比べると、高温、高磁界下での臨界電流密度 J_c が小さく、応用が制限されるが原料のコストや加工が容易という利点がある。

1.5 基板作製

配向された超伝導層を成膜するためには、配向された基板が必要である。

1.5.1 IBAD 法による二軸配向

IBAD 法(Ion Beam Assisted Deposition)とは、通常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イオンビームを成長中の薄膜表面に特定方位からの同時照射することにより、薄膜を構成する全ての結晶粒を同一方向に揃えた二軸配向の中間層を実現するための成膜技術である。この技術はフジクラで開発されたものである[3]。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という長尺化に適した特性を示す。だがその一方で、製造速度に大きな問題を抱えており、高配向を得るには比較的長時間の成膜が必要となる。しかし、この問題は IBAD 法中間層の上に CuO_2 層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。

1.5.2 配向 Ni クラッド基板

配向 Ni クラッド基板は IBAD 法を用いることなく基板で二軸配向が得られる。二軸配向した金属基板は、面心立方格子構造の金属を強圧延し、熱処理を施すことにより得られる。超伝導用基板材として用いられる金属としてはニッケル、銅、銀などの金属の合金等が挙げられる。これらのうち、現在最も超伝導線材用基板材として採用されているのはニッケル合金である。しかし、配向ニッケル合金は磁化損失が大きいこと、ニッケルの機械強度が弱いことなどの問題点があったが、低磁性配向 Ni クラッド基板によって解決された。

1.6 超伝導層の成膜方法

超伝導体にはバルクと薄膜が存在するが、薄膜化することで様々な機器への応用が可能である。ここでは薄膜に注目する。配向された基板上に超伝導層を成膜することで、配向を持った超伝導層が得られる。成膜方法はいくつかあり、以下のような特徴を持つ。

1.6.1 MOCVD 法による超伝導層の成膜

MOCVD 法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)とは、化学反応により基板上に薄膜を形成する CVD(化学気相成長法)の一種である有機金属化学気相成長法のことであり、原料に有機金属を用いるためにはこう呼ばれる。有機金属はガス化が容易である。高真空を必要としないために、成膜速度や処理面積に比例して装置が大きくなりやすい。また、

成膜速度が速く、処理面積も大きくできるため大量生産に向いている。ガスの流量や温度、圧力、基板温度などを制御することで大面積に効率よく均質な薄膜を作製できる。

1.6.2 PLD 法による超伝導層の成膜

PLD 法(Pulsed Laser Deposition)は、真空にしたチャンバー内のターゲットにパルスレーザーを照射することによって、ターゲットの表面を急激に加熱しプラズマ化させ、対角上に設置した基板に堆積させることで薄膜を作製する方法である。プラズマ化したターゲットをプルームという。一瞬でターゲットをプラズマ化させることが可能なため、ターゲットと同じ組成比の薄膜を容易に作製することができ、レーザーの発振周波数を変えることで膜厚を容易に変えることができる。PLD 法は開発が進み、マルチプルームという技術がある。マルチプルームとは、レーザーの発振周波数と光学系のミラーを同期させてスキャンすることで、見掛け上複数のプルームを発生させる手法で高速成膜が可能になる。

1.6.3 MOD 法による超伝導層の成膜

MOD 法(Metal Organic Decomposition)は、目的とする金属酸化物の組成に応じたモル比で構成させる有機金属化合物を全て一つの有機溶媒に溶かし込んだ溶液を基板上に塗布し、焼成することにより薄膜を得る方法である。そのため、高真空装置を必要とせず低コストで大面積の薄膜の作製が可能となり、組成の制御性にも優れた成膜法である。

1.7 RE 系コート線材の現状

酸化物超伝導体の中でも、特に応用が期待されているのが Bi 系超伝導体と RE 系超伝導体である。Bi 系は c 軸の結晶の成長速度と比較して、 ab 面方向の結晶の成長速度が著しく早く、平板状の結晶形状をしており、機械的な圧延の反復で ab 面方向に CuO_2 面の揃った線材が作製可能で、km オーダーの線材を容易に作製できる。しかし、作製に銀シースを使うことから作製コストは高く、また、作製法の確立が進んでいるため、コストの劇的減少は望めない。一方、RE 系超伝導体は前述の Bi 系超伝導体と異なり、機械的な方法での線材作製では高い電流特性を期待できない。しかし、Bi 系超伝導体に比べ、高温高磁界領域での臨界電流密度特性に優れており、次世代線材として期待されている。ここで、酸化物超伝導体を線材として使用する場合、臨界電流密度 J_c の向上が大きな課題となる。結晶構造の異方性や結晶界面の結合の弱さ、高温で使用するために磁束線が熱の影響で動く磁束クリープの発生、磁束線の動きを止めるピンニング力の弱さなどが問題として考えられている。

1.8 磁束クリープ・フローモデル

磁束クリープ・フローモデルは試料内のピン力の分布や、超伝導層の厚さの影響などを定量的に評価できる。臨界電流密度特性の改善を考えるためには、ピン力の分布を考慮する必要がある。

1.8.1 磁束クリープ

超伝導体に磁界を印加すると磁束線はピンニング・センターによってピン止めされる。このピン止めされた磁束線が熱振動によって、ある確率でピンニング・ポテンシャルから外れてしまう運動のことを磁束クリープという[1]。この現象は超伝導による永久電流の緩和の際に顕著となる。理論的には超伝導体に流れる電流は外的な力が加わらない限り永久に流れるはずであるが、実際に長期にわたって観察していくと外部環境が一定の状態であるにも関わらず、遮蔽電流が減衰していく。このことにより、ピンニングに基づく超伝導電流が真の永久電流ではないことを示している。また、この現象は高温になると熱活性化運動が盛んになるため電流の減衰が顕著になる。よって、高温超伝導体の場合では臨界電流密度 J_c がゼロになってしまうようなことが起こる。

この磁束クリープで磁束線が移動しようとする場合、磁束線は集団で移動する。この磁束線の集団のことを磁束バンドルと呼ぶ。

電流が流れている超伝導体を仮定すると、磁束バンドルが Lorentz 力によって受けるエネルギー状態の変位は図 1.1 のようになる。

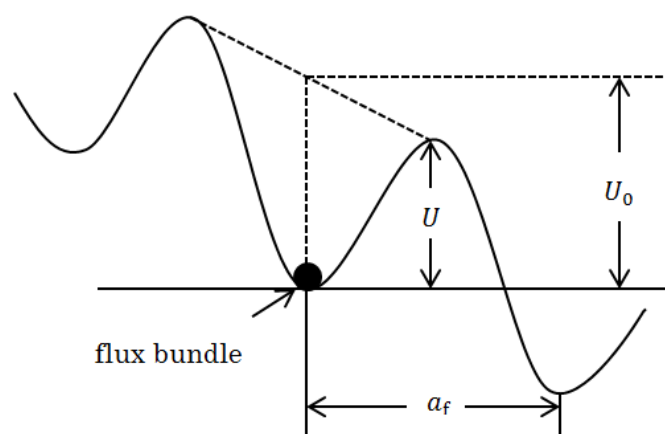


図 1.1 磁束バンドルとエネルギーの関係

ただし、磁束バンドルは右向きに Lorentz 力を受けていると仮定する。エネルギーが右下がりになっているのは Lorentz 力の影響を考慮しているためである。磁束バンドルはエネルギーの壁によってピン止めされている状態であり、磁束バンドルが移動するためには活性化エネルギー U を超える必要がある。

磁束バンドルは温度 T において、熱エネルギー $k_B T$ (k_B は Boltzmann 定数) により、ある確率で活性化エネルギー U を越える。この確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる。また、磁束バンドルが磁束クリープによって U を越えた時の移動距離は磁束線格子間隔 a_f であると予想されるため、熱振動周波数を ν_0 として、Lorentz 力と同じ方向を+とすると、生じる磁束バンドルの平均移動速度 v_+ は

$$v_+ = a_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

と表される。また、 ν_0 と a_f はそれぞれ

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

$$a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

ζ 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。 ρ_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

$$J_{c0} = A \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{2\gamma}\right]^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \quad (1.6)$$

と表せる[3]。 A 、 m 、 γ 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、全体としての平均の移動速度は

$$v = a_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.7)$$

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

$$E = B a_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.8)$$

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

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.9)$$

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 力を表す。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

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1}\left(\frac{fa_f}{U_0\pi}\right) \quad (1.10)$$

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

$$\begin{aligned}
 U &= U_0 \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{f a_f}{U_0 \pi} \right) - \frac{f a_f}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{f a_f}{U_0 \pi} \right) \right] \\
 &= U_0 \left[\left\{ 1 - \left(\frac{2f}{U_0 \pi} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0 k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \right] \quad (1.11)
 \end{aligned}$$

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 $2f/U_0 k = 2J_{c0} B V / U_0 k = 1$ となり、 $J = J_{c0}$ となるため

$$\frac{2f}{U_0 k} = \frac{J}{J_{c0}} = j \quad (1.12)$$

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

$$U(j) = U_0 \left[(1-j^2)^{\frac{1}{2}} - j \cos^{-1} j \right] \quad (1.13)$$

となる。さらに $k = 2\pi/a_f$ 及び(1.12)式から

$$U'(j) \cong U + f a_f = U + \pi U_0 j \quad (1.14)$$

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

$$E = B a_f v_0 \exp \left(-\frac{U(j)}{k_B T} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.15)$$

となる[4]。

1.8.2 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。

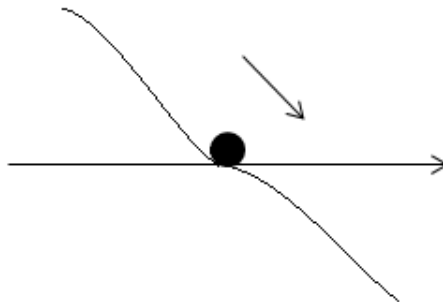


図 1.2 磁束フローの概念図

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の影響がない状

態を仮定する。Lorentz力の方向の単位ベクトルを $\boldsymbol{\delta} = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$ とすると、磁束線とLorentz力の釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_{p0} = 0 \quad (1.16)$$

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

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p - \frac{B}{\phi_0} \eta \mathbf{v} = 0 \quad (1.17)$$

が与えられる。 ϕ_0 は量子化磁束、 η 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、

$$\mathbf{E} = \rho_f (\mathbf{J} - J_{c0}) \quad (1.18)$$

が導かれ、磁束フローによる電界が求まる。

1.8.3 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

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.19)$$

で表される。この \hat{U}_0 は Labusch パラメータ α_L と相互作用距離 d_i を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{1}{2} \alpha_L d_i^2 \quad (1.20)$$

と表され、ピン力密度 F_p と

$$\begin{aligned} F_p &= J_{c0} B \\ &= \alpha_L d_i \end{aligned} \quad (1.21)$$

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

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.22)$$

の関係があることから、(1.20) 式を用いて(1.19) 式は

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.23)$$

と表される。 a_f は三角格子の場合、 ϕ_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

$$R = g a_f \quad (1.24)$$

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

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{Ba_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.25)$$

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、 $V = R^2L$ となり、

$$U_0 = \frac{0.835g^2k_BJ_{c0}^{\frac{1}{2}}}{\zeta^{\frac{3}{2}}B^{\frac{1}{4}}} \quad (1.26)$$

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、 $V = R^2d$ となり、

$$U_0 = \frac{4.23g^2k_BJ_{c0}d}{\zeta B^{\frac{1}{2}}} \quad (1.27)$$

が求められる[4]。

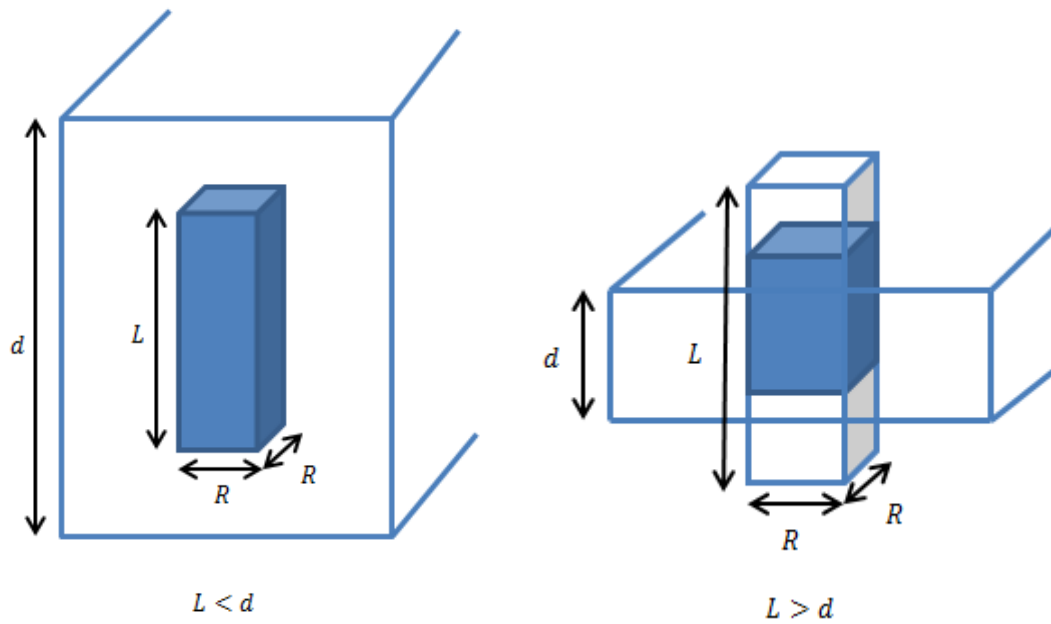


図 1.3 ピンニング・ポテンシャルにおける L と d の関係の概念図

1.8.4 磁束クリープ・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プ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プ・フローモデルである。1.7.1 節、1.7.2 節より、磁束クリープによる電界を E_{cf} 、磁束クリープによる電界を E_{ff} とすると、これらの寄与からなる電界 E' は

$$E' = (E_{cr}^2 + E_{ff}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

となる。

酸化物超伝導体は超伝導体内の不均一さが著しいため、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ピンニング・パラメータ A の分布を

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.29)$$

と表す。 K は規格化定数、 σ^2 は分布幅を表すピンニング・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

$$E(J) = \int_0^{\infty} E' f(A) dA \quad (1.30)$$

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[4]。

1.9 本研究の目的

REBCO超伝導コート線材(RE:希土類)は高温、高磁界下においても高い臨界電流密度 J_c を持つことから液体窒素温度下での機器への応用が期待されている。従来のコート線材と比べると、近年のコート線材は成膜技術などの研究が進められ、特に、超伝導体を作製する金属基板の面内配向性等が飛躍的に向上し、さらにマルチプルームなどの高速成膜技術も開発されつつある。現時点では長さは500 mを超える線材も開発されている。

一方で、線材特性で重要となる臨界電流密度 J_c は作製環境により大きく影響を受け、中でも高特性が得られるのはPLD(Pulsed Laser Deposition)法やMOD(Metal Organic Decomposition)法である。

本研究では、試料内の臨界電流密度 J_c のばらつきや、超伝導層の厚さの影響などを定量的に評価できる磁束クリープ・フローモデルに注目した。ここでは初期作製されたコート線材と、昨今のコート線材の臨界電流密度特性から磁束クリープ・フローモデルによる解析を行い、どの部分がどのように改善されているかを調べた。

第2章 実験

2.1 試料諸元

本研究で用いた試料は、SuperPower社製のMOCVD法GdBa₂Cu₃O_x(GdBCO)コート線材SCS2050CFである。試料の特性を表2.1に、構造を図2.1に示す[5]。試料は、銅安定化層の上に銀保護層を重ね、その上にハステロイ基板を置き、5つの層を中間層として成膜し、その上に超伝導層を作り、保護膜として銀保護層を成膜し、最後に銅安定化層で覆っている。中間層はIBAD法(Ion Beam Assisted Deposition)にて成膜されている。

表 2.1 試料諸元

試料	I_c [A]	厚さ [mm]	幅 [mm]
GdBCO	76	0.1	2.0

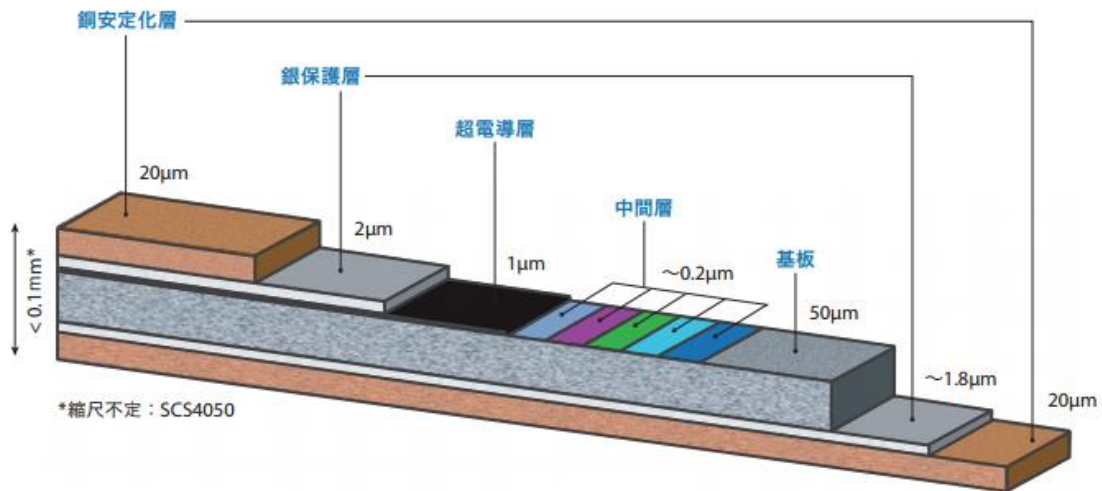


図 2.1 本研究に使用した市販コート線材

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電流を流すことにより、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る。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に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の質量比で混合したものを用いる。

- ・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。一般的には、測定する試料の抵抗値が非常に小さい時に接触抵抗などの影響が小さい四端子法が用いられる。四端子法の回路を図2.2 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。

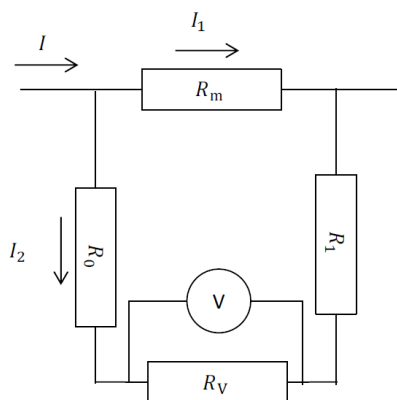


図 2.2 直流四端子法の測定回路

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 μm 、長さ1 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。試料と電圧端子、電流端子の接続は、Inとアセトンを用いて圧着することで端子付けを行った。この行程により、試料と端子の間で接触抵抗が発生し、熱が生じる。この熱の影響を極力抑えるために、電流はパルス通電とした。測定は液体窒素温度で77.3 Kで行った。これより $V-I$ 特性の測定を行い、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、 J_c は $E_c = 1.0 \times 10^{-4} \text{ V/m}$ の電界基準を用いて決定した。磁界は液体窒素温度での使用が可能なBi-2223超伝導マグネットを用いて加えた。なお、今回の測定では0-0.5 Tの磁界を加えた。磁界の方向は、 J_c の異方性を測定するために、電流に対して垂直かつ、コート線材の広い面 (ab 平面) 及び垂直方向 (c 軸) に平行に加えた。

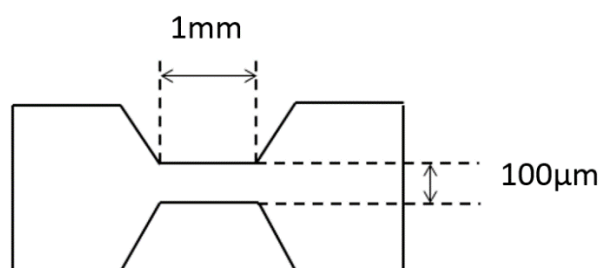


図 2.3 マイクロブリッジ加工後の試料

第3章 実験結果

3.1 E - J 特性

図 3.1 に $B//ab$ 、図 3.2 に $B//c$ での E - J 特性を示す。縦軸が電界 E [V/m]、横軸が電流密度 J [A/m²]を表す。 $B//ab$ と $B//c$ を比較してみると、 $B//c$ のほうが磁界を大きくすると電流密度の減少幅が大きい。また、 $B//c$ は電界が上がると、電流密度が少しばらつきながら上がっている。これは、測定時に試料が劣化したためであると考えられる。

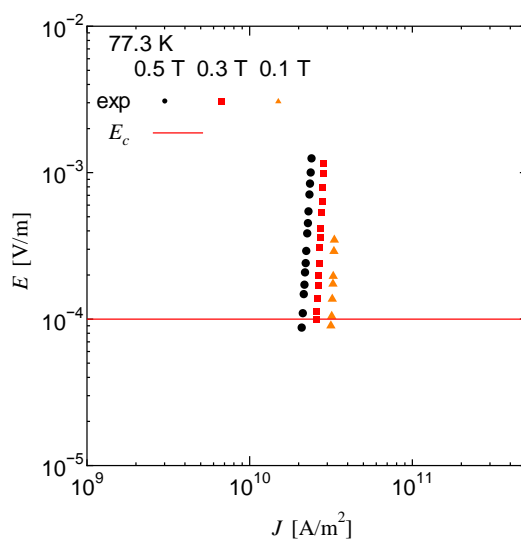


図 3.1 $B//ab$ の E - J 特性

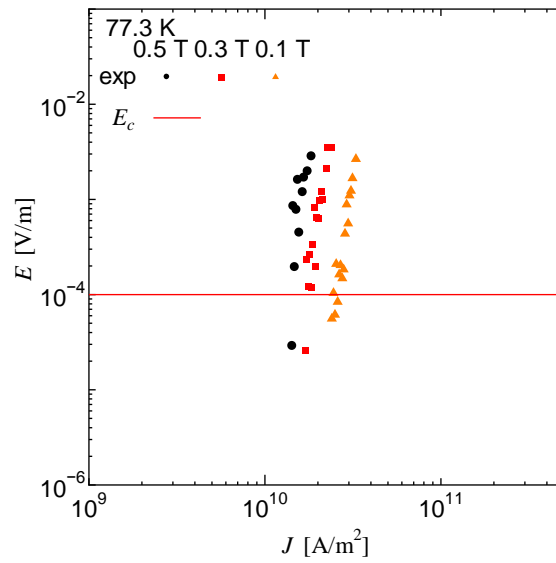


図 3.2 $B//c$ の $E - J$ 特性

図 3.3 に $E - J$ 特性から導出した $B//ab$ 、 $B//c$ における各磁界の n 値 $E \propto J^n$ を示す。電界は $2.6 \times 10^{-5} - 3.5 \times 10^{-3}$ V/m で定義している。 $B//ab$ の方が $B//c$ より n 値が大きいことから、電流を少し減少させると電圧が大きく減少すると考えられる。

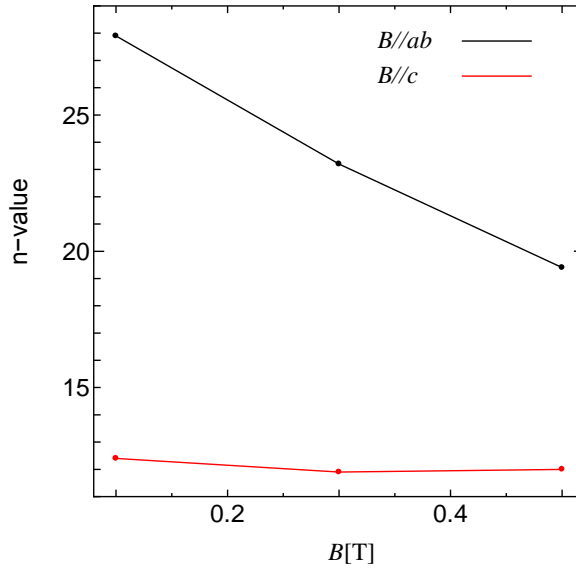


図 3.3 各磁界の n 値

3.2 $J_c - B$ 特性

図 3.4 に $B//ab$ と $B//c$ での $J_c - B$ 特性を示す。縦軸が臨界電流密度 J_c [GA/m²]、横軸が磁界 B [T]を表す。0 T での J_c は 34 GA/m² である。また、磁界の増加と共に J_c が減少することが確認できる。 $B//ab$ では緩やかに減少しているのに対し、 $B//c$ では大きく減少している。これは、 ab 平面では超伝導層内の積層欠陥が有効な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観察される場合が多く、 c 軸に垂直な方向に位置する。積層欠陥は非常に有効なピンとして作用するが、 c 軸方向では期待出来ない。よって ab 平面より c 軸方向への磁界依存性は劣っていると言える。また、 $B//ab$ と $B//c$ の J_c の比は 0.2 T で 1.35 倍程度、0.5 T で 2 倍程度にもなる。

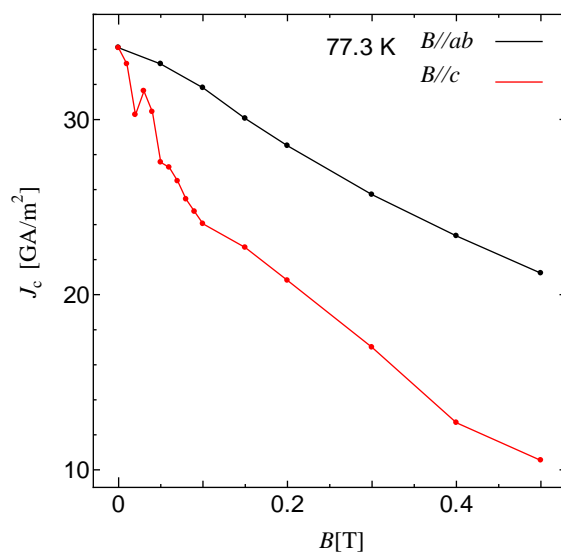


図 3.4 $B//ab$ 及び $B//c$ の $J_c - B$ 特性

第4章 解析

4.1 磁束クリープ・フローモデルによる解析

今回測定を行った線材と以前評価した線材の違いを評価するために、ここでは一章で示したピンカの分布を考慮した磁束クリープ・フローモデルを用いて解析を行った。なお、解析ではピンカの最頻値 A_m 、ピンカの分布 σ^2 、磁場依存性 γ 、温度依存性 m 、磁束バンドル内の磁束数 g^2 をピンニング・パラメータとして理論値を計算し、実験結果にフィッティングさせることによりパラメータを決定した。

4.1.1 実験値と理論値の比較

図4.1及び図4.2に本研究で測定した $E-J$ 特性の実験値と理論値の比較を示す。また、図4.3に J_c-B 特性の実験値と $E-J$ 特性の理論値から求めた J_c の比較を示す。 $E-J$ 特性の実験値と理論値を比較すると、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出来ていることが分かる。 J_c の実験値と理論値の比較では、おおよそ一致しているが、 $B//c$ の 0.5 T では少しずれる結果となった。

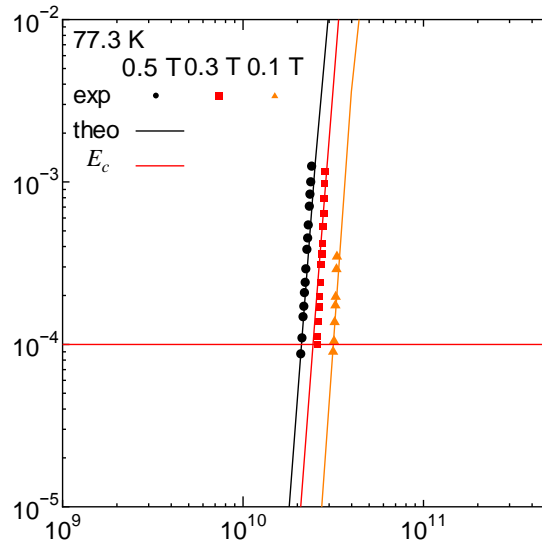


図 4.1 $B//ab$ における $E-J$ 特性の実験値と理論値の比較

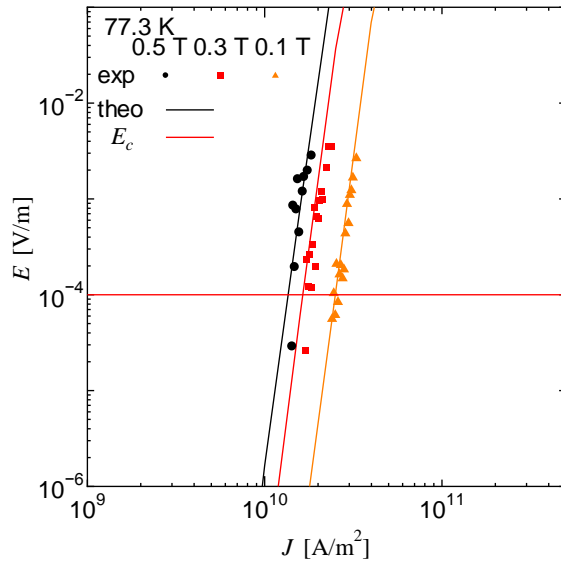


図 4.2 $B//c$ における $E - J$ 特性の実験値と理論値の比較

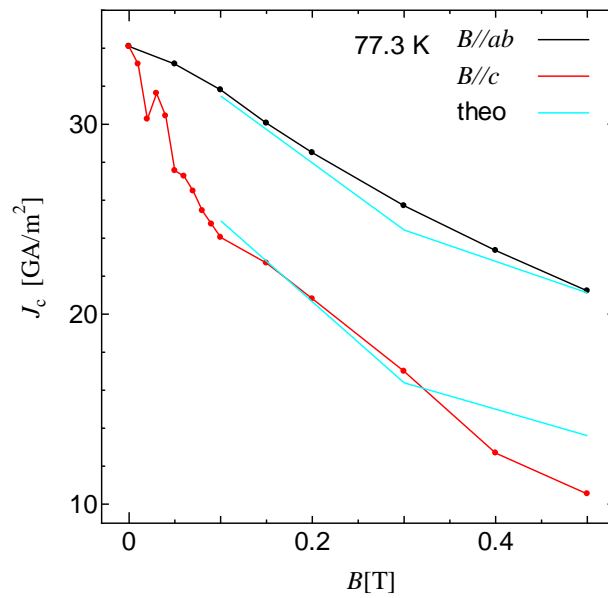


図 4.3 $B//ab$ 及び $B//c$ における J_c の実験値と理論値の比較

4.1.2 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ピンニング・パラメータを求める。解析に用いた臨界温度、フロー抵抗、上部臨界磁界 $B_{c2}(0)$ 及びピンの種類に依存するパラメータを表 4.1 に示す。 $B//ab$ 及び $B//c$ で得られたピンニング・パラメータを表 4.2、表 4.3 に示す。

表 4.1 解析に用いたパラメータ

	T_c [K]	ρ_n [Ωm]	$B_{c2}(0)$ [T]	ζ
$B//ab$	89.1	2.0×10^{-6}	664	2π
$B//c$			95	

表 4.2 $B//ab$ におけるピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	γ	m	g^2
#1	7.40×10^{11}	0.024	0.82	1.5	1.0

表 4.3 $B//c$ におけるピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	γ	m	g^2
#1	5.92×10^{11}	0.029	0.72	1.5	1.0

次に、今回比較対象とする SuperPower 社製 MOCVD 法 GdBCO コート線材 SCS4050CF のピンニング・パラメータを表 4.4、表 4.5 に示す。尚、今回の解析では、温度依存性 m は 1.5、磁束バンドル内の磁束数 g^2 は 1.0 としている。測定は液体窒素中である 77.3 K で行われている。このコート線材の構造は、2 章の図 2.1 で示したのと同じであるが、臨界電流 I_c が 100 A、線材幅が 4 mm となっている。比較のために試料#2 とする。

表 4.4 SCS4050CF の $B//ab$ におけるピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	γ
#2	5.02×10^{11}	0.0225	0.809

表 4.5 SCS4050CF の $B//c$ におけるピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	γ
#2	3.01×10^{11}	0.0231	0.704

過去に解析が行われたパラメータと $E-J$ 特性の実験値と理論値の比較の図を例として表 4.6 及び図 4.4 に示す [6]。実験値と理論値を比較すると、おおよその一致が見られ、磁束クランプ・フローモデルで実験結果を説明出来ていることが分かる。

表 4.6 過去の解析で得られたパラメータ

A_m	σ^2	γ
5.38×10^{11}	0.0287	0.64

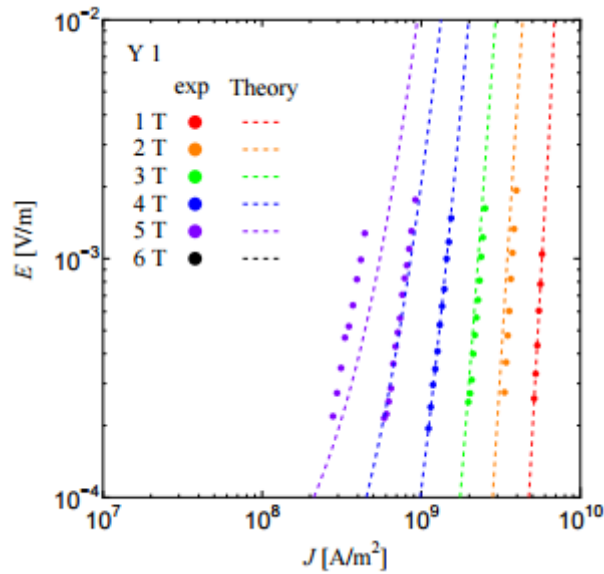


図 4.4 E - J 特性の実験値と理論値の比較の例

次に、住友電気工業で作製された配向 Ni クラッド基板 PLD 法 GdBCO コート線材の試料諸元を表 4.7 に、ピンニング・パラメータを表 4.8、表 4.9 に示す[7]。測定は液体窒素中である 77.3 K で行われている。また、中間層が異なる試料である。尚、解析では、簡単化のため、磁束バンドル内の磁束数 g^2 は 1.0 としている。比較のために試料#3、試料#4 とする。

表 4.7 試料諸元

試料	超伝導層 [μm]	中間層
#3	1.04	CeO ₂
#4	1.04	Y ₂ O ₃

表 4.8 配向 Ni クラッド基板 PLD 法 GdBCO コート線材の $B//ab$ におけるピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	γ
#3	4.36×10^{10}	1.90×10^{-2}	0.440
#4	2.74×10^{10}	1.95×10^{-2}	0.560

表 4.9 配向 Ni クラッド基板 PLD 法 GdBCO コート線材の $B//c$ におけるピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	γ
#3	3.12×10^{10}	2.87×10^{-2}	0.640
#4	1.71×10^{10}	2.87×10^{-2}	0.710

4.1.3 SuperPower 社で作製された MOCVD 法 GdBCO コート線材と

の比較

試料#1 と試料#2 について比較を行う。はじめに、印加磁界 $B//ab$ について比較を行う。 A_m は約 1.5 倍となり、 σ^2 と γ はほぼ変わらない。これより、試料#1 はピン力が大きく分布と磁界依存性はほぼ変わらないと言え、臨界電流密度が向上すると考えられる。

次に、印加磁界 $B//c$ について比較を行う。 A_m は約 2 倍となり、 σ^2 は試料#1 の方が少し大きくなっている。また、 γ はほぼ変わらない。これより、試料#1 の方がピン力が大きく分布は少し大きくなり、同じような磁界依存性をもつと言える。そして、実際に臨界電流密度は試料#1 が 34 GA/m^2 、試料#2 が 23 GA/m^2 と向上していた。この要因として、基板の面内配向が向上していることや中間層が改善された可能性が考えられる。

4.1.4 住友電気工業で作製された配向 Ni クラッド基板 PLD 法

GdBCO コート線材との比較

試料#1 と試料#3、#4 について比較を行う。はじめに、印加磁界 $B//ab$ について比較を行う。 A_m 、 σ^2 、 γ 全てにおいて試料#1 のほうが大きい。これは、試料#1 の方がピン力が大きく分布も広く、磁界依存性も良いと言える。 A_m に差が出たのは配向 Ni クラッド基板を用いたことによると考えられる。試料#3、#4 の σ^2 が小さいのは、PLD 法によって良質な薄膜が得られたと考えられる。また、印加磁界 $B//c$ についても同様の傾向が見られた。

第5章 まとめ

本研究では、試料内の臨界電流密度 J_c のばらつきや、超伝導層の厚さの影響などを定量的に評価できる磁束クリープ・フローモデルに注目し、昨今のコート線材の臨界電流密度特性を解析することで、どの部分がどのように改善されているかを調べた。市販されている RE 系超伝導コート線材の横磁界下での臨界電流密度特性を直流四端子法を用いて測定した。そして、得られた測定結果に対して磁束クリープ・フローモデルを用いて解析を行い、得られたピンニング・パラメータについて数年前に作製されたコート線材と比較を行った。その結果、今回評価した SuperPower 社の市販 RE 系コート線材は、ピン力が大きく分布は広いが磁界依存性は良く、臨界電流密度 J_c は向上していた。これらは、基板や作製方法により影響を受ける。 J_c が大きくなったのは、超伝導層を作製する際、基板の面内配向の向上や中間層が改善された可能性があると考えられる。

参考文献

- [1] 松下 照男「磁束ピンニングと電磁現象」,産業図書(1994)
- [2] 富士 広ほか「RE系次世代高温超伝導線材の開発」,日本金属学会誌 第66巻 第4号 (2002)
- [3] 五十嵐ほか「RE123 薄膜超電導線材」,フジクラ技報 第115号(2008)46-54
- [4] T.Takizawa, M.Murakami: Critical Currents in Superconductors, Nihon University(2005)71-82
- [5] SuperPower 2G HTS(2013)
- [6] 和田 純「配向 Ni 基板を用いて作製された PLD 法 $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ コート線材の臨界電流密度特性」九州工業大学情報システム専攻修士論文(2011)
- [7] 神邑 康成「配向 Ni クラッド基板 PLD 法 GdBCO コート線材の臨界電流密度特性に及ぼす Y_2O_3 シード層の影響」九州工業大学情報工学部電子情報工学科卒業論文(2011)

謝辞

本研究において、多大な助言、論文の制作へのご協力を頂いた九州工業大学情報工学部電子情報工学科の小田部荘司教授、木内勝准教授に深く感謝いたします。また、一年間共に研究を行ってきた木内研究室、小田部研究室の方々に感謝いたします。