

超伝導 **DyBCO** コート線材の臨界電流密度 における重イオン照射の影響

松下研究室

07674006

磯部 現

平成 21 年 2 月 13 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	凝縮エネルギー相互作用	2
1.3	統計的加算理論	2
1.3.1	加算問題	2
1.3.2	要素的ピン力の統計的加算理論	2
1.4	磁束クリープ・フローモデル	4
1.4.1	磁束クリープ	4
1.4.2	磁束クリープ・フローモデル	5
1.5	銅酸化物超伝導体	7
1.6	Y系線材	7
1.7	人工ピンの導入	8
1.8	本研究の目的	8
第 2 章	実験	10
2.1	試料	10
2.1.1	DyBCO-coated 線材	10
2.1.2	ISD 法による MgO 配向層の成膜	10
2.1.3	共蒸着法による超伝導層の成膜	11
2.2	重イオン照射	11
2.3	測定方法	12
2.3.1	SQUID 磁力計による直流磁化測定	12
2.3.2	SQUID 磁力計による磁化緩和測定	13
第 3 章	実験結果及び考察	15
3.1	実験結果	15
3.1.1	臨界電流密度	15
3.1.2	不可逆磁界	21
3.1.3	E - J 特性および n 値	21
3.2	加算理論による柱状欠陥の J_{c0} の評価	23
3.3	磁束クリープ・フローモデルによる解析	24
3.4	加算理論による予想と磁束クリープ・フローモデルによる実験値の解析結果の比較	28

第4章　まとめ	31
参考文献	34

表目次

2.1	重イオン照射の条件、照射で出来る欠陥半径および照射後の T_c	12
3.1	加算理論により計算した仮想的な臨界電流密度 J_{c0s}	23
3.2	70 K、77 K および 80 K におけるピンニングパラメータ	25
3.3	70 K、1 T における J_{c0} の最頻値の実験値 J_{c0m} と理論値 $J_{c0'}$	30

図目次

1.1 Lorentz 力が働いている場合の磁束バンドルの位置とエネルギーの関係 . . .	4
1.2 nano-rod が導入された GdBCO 線材の断面 TEM 像 ²⁾	8
2.1 DyBCO コート線材の構造	10
2.2 DyBCO コート線材における長手方向の I_c	11
2.3 四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯 に囲まれた領域。	13
3.1 Au イオン照射前後の臨界電流密度の磁界依存性	16
3.2 臨界温度の劣化と 50 K 0.01 T における臨界電流密度の劣化	17
3.3 0.01 T の臨界電流密度で規格化した 70 K における臨界電流密度	17
3.4 Au イオン照射による臨界電流密度の増加率	18
3.5 ζ が異なる磁束クリープ・フローモデルによる臨界電流密度の理論値 . . .	19
3.6 Ni イオン照射前後の臨界電流密度の磁界依存性	20
3.7 不可逆磁界の温度依存性	21
3.8 重イオン照射前後の電界－電流密度特性	22
3.9 70 K における n 値の磁界依存性	23
3.10 70 K、77 K、80 K における g^2 の磁界依存性	26
3.11 70 K における重イオン照射前後の電界－電流密度特性のフィッティング結果	27
3.12 70 K における n 値の磁界依存性	28
3.13 重イオン照射前後の臨界電流密度－磁束密度特性のフィッティング結果 .	29

第 1 章 序章

1.1 はじめに

金属が冷やされると、その電気抵抗が降下することは良く知られているが、Hg を冷却すると、約 4 K で電気抵抗を全く失うことが 1911 年に Kamerlingh Onnes によって初めて発見された。この現象は超伝導現象、超伝導現象を示す材料は超伝導体と名付けられた。超伝導体は当初、抵抗が無い完全導体であると考えられていたが、Meissner と Ochsenfeld により完全反磁性 (Meissner 効果) を示す材料であることが示された。完全導体の場合、外部から磁界を印加すると導体内部の磁束分布が変化しないように表面に遮蔽電流が流れるため、外部の磁界変化に影響しないと考えられる。一方、完全反磁性を示す超伝導体では、磁界を印加した状態で冷却して超伝導状態にした場合でも、内部の磁界は外に締め出される。すなわち、磁界の変化だけではなく、磁界そのものが超伝導体内に入らないようにする性質を持つ。このことから、零抵抗よりも完全反磁性が超伝導体のより本質的な性質であると考えられている。

超伝導転移を起こす示す温度は臨界温度 T_c と呼ばれ、材料によって固有の値をとるが、冷却する必要があるため、より高い T_c が応用の面から好ましい。初めて 1911 年に $\text{Hg}(T_c=4.15 \text{ K})$ が確認された後、次々と金属系の超伝導体が発見された。2001 年に T_c が約 39 K の MgB_2 が発見され、2008 年には FeAs を含む化合物で $T_c=55 \text{ K}$ が記録された。また、液体窒素の沸点 77.3 K よりも高い T_c を持つため、応用が期待されている Bi2223 や YBCO などの酸化物超伝導体は 1986 年に Bednorz と Müller によって発見された。現在、常圧で最も高い T_c を示すものは酸化物超伝導体の $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ で 135 K である。

応用上、臨界温度が高いことは重要であるが、最も重要な特性は電気抵抗零で流せる電流の最大値である臨界電流 I_c 、またその密度である臨界電流密度 J_c である。応用される超伝導体は第 2 種超伝導体と呼ばれ、通電時には量子化された磁束線が超伝導体内に侵入している。したがって磁束線は Lorentz 力を受けるが、Lorentz 力により磁束線が移動すると電磁誘導により電界が発生してしまい、抵抗零で電流を流すことができなくなる。しかし、超伝導体内に常伝導析出物や結晶界面などの欠陥が存在すると、磁束線はその欠陥に捉えられ、磁束線が超伝導体内に侵入している状態でも零抵抗での通電が可能である。この磁束線を止める働きを磁束ピンニング、その力をピン力、磁束線をピン止めする欠陥をピンニング・センターと呼ぶ。磁束線に働く粘性力を無視した場合、臨界状態モデルでは、単位体積当りの Lorentz 力 $F_L=JB$ とピン力密度 F_p の釣り合いより、 $J = F_p/B = J_c$ となり、高い臨界電流密度を得るためには、強いピン力が必要であることが分かる。

磁束線のピンニング機構には、関与するエネルギーによって、凝縮エネルギー相互作用、磁気エネルギー相互作用、弾性相互作用などがある。ピンニング・センターの例として、酸化物超伝導体に重イオン照射したとき、イオンが衝突した部分に出来る円柱状の欠陥があるが、その部分はアモルファス状の常伝導状態となっており、この欠陥の場合には、凝縮エネルギー相互作用が起こる。

1.2 凝縮エネルギー相互作用

超伝導状態は常伝導状態に対して、単位体積当り自由エネルギーが $\mu_0 H_c^2/2$ 低く、このエネルギーは凝縮エネルギー密度と呼ばれる。但し、 H_c は熱力学的臨界磁界である。ここで、一本の量子化磁束が常伝導析出物のようなピンニング・センターと交わる場合を考える。磁束線は中央がコヒーレンス長 ξ 程度の半径の常伝導核であり、局所的に周りの超伝導状態にある領域よりも $\mu_0 H_c^2 \pi \xi^2/2$ ほど自由エネルギーが高い状態である。この様な構造を持つ磁束線がもともと常伝導であるピンニング・センターと交わると、交わった体積分だけ自由エネルギーを得することになるため、磁束線はピンと交わった状態の方が、局所的ではあるが安定である。そのため、ピンニングされた磁束線はピンニング・センターから離れる方向に加わる Lorentz 力と逆向きに引力的なピン力を受けることになる。実際には、この際のエネルギーの変化率が要素的なピン力 f_p を与えるが、一般に凝縮エネルギー密度が高いほど強いピン力が得られる。

1.3 統計的加算理論

1.3.1 加算問題

凝縮エネルギーの変化率が要素的なピン力 f_p を与えることを上に述べたが、実際の J_c は要素的なピン力の単位体積当りの巨視的な平均値であるピン力密度 F_p によって決定される。下部臨界磁界 H_{c1} 以上の磁界では、超伝導体内に侵入した磁束線は互いに反発し、格子を形成している。ピンニング・センターは空間的にランダムに存在するために、磁束線格子とピンニング・センターの位置関係により、要素的なピン力は互いに打ち消し合い、 F_p は f_p とピン密度 N_p の積 $f_p N_p$ よりも小さくなる。 f_p や N_p から F_p を求める問題を加算問題というが、酸化物超伝導体では一般にピンの数やサイズが分からないため、加算的に F_p を求めることが困難である。しかし、重イオン照射で導入される円柱状欠陥の場合、サイズや数が分かるピンであるため、 F_p を実際に計算することができる。

1.3.2 要素的なピン力の統計的加算理論

加算問題を解くための理論として、統計的な加算理論がある。統計的加算理論では個々の磁束線に働く弾性復元力とピン力の釣り合いの統計集合を考えることで、ピン力密度を算出する。

超伝導体の c 軸に平行に重イオンを照射し導入した柱状欠陥が与えるピン力密度を考える。ここでは、半径 r_0 で高さが超伝導層の厚さ d に等しい欠陥を考える。磁界を c 軸と平行に加えたとき、柱状欠陥の要素的なピン力 f_p は、 a - b 平面内のコヒーレンス長を

ξ_{ab} として

$$\begin{aligned} f_p &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 \xi_{ab} d; & \xi_{ab} < r_0 \\ &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 r_0 d; & \xi_{ab} \geq r_0 \end{aligned} \quad (1.1)$$

で与えられる。

また、ピンの濃度 N_p は磁束線の数とピンの数が等しくなるマッチング磁界 B_ϕ と c 軸方向の超伝導体の厚さ d を用いて $N_p = B_\phi / d\phi_0$ と表せる。 $\phi_0 = 2.0679 \times 10^{-15} (\text{Wb})$ は磁束量子で、量子化磁束の磁気量である。ピンはランダムに分布しており、すべての磁束線をピン止めしているわけではない。ここでピン濃度 N_p と磁束線が出会う確率の積で与えられる有効ピン濃度 N'_p を定義する。外部磁界 B をかけたとき、単位面積当たりの磁束線の本数は B/ϕ_0 と表せる。ピンが効き始めるのは磁束線の常伝導核とピンが接触し始めてからと考えると、ピンとして働く面積は $\pi(r_0 + \xi_{ab})^2$ なので、磁束線が1個のピンと出会う確率はこれら2つの積与えられ、 $\pi(r_0 + \xi_{ab})^2 B/\phi_0$ となる。よって、有効ピン濃度 N'_p は

$$N'_p = \frac{\pi(r_0 + \xi_{ab})^2 B B_\phi}{d\phi_0^2} \quad (1.2)$$

となる。ここで1.4.2で説明する磁束クリープがないときの仮想的な巨視的ピン力密度 F_{p0} を

$$F_{p0} = J_{c0} B = \eta N'_p f_p \quad (1.3)$$

と表し、有効ピンニング効率 η を定義する。Cambellによる、ピン力が磁束線間隔 a_f で周期的に変化するモデルを仮定して F_{p0} を計算することで、

$$\eta = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad (1.4)$$

が求まる¹⁾。ただし α は $s = \phi_0 / \pi^2 r_0^2 B_\phi$ として

$$\alpha = \frac{-(s+1) + \sqrt{s^2 + 6s + 1}}{2s} < 1 \quad (1.5)$$

である¹⁾。よって(1.3)式は

$$\begin{aligned} J_{c0} &= \eta \frac{\pi^2 (r_0 + \xi_{ab})^2 r_0 B_\phi B_c^2}{4\mu_0 \phi_0} ; \xi_{ab} > r_0 \\ &= \eta \frac{\pi^2 (r_0 + \xi_{ab})^2 \xi_{ab} B_\phi B_c^2}{4\mu_0 \phi_0} ; \xi_{ab} < r_0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

となる。式(1.6)より、 J_{c0} は欠陥半径 r_0 と欠陥密度 N_p が大きくなるにしたがって、大きくなると予想される。

1.4 磁束クリープ・フローモデル

1.4.1 磁束クリープ

ピンニングによる超伝導電流は、時間とともにわずかに減少することが分かっている。これは、ピン止めされた磁束線が熱揺動のためにピンからはずれて運動するために起こるもので、磁束クリープ現象²⁾と呼ばれる。磁束クリープは、磁束線がピンニングされた状態は自由エネルギーが局所的な極小に対応する準安定な状態にすぎず、真の平衡状態でないために起こる現象で、磁束フローのように全体の連続的なものではなく、一部の不連続なものであると考えられる。このとき磁束は集団で移動し、これを磁束バンドルという。超伝導体に流す電流の電流密度を増やしていくと、電界は電流密度が臨界電流密度を超える際に突然発生するのではなく、臨界電流密度に達する前から緩やかに発生するが、この電界の主な原因は磁束クリープによる磁束線の運動である。

磁束バンドルのエネルギーと位置の関係を図 1.1 に示す。点 A が磁束線がピン止めされている状態である。エネルギーが右下がりになっているのは、ピン止めされた磁束線に働く Lorentz 力による仕事のためである。したがって、この勾配は Lorentz 力を表しており、電流密度に比例することになる。磁束クリープはピンニング・センターに捕まっている磁束バンドルが、熱揺動によって点 B のエネルギーバリアーを越え、Lorentz 力の方向へ動くことで起こる。磁束バンドルが熱揺動によってエネルギーバリアーを越えようとしたとき、その 1 回の運動によってエネルギーバリアーを越える確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる。ここで U は活性化エネルギー、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度であり、図の U_0 はピンニング・ポテンシャルである。なお、 U_0 は電流密度がゼロの場合の U の値である。

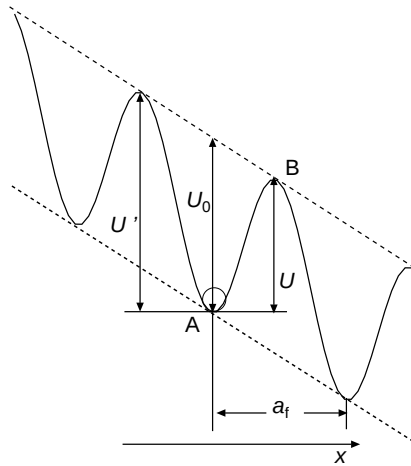


図 1.1. Lorentz 力が働いている場合の磁束バンドルの位置とエネルギーの関係

超伝導体の温度が高く熱活性化運動が盛んで、磁束クリープの影響が大きい場合、わずかな電流に対しても磁束線の運動が頻繁となって定常的な電界が観測されるようになり、臨界電流密度 J_c がゼロになることがある。この $J_c = 0$ となる磁界を不可逆磁界という。磁界の強さが不可逆磁界よりも大きな領域では、準静的な変化に対して磁気

的なヒステリシスを示さず、磁化曲線が可逆になる。一方、低温・低磁界領域では J_c がゼロでなく、増磁過程と減磁過程とで磁化が異なり不可逆となる。磁界 B - 温度 T 平面上における、 $J_c = 0$ の可逆領域と、 $J_c \neq 0$ となる不可逆領域との境界を不可逆曲線 (irreversibility line) という。ピンニングの強い試料の場合、この不可逆曲線は高温側にシフトし、ピンニングの弱い試料の場合、低温側にシフトする。

1.4.2 磁束クリープ・フローモデル

単位体積当りの磁束線が感じるピン・ポテンシャル・エネルギーは $\hat{U}_0$ は Labusch パラメータ α_L と相互作用距離 d_i を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.7)$$

と表せる。ここで α_L 及び d_i は磁束クリープがないときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} と $J_{c0}B = \alpha_L d_i$ の関係があり、 $d_i = a_f / \zeta$ を用いて $\alpha_L = \zeta J_{c0} B / a_f$ と表される。ここで a_f は磁束線格子間隔、 ζ はピンに依存する定数で、点状のピンの場合 2π で常伝導析出物のような大きなピンでは4となる⁵⁾。また、相互作用距離は平均化されたピン・ポテンシャルの半径を表す量であり、 α_L はピンニングの強さを表している。ここから磁束バンドルが感じるピン・ポテンシャルは磁束バンドルの体積 V を用いて、

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.8)$$

で表される³⁾。磁束バンドルは一緒に動く磁束線の集団であり、その大きさは磁束線格子の弾性相関距離で与えられると考えられる。したがって、縦方向磁束バンドルサイズは、超伝導体の厚さ d がピンニング相関距離 L よりも大きい場合は L で与えられ、 d が L より小さい場合は超伝導厚さで制限されて d となる。また横方向磁束バンドルサイズは横方向のピンニング相関距離 R で与えられる。これらは、それぞれ

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2}, \quad R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.9)$$

で与えられる。但し、 $C_{44} = B^2 / \mu_0$ は曲げ歪みに対する磁束線格子の弾性定数、 C_{66} は剪断の歪みに対する磁束線格子の弾性定数である。 C_{66} は磁束線格子の状態に依存して大きく変化するため、決定論的には求まらない。

これらを用いて磁束バンドルのサイズは

$$\begin{aligned} V &= R^2 L \quad ; d > L \\ &= R^2 d \quad ; d < L \end{aligned} \quad (1.10)$$

となる。超伝導体のピンが極端に弱い場合を除いて、横方向の磁束バンドルサイズ R は磁束線格子間隔 a_f 程度の長さかその数倍程度であることが予想される。ここで

$$R = g a_f \quad (1.11)$$

のように表すと、 g^2 は磁束バンドル内の磁束線の数を表すことが分かる。 g^2 の値は上述のように明確に求めることができないが、熱力学的な方法を用いて「 g^2 の値は磁束クリープの下では臨界電流密度が最大になるように決定される」という仮定が提出された⁴⁾。これによると、 g^2 の具体的な計算結果は

$$g^2 = g_e^2 \left[\frac{5k_B T}{2U_e} \ln \left(\frac{Ba_f \nu_0}{E_c} \right) \right]^{4/3} \quad (1.12)$$

と表される。このとき、 g_e^2 は完全な3次元的な三角格子の場合の g^2 であり、 U_e は後に示される U_0 の式において $g = g_e$ としたときのピン・ポテンシャルエネルギー、 ν_0 は磁束バンドルの振動周波数で、 ρ_f をフロー比抵抗として、 $\nu_0 = \rho_f J_{c0} / (a_f B)$ で与えられる。

超伝導体の厚さ d が L よりも大きい場合のピンポテンシャルは磁束クリープがないとしたときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} を用いて

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.13)$$

で与えられ³⁾、また、 L に比べて超伝導体の厚さ d が小さい場合のピンポテンシャルは

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.14)$$

で与えられる³⁾。

正弦波的な washboard ポテンシャルを仮定した磁束クリープ・モデルによると、ピンポテンシャル U_0 と磁束クリープの影響がない仮想的な臨界電流密度 J_{c0} が与えられれば、磁束クリープによる電界 E_{cr} は

$$\begin{aligned} E_{cr} &= Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; \quad j \leq 1, \\ &= Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]; \quad j > 1 \end{aligned} \quad (1.15)$$

で与えられる。ここで $j = J/J_{c0}$ である。活性化エネルギー U は、

$$U = U_0 [(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.16)$$

で与えられる。

一方、磁束フローによる電界 E_{ff} は

$$\begin{aligned} E_{ff} &= 0; \quad j \leq 1, \\ &= \rho_f (J - J_{c0}); \quad j > 1 \end{aligned} \quad (1.17)$$

で与えられ、Bardeen-Stephan モデル⁶⁾を用いると、常伝導比抵抗 ρ_n の温度依存性を $\rho_n = (T/T_c) \rho_n(T_c)$ として $\rho_f = (B/B_{c2}) \rho_n$ のように表される。

磁束クリープ、磁束フローからなる電界 E を簡単に

$$E = (E_{cr}^2 + E_{ff}^2)^{1/2} \quad (1.18)$$

のように近似する。ここで、 $j < 1$ の場合磁束クリープしか起こっておらず $E = E_{cr}$ となり $j \gg 1$ の場合、 E_{ff} が E_{cr} よりかなり大きいために $E \simeq E_{ff}$ となる。

ここから電界の強さ E の値を計算するためには仮想的な臨界電流密度 J_{c0} を与える必要があるが、その温度及び磁界依存性を以下のように仮定する。

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \quad (1.19)$$

ここで A 、 m 、 γ 及び δ はピンニングパラメーターである。前述したように実際の超伝導体では磁束ピンニングの強さは一定ではなく分布していると考えられる。ここでは簡単に式 (1.19) の A のみが以下のような分布を持っていると仮定する。

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.20)$$

ここで A_m は A の最頻値、 K は規格化条件により決定される定数、 σ^2 は分布幅を表すパラメーターである。このときの電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (1.21)$$

で与えられ、パラメーターを与えることにより、 E - J 曲線を求めることができる。

1.5 銅酸化物超伝導体

YBCO($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) や Bi2223($(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$) などのように、結晶内に CuO_2 面を持つ超伝導体は銅酸化物超伝導体と呼ばれ、液体窒素の沸点 77.3 K 以上の高い臨界温度を持つという特徴がある。既に応用されている NbTi や Nb_3Sn などの金属超伝導体では冷媒として液体ヘリウムが必要であるが、液体ヘリウムは高価であり、また枯渇が心配されていることから、酸化物超伝導体の応用に期待が高まっている。

しかし、超伝導体の線材応用を考えた場合、酸化物超伝導体はセラミックスであるため加工性が低いという問題点がある。また、結晶構造が大きな異方性を持っており、電流が流れ易い方向が決まっていることから、結晶面を揃えた状態で線材を作製する必要がある。Bi 系超伝導線材は結晶が CuO 面に沿った成長が速く、また CuO 面に沿って機械的応力により壁開し易いという性質を利用して、銀パイプの中に原料粉末を詰めて、圧延と熱処理を繰り返すだけで結晶方向の揃った組織が得られる。更に高圧下で作製することにより、約 4 mm×2.5 mm の線材で 200 A を超える I_c が達成されている。一方、YBCO はそのような手法では配向した結晶組織が得られないため、薄膜線材という形式で線材が作製されている。

1.6 Y 系線材

YBCO は T_c が約 90 K と液体窒素の沸点 77.3 K に対して高く、また Bi 系超伝導体に比べて高磁界下で高い臨界電流密度を持つため、高温・高磁界中での応用が期待されている。また、YBCO の Y をよりイオン半径の大きな希土類元素 Dy、Gd、Sm などの置き換えることにより、より高い T_c が得られることが分かっている⁷⁾。高温での臨界電流改善のために、YBCO 以外の REBCO(RE: 希土類金属) 超伝導体が研究されており、これらの超伝導体は Y 系超伝導体と呼ばれるようになった。

Y 系線材は 2 軸配向した結晶組織を得るために、配向基板上に超伝導膜をエピタキシャル成長させる手法により作製され、一般に Hastelloy など機械的、化学的強度の高い Ni 合金上に配向させた中間層、その上に超伝導層、保護膜という層状構造を持つことから、coted 線材と呼ばれている。配向層の作製手法としては、イオンビームをある角度から照

射しながら蒸着させることで配向した結晶が得られる IBAD(Ion Beam Assisted Deposition) 法や基板を傾けただけで斜めに配向した組織の得られる ISD(Inclined Substrate Deposition) 法、Ni 基板自体を配向させる RABITs(Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate) 法などがある。また、中間層や超伝導層を成膜する方法として、パルスレーザを用いて原料を気化させて蒸着する PLD(Pulsed Laser Deposition) 法やより安価な CVD(Chemical Vapor Deposition) 法などがあり、コストダウンや特性改善に向けた研究が進められている。近年、中間層の作製技術の向上により、成膜速度や臨界電流密度が大幅に向上し、現在では 50m 全域にわたり 500 A/cm を示す線材が報告されている。

1.7 人工ピンの導入

高磁界下で高い臨界電流を示す Y 系線材に人工的にピンニング・センターを導入することで、更なる磁界中での臨界電流密度の改善が試みられている。導入されるピンの形状として、円柱状、面状、点状のピンが考えられるが、線材への導入が比較的容易であることから、円柱状および点状のピンの導入が多く試みられている。また、酸化物超伝導体の結晶構造は異方性を持ち、 c 軸方向に磁界を印加した際の J_c が最も低い。応用の際には一番低い部分の改善が必要となるが、 c 軸方向に成長し c 軸方向の磁界に対して有効に働く nano-rod⁸⁾ や、等方的に働く nano-particle⁹⁾ などの導入により、異方性の改善が報告されている。図 1.2 に nano-rod が導入された GdBCO 断面の TEM 像を示す。膜中に線材の基板から表面の方向に伸びた nm オーダーの径を持つ rod 状の異相が生じていることが分かり、また一部では横向きに異相も生じていることが分かる。

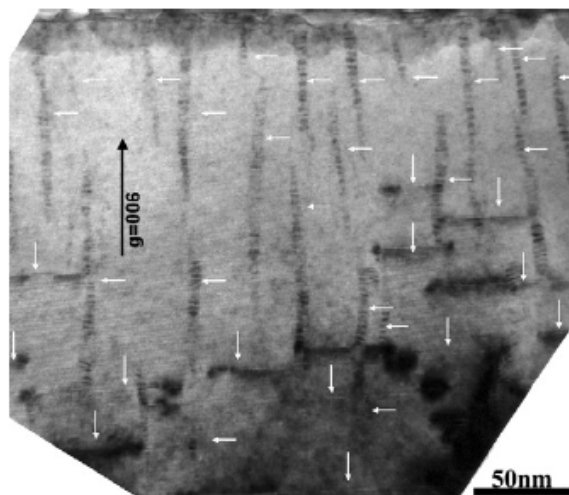


図 1.2. nano-rod が導入された GdBCO 線材の断面 TEM 像²⁾

1.8 本研究の目的

高温・高磁界中での応用が期待されている Y 系線材において、更なる特性改善のために人工ピンの導入が試みられ、磁界中の臨界電流密度が向上してきている。特に c 軸

方向に磁界を印加した場合の臨界電流密度の向上のために、nano-rodの研究が熱心に進められており、基板温度や出発原料などの作製条件を変化させることでピンのサイズや形状が変化することが報告されており、導入するピンのサイズや形状などの制御の可能性が示されつつある。しかし、どのようなピンが臨界電流密度の改善に有効に働くか、定量的な議論がまだ行われていない。本研究では、円柱状の欠陥がピンニングセンターとして働く場合に臨界電流特性に与える影響を調べるため、DyBCO コート線材に重イオン照射を行うことでサイズや数が分かる円柱状欠陥を導入し、臨界電流特性に与える影響を調べることを目的としている。

第 2 章 実験

2.1 試料

実験には THEVA GmbH で作製された DyBCO コート線材を用いた¹⁰⁾。以下に線材の作製方法を示す。

2.1.1 DyBCO-coated 線材

厚さ $90\mu\text{m}$ のハステロイ C276 上に ISD(Inclined Substrate Deposition) 法により $3.7\mu\text{m}$ の MgO 配向上に $0.3\mu\text{m}$ の MgO キャップ層が蒸着され、その上に厚さ $1.5\mu\text{m}$ の超伝導 DyBCO 層が共蒸着法により成膜され、更にその上に保護膜 Ag が $0.5\mu\text{m}$ 成膜されている (図 2.1)。図 2.2 は実験に用いた線材の 77.3 K 自己磁界における長手方向の臨界電流 I_c で、THEVA 社の TAPESTAR¹⁰⁾ により測定された。図 2.2 より最も低い部分で 205 A の臨界電流が得られており、長手方向で均一な臨界電流が得られていることが分かる。臨界温度 T_c は 89.7 K であった。

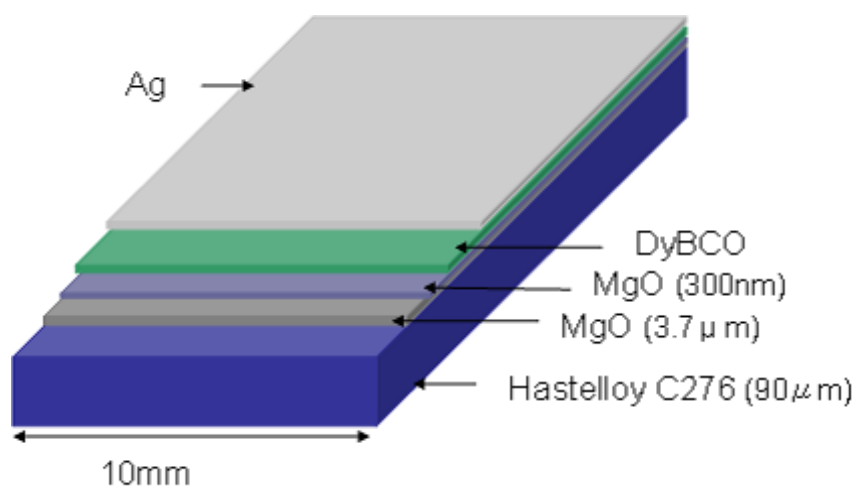


図 2.1. DyBCO コート線材の構造

2.1.2 ISD 法による MgO 配向層の成膜

配向 MgO 層はターゲットの蒸気と Hastelloy 基板に角度を持たせて真空蒸着させる ISD 法により成膜される。MgO は電子ビームで加熱蒸発され、基板は、水分を除去する

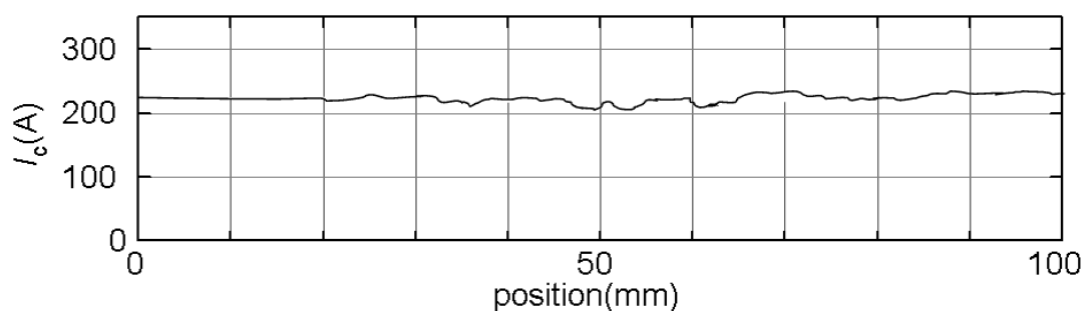


図 2.2. DyBCO コート線材における長手方向の I_c

ために 300℃ の熱処理を行った後は、熱されず、室温で蒸着が行われる。ISD 法では、基板上に斜めに MgO 結晶が成長するが、THEVA 社では基板を 25～30° 傾けることで表面に対して約 20° 傾いた MgO 配向層が得られている。また、傾けて蒸着した MgO-buffer 層上に基板を傾けずに MgO-cap 層が蒸着されている。これは、表面を超伝導層の成膜に適した組織にするため、ISD-MgO 層上に薄い MgO-cap 層を作製することで、DyBCO 層の配向性が向上することが分かっている。cap 層の蒸着は、エピタキシャル成長により配向した組織を得るために、720℃ の温度下で行われる。

2.1.3 共蒸着法による超伝導層の成膜

超伝導 DyBCO 層は、共蒸着法により蒸着される。通常の蒸着法では、予め混合されたターゲットを用いるのに対し、共蒸着法ではターゲットをそれぞれ加熱するため、ターゲットごとの蒸着速度をコントロールすることが出来る。

以上に述べたように、ISD 法による線材作製では、IBAD/PLD 法の作製に比べ特殊な装置が必要なく、安価に線材を作製することが出来る。このような製造法により作製された DyBCO 層厚さ 2 μm 、幅 1 cm の線材で、77.3 K 自己磁界中で 486 A の I_c が報告されている。

2.2 重イオン照射

線材に円柱状欠陥を導入するために、線材の銀面の方向から、テープ面に垂直に重イオン照射を行った。照射は日本原子力機構で行われた。酸化物超伝導体に高エネルギーで加速した重イオンを照射すると、イオンが照射された部分がアモルファス状の円柱状欠陥になることが分かっている。円柱状欠陥のサイズは照射したイオンやエネルギーに依存しており、TEM による観察が行われている¹¹⁾¹²⁾。本研究では、それらの研究で得られたサイズを参考に、欠陥のサイズを見積もっている。照射条件と欠陥サイズ、照射後の T_c を表 1 に示す。照射量は、磁束線の数と欠陥の数が等しくなる磁界であるマッチング磁界 B_ϕ として評価している。マッチング磁界は磁束量子 $\phi_0[\text{Wb}]$ と照射密度 $\phi_t[\text{m}^{-2}]$ を用いて $B_\phi = \phi_0 \phi_t[\text{T}]$ で与えられる。

表 2.1 より、Au イオン照射後は T_c が低下していることが分かり、超伝導層の結晶性が劣化していると考えられる。重イオン照射による T_c の劣化の原因については、酸素欠

表 2.1 重イオン照射の条件、照射で出来る欠陥半径および照射後の T_c

試料	イオン	エネルギー (MeV)	$r_0(\text{nm})$	$B_\phi(\text{T})$	$T_c(\text{K})$
#1	Au	320	8	1	88.3
#2	Au	200	5	1	88.9
#3	Au	200	5	2	87.3
#4	Ni	200	2	0.5	89.6
#5	Ni	200	2	1	89.6
#6	Ni	200	2	3	89.5
#7	Ni	200	2	5	89.3

損やそれ以外の結晶組織へのダメージが考えられているが、例えば YBCO コート線材における Nakashima 等の研究¹³⁾によれば、その酸素欠損の影響は Au イオンをエネルギー 500 MeV、照射量 $B_\phi=20$ T 照射した場合で 2 K 程度であった。今回の実験において、酸素欠損の影響は少ないと考えられる。したがって、 T_c の劣化はアモルファス状の欠陥が、周りの組織に圧縮ひずみを加えているため生じたと考えられる。一方、Ni イオン照射については、大幅な T_c の劣化は見られなかった。また、照射するイオンの種類に関わらず、照射量が多いほうが、 T_c の劣化が多くみられており、照射によるダメージが照射量が多くなるにしたがって増えたためであると考えられる。

2.3 測定方法

SQUID(Superconducting Quantum Interference Device、超伝導量子干渉素子)を用いた MPMS (Magnetic Property Measurement System) システムを用いて、直流磁化と磁化の緩和を測定し、臨界電流密度と E - J 特性、および n 値を評価した。なお、 n 値とは、 E - J 曲線の電界の立ち上がりを表した関係式 $E \propto J^n$ における指数であり、抵抗遷移の鋭さを表す尺度である。以下にその方法を示す。

2.3.1 SQUID 磁力計による直流磁化測定

測定はヘリウムガス雰囲気中で 20~80 K の温度で行ない、印加磁界は 7 T までで行った。試料は線材を 3.8 mm $\times$ 3.5 mm 程度に切断して用いた。

ここで長さ l 、幅 w の平板状超伝導体 ($l > w$) の試料の広い面に垂直に磁界を加えた場合について考える。図 2.3 のように試料に座標を設け、試料の幅方向を x 軸、長さ方向を y 軸、広い面に垂直な方向を z 軸とし、試料の中心を原点とする。磁束は四方から試料に侵入するが、これを遮蔽する電流は、臨界電流密度が等方的であると仮定し、Bean モデルを用いると図 2.3 の斜線部分を流れる環状電流となる。この位置を中心から $x \sim x + dx$ とすると、微小幅 dx 及びに z 軸方向のサイズ dz を流れる微小電流は $dI_c = J_c dx dz$ である。この環状電流に囲まれた領域の面積は

$$S = 4x^2 + 2x(l - w) \quad (2.1)$$

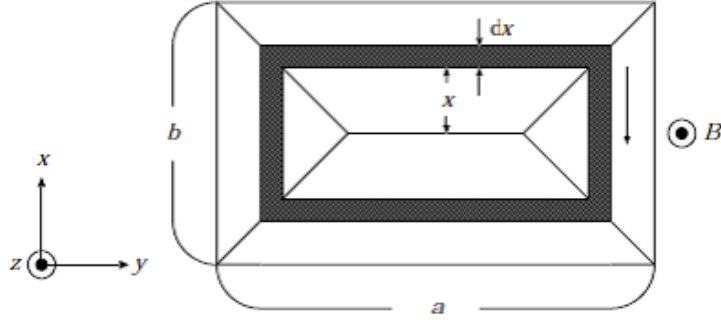


図 2.3. 四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域。

であるので、この微小電流により発生する磁気モーメントは $dm = SdI_c$ となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$\begin{aligned}
 m &= \int dm \\
 &= \int \int S(x) J_c dx dz \\
 &= J_c d \int S(x) dx
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

となる。ただし、 d は磁界の方向の試料の厚みである。これより

$$m = \frac{J_c w^2}{12} (3l - w) d \tag{2.3}$$

となる。したがって、磁気モーメントのヒステリシスを測定して、磁気モーメントのヒステリシス幅 Δm が得られれば、

$$J_c = \frac{6\Delta m}{w^2 d (3l - w)} \tag{2.4}$$

より臨界電流密度を評価することができる。

2.3.2 SQUID 磁力計による磁化緩和測定

一方、磁化緩和測定では、試料に対して十分大きな磁界を加え、それから目的とする磁界まで下げて磁気モーメントを測定する。これは試料に磁束を十分トラップさせた臨界状態にするためである。この操作により試料は内部の磁束を保とうとして永久的に一定の遮蔽電流を流し続けようとする。しかしながら、実際には時間に対して対数的に遮蔽電流の減衰が起きる。この遮蔽電流は磁化から求めることができ、また Maxwell の方程式と磁化の時間変化から電界を求めることができる。以上のことから、磁化の緩和

測定から E - J 曲線を得ることができる。ここでの電界領域は約 1.0×10^{-9} V/m 以下の超低電界領域である。

まず、電流密度 J は、式 (2.4) と同様に、

$$J = \frac{12m}{w^2 d(3l - w)} \quad (2.5)$$

となる。

ここで試料の形状が磁界方向に沿って無限に長い場合を考える。四方向から磁束が侵入した場合、試料に侵入した磁束 Φ は

$$\Phi = wlB_e + \frac{\mu_0 m}{d} \quad (2.6)$$

で表される。一方、Faraday の法則により、 d が w や l よりも十分に大きい場合の試料内の電界 E は、

$$E = -\frac{1}{2(l+w)} \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.7)$$

で表される。

しかしながら、今回用いている試料は磁界の方向に対しとても薄いため、このままでは E が過大評価されてしまう。そのため、この形状の影響を考慮しその補正係数を G とすると、式 (2.6)、式 (2.7) 式より電界 E は次のように表すことができる。

$$E = -\frac{\mu_0 G}{2d(l+w)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2.8)$$

この補正係数 G は、近似的に直径 d のワイヤーからつくった直径 l の一巻きのコイルによる自己インダクタンス $L_1 = (\mu_0 l/2) \log(8l/d)$ [H] と厚さ d 、直径 l の長い中空円柱の自己インダクタンス $L_2 = \pi\mu_0 l^2/4d$ [H] の比で与えられ、 $G = L_1/L_2$ を見積もることができる。

以上、式 (2.5)、式 (2.8) を用いて SQUID 磁力計による磁化の緩和測定より E - J 曲線が評価される。また、 n 値は $E = 1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-11}$ V/m² で決定し、不可逆磁界 B_i は $J_c = 1.0 \times 10^8$ A/m² となる磁界で定義した。ここで、磁化の緩和より評価された E - J 曲線において各試料で違いはあるが、緩和開始位置で発生する電界を電界基準 E_c とした。なお、そのときの電界レベルはおおよそ $E \simeq 1 \times 10^{-9}$ V/m である。

第 3 章 実験結果及び考察

3.1 実験結果

3.1.1 臨界電流密度

図 3.1 に Au イオン照射前後の臨界電流密度の磁界依存性の測定結果を示す。図 3.1 において、低磁界では臨界電流密度が低下している。この劣化の大きさは照射量の等しい #1 と #2 を比較すると #1 の方が大きく、。照射エネルギーが等しい #2 と #3 を比較すると #3 の方が大きかった。図 3.2 に 50 K、0.01 T における臨界電流密度の変化量と臨界温度の変化量を示す。図 3.2 において、 T_c の劣化が大きな試料で低磁界の臨界電流密度の低下も大きい傾向が見られている。重イオン照射による T_c の劣化は超伝導組織へのダメージが原因と考えられるため、それと相関の見られる低磁界での臨界電流密度の劣化は、円柱状欠陥の導入により超伝導組織が受ける圧縮歪が原因であると考えられる。したがって、照射量の多い試料や照射エネルギーが大きな試料で臨界電流密度が大きく低下しているのは、圧縮歪の影響を強く受けているためであると考えられる。また、図 3.2 において臨界電流密度の劣化の傾きが T_c の劣化の 2 乗程度になっており、 T_c の劣化と凝縮エネルギーの劣化との間に相関があると考えられる。

次に高磁界についてみると、図 3.1 より特に高温で臨界電流密度が大幅に改善されており、照射欠陥が有効なピンニング・センターとして働いていることが分かる。また、温度に関わらず、マッチング磁界付近でゆるやかなピークが見られた。高磁界における臨界電流密度は #1 と #2 を比較すると #1 の方が大きく、#2 と #3 を比較すると #3 の方が大きかった。臨界電流密度を決定する巨視的なピン力は、要素的ピン力、有効ピン濃度や磁束線とピンの位置関係などによって決定されるが、ここで、 $B_{c2}(0)=106$ T を仮定すると磁束線のおおよその半径を与える ξ_{ab} は 77 K で約 5 nm であり、要素的ピン力は式 (1.1) で与えられるとすれば、 $\xi_{ab} < r_0$ のとき欠陥サイズに依存しないと考えられる。したがって、77 K 以下では要素的ピン力は欠陥サイズの違いに依存していないと考えられる。このことより、欠陥サイズが大きな #1 の臨界電流密度が #2 よりも改善されたのは、ピンニング・センターと磁束線が出会う確率が高く、また #1 では欠陥半径 r_0 が ξ 比べて大きく、磁束線が磁束線格子にとって都合の良い場所に配置しやすいためと考えられる。また、欠陥数が多い #3 で #2 に比べて高磁界で高い臨界電流密度が得られたのは、高磁界下で働くピンニング・センターが多いためであると考えられる。

図 3.3 に 70 K における 0.01 T の J_c で規格化した臨界電流密度の磁界依存性を示す。Au イオン照射により、臨界電流密度の磁界依存性が改善されていることが分かる。ま

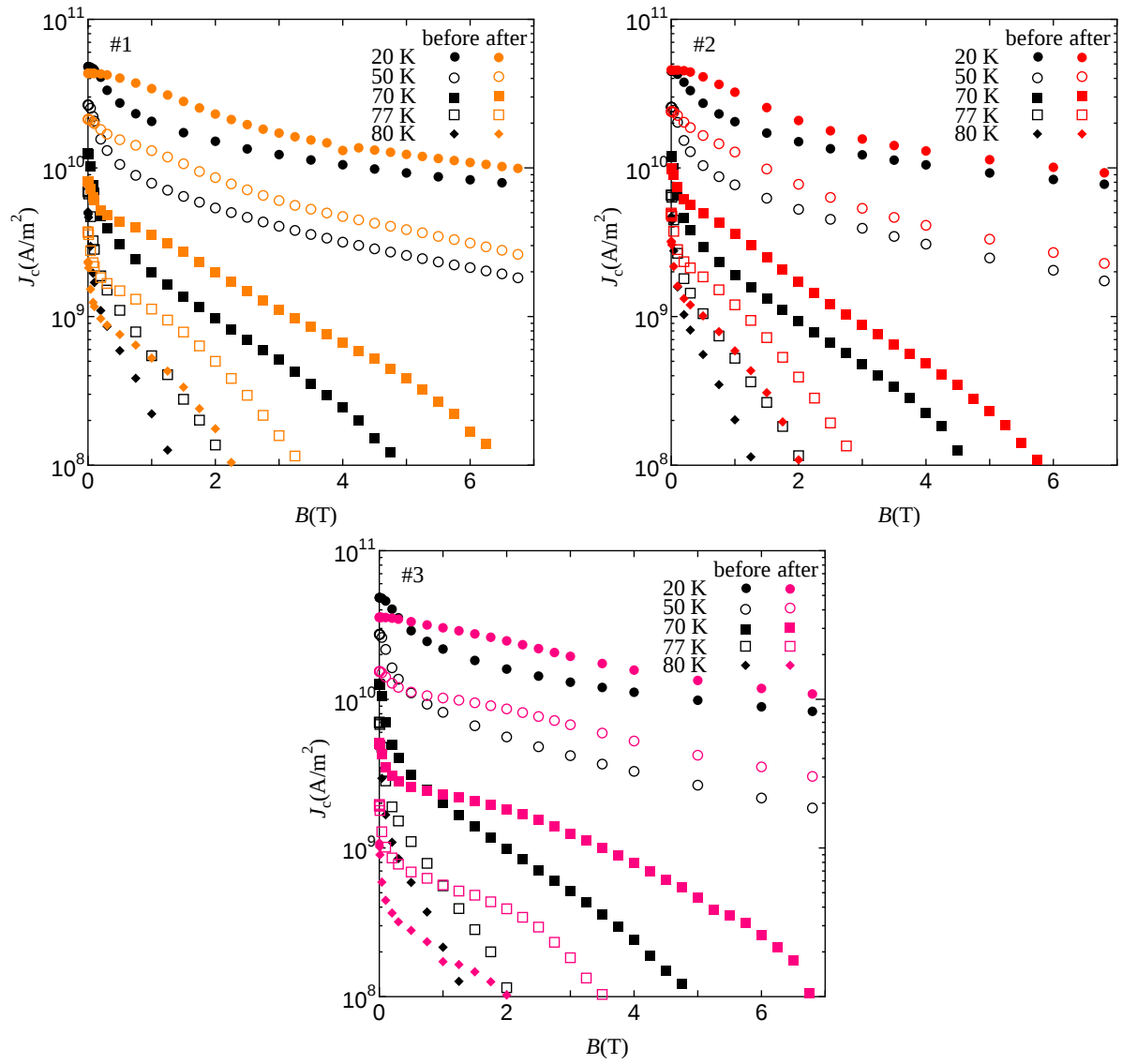


図 3.1. Au イオン照射前後の臨界電流密度の磁界依存性

た、低磁界では試料間で大きな差は見られておらず、0.5 T 程度の磁界から徐々に差が生じ、#2 に比べ #1 が良い磁界依存性を示し、欠陥数の多い #3 で最も良い磁界依存性が得られた。欠陥サイズについて見ると、低磁界では磁束線格子間隔が広く磁束線格子の弾性相互作用がそれ程強くないため、磁束線の配置がピン力に与える影響が小さいが、磁界が高くなるにしたがって磁束線格子の弾性相互作用が強くなるため、ピン内での磁束線の位置の自由度の高い、サイズの大きいピンの方が磁界による劣化が少ないと見ることができる。欠陥密度について見ると、低磁界では磁束線の数が少ないためピンニング・センターの数による影響が少ないが、高磁界になるにつれて、数の多いピンの方が磁束線と交わるピンの数が多いためピン力が強く、磁界依存性が優れていると考えられる。

Au イオン照射による臨界電流密度の増加率を図 3.4 に示す。図 3.4 を見ると、20 K では各試料で、マッチング磁界付近で増加率が最大になっており、マッチング効果が現れていると考えられる。また、20 K の高磁界では、臨界電流密度の増加率は磁界による変化が小さくなっており、ある値に収束しているように見える。この領域では臨界電流

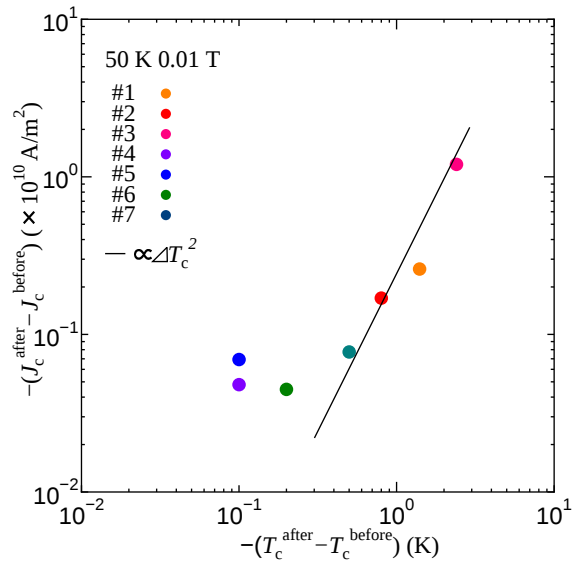


図 3.2. 臨界温度の劣化と 50 K 0.01 T における臨界電流密度の劣化

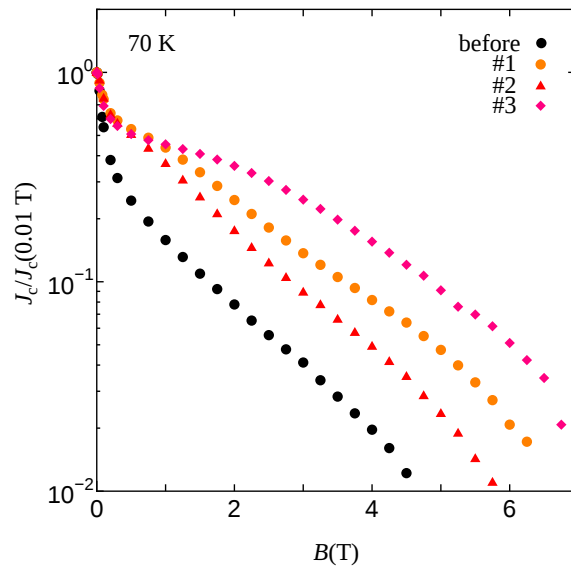


図 3.3. 0.01 T の臨界電流密度で規格化した 70 K における臨界電流密度

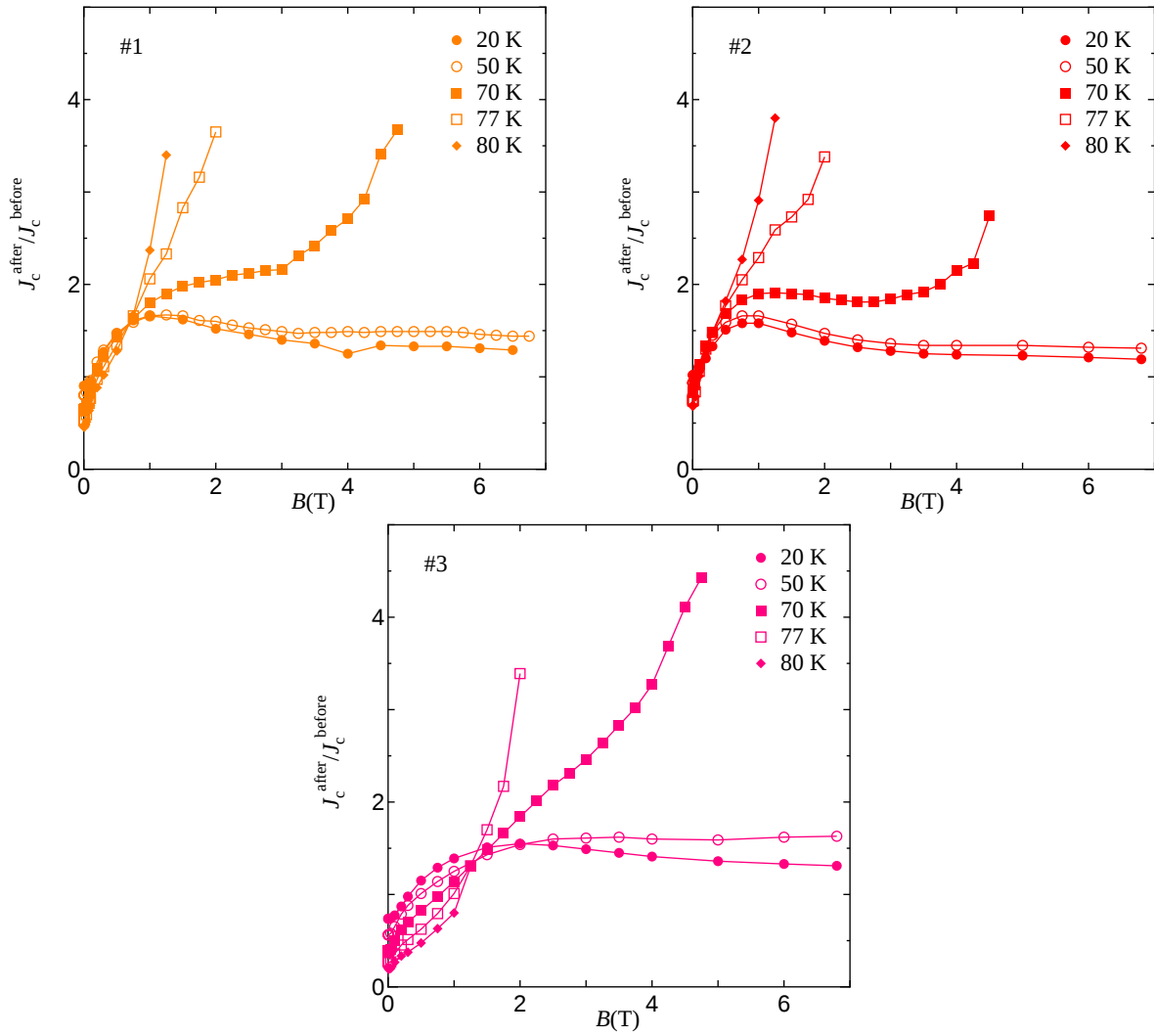


図 3.4. Au イオン照射による臨界電流密度の増加率

特性は主に磁束フローにより決定され、臨界電流密度の増加は J_{c0} の増加によるものであると考えられる。実際に強いピンニング・センターが導入された場合に磁束クリープに与える影響を見るため、磁束クリープ・フローモデルにおいて ζ の値のみを変更して臨界電流密度を計算した臨界電流密度の理論値を図 3.5 に示す。計算に用いたパラメータは照射後の試料で予想される程度の値を用いた。図 3.5 を見ると、20 K の高磁界では殆ど変化が見られていない。式 (1.4.2) によると ζ が 2π から 4 に変化することで、 U_0 は $(2\pi/4)^{1.5} = 1.97$ 倍になるが、 J_{c0} からの寄与は J_{c0} が 2 倍になった場合でも $2^{1/2} = 1.41$ 倍である。図 3.4 において、20 K の高磁界で臨界電流密度の増加率の変化が小さくなっている部分での臨界電流密度の増加率は 1.3 倍程度で、低磁界での臨界電流密度の劣化を考えると、照射による J_{c0} の増加は 2 倍よりも小さいと考えられる。したがって、この領域の臨界電流密度の改善はピン力の増加による磁束クリープの抑制によるものではなく、巨視的ピン力密度の増加による J_{c0} の向上によるものであると考えられる。70 K 以上の高温についてみると、臨界電流密度の向上率は不可逆磁界近傍で最大になっている。この温度・磁界の領域は、図 3.5 で ζ の変化により磁束クリープの影響が顕著に現れる領域と対応しており、 J_{c0} の改善と共に、強いピンの導入により磁束クリープが抑制されることで、臨界電流密度が向上したと考えられる。

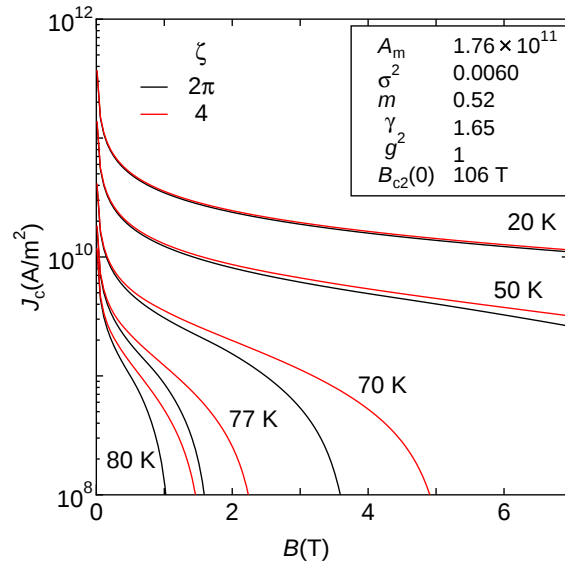


図 3.5. ζ が異なる磁束クリープ・フローモデルによる臨界電流密度の理論値

図 3.6 に Ni イオン照射前後の臨界電流密度の磁界依存性を示す。照射により、臨界電流密度が低磁界で低下し、高温高磁界で向上した点は Au イオン照射の場合と同じであるが、Au イオン照射後の試料のような大幅な臨界電流密度の変化は見られず、マッチング磁界でのピークも観測されなかった。#1、#2 では高温では臨界電流密度が若干改善されたのに対し、#3 と #4 では 20 K、50 K でも若干の改善が見られており、照射量が増えるにしたがって高磁界での臨界電流密度が改善されており、ピンニング・センターの数が多くなったことで、高磁界下で磁束線がピンニングされやすくなったと考えられる。これらのことから、Ni イオン照射によって出来た欠陥は、Au イオン照射で導入された円柱状欠陥に比べ、要素的ピン力の弱いピンであることが考えられる。上記のように、要素的ピン力は (1.1) によって与えられる。本実験において、20 K での ξ_{ab} は約 2 nm であり、Ni イオン照射で導入されたピンが半径 2 nm の円柱状欠陥であるとする、20 K では Au イオン照射でできた欠陥と同様な要素的ピン力を持つと考えられる。しかし、臨界電流密度の実験結果からは、同じ要素的ピン力を持つとは考えにくい。また、各試料における臨界温度 T_c と欠陥半径の関係をしてみると、Ni イオン照射を行った試料で T_c の劣化が小さい。試料 #1 と #2 を比較すると、#1 の欠陥半径が #2 に比べ 1.6 倍であり、 T_c の劣化は 1.75 倍であり、近い値を示している。また、Ni イオン照射においても、#5 に対して #6 と #7 の T_c の劣化が照射量の比とほぼ同じであり、 T_c の劣化が欠陥の面積もしくは表面積と相関がある可能性がある。照射による T_c の劣化が欠陥半径と相関があるとする、#4 における #2 に対する T_c の劣化の割合 0.13 倍を用いると、欠陥半径が 0.7 nm と見積もられる。重イオン照射による T_c の劣化については、同じ照射条件でもバラつきが見られており¹⁶⁾、照射によるダメージを正確に予想することは難しいが、Ni イオン照射による欠陥は 1 nm よりも小さいまたは低エネルギーの照射の場合にできるカスケード状の欠陥のように、円柱状欠陥が形成されていない可能性があると考えられる。

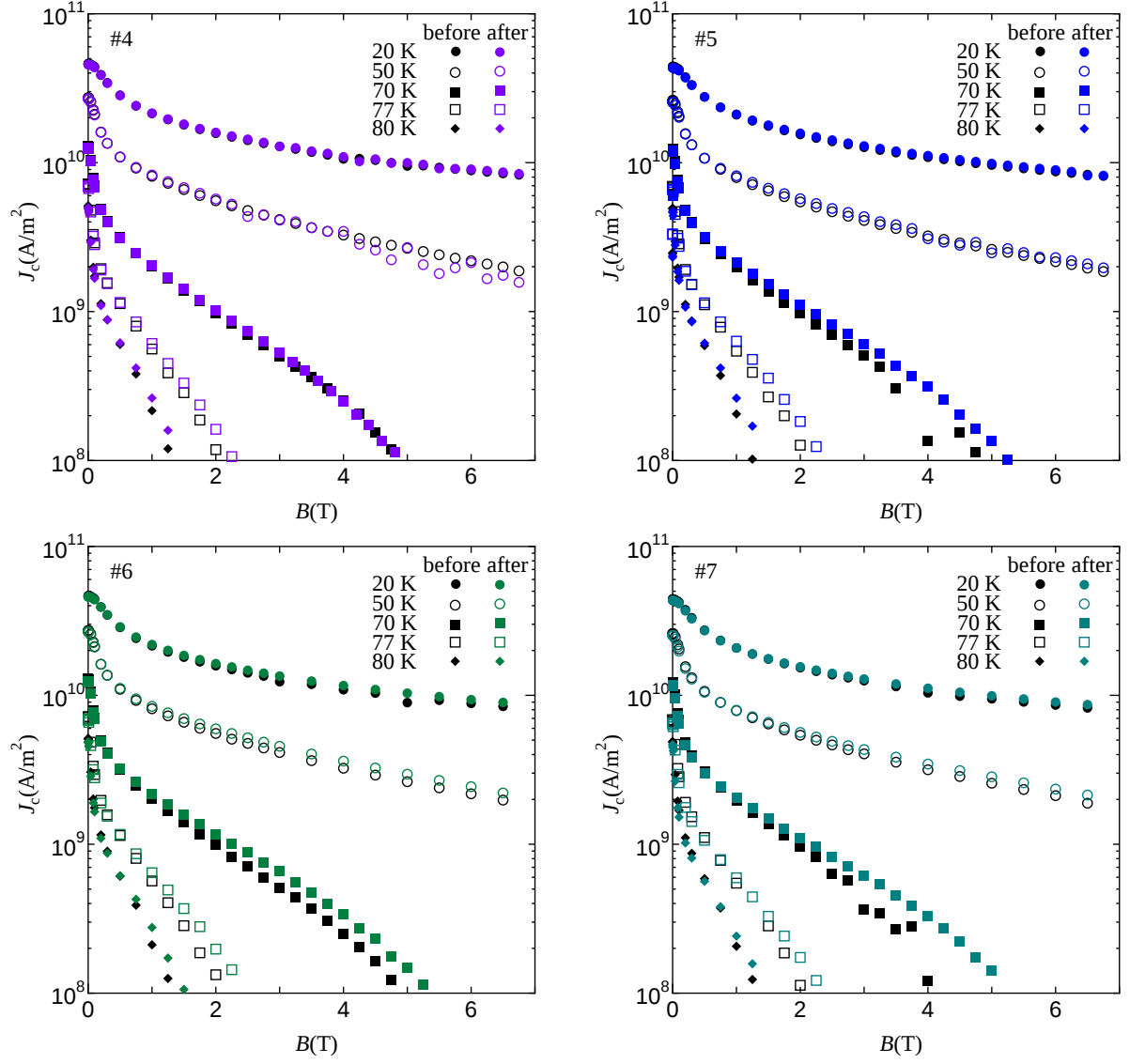


図 3.6. Ni イオン照射前後の臨界電流密度の磁界依存性

3.1.2 不可逆磁界

図 3.7 に不可逆磁界の温度依存性を示す。重イオン照射により不可逆磁界の改善が見られており、特に Au イオン照射後の試料で大幅に向上している。温度の依存性は、試料間で大きな差は見られなかった。照射量が不可逆磁界に与える影響について見ると、Au イオン照射と Ni イオン照射の両方で、照射量が多い試料で高い不可逆磁界が得られている。ピンの数が増えることで、高磁界でピンニング・センターとして効くピンが増えたため、照射量の多い試料で不可逆磁界が向上したと考えられる。また、臨界電流密度の場合と同様に、欠陥半径が大きい試料のほうが不可逆磁界が向上した。

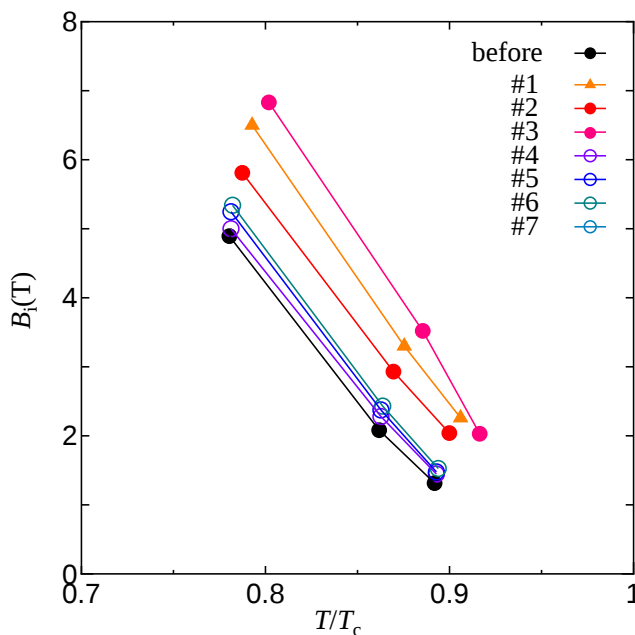


図 3.7. 不可逆磁界の温度依存性

3.1.3 E – J 特性および n 値

図 3.8 に磁気モーメントの緩和から求めた電界–電流密度特性を示す。重イオン照射により、 E – J 曲線が高電流密度側にシフトし、磁界依存性および n 値の変化が見られた。図 3.9 に $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-11}$ V/m の電界範囲で決定した 70 K における n 値の磁界依存性を示す。 n 値は磁界が増加するにしたがって減少しているが、照射により n 値が向上しており、特に Au イオン照射後の試料で大幅に n 値が向上した。3 T において、 n 値は #3 が最も高く、また #1 も #2 に比べて高く、サイズが大きく数密度の多いピンで n 値が大きい傾向を示している。一方、1 T では #2、#1、#3 の順になっており、 T_c の劣化が少ない試料の n 値が高い。低磁界における n 値は、試料間の T_c の違いによる影響を大きく受けていると考えられる。また、#3 の n 値は #1 や #2 に比べ T_c の劣化との関係性を考えると小さく、#3 におけるピン力のばらつきが #1 や #2 に比べて大きい可能性がある。 n 値の磁界依存性は臨界電流密度の磁界依存性と同じ傾向を示している。このことより、ピン力の分布の幅が磁界によって大きく変化しておらず、臨界電流密度の

絶対値に対する相対的なピン力の分布幅が小さい部分で、 n 値が高くなっていることが考えられる。したがって、マッチング効果が臨界電流密度を通して n 値に影響を与えていることが考えられる。

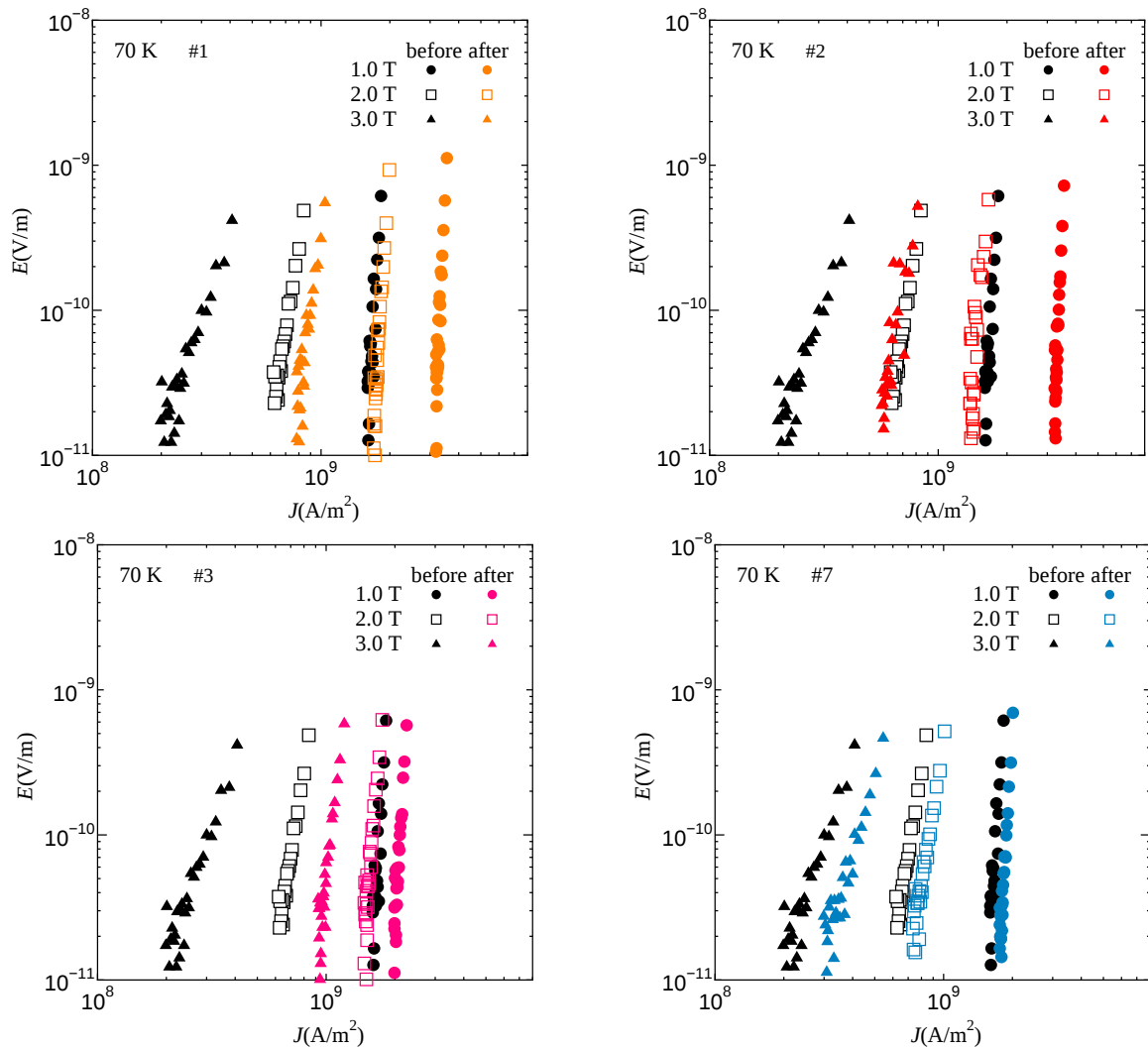


図 3.8. 重イオン照射前後の電界－電流密度特性

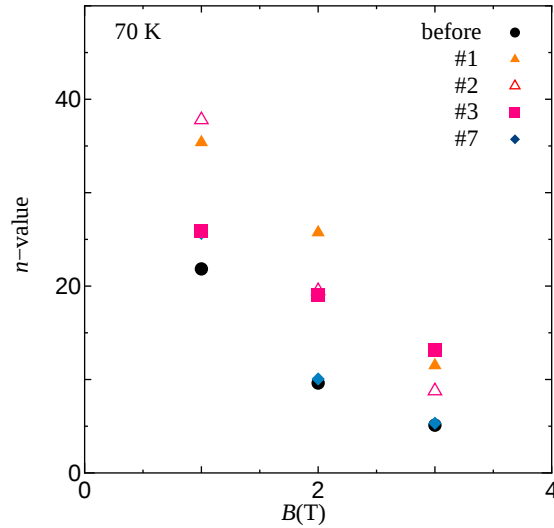


図 3.9. 70 K における n 値の磁界依存性

表 3.1 加算理論により計算した仮想的な臨界電流密度 J_{c0s}

試料	η	$\xi_{ab}(70\text{ K})$ [nm]	$B_c(70\text{ K})$ [T]	$J_{c0s}(70\text{ K})$ [A/m ²]
#1	0.66	3.87	0.266	1.2×10^{10}
#2	0.82	3.82	0.280	8.8×10^9
#3	0.71	3.98	0.229	1.1×10^{10}
#7	0.96	3.79	0.290	4.2×10^9

3.2 加算理論による柱状欠陥の J_{c0} の評価

得られた実験結果について、要素的ピン力の加算理論による説明を試みる。式 (1.6)、式 (1.5) および式 (1.4) を用いて、重イオン照射による円柱状欠陥が与える J_{c0} の計算を行った。Ni イオンを照射した試料は、最も照射による影響が大きかった #7 について計算を行った。解析において熱力学的臨界磁界 B_c の値は、YBCO の凝縮エネルギー密度¹⁴⁾ の値から、照射前の試料で $B_c(77\text{ K})=0.192\text{ T}$ であると仮定した。これより照射前の試料で $B_c(70\text{ K})=0.298\text{ T}$ となる。照射後の試料では T_c が劣化しており、これは超伝導組織の劣化によるものであると考えられることから、 B_c も劣化していると考えられる。低磁界の J_{c0} の照射による減少率が照射による凝縮エネルギーの減少率を与えると考えられるため、 J_{c0} の減少率を評価することで、照射後の B_c を見積もることができると考えられる。ここでは、20 K、0.01 T の J_c の実験値を磁束クリープが無視できるとして照射後の B_c を評価した。また、 B_{c2} は YBCO の典型的な値として照射前の試料において $B_{c2}(77\text{ K})=15\text{ T}$ を仮定した。#7 において欠陥半径は 1 nm を仮定した。

表 3.1 に得られたパラメータの値を示す。#1 で最も高い J_{c0s} が得られた。#1 は #3 に比べて、有効ピンニング効率は低い値であるが、照射による B_c の劣化が少なかったた

め高い値を示した。また #7 では有効ピンニング効率は非常に高い値を示し、 B_c の劣化も少なかったが、要素的ピン力欠陥半径で制限されたため、 J_{c0s} は最も低い値となった。円柱状欠陥が与える J_{c0} は加算理論での計算から、欠陥半径が大きく、数の多いピンの方が J_{c0} が臨界電流密度の向上に効果的であるが、超伝導組織の劣化による凝縮エネルギーの劣化にも影響を与えることが分かる。

3.3 磁束クリープ・フローモデルによる解析

得られた実験結果に対し、磁束クリープ・フローモデルによる解析を行った。重イオン照射を行った試料内には、重イオン照射によって出来た円柱状欠陥とともに照射前から存在していたピンニング・センターの2種類のピンニング・センターが存在している。集合的ピンニング理論¹⁵⁾によれば、いくつかのピンニング・センターを含む磁束線格子の領域がまとまって移動する場合、その部分の一つの大きなピンニング・センターとみなすことが出来る。照射後の試料においては、等価的な1種類のピンニング・センターがあると考え、フィッティングを行った。式(1.4.2)での、ピンニング・センターの種類に依存する定数 ζ は、Au イオンを行った試料では強いピンが働いているとして4とし、Ni イオン照射では大幅な特性改善が見られなかったため 2π を用いた。

得られたパラメータを表3.2に示し、フィッティングの結果を図3.11～3.13に示す。得られたパラメータを見ると、Au イオン照射により強いピンニング・センターが導入されたことで、 A_m が大きく向上している。#1と#2を比較すると、#1が高い A_m を示しており、サイズの大きなピンニングセンターの方がピン力の向上に効果的であるという結果が得られた。このようにピンのサイズによってピン力に違いがでる原因としては、ピンのサイズが大きいほうがピンニング・センターと磁束線の常伝導核が交わる確率が高く、また常伝導欠陥中での磁束線の位置の自由度が高いため磁束線が磁束線格子にとって都合の良い場所に配置しやすいことが考えられる。#2と#3を比較すると、#3の方が A_m が高い。これはピンの数が増えることでピン力密度が向上したためであると考えられる。Ni イオン照射を行った#7についても A_m がAu イオン照射ほど大きな変化ではないが、向上が見られた。

σ^2 は照射前の試料に比べ#1、#2、#7では小さくなっているが#3が最も大きくなった。これは、重イオン照射により形状の分布の小さなピンが多く導入されたために、ピン力の分布幅を表す σ^2 が小さくなったと考えられる。#3に関しては、要素的ピン力の分布は#2と同一と考えられるため、照射量が増えたことで、欠陥の空間的な偏りが大きくなりピン力の分布が大きくなったことが考えられる。

g^2 もピンニング・パラメータとして用いた。フィッティングに用いた g^2 を図3.10に示す。図3.10において、実線は式(1.12)による g^2 の理論値で、 A_m の値から計算した。 g^2 の実験値と理論値を比較すると、試料間での傾向は一致しているが、定量的な一致は見られなかった。70 Kでの g^2 に注目すると、Au イオン照射後の試料では g^2 が立ち上がり始める磁界は良く一致しているが、それ以上の磁界では理論値の方が大きい値を示しており、実験値と理論値で磁界依存性が異なっている。また、照射前の試料とNi イオン照射を行った試料では、低磁界から理論値の方が大きい値となった。このような振る舞いは、77 K、80 Kにおいても同様であった。温度の依存性については、高温になるに

表 3.2 70 K、77 K および 80 K におけるピンニングパラメータ

Specimen	A_m	σ^2	γ	m	ζ
#0	1.40×10^{11}	0.0100	0.61	1.65	2π
#1	1.90×10^{11}	0.0062	0.52	1.65	4
#2	1.76×10^{11}	0.0060	0.33	1.65	4
#3	2.01×10^{11}	0.0110	0.86	1.65	4
#7	1.49×10^{11}	0.0090	0.65	1.65	2π

つれて実験値と理論値の差が特に Au イオンを照射していない試料で大きくなった。高温、高磁界になるにつれて g^2 の理論値と実験値の差が大きくなっており、解析における σ^2 の値は高温・高磁界になるにつれて大きくなることが考えられる。今回の解析では一定の σ^2 を用いていることが g^2 の理論値と実験値の大きな差の原因であると考えられる。また、高温になるにつれ、#3 の g^2 が #1 や #2 に比べ大きくなっているが、これは #3 の T_c が #1 や #2 よりも小さいためと考えられる。

Au イオン照射後の試料では ζ を 4 とすることで、実験値とよい一致が見られた。これより、照射による n 値の改善は、ピン力の分布が小さくなったことと、強いピンの導入により U_0 が向上したことが寄与していると考えられる。

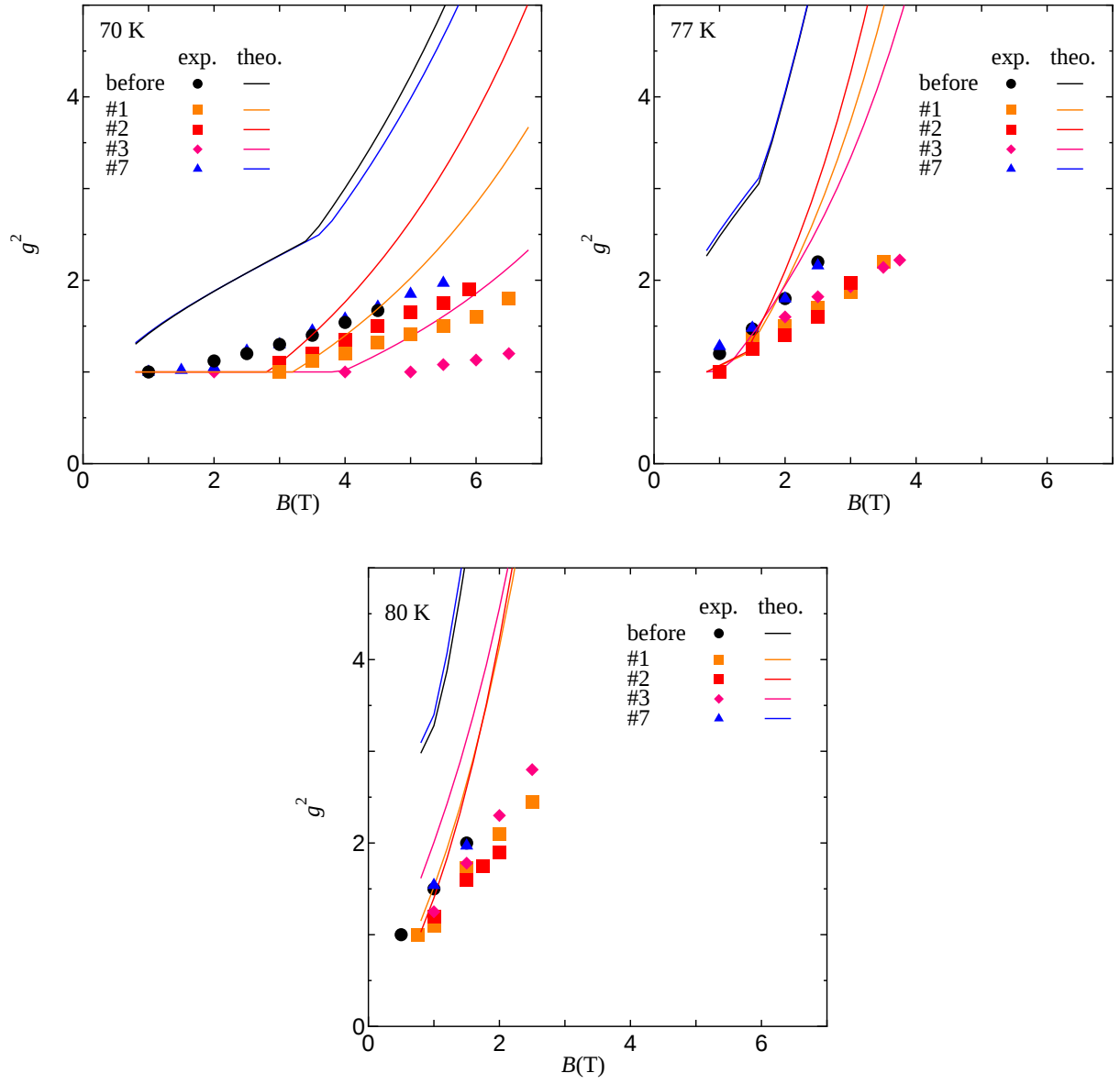


図 3.10. 70 K、77 K、80 K における g^2 の磁界依存性

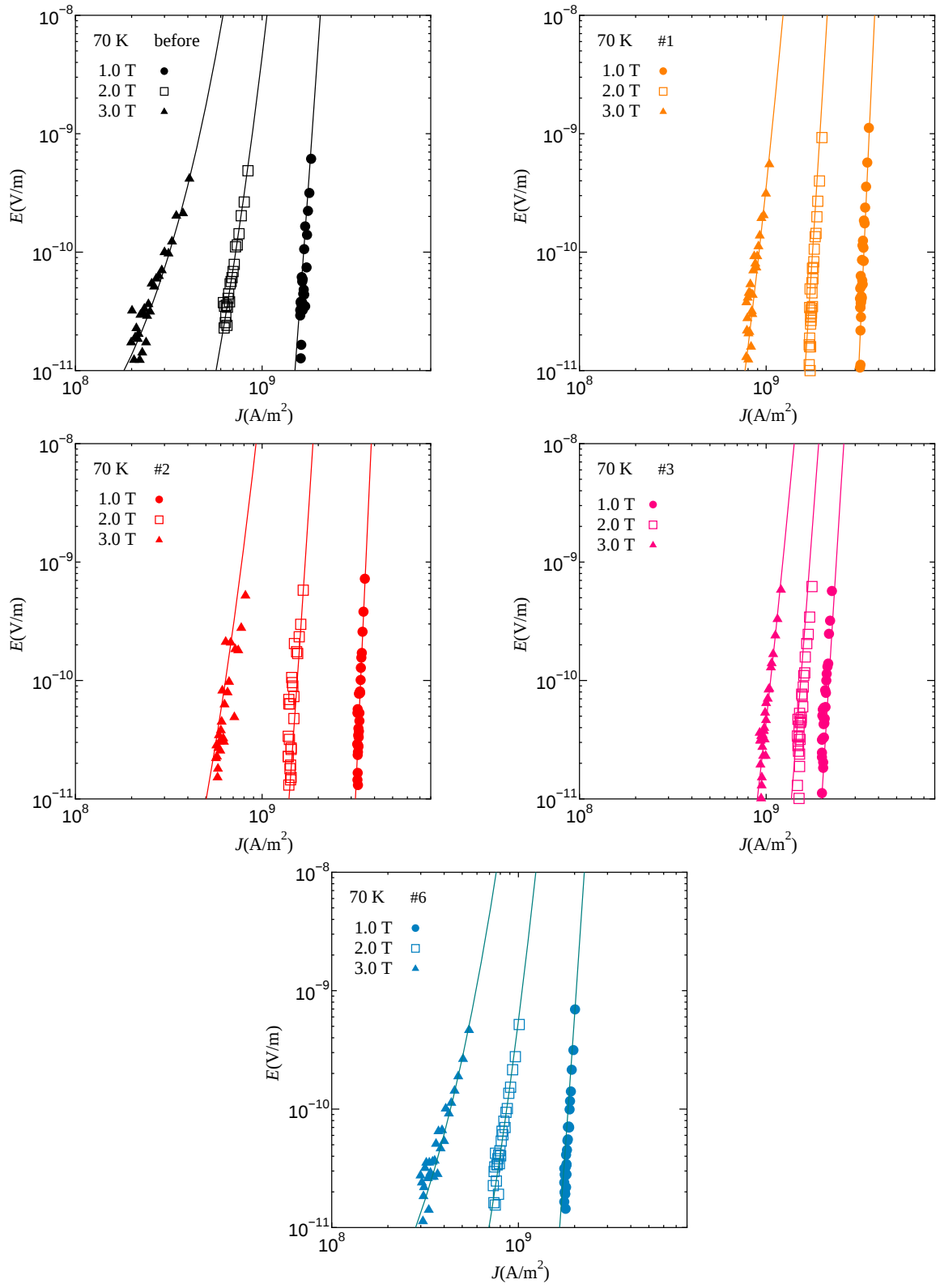


図 3.11. 70 K における重イオン照射前後の電界－電流密度特性のフィッティング結果

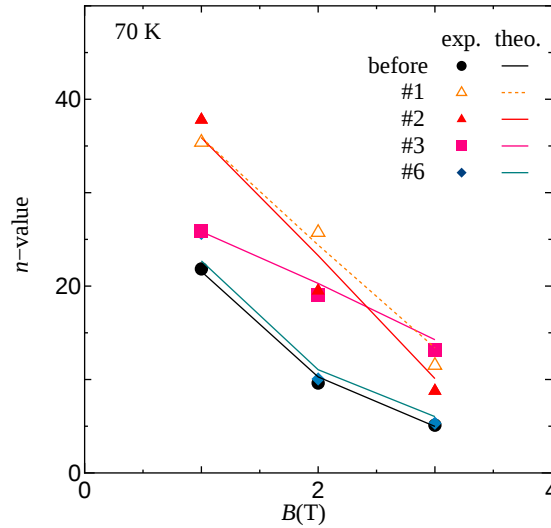


図 3.12. 70 K における n 値の磁界依存性

3.4 加算理論による予想と磁束クリープ・フローモデルによる実験値の解析結果の比較

3.2 において、統計的加算理論を用いて重イオン照射による円柱状欠陥が与える磁束クリープの無い場合の仮想的な臨界電流密度 J_{c0s} を計算した。また 3.3 では磁束クリープ・フローモデルを用いた解析によって得た A_m から、仮想的な臨界電流密度の最頻値の実験値 J_{c0m} を計算することができる。ここでは磁束クリープ・フローモデルによって求めた仮想的な臨界電流密度の最頻値の実験値 J_{c0m} と、加算理論による仮想的な臨界電流密度の理論値 J_{c0s} の比較を行った。

照射後の試料内には照射欠陥だけでなく照射前から自然発生的にあるピンが存在している。磁束クリープ・フローモデルから計算される J_{c0} の最頻値は照射欠陥とともに存在するピンニング・センターの両方が寄与した値で、加算理論で求めた円柱状欠陥での理論値と直接比較することはできない。集合的にピンが働いている試料における仮想的な臨界電流密度 J_{c0}' は、円柱状欠陥からの寄与を J_{c0s} 、もともと自然発生的に存在するピンからの寄与を J_{c0n} とおくと、

$$J_{c0}' = (J_{c0s}^2 + J_{c0n}^2)^{1/2} \quad (3.1)$$

で与えられる¹⁷⁾。照射前から存在するピンニング・センターによる仮想的な臨界電流密度の最頻値 J_{c0nm} は、照射前の試料における磁束クリープ・フローモデルの解析結果から、70 K、1 T において、

$$J_{c0nm}(1 \text{ T}, 70 \text{ K}) = A_m(\#0) \left(1 - \frac{70}{T_c}\right)^{1.65} [\text{A/m}^2] \quad (3.2)$$

と考えられる。また、同様に照射後の試料において実験値から求めた仮想的な臨界電流密度の最頻値 J_{c0m} は

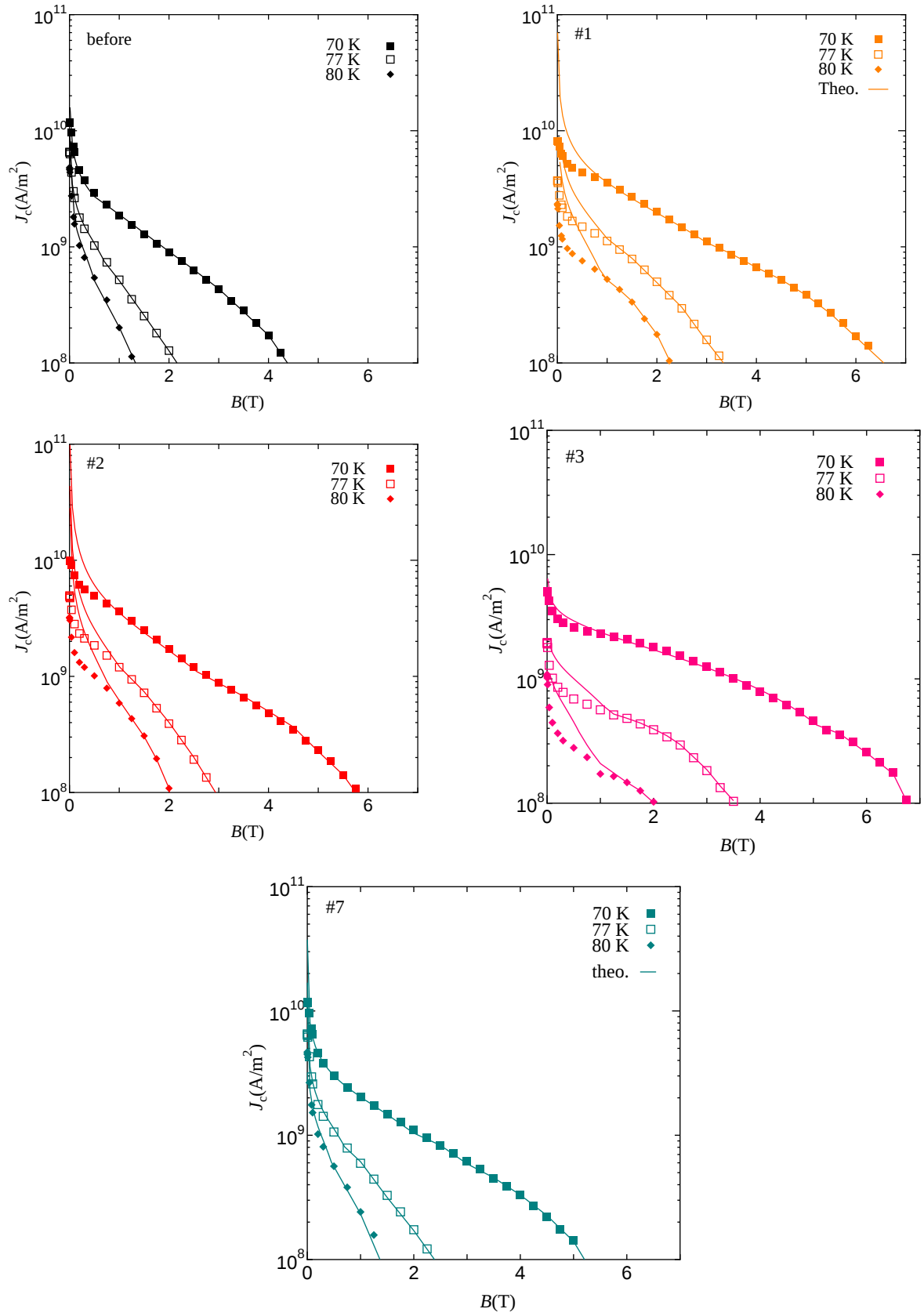


図 3.13. 重イオン照射前後の臨界電流密度-磁束密度特性のフィッティング結果

表 3.3 70 K、1 T における J_{c0} の最頻値の実験値 J_{c0m} と理論値 $J_{c0'}$

Specimen	$J_{c0m}(\text{A/m}^2)$	$J'_{c0}(\text{A/m}^2)$
#1	1.42×10^{11}	1.57×10^{11}
#2	1.37×10^{11}	1.40×10^{11}
#3	1.39×10^{11}	1.47×10^{11}
#7	1.20×10^{11}	1.19×10^{11}

$$J_{c0m}(1 \text{ T}, 70 \text{ K}) = A_m \left(1 - \frac{70}{T_c}\right)^{1.65} [\text{A/m}^2] \quad (3.3)$$

で与えられる。

照射後の試料における磁束クリープのない場合の仮想的な臨界電流密度の理論値 $J_{c0'}$ と実験値から求めた最頻値 J'_{c0} の値を表 3.3 に示す。表 3.3 から、照射を行った試料における磁束クリープがない場合の仮想的な臨界電流密度の磁束クリープ・フローモデルによる解析から得た実験値と、要素的ピン力の統計的加算理論による理論値が良く一致しており、これらの理論で実験結果を説明できたと言える。このことから、重イオン照射でできる円柱状欠陥が臨界電流密度に与える寄与は、加算理論で予想でき、式 (1.6) から、欠陥サイズ r_0 が大きく、数密度 B_ϕ が多いピンが臨界電流密度の向上に効果的であると考えられる。今回行った解析では、円柱状の常伝導部分がピンニング・センターとして働いていると仮定しており、nano-rod の場合にも同様の解析が有効であると考えられる。

第 4 章 まとめ

円柱状欠陥のサイズや数密度が REBCO 超伝導体の臨界電流特性に与える影響を定量的に調べるため、超伝導 DyBCO-coated 線材に重イオンを照射してサイズや数の分かる円柱状欠陥を導入した。照射前後の試料について、SQUID 磁力計により直流磁化を測定し、その結果から J_c - B 特性を、磁化緩和の測定結果から E - J 特性、 n 値を評価した。照射イオンには Au イオンと Ni イオンを用いた。得られた結果について磁束クリープ・フローモデルと、統計的加算理論を用いて解析を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- T_c が照射により劣化した。円柱状欠陥はアモルファスであり、超伝導組織に圧縮歪を与えたためと考えられる。欠陥のサイズが大きく、数密度の多い方が劣化は大きかった。
- 低磁界での臨界電流密度が照射により低下した。低磁界の J_c の劣化量と T_c の劣化量の間には相関が見られており、照射により超伝導組織が受けるダメージによって、 B_c が劣化していると考えられる。
- 磁界中の臨界電流密度が、Au イオン照射によって大幅に改善され、マッチング磁界付近では温度に関わらず緩やかなピークが見られた。臨界電流密度は磁束クリープの影響が強い高温・高磁界で特に向上しており、これは強いピンの導入によって、 J_{c0} が向上したこと加えて、ピンポテンシャルが増加した効果であると考えられる。欠陥サイズの影響をみると、ピンのサイズが大きいが高磁界で高い電流密度が得られた。サイズが大きくなると欠陥と磁束線の交わる確率が高く、また磁束線格子にとって有利な磁束線の配置が可能であるためと考えられる。また、数密度の影響をみると、数密度の多いピンで高磁界で高い臨界電流密度が得られた。これはピンの数が増えたことにより、高磁界で働くピンの数が増えたためであると考えられる。
- Au イオン照射により、臨界電流密度の磁界依存性が改善され、ピンのサイズが大きな場合と数密度が高い場合に優れた磁界依存性が得られた。
- Ni イオン照射では、臨界電流密度の大幅な改善はなされず、マッチング効果は見られなかった。イオン種とエネルギーから見積もられた欠陥半径は 2 nm であったが、実験結果からもっと小さいかカスケード状のピンである可能性があると考えられる。いくつか照射量について比較したところ、ピンの数密度の多いほうが特性が改善された。

- 不可逆磁界が照射により向上した。特に Au イオン照射により大幅に改善された。欠陥サイズが大きく、数密度の多いピンで高い不可逆磁界が得られ、これらのピンが高磁界でピンニング・センターとして有効に働いていると考えられる。
- $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-11}$ V/m の電界で評価した n 値が照射により向上した。特に Au イオン照射により改善された。磁束クリープ・フローモデルによる解析から、ピン力の分布幅が小さくなったことと、 ζ の値に見られるように強いピンニングセンターが導入されたことの効果により n 値が向上したと考えられる。また導入されたピンのサイズや数密度によって、70 K の n 値は異なった磁界依存性を示した。マッチングによる臨界電流密度の磁界依存性と、試料間の T_c の劣化の違いによる影響が低磁界で顕著であることが影響していると考えられる。
- 磁束クリープ・フローモデルを用いて実験値を説明することができた。Au イオン照射により A_m の大幅な増加が見られ、円柱状欠陥が有効なピンニング・センターとして働いていると考えられる。欠陥サイズについてみると、大きなピンの方が A_m が高い値を示した。これは、ピンニング・センターと磁束線の常伝導核が交わる確率が高く、また常伝導欠陥中で磁束線の位置の自由度が高いため磁束線が磁束線格子にとって都合の良い場所に位置しやすいためであると考えられる。欠陥密度についてみると、欠陥数の多いほうが A_m が高い値を示した。これは、ピンの数が増加したことでピン力密度が増加したことによるものであると考えられる。ピンの分布は要素的ピン力のばらつきの小さなピンが多数導入されることで、小さくなった。照射量の多い場合にはばらつきは大きくなったが、空間的な不均一さによるものと考えられる。
- g^2 の実験値と理論値を比較すると、試料間の傾向を良く表すことが出来ていることが分かった。しかし、絶対値は完全に一致しておらず、高温、高磁界であるほど差は大きかった。これは一方において理論的には最確値 A_m を用いて評価したものであり、他方、実験結果の解析においては A の不均一さ σ^2 の値を温度や磁界によって変化させず、一定の値を用いたことが原因であると考えられる。
- 磁束クリープのない場合の仮想的な臨界電流密度の最確値について、円柱状欠陥についての要素的ピン力の統計的加算理論から求めた理論値と、磁束クリープ・フローモデルで得た実験値を比較した。もともと存在するピン力からの寄与を照射前の磁束クリープ・フローモデルによる解析から見積もり、集合的にピンが働いた状態を考えることで、理論値と実験値の間に良い一致が見られた。このことから、円柱状欠陥が臨界電流密度に与える影響は統計的ピン力の加算理論で説明できると考えられる。
- 要素的ピン力の統計的加算理論で予想されるように、円柱状のピンニング・センターの場合、欠陥サイズが大きく、数密度の多いピンニング・センターが臨界電流密度の改善に有効であると考えられる。この知見は、円柱状の欠陥である nano-rod の場合にも応用が可能であると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、松下照男教授には多大なご指導、助言を頂き、深く感謝しております。また、大学院生に対する超伝導ゼミを初め、様々な助言やご指導を頂きました小田部荘司教授、実験のご指導を初め、多くの助言をご指導を頂きました木内勝准教授に深く感謝いたします。また、松下研究室、小田部研究室の皆様には公私にわたり大変お世話になりました。重イオン照射を行って下さった日本原子力開発機構の岡安悟さん、試料を提供して下さい下さったTHEVA GmbHに深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) M. Kiuchi, T. Matsushita Adv. in Supercond. (1995) 497.
- 2) 松下照男, 磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)
- 3) N. Ihara and T. Matsushita, Physica C **257** (1996) 223.
- 4) T. Matsushita, Physica C **217** (1993) 461.
- 5) A. M. Campbell H. Küper R. Meier-Hirmer proc. Int. Symp. on Flux Pinning and Electromagnetic Properties in Superconductors, Fukuoka, 1985, p.54.
- 6) J. Bardeen and M. J. Stephen, Phys. Rev. **140** (1965) A1197.
- 7) M. Konishi, K. Takahashi, A. Ibi, S. Miyata, H. Kobayashi, Y. Yamada, Y. Shiohara physica C 463 (2007) 682.
- 8) K Takahashi, H Kobayashi, et. al Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 924.
- 9) 三浦 正志, 吉田 隆, 一野 祐亮, 伊藤 正和, 高井 吉明, 松本 要, 一瀬 中, 堀井 滋, 向田 昌志 J. Cryo. Soc. Jpn. 40 (2005) 12.
- 10) W. Prusseit, C. Hoffmann, R. Nemetshek, G. Sigl, J. Handke, A. Lümke, H. Kinder "Reel to Reel Coated Conductor Fabrication by Evaporation", Presented at MT-19, 19.-22.9.2005, Genoa, Italy.
- 11) M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou Physica C 357 (2001) 497.
- 12) M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou Jour. Elec. Micro. 51 (2002) S335
- 13) K. Nakashima, N. Chikumoto, A. Ibi, S. Miyata, Y. Yamada, T. Kubo, A. Suzuki, T. Terai Physica C 463 (2007) 665.
- 14) T. Matsushita, M. Kiuchi, T. Haraguchi, T. Imada, K. Okamura, S. Okayasu, S. Uchida, J. Shimoyama, K. Kishio, Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 200.
- 15) A. I. Larkin Yu. N. Ovchinnikov Journal of Low Temperature Physics 34 1979
- 16) S. Kawai, E. S. Otabe, M. Kiuchi, T. Matsushita, T. Nomura, H. Yamauchi, T. Motohashi, S. Okayasu, "Superconducting Characteristics of (Bi, Pb)-2223 Single Crystals with Controlled Oxygen-Content" Presented at ISS-2008 BLP-31

17) N. Ihara, T. Matsushita Physica C 257 (1996) 223