

# CVD 法による YGdBCO 線材の超伝導特性の超伝導層厚 依存性

松下研究室 和泉 辰矢

平成 21 年 12 月 28 日 電子情報工学科

# 目次

|       |                    |    |
|-------|--------------------|----|
| 第 1 章 | 序章                 | 1  |
| 1.1   | はじめに               | 1  |
| 1.2   | 磁束クリープフローモデル       | 2  |
| 1.2.1 | 磁束ピンニング            | 2  |
| 1.2.2 | 磁束クリープ             | 3  |
| 1.2.3 | 磁束フロー              | 6  |
| 1.2.4 | ピン・ポテンシャル          | 7  |
| 1.2.5 | 磁束クリープ・フローモデル      | 10 |
| 1.2.6 | 見かけのピンポテンシャル       | 10 |
| 1.3   | 不可逆磁界              | 11 |
| 1.4   | 本研究の目的             | 13 |
| 第 2 章 | 実験                 | 14 |
| 2.1   | 試料                 | 14 |
| 2.1.1 | YGdBCO コート線材       | 14 |
| 2.1.2 | YBCO コート線材         | 15 |
| 2.1.3 | IBAD 法による二軸配向基板    | 15 |
| 2.1.4 | PLD 法による薄膜作製       | 16 |
| 2.1.5 | CVD 法による薄膜作製       | 16 |
| 2.2   | 測定方法               | 17 |
| 2.2.1 | SQUID 磁力計による直流磁化測定 | 17 |
| 2.2.2 | SQUID 磁力計による磁化緩和測定 | 19 |
| 第 3 章 | 実験結果               | 21 |
| 3.1   | $J_c$ - $B$ 特性     | 21 |
| 3.2   | 磁化緩和特性             | 23 |
| 3.2.1 | 磁化緩和特性の磁界依存性       | 23 |
| 3.2.2 | 見かけのピンポテンシャルの磁界依存性 | 24 |
| 第 4 章 | 解析及び考察             | 26 |

|       |                               |    |
|-------|-------------------------------|----|
| 4.1   | 磁束クリーブ・フローモデルによる解析 . . . . .  | 26 |
| 4.1.1 | $E - J$ 特性の実験値と理論値 . . . . .  | 27 |
| 4.1.2 | $U_0^*$ の実験値と理論値の比較 . . . . . | 28 |
| 4.1.3 | ピンニング相関距離 . . . . .           | 28 |
| 4.1.4 | 解析に用いたピンニング・パラメータ . . . . .   | 29 |
| 第 5 章 | まとめ                           | 30 |
| 参考文献  |                               | 33 |

# 表目次

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | 本研究で用いる試料の諸元 . . . . .                            | 15 |
| 2.2 | 以前の研究で用いた試料の諸元 . . . . .                          | 16 |
| 4.1 | 解析に用いた 20 K における YGdBCO コート線材のピンニング・パラメータ . . .   | 26 |
| 4.2 | 解析に用いた 20 K における YBCO コート線材のピンニング・パラメータ . . . . . | 26 |

# 目次

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | 磁束バンドルの位置とエネルギーとの関係                                 | 4  |
| 1.2  | 磁束フローのエネルギー状態の概念図                                   | 6  |
| 1.3  | 磁束線が平衡位置から変位したときの (a) ピン力密度および (b) ピンニング・エネルギー密度の変化 | 7  |
| 1.4  | 磁束バンドルの形状   | 8  |
| 1.5  | 不可逆磁界 $B_i$ と上部臨界磁界 $B_{c2}$                        | 12 |
| 2.1  | 本研究で用いた、YGdBCO コート線材の構造                             | 14 |
| 2.2  | これまでの研究で用いた、YBCO コート線材の構造 <sup>4)</sup>             | 15 |
| 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        | 18 |
| 2.4  | 四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布。   | 18 |
| 2.5  | 測定時の $c$ 軸方向の磁束の分布。                                 | 19 |
| 3.1  | YGdBCO コート試料 # 2 の $J_c$ - $B$ 特性                   | 21 |
| 3.2  | YGdBCO コート試料 # 4 の $J_c$ - $B$ 特性                   | 21 |
| 3.3  | YGdBCO コート試料 # 6 の $J_c$ - $B$ 特性                   | 22 |
| 3.4  | 77.3 K, 低磁界領域での YGdBCO コート試料の $J_c$ - $B$ 特性        | 22 |
| 3.5  | 77.3 K, 低磁界領域での YBCO コート試料の $J_c$ - $B$ 特性          | 22 |
| 3.6  | 77.3 K, 高磁界領域での YGdBCO コート試料の $J_c$ - $B$ 特性        | 23 |
| 3.7  | 77.3 K, 高磁界領域での YBCO コート試料の $J_c$ - $B$ 特性          | 23 |
| 3.8  | 20 K における YGdBCO コート試料 # 2 の磁化緩和特性                  | 24 |
| 3.9  | 20 K における YGdBCO コート試料 # 4 の磁化緩和特性                  | 24 |
| 3.10 | 20 K における YGdBCO コート試料 # 6 の磁化緩和特性                  | 24 |
| 3.11 | 20 K における YBCO コート試料 # 7 の磁化緩和特性の磁界依存性              | 24 |
| 3.12 | 20 K における YBCO コート試料 # 8 の磁化緩和特性の磁界依存性              | 25 |
| 3.13 | 20 K における YBCO コート試料 # 9 の磁化緩和特性の磁界依存性              | 25 |
| 3.14 | 20 K における YGdBCO コート試料の $U_0^*$ の磁界依存性              | 25 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.15 | 20 K における YBCO コート試料の $U_0^*$ の磁界依存性 . . . . .        | 25 |
| 4.1  | YGdBCO コート試料 # 2 の 20 K での $E$ - $J$ 特性の理論値 . . . . . | 27 |
| 4.2  | YGdBCO コート試料 # 4 の 20 K での $E$ - $J$ 特性の理論値 . . . . . | 27 |
| 4.3  | YGdBCO コート試料 # 6 の 20 K での $E$ - $J$ 特性の理論値 . . . . . | 27 |
| 4.4  | 20K における $U_0^*$ の実験値 . . . . .                       | 28 |
| 4.5  | 20K における $U_0^*$ の理論値 . . . . .                       | 28 |
| 4.6  | 20 K における YBCO コート試料のピンニング相関距離の磁界依存性 . . . . .        | 29 |
| 4.7  | 20 K における YGdBCO コート試料のピンニング相関距離の磁界依存性 . . . . .      | 29 |

# 第 1 章

## 序章

### 1.1 はじめに

1911年にオランダのライデン大学の Kamerlingh-Onnes が液体ヘリウムを用いて水銀 (Hg) の電気抵抗が 4.2 K で突然、測定不能な程に小さくなることを発見し、この現象を超伝導現象と名付けた。超伝導体は電気抵抗がない事から大量の電流を通電できることが期待されコイル状の超伝導体を用いた強力な電磁石の作製が試みられたが、ある磁界を境にして超伝導状態が保てないために応用は失敗に終わった。このようにある温度・磁界領域でのみ超伝導性を示す物質を超伝導体といい、電気抵抗をもつ状態を常伝導状態という。また、温度・磁界の臨界点はそれぞれ臨界温度 ( $T_c$ )、臨界磁界 ( $B_c$ ) と呼ばれ特性を表す指標となっている。その後も超伝導現象発現のメカニズムに関する研究も進められてきた。長い間その発現機構は不透明なままであったが、1957年に Bardeen、Cooper、Schrieffer により超伝導発現機構が説明された (BCS 理論)。BCS 理論では  $T_c$  が 30 K を超えないであろうと考えられていた。ところが、Johannes G. Bednorz と Karl Alex Müller により、銅酸化物系物質 (La-Ba-Cu-O) で 30 K を超える超伝導が発見された。

そして、液体窒素の沸点 (77.3 K) を大きく超えた  $T_c$  を持つ Y-Ba-Cu-O や Bi-Sr-Ca-Cu-O などの銅酸化物超伝導体が発見された。銅酸化物超伝導体の多くは、液体窒素の沸点を超える  $T_c$  を持つことから、高価な液体ヘリウムを冷却に使用せず、また冷却装置もより低コストで実現可能であるため、次世代高温超伝導材料として応用が期待されている。銅酸化物超伝導体の特徴の一つとして、その結晶構造に起因する大きな異方性が挙げられる。これは  $\text{CuO}_2$  面方向では電気伝導が容易であるが、 $\text{CuO}_2$  面に垂直な方向には、半導体的または絶縁体的な中間層の存在により、電気伝導性が劣ることが原因である。

銅酸化物超伝導体は、その高い  $T_c$  から高温での応用が期待されている。しかし、先に述べたように銅酸化物超伝導体は異方性が大きく、高温で磁束クリープの影響を受けやすい。銅酸化物超伝導体の中でも、特に応用が期待されている高温超伝導体線材の代表的なものとして挙げられるのが、Bi 系超伝導線材と、Y 系超伝導線材である。

Bi 系超伝導線材は、 $c$  軸方向に比べ  $a$ - $b$  軸方向の結晶成長が著しく、平板状の結晶形状をしており、機械的な圧延の繰り返しによって、銅酸素面がそろった線材が作製できる。そのため、km

オーダーの線材を作ることが容易である。

一方、Y系超伝導線材はBi系超伝導体と異なり、機械的な方法での線材作製はできない。そのため、Y系超伝導体では、配向基板上に蒸着させる事で作製した薄膜線材の研究が精力的に行われている。蒸着法での線材作製は長尺化も容易ではない上、作製コスト面での課題もある。しかし、Bi系超伝導体に比べて高温高磁界における臨界電流特性に優れている。そのため、現在は銅酸化物超伝導体の中でも特に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) 超伝導体の実用化が期待されている。YBCO超伝導体は $T_c$ が約90 Kであり、優れたコストパフォーマンスを示す。また、高磁界領域でも優れた $J_c$ 特性を持つため、SMESなどへの応用が期待されている。しかしYBCO超伝導体は優れた特性を示すには結晶配向を揃えなければならず、高コストな技術を必要とする。そこで低コストで優れた特性を示すYBCOテープ線材の開発が進められている。こうした中で成果の上がったテープ線材について特性改善のメカニズムを探るために超伝導特性を評価することが重要である。

現在、医療分野では、MRI(核磁気共鳴画像法)、輸送分野ではリニアモーターカー、電力分野ではSMES(超伝導磁気エネルギー貯蔵機)と、超伝導はその物理特性を利用した応用技術があらゆる分野で活躍しつつある。しかし、応用に適した超伝導体材料は限られている。超伝導体の定義としては電気抵抗がほぼゼロであることとマイスナー(完全反磁性)効果を示すことである。さらに超伝導体には磁性の振る舞いの違いから第一種超伝導体と第二種超伝導体とに分類される。第一種超伝導体は $T_c$ 以下の状態で $B_c$ までマイスナー効果を示し、それ以上の磁界では超伝導状態は消失する。第二種超伝導体でも同様に $T_c$ 以下の状態において、ある一定の磁界まではマイスナー効果を示すが、その磁界を超えると超伝導体内に磁束の侵入を許すものの、超伝導状態を保とうとする。このマイスナー効果が消失する磁界を下部臨界磁界 $B_{c1}$ と呼び、 $B_{c1}$ 以降は超伝導体内に侵入する磁束量が増え、さらに磁界を増加するとある磁界を持って超伝導状態が消失する。この磁界を上部臨界磁界( $B_{c2}$ )と呼ぶ。第一種超伝導体の $B_c$ に比べて非常に高い $B_{c2}$ を有する第二種超伝導体が存在するため、高磁界応用の場合は第二種超伝導体が用いられる。また $B_{c1}$ から $B_{c2}$ の間では超伝導体内に磁束線が侵入していることから混合状態と呼ばれる。ほとんど超伝導体を応用するときは混合状態下での利用となる。

## 1.2 磁束クリープフローモデル

### 1.2.1 磁束ピンニング

混合状態下では超伝導体内に磁束線が侵入していることを考えれば超伝導電流の影響で磁束線がLorentz力を受ける。超伝導体内に流れる電流密度を $J$ とすると磁束線が受けるLorentz力 $F_L$ は侵入した磁束線の磁束密度を $B$ として、 $F_L = J \times B$ と表せる。磁束線が $F_L$ による駆動力を受け速度 $v$ を持って動けば、 $E = B \times v$ の誘導起電力が発生し損失が生じる。したがって損失を生じさせないためには磁束線の運動を止める必要がある。この作用が磁束ピンニングであり、転位、常伝導析出物、空隙、結晶粒界面など、あらゆる欠陥や不均質部分はその作用をする。こうした欠陥などをピンニング・センターと呼ぶ。この作用により、Lorentz力がある臨界値を超えるまで磁束線の

動きをとめることで、損失なしに超伝導電流を流すことが出来る。実際には Lorentz 力を打ち消す力が必要であり、この単位体積あたりの力をピン力密度 ( $F_p$ ) と呼ぶ。  $|J \times B|$  が  $F_p$  を超えなければ電界は生じず、電気抵抗なしに流せる最大電流密度は臨界電流密度 ( $J_c$ ) と呼ばれ

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

と表す事ができる。応用するときは  $T_c$ 、 $B_{c2}$  に加え  $J_c$  が重要なパラメータとなる。また、 $J_c$  を決定する基本的な機構は磁束ピンニングである。

混合状態においては超伝導体に侵入した磁束をピンニングすることによりゼロ抵抗を実現している。しかし実際にはピン止めされ準安定状態にある磁束は熱振動によって真の安置状態に緩和する減少が知られており、これを磁束クリープと呼ぶ。この磁束の移動の際、磁束線は集団で運動すると考えられ、この磁束線の集団を磁束バンドルと呼ぶ。  $F_p$  は超伝導体に固有な特性ではなく、より複雑な構造によって決まる後天的な特性であり、ピンニング・センターの導入によって  $F_p$  を強くすることでより大きな臨界電流密度を得ることが出来る。

## 1.2.2 磁束クリープ

磁束クリープとは、ピンニングセンターに捕まった磁束線が熱振動によってある確率でピン・ポテンシャルから外れてしまう磁束線の運動のことである。この現象の影響が顕著に現れるのが、超伝導永久電流の緩和である。理論的には、超伝導体に流れる電流は外部環境が変わらなければ減衰しないと考えられるが、実際に超伝導体試料の直流磁化を長時間にわたって測定すると減衰する。即ち、外部環境が一定で遮蔽電流が時間とともに減衰しており、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、高温になると熱活性化運動がより盛んになるため、ピンニング電流の減衰が著しくなり、特に高温超伝導体の場合が顕著であるが、場合によっては  $J_c$  がゼロになってしまうようなことが起こる。

今、電流が流れている状態での一つの磁束バンドルを考える。その磁束バンドルを Lorentz 力の方向に仮想的に変異させていった場合のエネルギー変位は図?? のようになると考えられる。ただし、磁束バンドルは右向きの 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 力による仕事を考慮しているためである。図の谷の部分(点 A、点 C)は磁束バンドルがピン止めされている状態である。磁束バンドルがピン止めされた状態から外れるためには、点 B のエネルギー・バリア  $U$  を越えなければならない。熱振動がなければ磁束バンドルが動くことがないため、この図の状態では安定である。

熱エネルギー  $k_B T$  ( $k_B T$  は Boltzmann 定数) が  $U$  よりも十分小さければ、磁束バンドルがエネルギー・バリアを越える確率は Arrhenius の式  $\exp(-U/k_B T)$  で与えられる。また、この  $U$  を活性化エネルギーという。磁束バンドルが磁束線格子間隔  $a_f$  だけ変位すると、ほぼ元の状態に戻ると予想されるので、磁束バンドルがクリープを起こし一度に飛ぶ距離は  $a_f$  程度の量であると考えられる。従って、磁束バンドルのエネルギーは磁束線格子間隔  $a_f$  で周期的になっていると予想される。このことから磁束バンドルが磁束クリープを起こして一度に飛ぶ距離は磁束線格子間

図 1.1 磁束バンドルの位置とエネルギーとの関係

隔  $a_f$  程度であるとしてよいと考えられる。従って、磁束バンドルの熱振動周波数を  $\nu_0$  とすると Lorentz 力方向の平均の磁束線の移動速度  $v_+$  は

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

となる。ただし、クリープの際の磁束バンドルの振動周波数  $\nu_0$  は

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

で与えられる<sup>1)</sup>。ここで  $\zeta$  はピンの種類に依存する定数であり、点状ピンの場合は  $\zeta \simeq 2\pi$ 、サイズが  $a_f$  以上の非超伝導粒子の場合は  $\zeta = 4$  であることが知られている。また、 $\rho_f$  はフロー比抵抗であり、 $J_{c0}$  は磁束クリープがないときの仮想的な臨界電流密度である。Lorentz 力とは逆方向の平均の磁束線の移動速度を考慮して、全体としての平均の磁束線の移動速度  $v$  は

$$v = a_f \nu_0 \left[ \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.4)$$

となる。ただし、 $U'$  は Lorentz 力と逆方向の運動に対する場合の活性化エネルギーである。従って  $E = B \times v$  の関係より、生じる電界の大きさは

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

となる。

磁束線がピンニング・センターに捕まった状態は真の平衡状態ではなく一時的な安定状態であり、真の平衡状態への緩和、すなわち遮蔽電流の減衰が起こる。つまり、遮蔽電流の減衰は、磁束クリープによる磁束の運動によって、磁束密度の勾配が減少することに対応している。このため、遮蔽電流が時間とともに減少し、磁化の緩和が起こる。さらに磁束クリープが激しくなると、遮蔽

電流がなくなる、つまり真の平衡状態への緩和までこの現象が続く。磁束クリーブにより発生する電界は(??)式のように与えられる。一般的には、磁束バンドルの中心位置位置  $x$  に対するエネルギーの変化は、図??のようなポテンシャルで近似的に与えられる。このポテンシャルを

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.6)$$

のように正弦的なものと仮定する。ここで、 $U_0/2$  はポテンシャルの振幅、 $k = 2\pi/a_f$  はポテンシャルの波数、 $f = JBV$  は磁束バンドルに働く Lorentz 力を表していて、 $V$  は磁束バンドルの体積である。磁束バンドルが平衡状態にある位置を  $x = -x_0$  とすると、 $x = x_0$  のときのエネルギーが極大となる。つまり、それぞれの位置でのエネルギー変化はゼロになるので、 $F'(x)$  は 0 となる。これより

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \quad (1.7)$$

が求まる。図?? からエネルギー・バリア  $U$  は  $U = F(x_0) - F(-x_0)$  で与えられるので

$$\begin{aligned} U &= U_0 \sin \left[ \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left( \frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \\ &= U_0 \left[ \left\{ 1 - \left( \frac{2f}{U_0k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0k} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.8)$$

と表される。ただし、ここで  $\sin(\cos^{-1}(x)) = \sqrt{1-x^2}$  を用いた。もし熱振動がなければ、 $U = 0$  となる理想的な臨界状態が達成されるはずである。このためには、 $2f/U_0k = 2J_{c0}BV/U_0k = 1$  とならなければならない。このとき  $J = J_{c0}$  となることから一般に

$$\left( \frac{2f}{U_0k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.9)$$

の関係が得られる。 $j$  は規格化電流密度である。また、 $J_{c0}$  はクリーブがないと仮定したときの仮想的な臨界電流密度である。これより(??)式は

$$U(j) = U_0[(1-j^2)^{1/2} - j\cos^{-1}j] \quad (1.10)$$

となる。また、 $k = 2\pi a_f$  及び(??)式より

$$U'(j) \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.11)$$

となる。この関係を用いて磁束クリーブによる発生する電界(??)式を整理すると

$$E = Ba_f \nu_0 \exp \left[ -\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.12)$$

のように求まる。

### 1.2.3 磁束フロー

磁束フローとは、磁束クリープ状態から更に電流を流したとき、ピン力が Lorentz 力を支えきれなくなり全ての磁束線が連続的に運動している状態である。図?? に磁束フローのエネルギー状態を示す。ここで  $U = 0$  となるのが臨界状態であると考えられ、そのときの電流密度が仮想的な臨界電流密度  $J_{c0}$  で与えられる。

図 1.2 磁束フローのエネルギー状態の概念図

超伝導体に電流が流れていて、外部磁界が加わっているとき単位体積あたりの磁束線に働く Lorentz 力は  $J \times B$  で与えられる。磁束線がこの力で超伝導体内を動かそうとすると磁束線は逆方向の力 (ピン力密度) を受ける。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを  $\delta = v/|v|$ 、ピン力の強さを  $F_p$  とすると、静的釣り合いが取れる場合、つまり仮想的な静的状態での釣り合いの式は

$$J \times B - \delta F_p = 0 \quad (1.13)$$

となる。ここから  $J = F_p/B = J_{c0}$  の関係が得られる。

一方、 $J > J_{c0}$  となると磁束フローを起こすために粘性力が働き、それを考慮した釣り合いの式は

$$J \times B - \delta F_p - \frac{B}{\phi_0} \eta v = 0 \quad (1.14)$$

となる。ここで  $\phi_0$  は量子化磁束であり、 $\eta$  は粘性係数である。これに  $J_{c0} = F_p/B$  及び  $E = B \times v$  の関係を用いて  $J$  について解くと

$$J = J_{c0} + \frac{E}{\rho_f} \quad (1.15)$$

となる。ここで式を  $E$  について整理すると、磁束フローにより発生する電界が

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

のように求まる。尚、 $\rho_f = B\phi_0/\eta$  はフロー比抵抗である。

## 1.2.4 ピン・ポテンシャル

磁束クリーブ現象において最も重要なパラメータであるピン・ポテンシャル  $U_0$  を理論的に見積もる。ピン・ポテンシャルは磁束線の単位体積当たりの平均化したピン・ポテンシャル・エネルギー  $\hat{U}_0$  と磁束バンドルの体積  $V$  の積で表され、

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

となる。

磁束線の単位体積当たりに平均化したピン・ポテンシャル  $\hat{U}_0$  は Labusch パラメータ  $\alpha_L$  と相互作用距離  $d_i$  を用いて

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

と表せる。ここで  $\alpha_L$  および  $d_i$  は磁束クリーブがないときの仮想的な臨界電流密度  $J_{c0}$  と

$$J_{c0} B = \alpha_L d_i \quad (1.19)$$

の関係がある。こうした変位によるピン力密度およびピンニング・エネルギー密度の変化を図??に示す。変位が相互作用距離  $d_i$  以内であれば、磁束線の運動はほぼピン・ポテンシャル内に限られ可逆であるが、これを超えると現象は不可逆になり、ピン力密度は一般に知られた値に飽和していく。

図 1.3 磁束線が平衡位置から変位したときの (a) ピン力密度および (b) ピンニング・エネルギー密度の変化

一方、磁束バンドルの形状は図??のように表される。??(a)のようにピンニング相関距離  $L$  よりも超伝導体の厚さ  $d$  が小さい場合は、縦方向の磁束バンドルのサイズは  $d$  によって制限されてしまう。ここで、超伝導体の厚さ  $d$  が  $L$  よりも大きいとき、縦方向の磁束バンドルサイズ  $L$  はク

図 1.4 磁束バンドルの形状

リープがないと仮定したときの磁束線の長さ方向の理想的な弾性相関距離  $l_{44}$  であるので

$$L = l_{44} = \left( \frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left( \frac{Ba_f}{\zeta\mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.20)$$

同様に磁束線の横方向の弾性相関距離  $R$  は  $l_{66}$  となり、

$$R = l_{66} = \left( \frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

ここで  $C_{44}$  と  $C_{66}$  は曲げおよび剪断の歪みに対する弾性定数で、 $C_{44}$  は

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.22)$$

で与えられる<sup>3)</sup>。一方、 $C_{66}$  は磁束線の格子状態によって大きく変化し、完全な三角格子の場合には

$$C_{66} = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \equiv C_{66}^0 \quad (1.23)$$

で与えられ、格子が乱れるにつれて小さな値となり、融解した状態ではゼロとなる。したがって、 $C_{66}$  は磁束線格子の状態によって変化し、 $C_{66}$  の実際の値は 0 から  $C_{66}^0$  の間の値を取り得るが、決定論的に決まらない。また、 $\zeta$  は相互作用距離  $d_i$  を  $a_f$  を用いて

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.24)$$

と表したときの定数である。

以上より、超伝導体の大きさが  $L$ 、 $R$  より大きい場合の磁束バンドルの体積は

$$V = LR^2 \quad (1.25)$$

と表され、ピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{a_f}{2\zeta} J_{c0} B R^2 L \quad (1.26)$$

と表せる。

超伝導体のピンが極端に弱い場合を除いて、横方向磁束バンドルサイズ  $R$  は磁束格子間隔  $a_f$  程度か、その数倍程度であることが予想される。ピンがとても強い場合には理論的には横方向磁束バンドルサイズ  $R$  は  $a_f$  以下となるが、実際には量子化磁束 1 本より小さくなることはないため、横方向磁束バンドルサイズを

$$R = g a_f \quad (1.27)$$

のように表す。ここで、 $g^2$  は横方向の磁束バンドルサイズの大きさを表す磁束バンドル中の磁束数である。したがって  $g^2$  は (??) 式と (??) 式から

$$g^2 = \frac{C_{66}}{\zeta J_{c0} B a_f} \quad (1.28)$$

と表せる。また、完全な 3 次元的な三角格子の場合は

$$g_e^2 = \frac{C_{66}^0}{\zeta J_{c0} B a_f} \quad (1.29)$$

となり、 $g^2$  の最大値を与える。上に述べた理由から  $C_{66}$  と同様に  $g^2$  も決定論的に求まらない。そこで、熱力学的な方法を用いて  $g^2$  の値は磁束クリープ下で臨界電流密度が最大となるように決定する。よって、(1.26) 式のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{0.835 k_B g^2 J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.30)$$

となる<sup>2)</sup>。

ここで図??(a) のように超伝導体の厚み  $d$  が  $L$  よりも小さい場合の超伝導薄膜のピン・ポテンシャルについて述べる。この場合、(??) 式は

$$V = d R^2 \quad (1.31)$$

で与えられる。つまり、長さ方向の磁束バンドルの大きさが厚み  $d$  によって制限される。したがってこの場合の超伝導薄膜のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.32)$$

となる。本実験の解析ではピンの形状は点状ピンであるとし、??節で述べたように  $\zeta$  は  $2\pi$  を用いるとする。

### 1.2.5 磁束クリーブ・フローモデル

ここまで述べたように、超伝導体には磁束クリーブおよび磁束フローにより電界が発生する。

磁束クリーブにより生じる電界成分は

$$\begin{aligned} E_{\text{cr}} &= Ba_f \nu_0 \exp \left[ -\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; & j < 1 \\ &= Ba_f \nu_0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]; & j \geq 1 \end{aligned} \quad (1.33)$$

である。一方、磁束フローによる電界成分は

$$\begin{aligned} E_{\text{ff}} &= 0; & j < 1 \\ &= \rho_f (J - J_{c0}); & j \geq 1 \end{aligned} \quad (1.34)$$

と与えられる。ここで、理論的な解析を行った 20 K における仮想的な臨界電流密度  $J_{c0}$  を経験的に

$$J_{c0}(20K) = A' B^{\gamma-1} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^\delta \quad (1.35)$$

と表現する。 $A'$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  はピンニング・パラメータである。そして、磁束クリーブ・フローによる寄与からの電界は

$$E = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \quad (1.36)$$

のように近似的に与えられるとする。これは  $j < 1$  のときには  $E' = E_{\text{cr}}$  となり磁束クリーブのみの電界、 $j \gg 1$  のときには  $E' \simeq E_{\text{ff}}$  となりほぼ磁束フロー状態になることを示している。

また、(??) 式により  $U_0$  の温度・磁界依存性が決定される。しかしながら、臨界温度  $T_c$  やピンニングの強さは空間的に一様ではなく、分布していると考えられる。そこで、簡単に (??) 式中で磁束ピンニングの強さを表す  $A'$  のみが

$$f(A') = K \exp \left[ -\frac{(\log A' - \log A'_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.37)$$

のように分布すると仮定する。ここで、 $K$  は規格化定数であり、 $\sigma^2$  は分布広がりを表すパラメータである。また  $A'_m$  は  $A'$  の最頻値である。このような  $A'$  の分布を考慮にいと全体の電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E' f(A') dA' \quad (1.38)$$

と与えられ、 $E$ - $J$  特性を評価することができる。

### 1.2.6 見かけのピンポテンシャル

前節で述べたように、ピンニングによる超伝導電流は磁束クリーブにより外部環境が一定であっても、時間経過とともに変化する。実際に超伝導体試料の磁化を長時間にわたり観測すると、対数

的に磁化が減少することが知られている。

ここで、大きな超伝導平板 ( $0 \leq x \leq 2d$ ) に対して、磁界を  $z$  軸方向に加えた場合の磁化を考える。対称性により半分 ( $0 \leq x \leq d$ ) のみを考慮すればよい。増磁の場合、クリープによる磁束バンドルの運動は  $x$  軸の正方向、電流は  $y$  軸の正方向である。平均の電流密度を  $J$  とすると磁束密度は

$$B = \mu_0(H_e - Jx) \quad (1.39)$$

であり、超伝導平面  $x = 0$  での電界は Maxwell 方程式よりその平均値  $\langle B \rangle$  を用いて

$$E = \frac{\partial d \langle B \rangle}{\partial t} = -\frac{\mu_0 d^2}{2} \cdot \frac{\partial J}{\partial t} \quad (1.40)$$

となる。これを (??) 式の左辺に代入し、 $U$  および  $U'$  を  $J$  の関数として与えることによって超伝導電流密度の時間的緩和を導くことができる。

まず仮想的な臨界状態に近く、超伝導電流の緩和が小さい場合を考える。このとき  $U \ll U'$  であるので、(??) 式の第 2 項は無視できる。また  $U$  は、 $J$  が大きくなると減少するので展開して  $U = U_0^* - sJ$  と置くことにする。ここで、 $U_0^*$  は  $J \rightarrow 0$  としたときの見かけのピン・ポテンシャル・エネルギーである。この展開の範囲内で、近似的に  $s = U_0^*/J_{c0}$  であり

$$U = U_0^* \left( 1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \quad (1.41)$$

と書ける。これにより電流密度の時間変化を記述する式は

$$\frac{\partial J}{\partial t} = -\frac{2Ba_f\nu_0}{\mu_0 d^2} \exp \left[ -\frac{U_0^*}{k_B T} \left( 1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \right] \quad (1.42)$$

となる。この方程式より、 $t = 0$  で  $J = J_{c0}$  という初期条件の下で

$$\frac{J}{J_{c0}} = 1 - \frac{k_B T}{U_0^*} \log \left( \frac{2Ba_f\nu_0 U_0^* t}{\mu_0 d^2 J_{c0} k_B T} + 1 \right) \quad (1.43)$$

を得る。

十分な時間の後には上式対数の中の 1 が無視できる。この対数減衰率

$$-\frac{d}{d(\log t)} \left( \frac{J}{J_{c0}} \right) = \frac{k_B T}{U_0^*} \quad (1.44)$$

から  $U_0^*$  を求めることができる。

### 1.3 不可逆磁界

一般に超伝導体は大きく、第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体の 2 種類に分類される。第 1 種超伝導体とは、外部磁界を強くしていくと、ある磁界の値を超えた時点で超伝導状態が壊れ、常伝導

状態になる超伝導体のことである。この超伝導状態から常伝導状態へ移行する磁界を、臨界磁界という。第1種超伝導体の臨界磁界は小さく、応用には適さない。一方で第2種超伝導体では、ある程度外部磁界が大きくなると、磁界の一部が超伝導体内に侵入し超伝導状態を保つ事ができる。しかし、第2種超伝導体においても、更に外部磁界を強くしていくと、やがて常伝導状態へと移行する。第2種超伝導状態において、磁界が超伝導体内に侵入しはじめる磁界を下部臨界磁界、超伝導状態が完全に壊れる磁界を上部臨界磁界という。

現在の実用化されている超伝導体及び酸化物超伝導体は全て、超伝導状態が高磁界下まで存続出来る第2種超伝導体である。ピンニング相互作用は超伝導状態が消失する上部臨界磁界  $B_{c2}$  まで存在すると考えられるので、不可逆性も  $B_{c2}$  まで存在すると思われるが、実際には  $B_{c2}$  の近くではピンニングが有効でなくなり、磁化は可逆となる。この  $J_c = 0$  と  $J_c \neq 0$  の境界の磁界を不可逆磁界といい、図?? に示すように、磁界-温度平面上において不可逆磁界を連ねた曲線  $B_i(T)$  を不可逆曲線 (irreversibility line) と呼ぶ。

図 1.5 不可逆磁界  $B_i$  と上部臨界磁界  $B_{c2}$

前節において、磁束クリープにより超伝導体を流れる電流密度が時間とともに減衰することを示した。ここで、電界基準値  $E_c$  を用いて臨界電流密度  $J_c$  を決定する場合、 $J_c$  は

$$E_c = Ba_f \nu_0 \left[ \exp \left( -\frac{U(J_c)}{k_B T} \right) \right] \quad (1.45)$$

から求まる。こうして得られる  $J_c$  は磁束クリープがないとしたときの仮想的な値  $J_{c0}$  よりも小さい。そしてもっと高温になるなど、磁束クリープの影響がさらに大きくなると、まだ超伝導ではあっても  $J_c$  がゼロになる場合が起こる。不可逆磁界においては  $J_c$  がゼロであると定義されるので、式??の第2項を無視し、 $J = J_c = 0$  の極限では図??のように活性化エネルギー  $U$  はピン・ポテンシャル  $U_0$  に等しい。従って、

$$E_c = Ba_f \nu_0 \left[ \exp \left( -\frac{U_0}{k_B T} \right) \right] \quad (1.46)$$

が不可逆磁界を与える。

## 1.4 本研究の目的

現在、YBCO コート線材は Bi 系線材と比較し、高温高磁界領域での臨界電流特性が優れており、応用が期待をされている。その中でも、製造コストが安価な IBAD/CVD 法が、実用化に向けた REBCO コート線材の作製法として注目を集めている。そこで、これまで IBAD/CVD 法で作製した YBCO コート線材に対して超伝導特性評価を行ってきたが<sup>3)</sup>、初期の IBAD/CVD 法では IBAD/PLD 法と同様に、超伝導層を厚くするに従って、超伝導層の結晶の乱れも大きくなり、そのために臨界電流密度特性の劣化が著しかった。従って、低温低磁界では超伝導層の薄い線材が応用に適していると考えられた。しかし、高温高磁界領域においては磁束クリープの影響が顕著となり、薄い線材で緩和が起こりやすく、厚い試料の方が有利となる。これは、低温低磁界領域と高温高磁界領域でピンニング機構が異なる事が原因であると考えられた。このように、YBCO 線材の臨界電流特性は超伝導層厚に複雑な依存性を示す。一方、Y の一部を Gd に置換することにより臨界温度が高くなることから、近年 YGdBCO コート線材の開発が進められており、YBCO コート線材より高い臨界電流密度特性を得られることが期待されている。そこで本研究では、IBAD/CVD 法 YGdBCO コート線材について作製時の原料の組成比を変化させるなどの工夫を行い、複雑化していた臨界電流密度特性に及ぼす超伝導層厚の影響を明らかにする事を目的とする。

## 第 2 章

# 実験

### 2.1 試料

本研究で用いた試料は中部電力より提供していただいた、YGdBCO コート線材である。提供していただいた試料の諸元、作製方法について以下で説明を行う。

#### 2.1.1 YGdBCO コート線材

本研究で用いた YGdBCO コート線材は、ハステロイテープ ( $100\mu\text{m}$ ) 上に中間層として IBAD 法 (??節参照) を用いて  $ZrO_2$ ,  $Gd_2Zr_2O_7$  の順に併せて  $0.6\mu\text{m}$  成膜し、その上に PLD(??節参照) 法を用いキャップ層として  $CeO_2(0.2\mu\text{m})$  を成膜したものを基板としている。この基板の上に CVD 法 (??節参照) を用いて YGdBCO を成膜した。試料の概略図を図??に示す。

図 2.1 本研究で用いた、YGdBCO コート線材の構造

また、本研究で用いた YGdBCO コート試料の超伝導層厚  $d$ 、臨界温度  $T_c$  を表??に示す。

表 2.1 本研究で用いる試料の諸元

| 試料 | $d[\mu\text{m}]$ | $T_c[\text{K}]$ |
|----|------------------|-----------------|
| #1 | 0.33             | 89.3            |
| #2 | 0.55             | 89.6            |
| #3 | 0.77             | 90.9            |
| #4 | 0.99             | 91.3            |
| #5 | 1.21             | 90.7            |
| #6 | 1.43             | 89.7            |

### 2.1.2 YBCO コート線材

これまでの研究で用いた YBCO コート線材は、ハステロイテープ ( $100\mu\text{m}$ ) 上に中間層として IBAD 法 (??節参照) を用いて  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(1\mu\text{m})$  を成膜し、その上に PLD(??節参照) 法を用い キャップ層として  $\text{CeO}_2(0.4\mu\text{m})$  を成膜したものを基板としている。この基板の上に CVD 法 (??節参照) を用いて YBCO を成膜した。試料の概略図を図 2.2 に示す。

図 2.2 これまでの研究で用いた、YBCO コート線材の構造<sup>4)</sup>

また、これまでの研究で用いた YBCO コート試料の超伝導層厚  $d$ 、臨界温度  $T_c$  を表??に示す。

### 2.1.3 IBAD 法による二軸配向基板

IBAD 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て、アシストビームと呼ばれる第二のイオンビームを成長中の薄膜表面に特定方位から同時に照射する事により、薄膜を構成する全ての結晶粒の結晶軸を同一方向に揃えた二軸配向中間層膜を実現するための成膜技術のこ

表 2.2 以前の研究で用いた試料の諸元

| 試料 | $d[\mu\text{m}]$ | $T_c[\text{K}]$ |
|----|------------------|-----------------|
| #7 | 0.18             | 87.9            |
| #8 | 0.45             | 89.5            |
| #9 | 0.90             | 88.5            |

とである。この IBAD 基板を用いた Y 系高温超伝導線材は高い電流輸送特性と長尺成膜を同時に実現し、再現性にも優れているため、最も研究が進められている方法の一つである。この方法により作製された配向中間層は、結晶が傾くことなく非常に高い配向組織が得られる上に結晶粒が非常に細かくなり、損失低減の為に線幅を小さくしても電流経路が確保されやすいという長尺化に適した特性を示すが、製造速度に大きな問題を抱えており、高配向を得るためには長時間の成膜が必要となる。この課題に対して革新的な技術開発があった。比較的配向性が悪い、即ち高速で成膜した薄い IBAD 中間層であっても、その上に PLD 法で高速に  $\text{CeO}_2$  層を成膜することにより、短時間で高配向中間層が作製できる手法が SRL で発見され、自己配向現象と呼ばれる。

#### 2.1.4 PLD 法による薄膜作製

PLD(Pulsed Laser Deposition) 法は真空チャンバー内のターゲットにパルスレーザーを断続的に照射し、その表面を急激に加熱し光化学反応を起こさせることで成分を爆発的に気化させ、飛散した分子をターゲットと対向して配置した基板の上に堆積させることによって薄膜を得る手法である。超伝導体ではターゲットに超伝導体の塊を用い、基板に配向性を導入したものを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。PLD 法によって作製された超伝導体は高い特性を示すものの、成膜時間に問題を抱えている。そこで、より安価に薄膜作製が可能な CVD 法での作製が行われている (CVD 法については、次節で説明する)。

先に述べたように今回用いた試料では、キャップ層 ( $\text{CeO}_2$ ) を PLD 法で作製している。

#### 2.1.5 CVD 法による薄膜作製

CVD(Chemical Vapor Deposition) 法、化学気相蒸着法とは、さまざまな物質の薄膜を作製する蒸着法の一つである。反応管内に、加熱した基板表面に蒸着させたい物質の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面での化学反応によって薄膜を基板上に堆積させる。原料ガスの流量、組成比、反応温度などの制御により、膜厚や薄膜の組成を高精度に制御可能である。また、基材形状によらず均一な材料を作製でき、高速で大面積への薄膜作製が可能であり、量産性に優れている。PLD 法 (??節) と比較して、高真空を必要としないので、作製規模を大きくしたときの装置規模が大きくなりにくい点も量産化に有利な点である。

## 2.2 測定方法

### 2.2.1 SQUID 磁力計による直流磁化測定

直流磁化測定では、ある一定温度で試料の広い面に対して垂直、即ち  $c$  軸に平行に外部磁界を最初に  $-7\text{ T}$  を印加し、 $0\text{ T}$  から  $7\text{ T}$  まで増磁する。そして、 $7\text{ T}$  から  $0\text{ T}$  まで減磁して、直流磁化を測定することにより、ヒステリシス曲線を得る。ある磁界におけるヒステリシスの幅  $\Delta M[\text{emu}]$  が  $J_c$  に比例する事から、このヒステリシス曲線から測定温度下における  $J_c$  の外部磁界依存性 ( $J_c$ - $B$ ) が求まる。ここで、長さ  $l$ 、幅  $w$  の平板状超伝導体 ( $l > w$ ) の試料の広い面に対して垂直に磁界を加えた場合について考える。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。四方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は、 $J_c$  が等方的ならば、Bean モデルを仮定すると図?? の斜線部分を流れる環状電流となる。この微小幅  $dx$  に流れる微小電流を  $dI_c$  とする。この細い電流路の  $z$  軸方向のサイズを  $dz$  とすると  $dI_c = J_c dx dz$  である。さらに幅  $dx$  の帯に囲まれた領域の面積を  $S$  とすると、 $S$  は  $x$  のみの関数と表され

$$\begin{aligned} S &= 4x \left( x + \frac{l-w}{2} \right) \\ &= 4x^2 + 2x(l-w) \end{aligned} \quad (2.1)$$

となる。

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

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

となる。ただし、 $d$  は磁界の方向の試料の厚みである。これを計算すると

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

となる。

図??の下半分は増磁過程の磁束密度の空間分布で上半分は減磁過程の磁束密度の空間分布となっている。従って超伝導体の磁化のヒステリシスの幅  $\Delta M$  に相当する磁気モーメントのヒステリシス  $\Delta m$  は、式 (??) より、

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

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

となる。磁化のヒステリシスは  $\Delta m$  を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c w}{6l} (3l - w) \quad (2.5)$$

となり、臨界電流密度  $J_c$  は

$$J_c = \frac{6l}{w(3l - w)} \Delta M \quad (2.6)$$

から評価される。なお、SQUID 磁力計から得られる磁化の測定値は [emu] であるので、これを換算するために以下の式を用いた。また、試料は幅が 4 mm から 5 mm、長さが 5 mm 程度のものを使用している。

$$\Delta M[\text{A/m}] = \Delta M[\text{emu}] \times 10^3 \quad (2.7)$$

図 2.4 四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布。

## 2.2.2 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る。これは試料に磁束を十分トラップさせた臨界状態にして、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  $1.0 \times 10^{-8}$  V/m 以下の超低電界領域である。

まず、電流密度  $J$  は、式 (??) より、

$$J = \frac{12m}{w^2 d(3l - w)} \quad (2.8)$$

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、試料内の磁束の分布は図?? のようになっており、このとき試料に侵入した磁束  $\Phi$  は

図 2.5 測定時の  $c$  軸方向の磁束の分布。

$$\Phi = wlB_e + \frac{\mu_0 m}{d} \quad (2.9)$$

で表される。

一方、Faraday の法則により、 $d$  が  $w$  や  $l$  よりも十分大きい場合試料内の電界  $E$  は、

$$E = -\frac{1}{2(l+w)} \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.10)$$

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 (??)、式 (??) 式より電界  $E$  は次のように表すことができる。

$$E = -\frac{\mu_0 G}{2d(l+w)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2.11)$$

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  $L_1 = (\mu_0 l/2) \log(8l/d)$  と厚さ  $d$ 、直径  $l$  の十分長いソレノイドコイルの自己インダクタンス  $L_2 = \pi\mu_0 l^2/4d$  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 (??)、式 (??) 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/m で決定し、不可逆磁界  $B_i$  は  $J_c = 1.0 \times 10^8$  A/m<sup>2</sup> となる磁界で定義した。尚  $n$  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。

## 第 3 章

# 実験結果

### 3.1 $J_c$ - $B$ 特性

YGdBCO コート試料の各試料ごとに 10 K から 77.3 K の温度領域で SQUID を用い磁化のヒステリシス曲線を測定し、そこから  $J_c$ - $B$  特性を求めた。図 3.1-図 3.3 に YGdBCO コート試料 # 2, # 4, # 6 の  $J_c$ - $B$  特性を示す。また、各試料の比較のため図 3.4, 図 3.5 に YGdBCO コート試料及び YBCO コート試料の 77.3 K での各試料ごとの低磁界領域を、図 3.6, 図 3.7 に高磁界領域での  $J_c$ - $B$  特性を示す。

図 3.1, 図 3.2 より、YBCO コート試料の場合は低磁界領域では超伝導層厚の薄い試料ほど  $J_c$  が高い。また  $J_c$  の磁界依存性は各試料間で同じ傾向となっている。対して、高磁界領域では # 1 が 0.5 T 付近で大きく減少し始め 1 T 付近で超伝導層の厚い試料の方が  $J_c$  が高くなっている。

つまり、低磁界領域では超伝導層厚の薄い試料、高磁界領域では超伝導層厚が厚い試料が有利であると言える。

図 3.1 YGdBCO コート試料 # 2 の  $J_c$ - $B$  特性

図 3.2 YGdBCO コート試料 # 4 の  $J_c$ - $B$  特性

図 3.3 YGdBCO コート試料 # 6 の  $J_c$ - $B$  特性

図 3.4 77.3 K, 低磁界領域での YGdBCO コート試料の  $J_c$ - $B$  特性

図 3.5 77.3 K, 低磁界領域での YBCO コート試料の  $J_c$ - $B$  特性

これに対し図 3.4, 図 3.6 より、YGdBCO コート試料は低磁界領域・高磁界領域ともに超伝導層の厚い線材の方が  $J_c$  が高い。また  $J_c$  の磁界依存性は超伝導層が薄くなるに従い、磁界  $B$  の増加による  $J_c$  の減少率は大きくなる事が分かる。このような実験結果となったのは、以下のような理由であると考えられる。YBCO コート試料の場合、薄膜製作過程で超伝導層厚が増加するにしたがって超伝導組織が劣化することが原因となり、厚い試料の  $J_c$  が劣化した。その結果、低磁界領域では薄膜線材の方が  $J_c$  が高くなる。しかし、高磁界下においては、磁束線の長さ方向のピンニング相関距離が超伝導層の厚さを超えてしまうことから、磁束バンドルサイズが超伝導層の厚さで制限を受けて、磁束クリープの影響を顕著に受けってしまう。そのため、超伝導層の厚い試料より薄い試料の方が磁束クリープの影響を受けやすくなり、超伝導層の厚い試料の方が相対的に  $J_c$  は

図 3.6 77.3 K, 高磁界領域での YGdBCO コート試料の  $J_c$ - $B$  特性

図 3.7 77.3 K, 高磁界領域での YBCO コート試料の  $J_c$ - $B$  特性

高くなる。それに対し YGdBCO コート試料の場合、Gd の置換と作製技術の向上から厚膜化過程による超伝導組織の乱れを抑えられ、低磁界領域においても超伝導層の厚い試料の方が  $J_c$  が高くなったと考えられる。

## 3.2 磁化緩和特性

各試料について、磁化緩和特性の磁界依存性、温度依存性に関する調査を行い、その結果から見かけのピンポテンシャル  $U_0^*$  を求めた。詳しい実験結果、求めた  $U_0^*$  については以下の節で詳しく述べる。

### 3.2.1 磁化緩和特性の磁界依存性

図 3.8-図 3.11 に 20 K における YGdBCO コート試料 # 2, # 4, # 6 の磁化緩和特性を、図 3.12-図 3.15 に 20 K における YBCO コート試料 # 7, # 8, # 9 の磁化緩和特性をそれぞれ示す。

ここで  $M_0$  は  $t = 10^2 - 10^3$  [sec] の領域から  $t = 1$  [sec] に外挿したときの磁化  $M$  の値である。図より YGdBCO コート試料の場合、薄い試料ほど磁界増加によって緩和率が高くなっていることが分かる。同様に YBCO コート試料の場合も超伝導層の厚い試料 # 8, # 9 では大きな差が見られないが、試料 # 7 では高磁界領域において大きく緩和していることが分かる。これは YBCO コート線材及び YGdCO コート線材ともに、超伝導層の薄い試料の方が磁束クリープの影響が大きく、厚膜線材の方が影響が小さいためこのような緩和特性となっていると考えられる。

図 3.8 20 K における YGdBCO コート試料 # 2 の磁化緩和特性

図 3.9 20 K における YGdBCO コート試料 # 4 の磁化緩和特性

図 3.10 20 K における YGdBCO コート試料 # 6 の磁化緩和特性

図 3.11 20 K における YBCO コート試料 # 7 の磁化緩和特性の磁界依存性

### 3.2.2 見かけのピンポテンシャルの磁界依存性

図??、図??に磁化緩和測定より求めた、20 K での YGdBCO コート試料及び YBCO コート試料の  $U_0^*$  の磁界依存性をそれぞれ示す。図より YBCO コート試料は 20 K、低磁界領域では超伝導層の薄い # 7 が高い  $U_0^*$  を示しているが、高磁界領域においては # 7 の  $U_0^*$  が大きく減少し、超伝導層の厚い試料の方が高い  $U_0^*$  を示している。それに対し YGdBCO コート試料は低磁界領域、高磁界領域ともに膜厚の厚い # 6 が高い  $U_0^*$  を示している。このような実験結果となったのは、以下のような理由であると考えられる。YBCO コート試料の場合、薄膜製作過程で超伝導層厚が増加

図 3.12 20 K における YBCO コート試料 # 8  
の磁化緩和特性の磁界依存性

図 3.13 20 K における YBCO コート試料 # 9  
の磁化緩和特性の磁界依存性

図 3.14 20 K における YGdBCO コート試料  
の  $U_0^*$  の磁界依存性

図 3.15 20 K における YBCO コート試料の  
 $U_0^*$  の磁界依存性

するにしたがって超伝導組織が劣化することが原因となり、厚い試料の  $J_c$  が劣化している。 $J_c$  は  $U_0^*$  に重要なパラメータであるため、低磁界領域では薄膜線材の方が有利となる。それに対し、高磁界領域では磁束クリープの影響を受けており、磁束クリープの影響は超伝導層の薄い試料の方が厚い試料よりも受けやすい。そのため、超伝導層の薄い # 7 では高磁界領域のときピンニング相関距離が超伝導層厚よりも大きくなって 2 次元ピンニング状態となり、磁束クリープの影響を受けやすくなり  $U_0^*$  が大きく減少したと考えられる。これに対して YGdBCO コート試料は YBCO コート試料に比べ Gd の置換と作製技術の向上から低磁界領域での厚膜線材の  $J_c$  の劣化が抑えられているため、低磁界領域でも薄膜線材よりも有利となっていると考えられる。

## 第 4 章

# 解析及び考察

### 4.1 磁束クリープ・フローモデルによる解析

実験結果に理論的な考察を加えるため、ピン力の分布を考慮した磁束クリープ・フローモデルを用いた解析を行った。解析では  $A'_m$ ,  $\sigma^2$ ,  $\gamma$ ,  $g^2$  をピンニング・パラメータとして理論値を算出し実験結果にフィッティングすることによりパラメータを抽出した。表 4.1 に解析によって得られた YGdBCO コート線材のピンニング・パラメータを示す。また、表 4.2 に解析によって得られた YBCO コート線材のピンニング・パラメータを示す。ただし YBCO コート線材は比較的ピン力が強いが、経験的に G-L パラメータ  $\kappa$  が非常に大きいため、飽和現象を示すと考えられる<sup>4)</sup> ため、 $\delta = 2$  と仮定した。

表 4.1 解析に用いた 20 K における YGdBCO コート線材のピンニング・パラメータ

| 試料 | $A'_m$               | $\sigma^2$           | $\gamma$ | $g^2$ |
|----|----------------------|----------------------|----------|-------|
| #2 | $2.0 \times 10^{11}$ | $6.4 \times 10^{-3}$ | 0.55     | 1.0   |
| #4 | $2.2 \times 10^{11}$ | $6.0 \times 10^{-3}$ | 0.63     | 1.0   |
| #6 | $2.4 \times 10^{11}$ | $6.0 \times 10^{-3}$ | 0.67     | 1.0   |

表 4.2 解析に用いた 20 K における YBCO コート線材のピンニング・パラメータ

| 試料 | $A'_m$               | $\sigma^2$           | $\gamma$ | $g^2$ |
|----|----------------------|----------------------|----------|-------|
| #7 | $2.6 \times 10^{11}$ | $5.7 \times 10^{-3}$ | 0.57     | 1.0   |
| #8 | $1.7 \times 10^{11}$ | $5.9 \times 10^{-3}$ | 0.59     | 1.0   |
| #9 | $1.1 \times 10^{11}$ | $6.2 \times 10^{-3}$ | 0.60     | 1.0   |

#### 4.1.1 $E - J$ 特性の実験値と理論値

図??-図??に直流磁化から求めた YGdBCO コート試料の  $E-J$  特性の実験値とフィッティングより求めた理論値を示す。各図とも実線が理論値を、シンボルが実験値を示している。各図から分かる様に、実験結果が理論により、よく説明されている。

図 4.1 YGdBCO コート試料 # 2 の 20 K での  $E-J$  特性の理論値

図 4.2 YGdBCO コート試料 # 4 の 20 K での  $E-J$  特性の理論値

図 4.3 YGdBCO コート試料 # 6 の 20 K での  $E-J$  特性の理論値

#### 4.1.2 $U_0^*$ の実験値と理論値の比較

- $U_0^*$  の磁界依存性

4.1.1 節で示した  $E$ - $J$  特性の理論値から磁化の緩和率を逆算することにより、 $U_0^*$  の理論値を求めた。図 4.4・図 4.5 に 20K の  $U_0^*$  の実験値と理論値を示す。図より、 $U_0^*$  の磁界依存については説明できてないが、超伝導層厚に対する依存性についてはその傾向が説明されている。また定量的にはある程度説明できているといえる。

図 4.4 20K における  $U_0^*$  の実験値

図 4.5 20K における  $U_0^*$  の理論値

#### 4.1.3 ピンニング相関距離

ここで、ピンニングパラメータよりもとめた、ピンニング相関距離  $L$  の 20 K での磁界依存性を図 4.6-図 4.7 に示す。

図 4.6 について見てみると、YBCO コート試料の場合、2 T 付近で # 7 のピンニング相関距離が超伝導膜厚を超えており、2 次元ピンニングとなっていると考えられる。それに対し図 4.7 について見てみると、YGdBCO コート試料の場合、いずれの試料もピンニング相関距離が超伝導膜厚を超えることはなく、3 次元ピンニングとなっていると考えられる。

そこで、図 3.14、図 3.15 から 20 K での各試料の  $U_0^*$  について見てみると、ピンニング相関距離が超伝導層厚を超えている YBCO コート試料 # 7 は # 8、# 9 に比べ、 $U_0^*$  の減少が著しい。それに対し、YGdBCO コート試料では各試料間での  $U_0^*$  の減少傾向の違いが YBCO コート試料より小さくなっていることが分かる。

図 4.6 20 K における YBCO コート試料のピンニング相関距離の磁界依存性

図 4.7 20 K における YGdBCO コート試料のピンニング相関距離の磁界依存性

#### 4.1.4 解析に用いたピンニング・パラメータ

ここまで見てきたように、磁束クリープ・フローモデルを用いた解析結果と実験結果に良い一致が得られた。ここでピンニングパラメータから各試料の特徴を見ていく。YBCO コート試料の場合、表 4.2 のピン力を示すパラメータ  $A_m$  は超伝導層の薄い試料ほど大きな値を示し、ピン力の分布を表す  $\sigma^2$  が超伝導層の厚い試料ほど大きい値をとる傾向がある。それに対し、YGdBCO コート試料の場合、表 4.1 のピン力を示すパラメータ  $A_m$  は超伝導層が変化しても変わらない。また、磁界依存性  $\gamma$  は超伝導層が薄くなるに従い減少している。このような実験結果となったのは、以下のような理由であると考えられる。YBCO コート試料の場合、超伝導層の厚い試料ほど作製時の超伝導層劣化の影響が大きくなるため、薄い試料に比べてピン力が弱くなる。その結果、超伝導層の薄い試料の方がピン力は強くなり、ピン力の強い超伝導層の薄い試料ほど臨界電流密度が高くなる。しかし、超伝導層の薄い試料は、磁束クリープの影響を受けやすく  $U_0^*$  が高磁界領域で大きく減少してしまう。それに対し、YGdBCO コート試料の場合、作製時の超伝導層の劣化が少ないため超伝導層の厚い試料のピン力は減少しなくなった。そのため、磁束クリープの影響が小さい低磁界領域では  $U_0^*$  の差は小さかった。しかし、高磁界領域になると磁束クリープの影響を受け、 $U_0^*$  の差が大きくなり、磁束クリープに強い超伝導層の厚い試料ほど臨界電流密度が高くなったと考えられる。

## 第5章

# まとめ

本研究では、IBAD/CVD法 YGdBCO コート線材について作製時の原料の組成比を変化させるなどの工夫を行い、複雑化していた臨界電流密度特性に及ぼす超伝導層厚の影響について SQUID 磁力計を用い測定・調査を行った。さらに得られた実験結果について、クリープ・フローモデルを用いて解析を行い実験結果と解析結果の比較を行った。その結果以下のようなことが分かった。

- YBCO コート試料は低磁界領域では超伝導層厚の薄い試料、高磁界領域では超伝導層厚が厚い試料が有利であった。それに対し YGdBCO コート試料は低磁界領域・高磁界領域ともに超伝導層の厚い線材の方が  $J_c$  が高くなった。これは、YBCO コート試料と比べて、Gd の置換と作製技術の向上から厚膜化過程による超伝導組織の乱れを抑えられ、低磁界領域での厚膜線材の  $J_c$  の劣化が防げたためと考えられる。また、YBCO コート試料では厚い試料ほど  $A_m$  の値が減少しているのに対して、YGdBCO コート試料では  $A_m$  の値が膜厚に依存していないことから厚膜線材の  $J_c$  の劣化が防げたことが分かる。
- 20K の  $U_0^*$  の磁界依存性について、YBCO コート試料の場合、低磁界領域では超伝導層の厚い試料より薄い試料の  $U_0^*$  が  $J_c$  の寄与から大きくなった。しかし、高磁界領域ではクリープの影響を受けて、薄い試料ほど  $U_0^*$  の減少が著しくなる。その結果、相対的に超伝導層厚の厚い試料の方が  $U_0^*$  が大きな値となった。それに対し、YGdBCO コート試料の場合、低磁界高磁界領域ともに厚い試料の  $U_0^*$  が高くなっている。また、各試料間の  $U_0^*$  の差は磁界が増加するに従い大きくなっている。  
これは、厚膜化過程による超伝導組織の乱れが減少したことにより、試料間でのピン力の違いが小さくなり、単純に磁束クリープの影響を受けにくい超伝導層の厚い試料が有利な結果になったと考えられる。
- これらの結果から、ピン力は超伝導層厚に依存しないため、磁界領域に関わらず磁束クリープに対して有利である超伝導層厚の厚い線材の利用が有利であると言える。また、高磁界領域での臨界電流特性も良くなっており、SMES 等への応用に向けてより実現しやすくなっ

たといえる。本実験の試料では、最も厚い  $1.43 \mu\text{m}$  でも作製時の超伝導層組織の乱れは見られなかった。しかし、より厚い試料でも超伝導組織の乱れないとは言い切れない。そこで、今後の目標として今回より厚い線材に対し超伝導層厚が臨界電流に与える影響を評価し、どれほどの膜厚まで結晶状態が乱れないのか検証を行う。

# 謝辞

本研究を行うにあたり、多大なる御指導、助言を頂いた松下照男教授に深く感謝いたします。また、様々な助言や指導、ご協力をして頂いた小田部荘司教授、木内勝助教に深く感謝いたします。また、試料を提供して下さった中部電力株式会社に深く感謝いたします。最後に、公私共々お世話になりました松下研究室、木内研究室、小田部研究室の皆様にも深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] K.Yamafuji, T.Fujiyoshi, K.Toko, and T.Matsushita : Physica C 159 (1989) 743.
- [2] E.H.Brandt : Phys.Rev. B 34 (1986) 6514.
- [3] 松下 照男, 磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書) p.322
- [4] 松下 照男, 磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書) p.310