

CVD 法による YGdBCO 線材の 緩和特性に及ぼす超伝導層厚の影響

松下研究室
馬場 竜太郎

平成 23 年 2 月 18 日
電子情報工学科

目次

第1章	序章	6
1.1	はじめに	6
1.2	銅酸化物超伝導体	7
1.3	コート線材	7
1.3.1	中間層の作製法	9
1.3.2	超伝導層の作製法	10
1.4	磁束ピンニング	10
1.5	磁束クリープフローモデル	11
1.5.1	磁束クリープ	11
1.5.2	磁束フロー	14
1.5.3	ピン・ポテンシャル	15
1.5.4	磁束クリープ・フローモデル	19
1.5.5	見かけのピンポテンシャル	20
1.6	不可逆磁界	22
1.7	本研究の目的	23
第2章	実験	24
2.1	試料	24
2.1.1	YGdBCO コート線材	24
2.2	測定方法	25
2.2.1	SQUID 磁力計による直流磁化測定	25
2.2.2	SQUID 磁力計による磁化緩和測定	27
第3章	実験結果	30
3.1	E - J 特性	30
3.2	J_c - B 特性	33
3.3	磁化緩和特性	36
3.4	見かけのピンポテンシャル	39
第4章	解析および考察	40
4.1	磁束クリープ・フローモデルによる解析	40
4.2	E - J 特性の比較	40
4.3	J_c - B 特性の比較	44

4.4	見かけのピンポテンシャルの比較	46
4.5	ピンニングパラメータ	49
第 5 章	まとめ	50

表 目 次

1.1	コート線材における各層の役割	8
2.1	試料諸元	25
4.1	ピンニングパラメータ	40

目 次

1.1	コート線材の積層構造の概略図	8
1.2	磁束バンドルの位置とエネルギーの関係	12
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	16
1.4	磁束バンドルの形状	17
1.5	不可逆磁界と上部臨界磁界	22
2.1	YGdBCO コート線材の構造	24
2.2	4 方向から磁束線が侵入した場合の電流の流れ方とその微小幅 dx に囲まれた領域	26
2.3	4 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	27
2.4	測定時の c 軸方向の磁束分布	29
3.1	磁化緩和測定から得られた #1 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性	30
3.2	磁化緩和測定から得られた #2 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性	31
3.3	磁化緩和測定から得られた #3 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性	31
3.4	磁化緩和測定から得られた #4 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性	32
3.5	磁化緩和測定から得られた #5 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性	32
3.6	20 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性	33
3.7	40 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性	33
3.8	40 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性	34
3.9	60 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性	34
3.10	77.3 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性	34
3.11	1 T における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - T 特性	35
3.12	2 T における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - T 特性	35
3.13	3 T における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - T 特性	35

3.14	磁化緩和測定から得られた #1 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性	36
3.15	磁化緩和測定から得られた #2 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性	37
3.16	磁化緩和測定から得られた #3 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性	37
3.17	磁化緩和測定から得られた #4 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性	38
3.18	磁化緩和測定から得られた #5 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性	38
3.19	20 K および 30 K における見かけのピンポテンシャル U_0^*	39
4.1	#1 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット:実験値、実線:理論値)	41
4.2	#2 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット:実験値、実線:理論値)	41
4.3	#3 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット:実験値、実線:理論値)	42
4.4	#4 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット:実験値、実線:理論値)	42
4.5	#5 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット:実験値、実線:理論値)	43
4.6	#1 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット:実験値、破線:理論値)	44
4.7	#2 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット:実験値、破線:理論値)	44
4.8	#3 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット:実験値、破線:理論値)	45
4.9	#4 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット:実験値、破線:理論値)	45
4.10	#5 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット:実験値、破線:理論値)	45
4.11	20 K における見かけのピンポテンシャル U_0^* の (a) 実験値と (b) 理論値	46
4.12	30 K における見かけのピンポテンシャル U_0^* の (a) 実験値と (b) 理論値	47
4.13	1 T における各温度での見かけのピンポテンシャルの実験値と理論値の比較	48

第1章 序章

1.1 はじめに

1911年に、オランダの物理学者 Kamerlingh-Onnes は液体ヘリウムを用いた実験で水銀の抵抗が 4.2K 以下で突然消える現象を発見した。これは今までにない物理現象であることがわかり、この現象を超伝導現象と呼ぶようになった。このようにある温度領域で超伝導現象を示す物質を超伝導体という。超伝導体は超伝導現象を示している状態を超伝導状態といい、その温度領域以外の、電気抵抗を持つ状態を常伝導状態という。超伝導状態では電気抵抗が無いので、大電流を通電できると期待された。そのために、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壊れてしまうために、その応用は失敗に終わった。このように、超伝導体はある温度、ある磁界の範囲内でのみその特性を示すことが判明した。それぞれは、臨界温度 (T_c)、臨界磁界 (B_c) と呼ばれ、超伝導体の特性を示す指標となっている。

その後、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が、長い間その発現機構は不透明なままだった。1957年に Bardeen、Cooper、Schrieffer によって、金属系超伝導体の超伝導発現機構が説明された。その理論を BCS 理論という。BCS 理論では、 T_c は 30K を超えることはないだろうと予想されていた。しかし 1986年に、Johannes G. Bednorz と Karl Alex Müller により、 T_c が 30K を超える銅酸化物超伝導体 (La-Ba-Cu-O) が発見された。その後も次々と T_c の記録を更新する銅酸化物超伝導体が発見され、液体窒素の温度 (77.3K) 以上の T_c を持つ銅酸化物超伝導体である Y-Ba-Cu-O や Bi-Sr-Ca-Cu-O などが発見された。

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、外部磁界が臨界磁界を超えた時点で超伝導状態から常伝導状態になる超伝導体である。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、第2種超伝導体は、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部に侵入し、超伝導状態を保つことができる。しかし、第2種超伝導体においても、さら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種超伝導体において、磁界が超伝導体内部に侵入し始める磁界を下部臨界磁界、超伝導状態から常伝導状態へと変化する磁界を上部臨界磁界という。上部臨界磁界は B_{c2} と表記される。

1.2 銅酸化物超伝導体

工業的には、超伝導体の中で臨界温度 T_c が 25K 以上であるものを高温超伝導体という。高温超伝導体には MgB_2 、鉄ヒ素系超伝導体、フラーレン超伝導体の一部や銅酸化物超伝導体が該当する。本研究で用いた YGdBCO は銅酸化物超伝導体のひとつである。したがって、ここでは銅酸化物超伝導体についての説明を行う。

銅酸化物超伝導体とは、 CuO_2 面を持つ超伝導体のことである。銅酸化物超伝導体の多くが液体窒素の温度 (77.3K) を超える高い T_c を持つことから、高価である液体ヘリウムを使用する必要がない。そのために、冷却装置もより低コストで実現可能であり、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、その結晶構造による大きな異方性が挙げられる。これは CuO_2 面方向での電気伝導が容易であるのに対して、 CuO_2 面に垂直な方向では、絶縁体であるブロック層が存在するために、 CuO_2 面方向と比較すると電気伝導が困難であることが原因である。

現在応用に期待されている銅酸化物超伝導体の中で、特に代表的なものとして、Bi 系超伝導体と Y 系超伝導体がある。

Bi 系超伝導体は c 軸方向と比較すると a - b 軸方向への結晶成長が著しく、平板上の結晶形状をしているので、機械的な圧延の繰り返しによって CuO_2 面が揃った線材が作製できる。そのために、km オーダーの線材が容易に作製可能である。

一方、Y 系超伝導体は Bi 系超伝導体と異なり、機械的な方法での線材作製は行えない。これは、Y 系超伝導体は CuO_2 面を揃えなければ電気伝導が困難となる性質を持つことが原因である。そのために、Y 系超伝導体では、配向基板上に蒸着させて作製する薄膜線材の研究が行われている。蒸着法での線材作製は長尺化が容易ではなく、作製コストの面で課題が多い。しかし、Bi 系超伝導体と比較して、Y 系超伝導体は高温高磁界での臨界電流特性が優れているため、次世代線材として期待されている。

1.3 コート線材

基板上に超伝導体を蒸着させることによって作製される線材のことをコート線材という。コート線材は基板、中間層、超伝導層、安定化層と呼ばれるそれぞれの層を積み重ねた積層構造を持つ。コート線材の概略図を図 1.1 に示す。また、それぞれの層はいくつかの目的があり作製されている。ここでは無配向基板の場合に限って、その目的について表 1.1 に簡単にまとめる。また、今回使用した試料における中間層および超伝導層の作製方法は 1.3.1 節 ~ 1.3.2 節で述べる。

線材を用いた応用では、例えばソレノイドコイルのように非常に長い線材をコイル状に巻き、その線に大きな電流を流すことが必要になると考えられる。したがって、超伝導体としての特性を評価する上では臨界電流密度が重要である一方で、実用を考えた場合に、臨界電流量も重要となってくる。このため、超伝導層厚



図 1.1: コート線材の積層構造の概略図

表 1.1: コート線材における各層の役割

層の名前	使われる素材	作製および使用される主な目的
基板	hastelloy, Ni 等	・ 蒸着時のターゲット ・ 衝撃等による超伝導層の破壊を防ぐ
中間層	CeO ₂ , MgO, 等	・ 基板と超伝導体物質が直接反応することを防ぐ ・ 上に積む超伝導層の配向を揃える
超伝導層	Y 系超伝導体 (YBCO, YGdBCO 等)	・ 超伝導状態を利用した電流輸送 他
安定化層	Ag, Cu, Au 等	・ 超伝導体の劣化を防ぐ ・ 線材に電流が流れ過ぎた場合に、安定化層に一部電流を流すことにより全体の超伝導状態が急激に常伝導状態になることを防ぐ

を厚くして電流量を確保することが必要とされ、超伝導層厚の厚みに関する研究が行われてきた。今までの研究から、超伝導層厚の増加に伴って臨界電流密度 J_c が減少することが明らかになっている。これは、超伝導層を厚く成膜すると、成長とともに空隙ができたり、成長軸が異なった a 軸配向粒が多くなることなどが原因であると考えられる。また、低温低磁界では超伝導層の薄い線材の J_c が高く、高温高磁界では厚い線材の J_c が薄い線材の J_c よりも高くなることが示されている。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ためであると考えられている (1.5.3 節参照)。すなわち、磁束クリープの影響が顕著となる高温高磁界において、薄い線材では緩和が起こりやすく、厚い試料では緩和が起こりにくくなっていることが原因であると考えられる。このように、コート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。

1.3.1 中間層の作製法

今回使用した試料において、中間層の作製で使用された IBAD 法、SP 法および PLD 法に関する説明をここで行う。

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 2 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照射することにより、薄膜を構成するすべての結晶粒の結晶軸を同一方向に揃えた 2 軸配向中間層膜を実現するための成膜技術である。IBAD 法はフジクラで開発された。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ので、最も研究が進められている方法のひとつである。この方法で作製された配向中間層は、結晶が傾いておらず、非常に高い配向組織が得られる。また、さらに結晶粒が非常に細くなり、損失低減のために線幅を小さくしても電流経路が確保されやすい。これは長尺化に適した特性であるが、IBAD 法は製造速度に関する大きな問題があり、高配向を得るためには比較的長時間の成膜を必要とする。この課題に大して革新的な技術開発があった。比較的配向性が悪い、すなわ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 CeO_2 層を成膜することによって、短時間で高配向中間層が作製できる手法が超電導工学研究所 (SRL) で発見された。この現象を自己配向現象と呼ぶ。

SP 法

SP(Sputtering) 法は、真空チャンバー内部に薄膜として成膜させたい金属をターゲットとして設置し、ターゲットと試料台間に高電圧をかけて真空チャンバー内部の電子やイオンを高速移動させてターゲットに衝突させることによって、ターゲット表面の原子を弾き飛ばして基板上に堆積させ、薄膜を得る方法である。

また、真空チャンバー内部に酸素や窒素などを含むガスを導入し、弾き飛ばされたターゲットの原子と反応させることで、ターゲットの構成物質に含まれる成分とガスの反応物を基板上に堆積させ、薄膜を得ることもできる。これは反応性スパッタ法と呼ばれる。

PLD 法

PLD(Pulse Laser Deposition) 法は、真空チャンバー内部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て光化学反応を起こさせることでターゲットの成分を爆発的に気化させて、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方法である。ターゲットに超伝導体の塊を使い、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2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、成膜時間が長いことに課題を残している。

1.3.2 超伝導層の作製法

今回使用した試料において、超伝導層の作製で使用されたCVD法に関する説明をここで行う。

CVD法

CVD(Chemical Vapor Deposition)法は、様々な物質の薄膜を作製するために化学反応を利用した蒸着方法のひとつである。反応管内部に加熱した基板を置き、蒸着させたい物質の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面と原料ガスの間で起こる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って、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ること、前述したPLD法と比較して、高真空を必要としないため、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ことなどから、量産性に優れている。

1.4 磁束ピンニング

直流で電気抵抗が発生しない、つまり損失が無い状態で超伝導状態である超伝導体に流すことができる最大の電流量を I_c 、またその電流密度を J_c という。 J_c は超伝導体の特性を評価する上で重要な値であり、 J_c を決定する基本的な機構は磁束ピンニングである。

磁界中で超伝導体に電流を流すと、内部の磁束線に Lorentz 力 F_L が働く。Lorentz 力 F_L は、超伝導体に流れる電流密度を J 、超伝導体内部に侵入した磁束線の磁束密度を B とすると $F_L = J \times B$ と書ける。磁束線が F_L によって速度 v を持つと、電磁誘導によって $E = B \times v$ の誘導起電力が発生して損失が生じる。したがって、誘導起電力を発生させないために、磁束線の運動を止めなければならない。その作用が磁束ピンニングである。磁束ピンニングは転位、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で起こる。こうした欠陥などをピンニング・センターと呼ぶ。磁束ピンニングにより、Lorentz 力がある値を超えるまで磁束線の動きを止めることで、損失なしに超伝導電流を流すことが可能となる。単位体積あたりのピンニング・センターが磁束線に及ぼす力をピン力密度 F_p とすると、超伝導体に流れる電流密度が誘導起電力が発生し始める臨界電流密

度 J_c のとき、磁束線には単位体積あたり $J_c B$ の Lorentz 力が働いており、これがピン力密度とつりあっているので、

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

の関係があることがわかる。 F_p は超伝導体に固有な特性ではなく、もっと巨視的な構造によって決まる後天的な特性である。そのため、ピンニング・センターを導入して F_p を強くすることで、大きな臨界電流密度を得ることが可能となる。

1.5 磁束クリープフローモデル

1.5.1 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ニング・センターから外れてしまう磁束線の運動のことである。磁束線が移動するとき、磁束線は何本かのまとまった集団で移動すると考えられ、この磁束線の集団を磁束バンドルという。磁束クリープの影響が顕著にみられるのは、超伝導永久電流の緩和である。理論的には、外部環境が変わらなければ、電気抵抗がゼロなので、超伝導体に流れる電流は減衰しないと考えられる。しかし、実際に超伝導体試料の直流磁化電流を長時間にわたって測定すると減衰することが確認できる。即ち、外部環境が一定であっても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。高温になると熱活性化運動がより盛んになるため、電流の減衰が著しくなり、臨界電流密度がゼロになってしまうようなことが起こる。これは特に高温超伝導体でよく見られる状態である。

いま、電流が流れている状態で1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位させていった場合のエネルギー変化は図 1.2 のようになると考えられる。ただし、Lorentz 力は図 1.2 において右向きであると仮定している。エネルギーが全体として右下がりになっているのは Lorentz 力の仕事を考慮しているからである。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・バリアを超える必要がある。熱振動が無ければ磁束バンドルは動くことがないので、この図の状態で安定である。

熱エネルギー $k_B T$ (k_B は Boltzmann 定数) がエネルギー・バリア U よりも十分小さければ、磁束バンドルがこのバリアを超える確率は 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、磁束バンドルが磁束クリープを起こして一度に移動する距離は磁束線格子間隔 a_f 程度である

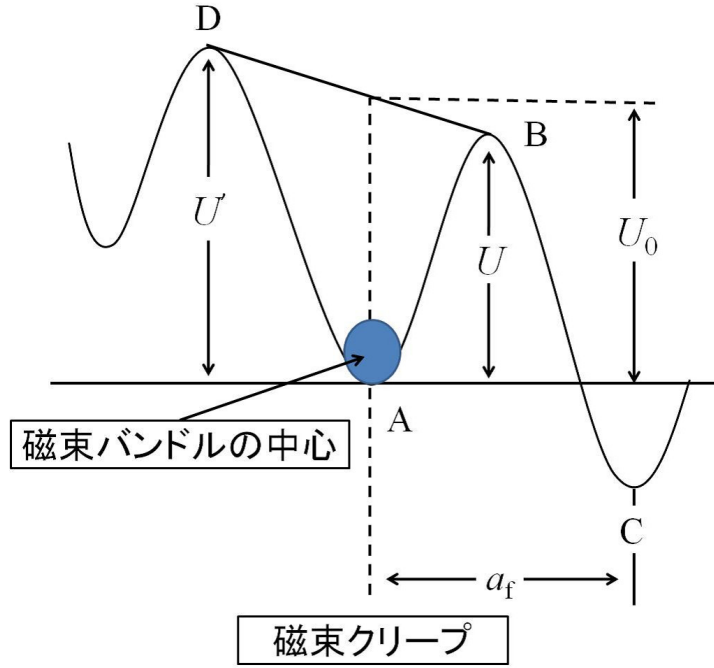


図 1.2: 磁束バンドルの位置とエネルギーの関係

と考えられる。したがって、磁束バンドルの熱振動周波数を ν_0 とすると Lorentz 力方向の平均の磁束線の移動速度 v_+ は以下になる。

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

ただし、クリープの際の磁束バンドルの振動周波数 ν_0 は以下の形で与えられる [1]。

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

ここで ζ 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、 ρ_f はフロー比抵抗であり、 J_{c0} は磁束クリープがない場合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すると、全体としての平均の磁束線の移動速度 v は以下になる。

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

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。

したがって、 $E = B \times v$ の関係から、生じる電界の大きさは以下ようになる。

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

磁束線がピンニング・センターに捕まった状態は一時的な安定状態であり、真の平衡状態ではないため、真の平衡状態への緩和、すなわち遮蔽電流の減衰が生じる。つまり、遮蔽電流の減衰は磁束クリープによる磁束線の運動によって、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、すなわち真の平衡状態になるまで磁化の緩和が続く。

磁束クリープにより発生する電界は (1.5) 式で与えられる。一般的には、磁束バンドル位置に対するエネルギーの変化は図 1.2 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以下のように正弦的なものであると仮定する。

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

ここで、 $U_0/2$ はポテンシャルの振幅、 a_f はポテンシャルの周期、 $k = 2\pi/a_f$ は波数、 $f = JB V$ は Lorentz 力の傾きを表していて、 V は磁束バンドルの体積である。また、 x は磁束バンドル中心の位置である。

磁束バンドルが平衡位置にあるときを $x = -x_0$ とし、 $x = x_0$ 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率はゼロとなるので、 $F'(x) = 0$ 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 1.1 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 $\sin(\cos^{-1}(x)) = \sqrt{1-x^2}$ を用いており、また $k = 2\pi/a_f$ と置いている。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

$$\left(\frac{2f}{U_0 k}\right) = \frac{J}{J_{c0}} = j \quad (1.9)$$

の関係が得られる。 j は規格化電流密度である。また、 J_{c0} はクリープがないと仮定したときの仮想的な臨界電流密度であり、経験的に、

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \quad (1.10)$$

と表現できる。 A 、 m 、 γ はピンニング・パラメータである。これより (1.8) 式は

$$U(j) = U_0 \left[(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j \right] \quad (1.11)$$

となる。また、 $k = 2\pi/a_f$ および (1.9) 式から

$$U'(j) \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.12)$$

となる。この関係を用いて磁束クリープにより発生する電界 (1.6) 式を整理すると、

$$E = Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.13)$$

のように求まる。

1.5.2 磁束フロー

磁束フローとは、磁束クリープ状態からさらに電流を流したときに、磁束線が受ける Lorentz 力がピン力を超えてしまい、すべての磁束線が連続的に運動している状態である。図 1.2 で磁束フロー状態を説明すると、図に示す状態よりさらに Lorentz 力が増加すると、それに伴ってエネルギー・バリア U が減少する。すると、 U が負の値をとる状態になり ($J > J_{c0}$)、磁束バンドルが感じるエネルギー変化において安定状態を示す場所 (図 1.2 の点 A のような谷部分) が消失してしまうために、磁束バンドルが連続的に移動するようになる。ここで、 $U = 0$ となる状態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。

ここで、磁束クリープが起こらないと仮定する。超伝導体に電流が流れており、そこに外部磁界が加わっているときに単位体積の磁束線に働く Lorentz 力は $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ で与えられる。一方、ピン力密度は Lorentz 力とは反対方向に働く。Lorentz 力方

向の単位ベクトルを $\delta = v/|v|$ とすると、静的つりあいとれる場合、すなわち仮想的な静的状態 ($J < J_{c0}$) でのつりあいの式は、以下ようになる。

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p = 0 \quad (1.14)$$

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、磁束フローを起こるので粘性力が働き、それを考慮したつりあいの式は以下ようになる。

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p - \frac{\mathbf{B}}{\phi_0} \eta \boldsymbol{\nu} = 0 \quad (1.15)$$

ここで ϕ_0 は量子化磁束であり、 η は粘性係数である。これに $J_{c0} = F_p/B$ および $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \boldsymbol{\nu}$ の関係を用いて J について解くと、

$$J = J_{c0} + \frac{R}{\rho_f} \quad (1.16)$$

となる。ここで $\rho_f = B\phi_0/\eta$ はフロー比抵抗である。(1.16) 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以下のように求まる。

$$E = \rho_f(J - J_{c0}) \quad (1.17)$$

実際には、この磁束フローによる電界に磁束クリープによる電界が加わることになる。

1.5.3 ピン・ポテンシャル

ここでは磁束クリープ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あ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 で表され、

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.18)$$

となる。

磁束線の単位体積あ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 α_L と相互作用距離 d_i を用いて、

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.19)$$

と表せる。ここで α_L および 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} と以下のような関係がある。

$$J_{c0}B = \alpha_L d_i \quad (1.20)$$

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位を図 1.3 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るため可逆であるが、 d_i を超えると現象は不可逆となり、ピン力密度は一般に知られた値に飽和していく。

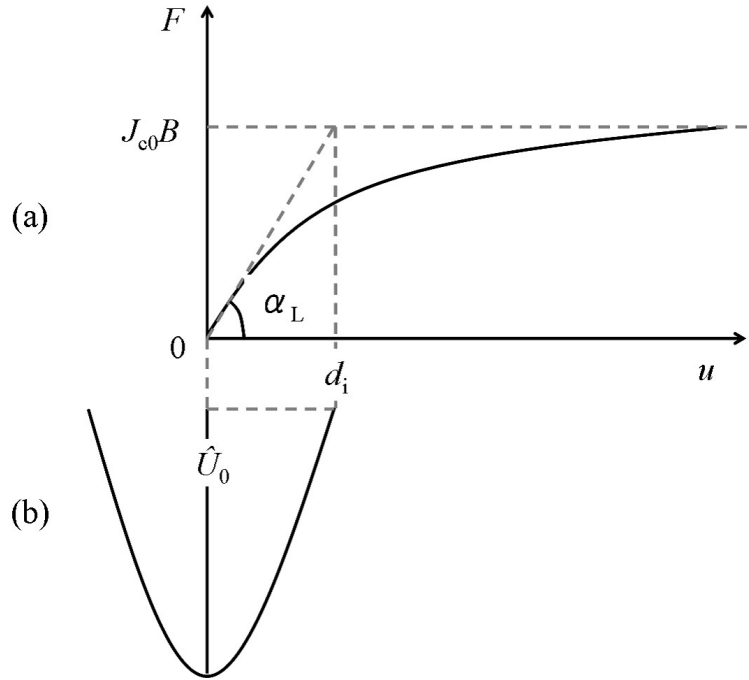


図 1.3: 磁束線が平衡位置から変位したときの (a) ピン力密度および (b) ピンニング・エネルギー密度の変化

一方、磁束バンドルの形状は図 1.4 のように表される。図 1.4(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 によって制限を受けるため、縦方向のバンドルサイズは d となる。また、図 1.4(b) のように超伝導体の厚さ d が L よりも大きいとき、縦方向のバンドルサイズはク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ピンニング相関距離なので、

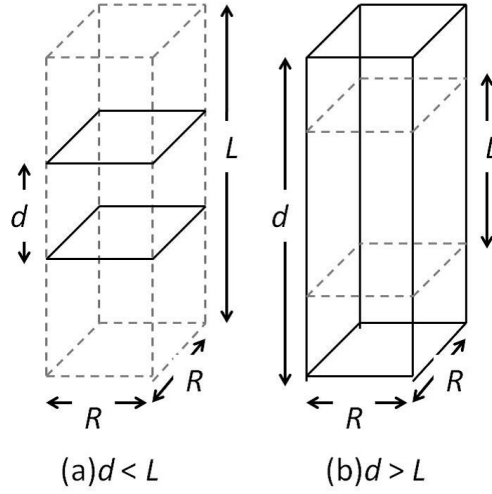


図 1.4: 磁束バンドルの形状

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

ここで、 ζ は (1.3) 式におけるピンの種類に依存する定数である。同様に、磁束線の横方向の磁束バンドルサイズは、横方向のピンニング相関距離 R となり、下のようになえられる。

$$R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.22)$$

以上において、 C_{44} と C_{66} は曲げおよびせん断のひずみに対する弾性定数で、 C_{44} は

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.23)$$

で与えられる。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

$$C_{66} = \frac{B_c B}{4 \mu_0 B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 = C_{66}^0 \quad (1.24)$$

で与えられる。これは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 の間で値を取り得るが、決定論的には決まらない。また、相互作用距離 d_i は本来 (1.3) 式における ζ と磁束線格子間隔 a_f を使って、

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.25)$$

と表すことができることが知られている。

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

$$V = LR^2 \quad (1.26)$$

と表され、ピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{a_f}{2\zeta} J_{c0} B R^2 L \quad (1.27)$$

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 は磁束線格子間隔 a_f 程度かその数倍程度であると考えられる。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 以下になるが、実際には量子化磁束 1 本より小さくなることはないので、横方向磁束バンドルサイズを

$$R = g a_f \quad (1.28)$$

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線数である。したがって g^2 は (1.22) 式、(1.28) 式から

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

と表せる。また、完全な 3 次元的な三角格子の場合は

$$g_e^2 = \frac{C_{66}^0}{\zeta J_{c0} B a_f} \quad (1.30)$$

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 も決定論的に定まらない。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。したがって、(1.27) 式のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{0.835 k_B g^2 J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.31)$$

となる [2]。

ここで図 1.4(a) のように超伝導体の厚み d が L よりも小さい場合における超伝導体のピン・ポテンシャルについて考える。この場合、(1.26) 式は

$$V = dR^2 \quad (1.32)$$

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、この場合の超伝導体のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{4.23k_B g^2 J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.33)$$

となる [2]。本実験の解析では、ピンの形状は点状ピンであるとして、1.5.1 節で述べたように ζ は 2π を使用する。

1.5.4 磁束クリープ・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プおよび磁束フローにより電界が発生する。磁束クリープによる電界成分 E_{cr} は以下ようになる。

$$\begin{aligned} E_{cr} &= Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (J < J_{c0}) \\ &= Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right] \quad (J \geq J_{c0}) \end{aligned} \quad (1.34)$$

一方、磁束フローによる電界成分 E_{ff} は以下ようになる。

$$\begin{aligned} E_{ff} &= 0 \quad (J < J_{c0}) \\ &= \rho_f (J - J_{c0}) \quad (J \geq J_{c0}) \end{aligned} \quad (1.35)$$

したがって、全体の電界 E' は

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

のように近似的に与えられるとする。これは $J < J_{c0}$ の場合は $E = E_{cr}$ となり磁束クリープのみの電界、 $J \gg J_{c0}$ のときには $E \simeq E_{ff}$ 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、(1.10) 式から U_0 の温度および磁界依存性が決定される。しかし、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、分布していると予想される。そこで、簡潔に (1.10) 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、 σ^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 の分布を考慮に入れると、全体の電界は

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

で与えられ、 E - J 特性を評価することが可能となる。

1.5.5 見かけのピンポテンシャル

1.5.1 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プにより外部環境が一定であっても時間経過と共に減衰する。実際に超伝導体試料の磁化を長時間にわたって観測すると、対数的な時間に対して磁化が減少することを確認できる。

ここで、大きな超伝導平板 ($0 \leq x \leq 2d$) に対して、外部磁界 H_e を z 軸方向に加えた場合の磁化を考える。対称性から半分 ($0 < x < d$) のみ考えればよい。増磁の場合、クリープによる磁束バンドルの運動は x 軸正方向、電流は y 軸正方向である。平均の電流密度を J とすると、磁束密度 B は

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

であり、超伝導平板 $x = 0$ 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 (1.5) 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 $U \ll U'$ なので、(1.5) 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に関する式は

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

となる。この方程式から、 $t = 0$ で $J = J_{c0}$ という初期条件で、

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

を得る [3]。

十分に時間が経っているとすると、上式の対数の中にある 1 が無視できる。したがって、対数減衰率は

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

となる。これを U_0^* について整理すると

$$U_0^* = -\frac{k_B T}{\frac{d}{d(\log t)} \left(\frac{J}{J_{c0}} \right)} \quad (1.45)$$

となり、 U_0^* を求めることができる。

また、Welch[4] の理論結果によれば、 U_0^* と U_0 には以下の関係がある。

$$U_0^* = 1.65(k_B T U_0^2)^{1/3} \quad (1.46)$$

1.6 不可逆磁界

現在実用化されている超伝導体および酸化物超伝導体はすべて、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} まで存在すると予想される。しかし、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 $J_c \neq 0$ の境界である磁界を不可逆磁界といい、図 1.5 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。

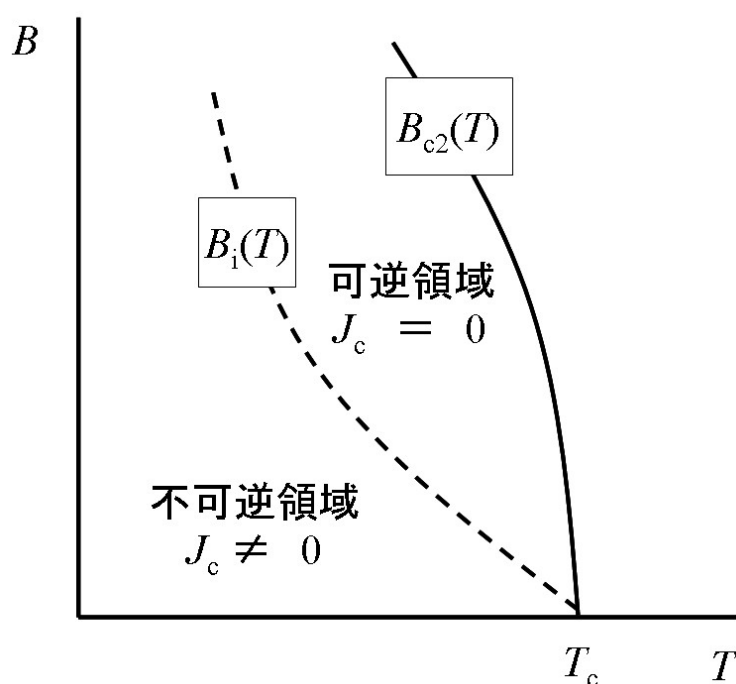


図 1.5: 不可逆磁界と上部臨界磁界

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、2.2.2 節で示す電界基準値 E_c を用いて臨界電流密度 J_c を決定する場合、 J_c は

$$E_c = Ba_f \nu_0 \left[\exp \left(-\frac{U(J_c)}{k_B T} \right) \right] \quad (1.47)$$

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仮定したときの仮想的な臨界電流密度 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、まだ超伝導状態であっても 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、(1.5) 式の第 2 項を無視し、 $J = J_c = 0$ の極限においては、図 1.1 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。したがって、

$$E_c = B_i a_f \nu_0 \left[\exp \left(-\frac{U_0}{k_B T} \right) \right] \quad (1.48)$$

が不可逆磁界を与える。

1.7 本研究の目的

YBCO コート線材は、高温高磁界領域での臨界電流特性が優れていることから、応用が期待されている。現在、IBAD/PLD 法で作製されたコート線材で最も優れた J_c 特性が得られ、実用レベルに値する特性を示すことがわかっている。しかし、この製法は製作コストが高いという問題があり、より低いコストで優れた特性を示す製法が模索されている。その中で、IBAD/CVD 法は低コストで比較的優れた特性を示す製法のひとつとして注目されている。

YBCO コート線材は高温高磁界領域で優れた特性を示す。この YBCO コート線材の Y の一部を Gd で置換することで臨界温度が高くなり、また磁界依存性が改善されることから、近年 YGdBCO コート線材の開発が進められている。そこで本研究では、IBAD/CVD 法で作製された YGdBCO コート線材について、その超伝導特性、特に磁化緩和特性に超伝導層厚が与える影響について測定および評価を行う。また、その結果について、磁束クリープフローモデルを用いて解析を行い、超伝導層厚によるフィッティングパラメータの違いから、超伝導層厚の臨界電流密度特性に与える影響を明確にすることを目的とする。

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頂いた、YGdBCO コート線材である。提供して頂いた試料の諸元および作製方法について説明を行う。

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 ($100\mu\text{m}$) の上に SP 法 (1.3.1 節参照) を用いて $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\sim 30\text{nm}$) を成膜した後、IBAD 法 (1.3.1 節参照) を用いて MgO ($\sim 10\text{nm}$) を、SP 法を用いて LaMnO_3 (約 30nm) を成膜し、その上に PLD 法 (1.3.1 節参照) で CeO_2 (約 450nm) を成膜したものが基板であると考えられる。この基板上に CVD 法 (1.3.2 節参照) を用いて YGdBCO を成膜している。試料の概略図を図 2.1 に示す。

Ag:約24 μm
$\text{YGdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
CeO_2 :約450 nm
LaMnO_3 :約30 nm
MgO :-10 nm
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$:-30 nm
hastelloy:100 μm

図 2.1: YGdBCO コート線材の構造

また、本研究で用いた試料の超伝導層膜厚および臨界温度を表 2.1 に示す。

表 2.1: 試料諸元

試料	$d[\mu\text{m}]$	$T_c[\text{K}]$
#1	0.45	90.8
#2	0.75	90.5
#3	1.05	90.2
#4	1.35	91.1
#5	1.65	90.2

2.2 測定方法

2.2.1 SQUID 磁力計による直流磁化測定

0T から 7T までの磁気ヒステリシスを SQUID 磁力計を用いた直流磁化測定によって測定した。

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な方向 (c 軸) に平行な外部磁界を最初に -0.5T 印加した後で、0T から 7T まで増磁する。そして、7T から 0T 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。ある磁界における磁化のヒステリシスの幅 ΔM が臨界電流密度 J_c に比例する事から、測定したヒステリシス曲線を利用して測定温度下における臨界電流密度の外部磁界依存性 (J_c - B 特性) を求めることができる。

ここで、長さ l 、幅 w の平板状超伝導体 ($l > w$) の試料における広い面に対して垂直な外部磁界 B_e 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 軸として、試料の中心を原点とする。4 方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は、臨界電流密度が等方的ならば、Bean モデルを仮定すると電流は試料の端から一定距離にある位置を流れるので、中心から $x \sim x + dx$ の部分を流れる電流は図 2.2 における斜線部分を流れる環状となる。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 のみの関数で以下のように表せる。

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

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

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

となる。ここで、 d は磁界方向の試料の厚さである。これを計算すると、

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

となる。

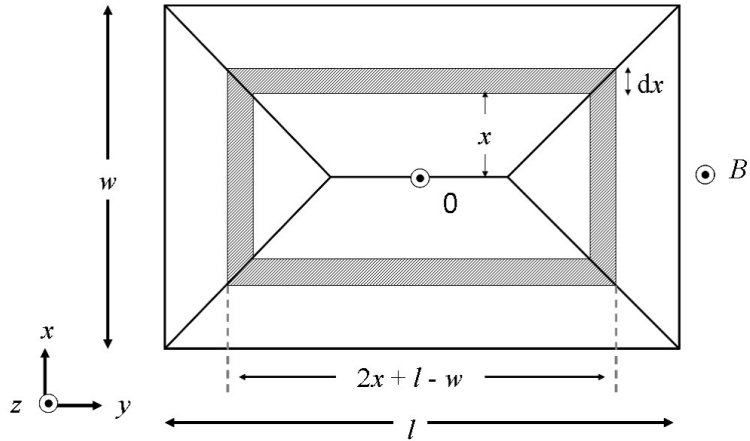


図 2.2: 4 方向から磁束線が侵入した場合の電流の流れ方とその微小幅 dx に囲まれた領域

図 2.3 の下半分は増磁過程の磁束密度の空間分布であり、上半分は減磁過程の磁束密度の空間分布となっている。したがって、超伝導体の磁化のヒステリシス幅 ΔM に相当する磁気モーメント Δm は、(2.3) 式から以下ようになる。

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

したがって、磁化のヒステリシスは Δm を超伝導体の体積で割って、

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

となるので、臨界電流密度は

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

から評価される。

なお、得られた $J_c - B$ 特性から、不可逆磁界 B_i を $J_c = 1.0 \times 10^8 [\text{A}/\text{m}^2]$ となる磁界で定義した。

また、SQUID 磁力計から得られる磁化の測定値は $[\text{emu}]$ なので、これを SI 単位系に換算するために以下の式を用いた。

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

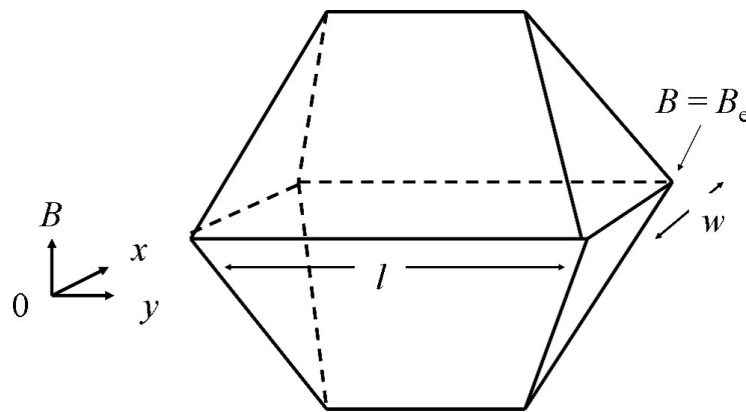


図 2.3: 4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布

2.2.2 SQUID 磁力計による磁化緩和測定

SQUID 磁力計を用いて磁化緩和測定を行った。磁化緩和測定では、試料に対して十分大きな磁界を印加した後、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するためである。この操作によって、試料は内部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、実際には対数的な時間に対して遮蔽電流の減衰が起こる。この遮蔽電流は磁化から求めることができ、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。したがって、磁化緩和測定の測定結果を利用して、 $E-J$ 特性を求めることが

できる。SQUID 磁力計における磁化緩和測定での電界領域は、約 $1.0 \times 10^{-8} [\text{V/m}]$ 以下の超低電界領域である。

まず、電流密度 J は (2.3) 式より、以下の形となる。

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

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。4 方向から磁束が侵入したとき、試料内部の磁束分布は図 2.4 のようになっている。このとき試料に侵入した磁束 Φ は以下のように表される。

$$\Phi = w l B_e + \frac{\mu_0 m}{d} \quad (2.9)$$

一方、Faraday の法則により、 d が w や l よりも十分大きい場合における試料内部の電界 E は以下の形で表される。

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

しかしながら、計測に用いる試料は磁界方向に対してとても薄いので、このままでは E が過大評価されてしまう。したがって、試料形状の影響を考慮する必要がある。その補正係数を G とすると、(2.9) 式、(2.10) 式から電界 E は以下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 のワイヤーから作った直径 l の 1 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 の長い中空円柱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、 $G = L_1 / L_2$ を見積もることが可能となる。

したがって、(2.8) 式および (2.11) 式を用いることで、SQUID 磁力計による磁化緩和測定の測定結果から E - J 特性が評価できる。

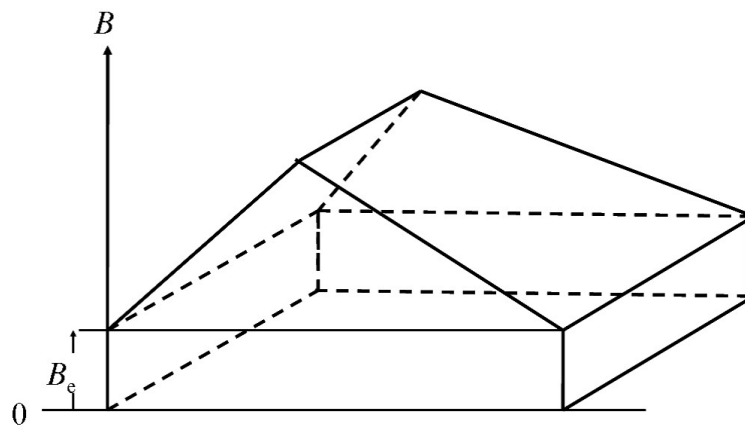


図 2.4: 測定時の c 軸方向の磁束分布

第3章 実験結果

3.1 E - J 特性

図 3.1 ~ 図 3.5 に、SQUID による磁化緩和測定から得られた各試料での 20 K および 30 K における E - J 特性を示す。

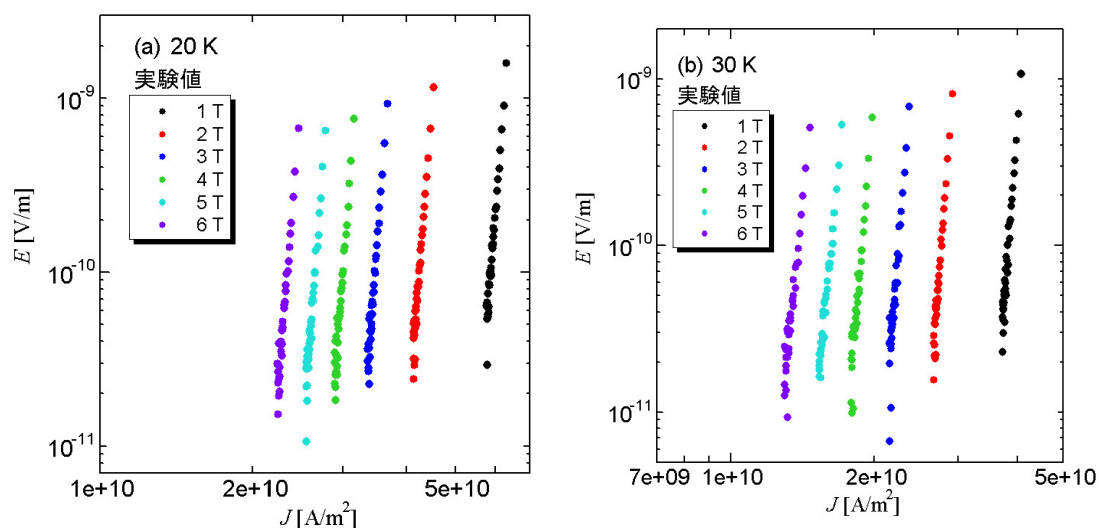


図 3.1: 磁化緩和測定から得られた #1 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性

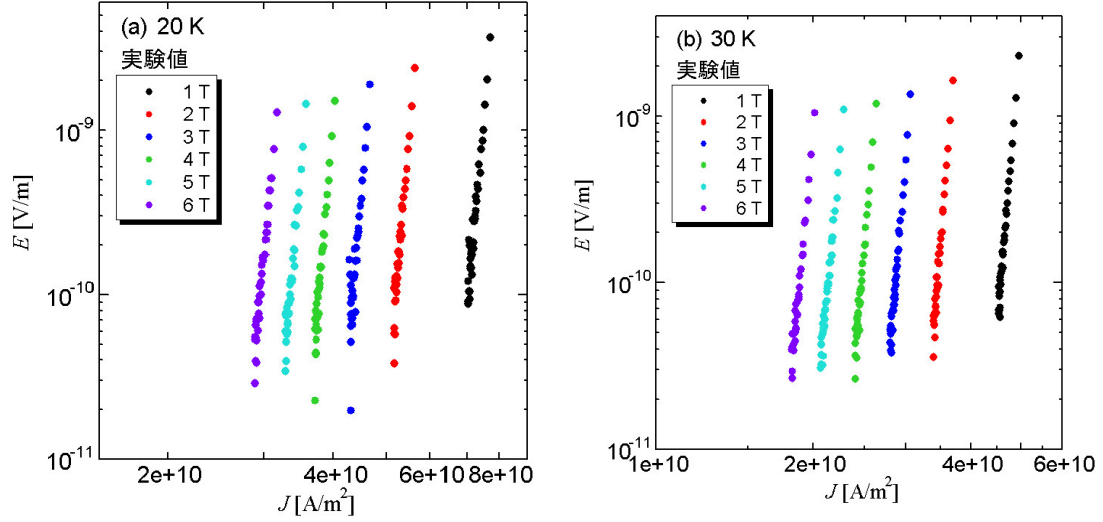


図 3.2: 磁化緩和測定から得られた #2 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性

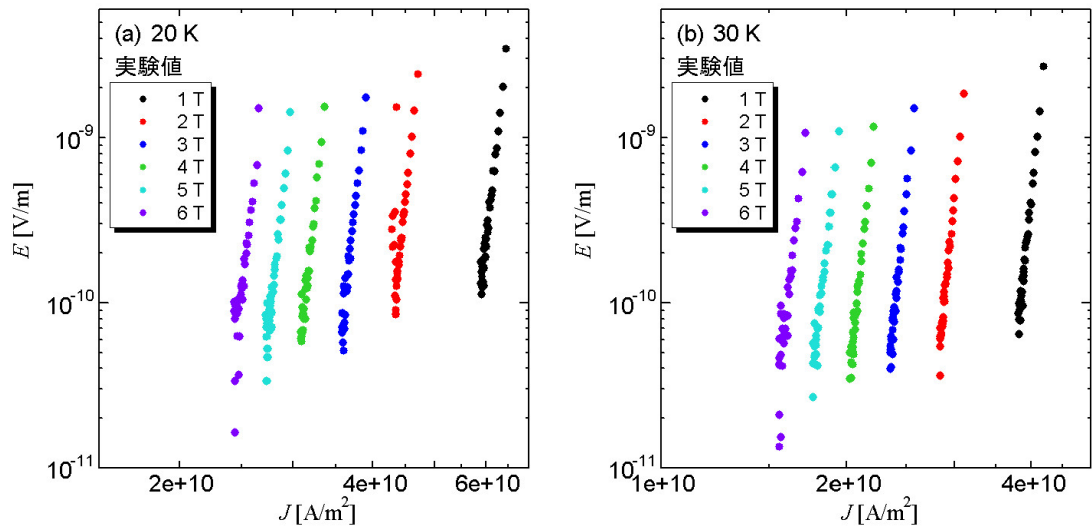


図 3.3: 磁化緩和測定から得られた #3 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性

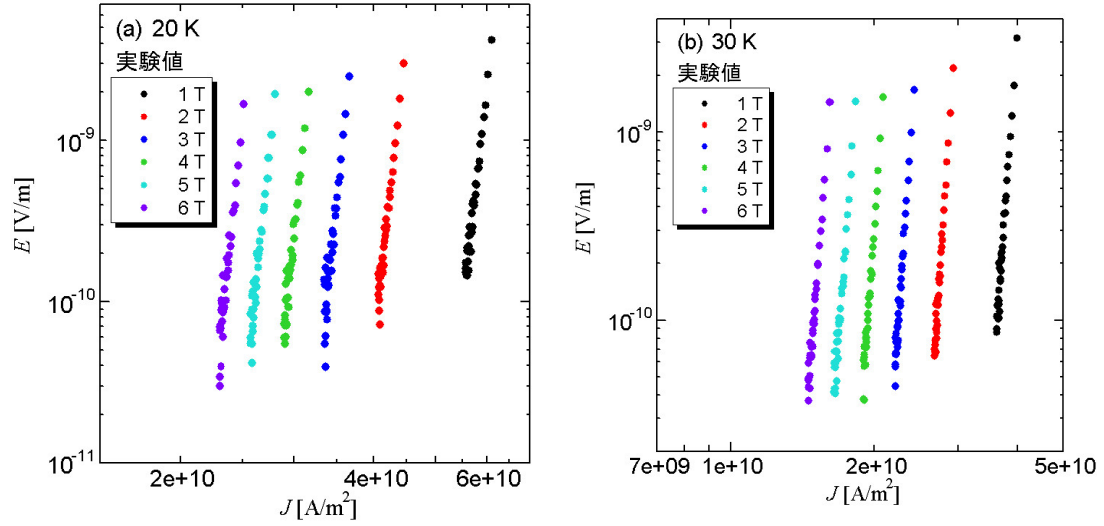


図 3.4: 磁化緩和測定から得られた #4 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性

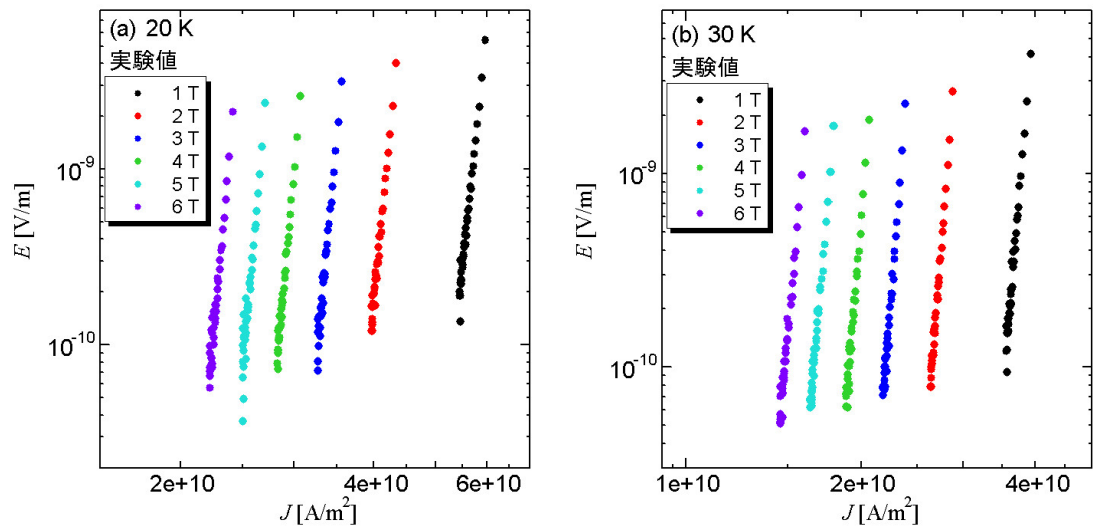


図 3.5: 磁化緩和測定から得られた #5 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性

3.2 J_c - B 特性

SQUID による直流磁化法から得られた各温度領域における各試料の J_c - B 特性を図 3.6 ~ 図 3.10 に示す。

図 3.6 ~ 図 3.10 より、低磁界における各試料の臨界電流密度 J_c は 20 K から 77.3 K の広い範囲において超伝導層厚に依存せず、ほぼ同程度の値を示している。一方で、20 K から 40 K での J_c - B 特性は #1 と #2 ~ #5 の間で異なる磁界依存性を示しており、60 K での J_c - B 特性は各試料間で異なる磁界依存性を示していることが読み取れる。また、20 K から 77.3 K の温度領域において、低磁界領域では超伝導層厚が薄い試料ほど高い J_c を示す傾向があることがわかった。一方で、高磁界領域では、20 K から 40 K の低温領域において超伝導層厚が薄い試料ほど高い J_c を示し、60 K から 77.3 K の高温領域において超伝導層厚が厚い試料ほど高い J_c を示す傾向があることがわかった。

これまでに、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ことから、低温低磁界では超伝導層の薄い線材の J_c が高くなり、高温高磁界では超伝導層の厚い線材の J_c が高くなる傾向があると示唆されている。このことから、20 K から 40 K、60 K および 77.3 K において、各試料間で磁界依存性が異なっているのは、ピンニング機構の違いによるものだと考えられる。20 K から 40 K では #1 のみ 2 次元ピンニング状態となっており、60 K では #1 に加えて #2 ~ #4 が 2 次元ピンニング状態に移行したために、前述したような磁界依存性の差が生じたのだと考えられる。

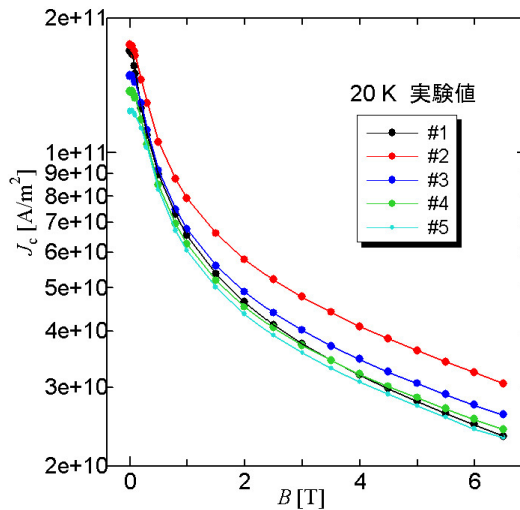


図 3.6: 20 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性

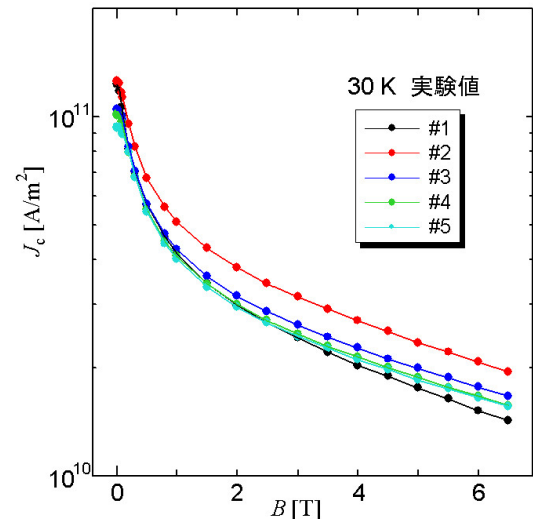


図 3.7: 40 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性

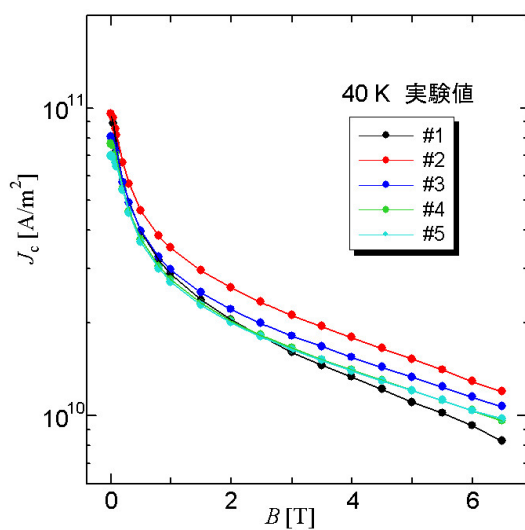


図 3.8: 40 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性

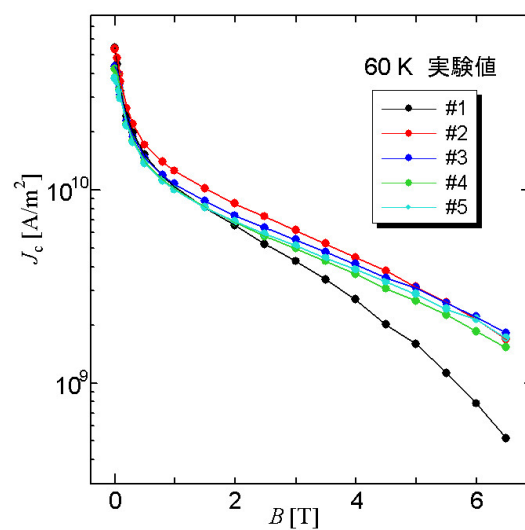


図 3.9: 60 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性

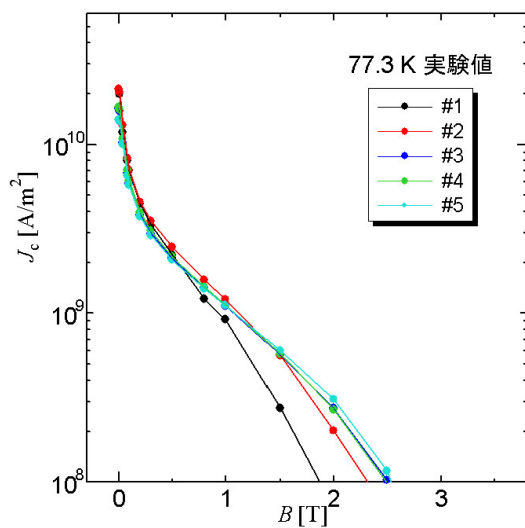


図 3.10: 77.3 K における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - B 特性

また、1 T から 3 T それぞれにおける各試料での 20 K から 60 K の J_c - T 特性を図 3.11 ~ 図 3.13 に示す。

図 3.11 ~ 図 3.13 より、1 T から 3 T では、20 K から 60 K における J_c は薄い試料ほど高い値を示す傾向があることがわかった。また、1 T から 3 T における J_c - T 特性は超伝導層厚によらず、また、磁界の大きさによらず、一定の温度依存性を示していることが読み取れる。

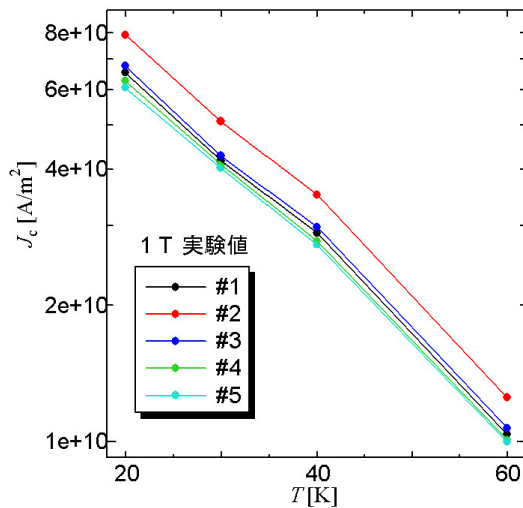


図 3.11: 1 T における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - T 特性

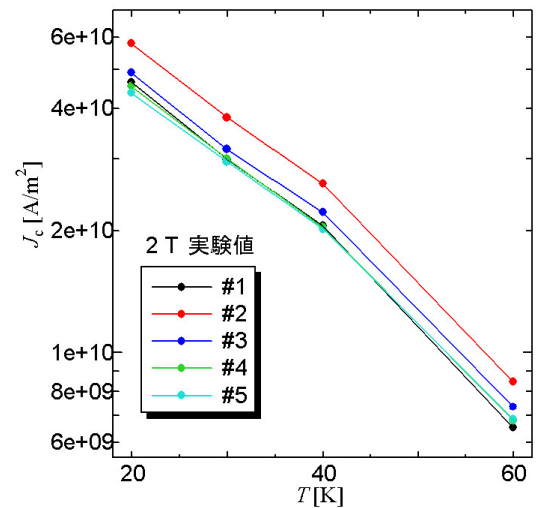


図 3.12: 2 T における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - T 特性

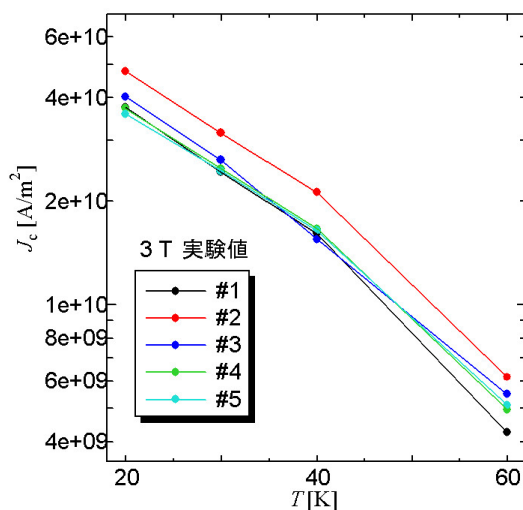


図 3.13: 3 T における直流磁化測定から得られた各試料の J_c - T 特性

3.3 磁化緩和特性

図 3.14 ~ 図 3.18 に、SQUID による磁化緩和測定から得られた各試料での 20 K および 30 K における磁化緩和特性を示す。

ここで、 M_0 は時間 $t=300 - 2000$ 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 3.14 ~ 図 3.18 より、20 K の場合に、各試料それぞれで磁界の大きさに対する磁化の緩和率の差は小さいことがわかる。一方で、30 K の場合では、20 K の場合と比較して、各試料それぞれにおける磁界の大きさに対する磁化の緩和率の差が大きくなっている。また、30 K において、超伝導層の薄い試料ほど、磁界の大きさに対する磁化の緩和率の差が大きくなっていることが読み取れる。このような実験結果となったのは、磁束クリープの影響が超伝導層厚が薄い線材ほど大きく、超伝導層が厚い線材ほど小さくなることが原因であると考えられる。

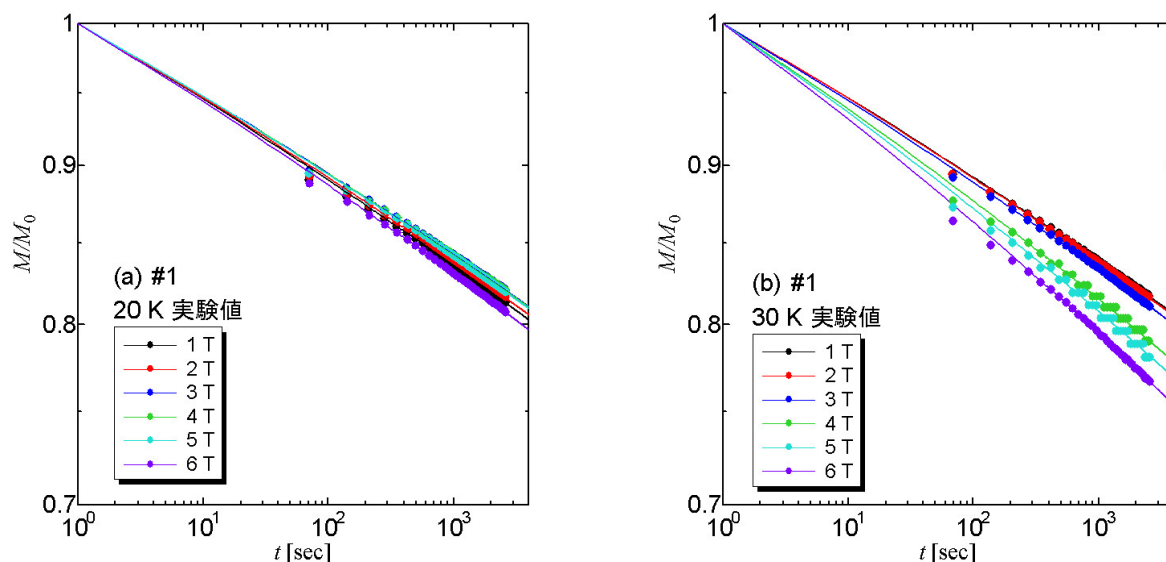


図 3.14: 磁化緩和測定から得られた #1 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性

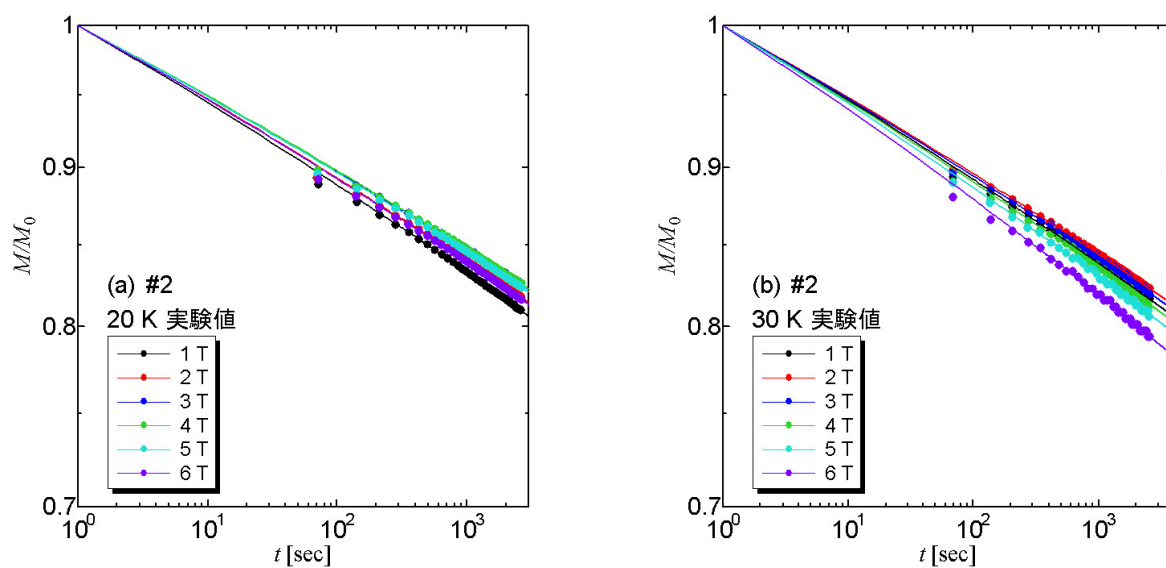


図 3.15: 磁化緩和測定から得られた #2 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性

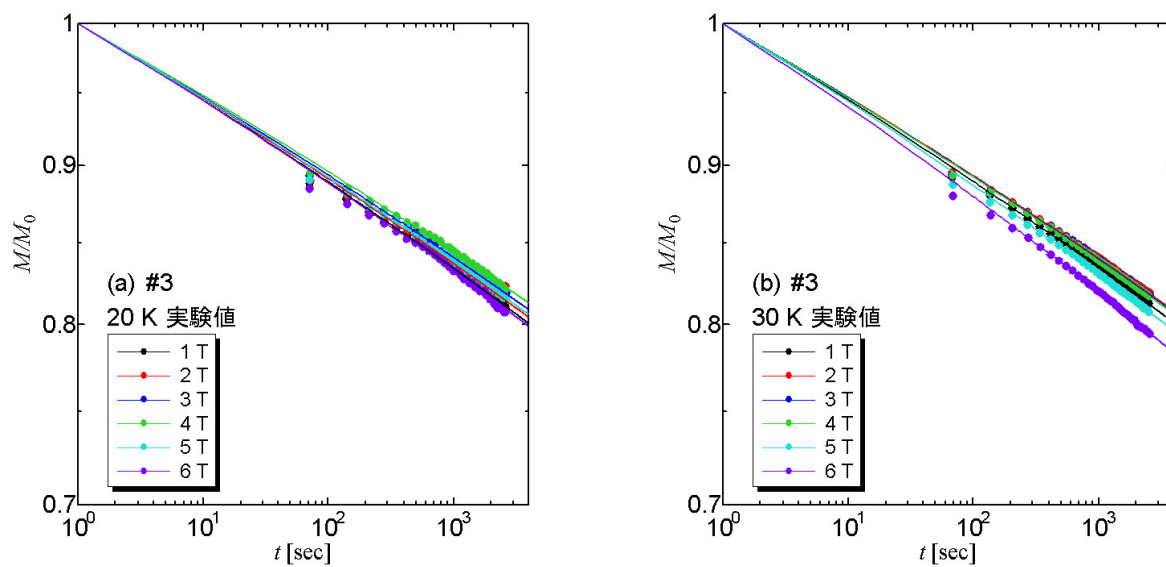


図 3.16: 磁化緩和測定から得られた #3 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性

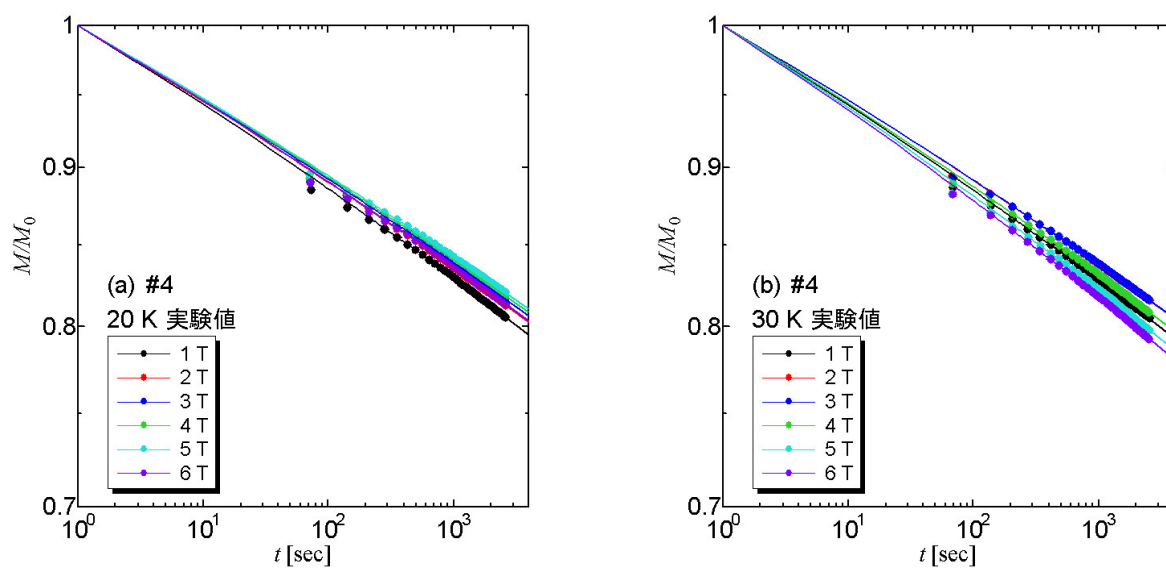


図 3.17: 磁化緩和測定から得られた #4 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性

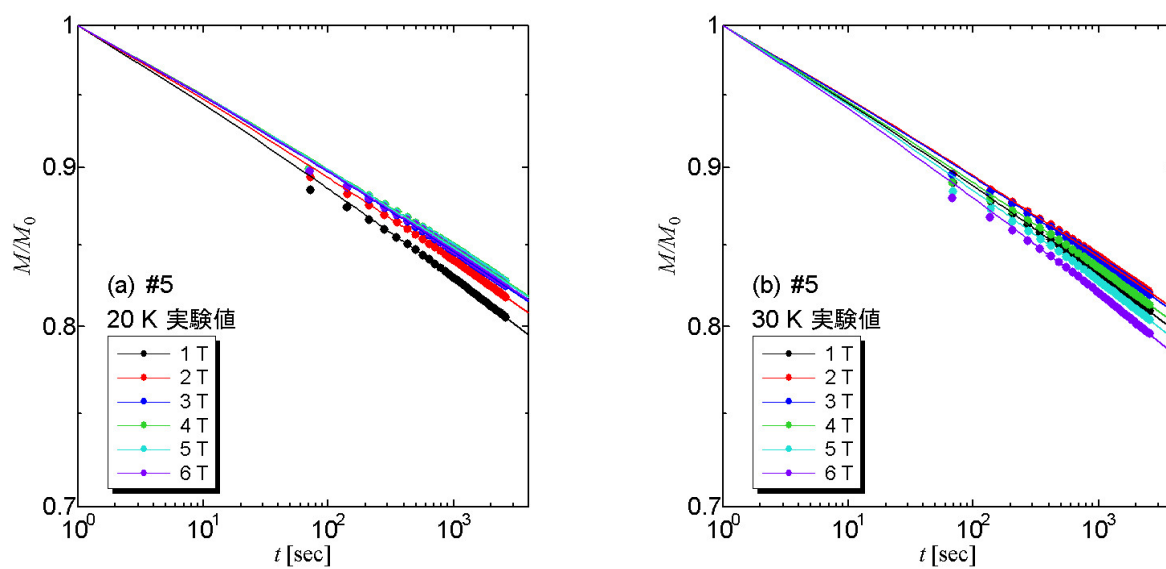


図 3.18: 磁化緩和測定から得られた #5 の (a)20 K および (b)30 K における磁化緩和特性

3.4 見かけのピンポテンシャル

磁化緩和特性から得られた緩和率を元に、20 K および 30 K における見かけのピンポテンシャル U_0^* を計算した。図 3.19 にその結果を示す。

図 3.19 より、20 K および 30 K における U_0^* は、低磁界では超伝導層の薄い試料が高い値をとり、高磁界では超伝導層の厚い試料が高い値をとる傾向にあることが読み取れる。また、20 K においては全試料で、30 K では #1 を除く他試料で、低磁界で値が上昇し、高磁界になるほど値が減少する傾向にあることが読み取れる。一方で、20 K の U_0^* では、#1 を除いた試料において低磁界の値よりも高磁界の値の方が高くなる傾向があり、30 K の U_0^* では低磁界の値よりも高磁界の値の方が低くなる傾向があることも読み取れる。また、 U_0^* の値が増加から減少に転じる磁界の大きさは、20 K よりも 30 K の方が低い。また、20 K および 30 K とともに、#1 が最も低く、#4 が最も高く、#2、#3、#5 がその中間の値をとっていることがわかった。

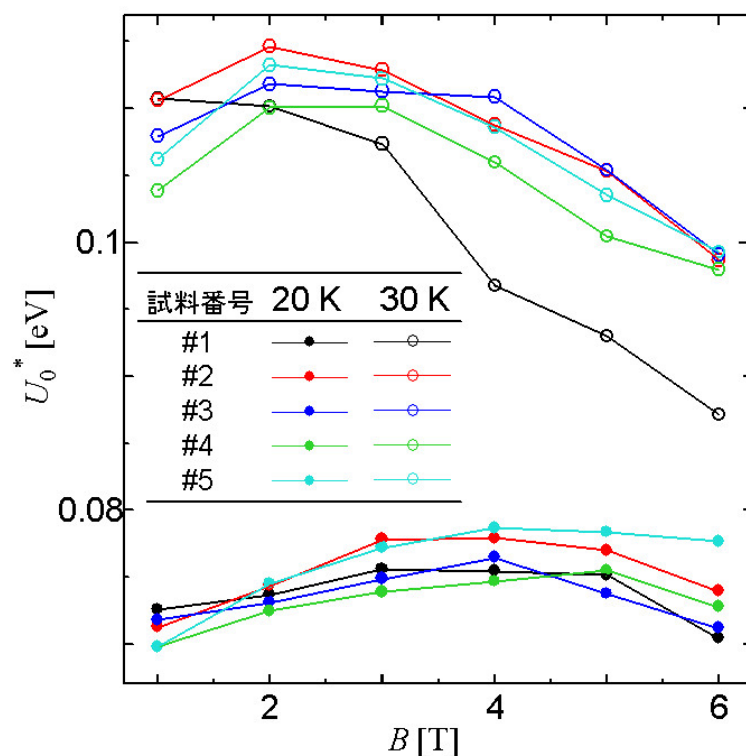


図 3.19: 20 K および 30 K における見かけのピンポテンシャル U_0^*

第4章 解析および考察

4.1 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て、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て解析を行った。解析では、 A_m , σ^2 , γ , m , g^2 をピンニングパラメータとして理論値を計算し、算出した理論値と実験結果を比較することでパラメータを決定した。

表 4.1 に解析によって決定したピンニングパラメータを示す。

表 4.1: ピンニングパラメータ

試料	A_m	σ^2	γ	m	g^2
#1	4.45×10^{11}	7.30×10^{-3}	0.625	2.55	1
#2	5.32×10^{11}	7.41×10^{-3}	0.641	2.45	1
#3	4.40×10^{11}	7.33×10^{-3}	0.641	2.45	1
#4	4.10×10^{11}	7.30×10^{-3}	0.641	2.45	1
#5	3.88×10^{11}	7.19×10^{-3}	0.643	2.38	1

4.2 E - J 特性の比較

20 K および 30 K における E - J 特性の理論値と実験結果の比較を図 4.1 から図 4.5 に示す。図 4.1 から図 4.5 より、理論値と実験値は近い値をとっていることが読み取れる。このことから、理論によって実験結果がよく説明されていると判断できる。

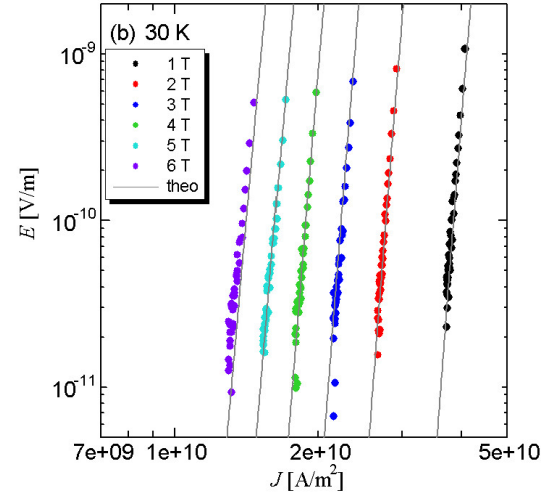
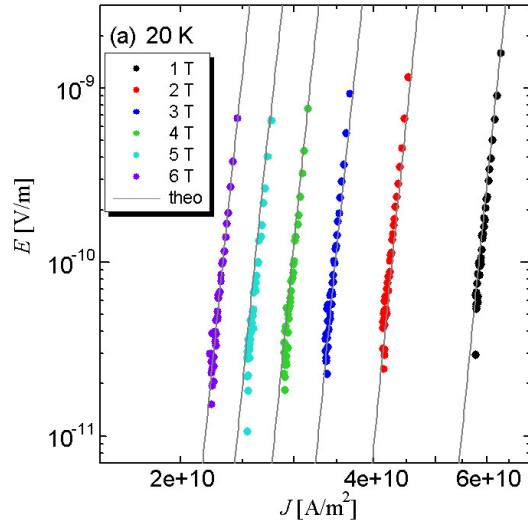


図 4.1: #1 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット: 実験値、実線: 理論値)

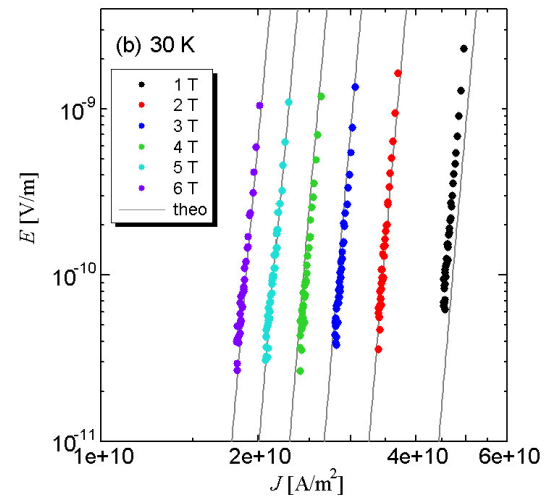
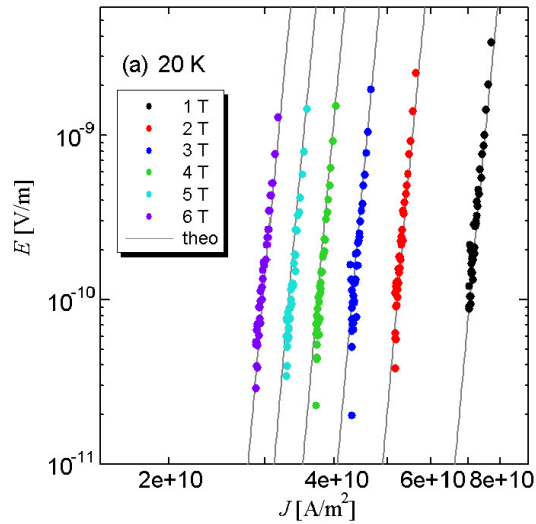


図 4.2: #2 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット: 実験値、実線: 理論値)

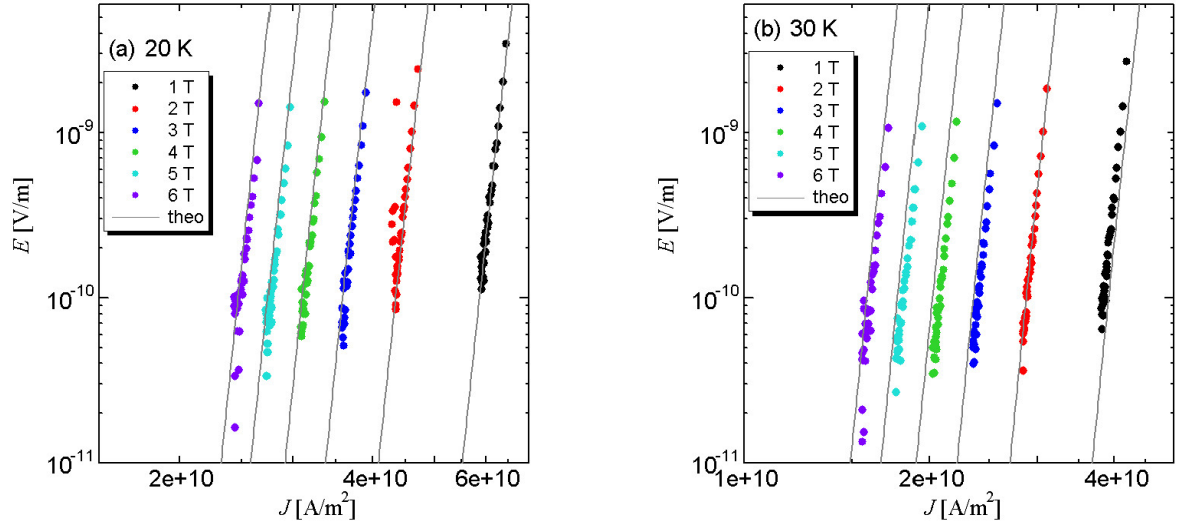


図 4.3: #3 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット:実験値、実線:理論値)

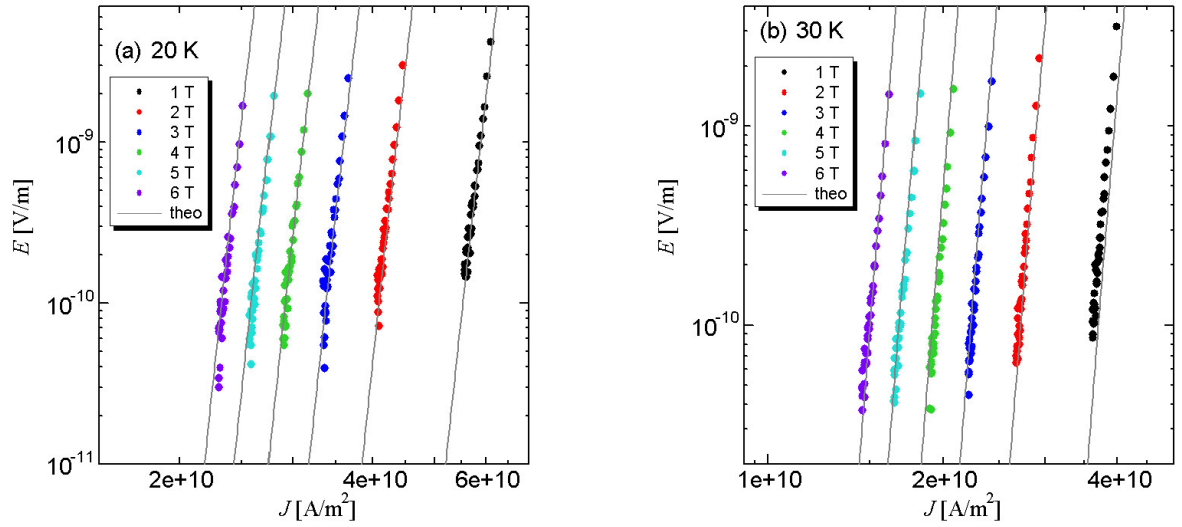


図 4.4: #4 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット:実験値、実線:理論値)

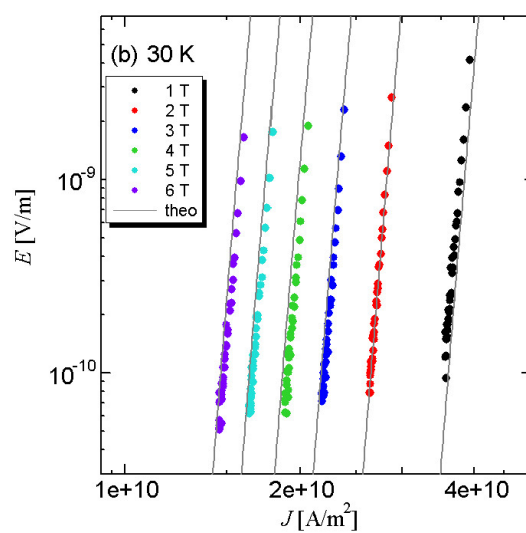
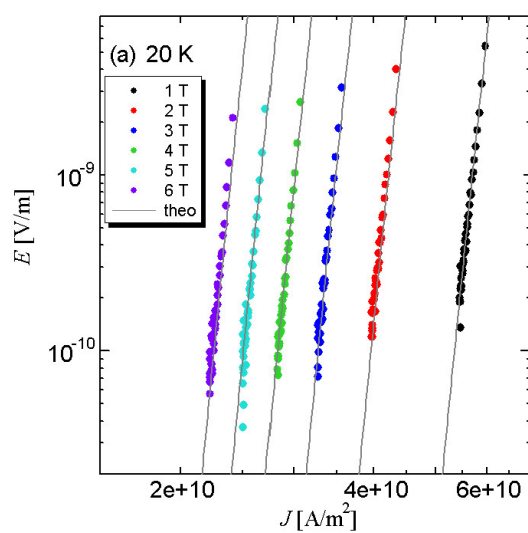


図 4.5: #5 の (a)20 K および (b)30 K における E - J 特性の実験値と理論値 (プロット:実験値、実線:理論値)

4.3 J_c - B 特性の比較

20 K および 30 K における J_c - B 特性の理論値と実験結果の比較を図 4.6 ~ 図 4.10 に示す。ここで、理論値の J_c は、4.2 節で示した E - J 特性の理論値から、電界基準値 $E_c = 10^{-9}$ として算出したものを用いている。

図 4.6 ~ 図 4.10 より、0 T 近傍において、実験値の J_c と比較すると理論値の J_c の値が非常に大きくなっていることが読み取れる。これは (1.10) 式における磁界依存性の仮定によるものであると考えられる。すなわち、 $\gamma=1$ の場合を除いて、 $B=0$ で J_{c0} が発散するためである。一方で、0 T 近傍以外の磁界の大きさに対する J_c の値において、理論値と実験値は近い値をとっていることが読み取れる。このことから、理論によって実験結果がよく説明されていると判断できる。

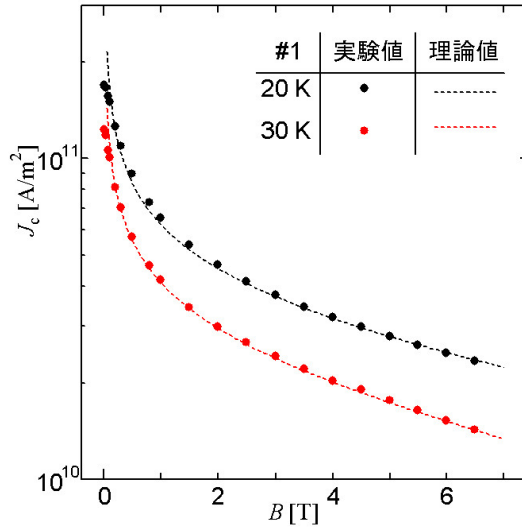


図 4.6: #1 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット: 実験値、破線: 理論値)

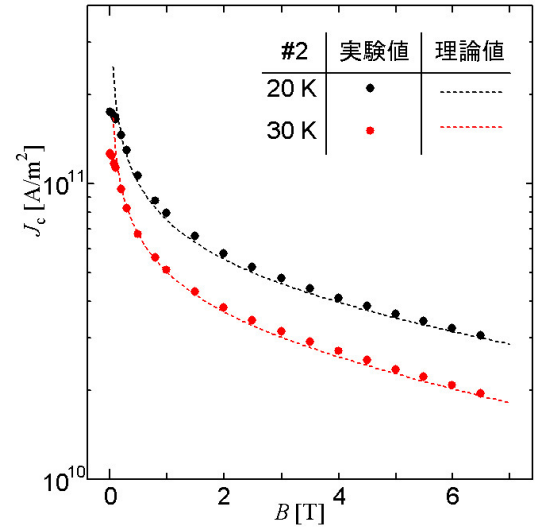


図 4.7: #2 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット: 実験値、破線: 理論値)

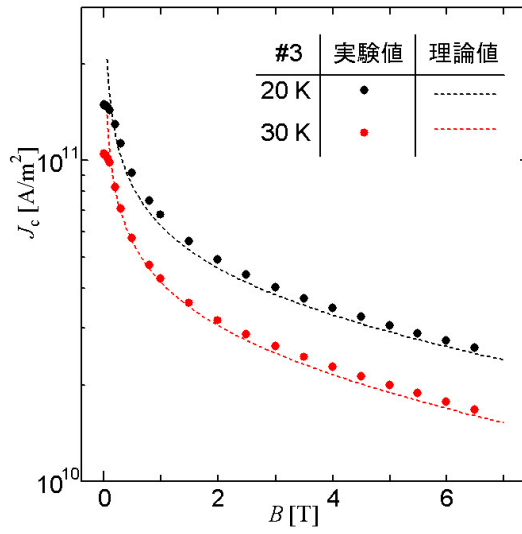


図 4.8: #3 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット: 実験値、破線: 理論値)

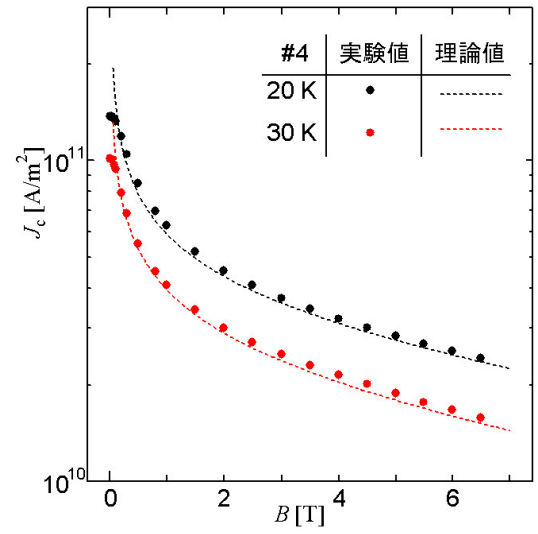


図 4.9: #4 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット: 実験値、破線: 理論値)

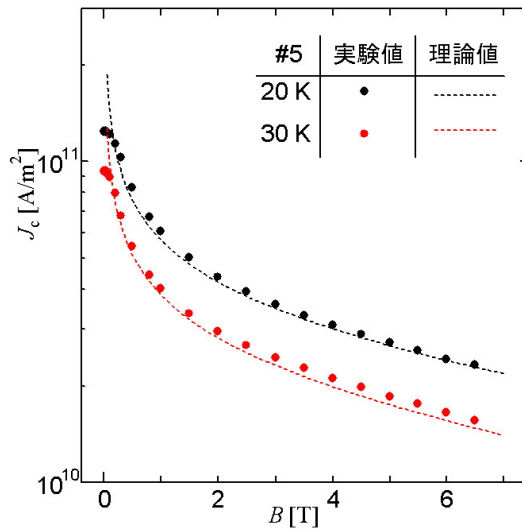


図 4.10: #5 の 20 K および 30 K における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 (プロット: 実験値、破線: 理論値)

4.4 見かけのピンポテンシャルの比較

20 K および 30 K における見かけのピンポテンシャル U_0^* の理論値と実験結果の比較を図 4.11 および図 4.12 に示す。理論値の U_0^* は理論によって算出した E - J 特性の値から磁化緩和特性を逆算し、実験結果と同様の方法で計算して得たものである。

図 4.11 および図 4.12 より、理論値の U_0^* において、20 K および 30 K とともに、低磁界では超伝導層の薄い試料の U_0^* が高くなり、高磁界では超伝導層の厚い試料の U_0^* が高くなる傾向が説明できていることが読み取れる。特に、理論値において、20 K では U_0^* が 0.07 eV 程度の値をとり、30 K では 0.105 eV 程度の値をとっていることから、理論値によって実験値をほぼ定量的に説明できていると判断できる。

また、図 4.11 より、20 K において実験値の U_0^* は高磁界になるほど U_0^* の値が大きくなる傾向があることが読み取れる。一方で、理論値の U_0^* は実験値の U_0^* と比較すると高磁界における U_0^* の上昇が見られないが、高磁界で U_0^* の値が上昇するという傾向は説明できていることが読み取れる。また、図 4.12 より、30 K において実験値の U_0^* は低磁界では U_0^* の値が上昇するが、高磁界では U_0^* の値が減少する傾向があることが読み取れる。一方で、理論値の U_0^* は、20 K の理論値と実験値の関係と同様に変化の幅は実験値と比較すると小さいが、低磁界で U_0^* の値が上昇し、高磁界で U_0^* の値が減少する傾向が説明できていることが読み取れる。

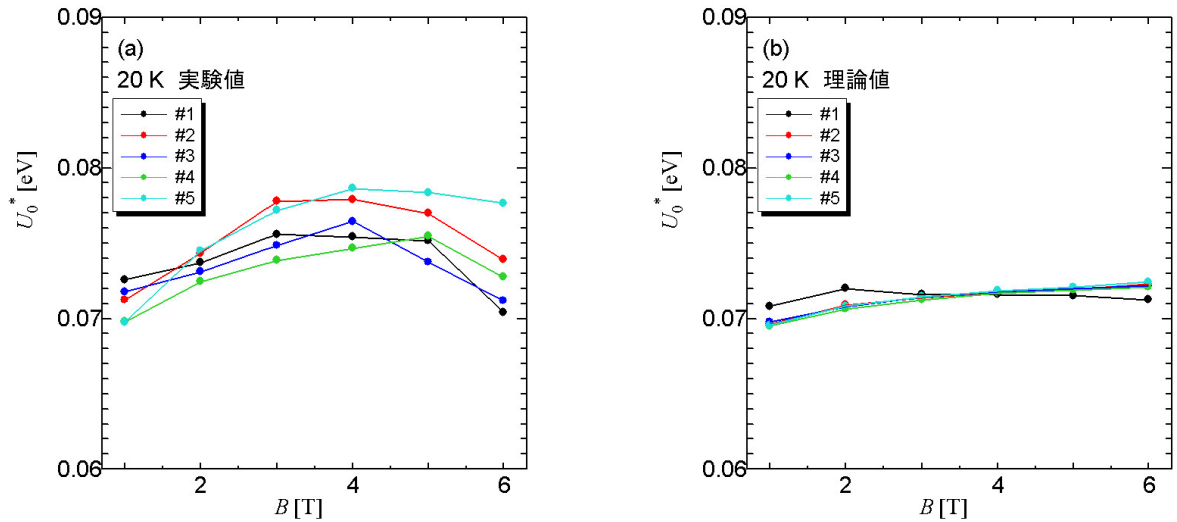


図 4.11: 20 K における見かけのピンポテンシャル U_0^* の (a) 実験値と (b) 理論値

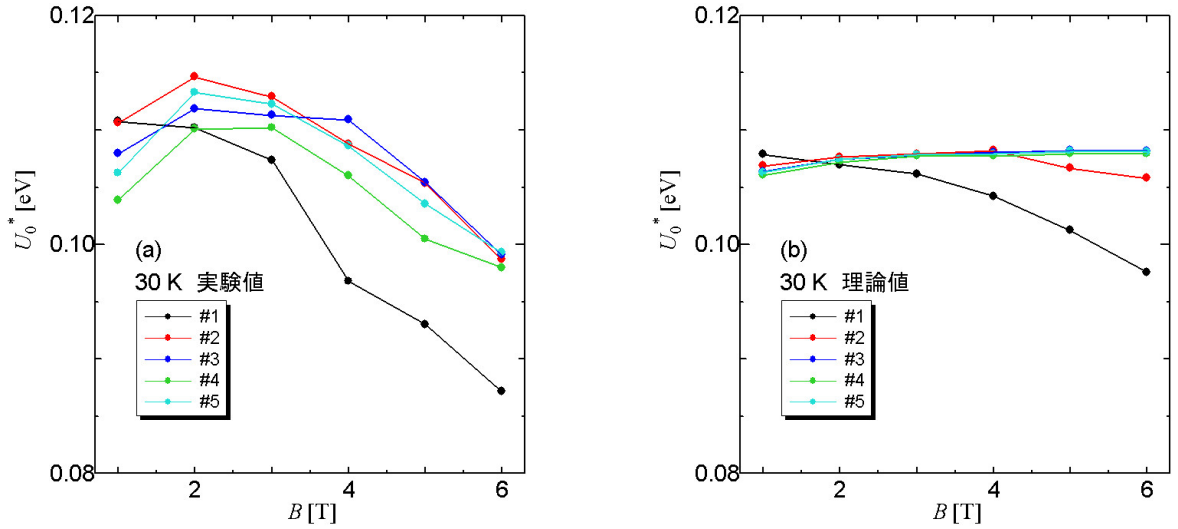


図 4.12: 30 K における見かけのピンポテンシャル U_0^* の (a) 実験値と (b) 理論値

また、1 T における各温度の U_0^* の理論値と実験値を比較した。その比較を図 4.13 に示す。ここで、実験値は 20 K および 30 K、理論値は 10 K ~ 40 K までの範囲で算出したものを使用している。そして、図 4.13 における理論値は表 4.1 に示すパラメータを用いて (1.31) 式および (1.33) 式を用いてピンポテンシャル U_0 を計算し、算出した U_0 を (1.46) 式に代入することで得られた値を用いている。

図 4.13 より、実験値の絶対値よりも理論値の絶対値が大きくなっていることが読み取れる。これは、理論値の計算に用いている J_{c0} の最頻値が緩和を支配している低い J_c の値よりも大きいことが影響していると考えられる。また、実験結果の U_0^* の値が温度の増加とともに直線的に増加しており、理論予想よりも実験結果の温度依存性が強いことが読み取れる。これには、 g^2 が影響しているという議論がある [6]。

応用の際に緩和特性が重要なパラメータとなるのは、SMES である。SMES が計画されている環境は、20 K において 10 T 程度の高磁界である。前述した通り、 U_0^* の値は、20 K および 30 K とともに 6 T の磁界では超伝導層の厚い試料のほうが高い値をとることがわかっており、さらに磁界の値が大きくなった場合において、超伝導層の薄い試料と厚い試料の U_0^* の値の差は大きくなると予想される。このことから、SMES への応用には、超伝導層の厚い試料が有利であると考えられる。

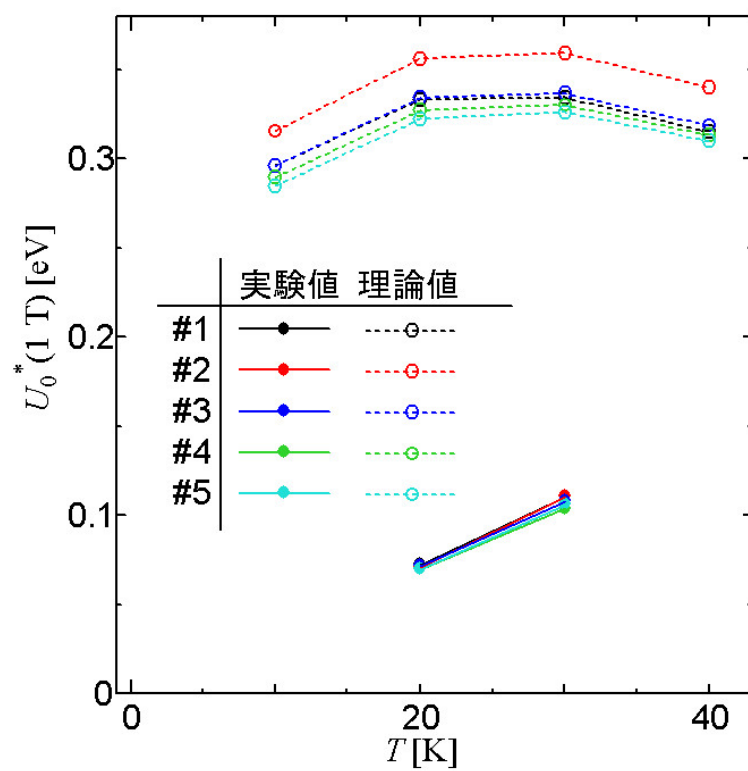


図 4.13: 1 T における各温度での見かけのピンポテンシャルの実験値と理論値の比較

4.5 ピンニングパラメータ

4.2 節および 4.3 節で示したように、磁束クリープ・フローモデルを用いた解析結果によって実験結果がよく説明できていることがわかった。したがって、解析によって決定したピンニングパラメータについて考察する。

表 4.1 より、ピン力の大きさを示す A_m の値は超伝導層の厚さに依存せず、低磁界における臨界電流密度 J_c の値の関数と A_m の値の大小関係が一致していることが読み取れる。また、ピン力の分布を示す σ^2 の値は超伝導層の厚さに依存せずほぼ同じ値をとっているが、 A_m の値と同様に、低磁界における J_c の値の大小関係と σ^2 の値の大小関係がほぼ一致していることが読み取れる。これは CVD 法によって超伝導層を作製していることが影響していると考えられる。CVD 法は化学反応を利用して超伝導層を成膜するが、そのときに基板温度等の条件によって成膜される超伝導層の状態が変わる。今回の場合、 A_m と σ^2 の関係から、その作製条件が #2 の超伝導層厚である $0.75 \mu\text{m}$ で有効に働くピンを多く含んだ状態になるような作製条件となっており、他の試料では有効に働くピンが少ない状態で成膜されているのではないかと考えられる。また、表 4.1 より、磁界依存性を示す γ および温度依存性を示す m の値はほぼ同様の値をとっているが、#1 が磁界依存性および温度依存性が最も低く、#5 が磁界依存性および温度依存性が最も高く、#2~4 は #1 と #5 の間の値をとっていることが読み取れる。これは温度依存性と磁界依存性は磁束クリープによる影響に関わる値であることから、超伝導層の厚さによって磁束クリープの影響が異なることが原因であると考えられる。以上のことから、ピン力の強い試料ほど低磁界での J_c の値が大きく、また、超伝導層の薄い試料の見かけのピンポテンシャル U_0^* よりも超伝導層の厚い試料の U_0^* の値が高磁界において高くなるという実験結果が理解される。

第5章 まとめ

本研究では、CVD 法によって作製された YGdBCO コート線材に対して SQUID 磁力計を用いて測定を行った。また、測定によって得られた実験結果に対して、磁束クリープ・フローモデルによる理論解析を行い、実験結果と解析結果を比較した。その結果としてわかったことを以下にまとめる。

- 低磁界における臨界電流密度 J_c は超伝導層厚が薄い試料で高い値をとる傾向があることがわかった。また、解析結果より決定したフィッティングパラメータにおいてピン力を示す A_m の値と低磁界における J_c の値を比較すると、その大小関係がおおよそ一致していることがわかった。このことから、低磁界の J_c は各試料におけるピン力によってほぼ決定され、低磁界の J_c に対する超伝導層厚の影響は少ないと考えられる。
- 高磁界における J_c は低温においては超伝導層の薄い試料で高い値をとり、高温においては超伝導層の厚い試料で高い値をとる傾向があることがわかった。また、解析結果より決定したフィッティングパラメータにおいて温度依存性を示す m の値と磁界依存性を示す γ の値が超伝導層厚によらず、ほぼ一定の値となっていることがわかった。このことから、高磁界における J_c は超伝導層厚に強く依存し、磁束ピンニング機構の違いによる影響が大きいと考えられる。したがって、線材を使用する環境が高磁界下である場合は、超伝導層厚の厚い線材が有利になると考えられる。
- 20 K における見かけのピンポテンシャル U_0^* は、低磁界では超伝導層厚の薄い試料ほど高い値をとり、高磁界では超伝導層厚の厚い試料ほど高い値をとる傾向があることがわかった。また、 $\#1$ 以外の試料では高磁界になるほど U_0^* の値が大きくなる傾向があることもわかった。 $\#1$ のみ他試料と U_0^* の磁界に対する値の傾向が異なるのは、 J_c - B 特性の実験結果から、20 K において $\#1$ の磁界依存性が他試料と比較して大きく異なることより、磁束ピンニング機構の違いによる影響があると考えられる。このことから、低温において J_c が高くとも、緩和特性に対する超伝導層厚の影響は大きく、無視できるものではないと考えられる。
- 30 K における U_0^* は、20 K における U_0^* の値と同様に、低磁界では超伝導層の薄い試料ほど高い値をとり、高磁界では超伝導層厚の厚い試料ほど高い値

をとる傾向があることがわかった。一方で、20 K と異なり、全試料において、低磁界で大きく U_0^* の値が上昇するが、高磁界では U_0^* の値が減少する傾向があることがわかった。 J_c - B 特性の実験結果から、30 K において #1 以外の試料で J_c の磁界依存性に大きな変化が見られないため、 U_0^* の高磁界における減少傾向は磁束ピンニング機構の違いによるものではないと考えられる。また、 U_0^* の値が増加から減少に転じる磁界の値は超伝導層厚によって異なり、#1 が最も低い値であり、#4 が最も高い値となっていることがわかった。最も厚い試料である #5 が #4 よりも U_0^* のピークとなるような磁界の値が小さいのは、解析結果より #5 のピン力を示す A_m の値が他試料と比較して大きく下がっていることから、超伝導層厚に対して J_c の値が小さくなりすぎていることが影響していると考えられる。

- 今回の研究では、20 K と 30 K で測定を行い、 U_0^* の値を算出した。20 K の U_0^* において、#1 と #2 ~ #5 で U_0^* の磁界依存性が異なるのは、磁束ピンニング機構の違い、すなわち 2 次元ピンニングと 3 次元ピンニングの違いによるものだと推測される。一方で、30 K の U_0^* が高磁界になるほど値が減少する傾向は磁束ピンニング機構の違いでは説明できないと考えられる。しかし、温度が上がるほど U_0^* が U_0 に近づく傾向より、20 K から 30 K へと温度が上がったときに、高磁界になるほど値が下がる傾向が出ているのは妥当であると考えられる。このことから、30 K よりも高い温度で測定を行い、 U_0^* を算出した場合、低磁界における U_0^* の値の上がり幅が小さくなり、高磁界になるほど U_0^* の値が減少する傾向は強くなるのではないかと推測される。
- これらの結果から、臨界電流密度特性が重要なパラメータであるケーブル等への応用に際して、高温高磁界下で利用する場合は超伝導層厚の厚い試料が有利であり、一方で、低温低磁界下で利用する場合は超伝導層厚の薄い試料が有利であると考えられる。また、緩和特性が重要なパラメータである SMES への応用に際しては、高磁界下での運用が基本であるため、超伝導層の厚い試料の方が応用に適していると考えられる。また、今回の解析結果より、低磁界における J_c の値と A_m の値に関係性があり、 A_m が高い値をとるほど J_c の値が高くなっていることがわかった。このことから、超伝導層厚の厚い線材において、 A_m が高くなるように作製できれば、高磁界下での緩和特性および臨界電流密度特性が向上するのではないかと考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なる御指導、御助言をして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、御協力をしていただいた小田部 莊司教授、木内勝准教授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、小田部研究室、木内研究室内の皆様に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.136
- [4] D.O. Welch, IEEE Trans. Magn. MAG-27 (1991) 1133
- [5] 高橋 祐治: CVD 法による YBCO 線材の磁化緩和特性に超伝導層厚が与える影響 [九州工業大学 卒業論文 2009]
- [6] 姫木 携造: CVD 法により作製された YBCO テープ線材の超伝導特性の超伝導層厚依存性 [九州工業大学 修士論文 2009]