

熔融法によるYBaCuO超伝導体の臨界電流密度に関する研究

倪, 宝荣
九州大学工学研究科電子工学専攻

<https://doi.org/10.11501/3088158>

出版情報：九州大学, 1991, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

溶融法による YBaCuO 超伝導体の
臨界電流密度に関する研究

倪 宝 榮

①

熔融法による YBaCuO 超伝導体の
臨界電流密度に関する研究

倪 宝栄

平成 3 年 11 月

電子工学専攻 博士後期課程

目次

第 1 章	序論	1
1.1	酸化物高温超伝導体及びその臨界電流特性	3
1.2	YBaCuO の臨界電流特性についての研究の現状及び問題点	5
1.2.1	溶融法とそれによる臨界電流密度の向上	5
1.2.2	バルク試料における電流経路の細分化問題	8
1.2.3	磁束ピン止め機構の解明問題	9
1.3	本論文の目的及び構成	11
第 2 章	MPMG 法による YBaCuO 試料の作製とその微細構造	14
2.1	YBaCuO バルク試料の作製	15
2.1.1	MPMG 法による試料の作製	15
2.1.2	焼結体及びその作製	19
2.2	MPMG 法試料の臨界温度とその微細構造	20
2.2.1	臨界温度	20
2.2.2	結晶性と微細構造	23
2.3	まとめ	29
第 3 章	臨界電流密度の測定法の再検討	30
3.1	酸化物超伝導体における各評価法とその妥当性	31
3.2	AC 法による臨界電流密度の評価法の改良	34
3.2.1	臨界状態モデルと従来の AC 法	35
3.2.2	AC 法における幾つかの改良	39

3.2.3	臨界電流密度の異方性の評価	44
3.2.4	$b - \lambda'$ 曲線の特性	48
3.2.5	測定結果の解析	54
3.3	交流帯磁率測定による臨界電流密度の評価	56
3.3.1	交流帯磁率測定	56
3.3.2	交流帯磁率と臨界電流密度	60
3.4	まとめ	62
第 4 章	弱結合特性の評価	64
4.1	履歴効果による評価	64
4.1.1	焼結体試料における履歴効果の機構	65
4.1.2	実験的検証	69
4.1.3	熔融法試料における履歴効果	76
4.2	縦磁界効果による評価	80
4.2.1	縦磁界効果と弱結合	81
4.2.2	弱結合の評価	84
4.3	まとめ	85
第 5 章	量子化磁束の可逆運動の影響	88
5.1	高温での磁化特性における異常	88
5.2	臨界状態モデルからの逸脱	92
5.2.1	量子化磁束の可逆運動	92
5.2.2	AC 法による評価上の制限についての考察	96
5.3	交流帯磁率の特異性	101
5.3.1	交流損失と交流帯磁率	101
5.3.2	焼結体粉体の交流帯磁率虚部 χ''	108
5.3.3	熔融法試料についての考察	111
5.4	まとめ	115

第 6 章	溶融法 YBaCuO における臨界電流特性	117
6.1	臨界電流密度の異方性	118
6.2	パーコレーション問題	121
6.3	磁束ピン止め特性	126
6.3.1	臨界電流密度の温度依存性	127
6.3.2	臨界電流密度の 211 相粒子密度と大きさ依存性	131
6.4	まとめ	136
第 7 章	総括	138
	謝辞	144
	付録 A AC 法による結晶粒内の臨界電流密度の評価	145
	参考文献	149
	記号表	155

第 1 章 序論

電力を始め、各種のエネルギーが大量消費される現代においては、これらの資源が有限であることを考えて、現有のエネルギーの効率的な使用と新しいエネルギー源の開発が社会的に急務の課題として求められている。最近それらの要求に対応してエネルギー貯蔵や核融合などの分野における研究が盛んに行われているが、その中で超伝導の応用が占める役割が非常に大きい。

超伝導という物理現象を工学的な応用に結び付けたのは、超伝導状態での直流電気抵抗がゼロという基本的な性質である。高エネルギーに伴う大電流が必要とする核融合用大型マグネットやエネルギー貯蔵用大型マグネットなどに、電気抵抗によるエネルギーの散逸が極めて小さい超伝導体は理想的な材料といえよう。

そのほかに、医療用 MRI (磁気共鳴イメージング装置) の磁界の発生や高エネルギー物理学における基礎研究用の加速器にも超伝導マグネットが使われており、電力システムにおいて、発電、送電や変電などのプロセスにも超伝導の応用についての研究が積極的に行われている。

このような応用を実現するためには、超伝導材料に対して大きい臨界電流密度や高い上部臨界磁界、それに併せて経済的な観点から高い臨界温度をもつことなどが要求されている。しかし、従来の NbTi や Nb₃Sn などの金属系超伝導材については、上部臨界磁界が低い上、高価な液体ヘリウム温度付近の極低温でしか超伝導状態にならないので、工学的な応用が部分的に実現されているとはいえ、産業社会に革命的な貢献をもたらすにはほど遠い状態であった。

1986 年酸化物高温超伝導体が発見され [1,2], 超伝導の工学的な応用が新たな局面を迎えた。上部臨界磁界や臨界温度が従来の超伝導材料よりはるかに高いことから、高磁界領域での使用と安価な液体窒素などの冷媒での使用が期待できる

という大きなメリットがあるからである。このため、従来の超伝導材に取って代わり、超伝導工学の分野で大きな役割を果たすと期待され、酸化物超伝導体についての様々な分野での研究が精力的に行われている。この新しい材料のパワー応用への鍵を握っているのは臨界電流密度の向上及びそれに基づく線材化の実現である。全般的に見れば、現段階では酸化物超伝導体の臨界電流密度はまだ実用レベルに達していないが、材料の潜在的な能力が十分あるだけに、臨界電流密度の向上への期待が大きく、酸化物超伝導体の将来の見通しは非常に明るいと言えよう。

現段階では、Bi系のテープ線材において4.2K、30Tで $2 \times 10^9 \text{A/m}^2$ の臨界電流密度が達成されている。材料の上部臨界磁界が高いため、これらのマグネットは従来の超伝導材によるマグネットよりかなり高い磁界を発生することができる。と期待される。また、液体窒素温度で使用するマグネットの開発も進められ、1Tクラスの実績が得られているが、この場合ピン止めが弱いこと、磁束クリープが著しいこと、そして顕著な弱結合が存在する等のために臨界電流密度が小さく磁界特性も劣るが、今後のこのような問題の解決に従い、液体窒素で使用する高磁界超伝導マグネットも夢ではない。

一方、従来の材料では考えられない応用も開発されつつある。最近、熔融法によるYBaCuOバルク材を用いたベアリング、フライホイール、搬送装置などへの応用が話題になっている。これは大きな臨界電流密度をもつバルク材が磁石に大きな反発力を及ぼすことを利用している。実験段階で100Wh程度の電力を貯蔵できる小型の磁気浮上フライホイールが試作されているが、より実用に近いものが期待される。

このように、酸化物超伝導体のパワー応用に関する現状での最大の急務はその臨界電流密度の向上である。本章では、まずこの方面の研究の現状と問題点について概観し、次にそのような背景の下に現状を改善するために行った本研究の目的と内容について概説する。

1.1 酸化物高温超伝導体及びその臨界電流特性

臨界温度が液体窒素温度より高い酸化物高温超伝導体で、現在応用に向けて研究が活発に行われているものとしては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ という Y 系のものと、Bi-Sr-Ca-Cu-O の Bi 系のもの (中には $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ の臨界温度が 80K 級の 2212 相と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ の臨界温度が 110K 級の 2223 相とがある), そして Bi を Tl に置換した Tl 系のものがある. いずれも超伝導性が発生する層状の CuO_2 面とペロブスカイト構造をもち、結晶構造に強い異方性をもつ物質である.

これらの物質は臨界温度が高いだけでなく、共に第 2 種超伝導体で、その上部臨界磁界が非常に高く、例えば Y 系の場合、4.2K で数百 T にもなると予想され、液体窒素温度 (77.3K) でも数十 T に達するとみられる. ただし、結晶構造に強い異方性があるせいか、上部臨界磁界にも顕著な異方性が観測されている.

酸化物超伝導体の臨界電流密度について、従来の磁束ピン止めに関する理論を用いて概算した結果、Y-Ba-Cu-O の場合、4.2K では従来の超伝導材をはるかに上回り、磁界依存性も優れているものが得られる可能性があると言われている [3]. 77K でも低磁界で 4.2K での NbTi に近く高磁界でそれを上回る特性が得られると予想される (図 1.1 を参照). 実際 Y 系薄膜においては、既にこの理論的な予想とほぼ一致した臨界電流密度が得られている [4,5,6].

しかし、バルク試料の場合、抵抗法の測定で得られた臨界電流密度は理論値よりだいぶ小さい. 特に Bi 系超伝導体においては、液体窒素温度付近になると、臨界電流密度が更に急激に減少し、磁界依存性が悪化する. Y 系の場合でも比較的に高い臨界電流密度をもつ熔融法試料 [7] は現時点では $2.4 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ (1T, 77.3K) で、Y 系の薄膜に比べて少なくとも 1 桁以上小さい. このようにバルク試料の臨界電流密度が予想より低く出るのは、主に試料内に存在する弱結合などによる複雑な電流経路と、ピン止めの不十分性によるものであると考えられている.

にもかかわらず、酸化物超伝導体が発見されて以来数年の間で、臨界電流密度の

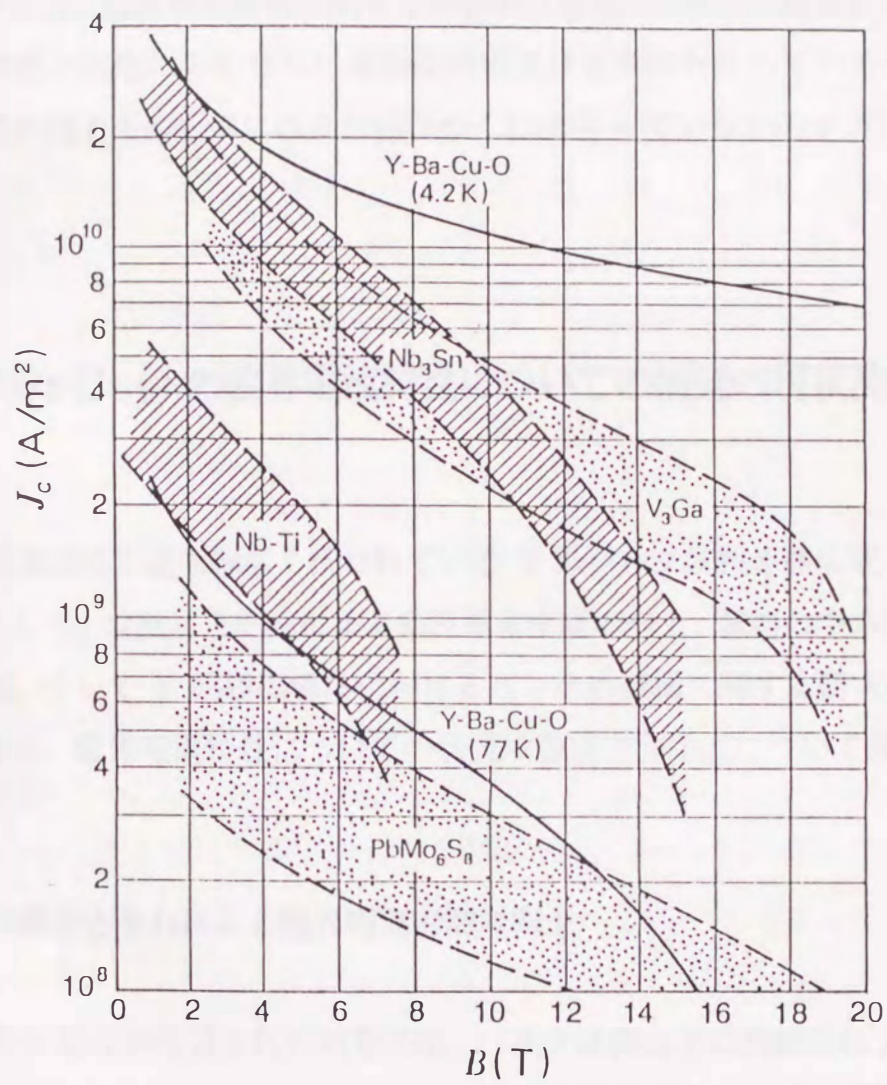


図 1.1 理論的に概算された Y-Ba-Cu-O の臨界電流密度及びそれと従来の超伝導材との比較 [3]

向上はかなり早いペースで進められている。その背景には、従来の技術や経験がこの新しい物質の製造工程に多く取り入れられていることは見落せないであろう。しかしその一方、臨界電流特性に関する理論的な研究、とりわけ磁束ピン止め機構などの工学的な応用に欠かせない基礎面の研究は活発に行われているものの、臨界電流密度の向上そのものにはまだ結びつくには至っていないのが現状である。

1.2 YBaCuO の臨界電流特性についての研究の現状及び問題点

本節は従来研究が最も幅広く行われている Y 系バルク試料を例にとって、本研究の背景として、熔融法とそれによる臨界電流密度の向上、試料の中の電流経路の細分化問題、そして Y 系超伝導体におけるピン止め機構に関する研究の概況の 3 つの方面から、臨界電流特性についての研究の現状や問題点について述べる。

1.2.1 熔融法とそれによる臨界電流密度の向上

酸化物超伝導体が発見された初期の頃、バルク試料は主に焼結法によって製作されていた。しかし、このような試料はかなり多孔質のものであり、試料超伝導部分の密度は理論計算値 [8] の 70%程度に留まっている上、多結晶の試料になっており、結晶粒界面で輸送電流密度が著しく低下する。これらの問題を克服するためには、製作工程において試料の組織制御を行う必要があり、そこで考案されたのが熔融法である。

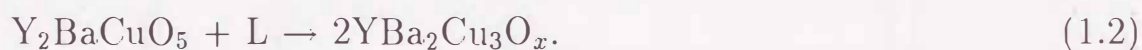
熔融法には主に MTG 法 (Melt Textured Growth)[10,11], QMG 法 (Quench and Melt Growth)[12,13], そして MPMG 法 (Melt-Powder-Melt-Growth)[14] がある。MTG 法は 123 組成の YBaCuO 焼結体を 1100°C 前後まで加熱し、部分熔融させた後降温過程で方向凝固させる方法であり、QMG 法は MTG 法の部

分熔融の前に、1400°C 前後で原料を完全熔融させた後急冷 (quench) を行うというプロセスをつけ加えた形になる方法である。また、MPMG 法は QMG 法を基に急冷した後、熔融体を一旦粉碎し成形してから部分熔融を行う方法である。

いずれの方法も 1100°C 前後での部分熔融というプロセスがあり、これがいわば核心となる部分である。ここでは、重要な包晶反応が起こり、YBaCuO の 123 相が生成する。YBaCuO の 123 相と 211 相を結ぶ擬 2 元相関係状態図を図 1.2 のようになっていると考えられている [12]。この相関係では、123 相の生成は 2 段階に分かれて包晶反応によって起こっている。高温から低温へという順に、最初の包晶反応では Y_2O_3 と液相 (L: CuO + BaO) が反応して 211 相が生成する。



次に、1000°C 以下の温度で、211 相と液相との包晶反応が起こる。



このように 123 相は (1.2) 式で示したように 211 相と液相との包晶反応によって生成するが、この包晶反応において、211 相と液相が反応して生成した 123 相が界面になって 211 相と液相との接触を遮断してしまい、新たな反応ができなくなるということも生じ得るので、それを防ぐために、211 相と液相との接触面積をできるだけ大きくすること、つまり 211 相を液相の中にできるだけ細かく均一に分散させる必要がある。

このために、QMG 法ではまず原料の 123 相を高温 (~ 1400°C) で溶かし、微細な Y_2O_3 と液相との混合体を作り、急冷することによって Y_2O_3 の凝固過程での粗大化を防ぐ。次に部分熔融で (1.1) 式で示した包晶反応を利用して、 Y_2O_3 と液相との反応で微細な 211 相を生成させるという工夫がなされてきた。この Y_2O_3 や 211 相を更に制御して均一に微細化し分散させるために、熔融急冷した後、熔融体を機械的に微細に粉碎してよく混合するというプロセスをつけ加えたのが MPMG 法である。この方法だと、粉碎で得られる粉体の大きさやその均一度などを制御することによって 211 相の大きさとその均一度を定性的に制御することができると考えられる。そのことは 123 相の連続的な成長に寄与しているだ

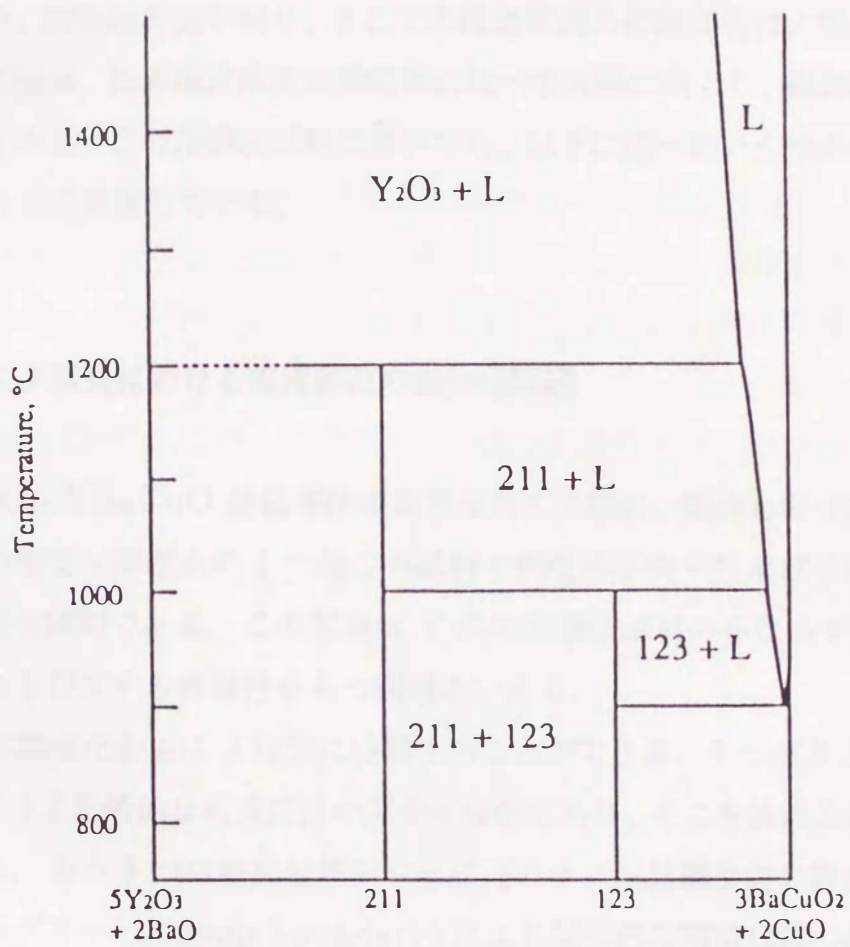


図 1.2 YBaCuO の 123 相と 211 相を結ぶ擬 2 元相関係状態図

けではなく、211 相が臨界電流密度の向上につながる磁束ピン止め中心として働く場合の最適化問題にも意義が大きい。

熔融法試料の特徴として、超伝導部分の密度が理論値のほぼ 100%に近く非常に緻密にでき、結晶の c 軸が広い範囲でほぼ揃っており、単結晶的になっている。このことから、結晶粒界面が減り、そこでの輸送電流の抑制問題は大幅に改善されている。その結果、臨界電流密度は焼結体に比べて大幅に向上し、磁界依存性も改善された。しかし、この熔融法試料においても、以下に述べるいくつかの重大な問題点が依然として存在している。

1.2.2 バルク試料における電流経路の細分化問題

熔融法による YBaCuO 超伝導体の実用を考える際に、解決しなければならないいくつかの重要な問題点の 1 つはこの試料の組織的不均一性及びそれによる電流経路の細分化問題である。この問題は Y 系の熔融法試料のみならず、他の酸化物超伝導体にも存在する普遍性をもつ問題といえる。

電流経路の細分化を主に 2 種類に分類することができる。1 つはクラックや常伝導相などによる局所的な電流経路の完全な分断であり、そこを流れる超伝導電流はゼロである。もう 1 つは結晶粒界面や結晶内のサブ結晶構造間の界面であるドメイン・バンダリー (domain boundary) による局所的な電流経路の部分的な分断であり、その部分はある減衰率をもって超伝導電流を流すことができるが、温度と磁界に依存し、高温あるいは高磁界では、超伝導電流がゼロになる性質をもっていると考えられる。この他に、微細構造の観察では直接見えないが、臨界電流密度が局所的に小さい部分もあると思われ、これらを第 1 のものと区別して弱結合と呼んでいる。

Y 系熔融法試料の場合、この 2 種類の電流経路の細分化が共に存在している。これらの影響として、

1. 全体の電流経路からみれば、電流の流れはパーコレーティブな挙動を示し [9],

試料全体で平均した臨界電流密度は磁束ピン止めによる臨界電流密度より小さくなる。

2. 印加磁界の履歴によって、臨界電流密度の磁界依存性に履歴効果が現れる [15,16,17]。すなわち、増磁過程にあるときの臨界電流密度は減磁過程にあるときのそれより小さくなる。
3. 交流損失や交流帯磁率等の実測値は臨界状態モデルに基づく理論的予想値からはずれ [18]、交流帯磁率の虚部の温度依存性に現れるピークが、印加交流磁界の振幅が小さくなるにつれて、高温側にシフトすると同時に小さくなっている。また、比較的高い温度では試料内の磁束分布が臨界状態モデルの記述に合わなくなるという異常性も観測される。その一例として、外部磁界が増加から減少に転じたときの磁化曲線の勾配が予想からはずれ、小さくなることがある [19]。

現段階では、試料の製作工程などにおける制限から、試料内の不均質な要素を全部取り除くことは殆ど不可能と思われ、この材料が線材化され実用化されても、このような不均質な要素は何らかの形で存在すると予想される。したがって、工学的応用において、それらの不均質性が臨界電流特性に及ぼす影響を総合的に考察し把握する必要があるが、従来のこの問題に関する研究は極めて不十分な段階に留まっている。

1.2.3 磁束ピン止め機構の解明問題

もう1つの問題点として指摘されているのは、酸化物超伝導体バルク材におけるピン止め機構の早急の解明である。現に、バルク試料の臨界電流密度は薄膜のそれより1桁以上小さく、特に高温領域では、まだ 10^8 A/m^2 のレベルに留まっている。これについては、弱結合などによる臨界電流密度の抑制効果の他に、ピン止めの不十分さも一因になっていると考えられる。臨界電流密度を向上させるには、

この材料におけるピン止め機構を明らかにし、積極的にピン止め中心を導入し最適化することによって、ピン止め力密度を上げる必要がある。

Y系酸化物においてピン止め中心として考えられる候補には、結晶の双晶面 [20]、211相分散粒子 [21,22]、結晶転位や積層欠陥 [23,24]、酸素欠損による欠陥 [25] 及び微小クラック [26] などがある。

211相粒子については、常伝導の不純物として個々の粒子は非常に大きな要素的ピン止め力をもっており、温度にもそれほど依存せず、高温領域では主なピン止め中心として期待されるが、粒子のサイズは超伝導コヒーレンス長よりはるかに大きく、ピン止め中心としての分布密度もかなり低いので、全体の巨視的ピン止め力密度はまだ非常に低いレベルにあるといえる。結晶の双晶面もピン止めに寄与し、特に高い温度では強いピン止め中心として働く [27,20] が、強い方向性があるため、有効的に効く方向の角度の幅はわずか数度である。一方、結晶に含まれる他の各種の欠陥は211相粒子などの比べ非常に小さいので、ピン止めの効率はかなり高いと思われるが、温度依存性が強く、高温領域ではそれらのピン止めへの寄与は殆ど観測されない。

また、酸化物超伝導体の結晶格子のもつ固有の周期性により超伝導の秩序パラメーターが空間的に周期性をもち、結果的に磁束が凝縮エネルギーの小さいところにピン止めされるという本質的 (intrinsic) ピン止め機構 [28] も提唱されているが、多方面からの実験的な検証が求められている。

そのほかに、高い温度領域では磁束の熱活性によって磁束クリープが起こり、量子化磁束が運動することにより電圧が発生し電力損失がもたらされる。この磁束クリープは高温領域での酸化物超伝導体の応用にとって大きな障害になると危惧されていたが、磁束のピン止め力をある程度強くすれば、クリープ問題が改善でき、致命的な障害にならないだろうと考えられる。

以上述べたように酸化物超伝導体における磁束ピン止め機構についての研究は活発に行われており、ある程度の成果が得られたが、実用レベルまでの臨界電流密度の向上をサポートするにはまだ不十分であり、不明な点も数多く残っている。酸化物超伝導体を工学的に実用化するには、より詳細的定量的にピン止め機構を

考察し、それに基づいてピン止め力密度を向上させ、最適化することは不可欠な必要条件である。

1.3 本論文の目的及び構成

本研究は 1.2 節で述べた臨界電流特性の現状と問題点を踏まえて、材料の応用を念頭に、酸化物超伝導体の工学的応用に最も重要な臨界電流密度の実用レベルまでの向上及び線材化に関する研究の一環として

1. 臨界電流密度の従来の評価法を酸化物超伝導体に適用できるように改善する
2. 酸化物超伝導体に見られる電流経路の細分化問題について詳細に考察し、その細分化による臨界電流特性や磁気的特性への様々な影響を明らかにする
3. 酸化物超伝導体における磁束ピン止め機構、特に応用へのメリットの大きい高温領域での磁束ピン止め機構とピン止め中心の作用を解明する

の 3 つを目的として、酸化物超伝導体の臨界電流特性を中心に研究を行ったものである。

具体的には、Y 系の酸化物超伝導バルク材を試料として用いた。Y 系の材料を選んだのは、他の酸化物超伝導体に比べ、臨界電流密度の磁界依存性や温度依存性が非常に優れていることと、臨界電流密度の異方性が比較的小さく、基礎研究や実用材料として線材化する際有利なためであり、また、製作工程が簡単でより均質な試料が得易く、酸化物超伝導体の特有の様々な問題を究明解決していく研究対象として最適であるとの判断によるものである。試料製作方法には、現段階で最も良質な試料が得られている MPMG 法を主な方法として採用した。

本論文は 7 章から構成される。第 2 章では、以下の各章の研究に使用した試料の作製及び試作試料の結晶性や微細構造などについて述べる。試料作製は主に

MPMG 法を用いて行ったが、その際に、作製工程について詳しく考察し、目的の特性を得るために作製の際に行った工夫とその効果について述べる。次いで作製した MPMG 法試料について X 線回折やラウエ・パターンにより結晶の配向度を調べ結晶軸を決定し、偏光顕微鏡を用いて試料の微細構造を観察し試料内における 211 相粒子やクラックなどを定量的に調べた結果について述べる。

第 3 章では、臨界電流密度の測定方法の再検討を行い、それに基づいて改良を行った AC 法で酸化物超伝導体の臨界電流密度の評価を行ってその有効性を調べた結果について述べる。まず臨界状態モデルと従来の AC 法について説明した上、酸化物超伝導体を正確に評価できるように、測定方法について再検討し幾つかの改良を行った。それに基づき、バルク試料について磁束分布の記述に臨界状態モデルが成立すると考えられる 4.2K から 77K 前後までの温度領域で改良された AC 法による実験を行い、 $b - \lambda'$ 特性から臨界電流密度を評価したが、このプロセスについても考察し、改良の有効性を確認している。さらに、臨界電流密度に異方性がある場合、AC 法で評価する方法を考案している。また、併せて AC 法実験装置を用いて、交流帯磁率の虚部を測定し、その臨界状態モデルの下での臨界電流密度との関係を明らかにし、交流帯磁率測定による臨界電流密度の評価方法を AC 法測定の補助方法として確立している。

第 4 章では、酸化物超伝導体の大きな特徴の 1 つである弱結合問題について行った研究について述べる。弱結合は電流の流れる経路を部分的にまたは完全に閉ざし、バルクの臨界電流密度を低下させ、また磁界依存性を大きく劣化させるが、その詳細な特性の評価は微細構造の観察からは困難である。本章はまず臨界電流密度の履歴効果が弱結合によって生じる機構を明らかにし、履歴効果が弱結合の評価に有効なことを示している。しかし、この方法のみでは履歴効果を生じない電流特性の比較的良い弱結合の評価は困難であることも明らかになったため、次いで弱結合に敏感な縦磁界効果について考察を行い、その結果から弱結合特性を評価する方法について議論を行っている。

第 5 章では酸化物超伝導体で大きな問題になっている量子化磁束の可逆運動の影響について、磁束分布と交流帯磁率の 2 つの方面から行った研究の結果につい

て述べる。まず Y 系超伝導体の高温での磁化特性が臨界状態モデルからはずれる異常について述べ、それらの異常が量子化磁束の可逆運動によることを示し、AC 法による臨界電流密度測定の問題点を指摘する。また、量子化磁束の可逆運動が顕著な場合の交流帯磁率の虚部について、細分化された電流経路の大きさと臨界電流密度との関係を理論的に考察し、理論的に予想された結果を焼結体粉体と熔融法のバルク試料において実験的に検証した結果について述べる。

第 6 章では磁束のピン止め機構や特性などを含めた臨界電流特性について研究を行った結果について述べる。第 3 章に述べた酸化物試料に適するように改善した実験方法で得られた実験結果に基づいて、この材料の臨界電流密度に観測されている強い異方性問題や、弱結合やクラック等が依然存在しているときのマクロ的な電流特性に関わるパーコレーション問題について議論し、臨界電流密度の温度依存性、特に熔融法試料の窒素温度での応用を念頭において、高温側での磁束ピン止め特性及びその機構を明らかにしている。

第 7 章では従来と大きく異なる特徴をもつ酸化物超伝導体の臨界電流密度向上のための基礎面を固めるために、その臨界電流特性を詳細に評価する方法を確立する目的で行った本研究で得られた結論を総括して、今後の課題や研究方向を指摘する。

第 2 章 MPMG 法による YBaCuO 試料の 作製とその微細構造

熔融法によるバルク試料は他の作製方法による試料より組織的に良質である上、臨界電流密度が格段に大きく、その磁界依存性も優れている。本研究を遂行するに当たっては、特にピン止め機構などの研究において応用上不必要な微細組織面の欠陥による影響をできるだけ排除する必要があるなどの理由から、この種の試料が研究対象としては最適であると考えられる。熔融法には MTG 法、QMG 法、MPMG 法などがあり、それぞれ作製工程が異なるが、同じ製法でも作製プロセスでの微妙な違いで試料の特性に大きな変化をもたらすので、試料作製は研究の遂行に重要な意味をもつ。

さらに、臨界電流密度の異方性や磁束ピン止め特性などの定量的な評価には結晶軸の確定や 211 相粒子の分散に関する詳細な情報が必要であり、電流経路の細分化問題を議論するときもクラックなどの実体を把握しておかなければならない。このような意味で、作製した試料について、臨界温度などの基本的な性質の他に、微細構造の詳細な調査も必要である。

本研究では、熔融法の中で最も進歩した方法である MPMG 法を用いて、試料作製を行ったが、本章ではまずその作製工程について本研究の遂行に適するように工夫を加えた点も含めて詳しく述べる。ただし、クラックの粗密など質の微妙に異なる複数の試料も研究の遂行上必要となったが、それには熔融法試料の作製に技術的な蓄積のある新日鉄(株)に提供された QMG 法による試料を一部用いて試料の強化を計った。更に 4 章や 5 章に述べる研究では MPMG 法試料と比較検証するために Y 系の焼結体あるいはそれを粉碎して得られた粉体を作製して

用いた。

次に、作製した MPMG 法試料について X 線回折やラウエ・パターンにより結晶の配向度を調べ結晶軸を決定し、偏光顕微鏡を用いて試料の微細構造を観察し試料内における 211 相粒子やクラックなどを量的に明らかにした結果についても述べる。

2.1 YBaCuO バルク試料の作製

2.1.1 MPMG 法による試料の作製

熔融法の基本的なプロセスとその利点については、第 1 章の序論ですでに述べた通りである。ただ、実際の作製工程においては、各研究グループによって、条件や手順、原料などは様々で、それにそれぞれの目的に合わせた改良も施されており、必ずしも統一された製法にはまだなっていない。本研究では、いわゆる一般的な MPMG 法 [14] を基に試料作製を行った [31]。作製過程で具体的な装置や道具、温度設定などについては試行錯誤を繰り返して最適条件を探りながら作製方法を確定した。以下では最終的に採用した試料作製手順を説明する。

1. 熔融

原料粉には市販の 123 相粉末 (フルウチ化学 (株) 製) を用いた。粉末を熔融するための容器としては、白金の坩堝を使用した。坩堝は高さ 20mm、幅 20mm、長さ 60mm のボート状になっており、肉厚は 0.3mm で、重さは約 30g である。この白金ボートに全容量の約 3/4 位の粉末を入れ、ボートごとにあらかじめ 1400°C までに昇温しホールドしている管状電気炉に入れた。その際それによる電気炉の温度降下は 2°C 以下であると確認している。

およそ 2 分後、粉末が溶け出し、パチパチという沸騰によると思われる音がす

るが、そのとき、123相は固相の Y_2O_3 と他の液相の物質に分離される。ボートを取り出し、あらかじめ用意した銅板の上に熔融体を流し込み、上からもう一枚の銅板をもって挟み込んで、急速な冷却を謀った。 Y_2O_3 が底に沈んだりして、局部に集中することや、固相と液相が再反応することなどを避けるため、この急冷作業をなるべく素早く行うのが大切なことが判明したからである。

常温になった熔融体は黒っぽく、光沢がありずっしりとした密度の高い固体である。またそれらの色と光沢が数 mm 前後の範囲を単位に互いに微妙に違っており、それぞれ結晶の領域を表していると思われる。

2. 粉碎, 成形

熔融体を乳鉢で機械的に細かく粉碎した。粉碎時間は大体数時間程度で、光学顕微鏡で確認した粉末の大半は大きさが数 μm から十数 μm までである。粉末の色は濃い目の茶色である。 Y_2O_3 をできるだけ細かく分散させた方がピン止めなどに有利という観点から、粉末の大きさをなるべく小さくした方がよいが、手作業による乳鉢での粉碎では、数 μm までという限度があると思われる。

次に、手動の油圧プレス器によって、粉末を $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 前後の圧力で直径 20mm もしくは 30mm、厚さ 5mm 前後のペレットに成形した。圧力は原理的には大きいほど良いが、後ほどの部分熔融もあるので、最終的にはある一定の値を超えていけば、むやみに圧力を上げて意味がないように思われる。

3. 部分熔融, 結晶化

この部分は熔融法において非常に重要なステップであり、試料の質にもっとも大きく反映する。結晶生成をスムーズに進行させ結晶をできるだけ大きくするため、本研究では、平らなアルミナの支持板の上に、予め作った結晶軸の揃った YBaCuO バルク材を敷いて、その上にプレス成形したものを載せた。それらを電気炉の中心に挿入する。YBaCuO バルク材は部分熔融、結晶化というプロセスにおいて、熔融体の支持台にもなるし、結晶化の“種”にもなるのである。

熱処理の温度パターンを図 2.1 に示す。(i) の部分熔融温度は $1070^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ であり、それ以上温度が高くなると、熔融体が溶け過ぎてしまうし、逆に低すぎる

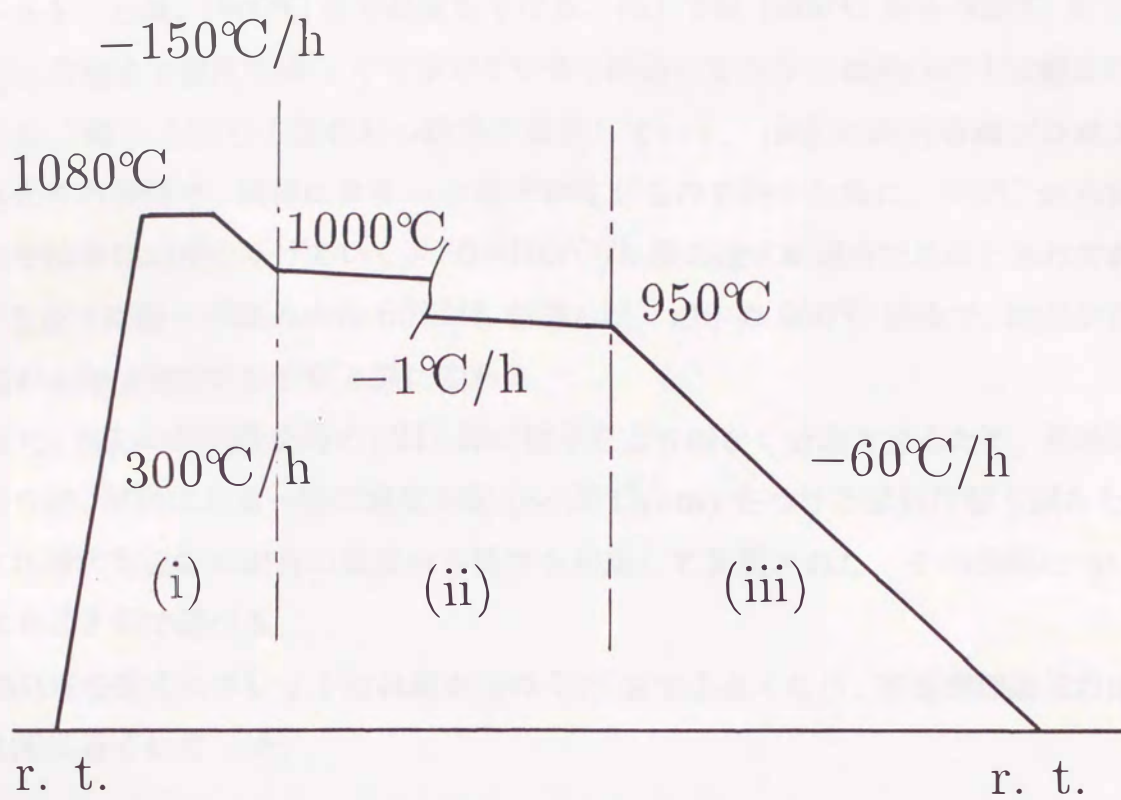


図 2.1 部分溶融における熱処理の温度パターン

と、部分熔融は不十分のまま終わってしまう恐れがある。部分熔融温度で 20 分ホールドした後、1000℃ まで温度を下げる。(ii) では 1000℃ から 950℃ まで、1℃/h の速さで温度をゆっくり下げていき、結晶化を行う。熔融体の下に敷かれている“種”と同じ方位をもつ結晶が成長していく。(iii) は部分熔融プロセスの終わりの段階で、試料にクラックなどが生じるのを防ぐために、950℃ から常温まで徐々に温度を下げていく。50~100℃/h 位の速さが適当であるとされており、ここでは種々の試みの後 60℃/h を選んだ。途中の 600℃ 前後で、結晶が正方晶から超伝導性を示す斜方晶に変わる。

また、結晶の配向性を高め、211 相の粒子をより細かく分散させるため、熱処理を行う際、試料にある一定の温度勾配 ($\sim 20^\circ\text{C}/\text{cm}$) をつける試料作製も試みた。これは管状電気炉の固有の温度分布特性を利用して実現された。その効果については 6.3.2 節で述べる。

熱処理を終えたペレットは体積が元の 70% まで小さくなり、密度が理論値のほぼ 100% 近くになった。

4. 酸素アニール

酸素アニールは 600℃ で 15~20 時間位行った。酸素の圧力は 1 大気圧で、流量は 25ml/min である。アニールが終了した後、温度を常温まで徐々に下げていく。

酸素アニール後のペレットを液体窒素で冷やし、磁石の上に置くと、磁石に強く反発され、宙に完全に浮くことを確認することができ、ペレットが超伝導になっていることが分かった。ペレットはダイヤモンド・カッターで平板状に成形されるが、酸素を十分に導入するため、平板状試料についてもう一度酸素アニールを行った。

本研究では、MPMG 法の他に、QMG 法試料も用いたが、QMG 法 [12,13] は 1.2.1 節で述べたように、MPMG 法と基本的なプロセスは同じであり、急冷の後の粉碎という工程がないところだけが違う。それによって、製造工程はある程度簡素化されるが、211 相をより細かく分散させる面で、MPMG 法のように粉碎工程の存在する方がより優れていると思われる。ただ、2 つの方法で作製され

た試料は、結晶形態や基本特性などに限ればそれほど違いがなく、多くの面で共通性をもっている。

本研究で用いられた QMG 法試料は新日鉄 (株) により提供されたものであり、作製過程は熔融急冷、部分熔融徐冷、アニールからなっている。具体的な作製過程の流れについての簡単な説明は以下の通りである。

まず 123 相の粉末を白金坩堝に入れ、 1450°C で熔融した。それを銅板などにより常温まで急冷してから、再び 1150°C まで昇温し 30 分間保持した後、 1000°C から 950°C まで $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 前後の速さで徐冷し、さらに 950°C から室温まで $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の速さで冷却した。酸素アニール温度は 600°C であった。基本的な部分は MPMG 法とほぼ同じである。試料は平板状に切り出したものを用いた。

2.1.2 焼結体及びその作製

焼結法は酸化物高温超伝導体が発見された初期の頃からよく用いられた試料の合成方法で、作製工程が非常に簡単ということが一番大きな特徴である。しかし、この方法により作製された焼結体は多結晶で、結晶方位がランダムであるため、結晶粒界面での結合が非常に弱く、臨界電流密度は著しく低い値しか得られない。しかも磁界依存性も非常に強く、 77K では 0.1T 程度の外部磁界でも、臨界電流密度は更に 1 ~ 2 桁小さくなってしまう。また、試料の中に空隙が大量に存在し、体積率がかなり低い。

このような弱点を克服するため、作製工程におけるいろんな改善方法が施されてきた。例えば、結晶粒間の結合を強くするため、Ag を少量に添加する方法がある。それによって、臨界電流密度が数倍大きくなったという報告がなされている。また、結晶軸を揃えるために、機械的に振動を与える [29] ことが考案された。さらに、Sn 添加によって、密度が理論値の 99% まで向上した [30] ことも確かめられている。しかし、いずれの場合においても、弱結合などの問題を根本的に改善することはできず、臨界電流密度はまだ低いレベルにしかない。

本研究で比較のため用いた焼結体の基本的な作製方法は非常に簡単で一般によ

く用いられる固相法で、具体的には以下の通りである。まずそれぞれ Y, Ba, Cu を含んでいる酸化物や炭酸塩などを Y:Ba:Cu=1:2:3 になるように秤量し、乳鉢で混合する。混合粉をアルミナボートにいれ、管状電気炉で仮焼を 900°C で 6 時間行う。仮焼済みのものは部分的に焼結されてしまうので、乳鉢で粉碎混合を行う。このような仮焼工程を 2 回ほど繰り返した後、直径 20.0mm、厚さ 1.5mm 前後のペレットにプレス成形し、再び管状電気炉で 920°C で 6 時間の焼結を行い、その後 50°C/h の速さで徐々に室温まで温度を下げていく。途中アニールのため 600°C の温度で 3 時間ホールドする。この焼結・アニール工程は大気圧で 25ml/min の流量の酸素雰囲気中で行われる。

このペレットを 3.0^(w)mm × 1.0^(t)mm × 15.0^(l)mm 位のサイズの平板状に形を整える。作製された焼結体の抵抗法による臨界温度は 88K であった。図 2.2 は SEM による焼結体の断面の観察例である。

また、熱処理済みの 123(YBa₂Cu₃O_{7-x}) 相の粉末の既製品も最近発売されるようになったので、本研究の第 5 章における交流帯磁率測定には、市販の焼結体粉末 (フルウチ化学 (株) 製) を用いた。

2.2 MPMG 法試料の臨界温度とその微細構造

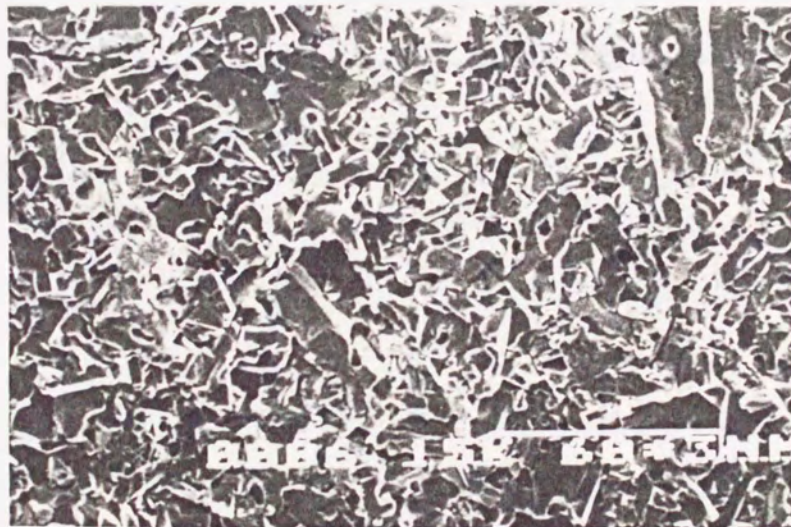
2.2.1 臨界温度

MPMG 法による試料の臨界温度について、交流帯磁率測定と四端子法による抵抗法測定 (第 3 章を参照) を行った。交流帯磁率測定において、交流磁界の振幅は 10G であり、周波数は 250Hz である。一方、抵抗法測定の場合の通電電流は 1.76mA で、電流密度に換算すると 10³A/m²になる。

それらの結果を図 2.3 と図 2.4 に示す。交流帯磁率と抵抗発生による臨界温度



6 μm



60 μm

図 2.2 Y 系酸化物高温超伝導焼結体の断面の SEM 観察写真

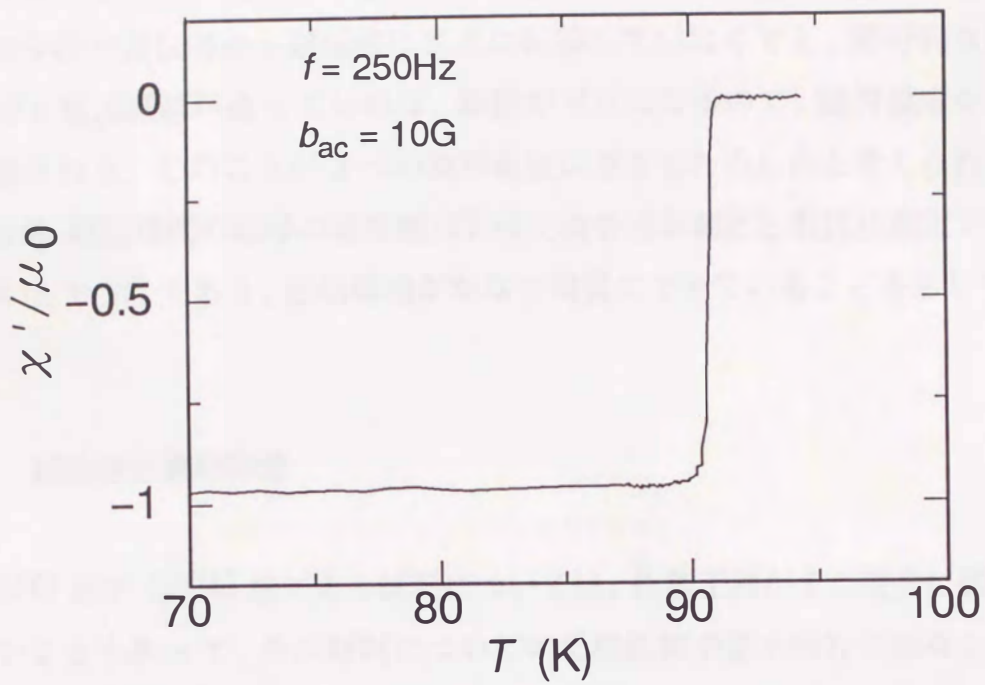


図 2.3 交流帯磁率による臨界温度測定結果

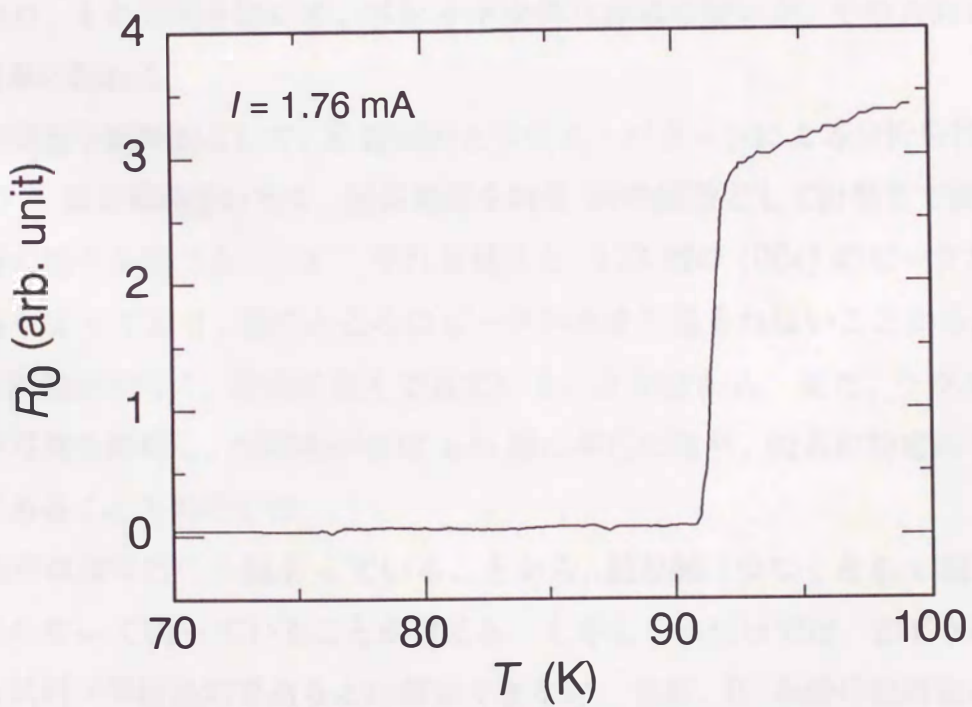


図 2.4 抵抗法による臨界温度測定結果

はそれぞれ 90.7K と 91.5K であった。抵抗法測定では、温度が低くなっていくと、試料全体が常伝導から超伝導に完全に転移していなくても、部分的な超伝導領域ができ電流経路が通っていれば、抵抗がゼロになるので、臨界温度が若干高めに評価される。このことが 2 つの臨界温度に差をもたらしたと考えられる。また、常伝導-超伝導間の転移の温度幅 ΔT は交流帯磁率測定と抵抗法測定でそれぞれ 0.4K と 0.8K であり、超伝導相がかなり均質にできていることを示している。

2.2.2 結晶性と微細構造

MPMG 法や QMG 法による試料については、作製工程がまだ完全に確立されていないこともあって、その材料についての組織観察や基本特性の調査が充分為されていないのが現状である。ただ、2 つの作製方法による試料は大体似たような微細構造や特性を有するので、本研究では MPMG 法試料を重点的に調べた。

MPMG 法によって作製されたペレットにおいて、ある一定の方向に劈開面が走っており、その方向を除いて、ペレット全体は非常に硬いが、その方向には比較的簡単に割れる。

ある劈開面を観察面として、X 線回折とラウエ・パターンによる分析を行った。CoK α の X 線を劈開面に当て、回折強度を角度 2θ の関数として計数管で測った。X 線回折の結果を図 2.5 に示す。それを見ると、123 相の (00 l) のピークが非常に鋭く高くなっており、他のところにピークがあまり見られないことから、試料が中の不純物が少なく、配向性良くできていることが分かる。また、ラウエ・パターンの写真を解析し、劈開面がほぼ a-b 面に平行になり、両者の角度のずれが 2° 以下であることも判明した。

劈開面がほぼ平行に多数走っていることから、結晶軸 (少なくとも c 軸) が広い範囲にわたって揃っていることが窺える。しかしこれだけでは、まだ MPMG 法による試料が単結晶的であるとは断定できない。実際、Bi 系酸化物高温超伝導焼結体の場合をみても、c 軸が Y 系の焼結体と比べてはるかに高度に配向されているにも拘らず、組織観察などにより、多結晶物質であることが分かっているか

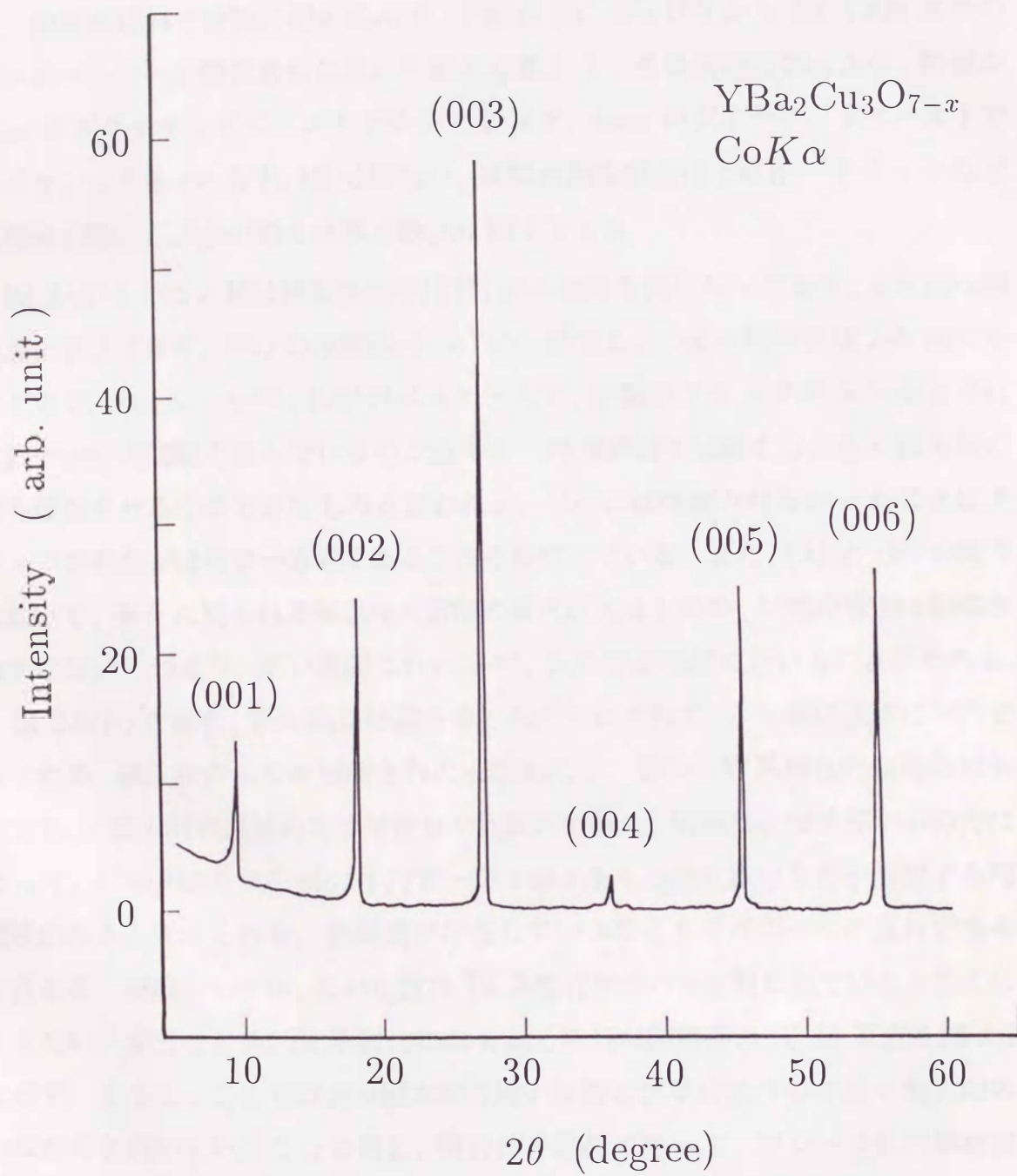


図 2.5 劈開面の X 線回折パターン

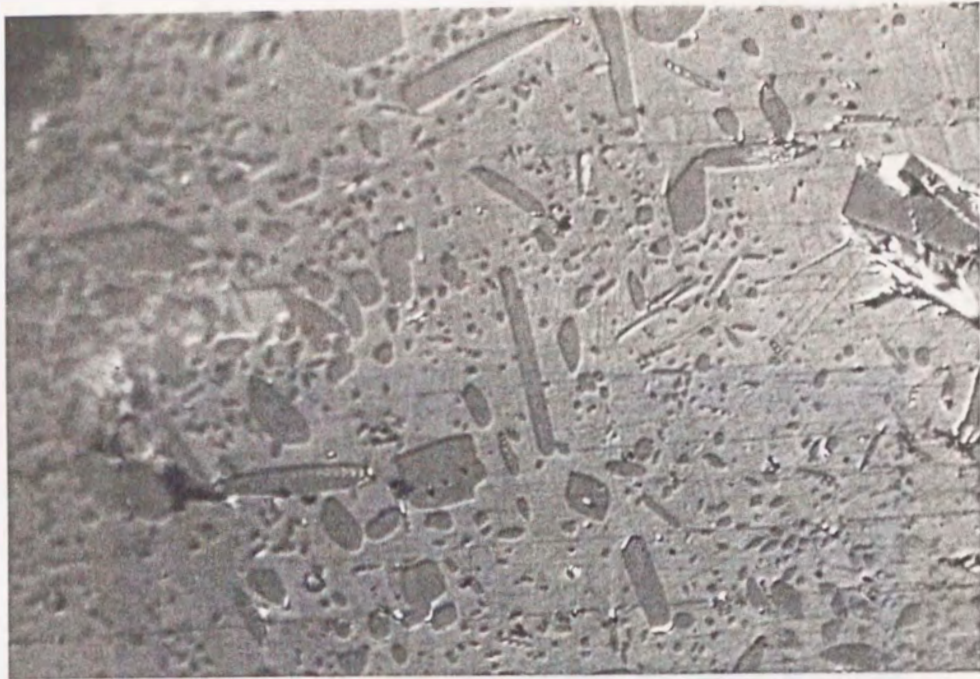
らである。この意味において、試料についての組織観察は非常に重要である。

図 2.6は MPMG 法試料についての偏光顕微鏡による組織観察結果の写真である。観察用試料を樹脂に埋め込んで、準備研磨に No.150 から No.1200 までのサンドペーパーを順番通りに用いて表面を整える。その後研磨器により、粒径が $8\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでのラッピング、 $4\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでのポリシングをそれぞれ 10 分位行い、試料表面を鏡面仕上げた。クラックなどの部分を除いた表面の粗さは零点数 μm 以下である。

図 2.6(a) では c 軸は観察面に平行で、かつ水平方向になっており、a-b 面は観察面に垂直である。(b) の観察面は (a) のと直交し、つまり観察面は a-b 面に平行である。(a) において、巨視的なスケールで、多数のクラックが a-b 面と平行に数十 μm の間隔で並んでいるのが見える。冷却過程で収縮するとき c 軸方向の歪を緩和させるためできたものと思われる。(b) には観測されなかったことはクラックの発生がほぼ単一方向であることを裏付けている。また、(a) と (b) の両方において、所々に見られる双晶面の方向の変化はあるものの、結晶粒界面は観測されていない。つまり、広い範囲にわたって、試料は単結晶に近いものと思われる。

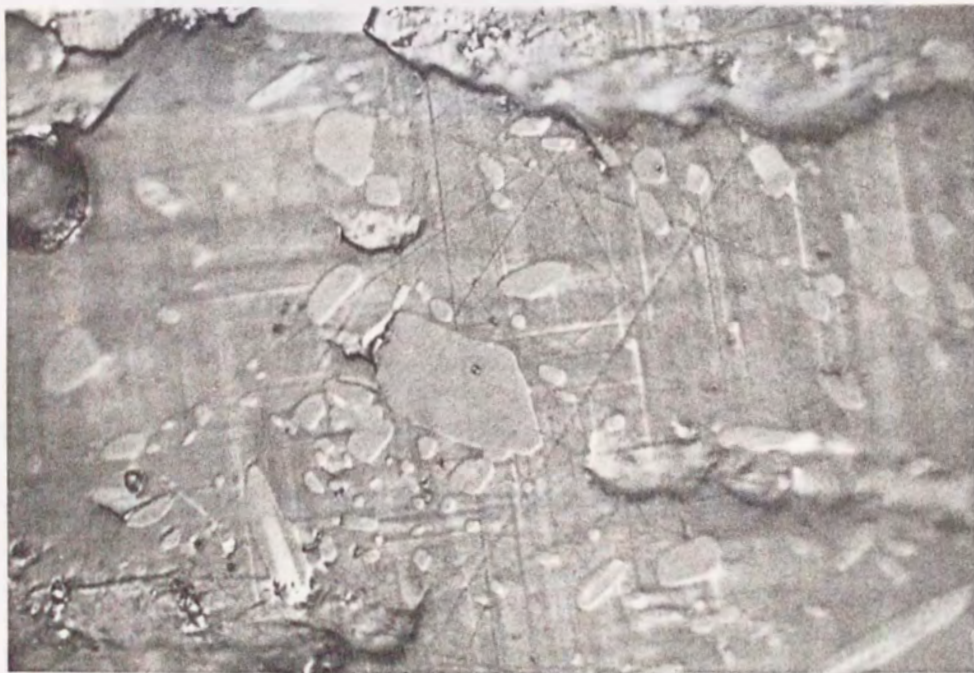
図 2.6(b) の場合、観察面が結晶方位とわずかにずれて、a-b 面に正確に平行でないため、鱗片状のものが観測されたと思われる。即ち、Y 系酸化物の場合においても、c 軸方向の機械的なつながりが比較的弱く、研磨などの外部からの力によって、バルクから a-b 面に平行で一定の厚さをもつ鱗片状のものが剥離する可能性があると考えられる。劈開面が存在していることもその一つの現れであると言える。現象としては、この性質は Bi 系酸化物のバルク材に似ていると言えなくもない。参考のため、Bi 系酸化物の c 軸と平行な観察面の SEM 写真を図 2.7 に示す。しかし、ここで両者の根本的な違いは前者が単結晶の中での c 軸方向のつながりが弱いということに対し、後者は多結晶であって、フレーク状の単結晶が重なっているに過ぎないということである。それは図 2.6(a) と図 2.7とを比較すればよく分かることである。

図 2.6(a), (b) に示したように、大きさが零点数 μm から数 μm 位の白っぽい粒子状の物質が箇所によっては密に分布している。このような組織構造は他の研



(a)

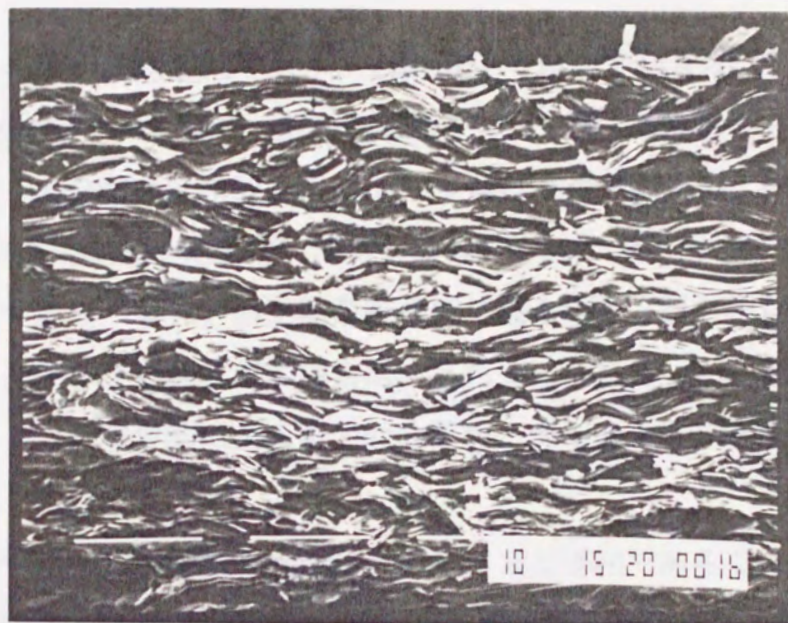
30 μm



(b)

30 μm

図 2.6 MPMG 法試料の偏光顕微鏡による組織観察写真



20 μm

図 2.7 Bi 系焼結体の断面の SEM 観察写真

表 2.1 211 相粒子に関する諸要素

体積率 $f(\%)$	平均粒径 $\langle D \rangle (\mu\text{m})$	単位体積当たりの 総表面積 $S(\times 10^4\text{m}^{-1})$
14.0	2.85	2.57

究グループによっても観測されており、文献 [35] では EPMA や X 線回折等で調べた結果、この粒子が Y_2BaCuO_5 常伝導粒子 (211 相) であることが明らかにされている。粒子の分布には作製工程によってはばらつきがあり、細かく密に分布しているところもあれば、殆ど無い部分もある。それに、粒子の大きさにも広い分布があるようである。また、偏光顕微鏡写真で見える限り、211 相が密に分布している部分ではクラックの発生率が割合低いと見受けられる。211 相粒子と 123 相のマトリックスとの境界面による歪力の分散がクラック発生抑制の原因の一つと考えられる。

臨界電流特性やピン止め機構等の面においては、常伝導相である 211 相が重要な役割を果たすと期待されている [9,21,31]。その際、粒子の大きさ、密度、単位体積当たりの表面積の和などが重要な要素となる。本研究ではそれらの要素の平均値を顕微鏡写真による数百個の粒子から求めた。MPMG 法試料についての測定結果の一例を表 2.1 に示す。ここでは、 $\langle D \rangle$ を 211 相粒子の大きさの平均、 f を 211 相が 123 相に占める体積率、 S を単位体積当たりの 211 相粒子の表面積の和とする。 N を単位体積当たりの 211 相粒子の個数とすれば、 S を $S = \pi N \langle D^2 \rangle$ で表すことができる。

2.3 まとめ

本章では、本研究を遂行するために必要な MPMG 法試料と焼結試料の作製を行い、以後の各章の展開で重要な意味をもつ MPMG 法によるバルク試料について、X 線回折やラウエ・パターン等による分析を行い、臨界温度を測定した結果について述べた。MPMG 法はまだ新しく製作法が確立していないため、所期の目的の試料を得るための製作条件の確定までには多くの試行錯誤と工夫が必要であった。

本研究に使用する目的で試作した MPMG 法による試料について、以下に述べるように所期の目標とする特性が得られていることが分かった。

1. MPMG 法試料の臨界温度は 91K 前後であり、常-超伝導間の転移の温度幅は非常に小さいことは試料の超伝導特性が均一であることを示唆するものである。
2. MPMG 法試料は高度な結晶性を有し、広い範囲 ($\sim 5\text{mm}$) で単結晶的になっており、結晶の c 軸がきれいに揃っている。このことは後ほどの臨界電流特性などについての考察に良質な試料を確保したことになる。
3. 211 相粒子は細かく広く 123 相マトリックスに分散しており、その大きさは零点数 μm から十数 μm までである。211 相粒子はピン止め中心として磁束ピン止めに寄与すると予想されるので、本章はそれを定量的に議論する根拠を提供したといえる。
4. 結晶の a-b 面と平行に層状のクラックが存在し、クラックの間隔は数十 μm である。この観察結果はこの種の試料における電流経路の細分化問題を取り組むときに役立つものである。

第 3 章 臨界電流密度の測定法の再検討

臨界電流密度は、超伝導材料の工学的な応用にあたって最も重要なパラメータであり、特に酸化物超伝導体においては、この値の向上が重要な課題になっている。臨界電流密度は本来は材料のピン止め機構によって決定されるが、酸化物超伝導体ではその値は材料の異方性やクラックなどの欠陥、結晶界面の弱結合などの要素にも大きく影響される。したがって、酸化物超伝導体の臨界電流密度を向上させるために、その臨界電流密度がどのような要因によって決定されているかを正しく判断しなければならない。それにはまず臨界電流密度を正確に測定し、評価する必要がある。

超伝導体の臨界電流密度の測定には、四端子法、直流磁化法、微小交流磁界重畳法 (AC 法) という方法があるが、酸化物超伝導体の場合、電流経路が複雑な上、異方性やセラミックの非金属性などの特異性から、従来のような測定方法をそのまま適用したのでは、酸化物超伝導体の臨界電流特性を正確に評価することはできない。

本研究ではこのような背景から、臨界電流密度の測定法としてより多くの電磁現象に関する情報が得られる AC 法を主な実験方法として、酸化物超伝導体の特異性を考慮し、従来 of AC 法を再検討した上、改良し利用することにした。また必要な場合、四端子法など他の測定法も用いた。

AC 法は臨界状態モデルの上に成り立っており、臨界状態モデルが試料内の磁束分布を記述するのに妥当な時だけ、正しい結果が得られる。しかし、酸化物高温超伝導体において、1.2.3 節で述べたように、高温側でピン止め特性が悪化し、また電流経路が細分化されることもあって、磁束線可逆運動が顕著になるので、臨界状態モデルでは磁束分布を正確に記述することはできない。その時 AC 法はもはや測定に適用できなくなる。この点では、直流磁化測定法と比べて、より厳しい

制限を受けると言えよう。なお、磁束線の可逆運動により臨界状態モデルから逸脱した電磁現象については第5章で述べる。しかし、以下に述べるように、量子化磁束の可逆運動の影響が少ないときにはAC法は酸化物超伝導体に対する臨界電流測定の強力な方法を提供する。

本章では、まず臨界状態モデルと従来のAC法について説明した上、酸化物超伝導体を正確に評価できるように、測定方法についていくつかの改良を行い、バルク試料について磁束分布の記述に臨界状態モデルが成立すると考えられる4.2Kから77K前後までの温度領域で改良されたAC法実験を行い、 $b - \lambda'$ 特性から臨界電流密度を評価した結果について述べる。

また、併せてAC法実験装置を用いて、交流帯磁率の虚部を測定し、その臨界状態モデルの下での臨界電流密度との関係を明らかにして、交流帯磁率測定による臨界電流密度の評価方法を確立する試みについても述べる。

3.1 酸化物超伝導体における各評価法とその妥当性

従来の超伝導材料同様に酸化物超伝導体においても、臨界電流密度の測定は、主に試料への直接通電法（四端子法）と遮蔽電流を対象にする電磁的誘起法（直流磁化法、AC法）によって行われているが、酸化物の多くの性質が従来の超伝導材と異なることから、それらの測定方法は必ずしも正確な結果を与えるとは限らない。

四端子法の場合は、試料に流す電流値を大きくしていくにつれて、磁束フローが起こって、無損失状態が壊れ、電圧が生じてくる。この電圧がある一定の基準値になったときの輸送電流を臨界電流と定義し、それを試料の電流方向に対する断面積で割って得られる値を臨界電流密度とする。

この方法は直接試料に電流を流して、臨界電流密度を測定するという意味で、得られた結果における信頼度が高いと言えよう。しかし、流す輸送電流は試料の臨

界電流以上になる必要があり、特に臨界電流密度の高い試料においては、測定がかなり難しくなる。それは酸化物高温超伝導体の場合、(i) 常伝導状態での抵抗率がかなり大きいので、抵抗が発生したときの輸送電流による発熱も著しく大きくなる、(ii) 従来の金属系の材料と違って、セラミックスの独特の性質から、電流リード端子部での試料とリード端子との低抵抗のオーミック的な接続が困難である、というような原因による。MPMG 法試料のような臨界電流密度の高い試料では、いろんな改善措置を施されているにも拘らず、しばしば発熱で焼き切れることが生じている (図 3.1)。したがって、実際の測定においては、四端子法が用いられているのは臨界温度測定や焼結体の臨界電流密度測定などの微小電流で済むような実験であり、MPMG 法試料の臨界電流密度測定には高温領域を除いて殆ど使われていない。

直流磁化法や AC 法は、試料に外部印加磁界を与えて、それに対応する試料内で変化する磁束量や磁化を電磁的に測定し、これから求めた遮蔽電流密度を臨界状態モデル [32,33] に基づいて臨界電流密度と見なす方法である。このような方法は試料に電流と電圧端子をつける必要がなく、試料の形状に制限がないことや、四端子法のように大きな電流源を必要としないなどの利点を持ち合わせているので、四端子法に代わって、臨界電流密度の評価方法として、従来から広く用いられてきた。中でも、もっとも多く使われているのが直流磁化測定法である。

直流磁化法は、試料に印加した直流バイアス磁界に対応する試料の磁化を測定する方法で、通常は外部磁界を準定常的にゆっくり変化させ、磁化曲線を描かせ、臨界状態モデルに基づいてある外部磁界での減磁と増磁過程における磁化の差をもって、臨界電流密度を計算する。具体的に直流磁化の測定には VSM 法、SQUID による測定法、引き抜き法、ピックアップコイルによる測定法など多くの方法が開発されている。

ただ、この方法で得られた磁化は試料全体の磁化の平均であり、したがって、試料内の電流経路が不均一である現段階の酸化物高温超伝導体、特に焼結体のような試料については、この方法で得られた結果は必ずしも正確なものとは言えない。また、臨界電流密度に異方性がある試料についてもその異方性を正確に評価する

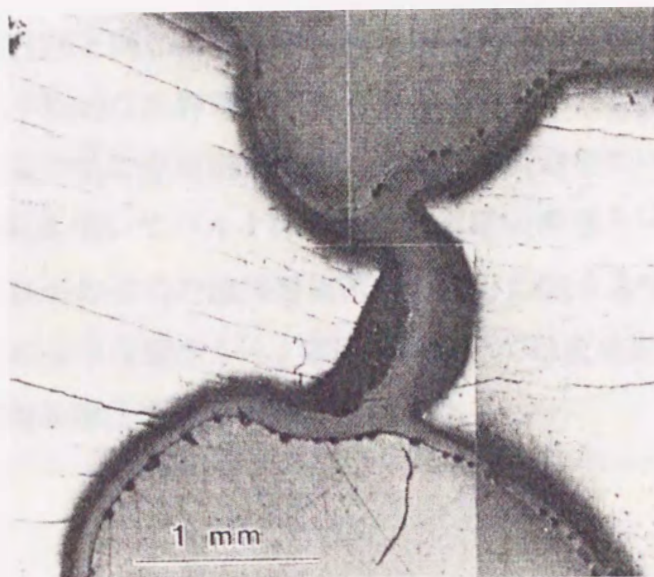


図 3.1 四端子法のスイープ電流により焼き切れた試料 [36]

試料は QMG 法によるもので、直流磁化のヒステリシスから臨界電流密度は 77K, 1T で $1.2 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ であった。試料に切り込みを入れてブリッジを形成させ、そこを流れる輸送電流を測定したが、77K, 1T の測定条件で輸送電流が 10.6A(密度に換算すれば約 $1.5 \times 10^7 \text{ A/m}^2$) になったとき、電流リード端子部での発熱によって試料が焼き切れた [36] .

ことは困難である。

微小交流磁界重畳法 (略称 AC 法) は A. M. Campbell[34] の考案によるもので, Campbell 法ともいう。この測定法の最大の特徴は直流磁界に微小な交流磁界を重畳することにある。基本的な電磁現象は直流磁化法とはそれほど変わらないが, 微小交流磁界が試料の表面から振幅で決まる深さまで中へ侵入していくので, 空間的にその様子を捉えることができ, 直流磁化法の場合よりも電磁現象に関するより多くのデータを得ることができる。AC 法の原理及び実験の詳細は次節に述べる。

この方法も直流磁化法と同じように酸化物超伝導体のような電流経路の複雑な試料についてはある平均的な臨界電流密度しか得られないが, 直流磁化法と異なるのはいくつかの改良の基に交流磁束の侵入方向に交流磁束の空間的分布を測定することができ, それを用いてバルクの平均的臨界電流密度と一定の大きさをもつ結晶粒等について局所の平均的臨界電流密度の両方に関する情報を得ることが可能な点である。このような理由から, 本研究においては直流磁化法の代わりに, AC 法を用いて臨界電流密度を評価することにした。

3.2 AC 法による臨界電流密度の評価法の改良

本節では, まず臨界状態モデルとそれに基づく従来の AC 法について説明した後, 酸化物超伝導体の特異性を考慮し AC 法に施した幾つかの改良について述べる。それから, 異方性が存在するときの臨界電流密度を評価するために考案した AC 法による測定法を紹介する。焼結試料と MPMG 法試料における改良された AC 法による交流磁界-磁束侵入距離特性 ($b - \lambda'$ 曲線の特性) を考察し, 電流経路との関係を明らかにする。更に $b - \lambda'$ 曲線より臨界電流密度を計算し, その妥当性について検討して AC 法に対して行った改良の有効性を評価する。

3.2.1 臨界状態モデルと従来の AC 法

厚さ d の平板状超伝導体が $y-z$ 面に平行に置かれているとし, y, z 方向に試料が無限に広いとする (図 3.2). z 方向に外部磁界 B_e を試料に印加する. 下部臨界磁界 B_{c1} より充分大きい B_e が一定, あるいはゆっくり変化する場合 (準静的過程), 臨界状態における超伝導体内の磁束密度分布 B は

$$\frac{\partial B}{\partial x} = \pm \mu_0 J_c \quad (3.1)$$

という条件を満たす. ここで, μ_0 は真空中の透磁率であり, J_c は超伝導体の臨界電流密度である. 表面電流がなければ, 表面での磁界は外部磁界の B_e と一致する. (3.1) 式の右辺の土符号は外部磁界の増磁及び減磁の過程において, y 方向に流れる遮蔽電流の方向が異なることを示している. このように, (3.1) 式のような簡単な式で超伝導体内の磁束分布の非可逆的挙動を記述するモデルを臨界状態モデル [32,33] という. 磁束密度の分布は臨界電流密度 J_c と磁界 B との関係が既知の場合にのみ量的に決まるので, J_c の B 依存性について, 幾つかのモデルが提唱されているが, 中でも J_c が試料内で一定で, B_e のみの関数であるとする拡張された Bean モデル [32] が $B_e \gg \mu_0 J_c d/2$ でよい近似であり, かつ簡潔であるため最も良く用いられている. なお, 本論文の以降の議論において, 臨界状態モデルという場合には全てこの拡張された Bean モデルを用いる.

いま, 直流磁界 B_e を一定にしたまま, それに平行な微小交流磁界 b を重畳して超伝導体に印加する. そのとき, 試料内の磁束分布は図 3.3 のように変わる. 便宜上, 直流バイアス磁界が増加する過程にあると仮定する. b に対応して, 振幅 Φ の交流磁束量が試料に出入りし, その領域が試料表面から x 方向に深さ λ' のところにまで及ぶとする. b を δb 分だけ増加させたとき, それに伴って Φ は $\delta \Phi$ だけ増加し, λ' も $\delta \lambda'$ だけ増加する. 図 3.3 におけるハッチングした部分が $\delta \Phi$ に対応している. (3.1) 式と図 3.3 を総合すれば,

$$\mu_0 J_c = \delta b / \delta \lambda' \quad (3.2)$$

が成立するので, λ' の b に対する関数が得られれば, J_c を求めることが可能である.

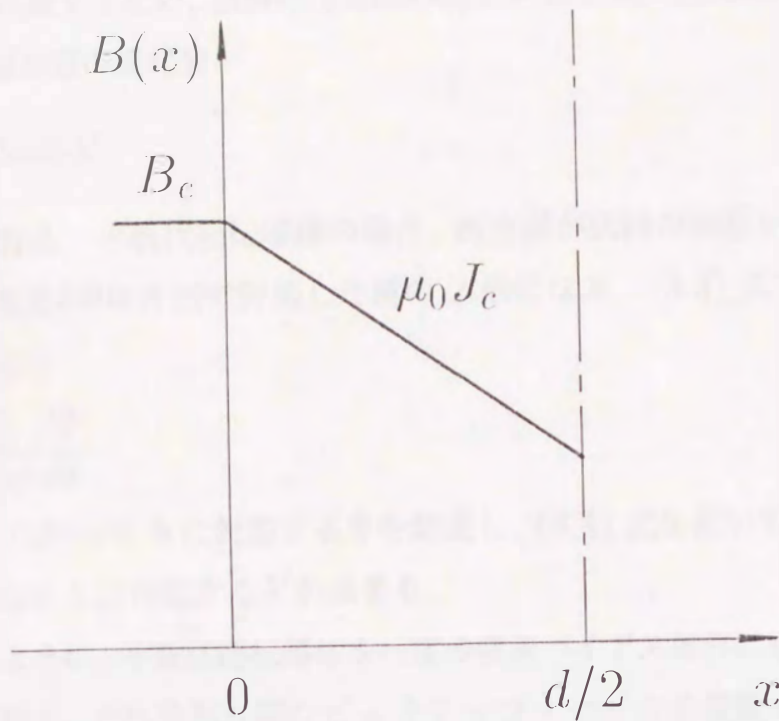


図 3.2 臨界状態における超伝導体内の磁束密度分布

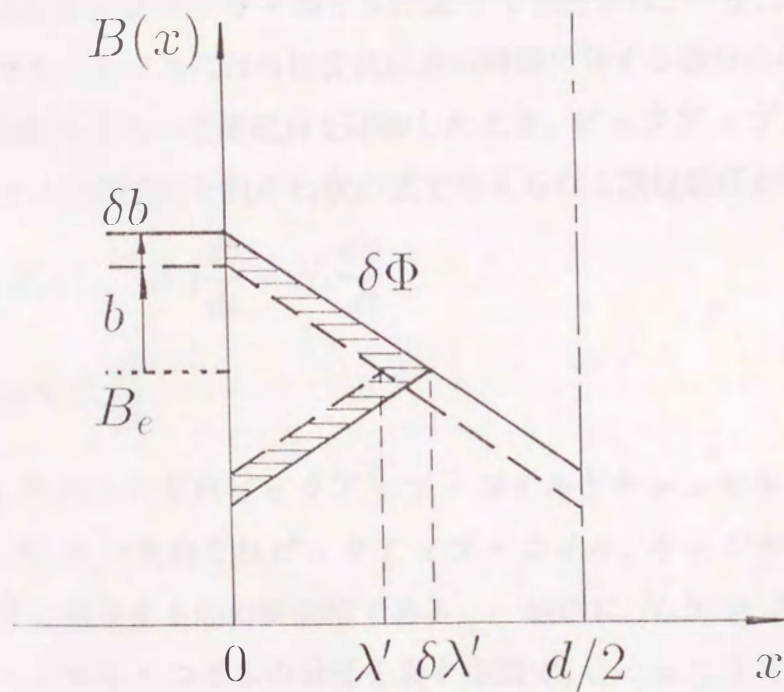


図 3.3 微小交流磁界を重畳したときの超伝導体内の磁束分布

定量的に計算するため、試料の y 方向の幅を w とする。交流磁界の変化分 δb に
 対し、交流磁束量の変化分が

$$\delta\Phi = 2w\delta b\lambda' \quad (3.3)$$

として得られる。平板状超伝導体の場合、磁束線が試料の両面から出入りするの
 で、測定される $\delta\Phi$ は片面で評価した値の 2 倍になる。(3.3) 式で δb を十分小さ
 くしていくと

$$\lambda' = \frac{1}{2w} \frac{d\Phi}{db} \quad (3.4)$$

となる。したがって b に対応する Φ を測定し、(3.4) 式を用いて数値解析を行
 うと、それぞれの b に対応する λ' が求まる。

図 3.4 のように、平板状超伝導体を一定の直流バイアス磁界に重畳した微小交流
 磁界の中に置き、それを取り囲むピックアップ・コイルを設置する。また、試料
 の無いところにキャンセル・コイルを置き、その誘起電圧を抵抗分圧器で 0 ~ 1
 の範囲内で分圧できるようにする。試料内部の磁束量 Φ 及び外部交流磁界の時間
 に対する微分はピックアップ・コイルによって検出され、一方、試料の入ってい
 ないキャンセル・コイルには外部交流磁界の時間に対する微分のみが反映される。
 ある一定の振幅 b をもつ交流磁界を印加したとき、ピックアップ・コイルとキャ
 ンセル・コイルの両端にそれぞれ次の式で与えられる誘起電圧が現れる。

$$V_p = -N_p(S_p - S_s) \frac{db}{dt} - N_p \frac{d\Phi}{dt}, \quad (3.5)$$

$$V_c = -aN_c S_c \frac{db}{dt}. \quad (3.6)$$

ここで、 N_p, N_c はそれぞれピックアップ・コイルとキャンセル・コイルの巻数
 であり、 S_p, S_c, S_s はそれぞれピックアップ・コイル、キャンセル・コイル、試
 料の外部磁界と直交する面の断面積である。一般的に $N_c S_c \geq N_p S_p$ である。ま
 た、 a はキャンセル・コイルの分圧を表す定数で、 $0 < a \leq 1$ である。 a を適当
 に調整すれば、試料のまわりの空間での誘導による信号、つまり (3.5) 式右辺の第
 一項を、(3.6) 式をもって打ち消すことができる。即ち、この二つの信号より

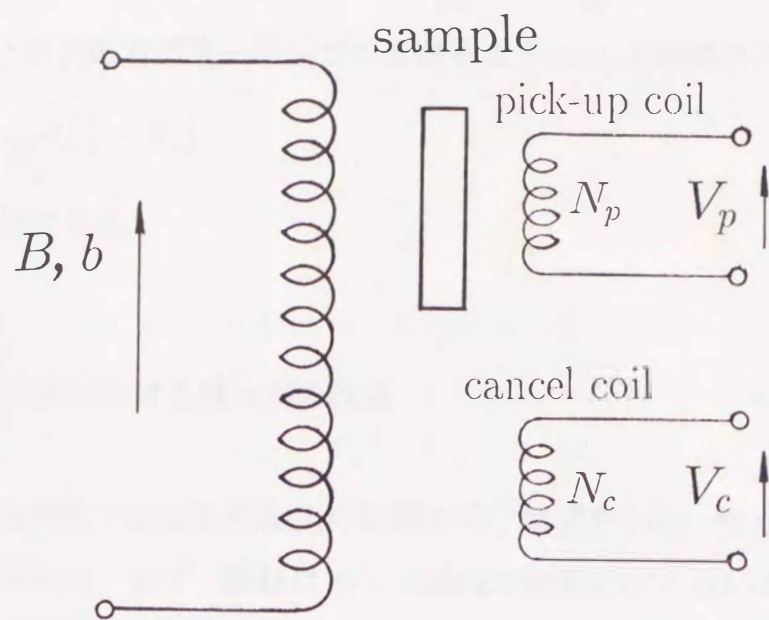


図 3.4 AC 法の概略図

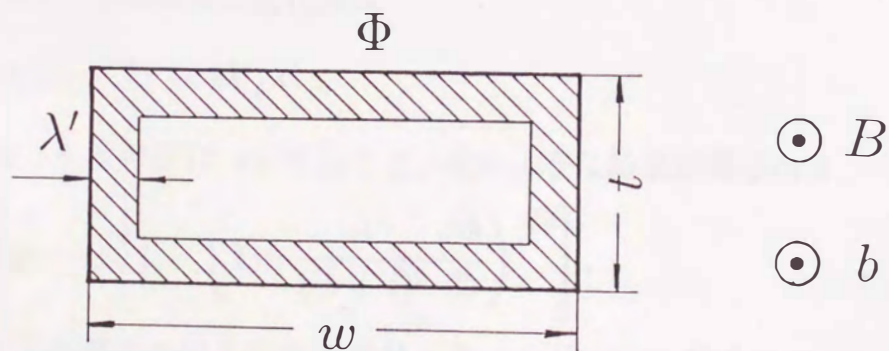


図 3.5 平板状超伝導体試料の断面の模式図

$$V_p - V_c = [aN_c S_c - N_p(S_p - S_s)] \frac{db}{dt} - N_p \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.7)$$

が得られ、上の式の右辺第一項がゼロになるように a を調整することによって、

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{1}{N_p}(V_p - V_c) \quad (3.8)$$

を得ることができる。

3.2.2 AC 法における幾つかの改良

酸化物超伝導体では試料作製上の制限から、形状や不均一性が測定に及ぼす影響が無視できない。まず、試料は $y-z$ 面内で無限に広がらないため、試料の端部からの磁束の侵入も考えなければならない。図 3.5 は平板状超伝導試料の断面を示す。直流磁界と交流磁界は断面に垂直な方向に印加する。ハッチングした部分は試料に交流磁束が侵入した領域を表し、各方向からの侵入の割合が同じである、つまり各方向の臨界電流密度が同一であると仮定する。磁束線は幅の w 方向からも、厚さの t 方向からも侵入していくので、侵入面の長さは $2w + 2t - 8\lambda'$ になる。したがって、交流磁束の変化量は

$$\delta\Phi = \delta b(2w + 2t - 4\lambda')\lambda' \quad (3.9)$$

で与えられる。それを λ' について解くと、次のような結果が得られる。

$$\lambda' = \frac{1}{4}(w + t) \left[1 - \left(1 - \frac{4}{(w + t)^2} \frac{d\Phi}{db} \right)^{1/2} \right] \quad (3.10)$$

試料の表面からの磁束の侵入の長さ λ' が w や t に比べて十分小さいのであれば、

$$\lambda' \approx \frac{1}{2(w + t)} \frac{d\Phi}{db} \quad (3.11)$$

が得られる。つまり断面の形状を考慮した場合の λ' は (3.4) 式に比べて幾分小さくなる。

試料の断面の形状が円柱の場合についても、平板状と同じ解析で λ' を計算することができる。円柱の半径を R とすると、

$$\lambda' = R \left[1 - \left(1 - \frac{1}{\pi R^2} \frac{d\Phi}{db} \right)^{1/2} \right] \quad (3.12)$$

が得られ、 $\lambda' \ll R$ 、つまり試料の表面付近では

$$\lambda' \approx \frac{1}{2\pi R} \frac{d\Phi}{db} \quad (3.13)$$

となる。

いままでの解析において試料が常に無限長であると仮定している。その場合、 b が大きくなるにつれて、 λ' も大きくなり、 b がある一定の大きさ b_p に等しくなったとき、交流磁束線は試料の中心まで到達し、 λ' は $t/2$ になって飽和する（図 3.3 を参照）。したがって、逆に磁束の侵入距離が飽和する値 λ'_a をもって試料の超伝導部分の断面積 S_s を概算することができる。

しかし、実際試料の形状効果による反磁界係数がゼロでないため、試料近辺の交流磁界と試料から充分離れたところの交流磁界の大きさをそれぞれ b_a と b_0 とすれば、 $b_a > b_0$ になる。この状態でキャンセルをとると、(3.5), (3.6) 式により

$$N_p(S_p - S_s) \frac{db_a}{dt} = a N_c S_c \frac{db_0}{dt} \quad (3.14)$$

が成立するようになり、

$$N_p(S_p - S_s) < a N_c S_c \quad (3.15)$$

の関係式が得られる。一方、AC 法の解析では $b_a = b_0$ と見なすので、(3.15) 式の左辺と右辺は等号で結ばれることになり、したがって、 $S_p - S_s$ は実際の値より b_a/b_0 分だけ大きくなる。つまり AC 法においては、 S_s は試料の実際の断面積より幾分過小評価されてしまうことになる。

簡単のため、試料が長さ 15mm、直径 3mm の回転楕円体であり、外部磁界が長軸方向に印加されていると仮定し、反磁界係数の影響による断面積における誤差、したがって λ' の誤差を概算してみよう。反磁界係数は試料の形状だけではなく、試料内の磁化電流の分布にもよるが、便宜上、試料の赤道上の反磁界係数が 0.056 になる [37] としよう。ピックアップ・コイルのあるところの磁界 b_a は b_0 と $b_0/(1 - 0.056)$ との間の値をとると考えられ、例えば両者の平均値をとるとす

る。ピックアップ・コイルの直径が7mmとすれば、AC法で得られる S_s は試料の実際の値の0.87倍程度になる。

そのほかに、試料内の空隙や常伝導物質などの存在も λ' に誤差が発生する原因の一つである。

以上の誤差を考慮した上、正確な λ' や J_c を得るために、交流磁束線の侵入が飽和したときの侵入長 λ'_a を測定し、それから超伝導領域としての断面積を割り出し、その断面積と試料の実際の断面積との比 k を校正定数とし、 λ' や J_c などを k をもって校正する。試料形状が平板状と円柱の場合の k は、 λ'_a が測定されたときそれぞれ次の式によって与えられる。

$$k = \frac{2(w+t)\lambda'_a}{wt} \left(1 - \frac{2\lambda'_a}{w+t} \right), \quad (3.16)$$

$$k = \frac{2\lambda'_a}{R} \left(1 - \frac{\lambda'_a}{2R} \right). \quad (3.17)$$

AC法の実験回路を図3.6に示し、ACマグネット、ピックアップ・コイルとキャンセル・コイルの断面図及び仕様を図3.7に示す。以下に実験の手順を簡単に示す。

1. キャンセルを取る

試料を設置した後、直流磁界をゼロにし、微小な交流磁界（ $\sim 0.01\text{mT}$ 程度）を印加し、超伝導試料のマイスナー効果を利用し、 V_p と V_c が入力されている差動増幅器の出力がゼロになるように、抵抗分圧器を調整し、キャンセルを取る（(3.7), (3.8)式を参照）。

2. 測定

ある一定の直流磁界を印加し、それに重畳する交流磁界の振幅を徐々に増加させていき、その度に交流磁界の振幅と差動増幅器の出力（交流磁束量 Φ に対応する）を測定する。

3. 校正

測定が終わってから、試料を取り除いて、キャンセルの抵抗分圧をそのまま

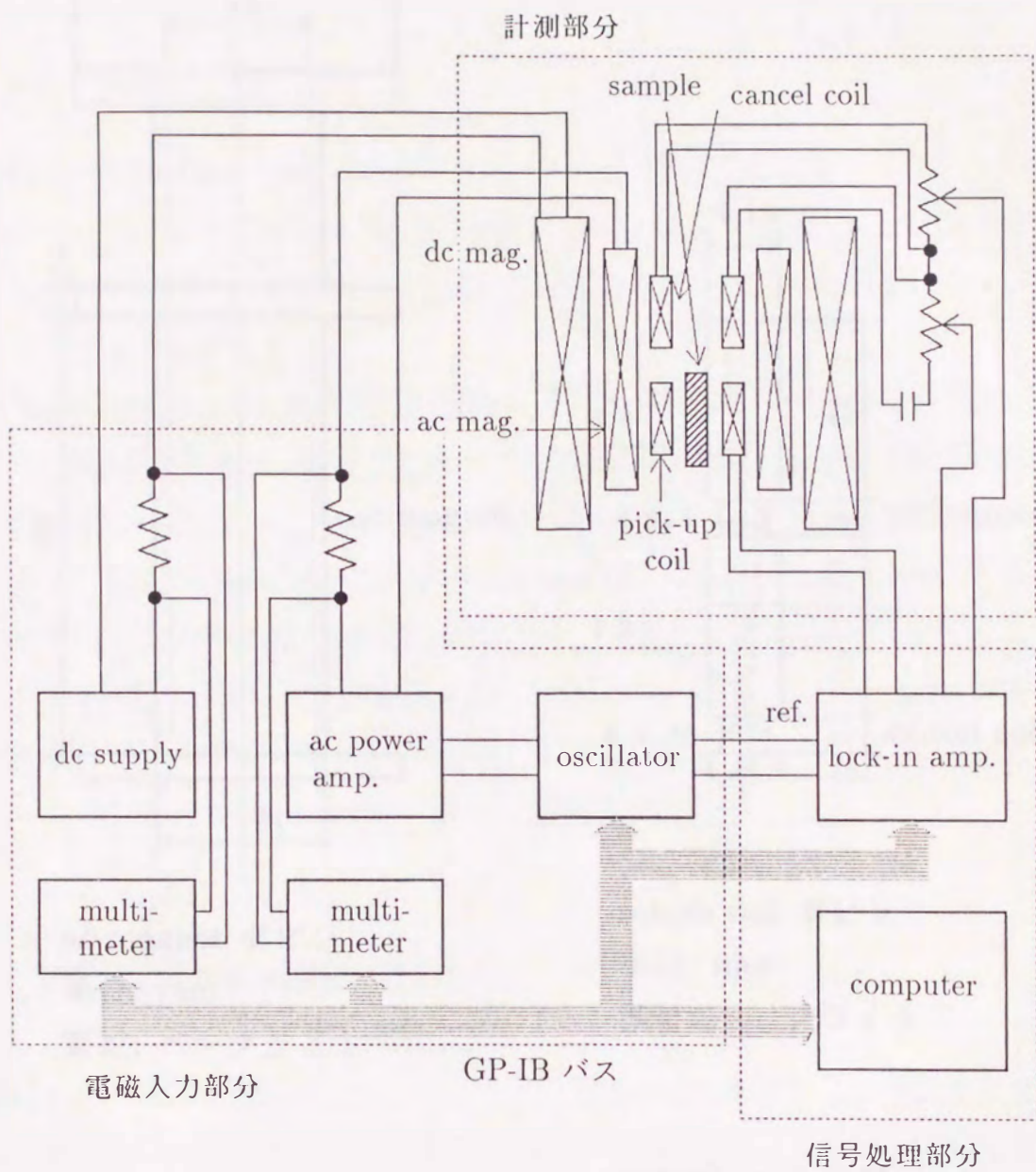
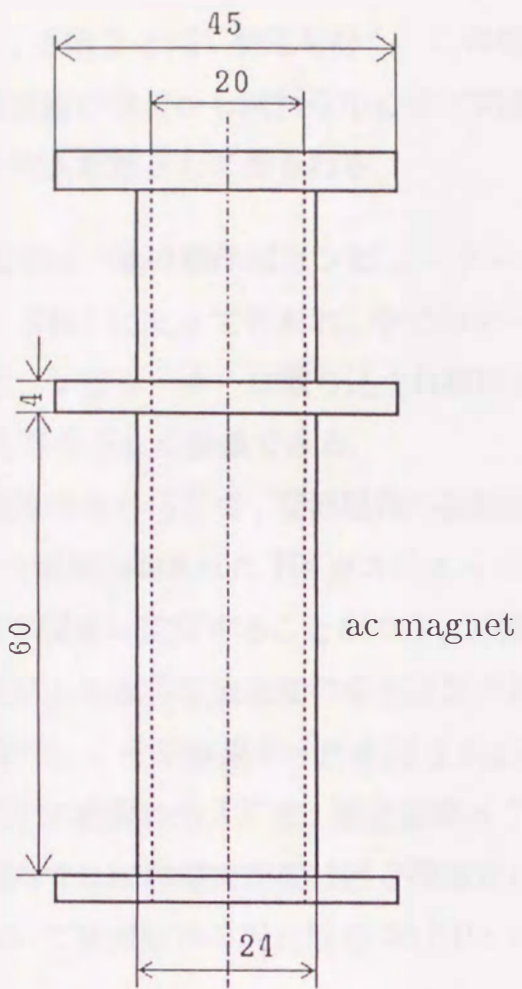
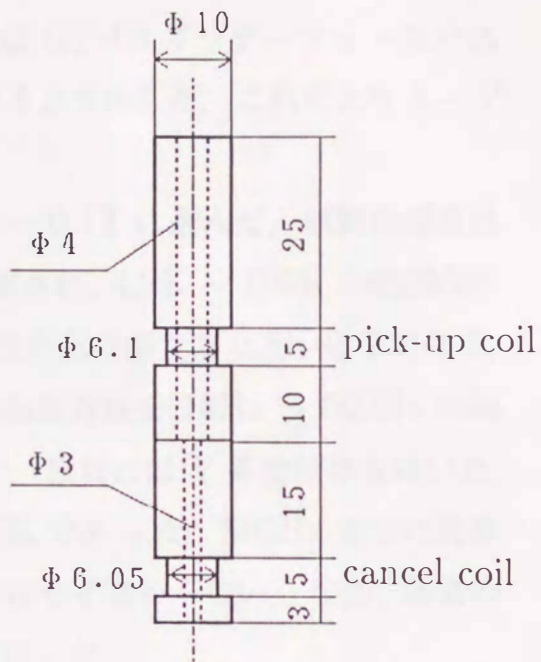


図 3.6 AC 法の実験回路図



ac magnet ボビン
 単位: mm
 素材: ベークライト

ac magnet 仕様
 線径: 0.6mm
 $k_{ac} = 0.0170 \text{ T/A}$
 磁界均一度: 0.3%以内
 (±10mm)



search coil ボビン
 単位: mm
 素材: ベークライト

search coil 仕様
 線径: 0.05mm
 巻き数:
 pick-up coil: 800
 cancel coil 1: 1800
 cancel coil 2: 100

図 3.7 AC 法実験に用いる各コイルの仕様

にし、手順 2 と同じ測定を行う。この場合、あたかも試料が常伝導転移し、交流磁束線が最初から試料の中心まで到達することになるので、飽和した値の λ'_d が侵入距離として得られる。

本研究では一連の動作はコンピューター (HP200 シリーズ, ヒューレット・パッカード社) によって行われ、全てのデータは GP-IB インターフェースバスを通過してコンピューターに取り込まれ解析されるようにした。これにより $b-\lambda'$ 曲線や J_c 等を正しく評価できる。

直流磁界は 0 ~ 5T で、交流磁界の振幅は 0 ~ 0.1T に選んだ。試料の温度はヒーターで温度制御された He ガスによって調整され、4.2K ~ 100K の範囲内のある一定の温度に設定することができ、目標温度からの偏差は 0.5K 以下である。

AC 法による臨界電流密度の交流磁界の周波数依存性を 10Hz ~ 500Hz の範囲内で調べた。その結果の一例を図 3.8 に示す。試料には Y 系焼結体を用いた。直流バイアス磁界は 0.1T で、測定温度は 77.3K であった。500Hz までの周波数の範囲内では臨界電流密度は殆ど周波数に依存せず変わらない。なお、通常の測定において交流磁界の周波数を 35.0Hz に設定した。

3.2.3 臨界電流密度の異方性の評価

均一なバルク試料が電流の流れる方向によって、臨界電流密度 J_c に異方性をもつ場合、AC 法において交流磁界を印加したとき、方向によって電流に応じた遮蔽能力が異なり、交流磁束の試料内への侵入の度合いが違ってくる。しかし、AC 法で得られるものは各方向の J_c に応じた磁束侵入の平均に基づくものであり、そのままでは、各方向の異なった J_c を測定することはできない。そこで、本研究ではこの点に関する改良を以下のように行った。

それぞれ異なった形状をもつ同じ試料について考えてみる。図 3.9 は 2 本の平板状試料の断面の模式図であり、(a) の場合、幅 w_1 の方向に J_a 、厚さ t_1 方向に J_b が流れ、(b) の場合、幅 w_2 の方向に J_b 、厚さ t_2 方向に J_a が流れるとする。交流

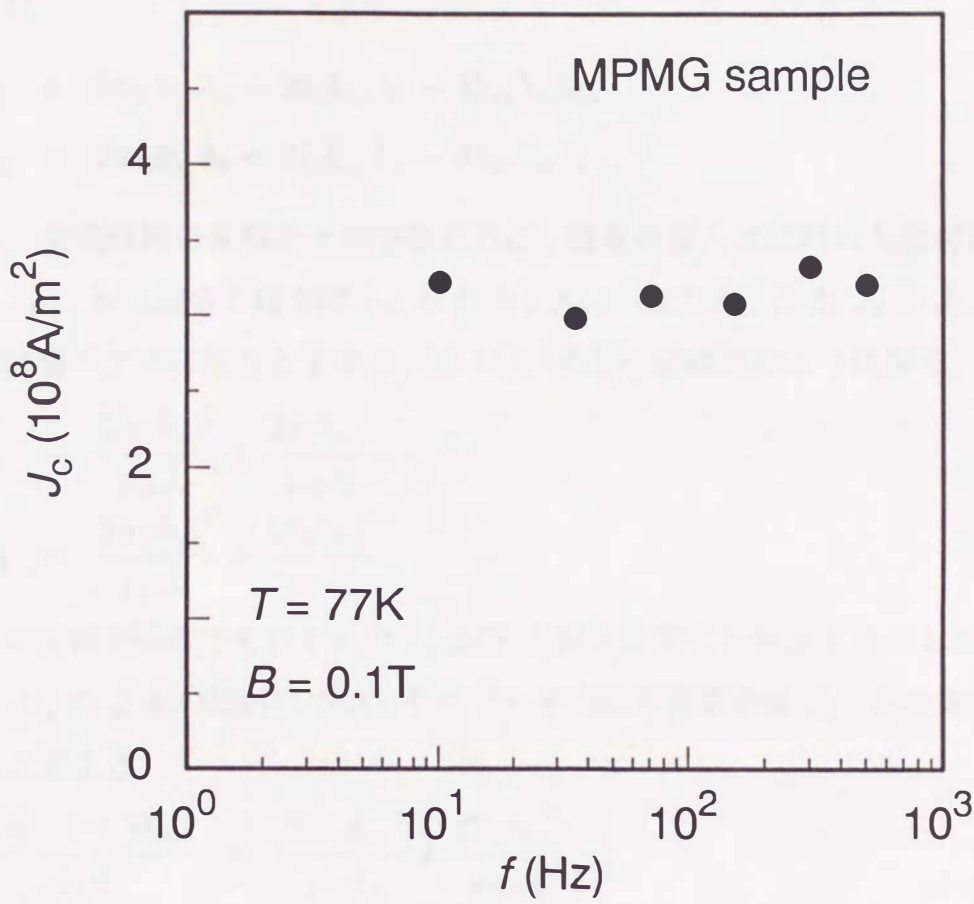


図 3.8 臨界電流密度の周波数依存性

磁界を紙面に直交する平板の長さ方向に印加したとき、その振幅に応じて、交流磁束線が試料に侵入していく。交流磁界の振幅が b_{ac} のとき J_a, J_b に対応する試料表面からの侵入距離を λ_a, λ_b とする。

2本の試料の J_a と J_b がそれぞれ同じであるから、交流磁界の振幅 b_{ac} に対し、(a) と (b) における λ_a, λ_b も同じである。このときの (a) と (b) の交流磁束量はそれぞれ

$$\Phi_1 = 2w_1b_{ac}\lambda_a + 2t_1b_{ac}\lambda_b - 4b_{ac}\lambda_a\lambda_b, \quad (3.18)$$

$$\Phi_2 = 2w_2b_{ac}\lambda_b + 2t_2b_{ac}\lambda_a - 4b_{ac}\lambda_a\lambda_b \quad (3.19)$$

となる。交流磁界の振幅が十分小さければ、磁束の侵入は試料の表面付近だけに限られ、 λ_a, λ_b は試料の幅や厚さより十分小さい。また λ_a, λ_b と J_a と J_b との関係が臨界状態モデルに従うとすると、(3.18), (3.19) 式は次のようになる。

$$\Phi_1 = \frac{2w_1b_{ac}^2}{\mu_0J_a} + \frac{2t_1b_{ac}^2}{\mu_0J_b}, \quad (3.20)$$

$$\Phi_2 = \frac{2w_2b_{ac}^2}{\mu_0J_b} + \frac{2t_2b_{ac}^2}{\mu_0J_a}. \quad (3.21)$$

2つの試料が同等でそれぞれの J_a 及び J_b 同志が同じと仮定する。したがって、(a) と (b) の2本の試料についてそれぞれ平均臨界電流密度 J_1, J_2 の測定値が得られたとすると、

$$\frac{2(w_1 + t_1)b_{ac}^2}{\mu_0J_1} = \frac{2w_1b_{ac}^2}{\mu_0J_a} + \frac{2t_1b_{ac}^2}{\mu_0J_b}, \quad (3.22)$$

$$\frac{2(w_2 + t_2)b_{ac}^2}{\mu_0J_2} = \frac{2w_2b_{ac}^2}{\mu_0J_b} + \frac{2t_2b_{ac}^2}{\mu_0J_a} \quad (3.23)$$

の関係がある。それらを解くと、

$$J_a = \frac{w_1w_2 - t_1t_2}{w_2C_1 - t_1C_2}, \quad (3.24)$$

$$J_b = \frac{w_1w_2 - t_1t_2}{w_1C_2 - t_2C_1} \quad (3.25)$$

という解が与えられる。ただし、

$$C_1 = \frac{w_1 + t_1}{J_1}, \quad C_2 = \frac{w_2 + t_2}{J_2} \quad (3.26)$$

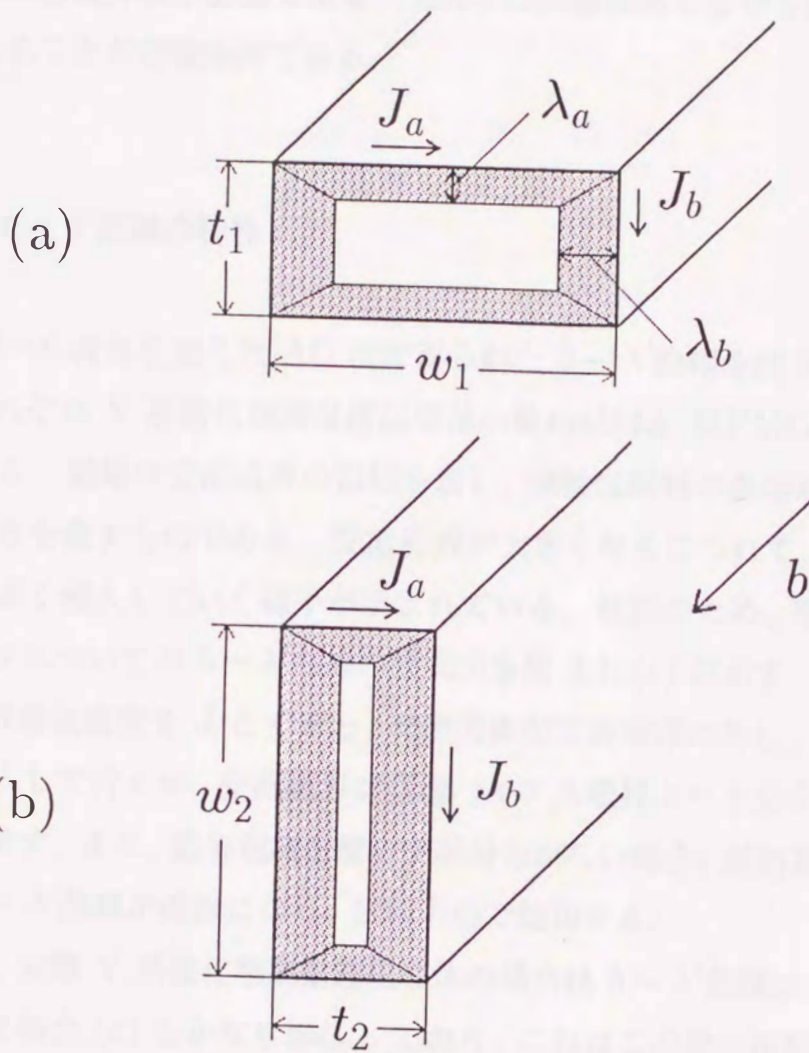


図 3.9 平板状試料の断面の模式及び交流磁束の侵入様子

である。

酸化物高温超伝導体の臨界電流特性には、結晶軸の方向に関し強い異方性が存在していると見られる。a-b 面方向に流れる臨界電流密度は c 軸方向のそれより数倍大きいと観測されているので、それらを正確に評価するには、以上に述べた平均値からの分離作業が必要である。ただ、この場合あくまでも試料がバルク的に均一であることが前提条件である。

3.2.4 $b - \lambda'$ 曲線の特性

以上述べた改良を加えた AC 法で得られた $b - \lambda'$ 曲線を図 3.10 に示す。(a), (b) はそれぞれ Y 系酸化物高温超伝導体の焼結試料と MPMG 法試料における結果である。横軸は交流磁界の振幅を表し、縦軸は試料の表面からの交流磁束の侵入の深さを表すものである。交流磁界が大きくなるにつれて、交流磁束が次第に試料に深く侵入していく様子が示されている。比較のため、理想的な均一な超伝導バルクについての $b - \lambda'$ 曲線の模式図を図 3.10(c) に示す。理想的な試料の場合、臨界電流密度を J_c とすると、交流磁束が交流磁界に対し、 $1/\mu_0 J_c$ の比率で試料に侵入して行くが、交流磁界が直流バイアス磁界より十分小さく臨界電流密度に影響せず、また、臨界電流密度の空間分布がない場合、試料表面のごく一部を除いて $b - \lambda'$ 曲線が直線になり、試料中心で飽和する。

しかし、実際 Y 系酸化物高温超伝導体の場合は $b - \lambda'$ 曲線は (a), (b) のように理想的な場合 (c) とかなり異なっており、これはこの種の試料内の遮蔽電流の経路が非常に複雑であることを示唆するものと考えられる。

a. 焼結試料

図 3.10(a) に示したように、わずかな交流磁界を印加したとき、それに対応する磁束の侵入距離が急速に増加し、磁束が大量に試料になだれ込んでいくことを物語っている。これは磁束の侵入を遮蔽しようとする試料全体に流れる臨界電流密度が非常に小さいことを反映するものである。しかしその後、交流磁界の振幅

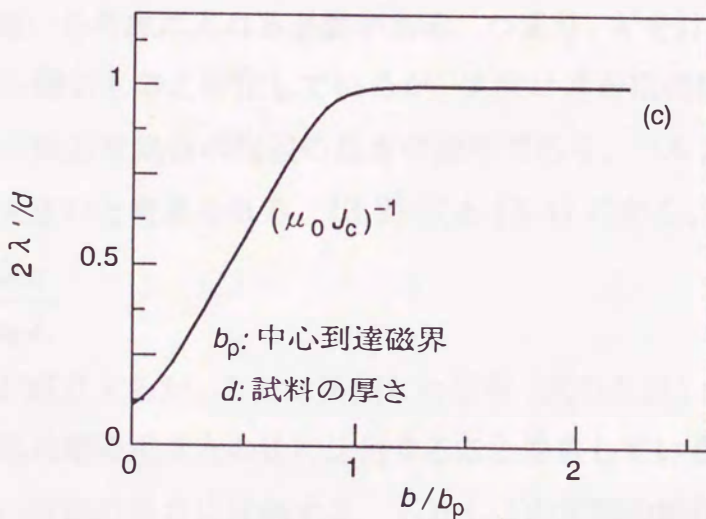
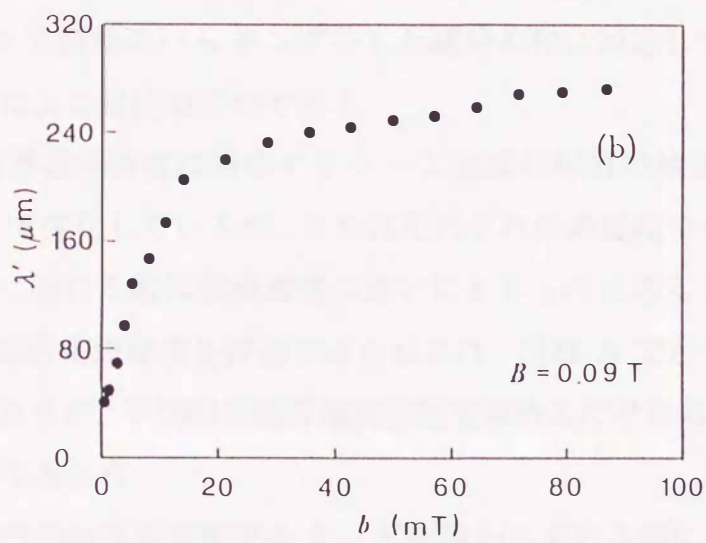
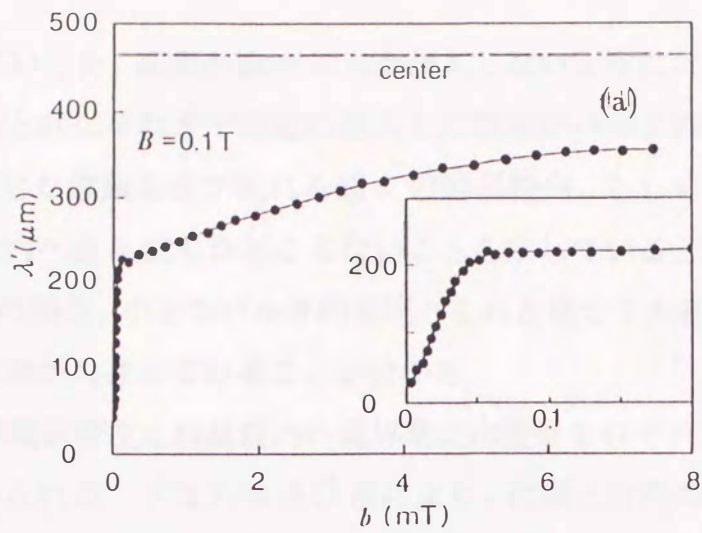


図 3.10 $b - \lambda'$ 特性

(説明は本文を参照のこと)

が大きくなっていくと、磁束が徐々にしか侵入しないようになる。これは交流磁界の振幅の増加と共にそれまで急激に侵入した磁束がバルクを中心まで到達した後は、大きな閉じた遮蔽電流が流れる個々の結晶粒内、もしくは強く結合された結晶粒の集合体内へ徐々にしか起こらないことを示していると考えられる。このように、焼結体の場合、小さなバルクの電流とそれと独立で大きな結晶粒等の局所的な領域内の電流が共存していることが分かる。

バルクの臨界電流密度と結晶粒内の臨界電流密度はそれぞれ対応する $b - \lambda'$ 曲線の傾きから得られる。すなわち AC 法により、粒間と粒内の電流を分離することができる。一方、一般的によく用いられる直流磁化法により得られる焼結体の磁化は図 3.11 の 2 種類のハッチングをした部分の和に対応している。つまり粒内と粒間の電流による磁化の平均である。

結晶粒内の臨界電流密度に対応する $b - \lambda'$ 曲線の部分の傾きは一様ではなく、交流振幅によって変化しているが、これはそれぞれの結晶粒やその集合体の大きさの違い、そこに流れる臨界電流密度の違いによるものと考えられる。したがって、より正確に臨界電流密度を評価するためには、付録 A で示したような計算方法を採用が必要があるが、平均的な臨界電流密度を求めるだけなら、簡単に傾きから概算することができよう。

ただ、結晶粒内の臨界電流密度を $b - \lambda'$ 曲線から求める際には、遮蔽電流の経路の大きさの違いを考慮に入れる必要がある。つまり、 λ' を計算する際に、遮蔽電流が試料全体を廻るものと仮定しているが、実際は遮蔽電流経路の長さは結晶粒または幾つかの結晶粒集合の周辺の長さの総和であり、バルク試料の断面の一周よりはるかに大きいと考えられる。(3.2) 式と (3.4) 式から、

$$\frac{d^2\Phi}{db^2} = \frac{2w}{\mu_0 J_c} \quad (3.27)$$

という関係式が成立するが、これは実測した信号 (式の左辺) が遮蔽電流が流れる経路の長さ w と臨界電流密度 J_c との比に比例することを表している。同じ信号に対し、臨界電流密度は経路の長さ w に比例する。しかしこの実際の総和は分からないので、校正方法として、計算上 $b - \lambda'$ 曲線がバルクで飽和するが、実際はこの飽和は結晶粒の中心で起こっていることを利用して、結晶粒の直径とバルク試料の

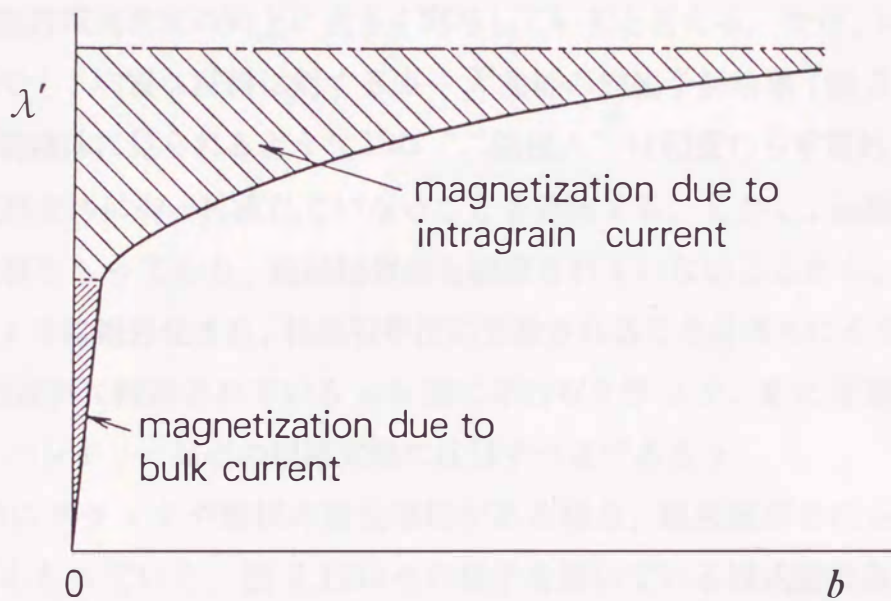


図 3.11 焼結体における $b - \lambda'$ 曲線と磁化との関係

下の比較的密な斜線部分はバルクの遮蔽電流による磁化を表し，上の斜線部分は結晶粒内の遮蔽電流による磁化を表す．両者はそれぞれの臨界電流密度の違いにより大きく違っている．直流磁化測定で得られる特性は，この2つの磁化の和（斜線部分の面積の和）を試料全体で平均したものであり，粒内と粒間のどちらの臨界電流密度にも対応しない．

厚さとの比になる値を、係数として λ' に掛けて校正する必要がある。

b. MPMG 法による試料

MPMG 法試料における $b - \lambda'$ 曲線 (図 3.10(b)) は焼結体の場合とかなり異なっており、両者の電磁的特性の違いをはっきり表している。まず、微小交流磁界に対する磁束の試料の中への急速な侵入は緩和されており、全体のバルクの電流が大幅に向上したことを示している。このことは 2.2.2 節に述べた両者に対する組織観察の結果からも伺える。つまり、結晶軸を揃え、結晶粒界面を無くしたことはバルクの臨界電流密度の向上に大きく寄与していると言える。ただ、MPMG 法試料の場合でも、均質な試料に対する $b - \lambda'$ 曲線の理論予想結果 (図 3.10(c)) とは違って、焼結体に見られるような λ' の“二段侵入”は相変わらず現れており、遮蔽電流が試料全体に均一に流れていないことを意味する。しかし、組織的には単結晶的な性質をもっており、結晶粒界面も観察されていないことから、電流経路が焼結体のように細分化され、結晶粒単位に分断されることは考えにくく、むしろ MPMG 法試料に観察されている a-b 面に平行なクラック、また 4 章で述べるドメイン・バンダリーなどの組織欠陥に注目すべきであろう。

例えば試料にクラックや層状の常伝導相がある場合、磁束線がそれらに伝って、試料に深く入っていく。図 3.12はその様子を描いている模式図である。図 3.12(a) は試料の断面の一部であり、外部磁界は紙面に垂直に印加されたとする。外部磁界を次第に増加させていくと、それに対応する磁束線は点線、一点鎖線、破線、実線の順番に試料に侵入していき、侵入深さは大きくなっていく。このプロセスに対応する、矢印で示した横断面の磁束密度の空間的な分布を図 3.12(b) に示している。外部磁界が大きくなるにつれて、磁束密度の分布も変わっていく。局部の傾きが大きく、遮蔽能力が強い ($b - \lambda'$ 曲線の後半の緩やかな侵入に対応する) にも拘らず、クラックや常伝導相のため、遮蔽電流の流れが複雑になり、全体としての遮蔽能力が低下し、太い線で示された磁束分布の平均の傾き ($b - \lambda'$ 曲線の最初の傾きの大きい部分に対応する) がかなり小さくなってしまふ。

したがって、この場合においても、 $b - \lambda'$ 曲線のそれぞれ異なった傾きから全体のバルクの電流と局部の電流を分離することが可能である。ただ、焼結体の場

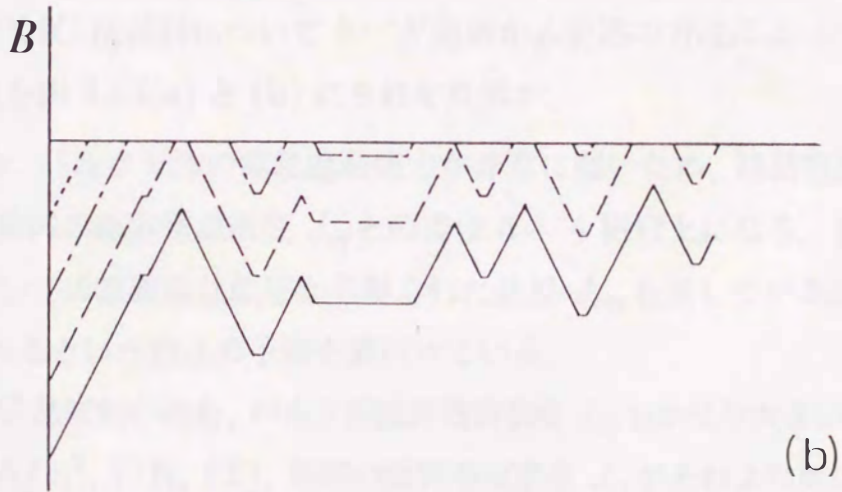
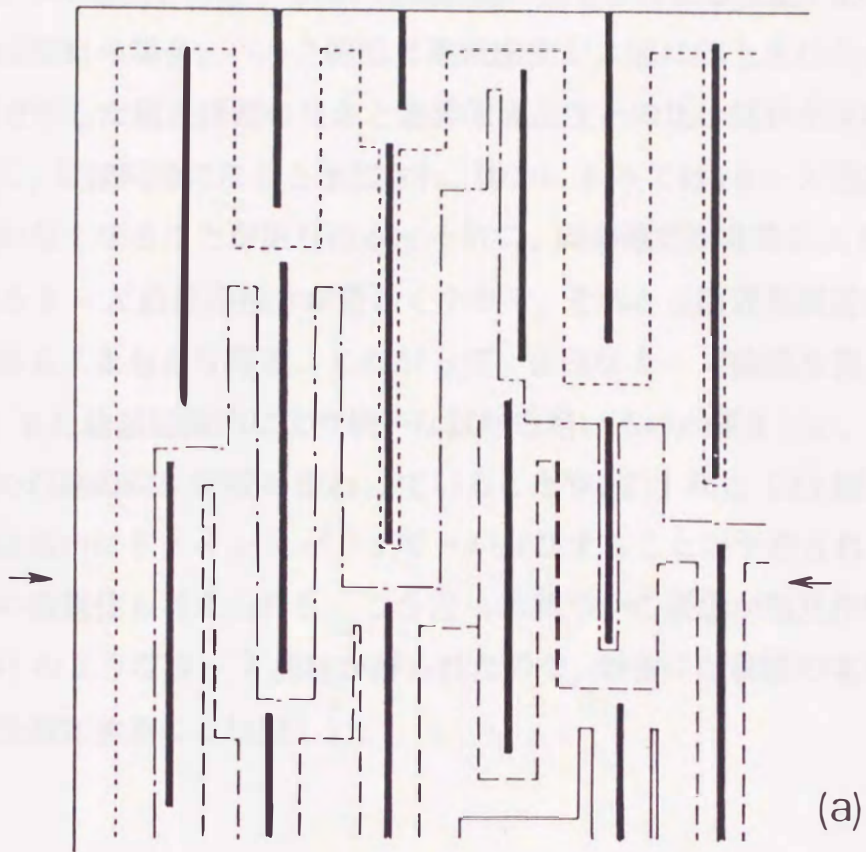


図 3.12 クラックや層状常伝導相のある試料の (a) 磁束線の侵入する様子と (b) 磁束密度の分布

合と同様に、二つの電流を分離する際、電流経路の大きさによる校正が必要であるが、MPMG 法試料の場合、バルクの臨界電流密度が大幅に向上されたことにより、(3.27) 式で示した電流経路の長さとの比は試料全体の時と局部の時において、ほぼ同等になると予想され、場合によっては、 $b - \lambda'$ 曲線における見分けがつかなくなることがあり得る。それに、局部電流が非常に大きいため、それに対応する $b - \lambda'$ 曲線の傾きが著しく小さく、それから臨界電流密度を求めるのが困難であることもあり得る。したがって、正確な $b - \lambda'$ 曲線を得るためには、電磁的に、また結晶組織的により均一な試料を用いるのが望ましい。

また、結晶の双晶の向きが所々変わっていることや、211 相と 123 相との境界面が存在し、結晶内にドメイン・バンダリーが存在することが予想され、それによる電流経路の複雑化も考えられる。こう言った幾つかの要素が相互作用した結果、図 3.10(b) のような $b - \lambda'$ 曲線が得られたので、厳密には局部の電流に対応する電流経路を確定することは難しい。

3.2.5 測定結果の解析

焼結体と MPMG 法試料について $b - \lambda'$ 曲線から前述の方法によって評価した臨界電流密度を図 3.13(a) と (b) にそれぞれ示す。

焼結体の場合、バルク全体の電磁遮蔽能力が非常に弱いため、結晶粒間の臨界電流密度 J_{cb} と粒内の臨界電流密度 J_{cg} との差は 3 ~ 4 桁以上になる。参考のため、同試料についての直流磁化測定から得られた結果 J_{cm} も示しているが、 J_{cb} と J_{cg} との平均であるという前述の予測を裏付けている。

一方、MPMG 法試料の場合、バルクの臨界電流密度 J_{cb} もかなり大きい上 (例えば、 $1.66 \times 10^8 \text{ A/m}^2$, 77K, 1T), 局部の臨界電流密度 J_{ci} がそれより更に 2 桁以上になり、この物質の単結晶薄膜における臨界電流密度に匹敵する (図 3.13(b))。また、MPMG 法試料の J_{ci} が焼結体の J_{cg} より若干大きく観測されているが、前者が結晶軸が揃っているのに対して、後者の結晶方位がランダムであることはそ

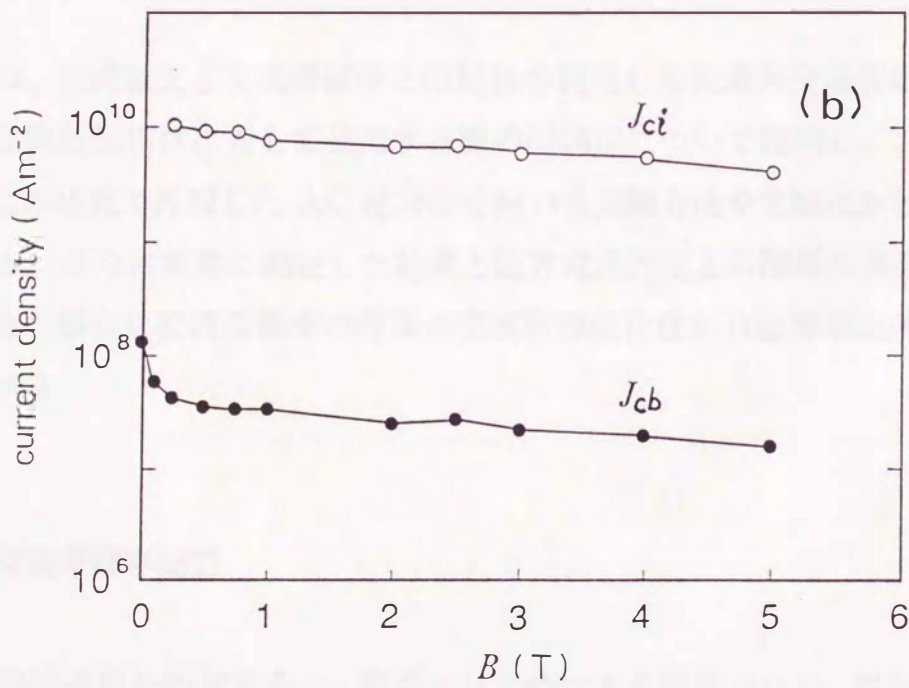
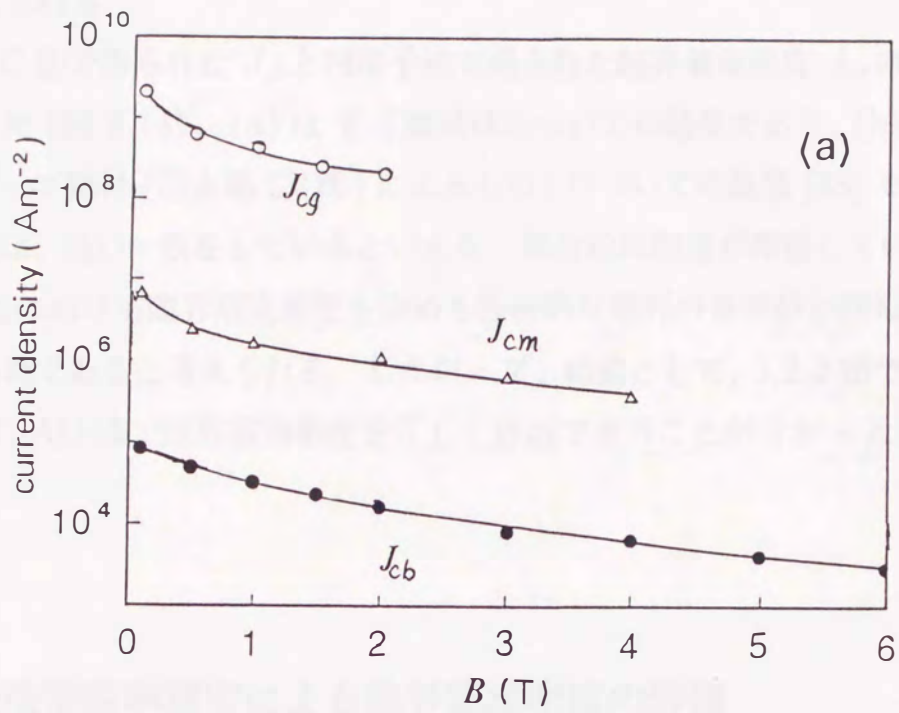


図 3.13 (a) 焼結体, (b) MPMG 法による試料の臨界電流密度の磁界依存性

れの一因であろう。そのほかに、焼結体結晶と熔融法結晶におけるピン止め力の相違も考えられる。

また、AC法で得られた J_{cb} と四端子法で得られた臨界電流密度 J_{cr} の結果について比較した(図3.14)。(a)はY系焼結体についての結果であり、(b)はBi系の銀被覆テープ線材(住友電工(株)によるもの)についての結果[38]である。全般的にみれば、良い一致をしているといえる。部分的に相違が存在しているが、それはAC法における臨界電流密度を決める等価的な電界の基準値が四端子法のそれと異なる為であると考えられる。したがって、結論として、3.2.2節で述べた改良を施せば、AC法で臨界電流密度を正しく評価できることが分かった。

3.3 交流帯磁率測定による臨界電流密度の評価

本節では、交流損失と交流帯磁率との関係を利用した従来の交流帯磁率虚部の測定を酸化物超伝導体に対して適用する際の問題点について説明し、これを改善するために本研究で作製したAC法装置を用いる実験方法や実験における注意事項を述べる。さらに実際に測定した結果と臨界電流密度との関係を考察し、酸化物超伝導体の場合に交流帯磁率の虚部の交流磁界依存性から臨界電流密度を導く方法を述べる。

3.3.1 交流帯磁率測定

試料に交流磁界を印加すると、磁束ピン止めによる損失のため、試料の交流磁化の基本波成分は印加された交流磁界より位相が幾らか遅れる。その交流損失を W と置くと、その時の交流帯磁率の虚部の基本波成分 χ'' は

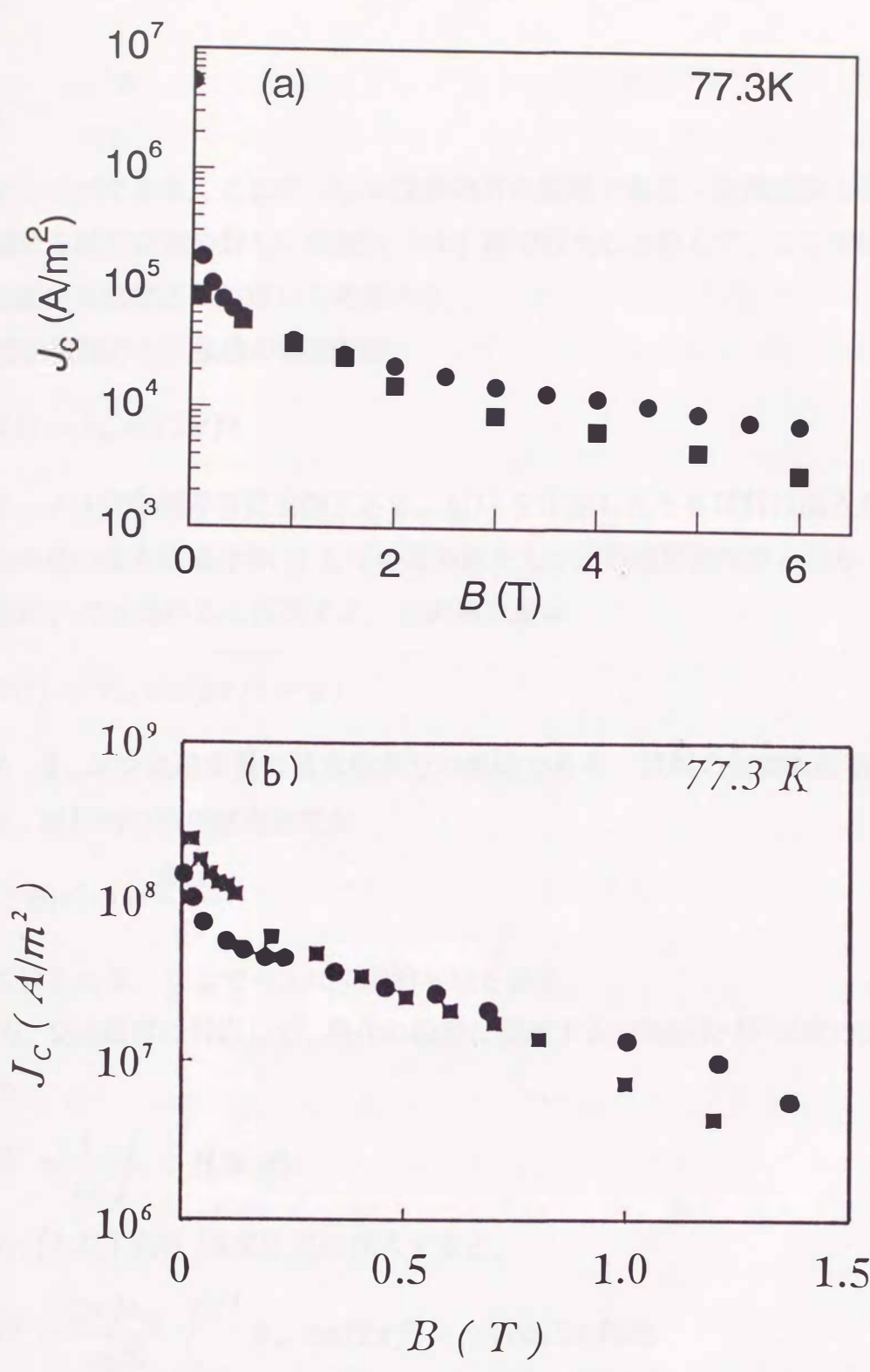


図 3.14 AC 法と四端子法で得られた臨界電流密度の比較
 試料は (a) Y 系焼結体, (b) Bi 系の銀被覆テープ線材 [38] である.
 (■) と (●) はそれぞれ AC 法の結果 J_{cb} と四端子法の結果 J_{cr} を表す.

$$\chi'' = \frac{\mu_0^2 W}{\pi b_{ac}^2} \quad (3.28)$$

で表すことができる。ここで、 b_{ac} は交流磁界の振幅である。交流損失と交流帯磁率に関する研究結果の詳しい説明は 5.3.1 節で行うことにして、ここでは交流帯磁率を用いる測定法に限定して考察する。

外部交流磁界を正弦波の周期関数

$$b(t) = b_{ac} \sin 2\pi ft \quad (3.29)$$

とする。 f は交流磁界の周波数である。 $b(t)$ を印加したとき試料に出入りする全交流磁束量の基本波成分 $\Phi(t)$ も f の周波数をもつ正弦波周期関数となり、 $b(t)$ より位相が φ だけ遅れると仮定する。交流磁束量は

$$\Phi(t) = \Phi_{ac} \sin(2\pi ft - \varphi) \quad (3.30)$$

になり、 Φ_{ac} は交流磁束量の基本波成分の振幅である。試料の有効断面積を S_s と置くと、試料内の平均磁束密度が

$$\langle B(t) \rangle = \frac{\Phi(t)}{S_s} \quad (3.31)$$

として得られる。ここで $\langle \rangle$ は空間的平均を表す。

一方、交流磁界に対応して、磁化の履歴に関連する交流損失 W は次の式で与えられる。

$$W = \frac{1}{\mu_0} \oint \langle B \rangle db. \quad (3.32)$$

(3.29), (3.31) 式を (3.32) 式に代入すると、

$$W = \frac{2\pi f b_{ac}}{\mu_0 S_s} \int_0^{1/f} \Phi_{ac} \sin(2\pi ft - \varphi) \cos 2\pi ft dt \quad (3.33)$$

が得られる。それを積分すれば、交流損失は

$$W = -\frac{\pi \Phi_{ac} b_{ac}}{\mu_0 S_s} \sin \varphi \quad (3.34)$$

で表される。AC法では、 Φ_{ac} , b_{ac} , φ の3つの物理量をロックイン・アンプ等を用いて直接測定することができるので、 W を実験的に測定することができる。(3.28)式を使えば、交流帯磁率 χ'' の温度を一定にした時の交流磁界の振幅依存性や交流磁界を一定にした時の温度依存性が得られる。

χ'' 測定の実験回路については、基本的に J_c 測定のAC法回路をそのまま利用することができる。温度を一定にした時の χ'' の交流磁界の振幅依存性を測定する場合、実験手順もAC法と同じであり、ただデータに基づく解析方法が違うだけである。一方、交流磁界の振幅を一定にして、試料温度を変化させながら χ'' を測定するとき、実験的に工夫をする必要がある。

まずキャンセルがずれるという問題が起こり得る。通常のAC法だと、実験上ではピックアップ・コイルとキャンセル・コイルの信号の差を取って得られる信号の大きさは、ピックアップ・コイル、あるいはキャンセル・コイルの信号の数十分の一ないし数百分の一にしかない。温度の変化によるコイル線材やボビンの熱膨張の違いのため、キャンセルが零点数パーセントずれることが十分考えられ、それがキャンセルした後の試料内の磁束量に対応する信号に匹敵した場合、測定に大きな誤差がもたらされる。それを解決するために、ピックアップ・コイルとキャンセル・コイルをなるべく測定空間の同じ温度と思われるところに対称的に設置し、またコイルのボビンに熱膨張率の小さい材料(例えば石英管やFRP(G-10)など)を起用する対策も講じられる。

もう1つは信号の変化に対する追隨の限界の問題である。本研究のAC法装置に用いられたロックイン・アンプはNF社(株)製の5610Bであり、ロックインし、GP-IBでデータを転送するのに時間がかかり、信号を温度に対するあるサンプリング間隔をもって離散的にしか測定できない。一方、装置の面で温度変化を無制限にゆっくりすることができず、熔融法試料のようなかなり質の高い試料では、常-超伝導間の転移が速い上、 χ'' のピークが狭い温度範囲内で非常に鋭く現れるので、その温度範囲が測定のサンプリング間隔よりも同等或いは小さい場合、データの測定は不十分になる。したがって、測定のプログラム上でソフトウェア的にこのサンプリング間隔をできるだけ小さくする必要がある。

3.3.2 交流帯磁率と臨界電流密度

図 3.15 と図 3.16 はそれぞれ測定された温度を一定にした時の χ'' の交流磁界依存性と、交流磁界の振幅を一定にした時の χ'' の温度依存性の一例である。

臨界状態モデル [32,33] によると、交流帯磁率の虚部 χ'' は次のような式で与えられる (詳細は 5.3.1 節を参照)。

$$\begin{aligned} \chi'' &= \frac{2\mu_0 b_{ac}}{3\pi b_p}; & b_{ac} \leq b_p \\ &= \frac{2\mu_0 b_p}{\pi b_{ac}} \left(1 - \frac{2b_p}{3b_{ac}}\right); & b_{ac} > b_p. \end{aligned} \quad (3.35)$$

ここで b_p は磁束線が試料中心まで到達するときの交流磁界振幅である。 d が試料の厚さであれば、

$$b_p = \frac{\mu_0 J_c d}{2} \quad (3.36)$$

で与えられる。(3.35) 式は

$$b_{ac} = \frac{4}{3} b_p \quad (3.37)$$

のとき、最大値 $3/(4\pi)$ をとる。したがって、 χ'' が最大値になったときの b_{ac} から、(3.36)、(3.37) 式を用いて J_c を概算することができる。

図 3.15 に示したように、焼結体の場合 χ'' にピークが 2 つあり、これは結晶粒間と粒内の臨界電流密度の違いにより、中心到達磁界が違っているためである。したがって、十分低い温度領域ではこれらのピークに対応するそれぞれの b_{ac} から結晶粒間と結晶粒内の臨界電流密度を割り出すことができる。

図 3.15 のピークの位置から、(3.36)、(3.37) 式により、 $T = 77.3\text{K}$, $B = 0.1\text{T}$ のときの結晶粒間と粒内の臨界電流密度がそれぞれ $2.6 \times 10^4 \text{A/m}^2$ と $4.5 \times 10^8 \text{A/m}^2$ であることが分かった。結晶粒間の臨界電流密度については、同一試料についての AC 法測定で得られた結果とは 15% 以下の誤差があるものの、大体一致している。

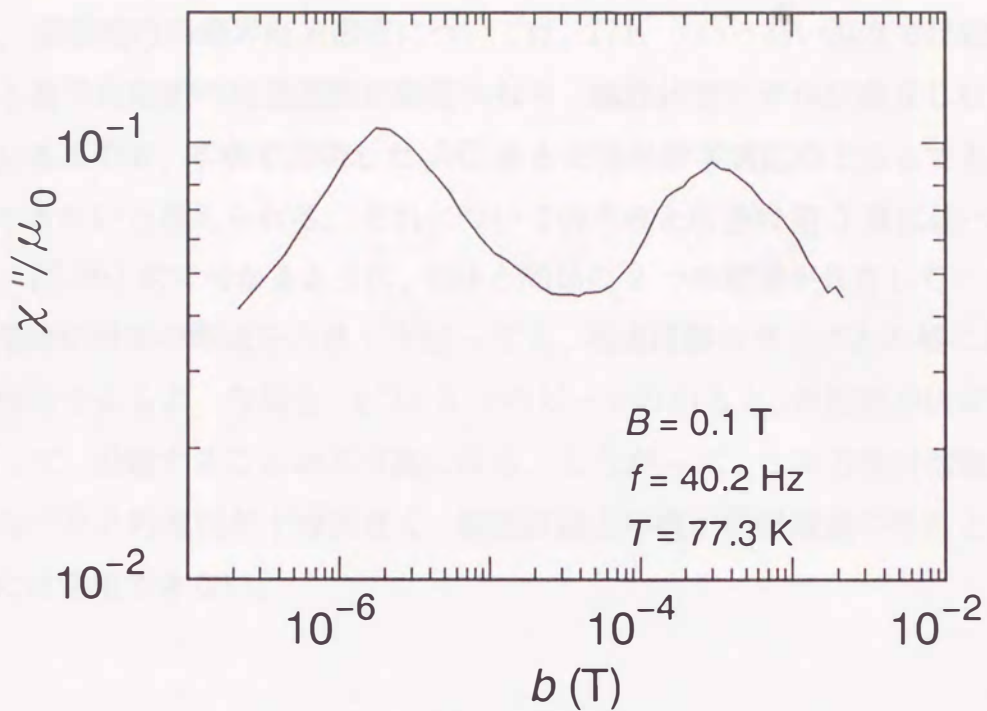


図 3.15 交流帯磁率の虚部の交流磁界振幅依存性。試料は Y 系焼結体である。

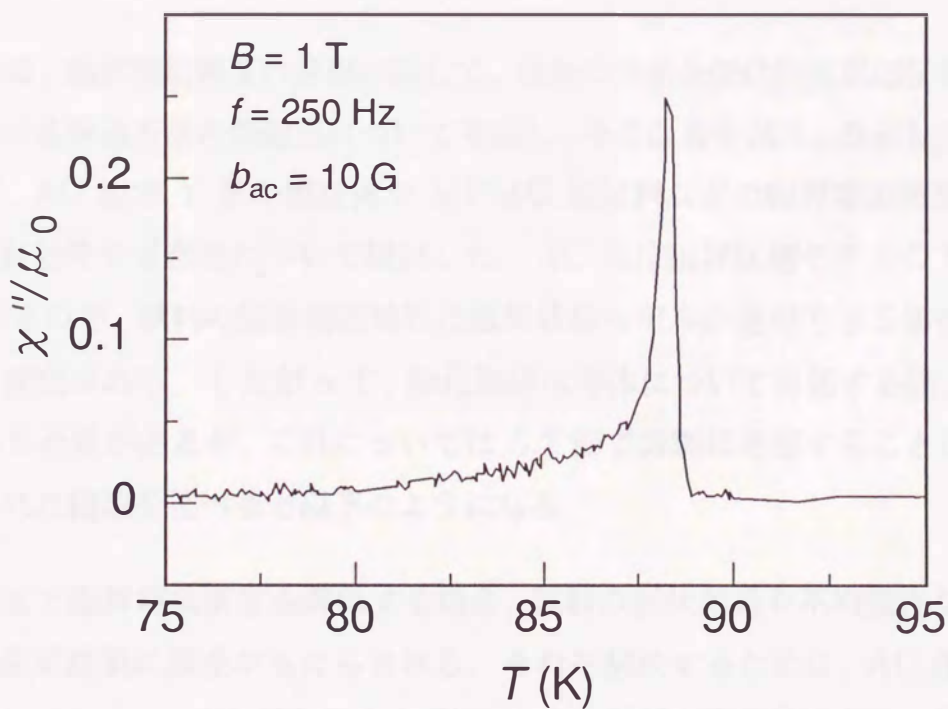


図 3.16 交流帯磁率の虚部の温度依存性。試料は Y 系 QMG 法試料である。

一方、結晶粒内の臨界電流密度については、77K という高い温度では結晶粒内における量子化磁束の可逆運動が顕著になり、臨界状態モデルが成立しない可能性が十分あるので、本章で説明した AC 法と交流帯磁率測定のどちらでも正確な評価はできないと考えられる。それについての考察と改善は第 5 章に述べる。

また、(3.36) 式で分かるように、全体と局所の 2 つの電流が共存しているとき、全体の電流が局所の電流を大きく下回っても、電流経路のサイズとの積において、両者が同等であるような場合、 χ'' に 2 つのピークの出る b_{ac} の位置がほぼ重なってしまって、分離することが不可能になる。したがって、この方法は熔融法試料のようなバルクの電流が十分大きく、電流経路との積が局部電流のそれと匹敵する試料には適用できない。

3.4 まとめ

本章では、臨界電流密度の評価に関して、従来の方法を酸化物高温超伝導体に適用する際の各評価方法の問題点について考察し、その改善を試み、改善した方法に基づいて、AC 法で Y 系の焼結体や MPMG 法試料などの臨界電流密度を評価し、その有効性や妥当性について検討した。AC 法は臨界状態モデルの下で成り立っているので、試料の臨界電流特性は臨界状態モデルが適用できる場合に限り正しく測定される。したがって、酸化物超伝導体について評価する際、十分な注意を払う必要があるが、これについては 5.2 節で詳細に考察することにし、本章で得られた結論を述べると以下のようなになる。

1. AC 法で臨界電流密度を評価する場合、試料の形状効果や不均質性などにより、測定結果に誤差がもたらされる。それを解決するために、AC 法に以下の改良を加えた。(i) λ' を求める式について、試料の形状を考慮した表現式に改める。(ii) 試料の形状による反磁界効果や不均質な部分の影響を無くすた

め、試料無し状態で校正測定をし、その結果をもってデータの校正を行う。
(iii) 局所の臨界電流密度を計算する際、それに対応する閉じた電流経路の長さ
と試料全体の電流経路の長さの比をもって臨界電流密度を校正する。

2. 均一なバルク試料が臨界電流密度に異方性をもつ場合、形状の異なった同種の2つの試料について AC 法測定を行うことによって、各方向の臨界電流密度を分離することができることを示した。これは強い異方性をもつ酸化物超伝導体の臨界電流特性の評価には意義が大きい。
3. 焼結体の場合、 $b - \chi'$ 曲線には小さなバルクの電流と結晶粒内の大きな電流にそれぞれ対応する顕著な“2段階侵入”が現れるが、ここではそれにより、2つの臨界電流特性を評価する方法を提示した。一方、MPMG 法試料の場合、同じ方法でバルク全体の臨界電流特性を評価することができ、その値が焼結体のそれより 2, 3 桁も向上していることが分かった。ただし局所の臨界電流密度が非常に大きく、遮蔽能力が高いため、場合によって微小な交流磁界では正確な結果を得ることが難しいことも指摘した。
4. 臨界電流密度について、AC 法と四端子法で得られた結果を比較し、両者がよい一致を示し、改良された AC 法による結果の妥当性が裏付けられた。これで、後の各章の臨界電流特性についての研究に正確な測定手段を保障した。
5. AC 法装置を用いて交流帯磁率の虚部の基本波成分 χ'' を測定することができるが、臨界状態モデルにより χ'' から臨界電流密度を評価する方法を提示した。実際に適用した結果、その値は AC 法による臨界電流密度と大体一致する。この方法は AC 法測定の補助的な方法として位置づけられよう。